

**NİPECOTİC ACİD VE NİPECOTAMİDE MOLEKÜLLERİNİN SERBEST
HALDE VE BİLEŞİKLERİNİN YAPILARININ TİTREŞİMSSEL
SPEKTROSKOPİ İLE İNCELENMESİ**

Nefise Çiğdem YAŞAYAN

**DOKTORA TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ARALIK 2011
ANKARA**

Nefise ığdem YAŞAYAN tarafından hazırlanan NİPECOTİC ACİD VE NİPECOTAMİDE MOLEKÜLLERİNİN SERBEST HALDE VE BİLEŞİKLERİNİN YAPILARININ TİTREŞİMSSEL SPEKTROSKOPİ İLE İNCELENMESİ adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Şenay YURDAKUL
Tez Danışmanı, Fizik Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Fizik Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Demet GÜLEN
Fizik, Orta Dođu Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Şenay YURDAKUL
Fizik, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Ergün KASAP
Fizik, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet ÇİVİ
Fizik, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Mustafa KURT
Fizik, Ahi Evran Üniversitesi

Tarih: 13/12/2011

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Doktora derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada aldığım her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Nefise Çiğdem YAŞAYAN

**NİPECOTİC ACİD VE NİPECOTAMİDE MOLEKÜLLERİNİN SERBEST
HALDE VE BİLEŞİKLERİNİN YAPILARININ TİTREŞİMSEL
SPEKTROSKOPİ İLE İNCELENMESİ
(Doktora Tezi)**

Nefise Çiğdem YAŞAYAN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Aralık 2011**

ÖZET

Bu çalışmanın; teorik kısmında $C_6H_{11}NO_2$ (nipecotic acid) ve $C_6H_{12}N_2O$ (nipecotamide) genel formülü ile verilen ligandların IR ($400-4000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde) ve Raman ($50-3500\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde) spektrumları kaydedilip bu ligandlara ait titreşim frekans ve kipleri saptandı. Ligandların titreşim frekansları için işaretleme önerildi. Gaussian03 bilgisayar programı yardımıyla ligandların, geometrik yapı parametreleri(bağ uzunlukları, bağ açıları), teorik titreşim frekans değerleri elde edildi ve bu değerler deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı. Nipecotic acid molekülünün 6 izomer, 1 tautomer formu için DFT B3LYP metot ve 6-31 G(d) baz setinde yapılan hesaplamalarda en kararlı form NA-1 formu; nipecotamide molekülünün 4 izomer, 2 tautomer formu için DFT B3LYP metot ve 6-311++G(d,p) baz setinde yapılan hesaplamalarda ise en kararlı form N-1 formu olarak bulundu.

Çalışmanın deneysel kısmında ise; MX_2L_2 (M=Zn; X=Cl, Br, I; L=Nipecotic Acid/Nipecotamide) genel formülü ile verilen kompleksler ilk defa elde edildi. Komplekslerin IR spektrumları kaydedilerek titreşim frekans ve kipleri saptandı; C,H,N analizi sonuçları verildi. Bileşiklerin ligand frekanslarında bileşik oluşumu nedeniyle, serbest ligand

molekölüne göre kaymalar gözlemlendi. Bu kaymaların halojene bağı olarak değiştii ve ligandın iç titreşimleri ile metal-ligand bağı titreşimleri arasındaki mekanik çiftlenimden kaynaklandığı şeklinde yorumlandı.

Bu çalışmada ayrıca nipecotic acid ve nipecotamide molekül dimerlerinde etkileşme enerjisi de incelenmiştir.

Bilim Kodu : 202.1.008

Anahtar Kelimeler : Nipecotic acid, Nipecotamide, IR, Raman spektroskopisi, DFT

Sayfa Adedi : 120

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Şenay YURDAKUL

**STUDY OF THE STRUCTURES OF FREE NIPECOTIC ACID AND
NIPECOTAMIDE MOLECULES AND THEIR COMPLEXES BY USING
VIBRATIONAL SPECTROSCOPY**

(Ph.D. Thesis)

Nefise Çiğdem YAŞAYAN

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
December 2011**

ABSTRACT

In the theoretical part of this study, the IR (400-4000 cm⁻¹ region) and Raman (50-3500 cm⁻¹ region) spectra of the ligands with the general formula C₆H₁₁NO₂ (nipecotic acid) and C₆H₁₂N₂O (nipecotamide) were recorded, and vibrational frequencies of the normal modes were determined. Assignments for the vibrational frequencies were proposed. The structural parameters (bond lengths and bond angles) and vibrational frequencies were obtained by using Gaussian03 computer program. The theoretical and experimental results were compared. Among the 6 isomeric and 1 tautomeric forms of nipecotic acid molecule, the NA-1 form was found to be the most stable one as a result of the DFT B3LYP/6-31G(d) level of calculations. The N-1 form was the most stable form among 4 isomers and 2 tautomers of nipecotamide molecule at the DFT B3LYP/6-311 + + G (d, p) level of calculations.

In the experimental part of the study; the complexes of the general formula MX₂L₂ (M = Zn, X = Cl, Br, I, L = Nipecotic Acid / Nipecotamide) were obtained for the first time. IR spectra of the complexes were

recorded, vibrational frequencies and normal modes were determined. C, H, N analysis results were given. Due to the complex formation, shiftings in the vibrational frequencies of the compounds with respect to the free ligand were observed. These shiftings vary depending on the halogen, and they were caused by the mechanical coupling of the metal-ligand bond vibrations with the ligand's internal vibrations.

In this study, the interaction energies in dimers of nipecotic acid and nipecotamide molecules were also investigated.

Science Code : 202.1.008

**Key Words : Nipecotic Acid, Nipecotamide, IR, Ra spectroscopy,
DFT**

Page Number : 120

Adviser : Prof. Dr. Şenay YURDAKUL

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren ve her zaman destek veren Sayın Hocam Prof. Dr. Şenay YURDAKUL'a sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ayrıca, çalışmalarım sırasında benden her türlü yardımı esirgemeyen Fizik Bölümü doktora öğrencisi arkadaşım Serdar BADOĞLU'na teşekkür ederim.

Çalışmalarımda manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan kardeşlerim Yeşim BAŞGÜL, Pınar DOĞAN, Ceren ÇIRAKOĞLU 'na; biricik yeğenlerim Irmak BAŞGÜL, M. Samet DOĞAN, İ. Duru DOĞAN'a ve çok değerli arkadaşlarım İlke DALDAL, Özge ÖZER, Tolga TÜFEKÇİ'ye teşekkür ederim.

Bu tezi hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini her zaman yanımda hissettiğim sevgili babam Ahmet YAŞAYAN ve annem Dilek YAŞAYAN'a ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK BÖLÜM.....	4
2.1. Molekül Titreşimleri.....	4
2.2. Infrared Spektroskopisi.....	7
2.2.1. Klasik kuram.....	8
2.2.2. Kuantum kuramı.....	9
2.3. Raman Spektroskopisi.....	10
2.3.1. Klasik kuram.....	10
2.3.2. Kuantum kuramı.....	12
3. MOLEKÜL SİMETRİSİ VE TİTREŞİM TÜRLERİ.....	14
3.1. Molekül Simetrisi, Infrared ve Raman Aktiflik.....	14
3.2. Çok Atomlu Moleküllerinin Titreşimleri.....	16
3.3. Molekül Titreşim Türleri.....	17
4. MOLEKÜLLERİN TİTREŞİM FREKANS VE KİPLERİNİN ANALİZİ.....	20

	Sayfa
4.1. Grup Frekansları.....	20
4.2. İzotopik Yerdeğiştirme.....	20
4.3. Karşılıklı Çakışmama (Dışarlama) İlkesi.....	21
4.4. Katıların Infrared Spektrumları.....	21
5. MOLEKÜLER MODELLEME.....	23
5.1. Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi.....	26
5.2. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi.....	27
5.3. Temel Setler ve 6-31 G(d) Temel Seti.....	28
5.4. Geometrik Optimizasyon.....	29
5.5. SQM Metodu.....	32
5.6. Tautomerizm.....	33
5.7. Hidrojen Bağı.....	34
6. MATERYAL METOT.....	36
7. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	37
7.1. Bileşiklerin Hazırlanışı.....	37
7.1.1. MX_2L_2 (M=Zn; X=Cl, Br, I; L=Nipecotic acid/Nipecotamide) metal halojen bileşiklerinin hazırlanışı ve bileşiklerin kimyasal analizi.....	37
7.2. Kullanılan Teknik ve Cihazlar.....	38
7.2.1. Çift ışınli infrared spektrometresi.....	38
7.2.2. Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR).....	40
8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	44
8.1. Nipecotic Acid Molekülü.....	44

Sayfa

8.1.1. Nipecotic acid molekülünün geometrik parametrelerinin hesaplanması ve sonuçları.....	45
8.1.2. Nipecotic acid molekülünün titreşim frekans değerlerinin hesaplanması ve sonuçları.....	53
8.1.3. Nipecotic acid molekülünün dimer form analizi.....	60
8.1.4. Nipecotic acid molekülünün bileşikleri.....	69
8.2. Nipecotamide Molekülü.....	81
8.2.1. Nipecotamide molekülünün geometrik parametrelerinin hesaplanması ve sonuçları.....	82
8.2.2. Nipecotamide molekülünün titreşim frekans değerlerinin hesaplanması ve sonuçları.....	89
8.2.3. Nipecotamide molekülünün dimer form analizi.....	95
8.2.4. Nipecotamide molekülünün bileşikleri.....	105
9. GENEL SONUÇLAR.....	112
KAYNAKLAR.....	115
ÖZGEÇMİŞ.....	120

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	5
Çizelge 2.2. Infrared spektral bölge.....	7
Çizelge 4.1. Bazı grup frekansları.....	20
Çizelge 5.1. Enerji türevleri ve hesaplanabilen fiziksel büyüklükler.....	23
Çizelge 8.1. Nipecotic Acid (NA) molekülünün izomerleri (NAI) ve tautomeri için hesaplanan toplam enerji E^{tot} ve enerji farkı ΔE değerleri...	50
Çizelge 8.2. Nipecotic Acid (NA) molekülünün izomerleri (NAI) ve tautomeri için bağ uzunluğu, bağ açısı ve burulma açısı değerleri.....	51
Çizelge 8.3. Nipecotic Acid (NA) molekülünün izomerleri (NAI) ve tautomeri için hesaplanan titreşim frekansları değerleri (cm^{-1}).....	57
Çizelge 8.4. Nipecotic Acid (NA) molekülünün dimerleri için hesaplanan toplam enerji E^{tot} ve enerji farkı ΔE değerleri.....	60
Çizelge 8.5. Nipecotic Acid (NA) molekülünün dimerleri için hesaplanan titreşim frekansları değerleri (cm^{-1}).....	64
Çizelge 8.6. MX_2L_2 (M=Zn; X=Cl, Br, I; L=Nipecotic Acid) bileşiği için ölçülen ve teorik C,H,N miktarları.....	69
Çizelge 8.7. Nipecotic Acid molekülünün ZnX_2L_2 (X=Cl,Br,I) metal halojen bileşiklerinin titreşim frekansları (cm^{-1}) ve ZCl_2L_2 bileşiğinin teorik titreşim frekansları (cm^{-1}).....	74
Çizelge 8.8. Nipecotamide (N) molekülünün izomeri (NI) ve tautomerleri için hesaplanan toplam enerji E^{tot} ve enerji farkı ΔE değerleri...	86
Çizelge 8.9. Nipecotamide (N) molekülünün izomeri (NI) ve tautomerleri için bağ uzunluğu, bağ açısı ve burulma açısı değerleri.....	87
Çizelge 8.10. Nipecotamide (N) molekülünün izomeri (NI) ve tautomerleri için hesaplanan titreşim frekansları değerleri (cm^{-1}).....	93
Çizelge 8.11. Nipecotamide (N) molekülünün dimerleri için hesaplanan toplam enerji E^{tot} ve enerji farkı ΔE değerleri.....	95

Çizelge	Sayfa
Çizelge 8.12. Nipecotamide (N) molekülünün dimerleri için hesaplanan titreşim frekansları değerleri (cm^{-1}).....	99
Çizelge 8.13. MX_2L_2 (M=Zn; X=Cl, Br, I; L=Nipecotamide) bileşiği için ölçülen ve teorik C,H,N miktarları.....	105
Çizelge 8.14. Nipecotamide molekülünün . ZnX_2L_2 (X=Cl,Br,I) metal halojen bileşiklerinin titreşim frekansları (cm^{-1}).....	107

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. İki atomlu bir molekül için titreşim, dönü ve elektronik geçişler.....	6
Şekil 2.2. Elektromanyetik dalganın molekülün dipolü ile etkileşmesi.....	8
Şekil 2.3. Raman olayının kuantum mekaniksel görüşe göre gösterimi.....	13
Şekil 3.1. Molekül titreşim türleri.....	19
Şekil 5.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı.....	30
Şekil 5.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi.....	31
Şekil 5.3. Tautomerik denge.....	34
Şekil 7.1. a) iki tane farklı periyotlu sinüsoidal dalga b) bu dalgaların Fourier toplamı.....	41
Şekil 7.2. Bir Fourier toplamının frekans bileşenlerine ayrılması.....	41
Şekil 7.3. Michelson interferometresi.....	42
Şekil 7.4. Fourier dönüşümlü infrared spektrometresi (FTIR).....	43
Şekil 8.1. Nipecotic Acid molekülünün şematik gösterimi.....	44
Şekil 8.2. Nipecotic Acid molekülünün izomer ve tautomer formları.....	46
Şekil 8.3. Nipecotic Acid molekülünün deneysel a)orta-IR, b)uzak-IR ve c) Raman spektrumları.....	56
Şekil 8.4. Nipecotic acid molekülünün hesaplanan dimer formları.....	62
Şekil 8.5. $ZnCl_2(nipecotic\ acid)_2$ bileşiğinin şekli.....	71
Şekil 8.6. $ZnCl_2(nipecotic\ acid)_2$ bileşiğinin deneysel a)orta-IR, b)uzak-IR spektrumları.....	73
Şekil 8.7. Serbest nipecotic acid molekülünün IR spektrumu.....	77
Şekil 8.8. $ZnCl_2(nipecotic\ acid)_2$ kompleksinin IR spektrumu.....	78
Şekil 8.9. $ZnBr_2(nipecotic\ acid)_2$ kompleksinin IR spektrumu.....	79

Şekil	Sayfa
Şekil 8.10. $ZnI_2(nipecotic\ acid)_2$ kompleksinin IR spektrumu.....	80
Şekil 8.11. Nipecotamide molekülünün şematik gösterimi.....	81
Şekil 8.12. Nipecotamide molekülünün izomer ve tautomer formları.....	83
Şekil 8.13. Nipecotamide molekülünün deneysel a)orta-IR, b)uzak-IR ve c) Raman spektrumları.....	92
Şekil 8.14. Nipecotamide molekülünün hesaplanan dimer formları.....	97
Şekil 8.15. Serbest nipecotamide molekülünün IR spektrumu.....	108
Şekil 8.16. $ZnCl_2(nipecotamide)_2$ kompleksinin IR spektrumu.....	109
Şekil 8.17. $ZnBr_2(nipecotamide)_2$ kompleksinin IR spektrumu.....	110
Şekil 8.18. $ZnI_2(nipecotamide)_2$ kompleksinin IR spektrum.....	111

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda verilmiştir.

Kısaltmalar	Açıklama
IR	Kırmızı-altı
DFT	Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi
B3LYP	LYP korelasyon enerjili 3 parametreleri Becke-Lee-Yang karma metodu
FTIR	Fourier Dönüşümlü IR
TED	Toplam Enerji Dağılımı
PES	Potansiyel Enerji Yüzeyi
SQM	Scaled quantum mechanic

Simgeler	Açıklama
μ	Elektrik dipol momenti
V_s	Simetrik gerilme
V_{as}	Asimetrik gerilme
δ	Açı bükülmesi
τ	Burulma
E^{xc}	Değiş tokuş enerjisi
ρ	Elektron yoğunluğu
G	Kuvvet sabiti

1. GİRİŞ

Nipecotic acid ve nipecotamide molekülleri geniş kullanım alanına sahip olmakla beraber bu moleküllerin özellikle tıp ve ilaç sektöründe gerek araştırma, gerekse tedavi uygulamalarında kullanıldığı bilinmektedir. Beyinde GABA (Gama amino bütirik asit) majör inhibitör (baskılayıcı) nörotransmitter olarak görev yapmaktadır. Sinir sisteminde GABA etkisinin sonlandırılması nöron kanalları aracılığı ile geri alım yoluyla olmaktadır. Epilepsi tedavisinde kullanılan birçok ilaç GABA düzeylerini yükselterek tedavi sağlamaktadır. “*Rac-* nipecotic acid” GABA geri alım pompasının bir inhibitörüdür. İntravenöz(damar yoluyla) verilse bile polaritesi nedeniyle kan beyin bariyerine tutunamaz. Bu durum ilaç kullanımını zorlaştırmaktadır. Bu nedenle Tiagabine gibi bu maddenin lipofilik formları tedavide kullanılır [1]. Bu ilaçların plasebo gruba göre hastalarda nöbetlerin sıklığını azaltmada daha etkili olduğu ve hastalar tarafından iyi tolere edildiği gösterilmiştir [2]. Bu ilaç 12 yaş üstü çocuk ve erişkin hasta grubunda kullanılmakla birlikte yapılan çalışmalar devam etmektedir [3]. Hipertansiyon (özellikle sodyum fazlalığına bağlı tiplerinde) tedavisinde nipecotic acid türevlerinin kullanımının arteriyel basıncı düşürdüğünü gösteren hayvan çalışmaları yapılmıştır [4]. Nipecotic acid hidroklorürün GABA sentezinde ve bazı ilaçların sentezinde ara ürün olarak elde edildiği bilinmektedir [5].

Kanda pıhtılaşmayı sağlayan hücreler olan plateletler bu fonksiyonlarını damar duvarında meydana gelen zedelenmeler sonucu açığa çıkan maddelerin etkisi ile kümelenerek sağlarlar. Kümelenme (agregasyon) fonksiyonlarının dengede tutulması platelet membran stabilizasyonu yani bütünlüğünün korunması ile sağlanmaktadır. 3-Carbamoylpiperidine türevi olan nipecotamidelerin daha önceki çalışmalarda platelet agregasyonunu inhibe edici etkileri gösterilmiştir [6]. Daha çok hayvan deneylerinde bu ilaçların etkileri çalışılmış ve bu çalışmalardan birinde farelerde kullanımının damar içine kollejen ve epinefrin enjeksiyonu sonrasında gelişen

tromboembolikin, ölüm oranlarında azalmaya yol açtığı gösterilmiştir [7]. Nipecotamidelerin nitrik oksit esterlerinin platelet agregasyonunu önleyici etkileri hem nipekotamidelerin membran stabilizasyonunu sağlaması hem de nitrik esterlerin nitrik oksit salınımını arttırmaları ile sinerjistik olarak ortaya çıkmaktadır. Aynı zamanda nipekotamide molekülü hidrotropik bir ajan olmasından dolayı çözücü olarak kullanılmakta ve bu sayede geniş bir grup ilacın bir arada kullanımını sağlamaktadır [8]. Nipecotamide ligandının varlığında diazepam, progesteron, griseofulvin ve testosteron gibi suda çözünürlüğü düşük olan ilaçların çözünürlüğünün arttığı bulunmuştur [9]. Nipecotamide molekülünün antirombotik türevlerinin vücuttaki cAMP (cyclic adenosine monophosphate) seviyesini yükselttiği bilinmektedir [10].

Moleküllerin geometrik yapısı; bağ uzunlukları, bağ açıları hakkında literatürde öne çıkan çalışma; Bartoszak ve arkadaşları [11], nipecotamic acid ligandının salicylic acid ile oluşturduğu zwitter iyonik kompleksi X-ışınları kırınımı ve NMR spektroskopisi ile incelemişler ve bileşiğin kristal yapı içinde zikzak zincir oluşturarak periyodik yapı sergilediğini göstermişlerdir. Abraham ve arkadaşları nipecotamic acid ve nipecotamide moleküllerini ve onların bazı metil türevlerinin konformasyonel özelliklerini NMR spektroskopisi kullanarak incelemişlerdir [12].

Yapılan kaynak taramasında ligandların IR spektrumu ve titreşim frekansları ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Biyolojik önemi olan bu iki molekülün yapısal, konformasyonel ve titreşimsel özelliklerinin deneysel ve teorik metotlarla açığa çıkarılması, literatüre yeni bilgi kazandırmak açısından önemlidir.

Bu çalışma, teorik ve deneysel olarak iki kısımdan oluşmaktadır. Teorik kısımda, nipecotamic acid molekülünün teorik Raman spektrumu, B3LYP metodu ve 6-31G(d) baz seti kullanılarak yapısal parametreleri; bağ uzunlukları, bağ açıları, IR şiddetleri ve titreşim frekansları hesaplandı. Teorik

titreşim frekansları, molekülün KBr içinde alınan infrared spektrumu verileri ile karşılaştırıldı. Nipecotic acid molekülünün 6 izomer ve 1 Tautomerik formu elde edilerek, elde edilen bu formlar için enerji analizi yapıldı ve en kararlı form olarak NA-1 form saptandı. NA-1 formu kullanılarak 3 farklı dimer yapı üzerinde çalışıldı, en kararlı yapı olarak NA-D1 elde edildi.

Benzer şekilde; nipecotamide molekülünün 4 izomer ve 2 Tautomerik formu için B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak; bağ uzunlukları bağ açıları, titreşim frekansları hesaplandı. Elde edilen teorik sonuçlar deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı. Yapılan enerji analizine göre en kararlı formun N-1 formu olduğu saptandı. Bu en kararlı form kullanılarak 3 farklı dimer yapı elde edildi ve bunların enerji analizleri sonucunda en kararlı dimer yapının N-D1 olduğu saptandı.

Deneysel kısımda ise MX_2L_2 (M=Zn; X=Cl, Br, I; L=Nipecotic Acid/Nipecotamide) genel formülü ile verilen metal halojen bileşikleri kimyasal yollardan ilk kez elde edildi. Bu bileşiklerin tümünün FTIR spektrumları $4000-400\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kaydedilerek, elde edilen bileşiklerin titreşim frekansları deneysel değerlerle karşılaştırıldı ayrıca bileşiklerin C,H,N analizi sonuçları verildi. Bileşiklerin ligand frekanslarında bileşik oluşumu nedeniyle, serbest ligand molekülüne göre kaymalar gözlemlendi. Bu kaymaların halojene bağlı olarak değiştiği ve ligandın iç titreşimleri ile metal-ligand bağı titreşimleri arasındaki mekanik çiftlenimden kaynaklandığı şeklinde yorumlandı.

2. TEORİK BÖLÜM

2.1. Molekül Titreşimleri

Molekül spektroskopisi maddenin elektromanyetik dalgalarla etkileşmesini inceler. Molekülün yapısıyla ilgili olan molekül simetrisi, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar, bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arası kuvvetler ile elektronik dağılım gibi molekülün fiziksel ve kimyasal özellikleriyle ilgili olan bilgiler spektroskopi çalışmalarından elde edilebilir [13].

Elektromanyetik dalganın maddeyi oluşturan moleküllerle etkileşmesi, molekülün değişik enerji düzeyleri arasında geçişine sebep olur. Bu geçişler, gelen elektromanyetik dalganın enerjisine bağlı olarak değişik spektrum bölgelerine ayrılır. Çizelge 2.1'de elektromanyetik spektrum bölgeleri gösterilmektedir [13]. Serbest bir molekülün toplam enerjisi, Born – Oppenheimer yaklaşımına göre elektronik, titreşim ve dönü enerjilerinin toplamı olarak

$$E = E_{\text{elektronik}} + E_{\text{titreşim}} + E_{\text{dönü}} \quad (2.1)$$

yazılabilir [14]. Elektronik, titreşim ve dönme enerjileri birbirinden farklı büyüklükte ve aralarındaki etkileşmeler ihmal edilebilir olduğundan, elektronik enerji geçişlerini titreşim + dönme geçişlerinden farklı inceleyebiliriz. Aralarındaki fark, her bir enerjideki değişimler dikkate alındığında yaklaşık olarak

$$\Delta E_{\text{elektronik}} = \Delta E_{\text{titreşim}} \cdot 10^3 = \Delta E_{\text{dönü}} \cdot 10^6 \quad (2.2)$$

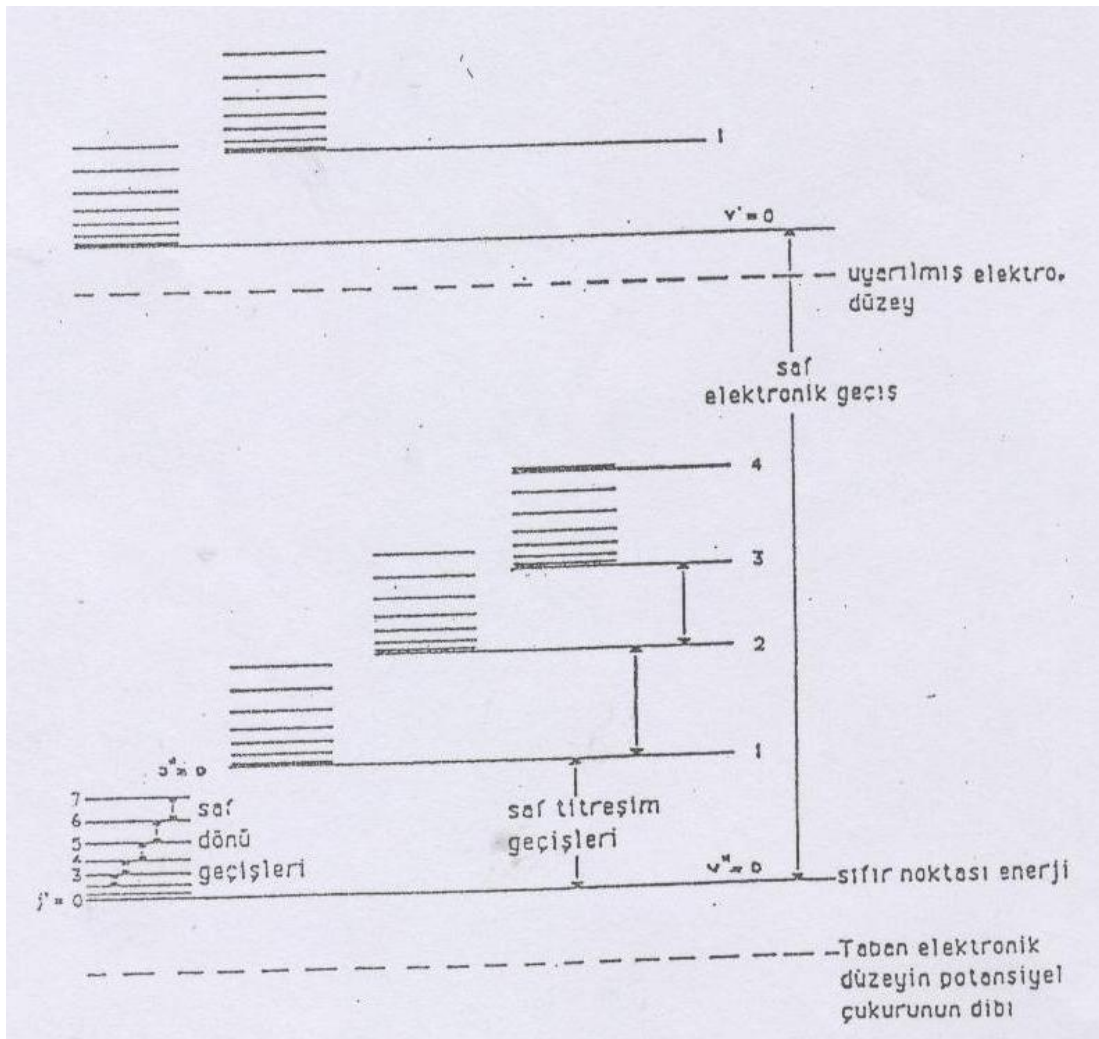
ile verilir [15].

Çizelge 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri

BÖLGE	DALGA BOYU	SPEKTROSKOPİ TÜRÜ
Radyo Dalgaları	300m – 3m	NMR ve NQR
Mikrodalga	30m –0,3m	ESR ve Moleküler dönme
Infrared	300 μ m-1 μ m	Moleküler dönme ve titreşim
Görünür-Morötesi	1 μ m-30nm	Elektronik geçişler (dış e ⁻)
X-Işınları	10nm-30pm	Elektronik geçişler (iç e ⁻)
γ -Işınları	30pm-0,3pm	Nükleer geçişler

Öteleme enerjisi sürekli bir enerji olduğu için (2.1) ifadesinde göz önüne alınmamıştır [16]. Molekülün dönü enerji seviyeleri arasındaki geçişler dönme spektrumunu verir. Dönü enerji seviyelerinin, titreşim ve elektronik enerji düzeylerine göre, birbirine çok yakın olması nedeniyle, bu seviyeler arasındaki geçişler daha düşük frekanslarda olur. Moleküllerin saf dönü geçişleri mikrodalga spektroskopisiyle incelenir. Bu bölge, dalga sayısı olarak, $3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} - 3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenir. Titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler ise daha yüksek frekanslarda $10 - 1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlenir. Bu geçişler infrared ve Raman spektroskopileri ile incelenir. Gaz fazındaki örneklerde, titreşim enerji geçişleri sırasında dönü enerjisi de değişebileceğinden, titreşim bandlarının üstüne binmiş dönü ince yapısı da gözlenebilir. Gaz fazından sıvı veya katı faza geçince moleküllerin serbest dönü hareketleri kısmen veya tamamen engellendiğinden titreşim spektrumlarında dönü ince yapısı genellikle gözlenmez.

Moleküllerin elektronik enerji seviyeleri arasındaki geçişler ise görünür veya mor-ötesi spektroskopisiyle incelenir. Elektronik geçiş sırasında molekülün titreşim ve dönü enerji seviyeleri de değişebileceğinden, spektrometrenin ayırma gücü yeterince iyi ise, elektronik spektrum üstüne binmiş titreşim - dönü ince yapısı da incelenebilir. Şekil 2.1'de iki atomlu bir molekül için titreşim, dönü ve elektronik geçişler şematik olarak gösterilmiştir [17].



Şekil 2.1. İki atomlu bir molekül için titreşim, dönü ve elektronik geçişler

2.2. İnfrared Spektroskopisi

Moleküllerin titreşimsel spektrumları IR ve Raman spektroskopisi ile incelenir. İnfrared spektroskopi dalında, infrared bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik dalga, numune üzerine gönderilerek, geçen ve soğurulan ışık incelenir [18].

Çizelge 2.2. İnfrared spektral bölge

BÖLGE	λ (μm)	ν (cm^{-1})	ν (Hz)
Yakın IR	0,78-2,5	12800-4000	$3,8 \times 10^{14} - 1,2 \times 10^{14}$
Orta IR	2,5-50	4000-200	$1,2 \times 10^{14} - 6,0 \times 10^{12}$
Uzak IR	50-10000	200-10	$6,0 \times 10^{12} - 3,0 \times 10^{11}$

İnfrared spektroskopisi dalga boyuna, dalga sayısına veya frekansa göre yakın, orta ve uzak infrared bölge olmak üzere üç kısımda incelenir. Bunlar Çizelge 2.2'de verilmiştir.

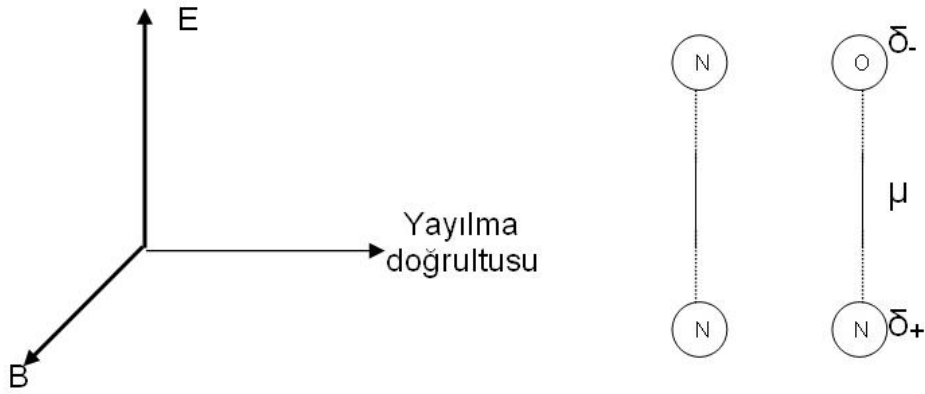
Yakın IR Bölgesi : Moleküler titreşim frekanslarının üst ton veya harmoniklerinin gözlemlendiği bölgedir. 12800 ile 4000 cm^{-1} arasındadır.

