

T.C.
NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ
EĞİTİM BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ORTAÖĞRETİM FEN VE MATEMATİK ALANLARI EĞİTİMİ
ANABİLİM DALI
FİZİK EĞİTİMİ BİLİM DALI

3-CHLOROCOUMARİN MOLEKÜLÜNÜN YAPISI VE
SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hasan Çağlar UĞUR

Danışman

Doç. Dr. Ömer DERELİ


Konya - 2015



BİLİMSEL ETİK SAYFASI

Öğrencinin	Adı Soyadı	Hasan Çağlar UĞUR
	Numarası	098307051004
	Ana Bilim / Bilim Dalı	Ortaöğretim Fen Ve Matematik Alanları Eğitimi Anabilim Dalı/ Fizik Eğitimi
	Programı	Tezli Yüksek Lisans
	Tezin Adı	3-Chlorocoumarin Molekülünün Yapısı ve Spektroskopik Özelliklerinin Deneysel ve Teorik Yöntemlerle İncelenmesi.

Bu tezin proje safhasından sonuçlanmasına kadarki bütün süreçlerde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini, tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel kurallara uygun olarak atıf yapıldığını bildiririm.


Öğrencinin imzası
(İmza)



YÜKSEK LİSANS TEZİ KABUL FORMU

Öğrencinin	Adı Soyadı	Hasan Çağlar UĞUR
	Numarası	098307051004
	Ana Bilim / Bilim Dalı	Ortaöğretim Fen Ve Matematik Alanları Eğitimi Anabilim Dalı/ Fizik Eğitimi
	Programı	Tezli Yüksek Lisans
	Tez Danışmanı	Doç. Dr. Ömer DERELİ
Tezin Adı	3-Chlorocoumarin Molekülünün Yapısı ve Spektroskopik Özelliklerinin Deneysel ve Teorik Yöntemlerle İncelenmesi.	

Yukarıda adı geçen öğrenci tarafından hazırlanan “3-Chlorocoumarin Molekülünün Yapısı ve Spektroskopik Özelliklerinin Deneysel ve Teorik Yöntemlerle İncelenmesi” başlıklı bu çalışma 17/06/2015 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunarak, jürimiz tarafından yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı Soyadı	Danışman ve Üyeler	İmza
Doç.Dr.Ömer DERELİ	Danışman	
Doç.Dr. Hatice GÜZEL	Üye	
Yrd.Doç.Dr. Mücahit YILMAZ	Üye	

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Konya Necmettin Erbakan Üniversitesi Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği Bölümü Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. Ömer DERELİ danışmanlığında hazırlanarak, Konya Necmettin Erbakan Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü'ne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Bu araştırma süresince, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve kişiliğiyle maddi manevi her türlü desteği veren bilgi, tecrübe ve deneyimleri ile beni yönlendiren tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Ömer DERELİ'ye en derin saygı, şükran ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Çalışmam süresince beni yalnız bırakmayan ve bana rehberlik yapan, maddi manevi desteğini esirgemeyen, çalışmalarım süresince birçok fedakarlıklar göstererek beni destekleyen, tezimin başarıya ulaşmasında büyük katkı sağlayan ve tezin yazımında yazım ve noktalama kurallarına uymada yardımcı olan sevgili eşim Türk Dili ve Edebiyatı Öğretmeni Ayşegül UĞUR' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ
Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü

Öğrencinin	Adı Soyadı	Hasan Çağlar UĞUR	
	Numarası	098307051004	
	Ana Bilim / Bilim Dalı	Ortaöğretim Fen Ve Matematik Alanları Eğitimi Anabilim Dalı/ Fizik Eğitimi	
	Programı	Tezli Yüksek Lisans <input checked="" type="checkbox"/>	Doktora <input type="checkbox"/>
	Tezin Adı	3-Chlorocoumarin Molekülünün Yapısı ve Spektroskopik Özelliklerinin Deneysel ve Teorik Yöntemlerle İncelenmesi.	

ÖZET

Bu çalışmada 3 – Clorocoumarin konformasyon analizi yapılmış ve sadece bir konformer belirlenmiştir. Bu konformerin titreşim frekansları B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile Yoğunluk Fonksiyel Teorisi düzeyine göre hesaplanmıştır. 3 – Clorocoumarin molekülünün FT-IR ve Raman spektrumları kaydedilmiş ve titreşim atamaları için hesaplanan değerler karşılaştırılmıştır. Hesaplanan moleküler geometri parametreleri, Moleküler Elektrostatik Potansiyelleri (MEPs), HOMO-LUMO enerjileri, termodinamik özellikleri ve Mulliken atomik yükleri araştırmacılar için verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: 3-Chlorocoumarin; moleküler yapı; titreşim spektrumları; Moleküler elektrostatik potansiyeller (MEPs), HOMO-LUMO enerjileri, termodinamik özellikler ve Mulliken atomik yükler



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ
Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü

Adı Soyadı	Hasan Çağlar UĞUR		
Numarası	098307051004		
Öğrencinin Ana Bilim / Bilim Dalı	Ortaöğretim Fen Ve Matematik Alanları Eğitimi Anabilim Dalı/ Fizik Eğitimi		
Programı	Tezli Yüksek Lisans <input checked="" type="checkbox"/>	Doktora	<input type="checkbox"/>
Tezin Adı	3-Chlorocoumarin Molekülünün Yapısı ve Spektroskopik Özelliklerinin Deneysel ve Teorik Yöntemlerle İncelenmesi.		

SUMMARY

Conformational analysis of 3-Chlorocoumarin was performed and only one conformer was determined. Vibrational frequencies of this conformer were calculated by B3LYP/6-311++G(d,p) level of Density Functional Theory. The FT-IR and Raman spectra of 3-Chlorocoumarin were recorded and compared with the calculated values for vibrational assignments. The calculated molecular geometry parameters, molecular electrostatic potentials (MEPs), HOMO-LUMO energies, thermodynamic properties and Mulliken atomic charges were also given for further researchers.

Keywords: 3-Chlorocoumarin; molecular structure; vibrational spectra; Molecular electrostatic potentials (MEPs), HOMO-LUMO energies, thermodynamic properties and Mulliken atomic charges

İÇİNDEKİLER

Bilimsel Etik Sayfası.....	ii
Tez Kabul Formu.....	iii
Önsöz	iv
Özet.....	v
Summary	vi
İçindekiler	vii
Kısaltmalar ve simgeler	ix
Tablolar Listesi	xi
Şekiller Listesi	xii
1. Giriş	1
2. Genel Bilgiler..	4
2.1. Konformasyon Analizi	4
2.1.1 Etan Molekülü Örneği.....	6
2.1.2 Potansiyel Enerji Yüzeyleri	8
2.2 Hesaplama Metodları	9
2.3 Spektroskopi.....	11
2.3.1 Titreşim Spektroskopisi.....	14
2.3.2 Moleküler Titreşim Türleri.....	18
2.4 Frekans Hesaplamaları.....	20

3.	Materyal ve Metot	21
	3.1. Bilgisayar Hesaplamaları	21
	3.2. Deneysel	23
4.	Bulgular	23
	4.1. Moleküler Yapı	23
	4.2. Spektrumlar	26
4.3.	Deneysel ve Hesaplanan Spektrumların Karşılaştırılması	26
5.	Tartışma ve Sonuç.....	35
	5.1. CH Titreşimleri	35
	5.2. CO Titreşimleri	36
	5.3. CCl Titreşimleri	36
	5.4. CC Titreşimleri	37
6.	Kaynakça	39
7.	Özgeçmiş	44

KISALTMALAR VE SİMGELER

Kısaltmalar :

DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teori (Density Functional Theory)
B3LYP	Becke Lee Yang Parr Yöntemi
PQS	Paralel Kuantum Solutions
SQM	Ölçeklendirilmiş Kuantum Mekanik (Scaled Quantum Mechanic)
TED	Toplam Enerji Dağılımı
MO	Moleküler Orbital
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
FT-Raman	Raman Spektroskopisi
IR	İnfrared
R	Raman
CO ₂	Kabondioksit
C	Karbon
H	Hidrojen
N	Azot
Cl	Klor
CIC	Cholorocoumarin
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans

Simgeler :

eV	Elektron volt
E	Enerji
\hbar	Planck sabiti
μ	Dipol moment
ν	Frekans
ν_{ω}	Titreşim frekansı

k	Kuvvet sabiti
m	Kütle
$\bar{\nu}$	Dalga sayısı
Hz	Hertz
ΔE	Enerji değişimleri
ν	Gerilme Titreşimi
δ	Düzlem içi bükülme
δ_s	Makaslanma Titreşimi
ρ_r	Sallanma Titreşimi
w	Dalgalanma Titreşimi
τ	Burulma Titreşimi
t	Eğilme Titreşimi
γ	Düzlem Dışı Bükülme Titreşimi
$\frac{\partial E}{\partial R_i}$	Enerji Gradyenti
ν	Titreşim kuantum sayısı
Å	Angstrom

TAPLULAR LİSTESİ

Tablo – 2.1	Hesaplamalarda kullanılabilir olan metod ve baz setlerinin avantaj ve dezavantajları	10
Tablo – 2.2	İnfrared ve raman spektroskopilerinin karşılaştırılması	12
Tablo – 4.1	Molekülünün bu çalışmada hesaplanmış olan enerjisi ve dipol momenti.....	23
Tablo – 4.2	3CC ‘nin B3LYP/6-311++G(d,p) methodu ile hesaplanan geometrik parametreleri, angstrom (Å) olarak bağ uzunlukları ve derece açıları.....	25
Tablo – 4.3	3CC ‘nin gözlenen ve hesaplanan titreşim frekanslarının karşılaştırılması.....	28
Tablo 4.4	3CIC molekülünün bu çalışmada elde edilen bazı termodinamik parametreleri.....	34

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil – 2.1	İzomer Algoritması	5
Şekil – 2.2	Etan molekülü.....	5
Şekil – 2.3	Etanın karbon – karbon bağı etrafındaki grupların dönmesine eşlik eden potansiyel enerji değişimleri	7
Şekil – 2.4	Etanın Çapraz ve Çakışık Konformasyonları.....	7
Şekil – 2.5	Potansiyel enerji yüzeyi	8
Şekil – 2.6	Absorbsiyon ve Emisyon Gösterimleri.....	12
Şekil – 2.7	Spektrum ve Çizgi Oluşumu.....	12
Şekil – 2.8	Enerji seviyeleri diyagramı	15
Şekil – 2.9	Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes saçılımları.....	16
Şekil – 2.10	Titreşim türlerinin genel görünüşü	19
Şekil – 4.1	3C1C molekülünün bu çalışmada elde edilen molekül yapısı	24
Şekil – 4.2	3C1C molekülünün deneysel ve teorik FT-IR spektrumu	27
Şekil – 4.3	3C1C molekülünün deneysel ve teorik Raman spektrumu	28
Şekil – 4.4	3C1C molekülünün bu çalışmada elde edilen Molekülün elektrostatik potansiyel haritası.....	33
Şekil – 4.5	C1C molekülünün bu çalışmada elde edilen Molekülün elektrostatik potansiyel haritası.....	34

1. GİRİŞ

Kumarinler pek çok kemoterapi yöntemlerini içeren tedavi uygulamalarında, kullanılan anti-tümör, anti-HIV, anti bakteriyel anti viral özellikler gösteren biyolojik aktif moleküllerdir. Kumarin çekirdeği warfarin, acenocoumarol, carbochromen gibi ilaçların ve novobiocin, clorobiocin, and coumermycin A1 gibi antibiyotiklerin içinde bulunmaktadır (*Kostova, ve Raleva, 2006; Al-Haiza ve Mostafa 2003; Musiciki ve Periers, 2000; Fylaktakidou ve Hadipavlou-Litina, 2004; Lall, vd., 2006; Madhavan ve Balraju, 2003; Hinman, vd., 1956; Kawaguchi, vd., 1965*). Ayrıca, lüminesans, lazer teknolojileri ve sıvı kristal malzemeler gibi kimyanın pek çok alanında da geniş uygulamalara sahip olduğu literatürde bilinmektedir (*Murata, vd., 2005; Corrie, vd., 2000; Jusinski ve Taatjes, 2001; Queiroz, vd., 2008; Kim, vd., 2008; M. Nibin Joy, vd., 2014*).

“Molekülün olası biyolojik aktivitelerinin oluşumunda, sahip olduğu uzaysal yönelimleri (konformasyonları) kritik öneme sahiptir. Bir molekülün bir ortam içinde sergileyebileceği biyolojik ativitelerinin temelini ise ortamda bulunan diğer moleküller ile olan van der Waals etkileşimleri, hidrojenik bağlanmalar, metalik bağlanmalar, kimyasal bağ oluşumları,... gibi diğer tüm elektrostatik etkileşimler oluşturur. Moleküllerin biyolojik aktivitelerinin önceden öngörülebilmesi, geliştirilmesi ve daha etkili biyolojik aktif özellikler sergileyebilen yeni moleküler yapıların laboratuvar ortamlarında sentezlenmesi ilaç üretim endüstrisinin temel hedeflerinden birisini oluşturmaktadır. Bu çerçevede, literatürde “ilaç tasarımı” olarak adlandırılan ve içerisinde bilgisayar ortamında gerçekleştirilen çeşitli türden “teorik moleküler modelleme” tekniklerini barındıran çalışma alanı, günümüzde giderek hızla büyüyen bir popülerite kazanmış olup, ilaç olarak kullanılması amaçlanan moleküllerin biyolojik aktivitelerinin belirlenmesinde temel bir araç haline dönüşmüştür. Bir molekülün ortaya koyabileceği biyolojik aktivite o molekülün sahip olduğu konformasyonel özelliklere doğrudan bağlıdır. Moleküller oda sıcaklığında ya da oda sıcaklığına çok yakın sıcaklıklarda biyolojik aktivitelerini en kararlı durumlarına karşılık gelen temel elektronik enerji düzeylerinde sergilerler.

Bir molekülün ortamdaki diğer moleküller ile olan etkileşmelerinin doğru ve detaylı bir biçimde açıklanabilmesi ve böylece molekülün ortaya koyabileceği olası biyolojik aktivitelerin anlaşılabilmesi için, o molekülün serbest haldeki en kararlı olası konformasyonlarının belirlenmesi gereklidir.” (Gören, 2009).

