

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

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
ATOM VE MOLEKÜL FİZİĞİ BİLİM DALI**

**BAZI AROMATİK BİLEŞİKLERİN SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK OLARAK
İNCELENMESİ**

Zühre ÇALIŞIR

**Danışman
Prof. Dr. Ahmet ATAÇ**

**II. Danışman
Prof. Dr. Mustafa KURT**



MANİSA-2019

**Zühre
ÇALIŞIR**

**BAZI AROMATİK BİLEŞİKLERİN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN
DENEYSEL VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

2019

TEZ ONAYI

Zühre ÇALIŞIR tarafından hazırlanan "**Bazı Aromatik Bileşiklerin Spektroskopik Özelliklerinin Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi**"adlı tez çalışması 17/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri önünde Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Fizik Anabilim Dalı**'nda **DOKTORA TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman

Prof. Dr. Ahmet ATAÇ
Manisa Celal Bayar Üniversitesi



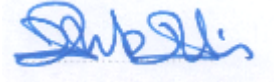
II. Danışman

Prof. Dr. Mustafa KURT
Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi



Jüri Üyesi

Prof. Dr. Ahmet ÇETİN
Manisa Celal Bayar Üniversitesi



Jüri Üyesi

Doç. Dr. Kamil ŞİRİN
Manisa Celal Bayar Üniversitesi



Jüri Üyesi

Doç. Dr. T. Raci SERTBAKAN
Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi



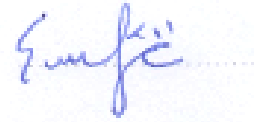
Jüri Üyesi

Dr. Öğr. Üyesi Cihan KÜRKÇÜ
Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi



Jüri Üyesi

Dr. Öğr. Üyesi Etem KÖSE
Manisa Celal Bayar Üniversitesi



TAAHHÜTNAME

Bu tezin Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Zühre ÇALIŞIR



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	I
ŞİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	V
TABLolar DİZİNİ	VII
TEŞEKKÜR.....	IX
ÖZET.....	X
ABSTRACT.....	XI
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	11
2.1. Elektromanyetik Dalgaların Genel Özellikleri.....	11
2.2. Elektromanyetik Spektrum.....	13
2.3. Moleküler Spektroskopi	16
2.3.1. Kızılötesi (Infrared) Spektroskopi	18
2.3.1.1. Molekül Titreşim Türleri.....	21
2.3.1.2. Infrared Spektrometre	25
2.3.1.3. Dispersif Infrared Spektrometre.....	26
2.3.1.4. FT-IR (Fourier Dönüşümlü Infrared) Spektrometre	27
2.3.2. Raman Spektroskopi.....	29
2.3.2.1. Dispersif Raman Spektrometre	32
2.3.2.2. FT-Raman Spektrometre	34
2.3.3. NMR Spektroskopi	35
2.3.4. Ultraviyole-Görünür Bölge (UV-Visible) Spektroskopi	42
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	49
3.1. Materyal.....	49
3.2. Yöntemler	49
3.2.1. Teorik Yöntem.....	49
3.2.2. Deneysel Yöntem.....	50
3.3. Moleküler Modellemede Temel Kavramlar	51
3.3.1. Moleküler Mekanik Yöntemler	53
3.3.2. Elektronik Yapı Yöntemleri	54
3.3.2.1. Ab-Initio Yöntemleri.....	56
3.3.2.2. Hartree Fock Teorisi.....	57
3.3.2.3. Yarı Deneysel (Semi-empirical) Yöntemler.....	58
3.3.2.4. Yoğunluk Fonksiyonel Teori (Density Functional Theory).....	58
3.3.2.5. B3LYP.....	61
3.3.3. Temel (Basis) Set.....	64
3.4. Infrared Spektrumlarının Analizi	68
3.5. Raman Spektrumlarının Analizi	73
3.6. NBO Analizi.....	75
3.7. NMR Spektrumlarının Analizi	77
3.8. UV Spektrumlarının Analizi	79
3.9. HOMO-LUMO Analizi.....	79
3.10. Moleküler Elektrostatik Potansiyel	81
3.11. Mulliken Elektronegativitesi	82
3.12. Termokimyasal Özellikler	82

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	84
4.1. Etil 6- Kloronikotinat Molekülü	84
4.1.1. Etil 6-Kloronikotinat Molekülünün Geometrik Parametreleri	87
4.1.2. Etil 6- Kloronikotinat Molekülünün Titreşim Spektrumları ve İşaretlemeler	89
4.1.3. Etil 6- Kloronikotinat Molekülünün Doğal Bağ Orbitali (NBO) Analizi	102
4.1.4. Etil 6- Kloronikotinat Molekülünün NMR Analizi	103
4.1.5. Etil 6- Kloronikotinat Molekülünün Elektronik Özellikleri	108
4.1.5.1. UV Analizi	108
4.1.5.2. HOMO-LUMO Analizi	110
4.1.5.3. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Yüzeyi	112
4.1.5.4. Mulliken Atomik Yükleri	114
4.1.6. Etil 6- Kloronikotinat Molekülünün Termodinamik Özellikleri	115
4.2. Metil 4-Bromo-2-Kloronikotinat Molekülü	117
4.2.1. Metil 4-Bromo-2-Kloronikotinat Molekülünün Geometrik Parametreleri	120
4.2.2. Metil 4-Bromo-2-Kloronikotinat Molekülünün Titreşim Spektrumları ve İşaretlemeler	122
4.2.3. Metil 4-Bromo-2-Kloronikotinat Molekülünün Doğal Bağ Orbitali (NBO) Analizi	134
4.2.4. Metil 4-Bromo-2-Kloronikotinat Molekülünün NMR Analizi	135
4.2.5. Metil 4-Bromo-2-Kloronikotinat Molekülünün Elektronik Özellikleri	140
4.2.5.1. UV Analizi	140
4.2.5.2. HOMO-LUMO Analizi	142
4.2.5.3. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Yüzeyi	144
4.2.5.4. Mulliken Atomik Yükleri	146
4.2.6. Metil 4-Bromo-2-Kloronikotinat Molekülünün Termodinamik Özellikleri	147
4.3. Metil-5-Bromo-2-Kloronikotinat Molekülü	149
4.3.1. Metil-5-Bromo-2-Kloronikotinat Molekülünün Geometrik Parametreleri	152
4.3.2. Metil-5-Bromo-2-Kloronikotinat Molekülünün Titreşim Spektrumları ve İşaretlemeler	155
4.3.3. Metil-5-Bromo-2-Kloronikotinat Molekülünün Doğal Bağ Orbitali (NBO) Analizi	167
4.3.4. Metil-5-Bromo-2-Kloronikotinat Molekülünün NMR Analizi	168
4.3.5. Metil-5-Bromo-2-Kloronikotinat Molekülünün Elektronik Özellikleri	174
4.3.5.1. UV Analizi	174
4.3.5.2. HOMO-LUMO Analizi	176
4.3.5.3. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Yüzeyi	177
4.3.5.4. Mulliken Atomik Yükleri	180
4.3.6. Metil-5-Bromo-2-Kloronikotinat Molekülünün Termodinamik Özellikleri	181

5. SONUÇ VE ÖNERİLER	184
KAYNAKLAR	187
ÖZGEÇMİŞ	196



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

B	Bor Atomu
B3LYP	Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr
C	Karbon Atomu
CCD	Charge-Coupled Dedector
DFT	Density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyonel Teori)
E6KN	Etil 6- Kloronikotinat Molekülü
FT-IR	Fourier Transform Infrared (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi)
FT-Raman	Fourier Transform Raman (Fourier Dönüşümlü Raman)
GTO	Gaussian Tipi Orbital
H	Hidrojen Atomu
HCl	Hidroklorik Asit
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (En Çok İşgal Edilen Molekül Orbitali)
IR	Infrared (Kızılötesi)
LED	Light Emitting Diode (Işık Yayan Diyot)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (En Düşük İşgal Edilmemiş Molekül Orbitali)
M4B2KN	Metil 4-Bromo-2-Kloronikotinat Molekülü
M5B2KN	Metil-5-Bromo-2-Kloronikotinat Molekülü
N	Azot Atomu
NBO	Natural Bond Orbital (Doğal Bağ Orbitali)
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
PED	Potential Energy Distribution (Potansiyel Enerji Dağılımı)
STO	Slater Tipi Orbital
UV	Ultraviyole
VIS	Visible (Görünür)
π	Pi
σ	Sigma

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Aromatik ve alifatik hidrokarbonlar	3
Şekil 1.2. Piridin ve benzen moleküllerinin yapısı	5
Şekil 1.3. a) Nikotinic Asit, b) Nikotinat, c) Metil Nikotinat, d) Etil Nikotinat Moleküllerinin Yapısı.....	6
Şekil 2.1. Elektromanyetik dalganın üç boyutlu gösterimi	11
Şekil 2.2. Elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeni	12
Şekil 2.3. Elektromanyetik spektrum	14
Şekil 2.4. Kızılötesi spektrumda bağ türleri.....	20
Şekil 2.5. Molekül titreşim türleri	23
Şekil 2.6. Kızılötesi spektroskopide temel ve üst ton enerji geçişleri.....	25
Şekil 2.7. Dispersif infrared spektrometre	26
Şekil 2.8. Izgara monokromatör ve ışınının dalga boylarına ayrılması	27
Şekil 2.9. Fourier dönüşümlü infrared spektrometre	28
Şekil 2.10. Raman spektroskopisinde geçiş türleri	30
Şekil 2.11. Raman ve Rayleigh saçılması	31
Şekil 2.12. Raman spektrumunda saçılma türleri.....	31
Şekil 2.13. Raman spektrometresi.....	32
Şekil 2.14. Dispersif Raman spektrometre.....	33
Şekil 2.15. İnterferometrenin yapısı.....	34
Şekil 2.16. FT-Raman spektrometre	35
Şekil 2.17. NMR spektrometre	41
Şekil 2.18. Sigma ve pi bağları	43
Şekil 2.19. UV-görünür bölge spektroskopisinde elektronik geçişler	45
Şekil 2.20. UV-görünür bölge spektrofotometre.....	47
Şekil 3.1. Moleküler orbital oluşumunda sıralama	76
Şekil 4.1. E6KN molekülünün optimize S1 ve S2 konformasyonları	85
Şekil 4.2. E6KN molekülünün potansiyel enerji eğrisi.....	86
Şekil 4.3. E6KN molekülüne ait teorik ve deneysel infared spektrumları.....	94
Şekil 4.4. E6KN molekülüne ait teorik ve deneysel Raman spektrumları.....	95
Şekil 4.5. E6KN molekülüne ait deneysel dispersif Raman spektrumu	96
Şekil 4.6. E6KN molekülünde dalga sayıları için IR, Raman ve dispersif Raman korelasyon grafikleri	98
Şekil 4.7. E6KN molekülünün deneysel ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	106
Şekil 4.8. E6KN molekülünün teorik ve deneysel NMR korelasyon grafiği.....	107
Şekil 4.9. E6KN molekülünün proton ve karbon NMR korelasyon grafikleri ...	108
Şekil 4.10. E6KN molekülünün etanol çözücüsünde teorik ve deneysel UV spektrumları.....	110
Şekil 4.11. E6KN molekülüne ait HOMO-LUMO enerji farkı	111
Şekil 4.12. E6KN molekülünün 3D MEP ve 2D kontörü	113
Şekil 4.13. E6KN molekülünün Mulliken yükleri	114
Şekil 4.14. E6KN molekülünün C, S ve H korelasyon grafikleri	117
Şekil 4.15. M4B2KN molekülünün optimize S1 ve S2 konformasyonları.....	118
Şekil 4.16. M4B2KN molekülünün potansiyel enerji eğrisi	119
Şekil 4.17. M4B2KN molekülüne ait teorik ve deneysel infared spektrumları ..	127
Şekil 4.18. M4B2KN molekülüne ait teorik ve deneysel Raman spektrumları ..	128
Şekil 4.19. M4B2KN molekülüne ait deneysel dispersif Raman spektrumu.....	128
Şekil 4.20. M4B2KN molekülünde dalga sayıları için IR, Raman ve dispersif Raman korelasyon grafikleri	130

Şekil 4.21. M4B2KN molekülünün deneysel ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	138
Şekil 4.22. M4B2KN molekülünün teorik ve deneysel NMR korelasyon grafiği	139
Şekil 4.23. M4B2KN molekülünün proton ve karbon NMR korelasyon grafikleri	140
Şekil 4.24. M4B2KN molekülünün etanol çözücüsünde teorik ve deneysel UV spektrumları	142
Şekil 4.25. M4B2KN molekülüne ait HOMO-LUMO enerji farkı.....	143
Şekil 4.26. M4B2KN molekülünün 3D MEP ve 2D kontörü	145
Şekil 4.27. M4B2KN molekülünün Mulliken yükleri	146
Şekil 4.28. M4B2KN molekülünün C, S ve H korelasyon grafikleri	148
Şekil 4.29. M5B2KN molekülünün optimize S1 ve S2 konformasyonları.....	150
Şekil 4.30. M5B2KN molekülünün potansiyel enerji eğrisi	151
Şekil 4.31. M5B2KN molekülüne ait teorik ve deneysel infared spektrumları..	159
Şekil 4.32. M5B2KN molekülüne ait teorik ve deneysel Raman spektrumları..	160
Şekil 4.33. M5B2KN molekülüne ait deneysel dispersif Raman spektrumu.....	161
Şekil 4.34. M5B2KN molekülünde dalga sayıları için IR, Raman ve dispersif Raman korelasyon grafikleri	163
Şekil 4.35. M5B2KN molekülünün deneysel ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	171
Şekil 4.36. M5B2KN molekülünün teorik ve deneysel NMR korelasyon grafiği	172
Şekil 4.37. M5B2KN molekülünün proton ve karbon NMR korelasyon grafikleri	173
Şekil 4.38. M5B2KN molekülünün etanol çözücüsünde teorik ve deneysel UV spektrumları.....	175
Şekil 4.39. M5B2KN molekülüne ait HOMO-LUMO enerji farkı.....	176
Şekil 4.40. M5B2KN molekülünün 3D MEP ve 2D kontörü	179
Şekil 4.41. M5B2KN molekülünün Mulliken yükleri	180
Şekil 4.42. M5B2KN molekülünün C, S ve H korelasyon grafikleri	183

TABLolar DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Spektroskopide kullanılan radyasyon türlerinin molekül üzerine etkileri.....	16
Tablo 2.2. Çok atomlu moleküllerin serbestlik dereceleri	22
Tablo 3.1. Moleküllere ait genel bilgiler.....	50
Tablo 3.2. Grup frekansları	70
Tablo 4.1. E6KN molekülünün S1 ve S2 konformasyonlarına ait enerji değerleri	86
Tablo 4.2. E6KN molekülünün S1 ve S2 konformasyonlarının geometri parametreleri ve deneysel değerlerle karşılaştırılması.....	89
Tablo 4.3. E6KN molekülü için teorik ve deneysel olarak elde edilen dalga sayıları ve bu dalga sayılarına ait titreşim işaretlemeleri	99
Tablo 4.4. E6KN molekülünde orbitaller arası etkileşimler	103
Tablo 4.5. E6KN molekülünün deneysel ve teorik (B3LYP/6-311++G(d,p)) ¹ H ve ¹³ C NMR kimyasal kaymaları.....	105
Tablo 4.6. E6KN molekülünün deneysel-teorik soğurma dalga boyları, uyarılma enerjileri (E), osilatör şiddetleri (f) ve elektronik geçiş türleri.....	109
Tablo 4.7. E6KN molekülünün S1 yapısı için hesaplanan enerji değerleri	112
Tablo 4.8. E6KN molekülünde bulunan atomların Mulliken yük değerleri	115
Tablo 4.9. E6KN molekülünün hesaplanan (298.15 K) termodinamik parametreleri	115
Tablo 4.10. E6KN molekülünün sıcaklığa bağlı olarak değişen termodinamik özellikleri	116
Tablo 4.11. M4B2KN molekülünün S1 ve S2 konformasyonlarına ait enerji değerleri	119
Tablo 4.12. M4B2KN molekülünün S1 ve S2 konformasyonlarının geometri parametreleri ve deneysel değerlerle karşılaştırılması	122
Tablo 4.13. M4B2KN molekülü için teorik ve deneysel olarak elde edilen dalga sayıları ve bu dalga sayılarına ait titreşim işaretlemeleri	131
Tablo 4.14. M4B2KN molekülünde orbitaller arası etkileşimler	135
Tablo 4.15. M4B2KN molekülünün deneysel ve teorik (B3LYP/6-311++G(d,p)) ¹ H ve ¹³ C NMR kimyasal kaymaları	137
Tablo 4.16. M4B2KN molekülünün deneysel-teorik soğurma dalga boyları, uyarılma enerjileri (E), osilatör şiddetleri (f) ve elektronik geçiş türleri.....	141
Tablo 4.17. M4B2KN molekülünün S1 yapısı için hesaplanan enerji değerleri	144
Tablo 4.18. M4B2KN molekülünde bulunan atomların Mulliken yük değerleri	147
Tablo 4.19. M4B2KN molekülünün hesaplanan (298.15 K) termodinamik parametreleri	147
Tablo 4.20. M4B2KN molekülünün sıcaklığa bağlı olarak değişen termodinamik özellikleri	148
Tablo 4.21. M5B2KN molekülünün S1 ve S2 konformasyonlarına ait enerji değerleri	151
Tablo 4.22. M5B2KN molekülünün S1 ve S2 konformasyonlarının geometri parametreleri ve deneysel değerlerle karşılaştırılması	154
Tablo 4.23. M5B2KN molekülü için teorik ve deneysel olarak elde edilen dalga sayıları ve bu dalga sayılarına ait titreşim işaretlemeleri	164

Tablo 4.24. M5B2KN molekülünde orbitaller arası etkileşimler	168
Tablo 4.25. M5B2KN molekülünün deneysel ve teorik (B3LYP/6-311++G(d,p)) ¹ H ve ¹³ C NMR kimyasal kaymaları	170
Tablo 4.26. M5B2KN molekülünün deneysel-teorik soğurma dalga boyları, uyarıma enerjileri (E), osilatör şiddetleri (f) ve elektronik geçiş türleri.....	174
Tablo 4.27. M5B2KN molekülünün S1 yapısı için hesaplanan enerji değerleri	177
Tablo 4.28. M5B2KN molekülünde bulunan atomların Mulliken yük değerleri	181
Tablo 4.29. M5B2KN molekülünün hesaplanan (298.15 K) termodinamik parametreleri	182
Tablo 4.30. M5B2KN molekülünün sıcaklığa bağlı olarak değişen termodinamik özellikleri	182



TEŞEKKÜR

Doktora tezimin her aşamasında bana destek olan, bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren, lisans eğitimimden itibaren her yönüyle kendime örnek aldığım, kendisini tanımaktan büyük onur duyduğum sevgili danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet ATAÇ' a yürekten teşekkür ederim.

Bilgi ve tecrübeleri ile doktora eğitimimde değerli zamanımı ayırarak desteğini hiç eksik etmeyen, meslek hayatımın tüm aşamalarında bana yardımcı olan, fikirleri ile beni aydınlatan, değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa KURT' a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yardımsever yönlerini her zaman hissettiğim değerli arkadaşlarım Dr. Öğr. Üyesi Emine BABUR ŞAŞ' a, Dr. Öğr. Üyesi Etem KÖSE' ye ve Dr. Öğr. Üyesi Cihan KÜRKÇÜ'ye çok teşekkür ederim.

Spektrumların kaydedilmesinde destek veren Öğr. Gör. Dr. Murat ÇINARLI' ya, her konuda yardımlarını ve desteğini hissettiğim Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK hocama ve meslek hayatımda emeği geçen Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Fizik Bölümü'nde bulunan diğer hocalarıma da teşekkürü bir borç bilirim.

Bu doktora tezini '2013-081' proje numarası ile destekleyen Manisa Celal Bayar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne ve 'FEF.A4.17.011' proje numarası ile destekleyen Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca maddi ve manevi açıdan her zaman yanımda olan, yaşadığım zorlu süreçlerde aramızda bulunan mesafelere rağmen sevgi ve ilgilerini hissettirerek bana destek olan aileme sonsuz teşekkür ederim.

Zühre ÇALIŞIR
Manisa, 2019

ÖZET

Doktora Tezi

Bazı Aromatik Bileşiklerin Spektroskopik Özelliklerinin DeneySEL ve Teorik Olarak İncelenmesi

Zühre ÇALIŞIR

Manisa Celal Bayar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet ATAÇ

II. Danışman: Prof. Dr. Mustafa KURT

Bu çalışmada, aromatik bileşikler sınıfında bulunan Etil 6-Kloronikotinat, Metil 4-Bromo-2-Kloronikotinat, Metil-5-Bromo-2-Kloronikotinat (E6KN, M4B2KN, M5B2KN) moleküllerinin spektroskopik özellikleri deneySEL ve teorik olarak ilk kez incelendi.

Moleküllerin kararlı olduğu yapılar belirlendikten sonra molekül yapıları, titreşim frekansları, elektronik özellikleri, termodinamik özellikleri teorik olarak hesaplandı. Bu moleküllerin tüm teorik hesaplamaları DFT/B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak yapıldı.

Teorik sonuçlarla deneySEL sonuçların birlikte değerlendirilebilmesi için bileşiklerin Fourier Transform Infrared (FT-IR), Fourier Transform Raman (FT-Raman), Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ve Ultraviyole (UV) spektrumları kaydedildi. Moleküllerin temel titreşim modlarının işaretlemeleri Potansiyel Enerji Dağılımı (PED) sonuçlarına göre yapıldı. Yapılan çalışmalar sonucunda teorik ve deneySEL verilerin uyum içerisinde olduğu gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: Etil 6-Kloronikotinat, Metil 4-Bromo-2-Kloronikotinat, Metil-5-Bromo-2-Kloronikotinat, DFT, FT-IR, FT-Raman.

2019, 196 sayfa

ABSTRACT

PhD Thesis

Experimental and Theoretical Investigation of the Spectroscopic Properties of Some Aromatic Compounds

Zühre ÇALIŞIR

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

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet ATAÇ

Co-Supervisor: Prof. Dr. Mustafa KURT

In this study, spectroscopic properties of Ethyl 6-Chloronicotinate, Methyl 4-Bromo-2-Chloronicotinate, Methyl-5-Bromo-2-Chloronicotinate (E6CIN, M4B2CIN, M5B2CIN) molecules, which are located in the aromatic compound classes, were studied experimentally and theoretically for the first time.

After determining the most stable structures of the molecules, molecular structures, vibration frequencies, electronic properties, thermodynamic properties were calculated theoretically. All theoretical calculations of these molecules were performed by using DFT / B3LYP method and 6-311 ++ G (d, p) basis set.

In order to evaluate experimental results with the theoretical results, Fourier Transform Infrared (FTIR), Fourier Transform Raman (FT-Raman), Nuclear Magnetic Resonance (NMR), and Ultraviolet (UV) spectra of the compounds were recorded. Assignments of the fundamental vibrational modes of the molecules were made according to the potential energy distribution (PED). As a result of these studies the theoretical and experimental data were found to be in a good agreement.

Keywords: Ethyl 6-Chloronicotinate, Methyl-4-Bromo-2-Chloronicotinate, Methyl-5-bromo-2-Chloronicotinate, DFT, FT-IR, FT- Raman.

2019, 196 pages

1. GİRİŞ

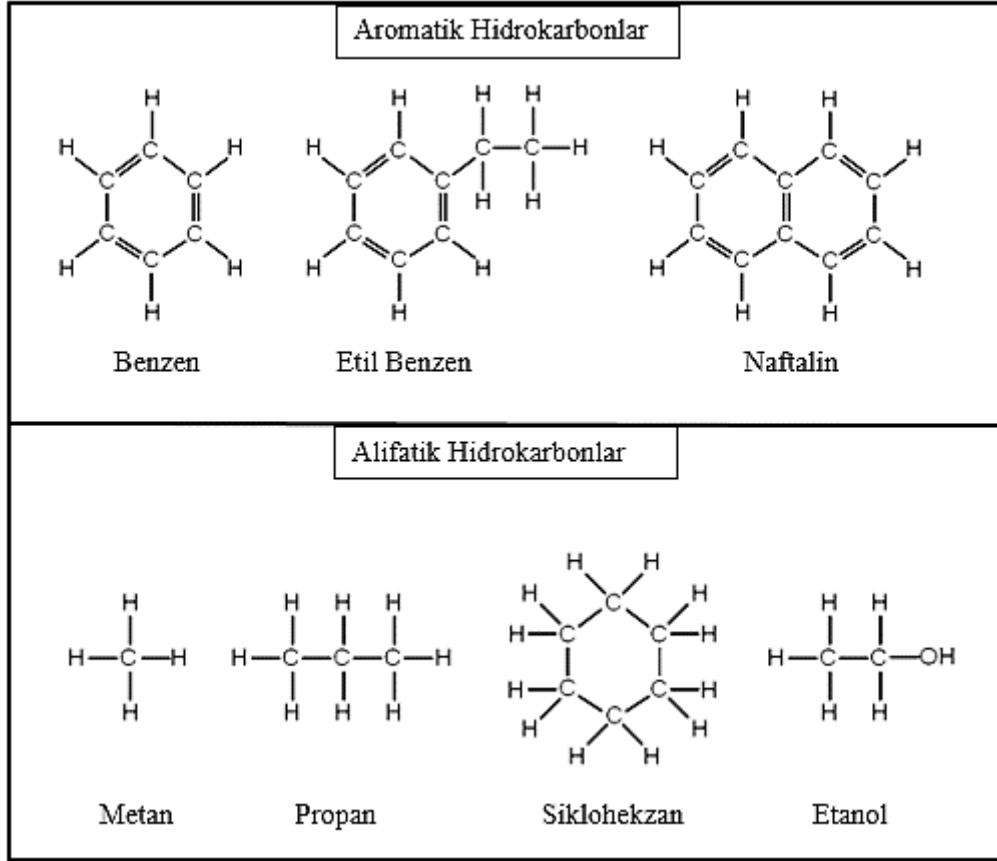
Karbon dünyadaki tüm canlılar için önemli bir elementtir. Karbon, hidrojen, azot, oksijen gibi diğer elementlerle bileşikler meydana getirerek doğamızdaki canlı hayatı oluşturur. Evrende bulunma miktarına göre karbon altıncı sırada yer alır. Yeryüzünde karşılaşılan kömür yatakları karbon elementinin doğada serbest biçimde bulunma şekillerinden biridir. Soluduğumuz havada ise karbon yaklaşık % 0.034 oranında karbondioksit olarak karşımıza çıkar. Bunların yanı sıra karbon elementi çelik malzemelerin üretimi, demir malzemelerin işlenmesi, plastik ve lastik endüstrisi, matbaa mürekkebi, kurşun kalem üretimi gibi farklı kullanım alanlarına sahiptir. Karbon elementi kuvvetli, kararlı karbon-karbon (C-C) ve karbon-hidrojen (C-H) bağları oluşturabilir. Ayrıca bu element aynı türdeki atomların birbirleriyle kararlı uzun-zincirli ve halkalı bileşikler yapabildiği tek elementtir. Karbon atomları dört değerlikli olduğu için diğer atomlarla dört bağ yapabilme kapasitesine sahiptir. Bu özelliğiyle karbon atomları diğer atomlarla çeşitli şekillerde bağ yapmak suretiyle farklı türlerdeki organik bileşiklerin yapısında bulunabilir.

Organik sözcüğü organizmadan türemiştir. Geçtiğimiz birkaç yüzyıl içerisinde organik bileşiklerin cam malzemelerin yapımında, kumaş ve dokumaların boyanmasında, temizlik malzemesi olarak sabun üretiminde, hastalıkları tedavi etmek amacıyla ilaç üretiminde yaygın olarak kullanıldığı bilinmektedir. Organik bileşiklerin hastalıkların tedavisinde kullanımı, ilk olarak söğüt ağacından elde edilen bitki özünün ağrı kesici etkisinin keşfedilmesiyle başlamıştır. Bunun nedeni söğüt ağacının yapısında aspirinin etken maddesi olan asetilsalisilik asitin bulunmasından kaynaklanmaktadır. Farmakolojide bu derece önemli olan aspirin, ilk olarak Felix Hoffmann'ın laboratuvar ortamında saf asetilsalisilik asiti sentezlemesiyle elde edilmiştir. Organik bileşiklerle ilgili laboratuvar araştırmaları, inorganik bileşiklerle ilgili olan araştırmalara göre daha sonra başlamıştır. Bunun en önemli sebebi o yıllarda kimyacıların vitalizm teorisini kabul etmeleri idi. Bu teoriye göre bir maddenin organik bileşik olarak tanımlanabilmesi için vital force olarak bilinen “yaşam gücü” ne sahip olması gerekmektedir [1]. Yaşam gücü ise sadece canlı organizma kaynaklıdır. Kimyagerler 19.yüzyılda karmaşık yapıda ve sadece canlı organizma kaynaklı olduklarını düşündükleri için organik malzemeler yerine, inorganik malzemelerle çalışmayı tercih ettiler. İnorganik malzemelerin canlılar tarafından

sentezlenme aşamasının gerekli olmaması bu malzemelere ulaşmanın daha kolay ve ucuz olmasına neden olmaktadır. Organik malzemelerin canlı kaynaklı olarak sınıflandırılmasıyla birlikte inorganik-organik kavramları oluşmaya başlamıştır.

1828 yılına kadar tüm organik bileşiklerin kaynağı bitki ve hayvan kökenli olarak biliniyordu. Alman kimyager Friedrich Wöhler'in inorganik bir madde olan amonyum siyanattan (NH_4OCN) canlılarda bulunan organik bir madde olan üreyi sentezlemesi sonucu vitalizm görüşü yok olmuştur [2]. Wöhler'in keşfiyle organik malzemelerin de inorganik malzemeler gibi laboratuvar ortamında sentezlenmesi laboratuvarında çalışan tüm araştırmacılara yeni bir dönem başlatmıştır. Laboratuvarında sentezlenen bu malzemelerin sayısı gelişen teknoloji ve artan ihtiyaçlar doğrultusunda her geçen gün artmaktadır. Örneğin bitkisel kaynaklı olan ilaçlar laboratuvar ortamında daha fazla miktarda ve daha ucuz olarak yapay yolla üretilmektedir. Böylece modern laboratuvarlarda üretilen bu ilaçlar birçok hastalığın tedavisinde kullanılmaktadır. Organik bileşiklerle ilgili olan araştırmalar, endüstri alanında petrolün ayrışma yöntemiyle bileşenlerine ayrıştırılmasıyla karşımıza çıkar. Bileşenlerine ayrılan petrolün ulaşım araçlarında yakıt olarak kullanılmasının dışında asfalt, plastik, lastik sanayi gibi farklı alanlarda da kullanıldığı bilinmektedir.

Hidrokarbonlar; yapılarında sadece karbon ve hidrojen atomu bulunduran, C_xH_y şeklinde gösterilebilen kimyasal bileşiklerdir. Hidrokarbon olarak tanımladığımız karbon ve hidrojen içeren bu bileşiklerin sayısı oldukça fazla olduğundan, sınırsız araştırma konusuna sahiptir. Organik bileşiklerin sistematik sınıflandırılmasında öncelikli olarak hidrokarbonların adlandırılması dikkate alınır. Bu yönüyle hidrokarbonlar organik kimyada teorik olarak da son derece önemlidir. Hidrokarbonların birçoğu endüstriyel alanlarda kullanılır. Örneğin CH_4 olarak gösterilen metan molekülü en basit yapıdaki hidrokarbonlardandır. Metan, %70-90 oranında doğal gazın içerisinde bulunan ve günlük hayatta kullanılan bir yakıttır. Hidrokarbonlar yapılarına göre alifatik ve aromatik hidrokarbonlar olarak sınıflandırılırlar (Şekil 1.1.). Alifatik hidrokarbonlar yapılarında hidrojen ve karbon atomlarının bulunduğu düz, zincirli, dallanmış ya da halkalı şekilde olabilirler. Aromatik hidrokarbonlar ise halkalı yapıya sahiptirler.



Şekil 1.1. Aromatik ve alifatik hidrokarbonlar

Aromatik kelimesi ilk olarak 1856 yılında August Wilhelm Hoffman tarafından yazılan bir makalede kimyasal bir terim olarak kullanılmıştır [3]. Kimyasal araştırmaların yapıldığı eski yıllarda bilinen hidrokarbonların çoğu kokulu olduğundan aromatik bileşikler o yıllarda aromatik hidrokarbonlar olarak sınıflandırılmıştır. Bu alandaki araştırma sayısı arttıkça, her aromatik bileşiğin kokulu olmamasının yanı sıra her kokulu bileşiğin de aromatik olmadığı araştırmalar sonucunda ortaya çıkmıştır. Bir molekülün yapısında bulunan atomlar halka şeklinde birbirini izleyen çift ve tek bağla birbirine bağlanmış ve moleküldeki elektronlar atomlar etrafında serbestçe dönebiliyorsa bu molekül aromatik olarak tanımlanabilir. Aromatik bileşiklerin en çok bilinen özelliği diğer organik bileşiklere göre daha kararlı olmalarıdır. Aromatik bileşikler kararlı olduklarından dolayı katılma tepkimesi vermezler. Bu kararlılık ya da aromatiklik 1931 yılında Hückel tarafından modellenerek Hückel Kuralları şeklinde tanımlanmıştır. Bu modele göre bir molekülün aromatik bileşik olabilmesi için aşağıdaki özelliklere sahip olması gerekmektedir.

1) Bileşik halkalı ve düzlemsel yapıda olmalıdır.

2) Bileşiğin halkalı yapısındaki bağlar konjuge olmalıdır (Halkadaki birbirini takip eden bağların çift-tek şeklinde sıralı olması).

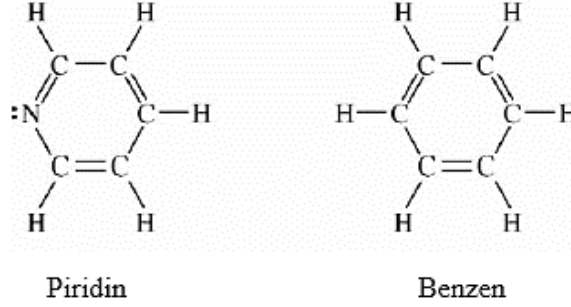
3) Bileşik $(4n+2)$ sayıda delokalize π bağı içermelidir. ($n=0, 1, 2, 3, \dots$)

Aromatik hidrokarbonlar aren [4] ya da aril hidrokarbonlar [5] olarak da adlandırılmaktadır. Aromatik hidrokarbonlar düzlemsel benzen halkalarından meydana gelmektedir. Aromatik bileşikler endüstride yaygın kullanım alanına sahiptir. Petrolün rafine edilmesi ya da kömür katranının damıtılması sonucu elde edilen malzemelerden fenol, anilin, polyester ve naylon gibi önemli aromatik hidrokarbonlar elde edilir. Dünyada her yıl milyon ton düzeyinde aromatik bileşik üretildiği bilinmektedir. Doğada bulunan canlıların biyokimyasında aromatik bileşikler önemli rollere sahiptirler. Proteinlerin temel yapı taşı olan aminoasitleri oluşturan moleküllerden fenilalanin, triptofan ve tirozin de aromatik bileşiklerdendir. Ayrıca hücrelerimizdeki gen şifrelerini taşıyan DNA ve RNA daki nükleotitlerin (adenin, timin, sitozin, guanin, urasil) yapısında bulunan pürin ve pirimidin türevi moleküller aromatik bileşiklerdir.

Aromatik hidrokarbonlar içerisindeki en önemli organik bileşik benzen molekülüdür. Oldukça kararlı olan bu molekül C_6H_6 olarak gösterilir. Flor, klor, brom, iyot ve birçok fonksiyonel grubun benzen molekülünde bulunan hidrojenlerden birinin yerine geçmesiyle birçok aromatik bileşik türer. Bunların içinde en çok bilinenleri karboksilik asitler ($COOH$) grubu ile karakterize, ketonlar (CO) grubu ile karakterize, fenoller (OH) ile karakterize aminler (NH_2) ile karakterize ve nitro bileşikleri (NO_2) ile karakterizedir. Önceki yıllarda laboratuvar ortamlarında çok küçük miktarlarda sentezlenen benzen türevi bileşikler bugün sanayide çözücü olarak kullanılmaktadır. Aromatik bileşiklerden bazıları birbirine katılmış iki veya üç benzen çekirdeğinden meydana gelmektedir. Örneğin naftalin iki, antrasen üç benzen çekirdeği ihtiva eder.

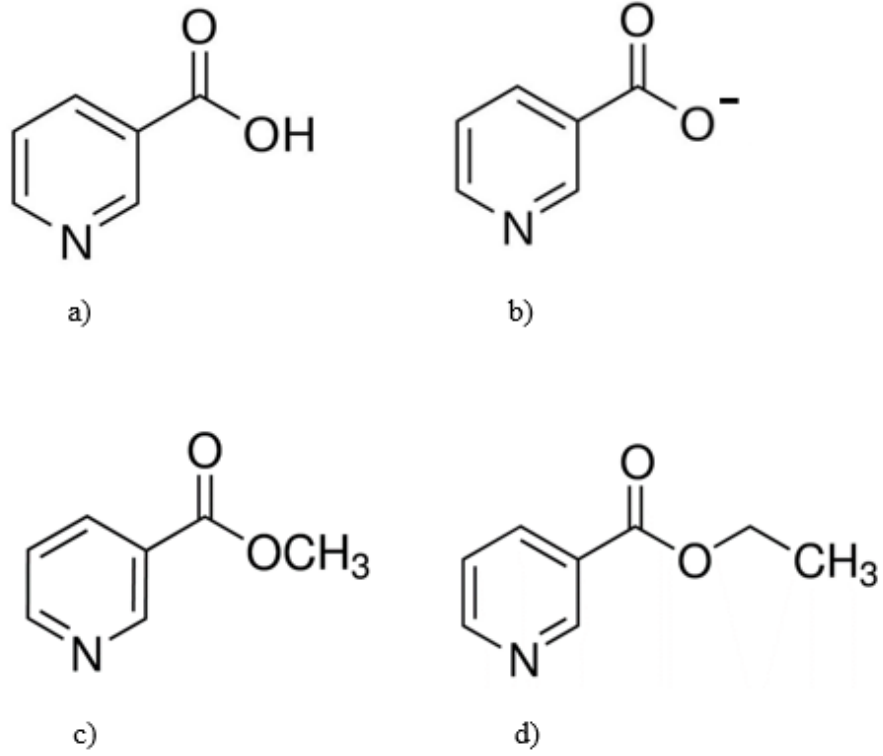
Hidrokarbon olarak tanımlanan aromatik bileşiklerin yapısında sadece karbon ve hidrojen atomları bulunur. Bir aromatik bileşiğin molekül yapısında karbon ve hidrojen atomlarından farklı olarak diğer elementlerin atomları da bulunuyorsa bu tür bileşikler heteroaromatik bileşikler olarak tanımlanmaktadır. Heteroaromatik bileşiklerde aromatik halkanın bir ya da daha fazla atomu karbondan farklı bir elementtir. Aromatik halkada bulunan heteroatomlar N(azot), O(oksijen), S(kükürt)

vb. elementlerinin atomları olabilir. Piridin, pirazin, pirazol molekülleri heteroaromatik bileşiklere örnek verilebilir. Heteroaromatik bileşikler farmakolojide ilaç ve vitaminlerin üretiminde oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.



Şekil 1.2. Piridin ve benzen moleküllerinin yapısı

Piridin molekülü benzen molekülünün halkasındaki karbonlardan birinin yerine azot atomunun gelmesiyle oluşmuştur. 1849 yılında İskoçyalı kimyacı Thomas Anderson tarafından keşfedilmiştir. Molekül formülü C_5H_5N olarak gösterilir. Şekil 1.2. den görüldüğü üzere iki molekül arasındaki tek fark aromatik halkadaki azot (N) atomudur. Piridin molekülünün yapısında azot atomunun bulunması benzen molekülüne göre daha farklı özellikler taşımasına neden olur. Örneğin oldukça kararlı yapıya sahip olan benzen molekülü suda çözünmezken piridin molekülü suda çözünmektedir. Piridin molekülünün kaynama noktası $115.3\text{ }^{\circ}\text{C}$, benzen molekülünün kaynama noktası $80.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ dir. Piridin suda çözünebilirliği ve yüksek kaynama noktası piridin molekülünün benzen molekülüne göre dipol momentinin daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Piridin endüstri ve kimyasal araştırmalarda yaygın olarak kullanılan çözücülerden biridir. Piridin benzen gibi birçok aromatik bileşiğin başlangıç maddesi olduğundan oldukça önemli bir moleküldür. Tek başına piridin molekülü yutulduğunda, bulunduğu ya da ciltle temasında sağlık açısından zararlı olmasına rağmen bu molekülün türevleri ilaç sanayiinde kullanılmaktadır. İnsan metabolizmasında hormon üretiminde, sinir sisteminin sağlıklı olarak çalışmasında, tükettiğimiz gıdalarda bulunan protein, yağ ve karbonhidratların enerjiye dönüştürülmesinde önemli rol oynayan B3 vitamini (nikotinik asit) en sık karşılaşılan piridin türevlerinden biridir.



Şekil 1.3. a) Nikotirik Asit, b) Nikotinat, c) Metil Nikotinat, d) Etil Nikotinat Moleküllerinin Yapısı

Nikotirik asit molekülü (niyasin), suda çözünebilen organik bir bileşiktir. Nikotirik asitin yapısında piridin halkası ve karboksil (COOH) grubu bulunmaktadır. İnsan metabolizması için son derece önemli temel besin öğelerinden biridir. İnsan vücudunda bulunan nikotirik asit miktarı dışardan takviye olarak alınabileceği gibi vücudumuz tarafından da üretilmektedir. Nikotirik asit karaciğerde bulunan triptofan isimli aminoasit tarafından sentezlenir. Nikotirik asitin triptofan tarafından sentezlenebilmesi için özellikle bezelye, ceviz, soya fasulyesi, süt gibi gıdaların tüketilmesi gerekir. Savaş zamanlarını kapsayan önceki yıllarda zor yaşam şartları nedeniyle insanlar sadece mısır unundan üretilen gıdaları tüketebiliyorlardı. Mısırdaki nikotirik asitin sentezlenmesi için gerekli olan başlangıç maddeleri bulunmadığından bu tek yönlü beslenme pellegra hastalığına yol açmış, böylece pellegra hastalığını önlemeye yönelik araştırmalar hız kazanmıştı. 1937 yılında nikotirik asit molekülünün pellegra hastalığını iyileştirici etkisi farklı hastalar üzerinde yapılan çalışmalarla

kanıtlanmıştır [6]. Günümüzde ise bu hastalık sindirim sistemi bozukluğuna sahip olan kişilerde ve alkol tüketiminin fazla olduğu kişilerde görülür. Nikotinik asit, merkezi sinir sisteminin çalışmasında etkilidir. Vucudumuzda yeterli düzeyde nikotinik asit bulunması, insülin ve bazı hormonların sentezlenebilmesi açısından önemlidir. Diyet yapan ya da yetersiz beslenen kişilerde bu molekül gerekli miktarda bulunmadığından bulantı, anemi, baş ağrısı ve yorgunluk şikayetleri görülebilir. Etken madde olarak yapısında 500 mg nikotinik asit bulunan Niaspan isimli tablet, kolesterol düzeyleri düzensiz olan kalp riski taşıyan hastalara tavsiye edilmektedir. Farmakolojik açıdan son derece önemli olan bu ilaç kandaki HDL (iyi kolesterol) değerini yükseltir [7].

Nikotinat, nikotinik asit molekülünün anyonik formudur. Tıp alanında yapılan uygulamalı çalışmalar, nikotinik asit molekülü ve esterlerinin(metil, etil, butil) kan damarlarını genişletici etkisinin olduğunu göstermektedir [8, 9, 10]. Bu farmakolojik etkinin bu moleküllerin yapısında bulunan nikotinat kısmından kaynaklandığı bilinmektedir. Son yıllarda nikotinat molekülünü sentezleme aşamasında hangi başlangıç maddelerinin kullanıldığı, üretim yöntemleri, reaksiyon teknolojileri ile ilgili kapsamlı bir araştırma 2004 yılında Chuck tarafından yapılmıştır [11]. 2-aminonikotinik asit molekülünün uygun alkali metal hidroksitler kullanılarak oluşturulan sulu çözelti içerisinde çözünmesiyle; lityum, sodyum, potasyum, rubidyum ve sezyum 2-aminonikotinatlar elde edilmiştir. Bu alkali metallerin 2-aminonikotinik asit molekülünün elektronik yapısı üzerine etkileri moleküler spektroskopi yöntemiyle araştırılmıştır [12]. Nikotinat ve izonikotinat molekülleri Koczon ve arkadaşları tarafından spektroskopik olarak incelenmiştir [13]. Nikotinat molekülünün farklı bir türevi olan tert-butil 6-aminonikotinat molekülü 2013 yılında sentezlenmiştir [14].

Metil nikotinat, nikotinik asit molekülünün metil esteridir. Metil nikotinat molekülü solunum yolu, damar sistemleri, romatizma gibi hastalıkların tedavisinde kullanılan ilaçların yapısında bulunan aktif bir bileşendir [15,16]. Günlük hayatta sıkça kullandığımız kişisel bakım ürünlerinden olan sabun, şampuan ve kremlerin yapısında yaygın şekilde kullanılır [17]. Bu molekülün cilt bakımında kırışıkları giderme ve cilt gençleştirme etkisinin olduğu görülmüştür [18]. Bu molekül graviola [19], dağ çileği, papaya ve guava gibi meyvelerin yapısında bulunarak bu meyvelere aromatik tat verir. Hindistanda bulunan farklı pirinç türleri üzerinde yapılan bir araştırmada bu yörede yetişen Oryza Sativa türündeki pirincin yapısında metil nikotinat molekülüyle ilk kez

karşılaşmıştır [20]. Metil nikotinat molekülünün deri üzerinden nüfus ederek uygulanması sonucu kan damarlarını genişletme etkisinin bulunduğu yapılan çalışmalarla gözlemlenmiştir [21, 22, 23, 24, 25, 26]. Kaliforniya Üniversitesi'nde yapılan farklı bir klinik çalışmada ise metil nikotinat bileşeni mikro iğneler kullanılarak derinin en dış katmanına uygulanmış, uygulama sonrası takip edilen 24 saatlik süreçte bu molekülün kan dolaşımı üzerine etkileri incelenmiştir [27]. Farklı mantar türlerini önlemeye yönelik kitosan türevleriyle yapılan bir araştırmada bu bileşikler içerisinde (1,2,3-triazol-4-yl) metil nikotinat kitosan molekülünün mantar önleyici etkisinin olduğu açıklanmıştır [28].

Etil nikotinat molekülü, nikotinic asit etil esteridir. Etil nikotinat molekülünün gümüş nitratlı bileşiği sentezlenerek klinik olarak izole edilmiş çoklu antibiyotik direncine sahip patojenik bakterilere uygulandığında antibakteriyel aktivitesinin olduğu gözlemlenmiştir [29]. Goher ve arkadaşları 2000 yılında yaptıkları bir çalışmada etil nikotinat, metil nikotinat ve H-etil izonikotinat moleküllerinin polimerik bakır (I) tiyosiyanat komplekslerinin özelliklerini spektroskopik ve kristalografik yöntemlerle incelemişlerdir [30]. Etil nikotinat molekülü yapay bir tatlandırıcı olarak bilinen sakarin molekülü ve bakır metali kullanılarak yeni bir bileşiğin sentezleme aşamasında kullanılmış, oluşan bu yeni bileşik IR, UV, EPR, XRD spektroskopik yöntemleriyle karakterize edilmiştir [31]. Yeni Zellanda'da yapılan bir çalışmada sebze ve meyve yetiştirme aşamasında bitkilere zarar vererek kaliteyi ve verimi düşüren *obscuratus* türündeki kanatlı böcekleri yakalamada etil nikotinat molekülünün son derece etken bir bileşik olduğu da belirlenmiştir [32].

Hesaplamalı moleküler modelleme; moleküllerin davranışlarını bilgisayar ortamında simule etmek için kullanılan teorik yöntem ve hesaplama tekniklerinin tümünü kapsamaktadır. İki atomlu küçük moleküllerden başlayarak çok atomlu karmaşık sistemlere kadar tüm yapılara uygulanabilmektedir. Hesaplamalı moleküler modelleme tekniklerinin ortak özelliği moleküler sistemleri atomistik düzeyde incelemesidir. Moleküler modelleme yöntemleri organik, inorganik, biyolojik ve polimerik sistemlerin yapısı, davranışları ve özellikleri hakkında bilgi verir. Hastalıkları tedavi etmede yeni bir ilaç geliştirileceği zaman hesaplamalı moleküler modelleme yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Araştırmacılar öncelikle tedaviye yönelik ilaçta gerekli olan özellikleri belirlerler. İlacın yapısı bilgisayar

ortamında bulunan yazılımla üç boyutlu olarak modellenir. Simulasyon aşamasından sonra ilaç laboratuvar ortamında sentezlenir. Böylece hesaplamalı moleküler modelleme yöntemleri gereksiz para ve zaman kaybını önlemiş olur. İlaç dizaynı dışında moleküler modelleme yöntemleri nanoteknoloji, malzeme bilimi, metabolizmadaki biyokimyasal tepkimelerin açıklanması, DNA yapısının moleküler olarak tanımlanması gibi farklı konularda araştırmacılar tarafından kullanılmaktadır. Bir moleküle ait deneysel olarak gözlemlenmesi oldukça zor olan elektronik özellikler hesaplamalı moleküler modelleme yöntemleriyle kolay bir şekilde elde edilmektedir.

Gaussian programı moleküllerin titreşim frekanslarını, termokimyasal özelliklerini, reaksiyon enerjilerini, atomik yüklerini, geçiş durum enerjilerini, elektron yoğunluklarını vb. hesaplayabilen yaygın olarak kullanılan hesaplamalı kuantum kimya programlarından bir tanesidir. Molekülün İlk olarak John Pople ve Carnegie Mellon Üniversitesi'nde bulunan çalışma arkadaşları tarafından 1970 yılında Gaussian 70 ismiyle tanıtılmıştır. O yıllarda açık kaynak kodlu yazılım olarak geliştirilen bu program kullanmak isteyen araştırmacılara ücretsiz olarak dağıtılmıştır. Günümüzde ise Gaussian, Amerika'da bulunan araştırma ekibi tarafından her geçen gün yeni özelliklerin ilave edilmesiyle kapalı kaynak kodlu yazılım şeklinde lisanslı olarak satılmaktadır.

Aromatik malzemeler üzerine yapılan araştırmaların sayısı son yıllarda hızla artmaktadır. Bitki özlerinden elde edilen aromatik bileşikler ilaç hammaddesi, parfüm, kozmetik endüstrisi gibi farklı alanlarda kullanılmaktadır. Doğada bulunan aromatik bileşikler bu araştırmalarda ele alındığı gibi günlük yaşamımızda karşılaştığımız ihtiyaçlara yönelik yeni aromatik bileşikler de laboratuvar ortamında sentezlenerek spektroskopik yöntemlerle incelenmektedir. Spektroskopi, ışığın madde ile etkileşmesidir. İncelenecek olan malzeme üzerine elektromanyetik radyasyon uygulandığı zaman bu malzemeyi oluşturan atomların yapısına bağlı olarak elektromanyetik radyasyonun bir kısmı malzeme tarafından yayma, soğurma, saçılma yada sapmaya uğrayabilir. Aromatik bir bileşiğin yapısının en doğru şekilde belirlenebilmesi, farklı spektroskopik yöntemlerin bir arada kullanılarak bu yöntemlerden elde edilen spektrum sonuçlarının değerlendirilmesiyle mümkün olabilir. Spektroskopik yöntemler moleküler yapıların detaylı bir şekilde incelenmesini sağlar. Bir moleküle ait gözlemlenen deneysel spektrum sonuçlarını tek

başına yorumlamak bazen zor olabilir. Bilgisayar programı yardımıyla elde edilen teorik spektrum sonuçları araştırmacılara değerlendirme aşamasında yardımcı olmaktadır. Örneğin bir molekülün titreşim spektroskopisi incelenirken deneysel ve teorik spektrum sonuçları birlikte yorumlanarak ele alınan moleküle ait piklerin işaretlemeleri yapılabilir. Böylece deneysel gözlem ve teorik hesaplama kombinasyonu incelenen molekül hakkında en doğru spektral analizi elde etmemizi sağlar.

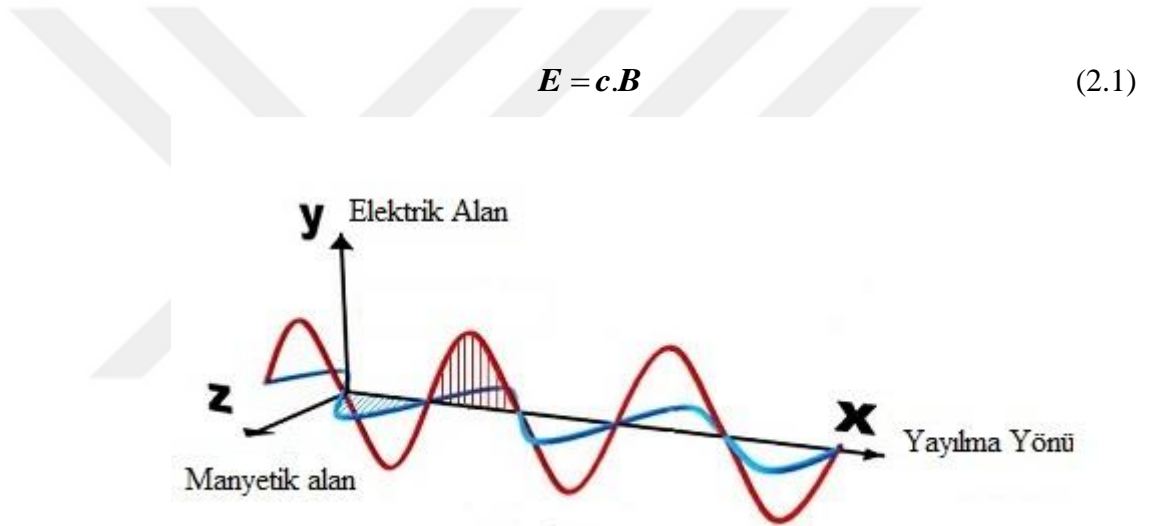
Bu çalışmada etil 6-kloronikotinat, metil 4-bromo-2-kloronikotinat, metil-5-bromo-2-kloronikotinat molekülleri kullanılmıştır. Endüstriyel ve biyolojik açıdan son derece önemli olan bu bileşikler deneysel ve teorik olarak ilk kez incelenmiştir. Çalışma iki aşamadan oluşmaktadır. Teorik kısımda moleküllerin en düşük enerjiye sahip oldukları kararlı yapıları belirlenerek tüm hesaplamalar bu konformasyon üzerinden yapıldı. Moleküllerin titreşim frekansları, elektronik özellikleri, termodinamik özellikleri teorik olarak hesaplandı. Bu moleküllerin teorik hesaplamalarında DFT/B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanıldı. Teorik hesaplamaların deneysel sonuçlarla birlikte değerlendirilebilmesi moleküllerin yapıları hakkında daha detaylı bilgi vermektedir. Bu amaçla çalışmanın deneysel kısmında moleküllere ait Fourier Transform Infrared (FT-IR), Fourier Transform Raman (FT-Raman), Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ve Ultraviyole (UV) spektrumları kaydedildi. Moleküllere ait temel titreşim mod işaretlemeleri Potansiyel Enerji Dağılımı (PED) sonuçlarına göre yapıldı.

Bu doktora tezinde yapılan çalışma sonuçlarının farmakolojide yeni ilaçların üretilmesinde araştırmacılara yol gösterebileceği ve gelecekteki çalışmalara ışık tutabileceği düşünülmektedir. Ayrıca bu çalışma nikotinat türevi moleküllerin elektronik yapıları ve spektroskopik özellikleri konusunda çalışan araştırmacılara detaylı bilgi verecektir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Elektromanyetik Dalgaların Genel Özellikleri

Birbirine dik aynı fazda elektrik ve manyetik alan bileşeni bulunan, bu alanların oluşturduğu düzleme dik doğrultuda yayılan elektromanyetik dalgalar, yüklü bir parçacığın periyodik titreşimi sonucunda oluşur. Elektromanyetik dalgaların yayılmaları için sıvı, katı ya da hava gibi herhangi bir ortam gerekmez. Boşlukta ışık hızı ($c=2.99792458 \times 10^8$ m/s) ile yayılabilirler. Titreşim yönü dalga yayılma yönüne (enerji transfer yönü) dik olduğundan elektromanyetik dalgaların tümü enine dalgalardır. E elektrik alan vektörü, B manyetik alan vektörü olmak üzere elektrik ve manyetik alan arasındaki bağıntı aşağıdaki şekilde ifade edilir. E/B oranı sabittir ve c ışık hızına eşittir.



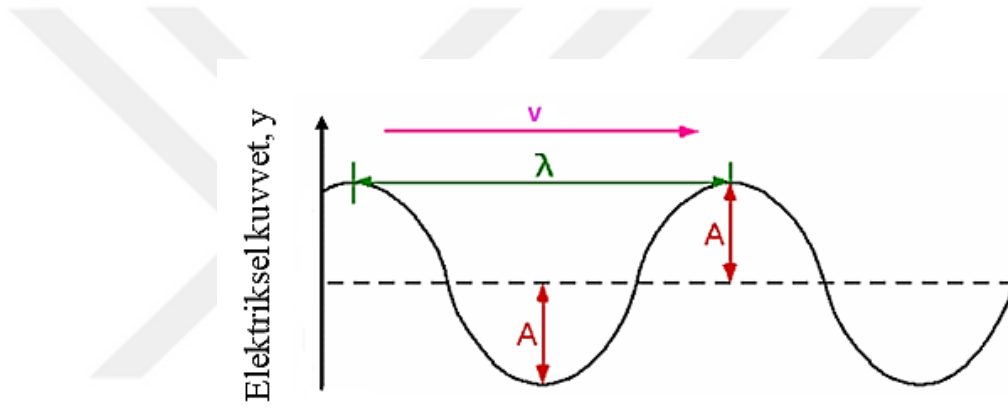
Şekil 2.1. Elektromanyetik dalganın üç boyutlu gösterimi

Şekil 2.1.' de görüldüğü üzere x eksenini, soldan sağa doğru ilerleyen düzlem-polarlanmış elektromanyetik dalganın yayılma yönünü, y eksenini elektrik alan bileşenlerini, z eksenini ise manyetik alan bileşenlerini göstermektedir. Elektromanyetik dalganın düzlem-polarize özelliği elektrik ve manyetik alanların tüm titreşimlerinin tek bir düzlemde olması ile ilişkilidir.

Elektromanyetik dalga ilk olarak James Clerk Maxwell tarafından keşfedilmiştir. Maxwell elektrik ve manyetik alanların birbirleriyle simetrik

davranışını inceleyerek elektromanyetik dalganın matematiksel ifadesini elde etmiştir. Denklemler sonucunda elde edilen elektromanyetik dalganın yayılma hızı, ışığın boşluktaki hızıyla aynı olduğundan; ışık bir elektromanyetik dalgadır ifadesi bu sonuçla net bir şekilde anlaşılmıştır.

Elektromanyetik dalgaların dalga özelliği incelenirken y ekseninde bulunan elektrik alan bileşenleri ele alınır. Bunun nedeni elektromanyetik ışının soğurulması, yansınması, kırılması ve geçmesi gibi durumların elektriksel kuvvetle ilişkili olmasındandır. Klasik sinüs dalga modeline benzer şekilde elektromanyetik dalgaların elektrik alan bileşeninin iki boyutlu gösteriminde dalganın genel özellikleri, dalga boyu, frekans, yayılma hızı ve genlik parametreleri kullanılarak açıklanabilir.



Şekil 2.2. Elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeni

Şekil 2.2 de görüldüğü gibi y eksenini elektriksel kuvvet olarak alınmıştır. Burada v dalganın yayılma hızını, λ iki tepe ya da iki çukur arasındaki mesafe olarak dalgaboyunu, A genliğini göstermektedir. Burada genlik periyodik olarak ilerleyen dalganın denge konumuna olan maksimum düşey uzaklığıdır.

Atom ya da moleküllerin yapısal ve kimyasal özellikleri ışığın madde tarafından soğurulma, yansıma, ışınma ya da saçılmaya uğraması sonucunda elde edilebilir. Elektromanyetik dalgaların soğurulması ya da ışımaya uğraması ile ilgili araştırmalarda ışığın dalga modeli yetersiz kalmıştır. Bu konularda yapılan araştırmaların daha anlaşılabilir olması için ışığın parçacık modeli geliştirilmiştir. Bu modelde elektromanyetik ışın, frekans değerleriyle enerji değerlerinin orantılı olarak değiştiği foton adı verilen parçacıklar veya dalga paketlerinden oluşmuştur. Fotonlar

enerji taşıyıcı olarak davranırlar. Madde tarafından soğurulan ya da yayılan fotonun enerjisi maddeyi oluşturan atom ya da molekülün yapısına göre değişiklik gösterir. Bir fotonun enerjisi ışının frekansına bağlıdır ve enerji frekans arasındaki ilişki denklem 2.2 ile gösterilebilir.

$$E = hf \quad (2.2)$$

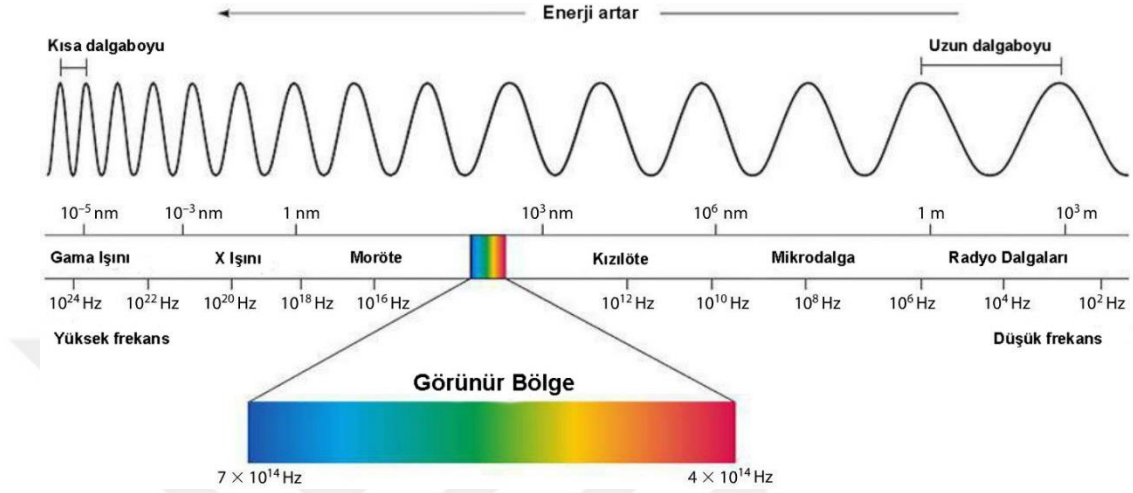
$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.3)$$

Burada E enerjisi, c ışık hızını, f frekansı, λ dalgaboyunu, h Plank sabitini ($h=6.63 \times 10^{-34}$ Joule.s) temsil eder. Işığın parçacık özelliğini içeren en önemli deneyler fotoelektrik olay, siyah cisim ışıması ve Compton saçılmasıdır. Elektromanyetik dalga enerji olarak ifade edildiğinde genellikle frekans (Hz) ve dalgasayısı (cm^{-1}) parametreleri kullanılır. Madde üzerine elektromanyetik ışın etki ettirilerek yapılan deneysel ölçümlerde ise dalga boyu birimlerinin tersi olan terimler –dalga sayısı ($1/\text{cm}$, $1/\mu\text{m}$, $1/\text{nm}$) kullanılabilir. Moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi veren Infrared spektrometresinde ölçek olarak dalga sayısı kullanılmaktadır. Elektromanyetik ışının dalga ve parçacık özelliğinin birarada düşünülmesi ise ışığın çift karakterli özelliği olarak bilinir ve dalga mekaniği tarafından tümüyle kabul edilmiştir.

2.2. Elektromanyetik Spektrum

Günlük yaşantımızda dalgaları suda gözlemleyebiliriz ya da ses olarak duyabiliriz. Dalgaları ışık olarak düşündüğümüz zaman farklı özelliklere sahip bir çok dalga türüyle karşılaşırız. İnsan gözüyle algılayabildiğimiz görünür ışık, elektromanyetik dalga grubunun yalnızca küçük bir parçasıdır. Kısa dalga boylu elektromanyetik dalgalardan, uzun dalgaboylu elektromanyetik dalgalara kadar geniş bir enerji aralığını kapsayan elektromanyetik spektrum, bulunduğu ortamdan çok yüksek hızlarda geçebilen enerji türüdür. Elektromanyetik spektrumun madde ile etkileşmesi maddeyi oluşturan atom ya da moleküllerin yapısına bağlı olarak maddenin içerisinden geçme, madde tarafından soğurulma ya da saçılmaya uğrama şeklinde olabilir. Elektromanyetik dalgaların dalgaboyları birkaç metreden yaklaşık

olarak atom yarıçapının büyüklüğüne kadar farklılık gösterebilir. Şekil 2.3.'de gösterildiği gibi elektromanyetik dalga türlerinin büyük dalga boyundan başlamak koşulu ile küçük dalgaboyuna doğru dizilimi şu şekildedir: radyo dalgaları, mikrodalgalar, kızılötesi, görünür ışık, mor ötesi (UV), X-ışınları ve gama ışınları.



Şekil 2.3. Elektromanyetik spektrum

Radyo Dalgaları: Elektromanyetik spektrumda en uzun dalga boyuna ve en küçük frekans değerine sahip olan dalgalar bu bölgede bulunur. Televizyon ve radyo istasyonlarının veri iletmek için kullandığı dalga türleridir. Bunun dışında radyo dalgaları atmosfer olaylarını gözlelemede de kullanılmaktadır.

Mikrodalgalar: Santimetre (cm) mertebesinde ölçülen dalga boylarına sahiptir. Mikrodalga fırın kullandığımızda yiyeceklerimizi ısıtan dalga türleridir. Bu dalgalar, üzerine düştüğü maddelerin atomlarıyla etkileşerek hareket etmelerini sağlar böylece ısı enerjisinin açığa çıkmasına neden olurlar.

Kızılötesi Dalgalar: Elektromanyetik spektrumda kızılötesi dalgalar uzak, orta, yakın kızılötesi dalgalar olarak adlandırılan geniş bir bölgeyi kapsamaktadır. Uzak kızılötesi bölgesindeki dalgalar ısısal özelliğe sahiptir. Kızılötesi ışınımın ısı etkisi olan bu türüyle günlük yaşamımızda sıklıkla karşılaşırız. Güneş enerjisi toplam enerjisinin yaklaşık olarak yarısını kızılötesi ışınım olarak yeryüzüne ulaştırmaktadır. Güneşten, yanan bir ateşten ya da bir radyatörden hissettiğimiz sıcaklık uzak-kızılötesi (infrared) dalgalar sonucu oluşur. Televizyon kumandalarında yakın kızılötesi dalgalar

kullanılmaktadır. Özel kamera ve filtreler kullanıldığında insan ve hayvanların yaymış olduğu kızılötesi dalgalarla görüntüleme yapılabilir.

Görünür Işık Dalgaları: Günlük yaşantımızda çıplak gözle görülebilen elektromanyetik dalga türlerindedir. Gökkuşuğuna baktığımız zaman her bir renk görünür bölge dalgalarını oluşturmaktadır. Her bir renk farklı dalgaboyuna sahip dalgalardan oluşmuştur. Kırmızı görünür bölgede en uzun dalga boyuna sahipken mor en kısa dalga boyuna sahip dalgalardan oluşur. Bir cisim hangi renkte gördüğümüz o cismin görünür bölgede hangi renkteki ışığı yansıttığıyla ilişkilidir.

Mor Ötesi (UV) Dalgaları: Mor ötesi bölge, görünür bölgeden daha kısa dalga boylarına sahip elektromanyetik dalgalardan oluşmaktadır. Bu tür dalgalar insan gözüyle görülemezler. Güneşten gelen UV dalgalarının bir kısmı atmosferde ozon tabakası tarafından tutulsa da önemli bir kısmı dünya atmosferine nüfus etmektedir. Bu dalgalar kanserojen etkisi nedeniyle cilt sağlığı açısından oldukça zararlıdır.

X-ışınları: Elektromanyetik spektrumda küçük dalgaboylu fakat yüksek enerjili dalgalar bu bölgede bulunur. X-ışınları ile yapılan araştırmalarda genellikle dalgaboyu yerine enerji birimi ele alınır. Bunun nedeni X-ışınlarının daha çok parçacık etkisi göstermesinden kaynaklanır. Hastanelerde Röntgen filmi çektiğimiz cihazlarda ve tomografi cihazlarında X-ışınları kullanılmaktadır.

γ (Gama)-ışınları: Betonlardan ve metal engellerden geçebilen gama ışınları elektromanyetik spektrumda bulunan en yüksek enerjili ışık türüdür. Tek bir gama fotonunun enerjisi görülebilir ışık fotonunun enerjisinden milyar kat daha fazladır. Yüksek enerjili olduklarından dolayı canlılar için oldukça zararlıdır. Ancak bazı teknolojik düzenekler yardımıyla zararlı etkileri azaltılarak tıpta kanser tanı ve tedavisinde yaygın olarak kullanılır.

Elektromanyetik spektrumda bulunan ışınım türlerinin maddeyle etkileşmesi ve maddeyi oluşturan moleküller üzerindeki etkileri farklı şekildedir. Tablo 2.1.'de dalga türlerine göre ışınımın molekül üzerine etkileri gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Spektroskopide kullanılan radyasyon türlerinin molekül üzerine etkileri

Spektrum Bölgesi	Kullanılan Frekans Aralığı (Hertz)	Moleküle Olan Etki	Enerji Geçiş Türleri
Radyo Dalgaları	$6 \times 10^7 - 8 \times 10^8$	Molekül çekirdeğinin manyetik alana doğru yönelimini sağlar	Nükleer spin (Nükleer manyetik rezonans) Elektronik spin (Elektronik spin rezonans)
Mikrodalgalar	$2 \times 10^9 - 8 \times 10^{11}$	Molekülün dönme enerji seviyelerinde artışa neden olur	Dönme
Kızılötesi	$1 \times 10^{13} - 1.5 \times 10^{14}$	Molekülün titreşim enerji seviyelerinde artışa neden olur	Titreşim
Görünür Bölge-Morotesi	$4 \times 10^{14} - 1.5 \times 10^{15}$	Molekülün elektronlarını daha yüksek enerji seviyelerine çıkarır	Elektronik
X-ışınları	2.5×10^{15} ve yukarısı	Molekülün iyonlaşmasına neden olur	Bağ koparıcı

2.3. Moleküler Spektroskopi

Newton, 1665 yılında penceredeki küçük dairesel bir delikten gelen güneş ışınlarının üçgen bir prizma üzerine düştüğünü ve bu ışığın gökkuşağı görünümüne benzer şekilde renklere ayrıldığını gözlemledi. Elde edilen bu görüntü spektrum olarak adlandırıldı. Spektroskopi güncel olarak yenilenen ve sürekli gelişmekte olan bir alandır. Bilim dünyasında çok farklı araştırma konularında spektroskopik yöntemler yaygın olarak kullanıldığından, spektroskopiye olan ilgi her zaman canlı kalmıştır.

Madde üzerine düşen elektromanyetik radyasyon maddenin yapısını oluşturan atom ya da moleküller tarafından soğurma, yayma ya da saçılmaya uğrayabilir. Kullanılan ışığın frekansına bağlı olarak maddedeki atomların enerji seviyeleri arasında geçişler olur. Moleküllerin yapı karakterizasyonu ve analizi yapılırken farklı türdeki spektrometrelerin kullanılmasıyla kaydedilen spektrumlardaki değerler ele alınmaktadır. Elektromanyetik spektrumda farklı dalgalınlıklarına sahip farklı ışık türleri incelenen maddenin yapısı ile farklı şekillerde etkileşeceğinden analiz

yöntemleri de bu etkileşimlere göre adlandırılır. Örneğin incelenecek olan madde üzerine elektromanyetik spektrumda kızılötesi bölgeden bir dalga gönderildiğinde maddenin kızılötesi dalgalarla nasıl etkileştiği infrared spektrometresi yardımıyla ölçülür.

Spektroskopik verilerin yorumlanarak kimyasal bir yapının belirlenmesi çok önemlidir. Kimya alanında yapılan çalışmaların hemen hemen hepsinde spektroskopik yöntemler kullanılmaktadır. Molekül yapılarının etkin bir biçimde belirlenebilmesi için 20. yüzyılın ikinci yarısında spektroskopik analiz yöntemleriyle yapılan araştırmaların sayısı hızla artmıştır [33]. Günümüzde hastanelerde hastalıkların tanı ve tedavisinde, biyolojik araştırmalarda, uzayla ilgili keşif çalışmalarında, askeri güvenlik sistemlerinde ve endüstride spektroskopik yöntemler kullanılmaktadır. Spektroskopik yöntemlerin araştırmalarda bu derece yaygın olarak tercih edilme sebeplerinden birisi de küçük miktarda madde kullanımı ile spektroskopi cihazında ölçüm kaydedilebilmesidir. Spektroskopik tekniklerin bu avantajları laboratuvarında çok atomlu karmaşık sistemlerin deneysel çalışmalarında deneylere öncelikle küçük yapılardan başlamayı sağlamıştır. Böylece spektroskopi cihazlarının kullanımı laboratuvar çalışmalarında deneylerin daha az maliyetle ve zaman kaybı olmadan devam etmesinde önemli rol oynamaktadır.

Moleküler spektroskopi elektromanyetik radyasyonun madde ile etkileşimini ele alır. Bir molekül hareket ettiğinde ya da moleküller arası etkileşime girdiğinde öteleme, dönme, titreşim ve elektronik enerji gibi farklı enerji türlerine sahip olur. Elektromanyetik radyasyon bu enerji türleriyle etkileşime girebilir. Bu etkileşimler ele alınan molekülün yük dağılımı, moleküler yapısı, titreşim ve dönme seviyeleri, elektronik yapısı hakkında bilgi verebilir. Elektronik yapısı bilinen bir molekülün hangi türde reaksiyonlarda yer alacağı tahmin edilerek diğer moleküllerle olan ilişkisi incelenebilir. Bir molekülün sahip olduğu toplam enerji denklem 2.4. de verilmiştir.

$$E_{Toplam} = E_{Öteleme} + E_{Dönme} + E_{Titreşim} + E_{Elektronik} \quad (2.4)$$

E_{Öteleme}: Molekülün tamamının hareketi sonucunda oluşur. Moleküldeki toplam enerjinin çok küçük bir kısmını oluşturan kinetik enerjidir. Öteleme enerjisi farklı

değerler aldığından kuantize değildir. Bu nedenle spektroskopide dikkate alınan bir enerji türü değildir. Öteleme enerjisi küçük miktardaki katkısı nedeniyle genellikle molekülün toplam enerjisinde yazılmaz.

E_{Dönme}: Moleküllerin ağırlık merkezinden geçen bir eksen etrafında dönmesiyle meydana gelen enerji türüdür. Dönme enerjisi molekülün toplam enerjisine kinetik enerji türünde katkı sağlar ve kuantizedir.

E_{Titreşim}: Bir molekül içerisinde bulunan atom ya da grupların denge konumundan periyodik olarak yer değiştirmesi (salınım hareketi) sonucu oluşan enerjidir. Titreşim enerjisi kuantizedir. Molekülün titreşim enerjisinde salınım hareketi nedeniyle kinetik-potansiyel enerji değişimi oluşur.

E_{Elektronik}: Elektronik enerji moleküldeki elektronların uyarılmış konfigasyonlarında oluşan kuantize enerji türüdür. Elektronların sabit hızlı hareketinden kaynaklanmaktadır.

Yukarıdaki enerji türlerinin büyükten küçüğe doğru dizilimi $E_{\text{Elektronik}} > E_{\text{Titreşim}} > E_{\text{Dönme}}$ şeklinde, bu enerji seviyelerindeki geçişlerin hızları ise $E_{\text{Elektronik}} < E_{\text{Titreşim}} < E_{\text{Dönme}}$ şeklinde olacaktır.

Moleküler spektroskopi türleri arasında Infrared (kızılötesi) spektroskopi, Raman spektroskopi, moleküler kütle spektroskopi, nükleer manyetik rezonans spektroskopi, ultraviyole (mor ötesi) spektroskopi, lüminesans spektroskopi vb. bulunmaktadır. Son yıllarda kızılötesi ve Raman spektrometre cihazlarında yeni teknolojilerin geliştirilmesiyle birlikte biyoloji, medikal ve sensör uygulamaları çalışmalarında farklı moleküler spektroskopi türleri yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Aromatik bir molekülün yapısının belirlenebilmesi farklı spektroskopik tekniklerin birlikte kullanılmasıyla mümkün olabilir. Bu tez çalışmasının deneysel kısmında moleküllerin kızılötesi (Infrared), Raman, ultraviyole (mor ötesi), nükleer manyetik rezonans (NMR) spektrumları kaydedilmiştir.

