

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI  
KATIHAL FİZİĞİ BİLİM DALI**

**NİTROTEREPHTHALİC ACİD LİGANDININ YAPI,  
SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ, BİYOAKTİFLİK DOĞASI ve  
TOKSİK ÖZELLİKLERİNİN KUANTUM MEKANİKSEL  
YÖNTEMLER KULLANILARAK TEORİK VE DENEYSEL OLARAK  
İNCELENMESİ**

**Ferhat BÜTÜN**

**Danışman  
Doç. Dr. Mustafa Ali ÇİPİLOĞLU**



**MANİSA-2019**

**FerhatBÜTÜ**

**N**

**NİTROTEREPHTHALİC ACİD LİGANDININ YAPı, SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ,  
BİYOKTİFLİK DOĞAŞI ve TOKSİK ÖZELLİKLERİNİN KUANTUM MEKANİKSEL  
YÖNTEMLER KULLANILARAK TEORİK VE DENEYSSEL OLARAK İNCELENMESİ**

**2019**

**Tez Sırtı Örneği**

## TEZ ONAYI

Ferhat BÜTÜN tarafından hazırlanan "**Nitroterephthalic Acid Ligandının Yapı, Spektroskopik Özellikleri, Biyoaktiflik Doğası Ve Toksik Özelliklerinin Kuantum Mekaniksel Yöntemler Kullanılarak Teorik ve Deneysel Olarak İncelenmesi**" adlı tez çalışması / /2019 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri önünde Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Fizik Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

**Danışman** **Doç. Dr. Mustafa Ali ÇİPİLOĞLU** .....

Celal Bayar Üniversitesi

**Jüri Üyesi** **Doç. Dr. Ali ÇORUH** .....

Sakarya Üniversitesi

**Jüri Üyesi** **Dr. Öğr. Üyesi Etem KÖSE** .....

Celal Bayar Üniversitesi

## **TAAHHÜTNAME**

Bu tezinManisa 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.

**Ferhat BÜTÜN**



## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER .....	I
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	III
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	V
TABLO DİZİNİ .....	VII
TEŞEKKÜR.....	VIII
ÖZET.....	IX
ABSTRACT.....	X
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL BİLGİLER .....	3
2.1. Moleküler Yapıların Aydınlatılmasında Deneysel Yöntemler.....	3
2.1.1 Titreşim (IR, Raman) Spektroskopisi .....	8
2.1.2 İnfrared Spektroskopisi .....	8
2.1.3 Raman Spektroskopisi.....	12
2.1.4 Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi.....	14
2.2. Moleküler Yapıların Aydınlatılmasında Teorik Yöntemler .....	19
2.2.1. Ab-initio Metodu.....	20
2.2.2. Hartree Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi (SCF) .....	21
2.2.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory, DFT) ....	24
2.2.3.1. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi .....	25
2.2.4. Atomik Orbitaller (AO).....	26
2.2.4.1. Slater Tipi Atomik Orbitaller (STO) .....	26
2.2.4.2. Gaussian Tipi Atomik Orbitaller (GTO) .....	27
2.2.5. Temel Setler .....	28
2.2.5.1. Temel Setlerin Adlandırılması.....	29
2.3. Dalga Fonksiyonu Analiz Yöntemleri.....	29
2.3.1. Fukui Fonksiyonu .....	29
2.3.2. İndirgenmiş Yoğunluk Gradyanı .....	30
2.4. Kuantum Mekanik Hesaplamalar .....	31
2.4.1. Geometrik Optimizasyon .....	31

2.4.1.1.	Steepest Descent Yöntemi .....	32
2.4.1.2.	Gradyent Yöntemi.....	32
2.4.1.3.	Powel Yöntemi .....	32
2.4.1.4.	Newton-Raphson Yöntemi .....	32
2.4.1.5.	Gradyent Metodu .....	33
2.5.	PED Analizi.....	34
2.6.	Popülasyon Analizi.....	36
2.7.	Tezin Amacı.....	37
3.	MATERYAL VE METOT .....	39
3.1.	Deneysel Çalışmada Kullanılan Teknik ve Cihazlar.....	39
3.1.1.	İnfrared Spektrometrelerinin Bölümleri ve Özellikleri.....	39
3.1.2.	Kullanım Açısından İnfrared Cihazları .....	41
3.1.3.	Analiz Örneğinin Hazırlanması.....	42
3.1.4.	Raman Spektrometrelerinin Bölümleri ve Özellikleri .....	43
3.1.5.	Uv Spektrometrelerinin Bölümleri ve Özellikleri.....	45
3.2.	Teorik Çalışmada Kullanılan Yöntemler .....	47
4.	BULGULAR.....	49
4.1.	Potansiyel Enerji Yüzey (PEY) Taraması .....	49
4.2.	Geometrik Yapılar .....	52
4.3.	Elektrostatik Özellikler.....	57
4.4.	Fukui Fonksiyonu ile Reaktif Alan Analizi .....	61
4.5.	Nükleer Bağımsız Kimyasal Perdeleme Yoluyla Aromatiklik Analizi.....	65
4.6.	Elektronik Özellikler .....	66
4.6.1.	UV-Vis Spektrumu .....	67
4.6.2.	Moleküler Orbital Durum Yoğunluğu ve Enerji.....	70
4.7.	Moleküller Arası Zayıf Etkileşim Belirlenmesi .....	72
4.8.	Titreşim spektrumları .....	74
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER .....	79
	KAYNAKLAR .....	80

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<b>PET</b>	Polietilen tereftalat
<b>PEG</b>	Polietilen Glikol
<b>NTPA</b>	Nitrotereftalik asit
<b>TPA</b>	Tereptalik asit
<b>PA</b>	Ftalik asit
<b>BA</b>	Benzoik asit
<b>UV</b>	Morötesi
<b>UV-VIS</b>	Morötesi-Görünür
<b>IR</b>	Kızılötesi
<b>NICS</b>	Nükleer bağımsız kimyasal perdeleme
<b>ICSS</b>	Kimyasal eşperdeleme yüzeyi
<b>EEG</b>	Elektroansefalografi
<b>MS</b>	Mössbauer Spektroskopisi
<b>NMR</b>	Nükleer manyetik rezonans
<b>ESR</b>	Elektron spin rezonans
<b>AS</b>	Auger spektroskopisi
<b>FT</b>	Fourier dönüşüm
<b>STO</b>	Slater tipi orbitaller
<b>GTO</b>	Gaussian tipi orbitaller
<b>HF</b>	Hartree-Fock
<b>DFT</b>	Yoğunluk fonksiyonel teorisi
<b>MP2</b>	Möller-Plasset teorisi
<b>SCF</b>	Öz-uyumlu alan teorisi
<b>CC</b>	Couplet Cluster
<b>CI</b>	Configuration interaction
<b>MPn</b>	Many body perturbation theory
<b>RDG</b>	İndirgenmiş yoğunluk gradyanı
<b>VCD</b>	Titreşimsel dairesel dikroizm
<b>ROA</b>	Raman optik aktivitesi
<b>SERS</b>	Yüzey geliştirilmiş raman spektroskopisi
<b>PED</b>	Potansiyel enerji dağılımı
<b>PES</b>	Potansiyel enerji yüzeyi

<b>ESP</b>	Elektrostatik potansiyel
<b>CP</b>	Kritik nokta
<b>HOMO</b>	En yüksek enerjili dolu orbital
<b>LUMO</b>	En düşük seviyedeki boş orbital
<b>TD-DFT</b>	Zamana bağılı yoğunluk fonksiyonel teorisi
<b>TDOS</b>	Toplam yüzey yoğunluğu
<b>PDOS</b>	Kısmi yüzey yoğunluğu
<b>OPDOS</b>	Overlap population density of state
<b>DOS</b>	Yüzey yoğunluğu





## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Şekil 1.1. NTPA .....	1
Şekil 2.1.Elektromanyetik dalga .....	3
Şekil 2.2.Elektromanyetik dalga spektrumu .....	6
Şekil 2.3.Gerilme titreşimleri .....	10
Şekil 2.4.Düzlem içi eğilme titreşimleri .....	10
Şekil 2.5.Düzlem dışı eğilme titreşimleri.....	10
Şekil 2.6.Işığın madde ile etkileşiminde enerji değişimleri .....	13
Şekil 2.7. $\sigma$ ve $\pi$ orbitallerinde elektron dağılımı .....	17
Şekil 2.8.UV-Vis bölgede soğurma türleri.....	19
Şekil 3.1.Infrared spektrometresi şeması .....	41
Şekil 3.2.Raman spektrometresi şeması.....	44
Şekil 3.3.UV spektrometresi şeması (Tek yollu) .....	47
Şekil 3.4.UV spektrometresi şeması (Çift yollu) .....	47
Şekil 4.1.NTPA için potansiyel enerji yüzey taraması .....	49
Şekil 4.2.NTPA'nın en düşük enerjili durumunun atom ve grup etiketli (solda) geometrik yapısı ve düzlemsel olmayan geometriyi gösteren molekülün yandan görünüşü.....	50
Şekil 4.3.NTPA'ya ait iki monomerik ve beş dimerik yapılarının geometrik şekli ve ESP yüzeyi giydirilmiş toplam elektron yoğunluğu yüzeyleri .....	51
Şekil 4.4. NTPA'nın en düşük enerjili durmu için ESP ve toplam yoğunluk eşyüzey haritası.....	57
Şekil 4.5.NTPA için reaktif alan görselleştirmeleri (a) Elektrofilik atak bölgeleri, (b) Nükleofilik atak bölgeleri ve (c) İkili tanımlayıcı.....	62
Şekil 4.6.Topoloji analizi yoluyla elde edilen bağ kritik noktaları a) NTPA, b) PA, c) TPA ve d) BA .....	65
Şekil 4.7.BA, PA, TPA ve NTPA için manyetik perdeleme değerlerinin değerlendirilmesi. Sol: ICSSzz, 2.00 eşyüzey değerinde elde edilmiştir. Sağ: halka merkezinden uzaklığa bağlı olarak manyetik perdeleme değerleridir. ....	66
Şekil 4.8.NTPA'nın deneysel ve simule edilmiş UV-Vis spektrumları (yukarı) ve suda elde edilen deneysel ve teorik spektrumların altındaki çok bileşenli tepe modelleri (aşağı).....	67

Şekil 4.9.NTPA için kısmi ve örtüşen popülasyon yoğunlukları.....	71
Şekil 4.10.Lokal DOS'ın iki boyutlu renkli haritası.....	72
Şekil 4.11.NTPA'nın monomer ve dimer yapıları için RDG fonksiyon yayılım grafikleri.....	73
Şekil 4.12.NTPA'nın monomerik ve dimerik yapıları için renkli RDG izoyüzeyi ....	74
Şekil 4.13.NTPA'nın deneysel ve teorik FTIR ve FT-Raman spektrumları .....	75



## TABLO DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Tablo 2.1. Enerji türevlerinin fiziksel büyüklüklere göre dağılımı.....	21
Tablo 4.1. NTPA'nın olası yapıları için konformasyonel enerjileri .....	52
Tablo 4.2. NTPA için geometrik parametrelerin monomerik ve dimerik formlardaki literatürden elde edilen deneysel değerlerle karşılaştırılması .....	53
Tablo 4.3. Geometrik parametreler arasında korelasyon analizi.....	54
Tablo 4.4. Geometrik parametrelerin istatistiksel karşılaştırması (sonuçlar% 95 güven sınırı içerisinde sunulmuştur).....	56
Tablo 4.5. Hirshfeld ve Mulliken popülasyon analizinden hesaplanan ve ATP'den türetilen atom yükleri .....	60
Tablo 4.6. Fukui Fonksiyonu hesaplama sonuçları.....	63
Tablo 4.7. Hesaplanan elektronik geçiş özellikleri: NTPA'nın suda, gazda ve metanol çözeltilerinde dalga boyu $\lambda$ (nm), uyarma enerjileri (eV) ve osilatör kuvvetleri.....	68
Tablo 4.8. DTP / B3LYP metodu ve 6-311G ++ (d, p) ile monomer formda NTPA'nın gözlemlenen ve hesaplanan titreşim frekansları .....	77

## TEŞEKKÜR

Çalıőmamın her aőamasında bana destek olan, bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Mustafa Ali ÇİPİLOĞLU'na, yüksek lisans eğitimim sırasında maddi ve manevi destekleri ile her zaman yanımda olan Sayın Prof. Dr. Ahmet ATAÇ'a, yoğun iç temposu arasında çok değerli vakitlerini ayırarak bana destek ve yardımlarını esirgemeyen Dr. Fehmi BARDAK'a, her zaman yanımda olan Dr. Etem KÖSE ve Uzman Çağlar KARACA'ya ve son olarak hayatım boyunca yaptığım bütün iőlerde beni hep destekleyen ve her zaman arkamda olan aileme yürekten teşekkür ederim.

Ferhat BÜTÜN  
Manisa, 2019



## ÖZET

### Yüksek Lisans Tezi

### Nitroterephthalic Acid Ligandının Yapı, Spektroskopik Özellikleri, Biyoaktiflik Doğası Ve Toksik Özelliklerinin Kuantum Mekaniksel Yöntemler Kullanılarak Teorik ve Deneysel Olarak İncelenmesi

Ferhat BÜTÜN

Manisa Celal Bayar Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mustafa Ali ÇİPİLOĞLU

Zenoöstrojenlerin insanda göğüs kanserine neden olduğu bilinen bir gerçektir. Ayrıca polietilen tereftalat (PET)'in başlıca kimyasal bileşeni olan tereftalik asit de kanserojen etki göstermektedir. Nitrotereftalik asit (NTPA) ile modifiye edilmiş PET veya polietilen glikol (PEG) polimerlerinin daha az risk taşımaya rağmen özellikle östrojen reseptörleri ile etkileşimleri açısından NTPA'nın reaktif yapısı hakkında çok az şey bilinmektedir. Bu nedenle, bu çalışma deneysel ve teorik metodlarla NTPA'nın yapısal ve spektroskopik özelliklerinin araştırılmasına; NTPA'nın, benzoik asit, ftalik asit ve tereftalik asit (TPA) ile kıyaslanmasına odaklandı. Kızılötesi, Raman ve UV spektrumları deneysel olarak ve B3LYP 6-3111++G(dp) teorisinde elde edilen ab initio yoğunluk fonksiyonel teori hesaplamaları ile sunulmaktadır. NTPA için elde edilen temel kuantum tanımlayıcıları arasında elektrostatik potansiyel yüzey (ESP), Fukui analizinden elde edilen elektrofiliklik ve nükleofiliklik özellikler, nükleer bağımsız kimyasal perdeleme (NICS) analizi ile türetilen aromatik indeksleri, Elektronik bant aralığı ve iyonizasyon potansiyeli gibi elektronik özellikler bulunmaktadır. NTPA'nın, ftalik asit gibi davrandığı ve monomerik ve dimerik formlardaki etkileşimler açısından oldukça zengin olduğu bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler: (Nitroterephthalic acid, IR, Raman, UV, DFT, Kimyasal reaktiflik, Dimer yapı)**

2019, 99 sayfa

## ABSTRACT

M.Sc. Thesis

**Theoretical and experimental investigation of the structure, spectroscopic features, bioactivity and toxicity of nitroterephthalic acid with quantum mechanic techniques**

**Ferhat BÜTÜN**

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

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa Ali ÇİPİLOĞLU**

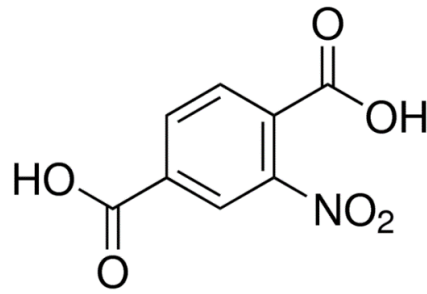
It has become clear that the exposure to the ubiquitous xenoestrogens are the first line causatives for human breast cancer. Besides, terephthalic acid (TPA), the major chemical constituent in the synthesis of polyethylene terephthalate (PET), also shown to have carcinogenic effects. Nitroterephthalic acid (NTPA) modified PET or polyethylene glycol (PEG) polymers are suggested to have lower risk, however little known about the reactive nature of NTPA especially in terms of its interactions with estrogen receptors. Therefore, this study focuses on the investigation of structural and spectroscopic features of NTPA through experimental and theoretical methods. Infrared, Raman, and UV spectra are presented both experimentally and via ab initio density functional theory calculations obtained at the B3LYP 6-311++G(d,p) level of theory. The essential quantum descriptors obtained for NTPA include electrostatic potential surface, electrophilicity and nucleophilicity from Fukui analysis, aromaticity indexes from nuclear independent chemical shift (NICS) analysis, and electronic properties like band gap and ionization potentials from population analysis. NTPA was found to behave like phthalic acid and highly rich in terms of conformations in monomeric and dimeric forms.

**Keywords: (Nitroterephthalic acid, IR, Raman, UV, DFT, Chemical reactivity, Dimeric structure)**

**2019, 99 pages**

## 1. GİRİŞ

Kanser ve kanser ile ilgili hastalıkların en yaygın nedeni; doğal olarak oluşan bulaşıcı nedenlerden başlayarak endüstriyel olarak oluşturulan kirlilikler, hormon ilaçları, bağışıklık sistemine zarar veren bileşikler gibi birçok kaynaktan salınan kansere neden olan etkenlere maruz kalmaktır. Bunların hepsi bir kanser vakasını başlatabilir veya hastalıkların şiddetlenmesine neden olabilir. Kimyasallara maruz kalmanın yanında tütün kullanımı ve fiziksel aktivite gibi yaşam tarzı ya da radyasyon terapisi gibi tıbbi tedavilerin de kansere yol açtığı gösterilmiştir[1]. Gelişen teknoloji ile birlikte polimer bazlı üretilen malzemelerin kimyasal içeriği oldukça sorgulanabilir hale gelmiştir. Muhtemelen en şüpheli ve hayati olan polietilen tereftalat (PET)'tan yapılan şişelerdir. PET endokrin bozucu bir kaynak olarak görülmemesine (ya da göz ardı edilmesine) ve plastik kaplarda ana bileşen olarak dünya çapında kullanılmasına rağmen, deneylerden elde edilen kanıtlar PET şişelerin normal koşullar altında bile endokrin bozucu olabileceğini ortaya çıkarmıştır[2,3,4]. Buna rağmen PET, uygulamaların miktarını azaltmak için aşırı kullanılmaktadır. PET'in özelliklerini daha da geliştirmek veya kötü boyanabilirlik, boncuklanma ve kırılabilirlik gibi bazı dezavantajlarının üstesinden gelmek için kimyasal modifikasyonlar denenmiştir[5]. Modifikasyonların en yaygın yolu kopolimer bileşiklerindeki fonksiyonel gruplar veya daha farklı tipte karboksil gruplar ile birlikte tanımlamaktır.



Şekil 1.1. NTPA

NTPA (Şekil1.1) , PET'in başarılı bir şekilde uygulanan ilginç bir dönüşümüdür[6]. NTPA ayrıca kılcal gaz kromatografi kolonu olarak kullanılan polietilen glikolün modifikasyonunda da kullanılır[7]. Tereftalik asitin nitro grubu ile zenginleştirilmesiyle NTPA'nın daha yüksek reaktif bir yapıya sahip olduğu net bir

şekilde görülmektedir; bununla birlikte tereftalik asit ve ftalik asitten veya bunların temel yapısı benzoik asitten nasıl farklılaştığı ayrıntılı olarak açıklanmadığı görülmüştür. Bu nedenle, NTPA'nın elektronik ve spektroskopik özellikleri ve dimerizasyon karakteristikleri gibi yapısal özelliklerini açıklamak ve reaktif parametrelerini tam olarak elde etmeyi amaçlamaktayız. Ayrıca söz konusu bileşiklerin kanser nedenli doğasını araştırmak ve karşılaştırmak niyetindeyiz çünkü malzeme özellikleri iyileştirmek veya sağlık risklerini azaltmak için karar vermede kritik önem taşır.



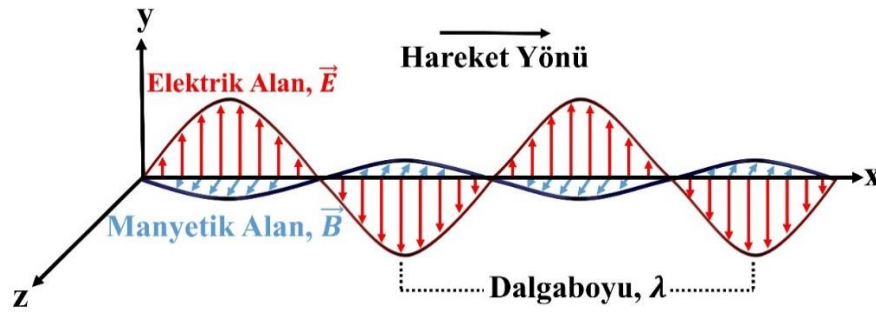


## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1.Moleküler Yapıların Aydınlatılmasında Deneysel Yöntemler

Hareket halinde olmayan bir elektrik yükü etrafında her zaman bir elektrik alan vardır. Bu alan başka bir elektrik yüküne, itme veya çekme kuvveti uygularsa ve elektrik yükü bu kuvvet dahilinde hareket ederse etrafında manyetik alan oluşur. Bu elektrik ve oluşan manyetik alanın bileşkesi ile de elektromanyetik alan oluşur. Elektrik yükü ivmeli olarak hareket ettiğinde ardında bir elektromanyetik dalga salar ve bu dalga enerji taşır. İşte bu taşınan enerjiye, elektromanyetik ışımaya denir. Yükler periyodik olarak titreşim hareketi yapıyorsa, oluşan elektromanyetik alanın elektrik ve manyetik alan bileşenleri birbirlerine ve dalganın ilerleme yönüne dik olarak titreşirler ve bunlar enine dalgadır [8,9].

İlk olarak James Clerk Maxwell ortaya atılan elektromanyetik dalga kavramı, Heinrich Hertz tarafından doğrulanmıştır. Elektromanyetik dalga Şekil 2.1.'de de gösterildiği gibi, birbirlerine dik,  $\vec{E}$  elektrik alanı ve  $\vec{B}$  manyetik alanı bileşenlerinden oluşur. Elektromanyetik dalgalar yayılmaları için ortama gerek duymayan yani boşlukta da yayılabilen (boşlukta ışık hızı;  $c$  ile yayılır) dalgalardır.



Şekil 2.1.Elektromanyetik dalga

Elektromanyetik dalgaların dalga boyu, frekans ve enerji bakımından sıralanmasına elektromanyetik dalga spektrumu (Şekil 2.2) denir. Spektrumda belirli frekanslar arasında kalan aralıklar özel isimlerle adlandırılır. Bunlar radyo frekansı bölgesi, mikrodalga bölgesi, infrared bölgesi, görünür ve morötesi bölge, x-ışınları bölgesi ve gama ışınları bölgesidir.

Radyo frekansı bölgesi; Dalga boylan 30 cm dolaylarından kilometrelere ulaşan bu dalgalar özel elektronik devrelerle elde edilir. Önemli biyolojik etkileri yoktur. Her türlü sinyaletiminde (radyo, tv., telsiz, vb.) taşıyıcı dalga olarak kullanılırlar.

Mikrodalga bölgesi; Dalga boyları 50 mm - 30 cm arasında olan bu dalgalar özel elektronik lambalar aracılığı ile elde edilirler ve yine elektronik yöntemlerle sayılabilir. Radar sistemlerinde kullanıldıkları için bu dalgalara radar dalgaları da denilir. Mikrodalgaların insan vücudu üzerindeki olumsuz etkileri arasında göz merceğinde saydamlığın bozulması, sinir sisteminde ve dolayısı ile Elektroensefalografi (EEG) desenlerinde değişimler sayılabilir. Çevrede 10 mW/cm<sup>2</sup>'den şiddetli mikrodalga ışımalar varsa, bu ışımaların canlılar için uygun olmadığı kabul edilmektedir. Bu olumsuz etkileri yanında, frekansı 2,45 GHz olan mikrodalgalar, ısıtma amacı ile fizik tedavide kullanılmaktadırlar.

İnfrared bölgesi; Dalga boyları 0,7 nm – 1 mm arasında değişen elektromagnetik dalgalar kızılötesi ışınlar ya da ısı ışınları olarak adlandırılır. Güneş ışığı spektrumunda bulunurlar ve sıcak cisimlerin yüzeylerinden salınırlar.

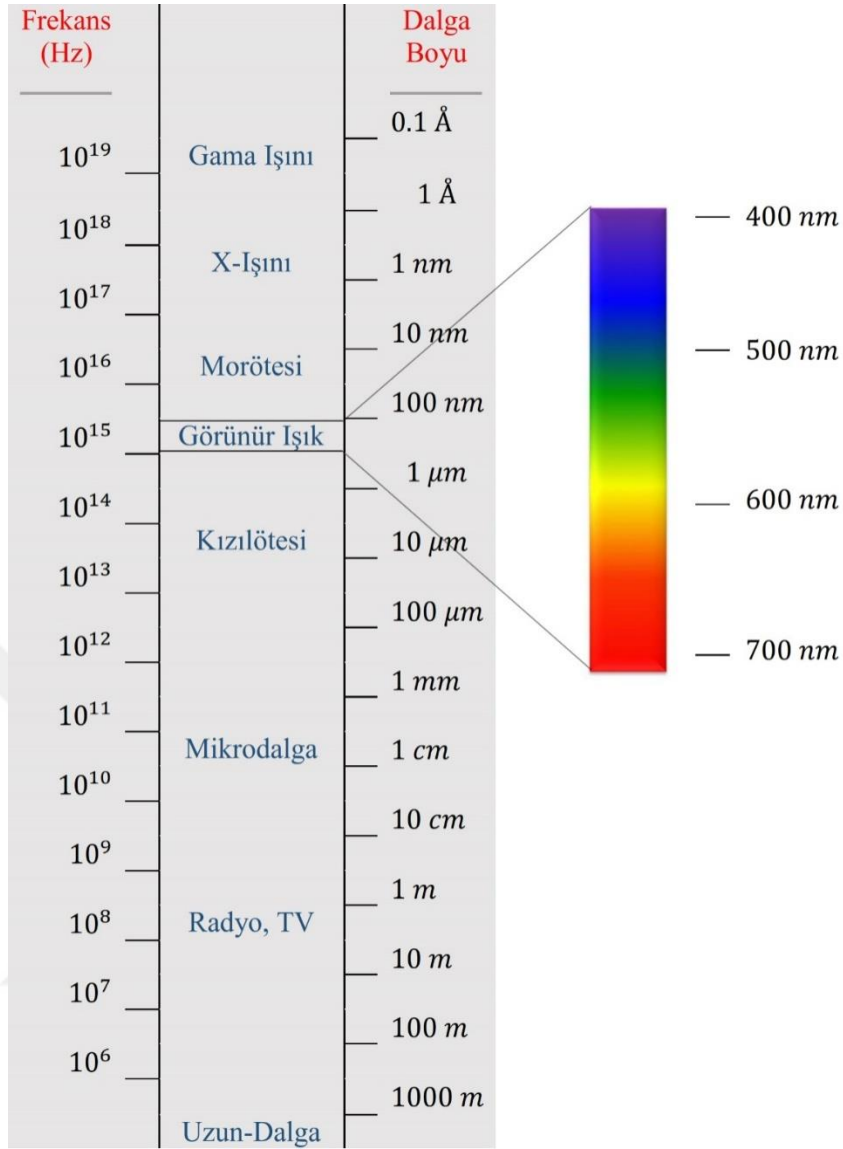
Görünür bölge; Dalga boyları 360 nm- 800 nm arasında olan bu ışınlar, güneş spektrumunda buldukları gibi atomların ısı etkisinde uyarılmaları sonucunda salınırlar. Görünür ışık gözle algılanabildiği gibi, fotoğraf kâğıtlarına etkileri, fotoelektrik olay gibi etkilere dayalı olarak geliştirilen özel elektronik elemanlar yardımı ile de dedekte edilebilirler. Atomlardaki elektronik enerji düzeylerinin değişmesi ile salınırlar veya soğrulurlar. Güneş ışığı içindeki görünür ışık, fotosentez yolu ile yerdeki hayatın temel enerji kaynağıdır. Görünür ışık salma ve soğurma spektrumlarının spektrofotometrik olarak incelenmesi, en önemli madde analiz yöntemlerinden biridir.

Morötesi bölge; Dalga boyları 60 nm – 380 nm arasında olan bu ışınlar güneş spektrumunda bulunurlar. Gaz boşalma tüpleri ile metallere orta hızda elektron çarpması ile elde edilirler. Atomlarda elektronik enerji düzeyleri arasındaki geçişlerle ilgili olan morötesi ışınları, fotoğraf plakları ile elektronik devre elemanları üzerine etkileri ile dedekte edilirler. Dünyadaki ilk organik moleküllerin sentezinden, o

zamanlar ozonsuz olan atmosfer tabakasını geçip yere ulaşan güneş ışığındaki morötesi ışınların sorumlu olduğu ileri sürülmektedir. Sonraları oluşan ozon tabakasının, güneşten gelen morötesi ışınları büyük oranda soğurarak, yerküre üzerindeki hayatı koruyan bir kılıf olduğu bilinmektedir. Ancak son yıllarda, çevre kirliliğinin bir sonucu olarak ozon tabakasının yer yer delindiği, yerküredeki hayatın morötesi ışınların tehdidi altında olduğu kabul edilmektedir. Uzmanlarca az miktarda morötesi ışın alınması, D vitamini sentezi ve kemik gelişimi için gerekli görülmektedir. Ancak fazla alınmaları zararlıdır Protein ve nükleik asitler, morötesi ışınları karakteristik bir şekilde soğurduklarından, şiddetli morötesi ışınlarının bazı deri kanserlerine neden olduğu saptanmıştır. Civa, ark lambalarından elde edilen morötesi ışınlar kliniklerde, yiyecek endüstrisinde virüs ve bakteri öldürmede kullanılmaktadır.

X-ışınları bölgesi; Dalga boylan  $10^{-13}$  -  $10^{-8}$  m arasında olan X-ışınları, yüksek enerjili elektronların metal bir yüzeye çarpmaları sonucu elde edilirler. Hızlı elektronların atom çekirdeği yakınlıklarına kadar girip burada frenleyici bir ivme etkisinde kalmaları sonucu, sürekli X-ışınları oluşmaktadır. X-ışınları biyolojik malzeme içinden geçerken, biyomoleküllerde iyonlaşma ve uyarılmalar olabilir, sonuçta hücre bozulabilir veya ölebilir. Ayrıca hücreler, X-ışınlarından doğrudan etkilenmeseler de, ışınımın hücre çevresinde meydana getirdiği kimyasal değişikliklerden etkilenerek de bozulabilir veya ölebilirler.

Gama ışınları; Radyoaktif izotopların çekirdek dönüşümlerinde ortaya çıkan ışınlarının dalga boyları  $10^{-14}$  -  $10^{-10}$  m arasındadır. Giricilikleri çok fazladır. İyonlaşma odaları ve fotoğraf kâğıtlarına etkileri ile saptanabilirler [10].



**Şekil 2.2.** Elektromanyetik dalga spektrumu

Elektromanyetik spektrumdaki ışınların madde ile etkileşmesinin incelenmesine spektroskopi denir. Atom ve moleküllere uygulanan kuantum kuramının sonuçlarının doğruluğu spektroskopi ile kontrol edilmektedir. Spektroskopi sayesinde çok kısa sürede ve en az hata ile çok bileşenli karışımların kimyasal analizi yapılabilmektedir. Madde ile elektromanyetik ışın arasındaki etkileşimlerin türlerine göre gerçekleşen spektroskopileri aşağıdaki gibi sıralayabiliriz. Kızılötesi spektroskopisi (IR), morötesi ve görünür bölge spektroskopisi (UV-VIS), Raman spektroskopisi (RS), Mössbauer spektroskopisi (MS), nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR), elektron spin rezonans spektroskopisi (ESR), Auger spektroskopisi (AS) [11]. Spektroskopi temelde dönme, titreşim ve elektronik

enerjilerindeki değişimlere dayanır. Kullanılan spektroskopî yöntemi ilgili maddenin yapısını, molekül simetrisini, bağ uzunluğunu ve açılarını, elektronik dağılımını gibi pek çok fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelememizi sağlar. Ayrıca günlük hayatta spektroskopî; sağlık (tıp), tarım, gıda, üretim, farmakolojigibi pek çok sektörde kullanılmaktadır.