3-Cholorocoumarin (3CIC) önemli bir kumarin türevidir. Bu molekülün ne yapısı ne de konformasyonları hakkında literatürde herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

“Spektroskopik teknikler vasıtasıyla, madde hakkında bilgi elde etmek günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle, X-ışınları tek kristal kırınım yöntemi, Infrared (IR), Raman (R) ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopileri kullanılarak maddenin moleküler yapısının anlaşılması üzerine yapılan deneysel ve teorik çalışmalar son zamanlarda oldukça göze çarpmaktadır. Deneysel yolla elde edilen bilgilerin doğruluğunu kontrol etmek için bilgisayar simülasyon programları geliştirilmiştir. Bu programlarda molekülün tahmini yapısı giriş parametresi verisi olarak programa girilir ve hesaplanması istenen veriler seçilerek işleme başlanılır. Bu programlar sayesinde elde edilen teorik bilgiler deneysel verilerle karşılaştırılarak moleküller hakkında daha kesin bilgilere ulaşılabilir” (Kutu, 2011).

İnfrared ve Raman spektroskopisinde teorik hesaplamalara en büyük katkılardan bir tanesi Pulay'ın geliştirdiği kuvvet veya gradyent metodudur (Pulay 1969). “ Bu metotta enerjinin koordinata göre birinci türevinin sıfır olduğu durumda molekülün denge durum geometrisi bulunur. Hartree-Fock modeli için birinci analitik türev Pulay tarafından formüle edilmiştir. Enerjinin koordinata göre ikinci türevi ise kuvvet sabitini verir. Kuvvet sabitinden ise, molekülün titreşim frekansları hesaplanabilir. Çok atomlu moleküllerin kuvvet sabitlerinin ilk sistematik hesaplamaları 1970'li yıllarda yapılmıştır. Özellikle HF modeli ile yapılan hesaplamalar, hesap edilen kuvvet sabitleri ve frekanslarla ilgili olarak sistematik ama %10-15 hatalı sonuçlar vermiştir (Botschvina, P., Bleicher, W 1975). Hesaplanan kuvvet sabitlerindeki bu hata miktarı, sonuçta titreşim frekanslarını da etkilemektedir.

Ölçülen frekans değerleri ile hesaplanan frekans değerleri arasındaki farkı gidermek amacı ile ölçekleme metodu geliştirilmiştir. Bu alandaki ilk ciddi çalışmalar; etilen ve asetilenin kuvvet alanı çalışmalarında Pulay ve Meyer tarafından 1974'te kullanılan basit ölçeklemelerdir (Botschvina, P ve Bleicher, W 1975). Bu kuvvet sabitlerinin gerçeğinden büyük hesaplanması sistematik olduğu için hesaplanan değerler sabit ölçekleme faktörleri ile çarpılarak gerilmelerde %10, bükülmelerde %20 azaltılmış hale getirilmiştir. Benzer çalışmalar, aynı dönemlerde farklı gruplarca yapılmıştır (Malmström ve Hult, 1997). Sistematik bir şekilde model olarak ölçekleme, Pulay tarafından geliştirilmiş ve kullanılmıştır (Pulay vd. 1983, . Rauhut ve Pulay 1995) . Pulay ve arkadaşları HF/4-21 G ve HF/4-21 G* için ölçeklemeyi sistematik hale getirmişler ve bu modeli HF/4-21 G ve HF/4-21 G* tabanlı SQM modeli olarak adlandırmışlardır.” (Kahraman 2014) Günümüzde bu modellerle farklı metodlarla yapılmış pek çok çalışma ve ölçekleme faktörleri vardır. Bu tip çalışmalarda molekülün doğru geometrisinin deneysel veya teorik olarak belirlenmesi önemlidir. Doğru geometri belirlendikten sonra enerji gradyenti hesaplanır. Gradyentin sıfır olması moleküler sistemin dengede olması demektir. Daha sonra enerjinin ikinci analitik türevi hesaplanır. İkinci türev bize kuvvet sabitlerini verir. Kuvvet sabitlerinden de titreşim frekansları, harmonik yaklaşımda hesaplanır. En son aşamada ise titreşim frekansları uygun ölçekleme faktörleri kullanılarak ölçeklenir.

Benzer çalışmalar 7-Methoxy-4-methylcoumarin, 7-Ethoxycoumarin, 5,7-dimethoxycoumarin için Density functional theory (DFT) metodlarından B3LYP (Becke, 1993; Becke, 1988; Lee, vd., 1988) fonksiyonelleri ve 6311++G(d, p) gaussian baz setleri kullanılarak yapılmıştır (Karakas Sarikaya ve Dereli, 2013; Karakas Sarikaya, vd., 2013; Karakas Sarikaya ve Dereli, 2014). Bu çalışmada 3-Cholorocoumarin molekülünün molekül yapısı konformasyon analizi hesaplamalarıyla belirlenmiş, elde edilen yapının titreşim frekansları hesaplanmış sonra yapının IR ve Raman spektrumlarının simülasyonları deneysel spektrumlarla karşılaştırılmıştır. Daha önceki kumarin çalışmalarında olduğu gibi bu çalışmada B3LYP fonksiyonelleri ve 6311++G(d, p) gaussian baz setleri kullanılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

Bu çalışmada seçilen molekülün moleküler yapısı ve titreşim frekansları bilgisayar ortamında hiçbir deneysel veri kullanmaksızın tamamen teorik olarak hesaplanmıştır. Moleküler yapıyı belirlemek için önce konformasyon analizi yapıp en kararlı yapı belirlenmiş daha sonra geometri optimizasyonu yoluyla en kararlı yapının geometri parametreleri belirlenmiştir en son olarak titreşim frekanslarının hesaplanmasına geçilmiştir. Hesaplamalar DFT metotlarından bir tanesi kullanılarak yapılmıştır.

Bu bölümde yukarıda bahsedilen aşamaların ve hesaplama metotlarının teorisinden kısaca bahsedilecektir.

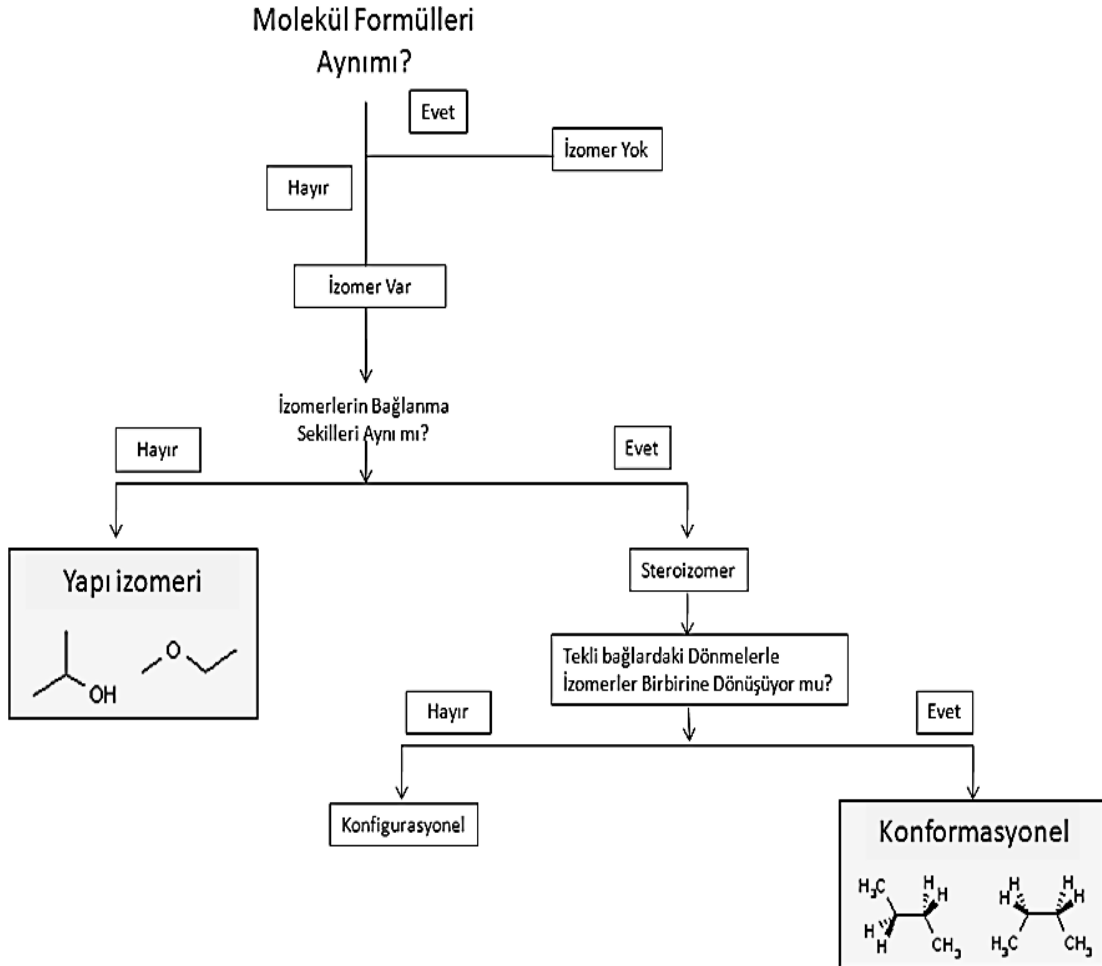
2.1. Konformasyon Analizi

Genel kimya derslerinden de bilindiği gibi, aynı molekül formülüne sahip moleküllerin uzaysal dizilişleri veya molekül geometrileri birbirinden farklı olabilmektedir. Bu şekilde farklılaşan yani, aynı molekül formülüne sahip farklı moleküllere izomer denir. Her ne kadar molekül formülleri aynı olsa da molekül geometrilerindeki bu farklılıklar nedeniyle izomerlerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri birbirinden farklıdır.

İzomerler de yapı izomerleri ve stereoizomerler olmak üzere iki gruptur. Stereoizomerler de atomların bağlanma sıralarında bir farklılık olmayıp sadece yönelimler farklıdır. Eğer atomların bağlanma sıraları farklı ise bunlar yapı izomerleridir.

Anlatımda kolaylık sağlaması açısından, daha önce Halit Çavuşoğlu'nun yaptığı bir çalışmada kullanılan aşağıdaki algoritma verilebilir. (Çavuşoğlu 2009)

Şekil- 2.1 İzomer Algoritması



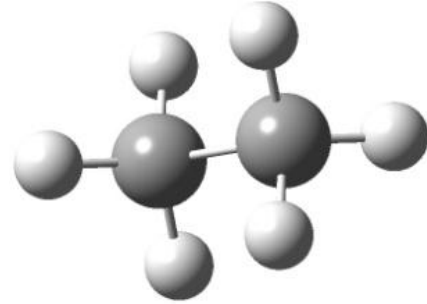
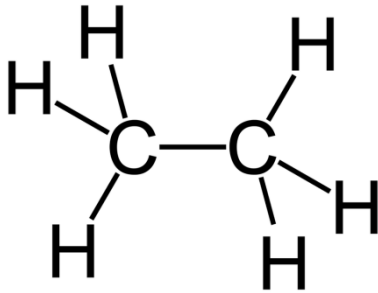
Molekül içindeki tekli bağlardaki dönmelerle oluşan ve bu dönmelerle birbirine dönüşen izomerler, molekülün farklı konformasyonlarıdır. Başka bir deyişle bir molekül, sahip olduğu tekli (sigma) bağları etrafında kolayca dönebilir. Tekli bağlar etrafında gurupların dönmesiyle oluşan molekül şekillenimlerine molekülün konformasyonları denir. Bu tekli bağlar etrafında dönmeler sonucu oluşan konformerlerin enerjilerinin değişimlerinin analizine de konformasyon analizi denir. Bilindiği gibi molekülü oluşturan atomların uzaysal dizilişleri üç boyutlu molekül geometrilerini oluşturur.

Farklı konformerlerin molekül geometrileri de farklı olacağından, molekülü oluşturan atom ve elektronların koordinatları da farklı olacaktır. Bu ise farklı konformerlerin farklı özellikler göstermesine neden olur. Bu nedenle ele alınan molekül üzerinde çalışmalara başlamadan önce bu farklılıklardan kaynaklanabilecek hatalara düşmemek için öncelikle sağlam bir konformasyon analizi yapılmalıdır.

2.1.1 Etan Molekülü Örneği

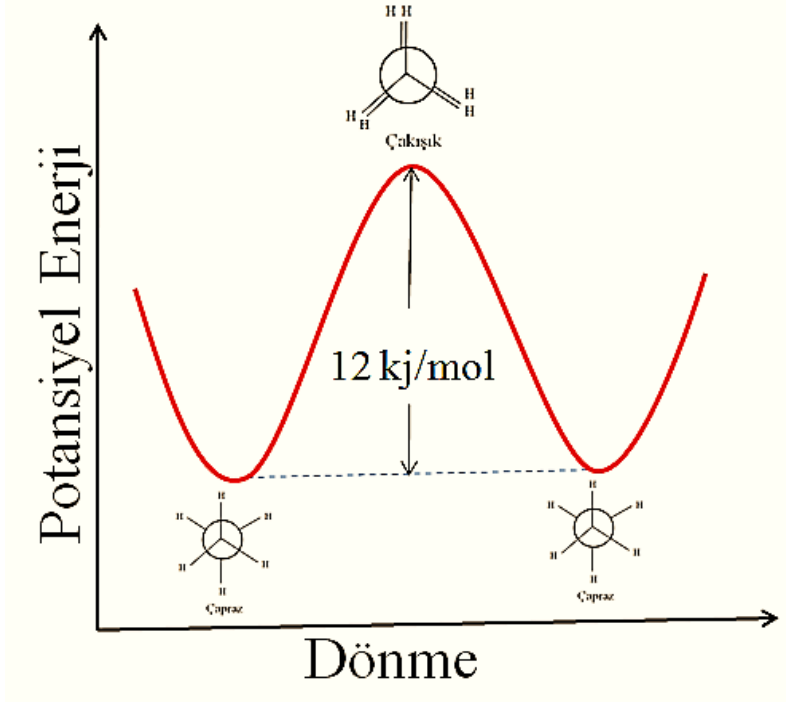
Konformasyon analizini daha iyi anlayabilmek için yukarıda anlatılanları basit bir molekül olan etan üzerinde örneklendirebiliriz. Etan aşağıdaki şekilde de görüldüğü gibi iki metil (CH_3) gurubunun birbirine bağlanması ile oluşan basit bir yapıdır.