2.3.1. Kızılötesi (Infrared) Spektroskopi

Kızılötesi spektroskopi, kızılötesi bölgede bulunan ışınımın madde üzerinde oluşturduğu etkileri inceler. Elektromanyetik spektrumda kızılötesi bölge, 12800-10 cm^{-1} dalga sayısı ya da 0.78-1000 μm dalga boylu aralıkta bulunur. Kızılötesi ışınım mikrodalga bölge ile görünür bölge arasında yer alır. Kullanılan cihaz türlerinin ve uygulama alanlarının farklı olması nedeniyle kızılötesi bölge yakın, orta ve uzak olmak

üzere üç bölgeye ayrılmaktadır. Dalga sayılarına göre kızılötesi bölgeler: 12000-4000 cm^{-1} yakın, 4000-400 cm^{-1} orta, 400-10 cm^{-1} uzak olmak üzere üç bölge şeklinde yazılabilir. Dalga sayısının ışınımın enerjisiyle orantılı olması kızılötesi spektroskopide x ekseninde (frekans ya da dalgaboyu yerine) dalga sayısının tercih edilme nedenidir. Ayrıca sayısal olarak dalgasayısı çok büyük ve çok küçük değerler içermediğinden kavram karmaşasına neden olmaz.

Kızılötesi spektroskopi molekülde bulunan atomların titreşimlerini inceler. Kızılötesi ışığın enerji seviyesi, atomların titreşimi için gerekli olan enerjiyi sağlayabilecek düzeydedir. 1960'lı yıllardan günümüze dek kızılötesi spektrum ölçümlerinden elde edilen veriler bilimsel ve endüstri alanında yapılan araştırmalara yararlı bilgiler sağlamaktadır. Kızılötesi spektroskopisi günümüzde de bilim adamları tarafından kullanılan en önemli analitik tekniklerden birisidir. Hassas biyolojik örneklerden sert minerallere kadar farklı konular hakkında bilgi elde etmek için yol gösterebilir. Kızılötesi spektroskopisi aşağıda listelenen nedenlerden dolayı diğer spektroskopi türlerine göre çok daha geniş uygulama alanlarına sahiptir.

- Katı, sıvı ya da gaz fazında bulunan herhangi bir örnek kızılötesi spektroskopi ile incelenebilir.
- Kızılötesi spektroskopi maliyet açısından en uygun olanıdır.
- Kızılötesi spektrometresinde analiz için çok küçük miktarda madde yeterlidir.
- Kızılötesi spektrometresi sahip olduğu dalga boyu aralığı nedeniyle çevreye zarar vermez.
- Kızılötesi spektrumu kaydedilecek madde sıvı, çözelti, toz, film, gaz, macun ya da lif halinde bulunabilir ve herhangi bir özel hazırlık olmadan kullanılabilir.

Yapısında kovalent bağ bulunan organik bileşikler elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesinde elektromanyetik radyasyonu soğurabilirler. Her bağ farklı bir doğal titreşim frekansına sahiptir. İki farklı bileşikte bulunan aynı türdeki bağlar farklı ortamlarda bulunduğundan, farklı yapıdaki iki molekülün kızılötesi ışınımı soğurma şekli ya da kızılötesi spektrumu birbiriyle aynı değildir. Benzer moleküllerde soğurulan kızılötesi ışınımın frekans değerlerinden bazıları aynı olsa bile iki molekülün kızılötesi spektrumu hiçbir şekilde özdeş olamaz. Bu tanımlardan yola

çıkarak kızılötesi spektroskopinin moleküller için âdeta parmak izi niteliğinde olduğu düşünülebilir. Aynı olduğu düşünülen iki maddenin kızılötesi spektrumu karşılaştırılarak bu maddelerin aslında aynı olup olmadığı tespit edilebilir.

Kızılötesi spektrumun en önemli kullanım alanlarından biri de incelenen molekül hakkında yapısal bilgiyi belirlemektir. Farklı bağ türlerinin (N-H, C-H, O-H, C=O, C-O, C=C vb.) soğurmaları yalnızca titreşim kızılötesi bölgesinin küçük aralıklarında bulunur. Her bağ türü için küçük bir soğurma aralığı belirlenebilir. Bu aralık dışındaki bölgede soğurma normal olarak başka bir bağ türüne ait olacaktır. Örneğin, $3000 \pm 150 \text{ cm}^{-1}$ aralığında herhangi bir soğurma, hemen hemen her zaman, molekülde bir C-H bağının varlığına bağlıdır. $1715 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ aralığında bir soğurma, normal olarak molekül içinde bir C=O bağının (karbonil grubu) varlığından kaynaklanmaktadır. Şekil 2.4. bağ türlerinin kızılötesi spektrumda hangi bölgelerde bulunduğunu şematik olarak göstermektedir.

O-H	C-H	C≡C	Az sayıda bağ türü bulunur	C=O	C=N	C-Cl	
N-H		C≡N				C=C	C-O
		X=C=Y (C,O,N,S)			N=O	C-C	C-N
4000	2500	2000	1800	1650	1550	650	

Dalga sayısı (cm^{-1})

Şekil 2.4. Kızılötesi spektrumda bağ türleri

Kızılötesi radyasyonla molekülün etkileşmesi molekülün yapısına, molekülde bulunan atomlara ve bu atomların birbirleri arasındaki etkileşimine bağlıdır. Diğer radyasyon türlerinde olduğu gibi kızılötesi ışınının molekül tarafından soğurulma aşaması kuantize (belirli değerdeki enerji miktarı) şekilde gerçekleşir. İncelenen molekül kızılötesi radyasyonun yalnızca seçilen frekanslarını soğurur. Molekül tarafından soğurulan radyasyonun miktarı molekülde bulunan bağların gerilme ya da bükülme titreşim hareketine karşılık gelen enerji değeri kadardır. Işınının soğurulma aşamasında molekül, üzerine gönderilen kızılötesi radyasyonun doğal titreşim frekansına eşleşen değerini soğurmaktadır. Böylece molekülün bağlarındaki doğal titreşim hareketinin genliği artmaktadır.

Bir molekülün doğal titreşim frekansı, üzerine uygulanan kızılötesi ışınının frekansıyla aynı olmasına rağmen tüm moleküller bu ışınımı soğurma yeteneğine sahip olmayabilir. Molekülün yapısında bulunan bağlar içerisinde yalnızca zamana göre değişen dipol momente sahip olanlar kızılötesi radyasyonu soğurabilir. H_2 ve Cl_2 gibi iki atomlu moleküller özdeş atomlara ve simetrik bağlara sahip olduğu için titreşim ve dönme hareketleri sırasında dipol momentlerinde bir değişim meydana gelmez. Bu yüzden bu tür moleküller kızılötesi ışınımı soğuramazlar. Simetrik moleküllerden farklı olarak HCl (hidroklorik asit) molekülünü ele aldığımızda molekülün iki farklı türde atomdan oluştuğu görülmektedir. Hidrojen (H) ve klor (Cl) farklı atomlar olduğundan bu iki atom arasında simetrik yük dağılımı olmaz. Bunun başlıca nedeni Cl atomunun elektronegatif bir atom olmasından kaynaklanmaktadır. Elektronlar klor atomu etrafında yoğunlaşacağından dipol momentte değişim meydana gelir. Böylece HCl molekülü üzerine uygulanan kızılötesi ışınımı soğurabilir. Bu tür moleküller IR aktif moleküllerdir.

2.3.1.1. Molekül Titreşim Türleri

Kimyasal bir sistemde bulunan atomlar, moleküller ya da iyonlar öteleme, dönme ve titreşim hareketi yapabilirler. Bir molekülün titreşim hareketi molekülde bulunan atomların periyodik hareketleri sonucunda meydana gelir. Molekül, üzerine düşen ışınımı soğurduğu zaman enerji kazanarak düşük enerjili titreşim seviyesinden daha yüksek enerjili titreşim seviyesine geçer. Molekülün sahip olduğu en düşük enerjili titreşim seviyesi taban enerji titreşim seviyesi olarak bilinir. Bu molekül taban enerji seviyesinden farklı bir enerji seviyesinde bulunduğu molekülün uyarılmış olduğu ve uyarılmış enerji seviyesinde bulunduğu düşünülebilir. Bir molekül serbest halde doğal titreşim hareketi yapabilmesine rağmen, kendiliğinden bir enerji seviyesinden başka bir enerji seviyesine geçiş yapamaz.

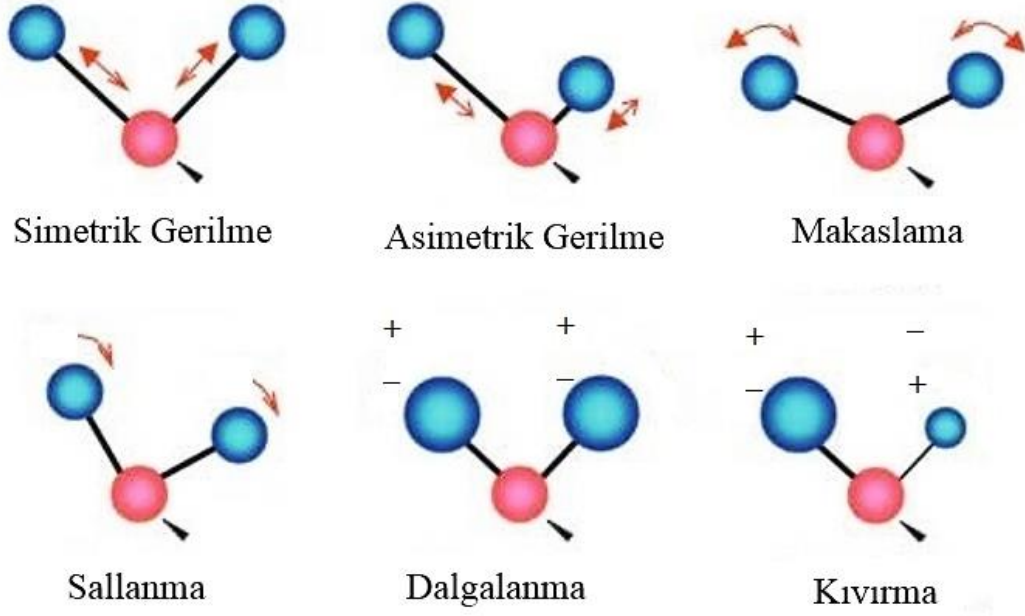
Yapısında iki atom bulunan moleküller sadece tek bir hareket (titreşim) yapabilirler. Poliatomik (çok atomlu) moleküller ise normal modlar olarak da bilinen yüksek sayıda titreşime sahiptir. Bir molekülün sahip olduğu titreşim sayısını bulmak için öncelikle molekülün yapısında bulunan atom sayısını bilmek gerekir. Molekülün yapısında bulunan atomların üç boyutlu uzayda yerini tespit etmek için x, y, z koordinatlarının belirlenmesi gerekmektedir. Bunun nedeni uzayda herhangi bir noktada bulunan cismin konumunun üç farklı koordinat yardımıyla belirleniyor

olmasından kaynaklanmaktadır. Molekül N tane atomdan oluştuğu varsayılırsa bu molekülün $3N$ tane harekete (serbestlik derecesine) sahip olduğu düşünülebilir. $3N$ serbestlik derecesi aynı zamanda molekülün öteleme, dönme ve titreşim hareketlerini tanımlar. Bir molekülün lineer (doğrusal) olmadığı düşünülürse; bu molekülün dönme hareketi için üç serbestlik derecesi, benzer şekilde x, y, z eksenleri boyunca yapmış olduğu öteleme hareketi için üç serbestlik hareketi kullanılır. Geriye kalan hareket sayısı molekülün yapmış olduğu temel titreşim hareketlerinin sayısını verir. Böylece lineer olmayan moleküllerin sahip olduğu titreşim sayısı $3N-6$ olacaktır. Lineer moleküllerde ise atomlar arasındaki bağ ekseninde dönme hareketi olmadığından temel titreşim hareket sayısı $3N-5$ olur. Bu titreşimlerin sayısı lineer moleküllerde N-1 bağ gerilme, $2N-4$ açılı bükülme, lineer olmayan moleküllerde ise N-1 bağ gerilme, $2N-5$ açılı bükülme şeklindedir. Tablo 2.2.'de lineer ve lineer olmayan moleküller için serbestlik dereceleri detaylı olarak gösterilmiştir.

Tablo 2.2. Çok atomlu moleküllerin serbestlik dereceleri

Serbestlik Derecesi	Doğrusal	Doğrusal Olmayan
Öteleme	3	3
Dönme	2	3
Titreşim	$3N-5$	$3N-6$
Toplam	$3N$	$3N$

Moleküller titreşim, dönme ya da öteleme gibi çeşitli hareketler yapabilirler. Molekülde bulunan atomlar birbirlerine göre sabit konumda bulunmazlar. Yapmış oldukları titreşim nedeniyle sürekli hareket halindedirler. Ele alınan molekülün yapısında az sayıda atom bulunduğunda titreşim türlerini incelemek kolay olmasına rağmen çok atomlu bir molekülde bu titreşimleri incelemek oldukça zor ve karmaşık olabilir. Bu nedenle molekül hareketlerini titreşim türlerine göre sınıflandırmak daha anlaşılır olacaktır. Molekülde titreşim hareketlerini gerilme ve bükülme hareketleri oluşturur. Moleküllerde gözlemlenen çeşitli titreşim türleri Şekil 2.5.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Molekül titreşim türleri

Molekül titreşimleri gerilme ve bükülme olarak iki farklı şekilde incelenebilir.

Gerilme titreşimleri: Molekülde bulunan atomların bağ eksenini boyunca yapmış oldukları periyodik hareketler sonucu oluşur. Gerilme hareketi sırasında iki atom arasındaki bağ denge konumuna göre uzar ya da kısılır. Gerilme hareketi atomlar arasındaki bağ eksenini boyunca olduğu için bağ açısı değişmez. Gerilme titreşimleri v ile gösterilir. Simetrik (v_s) ve asimetrik (v_{as}) olarak iki sınıfta toplanabilir. Simetrik titreşimler molekülde bulunan atomlar arasındaki tüm bağların aynı anda gerilme hareketleri sonucu oluşurken, asimetrik titreşimler bazı bağların uzayarak bazı bağların kısılması sonucunda oluşur.

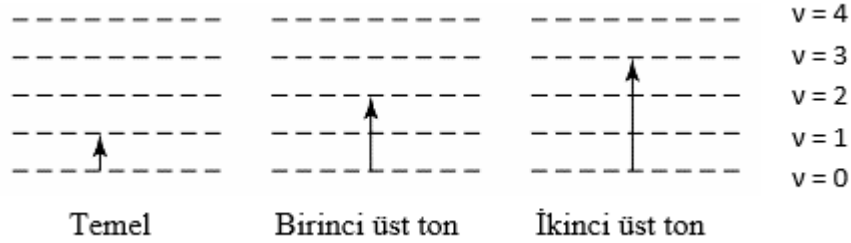
Bükülme titreşimleri: Bu titreşim türünde atomlar arasındaki bağ uzunluğu sabit kalarak yalnızca bağ açıları periyodik olarak değişmektedir. Bükülme titreşimi sırasında hareket vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Bükülme hareketi δ ile gösterilir. Molekülün bulunduğu düzlem içerisinde ya da düzlem dışında gerçekleşebilir. Düzlem içi bükülme titreşimleri makaslama (δ_s), sallanma (ρ_r) düzlem dışı bükülme titreşimleri ise dalgalanma (w), kıvrırma (t) ve burulma (τ) olarak sınıflandırılabilir. Makaslama

hareketinde iki bağ arasındaki açı artarak ya da azalarak periyodik olarak değişmektedir. Sallanma hareketinde makaslama hareketinden farklı olarak bağ açısı değişmez. Burada iki bağ arasındaki açı değeri sabit kalarak bağın konumu yer değiştirmektedir. Moleküllerde sallanma hareketi bir saatin sarkacının yaptığı harekete benzetilmektedir. Dalgalanma hareketi bir atoma bağlı olan atom ya da atom grubunun oluşturduğu düzlem arasındaki açının değişimi sonucunda meydana gelir. Kıvrırma titreşimi bağın yapısının bozulmadan atomlar tarafından birbirine zıt yönde bükülmesi ile oluşur. Burulma titreşimi ise molekülde bulunan atomların bazılarının bulunduğu düzlemden farklı bir düzlemde yaptıkları bükülme hareketleri sonucu oluşur. Molekülün düzlem dışı yaptığı bükülme titreşimi şemsiye titreşimi (γ) olarak bilinir. Bu titreşimde atomlar birbirinden zıt yönde hareket ederler ve bu titreşim sonucunda molekülün yapmış olduğu hareket şemsiyenin yapısına benzetilir.

Genel olarak asimetric gerilme titreşimleri simetric gerilme titreşimlerinden daha yüksek frekanslarda meydana gelir. Bununla birlikte gerilme titreşimlerinin de bükülme titreşimlerinden daha yüksek frekanslarda meydana geldiğini söyleyebiliriz. Örneğin metil grubu (CH_3) 2872 cm^{-1} dalgasayısı değerinde simetric gerilme titreşimine sahipken, 2962 cm^{-1} değerinde asimetric titreşim hareketi yapmaktadır.

Bir maddenin kızılötesi spektrumundaki titreşimleri, titreşim seviyeleri arasındaki geçişlere göre temel (fundamental), üst ton (overtone) ve kombinasyon (combination) titreşimi olarak sınıflandırabilir. Genel olarak incelenen titreşim türleri temel titreşimlerdir. Molekülün titreşim spektrumunda temel titreşimler dışında üst ton ve kombinasyon titreşimlerinin bulunması spektrumu karmaşık gösterebilmektedir. Temel titreşimler molekülün taban enerji durumundan birinci titreşim seviyesine geçmesiyle ($\nu=0 \rightarrow \nu=1$) oluşan titreşimdir. Üst ton titreşimleri taban durumundan daha üst enerjili titreşim seviyelerine geçişte meydana gelir. Birinci üst ton titreşimi, molekülün taban durumundan ikinci titreşim seviyesine ($\nu=0 \rightarrow \nu=2$) uyarılmasında, ikinci üst ton geçişi ise taban durumundan üçüncü titreşim seviyesine ($\nu=0 \rightarrow \nu=3$) uyarıldığı zamanlarda meydana gelir. Üst ton absorpsiyonları kızılötesi spektrumda düşük şiddetleri nedeniyle daha zor gözlemlenir. Kızılötesi spektrumda kombinasyon titreşimleri molekülün infrared ışınımı soğurarak iki veya daha fazla sayıda temel titreşim geçişini aynı anda gerçekleştirmesiyle oluşmaktadır. Bir molekül yapısı nedeniyle simetric olmadığında temel titreşim geçişlerine izin verilmediğinden,

kombinasyon titreşimlerinin oluşma ihtimalinin yüksek olduğu düşünülmektedir. Kombinasyon titreşimleri infrared spektrumda genellikle yüksek dalga sayılı değerlerde gözlemlenmektedir. Şekil 2.6.'da yukarıda bahsedilen enerji geçişleri şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Kızılötesi spektroskopide temel ve üst ton enerji geçişleri

2.3.1.2. Infrared Spektrometre

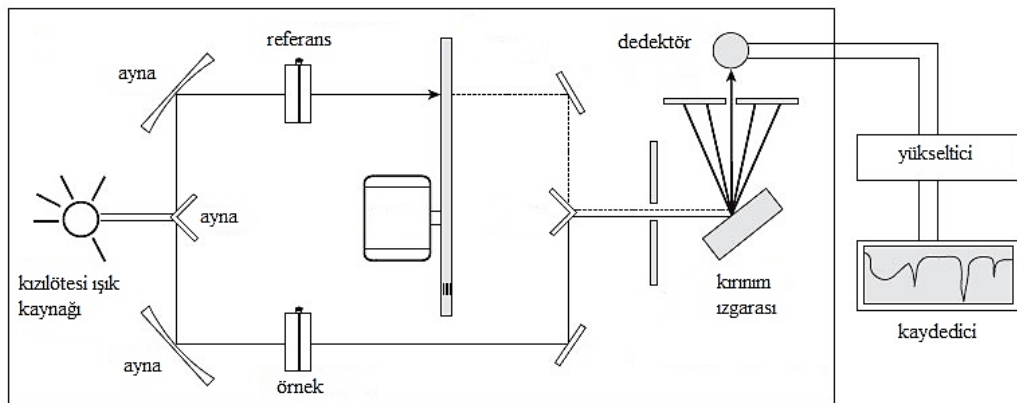
Infrared spektrometre malzemelerin infrared spektrumunu elde etmek için kullanılan analitik bir araçtır. Malzemelerin infrared ışınımıyla nasıl etkileştiğini inceler. Bu spektrometreden elde edilen spektrum ışığın dalga sayısına (cm^{-1}) karşılık maddenin ışınımı soğurma ya da geçirme miktarının şiddetidir. Bir maddenin infrared spektrumundaki soğurma piklerinin sayısı maddenin sahip olduğu titreşim sayısı (serbestlik derecesi) ile ilişkilidir. Soğurma piklerinin şiddeti ise dipol moment değişimi ve enerji seviyeleri arasındaki geçiş olasılığına bağlıdır. Spektrum kaydedilirken molekülle etkileşim sonucunda soğurulan ya da geçen fotonların enerjisi 0.1 eV mertebesinde dir. Bu enerji değeri molekülde bulunan atomların titreşim ve bükülme hareketi yapmasına yetebilecek miktardadır. Infrared absorpsiyon bandlarının dalga boyları spesifik türdeki kimyasal bağlara ait olduğundan infrared spektrometreler genellikle organik ve organometalik moleküllerin tanımlanmasında kullanılmaktadır. Organik bileşiklerin soğurma bölgeleri $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ aralığında olduğundan infrared spektrometre cihazlarında malzemelerin spektrumları genellikle bu bölgede kaydedilmektedir.

Infrared spektrometreler farklı kullanım alanları nedeniyle sürekli gelişmekte olan cihazlardır. Spektrometrenin yapısında ışık kaynağı, dedektör, monokramatör ve kaydedici bulunmaktadır. İlk geliştirilen spektrometrelerin yapısında NaCl (sodyum klorür) den yapılmış prizma monokramatörler kullanılmaktaydı. Bu spektrometre kaydettiği spektrum aralığının oldukça sınırlı olması nedeniyle çok fazla tercih

edilmedi. Devam eden araştırmalarla birlikte farklı bir spektrometre tasarlanarak bilim dünyasına tanıtıldı. Izgara biçimli monokromatör kullanılarak ışığın dalga boylarına göre ayrılması sağlayan bu spektrometrenin performansı prizma monokromatörlü spektrometreye göre daha iyiydi. Ancak bu spektrometrenin düşük hassasiyetli olması ve oldukça uzun sürede spektrum kaydetmesi araştırmacıların beklentilerini tam olarak karşılamadı. Daha sonraki yıllarda monokromatör kullanılmadan tasarlanan Fourier dönüşümlü infrared spektrometresi (FT-IR) ile bu eksiklikler giderildi. FT-IR spektrometresi günümüzde aktif olarak kullanılan analitik cihazlar arasında bulunmaktadır.

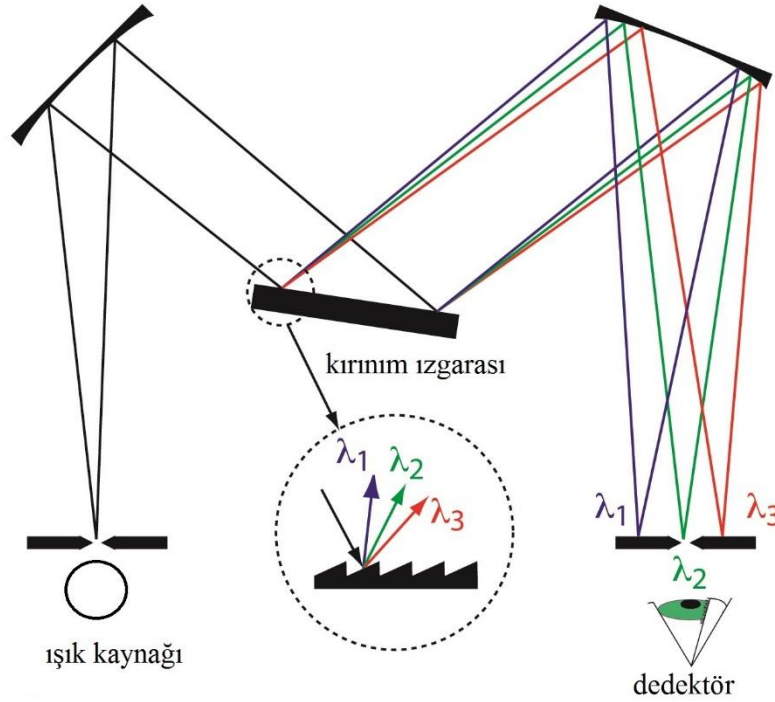
2.3.1.3. Dispersif Infrared Spektrometre

Dispersif infrared spektrometrelerde infrared ışık kaynağından üretilen ışın demetleri kullanılır. Spektrometrede bulunan aynalar kaynaktan gelen ışınımı eşit şiddetli paralel iki ışınımaya ayırır. Bu ışıklardan biri referans hücre üzerinden diğeri ise örnek hücre üzerinden geçerek monokromatöre ulaşmaktadır. Monokromatörde bulunan hareketli kırınım ızgarasına gelen ışınların dalgaboyu belirli aralıklarda seçilerek buradan dedektöre gönderilir. Dedektör örnekten ve referans hücreden geçen ışınım şiddeti arasındaki farkı algılar. Böylece dedektör spektrumu kaydedilen örneğin hangi dalgaboyundaki ışınımı soğurduğunu belirler. Dedektörden gelen sinyal yükseltilerek spektrum kaydedici tarafından elde edilen spektrum çizilir. Şekil 2.7.'de dispersif infrared spektrometre şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Dispersif infrared spektrometre

Dispersif infrared spektrometre cihazlarının yapısında bulunan hareketli kırınım ızgarası kaynaktan üretilen infrared ışınımı belirli dalgalarda seçerek incelenen örneğin sadece bu dalgalardaki infrared ışınım ile etkileşmesini sağlamaktadır. Şekil 2.8.'de monokromatörde ışınımın farklı dalgalarda ayrılarak belirli bir dalgalarda nasıl seçildiği şematik olarak gösterilmektedir.

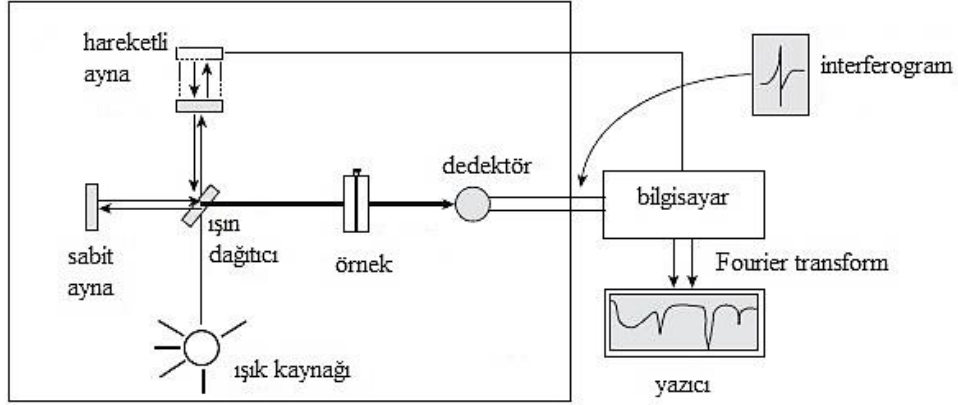


Şekil 2.8. Izgara monokromatör ve ışınımın dalga boylarına ayrılması

2.3.1.4. FT-IR (Fourier Dönüşümlü Infrared) Spektrometre

Fourier dönüşümlü infrared spektrometre katı, sıvı ya da gaz örnekle infrared ışınımın nasıl etkileştiğini inceleyerek ışınımın soğurulma ya da geçme şiddetini zamanın fonksiyonu olarak ölçer. Şekil 2.9. da FT-IR spektrometre şematik olarak gösterilmiştir. Spektrometrenin yapısında Michelson interferometresi kullanılır. İnterferometrede iki farklı ışın girişim deseni ölçülür. Şekil 2.9. da görüldüğü üzere interferometre spektrometrenin optik bileşenlerinden oluşmaktadır. Kaynaktan tek bir demet olarak üretilen ışın ışın dağıtıcı yardımıyla özdeş iki ışın demetine ayrılır. Işınlardan biri sabit aynadan, diğeri ise hareketli aynadan yansyarak ışın dağıtıcıya geri döner. Bu ışınlar ışın dağıtıcıda birleşerek örnek ile etkileşirler. Aynanın hareketli olması nedeniyle ışınlar arasında yol farkı oluşur. Oluşan yol farkı değerine göre yapıcı

ya da yıkıcı girişim oluşur. Bu girişim desenine interferogram adı verilir. İnterferogram deseni kaynaktan üretilen ışının enerjisinin tümüyle ilişkili olduğundan frekans aralığı oldukça geniştir. Spektrometredeki Fourier dönüştürücüsü örnekle ışının zamana bağlı etkileşimini frekansa bağlı olarak değiştirir. Elde edilen spektrum örneğin FT-IR spektrumudur.



Şekil 2.9. Fourier dönüşümlü infrared spektrometre

FT-IR spektrometre dispersif türdeki spektrometreden farklı olarak kaynaktan üretilen infrared ışınımı dalgaboylarına ayırmaz. Örnek ile kaynaktan gelen kızılötesi ışınımın tüm dalgaboyları aynı anda etkileşir. Bu spektrometre türünde ışınımın örnekle etkileşmesi ve bu etkileşimin bilgisayarda spektrum olarak kaydedilmesi oldukça kısa süre içerisinde gerçekleşir. FT-IR spektrometrede kullanılan ayna sayısı dispersif spektrometrede kullanılan ayna sayısından daha az olduğundan kaynağın enerjisinde yansımalar nedeniyle daha az kayıp oluşur. Bu durum örneğin titreşim spektrumundaki piklerinin daha belirgin olmasını sağlar.

FT-IR spektrometre ile katı, sıvı ya da gaz halde bulunan moleküllerin yapısındaki fonksiyonel gruplar belirlenebilir. Her maddenin kızılötesi spektrumu karakteristik olduğundan farklı maddelerin spektrumları karşılaştırılarak bilinmeyen maddenin molekül yapısı tahmin edilebilir. Endüstride çeşitli kimyasalların üretimi esnasında oluşan safsızlıkların belirlenmesinde de FT-IR spektrometre kullanılmaktadır. Kızılötesi spektrumdaki pikler incelenerek istenmeyen yan ürünlerin hangi maddeler olduğu tespit edilebilir. Ayrıca çok atomlu sistemlerin sentez

aşamasında FT-IR spektrometre cihazı kullanılabilir. Spektrumda bulunan pikler fonksiyonel grupların moleküle bağlanıp bağlanmadığını göstererek sentez aşamalarını kontrol etmede katkı sağlayabilir.

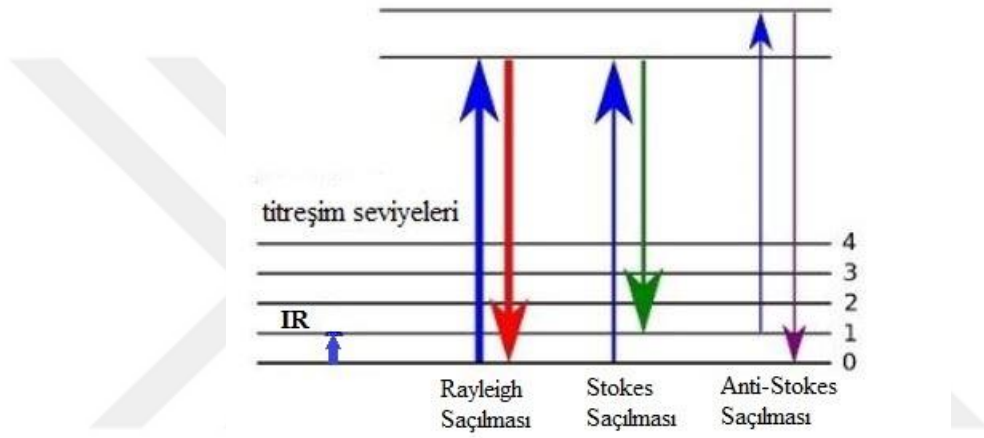
2.3.2. Raman Spektroskopisi

Işık madde ile etkileşime girdiğinde madde tarafından soğurulabilir, saçılabilir ya da herhangi bir etkileşim olmaksızın yoluna devam edebilir. Maddenin ışınımı absorblayabilmesi için gelen ışınımın enerjisinin molekülün doğal titreşim enerjisine eşit olması gerekmektedir. Absorblama durumunun aksine ışınımın saçılması için gelen ışınımın enerjisinin molekülün titreşim enerjisine eşit olması gerekmez. 1928 yılında Hintli fizikçi Dr. Chandrasekhara Venkata RAMAN yapmış olduğu bir çalışmada molekülden saçılan ışığın dalgaboyunun gelen ışığın dalgaboyundan farklı olduğunu ve dalgaboylarındaki bu farklılıkların molekülün kimyasal yapısından kaynaklandığını göstermiştir. RAMAN yapmış olduğu bu çalışma ile 1931 yılında Nobel fizik ödülünü kazanmıştır.

Raman spektroskopisi infrared spektroskopisi de olduğu gibi moleküllerin titreşim hareketlerini inceler. Çünkü Raman spektroskopisinde de molekülün yapmış olduğu geçişler molekülün taban ve birinci uyarılmış seviye arasındaki enerji farkı ile ilişkilidir. Bu enerji farkları molekülün titreşim hareketlerine karşılık gelir. Günümüzde biyomedikal çalışmalar, yarı iletkenler, katalizörler, çevre bilimi, arkeoloji ve adli bilimler gibi farklı alanlarda Raman spektroskopisi kullanılmaktadır. Yeni ilaçların keşfedilmesinde ve bu ilaçların kimyasal formüllerinin geliştirilmesinde spektrometre olarak araştırmacılar Raman cihazlarını sıklıkla tercih etmektedirler [34].

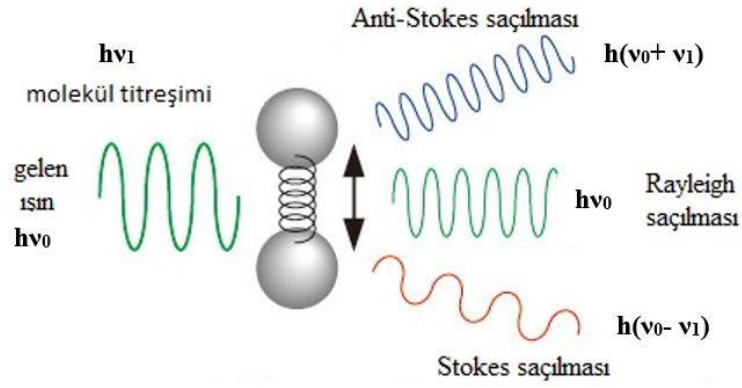
Bir ışınımın molekül tarafından saçılmaya uğraması iki şekilde gerçekleşir. Gelen ışınım saçılma sonrası ya enerji kaybeder ya da aynı enerji ile yoluna devam eder. Molekül üzerine gönderilen ışınımın enerjisi molekül tarafından saçılmaya uğradığında saçılan ışınımın enerjisine eşitse Rayleigh saçılması gerçekleşir. Rayleigh saçılma türünde herhangi bir enerji kaybı olmadığından foton ve molekülün esnek olarak çarpıştığı söylenebilir. Rayleigh saçılması elastik türde saçılmadır. Molekül ile etkileşime giren ışınımın enerjisinde bir değişim söz konusu olduğunda Raman türü saçılmalar gözlemlenir. Raman saçılmalarında saçılan ışınımın enerjisi gelen ışınımın enerjisinden farklı olduğu için elastik olmayan saçılmalar olarak bilinir. Molekülün

bulunduğu enerji seviyeleri kısa süreli olarak değişmektedir. Yani molekül uyarılmış seviyede anlık olarak bulunur. Taban enerji durumunda bulunan molekülün gelen ışınımın enerjisini alarak kararsız bir üst titreşim seviyesine uyarılıp kısa süre içerisinde birinci titreşim enerji seviyesine döndüğü durumlarda molekülde Stokes saçılması gözlemlenir. Molekül birinci uyarılmış titreşim durumunda bulunurken gelen ışınımın enerjisiyle kararsız üst titreşim seviyesine uyarılıp buradan kısa süre içerisinde taban enerji durumuna geri dönüyorsa saçılma türü Anti-Stokes saçılması olarak bilinir.



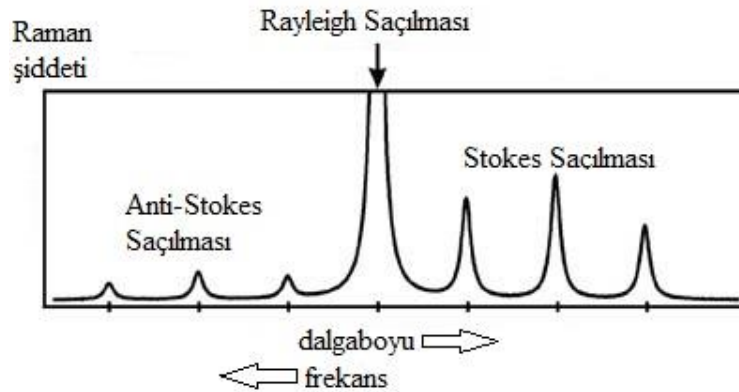
Şekil 2.10. Raman spektroskopisinde geçiş türleri

Şekil 2.10.'da saçılma türleri şematik olarak, Şekil 2.11.'de ise bu saçılma türleri iki atomlu örnek molekül üzerinden detaylı olarak gösterilmiştir. Burada molekülün doğal titreşim frekansı ν_1 , gelen ışınımın frekansı ν_0 olarak gösterilmiştir. Şekil 2.11 de görüldüğü üzere Rayleigh saçılmasında saçılan ışınımın frekansı değişmez. Raman saçılmalarında ise (Stokes ve Anti-Stokes) saçılan ışınımın frekansının farklı olduğu şekildeki saçılmaya uğramış dalgalardan da açıkça görülmektedir.



Şekil 2.11. Raman ve Rayleigh saçılması

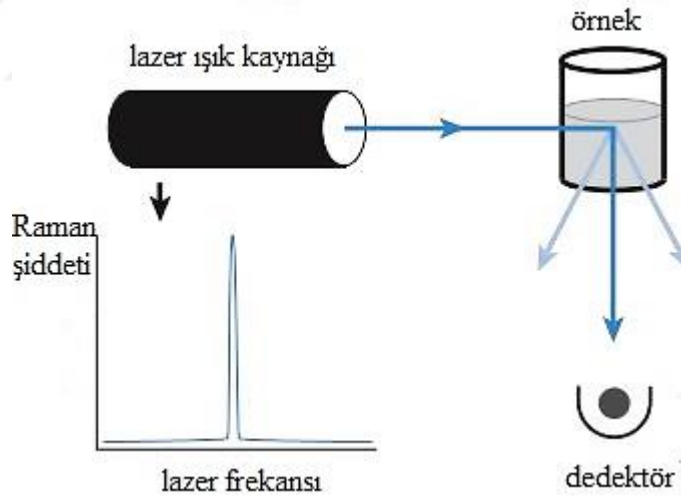
Rayleigh saçılmalarında herhangi bir enerji kaybı olmadığından Raman spektrumlarında bu piklerin şiddeti daha keskin olarak gözlemlenir. Bu durum Şekil 2.12.'de örnek bir Raman spektrumuyla gösterilmiştir. Rayleigh saçılmaları molekülün titreşim özellikleri hakkında bilgi vermez. Raman spektroskopisinde genellikle Stokes saçılmaları incelenmektedir. Stokes ve Anti-Stokes saçılmalarındaki enerji değerleri Rayleigh saçılmasından ΔE kadar farklıdır. Bu enerji farkı infrared spektroskopide aktif bir bağın absorpsiyon enerjisi kadardır. Bu durum molekülün Raman frekans kaymasının kızılötesi spektrumundaki pik frekansına eşit olduğunu gösterir. Raman frekans kayması saçılma sonucu ışığın enerjisine bağlı olarak frekans değerinin değişmesidir.



Şekil 2.12. Raman spektrumunda saçılma türleri

Raman spektrometresinde spektrumu kaydedilecek madde katı, sıvı ya da gaz olabilir. İnorganik ve organik malzemeler için uygundur. Spektrumun kaydedilme aşamasında numunede ön hazırlık gerekmez. Raman spektrumu saniyeler içerisinde kaydedilebilir. Spektrumdaki Raman pikleri kaynak ışınımının elektrik alanının molekülün elektronları ile etkileşip molekülün dipol momentinin değişerek polarlanması ile ilişkilidir. Raman spektroskopisinde molekülün kalıcı dipol momente sahip olması gerekmez. Farklı moleküllerin elektron dizilimleri farklı olacağından maddelerin Raman spektrumları karakteristiktir.

Raman spektrometresi, lazer kaynağından üretilen ışınların madde tarafından saçılma miktarını ölçer. Madde ile etkileşime giren ışık kaynağının frekansı sabittir. Örnek üzerine gönderilen radyasyon büyük oranda Rayleigh saçılmasına uğrarken ışınımın küçük bir kısmı Raman saçılmasına uğrar. Dedektör Raman türü saçılan ışınları algılar. Şekil 2.13.'de Raman spektroskopisi en sade haliyle şematik olarak gösterilmiştir.

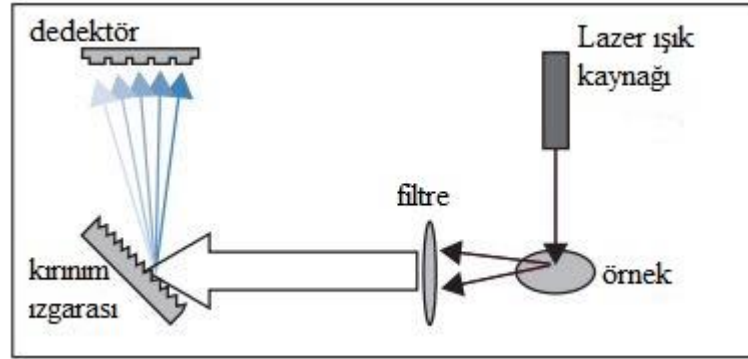


Şekil 2.13. Raman spektrometresi

2.3.2.1. Dispersif Raman Spektrometre

Dispersif Raman spektrometrelerinde Raman saçılmasına uğramış ışınlar monokromatör yardımıyla dalga boylarına göre ayrılarak ölçülür. Spektrometrenin yapısında ışık kaynağı, filtre, monokromatör ve dedektör bulunmaktadır. Burada

monokromatör olarak kırınım ızgarası kullanılmıştır. Şekil 2.14.'de dispersif Raman spektrometresi şematik olarak gösterilmiştir.



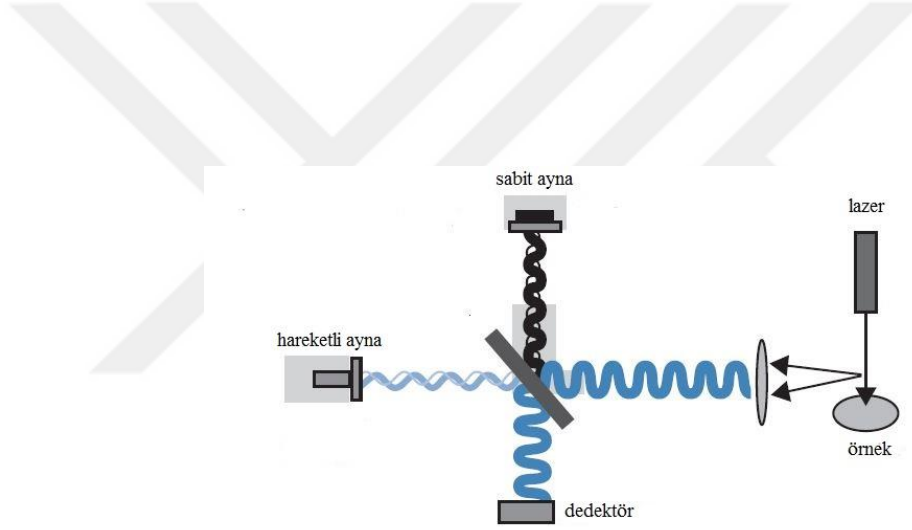
Şekil 2.14. Dispersif Raman spektrometre

Spektrometrede kullanılan monokromatik lazer kaynaklarının dalga boyu yakın-infrared bölge ya da görünür bölge aralığında bulunur. En çok kullanılan lazer kaynakları 780 nm, 633 nm, 532 nm ve 473 nm dalga boyuna sahiptir. Raman saçılma şiddeti $1/\lambda^4$ ile orantılıdır. Bu durum kısa dalga boylu lazer ışık kaynaklarının spektrumunda daha güçlü Raman pikleri oluşturmasını sağlar. Düşük frekanslı kaynaklar kullanıldığında bazı moleküllerde floresans uyarılmalarıyla karşılaşılır. Spektrometrede kullanılan CCD (charge-coupled dedector) yük bağlaşımlı silikon dedektör oldukça hassas olmasına rağmen floresans uyarılmalarının Raman piklerini perdelemesini önleyemez. Floresans dalga boyuna bağlı olduğundan bu sorun farklı dalgaboylu lazer ışık kaynağı kullanılarak çözülebilir.

Dispersif Raman spektrometrelerde cihazın ayırma gücü spektrumda bulunan piklerin sayısını etkilemektedir. Ayırma gücü kırınım ızgarası dağılımı ve spektrografın optik tasarımı ile belirlenir. Kırınım ızgarası (monokromatör) gelen ışığı dağıtmak için üçgen şekilli ızgara kesitlerinden oluşur. Birim uzunluktaki bu kesitler ne kadar fazla ise ışınımın dağılma açısı o derece geniş, cihazın ayırma gücü ise yüksek olacaktır. Cihazlarda kırınım ızgarası hareket ettirilerek yüksek çözünürlüklü spektrumlar elde edilebilir.

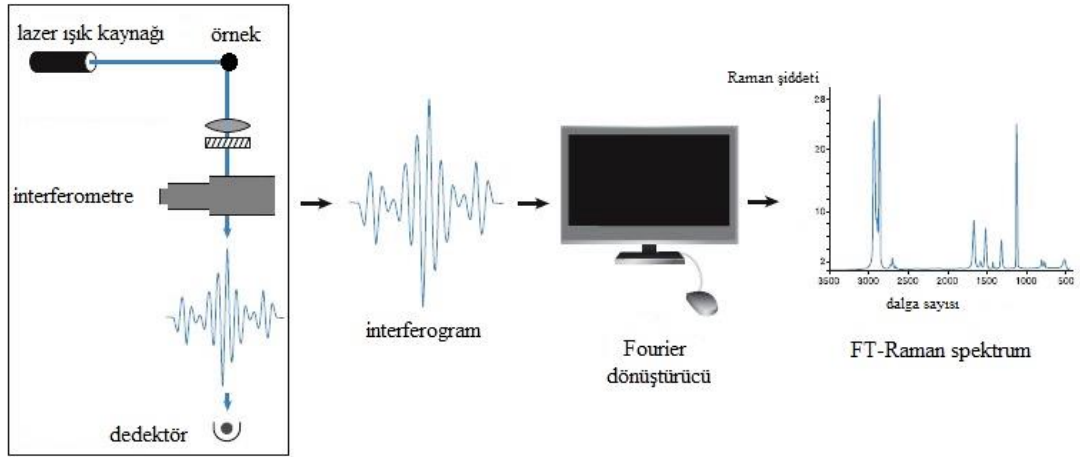
2.3.2.2. FT-Raman Spektrometre

FT-Raman spektrometrelerin yapısında ışık kaynağı olarak, görünür bölge lazerleri yerine 1064 nm ve 976 nm lazerler bulunmaktadır. Raman saçılma şiddeti ve dalgaboyu arasındaki oran $1/\lambda^4$ olduğundan yüksek dalga boylu lazerler düşük enerjilidir. Bu düşük enerjiden dolayı spektrumda Raman piklerinin şiddeti zayıftır. FT-Raman spektrometrelerinde CCD dedektörler yerine tek elementli, hassas indiyum galyum arsenit (InGaAs) ya da sıvı azot soğutmalı germanyum (Ge) dedektörler kullanılır. Dispersif Raman spektrometrelere farklı cihazın yapısında interferometre bulunur. İnterferometre Raman sinyallerini interferogram deseni olarak isimlendirilen sayısal değerlere dönüştürür. Şekil 2.15.'de interferometrede ışık kaynağından örnek üzerine gelen ışınımın izlediği yol gösterilmiştir.



Şekil 2.15. İnterferometrenin yapısı

Bilgisayarda bulunan Fourier dönüştürücüsü çok kısa süre içerisinde tüm bilgileri Raman spektrumu olarak kaydeder. FT-Raman spektrometrelerinde spektrumu kaydedilecek madde şişe ya da plastik bir kap içerisinde toz, sıvı ya da film şeklinde olabilir. Bu yönüyle araştırmacılara büyük kolaylık sağlamaktadır. Şekil 2.16.'da FT-Raman spektrometre şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.16. FT-Raman spektrometre

2.3.3. NMR Spektroskopisi

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopisi ile ilgili ilk çalışmalar 1945 yılında Bloch ve Purcell isimli iki fizikçi grup tarafından ilk NMR sinyallerinin gözlemlenmesiyle başlamıştır. Bu keşif, fizikçi araştırmacılara 1952 yılında Nobel Fizik ödülünü kazandırmıştır [35]. NMR spektroskopisi organik bileşiklerin yapı tayininde sıklıkla kullanılan yöntemlerden biridir. Diğer analitik cihazlara kıyasla (infrared spektrometresi, UV spektrometresi, kütle spektrometresi vb.) bileşiklerin yapılarının tahmin edilmesinde en detaylı bilgiler NMR spektroskopisi yardımıyla elde edilir. NMR spektroskopisi, yapı tayini dışında farklı sıcaklıklarda kaydedilen spektrumlar yardımıyla moleküllerin bağ uzunlukları ve bağ açıları hakkında da bilgi verebilir [36]. Bu spektrometre cihazında malzemelerin radyo dalgalarıyla etkileşimi ve molekül yapısına göre bu dalgaları absorblama biçimleri incelenir. Nükleer manyetik rezonans spektroskopisinde radyo dalgalarının malzeme ile etkileşmesi elektromanyetik dalgaların manyetik alan bileşeni tarafından sağlanırken, ışığın geçirgenliği, yansımaları, ve absorpsiyonunu ele alan diğer spektroskopik tekniklerinde bu durum elektromanyetik dalgaların elektrik alan bileşenleri ile ilgilidir.

Günümüzde NMR spektroskopisi farklı alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Sadece fizik ya da kimya alanında değil biyoloji, farmakoloji ve tıp alanında da NMR teknikleri ile karşılaşılır. Gelişen teknolojiyle birlikte hastanelerde NMR görüntüleme cihazları Röntgen cihazlarının yerini almaya başlamıştır. Bunun

nedeni yüksek enerjili x-ışınları ile görüntüleme yapan Röntgen cihazlarının dokulara zarar vermesidir.

Moleküllerin yapısal özellikleri ile ilgili çalışmalarda genellikle çekirdek etrafındaki elektronların dizilimi ve bu elektronların hareketi dikkat çeker. Oysa çekirdekte bulunan protonların hareketleri de yapı ile ilgili detaylı bilgiler elde etmemizi sağlayabilir. NMR spektroskopisi atom çekirdeğinin manyetik özellikleriyle ilgilidir. Kendi eksenini etrafında dönen çekirdek çevresinde elektrik ve manyetik alan oluşturur. Atom çekirdeği kendi oluşturduğu manyetik alan dışında farklı bir manyetik alan içerisine konulduğu zaman manyetik spinler ortaya çıkar. Burada manyetik spin uygulanan manyetik alanın yönüne bağlıdır. Çekirdeğin spininde dikkate alınarak manyetik alanlar toplanır ya da çıkarılır. Bu etkiyle birlikte çekirdeklerin toplam enerjisi artar ya da azalır.

Yukarıda da anlatıldığı şekilde çekirdeklerin manyetik alandaki davranışlarını inceleyebilmek ve NMR da aktif olup olmadığını anlamak ele alınan çekirdeğin spin kuantum sayısına bağlıdır. Spin kuantum sayısı I , atom çekirdeğinde bulunan proton ve nötronların sayısına bağlıdır. Kütle numarası ve atom numarası çift olan elementlerde proton ve nötron sayıları çifttir (^{12}O , ^{6}C). Bu tür elementler spin kuantum sayılarının $I=0$ olması sebebiyle NMR spektroskopisinde aktif değildir. Bunun nedeni çekirdekteki nükleonların birbirlerine ters yönde dönmesiyle oluşan etkiyi yok etmelerinden kaynaklanmaktadır. Kütle numarası ve atom numarası tek olan elementlerde proton sayısı tek nötron sayısı çifttir (^1H , ^{11}B). Kütle numarası tek, atom numarası çift olan elementlerin proton sayısı çift nötron sayısı tekdir (^{13}C , ^{17}O). ^{13}C atomunun 6 protonu ve 7 nötronu bulunur. Bu tür elementlerde spin kuantum sayısı $I=1/2$ ve bu sayının tek katlarıdır. Spin kuantum sayıları $I=1,2,3$..gibi tam sayılardan oluşan elementlerin proton ve nötron sayıları tek, kütle numaraları çift atom numaraları ise tekdir (^2H (döteryum), ^{10}B , ^{14}N). NMR spektroskopisinde bir elementin spektrumunun kaydedilebilmesi için o elementin spin kuantum sayısının $I>0$ olması gerekmektedir. Atom çekirdekleri kendi eksenini etrafında dönmesi sonucunda manyetik moment ve açısal momentum oluşur. Çekirdeğin açısal momentumu o çekirdeğin manyetik kuantum sayısına bağlıdır. Manyetik alan içerisinde bulunan çekirdek, manyetik kuantum sayısı değerinde enerji seviyesine yarılmaktadır. Böylece bir atom çekirdeğinin manyetik alanda farklı enerji seviyelerinde bulunabileceğini

düşünebiliriz. Protonu düşünerek bu durumu incelediğimizde öncelikle protonun spin kuantum sayısının $I=1/2$ olduğunu ele almalıyız. Manyetik kuantum sayısı ise $m=(2I+1)$ olduğundan $m=2$ olacaktır. $m=2$ değeri protonun iki farklı manyetik kuantum sayısına sahip olduğunu gösterir. Proton çekirdeğinin iki farklı enerji seviyesine ayrılması manyetik kuantum sayısının değerinin sonucudur. Açısal momentum (P) ise, manyetik kuantum sayısına (m) bağlıdır.

$$P = \frac{hm}{2\pi} \quad (2.5)$$

Açısal momentum ve manyetik momentum (μ) arasındaki bağıntı ise denklem 2.6.'da gösterilmiştir.

$$\mu = \gamma \cdot P \quad (2.6)$$

$$\mu = \gamma \frac{hm}{2\pi} \quad (2.7)$$

Manyetik bir dipol H_0 manyetik alanı içerisinde bulunduğu zaman bu dipolun potansiyel enerjisi oluşur. Burada oluşan potansiyel enerji manyetik alan şiddetine (H_0) ve dipolun manyetik momentine bağlı olup denklem 2.8' de gösterildiği şekilde ifade edilir.

$$E = \mu \cdot H_0 \quad (2.8)$$

$$E = \gamma \frac{h \cdot H_0 m}{2\pi} \quad (2.9)$$

Denklem 2.9.'da ifade edildiği gibi manyetik bir dipol manyetik alan içerisinde bulunduğu kuantlı olarak yalnızca belirli enerji seviyelerinde bulunabilir. Protonun spin kuantum sayısı $I=1/2$ olduğundan manyetik kuantum sayıları $m=+1/2$ ve $m=-1/2$ olacaktır. Bu değerler denklem 2.9.'da yerine yazılmasıyla protona ait iki farklı enerji seviyeleri aşağıdaki şekilde gösterilebilir;

$$E_1 = \gamma \frac{h \cdot H_0}{2\pi} \cdot \left(+\frac{1}{2} \right) \quad (2.10)$$

$$E_2 = \gamma \frac{h \cdot H_0}{2\pi} \cdot \left(-\frac{1}{2} \right) \quad (2.11)$$

Proton dış manyetik alanda farklı enerji seviyelerinde iki farklı şekilde yönlenecektir. Yani aynı manyetik alan içerisinde farklı enerji seviyelerinde bulunacaktır. Dış manyetik alanın yönüne paralel ya da antiparalel olmasına göre bu enerjiler $E_1 = E_{\text{antiparalel}}$ ve $E_2 = E_{\text{paralel}}$ şeklinde yazılabilir.

Nükleer manyetik rezonans spektroskopide rezonans olayı, dış manyetik alanın etkisinde kalarak paralel yönelmiş manyetik momentin uygulanan farklı bir enerjiyle antiparalel konuma geçmesiyle oluşur. Yine proton için bu durum yazılırsa oluşan enerji farkı aşağıdaki şekilde olacaktır;

$$\Delta E = E_{\text{antiparalel}} - E_{\text{paralel}} = \gamma \frac{hH_0}{2\pi} \frac{1}{2} - \gamma \frac{hH_0}{2\pi} \left(-\frac{1}{2} \right) \quad (2.12)$$

$$\Delta E = \gamma \frac{hH_0}{2\pi} \quad (2.13)$$

Denklem 2.13. manyetik alanda bulunan protonun uygulanan enerji ile enerji seviyeleri arasındaki farkı göstermektedir. H_0 dış manyetik alan dışında formülde bulunan diğer parametreler sabit olması nedeniyle ΔE enerji değeri manyetik alana bağlıdır. Rezonans olma koşulunda çekirdeklerin alt seviyeden üst seviyeye uyarılması gerektiğinden ΔE enerji değeri elektromanyetik radyasyon olarak uygulanır. Elektromanyetik dalganın enerjisi ile rezonans olma koşulu için gerekli enerji eşitlenirse aşağıda denklem 2.15.'de gösterilen frekans değeri elde edilir.

$$\Delta E = h\nu = \gamma \frac{hH_0}{2\pi} \quad (2.14)$$

$$\nu = \gamma \frac{H_0}{2\pi} \quad (2.15)$$

Denklem 2.15. den de görüldüğü üzere burada değişken olan parametreler frekans (ν) ve dış manyetik alan (H_0) değerleridir. Rezonans olma koşulu için frekans tarama ve alan tarama yöntemi olarak iki yöntem kullanılır. Frekans tarama yönteminde numune sabit manyetik alan içerisinde bulundurulurken üzerine uygulanan elektromanyetik dalganın frekansı değiştirilirken, alan tarama yönteminde elektromanyetik dalganın frekansı sabit tutularak manyetik alan şiddeti değiştirilir. Frekans değişimi zor olduğundan genellikle manyetik alan değişimi ele alınır. Bu iki yöntem değişken dalga (continuous wave) yöntemi olarak bilinir. Günümüzde kullanılan NMR cihazlarında ise Fourier Transform yöntemi kullanılır.

Bir molekülde bulunan protonlar jromanyetik sabitleri (γ) aynı olmasına rağmen farklı noktalarda rezonans olurlar. Bunun nedeni molekülde bulunan protonun uzayda bulunduğu konumdan kaynaklanmaktadır. Molekülde farklı konumlanan protonlar homojen manyetik alan içerisinde bulunuyor olsalar da her protonun etkisi altında kaldığı manyetik alan değeri farklı olacaktır. Protonun etrafındaki manyetik alan değerinin uygulanan manyetik alan değerinden farklı olmasının nedeni çekirdeklerin etrafında bulunan elektronlardan kaynaklanmaktadır. Elektronlar sekonder manyetik alan oluşturarak dış manyetik alan değerini artırır ya da azaltır. Elektronların sekonder manyetik alan oluşturmasının sebebi manyetik alan içerisindeki yapmış oldukları hareketlerden kaynaklanır. Oluşan sekonder manyetik alanın yönü dış manyetik alanın yönüne zıt olduğunda dış manyetik alanın şiddeti azalır. Bu durum perdeleme olarak bilinir. Protonların molekülde buldukları konuma göre oluşan sekonder manyetik alan şiddeti dış manyetik alanla aynı yönde olabilir. Bu durum ise antiperdeleme olarak bilinir. Çekirdeklerin rezonans olabilmesi için perdeleme durumunda dış manyetik alan değerinin artırılması gerekirken antiperdeleme durumunda ise dış manyetik alanın azaltılması gerekmektedir.

Oluşan sekonder manyetik alan (H_{sek}) ve dış manyetik alan (H_0) arasında oluşan eşitlik denklem 2.16.'da gösterilmiştir. σ , perdeleme sabitini göstermektedir. Perdeleme sabiti σ , çoğunlukla proton etrafında oluşan elektron yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir. Sekonder manyetik alanın katkısı dikkate alındığında protonun

etkisi altında kaldığı toplam manyetik alan lokal manyetik alan (H_{lok}) olarak bilinmektedir.

$$H_{lok} = H_0 - H_{sek} \quad (2.16)$$

$$H_{lok} = H_0(1 - \sigma) \quad (2.17)$$

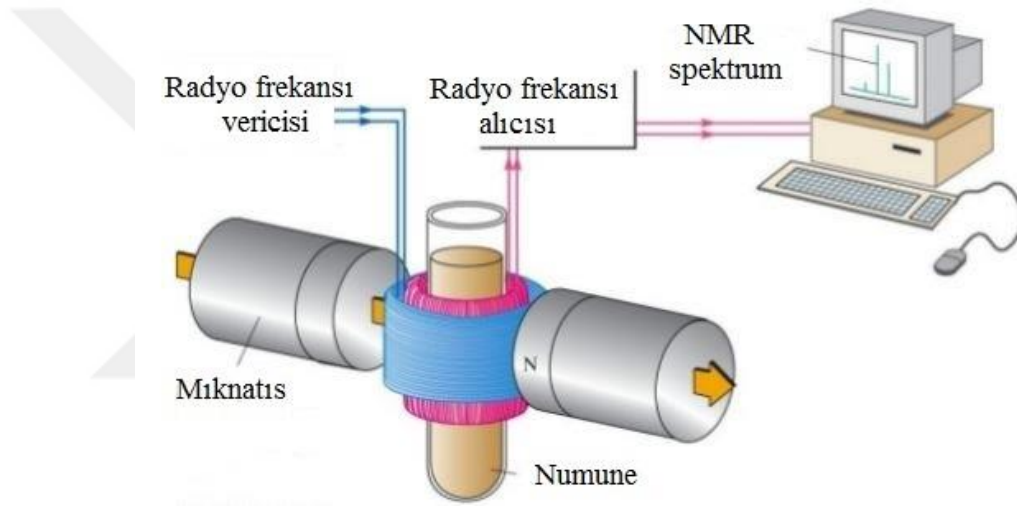
Protonların konumları ve çevresinde bulunan elektron yoğunluklarına göre perdeleme sabitleri birbirinden farklıdır. Bu durumda protonların farklı değerlerde rezonans olduğu gözlemlenir. Protonların farklı değerlerde rezonans olması kimyasal kayma olarak bilinir. Bir molekülde bulunan protonlar aynı kimyasal çevrede bulunduğu manyetik alandan aynı şekilde etkilenecekleri için rezonans bölgeleri aynı olacak ve sinyalleri çakışacaktır.

NMR spektrumlarında rezonans yerlerinin belirlenebilmesi için standart bir sinyale ihtiyaç duyulur. Organik bileşiklerin birçoğu standart sinyalin sol tarafında rezonans olmaktadır. Genellikle standart olarak tetrametilsilan (TMS) kullanılır. TMS oldukça düşük maliyetli, bileşiklerle reaksiyona girmemesi ve düşük kaynama noktasına sahip olması nedeniyle tercih edilir. Protonun rezonans frekansının TMS rezonans frekansına olan uzaklığına kimyasal kayma denir. Kimyasal kayma δ ile gösterilir.

$$\delta = \frac{V_{numune} - V_{standart}}{V_{cihaz}} 10^6 \quad (2.18)$$

Kimyasal kayma değerlerinde ppm (part per million) kullanılır. Kayma frekansları 10^6 ile çarpıldığında çok küçük rakamlar yerine daha uygun değerler elde edilir. Böylece NMR spektrumunda pik değerleri daha anlaşılır olarak gösterilebilir. NMR cihazlarında kullanılacak olan çözücü seçimi son derece önemlidir. Bileşikte bulunan protonlarla çözücü protonlarının rezonans değerlerinin karışmaması için

çözücü proton içermemeli ya da protonları döteryum (D) ile değiştirilmelidir. CW türdeki NMR cihazlarında bu özellik aranmıyorken FT-NMR türdeki cihazlarda döteryumlu çözücü şartı aranır. Organik kimyada genellikle genellikle ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P elementlerinin NMR spektrumları kaydedilir. Proton NMR spektroskopisinde olduğu gibi karbon NMR spektroskopisinde de kimyasal kayma değerleri karbon çekirdeği etrafındaki elektron yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir. Bileşiklerin NMR spektrumları incelendiğinde ^1H kimyasal kayma değerleri 1-10 ppm arasında gözlemlenirken ^{13}C kimyasal kaymaları 0-200 ppm arasında bulunur. Şekil 2.17.'de NMR spektroskopisinde kullanılan cihaz şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.17. NMR spektrometre

NMR spektroskopisinde spektrumu kaydedilecek örnek cam tüp içerisinde güçlü mıknatısların oluşturduğu manyetik alan arasında kalacak şekilde konulur. Örnek üzerine enerji radyo frekansında ışınım gönderilerek sağlanır. Örnek bu ışınımın enerjisini absorbe ederek uyarılır. Yayınlanan radyo frekansları dedektör tarafından algılanarak bilgisayarda Fourier dönüşüm yöntemiyle NMR sinyallerine dönüştürülür.

2.3.4. Ultraviyole-Görünür Bölge (UV-Visible) Spektroskopisi

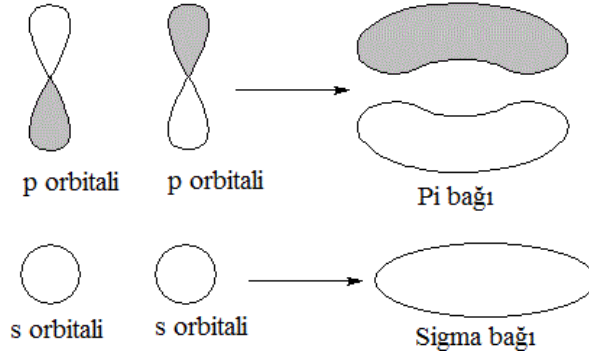
Elektromanyetik spektrumda ultraviyole ve görünür bölgede bulunan ışınımın atom ya da moleküllerle etkileşimi UV-görünür bölge spektroskopisi yardımıyla incelenir. Madde üzerine uygulanan ışınımın şiddetinin azalması madde tarafından ışınımın soğurulduğunu gösterir. UV-görünür bölge spektroskopisi absorpsiyon spektroskopisi olarak da bilinmektedir. Bunun nedeni UV spektroskopisinde elektromanyetik ışınımın absorpsiyonu sonucunda elektronların taban enerji düzeyinden bir üst enerji düzeyine uyarılmasıdır. Atom ya da molekül üzerine bu bölge aralığında bir ışınım gönderildiğinde değerlik elektronları bu ışınımın etkisiyle uyarılır. UV spektrumunda bulunan absorpsiyon piklerinin dalga boyları molekül ya da atomun yapısında bulunan bağ türleriyle ilişkilidir. Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisinde maddenin soğurduğu dalga boyuna karşılık gelen renk o maddenin algıladığımız renge bağlı olarak değişmektedir. Floresans spektroskopisi ise UV spektroskopisinin tamamlayıcısı olarak bilinir. Uyarılan elektronun taban enerji seviyesine geçişi floresans spektroskopisi ile incelenir.

Bir maddenin kızılötesi ışınım ile etkileşimi o maddenin moleküllerinde titreşim geçişlerine neden olurken, elektromanyetik spektrumda UV bölge aralığında (200-400 nm) ya da görünür bölge aralığında (400-700 nm) bulunan daha kısa dalga boylu (yüksek enerjili) ışınım moleküllerde elektronik geçişlere neden olurlar. Elektronik geçişlerde σ (sigma), π (pi) ve n (non-bonding, bağlanmamış) şeklinde sınıflandırılan 3 tür elektron bulunmaktadır. σ elektronları tek, ikili ya da üçlü bağlarda bulunur. Çoklu bağlar arasında σ elektronları sistemin en kuvvetli bağının oluşmasında görev alırlar. π elektronları ise ikili ya da üçlü bağlarda bulunur. Bağ oluşumunda kullanılmayan serbest elektronlar n elektronlarıdır.

Organik moleküller üzerine elektromanyetik ışınım gönderildiği zaman bu moleküllerin ışınımı soğurmasında rol oynayan iki tür elektron vardır. Bu elektronlar molekülün yapısında bulunan atomlarla etkileşim içerisinde olup bağ yapan elektronlar ve oksijen (O), azot (N), halojenler gibi atomların etrafında bulunarak diğer atomlarla bağ yapmayan lokalize elektronlardır. Atomlar arasında kovalent bağ iki atomun merkezi etrafında bulunan elektronların hareketi sırasında itme kuvvetinin minimum değerinde oluşur. Atom çekirdeği etrafında elektronlar atomik orbitallerde bulunurlar. Atomik orbitaller her atom çekirdeğinin çevresinde hareket eden

elektronların bulunma ihtimalinin en yüksek olduğu hacimsel bölgelerdir. İki atom arasında bağ oluşumu için gerekli mesafe sağlandığında bu atomik orbitaller çakışarak molekül orbitallerini oluştururlar. Molekül orbitallerinin sınırları tam olarak belirlenemez.

Sigma orbitalleri küresel olarak tek bir orbitalden oluşmuştur. Sadece tek bir bağ yapan sigma orbitallerinin oluşturduğu yük yoğunluğu alanı iki atom arasında oluşan bağın çevresinde dönele simetriktir. Sigma bağları iki sigma orbitalinin uç uca örtüşmesiyle oluşmaktadır. Sigma bağları molekül geometrisinin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadırlar. Doğada bulunan elementlerin elektron dizilimi yazılırken yörünge numarası $n \geq 2$ olan elementlerde her kabukta üç adet pi orbitali ($P_x P_y P_z$) bulunur. Pi (π) orbitalleri üç eş enerjili orbitalden oluşmuştur. Pi orbitalleri sigma orbitallerinin küresel yapısından farklı olarak nodal (düğümsel) şekildedir. Pi bağları iki pi orbitalinin birbirine paralel şekilde yanal olarak örtüşmesi sonucu oluştuğu için sigma bağlarına göre daha zayıftır. İkili ya da üçlü bağlarda ilk oluşan bağ sigma bağı diğer bağlar ise pi bağlarıdır. Şekil 2.18'de sigma ve pi orbitallerinin yapıları ve bu orbitallerin oluşturduğu bağlar gösterilmiştir.

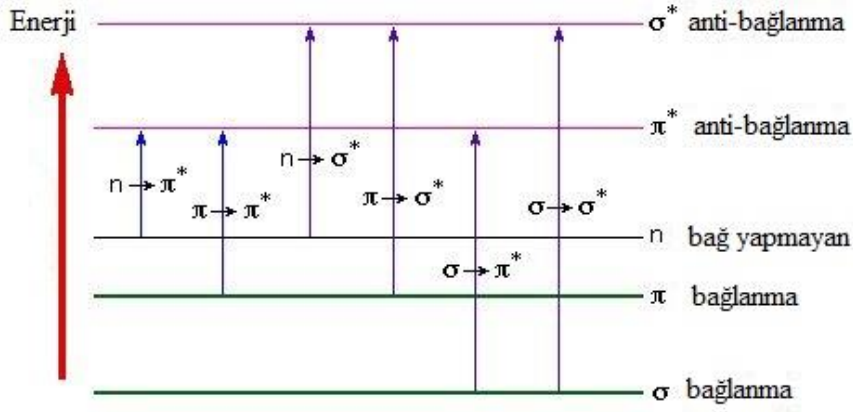


Şekil 2.18. Sigma ve pi bağları

Atomik orbitallerin birleşmesiyle elektronların bulunma olasılığının yüksek olduğu düşük enerjiye sahip bağ molekül orbitalleri ya da elektronların bulunma olasılığının düşük olduğu yüksek enerjili anti-bağ molekül orbitalleri oluşur. Bağ molekül orbitallerinde rol alan elektronlar çoğunlukla iki atomun çekirdeği arasında

bulunurken, anti-bağ molekül orbitallerinde rol alan elektronlar iki atomun çekirdeği etrafındaki alanın dışında bulunmaktadır. Bunun nedeni, bağlanma yörüngelerindeki çekirdekler arasında elektron yoğunluğunun artması ve anti-bağlayıcı orbitallerde elektron yoğunluğunun azalmasıdır. Bağlanma orbitallerine elektronların yerleşmesi iki çekirdeğin arasındaki bölgede olduğundan molekül dengeler ve molekül kararlıdır. Bunun aksine, elektronların anti-bağlanma orbitallerine yerleşmesi molekülün kararlı oluşunu azaltacaktır. Elektronların orbitallere yerleşmesi orbitallerin enerjilerine bağlı olan bir düzende olacağı için öncelikle düşük enerjili orbitaller daha sonra yüksek enerjili orbitaller dolacaktır. Anti-bağlanma molekül orbitali iki atom arasındaki bağları zayıflatma etkisine sahiptir. Anti-bağlanma orbitalleri çekirdek etrafında bulunan bağlanma bölgesinde bir ya da birden fazla düğüm noktasına sahiptir. Bu tür orbitallerde elektronların yoğunluğu bağlanma bölgesinin dışında yoğunlaşacağından iki atom arasında karşılıklı olarak itme etkisi oluşur.

Organik moleküllerin ve diğer bileşiklerin elektronik geçişleri UV-görünür bölge spektroskopisi yardımıyla belirlenebilir. Farklı moleküllerde bulunan fonksiyonel gruplar UV spektrumunda yaklaşık olarak benzer dalgaboyunda pik verirler. Örneğin aseton molekülünde bulunan karbonil grubunun UV spektrumundaki dalgaboyu değeri dietil keton molekülünde bulunan karbonil grubunun dalgaboyu değeriyle yaklaşık olarak aynıdır. Moleküllerde UV-görünür bölge aralığında radyasyon emilimi sonucu üç farklı türde elektronik geçiş gözlenir. Bunlar; s, p ve n elektronlarını içeren elektronik geçişler, yük transfer elektronlarını içeren elektronik geçişler ve d, f elektronlarını elektronik geçişlerdir. Şekil 2.19.'da UV spektrumunda s, p ve n elektronları arasında gerçekleşen altı farklı türdeki elektronik geçişler gösterilmektedir.



Şekil 2.19. UV-görünür bölge spektroskopisinde elektronik geçişler

Bir molekül UV-görünür bölge aralığında bulunan bir ışınımı absorbladığında bulunduğu dolu bir yörüngeden daha yüksek enerjili boş bir yörüngeye çıkar. Genellikle bu aşamada en muhtemel geçiş en çok işgal edilen (dolu) molekül orbitalinden (HOMO-Highest Occupied Molecular Orbital) en düşük işgal edilmemiş (boş) molekül orbitaline (LUMO-Lowest Unoccupied Molecular Orbital) olacak şekilde gerçekleşir. Doğada bulunan moleküllerin elektronik geçiş seviyeleri arasındaki enerji farkları 125-650 kJ/mol aralığında bulunur [37]. Moleküllerde HOMO ya da LUMO olarak adlandırılan orbitallerin σ ve π orbitallerinden hangisi olacağı molekülde bulunan elementlerin türüne ve atomlar arası oluşan kovalent bağların yapısına göre değişebilir. σ bağlarına ait olan σ orbitalleri elektronik geçiş türleri arasında düşük enerjili orbital olarak bilinir. π orbitalleri ise daha yüksek enerji seviyelerinde bulunurlar ve çiftlenmemiş elektronları içerirler. Bağ yapmayan n elektronları ise π orbitallerinin bulunduğu seviyeden daha da yüksek enerji seviyesinde bulunurlar. Anti-bağlanma orbitallerinden olan σ^* ve π^* orbitalleri, daha önce de bahsedildiği üzere bağ yapan elektronların bulunduğu orbitallere göre daha yüksek enerji seviyelerindedir. Bu durum Şekil 2.19.'da şematik olarak gösterilmiştir.

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri: Bu tür elektronik geçişler bir elektronun σ bağlanma orbitalinden σ^* bağlanma orbitaline geçtiği durumlarda gerçekleşir. Bu geçiş için gerekli enerji oldukça yüksektir. Örneğin metan (CH_4) molekülünde sadece C-H bağı bulunmaktadır. Bu molekülde gerçekleşen elektronik geçiş buna örnektir. Metan molekülünün 125 nm de absorbans maksimumu gerçekleşir. Bu örnekten de

anlaşılacağı üzere $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri bilinen UV-görünür bölge spektrum aralığında (200-700 nm) gözlemlenemez. Laboratuvarlarda bulunan ticari cihazlar belirli aralıklarda spektrum kaydettiği için genellikle bu tür elektronik geçişlere sahip olan moleküller UV spektrumu ile incelenmez.