Spektroskopideki temel mantık moleküllerde farklı enerjilerin varlığı ve bu enerjideki değişimlerden yola çıkılarak yapının tayin edilebilmesidir. Serbest haldeki bir molekülün sahip olabileceği toplam enerji; titreşim, dönme, elektronik, öteleme ve nükleer dönme enerjilerinin toplamından oluşur. Bunlardan öteleme enerjisi sürekli bir enerji olmasından dolayı ve nükleer dönme enerjisi ise diğerlerinin yanında çok küçük olduğundan ihmal edilir [10]. Born-Oppenheimer yaklaşıklığına [12] göre toplam enerji;

$$E_T \cong E_{tit} + E_{dön} + E_{elekt} \quad (1)$$

titreşim, dönme ve elektronik enerjilerinin toplamı olarak yazılır. Benzer şekilde toplam enerjideki değişim de;

$$\Delta E_{toplam} \cong \Delta E_{tit} + \Delta E_{dön} + \Delta E_{elekt} \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad (2)$$

olarak ifade edilir. Bu enerjilerin birbirleri arasındaki ilişki de aşığıdaki şekildedir;

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

Moleküller spektroskopî genel olarak moleküler uyarılma (öteleme, dönme titreşim), moleküldeki elektronların uyarılması (elektronik geçişler), ve çekirdek spinlerinin uyarılması şeklinde olur[9].Moleküller öteleme, dönme ve titreşim olmak üzere üç farklı şekilde hareket ederler. Öteleme hareketi; molekülün tamamının ağrılık merkezinin yer değiştirmesi şeklinde gerçekleşir. Öteleme kuantum düzeyleri birbirine o kadar yakındır ki ışıma ile herhangi bir geçiş gözlenmez. Dönme hareketi; molekülün kendi ağrılık merkezi çevresinde dönmesi şeklinde gerçekleşir. Bu tür dönme hareketi molekülün bir kısmının tek bir bağ etrafında dönmesinden farklıdır. Dönme kuantum düzeyleri arasındaki enerji farkı 6-1.2 kcal/mol kadardır. Uzak-IR ve mikrodalga bölgesindedir. Titreşim; molekülün kararlı durumları arasında gerilmesi veya iç bağları etrafında dönmesi hareketidir. Bağ açısı ve uzunlukları değişeceğinden titreşim kuantum düzeyleri arasındaki enerji farkı1.2-12 kcal/mol kadar olur. Bu geçişler IR (kıızılötesi) bölgede meydana gelir. Elektronik geçişler ise; elektronların çekirdekten uzaklığına bağlı olarak çeşitli enerji seviyelerinde bulunması ile açıklanır. Elektronik kuantum düzeyleri arasında enerji farkları 40-150 kcal/mol seviyelerindedir. Bunun

40-75 kcal/mol olan kısmı görünür bölgede 75-150 kcal/mol olan kısımda UV (mor ötesi) bölgede yer alır. Bu bölgedeki atomlar da ortaklanmamış elektron çiftleri veya atomlar arası konjuge çift bağlar moleküler soğurma yapar. UV-Vis (mor ötesi- görünür bölge) spektroskopisi molekülün yapısı hakkında bilgiler verir. Spin uyarılması; spin kuantum sayısı sıfırdan büyük bazı çekirdekler ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) çok güçlü manyetik alan yardımıyla radyo frekans dalgaları ile uyarılırsa çekirdekler için olası kuantlı spin düzeyleri arasında geçişler meydana gelir. Bunlar arasında enerji farkı yaklaşık  $10^{-3}$  cal/mol kadardır. Bu geçiş için (örneğin 14 kG'lık bir manyetik alanda  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  için) 60 MHz ve 15 MHz'lik radyo dalgaları kullanılır. Elde edilen NMR spektrumu çekirdeğin türü, sayısı ve kimyasal çevresi hakkında birçok bilgi verir. Sonuç olarak elektromanyetik ışımanın madde ile etkileşmesiyle dönme, titreşim ve elektronik enerji düzeylerinde geçişler meydana gelir. Ancak belirli bir frekansta ışımaya uğrulduğunda enerji düzeylerinin uyarılması ile bu geçişler olur. Geçiş (uyarılma) frekansının bilinmesi moleküllerin yapısı ve kimyasal özellikleri hakkında çok iyi bilgi verir [9]. Bizim çalışmamızda incelediğimiz moleküller için titreşim spektroskopisi (FT-IR ve FT-Raman), NMR ve UV-Vis spektroskopileri kullanıldı. Bundan sonraki bölümde de bu spektrumlar hakkında temel bilgiler verildi.

### **2.1.1 Titreşim (IR, Raman) Spektroskopisi**

Bir maddenin kızılötesi ışınları soğurması ya da saçması temeline dayanan spektroskopi türüne titreşim spektroskopisi (IR ve Raman) denir.  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  ve  $\text{Cl}_2$  gibi homo nükleer moleküller hariç tüm moleküller kızılötesi (IR) ışınları soğurur. Homo nükleer moleküller ise Raman'da sinyal verirler. Her iki (IR ve Raman) metot da titreşim enerjileri üzerine temellendirilmiştir. Spektrumlarının farkı temel mekanizmalarının farklı olmasıdır. IR spektroskopisi maddenin dipol momentinin değişmesini temel alırken Raman spektroskopisi molekülün kutuplanabilirliğinin değişmesi üzerine kurulmuştur [13].

### **2.1.2 İnfrared Spektroskopisi**

İnfrared spektroskopisi çok çeşitli organik, inorganik ve biyolojik örneklerin yapılarının açıklanmasında kullanılan çok yönlü bir analitik tekniktir. IR spektroskopisinin temeli örnek tarafından dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak soğrulan ışığın ölçülmesidir. IR ışığının dalgaboyu aralığı 0,7 nm-1 mm (12500-10

$\text{cm}^{-1}$  dalgasayısı)dir. Bu aralık yakın ( $12500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ), orta ( $4000\text{-}100\text{ cm}^{-1}$ ) ve uzak ( $100\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ ) infrared şeklinde bölünür. En çok kullanılan yakın ve orta IR bölgesidir [14].

İnfrared ışınları organik bileşiklerin, atomların ve atom gruplarının bunları bağlayan kovalent bağlar etrafında artan genlikte titreşmelerine sebep olur. (Bazı moleküllerin görünür, ultraviyole ya da yüksek enerjili ışınla etkileştiğinde gözlenen elektron uyarılması için infrared ışığı yeterli enerjiye sahip değildir.) Organik moleküllerin fonksiyonel grupları, bağlı atomların fonksiyonel gruba özgü düzenlenmesiyle oluştuğundan infrared enerjisinin organik molekül tarafından soğurulması molekülün belirli fonksiyonel grubunda bulunan bağların tipine ve atomlara özgü bir şekilde gerçekleşir. Gerçekleşen bu titreşimler, spektrumun infrared kısmının belirli bölgelerindeki IR enerjisinin bileşikler tarafından soğurulmasıyla oluşan kuantalaşmış titreşimlerdir [15]. Bir moleküldeki titreşimler temel olarak ikiye ayrılır;

**a. Gerilme titreşimleri**

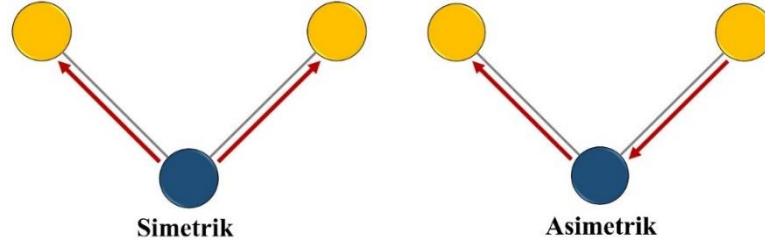
Simetrik gerilme; bağın iki yanındaki atomların aynı anda birbirinden uzaklaşıp yakınlaştığı gerilmedir.

Asimetrik gerilme; iki yandaki bağlardan birinin birisinin uzarken birinin kısaldığı ya da bunun tam tersinin olduğu gerilmedir.

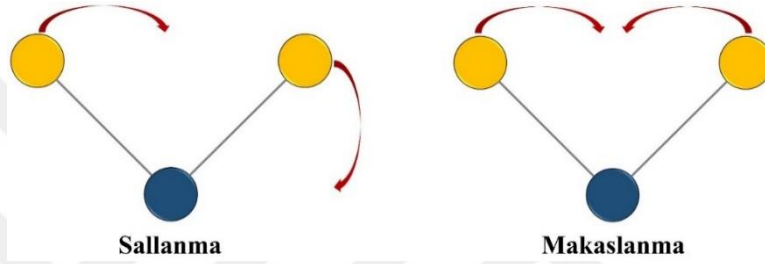
**b. Eğilme titreşimleri**

Düzlem içi eğilme (sallanma, makaslama)

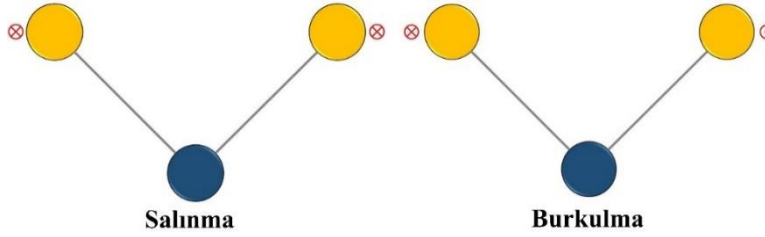
Düzlem dışı eğilme (salınma, burkulma)



**Şekil 2.3.**Gerilme titreşimleri



**Şekil 2.4.**Düzlem içi eğilme titreşimleri



**Şekil 2.5.**Düzlem dışı eğilme titreşimleri

Moleküllerin titreşimi sırasında molekülde bulunan atomlar arası mesafe artıp azaldığından dolayı iki atom arasında bir elektriksel alan oluşur. Oluşan bu elektriksel alanın titreşimi ile IR ışınının elektriksel alanının titreşimi birbirine uyunca soğurma koşulu sağlanır. IR ışını soğrulur ve neticede titreşim hareketinin frekansı daha da artmış olur ve moleküldeki yük dağılımı daha asimetrik hale gelir. Bu koşulu sağlayan maddelere IR aktif maddeler denir. IR enerjisinin soğurulmasıyla titreşim olması için, titreşim olduğunda molekülün dipol momentinde bir değişiklik meydana gelmelidir. Dipol momentin değişmesi yeni bir periyodik olarak değişen elektriksel alan oluşturur.



Bu alan, elektromanyetik ışımanın elektriksel alanı ile etkileşir. Eğer elektromanyetik ışımanın frekansı, sistemdeki (atom grubu veya molekülün bir bölümü veya tümü) dipol momenti değişikliğinin yol açtığı alternatif elektriksel alanın frekansına eşit olursa, titreşme kuantum düzeyi uyarılır ve ışıma soğurur. Bir başka deyişle ışıma sistemde dipol moment değişikliğine yol açmazsa soğurulmaz. Bir molekülde simetri merkezi varsa bu merkeze göre simetrik bağlara gerilme titreşimleri kızılötesi spektrumunda gözlenmez; çünkü bağın titreşimine ait dipol moment değişikliği sıfırdır. Sistemde dipol moment değişikliği ne kadar fazlaysa kızılötesi soğurma bandı o kadar şiddetlidir.

Bir IR spektrumunda belirli bir gerilme titreşiminin frekansı iki etkene bağlı olabilir. Bu etkenlerden ilki bağlı atomların kütleleridir. Hafif atomlar ağır atomlara nazaran daha yüksek frekansta titreşirler. İkinci etken ise bağın bağıl sertliğidir. Üçlü bağlar ikili bağlara kıyasla daha serttir ve daha yüksek frekansta titreşirler; ikili bağlar da tekli bağlardan daha serttirler ve tekli bağlara kıyasla daha yüksek frekansta titreşirler.

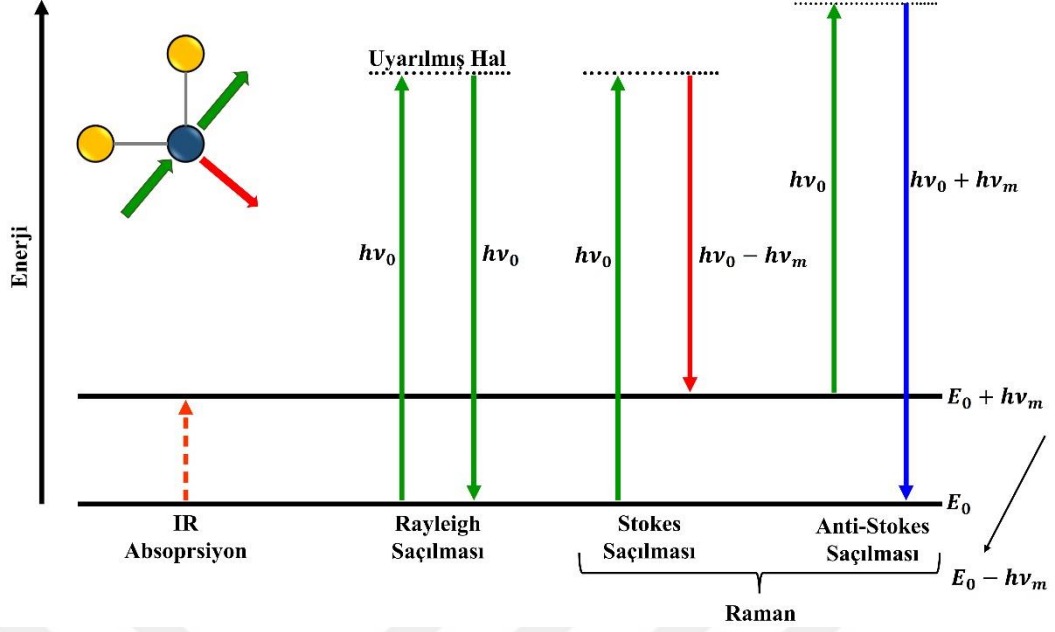
IR spektrumlarında çok fazla pik oluşması nedeniyle iki farklı bileşiğin aynı spektrumunun oluşma ihtimali oldukça azdır. Bu yüzden IR spektrumlarına bir bileşiğin ‘parmak izi’ de denilir. Eğer IR spektrumları farklı iki saf organik bileşik varsa bunların farklı bileşik oldukları kesindir. Aynı IR spektrumunu veren bileşikler birbirinin aynısıdır [16].

IR spektrumları organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar hakkında ve iki organik bileşiğin aynı olup olmadığının anlaşılması noktasında bize önemli bilgiler verir. Yapı tayini için bilinmeyen maddenin IR spektrumunu değerlendirmek ve güvenilirliği fazla olan soğurma bantlarından yapısındaki fonksiyonel grupların varlığına (veya yokluğuna) karar vermek gerekir. İki bileşiğin spektrumlarının karşılaştırılması için bilinmeyen maddenin, bilinen bir madde ile aynı olup olmadığına karar vermek amacıyla her ikisinin IR spektrumlarının tamamen üst üste çakışabilir olup olmadığını denemek gerekir. IR spektroskopisi organik yapı analizinde en önemli yöntemlerden biridir [9].

### 2.1.3 Raman Spektroskopisi

Şiddetli bir monokromatik ışın demetinin madde ile etkileşime girmesi sonucunda, ışık soğrulmuyorsa, saçılma olayı gerçekleşir. Saçılma olayı sırasında maddeden saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur. Bu tür elastik saçılma olayına Rayleigh saçılması denir. Rayleigh saçılması olayının dışında saçılan ışığın çok az bir kısmı ise, molekül ile etkileşime giren ışığın enerjisinden daha farklı enerjilerle saçılır. Elastik olmayan bu tür saçılmalara, Raman saçılması adı verilir [17].

Raman spektroskopini iyi anlayabilmemiz için ışığın madde ile etkileşimini iyi anlamamız gerekir. Bunu da iki şekilde inceleyebiliriz; kuantum mekanik etki kullanılarak ve klasik yaklaşım ile. İlk olarak kuantum mekanik etki ile inceleyelim. Moleküle düşük enerjide ışık gönderilirse molekülün titreşim hareketlerinde değişim olur. Bu değişimler izlenerek ve analiz edilerek IR spektroskopisi geliştirilmiştir. Eğer molekül kendisini uyarabilecek enerjiden daha fazla enerjiye sahip bir ışıkla etkileşirse molekül temel halden aldığı enerji ile uyarılmış hale geçer. Elektron uyarılmış halde çok kararsız olduğundan çok kısa sürede tekrar kararlı olduğu temel hale döner. Elektron ilk haline döndüğünde saçılan ışığın enerjisi gelen ışığın enerjisi ile aynı ise bu durum elastik saçılma olarak kabul edilir ve Rayleigh saçılması olarak adlandırılır. Fotonların çok az bir kısmı ise uyarılmadan önceki enerji seviyelerinden farklı bir seviyeye dönerler. Bu durumda ilk hale göre elastik olmayan saçılmadan dolayı bir enerji farklılığı ortaya çıkar. Eğer yüksek bir enerji seviyesinde kalırsa Stokes saçılması, daha düşük bir seviyede kalırsa antiStokes saçılması gözlenir [18].



Şekil 2.6. Işığın madde ile etkileşiminde enerji değişimleri

Raman saçılması klasik teoriye göre şöyle açıklanır. Molekül elektrik alana yerleştirildiğinde Coulomb yasasına göre elektronlar ve çekirdek birbirine göre zıt yönde hareket ederler. Böylece uygulanan elektrik alan molekülde bir dipol moment indükler. İndüklenen dipol moment uygulanan elektrik alan ile doğru orantılıdır.

$$\mu = \alpha E \quad (4)$$

Bu denklemdeki  $\alpha$  orantı katsayısı kutuplanma yatkınlığı (polarizibilite) olarak adlandırılır ve molekülün karakteristik özelliğidir [13].  $\mu$  'nün bileşenlerinin büyüklükleri,  $E$  elektrik alanının bileşenlerinin büyüklükleri cinsinden,

$$\mu_x = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \quad (5)$$

$$\mu_y = \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \quad (6)$$

$$\mu_z = \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \quad (7)$$

şeklinde ifade edilir.  $\alpha_{i,j}$ ;  $j$  doğrultusundaki elektrik alan bileşeninin  $i$  doğrultusunda indüklediği dipol moment katsayısıdır. Kutuplanma yatkınlığı Taylor serisine açılırsa,

$$\alpha = \alpha_e + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 Q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial^2 Q}\right) Q^2 + \dots \quad (8)$$

elde edilir. Burada

$\alpha_e$ : molekülün denge konumunda kutuplanabilirliği

$Q \equiv r - r_e$ : titreşim koordinatı

$r$ : verilen bir anda çekirdekler arası uzaklık ve  $r_e$ :  $r$  nin denge durumundaki değeridir.

Eğer molekül  $\nu_{tit}$  frekansıyla titreşiyorsa,  $Q$ 'nun kendisi, zamanın fonksiyonu olmalıdır.

$$Q = Q_0 \sin(2\pi\nu_{tit}t) \quad (9)$$

(8) denkleminde ilk iki terim alınır ve (9) kullanılırsa,

$$\alpha = \alpha_e + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q_0 \sin(2\pi\nu_{tit}t) \quad (10)$$

Bu ifade (4) denkleminde yerine yazılırsa ve  $E = E_0 \sin(2\pi\nu_0t)$  olarak alınır,

$$\mu = E_0\alpha_e \sin(2\pi\nu_0t) + E_0\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q_0 [\sin(2\pi\nu_0t) \cdot \sin(2\pi\nu_{tit}t)] \quad (11)$$

elde edilir. Bu ifade trigonometri kullanılarak yeniden düzenlenecek olursa,

$$\begin{aligned} \mu &= E_0\alpha_e \sin(2\pi\nu_0t) \\ &+ \frac{1}{2}E_0Q_0 \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 [\cos 2\pi(\nu_{tit} - \nu_0)t - \cos 2\pi(\nu_{tit} + \nu_0)t] \end{aligned} \quad (12)$$

bulunur. Burada ilk terim Rayleigh saçılmasını, ikinci terim Stokes saçılmasını ve son terim ise anti-Stokes saçılmasını verir. Eğer molekülün titreşimi sırasında  $\alpha$  değişiyorsa, o zaman bu titreşim Raman spektroskopisinde gözlenebilir. Buna Raman aktiflik (gözlem) şartı denir.

Kırmızı-altı'nda  $\left(\frac{\partial\mu}{\partial r}\right) \neq 0$  ise o titreşim IR aktiftir. Raman'da ise  $\left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right) \neq 0$  ise o titreşim Raman'da gözlenebilir, yani Raman aktiftir. Özdeş iki atomlu moleküllerin ( $H_2$  gibi) moleküler dönü spektrumuyla dönü enerji seviyeleri gözlenemez. Değişen dipol momentinin olmadığından IR'de de gözlenmez. Ancak Raman'da gözlenebilir. Bunun sebebi  $\alpha$ , bağ uzunluğuna bağlı olduğundan değişkendir. Atomlar arası mesafe ne kadar fazla ise kutuplanma yatkınlığı o kadar fazladır [19].

#### 2.1.4 Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi

Ultraviyole ve görünür bölgeye karşılık gelen elektromanyetik ışımının soğurulması ve uyarılmasını içeren spektroskopi türü UV-Vis spektroskopisi ya da

elektronik spektroskopi olarak adlandırılır. UV-Vis spektrum bölgeleri elektromanyetik spektrumda 10-800 nm aralığına karşılık gelir. Bu aralık da kendi içinde üçe ayrılarak; 10-200 nm arası uzak UV (vakum UV), 200-400 nm arası UV (yakın UV) ve 400-800 nm arası ise görünür bölge olarak adlandırılır. Ultraviyole ve görünür bölge soğurma spektroskopisinde molar soğrulmalar 0-105 aralığında değişir. Herhangi bir pikin  $\epsilon$  değerinin büyüklüğü, taneciklerin yakalama kesitine ve bir enerji soğurma geçişi olasılığına dayanır.  $\epsilon$  ve bu parametreler arasındaki bağıntı aşağıdaki eşitlikle verilir;

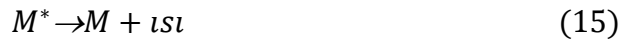
$$\epsilon = 8,7 \cdot 10^{19} \cdot P \cdot A \quad (13)$$

$P$  geçiş olasılığını,  $A$  kesit hedef alanını ( $\text{cm}^2$  cinsinden) gösterir. Tipik organik moleküller için alan elektron difraksiyonu ve X-ışını çalışmaları ile yaklaşık olarak bulunabilir; değeri  $10^{-15} \text{ cm}^2$  dolayındadır. Geçiş olasılığı değeri ise sıfırdan bire kadar değişir. Kuantum mekaniğinin izin verdiği geçişler için  $P$  değeri 0.1-1 arasındadır ve kuvvetli soğurma bandları elde edilir. Molar soğrulmaları  $10^3$ 'den küçük olan pikler düşük şiddetli pikler olarak sınıflandırılır. Bunlar, oluşum olasılıkları 0.01'den daha küçük olan yasaklanmış geçişlerden meydana gelir.

Ultraviyole ve görünür ışının atomik veya moleküler tanecikler olan  $M$  maddesi tarafından soğrulması iki aşamalı bir işlem olarak düşünülebilir; birinci aşamada  $M$  maddesi  $h\nu$  enerjisi alarak  $M^*$  haline uyarılır.



Uyarılmış halin yaşam süresi çok kısadır ( $10^{-8}$ - $10^{-9}$  saniye) ve herhangi bir geri dönüş olayı (relaksasyon) ile son bulur. Uyarılmış halden geri dönüş, soğurma olayının ikinci aşamasıdır; en çok karşılaşılan türü de uyarılma enerjisinin ısıya dönüşümü şeklinde olanıdır.



Geri dönüş,  $M^*$  'ın yeni taneciklere parçalanması şeklinde olabilir; bu tür işlemler "fotokimyasal reaksiyonlar" olarak tanımlanır. Veya geri dönüş, ışının fluoresans veya fosforesans şeklinde tekrar çıkışı şeklinde de oluşabilir.  $M^*$  'ın yaşam süresinin çok kısa olması, herhangi bir andaki konsantrasyonunun ihmal edilebilir düzeyde olmasına neden olur. Hatta açığa çıkan ısı enerjisini ölçmek bile mümkün olmayabilir. Bu nedenle fotokimyasal parçalanmanın olduğu haller dışında kalan soğrulma ölçümlerinde soğuran sistemde hemen hemen hiç bir bozulma olmaz.

Ultraviyole veya görünür ışının soğurulması, çoğunlukla bağlı elektronların uyarılmasıyla sonuçlanır; bunun sonucu olarak da, test edilen maddede bulunan bağların tipleri ile ilişkili dalga boylarında soğurma pikleri elde edilir. Soğurma spektroskopisi bu nedenle bir moleküldeki fonksiyonel grupların teşhisinde ve ayrıca, tipik soğurma bandları veren bileşiklerin kantitatif analizlerinde de uygulanabilir.

Elektronik geçişleri üç grupta düşünmek ve soğurucu maddenin durumunu bu temele göre incelemek uygun olacaktır. Üç elektronik geçiş;

- 1)  $\pi$ ,  $\sigma$  ve n elektronları,
- 2) d ve f elektronları,
- 3) yük-transfer elektronları

olarak sınıflandırılabilir.

$\pi$ elektronlar: Bu elektronlar çift bağlarda veya üçlü bağlarda bulunur;  $\sigma$  bağlardan daha zayıftır.

$\sigma$  elektronlar: Sigma elektronlar tek veya  $\sigma$  bağlarda ve çoklu bağlarda (çift veya üçlü bağlar) bulunur; bir çoklu bağın en kuvvetli elemanıdır.

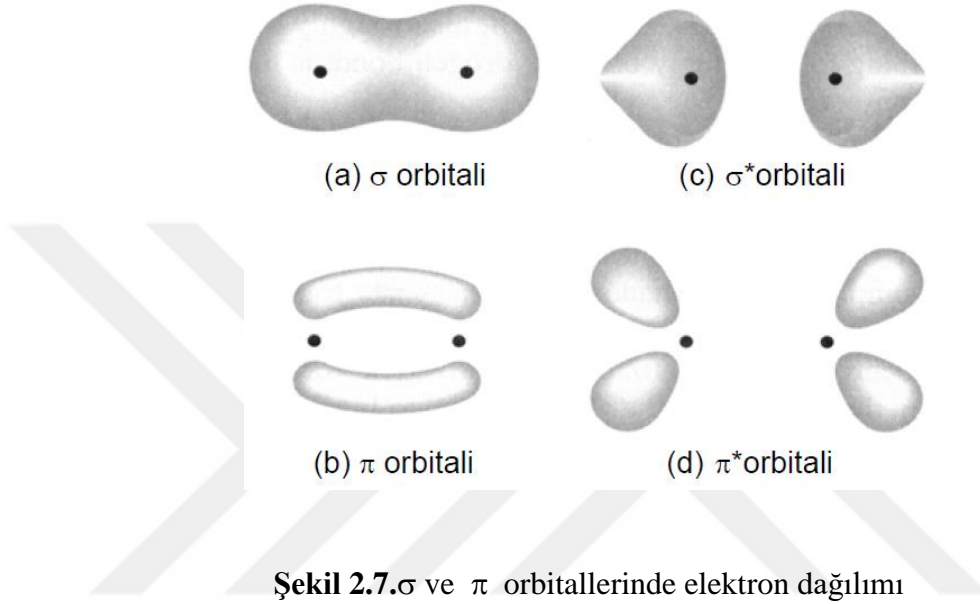
n (non-bonding, bağlanmamış) elektronlar: Bu tip elektronlar bağ oluşturmaya yatkın değildir; bunlara serbest elektronlar denir.

Bir organik molekülün ışın soğurmasını sağlayan elektronlar iki grupta sınıflandırılabilir:

- 1) Atomlar arasında bağ oluşturan ve bu nedenle birden fazla atoma bağlı olan elektronlar.
- 2) Oksijen, halojenler, S ve N gibi atomlar etrafında yerleşmiş (lokalize) ve başka bir atomla paylaşılmamış veya bağ yapmamış olan elektronlar.

Kovalent bağ oluşturan elektronlar, iki atomik merkezin bulunduğu bir alanda hareket ederek bu merkezler arasındaki coulomb itme kuvvetlerini en düşük düzeye indirirler ve böylece kovalent bağ oluşur. Bağlı elektronlu, atomların arasındaki mevzilenmemiş (non-lokalize) alana "moleküler orbitaller" denir ve atomik orbitallerin üst üste gelmesiyle oluştuğu kabul edilir. İki atomik orbital birleştiğinde ya düşük enerjili bir "bağ moleküler orbitali" veya yüksek enerjili bir "anti-bağ moleküler orbitali" meydana gelir. Bir molekülün elektronları, temel halde iken birinci durumdaki yerleşmeyi tercih ederler.

Organik moleküllerde tek bağların olduğu moleküler orbitallere "sigma orbitalleri" ve bunları oluşturan elektronlara da  $\sigma$  elektronları denir. Şekil 2.7.a'da görüldüğü gibi bir sigma orbitalinin yük yoğunluğunun dağılımı, bağ eksenini etrafında simetriktir. İki pozitif çekirdek etrafında iki elektronun hareketiyle oluşan ortalama negatif yük yoğunluğu Şekil 2.7.a'daki gölgeli kısmın büyüklüğüyle belirtilir.



Bir organik moleküldeki çift bağ bölgesi iki tip moleküler orbital içerir: bir çift bağlı elektronu gösteren bir  $\sigma$  orbitali, ve diğer bir çifti gösteren bir  $\pi$  orbitali.  $\pi$  orbitaller atomik p orbitallerinin paralel olarak üst üste gelmesiyle oluşurlar. Bunların yük dağılımları, bağın bulunduğu ekseninden geçen "hareketsiz düzlem (düşük-yük yoğunluğu bölgesi) ile bu düzlemin üstünde ve altındaki bölgelerdeki maksimum yoğunlukla tanımlanır (Şekil 2.7.b).

Şekil 2.7. c ve 2.7. d anti-bağ sigma ve pi orbitallerinin yük-yoğunluğu dağılımını göstermektedir; bu orbitaller  $\sigma^*$  ve  $\pi^*$  şeklinde gösterilir.

Bazı enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçişler, ışının soğurulması ile olur. Bunlar;  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  dır.

### $\sigma \rightarrow \sigma^*$ Elektronik Geçişleri

Bir molekülün bağ  $\sigma$  orbitalindeki bir elektron, molekülün ışın soğurulmasıyla uyarılarak anti-bağ  $\sigma^*$  orbitaline geçer, yeni durumda molekül  $\sigma$ ,  $\sigma^*$  uyarılmış halde bulunur. Gerekli enerji, diğer elektronik geçişlerle kıyaslandığında,  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişi için en fazladır. Örneğin C – H tek bağları içeren metan molekülü 125 nm'de, sadece  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişi ile bir maksimum soğurma verir. Etanın soğurma piki 135 nm'de elde edilir, ve metanda olduğu gibi  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişiyle gerçekleşir. Burada dalga boyunun daha yüksek (135 nm) olması etan molekülünde bulunan C – C bağının özelliğinden ileri gelir; C – C bağının kuvveti, C – H bağına kıyasla daha düşüktür ve uyarılma için daha az enerjiye (daha yüksek dalga boyu) gereksinim vardır. Ultraviyole bölgede,  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişi sonunda soğurma bandları elde edilemez.