Şekil 2.2 Etan Molekülü



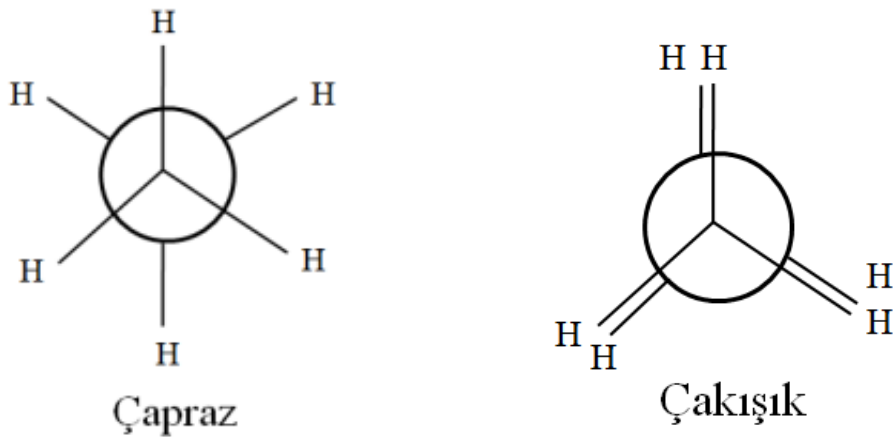
Burada iki CH_3 gurubunu birbirine bağlayan C-C tekli bağ etrafında dönmeler gerçekleşebilir ve bu dönmelere bağlı olarak etanın farklı conformerleri oluşabilir. Bunu görmek için tekli bağ etrafında molekülü belli açılarda (1er, 5 er veya 10 ar derecelik açılarla) döndürüp herbir dönme için enerji hesabı yaptıktan sonra bunu bir grafiğe dökmek gerekir. Daha öce H. Çavuşoğlu'nun yaptığı çalışmadan alınan grafik aşağıdaki gibidir (Çavuşoğlu 2009).

Şekil 2.3 Etanın karbon – karbon bağı etrafındaki grupların dönmesine eşlik eden potansiyel enerji değişimleri



Etan molekülü için, yukarıdaki şekilde verilen ve molekülün tekli bağ etrafında dönmeleri esansında meydana gelen enerji değişimlerini veren grafiğin analizi, etan molekülünün konformasyon analizidir. Bu grafikten anlaşılacağı üzere, etanın çapraz ve çakışık olarak isimlendirilebilecek aşağıdaki şekilde verilen iki konformerleri vardır.

Şekil 2.4 Etanın Çapraz ve Çakışık Konformasyonları



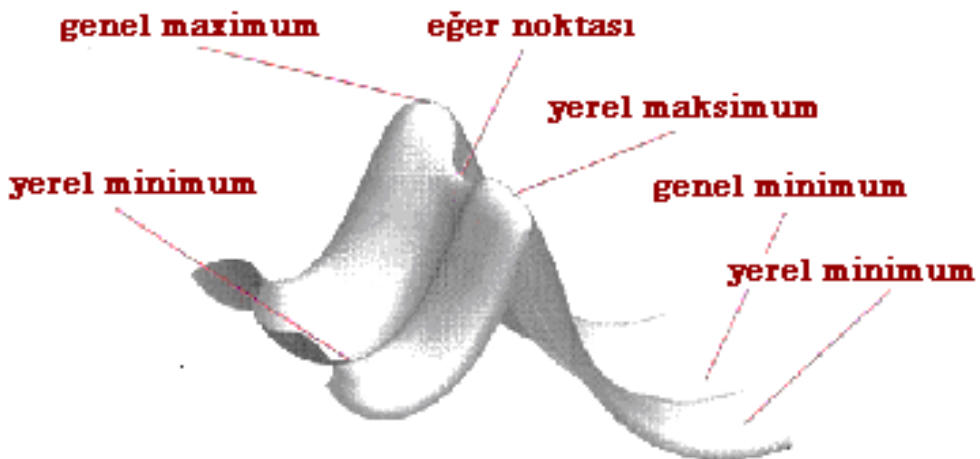
Bunlarda çapraz konformer çakışıkta daha düşük enerjili olduğu için daha karardır. “Etanın çapraz ve çakışık konformasyonları arasındaki enerji farkı 12 kJ/mol dır. Birli bağlardaki dönmeyi engelleyici bu engele burulma engeli denir.

Bazı konformerler çapraz ve çaprazı yakın konformasyonlar arasında gidip gelecektir. Ancak daha enerjik olanlar, çakışık konformasyon üzerinden diğr çapraz konformasyona geçeceklerdir. Çok sayıda etan molekülü için düşünöldüğünde herhangi bir anda moleküllerin pek çoğu çapraz ve çaprazı yakın konformasyonda bulunabileceğini düşünebiliriz” (Çavuşoğlu 2009).

2.1.2 Potansiyel Enerji Yüzeyleri

Yukarıdaki etan örneğinde çizilmiş olan grafik sadece bir bağdaki dönmeye bağlıdır. Eğer moleköl çok fazla sayıda tekli bağ içeriyorsa bu durumda molekölün birçok geometri parametresi ile enerjisi arasında matematiksel bir ilişki kurulabilir. Bu durumda etan örneğindeki benzer fakat üç boyutlu bir grafikte karşılaşılr bu grafiklere potansiyel enerji yüzeyleri (PEY) denir. PEY üzerindeki bir nokta bir moleköl geometrisine karşılık gelir.

Şekil 2.5 Potansiyel enerji yüzeyi.



Şekil 2.5 de görüldüğü gibi PEY üzerinde bazı noktalar özel olarak isimlendirilmiştir. Bu özel noktaların herbirinin farklı bir anlamı vardır. Bizim konumuz açısından en önemli olanı genel minimumdur ve bu nokta molekülün en kararlı haline karşılık gelir. Genel minimumlar en düşük enerjiye sahip olduğu gibi, genel minimumdaki bir molekülün hesaplanan frekans değerleri reel sayılar olmalıdır (Foresman ve Frisch 1996).

2.2. Hesaplama Metodları

Moleküllere ait bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerin hesaplanmasında kullanılan hesaplama metodları Moleküler Mekanik ve Elektronik Yapı Teorisi hesaplama metodları şeklinde ikiye ayrılabilir. Moleküler mekanik metodlar klasik fizik kanunlarını kullanır ve deneysel parametreler de hesaplamalara girer.

Şu an bilimin geldiği noktada, bir molekülün Schrödinger denklemi yazılıp bunun tam analitik çözümü yapılamamaktadır. Bazı matematiksel yaklaşımlar yapılarak yaklaşık çözümler ise yapılabilmektedir. Elektronik yapı teorisi bu amaçla geliştirilmiş olup, Schrödinger denklemine yaklaşık çözümler bulmayı amaçlamaktadır. Yarı deneysel metodlar ve Ab-initio hesaplama metodları elektronik yapı teorisi metodlarıdır.

Yarı deneysel metodlarda bilinen bazı ölçüm sonuçları teorik hesaplamalarda kullanılırken, Ab-initio hesaplama metodları hiçbir deneysel veri kullanmaz. Tamamen teoriktir kuantum mekaniksel hesaplamalar yapar. Bu metodlar karşılaştırmalı olarak H.Çavuşoğlu tarafından yapılan bir çalışmada aşağıdaki şekilde verilmiştir (Çavuşoğlu 2009).

Tablo 2.1 Hesaplamalarda kullanılacak olan metod ve baz setlerinin avantaj ve dezavantajları

Metod	Avantajlar	Dezavantajlar
Moleküler Mekanik	<ul style="list-style-type: none"> • İçerisinde deneysel parametreleri barındıran kuvvet alanına bağlıdır • Bilgisayarı zorlamaz • Enzimler kadar büyük moleküller için kullanılabilir. 	<ul style="list-style-type: none"> • Klasik fiziği kullanır. • Hassasiyeti çok yüksek değildir
Yarı-deneysel	<ul style="list-style-type: none"> • Kuantum Fiziğini kullanır • Deneysel olarak türetilmiş deneysel parametreleri kullanır • Yaklaşımları geniş ölçüde kullanılır 	<ul style="list-style-type: none"> • Ab-initio metodlarına kıyasla daha az talep edilir • Geçiş yapılarını ve uyarılmış yapıları hesaplamaya yatkındır • Bilgisayarı Ab initio metodlarına göre daha az, moleküler mekanik metodlara göre daha fazla zorlar
Ab-initio	<ul style="list-style-type: none"> • Kuantum Fiziğini kullanır • Matematiksel açıdan baskın olup deneysel parametreleri kullanmaz. Yaklaşımları geniş ölçüde kullanılır • Hassasiyeti yüksektir. • Geniş çaplı sistemler için kullanışlıdır 	<ul style="list-style-type: none"> • Deneysel verilerden bağımsızdır • Geçiş yapılarını ve uyarılmış yapıları hesaplamaya yatkındır • Bilgisayarı zorlar.

En hassas sonuçlar Ab- initio hesaplama metotları ile yapılan hesaplamalardan elde edilmektedir. Ab- initio hesaplama metotları da Ab-initio Moleküler Orbital Teori (Ab-initio MO) metodları ve (Density Functional Theory) Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) metodları olmak üzere ikiye ayrılır.

Ab-initio MO metodları da hesaplamada kullanılan hamiltoniyenin özelliklerine göre farklılaşan, Hartree-Fock metodu (HF), Configuration Interaction metodu (CI), Many Body Perturbation Theory (MPn) ve bunların dışında pek çok metodlardan oluşur. Benzer şekilde, DFT nin de literatürde BLYP, B3LYP, B3PW91, SVWN5 vd. şeklinde kodlanmış pek çok farklı metodu vardır. Bu metodların herbiri kendi içinde ayrı birer çalışma alanıdır ve bu çalışmanın kapsamı dışındadır. Burada hesaplamacı, elindeki molekülün büyüklüğüne ve hesaplama yapacağı bilgisayarın kapasitesine göre, daha önce literatürde yapılmış olan benzer çalışmalardaki sonuçlara da bakarak bir hesaplama metodu seçebilir. Ab-initio Moleküler Orbital Teori (Ab-initio MO) metotlarında elektron korelasyon etkisi dediğimiz anlık elektron elektron etkileşimlerini hesaplamalara dahil edilmesi hem hesaplamaları zorlaştırmakta hem de hesaplama süresi ve gerekli bilgisayar alt yapısı açısından maliyeti arttırmaktadır. DFT metotları bu yönü ile Ab-initio Moleküler Orbital Teori (Ab-initio MO) metotlarına göre daha avantajlıdır.

Ab-initio metotlarıyla hesaplama yapılırken varyasyonel bir döngü kullanılır. Bunun için elimizde bir başlangıç dalga fonksiyonları seti olmalıdır. Bu başlangıç dalga fonksiyonları kurulurken moleküler orbitaller atomik orbitallerin, atomik orbitaller de gaussian tipi orbitallerin lineer kombinasyonu olacak şekilde seçilir. Gaussian tipi orbitallerin lineer kombinasyonu şeklinde oluşturulan fonksiyonlara literatürde baz setleri denir. Baz setleri büyüdükçe hesaplamalarda hassasiyet artarken, hesaplama süresi ve hafıza gereksinimi de bir o kadar artar.

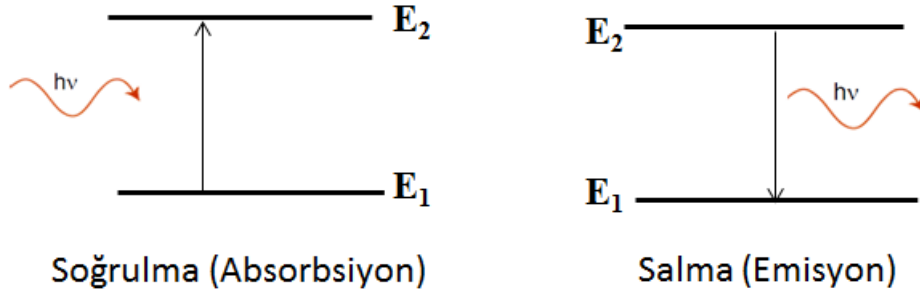
2.3 Spektroskopi

“Spektroskopi, ilke olarak, atomların, moleküllerin, iyonların ve çekirdeklerin kuantumlanmış enerji düzeylerini belirleyen bir yöntemdir” (Apaydın 1996).

“Deneysel olarak yalnızca frekans ölçümünü içerir; çünkü olası geçişlere iki düzey arasındaki enerji farkı incelenmekte olan atom, molekül ya da çekirdek tarafından soğrulan yada salınan ışının frekansı ile orantılıdır. Yani

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (2.1)$$

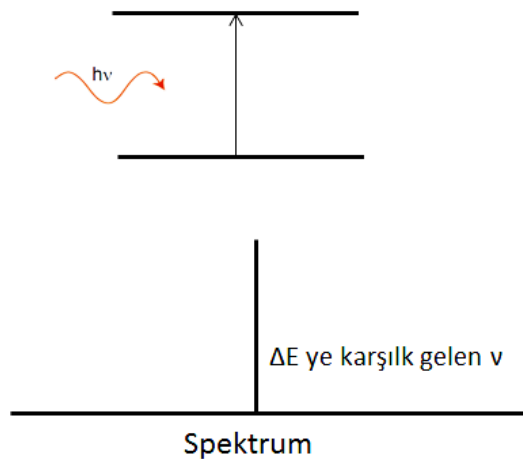
Şekil 2.6 Absorbsiyon ve Emisyon Gösterimleri



Burada h Planck sabiti, ν ışınımın frekansdır”(Apaydın 1996).

“Eğer (2.1) bağıntısı ile belirlenen frekans deneysel olarak ölçülebilirse, elde edilen sonuca uygun olarak, bir hipotez ya da kuram kurulabilir. Bu hipotez ya da kuramdan faydalanarak atom, molekül ya da çekirdek hakkında bilgiler elde edilebilir. Başka bir deyişle, deneysel olarak ölçülen frekanslardan yararlanarak atomlar, moleküller ya da çekirdekler arasındaki kuvvetleri, etkileşmeleri ve hatta bu atom molekül ya da çekirdeklerin yapılarını ortaya koyabilecek bilgiler toplanabilir. (2.1) bağıntısı uyarınca, Şekil 2.7’ de gösterildiği şekliyle iki düzey arasındaki geçiş karşılık gelen enerjiye bir spektral çizgi ya da spektrum denir. Spektroskopide, geçiş frekanslarına karşılık gelen deneysel spektrumlar gözlenir ve bu spektrumların yerleri frekans olarak belirlenir.” (Apaydın 1996).

Şekil – 2.7 Spektrum ve Çizgi Oluşumu



Atom molekül ya da çekirdeklerin farklı farklı elektronik yapıları ve farklı enerji seviyeleri olduğundan, her birinin spektrumları da farklı olacaktır.

Yukarıda anlatılanlardan yola çıkarak “*Spektroskopi*: Atom, iyon veya moleküllerin alt enerji düzeylerinden üst enerji düzeylerine geçişleri sırasında absorblanan ya da yayılan ışımının ölçülmesidir” (Ersöz A.2010) şeklinde bir tanım yapılabilir. Burada ışımadan kasıt elektromagnetik dalgadır. Elektromagnetik dalgalar ise enerjilerine göre farklı spektrum bölgelerine ayrılabilmişinden, her bir bölge için farklı geçişler incelenmektedir.

“*Radyo Dalgaları Bölgesi*: Elektron veya çekirdeğin spininin işaret değiştirmesinden kaynaklanan enerji değişimlerinin spektrumu bu bölgede gözlenir. Bu bölge Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektrumlarını içerir.