$n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri: Ortaklanmamış (bağ yapmayan) elektron içeren bileşiklerin yapmış olduğu geçişlerdir. Bu tür geçişler genellikle $\sigma \rightarrow \sigma^*$ türü geçişlere göre daha az enerjiye ihtiyaç duyarlar. $n \rightarrow \sigma^*$ elektronik geçişleri elektromanyetik spektrumda 150-250 nm aralığındaki bölgede bulunan ışınımınla gerçekleşir. Organik bileşikler arasında bu elektronik geçişi gerçekleştiren molekül sayısı çok fazla olmamasına rağmen UV spektrofotometrelerinde kolaylıkla gözlemlenebilen geçiş türü olarak bilinir.

$n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri: Doğada bulunan organik bileşiklerin birçoğunun UV- görünür bölge spektrumları bu elektronik geçişler sonucu gözlemlenir. Bu geçiş türlerinin enerjisi görünür bölge aralığına denk geldiği için (200-700 nm) ele alınan molekülün spektrumunun kaydedilmesi oldukça elverişlidir.

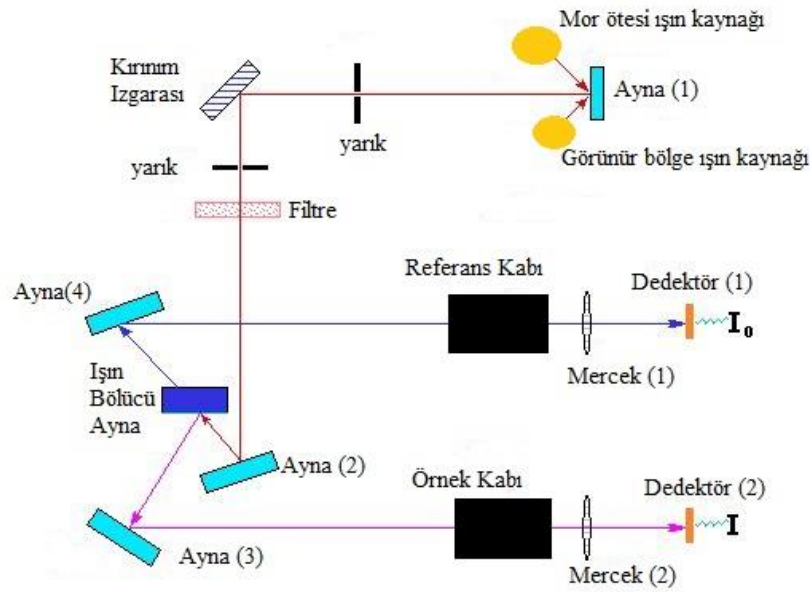
$\sigma \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \sigma^*$ geçişleri: Bu tür elektronik geçişler moleküllerde bulunan σ ve π elektronların gerçekleştirdiği geçiş türleridir. Enerji değeri olarak elektromanyetik spektrumda 130-180 nm dalgaboyuna karşılık gelir. Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisinde bu geçişler gözlemlenemez.

Yüksek konjugasyona sahip olan organik bileşikler elektromanyetik spektrumda ultraviyole-görünür bölge aralığında ışınım soğururlar. Ultraviyole spektrumu alınacak bir örnekte çözücü olarak su (suda çözünebilen maddeler) ya da etanol (organik çözücüde çözünebilen maddeler) kullanılır. Etanolün çözücü olarak seçilmesinin nedeni etanolün tüm dalgaboylarında düşük soğurma oranına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Böylece incelenecek olan maddenin hangi dalga boyunda soğurma piki vereceğini UV spektrumlarında bulmamıza engel olmaz.

Genel olarak UV-Görünür bölge spektrofotometre cihazlarının yapısında ışık kaynağı, monokromatör, örnek kabı ve dedektör bulunur. Monokromatör olarak kırınım ızgarası ya da prizma kullanılır. Monokromatör spektrofotometrenin yapısında

ışık kaynağından gelen çok renkli (polikromatik) ışıktan tek bir dalga boyuna sahip (monokromatik) ışık elde etmek için bulunmaktadır. UV-Vis spektrofometrede ışık kaynağı olarak tungsten filamentli (300-2500 nm), döteryum (D₂) ark lambası (190-400 nm), Ksenon (Xe) ark lambası (160- 2000 nm) ya da görünür bölgede ışık yayan LED diyotlar kullanılır [38]. Kullanılan örnek kapları ise polistiren, cam ya da kuartz malzemedir yapılabilir. Araştırmacılar çalışacakları dalga boyu aralıklarına uygun olan örnek kaplarından birini seçebilirler. UV, görünür bölge ve kızılötesi ışınımlara yakın dalgaboylarındaki tüm ışınımları geçirebildiği için kuartz malzeme genellikle hassas çalışmalarda kullanılmaktadır.

UV-Visible spektrofotometreler tek ışın yollu ya da çift ışın yollu olabilir. Şekil 2.20.'de çift ışın yollu UV-Visible spektrofotometre şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.20. UV-görünür bölge spektrofotometre

Tek ışın yollu spektrofotometrelerde bileşenler tek bir çizgi üzerine yerleşmiş şekildedir. Çift ışın yollu spektrofotometrelerde ise monokromatörden çıkan ışın şiddeti eşit olan iki demete ayrılır. Bu ışın demetlerinden biri örnek kabı üzerine diğeri ise sadece çözücünün bulunduğu kap üzerine gönderilir. Örnek kabında bulunan maddenin ışınımı absorblama değeri çözücünün ışınımı absorblama değerinden farklı olur. Böylece sürekli olarak çözücü-örnek ışın geçirgenlik değerleri karşılaştırılmış

olur. Çözücü ve örnek kabından geçen ışınlar dedektörler tarafından algılanır. İki farklı dedektör üzerine gelen ışınların şiddetleri arasındaki fark alternatif akım sinyaline çevrilir. Cihaz üzerinde bulunan ekranda ya da spektrofometreye bağlanmış bir bilgisayar yardımıyla spektrum görüntülenebilir.

Organik moleküllerin birçoğu ve fonksiyonel gruplar ultraviyole (UV) ve görünür (VIS) bölgeler olarak adlandırdığımız elektromanyetik spektrum bölgelerinde şeffaftır. Maddelerin şeffaf olması nedeniyle absorpsiyon spektroskopisi bu dalga boyu aralığında araştırmacılara sınırlı yarar sağlar. Ancak bazı durumlarda spektrumun bu bölgelerinden yararlı bilgiler türetilebilir. Bu bilgiler ancak kızılötesi ve nükleer manyetik rezonans (NMR) spektrumlarından elde edilen değerlerle birleştirilerek elde edilebilir. Böylece spektrumların birlikte yorumlanmasıyla moleküller hakkında önemli bilgiler yapısal özelliklerin belirlenmesinde kullanılabilir.

3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1. Materyal

Bu tez çalışmasında Sigma-Aldrich firmasından ticari olarak elde edilmiş, araştırmacılar için özel olarak sentezlenen Etil 6-Kloronikotinat, Metil 4-Bromo-2-Kloronikotinat, Metil-5-Bromo-2-Kloronikotinat molekülleri kullanılmıştır. Bu moleküller yapısal olarak incelendiğinde tümünün aromatik olduğu açıkça görülmektedir. Moleküllerin aromatik halka yapısında piridin molekülü bulunmaktadır. Piridin halkasında bulunan hidrojen atomlarından herhangi birine farklı fonksiyonel grupların bağlanmasıyla nikotinat türevleri oluşabilir. Bu çalışmadaki moleküller nikotinat molekülünün türevlerindedir. Detaylı literatür çalışması sonucu elde ettiğimiz bilgiler ışığında sanayide geniş kullanım alanının olması, biyolojik ve medikal araştırmalarda önemli çalışmaların bulunması bu molekülleri ilgi çekici kılmaktadır. Materyal olarak seçilen bu moleküller bu tez çalışmasında teorik ve deneysel olarak detaylı bir şekilde incelenmiştir.

3.2. Yöntem

3.2.1. Teorik Yöntem

Moleküler modelleme ve spektroskopik yöntemler kimyasal ve biyolojik sistemlerin moleküler boyuttaki davranışlarını, yapısal özelliklerini incelemek için yaygın bir biçimde kullanılan bilimsel araştırma yöntemleri arasında bulunur. Bu çalışmada Etil 6-Kloronikotinat, Metil 4-Bromo-2-Kloronikotinat, Metil-5-Bromo-2-Kloronikotinat molekülleri deneysel olarak spektroskopik yöntemlerle, teorik olarak ise moleküler modelleme yöntemleri kullanılarak incelenmiştir.

Teorik hesaplamaların tümü GaussView [39] ve Gaussian 09 [40] programları kullanılarak yapılmıştır. Öncelikle moleküller GaussView programı yardımıyla üç boyutta çizilerek modellenmiştir. Bilgisayar ortamında oluşturulan moleküler yapılar Gaussian 09 programında başlangıç (giriş) dosyası olarak kullanılmıştır. Geometrik optimizasyon işlemleri ile moleküllerin en kararlı (düşük enerjili) olduğu yapılar belirlenmiştir. Optimize yapıların elde edilmesinde Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT) yöntemi ve B3LYP fonksiyonunda 6-311++G(d,p) temel seti kullanılmıştır. Yoğunluk fonksiyonel teori ile birlikte kullanılan B3LYP, hesaplamalı kimya alanında yapılan teorik çalışmalara büyük katkı sağlamaktadır. B3LYP Becke'nin 3 değiş tokuş

fonksiyonunu (B3) [41] Lee, Yang ve Parr korelasyon fonksiyonlarıyla (LYP) [42] birleştiren en sık kullanılan hibrit yöntemlerinden biridir. Moleküllere ait titreşim frekansları, geometrik parametreler (bağ uzunlukları, bağ açıları), termodinamik özellikler aynı yöntem ve temel set kullanılarak yapılmıştır. Masaüstü bilgisayarımızda hesaplanan titreşim frekanslarına ilave olarak moleküllerin potansiyel enerji dağılımları incelenmiştir. GaussView programı görsel animasyonla moleküldeki titreşim türlerinin hangi atomlar arasında olduğunun belirlenmesine katkı sağlamıştır. NMR kimyasal kayma değerleri GIAO/B3LYP yöntemiyle, elektronik geçişlere ait bilgiler sağlayan UV spektrumları programda seçilen çözeltiler içerisinde, HOMO-LUMO enerji değerleri ve MEP analizleri TD-DFT/ B3LYP yöntemiyle teorik olarak hesaplanmıştır.

3.2.2. Deneysel Yöntem

Çalışmamızın deneysel kısmında Sigma-Aldrich firmasından satın alınan Etil 6-Kloronikotinat (E6KN), Metil 4-Bromo-2-Kloronikotinat (M4B2KN), Metil-5-Bromo-2-Kloronikotinat (M5B2KN) molekülleri kullanılmıştır. Moleküller spektroskopik inceleme için kullanılırken herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmamıştır. Tüm moleküller % 97 saflığa sahiptir. Bu tez çalışmasında kullanılan moleküllere ait kimyasal ve fiziksel özellikler aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 3.1. Moleküllere ait genel bilgiler

Molekül Adı	Etil 6-Kloronikotinat	Metil 4-Bromo-2-Kloronikotinat	Metil-5-Bromo-2-Kloronikotinat
Kapalı Formülü	C ₈ H ₈ ClNO ₂	C ₇ H ₅ BrClNO ₂	C ₇ H ₅ BrClNO ₂
Molekül Ağırlığı	185.61 g/mol	250.48 g/mol	250.48 g/mol
Erime Noktası	26-30 °C	54-58 °C	48-53 °C
Görünüm	Sıvı (uçuk sarı)	Katı-toz(beyaz)	Katı-toz(beyaz)

Moleküller deneysel olarak FT-IR, FT-Raman, UV ve NMR spektroskopik yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. FT-IR, FT-Raman ve UV spektrumları Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Merkezi Araştırma ve Uygulama Laboratuvarın'da bulunan cihazlar ile kaydedilmiştir. Moleküllere ait NMR spektrumları ise Çankırı Karatekin Üniversitesi Araştırma Merkezi'nde bulunan cihaz yardımıyla elde edilmiştir. FT-IR spektrumları Thermo Scientific markasına ait Nicolet 6700 FT-IR model spektrometre ile, FT-Raman spektrumları aynı cihazın NXR FT-Raman Modülü kullanılarak

kaydedilmiştir. UV spektrumları yine aynı şekilde Thermo Scientific markasına ait GENESYS 10S UV-Vis Spektrofotometresinde çözücü olarak etanol kullanılarak elde edilmiştir. ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Agilent markasına ait 600 MHz'lik frekansta, 14.1 Tesla alan gücüne sahip Premium Compact NMR cihazı ile DMSO çözeltisi kullanılarak kaydedilmiştir.

3.3. Moleküler Modellemede Temel Kavramlar

Farklı araştırma konularında yaygın olarak kullanılan modelleme, doğrudan açıklanamayan bir olayı tanımlayabilmek için kullanılan düşünce, nesne ya da süreç gibi kavramlardan oluşmaktadır. Modelleme aşamasında ele alınan teori görselleştirilerek daha anlaşılır hale getirilebilir. Son yıllarda moleküler sistemlerin modellenmesi farklı disiplinlerde araştırmalar yapan bilim insanlarının dikkatini çekmektedir. Modellemede biyologlar hücre bileşenleriyle ilgili bir konuyu ele alırken, kimyagerler atomik ve moleküler boyuttaki sistemleri, fizikçiler bu sistemlerin elektronik seviyelerini ve bunları etkileyen kuvvetleri, matematikçiler numerik modellerin, algoritmaların analizini ve formulasyonunu yaparlar. Moleküler modelleme ile ilgili gelişmelerin tarihsel süreci moleküllerin kuantum kimyasal olarak tanımlanmasıyla başlamıştır. Moleküler modellemede moleküler bir sisteme ait özellikler (molekül geometrisi, molekül geçiş seviyeleri ve enerjileri, moleküler spektrumlar vb.) matematiksel olarak ifade edilebilir. Günümüzde kişisel bilgisayarlarımıza kurduğumuz modelleme programları teorik yöntemler kullanılarak moleküllerin davranışlarını simülasyon yardımıyla inceleyebilmemize olanak sağlamaktadır. Böylece mikro boyuttaki moleküler sistemler hakkında araştırmalar yapmamız modelleme tekniklerini kullanmamızla birlikte mümkün hale gelir. Moleküler modelleme yöntemleri çalışma konusuna göre tek bir temel bilime ya da multidisipliner olduğunda iki farklı temel bilime göre isimlendirilebilir. En çok karşılaştığımız isimler; hesaplamalı kimya, hesaplamalı biyoloji, hesaplamalı yapısal biyoloji, teorik kimya ve hesaplamalı biyofizik vb. şeklindedir [43].

Moleküler sistemlerin özellikleri incelenirken araştırmacılar tarafından deneysel yöntemlerin yanında teorik yöntemler de sıklıkla kullanılmaktadır. Kuantum mekanik yöntem ilkelerini ele alan moleküler modellemede teorik hesaplamalar çok büyük ve karmaşık sistemlerde bile kısa sürede istenilen sonuçları verebilmektedir. Deneysel verilerle birlikte teorik sonuçlar, ele alınan molekül hakkında daha detaylı bilgi elde etmemizi sağlar [44].

Hesaplamalı kimya moleküler mekanik ve elektronik yapı teorileri olmak üzere iki şekilde sınıflandırılabilir. Bu konuların her ikisinde de moleküllere ait aşağıdaki özellikler incelenebilir.

- Atom ya da elektronlarının uzaysal konumları önceden belirlenmiş bir moleküle ait enerji hesaplanabilir.
- Geometrik optimizasyon yapılarak giriş (input) molekül yapısına çok benzeyen en düşük enerjili yapı bulunabilir. Geometrik optimizasyon ağırlıklı bir şekilde enerjinin gradyanına bağlıdır (Enerjinin atomik konumlara göre birinci türevi).
- Molekülü oluşturan atomların yapmış oldukları hareketlerden kaynaklanan titreşim frekansları hesaplanabilir. Frekanslar enerjinin ikinci türevine bağlıdır. Moleküllere ait frekans değerlerini elde etmek hesaplamalı kimya yöntemlerinin tümünde mümkün değildir. Bu nedenle moleküler modelleme programlarında uygun yöntem seçilmelidir.

Kuantum mekanik hesaplamalar moleküllerin enerji seviyelerinde bulunan farklı enerji değerlerini vermektedir. Deneysel moleküler spektroskopi yöntemleri ise çeşitli enerji seviyeleri arasındaki geçiş enerjileri hakkında bilgi vermektedir. Kuantum mekanik yöntemler kullanılarak teorik olarak hesaplanan enerji farkı deneysel olarak hesaplanan değerle aynı ya da yakın değerde ise hesaplamaların doğruluğu hakkında fikir elde edilebilir. Böylece moleküler spektroskopinin kuantum mekanik hesaplamaların doğrulanması için bir araç olduğu düşünülebilir. İki araştırma konusu birlikte bir molekülün tüm özelliklerinin detaylı bir şekilde anlaşılmasında önemli rol oynamaktadır.

Moleküler modelleme olarak da bilinen hesaplamalı kimya [45] , kimyasal yapıları ve reaksiyonları temel fizik kanunlarını kullanarak sayısal olarak taklit eder [46] . Araştırmacıların kimyasal olayları ve bileşikleri deneysel olarak incelemeleri yerine daha pratik ve kısa sürede bilgisayar yardımıyla hesaplamalarını mümkün kılar. Hesaplamalı kimyada kullanılan yöntemlerden bazıları sadece kararlı halde bulunan moleküller için değil kısa ömürlü, reaksiyonlarda oluşan kararsız ara ürünler ile ilgili hesaplamalarda da kullanılmaktadır. Bu yönüyle hesaplamalı kimya laboratuvarında doğrudan gözleme imkanımızın olmadığı molekül ve reaksiyonlar hakkında

bilgiler elde etmemizi sağlamaktadır. Bu nedenle deneysel çalışmalar için önemli derecede tamamlayıcı role sahiptir.

Moleküler modellemede kullanılan teorik yöntemler başka bir deyişle bir sistemi modellemek için çeşitli yaklaşım kümelerinin kullanılması olarak da tanımlanabilir. Bu yaklaşımlar moleküler orbitalleri ve enerjiyi hesaplamak için hesaplama algoritmalarıyla birleştirilerek atomik orbitallere uygulanır. Teorik modeller moleküler mekanik, yarı deneysel, ab initio ve yoğunluk fonksiyonu olarak 4 ana başlıkta sınıflandırılabilir. Bir moleküler sistem için bu yöntemlerden hangisinin seçileceği genellikle sistemin büyüklüğüne bağlıdır.

3.3.1. Moleküler Mekanik Yöntemler

Çok atomlu moleküler sistemlerde kuantum mekaniksel hesaplamalar (elektronik yapı yöntemleri) moleküldeki tüm etkileşimleri detaylı olarak ele aldığı için oldukça karmaşık hale gelir. Moleküler mekanik yöntemler hesaplama sırasında moleküler bir sistemde bulunan elektronları ele almaz. Bunun yerine çekirdekler arası etkileşime bağlı olarak hesaplama yaparlar. Elektronik etkiler sadece parametrik olarak kuvvet alanlarına dahil edilmiştir. Bu yönüyle moleküler mekanik hesaplamalar binlerce atom içeren çok büyük sistemlerde oldukça kullanışlı olmaktadır. Ancak bu yönteminde bazı eksiklikleri vardır. Örneğin uyarılmış durumda bulunan elektronun kimyasal özellikleri moleküler mekanik yöntemlerle tanımlanamaz.

Moleküler mekanik yöntemler özellikle protein ve DNA parçaları gibi çok büyük sistemlerin modellenmesinde kullanılır. Moleküler mekanik yöntemlerde önemli olan incelenecek moleküle ait verilerin parametrik olarak yazılabilmesidir. Biyokimyacılar tarafından teorik hesaplamalar vazgeçilmez modelleme tekniklerinden olmuştur. Karmaşık sistemler, yazılımlarda bulunan arayüzler ile çizilerek kolaylıkla modellenebilir.

Moleküler mekanik hesaplamalar, ele alınan moleküllerin yapılarını ve özelliklerini klasik fizik yasalarına göre belirler. Bu yöntemde moleküler bir yapıda bulunan atomlar küre olarak, atomlar arasında bulunan bağlar ise yay olarak düşünülmüştür. Moleküler mekanik ile yapılan enerji hesabında cebirsel denklemler kullanılır (dalga fonksiyonu ya da elektron yoğunluğu kullanılmaz). Denklemlerde

bulunan sabitler deneysel verilerden ya da farklı hesaplamalardan elde edilir ve veri kütüphanesinde biriktirilir. Sabitlerin ve denklemlerin birlikte oluşturduğu kombinasyon, kuvvet alanı (force field) olarak adlandırılır. Moleküler mekanik hesaplamalar pratik ve anlaşılır olduğu için karmaşık yazılımlar yerine daha sade yazılımlar kullanılarak yapılmaktadır. Günümüzde araştırmacıların geliştirdiği farklı moleküler mekanik yöntemler bulunmaktadır. Her bir yöntem ele aldığı kuvvet alanına göre karakterize edilir. Kuvvet alanları aşağıdaki bileşenlerden oluşmaktadır [46].

- Bir molekülün potansiyel enerjisinin molekülü oluşturan atomların konumlarına göre değişimini gösteren denklemler dizisi.
- Belirli bir kimyasal ortamda bulunan elementin karakteristik özelliklerini belirleyen bir dizi atom türü. Bir element içerisinde bulunan atom türleri bulunduğu çevreye bağlı olarak farklı şekilde davranacaktır. Örneğin karbonil grubunda bulunan karbon atomu ve tek bir bağ ile üç hidrojen atomuna bağlanmış olan karbon atomu (CH₃) farklı şekillerde etkileşime girer.
- Atom türleri ve denklemleri deneysel verilerle uyum içerisinde olan parametre grubu. Parametre grupları kuvvet sabitlerini belirlemektedir. Bunlar bağ uzunlukları, bağ açıları gibi yapısal parametreler ve atomların sahip olduğu özellikleri enerji bileşenleriyle birbirine bağlayan parametrelerden oluşmaktadır .

Modern moleküler mekanikte kuvvet alanı denklem 3.1 de gösterildiği şekilde yazılabilir. Denklemde V potansiyel enerjiyi, A-B-C-D ise molekülde bulunan atomları göstermektedir. Potansiyel enerji değerleri atomlar arası uzaklık ve açılara bağlı olarak değişmektedir.

$$V = \sum_{gerilme} V_{AB} + \sum_{bükülme} V_{ABC} + \sum_{dihedral} V_{ABCD} + \sum_{düzlemsiz} V_{ABCD} + \sum_{bağyapmamış} V_{AB} + \sum_{Coulomb} V_{AB} \quad (3.1)$$

3.3.2. Elektronik Yapı Yöntemleri

Kuantum kimyasal hesaplamalar önceki yıllarda sadece çok küçük moleküller için uygulanabiliyordu. Bilgisayar donanımı ve yazılım teknolojisindeki son gelişmeler, 50-100 atomlu moleküller için hesaplamalar yapılmasını mümkün kılmaktadır. Kimya ile ilgili yapılan birçok araştırmada kimyagerler moleküler

yapıları, fizikokimyasal özellikleri ve kimyasal reaksiyonların süreçlerini belirlemek için elektronik yapı yöntemlerini kullanmaktadırlar [47]. Elektronik yapı yöntemleri kullanılarak yapılan hesaplamalarda kuantum mekanik yasaları kullanılmaktadır. Bu yöntemler hesaplama sırasında kullandığı çeşitli matematiksel yaklaşımlara bağlı olarak karakterize edilir.

Kuantum mekaniği elektronların hem parçacık gibi hem de dalga gibi davranan karakteristik özelliklerini açıklar. Kuantum mekaniğin problemlerinde çözüme ulaşmada öncelikle ele alınan sistemler için Schrödinger denklemi yazılır. Bu denklem çözülerek denkleme ait olan özdeğerler bulunur. Daha sonraki aşamada ise çözümlere bağlı olan sistem karakterize edilir [48]. Denklem 3.2 de gösterilen Schrödinger denklemi kuantum mekaniğinin temel taşıdır. Burada ψ dalga fonksiyonu, m parçacık kütlesi, h Plank sabiti, E enerji ve V ise parçacığın hareket ettiği potansiyel alandır.

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (3.2)$$

Schrödinger denkleminin çözümüyle birlikte atom ve moleküllerde bulunan elektronların davranışları ψ dalga fonksiyonuyla tanımlanabilir. Uygun sınır koşullarında parçacığın enerjisi ve diğer özellikleri bulunabilir. Ancak Schrödinger denkleminin tam çözümü kutudaki parçacık, harmonik osilatör, rijit rotor, hidrojen atomu ve hidrojen benzeri iyonlar gibi basit sistemler için çözülebilir. Bu durumu atomik olarak yorumlamak istediğimizde ancak tek elektronlu sistemlerde çözüme ulaşabileceğimizi düşünebiliriz. Schrödinger denkleminin çözümüyle birlikte elde edilen dalga fonksiyonları aşağıdaki özellikleri sağlamalıdır.

- ψ dalga fonksiyonu sürekli olmalıdır.
- ψ her yerde sonlu olmalıdır.
- Sonsuz uzaklıkta sıfıra yaklaşmalıdır.
- ψ tek değerli olmalıdır.

Bu özelliklerle uyumlu olmayan çözümler fiziksel olarak gerçekleştirilebilir koşullara karşılık gelmez. İzin verilen bu çözümlere öz fonksiyonlar denir. İzin verilen

bu çözümlerin her biri orbital (yörünge) olarak da bilinen enerji seviyelerine karşılık gelmektedir. Elektronların bulunduğu bu orbitaller atomlar için atomik orbitaller olarak adlandırılırken, molekül sistemlerinde moleküler orbitaller olarak bilinir.

Kimyasal bir olay kuantum mekaniksel olarak ele alındığında çeşitli yöntemlerden yararlanır. Kullanılan yöntemler kimyasal sistemleri matematiksel olarak betimlemesine rağmen bazen bu problemleri çözmek oldukça zordur. Kuantum mekanik denklemleri hidrojen atomu dışında herhangi bir sistem için tam olarak çözülmüş değildir. Çok atomlu sistemlerde çözüme ulaşmanın zorluğu nedeniyle kuantum mekaniksel hesaplamaların geliştirilmesinde yaklaşımların kullanılması oldukça dikkat çekici bir konu olmuştur.

Kuantum mekanik hesaplamalarda yaklaşımlar farklı şekillerde kullanılabilir. Yaklaşımlarda kullanılan tekniklerden biri hesaplama anında karmaşık olan kısmı tamamen ihmal etmektir. Uygulanan yaklaşım türlerinden bir diğeri ise hesaplamalarda matematiksel bir denklem yerine ortalama bir değer kullanılmasıdır. En çok kullanılan yaklaşımlar; varyasyonlar, perturbasyonlar ve sadeleştirilmiş fonksiyonlar olarak bilinir [48].

3.3.2.1. Ab-Initio Yöntemleri

Ab initio kelimesi latince ‘başlangıçtan itibaren’ anlamına gelmektedir. Ab initio yöntemler herhangi bir deneysel veri kullanmadan, doğrudan teorik prensiplere dayanarak (Schrödinger denklemi gibi) hesaplama yapmaktadır. Burada genellikle daha önce test edilmiş matematiksel yaklaşımlardan yararlanılmaktadır. Kullanılan yaklaşımlar bir fonksiyonun sadeleştirilmiş şekli olabildiği gibi bazen de differansiyel bir denklem için yaklaşık bir çözümün kullanılması şeklinde olabilir. Teorik hesaplamalarda çok sayıda yöntem aynı temel yaklaşımı kullansa da ele alınan matematiksel yaklaşıma göre yöntemler birbirinden farklılık gösterir. Bu durum Ab initio yöntemleri için de geçerlidir. Hesaplama süreleri çok uzun zaman almasına rağmen ab-initio yöntemleri en sık kullanılan yöntemlerden biridir. Günümüzde ab-initio yöntemlere örnek olarak Hartree-Fock, MP_N (Möller-Plesset pertürbasyon modeli) ve CI (Konfigurasyon etkileşimi) verilebilir [49].

Born-Oppenheimer yaklaşımı moleküler sistemlerin teorik hesaplamalarında sıklıkla kullanılan yaklaşımlardan birisidir. Çekirdek ve elektronların hareketleri birbirinden ayrılarak değerlendirilir. Moleküle ait dalga fonksiyonu, elektronların (r_i) ve çekirdeğin (R_i) konumlarına bağlı olarak yazılabilir.

$$\psi_{molekül}(\vec{r}_i, \vec{R}_i) = \psi_{elektron}(\vec{r}_i, \vec{R}_i) \psi_{çekirdek}(\vec{R}_i) \quad (3.3)$$

Çekirdek ve elektron üzerine etki eden çekici bir kuvvet oluşur. Bu kuvvet her iki parçacığın hızlanmasına neden olacaktır. Bilindiği üzere elektronlar çekirdeklerden çok daha hafif parçacıklardır. Bu nedenle molekülde bulunan elektronlar çekirdeklere göre çok daha hızlı hareket etmektedirler. Bu yaklaşıma göre çekirdeklerin konumlarının sabit olduğu varsayılmaktadır (R_i konum değerinde). Schrödinger denkleminde çekirdeklerin sabit olma durumu dikkate alınıp nükleer ve elektronik terimler ayrı ayrı yazılarak çözülebilir. Sistemin toplam enerjisi çekirdeğin ve elektronların oluşturduğu enerji toplamına eşittir.

3.3.2.2. Hartree Fock Teorisi

Önceleri öz uyumlu alan teorisi (self-consistent field method (SCF)) olarak da bilinen teori günümüzde Hartree Fock ismiyle yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Hartree Fock (HF) kuantum kimyasal hesaplamalarda kullanılan en temel ab initio yöntemlerinden birisidir.

Schrödinger denkleminin çok elektronlu sistemlerde uygulamaları zor ve karmaşık olduğundan daha önce de bahsedildiği gibi bazı yaklaşımlar kullanılması gerekmektedir. Hartree yaklaşımıyla birlikte moleküler sistemde bulunan elektronların birbirinden bağımsız hareket ettiği düşünülür. Bu düşünceyle birlikte hesaplamalarda Schrödinger denklemi tek bir elektron için çözümlenerek her elektron için bu hesaplama tekrar edilir. Gerekli hesaplamalar yapıldığında sisteme ait enerji öz değerleri elde edilir. Hartree Fock modeli merkezi alan yaklaşımını ele alır. Bu yöntemin hesaplamalarında öncelikle Coulomb elektron-elektron itmesi bulunmaz. Bu nedenle molekülün enerjisi daha yüksek değerdedir. Bu itmenin net etkisi hesaplamalara daha sonra eklenir. Bu hesaplama türü araştırmacılar tarafından varyasyonel yaklaşım olarak da bilinmektedir.

Hartree Fock modelinde moleküler orbitalleri hesaplamak için iki yol vardır. Bunlar UHF (unrestricted/ sınırlanmamış Hartree Fock) ve RHF (restricted /sınırlanmış Hartree Fock) olarak bilinir. Bu modelde elektronlar çiftleşmiş ya da çiftleşmemiş olabilir. Sınırlanmamış Hartree Fock modelinde elektronlar çiftleşmiş olsa bile her elektron için ayrı orbital kullanılır. Sınırlanmış Hartree Fock modelinde ise çift olan elektronlar için aynı orbital kullanılır. Bu modelin en büyük dezavantajı elektron korelasyonunu ihmal etmesidir.

3.3.2.3. Yarı Deneysel (Semi-empirical) Yöntemler

Moleküler modelleme programları ile yapılan teorik çalışmalarda giriş (input) parametreleri olarak temel (basis) set, molekül geometrisi, yük ve spin çokluğu (multiplicity) gibi tanımlar gerekir. Çalışılan moleküller daha karmaşık ve büyük molekül ağırlığına sahip olduğunda yarı deneysel yöntemlerin kullanılması tercih edilmektedir. Hesaplama sırasında çözülmesi gereken integrallerde termokimyasal ve spektroskopik deneysel veriler dikkate alınır. Örneğin teorik bir hesaplamada program belirli atomlar arasında oluşan bağ uzunluklarını ve bağ açılarını sabit değerlerde alır. Yani yarı deneysel yöntemler daha önceden belirlenmiş deneysel verileri kullanarak kuantum mekanik hesaplamalar yapmaktadır. Bu deneysel verilerin kullanılması ele alınan moleküler sistemde yapılan hesaplamaları önemli ölçüde hızlandırır. Bu yöntemler ilk olarak konjuge π - elektron sistemleri için geliştirilmiştir [50]. Yarı deneysel yöntemler genellikle büyük sistemlerin hesaplamalarında kullanılır.

Yaygın olarak kullanılan yarı deneysel yöntemlere örnek olarak ZINDO (Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap) ve AM1 (Austin Model) verilebilir. ZINDO metodu Michael Zerner ve çalışma arkadaşları tarafından tasarlanmıştır. ZINDO genellikle elektronik spektrumlarında UV geçişlerinin hesaplanmasında, AM1 yöntemi ise organik moleküllerin modellenmesinde kullanılmaktadır. Yarı deneysel yöntemlerde yapılan çalışmalar Ab initio yöntemlere kıyasla daha az zaman almaktadır. Bu yönüyle araştırmacılara kolaylık sağlamaktadır.

3.3.2.4 Yoğunluk Fonksiyonel Teori (Density Functional Theory)

Kuantum mekaniği ile ilgili araştırmalar 1920'li yıllarda başlamıştır. Bu alanda yapılan önemli çalışmalar arasında Thomas-Fermi-Dirac modeli ve 1950 li yıllarda düzenlenen kuantum kimyası için son derece önemli olan Slater'ın çalışmaları örnek

verilebilir. Yoğunluk fonksiyonel teori (Density Functional Theory /DFT) ile üretilen modeller kuantum mekaniğini kapsayan son çalışmalar olarak kabul edilebilir. DFT yaklaşımı elektron yoğunluğu fonksiyonlarından kaynaklanan elektron korelasyonunu modellemeyi temel alır [46]. Kuantum mekaniikte kullanılan yöntemlerden bazılarının kaynağı 1964 yılında yayınlanmış olan Hohenberg-Kohn teoremine dayanmaktadır [51]. Hohenberg-Kohn teoremi taban durumu enerjisini ve yoğunluğu belirleyen özgül fonksiyonları kullanır. 1964 de yapılan bu çalışma oldukça güçlü olmasına rağmen tam olarak sistemin taban durumu yoğunluğu hakkında bilgi vermez. Bu çalışmayı takip eden diğer bir çalışmada 1965 yılında Kohn ve Sham, DFT modelinin doğasını değiştirmeden bu yöneme bağlı kalarak detaylı bir şekilde hesaplamaları geliştirmişlerdir [52].

Kuantum mekaniksel hesaplama yöntemlerinden biri olan Density Functional Theory (DFT) elektronik yapı yöntemleri arasında bulunur. 1980 li yıllardan bu yana etkileyici bir şekilde üzerine dikkatleri toplayan yoğunluk fonksiyonu teorisi atom ve moleküllerin elektronik yapılarıyla ilgili olan bir yöntemdir [53]. DFT bazı yönleriyle ab initio yöntemlerine (HF, MP_N, CI vb.) benzemektedir. Örneğin DFT hesaplamalarında yaklaşık olarak HF (Hartree Fock) yöntemlerinin ihtiyaç duyduğu sayıda veri kullanır. DFT yönteminin bu derece ilgi çekici olmasının sebebi hesaplamalara elektron korelasyonunu ilave etmesinden kaynaklanır. Moleküler bir sistemde bulunan elektronların birbirleri arasında tepki oluşması sonucu birbirlerinin hareketlerini etkilemektedirler. Hartree Fock yöntemi bu tepkiyi ortalama düzeyde hesaba kattığı için oldukça hassas hesaplamalar yapmaz. Bu noktada DFT yöntemi araştırmacılara kolaylık sağlamaktadır. Yani HF yönteminde her bir elektron ortalama elektron yoğunluğuna göre tepki gösterir. Oysa DFT de bu durum zıt spinli elektron çiftlerinin anlık etkileşmelerini hesaba katan elektron korelasyonlarının ele alınmasıyla hesaplanır [46].

DFT periyodik tabloda bulunan atomların oluşturduğu herhangi bir sistemi kuantum mekaniksel olarak detaylı bir şekilde tanımlayabilir [54]. Bu yöntemin son yıllarda sıklıkla tercih edilmesinin sebebi ab initio yöntemlere göre hesaplama süresinin oldukça kısa olmasından kaynaklanmaktadır. DFT ve HF yöntemler arasında bazı benzerlikler olduğu gibi bazı farklılıklar da bulunmaktadır. HF teorisinde N elektronlu bir sisteme ait dalga fonksiyonu Slater determinantı yardımıyla oluşturulur.

Bu determinant N elektronlu moleküler bir sisteme bağı olarak yazıldığı için N tane tek-elektronlu dalga fonksiyonu setinden oluşmaktadır. Hartree Fock teorisi N-elektronlu dalga fonksiyonunun tamamını dikkate alarak hesaplama yapıyorken DFT sistemin toplam elektronik enerji ve elektronik yoğunluk dağılımı ile ilgilenir. Toplam elektronik enerji ile sistemin elektronik yoğunluğu arasında bir ilişkinin olması DFT yöntemini destekleyen temel fikir olarak kabul edilir [55]. HF modelinde moleküler bir sistemin enerjisi dalga fonksiyonuna bağılyken yoğunluk fonksiyonu teorisinde (DFT) sistemin elektron yoğunluğuna (ρ) bağılıdır. Elektron yoğunluğu, moleküler sistemlerde bir elektronun belirli bir yerde bulunma ihtimalinin ölçüsü olarak tanımlanabilir.

Daha önce de bahsedildiği üzere yoğunluk fonksiyonel yöntemler çok elektronlu dalga fonksiyonları $\psi(r_1, r_2, \dots)$ yerine elektron yoğunluğunu $\rho(r)$ baz alarak hesaplamalarını yapar. Dalga fonksiyonu temeline dayanan yaklaşımlarla elektron yoğunluğu temeline dayanan yaklaşımlar arasında bazı benzerlikler ve farklılıklar vardır. Bunlardan birincisi çok elektronlu sistemlerin oluşumunda en önemli yapı taşlarından biri olan tek elektronlu orbitallerin, yoğunluk fonksiyonel yöntemlerinde kullanılan orbitallere benzemesidir. Yani çok elektronlu dalga fonksiyonu yöntemleri ile DFT benzer orbitalleri kullanmaktadır. İkinci benzerlik ise hem elektron yoğunluğu hem de çok elektronlu dalga fonksiyonunun neredeyse aynı matris elemanlarını içeren öz-uyumlu alan (Self-Consistent Field/ SCF) yaklaşımından oluşmasıdır. SCF yaklaşımı moleküler sisteme ait Hamiltonyeni oluştururken başlangıçta bazı tahmin-dalga fonksiyonlarını kullanır. Daha sonra tasarlanan bu Hamiltonyen için Schrödinger dalga fonksiyonunu çözer [56]. Çok elektronlu sistemlerle ilgili problemler çözülrken her bir elektronun diğer elektronlar tarafından üretilen elektrostatik alan etkisinde bulunduğu düşünülür. Çok cisim problemi böylece etkili bir potansiyel alan altında tek elektronlu Schrödinger denklemlerine indirgenir. SCF ile diğer tüm elektronların yük dağılımı oluşturulur. Bu düşünce yaygın bir biçimde yoğunluk fonksiyonel teori ile ifade edilir. Yoğunluk fonksiyonel teoride elektron korelasyonları elektron yoğunluğunun matematiksel fonksiyonları kullanılarak hesaplanır. DFT fonksiyonları moleküler sistemin elektronik enerjisini kinetik enerji (E_T), elektron-çekirdek etkileşmesi (E_V), Coulomb itmesi (E_C) (elektron-elektron) ve değış tokuş enerjisi (E_{XC}) olacak şekilde birkaç parçaya ayırarak hesaplar. Burada değış-tokuş etkileşmesi (exchange) elektron-elektron etkileşmesinden geriye kalan

kısmı temsil etmektedir. Elektronik enerjinin toplamını oluşturan bu enerjiler aşağıda denklem 3.4 de gösterilmiştir.

$$E = E_T + E_V + E_J + E_{XC} \quad (3.4)$$

Değiş tokuş enerjisi kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrik durumlarından kaynaklanmaktadır. En çok kullanılan DFT yöntemleri arasında B3LYP hibrit yöntemi, PW91 (gradient-corrected) yöntemi ve yerel yoğunluk yaklaşımına bağlı olan VWN yöntemi bulunmaktadır.

3.3.2.5. B3LYP

DFT yöntemi çok atomlu moleküler sistemlerde kısa sürede hesaplama yapması nedeniyle HF metoduna göre tercih edilmektedir. Bu nedenle teorik kuantum mekaniğinde yapılan çalışmalar DFT yönteminin geliştirilmesine yönelik olmuştur. Karma yoğunluk fonksiyonu yöntemi de bu bağlamda moleküler sistemin enerjisini yeniden düzenleyerek değiş tokuş ve korelasyon etkileşimlerini hesaba katan yöntem olarak düzenlenmiştir. Hohenberg ve Kohn, yoğunluk fonksiyonu ile ilgili yapmış oldukları çalışmada elektron yoğunluğunun Hamiltonyen operatörünü, dolayısıyla sistemin tüm özelliklerini belirlediğini göstermişlerdir [51]. B3LYP günümüzde araştırmacılar tarafından sıklıkla kullanılan, en popüler DFT yöntemleri arasında bulunmaktadır. Kuantum mekaniksel çalışmalarda bu yöntem değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerini de ele aldığı için hibrit (karma) model olarak bilinir [49]. Elektronik enerji bileşenlerinden biri olan E_{XC} (değiş tokuş) enerjisinin spin yoğunluklarına ve bu yoğunlukların gradyanlarına bağlı olduğu denklem 3.5 ile gösterilmiştir.

$$E_{XC}(\rho) = \int f \left[\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla \rho_\alpha(\vec{r}), \nabla \rho_\beta(\vec{r}) \right] d^3 \vec{r} \quad (3.5)$$

Burada ρ sistemin toplam elektron yoğunluğunu ($\rho_\alpha + \rho_\beta$), ρ_α , α spin yoğunluklarını (elektron spini yukarı doğru \uparrow), ρ_β ise β spin yoğunluklarını (elektron spini aşağı doğru \downarrow) göstermektedir. DFT de kullanılan fonksiyon çeşitleri traditional (geleneksel) ve hibrit fonksiyonlar olmak üzere ikiye ayrılır. Bunlar; Local Exchange-Correlation ve Gradient-Corrected fonksiyonları olarak bilinir. Denklem 3.5 de

gösterilen E_{xc} enerjisinin integral ifadesinde bulunan sadece ρ ya bağlı olan fonksiyonlar Local fonksiyonlardır. İntegral ifadesinde geriye kalan $\nabla\rho$ ile gösterilen gradyanlı fonksiyonlar Gradient-Corrected fonksiyonlar olarak adlandırılır. Kuantum mekaniğinde oldukça dikkat çeken bu konu 1988 yılında Becke' nin yapmış olduğu bir çalışma ile ele alınmış ve Exchange (değiş-tokuş) fonksiyonları üzerine çalışılmıştır [57]. Lee, Yang ve Parr yapmış oldukları çalışmada geliştirmiş oldukları correlation-enerji formülüyle enerji ifadesinin daha anlaşılır olmasına katkı sağlamışlardır [42]. Böylece B3LYP karma DFT modeli oluşturulmuştur. Literatürde bulunan teorik çalışmaların sayısı dikkate alındığında bu modelin hesaplamalı kimya için önemi açıkça anlaşılmaktadır [58]. Bu modelin tasarlanmasında enerji ifadeleri üzerine yapılan çalışmalar aşağıda anlatıldığı şekilde geliştirilmiştir. Değiş tokuş-korelasyon enerjisi olan ve E_{xc} olarak yazılan enerji, E_x değiş tokuş (exchange) ve E_c korelasyon (correlation) enerjileri olarak iki kısımda yazılabilir. Değiş-tokuş enerjisi aynı spinli etkileşimleri temsil ediyorken, korelasyon enerjisi zıt spinli etkileşimleri temsil etmektedir.

$$E_{xc}(\rho) = E_x(\rho) + E_c(\rho) \quad (3.6)$$

Sadece ρ ya bağlı olan Local Exchange fonksiyonlarının oluşturduğu yerel yoğunluk yaklaşımı (Local Density Approximation – LDA) olarak bilinir ve aşağıdaki denklemlerle bu yaklaşıma ait enerji ifadesi gösterilmiştir. Bu denklem elektron gazının değiş-tokuş enerjisini açıklamak için düzenlenmiştir.

$$E_x^{LDA} = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} d^3\vec{r} \quad (3.7)$$

1988 yılında Becke yukarıdaki denklemde gösterilen değiş tokuş enerji ifadesini de içeren yeni bir gradient-corrected değiş tokuş enerji denklemi elde etmiştir. Elde edilen yeni enerji LDA değiş tokuş enerjisinden integral idafesinin çıkarılmasıyla oluşur. Denklemde $x=\rho^{4/3}|\nabla\rho|$, γ ise Becke 'nin belirlediği gaz atomlarının değiş tokuş enerjilerine uygunluğu için seçilen parametredir.

$$E_X^{BECKE88} = E_X^{LDA} - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3 \vec{r} \quad (3.8)$$

Böylece Becke'nin oluşturduğu bu denklem Local LDA yaklaşımının yeniden düzenlenmesi olarak düşünülebilir. Denklemde bulunan x ifadesinde elektron yoğunluğunun gradyan ifadesi de bulunduğu için denklemin Gradient-Corrected fonksiyonlarını içerdiği anlaşılmaktadır. Böylece DFT fonksiyonlarına Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımının (Generalized Gradient Approximation /Gradient Corrected Methods-GGA) uygulandığı düşünülebilir. Bunun dışında literatürde daha farklı gradient-corrected korelasyon fonksiyonları da bulunmaktadır. Ancak bu çalışmada teorik hesaplamalar B3LYP yönteminde çalıştırıldığı için bu yöntem ele alınmıştır. DFT yöntemindeki enerji ifadesinde E_{XC} (değiş-tokuş+korelasyon) enerjisinin bulunmasına benzer şekilde Hartree Fock yönteminde de değiş-tokuş (E_X) enerji ifadesi yer almaktadır. Becke her iki yöntemde bulunan bu enerji ifadelerini birlikte düzenleyerek E_{XC}^{KARMA} enerji ifadesini elde etmiştir. Karma olarak adlandırılmasının nedeni iki yönteme ait enerji ifadelerinin birlikte kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Aşağıdaki karma değiş tokuş enerji ifadesinde c ile gösterilen değerler sabitleri temsil etmektedir.

$$E_{XC}^{KARMA} = c_{HF} E_X^{HF} + c_{DFT} E_{XC}^{DFT} \quad (3.9)$$

Tüm bu enerji ifadelerinin düzenlenmesiyle birlikte B3LYP karma modeline ait enerji ifadesi denklem 3.10 ile açık bir şekilde ifade edilmiştir. Denklemde bulunan sabitlerin değerleri $c_0=0.20$, $c_X = 0.72$, $c_C=0.81$ olarak alınmıştır. E_C^{VWN3} , polarize spin durumları için 1980 yılında geliştirilen farklı bir yaklaşıma ait correlation (korelasyon) enerji ifadesini göstermektedir [59].

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_X^{LDA} + c_0(E_{XC}^{DFT} - E_{LDA}^X) + c_X \Delta E_{B88}^X + E_C^{VWN3} + c_C(E_C^{LYP} - E_C^{VWN3}) \quad (3.10)$$

Becke'nin 3 parametre formüllü olarak bilinen bu fonksiyonu Gaussian paket programında teorik hesaplamalarda B3LYP anahtar kelimeleriyle kullanılmaktadır.

3.3.3. Temel (Basis) Set

Bir atomun ya da molekülün elektronik özelliklerini detaylı olarak incelemek istediğimizde yapısında bulunan elektronları ve bunların birbirleriyle olan etkileşimlerini ele almamız gerekir. Bu nedenle incelenen moleküler yapıya ait elektron konfigürasyonu tanımlanmalıdır. Elektron konfigürasyonu atom ya da molekülde bulunan elektronların atomik ya da moleküler orbitallerdeki dağılımları olarak tanımlanabilir. Orbitaller atomik ya da moleküler sistemlerin yapısında bulunan elektronların atom çekirdeği etrafındaki yörüngelerde bulunma ihtimalinin en fazla olduğu hacimsel bölgelere denir.

Atomik orbitaller, kuantum mekaniğinde atomların yapısında bulunan elektronların davranışlarını tanımlamak için kullanılan matematiksel fonksiyonlar olarak karşımıza çıkar. Moleküler orbitaller ise seçilen teorik modelde atomik orbitallerin lineer kombinasyonları (Linear combination of atomic orbitals /LCAO) yardımıyla oluşturulur. LCAO, kuantum mekaniğinde moleküler orbitalleri hesaplamada atomik orbitallerin süperpozisyonlarını inceleyen bir tekniktir. Aynı ya da farklı türdeki atomlar bir molekülü oluşturmuşsa artık o sistemde moleküler orbitallerden bahsetmek daha doğru olacaktır. Bunun nedeni; bir molekülün oluşması sırasında atomların gerekli bağ mesafesinde birbirlerine yaklaştıklarında atomik orbitallerin karışarak moleküler orbitalleri oluşturmasıdır. Atomik orbital ve moleküler orbitaller arasında belirgin ayırteci özellikler bulunmaktadır. Örneğin; atomik orbitaller bir elektronun atomun yapısında nerede bulunduğunu tanımlarken, moleküler orbitaller elektronun molekülün tamamında nerede bulunduğunu inceler. Atomik orbitaller s, p, d ve f olarak adlandırılırken, moleküler orbitaller bağlanma ve anti-bağlanma olarak adlandırılır.

Moleküler sistemlerin yapısında bulunan elektronların konfigürasyonu (dizilimi) kuantum mekaniğinde dalga fonksiyonları yardımıyla oluşturulur. Dalga fonksiyonları atomik orbitallerin biçimlerini göstermektedir. Temel (Basis) setler ise kuantum mekaniksel yöntemler yardımıyla incelenen moleküler sistemlere ait dalga fonksiyon takımlarından oluşmaktadır. Bu setler, bilgisayar yazılımlarında daha kullanışlı olması için kısmi diferansiyel denklemlerin matematiksel denklemlere dönüşmesinde rol alır. Temel setlerin kullanımı bir problemde çözüm elde etmede yaklaşımların kullanılmasına benzetilebilir. Yaklaşımlar problemlerde çözüm elde

etmede kolaylık sağlarken, temel setler de teorik hesaplamalarda kolaylık sağlamaktadır. Bir başka açıdan temel setler molekülün yapısında bulunan moleküler orbitallerin matematiksel gösterimi olarak da düşünülebilir.

Kuantum mekaniğine göre elektronlar uzayda sınırlı bölgeler içerisinde hareket edebilirler. Temel setlerin bir başka yorumu da molekülde bulunan her bir elektronun uzayda belirli bölgelerde sınırlandırılması şeklinde olabilir. Daha büyük baz setleri molekülde bulunan elektronlara daha az kısıtlama getirdiği için gerçek moleküler orbitallere daha yakın sonuçlar elde etmeyi sağlamaktadır. Kuantum mekaniksel hesaplamaların tümünde baz seti seçilmesine gereksinim duyulmaz. Örneğin PMn ($n=3,6$) modeli kendi bünyesinde baz seti bulundururken, Ab Initio ve Yoğunluk Fonksiyonel Teori gibi yöntemlerde hesaplamaların yapılabilmesi için baz seti kullanılır. Teorik modellerde kullanılan baz seti ve ele alınan molekülün atom sayısına bağlı olarak kullanılan programların hesaplama süreleri değişmektedir.

Kuantum mekaniğinde yaygın olarak kullanılan bu temel setler oluşturulurken fonksiyonlar kullanılmaktadır. Kullanılan fonksiyona göre atomik orbitaller farklı şekilde adlandırılmaktadır. Slater tipi orbitallerde (STO) Slater fonksiyonları kullanılırken Gaussian tipi orbitallerde (GTO) Gaussian fonksiyonları kullanılmaktadır. Slater Orbitaller ismini 1930 yılında bu orbitalleri literatüre kazandıran John C. Slater isimli Amerikalı fizikçiden almaktadır [60]. Bu orbital türleri hesaplamalarda çoğunlukla tek atomlu ya da iki atomlu sistemlerin dalga fonksiyonlarında kullanılır. Slater tipi orbitaller atomik orbitalleri Gaussian tipi orbitallere göre daha detaylı olarak ele almaktadırlar. Ancak Gaussian tipi orbitaller hesaplamalarda farklı bir avantaja sahiptir. Bu tür orbitaller kullanılarak yapılan teorik hesaplamalar Slater tipi orbitallere göre çok daha kolaydır. Örneğin birkaç tane GTO ile hesaplama yapılarak bir orbitali tanımlayacak sonuçların birleştirilmesi sadece bir tane STO ile hesaplama yapılmasından daha hızlıdır. Sıklıkla karşılaşılan bu durum Slater tipi orbitallerin tanımlanmasında neden birkaç tane Gaussian tipi orbitalin birleştirildiğini açıklamaktadır. Moleküler sistemlerde bu teorik hesaplamaları yapmak oldukça zordur ancak bilgisayarlar yardımıyla bu sorunun üstesinden gelinmektedir.

Kuantum mekaniksel yöntemler kullanılarak yapılan teorik hesaplamalarda hangi temel setin seçileceğine karar vermek sonuçların doğruluğu ve deneysel verilerle uyumu açısından son derece önemlidir. Yanlış temel set seçimi oldukça zaman alan hesaplamalarda anlamsız sonuçlar elde edilerek zaman kaybına neden olabilir. Teorik programların yapısında bulunan temel setler molekülün yapısına ve hedeflenen hesaplama türüne göre seçilebilir. Gaussian programı kullanıcılara önceden tanımlanmış çok çeşitli temel set seçenekleri sunmaktadır. Bu temel setler yapısında içerdikleri temel fonksiyonların çeşitlerine ve sayılarına bağlı olarak sınıflandırılabilir. Gaussian programında kullanılan temel set türleri ve notasyonları (sembolle gösterimi) aşağıdaki şekilde açıklanabilir. Burada en sık karşılaştığımız minimal, split-valans, polarize ve difuz fonksiyonlu temel setler ele alınacaktır.

Minimal temel setlerde her bir atom için gerekli olan minimum sayıda temel fonksiyon kullanılmaktadır. Bu temel setlerde sabit büyüklükteki atomik orbitaller bulunur. Slater orbitallerini matematiksel olarak tek başına kullanmak hesaplamaları zorlaştırması nedeniyle uygun değildir. Bu nedenle minimal setler oluşturulurken Gaussian fonksiyonları kullanılır. Slater tipi orbital n tane Gaussian tipi orbital kullanılarak oluşturulabilir ve bu durum STO-nG şeklinde sembolleştirilebilir ($n=2\dots6$). Örneğin temel set için 3 tane Gaussian fonksiyonu kullanıldığı durumda temel setlerin sembol gösteriminde 3G kısaltması bulunmaktadır. STO-3G minimal temel seti için 3 tane Gaussian fonksiyonundan oluşan Slater Tipi Orbitali şeklinde bahsetmek doğru olacaktır. Minimal temel setler küçük moleküllerde kantitatif, büyük moleküllerde ise kalitatif sonuçlar elde etmek için kullanılmaktadır.

Split valans temel setleri her bir valans orbitali için iki ya da daha fazla sayıda temel fonksiyon kullanılır. Burada kullanılan fonksiyonların büyüklükleri çekirdek ve valans elektronlarına bağlı olarak farklı olacaktır. Minimal temel setlerde en az sayıda fonksiyon kullanılmasına nazaran bu temel setlerde daha fazla sayıda fonksiyon kullanılmaktadır. Öyleyse temel setlerin daha büyük yapılabilmemesinin ilk yolunun moleküler sistemdeki her bir atoma ait temel fonksiyonların sayısının arttırmakla mümkün olabileceğini söyleyebiliriz. Split valans temel setleri K-LMG şeklinde sembolle gösterilebilir. Burada K: sp tipi iç kabuk Gaussian orbital sayısı, L: s ve p tipi iç valans Gaussian orbital sayısı, M: s ve p tipi dış valans Gaussian orbital sayısını göstermektedir. G ise Gaussian ifadesini temsil etmektedir. Double-zeta split valans

temel setlerde her bir atomik orbitalde iki farklı büyüklükte fonksiyon kullanılır ve moleküler orbitaller bu atomik orbitallerin lineer kombinasyonlarından oluşmaktadır. Buna benzer şekilde 6-311G gibi triple-zeta split valans setler ise her bir atomik orbital için 3 farklı büyüklükte fonksiyon kullanılmaktadır.

Split valans temel setleri kullanılan fonksiyonların sayısını artırarak orbitallerin büyüklüklerini değiştirebiliyorken orbitallerin şekillerini değiştiremez. Polarize temel setler açısal momentumu da dikkate alarak bu sınırlamayı ortadan kaldırmaktadırlar. Polarize temel setler karbon atomlarına d fonksiyonunu, geçiş metallerine f fonksiyonunu ve hidrojen atomuna p fonksiyonlarını ilave edebilirler. Polarize temel setler orta büyüklükteki moleküler sistemlerin hesaplamalarında yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bu temel setlerin sembol gösteriminde p, d, f gibi harfler yerine bazen * işareti de kullanılmaktadır. Örneğin 6-31G(d,p) polarize temel seti 6-31G** olarak da gösterilebilir. Polarize fonksiyonların temel setlerde kullanımı ile atomların bir araya gelerek molekül oluşturma sürecinde bağlanmada kullanılan orbitallere esneklik kazandırdığı düşünülebilir.

Difüz fonksiyonlarını içeren difüz temel setlerde s ve p tipi fonksiyonların daha büyük versiyonları kullanılmaktadır. Bu durum kullanılan fonksiyonların standart valans büyüklükteki fonksiyonlardan daha büyük olması şeklinde de açıklanabilir. Bu fonksiyonlar kullanılarak oluşturulan temel setler orbitallerin uzayda daha büyük alanlar kaplamalarına izin vermektedir. Difüz fonksiyonlarını içeren temel setler elektronların çekirdekten uzakta olduğu sistemler için oldukça önemlidir. Bu sistemlere örnek vermemiz gerekirse: yalın çift (lone pair) bulunduran moleküller, anyonlar, negatif yüklü ve uyarılmış durumdaki sistemler ve düşük iyonizasyon potansiyeline sahip yapılar yazılabilir. Temel setlerde difüz fonksiyonlarının ilave edilmesi + işareti ile gösterilir. Öyleyse 6-31+G(d) temel seti, ağır atomlarda 6-31G(d) temel setine difüz fonksiyonunun ilave edilmiş hali olarak düşünülebilir. Bu temel sete bir + daha yazılarak 6-31++G(d) olarak gösterilmesi, hidrojen atomlarına da difüz fonksiyonunun ilave edilmesi şeklinde yorumlanabilir. Hidrojen atomlarındaki difüz fonksiyonları nadirde olsa sonuçların doğruluğunda önemli farklar oluşturmaktadır.

3.4. Infrared Spektrumlarının Analizi

Moleküler bir sistemde titreşim seviyeleri arasındaki geçişler infrared ve Raman spektroskopisi yardımıyla deneysel ve teorik olarak incelenebilir. Infrared ve Raman spektroskopilerini kapsayan titreşim spektroskopisi, kimyasal bağ türlerine ve atomlar arası etkileşimlere bağlı olarak değişebilen moleküler titreşimleri ele alır. Moleküllerin yapısında bulunan her bir atom titreşim frekanslarına etki etmektedir. Bu nedenle bu teknikler kullanılarak yapıda hangi atomların bulunduğu belirlenerek moleküllerin yapısı hakkında bilgi elde edilebilir[61].

Infrared spektroskopisi moleküler sistemdeki güçlü polar fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir. Bu bilgi yapıdaki fonksiyonel grubun varlığını tespit edebilmemiz için son derece önemlidir. Fonksiyonel gruplar moleküler bir sistemde birbirine bağlanmış şekilde bulunan atom grupları olarak tanımlanabilir. Bu gruplar molekülün yapısal özelliklerini ve karakteristiğini belirlemede etkilidir.

Daha önce de bahsettiğimiz üzere infrared spektroskopisi dalga sayısı birimi cinsinden yakın ($12000-4000\text{ cm}^{-1}$), orta ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) ve uzak ($400-10\text{ cm}^{-1}$) olarak üç bölgeye ayrılmaktadır. Yakın infrared soğurma bandı (near IR) O-H, N-H, C-H bağlarının kantitatif analizlerinde kullanılırken, uzak infrared (far IR) soğurma bandı ağır atomların gerilme titreşimleri ile bazı fonksiyonel grupların bükülme titreşimlerini inceler. Çalışmalarda sıklıkla kullanılan infrared spektrometre cihazları orta infrared bölge aralığı olarak tanımlanan $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı değerlerinde spektrum kaydetmektedir. Infrared spektroskopisinde incelenen maddenin spektrumunun kaydedilmesinden sonraki aşama bu spektrumun nasıl yorumlanacağı ile ilgilidir. Spektrumlar yorumlanırken organik analizlerde orta infrared bölge oldukça önemlidir [35]. Örneğin organik bir bileşik infrared spektroskopisi yardımıyla inorganik bir bileşikten kolayca ayırt edilebilir.

Infrared spektrumlarda orta infrared bölge 1300 cm^{-1} de parmak izi bölgesi ve fonksiyonel grup bölgesi olarak iki bölgeye ayrılmaktadır. 1300 cm^{-1} in altındaki bölge parmak izi bölgesini 1300 cm^{-1} in üstündeki bölge ise fonksiyonel grup bölgesini temsil eder [62]. Bu iki bölge incelenen molekülün yapısal özellikleri hakkında bilgi verebilir. Öncelikle fonksiyonel grup bölgesinden bahsedelim. Bu bölgede bulunan absorpsiyon pikleri spektrumu kaydedilen molekülün yapısında hangi fonksiyonel

grupların yer aldığını gösterir. Infrared spektrumunda fonksiyonel grup bölgesinde bulunan piklerin büyük bir çoğunluğu kolaylıkla yorumlanabilir. Ancak parmak izi bölgesi fonksiyonel grup bölgesinden biraz daha farklıdır. Bu bölgede moleküldeki fonksiyonel grupların varlığını gösteren piklerin bulunmasının yanısıra molekülün karakteristiğini belirleyen özel soğurma bantları da bulunmaktadır. Parmak izi bölgesindeki soğurma bantları, her insanın parmak izinin farklı olması gibi her molekül için de birbirinden farklıdır. Organik moleküllerde bu özellik iki molekülün infrared spektrumları karşılaştırılırken yaygın olarak kullanılmaktadır. Moleküler yapısı bilinen bir moleküle ait spektrum ile diğer spektrum karşılaştırılır. Parmak izi bölgesinde bulunan absorpsiyon bantları incelendiğinde özdeş olup olmadıkları ya da farklılıkların ne olduğu belirlenerek yapı tahmin edilebilir.

Spektrumlar yorumlanırken grup frekanslarından da yararlanılmaktadır. Grup frekansları molekülde bulunan fonksiyonel grupların yapmış oldukları titreşim hareketlerinin o moleküle ait spektrumda belirli bir aralığı kapsayan dalga sayısı değerleri olarak bilinir. Infrared spektrumlarında maddenin moleküler yapısına bağlı olarak absorpsiyon pikleri keskin ya da belirli dalgasayısı aralığına yayılmış geniş pikler şeklinde olabilir. Bu şekilde oluşan Infrared absorpsiyon sinyalleri absorpsiyon bantları olarak adlandırılır. Tablo 3.2.'de infrared spektrumlarda sıklıkla karşılaşılan grup frekansları gösterilmiştir.

Tablo 3.2. Grup frekansları [63]

Grup	Gösterim	Titreşim Dalga Sayısı Aralığı (cm ⁻¹)
-O-H gerilme	$\nu(\text{OH})$	3640-3600
-N-H gerilme	$\nu(\text{NH})$	3500-3380
-C-H gerilme (aromatik halkalarda)	$\nu(\text{CH})$	3100-3000
-C-H gerilme	$\nu(\text{CH})$	3000-2900
-CH ₃ gerilme	$\nu(\text{CH}_3)$	2962±10 ve 2872±5
-CH ₂ gerilme	$\nu(\text{CH}_2)$	2926±10 ve 2853±10
-C≡C gerilme	$\nu(\text{CC})$	2260-2100
-C≡N gerilme	$\nu(\text{CN})$	2200-2000
-C=O gerilme	$\nu(\text{CO})$	1800-1600
-NH ₂ bükülme	$\delta(\text{NH}_2)$	1600-1540
-CH ₂ bükülme	$\delta(\text{CH}_2)$	1465-1450
-CH ₃ bükülme	$\delta(\text{CH}_3)$	1450-1375
C-CH ₃ bükülme	$\rho_r(\text{CH}_3)$	1150-850
-S=O gerilme	$\nu(\text{SO})$	1080-1000
-C=S gerilme	$\nu(\text{CS})$	1200-1050
-C-H düzlem dışı açı bükülme	$\gamma(\text{CH})$	650-800

Infrared spektroskopisinde moleküler yapıya ait spektrumların doğru bir şekilde incelenmesi için dikkat etmemiz gereken bazı hususlar vardır. Öncelikle spektrumlarda x ekseninde bulunan dalga sayısının büyükten küçüğe doğru olacak şekilde çizilmesi gerekmektedir. Bu şekilde karakteristik pikler öncelikli olarak sıralanır ve yapının tahmini için gerekli pikler kolaylıkla fark edilebilir. Çok şiddetli ya da şiddetli olarak adlandırdığımız belirgin pikler ilk olarak işaretlenmesi gereken piklerdir. Bunun nedeni bu piklerin yapıda bulunan atom çeşitlerine ait detayları temsil etmesinden kaynaklanmaktadır. Şiddetli piklerin yanısıra orta şiddetli ya da zayıf şiddetli olarak belirtilen pikler de çoğu zaman karakteristik özellikler taşıyabilir. Böylece grup frekansları olarak da adlandırdığımız fonksiyonel gruplara ait aralıklar tablodan sırasıyla kontrol edilerek pikler işaretlenebilir. Yaptığımız bu analiz yardımıyla molekül yapısını bildiğimiz bir sisteme ait spektrumu değerlendirerek teorik ve deneysel değerleri karşılaştırabiliriz. Buna ilave olarak infrared spektrum analizi ile daha önceden yapısı bilinmeyen bir sistemin spektrumu ele alınarak o sisteme ait moleküler yapı tahmin edilebilir [64].

Moleküllerin titreşim hareketlerine ait soğurma dalga sayısı değeri hesaplanırken aşağıdaki denklem kullanılmaktadır.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.11)$$

Denklem 3.11' de $\bar{\nu}$ infrared soğurma dalga sayısı, c elektromanyetik dalganın yayılma hızı, k kimyasal bağın kuvvet sabiti, μ ise indirgenmiş kütle olarak gösterilmiştir. Bu denklem iki atomlu molekül modeli baz alınarak türetilmesine rağmen çok atomlu fonksiyonel gruplar için de uygulanabilir [65].

Moleküllere ait titreşim spektrumlarında her bir titreşim farklı frekans değerine, buna bağlı olarak da farklı enerji değerlerine sahiptir. Titreşim hareketleri arasında bağ gerilme titreşimleri en yüksek enerjili titreşimlerdir. Bu titreşimleri biraz daha düşük enerji değeriyle bağ bükülme titreşimleri takip eder. Burulma titreşimleri ise en düşük enerjili titreşimler olarak bilinir.

Bir molekülde iki atom arasında bulunan bağyı girmek için gerekli enerji miktarı kimyasal bağın ne kadar dayanıklı olduğuna ve bu kimyasal bağda bağlı olan atomların kütesine bağlıdır. Güçlü bir kimyasal bağın gerilmesi için gerekli olan enerji miktarı daha fazladır. Kütle-frekans ile ilgili olan ilişkide ise titreşim frekansı atomların kütesi ile ters orantılıdır. Bu nedenle kütlece ağır atomlar daha düşük frekanslarda titreşir.

Kimyasal örneklerin infrared spektrumları incelendiği zaman örneğin yapısına bağlı olarak farklı şiddetlerde absorpsiyon pikleri olduğu görülür. Bunun nedeni her molekülün yapısı birbirinden farklıdır ve farklı türde atomlardan oluşmaktadır. Absorpsiyon piklerinin şiddeti o banda ait titreşim halinde bulunan bağın dipol momentindeki değişime bağlıdır. Dipol momentte gerçekleşen değişim ne kadar fazla olursa spektrumda gözlemlenen pik o derece şiddetli olacaktır. Dipol moment denklem 3.12.'de gösterildiği gibi elektrik yükü ile yükler arasındaki uzaklığın çarpımına eşit olan vektörel bir büyüklüktür, birimi Debye dir.

$$\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{r}_i \quad (3.12)$$

Dipol moment oluşumu molekülde bulunan atomların elektronları eşit olmayacak bir şekilde paylaşmasıyla meydana gelmektedir. Bu durum atomlardan birinin diğerine göre daha fazla elektronegatif olduğu zaman gerçekleşir. Yani daha büyük elektronegatiflik fark değeri daha şiddetli absorpsiyonun gerçekleşeceği anlamına gelmektedir.

Absorpsiyon bantlarının şiddetini etkileyen faktörlerden bir diğeri ise absorpsiyonu gerçekleştiren kimyasal bağın incelenen molekülde kaç adet bulunduğu ile ilgilidir. Örneğin; metan (CH₄) ve oktan (C₈H₁₈) moleküllerini bu ilişkiyi açıklayabilmek için ele alabiliriz. Oktan molekülünde C-H bağ sayısı metan molekülüne göre daha fazla sayıdadır. Bu nedenle oktan molekülünün spektrumunda gözlemlenen pikler metan molekülüne göre daha şiddetli olacaktır.

Atomlar arasında oluşan kimyasal bağ sayısı absorpsiyon bantlarının spektrumdaki konumunu etkilemektedir. Daha yüksek sayıda oluşmuş çoklu bir bağ spektrumda daha büyük değerde bant frekansı demektir. Karbon-karbon üçlü bağı ikili karbon-karbon bağından daha dayanıklıdır bu nedenle üçlü bağ ikili bağa göre daha büyük gerilme frekansına sahiptir. Ayrıca tekli bağlar spektrumlarında bileşiğin yapısını tayin etmede daha az etkilidirler. Bunun nedeni zayıf pik vermelerinden kaynaklanmaktadır.

Infrared spektroskopide spektrumu kaydedilen maddenin moleküler yapısında bulunan atom çeşitleri spektrumların karakteristiğini etkilemektedir. Örneğin organik bir bileşikte moleküler yapıya heteroatom (O, N, S, P), halojen atom (F, Cl, Br, I) ya da fonksiyonel gruplar bağlandığı zaman bileşiğin spektrumda birçok değişiklik olduğu gözlemlenebilir. Fonksiyonel grubun moleküle bağlanmasıyla birlikte komşu atomların birbirine yapmış olduğu elektronik etkiler spektrumdaki bu değişikliklerin bilinen en temel nedenleri arasında bulunmaktadır [66].

Aromatik moleküllerde C-H halka gerilme titreşimleri genellikle dar ve keskin pik olarak 3000-3100 cm^{-1} aralığında gözlemlenir. Piklerin göstermiş olduğu bu karakteristik özellik halkada bulunan diğer fonksiyonel gruplar arasından halka titreşimlerini ayırt etmemizi sağlar. 1700-2000 cm^{-1} aralığında ise düşük dalgasayısına sahip titreşimlerin overton ya da kombinasyonlarından kaynaklanan zayıf şiddetli piklerle karşılaşılabılır. Overton titreşimleri infrared spektrumlarda moleküler yapı tayininde genellikle kullanılmazlar. 1400-1620 cm^{-1} aralığındaki titreşimler aromatik halka karbon-karbon titreşimleri olarak bilinir. Bu piklerin sayısı, konumu ve şiddeti aromatik halkada bulunan atom ya da grupların türüne göre değişebilir [67].

Metil (CH_3) fonksiyonel grubunun şemsiye modu olarak tanımlanan titreşimi karbon atomuna bağlı hidrojen atomlarının simetrik olarak gerilmesi ile gerçekleşmektedir. Bu titreşim, bir molekülde metil grubunun varlığını açıkça gösterdiği için infrared spektrum analizlerinde oldukça karakteristik özellik gösterir. Karbon atomuna bağlanmış bir CH_3 grubunun titreşim piki infrared spektrumlarda yaklaşık olarak $1375 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenir [67].

C=O fonksiyonel grubunun bulunduğu bileşikler karbonil bileşikler olarak adlandırılmaktadır. C=O bağı karbon ve oksijen atomları arasında oluşan büyük elektronegatiflik farkı nedeniyle oldukça polardır. Bu durum karbonil molekülünün titreşimi sırasında dipol momentindeki değişimin büyük olmasına dolayısıyla bu bağ için infrared spektrumda şiddetli pik gözlemlenmesine neden olur. C=O gerilme titreşimlerine ait pikler infrared spektrumlarda genellikle 1600-1900 cm^{-1} aralığında gözlemlenir. Infrared spektrum analizlerinde şiddetli pik gözlemlenmesi nedeniyle C=O bağına tespit etmek kolaydır. [68].

3.5. Raman Spektrumlarının Analizi

Raman saçılma tekniği ışığın esnek olmayan bir biçimde saçılmasından kaynaklanan titreşim spektroskopisi olarak bilinir. Raman spektroskopisi infrared spektroskopisine benzer şekilde moleküllerin spektral analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu spektroskopi türünde lazer kaynağından gelen foton molekül tarafından saçılmaya uğradığında fotonun enerjisinde artış ya da azalma gözlemlenebilir. Bahsedilen bu enerji kaybı, spektrumu kaydedilen molekülün yapısında bulunan belirli bir kimyasal bağın özelliğini yansıttığı için oldukça

karakteristiktir. Moleküllere ait her bir bağ farklı şekilde pik oluşturacağından ilgili moleküllerin Raman spektrumları da farklı desenlerde olacaktır.

Araştırmacılar moleküllere ait titreşim spektrumlarını incelerken genellikle Infrared ve Raman spektroskopilerini birlikte kullanırlar. Bunun nedeni bu iki tekniğin spektral analizlerde birbirini tamamlayan teknikler olmasından kaynaklanır. Bu iki spektroskopi tekniğinde ışık madde ile farklı şekilde etkileşir. Infrared spektroskopide ışık madde tarafından absorbe edilirken, Raman spektroskopide madde tarafından saçılmaya uğratılır. Infrared spektroskopide örneğin üzerine belirli bir frekans aralığını kapsayan infrared ışınım gönderilir. Molekül tarafından ışınımın absorpsiyonu ancak gelen ışığın frekansının molekülün titreşim enerjisiyle uyumlu olması durumunda gerçekleşir. Molekül uyarılmış seviyeye geçer. Infrared spektrometre gelen ışınımın enerjisinin molekül tarafından ne kadarının absorblandığı ile ilgilidir. Infrared spektrometreden farklı olarak Raman spektrometre tek bir frekansa sahip olan ışık kaynağı kullanır. Bu tek frekanslı ışınım örnekle etkileşime girer. Madde tarafından fotonun saçılmaya uğramasında gelen fotonun enerjisinin molekülün iki titreşim enerji seviyesi arasındaki enerji farkına eşit olması gerekmez. Molekül üzerinden bu tek frekanslı radyasyon saçılarak, spektrometrede saçılan radyasyonun enerji değeri ölçülür. Saçılma sonunda ölçülen bu radyasyonun enerjisi gelen ışından farklı olarak iki titreşim enerji seviyeleri arasındaki fark kadar olacaktır (bir titreşim enerjisi). Burada bu enerji farkını infrared absorpsiyonundaki titreşim enerjisi olarak düşünebiliriz [69].

Raman spektroskopisinin infrared spektroskopisine göre bazı avantajlarının olduğu bilinmektedir. Bu avantajlar aşağıda listelenmiştir;

- Bir molekülün infrared spektrumunda zayıf absorpsiyon piki olarak görülen fonksiyonel gruplar Raman Spektrumunda şiddetli pik olarak görülebilir. Bu titreşimler simetrik halde bulunan $S=S$, $C=C$, $C\equiv C$, $N=N$, $C\equiv N$, $C=S$, $C=N=C$ bağlarının oluşturduğu titreşimlerdir. Halkalı yapıdaki bileşiklerin simetrik titreşimleri de Raman spektrumunda şiddetli pik olarak gözlenmektedir.
- Raman spektroskopisi Infrared spektroskopisine göre daha hassastır.

