

T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

4-AMİNO 2-KLOROBENZOİKASİT VE 2-AMİNO
4-KLOROBENZOİKASİT MOLEKÜLLERİNİN DENEYSEL VE
TEORİK SPEKTRAL ANALİZLERİ

Neslihan KAYA KINAYTÜRK

DANIŞMAN

Doç. Dr. Halil OTURAK

DOKTORA TEZİ

FİZİK

ISPARTA-2016



©2016 [Neslihan KAYA KINAYTÜRK]

TEZ ONAYI

Neslihan KAYA KINAYTÜRK tarafından hazırlanan “4-Amino 2-Klorobenzoik asit ve 2-Amino 4-Klorobenzoik asit Moleküllerinin Deneysel ve Teorik Spektrel Analizleri” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri Önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Fizik Anabilim Dalı’** nda **DOKTORA TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman	Doç. Dr. Halil OTURAK
	Süleyman Demirel Üniversitesi
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Fatih UCUN
	Süleyman Demirel Üniversitesi
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Belgin BARDAKÇI
	Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi
Jüri Üyesi	Doç. Dr. Ahmet TOKATLI
	Süleyman Demirel Üniversitesi
Jüri Üyesi	Yrd.Doç. Dr. Nurettin KÖRÖZLÜ
	Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi
Enstitü Müdürü	Doç. Dr. Yasin TUNCER

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
TAAHHÜTNAME	viii
ÖZET	ix
ABSTRAC	x
TEŞEKKÜR	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	3
3. SPEKTROSKOPİ	5
3.1. Elektromagnetik Işıma	5
3.2. Elektromagnetik Spektrum	6
3.2.1. Çizgi biçimleri ve genişlikleri	10
3.3. Titreşim Spektroskopisi	12
3.3.1. Fourier transform infrared spektroskopisi	12
3.3.2. Temel titreşim seviyeleri	13
3.3.3. IR aktifliğin klasik ve kuantum kuramı ile açıklanması	14
3.3.4. Infrared geçişleri ve seçim kuralı	16
3.3.5. Raman spektroskopisi	19
3.3.6. Raman aktifliğin klasik kuram ile açıklanması	22
3.4. Molekül Titreşimleri	25
3.4.1. Gerilme titreşimleri	26
3.4.2. Açık bükülme titreşimleri	26
3.4.3. Düzlem dışı açı bükülmesi	26
3.5. Morötesi-Görünür Bölge Spektroskopisi (Ultraviolet- Visible)	28
3.5.1. HOMO- LUMO enerjileri ve elektronik özellikler	31
3.5.2. Nonlineer optik özellikler (NLO)	32
3.6. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi	33
3.6.1. Kimyasal kayma	36
4. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİDE KURAMSAL HESAPLAMALAR	39
4.1. Gaussian ve Slater Tipi Orbitaler	40
4.2. Hartree-Fock Yaklaşımı (HF)	42
4.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)	43
4.3.1. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonel teorisi	45
4.3.2. Zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi (TD-DFT)	45
4.4. Hesaplama Kullanılan Taban Setler ve Özellikleri	46
4.4.1. Minimal taban set	46
4.4.2. Polarize taban set	47
4.4.3. Difüz fonksiyonlu temel setler	47
4.4.4. Yüksek açısız momentum taban setleri	48
4.4.5. Bağımsız atomik orbital (GIAO)	48
4.4.6. Kutuplanabilir süreklilik modeli (PCM)	49
4.4.7. C-PCM metotları	49
4.4.8. I-PCM metotları	49
4.5. Geometri optimizasyonu ve PES	50
5. MATERYAL ve METOD	50
5.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Teknik ve Cihazlar	50
5.2. Teorik Çalışmalarda Kullanılan Teknikler	51
6. ARAŞTIRMA BULGULARI	52

6.1. Potansiyel Enerji Yüzeyi Hesaplama Sonuçları	52
6.2. Geometri Parametreleri	53
6.3. Titreşim Spektrumları ve Atamaları	57
6.3.1. $C - NH_2$ titreşimleri	60
6.3.2. C-H titreşimleri	60
6.3.3. -COOH titreşimleri	65
6.3.4. C-C titreşimleri	65
6.3.5. C-Cl titreşimleri	66
6.4. NMR Analizi	66
6.5. UV Analizi	68
6.6. HOMO-LUMO Analizi	71
6.7. NLO Analizi	72
7. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	76
8. KAYNAKLAR	78



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

3.1. Elektromagnetik dalga	6
3.2. Elektromagnetik Spektrum	8
3.3. Lorentizien ve Gaussian şiddet dağılımı	11
3.4. Elektrik Dipol Momenti	14
3.5. İki Atomlu Bir Molekülün Potansiyel Enerji Değişim Eğrisi	18
3.6. İki Atomlu Bir Molekülün Titreşim Dönme Enerji Seviyeleri	18
3.7. Raman spektroskopisinde geçişler	20
3.8. Raman spektroskopisinde geçişlerin şiddetleri	20
3.9. Molekül titreşim türleri	27
3.10. Bir çözeltiye gelen ve çıkan ışığın gösterimi	28
3.11. Elektronik moleküler enerji seviyeleri ve geçişleri	29
3.12. Elektron akımı nedeniyle çekirdeğin bulunduğu yerde oluşan iç alan yönelmesi	37
3.13. A ve B çizgilerinin arasındaki kimyasal kayma	38
4.1. GTO ve STO tipi orbitallerin gösterimi	42
6.1. (a) 2A4K1BA (b) 4A2K1BA moleküllerinin dizilimleri ve döndürme açıları	52
6.2. (a) 2A4K1BA (b) 4A2K1BA molekülleri için potansiyel enerji yüzeyi haritası	54
6.3. 2A4K1BA molekülü için (a) deneysel (b) teorik IR spektrumları	61
6.4. 4A2K1BA molekülü için (a) deneysel (b) teorik IR spektrumları	62
6.5. 2A4K1BA molekülü için (a) deneysel (b) teorik Raman spektrumları	63
6.6. 4A2K1BA molekülü için (a) deneysel (b) teorik Raman spektrumları	64
6.7. 2A4K1BA molekülü için (a) deneysel (b) teorik UV spektrumları	69
6.8. 4A2K1BA molekülü için (a) deneysel (b) teorik UV spektrumları	70
6.9. (a) 2A4K1BA (b) 4A2K1BA molekülü için HOMO-LUMO enerji grafiği	73

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

3.1. Işının dalga ve tanecik karakterini destekleyen fizik olayları	6
3.2. Organik moleküller için infrared ve Raman bölgelerinde gözlenen çeşitli titreşim türleri	24
3.3. Çeşitli kimyasal kayma aralıklarında ¹³ C türleri	35
6.1. 2A4K1BA ve 4A2K1BA moleküllerinin deneysel ve kuramsal geometri parametreleri	55
6.2. 2A4K1BA molekülünün deneysel ve teorik dalga sayıları ve atamalar	58
6.3. 4A2K1BA molekülünün deneysel ve teorik dalga sayıları ve atamalar	59
6.4. 2A4K1BA ve 4A2K1BA moleküllerinin Kimyasal Kaymaları(ppm)	67
6.5. 2A4K1BA ve 4A2K1BA molekülleri için deneysel ve kuramsal UV analiz sonuçları ve elektronik geçişler	68
6.6. 2A4K1BA ve 4A2K1B moleküllerinin elektronik yapı parametreleri	72
6.7. 2A4K1BA ve 4A2K1B moleküllerinin NLO analizi	74



TAAHÜTNAME

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Neslihan KAYA KINAYTÜRK

ÖZET

Doktora Tezi

4-AMİNO 2-KLOROBENZOİKASİT VE 2-AMİNO 4-KLOROBENZOİKASİT MOLEKÜLLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK SPEKTRAL ANALİZLERİ

Neslihan KAYA KINAYTÜRK

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Halil OTURAK

Bu çalışmada, 2-amino 4-klorobenzoik asit ve 4-amino 2-klorobenzoik asit moleküllerinin FT-IR spektrumları KBr pellet tekniği ile 4000-400 cm^{-1} aralığında Perkin Elmer Spectrum BX spektrometresinde kaydedildi. Raman spektrumları 3500-12 cm^{-1} aralığında DXR-Raman mikroskobunda elde edildi. 1H ve ^{13}C NMR spektrumları DMSO çözücüsünde Bruker Ultra Shield 400 Plus NMR spektrometresinde alındı. Proton ve karbon sinyalleri için TMS referans olarak alınmıştır. UV-Görünür bölge spektrumları, Perkin Elmer Lambda 20 spektrometresinde ölçüldü.

Teorik hesaplamalar için Gaussian 09 paket programı kullanıldı. Potansiyel enerji yüzey hesaplamaları, yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) B3LYP metodu ve 6-31G(d) temel seti kullanılarak yapıldı. Kuantum kimyasal hesaplamalar için DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) temel seti kullanıldı. Geometrik optimizasyon ve frekans hesaplamaları aynı temel sette yapıldı. Ayrıca 1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma hesaplamaları için aynı temel sete bağımsız atomik orbital yöntemi (GIAO) metodu uygulandı. UV-Görünür bölge hesaplamaları için zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi (TD-DFT) seviyesinde COSMO-Polarizable Continuum Model (C-PCM) ve Isodensity Surface- Polarizable Continuum Model (I-PCM) metodu uygulandı. Elektronik özellikler, dolu olan en yüksek enerjili orbital (HOMO), boş olan en düşük orbital (LUMO) enerjileri, dipol moment, polarizabilite, hiper polarizabilite hesaplamaları için DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) temel set ve I-PCM metodu uygulandı. Teorik frekansların bütün atamaları potansiyel enerji dağılımı (PED) VEDA 4 programı ile yapıldı.

Gözlenen spektrumlar teorik spektrumlarla karşılaştırılarak ilgili tablolarda sunuldu.

Anahtar kelimeler: FTIR, DFT, NMR, UV

2016, 92 sayfa

ABSTRACT

PhD Thesis

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL SPECTRAL ANALYSIS OF 2-AMINO 4-CHLOROBENZOİK ACİD AND 4-AMINO 2-CHLOROBENZOİK ACİD

Neslihan KAYA KINAYTÜRK

Süleyman Demirel University
Graduate School of Applied and Natural Sciences
Department of Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Halil OTURAK

In this study, the FT-IR spectra of 2-Amino 4-Chlorobenzoic acid and 4-Amino 2-Chlorobenzoic acid molecules were recorded using KBr pellets on a Perkin Elmer Spectrum BX FTIR spectrometer in the region of 4000-400 cm^{-1} . The FT-Raman spectra were obtained on a DXR-Raman microscope in the region of 3500-12 cm^{-1} . The 1H and ^{13}C NMR chemical shifts were obtained in DMSO solutions on a Bruker Ultrashield 400 Plus NMR spectrometer. UV-Visible analyses were carried out with a Perkin Elmer Lambda 20 Spectrometer.

Gaussian 09W software package was used for the theoretical calculations. The potential energy surface (PES) was obtained by using density functional theory (DFT) B3LYP method and 6-31G(d) basis set. The quantum chemical calculations were performed applying the DFT(B3LYP)/6-311G++(d,p) basis set. The geometry optimizations were followed by frequency calculations using the same basis set. Also, the same basis set and functional were used for the 1H and ^{13}C NMR shielding constant calculations by applying the GIAO (gauge-including atomic orbital) method. UV-Vis spectra, by time dependent density functional method (TD-DFT) level Cosmo- Polarizable Continuum Model (C-PCM) and Isodensity Surface - Polarizable Continuum Model (I-PCM) method were obtained. The electronic properties, highest occupied molecular orbital (HOMO) energy, lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy, dipole moment, polarizability and hyperpolarizability parameters were calculated by using DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) basis set and I-PCM method. All the assignments of the theoretical frequencies were performed the potential energy distribution (PED) on VEDA 4.

The obtained spectra were compared with the theoretical spectra and these comparisons were given in relevant tables.

Keyword: FTIR, DFT, NMR, UV

2016, 92 pages

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimime başladığım günden beri bana her konuda destek olan, iyi niyeti, yardımları, bilgi birikimi ve tecrübeleri ile bana yol gösterip, kolaylık sağlayan saygıdeğer hocam Doç. Dr. Halil OTURAK,

Ne zaman zor bir durumda kalsam elimden tutmayı hiç bir zaman esirgemeyen sevgili hocam Prof. Dr. Belgin BARDAKÇI,

Çalışmamın deneysel kısmında laboratuvar imkanlarını kullanmama olanak sağlayan Deneysel ve Gözlemsel Öğrenci A.U.M. Müdürü Doç. Dr. Gülcan ÖZKAN ve Müdür Yardımcımız Doç. Dr. Seyhan ULUSOY,

Herbiriyle güzel ve hatırlamaya değer anılar paylaştığım iş arkadaşlarım,

Tezimin gerçekleşmesinde 3656-D2-13 numaralı proje ile maddi destek sağlayan Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine,

Sıkıntılarımdan benden daha çok dert edinen başarabileceğime benden çok inanan sevgili annem Ayten KAYA, kanatlarımı her zaman üstümde hissettiğim kıymetli babam Hamza KAYA, manevi destekleriyle yanımda olan canım kardeşlerim Tuğba ve Fatih,

Çalışmam boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olan sevgili eşim Serkan KINAYTÜRK ve varlığı yaşam sevincim olan biricik kızım Çağıl KINAYTÜRK,

Herbirinize en içten teşekkürlerimi sunarım.

Neslihan KAYA KINAYTÜRK
ISPARTA, 2016

Bu çalışmayı biricik kızım Çağıl' a ithaf ediyorum...

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

a.u.	: Atomik birim
B3LYP	: LYP korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu
C-PCM	: Cosmo Polarizable Continuum Model
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory)
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GIAO	: Bağımsız Atomik Orbital (Gauge Including Atomic Orbital)
GTO	: Gaussian Tipi Orbitaller
HOMO	: En yüksek dolu moleküler orbital (Highest Occupied Molecular Orbital)
I-PCM	: Isodensity Surface- Polarizable Continuum Model
KBr	: Potasyum Bromür
LUMO	: En düşük boş moleküler orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
LYP	: Lee-Yang-Parr
NMR	: Nükleer manyetik rezonans (Nuclear Magnetic Resonance)
PES	: Potansiyel enerji yüzeyi (Potential Energy Surface)
PCM	: Polarizable Continuum Model
STO	: Slater Tipi Orbitaller
TMS	: Tetrametilsilan ($Si(CH_3)_4$)
TD-DFT	: Zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi (Time Dependent Density Functional Theory)
UV	: Morötesi (Ultraviyole)
ΔE	: Enerji Farkı
δ	: Bağlı kimyasal kayma, açı bükülme titreşimi
e.s.u	: CGS birim sistemine göre elektrostatik yük birimi
λ	: Dalga boyu
ν_s	: Simetrik gerilme
ν_{as}	: Asimetrik gerilme
δ_r	: Sallanma
δ_s	: Makaslama
w	: Dalgalanma
π	: Düzlem dışı açı bükülmesi
q	: Elektrik yükü
D_e	: Spektroskopik ayrışma enerjisi
D_0	: Kimyasal ayrışma enerjisi
2A4K1BA	: 2-Amino 4-Klorobenzoik asit
4A2K1BA	: 4-Amino 2-Klorobenzoik asit

1. GİRİŞ

Benzoik asit, E210 koduyla gıdada en güvenilir koruyucu madde olarak kullanılan, renksiz kristal veya toz yapıda bir kimyasaldır. Benzoik asit, benzoin reçinesinden elde edilir ve en basit yapıda aromatik karboksilik asit olan organik bir asit olarak bilinir. Benzoik asit bazı bakterilerin, mayaların, küflerin üremesini engellemesinden dolayı gıda ve kozmetikte yoğun olarak kullanılmaktadır (Chiple, 2005).

Vitaminler sınıfında bulunan vitamin B_{10} veya R faktör olarak adlandırılan p-aminobenzoik asit ve vitamin L olarak bilinen 2-aminobenzoik asit çok iyi koruyucu olarak bilinmelerinin yanı sıra tıp ve eczacılıkta çok geniş kullanım alanına sahiptirler (Cascaval et al., 2010; Gientka et al., 2009). P-aminobenzoik asit cilt üzerine uygulandığı zaman erken yaşlanmaya ve deri kanserine karşı koruduğu tespit edilmiştir. Bağırsakların içindeki folik asitin üretiminde yardımcı olur. Kan hücresi ve normal hücre zarlarının zarar görmesini önler. Alyuvar hücrelerinin oluşumunu kolaylaştır (Mirzaei et al., 2012). B6 vitamini ile birlikte sporcuların aktif anlarında oksijeni çalan bazı anemi (kansızlık) hastalıkları üzerinde etkisi vardır. Mikroorganizmaların büyümesi için gereklidir, fakat besin olarak insan vücudu için daha az önem arzeder. Bunların yanı sıra, UV ışınlarına karşı cildi korumaya yardımcı olarak kozmetik alanında güneş kremlerinin içerisinde yer almaktadır. P-aminobenzoik asit' in bu faydaları ve kullanım alanlarının yanı sıra fazla alındığında karaciğer hasarına neden olmaktadır (Cascaval et al., 2010; Mirzaei et al., 2012).

Bu çalışmada ele alınan benzoik asit türevleri olan 2-amino 4-klorobenzoik asit (2A-4K1BA) ve 4-amino 2-klorobenzoik asit (4A2K1BA) molekülleri bir karboksil grubu (-COOH), bir amino grubunun (NH₂), Cl atomunun benzen halkasına bağlanması ile oluşan molekül formülleri $C_7H_6ClNO_2$ olan organik bileşiklerdir. Bu organik bileşiklerin FT-IR spektrumları, KBr pellet tekniği ile 4000-400 cm^{-1} aralığında Perkin Elmer Spectrum BX spektrometresinde, Raman spektrumları 3500-12 cm^{-1} aralığında DXR-Raman mikroskobunda, 1H ve ^{13}C spektrumları DMSO çözücüsü ile Bruker Ultra Shield 400 Plus NMR spektrometresinde TMS referansı kullanılarak ve morötesi-görünür bölge spektrumları da Perkin Elmer Lambda 20 spektrometresinde kaydedildi .

Teorik hesaplamalar için Gaussian 09 paket programı kullanılmıştır (Frisch et al., 2009). Potansiyel enerji yüzey hesaplamaları için yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) B3LYP

metodu 6-31G(d) temel setinde, kuantum kimyasal, geometrik optimizasyon ve frekans hesaplamaları DFT(B3LYP)6-311++G(d,p) temel setinde, 1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma hesaplamaları aynı temel set ve fonksiyonla atomik orbitalleri içeren ayar yöntemi (GIAO) metodu ile ve UV-Görünür bölge hesaplamaları için zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi (TD-DFT) metodu COSMO-Polarizable Continuum Model (C-PCM) ve Isodensity Surface- Polarizable Continuum Model (I-PCM) ile, elektronik özellikler, dolu olan en yüksek enerjili orbital (HOMO), boş olan en düşük orbital (LUMO) enerjileri, dipol moment, polarizabilite, hiper polarizabilite hesaplamaları için DFT(B3LYP)-6-311++G(d,p) temel set ve I-PCM metodu uygulandı. Teorik frekansların bütün atamaları, potansiyel enerji dağılımı (PED) kullanılarak VEDA 4 programı ile yapıldı (Jamroz, 2010). Teorik titreşim frekanslarına skala faktörü uygulanarak deneysel verilere yaklaşımları sağlandı. 1700 cm^{-1} den düşük bölge için 0.983, 1700 cm^{-1} den yüksek bölge için 0.958 skala faktörleri kullanıldı (Sundaraganesan et al., 2005).

Deneysel veriler teorik verilerle karşılaştırılarak ilgili tablolarda sunuldu ve birbirleri ile uyumlu oldukları gözlemlendi.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Benzoik asit ve türevleri ile ilgili geçmişten günümüze birçok çalışmalar yapılmıştır. 1955 yılında Sim ve arkadaşları tarafından kristal yapısının belirlenmesiyle beraber kuantum kimyasal hesaplamaları hız kazanmıştır (Sim et al., 1955). 1990' lı yıllarda yapı parametreleri ile ilgili ilk çalışmalar Nagy ve arkadaşları ile Hayashil ve arkadaşları tarafından yapılmıştır (Nagy et al., 1994; Hayashi et al., 1991). Teorik kuantum kimyasal hesaplamaları, geometrik parametreleri ve titreşim frekansı atamaları 2002 yılında Alcolea Palafox ve arkadaşları tarafından tek bir makalede sunulmuştur (Palafox et al., 2002). Benzoik asit türevleri ile ilgili birçok farklı alanda çalışmalar yapılmıştır. Tez içeriğinde sadece kuantum kimyasal hesaplamaları ve deneysel çalışmaları mevcuttur.

Kim ve Machida tarafından 1986 yılında 6 farklı benzoik asit türevinin titreşim spektrumları incelenmiştir (Kim and Machida, 1986).

Benzoik asit türevlerinin kuantum kimyasal hesaplamalarının çalışılmaya başlanıldığı ilk yıllarda titreşim spektrumları analizleri üzerinde durulurken günümüzde yapılan çalışmalarda yapıların aydınlatılması için çok daha geniş yelpazede deneysel ve teorik çalışmalar yapıldığı görülmüştür.

Sundaraganasan ve arkadaşları çeşitli benzoik asit türevlerinin kuantum kimyasal hesaplamalarını yaparak, yapılar hakkında ayrıntılı bilgi sunmuşlardır. Çalışmalarından bazıları yayınladıkları yıllar ile beraber şu şekilde sıralanabilir. 2007 yılında; 5-amino 2-klorobenzoik asit, 2-amino- 4,5-difluorobenzoik asit, 2008 yılında; p-klorobenzoik asit, 3, 4-diaminobenzoik asit, 5-amino-2-nitrobenzoik asid, 2009 yılında; 2- klorobenzoik asit, 2010 yılında; 4-metoksi-2-metil benzoik asit, 2016 yılında; 4-(2, 5-di-2-tienil-1H-pirol-1-yl) benzoik asit moleküllerinin kuantum kimyasal hesaplamalarını ve deneysel çalışmalarını literatüre kazandırmışlardır (Sundaraganasan et al., 2007a, 2008b; Ramalingam et al., 2008; Meganathan et al., 2010; Sundaraganasan et al., 2009; Kurt et al., 2016).

Son yıllarda yapılan çalışmaları özetlersek; 2012 yılında Karabacak ve arkadaşları 4-butil benzoik asit ve 2-amino-5-bromobenzoik asit moleküllerinin, 2014 yılında Subhapiya ve arkadaşları sıvı kristallerde bulunan p-n alkoksi benzoik asit molekülünün, 2015 yılında Balachandran ve arkadaşları m-triflorometil benzoik asit moekülünün, Balamurugan ve

arkadaşları 2-amino-5-bromo-benzoik asit metil ester molekülünün, 2016 yılında Zaltariov ve arkadaşları silikon içeren benzoik asit moleküllerinin deneysel çalışmalarını ve teorik kuantum kimyasal hesaplamalarını yaparak literatüre kazandırmışlardır (Karabacak et al., 2012a; Karabacak and Cinar, 2012; Subhapriya et al., 2014; Balachandran et al., 2015; Balamurugan et al., 2015; Kurt et al., 2016; Zaltariov et al., 2016).

Yapılan literatür çalışması sonucunda bu çalışmada ele alınan 2-amino 4-klorobenzoik asit ve 4-Amino 2-Klorobenzoik asit molekülleri ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Amacımız bu moleküllerin deneysel ve teorik kuantum kimyasal hesaplamalarını yaparak literatüre kazandırmaktır.



3. SPEKTROSKOPİ

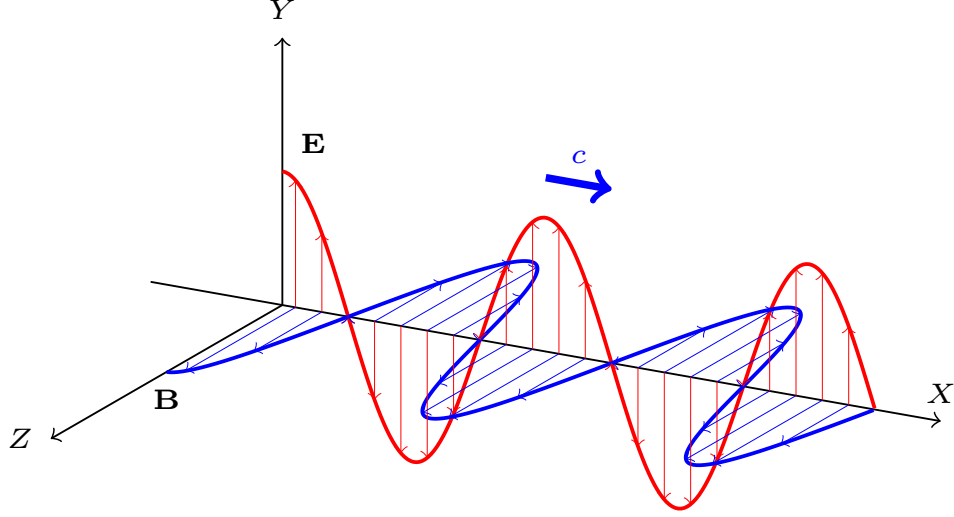
Spektroskopi, maddenin soğurduğu ya da yayımladığı fotonlar incelenerek maddenin iç yapısı hakkında bilgi edinmemizi sağlayan ve elektromagnetik ışımının madde ile etkileşmesini konu alan bilim dalıdır (Erdik, 1998; Banwell et al., 1972). Burada sözü edilen madde atom, molekül, elektron ya da iyon olabilir (Kılıç et al., 1998). Maddenin elektromagnetik ışıma ile kendine has bir ilişkisi vardır. Dönme, titreşim ve elektronik enerjilerdeki değişiklikler spektroskopinin en önemli özelliklerini meydana getirirler. Uygulanan spektroskopik yöntem ile söz konusu maddenin yapısını, fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemek ve nicel ya da nitel çözümler yapmak mümkündür (Erdik, 1998).

Spektroskopide ele alınan ışın, bir elektromagnetik ışıma olduğu için öncelikle bu elektromagnetik ışımının tanımlanması gerekir.

3.1. Elektromagnetik Işıma

Hareketsiz bir elektrik yükü etrafında her zaman bir elektrik alan vardır. Bu alan, göz önüne alınan elektrik yükünden başka herhangi bir elektrik yüküne, itme ya da çekme biçiminde bir kuvvet uygular. Hareketsiz elektrik yükü, hareket ederse etrafında magnetik alan oluşturur. Bu elektrik ve magnetik alanın bileşkesi, elektromagnetik alanı oluşturur. Elektrik yükü ivmeli olarak hareket ettiğinde, yükün elektromagnetik alanı, bir elektromagnetik dalga oluşturur ve enerji taşır. İşte bu taşınan enerjiye, elektromagnetik ışıma denir. Yükler periyodik olarak salınım yapıyorlarsa, oluşan elektromagnetik alanın elektrik ve magnetik alan bileşenleri birbirlerine ve dalganın ilerleme yönüne dik olarak titreşirler. Elektromagnetik alanın, elektrik alan bileşeni ve magnetik alan bileşeni birbirine dik ve bunlar ilerleme doğrultusuna da dik olduğundan enine dalgalardır (Nasuhoğlu and Tokmakçioğlu, 1969; Sharma, 2000).

Şekil 3.1 de, bir elektromagnetik dalganın YZ düzlemine paralel bir düzlem içinde X eksenini boyunca ilerlemesi gösterilmektedir. Burada elektromagnetik dalganın elektriksel alan bileşeni, XY düzleminde titreşirken magnetik alan bileşeni ise XZ düzleminde titreşmektedir (Hollas, 2002). Yayılma eksenine ve birbirlerine dik açılarda olan aynı fazda yayılan sinüs salınımları biçimindeki elektrik ve magnetik alanların varlığı, elektromagnetik ışımayı tanımlar (Christy et al., 2001).



Şekil 3.1. Elektromagnetik dalga

Elektromagnetik ışımamın dalga ve tanecik olmak üzere iki özelliği vardır. Frekans ν , dalga boyu λ , periyot (T) ve genlik gibi özellikleri klasik sinüs dalgası modeliyle incelenebilir. Ancak ışımam enerjisinin soğurulması ve yayımlanması ile ilgili olayların açıklanmasında dalga modeli başarılı olmamıştır. Bu nedenle, tanecik modeli geliştirilmiştir. Bu modelde elektromagnetik ışımam, enerjileri frekansıyla orantılı olan ve foton adı verilen parçacık paketlerinden oluşmuş olarak görülür. Dalga ve tanecik karakterlerini destekleyen fizik olaylarına örnekler Tablo 3.1 da sunulmuştur. Işımanın, parçacıklar ve dalgalar halinde, çift özellikle algılanması, birbirini dışlayan değil, tamamlayan kavramlar olarak düşünölmelidir. Dalga-parçacık ikililiği elektron, proton ve öteki temel parçacıkların davranışlarını açıklamada kullanılmıştır (Kılıç et al., 1998).

Çizelge 3.1. Işımanın dalga ve tanecik karakterini destekleyen fizik olayları

Dalga karakteri	Tanecik karakteri
Girişim	Siyah cisim ışımamı
Kırınım	Fotoelektrik olay
Kırılma	Compton olayı
Yansıma	Yayma
Saçılma	Soğurma

3.2. Elektromagnetik Spektrum

Maxwell denklemlerinin en büyük başarısı, enerjinin boşlukta elektrik ve magnetik dalgalar olarak iletildiğini göstermesidir. Bu dalgaların hızı, ışık hızı olarak elde edilir.

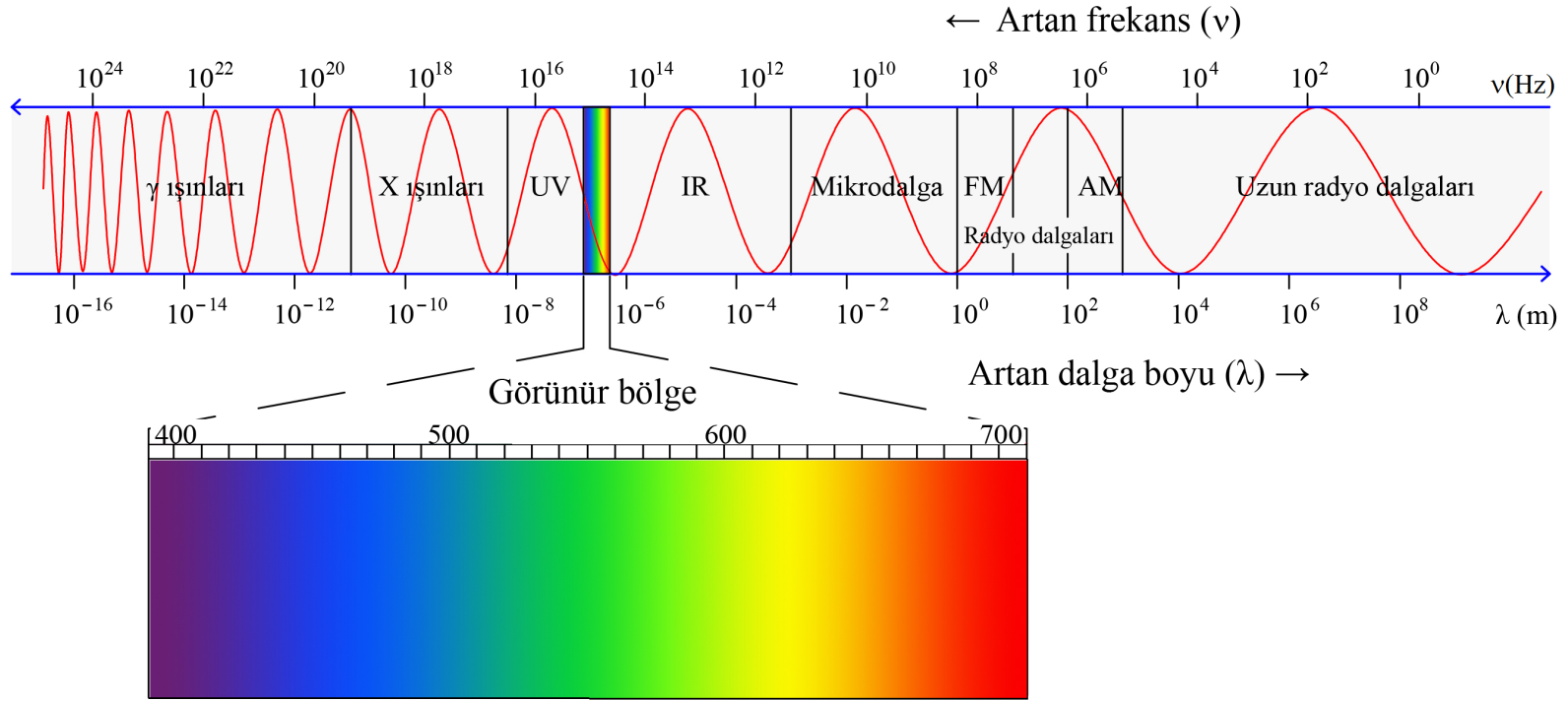
Elektromagnetik dalgalar, boşlukta c hızı ile yayıldıkları için, ν frekansı ile λ dalgaboyu arasında

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (3.1)$$

bağıntısı vardır (Hollas, 2002).