Mikrodalga Bölgesi: Dönme enerjileri arasındaki geçişlerin spektrumunun meydana geldiği mikrodalga bölgesinde molekülün dönme enerji seviyelerinin değişimi incelenir. Ayrıca sistemde çiftlenmemiş elektron varsa sistemin manyetik özelliklerindeki değişimlerin incelendiği bölgedir.

Infrared Bölgesi: Bir molekülün titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede incelenir.

Görünür ve Mor ötesi Bölgesi: Atom veya molekülde bulunan dış kabuktaki elektron yer değiştirmesi bu bölgede incelenir.

χ – *Işınları Bölgesi*: Bir atom ve molekülde iç kabuktaki elektronların geçişleri bu bölgede olur

γ – *Işınları Bölgesi*: Çekirdeğin içindeki enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede incelenir.” (Çınar Z. 2010)

Yukarıdaki her bir bölge farklı spektroskopi dalları vardır. Örneğin radyo dalgaları bölgesinde çalışılan Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) spektroskopisi, Infrared bölgesinde çalışılan İnfrared (IR) spektroskopisi, Morötesi bölgede çalışılan Ultraviyole (UV) spektroskopisi, X-ışınları bölgesinde çalışılan X-Ray

spektroskopisi gibi. Fakat teknolojik gelişmeler yukarıdaki spektroskopisi tanımına uymayan Raman spektroskopisi ve kütle spektroskopisi gibi farklı birçok spektroskopisi dalının da ortaya çıkmasına da sebep olmuştur.

Örneğin, “1928’de Hintli fizikçi C.V. Raman, kendisine 1931 yılında Nobel Fizik Ödülü’nü kazandıran çalışmasında, moleküllerle etkileşim sonucunda saçılan ışığın dalga boyunun büyük bir kısmının gelen ışık ile aynı dalga boyunda olduğunu çok az bir kısmının ise farklı dalga boylarına kaydığını ve bu kaymanın saçılmaya neden olan moleküllerin kimyasal yapısına bağlı olduğunu bulmuştur. Işığın farklı dalga boylarına kayması *Raman saçılması* olarak adlandırılır ve Raman saçılmasının fiziksel temeli, ışık demetini oluşturan tanecikler ile ortamda bulunan moleküllerin çarpışması ile oluşan *elastik olmayan saçılmadır*. Fotonun kazandığı ya da kaybettiği enerji miktarı belirlenerek moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir ve spektroskopinin bu türüne *Raman spektroskopisi* adı verilir.” (Ersöz A.2010). Bu nedenle “En geniş tanımıyla spektroskopisi, yüklü ve yüksüz taneciklerle maddenin etkileşmesi sonucu meydana gelen olayların incelenmesine denir” (İnternet Kaynağı). Işın yani elektromagnetik dalganın da foton denilen yüksüz taneciklerden oluştuğunu kabul ettiğimizde, son tanım ilkiyle ile ters düşmez.

Bu çalışmada incelediğimiz molekülün için yaptığımız hesaplamaların sonuçları, deneysel IR ve Raman spektrumları ile karşılaştırılmıştır. Dolayısı yukarıda saydığımız pek çok spektroskopisi dalından sadece bu ikisi bu çalışmanın kapsamı içindedir ve bu iki spektroskopisi dalı da titreşim spektroskopisinin birer çeşididirler.

2.3.1 Titreşim Spektroskopisi

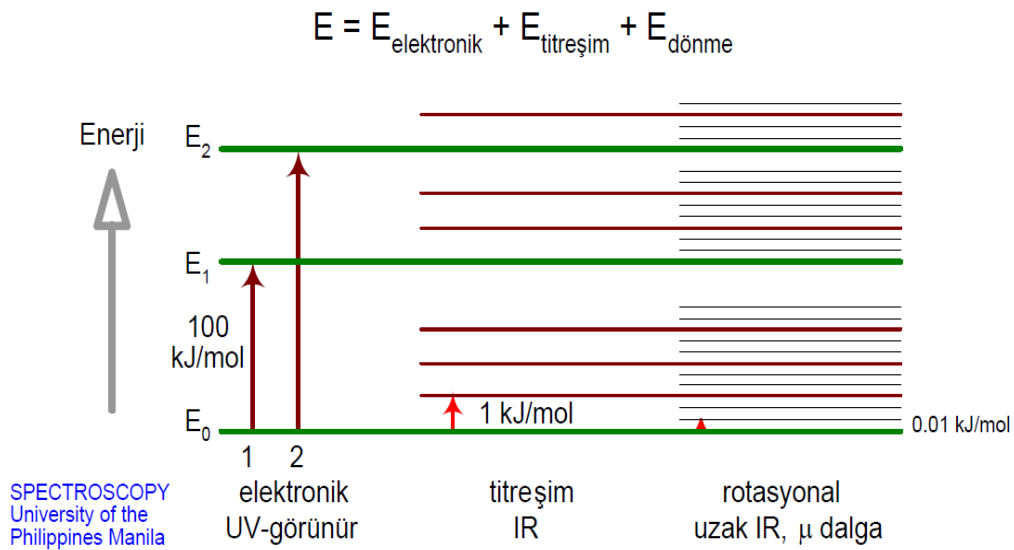
Spektroskopiyi atomik ve moleküler spektroskopisi olmak üzere ikiye ayırdığımızda, “Atomik spektroskopisi, sadece elektronun bir enerji düzeyinden diğer bir enerji düzeyine geçişini (*elektronik geçiş*) incelerken, moleküler spektroskopisi elektronik geçişlere ek olarak dönme ve titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişini de incelemektedir. Atomik spektroskopisi, sadece elektronun bir enerji düzeyinden diğer bir enerji düzeyine geçişini (*elektronik geçiş*) incelerken, moleküler spektroskopisi

elektronik geçişlere ek olarak dönme ve titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişi de incelemektedir. Bu nedenle çok atomlu moleküllerin spektrumları atom spektrumlarına göre daha karmaşıktır. Çünkü; bu atomların enerji düzeylerinin sayıları tek atomlulara göre daha fazladır. Ayrıca; atomik geçişlere ilişkin spektrumlar çizgi (hat) şeklindeyken, moleküler geçişlere ilişkin spektrumlar bant şeklindedir. Elektromanyetik ışınım ile etkileşen bir molekülün toplam enerjisi:

$$E_{\text{Toplam}} = E_{\text{Titreşim}} + E_{\text{Dönme}} + E_{\text{Elektronik}} \quad (2.2)$$

şeklinde verilmektedir. Burada $E_{\text{elektronik}}$, bağ yapan elektronlara ait enerji düzeyinden kaynaklanan elektronik enerjiyi, $E_{\text{titreşim}}$ atomlararası titreşim toplam enerjisini ve $E_{\text{dönme}}$ ise molekül içinde dönme hallerinden oluşan toplam enerjiyi ifade etmektedir.” (Ersöz A.2010)

Şekil – 2.8 Enerji seviyeleri diyagramı (Beşergil B 2002)



Şekil 2.8 de de görüldüğü gibi “Temel hal ve elektronik olarak uyarılmış bir hal arasındaki enerji farkı, bir elektronik halde bulunan titreşim seviyeleri arasındaki enerji farklarına kıyasla çok büyüktür. Örneğin iki titreşim seviyesi arasındaki enerji farkı 10 faktörü ile gösterilirse, iki elektronik hal arasındaki enerji farkının faktörü 100 gibi bir sayıdır.” (Beşergil 2002)

Moleküler titreşim enerji geçişleri, elektromagnetik dalgalar spektrumunun infrared (IR) bölgesine düştüğü için bu geçişler IR spektroskopisi ile incelenir. Bunun dışında, bir örneğin molekülleri “ ν_0 frekansında elektromagnetik dalga ile ışınlandığında, moleküller $h \nu_0$ enerjili fotonlarla bombardıman ediliyor demektir. Bu fotonlarla molekül elastik veya inelastik çarpışma yapar. Elastik çarpışma sonucu saçılan foton $h \nu_0$ enerjisine sahiptir. Eğer molekül ile foton arasında bir enerji alış verişi olmuşsa, çarpışma inelastiktir. Bu durumda saçılan fotonun enerjisi $h(\nu_0 \mp \nu_{\text{titreşim}})$ olur. Eğer molekül, başlangıçta taban enerji seviyesindeyse, fotondan belli bir enerji soğurarak uyarılmış duruma geçer. Bu durumda saçılan fotonun enerjisi $h(\nu_0 - \nu_{\text{titreşim}})$ dir. Molekül başlangıçta uyarılmış enerji seviyesinde ise fotona enerji aktararak taban durumuna geçer. Bu durumda saçılan fotonun enerjisi $h(\nu_0 + \nu_{\text{titreşim}})$ olur. $\nu_{\text{titreşim}}$, molekülün titreşim frekansıdır.

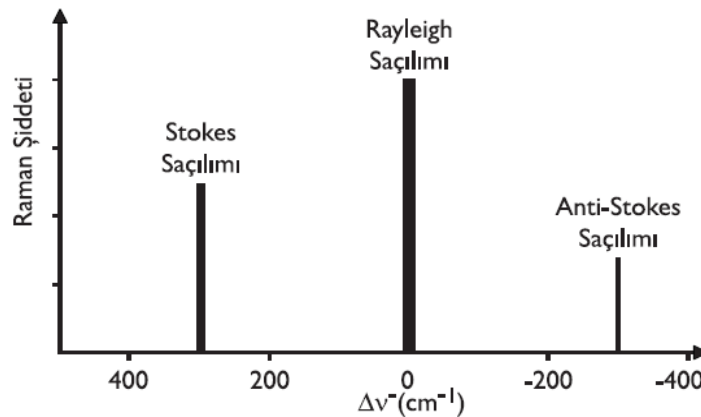
$h \nu_0$: Rayleigh saçılması

$h(\nu_0 - \nu_{\text{titreşim}})$: Stokes saçılması

$h(\nu_0 + \nu_{\text{titreşim}})$: Anti-Stokes saçılması

Stokes ve Anti-Stokes saçılmaları Raman saçılması olarak bilinir.”(Yurdakul Ş. 2010)

Şekil 2.9 Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes saçılmaları (AÖF den alınmıştır)



“Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu tür bir spektroskopik yöntem Raman spektroskopisi adını alır. Raman spektroskopisi, infrared (IR) spektroskopisi gibi titreşimsel spektroskopinin bir türüdür” (Ersöz A.2010). Bu iki spektroskopi türünün karşılaştırması Demet Kahramanın yüksek lisans çalışmasında Tablo 2.2’ de verilen şekilde özetlenmiştir. (Kahraman 2014)

Tablo 2.2 İnfrared ve raman spektroskopilerinin karşılaştırılması (Kahraman2014)

Raman Spektroskopisi	Kırmızıaltı Spektroskopisi
Eş çekirdekli moleküller Raman spektrumunda yer alırlar.	Eş çekirdekli moleküller kırmızıaltında spektrum vermez.
Raman, kutuplanma yatkınlığına bağlı saçılma spektrumu verir.	Kırmızıaltı, dipol moment değişimine bağlı soğurma spektrumu verir.
Raman spektrumu alınırken, hiçbir işleme gerek duyulmaksızın örnek cihaza yerleştirilir.	Kırmızıaltı spektrumu alınırken, numune hazırlama işlemi yapılır. Katı madde toz haline getirilir ve KBr ile karıştırılarak pelet hazırlanır.
Raman çözümülemesi sırasında, örneğin spektrumunda su ve karbondioksit bandları yer almaz.	Kırmızıaltı çözümülemesi yapılan örneğin spektrumu alındığında, su çizgileri çıkabilmekte ve bazı çizgileri örttebilmektedir. Bu yüzden örneğin kurutulması gerekir.
Raman saçılma şartı; $\frac{\partial \alpha}{\partial q} \neq 0$	Kırmızıaltı soğurma şartı; $\frac{\partial \mu}{\partial q} \neq 0$
Simetri merkezi var ise simetrik titreşimler Raman’da kuvvetli sinyal verir.	Simetrik olmayan titreşimler ise kırmızıaltında kuvvetli sinyal verir.

IR bölgesine karşılık gelen elektromanyetik ışının enerjisi, molekül atomları arasında titreşimlere neden olmaktadır.

“IR bölgesi, 0,80 μm - 2,50 μm ; Yakın infrared (IR) bölgesi, 2,50 μm - 25 μm ; infrared (IR) bölgesi (Orta infrared (IR) bölgesi) ve 25 μm - 1000 μm ; Uzak infrared (IR) bölgesi olmak üzere üç bölgeye ayrılır. Bu bölgelerden, en çok infrared bölgesine (Orta infrared bölgesi) karşılık gelen 4000 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} dalga sayısı ($\bar{\nu}$, cm^{-1}) aralığı bölgesi kullanılır.” (Ersöz A.2010). Bu bölgeler aslında enerjiyi temsil eder. Enerji birimleri yerine (joule, eV, cal gibi) enerji ile doğrudan orantılı olan frekans (Hz) veya dalga sayısı (cm^{-1}) kullanılmaktadır. Yani deneysel enerji ölçümleri, cm, nm, μm gibi dalga boyu birimlerinin tersi ile ifade edilir.

IR spektroskopisi bölgesindeki enerjinin, molekülün titreşimine neden olduğu söylendi. Şimdi bu titreşim türleri aşağıda incelenecektir.

2.3.2 Moleküler Titreşim Türleri

“Moleküldeki bağ elektronlarının titreşme ve dönme enerji seviyelerinin enerji absorblayarak uyarılması sonucu moleküler titreşim hareketi yapar.