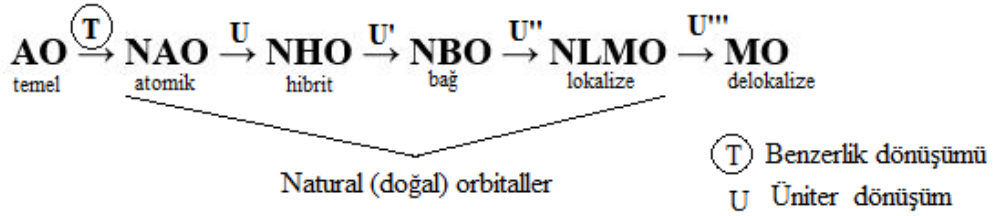
- Raman spektrumunda Infrared spektrumunun aksine üst ton ve kombinasyon pikleri bulunmaz. Bu durum spektrumda daha anlaşılır pikler olduğu için molekülün yapısını karakterize etmede kolaylık sağlar.
- Raman spektroskopisi sulu çözeltilerin spektrumlarını kolaylıkla kaydedebilir. Infrared spektrumlarında sulu çözeltilerdeki su molekülüne ait kimyasal bağ infrared ışınımı absorbladığından dolayı çözelti spektrumlarında oldukça geniş su piki gözlemlenir. Raman spektroskopisinde su pikine karşı hassasiyet bulunmadığından böyle bir güçlükle karşılaşılmaz.
- Raman spektrometrelerinin başka bir üstünlüğü ise tek bir spektrometre kullanarak farklı kızılötesi bölgelerdeki ışık kaynakları ile molekülleri inceleyebilmektir. Infrared spektrometrede bu durum ancak farklı spektrometrelerin kullanımı ile mümkündür.
- Moleküllere ait simetrik titreşimler Raman spektrumlarında kolaylıkla gözlemlenebilir. Bu titreşimler infrared spektrumlarda dipol moment değişimi olmadığından gözlemlenemez.
- Raman spektrumları genellikle sıcaklık değişimine karşı dayanıklıdır.
- Spektrumu kaydedilecek örnek için herhangi bir ön hazırlık gerekli değildir.

3.6. NBO Analizi

Doğal bağ orbitali (Natural bond orbital-NBO) analizi moleküler bir sistemde molekül içi ve moleküller arası bağlar ve bu bağlar arasındaki etkileşimlerin daha anlaşılabilir olması için araştırmacılara yol gösteren hesaplama yöntemidir [70]. NBO analizi hiperkonjugatif etkileşim ve elektron yoğunluk transferlerinin kimyasal olarak belirlenmesinde son derece etkilidir [71]. Hiperkonjugasyon, daha genişletilmiş moleküler orbitallerin oluşması için sigma orbitallerindeki elektronların en yakınında bulunan bağ yapmamış boş orbitallerle (ya da kısmen dolu) ve anti bağlanma orbitalleriyle ($\sigma^*-\pi^*$) yapmış olduğu etkileşim şeklinde açıklanabilir. Hiperkonjugasyona bağlı olarak artan elektron delokalizasyonu sistemin kararlılığını artırır [72].

NBO programı kullanılarak yapılan analizler yardımıyla çok elektronlu moleküler dalga fonksiyonları lokalize elektron-çifti bağlanma birimleri cinsinden yazılabilir. Bu program moleküllerde bulunan natural atomik orbitaller (NAOs),

natural hibrit orbitaller (NHOs), natural bağ orbitalleri (NBO) ve natural lokalize moleküler orbitalleri (NLMOs) belirleyebilir. Bu orbitaller natural popülasyon analizi (NPO), NBO enerji analizi ve dalga fonksiyonunun lokalize analizinde bulunan diğer işlemlerin hesaplamasında kullanılır. Şekil 3.1 de bazı lokalize ve delokalize orbital kümelerinin matematiksel ilişkileri orbitallere ait çeşitli kısaltmalarla birlikte gösterilmiştir. Şekilde okların yönü atomik orbital temel fonksiyonundan başlayarak delokalize moleküler orbitalde son bulan hiyerarşik sıralamayı göstermektedir. Sıralamadaki benzerlik (similarity-S) ve üniter (unitary-U) dönüşümleri natural atomik orbital (NAO) tabanlı lokalize setler aracılığıyla yapılmıştır.



Şekil 3.1. Moleküler orbital oluşumunda sıralama

NBO yöntemi, dalga fonksiyonunun sadece birinciden indirgenmiş yoğunluk matrisini kullanır. Bu nedenle bu analiz yöntemi genel matematiksel formun dalga fonksiyonlarına uygulanabilir. Açık (valans) kabuğu durumunda ise α and β spinlerinin farklı yoğunluk matrislerine göre değişen “farklı spinler için farklı NBO lar” olacak şekilde hesaplanabilir. NBO analizi verilen bir dalga fonksiyonunu lokalize forma dönüştürerek, yalın çift (lone pair) ve kimyasal bağların en uygun Lewis yapısı şeklinde gösterilmesini sağlar. Kuantum mekaniği hesaplamalarında oldukça önemli olan NBO analiz yönteminde bağ orbitalleri maksimum elektron yoğunluğuna sahip olacak şekilde hesaplanır. Natural ya da doğal olarak adlandırabileceğimiz teorik hesaplamalarda kullanılan orbitaller tek bir atomda bulunan elektron yoğunluğunu ya da kimyasal bir bağı oluşturan atomlar arasındaki elektron yoğunluk dağılımını gösterir. Natural lokalize orbitallerde doluluk oranının optimum şekilde yoğunlaşması orbital türlerinin yüksek ve düşük doluluklu olacak şekilde sınıflandırılmasına neden olur. Önemli derecede doluluk gösteren orbitallerin boyutlarında azalma meydana gelebilir. Kuantum kimyasında kullanılan minimal basis setlerle oldukça uyumlu olan

yüksek doluluk oranına sahip natural atomik orbitallerin küçük seti natural minimal temel (NMB) setler olarak adlandırılır. NMB (çekirdek+valans) fonksiyonları az doluluk oranına sahip olan Rydberg (ekstra valans kabuğu) fonksiyonlarından ayırt edilebilir. Rydberg fonksiyonları natural atomik orbitallerde bulunan boşluğun büyük bir çoğunluğunu doldurmasına rağmen molekülün karakteristik özelliğine küçük bir katkı yapmaktadır. Benzer şekilde NBO boşluğunda da natural Lewis yapısının yüksek doluluklu NBO orbitalleri NBO boşluğunu tamamlayan non-Lewis antibağlanma ve Rydberg orbitallerinden ayırt edilebilir. Bunlara ilave olarak, NBO analizi ile moleküler dalgafonksiyonları kullanılarak moleküllere ait Lewis yapısı, yükleri, bağ sıralamaları, bağ türleri, hibritleşme, rezonans ve donör-akseptör etkileşimleri gibi özellikler belirlenebilir [73].

3.7. NMR Spektrumlarının Analizi

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopisi, organik bileşiklerin yapısını aydınlatmak için kullanılan en güçlü tekniklerden biridir [74]. NMR analiz tekniğinde manyetik alan içerisinde bulunan molekülün radyo dalgaları ile yaptığı etkileşim incelenir. Molekülde bulunan karbon ve protonların spektrumda vermiş olduğu pikler ele alınarak yapı tahmin edilebilir.

Bir atom çekirdeği yapmış olduğu spin hareketi nedeniyle bazı durumlarda mıknatıs gibi davranabilir. Bu davranıştan yola çıkarak NMR spektrometrelerinde çekirdek üzerine uygulanan düzgün manyetik alanın nasıl etki ettiğini inceleyebiliriz. Çekirdekler spektrometre cihazında manyetik alanda aynı yönde ya da zıt yönde yönelim gösterebilir. NMR spektroskopisi atom çekirdekleri üzerine manyetik alan uygulayarak çekirdekleri rezonansa uğratmak için gerekli olan enerji miktarını ölçer. Molekülde farklı kimyasal çevrelerde bulunan atom çekirdeklerinin rezonans oluşturması için farklı miktarda enerjiler gerekmektedir. NMR spektrumunda bulunan her pik ya da sinyal çekirdekleri rezonansa getirmek için gerekli enerjileri temsil etmektedir.

NMR spektrum analizlerininin daha kolay bir şekilde yapılabilmesi için ele alınacak dört özellik bulunmaktadır. Aşağıda listelenen dört maddede proton-NMR analizinde izlenecek yollar bulunmaktadır.

1) Sinyallerin sayısı: Spektrumda bulunan sinyal sayısı eşdeğer olmayan hidrojenlerin sayısını verir.

2) Kimyasal kayma: NMR spektrumunda bulunan sinyaller x ekseninde farklı değerlerde bulunabilir. Bunun nedeni hidrojenin molekülde farklı kimyasal çevrelerde bulunarak bu çevrelerden etkilenip aşağı ya da yukarı bölgelerde sinyal vermesinden kaynaklanabilir. Kimyasal kayma hidrojen atomunun kimyasal çevresi hakkında bilgi vermektedir.

3) Sinyallerin yarılmaması: Komşu atomlar üzerinde kaç adet hidrojen bulunduğunu belirlemektedir. Komşu hidrojen sayısı n olmak üzere yarıma sayısı n+1 dir.

4) İntegrasyon: Her pikin altında bulunan alan o pike ait proton sayısı ile doğru orantılıdır.

Proton-NMR spektrumu incelenen bir molekülün yapısında elektronegatif bir atom bulunuyorsa bu atom sinyallerin aşağı ya da yukarı değerlere kaymasına neden olabilir. Molekülde bulunan hidrojen atomu elektronegatif atoma yakın bir konumda bulunuyorsa sinyalin aşağı değerlere doğru kaydığı gözlemlenir. Bunun nedeni elektronegatif atomun elektronegativitesinden kaynaklanmaktadır. Bu atom çevresinde bulunan elektronları kendisine doğru çekerek antiperdeleme etkisi yapacaktır. Böylece hidrojen atomlarının elektronları çekirdekten uzaklaşarak sinyalleri daha düşük değerlerde bulunacaktır. Tam tersi durumda ise elektronegatif atomdan daha uzakta bulunan hidrojen atomu daha yüksek değerlerde (yukarı değerlere kayma) rezonans olacaktır.

Bilindiği üzere infrared spektroskopisinde molekülde bulunan fonksiyonel grupların varlığını tespit edebiliyorduk. Fakat bir molekülün spektroskopik analizinde sadece fonksiyonel gruplar hakkında bilgi sahibi olmak bazı çalışmalarda yeterli olmayabilir. Özellikle laboratuvarlarda yapılan sentez çalışmalarında üretilmesi planlanan büyük moleküllerin sentez adımlarının her birinin kontrollü olarak ilerlemesi gerekir. Böyle bir durumda NMR spektroskopisi araştırmacılara kolaylık sağlayarak sentez aşamasının takibine yardımcı olmaktadır. NMR spektroskopisi ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F ve ^{31}P gibi farklı atom çekirdeklerinin çalışmalarında kullanılmaktadır [36]. Ancak biz bu tez çalışmasında ^1H ve ^{13}C NMR spektrumlarını ele alacağız.

3.8. UV Spektrumlarının Analizi

Diğer spektroskopi türlerinde kullanılan ışık kaynaklarından daha kısa dalgaboylu, yüksek enerjili ışınımın kullanıldığı UV spektroskopisinde, organik moleküllerin elektronik geçişleri incelenmektedir. UV ya da görünür bölge aralığında bulunan bir ışınımın gelen enerji molekül tarafından emildiği zaman moleküle ait elektronlardan biri düşük enerjili bir seviyeden daha yüksek enerjili bir seviyeye geçiş yapar. Enerjinin absorblanmasıyla birlikte elektronik enerji seviyeleri arasında yapılan bu geçişlerle molekülün enerjisi kısa süreli de olsa değişir. UV spektroskopisinde elektronların orbitaller arasındaki yapmış olduğu hareketler incelenmektedir.

Organik moleküllerin UV spektroskopi analizlerinde genellikle π - π^* ve n - π^* orbitalleri arasındaki geçişler incelenmektedir. σ - σ^* ve π - π^* geçişlerinin gerçekleşmesi için gerekli olan enerji miktarları birbirinden farklıdır. Bunun nedeni bu iki elektronik geçişin enerji aralığının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. π - π^* geçişine ait enerji aralığı σ - σ^* elektronik geçişinden daha dardır. Bu çalışmada moleküllerin teorik UV spektrumları belirlenen baz setlerinde TD-DFT/B3LYP metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Teorik hesaplamalarda DMSO, su ve ethanol kullanılmıştır. Deneysel spektrumlar ve teorik spektrumlar karşılaştırılmalı olarak ele alınacaktır.

3.9. HOMO-LUMO Analizi

Moleküler orbital teori, atomik orbitaller kullanılarak moleküler orbitallerin oluşumu ile ilgilenir. Moleküler etkileşimde birbirini etkileyen iki önemli orbital bulunmaktadır. Bu orbitaller literatürde sınır (frontier) orbitalleri başlığı altında HOMO ve LUMO moleküler orbital türleri olarak tanımlanabilir. HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) bir ya da iki elektronun bulunduğu yüksek enerjili dolu orbital olarak tanımlanırken, LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) ise elektronu olmayan en düşük enerjili orbital olarak bilinir. Bir başka ifadeyle HOMO nükleofilik ya da elektron veren, LUMO ise elektrofilik ya da elektron alan olarak bilinir. Bir elektron çiftinin molekül orbitallerinden birini doldurduğunu ve diğer molekül orbitalinin herhangi bir elektron tarafından işgal edilmediğini ele alırsak bir etkileşim oluştuğunu ve bu etkileşim dolu-boş etkileşimi olarak adlandırılabilceğini söyleyebiliriz.

HOMO ve LUMO kuantum kimyası için önemli kavramlar arasında bulunmaktadır. HOMO ve LUMO orbitalleri π elektron sistemlerinde en reaktif pozisyonun belirlenebilmesi için sınır elektron yoğunlukları tarafından kullanılır. Bunun yanında konjuge sistemlerde reaksiyon türlerini açıklayabilir [75]. Konjuge sistemler bir molekülün toplam enerjisini düşürerek kararlılığını artıran delokolize elektronlardan oluşmuş pi orbitalleri sistemi olarak adlandırılabilir. Bazı konjuge sistemlerde molekül orbital etkileşimlerini açıklamak oldukça karmaşık hale gelebilir. Bu noktada HOMO-LUMO hesaplamaları ilgi çekici olmaktadır. UV spektroskopisinde ele alınan elektronik geçişlerde muhtemel olan geçiş HOMO-LUMO orbitalleri arasında gerçekleşir.

Kimyasal reaksiyon ve rezonans durumları genellikle moleküllere ait dolu HOMO orbitali ve boş LUMO orbitalleri incelenerek yorumlanmaktadır. İki molekülün meydana getireceği reaksiyonun hangi şekilde oluşacağı bu moleküllerin (reaktantların) moleküler orbitallerinin birbirini ne şekilde etkilediği ile ilişkilidir. İşte bu noktada bir çift moleküler orbital kullanılır. Bu orbital çifti HOMO-LUMO orbitalleridir. HOMO-LUMO arasındaki enerji farkının büyük ya da küçük olması reaksiyonun kolay ya da zor olup olmayacağını açıklayabilir. Pertürbasyon Moleküler Orbital (PMO) teorisine göre etkileşime giren moleküllerin moleküler orbital enerji seviyelerinin birbirine olan yakınlığı iki molekül arasındaki etkileşimin kuvvetli olmasını sağlamaktadır. Buradan HOMO-LUMO enerji farkının küçük olmasının iki molekülün kuvvetli şekilde etkileşime girerek kolaylıkla reaksiyon oluşturabileceği sonucu çıkarılabilir [76].

Çalışmamızda HOMO-LUMO enerji değerleri teorik olarak TD-DFT (Time-dependent Density Functional Theory) metodu ve B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplanmıştır. TD-DFT metodu, teorik kimyacıların elektronik uyarılmış durumları incelemede en çok kullandığı yöntemler arasında bulunmaktadır [77]. Moleküller için HOMO-LUMO enerji değerleri tablo halinde verilecek ve moleküllerin hangi şekilde bağlandıklarını anlamamıza yardımcı olacak sınır orbitallerinden bazılarının yüzey şekilleri araştırma bulguları ve tartışma kısmında detaylı olarak çizilecektir.

3.10. Moleküler Elektrostatik Potansiyel

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritalar üç boyutlu olarak moleküllerin yük dağılımları hakkında bilgi vermektedir. Moleküllere ait değişken yüklü bölgeler bu haritalar yardımıyla görselleştirilerek incelenen molekülün elektronik özellikleri hakkında daha fazla fikir sahibi olmamıza olanak sağlar. Buna ilave olarak moleküler bir yapıya ait yük dağılımının nasıl olduğunu bilmek bu molekülün diğer moleküller ile nasıl etkileşeceğini belirlemek için kullanılabilir. MEP haritaları, molekülde bulunan tüm atomların Van der Waals yarıçaplarının üst üste gelmesiyle oluşturulur. Elde edilen harita molekül sınırlarını yansıtarak moleküllerin boyut ve şeklini görselleştirir [78].

Moleküllerin nükleofilik ya da elektrofilik özelliklerinin daha iyi yorumlanabilmesi için MEP yüzey haritalarından yararlanılır. Yeni bir kovalent bağ oluşturmak için bir çift elektronu kabul eden molekül ve ya iyonlar elektrofil olarak adlandırılırken, bir çift elektron verenler nükleofil olarak adlandırılmaktadır. Elektron akışı daima nükleofilden elektrofile doğru gerçekleşir. MEP haritaları moleküllerde bulunan elektrofilik ve nükleofilik ataklarda reaktif alanların belirlenmesinde, biyolojik tanımlama ve hidrojen bağlanma etkileşimleri çalışmalarında kullanılmıştır. MEP haritalarında elektrofilik ataklar için tercih edilen maksimum negatif özelliğe sahip olan bölge kırmızı renk ile gösterilirken, nükleofilik atak durumlarında kullanılan maksimum pozitif bölge mavi renk ile gösterilir [79,80]. Kırmızı ve mavi dışında MEP yüzey haritalarında turuncu, sarı, yeşil ve açık mavi gibi farklı renkler ve bu renklerin farklı tonları bulunmaktadır. Yüzeydeki elektrostatik potansiyelin farklı değerleri MEP haritalarında farklı renklerle gösterilmektedir. Kırmızı renkten mavi renge doğru potansiyel değerlerinde artış gözlemlenir.

Moleküler elektrostatik potansiyel hesaplamaları moleküler etkileşimler ve kimyasal reaksiyonlar hakkında yapılan araştırmalarda son derece önem arz etmektedir [81]. Scrocco ve Tomasi tarafından yapılan bir çalışmada moleküler elektrostatik potansiyel moleküler dalga fonksiyonu kullanılarak hesaplanmış ve bu potansiyelin moleküler reaktivite ve moleküller arası kuvvetlerle ilişkisi incelenmiştir [80]. Bu tez çalışmasında bulunan moleküllerin MEP yüzey haritaları TD-DFT/B3LYP metodu kullanılarak hesaplanmıştır.

3.11. Mulliken Elektronegativesi

Moleküler bir sistemdeki elektronegatifliği tahmin etmeye yönelik bir çalışma Robert Mulliken tarafından yapılmıştır. Elektronegatiflik, kimyasal bağ oluşumunda rol alan elektronların bağ yapan atomlar tarafından çekilme gücü olarak tanımlanır ve χ sembolü ile gösterilir. Mulliken reaksiyonlarda bir atomun elektron kazanma ve ya kaybetme eğiliminin olabileceğini ve atomun elektronları çekme eğiliminin birinci iyonlaşma enerjisi (E_{I_1}) ve elektron ilgisinin (E_{ea}) aritmetik ortalaması ile bulunabileceğini yapmış olduğu çalışma ile açıkça ifade etmiştir [82]. Bahsedilen denklem 3.13 de gösterilmiştir.

$$\chi = \frac{|E_{I_1} + E_{ea}|}{2} \quad (3.13)$$

Denklem 3.13 şu şekilde yorumlanabilir; birinci iyonlaşma enerjisi büyük, elektron ilgisi oldukça küçük olan elementler yüksek elektronegatifliğe sahiptir. Birinci iyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisi küçük olan elementler denklemde pay kısmında küçük bir pozitif değer oluşturacağından düşük bir elektronegatifliğe sahiptirler. Çalışmamızda moleküllere ait Mulliken yükleri DFT/B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplanmış ve karşılaştırmalı olarak yorumlanmıştır.

3.12. Termokimyasal Özellikler

Gaussian programında yapılan tüm frekans hesaplamaları çıkış dosyasında frekans değerlerine ilave olarak moleküler sisteme ait termokimyasal analiz kısmını da içermektedir. Bu hesaplamalardaki termokimyasal analiz programın özelliğinden dolayı varsayılan olarak, molekülde bulunan her elementin temel izotop hali ele alınarak 298.15 Kelvin (K) ve 1 atmosfer basınçta gerçekleştirilir. Programda çıkış dosyasında 'thermochemistry' başlığı altında termokimyasal analize ait sıcaklık, basınç ve izotop gibi parametreler listelenir [46]. Gaussian programı istenilen sıcaklık ve basınçta termal enerji düzeltmesi, ısı kapasitesi (sığası) ve entropi gibi önemli termodinamik büyüklükleri belirleyebilir [40]. Program bu büyüklükleri çıkış dosyasında bileşenlerine ayırarak verir.

Bu çalışmada Etil 6-kloronikotinat, metil 4-bromo-2-kloronikotinat ve metil-5-bromo-2-kloronikotinat moleküllerinin termokimyasal analiz kısmı sıcaklıkların 100 Kelvinden başlayarak her aşamada 50 Kelvin artırılıp 700 Kelvin değerine kadar yükseltilerek programın çalıştırılmasıyla tamamlanmıştır. Bu hesaplamalar sonucunda moleküllere ait ısı sığası, entropi ve entalpi değerleri elde edilmiştir. Tüm termodinamik hesaplamalar gaz fazında herhangi bir çözücü kullanılmadan yapılmıştır.

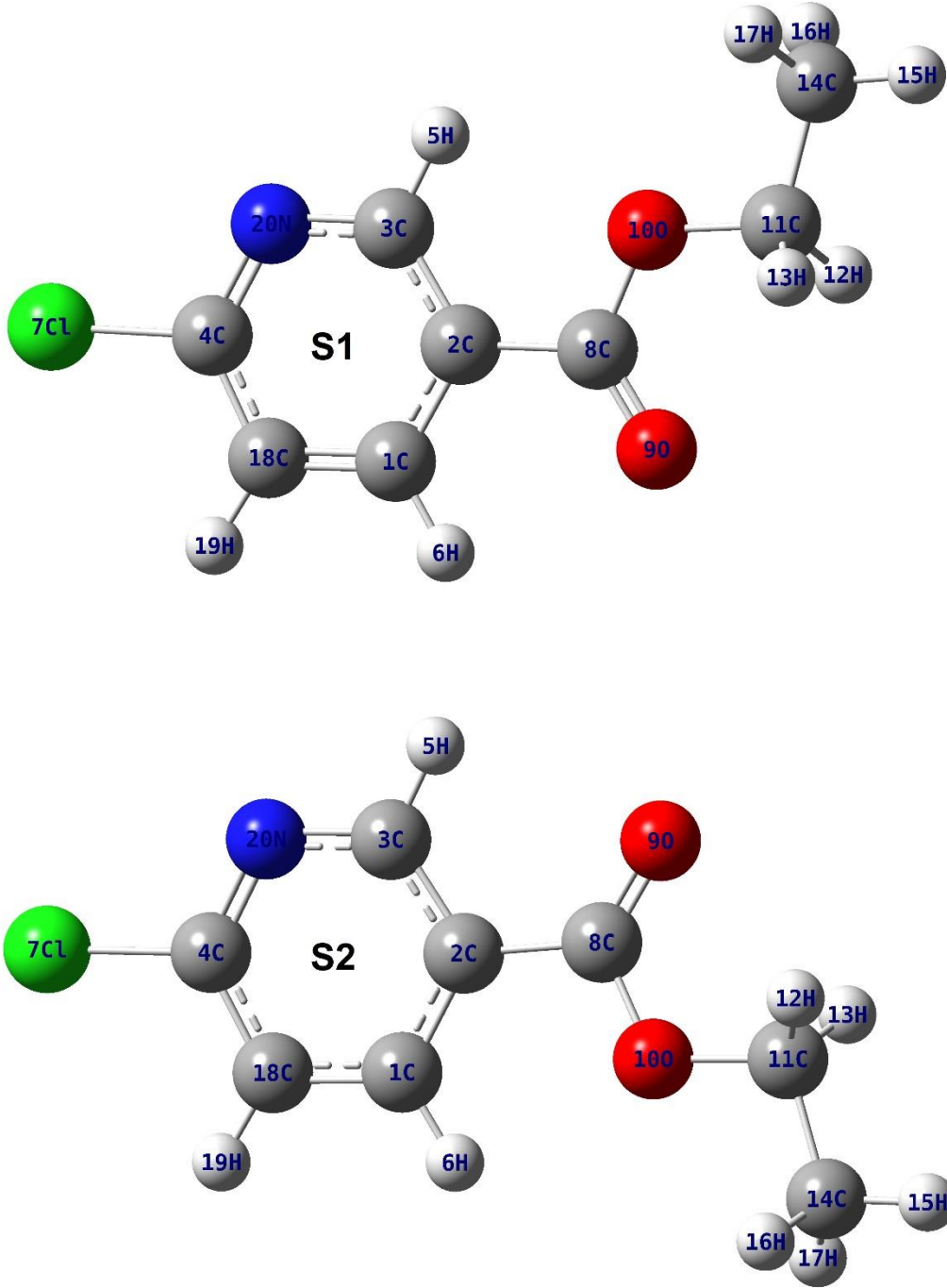


4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu bölümde etil 6-kloronikotinat, metil 4-bromo-2-kloronikotinat, metil-5-bromo-2-kloronikotinat moleküllerine ait kaydedilen tüm deneysel analizler ve teorik hesaplamalar detaylı olarak ele alınmıştır. Deneysel kısmı oluşturan spektroskopik analizler ve teorik kısmı oluşturan hesaplamalar literatürde bulunan benzer yapılarla birlikte kıyaslanarak yorumlanmıştır. Deneysel ve teorik yöntemlerde elde edilen sonuçların tümü detaylı olarak incelenerek benzerlikler ya da farklılıklar tartışılmıştır.

4.1. Etil 6-Kloronikotinat Molekülü

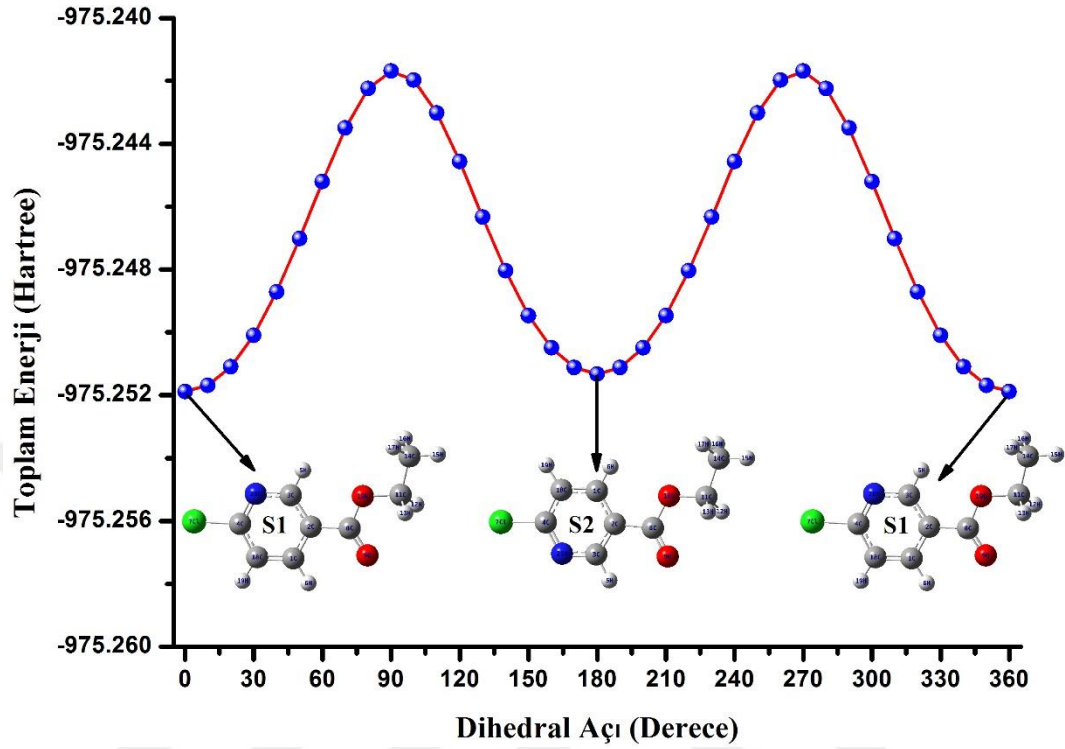
Etil 6-kloronikotinat molekülüne ait teorik çalışmalar kuantum kimyasal hesaplamalar kullanılarak elde edilmiştir. Amacımız öncelikle en kararlı izomer yapıyı belirlemek olduğundan potansiyel enerji yüzeyi (potential energy surface-PES) tarama işlemi yapılmıştır. Potansiyel enerji yüzeyi, moleküler yapıya ait enerji değerleri ve geometrileri arasındaki matematiksel ya da grafiksel ilişki olarak tanımlanabilir [45]. Etil 6-kloronikotinat (E6KN) molekülünde uygun dihedral açı belirlenerek, aromatik halkaya bağlı olan kısım döndürülmüştür. Bu işlemde molekülde bulunan O10-C8-C2-C3 atomları seçilmiştir. Torsiyon (burulma) açısı 10° aralıklarla değiştirilerek 360° ye kadar molekülün farklı geometrilerdeki enerjileri B3LYP/ 6-311++G(d,p) metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Böylece molekülün 0° - 360° aralığındaki potansiyel enerji yüzeyi elde edilmiştir. Bu analize göre etil 6-kloronikotinat molekülünün C_s simetrisine sahip S1 ve S2 olarak adlandırılan iki farklı konformasyonu bulunmuştur. Moleküle ait bu geometriler Şekil 4.1. de atom sembolleri ve atom numaraları ile birlikte verilmiştir.



Şekil 4.1. E6KN molekülünün optimize S1 ve S2 konformasyonları

Moleküle ait konformasyon analizinde 0° ve 360° yakınlarında iki yerel minimum, 180° yakınlarında bir yerel minimum bulunmaktadır. Şekil 4.2. de E6KN molekülünün konformasyon analizi sonucu elde edilen potansiyel enerji yüzey

taraması gösterilmiştir. Molekülün enerji değerlerinin dihedral açıya bağlı değişimi bu grafik ile açıkça anlaşılmaktadır.



Şekil 4.2. E6KN molekülünün potansiyel enerji eğrisi

Modelleme programları yardımıyla üç boyutlu olarak çizilen moleküller ideal geometride bulunmadığından bu moleküllere geometrik optimizasyon işleminin uygulanması gerekmektedir [81]. Konformasyon analizi sonucu elde edilen S1 ve S2 izomerlerinin daha kararlı geometrilerinin elde edilmesi için, DFT/B3LYP 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak bu moleküller taban durumunda tekrar optimize edilmiştir. Optimizasyon işlemi sonucu S1 molekülü -975.2518775, S2 molekülü ise -975.2513152 Hartree enerji değerine sahiptir.

Tablo 4.1. E6KN molekülünün S1 ve S2 konformasyonlarına ait enerji değerleri

Konformasyon	Enerji		Dipol moment	Nokta grubu
	(Hartree)	(kcal/mol)	(Debye)	
S1	-975.2518775	-611979.8180	2.4138	C _s
S2	-975.2513152	-611979.4652	4.6904	C _s

E6KN molekülünün S1 ve S2 konformasyonlarının hesaplanan enerji ve dipol moment değerleri Tablo 4.1. de verilmiştir. Bilindiği üzere, moleküler bir sistemde minimum enerji en kararlı yapıyı tanımlamaktadır. Bunun nedeni molekülde bulunan elektronların minimum enerjiye sahip olmasından kaynaklanır. Bu açıklama dikkate alındığında 0° yakınlarında yerel minimum gösteren, minimum enerjiye sahip olan S1 konformasyonunun etil 6-kloronikotinat molekülünün en kararlı molekül yapısı olduğunu söyleyebiliriz.

4.1.1. Etil 6-Kloronikotinat Molekülünün Geometrik Parametreleri

Etil 6-kloronikotinat molekülünün geometrik yapısında piridin halkası ve bu halkaya bağlı iki fonksiyonel grup bulunmaktadır. Bu fonksiyonel gruplar piridin halkasındaki hidrojenlerin yerine yerleşmiş olan klor atomu ve etil karboksilat grubudur. Bir molekülün şekli genellikle bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral (burulma) açısı gibi geometrik parametreler kullanılarak belirlenir [83]. Etil 6-kloronikotinat molekülüne ait geometrik parametreler teorik hesaplamalar sonucunda elde edilmiştir. E6KN molekülünün S1 ve S2 izomerlerinin optimize edilmiş geometrik molekül yapıları Şekil 4.1. de verilmiştir. Literatürde E6KN molekülünün kristal yapısı ile ilgili bir çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle bağ uzunlukları ve bağ açıları yapısal olarak çalışılan moleküle en yakın olan metil 6-kloronikotinat molekülünün deneysel çalışmasıyla karşılaştırılmıştır [84]. Metil 6-kloronikotinat ve etil 6-kloronikotinat moleküllerine ait geometrik parametreler Tablo 4.2. de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Johnson ve ark. DFT metodunda hesaplanan bağ uzunluklarının deneysel değerlere kıyasla biraz daha büyük değerlerde olduğu görüşüne varmışlardır [85]. Tablo 4.2. de görüldüğü üzere optimize C-C bağ uzunlukları genellikle deneysel değerlerden daha büyüktür. Piridin halkasında bulunan C-C bağ uzunlukları S1 izomeri için 1.385-1.400 Å aralığında, S2 izomeri için 1.386-1.400 Å aralığında hesaplanmıştır. Bu değerler deneysel olarak 1.367-1.382 Å aralığında gözlemlenmiştir [84]. C2-C8 bağ uzunluğu yine aynı benzer sebepten dolayı kaydedilen bağ uzunluğundan 0.009 Å daha büyük değerde hesaplanmıştır. C-H halka bağ uzunlukları ise deneysel çalışmada bulunan [84] değerlerden yaklaşık olarak 0.150 Å daha fazladır.

Bir molekülde C-X (X; F, Cl, Br) bağları C-H bağının yerini aldığında, bağ uzunluklarında dikkate değer bir artış gözlemlenmektedir. Literatürde C-Cl bağ uzunlukları 1.730-1.751 Å aralığında [86] ve 1.755 Å da [87] teorik olarak elde edilmiştir. E6KN molekülünün C-Cl bağ uzunluğu ise B3LYP/6-311G++(d,p) baz seti kullanılarak S1 ve S2 izomerleri için 1.758 Å değerinde hesaplanmıştır. Hesaplanan bu bağ uzunluğu deneysel olarak elde edilmiş metil 6-kloronikotinat molekülünün 1.728 Å değeriyle oldukça uyumludur [84].

Çalışılan molekülün S1 yapısında C8=O9, C8-O10, C11-O10 bağ uzunlukları sırasıyla 1.210, 1.345, 1.452 Å olarak hesaplanmıştır. Aynı bağ uzunlukları S2 molekül yapısında 1.209, 1.347, 1.452 Å olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar metil 6-kloronikotinat molekülünde bulunan 1.198, 1.333 ve 1.444 Å değerleriyle desteklenmektedir [84]. Bu değerler Tablo 4.2. den detaylı olarak incelenebilir. Literatürdeki çalışmalara baktığımızda bulduğumuz değerler çalışılan molekülle uyum içerisindedir. Etil 4-aminobenzoat molekülü için bu değerler 1.223, 1.341, 1.446 Å da kaydedilmiştir [88]. Sajan ve ark. tarafından etil p-aminobenzoat molekülü için 1.213, 1.356 ve 1.448 Å da hesaplanmıştır [89].

C-N ve C=N bağ uzunlukları sırasıyla S1 izomeri için 1.337 ve 1.317 Å, S2 izomeri için 1.336 ve 1.318 Å olarak belirlenmiştir. Tabloda bulunan referans molekülde ise bu değerler 1.333 ve 1.322 Å olarak kaydedilmiştir [84]. Literatürde bulunan diğer çalışmalarda bu bağ uzunluklarını desteklemektedir [86, 87, 90].

Moleküle ait halkada bulunan C-C-C bağ açıları deneysel değerlerle uyumlu olarak 117.2-119.4° aralığında hesaplanmıştır. Genellikle aromatik halkalarda bu açının 120.0° olması beklenir. Bahsedilen C1-C2-C3 ve C4-C18-C1 bağ açılarının 120° den farklı olmasının sebebi moleküle C4 atomundan klor atomunun ve C2 atomundan fonksiyonel grubun bağlanması olabilir. Bu bağlanmalar sonucu molekül simetrisi bozulmuş ve atomlar arası farklı açı değerleri oluşmuştur. Hesaplanan bağ açıları deneysel değerlerden bir miktar farklılık göstermiştir. Bunun nedeni teorik hesaplamaların gaz fazında deneysel sonuçların ise katı fazda kaydedilmesinden kaynaklanabilir. C-C-N bağ açısı hegzagonal açı değeri olan 120° den 4° daha fazladır. Hesaplanan bağ uzunluğu ve bağ açısı değerlerine bakıldığında daha önce yapılan çalışmalarla uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır [86, 87, 90]. Buna ilave olarak

piridin halkası ve etil karboksilat grubu arasındaki dihedral açılar C3-C2-C8-O9=180° C1-C2-C8-O9=180° ve C11-O10-C8-C2=180° olarak bulunmuştur.

Tablo 4.2. E6KN molekülünün S1 ve S2 konformasyonlarının geometrik parametreleri ve deneysel değerlerle karşılaştırılması

Parametreler	B3LYP/ 6-311++G(d,p)		Parametreler	B3LYP/ 6-311++G(d,p)			
	X-Ray ^a	S1		S2	X-Ray ^a	S1	S2
Bağ Uzunlukları (Å)			Bağ Açıları (°)				
C1-C2	1.376	1.400	1.400	C2-C1-H6	120.2	119.4	120.1
C1-C18	1.367	1.385	1.386	C18-C1-H6	120.2	121.3	120.7
C2-C3	1.382	1.396	1.397	C4-C18-H19	121.1	120.8	120.8
C2-C8	1.482	1.491	1.490	C1-C18-H19	121.1	122.0	121.9
C3-N20	1.333	1.337	1.336	Cl7-C4-C18	120.1	118.6	118.6
C4-C17	1.728	1.758	1.758	Cl7-C4-N20	115.3	116.6	116.6
C4-C18	1.380	1.397	1.397	C1-C2-C8	118.1	118.9	123.3
C4-N20	1.322	1.317	1.318	C3-C2-C8	124.3	123.1	118.7
C8-O9	1.198	1.210	1.209	C2-C8-O9	124.1	123.8	124.1
C8-O10	1.333	1.345	1.347	C2-C8-O10	112.6	112.4	112.1
C11-O10	1.444	1.452	1.452	O9-C8-O10	123.3	123.9	123.8
C11-C14	-	1.514	1.514	C8-O10-C11	116.0	116.5	116.4
C-H halka	0.930	1.082	1.083	O10-C11-H12	109.5	108.4	108.4
C11-H metilen	0.960	1.092	1.092	O10-C11-H13	109.5	108.4	108.4
C14-H metil	-	1.092	1.092	O10-C11-C14	-	107.6	107.6
Bağ açıları (°)				H12-C11-H13	109.5	107.9	107.9
C1-C2-C3	117.7	118.0	118.0	H12-C11-C14	-	112.2	112.2
C2-C3-N20	124.2	123.1	123.3	H13-C11-C14	-	112.2	112.2
C3-N20-C4	116.2	117.5	117.4	C11-C14-H15	-	109.5	109.5
N20-C4-C18	124.6	124.8	124.8	C11-C14-H16	-	111.1	111.1
C4-C18-C1	117.8	117.2	117.3	C11-C14-H17	-	111.1	111.1
C18-C1-C2	119.5	119.4	119.2	H15-C14-H16	-	108.2	108.2
C2-C3-H5	117.9	120.6	119.9	H15-C14-H17	-	108.2	108.2
N20-C3-H5	117.9	116.3	116.9	H16-C14-H17	-	108.6	108.6

^aX-Ray verileri referans makaleden alınmıştır. [84]

4.1.2. Etil 6-Kloronikotinat Molekülünün Titreşim Spektrumları ve İşaretlemeler

Titreşim spektroskopisi bir molekül tarafından absorbe edilen ışığın dalga boylarının belirlenmesinde yardımcı olmaktadır. Bu bölümde etil 6-kloronikotinat molekülünün spektroskopik işaretlemelerinin elde edilmesi için frekans hesaplama analizi yapılmıştır. Tablo 4.3.'de deneysel (FT-IR, FT-Raman ve dispersif Raman) ve B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak hesaplanan teorik dalga sayıları

potansiyel enerji dağılımlarının (PED) işaretlemeleri ile birlikte vermiştir. Titreşim işaretlemelerinde VEDA [91] programı kullanılmış, PED yüzdelerine göre titreşim türleri belirlenmiştir. E6KN molekülünün titreşim işaretlemelerinin en doğru şekilde yapılması için Gaussview [39] animasyon programı kullanılmış, böylece moleküle ait titreşimler tek tek incelenmiştir. Hesaplanan ve deneysel olarak gözlemlenen titreşimler arasında farklılıklar oluşmuştur. Genellikle hesaplanan titreşim dalga sayıları deneysel değerlerden daha yüksektir. Bunun nedeni elektron korelasyon etkilerinin kombinasyonundan kaynaklanmaktadır. Farklılığın diğer bir nedeni ise teorik dalga sayılarının vakum ortamında bulunan serbest molekül için, deneysel dalga sayılarının ise katı formda bulunan moleküle göre kaydedilmesindedir. Deneysel değerlerle teorik değerlerin daha uyumlu olması için hesaplanan harmonik dalga sayıları 1700 cm^{-1} e kadar $0.983 \cdot 1700 \text{ cm}^{-1}$ den daha büyük değerler için 0.958 ölçekleme faktörü ile çarpılmıştır [92]. E6KN molekülünün teorik-deneysel IR ve Raman spektrumları Şekil 4.3.-4.4. de, dispersif Raman spektrumu ise Şekil 4.5. de verilmiştir. Deneysel ve teorik titreşimler arasındaki uyumun anlaşılabilmesi için farklı spektrum türleri için tek tek çizilen korelasyon grafikleri ise Şekil 4.6. da verilmiştir.

E6KN molekülü 20 atomdan oluşmaktadır. Lineer olmayan moleküllerdeki titreşim sayısı bildiğimiz üzere $3N-6$ formülü kullanılarak hesaplanmaktadır. Bu formül kullanılarak E6KN molekülünün temel titreşim sayısının 54 olduğu ve bu titreşimlerin Infrared ve Raman spektrumlarında aktif olduğu görülmüştür. Temel titreşim işaretlemeleri molekülde bulunan atomlar arasında oluşan titreşim türlerine bağlı olarak yapılmıştır. Bu işaretlemeler yapılırken moleküle ait titreşim dalgasayıları literatürde bulunan deneysel ve teorik çalışmalarla mukayese edilerek sonuçlar yorumlanmıştır. Infrared ve Raman spektrumlarında kuvvetli pikler genellikle karakteristik özellik göstermektedir. Bu titreşimlerin en önemlilerinden bahsetmek istersek; gerilme titreşim modlarında CH, CC, CN, CCl, CO, düzlem-içi bükülme titreşim modlarında ise CCH, CCC, CCN, CH₂, CH₃ olduğunu söyleyebiliriz. Molekülün düşük simetrisi nedeniyle özellikle parmak izi bölgesinde halka titreşimlerinin ve halka ile yer değişimli (substituent) atomlar arasında oluşan titreşimlerin karışık modda olduğu görülmüştür. En zor işaretlemeler halka ve yer değişimli atomların titreşimlerinden kaynaklanan karışık türdeki titreşimlerin belirlenmesinde olmuştur.

Aromatik moleküllerde C-H gerilme titreşimleri genellikle 3000-3100 cm^{-1} aralığında, düzlem-içi ve düzlem-dışı bükülme titreşimleri sırasıyla 1275-1000 cm^{-1} ve 900-690 cm^{-1} aralığında gözlemlenir [93]. Etil 6-kloronikotinat molekülünün B3LYP/ 6-311++G(d,p) metodu kullanılarak hesaplanan C-H halka gerilme titreşimleri 3063 ve 3081 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Aynı titreşim deneysel olarak FT-IR spektrumunda 3065 ve 3095 cm^{-1} de, FT-Raman spektrumunda ise 3053 cm^{-1} de kaydedilmiştir. Molekülün potansiyel enerji dağılımı (PED) incelendiğinde bu titreşim modları (ν_1 - ν_3) yaklaşık olarak %100 lük katkılarından dolayı saf titreşim modları olarak tanımlanabilirler. Tablo 4.3. de tüm titreşimler potansiyel enerji dağılımları ile birlikte listelenmiştir. Bahsedilen bu modlar E6KN molekülünde C1-H6, C3-H5, C18-H19 atomları arasında gerçekleşen titreşimlere aittir.

C-H halka titreşim frekansları CH_2 ve CH_3 titreşim frekanslarına göre daha yüksek değerlerde bulunmaktadır. Aromatik halka sistemlerinde genellikle elektron veren grup olarak adlandırılabilen metil grubuna ait C-H gerilme titreşimlerinin asimetric olarak 2980 cm^{-1} , simetric olarak ise 2870 cm^{-1} de gerçekleşmesi beklenir [94-97]. Gerilme titreşim türlerinde asimetric ve simetric ifadeleri sıkça kullanılmaktadır. CH_2 ve CH_3 titreşimlerinin tam tersi şekilde halka gerilme titreşimlerinde simetric olanlar asimetric olanlardan daha yüksek frekans değerine sahiptirler. Literatürde nikotinic asit etil ester molekülünde zayıf şekilde FT-IR ve FT-Raman spektrumunda 2900 cm^{-1} de gözlemlenen bu titreşim simetric CH_3 gerilme titreşimi olarak işaretlenmiştir. Aynı çalışmada CH_3 asimetric gerilme titreşimi FT-IR spektrumunda kuvvetli pik olarak 2990 cm^{-1} , FT-Raman spektrumunda 3020 cm^{-1} gözlemlenmiştir. CH_2 simetric ve asimetric titreşimleri sırasıyla kuvvetli pik olarak 2940 cm^{-1} ve 2980 cm^{-1} de FT-Raman spektrumunda gözlemlenmiştir [90]. Çalışılan molekülün FT-IR spektrumunda asimetric CH gerilmeleri 2983 ve 2938 cm^{-1} de, FT-Raman' da 2998 ve 2971 cm^{-1} de ve dispersif Raman spektrumunda 2973 ve 2939 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. CH_2 ve CH_3 gruplarının simetric CH titreşimleri FT-IR spektrumunda 2908 ve 2875 cm^{-1} de, FT-Raman spektrumunda 2902 ve 2850 cm^{-1} de, dispersif Raman spektrumunda ise 2878 cm^{-1} gözlemlenmiştir. Bu titreşimlere ait potansiyel enerji dağılımları %99-%100 olduğundan saf titreşimler olarak adlandırılabilir. E6KN molekülünde bahsedilen titreşimler CH_3 grubu için C14-H15, C14-H16, C14-H17, CH_2 grubu için C11-H12, C11-H13 atomları arasında gerçekleşmiştir.

Halkada gerçekleşen C-C gerilme titreşimleri spektroskopik analizlerde son derece önemli ve karakteristiktir. Varsányi tarafından yapılan çalışmaya göre [98] C-C titreşimleri farklı frekans aralıklarında farklı yoğunlukta titreşim göstermektedir. Bu aralıklar 1625-1590, 1575-1590, 1470-1540, 1430-1465 ve 1280-1380 cm^{-1} olarak verilmiştir. Benzen ya da piridin gibi altı atomlu aromatik halkalarda iskelet titreşimlerinden kaynaklanan iki ya da üç bant bulunmaktadır. Bunların en kuvvetlileri genellikle 1500 cm^{-1} yakınlarında bulunmaktadır [99]. E6KN molekülünde B3LYP metodu kullanılarak 1500 cm^{-1} yakınlarında 1568 ve 1595 cm^{-1} de kuvvetli C-C titreşimi olarak işaretlenmiştir. Aynı titreşim türü deneysel olarak FT-IR spektrumunda 1564 ve 1590 cm^{-1} de, FT-Raman da 1596 cm^{-1} dalga sayısı değerinde ve dispersif Raman da 1592 cm^{-1} de kaydedilmiştir. C-C titreşimlerine en büyük katkı Tablo 4.3.'de görüleceği üzere 1260 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Potansiyel enerji dağılımlarında C-C gerilme titreşimleri diğer halka titreşimleri ile karışık titreşim türü olarak bulunmasına rağmen, bu titreşim türünde deneysel ve teorik değerlerin birbiriyle uyumlu olduğu görülmüştür.

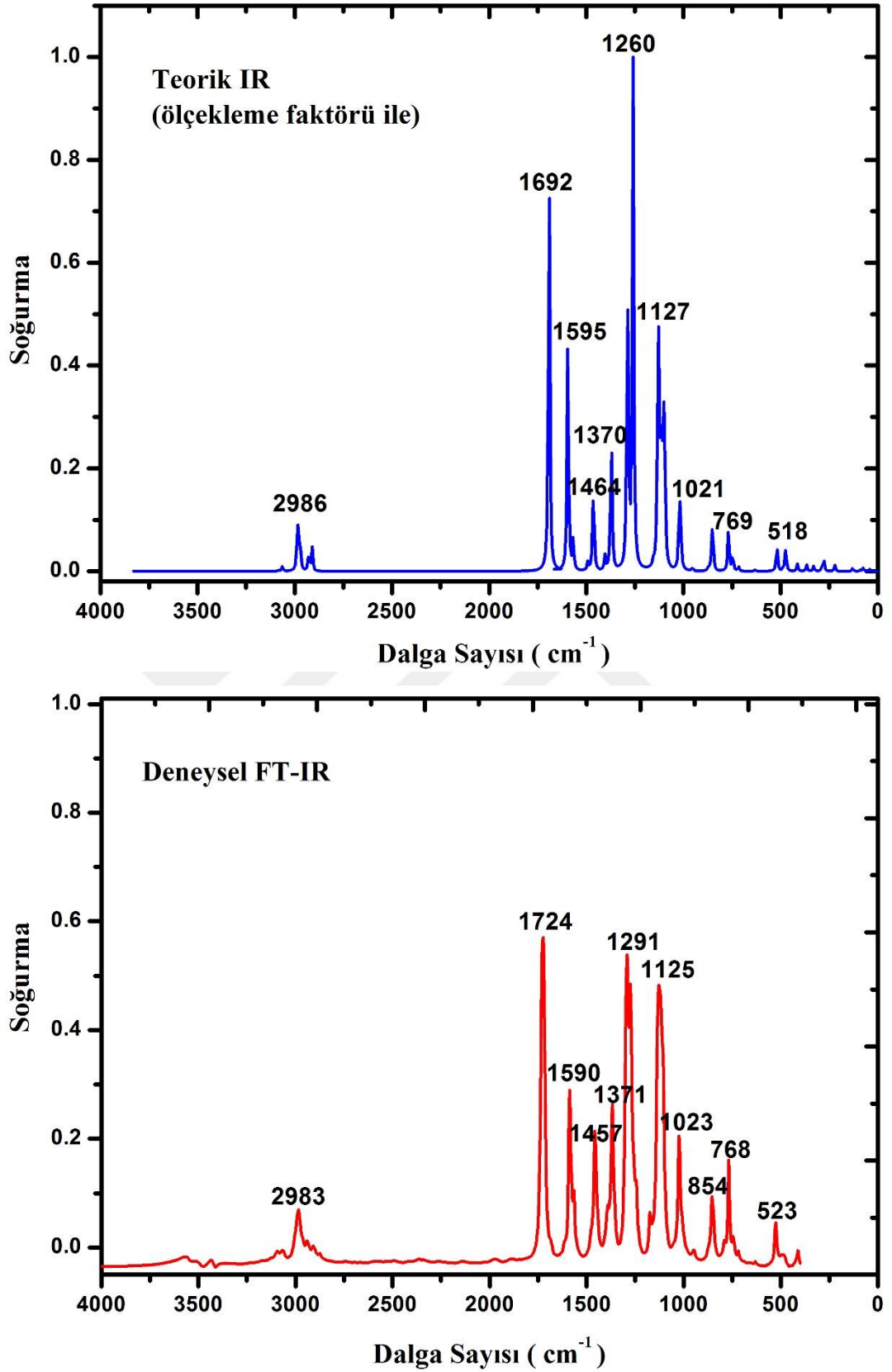
Piridin halkasında diğer titreşim türleriyle çakıştığı için belirlenmesi oldukça zor olan C-N titreşimleri literatürde nikotinic asit etil ester molekülü için FT-IR spektrumunda 1030-1600 cm^{-1} , FT-Raman spektrumunda 1030-1590 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir [90]. Bu çalışmada teorik olarak C-N titreşimleri %40 ve %24 PED yüzdelikleriyle 1286 ve 1370 cm^{-1} de hesaplanmıştır (Tablo 4.3.de mod no: v20 ve v18). Deneysel olarak FT-IR spektrumunda 1371 cm^{-1} , FT-Raman spektrumunda 1287 ve 1366 cm^{-1} , dispersif Raman spektrumunda 1368 cm^{-1} de gözlemlenmiştir.

Mooney C-X (X= Cl, Br, I) grubuna ait titreşimlerin 1129-480 cm^{-1} frekans aralığında işaretlemiştir [100]. 4-kloro-2-floroanilin molekülünde FT-IR spektrumunda 858 cm^{-1} de (C-Cl gerilme, 78 %TED), IR ve Raman'da 575 cm^{-1} de (C-Cl düzlem-içi), Raman spektrumunda 323 cm^{-1} de (C-Cl düzlem-dışı deformasyon) olduğu görülmüştür [101]. Çalışmamızda C-Cl titreşimleri farklı türdeki karışık titreşimler olarak 747, 518 ve 473 cm^{-1} de işaretlenmiştir. Deneysel olarak ise FT-IR spektrumunda 746 ve 523 cm^{-1} de, FT-Raman da 750 ve 530 cm^{-1} de, dispersif Raman spektrumunda ise 745 cm^{-1} de gözlemlenmiştir.

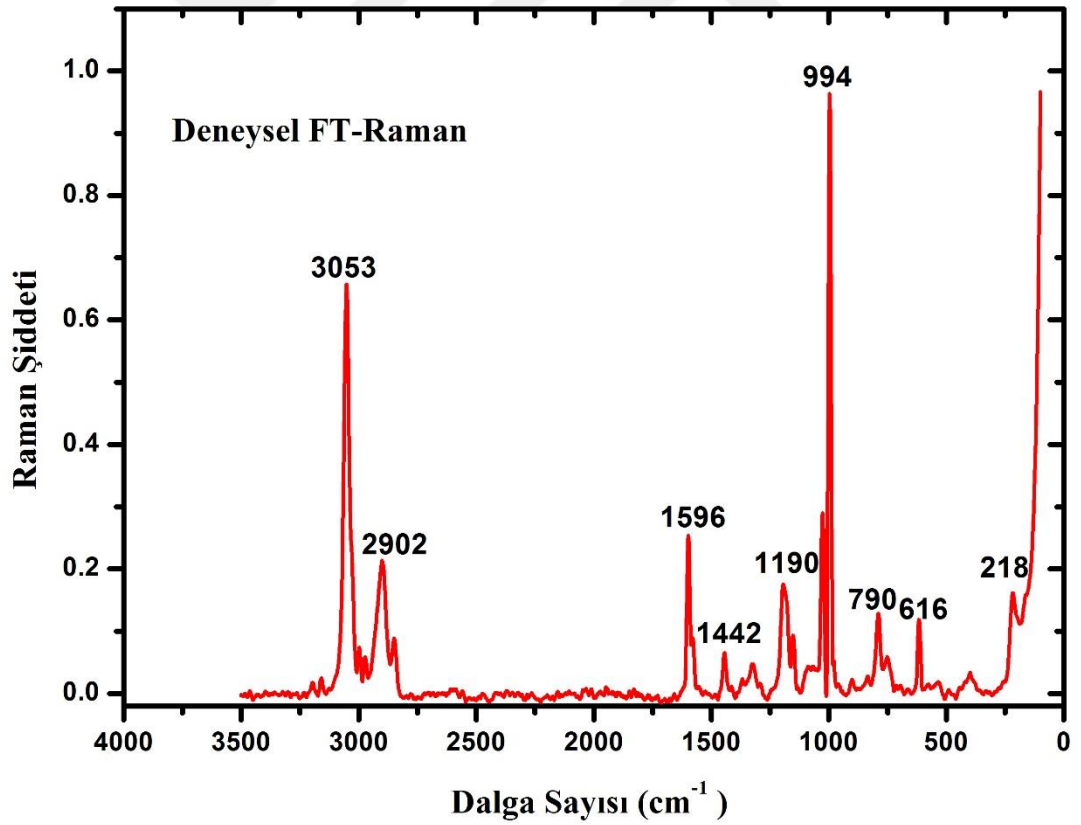
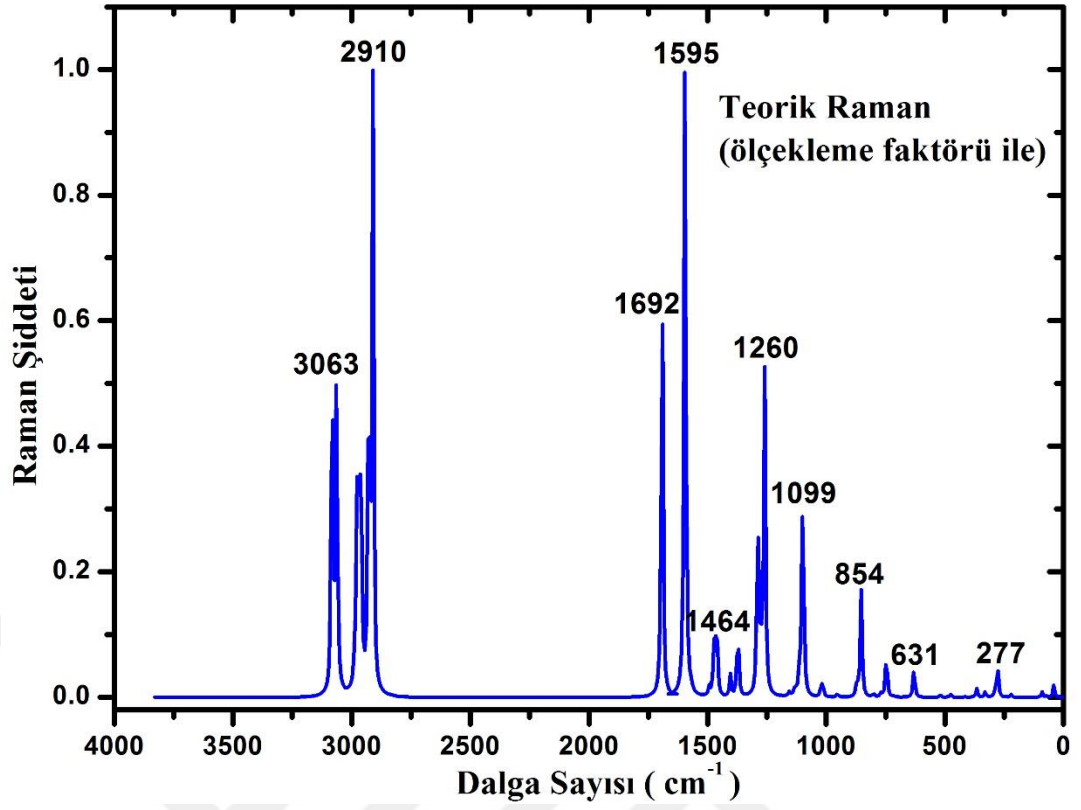
C=O titreşimleri literatürde yapılan çalışmalarda 1700-1800 cm^{-1} de aralığında gözlemlenmektedir [90, 102-104]. Sala ve ark. yapmış olduğu çalışmada C=O gerilme titreşimi 1725 cm^{-1} de kaydedilmiştir [105]. E6KN molekülünde deneysel olarak FT-IR spektrumunda şiddetli pik şeklinde 1724 cm^{-1} dalga sayısı değerinde, dispersif Raman spektrumunda 1725 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. Teorik olarak 1692 cm^{-1} hesaplanmıştır (mod no: v9, PED değeri % 89).

Aromatik bileşiklerde düzlem-içi ve düzlem-dışı C-H bükülme titreşimleri genellikle 1000-1300 cm^{-1} ve 750-1000 cm^{-1} aralığında oluşmaktadır [96,106]. Bu çalışmada C-H bükülme modları düzlem-içi bükülme titreşimleri olarak 1099, 1127, 1133, 1286, 1290, 1370 ve 1464 cm^{-1} de, düzlem-dışı bükülme titreşimleri olarak ise 848, 954 ve 994 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Deneysel değerlere baktığımızda FT-IR spektrumunda bu titreşimler 952, 1125, 1291, 1371 cm^{-1} de, FT-Raman spektrumunda 994, 1287, 1324 ve 1366 cm^{-1} de, dispersif Raman spektrumunda 1291 ve 1368 cm^{-1} de kaydedilmiştir. Teorik ve deneysel sonuçlara dikkat edildiğinde aralarındaki uyumun yüksek olduğu görülmüştür. Potansiyel enerji dağılımları incelendiğinde düzlem-dışı titreşimlerin düzlem-içi titreşimlere göre daha saf titreşimler olduğu görülmektedir.

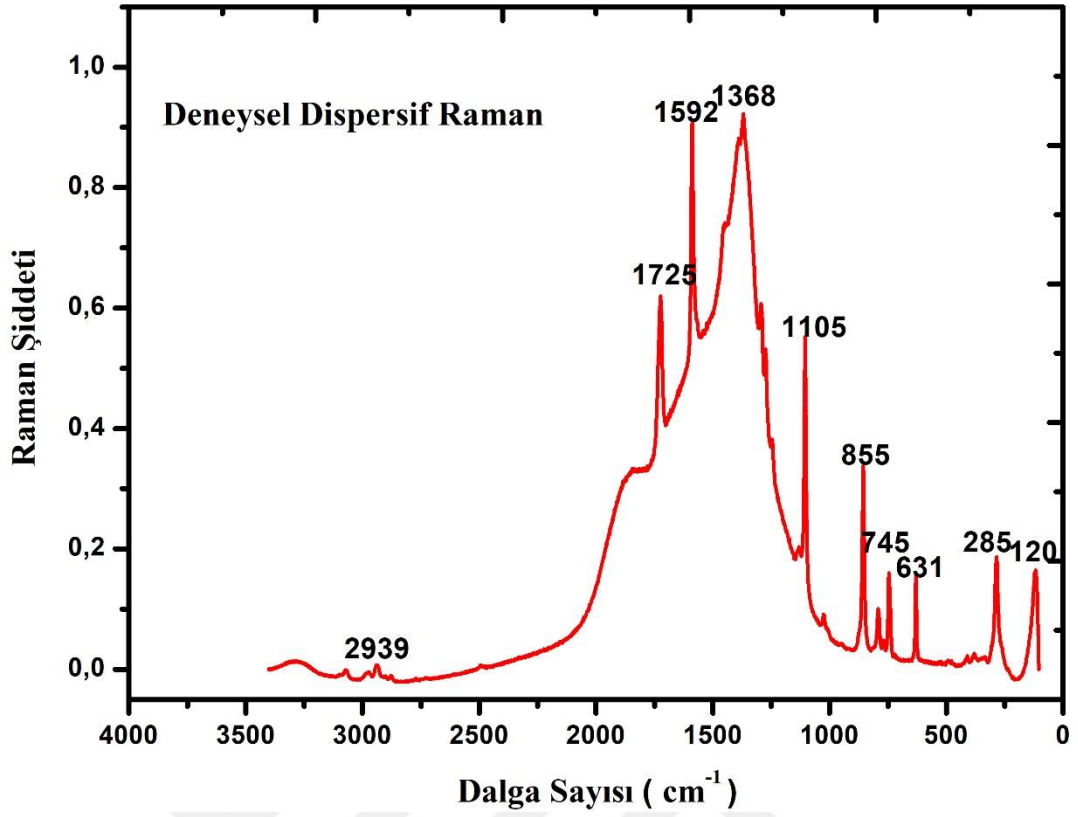
1099 cm^{-1} de hesaplanan titreşim nefes alma titreşimi olarak işaretlenmiştir (FT-Raman 1092 cm^{-1}). Etil grubuna ait CH bükülme titreşimleri makaslama, şemsiye, kıvrıma ve sallanma titreşim türleri olarak sınıflandırılmıştır. Literatürde metilen grubuna ait makaslama titreşimi şiddetli pik olarak infrared spektrumunda 1475 cm^{-1} de kaydedilmiş, aynı titreşim teorik olarak yine 1475 cm^{-1} de işaretlenmiştir [89]. Bu çalışmada E6KN molekülü için bahsedilen makaslama titreşimleri teorik olarak 1462, 1473 ve 1493 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Deneysel olarak FT-IR, FT- Raman ve dispersif Raman spektrumlarında sırasıyla 1457, 1442 ve 1450 cm^{-1} de oluşmuştur. Şemsiye titreşimi ise E6KN molekülünde teorik olarak 1404 ve 1376 cm^{-1} de hesaplanmıştır. FT-Raman da 1412 cm^{-1} de gözlemlenen bu pik şemsiye türü titreşim olarak kabul edilebilir. Çalışılan molekülün sallanma türündeki titreşimleri ise CH₂ için 1156 cm^{-1} de, CH₃ için 1112, 871, 801 ve 366 cm^{-1} de hesaplanmıştır.



Şekil 4.3. E6KN molekülüne ait teorik ve deneysel infared spektrumları



Şekil 4.4. E6KN molekülüne ait teorik ve deneysel Raman spektrumları



Şekil 4.5. E6KN molekülüne ait deneysel dispersif Raman spektrumu

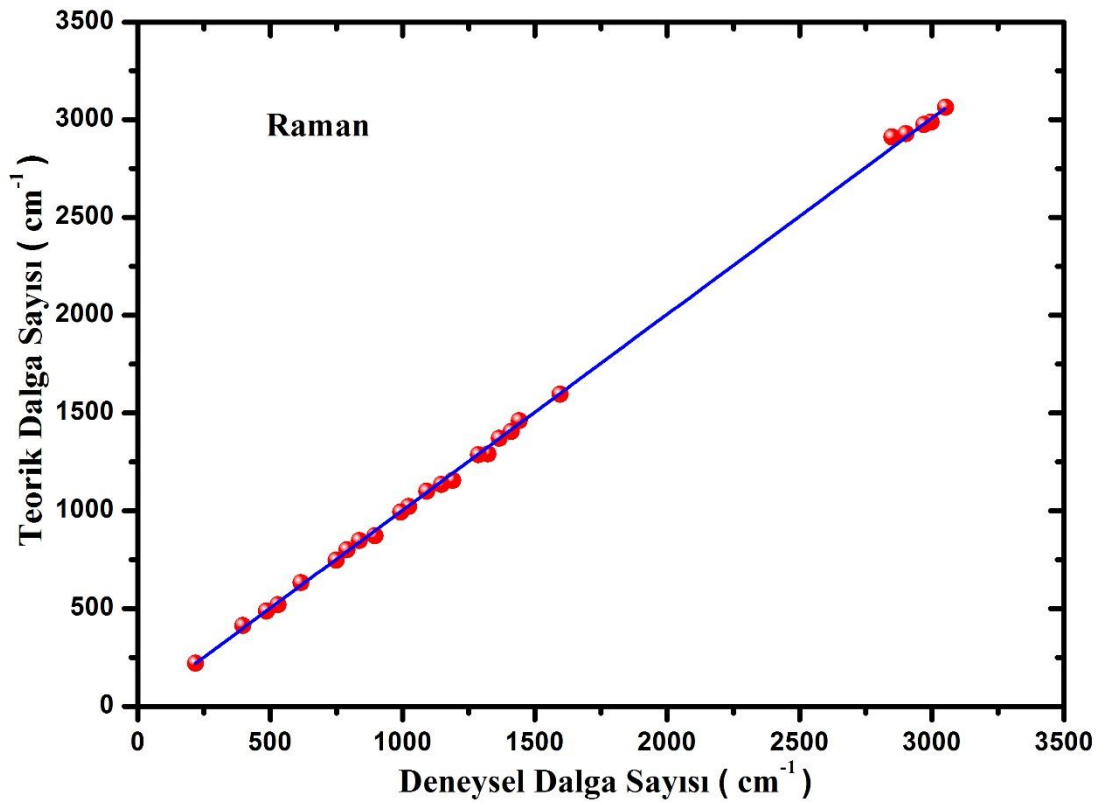
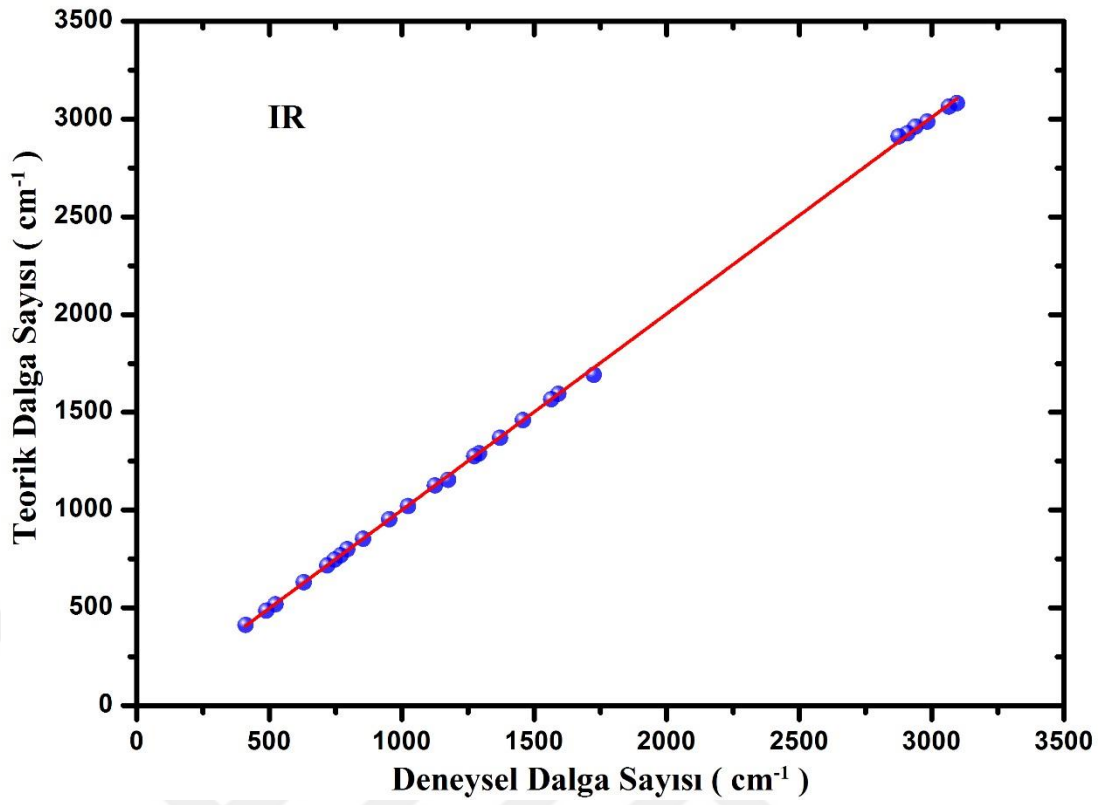
Hesaplamalar sonucu elde ettiğimiz dalga sayısı değerlerinin deneysel olarak kaydedilen değerlerle olan ilişkisini anlamak için, her spektrum türü için ayrı ayrı korelasyon grafikleri çizilmiştir. Şekil 4.6'da verilen grafiklere ait korelasyon denklemleri aşağıdaki gibidir;

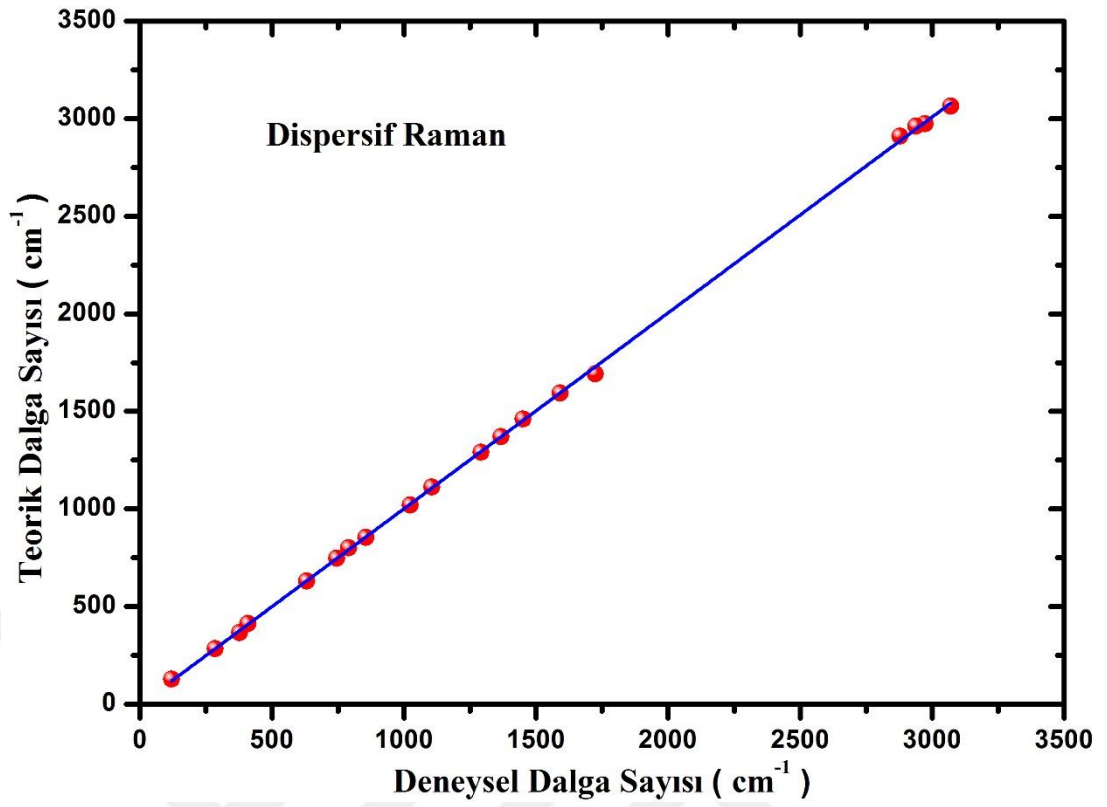
$$\nu_{\text{teorik}} = 1.0042 \nu_{\text{deneysel}} - 4.8879 \quad R^2 = 0.9998 \quad (\text{Infrared spektrumu})$$

$$\nu_{\text{teorik}} = 1.0068 \nu_{\text{deneysel}} - 7.8648 \quad R^2 = 0.9996 \quad (\text{Raman spektrumu})$$

$$\nu_{\text{teorik}} = 1.0042 \nu_{\text{deneysel}} - 4.8879 \quad R^2 = 0.9998 \quad (\text{Dispersif Raman spektrumu})$$

Denklemlerde bulunan değerler incelendiğinde teorik ve deneysel dalga sayılarının arasında iyi bir uyum olduğu açıkça görülmüştür.