Elektromagnetik dalgalar, oluşum biçimlerine göre adlandırılarak, frekanslarıyla ya da dalga boylarıyla tanımlanırlar. Bu frekans ve dalga boyları bölgeleri aşağıdaki gibi açıklanabilir (Banwell et al., 1972).





∞

Artan Dalga boyu (λ) nm →

Şekil 3.2. Elektromagnetik Spektrum

Radyo dalgaları bölgesi: 1 *cm* den 10 *m* ye kadar dalgalıboylarına ve 3×10^6 Hz den 3×10^{10} Hz' e kadar frekanslara sahiptirler. Çekirdek ya da elektronun spininin işaret değiştirmesinden kaynaklanan enerji değişimlerinin spektrumu bu bölgede yer alır.

Mikrodalga bölgesi: 1 *cm* den 100 μm ye kadar dalgalıboylarına ve 3×10^{10} Hz den 3×10^{12} Hz' e kadar frekanslara sahiptirler. Dönme enerji düzeyleri arasındaki geçişlerin spektrumu bu bölgede yer alır. Bu dalgalar, atom ve molekül yapılarının ayrıntılı olarak çözümlenmesinde kullanılır.

Kırmızıaltı bölgesi: 100 μm den 1 μm ' ye kadar dalgalıboylarına ve 3×10^{12} Hz den 3×10^{14} Hz' e kadar frekanslara sahiptirler. Bu bölge üçe ayrılır: 100 μm den 3×10^{-5} *m* arasındaki birinci bölge; uzak kırmızıaltı bölgesi, 3×10^{-5} *m* den 3×10^6 *m* arasındaki ikinci bölge orta kırmızıaltı bölgesi ve 3×10^{-6} *m* den $7,8 \times 10^{-7}$ *m* arasındaki üçüncü bölgeye ise yakın kırmızıaltı bölgesi denir. Bir moleküldeki titreşim ve dönme enerji düzeyleri arasındaki geçişler bu bölgede incelenir.

Görünür ve Morötesi (UV) bölgesi: Elektromagnetik dalgaların en bilinenidir. İnsan gözünün görebildiği spektrum kısmı olarak tanımlanabilir. Bu dalgalar, 1 μm den 10 *nm* ye kadar olan dalgalıboylarına ve 3×10^{14} Hz den 3×10^{16} Hz e kadar olan frekanslara sahiptirler. Görünür ışığın çeşitli dalga boyları, mor ($\lambda \approx 4 \times 10^{-7}$)m kırmızıya ($\lambda \approx 7 \times 10^{-7}$)m kadar değişen renklerle sınıflandırılır. Gözün duyarlılığı, dalga boyunun bir fonksiyonudur. Duyarlılık, 7×10^{-7} m (sarı-yeşil) civarındaki bir dalga boyunda maksimum olmaktadır.

X Işınları bölgesi: 10 *nm* den 100 *pm* ye kadar dalga boylarına ve 3×10^{16} Hz den 3×10^{18} Hz e kadar frekanslara sahiptir. Elektromagnetik spektrumun bu bölgesini, 1895' de W. Roentgen, katot ışınlarını incelerken bulmuştur. Bir atom ya da molekülün iç elektronları ile ilgili enerji değişimleri bu bölgede incelenir.

Gamma Işınları: Radyoaktif çekirdekler tarafından çekirdek tepkimelerinde yayımlanırlar. 100 *pm* den 1 *pm* ye kadar dalgalıboylarına ve 3×10^{18} Hz den 3×10^{20} Hz e kadar frekanslara sahiptirler. Çekirdeğin içindeki enerji düzeyleri arasındaki geçişler, bu bölgede incelenir.

3.2.1. Çizgi biçimleri ve genişlikleri

Lorenziyen dağılım fonksiyonuna göre;

E_a ve E_b enerjili iki atomik düzey arasında yayınlanan veya soğrulan ışınının açılmal frekansı tam olarak $\omega = (E_a - E_b)/\hbar$ dur ve bu eşitliğe göre spektrum çizgisi oldukça keskindir. Ancak bu ifade aşağıda açıklayacağımız nedenden dolayı tam olarak doğru olmaz. Taban durumundan başka bütün atomik düzeyler sonlu bir τ yarı ömrü ile bozunur. Belirsizlik ilkesine göre böyle bir düzeyin enerjisi tam duyarlılıkla bulunamaz. \hbar/τ mertebesinde bir belirsizlik olmalıdır. Bu yüzden fotonların $(E_b - E_a)$ civarında bir aralıkta $(\hbar/\tau_a + \hbar/\tau_b)$ genişliğinde enerjilerle yayınlanacağı sonlu bir olasılık vardır ve burada τ_a ve τ_b sırasıyla a ve b durumlarının yarı ömürleridir.

Taban durum “a” dan uyarılmış durum “b” ye karşılık gelen soğurmanın spektrum çizgilerinin şiddet dağılımı

$$f = \frac{\Gamma^2/(4\hbar^2)}{(\omega - \omega_{ab})^2 + \Gamma^2/(4\hbar^2)} \quad (3.2)$$

fonksiyonu ile verilen Lorentzien biçimindedir. Burada $\omega_{ab} = (E_a - E_b)/\hbar$ dir. Denklem 3.2 deki

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} \quad (3.3)$$

ifadeye çizgi genişliği ya da yarı yükseklikteki tam genişlik de denir.

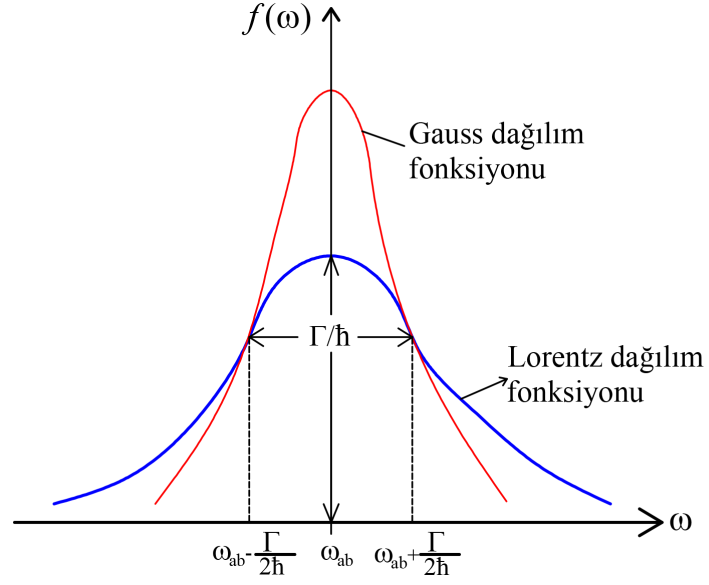
$f(\omega)$ fonksiyonunun biçimi Şekil 3.3 de gösterilmektedir. Soğurulan ışınının şiddeti $\omega = \omega_{ab} = (E_a - E_b)/\hbar$ olduğu zaman bir maksimuma ulaşır ve $\omega = \omega_{ab} \pm \Gamma(2\hbar)$ olduğu zaman maksimum değerinin yarısına düşer (Bransden and Joachain, 2000).

Gaussian dağılım fonksiyonuna göre;

Gaussian dalga fonksiyonunda tıpkı Lorentzien dalga fonksiyonu gibi simetrik bir fonksiyondur ve σ bir sabit olmak üzere,

$$G(\omega) = \exp\left(\frac{-(\omega - \omega_{ab})^2}{\sigma^2}\right) \quad (3.4)$$

denklemini ile tanımlanan Gaussiyen Şekil 3.3 de gösterilmektedir. Normalize olmuş



Şekil 3.3. Lorentzien ve Gaussian şiddet dağılımı

Gaussiyen, tıpkı normalize olmuş Lorentziyen gibi

$$g(w) = \frac{1}{\sqrt{\pi\sigma^2}} \exp\left(\frac{-(w - w_{ab})^2}{\sigma^2}\right) \quad (3.5)$$

olarak tanımlanır. En büyük değeri, yine $\omega - \omega_{ab}$ olduğunda gerçekleşir. Gaussianin yarı genişliği ΔG ,

$$\Delta G = 2\sigma\sqrt{\ln 2} = 1.66511\sigma \quad (3.6)$$

dır. Şekilden de görüleceği gibi Gaussian dağılımı ile Lorentz dağılımı arasındaki fark Gaussian dağılımının Lorentz dağılımına göre sıfıra daha yavaş yaklaşmasıdır (Bahçeli and Klinowski, 1996).

3.3. Titreşim Spektroskopisi

Titreşim spektroskopisi, infrared soğurma ve raman saçılma spektroskopisi yöntemleri olmak üzere iki kısımda incelenebilir. Her iki yöntem de maddenin titreşim enerjileri üzerine kurulmuş olmasına rağmen spektrumlarının farklı olma sebebi, dayandıkları temel mekanizmaların farklı olmasıdır. İnfrared spektroskopisi, uyarıcı ışınla maddenin dipol momentinin değişmesi üzerine kurulmuş, Raman spektroskopisi ise molekülün kutuplanabilirliğinin değişmesi üzerine kurulmuştur.

3.3.1. Fourier transform infrared spektroskopisi

Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) 1950 lerin başlarında uzak yıldızların çalışmalarını yapan astronomlar tarafından geliştirilmiştir (Schrader, 1995). Günümüzde kullanılan Michelson İnterferometresi düzeneği ile çalışan FTIR cihazlarını 1880 lerde ilk geliştiren Albert Abraham Michelson olmuştur ve bu düzeneği ile 1907 yılında Nobel Fizik Ödülüne layık görülmüştür (Smith, 1996).

Özellikle organik ve inorganik kimyacılar tarafından kullanılan en genel spektroskopisi yöntemlerinden biri olan IR spektroskopisi, bir örnekteki kimyasal fonksiyonel grupların belirlenmesi, analiz edilmesi ve yapı tayini analizinde oldukça sık kullanılan bir yöntemdir. Farklı fonksiyonel gruplar IR ışınması altında farklı karakteristik soğurulma frekanslarına sahiptirler (Smith, 1996). İnfrared absorpsiyon spektroskopisine titreşim spektroskopisi de denir. Bunun sebebi, infrared ışınlarının molekülün titreşim hareketi tarafından absorblanmasıdır (Gündüz, 2002).

IR ışınmaları elektromanyetik spektrumun dalga sayısı cinsinden $13000-10\text{ cm}^{-1}$ ve dalga boyu cinsinden $0,8-1000\ \mu\text{m}$ olduğu bir bölgesine karşılık gelir. Bu bölge dalga boyuna ve dalga sayısına göre yakın, orta ve uzak infrared olmak üzere üç bölgede incelenir. Dalga boyu $0,8-2,5\ \mu\text{m}$ aralığındaki bölge yakın infrared, $2,5-25\ \mu\text{m}$ aralığındaki bölge orta infrared ve $25-1000\ \mu\text{m}$ aralığındaki bölge de uzak infrared bölge olarak bilinir. Yakın infrared bölgesinde moleküllerin titreşim frekanslarının üst tonları ve harmonikler incelenirken moleküllerin titreşimleri genellikle orta infrared bölgesinde incelenir. Uzak infrared bölgesinde ise ağır atomların titreşim frekansları ve örgü titreşimleri ayrıca moleküllerin dönme hareketleride incelenir (Derrick et al., 2000).

İnfrared spektroskopisinde elde edilen ölçüm, ışığın dalga boyuna (dalga sayısına) karşı

ölçülen şiddetin bir çizimi olan infrared spektrumudur. Her maddenin kendine has bir spektrumu vardır ve iki maddenin spektrumu her bakımdan aynı olamaz (insanlardaki parmak izi gibi). Bunun tek istisnası optik izomerlerdir. Başka bir deyişle optik izomerlerin infrared spektrumları aynıdır. Organik madde spektrumlarının özellikle de 2000 cm^{-1} ' den sonra gelen kısmı daha ayrıntılıdır. Bilimsel araştırmalarda daha çok bu bölge kullanılır. Bundan dolayı da bu bölgeye parmak izi bölgesi denir. Bu bölge incelenerek madde hakkında daha ayrıntılı bilgi elde edilebilir (Gauglitz and Vo-Dinh, 2003).

Spektroskopik yöntemlerde ışın şiddeti, frekansın veya dalga boyunun bir fonksiyonu olarak alınırken FTIR cihazında zamanın bir fonksiyonu olarak alınır. Bu tür spektrometrelerde monokromatör kullanılmaz. Işık kaynağından tüm frekansların örnek ile aynı anda etkileşmesi sağlanır ve tüm frekansları kapsayan bu bilgilerin zamanla değişimi izlenir. FTIR spektrofotometrelerinde analizatör olarak Michelson İnterferometresi kullanılır (Hollas, 2004) .

3.3.2. Temel titreşim seviyeleri

Moleküllerde titreşim ve dönme olaylarının açıklanmasına dair ilk yaklaşıklık, iki atomlu moleküller ele alınarak titreşimlerin harmonik osilatör gibi, dönme hareketlerinin de katı döneç gibi davrandığı göz önüne alınmasıyla yapılmıştır. Bir basit harmonik osilatör gibi düşünüldüğünde molekülün titreşim enerjisi;

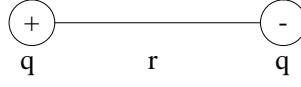
$$E_{tit} = (v + \frac{1}{2})h\nu \quad (v = 0, 1, 2, \dots) \quad (3.7)$$

olarak verilir. Buada v ; titreşim kuantum sayısı, ν ; titreşim frekansıdır (Erdik, 1998; Christy et al., 2001).

Bir moleküle ait bir titreşimin IR spektrumunda gözlenebilmesi için molekülün elektrik dipol momentinde bir değişim olması gerekir. Burada elektrik dipol momenti kavramını açıklayacak olursak;

Elektrik dipol moment;

Birbirine eşit fakat zıt işaretli olan ve aralarında bir mesafe bulunan iki yük, bir elektrik dipol momentini oluşturur.



Şekil 3.4. Elektrik Dipol Momenti

Buna göre, HCl gibi zıt işaretli iki yüke sahip atomlardan oluşmuş moleküllerin elektrik dipol momentini gibi davrandığını söyleyebiliriz. Bu durumda elektrik dipol moment, bir molekülün yük asimetrisinin ölçüsü olacaktır ve böylece, atomlar arası uzaklık olan r değiştiğinde molekülün dipol momentini de değiştirecektir. Tanım olarak, elektrik dipol vektörü $\vec{\mu}$ veya μ olarak yazılır.

$$\vec{\mu} = q\vec{r} = qr\hat{u}_r \quad (3.8)$$

şekindedir. Burada q , elektrik yükü, \vec{r} , yükler arasındaki bağıl uzaklık vektörü ve \hat{u}_r de bu mesafe boyunca birim vektörü göstermektedir. Bir moleküldeki atomlar arasındaki uzaklık değiştiğinde, elektrik dipol momentini de değiştirir (Stuart, 2005).

Moleküllerin kırmızıaltı ışımayı soğurmalarını, klasik ve kuantum mekaniği kuramıyla inceleyebiliriz.

3.3.3. IR aktifiğinin klasik ve kuantum kuramı ile açıklanması

Klasik kurama göre;

Molekülün, $\vec{\mu}$ elektrik dipol moment vektörü, bileşenleri μ_x, μ_y, μ_z olan bir vektördür. Bir molekül, ν frekanslı bir ışımayı soğurduğunda, molekülün elektrik dipol momentini $\vec{\mu}$ (ya da bileşenlerden en az biri) bu frekansta titreşecektir. Basit harmonik yaklaşıma göre, molekül dipol momentinin titreşim genliği, bütün Q titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur. Molekülün $\vec{\mu}$ dipol momentinin denge konumu etrafında Taylor serisine açılımı

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 \right\} + \frac{1}{2} \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k^2} Q_k^2 \right) \right\} + \dots \quad (3.9)$$

şeklinde verilir (Griffiths and Chalmers, 2002). Bu eşitlikte $\vec{\mu}_0$, daimi elektriksel dipol momentini, Q , $r - r_0$ denge konumundan uzaklaşmayı, 0 , denge konumunu ve k , bütün titreşim koordinatları üzerinden toplamı göstermektedir. Küçük genlikli salınımlar için Denklem 3.9 deki ilk iki terim alınarak ve daha yüksek mertebeden terimler göz ardı edilirse,

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 \right\} \quad (3.10)$$

olur. Klasik kurama göre, bir titreşimin kırmızıaltı aktif olabilmesi için o molekülün elektrik dipol momentindeki ya da bileşenlerden en az birindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekir. Bu duruma, bir dipolün kırmızıaltı soğurması için "klasik seçicilik kuralı" denir. Yani,

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (3.11)$$

koşulunu sağlaması gerekir (Whiffen, 1971).

Kuantum kuramına göre;

Bir moleküle ait elektrik dipol momentinin geçiş integrali şu şekilde verilir;

$$\vec{\mu} = \int \psi_n^* \vec{\mu} \psi_m dr \quad (3.12)$$

ψ_n ve ψ_m sırasıyla uyarılmış ve taban durum titreşim dalga fonksiyonlarıdır. $\vec{\mu}$ ise elektrik dipol momentidir. Eğer bir molekül başlangıçta bir dipol momentine sahipse, elektrik dipol momenti molekülü oluşturan atomlar arası bağ uzunluğunun uzayıp kısılmasıyla değişir ve şöyle verilir;

$$\mu_r = \mu_0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial r} \right) Q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial^2 r} \right) Q^2 + \dots \quad (3.13)$$

bu eşitlikte μ_0 : Daimi elektrik dipol moment, $Q = r - r_e$, (r_e : Denge konumundaki bağ uzunluğu) dur. Denk. 3.13 ifadesinin ilk iki teriminden sonrası ihmal edilip eşitlik 3.12 denkleminde yerine yazarsak;

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \psi_n^* [\mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dr} \right) Q] \psi_m dr \quad (3.14)$$

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \psi_n^* \left(\frac{d\mu}{dr} \right) Q \psi_m dr, \quad (3.15)$$

Buradan anlaşılacağı üzere molekülün daimi bir dipol momente sahip olması da onun IR aktif olmasına yetmez. Titreşim halinde bu dipol momentinin bileşenlerinin en az birinde mutlaka değişim olmalıdır.

3.3.4. Infrared geçişleri ve seçim kuralı

Basit harmonik osilatör için seçim kuralı $\Delta v = \pm 1$ dir. Oda sıcaklığında iki atomlu moleküller için uyarılmış seviye sayısı, taban durumda olanların sayısından daha azdır. Bu yüzden IR spektrumlarının soğurulmalar şeklinde olması ve spektrumda tek bir çizgi görünmesi beklenir. Ancak bu oldukça zor bir durumdur ve tek bir çizgi yerine bantlar şeklinde ortaya çıkar.

Bu durumu açıklamak için yapılan ihmallerin sınırları biraz daraltılarak Denk. 3.13 denklemindeki üçüncü terim de hesaba katılırsa;

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial r^2} \right) \int \psi_n^* Q^2 \psi_m dr \quad (3.16)$$

şeklinde bir integralin daha göz önünde tutulması gerektiği anlaşılır. Bu terimin dâhil edilmesi ile , $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \dots$ geçişleri olur. Bununla beraber daha büyük mertebeden terimlerin katkısı oldukça azdır. Burada mümkün olduğu düşünülen $\Delta v = 0 \rightarrow 2$ ve $\Delta v = 0 \rightarrow 3$ geçişleri matematiksel olarak mümkün olmakla beraber, $\Delta v = 0 \rightarrow 1$ geçişleri bunlardan daha baskın olmasıdır.

Gerçekte moleküller tam olarak basit harmonik osilatör gibi davranmazlar. $\Delta v = 0 \rightarrow 2$ ve $\Delta v = 0 \rightarrow 3$ geçişlerinin de bu harmoniklikten ayrılmaların bir sonucu olduğu düşünülebilir.

Bir basit harmonik osilatör için potansiyel ifadesi;

$$V_r = \frac{1}{2} (r - r_e)^2 \quad (3.17)$$

şeklinde verilirken iki atomlu molekülü en iyi tanımlayabilen bir ifade olan Morse potan-

siyeli;

$$V_r = D_e[1 - e^{-a(r-r_e)}]^2 \quad (3.18)$$

$$r \rightarrow \infty \Rightarrow V_\infty = D_e, r \rightarrow r_e \Rightarrow V_{r_e} = 0 \quad (3.19)$$

şeklindedir. Burada, D_e ; Spektroskopik ayrışma enerjisi, D_0 ; Kimyasal ayrışma enerjisi ve

$$D_e - D_0 = \frac{\hbar\omega_0}{2} \quad (3.20)$$

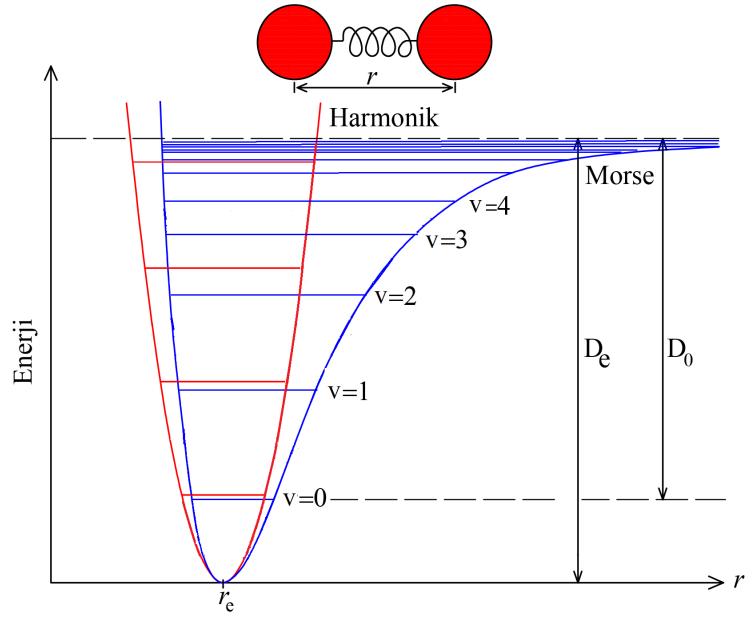
sıfır nokta enerjisidir (Köse, 2009; Christy et al., 2001).

Şekil 3.5 de görüleceği üzere titreşim enerji seviyeleri arasında belirli bir mesafe vardır. Bu mesafe dönme spektrumlarında daha azdır ve titreşim seviyeleri geçişleri yanında dönme seviyesi geçişleri de gözlenir. Bu yüzden saf titreşim pikleri elde etmek mümkün değildir. Yani titreşim geçiş çizgilerine ayrıntılı bakılacak olursa dönme çizgilerini bulundurduğu görülür. Şekil 3.5 de titreşimsel geçişler arasında bulunan dönme seviyeleri ve iki titreşim seviyesi arasındaki geçişleri görülmektedir. Titreşim spektrumlarını dönme seviyeleri göz önüne alınmaksızın bir çizgi halinde alabilmemize rağmen daha çok bantlar şeklinde tarif etmemiz doğru olur.

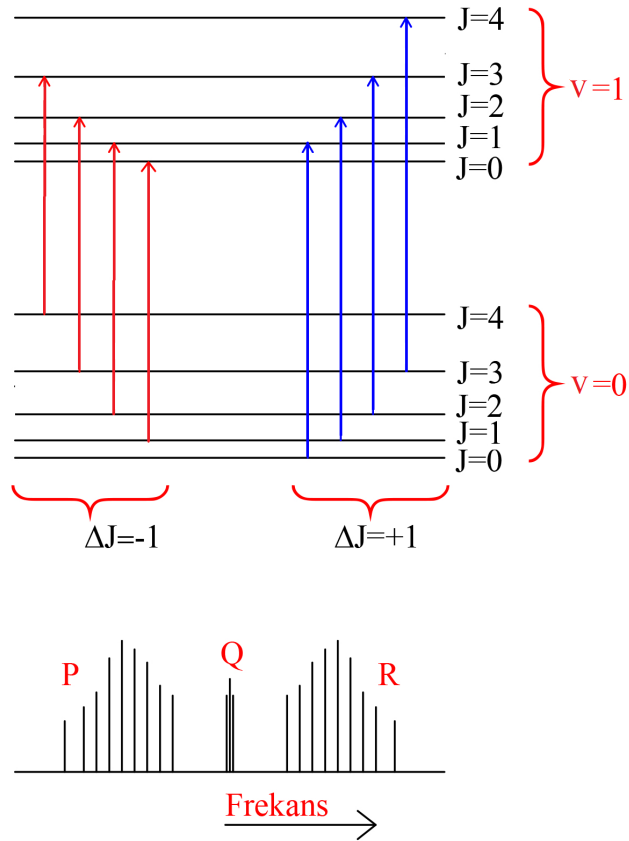
Şekil 3.6 da belirtildiği gibi titreşim seviyeleri arasındaki geçişler, $\Delta v = \pm 1$ kuantize durumları almakla birlikte, dönme enerji seviyelerinin kuantum sayısı J olmak üzere J değerleri için de $\Delta J = \pm 1$ geçişleri olabilir. Yani $\Delta v = \pm 1$ iken J değerleri, aynı da kalabilir veya $J \rightarrow J + 1$, $J \rightarrow J - 1$ durumlarını da alabilir. Şekil 3.6 de HCl molekülü için bu geçişlere ait bir spektral gösterim bulunmaktadır.

Şekil 3.6 da görülmekte olan belirli bir temel titreşim frekansına karşılık gelen bir pik aslında tüm geçişlerin bir toplamı halindedir. Titreşim ve dönme geçişleri tümünde $v = 0 \rightarrow 1$ olmak üzere dönme geçişlerinin farklılığına bağlı olarak üç bölüme ayrılabilir.

1. $J \rightarrow J - 1$ durumlarının bulunduğu P dalı
2. $J \rightarrow J + 1$ durumlarının bulunduğu R dalı



Şekil 3.5. İki Atomlu Bir Molekülün Potansiyel Enerji Değişim Eğrisi



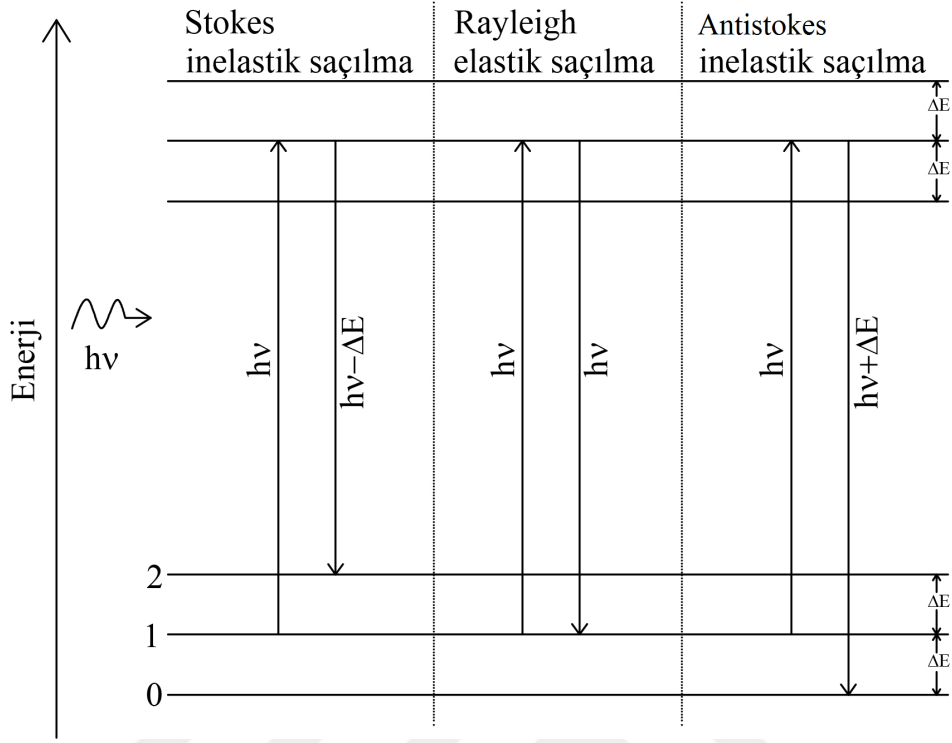
Şekil 3.6. İki Atomlu Bir Molekülün Titreşim Dönme Enerji Seviyeleri

3. ν_0 durumlarının bulunduğu Q dalı

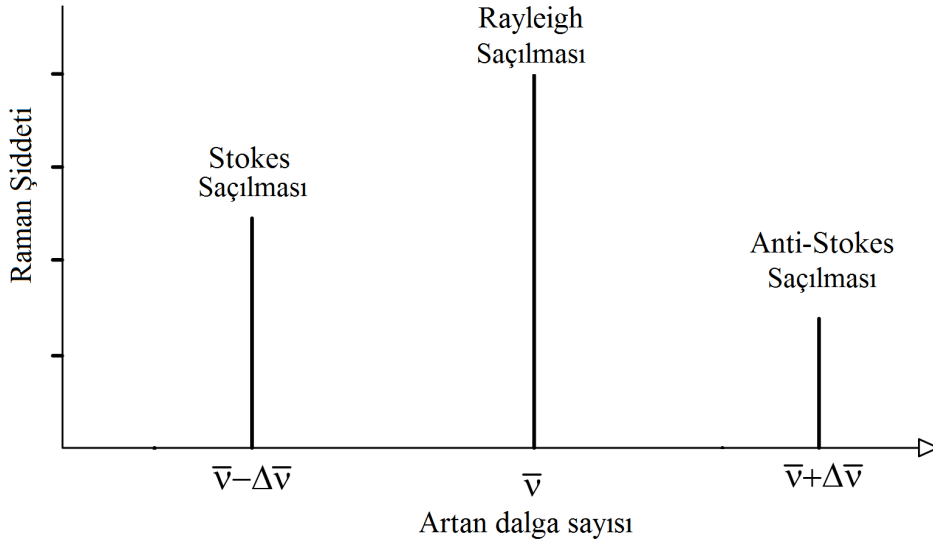
Burada gösterilen tek bir titreşime karşılık gelen IR spektrumunda gözlenen tek bir pik-tir. Her bir titreşim kendini özel bir pikle ortaya koyar. Bununla beraber, spektrumda gözlenen pik sayısı daha fazla ve işaretlenebilir pik sayısı da daha az olabilir. Bir moleküle ait titreşim modlarından IR aktif olan titreşimler, IR spektrometrelerle Raman aktif olan titreşimler ise Raman spektrometrelerle kaydedilir.