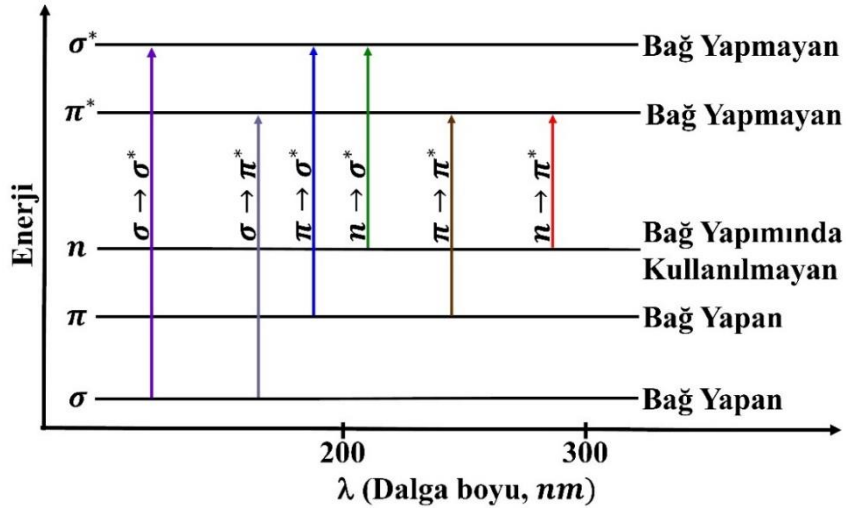
### **$n \rightarrow \sigma^*$ Elektronik Geçişleri**

Ortaklaşmamış elektron çiftleri (bağlı olmayan elektronlar) içeren atomlardan oluşan doymamış bileşiklerde  $n \rightarrow \sigma^*$  elektronik geçiş gözlenebilir. Bu tip geçişte  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  tipindeki geçişten daha az enerjiye gereksinim vardır; 150-250 nm arasındaki bölgede, çoğunlukla da 200 nm'nin altındaki dalga boylarında gerçekleşir. Böyle bir geçiş için gerekli enerji miktarı, molekülün atomik bağının tipine ve kısmen de yapısına bağlıdır. Su veya etanol gibi polar solventlerin bulunması durumunda,  $n$ ,  $\sigma^*$  halinin oluşması için gerekli maksimum soğurma daha kısa dalga boylarına kayar. UV bölgede  $n \rightarrow \sigma^*$  geçişiyle oluşan pikleri veren organik fonksiyonel grupların sayısı azdır.

### **$n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ Elektronik Geçişleri**

Soğurma spektroskopisinin organik bileşiklere uygulanmasında yararlanılan elektronik geçişlerin hemen hepsi  $n$  veya  $\pi$  elektronlarının  $\pi^*$  uyarılmış duruma geçirilmesi temeline dayanır; bu işlemler için gerekli enerjiler soğurma piklerinin uygun spektral bölgede (200-700 nm) bulunmasını sağlarlar. Her iki geçiş için de  $\pi$  orbitalinin bulunabilmesi için doymamış molekülde doymamış fonksiyonel gruplara (kromofor) gereksinim vardır [18].





Şekil 2.8.UV-Vis bölgede soğurma türleri

## 2.2.Moleküler Yapıların Aydınlatılmasında Teorik Yöntemler

Moleküler yapıların aydınlatılmasında kullanılan teorik yöntemler fizik yasalarını esas alarak moleküler yapı başta olmak üzere kimyasal reaksiyonları ve spektroskopik özelliklerin aydınlatılmasında kullanılır. Bunu yaparken moleküler mekanik ve elektronik yapı teorisini kullanır. Bu iki teori de aşağı yukarı aynı hesaplamaları yaparak sonuca ulaşır. Geometrik optimizasyon olarak adlandırdığımız moleküler yapının en düşük enerjili yani en kararlı durumuna karşılık gelen geometrisini bulmak bu hesaplamaların birincisidir. Bir diğer hesaplama ise atomların hareketlerinden kaynaklanan frekans hesabıdır.

Moleküler mekanik hesaplamaları yapan bilgisayar programları atomlar arasındaki etkileşimleri incelerken klasik mekanik kuralları çerçevesinde değerlendirir. Temel haldeki bir sistemin enerjisini kolaylıkla hesaplayabilirler. Bu yüzden ki bu programlar oldukça hızlıdır ve zaman bakımından büyük avantaj sağlarlar. Fakat moleküler mekanik metodlarının en büyük dezavantajı ise moleküler sistemin elektronik yapı özellikleri hakkında bilgi verememesidir.

Elektronik yapı kuramı ise kuantum mekanik yasaları kullanır. Kuantum mekaniğine göre bir molekülün enerjisi Schrödinger denklemi ile ifade edilir ve çok küçük sistemler dışında Schrödinger denkleminin tam çözümü mümkün olmadığından simülasyon ile yaklaşık çözümler yapılır. Elektronik yapı kuramı

içerisinde yarı deneysel (semi-empirical) moleküler orbital yöntemlerini ve ab initio yöntemlerini barındırır. Her iki metod da aynı temel hesaplamaları gerçekleştirerek sonuca ulaşır.

### 2.2.1. Ab-initio Metodu

Ab-initio metodu elektronik yapı hesaplamalarında kullanılan yöntemlerdendir. Bu yöntemin en büyük dezavantajlarından biri hesaplama süresinin uzun sürmesidir. Ab-initio metodu kullanılarak yapılan hesaplamalarda, bir fonksiyonunun en basit halini ulaşmak veya bir diferansiyel denklemin çözümünü bulmak için çeşitli yaklaşımlar yapılır. Örneğin Schrödinger denklemini çözmek için varyasyon yaklaşımı kullanılır ve bu yaklaşım biçimlerine göre ab-initio metotları çeşitlilik kazanır.

Hartree-Fock hesaplamaları merkezi alan yaklaşımını kullanır ve ab-initio yöntemlerinden en yaygın olanıdır. Bu yaklaşımda elektron-elektron itmesi ilk başta hesaplara dâhil edilmez. Daha sonra bu itmenin net etkisi düzeltme olarak hesaba ilave edilir. Hesaplanan enerji değeri, gerçek enerji değerine eşit veya gerçek enerji değerinden büyük olur.

Ab-initio yöntemini kullanan hesaplamalardaki bir diğer yaklaşım ise dalga fonksiyonunun tek elektronlu sistemler için hesaplanmış fonksiyonlarla tanımlanmış olma durumudur. Yani, atomik orbitallerin lineer kombinasyonundan veya baz fonksiyonların lineer kombinasyonundan oluşturulmuş dalga fonksiyonu kullanılır. Slater Tipi Orbitaller (STO) ve Gaussian Tipi Orbitaller (GTO) en çok kullanılan atomik orbitallerdir.

Ab-initio hesaplamaları süre bakımından çok zaman alsa ve hafıza olarak bilgisayarlarımızda çok fazla yer kaplasa da geniş aralıklı sistemler için kullanışlı olması, deneysel sonuçlara dayanmaması, bozulmuş ya da uyarılmış durumları hesaplaması büyük avantaj sağlamaktadır. Ayrıca birçok sistem için sonuçları yüksek kalitede olup molekül küçüldükçe doğruluk oranı da artar. Ab-initio yöntemlerinde çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gradyent metodu denilen metot kullanılır ve ayrıca atomlara etki eden kuvvetlerin ab-initio metotlarda analitik olarak elde edilebilir. Ab-initio hesaplamalarında enerji ifadesinin birinci ve ikinci

analitik türevleri alınarak spektroskopik büyüklüklerin hesabı Hartree-Fock (HF), yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT), Möller-Plesset teorisi (MP2) için yapılabilir [20,21]. Birinci türevler bize geometrik optimizasyon, ikinci türevler ise titreşim frekanslarını verir (Tablo 2.1). Dipol momentlerin türevinden ise IR şiddetleri bulunur. Bununla bağlantılı olarak kuantum mekaniksel yöntemleri kullanarak hesaplama yapan bütün paket programlar farklı mertebelerden türevler alarak hesaplamalarını yapar.

**Tablo 2.1.** Enerji türevlerinin fiziksel büyüklüklere göre dağılımı

<b>Enerji Türevleri</b>	<b>Hesaplanan Büyüklükler</b>
$\frac{\partial E_e}{\partial R}$	Kararlı noktalar, Molekül geometrisi ve Atomlara etki eden kuvvetler
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial R_j}$	Temel titreşim frekansları, Titreşim genlikleri, Kuvvet sabitleri ve IR ile Raman spektrumları
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial \epsilon_\alpha}$	Dipol moment şiddetleri ve harmonik yaklaşımda infrared şiddetleri
$\frac{\partial^3 E_e}{\partial R_i \partial \epsilon_\alpha \partial \epsilon_\beta}$	Kutuplanabilirlik türevleri, Harmonik yaklaşımda raman şiddetleri

### 2.2.2. Hartree Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi (SCF)

Türkçe'ye 'Öz Uyumlu Alan Teorisi' şeklinde çevirdiğimiz Hartree-Fock SCF (Self Consistent Field) hesaplamalarında molekülün dalga fonksiyonu, baz fonksiyonlarından yararlanılarak oluşturulur ve oluşturulan dalga denklemi Schrödinger dalga denklemi şeklinde ifade edilerek çözümü gerçekleştirilip enerji özdeğeri bulunur. Varyasyon yöntemi ile enerji minimize edilerek en uygun enerji değerleri ve frekansları hesaplanır. Hartree-Fock hesaplamalarında merkezi alan yaklaşıklığı kullanılarak elektron-elektron itmesi en başta hesaplamalara katılmaz ve bu itmenin net etkisi düzeltme şeklinde daha sonradan hesaba katılır. Bu metotta öncelikle; herhangi bir elektronun kendisinin dışındaki tüm elektronların ve çekirdeğin oluşturacağı ortalama küresel potansiyel alanı içinde hareket edeceği kabul edilip Schrödinger denklemi (bir elektron için) çözülür ve ortalama küresel potansiyel bulunur. Bu teori ilk olarak çok elektronlu atomlara uygulanmış sonra moleküllere

uygulanmıştır. Bu yöntem atomdaki tüm elektronlar için tekrarlanır. Hesaplamalar için bir döngü oluşturulur ve döngü sonucunda geliştirilmiş dalga fonksiyonlarının bir seti elde edilir. Bu döngü minimum enerjiyi verecek dalga fonksiyonu buluna dek devam eder ve bulunduğu döngü sonlandırılır. Elde edilen bu set ortalama küresel potansiyel hesabı için kullanılır [22,23]. Çok elektronlu sistemlerin dalga fonksiyonu, tek elektronlu sistemlerin dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde yazılarak Hartree yaklaşımı yapılmaktadır;

$$\Psi_{(r_1, r_2, \dots, r_n)} = \prod_{i=1}^N \Psi_{i(r_i)} \quad (16)$$

Sistemin Hamiltonyeni;

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N H_j + \sum_{j<k} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{jk}} \quad (17)$$

İlk terim N elektronlu sistemin öz hamiltonyenidir ki bu elektronların kinetik enerjisi ile elektron-çekirdek arasındaki etkileşim potansiyel enerjisinden oluşur. İkinci terim j ve k elektron çifti arasındaki Coulomb etkileşim enerjisidir.  $r_{jk}$  ise j ve k elektron çifti arasındaki uzaklık olarak ifade edilebilir.

$$H \Psi = E \Psi \quad (18)$$

ifadesinin çözümünü yapmak için önce bu ifadeyi tek elektron problemi şeklinde ele almalıyız.  $\Psi$  yörünge hareketini,  $\Phi$  spini,  $\Psi_{Q_k}(R_j)$  hem spin hem de yörünge hareketini ifade eden spin orbitali olmak üzere tek elektron dalga fonksiyonu aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$\Psi_{Q_k}(R_j) = \Psi_{n_k, l_k, m_k}(r_j) \cdot \Phi_{\uparrow}(j) \quad (19)$$

Yük yoğunluğu dağılımı tek elektron dalga fonksiyonu ile aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$\rho(r_j) = e |\Psi_Q(R_j)|^2 \quad (20)$$

$r$  konumundaki bir yük ile bu yük dağılımı arasında bir etkileşme enerjisi meydana gelir. Bu etkileşme Coulomb etkileşme enerjisidir.

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e\rho(r_j)}{|r - r_j|} d\tau_j \quad (21)$$

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e^2 |\Psi_Q(R_j)|^2}{|r - r_j|} d\tau_j \quad (22)$$

Şimdi tek bir elektron seçelim ki bu elektron sadece atomun çekirdek alanında hareket etmekle kalmayıp aynı zamanda diğer elektronların uyguladığı alanda da hareketini sürdürür. Seçilen bu tek bir elektronun dalga fonksiyonunu hesaplayabilmek için hem çekirdeğin Coulomb potansiyelinin hem de diğer tüm elektronların enerjilerini içeren Schrödinger eşitliğinin çözümlenmesi gerekir.  $k$  indisli  $R_k$  konumundaki elektron için Schrödinger denklemi;

$$\left| -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_k^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_k} + V_k^{(0)}(r_k) \right| \Psi_k^{(1)}(R_k) = E \Psi_k^{(1)}(R_k) \quad (23)$$

$V_k^{(0)}$  diğer bütün elektronları içerecek şekildeki Coulomb etkileşme enerjisidir.

$$V_k(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \int \frac{e^2 |\Psi_Q(R_j)|^2}{|r - r_j|} d\tau_j \quad (24)$$

$\Psi_{Qj}$  için  $\Psi_{Qj}^{(0)}$  dalga fonksiyonunun yerine konulmasıyla  $V_k^{(0)}$  potansiyeli elde edilir. (0) üst indisi döngüyü başlatmak için kullanılan bir dalga fonksiyonudur.  $V_k^{(0)}$  potansiyeli Schrödinger eşitliğinde yerine konarak 1. dereceden geliştirilmiş dalga fonksiyonu,  $\Psi^1$ , elde edilir. Bu dalga fonksiyonu kullanılarak geliştirilmiş potansiyel alanını ve 2. dereceden geliştirilmiş dalga fonksiyonu,  $\Psi^2$ , elde edilir. Molekülün toplam elektronik dalga fonksiyonu ile ortalama potansiyel birbirini iyileştirecek biçimde bir hesaplama döngüsüne sokulduğunda, döngünün geliştirilmiş dalga fonksiyonları arasındaki fark (i. elektronun n. geliştirilmiş hal fonksiyonu ile aynı elektronunun n+1. mertebeden geliştirilmiş hal fonksiyonu arasındaki fark) ihmal edilecek kadar küçük oluncaya kadar devam edilir [24].

$$\Psi^{(0)} \rightarrow V^{(0)} \rightarrow \Psi^{(1)} \rightarrow V^{(1)} \rightarrow \Psi^{(2)} \rightarrow \dots \dots \Psi^j \rightarrow \Psi \quad (25)$$

Hartree-Fock yaklaşıklığında toplam dalga fonksiyonu tek bir Slater determinanı (Denklem 25) ile ifade edilir[25]. Elektron korelasyonunu ortaya çıkaran elektronlar arası anlık Coulomb etkileşimleri daha önce de belirtildiği gibi tek determinant dalga fonksiyonunda hesaba katmaz. Halbuki elektronlar birbirleriyle daima etkileşim içindedirler. Bu yüzden en düşük enerjiye karşılık gelen en iyi Slater determinantını bulmak için elektronlar birbirlerine gerçekte olduklarından daha yakın şekilde ele alınır.

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots, r_n) = \begin{vmatrix} \Phi_1(r_1) & \Phi_2(r_1) & \dots & \dots & \Phi_N(r_1) \\ \Phi_1(r_2) & \Phi_2(r_2) & \dots & \dots & \Phi_N(r_2) \\ \vdots & \vdots & & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & & \vdots \\ \Phi_1(r_N) & \Phi_2(r_N) & & & \Phi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (26)$$

Slater determinantında her bir elektron  $N!$  eş bölüme yararılır ve her bir orbitalde bu tür  $N!$  bölüm yer alır. Dalga fonksiyonunun elektron yoğunluğu ve enerji gibi fiziksel özellikleri, elektronların özdeşliğine bağlı değildir, bunun yerine sadece orbitallerdeki yerleşime bağlıdır.

Hartree Fock SCF (Öz Uyumlu Alan) metodundaki en önemli eksiklik anlık elektron-elektron etkileşmelerini dikkate almamasıdır. Anlık elektron-elektron etkileşmeleri dikkate alınması gerektiğinde yetersiz olmaktadır. Ab initio metodlarının bazılarında bu eksiklik anlık elektron-elektron etkileşmelerinin SCF hesaplamalarına “Elektron Korelasyon Etkisi” olarak dâhil edilmesi ile giderilmeye çalışılır. Bu metotlardan bazıları, Configuration Interaction (CI), Many Body Perturbation Theory (MPn), Density Functional Theory (DFT) ve Couplet Cluster(CC) metotlarıdır. Bu metotlara 'Post SCF' metotları da denir. Bu metotlardan DFT metodu Schrödinger denklemini çözümünde diğer post SCF metotları ile hemen hemen aynı yaklaşım kullanır. Bir elektron sisteminin enerjisinin ve dalga fonksiyonunun elektron olasılık yoğunluğu terimleri içinde yazılabileceği temeline dayanmaktadır. DFT metodu elektron korelasyon etkisini hesaplama işlemine, değiş-tokuş ve korelasyon potansiyel enerji terimleri biçiminde dahil eder [26].

### 2.2.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory, DFT)

İlk başlarda Hartree-Fock metoduna alternatif olarak bulunan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, HF metoduna nazaran deneysel verilere çok daha yakın sonuçlar verdikçe çok yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. DFT'nin yaygınlaşmasının sebeplerinden biri karşılıklı elektron etkileşimini hesaba katmasının yanında diğer korelasyon hesabını dikkate alan konfigürasyon etkileşimi (CI) ve ikinci merteben Möller-Plesset pertürbasyon teorisinden (MP2) daha az hesaplama gerektirmesi de tercih sebeplerindendir [27]. Bununla birlikte DFT metodu d-bloğu metallerini içeren sistemlerde HF metoduna göre deneysel verilere daha yakın sonuçlar vermektedir.

DFT teorisi temelde 1920'li yıllarda Thomas [28], Dirac [29] ve Fermi [30]; daha sonraları ise 1950lerdeki Slater'in, [31,32] çalışmaları gibi kuantum mekanik çalışmalardan çıkarılan sonuçlara dayanır. DFT yaklaşımı, Hohenberg-Kohn teoremi [33] ile elde edilen elektron yoğunluk fonksiyonuyla elektron korelasyon modelinin ilkelerine dayanır. Ayrıca elektronik enerji birkaç farklı kısma ayrılarak yazılabilir [34].

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (27)$$

$E^T$ : Elektronların hareketinden doğan kinetik enerji terimi

$E^V$ : Çekirdek-çekirdek arasındaki itmeyi ve çekirdek-elektron arasındaki itmeyi ifade eden potansiyel enerji terimi

$E^J$ : Elektron-elektron arasındaki itme terimi (elektron yoğunluğunun Coulomb etkileşim terimi)

$E^{XC}$ : Exchange corelasyon terimi, geriye kalan elektron-elektron etkileşimlerini verir.

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (28)$$

$E^T + E^V + E^J$ ,  $\rho$  yük dağılımının klasik enerji ifadesine uyar.

Kohn ve Hohenberg,  $E^{XC}$ 'nin  $\rho$  elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu gibi ifade edilebileceğini göstermiştir [33].  $E^{XC}$  yalnızca spin yoğunluklarının ve bu spinlerin mümkün gradyentlerini içeren bir integral gibi yazılabilir.

$$E^{XC}(\rho) = \int f[\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho\beta(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (29)$$

$\rho_\alpha$ ;  $\alpha$  spin yoğunluğu

$\rho_\beta$ ;  $\beta$  spin yoğunluğu

$\rho_\alpha + \rho_\beta$ ; elektron yoğunluğudur.

$E^{XC}$ ; aynı spin etkileşmelerini gösteren 'Exchange' ve karşıt spin etkileşmelerini gösteren 'correlation' olmak üzere iki kısma ayrılır.

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (30)$$

### 2.2.3.1.B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

Hartree Fock teorisi Exchange enerjisi için iyi bir netice vermez ve bundan dolayıdır ki bu metotla korelasyon enerjisi hesaplanamaz. DFT modelleri ise Exchange ve korelasyon enerjileri için daha iyi sonuçlar verir. Tam enerji ifadesi için Hartree Fock ve DFT modellerinin her ikisinin enerji ifadeleri toplam enerji ifadesinde

kullanılmak üzere birleştirilerek karma modeller üretilmiştir. Toplam enerji, bağ uzunlukları, bağ açıları ve iyonizasyon enerjileri karma modellerle daha iyi neticelendirilmektedir.

Literatürde kinetik enerji fonksiyoneli; H28, TF27 ile, Exchange fonksiyoneli; F30, D30 ile, korelasyon enerji fonksiyonelleri; LYP, VWN ile gösterilmektedir [35].

$$E_{karma}^{XC} = C_{HF}E_{HF}^X + C_{DFT}E_{DFT}^{XC} \quad (31)$$

Burada  $C$ 'ler sabittir. Becke'nin önerdiği karma modellerden olan BLYP ve B3LYP ikilisinden en iyi sonuç veren LYP korelasyon enerjisine sahip üç parametrelili olan B3LYP modelidir. Bu modelde Exchange ve korelasyon enerjisi;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1\Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (32)$$

ifadesi ile verilir. Burada  $c_0$ ,  $c_1$  ve  $c_2$  ifadeleri sabit değerler olup B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi;

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (33)$$

ile ifade edilir [36].  $E_{B3LYP}$ ; B3LYP enerjisi,  $E_V$ ; çekirdek-elektron çekimi ya da çekirdekler arası itme potansiyel enerjisi,  $E_J$ ; elektron-elektron itme terimi ve  $E_{B3LYP}^{XC}$ ; B3LYP Exchange ve korelasyon enerjisidir.

#### 2.2.4. Atomik Orbitaller (AO)

Elektronların çekirdek etrafında bulunma olasılığının en yüksek olduğu hacimsel bölgelere orbital denir. Atomik orbitallerin bir diğer adı da baz fonksiyonlarıdır. Atomik orbital fonksiyonlarının lineer kombinasyonu sonucu moleküler orbital fonksiyonları oluşur. Molekülde her atoma bir grup baz fonksiyonu karşılık gelmektedir [37].

##### 2.2.4.1. Slater Tipi Atomik Orbitaller (STO)

İki atomlu moleküllerde genellikle slater tipi orbitaller kullanılırlar. Slater tipi orbital küresel simetriye sahip orbitalleri ifade eder. Tek elektronlu iyon haldeki atomlar ve hidrojen atomu için Schrödinger denkleminin çözümü neticesinde elde edilen fonksiyonlar kullanılarak oluşturulurlar.

$$\Psi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (34)$$



$\zeta$  terimi; verilen atomik orbital tipi (s,p,d,f,...) için bir sabiti,  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ ; hidrojen ve hidrojene benzer yapıdaki tek elektronlu bir sistem için küresel harmoniği,  $n, l, m$  terimleri; kuantum sayılarını ve  $N$  ise normalizasyon sabitini belirtir.

Küresel simetrik elektron dağılımına sahip atomik orbitalleri tanımlamada oldukça başarılı neticeler alan Slater tipi orbitaller, aynı başarıyı eksensel simetriye sahip moleküler orbitallerin oluşturulmasında gösterememekte ve dolayısı ile yetersiz kalmaktadır. Bu tip durumlarda Slater tipi orbitaller yerine Gaussian tipi atomik orbitaller yetersizliği karşılama noktasında oldukça etkindir.

#### 2.2.4.2. Gaussian Tipi Atomik Orbitaller (GTO)

Ab-initio metotlarının kullanıldığı hesaplamalarda kullanılan Gaussian tipi atomik orbitaller eksensel simetrideki elektron dağılımına sahip moleküler orbitallerin oluşturulmasında kullanılmaktadır. Genel formu aşağıda verilen primitif Gaussian fonksiyonları birleşerek Gaussian tipi orbitalleri oluşturur.

$$g_{ijk}(r_1 - r_c) = (x_1 - x_c)^i \cdot (y_1 - y_c)^j \cdot (z_1 - z_c)^k \cdot e^{-\alpha(r_1 - r_c)^2} \quad (35)$$

Burada  $x_c, y_c, z_c$  terimleri koordinat sisteminin merkezi koordinatlarını,  $x_1, y_1, z_1$  terimleri elektronun kartezyen koordinatlarını gösterir.  $i, j, k$  ise pozitif tam sayılardır ki primitif Gaussian fonksiyonları bu tam sayılara göre isim alırlar. Örneğin;

$i + j + k = 0$  ise s-tipi Gaussian

$i + j + k = 1$  ise p-tipi Gaussian

$i + j + k = 2$  ise d-tipi Gaussian

Burada s, p, d, f terimleri uygun simetri özelliğine sahip atomik orbitallerin tanımlanmasında kullanılan primitif gaussian fonksiyonlarını ifade eder. Primitif gaussian fonksiyonlarının lineer fonksiyonu sonucu gaussian fonksiyonları oluşturulmaktadır. Birden fazla primitif gaussian fonksiyonundan oluşan bazfonksiyonlarına sıkıştırılmış baz fonksiyonu, sadece bir tek primitif gaussian fonksiyonundan oluşan baz fonksiyonlarına ise sıkıştırılmamış baz fonksiyonları denir. Sıkıştırılmış bir baz fonksiyonu aşağıdaki gibi olur;

$$\chi_i = \sum_p d_{ip} g_p \quad (36)$$

Burada  $d_p$  ifadesi verilen set için sabit katsayıları,  $g_p$  ifadesi set içerisindeki primitif gaussian fonksiyonlarından birini ifade eder.  $\chi_i$  sıkıştırılmış gaussian fonksiyonların lineer kombinasyonu ile atomik orbitaller oluşturulabilir.

Standart gaussian baz setleri primitif gaussian baz fonksiyonu sayısına bağlı olarak tanımladıkları açık kabuk orbitallerine göre ikili zeta ( $\zeta$ ) baz seti ( $m-npG$ ) ve üçlü zeta ( $\zeta$ ) baz seti ( $m-np1G$ ) olarak iki grupta incelenir. Burada  $m$ ,  $n$  ve  $p$  sıfırdan farklı pozitif tam sayılar olmak üzere  $G$  ise gaussianı ifade eder.

İkili zeta baz setleri ile oluşturulan açık kabuk atomik orbitallerinden birisi  $n$  tane primitif gaussian fonksiyonundan diğeri ise  $p$  tane primitif gaussian fonksiyonundan oluşturulan iki sıkıştırılmış gaussian fonksiyonu ile ifade edilir. Bunun yanında yine ikili zeta baz setleri ile oluşturulan kapalı kabuk atomik orbitalleri ise  $m$  tane primitif gaussian fonksiyonundan oluşan bir adet sıkıştırılmış gaussian fonksiyonu ile gösterilir. Baz setler içinde bulunan primitif gaussian fonksiyonlarının sayısı büyüdükçe atomik orbitallerin de tanımlanması aynı oranda iyi olur. İkili zeta baz setlere örnek olarak 3-21G, 4-31G, 6-31G setleri verilebilir.

Üçlü zeta baz setleri oluşturulan açık kabuk orbitalleri ise ilki  $n$  tane olmak üzere ikincisi  $p$  ve üçüncüsü de 1 tane primitif gaussian fonksiyonundan oluşturulan üç tane sıkıştırılmış gaussian fonksiyonu ile ifade edilirler. Yine aynı şekilde üçlü zeta baz setleri ile oluşturulan kapalı kabuk atomik orbitalleri ise yine ikili zeta baz setleri ile oluşturulan kapalı kabuk atomik orbitallerinde olduğu gibi  $m$  tane primitif gaussian fonksiyonundan oluşan bir tane sıkıştırılmış gaussian fonksiyonu ile ifade edilir. Üçlü zeta baz setlerine örnek olarak; 6-311G, 6-321G baz setleri verilebilir.

### 2.2.5. Temel Setler

Moleküler orbitaller moleküllerin özelliklerini matematiksel olarak açıklayan en önemli kuramsal hesaplamalardandır. Temel (baz) set her bir elektronun özel bir bölgeye sınırlandırılması demektir [37]. Standart baz setler orbitallerin durumuna göre gaussian tipi fonksiyonların lineer kombinasyonlarını kullanırlar. Kabuk durumuna göre tek (s-tipi), üç (p-tipi), ve bir (s)+üç (p) (sp-tipi) dört adet temel fonksiyondan oluşurlar. Bu fonksiyonlar gaussian tipi fonksiyonların lineer kombinasyonlarından

oluşur. Daha çok baz fonksiyonu içeren temel setler kullanılması hesaplamaların daha doğru neticelenmesi açısından sağlıklı bir yoldur. Aslında temel setler için elektronların bulunabileceği yerleri matematiksel olarak hesaplayan sayılar tablosudur demek hiç de yanlış bir ifade olmayacaktır. Temel fonksiyonları genel bir şekilde ifade etmeye kalkarsak;

$$\text{Temel fonksiyon} = N * e^{(-\alpha * r)} \quad (37)$$

şeklinde verebiliriz. Burada  $N$  normalizasyon katsayısını,  $\alpha$  orbitali ve  $r$  ise angström cinsinden yarıçapı ifade eder. Temel setleri orbitallerin en temel durumlarını tanımlayan minimal temel setler ve orbitalleri çok daha detaylı bir şekilde tanımlayan genişletilmiş temel setler olarak iki genel kategoriye ayırabiliriz.

### 2.2.5.1. Temel Setlerin Adlandırılması

6-311G\* temel setini kendimize örnek olarak alacak olursak; burada kullanılan 6 sayısı gaussian primitifinin s-kabuğunu hesaplamak için kullanılmıştır. 3 sayısı ise her bir sp kabuğu için GTO sayısını temsil eder. 1 sayısı ise diğer iki sp kabukları için GTO sayısını ifade ederken \* d kabuğunun göz önünde bulundurularak işlemler yapıldığını ifade eder. Bunun dışında kullanılacak diğer standart temel setler; STO-3G, 3-21G, 3-21G\*, 6-31G, 6-31G, 6-31G\*, 6-311G ve 6-311G\*’dır. Anyonlar ile ilgili bir araştırma yapıyorsak o zaman diffuse fonksiyon kullanılmalıdır ki bu durumda temel set göstergemize bir + işareti ilave ederek örneğin 6-31G+ ya da 6-31+G şeklinde göstermemiz gerekir. Hidrojene diffuse fonksiyonun dahil edildiği durumlarda ise ikinci bir + işareti daha eklenerek 6-31++G şeklinde göstermek gerekmektedir. Eğer hibritler ile çalışıyorsak çift diffuse fonksiyonlu temel setleri (yani ++ şeklinde) kullanmak daha tercih edilir bir durumdur.