Şekil 4.6. E6KN molekülünde dalga sayıları için IR, Raman ve dispersif Raman korelasyon grafikleri

Tablo 4.3. E6KN molekülü için teorik ve deneysel olarak elde edilen dalga sayıları ve bu dalga sayılarına ait titreşim işaretlemeleri

Mod No	Teorik		Deneysel			İşaretlemeler PED ^b (≥10%)
	Frekans	Ölçeklenmiş Frekans ^a	FT-IR	FT-Raman	Dispersif Raman	
v1	3216	3081	3095			vCH _{sym.} (ring) (99)
v2	3198	3063	3065	3053	3070	vCH _{asym.} (ring) (100)
v3	3197	3063				vCH _{asym.} (ring) (99)
v4	3117	2986	2983	2998		vCH _{asym.} (CH ₂ and CH ₃) (99)
v5	3105	2974		2971	2973	vCH _{asym.} (CH ₂ and CH ₃) (100)
v6	3091	2961	2938		2939	vCH _{asym.} (CH ₂ and CH ₃) (99)
v7	3056	2927	2908	2902		vCH _{sym.} (CH ₂ and CH ₃) (99)
v8	3038	2910	2875	2850	2878	vCH _{sym.} (CH ₃) (100)
v9	1766	1692	1724		1725	vC=O (89)
v10	1623	1595	1590	1596	1592	vCC (45), vCN (18), δCCN (19), δCCH _{ring} (10)
v11	1595	1568	1564			vCC (32), vCN (24), δCCN (21)
v12	1519	1493				ρCH ₂ (81), τCOCH (18)
v13	1498	1473				ρCH ₂ (74), τCOCH (11), τCCCN (11)
v14	1489	1464				δCCH _{ring} (31), δCNH (26), vCC (18), δCCN (12), vCN(10)
v15	1487	1462	1457	1442	1450	ρCH ₃ (77), τCOCH (22)
v16	1429	1404		1412		ωCH ₃ (52), τCOCH (32)
v17	1400	1376				ωCH ₃ (53), τCOCH (37)
v18	1393	1370	1371	1366	1368	vCC (26), vCN(20), δCCH _{ring} (23), δCCN (11)
v19	1312	1290	1291	1324	1291	δCNH (50), vCC (18), δCCH _{ring} (10), vCN(10)
v20	1308	1286		1287		vCN (40), vCC(25), δCCH _{ring} (14)
v21	1297	1276	1273			φCH ₂ [δCCH (67), τCOCH (24)]
v22	1282	1260				vCC (54), vCO(16), vCN(11)

Tablo 4.3. (devam)

v23	1176	1156	1175	1190		rCH ₂ [CCH (67), τCOCH (24)]
v24	1153	1133		1148		δCCH _{ring} (51), νCC (20), νCO(10),
v25	1146	1127	1125			νCO (31), νCC(19), δCCH _{ring} (19), δCCN (10)
v26	1131	1112			1105	νCC (15), rCH ₃ (12), νCO(10)
v27	1117	1099		1092		ring breath [νCN (30), νCC(24), νCCl (13)], δCCH _{ring} (16)
v28	1039	1021	1023	1024	1023	ring deformation [δCCC (27), νCC (21), δCCN (21)], νCO(16)
v29	1031	1013				νCC (38), νCO(20), δCCN (11), τCOCH (10), δCCC (10)
v30	1011	994		994		γCH [τCNCH (80)], τCCCN (16)
v31	969	954	952			γCH [τCNCH (81)], τCCCN (10)
v32	886	871		896		νCO (38), νCC(18), rCH ₃ [τCOCH (18)]
v33	868	854	854		855	δCO ₂ (21), νCO (20), νCC(15), δCCO (13)
v34	863	848		837		γCH [τCNCH (78)]
v35	814	801	794	790	791	rCH ₃ [τCOCH (75), rCH ₂ (12)]
v36	782	769	768			τCCCO (44)+ γCH [τCNCH (17)], τCCCN (13)
v37	760	747	746	750	745	δCCN (33), δCO ₂ (18), νCCl (14), νCC(11)
v38	730	718	718			τCCCN (50), τCCCO (25), γCH (10)
v39	642	631	630	616	631	ring def.[νCC (11), δCCN (54), δCCC (23)]
v40	527	518	523	530		νCCl (29), νCC(29), δCCO (25)
v41	494	486	488	487		τCCCN (41), τCNCCl (38)
v42	481	473				δCCO (37), νCCl (20), δCCN(15), δCCC (12)
v43	420	413	410	397	409	γCH [τCCCN (73), τCCCN (23)]
v44	372	366			378	rCH ₃ [δCCO (56), δCO ₂ (22)]
v45	335	329				δNCCl (52), δCCC (15), δCCO (13)
v46	291	286			285	φCH ₃ (31), τCNCCl (17), τCCCN (16)
v47	282	277				δCCN (32), νCC (24), δCCO(21), νCCl (12)
v48	250	246				φCH ₃ [τCOCH (66)], τCCCC(14)

Tablo 4.3. (devam)

v49	224	221	218		δ CCO (36), δ CCC (25), δ NCCI (21)
v50	131	129		120	τ CCCO (64), τ CCCN (20)
v51	91	90			δ CCO (60), δ CCC (28)
v52	74	73			τ CCCO (76), τ CCCN (11)
v53	67	66			τ CCCN (38), τ CCCO(25), τ CCCC (21), τ COCH(10)
v54	37	37			τ CCCO (88)

^aÖlçeklendirilmiş Frekans: Dalgasayıları: 0-1700 cm^{-1} aralığında 0.983, 1700-4000 cm^{-1} aralığında ise 0.958 ölçekleme faktörü ile çarpılmıştır.

^bPED: Potansiyel Enerji Dağılımı, sym: simetrik, asym: asimetrik, v:gerilme, γ : düzlem-dışı bükülme, δ :düzlem-içi bükülme, τ :burulma, ρ : makaslama, ϕ : kıvrırma, r: sallanma, ω : şemsiye, ring: halka, ring breath: halka nefes alma, ring deformation: halka bozulma

4.1.3. Etil 6-Kloronikotinat Molekülünün Doğal Bağ Orbitali (NBO)

Analizi

NBO hesaplamalarında Fock matrisinin ikinci dereceden pertürbasyon teori analizi, elektronların kuvvetli molekül içi hiperkonjugatif etkileşimlerini göstermektedir. Molekül içi etkileşimler $\sigma(\text{C-C})$, $\sigma^*(\text{C-C})$, $\pi(\text{C-C})$, $\pi^*(\text{C-C})$ bağ orbitallerinin örtüşmesi ile oluşur. Bu, sistemin stabilizasyonuna neden olan molekül içi yük transferleri ile sonuçlanır. Ayrıca bu etkileşimler, ilgili bağları zayıflatan C-C anti-bağlanma orbitallerindeki elektron yoğunluk (elektron density-ED) artışı olarak da gözlemlenebilir.

Molekül içi hiperkonjugatif etkileşimler $\sigma(\text{C1-C2})$ bağ orbitalinden $\sigma^*(\text{C2-C3})$ ve $\sigma^*(\text{C1-C18})$ anti-bağ orbitallerine sırasıyla 3.61 ve 2.50 kcal/mol düşük stabilizasyon enerjileri ile gerçekleşmiştir. $\sigma(\text{C1-C18})$ orbitalinden, $\sigma^*(\text{C4-C17})$, $\sigma^*(\text{C4-C18})$ $\sigma^*(\text{C2-C8})$ ve $\sigma^*(\text{C1-C2})$ orbitallerine geçiş sırasıyla 4.76, 3.16, 2.76 ve 2.76 kcal/mol değerindeki enerjilerle sonuçlanmıştır. Piridin halkasında bulunan $\sigma(\text{C2-C3})$, $\sigma^*(\text{C1-C2})$ ile etkileşerek 3.78 kcal/mol enerji değeri ile düşük stabilizasyona neden olmuştur. Tablo 4.4. de E6KN molekülünde bulunan orbitaller arasında gerçekleşen etkileşimler detaylı olarak listelenmiştir. Bu analizle, aromatik halkada bulunan konjuge bağların elektron yoğunluk değeri (ED) kuvvetli delokalizasyonun olduğunu açıkça göstermektedir.

NBO analizinde, bazen verici ve alıcı orbital etkileşimleri diğer etkileşimlere göre daha büyük stabilizasyon enerji değeri ile sonuçlanır. Tablo 4.4.'de gösterildiği gibi $\pi(\text{C1-C18})$ orbitalinden $\pi^*(\text{C2-C3})$ ve $\sigma^*(\text{C4-N20})$ anti-bağ orbitallerine geçiş 16.25 ve 29.55 kcal/mol stabilizasyon enerjileri ile yüksek delokalizasyona yol açmaktadır. Molekülde bulunan yüksek stabilizasyon enerjisine sahip diğer bir etkileşim ise C4-N20 atomlarının π^* anti-bağlanma orbitali ile 95.02 ve 109.84 kcal/mol enerjilerine sahip olan C1-C18 ve C2-C3 atomlarının π^* anti bağlanma orbitalleri arasında gerçekleşmiştir. Buna ilave olarak E6KN molekülünde kuvvetli molekül içi hiperkonjugatif etkileşimler meydana gelmiştir. Bu etkileşimler LP(3) C17 \rightarrow $\pi^*(\text{C4-N20})$ ve LP(2) O10 \rightarrow $\pi^*(\text{C8-O9})$ şeklinde 15.33 ve 47.13 kcal/mol enerjileri ile gerçekleşmiştir.

Tablo 4.4. E6KN molekülünde orbitaller arası etkileşimler

Verici(i)	Tür	ED/e	Alıcı (j)	Tür	ED/e	E ^{(2)a} (kcalmol ⁻¹)	E(j)-E(i) ^b (a.u)	F(i,j) ^c (a.u)
C1-C2	σ	1.974	C1-C18	σ^*	0.016	2.50	1.29	0.051
			C2-C3	σ^*	0.031	3.61	1.27	0.060
C1-C18	σ	1.972	C1-C2	σ^*	0.021	2.76	1.28	0.053
			C2-C8	σ^*	0.066	2.76	1.14	0.051
			C4-C17	σ^*	0.061	4.76	0.86	0.058
			C4-C18	σ^*	0.038	3.16	1.26	0.057
C1-C18	π	1.651	C2-C3	π^*	0.321	16.25	0.29	0.061
			C4-N20	σ^*	0.032	29.55	0.26	0.074
C2-C3	σ	1.981	C1-C2	σ^*	0.021	3.78	1.28	0.062
C2-C3	π	1.626	C1-C18	π^*	0.016	22.98	0.29	0.074
			C4-N20	π^*	0.427	16.40	0.25	0.059
			C8-O9	π^*	0.256	21.02	0.28	0.070
C2-C8	σ	1.973	O10-C11	σ^*	0.033	3.55	0.93	0.051
C3-N20	σ	1.976	C4-C17	σ^*	0.061	5.26	0.97	0.064
C4-C17	σ	1.987	C3-N20	σ^*	0.015	3.30	1.24	0.057
C4-N20	π	1.730	C1-C18	π^*	0.263	11.20	0.34	0.055
			C2-C3	π^*	0.321	24.86	0.34	0.083
C8-O9	π	1.983	C2-C3	π^*	0.321	4.18	0.40	0.040
Cl7	LP(3)	1.909	C4-N20	π^*	0.427	15.33	1.85	0.151
O9	LP(2)	1.850	C8-O10	σ^*	0.096	31.84	0.63	0.129
			C2-C8	σ^*	0.066	17.79	0.68	0.101
O10	LP(2)	1.791	C8-O9	π^*	0.256	47.13	0.34	0.114
N20	LP(1)	1.898	C4-C18	σ^*	0.038	10.50	0.89	0.087
C4-N20	π^*	0.032	C1-C18	π^*	0.263	95.02	0.03	0.082
			C2-C3	π^*	0.031	109.84	0.03	0.083

^a E⁽²⁾: Hiperkonjugatif etkileşimlerin enerjisi (stabilizasyon enerjisi).

^b Verici (i) ve alıcı (j) NBO orbitalleri arasındaki enerji farkı

^c F (i, j): i ve j NBO orbitalleri arasındaki Fock matris elemanıdır.

4.1.4. Etil 6-Kloronikotinat Molekülünün NMR Analizi

Manyetik özelliklerin en doğru şekilde hesaplanması molekül geometrilerinin tahmin edilmesinde önemli rol oynamaktadır. Etil 6-kloronikotinat molekülünün nükleer manyetik rezonans (NMR) analizi deneysel spektrumlar ve kuantum kimyasal hesaplama sonuçları kullanılarak yapılmıştır. NMR hesaplamalarında E6KN molekülünün minimum enerjiye sahip optimize olmuş yapısı ele alınmıştır. Teorik hesaplamalar DFT/ B3LYP ve GIAO (gauge-including atomic orbital) metoduyla 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak DMSO çözeltisi içerisinde elde edilmiştir. E6KN molekülünün teorik ve deneysel ¹H ve ¹³C kimyasal kaymaları Tablo 4.5.'de listelenmiştir. Tabloda listelenen atomlar Şekil 4.1. deki E6KN molekülünün optimize

yapısında bulunan atomlarla aynı şekilde numaralandırılmıştır. Çalışılan molekülün deneysel ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 4.7.'de gösterilmiştir.

Organik moleküllerin aromatik protonlarında kimyasal kayma değerleri genellikle 7.00-8.00 ppm aralığında bulunmaktadır. E6KN molekülünün aromatik halkasında bulunan protonlara ait (^1H) NMR sinyalleri deneysel olarak 7.64-8.85 ppm aralığında gözlemlenmiştir. Bahsedilen protonlar için teorik değerler ise 7.61-9.13 ppm aralığında hesaplanmıştır. Molekülde bulunduğu konum nedeniyle H5 atomunun kimyasal kayma değeri (elektronik çevresine bağlı olarak) daha büyük değerde hesaplanmıştır. H19 atomunun kimyasal kayma değeri halkada bulunan protonlar arasında en küçük değere sahiptir. Bu duruma halkada bulunan klor (C7) atomu ve / ve ya DMSO çözücü etkilerinin neden olabileceği düşünülmüştür.

Metilen (CH_2) ve metil (CH_3) grubunda bulunan hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri deneysel olarak 4.32 ve 1.31 ppm olarak kaydedilmiştir. Teorik olarak fonksiyonel grup protonları H12-H13 atomları için 4.25 ppm, H15-H16, H17 atomları için 1.35-1.50 ppm değerlerinde hesaplanmıştır. Metil protonlarının 1.31 ppm de gerçekleşen rezonansı ve yakınlarında bulunan komşu iki proton nedeniyle sinyal üçe yarılmıştır. Literatürde metil grubunda bulunan hidrojen atomlarına ait kimyasal kayma değerleri perdeleme etkisi nedeniyle deneysel olarak 2.256 ve 2.495 ppm de gözlemlenmiştir [99]. Yapısında metilen grubu bulunan bir molekül için metilen protonlarına ait kimyasal kayma değerleri deneysel olarak 4.29 ppm olarak gözlemlenmiştir [107]. Bu değer E6KN molekülüne ait değerlerle uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Aromatik karbonların karakteristik kimyasal kaymaları 100-150 ppm aralığındaki bölgede sinyal verir [108,109]. E6KN molekülünün yapısında 8 adet karbon atomu bulunmaktadır. Bu atomlardan 5 tanesi aromatik piridin halkasında, 3 tanesi ise fonksiyonel grupta yer alır. ^{13}C NMR kimyasal kaymaları karbon atomlarının moleküldeki konumlarına göre yorumlanmaktadır. Deneysel ve teorik olarak C1-C4, C18 ve C8 atomlarının kimyasal kayma değerleri C11 ve C14 atomlarının kimyasal kayma değerlerinden daha büyük değerlerde gözlemlenmiş ve hesaplanmıştır. Karbonil grubunda bulunan karbon (C8) atomu için ^{13}C NMR spektrumunda kimyasal kayma değeri 164.50 ppm de gözlemlenmiştir. Metilen (CH_2) ve metil (CH_3) grubunun

rezonansları birbirine yakın şiddetlerde 62.09 ve 14.65 ppm de gözlemlenmiştir. Tablo 4.5.'de hesaplanan değerler deneysel değerlerle birlikte listelenmiştir. Hesaplanan ve kaydedilen sonuçlar literatürde bulunan diğer sonuçlarla uyum içerisindedir [99,107]. Deneysel ve teorik kimyasal kayma değerleri arasında oluşan uyumun gösterilmesi için korelasyon grafikleri çizilmiştir. Bahsedilen grafikler toplam kimyasal kaymalar, ^1H ve ^{13}C olacak şekilde Şekil 4.8-9 da gösterilmiştir. Grafiklere ait deneysel kimyasal kayma (δ_{deneysel}) ve teorik kimyasal kayma (δ_{teorik}) değerleri arasındaki ilişkiler E6KN molekülü için aşağıda gösterildiği şekilde elde edilmiştir.

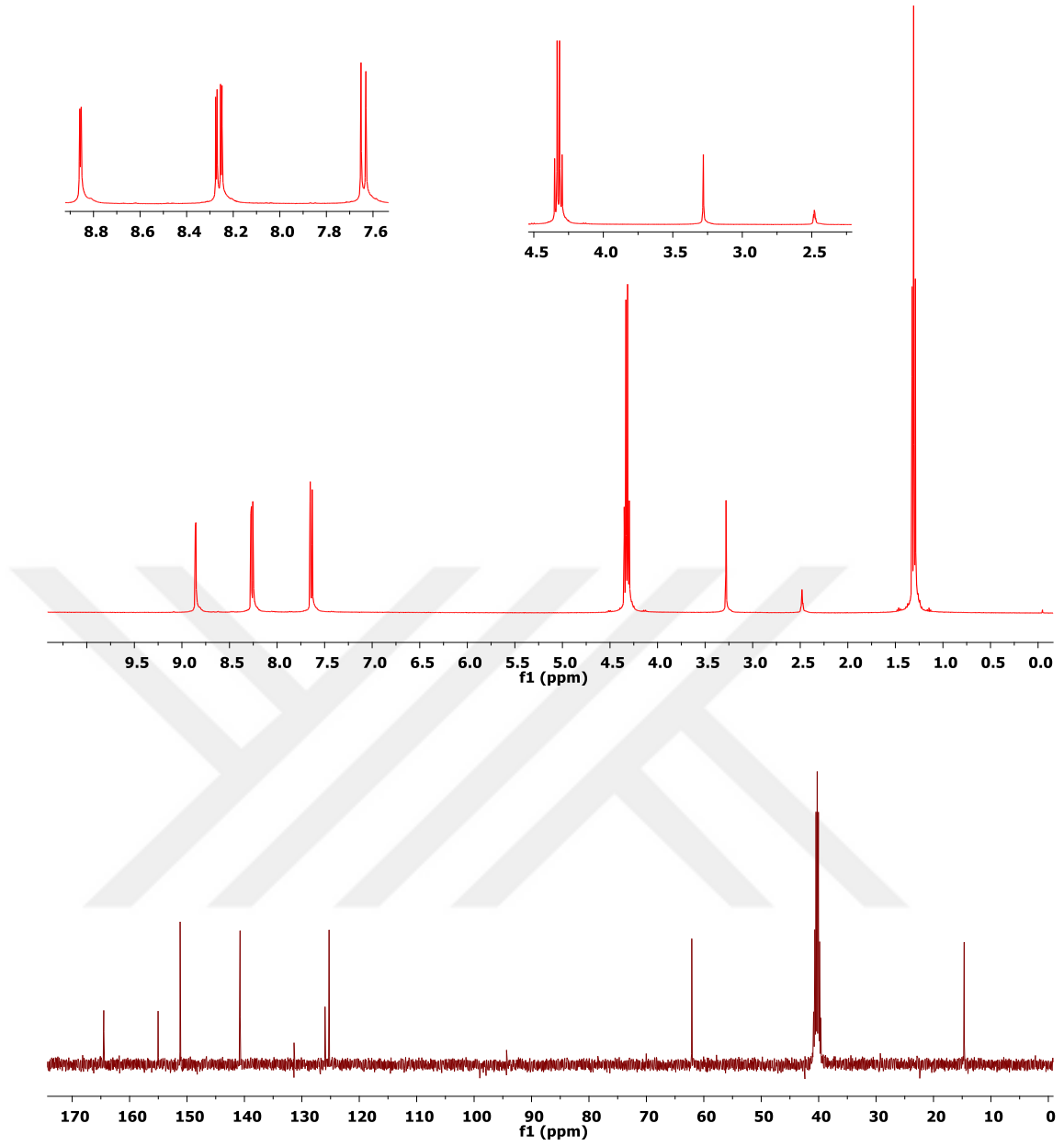
$$\delta_{\text{teorik}} (\text{ppm}) = 1.0495 \delta_{\text{deneysel}} - 0.2827 \quad R^2 = 0.9993 \quad (\text{Toplam})$$

$$\delta_{\text{teorik}} (\text{ppm}) = 1.0135 \delta_{\text{deneysel}} + 0.0400 \quad R^2 = 0.9978 \quad ({}^1\text{H NMR})$$

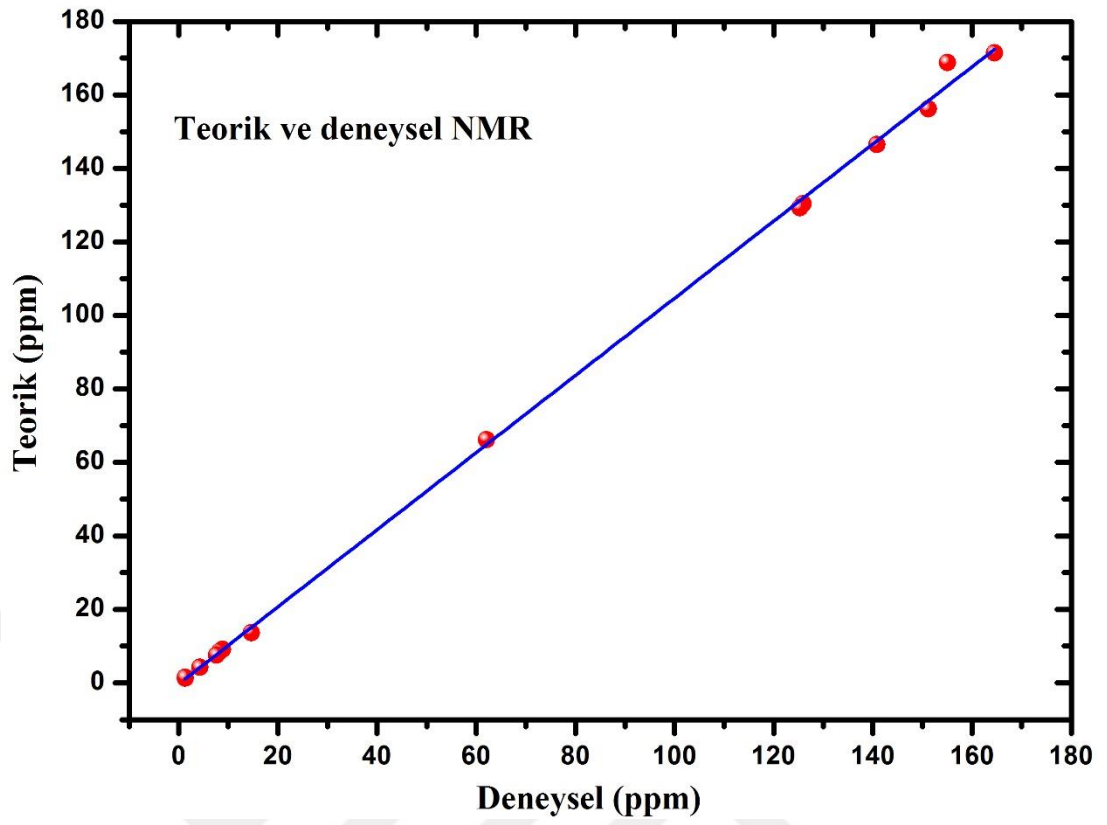
$$\delta_{\text{teorik}} (\text{ppm}) = 1.0569 \delta_{\text{deneysel}} - 1.3125 \quad R^2 = 0.9974 \quad ({}^{13}\text{C NMR})$$

Tablo 4.5. E6KN molekülünün deneysel ve teorik (B3LYP/6-311++G(d,p)) ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kaymaları

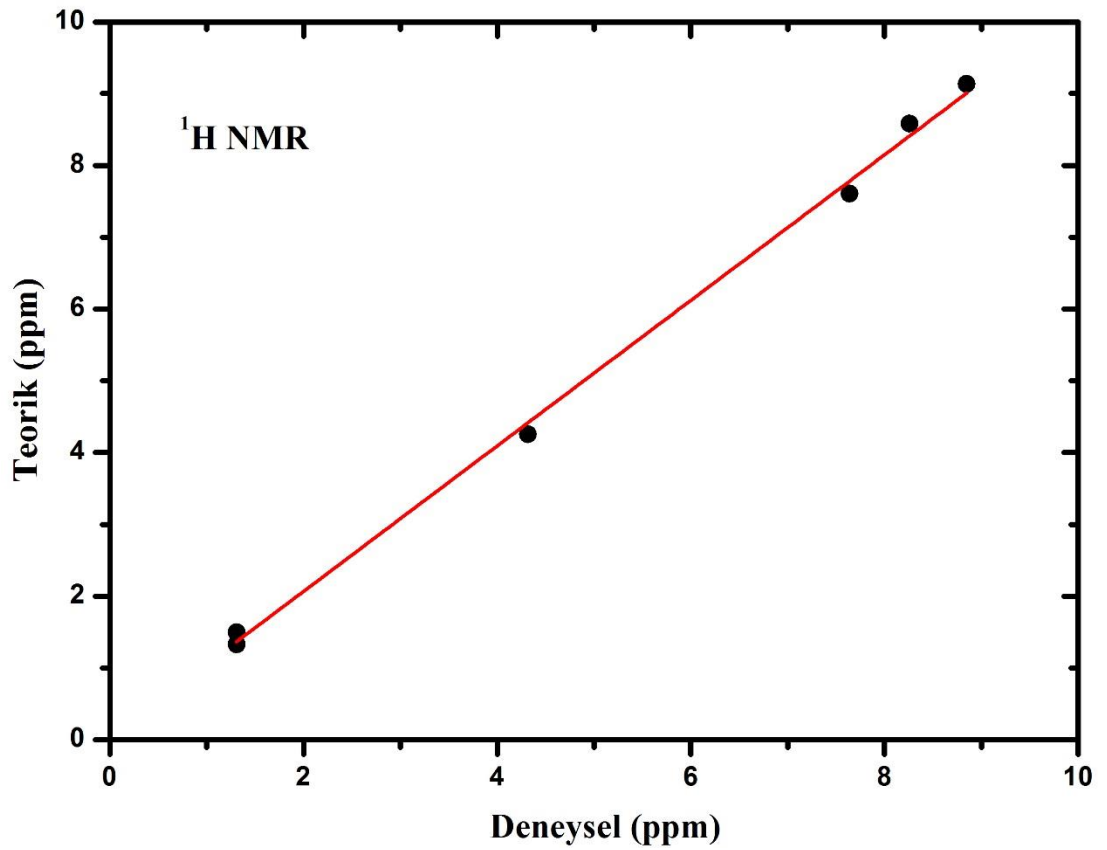
Atom	Deneysel	Teorik
C(1)	140.80	146.06
C(2)	125.92	130.25
C(3)	151.19	157.01
C(4)	155.04	169.32
C(8)	164.50	171.57
C(11)	62.09	65.85
C(14)	14.65	13.60
C(18)	125.26	129.49
Atom	Deneysel	Teorik
H(5)	8.85	9.22
H(6)	8.26	8.61
H(12)	4.32	4.27
H(13)	4.32	4.27
H(15)	1.31	1.32
H(16)	1.31	1.49
H(17)	1.31	1.50
H(19)	7.64	7.61

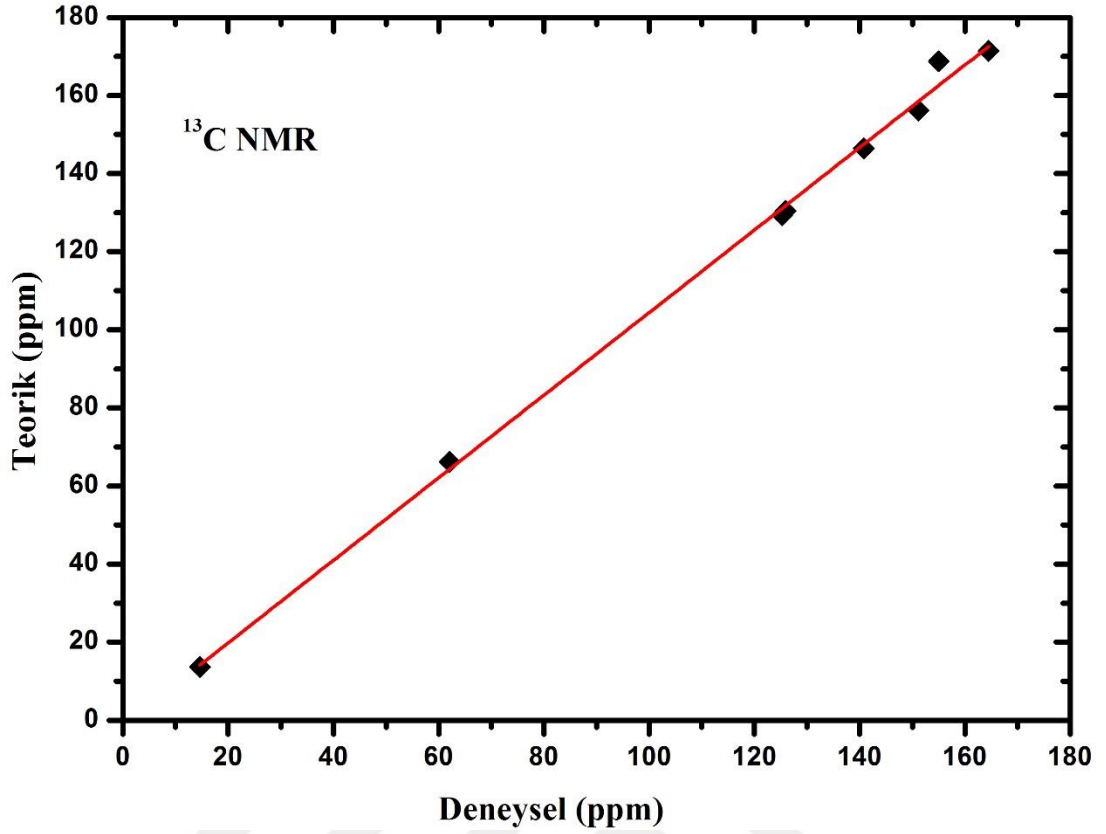


Şekil 4.7. E6KN molekülünün deneysel ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları



Şekil 4.8. E6KN molekülünün teorik ve deneysel NMR korelasyon grafiği





Şekil 4.9. E6KN molekülünün proton ve karbon NMR korelasyon grafikleri

4.1.5. Etil 6-Kloronikotinat Molekülünün Elektronik Özellikleri

4.1.5.1. UV Analizi

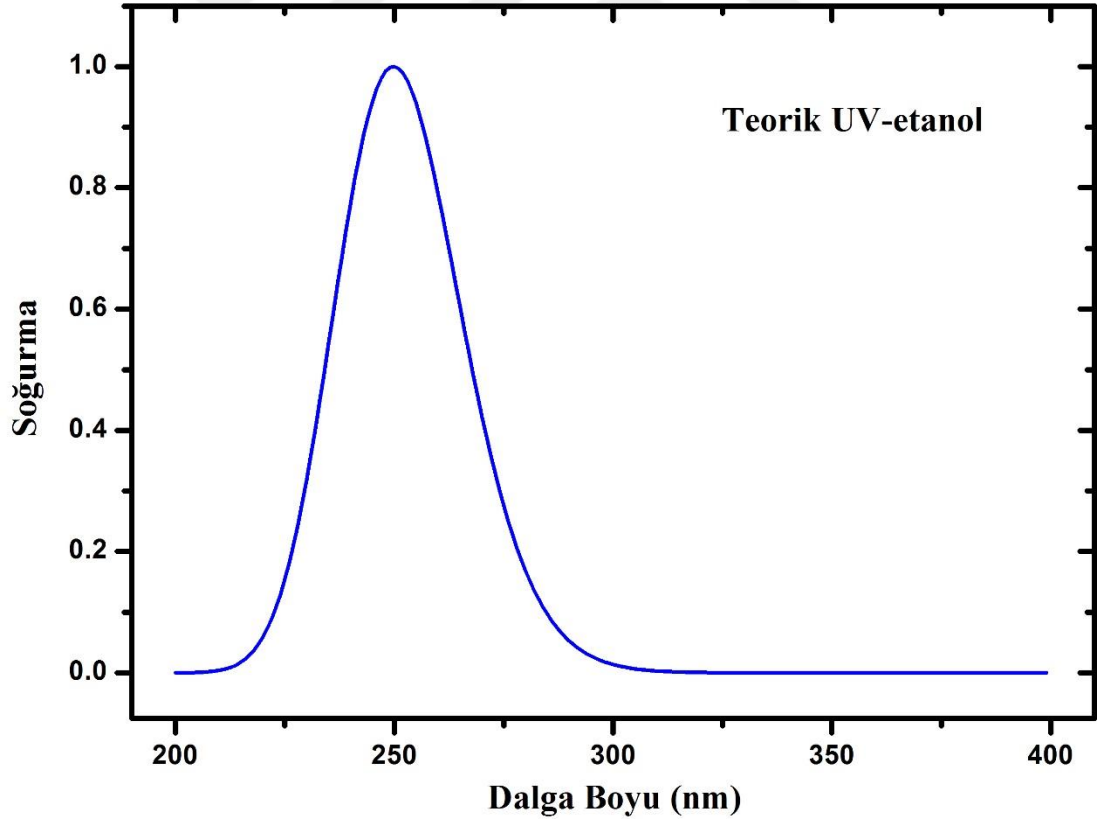
Bir molekülün elektronik soğurma spektrumunun TD-DFT (Time-Dependent-Density Functional Theory) hesaplamaları ile teorik olarak incelenmesi sıklıkla kullanılan yöntemlerden biridir. Bu nedenle taban enerji durumundaki optimize yapı kullanılarak E6KN molekülünün absorpsiyon dalga boyları, uyarılma enerjileri ve osilatör şiddetleri B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile TD-DFT hesaplamaları çerçevesinde elde edilmiştir. Bahsedilen elektronik değerler ve elektronik geçişlere ait olası major katkılar GaussSum 2.2. [110] programı kullanılarak elde edilmiş ve Tablo 4.6.'da listelenmiştir. Deneysel UV spektrumu ise teorik değerlerle kıyaslanabilmesi için yine aynı şekilde çalışılan molekülün etanol çözücü içerisinde çözülmesiyle elde edilmiştir.

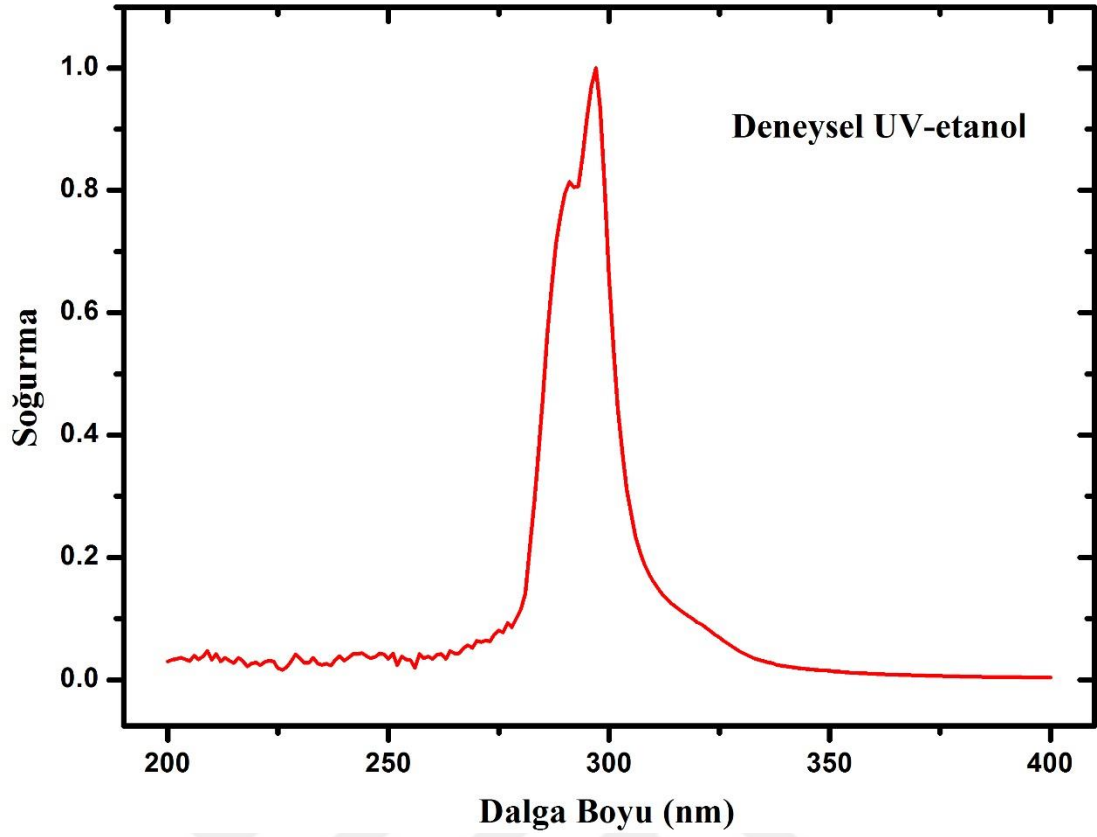
Yapılan hesaplamalar sonucunda TD-DFT metodunda soğurma bant değerleri etanol çözücüsü içerisinde 266.67, 249.79, 243.36 nm, çözücü olmadan (gaz fazında)

ise 274.23, 248.15 ve 245.18 nm değerlerinde hesaplanmıştır. Deneysel olarak ise Tablo 4.6.'da görüldüğü gibi 296.85 ve 290.00 nm olarak kaydedilmiştir.

Tablo 4.6. E6KN molekülünün deneysel-teorik soğurma dalga boyları, uyarılma enerjileri (E), osilatör şiddetleri (f) ve elektronik geçiş türleri

Deneysel		TD-DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)			
λ (nm)	E (ev)	λ (nm)	E (ev)	f	Major Katkı
Etanol					
296.85	4.1771	266.67	4.6499	0.0006	H-1 \rightarrow L (97%)
290.00	4.2758	249.79	4.9642	0.3252	H \rightarrow L(76%),H \rightarrow L+1 (13%)
		243.36	5.0953	0.0000	H-2 \rightarrow L (95%)
Gaz					
		274.23	4.5217	0.0005	H-1 \rightarrow L (97%)
		248.15	4.9971	0.0001	H-2 \rightarrow L (92%)
		245.18	5.0576	0.0028	H-1 \rightarrow L +1(90%)





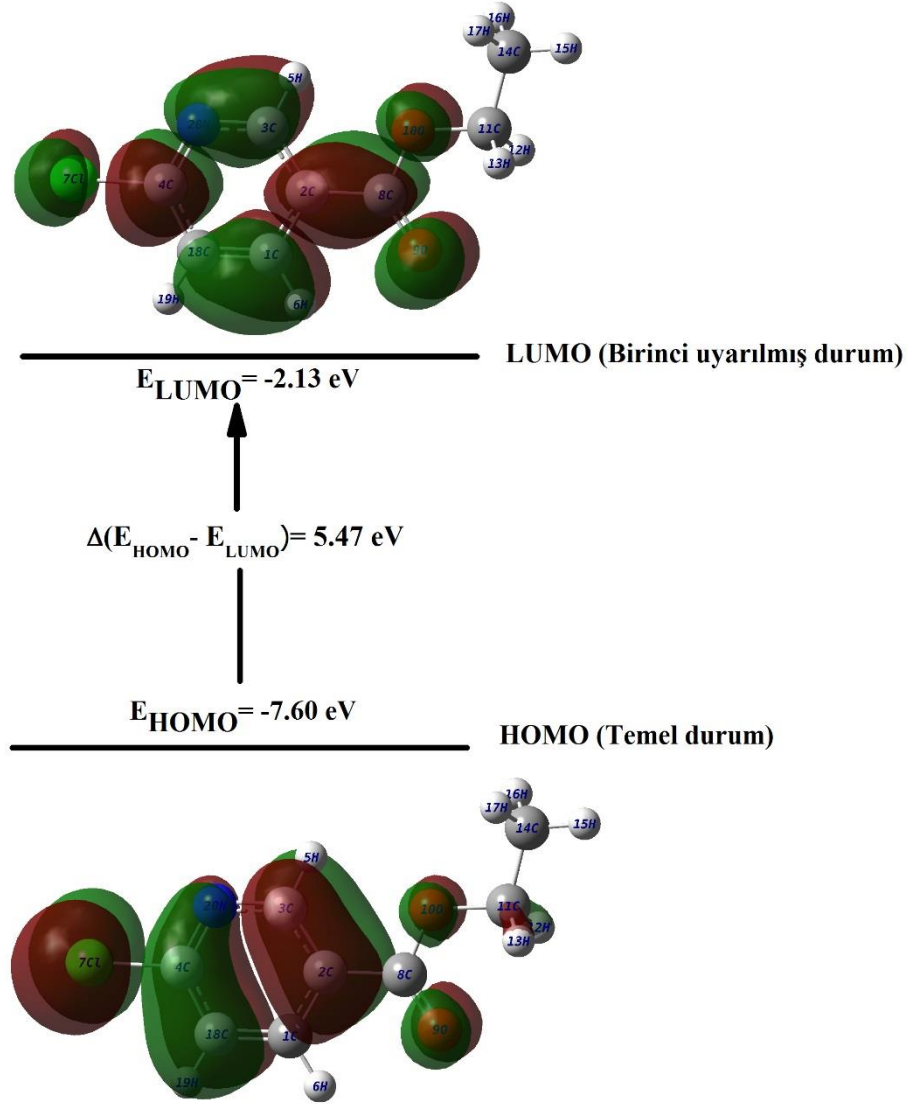
Şekil 4.10. E6KN molekülünün etanol çözücüsünde teorik ve deneysel UV spektrumları

4.1.5.2. HOMO-LUMO Analizi

Sınır (frontier) orbitaller olarak da adlandırılan HOMO-LUMO orbitalleri moleküler sistemlerin kimyasal reaksiyonlarında rol alan en önemli orbitaller olarak bilinir. Bu orbitallere ait enerji değerlerinden bahsetmek gerekirse; HOMO (H) enerjisi elektron verme yeteneğini, LUMO (L) enerjisi ise elektron alma yeteneğini karakterize eder. Buna ilave olarak HOMO enerjisi iyonlaşma potansiyeli ile, LUMO enerjisi elektron ilgisi ile ilişkilidir [111].

Çalışılan molekülün bağlanma şemasının daha iyi anlaşılabilmesi için sınır (frontier) moleküler orbital yüzeylerinden en önemlileri (HOMO-LUMO) çizilerek Şekil 4.11.'de verilmiştir. HOMO ve LUMO enerjileri TD-DFT yöntemiyle gaz fazında sırasıyla -7.60 ve -2.13 eV olarak hesaplanmıştır. Elektronik iletkenlik hakkında fikir sahibi olmamızı sağlayan en önemli enerji farkları H→L, H-1→L, H-

1→L+1 ve H-2→L+1 olarak belirlenmiş ve teorik olarak gaz fazında 5.47, 5.75, 6.30 ve 6.81 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.11. E6KN molekülüne ait HOMO-LUMO enerji farkı

Tablo 4.7. 'de E6KN molekülünün gaz fazında ve etanol çözeltisi içerisinde hesaplanan değerleri listelenmiştir. Moleküle ait HOMO-LUMO enerji farkları Tablo 4.7.'de listelenmesinin yanı sıra Şekil 4.11.'de ayrıca gösterilmiştir.

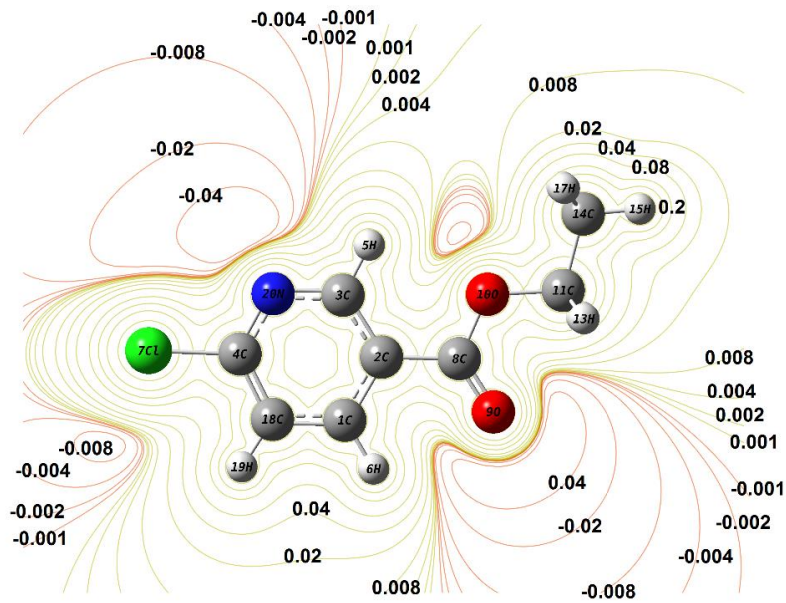
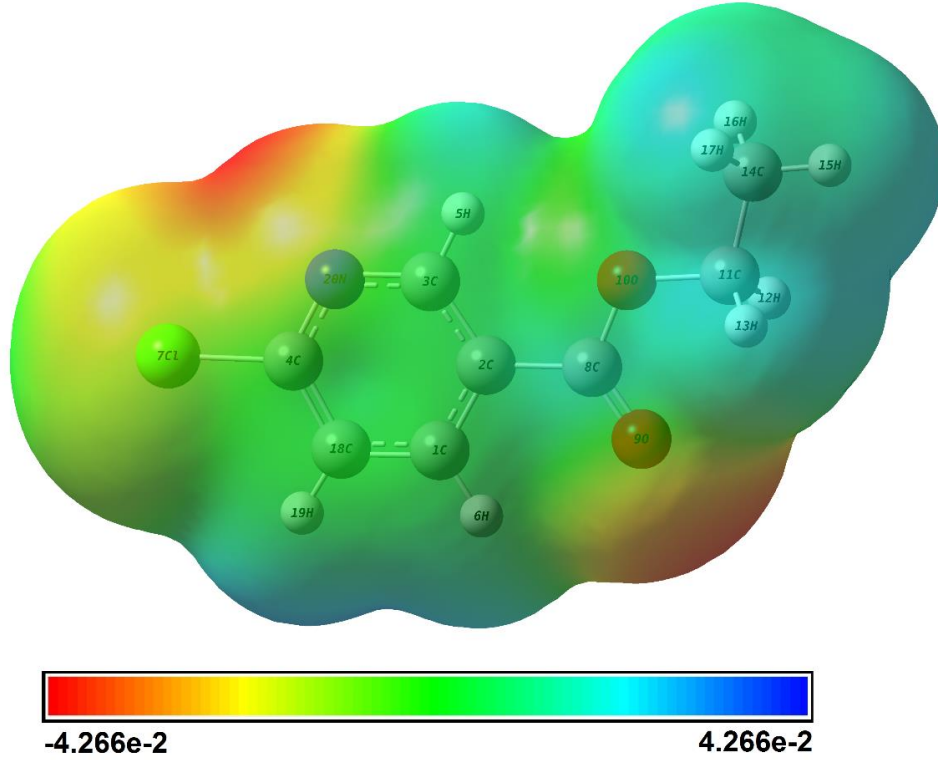
Tablo 4.7. E6KN molekülünün S1 yapısı için hesaplanan enerji değerleri

TD-DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)	Gaz	Etanol
E_{TOPLAM} (Hartree)	-975.2518775	-975.2599523
E_{HOMO} (eV)	-7.60	-7.64
E_{LUMO} (eV)	-2.13	-2.15
$E_{\text{HOMO}-1}$ (eV)	-7.88	-8.04
$E_{\text{HOMO}-2}$ (eV)	-8.39	-8.50
$E_{\text{LUMO}+1}$ (eV)	-1.58	-1.56
$E_{\text{HOMO}} - \text{LUMO gap}$ (eV)	5.47	5.49
$E_{\text{HOMO}-1} - \text{LUMO gap}$ (eV)	5.75	5.89
$E_{\text{HOMO}-1} - \text{LUMO}+1 \text{ gap}$ (eV)	6.30	6.48
$E_{\text{HOMO}-2} - \text{LUMO}+1 \text{ gap}$ (eV)	6.81	6.94
Kimyasal sertlik (η)	2.74	2.75
Elektronegatiflik (χ)	4.87	4.90
Kimyasal potansiyel (μ)	-4.87	-4.90
Elektrofilik indeks (ω)	4.33	4.36

4.1.5.3. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Yüzeyi

Moleküler elektrostatik potansiyel analizleri moleküler sisteme ait yük dağılımının iki (2-dimensional (2D)) ve üç boyutlu (3-dimensional (3D)) olarak gösterilmesidir. Moleküldeki yük dağılımının bilinmesi bir molekülün diğeriyle nasıl etkileşeceği hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar. Şekil 4.12. 'de E6KN molekülüne ait elektrostatik potansiyel yüzeyleri 2D ve 3D olarak gösterilmiştir. İlgili görseller DFT metodunun B3LYP/6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanmıştır. MEP yüzeylerinde elektrostatik potansiyel değerlerine bağlı olarak renkler de farklılık göstermektedir. Kırmızı renkten mavi renge doğru potansiyel değeri artmaktadır. Şekil 4.12. de gösterildiği gibi E6KN molekülü için -0.04266 a.u. kırmızı rengi, 0.04266 a.u. ise mavi rengi göstermektedir. Mavi en güçlü çekimi gösterirken, kırmızı ise en güçlü itmeyi göstermektedir. Çalışılan molekülün MEP yüzeyinde negatif potansiyel bölgeleri N20 ve O9 atomları yakınında oluşmuştur. Molekülün pozitif potansiyel bölgeleri ise hidrojen atomları (özellikle H6 ve H19) çevrelerinde oluşmuştur. Negatif potansiyel değerleri N20 ve O9 atomu için sırasıyla -0.0399379 ve -0.0397748 a.u.

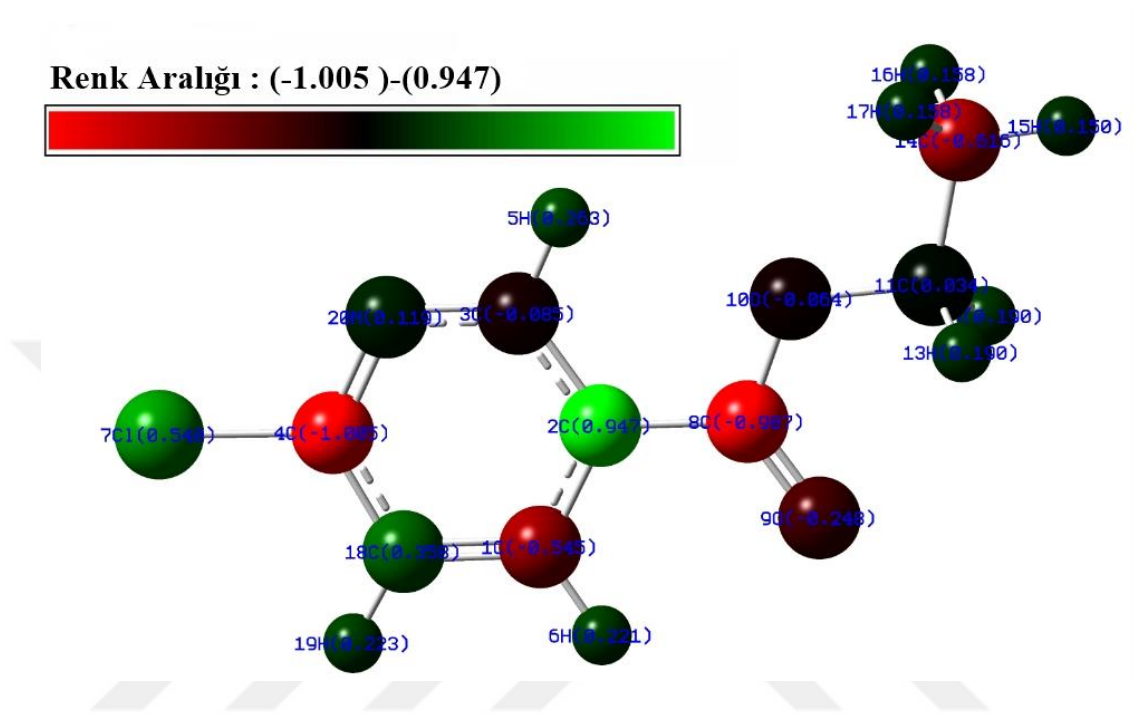
olarak hesaplanmıştır. Pozitif potansiyellerin H6 ve H19 atomları için 0.0278126, CH₃ grubu için 0.0220115 a.u. değerinde olduğu gözlemlenmiştir. N20 atomu O9 atomu ile hemen hemen aynı negatif potansiyel değerine sahipken, H6 ve H19 atomları CH₃ grubunda bulunan hidrojenlerden daha büyük potansiyel değere sahiptir. Sonuç olarak H atomları en güçlü çekimi, N20 ve O9 atomları ise en güçlü itmeyi göstermiştir diyebiliriz.



Şekil 4.12. E6KN molekülünün 3D MEP ve 2D kontörü

4.1.5.4. Mulliken Atomik Yükleri

E6KN molekülünün DFT/B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanan Mulliken atomik yükleri Tablo 4.8.'de listelenmiştir. Şekil 4.13.'de ise hesaplama sonuçlarından elde edilen yük dağılımı görsel olarak verilmiştir.



Şekil 4.13. E6KN molekülünün Mulliken yükleri

Tablo 4.8. incelendiğinde E6KN molekülünde bulunan hidrojen atomlarının tamamının pozitif değerde olduğu gözlemlenmiştir. Fonksiyonel grupta bulunan hidrojen atomlarının atomik yükleri halkada bulunan hidrojen atomlarının atomik yüklerinden daha düşük değerdedir. Karbon atomlarının atomik Mulliken yükleri ise molekülün farklı konumlarında hem negatif hem de pozitif değerlerde hesaplanmıştır.

Tablo 4.8. E6KN molekülünde bulunan atomların Mulliken yük değerleri

Atom	E6KN
C1	-0.545
C2	0.947
C3	-0.085
C4	-1.005
H5	0.263
H6	0.221
Cl7	0.540
C8	-0.987
O9	-0.248
O10	-0.064
C11	0.034
H12	0.190
H13	0.190
C14	-0.616
H15	0.150
H16	0.158
H17	0.158
C18	0.358
H19	0.223
N20	0.119

4.1.6. Etil 6-Kloronikotinat Molekülünün Termodinamik Özellikleri

Çalışmamızın bu kısmında E6KN molekülünün termodinamik özellikleri araştırılmıştır. Molekülün S1 ve S2 izomerleri için termodinamik parametrelerinden olan sıfır nokta titreşim enerjisi, rotasyonel sabiti, ısı sığası (öz ısı), entropi ve dipol moment değerleri DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yönteminde oda sıcaklığında hesaplanmış ve Tablo 4.9.'da listelenmiştir.

Tablo 4.9. E6KN molekülünün hesaplanan (298.15 K) termodinamik parametreleri

Konformasyon	S1	S2
Simetri	C _s	C _s
SCF enerji (a.u.)	-975.2518775	-975.2513152
Sıfır nokta titreşim enerjisi (kcal mol ⁻¹)	93.79120	93.78044
Rotasyonel sabitleri (GHz)	2.46625	2.61391
	0.33597	0.33074
	0.29678	0.29467
Öz ısı, C _v (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	40.410	40.427
Entropi, S (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	107.782	107.577
Dipol moment (Debye)	2.4125	4.6904
Sanal Frekans	-	-

Tablo 4.10.'da ısı sığası, entropi ve entalpi gibi termodinamik fonksiyonların sıcaklığa bağlı değişimi E6KN molekülünün S1 izomeri için listelenmiştir. Bu parametrelerin hesaplanmasında sıcaklık değeri 100-700 K arasında her 50 K değerinde artarak değiştirilmiştir. Tablo 4.10. dikkatle incelendiğinde sıcaklık arttıkça termodinamik fonksiyonların değerinin de arttığı gözlemlenmiştir. Isı sığası, entropi ve entalpi korelasyon grafikleri ise Şekil 4.14. de verilmiştir.

Tablo 4.10. E6KN molekülünün sıcaklığa bağlı olarak değişen termodinamik özellikleri

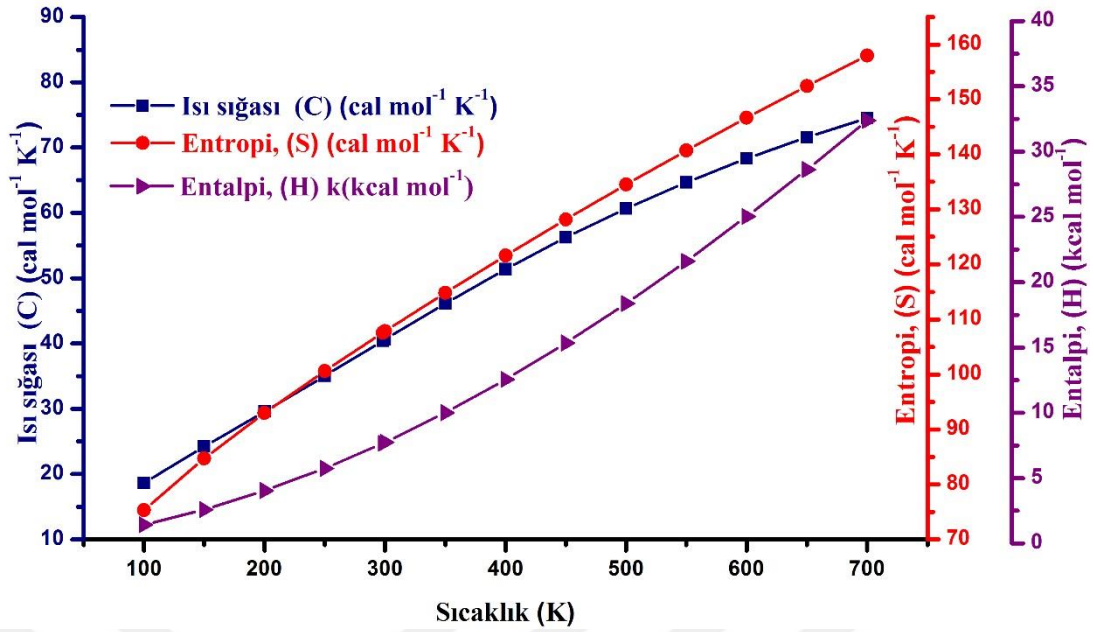
T (K)	C (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	S (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	H (kcal mol ⁻¹)
100	18.630	75.289	1.426
150	24.196	84.714	2.597
200	29.566	92.982	4.041
250	35.040	100.608	5.754
298.15	40.410	107.782	7.666
300	40.617	107.851	7.745
350	46.118	114.834	10.013
400	51.359	121.603	12.551
450	56.222	128.171	15.342
500	60.661	134.538	18.365
550	64.675	140.700	21.600
600	68.293	146.659	25.025
650	71.554	152.415	28.621
700	74.499	157.975	32.373

E6KN molekülünün ısı sığası, entropi, entalpi büyüklüklerinin sıcaklıkla ilişkisini gösteren korelasyon denklemleri ve R² değerleri aşağıda verilmiştir.

$$C = 4.74293 + 0.13657 T - 5.1636 \times 10^{-5} T^2 \quad (R^2 = 0.9994)$$

$$S = 58.7100 + 0.17965 T - 5.4797 \times 10^{-5} T^2 \quad (R^2 = 0.9998)$$

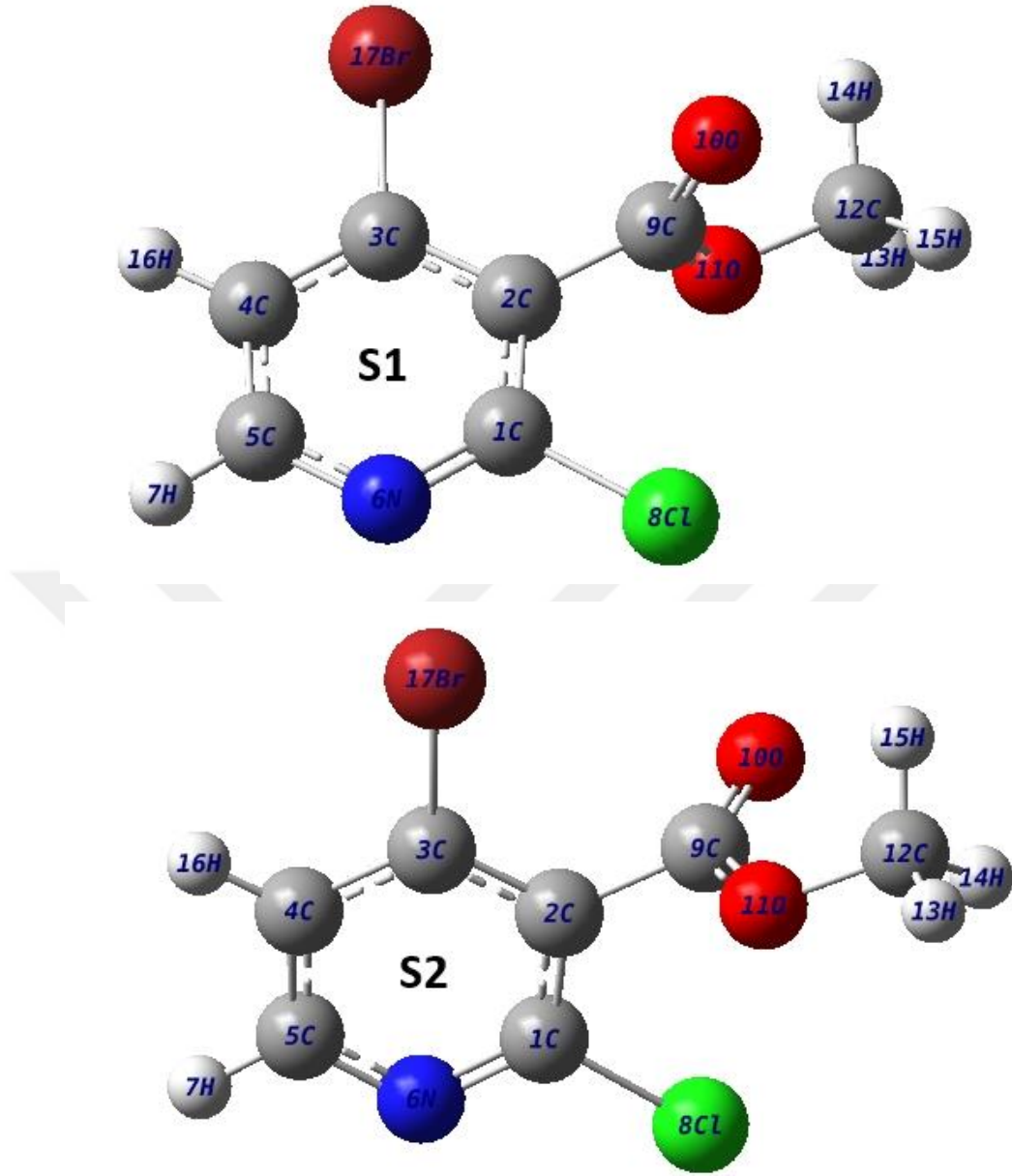
$$H = -0.51352 + 0.01327 T - 4.8516 \times 10^{-5} T^2 \quad (R^2 = 0.9999)$$



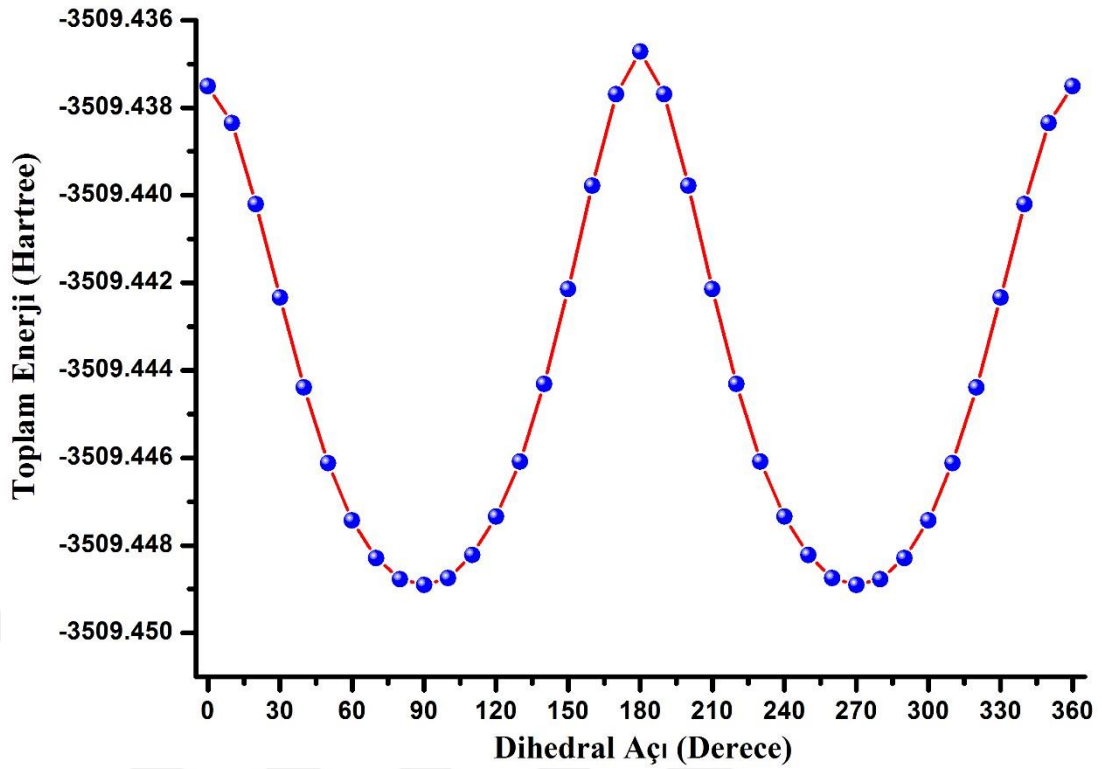
Şekil 4.14. E6KN molekülünün C, S ve H korelasyon grafikleri

4.2. Metil 4-Bromo-2-Kloronikotinat Molekülü

Metil 4-bromo-2-kloronikotinat molekülüne ait teorik hesaplamalarda kuantum kimyasal yöntemler kullanılmıştır. Potansiyel enerji yüzeyi tarama işlemi ile birlikte moleküle ait en kararlı yapı bulunmuştur. Öncelikle dihedral açığı oluşturan atomlar belirlenerek bu açı üzerinden molekül 0-360° aralığında 10° aralıklarla döndürülmüştür. Döndürme işleminde farklı molekül geometrileri elde edilmiştir. M4B2KN molekülünde bulunan O11-C9-C2-C1 atomları arasında oluşan açı bu işlem için uygun görülmüştür. B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak yapılan hesaplama sonucu M4B2KN molekülüne ait potansiyel enerji yüzeyi elde edilmiştir. Yapılan bu hesaplamalar sonucu metil 4-bromo-2-kloronikotinat molekülünün C₁ simetri grubunda S1 ve S2 olarak adlandırılan iki farklı geometrisi elde edilmiştir. Bu farklı geometriler atom numaraları ve sembolleri ile birlikte Şekil 4.15.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.15. M4B2KN molekülünün optimize S1 ve S2 konformasyonları



Şekil 4.16. M4B2KN molekülünün potansiyel enerji eğrisi

Metil 4-bromo-2-kloronikotinat molekülünün konformasyon analizi sonucunda 90° ve 270° yakınlarında iki yerel minimum bulunmaktadır. Dihedral açı ve enerji değerlerini gösteren potansiyel enerji yüzeyi grafiği şekil 4.16 de verilmiştir.

Konformasyon analizi sonucu M4B2KN molekülünün elde ettiğimiz S1 ve S2 izomer yapıları daha kararlı geometrilerin elde edilebilmesi için DFT/B3LYP 6-311++G(d,p) hesaplama yönteminde taban durumunda tekrar optimize edilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucu enerji değerleri S1 izomeri için -3509.45864501, S2 izomeri için -3509.44890011 Hartree değerine sahiptir.

Tablo 4.11. M4B2KN molekülünün S1 ve S2 konformasyonlarına ait enerji değerleri

Konformasyon	Enerji		Dipol moment (Debye)	Nokta grubu
	(Hartree)	(kcal/mol)		
S1	-3509.45864501	-2202218.6396	3.9680	C ₁
S2	-3509.44890011	-2202212.5246	2.7601	C ₁

Metil-4-bromo-2-kloronikotinat molekülünün S1 ve S2 konformasyonlarına ait hesaplanan enerji değerleri, dipol momentleri ve nokta grupları Tablo 4.11. de listelenmiştir. Tablo 4.11. incelendiğinde en düşük enerjili geometrinin S1 olduğu anlaşılmaktadır. S1 molekül yapısı M4B2KN molekülünün en kararlı geometrisi olarak belirlenmiştir.

4.2.1. Metil 4-Bromo-2-Kloronikotinat Molekülünün Geometrik Parametreleri

Metil-4-bromo-2-kloronikotinat molekülüne ait geometrik yapıda piridin aromatik halkası ve bu halkaya bağlı üç fonksiyonel grubun bulunduğu görülmüştür. Piridin halkasında bulunan hidrojenlerin yerine M4B2KN molekülünde klor, brom atomu ve metil karboksilat fonksiyonel grubu bağlanmıştır. Geometrik parametreler teorik hesaplamalar sonucu elde edilmiştir. Literatürde M4B2KN molekülünün kristal yapısı ile ilgili bir çalışma bulunmaması nedeniyle tüm hesaplanan değerler çalışılan moleküle en yakın geometriye sahip olan M5B2KN molekülü ile karşılaştırılmıştır [112]. Tablo 4.12.' de çalışılan molekülün en kararlı S1 ve S2 konformasyonlarına ait geometrik parametreler, molekül yapısında sadece brom atomunun bağlanma konumunun farklı olduğu benzer molekül ile karşılaştırmalı olarak listelenmiştir. Bu tabloda iki molekülde bulunan bağ uzunlukları ve bağ açılarının aynı atom türleri arasında olmasına dikkat edilmiştir.

Piridin halkasında bulunan C-C bağ uzunluk değerleri Tablo 4.12. den incelendiğinde S1 yapısı için 1.388-1.400 Å aralığında, S2 yapısı için 1.388-1.404 Å aralığında bulunmaktadır. Literatürde geometrik yapısında piridin halkası bulunan farklı bir molekülde ise C-C halka bağ uzunlukları benzer şekilde 1.390-1.399 Å aralığında hesaplanmıştır [113]. C-C halka titreşimleri dışında piridin halkasına metil karboksilat grubunun bağlandığı C2-C9 atomları arasında oluşan bağ uzunluğu S1 ve S2 izomerlerinin her ikisi için 1.507 Å değerindedir. Tabloda referans X-Ray çalışması için bu bağ uzunluğu 0.036 Å daha fazladır.

Çalışılan molekülün piridin halkasına klor ve brom halojenleri bağlanmıştır. Halkada bulunan karbon atomu ve halojenler (Cl, Br) arasında oluşan bağ piridin halkasındaki C-H bağlarına göre daha büyük değerdedir. C-H bağ uzunlukları S1 ve S2 molekül yapıları için 1.080-1.085 Å aralığında hesaplanmıştır. C1-C18 bağ

uzunluğu S1 için 1.763 Å, S2 için 1.756 Å değerinde elde edilmiştir. Tablo 4.12.'de bu bağ uzunluğunun referans X-Ray çalışmasında 1.740 Å olduğu görülmüştür [112]. Halkada bulunan brom halojeni ve karbon atomu arasında oluşun C3-Br17 bağ uzunluğu çalışılan molekülün her iki geometrisi için 1.907 Å olarak hesaplanmıştır. X-Ray çalışmasında 1.902 Å [112], Vural ve ark.'nın yapmış olduğu çalışmada ise 1.894 Å değerindedir [113]. Halojen-karbon bağ uzunlukları literatürde bulunan bağ uzunlukları değerleriyle oldukça uyumlu olduğu görülmüştür.

M4B2KN molekülünün piridin halkasına bağlanmış metil karboksilat fonksiyonel grubunda karbon ve oksijen atomları arasında oluşun bağlar incelendiğinde C9=O10, C9-O11, O11-C12 bağ uzunlukları S1 izomeri için 1.208, 1.330, 1.452 Å, S2 izomeri için 1.203, 1.338, 1.445 Å olarak hesaplanmıştır. Tablo 4.12.'de görüldüğu üzere deneysel olarak bu değerler literatürde 1.215, 1.299 ve 1.439 Å olarak listelenmiştir [112]. Karbon-azot bağları çalışılan molekülde C1=N6 ve C5-N6 atomları arasında oluşmuştur. S1 ve S2 molekül geometripleri için uyumlu şekilde sırasıyla 1.314, 1.340 Å ve 1.315, 1.337 Å olarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.12. den piridin halkasında bulunan açılar incelendiğinde sadece karbon atomları arasında C1-C2-C3, C2-C3-C4, C3-C4-C5 bağ açılarının oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu bağ açıları teorik olarak çalışılan molekül için S1 ve S2 izomerlerinde aynı olacak şekilde 115.9, 120.3, 117.7 derece hesaplanmıştır. Tabloda referans olarak gösterilen X-Ray çalışmasına ait deneysel değerler sırasıyla 116.1, 120.0 ve 119.2 derecedir [112]. Halkada bulunan farklı bir açı ise C1-N6-C5 atomları arasında oluşmuştur. Bu bağ açısı S1 izomeri için 117.5, S2 izomeri için 117.6 derece olarak hesaplanmıştır. Tabloda bulunan referans çalışmada 117.0 derece olarak kaydedilmiştir [112].

Tablo 4.12. M4B2KN molekülünün S1 ve S2 konformasyonlarının geometrik parametreleri ve deneysel değerlerle karşılaştırılması

Parametreler		B3LYP/ 6-311++G(d,p)		Parametreler		B3LYP/ 6-311++G(d,p)	
Bağ Uzunlukları (Å)	X-Ray ^a	S1	S2	Bağ Açıları (°)	X-Ray ^a	S1	S2
C1-C2	1.400	1.400	1.404	C3-C2-C9	118.3	122.5	122.5
C1-N6	1.302	1.314	1.315	C2-C3-C4	120.0	120.3	120.3
C1-C18	1.740	1.763	1.756	C2-C3-Br17	-	120.4	120.6
C2-C3	1.357	1.395	1.392	C4-C3-Br17	-	119.3	119.1
C2-C9	1.471	1.507	1.507	C3-C4-C5	119.2	117.7	117.7
C3-C4	1.389	1.391	1.392	C3-C4-H16	-	121.5	121.2
C4-H16	0.930	1.080	1.081	C5-C4-H16	-	120.7	121.1
C4-C5	1.370	1.388	1.388	C4-C5-N6	122.0	123.3	123.4
C3-Br17	1.902	1.907	1.907	C4-C5-H7	119.0	120.3	120.5
C5-N6	1.327	1.340	1.337	N6-C5-H7	119.0	116.4	116.1
C5-H7	0.930	1.084	1.085	C1-N6-C5	117.0	117.5	117.6
C9-O10	1.215	1.208	1.203	C2-C9-O10	121.9	123.4	123.8
C9-O11	1.299	1.330	1.338	C2-C9-O11	114.0	111.2	110.9
O11-C12	1.439	1.452	1.445	O10-C9-O11	124.2	125.4	125.3
C12-H _{metil}	0.960	1.090	1.090	C9-O11-C12	119.8	116.7	116.0
Bağ açıları (°)				O11-C12-H13	109.5	105.1	105.2
C2-C1-N6	125.8	125.2	125.0	O11-C12-H14	109.5	109.9	110.0
C2-C1-C18	120.4	118.6	118.6	O11-C12-H15	109.5	109.8	110.2
N6-C1-C18	113.3	116.1	116.3	H13-C12-H14	109.5	110.8	110.8
C1-C2-C3	116.1	115.9	115.9	H13-C12-H15	109.5	110.8	110.9
C1-C2-C9	125.6	121.5	121.5	H14-C12-H15	109.5	110.2	109.6

^aX-Ray verileri referans makaleden alınmıştır. [112]

4.2.2. Metil 4-Bromo-2-Kloronikotinat Molekülünün Titreşim Spektrumları ve İşaretlemeler

Moleküler bir sistemde titreşim seviyesi arasındaki geçişler deneysel olarak infrared ve Raman spektroskopisi yardımıyla incelenmektedir. Her molekül için titreşim frekansları karakteristik olduğundan incelenen molekül yapısının belirlenmesinde bu iki teknik önemli rol oynamaktadır. Çalışmanın bu kısmında metil-4-bromo-2-kloronikotinat molekülünün titreşim spektrumları detaylı olarak ele alınmıştır. Moleküle ait kaydedilen FT-IR, FT-Raman ve dispersif Raman spektrumları deneysel olarak incelenmiştir. Teorik infared ve Raman dalga sayıları B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak elde edilmiştir. Molekülün titreşim hareketlerinin daha detaylı yorumlanabilmesi için VEDA [91] programı yardımıyla potansiyel enerji dağılımı (PED) işaretlemeleri yapılmıştır. Tablo 4.13.'de M4B2KN

molekülüne ait teorik-deneysel dalga sayısı değerleri PED işaretlemeleri ile birlikte listelenmiştir. Gaussian 09 [40] programı yardımıyla hesaplanan dalga sayısı değerlerinin deneysel değerlerden büyük olduğu görülmüştür. Bu farklılığın minimuma indirilmesi için hesaplanan dalga sayısı değerleri 0.983 (0 - 1700 cm^{-1}) ve 0.958 (1700 – 4000 cm^{-1}) ölçekleme faktörleri ile çarpılmıştır [92]. Metil-4-bromo-2-kloronikotinat molekülüne ait teorik ve deneysel IR-Raman spektrumları Şekil 4.17.-4.18.'de, deneysel dispersif Raman spektrumu ise Şekil 4.19.'da gösterilmiştir. Teorik ve deneysel spektrumlarda bulunan dalga sayıları arasındaki ilişkiyi veren infrared, Raman ve dispersif Raman korelasyon grafikleri Şekil 4.20'de verilmiştir.