Orta IR Bölgesi : Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimlerinin gözlemlendiği bölgedir. Yani infrared spektroskopisi denilince akla bu bölge gelir. 4000-200 cm^{-1} arasındadır.

Uzak IR Bölgesi : Ağır atomların titreşimlerinin incelendiği bölgedir. Mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönme hareketleri de incelenebilir. 200-10 cm^{-1} arasındadır. Kimyasal spektroskopide nadiren kullanılır. Kristal örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir.

2.2.1. Klasik kuram

IR spektroskopisinde, örnek moleküller IR radyasyonla ışınlanır. Klasik elektrodinamiğe göre, bir sistemin elektrik dipol momentinde bir değişme oluyorsa, o sistem radyasyon yayınlatabilir. Değişen bu dipol titreşimlerinin frekansı ile yayınlanan radyasyonun frekansı birbirine eşittir. Soğurma ise yayınlamanın tersidir. Yani bir sistem yayınlatabildiği frekansa eşdeğer frekanslı bir ışını soğurabilir. IR spektroskopisinde örneğe gelen radyasyonun soğrulması incelenir. Bir elektromanyetik dalganın bir molekülün dipol momentini ile etkileşimi şekil 2.2'de gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Elektromanyetik dalganın molekülün dipolü ile etkileşmesi

Bir molekülün elektriksel dipol momentini μ vektörel bir niceliktir. Dolayısı ile kartezyen koordinatlarda μ_x , μ_y ve μ_z olmak üzere üç bileşeni vardır. Bir molekül ν frekanslı bir radyasyon ile ışıldığında, molekülün elektriksel dipol momentini μ veya bileşenlerinden en az biri bu frekansta titreşecektir. Böylece titreşen bir molekülün dipol momentini,

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left[\left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial q_k} \right)_0 q_k \right] + \frac{1}{2} \sum \left[\left(\frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial q_k^2} \right)_0 q_k^2 \right] + \dots \quad (2.3)$$

olarak yazılabilir. Burada μ_0 daimi elektrik dipol momentini, ve q_k titreşim koordinatıdır.

Normal titreşimin genliği çok küçük olduğu için yüksek dereceli terimler ihmal edilirse, dipol moment ifadesi,

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left[\left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial q_k} \right)_0 q_k \right] \quad (2.4)$$

olarak yazılabilir. Eşitlik 2.4'e göre bir molekülün bir titreşim modunun IR aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki veya elektriksel dipol moment bileşenlerinden en az birindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekir. Yani,

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}_i}{\partial q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (2.5)$$

olmalı.

2.2.2. Kuantum kuramı

Kuantum mekaniğine göre geçiş elektriksel dipol moment integrali,

$$\mu_{nm} = \int \Psi_n^* \mu \Psi_m d\tau \quad (2.6)$$

ile verilir. Burada Ψ_n ve Ψ_m sırası ile üst ve alt enerji düzeylerini karakterize eden dalga fonksiyonlarıdır.

$$\mu_{nm} = \int \Psi_n^* \left[\mu_0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial q_k} \right)_0 q_k \right] \Psi_m d\tau = \int \Psi_n^* \left(\frac{\partial \mu}{\partial q_k} \right)_0 q_k \Psi_m d\tau \quad (2.7)$$

yazılabilir.

Dalga fonksiyonları ortogonal oldukları için ilk terim sıfırdır. Dolayısı ile alt titreşimsel enerji düzeyinden üst titreşimsel enerji düzeyine geçiş şartı;

$$\mu_{nm} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial q_k} \right)_0 \int \Psi_n^* q \Psi_m d\tau \quad (2.8)$$

ile verilir.

2.3. Raman Spektroskopisi

IR spektroskopisinin tamamlayıcısı olan Raman spektroskopisinde molekülden saçılan radyasyon incelenir. Raman saçılmasının iki teorisi vardır.

2.3.1. Klasik kuram

Moleküller üzerine gönderilen elektriksel alan

$$E = E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) \quad (2.9)$$

ifadesi ile verilir. Bu elektrik alan molekülde bir dipol moment oluşturur,

$$\mu = \alpha E \quad (2.10)$$

burada μ indüklenmiş dipol moment, ve α molekülün kutuplanma (polarize olma) yatkınlığıdır. Bu son iki bağıntı bir araya getirildiğinde molekülde oluşan elektriksel dipol moment,

$$\mu = \alpha E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) \quad (2.11)$$

ifadesi ile verilir.

μ ve E vektörel büyüklükler olmasına karşın α tensörel bir büyüklüktür. (2.8) eşitliği bileşenleri cinsinden,

$$\begin{aligned}\mu_x &= \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \\ \mu_y &= \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \\ \mu_z &= \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z\end{aligned}\quad (2.12)$$

ifadesi ile verilir.

Molekülün titreşimi kutuplanabilirliği ile periyodik olarak değişiyorsa, kutuplanabilirlik katsayısı α denge konumu civarında Taylor serisine açılabilir.

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_k} \right)_0 \right\} q_k \quad (2.13)$$

Burada α_0 denge konumunda kutuplanma yatkınlığı ve q_k titreşim koordinatıdır. Raman spektroskopisinde molekül görünür bölgede ν_0 frekanslı monokromatik bir ışın ile uyarıldığında indüklenmiş dipol moment,

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} = \alpha_0 \vec{E} + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_k} \right)_0 q_k \right\} \vec{E} \quad (2.14)$$

ifadesi ile verilir. Dolayısı ile indüklenmiş dipol momentin x bileşeni ise

$$\begin{aligned}\mu_x &= (\alpha_{xx})_0 E_x + (\alpha_{xy})_0 E_y + (\alpha_{xz})_0 E_z \\ &+ \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial q_k} \right)_0 E_x + \left(\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial q_k} \right)_0 E_y + \left(\frac{\partial \alpha_{xz}}{\partial q_k} \right)_0 E_z \right\} q_k\end{aligned}\quad (2.15)$$

ile verilir. q_k normal koordinatı,

$$q_k = q_0 \sin(2\pi \nu_k t) \quad (2.16)$$

ν_k frekansı ile titreşir. (2.14) ve (2.7) ifadeleri (2.12)'de yerine yazılıp trigonometrik özdeşlikler kullanılırsa,

$$\mu = \alpha_0 E_0 \sin(2\pi \nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_k} \right)_0 E_0 q_0 [\cos 2\pi(\nu_0 - \nu_k)t - \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_k)t] \quad (2.17)$$

ifadesi elde edilir.

Eşitliğin sağındaki ilk terim Rayleigh saçılmasına, $\nu_0 - \nu_k$ 'lı terim Stokes saçılmasına $\nu_0 + \nu_k$ 'lı terim anti Stokes saçılmasına karşılık gelir. Böylece klasik teori Raman saçılmasını açıklamış olmaktadır. Bir titreşimin Raman aktif olabilmesi için, titreşim hareketi esnasında molekülün kutuplanabilirliğinin değişmesi gerekir. Genel bir ifade ile verilecek olursa, Raman aktiflik için seçim kuralı,

$$\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right) \neq 0 \quad (i, j = x, y, z) \quad (2.18)$$

ile verilmektedir.

2.3.2. Kuantum kuramı

Raman saçılma teorisinin kuantum mekaniksel yorumuna göre Ψ_m ve Ψ_n dalga fonksiyonları ile sembolize edilen iki titreşim enerji düzeyi arasında Raman geçişi gözlenebilmesi için geçiş dipol momentinin,

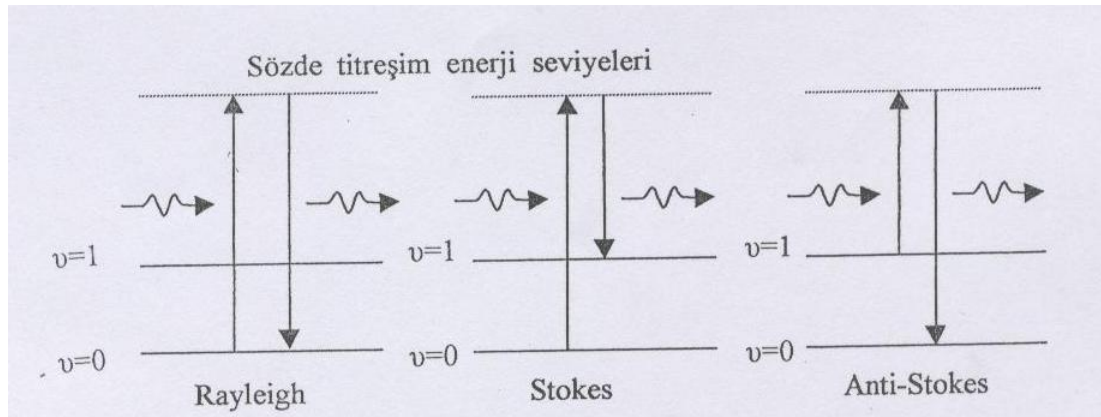
$$\mu_{nm} = \int \Psi_n^* \alpha \Psi_m d\tau \neq 0 \quad (2.19)$$

olması gerekir.

Raman olayının kuantum mekaniksel gösterimi şekil 2.3'de verilmiştir. Raman olayı kuantum mekaniksel olarak şöyle açıklanır. Örnek üzerine

monokromatik ışık demeti düşürüldüğünde $h\nu_0$ enerjili fotonlar moleküller ile çarpışır ve iki durum ortaya çıkar,

- i. Eğer foton ile molekül arasındaki çarpışma elastik ise saçılan foton ve gelen foton aynı enerjiye sahiptir.
- ii. Eğer foton ile molekül arasındaki çarpışma inelastik ise saçılan fotonun enerjisi kuantum şartlarına uygun olarak gelen fotonun enerjisinden daha çok veya daha azdır.



Şekil 2.3 Raman olayının kuantum mekaniksel görüşüne göre gösterimi

Taban titreşim enerji düzeyinde bulunan bir molekül $h\nu_0$ enerjili fotonlar ile etkileştiğinde esnek veya esnek olmayan çarpışma yapar ve üst kararsız titreşim enerji seviyelerine uyarılır. Üst kararsız titreşim enerji seviyesinde bulunan bir molekül $h(\nu_0 - \nu_k)$ enerjili foton yayınlarken farklı bir titreşim enerji düzeyine geçiş yaparsa buna *Stokes Saçılması*, taban titreşim enerji düzeyine ν_0 frekansı ile geçiş yaparsa buna *Rayleigh Saçılması* denir. Eğer molekül başlangıçta birinci uyarılmış titreşim enerji düzeyinde iken $h\nu_0$ enerjisini alarak üst kararsız titreşim enerji düzeyinden birine uyarılır ve $h(\nu_0 + \nu_k)$ enerjili foton salarak taban titreşim enerji düzeyine geçiş yaparsa buna *Anti Stokes Saçılması* denir [15, 19, 20].

3. MOLEKÜL SİMETRİSİ VE TİTREŞİM TÜRLERİ

3.1. Molekül Simetrisi, İnfrared ve Raman Aktiflik

Molekül simetrisi, bir molekülü oluşturan atomların uzaydaki geometrik düzenidir. Molekülün nokta, eksen ve düzlem gibi geometrik nicelikli bütün simetri elemanları bir grup meydana getirir. Yansıma, dönü ve terslenme gibi simetri işlemleri simetri elemanlarına uygulandığında molekül ilk durumu ile özdeş olur. Simetri elemanlarının uygulanması sonucunda molekülün en az bir noktası (kütle merkezi) yer değiştirmedeği için bu gruplara 'nokta grupları' denir. Moleküllerin simetri özelliğinden yararlanarak karakter tabloları hazırlanmıştır.

Her bir normal mod, moleküler nokta gruplarının indirgenemez gösterimlerinden birine temel oluşturur. Dolayısı ile titreşen bir molekülün normal modları belirli simetri özellikleri gösterdiğinden, karakter tabloları kullanılarak simetrisi bilinen bir molekülün temel titreşimlerinden hangilerinin infrared hangilerinin Raman aktif olduğu bulunabilir.

Bir titreşimin IR ve Raman aktiflik şartları sırasıyla,

$$\begin{aligned}\mu_{nm} &= \int_0 \Psi_n^* \mu \Psi_m d\tau \neq 0 \\ \mu_{nm} &= \int_0 \Psi_n^* \alpha \Psi_m d\tau \neq 0\end{aligned}\tag{3.1}$$

ile verilir.

Çok atomlu moleküllerin temel titreşimleri sırasında geçiş momentinin sıfırdan farklı olup olmadığı grup teorisi yardımı ile belirlenebilir. Normal modların titreşim dalga fonksiyonları ile simetrisi, nokta grubunun aynı indirgenemez gösterimine temel oluşturduklarından (3.1) integrallerinin

değerini bulabilmek için dalga fonksiyonları yerine simetrisi kullanılabilir. Dipol moment vektörel bir büyüklüktür ve μ_x , μ_y ile μ_z bileşenleri vardır. Bir temel geçişin IR aktif olabilmesi için dipol momentin bileşenlerinden birinin simetrisi ile normal modların simetrisi aynı olmalıdır. Temel geçişin Raman aktif olabilmesi için ise α kutuplanabilirlik tensörünün α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} , α_{xy} , α_{yz} , α_{xz} bileşenlerinden en az biri ile, normal modların simetrisi aynı olmalıdır. Örneğin α_{xx} ile α_{xy} aynı simetri özelliklerine sahip olmalıdır.

IR ve Raman aktiflik şartları farklı fiziksel kavramlara bağlı olduklarından IR'de gözlenemeyen bir titreşim kipi Raman'da gözlenebilir veya tersi de olabilir. Bazı titreşimler ise hem IR'de hem de Raman'da gözlenebilir de gözlenemeyebilir de. Eğer bir molekülün i simetri merkezi varsa IR'de gözlenen titreşimler Raman'da; Raman'da gözlenen titreşimler IR'de gözlenemez. Buna *Karşılıklı Dışarlama İlkesi* denir. IR ve Raman'da aktiflik şartlarını veren (3.1) numaralı ifadede elde edilen bilgiler şu şekilde özetlenebilir. Basit harmonik salınıcı kabulünde (2.8) numaralı ifadede temel geçişler için seçim kuralı olarak $\Delta v = \pm 1$ olarak bulunur. Daha öncede belirtildiği gibi gerçekte moleküller anharmonik salınıcı kabulüne uyarlar. Bu durumda (2.1) numaralı ifade ile verilen geçiş dipol momentlerinde üst terimler ihmal edilemez, bu durumda seçim kuralları $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ olur. Fakat

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)_0 \gg \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2}\right)_0 \gg \left(\frac{\partial^3 \mu}{\partial q^3}\right)_0 \dots \quad (3.2)$$

olduğu için, üst ton bandlarının şiddeti temel bandlar ile karşılaştırıldığında oldukça zayıftır. Moleküler titreşimler birbirinden bağımsız da olmayabilir. İki veya daha fazla modu aynı anda $(\nu_1 + \nu_2)$, $(2\nu_1 + \nu_2)$, $(\nu_1 - \nu_2)$, ... kombinasyon bandları verecek şekilde görmek mümkündür [15, 21].

3.2. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

Bir molekülün tüm atomlarının aynı frekans ve aynı fazda (genlikler farklı olabilir) yaptıkları titreşimlere *Temel Titreşimler* veya *Normal Modlar* denir. N atom sayısı olmak üzere bir molekülün 3N serbestlik derecesi vardır. Üç eksen etrafında dönme ve üç eksen boyunca öteleme serbestlik dereceleri çıkarılırsa, lineer olmayan moleküllerde 3N-6, lineer moleküllerde 3N-5 temel titreşim serbestlik derecesi kalır [21]. Kapalı bir halka teşkil etmeyen N atomlu bir molekülün N-1 bağ gerilmesi, 2N-5 açılı bükülme (lineer ise 2N-4) titreşimi vardır. Çok atomlu moleküllerin herhangi bir titreşim hareketi, 3N-6 temel titreşiminden bir veya birkaçının üst üste binmesi şeklinde tanımlanabilir [22]. Moleküller oda sıcaklığında Boltzmann olasılık dağılımına göre genellikle taban titreşim enerji düzeyinde bulunabilir [15]. Bu nedenle bir molekülün kırmızı-altı spektrumunda en şiddetli bandlar taban titreşim seviyesinden birinci titreşim seviyesine olan ($v = 0 \rightarrow 1$) geçişlerinde gözlenir. Bu geçişlerde gözlenen titreşim frekanslarına *Temel Titreşim Frekansları* denir. Temel titreşim bandlarının yanı sıra üst ton (overtone), birleşim (combination) ve fark (difference) bandları da gözlenir. Temel titreşim frekansının iki veya daha fazla katlarında ($2v, 3v, \dots$) üst ton geçişleri, iki veya daha fazla temel titreşim frekansının toplamı veya farkı olarak da birleşim veya fark bandları ortaya çıkar [15]. Üst ton, birleşim ve fark bandlarının şiddetleri temel titreşim bandlarına göre oldukça zayıftır. Aynı simetri türüne sahip bir temel titreşim ile bir üst ton veya birleşim frekansı birbirine yakın ise aralarında bir etkileşme (rezonans) oluşur. Bu durumda spektrumda bir şiddetli temel frekans ile bir zayıf üst ton veya birleşim bandı gözleneceği yerde, gerçek yerlerinden sapsmış temel titreşim bandı civarında iki şiddetli band gözlenir. Bu olay ilk defa Fermi tarafından CO₂ molekülünün frekanslarının incelenmesinde gözlemlendiği için ' Fermi Rezonansı ' olarak adlandırılır [15].

3.3. Molekül Titreşim Türleri

Çok atomlu moleküllerin titreşimleri dört temel titreşim türüne ayrılabilir [23].

1. Gerilme Titreşimleri (stretching) : Bağın eksenini doğrultusunda periyodik olarak tüm bağların uzaması veya kısılması hareketine Simetrik Gerilme Titreşimi, bağların bir veya birkaçının uzarken diğerlerinin kısılması hareketine de Asimetrik Gerilme Titreşimi denir. Gerilme titreşimleri ν ile gösterilir (Şekil 3.1.a).

2. Açık Bükülme Titreşimleri (bending) : İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Açık bükülme titreşimleri δ ile gösterilir (Şekil 3.1.b).

a) Sallanma (rocking) : Açık bükülmesinin özel bir şeklidir. Atomlar arasındaki açı değişmeden bir grup atomla bir bağ arasındaki veya iki bağ arasındaki açının bükülmesidir. Sallanma hareketi ρ_t ile gösterilir (Şekil 3.1.c).

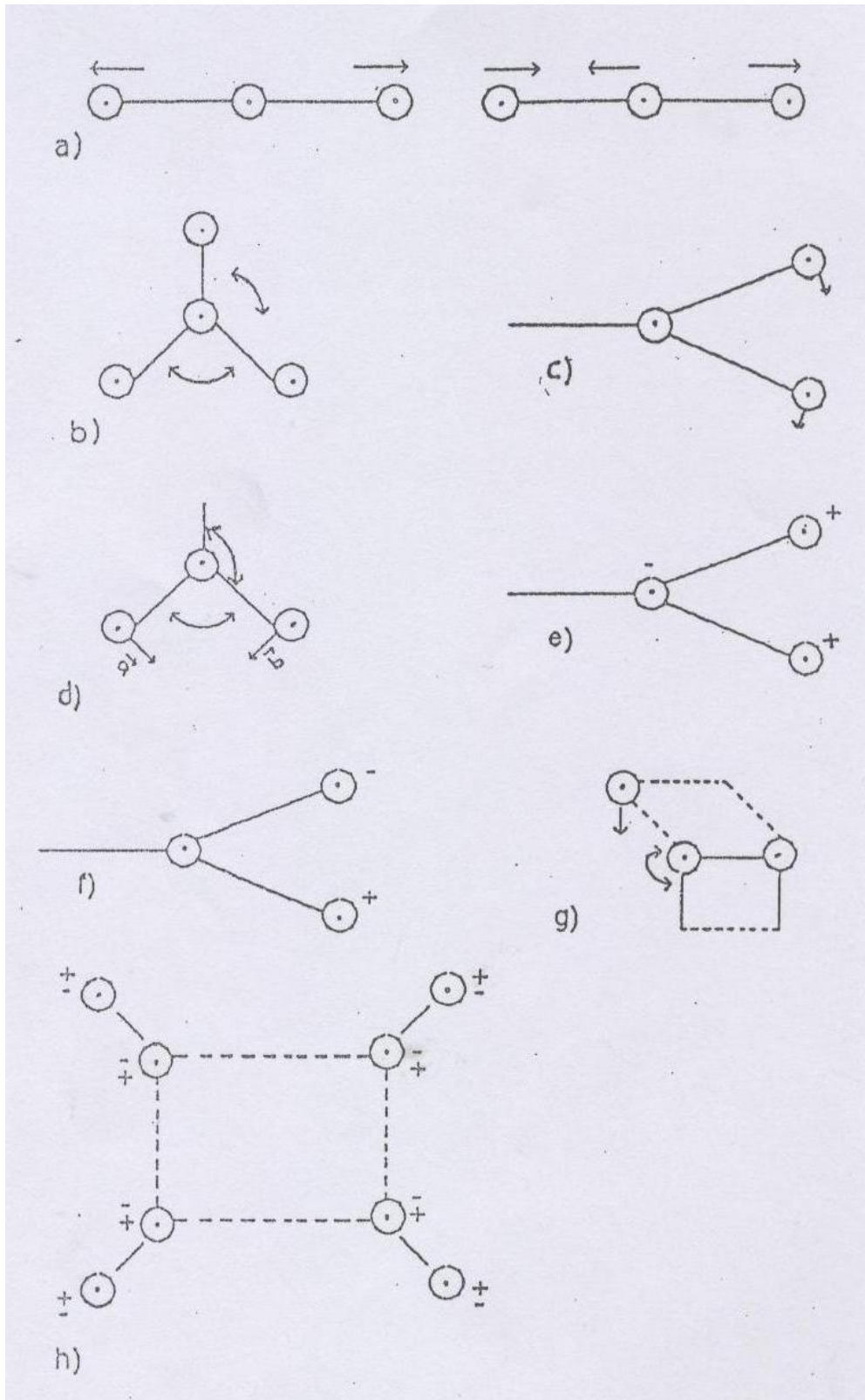
b) Makaslama (scissoring) : Şekilde görüldüğü gibi a ve b yer değiştirme vektörlerinin sayfa düzleminde birbirlerine doğru olan hareketleridir. Açık bükülmesinin bir başka şekli olduğundan δ_s ile gösterilir (Şekil 3.1.d).

c) Dalgalanma (wagging) : Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemde iken, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir. Dalgalanma hareketi ρ_w ile gösterilir (Şekil 3.1.e).

d) Kıvrıma (twisting) : Bir bağ ile bir düzlem arasındaki açı değişimidir. Kıvrıma hareketi t ile gösterilir (Şekil 3.1.f).

3. Burulma (torsion) : İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı bozarak, periyodik olarak değişim hareketidir. Düzlem dışı olan burulma hareketi τ ile gösterilir (Şekil 3.1.g).

4. Düzlem Dış Açılı Bükülmesi (out of plane bending) : En yüksek simetriye sahip bir düzleme dik doğrultudaki açı değişimidir. Düzlem dışı açılı bükülmesi hareketi γ ile gösterilir (Şekil 3.1.h).



Şekil 3.1. Molekül titreşim türleri

4. MOLEKÜLLERİN TİTREŞİM FREKANS VE KİPLERİNİN ANALİZİ

4.1. Grup Frekansları

Moleküllerin infrared ve Raman spektrumları incelenirken bazı grupların molekülün geri kalan kısmı ne olursa olsun yaklaşık aynı frekansta titreştikleri saptanmıştır. Molekülün tüm atomlarının aynı frekans ve aynı fazdaki hareketlerine *Normal Titreşimler* denir. Genlikleri farklı olabilir; bu genlik farkı, molekül içindeki bazı atom gruplarının molekülün geri kalan kısmından bağımsız hareket etmelerine neden olur. Böyle gruplar, molekülün diğer atomlarına kıyasla hafif (OH, NH, CH₂, NH₂) veya ağır atomlar (CCI, Cl, CBr) içeren gruplardır. Bazı grup frekansları Çizelge 4.1'de gösterilmiştir [24].

Çizelge 4.1. Bazı grup frekansları

Grup	Gösterim	Titreşim dalgasayısı aralığı
-O-H gerilme	$\nu(\text{OH})$	3640-3600 cm^{-1}
-N-H gerilme	$\nu(\text{NH})$	3500-3380 cm^{-1}
-C-H gerilme (aromatik)	$\nu(\text{CH})$	3100-3000 cm^{-1}
-C-H gerilme (alifatik)	$\nu(\text{CH})$	3000-2900 cm^{-1}
-C=N gerilme	$\nu(\text{CN})$	2200-2000 cm^{-1}

Bir molekülün infrared ve Raman spektrumlarının analizinde grup frekanslarından büyük ölçüde yararlanılmaktadır [25].

4.2. İzotopik Yerdeğiştirme

Bir molekülde herhangi bir atom izotopu ile yer değiştirdiğinde bu molekülün titreşim frekansı, önceki frekans değerlerinden farklı olacaktır. Bu fark sadece kütleden dolayıdır. Frekans kaymaları spektrumların analizinde önemli bir yer tutmaktadır.

4.3. Karşılıklı Çakışmama (Dışarlama) İlkesi

Bir molekül simetri merkezine (terslenme merkezi) sahipse, infrared spektroskopisinde gözlenen titreşim kipleri Raman'da gözlenmez. Raman spektroskopisinde gözlenen titreşim kipleri de infrared'de gözlenmez. Buna *Karşılıklı Dışarlama İlkesi* denir. Bazı titreşim frekansları her ikisinde de aktif olmayabilir. Molekülün infrared ve Raman spektrumları incelenerek; simetri, dönme, titreşim enerji seviyeleri ve etkileşimleri hakkında bilgi edinilebilir.

4.4. Katıların Infrared Spektrumları

Gaz halindeki moleküller dönü ve titreşim hareketi yapabilirler. Bu nedenle bu fazda alınan spektrumlarda dönü ve titreşim bandları da gözlenebilir. Sıvı halde dönü az veya çok, katılar da ise dönü tamamen engellenmiştir. Bu gerekçe ile katıların IR spektrumlarında dönü bandları yoktur, titreşim bandları da daha keskin olarak gözlenir.

Sonsuz büyük kristalde titreşim kipleri de sonsuz sayıdadır. Kristaldeki bu kiplerin, kristali oluşturan birim hücrenin titreşim kipiyle aynı olduğu düşünülür. Birim hücrelerin aynı fazdaki titreşim kipleri de IR ve Raman aktiftir. Aralarında faz farkı olan özdeş kipler gözlenemez [26]. Bu gerekçeyle kristal yapıdaki örneklerin titreşim kipleri sadece birim hücredeki moleküllerin titreşim kipleri incelenerek bulunabilir. Katı fazdaki herhangi bir örneğin normal titreşimleri ile birlikte moleküllerin hepsinin bir bütün olarak öteleme ve burulma hareketinden kaynaklanan örgü titreşimleri de dikkate alınmalıdır. Serbest halden kristal yapıya geçişte potansiyel enerji, dolayısıyla kuvvet sabitleri de değişir. Böylece titreşim frekanslarında küçük kaymalar olur. Bu tür kaymalara *Statik Kaymalar* denir. Potansiyel enerjisinin simetrisindeki değişim, seçim kurallarını da değiştirir. Böylece serbest halde aktif olmayan titreşimler aktif hale gelir. Bunun tersi de mümkündür. Yer simetri etkisi ile serbest hal için dejenere olan bazı titreşim bandlarında yarılmalar gözlenebilir. Bunlar *Yer Grup veya Statik Alan* yarılmalarıdır.

Ayrıca N tane moleküle sahip bir yapı da her titreşim modu N katlı dejeneredir. Moleküller arası etkileşmeler ihmal edilemeyecek kadar büyükse, dejenerelik ortadan kalkar, spektrumda yarılmalar gözlenir. Buna da *Faktör Grup* ya da *Kristal Alan Yarılması* denir [26].

5. MOLEKÜLER MODELLEME

Moleküler modelleme; fizik yasalarına dayanarak moleküler şekillenimin fiziksel özelliklerinin hesaplanmasıdır. Kullanılan yöntemler matematiksel olarak ifade edilmiştir. Fakat analitik olarak moleküle uygulanmaları çok zor ve zaman alıcı olduğundan bilgisayar programı olarak kodlanmıştır. Gereken hesaplamaların yapılabilmesi için sistemin enerji ifadesinin bilinmesi gerekmektedir. Serbest bir molekülün toplam enerjisi (E_T),

$$E_T = E_e + E_t + E_d \quad (5.1)$$

Burada; E_e moleküldeki elektronların hareketinden kaynaklanan elektronik enerji, E_t moleküldeki atomların titreşiminden kaynaklanan titreşim enerjisi, E_d ise molekülün dönmesinden kaynaklanan dönü enerjisidir. Bu enerji terimleri büyüklük olarak farklı mertebelerde olup aralarındaki ilişki kabaca $E_e \approx 10^3 E_t \approx 10^6 E_d$ şeklindedir.

Bir molekül için enerji ifadesi yazılabildikten sonra onun türevleri kullanılarak molekülün diğer özellikleri hesaplanabilir. Bu hesaplanabilirlik durumu Çizelge 5.1'de gösterilmektedir [27].

Çizelge 5.1. Enerji türevleri ve hesaplanabilen fiziksel büyüklükler

Türev	Hesaplanabilen Fiziksel Büyüklükler
dE/dR	Atomlara etki eden kuvvetler, moleküllerin geometrisi, kararlı noktalar
$d^2E/dR_i dR_j$	Kuvvet sabitleri, temel titreşim frekansları, IR ve Raman spektrumları, titreşim genlikleri
$d^2E/dR_i d\epsilon_\alpha$	Dipol moment türevleri, harmonik yaklaşımda IR şiddeti
$d^3E/dR_i d\epsilon_\alpha d\epsilon_\beta$	Kutuplanabilirlik türevleri, harmonik yaklaşımda Raman şiddeti

Burada E toplam elektronik enerji, R atomik koordinatlar, ϵ elektrik alan bileşenidir.

Moleküler modelleme metotlarında, moleküler yapı ve benzer özellikleri inceleyen iki alan vardır. Bunlar, moleküler mekanik ve elektronik yapı metotlarıdır. Elektronik yapı metotları içerisinde yarı deneysel (semiempirical) moleküler orbital yöntemleri ve ab initio yöntemler yer alır. Her iki metot da aynı temel hesaplamaları yapar. Moleküler mekanik metotlar, klasik fizik yasalarına dayalı hesap yapar. Buna karşın elektronik yapı metotları, hesaplamalarda kuantum mekanik yasalarına dayanır.

Moleküler mekanik hesaplamaları, moleküler yapının basit klasik-mekanik modelinin oluşturulmasına dayanır. Moleküler mekanik hesaplamaları yapan programlar bir kimyasal sistemdeki atomlar arasındaki etkileşimleri klasik mekanik kuralları ile tanımlar. Bu programlar oldukça hızlıdır ve temel haldeki bir sistemin enerjisini kolaylıkla hesaplayabilirler. Moleküler metotların en önemli dezavantajı, moleküler sistemin elektronik yapıya bağlı olan özellikleri ya da diğer bir ifadeyle elektronik yapı hakkında bilgi verememesidir.

Elektronik yapı metotlarında kuantum mekaniksel yasalar kullanılır. Kuantum mekaniğine göre bir molekülün enerjisi Schrödinger denklemi ile verilir. Çok küçük sistemler hariç Schrödinger denkleminin tam çözümü mümkün değildir. Bu yüzden simülasyonla yaklaşık çözümler yapılır.

Ab initio moleküler orbital yöntemleri kuantum mekaniksel yöntemlere dayanır ve bu yöntemler ile elektronik yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Hesaplama süresi (computational cost) oldukça fazladır. Hesaplama süresini azaltmada bazı basitleştirmeler yapılabilir.