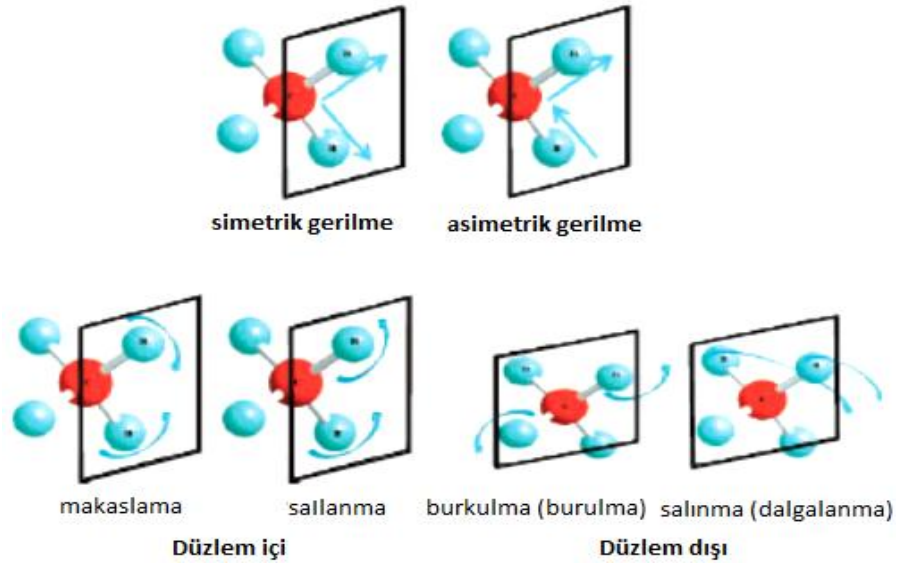
Moleküler titreşim hareketi;

1. Gerilme titreşimi
2. Eğilme titreşimi

olmak üzere iki türdür

Gerilme ve eğilme titreşim hareketleri aslında molekülün yapısındaki bağ uzunluklarının (gerilme titreşimi- ν) ve molekülün yapısındaki bağ açılarının değişmesidir (eğilme titreşimi). Gerilme titreşimi, iki atom arasındaki bağ eksenini boyunca atomlar arasındaki uzaklığın sürekli değişmesi hareketidir. Eğilme titreşimleri ise iki bağ arasındaki açının sürekli değişmesi hareketidir. Gerilme titreşimi, simetrik gerilme (bağ boyunca) ve asimetrik gerilme (bağ boyunca) olmak üzere ikiye ve eğilme titreşimi (t) de düzlem içi (makaslama- δ_s ve sallanma- ρ_r) ve düzlem dışı (burkulma-burulma- τ ve salınma-dalgalanma-w) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Moleküler titreşim türleri şekil – 2.10’ da şematik olarak görülmektedir” (Ersöz A.2010).

Şekil – 2.10 Titreşim türlerinin genel görünüşü (AÖF den alınmıştır)



“Çok atomlu moleküllerin titreşimleri karmaşık olduğundan, bu karmaşıklık “temel titreşimlere” ayrılarak giderilebilir. Bir molekülün bütün atomlarının aynı faz ve frekansta basit harmonik hareket yaptıkları titreşimlere temel titreşimler denir. Nokta grubu bilinen bir molekül için temel titreşimlerin hangi simetri üzerinde olduğu bulunabilir. N atom kapsayan bir molekül olsun. Her bir atomun konumu x , y , z koordinatlarıyla verilir. Böylece koordinat değerlerinin toplam sayısı $3N$ dir. Kısaca N atomlu bir molekülün $3N$ serbestlik derecesi vardır. $3N$ koordinatın hepsi sabitlenirse molekülün bağ uzunlukları ve bağ açıları da sabitlenir.

Lineer olmayan bir molekül için 3 eksen boyunca öteleme ve 3 eksen etrafında dönme (doğrusal moleküllerde iki) titreşimleri, serbestlik derecesinden çıkarılırsa, $3N-6$ tane (molekül lineer ise $3N-5$) temel titreşim elde edilir. (Kapalı halka oluşturmayan N atomlu bir molekülün $N-1$ bağ gerilmesi, $2N-5$ açılı bükülme (lineer ise $2N-4$) titreşimi vardır.) Çok atomlu bir molekülün herhangi bir gözlenen bandına karşılık gelen titreşimi $3N-6$ temel titreşimden bir veya birkaçının üst üste binmesi olarak tanımlanabilir.

Boltzman olasılık dağılımına göre moleküller oda sıcaklığında genellikle taban titreşim enerji düzeyinde, çok az bir kısmı da uyarılmış titreşim enerji düzeyinde bulunabilir.

Bir molekülün infrared spektrumunda en şiddetli bantlar, en fazla geçiş olasılığına sahip taban titreşim seviyesinden birinci titreşim seviyesine olan ($v=0 \longrightarrow 1$) geçişlerde gözlenir. Bu geçişlerin olduğu frekanslara temel titreşim frekansları denir. Temel titreşim bantları yanında üst ton, birleşim ve fark bantları ortaya çıkar. Temel titreşim frekansının iki, üç veya daha fazla katlarında ($2v, 3v, \dots$) üst ton geçişleri gözlenir.

İki veya daha fazla temel titreşim frekansının toplamı ve farkı olarak ortaya çıkan frekanslarda da birleşim ve fark bantları oluşur. Bu bantların şiddetleri, temel titreşim bantlarına oranla oldukça düşüktür.” (Çınar Z. 2010)

2.4. Frekans Hesaplamaları

Ab-initio metotlarla hesaplanan enerjinin koordinata göre birinci türevlerinin sıfır olduğu durumda molekülün denge geometrisini enerjinin koordinata göre ikinci türevi ise kuvvet sabitini verir. Kuvvet sabitinden ise molekülün titreşim frekansları hesaplanabilir (Denk 2.3).

$$\nu_{\omega} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.3)$$

Hesaplanan bu frekans değerleriyle deneysel değerler arasında sistematik hataların ortaya çıktığı belirlenmiştir (Hariharan ve Pople 1973). Bu hataları gidermek amacıyla Pulay ve Meyer tarafından basit bir ölçeklendirme metodu geliştirilmiştir (Pulay ve Meyer, 1971).

Hesaplanan frekanslar ölçekleme faktörü denilen sabitlerle çarpılarak hatalar nispeten giderilmiş ve deneysel frekans değerleriyle hesaplanan frekans değerleri arasındaki farklar ortadan kaldırılmıştır. Buna literatürde SQM metodu denilmektedir.

3. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada izlenen yöntem üç aşamadan oluşmaktadır.

İlk aşama bilgisayar hesaplamalarından oluşur. Bu aşama ise konformasyon analizi, geometri optimizasyonu ve fiziksel parametrelerinin hesaplanması şeklinde üç kısımdan oluşur.

İkinci aşama deneysel ölçüm aşamasıdır. Bu aşamada çalışılan numunelerin spektrumlarının hassasiyeti önemlidir. Numunelerin istenilen hassasiyette spektrum vermemesinin önünde iki engel vardır.

Bunlardan ilki ölçümden kaynaklanır. Çalışılan maddelerin deneysel spektrumları teorik spektrumlarla karşılaştırılacağından deneysel spektrumlardaki hassasiyet ve çözünürlük önemlidir. Çünkü teorik spektrumlar, deneysel spektrumlarda gözlenen gürültüyü içermemekte ve bütün pikler gözlenebilmektedir.

Yüksek çözünürlüklü cihazlarla mümkün olduğunca gürültüden arındırılmış deneysel spektrumlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu ise hassas cihazlarla normalden çok uzun sürelerde yapılan, uzmanlık ve sabır gerektiren bir işdir. Bu nedenle bütün deneysel spektral ölçümler ODTÜ-Merlab da alınmıştır. İkinci engel numunelerin saflığının bizim istediğimiz spektrumları elde etmek için yeterli olup olmamasıdır.

Üçüncü aşamada ise birinci aşamada elde edilen deneysel spektrumlarla ikinci aşamada elde edilen teorik simülasyon spektrumları karşılaştırılmıştır.

3.1 Bilgisayar Hesaplamaları

Bilgisayar hesaplamaları çalışmalarında doğru sonuçlara ulaşabilmek için hesaplamalara en kararlı yapı ile başlamak önemlidir. Özellikle çalışılan molekülün geometri parametreleri bilinmiyorsa, literatürde herhangi bir moleküler yapı çalışması yapılmamışsa moleküle ait fiziksel özelliklerin hesaplanmasına başlamadan önce molekülün konformasyon analizi yapılmalıdır.

Literatür taramalarından edinilen bilgiye göre 3CIC molekülünün deneysel geometri parametreleri bilinmediğinden çalışmaya konformasyon analizi ile başlanmıştır.

Konformasyon analizi iki şekilde yapılabilir. Bunlardan birincisi manuel yöntemdir. Bölüm 2.1.'deki etan molekülü örneğinde olduğu gibi moleküldeki tekli bağlar 0^0 den 360^0 ye kadar belli açılarda döndürerek her bir dönme için enerji hesaplatıp Şekil – 2.4' dekine benzer bir grafik çizdirmektir. Bu molekülün sahip olduğu dönmeye müsait olan tekli bağ sayısı arttıkça karmaşık hale gelir. Ayrıca enerji hesaplamaları elektronik yapı teorisi metotlarıyla yapılyorsa, molekül büyüklüğüne de bağlı olarak hesaplama süreleri makul sürelerin üstüne çıkabilir.

Bu çalışmada da uygulanan ikinci yöntem Spartan 08 (Spartan, 2008) paket programında konformasyonel dağılım opsiyonunu kullanarak yapılan otomatik konformasyon analizi yöntemidir. Bu yöntemin birinciye göre pekçok avantajı vardır. Çok sayıda tekli bağa sahip büyük moleküller için bile oldukça iyi sonuçlar elde edilebilmektedir.

Moleküler mekanik veya yarıdeneysel metodlarla molekülün farklı atom dizilişlerine karşılık gelen konformerleri çok kısa sürede elde edilir. Bu şekilde elde edilen konformerlerin enerjileri (moleküler mekanik veya yarıdeneysel metodlar gibi hassasiyet sorunu olan metodlarla hesaplandığı için) güvenilir değildir. Bu nedenle bu yöntemle elde edilen konformerlerin hem geometrik parametrelerini hem de enerjilerini daha hassas şekilde hesaplamak için elektronik yapı teorisi metodları ile geometri optimizasyonları yapılır.

Geometri optimizasyonlarının sonunda elde edilen konformerlerin enerjileri küçükten büyüğe doğru sıralandığında en düşük enerjili konformer, molekülün en kararlı halini verir diyebiliriz. Bu çalışmada molekülümüzün konformasyonel dağılımını bulmak için, Spartan 08 (Spartan, 2008) paket programında, bir moleküler mekanik yöntem olan Merck Moleküler Kuvvet Alanı (Merck Molecular Force Field – MMFF) yöntemi kullanılmıştır (Halgren, 1996).

Geometri optimizasyonları, titreşim frekansları ve diğer moleküler özellikler, Gaussian 03 (Gaussian, 2003) programında DFT nin metodlarından birisi olan Becke3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) (Becke, 1993; Becke, 1988; Lee, vd., 1988) fonksiyoneli ve 6-311++G(d,p) baz setleri kullanılarak yapılmıştır.

Titreşim bantlarının işaretlenmesi için Paralel Quantum Solutions (PQS) programında (SQM version 1.0, 2013) Scaled Quantum Mechanic SQM (Baker, 1998) yöntemiyle hesaplanmış olan Toplam Enerji Dağılımları (TED) kullanılmıştır. Teorik olarak hesaplanmış olan raman piklerinin şiddetleri Raint (RAINT Program, 2003) programı ile belirlenmiştir. Titreşimler görsel olarak Gauss View 3.0 (Gauss View, 2003) programının animasyon seçeneği ile izlenmiştir.

3.2 Deneysel

Toz halindeki ve %97 saflıktaki 3CIC numunesi ABCR Specialty Chemicals for Research firmasından satın alınmıştır. Numunenin FT-IR spektrumları 4000-400 cm^{-1} aralığında Bruker IFS 66/S PIKE Gladi ATR spektrometresi kullanılarak oda sıcaklığında 2 cm^{-1} çözünürlükle taranmıştır. Raman Spektrumu Bruker FRA 106/S spektrometresi kullanılarak (1064 nm, ND: YAG laser) 3500-50 cm^{-1} aralığında taranmıştır.

4. BULGULAR

4.1 Moleküler Yapı

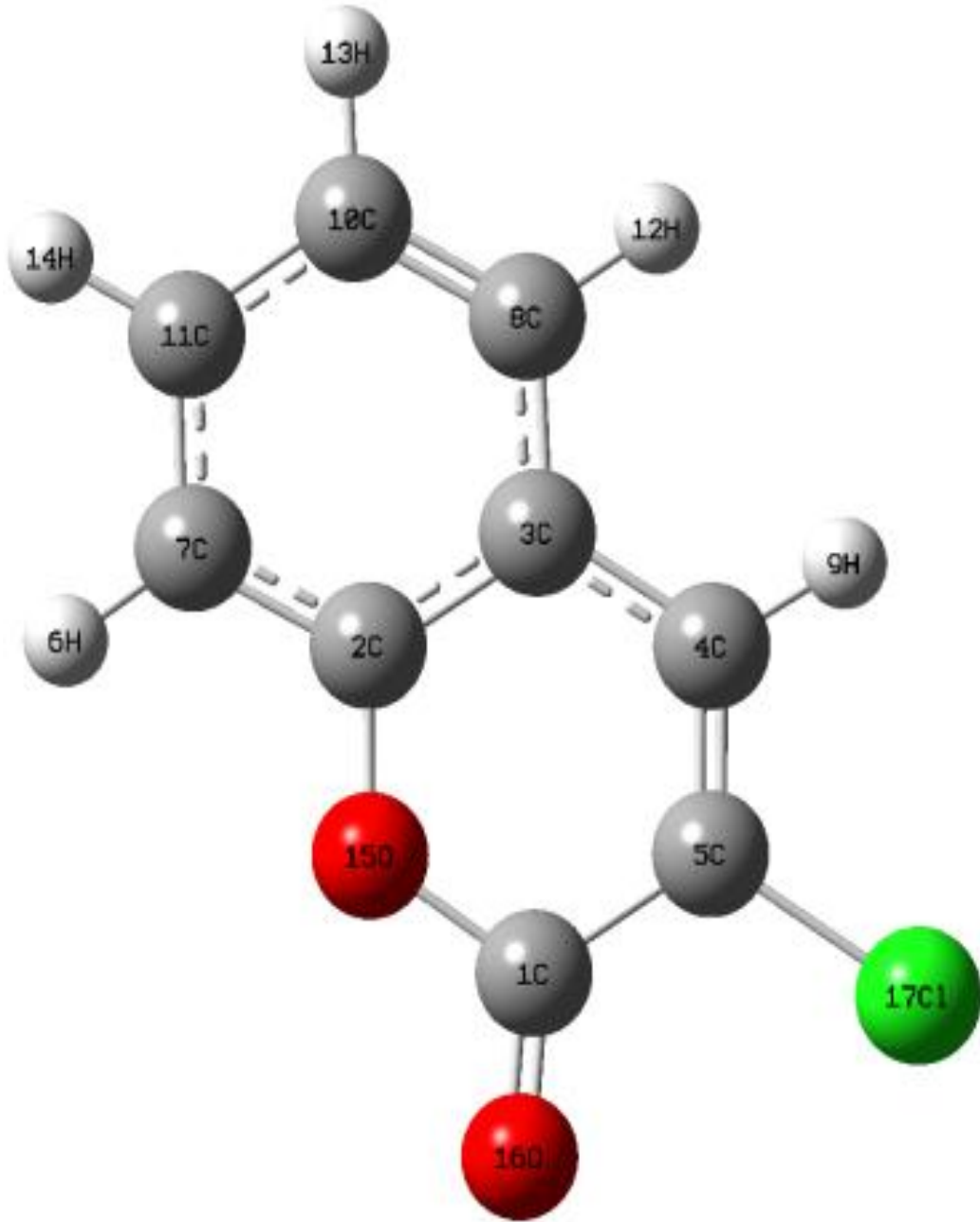
Konformasyon analizi ve geometri optimizasyonu sonucunda DFT enerjisi ve Dipol Momenti Tablo 4.1' de verilmiş olan sadece bir konformer elde edilmiştir. Bu konformer 3CIC nin en kararlı halidir.