3.3.5. Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisi IR spektroskopisi gibi bir titreşim spektroskopisidir. 1928 yılında Hintli fizikçi C.V. Raman tarafından geliştirildiği için onun adına atfen Raman Spektroskopisi adı verilmiş ve bu buluşundan dolayı 1931 yılında fizik alanında nobel ödülü almıştır (Kılıç et al., 1998). Raman spektroskopisi çoğunlukla görünür, yakın infrared veya yakın ultraviolet bölgede bir lazerden gelen monokromatik bir ışığın saçılması esasına dayanır (Schrader, 1995). Numuneden saçılan ışıklar elastik ve elastik olmayan saçılma olarak iki grupta incelenebilir. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve elastik saçılma gerçekleşir bu olaya Rayleigh saçılması denir. Elastik saçılma olayının yanı sıra saçılan ışığın çok az bir kısmı ise molekül ile etkileşmeye giren ışığın enerjisinden daha farklı enerjilerle saçılır. Bu tür elastik olmayan saçılmaya ise, Raman saçılması denir. Rayleigh saçılması olayında, raman saçılmasına göre $10^4 - 10^5$ kez daha şiddetli bir saçılma oluşur. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde, moleküle etkileşen ışığına göre oluşan fazlalık veya azlık, ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de molekülün titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu tür bir spektroskopik yöntem Raman spektroskopisi adını alır. Bu yöntemde, molekül ile etkileşen ışığın dalga boyuna göre saçılan ışığın dalga boyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar Raman kayması olarak adlandırılır (Yıldız et al., 1997).



Şekil 3.7. Raman spektroskopisinde geçişler



Şekil 3.8. Raman spektroskopisinde geçişlerin şiddetleri

Şekil 3.7 de Raman saçılması olayının ortaya çıkışının molekül titreşim enerji düzeyleri ile ilişkisi görülmektedir. $h\nu$ enerjili bir foton molekül ile etkileştiğinde, saçılmadan önce çok az sayıda foton, enerjilerinin bir kısmını moleküllere aktarır veya moleküllerden çok az sayıda fotona bir miktar enerji aktarılır. Bu enerji aktarımı olayı sonucu moleküller fotonla etkileştikten sonra farklı titreşim enerji düzeylerinde bulunurlar. Enerji aktarımı nedeni ile molekül, fotonla etkileşmeden önce temel titreşim enerji düzeyindeyken, etkileşmeden sonra uyarılmış bir titreşim düzeyine geçiyorsa fotonun enerjisinde azalma ve molekülün titreşim enerjisinde ise artma olur. Bu olay sonunda saçılan ışınlar Stokes çizgileri olarak adlandırılır. Fotonun enerjisinin saçılma sonrası arttığı durumda ise molekül fotonla etkileşmeden önce uyarılmış bir titreşim düzeyinde iken, etkileşme sonrası temel titreşim düzeyine döner ve böylece molkülden fotona, molekülün uyarılmış enerji düzeyi ile temel titreşim düzeyi arasındaki fark kadar bir enerji aktarılmış olur. Bu durumda gözlenen Raman kaymalarına anti- Stokes çizgileri adı verilir (Gauglitz and Vo-Dinh, 2003; Kılıç et al., 1998; Yıldız et al., 1997).

Şekil 3.8 de Stokes ve anti Stokes türü Raman saçılma çizgileri görülmektedir. Şekil 3.8 $\delta\nu = 0$ noktasında görülen şiddetli ışık Rayleigh saçılmasına aittir. Stokes türü saçılma çizgileri bu ölçekte Rayleigh çizgilerine göre negatif $\delta\nu = 0$ değerinde, anti stokes türü saçılma çizgileri ise pozitif $\delta\nu = 0$ değerinde gözlenir. Görüldüğü gibi bir molekülün gözlenen Raman çizgileri mutlak $\delta\nu = 0$ değerleri, çizginin Stokes veya anti- Stokes türü olmasına bağlı olmayıp her iki durumdada aynıdır (Yıldız et al., 1997).

Bir molekülün bir fotonla Raman türü saçılma etkileşimine girebilmesi için, molekülün titreşimi sırasında etkileştiği fotonun elektrik alanı tarafından periyodik ve fotonun frekansına eşit frekanslı olarak polarlanabilmesi gereklidir (Yıldız et al., 1997). Raman saçılması molekülde bir bağ etrafındaki elektron yoğunluğunun çok kısa sürelerle değişimine bağlıdır. Bağ etrafındaki elektron yoğunluğunun kısa sürelerle değişmesi esnasında yayma olur ve molekül temel haline geri döner. Böyle bir değişim esnasında molekül geçici olarak polarlaşır. Bu polarlık molekülün temel haline geçmesiyle kaybolur. Raman piklerinin şiddeti molekülün polarize olma özelliğine kaynağın şiddetine ve aktif grubun konsantrasyonuna bağlıdır.

Simetri merkezi bulunan moleküllerde tam simetrik titreşimler, yani titreşim sırasında molekülün simetri merkezine göre olan simetrisinin bozulmadığı titreşimler, infrared ak-

tif değildir ve infrared spectrumunda band olarak gözlenemez. Bu titreşimler Raman aktiftirler ve sadece Raman spektrumunda ortaya çıkarlar. Bu tür moleküllerde simetri merkezine göre simetrisinin bozulduğu titreşimler ise, raman aktif değildir ve raman kaymasına neden olamazlar. Bunlar sadece infrared soğurma bantları olarak gözlenebilirler. Bir molekülün Raman kaymaları ve infrared soğurma bantları aynı enerji değerlerinde gözlenir, yani her iki spektrumda çizgilerin ve bantların bir kısmı birbiri ile çakışyorsa, o zaman bu molekülün simetri merkezi yok demektir. Ancak, Raman spektrumunda kuvvetli olan bir çizgi, infrared spektrumunda zayıf bir bant olarak gözlenebilir. Bir molekülün hem infrared, hem de Raman spektrumlarının birlikte değerlendirilmesi ile moleküle ait titreşimlerin hemen hemen tümü incelenebilir ve böylece molekülün yapısı veya nitel analizi daha güvenilir bir biçimde aydınlatılabilir. Infrared ve raman spektroskopisi yöntemleri, içerdikleri bilgi açısından birbirlerini tamamlayan yöntemlerdir (Yıldız et al., 1997). Raman saçılması, infrared spektroskopisindeki gibi klasik ve kuantum mekaniksel olarak açıklanabilir.

3.3.6. Raman aktifliğin klasik kuram ile açıklanması

Klasik kurama göre;

Bir molekül elektrik alana yerleştirildiğinde, Coulomb yasasına göre elektronlar ve çekirdek birbirine göre zıt yönde hareket ederler. Böylece uygulanan elektrik alan molekülde bir dipol moment indükler. İndüklenen dipol moment uygulanan elektrik alan ile doğru orantılıdır.

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E}; \quad \vec{E} = E_0 \cos(2\pi\nu t) \quad (3.21)$$

Bu denklemdaki α orantı katsayısı, kutuplanma yatkınlığı (polarizibilite) olarak adlandırılır ve molekülün karakteristik özelliğidir. Kutuplanma yatkınlığı, tüm normal titreşim koordinatlarının genel bir fonksiyonudur;

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} \quad (3.22)$$

Burada α_0 denge konumu yakınındaki kutuplanabilme yatkınlığı tensörüdür. $(\partial \alpha / \partial Q_k)_0$ k. normal mod için titreşim sırasındaki kutuplanabilme yatkınlığındaki değişimi ifade eder. Buna göre indüklenmiş dipol moment;

$$\vec{\mu} = \alpha_0 \vec{E} + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} \vec{E} \quad (3.23)$$

şeklinde yazılabilir. Molekülün titreşimi veya dönmesi ile kutuplanabilme yatkınlığı değişiyorsa molekülün titreşim frekansı için Denk. 3.22 de verilen α katsayısının denge konumu civarında Taylor serisine açılımı;

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \right) \quad (3.24)$$

şeklindedir. Q titreşim koordinatı ise

$$Q = Q_0 \sin(2\pi\nu_{son}t) \quad (3.25)$$

şeklinde yazılabilir. Denge konumu civarındaki küçük titreşimler için Denk. 3.25 ile verilen kutuplanabilme yatkınlığı ifadesindeki ikinci ve daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilebilir. Böylece kutuplanabilme yatkınlığı ifadesi;

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 \quad (3.26)$$

şeklini alır ve denklem 3.21' e bulunan α , \vec{E} , Q değerleri yerine yazılırsa

$$\vec{\mu} = \alpha_0 E_0 \sin(2\pi\nu t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 E_0 Q_0 [Cos2\pi(\nu - \nu_{son})t - Cos2\pi(\nu + \nu_{son})t] \quad (3.27)$$

şekline getirilir. Bu denklemdeki ilk terim Rayleigh saçılmasına, diğer iki terim ise sırasıyla Anti-Stokes ve Stokes saçılmalarına karşılık gelir. Bu durumda bir titreşimin Raman da gözlenebilmesi için molekülün titreşimi sırasında kutuplanma yatkınlığının değişmesi gerekir. Bu Raman aktiflik için bir seçim kuralıdır ve genel bir ifade ile şöyle verilir:

$$\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right) \neq 0 (i, j = x, y, z) \quad (3.28)$$

Bir titreşimin infrared aktif olabilmesi için molekülün titreşimi esnasında değişen bir dipol momentinin olması, Raman aktif olabilmesi için moleküler kutuplanma yatkınlığı katsayısında bir değişikliğin olması gerekir. Simetrik olan birçok molekülde, normal

modların biri veya birkaçında dipol moment değışikliği olmaz ve infrared spektrumunda normal mod titreşimlerinin hepsi gözlenmeyebilir. İnfrared spektrumunda aktif olmayan titreşimler, Raman spektrumunda aktif olabilir ve böylece bu titreşimlerin frekansları belirlenebilir. Karşılıklı dışarlama ilkesi, simetri merkezine sahip olan molekülde bir titreşim geçişinin hem infrared hem de Raman spektrumunda gözlenemeyeceğini ifade eder. Bazı temel frekanslar hem infrared hem de Raman spektrumunda aktif olmayabilirler. Bu frekanslar, infrared ve raman birleşim bandlarından belirlenebilir.

Raman spektroskopisinde gerçekleşme ihtimali en yüksek olan saçılma Rayleigh saçılmasıdır. Maxwell-Boltzmann dağılımına göre oda sıcaklığında temel titreşim enerji seviyesinde bulunan molekül sayısı, birinci uyarılmış enerji seviyesinde bulunan molekül sayısından çok fazladır. Bundan dolayı Stokes saçılmasının gerçekleşme ihtimali ve şiddeti, anti-Stokes saçılmasından çok daha büyüktür.

İnfrared ve raman spektrumlarında gözlenen organik moleküller için başlıca titreşim türleri ve atamaları Tablo 3.2 da sunulmuştur. Bu atamalar için Gunter Gauglitz, Tuan Vo-Dinh' in editörlüğünü üstlendiği Handbook of Spectroscopy isimli kitaptan faydalanıldı (Gauglitz and Vo-Dinh, 2003).

Çizelge 3.2. Organik moleküller için infrared ve Raman bölgelerinde gözlenen çeşitli titreşim türleri

Titreşim türü	Bölge cm^{-1}	Raman ^a	IR
$\nu(O - H)$	3650-3000	w	s
$\nu(N - H)$	3500-3300	m	m
$\nu(C - H)$	3300-3100	w	s
$\nu(= C - H)$	3100-3000	s	m
$\nu(C - H)$	3000-2800	s	s
$\nu(-S - H)$	2600-2550	s	w
$\nu(C \equiv N)$	2225-2220	m-s	s-0
$\nu(C \equiv C)$	2250-2100	vs	w-0
$\nu(C = O)$	1820-1680	s-w	vs
$\nu(C = C)$	1900-1500	vs-m	0-w
$\nu(C = N)$	1680-1610	s	m
$\nu(N = N)$	1440-1410	m	0
$\delta(CH_2)$	1470-1400	m	m
$\nu(CC)$ aromatic	1600-1580	s-m	m-s
	1500-1450	m-w	m-s
	1000	s	0-w
$\nu(CCl)$	800-550	s	s

^aw:zayıf şiddetli, m:orta şiddetli, s:güçlü, vs:çok güçlü

3.4. Molekül Titreşimleri

Çok atomlu bir moleküldeki mümkün titreşimlerin sayısını şu şekilde hesaplamak mümkündür. Uzayda bir nokta belirtmek için üç koordinata ihtiyaç vardır. N adet nokta her biri için üç koordinattan toplam $3N$ lik bir koordinat takımı gerektirir. Her bir koordinat, çok atomlu bir moleküldeki atomların biri için bir serbestlik derecesine karşılık gelir. Bu yüzden N atomlu bir molekül $3N$ tane serbestlik derecesine sahiptir. Bir molekülün hareketi tanımlanırken molekülün uzayda bir bütün olarak hareketine (yani ağırlık merkezinin öteleme hareketi), ağırlık merkezi etrafında molekülün bir bütün olarak dönme hareketi ve moleküldeki her bir atomun diğer atomlara göre bağıl hareketi durumlarının gözönüne alınması gerekir. Moleküldeki bütün atomların uzayda takım halinde hareketinden dolayı, öteleme hareketini tanımlayabilmek için üç koordinat gerekir. Bu yüzden $3N$ tane serbestlik derecesinin 3' ü bu hareket ile ilgilidir. Molekülün bir bütün olarak dönmesini tanımlamak için üç serbestlik derecesi daha gerekir. Geride kalan $3N-6$ tane serbestlik derecesi atomlar arası hareketle ilgilidir ve bu molekül içindeki mümkün titreşim sayısını gösterir. Bütün atomları tek bir doğrultuda yerleşmiş olan doğrusal bir molekül özel bir durumu ifade eder. Burada bağ eksenini etrafında dönme mümkün değildir. Dönme hareketini tanımlamak için iki serbestlik derecesi yeterlidir. Bu yüzden doğrusal bir molekülün titreşim sayısı $3N-5$ dir. (Banwell et al., 1972; Kılıç et al., 1998). Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketini aşağıdaki gibi gruplara ayırarak inceleyebiliriz:

1. Gerilme titreşimleri
 - (a) Simetrik gerilme
 - (b) Asimetrik gerilme
2. Açık bükülme titreşimleri
 - (a) Makaslama
 - (b) Sallanma
 - (c) Dalgalanma
 - (d) Kıvrılma
3. Düzlem dışı açı bükülmesi
4. Burulma

3.4.1. Gerilme titreşimleri

Bağ eksenini doğrultusundaki periyodik olarak uzama ya da kısılma hareketidir. Bu tür titreşim hareketleri, bağ açısını değiştirmez. Simetrik ve asimetric gerilme olarak ikiye ayrılır.

- (a) Simetrik gerilme: Moleküle ait tüm bağların aynı anda uzaması ve kısılması hareketidir. Simgesi ν_s dir.
- (b) Asimetric gerilme: Moleküle ait bağlardan bir ya da birkaçı uzarken ötekilerinin kısılması hareketidir. Simgesi ν_{as} dir.

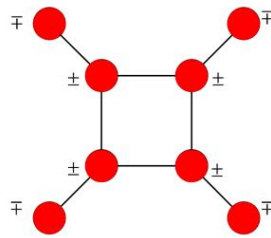
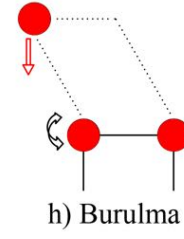
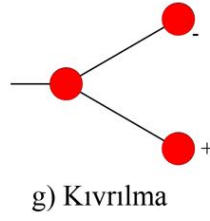
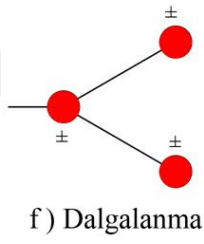
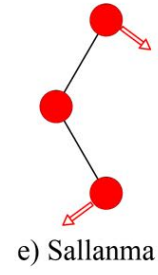
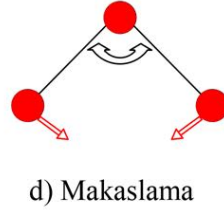
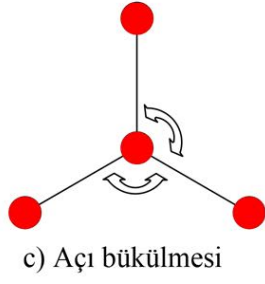
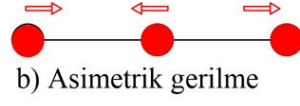
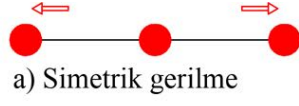
3.4.2. Açık bükülme titreşimleri

İki bağ arasındaki açının, periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri, bağ eksenini doğrultusuna diktir. Açık bükülme titreşimler δ ile gösterilir ve dört grupta incelenebilir.

- (a) Sallanma: Atomlar arasındaki açı ve bağ uzunluğu değişmeden, iki bağ arasında ya da bir grubun birlikte öne ya da arkaya sallanma hareketidir. Simgesi δ_r dir.
- (b) Makaslama: Molekülün bulunduğu düzlem içerisinde, bağlar arasındaki açının simetrik olarak genişleme ya da daralma hareketidir. Simgesi δ_s dir.
- (c) Dalgalanma: Bir bağ ile bir düzlem arasındaki açı değişimi olarak tanımlanır. Molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemsel iken, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir. Dalgalanma hareketi w ile gösterilir.
- (d) Kıvrılma: Molekülde bir nokta düzlem içerisinde sabit kalmak üzere, öteki bağların düzlemin dışına ve birbirlerine göre ters yönde hareketidir. Kıvrılma hareketi t ile gösterilir.
- (e) Burulma: İki düzlem arasındaki açının bir bağ ya da açığı deforme ederek periyodik olarak değişme hareketidir. Burulma hareketi, düzlem dışıdır ve τ ile gösterilir.

3.4.3. Düzlem dışı açı bükülmesi

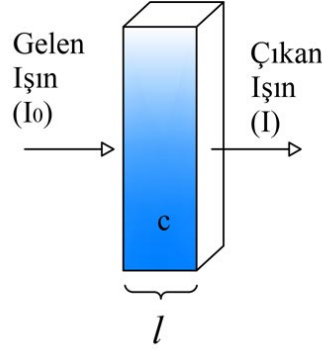
Atomların hareketi ile bir düzlemin (genellikle bir simetri düzlemi) yok edilmesi hareketi olan düzlem dışı açı bükülmesi, genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde gözlemlenir. Simgesi π dir.



Şekil 3.9. Molekül titreşim türleri

3.5. Morötesi-Görünür Bölge Spektroskopisi (Ultraviolet- Visible)

Moleküler soğurma spektroskopisi, 160 – 780 nm dalga boyları arasındaki ışığın l ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının (A) ölçümüne dayanır. Bu absorpsiyon daha çok moleküldeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır. Bunun sonucu olarak moleküler absorpsiyon spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel analizinde kullanılır (Skoog and West, 1980; Perkampus et al., 1992).



Şekil 3.10. Bir çözeltiye gelen ve çıkan ışığın gösterimi

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon cl \quad (3.29)$$

Genellikle morötesi spektrofotometreler görünür bölge ile birleşik halledirler ve UV-Görünür olarak adlandırılırlar.

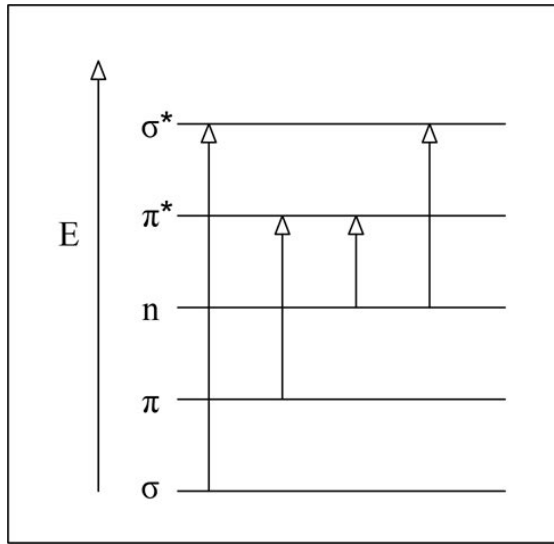
Bir molekül ışın enerjisi absorpladığında, $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ ya eşit olan enerji artışı molekülde elektronik, titreşme ve dönme uyarımları yapar. UV ışınlarının soğurulması maddede elektronik geçişlere sebep olur (Elektronik geçiş: Elektronların düşük enerjili temel hal orbitallerinden yüksek enerjili uyarılmış hal orbitallerine geçmesidir). Soğurulan bu enerji daha sonra ısı, ışın ve kimyasal tepkime olarak geri verilir. UV ışınımının enerjisi elektrondur dolayısıyla titreşme ve dönme uyarımlarına neden olur (Gauglitz and Vo-Dinh, 2003).

Bu spektroskopi yöntemi yaygın olarak organik ve inorganik bileşiklerin analizinde kullanılır. Bu bileşiklerdeki bağlar, sigma (σ) ve pi (π) bağlarıdır. Tekli bağlarda σ bağı,

ikili ve üçlü bağlarda hem σ hem de π bağı bulunur. Buradaki σ ve π bağlarından kasıt şudur; çekirdekler arası eksen molekül orbitali boyunca simetrik olanlar sigma (σ) bağı orbitallerini, çekirdekler arası eksen moleküler orbitalin ortasından geçiyorsa pi (π) bağı orbitallerini meydana getirir. Bu bileşiklerde aynı zamanda bağı oluşumunda kullanılmayan serbest elektronlar (n) ve antibağı σ^* ve π^* bağı orbitalleri bulunur. Anti bağı orbitallerinin hepsinde çekirdekler arası eksene dik ikinci bir eksen vardır. Bağı yapmayan orbitalin enerjisi bağı ve anti bağı orbitallerinin arasında kalır. σ ve π bağlarındaki elektronlar ve bağı yapmayan (n) elektronlar, enerji soğurarak σ^* ve π^* anti bağı seviyelerine uyarılırlar. Organik moleküllerde izinli ve yasak geçişler

$$\varepsilon_{max} = 0,87 \times 10^{20} .p.a \quad (3.30)$$

bağıntısı ile belirlenir. ε_{max} molar soğurma katsayısı, p geçiş olasılığını ve a kesit hedef alanını (cm^2 olarak) gösterir. Geçiş olasılığı değeri sıfırdan bire kadar değişir. Kuantum mekaniğinin izin verdiği geçişler için p değeri 0.1-1 arasındadır ve kuvvetli absorpsiyon bandları elde edilir. ε_{max} değeri $> 10^3$ olan geçişler izinli, ε_{max} değeri $< 10^3$ olan geçişler ise oluşum olasılıkları 0.01' den daha küçük oldukları için yasaklanmış geçişler olarak tanımlanır (Yadav, 2013). Bu durumda organik moleküller için muhtemel dört tür geçiş vardır bu temel geçişler ve moleküler enerji seviyeleri Şekil 3.11 de gösterilmiştir.



Şekil 3.11. Elektronik moleküler enerji seviyeleri ve geçişleri

(i) $\sigma - \sigma^*$ geçişleri

Bir molekülde σ bağ orbitalindeki bir elektron, Vakum UV bölgesindeki bir ışını absorplayarak antibağ orbitaline uyarılır, bu durumda $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi meydana gelmiş olur. Diğer elektronik geçişlere kıyasla $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri için gereken enerji oldukça yüksektir. Örneğin, sadece C-H bağları içeren ve dolayısıyla sadece $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri gösterebilen metan (CH_4)'nin 124 nm' de bir absorpsiyon maksimumu vardır. Etan (C_2H_6)'nin absorpsiyon piki ise 135 nm' de görülür, bu geçiş C-C bağ elektronlarından kaynaklanır, C-C bağının kuvveti C-H bağınkinden daha az olduğundan, bunun uyarılması daha az enerji ister. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişlerinden gelen absorpsiyon maksimumları hiçbir zaman normal ticari cihazlarla erişilebilen morötesi bölgeye isabet etmez (Skoog and West, 1980).

(ii) $n - \sigma^*$ geçişleri

Bu geçişler ortaklanmamış elektron çiftleri içeren bileşiklerde (bağ yapmayan orbitalde bulunan elektronlar) gözlenir. Genelde bu geçişler $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişlerinden daha az enerji gerektirir ve absorpsiyon piklerinin çoğu 150-250 nm aralığındaki bölgede yer alır. Bu tip absorpsiyona özgü molar absorptivite düşük veya orta şiddetlidir ve çoğunlukla $100-3000 L.cm^{-1}.mol^{-1}$ aralığında yer alır. $n \rightarrow \sigma^*$ geçişlerine ait absorpsiyon maksimumları, su ve etanol gibi polar çözücüler varlığında daha düşük dalga boylarına kayma eğilimindedir. Ultraviyole bölgede yer alan $n \rightarrow \sigma^*$ pikleri veren organik fonksiyonel grupların sayısı nispeten azdır (Skoog and West, 1980).

(iii) $n - \pi^*$ ve $\pi - \pi^*$ geçişleri

Absorpsiyon spektroskopinin organik bileşiklere uygulamalarının çoğu, n veya π elektronlarının π^* uyarılmış düzeyine geçişine dayanır. Çünkü bu işlemler için gerekli enerjiler, absorpsiyon piklerini deneysel olarak elverişli spektral bölgeye (200-700 nm) getirir. Adı geçen geçişlerin her ikisi de, π orbitallerini sağlamak üzere doymamış fonksiyonel gruplara gereksinim duyarlar (Skoog and West, 1980).

$n \rightarrow \pi^*$ haline uyarılmaya ilişkin piklerin molar absorptiviteyi çoğu kez düşük olup, normalde $10-100 Lcm^{-1}.mol^{-1}$ aralığında yer alırlar; buna karşılık $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait değerler $1000-10000 Lcm^{-1}.mol^{-1}$ aralığına rastlar. Bu iki absorp-

siyon tipi arasındaki diğ er bir karakteristik fark, ç özücünün piklerinin dalga boyu üzerindeki etkisidir. $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ilişkin pikler, genellikle ç özücünün artan polarlığıyla daha düşük dalga boylarına kayar (hipsokromik veya maviye kayma). Her zaman olmasa bile çoğ u kez $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri için karşı t eğ ilim (bathokromik veya kırmızıya kayma) geçerlidir (Skoog and West, 1980).

Elektronik moleküler enerji seviyelerinin ve bu seviyeler arasındaki geçişlerin incelendiğ i morötesi spektroskopisinin teorik hesaplamalarında sıklıkla *Osilatör ş iddeti* kavramıyla karşı laş ılır. Bu kavram spektroskopide bir atom ya da molekülün enerji seviyeleri arasındaki geçişlerde elektromanyetik ış ımanın soğ rulma veya yayma olasılıklarını açıklayan boyutsuz bir büyüklük olarak tanımlanır (Demtroder, 2013; Robinson, 1996; Hilborn, 2002).

3.5.1. HOMO- LUMO enerjileri ve elektronik özellikler

Molekülerin elektronik özellikleri UV ve HOMO-LUMO analizleri olarak incelenecektir. Moleküler orbitallerde boş olan en düşük enerjili moleküler orbitale, LUMO, dolu olan en yüksek enerjili orbitale de HOMO denilmektedir. HOMO enerjisi iyonlaş ma potansiyeli arasındaki ilişki;

$$I = -E_{HOMO} \quad (3.31)$$

LUMO enerjisi ise elektron ilgisi arasındaki ilişki;

$$A = -E_{LUMO} \quad (3.32)$$

ile verilir. HOMO-LUMO enerji değ erleri arasındaki fark enerji aralığ ı (energy gap) olarak isimlendirilir ve molekülün kimyasal kararlılığ ının bir ölçüsüdür (Fukui, 1992). Enerji aralığ ı moleküler elektriksel özelliklerin belirlenmesinde önemli bir parametredir. Moleküler orbitallerin enerji seviyeleri birbirlerine ne kadar yakınsa etkileş im o kadar kolay olur. Enerji seviyeleri birbirinden ne kadar uzaksa molekül o kadar kararlıdır. Bir molekül için HOMO ve LUMO enerji değ erlerini kullanarak bazı parametreler hesaplanabilir (Castro et al., 2016). Moleküldeki bir atomun elektronları çekme gücünü ifade eden elektronegatiflik;

$$\chi = \frac{1}{2}[E_H + E_L] \quad (3.33)$$

ile verilir. Elektronegatifliğin ters işaretlisi olan kimyasal potansiyel

$$-\chi = -\frac{1}{2}[E_H + E_L] \quad (3.34)$$

ile verilir. Molekül içerisindeki yük transferinin engellenmesinin bir ölçüsü olan kimyasal sertlik

$$h = \frac{1}{2}[E_H - E_L] \quad (3.35)$$

ile verilir (Chattaraj, 2001). Kimyasal sertlik değeri yüksek olan moleküllerin molekül içi yük transferi azdır (Pearson, 1989).

3.5.2. Nonlineer optik özellikler (NLO)

Dipol moment, elektronegatiflikleri farklı olan atomlar arasındaki kovalent bağda bulunan elektronların atomlar arasında eşit olmayan bir şekilde paylaşımından kaynaklanır. Aralarında bağ olan iki atomun birbirlerine uzaklıklarıyla, yüklerinin çarpımı olarak ifade edilebilir. Molekül, elektrik alanla etkileşmeden önce bir dipol momentine varsa bu moment etkileşimden sonra değişir; eğer yoksa molekülde dipol moment oluşur. İndüklenen dipol moment ($\vec{\mu} = \alpha \vec{E}$) elektromanyetik dalganın elektrik alanı ile orantılıdır. Moleküllerin toplam dipol momentini için

$$\mu_{tot} = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{\frac{1}{2}} \quad (3.36)$$

ifadesi kullanılır (Hinchliffe and Soscún Machado, 2000). İndüklenen dipol moment eşitliğindeki α katsayısı molekülün kutuplanabilme yatkınlığı (polarizebilite) olarak isimlendirilir. Organik materyallerde optik özelliklerin belirlenmesini sağlayan polarizebilite, molekülün dipol momentinin uygulanan elektrik alana gösterdiği tepki olarak tanımlanabilir ve süreklidir. Bu tepki molekülde bulunan elektronların kararlı durumlarından ne kadar kolaylıkla yer değiştirebildiklerinin bir ölçüsüdür. Bir atom veya molekülde en kolay yer değiştiren elektronlar çekirdekten en uzakta olan valans elek-

tronlarıdır. Bu nedenle valans elektronlarının polarizebiliteye katkısı büyüktür. Bir molekülün polarizebilitesi ve hiperpolarizebilitesi (2. Mertebeden polarizebilite) o molekülün özelliklerinin daha iyi anlaşılmasına olanak sağlar. Moleküllerin çizgisel olmayan optik özelliklerinde, polarizebilite (α) değerleri için,

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (3.37)$$

ifadesi kullanılır. Anizotropik polarizebilite değerleri için

$$\Delta\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}}[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6\alpha_{xz}^2 + 6\alpha_{xy}^2 + 6\alpha_{yz}^2]^{\frac{1}{2}} \quad (3.38)$$

ifadesi ve hiperpolarizebilite (β) değerleri için

$$\beta = [(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2]^{\frac{1}{2}} \quad (3.39)$$

ifadeleri kullanılır (Hinchliffe and Soscún Machado, 2000). Hesaplanan bu değerler Gaussian çıktı dosyasında atomik birimlerde (a.u.) verilir. Bu değerler elektronik değerlere (esu; electrostatic unit), α için $0.1482x10^{-24}$ ile β için $8.6393x10^{-33}$ ile çarpılarak çevrilir (Kecel-Gunduz et al., 2016).

3.6. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi

Manyetik alan içinde tutulan ve spini olan bir çekirdeğin uygun frekans değerinde bir radyo dalgası fotonu ile rezonansa gelmesi ilkesine dayanan spektroskopik yöntemle nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi adı verilir (Yıldız and Genç, 1993). Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi, kabaca 4-900 MHz aralığındaki radyo frekansı bölgesinde yer alan elektromanyetik ışınların absorpsiyonunu ölçme esasına dayanır (Dybowski and Lichter, 1987; Kılıç et al., 1998). Ultraviyole, görünür bölge ve infrared ışınlarının absorpsiyonunda atomların dış kabuk elektronları söz konusu iken, NMR olayında atomların çekirdekleri devreye girer. Ayrıca, absorpsiyon için gerekli olan, farklı enerjilerde çekirdek spin hallerinin oluşması için, örneği, şiddetli bir manyetik alana koymak gerekir.

NMR spektroskopinin teorik temelleri, 1924 yılında Pauli tarafından atılmıştır. Pauli, bazı çekirdeklerin spin özelliği taşıdığı ve manyetik momente sahip olduğunu, dolayısıyla

bir manyetik alana maruz kalınca, spin hallerinin enerjilerinin yarılacağını öne sürdü. Bu teoriyi izleyen on yıl içinde, Pauli' nin postülatları deneylerle doğrulandı; fakat kuvvetli bir manyetik alanda, alanın indüklediği enerji seviyesi yarılmasının bir sonucu olarak, çekirdeklerin elektromanyetik ışınları absorbladığını ilk gösterenler, 1946 yılında birbirlerinden bağımsız çalışan ve 1952 Nobel fizik ödülünü paylaşan Felix Bloch ve Edward Mills Purcell olmuştur (Kılıç et al., 1998).