## 2.3. Dalga Fonksiyonu Analiz Yöntemleri

### 2.3.1. Fukui Fonksiyonu

Fukui fonksiyonu reaktif alanın tahmininde yaygın olarak kullanılan, kavramsal yoğunluk fonksiyonel teorisinde önemli bir kavramdır. Fukui fonksiyonu şu şekilde tanımlanır [38] ;

$$f(r) = \left[ \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_v \quad (38)$$

Burada  $N$  mevcut sistemdeki elektron sayıdır. Kısmi türevdeki sabit terim olan  $V$  ise dış potansiyeldir. Genel olarak, dış potansiyel yalnızca nükleer yüklerden kaynaklanır, bu nedenle  $V$ , izole edilmiş kimyasal sistem için nükleer koordinatlar olarak görülebilir. Reaktif bölgelerin Fukui fonksiyonunun diğer bölgelere göre daha büyük değere sahip olduğu bilinmektedir.  $N$ 'nin tamsayı olduğunda kısmi türevi süreksizlik nedeniyle doğrudan değerlendiremeyiz. Fukui fonksiyonu, sonlu farklar yaklaşımında üç durum için açık bir şekilde hesaplanmalı:

$$\text{Nükleofilik Atak:} \quad f^+(r) = \rho_{N+1}(r) - \rho_N(r) \approx \rho^{LUMO}(r) \quad (39)$$

$$\text{Elektrofilik Atak:} \quad f^-(r) = \rho_N(r) - \rho_{N-1}(r) \approx \rho^{HOMO}(r) \quad (40)$$

$$\text{Radikal Atak:} \quad f^0(r) = \frac{f^+(r) + f^-(r)}{2} = \frac{\rho_{N+1}(r) - \rho_{N-1}(r)}{2} \approx \frac{\rho^{HOMO}(r) + \rho^{LUMO}(r)}{2} \quad (41)$$

### 2.3.2. İndirgenmiş Yoğunluk Gradyanı

İndirgenmiş yoğunluk gradyanı (RDG),  $s(r)$ , homojen bir elektron dağılımından sapmayı tanımlamak için kullanılan DFT'de temel bir boyutsuz miktardır.  $\rho(r)$  elektron yoğunluğu olmak üzere indirgenmiş yoğunluk fonksiyonu;

$$s(r) = \frac{1}{C_S} \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)^{4/3}} \quad (42)$$

şeklinde verilir. Buradaki  $C_S = 2(3\pi^2)^{1/3}$  ve yoğunluğun 4/3 üssü  $s(r)$ 'nin boyutsuz bir nicelik olmasını sağlar. Son zamanlarda Boto ve arkadaşları, elektronların bozonik davranış gösterdiği bölgelerin bir göstergesi olarak RDG'nin yorumunu önermiştir. RDG'yi  $\tau_W(r)/\tau_{TF}(r)$  miktarına bağladılar, burada  $\tau_{TF}(r) = C_P \rho(r)^{5/3}$  Thomas-Fermi kinetik enerji yoğunluğu, CF Fermi sabiti ve  $\tau_W(r) = \frac{1}{8} |\nabla\rho(r)|^2 / \rho(r)$  ise von Weizsäcker kinetik enerji yoğunluğudur. Tek elektronlu sistemlerde, pozitif-kesin kinetik enerji yoğunluğu  $\tau(r) = \sum_i \nabla\varphi_i^*(r)\nabla\varphi_i$  ile aynıdır. Burada  $\varphi_i$  işgal edilmiş spin yörüngelerini ifade eder. Çok elektronlu sistemlerde  $\tau_W(r)$  ve  $\tau(r)$ , elektron yoğunluğunun tek bir orbital tarafından iyi tanımlandığı bölgelerde birbirlerine yaklaşır. Bunlar, elektron çiftleri veya tek elektron bulunma olasılığı yüksek olan bölgelerdir. Bu nedenle,  $\tau_W(r)$  ve RDG'nin minimumu, işaretli bozonik karakterli bölgelerde, yani çekirdek, tekli çiftler ve bağlarda bulunur. RDG'nin alt sınırı sıfırdır

ancak üst sınırı yoktur. Elektron yoğunluğunun homojen elektron gazına benzer davrandığı bölgelerde küçük değerler alır. Elektron yoğunluğunun kritik noktalarında (CPs) minimum değeri sıfır olur. Nükleer konumlardan uzak, yüksek değerlere yönlendirilir ( $s(r) \rightarrow \infty$ ). RDG'nin ilgili kimyasal özellikleri belirleme kabiliyeti topoloji, yani kritik noktalarının yerelliği ve doğası ile yansıtılmaktadır. RDG'nin gradyanı:

$$\nabla s(r) = \frac{X \left[ H(\rho(r)) - \frac{4}{3} \frac{|\nabla \rho(r)|^2}{\rho(r)} I \right]}{C_s |\nabla \rho(r)| \rho^{\frac{4}{3}}(r)} \tilde{\nabla} \rho(r) \quad (43)$$

ifadesi ile verilir. Burada  $H(\rho(r))$  elektron yoğunluğu Hessian matrisidir.  $I$  ise üçüncü dereceden birim matrisidir.  $X=(u_x, u_y, u_z)$  sırasıyla x, y ve z yönleri boyunca üç birim vektör içerir ve  $\tilde{\nabla} \rho(r) \frac{\partial \rho}{\partial x}, \frac{\partial \rho}{\partial y}$  ve  $\frac{\partial \rho}{\partial z}$  elemanlarına sahip bir vektör anlamına gelir.  $\rho$ 'nun kritik noktalarında hem  $|\nabla \rho|$  hem de  $\tilde{\nabla} \rho(r)$  0/0 belirsizliğine gider. Bu noktalarda Denklem 43, x, y, z yönleri boyunca sıfıra yönelir ve RDG minimumu görüntüler [39].

## 2.4. Kuantum Mekanik Hesaplamalar

### 2.4.1. Geometrik Optimizasyon

En düşük enerjili molekül yapısının bulunması veya bir diğer deyişle en kararlı duruma karşılık gelen molekülün yapısının geometrisini belirlemek için başlangıç geometrisinin doğru bir şekilde elde edilmesi gerekmektedir. Bunun için ;

1. X-ışını veri tabanları kullanmak
2. Literatürde bulunan standart geometriler kullanmak
3. İskelet olarak adlandırılan iki boyutlu basit bir yapı çizmek
4. Bu iki boyutlu yapıyı üç boyutlu yapıya dönüştürmek

şeklinde sıralayabileceğimiz dört temel yöntem vardır. Bu yöntemler için ilk olarak başlangıç geometrisi için birbirinden bağımsız olan  $x(i)$  değişkenlerine bağlı bir fonksiyon tanımlanır. Bu f fonksiyonunun alabileceği minimum değer  $\partial f / \partial x_i = 0$  bağıntısı için birinci türev metotları olarak bilinen Steepest Descent, Gradyent ve Powel yöntemi minimum enerji değerlerini hesaplamak için kullanılan iki temel yöntemden ilkidir. Diğer yöntem ise ikinci türev metodu olarak bilinen  $\partial^2 f / \partial x_i^2 > 0$  bağıntısını kullanan Newton-Raphson yöntemidir.

#### **2.4.1.1.Steepest Descent Yöntemi**

Bu yöntem girdiğimiz molekül geometrisine göre koordinat sistemindeki atomların yerlerinde ufak değişiklikler yaparak bir giriş geometrisi oluşturur. Bu işlemi atomların bağlı buldukları koordinat sistemleri için her defasında tekrar edilir. Sistem hesaplamasını belirlenen enerji değerine geldiğinde sonlandırır.

#### **2.4.1.2.Gradyent Yöntemi**

Tanımlanan fonksiyonun birinci türevinin kullanan bu yöntem ilk iterasyonlarda elde edilen veriler ile sonraki iterasyonlarda elde edilen verileri karşılaştırır ve uygun bir yaklaşım sağlayarak fonksiyon hakkında bilgi depolar.

#### **2.4.1.3.Powel Yöntemi**

Bu yöntem birbirine yakın değerler bulma konusunda oldukça hızlı bir yöntemdir. Gradyent metodundan daha küçük bir algoritmadır ki bu yüzden powel algoritmasını kullanırken dikkatli olmak gerekir. Powel metodunu kullanmadan önce konformasyon analizi yapıp aynı zamanda burulma açılarında ve uzun mesafelerde modifiye edilmelidir. Gradyent metodu ile aynı sonuçları vermemesi için düşük bağ durumu ile konformasyon değiştirilmelidir.

#### **2.4.1.4.Newton-Raphson Yöntemi**

Bu yöntem diğer yöntemlere nazaran daha yüksek verimli bir yöntemdir. Küçük moleküllerin moleküler mekanik hesaplamalarında bu yöntem kullanılır. Çünkü küçük sistemlerde hesaplama sürelerinde çıkan sıkıntılar ve verilerin depolanma gereksinimi büyük bir sorundur.

Newton-Raphson yönteminde gradyent ile birlikte potansiyel enerjinin fonksiyonunun bükülme yönüne bakılır. İkinci türev bükülme yönünde iken negatif değer alıyorsa minimuma doğru ilerliyor denilir.

Elektron kütlelerini hesaba katan elektronik yapı hesaplamalarında Newton-Raphson yöntemi kullanılmaz. Bu tür hesaplamalarda Newton-Raphson yöntemi ve Powel yöntemi pek kullanışlı değildir. Bunların yerine daha hassas hesaplamalar

yapabilen ve minimum enerjideki geometrik yapıyı daha iyi tahmin edebilen Gradyent yöntemi ve Steepest Descent yöntemi kullanılmalıdır.

#### **2.4.1.5. Gradyent Metodu**

Kuvvet metodu olarak da bilinen bu yöntem bilgisayarlı hesaplama tekniğinde moleküller belli bir geometride iken hesaplanır. Moleküllerin yapılarında gerçekleşecek değişiklikler molekülün enerjisi başta olmak üzere birçok özelliğinde ciddi değişimlere yol açar. Molekülün yapısında meydana gelebilecek küçük değişiklikler sonucunda oluşan enerjinin koordinata bağımlılığına potansiyel enerji yüzeyi denir. Potansiyel enerji yüzeyi molekül yapısı ile sonuç enerjisi arasındaki ilişkidir.

Geometrik optimizasyon yöntemleri ile moleküllerin potansiyel enerji yüzeylerinin minimum noktaları bulunur ve bunun neticesinde molekülün kararlı yapıları tahmin edilir. Gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar potansiyel enerji yüzeyinin kararlı olduğu noktalardır. Geometrik optimizasyonun temel amacı bu kararlı noktaları bulmaktır. Optimizasyon işlemi moleküllerin kararlı yapılarını bulmanın yanında aynı zamanda moleküllerin geçiş yapılarını da araştırır.

Geometrik optimizasyonun çalışma şekli başlangıç geometrisindeki moleküler yapıdan başlayıp potansiyel enerji yüzeyini dolaşarak bu noktalarda enerji ve gradyenti hesaplar ve bunun neticesinde hangi yöne ne kadar gideceğine karar verir. Hesaplanan gradyent eğimin dikliğini vermesinin yanında yüzey boyunca mevcut noktadan enerjinin hızlı düşüşe uğradığı noktaları da belirler.

Geometrik optimizasyon ile kuvvet sabitlerinin matrisleri de hesaplanabilir. Kuvvet sabitleri belirlenen noktalardaki yüzeyin eğriliğini tanımlayarak bir sonraki adımın belirlenmesine yönelik önemli bilgiler verir. Hesaplanan molekül geometrisinin gradyent vektörü sıfır ise ve daha sonra gelecek adımın hesaplanan geometrik parametre değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilecek değerlerde ise yani optimizasyon yakınsanmış ise optimizasyon tamamlanmış olur.

## 2.5.PED Analizi

Teorik titreşim spektrumlarının hesaplanması, şimdi değişken, pertürbasyonel, yoğunluk fonksiyonelliği ve birleşmiş küme yöntemlerine dayanan çeşitli kuantum kimyasal yaklaşımların kullanılmasını sağlayan çeşitli kuantum mekanik yazılımı kullanılarak mümkün olmaktadır. Titreşim spektrumlarının çoğu hala bazı sistematik hatalar üreten harmonik yaklaşım içinde hesaplanmaktadır. Genel olarak, bir molekülün teorik bir titreşim spektrumunu yorumlamanın iki yolu vardır: atom hareketinin görselleştirilmesi ve Potansiyel Enerji Dağılımı (PED) analizi [40,41,42,43,44,45]. İlki basit fakat bir o kadar da yanıltıcıdır. PED analizi ise daha doğrudur ve verilen bir atom grubunun normal moddaki hareketinin katkısını nicel olarak tanımlamayı sağlar. Bununla birlikte, PED analizi daha sonra tartışılan çözümlerin belirsizliğinden kaynaklanan bir sınırlamaya sahiptir. Bu nedenle, doğru bir PED yorumlaması, spektroskopik bilgi ve kusursuz bir yorumlayıcı gerektirir.

Born Oppenheimer ve adyabatik yaklaşımların, ötelemenin ayrılabilirliği, dönme ve titreşim hareketlerinin ve harmonik yaklaşımın yerine getirildiğini varsayalım. Daha sonra, moleküler geometri ve harmonik frekanslar, kinematik G ve kuadratik kuvvet sabitleri  $F_x$  matrisi ile birlikte kuantum kimyasal hesaplamalardan elde edilir (Kartezyen koordinatlarda). Harmonik frekanslar, aşağıdaki özdeğer denkleminin çözümleridir:

$$F_q \cdot L_q = \Lambda L_q \quad (44)$$

Burada  $F_q$ , kütleli ağırlıklı kuadratik kuvvet sabit matrisidir. Kartezyen koordinatlar:  $q_k = m_k^{1/2} d_k$ , burada  $m_k$  k. atomunun kütlesidir ( $k=1, \dots, N$ ) ve  $d$  kartezyen koordinatlardaki atom yer değiştirme vektörüdür.  $\Lambda$ ,  $\lambda_i = 2\pi^2 c^2 \nu_i^2$  matrisinin köşegen özdeğeridir.  $L_q$ , normalize edilmiş genliklerin özvektör matrisidir.

Normal modlar  $L_q^{-1}$  matrisine aracılığı ile ağırlıklı Kartezyen koordinatlara bağlıdır, bunun yanında, Kartezyen koordinatlarda ve ağırlıklı Kartezyen koordinatlarda tanımlı kuvvet sabiti matrisleri  $F_x$  ve  $F_q$  da diyagonal kütle matrisi  $M$  ile birbirine bağlıdır.

$$Q = L_q^{-1} \quad (45)$$



$$F_q = M^{1/2} F_x M^{1/2} \quad (46)$$

Artık kartezyen, kütle ağırlıklı kartezyen ve normal koordinatlarda Denklem (44)'i ifade edebiliriz. Bununla birlikte, karmaşık bütün molekül normal hareketlerini değerlik-kuvvet koordinatları  $S$  (bağ uzunlukları, değerlik açıları, düzlem dışı açılar ve burulma açıları değişiklikleri) açısından anlamakla ilgileniyoruz. Hem  $Q$  normal modlarında hem de Kartezyen  $X$  koordinatlarında uygun doğrusal dönüşüm matrisleri aracılığıyla bulunabilirler:

$$S = L_s Q \quad (47)$$

$$S = B X \quad (48)$$

$L_s$  ve  $F_s$  değerlik kuvveti koordinatlarındaki kuvvet sabit matrisi  $S$  aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$L_s = B M^{1/2} L_q \quad (49)$$

$$F_s = (B^T)^{-1} F_x B^{-1} \quad (50)$$

Kinematik matris  $G$ 'nin  $B$  ve  $M$  matrisleriyle ifade edilmesi:

$$G = B M^{-1} B^T \quad (51)$$

Wilson'un  $GF$  problemini değer-kuvvet koordinatlarında çözebiliriz:

$$G F_s L_s = \Lambda L_s \quad (52)$$

Molekülün potansiyel enerji  $iV$ , denge konfigürasyon noktasında  $Q$  ve sonra  $S$  açısından bir güç serisi olarak geliştirilebilir. Orijin isteğe bağlı olarak seçilebilir, böylece boş terim sıfır olarak ayarlanabilir. Potansiyel fonksiyon minimuma ulaştığında, lineer kuvvet sabitleri denge durumunda kaybolur. Ardından, harmonik yaklaşım içinde ve  $Q$ 'nun ortogonalliği dikkate alındığında, potansiyel enerji şöyle yazılabilir:

$$2V = (L_s^{-1})^T S^T F_s L_s^{-1} S \quad (53)$$

$$2V = \sum_{k=1}^{3N-6(5)} \sum_{i,j}^{3N-6(5)} f_{s,ij} L_{s,ik}^{-1} L_{s,kj}^{-1} S_i S_j \quad (54)$$

Değerlik kuvveti koordinatının  $k$ . normal moddaki katkısı, Potansiyel Enerji Dağılımı yüzdesi, PED ( $i, k$ )%, aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$PED_{ki} = \frac{\sum_i^{3N-6(5)} f_{s,ii} L_{s,ik}^{-1} L_{s,ki}^{-1}}{\sum_{i,j}^{3N-6(5)} f_{s,ij} L_{s,ik}^{-1} L_{s,kj}^{-1}} \quad (55)$$

## 2.6. Popülasyon Analizi

Popülasyon analizi elektronik yapı çalışmalarında önemli bir araçtır. Popülasyon analizi, elektronik yoğunluğun atomik katkılara ayrışmasına dayanır, öyle ki her bir atoma nominal yükler atanabilir. Bu yüklerin mutlak değerleri, fiziksel olarak anlam ifade etmemektedir ve hesaplamada kullanılan baz setin aşırı derecede duyarlı olması [46,47,48,49,50] ve buna ek olarak benzersiz tek bir ayrışmanın bulunmadığı belirlenmiştir. Ancak, popülasyon analizinde ortaya çıkan eğilimler kullanışlıdır.

Düzlem dalga baz kümeleri, doğal olarak, temel durumların genişletilmiş doğası nedeniyle, bu tür lokalize atom bazlı bozunmalara kendilerini ödünç vermez. Bunun yerine, bir PW hesaplamasından elde edilen Kohn-Sham öz durumlarını yerleştirilmiş bir temel seti üzerine yansıtmak gerekir. Bu çalışmada, yerleştirilmiş temel kümelerin seçimi, sözde potansiyelden üretilen atomik sözde-orbitallerin seçimidir. Sanchez-Portal ve arkadaşlarının projeksiyon tekniği [49], [50], Segall ve arkadaşlarının uygulaması ile birlikte kullanılır [46,47,48].

$\phi_\mu(k)$  yerleştirilmiş bir yörüngede olmak üzere bir örtüşme matrisi  $S(k)$  şu şekilde tanımlanabilir;

$$S_{\mu\nu}(k) = \langle \phi_\mu(k) | \phi_\nu(k) \rangle \quad (56)$$

Böyle bir üst üste binme karşılıklı alanda hesaplanır; Bir faz faktörünün uygulanması, değerlendirilecek farklı atomik bölgelerdeki yörüngeler arasındaki çakışmalara izin vermek için yeterlidir. Yerleştirilmiş baz setlerin kalitesi dökülme parametresi ile;

$$S = \frac{1}{N_\alpha} \sum_k \omega_k \sum_\alpha \langle \psi_\alpha(k) | (1 - \hat{p}(k)) | \psi_\alpha(k) \rangle \quad (57)$$

şeklinde ifade edilir. Buradaki  $N_\alpha$ , düzlem dalga özdeğerlerinin sayısıdır,  $\omega_k$ , Brillouin bölgesi entegrasyonundaki her bir  $k$  noktasıyla ilişkili ağırlıktır, ve  $\hat{p}(k)$ , Bloch orbitallerinin alt uzayında projeksiyon operatörüdür.  $\psi_\alpha(k)$ , atomik baz tarafından oluşturulan  $k$  dalga vektöründe:

$$\hat{p}(k) = \sum_\mu | \phi_\mu(k) \rangle \langle \phi_\mu(k) | \quad (58)$$

şeklindedir. Burada,  $\phi^\mu(k)$ , atom dizisinin ikilidir;

$$\langle \phi_\mu(k) | \phi_\nu(k) \rangle = \langle \phi^\mu(k) | \phi_\mu(k) \rangle = \delta_{\mu\nu} \quad (59)$$

ve

$$|\phi^\mu\rangle = \sum_{\nu} (S^{-1})_{\mu\nu}^* |\phi_\nu\rangle \quad (60)$$

Projektör bu şekilde tanımlanmıştır, çünkü kullanılan atomik orbitaller ortogonal değildir; Bunların ele alınması daha zahmetli olsa da, yukarıdaki denklemlerin gösterdiği gibi, daha kısa bir etkileşim aralığı ile daha transfer edilebilir ve daha az çevreye bağımlı olma avantajına sahiptir [49]. Bir yoğunluk operatörü:

$$\hat{p}(k) = \sum_{\alpha}^{occ} n_{\alpha} |\chi_{\alpha}(k)\rangle \langle \chi_{\alpha}(k)| \quad (61)$$

ile tanımlanabilir. Burada  $n_{\alpha}$ , düzlem dalga durumlarının işgal ettiği yerlerdir ve  $\chi_{\alpha}(k)$ , yansıtılan özdeğer  $\hat{p}(k)|\psi_{\alpha}(k)\rangle$ 'lardır. Bu, atomik baz için yazılmış olan yoğunluk matrisinin yazılmasını sağlar:

$$P_{\mu\nu}(k) = \langle \phi^{\mu}(k) | \hat{p}(k) | \phi^{\nu}(k) \rangle \quad (62)$$

A atomu için mulliken yükü[51]

$$Q_M(A) = \sum_k \omega_k \sum_{\mu}^{onA} \sum_{\nu} P_{\mu\nu}(k) S_{\nu\mu}(k) \quad (63)$$

şeklinde verilir ve A ile B atomları arasındaki örtüşme yükü,

$$n_M(AB) = \sum_k \omega_k \sum_{\mu}^{onA} \sum_{\nu}^{onB} 2P_{\mu\nu}(k) S_{\nu\mu}(k) \quad (64)$$

şeklinde dir. Atomik Mulliken yüklerini inceleyerek, zitteriyonizasyonun moleküler yapı üzerindeki etkilerini daha ayrıntılı olarak analiz etmek ve dolayısıyla bunun nedenlerini anlamak mümkündür. Ayrıca, atomlar arasındaki örtüşme yükünün incelenmesi, bağın yapısını incelemeye izin verir. Örtüşme popülasyonunun pozitif bir değeri, atomların bağlı olduğunu gösterir; negatif bir değer, atomların bir bağ yapmamış durumunda olduğunu gösterir. Elbette değerler aynı zamanda mevcut bağların kuvvetleri hakkında da bilgi verir. Bu, moleküler kristalin içinde hem moleküler hem de moleküller içinde bulunan bağlanma mekanizmalarının kantitatif olarak araştırılmasını sağlar.

## 2.7. Tezin Amacı

NTPA'nın dimerizasyon karakteristikleri gibi yapısal özellikleri ile elektronik ve spektroskopik özelliklerini açıklayarak reaktif parametlerini tam olarak elde etme amacındayız.



### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1.Deneysel Çalışmada Kullanılan Teknik ve Cihazlar

NTPA molekülü Across Organics Company'den %99 saflıkta katı halde temin edildi ve daha fazla saflaştırılmadan kullanıldı. FT-IR (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) spektrumu Perkin-Elmer FT-IR System Spectrum BX spektrometresi ile KBr disk tekniği kullanılarak 10  $\text{cm}^{-1}/\text{dk}^{-1}$  hızında taranarak ve 4.0  $\text{cm}^{-1}$  spektral çözünürlükte kaydedildi. Ana molekülünün FT-IR Raman (3500-10  $\text{cm}^{-1}$ ) spektrumu, 4  $\text{cm}^{-1}$  çözünürlükte 100 mW'lik bir lazer gücünde beş yüz tarama toplayarak sıvı nitrojenle soğutulmuş bir Ge detektörü ile Nd:YAG lazerinden 1064 nm uyarma kullanılarak Bruker RFS 100/S FT-Raman cihazında kaydedilmiştir. UV-Vis spektrumu, Shimadzu UV-2101 PC, UV-VIS kayıt Spektrometresi kullanılarak kaydedildi.

#### 3.1.1. İnfrared Spektrometrelerinin Bölümleri ve Özellikleri

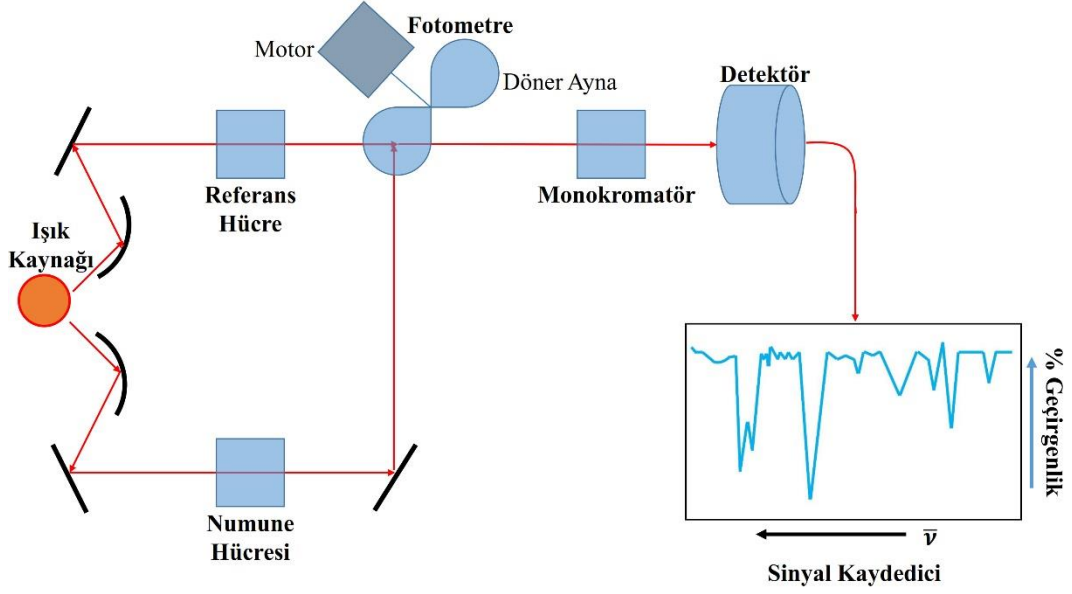
IR analizleri için kullanılan alet tek ya da çift ışınlı olabilir. Bunlardan tek ışınılılar daha ziyade rutin analizlerde kullanılır. Modern aletler ise, çift ışınlı olup bunlardan bazıları gerektiğinde tek ışınlı alet olarak da kullanılabilir. Çift ışınlı modern bir alet radyasyon (ışık) kaynağı, fotometre, monokromatör, detektör sistemi ve kaydedici olmak üzere başlıca 5 kısımdan oluşmaktadır. (En son geliştirilen aletler ise, bilgisayar bağlantılı olup aletle iletişim, örneğin; teknik ayarların yapılması, spektrum tipinin belirlenmesi, spektrumun çizdirilmesi vb. işlemler, bilgisayar aracılığıyla olmaktadır).

Radyasyon (ışık) kaynağı: Elektrik akımı ile (1200-1800  $^{\circ}\text{C}$  ye) ısıtıldığında, istenen şiddetteki radyasyonu devamlı şekilde yayan bir cisimdir. Bu amaçla en çok Nernst flamanı ve Global çubuklar kullanılır. Nernst flamanı zirkonyum oksit, toryum oksit ve trityum (ya da seryum) oksit karışımından oluşan küçük bir çubuktur. Bu çubuk 1800  $^{\circ}\text{C}$  ye ısıtıldığında infrared için gerekli olan dalga boylarında radyasyon (ışık) yayar. Nernst flamanının kendisi soğukken iletken olmadığı için sekonder bir elektrikli ısıtıcıya gereksinim vardır. Global çubuk ise, silisyum karbürden ibaret küçük bir çubuk olup, 1200  $^{\circ}\text{C}$  ye ısıtıldığında etkin bir infrared kaynağıdır. Işık kaynağından çıkan radyasyon (ışık), aynalar vasıtasıyla iki eşit ışık demetine ayrılır. Bunlardan biri referans bölümünden, diğeri ise örnek bölümünden geçer.

Fotometre: Referans ve örnekten geçen ışınlar fotometre alanına gelir ve burada düzenleyici ayna aracılığı ile referans ve örneğin ışınları, tek bir ışın şekline dönüştürülür. Bu da giriş yarığından geçerek monokromatöre ulaşır.

Monokromatör: Fotometreden çıkan ışınlar, bunları paralel olarak yansıtan ayna yardımıyla bir difraksiyon (ayraç) düzeneği ya da aynı işlevi görecekt prizma grubu üzerine gönderilir. Işın burada bir frekans alanı içinde dispers duruma (farklı enerji düzeyindeki ışınlara ayrılmış duruma) geçerken, küçük bir bölümü de yeniden ışığı paralel yayan aynaya yansıtılır. Çok dar frekans alanlı bir radyasyon ise detektör bölümüne girer. Eğer monokromatör bir prizma ile birleştirilmişse, çıkış yarığından geçen radyasyonun frekansı özel bir aynanın dönüşü ile değiştirilecektir. Bu amaçla kalsiyum florür, sezyum bromür ve sodyum klorür prizmaları kullanılır, fakat tümünde bazı frekans alanlarındaki rezolüsyon (ayrıştırma, çözümleme yetisi) istenenden daha düşük olduğundan, difraksiyon (bölümlerine, parçalarına ayırıcı) düzeneğinden yararlanır. Hatta yüksek rezolüsyonlu IR spektrometrelerinde, prizmalar yerine iki ya da daha çok dispersiyon düzeneği kullanılmak suretiyle çok iyi rezolüsyonlar elde edilmektedir.

Detektör Sistemi ve Kaydedici: İnfrared radyasyon detektörleri foton ve termal detektör olmak üzere iki tiptir. Termal detektörler thermocouple, bolometre ve pnömatik (ya da Golay) detektörler olmak üzere birkaç çeşittir. Bunlardan thermocouple birbirinden farklı metallere yapılmış iki şeritten ibaret olup, bunlar uçlarından birleşmişlerdir. Bağlanma yerlerinden biri monokromatörden çıkan alternatif sinyalin ışık enerjisi aracılığıyla ısınır. Bolometreler çok düşük sıcaklık derecesini ölçen detektörler olup, ayrıca duyarlılığı arttırmak için vakumda çalışırlar. Golay detektörleri ise, soğurucu olmayan bir gaz içerir. Bu gaz ışık enerjisi ile ısıtıldığında genişler ve eğilebilen bir aynayı hareket ettirir. Genişleme derecesi ve buna bağlı olarak aynanın hareketi, ısınma derecesi ile orantılı olur.



**Şekil 3.1.** İnfrared spektrometresi şeması

İncelenen örnek enerji soğurduğu zaman, örnek ve referans ışınlarının ışık enerjilerinde değişiklik olur. Bunun üzerine detektör sistemi bir sinyal oluşturur. Bu sinyal kuvvetlenir ve hafifletici tarağını hareket ettiren kısma gelir. Hafifletici tarak, mekanik olarak kaydedicinin kalemine bağlıdır ve bu şekilde analizlenen örneğin transmittansı (geçirgenliği), dalga boyunun bir fonksiyonu olarak kaydedilmek suretiyle IR spektrumu alınır.

### 3.1.2. Kullanım Açısından İnfrared Cihazları

İnfrared spektroskopisinde yararlanılan üç tip ticari cihaz bulunmaktadır:

- Dispersif optik ağılı spektrofotometreler (özellikle kalitatif çalışmalarda kullanılır).
- Fourier dönüşüm özellikli çok amaçlı cihazlar (hem kalitatif hem de kantitatif infrared ölçümlerinde kullanılır).
- Atmosferdeki birçok organik maddenin soğurma, emisyon ve yansıma spektroskopisi ile kantitatif tayininde kullanılmak üzere geliştirilmiş dispersif olmayan fotometreler.

1980'lere kadar infrared ölçümlerinde en yaygın kullanılan cihazlar dispersif spektrometrelerdi. Fakat günümüzde Fourier dönüşümlü spektrometreler hız, güvenilirlik ve kullanım kolaylıkları nedeniyle bu cihazların yerini almaktadır. Fourier dönüşümlü spektrometrelerinde çok az optik eleman kullanıldığından detektöre ulaşan

ışınların şiddeti dispersif cihazlara göre daha büyük olmaktadır ve daha büyük sinyal/gürültü gözlenebilmektedir. Ayrıca bu cihazların ayırım güçleri büyük ve dalga boyu tekrarlanabilirliği iyidir. Bu da birbiri ile örtüşerek oluşan karmaşık spektrumlardaki çizgilerin analizini mümkün kılmaktadır. Fourier dönüşümlü cihazların bir diğer üstünlüğü, numunedeki, bütün elementlerin sinyallerinin detektöre aynı zamanda gelmesinden kaynaklanır. Bu özellik, spektrumun tümünü bir saniye veya daha az bir süre içinde alma olanağı yaratmaktadır. Sadece ekonomik açıdan cazip (ucuz) olmaları göz önüne alınarak dispersif cihazlar halen kullanılmaktadır.

### 3.1.3. Analiz Örneğinin Hazırlanması

Her şeyden önce, IR spektrumu alınacak madde hiç su içermemelidir. Çünkü su molekülleri, 3700 ve 1596  $\text{cm}^{-1}$  de IR ışığını soğurur (diğer bir deyişle bu frekanslarda, band verir). Katı maddelerin IR spektrumlarını almak için değişik yöntemler vardır. Bunlar:

-Disk yöntemi: 50 - 100 mg kadar KBr ya da NaBr, 1 mg kadar numune ile agat havanda karıştırılır (Numune / KBr veya NaBr oranı genellikle 1 / 100 olarak ayarlanır) ve vakum altında sıkıştırılarak ince bir disk hazırlanır. Bu disk özel taşıyıcısına konulup alete yerleştirilir ve spektrumu alınır. (Potasyum bromür (KBr) yardımı ile birkaç tonluk basınç altında ince şeffaf bir tablet oluşturularak spektrum alınır. KBr infrared bölgesinde soğrulmadığı için kullanılması uygundur. Kullanılan KBr nem içermemelidir. Çünkü içerdiği nemin IR spektrumunda hatalı bantların gözlenmesine neden olur).