Tablo 4.1 C molekülünün bu çalışmada hesaplanmış olan enerjisi ve dipol momentleri

Conf.	E (Hartree)	Dip. Mom. (D)
1	-956.773939	5.6690

Bu konformerin moleküler yapısı ve hesaplanmış olan geometri parametreleri Şekil 4.2 ve Tablo 4.1’de verilmiştir.

Şekil 4.1 3CIC molekülünün bu çalışmada elde edilen molekül yapısı



Tablo – 4.2 3CC ‘nin B3LYP/6-311++G(d,p) methodu ile hesaplanan geometrik parametreleri, angstrom (Å) olarak bağ uzunlukları ve derece açıları (°).					
Parametreler	Hesaplanan	Deneysel^a		Hesaplanan	Deneysel^a
Bağ Açıları (Å)			Bağ Açıları		
C1,C5	1.472	1.463	C7,C11,H14	119.4	120.6
C1,O15	1.389	1.384	C10,C11,H14	119.8	119.4
C1,O16	1.198	1.196	C1,O15,C2	123.9	123.1
C2,C3	1.404	1.394	Seçilmiş dihedral açıları		
C2,C7	1.393	1.381	O15,C1,C5,C4	0	5
C2,O15	1.365	1.367	O15,C1,C5,C117	180	-
C3,C4	1.438	1.424	O16,C1,C5,C4	180	173
C3,C8	1.407	1.398	O16,C1,C5,C117	0	-
C4,C5	1.350	1.345	C5,C1,O15,C2	0	3
C4,H9	1.084	0.919	O16,C1,O15,C2	180	175
C5,C117	1.738	-	C7,C2,C3,C4	180	177
H6,C7	1.083	1.07	C7,C2,C3,C8	0	0
C7,C11	1.389	1.372	O15,C2,C3,C4	0	2
C8,C10	1.385	1.368	O15,C2,C3,C8	180	178
C8,H12	1.085	0.922	C3,C2,C7,H6	180	179
C10,C11	1.402	1.396	C3,C2,C7,C11	0	0
C10,H13	1.083	-	O15,C2,C7,H6	0	1
C11,H14	1.084	0.949	O15,C2,C7,C11	180	178
Bağ Açıları			C3,C2,O15,C1	0	0
C5,C1,O15	114.8	116.6	C7,C2,O15,C1	180	179
C5,C1,O16	126.7	127.8	C2,C3,C4,C5	0	1
O15,C1,O16	118.5	115.5	C2,C3,C4,H9	180	178
C3,C2,C7	121.5	121.7	C8,C3,C4,C5	180	179
C3,C2,O15	121.0	120.4	C8,C3,C4,H9	0	0
C7,C2,O15	117.6	117.7	C2,C3,C8,C10	0	0
C2,C3,C4	117.7	117.6	C2,C3,C8,H12	180	179
C2,C3,C8	118.6	118.6	C4,C3,C8,C10	180	178
C4,C3,C8	123.8	123.6	C4,C3,C8,H12	0	2
C3,C4,C5	120.5	122.3	C3,C4,C5,C1	0	2
C3,C4,H9	119.3	117.3	C3,C4,C5,C117	180	-
C5,C4,H9	120.2	120.2	H9,C4,C5,C1	180	177
C1,C5,C4	122.1	119.5	H9,C4,C5,C117	0	-
C1,C5,C117	116.1	-	C2,C7,C11,C10	0	0
C4,C5,C117	121.8	-	C2,C7,C11,H14	180	179
C2,C7,H6	119.2	120.8	H6,C7,C11,C10	180	179
C2,C7,C11	118.9	118.8	H6,C7,C11,H14	0	0
H6,C7,C11	121.9	120.2	C3,C8,C10,C11	0	0
C3,C8,C10	120.4	119.2	C3,C8,C10,H13	180	-
C3,C8,H12	119.0	121.3	H12,C8,C10,C11	180	179
C10,C8,H12	120.6	119.4	H12,C8,C10,H13	0	-
C8,C10,C11	119.9	121.3	C8,C10,C11,C7	0	0
C8,C10,H13	120.1	-	C8,C10,C11,H14	180	179
C11,C10,H13	120.0	-	H13,C10,C11,C7	180	-
C7,C11,C10	120.8	119.9	H13,C10,C11,H14	0	-

^a Referans alınan değerler. (Halgren, 1996: 490–519)

4.2. Spektrumlar

3CIC molekülünün deneysel ve teorik FT-IR spektrumu Şekil 4.2’de üstte, teorik olarak hesaplanmış olan simülasyon spektrumu aynı şeklin altında verilmiştir. Benzer şekilde deneysel ve teorik Raman spektrumları da Şekil 4.3’de verilmiştir.

Piklerin konum ve şiddetlerinin görsel olarak karşılaştırılabilmesi için deneysel ve teorik spektrumlar bir arada verilmiştir.

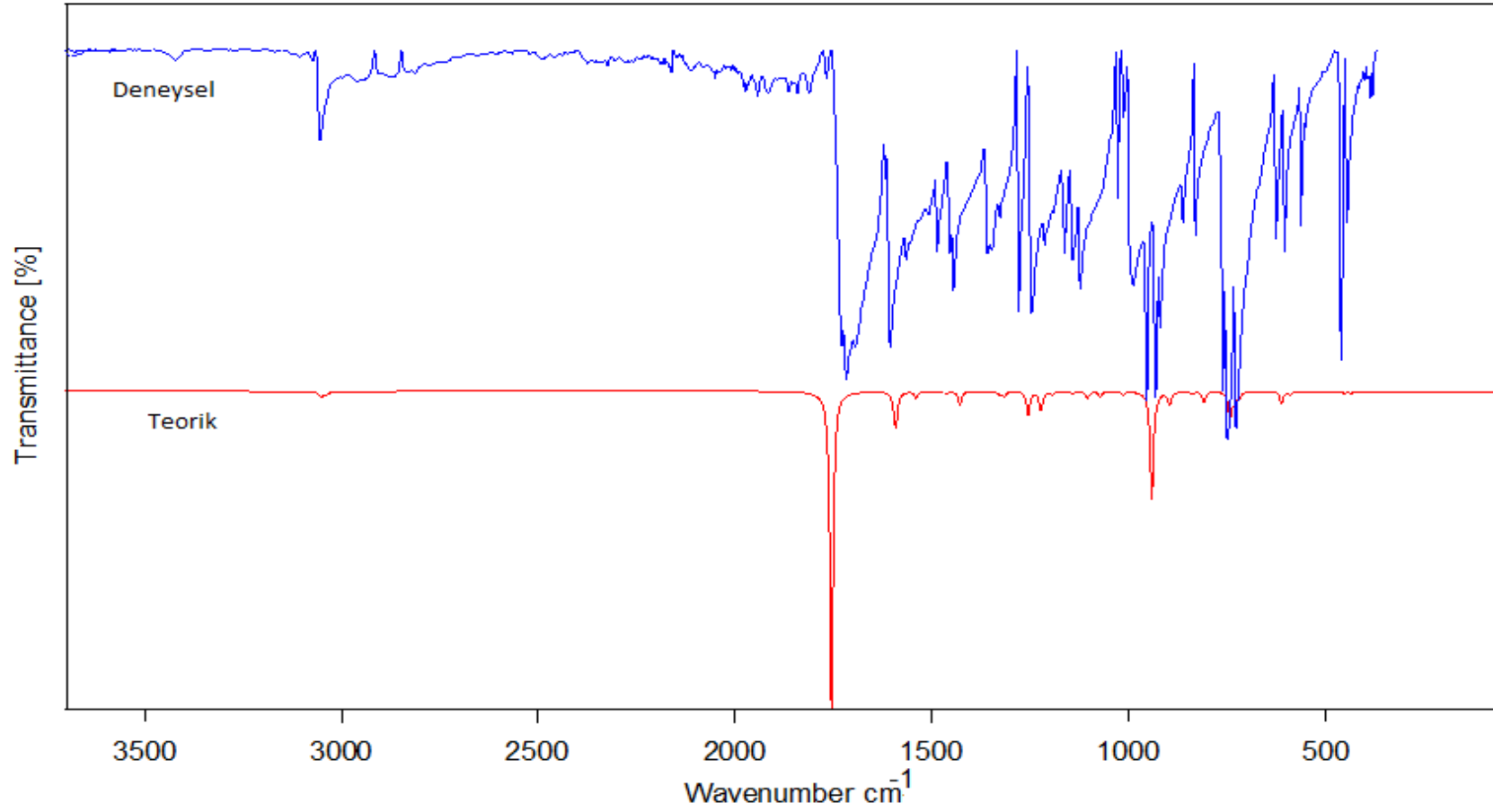
4.3. Deneysel ve Hesaplanan Spektrumların Karşılaştırılması

Bu çalışmada 3CIC molekülünün harmonik titreşim frekansları hesaplanmıştır. Molekülümüz *C_i* simetrisine ve 17 atoma sahip olduğundan infrared ve Raman Aktif 45 titreşim moduna sahiptir.

Hesaplanan frekanslar 1800 cm⁻¹ bölgesinin altı için 0.967, 1800 cm⁻¹ bölgesinin üstü için 0.955 ölçek faktörleriyle ölçeklendirilmiştir. Bu ölçek faktörlerinin kullanılmasının nedeni Erdoğan’ın (Erdoğan, vd., 2010a; Erdoğan, vd., 2010b) bazı organik moleküllerde yaptığı hesaplamalar ve Karakaş’ın (Karakas Sarikaya ve Dereli, 2013a; Karakas Sarikaya, vd., 2013b; Karakas Sarikaya ve Dereli, 2014) bazı Coumalin türevleri için yaptığı hesaplamalarda iyi sonuçlar vermesidir.

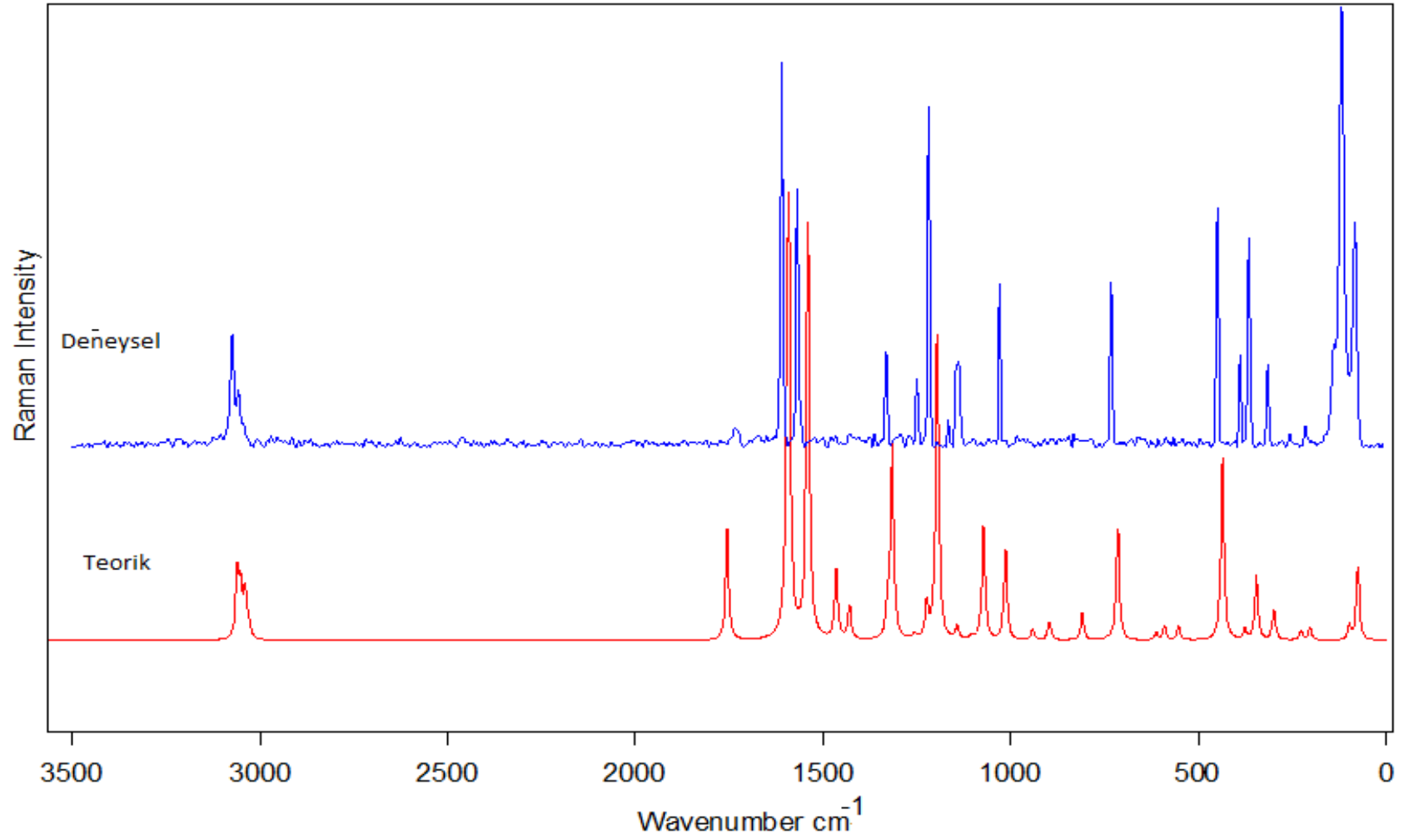
Deneysel olarak ölçülmüş ve bu çalışmada hesaplanmış titreşim frekansları Tablo 4.3’de görülmektedir. Bu tablodan görüleceği üzere hesaplanmış değerler deneysel değerlerle oldukça iyi uyum göstermektedir.