Yarı deneysel metotların moleküler mekanik metotlar ve ab initio metotları

arasında bir uç durumda olduğu söylenebilir. Hesaplama süresi ab initio hesaplamalarıyla karşılaştırılmayacak kadar kısadır. Çok küçük sistemler için kullanılabilen gibi büyük moleküler sistemler için de kullanılabilir. Yarı deneysel yöntemlerden bazıları CNDO, INDO, MINDO/3, NDDO, AMI ve PM3 olarak verilebilir. Hesaplamalarda kuantum mekaniksel yöntemler kullanılır. Bu metotlarda moleküler parametrelerin deneysel değerlerine yakın sonuçlar verecek parametreler mevcuttur. Hesaplamaları kolaylaştırmak için deneysel verilerden elde edilen parametreler programlarda girdi olarak kullanılmaktadır.

Yarı deneysel metotlar ve ab initio metotları ile elde edilen sonuçların doğruluğu ve hesaplama maliyeti açısından birbirinden farklılık gösterirler. Yarı deneysel yöntemlerle hesaplamalar zaman açısından oldukça ucuzdur ve iyi parametre setlerinin olduğu sistemlerde hem nitel hem de nicel açıdan yapılar hakkında doğru tahminler verir.

Ab initio metotlarda, moleküler mekanik ve yarı deneysel metotların aksine, hesaplanan molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fiziksel büyüklükler hariç deneysel değerler kullanılmaz [28, 29].

Moleküllerin titreşim spektrumlarının ve kuvvet alanlarının kuantum mekaniksel ab initio yöntemlerle hesaplanması P. Pulay'ın 1969'daki klasik çalışmasına [30] dayanır. Bu çalışmada; kuvvet veya gradyent metodu denilen metot önerilmiştir. Pulay'ın bu çalışmasında atomlara etki eden kuvvetlerin ab initio metotlarla analitik olarak elde edilebileceği gösterilmiş ve Hartree-Fock elde edilmiştir. İkinci ve daha üst mertebeden analitik türevlerin elde edilmesi kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri için büyük bir gelişme olmuştur. Enerji ifadesinde birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon yapılır. İkinci türevler bize kuvvet sabitini dolayısıyla titreşim frekanslarını verir. IR şiddetleri ise hesaplama zamanı açısından fazla maliyetli olmaması için dipol momentlerin türevlerinden bulunur. Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler ile hesaplama yapan

Gaussian XX, Gamess, Qchem gibi paket programların tamamında değişik mertebelerden analitik türevler kullanılır.

5.1. Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

Bir molekülün enerjisi ve fiziksel büyüklükleri Schrödinger denkleminin çözümlenmesiyle elde edilmektedir. Schrödinger denklemi,

$$H\Psi = E\Psi \quad (5.2)$$

ile verilir. Burada H moleküldeki etkileşimleri tanımlayan bir operatör, Ψ moleküler dalga fonksiyonu, E ise moleküler sistemin farklı kararlı durumlarına karşılık gelen enerjilerdir.

Moleküller kuantum mekaniksel olarak incelenirken, moleküler hareket çekirdeğin hareketi ve elektronların hareketi olmak üzere iki kısma ayrılır. Çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesine göre çok büyük olduğu için bu iki hareket ayrı ayrı incelenebilir. Bu yaklaşıma Born-Oppenheimer yaklaşımı adı verilir.

Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (5.3)$$

yazılabilir. Burada E^T elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, E^V çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisidir. E^J elektron itme terimi, $E^{XC} = E^X + E^C$ ise değiş tokuş (E^X) ve korelasyon (E^C) terimi olup elektron etkileşmelerinin geri kalan kısmını kapsar. Değiş tokuş enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisi olup kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrikliğinden

ortaya çıkar. Korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir.

Enerjinin açık ifadesi Ψ 'ye bağlı ise bu Hartree-Fock (HF) modeli olarak bilinir. HF modeli korelasyon yani elektronlar arası etkileşim enerjilerini dikkate almaz. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu ρ 'ya bağlı ise bu Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (Density Functional Theory / DFT) olarak bilinir

Yoğunluk fonksiyonu teorisinde sık kullanılan iki kavram vardır. Bunlar; (1) Elektron yoğunluğu, $\rho = \rho(r)$: herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu; (2) Tekdüze elektron gazı modeli: bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış n tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealize edilmiş bir model. Klasik DFT modellerinde enerji ifadeleri elde edilirken elektron dağılımının V hacimli bir küp içinde olduğu ve elektron yoğunluğunun $\rho = n / V$ ile verildiği ve sistemde $n, V \rightarrow \infty$ olduğu varsayımı yapılmıştır, yani ρ sabit kabul edilmiştir. Ayrıca fonksiyonel kavramı da DFT'de çok sık kullanılan bir kavram olup bir F fonksiyonunun $f(x)$ 'e bağımlılığını ifade eder ve $F[f]$ ile gösterilir [27].

5.2. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermez ve bu metotla korelasyon enerjileri hesaplanamaz. Fakat kinetik enerji için uygun bir ifade verir. DFT modelleri ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi verir ve böylece tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT modelleri yerine, bu modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin, toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu, karma modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadırlar.

Literatürde,

Kinetik enerji fonksiyoneli: H28, TF27

Değiş tokuş enerji fonksiyoneli: F30, D30

Korelasyon enerji fonksiyonelleri: LYP, VWN, ...

gibi enerji fonksiyonelleri sıkça karşılaşılan fonksiyonellerdir.

Bir karma modelde, bu enerji ifadeleri birleştirilerek yeni bir enerji ifadesi elde edilebilir. Becke, değiş tokuş ve korelasyon enerjisi XC için aşağıdaki karma modeli ortaya koymuştur.

$$E_{\text{karma}}^{\text{XC}} = c_{\text{HF}} E_{\text{HF}}^{\text{X}} + c_{\text{DFT}} E_{\text{DFT}}^{\text{XC}} \quad (5.4)$$

Burada c'ler sabitlerdir. Becke'nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP'dir. Bu karma modellerin en iyi sonuç verenlerinden biri; LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma metodu B3LYP'dir. Bu modelde değiş tokuş ve korelasyon enerjisi;

$$E_{\text{B3LYP}}^{\text{XC}} = E_{\text{LDA}}^{\text{X}} + c_0(E_{\text{HF}}^{\text{X}} - E_{\text{LDA}}^{\text{X}}) + c_1 \Delta E_{\text{B88}}^{\text{X}} + E_{\text{VWN3}}^{\text{C}} + c_2(E_{\text{LYP}}^{\text{C}} - E_{\text{VWN3}}^{\text{C}}) \quad (5.5)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada c0, c1 ve c2 katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir. Dolayısıyla B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi;

$$E_{\text{B3LYP}} = E_{\text{V}} + E_{\text{J}} + E_{\text{B3LYP}}^{\text{XC}} \quad (5.6)$$

olarak elde edilir [27, 29].

5.3. Temel Setler ve 6-31G(d) Temel Seti

Temel set, atomik orbitallerin matematiksel olarak tanımlanmasıdır. Bir moleküler orbital; (i) moleküllerin atomlardan oluşması, (ii) aynı cins atomların farklı cins moleküllerde benzer özellikler göstermeleri nedeniyle atomik orbitallerin toplamı olarak yazılabilir. Ψ_i moleküler orbitali ile ϕ_{μ} atomik

orbitalleri arasındaki bağıntı,

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \Phi_{\mu} \quad (5.7)$$

ifadesi ile verilir. Burada Φ_{μ} atomik orbitalleri temel setler olarak adlandırılmaktadır.

Atomik orbitaller için birçok temel set önerilmiştir. Bunlardan minimal temel setler, herhangi bir atom için gerektiği sayıda temel fonksiyon içerirler.

Örneğin,

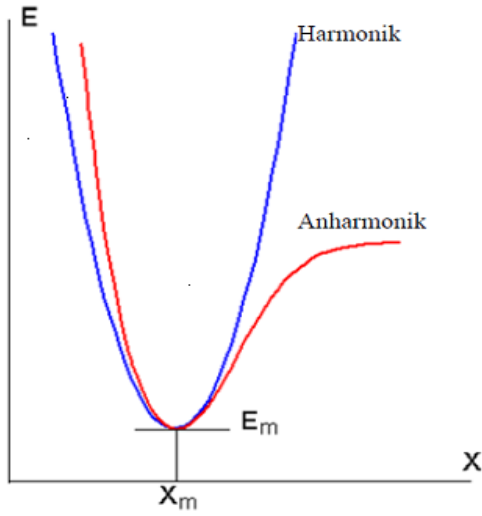
H: 1s

C: 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z

3-21G, 4-21G, 6-31G setleri temel minimal setlerdir. Polarize temel setler ise bir atomun taban durumunu tanımlayabilmek için daha fazla terim içerir. Örneğin polarize temel setler karbon atomları için d fonksiyonlarını (orbitalini) da göz önüne alır: 6-31G* (veya 6-31G(d)) gibi [31, 32].

5.4. Geometrik Optimizasyon

İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 5.1'deki gibi verilebilir. Şekilde minimum enerjili nokta E_m ve x_m ile gösterilmektedir.



Şekil 5.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı

Potansiyel enerjinin harmonik kısmı Hooke Yasası ile verilir.

$$E = E_m + \frac{1}{2} G (x - x_m)^2$$

Burada G enerjinin konuma (x) göre ikinci türevidir ve kuvvet sabiti olarak adlandırılır. Yani kuvvet sabiti,

$$d^2E/dx^2 = G \equiv k \quad (5.8)$$

ifadesi ile verilir. Gradyent vektörü,

$$\langle g | \equiv g = (\partial E / \partial x_1 , \partial E / \partial x_2 , \dots) \quad (5.9)$$

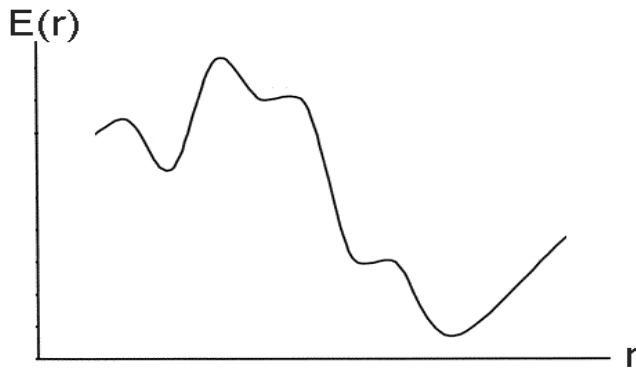
ile verilir. Burada E enerjisi; x_1 , x_2 de konumu ifade etmektedir.

Moleküler geometri optimizasyonu bu konumlara karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak demektir. Bu da ilk aşamada yukarıda verilen gradyent vektörünü bulmak, daha sonra da bu vektörü sıfır yapan noktaları bulmaktır. Gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili duruma

karşılık gelir ve molekülün bu durumdaki geometrisine de denge durumu geometrisi denir.

Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde değişiklikler oluşturur. Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucu oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı *potansiyel enerji yüzeyi* (PES) olarak tanımlanır. Bir molekülün potansiyel enerji eğrileri veya yüzeyi bilindiği zaman denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilir.

Şekil 5.2'de görüldüğü gibi bir molekül için potansiyel enerji yüzeyinde birçok maksimum ve minimumlar görülür. Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar sistemin dengede olduğu yerdir. Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı konformasyonlara veya yapısal izomere karşılık gelir. Sırtlardaki düşük nokta bir yönde yerel minimum, diğer yönden bir maksimumdur. Bu tür noktalara eyer noktaları (saddle point) denir. Bunlar iki denge yapısı arasındaki geçiş yapısına karşılık gelir.



Şekil 5.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi

Geometrik optimizasyon, potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırır ve bu şekilde moleküler sistemin denge yapılarını tahmin eder. Optimizasyon aynı zamanda geçiş yapılarını da araştırır.

Minimumlarda ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi yani gradyent sıfırdır. Kuvvet, gradyentin negatifidir ve o da sıfırdır. Böyle noktalar *kararlı noktalar* olarak adlandırılır. Tüm başarılı geometri optimizasyonları bu kararlı noktaları bulmayı hedefler.

Optimizasyon belli bir giriş geometrisi ile başlar ve potansiyel enerji yüzeyini dolaşır. Her noktada enerji ve gradyent hesaplanır. Hesaplanan geometride gradyent vektörü sıfır ise ve bu aşamada hesaplanan değerlerle bir sonraki aşamada hesaplananlar arasındaki fark ihmal edilebilir bir değerde ise optimizasyon tamamlanmış olur [27-29].

5.5. SQM Metodu

Pulay'ın kuvvet veya gradyent metodu ile enerjinin koordinata göre birinci türevinin sıfır olduğu durumda molekülün denge durum geometrisi bulunur. 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. Hesaplanan kuvvet sabitlerindeki 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; Pulay ve Meyer tarafından 1974'te kullanılan basit ölçeklemelerdir [33]. 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 [34, 35].

DFT/B3LYP 6-31G(d) modeli için SQM metodu P. Pulay ve G.Rauhut tarafından 1995 yılında geliştirilmiştir [36]. 20 tane basit organik molekül (C, H, N, O...içeren) için geometrik optimizasyon DFT/B3LYP 6-31 G(d) metodu

kullanılarak optimize edilmiş ve hesaplanan geometride bu moleküllere ait 347 tane temel titreşim frekansı yine DFT/B3LYP 6-31 G(d) kullanılarak hesaplanmış ve deneysel değerlerle karşılaştırılarak ölçekleme faktörleri belirlenmiştir.

SQM metodu hesaplamasında izlenen yol aşağıda özetlenmiştir.

i) İlk olarak incelenecek molekülün yaklaşık geometrisinin kartezyen koordinatları veri olarak girilir.

ii) Geometrik optimizasyon yapılır. Geometrik optimizasyon için önce hesaplama metodu ve kullanılacak temel set seçilir. Geometrik optimizasyon seçilen model çerçevesinde enerjinin birinci analitik türevinden hesaplanır. Enerjinin birinci analitik türevi gradyent vektörü g'yi verir. g'nin sıfır olması, moleküler sistemin dengede olması demektir. Bu durumda molekülün yapısı hesaplanır.

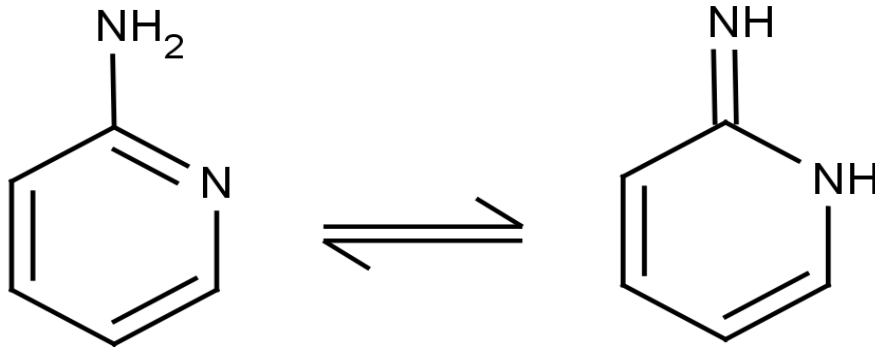
iii) Molekülün titreşim frekansları hesaplanır. Geometrik optimizasyon ile elde edilen geometrinin kartezyen koordinatları veri olarak girilir ve hesaplama modeli seçilir. Seçilen modelde enerjinin ikinci analitik türevi hesaplanır, ikinci türev kuvvet sabitlerini verir. Kuvvet sabitlerinden titreşim frekansları harmoniklik yaklaşımında hesaplanır. Bu aşamada kartezyen kuvvet sabitleri hesaplanır.

iv) Titreşim frekansları uygun ölçekleme faktörleri kullanılarak ölçeklenir.

5.6. Tautomerizm

Atomların farklı bir düzende yerleşmiş olmalarına karşın, hızlı bir denge ile birbirine dönüşebilen izomerlerine 'tautomer' ve bu olaya da 'tautomerizm' denir. Tautomer, birbirine dönüşebilen özel bir yapı izomeridir [37].

Tautomer de bir hidrojen atomu farklı yerde bulunduğu için, iki tautomer birbirinin rezonans yapıları değildir. Bunlar şekil 5.3'de gösterildiği gibi dengede bulunan iki farklı yapıdır. Rezonans yapılarda yalnızca elektronların yeri değişiktir [37]. Tautomerler rezonans sınır formülleri olmayıp, enerji düzeyleri birbirine çok yakın ve atomların uygun hareketleriyle birbirine dönüşebilen izomer bileşiklerdir. Tautomerik değişmeyi (tautomeri) bir kimyasal tepkime gibi kabul etmek doğru bir düşüncedir [38].



Şekil 5.3. Tautomerik denge

5.7. Hidrojen Bağı

Ortaklaşmamış elektron çifti bulduran ve elektronegatiflik açısından yüksek olan F, O, N atomları arasında oluşan bağa hidrojen bağı denir. Hidrojen bağı diğer dipol dipol etkileşimlerinden farklı ve daha güçlüdür. Hidrojen bağı için literatürde birçok tanım yapılmıştır. Örneğin; Scheiner [39], hidrojen bağlanmasını geniş ölçüde elektrostatik bir etkileşim olduğunu belirtmiştir. Birden fazla molekülün bir araya gelmesi ile moleküler kümeler oluşur. Çeşitli birçok molekül içeren moleküler kümeler hidrojen bağları gibi güçlü etkileşimlerle bağlanır.

Hidrojen bağı; bir molekülün A-H grubu ile diğer molekülün donör olan B atomu arasındaki etkileşme olarak da tanımlanır. (A-H...B) atomunun üzerinde ortaklanmamış elektron çifti bulunur. A ise hidrojenden daha

elektronegatif bir atom içerir. Burada $H\cdots B$ bağı, normal kovalent bağa göre çok zayıf olduğundan infrared bölgede 300 cm^{-1} in altında gözlenir. Buna güzel bir örnek karboksilli asitlerdir. Bunlar polar olmayan çözücüler ile derişik çözeltilerinde dimer moleküller oluştururlar. Bu dimerleşmenin nedeni, iki molekül arasında iki hidrojen bağının meydana gelmesidir. Bu tür hidrojen bağları, O-H bağının titreşim dalga sayısını, $3560\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ den, $3000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ e kadar yaklaşık 1000 cm^{-1} düşürebilir. Hidrojen bağı sonucu aynı zamanda O-H bağının soğurma bandında da genişleme gözlenebilir.

Hidrojen atomu etrafındaki kuvvet alanı $A\text{-H}\cdots B$ bağının oluşumu sonucunda değıştüğinden, A-H titreşim bandları da değışebilir. Hidrojen bağı A-H bağına da zayıflattığı için gerilme titreşim frekansı da düşer. Buna karşılık $H\cdots B$ bağı nedeniyle bükülme frekansı yükselir. Örneğın, primer amidlerde ($R\text{-NH}_2\text{C=O}$) C=O gerilme titreşimleri ve N-H bükülme titreşimlerinin frekansları, hidrojen bağı oluştuğı zaman 40 cm^{-1} düşer. C=O gerilme titreşimleri çok seyreltik çözeltilerde 1690 cm^{-1} de, parafın veya KBr içinde 1650 cm^{-1} de gözlenmektedir. Çünkü bu ortamlarda amid molekülleri arasında hidrojen bağı meydana gelir. Buna karşılık seyreltik çözeltilerde $1620\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$ de gözlenen N-H gerilme titreşimleri $1650\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ e yükselebilmektedir [40].

6. MATERYAL METOT

Bu tez çalışmasında incelenen nipecotic acid ve nipecotamide molekülleri katı halde olup, moleküllerin Uzak-IR spektrumları Ortadoğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Bruker IFS 66/S spektrometresi ile, Raman spektrumları Bruker FRA 106/S FT-Raman spektrometresi ile 3500-50 cm^{-1} aralığında; infrared spektrumları ise Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan MATTSON 1000 FT-IR spektrometresi ile 4000-400 cm^{-1} (0.2 cm^{-1} çözünürlükte) aralığında kaydedilmiştir. Bu çalışmanın teorik kısmında Gaussian 03W [41] ve Gaussview 3.0 [42] paket programları kullanılmıştır. Serbest haldeki molekülün hesaplamalarında DFT metodu ile B3LYP/ 6-31G(d) ve 6-311++G(d,p) temel setleri kullanılmıştır. Toplam enerji dağılımı ise Paralel Kuantum Çözüm Programı (PQS) içerisinde yer alan SQM programı yardımı ile hesaplanmıştır [43].

7. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu bölümde ilk kez hazırlanan nipecotic acid ve nipecotamide metal halojen bileşiklerinin hazırlanışı anlatılmış; aynı zamanda bazı bileşiklerin elementel analiz sonuçları ve yapılan deneysel çalışmalarda kullanılan teknik ve cihazlar hakkında bilgiler verilmiştir.

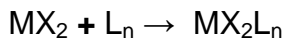
7.1. Bileşiklerin Hazırlanışı

Bileşiklerin hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddeler Sigma firmasından sağlanmış olup, metal halojen bileşikleri Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nün araştırma laboratuvarlarında hazırlanmıştır.

Bu çalışmada MX_2L_n [M= Zn ; X=Cl, Br, I; L=Nipecotic Acid / Nipecotamide] ile verilen nipecotic acid/nipecotamide metal halojen bileşikleri ilk kez kimyasal sentez yoluyla elde edildi.

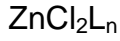
7.1.1 . MX_2L_n [M=Zn; X=Cl, Br, I ; L=Nipecotic Acid/Nipecotamide] metal halojen bileşiklerinin hazırlanışı ve kimyasal analizi

Bileşiklerin hazırlanmasında ligand molekülünden 2mmol; metal tuzlarından 1 mmol madde etil alkolde çözülmüştür. MX_2L_n [M=Zn; X=Cl, Br, I ; L=Nipecotic acid/Nipecotamide] genel formülü ile verilen bileşikler;



reaksiyonundan elde edilmiştir. Bunun için 2mmol nipecotic acid/nipecotamide molekülünün etil alkoldeki çözeltisi üzerine, 1mmol MX_2 [M=Zn ; X=Cl, Br, I] tuzlarının etil alkoldeki çözeltisi ilave edildi. Oluşan karışım oda sıcaklığında bir süre boyunca (3-4 gün) manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı ve çökelek elde edildi. Oluşan çökelek süzgeç kağıdına

alınıp etil alkolle yıkanarak kurumaya bırakıldı. Bu şekilde aşağıda genel formülü ile verilen metal halojen bileşikleri elde edildi.



Elde edilen bileşiklerin C, H, N analizleri TÜBİTAK'ta GmbH varioMICRO CHNS model elementel analiz cihazı kullanılarak yapıldı.

7.2. Kullanılan Teknik ve Cihazlar

Elde edilen örneklerin infrared spektrumları, Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümündeki Mattson 1000 FTIR spektrometresi ile 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında çekildi. Elde edilen örneklerin infrared spektrumlarının çekildiği spektrometreler; ışık kaynağı, detektör, monokromatör ve yazıcıdan oluşan sistemlerdir.

7.2.1. Çift ışınlı infrared spektrometresi

Infrared spektrometresinde örnek bu bölgedeki dalga boylarını içeren bir kaynak ile ışınlanır. Onun için beyaz ışık kaynak olarak kullanılır. Örnekten geçen veya soğurulan ışınım incelenir. Bu nedenle analizöre gerek vardır. Analizör (prizma) olarak NaCl, CsI gibi toprak alkali halojenler kullanılır. Infrared spektrometrede ışık kaynağı olarak yaklaşık 1-2 mm çapında ve 20 mm boyunda nadir toprak element oksitlerinden (% 90 zirkonyum oksit, % 7 yitrium oksit, % 3 erbiyum oksit) yapılmış olan Nernst Glower (1600 °C - 1800 °C 'ye ısıtıldığında akkor haline gelir) kullanılır. Infrared kaynağı olarak nikel-krom alaşımı olan bir nikron tel de kullanılabilir. Nikron telin yaydığı infrared ışınlarının şiddeti Globar ve Nernst Glower kaynaklarına göre daha az olmakla beraber, daha uzun süre kullanılabilmesi ötekilere oranla önemli bir üstünlüktür. IR bölgesinde kullanılan bir başka ışık kaynağı 900-1100 cm^{-1}

de ışık yayan CO₂ lazeridir. Infrared spektrometrelerinde monokromatörün görevi optik ağılar veya prizmalar kullanılarak dalga seçimini yapmaktır. Infrared bölgenin tümünde iyi bir ayırma elde edebilmek için iki optik ağ birden kullanılmalıdır. Optik ağılar tarafından ayrılan ışıklardan iyi bir spektrum elde etmek için yüksek dereceli ışın tonlarının ışık yoluna geçmesini önlemek için filtreler kullanılır.

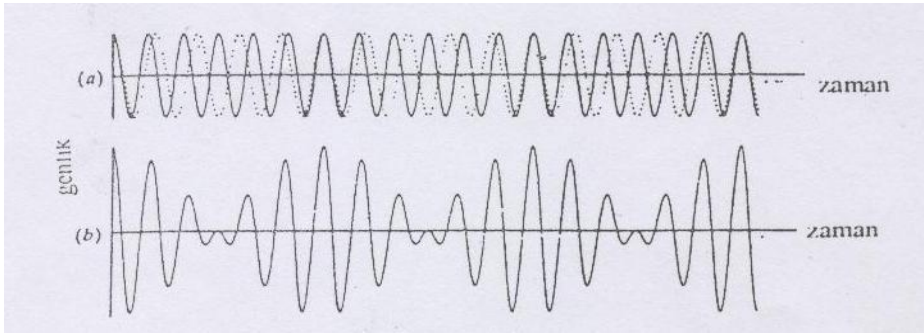
Infrared ışınlarının şiddetinin ölçülmesi, foton detektörleri veya ısısal detektörler ile yapılır. Foton detektörleri, PbS, PbTe, PbSe, InAs, InSb gibi yarı iletken maddelerde yapılmıştır. Infrared ışınları ile etkileştikleri zaman iletken hale gelerek devrede elektrik akımının geçmesini sağlayan bu detektörlere *Fotoiletken detektör* adı verilir. Fotoiletken detektörler, ısısal detektörlere göre daha hızlı ve daha duyarlıdır. Ancak 10000 cm⁻¹ ile 2000 cm⁻¹ arasındaki yakın infrared bölgesinde kullanılabilirler. Isısal detektörler, infrared özelliklerini değiştirebilen maddelerden yapılır. Bu tür çalışan detektörlerin en yaygın olarak kullanılanları termoçiftler, termopiller ve bolometrelerdir. En yaygın olarak kullanılan termoçiftler, iki değişik metal levha birbirine veya siyah bir filmle kaplı altın bir levhaya kaynak yapılmasıyla elde edilir. İki metal levha arasında oluşan potansiyel farkının değeri bağlantı yerinin üzerine düşen infrared ışınlarının neden olduğu sıcaklık artışı ile doğru orantılı olarak artar, bu yöntemle spektrum elde edilir. Termoçiftlerde yapılan ışık şiddeti ölçümü yavaş olmakla beraber yapılan ölçümlerin dalga boyundan bağımsız olması ve yakın, orta ve uzak infrared bölgelerinin tümünde termoçiftlerin kullanılabilmesi çok önemli bir üstünlüktür. Piezoelektrik detektörler bir kristal eksenli boyunca bir iç elektriksel polarlanma özelliği olan triglisin sülfat, baryum titanat, kurşun zirkonat veya lityum tantalat kristallerinin infrared ışınlarını soğurması sonucu bu özelliklerini değiştirmesi ilkesi ile çalışırlar. Bir başka deyişle, bu tür piezoelektrik malzemeler, üzerlerine düşen infrared ışınlarının ısı etkisiyle sığaları sıcaklıkla değişen bir kapasitör olarak davranırlar. Diğer detektörlerden üstünlüğü infrared bölgesinde kullanılan ve sinyal oluşturma süresi en kısa olan ısısal detektörlerdir [26]. Infrared spektrometrelerinde

kaynaktan çıkan ışınlar, numunenin üzerinden geçerek maddenin kimyasal yapısına bağlı olarak kaynaktan gelen beyaz ışığı belirli dalga boylarına soğurma prensibi ile çalışır. Kaynaktan çıkan beyaz ışık aynalar yardımı ile iki özdeş ışına ayrılır. Bu ışınlar, saniyede 15 kez dönen bir ışın demeti yolu kesicisi ile modüle edilirler. Kesici, ön yüzünde ayna bulunan bir daireden oluşur. Bu ışınlar, kesicideki özel bir sistemle, bir defasında referans hücrelerinden, diğer defasında numuneden geçerek giriş yarığına ulaşırlar. Yarıktan geçen ışın çift kırınım ağıllı monokromatöre düşer ve kırınım prensibine göre dalga boylarına ayrılır. Analizin yapılabilmesi için oldukça dar aralıkta ışık gereklidir. Çıkış yarığından ve filtreden tek frekanslı ışın detektöre (termoçift) gelir. Infrared ışınının ısı ışını olması sebebiyle kullanılan detektörlerin çoğu duyarlı sıcaklık ölçümüne dayanır. Spektrometre cihazının örnek ve referans ışınlarının şiddetleri arasındaki fark yok olduğunda detektörde değişen bir sinyal oluşur. Değişen bir sinyalin yükseltilmesi doğrusal bir sinyalin yükseltilmesinden daha kolay olduğundan değişen sinyal tercih edilir. Bu sinyal amplifikatör ile yükseldikten sonra yavaşlatıcı tarağı, örnek ve referans ışınlarının şiddetleri arasındaki fark yok edilmeye kadar özel bir motoru (senkronize motor) hareket ettirir. Ayrıca bu motor, monokromatörden çıkan tek frekanslı ışına göre spektrum yazıcısını döndüren ikinci bir motor ile uyumlu şekilde çalışır. Bu sırada üzerinde spektrum kağıdı bulunan tambur döndürülür ve kağıda yazan kalem tarakla birlikte aşağıya inerek numunenin spektrumunu çizer. Soğurma olmadığı zaman tarak ve kalem aynı anda yukarıya çıkar.

7.2.2. Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR)

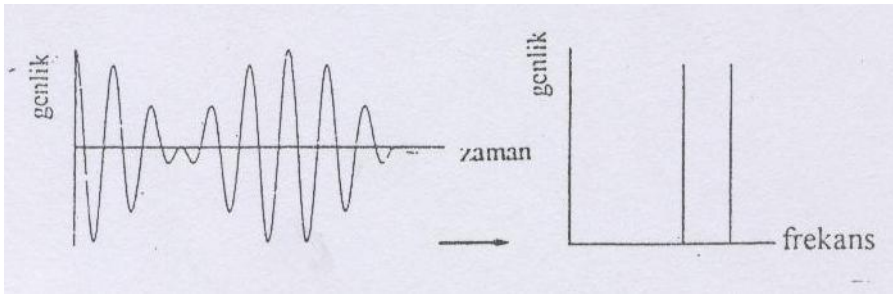
Farklı periyotlu iki ve daha fazla sinüsoidal dalganın toplanmasından oluşan desene *Fourier Sentez Deseni* adı verilir. Bu işlemin terside mümkündür. Yani karmaşık şekilli bir dalga farklı periyotlu ve genlikli sinüsoidal dalgalara ayrılabilir. Şekil 7.1'de iki tane farklı periyotlu sinüs dalgasının (şekil 7.1.a) toplamından oluşan Fourier toplamı (şekil 7.1.b) görülmektedir. Bunun tersi

durumda elimizde şekil 7.1.b'deki gibi bir desen varsa bu desen sinüsoidal bileşenlerine ayrılabilir. Genelleştirirsek karmaşık şekilli bir dalga kendini oluşturan frekans bileşenlerine ayrılabilir.