-Çözücü içinde spektrum alınması: %1.5 a/h konsantrasyonda çözelti hazırlanıp bir enjektör yardımıyla aletin sıvı numune ile çalışmak için hazırlanmış özel kuvvetlerine aktarılır ve spektrumu alınır. Bu amaçla kloroform, karbondioksit ve karbon sülfür gibi organik çözücüler kullanılabilir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta, çözücü ile çözündürülecek maddenin reaksiyona girmemesidir. Örneğin, karbon sülfür primer veya sekonder aminlerle reaksiyon verdiği için bunlar için çözücü olarak kullanılamaz.

-Nüjol İçinde spektrum alınması: Bazı katı maddelerin disk hazırlamadan spektrumları alınabilir. Bu amaçla 5 mg kadar ince toz edilmiş madde, 1 damla nüjol



(yüksek molekül ağırlıklı alkanlar karışımı olan ve akışkanlığı çok az yağimsı sıvı) ile karıştırılır. Hazırlanan karışım alkali halojenürlerden yapılmış bir plağın üzerine yayılır. Üzeri ikinci bir plakla kapatılır ve taşıyıcıya yerleştirilerek spektrumu alınır. Sıvı maddelerin IR spektrumları genellikle ya alkali halojenür plağı arasında, ya da bir çözücü içinde katı maddeler için yapılan uygulamalara benzer biçimde alınır. Gaz maddelerin spektrum ölçümü yapılırken ise içi boş ölçme kabında, spektrum bitene kadar basınç sabit kalmalı.

#### **3.1.4. Raman Spektrometrelerinin Bölümleri ve Özellikleri**

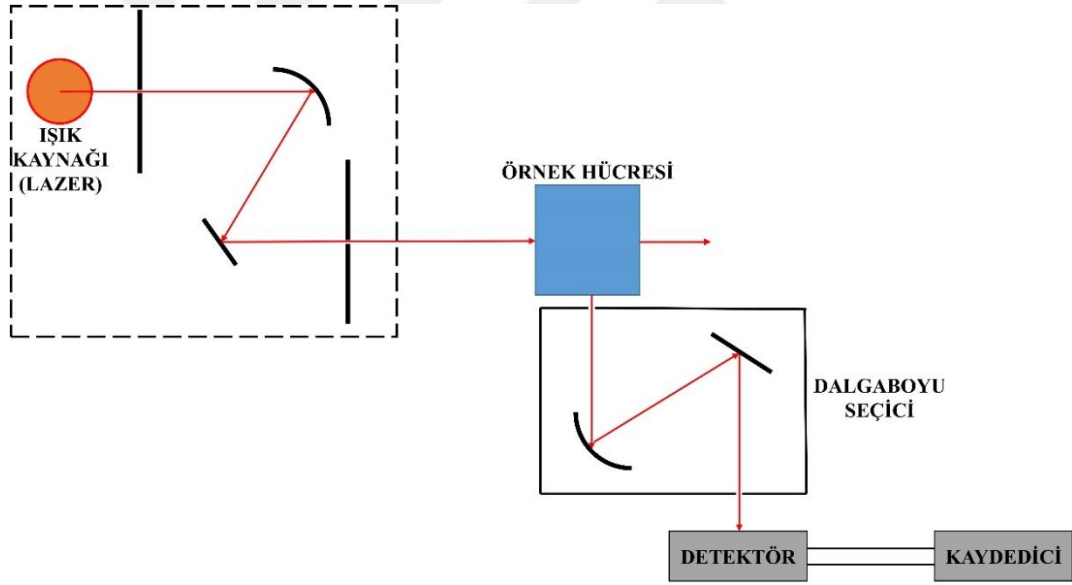
Yeni nesil Raman Spektroskopilerinde kullanılmakta olan cihazlar üç temel bileşenden oluşmaktadır; bir ışık (lazer) kaynağı, bir numune aydınlatma sistemi ve uygun bir spektrometre. Raman saçılım sinyalinin çok zayıf olmasından ötürü bu saydığımız üç bileşenin performans özellikleri çok iyi olmalıdır.

**Işık (lazer) kaynağı:** Yeni nesil Raman spektrometrelerinde kullanılan ışık kaynakları genellikle lazerlerdir. Çünkü uygun bir sinyal oranıyla ölçülebilir yeterlilikte bir şiddete sahip Raman saçılımı oluşturmak için yüksek şiddetli ışın kaynağı gerekir. Argon iyonu, Kripton iyonu, Helyum/Neon, Diyod lazeri Nd/YAG kaynak tipleri için verilebilecek örneklerdir. Lazer (L.A.S.E.R.), zorlanmış emisyon ile ışık çoğaltılması anlamına gelen "Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation" sözcüklerinin baş harflerinden türetilmiş bir kısaltmadır. Uyarılmış enerji düzeyinde bulunan bir atom veya molekül kendiliğinden bir ışık emisyonu yapabileceği gibi, uyarılma enerjisine eşit enerjili bir fotonla etkileşerek de ışık emisyonuna zorlanabilir. Lazer ışınması, uyarılmış duruma getirilen sistemin kendiliğinden yaydığı ışınları kullanarak emisyonla zorlanması ile ortaya çıkar. Lazerde ışığın yükseltilmesi için, uyarılmış emisyon ile oluşan foton sayısının, soğurma sonucu tüketilen foton sayısından büyük olması gerekir. Bu şart uyarılmış durumda bulunan tanecik sayısının, düşük enerjili seviyede bulunanlardan daha büyük sayıda olması halinde sağlanacaktır.

**Numune Işınlama Sistemi:** Raman spektroskopik ölçümlerinde numunenin hazırlanması infrared spektroskopiden daha basittir. Çünkü pencereler, mercekler ve diğer optik bileşenler için daha kırılğan ve atmosferik olarak daha az dayanıklı kristal halojen yerine cam kullanılabilir. Buna ek olarak lazer kaynağı, numunenin küçük bir

alanına odaklanabilir ve yayınlanan ışın bir slit üzerine verimli olarak odaklanabilir. Bunun sonucunda çok ufak numuneler bile incelenebilir. Sıvı ve katı numuneler az miktarda bile kolayca analiz edilir. Sulu çözeltiler de Raman spektroskopisiyle analiz edilebilir. Monokromatör olarak optik ağı kullanılır. Dedektör olarak, Fotoçoğaltıcı tüp veya CCD (Yük-eşleşmiş dedektör) dedektör kullanılır.

1980’li yılların başına kadar Raman spektrometreleri klasik ultraviyole/görünür bölge dispersif cihazlarla aynı tür bileşenleri kullanmakta ve bunlara tasarım yönünden benzemektedirler. Bunların çoğunda transüdere ulaşan yalancı ışını en alt düzeye indirmek için çift optik ağı sistemler kullanıldı. Fotoçoğaltıcılar transüder olarak kullanıldılar. Ancak şüanda çoğu Raman spektrometre ya germanyum transüderi ile donatılmış Fourier dönüşümlü cihazlar olarak ya da yük eşleşmiş düzeneklere dayalı çok kanatlı cihazlar olarak pazarlanmaktadır.



Şekil 3.2. Raman spektrometresi şeması

### 3.1.5. Uv Spektrometrelerinin Bölümleri ve Özellikleri

Ultraviyole ve görünür bölge spektrometreleri ana bileşen olarak; ışık kaynağı, monokromatörler, numune hücresi ve detektörden oluşmaktadır.

Işın Kaynakları; UV-görünür bölgede döteryum (D<sub>2</sub>), tungsten (W), hidrojen (H<sub>2</sub>), ksenon (Xe), civa buhar lambası gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Tungsten flaman lambası, görünür ve yakın IR bölgede (320-3000 nm) ışık yayar. Tungsten lambasının içinde bir miktar iyot veya brom buharı bulunursa lambanın ömrü artar ve bu lamba tungsten-halojen lambası olarak adlandırılır. Ultraviyole bölgede en çok kullanılan lambalar, H<sub>2</sub> ve D<sub>2</sub> elektriksel boşalım lambalarıdır. Bu lambalar 180-380 nm arasında ışık yayar. Daha pahalı ve daha uzun ömürlü olan D<sub>2</sub> lambasının yaydığı ışığın şiddeti H<sub>2</sub> lambasına göre çok daha fazladır. Xe ark lambası, UV-görünür bölgenin tümünde (150-700 nm) kullanılabilir şiddetli ve sürekli ışık kaynağıdır. Civa buhar lambası, her iki bölgede ışımaya yarayan bir ışık kaynağıdır; sürekli spektruma ek olarak kesikli hatlar da içerir.

Monokromatörler; Işık kaynağından gelen polikromatik ışıktan tek bir dalga boyunda monokromatik ışık elde edilmesini gerçekleştiren düzeneklerdir. Monokromatör, filtreli fotometrelerde ışık filtresidir; spektrometrelerde ise ışık prizmasıdır. Örnek üzerine gönderilen ışığın daha monokromatik olmasını sağlamak için bazı spektrometrelerde çift monokromatör kullanılır.

Numune Hücresi; Cam veya kuartz olabilir. Cam prizma düşük UV ışınları iyi geçirmediğinden görünür bölge için uygundur. Kuartz prizmalar ise hem UV ışınlarını iyi geçirir, hem de görünür ışık ve IR'e yakın bölgelerde çalışmaya elverişlidir. Kuartz prizmalar cam prizmalarla karşılaştırıldığında daha pahalıdır.

Detektörler; Maddenin ışığı soğurup soğurmadığını anlamak için ışık kaynağından gelen ışığın şiddetinin ölçülmesi amacıyla kullanılan düzenektir. UV-görünür bölgede kullanılabilen üç tür dedektör vardır; Fotovoltaik dedektörler, fototüp ve fotoçoğaltıcı tüp.

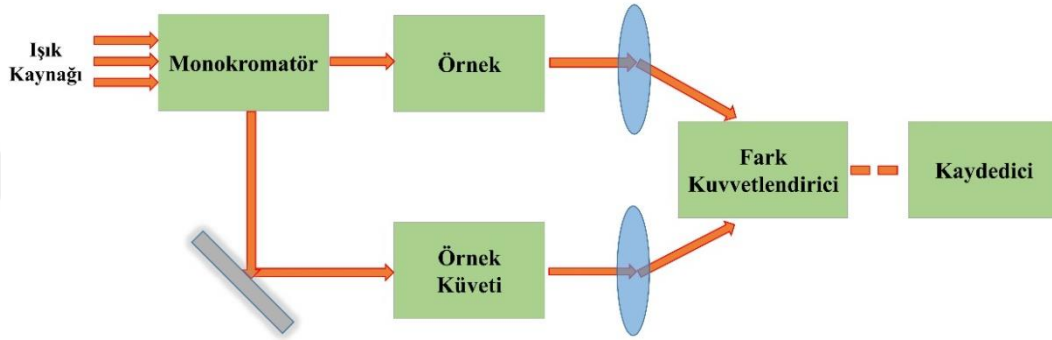
Tek ışık yollu spektrometrelerde, bileşenlerin tümü aynı ışık yoluna yerleştirilmiştir. Bu aletin başlıca üç ayar düğmesi vardır: Bunlardan biri, alette

kullanılan optik ađ veya prizmayı mekanik olarak döndürmeyi sağlayan düğmedir. İkinci düğme, ışık yolunu tamamen kapatarak galvanometre “sıfır” geçirgenlik ayarını yapmak içindir. Üçüncü düğme, ışığın geçtiği aralığın enini değiştirir. Ölçümün yapılacağı dalga boyu birinci düğme ile ayarlandıktan sonra ışık yolu kapatılarak ikinci düğme ile “sıfır” ayarı yapılır. Daha sonra üçüncü düğme ile ışığın geçtiği aralığın eni değiştirilerek ve örnek kabında sadece çözücü kullanılarak galvanometre 100 değerine getirilir. Sıfır ve 100 ayarları her dalga boyunda yeniden yapılmalıdır.

Çift ışık yollu spektrometrelerde, monokromatörden çıkan ışık, eşit şiddette iki demete bölünerek biri örneğe diğerisi sadece çözücünün bulunduğu kaba gönderilir. İkiye ayrılan ışık, iki ayrı detektörle algılanır ve dedektörlerde oluşın sinyallerin oranı ölçülür. Böylece örnekteki geçirgenlik değerisi sürekli olarak çözücününki ile karşılaştırılmış olur. Burada iki detektörün tam uyumlu olması, yani eşit şiddetteki ışık ile aynı sinyali oluşturması gerekir. Çift ışık yollu spektrometrelerde, tek detektör kullanılarak da ölçüm yapmak mümkündür. Örnekten ve çözücüden geçen ışık demetleri detektör üzerine art arda gelir ve alternatif türden sinyal oluşturur. Işık şiddetleri eşit ise detektörde herhangi bir sinyal oluşmaz; örnek bölmesinden gelen ışığın şiddeti soğrulma nedeniyle azaldığı zaman detektöre gelen sinyal alternatif sinyal olarak algılanır.



Şekil 3.3. UV spektrometresi şeması (Tek yollu)



Şekil 3.4. UV spektrometresi şeması (Çift yollu)

### 3.2. Teorik Çalışmada Kullanılan Yöntemler

Bu çalışmada sunulan tüm kuantum kimyası hesaplamaları Gaussian 16 [52] ve GaussView6 [53] yazılımları kullanılarak yapıldı. İki karboksil grubunun ve nitro grubunun dönüşüyle 2197 noktada potansiyel enerji yüzeyi (PES) taraması PM6 düzeyinde yarı deneysel olarak gerçekleştirilmiştir. İki monomerik ve beş dimerik form için optimize edilmiş geometriler, 6-311++G temel seti ile DFT B3LYP yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır, çünkü bu kombinasyonun doğruluk ve hesaplama masrafları açısından en uygun olduğu kanıtlanmıştır [54,55,56,57,58]. NTPA'nın en düşük enerjili monomerik formu için titreşimsel özellikler aynı teoride hesaplanmıştır. Harmonik frekanslara karşılık gelen temel titreşim modları, VEDA4 programı [59] ve GaussView6'nın görsel gösterimleri yardımıyla potansiyel enerji dağılımı (PED) analizi ile karakterize edilmiştir. Fukui fonksiyon analizi ile reaktif alan tespiti, Multiwfn 3.3.9 [60] kullanılarak gerçekleştirilmiştir. UV-Vis spektrumları ve ilgili elektronik özellikleri su ve etanol çözücü ortamında Polarizable Continuum Model (PCM)'in integral denklem formalizm varyantı (IEFPCM) kullanılarak B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle/temel setiyle zamana bağlı DFT (TD-DFT) [61,62,63]

yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Bu gruplar içindeki moleküler orbitallere ve moleküler orbital etkileşimlere grup katkıları, GaussSum 3.0 [64] ile elde edilen TDOS, PDOS ve OPDOS spektrumları ile analiz edilmiş ve Origin 9.0 kullanılarak yeniden üretilmiştir.

Kovalent olmayan etkileşimler indirgenmiş yoğunluk gradyanının (RDG)

$$s(r) = \left[ \frac{1}{2(3\pi^2)} \right] / \left[ \frac{\nabla\rho(r)}{\rho(r)^{\frac{4}{3}}} \right] \quad (65)$$

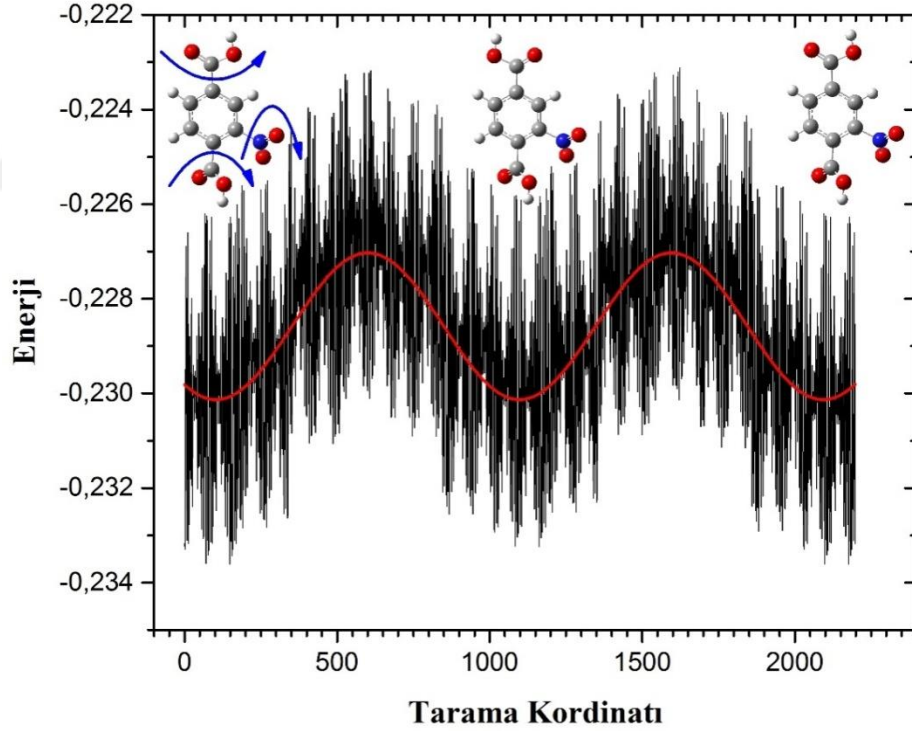
Multiwfn\_3.3.6 kullanılarak Johnson *et al.* [65] tarafından önerilen  $\rho(r).sign(\lambda_2)$  miktarına eşlenmesiyle elde edilmiştir. Bu etkileşimlerin renk kodlu bir modelde görselleştirilmesi, VMD [66] programında üretilmiştir.

#### 4. BULGULAR

Bu bölümde deneysel çalışmaların ve teorik hesaplamaların sonuçları tablo, şekil ve grafiklere yer verilmiştir. Gerekli karşılaştırmalar ve yorumlar bu veriler üzerinden yapılmıştır.

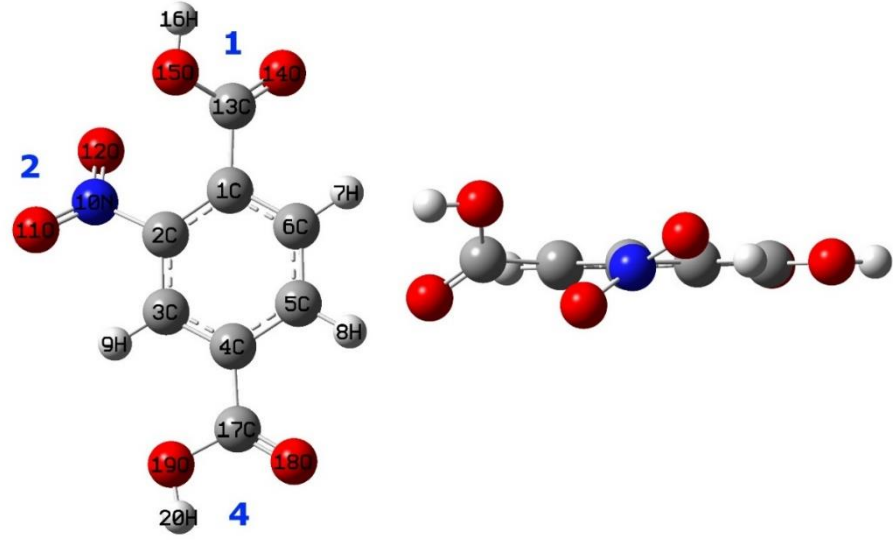
##### 4.1.Potansiyel Enerji Yüzey (PEY) Taraması

Şekil 4.1.'de sunulan iki karboksil grubunun ve nitro grubunun rotasyonu ile PES araştırması, siyah eğri üzerindeki minimumlar tarafından temsil edilen çok sayıda olası uyumun olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, kırmızı eğri daha kararlı uyumların daha soyut bir görünümünü verir. En sol ve en sağdaki minimumlar eşdeğerdir, ortasındaki minimum ise bunlardan biraz daha yüksektedir. Bu durumda moleküle ait iki kararlı konformasyonun olduğu belirlenmiş ve bunlar  $\alpha$ -NTPA ve  $\beta$ -NTPA olarak adlandırılmıştır.



Şekil 4.1.NTPA için potansiyel enerji yüzey taraması

Atom ve grup etiketleme ile  $\alpha$ -NTPA olarak adlandırılan en düşük enerji konformeri Şekil 4.2.'te gösterilmiştir. Gruplar, eklendikleri karbon atomlarının işaretini göstermek için 1,2 ve 4 olarak etiketlenmiştir.

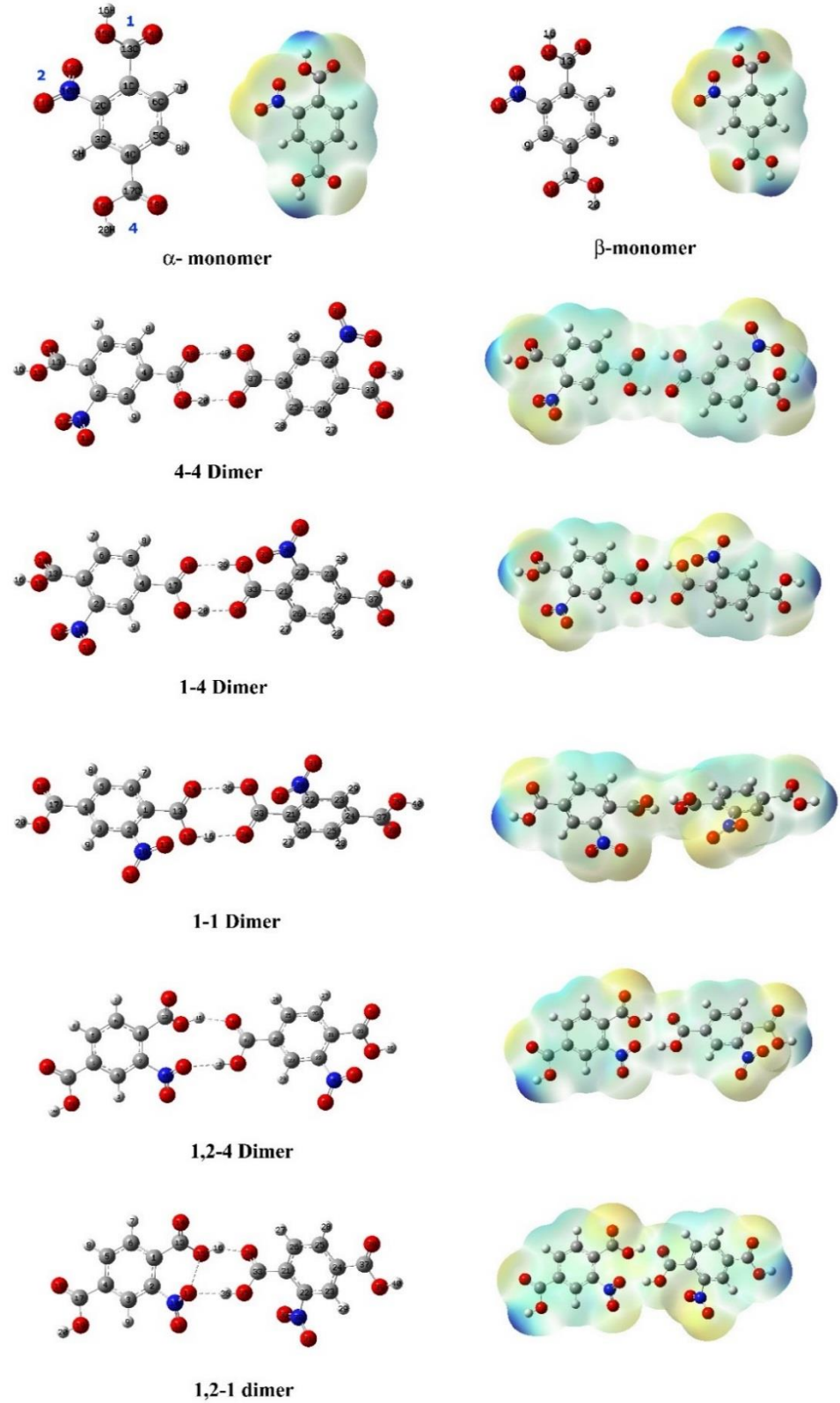


**Şekil 4.2.**NTPA'nın en düşük enerjili durumunun atom ve grup etiketli (solda) geometrik yapısı ve düzlemsel olmayan geometriyi gösteren molekülün yandan görünüşü

$\beta$ -NTPA olarak adlandırılan ikinci yapı,  $\alpha$ -NTPA'dan, sadece grup 4'ün zıt yönüne göre farklıdır.  $\alpha$  ve  $\beta$  yapılarında NTPA'nın hesaplanmış konformasyonel enerjisi sırasıyla -814.10760 (-510860.340971) ve -814.10726 (-13901218.766005) Hartree (kcal/mol)'dir. Yapılar arasındaki enerji farkı sadece 0.00035 (0.21962836) Hartree (kcal/mol)'dir. NTPA'nın yapısal ve spektroskopik özelliklerini belirlemek için  $\alpha$  konformasyonu kullanılmıştır.

Burada belirlenmiş olan iki monomerik yapıdan başka, NTPA'nın beş farklı olası dimeri önerildi ve Şekil 4.3.'teki iki monomer yapısı ile birlikte kararlı yapılar elde edildi.





**Şekil 4.3.**NTPA'ya ait iki monomerik ve beş dimerik yapılarının geometrik şekli ve ESP yüzeyi giydirilmiş toplam elektron yoğunluğu yüzeyleri

Tüm olası NTPA yapıları için konformasyonel enerjiler Tablo4.1.'de toplanmıştır. 4-4 dimer en kararlı dimerik yapı olarak bulundu. Dimerizasyon karboksilik asitlerden nitro grubuna geçerken dimerlerin enerjisi artar. Bu, oksijen atomları üzerindeki eşlenmemiş elektronlar nedeniyle nitro grubunun etrafındaki elektron yoğunluğundaki zenginlik nedeniyle mantıklıdır.

**Tablo 4.1.**NTPA'nın olası yapıları için konfosmasyonel enerjileri

Konformasyonlar	Enerjiler/Hartree	$\Delta E$
Monomerler		
$\alpha$	-814.10760	0.00000
$\beta$	-814.10726	0.00035
Dimerler		
4-4	-1,628.24410	0.00000
1-4	-1,628.24394	0.00016
1-1	-1,628.24306	0.00104
1,2-4	-1,628.23626	0.00784
1,2-1	-1,628.23605	0.00805

#### 4.2.Geometrik Yapılar

İki perspektiften NTPA'nın optimize edilmiş yapısı Şekil 4.2.'te gösterilmiştir. NTPA molekülü  $C_1$  simetri grubundadır. Grup 1 ve 2, düzlem dışında iken grup 4 neredeyse düzlemedir. DFT hesaplamaları ile elde edilen NTPA'nın tüm kararlı konformerlerinin yapısal özellikleri, literatürden elde edilen deneysel verilerle karşılaştırılıp Tablo 4.2.'de toplanmıştır [67,68].

**Tablo 4.2.**NTPA için geometrik parametrelerin monomerik ve dimerik formlardaki literatürden elde edilen deneysel değerlerle karşılaştırılması

Yapı Parametreleri	Deneysel		Monomer			Dimer			
	Bağ Açıları (Å)	X-Ray*	X-Ray**	$\alpha$	$\beta$	4-4	1-4	1-1	1,2-4
C1-C2	1.392	1.388	1.399	1.400	1.399	1.399	1.399	1.400	1.400
C1-C6	1.387	1.388	1.397	1.396	1.396	1.396	1.396	1.395	1.395
C1-C13	1.524	1.514	1.503	1.502	1.503	1.503	1.501	1.508	1.508
C2-C3	1.389	1.384	1.386	1.384	1.386	1.386	1.386	1.387	1.387
C2-N10	1.476	1.470	1.482	1.482	1.482	1.482	1.482	1.474	1.475
C3-C4	1.391	1.382	1.395	1.396	1.396	1.396	1.396	1.395	1.395
C3-H9	0.930	0.930	1.080	1.082	1.081	1.081	1.080	1.081	1.081
C4-C5	1.383	1.389	1.397	1.397	1.397	1.397	1.396	1.397	1.398
C4-C17	1.507	1.502	1.493	1.493	1.491	1.492	1.493	1.493	1.492
C5-C6	1.391	1.384	1.389	1.390	1.389	1.389	1.389	1.390	1.390
C5-H8	0.930	0.930	1.083	1.082	1.082	1.082	1.083	1.083	1.083
C6-H7	0.930	0.930	1.083	1.083	1.083	1.083	1.082	1.083	1.083
N10-O11	1.228	1.196	1.221	1.221	1.221	1.221	1.221	1.214	1.214
N10-O12	1.222	1.205	1.221	1.222	1.221	1.221	1.221	1.234	1.234
C13-O14	1.255	1.252	1.202	1.202	1.202	1.202	1.223	1.203	1.203
C13-O15	1.250	1.219	1.345	1.345	1.345	1.345	1.312	1.335	1.334
O15-H16			0.969	0.969	0.969	0.969	1.000	0.985	0.985
C17-O18	1.210	1.204	1.206	1.205	1.227	1.226	1.205	1.205	1.205
C17-O19	1.307	1.312	1.351	1.352	1.316	1.317	1.350	1.351	1.351
O19-H20	0.820	0.930	0.969	0.969	1.000	0.999	0.969	0.969	0.969
O18---H40					1.657				
H20---O38					1.658				
O18---H36						1.659			
H20---O34						1.666			
O14---H36							1.668		
H16---O34							1.667		
H16-O38								1.791	
O12---H40								1.840	
O12-O15									2.727
O12---H36									1.844
H16---O34									1.789

Bağ Açıları (°)	X-Ray*	X-Ray**	$\alpha$	$\beta$	4-4	1-4	1-1	1,2-4	1,2-2,1
C2-C1-C6	117.1	116.9	117.9	117.9	118.0	118.0	118.0	117.7	117.7
C2-C1-C13	122.7	121.9	125.0	125.0	125.0	125.0	124.5	123.6	123.5
C6-C1-C13	120.1	121.1	117.0	117.0	117.0	117.0	117.4	118.7	118.7
C1-C2-C3	123.4	123.0	122.0	121.9	122.0	122.0	122.0	122.5	122.5
C1-C2-N10	119.5	121.4	121.0	121.0	121.0	121.0	121.0	120.4	120.4
C3-C2-N10	117.0	115.5	116.9	117.0	116.9	116.9	116.9	117.0	117.0
C2-C3-C4	117.9	118.7	119.2	119.3	119.1	119.1	119.2	118.7	118.8
C2-C3-H9	121.1	120.7	119.6	120.4	119.8	119.8	119.6	120.1	120.1
C4-C3-H9	121.1	120.7	121.2	120.2	121.1	121.1	121.2	121.1	121.2
C3-C4-C5	120.1	119.9	119.8	119.8	119.9	119.9	119.8	119.8	119.8
C3-C4-C17	121.0	120.8	121.9	117.6	121.2	121.2	121.9	121.9	121.9
C5-C4-C17	118.9	119.3	118.2	122.5	119.0	119.0	118.2	118.3	118.3
C4-C5-C6	120.6	120.1	120.2	120.0	120.1	120.1	120.2	120.4	120.4
C4-C5-H8	119.7	119.9	118.8	119.7	118.9	118.9	118.8	118.6	118.6
C6-C5-H8	119.7	119.9	121.0	120.3	120.9	121.0	121.0	121.0	121.0
C1-C6-C5	120.9	121.4	120.9	121.0	120.9	120.9	120.8	120.8	120.8
C1-C6-H7	119.6	119.3	118.5	118.4	118.5	118.5	118.6	118.4	118.4
C5-C6-H7	119.6	119.3	120.7	120.6	120.7	120.6	120.6	120.8	120.8
C2-N10-O11	117.3	118.5	117.2	117.2	117.2	117.2	117.2	118.5	118.5
C2-N10-O12	118.4	117.5	117.0	117.0	117.0	117.0	117.0	116.6	116.5
O11-N10-O12	124.3	123.8	125.7	125.8	125.7	125.7	125.8	124.9	125.0
C1-C13-O14	115.8	117.6	123.5	123.5	123.4	123.4	120.7	122.6	122.6
C1-C13-O15	116.8	116.6	112.0	112.1	112.0	112.0	113.7	111.1	111.1
O14-C13-O15	127.4	125.8	124.3	124.3	124.4	124.3	125.4	126.2	126.3
C13-O15-H16			107.3	107.3	107.3	107.3	110.4	110.8	110.7
C4-C17-O18	121.2	122.6	124.3	124.5	121.5	121.5	124.3	124.3	124.3
C4-C17-O19	114.1	112.8	112.6	112.5	114.1	114.1	112.6	112.5	112.5
O18-C17-O19	124.6	124.6	123.1	123.0	124.3	124.4	123.2	123.2	123.1
C17-O19-H20	109.5	107.3	106.8	106.7	110.4	110.4	106.9	106.9	106.9
C17-O18-H40					126.6				
O19-H20-O38					178.7				
C17-O18-H36						126.8			
O19-H20-O34						178.6			
C13-O14-H36							125.9		
O15-H16-O34							177.8		
N10-O11-O38								54.0	
N10-O12-H40								127.3	
N10-O12-O15									84.3
N10-O12-H36									129.1
O15-O12-H36									82.0
O12-O15-C13									78.2
O12-O15-H16									98.1
O15-H16-O34									154.1

**Tablo 4.3.** Geometrik parametreler arasında korelasyon analizi

<b>Bağ Uzunlukları (Å)</b>									
	<b>Den. 1</b>	<b>Den. 2</b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b><math>\beta</math></b>	<b>44</b>	<b>14</b>	<b>11</b>	<b>1,2-4</b>	<b>1,2-1</b>
<b>Den. 1</b>	1.0000								
<b>Den. 2</b>	0.9921	1.0000							
<b><math>\alpha</math></b>	0.9740	0.9669	1.0000						
<b><math>\beta</math></b>	0.9739	0.9668	1.0000	1.0000					
<b>44</b>	0.9746	0.9713	0.9979	0.9978	1.0000				
<b>14</b>	0.9747	0.9712	0.9979	0.9979	1.0000	1.0000			
<b>11</b>	0.9804	0.9750	0.9980	0.9980	0.9952	0.9954	1.0000		
<b>1,2-4</b>	0.9757	0.9691	0.9995	0.9995	0.9970	0.9971	0.9987	1.0000	
<b>1,2-1</b>	0.9758	0.9693	0.9994	0.9995	0.9970	0.9971	0.9988	1.0000	1.0000
<b>Bağ Açılı (°)</b>									
	<b>Den. 1</b>	<b>Den. 2</b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b><math>\beta</math></b>	<b>44</b>	<b>14</b>	<b>11</b>	<b>1,2-4</b>	<b>1,2-1</b>
<b>Den. 1</b>	1.0000								
<b>Den. 2</b>	0.9631	1.0000							
<b><math>\alpha</math></b>	0.8260	0.8738	1.0000						
<b><math>\beta</math></b>	0.7985	0.8557	0.9670	1.0000					
<b>44</b>	0.8179	0.8421	0.9821	0.9570	1.0000				
<b>14</b>	0.8175	0.8420	0.9817	0.9564	1.0000	1.0000			
<b>11</b>	0.8915	0.9224	0.9840	0.9490	0.9541	0.9534	1.0000		
<b>1,2-4</b>	0.8631	0.9045	0.9786	0.9450	0.9515	0.9509	0.9834	1.0000	
<b>1,2-1</b>	0.8627	0.9042	0.9788	0.9453	0.9518	0.9512	0.9834	1.0000	1.0000

Tablo 4.3.'te sunulan elde edilen sonuçların korelasyon analizi, iki deneysel veri arasındaki korelasyonun anlamlı olduğunu göstermektedir (bağ uzunlukları için  $r = 0.9921$  ve bağ açıları için  $r = 0.9631$ ), ancak deneysel ve teorik değerler arasındaki korelasyon daha düşüktür (bağ uzunlukları için  $r_{\text{average}} = 0.9756$ ) özellikle bağ açılarının karşılaştırılmasında ( $r_{\text{average}} = 0.8396$ ). Bu, gaz formunda elde edilen kuantum kimya hesaplamalarının doğası gereği, bu tür karşılaştırmalarda beklenen bir sonuçtur. Diğer taraftan, literatürden alınan deneysel yapısal parametreler, NTPA'nın saf

kristallerinden değil, NTPA'nın tuz formunda olduğu kristalografik verilerden elde edilmiştir. Ayrıca, NTPA, maddesel durumda  $\pi - \pi$  istifleme oluşturmak için yüksek bir potansiyele sahiptir, böylece bağ açıları önemli ölçüde etkilenir.