NMR' ın Bloch tarafından kurumsal olarak ileri sürüldüğü 1946 yıllarından sonra ilk uygulamaları, çekirdek fiziği, katıhal fiziği, ve kimyasal fizik alanlarında ve daha sonraları, düşük sıcaklıklar fiziği, biyofizik ve jeofizikte olmuştur. Karmaşık organik bileşiklerin yapısı ve dinamik hareketleri üstüne gösterdiği başarılı sonuçlar onu, daha sonraki yıllarda, biyolojik sistemlerin incelenmesine yöneltmiştir. Böylece başlangıçta fizik ve kimya gibi temel bilimlerde spektroskopik inceleme kolaylığı sağlayan manyetik rezonans bugün tıpta klinik amaçlı kullanılan bir araç olmuştur (Friebolin and Becconsall, 1993).

Organik bileşiklerin analizinde çokça kullanılan 1H ve ^{13}C NMR spektroskopileri IR spektroskopisi ile beraber organik yapı analizinde başvurulan önemli yöntemlerdir. Bir NMR spektrumundaki sinyaller bize şu bilgileri verir: (Pekin, 2013)

- Sinyallerin sayısı, kaç değişik çeşit proton olduğunu gösterir.
- Sinyal gruplarının yerleri, protonun türünü (aromatik, alifatik,...) ve ne miktarda perdelenildiğini gösterir.
- Sinyal grubundaki yarılmalar, komşu gruptaki proton sayısını ve bağ özelliğini gösterir.
- Sinyallerin şiddeti, o tip protonlardan kaç adet olduğunu belirtir.

DeneySEL olarak ilk NMR deneyi 1946 yılında Bloch ve Purcell tarafından yapılmış olmasına rağmen, bir bileşiğin (etanol) yapısındaki proton çekirdeklerinin vermiş olduğu sinyallerin incelenmesi 1951 yılında gerçekleşmiştir. ^{13}C çekirdeklerinin incelenmesi duyarlılıklarının protona göre az olmasından dolayı Paul Christian Lauterbur tarafından 1957' de başlamış 1970 lerde yaygınlaşmıştır. Bu gecikmenin sebebi, ^{13}C çekirdeğinin verdiği zayıf NMR sinyalini belirleyecek kadar duyarlı cihazları geliştirmenin zaman almasıdır. Sinyallerin böyle zayıf olması, ^{13}C nun izotropik bolluğunun %1.1 düşük, jiromanyetik oranında küçük olmasıdır. Bu oran, protonunkinin yaklaşık dörde biridir. Bu

iki etken birleşince, ^{13}C NMR sinyalinin şiddeti, protonunkinden yaklaşık 6000 kat zayıf çıkar (Kılıç et al., 1998). Genelde ^{13}C spektrumları birçok bakımdan daha az karmaşıktır ve ^1H NMR spektrumuna göre daha kolay yorumlanır.

Bir çekirdeğin kimyasal kayması, o atomun etrafındaki bağlı elektron yoğunluğuna bağlıdır. Bir atom etrafında düşük elektron yoğunluğu, atomu manyetik alana karşı perdelemes ve NMR spektrumunda sinyalin daha düşük alanda (daha yüksek ppm' de, solda) çıkmasına yol açar. Bir atom etrafındaki nispeten yüksek elektron yoğunluğu ise atomu manyetik alana karşı perdeler ve sinyalin, NMR spektrumunda daha yüksek alanda (daha düşük ppm de, sağda) çıkmasına neden olur. Örneğin sadece karbon (C) ve hidrojen (H) atomlarına bağlı bulunan C atomları, etrafındaki elektron yoğunluğu tarafından manyetik alana karşı nispeten perdelenir ve bunun sonucu olarak bu tip C atomlarının pikleri ^{13}C NMR spektrumlarının daha yüksek alan bölgelerinde çıkar. Diğer taraftan, elektronegatif grupların bağlı bulunduğu C atomları, bu grupların elektron çekici etkilerinden dolayı manyetik alana karşı perdelenmezler ve bu nedenle pikleri NMR spektrumunun aşağı alan bölgesinde ortaya çıkar. Halojenler ve hidroksil grupları gibi elektronegatif gruplar ile diğer elektron çekici fonksiyonel gruplar, bağlı buldukları C atomunun perdelenmesini engellerler ve bu yüzden bu tip karbonların sinyalleri, sabsitiye olmayan karbonların sinyallerinden daha düşük alanda gözlenir (Jacobsen, 2007). Çizelge 3.3 de çeşitli carbon atomlarının kimyasal kayma değerlerinin yaklaşık olarak gözleendiği aralıklar sunulmuştur (Mistry, 2009; Jacobsen, 2007; Balci, 2005).

Çizelge 3.3. Çeşitli kimyasal kayma aralıklarında ^{13}C türleri

Kimyasal kayma(ppm)	
155-210	C=O Karbonil bileşiklerin pikleri çok zayıf bant olarak gözlenir
120-150	sp^2 türü aromatik karbonlar
110-120	sp^2 türü $\text{C}\equiv\text{N}$ Nitril grubu bileşikler
90-110	sp C türü O-C-O grubu bileşikler
50-85	sp^3 türü C-O grubu bileşikler

^1H ve ^{13}C NMR spektrumları arasındaki önemli farklılıkları ele alacak olursak, bunlardan ilki, sinyallerin şiddetidir. ^1H ' un bolluğu %100 olduğu için bir rezonans sinyalinde her hidrojen atomunun katkısı vardır, fakat ^{13}C ' un doğal bolluğu %1.1 olduğu için, karbon atomlarının çoğu rezonans olayına katılmaz. ^{13}C ' un manyetik duyarlılığı, ^1H '

a göre yaklaşık 6000 kere daha azdır. İkincisi, ^{13}C ' un manyetik rezonans frekansının, ^1H ' un frekansının 1/4' ü olmasıdır. Üçüncüsü, kimyasal kayma aralığı ^1H atomları için 0- 16 ppm olduğu halde ^{13}C atomları için 0-200 ppm' dir. Bu da ^{13}C sinyallerinin geniş bir manyetik alana yayılması ve dolayısıyla piklerin çakışma ihtimallerinin çok zayıf olması anlamına gelir. Böylece pikler birbirlerini etkilemeden bir çizgi boyunca sıralanırlar. Dördüncü olarak da, spektrumlar arasındaki görünüş farkıdır. ^1H NMR spektrumları, pik çokluklarından oluştuğu halde, ^{13}C NMR spektrumları, çoğunlukla $^{13}\text{C} - \text{H}$ ve $^{13}\text{C} - \text{C} - \text{H}$ eşleşmelerinin önlendiği bir seri keskin tek piklerden ibarettir (Gündüz, 2002; Balci, 2005).

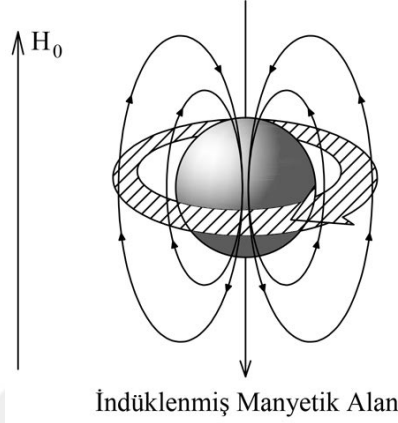
NMR Spektroskopisinde Standart Kullanılması

Yüksek ayırmalı cihazlarda uygulanan alanı iyi bir şekilde ölçmek çok zor ve hatta imkansızdır. Halbuki alanda miligauss mertebesinde meydana gelecek değişikliklerin bilinmesi gerekir. Bu çıkmazdan kurtulmak için, NMR pikleri yerlerinin, bir standarda göre tesbit edilmesi düşünülmüştür. Standart olarak kullanılan madde numuneye birlikte cihaza konular ve numuneye standardın spektrumları birlikte alınır. Böyle bir standarta, iç standart da denir. İç standart kullanılmasının bir sonucu olarak da, spektrum radyo frekansı osilatöründe meydana gelecek dalgalanmalardan etkilenmez. En çok kullanılan referans, tetrametil silisyum (TMS) dir. Maddenin kapalı formülü $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ dir. Bu maddede bulunan bütün protonlar eşdeğerlidir (aynı kimyasal çevrede bulunurlar). Bundan dolayı, TMS yüksek manyetik alanda şiddetli bir pik verir (12 eşdeğer proton). Bu pik yaklaşık maddelerin piklerinden ayrı ve daha yüksek alan tarafından bulunur. Ayrıca kimyasal olarak asaldır, madde ile reaksiyona girmez, kaynama noktası 27°C olan TMS çok kolay buharlaşabilen bir maddedir ve spektrum kaydedildikten sonra, numuneden kolaylıkla buharlaştırılarak uzaklaştırılabilir (Gündüz, 2002).

3.6.1. Kimyasal kayma

Kimyasal kaymanın genel kuramı Ramsey tarafından ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bu incelemede, kimyasal kaymanın, bir elektronun uygulanan dış manyetik alanla etkileşmesi ile bir çekirdeğin bir elektronla aynı anda etkileşmesi gibi iki aşamalı bir etkileşmeden kaynaklandığını düşünmek olmuştur. Bu nedenle kimyasal kaymanın kuramsal incelenmesi iki ayrı kesimde ele alınabilir. Bunlardan birisi, dış manyetik alan etkisiyle molekül içinde oluşturulan elektrik akımını hesaplamak ve ikincisi de bu elektrik akımının

çekirdeğin bulunduğu yerde oluşturduğu ve iç manyetik alan olarak isimlendirilen alanı hesaplamaktır. Sistem üzerine uygulanan dış manyetik alan öncelikle küresel yapıdaki elektron dağılımında bir kutuplanma oluşturur. Yani molekül içinde bir elektriksel akım doğar. Bu elektriksel akım, çekirdeğin bulunduğu yerde indüksiyon yolu ile bir manyetik alan yaratır.



Şekil 3.12. Elektron akımı nedeniyle çekirdeğin bulunduğu yerde oluşan iç alan yönelmesi

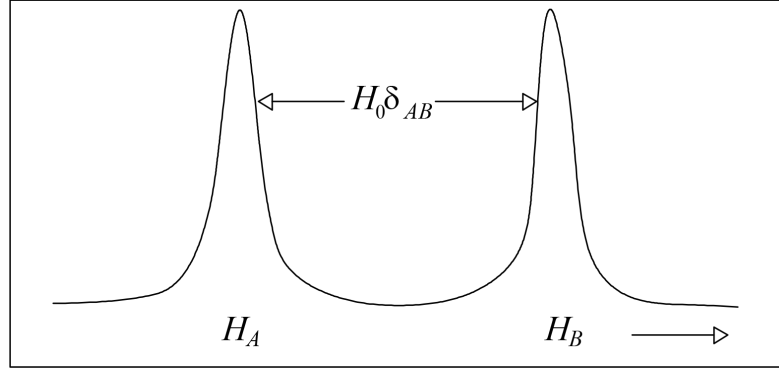
Şekil 3.12 de oluşan iç manyetik alanın yönü \vec{H}_0 dış manyetik alanı ile ters yöndedir. Böylece incelenen çekirdek yalnızca dışarıdan uygulanan \vec{H}_0 ' in etkisinde değil, \vec{H}_0 ' in büyüklüğüne bağlı olan \vec{H}_i alanının da etkisinde kalır. O halde, \vec{H}_0 dan farklı bir toplam manyetik alan gören çekirdekte rezonans frekansında bir kayma olacaktır. İşte bu kayma NMR spektrumlarında Kimyasal Kayma olarak adlandırılmıştır ve büyüklüğü, çekirdek çevresindeki elektron yoğunluğu ile uygulanan \vec{H}_0 dış manyetik alanın büyüklüğüne bağlıdır. Buna göre çekirdeğin gördüğü etkin alan;

$$H = H_0 - H_i = H_0(1 - \sigma) \quad (3.40)$$

yazılabilir. Burada σ boyutsuz bir sabittir ve adına perdeleme sabiti denir. Perdeleme sabitinin değeri sadece çekirdeğin etrafındaki elektronik yerleşimine bağlıdır. Protonlar için bu değer 10^{-5} dir.

Şekil 3.13 de görüldüğü gibi A ve B nin rezonans çizgisini göz önüne alalım. A ve B nin rezonans alanları veya frekansları arasındaki fark kimyasal kayma olarak adlandırılır.

$$H_A - H_B = H_0(1 - \sigma_B) - H_0(1 - \sigma_A) = H_0(\sigma_A - \sigma_B) = H_0\delta_{AB} \quad (3.41)$$



Şekil 3.13. A ve B çizgilerinin arasındaki kimyasal kayma

dir. Burada δ_{AB} kimyasal kaymadır, birimi ppm dir milyonda bir olarak ifade edilir ve simgesi δ .

$$\delta_{AB} = \frac{(\nu_B - \nu_A)}{\nu_0} \times 10^6 ppm \quad (3.42)$$

olarak ifade edilir. Burada ppm için denklem 3.42' de 10^6 çarpanı bulunmalıdır, böylece uygun sayılar cinsinden ifade edilir. Uygulamalarda organik bileşiklerde protonların kimyasal kaymaları tetrametil silan' a (TMS) göre verilir. $[(CH_3)_4Si = TMS]$. $(CH_3)_4Si$ iç standart olarak kullanılır, çünkü kimyasal olarak asaldır, 12 protonu vardır ve bunlar aynı tiptendir buna göre, şiddetli bir çizgi verir. TMS e göre referans alınmış bir çizgi için kimyasal kayma,

$$\delta_{ornek,TMS} = \frac{\nu_{ornek} - \nu_{TMS}}{\nu_0} \times 10^6 ppm \quad (3.43)$$

dir.

4. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİDE KURAMSAL HESAPLAMALAR

Kuramsal hesaplama yöntemleri bir simülasyon metodu olup fizik yasalarını esas alarak; moleküler yapıyı, kimyasal tepkimeleri ve spektroskopik büyüklükleri hesaplamada kullanılır. Kuramsal hesaplamalar, moleküler mekanik metotlar ve elektronik yapı metotları olmak üzere iki gruba ayrılır.

Moleküler hesaplamaları yapan programlar oldukça hızlıdır ve bir sistemde atomlar arasındaki etkileşimleri klasik mekanik kuralları ile tanımlar. Bu programlar, temel haldeki bir sistemin enerjisini kolaylıkla hesaplayabilir. Ancak molekülün elektronik yapısı hakkında bilgi vermezler. Elektronik yapı metotlarında kuantum mekaniksel yasalar kullanılır ve bir molekülün enerjisi, Schrödinger denklemi ile verilir. Bu denklem ile sadece hidrojen atomunun belirli durumlarının tam çözümü vardır. Bu nedenle simülasyon yöntemleri kullanılarak yaklaşık çözümler yapılır. Bu yaklaşık çözümler yarı deneysel (semi-emprical) moleküler orbital yöntemleri ve ab initio yöntemleri olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Her iki grubunda birbirlerine göre avantajlı ya da dezavantajlı olduğu durumlar mevcuttur (Babur Şaş, 2014).

CNDO, INDO, NDDO, MINDO, AM1 ve PM3 metotları yarıdeneysel metotlardır. Bu metotlar hesaplanması güç olan integrallerin bazılarını ihmal eder bazılarını da yaklaşımlar uygulayarak hesaplar. İçteki (core) orbitallerine ait integrallerin yerine parametreler kullanır. Bu parametreleri belirlemek için atomik spektrumlar, iyonlaşma enerjileri vb. gibi birçok deneysel veriye ihtiyaç duyulur. İşlemlerinde hem teorik hem deneysel verilerden yararlandığı için ismine yarı deneysel moleküler orbital yöntemleri denir (Jensen, 2007).

Deneysel verilerin kullanılmadığı, teorik ilkeler üzerine kurulu kuantum kimyasal hesaplamalara ab initio moleküler orbital yöntemleri denir. Bu yöntemler ile genellikle karmaşık bir fonksiyonun daha basit fonksiyonlara indirgenmesi gibi matematiksel yaklaşımlar kullanılarak elektronik yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Bu hesaplamalarda ışık hızı, Plank sabiti ve elektronların kütlesi gibi temel fizik sabitlerine ihtiyaç duyulur (Jensen, 2007; Pulay, 1970).

Pulay tarafından 1969' da başlatılan çalışmalar, titreşim spektrumlarının kuantum me-

kaniksel ab initio yöntemlerle hesaplanmasına dayanır. Enerjinin nükleer koordinatlarına göre birinci türevinin ab initio metotlarda analitik olarak elde edilebileceğini gösteren Pulay bu konuda büyük bir katkı sağlamıştır. Birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon yapan Hartree-Fock (HF), Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT), Möller- Plesset teorisi (MP2) gibi yöntemlerle spektroskopik büyüklüklerin hesaplanmasına olanak sağlamıştır. (Pulay, 1987; Babur Şaş, 2014).

Kuantum kimyasal hesaplamalarda, atom veya moleküle ait problemleri çözmek için kuantum mekaniği postülatlarına uygun dalga fonksiyonu seçimi yapılır ve Schrödinger denklemini çözülür. Bir molekülü temsil eden dalga fonksiyonu atomik orbitallerin doğrusal bileşimi (LCAO) olarak

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^n c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (4.1)$$

tanımlanır. Burada ψ_i ; i. moleküler orbital, $c_{\mu i}$; doğrusal birleşim katsayıları, ϕ_{μ} ; μ uncu atomik orbitaldir. (Temel fonksiyonlar, baz fonksiyonlar, temel setler olarak da ifade edilir). Moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini matematiksel ifadeler ile tanımlayan çok merkezli moleküler integraller iki tür Üstel Tip Orbital (ETO) kullanılarak hesaplanır. Bu orbitallerden biri Gaussian Tipi Orbital (GTO), diğeri Slater Tipi Orbital (STO) lerdir (Atkins and Friedman, 2011).

4.1. Gaussian ve Slater Tipi Orbitaller

$A_{nlm}e^{-\zeta R}S_{lm}(\theta, \varphi)$ şeklinde ifade edilen Gaussian Tipi Orbitaller (GTO), çok atomlu moleküllerin ab initio hesaplamalarında çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu fonksiyonların kullanılmasının en büyük avantajı, çok merkezli moleküler integrallerin hesaplanmasında, matematiksel açıdan kolaylık sağlamasıdır. İki GTO' in çarpımı, bir başka GTO' e eşit olur. Böylece çok merkezli moleküler integraller çok daha basit ifadelerle indirgenmiş olur. Gaussian Tipi Orbitallerin dezavantajı, gerçek atomik orbital dalga fonksiyonlarına tam olarak benzememeleridir. Özellikle Gaussian fonksiyonu çekirdeğe yakın ve çekirdekten uzak bölgelerde deneysel sonuçlarla uyum göstermemektedir (Bonin and Kresin, 1997; Duncan, 2015).

Slater Tipi Orbitallerin (STO) moleküllerin irdelenmesi için son derece verimli bir temel

oluşturduğu eskiden beri bilinmektedir. Özellikle hem çekirdek yakınında hem de uzağında, moleküler orbitallerin ifade edilmesine izin verir. STO yaklaşımında, atomun herhangi bir elektronu ($Z_e - \gamma_e$) yükü bir çekirdeğin oluşturduğu merkezci alanda hareket ettiği varsayılır. Burada Z_e çekirdeğin yükü, γ_e ise çekirdek yükünün diğer elektronlar tarafından perdelenmesini gösteren bir sabittir. Slater yaklaşımına göre baz dalga fonksiyonu;

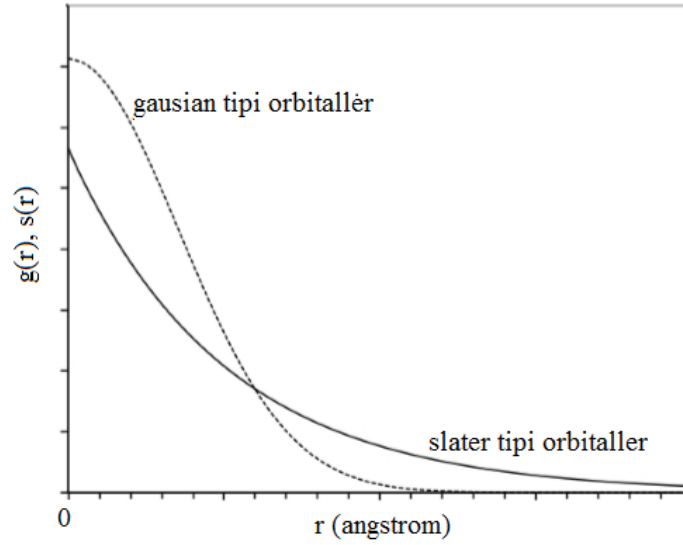
$$\chi(\zeta, r, \theta, \varphi) = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\zeta r} S_{lm}(\theta, \varphi) \quad (4.2)$$

şeklinde tanımlanır. Burada (n, l, m) kuantum sayıları, (r, θ, φ) uzayda herhangi bir p noktasının küresel koordinat sistemindeki koordinatlarıdır. ζ sabiti yarı deneysel Slater kurallarına göre belirlenir. $S_{l,m}(\theta, \varphi)$ reel küresel harmoniklerdir (Slater, 1930; Dunning Jr and Hay, 1977).

STO' ler atom orbitaline daha yakın özelliğe sahiptirler. Orbitali karakterize eden ζ parametresi teorik ve deneysel değerlendirmeler sonucu bulunabilmektedirler. Atomların ve az atomlu moleküllerin hesaplanmasında iyi sonuçlar verse bile çok atomlu sistemlere uygulamada çok merkezli integrallerin hesaplama zorlukları nedeniyle daha çok GTO temel fonksiyonları kullanılmaktadır. Bunun nedeni herhangi A ve B merkezlerine bağlı iki GTO temel fonksiyonlarının çarpımı, merkezleri birleştiren doğrultudaki herhangi bir P noktasına merkezlenmiş yeni bir GTO fonksiyonu vermesidir (Richards and Cooper, 1983).

Genelde gaussian tipi orbitaller orjinde daha düzgündür ama slater tipi orbitaller orjinde daha sivridir. Aynı zamanda gaussian tipi orbitaller slater tipi orbitallere göre daha hızlı şekilde r' ye bağlı olarak azalır Şekil (4.1). Öte yandan, verilen bir STO önceden bilinen farklı üstel fonksiyona sahip birkaç GTO' in lineer kombinasyonu olarak iyi bir şekilde temsil edilir (Mamedov, 2004; Duncan, 2015).

Çok sayıda GTO kullanılarak yapılan hesaplamalarda, çok fazla hesaplama zamanı ve bilgisayar hafızası gerektirmektedir. STO' ler kullanılarak yapılan çalışmalarda ise matematiksel açıdan çözümü güç olan çok merkezli moleküler integrallerle karşılaşmaktadır. Bu da GTO' lerin STO' lere göre daha yaygın olarak kullanılmasını sağlamaktadır (Richard and Cooper 1983). Fakat son zamanlarda bilgisayar teknolojisindeki gelişmeler sayesinde karşılaşılan bu güçlükler, büyük oranda ortadan kaldırıldığı için STO' lere karşı



Şekil 4.1. GTO ve STO tipi orbitallerin gösterimi

ilgi artmıştır (Richards and Cooper, 1983).

4.2. Hartree-Fock Yaklaşımı (HF)

1930 lu yıllarda Fock' un Slater determinatlarını Hartree metoduna uygulamasıyla oluşturulan bu teorinin temelinde çok elektronlu bir sistem, daha basit olan tek elektronlu birçok sisteme ayrılır. Her elektronun, çekirdeklerin oluşturduğu elektrostatik alanda ve diğer elektronların oluşturduğu ortalama alanda hareket ettiği göz önüne alınır (Tsuneda, 2014). HF teorisinde çok elektronlu sistemlerin dalga fonksiyonu tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde yazılmaktadır. Bu teoride molekül enerjileri sistematik olduğundan yüksek hesaplanır. Çünkü elektronların Coulomb etkileşimlerinden kaynaklanan hareketini ihmal etmektedir. HF teorisi molekül frekanslarının bulunması ve molekül geometrisini tesbit etmek için kullanılan uygun bir yaklaşımdır. Tek elektronlu her bir sistem için yapılan hesaplama tek elektronun “orbital” olarak isimlendirilen dalga fonksiyonunu ve “orbital enerjisi” olarak isimlendirilen enerjisini verir. Orbital, bir elektronun diğer bütün elektronların oluşturduğu net alandaki davranışını tanımlar (Szabo and Ostlund, 1989).

HF hesaplamalarında bir diğer yaklaşım, dalga fonksiyonunun, yalnız tek elektronlu sistemler için tam olarak bilinen bazı matematiksel fonksiyonlarla tanımlanması gerektiği gerçeğine dayanır. Genelde, spin orbitallerini ifade etmek için temel fonksiyonlar olarak isimlendirilen atomik orbitallerin tam bir seti kullanılmalıdır. Sonsuz sayıda temel

fonksiyonun kullanılması ile varvasyon bağıntısından HF enerjisi elde edilir. Bu enerji “Hartree- Fock limiti” olarak isimlendirilir. Sonsuz sayıda fonksiyonun kullanılması mümkün olmadığından kullanılan temel fonksiyon sayısı her zaman sınırlıdır. Bu yaklaşım sebebiyle hesaplanan enerjiler Hartree-Fock limitini aşar (Hehre, 2003).

4.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu ψ ’ ye bağımlı ise bu Hartree-Fock metodu olarak bilinir. Eğer enerji ifadesi, elektron yoğunluğu ρ ’ ya bağlı ise bu yoğunluk fonksiyonel modeli DFT olarak bilinir. DFT modelindeki temel düşünce enerji ifadesinin elektron yoğunluğu ρ ’ ya bağlı olmasıdır. Bir yaklaşıma dayanan (ortalama- alan yaklaşımı) Hartree-Fock’ un aksine, DFT sağlam bir teorik zemine sahiptir (Gill, 1994).

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, Kohn ve Hohenberg tarafından ispatlanmış olan iki temel matematiksel teorem ve 1960’ ların ortalarında türettikleri bir dizi denklem üzerine inşa edilmiştir. Hohenberg ve Kohn tarafından ispatlanan ilk teorem şudur: “Schrödinger denkeminden elde edilen taban-durum enerjisi elektron yoğunluğunun tek bir fonksiyoneliklidir.” Bu teorem taban-durum dalga fonksiyonu ve taban-durum elektron yoğunluğu arasında bire-bir haritalama olduğunu ifade eder ve adı geçen fonksiyonel kavramı fonksiyon kavramıyla yakından ilişkilidir. Bir fonksiyon, değişkenlerin değerini alır ve bu değişkenlerden tek bir sayı tanımlar. Örneğin, $f(x) = x^2 + 1$, tek değişkenli bir fonksiyondur. Fonksiyonel buna benzer, ancak o bir fonksiyonu alır ve fonksiyonlardan bir sayı tanımlar. Örneğin;

$$F[f] = \int_{-1}^1 f(x)dx \quad (4.3)$$

$f(x)$ fonksiyonunun bir fonksiyoneliklidir. Bu fonksiyoneli $f(x) = x^2 + 1$ olarak hesaplırsak, $F(f) = \frac{8}{3}$ elde ederiz (Sholl and Steckel, 2012). DFT, taban durumunda dejenere olmamış bir molekül için, taban durum molekül enerjisini, dalga fonksiyonunu ve moleküle ait bütün elektronik özellikleri elektron olasılık yoğunluğuna ρ ’ ya bağlı olarak hesaplar (Hohenberg and Kohn, 1964). DFT modelinde olasılık yoğunluğu

$$\rho(\vec{r}) = \int d\vec{r}_i \psi_i^* \psi_i \quad (4.4)$$

ile ifade edilir. DFT metodunda enerji ifadeleri elde edilirken, elektron dağılımının V

hacimli bir küp içinde olduğu ve elektron yoğunluğunun $\rho = n/V$ ile veildiği bir sistemde n , $V \rightarrow \infty$ olduğu varsayımı yapılmıştır yani ρ sabit kabul edilmiştir. Bir molekülün elektronik enerjisi Born-Oppenheimer yaklaşımı ile kuantum mekaniksel olarak

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (4.5)$$

şeklinde yazılabilir (Atkins and Friedman, 2011). Burada E^T elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, E^V çekirdek- elektron çekimi ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisi, E^J elektron- elektron itme terimi (Coulomb) ve E^{XC} ise değiş tokuş ve korelasyon enerjisi olarak isimlendirilir. DFT modelinde E^T , E^V ve E^J enerjileri, HF modelindeki gibi aynen alınırken, değiş tokuş ve korelasyon enerjisi (E^{XC}), toplam elektron yoğunluk fonksiyonunun bir integrali olarak ($E_{XC}(\rho(\vec{r}))$) toplam enerji ifadesine eklenir (Mueller, 2007; van Leeuwen, 1994). Burada Hartree-Fock' ta olduğu gibi elektronlar açıkça etkileşmezler, bunun yerine ortalama bir yol ile etkileşimler göz önünde bulundurulur. Kohn- Sham orbitallerinin atomik orbitalerde tanımlanmasıyla tekrarlamalı olarak çözülmesi gereken denklemler elde edilir.

DFT metodu değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini hesaplamada iyi sonuçlar verirken, kinetik enerji değerleri için iyi sonuçlar vermez. HF metoduda korelasyon enerjisinde iyi sonuçlar vermezken kinetik enerji ifadesi için iyi sonuçlar verir. Bu durumda HF ve DFT metotlarının her ikisinin enerji ifadelerinin toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmasıyla karma (melez, hibrit) modeller türetilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklüleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır (Babur Şaş, 2014; Hohenberg and Kohn, 1964; Wolinski et al., 1990). Bu modellerden bazıları;

- Kinetik enerji fonksiyoneli: Hartree1928 (H28), Thomas- Fermi 1927 (TF27),
- Değişim enerji fonksiyoneli: Fock 1930 (F30), Dirac 1930 (D30), Becke 1988 (B88),
- Karşılıklı etkileşim enerji fonksiyoneli: Lee-Yang-Parr (LYP), Vosko-Will-Nusair (VWN), Perdew-Wang 1991 (PW91),

dır. Bu üç farklı enerji fonksiyonelleri çok sık karşılaşılan fonksiyonellerdir.

4.3.1. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonel teorisi

Karma modellerde HF ve DFT metodunda kullanılan enerji ifadeleri birleştirilerek yeni bir enerji ifadesi elde edilmektedir. Becke, değiş tokuş ve korelasyon enerjisi E^{XC} için,

$$E_{Karma}^{XC} = c_{HF}E_{HF}^X + c_{DFT}E_{DFT}^X \quad (4.6)$$

şeklinde bir karma model önerilmiştir. Burada c_{HF} ve c_{DFT} sabitlerdir. Bu model LYP (Lee-Yang-Parr) korelasyon enerjili ve üç parametrelili Becke karma modeli B3LYP dir. B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerjisi,

$$E_{B3LYP} = E^T + E^V + E^J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (4.7)$$

şeklinde verilir. Burada, E_{B3LYP} B3LYP enerjisi, E^T elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, E^V çekirdek-elektron etkileşim enerjisi ve E^J elektron- elektron itme terimi, E_{B3LYP}^{XC} B3LYP değişim-korelasyon enerjisini göstermektedir. Karma modeller arasında en iyi sonuç verenler BLYP ve B3LYP' dir (Parr, 1982; Miehlich et al., 1989; Becke, 1988; Gill, 1994).