M4B2KN molekülünün yapısında karbon, hidrojen, oksijen, azot, brom ve klor olmak üzere 17 atom bulunmaktadır. Çalışılan molekül lineer olmadığı için temel titreşim sayısının hesaplanmasında $3N-6$ formülü kullanılır. Bu formülün kullanımı ile M4B2KN molekülünün temel titreşim sayısı 45 olarak bulunmuştur. Temel titreşimlerin hangi atomlar arasında olduğu araştırılırken Gaussview [39] programından yararlanılmıştır. Teorik hesaplamalardan elde edilen titreşimler bu program yardımıyla animasyon olarak görüntülenerek hangi atomlar arasında olduğu incelenmiştir. Potansiyel enerji dağılım (PED) sonuçları ise titreşimlerin yüzdelik oranlarının belirlenmesinde rol oynamıştır. Temel titreşimler arasında yüksek yüzdelik oranlarına sahip olan titreşimler saf titreşim olarak tanımlanmıştır. Metil-4-bromo-2-kloronikotinat molekülünün temel titreşim işaretlemelerinde karşılaştığımız gerilme titreşimlerinden bazıları CC, CH, CN, CO, CCl, CBr olarak yazılabilir. Yoğun olarak karşılaşılan bükülme titreşimleri ise CCC, CCN, CNH, CCO, CCIN, CCB_r, CH₃ titreşimleridir.

Tablo 4.13' de listelenen temel titreşimler incelendiğinde ilk iki titreşimin % 100 lük potansiyel enerji dağılımına sahip olduğu ve piridin halkasında bulunan C-H gerilme titreşimleri olduğu görülmektedir. Heteroaromatik bileşiklerde C-H gerilme titreşimleri 3000-3100 cm^{-1} aralığındaki karakteristik bölgede gözlemlenir [106]. B3LYP/ 6-311++G(d,p) metodunda C-H halka gerilme titreşimleri (C4-H16 ve C5-H7) 3089 ve 3051 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Bu titreşimler deneysel olarak kaydedilen spektrumlarda ise FT-IR 'de 3074 cm^{-1} , FT-Raman'da 3076 cm^{-1} , dispersif Raman'da 3084 ve 3073 cm^{-1} dalga sayısı değerlerinde pik vermiştir. Tablo 4.13. de listelenen C-H halka gerilme titreşimlerinden hemen sonra gelen titreşimler fonksiyonel grupta

bulunan metil grubuna aittir. Metil (CH₃) grubunda bulunan hidrojenlerin gerilme hareketlerinin simetrik ve asimetrik olmasına bağlı olarak bu titreşimler simetrik CH gerilme ($\nu_{\text{CH}_{\text{sym}}}$) ve asimetrik CH gerilme ($\nu_{\text{CH}_{\text{asym}}}$) olarak tanımlanabilirler. M4B2KN molekülü için bu titreşimler asimetrik olarak 3046 ve 3014 cm⁻¹ de, simetrik olarak ise 2935 cm⁻¹ de hesaplanmıştır. Deneysel olarak ise FT-IR spektrumunda 2973 cm⁻¹, FT-Raman spektrumunda 3047 ve 2959 cm⁻¹ ve dispersif Raman spektrumunda 3046 ve 2957 cm⁻¹ dalga sayısı değerlerinde kaydedilmiştir.

Titreşim işaretlemelerinde en çok karşılaşılan bir diğer titreşim türü ise piridin halkasında bulunan karbon atomları arasında gerilme hareketleri sonucu oluşan ν_{CC} titreşimleridir. Heteroaromatik bileşiklerde C-C gerilme titreşimleri 1400-1650 cm⁻¹ aralığında gözlemlenir [99]. Metil-4-bromo-2-kloronikotinat molekülünde 1569 ve 1541 cm⁻¹ de hesaplanmıştır. Titreşimlerin (mod no : ν_7 - ν_8) PED yüzdeleri ise %38 ve %48 olarak Tablo 4.13.'de listelenmiştir. Deneysel olarak C-C gerilme titreşimleri FT-IR spektrumunda 1558 ve 1536 cm⁻¹, FT-Raman spektrumunda 1557 cm⁻¹, dispersif Raman spektrumunda 1557 ve 1536 cm⁻¹ de gözlemlenmiştir. Teorik ve deneysel ν_{CC} titreşim dalga sayısı değerleri incelendiğinde bu titreşim türü için sonuçların oldukça uyumlu olduğu görülmüştür.

Tablo 4.13. incelendiğinde ν_{14} , ν_{15} ve ν_{16} modlarında C-N gerilme titreşim yüzdelerinin %25, %37 ve % 28 olduğu görülmektedir. Bu titreşimler teorik olarak 1270, 1239 ve 1202 cm⁻¹ de hesaplanmıştır. Deneysel spektrumlarda ise bu titreşimler; FT-IR spektrumunda 1274 cm⁻¹, FT-Raman spektrumunda 1221 cm⁻¹ ve dispersif Raman spektrumunda 1281 cm⁻¹ de kaydedilmiştir. Bulduğumuz bu değerler literatürde yapısında piridin halkası bulunan lutidin türevine ait değerlerle uyum içerisindedir [99].

Aromatik halkada bulunan karbon atomunun klor atomu ile yapmış olduğu gerilme titreşimini ele alırsak M4B2KN molekülü için bu titreşim (C1-C18) %44 lük PED değeriyle karışık titreşim modu olarak 444 cm⁻¹ de hesaplanmıştır. Deneysel olarak bu titreşim FT-IR, FT-Raman ve dispersif Raman spektrumlarında sırasıyla 441, 457 ve 454 cm⁻¹ de kaydedilmiştir. Çalışılan molekülde halojen olarak bilinen (F, Cl, Br vb.) atomla piridin karbonu arasındaki titreşim (C3-Br17) Tablo 4.13.'de ν_{35}

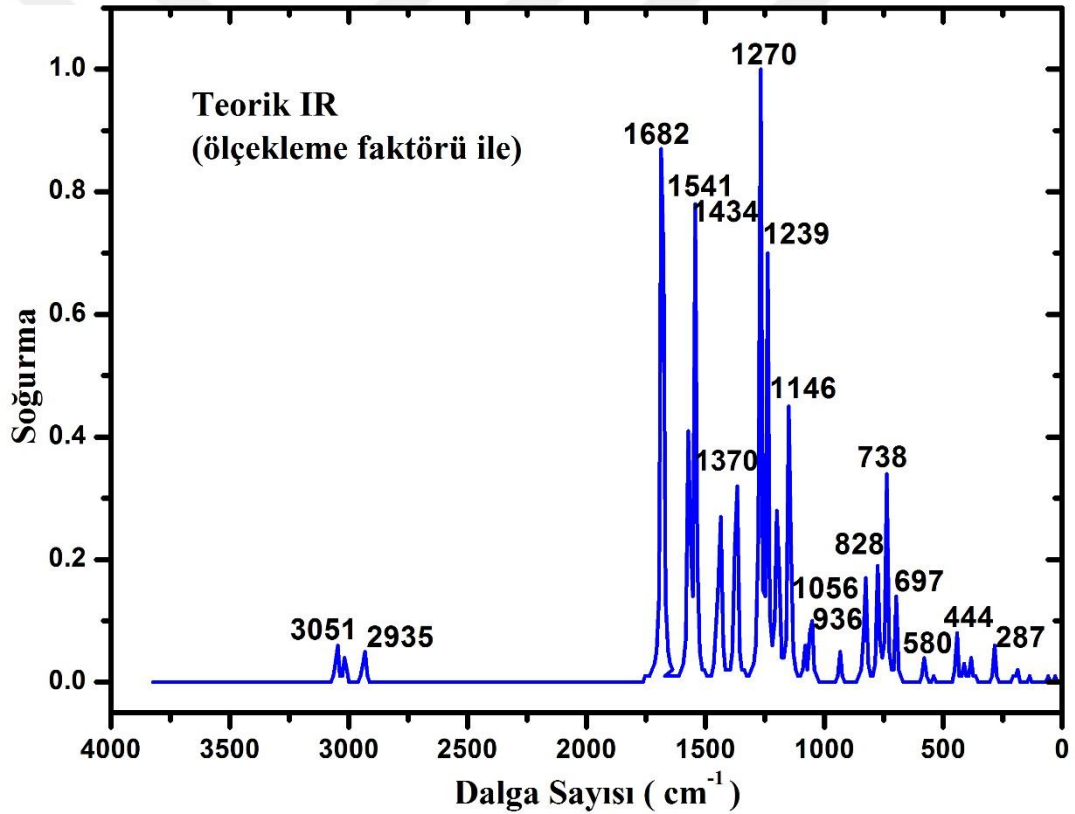
ve ν_{37} numaralı titreşim modlarında da gösterildiği gibi 361 ve 258 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Bu titreşim modları deneysel olarak yalnızca dispersif Raman spektrumunda 365 ve 262 cm^{-1} de gözlemlenmiştir.

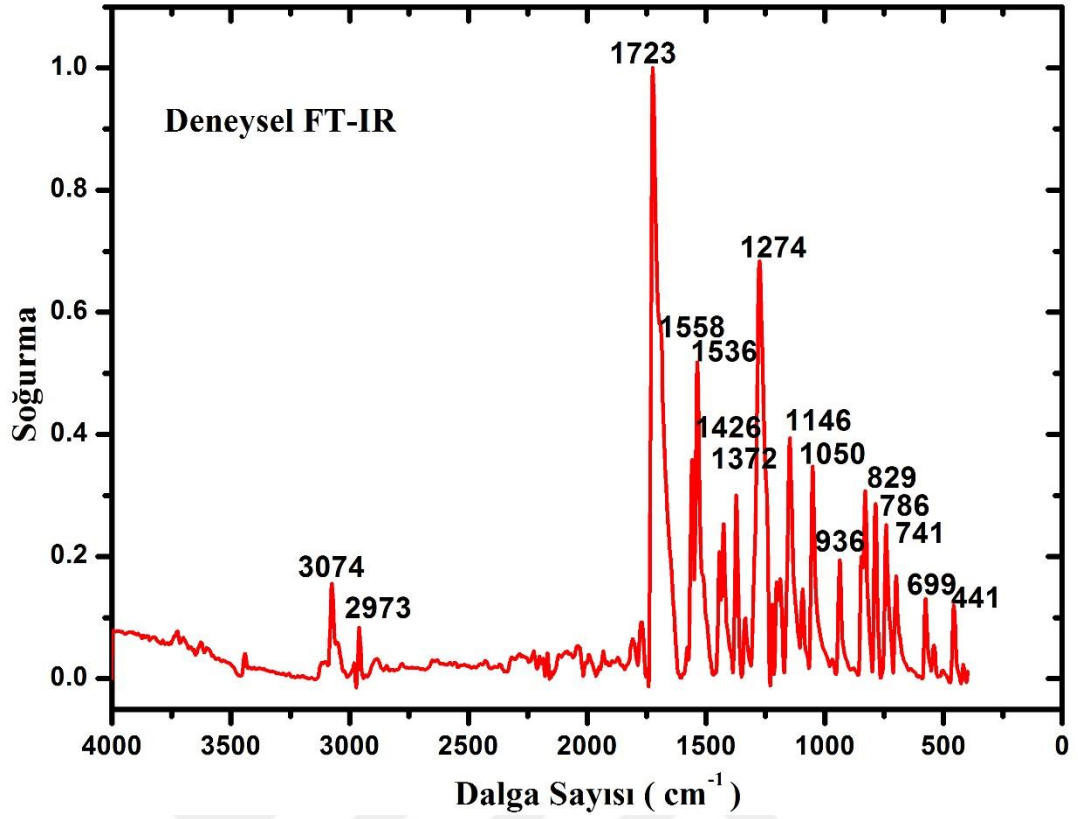
C=O titreşimleri genellikle $1700-1800\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenir [90, 102-104]. M4B2KN molekülü için bu titreşim (C9=O10) Tablo 4.13.'de ν_6 titreşim modu olarak gösterilmiştir. Teorik olarak 1682 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Bu gerilme titreşimine ait deneysel değerler ise FT-IR spektrumunda 1723 cm^{-1} , FT-Raman spektrumunda 1729 cm^{-1} ve dispersif Raman spektrumunda 1727 cm^{-1} dalga sayısı değerlerinde kaydedilmiştir. Moleküle ait FT-IR spektrumu incelendiğinde bu gerilme titreşimine ait pikin spektrumda bulunan en şiddetli pik olduğu açıkça görülmektedir. (Şekil 4.17.)

Literatürde düzlem-içi ve düzlem-dışı C-H bükülme titreşimleri ile $1000-1300\text{ cm}^{-1}$ ve $750-1000\text{ cm}^{-1}$ aralığında karşılaşılmıştır [96,106]. Çalışılan molekül için düzlem-içi C-H bükülme titreşimleri 1434 , 1270 , 1190 , 1147 , 1146 ve 1056 cm^{-1} değerlerinde hesaplanmıştır. Deneysel spektrumlarda bu titreşimlerin büyük çoğunluğu FT-IR spektrumunda 1426 , 1274 , 1146 ve 1050 cm^{-1} de kaydedilmiştir. FT-Raman spektrumunda C-H düzlem-içi bükülme titreşimlerine ait pik $1158, 1054\text{ cm}^{-1}$ de, dispersif Raman spektrumunda ise 1281 ve 1051 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. Yukarıda bahsettiğimiz bu bükülme titreşimleri molekülümüzde bulunan piridin halkası ile aynı düzlem içerisinde gerçekleşmiştir. Halka düzleminde bulunmayan C-H düzlem-dışı bükülme titreşimleri (C4-H16 ve C5-H7) 976 ve 830 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Bu titreşimlerin deneysel değerleri FT-IR, FT-Raman, dispersif Raman spektrumlarında sırasıyla 829 , 833 ve 831 cm^{-1} de kaydedilmiştir.

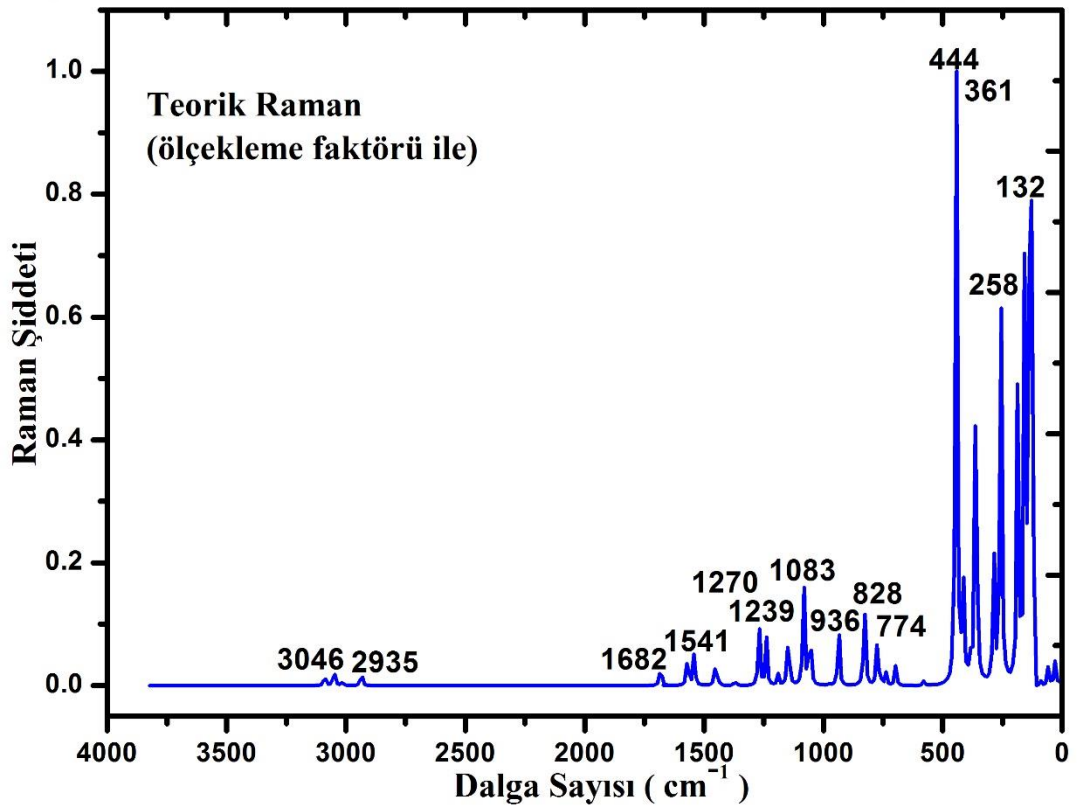
Moleküle ait titreşim işaretlemelerinin bulunduğu Tablo 4.13.'de bazı titreşimlerin karakteristik olarak belirtildiği görülmüştür. Bunlardan bir tanesi ν_{20} mod numarasına sahip 1083 cm^{-1} de hesaplanan halka nefes alma titreşimidir. Halka nefes alma modu PED yüzdelerinde anlaşılacağı üzere ν_{CC} , ν_{CN} gerilme titreşimleri ve δ_{CCC} bükülme titreşimlerinden oluşmaktadır. Bu titreşimlerin tamamı piridin halkasında gerçekleşmiş ve Gaussview [39] programı yardımıyla halkada nefes alma hareketinin gözlemlenmesine neden olmuştur.

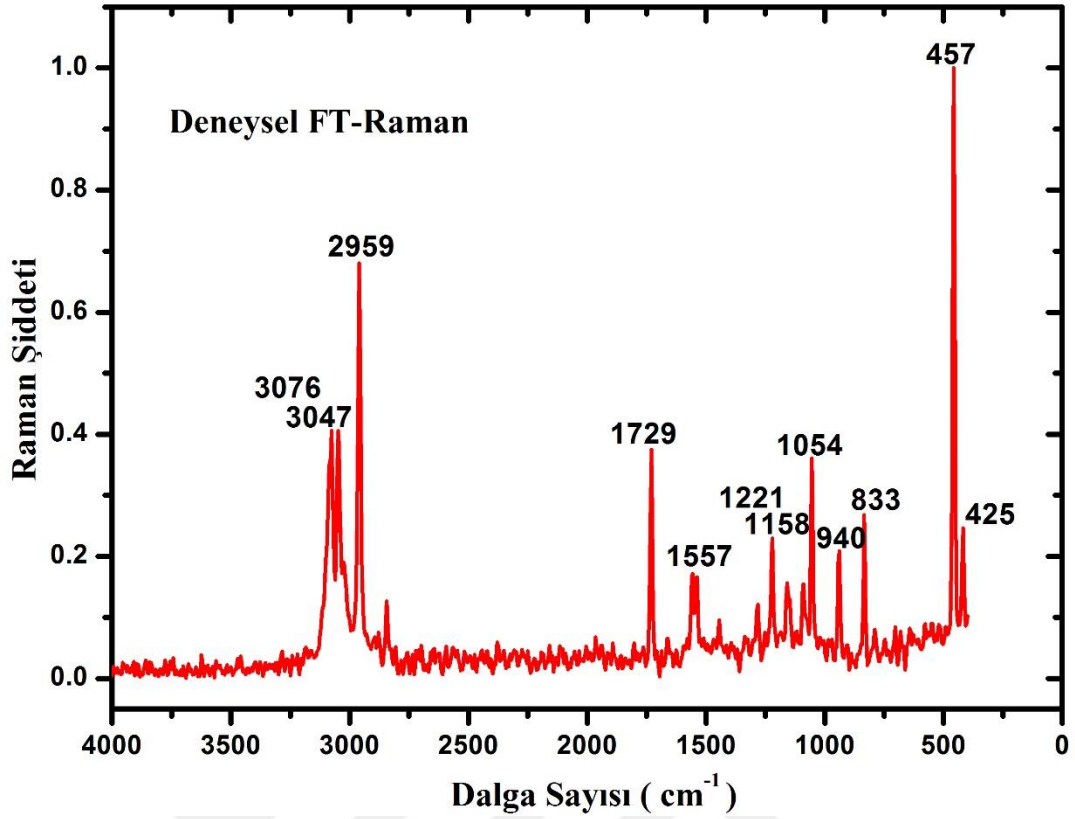
Titreşimler dikkatli olarak incelendiğinde metil-4-bromo-2-kloronikotinat molekülünün metil (CH₃) grubunda bazı dalga sayısı değerlerinde makaslama, şemsiye, kıvrırma ve sallanma gibi karakteristik bükülme titreşimleri ile karşılaşmıştır. Makaslama titreşimleri 1457 ve 1451 cm⁻¹ de hesaplanmıştır. CH₃ grubuna ait şemsiye titreşimi (v11 mod no) teorik olarak 1445 cm⁻¹ de hesaplanmış, deneysel olarak dispersif Raman spektrumunda 1440 cm⁻¹ de kaydedilmiştir. Sallanma titreşimleri ise 1190 ve 1146 cm⁻¹ de hesaplanmıştır. Deneysel olarak ise FT-IR spektrumunda 1146 cm⁻¹ de gözlemlenmiştir. M4B2KN molekülünde CH₃ kıvrırma titreşimi ise 137 cm⁻¹ de hesaplanmıştır. Dispersif Raman spektrumunda bu titreşim 144 cm⁻¹ de pik vermiştir.



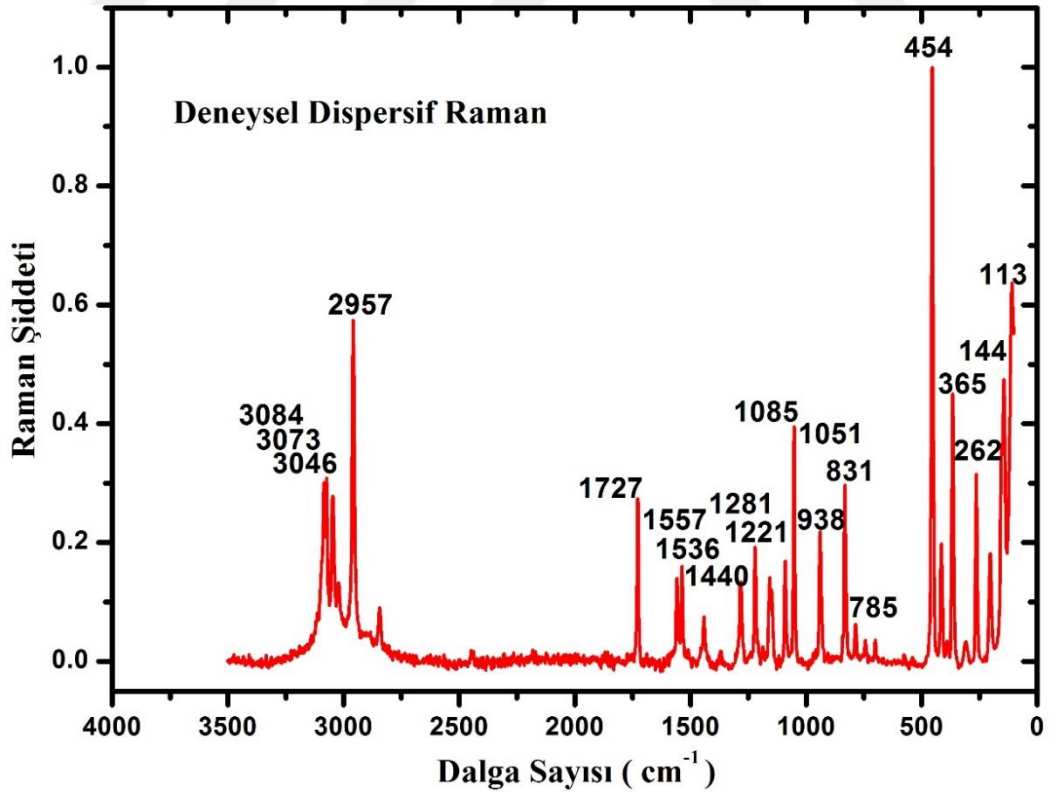


Şekil 4.17. M4B2KN molekülüne ait teorik ve deneysel infared spektrumları





Şekil 4.18. M4B2KN molekülüne ait teorik ve deneysel Raman spektrumları



Şekil 4.19. M4B2KN molekülüne ait deneysel dispersif Raman spektrumu

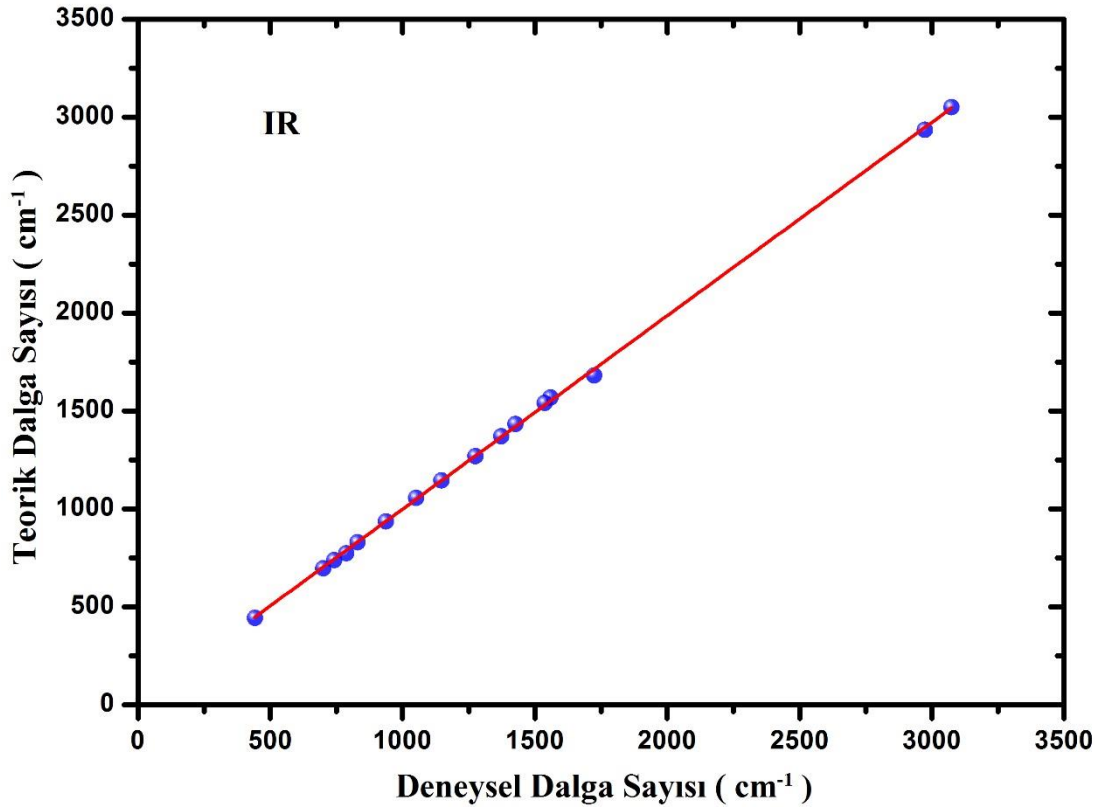
Hesaplamalar sonucu elde ettiğimiz dalga sayısı değerlerinin deneysel olarak kaydedilen değerlerle ilişkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için, her spektrum türünde ayrı ayrı korelasyon grafikleri çizilmiştir. Şekil 4.20.'de verilen grafiklere ait korelasyon denklemleri aşağıdaki gibidir;

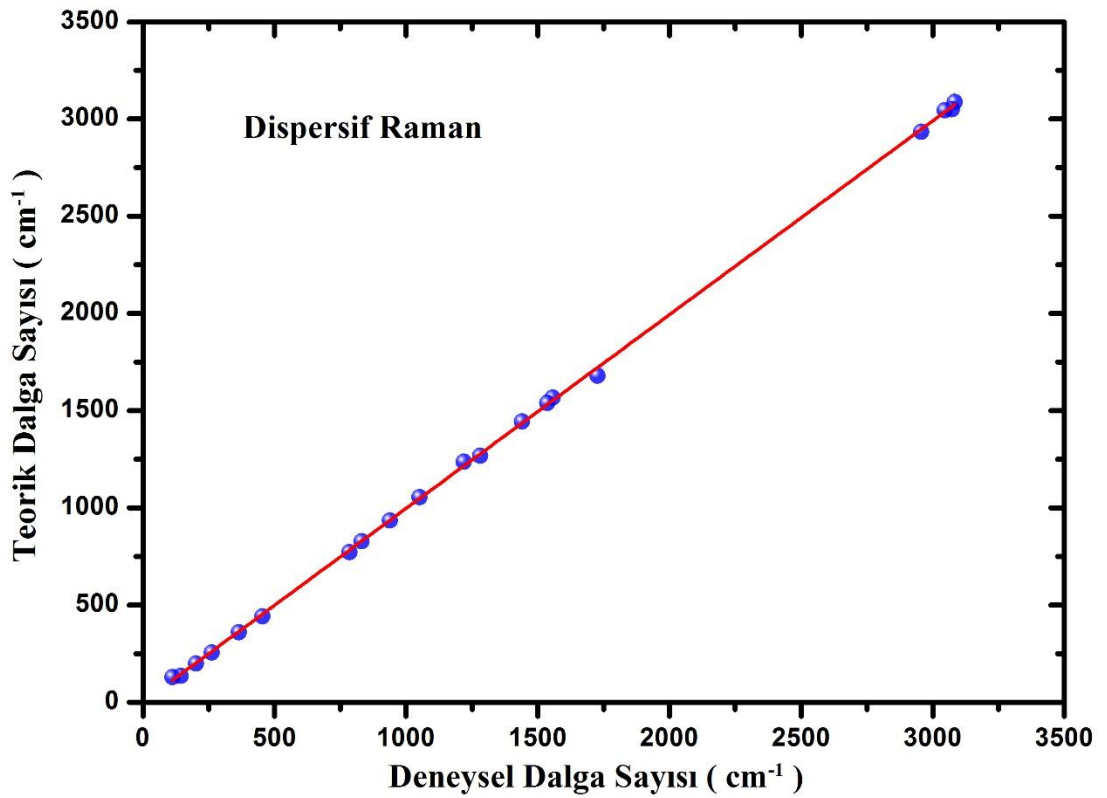
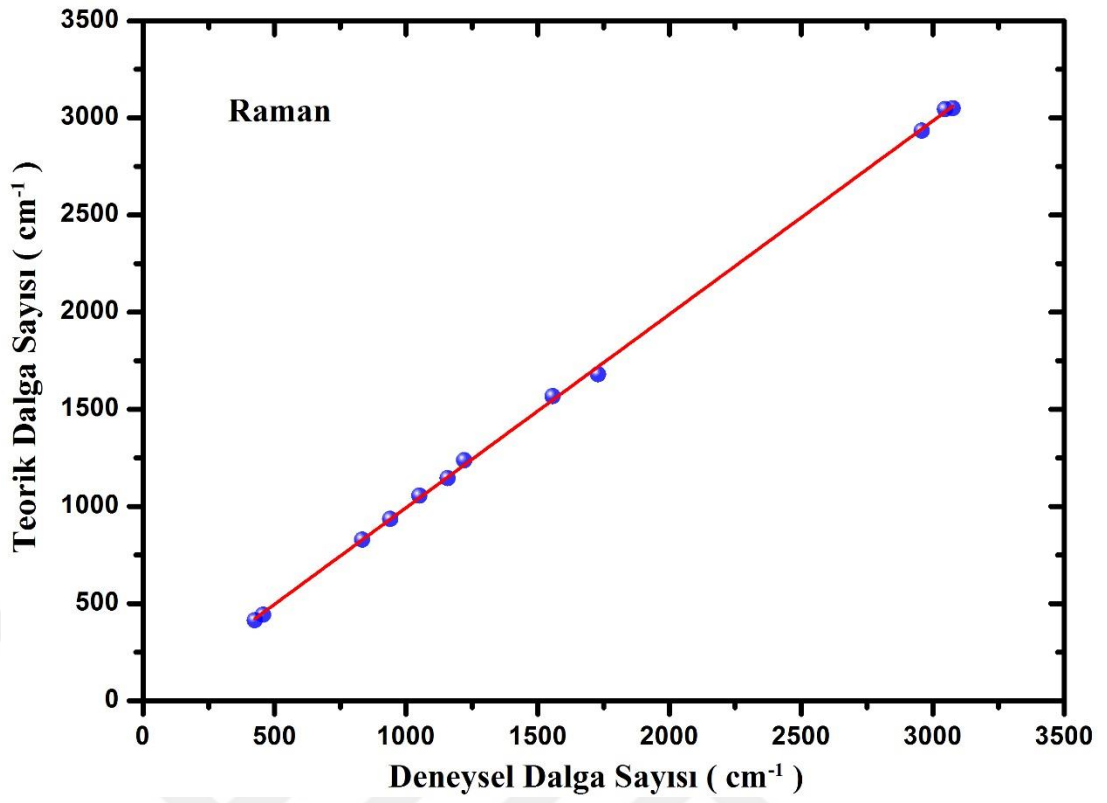
$$\nu_{\text{teorik}} = 0.9872 \nu_{\text{deneysel}} + 11.6310 \quad R^2 = 0.9997 \quad (\text{Infrared spektrumu})$$

$$\nu_{\text{teorik}} = 0.9946 \nu_{\text{deneysel}} - 0.1019 \quad R^2 = 0.9997 \quad (\text{Raman spektrumu})$$

$$\nu_{\text{teorik}} = 0.9947 \nu_{\text{deneysel}} + 2.6394 \quad R^2 = 0.9998 \quad (\text{Dispersif Raman spektrumu})$$

Denklemlerde bulunan değerler incelendiğinde teorik ve deneysel dalga sayıları arasında iyi bir uyum yakalandığı anlaşılmaktadır.





Şekil 4.20. M4B2KN molekülünde dalga sayıları için IR, Raman ve dispersif Raman korelasyon grafikleri

Tablo 4.13. M4B2KN molekülü için teorik ve deneysel olarak elde edilen dalgasayıları ve bu dalga sayılarına ait titreşim işaretlemeleri

Mod No	Teorik		Deneysel			İşaretlemeler PED ^b (≥10%)
	Frekans	Ölçeklenmiş Frekans ^a	FT-IR	FT-Raman	Dispersif Raman	
v1	3224	3089			3084	vCH _{sym.} (ring) (100)
v2	3185	3051	3074	3076	3073	vCH _{sym.} (ring) (100)
v3	3179	3046		3047	3046	vCH _{asym.} (CH ₃) (100)
v4	3146	3014				vCH _{asym.} (CH ₃) (100)
v5	3064	2935	2973	2959	2957	vCH _{sym.} (CH ₃) (97)
v6	1755	1682	1723	1729	1727	vCO (91)
v7	1596	1569	1558	1557	1557	vCC (38), vCN(32), δCCC (14)
v8	1568	1541	1536		1536	vCC (48), δCNH (16), vCN(11), δCCN (10)
v9	1482	1457				ρCH ₃ (73), τCOCH (25)
v10	1476	1451				ρCH ₃ (73), τCOCH (25)
v11	1470	1445			1440	ωCH ₃ (63), vCC (10)
v12	1459	1434	1426			δCCH _{ring} (24), vCC (20), δCNH (19), δCHH (17), vCN(10)
v13	1394	1370	1372			δCNH (26), δCCC (20), δCCN (18), vCC (12)
v14	1292	1270	1274		1281	vCC (28), vCN (25), vCO (18), δCCH _{ring} (10)
v15	1260	1239		1221	1221	vCC (38), vCN(37), vCO (13)
v16	1223	1202				δCNH (28), vCN (28), δCCC (18), vCC(16)
v17	1211	1190				rCH ₃ [τCOCH (51)], δCCH _{ring} (25)
v18	1167	1147		1158		τCOCH (26), δCCH _{ring} (18), δCHH (13), vCC (12), vCO(11)
v19	1165	1146	1146			rCH ₃ [τCOCH (53)], δCCH _{ring} (25)
v20	1102	1083			1085	ring breath [vCC (35), vCN (25), δCCC (12)]
v21	1075	1056	1050	1054	1051	ring def.[vCO(25),δCCC(18),vCC(12),δCCN (10), δCCH _{ring} (10)]

Tablo 4.13. (devam)

v22	993	976				γ_{CH} [τ_{CNCH} (76)], τ_{CCCN} (23)
v23	952	936	936	940	938	ν_{CO} (75)
v24	845	830	829	833	831	γ_{CH} [τ_{CNCH} (85)]
v25	843	828				ν_{CO} (20), δ_{COO} (20), ν_{CC} (12), δ_{CCN} (12), δ_{CCO} (12)
v26	787	774	786		785	τ_{COCO} (41), ν_{CCl} (15), δ_{CCC} (14), ν_{CBr} (10)
v27	773	760				τ_{CCCC} (51), τ_{CNCCl} (15)
v28	751	738	741			δ_{CCC} (36), τ_{COCO} (26), δ_{CCN} (10)
v29	709	697	699			ring def.[δ_{CCN} (36), δ_{CCC} (16), δ_{CCO} (12), ν_{CBr} (11), ν_{CC} (12)]
v30	590	580				τ_{CCCN} (26), τ_{CCCC} (24), δ_{CCO} (23), τ_{CNCH} (12)
v31	551	541				τ_{CNCCl} (37), τ_{CCCBBr} (31), τ_{CCCC} (20)
v32	451	444	441	457	454	ν_{CCl} (44), ν_{CC} (18), δ_{CCN} (11)
v33	422	415		425		δ_{CCIN} (27), δ_{CCC} (18), τ_{COCO} (10)
v34	393	386				δ_{CCO} (25), τ_{CCCN} (21), τ_{CNCCl} (11), τ_{CCCBBr} (10)
v35	367	361			365	ν_{CC} (22), δ_{CCBr} (20), ν_{CBr} (15), δ_{CCIN} (10)
v36	292	287				δ_{CCO} (62), δ_{COO} (17)
v37	262	258			262	ν_{CBr} (37), δ_{CCC} (19), ν_{CC} (16)
v38	204	201				τ_{CCCO} (42), δ_{CCC} (19) τ_{COCH} (18), δ_{CCIN} (13)
v39	190	186				τ_{CCCN} (63), τ_{CCCBBr} (17), τ_{CNCCl} (12)

Tablo 4.13. (devam)

v40	159	156		δ CCBr (41), δ CCIN (19)
v41	140	137	144	ϕ CH ₃ [τ CCOH (66)]
v42	134	132	113	τ CCCC (28), δ CCO (21), τ CCCB (13)
v43	90	89		δ CCC (39), τ CCCO (36)
v44	59	58		τ CCCC (42), τ CCCN (37)
v45	32	31		τ CCCO (86)

^aÖlçeklendirilmiş Frekans: Dalgasayıları: 0-1700 cm⁻¹ aralığında 0.983, 1700-4000 cm⁻¹ aralığında ise 0.958 ölçekleme faktörü ile çarpılmıştır.

^bPED: Potansiyel Enerji Dağılımı, sym: simetrik, asym: asimetric, v:gerilme, γ : düzlem-dışı bükülme, δ :düzlem-içi bükülme, τ :burulma, ρ : makaslama, ϕ : kıvrırma, r: sallanma, ω : şemsiye, ring: halka, ring breath: halka nefes alma, ring deformation: halka

4.2.3. Metil 4-Bromo-2-Kloronikotinat Molekülünün Doğal Bağ Orbitali (NBO) Analizi

M4B2KN molekülü için NBO hesaplamalarına ait Fock matrisinin ikinci dereceden pertürbasyon teori analizinden elde edilen sonuçlar Tablo 4.14.'de verilmiştir. Tabloda da görüldüğü üzere verici (donör) bağ orbitali olarak 3 tane π orbitali bulunmaktadır. Bu bağ orbitallerinden C1-N6, C2-C3 ve C4-C5 molekülün piridin aromatik halkasında bulunmaktadır.

Bilindiği gibi aromatik moleküllerin halka yapılarında π sistemi delokalizasyonu ile karşılaşılmaktadır. Delokalizasyonun gerçekleşmesi için p orbitallerinin örtüşmesi gerekmektedir. Bu delokalizasyonla birlikte molekül daha kararlı hale gelir. Aromatik halkada bulunan σ (C1-C2) bağ orbitalinden σ^* (C2-C3) ve σ^* (C2-C9) bağ orbitallerine geçiş 4.93 ve 2.01 kcal/mol stabilizasyon enerjileri ile gerçekleşmiştir. C1-N6 atomları arasında oluşan σ bağ orbitalinden C1-C2 ve C2-C9 σ^* anti-bağ orbitallerine geçiş sırasıyla 2.74 ve 1.83 kcal/mol enerjileri ile sonuçlanmıştır. Aynı C1-N6 atomlarının π bağ orbitallerinden π^* (C2-C3) ve π^* (C4-C5) bağ orbitallerine geçiş 13.00 ve 23.65 kcal/mol stabilizasyon enerjisine sahiptir. Molekülde bulunan aynı atomlar arasındaki oluşan bağın farklı türdeki σ ve π bağ orbital etkileşimlerine ait enerjilerin, birbirinden farklı olabileceği verilen bu örnekle açıkça görülmektedir. Halkada bulunan diğer bir etkileşim ise π (C2-C3) bağ orbitalinden π^* (C1-N6) ve π^* (C4-C5) bağ orbitallerine 25.17 ve 16.27 kcal/mol stabilizasyon enerjileri ile gerçekleşmiştir. Oksijen atomunun yalın çift elektronları ile karbonil fonksiyonel grubu arasındaki etkileşim LP(2) O11 \rightarrow π^* (C4-O10) şeklinde 51.19 kcal/mol değerindeki yüksek enerji değeri ile sonuçlanmıştır.

Tablo 4.14. M4B2KN molekülünde orbitaller arası etkileşimler

Verici(i)	Tür	ED/e	Alıcı (j)	Tür	ED/e	E ^{(2)a} (kcalmol ⁻¹)	E(j)-E(i) ^b (a.u)	F(i,j) ^c (a.u)
C1-C2	σ	1.968	C2-C3	σ^*	0.035	4.93	1.29	0.071
			C2-C9	σ^*	0.072	2.01	1.13	0.043
C1-N6	σ	1.987	C1-C2	σ^*	0.047	2.74	1.41	0.056
			C2-C9	σ^*	0.072	1.83	1.26	0.044
C1-N6	π	1.739	C2-C3	π^*	0.383	13.00	0.33	0.060
			C4-C5	π^*	0.284	23.65	0.34	0.080
C1-Cl8	σ	1.985	C2-C3	σ^*	0.035	2.85	1.24	0.053
			C5-N6	σ^*	0.016	3.35	1.22	0.057
C2-C3	σ	1.967	C1-C2	σ^*	0.047	4.83	1.28	0.070
			C1-Cl8	σ^*	0.060	4.05	0.88	0.054
			C9-O10	π^*	0.223	1.02	0.76	0.026
			C2-C9	σ^*	0.072	2.37	1.13	0.047
C2-C3	π	1.674	C3-C4	σ^*	0.024	2.85	1.30	0.054
			C1-N6	π^*	0.424	25.17	0.28	0.076
C4-C5	σ	1.975	C4-C5	π^*	0.284	16.27	0.30	0.063
			C3-C4	σ^*	0.024	3.51	1.28	0.060
C4-C5	π	1.645	C3-Br17	σ^*	0.035	5.88	0.81	0.062
			C1-N6	π^*	0.424	16.82	0.26	0.060
N6	LP(1)	1.893	C2-C3	π^*	0.383	24.32	0.27	0.073
			C1-C2	σ^*	0.047	10.91	0.88	0.089
Cl8	LP(3)	1.913	C1-N6	π^*	0.424	15.38	0.30	0.066
O10	LP(2)	1.835	C2-C9	σ^*	0.072	19.31	0.65	0.102
			C9-O11	σ^*	0.101	30.61	0.65	0.128
O11	LP(2)	1.772	C9-O10	π^*	0.223	51.19	0.34	0.117
Br17	LP(3)	1.919	C2-C3	π^*	0.383	11.65	0.30	0.057
C1-N6	π^*	0.425	C2-C3	π^*	0.383	284.40	0.01	0.088
			C4-C5	π^*	0.284	115.09	0.03	0.081
C2-C3	π^*	0.383	C4-C5	π^*	0.284	221.46	0.01	0.078

^a E⁽²⁾: Hiperkonjugatif etkileşimlerin enerjisi (stabilizasyon enerjisi).

^b Verici (i) ve alıcı (j) NBO orbitalleri arasındaki enerji farkı

^c F (i, j): i ve j NBO orbitalleri arasındaki Fock matris elemanıdır.

4.2.4. Metil 4-Bromo-2-Kloronikotinat Molekülünün NMR Analizi

Moleküler yapılarda NMR analizi molekülün yapısında karbon ve hidrojen atomlarının sayısı hakkında fikir sahibi olmamızı sağlamaktadır. Metil 4-bromo-2-kloronikotinat molekülünün NMR analizi teorik ve deneysel olarak iki aşamalı gerçekleşmiştir. Deneysel aşamada NMR cihazında spektrumlar kaydedilmiştir. Teorik kısım ise M4B2KN molekülünün DFT/ B3LYP ve GIAO yönteminde 6-311++G(d,p) baz setinde NMR hesaplamalarının tamamlanmasıyla oluşmuştur. Tablo 4.15.'de M4B2KN molekülünün DMSO çözeltisi kullanılarak elde edilen deneysel ve

teorik ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri listelenmiştir. Moleküle ait deneysel ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları ise Şekil 4.21.'de verilmiştir.

M4B2KN molekölünün yapısında hidrojen atomları aromatik halka ve halkaya bağlı olan metil grubunda bulunmaktadır. Aromatik halkada bulunan protonlar için (^1H) NMR sinyalleri deneysel olarak kaydedilen spektrumda 7.87 (H16) ve 8.40 (H7) ppm değerinde gözlemlenmiştir. Bu protonlara ait teorik değerler ise 7.55 (H16) ve 8.40 (H7) ppm değerlerinde hesaplanmıştır. H7 atomunun NMR kimyasal kayma değerinin teorik ve deneysel olarak yüksek olmasının sebebi bu atomun aromatik halkada bulunan azot (N6) atomuna yakın olmasından kaynaklanabilir.

Metil grubunda (CH_3) bulunan hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri deneysel olarak 3.93 ppm değerinde kaydedilmiştir. Bahsedilen atomların teorik (^1H) NMR kimyasal kayma değerleri H13, H14 ve H15 için sırasıyla 3.99, 4.06 ve 4.05 ppm değerinde kaydedilmiştir. Literatürde 5-bromo 2-etoksilfenil boronik asit molekölü için yapılan bir çalışmada NMR analizindeki değerler etoksil grubunda bulunan protonlar için ortalama teorik olarak 3.95 ppm, deneysel olarak 4.05 ppm değerinde elde edilmiştir [114]. Bu değerler M4B2KN molekölü ile oldukça uyumludur.

Yapısında aromatik halka bulunan moleküllerde karbon atomlarına ait kimyasal kaymalar genellikle 100-150 ppm değerinde elde edilir [108,109]. M4B2KN molekülünde bulunan karbon atomlarının 5 tanesi piridin halkasında, 2 tanesi ise fonksiyonel grupta konumlanmıştır. Aromatik halkada bulunan karbon atomları ele alındığında (C1-C5), ^{13}C NMR kimyasal kayma değerlerinin deneysel olarak 127.71-151.68, teorik olarak ise 132.49-160.35 ppm aralığında olduğu görölmüştür. M4B2KN molekülünün karbonil grubunda bulunan C9 atomunun kimyasal kayma değeri deneysel olarak 164.61, teorik olarak ise 172.89 ppm değerinde elde edilmiştir. E6KN molekülünde ise aynı konumda bulunan karbon atomu (C9) için bu değerler deneysel ve teorik olarak sırasıyla 164.50 ve 171.43 ppm değerinde elde edilmiştir. Bahsedilen değerler incelendiğinde M4B2KN ve E6KN molekülünün oldukça uyumlu olduğu görölmüştür. M4B2KN molekülünün metil grubunda bulunan C12 atomunun deneysel kimyasal kayma değeri ^{13}C NMR spektrumunda 54.00 ppm de kaydedilmiştir. Aynı karbon atomunun teorik değeri ise 56.27 ppm olarak hesaplanmıştır. M4B2KN

molekülünün DMSO çözeltisi içerisinde elde edilen kimyasal kayma değerleri Tablo 4.15.'de listelenmiştir. M4B2KN molekülünün deneysel ve teorik kimyasal kayma değerleri arasındaki uyumun daha net anlaşılabilmesi için korelasyon grafikleri çizilmiş ve Şekil 4.22-4.23.'de verilmiştir. Deneysel ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 4.21.'de gösterilmiştir. Teorik kimyasal kayma (δ_{teorik}) ve deneysel kimyasal kayma (δ_{deneysel}) değerleri arasındaki ilişki M4B2KN molekülü için aşağıdaki şekilde verilmiştir.

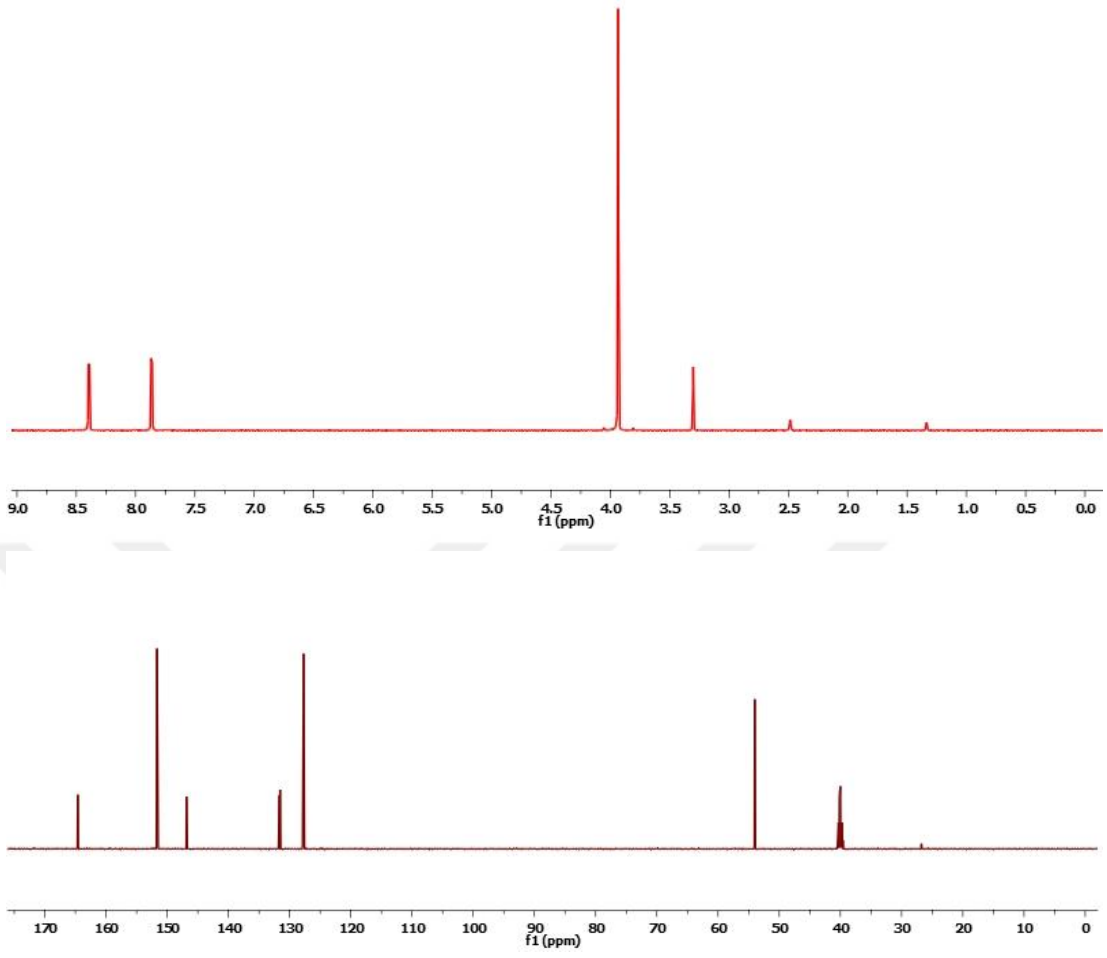
$$\delta_{\text{teorik}} (\text{ppm}) = 1.0739 \delta_{\text{deneysel}} - 0.3504 \quad R^2 = 0.9960 \quad (\text{Toplam})$$

$$\delta_{\text{teorik}} (\text{ppm}) = 0.9418 \delta_{\text{deneysel}} + 0.3249 \quad R^2 = 0.9966 \quad ({}^1\text{H NMR})$$

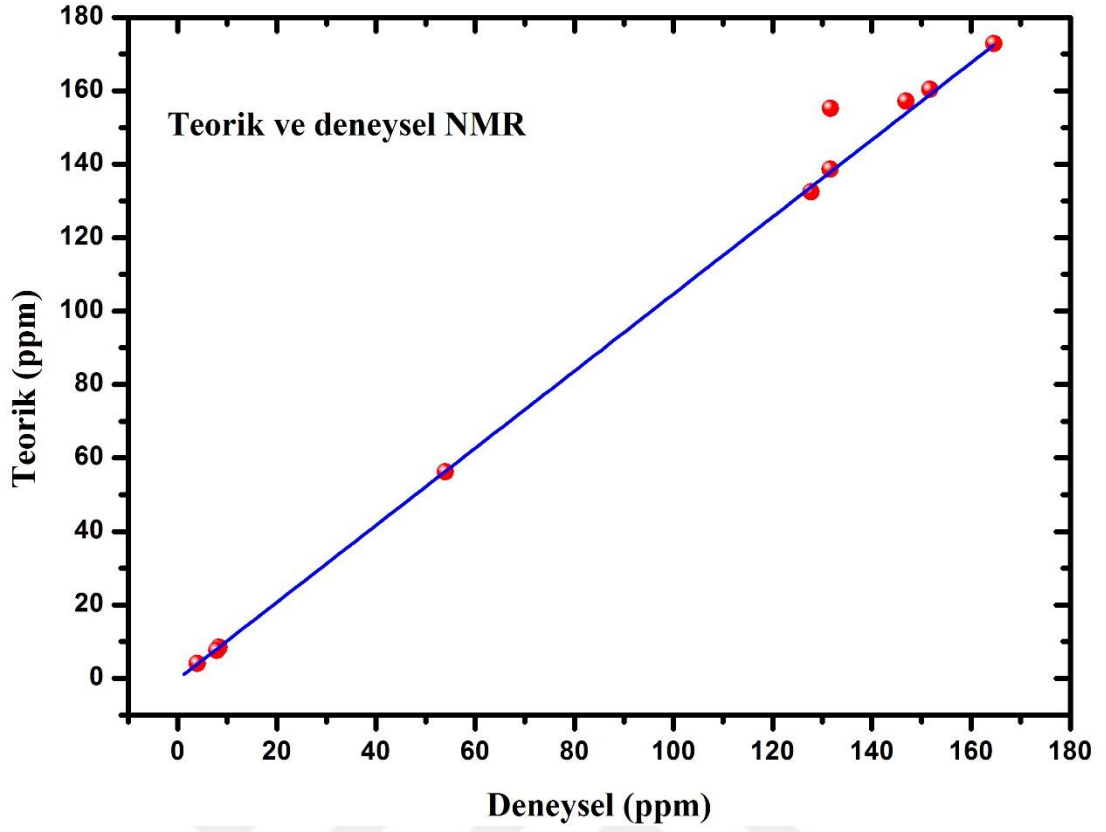
$$\delta_{\text{teorik}} (\text{ppm}) = 1.0690 \delta_{\text{deneysel}} + 0.3426 \quad R^2 = 0.9732 \quad ({}^{13}\text{C NMR})$$

Tablo 4.15. M4B2KN molekülünün deneysel ve teorik (B3LYP/6-311++G(d,p)) ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kaymaları

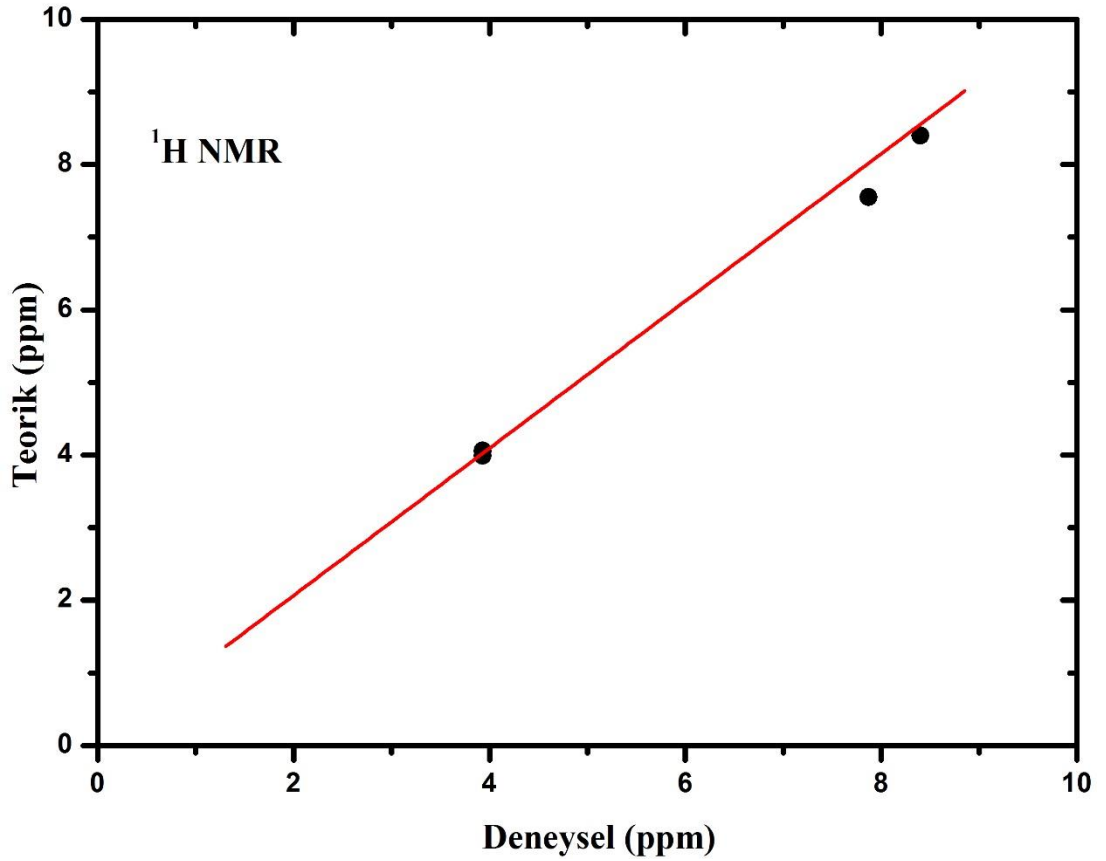
Atom	Deneysel	Teorik
C1	151.68	160.35
C2	131.56	138.68
C3	146.84	157.19
C4	127.71	132.49
C5	131.66	155.21
C9	164.61	172.89
C12	54.00	56.27
Atom	Deneysel	Teorik
H7	8.40	8.40
H13	3.93	3.99
H14	3.93	4.06
H15	3.93	4.05
H16	7.87	7.55

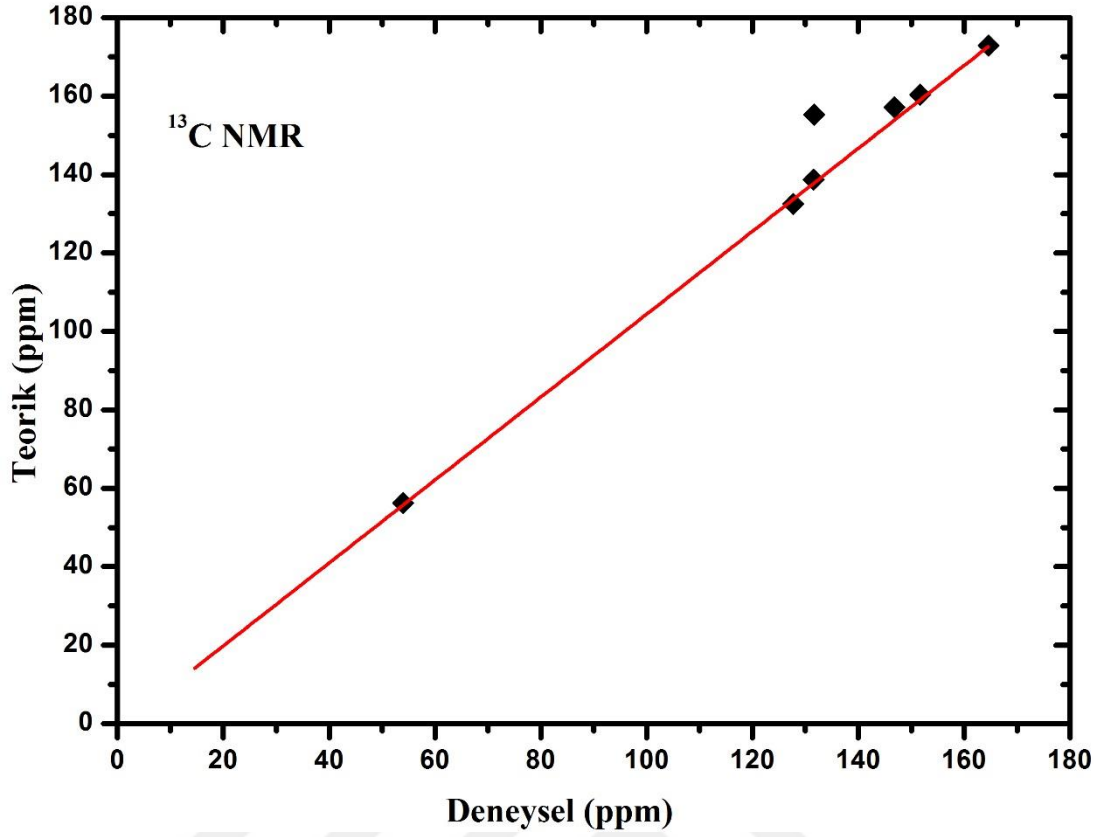


Şekil 4.21. M4B2KN molekülünün deneysel ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları



Şekil 4.22. M4B2KN molekülünün teorik ve deneysel NMR korelasyon grafiği





Şekil 4.23. M4B2KN molekülünün proton ve karbon NMR korelasyon grafikleri

4.2.5. Metil 4-Bromo-2-Kloronikotinat Molekülünün Elektronik Özellikleri

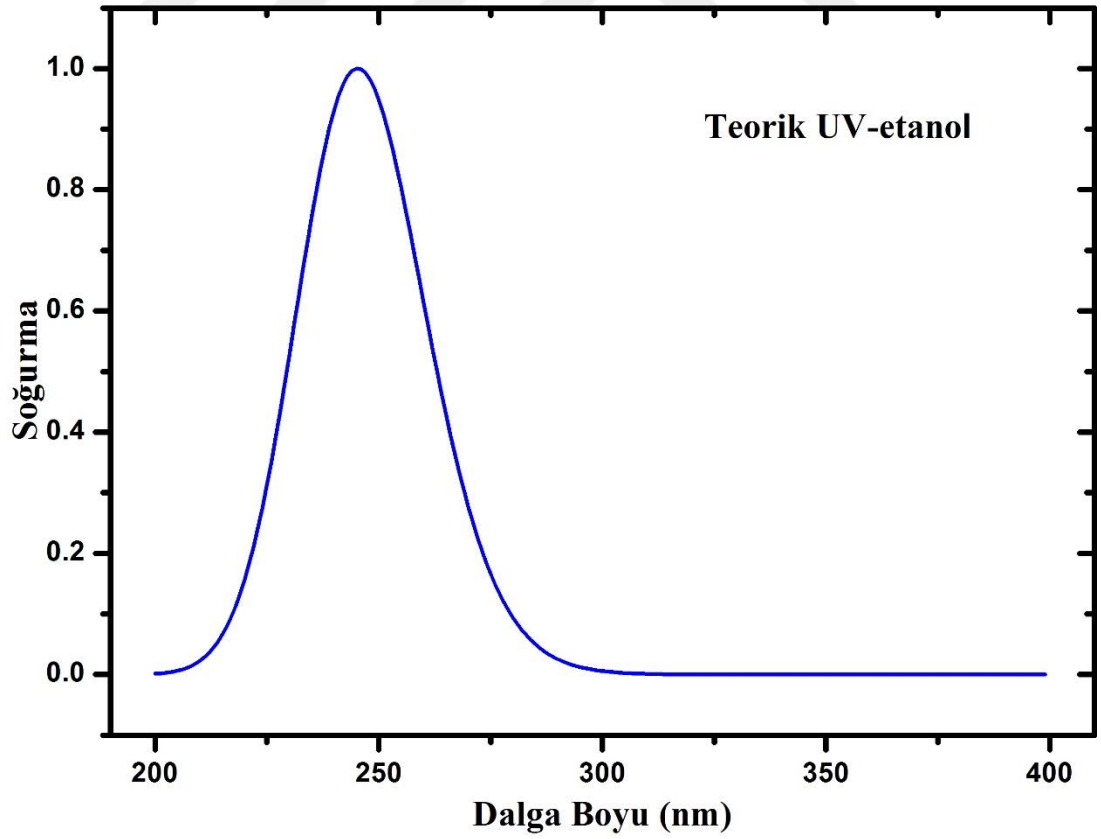
4.2.5.1. UV Analizi

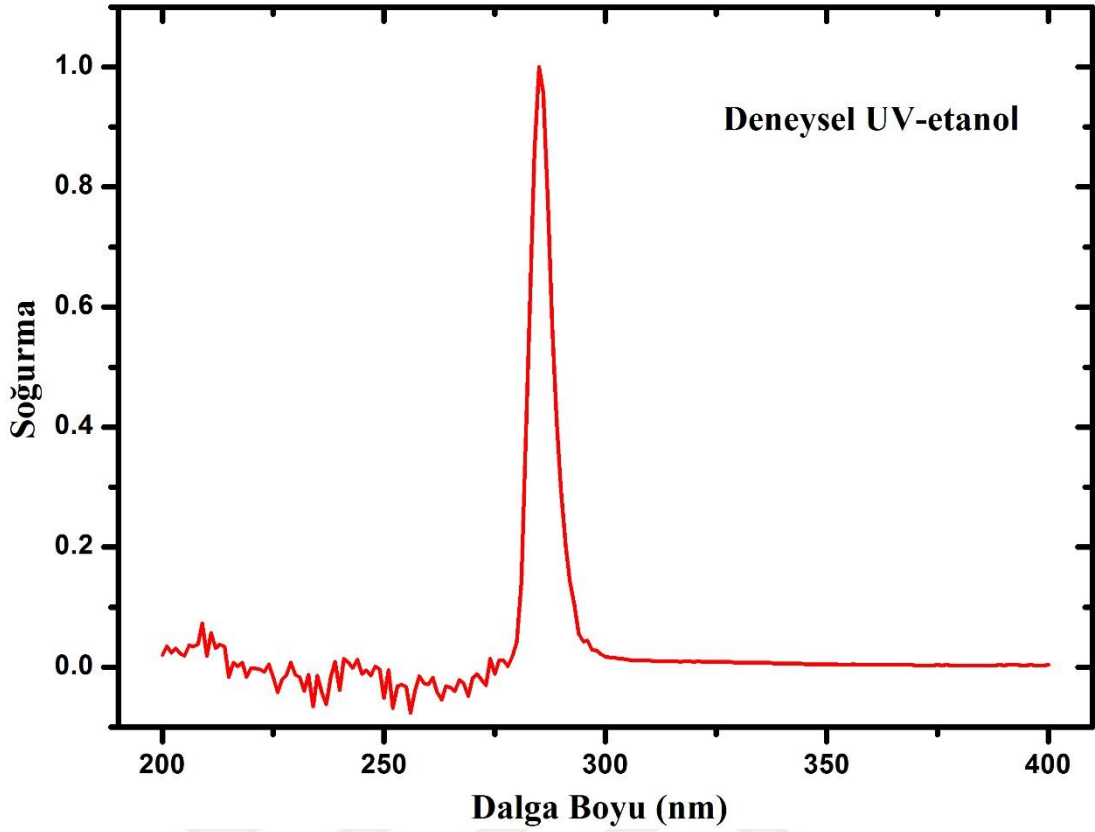
UV analizinde elektronik geçişler madde üzerine düşen fotonun enerjisinin maddenin bu geçiş için gerekli olan enerji değerine tam olarak eşitlendiği anda gerçekleşmektedir. M4B2KN molekülünün UV analizi teorik olarak TD-DFT/B3LYP yönteminde 6-311++G(d,p) baz setinde hesaplanmıştır. Bu analizde M4B2KN molekülünün minimum enerjili yapısı kullanılarak çeşitli parametreler (absorpsiyon dalga boyları, uyarılma enerjileri, osilatör şiddetleri) elde edilmiştir. Bahsedilen bu elektronik değerler ve elektronik geçişlerde rol oynayan major katkılar Tablo 4.16.'da listelenmiştir. Tablo 4.16.'da görüldüğü üzere teorik hesaplamalarda çözücü olarak etanol ve çözücü olmadan maddenin gaz fazı kullanılmıştır. Deneysel olarak ise madde etanol içerisinde kolayca çözüldüğünden bu çözücü uygun görülmüştür. Bahsedilen bu değerler teorik olarak etanol çözücüsü içerisinde 246.52, 241.44 ve 229.90 nm de, gaz fazında ise 250.68, 245.59 ve 236.19 nm değerlerinde hesaplanmıştır. Deneysel olarak

ise 284.95 nm olarak kaydedilmiştir. M4B2KN molekülünün etanol çözücüsü kullanılarak elde edilen teorik ve deneysel UV spektrumları Şekil 4.24. de gösterilmektedir.

Tablo 4.16. M4B2KN molekülünün deneysel-teorik soğurma dalga boyları, uyarılma enerjileri (E), osilatör şiddetleri (*f*) ve elektronik geçiş türleri

Deneysel		TD-DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)			
λ (nm)	E (ev)	λ (nm)	E (ev)	<i>f</i>	Major Katkı
Etanol					
284.95	4.3516	246.52	5.0294	0.0438	H→L(69%),H-1→L+1(20%)
		241.44	5.1352	0.0074	H-2 →L (78%)
		229.90	5.3929	0.0032	H -2→ L+1 (80%)
Gaz					
		250.68	4.9459	0.0202	H → L(50%), H-2→L(37%)
		245.59	5.0484	0.0155	H-2 → L(38%), H→L(22%)
		236.19	5.2493	0.0045	H-2→ L+1 (75%)





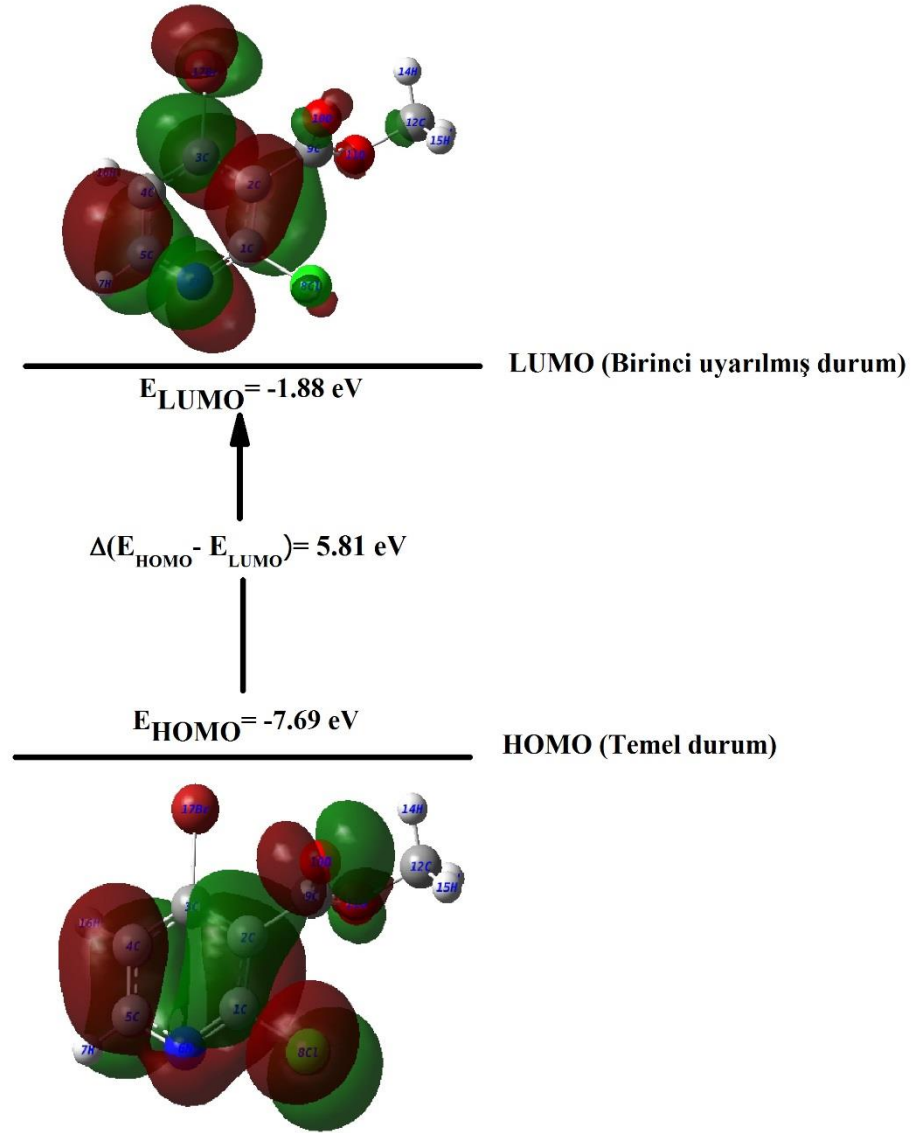
Şekil 4.24. M4B2KN molekülünün etanol çözücüsünde teorik ve deneysel UV spektrumları

4.2.5.2. HOMO-LUMO Analizi

Moleküler sistemlerde HOMO ve LUMO orbitalleri en önemli orbitaller olarak bilinir. HOMO orbitalleri en yüksek dolu moleküler orbital olarak tanımlanırken, LUMO orbitalleri en düşük boş moleküler orbital olarak tanımlanabilir. HOMO içerisinde elektron bulunduran en yüksek enerjili moleküler orbitaldir. LUMO orbitali HOMO orbitalinin hemen sonrasında yer alır. LUMO bir elektronun yerleşmesi ya da uyarılmasında kullanılan en düşük enerjili konumdur.

HOMO-LUMO analizinde M4B2KN molekülüne ait HOMO-LUMO orbitalleri maddenin gaz fazında TD-DFT yöntemi kullanılarak teorik olarak elde edilmiştir. Hesaplamalar sonucunda sınır orbitallerinin enerji değerleri HOMO için -7.69 eV, LUMO için -1.88 eV olarak belirlenmiştir. Bu enerji değerlerine ilave olarak en önemli enerji farkları $H \rightarrow L$, $H-1 \rightarrow L$, $H-1 \rightarrow L+1$ ve $H-2 \rightarrow L+1$ şeklinde

gösterilebilir. Bu enerji farkları sırasıyla 5.81, 6.02, 6.36 ve 6.59 eV değerinde elde edilmiştir.



Şekil 4.25. M4B2KN molekülüne ait HOMO-LUMO enerji farkı

Tablo 4.17.'de M4B2KN molekülünün çözücü olmadan (gaz) ve etanol çözücüsü içerisinde enerji değerleri, hesaplamalar sonucunda elde edilen kimyasal sertlik, elektronegatiflik gibi çeşitli büyüklükler listelenmiştir. Şekil 4.25.'de ise moleküle ait HOMO-LUMO enerji farkı orbitallerle birlikte görsel olarak gösterilmektedir.