Teorik ve deneysel değerler arasındaki doğrusal regresyon analizi Tablo 4.4.'de özetlenmiştir. Monomerik ve dimerik formlar için elde edilen geometrik parametreler arasında önemli bir fark olmadığı açıktır. Dimerik formlar, deneysel değerlere biraz daha uygundur çünkü herhangi bir hidrojen bağı oluşumu ve diğer moleküller arası etkileşimleri temsil edebilirler.  $\alpha$  monomeri,  $\beta$  monomerine göre deney sonuçlarına daha iyi uyum göstermektedir.

**Tablo 4.4.** Geometrik parametrelerin istatistiksel karşılaştırması (sonuçlar % 95 güven sınırı içerisinde sunulmuştur)

Korelasyon	Monomer		Dimer				
	$\alpha$	$\beta$	4-4	1-4	1-1	1,2-4	1,2-1
$R^2$ *	0.9487	0.9484	0.9498	0.9500	0.9612	0.9519	0.9522
$R^2$ **	0.9349	0.9347	0.9434	0.9433	0.9506	0.9391	0.9394

\* Ref. [69]'den alınan deneysel sonuçlar

\*\* Ref. [70]'dan alınan deneysel sonuçlar

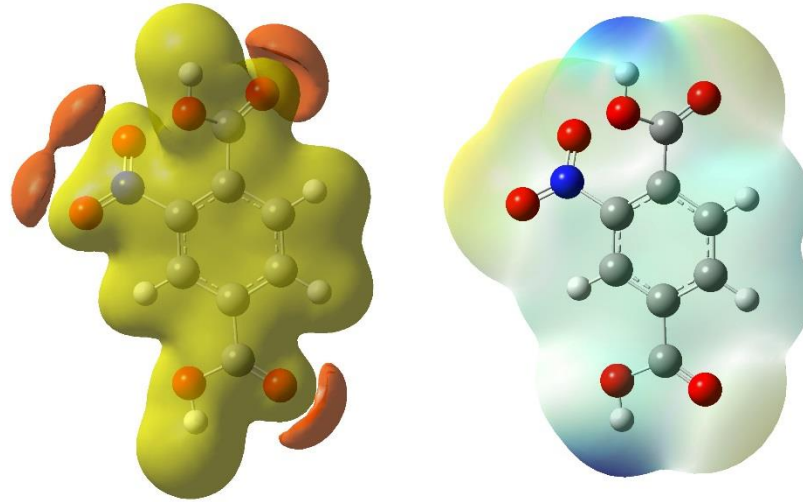
Hesaplanan C-H bağ mesafeleri (C3-H9, C5-H8 ve C6-H7), deneysel verilerden önemli ölçüde farklıdır. Ortalama C-H bağ mesafesi 1.082 Å olarak hesaplandı ve deneysel olarak 0.93 Å olarak bildirildi. Bu bağ mesafesinin ölçülmesinde deneysel zorluklar göz önüne alındığında, bu fark, çoğunlukla, hidrojen atomundaki çekirdek elektron eksikliğinden dolayı x-ışını kristalografisinden yapı tayinindeki hatalar ve elektro-yoğunluk, hidrojen çekirdeği etrafında homojen bir şekilde dağılmayıp kaynaqlanmaktadır. Benzer durumlar bildirilmiştir [55,72] ve fonksiyonel grupların yer değiştirmesiyle benzen halka yükünün yeniden dağılımına dayanarak yorumlanmıştır [73,74]. Elektron bakımından zengin grupların ikamesi, halka karbon atomundaki elektron yoğunluğunu azaltır, böylece hidrojen atomlarını daha fazla çeker. Bu nedenle, C-H bağ uzunlukları kısalmır.

Nitro grubunun rezonans yapısı hesaplarda açıkça görülmektedir. İkinci deneysel veriler [74] N10-O11 ve N10-O12 arasındaki küçük bir farkı gösterir, ancak bu yapı kristal yapıda bir hidrojen bağı gösterir. Aynı şekilde Ref [67] 'de bildirilen O19-H20 bağı mesafesi 0,820 Å olarak aynı nedenden dolayı daha kısadır.

En önemli fark C13-O15 bağı mesafesinde gözlenmiştir. Ortalama 1.337 Å olarak hesaplanırken, bu bağı mesafesinin deneysel ortalama değeri 1.235 Å'tir. Bağı açılarının karşılaştırılması ayrıca, en büyük farkın, grup 1 karboksilik aside ait parametrelerde gözlemlendiğini gösterir. Temel olarak, bu grubun hesaplamada nitro grubuna doğru büküldüğü, deney sonuçlarının ise biraz uzak olması gerektiği gösterilmiştir.

#### 4.3. Elektrostatik Özellikler

-0.07 ile 0.07 eşdeğer arasında değişen elektrostatik potansiyelli elektron yoğunluk eşyüzey haritası ve 0.04 eşdeğerli elektrostatik potansiyel Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



**Şekil 4.4.** NTPA'nın en düşük enerjili durumu için ESP ve toplam yoğunluk eşyüzey haritası.

Kararlı geometrilerin toplam yoğunlukları Şekil 4.3.'de sunulmuştur. Fonksiyonel gruplardaki protonize olmayan oksijen atomları, açıkça negatif

potansiyelde iken, protonlu olanlar çok düşük potansiyelli görünmektedir. Durum, dimerik formlar için de aynıdır. Dimerik formlar söz konusu olduğunda, protonlanmamış oksijen atomları, hidrojen bağına katkıda bulunurlarsa daha düşük potansiyelindedirler.

Toplam yoğunluk haritası, molekülün kimyasal reaktif doğasını anlamak için daha iyi bir imkan sağlar. Yoğunluk yüzeyinde sarı ve mavi renklendirme sırasıyla nükleofilik ve elektrofilik bölgelere karşılık gelir. Hidrojenlerin karboksil grupları üzerindeki reaktivitesi ESP'de iyi gösterilmese de, güçlü elektrofilik karakter toplam yoğunluk haritasında açıkça görülmektedir. Bu iki karboksilik grup, yüksek mutant ile komşu NTPA moleküllerinin hacimli halde hidrojen bağlaması oluşturmak için polimerik yapının oluşumunda ana faktördür. Diğer taraftan, beş olası dimerizasyon şemasında gösterildiği gibi dimerik yapılar oluşturmada diğer olasılıklar, NTPA'yı, PET ve polietilen glikol gibi iyi bilinen polimerik maddeleri modifiye etmek için potansiyel bir aday yapar.

Şekil 4.3.'de sunulan dimerik yapıların toplam yoğunluk yüzeyleri ayrıca, hidrojen bağının karboksil grupları arasında veya 1,2-1 ve 1,2-4 durumundaki gibi bir karboksil grubu ve hem karboksil hem de nitro grubu arasında olduğu zaman da göstermektedir. Dimerizasyon şemaları, moleküller arası bölgede dahi ek nükleofilik atakların olabileceğini göstermektedir. Nitrogrup, her iki oksijen atomu ile dimer oluşumuna hiçbir zaman katkıda bulunmaz, ancak trimer formasyonuna olanak verebilir.

Elektrostatik özelliklerin yukarıda verilen yorumlanmasının dışında, daha sayısal veriler ile ele alınabilmesi için molekül halinde atomların kısmi yüklerin değerlendirilmesi de büyük önem arz eder. Atomik yüklerin analizi ile bir bileşiğin atom bazlı elektronegatifliğinin kalitatif analizi yapılabilir. Atomik yükler esas olarak moleküler orbitaller (Mulliken, Löwdin, NBO charges), elektrostatik potansiyel (Merz-Kollman, CHELP, RESP charges), elektron yoğunluğu (AIM, Hirshfeld charges) veya atomik polar tensör (ATP charges) esas alınarak tanımlanabilir. ESP'nin özellikleri daha önce yüzey haritalaması ile tartışıldığından, sadece Hirshfeld, Mulliken ve ATP yükleri tartışmamızda ele alınmıştır. Hirshfeld popülasyonu



yöntemi, Hirshfeld [75] tarafından detaylı olarak tarif edilen deformasyon yoğunluk bölümüne dayanmaktadır ve şöyle ifade edilebilir:

$$q_A = - \int w_A^{Hirsh}(\mathbf{r}) \rho_{def}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (66)$$

$$\rho_{def}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \rho_{pro}(\mathbf{r}) \quad (67)$$

$$\rho_{pro}(\mathbf{r}) = \sum_A \rho_A^{free}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \quad (68)$$

$$w_A^{Hirsh}(\mathbf{r}) = \rho_A^{free}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) / \rho_{pro}(\mathbf{r}) \quad (69)$$

Mulliken yükü analizinde [51], [76,77,78], bir atomun net yükü, yoğunluk matrisinin (D) ve örtüşme matrisinin (S) basit bir çarpımı olan Mulliken popülasyon matrisi (P) ile tanımlanır.

$$P_{ij} = D_{ij} S_{ij} \quad (70)$$

Diğer yandan ATP yükleri atomik polar tensör kullanılarak tanımlanır.

$$q_i = \frac{1}{3} \left( \frac{\partial \mu_x}{\partial x_i} + \frac{\partial \mu_y}{\partial y_i} + \frac{\partial \mu_z}{\partial z_i} \right) \quad (71)$$

$\mu$  molekülün dipol momentidir ve  $x_i, y_i, z_i$  ise i. atomunun pozisyonudur [79]. Dolayısıyla, ATP yükleri dalga fonksiyonunun ikinci mertebeden türeviden hesaplanır ve doğrudan kızılötesi yoğunlukları ve molekülün kimyasal kaymaları gibi birçok spektral özellik ile ilgilidir. Tablo 4.5. Hirshfeld ve Mulliken popülasyon analizlerinden ve ATP yüklerinden üretilen atomik yükleri içermektedir.

**Tablo 4.5.**Hirshfeld ve Mulliken popülasyon analizinden hesaplanan ve ATP'den türetilen atom yükleri

Grup	Sembol	Hirshfeld	Mulliken	ATP
Halka	C1	0.013	1.589	-0.066
	C2	0.091	-1.300	-0.038
	C3	-0.001	-0.951	-0.030
	C4	-0.014	0.662	-0.209
	C5	-0.003	-0.318	0.034
	C6	-0.035	-0.641	-0.096
	H7	0.061	0.209	0.073
	H8	0.063	0.212	0.095
	H9	0.059	0.258	0.121
Gruba ait toplam yük		0.235	-0.280	-0.116
2	N10	0.662	-0.079	1.144
	O11	-0.786	0.036	-0.631
	O12	-0.066	-0.017	-0.639
Gruba ait toplam yük		-0.190	-0.060	-0.126
1	C13	0.478	0.175	1.327
	O14	-0.380	-0.228	-0.783
	O15	-0.328	-0.140	-0.729
	H16	0.201	0.303	0.308
Gruba ait toplam yük		-0.029	0.110	0.123
4	C17	0.486	0.388	1.377
	O18	-0.381	-0.278	-0.817
	O19	-0.318	-0.189	-0.757
	H20	0.198	0.309	0.317
Gruba ait toplam yük		-0.015	0.230	0.120
Toplam yük		0	0	0

ESP'ye ve toplam yoğunluğa göre, halka atomlarının önemli bir yükü olmamalıdır. Halkadaki atomların atomik yüklerinin toplamı, sırasıyla Hirshfeld, Mulliken ve ATP için 0.235, -0.25 ve -0.116'dır. Bu sonuç kabul edilebilir gibi görünmektedir, ancak halkadaki karbon atomları için hesaplanan Mulliken yükleri, özellikle C1 ve C2 için tamamen farklı tahmin edilmiştir. Halka üzerindeki karbon atomlarının, mümkün olan fonksiyonel gruplardaki oksijen atomlarından bile daha negatif olduğu tahmin edilmiştir. Mulliken yük analizi ile ilgili temel bir problem

hesaplamalardaki baz setine çok başlı olması ve örtüşme matrisinde farklı olan atomlardan gelecek katkıları eşit olarak almasıdır[80]. Bu sebeple, halka atomları için atanan Hirshfeld ve ATP yükleri ESP ve yoğunluk analizine ve daha anlamlı olmasına oldukça uygundur.

Nitro grubu, grup 2 için atanan yükler, üç yöntem için önemli ölçüde farklıdır. Mulliken yükleri, bu gruptaki atomların neredeyse nötr olduğunu, Hirshfeld yüklerinin azot için pozitif olduğunu ve oksijen atomları için negatif olduğunu ve iki oksijen atomunun farklı bir yük olduğunu göstermektedir; O12'nin yükü sıfıra yakındır. Bu gruptaki her iki oksijen atomunun negatifliği, ESP'de açıkça görülmektedir ve hem deneysel hem de teorik yapı analizinde kaydedilen bu oksijen atomlarının rezonans davranışı, yüklerinde güçlü benzerlik gerektirir. ATP yüklerinin tahmini yine kesinlikle daha anlamlı.

Karboksil gruplarına ait yükler ve bunların işaretleri tüm yük analizleri ile iyi tahmin edilmektedir. NTPA için elde edilen ATP yüklerinden bahsetmeye değer bir rahatsızlık noktası, N10, C13 ve C17'nin yüklerinin büyüklüğünün çok yüksek olmasıdır. Bu güçlü pozitivite için ESP veya yoğunluk yüzeyinde herhangi bir belirti yoktur. Yüzey analizine göre, en pozitif atomlar karboksil grupları üzerindeki H16 ve H20 olmalıdır.

Tablo 4.5'te grup yüklerinin toplamı da dahil edilmiştir ve bu özellik, Hirshfeld'in Mulliken ve ATP'den aldığı yükler açısından oldukça farklıdır. Hirshfeld analizine göre halka pozitif olmalı ve tüm fonksiyonel gruplar negatif, diğer analizler ise halka ve nitro grubunun negatif ve karboksil gruplarının pozitif olduğunu göstermektedir.

#### **4.4.Fukui Fonksiyonu ile Reaktif Alan Analizi**

DFT hesaplamasından elde edilen reaksiyon alanlarının belirlenmesi, moleküler alandaki bir molekülün herhangi bir noktasında bir elektronu iyonize etmek için gereken ortalama enerji olarak yorumlanabilecek ortalama lokal iyonizasyon enerjilerine dayanmaktadır [81]. Diğer taraftan Fukui fonksiyon analizi, ligandın anyon ve katyon formlarının optimize edilmiş yapılarının yanı sıra nötr formunu

kullanarak nükleofilik, elektrofilik ve radyal atak bölgelerinin belirlenmesinde daha belirleyici olacaktır. Fukui fonksiyonu [82];

$$f(\mathbf{r}) = \left[ \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right]_{\nu} \quad (72)$$

Burada N, mevcut sistemde elektron sayısıdır, kısmi türevdeki sabit terim  $\nu$  harici potansiyeldir. Ligandların anyon (N + 1), nötr (N) ve katyon (N-1) formlarından elektron yoğunluğunu kullanarak, atak bölgesi şu şekilde hesaplanabilir;

$$\text{Nükleofilik Atak:} \quad f^+(\mathbf{r}) = \rho_{N+1}(\mathbf{r}) - \rho_N(\mathbf{r}) \quad (73)$$

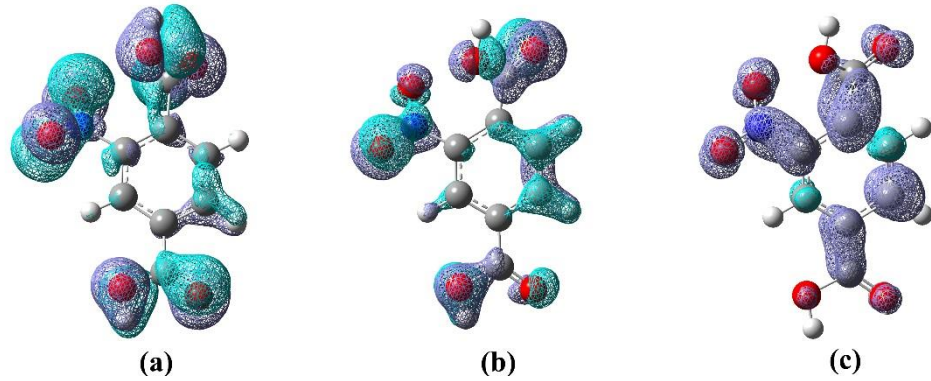
$$\text{Elektrofilik Atak:} \quad f^-(\mathbf{r}) = \rho_N(\mathbf{r}) - \rho_{N-1}(\mathbf{r}) \quad (74)$$

$$\text{Radyal atak:} \quad f^0(\mathbf{r}) = [f^+(\mathbf{r})/f^-(\mathbf{r})]/2 \quad (75)$$

Nükleofilik ve elektrofilik karakterler  $\Delta f(\mathbf{r}) = f^+(\mathbf{r}) - f^-(\mathbf{r})$ 'deki fark, her iki etkinin eş zamanlı temsili olan ikili tanımlayıcı olarak tanımlanmaktadır. İkili tanımlayıcı, katyon ve anyonun spin yoğunluğundaki farka yaklaştırılabilir.

$$\text{Spin durumlarından ikili tanımlayıcı:} \quad \Delta f(\mathbf{r}) \approx \rho_{N+1}^S(\mathbf{r}) - \rho_{N-1}^S(\mathbf{r}) \quad (76)$$

$\Delta f(\mathbf{r})$ 'in pozitif ve negatif değerleri, bir molekülde nükleofilik ve elektrofilik bölgeler verir. Şekil 4-5,  $f^-(\mathbf{r})$ ,  $f^+(\mathbf{r})$  ve  $\Delta f(\mathbf{r})$  için yüzeyleri gösterir.



**Şekil 4.5.**NTPA için reaktif alan görselleştirmeleri (a) Elektrofilik atak bölgeleri, (b) Nükleofilik atak bölgeleri ve (c) İkili tanımlayıcı

Görselleştirmeler elektrofilik ve nükleofilik atak bölgeleri için 0.04 eşyüzey yoğunluk değerinde ve ikili tanımlayıcı için 0.002 değerinde alınmıştır. Nötr, anyon ve katyon için hesaplanmış yüklerin ve tek tek atomların reaktivitesinin detayları Tablo 4.6.'te sunulmuştur.

**Tablo 4.6.**Fukui Fonksiyonu hesaplama sonuçları

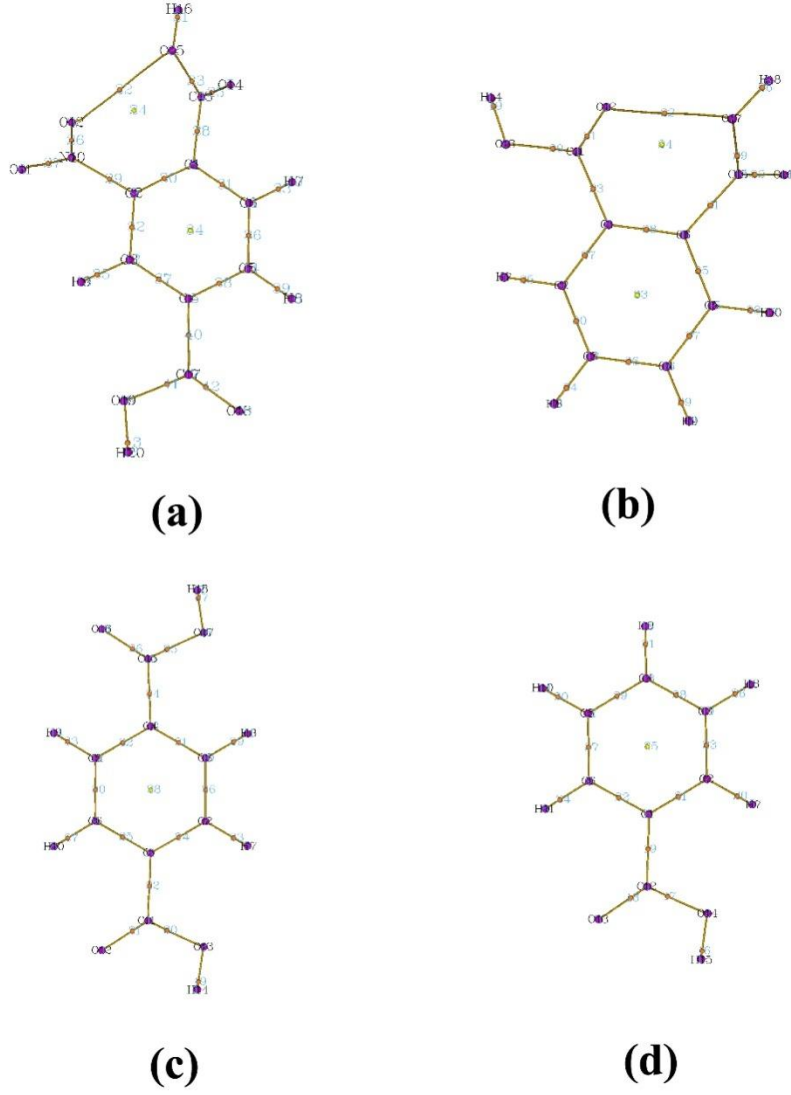
Atom	Hirshfeld Yükleri			Elektrofilik	Nükleofilik	Radyal	İkili
	Nötr	Anyon	Katyon	Atak	Atak	Atak	Tanımlayıcı
Label				$f^- = q(N) - q(N-1)$	$f^+ = q(N+1) - q(N)$	$f_0 = [(f^+) + (f^-)]/2$	$\Delta f = f^+ - f^-$
C1	0.013	-0.048	0.073	-0.060	-0.061	-0.060	0.001
C2	0.091	0.004	0.062	0.029	-0.087	-0.029	0.117
C3	-0.001	-0.034	0.031	-0.033	-0.033	-0.033	0.001
C4	-0.014	-0.047	0.079	-0.093	-0.033	-0.063	-0.061
C5	-0.003	-0.070	0.034	-0.037	-0.066	-0.052	0.029
C6	-0.035	-0.047	0.037	-0.071	-0.012	-0.042	-0.059
H7	0.061	0.030	0.090	-0.029	-0.031	-0.030	0.003
H8	0.063	0.023	0.088	-0.025	-0.040	-0.033	0.015
H9	0.059	0.032	0.083	-0.024	-0.027	-0.025	0.003
N10	0.662	0.191	0.267	0.395	-0.471	-0.038	0.866
O11	-0.786	-0.318	-0.129	-0.657	0.467	-0.095	-1.124
O12	-0.066	-0.298	-0.152	0.086	-0.232	-0.073	0.318
C13	0.478	0.168	0.243	0.235	-0.310	-0.038	0.545
O14	-0.380	-0.341	-0.112	-0.268	0.039	-0.115	-0.308
O15	-0.328	-0.193	-0.090	-0.237	0.135	-0.051	-0.372
H16	0.201	0.150	0.232	-0.032	-0.051	-0.041	0.019
C17	0.486	0.172	0.235	0.251	-0.314	-0.031	0.565
O18	-0.381	-0.331	-0.174	-0.207	0.050	-0.078	-0.257
O19	-0.318	-0.193	-0.116	-0.202	0.125	-0.039	-0.327
H20	0.198	0.150	0.219	-0.021	-0.048	-0.035	0.026

Elektrofilik atak ve nükleofilik atak yüzeyleri, tüm fonksiyonel grupların her iki tür etkileşimde rol oynayabildiğini gösterirken, ikili tanımlayıcı, fonksiyonel grupların molekülde elektron veren bölgeler olarak davranması gerektiğini açıkça ortaya koymaktadır. Halka üzerinde nispeten zayıf bir nükleofilik karakter,  $\pi$ - $\pi$  istifleme veya  $\pi$ -anyon etkileşimleri gibi  $\pi$ -orbital bazlı etkileşimlerdeki NTPA'nın potansiyeli için bir göstergedir. Moleküldeki tek tek atomlar için ikili tanımlayıcı değerleri, en reaktif atomun -1.124 çift tanımlayıcı değeriyle O11 olduğunu gösterir. Aynı gruptaki bir sonraki oksijen (O12) değeri 0.318'dir. Bu ilginçtir çünkü atomik yükler ya popülasyon analizi ya da atomik polar tensör türevlerinden bu oksijen atomunun yükünün negatif olmasını hesaplamıştır. Eğer O12'nin reaktivitesi pozitif ise, o zaman grup 2 ve 1'in O12 ve O15 değerleri arasında güçlü bir moleküller arası etkileşim olasılığı vardır. Bu etkileşimlerin olasılığını araştırmak için kritik noktaların (CP) belirlenmesi için

topoloji analizi yapılmıştır [83,84,85,86]. Topoloji analizi sırasında, dört ana tip CP incelenmiştir; nükleer pozisyonlar, tahvil, halka ve kafes CP'leri. Yapısal benzerliklerini karşılaştırmak için NTPA'nın yanı sıra PA, TPA ve BA için topoloji analizini gerçekleştirildi.

Bahsedilen moleküller için CP'ler Şekil 4.6.'da verilmiştir. Topoloji analizi, Fukui analizi ve bu bağ CP'nin yakınındaki bir halka CP'nin ortaya çıkardığı gibi NTPA'da O12 ve O15 arasında bir bağ CP'nin varlığını gösterir. Benzer bir etkileşim türü de PA'da ortaya çıkar.

Bağlanma mesafesi 2.79 Å'dır ve bağın enerjisi NTPA için 12.7 kJ / mol, ve PA için 2.84 Å ve -12.3 kJ / mol'dür. Bu etkileşimin her iki molekülde yarattığı halka etkisi, moleküllerin aromatikliğini önemli ölçüde etkileyebilir.

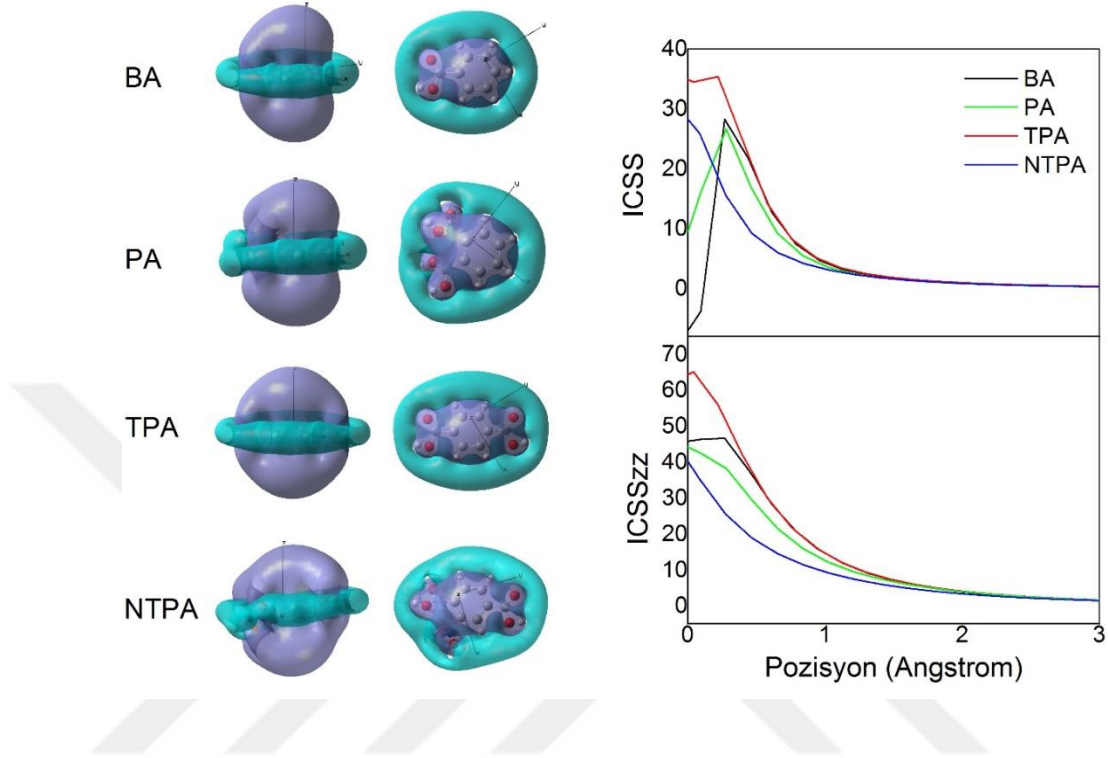


**Şekil 4.6.** Topoloji analizi yoluyla elde edilen bağ kritik noktaları a) NTPA, b) PA, c) TPA ve d) BA

#### 4.5. Nükleer Bağımsız Kimyasal Perdeleme Yoluyla Aromatiklik Analizi

Bahsedilen moleküllerin aromatikliğini daha fazla araştırmak ve karşılaştırmak için, nükleer bağımsız kimyasal perdeleme (NICS) hesaplamasını gerçekleştirdik ve kimyasal eşperdeleme yüzeyi (ICSS) olarak adlandırılan ters işaretli NICS eşyüzeyini elde ettik. Bu yüzey, NICS'in üç boyutlu dağılımını ve aromatik bir sezgisel görüntü elde edilmesini sağlar [87]. Özellikle, ICSS tensörünün (ICSS<sub>zz</sub>) düzlem dışı bileşeni, aromatiklik değerlendirmelerinin en uygun olanı olmalıdır [88, 89]. ICSS ve ilgili nicelikler, B3LYP 6-311G (d, p) teorisinde GIAO yöntemi ile gerçekleştirilen NMR hesaplamasından Multiwfn dalga fonksiyonu analizörü kullanılarak elde edildi. Şekil 4.7., manyetik perdeleme değerlerinin iki farklı şekilde değerlendirilmesini

göstermektedir. 3 boyutlu yüzeyler, ICSSzz'in yandan ve üstten iki görünümde görselleştirilmesidir. Halka merkezinden uzaklığa bağlı olarak ICSS ve ICSSzz için manyetik perdeleme değerinin Z-bileşeni bir çizgi grafikte sunulmuştur.