4.3.2. Zamana bağlı yoğunluk foksiyonel teorisi (TD-DFT)

DFT' nin zamana bağlı uzantısı Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (TD-DFT) olarak adlandırılır. Zamana bağlı hesaplamalarla ilgili öncü çalışmaların ilki olan zamana bağlı Thomas- Fermi modeli 1933 yılında Bloch tarafından önerilmiştir. Zamana bağlı hesaplamalar ilk kez Zangwill ve Soven tarafından zamana bağlı Kohn- Sham hesaplamaları olarak gerçekleştirilmiştir (Zangwill and Soven, 1980). Ghosh ve Dep zamana bağlı potansiyel için Hohenberg- Kohn (HK) ve Kohn- Sham (KS) tarzı teoremleri zamana bağlı yoğunluk için formüle edip geliştirdiler (Ghosh and Deb, 1982). Modern TD-DFT Runge ve Gross tarafından (HK) teoreminin zamana bağlı benzeri olarak formüle edilmiştir (Runge and Gross, 1984). Bu modelde yoğunluğu tam olarak gerçek sistemin yoğunluğu ile aynı olan KS potansiyeli olarak bilinen zamana bağlı etkin bir potansiyel ortamında hareket eden birbirleriyle etkileşmeyen elektronların oluşturduğu kurgusal bir sistem tanımlanır.

TD-DFT yöntemi kullanılarak uyarılma enerjisinin hesabında ilk adım değişim kore-

lasyon enerjisi için bazı yaklaşımlar kullanılarak temel hal KS hesabının gerçekleştirilmesidir. Bunun sonucunda bir dizi KS özdeğeri ve KS orbitali elde edilir. Bu özdeğerler, sistemin uyarılmış enerji fonksiyonelleri değildir. Ancak bu değerler, uyarılmış hale ait olan değerlerle ilişkilidir. İkinci adımda, TD-DFT kuramının temel eşitliği çözülür. Bu eşitlikte değişim- korelasyon olarak bilinen ikinci bir fonksiyonel vardır. Bu adımlar diğer çekirdek konumları için tekrarlanır (Kohn and Sham, 1965; Bartolotti, 1986).

TD-DFT komplekslerin geçiş enerjilerinin hesaplanmasında çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunun yanında geçiş enerjilerinin hesaplanabilmesi için birçok yöntem geliştirilmiş olmakla birlikte TD-DFT yaklaşımı koordinasyon kimyacıları tarafından en çok tercih edilen yaklaşımdır. Çünkü hesaplama süresi katlanılabılır düzeyde, elde edilen sonuçlar ise tatmin edici doğruluktadır. Korelasyon metotlarının hesaplama süresi mevcut zaman donanımlarına rağmen çok uzundur ve çoğu zaman küçük moleküllerde tercih edilir.

4.4. Hesaplama Kullarılan Taban Setler ve Özellikleri

Taban set, teorik hesaplamaları kullanarak bir sistemdeki orbitallerin matematisel bir tanımıdır. Molekül orbitallerin yaklaşık olarak oluşturulabilmesi için moleküldeki her atoma bir grup temel fonksiyon karşılık getirilerek taban setler oluşturulur. Teorik bir hesaplama, teorik bir model ve bir taban setin birleşiminden oluşur. Kullanılan her bir model ve taban set çifti Schrödinger eşitliğinde farklı bir yaklaşımı temsil eder (Foresman and Frisch, 1993). Atom orbitallerini tanımlamak için birçok taban set önerilmiştir; Minimal taban setler, polarize taban setler, difüz fonksiyonları bunların başlıcalarıdır.

4.4.1. Minimal taban set

Taban setlerin en basit tipi, temel valans teorisinin orbitallerin her birini temsil etmek için bir fonksiyon kullanıldığı, her bir atom için ihtiyaç duyulan taban fonksiyonun minimum sayısını içeren minimal taban settir.

Minimal bir taban set olan STO-3G taban seti, 3 tane "ilkel gaussian" (İG)' nin toplamı bir STO ya karşılık gelir. Minimal bir taban setler herhangi bir atom için iç kabuk [core] ve değerlik kabuğundaki her tip orbital için birer tane olmak üzere gereken en az sayıda

temel fonksiyon içerir. H ve He için (1s orbitali) bir fonksiyon, Li' den Ne' ye kadar her biri için beş temel fonksiyon (1s, 2s ve 3 tane 2p orbitali), Na' dan Ar' a kadar her bir atom için dokuz fonksiyon içerir ve bu böyle devam eder. Örneğin, H_2O molekülü için minimal taban set yedi fonksiyondan oluşur bunlar, H için 1s orbitalini temsil eden iki taban fonksiyon ve O için $1s2s2p_x2p_y2p_z$ orbitallerinin her birini temsil eden birer taban fonksiyondur (Jensen, 2007).

4.4.2. Polarize taban set

Bir atomun temel halini tanımlamak için gerekli olandan daha fazla açısız momentum orbitallere ekleyerek onların şeklini değiştiren setler polarize temel setler olarak adlandırılırlar. Minimal taban setin bir eksikliğini, ana grup ağır atomlarına d tipi fonksiyonunu, hidrojen atomları için p tipi fonksiyonunu ve geçiş metalleri için f tipi fonksiyonu ilave etmesiyle giderilmiştir. Bölünen valans taban setleri, orbitali şeklini değiştirmeden boyutunun değişmesine izin verir. Polarize taban setleri, her bir atomun tanımına taban durum için gerekli olan açısız momentum orbitallerini ilave ederek sınırlamayı kaldırır. 6-31G(d), 6-31G(d,p) taban setleri polarize taban setlere örnek olarak gösterilebilir (Chatfield and Cramer, 2002).

Çoklu polarizasyon fonksiyonları içeren taban setlerde vardır. Örneğin 6-31G(2d) taban seti her bir ağır atom başına bir yerine iki d fonksiyonu ekler. 6-311++G(3df,3pd) taban seti, valans bölge fonksiyonlarının üç setini, hidrojen ve ağır atomlar üzerine difüz fonksiyonlarını ve çoklu polarizasyon fonksiyonlarını (ağır atomlara 3d, 1f fonksiyonlarını ve hidrojen atomlarına 1d, 3p fonksiyonlarını) ekler (Jensen, 2007).

4.4.3. Difüz fonksiyonlu temel setler

Orbitallerin uzayda daha geniş yer işgal etmesine izin veren ve s- ve p- fonksiyonlarından daha büyük olan temel setler, difüz fonksiyonlu temel setler olarak adlandırılır. Difüz fonksiyonlu taban setler elektronların göreceli olarak çekirdekten uzak oldukları sistemler için önemlidir. Örneğin, ortaklanmamış elektronu olan moleküller, negatif yüklü sistemler (anyonlar), düşük iyonizasyon potansiyeli olan sistemler gibi sistemler için önemli bir settir.

Difüz fonsiyonları “+” ile sembolize edilir. 6-31+G(d) taban seti, 6-31G(d) taban setinin ağır atomlarına difüz fonsiyonların eklenmiş halidir. 6-31++G(d), hidrojen atomlarına da difüz fonsiyonların eklendiğini gösterir. Farklı temel fonsiyonların kullanılması ile farklı enerji değerleri bulunur (Jensen, 2007; Chatfield and Cramer, 2002).

4.4.4. Yüksek açısız momentum taban setleri

Yüksek açısız momentum taban setler, üçlü zeta taban set için polarizasyon fonsiyonlarını her atoma ilave eder. Örneğin, 6-31G(2d) taban seti iki d fonsiyonunu bir atom yerine her bir atoma ilave eder, oysa 6-311++G(3df,3pd) taban seti, valans bölge fonsiyonunun üç setini içerir. Böyle taban kümeler, elektron korelasyon metotlarındaki elektronlar arası etkileşimi tanımlamak için faydalıdır ve HF hesaplamaları için genellikle ihtiyaç duyulur. Bunlar, ağır atomlar ve hidrojenlerdeki difüz fonsiyonları, çoklu polarizasyon fonsiyonları, ağır atomlardaki 3d fonsiyonları ve 1f fonsiyonu, hidrojen atomlarındaki 3p fonsiyonları ve 1d fonsiyonlarıdır.

Bazı büyük taban setler atomların periyodik tabloda buldukları yerlere bağlı olarak ağır atomlar için farklı polarizasyon fonsiyonları kullanır. Örneğin, 6-311+(3df,2df,p) taban seti periyodik tabloda ikinci ve daha yüksek sıradaki ağır atomlara 3d ile 1f fonsiyonlarını, ilk sıradaki ağır atomlarına 2d ile 1f fonsiyonlarını ve hidrojen atomlarına ise 1p fonsiyonunu ekler (Jensen, 2007; Chatfield and Cramer, 2002).

4.4.5. Bağımsız atomik orbital (GIAO)

NMR spektrumundaki kimyasal kaymalar için GIAO uygulamaları, ilk olarak Ditchfield tarafından başlatılmıştır (Ditchfield, 1972). DFT yöntemiyle beraber uygulamalarına ise Schreckenbach ve Zieger öncülük etmiştir (Schreckenbach and Ziegler, 1995, 1997). DFT, değişim-korelasyon etkilerini bulduğundan, büyük sistemler ve geçiş metallerini içeren sistemler için oldukça kolay uygulanır. Aynı öneme sahip olan diğer bir özellik yalnız DFT’ nin başardığı göreceli etkilerin göz önüne alınmasıdır (Kaupp et al., 2006; Ośmiałowski et al., 2001).

GIAO yaklaşımı, atomik orbitaller için yerel ayar orjinlerinin seçimini içerir. Bunun anlamı özellikle, atomik orbitallerde merkezlenmiş karşılığı olan çekirdek ayar orjinini olarak

seçilir.

4.4.6. Kutuplanabilir süreklilik modeli (PCM)

İlk olarak Tomasi ve arkadaşları tarafından önerilen (Miertu., 1981; Miertus- Tomasi, 1982) PCM (Polarizable Continuum Model) yöntemi çözücü etkileşimlerini modellemek için en çok kullanılan metottur. Bu yöntem çözünen molekül için bir moleküler yüzey tanımlar ve çözücü ile etkileşimini hesaplar. PCM teorisi üzerine yeni yaklaşımlar kullanılarak farklı hesaplama yöntemleri geliştirilmiştir. PCM yöntemlerinde çözücü dielektrik ortam ya da bir iletken olarak kabul edilir. Yani, hesaplama yapılırken çözücü molekülleri değil çözücünün dielektrik sabiti, yüzey gerilimi ve yoğunluğu gibi özelliklerinin ortalama etkisi göz önüne alınır ve çözücü uç (probe) küreleri tanımlanır. Küreler çok küçük hayali uçlardır ve çözünenle bu uçların etkileşime girdikleri kabul edilir.

Bu çalışmada PCM metodunun iki alt kolu olan C-PCM ve I-PCM metodları kullanılarak UV hesaplamaları yapılmıştır.

4.4.7. C-PCM metotları

Barone ve Cossi 1998 yılında Klamt'ın 1993 te ortaya attığı devamlı iletken metal fikrini COSMO (Conductor-like screening model) (Leach, 2001) temel alarak elektrostatik problemler için sıradışı bir çözüm ürettiler (Cances et al., 1997; Klamt and Schüürmann, 1993)(Jensen, 1999). C-PCM modelinin en önemli yönü molekülü çevreleyen çözücüyü dielektrik sabiti kullanılan sınır yüzeyi yerine bir iletken metal gibi düşünmesidir. Bu varsayım ile çevrenin bir iletken olarak modellenmesi elektrostatik hesaplamalar ve düzeltmeleri kolaylaştırır (Chipman, 2002).

4.4.8. I-PCM metotları

Bu metot diğerlerinden farklı olarak moleküler yüzeyi belirlemek için van der Waals yarıçaplarını genişletmez. Onun yerine eş elektron yoğunluğunu kullanır (Foresman et al., 1996). IPCM metodu çözünen molekülün elektron yoğunluğunu hesaplar ve çözücü etkisi için sabit parametreler kullanır. Bu metoda statik eş yoğunluk-PCM metoduda denir.

4.5. Geometri optimizasyonu ve PES

Tüm hesaplamalar moleküler sistem belirli bir geometride iken yapılır. Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve buna bağlı özelliklerinde değişikliklere neden olur. Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucu oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı, potansiyel enerji yüzeyi (PES) olarak tanımlanır. Bir molekül için potansiyel enerji eğrileri veya yüzeyi bilinirse denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulunabilir. Bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi 3N-6 boyuta sahiptir (doğrusal moleküllerde 3N-5). Sonuç olarak, bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi çok sayıda minimum ve maksimum içerir bu minimumlara .lokal minimum. denir, lokal minimumların en düşük enerjili olanına global minimum adı verilir. Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı konformasyonlara veya izomerlere karşılık gelir. Potansiyel enerji yüzeyinde, bir yönde yerel minimum diğer yönde ise yerel maksimum olan noktalar vardır, bunlara merdiven noktaları (saddle point) denir. Merdiven noktaları iki kararlı yapı arasındaki geçiş haline karşılık gelir.

Kullanılan paket programlarda optimizasyon için molekülün başlangıç geometrisi Kartezyen koordinat veya iç koordinat (z-matrisi) cinsinden girilir, hesaplama için temel set seçilir ve optimizasyon başlatılır. Optimizasyon algoritmalarının çoğu kuvvet sabitleri matrisi olarak bilinen Hessian matrisini de hesaplar veya tahmin eder. Program potansiyel enerji yüzeyini dolaşır, enerji ve gradyenti hesaplar ve hangi yöne ne kadar gidileceğine karar verir. Gradyent yüzey boyunca mevcut noktaların eğimini belirler. Her bir çevrimde gradyentin büyüklüğüne bağlı olarak geometri değişir ve bu hesaplamalar minimum bir değere ulaşıncaya kadar tekrarlanır. Yani hesaplanan geometride gradyent vektörü sıfır ve bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir bir değer ise optimizasyon tamamlanmış olur.

5. MATERYAL ve METOD

5.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Teknik ve Cihazlar

Bu çalışmada kullanılan 2A4KİBA ve 4A2KİBA molekülleri Sigma- Aldrich firmasından temin edildi. % 99 oranında saflığa sahip bu moleküller herhangi bir arıtma işlemine tabi tutulmaksızın kullanıldı. Bu moleküllerin FT-IR spektrumları KBr disk tekniği kul-

lanılarak Perkin Elmer FT-IR System Spectrum BX spektrometresi ile $400 - 4000\text{cm}^{-1}$ bölgesinde kaydedildi. FT-Raman spektrumları 1064 nm dalga boyunda Nd:YAG lazeri kullanılarak Bruker RFS 100/SFT-Raman spektrometresinde $50 - 4000\text{cm}^{-1}$ aralığında kaydedildi. ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları DMSO çözücüsünde Bruker Ultra Shield 400 Plus NMR spektrometresinde alındı. Ultraviole görünür bölge spektrumları Perkin Elmer Lambda 20 spektrofotometresinde $190-450\text{ nm}$ aralığında dört farklı çözücü içerisinde alındı. Çözücünün değişen polaritesinin elektronik geçişler üzerindeki etkisi incelendi.

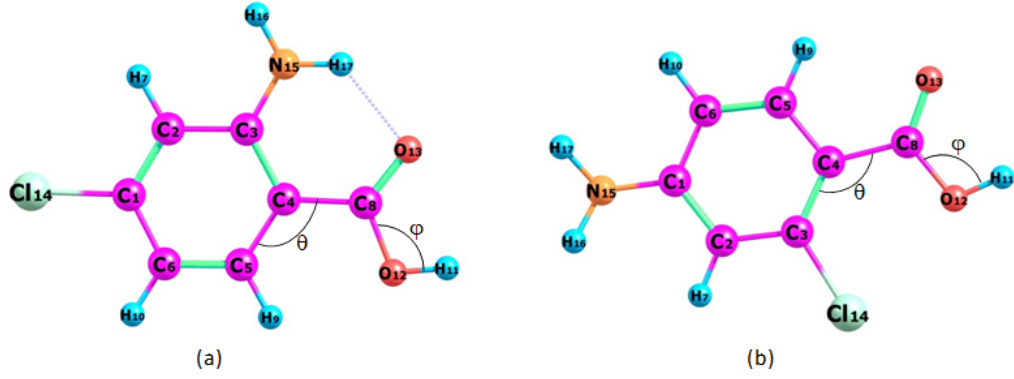
5.2. Teorik Çalışmalarda Kullanılan Teknikler

Teorik hesaplamalar için Gaussian 09 paket programı kullanıldı. Potansiyel enerji yüzey hesaplamaları, yoğunluk fonksiyon teori (DFT) B3LYP metodu ve 6-31G(d) temel seti kullanılarak yapıldı. En kararlı durum enerjisi belirlenerek DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) temel setinde gaz fazında geometrik optimizasyon ve frekans hesaplamaları yapıldı. En kararlı durum için teorik frekansların bütün atamaları potansiyel enerji dağılımı (PED) VEDA 4 programı ile yapıldı. ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma hesaplamaları aynı temel sette bağımsız atomik orbital yöntemi (GIAO) PCM metodu ve DMSO çözücüsü içerisinde alındı. UV-Görünür bölge hesaplamaları için zamana bağlı yoğunluk fonksiyon teorisi (TD-DFT) seviyesinde C-PCM ve I-PCM metodları kullanılarak hesaplandı. Elektronik özellikler, dolu olan en yüksek enerjili orbital (HOMO), boş olan en düşük orbital (LUMO) enerjileri, dipol moment, polarizabilite, hiper polarizabilite hesaplamaları için B3LYP/6-311++G(d,p) temel seti I-PCM metodu kullanıldı.

Gözlenen spektrumlar teorik spektrumlarla karşılaştırılarak ilgili tablolarda sunuldu.

6. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu bölümde, tez kapsamında ele alınan 2-amino 4-kloro benzoik asit(2A4KİBA) ve 4-amino 2-kloro benzoik asit(4A2KİBA) moleküllerinin geometrik, elektronik ve spektroskopik özelliklerinin kuantum fiziksel hesaplamalarının sonuçları deneysel hesaplamalar ile karşılaştırılarak bir değerlendirme yapılacaktır. Potansiyel enerji yüzey (PES) hesaplaması ve optimizasyon sürecine, Abeer Mohamed Farag ve arkadaşları tarafından sentezlenen 2A4KİBA molekülünün ve Muneeb Hayat Khan ve arkadaşları tarafından sentezlenen 4A2KİBA molekülünün deneysel olarak gözlenen kristalografik geometrileri başlangıç kabul edilerek üç boyutlu yaklaşık geometrileri GaussView programında çizilmesi ve hesaplamaların yapıldığı Gaussian 09W paket programında giriş verileri olarak kullanılmasıyla başlanmıştır (Farag et al., 2011; Khan et al., 2011) .



Şekil 6.1. (a)2A4KİBA (b) 4A2KİBA moleküllerinin dizimimleri ve döndürme açıları

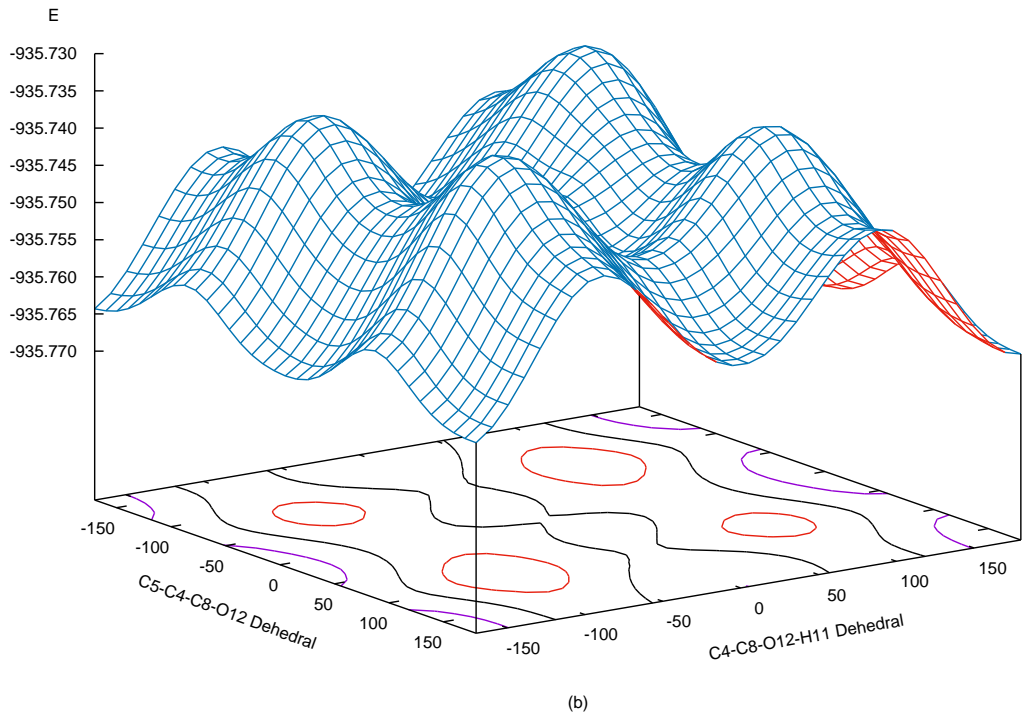
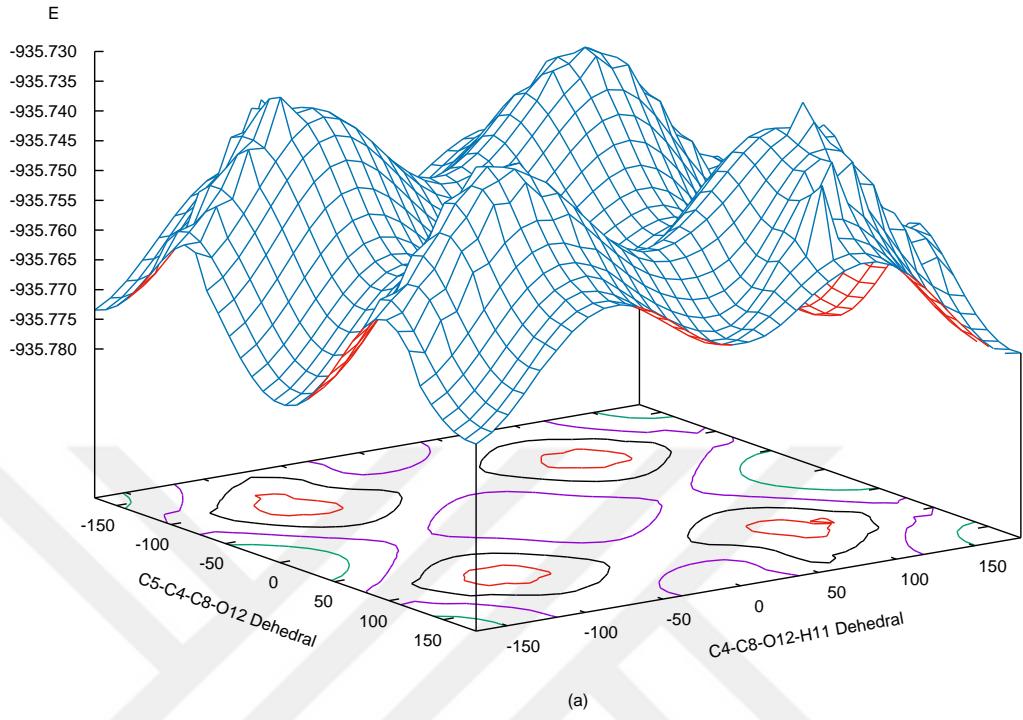
6.1. Potansiyel Enerji Yüzeyi Hesaplama Sonuçları

2A4KİBA ve 4A2KİBA molekülleri için üç boyutlu konformasyon analizi çalışmaları DFT(B3LYP)/6-31G(d) temel seti kullanılarak hesaplandı. Potansiyel enerji yüzey değerleri her iki molekül için dihedral açıların [$\theta(C5-C4-C8-O12)$ ve $\varphi(C4-C8-O12-H11)$]’ye 36 değer verildi, yani dihedral açıları, 180° den -180° ’ye kadar 10° adımlarla olan θ değeri için, φ dihedral açısı 180° den -180° ’ye kadar 10° artırıldı. Toplam potansiyel enerji değeri $36^2 = 1296$ noktada hesaplandı. Şekil 6.1 (a) ve (b) de moleküllerin döndürme açıları, Şekil 6.2 de moleküllerin enerjiye bağlı dihedral açıların değişiminin üç boyutlu grafiği (PES) verilmiştir. Yapılan hesaplama sonucunda 2A4KİBA ve 4A2KİBA moleküllerinin en kararlı durum enerjileri sırasıyla 956.7790 a.u. ve 956.7650 a.u. olarak hesaplandı.

6.2. Geometri Parametreleri

Potansiyel enerji yüzey taraması yapılan her iki molekül için en kararlı durum enerjilerine sahip molekül dizilimleri başlangıç kabul edilerek DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak optimizasyon işlemleri gerçekleştirildi. Farag ve arkadaşları tarafından sentezlenen 2A4KIBA ve Khan ve arkadaşları tarafından sentezlenen 4A2KIBA moleküllerinin X-ışını difraksiyonu metodu kullanılarak elde edilen deneysel geometrik parametreler ile teorik hesaplama sonuçları karşılaştırmalı olarak ve korelasyon katsayıları Çizelge 6.1 de sunuldu.





Şekil 6.2. (a) 2A4KIBA (b) 4A2KIBA molekülleri için potansiyel enerji yüzeyi haritası

Çizelge 6.1. 2A4KİBA ve 4A2KİBA moleküllerinin deneysel ve kuramsal geometri parametreleri

2A4KİBA			4A2KİBA		
Atomlar	X-Ray (1)	B3LYP 6-311++G(d,p)	Atomlar	X-Ray (2)	B3LYP 6-311++G(d,p)
bağ uzunlukları					
Cl14- C1	1,74 (7)	1,78	Cl14-C3	1,73(2)	1,76
O13-C8	1,24 (9)	1,22	O13-C8	1,23 (3)	1,21
O12-C8	1,32 (9)	1,36	O12-C8	1,30 (3)	1,35
O12-H11	0,85 (16)	0,968	O12-H11	0,82(3)	0,97
N15-C3	1,36 (9)	1,36	N15-C1	1,39 (3)	1,38
N15-H16	0,85 (16)	1,005	N15-H16	0,85(3)	1,01
N15-H17	0,83 (17)	1,011	N15-H17	0,86(3)	1,01
C1-C6	1,39 (10)	1,40	C1-C6	1,39 (3)	1,41
C1-C2	1,37 (10)	1,38	C1-C2	1,39 (3)	1,40
C6-H10	0,93	1,08	C6-H10	0,93	1,08
C6-C5	1,38 (10)	1,38	C6-C5	1,38 (3)	1,38
C5-H9	0,93	1,08	C5-H9	0,93	1,08
C5-C4	1,41 (9)	1,41	C5-C4	1,40 (3)	1,41
C4-C8	1,47 (10)	1,47	C4-C8	1,48 (3)	1,49
C4-C3	1,42 (9)	1,43	C4-C3	1,40 (3)	1,41
C3-C2	1,41 (10)	1,41	C3-C2	1,38 (3)	1,39
C2-H7	0,93	1,083	C2-C7	0,93 (3)	1,08
R^2	0,9722		R^2	0,9784	
bağ açıları					
C8-O12-H11	107,80(11)	106,35	C8-O12-H11	108(2)	105,91
C3-N15-H16	123,20(10)	120,03	C1-N15-H16	117,7(19)	117,7
C3-N15-H17	117,90(12)	118,84	C1-N15-H17	117(2)	118
Cl14-C1-C6	118,99(5)	118,88	Cl14-C3-C2	115,19(18)	115,06
Cl14-C1-C2	118,00(5)	118,8	Cl14-C3-C4	123,03(18)	123,65
C2-C3-C4	118,28(6)	118,19	C2-C3-C4	121,80(2)	121,29
C3-C2-C1	119,92(6)	120,31	C3-C2-C1	120,30(2)	121,09
C2-C1-C6	123,01(6)	122,32	C2-C1-C6	119,0(2)	118,38
N15-C3-C4	123,17(6)	122,31	N15-C1-C6	120,80(2)	121,01
N15-C3-C2	118,55(6)	119,49	N15-C1-C2	120,20(2)	120,57
C1-C6-C5	117,38(6)	117,74	C1-C6-C5	120,0(2)	119,86
C6-C5-C4	121,95(7)	122,22	C6-C5-C4	122,50(2)	122,94
C5-C4-C8	119,34(6)	120,47	C5-C4-C8	118,90(2)	114,91
C3-C4-C8	121,20(6)	120,30	C3-C4-C8	124,50(2)	128,64
C3-C4-C5	119,45(6)	119,22	C3-C4-C5	116,50(2)	116,44
O13-C8-C4	123,38(7)	125,84	O13-C8-C4	123,80(2)	123,34
O12-C8-C4	114,92(6)	113,87	O12-C8-C4	114,00(2)	115,53
O12-C8-O13	121,70(7)	120,30	O12-C8-O13	122,10(2)	121,13
C3-C2-H7	120	120,10	C3-C2-H7	120	118,91
C1-C2-H7	120	120,31	C1-C2-H7	120	119,99
H16-N15-H17	117,70(15)	120,27	H16-N15-H17	112(3)	114,44
R^2	0,8776		R^2	0,8802	
dihedral açılar					
N15-C3-C2-C1	178,90(7)	179,02	N15-C1-C2-C3	-180,0(2)	177,75
C4-C3-C2-C1	-1,19(11)	-0,17	C4-C3-C2-C1	1,10(3)	0,003
C3-C2-C1-C6	0,96(12)	-0,04	C3-C2-C1-C6	-2,50(3)	0,036
C3-C2-C1-Cl14	-177,87(6)	-179,99	C1-C2-C3-Cl14	179,44(17)	179,80
C2-C1-C4-C5	-0,05(12)	-0,14	C2-C3-C4-C5	0,40(3)	0,02
Cl14-C1-C4-C5	178,77(6)	-179,90	Cl14-C3-C4-C5	-179,00(17)	-179,76
C1-C6-C5-C4	-0,59(12)	-0,03	C1-C6-C5-C4	-1,0(4)	0,12
C6-C5-C4-C3	0,33(11)	-0,03	C6-C5-C4-C3	-0,50(3)	-0,08
C6-C5-C4-C8	-178,31(7)	179,36	C6-C5-C4-C8	176,50(2)	179,99
N15-C3-C4-C5	-179,53(8)	-178,89	N15-C1-C6-C5	179,90(2)	-177,80
C2-C3-C4-C5	0,57(11)	0,28	C2-C1-C6-C5	2,50(3)	-0,10
N15-C3-C4-C8	-0,92(12)	1,57			
C2-C3-C4-C8	179,18(7)	-179,26	C2-C3-C4-C8	-176,40(2)	179,94
C5-C4-C8-O13	174,64(7)	-179,96	C5-C4-C8-O13	-172,30(2)	-179,02
C3-C4-C8-O13	-3,97(12)	0,58	C3-C4-C8-O13	4,40(4)	1,057
C5-C4-C8-O12	-5,06(11)	0,89	C5-C4-C8-O12	7,80(3)	0,88
C3-C4-C8-O12	176,34(7)	-179,57	C3-C4-C8-O12	-175,40(2)	-179,04

Her iki molekülü ele algımızda benzoik asit molekülüne klor (Cl) atomu bir numaralı karbon (C1) atomundan bağlandığında (2A4KİBA) Cl-C1 bağ uzunluğu 1.7764 Å iken üç numaralı karbon (C3) atomundan bağlandığında (4A2KİBA) Cl-C3 bağ uzunluğu 1.7555 Å olarak hesaplandı. Benzer şekilde yapıya amin grubu üç numaralı (C3) atomundan bağlandığında (2A4KİBA) N15-C1 bağ uzunluğu 1.3598 Å, C1 atomundan

bağlanğında N15-C1 bağ uzunluğđ 1.3801 Å olarak hesaplandı. Her iki yapı da incelendiğinde molekülere ait en büyük bağ uzunluklarının karbon atomuna bağı klor atomları arasında olduğu, yapılarıdaki en kısa bağında 15 numaralı azot atomu ile ilgili carbon atomu arasında olduğu gözlenmiştir. Bu durum benzoik asit halkasına bağı olan amin kısmının, ilgili karbon atomlarının üzerindeki elektronlarla etkileşerek bağ uzunluğunu değıştirdiğini göstermektedir.