Şekil 4.2 3CIC molekülünün deneysel ve teorik FT-IR spektrumu



Şekil – 4.3

3CIC molekülünün deneysel ve teorik Raman spektrumu



Tablo – 4.3 3C1C ‘nin gözlenen ve hesaplanan titreşim frekanslarının karşılaştırılması

Mod No	DeneySEL Dalga sayıları(cm^{-1})		Teorik Dalga sayıları (cm^{-1})				TED ^c (%)	
	IR	Raman	B3LYP		I_{IR}	I_{Raman}		
			Ölçeklenmemiş ^a	Ölçeklenmiş ^b				
1	-	3074	3205	3061	0	16	45	99 ν_s (CH),ring
2	3055	3058	3196	3052	2	12	44	99 ν_{as} (CH), ring
3	-	-	3185	3041	1	6	43	96 ν (CH), pyr
4	-	-	3181	3038	1	6	42	100 ν_{as} (CH), ring
5	-	-	3172	3029	0	3	41	98 ν_{as} (CH), ring
6	1730	1734	1815	1755	100	27	40	94 ν (C=O)
7	1606	1610	1650	1596	4	37	39	64 ν (C=C)
8	-	-	1645	1591	10	87	38	68 ν (C=C)
9	1566	1569	1593	1541	2	100	37	72 ν (C=C)+11 δ (CH), ring
10	1455	-	1515	1465	1	17	36	46 δ (CH), ring +38 ν (C=C)
11	1445	-	1478	1429	4	8	35	47 δ (CH), ring +35 ν (C=C)
12	1328	1331	1373	1328	1	8	34	43 δ (CH), ring +38 ν (C=C)

13	-	-	1360	1316	1	47	33	79 $\nu(\text{C}=\text{C})$
14	1247	1251	1298	1255	7	1	32	52 $\delta(\text{CH})$, ring +11 $\nu(\text{OC})$
15	1214	1218	1265	1223	6	8	31	29 $\nu(\text{C}=\text{C})$, pyr +20 $\delta(\text{CH})$, ring +14 $\nu(\text{OC})$
16	1191	-	1237	1196	1	74	30	39 $\delta(\text{CH})$, ring +29 $\nu(\text{C}=\text{C})$, pyr,ring + 18 $\nu(\text{OC})$
17	1142	1139	1182	1143	1	3	29	75 $\delta(\text{CH})$, ring +15 $\nu(\text{C}=\text{C})$, ring
18	1123	-	1142	1105	2	1	28	48 $\delta(\text{CH})$, ring +27 $\nu(\text{C}=\text{C})$
19	-	-	1109	1072	2	27	27	24 $\nu(\text{OC})$ +23 $\nu(\text{CC})$, pyr +15 $\delta(\text{CH})$, pyr
20	1028	1031	1048	1014	1	22	26	60 $\nu(\text{C}=\text{C})$, ring + 22 $\delta(\text{CH})$, ring
21	955	-	986	954	0	0	25	82 $\gamma(\text{CH})$,ring
22	932	-	974	941	34	3	24	49 $\nu(\text{OC})$ + 18 $\nu(\text{C/C})$
23	920	-	960	928	1	0	23	86 $\gamma(\text{CH})$,ring
24	-	-	929	898	2	3	22	38 δCCC , pyr, ring +10 $\gamma(\text{CH})$,ring
25	-	-	925	895	2	1	21	78 $\gamma(\text{CH})$, pyr
26	831	-	868	839	1	0	20	79 $\gamma(\text{CH})$, pyr, ring
27	-	-	837	809	3	7	19	42 $\nu(\text{C}=\text{C})$, pyr,ring +15 $\nu(\text{C/C})$

Tablo – 4.3 (Devamı) 3CIC ‘nin gözlenen ve hesaplanan titreşim frekanslarının karşılaştırılması

Mod No	Deneyel Dalga sayıları (cm ⁻¹)		Teorik Dalga sayıları (cm ⁻¹)				TED ^c (%)	
	IR	Raman	B3LYP		I _{IR}	I _{Raman}		
			Ölçeklenmemiş ^a	Ölçeklenmiş ^b				
28	749	-	768	743	8	0	18	87 $\gamma(CH)$, ring
29	728	733	756	731	4	0	17	41 $\gamma(CC)$, pyr, ring +16 $\gamma(CICCO)$ +14 $\gamma(CCCO)$
30	-	-	744	720	2	0	16	28 $\gamma(CC)$, pyr, ring +14 $\gamma(CH)$, pyr, ring +13 $\gamma(CICCO)$
31	-	-	739	715	0	27	15	36 $\nu(C=C)$, pyr, ring +17 δCCC , pyr, ring+12 $\nu(OC)$
32	626	-	633	612	4	2	14	31 δCCC , ring +25 δCCO , pyr +10 $\nu(CIC)$
33	604	-	610	590	1	4	13	27 δCCC , ring + 20 δCCO , pyr +14 $\nu(CC)$, pyr + 11 $\nu(CIC)$, pyr
34	562	-	572	553	0	4	12	26 δCCO , pyr + 17 δCCC , pyr, ring + 15 δCOC , pyr
35	-	-	551	532	0	0	11	47 $\tau CCCC$ +22 $\tau CCCH$ +12 $\tau CCCO$
36	445	450	466	451	1	0	10	42 $\tau CCCC$ + 26 $\tau CCCH$
37	-	-	451	436	1	45	9	30 δCCC , pyr, ring + 14 $\nu(OC)$ + 13 δCCO , pyr
38	-	389	389	376	0	3	8	23 $\tau CCCC$ + 20 $\tau CCCO$ + 17 $\tau CCCH$ + 10 $\tau CICCO$

39	-	366	357	346	0	16	7	$25 \nu(CIC) + 20 \delta CCO, pyr + 11 \delta CCC, pyr + 10 \nu(C=C), ring$
40	-	316	310	300	0	5	6	$21 \delta CCC, pyr, ring + 21 \delta CCO, pyr$
41	-	-	307	297	0	3	5	$30 \tau CCCC + 15 \tau CCCO + 14 \tau ClCCC$
42	-	215	234	226	0	2	4	$29 \tau CCCC + 20 \tau CCCO + 10 \tau COCC + 10 \tau ClCCO$
43	-	-	209	203	0	3	3	$66 \delta ClCC$
44	-	119	101	97	0	4	2	$34 \tau COCC + 21 \tau CCCC + 17 \tau COCO$
45	-	84	78	75	0	18	1	$34 \tau ClCCO + 27 \tau CCCO + 15 \tau CCCC$

ν , gerilme; δ , düzlem içi eğilme; γ , düzlem dışı eğilme ; τ , bükülme

Bağıl absorpsiyon yoğunlukları ve 100 e eşit yüksek pik absorpsiyonunormalize Raman şiddetleriraman şiddetleri

^a ölçeklenmemiş hesaplanan dalga sayıları.

^b B3LYP/6-311++G(d,p) kullanılarak hesaplanan dalga sayıları 0.967 (1800 cm^{-1} üzerindeki dalga sayıları için) ve 0.955 (1800 cm^{-1} altındakiler) ölçek faktörüyle ölçeklendirilmiş..

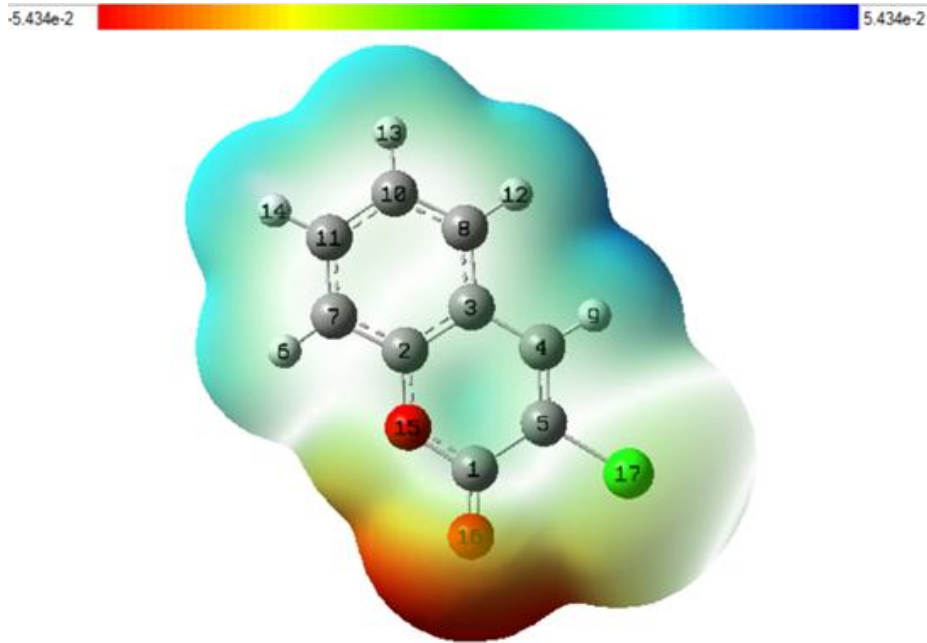
^c Toplam enerji dağılım teorisinin seviyesi B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplanmıştır. Sadece $\geq 10\%$ katkısı listelenmiştir.

4.4 Diğer moleküler özellikler

3CIC molekülü ile ilgili, daha sonra çalışma yapacak olanlar için tamamlayıcı bilgi olması açısından moleküler elektrostatik potansiyel haritaları, HOMO-LUMO enerjileri, termodinamik parametreler de verilmiştir.

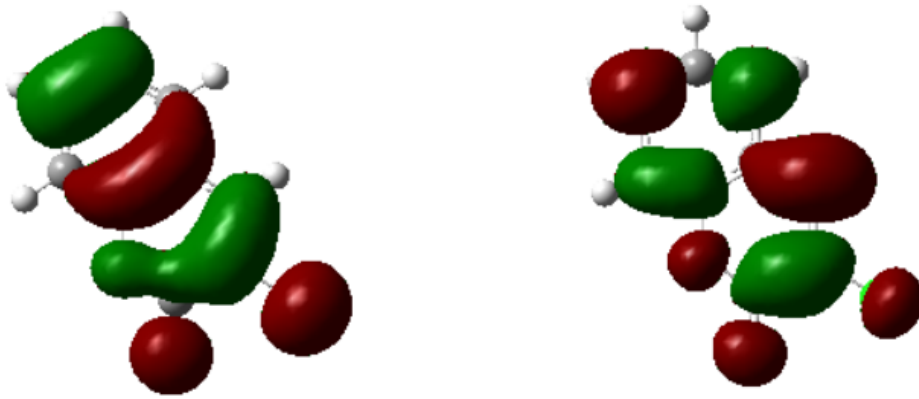
Molekülün elektrostatik potansiyel haritası Şeki 4.4 de verildiği gibidir. Burada yeşil bölgeler sıfır, kırmızı bölgeler pozitif ve mavi bölgeler negatif potansiyel bölgelerini temsil etmektedir.

Şekil 4.4 3CIC molekülünün bu çalışmada elde edilen Molekülün elektrostatik potansiyel haritası



Molekülün HOMO-LUMO orbitalleri Şekil 4.5 de görüldüğü gibidir.

Şekil – 4.5 3CIC molekülünün bu çalışmada elde edilen Molekülün elektrostatik potansiyel haritası



$$E(\text{HOMO}) = -0.25157 \text{ a.u.}$$

$$E(\text{LUMO}) = -0.08784 \text{ a.u.}$$

Molekülümüzün bu çalışmada hesaplanmış olan bazı termodinamik parametreleri Tablo 4.4 de verilmiştir.

Tablo 4.4 3CIC molekülünün bu çalışmada elde edilen bazı termodinamik parametreleri

Thermal energy, E (Kcal/mol)		Entropy, S (cal/mol K)	
Electronic	0.000	Electronic	0.000
Translational	0.889	Translational	41.470
Rotational	0.889	Rotational	30.922
Vibrational	77.464	Vibrational	21.688
Total	79.242	Total	94.080
Heat capacity, Cv (cal/mol K)			
Electronic	0.000	Dipol moment, D (Debye)	5.4705
Translational	2.981	Zero-point vibrational energy (kcal/mol)	73.64243
Rotational	2.981	Sum of electronic and zero-point Energies (Hartree/Particle)	-
Vibrational	29.015	Sum of electronic and thermal Free Energies(Hartree/Particle)	956.646938
Total	34.977		-
			956.681771

5. TARTIŞMA SONUÇ

3CIC molekülünün konformasyon analizi ve moleküler geometri çalışmalarının sonuçlarından da anlaşılacağı üzere, molekül fazla esnek bir molekül olmayıp sadece bir tek konformere sahiptir. Şekil 4.1’de molekülün şeklinde de görüldüğü gibi düzlemsel bir yapıya ve *CI* simetrisine sahiptir. Hesaplanan bağ uzunlukları bağ açıları ve Dihedral açılar Tablo 4.2’ de verilmiştir. Molekülün bu geometri parametreleri ve konformasyonel dağılımı literatürde ilk defa bu çalışmada verilmiş, titreşim frekans analizi de ilk defa bu çalışmada yapılmıştır. Bu yönüyle de bu çalışma orjinallik taşımaktadır. Tablo 4.3’ de verilen deneysel ve teorik spektrumların gurup frekanslarına göre analizi aşağıdaki gibidir.

5.1. CH Titreşimleri

Literatüre göre CH gerilme titreşimleri $3100-3000\text{ cm}^{-1}$ düzlem içi eğilmeler $1100-1500\text{ cm}^{-1}$ ve düzlem dışı eğilmeler $800-1000\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmektedir (Varsanyi, 1974). Tablo – 4.3’de görüldüğü gibi birinci, ikinci, dördüncü ve beşinci modlar aromatik CH gerilme titreşimlerine aittir. Bunlar arasında sadece birinci ve ikinci modların deneysel karşılığı vardır. Birinci modun Raman karşılığı 3074 cm^{-1} ’de iken İnfrared karşılığı yoktur. İkinci mod hem infrared hemde Raman karşılıklarına sahiptir. İnfrared karşılığı 3055 cm^{-1} raman karşılığı 3058 cm^{-1} dir. Bu modların hesaplanmış değerleri ise 3061 ve 3052 cm^{-1} dir. Üçüncü mod Pyron halkasının CH gerilme titreşimiyle ilgilidir. Bunun hesaplanan değeri 3041 cm^{-1} iken bu moda karşılık gelen deneysel değer tespit edilememiştir. Tablo – 4.3’e göre onuncu , on birinci, on dördüncü, on altıncı, on yedinci ve on sekizinci modlar CH düzlem içi bükülme titreşimleri ile ilgilidir. Bu modların hesaplanmış ve ölçeklendirilmiş değerleri 1465 , 1429 , 1255 , 1196 , 1143 ve 1105 cm^{-1} ’dir. Bu modların FT-IR karşılıkları 1455 , 1445 , 1247 , 1142 ve 1123 cm^{-1} de iken sadece on dördüncü ve on yedinci modların raman karşılıkları 1251 ve 1139 cm^{-1} de gözlenmiştir. Hesaplanmış değeri 1328 cm^{-1} olan on ikinci mod ise Pyron halkasının CH gerilme titreşimiyle ilgilidir. Bu modun infrared ve raman karşılıkları sırası ile 1328 ve 1331 cm^{-1} ’dir.