Şekil 7.1. (a) İki tane farklı periyotlu sinüsoidal dalga
(b) Bu dalgaların Fourier toplamı

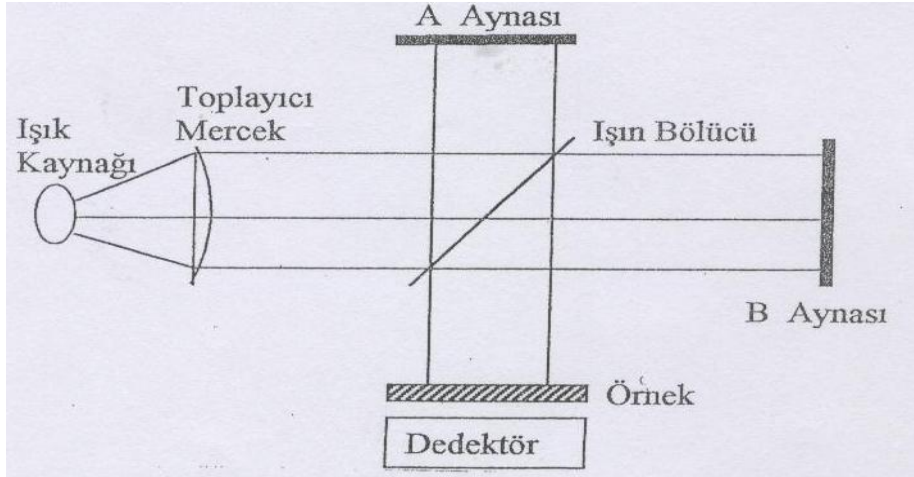
FTIR spektrometrelerinde şekil 7.1.b'deki gibi bir dalga şekli detektöre gelir. Detektörün çıkışındaki bilgisayar hafızasında bu spektrumları ~ 2 s gibi bir süre toplar. Daha sonra bilgisayar bu toplanan bilgileri Fourier dönüşümünü uygulayarak bileşenlerine ayırır. Zaman ölçeğinden frekans ölçeğine çevirerek şiddet-frekans grafiğini çizdirir (şekil 7.2).



Şekil 7.2. Bir Fourier toplamının frekans bileşenlerine ayrılması

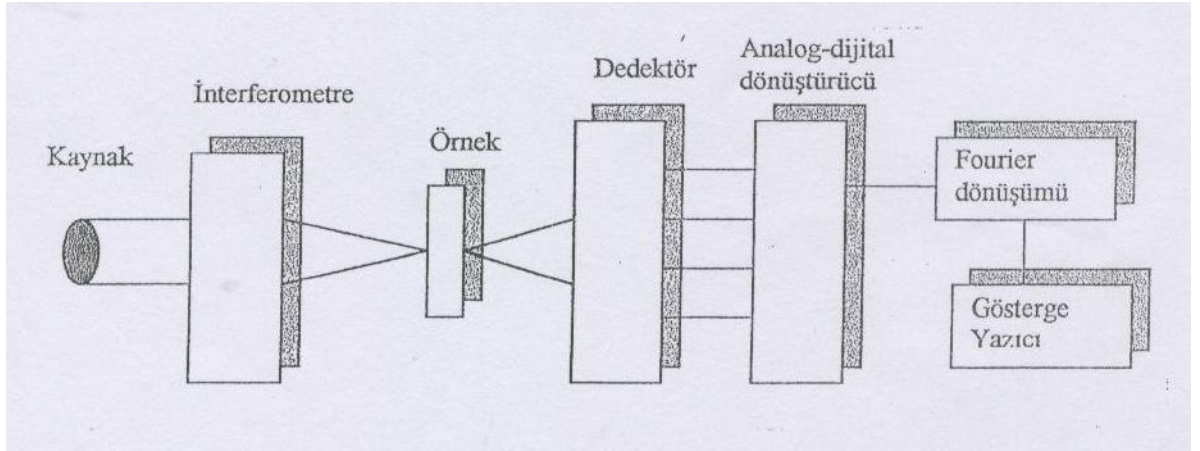
Fourier dönüşümlü spektrometrelerde, Michelson interferometresi adı verilen bir düzenek kullanılır (şekil 7.3). Işık kaynağından çıkan ışın demeti ışın bölücü yardımı ile şiddetleri birbirine eşit iki demete ayrılır. Bu ışınlardan birisi A ile gösterilen sabit aynaya gider ve buradan yansyarak örneğe ulaşır. Diğer ışık demeti belli bir frekans ile titreşen ve konumunu periyodik olarak birkaç mm kadar değiştiren hareketli B aynasından yansyarak örnek ile

etkileşir. Sonuçta örneğe ulaşmadan önce, A aynasından yansıyan demet sabit bir yol, B aynasından yansıyan demet ise değişken bir yol almış olur.



Şekil 7.3. Michelson interferometresi

A ve B aynalarından yansiyarak örneğe ulaşan iki ışık demetinin aldıkları yollar birbirine eşit ise, iki ışın arasında yapıcı bir girişim oluşur ve dalga kuvvetlenir. Bu iki demetin yol farkı $\lambda / 2$ ise aralarında yıkıcı bir girişim oluşur ve dalga tamamen söner. İki ışının yol farkı λ kadar ise bu durumda yapıcı bir girişim ortaya çıkar ve dalga kuvvetlenir. Michelson interferometresinin ışığı $2v$ frekansı ile bölen bir ışın bölücü gibi davrandığı düşünülebilir. Burada v hareketli aynanın hızı, λ ise dalga sayısıdır. Hareketli B aynasının her bir konumu için belli bir dalga sayısına sahip infrared ışın, bu eşitliği sağlayarak ve yapıcı bir girişim oluşturarak örneğe ulaşır. Örnek, herhangi bir veya birkaç dalga boyundaki ışığı soğuruyorsa o dalga sayılarındaki ışığın şiddetinin azaldığı dalga sayısı, yani soğurma spektrumu ortaya çıkar.



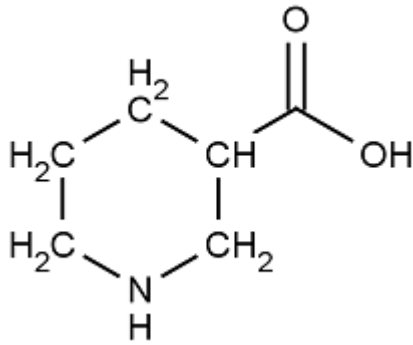
Şekil 7.4. Fourier dönüümlü infrared spektroskopisi (FTIR)

Şekil 7.4'de bir Fourier dönüümlü infrared spektrometresinin temel parçaları gösterilmektedir. Örneklerimizin IR spektrumlarını çekmek için kullandığımız Mattson 1000 FTIR spektrometresinde kaynak olarak 633 nm dalga boyunda 1mW gücünde enerji veren sürekli He-Ne lazer'i kullanılır. Infrared radyasyon demeti interferometreye gelir ve burada gelen radyasyon demeti karmaşık bir girişim deseni (interferogram) oluşturur. İnterferometreden çıkan ışınlar örnekte belirli dalga boylarında soğurmaya uğrayarak geçer. Sonuç interferogram elektriksel sinyal olarak detektöre gelir ve analog-sayısal dönüştürücü tarafından sayısal bilgilere dönüştürülür. Fourier dönüştürücüsü tarafından sayısal bilgilerden örneğin infrared spektrumu elde edilir. Infrared spektrumu ekranda görülebilir veya bir yazıcıdan alınabilir [15].

8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

8.1. Nipecotic Acid Molekülü

Kapalı formülü $C_6H_{11}NO_2$ ve molekül ağırlığı 129.6 g/mol olan nipecotic acid molekülü 20 atoma sahiptir. Lineer olmayan bir yapıda olup, $3N-6 = 54$ tane serbest titreşim frekansı mevcuttur. Bu molekül C_1 nokta grubundadır. Nipecotic acid molekülünün şematik gösterimi Şekil 8.1’de verilmiştir.



Şekil 8.1. Nipecotic acid molekülünün şematik gösterimi

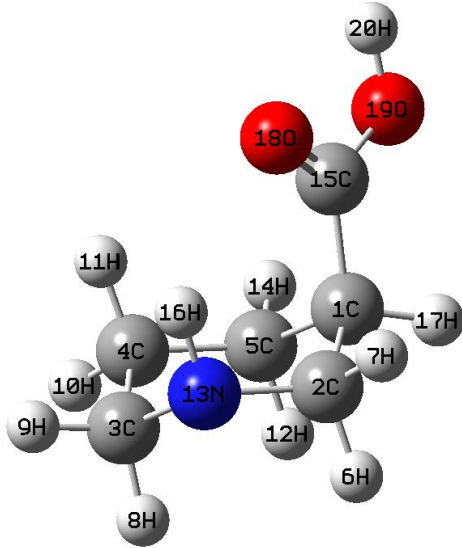
Bartoszak ve arkadaşları [11], nipecotic acid ligandının salicylic acid ile oluşturduğu zwitter iyonik kompleksini X-ışınları kırınımı ve NMR spektroskopisi ile incelemişler ve bileşiğin kristal yapı içinde zik zak zincir oluşturarak periyodik yapı sergilediğini göstermişlerdir. Ayrıca Abraham ve arkadaşları nipecotic acid ve nipecotamide moleküllerini ve onların bazı metil türevlerinin konformasyonel özelliklerini NMR spektroskopisi kullanarak incelemişlerdir. Çalışmaya göre nipecotic acid, iki etkileşme merkezine sahip bir zwitterionic β -amino asittir; bu etkileşme merkezleri proton verici N^+H_2 grubu ve proton alıcı COO^- grubudur [12].

Literatürde molekülün titreşimsel spektroskopi çalışmalarına dair bilgi bulunmamaktadır. Yapılan çalışmada serbest ligandın yapısının incelenmesi amacıyla ligandın IR ve Raman spektrumları çekildi. Titreşim frekansları ve

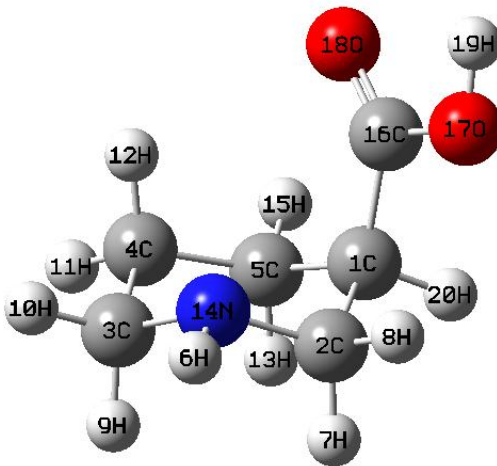
geometrik parametreleri Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi'nden (DFT) faydalanılarak teorik olarak hesaplandı ve mevcut deneysel verilerle karşılaştırıldı.

8.1.1. Nipecotic acid molekülünün geometrik parametrelerinin hesaplanması ve sonuçları

Nipecotic acid molekülü Gaussian 03W [41] paket programının Gaussview 3.0 [42] çizim bölümünde üç boyutlu çizildikten sonra bu yapı ana programa giriş verisi olarak kullanılmıştır. Nipecotic acid (NA) molekülünün 6 izomer (NA1) ve 1 tautomer (NA-2) formu elde edilmiş; bu formlar DFT, B3LYP metodu ve 6-31G(d) baz seti kullanılarak optimize edilmiş molekülün en düşük enerjili hali, yani en kararlı hali bulunmuştur. Molekülün tautomer ve izomerlerinin atomik yapı ve uzayda dizilişleri Şekil 8.2'de verilmektedir. Tautomer ve izomerlerin toplam enerji ve bağıl enerji değerleri Çizelge 8.1 de verilmiştir.

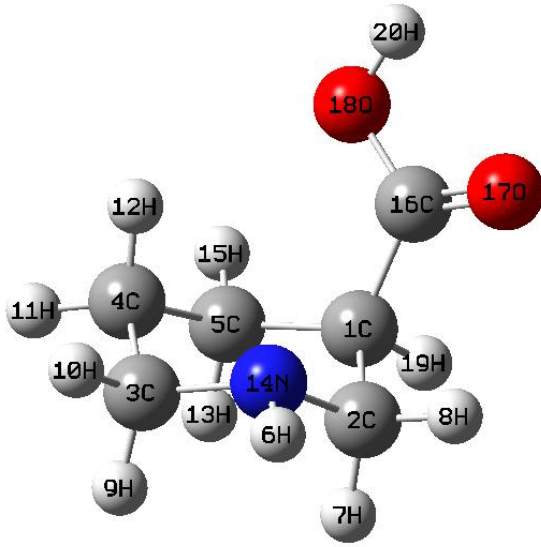


NA-1

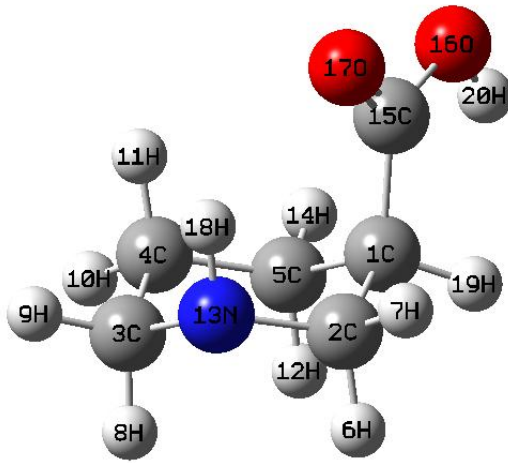


NAI-1

Şekil 8.2. Nipecotic acid molekülünün izomer ve tautomer formları

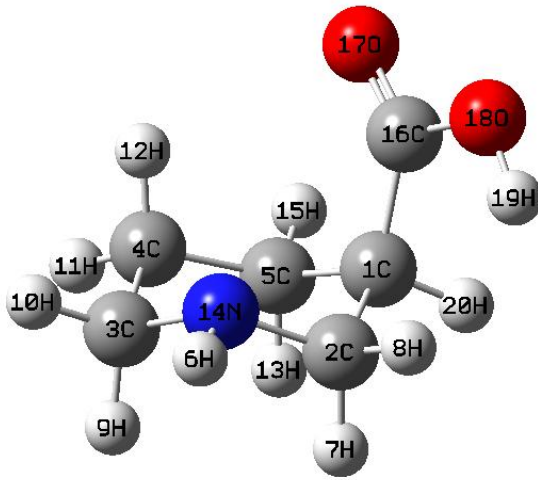


NAI-2

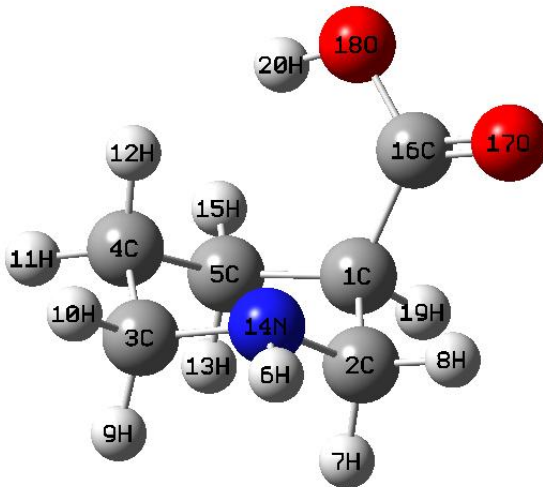


NAI-3

Şekil 8.2. (Devam) Nipecotic acid molekülünün izomer ve tautomer formları

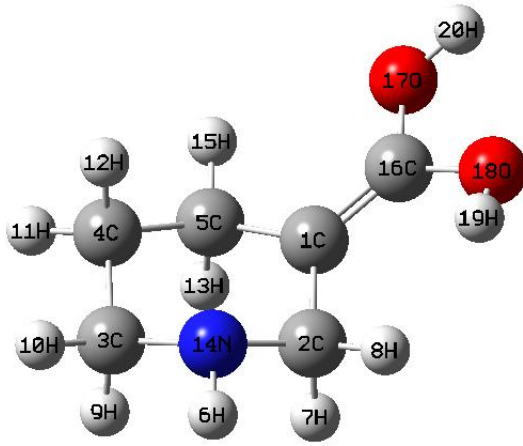


NAI-4



NAI-5

Şekil 8.2. (Devam) Nipicotic acid molekülünün izomer ve tautomer formları



NA-2

Şekil 8.2. (Devam) Nipicotic acid molekülünün izomer ve tautomer formları

Çizelge 8.1. Nipecotic Acid (NA) molekülünün izomerleri (NAI) ve tautomeri için hesaplanan toplam enerji E^{tot} ve enerji farkı ΔE değerleri

	E^{tot} (Hartree)	ΔE^{a}
NA-1	-440.47213961	0.00
NAI-1	-440.47123607	0.567
NAI-2	-440.46960943	1.588
NAI-3	-440.46454427	4.766
NAI-4	-440.46209038	6.306
NAI-5	-440.46042134	7.353
NA-2	-440.41885729	33.436

$^{\text{a}}\Delta E = E_n - E_1$ (kkal mol^{-1}) , n'inci izomer/tautomer (n=2,3,4...) ile birinci izomer/tautomer arasındaki enerji farkı

Çizelge 8.1'de görüldüğü üzere en düşük enerjili form -440.47213961 Hartree ile NA-1 izomer formu elde edilmiştir, dolayısıyla en kararlı form NA-1 formudur. Çizelge 8.2'de ise hesaplanan bağ uzunluğu, bağ açısı ve burulma açısı değerleri verilmiştir. Hesaplama sonucu elde edilen geometrik parametre değerleri E. Bartoszak ve A. Szafran [11] tarafından yapılan çalışmadan elde edilen nipecotic acid ligandının salicylic acid ile oluşturduğu bileşiğin X-ışınları kırınımı değerleri ile karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmalardan, deneysel geometrik parametre değerlerine en yakın değerlerin NA-1 formu için hesaplanan geometrik parametre değerleri olduğu görülmüştür. Ayrıca deneysel olarak gözlenen değerler ile teorik olarak hesaplanan değerler arasında karşılaştırma yapmak için, tüm formlar için ortalama bağ uzunluğu farkı (ΔR) değerleri hesaplanmıştır. En düşük ΔR değeri; yani deneysel değerlere en yakın sonuçlar, NA-1 formu için elde edilmiştir.

Çizelge 8.2. Nipecotic Acid (NA) molekülünün izomerleri ve tautomeri için bağ uzunluğu, bağ açısı ve burulma açısı değerleri

	Deney (a)	NA-1	NAI-1	NAI-2	NAI-3	NAI-4	NAI-5	NA-2
Bağ uzunluğu								
N(13)-C(2)	1.495	1.460	1.460	1.461	1.459	1.457	1.460	1.471
C(2)-C(1)	1.528	1.548	1.541	1.538	1.548	1.543	1.539	1.509
C(1)-C(5)	1.542	1.553	1.540	1.542	1.553	1.540	1.544	1.510
C(5)-C(4)	1.530	1.536	1.537	1.536	1.536	1.537	1.539	1.542
C(4)-C(3)	1.522	1.540	1.532	1.532	1.540	1.531	1.533	1.531
N(13)-C(3)	1.496	1.465	1.465	1.463	1.464	1.467	1.460	1.467
C(1)-C(15)	1.531	1.515	1.523	1.526	1.527	1.536	1.540	1.340
C(15)-O(18)	1.281	1.357	1.358	1.357	1.362	1.361	1.359	1.372
C(15)-O(19)	1.239	1.215	1.211	1.211	1.208	1.205	1.206	1.359
< ΔR > (b)		0.0228	0.0234	0.0250	0.0265	0.0243	0.0248	0.0585
Bağ açısı								
N(13)-C(2)-C(1)	111.95	115.03	109.16	109.05	114.85	109.52	109.08	110.16
C(2)-C(1)-C(5)	110.11	109.85	110.20	110.26	109.75	109.32	109.41	114.12
C(1)-C(5)-C(4)	111.88	111.63	111.73	112.01	111.40	111.63	112.42	109.94
C(5)-C(4)-C(3)	111.72	110.58	111.14	110.81	110.52	111.16	110.24	110.81
N(13)-C(3)-C(4)	109.09	114.05	109.34	109.13	114.07	109.49	108.96	109.96
C(2)-N(13)-C(3)	112.47	112.27	111.93	112.33	112.40	111.80	112.49	111.36
C(2)-C(1)-C(15)	111.44	111.39	111.63	109.17	111.29	113.07	108.79	123.53
C(5)-C(1)-C(15)	111.04	110.34	111.59	115.62	110.65	111.17	117.13	122.30
O(18)-C(15)-C(1)	116.60	111.85	126.28	113.62	115.57	115.97	118.09	122.81
O(19)-C(15)-C(1)	118.92	126.48	111.86	124.57	125.17	124.60	122.29	127.34
O(18)-C(15)-O(19)	124.46	121.65	121.79	121.73	119.23	119.33	119.53	109.81
< $\Delta\phi$ > (c)		1.869	2.630	2.044	2.095	2.004	2.206	5.75
Burulma açısı								
N(13)-C(2)-C(1)-C(5)	-53.04	-51.72	-56.72	-55.96	-52.21	-57.72	-56.207	-53.96
C(2)-C(1)-C(5)-C(4)	51.44	51.05	51.00	50.82	51.71	52.06	51.5502	50.11
C(1)-C(5)-C(4)-C(3)	-54.40	-52.37	-50.53	-50.72	-52.72	-51.31	-51.5311	-51.03
C(5)-C(4)-C(3)-N(13)	56.65	53.63	55.16	55.45	53.54	54.86	55.6369	57.50
C(4)-C(3)-N(13)-C(2)	-58.77	-53.34	-63.30	-63.70	-53.14	-62.49	-64.0444	-61.93
C(3)-N(13)-C(2)-C(1)	58.23	52.85	64.23	64.06	52.90	64.36	64.5997	59.26
N(13)-C(2)-C(1)-C(15)	70.64	70.84	67.88	72.10	70.62	66.71	72.8996	124.16
C(4)-C(5)-C(1)-C(15)	-72.48	-72.13	-73.62	-73.61	-71.50	-73.48	-72.8201	-128.04
C(2)-C(1)-C(15)-O(18)	158.5	158.51	-130.84	-140.89	164.2	-130.06	-137.6232	174.47
C(2)-C(1)-C(15)-O(19)	-22.55	-22.53	51.74	41.99	-17.12	53.18	45.3877	-3.45
C(5)-C(1)-C(15)-O(18)	-78.35	-79.19	-7.02	-15.88	-73.42	-6.63	-12.9419	-7.53
C(5)-C(1)-C(15)-O(19)	100.60	99.75	175.56	167.00	105.19	176.60	170.0691	174.52

(a) E. Bartoszak ve A. Szafran [11].

(b) Ortalama bağ uzunluğu farkı [$\Delta R = (\sum |R_{cal} - R_{exp}|) / n$]

(c) Ortalama bağ açısı farkı [$\Delta\phi = (\sum |\phi_{cal} - \phi_{exp}|) / n$]

Çizelge 8.2 incelendiğinde C(2)-C(1), C(4)-C(3), C(15)-O(18) gibi bazı bağ uzunlukları deneysel değerlerden büyük elde edilmiştir. N(13)-C(2), N(13)-C(3), C(1)-C(15) gibi bağ uzunlukları da daha kısa olarak hesaplanmıştır. Deneysel ve hesaplanmış değerler arasındaki bu farklılıklar deneysel değerlerin ligandın katı fazdaki haline, teorik değerlerin ise gaz fazındaki izole haline ait olmasından kaynaklanır.

N(13)-C(3)-C(4) ve N(13)-C(2)-C(1); C(5)-C(4)-C(3), C(2)-C(1)-C(5) bağ açısı çiftlerinin hem deneysel hem teorik olarak farklı değerlere sahip olması piperidine halkasına bağlı olan karboksilik asit grubu nedeniyle halkanın deforme olmasından ileri gelir.

Çizelge 8.2'de görüldüğü üzere deneysel ve teorik olarak en uzun bağ uzunluğunun C(1)-C(5) atomları arasındaki bağ uzunluğu olduğu görülmüştür. Bu bağ uzunluğunun değeri; NA-1 formu için 1.553 Å olarak hesaplanmıştır. C(15)-O(19) atomları arasındaki uzaklık ise en kısa bağ uzunluğudur. NA-1 formu için 1.215 Å olarak hesaplanmıştır. Bağ açlarına bakıldığında teorik olarak en büyük bağ açısı O(19)-C(15)-C(1) ile verilen atomlar arasındaki açıdır. Bu açının değeri; NA-1 formu için 126.48° olarak hesaplanmıştır. C(2)-C(1)-C(5) atomları arasındaki açı ise teorik olarak en küçük bağ açısıdır. NA-1 formu için 109.85° olarak hesaplanmıştır.

Ayrıca nipecotic acid molekülünde bir molekül içi hidrojen bağı etkileşmesi vardır ve bu etkileşme C=O...HN tipidir. Karboksil grubu ile piperidine halkasındaki atomlar arasında beklenen molekül içi hidrojen bağının uzunluğu en kararlı form olan NA-1 için C(15)-O(18)...H(16) olup 3.61 Å'dur. NA-1 formunun bir molekül içi hidrojen bağı sayesinde kararlılaştığı önerilebilir.

8.1.2. Nipecotic acid molekülünün titreşim frekans değerlerinin hesaplanması ve sonuçları

Nipecotic acid molekülünün titreşim frekans değerleri Gaussian03 programının DFT/B3LYP fonksiyonlarının 6-31 G(d) temel seti ile hesaplanmış olup sonuçlar çizelge 8.3'de verilmiştir. Hesaplanan normal modların işaretlenmesi, Paralel Kuantum Çözüm Programı (PQS) içerisinde yer alan SQM programı kullanılarak elde edilen toplam enerji dağılımı (TED) değerleri baz alınarak yapılmıştır [43]. Teorik olarak hesaplanan değerler, serbest haldeki nipecotic acid molekülünün deneysel titreşim frekans değerleriyle karşılaştırılmıştır.

Nipecotic acid molekülü 20 atomdan oluşur. 54 tane normal titreşim modu vardır. Nipecotic Acid molekülünün simetri elemanı [E] olduğu için molekül C_1 nokta grubundadır (E: Hiçbir şey yapmama simetri elemanı) ve sandalye konformasyonundadır. Ligandın deneysel orta ve uzak IR ile Raman spektrumları Şekil 8.3'te görülmektedir.

Sonuçlar incelendiğinde hesaplanan titreşim frekans değerlerinin deneysel değerlerle uyumlu olduğu görülmektedir. En kararlı izomer (NA-1) baz alındığında modların çoğu için hesaplanmış ve deneysel değerler arasında 0-20 cm^{-1} fark vardır. Nipecotic acid molekülünde 9 tane C-H titreşimi IR spektrumunda 3011 cm^{-1} (çok zayıf), 2988 cm^{-1} (çok zayıf), 2955 cm^{-1} (orta), 2926 cm^{-1} (çok zayıf), 2913 cm^{-1} (çok zayıf), 2886 cm^{-1} (çok zayıf), 2850 cm^{-1} (çok zayıf), 2742 cm^{-1} (çok zayıf), 2630 cm^{-1} (çok zayıf) olarak gözlenmiştir. Bu gruptaki titreşimler Raman spektrumunda ise 2980 cm^{-1} (orta), 2955 cm^{-1} (çok kuvvetli), 2927 cm^{-1} (orta), 2910 cm^{-1} (orta), 2885 cm^{-1} (orta), 2852 cm^{-1} (zayıf), 2765 cm^{-1} (çok zayıf), 2620 cm^{-1} (çok zayıf) olarak gözlendi. (IR spektrumunda 3011 cm^{-1} 'de gözlenen bandın Raman'da karşılığı gözlenmedi). Bu pikler ise 3100 cm^{-1} , 3092 cm^{-1} , 3088 cm^{-1} , 3076 cm^{-1} , 3062 cm^{-1} , 3038 cm^{-1} , 3036 cm^{-1} , 3035 cm^{-1} , 3022 cm^{-1} 'de hesaplandı. 1822 cm^{-1} 'de hesaplanan O-C gerilme titreşimi ise IR spektrumunda 1633 cm^{-1} 'de

gözlenmiştir. Nipecotic acid molekülünün katı halde kaydedilen bu IR spektrumunda O-C bandının daha düşük dalga sayısına kaymış olması hidrojen bağı etkileşiminden dolayıdır.

IR ve Raman spektrumlarında sırasıyla 1565 cm^{-1} 'de çok kuvvetli, 1567 cm^{-1} 'de çok zayıf olarak gözlenen pik; 1527 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır ve H-C-C-H düzlem dışı bükülmesi olarak işaretlenmiştir. 1633 cm^{-1} ve 1378 cm^{-1} 'de gözlenen kuvvetli bantlar sırasıyla $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ ve $\nu_s(\text{COO}^-)$ titreşimleriyle ilgilidir. Bu bantlar nipecotic acid molekülündeki hidrojen bağı etkileşimlerinden kaynaklanır. Karboksilat (COO^-) grubunun soğurma bantları bölgesinde gözlenen karakteristik titreşimler ve O-H gerilme bandının olmaması katı fazdaki serbest nipecotic acid molekülünün zwitterionic formda olduğunu düşündürmektedir.

Hesaplanan titreşim frekans değerleriyle deneysel değerler arasındaki en büyük fark 21, 24, 39, 41 numaralı modlarda görülmüştür. 21 numaralı modun deneysel değeri 978 cm^{-1} (980 cm^{-1} Ra) iken 1032 cm^{-1} olarak hesaplanmış ve C-C gerilme modu olarak işaretlenmiştir. 24 numaralı modun ise deneysel değeri 1099 cm^{-1} iken (1099 cm^{-1} Ra) 1128 cm^{-1} olarak hesaplanmış ve N-C gerilme modu olarak işaretlenmiştir. 39 numaralı modun deneysel değeri 1475 cm^{-1} (1472 cm^{-1} Ra) iken 1510 cm^{-1} olarak hesaplanmış ve C-H-H bükülme titreşimi olarak işaretlenmiştir. 41 numaralı modun ise deneysel değeri 1565 cm^{-1} (1567 cm^{-1} Ra) iken 1527 cm^{-1} olarak hesaplanmış ve H-C-C-H düzlem dışı bükülmesi olarak işaretlenmiştir. Bu farklar deneysel ve teorik hesaplamaların uyumsuzluğu olarak açıklanabilir. Çünkü Gaussview ve Gaussian 03 programlarında molekül için giriş değerleri gaz fazındaki değerlerdir; deneysel değerler ise molekülün katı fazında alınmıştır.

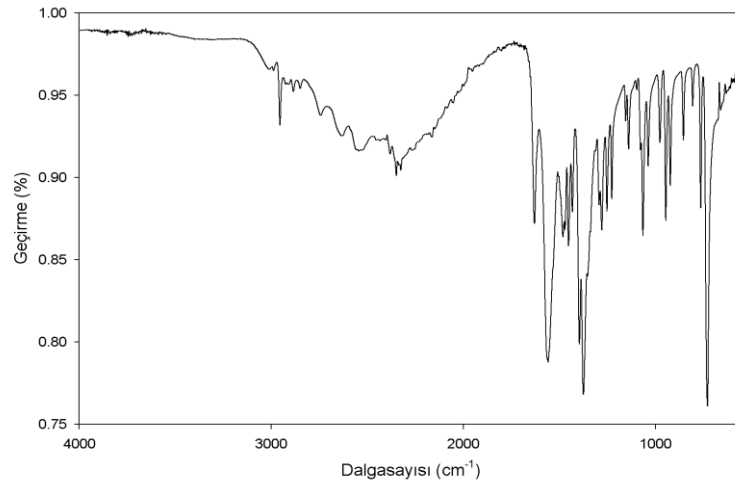
Bununla birlikte 110 cm^{-1} – 1600 cm^{-1} bölgesindeki titreşimlerin işaretlemesini yapmak oldukça zordur. Çünkü bu bölgedeki titreşimler C-C, C-N ve C-O

titreşimlerinin katkı yaptığı karışık modlardır. C-N gerilme titreşim kipleri 1255 cm^{-1} (IR), 1256 cm^{-1} (Ra); 1099 cm^{-1} (IR), 1099 cm^{-1} (Ra); 1042 cm^{-1} (IR), 1041 cm^{-1} (Ra) olarak deneysel spektrumlarda gözlenmiştir. Bu modlar (28, 24 ve 22 nolu) 1228 cm^{-1} , 1128 cm^{-1} ve 1057 cm^{-1} de hesaplanmıştır.