Benzoik asit halkası incelendiğinde C3-C4 bağının en uzun bağ olduğu, en kısa bağın ise klor atomuna bağı carbon atomları ile C2 atomu arasında olduğu gözlenmiştir. Bu da benzoik asitlere eklenen atom yada atom gruplarının aromatik halkadaki bağ uzunluklarını etkilediğini göstermektedir. Bağ açıları ve dihedral açıların durumları incelendiğinde de benzoik asitlere substitüe atom yada atom gruplarının aromatik halkadaki bağ açılarını ve dihedral açıları etkilediğı gözlenmektedir. Deneysel ve teorik hesaplamalar birbirleri ile uyum içindedir.

Çiftlenmemiş elektron çifti taşıyan, yüksek elektronegatiflikte bir atoma bağı bir H atomu, aynı yada komşu molekülün yüksek elektronegatiflikte bir atomu tarafından eş zamanlı çekildiğinde bir hidrojen bağı oluşur. NBO analizi sonucunda bulunan kararlılık enerjisi olan E(2) değıeri elektron alıcı ve elektron vericiler arasında bir etkileşim olduğunu gösterir. 2A4K1BA molekülü için yapılan NBO analizi sonucunda serbest değıerlik elektron çifti olan LP(1) ve LP(2) değıerleri sırasıyla 1.80 ve 5.21 kkal/mol olarak hesaplandı. Hesaplama sonucunda O13 atomu ve H17 atomu arasındaki etkileşimden dolayı H16-N15-H17 bağ açısı 4A2K1BA molekülü için 114.44° iken, 2A4K1BA molekülü için 120.2671° olarak hesaplandı.

6.3. Titreşim Spektrumları ve Atamaları

Bu bölümde 2A4K1BA ve 4A2K1BA moleküllerinin FT-IR ve FT-Raman deneysel teknikleriyle elde edilen ve teorik olarak hesaplanan titreşim spektrumları değerlendirilerek, titreşim atamaları üzerinde duruldu. Frekans değerleri DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) temel setinde hesaplandı ve potansiyel enerji dağılımına (PED) göre atamaları yapıldı. Deneysel değerler ile kuramsal değerler karşılaştırılarak korelasyon katsayıları hesaplandı ve Çizelge 6.2 ve 6.3 de sunuldu. Hesaplanan dalga sayıları değerlerini deneysel değerlere yaklaştırmak için bir ölçeklendirme faktörü kullanılmıştır. 6-311++G(d,p) temel seti için 4000 den 1700 cm^{-1} e kadar 0.958, 1700 cm^{-1} den düşük frekanslarda 0.953 olarak kullanıldı (Sundaraganesan et al., 2005). Çizelgelerin son sütununda her bir molekül için potansiyel enerji dağılımı (PED) atamaları yer almaktadır. Atamalar yapılırken PED değeri %10' nun üzerinde olan titreşimler değerlendirildi.

Çizelge 6.2. 2A4KİBA molekülünün deneysel ve teorik dalga sayıları ve atamalar

Kuramsal		Deneysel		PED(%10)
DFT	DFT/ölçekli ^a	IR	Raman	
102	98			$\tau_{OCCC}(64) + \tau_{CCCC}(12)$
199	191			$\tau_{CCCC}(23) + \tau_{OCCC}(22) + \tau_{HNCC}(20) + \gamma_{CCCC}(12)$
203	194		208	$\delta_{CCC}(44) + \delta_{OCC}(13) + \delta_{CICC}(34)$
275	264		239	$\tau_{CCCC}(60) + \tau_{HNCC}(15)$
296	284		281	$\tau_{CCCC}(69)$
321	307		301	$\delta_{CCC}(36) + \delta_{OCC}(13) + \delta_{NCC}(12) + \delta_{CICC}(11)$
356	341		343	$\delta_{CCC}(39) + \nu_{CCL}(11)$
405	388			$\delta_{NCC}(42) + \delta_{OCC}(26)$
454	435	437	440	$\tau_{CCCC}(43) + \gamma_{CCCC}(16)$
498	477		498	$\delta_{CCC}(12) + \delta_{OCC}(12) + \nu_{CCL}(24)$
541	518	504	545	$\delta_{OCO}(19) + \delta_{OCC}(19) + \delta_{NCC}(17)$
583	559	552		$\tau_{HOCC}(86)$
609	584	585	577	$\delta_{CCC}(35) + \nu_{CC}(10)$
626	600			$\tau_{HNCC}(28) + \gamma_{NCCC}(23) + \gamma_{CCCC}(20) + \tau_{CCCC}(13)$
637	610		637	$\tau_{HNCC}(62)$
691	662		689	$\delta_{OCO}(27) + \delta_{CCC}(22) + \nu_{CCL}(12)$
715	685	693		$\tau_{CCCC}(37) + \gamma_{OCCO}(19) + \tau_{HCCC}(17) + \gamma_{CCCC}(14)$
754	722		731	$\nu_{CC}(25) + \delta_{OCO}(11) + \delta_{CCC}(10)$
787	754	760	769	$\tau_{HCCC}(70) + \gamma_{HCCC}(16)$
833	798	811		$\gamma_{OCCO}(44) + \tau_{HCCC}(32) + \gamma_{CCCC}(12)$
859	823	849		$\tau_{HCCC}(50) + \tau_{NCCC}(19)$
924	885	918		$\delta_{CCC}(42) + \nu_{CCL}(17) + \nu_{NC}(13)$
980	939	950		$\tau_{HCCC}(71) + \tau_{CCCC}(16)$
1061	1016			$\nu_{CC}(22) + \delta_{HNC}(27) + \delta_{CCC}(10)$
1089	1044	1043		$\nu_{OC}(44) + \delta_{CCC}(22) + \delta_{HNC}(13)$
1118	1071	1097	1101	$\nu_{CC}(35) + \delta_{HCC}(21) + \delta_{HNC}(15)$
1175	1126		1168	$\delta_{HCC}(53) + \nu_{CC}(12)$
1212	1161	1158	1150	$\delta_{HOC}(39) + \nu_{CC}(20)$
1301	1246	1249	1243	$\nu_{CC}(24) + \nu_{NC}(24) + \delta_{HCC}(15) + \delta_{HOC}(12)$
1311	1256	1315	1303	$\delta_{HCC}(66)$
1355	1298	1344	1333	$\nu_{CC}(33) + \delta_{HOC}(12) + \delta_{HCC}(12)$
1386	1328			$\nu_{CC}(21) + \nu_{OC}(12) + \nu_{CC}(15) + \delta_{HOC}(15) + \delta_{OCO}(10)$
1452	1391	1427	1413	$\nu_{NC}(22) + \nu_{CC}(16) + \delta_{HCC}(52)$
1508	1445	1483	1480	$\delta_{CCC}(12) + \nu_{CC}(10)$
1568	1502	1550	1553	$\nu_{CC}(43) + \delta_{HCC}(12)$
1617	1549	1585		$\nu_{CC}(32) + \delta_{HNH}(24) + \delta_{HCC}(12)$
1646	1577	1611	1630	$\delta_{HNH}(56) + \nu_{CC}(13) + \nu_{NC}(11)$
1716	1644	1666		$\nu_{OC}(68)$
3168	3115	2945		$\nu_{CH}(97)$
3186	3131	3000		$\nu_{CH}(96)$
3199	3145	3057		$\nu_{CH}(93)$
3511	3452	3384		$\nu_{NH}(93)$
3674	3611			$\nu_{NH}(93)$
3689	3626	3501		$\nu_{OH}(100)$
R^2		0,9981	0,9988	

^a(Sundaraganesan et al., 2005)

Çizelge 6.3. 4A2KİBA molekülünün deneysel ve teorik dalga sayıları ve atamalar

Kuramsal		Deneysel		PED(%10)
DFT	DFT/ölçekli ^a	IR	Raman	
91	87			$\tau_{CCCC}(83)$
179	171			$\tau_{CCCC}(43) + \tau_{OCCC}(10) + \gamma_{CCCC}(27)$
205	196		215	$\tau_{CCCC}(86)$
246	236		257	$\delta_{CCC}(63) + \delta_{OCC}(11)$
282	271			$\delta_{CCC}(54) + \delta_{NCC}(20)$
330	316		302	$\tau_{CCCC}(66) + \tau_{HCCN}(10)$
358	343			$\delta_{CCC}(29) + \delta_{OCC}(21) + \nu_{CIC}(12) + \nu_{CC}(14)$
386	370		387	$\delta_{CCC}(12) + \delta_{NCC}(28) + \delta_{OCC}(19)$
418	401			$\tau_{HNCC}(96)$
440	422	413	419	$\nu_{CIC}(32) + \delta_{CCC}(13) + \delta_{NCC}(14)$
457	438	440		$\tau_{CCCC}(47) + \gamma_{NCCC}(11) + \gamma_{HCCN}(11)$
551	528		552	$\delta_{HOC}(38) + \delta_{OCC}(29) + \delta_{NCC}(13)$
564	540			$\delta_{CCC}(71) + \delta_{CCCC}(11)$
607	581		607	$\delta_{OCO}(39) + \delta_{CCC}(30)$
611	585		637	$\tau_{HOCC}(21) + \gamma_{NCCC}(36) + \tau_{CCCC}(24)$
701	672	646		$\delta_{CCC}(45) + \tau_{CCCC}(13) + \gamma_{OCOC}(17)$
703	673		693	$\nu_{CIC}(12) + \delta_{CCC}(15) + \tau_{CCCC}(45)$
744	713	692		$\nu_{OC}(15) + \nu_{CC}(18) + \delta_{OCO}(23) + \delta_{CCC}(21)$
784	751		771	$\gamma_{OCOC}(57) + \tau_{HCCN}(21)$
840	805	789		$\tau_{HCCN}(62) + \gamma_{OCOC}(44)$
857	821	847		$\tau_{HCCN}(71)$
917	879	911	913	$\nu_{CC}(44) + \nu_{CIC}(19) + \nu_{NC}(14)$
990	949	965	970	$\tau_{HCCN}(79)$
1045	1001		1034	$\delta_{HNC}(19) + \delta_{CCC}(29)$
1084	1038	1036	1092	$\delta_{HNC}(52)$
1126	1078		1122	$\nu_{CC}(15) + \nu_{uOC}(43) + \delta_{HCC}(10)$
1160	1112	1137	1155	$\delta_{HCC}(66)$
1216	1165	1165	1235	$\delta_{HOC}(40) + \nu_{CC}(13)$
1272	1219	1244	1288	$\delta_{HCC}(47) + \nu_{CC}(16)$
1330	1274		1321	$\nu_{CC}(47) + \nu_{NC}(15) + \delta_{HCC}(11)$
1342	1285	1286		$\nu_{CC}(38) + \nu_{NC}(23) + \delta_{HCC}(14)$
1376	1318	1325		$\nu_{OC}(17) + \nu_{CC}(15) + \delta_{HOC}(29) + \delta_{OCO}(13)$
1456	1395	1405	1460	$\nu_{CC}(43) + \delta_{HCC}(28)$
1526	1462		1524	$\delta_{CCC}(20) + \delta_{CCC}(20) + \nu_{NC}(10)$
1586	1519	1500		$\nu_{CC}(59)$
1641	1572	1597	1598	$\nu_{CC}(41) + \delta_{HNH}(24) + \delta_{HCC}(13)$
1664	1594	1630	1619	$\delta_{HNH}(67) + \nu_{CC}(14)$
1757	1683	1670	1667	$\nu_{OC}(81)$
3170	3116	2808		$\nu_{CH}(100)$
3188	3134	2865		$\nu_{CH}(97)$
3205	3151	2987		$\nu_{CH}(94)$
3590	3529	3210		$\nu_{NH}(100)$
3696	3633	3338		$\nu_{NH}(100)$
3759	3695	3425		$\nu_{OH}(100)$
R^2		0,9971	0,9977	

^a(Sundaraganesan et al., 2005)

4A2K1BA moleküllerinin DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) temel setiyle hesaplanan ve deneysel FT-IR ve FT-Raman spektrumları sırasıyla Şekil 6.3, 6.6 de sunuldu.

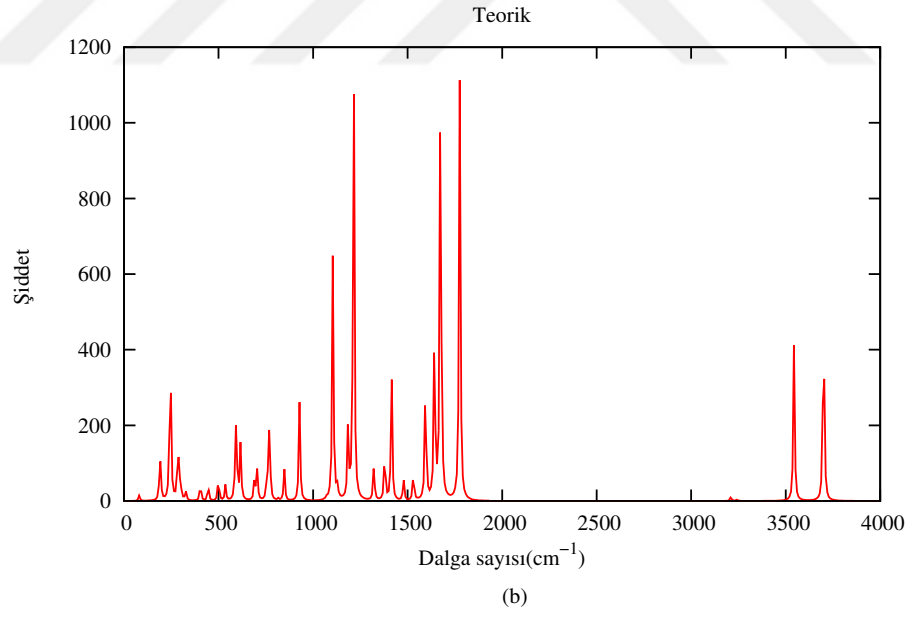
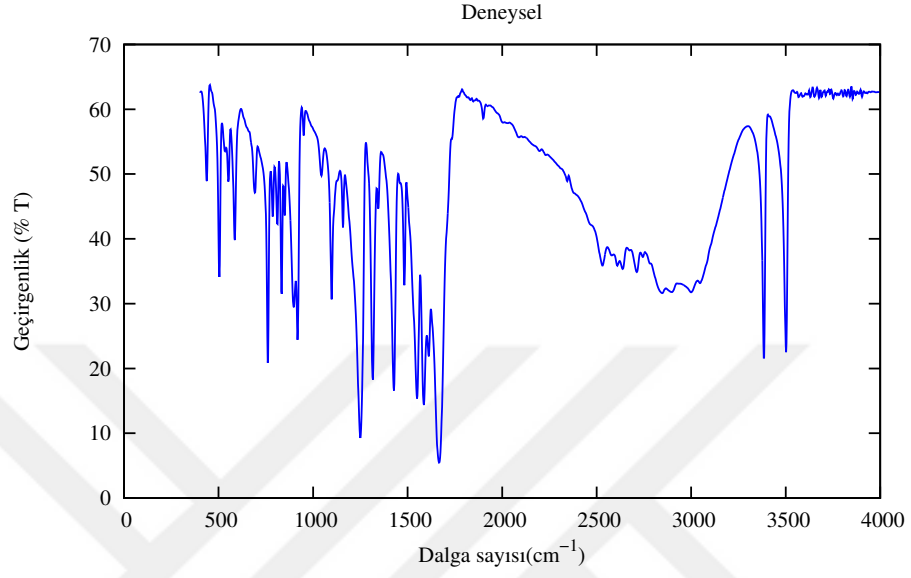
6.3.1. $C - NH_2$ titreşimleri

$C - NH_2$ simetrik ve asimetrik titreşim bantları yaklaşık olarak 3520 ve 3320 cm^{-1} aralığında gözlenir (Gauglitz and Vo-Dinh, 2003). Bu çalışmada 2A4K1BA molekülü için asimetrik titreşim bandı 3611 cm^{-1} de simetrik gerilme bandı 3452 cm^{-1} de hesaplanırken IR spektrumunda simetrik titreşim bandı 3384 cm^{-1} de gözlenmiştir. 4A2K1BA molekülü için ise asimetrik ve simetrik titreşim bantları sırasıyla 3633 ve 3529 cm^{-1} de hesaplanırken IR spektrumlarında 3425 ve 3338 cm^{-1} de gözlenmiştir. NH_2 makaslama hareketi bandı karakteristik bir banttır ve 1600 cm^{-1} de gözlenir (Sundaraganesan et al., 2007b). 2A4K1BA ve 4A2K1BA molekülleri için 1577 ve 1594 cm^{-1} de hesaplanırken IR spektrumunda 1611 ve 1630 cm^{-1} Raman spektrumunda 1630 ve 1619 cm^{-1} de gözlenmiştir. $C - NH_2$ düzlem dışı açılı bükülmesi bandı 2A4K1BA ve 4A2K1BA molekülleri için sırası ile 610 ve 401 cm^{-1} de hesaplanmıştır.

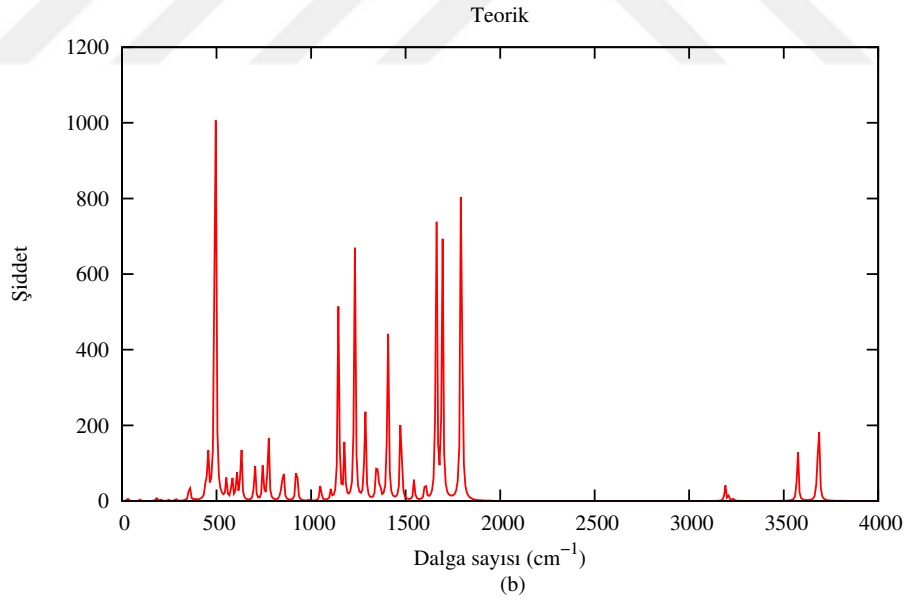
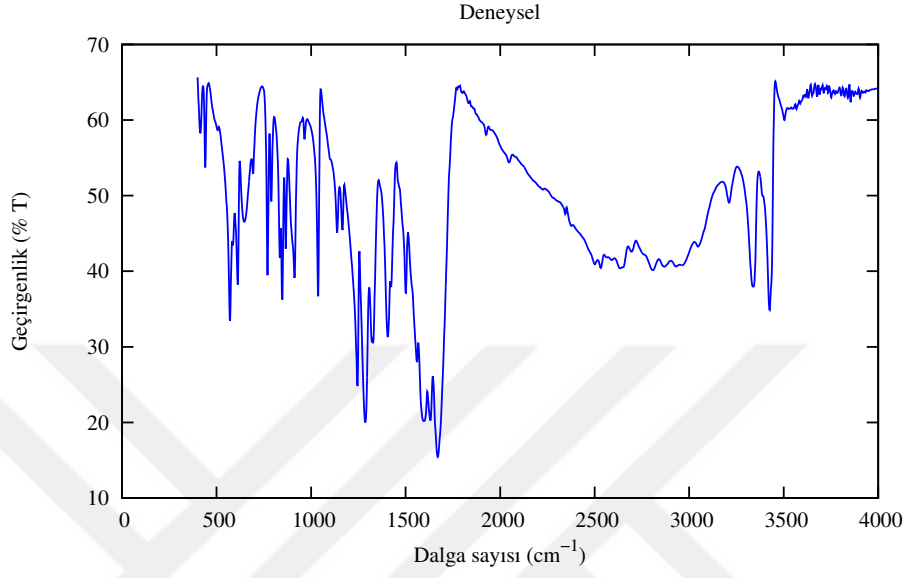
6.3.2. C-H titreşimleri

Aromatik bileşiklerde karakteristik C-H titreşim bantları üç farklı bölgede incelenir (Stuart, 2005). Asimetrik ve simetrik C-H gerilme bantları 3100 ve 3000 cm^{-1} aralığında pik verirken düzlem içi C-H gerilme bantları 1275 ve 1000 cm^{-1} aralığında, düzlem dışı C-H gerilme bantları ise 900 ve 650 cm^{-1} aralığında pik verir. Bu çalışmada yapılan teorik hesaplamalar sonucunda 2A4K1BA molekülü için C-H asimetrik ve simetrik gerilme bantları 3115 , 3131 ve 3145 cm^{-1} de, düzlem içi C-H gerilme bandı 1256 cm^{-1} de düzlem dışı C-H gerilme bantları ise 754 ve 823 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Deneysel IR ve Raman spektrumlarını ele aldığımızda C-H gerilme bantları IR spektrumunda 2945 , 3000 ve 3057 cm^{-1} de gözlenirken Raman spektrumunda gözlenmemiştir. Düzlem içi C-H gerilme bandı IR ve Raman spektrumlarında sırasıyla 1315 ve 1303 cm^{-1} de, düzlem dışı C-H gerilme bantları IR spektrumunda 760 , 811 ve 849 cm^{-1} de gözlenirken Raman spektrumunda tek pik olarak 769 cm^{-1} de gözlenmiştir.

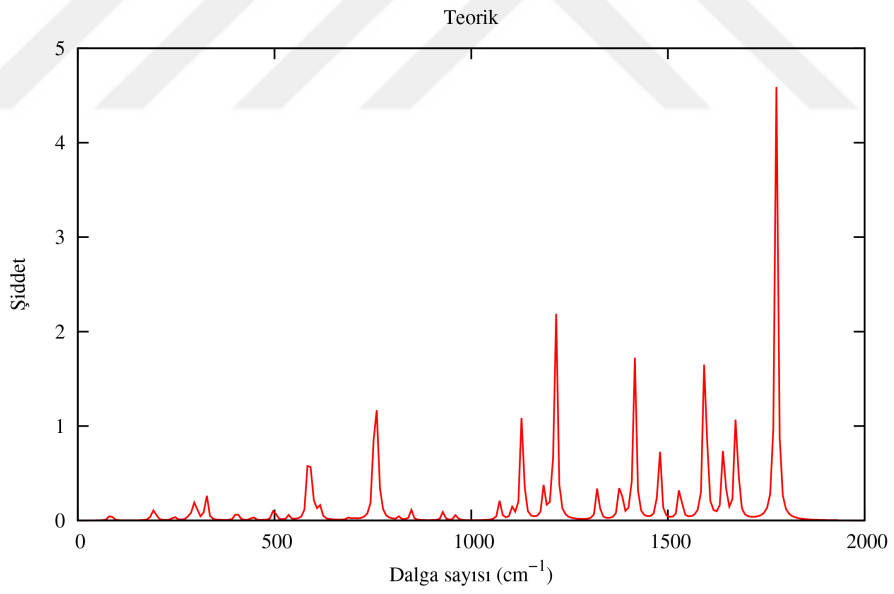
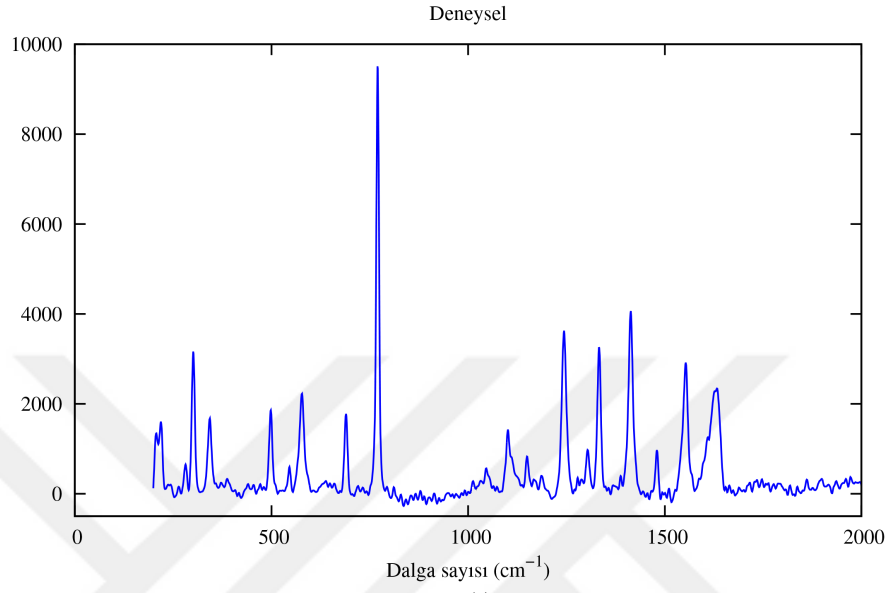
4A2K1BA molekülü için teorik C-H asimetrik ve simetrik gerilme bantları 3116 , 3134 ve 3151 cm^{-1} de hesaplanırken IR spektrumunda 2808 , 2865 ve 2987 cm^{-1} de gözlenmiştir.



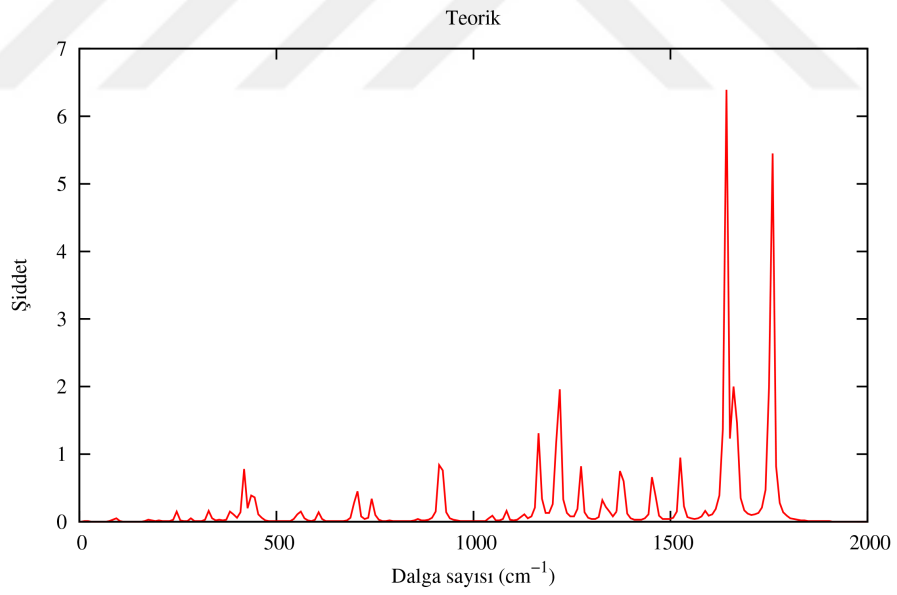
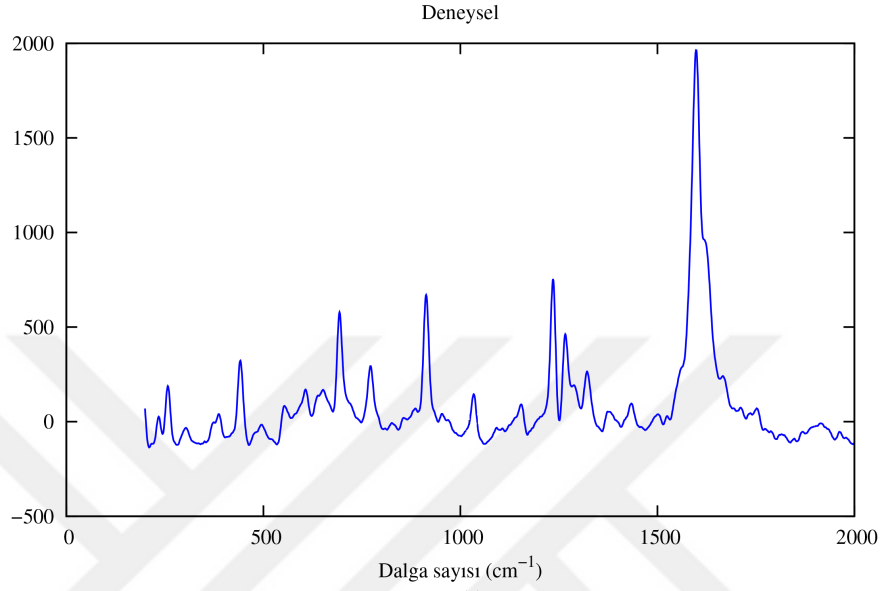
Şekil 6.3. 2A4K1BA molekülü için (a) deneysel (b) teorik IR spektrumları



Şekil 6.4. 4A2K1BA molekülü için (a) deneysel (b) teorik IR spektrumları



Şekil 6.5. 2A4K1BA molekülü için (a) deneysel (b) teorik Raman spektrumları



Şekil 6.6. 4A2K1BA molekülü için (a) deneysel (b) teorik Raman spektrumları

1112 ve 1219 cm^{-1} de hesaplanan düzlem içi C-H gerilme bantları IR ve Raman spektrumlarında sırasıyla 1137 ve 1244 cm^{-1} ve 1155 ve 1288 cm^{-1} de gözlenmiştir. Düzlem dışı C-H gerilme bantları ise 805, 821 ve 947 cm^{-1} de hesaplandı, Raman spektrumunda tek pik olarak 970 cm^{-1} de gözlenirken IR spektrumunda 789, 947 ve 965 cm^{-1} de gözlendi. Her iki molekülü ele aldığımızda düzlem içi C-H gerilme bantları 4A2K1BA molekülünde daha yüksek frekans bölgesinde gözlenirken düzlem dışı C-H gerilme bantları ise daha düşük frekans bölgesinde gözlenmiştir.

6.3.3. -COOH titreşimleri

-COOH grubu titreşim bantları C-O, C=O ve O-H titreşim modlarını içerir (Schrader, 1995). Karbonil grubu içeren aromatik bileşiklerde C=O gerilme bandı 1820 ve 1650 cm^{-1} bölgesinde gözlenir. Bu çalışmada 2A4K1BA ve 4A2K1BA molekülleri için bu bant teorik olarak 1644 ve 1683 cm^{-1} de hesaplanırken IR spektrumlarında sırasıyla 1666 ve 1670 cm^{-1} de gözlenmiştir. -OH hidroksil grubu gerilme bandı geniş bir bant olarak yaklaşık 3700- 3500 cm^{-1} aralığında gözlenir (Karabacak et al., 2012b). Teorik olarak 3626 ve 3695 cm^{-1} de hesaplanan bu bant deneysel IR spektrumlarında 3501 ve 3425 cm^{-1} de gözlenmiştir. Yapılan literatür çalışmalarında düzlem içi O-H gerilme bandı 1250- 1150 cm^{-1} bölgesine atanırken, düzlem dışı O-H gerilme bandı ise 710- 517 cm^{-1} bölgesine atanmıştır (Karabacak et al., 2012b). Bu çalışmada düzlem içi gerilme bantları 2A4K1BA ve 4A2K1BA molekülleri için 1161 ve 1165 cm^{-1} de hesaplanırken deneysel IR spektrumlarında 1158 ve 1165 cm^{-1} Raman spektrumlarında 1150 ve 1235 cm^{-1} gözlenmiştir. Bu moleküller için düzlem dışı O-H gerilme bantları 559 ve 540 cm^{-1} hesaplandı.

6.3.4. C-C titreşimleri

Aromatik bileşiklerde C-C halka gerilme titreşim bantları 1600-1400 cm^{-1} aralığına atanır (Christy et al., 2001; Sundaraganesan et al., 2008a). 2A4K1BA molekülü için bu gerilme bandı 1549,1502, 1328, 1298, 1246, 1071 ve 1016 cm^{-1} de hesaplanırken deneysel IR spektrumunda 1585, 1550, 1344, 1249 ve 1097 cm^{-1} , Raman spektrumunda 1553, 1333, 1243, 1101 ve 731 cm^{-1} de gözlenmiştir. 4A2K1BA molekülü için ise 1572, 1519, 1395, 1285, 1274 ve 879 cm^{-1} hesaplanırken IR spektrumunda 1597, 1500, 1405, 1286 ve 911 cm^{-1} , de Raman spektrumunda 1598, 1460 ve 1321 cm^{-1} , de gözlenmiştir.