**Şekil 4.7.**BA, PA, TPA ve NTPA için manyetik perdeleme değerlerinin değerlendirilmesi. Sol: ICSSzz, 2.00 eşyüzey değerinde elde edilmiştir. Sağ: halka merkezinden uzaklığa bağlı olarak manyetik perdeleme değerleridir.

3 boyutlu grafikler, perdeleme etkisinin her durumda fonksiyonel gruplara doğru kayması gerektiğini göstermektedir. Koruyucu etkiler, büyük olasılıkla yapıdaki yüksek simetriye bağlı olarak, en çok tereptalik asittedir. NTPA, çok çarpık bir koruyucu yüzeye sahiptir ve manyetik perdeleme değeri en düşüktür. BA, PA ve TPA'nın ICSS değeri, 0.2 Å civarında maksimum değere sahiptir, bu da NTPA'nın, moleküler düzlemin üstündeki 0.2 Å 'da en yoğun pozitif kalkan oluşacağını göstermektedir. Manyetik perdeleme etki az çok katlanarak azalır ve tüm moleküller için değerler beklendiği gibi daha uzun mesafelerde birleşir.

#### 4.6.Elektronik Özellikler

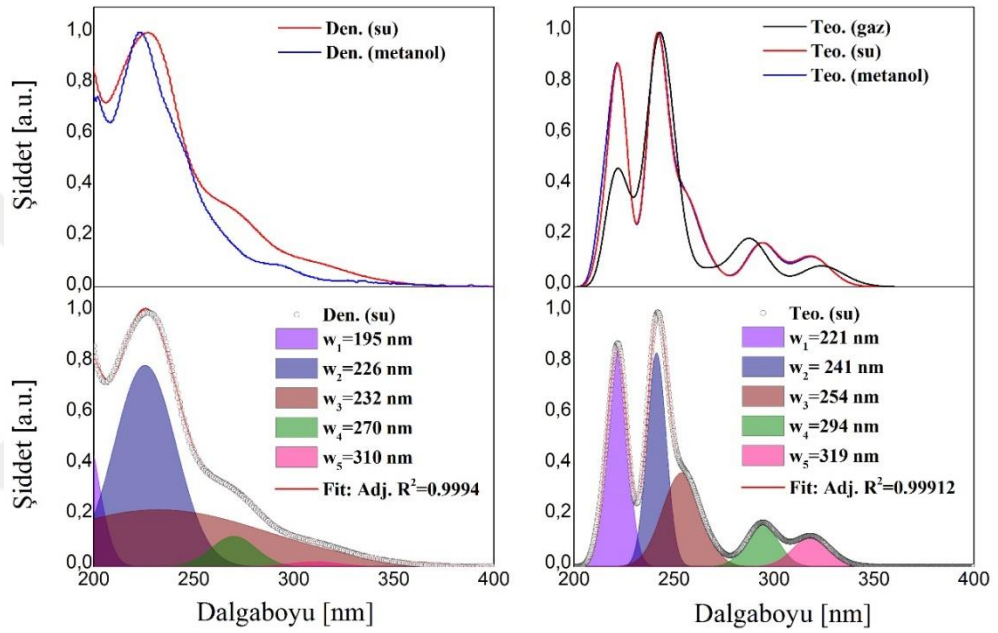
NTPA'nın elektronik yapı özellikleri deneysel olarak UV-Vis spektroskopisi ile incelenmiş ve teorik olarak B3LYP/6-311G (d, p) teorisinde tekli uyarılmış durumların



TD-DFT hesaplaması kullanılarak incelenmiştir. Deneysel spektrumlar su ve metanol çözücülerde kaydedilmiş ve hesaplamalar bu çözücülerde ve gaz fazında gerçekleştirilmiştir. Deneysel spektrumlar, teori tarafından tahmin edilen geçiş özellikleri ışığında yorumlanmıştır.

#### 4.6.1. UV-Vis Spektrumu

NTPA'nın normalize edilmiş deneysel ve teorik UV-Vis spektrumları, çok bileşenli analiz ile Şekil 4.8.'de gösterilmiştir.



**Şekil 4.8.**NTPA'nın deneysel ve simüle edilmiş UV-Vis spektrumları (yukarı) ve suda elde edilen deneysel ve teorik spektrumların altındaki çok bileşenli tepe modelleri (aşağı)

Teorik spektrumlar 12 ilk uyarılmış durum dikkate alınarak elde edildi. Hesaplamalar daha yüksek sayıda durum için de gerçekleştirilmiştir, ancak deney ile uyum en iyi 12 durum için elde edilmiştir. Hesaplanan geçiş özellikleri Tablo 4.7.'de toplanmıştır. Suda ve metanolde FWHM'de 0.15 eV'de oluşturulan teorik UV-Vis spektrumları, nötr olarak aynı olduğu görülmüştür, ancak gaz fazında simüle edilen pikler, daha yüksek dalga boylarında bazı küçük kaymalara sahiptir.

**Tablo 4.7.**Hesaplanan elektronik geçiş özellikleri: NTPA'nın suda, gazda ve metanol çözeltilerinde dalga boyu  $\lambda$  (nm), uyarma enerjileri (eV) ve osilatör kuvvetleri

Çözgen	Geçişler	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Osilatör Genliği	Majör Katkılar
Gaz	1	323.8	3.83	0.013	H-4->LUMO (22%), H-1->LUMO (23%), HOMO->LUMO (34%)
	2	289.5	4.28	0.0149	H-6->LUMO (26%), H-2->LUMO (11%), H-1->LUMO (30%), HOMO->LUMO (16%)
	3	286.4	4.33	0.0151	H-6->LUMO (17%), H-3->LUMO (12%), H-2->LUMO (19%), H-1->LUMO (22%),
	4	272.7	4.55	0.0012	H-3->LUMO (12%), H-2->LUMO (43%), H-2->L+1 (27%)
	5	267.6	4.63	0.0087	H-6->LUMO (13%), H-3->LUMO (18%), HOMO->L+1 (37%)
	6	248.1	5.00	0.0557	H-4->LUMO (20%), H-3->LUMO (38%), HOMO->LUMO (15%)
	7	245.3	5.05	0.0039	H-1->L+1 (73%)
	8	241.6	5.13	0.0698	H-4->LUMO (25%), H-3->L+1 (11%), H-2->L+1 (18%), HOMO->L+1 (26%)
	9	240.9	5.15	0.0476	H-6->LUMO (12%), H-2->LUMO (15%), H-2->L+1 (39%), HOMO->L+1 (11%)
	10	229.0	5.41	0.0156	H-5->LUMO (68%), H-5->L+1 (13%)
	11	224.8	5.51	0.0269	H-6->LUMO (11%), H-6->L+1 (27%), H-3->L+1 (37%)
	12	219.5	5.65	0.0493	H-6->L+1 (23%), H-4->L+1 (51%)
Su	1	318.7	3.89	0.026	H-4->LUMO (32%), H-1->LUMO (41%), HOMO->LUMO (14%)
	2	294.5	4.21	0.0368	H-1->LUMO (22%), HOMO->LUMO (66%)
	3	283.1	4.38	0.0026	H-6->LUMO (39%), H-3->LUMO (10%), H-2->LUMO (36%)
	4	271.2	4.57	0.0018	H-6->LUMO (16%), H-3->LUMO (12%), H-2->LUMO (38%), H-2->L+1 (26%)
	5	266.1	4.66	0.0179	H-6->LUMO (16%), H-4->LUMO (12%), H-3->LUMO (29%), H-1->LUMO (10%),
	6	256.1	4.84	0.0664	H-4->LUMO (32%), H-3->LUMO (29%), H-1->LUMO (19%)
	7	247.6	5.01	0.002	H-2->LUMO (21%), H-2->L+1 (60%)
	8	244.7	5.07	0.0364	H-1->L+1 (43%), HOMO->L+1 (28%)
	9	241.3	5.14	0.1844	H-3->LUMO (16%), H-1->L+1 (25%), HOMO->L+1 (33%)
	10	224.8	5.52	0.0198	H-8->LUMO (34%), H-5->LUMO (53%)
	11	222.1	5.58	0.1648	H-3->L+1 (67%), HOMO->L+1 (11%)
	12	214.9	5.77	0.0429	H-7->LUMO (68%), H-4->L+1 (21%)
Metanol	1	319.0	3.89	0.0259	H-4->LUMO (31%), H-1->LUMO (40%), HOMO->LUMO (15%)
	2	294.2	4.21	0.0374	H-1->LUMO (23%), HOMO->LUMO (65%)

3	283.2	4.38	0.0028	H-6->LUMO (39%), H-3->LUMO (10%), H-2->LUMO (36%)
4	271.3	4.57	0.0018	H-6->LUMO (16%), H-3->LUMO (11%), H-2->LUMO (38%), H-2->L+1 (26%)
5	266.2	4.66	0.0179	H-6->LUMO (16%), H-4->LUMO (12%), H-3->LUMO (29%), H-1->LUMO (10%), H-4->LUMO (33%), H-3->LUMO (29%), H-1->LUMO (18%)
6	255.9	4.85	0.0678	H-4->LUMO (33%), H-3->LUMO (29%), H-1->LUMO (18%)
7	247.5	5.01	0.0022	H-2->LUMO (21%), H-2->L+1 (59%)
8	244.7	5.07	0.0377	H-1->L+1 (42%), HOMO->L+1 (28%)
9	241.4	5.14	0.1857	H-3->LUMO (16%), H-1->L+1 (25%), HOMO->L+1 (33%)
10	224.8	5.52	0.0199	H-8->LUMO (33%), H-5->LUMO (53%)
11	222.2	5.58	0.1622	H-3->L+1 (67%), HOMO->L+1 (10%)
12	214.8	5.77	0.0685	H-7->LUMO (50%), H-4->L+1 (36%)

Tablo 4.7.'de toplanan geçiş, tüm geçişin toplam spektruma önemli ölçüde katkıda bulunduğunu göstermektedir. Ayrıca, her elektronik geçiş çoklu yörüngesel geçişlerin birleşimidir. Osilatör kuvvetleri bazı geçişler için kesinlikle daha büyüktür ancak bunların hiçbiri için ne sıfır ne de sıfıra yakındır. Deneysel spektrumdaki  $\lambda_{max}$ 'a karşılık gelen en yüksek osilatör gücü ile geçiş bile çok yakın katkı oranlarında çoklu geçişlerden oluşur; gaz fazı için [H-4→LUMO (25%), H-3→L+1 (11%), H-2→L+1 (18%), HOMO→L+1 (26%)], [f=0.0698], sulu çözelti için [H-3→LUMO (16%), H-1→L+1 (25%), HOMO→L+1 (33%)], [f=0.1844], metanol çözeltisi için [H-3→LUMO (16%), H-1→L+1 (25%), HOMO→L+1 (33%)], [f=0.1857]. Bu nedenle, deneysel ve teorik spektrumlar arasında herhangi bir karşılaştırma yapmak zordur.

Bu nedenle, deneysel UV-Vis spektrumlarının ölçümü, çoklu etkileşimlerden elde edilen piklerin tanımlanmasında başarılı bir şekilde kullanılan çok-bileşenli bir analiz yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir [89,90]. Spektrumların yoğunlukları, aşağıda verilen antisimetrisize Gaussian (AG) çizgi şekil fonksiyonlarının bir süperpozisyonu olarak modellenmiştir, bu nedenle pikleri daha makul bir şekilde büyük geçişle eşleştirmiştir.

$$I_{AG}(\omega) = A_{AG} \left\{ e^{\left[ \frac{-(\omega - \omega_{AG})^2}{2\varepsilon^2} \right]} - e^{\left[ \frac{-(\omega + \omega_{AG})^2}{2\varepsilon^2} \right]} \right\} \quad (77)$$

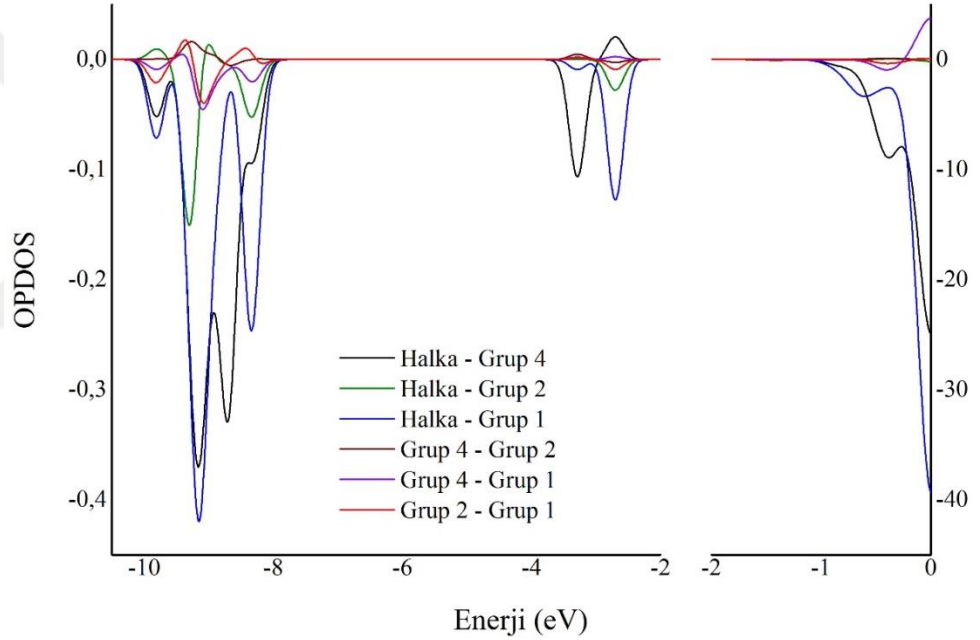
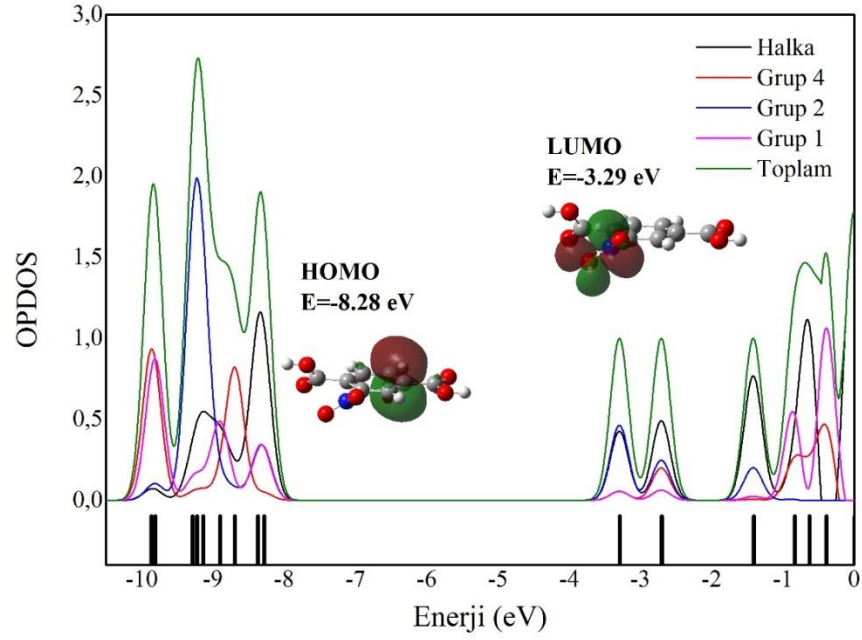
Çok bileşenli analizde, sadece sudaki teorik ve deneysel spektrumları dikkate aldık. Teorik spektrum, AG fonksiyonlarının beşi tarafından mükemmel şekilde

yerleştirildi. Şekil 4-8'deki spektrumun altındaki pikler başlıca üç özelliğe sahiptir: yükseklik, FWHM ve tepe konumu ( $w_i$ ). Teorik spektrum için FWHM, TD-DFT hesaplamalarından elde edilirken önceden belirlenmiş olduğundan, önyargılı bir niceliktir, ancak pik pozisyonları tartışmak için dikkat çekicidir. 221, 241, 254, 294 ve 319 nm'de teorik spektrumda konumlandırılan beş tepe noktasının konumları, 222.1 (f=0.1648), 241.3 (f=0.1844), 256.1 (f=0.0664), 294.5 (f=0.0368) ve 318.7 (f=0.026)'de en yüksek osilatör güçlerine sahip hesaplanmış tepelere yakındır.

Teorik spektrumda lineer olmayan eğri uyarlamada elde edilen yüksek doğruluk göz önüne alındığında, deneysel spektrum da 195, 226, 232, 270 ve 310 nm'de beş zirve ile tanımlanmıştır. Doğrusal olmayan eğri uyarlama doğruluğu ayarlanmış  $R^2=0.9994$  ile oldukça önemlidir. Bu sonuçlar, deney spektrumunun% 95 güven aralığında  $19.2 \pm -3.15$  beklentisinden farklı olduğunu, ancak korelasyonun çok yüksek olduğunu göstermektedir ( $r = 0.9914$ ). Dahası, deneysel spektrumda elde edilen pikler, teorik olanlardan daha geniştir. Bu, esas olarak iki nedenden kaynaklanmaktadır: deneysel spektrum, herhangi bir kısıtlama olmaksızın tüm olası geçişlerden kaynaklanmaktadır ve bu nedenle her zaman bazı arka plan / gürültü katkıları olmaktadır.

#### 4.6.2. Moleküler Orbital Durum Yoğunluğu ve Enerji

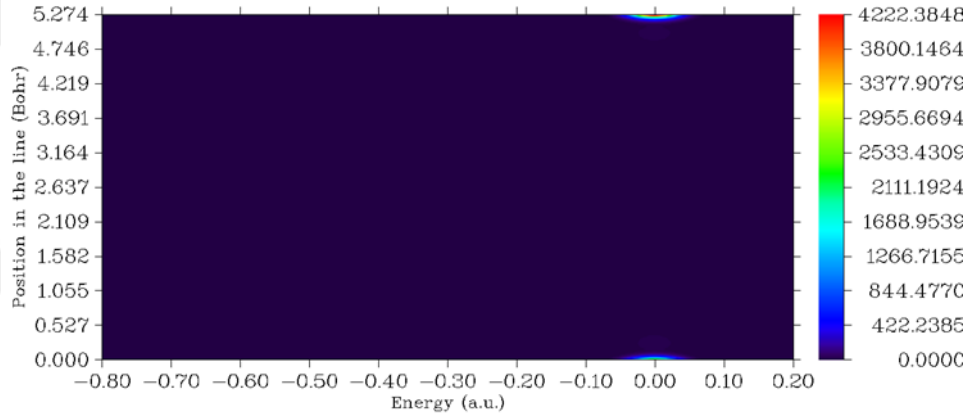
Durum analizinin yoğunluğu, elektronik durum enerjilerine grup katkılarının açıklanmasında büyük önem taşımaktadır. NTPA molekülü, halka, karboksil grubu (1 ve 4) ve nitro grubu (2) olarak atanan dört gruba ayrılabilir. Daha sonra, durumların toplam yoğunluğu, her bir kısmi yoğunluklu durumdan (PDOS) hesaplamaya kadar yoğunluk katkılarının toplamı olarak ifade edilebilir. Aslında, kuantum kimyası hesaplamalarında elde edilen yörünge enerjileri, PDOS grafiğinin altında çizgi grafiği olarak verilmiştir, ancak, belirli bir FWHM ile durumların yapay olarak çizilmesi, bağlama durumlarının yorumlanmasına yardımcı olur. Üst üste binen PDOS (OPDOS), iki orbital, atom veya grubun bağlanma (pozitif değer), anti-bağlanma (negatif değer) ve bağlanmayan (sıfır) etkileşimini gösterir [92]. PDOS ve OPDOS grafikler Şekil 4.9.'da gösterilmiştir.



**Şekil 4.9.**NTPA için kısmi ve örtüşen popülasyon yoğunlukları

HOMO orbital konfigürasyonu, bu spesifik durum için durum yoğunluğunun grup 4'ün yanındaki halkada yer alması gerektiğini gösterir. Ancak, HOMO ve HOMO-1 enerjide çok yakındır, DOS spektrumu bunları birlikte gösterir. En yüksek katkı halkadan gelir, grup 1 ve 2'nin katkıları eşittir ve grup 4'ünki çok zayıftır. Bu nedenle, zemin durumunda meydana gelen herhangi bir etkileşim, grup 1 ve 2'nin yanından olmalıdır. Benzer bir yaklaşımla, ilk uyarılmış durumda NTPA'nın etkileşimleri grup 2 ve halka yoluyla olmalıdır, çünkü grup 1 ve 4'ten DOS katkıları çok zayıftır. OPDOS analizine göre, sınır orbitallerindeki molekül içi bağlanma

durumları esas olarak anti-bağ tipindedir. Aslında, O15 ve O12 arasındaki kritik noktayı gösteren topoloji analizine göre grup 1 ve 2 arasında bir vücut etkileşimi bekleriz. Bu atomlar arasındaki çizgi boyunca örtüşen yörüngeyi daha fazla araştırılması, lokal DOS analizi ile elde edildi. Lokal DOS'ın iki boyutlu renkli haritası Şekil 4.10.'da sunuldu. O12 ile O15 arasındaki yolun herhangi bir yoğunluğunun olmadığını, burada birinci oksijen atomunun pozisyonunun sıfırda ve ikinci oksijen atomunun 5.274 Bohr'da olduğunu gösterir. Bu sonuç, bu atomlar arasında kritik bir nokta olarak belirlenen bir bağ olması gereken topoloji analizine aykırıdır. Bu nedenle, moleküller arası etkileşimler, tüm kovalent olmayan etkileşimleri ortaya çıkarmak ve aşağıdaki olası hidrojen bağlama durumlarını tespit etmek için indirgenmiş gradyan yoğunluk analizi ile incelenmiştir.

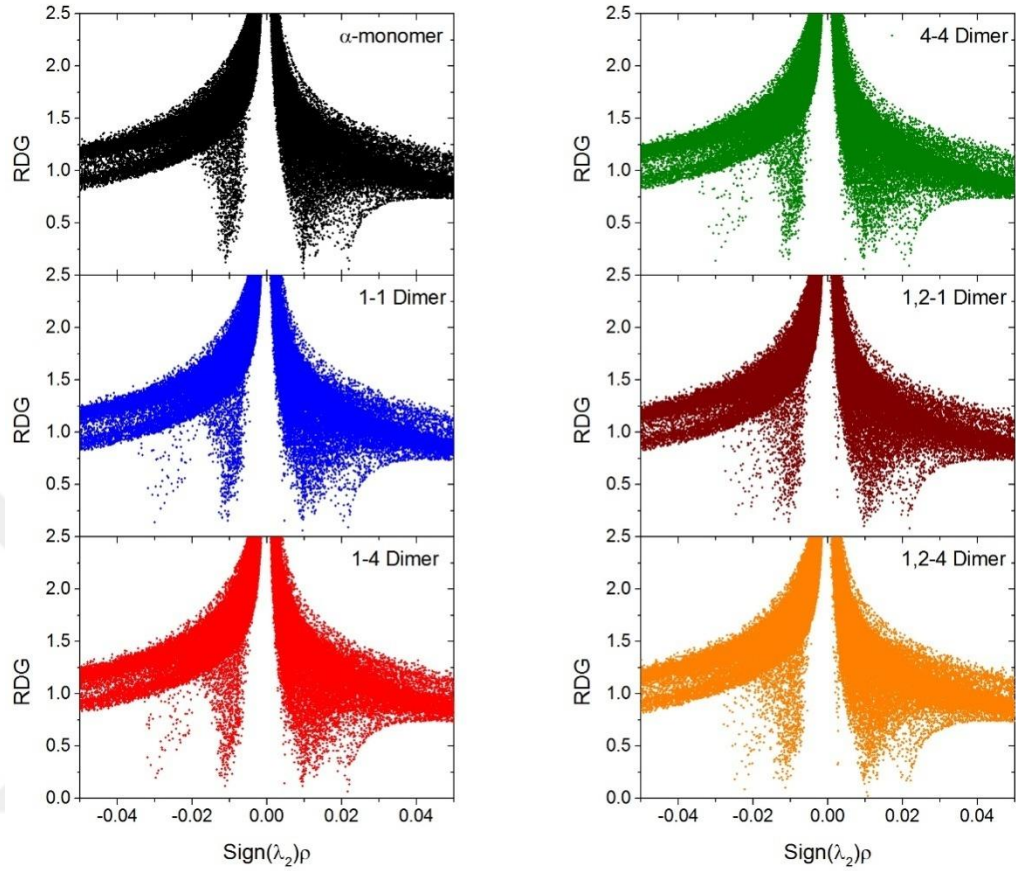


Şekil 4.10. Lokal DOS'ın iki boyutlu renkli haritası

#### 4.7. Moleküller Arası Zayıf Etkileşim Belirlenmesi

Johnson ve ark. [65], elektron yoğunluğu ve türevlerine dayalı olarak gerçek uzayda zayıf etkileşimleri araştırmak için bir yaklaşım geliştirdiler. RDG, yoğunluktan ve ilk türevinden gelen temel boyutsuz bir miktar olarak tanımlanmaktadır. Zayıf etkileşimler düşük elektron yoğunluğuna ve düşük RDG değerine sahip bölgeler olarak izole edilebilir. Düşük gradyan sivri yoğunluk değerleri (RDG'ye karşı  $\rho$ 'nun grafiği) etkileşim kuvvetinin bir göstergesi gibi görünmektedir. Diğer yandan, RDG değerlerini  $\rho$ 'ya göre çizerken, dinamik yörünge boyunca hesaplanan ortalama elektron yoğunluğu Hessian matrisinin ikinci en büyük özdeğeri olarak elde edilen  $Sign(\lambda_2)\rho$ 'nin kullanılması daha anlamlı olacaktır.  $\lambda_2$ 'nin işareti, bağ yapmış ( $\lambda_2 <$

0)'yi bağlanmamış ( $\lambda_2 > 0$ ) etkileşimlerden ayırmak için kullanılır. Böyle bir grafik, NTPA molekülünün monomer ve dimerik yapıları için Şekil 4.10.'da sunulmaktadır.



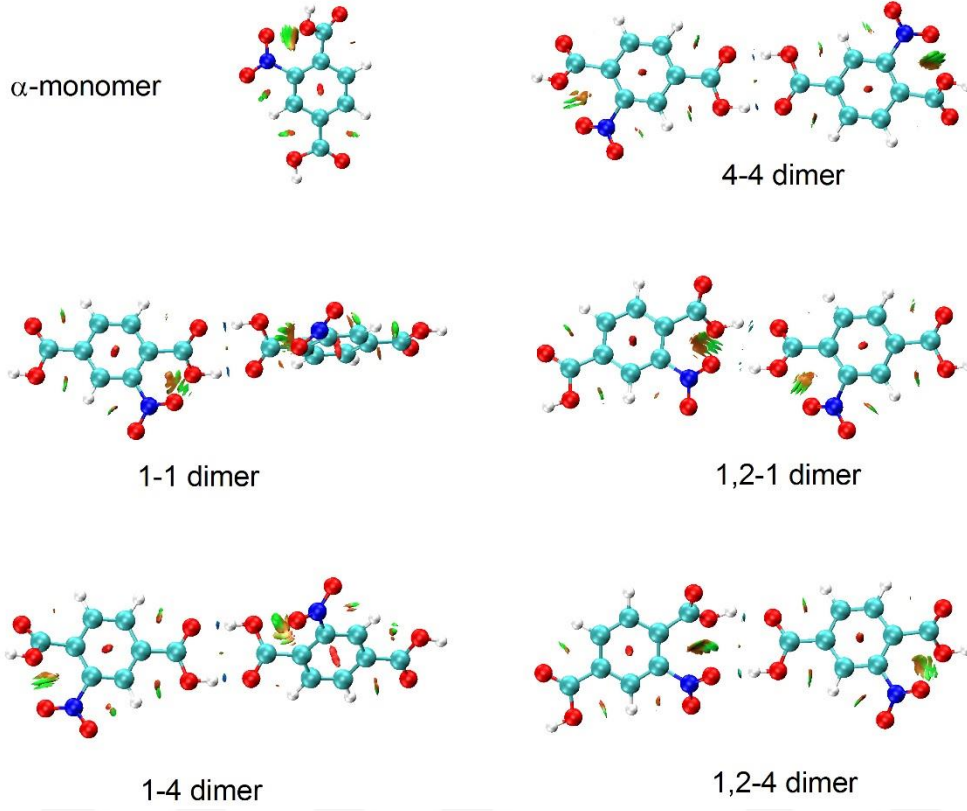
**Şekil 4.11.**NTPA'nın monomer ve dimer yapıları için RDG fonksiyon yayılım grafikleri

$Sign(\lambda_2)\rho$ 'nin büyük negatif değerleri, hidrojen bağlaması gibi kuvvetli kovalent olmayan etkileşimleri, van der Walls etkileşimleri için küçük negatif veya pozitif değerleri belirtir ve nispeten büyük pozitif değerler, sterik etki gibi itici etkileşimleri gösterir. RDG parsellerine göre, monomerdeki etkileşimler sadece iki tiptir; van der Walls ve sterik iken, dimerik yapılarda hidrojen bağlama etkisi de görülür. Ayrıca, 1-1, 1-4 ve 4-4 dimerlerinde hidrojen bağlanma gücü kuvvetlidir ve van der Walls etkileşimlerinden açıkça ayrılır, ancak bu açıklık 1,2-1 ve 1,2-4 dimerlerde kaybolur.

Şekil 4.11.'de gösterildiği gibi renklendirilmiş RDG izosurface haritalamada RDG değerlerinin görsel bir temsili elde edilebilir. Mavi renk, dimerik yapılardaki güçlü hidrojen bağı, vdW etkileşimlerinin meydana geldiği yeşil-kahverengi renkli



bölgeleri ve kırmızı renkli bölgeleri temsil eder. Halkaların merkezlerinde ve birlikte gelen fonksiyonel grupların oluşturduğu boşluklarda sterik etkiler görülmektedir.