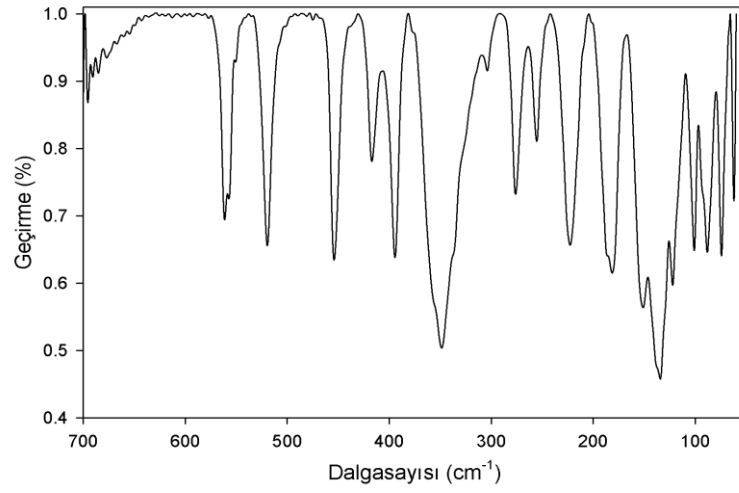
20 numaralı mod 962 cm^{-1} 'de hesaplanmış ve IR ve Ra spektrumlarında sırasıyla 950 cm^{-1} ve 948 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu mod C-C gerilmesi olarak işaretlenmiştir. 713 cm^{-1} ve 560 cm^{-1} 'de hesaplanan 12 ve 10 numaralı modlar C-C gerilmesi ve O-C-C açı bükülmesi olarak işaretlenmiştir. Bu modlarda deneysel spektrumlarda 729 cm^{-1} (IR), 720 cm^{-1} (Ra) ve 561 cm^{-1} (IR), 554 cm^{-1} (Ra) olarak gözlenmiştir. N-C-C, C-C-C ve O-C-C bükülme titreşimleri olarak işaretlenen 9-6 numaralı modlar 518 cm^{-1} , 444 cm^{-1} , 387 cm^{-1} ve 369 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır. Bu modlar 520 cm^{-1} (IR), 524 cm^{-1} (Ra); 454 cm^{-1} (IR), 453 cm^{-1} (Ra); 394 cm^{-1} (IR), 403 cm^{-1} (Ra); 349 cm^{-1} (IR), 350 cm^{-1} (Ra) olarak gözlenmiştir.

Nipecotic acid molekülü, piperidine molekülünün karboksilik asit bağlı bir türevidir. Nipecotic acid molekülünde 3499 cm^{-1} 'de hesaplanan N-H gerilme titreşimi IR'de gözlenmemiş olmasına karşın piperidine molekülü için gaz fazında 3364 cm^{-1} , sıvı fazında ise 3340 cm^{-1} 'de gözlenmiştir [46]. Piperidine molekülünün halka gerilme titreşimi Güllüoğlu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada gözlenmemiştir; bu mod bizim çalışmamızda 857 cm^{-1} (IR), 858 cm^{-1} (Ra)'da gözlenmiş ve C-C gerilmesi olarak işaretlenmiştir. Ayrıca piperidine molekülünün halka nefes titreşimi gaz fazında 827 cm^{-1} , sıvı fazında 823 cm^{-1} olarak gözlenmiş; bizim çalışmamızda ise nipecotic acid molekülünün $\nu_{CC} + \nu_{NC}$ titreşimi 808 cm^{-1} (IR ve Ra)'da kaydedilmiştir. 1036 cm^{-1} (gaz), 1035 cm^{-1} (sıvı)'da gözlendiği rapor edilmiş olan halka deformasyonu titreşimi, bizim çalışmamızda 1042 cm^{-1} (IR), 1041 cm^{-1} (Ra)'da gözlenmiştir. Piperidine halkasının C-H gerilme titreşimleri sıvı fazda 2, gaz fazında 5 adet gözlenebilmiş iken ligandımızın fonksiyonel grup bölgesinde ($4000-1800 \text{ cm}^{-1}$) beklenen bütün C-H gerilme titreşimleri gözlenmiştir.

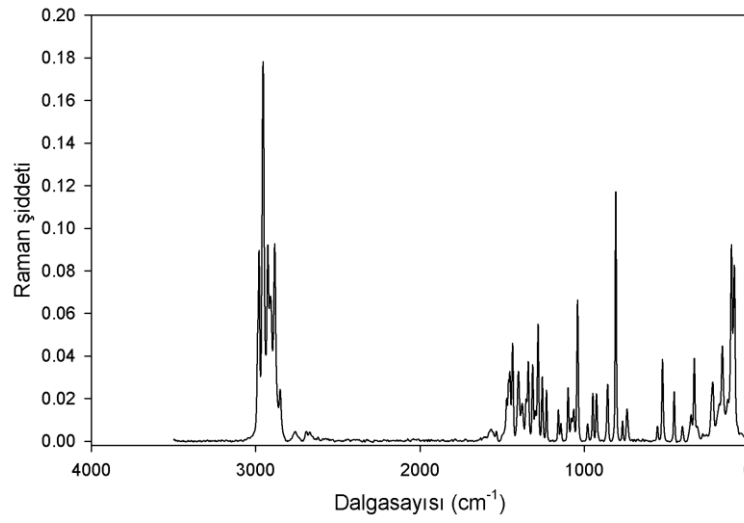
a)



b)



c)



Şekil 8.3. Nipecotic acid molekülünün deneysel a) orta-IR b) uzak-IR ve c) Raman spektrumları.

Çizelge 8.3. Nipecotic Acid (NA) molekülünün izomerleri ve tautomeri için deneysel ve hesaplanan titreşim frekansları (cm^{-1}) değerleri (Hesaplanan frekanslar ölçekleme çarpanı ile çarpılmamıştır).

Mod	Simetri	NA-1		NAI-1		NAI-2		NAI-3		NAI-4		NAI-5		NA-2		Deneysel		TED (%)
		Fre.	I_{inf}	Fre.	I_{inf}	Fre.	I_{inf}	Fre.	I_{inf}	Fre.	I_{inf}	Fre.	I_{inf}	Fre.	I_{inf}	IR	Ra	
1	A	39	0.8	59	0.8	49	2.2	43	3.9	45	5.5	49	6.8	78	2.7			$\Gamma_{\text{OCCC}}(73)+\Gamma_{\text{OCCH}}(26)$
2	A	126	1.4	117	0.2	120	0.1	126	5.9	119	1.4	123	0.8	119	21.8	122 s	104 m	$\Gamma_{\text{OCCC}}(19)+\Gamma_{\text{HCCC}}(44)+\Gamma_{\text{HNCC}}(22)$
3	A	172	0.6	176	1.5	175	0.8	176	4.9	184	3.4	177	1.9	175	4.0	181 s	159 w	$\delta_{\text{CCC}}(25)+\Gamma_{\text{HCCC}}(13)+\Gamma_{\text{NCCC}}(18)$
4	A	271	1.9	283	1.6	285	0.6	274	5.3	283	3.6	289	1.1	277	28.5	276 m	218 vw	$\Gamma_{\text{HCCC}}(20)+\Gamma_{\text{NCCC}}(19)+\Gamma_{\text{HNCC}}(23)$
5	A	284	4.0	302	0.9	312	1.6	289	4.7	311	7.0	332	14.5	287	2.6	304 vw	330 vw	$\delta_{\text{OCC}}(14)+\Gamma_{\text{OCCC}}(12)+\Gamma_{\text{HCCC}}(33)$
6	A	369	3.0	392	3.4	400	2.7	377	8.1	391	6.6	397	1.0	323	159.9	349 vs	350vw	$\delta_{\text{OCC}}(40)$
7	A	387	4.5	410	3.3	413	6.2	390	4.7	405	14.9	418	1.9	336	20.9	394 s	403 vw	$\Gamma_{\text{HCCC}}(12)+\Gamma_{\text{NCCC}}(12)+\Gamma_{\text{HNCC}}(22)$
8	A	444	0.8	463	1.4	468	4.8	443	14.8	448	59.9	449	79.4	386	10.1	454 s	453 vw	$\delta_{\text{CCC}}(16)+\delta_{\text{NCC}}(15)$
9	A	518	7.3	513	34.1	527	23.4	506	78.0	501	42.3	496	35.6	413	6.7	520 s	524 w	$\delta_{\text{NCC}}(18)+\delta_{\text{OCC}}(16)$
10	A	560	18.7	554	2.8	542	28.7	521	3.8	515	4.7	531	7.1	445	1.7	561 s	554 vw	$\nu_{\text{CC}}(19)+\delta_{\text{OCC}}(11)+\delta_{\text{OOC}}(23)$
11	A	637	75.4	580	33.5	571	2.6	564	5.5	559	10.5	552	4.0	515	2.1			$\Gamma_{\text{OCCH}}(50)+\Gamma_{\text{OOCCH}}(23)$
12	A	713	25.7	673	102.4	688	119.4	699	0.7	614	4.9	603	5.6	527	3.7	729 vs	740 vw	$\nu_{\text{CC}}(19)+\nu_{\text{OC}}(17)+\delta_{\text{OCC}}(10)+\delta_{\text{OOC}}(15)$
13	A	755	45.1	734	44.9	734	48.2	741	0.8	736	17.2	735	36.6	594	30.8	768 m	767 vw	$\nu_{\text{CC}}(23)+\Gamma_{\text{OCCC}}(11)+\Gamma_{\text{OOCCH}}(25)$
14	A	805	83.3	781	53.4	774	49.9	808	82.8	782	66.5	769	47.9	655	10.8	808 vw	808 s	$\nu_{\text{CC}}(14)+\nu_{\text{NC}}(29)$
15	A	813	22.9	824	4.4	824	6.4	814	34.5	823	2.0	819	3.1	740	14.1			$\nu_{\text{CC}}(16)+\Gamma_{\text{OCCC}}(10)$
16	A	838	3.9	850	2.4	852	3.5	837	0.9	847	2.9	850	2.4	803	64.4	857 w	858 vw	$\nu_{\text{CC}}(43)$
17	A	888	36.3	883	12.2	885	11.5	887	34.6	883	120	887	8.9	859	1.7			$\nu_{\text{CC}}(24)+\nu_{\text{NC}}(29)$
18	A	897	5.9	917	2.2	915	1.2	898	2.9	912	4.3	910	4.3	900	10.4			$\nu_{\text{CC}}(45)$
19	A	939	26.0	934	4.1	930	8.9	936	45.7	934	5.4	927	3.8	951	3.1	925 w	926 vw	$\nu_{\text{CC}}(29)+\Gamma_{\text{HHNC}}(14)$
20	A	962	35.8	999	8.3	998	7.8	962	25.9	994	8.2	995	6.9	980	28.2	950 m	948 vw	$\nu_{\text{CC}}(25)+\Gamma_{\text{HHNC}}(10)$
21	A	1032	9.3	1046	17.3	1047	8.9	1032	7.7	1044	13.8	1044	7.9	987	35.1	978 w	980 vw	$\nu_{\text{CC}}(32)+\Gamma_{\text{HHCC}}(15)$
22	A	1057	13.9	1072	4.3	1069	2.6	1058	6.9	1073	2.9	1066	2.8	1054	48.4	1042 w	1041 vw	$\nu_{\text{NC}}(12)+\delta_{\text{CCC}}(13)$

Çizelge 8.3. (Devam) Nipecotic Acid (NA) molekülünün izomerleri ve tautomeri için deneysel ve hesaplanan titreşim frekansları (cm^{-1}) değerleri (Hesaplanan frekanslar ölçekleme çarpanı ile çarpılmamıştır).

23	A	1083	3.4	1099	17.4	11*4	6.2	1082	0.7	1099	5.3	1099	3.8	1069	7.6	1067 m	1064 vw	$\nu_{\text{CC}}(34)$
24	A	1128	15.9	1142	107.5	1140	79.5	1128	12.6	1141	32.2	1132	20.6	1134	70.5	1099 vw	1099 vw	$\nu_{\text{CC}}(10)+\nu_{\text{NC}}(59)$
25	A	1159	129.3	1153	16.9	1151	21.6	1155	17.2	1150	2.1	1150	11.6	1144	18.6	1141 w	1143 vw	$\nu_{\text{OC}}(36)+\delta_{\text{OCH}}(22)$
26	A	1171	128.8	1173	126.6	1191	124.5	1165	20.6	1168	2.4	1191	3.0	1186	18.0	1156 vw	1158 vw	$\delta_{\text{CCH}}(22)$
27	A	1208	37.7	1198	30.8	1196	30.1	1206	7.6	1202	12.1	1196	7.7	1190	176.2	1230 m	1230 vw	$\delta_{\text{CCH}}(17)+\delta_{\text{CNH}}(10)$
28	A	1228	11.2	1229	24.1	1227	28.9	1229	13.5	1224	15.4	1226	13.3	1210	7.7	1255 m	1256 m	$\nu_{\text{NC}}(12)+\delta_{\text{CCH}}(20)$
29	A	1287	9.6	1276	13.6	1279	11.9	1292	6.7	1275	22.9	1276	28.2	1258	58.8	1284 m	1281 vw	$\delta_{\text{CCH}}(27)+\Gamma_{\text{HHCC}}(18)$
30	A	1311	10.3	1321	0.4	1322	0.1	1302	324	1296	322	1307	188.5	1268	6.5			$\delta_{\text{CCH}}(21)+\Gamma_{\text{HHCC}}(13)+\Gamma_{\text{HCCO}}(11)$
31	A	1329	5.8	1331	6.4	1334	2.9	1314	57	1323	1.6	1323	11.4	1318	7.9			$\nu_{\text{OC}}(12)+\delta_{\text{COH}}(38)$
32	A	1365	7.7	1336	7.7	1340	15.3	1365	22.4	1336	5.1	1339	99.6	1337	101.8	1354 sh	1341 w	$\delta_{\text{CCH}}(17)+\delta_{\text{CNH}}(33)$
33	A	1370	3.9	1362	26.9	1363	17.4	1370	7.6	1363	68.9	1359	17.3	1351	1.4	1378 vs	1379 vw	$\delta_{\text{CCH}}(28)$
34	A	1390	16.3	1391	12.6	1387	7.4	1388	25.4	1383	34.9	1374	35.2	1384	16.9	1399 s	1401 vw	$\delta_{\text{CCH}}(29)$
35	A	1400	4.1	1392	4.9	1394	14	1401	6.1	1391	5.4	1392	47.8	1387	70.9			$\delta_{\text{CCH}}(32)+\Gamma_{\text{HHCC}}(15)$
36	A	1416	7.9	1419	8.4	1415	21.7	1414	21.5	1413	16.6	1407	14.3	1410	81.8			$\delta_{\text{CCH}}(21)+\delta_{\text{CNH}}(17)$
37	A	1441	28.1	1448	9.9	1442	2.5	1428	10.9	1448	7.1	1442	1.8	1445	25.9	1433 m	1436 w	$\delta_{\text{CCH}}(22)+\Gamma_{\text{HHCC}}(13)$
38	A	1503	1.6	1499	4.9	1499	2.1	1503	1.9	1500	4.8	1500	1.9	1497	3.6	1457 m	1453 vw	$\delta_{\text{CHH}}(10)+\delta_{\text{CNH}}(37)+\Gamma_{\text{HHNC}}(12)$
39	A	1510	6.9	1509	5.7	1515	4.9	1510	6.5	1508	7.2	1513	2.5	1508	3.1	1475 m	1472 vw	$\delta_{\text{CHH}}(24)+\Gamma_{\text{HCCO}}(19)+\Gamma_{\text{HHCC}}(12)$
40	A	1514	5.1	1518	8.5	1522	4.3	1514	6.9	1518	8.2	1525	2.7	1516	3.1			$\delta_{\text{CHH}}(29)+\Gamma_{\text{HHCC}}(25)$
41	A	1527	13.9	1528	1.6	1525	3.9	1526	12.9	1531	0.03	1530	10.2	1531	2.5	1565 vs	1567 vw	$\delta_{\text{CHH}}(21)+\Gamma_{\text{HHCC}}(22)$
42	A	1529	2.9	1538	5.0	1539	5.9	1529	2.9	1539	3.7	1545	6.6	1538	1.4			$\delta_{\text{CHH}}(26)+\Gamma_{\text{HHCC}}(28)+\Gamma_{\text{HCCO}}(19)$
43	A	1822	222.5	1839	233.5	1840	251.6	1856	181	1870	198	1869	238.7	1810	300.8	1633 m		$\nu_{\text{OC}}(82)$
44	A	3022	35.4	2913	59.8	2911	71.9	3006	25.6	2917	50.2	2911	65.8	2886	78.3	2630 vw	2620 vw	$\nu_{\text{HC}}(94)$
45	A	3035	39.1	2924	122.9	2929	108.5	3022	38.3	2925	119	2928	111.3	2910	104.5	2742 vw	2765 vw	$\nu_{\text{HC}}(92)$
46	A	3036	6.2	3031	13.2	3028	14.6	3032	25.4	3015	16.9	3016	37.5	2989	52.8	2850 vw	2852 w	$\nu_{\text{HC}}(94)$

Çizelge 8.3. (Devam) Nipecotic Acid (NA) molekülünün izomerleri ve tautomeri için deneysel ve hesaplanan titreşim frekansları (cm^{-1}) değerleri (Hesaplanan frekanslar ölçekleme çarpanı ile çarpılmamıştır).

47	A	3038	35.9	3044	42.7	3041	41.5	3038	56.1	3041	51.9	3041	25.1	3038	76.4	2886 vw	2885 m	$\nu_{\text{HC}}(96)$
48	A	3062	38.7	3060	28.6	3056	24.6	3041	28.5	3043	62.4	3049	12.7	3046	28.4	2913 vw	2910 m	$\nu_{\text{HC}}(98)$
49	A	3076	55.3	3082	52.2	3081	52.9	3068	36.5	3063	26.9	3060	38.3	3076	60.7	2926 vw	2927 m	$\nu_{\text{HC}}(98)$
50	A	3088	42.8	3107	20.7	3102	35.1	3082	56.4	3087	44.1	3088	44.9	3092	46.2	2955 m	2955 vs	$\nu_{\text{HC}}(95)$
51	A	3092	37.4	3118	26.9	3113	28.2	3092	44.4	3117	16.2	3095	44.3	3119	16.9	2988 vw	2980 m	$\nu_{\text{HC}}(98)$
52	A	3100	29.8	3119	21.4	3123	14.7	3108	25.3	3125	21.8	3134	9.8	3474	5.6	3011 vw		$\nu_{\text{HC}}(99)$
53	A	3499	4.1	3505	0.7	3511	0.4	3502	5.4	3506	0.5	3520	0.1	3738	75.8			$\nu_{\text{HN}}(100)$
54	A	3677	43.2	3688	46.8	3680	45.1	3732	26.7	3743	20.6	3760	35.1	3767	28.7			$\nu_{\text{HO}}(100)$

I_{inf} .: İnfrared şiddeti, R_a .: Raman şiddeti

vs = çok kuvvetli, s = kuvvetli, m = orta, w = zayıf, vw = çok zayıf, sh = omuz

v: gerilme, δ : bükülme, Γ : burulma

8.1.3. Nipecotic acid molekülünün dimer form analizi

Bir dimer, monomer adı verilen iki alt üniteden oluşan kimyasal ya da biyolojik yapıdır. Dimerleşmenin nedeni, iki molekül arasında hidrojen bağının meydana gelmesidir. Bu yalnızca toplam etkileşim enerjisini artırmakla kalmaz, aynı zamanda kümenin dipol momentini ve titreşim frekanslarını değiştirir. Nipecotic acid molekülünün hidrojen bağı kurarak oluşan 3 kararlı dimerinin konformasyonları Şekil 8.4'de görülmektedir. Her 3 dimer form B3LYP/6-31G(d) metot ve baz seti ile optimize edilip, taban durum enerjileri hesaplanmıştır. Çizelge 8.4'de nipecotic acid molekülünün dimerleri için hesaplanan enerji ve bağıl enerji değerleri verilmiştir. Çizelge 8.4 incelendiğinde nipecotic acid için en kararlı dimerik formun NA-D1 olduğu görülmektedir.

Çizelge 8.4. Nipecotic Acid (NA) molekülünün dimerleri için hesaplanan toplam enerji E^{tot} ve enerji farkı ΔE değerleri

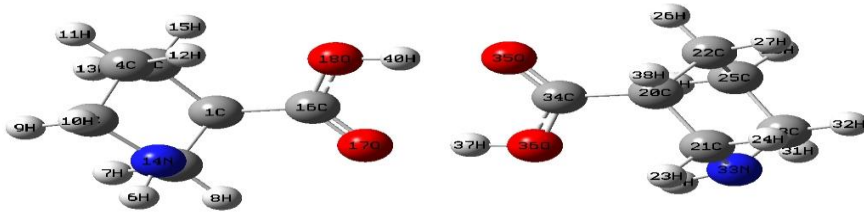
	E^{tot} (Hartree)	ΔE^a
NA-D1	-880.97040206	0.00
NA-D2	-880.95095346	12.204
NA-D3	-880.94730212	14.496

$^a\Delta E = E_n - E_1$ (kcalmol^{-1}), n'inci izomer/tautomer ($n=2,3,4\dots$) ile birinci izomer/tautomer arasındaki enerji farkı

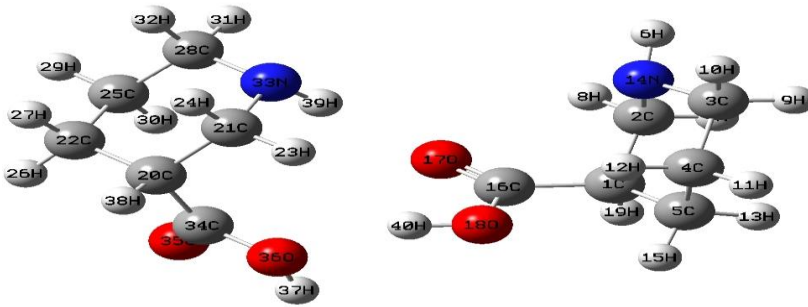
Molekülün dimerlerinin titreşim frekans değerleri Gaussian03 programının DFT/B3LYP fonksiyonlarının 6-31G(d) temel seti ile hesaplanmış olup sonuçlar Çizelge 8.5'de verilmiştir. Nipecotic acid molekülü için; moleküler arası O-H \cdots O bağı uzunlukları NA-D1 için 1.69 Å ve 1.66 Å, NA-D2 için ise 1.93 Å olarak hesaplanmıştır. NA-D2 için N-H \cdots O bağı uzunluğu ise 2.15 Å olarak hesaplanmıştır. NA-D3 için N-H \cdots O bağı uzunluğu ve C-H \cdots O bağı uzunluğu 2.17 Å olarak hesaplanmıştır. Bu bilgilerden en kararlı dimerin NA-D1 olduğu yorumlanmıştır.

D_e bağlanma enerjileri, dimerlerin bağlanma enerjileri ile izole monomerlerin enerjileri toplamının farkı alınarak elde edilmiştir. Buna göre dimerik yapıların bağlanma enerjileri sırasıyla -0.026 , -0.0067 , -0.003 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Bağlanma enerjileri açısından da NA-D1 en kararlı dimer olarak ortaya çıkmaktadır.

Çizelge 8.5'deki 29,30; 71,72; 86,87 numaralı modlar sırasıyla $753,762\text{ cm}^{-1}$; $1377,1379\text{ cm}^{-1}$; $1522,1524\text{ cm}^{-1}$ de tüm dimerik yapılar için kuvvetli ve çift pikler olarak hesaplanmıştır. Fakat NA-1 monomerinde bu modlar 713 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} , 1565 cm^{-1} de kuvvetli tek pik olarak hesaplanmıştır. Deneysel FTIR spektrumunda ise 729 cm^{-1} , 1378 cm^{-1} ve 1565 cm^{-1} de kuvvetli tek pik olarak gözlenmiştir. Dolayısıyla deneysel örneğin içinde dimerik yapıların bulunmadığı sonucuna varılmıştır.

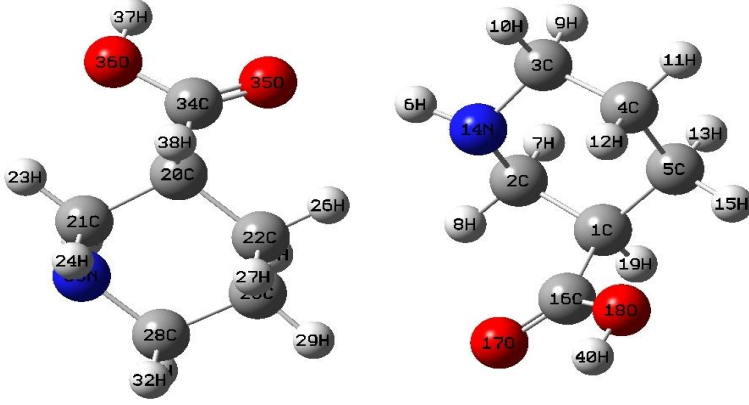


NA-D1



NA-D2

Şekil 8.4. Nipecotic acid molekülünün hesaplanan dimer formları



NA-D3

Şekil 8.4. (Devam) Nipicotic acid molekülünün hesaplanan dimer formları

Çizelge 8.5. Nipectic Acid (NA) molekülünün dimerleri için hesaplanan titreşim frekansları (cm^{-1}) değerleri
(Hesaplanan frekanslar ölçleme çarpanı ile çarpılmamıştır)

Mod	Simetri	NA-D1		NA-D2		NA-D3		Deneysel		TED (%)
		Fre.	I _{inf}	Fre.	I _{inf}	Fre.	I _{inf}	IR	Ra	
1	A	15	0.1	16	0.1	9	0.2			$\Gamma_{\text{OCCO}}(82)+\Gamma_{\text{OCH}}(26)$
2	A	24	0.9	30	0.6	26	0.9			$\Gamma_{\text{COOH}}(51)+\Gamma_{\text{HCOO}}(50)+\Gamma_{\text{CCCO}}(16)$
3	A	33	0.1	35	0.1	34	0.1			$\Gamma_{\text{CCCO}}(58)+\Gamma_{\text{CCOO}}(53)+\Gamma_{\text{COOH}}(24)$
4	A	52	0.3	46	0.1	39	0.2			$\Gamma_{\text{COOH}}(45))+\Gamma_{\text{CCOO}}(43)$
5	A	75	2.3	68	1.6	47	0.3			$\Gamma_{\text{CCOO}}(43)+\delta_{\text{OCH}}(10)$
6	A	87	1.6	73	0.4	53	3.4			$\Gamma_{\text{CCOO}}(63)+\delta_{\text{OCH}}(14)+\delta^{\text{C}}_{\text{OOHC}}(12)+\Gamma_{\text{CCCO}}(10)$
7	A	104	0.5	91	2.3	68	0.8			$\delta_{\text{OCH}}(54)$
8	A	129	0.2	108	0.3	75	0.8.	122 s	104 m	$\Gamma_{\text{HCCC}}(21)+\Gamma_{\text{NCCC}}(12)$
9	A	139	0.1	125	2.3	115	0.4			$\nu_{\text{HO}}(28)+\Gamma_{\text{HCOO}}(12)+\delta_{\text{OCH}}(10)$
10	A	159	0.5	154	0.9	130	0.1			$\nu_{\text{HO}}(28)+\Gamma_{\text{HCOO}}(12)+\delta_{\text{OCH}}(10)$
11	A	205	9.5	185	0.5	178	3.9	181 s	159 w	$\delta_{\text{OCH}}(14)$
12	A	206	1.0	190	4.9	189	0.4			$\delta_{\text{OCH}}(19)+\delta^{\text{C}}_{\text{OOHC}}(10)$
13	A	285	2.0	278	0.1	280	1.6	276 m	218 vw	$\Gamma_{\text{NCCH}}(20)+\Gamma_{\text{NCCC}}(13)$
14	A	303	0.8	291	0.1	290	0.7	304 vw	330 vw	$\Gamma_{\text{NCCH}}(19)+\Gamma_{\text{NCCC}}(13)+\nu_{\text{HO}}(11)$
15	A	322	1.4	303	0.6	312	0.7			$\Gamma_{\text{HCCC}}(22)+\delta_{\text{CCC}}(12)$
16	A	343	23.7	322	8.4	317	3.1	349 vs	350 vw	$\Gamma_{\text{HCCC}}(22)+\delta_{\text{CCC}}(13)+\delta_{\text{OCH}}(10)$
17	A	395	3.6	394	7.2	405	1.7	394 s	403 vw	$\Gamma_{\text{NCCH}}(27)$
18	A	406	2.2	402	1.4	406	1.5			$\delta_{\text{OCC}}(11)$
19	A	416	4.2	404	2.6	408	3.8			$\Gamma_{\text{NCCH}}(22)$
20	A	428	29.3	413	4.3	417	7.4			$\delta_{\text{OCC}}(13)+\delta^{\text{C}}_{\text{OOHC}}(10)$
21	A	458	7.9	458	8.5	471	4.8	454 s	453 vw	$\delta_{\text{NCC}}(14)+\delta_{\text{CCC}}(12))+\Gamma_{\text{CCCO}}(10)$

Çizelge 8.5. (Devam) Nipecotic Acid (NA) molekülünün dimerleri için hesaplanan titreşim frekansları (cm^{-1}) değerleri (Hesaplanan frekanslar ölçekleme çarpanı ile çarpılmamıştır)

22	A	480	5.3	479	0.8	474	5.2			$\Gamma_{\text{CCCH}}(19) + \delta_{\text{NCC}}(16)$
23	A	529	2.2	517	16.1	522	24.4	520 s	524 w	$\delta_{\text{NCC}}(15) + \delta_{\text{OCC}}(11)$
24	A	549	60.7	534	29.1	538	38.1			$\delta_{\text{OCC}}(25)$
25	A	576	15.4	557	42.5	547	14.1	561 s	554 vw	$\nu_{\text{CC}}(41) + \delta_{\text{OCC}}(23) + \delta_{\text{OCC}}(10)$
26	A	584	2.8	570	28.8	560	13.8			$\nu_{\text{CC}}(37) + \delta_{\text{OCC}}(28) + \delta_{\text{OCC}}(13)$
27	A	603	3.4	582	21.1	572	8.2			$\Gamma_{\text{CCCO}}(14) + \Gamma_{\text{HCOO}}(11)$
28	A	679	3.4	598	10.8	584	14.4			$\Gamma_{\text{CCCO}}(15) + \delta_{\text{OCC}}(11)$
29	A	753	16.7	676	96.7	692	51.7	729 vs	740 vw	$\nu_{\text{CC}}(22) + \delta_{\text{OCC}}(19)$
30	A	762	55.1	721	17.0	694	105.0	768 m	767 vw	$\nu_{\text{CC}}(12) + \delta_{\text{OCC}}(15)$
31	A	784	19.7	734	75.9	731	66.2			$\nu_{\text{NC}}(18)$
32	A	799	90.6	772	42.1	736	37.9			$\nu_{\text{NC}}(25) + \nu_{\text{CC}}(10) + \Gamma_{\text{NCCH}}(12) + \Gamma_{\text{NCHH}}(11)$
33	A	819	11.9	800	64.2	782	113.7	808 vw	808 s	$\nu_{\text{CC}}(26) + \Gamma_{\text{CCCO}}(12)$
34	A	828	0.7	813	43.4	812	128.1			$\nu_{\text{CC}}(48)$
35	A	842	5.5	825	1.8	813	20.7			$\nu_{\text{CC}}(43)$
36	A	860	7.3	841	5.1	825	28.2	857 w	858 vw	$\nu_{\text{CC}}(28) + \nu_{\text{NC}}(12)$
37	A	885	17.5	854	7.2	840	2.4			$\nu_{\text{CC}}(32) + \nu_{\text{NC}}(22)$
38	A	886	30.7	868	21.7	853	4.3			$\nu_{\text{NC}}(31) + \nu_{\text{CC}}(17)$
39	A	900	9.8	880	118.5	884	39.8			$\nu_{\text{CC}}(43)$
40	A	922	4.5	885	10.9	886	9.9	925 w	926 vw	$\nu_{\text{CC}}(56)$
41	A	933	5.0	901	0.9	897	3.1			$\nu_{\text{CC}}(35) + \Gamma_{\text{NCHH}}(10)$
42	A	938	16.6	918	1.3	915	1.1			$\Gamma_{\text{NCHH}}(18) + \nu_{\text{NC}}(12) + \Gamma_{\text{NCHH}}(11) + \delta_{\text{HCC}}(10)$
43	A	953	8.5	930	6.7	933	9.9			$\nu_{\text{CC}}(19)$
44	A	959	24.8	935	13.4	938	12.6	950 m	948 vw	$\Gamma_{\text{CCHO}}(46) + \Gamma_{\text{COOH}}(46)$
45	A	997	180.6	955	22.9	953	12.5	978 w	980 vw	$\nu_{\text{CC}}(18) + \Gamma_{\text{NCHH}}(10)$