Düzlem içi ve düzlem dışı C-C gerilme bantları halka titreşimleri için karakteristiktir ve bu titreşim bantları genellikle C-O-C ve O-C-C bantları ile çakışır (Balachandran et al., 2014). Bu çalışmada da 2A4KİBA molekülü için 194, 307 ve 477 cm^{-1} hesaplanan ve Raman spektrumunda 208, 301 ve 498 cm^{-1} gözlenen düzlem içi ve düzlem dışı halka gerilmeleri O-C-C gerilmeleri ile çakışmıştır. Aynı durum 4A2KİBA molekülü içinde gözlenmiştir. Her iki molekül içinde elde edilen veriler karşılaştırıldığında C-C gerilme titreşim bantlarının 4A2KİBA molekülü için daha yüksek frekans bölgesine kaydığı gözlenmiştir.

6.3.5. C-Cl titreşimleri

C-Cl gerilme ve açılı bükülmesi titreşim bantlarının ataması yapılırken, 2-klorobenzoik asit (Sundaraganesan et al., 2009), p-klorobenzoik asit (Sundaraganesan et al., 2008a), 2-amino 5-bromobenzoik asit (Karabacak and Cinar, 2012), 5-amino 2-klorobenzoik asit (Sundaraganesan et al., 2007b) moleküllerin atamalarından ayrıca Mooney 'in ilgili konu ile yapmış olduğu çalışmalardan faydalanılmıştır (Mooney, 1963). Bu çalışmada 2A4KİBA molekülü için C-Cl gerilme titreşimleri 341, 477, 662, 885 cm^{-1} de, 4A2KİBA molekülü için 316, 422, 673, 879 cm^{-1} de hesaplandı. Düzlem içi C-Cl gerilme titreşimleri 2A4KİBA molekülü için 194 ve 307 cm^{-1} de hesaplanırken deneysel raman spektrumunda 208 ve 301 cm^{-1} de gözlemlendi.

6.4. NMR Analizi

Organik yapıların kimyasal kaymaları hesaplanırken bağımsız atom orbitalleri (GIAO) metodlarının kullanılması yapıların aydınlatılması açısından son yıllarda daha çok tercih edilmeye başlanmıştır (Katrutzky et al., 2007). Bu yüzden yapıların 1H ve ^{13}C kaymaları GIAO metodu, B3LYP fonksiyoneli 6-311++G(d,p) baz seti DMSO çözücü yöntemi kullanılarak hesaplandı. Moleküllerin deneysel 1H , ^{13}C NMR spektrumları DMSO çözücüsünde alınmıştır. Deneysel ve kuramsal 1H ve ^{13}C kimyasal kaymaları Çizelge 6.4' de sunuldu.

Organik moleküllerde aromatik C atomlarının kimyasal kayma değerleri genellikle 100 ppm üzerinde sinyal vermektedirler (Katrutzky et al., 2007; Shoba et al., 2014). 2A4KİBA ve 4A2KİBA moleküllerinde 7 tane C atomu vardır. Bunlardan 6 tanesi halka (aromatik)

Çizelge 6.4. 2A4KİBA ve 4A2KİBA moleküllerinin Kimyasal Kaymaları(ppm)

Atom	2A4KİBA		4A2KİBA	
	Deneysel	Kuramsal	Deneysel	Kuramsal
C(1)	138,32	157,81	153,09	157,58
C(2)	114,74	118,72	114,99	121,14
C(3)	152,37	159,07	134,83	157,21
C(4)	108,58	110,56	114,61	120,76
C(5)	133,01	140	133,80	142,45
C(6)	115,11	121,12	111,51	114,74
C(8)	168,90	174,60	166	168,64
H(7)	6,85	6,56	6,66	6,66
H(9)	7,72	7,99	7,7	8,24
H(10)	6,84	6,51	6,54	6,49
H(11)	6,5	5,53	6,01	5,4
H(16)	6,48	4,12	2,52	3,55
H(17)	7,7	7,7	2,51	3,54

yapısında, 1 tanesi ise karboksilik asit grubundadır. Aromatik carbonların kimyasal kayma değerleri C1 den C6' ya sırasıyla 2A4KİBA için; 157.81, 118.72, 159.07, 110.56, 140, 121.12, 4A2KİBA için; 157.58, 121.14, 157.21, 120.76, 142.45, 114.74 ppm olarak hesaplanmıştır. Karboksil grubuna bağlı C atomunun kimyasal kayma değeri ise 2A4KİBA ve 4A2KİBA molekülleri için sırasıyla 174.6 ve 168.64 ppm olarak hesaplanmıştır. Kimyasal kayma değerleri incelendiğinde elektronegatif atomlara bağlı C atomlarının kimyasal kayma değerlerinin daha yüksek bölgede pik verdiği görülmektedir. Yapıdaki en elektronegatif atom olan O atomuna bağlı karboksil grubundaki C atomunun sinyalinin kimyasal kayması en büyük ve bunu da sırasıyla N ve O atomlarına bağlı C atomlarının izlediği görülmektedir. Çizelge 6.4 incelendiğinde deneysel ve teorik hesaplamaların birbirleri ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Aromatik protonların kimyasal kaymaları genellikle 7.00-8.00 ppm aralığında gözlenmektedir. Bu çalışmada ele alınan yapılarda 6 adet H atomu bulunmaktadır. Bunlardan 3 tanesi halka grubunda, 2 tanesi amin grubunda 1 tanesinde karboksilik asit grubunda yer almaktadır. Aromatik protonların H(7), H(9), H(10) kimyasal kayma değerleri 2A4KİBA ve 4A2KİBA molekülleri için sırasıyla 6.56, 7.99, 6.51, 6.66, 8.24 ve 6.49 ppm de hesaplandı ve deneysel olarak 6.85, 7.72, 6.84, 6.66, 7.70 ve 6.54 ppm de gözlendi. Amin grubuna ait protonların [H(16) ve H(17)] kimyasal kayma değerleri teorik olarak 2A4KİBA için 4.12 ve 7.7 ppm iken 4A2KİBA için 3.55 ve 3.54 ppm de hesaplanırken

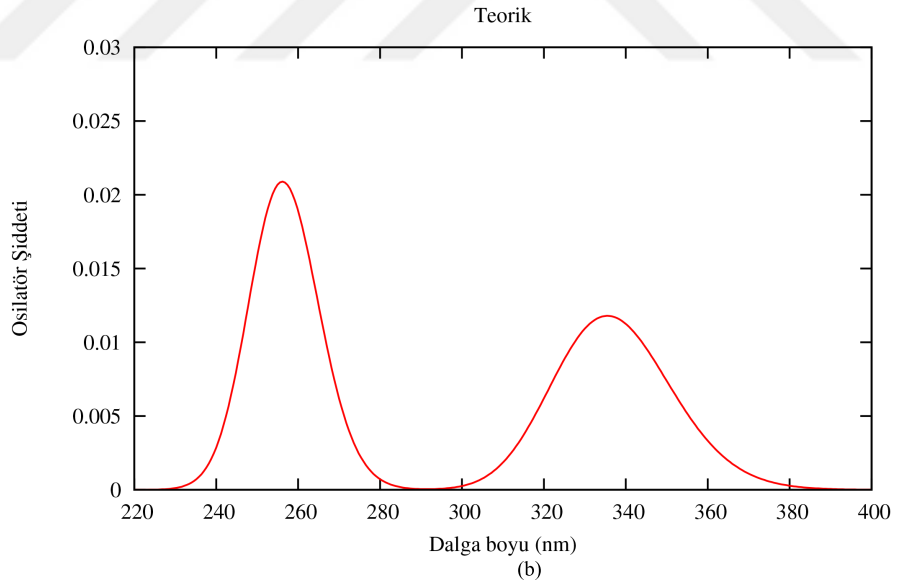
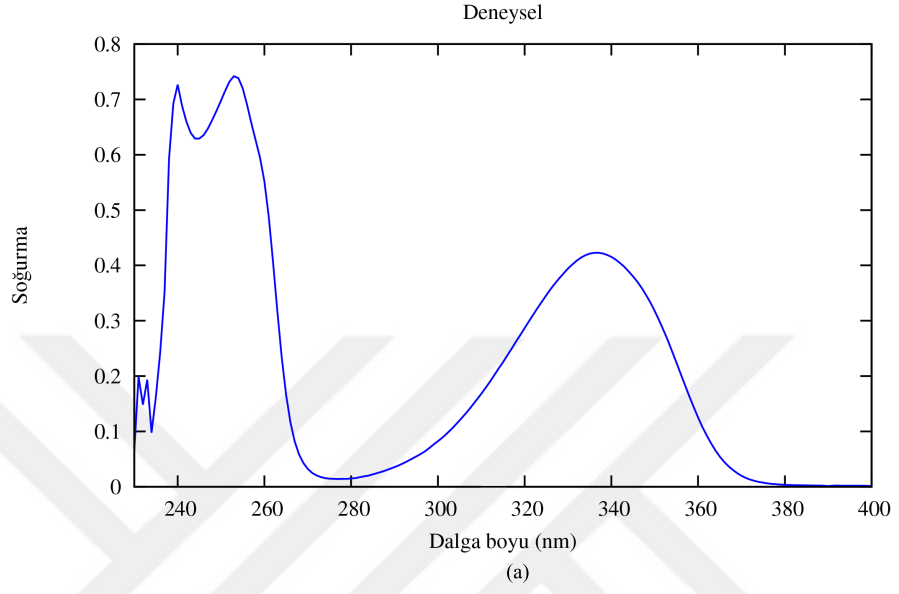
deneyssel olarak 6.48, 7.7 ppm ve 2.52, 2.51 ppm de gözlenmiştir. Elde edilen bulgular birbirleri ve literatür çalışmalarıyla uyumlu sonuçlar vermişlerdir (Karabacak et al., 2012b; Samsonowicz et al., 2014; Babur Şaş, 2014).

6.5. UV Analizi

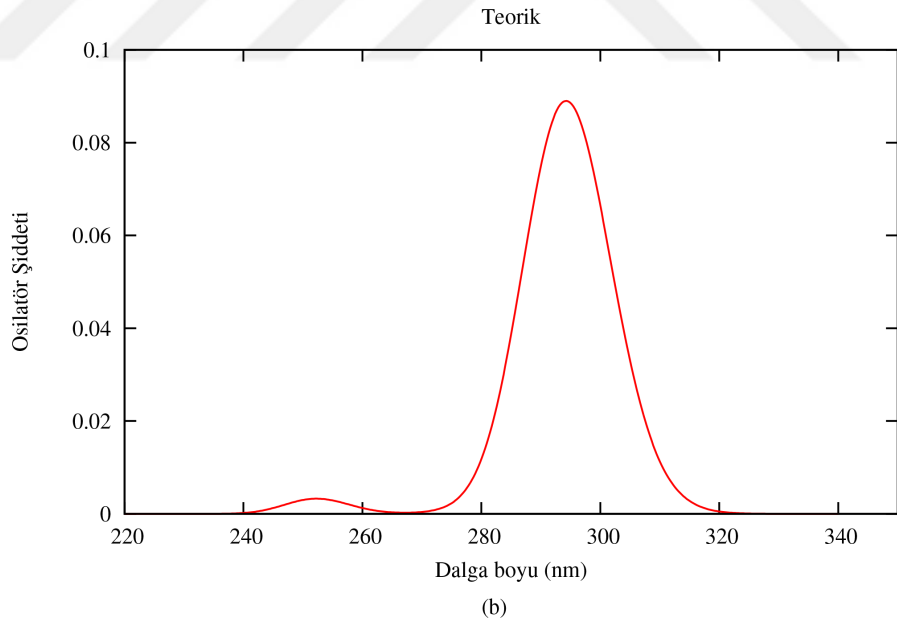
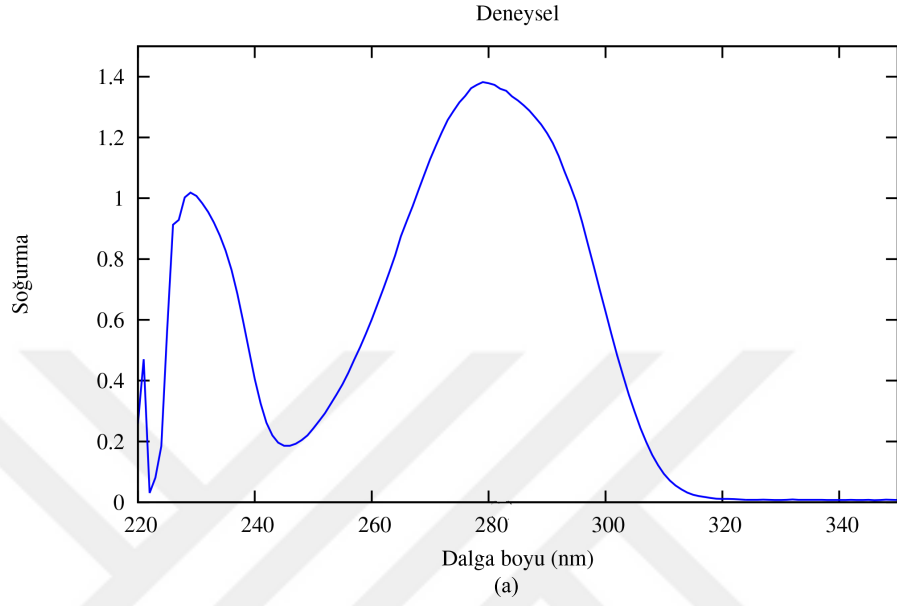
2A4KİBA ve 4A2KİBA bileşikleri Sigma- Aldrich firmasından temin edilmiştir. % 99 oranında saflığa sahip bu bileşiklere herhangi bir saflaştırma işlemi uygulamadan polaritesi birbirinden farklı dört çözücü (ultra saf su, methanol, kloroform, diklorometan) kullanarak çözeltileri hazırlandı. Perkin Elmer Lambda 20 UV-Vis spektrotometresinde 190-450 nm aralığında spektrumları alınarak çözücünün polaritesinin, UV spektrumunu nasıl etkilediği incelendi. Kuantum kimyasal hesaplamalar TD-DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) temel setinde I-PCM ve C-PCM olmak üzere 2 farklı çözücü programı kullanılarak yapıldı. Moleküllerinin deneyssel ve teorik UV spektrumları sırasıyla, Şekil 6.7 ve 6.8' da sunulmuştur. Deneyssel ve teorik hesaplamalar ve elektronik geçiş türleri karşılaştırmalı olarak Çizelge 6.5 de özetlendi. Çizelge 6.5 ve deneyssel- teorik spektrumlar incelendiğinde 2A4KİBA için en uygun çözücünün polarite indeksi 4.4 olan kloroform, 4A2KİBA molekülü için ise polarite indeksi 3.4 olan diklorometan olduğu gözlemlendi.

Çizelge 6.5. 2A4KİBA ve 4A2KİBA molekülleri için deneyssel ve kuramsal UV analiz sonuçları ve elektronik geçişler

Çözücü	2A4KİBA					4A2KİBA			
	Polar. ind.	Deneyssel	Teorik		Geçiş türleri	Deneyssel	Teorik		
			I-PCM	C-PCM			I-PCM	C-PCM	
Su	9	219	242	245	$n \rightarrow \sigma^*$	206	252	240	
		248	254	250	$\pi \rightarrow \pi^*$		258	279	272
		319	332	327	$\pi \rightarrow \pi^*$			294	280
Methanol	6,6	222	244	245	$n \rightarrow \sigma^*$	209	252	240	
		252	256	250	$\pi \rightarrow \pi^*$		227	279	272
		336	335	327	$\pi \rightarrow \pi^*$		285	294	280
Kloroform	4,4	240	245	245	$n \rightarrow \sigma^*$	279	258	242	
		253	256	251	$\pi \rightarrow \pi^*$			278	272
		336	335	327	$\pi \rightarrow \pi^*$			295	279
Diklorometan	3,4	229	245	245	$n \rightarrow \sigma^*$	229	252	241	
		250	256	251	$\pi \rightarrow \pi^*$		279	279	272
		336	335	327	$\pi \rightarrow \pi^*$			294	280



Şekil 6.7. 2A4K1BA molekülü için (a) deneysel (b) teorik UV spektrumları



Şekil 6.8. 4A2K1BA molekülü için (a) deneysel (b) teorik UV spektrumları

Absorpsiyon spektroskopinin organik bileşiklere uygulamalarının çoğu, n veya π elektronlarının π^* uyarılmış düzeyine geçişine dayanır. Çünkü bu işlemler için gerekli enerjiler, absorpsiyon pikleri için deneysel olarak elverişli spektral bölgeyi (200-700 nm) içerir. Sözü geçen geçişlerin her ikisi de, π orbitallerini sağlamak üzere doymamış fonksiyonel gruplara gereksinme duyarlar (Skoog and West, 1980). $n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri elektromagnetik spektrumda 150-250 nm aralığında pik verir (Kalsi, 2007). Bu çalışmada 2A4K1BA molekülü için deneysel olarak 240 nm’ de gözlenen bant $n \rightarrow \sigma^*$ geçişi olarak işaretlendi. Bu bant teorik hesaplamada osilatör şiddetinin çok küçük olmasından dolayı 256 nm’ de gözlenen geniş bandın içerisinde 245 nm’ de küçük bir bant olarak hesaplandı. 4A2K1BA molekülü için ise 229 nm’ de gözlenen $n \rightarrow \sigma^*$ geçişi olarak belirlenen bant teorik hesaplamada çok küçük osilatör şiddetine sahip olarak 252 nm’ ye kaydığı gözlemlendi. Teorik hesaplama sonucunda üst üste bindiği belirlenen küçük osilatör şiddetli 279 nm’ deki ve büyük osilatör şiddetli 294 nm’ deki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi olarak belirlenen bantlar da deneysel olarak geniş ve tek bant olarak 279 nm’ de gözlemlendi. Deneysel ve teorik çalışmalar arasındaki farkın muhtemelen çözücü etkilerinden kaynaklandığı söylenebilir. Çünkü hesaplamalara çözücünün dahil edilmesi, molekülün kimyasal çevresini oldukça kompleks kılmakta ve dolayısıyla beklenenden farklı sonuçlar vermektedir.

$n \rightarrow \sigma^*$ geçişine ilişkin piklerin molar absorptiviteyi çoğu kez düşük olup, normalde 100-3000 $lcm^{-1}mol^{-1}$ aralığında yer alırken; $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait pikler 1000-10000 $lcm^{-1}mol^{-1}$ aralığında yer alır (Shoba et al., 2014). Bu iki absorpsiyon tipi arasındaki diğer bir karakteristik fark da, çözücünün piklerinin dalga boyu üzerindeki etkisidir. $n \rightarrow \sigma^*$ geçişlerine ilişkin piklerde, genellikle çözücünün artan polarlığıyla daha düşük dalga boylarına kayma beklenir bu çalışmada da moleküllerinin $n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri incelendiğinde kullanılan çözücülerin artan polarlığıyla beraber UV bölgesinde maviye kayma gözlenmiştir.

6.6. HOMO-LUMO Analizi

Molekül içi etkileşimleri betimleyen sınır moleküler orbitallerinden, elektron verme yetkinliğini belirleyen HOMO enerjisi, elektron alma yetkinliğini belirleyen LUMO enerjisi ve molekülün kimyasal kararlılığının ve elektron iletkenliğinin bir ölçüsü olan bu iki orbital arasındaki enerji farkı parametreleri ve diğer önemli moleküler orbital enerjileri her bir molekül için TD-DFT(B3LYP)/6311++G(d,p) temel setinde I-PCM modelinde

2A4K1BA için kloroform, 4A2K1BA için diklorometan çözeltili içerisinde hesaplamaları yapıldı. Bulunan elektronik yapı parametreleri (iyonizasyon potansiyeli, elektron ilgisi, elektronegatiflik, kimyasal sertlik ve yumuşaklık) değerleri Çizelge 6.6 de listelenmiştir. HOMO-LUMO arasındaki büyük enerji aralıkları moleküllerin kararlı yapılar olduğunu göstermektedir.

Çizelge 6.6. 2A4K1BA ve 4A2K1B moleküllerinin elektronik yapı parametreleri

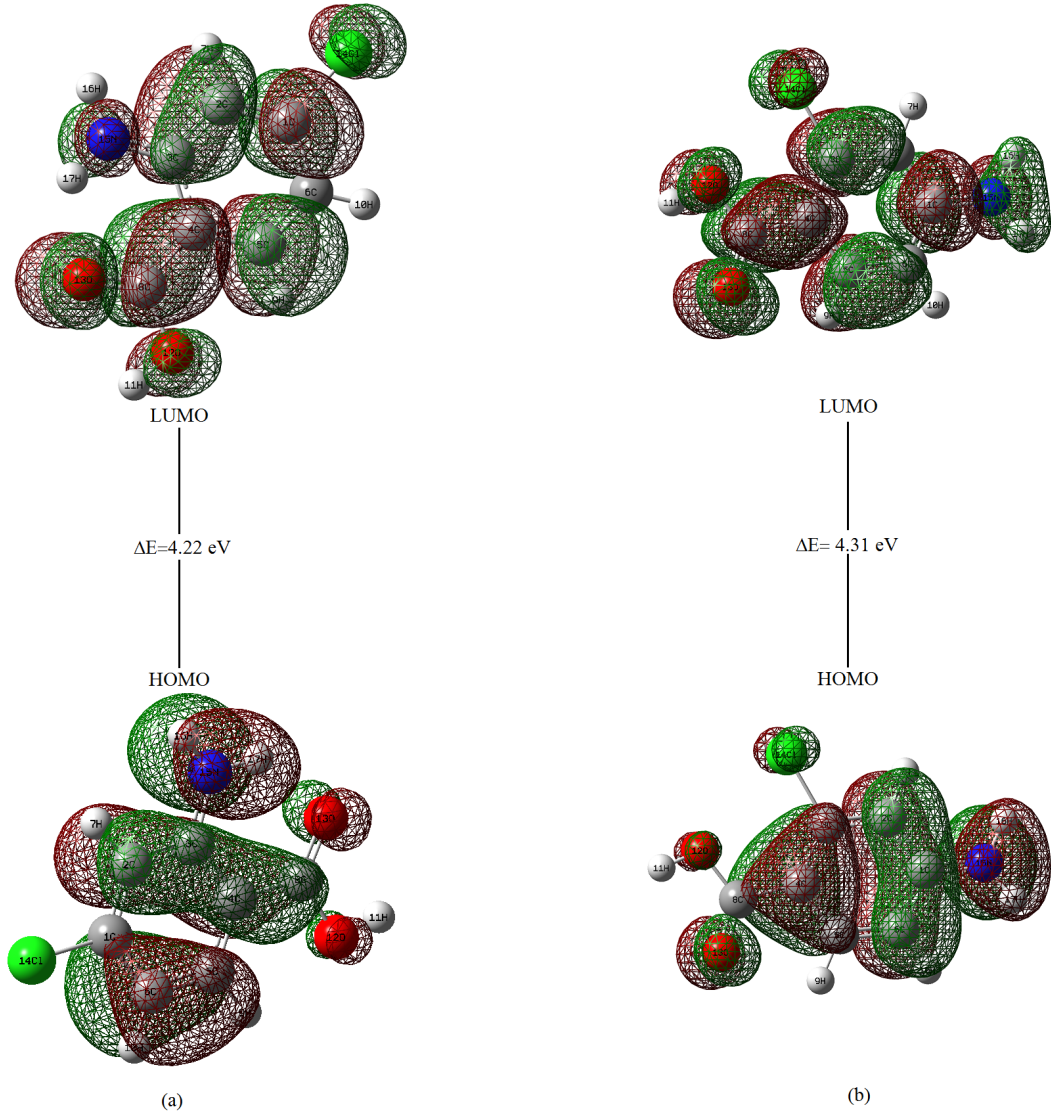
Parametre(eV)	2A4K1BA	4A2K1BA
E_{HOMO}	-6,23	-6,08
E_{LUMO}	-2,01	-1,77
$E_{HOMO-LUMO}$	4,22	4,31
İyonlaşma potansiyeli (I)	6,23	6,08
Elektron ilgisi (A)	2,01	1,77
Elektronegatiflik (χ)	-4,12	-3,93
Kimyasal potansiyel ($-\chi$)	4,12	3,93
Kimyasal sertlik (h)	-2,11	-2,15

2A4K1BA ve 4A2K1BA moleküllerinin yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen 3D HOMO- LUMO grafikleri Şekil 6.9 de sunulmuştur. Teorik hesaplamalar sonucunda her iki molekülünde elektronlar tarafından işgal edilmiş 44 adet moleküler orbital olduğu tesbit edilmiştir.

Moleküller kutuplanabilirlik değerleri ile HOMO-LUMO enerji farkları arasında karşılıklı bir ilişki vardır. Eğer bir molekülün HOMO- LUMO enerji farkları küçükse elektron dağılımı kolayca yönlendirilebilir ve kutuplanma büyük olur, enerji farkının büyük olduğu durumlarda ise elektron dağılımı daha az değişir ve kutuplanma düşük olur.

6.7. NLO Analizi

2A4K1BA ve 4A2K1BA moleküllerinin indüklenmiş dipol moment μ , ortalama kutuplanabilirlik $\langle \alpha \rangle$, yönelime bağlı kutuplanabilirlik $\Delta\alpha$ ve taban durumunda birinci dereceden yüksek mertebeli kutuplanabilirlik $\langle \beta \rangle$ değerleri, DFT(B3LYP)/6311++G(d,p) temel setinde hesaplandı ve çıktı dosyasından alınan veriler gerekli işlemler yapıldıktan sonra Çizelge 6.7' de özetlendi. Hesaplamalardaki kutuplanabilirlik değeri, 0.1482×10^{-24} e.s.u ve taban durumunda yüksek mertebeli kutuplanabilirlik değeri 8.6393×10^{-33} e.s.u



Şekil 6.9. (a)2A4K1BA (b) 4A2K1BA molekülü için HOMO-LUMO enerji grafiği

birim çevirme çarpanları ile çarpılarak elektrostatik birimler cinsinden, moleküler elektronik dipol moment bileşenleri (μ_x , μ_y , μ_z) ve toplam dipol moment μ Debye (D) biriminde verilmiştir.

Çizelge 6.7. 2A4K1BA ve 4A2K1B moleküllerinin NLO analizi

Parametre	2A4K1BA	4A2K1BA
Dipol moment		
μ_x	0,2695	1,6372
μ_y	0,2297	0,2082
μ_z	0,0718	0,2821
$\mu_{toplam}(D)$	1,306	4,112
Polarizabilite (α)		
α_{xx}	163,7555	161,45
α_{yy}	4,2169	-0,1368
α_{zz}	120,119	123,8225
α_{xy}	-0,0701	-0,3471
α_{xz}	-0,0456	-0,1459
α_{yz}	59,5861	60,4151
$\langle \alpha \rangle$ (au)	115,1125	115,2284
$\langle \alpha \rangle$ (esu)	$17,0597 \times 10^{-24}$	$17,077 \times 10^{-24}$
Birinci dereceden hiperpolarizabilite (β)		
β_{xxx}	785,2899	-1068,8551
β_{xxy}	-127,1844	-286,0013
β_{xyy}	-192,6578	165,42
β_{yyy}	-136,2065	-25,0098
β_{xxz}	1,7495	16,1736
β_{xyz}	-1,7099	0,8867
β_{yyz}	2,2206	4,8154
β_{xzz}	-19,746	52,4978
β_{yzz}	-15,6671	-5,6017
β_{zzz}	1,9834	10,2295
β_{toplam} (au)	645,04	903,705
β_{toplam} (esu)	$5,5729 \times 10^{-30}$	$7,8073 \times 10^{-30}$
kimyasal setlik (h) (eV)	-2,11	-2,15

Doğrusal olmayan etkilerde çok önemli rol oynayan dipol moment için 4.80 D anahtar bir referans değeridir. Bu değer 100 pm ($100pm = 1\text{Å}$) de bulunan +1 ve -1 değerindeki iki yalın yük arasındaki dipol moment değeridir. Çizelge 6.7 incelendiğinde 2A4K1BA molekülü için dipol moment değeri 1.306 D iken 4A2K1BA molekülü için 4.112 D olarak hesaplanmıştır. Referans değeri olan 4.80 D' den düşük olarak hesaplanan bu değerler bize moleküllerimizde bulunan pozitif ve negatif yük merkezlerinin birbirlerine oldukça yakın pozisyonlandıklarının bir göstergesidir. Birinci dereceden yüksek kutuplanabilir-

lik değeri incelendiğinde ise referans moleköl olarak, iyi bir lineer olmayan optik aktif moleköl olarak bilinen kristal yapıdaki üre ele alınmıştır. Üre için gerçekleştirilen çalışmada birinci dereceden yüksek kutuplanabilirlik değeri 0.37×10^{-30} e.s.u olarak bulunmuştur (Sridevi et al., 2012). Buna göre bu çalışmada incelenen 2A4K1BA molekölü üreden yaklaşık 14, 4A2K1BA molekölü ise yaklaşık 26 kat daha büyük birinci dereceden yüksek kutuplanabilirlik değerlerine sahip oldukları görölmüştür.



7. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında 2-amino 4-klorobenzoik asit ve 4-amino 2-klorobenzoik asit moleküllerinin potansiyel enerji yüzey hesaplamaları, geometrik parametreleri, IR ve raman titreşim frekansları, NMR kimyasal kaymalar, UV-Görünür bölge geçişleri , elektronik özellikleri, HOMO- LUMO enerjileri ve non-linear optik özellikleri incelenmiştir. Öncelikle moleküllerin potansiyel enerji yüzeyleri taranmış yapıların minimum enerjide sahip olduğu en kararlı hal B3LYP metodu ile bulunmuştur. Optimizasyon sonucunda bulunan geometrik parametreler, deneysel çalışmalar, ve benzer moleküllerin deneysel ve teorik çalışmaları ile karşılaştırılmıştır. Her iki molekül incelendiğinde moleküllere ait en büyük bağ uzunluklarının karbon atomuna bağlı klor atomları arasında olduğu, yapılardaki en kısa bağında 15 numaralı azot atomu ile ona bağlı carbon atomu arasında olduğu gözlenmiştir. Bu durum benzoik asit halkasına bağlı amin grubunun, bağlı olduğu karbon atomlarının üzerindeki elektronlarla etkileşerek bağ uzunluğunu değiştirdiğini göstermektedir. Benzoik asitlere substitüe atom yada atom gruplarının aromatik halkadaki bağ uzunluklarını, bağ açılarını ve dihedral açılarının etkilediği sonucuna varıldı.

Titreşim frekansları, moleküller için belirlenen temel setlerde hesaplanmış ve moleküllerin deneysel olarak IR, Raman, UV, NMR spektrumları alınmıştır. Hesaplanan titreşim frekanslarını deneysel titreşim frekanslarına yaklaştırmak için, bu frekanslar, belirli referanslardan alınan skala faktörleri ile çarpılmıştır. Titreşim frekanslarının atamaları PED hesabı ve Gauss View görsel görüntüleme yöntemi ile yapılmıştır. Titreşim frekansları atamaları incelendiğinde, düzlem içi C-H gerilme bantları, 4A2K1BA molekülünde daha yüksek frekans bölgesinde gözlenirken düzlem dışı C-H gerilme bantları ise daha düşük frekans bölgesinde gözlenmiştir. Literatür çalışmalarından beklendiği gibi bu çalışmada da 2A4K1BA ve 4A2K1BA molekülleri için, düzlem içi ve düzlem dışı halka gerilmeleri titreşim frekansları O-C-C gerilmelerinin titreşim frekansları ile çakışmıştır. Her iki molekül içinde elde edilecek veriler karşılaştırıldığında, C-C gerilme titreşim bantlarının 4A2K1BA molekülü için daha yüksek frekans bölgesine kaydığı gözlenmiştir. Bu sonuç benzoik asit halkasına bağlı olan atom ya da atom gruplarının çevrelerinde oluşan elektron yoğunluğunun, moleküldeki titreşim frekanslarını etkilediğinin bir kanıtıdır.