Tablo 4.17. M4B2KN molekülünün S1 yapısı için hesaplanan enerji değerleri

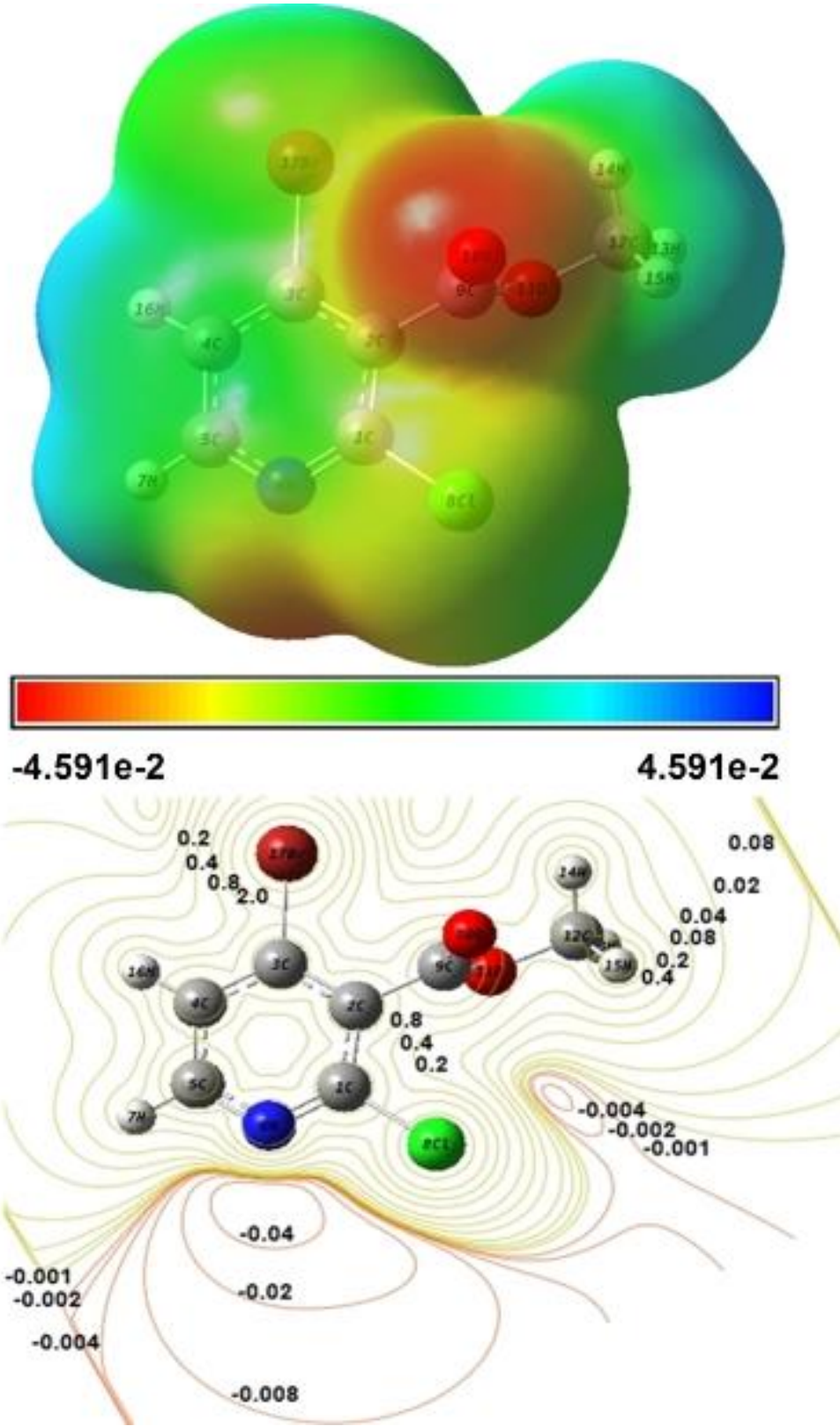
TD-DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)	Gaz	Etanol
E_{TOPLAM} (Hartree)	-3509.44873731	-3509.45818469
E_{HOMO} (eV)	-7.69	-7.75
E_{LUMO} (eV)	-1.88	-1.87
$E_{\text{HOMO}-1}$ (eV)	-7.90	-7.92
$E_{\text{HOMO}-2}$ (eV)	-8.13	-8.25
$E_{\text{LUMO}+1}$ (eV)	-1.54	-1.52
$E_{\text{HOMO}} - \text{LUMO gap}$ (eV)	5.81	5.88
$E_{\text{HOMO}-1} - \text{LUMO gap}$ (eV)	6.02	6.05
$E_{\text{HOMO}-1} - \text{LUMO}+1 \text{ gap}$ (eV)	6.36	6.40
$E_{\text{HOMO}-2} - \text{LUMO}+1 \text{ gap}$ (eV)	6.59	6.73
Kimyasal sertlik (η)	2.91	2.94
Elektronegatiflik (χ)	4.79	4.81
Kimyasal potansiyel (μ)	-4.79	-4.81
Elektrofilik indeks (ω)	3.94	3.93

4.2.5.3. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Yüzeyi

Moleküller arası etkileşimlerin daha iyi anlaşılabilmesi için moleküler elektrostatik potansiyel kullanılmaktadır. Moleküler elektrostatik potansiyel, pozitif bir birimlik yükün molekül içerisindeki elektron yoğunluğu dağılımı nedeniyle molekülü çevreleyen herhangi bir noktada meydana gelebilecek potansiyel değeri olarak tanımlanabilir. Elektrostatik potansiyel kimyasal reaktivite için belirleyici parametredir [115].

Şekil 4.26.'da M4B2KN molekülünün 3D MEP ve 2D kontörü gösterilmektedir. MEP yüzeyi DFT yöntemi ve B3LYP/6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak çizilmiştir. 3D MEP yüzeyinde görüldüğü üzere molekülün farklı noktaları farklı renklerle gösterilmiştir. Kırmızı en minimum elektrostatik potansiyel enerji değerini gösterirken, mavi en pozitif elektrostatik potansiyel enerji değerini

göstermektedir. Şekil 4.26.'da görüldüğü üzere M4B2KN molekülü için kırmızı renk -0.04591 a.u., mavi renk ise 0.04591 a.u. değerindedir.

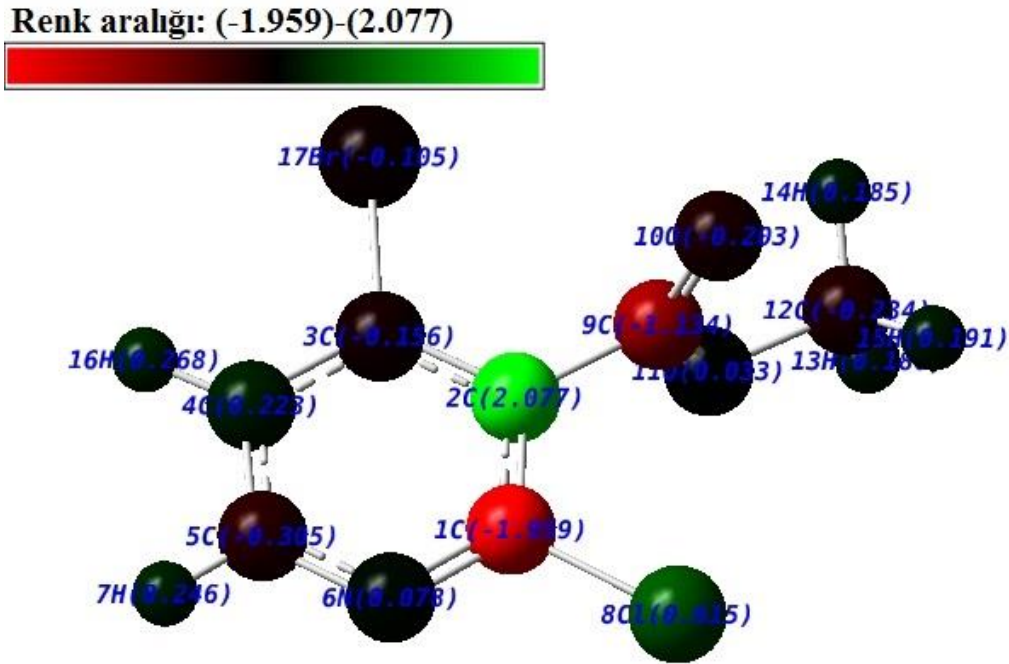


Şekil 4.26. M4B2KN molekülünün 3D MEP ve 2D kontörü

Burada bulunan renkler molekülde çekici ya da itici bölgeler hakkında fikir sahibi olmamızı sağlamaktadır. Molekülün aromatik halkasında N6 atomu ve fonksiyonel gruptaki oksijen atomları (O10-O11) çevrelerinde yoğun olarak kırmızı renk ile karşılaşmıştır. Bu bölgelerin negatif potansiyel bölgeleri olduğu düşünülebilir. Pozitif potansiyel özelliği gösteren atomlar fonksiyonel grupta CH₃ (metil) hidrojenleri ile aromatik halkada bulunan H7 ve H16 atomlarında görülmektedir.

4.2.5.4. Mulliken Atomik Yükleri

M4B2KN molekülünün Mulliken atomik yükleri DFT/B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanarak Tablo 4.18. de listelenmiştir. Teorik hesaplamalar sonucunda Mulliken yüklerinin molekül içerisindeki dağılımı Şekil 4.27. de gösterilmiştir.



Şekil 4.27. M4B2KN molekülünün Mulliken yükleri

Aşağıdaki Tablo 4.18'de listelenen M4B2KN molekülüne ait Mulliken yük değerleri incelendiğinde hidrojen atomlarının tamamının pozitif yüke sahip olduğu görülmüştür. E6KN molekülünde olduğu gibi aromatik halkada bulunan hidrojen atomlarının yük değerleri fonksiyonel grupta bulunan CH₃ hidrojenlerinden daha yüksek değerdedir.

Tablo 4.18. M4B2KN molekülünde bulunan atomların Mulliken yük değerleri

Atom	M4B2KN
C1	-1.959
C2	2.077
C3	-0.156
C4	0.223
C5	-0.305
N6	0.078
H7	0.246
Cl8	0.615
C9	-1.134
O10	-0.203
O11	0.033
C12	-0.234
H13	0.179
H14	0.185
H15	0.191
H16	0.267
Br17	-0.105

4.2.6. Metil 4-Bromo-2-Kloronikotinat Molekülünün Termodinamik Özellikleri

M4B2KN molekülünün termodinamik özellikleri teorik olarak hesaplanmıştır. Hesaplamalarımızda M4B2KN molekülünün en kararlı S1 ve S2 izomeri için sıfır nokta titreşim enerjisi, rotasyonel sabiti, ısı sığası (öz ısı), entropi ve dipol moment gibi değerler elde edilmiştir. Teorik hesaplamalarda DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi kullanılarak elde edilen bu büyüklükler Tablo 4.19.'da listelenmiştir.

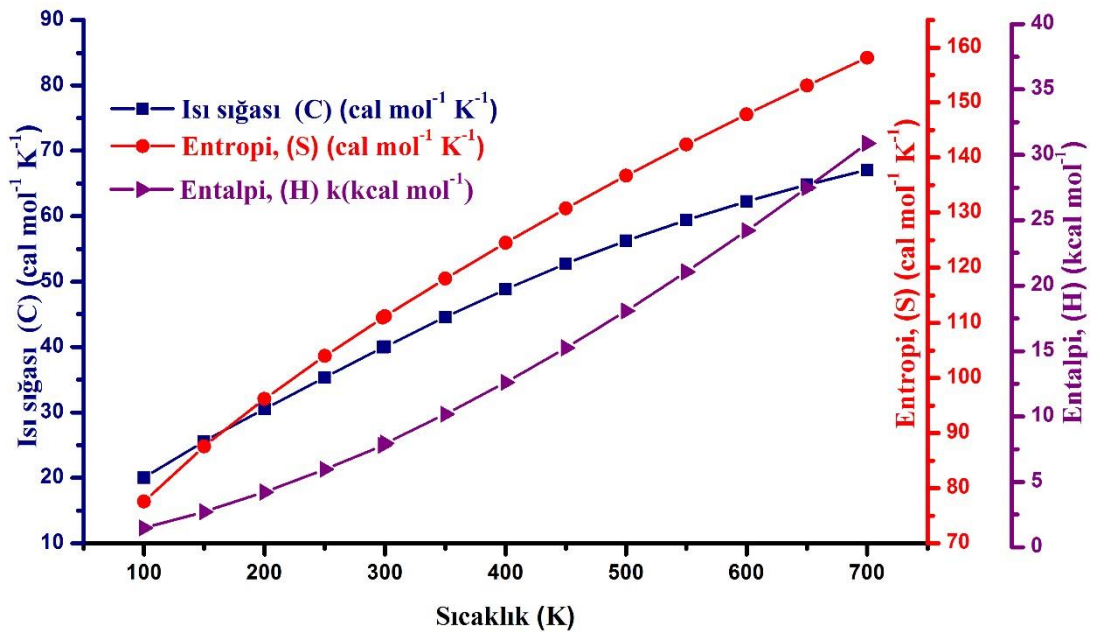
Tablo 4.19. M4B2KN molekülünün hesaplanan (298.15 K) termodinamik parametreleri

Konformasyon	S1	S2
Simetri	C1	C1
SCF enerji (a.u.)	-3509.45864501	-3509.44890011
Sıfır nokta titreşim enerjisi (kcal mol ⁻¹)	69.30983	69.39346
Rotasyonel sabitleri (GHz)	0.77254	0.77422
	0.51483	051429
	0.33208	0.33192
Öz ısı, C _v (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	39.939	39.873
Entropi, S (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	110.928	110.963
Dipol moment (Debye)	3.9680	2.7601
Sanal Frekans	-	-

Minimum enerjili S1 izomeri için ısı sığası, entropi ve entalpi gibi termodinamik parametreler değişen sıcaklık değerlerine göre hesaplanmış ve Tablo 4.20.'de listelenmiştir. Burada sıcaklık Kelvin cinsinden olup her 50 K de bir artarak değiştirilmiştir. Termodinamik parametrelerin değeri sıcaklık arttıkça artmaktadır. Bu parametrelerin sıcaklıkla olan ilişkilerini gösteren korelasyon grafikleri Şekil 4.28.'de verilmiştir.

Tablo 4.20. M4B2KN molekülünün sıcaklığa bağlı olarak değişen termodinamik özellikleri

T (K)	C (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	S (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	H (kcal mol ⁻¹)
100	20.022	77.590	1.474
150	25.578	87.597	2.718
200	30.541	96.214	4.221
250	35.340	103.989	5.968
298.15	39.939	110.928	7.791
300	40.044	111.213	7.952
350	44.570	118.035	10.168
400	48.816	124.532	12.604
450	52.716	130.745	15.243
500	56.247	136.694	18.067
550	59.419	142.396	21.060
600	62.259	147.863	24.202
650	64.802	153.108	27.480
700	67.083	158.142	30.877



Şekil 4.28. M4B2KN molekülünün C, S ve H korelasyon grafikleri

Aşağıda listelenen denklemler ısı sığası, entropi ve entalpi değerlerinin sıcaklıkla olan ilişkisini göstermektedir.

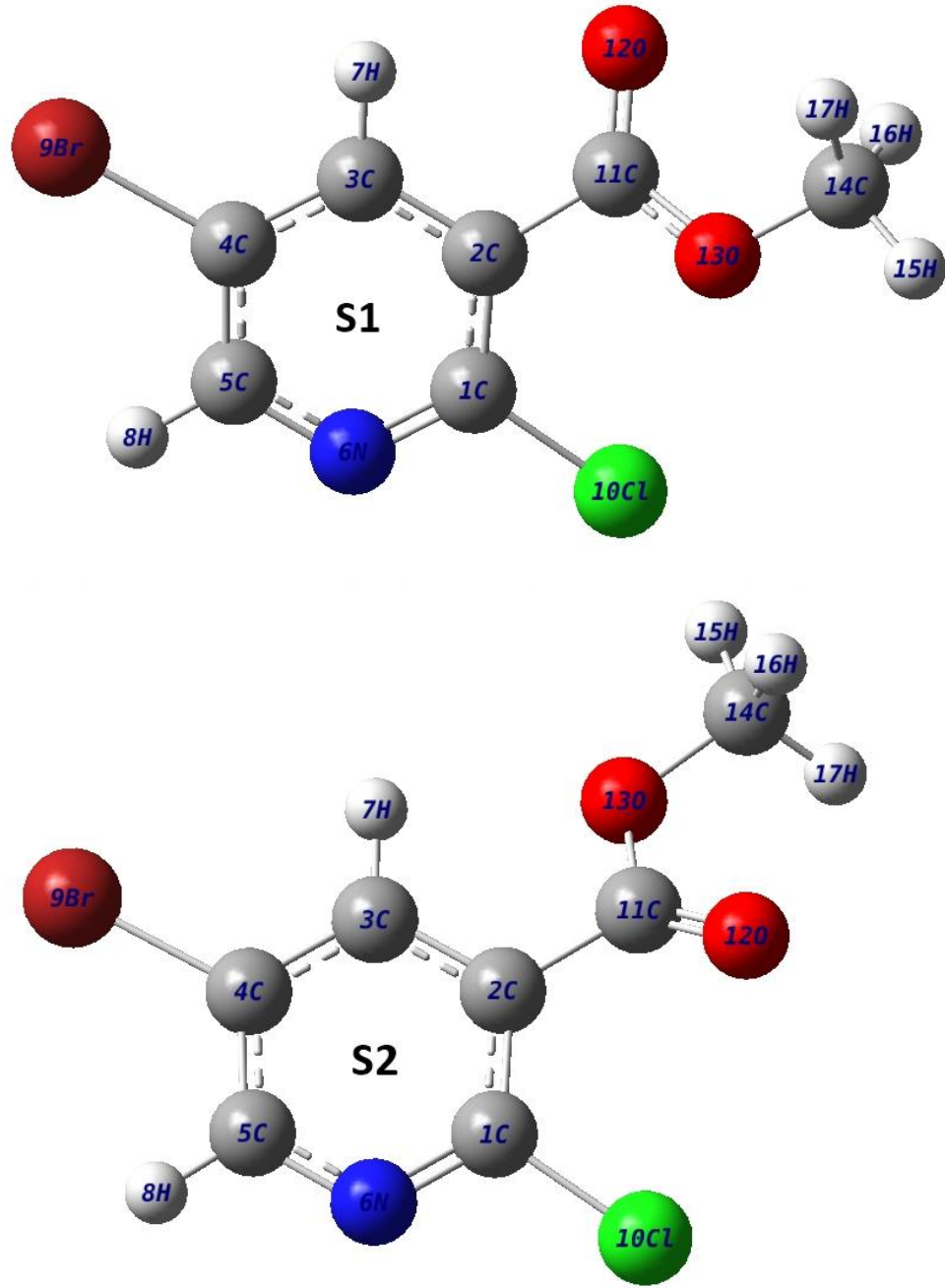
$$C = 7.95908 + 0.12487 T - 5.7402 \times 10^{-5} T^2 \quad (R^2 = 0.9998)$$

$$S = 60.396 + 0.19047 T - 7.3843 \times 10^{-5} T^2 \quad (R^2 = 0.9995)$$

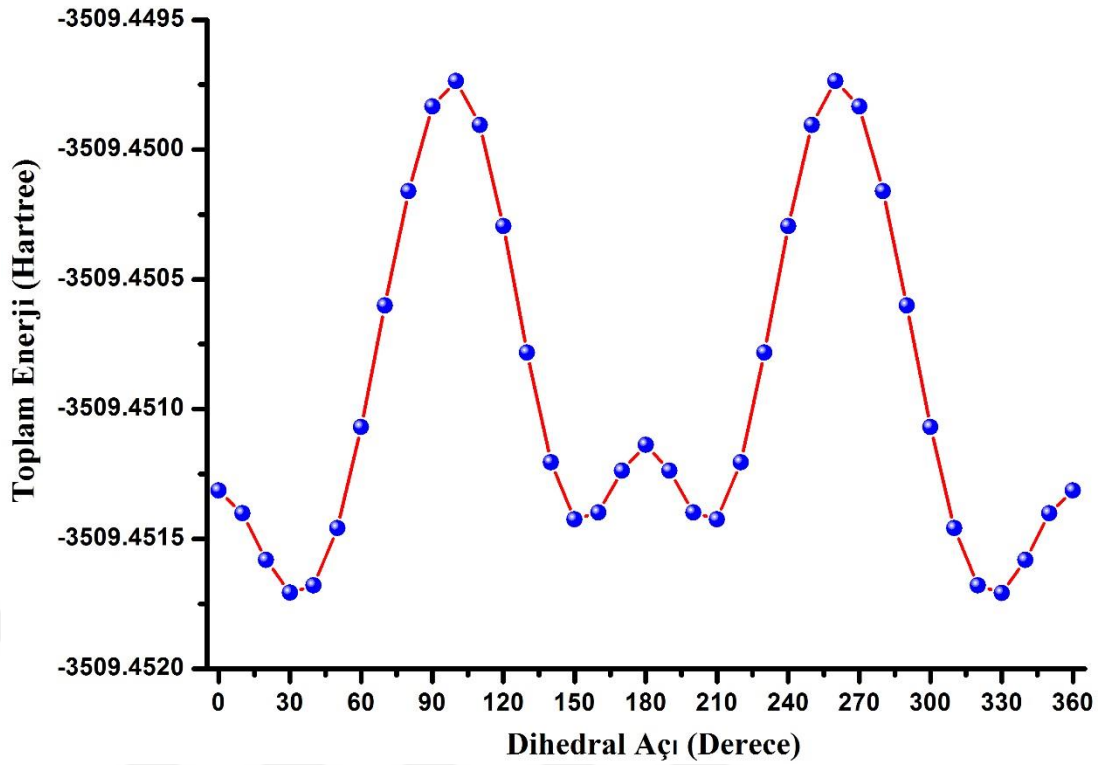
$$H = -0.83616 + 0.01756 T + 4.0009 \times 10^{-5} T^2 \quad (R^2 = 0.9998)$$

4.3. Metil-5-Bromo-2-Kloronikotinat Molekülü

Metil-5-bromo-2-kloronikotinat molekülüne ait teorik hesaplamaların tümü kuantum kimyasal hesaplamaların yapılması sonucu elde edilmiştir. Moleküle ait en kararlı izomer yapının belirlenebilmesi için potansiyel enerji yüzeyi tarama işlemi yapılmıştır. Bu işlemin yapılması öncelikle dihedral açının belirlenmesiyle başlamaktadır. Uygun açının molekülün hangi atomları arasında oluştuğuna karar verildikten sonra, molekül bu açı üzerinden 0-360° aralığında 10° aralıklarla döndürülerek farklı geometriler elde edilmiştir. Bu işlem yapılırken O13-C11-C2-C1 atomları arasında oluşan açı dikkate alınmıştır. Molekülün farklı geometrilerdeki enerjilerinin B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak hesaplanması sonucu moleküle ait 0-360° aralığındaki potansiyel enerji yüzeyi elde edilmiştir. Yapılan bu işlemle birlikte Metil-5-bromo-2-kloronikotinat molekülünün C₁ simetri grubunda S1 ve S2 olarak adlandırılan iki farklı konformasyonu bulunmuştur. Moleküle ait bu geometriler atom numaraları ve atom sembolleri ile birlikte Şekil 4.29. de verilmiştir.



Şekil 4.29. M5B2KN molekülünün optimize S1 ve S2 konformasyonları



Şekil 4.30. M5B2KN molekülünün potansiyel enerji eğrisi

M5B2KN molekülünün konformasyon analizi sonucunda 30° ve 330° yakınılarında iki yerel minimum bulunmaktadır. Şekil 4.30.' da dihedral açığa bağlı olarak değişen enerji değerlerini gösteren potansiyel enerji yüzeyi verilmiştir.

Konformasyon analizi sonucu elde edilen M5B2KN molekülüne ait S1 ve S2 izomerleri DFT/B3LYP 6-311++G(d,p) temel setinde taban durumunda tekrar optimize edilerek molekülün daha kararlı geometrileri elde edilmiştir. Bu işlem sonucu S1 molekülü -3509.45172115, S2 molekülü ise -3509.45144088 Hartree enerji değerine sahiptir.

Tablo 4.21. M5B2KN molekülünün S1 ve S2 konformasyonlarına ait enerji değerleri

Konformasyon	Enerji		Dipol moment (Debye)	Nokta grubu
	(Hartree)	(kcal/mol)		
S1	-3509.45172115	-2202214.2948	1.6301	C ₁
S2	-3509.45144088	-2202214.1189	3.6292	C ₁

Metil-5-bromo-2-kloronikotinat molekülünün S1 ve S2 konformasyonlarına ait hesaplanan enerji değerleri, dipol momentleri ve nokta grupları Tablo 4.21.'de listelenmiştir. Tabloda bulunan konformasyonlara ait enerji değerleri incelendiğinde, S1 konformasyonunun en düşük enerjiye sahip olduğu görülmüştür. Böylece S1, M5B2KN molekülü için en kararlı konformasyon olarak belirlenmiştir.

4.3.1. Metil-5-Bromo-2-Kloronikotinat Molekülünün Geometrik Parametreleri

Metil-5-bromo-2-kloronikotinat molekülünün geometrik yapısı incelendiğinde aromatik halka olarak piridin halkası ve bu halkaya bağlı üç fonksiyonel grubun bağlı olduğu görülmüştür. Piridin halkasındaki hidrojenlerden iki tanesinin yerinde klor ve brom atomları, diğer hidrojenin yerinde ise metil karboksilat bulunmaktadır. M5B2KN molekülüne ait tüm geometrik parametreler teorik hesaplamalar sonucu elde edilmiştir. M5B2KN molekülüne ait S1 ve S2 izomerlerinin en kararlı optimize geometrileri Şekil 4.29.'da verilmiştir. Literatürde bulunan daha önceki yıllarda yapılan çalışmalar incelendiğinde M5B2KN molekülünün kristal yapısı ile ilgili bir çalışma 2008 yılında Ma ve Liu tarafından yapılmıştır [112]. Tablo 4.22.'de M5B2KN molekülünün en kararlı konformasyonlarına ait geometrik parametreler aynı molekülün kristal çalışmasında bulunan referans değerler ile karşılaştırmalı olarak listelenmiştir.

Tablo 4.22.'de listelenen bağ uzunlukları değerleri incelendiğinde teorik değerlerin referans olarak alınan deneysel değerlerden genellikle daha büyük olduğu görülmüştür. Bu farklılığın nedeni kristal çalışması yapılmış olan madde ile M5B2KN molekülünün fazlarının farklı olmasından kaynaklanabilir. Moleküllerde bulunan bağ açıları değerleri ise birbirleriyle oldukça uyumludur.

Molekülün aromatik halkasını oluşturan piridin halkasındaki C-C bağ uzunlukları incelendiğinde, bu bağ uzunlukları S1 yapısında 1.386-1.407 Å aralığında, S2 yapısında ise 1.387-1.408 Å aralığında olduğu görülmüştür. Kristal çalışmasında ise C-C halka bağ uzunlukları 1.357- 1.400 Å değerindedir [112]. Molekülde bulunan C2-C11 bağ uzunluğu ele alındığında bu bağ uzunluğunun deneysel kristal çalışmasında bulunan değerden 0.03 Å daha büyük değerde hesaplanmıştır. Piridin

halkasında bulunan C-H bağ uzunlukları ise aynı bağın referans deneysel [112] bağ uzunluğundan yaklaşık olarak 0.152 Å daha fazladır.

Aromatik halkalarda bulunan C-H bağının yerine flor, krom, brom gibi farklı bir atom yerleştiği zaman bağ uzunluk değerlerinde ciddi bir artış söz konusu olmaktadır. Literatürde bulunan bir çalışmada halkada bulunan karbon atomunun klor atomuyla yapmış olduğu bağlar 1.730-1.751 Å aralığında elde edilmiştir [86]. M5B2KN molekülü için C-Cl bağ uzunluğu S1 yapısında 1.752 Å, S2 yapısında 1.746 Å olarak hesaplanmıştır. Bu bağ uzunlukları metil-5-bromo-2-kloronikotinat molekülünün deneysel çalışmasında ise 1.740 Å olarak elde edilmiştir [112]. Değerler karşılaştırıldığında, klor ve karbon atomu arasında oluşan bağ uzunluğunun deneysel ve teorik olarak birbiriyle oldukça uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

M5B2KN molekülünün metil karboksilat fonksiyonel grubunda bulunan karbon ve oksijen atomları arasında oluşan bağ uzunlukları ele alındığında C11=O12, C11-O13, O13-C14 bağ uzunlukları S1 izomeri için 1.209, 1.335 ve 1.443 Å, S2 izomeri için 1.204, 1.350 ve 1.442 Å olarak hesaplanmıştır. Deneysel olarak bu sonuçların 1.215, 1.299 ve 1.439 Å olduğu gözlemlenmiştir [112]. Aromatik halkadaki karbon ve azot atomları arasında bulunan bağ uzunlukları ele alındığında S1 ve S2 yapısında aynı olacak şekilde 1.320 ve 1.332 Å olarak hesaplanmıştır. Tablo 4.22.'de görüldüğü üzere deneysel değerler 1.302 ve 1.327 olarak kaydedilmiştir [112].

Tablo 4.22. M5B2KN molekülünün S1 ve S2 konformasyonlarının geometrik parametreleri ve deneysel değerlerle karşılaştırılması

Parametreler		B3LYP/ 6-311++G(d,p)		Parametreler		B3LYP/ 6-311++G(d,p)	
Bağ Uzunlukları (Å)	X-Ray ^a	S1	S2	Bağ Açıları (°)	X-Ray ^a	S1	S2
C1-C2	1.400	1.407	1.408	C3-C2-C11	118.3	115.5	119.1
C1-N6	1.302	1.320	1.320	C2-C3-C4	120.0	119.6	119.5
C1-C110	1.740	1.752	1.746	C2-C3-H7	120.0	118.7	119.4
C2-C3	1.357	1.397	1.398	C4-C3-H7	120.0	121.6	121.1
C2-C11	1.471	1.501	1.499	C3-C4-C5	119.2	118.9	119.0
C3-C4	1.389	1.386	1.387	C3-C4-Br9	119.8	120.8	120.7
C3-H7	0.930	1.082	1.080	C5-C4-Br9	121.0	120.2	120.3
C4-C5	1.370	1.391	1.391	C4-C5-N6	122.0	121.8	121.9
C4-Br9	1.902	1.906	1.908	C4-C5-H8	119.0	121.3	121.3
C5-N6	1.327	1.332	1.332	N6-C5-H8	119.0	116.8	116.8
C5-H8	0.930	1.084	1.084	C1-N6-C5	117.0	119.5	119.5
C11-O12	1.215	1.209	1.204	C2-C11-O12	121.9	122.4	125.6
C11-O13	1.299	1.335	1.350	C2-C11-O13	114.0	113.3	110.7
O13-C14	1.439	1.443	1.442	O12-C11-O13	124.2	124.2	123.6
C14-H _{metil}	0.960	1.090	1.090	C11-O13-C14	119.8	116.1	115.7
Bağ açıları (°)				O13-C14-H15	109.5	105.2	105.3
C2-C1-N6	125.8	123.4	123.4	O13-C14-H16	109.5	110.2	110.3
C2-C1-C110	120.4	122.1	121.7	O13-C14-H17	109.5	110.2	110.2
N6-C1-C110	113.3	114.5	114.9	H15-C14-H16	109.5	110.8	110.8
C1-C2-C3	116.1	116.7	116.7	H15-C14-H17	109.5	110.7	110.7
C1-C2-C11	125.6	127.8	124.0	H16-C14-H17	109.5	109.4	109.3

^aX-Ray verileri referans makaleden alınmıştır [112].

Piridin halkasında bulunan C-C-C bağ açıları incelendiğinde teorik olarak 116.7- 119.6° aralığında hesaplanmıştır. Deneysel değerler ise 116.1-120.0° aralığındadır [112]. Piridin halkasında bu açının normal şartlarda 120.0° olması beklenir. Üç farklı karbon atomu arasında oluşan bu açının 120.0° den farklı olmasının sebebi; piridin halkasına C4 atomundan brom, C1 atomundan klor ve C2 atomundan metil karboksilat fonksiyonel grubunun bağlanmış olması olabilir. Farklı atom ve atom gruplarının bağlanmasıyla halka simetrisi bozulmuş ve açı değerleri değişmiştir. Piridin halkasında bulunan C1-N6-C5 bağ açısı S1 ve S2 izomerleri için teorik olarak 119.5° hesaplanmış, deneysel olarak ise 117.0° kaydedildiği gözlemlenmiştir [112]. Tüm bu değerler Tablo 4.22.'de detaylı olarak incelenebilir.

4.3.2. Metil-5-Bromo-2-Kloronikotinat Molekülünün Titreşim Spektrumları ve İşaretlemeler

Infrared ya da Raman spektrumlarındaki piklerin yorumlanabilmesi moleküllerin enerji değerlerine bağlı olarak yaptıkları titreşim hareketleri ile ilişkilidir. Bu hareketler moleküllerin üzerine gönderilen ışınımın bir kısmını soğurması ile gerçekleşmektedir. Bu bölümde metil-5-bromo-2-kloronikotinat molekülünün titreşim spektrumları detaylı olarak incelenmiş, dalga sayılarına göre titreşim türleri belirlenmiştir. Tablo 4.23.'de teorik ve deneysel (FT-IR, FT-Raman ve dispersif Raman) dalga sayıları potansiyel enerji dağılım (PED) işaretlemeleri ile birlikte listelenmiştir. Teorik dalga sayıları B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Molekülün titreşim işaretlemeleri yapılırken VEDA [91] programı kullanılmıştır. Tablo 4.23.'de görüldüğü üzere hesaplanan dalga sayıları ile deneysel dalga sayıları arasında küçük de olsa farklılıklar oluşmuştur. Bu farklılıkların en aza indirilmesi, teorik değerlerle deneysel değerlerin daha uyumlu hale gelmesi için teorik dalga sayıları 0-1700 cm^{-1} aralığında 0.983, 1700 cm^{-1} den daha büyük değerlerde ise 0.958 ölçekleme faktörü ile çarpılmıştır [92]. M5B2KN molekülüne ait teorik ve deneysel IR-Raman spektrumları Şekil 4.31.-4.32.'de, deneysel dispersif Raman spektrumu ise Şekil 4.33.'de verilmiştir. Bu spektrumlarda bulunan teorik ve deneysel dalga sayıları arasındaki ilişkiyi gösteren korelasyon grafikleri ise Şekil 4.34.'de gösterilmiştir.

M5B2KN molekülünün yapısında 17 atom bulunmaktadır. Bilindiği üzere lineer olmayan moleküllerin titreşim sayısı hesaplanırken $3N-6$ formülü kullanılır. Bu formül dikkate alınarak yapılmış hesaplamada M5B2KN molekülünün temel titreşim sayısının 45 olduğu anlaşılmıştır. Moleküle ait titreşim işaretlemeleri atomlar arasında oluşan farklı titreşim türlerine göre belirlenmiştir. Bu aşamada moleküle ait potansiyel enerji dağılım sonuçlarının kullanılmasının yanısıra, titreşim hareket türü Gaussview [39] programı yardımıyla görsel olarak araştırılmıştır. Daha önce yapılmış olan çalışmalarda bulunan dalga sayıları çalışılan moleküle ait titreşim türlerinin belirlenmesinde dikkate alınmıştır. Titreşim spektrumları incelenerek yapılan titreşim işaretlemelerinde karşılaşılan en önemli gerilme titreşimlerinden bazıları CC, CH, CN, CO, CCl, CBr iken, bükülme titreşimleri CCC, CCN, CNH, CCO, CCB_r, CH₃ olarak yazılabilir.

Tablo 4.23.'de potansiyel enerji dağılım (PED) sütunu incelendiğinde birinci ve ikinci titreşimin piridin halkasına ait C-H gerilme titreşimleri olduğu anlaşılmaktadır. C-H gerilme titreşimleri aromatik moleküller için genellikle 3000-3100 cm^{-1} aralığında gözlemlenmektedir [93]. Teorik olarak B3LYP/ 6-311++G(d,p) metodu kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda Metil-5-bromo-2-kloronikotinat molekülünün 3076 ve 3048 cm^{-1} de hesaplanan titreşimleri C-H halka gerilme titreşimi olarak işaretlenmiştir. Bahsedilen titreşim deneysel olarak FT-IR spektrumunda 3064 cm^{-1} de, FT-Raman spektrumunda 3068, 3042 cm^{-1} ve dispersif Raman spektrumunda 3064, 3041 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. Titreşimlere ait potansiyel enerji dağılım değerleri incelendiğinde %99 luk katkı nedeniyle bu titreşimler saf titreşim modları olarak yorumlanabilirler. Tablo 4.23.'de molekülün farklı temel titreşim modlarında potansiyel enerji dağılım değerleri incelendiğinde o titreşimin saf ya da karışık titreşim modu olup olmadığı değerlendirilebilir. Tablo 4.23' de PED sütununda da görüldüğü üzere halka titreşiminden sonra moleküle ait spektrumlarında 3000 cm^{-1} yakınlarında karşılaştığımız titreşim türü metil grubuna aittir. M5B2KN molekülünün metil grubunun asimetrik gerilme titreşimi 3033 ve 3000 cm^{-1} de simetrik gerilme titreşimi ise 2927 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Bahsedilen titreşimler deneysel olarak FT-IR spektrumunda 2958 cm^{-1} de, FT-Raman spektrumunda 2959 ve 2856 cm^{-1} de, dispersif Raman spektrumunda ise 2957 cm^{-1} de kaydedilmiştir.

Titreşim spektrum analizlerinde aromatik halkalarda bulunan bir diğer önemli titreşim ise C-C halka gerilme titreşimleridir. Literatürde Varsányi tarafından yapılan çalışmada [98] titreşimlerin yoğunluklarına göre C-C titreşimleri 1625-1590, 1575-1590, 1470-1540, 1430-1465 ve 1280-1380 cm^{-1} olacak şekilde beş farklı spektrum bölgesine ayrılmıştır. M5B2KN molekülünde 1580 ve 1537 cm^{-1} de hesaplanan titreşimler %41 ve % 47 lik PED katkılarıyla C-C titreşimine büyük katkı sağlamaktadırlar. Bu titreşimler deneysel olarak FT-IR spektrumunda 1571 cm^{-1} , FT-Raman spektrumunda 1573 cm^{-1} ve 1536 cm^{-1} , dispersif Raman spektrumunda ise 1571 ve 1535 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. Halka C-C titreşimlerinden bir diğeri ise teorik olarak 1388 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. Bu titreşime ait deneysel değerler ise FT-IR spektrumunda 1389 cm^{-1} de, dispersif Raman spektrumunda 1383 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. Deneysel ve teorik değerler C-C halka titreşimleri için oldukça uyumludur.

Tablo 4.23.'de görüldüğü üzere C-N halka gerilme titreşimlerinin en yoğun olduğu modlar %48, %24 ve %23 PED değerleriyle ν_{15} , ν_{16} ve ν_{19} şeklinde numaralandırılmış titreşimlere aittir. Bu C-N titreşimleri teorik olarak M5B2KN molekülü için 1250, 1222 ve 1141 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Deneysel olarak ise FT-Raman spektrumunda 1219 cm^{-1} , FT-IR spektrumunda 1143 cm^{-1} dalga sayısı değerlerinde kaydedilmiştir. Elde edilen bu değerler literatürde nikotinic asit etil ester molekülünde [90] bulunan C-N titreşim aralıkları ile uyum içerisindedir.

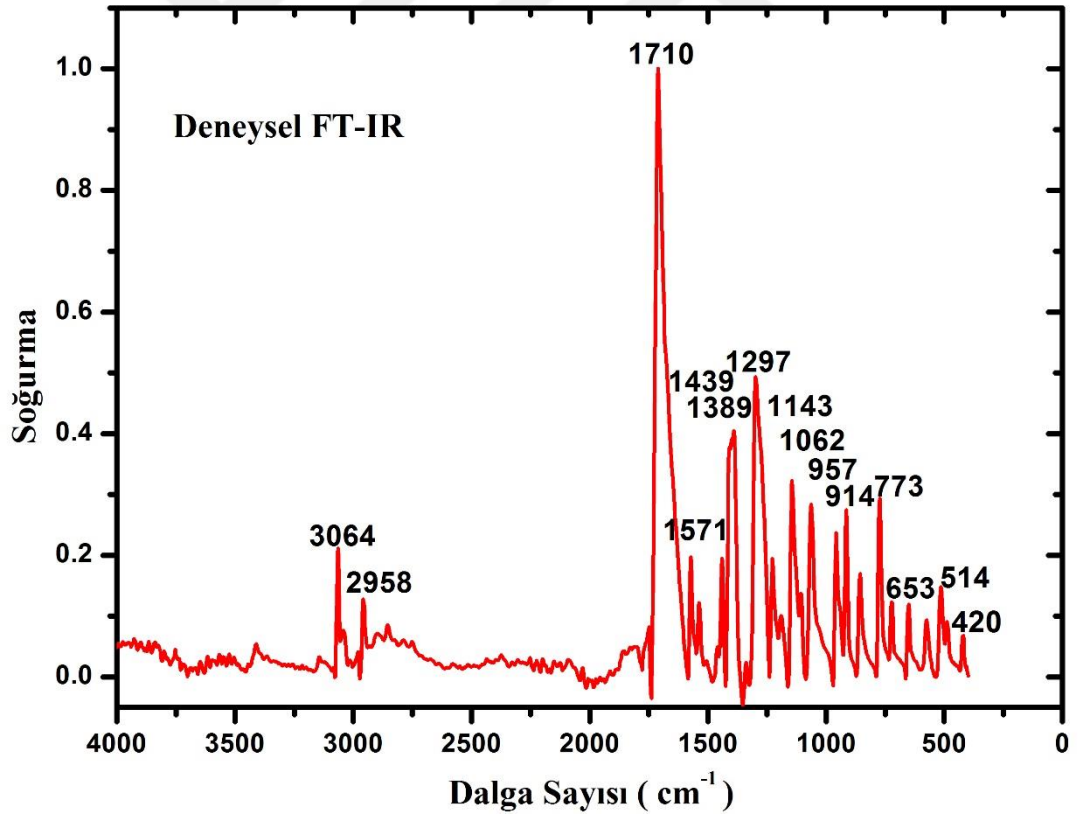
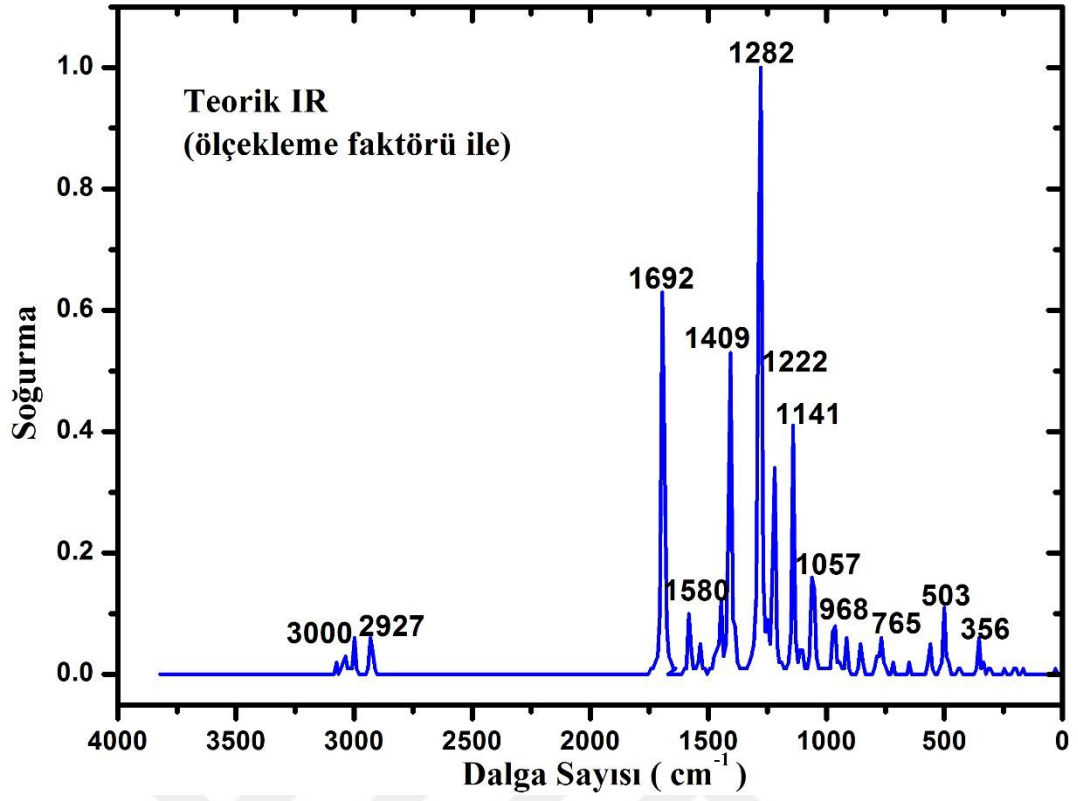
Mooney yapmış olduğu çalışmada C-X (X= Cl, Br, I) titreşimlerini 1129-480 cm^{-1} aralığında işaretlemiştir. Yapısında M5B2KN molekülüne benzer şekilde piridin halkası bulunan 2-kloronikotinic asit molekülünde C-Cl gerilme titreşimleri deneysel olarak FT-IR spektrumunda 503, 654, 821 cm^{-1} , Raman spektrumunda ise 672 cm^{-1} de kaydedilmiştir [86]. M5B2KN için C-Cl gerilme titreşimleri 487 ve 263 cm^{-1} de hesaplanmış, dispersif Raman spektrumunda 482 ve 267 cm^{-1} de kaydedilmiştir. C-Br gerilme titreşimleri ise 503, 263, ve 243 cm^{-1} de teorik olarak hesaplanmış olup, deneysel olarak dispersif Raman spektrumunda 267 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. Bu titreşimler sahip oldukları PED yüzdelerine bağlı olarak karışık titreşimler olarak değerlendirilebilir.

Literatürde bulunan çalışmalarda C=O titreşimleri 1700-1800 cm^{-1} aralığında bulunmaktadır [90, 102-104]. M5B2KN molekülü için bu titreşim Tablo 4.23.'de ν_6 mod numarası ile gösterilmiştir. C=O gerilme titreşimi %91 lik PED değerine sahiptir. Teorik olarak 1692 cm^{-1} de hesaplanan bu titreşim deneysel olarak FT-IR, FT-Raman ve dispersif Raman spektrumlarında sırasıyla 1710, 1719 ve 1715 cm^{-1} de kaydedilmiştir. Şekil 4.31'de gösterilen deneysel FT-IR spekturumu incelendiğinde 1710 cm^{-1} de gözlemlenen pikin spektrumunda bulunan en şiddetli pik olduğu kolaylıkla fark edilebilir.

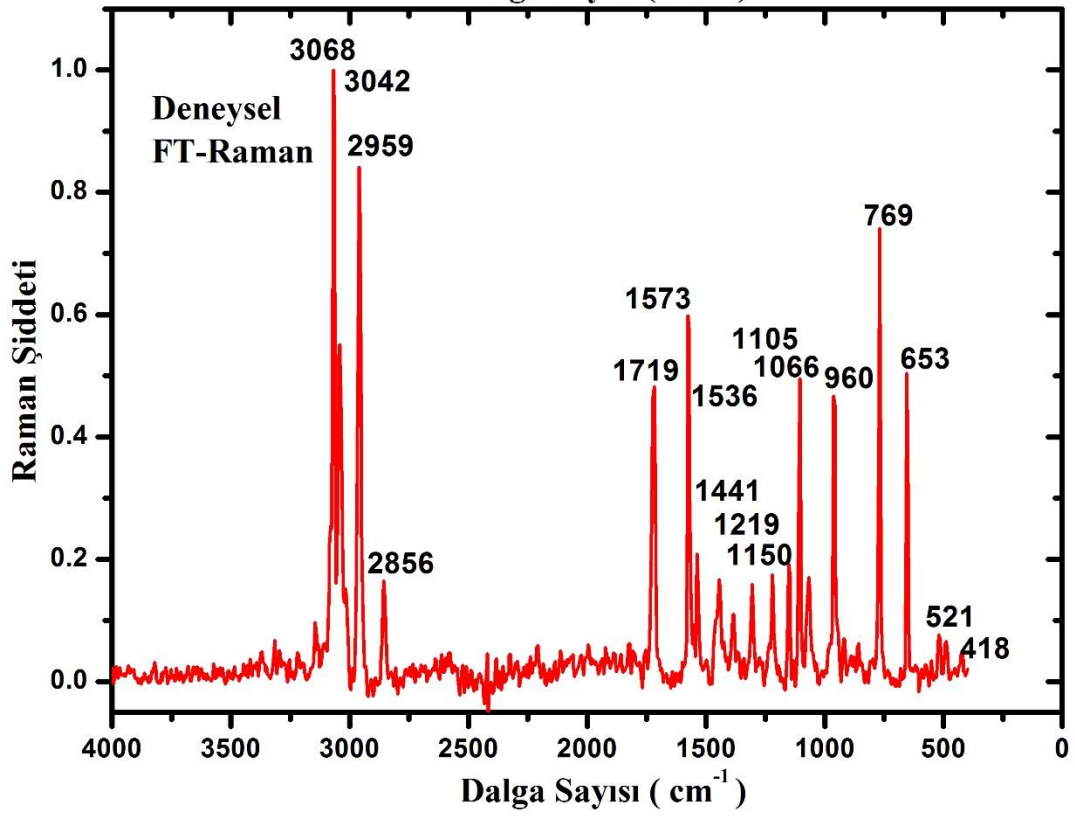
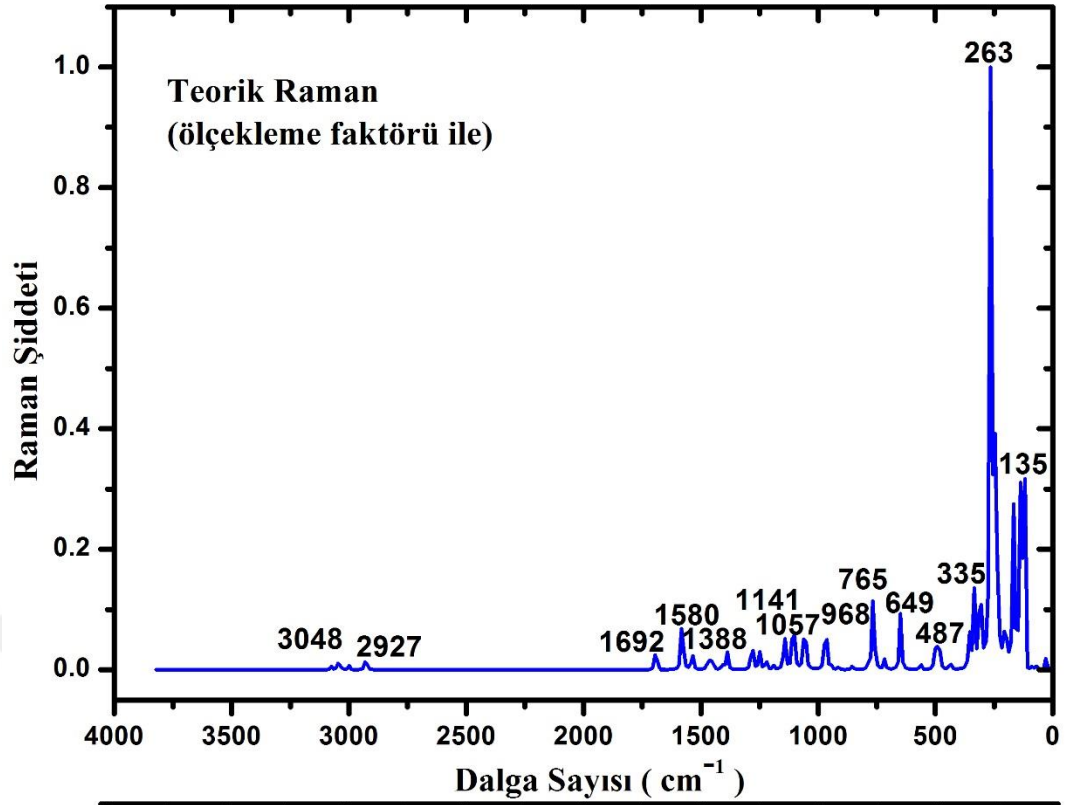
Düzlem-içi ve düzlem-dışı C-H bükülme titreşimleri literatürde yapılan çalışmalarda aromatik bileşikler için 1000-1300 cm^{-1} ve 750-1000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında bulunmaktadır [96, 106]. M5B2KN molekülünde düzlem içi C-H bükülme titreşimleri 1580, 1409, 1388, 1282, 1141 ve 1106 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Bu titreşimler deneysel olarak FT-IR spektrumunda 1571, 1389, 1297 ve 1143 cm^{-1} de, FT-Raman spektrumunda 1573 ve 1105 cm^{-1} de, dispersif Raman spektrumunda ise

1571, 1383 ve 1102 cm^{-1} de kaydedilmiştir. C-H düzlem dışı bükülme titreşimleri en belirgin olarak 945 ve 914 cm^{-1} de hesaplanmış olup, FT-IR spektrumunda 914 cm^{-1} de kaydedilmiştir. Teorik ve deneysel sonuçların birbirleriyle oldukça uyumlu olduğu görülmüştür.

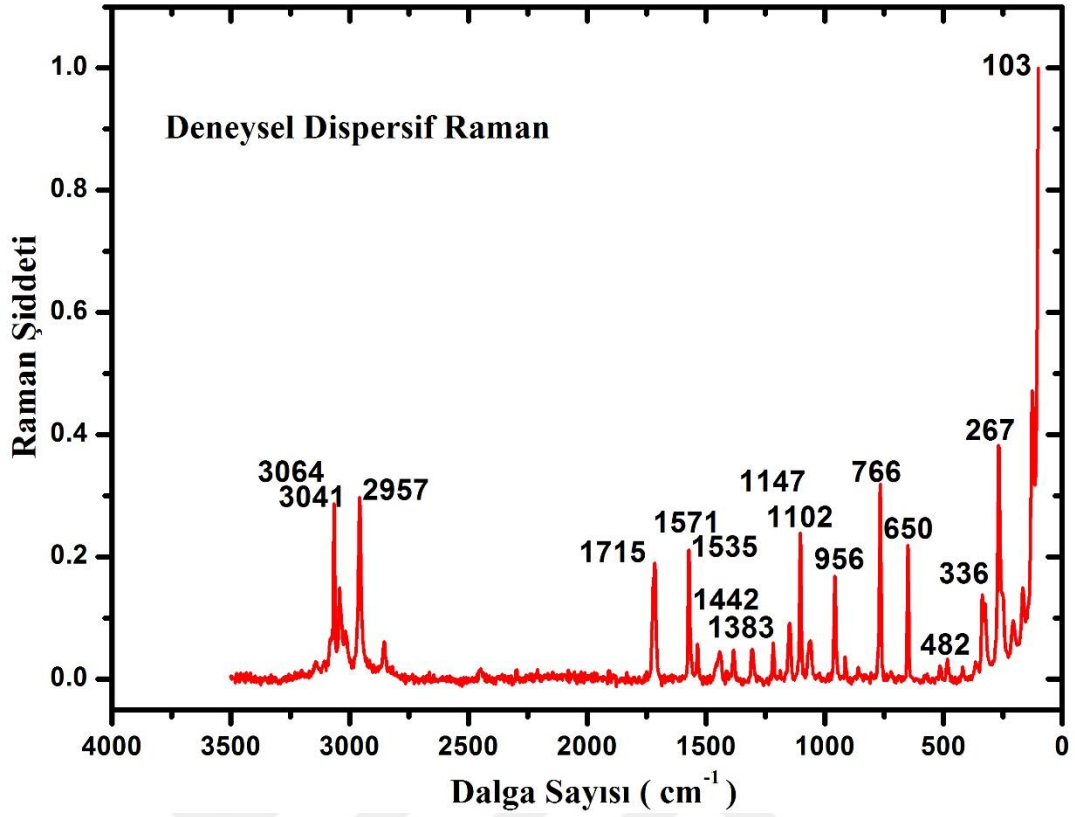
PED sonuçlarına göre C-C gerilme titreşim katkısının %50 olduğu, 1106 cm^{-1} de hesaplanan titreşim halka nefes alma titreşimi olarak işaretlenmiştir. Bu titreşim deneysel olarak ise FT-Raman spektrumunda 1105 cm^{-1} , dispersif Raman spektrumunda ise 1102 cm^{-1} de kaydedilmiştir. Metil karboksilat fonksiyonel grubunda bulunan metil grubuna ait C-H bükülme titreşimleri makaslama, şemsiye, kıvrıma ve sallanma titreşimleri olarak sınıflandırılmıştır. Makaslama titreşimleri 1470 ve 1459 cm^{-1} de işaretlenmiştir. M5B2KN molekülünde bulunan CH_3 için şemsiye titreşimi 1447 cm^{-1} de işaretlenmiştir. Şemsiye titreşimine ait deneysel değerler ise; FT-IR spektrumunda 1439 cm^{-1} , FT-Raman spektrumunda 1441 cm^{-1} ve dispersif Raman spektrumunda 1442 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. Sallanma titreşimleri 1190 ve 1150 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Deneysel olarak FT-Raman spektrumunda 1150 cm^{-1} , dispersif Raman spektrumunda 1147 cm^{-1} de kaydedilmiştir. Moleküle ait kıvrıma titreşimi teorik olarak 135 cm^{-1} de hesaplanmıştır.



Şekil 4.31. M5B2KN molekülüne ait teorik ve deneysel infared spektrumları



Şekil 4.32. M5B2KN molekülüne ait teorik ve deneysel Raman spektrumları



Şekil 4.33. M5B2KN molekülüne ait deneysel dispersif Raman spektrumu

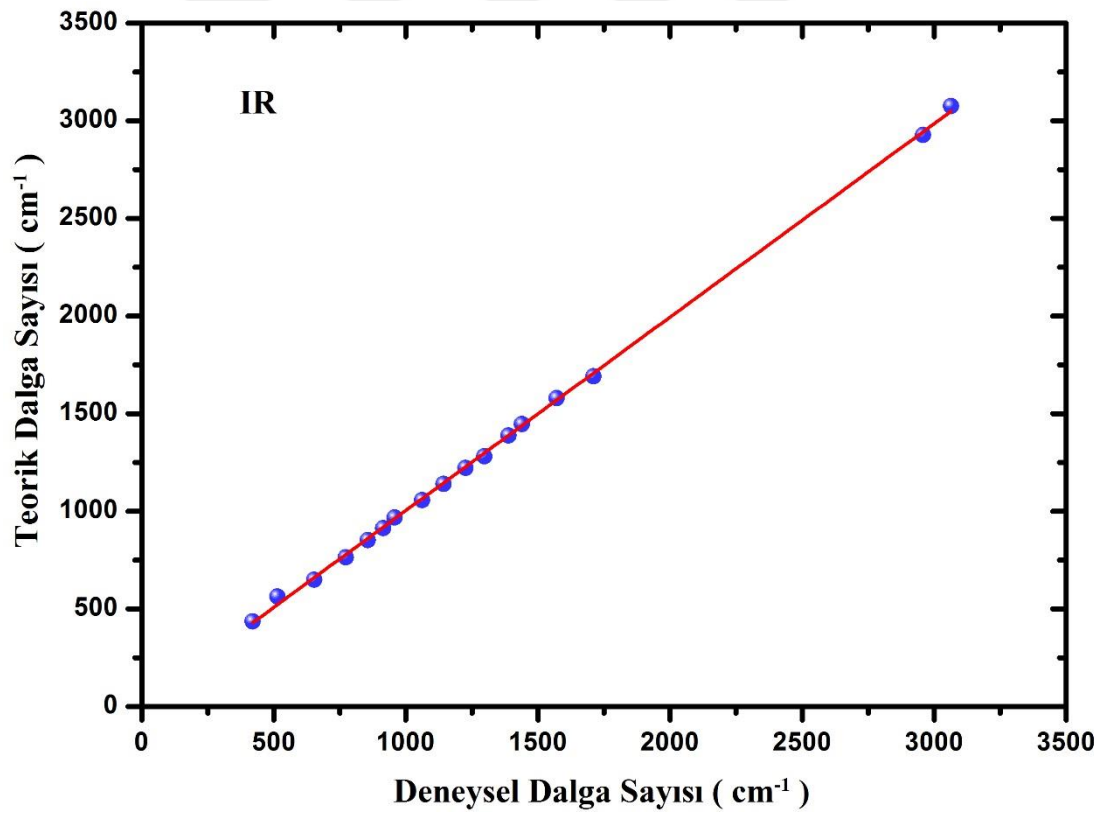
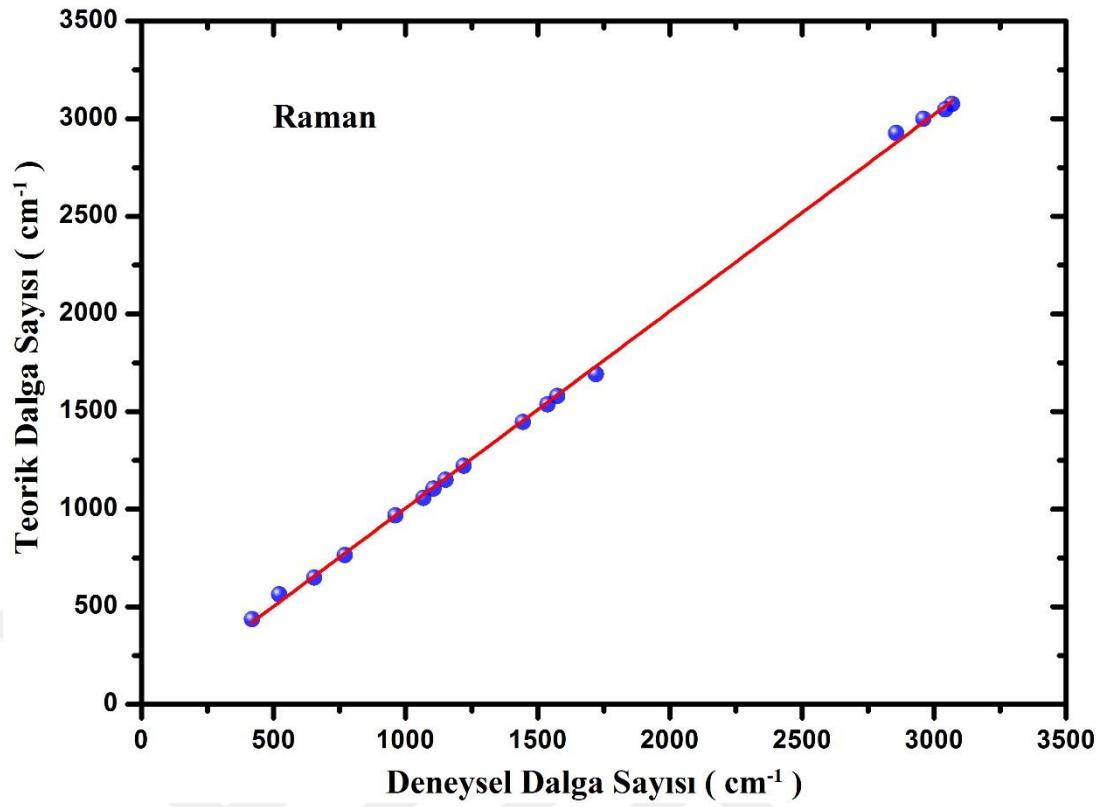
Hesaplamalar sonucu elde ettiğimiz dalga sayısı değerlerinin deneysel olarak kaydedilen değerlerle ilişkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için, her spektrum türünde ayrı ayrı korelasyon grafikleri çizilmiştir. Şekil 4.34.'de verilen grafiklere ait korelasyon denklemleri aşağıdaki gibidir;

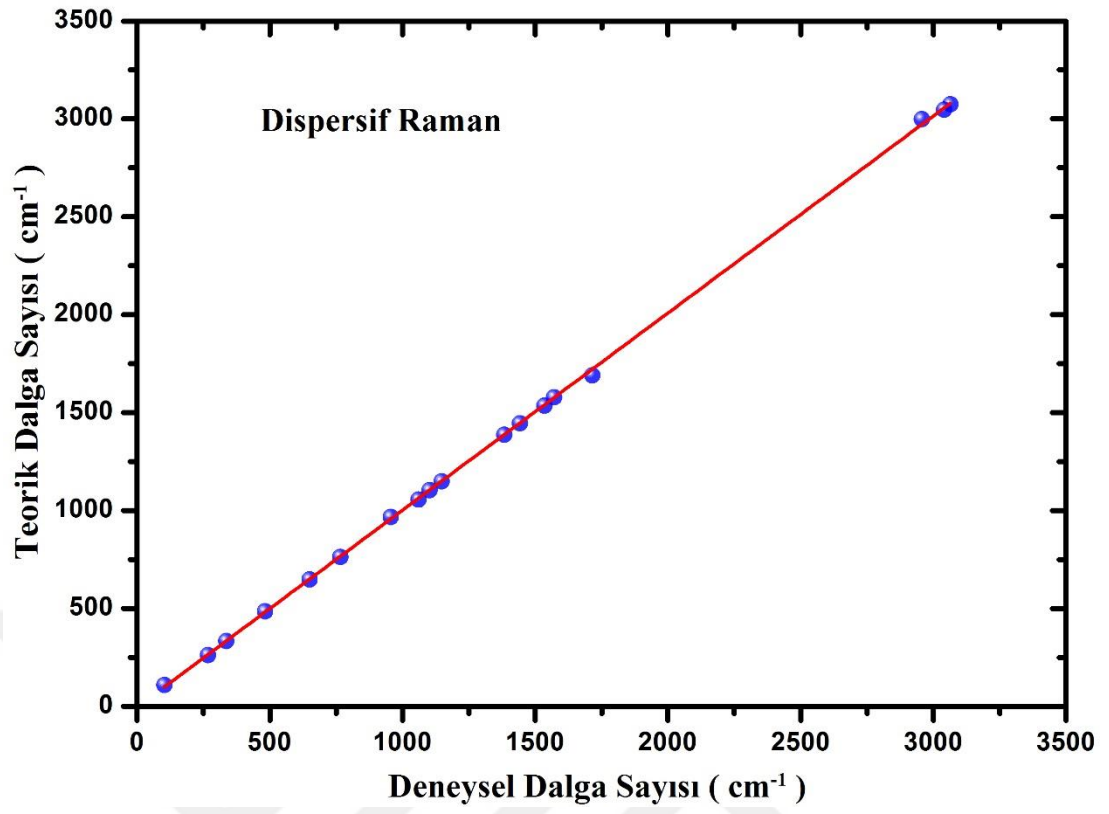
$$\nu_{\text{teorik}} = 0.9908 \nu_{\text{deneysel}} + 12.6697 \quad R^2 = 0.9995 \quad (\text{Infrared spektrumu})$$

$$\nu_{\text{teorik}} = 1.0085 \nu_{\text{deneysel}} - 3.1956 \quad R^2 = 0.9994 \quad (\text{Raman spektrumu})$$

$$\nu_{\text{teorik}} = 1.0059 \nu_{\text{deneysel}} - 3.3386 \quad R^2 = 0.9999 \quad (\text{Dispersif Raman spektrumu})$$

Denklemlerde bulunan değerler incelendiğinde teorik ve deneysel dalga sayılarının arasında iyi bir uyum olduğu açıkça görülmüştür.





Şekil 4.34. M5B2KN molekülünde dalga sayıları için IR, Raman ve dispersif Raman korelasyon grafikleri

Tablo 4.23. M5B2KN molekülü için teorik ve deneysel olarak elde edilen dalga sayıları ve bu dalga sayılarına ait titreşim işaretlemeleri

Mod No	Teorik		Deneysel			İşaretlemeler PED ^b (≥10%)
	Frekans	Ölçeklenmiş Frekans ^a	FT-IR	FT-Raman	Dispersif Raman	
v1	3211	3076	3064	3068	3064	vCH _{sym.} (ring) (99)
v2	3182	3048		3042	3041	vCH _{sym.} (ring) (99)
v3	3166	3033				vCH _{asym.} (CH ₃) (100)
v4	3131	3000		2959	2957	vCH _{asym.} (CH ₃) (100)
v5	3056	2927	2958	2856		vCH _{sym.} (CH ₃) (99)
v6	1766	1692	1710	1719	1715	vCO (91)
v7	1607	1580	1571	1573	1571	vCC (41), vCN(28), δCCC (13), δCCH _{ring} (11)
v8	1563	1537		1536	1535	vCC (47), vCN(12), δCCC (11), δCNH (10), δCCN (17)
v9	1495	1470				ρCH ₃ (75), τCOCH (23)
v10	1484	1459				ρCH ₃ (72), τCOCH (24)
v11	1472	1447	1439	1441	1442	ωCH ₃ (84)
v12	1433	1409				vCC (11), vCN(11), δCCC (18), δCCH _{ring} (10), δCNH (38)
v13	1412	1388	1389		1383	vCC (38), vCN(15), δCCN (11), δCCH _{ring} (13)
v14	1304	1282	1297			δCCH _{ring} (21), vCC (20), δCNH (19)
v15	1272	1250				vCN (48), vCC(40)
v16	1243	1222		1219		vCO (26), vCN(24), vCC(11), δCNH (13)
v17	1210	1190				rCH ₃ [τCOCH (54), δCCH (22)]
v18	1170	1150		1150	1147	rCH ₃ [τCOCH (66), δCCH (30)]
v19	1161	1141	1143			vCN (23), vCC(13), δCCH _{ring} (22), δCCC (10)
v20	1125	1106		1105	1102	ring breath [vCC (50)], δCCH _{ring} (11)
v21	1075	1057	1062	1066		ring def.[δCCC (25), δCCN (24), vCC (17), vCCI (11)], vCO(13)

Tablo 4.23. (devam)

v22	985	968	957	960	956	vCO (69)
v23	962	945				γ CH [τ CCCH (85)]
v24	929	914	914			γ CH [τ CCCH (70)] , τ CCCN (17)
v25	868	853				vCO (28), vCC(11), δ CCN (17), δ COO (10), δ CCO (10)
v26	795	782				τ CCOO (60), τ CCCC (13)
v27	778	765	773	769	766	δ COO (31), δ CCC (23), δ CCO (10)
v28	729	716				τ CCCC (28), τ CCCN (21), τ CNCCI (18), τ CCCO (15)
v29	660	649	653	653	650	ring deformation [δ CCN (43), δ CCC (35)]
v30	573	564	514	521		δ CCO (18), δ CCC (11), τ CCCC (15)
v31	511	503				vCO (28), vCBr(14), τ CNCCI (13), τ CCCBBr (11)
v32	495	487			482	τ CNCCI (16), vCCI (12), δ CCIN (10)
v33	444	437	420	418		τ CCCC (27), τ CCCN (31), δ CCIN (10)
v34	362	356				δ CCO (31), δ CCIN (15), δ CCC (12), δ CCBr (12)
v35	341	335			336	vCC(29), δ CCC (16), δ CCO (12)
v36	315	310				τ CNCCI (23), δ CCO (22), τ CCCBBr (21), τ CCCN (10)
v37	268	263			267	δ CCN (22), vCBr (26), vCCI (11)
v38	247	243				δ CCO (20), vCBr (20), δ CCIN(18), δ CCC (14)
v39	206	202				τ CCCO (28), τ COCH(13), δ CCIN(11), δ CCC (11)

Tablo 4.23. (devam)

v40	170	167		δCCBr (41), τCCCO (18), δCCIN (10)
v41	137	135		$\phi\text{CH}_3[\tau\text{CCOH}$ (74), τCCCC (10)]
v42	113	111	103	τCCCC (28), δCCO (21), δCCC (16), δCCBr (11)
v43	92	91		τCCCO (44), δCCC (21), τCCCC (14)
v44	73	72		τCCCN (69), τCCCC (15)
v45	31	30		τCCCO (87)

^aÖlçeklendirilmiş Frekans: Dalgasayıları: 0-1700 cm^{-1} aralığında 0.983, 1700-4000 cm^{-1} aralığında ise 0.958 ölçekleme faktörü ile çarpılmıştır.

^bPED: Potansiyel Enerji Dağılımı, sym: simetrik, asym: asimetrik, v:gerilme, γ : düzlem-dışı bükülme, δ :düzlem-içi bükülme, τ :burulma, ρ : makaslama, ϕ : kıvrırma, r: sallanma, ω : şemsiye, ring: halka, ring breath: halka nefes alma, ring deformation: halka bozulma

4.3.3. Metil-5-Bromo-2-Kloronikotinat Molekülünün Doğal Bağ Orbitali

(NBO) Analizi

M5B2KN molekülünün aromatik halkasında bulunan σ türündeki C1-C2 bağ orbitalinden σ^* türündeki C1-N6, C2-C3 ve C2-C11 bağ orbitallerine geçiş sırasıyla 2.09, 3.57 ve 2.00 kcal/mol stabilizasyon enerjileri ile gerçekleşmiştir. C1-N6 türündeki bağ orbitali aromatik halkada bulunmaktadır. Bu bağ σ ve π türünde orbitallere sahiptir. σ (C1-N6) bağ orbitalinden σ^* (C1-C2) ve σ^* (C2-C11) türündeki bağ orbitallerine geçiş 2.55 ve 2.14 kcal/mol enerjileri ile gerçekleşmiştir. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi düşük stabilizasyon enerjisi ile gerçekleşmesine rağmen aynı C1-N6 bağ orbitalinin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi C2-C3 ve C4-C5 bağ orbitallerine 11.82 ve 25.44 kcal/mol yüksek stabilizasyon enerjileri ile gerçekleşmiştir.

Aromatik piridin halkasında bulunan diğer π bağ orbitalleri C2-C3 ve C4-C5 atomları arasında oluşmuştur. Bu bağ orbitallerine ait stabilizasyon enerjileri Tablo 4.24.'de görüldüğü gibi π (C2-C3) bağ orbitalinden π^* (C2-C3) π^* (C4-C5) ve π^* (C11-O12) anti-bağ orbitallerine sırasıyla 28.74, 16.93 ve 15.81 kcal/mol stabilizasyon enerji değerleri ile sonuçlanmıştır. Piridin halkasında bulunan π (C4-C5) bağ orbitali π^* (C1-N6) ve π^* (C2-C3) anti-bağ orbitalleri ile etkileşerek 16.20 ve 24.76 kcal/mol enerji değerleri ile yüksek stabilizasyona neden olmuştur. $E^{(2)}$ değerinin yüksek olması elektron vericileri (donör) ve elektron alıcıları (akseptör) arasındaki etkileşimin kuvvetli olduğunu göstermektedir. Kuvvetli etkileşimle birlikte sistemin konjugasyon derecesi artmaktadır. Çiftlenmemiş elektronlara ait etkileşimlerden yüksek stabilizasyon enerjili geçişler aromatik halkaya bağlı fonksiyonel grupta bulunan oksijen atomları arasında gerçekleşmiştir. Bu etkileşimler LP(2) O12 \rightarrow σ^* (C11-O13) ve LP(2) O13 \rightarrow π^* (C11-O12) olacak şekilde sırasıyla 31.01 ve 48.33 kcal/mol enerjileri ile sonuçlanmıştır. $\pi^* \rightarrow \pi^*$ etkileşimleri piridin halka bulunan bağ orbitalleri arasında π^* (C1-N6) \rightarrow π^* (C2-C3) ve π^* (C1-N6) \rightarrow π^* (C4-C5) şeklinde gerçekleşmiştir. Tablo 4.24.'de en sonda listelenen bu geçişler 125.14 kcal/mol ve 216.32 kcal/mol stabilizasyon enerji değerleri ile tabloda bulunan geçişler arasında en yüksek enerjili geçişlerdir.

Tablo 4.24. M5B2KN molekülünde orbitaller arası etkileşimler

Verici(i)	Tür	ED/e	Alıcı (j)	Tür	ED/e	E ^{(2)a} (kcalmol ⁻¹)	E(j)-E(i) ^b (a.u)	F(i,j) ^c (a.u)
C1-C2	σ	1.980	C1-N6	σ^*	0.289	2.09	1.28	0.046
			C2-C3	σ^*	0.022	3.57	1.29	0.061
			C2-C11	σ^*	0.069	2.00	1.14	0.043
C1-N6	σ	1.986	C1-C2	σ^*	0.044	2.55	1.40	0.054
			C2-C11	σ^*	0.069	2.14	1.27	0.047
C1-N6	π	1.730	C2-C3	π^*	0.324	11.82	0.34	0.057
			C4-C5	π^*	0.347	25.44	0.33	0.083
C1-Cl10	σ	1.985	C2-C3	σ^*	0.022	2.45	1.25	0.049
			C5-N6	σ^*	0.018	3.49	1.24	0.059
C2-C3	σ	1.956	C1-C2	σ^*	0.044	4.25	1.24	0.065
			C1-Cl10	σ^*	0.057	4.95	0.86	0.058
			C3-C4	σ^*	0.025	3.54	1.27	0.060
			C4-Br9	σ^*	0.035	5.43	0.80	0.059
			C11-O13	σ^*	0.095	1.49	1.09	0.037
C2-C3	π	1.635	C1-N6	π^*	0.427	28.74	0.26	0.078
			C4-C5	π^*	0.347	16.93	0.27	0.061
			C11-O12	π^*	0.249	15.81	0.29	0.062
C4-C5	σ	1.985	C3-C4	σ^*	0.025	2.93	1.31	0.055
			C5-N6	σ^*	0.018	1.61	1.28	0.041
C4-C5	π	1.640	C1-N6	π^*	0.427	16.20	0.27	0.060
			C2-C3	π^*	0.324	24.76	0.29	0.077
N6	LP(1)	1.888	C1-C2	σ^*	0.044	10.37	0.87	0.086
Cl10	LP(3)	1.905	C1-N6	π^*	0.427	16.22	0.29	0.067
O12	LP(2)	1.846	C2-C11	σ^*	0.069	18.86	0.66	0.102
			C11-O13	σ^*	0.095	31.01	0.64	0.128
O13	LP(2)	1.775	C11-O12	π^*	0.249	48.33	0.34	0.115
Br9	LP(3)	1.933	C4-C5	π^*	0.347	10.18	0.29	0.053
C1-N6	π^*	0.427	C2-C3	π^*	0.324	125.14	0.03	0.082
			C4-C5	π^*	0.347	216.32	0.02	0.084

^a E⁽²⁾: Hiperkonjugatif etkileşimlerin enerjisi (stabilizasyon enerjisi).

^b Verici (i) ve alıcı (j) NBO orbitalleri arasındaki enerji farkı

^c F (i, j): i ve j NBO orbitalleri arasındaki Fock matris elemanıdır.

4.3.4. Metil 5-Bromo-2-Kloronikotinat Molekülünün NMR Analizi

NMR analizi farklı tekniklerin bir arada kullanıldığı araştırmalarda önemli rol oynamaktadır. Literatürde NMR analizini kullanan yayınların sayısı 1960 ların sonlarından itibaren her yıl artmaktadır [116]. Metil 5-bromo-2-kloronikotinat molekülünün NMR analizi teorik olarak Gaussian 09 programında DFT/ B3LYP ve GIAO yönteminde 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar sonucu M5B2KN molekülünün teorik ¹H ve ¹³C NMR kimyasal kayma değerleri elde

edilmiştir. Hesaplamalarda molekülün taban durumundaki optimize geometrisi ele alınmıştır. Buna bağlı olarak karbon ve hidrojen atomları molekülün S1 yapısıyla benzer şekilde numaralandırılmıştır. Hem teorik hesaplamalarda hem de deneysel kimyasal kayma değerlerinin kaydedilmesinde DMSO çözücüsü uygun çözücü olarak belirlenmiştir. Elde edilen değerler Tablo 4.25.'de listelenmiştir. Deneysel olarak kaydedilen spektrumlar ise Şekil 4.35.'de gösterilmiştir.