Çizelge 8.5. (Devam) Nipecotic Acid (NA) molekülünün dimerleri için hesaplanan titreşim frekansları (cm⁻¹) değerleri (Hesaplanan frekanslar ölçekleme çarpanı ile çarpılmamıştır)

46	A	1000	9.2	999	6.7	998	19.9			$\Gamma_{\text{COOH}}(46) + \Gamma_{\text{CCOH}}(31) + \delta^{\text{P}}_{\text{OOHC}}(42)$
47	A	1032	12.2	1031	44.8	1033	16.8			$\nu_{\text{CC}}(32) + \Gamma_{\text{CCHH}}(14) + \delta_{\text{HCC}}(10)$
48	A	1047	10.5	1047	10.3	1046	12.3	1042 w	1041 vw	$\nu_{\text{CC}}(28) + \nu_{\text{NC}}(16)$
49	A	1060	1.8	1056	1.3	1056	1.2			$\delta_{\text{CCC}}(13) + \nu_{\text{NC}}(12)$
50	A	1070	4.5	1069	2.4	1071	7.5	1067 m	1064 vw	$\nu_{\text{CC}}(25) + \delta_{\text{HCC}}(11)$
51	A	1084	1.2	1085	28.9	1084	1.9			$\nu_{\text{CC}}(31)$
52	A	1104	4.6	1105	5.7	1104	6.8	1099 vw	1099 vw	$\nu_{\text{NC}}(20) + \Gamma_{\text{CCCH}}(14)$
53	A	1132	21.8	1117	197.4	1124	94.0			$\nu_{\text{NC}}(55) + \nu_{\text{CC}}(15)$
54	A	1149	11.8	1145	38.2	1139	72.2	1141 w	1143 vw	$\nu_{\text{NC}}(40) + \nu_{\text{CC}}(26)$
55	A	1154	11.3	1152	15.6	1152	21.3	1156 vw	1158 vw	$\Gamma_{\text{CCHH}}(13)$
56	A	1159	15.9	1156	59.5	1160	3.2			$\delta_{\text{HCC}}(14)$
57	A	1195	2.5	1164	50.4	1172	185.2			$\Gamma_{\text{CCHH}}(15) + \nu_{\text{NC}}(12) + \delta_{\text{HNC}}(11)$
58	A	1199	9.4	1195	2.2	1191	147.2			$\delta_{\text{HCC}}(27) + \delta_{\text{HNC}}(15)$
59	A	1219	20.2	1209	6.6	1202	8.8			$\delta_{\text{HCC}}(33) + \delta_{\text{HNC}}(10)$
60	A	1226	19.9	1212	68.6	1207	9.3	1230 m	1230 vw	$\delta_{\text{HCC}}(19) + \nu_{\text{NC}}(15)$
61	A	1278	12.4	1237	26.1	1226	28.8	1255 m	1256 m	$\delta_{\text{HCC}}(17) + \nu_{\text{OC}}(14)$
62	A	1280	33.3	1248	148.2	1238	45.6	1284 m	1281 vw	$\Gamma_{\text{CCHH}}(22) + \delta_{\text{HCC}}(21) + \delta_{\text{HNC}}(13)$
63	A	1309	9.5	1279	14.3	1277	7.5			$\nu_{\text{OC}}(34) + \delta_{\text{HOC}}(17)$
64	A	1310	95.1	1280	6.1	1278	9.6			$\delta_{\text{HOC}}(26) + \Gamma_{\text{CCHH}}(11) + \Gamma_{\text{CCOH}}(11)$
65	A	1323	0.2	1312	6.8	1312	21.5			$\nu_{\text{OC}}(27) + \delta_{\text{HOC}}(11)$
66	A	1329	155.9	1319	2.0	1323	0.9			$\delta_{\text{HNC}}(19) + \delta_{\text{HCC}}(14)$
67	A	1338	74.1	1322	0.1	1331	7.5			$\delta_{\text{HCC}}(24)$
68	A	1359	6.6	1335	12.6	1333	3.4	1354 sh	1341 w	$\delta_{\text{HCN}}(21) + \delta_{\text{HCC}}(14)$
69	A	1359	5.0	1352	2.6	1339	10.5			$\delta_{\text{CCC}}(11)$

Çizelge 8.5. (Devam) Nipecotic Acid (NA) molekülünün dimerleri için hesaplanan titreşim frekansları (cm^{-1}) değerleri (Hesaplanan frekanslar ölçekleme çarpanı ile çarpılmamıştır)

70	A	1367	5.8	1363	5.3	1362	6.8			$\delta_{\text{CCH}}(21)+\delta_{\text{CHN}}(16)$
71	A	1377	43.5	1366	24.1	1364	16.3	1378 vs	1379 vw	$\delta_{\text{CCH}}(18)$
72	A	1379	0.4	1367	7.1	1369	3.7			$\delta_{\text{CCH}}(22)$
73	A	1393	15.6	1386	7.5	1386	10.5	1399 s	1401 vw	$\delta_{\text{CCH}}(34)$
74	A	1397	4.8	1391	7.0	1387	4.6			$\delta_{\text{CCH}}(34)+\delta_{\text{CHN}}(12)+\Gamma_{\text{CCH}}(11)$
75	A	1406	13.9	1400	5.9	1394	12.2			$\delta_{\text{CCH}}(16)$
76	A	1408	5.9	1401	5.5	1406	5.1			$\delta_{\text{CCH}}(22)$
77	A	1420	9.7	1414	1.5	1411	1.6	1433 m	1436 vw	$\delta_{\text{CCH}}(24)+\delta_{\text{CNH}}(18)$
78	A	1442	3.4	1424	26.5	1415	23.3	1457 m	1453 vw	$\delta_{\text{CCH}}(24)+\delta_{\text{CNH}}(18)+\Gamma_{\text{CCH}}(14)+\Gamma_{\text{CNH}}(12)$
79	A	1467	62.3	1428	25.5	1425	21.5	1475 m	1472 vw	$\delta_{\text{COH}}(39)+\nu_{\text{OC}}(22)$
80	A	1494	3.7	1442	2.1	1440	2.7			$\nu_{\text{OC}}(26)+\delta_{\text{COH}}(25)+\delta^{\text{C}}_{\text{OOHC}}(22)$
81	A	1500	2.5	1499	2.2	1500	5.8			$\delta_{\text{HCN}}(45)+\Gamma_{\text{CNH}}(15)$
82	A	1510	2.8	1507	0.8	1508	7.8			$\delta_{\text{HCN}}(41)+\Gamma_{\text{CNH}}(17)+\Gamma_{\text{CCN}}(12)$
83	A	1510	8.9	1510	3.3	1510	4.9			$\delta_{\text{HHC}}(27)+\Gamma_{\text{CCH}}(19)+\Gamma_{\text{NHCC}}(11)+\Gamma_{\text{CCH}}(10)+\Gamma_{\text{CNH}}(11)$
84	A	1513	12.7	1513	4.3	1516	4.4			$\delta_{\text{HHC}}(28)+\Gamma_{\text{CCH}}(18)$
85	A	1514	7.8	1516	9.1	1520	4.6			$\Gamma_{\text{CCH}}(23)+\delta_{\text{HHC}}(27)$
86	A	1522	22.7	1521	7.7	1522	4.7	1565 vs	1567 vw	$\Gamma_{\text{CCH}}(29)+\delta_{\text{HHC}}(22)$
87	A	1524	5.5	1524	4.5	1524	6.6			$\Gamma_{\text{CCH}}(29)+\delta_{\text{HHC}}(23)$
88	A	1525	4.4	1525	8.4	1530	3.1			$\delta_{\text{HHC}}(28)+\Gamma_{\text{CCH}}(12)$
89	A	1529	11.0	1539	6.5	1536	2.1			$\Gamma_{\text{CCH}}(29)+\delta_{\text{HHC}}(25)$
90	A	1539	9.3	1546	24.8	1540	7.5			$\delta_{\text{HHC}}(27)+\Gamma_{\text{CCH}}(14)$
91	A	1728	1.4	1808	254.4	1813	298.4			$\nu_{\text{OC}}(70)+\delta_{\text{HOC}}(16)$
92	A	1777	701.9	1850	259.2	1831	328.4	1633 m		$\nu_{\text{OC}}(77)$
93	A	2915	76.0	2911	73.3	2910	75.3			$\nu_{\text{HC}}(99)$

Çizelge 8.5. (Devam) Nipecotic Acid (NA) molekülünün dimerleri için hesaplanan titreşim frekansları (cm^{-1}) değerleri (Hesaplanan frekanslar ölçekleme çarpanı ile çarpılmamıştır)

94	A	2929	139.0	2927	123.3	2926	118.5			$\nu_{\text{HC}}(99)$
95	A	3021	34.9	3010	46.1	3009	17.3	2630 vw	2620 vw	$\nu_{\text{HC}}(97)$
96	A	3028	25.4	3018	16.2	3025	4.1			$\nu_{\text{HC}}(97)$
97	A	3028	23.3	3026	15.1	3025	35.3			$\nu_{\text{HC}}(97)$
98	A	3033	60.8	3030	26.5	3032	20.7	2742 vw	2765 vw	$\nu_{\text{HC}}(96)$
99	A	3038	3.2	3040	44.4	3040	45.0	2850 vw	2852 w	$\nu_{\text{HC}}(97)$
100	A	3041	68.1	30422	60.5	3041	7.8	2886 vw	2885 m	$\nu_{\text{HC}}(98)$
101	A	3047	398.3	3046	35.5	3049	89.9			$\nu_{\text{HC}}(99)$
102	A	3050	62.0	3056	26.1	3053	29.7			$\nu_{\text{HC}}(99)$
103	A	3058	23.5	3083	50.6	3081	48.4	2913 vw	2910 m	$\nu_{\text{HC}}(96)$
104	A	3073	87.4	3085	40.9	3086	48.6	2926 vw	2927 m	$\nu_{\text{HC}}(99)$
105	A	3082	55.5	3094	46.0	3098	42.5			$\nu_{\text{HC}}(97)$
106	A	3087	45.0	3103	37.8	3101	21.5	2955 m	2955 vs	$\nu_{\text{HC}}(68)+\nu_{\text{OH}}(30)$
107	A	3106	66.3	3105	28.8	3111	29.3	2988 vw	2980 m	$\nu_{\text{HC}}(97)$
108	A	3106	3.1	3105	33.5	3123	1.9	3011 vw		$\nu_{\text{HC}}(48)+\nu_{\text{OH}}(50)$
109	A	3111	27.3	3112	30.8	3125	22.1			$\nu_{\text{HC}}(80)+\nu_{\text{OH}}(16)$
110	A	3115	60.5	3123	14.9	3128	14.9			$\nu_{\text{HC}}(90)$
111	A	3124	15.2	3497	55.8	3472	1.8			$\nu_{\text{HC}}(98)$
112	A	3174	3517.9	3514	0.2	3521	109.6			$\nu_{\text{OH}}(99)$
113	A	3504	1.2	3540	541.7	3679	49.7			$\nu_{\text{HN}}(100)$
114	A	3509	0.4	3669	54.9	3680	38.5			$\nu_{\text{HN}}(100)$

I_{inf} : İnfrared şiddeti, R_a : Raman şiddeti

vs = çok kuvvetli, s = kuvvetli, m = orta, w = zayıf, vw = çok zayıf, sh = omuz, v: gerilme, δ : bükülme, Γ :burulma

8.1.4. Nipecotic acid molekülünün bileşikleri

Nipecotic acid molekülünün $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, ZnI_2 olmak üzere 3 tane metal halojen bileşiği elde edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin C, H, N analizleri TÜBİTAK'ta GmbH varioMICRO CHNS model elementel analiz cihazı kullanılarak yapıldı. Sonuçlar çizelge 8.6 'da verilmiştir. Kimyasal analiz sonuçları ile örneklerin bileşik formülleri belirlenmiştir. n deneysel analiz sonucunda $ZnCl_2$ ve $ZnBr_2$ 'lü bileşikler için 2 olarak bulunmuştur. Yani $ZnCl_2$, $ZnBr_2$ metal tuzları ile 2 tane ligand molekülü bağlanmıştır. ZnI_2 'lü bileşik için ise n değeri 2.5 olarak hesaplanmıştır. Tamsayı olmayan bu değer, bileşik yapıda ZnI_2L_2 kompleksine ek olarak etil alkol (C_2H_5OH) bulunduğu şeklinde yorumlandı.

Çizelge 8.6. MX_2L_2 [M=Zn ; X=Cl ; L=($C_6H_{11}NO_2$)₂] bileşiği için ölçülen ve teorik C, H, N miktarları

BİLEŞİK	C (%)	H (%)	N (%)
	Analiz-Hesaplanan	Analiz-Hesaplanan	Analiz-Hesaplanan
$ZnCl_2 L_2$	37.41-36.52	5.94-5.62	6.37-7.10
$ZnBr_2 L_2$	31.10-29.81	5.07-4.59	5.44-5.79
$ZnI_2 L_2$	27.96-24.96	4.82-3.84	5.20-4.85

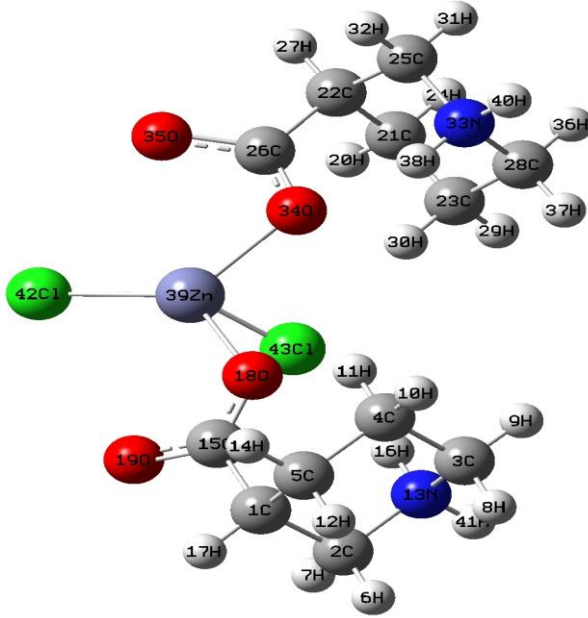
Serbest ligandın ve elde edilen bileşiklerin infrared spektrumları kaydedildi. Şekil 8.7, 8.8, 8.9, 8.10' da verilen bu spektrumlar Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü'nde bulunan $4000-400\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki polystyrene bantlarla kalibre edilmiş Mattson 1000 FT-IR spektrometre ile çekilmiştir. Örnek diskleri KBr içinde hazırlanmıştır. Spektrumlar incelenip nipecotic acid molekülüne ait titreşim frekans ve kipleri gözlenmiş, her bileşiğin titreşim frekans değerleri, serbest ligandın titreşim frekans değerleriyle karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmalar tablolar halinde çizelge 8.7'de verilmiştir. Bu tablolarda; oluşan bileşiklerin titreşim frekans değerlerinin serbest ligandın deneysel titreşim frekans değerlerine göre kaydığı gözlenmiştir. Örneğin serbest nipecotic acid molekülünün karboksilik asit ucu ile ilgili önemli titreşimleri

sırasıyla 561 cm^{-1} (s), 729 cm^{-1} (vs), 1141 cm^{-1} (w)' dir. Bu titreşim frekanslarından 561 cm^{-1} (s); Cl, Br, I için sırasıyla 588 cm^{-1} (m), 590 cm^{-1} (m) ve 590 cm^{-1} (s)' de gözlenmiştir. 729 cm^{-1} (vs); sırasıyla 708 cm^{-1} (m), 706 cm^{-1} (m) ve 704 cm^{-1} (m)'e olarak aşağı frekans değerlerine kaymıştır. 1141 cm^{-1} (w)'de gözlenen O-C gerilme titreşimi Cl, Br, I bileşiklerinde 1119 cm^{-1} (m), 1119 cm^{-1} (m) ve 1120 cm^{-1} (m)'e kaymıştır. Bunlara ek olarak görece fazla kayma gösteren başka bantlarda vardır. Örneğin; 925 cm^{-1} (m); sırasıyla 933 cm^{-1} (vw), 934 cm^{-1} (vw) ve 939 cm^{-1} (vw)'e olarak yukarı frekans değerlerine kaymıştır. 1284 cm^{-1} (m); sırasıyla 1304 cm^{-1} (s), 1304 cm^{-1} (s) ve 1285 cm^{-1} (sh) dalgasayılarında gözlenmiştir. 2630 cm^{-1} (w); sırasıyla 2595 cm^{-1} (vw), 2597 cm^{-1} (vw) ve 2598 cm^{-1} (sp) dalgasayılarında gözlenmiştir.

Bu frekanslarda kayma olması ligandın bileşiklerde serbest halde olmayıp doğrudan metale bağlı olduğunun göstergesidir. Kayma değerleri bileşiklerin kimyasal yapısına ve Cl, Br, I halojenlerine göre değişmektedir. Cl elementinin Br ve I'a göre elektronegatifliği yani moleküldeki bağ elektronlarını kendine çekme gücü fazla olduğu için, bu halojen ile yapılan bileşiklerde kayma miktarlarının daha çok olması beklenir. Fakat çevresel farklılıklardan dolayı benzer yapı gösteren aynı metalli bileşiklerde halojene bağlı kaymaların $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ sırasına uyması beklenmez. Bu tür kaymalara literatürde sıkça rastlanmaktadır [52].

Ayrıca $\text{ZnCl}_2(\text{nipecotic acid})_2$ bileşiği DFT/B3LYP fonksiyonlarının 6-31 G(d) baz seti kullanılarak optimize edilmiş ve titreşim frekans değerleri hesaplanmış olup sonuçlar çizelge 8.7'de verilmiştir.

$\text{ZnCl}_2(\text{nipecotic acid})_2$ bileşiğinin 43 atomu ve 123 tane normal modu vardır. Bileşiğin optimize molekül yapısı ve atom numaraları şekil 8.5'te gösterilmektedir.



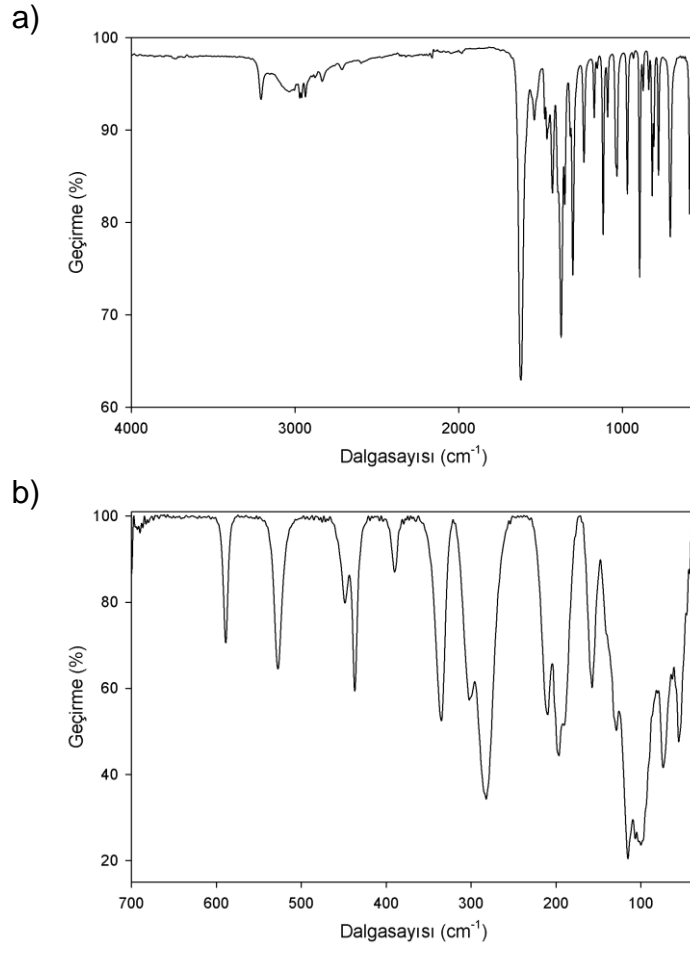
Şekil 8.5 $ZnCl_2$ (nipecotic acid) $_2$ bileşiği

Bileşiğin hesaplanmış Zn-Cl ve Zn-O bağ uzunluğu ve bağ açıları değerleri ile deneysel değerlerin birbiriyle uyumlu olduğu gözlenmiştir [47]. Hesaplanmış (deneysel) bağ uzunlukları değerleri; Zn-Cl için 2.463 - 2.321 Å (2.251 - 2.251 Å) ve Zn-O için 1.927 – 1.887 Å (1.964 – 1.959 Å)'dur. Hesaplanmış (deneysel) bağ açıları değerleri ise; O-Zn-O için 127.32° (98.0°) ve Cl-Zn-Cl için 98.25° (113.67°)'dir.

ZnX_2 (nipecotic acid) $_2$ [X= Cl, Br, I] kompleks serilerinden yalnızca $ZnCl_2$ (nipecotic acid) $_2$ bileşiği hesaplandı ve titreşim frekans değerleri işaretlendi. Çünkü yapısal benzerliklerinden dolayı sonuçlar brom ve iyotlu bileşiklere doğrudan aktarılabilir.

Şekil 8.5'te görüldüğü gibi Zn atomu iki Cl atomuna ve iki nipecotic acid molekülünün oksijen uçlarına bağlanmış olup tetrahedral yapının merkezindedir. Bu tetrahedral yapı nipecotic acid molekülünün $ZnCl_2$ bileşiğine ait kristal yapısında da gözlenmiştir [47].

MX_2L_2 tipindeki tetrahedral moleküllerin 2 tane $\nu(M-X)$ titreşiminin ve 2 tane $\nu(M-L)$ titreşiminin infrared aktif olması beklenir. $ZnCl_2$ (nipecotic acid)₂ bileşiği için $\nu(Zn-Cl)$ titreşimleri 157 (m) ve 197 (m) cm^{-1} 'de gözlenmiş ve 150 ve 202 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır. $\nu(Zn-O)$ titreşimleri ise 282 (m) ve 390 (vw) cm^{-1} 'de gözlenmiş ve 289 ve 394 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır.



Şekil 8.6. $ZnCl_2(nipecotic\ acid)_2$ bileşiğinin deneysel a) orta-IR b) uzak-IR spektrumları

Çizelge 8.7 Nipecotic Acid molekülünün ZnX_2L_2 ($X=Cl, Br, I$) metal halojen bileşiklerinin deneysel titreşim frekansları (cm^{-1}) ve $ZnCl_2L_2$ bileşiğinin teorik titreşim frekansları (cm^{-1})

Serbest ligand	$ZnCl_2L_2$		$ZnCl_2L_2$ (deneysel)	$ZnBr_2L_2$ (deneysel)	ZnI_2L_2 deneysel	TED (%) *
	Teorik	I_{inf}				
	15	5.8				$\delta_{Oczn}(20) + \Gamma_{Oocz}(43) + \Gamma_{Oocz}(32)$
	35	1.5				$\Gamma_{Oocz}(25) + \Gamma_{Occc}(36) + \Gamma_{ZnClO}(34)$
	37	2.1				$\Gamma_{Oocz}(57) + \Gamma_{OcznCl}(32) + \delta_{OznC}(24)$
	47	4.1				$\Gamma_{Occc}(84) + \Gamma_{OCC}(31)$
	62	0.3				$\delta_{Oczn}(59) + \Gamma_{Oocz}(18) + \Gamma_{OcznCl}(21)$
	65	4.4	55 m			$\delta_{Oczn}(67) + \Gamma_{Oocz}(18) + \Gamma_{OcznCl}(10)$
	72	7.1				$\delta_{ZnClO}(32) + \delta_{OznO}(17) + \Gamma_{Oocz}(13)$
	79	9.7	74 m			$\delta_{Oczn}(17) + \Gamma_{Oocz}(51) + \Gamma_{Oocz}(51)$
	104	8.2				$\delta_{ZnClO}(10) + \delta_{ClznCl}(16) + \Gamma_{OcznCl}(28)$
	111	0.6	100 vs			$\delta_{ZnClO}(10) + \delta_{ClznCl}(20) + \Gamma_{OcznCl}(21)$
	122	6.4	107 vs			$\delta_{Oczn}(35) + \Gamma_{Occc}(12) + \Gamma_{ZnClO}(15)$
	123	5.4				$\delta_{ZnClO}(36) + \Gamma_{Hccc}(24) + \Gamma_{Oocz}(12)$
	137	3.4				$\delta_{Oczn}(28) + \Gamma_{ZnClO}(16)$
	150	26.8	157 m			$\nu_{ZnCl}(99) + \delta_{ZnClO}(3)$
	166	38.7				$\delta_{ccc}(18) + \Gamma_{Hccc}(23) + \Gamma_{OcznCl}(17)$
	189	41.4				$\Gamma_{Hccc}(30) + \Gamma_{Hccc}(13) + \Gamma_{Nccc}(12)$
	202	16.1	197 m			$\nu_{ZnCl}(92)$
	212	22.9	210 m			$\delta_{ccc}(14) + \Gamma_{Nccc}(17) + \Gamma_{NHcc}(32)$
	266	31.1				$\Gamma_{Hccc}(33) + \Gamma_{Occc}(13)$
	289	25.3	282 s			$\nu_{ZnO}(20) + \delta_{OCC}(37)$
	293	3.4				$\nu_{ZnO}(17) + \delta_{OCC}(44)$
	311	6.2	302 m			$\delta_{ccc}(22) + \Gamma_{NHcc}(41)$
	319	14.3				$\nu_{ZnO}(27) + \Gamma_{Hccc}(13)$
	339	69.5				$\Gamma_{NHcc}(23)$
	361	5.3	334 m			$\Gamma_{NHcc}(20) + \Gamma_{Nccc}(16)$
	394	4.1	390 vw			$\nu_{ZnO}(24)$
	405	0.5				$\delta_{ccc}(14) + \delta_{NCC}(14)$
	440	11.6				$\nu_{ZnO}(47) + \delta_{OCC}(11)$
	443	10.5	437 m			$\nu_{CC}(15) + \delta_{OCC}(16) + \delta_{NCC}(15)$
	468	70.1	449 m			$\nu_{CC}(36) + \delta_{OCC}(18)$
	476	6.6				$\nu_{ZnO}(10) + \delta_{OCC}(33) + \delta_{ccc}(12)$
	533	10.1				$\nu_{CC}(32) + \delta_{OCC}(14)$
	560	7.5	527 m			$\Gamma_{Occc}(15)$
561 s	568	8.8	588 m	590 m	590 s	$\delta_{OCC}(11) + \Gamma_{Occc}(14)$
	573	8.3				$\nu_{CC}(36) + \nu_{NC}(16) + \delta_{OCC}(14)$
			621 vw	624 vw	618 w	
			637 vw	637 vw	667 w	
			669 sh	654 sh	685 sh	
	599	27.5				$\nu_{CC}(26) + \delta_{OCC}(12)$
729 vs	705	35.5	708 m	706 m	704 m	$\nu_{CC}(13) + \nu_{NC}(36)$
768 m	776	23.9	779 w	781 w	779 m	$\nu_{CC}(32) + \nu_{NC}(35)$
	779	12.8				$\nu_{CC}(11) + \Gamma_{Hccc}(11)$
	807	0.6				$\nu_{CC}(11)$
	813	0.6				$\nu_{CC}(16) + \nu_{NC}(17) + \delta_{OCC}(12)$
808 w	814	5.4	808 w	810 vw	810 w	$\nu_{CC}(17) + \nu_{NC}(14) + \delta_{OCC}(11)$
	828	10.1				$\nu_{CC}(48) + \nu_{NC}(22)$
857 w	838	6.4	839 vw	820 m	820 m	$\nu_{CC}(40) + \nu_{NC}(25)$

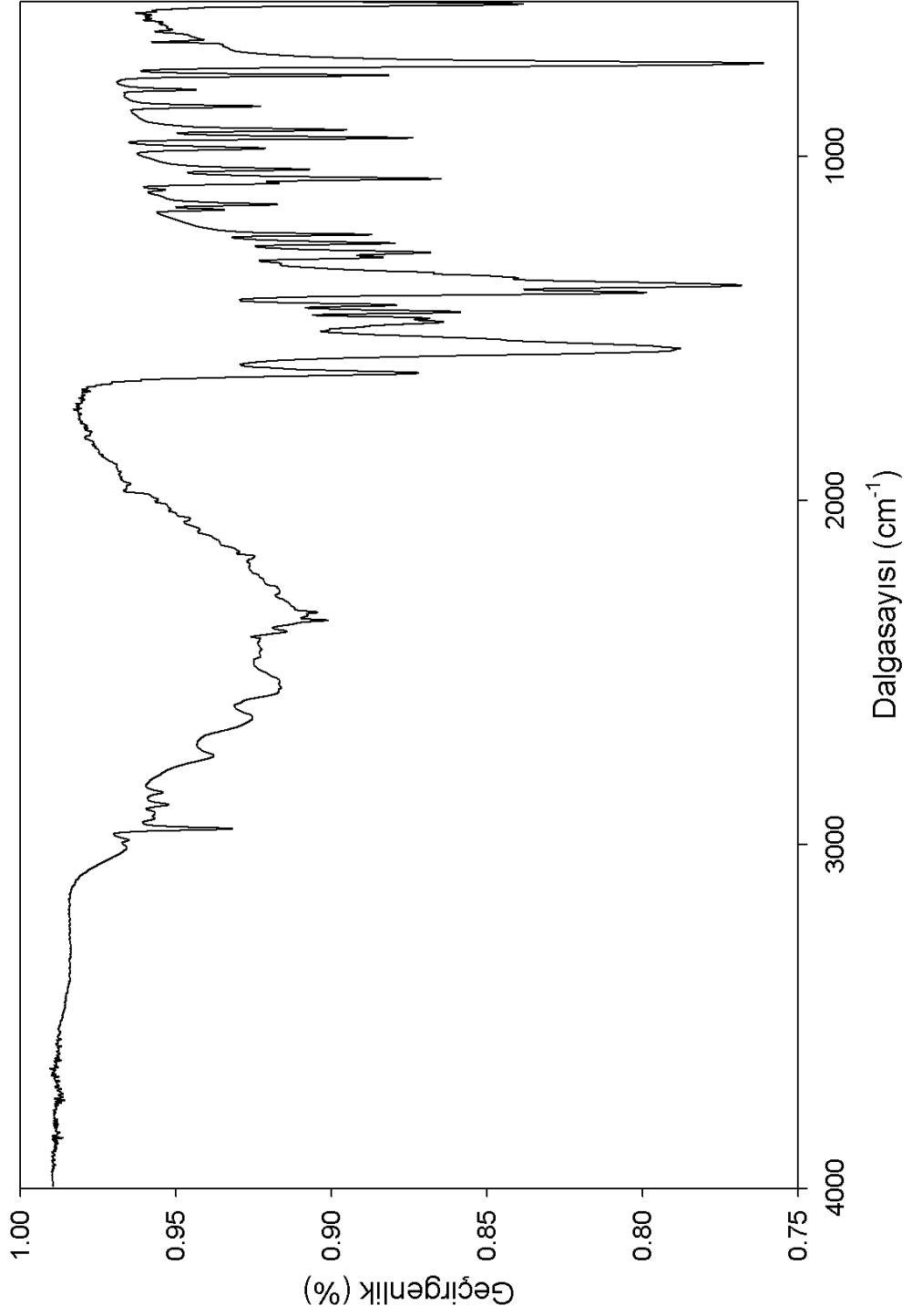
Çizelge 8.7. (Devam) Nipectic Acid molekülünün ZnX_2L_2 ($X=Cl, Br, I$) metal halojen bileşiklerinin deneysel titreşim frekansları (cm^{-1}) ve $ZnCl_2L_2$ bileşiğinin teorik titreşim frekansları (cm^{-1})