**Şekil 4.12.**NTPA'nın monomerik ve dimerik yapıları için renkli RDG izoyüzeyi

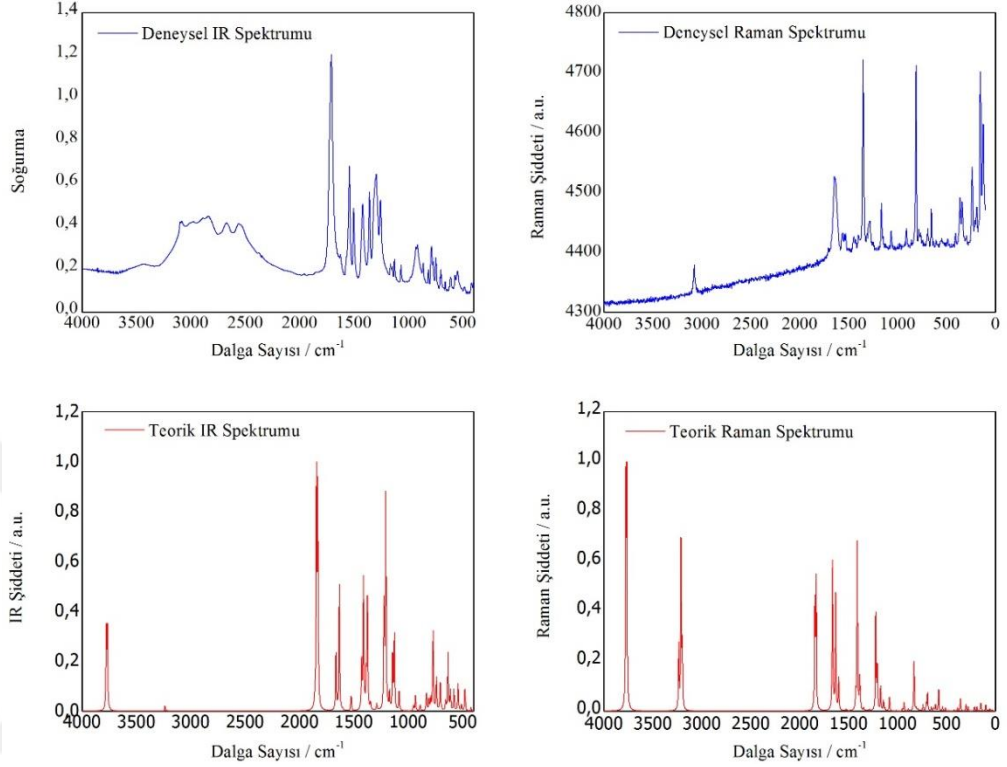
RDG analizi, grup 1 ve 2'deki oksijen atomları arasındaki etkileşime dair nihai bir karar verir. Bu etkileşimin topoloji analizinde bir bağ olduğu tahmin edilmektedir, ancak yerel DOS analizi O12 ile O15 arasındaki yolda herhangi bir orbital örtüşmemesi gerektiğini göstermektedir. Şekil 4.11.'de görüldüğü gibi, bu sadece nispeten güçlü bir van der Waals etkileşimidir ve bağ olarak kabul edilemez.

#### 4.8. Titreşim spektrumları

NTPA'nın deneysel ve teorik FT-IR ve FT-Raman spektrumları Şekil 4.12.'de sunulmuştur ve deneysel spektrumdaki pik konumları ve hesaplanan harmonik frekanslar Tablo 4.8.'de toplanmıştır. Hesaplamalarda elde edilen harmonik frekansları genellikle frekansları fazla tahmin etmektedir, bu nedenle literatürde olduğu gibi  $1700\text{ cm}^{-1}$  ve altındaki frekanslarda 0.958 ve 0.983 ölçeklendirme faktörü kullanılmaktadır [58,69,92]. Hesaplanan ve gözlenen frekanslar arasındaki genel



korelasyon önemlidir (FTIR için Pearson korelasyon katsayıları  $r = 0.9989$  ve FT-Raman için  $r = 0.9996$ ). Normal mod ataması, potansiyel enerji dağılımı (PED) analizi ile elde edildi; modlar, ele alınan toplam enerjiye % 10'dan daha fazla katkıda bulundu.



**Şekil 4.13.**NTPA'nın deneysel ve teorik FTIR ve FT-Raman spektrumları

Dikkate alınacak en kritik modlar fonksiyonel grupların modlarıdır. Karboksil gruplarındaki  $\nu(OH)$  frekanslar, hesaplandıklarından birbirinden ayrı olarak kaydedilir. Bununla birlikte, frekanslar ölçeklemeden sonra bile gözlenen değerden uzaktır. Bunun nedeni, hacimli durumda olan molekülün, aynı zamanda olası bir monomerik ve dimerik çıkıntılarının bir karışımına sahip olmasıdır, bu nedenle spektrumdan elde edilen değerler bu değerlerin ortalamasıdır. Aslında, bu modun frekansları, dimerde hidrojen bağlaması içeren grup için farklıdır. En düşük enerji dimeri, 4-4 dimer,  $3764\text{ cm}^{-1}$ ,  $3758\text{ cm}^{-1}$  ve  $3200\text{ cm}^{-1}$ 'de üç frekansı gösterir. Bu mod için ortalama ve ölçeklenmiş değer, gözlenen değerlerle iyi bir korelasyon gösteren  $3424\text{ cm}^{-1}$  ile sonuçlanır. Bu modun benzer şekilde abartılması da 2-aminotereftalik asit [70]ve tereftalik asitin [93] vibrasyon analizinde kaydedilmiştir.

Karboksil grupları, yüksek emiciliğinden dolayı kızılötesi spektrumda en yoğun pik verir.  $1707\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen keskin pik,  $1675\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ 'de gerçekleşmesi beklenen  $C = 0$  germe kipi olarak atanmıştır [94]–[96]. Teorik hesaplamalar, tek tek karboksil grubu 4 ve grup 1'e bağlı olan piklerin farklı olması gerektiğini ve  $1767\text{ cm}^{-1}$  ve  $1756\text{ cm}^{-1}$ 'lik ölçek frekansında görünmesini önermektedir. Aslında, bu iki grubun ortamı oldukça farklıdır ve bu açıklık, aksak bir sonuçtur, ancak ölçümde çözülmezler.

Nitro grubu titreşimleri, çeşitli durumlarda halka modlarına katkıda bulunur. Asimetrik modlar, Raman'da  $1645\text{ cm}^{-1}$ 'de ve halka germe ve bükme modlarının kombinasyonunda  $1541\text{ cm}^{-1}$ 'lik kızılötesi spektrumda görünür. Simetrik titreşim tepesi  $1356\text{ cm}^{-1}$ 'de tek tepe, kızılötesi ve Raman spektrumunda  $1352\text{ cm}^{-1}$  olarak belirlenir ve bu modların hesaplanan ölçek frekansı  $1388\text{ cm}^{-1}$ 'dir ve bu civarda olması beklenir [67].

**Tablo 4.8.**DTP / B3LYP metodu ve 6-311G ++ (d, p) ile monomer formda NTPA'nın gözlemlenen ve hesaplanan titreşim frekansları

Mod No.	Frekans	Teorik			Deneyisel		PED (>10%)
		Ölçeklendirilmiş Frekans	IR Int.	Raman Act.	IR	Raman	
v1	3776	3617	112.95	178.42	3448		v[OH (4COOH)] 100
v2	3766	3608	112.35	181.90	3422		v[OH (1COOH)] 100
v3	3236	3100	7.79	46.71	3096		v(CH) 99
v4	3211	3077	0.32	121.99		3076	Sym. v(CH) 101
v5	3199	3065	0.52	42.49	3083		Asym. v(CH) 99
					2976		Overtone ve Kombinasyonlar
					2886		Overtone ve Kombinasyonlar
					2839		Overtone ve Kombinasyonlar
					2669		Overtone ve Kombinasyonlar
					2560		Overtone ve Kombinasyonlar
v6	1845	1767	336.39	53.78			v(O=C) 90
v7	1833	1756	318.24	66.74	<b>1707</b>		v(O=C) 87
v8	1665	1636	85.12	75.89		1645	v(O=N) 24, v(CC) 48, δ(CCC) 13
v9	1634	1606	183.34	56.32	1541		v(O=N) 66, v(CC) 23
v10	1602	1574	2.65	15.75	1502		v(CC) 62, δ(CCC) 25
v11	1525	1500	21.84	1.01	1419		v(CC) 23, δ(HCC) 42, δ(CCC) 27
v12	1429	1405	71.63	7.55			v(O=N) 11, v(CC) 45, δ(HCC) 25
v13	1412	1388	190.91	78.12	1356	1352	v(O=N) 65
v14	1387	1363	47.67	15.49			v(OC) 22, v(CC) 23, δ(HOC) 30, δ(OCO) 15
v15	1376	1352	160.82	2.20		1284	v(OC) 23, v(CC) 23, δ(HOC) 35, δ(HCC) 11, δ(OCO) 16
v16	1347	1324	10.38	1.37	1294		v(CC) 80
v17	1289	1267	10.18	0.62	1255		v(CC) 15, δ(HCC) 74
v18	1223	1202	151.24	44.57		1165	v(OC) 12, v(CC) 32, δ(HOC) 46
v19	1207	1187	318.43	18.63	1163		v(OC) 15, v(CC) 16, δ(HOC) 41, δ(HCC) 11, δ(CCC) 15
v20	1172	1152	24.82	10.84	1148		v(CC) 21, δ(HCC) 51
v21	1144	1125	76.71	4.44	1127		v(OC) 40, v(CC) 23, δ(HCC) 21
v22	1128	1109	109.87	1.17	1066	1065	v(OC) 39, v(CC) 22, δ(CCC) 17, δ(HCC) 15
v23	1083	1065	29.41	6.29			v(CC) 26, δ(CCC) 38, δ(HCC) 14
v24	1012	995	0.30	0.37	930		τ(HCCC) 79, τ(CCCC) 20
v25	952	935	8.30	1.00	915		τ(HCCC) 65, τ(CCCC) 20
v26	934	918	23.14	3.71		911	v(CC) 19, v(NC) 18, δ(CCC) 18, δ(ONO) 25
v27	891	876	9.52	1.00	862		τ(HCCC) 67, τ(CCCC) 17, τ(OCOC) 11
v28	833	819	26.58	21.09	815	811	v(CC) 27+ δ(CCC) 15, δ(ONO) 37
v29	809	796	15.87	1.29	772		τ(HCCC) 18, τ(CCCC) 19, τ(OCOC) 48
v30	794	781	17.96	0.82	746		τ(HCCC) 13, τ(OCOC) 30, τ(OCON) 33, τ(NCCC) 11
v31	772	759	116.54	0.42	700		τ(HCCC) 12, τ(OCOC) 35, τ(OCON) 25
v32	742	729	48.28	2.67	676		v(CC) 18, v(OC) 12, δ(OCO) 22, τ(OCOC) 15
v33	707	695	42.53	3.02	659		δ(OCO) 12, τ(CCCC) 22, τ(OCOC) 12, τ(OCON) 10

v34	695	683	3.91	7.21	640	$\delta(\text{CCC})$ 44, $\tau(\text{CCCC})$ 12
v35	656	645	13.77	1.52	611	$\delta(\text{CCC})$ 34, $\delta(\text{OCO})$ 45
v36	634	624	84.99	1.46	570	$\delta(\text{CCC})$ 11, $\delta(\text{ONC})$ 16, $\tau(\text{HOCC})$ 31
v37	613	602	29.88	2.60		$\delta(\text{OCC})$ 12, $\tau(\text{HCCC})$ 43, $\tau(\text{CCCC})$ 11
v38	580	571	31.94	8.45		$\tau(\text{HOCC})$ 78
v39	542	533	39.39	1.70	546	$\delta(\text{OCC})$ 14, $\tau(\text{HOCC})$ 24, $\tau(\text{CCCC})$ 29
v40	511	502	9.47	1.26	508	$\delta(\text{CCC})$ 19, $\delta(\text{OCC})$ 44
v41	479	471	33.08	0.24	482	$\nu(\text{CC})$ 25, $\delta(\text{CCC})$ 15, $\delta(\text{OCO})$ 27, $\delta(\text{OCC})$ 14
v42	423	416	5.57	0.46	417	$\tau(\text{HCCC})$ 11, $\tau(\text{CCCC})$ 56
v43	388	381	5.58	1.23	362	$\delta(\text{ONC})$ 24, $\delta(\text{OCC})$ 21, $\tau(\text{CCCC})$ 30
v44	358	352	0.74	4.64		$\nu(\text{CC})$ 19, $\nu(\text{NC})$ 36, $\delta(\text{CCC})$ 14
v45	302	296	0.75	2.46		$\nu(\text{CC})$ 26, $\delta(\text{CCC})$ 22, $\delta(\text{OCO})$ 10, $\delta(\text{NCC})$ 13
v46	279	274	0.89	1.53		$\nu(\text{CC})$ 18, $\delta(\text{CCC})$ 43, $\delta(\text{OCC})$ 16
v47	214	211	1.61	1.59		$\delta(\text{OCC})$ 16, $\tau(\text{CCCC})$ 52
v48	191	187	3.01	1.58	154	$\delta(\text{CCC})$ 33, $\delta(\text{NCC})$ 19, $\tau(\text{ONCC})$ 13, $\tau(\text{CCCC})$ 15, $\tau(\text{OCCC})$ 13
v49	151	148	0.12	2.77		$\tau(\text{CCCC})$ 34, $\tau(\text{NCCC})$ 42
v50	143	141	1.73	0.35	128	$\delta(\text{OCC})$ 10, $\delta(\text{CCC})$ 55, $s(\text{NCC})$ 16
v51	99	98	1.20	2.12		$\delta(\text{CCC})$ 24, $\delta(\text{NCC})$ 10, $\tau(\text{ONCC})$ 26, $\tau(\text{OCCC})$ 19
v52	75	74	1.16	0.37		$\tau(\text{CCCC})$ 71, $\tau(\text{OCCC})$ 20
v53	58	57	1.93	0.78		$\tau(\text{CCCC})$ 23, $\tau(\text{OCCC})$ 66
v54	36	35	0.97	0.55		$\tau(\text{ONCC})$ 40, $\tau(\text{OCCC})$ 54

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

NTPA'nın yapısal ve spektroskopik özellikleri, hem deneysel olarak FT-IR, FT-RAMAN, hem de UV-Vis spektroskopisi ve B3LYP 6-311 ++ G (d, p) düzeyinde elde edilen ab initio yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamaları ile sunulmuştur.

NTPA'nın iki olası monomer ve beş olası kararlı dimer yapısı vardır ve güçlü bir reaktif yapıya sahiptir. Bu nedenle istenen özellikleri elde etmek amacıyla PET ürünlerini modifiye etmek için kullanılabilir.

Dimerler için hesaplanan geometrik parametreler, bileşiğin dimerik formlarda bulunduğunu gösteren deneysel değerlerle daha iyi korelasyon gösterir.

ATP yükleri ve ESP yüzeyleri, bileşiğin reaktivitesinin yalnızca fonksiyonel gruplardan kaynaklandığını göstermesine rağmen nükleer perdeleme özelliklerinin kanıtladığı üzere  $\pi$  –alkil ve  $\pi$  –katyon etkileşimleri oluşturma olasılığı vardır.

NTPA LUMO'su nitro grupta lokalize olup, bu grubun en çok reaktif olan bölge olduğunu gösterir. Toplam elektron yoğunluğu yüzeyi ayrıca bu bölgenin elektrofilik bağlanma bölgesi olduğunu gösterir.

NTPA orta derecede toksik ama diğerleri çok zehirlidir.

NTPA, ftalik asit ile benzer bir şekilde ve tamamen tereftalik asitten farklıdır ve bu nedenle PET ile gelen sağlık problemleri nitrotereftalik asit zenginleştirmeleri yoluyla modifikasyonla azaltılabilir.

## KAYNAKLAR

- [1] Blackadar, C. B. Historical review of the causes of cancer. *World journal of clinical oncology*. 2016, 7(1), 54–86.
- [2] Sax, L. Polyethylene terephthalate may yield endocrine disruptors. *Environmental health perspectives*. 2010, 118(4), 445–448.
- [3] Luciani-Torres, M. G., Moore, D. H., Goodson, W. H., ve Dairkee, S. H. Exposure to the polyester PET precursor--terephthalic acid induces and perpetuates DNA damage-harboring non-malignant human breast cells. *Carcinogenesis*. 2015, 36(1), 168–176.
- [4] Yang, C. Z., Bittner, G. D., Yaniger, S., Klein, D. J., ve Jordan, V. Estrogen Activity in Plastic Products: Yang et al. Respond. *Environmental health perspectives*. 2011, 119(9), 378.
- [5] Irena, G., Jolanta, B., ve Karolina, Z. Chemical modification of poly(ethylene terephthalate) and immobilization of the selected enzymes on the modified film. *Applied Surface Science*. 2009, 255(19), 8293–8298.
- [6] Kint, D., Ilarduya, A., ve Muñoz-Guerra, S. Poly(ethylene terephthalate) Copolymers Containing Nitroterephthalic Units. I. Synthesis and Characterization. 2014.
- [7] Zhang, H., Wang, Z., ve Liu, O. Development and validation of a GC–FID method for quantitative analysis of oleic acid and related fatty acids. *Journal of Pharmaceutical Analysis*. 2015, 5(4), 223–230.
- [8] Sears, W., Richards, J. A., Zemansky, M. W. *Modern Üniversite Fiziği Cilt: 2 Elektrik*. Çağlayan Kitabevi, Ankara, 1990.
- [9] Erdik, E. *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*. Gazi Kitabevi, Ankara, 2008.
- [10] Whiffen, D: H. *Spectroscopy*, 2nd. Prentice Hall Press, 1972.
- [11] SARIKAYA, Y. *Fizikokimya*. Gazi Kitabevi, Ankara, 2013.
- [12] Banwell, C. N. *Raman Spectroscopy. Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. 1983, 124–154.
- [13] Bernath, P. *Spectra of Atoms and Molecules*, Third Edit. 2015.
- [14] Ovalles, J. F., Galignani, M., Brunetto, M. R., Rondón, R. A., ve Ayala, C. Reagent-free determination of amikacin content in amikacin sulfate injections by FTIR derivative spectroscopy in a continuous flow system. *Journal of Pharmaceutical Analysis*. 2014, 4(2), 125–131.
- [15] Turhan, O. Bazı Organik Reaksiyonların ve Metal Ligant Etkileşmelerinin FT-IR ile Eşzamanlı İncelenmesi. 2008.
- [16] Solomons, G., Fryhle, C. B., Prof. Dr. Cavit Uyanık (Çevirmen). *Organik Kimya*, 11. baskı. Literatür Yayıncılık, 2016.
- [17] Yıldız, A., Genç, Ö. *Enstrümantal analiz*. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 1993.
- [18] BEŞERGİL, B. *ENSTRÜMENTAL ANALİZ Temel İlkeler*. Gazi Kitabevi.
- [19] Yurdakul, Ş. *Spektroskopi ve Grup Teorisinin Temelleri*. Gazi Kitabevi, Ankara, 2010.
- [20] Pulay, P. Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules. *Molecular Physics*. 1969, 17(2), 197–204.
- [21] Pulay, P. *Analytical Derivative Methods in Quantum Chemistry*. Advances in Chemical Physics. 2007.
- [22] Fock, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*. 1930, 61(1), 126–148.

- [23] Hartree, D. R. *The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods.* University Press, Cambridge, 2008, 1928.
- [24] Haken, H., Wolf, H. C. *Atom ve Kuantum Fiziği Deneyler ve Teoriye Giriş.* Değişim Yayınları, 2000.
- [25] Slater, J. C. Note on Hartree's Method. *Physical Review.* 1930, 35(2), 210–211.
- [26] KECEL, S. Kinaldin (quinaldine) molekülünün titreşimsel spektrumunun, kuantum kimyasal hesaplama yöntemleriyle yorumlanması An interpretation of the vibrational spectrum of quinaldine by quantum chemical calculations. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, 2005.
- [27] AVCI, D. Melamin diborat molekülünün molekül yapısının ve titreşim frekanslarının teorik olarak incelenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, 2005.
- [28] Thomas, L. H. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.* 1927, 23(5), 542–548.
- [29] Dirac, P. A. M. The basis of statistical quantum mechanics. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.* 1929, 25(1), 62–66.
- [30] Fermi, E. Un Metodo Statistico per la determinazione di Alcune priorieta dell' atome. *Rend. Accad. Naz. Lincei.* 1927, 6, 602.
- [31] Slater, J. C. A Generalized Self-Consistent Field Method. *Physical Review.* 1953, 91(3), 528–530.
- [32] Slater, J. C. A Simplification of the Hartree-Fock Method. *Physical Review.* 1951, 81(3), 385–390.
- [33] Hohenberg, P., Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review.* 1964, 136(3B), B864–B871.
- [34] Kohn, W., Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review.* 1965, 140(4A), A1133–A1138.
- [35] KURT, M. Investigation of the structure of some metal(II) benzimidazole compounds by vibrational spectroscopy and molecular structure and vibrational spectra of 1,2-bis(4-pyridyl) ethane by density functional theory and ab-initio hartree-fock calculations. 2003, 123.
- [36] Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics.* 1993, 98(7), 5648–5652.
- [37] Soltani, S. *Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods.* 2013, 335.
- [38] Parr, R. G., Yang, W., Soc, C., Ayers, P. W., Levy, M. Perspective Perspective on 'Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity'. 2000, 353–354.
- [39] Boto, R. Revealing strong interactions with the reduced density gradient : a benchmark for covalent , ionic and charge-shift bonds. 2017.
- [40] Morino, Y., Kuchitsu, K. A Note on the Classification of Normal Vibrations of Molecules. *The Journal of Chemical Physics.* 1952, 20, 1809–1810.
- [41] Taylor, W. J. Distribution of Kinetic and Potential Energy in Vibrating Molecules. *The Journal of Chemical Physics.* 1954, 22(10), 1780.
- [42] Miyazawa, T., Shimanouchi, T., Mizushima, S. I. Normal Vibrations of N-Methylacetamide. *Chemical Physics.* 1958, 29, 611–616.
- [43] Zerbi, G., Overend, J., Crawford Jr, B. Urey-Bradley Force Constants of Methanol. *Chemical Physics.* 1963, 38, 122–127.
- [44] Keresztury, G., Jalsovszky, G. An alternative calculation of the vibrational potential energy distribution. *Journal of Molecular Structure.* 1971, 10(2), 304–305.
- [45] Pulay, P., Fogarasi, G., Pang, F., Boggs, J. E. Systematic ab initio gradient

- calculation of molecular geometries, force constants, and dipole moment derivatives. *Journal of the American Chemical Society*. 1979, 101(10), 2550–2560.
- [46] Hall, C. *An ab Initio Study of Biological Systems* Matthew Segall. 1997.
- [47] SEGALL, M. D., PICKARD, C. J., SHAH, R., PAYNE, M. C. Population analysis in plane wave electronic structure calculations. *Molecular Physics*. 1996, 89(2), 571–577.
- [48] Segall, M. D., Shah, R., Pickard, C. J., Payne, M. C. “Population analysis of plane-wave electronic structure calculations of bulk materials. 1996, 54(23), 317–320.
- [49] Sánchez-Portal, D., Artacho, E., Soler, J. M. Analysis of atomic orbital basis sets from the projection of plane-wave results. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1996, 8(21), 3859–3880.
- [50] Sanchez-Portal, D., Artacho, E., Soler, J. M. Projection of plane-wave calculations into atomic orbitals. *Solid State Communications*. 1995, 95(10), 685–690.
- [51] Mulliken, R. S. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I. 1955, 23(10), 1833–1840.
- [52] Frisch, J. 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., J. Bloino, J., Janesko, B. G. Gaussian16 {R}evision {A}.03. 2016.
- [53] R. D., T. A. K., Millam, J. M. GaussView {V}ersion {6}. 2016.
- [54] Atac, A., Karaca, C., Gunnaz, S., ve Karabacak, M. Vibrational (FT-IR and FT-Raman), electronic (UV-Vis), NMR (1H and 13C) spectra and reactivity analyses of 4,5-dimethyl-o-phenylenediamine. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*. 2014, 130, 516–525.
- [55] Bardak, F. 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.
- [56] Atac, A., Karabacak, M., Karaca, C., Kose, E. NMR, UV, FT-IR, FT-Raman spectra and molecular structure (monomeric and dimeric structures) investigation of nicotinic acid N-oxide: A combined experimental and theoretical study. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*. 2012, 85(1), 145–154.
- [57] Karaca, C., Atac, A., ve Karabacak, M. Conformational analysis, spectroscopic study (FT-IR, FT-Raman, UV, 1H and 13C NMR), molecular orbital energy and NLO properties of 5-iodosalicylic acid. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*. 2015, 136B, 295–305.
- [58] Karaca, C., Atac, A., ve Karabacak, M. Quantum chemical calculation (electronic and topologic) and experimental (FT-IR, FT-Raman and UV) analysis of isonicotinic acid N-oxide. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*. 2015, 140, 85–95.
- [59] Jamróz, M. H. *Vibrational Energy Distribution Analysis VEDA 4*. 2004.
- [60] Lu, T., Chen, F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of Computational Chemistry*. 2012, 33(5), 580–592.
- [61] Petersilka, M., Gossmann, U. J., Gross, E. K. U. Excitation Energies from Time-Dependent Density-Functional Theory. *Phys. Rev. Lett*. 1996, 76(8), 1212–1215.



- [62] Bauernschmitt, R., Ahlrichs, R. Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory. 1996, 2614.
- [63] Jamorski, C., Casida, M., Salahub, D. Dynamic polarizabilities and excitation spectra from a molecular implementation of time-dependent density-functional response theory: N<sub>2</sub> as a case study. *The Journal of Chemical Physics*. 1996, 104, 5134–5147.
- [64] O’Boyle, N. M., Tenderholt, A. L., Langner, K. M. A library for package-independent computational chemistry algorithms. *Journal of computational chemistry*. 2008, 29(5), 839–845.
- [65] Johnson, E. R., Keinan, S., Mori-Sanchez, P., Contreras-Garcia, J., Cohen, A. J., Yang, W. Revealing noncovalent interactions. *Journal of the American Chemical Society*. 2010, 132(8). 6498–6506.
- [66] Humphrey, W., Dalke, A., Schulten, K. VMD: visual molecular dynamics. *Journal of molecular graphics*. 1996, 14(1), 27-28,33-38.
- [67] Chen, J. J., Guo, M. L. Pyridinium 4-carb-oxy-2-nitro-benzoate. *Acta Crystallographica Section E*. 2007, 63(3), o1400--o1401.
- [68] Pan, T. T., Liu, J. G., Xu, D. J. Benzimidazolium hydrogen nitroterephthalate. *Acta Crystallographica Section E*. 2005, 61(12), o3996–o3997.
- [69] Kose, E., Atac, A., Karabacak, M., Nagabalasubramanian, P. B., Asiri, A. M., Periandy, S. FT-IR and FT-Raman , NMR and UV spectroscopic investigation and hybrid computational ( HF and DFT ) analysis on the molecular structure of mesitylene. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2013, 116, 622–634.
- [70] Karabacak, M., Çinar, M., Unal, Z., Kurt, M. FT-IR, UV spectroscopic and DFT quantum chemical study on the molecular conformation, vibrational and electronic transitions of 2-aminoterephthalic acid. *Journal of Molecular Structure*. 2010, 982, 22–27.
- [71] Karabacak, M., Kose, E., Atac, A. Molecular structure ( monomeric and dimeric structure ) and HOMO – LUMO analysis of 2-aminonicotinic acid: A comparison of calculated spectroscopic properties with FT-IR and UV – vis. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2012, 91, 83–96.
- [72] Ahmed, M. K., Henry, B. R. Gas-phase overtone spectral investigation of structurally and conformationally nonequivalent carbon-hydrogen bonds in trimethylbenzenes. *The Journal of Physical Chemistry*. 1986, 90(9), 1737–1739.
- [73] Prasad, J. V., Rai, S. B., Thakur, S. N. Overtone spectroscopy of benzene derivatives using thermal lensing. 1989, 164(6), 629–634.
- [74] Pan, T. T., Liu, J. G., Xu, D. J. Benzimidazolium hydrogen nitroterephthalate. *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*. 2005, 61, O3996–O3997.
- [75] Hirshfeld, F. L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theoretica chimica acta*. 1977, 44(2), 129–138.
- [76] Mulliken, R. S. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. II. Overlap Populations, Bond Orders, and Covalent Bond Energies. 1955, 23(10), 1841–1846.
- [77] Mulliken, R. S. Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. III. Effects of Hybridization on Overlap and Gross AO Populations. *The Journal of Chemical Physics*. 1955, 23, 2338–2342.

- [78] R. S. Mulliken, *Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. IV. Bonding and Antibonding in LCAO and Valence-Bond Theories*, c. 23. 1955.
- [79] Cioslowski, J. A new population analysis based on atomic polar tensors. *Journal of the American Chemical Society*. 111(22), 8333–8336.
- [80] Mao, J. X. *Atomic Charges in Molecules : A Classical Concept in Modern Computational Chemistry*. 2014, 2(2).
- [81] Sjöberg, P., Murray, J. S., Brinck, T., Politzer, P. Average local ionization energies on the molecular surfaces of aromatic systems as guides to chemical reactivity. *Canadian Journal of Chemistry*. 1990, 68(8), 1440–1443.
- [82] Fuentealba, P., Florez, E., Tiznado, W. Topological Analysis of the Fukui Function. *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2010, 6(5), 1470–1478.
- [83] Bader, R. F. W., Nguyen-Dang, T. T. *Quantum Theory of Atoms in Molecules—Dalton Revisited*. P.-O. Löwdin, Ed. Academic Press, 1981, 63–124.
- [84] Bader, R. F. W. *Atoms in molecules*. *Accounts of Chemical Research*. 1985, 18(1), 9–15.
- [85] Bohórquez, H. J., Boyd, R. J., Matta, C. F. *Molecular Model with Quantum Mechanical Bonding Information*. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2011, 115(45), 12991–12997.
- [86] Kumar, P. S. V., Raghavendra, V., Subramanian, V. Bader's Theory of Atoms in Molecules ( AIM ) and its Applications. 2016, 128(10), 1527–1536.
- [87] Klod, S., Kleinpeter, E. Ab initio calculation of the anisotropy effect of multiple bonds and the ring current effect of arenes—application in conformational and configurational analysis. *J. Chem. Soc. {,} Perkin Trans. 2*. 2001, 10, 1893–1898.
- [88] Fallah-bagher-shaidaei, H., Chaitanya, S., Gaussian, J. A. Which NICS Aromaticity Index for Planar  $\pi$  Rings is Best ?. 2004, 1–18.
- [89] Kleinpeter, E., ve Koch, A. Antiaromaticity Proved by the Anisotropic Effect in H-1 NMR Spectra. *The journal of physical chemistry. A*. 2012, 116, 5674–5680.
- [90] Bardak, F. 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.
- [91] Kose, E., Atac, A., Bardak, F. The structural and spectroscopic investigation of 2-chloro-3-methylquinoline by DFT method and UV–Vis, NMR and vibrational spectral techniques combined with molecular docking analysis. *Journal of Molecular Structure*. 2018, 1163.
- [92] Karabacak, M., Kose, E., Atac, A., Asiri, A. M., Kurt, M. Monomeric and dimeric structures analysis and spectroscopic characterization of 3,5-difluorophenylboronic acid with experimental (FT-IR, FT-Raman,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR, UV) techniques and quantum chemical calculations. *Journal of Molecular Structure*. 2014, 1058, 79–96.
- [93] Ramalingam, S., Karthikeyan, N., Joseph Prince, J., Periandy, S. Electronic [UV–Visible] and vibrational [FT-IR, FT-Raman] investigation and NMR–mass spectroscopic analysis of terephthalic acid using quantum Gaussian calculations. *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2015, 139, 229–242.
- [94] Wiley, J. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and*

- Charts. *Journal of the American Chemical Society*. 2002, 124(8), 1830.
- [95] Cinar, M., Karabacak, M., Asiri, A. M. An experimental and density functional study on conformational and spectroscopic analysis of 5-methoxyindole-2-carboxylic acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2015, 137, 670–676.
- [96] Gao, J., Hu, Y., Li, S., Zhang, Y., Chen, X. Adsorption of benzoic acid, phthalic acid on gold substrates studied by surface-enhanced Raman scattering spectroscopy and density functional theory calculations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2013, 104, 41–47.



## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ferhat BÜTÜN

Doğum Yeri ve Yılı : Buca, 1988

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : [ferhatbutunn@gmail.com](mailto:ferhatbutunn@gmail.com)

### Eğitim Durumu

Lise : Konak 50. Yıl Lisesi (YDA), 2006

Lisans : Uludağ Üniversitesi, Fizik Bölümü, 2013

Yüksek Lisans : Celal Bayar Üniversitesi, Fizik Bölümü, 2019

### Mesleki Deneyim

MEB : 2019-Devam