M5B2KN molekülünün NMR analizi hidrojen ve karbon atomlarının (^1H ve ^{13}C) kimyasal kayma değerlerinin ayrı ayrı incelenmesiyle oluşmuştur. Tablo 4.25. incelendiğinde M5B2KN molekülünün yapısında beş tane hidrojen ve yedi tane karbon atomunun bulunduğu anlaşılmaktadır. Bahsedilen tabloda H7 ve H8 atomları aromatik halkada, H15, H16, H17 atomları ise metil (CH_3) grubunda bulunmaktadır. Molekülde farklı noktalarda konumlanmış olan hidrojen atomlarının farklı değerlerde sinyal vermeleri beklenir. M5B2KN molekülünün aromatik halka protonları deneysel olarak 8.41 ve 8.71 ppm de, teorik olarak ise 8.47 ve 8.56 ppm de elde edilmiştir. Literatürde yapılan bir çalışmada M5B2KN molekülü ile benzer aromatik halkaya sahip olan piridin molekülünün CDCl_3 (dörtörlenmiş kloroform) çözücüsü içerisindeki ^1H NMR kimyasal kayma değerleri 7.29-8.62 ppm aralığında kaydedilmiştir [117]. ^1H NMR spektrumu incelendiğinde M5B2KN molekülünün metil grubunda bulunan hidrojenlerin (H15, H16, H17) 3.87 ppm değerinde sinyal verdiği gözlemlenmiştir. Bu hidrojenlerin teorik olarak hesaplanan NMR kimyasal kaymaları ise H15, H16 ve H17 için sırasıyla 3.98, 3.97 ve 3.99 ppm olarak hesaplanmıştır.

Aromatik halkada bulunan karbon atomlarına ait ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri spektrumlarda 100-150 ppm aralığındaki bölgede kaydedilir [108, 109]. M5B2KN molekülünün aromatik karbonları 119.18-153.25 ppm (deneysel) ve 134.10-161.66 ppm (teorik) olacak şekilde elde edilmiştir. Piridin halkasına C2 atomundan bağlanan fonksiyonel grupta karbonil ve metil karbonu olarak tanımlayabileceğimiz C11 ve C14 atomlarına ait deneysel ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri 163.64 ve 53.57 ppm olarak kaydedilmiştir. Aynı atomlara ait teorik değerler ise 172.91 ve 54.63 ppm olarak hesaplanmıştır. Piridin halkasında azot atomunun yakınında bulunan C1 ve C5 atomlarının kimyasal kayma değerlerinin diğer halka karbonlarına göre daha yüksek değerde olduğu Tablo 4.25.'de gösterilmektedir. Benzer durum piridin halkası için literatürde yapılan bir çalışmada ele alınmış, azot atomuna bağlı olan halka

karbonları için ^{13}C NMR kimyasal kayma değerlerinin 149.8 ppm de olduğu gözlemlenmiştir [118].

Teorik ve deneysel değerler arasındaki uyum Şekil 4.36.- 4.37.'de korelasyon grafiklerinin çizilmesi ile gösterilmiştir. M5B2KN molekülün DMSO çözücüsü içerisinde deneysel olarak kaydedilen spektrumları Şekil 4.35.'de verilmiştir. Aşağıda bulunan denklemler M5B2KN molekülünün teorik ve deneysel kimyasal kayma değerleri arasındaki ilişkiyi göstermektedir.

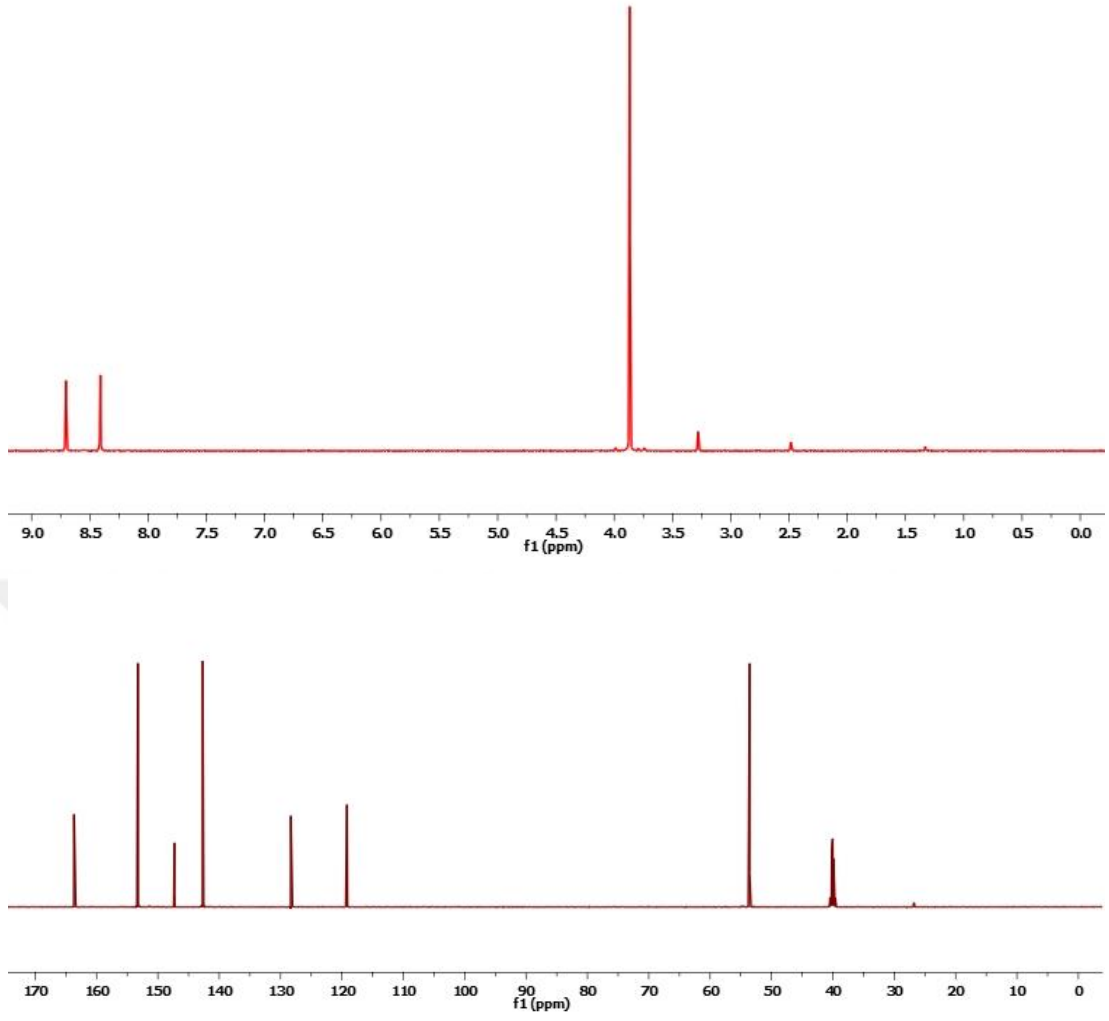
$$\delta_{\text{teorik}} (\text{ppm}) = 1.0764 \delta_{\text{deneysel}} - 0.2730 \quad R^2 = 0.9983 \quad (\text{Toplam})$$

$$\delta_{\text{teorik}} (\text{ppm}) = 0.9658 \delta_{\text{deneysel}} + 0.2444 \quad R^2 = 0.9992 \quad ({}^1\text{H NMR})$$

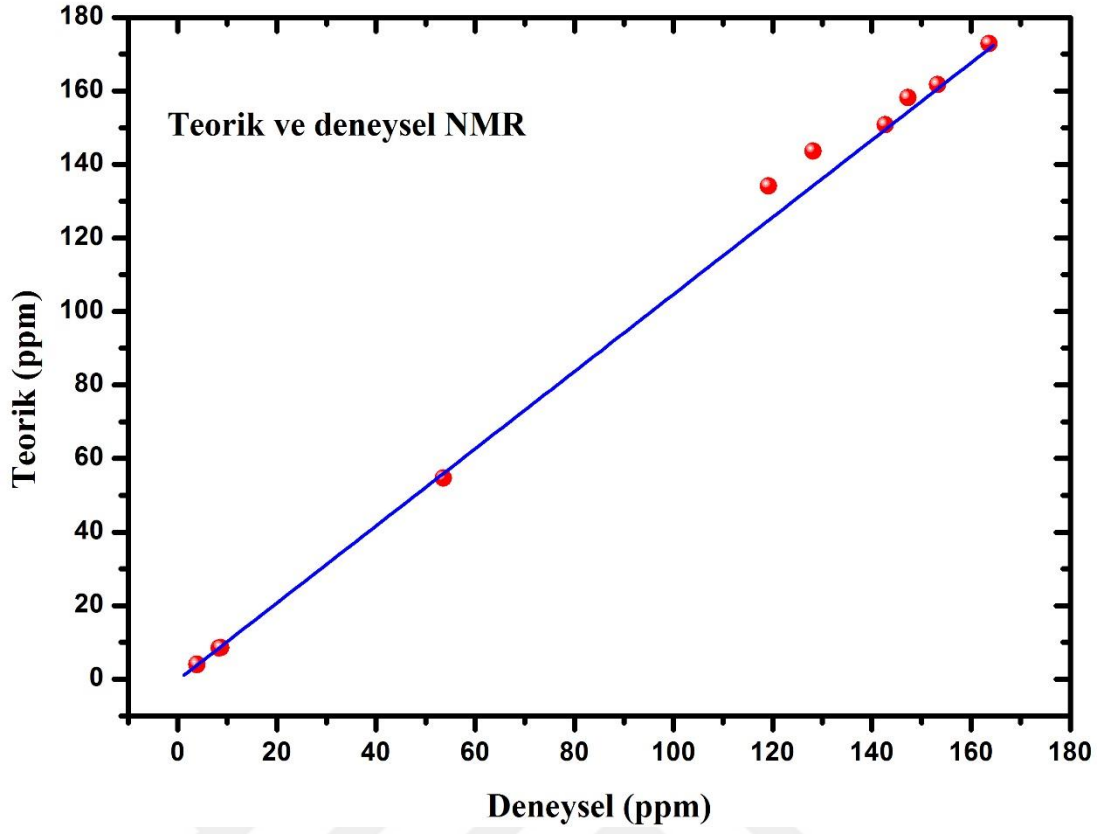
$$\delta_{\text{teorik}} (\text{ppm}) = 1.0677 \delta_{\text{deneysel}} + 0.9381 \quad R^2 = 0.9889 \quad ({}^{13}\text{C NMR})$$

Tablo 4.25. M5B2KN molekülünün deneysel ve teorik (B3LYP/6-311++G(d,p)) ${}^1\text{H}$ ve ${}^{13}\text{C}$ NMR kimyasal kaymaları

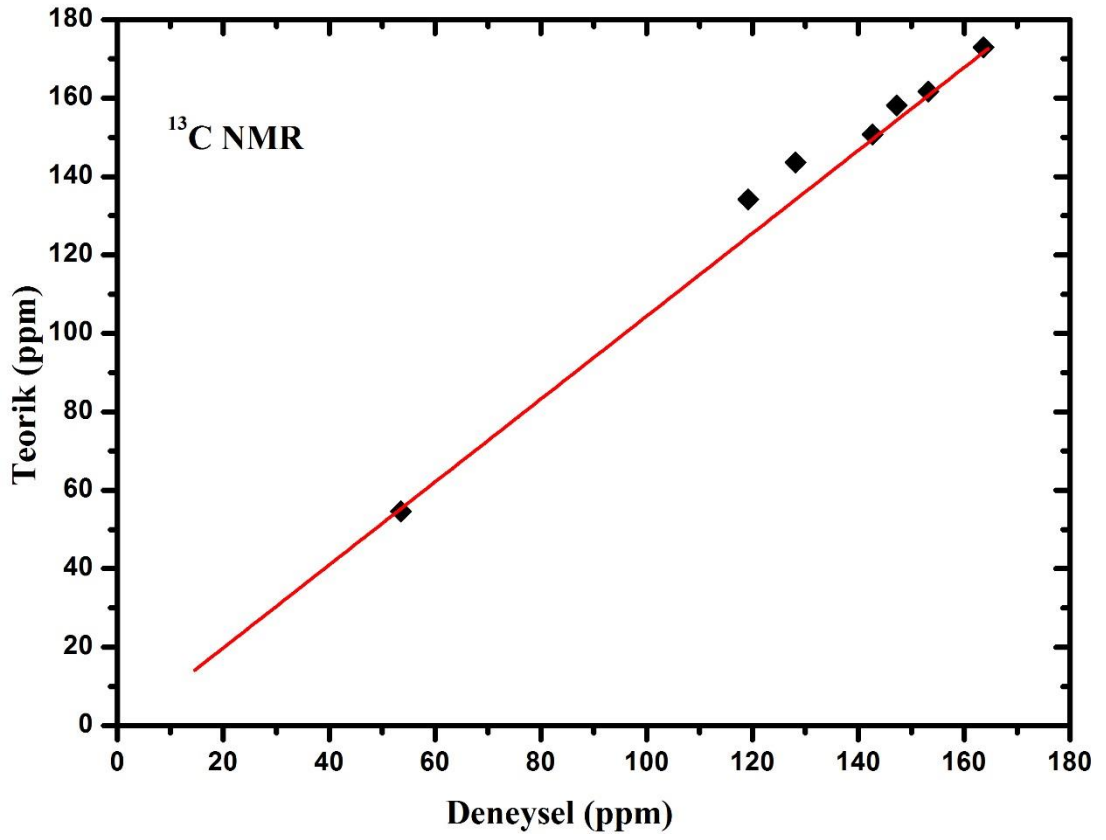
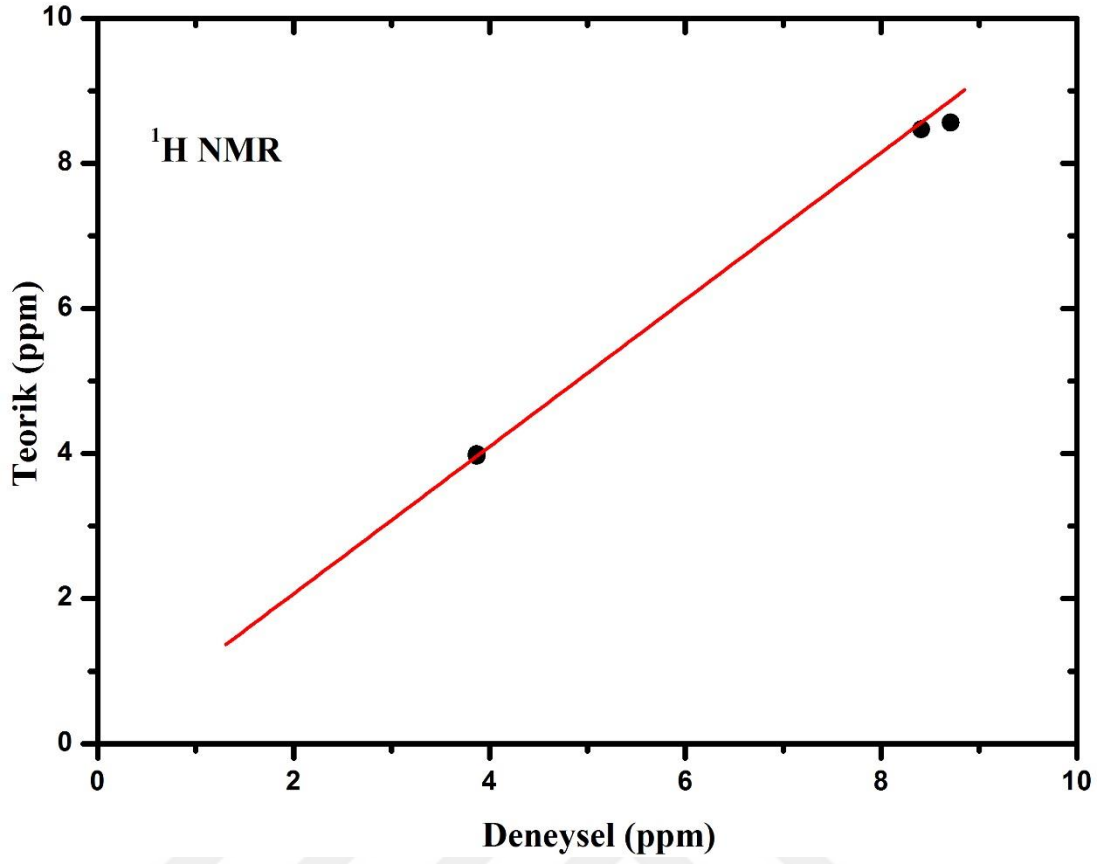
Atom	Deneysel	Teorik
C1	153.25	161.66
C2	119.18	134.10
C3	142.69	150.74
C4	128.15	143.62
C5	147.28	158.16
C11	163.64	172.91
C14	53.57	54.63
Atom	Deneysel	Teorik
H7	8.41	8.47
H8	8.71	8.56
H15	3.87	3.98
H16	3.87	3.97
H17	3.87	3.99



Şekil 4.35. M5B2KN molekülünün deneysel ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları



Şekil 4.36. M5B2KN molekülünün teorik ve deneysel NMR korelasyon grafiği



Şekil 4.37. M5B2KN molekülünün proton ve karbon NMR korelasyon grafikleri

4.3.5. Metil 5-Bromo-2-Kloronikotinat Molekülünün Elektronik Özellikleri

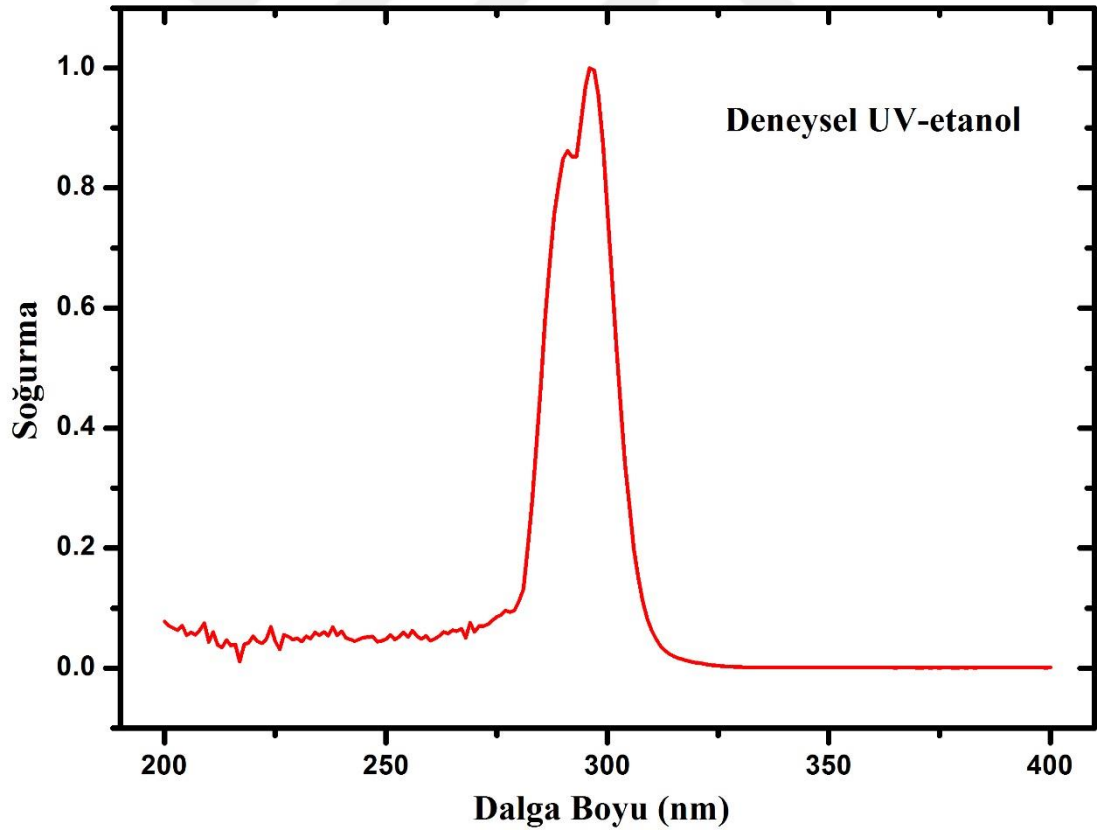
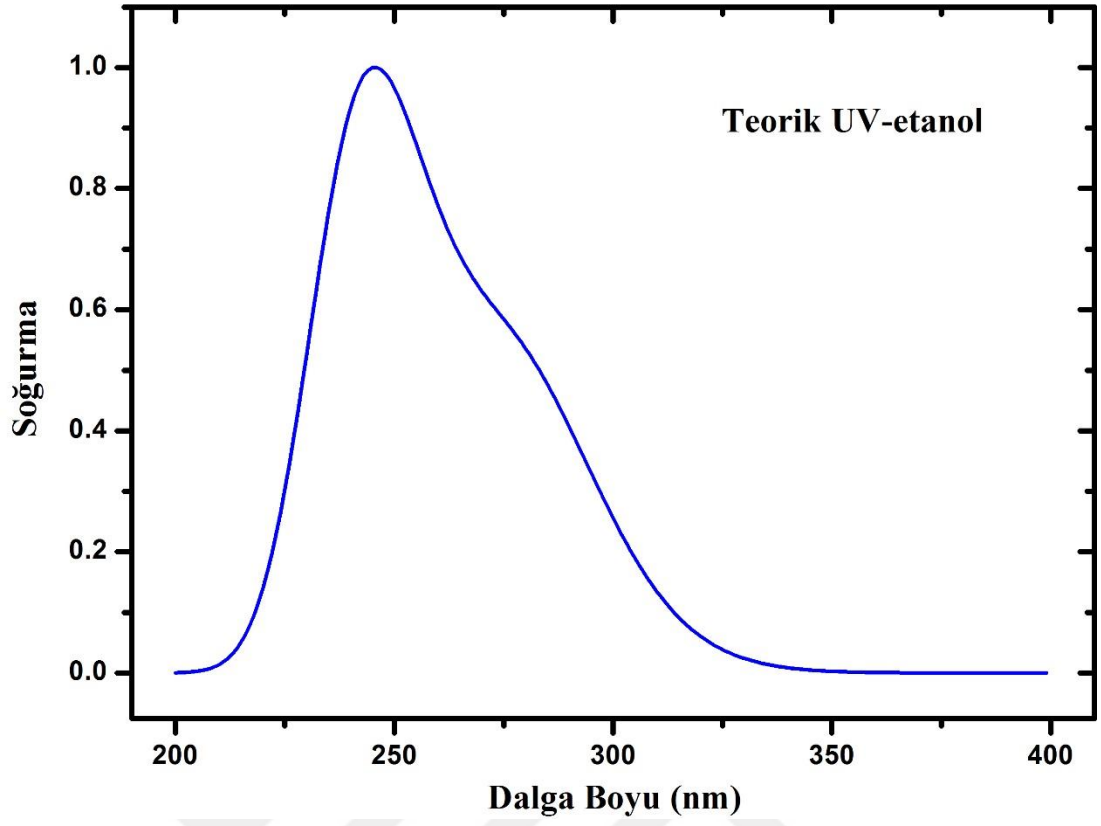
4.3.5.1. UV Analizi

M5B2KN molekülünün UV analizi teorik ve deneysel olarak iki aşamadan oluşmaktadır. Teorik hesaplamalar molekülün en kararlı düşük enerjili geometrisi kullanılarak 6-311++G(d,p) temel seti ve TD-DFT/ B3LYP yönteminde tamamlanmıştır. Dalga boyu, uyarılma enerjisi ve osilatör şiddeti gibi bazı elektronik büyüklükler teorik olarak elde edilmiş ve Tablo 4.26.'de listelenmiştir. M5B2KN molekülünün teorik ve deneysel UV spektrumları Şekil 4.38.'de gösterilmiştir. UV analizinde teorik hesaplamalar için etanol çözücüsünün kullanılmasının yanı sıra herhangi bir çözücünün kullanılmadığı gaz fazı da dikkate alınmıştır. Deneysel aşamada ise moleküle ait soğurma dalga boyları oda sıcaklığında kaydedilmiştir.

Bahsedilen hesaplamalar sonucunda M5B2KN molekülüne ait teorik soğurma dalga boyları etanol çözücüsü içerisinde 279.11, 269.01 ve 243.98 nm de, çözücü kullanılmadan 280.33, 276.77 ve 246.87 nm değerlerinde hesaplanmıştır. Deneysel kısım ise spektrumun yalnızca etanol çözücüsü içerisinde kaydedilmesi sonucu oluşmuştur. Deneysel UV spektrumunda M5B2KN molekülünün soğurma dalga boyları 296.04 ve 290.76 nm olduğu görülmüştür.

Tablo 4.26. M5B2KN molekülünün deneysel-teorik soğurma dalga boyları, uyarılma enerjileri (E), osilatör şiddetleri (f) ve elektronik geçiş türleri

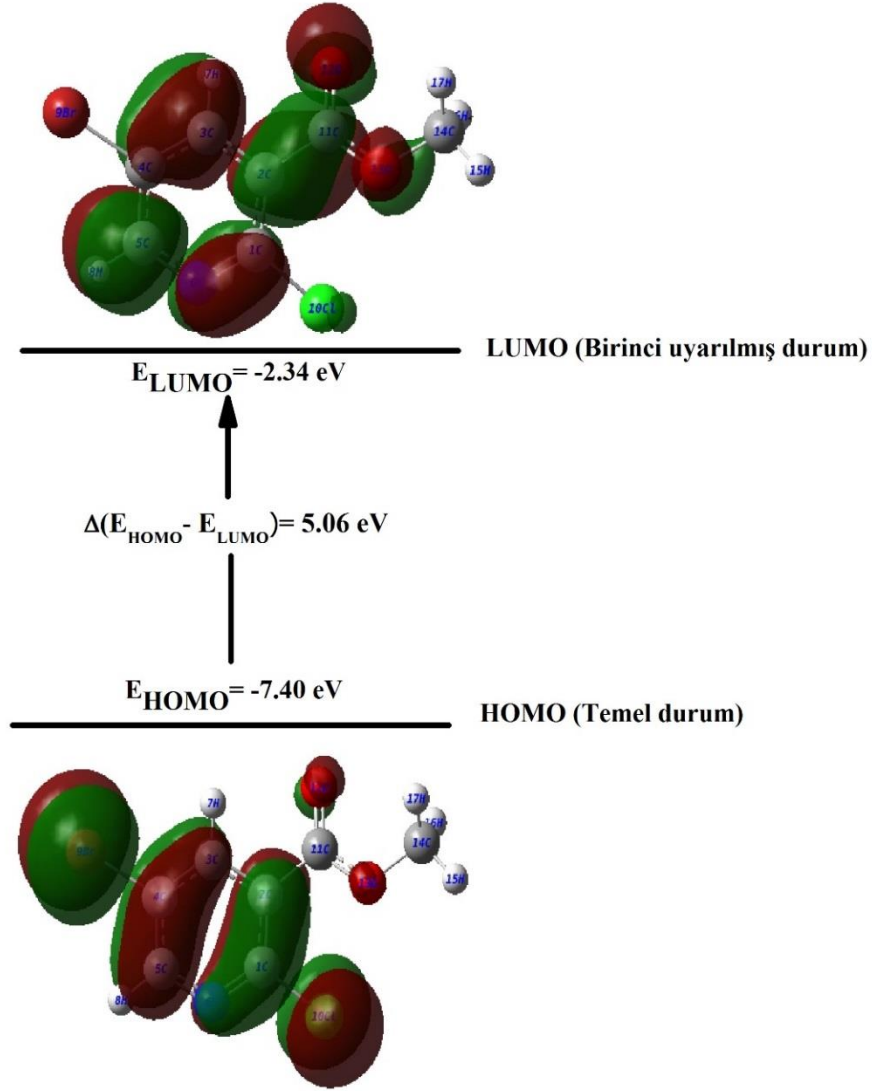
Deneysel		TD-DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)			
λ (nm)	E (ev)	λ (nm)	E (ev)	f	Major Katkı
Etanol					
296.04	4.1886	279.11	4.4421	0.0568	H→L (91%)
290.76	4.2646	269.01	4.6090	0.0039	H-1→L (94%)
		243.98	5.0817	0.1215	H → L+1(54%),H-2→L(32%)
Gaz					
		280.33	4.4228	0.0424	H → L (90%)
		276.77	4.4797	0.0034	H -1 → L (94%)
		246.87	5.0222	0.0190	H-2 → L (61%)



Şekil 4.38. M5B2KN molekülünün etanol çözücüsünde teorik ve deneysel UV spektrumları

4.3.5.2. HOMO-LUMO Analizi

HOMO-LUMO orbitalleri kuantum kimyası için oldukça önemli kavramlar arasında yer almaktadır. HOMO-LUMO aralığı moleküler sistemde mümkün olan en düşük enerjili elektronik uyarma olarak tanımlanabilir. Bu enerji aralığı moleküler sistemin hangi dalga boylarını soğurabileceği hakkında bilgi vermektedir. Ayrıca HOMO-LUMO, π elektron sistemlerinde en reaktif pozisyonun tahmin edilmesi ve konjuge sistemlerde farklı türdeki reaksiyon tiplerinin açıklanmasında kullanılmaktadır. HOMO-LUMO enerji farkı moleküllerin sert ya da yumuşak yapıda olup olmadığını anlamamıza da yardımcı olmaktadır. Sert moleküllerin HOMO-LUMO aralığı büyük, yumuşak moleküllerin ise küçüktür [119].



Şekil 4.39. M5B2KN molekülüne ait HOMO-LUMO enerji farkı

M5B2KN molekülünün HOMO LUMO enerji değerleri sırasıyla -7.40 ve -2.34 eV olarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar TD-DFT/B3LYP yöntemi ve 6-311++G(d,p) temel setinde yapılmıştır. Sınır (Frontier) orbitaller kullanılarak elde edilen önemli enerji farklarından bazılarının H→L, H-1→L, H-1→L+1 ve H-2→L+1 olduğu belirlenerek 5.06, 5.65, 6.24 ve 6.70 eV değerine sahip oldukları görülmüştür. M5B2KN molekülünün S1 yapısı için hesaplanan enerji değerleri gaz fazında ve etanol çözücüsü içerisinde Tablo 4.27.'de listelenmiştir. Şekil 4.39.'da HOMO-LUMO enerji farkı görsel şekilleri ile birlikte gösterilmektedir

Tablo 4.27. M5B2KN molekülünün S1 yapısı için hesaplanan enerji değerleri

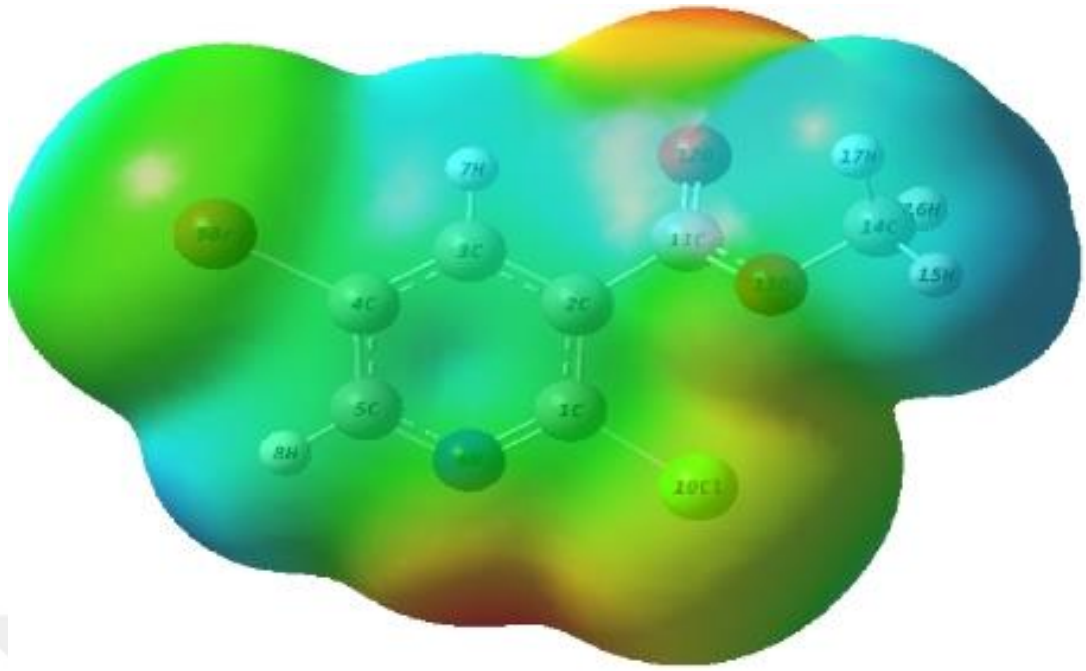
TD-DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)	Gaz	Etanol
E _{TOPLAM} (Hartree)	-3509.45172115	-3509.45981487
E _{HOMO} (eV)	-7.40	-7.38
E _{LUMO} (eV)	-2.34	-2.29
E _{HOMO-1} (eV)	-7.99	-8.06
E _{HOMO-2} (eV)	-8.45	-8.45
E _{LUMO+1} (eV)	-1.75	-1.72
E _{HOMO - LUMO gap} (eV)	5.06	5.09
E _{HOMO-1 - LUMO gap} (eV)	5.65	5.77
E _{HOMO-1 - LUMO+1 gap} (eV)	6.24	6.34
E _{HOMO-2 - LUMO+1 gap} (eV)	6.70	6.73
Kimyasal sertlik (η)	2.53	2.55
Elektronegatiflik (χ)	4.87	4.84
Kimyasal potansiyel (μ)	-4.87	-4.84
Elektrofilik indeks (ω)	4.69	4.59

4.3.5.3. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Yüzeyi

Son yıllarda literatürde yapılan çalışmalarda moleküler elektrostatik potansiyelle (MEP) olan ilgi büyük ölçüde artmıştır [120]. MEP'de yer alan bilgiler farklı kuantum kimyasal modellerde kullanılmaktadır. MEP, kovalent olmayan etkileşimlerde ve özellikle hidrojen bağlarının (H bağları) tanımlanmasında oldukça kullanışlıdır. MEP'in 2D ya da 3D haritalarının analizi moleküler sistemin

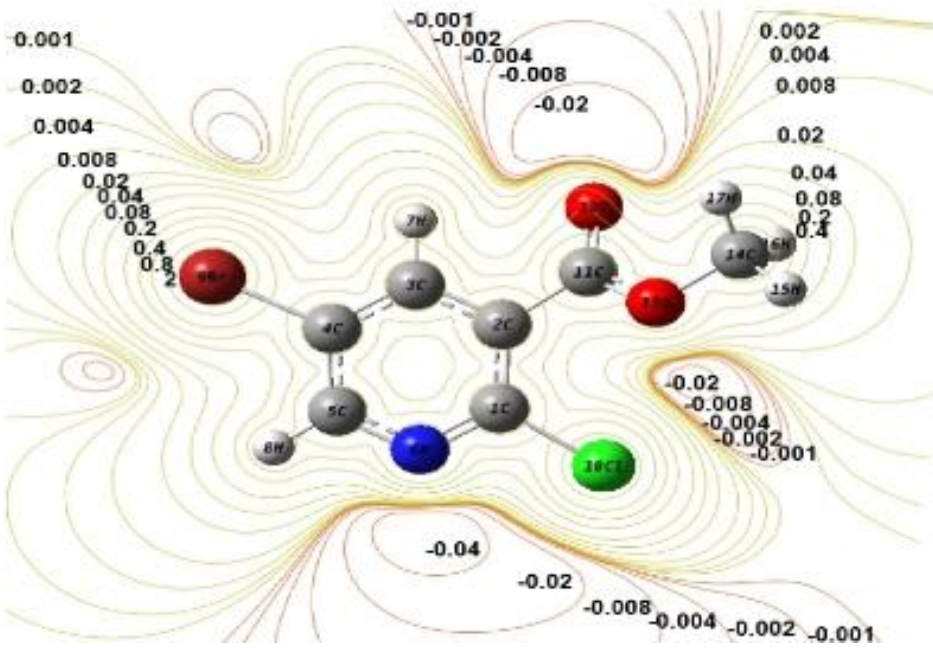
çevresindeki alanda proton ile etkileşime girebilecek hassas bölgelerin belirlenmesinde yardımcı olmaktadır [121].

Şekil 4.40.'da M5B2KN molekülüne ait 3D MEP ve 2D kontörü gösterilmektedir. Bahsedilen MEP görselleri molekülün DFT metodu ve B3LYP/6-311++G(d,p) temel setinde yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilmiştir. Bahsedilen 3D MEP yüzey haritasında molekülün farklı bölgeleri kırmızı-mavi aralığında farklı renklerle (turuncu, sarı, yeşil, açık mavi) gösterilmiştir. Bu renklerin M5B2KN molekülünde kırmızı için -0.03809 a.u., mavi için 0.03809 a.u. değerinde olduğu görülmüştür. Burada mavi renk çekimi, kırmızı renk ise itmeyi göstermektedir. Şekil 4.40.'da görüldüğü üzere N6 ve O12 atomları yakınında negatif potansiyel bölgeleri yoğunlaşmıştır. Molekülün MEP yüzey haritasını detaylı olarak incelediğimizde bazı bölgelerde mavi rengin daha yoğunlukta olduğu dikkat çekmektedir. Bu bölgeler aromatik halkada H7 ve H8 atomları yakınlarında fonksiyonel grupta ise CH₃ (metil) grubu yakınlarında bulunmaktadır.



-3.809e-2

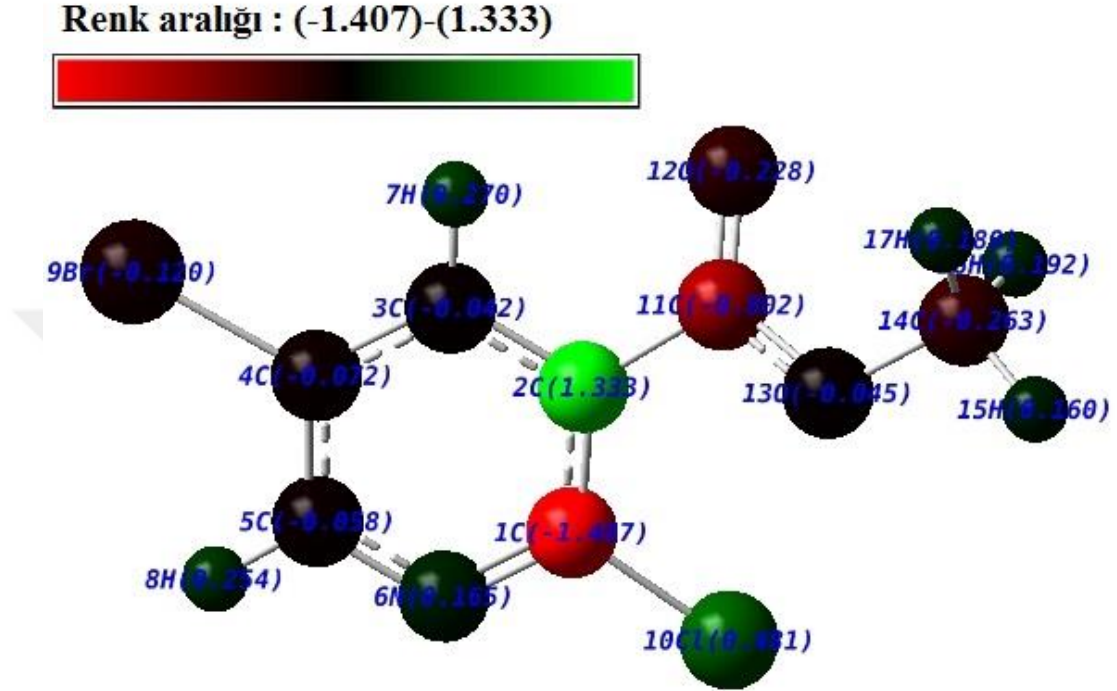
3.809e-2



Şekil 4.40. M5B2KN molekülünün 3D MEP ve 2D kontörü

4.3.5.4. Mulliken Atomik Yükleri

M5B2KN molekülünün teorik hesaplamalar sonucunda elde edilen Mulliken atomik yükleri Tablo 4.28’ de listelenmiştir. Şekil 4.41.’de molekülde bulunan atomlar için Mulliken yük dağılımı gösterilmiştir.



Tablo 4.28. incelendiğinde M5B2KN molekülünde bulunan hidrojen atomlarının E6KN ve M4B2KN molekülünde olduğu gibi pozitif değerde olduğu görülmüştür. Bahsedilen moleküllere benzer olarak M5B2KN molekülünde de aromatik halka hidrojenleri fonksiyonel grup hidrojenlerine göre daha yüksek değerdedir. Halka karbonları (C1-C5) ele alındığında yalnızca C2 atomunun pozitif yük değerine sahip olduğu görülmüştür.

Tablo 4.28. M5B2KN molekülünde bulunan atomların Mulliken yük değerleri

Atom	M5B2KN
C1	-1.407
C2	1.333
C3	-0.042
C4	-0.072
C5	-0.058
N6	0.166
H7	0.270
H8	0.254
Br9	-0.120
C110	0.481
C11	-0.802
O12	-0.228
O13	-0.045
C14	-0.263
H15	0.160
H16	0.192
H17	0.180

4.3.6. Metil 5-Bromo-2-Kloronikotinat Molekülünün Termodinamik Özellikleri

Termokimyasal analiz daha önce hesaplanan titreşim frekansları temel alınarak yapılmaktadır. Bu şekilde yapılan hesaplamalar sıcaklık değişimi olmadan 298.15 K ve 1.0 atm için hesaplanmaktadır. M5B2KN molekülünün termodinamik parametreleri S1 ve S2 izomeri için herhangi bir sıcaklık değişimi olmadan elde edilmiştir. Bu parametreler sıfır nokta titreşim enerjisi, rotasyonel sabiti, ısı sığası (öz ısı), entropi ve dipol moment değerleridir. Hesaplamalar DFT/ B3LYP/6-311++G(d,p) yönteminde yapılmıştır. 298.15 K de hesaplanan termodinamik büyüklükler Tablo 4.29.'da listelenmiştir.

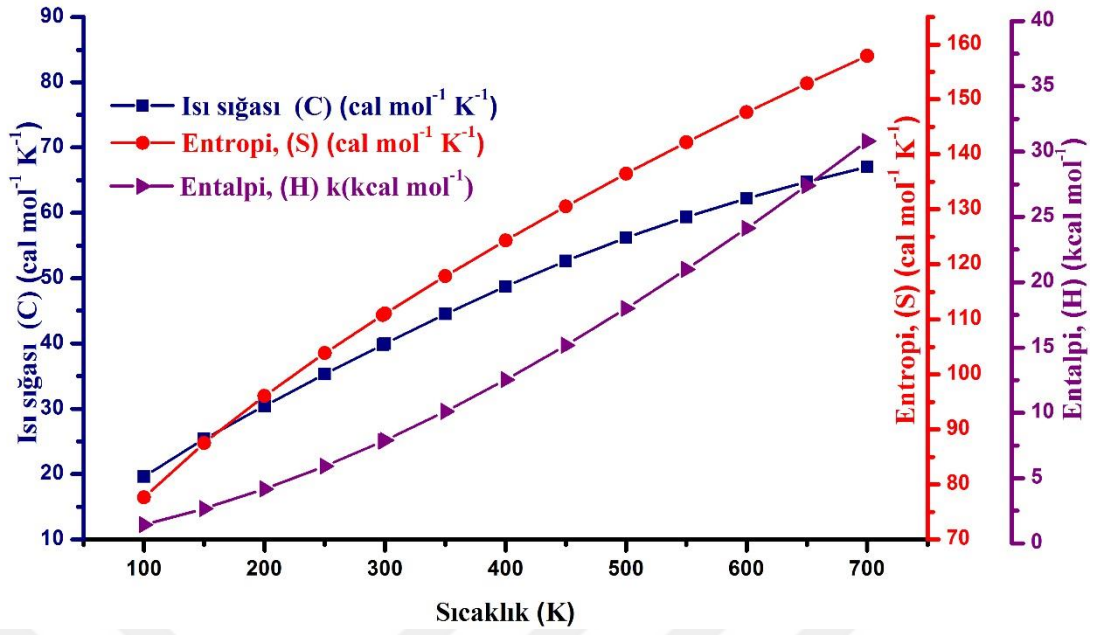
Kelvin türünde değişen sıcaklık değerlerine göre hesaplanan ısı sığası, entropi ve entalpi gibi çeşitli termodinamik parametreler Tablo 4.30.'da listelenmiştir. Bu kısımda yapılan hesaplamalarda M5B2KN molekülün S1 izomeri ele alınmıştır. Sıcaklık değeri 100 K dan başlayarak 700 K değerine kadar artırılmıştır. E6KN ve M4B2KN moleküllerinde de olduğu gibi sıcaklık artıkça ısı sığası, entropi ve entalpi değerlerinin orantılı olarak arttığı görülmüştür. Bu parametrelerin sıcaklıkla ilişkisini gösteren korelasyon grafikleri Şekil 4.42.'de gösterilmiştir.

Tablo 4.29. M5B2KN molekülünün hesaplanan (298.15 K) termodinamik parametreleri

Konformasyon	S1	S2
Simetri	C1	C1
SCF enerji (a.u.)	-3509.45172115	-3509.45144088
Sıfır nokta titreşim enerjisi (kcal mol ⁻¹)	69.50986	69.50970
Rotasyonel sabitleri (GHz)	1.09861	0.87886
	0.29785	0.32963
	0.23845	0.24259
Öz ısı, C _v (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	39.800	39.822
Entropi, S (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	110.798	110.671
Dipol moment (Debye)	1.6301	3.6292
Sanal Frekans	-	-

Tablo 4.30. M5B2KN molekülünün sıcaklığa bağlı olarak değişen termodinamik özellikleri

T (K)	C (cal mol⁻¹ K⁻¹)	S (cal mol⁻¹ K⁻¹)	H (kcal mol⁻¹)
100	19.614	77.637	1.446
150	25.366	87.516	2.674
200	30.440	96.089	4.170
250	35.268	103.847	5.913
298.15	39.800	110.798	7.816
300	39.971	111.057	7.894
350	44.492	117.867	10.105
400	48.736	124.354	12.537
450	52.639	130.557	15.173
500	56.175	136.499	17.994
550	59.354	142.194	20.983
600	62.201	147.656	24.122
650	64.751	152.897	27.396
700	67.038	157.928	30.791



Şekil 4.42. M5B2KN molekülünün C, S ve H korelasyon grafikleri

M5B2KN molekülünün ısı sığası, entropi ve entalpi parametrelerinin sıcaklıkla ilişkisini gösteren korelasyon denklemleri R^2 değerleri ile birlikte aşağıda gösterilmiştir.

$$C = 7.51723 + 0.12644 T - 5.8922 \times 10^{-5} T^2 \quad (R^2 = 0.9999)$$

$$S = 60.48373 + 0.18941 T - 7.2914 \times 10^{-5} T^2 \quad (R^2 = 0.9996)$$

$$H = -0.86039 + 0.01749 T + 3.9962 \times 10^{-5} T^2 \quad (R^2 = 0.9998)$$

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında öncelikle etil 6-kloronikotinat, metil 4-bromo-2-kloronikotinat ve metil-5-bromo-2-kloronikotinat moleküllerinin minimum enerjili optimize yapıları kullanılarak geometrik parametreleri elde edilmiştir. Bahsedilen moleküllerin tümünün aromatik halkasında piridin bulunmaktadır. Piridin halka yapısında bulunan karbon-karbon (C-C) ve karbon-azot (C-N) bağ uzunlukları incelendiğinde tüm moleküllerde değerlerin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Örneğin C-N bağ uzunluğu E6KN, M4B2KN, M5B2KN molekülleri için sırasıyla 1.317, 1.314 ve 1.320 Å olarak elde edilmiştir. Geometrik parametrelerde dikkat çekici farklı bir uyum aromatik halkada bulunan karbon-klor atomu arasındaki bağ uzunluğu değerinde hesaplanmıştır. E6KN, M4B2KN, M5B2KN moleküllerinde bu bağ uzunluğu 1.758, 1.763 ve 1.752 Å değerindedir. Fonksiyonel grupta bulunan metil (CH₃) grubundaki karbon-hidrojen bağ uzunlukları M4B2KN ve M5B2KN molekülleri için 1.090 Å değerinde iken E6KN molekülü için 1.092 Å değerinde olduğu görülmüştür. Bu farklılığın nedeni E6KN molekülünün yapısında metil grubuna ilave olarak etilen grubunun da bulunmasından kaynaklanabilir. Çalışılan moleküllerin geometrik parametreleri literatürde bulunan moleküllerle kıyaslanarak tablolar halinde verilmiştir. Kaynak gösterilen çalışmalarda bulunan moleküllerin halka yapılarının çalışılan moleküllere benzer olmasına dikkat edilmiştir. Bu bağlamda bağ uzunlukları ve bağ açılarının literatürle uyumlu olduğu görülmüştür.

Titreşim spektrumları ve işaretlemeler deneysel ve teorik olarak birlikte değerlendirilmiştir. Moleküllerin minimum enerjiye sahip olduğu molekül geometrilerindeki değerler literatürde bulunan ölçekleme faktörleri ile çarpılarak deneysel ve teorik spektrumların birbirine daha uyumlu olması sağlanmıştır. Deneysel aşama ise E6KN [122], M4B2KN, M5B2KN moleküllerinin oda sıcaklığında FT-IR, FT-Raman ve Dispersif Raman spektrumlarının kaydedilmesiyle meydana gelmiştir. Spektrumların kaydedilme öncesinde kimyasallara herhangi bir işlem yapılmamıştır. Ticari olarak elde edildiği saf halleri kullanılmıştır. Titreşim spektrumlarının işaretlenmesinde temel titreşimler GaussView ve PED değerleri ile birlikte değerlendirilmiştir. Her titreşim türü simülasyon olarak incelenerek doğru titreşim işaretlemesi yapılmasına dikkat edilmiştir. Titreşim frekansları literatürde bulunan farklı moleküllere ait frekans değerleri ile karşılaştırılarak birlikte yorumlanmıştır.

Frekansların yorumlanmasında literatürden referans olarak alınan moleküllerin çalışılan moleküllere en yakın yapı olarak seçilmesine dikkat edilmiştir. Moleküllerin karakteristik titreşim pikleri literatürdeki değerlerle genel olarak uyum içerisinde. Küçük farklılıkların ise karşılaştırılan moleküllerin geometrisinde atomların farklı konumlanmasından, farklı atom gruplarının bulunmasından ve farklı spektrometre cihazlarının kullanılarak spektrumların kaydedilmiş olmasından kaynaklandığı düşünülebilir.

NMR analizi teorik ve deneysel olarak ele alınmıştır. Burada titreşim analizinden farklı olarak spektrumlar yalnızca deneysel olarak elde edilmiştir. ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları molekülde aromatik halka ve halkaya bağlı olan fonksiyonel grubun ayrı ayrı dikkate alınması ile yorumlanmıştır. Her üç molekül için de fonksiyonel grupta aynı konumda bulunan karbon atomu ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri arasında en yüksek değere sahiptir. Bahsedilen kimyasal kayma değerleri E6KN molekülü için 164.50 ppm (C8) [122], M4B2KN molekülünde (C9) 164.61 ppm ve M5B2KN molekülünde 163.64 ppm (C11) olduğu görülmüştür. Bu durumun aynı konumda bulunan karbon atomlarının benzer çevreye sahip olmasından dolayı olduğu düşünülebilir. Moleküllerin piridin halkalarında bulunan aromatik karbonların kimyasal kayma değerleri ise yaklaşık olarak 100-150 ppm aralığında gözlemlenmiştir. Değerlerin beklenen aralıkta gözlemlenmesiyle birlikte moleküllere ait ^{13}C NMR spektrumlarının literatürde bulunan çalışmalarla uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. Aromatik hidrojenlere ait ^1H kimyasal kayma değerleri üç molekül için benzer şekilde yaklaşık olarak 7.00-8.00 ppm aralığında gözlemlenmiştir. Halkaya bağlı olan CH_3 (metil) grubunda konumlanmış hidrojenler her üç molekül için karşılaştırıldığında M4B2KN ve M5B2KN moleküllerinde ^1H kimyasal kayma değerlerinin sırasıyla 3.93 ve 3.87 ppm olduğu görülmüştür. E6KN molekülünde ise metil hidrojenlerinin kimyasal kayma değerleri 1.31 ppm olarak kaydedilmiştir. E6KN molekülünde karşılaşılan bu değerlerin farklı olması diğer iki molekülün yapısında CH_2 (metilen) grubunun yer almaması şeklinde yorumlanabilir.

Moleküllere ait elektronik özellikler UV analizi, HOMO-LUMO analizi, MEP yüzeyi ve Mulliken atomik yükleri başlıkları altında toplanmıştır. Elektron alma ve elektron verme durumlarında önemli rol oynayan HOMO-LUMO orbital yüzeyleri ve bu orbitallere ait enerji değerleri verilmiştir. HOMO ve LUMO orbitallerinin çalışılan

moleküller için genellikle aromatik halkada yoğunlaştığı gözlemlenmiştir. MEP analizi ile moleküldeki yük dağılımı belirlenmiştir. Yük dağılımının bilinmesi moleküllerin birbiriyle nasıl etkileşecekleri hakkında bilgi vermektedir. MEP yüzeyi ile ilgili değerlendirmeler dikkate alındığında çalışılan moleküllerde hidrojen atomlarının elektron çekici özellik, oksijen, azot gibi atomların ise elektron itici özellik gösterdiği anlaşılmaktadır.



KAYNAKLAR

1. Greenwood, N. N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements, Butterworth-Heinemann, İngiltere, 1997, 1600 s.
2. de Duve, C. Blueprint for a Cell: The Nature and Origin of Life. Carolina Biological Supply Company, ABD, 1991, 275 s.
3. Hoffmann, A. W. On insolinic acid. Proceedings of the Royal Society London. 1856, 8, 1-3.
4. McNaught, A.D., Wilkinson, A. Compendium of Chemical Terminology. Blackwell Science, 1997, 450 s.
5. Backlund, M. Mechanisms of Activation of the Aryl Hydrocarbon Receptor. Institute of Environmental Medicine, Karolinska Institutet, Stockholm, 2003, 69 s. (Doktora Tezi)
6. Fouts, P.J., Helmer, O.M., Lepkovsky, S., Jukes, T.H. Treatment of Human Pellagra with Nicotinic Acid. Experimental Biology and Medicine. 1937, 37(2), 405-407.
7. Trevor, A. J., Katzung, B. G., Masters, S. B., Knudering-Hall, M. Katzung and Trevors Pharmacology Examination and Board Review 7th edition. McGraw-Hill Education / Medical, San Francisco, ABD, 2005, 640.
8. Davis E, Rozov H: The effects of xanthinol nicotinate on the small vessels. Bibliotheca Anatomica. 1973, 11, 334-339.
9. Stoughton, R. B, Clendenning, W.E., Kruse, D: Percutaneous absorption of nicotinic acid and derivatives. Journal of Investigative Dermatology. 1960, 35, 337-341.
10. Wilkin, J. K., Wilkin, O., Kapp, R., Donachie, R., Chernosky, M. E., Buckner, J. Aspirin blocks nicotinic acid-induced flushing. Clinical Pharmacology & Therapeutics. 1982, 31, 478-482.
11. Chuck R., Technology development in nicotinate production. Applied Catalysis A: General. 2005, 280, 75-82.
12. S'wisłocka, R., Regulska, E., Samsonowicz, M., Lewandowski, W. Experimental (FT-IR, FT-Raman, ¹H, ¹³C NMR) and theoretical study of alkali metal 2-aminonicotines. Polyhedron. 2009, 28, 3556-3564.
13. Koczon', P., Hrynaszkiewicz, T., S'wisłocka, R., Samsonowicz, M., Lewandowski, W. Spectroscopic (Raman, FT-IR, and NMR) study of alkaline metal nicotines and isonicotines. Vibrational Spectroscopy. 2003, 33, 215-222.
14. Kandalkar, S.R., Kaduskar, R.D., Ramaiah, P.A., Barawkar, D.A., Bhuniya, D.,

Deshpande, A.M. Highly efficient one-pot amination of carboxylate-substituted nitrogen-containing heteroaryl chlorides via Staudinger reaction. *Tetrahedron Letters*. 2013, 54, 414-418.

15. Koivukangas, V., Oikarinen, A., Salmela, P. I., & Lahti, A. Microcirculatory response of skin to benzoic acid and methyl nicotinate in patients with diabetes. *Diabetic Medicine*. 2000, 17(2), 130-133.

16. Wilkin, J. K., Fortner, G., Reinhardt, L. A., Flowers, O. V., Kilpatrick, S. J., & Streeter, W. C. Prostaglandins and nicotine-provoked increase in cutaneous blood flow. *Clinical Pharmacology and Therapeutics*. 1985, 38(3), 273-277.

17. Riviere, J. E., Qiao, G., Baynes, R. E., Brooks, J. D., & Mumtaz, M. Mixture component effects on the in vitro dermal absorption of pentachlorophenol. *Archives of Toxicology*. 2001, 75(6), 329-334.

18. Caselli, A., Hanane, T., Jane, B., Carter, S., Khaodhiar, L., Veves, A. Topical methyl nicotinate induced skin vasodilation in diabetic neuropathy. *Journal of Diabetes and its Complications*. 2003, 17, 205-210.

19. Wong, K. C., Khoo, K. H. Volatile components of Malaysian annona fruits. *Flavour and Fragrance Journal*. 1993, 8, 5-10.

20. Rao, B. M., Saradhi, U.V.R.V., Rani, N. S., Prabhakar, S., Prasad, G.S.V., Ramanjaneyulu, G.S., Vairamani. M., Identification and quantification of methyl nicotinate in rice (*Oryza sativa* L.) by gas chromatography-mass spectrometry *Food Chemistry*. 2007, 105, 736-741.

21. Guy, R. H., Wester, R. C., Tur, E., Maibach, H.I. Noninvasive assessments of the percutaneous absorption of methyl nicotinate in humans. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 1983, 72, 1077-1079.

22. Guy, R. H., Tur, E., Bjerke, S., Maibach, H.I. Are there age and racial differences to methyl nicotinate-induced vasodilation in human skin? *Journal of the American Academy of Dermatology*. 1985, 12, 1001-1006.

23. Guy, R. H., Carlstrom, E. M., Bucks, D. A. W., Hinz, R. S., Maibach, H. I. Percutaneous penetration of nicotines: in vivo and in vitro measurements. *Journal of Pharmaceutical Science*. 1986, 75, 968-972.

24. Müller, B., Kasper, M., Surber, C., Imanidis, G. Permeation, metabolism and site of action concentration of nicotinic acid derivatives in human skin: correlation with topical pharmacological effect. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 2003, 20, 181-195.

25. Boelsma, E., Anderson, C., Karlsson, A. M., Ponec, M. Microdialysis technique as a method to study the percutaneous penetration of methyl nicotinate through excised human skin, reconstructed epidermis, and human skin in vivo. *Pharmaceutical Research*. 2000, 17(2), 141-147.

- 26.** Katzman, M., Cornacchi, S., Coonerty-Femiano, A., Hughes, B., Vermani, M., Struzik, L., Ross, B.M. Methyl nicotinate-induced vasodilation in generalized social phobia. *Neuropsychopharmacology*. 2003 Oct;28(10):1846-51.
- 27.** Sivamani, R. K, Stoeber, B., Wu, G. C., Zhai, H., Liepmann, D., Maibach, H. Clinical microneedle injection of methyl nicotinate: Stratum corneum penetration. *Skin Research and Technology*. 2005, 11, 152-156.
- 28.** Qin, Y., Liu, S., Xing, R., Li, K., Yu, H., Li, P. Synthesis and antifungal evaluation of (1,2,3-triazol-4-yl)methyl nicotinate chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2013, 61, 58-62.
- 29.** Abu-Youssef, M. A. M., Dey, R., Gohar, Y., Massoud, A. A., Öhrström, L, Langer, V. Synthesis and structure of silver complexes with nicotinate-type ligands having antibacterial activities against clinically isolated antibiotic resistant pathogens. *Inorganic Chemistry*. 2007, 46(15), 5893-5903.
- 30.** Goher, M. A. S., Yang, Q. C., Mak, T. C. W. Synthesis, structural and spectroscopic study of polymeric copper(I) thiocyanato complexes [Cu(NCS)L]_n (L=methyl nicotinate and ethyl nicotinate) and [HL][Cu(NCS)₂] (HL=H-ethyl isonicotinate). *Polyhedron*. 2000, 19(6), 615-621.
- 31.** Uçar, İ., Bozkurt, E., Kazak, C., Bulut, A., Structural characterization and EPR spectral studies on mononuclear copper(II) complex of saccharin with ethylnicotinate. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2009, 72, 11-16.
- 32.** El-Sayed, A. M., Mitchell, V. J., McLaren, G. F., Manning, L. M., Bunn, B., Suckling, D. M. Attraction of New Zealand flower thrips, *thrips obscuratus*, to cis-jasmone, a volatile identified from japanese honeysuckle flowers. *Journal of Chemical Ecology*. 2009, 35(6), 656-663.
- 33.** Harwood, L. M., Claridge, T. D. W. *Introduction to Organic Spectroscopy*, Oxford University Press, England, 1996, 96 s.
- 34.** Paudel, A., Rajjada, D., Rantanen, J. Raman spectroscopy in pharmaceutical product design. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2015, 89, 3-20.
- 35.** Ning, Y. C., *Structural Identification of Organic Compounds with Spectroscopic Techniques*. Wiley, Weinheim, 2005, 468.
- 36.** Balcı, M. *Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi*. ODTÜ Yayıncılık, Ankara, Türkiye, 2011, 452.
- 37.** Pavia, D. L., Kriz, G. S., Lampman, G. M., Vyvyan, J. R., *Introduction to Spectroscopy*, Brooks Cole; Amerika, 2008, 752.
- 38.** Skoog, D. A., Holler, F. J., Crouch, S. R., *Principles of Instrumental Analysis*, Brooks Cole, Amerika, 2007, 1056.

- 39.** Dennington, R., Keith, T., Millam, J., Gauss View, version 5, 2009.
- 40.** Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Cross, J. B., Gaussian 09, Revision A. 1 edn, Gaussian. Inc., Wallingford, CT., 2009.
- 41.** Becke, A.D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange, *The Journal of Chemical Physics*, 1993, Volume 98 (7), 5648-5652.
- 42.** Lee, C., Yang Y., Parr R. G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical Review*. 1988, 37, 785-789.
- 43.** Schlick, T. *Molecular Modeling and Simulation: An Interdisciplinary Guide*. Springer, New York, USA, 2002, 757 s.
- 44.** Sindhu, P. S. *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. New Age International Publishers. New Delhi, India, 2006, 411 s.
- 45.** Lewars, E. G. *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. Springer, USA, 2016, 728.
- 46.** Foresman, J.B. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Gaussian, Inc, Pittsburgh, ABD, 1993, 302 s.
- 47.** Bell, S. Dines, J. D., Chowdhry, B. Z., Withnall, R. *Computational Chemistry Using Modern Electronic Structure Methods*. *Journal of Chemical Education*. 2007, 84, 1364-1370.
- 48.** Ramachandran, K.I., Deepa, G., Namboori, K. *Computational Chemistry and Molecular Modelling*. Springer, India, 2008, 405 s.
- 49.** Tomberg, A. *Gaussian 09w tutorial An Introduction to Computational Chemistry Using G09w and Avogadro Software*. 36 s.
- 50.** Atkins, P. W., Friedman, R. S. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, Great Britain, 2005, 588 s.
- 51.** Hohenberg, P., Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*. 1964, 136, B864-B871.
- 52.** Kohn, W., Sham, L., Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*. 1965,140, A1133-A1138.
- 53.** Parr, R. G. Density Functional Theory. *Annual Review of Physical Chemistry*. 1983, 34, 631-656.
- 54.** Wimmer, E. Ab initio Methods for Surfaces and Interfaces: Status and Perspectives. *Journal of Physics IV*. 1997, 7, 75-88.
- 55.** Leach, A. R. *Molecular Modelling: Principles and Applications*. Prentice Hall,

2001, England, Great Britain, 744s.

56. Deshmukh, P. C., Banik, A., Angom, D. Hartee-Fock Self-Consistent Field Method for Many-Electron Systems. DST-SERC-School Publication, Pilani, India, 2011.

57. Becke, A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*. 1988, 38, 3098-3100.

58. Yanai, T., Tew, D. P., Handy, N.C., A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters*. 2004, 393, 51-57.

59. Vosko, S.H., Vilk, L., Nusair, M., Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis *Canadian Journal of Physics*. 1980, 58, 1200-1211.

60. Slater, J.C. Atomic Shielding Constants. *Physical Review*. 1930, 36, 57-64.

61. Noguchi, T., Berthomieu, C., *Molecular Analysis by Vibrational Spectroscopy. Advances in Photosynthesis and Respiration, Photosystem II*. 2005, 22, 367-387.

62. Pettinari, C., Santini, C., *IR and Raman Spectroscopy of Inorganic, Coordination and Organometallic Compounds. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. 2010, 2, 1021-1034.

63. Rao, C., *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*. Academic Press Inc. NewYork, USA. 1963, 1, 683.

64. Smith, B. C. A process for successful infrared spectral interpretation. *Spectroscopy*. 2016, 31(1), 14-21.

65. Ning, Y. C. *Interpretation of Organic Spectra*. Wiley; Singapore, 2011, 416 s.

66. Coates, J. *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*. Wiley Online Library. 2006, 1-23.

67. Smith, B. C. *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach*. CRC Press, USA, 1998, 288s.

68. Smith, B. C. The carbonyl group, Part I: Introduction. *Spectroscopy*. 2017, 32(9), 31-36.

69. Smith, E., Dent, G., *Modern Raman Spectroscopy-A Practical Approach*. John Wiley & Sons Ltd, Sussex, England, 2005, 210 s.

70. Xaviera, R. J., Gobinathb, E. Density functional theory study on characterization of 3-chloro-1,2-benzisothiazole. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2012, 91, 248-255.

71. Hong, L.X., Wei, L.T., Wei, J., Liang, Y. Y., Zhang, X. Z. *Molecular structure,*

vibrational spectra, NBO analysis and molecular packing prediction of 3 nitroacetanilide by ab initio HF and density functional theory. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2014, 118, 503–509.

72. McMurry, J. *Organic chemistry*. Cengage Learning Inc, CA, United States, 2011, 1376 s.

73. Glendening, E. D., Landis, C. R., Weinhold, F. Natural bond orbital methods. *WIREs Comput Mol Sci*. 2012, 2, 1–42.

74. Elipe, M. V. S. Advantages and disadvantages of nuclear magnetic resonance spectroscopy as a hyphenated technique. *Analytica Chimica Acta*. 2003, 497, 1–25.

75. Fukui, K., Yonezawa, T., Shingu, H. A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons. *Journal of Physical Chemistry*. 1952, 20, 722–725.

76. Erdem, S. *Organik Kimyada Teorik Yöntemler*. Marmara Üniversitesi. İstanbul, 2007, 107s.

77. Casida, M.E., Time-dependent density-functional theory for molecules and molecular solids. *Journal of Molecular Structure: Theochem*. 2009, 914, 3–18.

78. Barakat, A., Ghabbour, H.A., Al-Majid, A.M., Soliman, S.M., Ali, M., Mabkhot, Y.N., Shaik, M.R., Fun, H.K. Synthesis, spectroscopic investigations (X-ray, NMR and TD-DFT), antimicrobial activity and molecular docking of 2,6-Bis(hydroxy(phenyl)methyl)cyclohexanone. *Molecules*. 2015, 20, 13240–13263.

79. Murray, J.S., Sen, K. *Molecular Electrostatic Potentials, Concepts and Applications*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1996, 664 s.

80. Scrocco, E., Tomasi, J. Electronic molecular structure, reactivity and intermolecular forces: An heuristic interpretation by means of electrostatic molecular potentials. *Advances in Quantum Chemistry*. 1978, 11, 115–193.

81. Höltje, H. D., Sippl, W., Rognan, D., Folkers, G. *Molecular Modeling: Basic Principles and Applications*, Wiley, 2003, Germany, 228 s.

82. Mulliken, R. S. A New Electroaffinity Scale; Together with Data on Valence States and on Valence Ionization Potentials and Electron Affinities. *Journal of Chemical Physics*. 1934, 2 (11), 782–793.

83. Essén, H., Svensson, M. Calculation of coordinates from molecular geometric parameters and the concept of a geometric calculator. *Computers & Chemistry*. 1996, 20(4), 389–395.

84. Xu, Y., Yang, L.L., Yang, S.Y., Liu, J. Methyl 6-chloro-nicotinate. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online*. 2012, 68, 162.

85. Johnson, B.G., Gill, P.M.W., Pople, J.A. The performance of a family of density functional methods *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5612–5626.

- 86.** Karabacak, M., Çınar, M., Kurt, M. An experimental and theoretical study of molecular structure and vibrational spectra of 2-chloronicotinic acid by density functional theory and ab initio Hartree–Fock calculations. *Journal of Molecular Structure*. 2008, 885, 28–35.
- 87.** Karabacak, M., Kurt, M. Comparison of experimental and density functional study on the molecular structure, infrared and Raman spectra and vibrational assignments of 6-chloronicotinic acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2008, 71(3), 876–883.
- 88.** Lynch, D. E., McClenaghan, I. Monoclinic form of ethyl 4-aminobenzoate (benzocaine). *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*. 2002, 58(7), o708–o709.
- 89.** Sajan, D., Vijayan, N., Safakath, K., Philip, R., Karabacak, M. Multi-photon absorption effect and intra-molecular charge transfer of donor- π -acceptor chromophore ethyl p-amino benzoate. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2013, 108, 197–210.
- 90.** Nagabalasubramanian, P. B., Karabacak, M., Periandy, S. Vibrational frequencies, structural confirmation stability and HOMO–LUMO analysis of nicotinic acid ethyl ester with experimental (FT-IR and FT-Raman) techniques and quantum mechanical calculations. *Journal of Molecular Structure*. 2012, 1017, 1–13.
- 91.** Jamróz, M.H. Vibrational energy distribution analysis (VEDA): scopes and limitations. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 2013, 114, 220-230.
- 92.** Sundaraganesan, N., Ilakiamani, S., Saleem, H., Wojciechowski, P. M., Michalska, D. FT-Raman and FT-IR spectra, vibrational assignments and density functional studies of 5-bromo-2-nitropyridine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2005, 61, 2995–3001.
- 93.** Stuart, B.H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Wiley, İngiltere, 2004, 242 s.
- 94.** Govindarajan, M., Ganasan, K., Periandy, S., Karabacak, M., Mohan, S. Vibrational spectroscopic analysis of 2-chlorotoluene and 2-bromotoluene: A combined experimental and theoretical study. *Spectrochimica Acta Part A*. 2010, 77, 1005–1013.
- 95.** Colthup, N.B., Lawrence, H. D., Wiberley, S. E., *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Academic Press, İngiltere, 1990, 547 s.
- 96.** Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. John Wiley & Sons Ltd, İngiltere, 2001, 347s.
- 97.** Dollish, F.R., Fateley, W.G., Bentley, F.F., *Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds*. Wiley, New York, 1974, 443 s.
- 98.** Varsányi, G., *Assignments for Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene*

Derivatives, Halsted Press-Wiley, Wiley, 1974, 668 s.

99. Govindarajan, M., Karabacak, M. Spectroscopic properties, NLO, HOMO–LUMO and NBO analysis of 2,5-Lutidine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 96, 421–435.

100. Mooney, E. F. The infra-red spectra of chloro- and bromobenzene derivatives—II. Nitrobenzenes. *Spectrochimica Acta* 1964, 20, 1021–1032.

101. Arivazhagan, M., Anitha Rexalin, D. FT-IR, FT-Raman, NMR studies and ab initio-HF, DFT-B3LYP vibrational analysis of 4-chloro-2-fluoroaniline. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2012, 96, 668–676.

102. 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, 145-154.

103. Atac, A., Karabacak, M., Kose, E., Karaca, C. Spectroscopic (NMR, UV, FT-IR and FT-Raman) analysis and theoretical investigation of nicotinamide N-oxide with density functional theory. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2011, 83, 250–258.

104. Nataraj, A., Balachandran, V., Karthick, T., Karabacak, M., Atac, A. FT-Raman, FT-IR, UV spectra and DFT and ab initio calculations on monomeric and dimeric structures of 3,5-pyridinedicarboxylic acid. *Journal of Molecular Structure*. 2012, 1027, 1-14.

105. Sala, O., Gonçalves, N.S., Noda, L. K. Vibrational analysis of nicotinic acid species based on ab initio molecular orbital calculations. *Journal of Molecular Structure*. 2001, 565-566, 411–416.

106. Silverstein, R.M, Webster, F. X., Kiemle, D. J., Bryce, D. L. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Wiley, Amerika, 2014, 464 s.

107. Çınar, M., Karabacak, M. Determination of conformational and spectroscopic features of ethyl trans-alfa-cyano-3-indole-acrylate compound: An experimental and quantum chemical study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2013, 104, 428–436.

108. Pihlaja, K., Kleinpeter, E. *Carbon-13 NMR Chemical Shifts in Structural and Stereochemical Analysis*, VCH, 1994.

109. Kalinowski, H.O., Berger, S., Braun, S. *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Chichester, 1988, 776 s.

110. O'boyle, N. M., Tenderholt, A. L., & Langner, K. M. *Software News and Updates cclib: A Library for Package-Independent Computational Chemistry Algorithms*.

Journal of Computational Chemistry. 2008, 29(5), 839–845.

111. Fukui, K. Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions. *Science*. 1982, 218(4574), 747–754.

112. Ma, Y., Liu, Y. L. Methyl 5-bromo-2-chloropyridine-3-carboxylate. *Acta Crystallographica Section E*. 2008, E64, o1072.

113. Vural, H., Kara, M. Spectroscopic, optical, DNA, antimicrobial and density functional theory studies of 5-Bromo-2-(trifluoromethyl)pyridine. *Optik*, 2017, 145, 479-488.

114. Sas, E.B., Kose, E., Kurt M., Karabacak M. FT-IR, FT-Raman, NMR and UV–Vis spectra and DFT calculations of 5-bromo-2-ethoxyphenylboronic acid (monomer and dimer structures). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2015, 137, 1315–1333.

115. Drissi, M., Benhalima, N., Megrouss, Y., Rachida, R., Abdelkader Chouaih, A., Hamzaoui, F. Theoretical and Experimental Electrostatic Potential around the m-Nitrophenol Molecule. *Molecules* 2015, 20, 4042-4054.

116. Spiess, H. W. 50th Anniversary Perspective: The Importance of NMR Spectroscopy to Macromolecular Science. *Macromolecules*. 2017, 50, 1761–1777.

117. Gottlieb, H.E., Kotlyar, V., Nudelman, A., NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities. *J. Org. Chem.*, 1997, 62 (21), 7512-7515.

118. Pinto, D. C. G. A., Santos C. M. M. Silva, A. M. S. Advanced NMR techniques for structural characterization of heterocyclic structures. *Recent Research Developments in Heterocyclic Chemistry*, 2007, 397-475.

119. Mathammal, R., Jayamani, N., Geetha N. Molecular Structure, NMR, HOMO, LUMO, and Vibrational Analysis of O-Anisic Acid and Anisic Acid Based on DFT Calculations. *Journal of Spectroscopy*. 2013, 1-18.

120. Naray-Szabo, G., Ferenczy, G.G. *Chem. Rev.* 1995, 95, 829.

121. Orozco, M., Luque, F. J. Generalization of the Molecular Electrostatic Potential for the Study of Noncovalent interactions. *Molecular Electrostatic Potentials. 1996, Concepts and Applications*, 181–218.

122. Karabacak, M., Calisir, Z., Kurt, M., Kose, E., Atac, A. The spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, dispersive Raman and NMR) study of ethyl-6-chloronicotinate molecule by combined density functional theory. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2016, 153, 754–770.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Zühre ÇALIŞIR

Doğum Yeri ve Yılı : İzmir, 1984

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : zzcalisir@gmail.com

Eğitim Durumu

Lise : Cem Bakioğlu Lisesi

Lisans : Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Fizik Bölümü

Yüksek Lisans : Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı

Mesleki Deneyim

Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Araştırma Görevlisi 2009- (devam ediyor)

Yayınları

Karabacak, M., Calisir, Z., Kurt, M., Kose, E., Atac, A. The spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, dispersive Raman and NMR) study of ethyl-6-chloronicotinate molecule by combined density functional theory. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2016, 153, 754–770.

Kınalı, S., Demirci, S. Calisir, Z., Kurt, M., Ataç A. DFT, FT-IR, FT-Raman and NMR Studies of 4-(substituted phenylazo)-3,5-diacetamido-1H-pyrazoles. *Journal of Molecular Structure*. 2011, 993, 254–258.