	843	8.4				$v_{CC}(43)$
	868	3.2				$v_{CC}(48)$
	872	3.6				$\Gamma_{HHNC}(15)$
	897	16.7				$\Gamma_{HHNC}(19)$
	907	22.3				$\Gamma_{HHNC}(21) + v_{CC}(10) + v_{NC}(10)$
	932	7.2				$\Gamma_{HHNC}(22) + v_{CC}(19)$
925 m	933	7.2	933 vw	934 vw	939 vw	$v_{NC}(41) + v_{CC}(16)$
950 m	978	10.2				$v_{NC}(34) + v_{CC}(24)$
978 w	986	12.3	970 w	972 w	970 m	$v_{CC}(53)$
	1033	8.3				$v_{NC}(28) + v_{CC}(37)$
	1038	3.0				$v_{NC}(34) + v_{CC}(24)$
	1048	7.5				$v_{CC}(53)$
	1056	1.2				$v_{NC}(28) + v_{CC}(37)$
1042 w	1059	12.9	1040 sp	1036 w	1038 m	$\delta_{CCC}(13) + \delta_{NCC}(11)$
1067 m	1062	28.4				$v_{CC}(36)$
1099 vw	1100	9.1	1090 vw	1090 vw	1090 vw	$v_{CC}(37)$
	1108	6.7				$v_{OC}(19) + \delta_{HCC}(11)$
1141 w	1129	78.5	1119 m	1119 m	1120 m	$\delta_{HCC}(30) + v_{OC}(14)$
	1143	3.5				$\delta_{HCC}(22) + \delta_{HNC}(11)$
	1187	0.7				$\delta_{HCC}(16) + \delta_{HNC}(14)$
1156 vw	1188	44.0	1153 vw	1155 vw	1155 vw	$\Gamma_{HHCC}(16) + \delta_{HCC}(10) + \delta_{HNC}(12)$
	1189	0.2				$\Gamma_{HHCC}(10) + \delta_{HCC}(16)$
	1198	49.6				$v_{OC}(22)$
1230 w	1243	213.2	1235 w	1234 w	1234 w	$\delta_{HCC}(18) + \Gamma_{HHCC}(27)$
	1267	9.6				$v_{OC}(22) + \Gamma_{HHCC}(16)$
	1286	147.5				$v_{OC}(41)$
1284 m	1302	168.2	1304 s	1304 s	1285 sh	$\delta_{HCC}(23) + \delta_{HNC}(15) + \Gamma_{HHCC}(14)$
	1322	1.4				$\delta_{HCC}(24) + \delta_{HNC}(18)$
	1326	6.8				$\delta_{HCC}(11) + \delta_{HNC}(13)$
	1329	63.8				$\delta_{HCC}(21) + \delta_{HNC}(11)$
	1336	0.9				$\delta_{HCC}(14) + \delta_{HNC}(16)$
			1320 w	1317 w	1317 s	
	1349	12.7				$\delta_{HCC}(17) + \delta_{HNC}(15)$
	1358	4.9				$\delta_{HCC}(17)$
1354 sh	1363	47.6	1352 m	1354 w	1354 sh	$\delta_{HCC}(18)$
	1366	8.1				$\delta_{HCC}(38)$
	1383	0.6				$\delta_{HCC}(31) + \Gamma_{HHCC}(17)$
1378 vs	1384	13.6	1375 vs	1375 vs	1379 vs	$\delta_{HCC}(34) + \Gamma_{HHCC}(16)$
	1406	0.6				$\delta_{HCC}(35) + \Gamma_{HHCC}(14)$
	1413	0.5				$\delta_{HCC}(14) + \delta_{HNC}(15) + \Gamma_{HHNC}(11)$
1399 s	1425	13.6	1394 m	1396 w	1408 s	$\delta_{HCC}(15) + \delta_{HNC}(14)$
	1428	10.2				$\delta_{HNC}(31)$
1433 m	1440	23.3	1428 w	1431 w	1431 m	$\delta_{HNC}(39)$
	1454	12.1				$\delta_{HNC}(40) + \Gamma_{HHCC}(10) + \Gamma_{HHNC}(16)$
			1462 w	1450 w	1450 m	
	1470	41.4				$\delta_{HNC}(38) + \Gamma_{HHNC}(22)$
1475 m	1500	139.9	1474 vw	1474 vw	1470 w	$\delta_{HHCC}(24) + \Gamma_{HHCC}(30) + \Gamma_{HHCC}(25)$
	1504	12.0				$\delta_{HHCC}(26) + \Gamma_{HHCC}(10)$

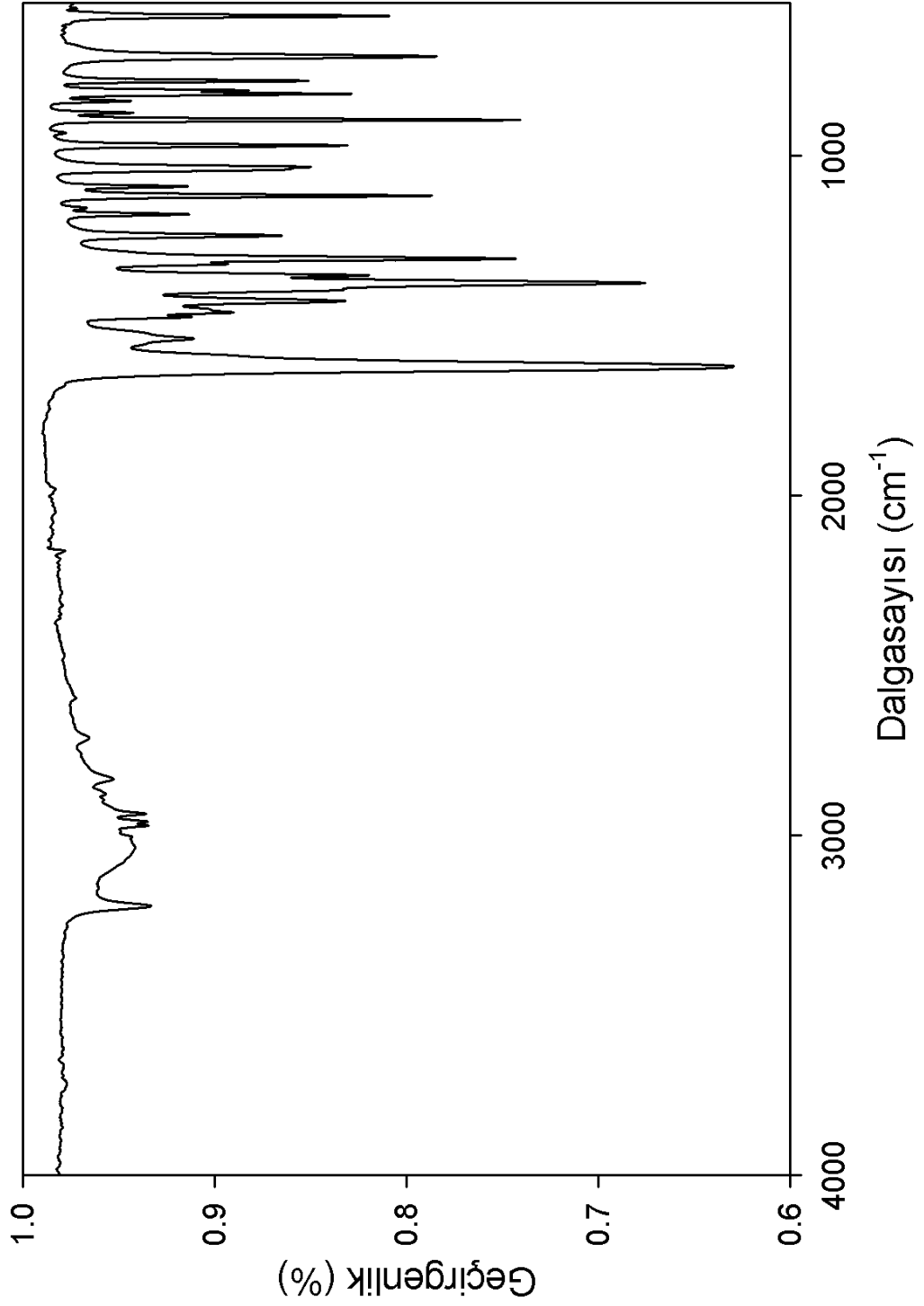
Çizelge 8.7. (Devam) Nipecotic Acid molekülünün ZnX_2L_2 ($X=Cl, Br, I$) metal halojen bileşiklerinin deneysel titreşim frekansları (cm^{-1}) ve $ZnCl_2L_2$ bileşiğinin teorik titreşim frekansları (cm^{-1})

	1512	7.9				$\delta_{HHC}(25) + \Gamma_{HHCC}(26)$
	1515	4.4				$\delta_{HHC}(26) + \Gamma_{HHCC}(23)$
	1522	22.4				$\delta_{HHC}(27) + \Gamma_{HHCC}(28)$
	1522	14.9				$\delta_{HHC}(24) + \Gamma_{HHCC}(17)$
	1524	5.9				$\delta_{HHC}(23) + \Gamma_{HHCC}(26)$
	1531	14.7				$\delta_{HHC}(26) + \Gamma_{HCCC}(13) + \Gamma_{HHCC}(13)$
	1540	20.6				$\Gamma_{HHNC}(43) + \delta_{HHN}(23) + \delta_{HNC}(10)$
1565 vs	1659	204.5	1558 vw	1558 vw	1586 vs	$\delta_{HHN}(27) + \Gamma_{HNC}(22) + \Gamma_{HHNC}(42)$
	1688	80.8				$\nu_{OC}(91)$
1633 m	1778	290.4	1624 vs	1624 vs	1626 vs	$\nu_{OC}(86)$
	1815	368.5				$\nu_{NC}(97)$
2630 vw			2595 vw	2597 vw	2598 vw	
2742 vw			2713 vw	2715 vw	2720 vw	
2850 vw			2834 vw	2835 vw	2839 vw	
2886 vw	2890	648.4	2879 vw	2879 vw	2873 vw	$\nu_{HC}(99)$
2913 vw	3030	34.1	2896 vw	2896 vw		$\nu_{HC}(98)$
2926 vw	3035	35.9	2937 vw	2936 vw	2935 vw	$\nu_{HC}(97)$
2955 m	3053	11.3	2961 sp	2961 vw	2966 vw	$\nu_{HC}(97)$
			2973 vw	2972 vw		
2988 vw	3069	12.6		2988 vw	2985 vw	$\nu_{HC}(99)$
3011 vw	3070	459.1	3005 vw	3005 vw	3003 sh	$\nu_{HC}(73) + \nu_{HN}(21)$
	3071	89.2				$\nu_{HC}(97)$
	3077	3.5				$\nu_{HC}(96)$
	3079	25.5				$\nu_{HC}(94)$
	3084	17.5			3065 w	$\nu_{HC}(22) + \nu_{HN}(73)$
	3097	284.2				$\nu_{HC}(96)$
	3109	10.0				$\nu_{HC}(96)$
	3111	16.3				$\nu_{HC}(97)$
	3116	17.2				$\nu_{HC}(94)$
	3117	9.6				$\nu_{HC}(99)$
	3139	10.6				$\nu_{HC}(98)$
	3140	5.3				$\nu_{HC}(98)$
	3145	3.0				$\nu_{HC}(98)$
	3148	1.4	3209 vw	3208 vw	3206 vw	$\nu_{HC}(100)$
	3191	3.9				$\nu_{HC}(100)$
					3394 vw	
	3437	99.3	3505 vw	3504 vw	3506 vw	$\nu_{HN}(100)$
	3453	48.6				$\nu_{HN}(100)$

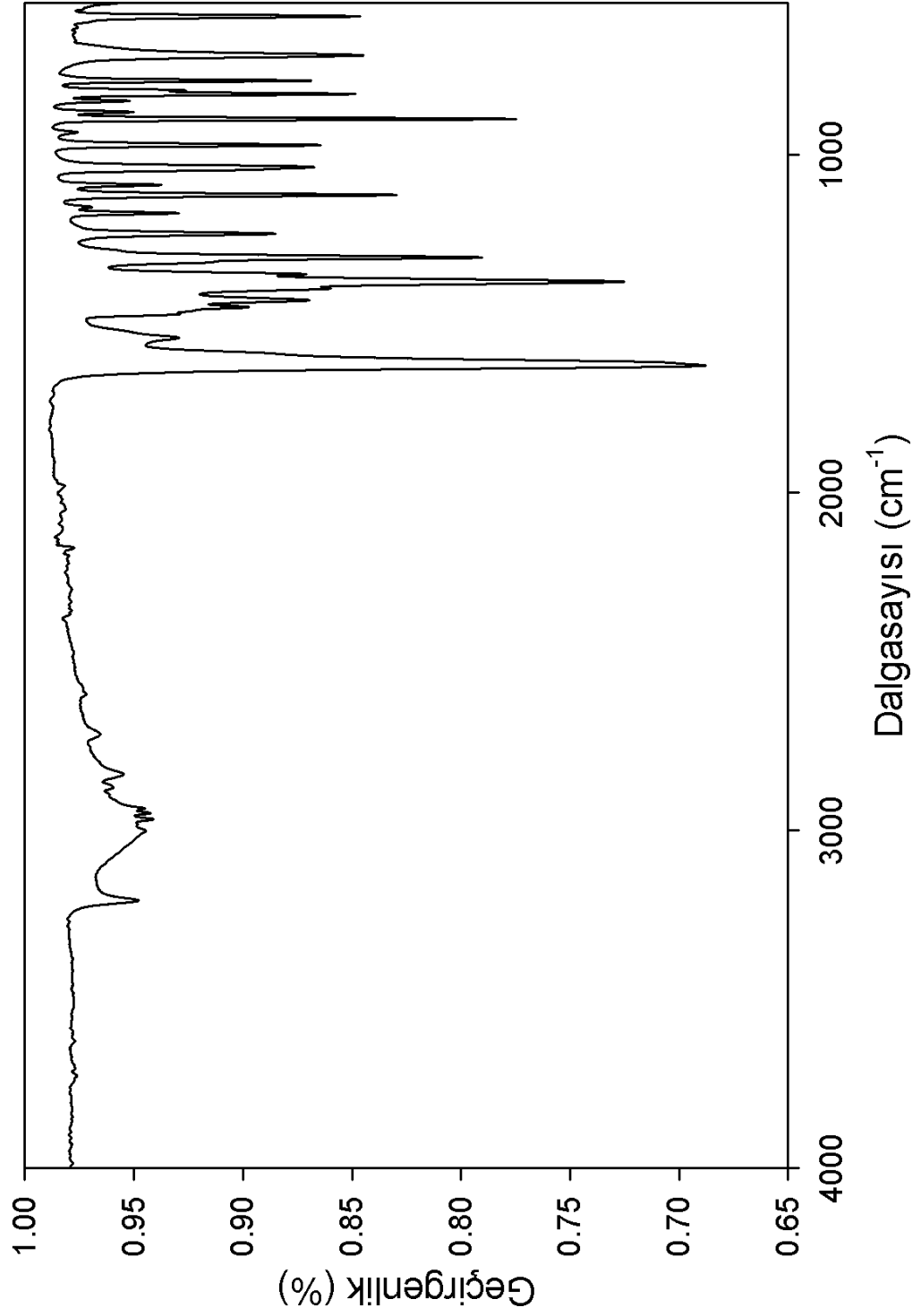
* TED (%) dağılımı $ZnCl_2(nipecotic\ acid)_2$ bileşiğine aittir.



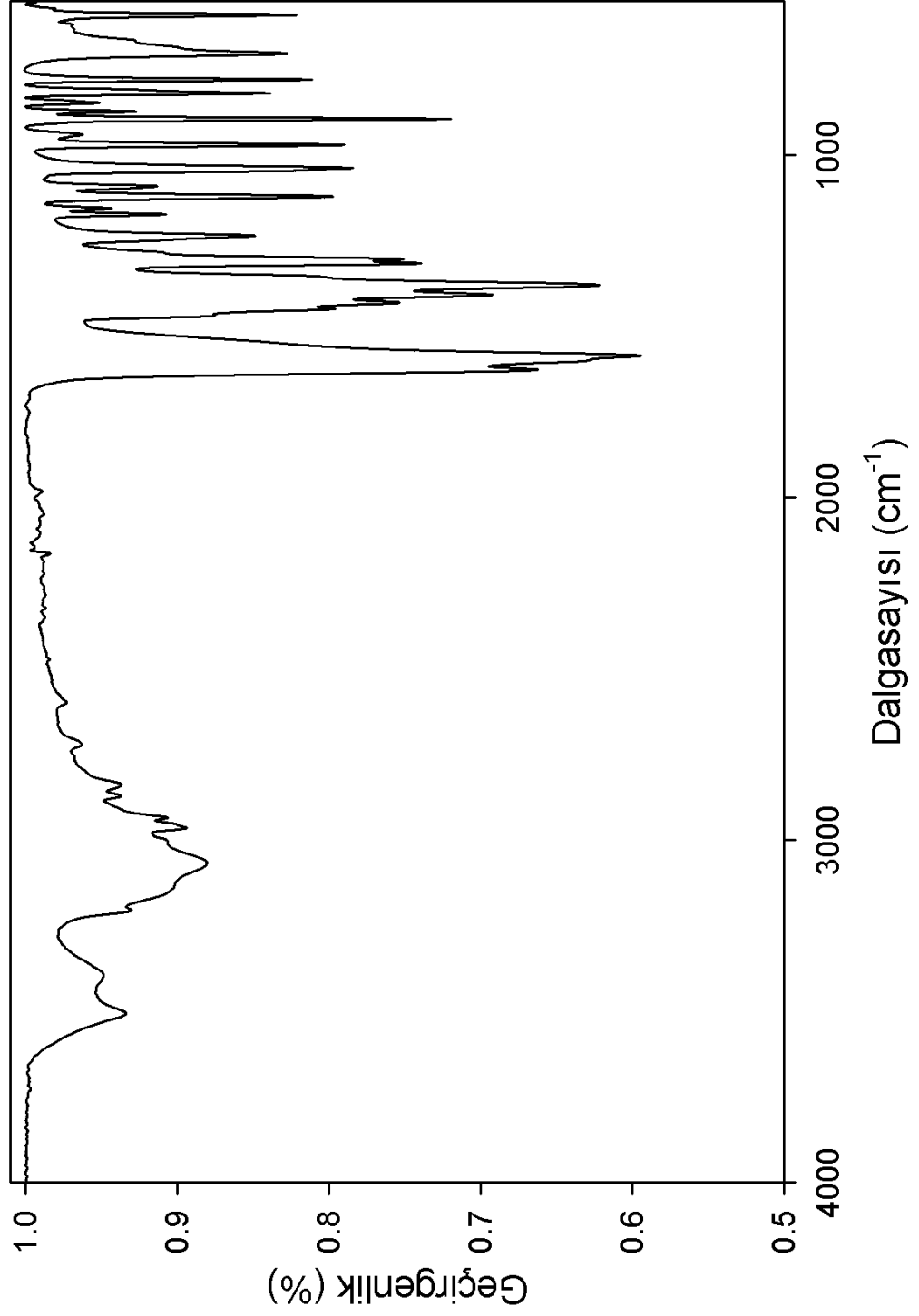
Şekil 8.7. Serbest nipecotic acid molekülünün IR spektrumu



Şekil 8.8. ZnCl₂(nipecotic acid)₂ kompleksinin IR spektrumu



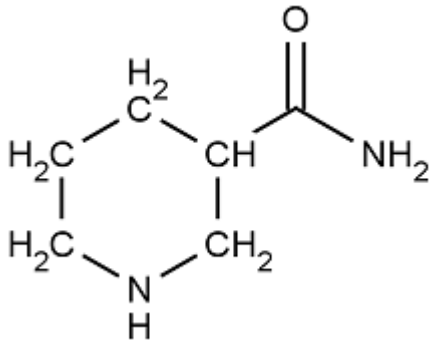
Şekil 8.9. $\text{ZnBr}_2(\text{nipecotic acid})_2$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 8.10. ZnI₂(nipecotic acid)₂ kompleksinin IR spektrumu

8.2. Nipecotamide Molekülü

Nipecotamide, molekül formülü $C_6H_{12}N_2O$ ve molekül ağırlığı 128.1724 g/mol olan katı bir maddedir. Bu molekülün C_1 nokta grubunda olduğu bilinmektedir. Lineer olmayan bir yapıda olup, $3N-6 = 57$ tane serbest titreşim frekansı mevcuttur. Nipecotamide molekülünün şematik gösterimi şekil 8.11'de verilmiştir.



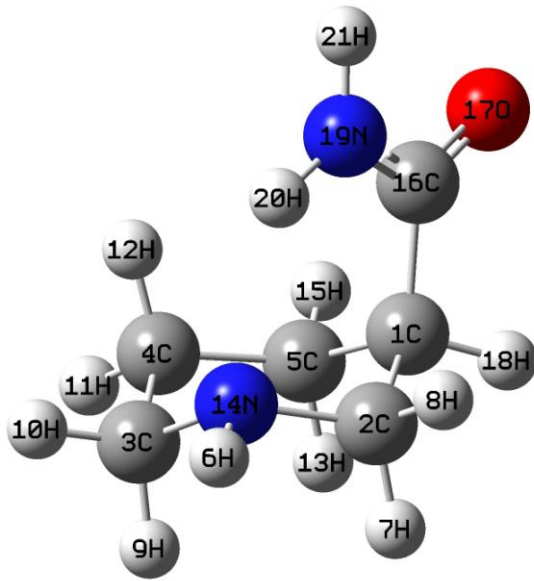
Şekil 8.11. Nipecotamide molekülünün şematik gösterimi

Guo ve arkadaşları [44], nipecotamide molekülünün türevlerini sentezlemiş ve inhibitör aktivitelerini incelemişlerdir. Jurkiewicz-herbich ve arkadaşları [45], nipecotamide molekülünün tek kristal gümüş elektrotların yüzeyine tutunmasını incelemişlerdir, sulu çözelti içinde civa elektrotları için benzer çalışmalarda vardır.

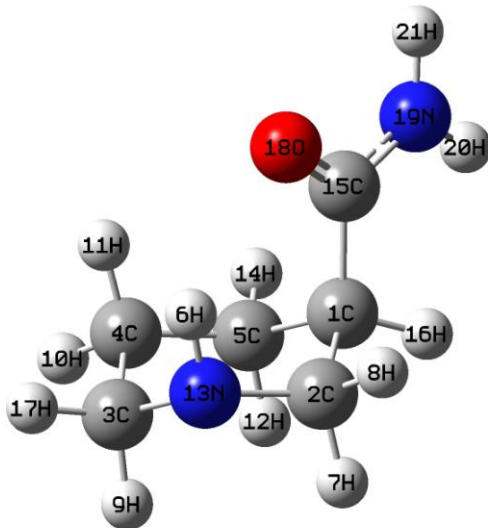
Literatürde molekülün titreşimsel spektrum çalışmalarına dair bilgi bulunmamaktadır. Yapılan çalışmada serbest ligandın yapısının incelenmesi amacıyla ligandın IR ve Raman spektrumları çekildi. Titreşim frekansları ve geometrik parametreleri Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi'nden (DFT) faydalanılarak teorik olarak hesaplandı ve mevcut deneysel verilerle karşılaştırıldı.

8.2.1. Nipicotamide molekülünün geometrik parametrelerinin hesaplanması ve sonuçları

Nipicotamide molekülü Gaussian 03W [41] paket programının Gaussview 3.0 [42] çizim bölümünde üç boyutlu çizildikten sonra bu yapı ana programa giriş verisi olarak kullanılmıştır. Nipicotamic acid (N) molekülünün 4 izomer (NI) ve 2 tautomer (N-2 ve N-3) formu elde edilmiş; bu formlar DFT, B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak optimize edilmiş molekülün en düşük enerjili hali, yani en kararlı hali bulunmuştur. Molekülün tautomer ve izomerlerinin atomik yapı ve uzayda dizilişleri Şekil 8.12'de verilmektedir. Tautomer ve izomerlerin toplam enerji değerleri Çizelge 8.8'de verilmiştir.

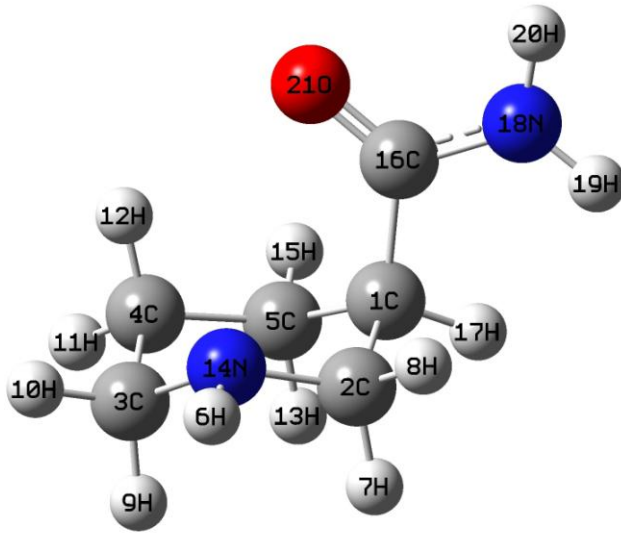


N-1

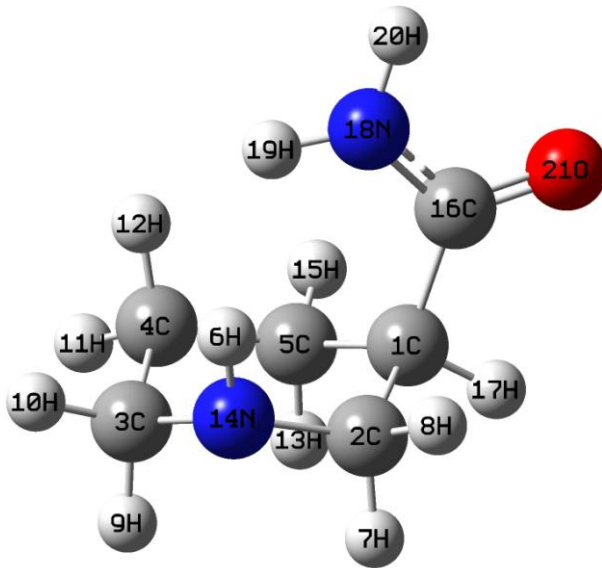


NI-1

Şekil 8.12. Nipicotamide molekülünün izomer ve tautomer formları

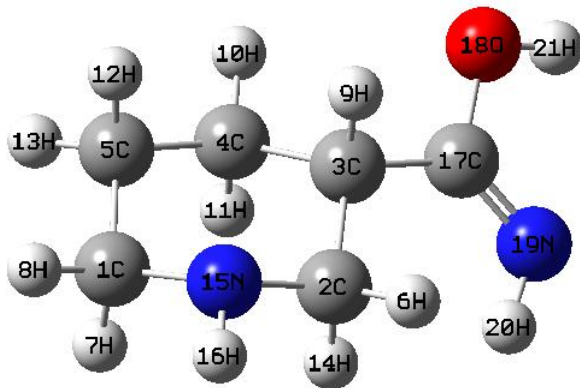


NI-2

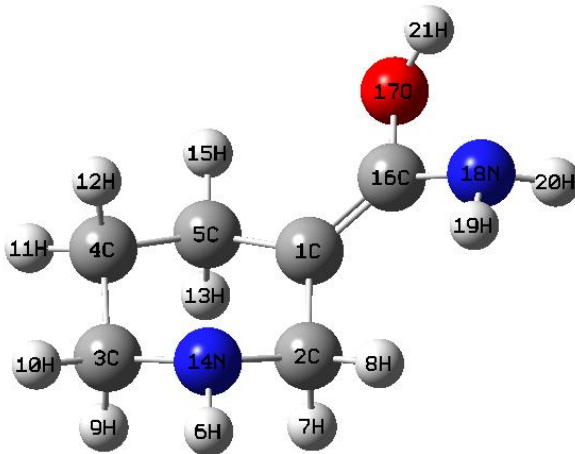


NI-3

Şekil 8.12. (Devam) Nipecotamide molekülünün izomer ve tautomer formları



N-2



N-3

Şekil 8.12. (Devam) Nipetotamide molekülünün izomer ve tautomer formları

Çizelge 8.8. Nipecotamide molekülünün (N) izomeri ve tautomerleri için hesaplanan toplam enerji E^{tot} ve enerji farkı ΔE değerleri

	E^{tot} (Hartree)	ΔE^a
N-1	-420.73878961	0.00
NI-1	-420.73598563	1.760
NI-2	-420.73208053	4.20
NI-3	-420.72932708	5.94
N-2	-420.71475258	15.08
N-3	-420.69440039	27.68

$^a\Delta E = E_n - E_1$ (kcalmol⁻¹) , n'inci izomer/tautomer (n=2,3,4...) ile birinci izomer/tautomer arasındaki enerji farkı

Çizelge 8.8'de görüldüğü üzere en düşük enerjili form -420.73878961 Hartree ile N-1 izomer formu elde edilmiştir, dolayısıyla en kararlı form N-1 formudur. Çizelge 8.9'da ise hesaplanan bağ uzunluğu, bağ açısı ve burulma açısı değerleri verilmiştir. Hesaplama sonucu elde edilen geometrik parametre değerleri E. Bartoszak ve A. Szafran [11] tarafından yapılan çalışmadan elde edilen nipecotic acid ligandının salicylic acid ile oluşturduğu bileşiğin X-ışınları kırınımı değerleri ile karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmalardan, deneysel geometrik parametre değerlerine en yakın değerlerin N-1 formu için hesaplanan geometrik parametre değerleri olduğu görülmüştür. Ayrıca deneysel olarak gözlenen değerler ile teorik olarak hesaplanan değerler arasında karşılaştırma yapmak için, tüm formlar için ortalama bağ uzunluğu ΔR değerleri hesaplanmıştır. En düşük ΔR değeri; yani deneysel değerlere en yakın sonuçlar, N-1 formu için elde edilmiştir.

Çizelge 8.9. Nipicotamide (N) molekülünün izomeri ve tautomerleri için bağ uzunluğu, bağ açısı ve burulma açısı değerleri

	Deneysel (a)	N-1	NI-1	NI-2	NI-3	N-2	N-3
Bağ uzunluğu							
N(14)-C(2)	1.495	1.471	1.459	1.454	1.459	1.461	1.471
C(2)-C(1)	1.528	1.538	1.549	1.548	1.557	1.534	1.507
C(1)-C(5)	1.542	1.548	1.551	1.545	1.550	1.547	1.510
C(5)-C(4)	1.530	1.535	1.534	1.536	1.537	1.534	1.542
C(4)-C(3)	1.522	1.531	1.538	1.529	1.538	1.529	1.529
N(14)-C(3)	1.496	1.470	1.464	1.463	1.463	1.464	1.466
C(1)-C(16)	1.531	1.537	1.528	1.532	1.529	1.512	1.339
C(16)-O(17)	1.281	1.360	1.367	1.217	1.221	1.359	1.408
C(16)-N(19)		1.222	1.222	1.373	1.374	1.269	1.377
< ΔR > (b)		0.019	0.026	0.022	0.021	0.023	0.056
Bağ açısı							
N(14)-C(2)-C(1)	111.95	110.72	115.10	111.27	116.53	109.30	110.23
C(2)-C(1)-C(5)	110.11	109.58	109.68	109.57	109.83	109.98	113.55
C(1)-C(5)-C(4)	111.88	112.22	112.15	112.92	114.35	110.84	110.27
C(5)-C(4)-C(3)	111.72	111.01	110.59	110.94	111.18	111.08	111.10
N(14)-C(3)-C(4)	109.09	109.84	113.73	109.40	114.10	109.42	109.94
C(2)-N(14)-C(3)	112.47	112.16	112.53	112.65	113.33	112.73	111.86
C(2)-C(1)-C(16)	111.44	115.59	111.50	111.82	113.56	113.43	123.75
C(5)-C(1)-C(16)	111.04	110.83	111.13	112.38	114.57	110.97	122.67
O(17)-C(16)-C(1)	116.60	116.50	115.20	124.42	121.38	130.44	128.02
N(19)-C(16)-C(1)		120.55	123.53	114.29	117.89	110.79	120.49
O(17)-C(16)-N(19)		122.93	121.25	121.27	120.72	118.75	111.45
< $\Delta\phi$ > (c)		0.93	1.26	3.59	2.69	2.32	4.90
Burulma açısı							
N(14)-C(2)-C(1)-C(5)	-53.04	-55.17	-50.96	-53.09	-46.63	-56.97	-54.30
C(2)-C(1)-C(5)-C(4)	51.44	51.00	50.33	48.77	45.70	52.97	50.46
C(1)-C(5)-C(4)-C(3)	-54.40	-51.64	-52.20	-50.98	-48.98	-52.48	-50.92
C(5)-C(4)-C(3)-N(14)	56.65	55.33	53.67	55.66	51.55	55.50	-173.88
C(4)-C(3)-N(14)-C(2)	-58.77	-61.31	-53.75	-62.30	-52.49	-61.74	-61.01
C(3)-N(14)-C(2)-C(1)	58.23	61.92	52.95	61.74	50.80	62.80	59.34
N(14)-C(2)-C(1)-C(16)	70.64	70.91	72.57	72.19	83.11	178.07	124.34
C(4)-C(5)-C(1)-C(16)	-72.48	-77.75	-73.42	-76.19	-83.49	179.32	-128.19
C(2)-C(1)-C(16)-O(17)	158.5	152.41	147.88	-87.99	119.79	14.13	171.25
C(2)-C(1)-C(16)-N(19)		-27.80	-33.08	90.77	-174.99	-166.41	-10.62
C(5)-C(1)-C(16)-O(17)	-78.35	-82.13	-151.92	35.73	-112.89	-110.28	-10.22
C(5)-C(1)-C(16)-N(19)		97.64	29.03	-145.52	-60.48	69.16	167.89

(a) E. Bartoszak ve A. Szafran [11].