Hesaplanmış ve ölçeklendirilmiş değerleri 954, 928, 839 ve 749 cm^{-1} olan yirmi birinci, yirmi üçüncü, yirmi altıncı ve yirmi yedinci modlar aromatic CH düzlem dışı bükülme titreşimlerine aittir. Bu titreşimlerin FT-IR karşılıkları 955, 920, 831 ve 749 cm^{-1} 'dir. Yirmi beşinci mod pyron rengini CH düzlem dışı bükülme modudur ve bu modun hesaplanmış değeri 895 cm^{-1} dir.

5.2. CO Titreşimleri

Molekülümüzde iki tip CO titreşimleri vardır. Bunlar C=O ve C – O dur. C=O gerilme titreşimleri 7-Methoxy-4-methylcoumarin, 7-Ethoxycoumarin ve 5, 7-Dimethoxycoumarin moleküllerinde sırasıyla 1705, 1732 ve 1711 cm^{-1} de gözlenmiştir (Karakas Sarikaya ve Dereli, 2013; Karakas Sarikaya, vd., 2013; Karakas Sarikaya ve Dereli, 2014). Diğer coumarin türevleri çalışmalarında bu titreşimler 1700-1780 cm^{-1} bölgesinde gözlenmiştir (Sajan, 2011; Erdoğan, 2013). Tablo 3 te verilen altıncı mod bu titreşimle ilgilidir ve FT-IR ve Raman karşılıkları sırasıyla 1730 ve 1734 cm^{-1} iken hesaplanmış değeri 1755 cm^{-1} dir. C – O gerilme titreşimleri 1250-850 cm^{-1} bölgesinde iki pikli gözlenmiştir (Sajan, 2011; Erdoğan, 2013). 7- Methoxy-4-methylcoumarin, 7- Ethoxycoumarin ve 5, 7-Dimethoxycoumarin için düşük frekanslar 1213, 1257, 1151 cm^{-1} iken yüksek olanlar 830, 1034, 943 cm^{-1} dir. Bu çalışmada on dokuzuncu ve yirmi ikinci modlar bu titreşimle alakalıdır ve hesaplanmış değeri 1072 ve 941 cm^{-1} dir. Bunlardan sadece yirmi ikinci modun deneysel karşılığı vardır ve değeri 932 cm^{-1} dir.

5.3. CCl Titreşimleri

Literatürde CCl titreşimleri ile alakalı pek çok yorum vardır. A. Usha Rani ve Sundaraganesan 'a göre halka ve halojen atomları arasındaki bağlara ait olan titreşimler molekül çeperlerinde ağır atomların varlığı nedeniyle moleküler simetri düşer ve titreşimler birbirine karışır (Usha Rani, 2010). Karabacak' a göre CCl gerilme ve düzlem içi eğilme modları 200-600 cm^{-1} arasında görülür. 2- chloro-4-methylaniline çalışmasında Karabacak ve arkadaşları CCl gerilme titreşimlerini 401 cm^{-1} de düzlem içi eğilme titreşimlerini 228 cm^{-1} de bulmuşlardır (Karabacak, 2009).

Benzer şekilde bu çalışmada *CIC* gerilme titreşimleri 22, 27 ve 29. modlar gibi pek çok modda karışık halde gözlenmiştir. Bununla birlikte bu titreşimlerin en baskın olduğu mod 39. moddur ve hesaplanmış değeri 346 cm^{-1} 'dir. Bu moda ait deneysel Raman değeri 366 cm^{-1} iken infrared spektrumunda bu moda ait deneysel değer gözlenememiştir. Buna ilaveten 43. mod *CIC* düzlem içi eğilme titreşimlerine karşılık gelmektedir ve hesaplanmış değeri 203 cm^{-1} 'dir.

5.4. CC Titreşimleri

Literatürde daha önce yapılmış coumarin çalışmaları göstermektedir ki CC halka gerilme titreşimleri $1600\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ aralığındadır. Bu çalışmada Tablo – 4.3' te görüldüğü gibi 7. , 8. ,9. , 24. , 27. ve 31. Modlar CC halka gerilim titreşimleri ile ilgilidir. Bu modaların hesaplanmış değerleri 1596, 1591, 1541, 898, 908 ve 715 cm^{-1} dir. Bu modalardan sadece 7. ve 9. modların deneysel değerleri gözlenmiştir. 7. Ve 9. modların FT-IR de gözlenen değerleri sırasıyla 1606 ve 1566 cm^{-1} iken raman karşılıkları 1610 ve 1569 cm^{-1} dir. FT-IR ve Raman değerleri 1028 ve 1031 cm^{-1} olan 20. mod ring halka nefes alma modudur. Bu modun hesaplanmış değeri de 1014 cm^{-1} dir. Tablo – 4.3' te verilen diğer halka titreşimleri literatürle uyumlu bulunmuştur.

Tüm bu yorumlardan da anlaşılacağı üzere deneysel spektrumlarla teorik spektrumlar arasında kayda değer bir sapma yoktur. Bu tür çalışmalarda buna benzer küçük sapmalar zaten beklenmektedir. Çünkü hesaplamalar gaz fazında yapılmış fakat deneysel ölçümler katı fazda yapılmıştır. Bu nedenle bu çalışmada da gözlenmiş olan küçük sapmalar makul karşılanmaktadır.

Çalışmada kullanılan metot ve baz setlerinin performansı, daha önce yapılan coumarin çalışmalarında da olduğu gibi (Karakas Sarikaya ve Dereli, 2013; Karakas Sarikaya, vd., 2013; Karakas Sarikaya ve Dereli, 2014) oldukça iyidir denilebilir.

Molekülün muhtemel hidrojen bağı bölgeleri Şekil 4.4 de verilen molekülün elektrostatik potansiyel haritasından gözlenebilmektedir. Bu şekilden de görüldüğü gibi molekülün negatif potansiyel bölgesi 16 numaralı oksijen üzerindeyken, bütün hidrojenler pozitif potansiyel bölgelerindedir. Bu bölgeler molekülün kovalent olmayan etkileşimler kurabileceği bölgelerdir.

Şekil 4.5 de veilen HOMO-LUMO enerjileri de daha sonraki araştırmacılara bu enerjilerden türetilen kimyasal sertlik, elektronegatiflik ve electrophilicity index hesaplamaları da yol gösterecektir.

Kaynakça

- Al-Haiza M. A.; Mostafa M. (2003). *S. Molecules* , 8, 275–286
- Apaydın F.(1996). *Magnetik Rezonans*, Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Ders Kitapları No:3, Beytepe, Ankara 1996
- Baker J., Jarzecki A.A., Pulay P., (1998). *J. Phys. Chem. A* 102, 1412-1424
- Becke A.D., (1993). *J. Chem. Phys.*, 98, 5648–5652.
- Becke A.D., (1988). *Phys. Rev.*, A 38 (6) 3098–3100.
- Beşergil B., (2002). *Enstrümantal Analiz C.B.Üniversitesi, Çeviri, Cilt I, II, Manisa,*
- Botschvina, P., Bleicher, W., (1975). “Quantum chemical calculations of formyl radicals”, *Molecular Physics*, 30(4): 1029-1036.
- Corrie J. E. T.; Munasinghe V. R. N.; Rettig W. J., (2000). *Heterocycl. Chem.*, 37, 1447–1455;
- Çavuşoğlu H., (2009), *Bazı vic-dioksimlerin teorik ab-initio metodlarla konformasyon analizlerinin yapılması, Selçu Üni. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek lisans tezi,*
- Çınar Z., (2010) *Bazı Florobenzoik Asit Türevlerinin Spektroskopik Özelliklerinin Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi Afyon*
- Erdogdu Y., Unsalan O., Gulluoglu M. T., (2010a). *J. Raman Spec.* 41, 820-828.
- Erdogdu Y., Unsalan O., D.Sajan, M. T. Gulluoglu, (2010b). *Spectrochim Acta A: Mol. Biomol, Spectrosc.* 76, 130-136.
- Erdoğan Y., (2013). *Spectrochim Acta A: Mol. Biomol, Spectrosc.*106, 25-33.

- Ersöz A., (2010). Aletli Analiz, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, Eylül 2010, 58-68; 114-117.
- Fylaktakidou K. C.; Hadipavlou-Litina D. J. (2004). *Curr. Pharm. Des.*, 10, 3813–3833.
- Foresman J. B., AEleen Frisch, (1996), *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Gaussian 03*,
- Gören Y., (2009). Fenazopridin Molekülünün Konformasyon Analizi Ve Ab Intio Dft Yöntemleriyle Titresim Frekans Ve Kiplerinin İncelenmesi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi,
- Gauss View, (2003). Version 4.01, Dennington II, Roy, T. Keith, J. Millam, K. Eppinnett, W. L.Hovell, R. Gilliland, Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS,
- Gaussian 03, (2003). Revision E.01, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. asegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H. P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. ioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA,

Hinman J. W.; Hoeksema H.; Caron E. L.; Jackson, W. G., (1956). J. Am. Chem. Soc., 78, 1072–1074.

Halgren T. A., (1996): J. Comput. Chem. 17 (5–6), 490–519.

Hariharan P.C., Pople J.A., (1973). “The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenations energies”, Theoret. Chim. Acta,

İnternet kaynağı; http://www.profdrmehmetyaman.com/ders_notlari/ens.pdf

Jusinski L. E.; Taatjes C. A. Rev., (2001). Sci. Instrum., 72, 2837–2838.

Kahraman D. (2014). 4,4'-metilendianilin molekülünün geometrik yapısı ve titreşim frekanslarının teorik ve deneysel olarak incelenmesi, Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi,

Karakas Sarikaya E., Dereli Ö., Erdogan Y., Gulluoglu M.T., (2013). Journal of Molecular Structure, 1049, 220-226

Karakas Sarikaya E., Dereli Ö. (2014). Optics and Spectroscopy, 117, 240-249

Karakas Sarikaya E., Dereli Ö., (2013a). Journal of Molecular Structure, 1052, 214-220

Karakas Sarikaya E., Dereli Ö., Erdogan Y., Gulluoglu M.T., (2013b). Journal of Molecular Structure, 1049, 220-226

Karabacak M., Karagoz D., Kurt ., (2009). Spectrochimica Acta Part A 72, 1076–1083

Kawaguchi H.; Tsukiura H.; Okanishi M.; Miyaki T.; Ohmori T.; Fujisawa K.; Koshiyama, H., (1965). J. Antibiotics Ser A., 18, 1–10.

Kostova I.; Raleva S., (2006). Bioinorg. Chem. Appl., 1–9.

Kim C.; Wallace J. U.; Chen S. H., (2008). Macromolecules, 41, 3075–3080.

- Kutu N., (2011). Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi
- Lall N., Hussein A. A., Meyer J. J. M. (2006). *Fitoterapia*, 77, 230.
- Lee C., Yang W., Parr R.G., (1988). *Phys. Rev. B* 37 (2), 785–789.
- Madhavan, G. R.; Balraju , V., (2003). *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 13, 2547-2551.
- Malmström, E., Hult, A., (1997). “Hyperbranched polymers” *Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry C*, 37(3): 555.
- Murata C., Masuda T., Todoroki K., Yoshida H., Nohta H., Yamaguchi M., Takadate A., (2005). *Chem. Pharm. Bull.*, 53, 750–758;
- Musiciki B., Periers A. M. (2000). *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 10, 1695–1699.
- M. Nibin Joy, Yadav D. Bodke, K.K. Abdul Khader, Ayyiliyath M. Sajith, (2014). *Tetrahedron Letters* 55, 2355–2361
- Pulay, P., (1969). “Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules”, *Molecular Physics*, 17(2): 197-204.
- Pulay P. and Meyer W., (1971). Ab initio calculation of the force field of Ethylene. *J. Mol. Spectrosc.* 40-59
- Pulay, P., Fogarasi, G., Pongor, G., Boggs, J. E., Vargha, A., (1983). “Combinational and Theoretical ab initio and experimental information to obtain reliable harmonic force constants scaled quantum mechanical (SQM) force fields for glyoxal, acrolein, butadiene, formaldehyde and ethylene”, *Journal of the American Chemical Society*, 105(24): 7037-7047

- RAINT Program, (2003). Michalska D., Wrocław University of Technology, Poland
- Rauhut, G., Pulay, P., (1995). “Transferable scaling factors for density functional derived vibrational force fields”, *Journal of Physical Chemistry*, 99(10): 3094
- Sajan D., Erdogdu Y., Reshmy R., Dereli Ö., Kurien Thomas K., Hubert Joe I., (2011). *Spectrochim Acta A: Mol. Biomol, Spectrosc.*82, 118–125.
- Spartan 08 (2008). Wavefunction Inc., Irvine, CA 92612, USA,
- SQM version 1.0, (2013). Scaled Quantum Mechanical Force Field, Green Acres Road, Fayetteville, Arkansas 72703
- Queiroz M. J. R. P.; Abreu, A. S.; Calhelha R. C.; Carvalho M. S. D.; Ferreira, P. M. T., (2008). *Tetrahedron*, 64, 5139–5146.
- Usha Rani A., Sundaraganesan N., Kurt M., Cinar M., Karabacak M., (2010). *Spectrochimica Acta Part A* 75, 1523–1529
- Varsanyi G. (1974). *Assignments of Vibrational Spectra of 700 Benzene Derivatives*, Wiley, New York
- Yurdakul Ş., (2010), *Spektroskopi ve Grup Teorisinin Temelleri (Ders Notları)* Gazi Kitabevi



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ
Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



Adı Soyadı:	HASAN ÇAĞLAR UĞUR	İmza:		
Doğum Yeri:	BURDUR			
Doğum Tarihi:	05/08/1986			
Medeni Durumu:	EVLİ			
Öğrenim Durumu				
Derece	Okulun Adı	Program	Yer	Yıl
İlköğretim	Sakarya İlkokulu		ANTALYA	1992
Ortaöğretim	İstiklal Ortaokulu		ANTALYA	1997
Lise	75. yıl Cumhuriyet Lisesi		ANTALYA	2000
Lisans	Selçuk Üniversitesi	Fizik Öğretmenliği	KONYA	2004
Yüksek Lisans	Necmettin Erbakan Üni.	Fizik Eğitimi	KONYA	2009
Becerileri:				
İlgi Alanları:	Bilim ve Teknik,			
İş Deneyimi:	Akçakent Çok Programlı Anadolu Lisesi Fizik Öğretmeni			
Hakkımda bilgi almak için önerebileceğim şahıslar:	Doç. Dr. Ömer DERELİ – 0 533 556 91 11			
Tel/ e-posta	0 536 344 28 76 / fizikegitmeni@hotmail.com			
Adres	Şehri cedid mh. Atatürk cd. İlçe Jandarma Lojmanları kat: 3 AKÇAKENT/KIRŞEHİR			