Moleküller için yapılan NMR analizlerinde benzoik halkasına bağlı atom veya atom gruplarının kimyasal kayma değerlerini halkadan etkilediği görülmüştür. Yapılan incelemeler sonucunda elektronegatif atomlara bağlı C atomlarının kimyasal kayma değerlerinin daha

yüksek bölgede pik verdiği görülmektedir. 2A4K1BA ve 4A2K1BA molekülleri için en elektronegatif atom olan O atomuna bağlı karboksil grubundaki C atomunun kimyasal kayma değeri en büyük ve bunu da sırasıyla N ve O atomlarına bağlı C atomlarının izlediği görüldü.

Farklı polarite indeksine sahip çözücüler ile yapılan UV analizleri sonucunda 2A4K1BA molekülü için en uygun çözücünün 4.4 polarite indeksli kloroform olduğu, 4A2K1BA molekülü için ise 3.4 polarite indeksli diklorometan olduğu belirlendi. Beklenildiği gibi çözücülerin artan polarlığıyla beraber moleküllerinin $n \rightarrow \sigma^*$ geçişlerinde UV bölgede maviye kayma gözlemlendi. Dalga boylarındaki deneysel ve teorik çalışmalar arasındaki farkın muhtemelen çözücü etkilerinden kaynaklandığı çünkü hesaplamalara çözücünün dahil edilmesiyle molekülün kimyasal çevresinin oldukça kompleks olduğu ve dolayısıyla beklenenden farklı sonuçlar verdiği görüldü.

2A4K1BA ve 4A2K1BA moleküllerinin HOMO-LUMO analizleri ve elektronik özellikleri incelenmiştir. Bu analizlere göre HOMO orbitalleri genellikle halkada yoğunlaşırken LUMO orbitalleri molekülün tamamında yoğunlaşmıştır. Moleküllerin HOMO-LUMO enerji seviyeleri arasındaki fark her iki molekülünde kararlılık durumlarının birbirlerine yakın olduğu görüldü.

Moleküllerin NLO çalışmalarının sonucunda dipol moment değerlerinin referans değer olan 4.80 D den düşük olması pozitif ve negatif yük merkezlerinin birbirlerine oldukça yakın pozisyonlandıklarının bir göstergesidir. Birinci dereceden yüksek kutuplanabilirlik değeri incelendiğinde ise referans molekül olarak üre alınmıştır. Üre için birinci dereceden yüksek kutuplanabilirlik değeri, 0.37×10^{-30} esu dur ve buna göre bu çalışmada incelenen 2A4K1BA molekülü üreden yaklaşık 14, 4A2K1BA molekülü ise yaklaşık 26 kat daha büyük birinci dereceden yüksek kutuplanabilirlik değerlerine sahip oldukları görülmüştür. Moleküllerin non-linear özelliklerinin daha aktif olması, dipol moment, polarizebilite ve hiper polarizeblite değerlerinin yüksek olmasına atfedildi.

8. KAYNAKLAR

- Atkins, P. W. and Friedman, R. S. (2011). *Molecular quantum mechanics*. Oxford university press.
- Babur Şaş, E. (2014). Bazı fenilboronik asit moleküllerinin moleküler yapısı ve titreşim spektroskopisi.
- Bahçeli, S. and Klinowski, J. (1996). *Çekirdek Manyetik Rezonansın Temelleri*.
- Balachandran, V., Karpagam, V., Santhi, G., Revathi, B., Ilango, G., and Kavimani, M. (2015). Conformational stability, vibrational (ft-ir and ft-raman) spectra and computational analysis of m-trifluoromethyl benzoic acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137:165–175.
- Balachandran, V., Lalitha, S., Rajeswari, S., and Rastogi, V. (2014). Theoretical investigations on the molecular structure, vibrational spectra, thermodynamics, homo–lumo, nbo analyses and paramagnetic susceptibility properties of p-(p-hydroxyphenoxy) benzoic acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 121:575–585.
- Balamurugan, N., Charanya, C., SampathKrishnan, S., and Muthu, S. (2015). Molecular structure, vibrational spectra, first order hyper polarizability, nbo and homo–lumo analysis of 2-amino-5-bromo-benzoic acid methyl ester. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137:1374–1386.
- Balci, M. (2005). *Basic 1H-and 13C-NMR spectroscopy*. Elsevier.
- Banwell, C. N., McCash, E. M., et al. (1972). *Fundamentals of molecular spectroscopy*. McGraw-Hill London.
- Bartolotti, L. J. (1986). The hydrodynamic formulation of time-dependent kohn-sham orbital density functional theory. *The Journal of Physical Chemistry*, 90(22):5518–5523.
- Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6):3098.
- Bonin, K. D. and Kresin, V. V. (1997). *Electric-dipole polarizabilities of atoms, molecules, and clusters*. World Scientific.

- Bransden, B. H. and Joachain, C. J. (2000). *Quantum mechanics*. Pearson Education.
- Cances, E., Mennucci, B., and Tomasi, J. (1997). A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics. *The Journal of chemical physics*, 107(8):3032–3041.
- Cascaval, D., Galaction, A.-I., and KLOETZER, L. (2010). Mathematical modeling of p-aminobenzoic acid reactive extraction without and with phase modifier. *Romanian Biotechnological Letters*, 15(2):5147.
- Castro, A. N., Almeida, L. R., Anjos, M. M., Oliveira, G. R., Napolitano, H. B., Valverde, C., and Baseia, B. (2016). Theoretical study on the third-order nonlinear optical properties and structural characterization of 3-acetyl-6-bromocoumarin. *Chemical Physics Letters*, 653:122–130.
- Chatfield, D. and Cramer, C. (2002). *Essentials of computational chemistry: Theories and models*.
- Chattaraj, P. (2001). Chemical reactivity and selectivity: local hsb principle versus frontier orbital theory. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(2):511–513.
- Chipley, J. R. (2005). 2 sodium benzoate and benzoic acid. *Antimicrobials in food*, page 11.
- Chipman, D. M. (2002). Comparison of solvent reaction field representations. *Theoretical Chemistry Accounts*, 107(2):80–89.
- Christy, A. A., Ozaki, Y., and Gregoriou, V. G. (2001). *Modern Fourier transform infrared spectroscopy*. Elsevier.
- Demtroder, W. (2013). *Laser spectroscopy: basic concepts and instrumentation*. Springer Science & Business Media.
- Derrick, M. R., Stulik, D., and Landry, J. M. (2000). *Infrared spectroscopy in conservation science*. Getty Publications.
- Ditchfield, R. (1972). Molecular orbital theory of magnetic shielding and magnetic susceptibility. *The Journal of Chemical Physics*, 56(11):5688–5691.
- Duncan, M. A. (2015). *Laser experiments for chemistry and physics*. Oxford University Press.

- Dunning Jr, T. H. and Hay, P. J. (1977). Gaussian basis sets for molecular calculations. In *Methods of electronic structure theory*, pages 1–27. Springer.
- Dybowski, C. and Lichter, R. (1987). *NMR Spectroscopy Techniques*. Marcel Dekker.
- Erdik, E. (1998). *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Kitabevi, 2*, volume 82.
- Farag, A. M., Teoh, S. G., Osman, H., Yeap, C. S., and Fun, H.-K. (2011). 2-amino-4-chlorobenzoic acid. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 67(1):o37–o37.
- Foresman, J. B. and Frisch, M. J. (1993). *Exploring chemistry with electronic structure methods: a guide to using Gaussian*. Gaussian, Incorporated.
- Foresman, J. B., Keith, T. A., Wiberg, K. B., Snoonian, J., and Frisch, M. J. (1996). Solvent effects. 5. influence of cavity shape, truncation of electrostatics, and electron correlation on ab initio reaction field calculations. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(40):16098–16104.
- Friebolin, H. and Becconsall, J. K. (1993). *Basic one- and two-dimensional NMR spectroscopy*. VCH Weinheim.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, Jr., J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., and Fox, D. J. (2009). Gaussian 09 Revision D.01. Gaussian Inc. Wallingford CT.
- Fukui, K. (1992). The role of frontier orbitals in chemical reactions. *PHYSIOLOGY OR MEDICINE LITERATURE PEACE ECONOMIC SCIENCES*, page 9.

- Gauglitz, G. and Vo-Dinh, T. (2003). *Handbook of Spectroscopy*. Wiley-VCH verlag GmbH, Co. KGaA, Weinheim.
- Ghosh, S. and Deb, B. (1982). Dynamic polarizability of many-electron systems within a time-dependent density-functional theory. *Chemical Physics*, 71(2):295–306.
- Gientka, I., Gut, K., and Duszkievicz-Reinhard, W. (2009). Role of p-aminobenzoic acid (paba) in modeling selected properties of bakery yeast. *Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria*, 8(2):41–51.
- Gill, P. M. (1994). Density functional theory (dft), hartree-fock (hf), and the self-consistent field. *J. Chem. Phys*, 100:5066–5075.
- Griffiths, P. R. and Chalmers, J. M. (2002). *Handbook of vibrational spectroscopy*. J. Wiley.
- Gündüz, T. (2002). *Enstrümantal Analiz*. Gazi Kitap Evi.
- Hayashi, S., Oobatake, M., Nakamura, R., and Machida, K. (1991). Interpretation for the anomaly of the c= o stretching band in benzoic acid crystal. *The Journal of chemical physics*, 94(6):4446–4452.
- Hehre, W. J. (2003). *A Guide to Molecular Mechanics an Quantum Chemical Calculations*. Wavefunction, Inc.
- Hilborn, R. C. (2002). Einstein coefficients, cross sections, f values, dipole moments, and all that. *arXiv preprint physics/0202029*.
- Hinchliffe, A. and Soscún Machado, H. J. (2000). Density functional studies of molecular polarizabilities. 10. fulvenes and fulvalenes. *International Journal of Molecular Sciences*, 1(3):39–48.
- Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B):B864.
- Hollas, J. M. (2002). *Basic atomic and molecular spectroscopy*, volume 11. Royal Society of Chemistry.
- Hollas, J. M. (2004). *Modern spectroscopy*. John Wiley & Sons.
- Jacobsen, N. E. (2007). *NMR spectroscopy explained: simplified theory, applications and examples for organic chemistry and structural biology*. John Wiley & Sons.

- Jamroz, M. (2004–2010). *Vibrational energy distribution analysis veda 4*, warsaw.
- Jensen, F. (2007). *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd.
- Kalsi, P. (2007). *Spectroscopy of organic compounds*. New Age International.
- Karabacak, M. and Cinar, M. (2012). Ft-ir, ft-raman, uv spectra and dft calculations on monomeric and dimeric structure of 2-amino-5-bromobenzoic acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 86:590–599.
- Karabacak, M., Cinar, Z., Kurt, M., Sudha, S., and Sundaraganesan, N. (2012a). Ft-ir, ft-raman, nmr and uv–vis spectra, vibrational assignments and dft calculations of 4-butyl benzoic acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 85(1):179–189.
- Karabacak, M., Sinha, L., Prasad, O., Cinar, Z., and Cinar, M. (2012b). The spectroscopic (ft-raman, ft-ir, uv and nmr), molecular electrostatic potential, polarizability and hyperpolarizability, nbo and homo–lumo analysis of monomeric and dimeric structures of 4-chloro-3, 5-dinitrobenzoic acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 93:33–46.
- Katritzky, A. R., Akhmedov, N. G., Doskocz, J., Mohapatra, P. P., Hall, C. D., and Güven, A. (2007). Nmr spectra, gao and charge density calculations of five-membered aromatic heterocycles. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 45(7):532–543.
- Kaup, M., Bühl, M., and Malkin, V. G. (2006). *Calculation of NMR and EPR parameters: theory and applications*. John Wiley & Sons.
- Kecel-Gunduz, S., Celik, S., Ozel, A. E., and Akyuz, S. (2016). The conformational and vibrational behavior of the inhibitory neuropeptide derived from beta-endorphin. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, (just-accepted):1–45.
- Khan, M. H., Khan, I. U., and Akkurt, M. (2011). 4-amino-2-chlorobenzoic acid. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 67(9):o2247–o2247.
- Kılıç, E., Köseoğlu, F., and Yılmaz, H. (1998). *Enstrümantal Analiz İlkeleri*. Bilim Yayıncılık.
- Kim, Y. and Machida, K. (1986). Vibrational spectra, normal vibrations and infrared intensities of six isotopic benzoic acids. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 42(8):881–889.

- Klamt, A. and Schüürmann, G. (1993). Cosmo: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (5):799–805.
- Kohn, W. and Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A):A1133.
- Kurt, M., Sas, E. B., Can, M., Okur, S., Icli, S., Demic, S., Karabacak, M., Jayavarthanam, T., and Sundaraganesan, N. (2016). Synthesis and spectroscopic characterization on 4-(2, 5-di-2-thienyl-1h-pyrrol-1-yl) benzoic acid: A dft approach. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 152:8–17.
- Köse, E. (2009). 5-florosalisilik asit ve 5-klorosalisilik asit moleküllerinin yapılarının titreşim spektroskopisi yöntemiyle deneysel ve teorik olarak incelenmesi.
- Mamedov, B. (2004). On the evaluation of boys functions using downward recursion relation. *Journal of mathematical chemistry*, 36(3):301–306.
- Meganathan, C., Sebastian, S., Kurt, M., Lee, K. W., and Sundaraganesan, N. (2010). Molecular structure, spectroscopic (ftir, ftir gas phase, ft-raman) first-order hyperpolarizability and homo–lumo analysis of 4-methoxy-2-methyl benzoic acid. *Journal of Raman Spectroscopy*, 41(10):1369–1378.
- Miehlich, B., Savin, A., Stoll, H., and Preuss, H. (1989). Results obtained with the correlation energy density functionals of becke and lee, yang and parr. *Chemical Physics Letters*, 157(3):200–206.
- Mirzaei, M., Khayat, M., and Saeidi, A. (2012). Determination of para-aminobenzoic acid (paba) in b-complex tablets using the multivariate curve resolution-alternating least squares (mcr-als) method. *Scientia Iranica*, 19(3):561–564.
- Mistry, B. (2009). *A handbook of spectroscopic data*. New Delhi: Oxford Book Company.
- Mooney, E. (1963). The infrared spectra of chloro-and bromobenzene derivatives.i: Anisoles and phenetoles. *Spectrochimica Acta*, 19(6):877–887.
- Mueller, M. P. (2007). *Fundamentals of quantum chemistry: molecular spectroscopy and modern electronic structure computations*. Springer Science & Business Media.

- Nagy, P. I., Smith, D. A., Alagona, G., and Ghio, C. (1994). Ab initio studies of free and monohydrated carboxylic acids in the gas phase. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(2):486–493.
- Nasuhoglu, R. and Tokmakcioglu, E. (1969). Modern üniversite fiziği. *Ankara Üniversitesi, 169s, Ankara.*
- Ośmiałowski, B., Kolehmainen, E., and Gawinecki, R. (2001). Giau/dft calculated chemical shifts of tautomeric species. 2-phenacylpyridines and (z)-2-(2-hydroxy-2-phenylvinyl) pyridines. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 39(6):334–340.
- Palafox, M. A., Nunez, J., and Gil, M. (2002). Theoretical quantum chemical study of benzoic acid: geometrical parameters and vibrational wavenumbers. *International journal of quantum chemistry*, 89(1):1–24.
- Parr, R. G. (1982). Density functional theory. In *Electron Distributions and the Chemical Bond*, pages 95–100. Springer.
- Pearson, R. G. (1989). Absolute electronegativity and hardness: applications to organic chemistry. *The Journal of Organic Chemistry*, 54(6):1423–1430.
- Pekin, E. (2013). *Enstrümantal Analiz*. Paradigma Kitapevi Yayınları.
- Perkampus, H.-H., Grinter, H.-C., and Threlfall, T. (1992). *UV-VIS Spectroscopy and its Applications*. Springer.
- Pulay, P. (1970). Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules. *Molecular Physics*, 18:473–480.
- Pulay, P. (1987). *Analytical Derivative Methods in Quantum Chemistry, Ab initio methods in Quantum chemistry*, by K.P. Lawley. John Wiley & Sons, Ltd.
- Ramalingam, M., Sundaraganesan, N., Saleem, H., and Swaminathan, J. (2008). Experimental (ftir and ft-raman) and ab initio and dft study of vibrational frequencies of 5-amino-2-nitrobenzoic acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71(1):23–30.
- Richards, W. G. and Cooper, D. L. (1983). *Ab initio molecular orbital calculations for chemists*. Oxford University Press, USA.
- Robinson, J. W. (1996). *Atomic spectroscopy*. CRC Press.

- Runge, E. and Gross, E. K. (1984). Density-functional theory for time-dependent systems. *Physical Review Letters*, 52(12):997.
- Samsonowicz, M., Kowczyk-Sadowy, M., Regulska, E., and Lewandowski, W. (2014). Molecular structure and spectroscopic analysis of homovanillic acid and its sodium salt—nmr, ft-ir and dft studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 118:1068–1074.
- Schrader, B. (1995). *Infrared and Raman Spectroscopy Methods and Application*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (Federal Republic of Germany).
- Schreckenbach, G. and Ziegler, T. (1995). Calculation of nmr shielding tensors using gauge-including atomic orbitals and modern density functional theory. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(2):606–611.
- Schreckenbach, G. and Ziegler, T. (1997). Calculation of nmr shielding tensors based on density functional theory and a scalar relativistic pauli-type hamiltonian. the application to transition metal complexes. *International Journal of Quantum Chemistry*, 61(6):899–918.
- Sharma, B. (2000). *Instrumental methods of chemical analysis*. Krishna Prakashan Media.
- Shoba, D., Periandi, S., Boomadevi, S., Ramalingam, S., and Fereyduni, E. (2014). Ft-ir, ft-raman, uv, nmr spectra, molecular structure, esp, nbo and homo–lumo investigation of 2-methylpyridine 1-oxide: A combined experimental and dft study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 118:438–447.
- Sholl, D. and Steckel, J. A. (2012). *Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi:Pratik Bir Giriş , Çev. AYDIN, S., KÖRÖZLÜ, N.* Nobel Akademik Yayıncılık Eğitim Danışmanlık Tic. Ltd. Şti.
- Sim, G., Robertson, J. M., and Goodwin, T. (1955). The crystal and molecular structure of benzoic acid. *Acta Crystallographica*, 8(3):157–164.
- Skoog, D. A. and West, D. M. (1980). *Principles of instrumental analysis*, volume 158. Saunders College Philadelphia.
- Slater, J. C. (1930). Atomic shielding constants. *Physical Review*, 36(1):57.

- Smith, B. C. (1996). *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. CRC Press LLC.
- Sridevi, C., Selvam, N. P., Shanthi, G., and Velraj, G. (2012). Tautomeric stability, vibrational, electronic, nbo, and nmr analyses of n-[acetylamino-(3-nitrophenyl)methyl]-acetamide (anpma) by ab initio hf and dft calculations. *Journal of Molecular Structure*, 1030:46–56.
- Stuart, B. (2005). *Infrared spectroscopy*. Wiley Online Library.
- Subhapriya, P., Sadasivam, K., Mohan, M. M., and Vijayanand, P. (2014). Experimental and theoretical investigation of p-n alkoxy benzoic acid based liquid crystals—a dft approach. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 123:511–523.
- Sundaraganesan, N., Anand, B., Meganathan, C., and Joshua, B. D. (2008a). Ft-ir, ft-raman spectra and ab initio hf, dft vibrational analysis of p-chlorobenzoic acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 69(3):871–879.
- Sundaraganesan, N., Ilakiamani, S., and Joshua, B. D. (2007a). Ft-raman and ft-ir spectra, ab initio and density functional studies of 2-amino-4, 5-difluorobenzoic acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 67(2):287–297.
- Sundaraganesan, N., Ilakiamani, S., Saleem, H., Wojciechowski, P. M., and Michalska, D. (2005). 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*, 61(13):2995–3001.
- Sundaraganesan, N., Joshua, B. D., Meganathan, C., Meenashi, R., and Cornard, J. (2008b). Vibrational spectra and quantum chemical calculations of 3, 4-diaminobenzoic acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 70(2):376–383.
- Sundaraganesan, N., Joshua, B. D., and Radjakoumar, T. (2009). Molecular structure and vibrational spectra of 2-chlorobenzoic acid by density functional theory and ab-initio hartree-fock calculations. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 47(4):248.

- Sundaraganesan, N., Joshua, B. D., and Settu, K. (2007b). Vibrational spectra and assignments of 5-amino-2-chlorobenzoic acid by ab initio hartree-fock and density functional methods. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 66(2):381–388.
- Szabo, A. and Ostlund, N. S. (1989). *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Corporation.
- Tsuneda, T. (2014). *Density Functional Theory in Quantum Chemistry*. Springer.
- van Leeuwen, R. (1994). *Kohn-Sham potentials in density functional theory*. Vrije Universiteit Amsterdam, The Netherlands.
- Whiffen, D. (1971). Accurate molecular geometry. *Chemistry in Britain*, 7(2):57.
- Wolinski, K., Hinton, J. F., and Pulay, P. (1990). Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for nmr chemical shift calculations. *Journal of the American Chemical Society*, 112(23):8251–8260.
- Yadav, L. D. S. (2013). *Organic spectroscopy*. Springer Science & Business Media.
- Yıldız, A. and Genç, O. (1993). *Enstrümantal Analiz*. Hacettepe Yayınları.
- Yıldız, A., Genç, O., and Bekteş, S. (1997). *Enstrümantal Analiz Yöntemleri*. Hacettepe Yayınları.
- Zaltariov, M.-F., Cojocar, C., Shova, S., Sacarescu, L., and Cazacu, M. (2016). Synthesis, structural characterization and quantum chemical studies of silicon-containing benzoic acid derivatives. *Journal of Molecular Structure*, 1120:302–316.
- Zangwill, A. and Soven, P. (1980). Density-functional approach to local-field effects in finite systems: Photoabsorption in the rare gases. *Physical Review A*, 21(5):1561.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	Neslihan KAYA KINAYTÜRK
Doğum Yeri ve Yılı	Erzurum-1982
Medeni Hali	Evli
Yabancı Dili	İngilizce
e-posta	neslihankaya@sdu.edu.tr

Eğitim Durumu

Lise	Isparta ŞAİK Lisesi
Lisans	İstanbul Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü
Yüksek Lisans	SDÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi
Yüksek Lisans	SDÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü

Mesleki Deneyim

SDÜ Deneysel ve Gözlemsel Öğrenci AUM 2005- ... (halen)

Yayımları

Kinaytürk, N. K., Oturak, H. (2016). Identification of Structural and Spectral Features of 2-Amino 4-Chlorobenzoic Acid and 4-Amino 2-Chlorobenzoic Acid: A Comparative Experimental and DFT Study. *Acta Physica Polonica A*, 130(1), 276-281

Kinaytürk, N. K., Oturak, H. (2016). Identification of Structural and Spectral Features of 2-Amino 4-Chlorobenzoic Acid and 4-Amino 2-Chlorobenzoic Acid: A Comparative Experimental and DFT Study. *Acta Physica Polonica A*, 130(1), 276-281

Oturak, H., Kinaytürk, N. K., Şahin, G. (2015). Structure and Vibrational Studies of . 1-(1H-Benzoimidazol-2-YL) Ethanol, Using DFT Method. *Acta Physica Polonica A* 128, 417-421.

Bardakçı, B., Kalaycı, T., Kınaytürk, N. K. (2014). Spectroscopic Investigation of the Adsorption of Nitrophenol Isomers on Ammonium Zeolite of Type Y Spectroscopy Letters, 47(8), 621-629.

Bardakçı, B., Kaya, N., Kalaycı, T. (2013). Anisidine adsorption on Co-supported pumice. Environmental earth sciences, 70(2), 849-856.

Kalaycı, T., Bardakçı, B., Kınaytürk, N. K. (2013). Removal of 2-nitrophenol by Linde type A (LTA) zeolites. International Journal of Physical Sciences, 8(1), 1-5.

Kaya, N., Kartal, Z., Bahçeli, S. (2012). FT-IR Spectroskopik Investigation of Some M (Benzoyl .chloride) $2Ni(CN)_4$ Complexes (M= Co, Ni and Cd). Journal of the Institute of Science Technology of Dumlupınar University/Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, (27).

Bardakçı, B., Kaya, N. (2009). FT-IR Spectroscopic study of triethyl phosphate adsorption on FAU type zeolite. Asian Journal of Chemistry, 21(6), 4914.

Ulusal ve Uluslararası Toplantılarda Sunularak Özet Metin Olarak Yayınlanan Bildiri

Oturak, H., Kaya Kınaytürk, N., Topuz, Muhammed Ahmet (2015). Experimental (FT-IR and FT-Raman) and DFT Study of Vibrational Frequencies of 2-Amino-4,5,6,7-Tetrahydrobenzo [b] Thiophene-3-Carbonitrile, ICCESSEN, Antalya

Kaya Kınaytürk, N., Oturak, H., (2015). Identification of Structural and Spectral Features of 2-amino 4-chlorobenzoic acid and 4-amino 2-chloro benzoic acid: A Comparative Experimental and DFT study, ICCESSEN, 14-19 Ekim 2015, Antalya

Kaya Kınaytürk, N., Oturak, H., (2014). Molecular Structure, Vibrational Spectra, NMR and UV Spectral Analysis Of 1-Methyl-6-Nitro-1H- Benzoimidazol” International Conference On Computational And Experimental Science And Engineering (ICCESSEN),25-29 Ekim-2014, Antalya

- Oturak, H., Şahin, İ.G., Kaya Kınaytürk, N., (2014). Structure and Vibrational Studies of 1-(1h-Benzoimidazol-2-Yl) Ethanol, Using Dft Method” International Conference On Computational and Experimental Science and Engineering (ICCESEN), 25-29 Ekim 2014, ANTALYA
- Kaya Kınaytürk, N., Oturak, H., (2014). Experimental and Theoretical NMR and UV Studies of 2-Amino-4-Chloro Benzoic Acid and 4-Amino-2-Chloro Benzoic Acid” Gaussian Workshop, 28 Temmuz-1 Ağustos, 2014, Almanya
- Güney, S., Pulan, S., Kaya Kınaytürk, N., Aslan, S., Ulusoy, S., (2014) ” Wet Wipes Including Natural-Based Clays and Liquids for Cosmotextile Applications, 2. International Congress on Healthcare and Medical Textiles, 25-26 Eylül 2014, İzmir.
- Bardakçı, B., Kaya Kınaytürk, N., Kalaycı, T., (2013). The effect of Nickel Cations on Pumice to Improve the Ability of Adsorption” International Porous and Powder Materials PPM 2013, 3-6 Eylül 2013, Çeşme, 292
- Bardakçı, B., Kalaycı, T., Kaya Kınaytürk, N., (2013). Removal of Some Phenol Derivatives on Modified Pumice Monitored by IR Spectroscopy” International Porous and Powder Materials PPM 2013, 3-6 Eylül 2013, Çeşme, 292
- Kaya Kınaytürk, N., Oturak, H., (2013). FT-IR and DFT Quantum Chemical Study On The Molecular Conformation, Vibrational And Electronic Properties Of 4-Amino-2-Chlorobenzoic Acid And 2-Amino-4-Chlorobenzoic Acid”, 30.International Physics Congress, 2-5 Eylül 2013, İstanbul
- Kalaycı, T., Bardakçı, B., Kaya, N., Okumuş, N., (2013) 2,4-Dimetilfenol’ün Bazı Katkılı Pomzalar Üzerinde Adsorpsiyonu XIII. Ulusal Spektroskopi Kongresi. Burdur, Türkiye
- Kaya Kınaytürk, N., Şahin, İ.G., Topuz, M.A., Aslan E., Çolak, M., Oturak, H., (2012). ”Molecular Structure, Vibrational Spectra, First Order Hyper Polarizability, NBO, and Homo-Lumo Analysis of 1-methyl-6nitro-1h-benzimidazole” 2.International Conference on Computation for Science and Technology, 09-11 Temmuz 2012,

Niğde

Kalaycı, T., Kaya Kınaytürk, N., Bardakçı, B., (2012) 4 aminofenolün sentetik zeolitlerde adsorpsiyonunun kırmızı-altı spektroskopisiyle incelenmesi” Adım Fizik Günleri II, 2012, Denizli , 96

Kaya Kınaytürk, N., Şahin, İ.G., Oturak, H., (2012). 2,4 Dikloropirimidin. HF/DFT Yöntemi, Adım Fizik Günleri II, Denizli, Nisan 2012, 157

Kaya Kınaytürk, N., Oturak, H., (2011). 6-Ethly-5-Fluoro-2-Methoxyprimidin-4(3h)-One Molekülünün Monomer ve Dimer Kuantum Kimyasal Hesaplanması”, 28. International Physics Congress, 6-9 Eylül 2011, Bodrum

Kaya Kınaytürk, N., Kalaycı, T., Bardakçı, B., (2010) Metal Katkılı Pomza Üzerine Anisidinlerin Adsorpsiyonu ve IR İncelenmesi” 3. Ulusal Kataliz Kongresi, 28 Nisan-1 Mayıs 2010, Zonguldak

Kalaycı, T., Kaya Kınaytürk, N., Bardakçı, B., (2010) ”Investigation of behaviour of chlorophenol Isomers Adsorbed on type 13X zeolite by FT-IR Spectroscopy, 28 Nisan-1 Mayıs 2010, Zonguldak

Kaya, N., Bardakçı, B., (2010). Anisidin İzomerlerinin Katkılanmış Isparta Pomzası üzerine Adsorpsiyonunun İncelenmesi., Batı Akdeniz Doğa Bilimleri Sempozyumu, 2010, Burdur 149

Kaya, N., Bahçeli, S., (2010). Atık Gül Posasının Titreşim Spektroskopisi ile Analizi, ADİM Fizik Günleri-I, Kocatepe Üniversitesi, 21-22 Mayıs 2010, Afyon

Kaya N., Kartal, Z., Bahçeli, S., (2009). ”FT-IR Spectroscopic Study of Some Clathrates: M(Benzoyl Chloride)₂ Ni (CN)₄.G (M= Co, Ni, Cd and G= Benzene, Türk Fizik Derneği, 26. Uluslararası Fizik Kongresi, 24-27 Eylül 2009, Bodrum

Kalaycı, T., Kaya, N., Bardakçı, B., (2009). Ftr Study Of Chloroaniline Isomers Adsorbed on Cobalt Supported Nevşehir Pumice” 13th European International Con-

- Bardakçı, Kaya, N., (2009). Isomer effects for adsorption of aminothiophenols on synthetic zeolites” First International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, Fransa
- Kaya, N., Bardakçı, B., (2009). NH₄ Zeolite Adsorbed Edilen Kloranilinlerin Simetrik Özelliklerinin Titreşim Frekansları Üzerine Etkisi” 11. Ulusal Spektroskopi Kongresi, Gazi Univ., Ankara. 2009
- Bardakçı, B., Kaya, N., (2008). FT-IR spectroscopic investigation of 1-propanethiol adsorption on A type zeolites, Condensed Matter Physics Conference of Balkan Countries, 2008, Muğla
- Kaya, N., Bardakçı, B., (2008). Infrared Spectroscopic Study of Acrylonitrile Adsorbed On Modified 13X Zeolite, 8. Kimyasal Fizik Kongresi, İstanbul, 2008
- Kaya, N., Bardakçı, B., Şen, S., Batır, GG., Uygun, A., Aslan, E., (2008). Characterization of polythiophene/NaY (PTh/NaY) nanostructures synthesized in presence of anionic surfactant ” 4. Ulusal Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı (NanoTr4) 2008, İstanbul
- Aslan, E., Şen, S., Bardakçı, B., Batır, GG., Uygun, A., Kaya, N., (2008). Preparation of polyfuran/13X (PFu/13X) nanostructures by oxidative chemical polymerization, 4. Ulusal Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı (NanoTr4) 2008, İstanbul
- Kaya, N., Bardakçı, B., (2008). FT-IR Spectroscopic Study of Triethyl Phosphate Adsorbed on 3a and 4a Zeolites, 2. Ulusal Kataliz Konferansı, 2008, Erzurum
- Kaya, N., Bardakçı, B., (2007). ”NaY ve 13X Zeolitlerinde Adsorbed Edilen Trietil Fosfatın IR İncelenmesi, X. Ulusal Spektroskopi Kongresi İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, 04-07 Temmuz 2007, Urla.