(b) Ortalama bağ uzunluğu farkı [$\Delta R = (\sum IR_{cal} - R_{exp})/n$]

(c) Ortalama bağ açısı farkı [$\Delta\phi = (\sum |\phi_{cal} - \phi_{exp}|)/n$]

Çizelge 8.9 incelendiğinde C(2)-C(1), C(4)-C(3), C(16)-O(17) gibi bazı bağ uzunlukları deneysel değerlerden büyük elde edilmiştir. N(14)-C(2), N(14)-C(3) gibi bağ uzunlukları da daha kısa olarak hesaplanmıştır. Deneysel ve hesaplanmış değerler arasındaki bu farklılıklar deneysel değerlerin ligandın katı fazdaki haline, teorik değerlerin ise gaz fazındaki izole haline ait olmasından kaynaklanır.

N(14)-C(3)-C(4) ve N(14)-C(2)-C(1); C(5)-C(4)-C(3), C(2)-C(1)-C(5) bağ açısı çiftlerinin hem deneysel hem teorik olarak farklı değerlere sahip olması piperidine halkasına bağlı olan amit grubu nedeniyle halkanın deforme olmasından ileri gelir.

Çizelge 8.9 incelendiğinde deneysel ve teorik olarak en uzun bağ uzunluğunun C(1)-C(5) atomları arasındaki bağ uzunluğu olduğu görülmüştür. Bu bağ uzunluğunun değeri; N-1 formu için 1.548 \AA olarak hesaplanmıştır. C(16)-N(19) atomları arasındaki uzaklık ise en kısa bağ uzunluğudur. N-1 formu için 1.222 \AA olarak hesaplanmıştır. Bağ açlarına bakıldığında teorik olarak en büyük bağ açısı O(17)-C(16)-N(19) ile verilen atomlar arasındaki açıdır. Bu açının değeri; N-1 formu için 122.93° olarak hesaplanmıştır. C(2)-C(1)-C(5) atomları arasındaki açı ise teorik olarak en küçük bağ açısıdır. N-1 formu için 109.58° olarak hesaplanmıştır.

Ayrıca nipecotamide molekülünde olası iki hidrojen bağlanma etkileşimi mümkündür. Bu etkileşimler $\text{C}=\text{O}\cdots\text{HN}$ ve $\text{CONH}\cdots\text{N}$ 'dir. Amide grubu ile piperidine halkasındaki atomlar arasında beklenen hidrojen bağlarının uzunlukları en kararlı form olan N-1 için N(19)-H(20) \cdots N(14) ve C(16)-O(17) \cdots H(18) olup değerleri sırasıyla 3.119 ve 3.723 Å'dur. N-1 formunun bu iki molekül içi hidrojen bağı sayesinde kararlı olduğu düşünülmüştür.

8.2.2. Nipecotamide molekülünün titreşim frekans değerlerinin hesaplanması ve sonuçları

Nipecotamide molekülünün titreşim frekans değerleri Gaussian03 programının DFT/B3LYP fonksiyonlarının 6-311++G(d,p) temel seti ile hesaplanmış olup sonuçlar çizelge 8.10'da verilmiştir. Hesaplanan normal modların işaretlenmesi, Paralel Kuantum Çözüm Programı (PQS) içerisinde yer alan SQM programı kullanılarak elde edilen toplam enerji dağılımı (TED) değerleri baz alınarak yapılmıştır [43]. Teorik olarak hesaplanan değerler, serbest haldeki nipecotamide molekülünün deneysel titreşim frekans değerleriyle karşılaştırılmıştır.

Nipecotamide molekülü 21 atomdan oluşur. 57 tane normal titreşim modu vardır. Nipecotamide molekülünün simetri elemanı [E] olduğu için molekül C_1 nokta grubundadır (E: Hiçbir şey yapmama simetri elemanı) ve sandalye konformasyonundadır. Ligandın deneysel orta ve uzak IR ile Raman spektrumları Şekil 8.11'de görülmektedir.

Sonuçlar incelendiğinde hesaplanan titreşim frekans değerlerinin deneysel değerlerle uyumlu olduğu görülmektedir. En kararlı izomer (N-1) baz alındığında modların çoğu için hesaplanmış ve deneysel değerler arasında 0-30 cm^{-1} fark vardır. Nipecotamide molekülünde 9 tane C-H titreşimi hesaplanmış fakat IR spektrumunda 3080 cm^{-1} (orta), 2991 cm^{-1} (omuz), 2957 cm^{-1} (orta), 2940 cm^{-1} (orta), 2828 cm^{-1} (orta) olarak 5 pik gözlenmiştir. Bu gruptaki titreşimler Raman spektrumunda ise 3070 cm^{-1} (çok zayıf), 3008 cm^{-1} (çok zayıf), 2962 cm^{-1} (kuvvetli), 2929 cm^{-1} (yarılma), 2834 cm^{-1} (çok kuvvetli) olarak gözlemlendi.

Socrates'in çalışmasına göre NH_2 grubunun titreşim frekansları 3500-3300 cm^{-1} aralığında gözlenir [48]. Bizim çalışmamızda 3467 cm^{-1} , 3529 cm^{-1} , 3666 cm^{-1} de hesaplanmış olan N-H gerilme titreşimleri sırasıyla kırmızı-altı spektrumunda 3166 cm^{-1} (zayıf) ve Ra spektrumunda 3161 cm^{-1} (çok zayıf),

3264 cm^{-1} (orta) ve 3282 cm^{-1} (çok zayıf), 3302 cm^{-1} (orta) ve 3303 cm^{-1} (zayıf) olarak gözlenmiştir. 1742 cm^{-1} de hesaplanan O-C gerilme titreşimi deneysel olarak 1659 cm^{-1} (omuz)'de gözlenmiştir.

1414 cm^{-1} (1439 cm^{-1} Ra , hesaplanan 1422 cm^{-1}) ve 1634 cm^{-1} (1636 cm^{-1} Ra , hesaplanan 1606 cm^{-1}) de gözlenen kuvvetli deneysel IR bantları sırasıyla H-C-C bükülme titreşimi ve N-H-H bükülme titreşimi olarak işaretlenmiştir. NH_2 bükülme modunun 1600-1650 cm^{-1} arasında gözlendiği bilinmektedir [49]. Hesaplanan titreşim frekans değerleriyle deneysel değerler arasındaki en büyük fark 43,45,46,48,55 numaralı modlarda görülmüştür. 43 numaralı modun deneysel değeri 1564 cm^{-1} (1602 cm^{-1} Ra) iken 1514 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır ve H-H-C bükülme titreşimi olarak işaretlenmiştir. 45 numaralı modun deneysel değeri 1659 cm^{-1} (1665 cm^{-1} Ra) iken 1742 cm^{-1} olarak hesaplanmış ve O-C gerilme modu olarak işaretlenmiştir. Katı fazda kaydedilmiş olan deneysel spektrumda O-C gerilme titreşiminin daha düşük dalgasayısı değerinde gözlenmiş olması hidrojen bağı etkileşmelerinden kaynaklanır. Benzer durumlar literatürdeki başka çalışmalarda da gözlenmiştir [50-51]. 46 numaralı modun deneysel değeri 2828 cm^{-1} (2834 cm^{-1} Ra) iken 2922 cm^{-1} olarak hesaplanmış H-C gerilme modu olarak işaretlenmiştir. 48 numaralı modun ise deneysel değeri 2957 cm^{-1} (2962 cm^{-1} Ra) iken 3012 cm^{-1} olarak hesaplanmış ve H-C gerilme modu olarak işaretlenmiştir. 55 numaralı modun deneysel değeri 3166 cm^{-1} (3161 cm^{-1} Ra) iken 3467 cm^{-1} olarak hesaplanmış ve N-H gerilme modu olarak işaretlenmiştir. Bu farklar deneysel ve teorik hesaplamaların uyumsuzluğu olarak açıklanabilir. Çünkü Gaussview ve Gaussian 03 programlarında molekül için giriş değerleri gaz fazındaki değerlerdir ; deneysel değerler ise molekülün katı fazında alınmıştır.

Nipicotamide molekülü piperidine molekülünün amit bağlı bir türevidir. Piperidine halkasında N-H gerilme titreşimi gaz fazında 3364 cm^{-1} , sıvı fazında 3340 cm^{-1} 'de gözlenmiştir [46]. Nipicotamide için kaydedilen FT-IR

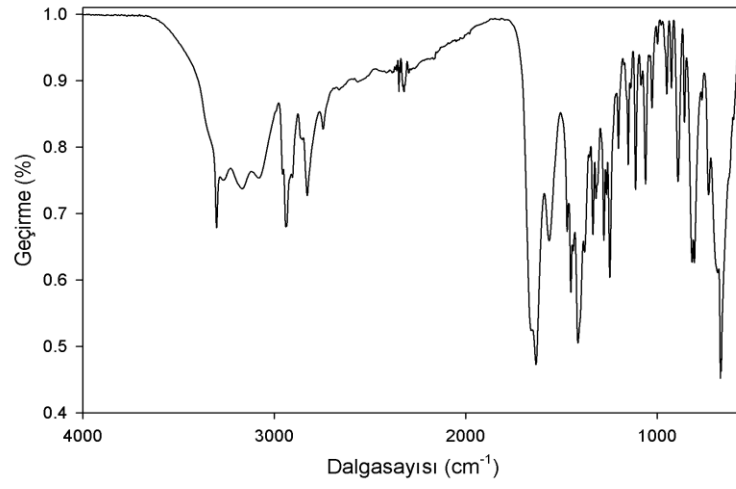
spektrumunda 3166 cm^{-1} , 3264 cm^{-1} , 3302 cm^{-1} olarak 3 adet N-H gerilme bandı gözlenmiştir. Piperidine molekülünün halka gerilmesi titreşimi Güllüoğlu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada gözlenmemiştir. 874 cm^{-1} 'de hesaplanmış olan bu halka gerilmesi titreşimi nipecotamide molekülü için de gözlenmedi. Ayrıca piperidine halkasının gaz fazında 827 cm^{-1} , sıvı fazda 823 cm^{-1} 'de gözlendiği bilinen halka nefes titreşimi bizim çalışmamızda 837 cm^{-1} 'de hesaplanmış fakat gözlenmemiştir. Piperidine halkasının deformasyon titreşimi gaz fazında 1036 cm^{-1} , sıvı fazda 1035 cm^{-1} 'de gözlenmiş iken nipecotamidenin halka deformasyon titreşimi 1028 cm^{-1} (IR), 1037 cm^{-1} (Ra)'de gözlenmiştir.

900 cm^{-1} 'de hesaplanmış olan 19 numaralı mod C-C gerilmesi olarak işaretlenmiş olup 892 cm^{-1} (IR), 90 cm^{-1} (Ra)' da gözlenmiştir. Mod 16, 814 cm^{-1} 'de hesaplanmış; C-C ve C-N gerilmesi titreşimi olarak işaretlenmiştir. Bu mod IR ve Ra spektrumlarında sırasıyla 806 cm^{-1} ve 812 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 10 ve 12 numaralı modlar 520 cm^{-1} ve 658 cm^{-1} 'de hesaplanmış ve C-C gerilme ve N-C-C bükülme titreşimi olarak işaretlenmiştir. Bu modlarda 511 cm^{-1} (IR), 512 cm^{-1} (Ra) ve 668 cm^{-1} (IR), 662 cm^{-1} (Ra)' da gözlenmiştir.

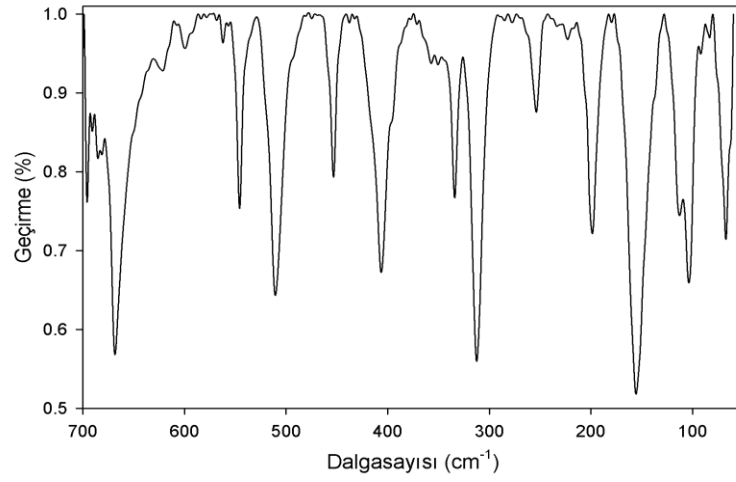
Nipecotamide molekülünün C-N titreşim bandları 1354 cm^{-1} , 1113 cm^{-1} ve 1084 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu modlar teorik hesaplamalarda 1350 cm^{-1} , 1114 cm^{-1} ve 1088 cm^{-1} 'de öngörülmüş olup deneysel sonuçlarla uyumludur.

Piperidine halkasının C-H gerilme titreşimleri Güllüoğlu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada sıvı faz için 2, gaz faz için 5 tane pik vermiştir. Ligandımızın fonksiyonel grup bölgesinde beklenen 9 C-H gerilme titreşiminden 5 tanesi saptanabilmiştir.

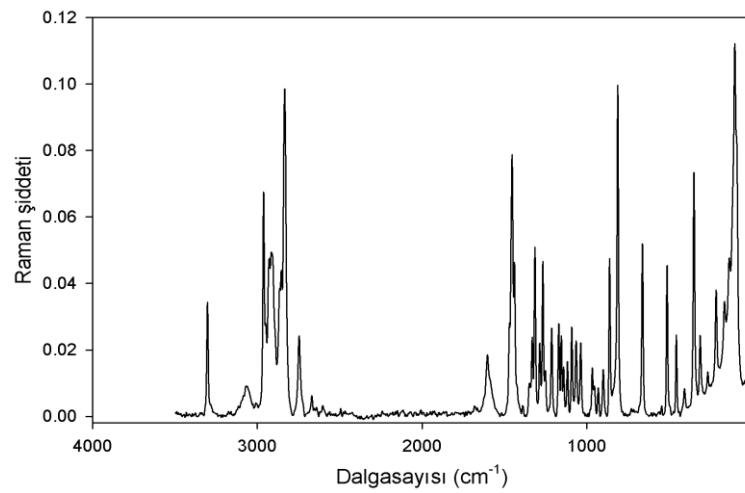
a)



b)



c)



Şekil 8.13. Nipecotamide molekülünün deneysel a) orta-IR, b) uzak-IR ve c) Raman spektrumları

Çizelge 8.10. Nipecotamide (N) molekülünün izomerleri ve tautomerleri için hesaplanan titreşim frekansları (cm^{-1}) değerleri (Hesaplanan frekanslar ölçekleme çarpanı ile çarpılmamıştır)

Mod	N-1		NI-1		NI-2		NI-3		N-2		N-3		Deneysel		TED (%)
	Fre.	I_{inf}	Fre.	I_{inf}	Fre.	I_{inf}	Fre.	I_{inf}	Fre.	I_{inf}	Fre.	I_{inf}	IR	Ra	
1	55	1.4	33	5.7	24	7.9	8.2	13.4	44	0.04	83	2.4			$\Gamma_{\text{NCCC}}(40)+\Gamma_{\text{OCCC}}(36)+\Gamma_{\text{NHCC}}(13)+\Gamma_{\text{OCCH}}(11)$
2	139	0.9	129	5.9	124	42.3	124	2.0	126	0.7	133	2.6	104 m	101 vs	$\Gamma_{\text{HCCC}}(36)+\Gamma_{\text{CCCC}}(17)+\Gamma_{\text{NCCC}}(14)$
3	199	3.9	172	6.2	130	141.1	178	17.3	187	0.5	180	4.3	199 m	214 w	$\delta_{\text{CCC}}(26)+\Gamma_{\text{NCCC}}(16)+\Gamma_{\text{HCCC}}(12)+\Gamma_{\text{CCCC}}(11)$
4	290	5.9	199	181.7	179	8.5	257	3.9	245	1.1	274	18.2	278 w	265 w	$\delta_{\text{CCC}}(19)+\Gamma_{\text{NHCC}}(19)+\Gamma_{\text{HCCC}}(14)+\Gamma_{\text{NCCC}}(12)$
5	299	0.8	269	4.4	268	4.0	270	53.4	300	1.0	288	3.3	312 m	311 vw	$\Gamma_{\text{HCCC}}(35)+\Gamma_{\text{CCCC}}(13)$
6	364	13.1	284	4.9	278	0.5	296	112.9	329	1.9	299	1.2	357 w	349 w	$\delta_{\text{NCC}}(25)+\delta_{\text{OCC}}(18)$
7	400	3.0	353	3.5	354	5.3	343	22.9	395	4.3	390	13.1	406 s	407 s	$\Gamma_{\text{NCCC}}(18)+\Gamma_{\text{NHCC}}(13)$
8	418	73.3	380	4.1	385	2.5	378	5.6	448	7.8	415	14.9			$\Gamma_{\text{NHCC}}(25)+\Gamma_{\text{NHCC}}(24)$
9	472	89.8	444	0.5	439	5.8	448	4.4	487	8.1	439	18.6	453 m	456 w	$\Gamma_{\text{NHCC}}(26)+\Gamma_{\text{NHCC}}(22)$
10	520	18.6	508	2.7	497	19.3	520	3.7	520	24.2	469	90.5	511 s	512 m	$\delta_{\text{NCC}}(18)+V_{\text{CC}}(15)$
11	531	2.9	545	4.1	530	8.4	531	4.2	565	79.3	505	47.9	561 vw	512 m	$\delta_{\text{NOC}}(30)+V_{\text{CC}}(11)$
12	658	27.2	581	9.5	575	16.9	560	18.2	617	67.9	517	8.4	668 vs	662 m	$V_{\text{CC}}(18)+\delta_{\text{NCC}}(13)+\Gamma_{\text{NHCC}}(10)$
13	701	6.9	702	14.4	685	35.0	669	49.7	699	37.7	574	26.8	696 m		$\Gamma_{\text{NHCC}}(34)+V_{\text{CC}}(19)$
14	780	5.8	746	4.6	726	28.4	713	83.1	754	70.4	641	50.9			$\Gamma_{\text{NHCO}}(26)+\Gamma_{\text{NHCC}}(13)+V_{\text{CC}}(19)+V_{\text{NC}}(10)$
15	792	45.9	794	32.1	739	24.5	772	4.3	811	0.7	725	46.5			$V_{\text{NC}}(23)+\Gamma_{\text{NHCC}}(11)$
16	814	11.6	800	68.3	808	1.6	783	4.9	834	24.0	749	169.6	806 m	812 vs	$V_{\text{CC}}(20)+\Gamma_{\text{NHCO}}(15)+V_{\text{NC}}(12)$
17	837	1.6	832	1.9	843	2.5	828	1.2	862	3.3	781	61.7			$V_{\text{CC}}(50)+\Gamma_{\text{NHCO}}(13)$
18	874	8.8	882	35.8	869	10.8	864	28.6	886	5.3	852	2.7			$V_{\text{CC}}(33)+V_{\text{NC}}(26)$
19	900	0.9	894	5.5	913	2.6	889	3.7	932	0.9	889	12.5	892 m	900 vw	$V_{\text{CC}}(62)$
20	927	6.0	925	18.1	918	3.0	909	1.0	945	7.6	938	4.3	926 w	930 vw	$\Gamma_{\text{HHCN}}(20)+\Gamma_{\text{HCC}}(10)+\delta_{\text{HCC}}(10)$
21	978	7.2	950	35	982	2.5	930	4.9	978	5.4	959	35.9	981 vw	966 vw	$\Gamma_{\text{HHCN}}(14)+V_{\text{CC}}(13)$
22	1034	7.6	1024	8.2	1034	12.9	1016	4.4	1035	48.5	969	34.3	1028 w	1037 vw	$V_{\text{CC}}(27)+V_{\text{NC}}(14)$
23	1060	5.4	1047	2.9	1063	2.7	1036	3.3	1061	2.9	1033	44.0	1062 m	1065 vw	$V_{\text{CC}}(33)+\delta_{\text{HCC}}(10)$
24	1088	9.9	1074	1.6	1071	4.3	1073	7.1.	1077	136.4	1057	2.6	1084 w	1091 w	$V_{\text{NC}}(17)+\Gamma_{\text{HCC}}(13)$
25	1114	9.1	1082	0.8	1102	4.4	1085	7.9	1104	25.0	1111	44.5	1113 m	1117 vw	$V_{\text{NC}}(17)+\delta_{\text{HNC}}(13)+V_{\text{CC}}(10)$
26	1131	9.8	1118	21.3	1137	17.2	1121	24.6	1144	30.0	1134	22.1	1137 w	1140 vw	$\delta_{\text{HNC}}(29)+V_{\text{NC}}(24)+V_{\text{CC}}(15)$
27	1152	1.1	1154	6.2	1146	4.8	1145	8.4	1161	5.0	1170	6.3	1153 m	1154 w	$\delta_{\text{HNC}}(23)$
28	1183	3.9	1193	6.6	1193	2.5	1179	0.7	1180	12.9	1176	15.2			$\delta_{\text{HCC}}(17)+\Gamma_{\text{HCC}}(14)$
29	1204	8.5	1217	14.6	1211	31.0	1219	13.9	1230	8.3	1196	7.4	1202 m	1213 w	$\delta_{\text{HCC}}(31)+\delta_{\text{HNC}}(13)$
30	1263	33.7	1266	75.1	1260	56.3	1268	36.3	1240	105.9	1239	9.9	1265 m	1267 m	$\delta_{\text{HNC}}(20)+\Gamma_{\text{HCC}}(20)+\delta_{\text{HCC}}(16)$
31	1308	2.4	1295	73.3	1285	109.9	1303	11.4	1284	12.1	1244	47.6	1279 m	1286 vw	$\delta_{\text{HCC}}(20)+\delta_{\text{HNC}}(19)$
32	1320	1.5	1296	7.7	1314	7.6	1343	18.7	1296	5.3	1295	60.2	1320 w	1315 m	$\delta_{\text{HCC}}(35)$
33	1334	9.3	1350	10.1	1319	6.7	1349	1.8	1310	0.6	1305	2.2	1337 m	1331 m	$\delta_{\text{HCC}}(22)+\delta_{\text{HNC}}(14)+\Gamma_{\text{HHCN}}(10)$

Çizelge 8.10. (Devam) Nipecotamide (N) molekülünün izomerleri ve tautomerleri için hesaplanan titreşim frekansları (cm^{-1}) değerleri (Hesaplanan frekanslar ölçekleme çarpanı ile çarpılmamıştır)

34	1350	40.9	1355	8.1	1350	29.9	1358	22.1	1335	4.7	1328	54.7	1354 w		$\nu_{\text{NC}}(25) + \nu_{\text{CC}}(10) + \delta_{\text{HNC}}(10)$
35	1364	1.5	1370	19.6	1372	14.7	1362	12.8	1355	1.4	1344	85.4			$\delta_{\text{HCC}}(34) + \Gamma_{\text{HHCC}}(16)$
36	1374	27.5	1382	3.1	1380	2.6	1379	5.5	1372	5.5	1359	0.4	1379 m		$\delta_{\text{HCC}}(22) + \Gamma_{\text{HHCC}}(16)$
37	1388	9.6	1395	6.7	1412	10.5	1391	9.3	1376	1.1	1374	3.9			$\delta_{\text{HCC}}(33) + \Gamma_{\text{HHCC}}(10)$
38	1422	7.1	1423	31.6	1429	10.5	1403	14.3	1411	27.0	1416	10.1	1414 vs	1439 m	$\delta_{\text{HCC}}(23) + \delta_{\text{HNC}}(18) + \Gamma_{\text{HNC}}(12)$
39	1481	9.1	1479	2.3	1480	13.1	1477	5.7	1433	45.2	1478	8.2	1471 m	1453 s	$\delta_{\text{HNC}}(49) + \Gamma_{\text{HHNC}}(15)$
40	1488	44.5	1485	12.8	1485	9.8	1481	13.8	1481	4.8	1482	1.8			$\Gamma_{\text{HHCC}}(30) + \delta_{\text{HHC}}(27) + \Gamma_{\text{HCCC}}(14)$
41	1495	10.8	1489	1.9	1490	4.7	1484	13.2	1488	3.2	1489	4.6			$\Gamma_{\text{HHCC}}(31) + \delta_{\text{HHC}}(25) + \Gamma_{\text{HCCC}}(22)$
42	1501	0.9	1502	5.7	1497	0.5	1494	7.5	1495	7.3	1501	1.3			$\delta_{\text{HCC}}(30) + \Gamma_{\text{HHCC}}(13) + \Gamma_{\text{HNC}}(11) + \Gamma_{\text{HCCC}}(10)$
43	1514	3.3	1520	14.8	1508	5.2	1504	3.2	1499	0.3	1507	2.0	1564 m	1602 vw	$\delta_{\text{HHC}}(29)$
44	1606	153.6	1616	112	1615	112.4	1617	102.4	1510	3.7	1636	42.2	1634 s	1636 sh	$\delta_{\text{HHN}}(56) + \delta_{\text{HNC}}(32)$
45	1742	425.4	1739	307	1761	302.6	1744	415.6	1716	238.2	1769	172.8	1659 sh	1665 vw	$\nu_{\text{OC}}(75)$
46	2922	73.4	2994	35.3	2880	31.8	2996	16.3	2893	55.5	2865	95.3	2828 m	2834 vs	$\nu_{\text{HC}}(98)$
47	2934	91.6	2999	25.1	2883	191.4	3005	26.2	2902	113.8	2893	109.8	2940 m	2929 sp	$\nu_{\text{HC}}(98)$
48	3012	29.8	3004	18.4	3003	20.7	3007	42.1	3009	14.9	2974	50.3	2957 m	2962 s	$\nu_{\text{HC}}(96)$
49	3031	20.9	3017	99.9	3021	59.2	3015	36.9	3027	25.3	3023	35.7			$\nu_{\text{HC}}(98)$
50	3063	52.9	3019	24.2	3035	44.3	3046	69.9	3037	13	3057	62.6			$\nu_{\text{HC}}(98)$
51	3065	8.9	3047	37.7	3054	38.6	3060	32.4	3063	48.3	3065	41.9	2991 sh	3008 vw	$\nu_{\text{HC}}(95)$
52	3068	46.4	3059	52.7	3063	47.5	3067	39.8	3064	27.9	3066	41.9			$\nu_{\text{HC}}(99)$
53	3070	20.1	3068	45.6	3064	25.2	3073	19.2	3068	40.7	3102	13.9			$\nu_{\text{HC}}(97)$
54	3080	21.5	3074	29.1	3107	11.8	3078	22.1	3086	24.1	3508	2.0	3080 m	3070 vw	$\nu_{\text{HC}}(98)$
55	3467	153.4	3519	13.6	3545	0.7	3540	0.8	3532	5.0	3515	0.6	3166 w	3161 vw	$\nu_{\text{HN}}(99)$
56	3529	0.9	3588	36.6	3590	34.4	3582	18.5	3541	0.9	3633	10.0	3264 m	3282 vw	$\nu_{\text{HN}}(100)$
57	3666	85.5	3723	37.7	3725	34.6	3720	45.4	3758	57.3	3784	43.8	3302 m	3303 w	$\nu_{\text{HN}}(100)$

I_{inf} : İnfrared şiddeti, Ra.: Raman şiddeti

vs = çok kuvvetli, s = kuvvetli, m = orta, w = zayıf, vw = çok zayıf, sh = omuz, sp = yarıma

v: gerilme, δ : bükülme, Γ : burulma

8.2.3. Nipecotamide molekülünün dimer form analizi

Nipecotamide molekülünün hidrojen bağı kurarak oluşan 3 kararlı dimerinin konformasyonları Şekil 8.14'de görülmektedir. Her 3 dimer form B3LYP/6-31G(d) metot ve baz seti ile optimize edilip, taban durum enerjileri hesaplanmıştır. Çizelge 8.11'de nipecotamic acid molekülünün dimerleri için hesaplanan enerji ve bağıl enerji değerleri verilmiştir. Çizelge 8.11 incelendiğinde nipecotamide için en kararlı dimerik formun N-D1 olduğu görülmektedir.

Çizelge 8.11. Nipecotamide (N) molekülünün dimerleri için hesaplanan toplam enerji E^{tot} ve enerji farkı ΔE değerleri

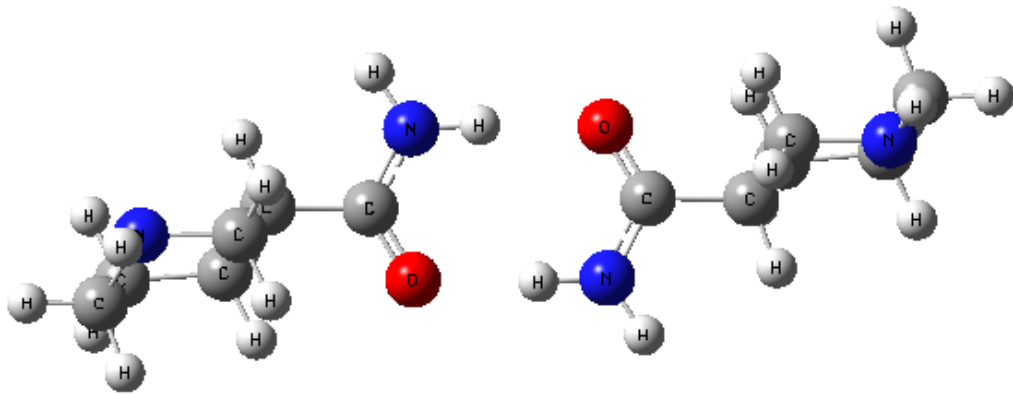
	E^{tot} (Hartree)	ΔE^a
N-D1	-841.23122635	0.00
N-D2	-841.21092045	12.742
N-D3	-841.20999841	13.321

$^a\Delta E = E_n - E_1$ (kcalmol^{-1}), n'inci izomer/tautomer ($n=2,3,4\dots$) ile birinci izomer/tautomer arasındaki enerji farkı

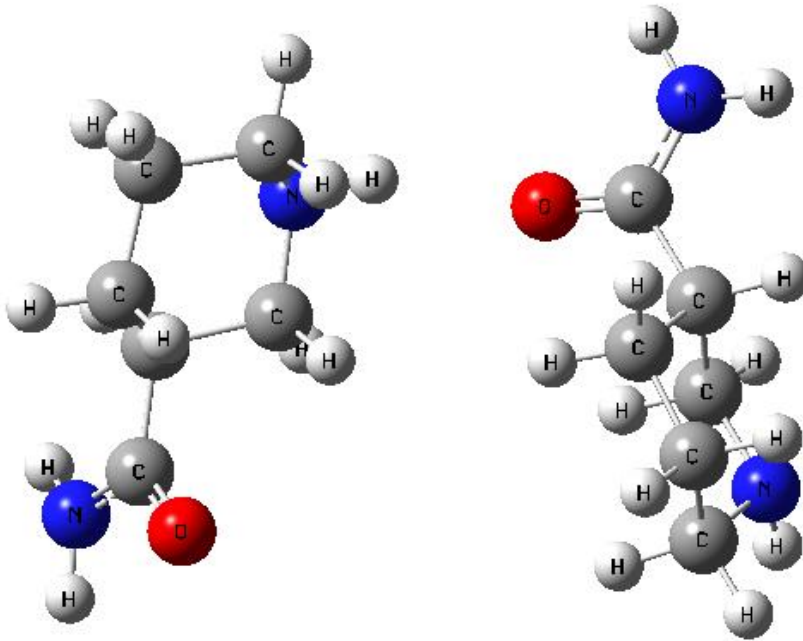
Nipecotamide molekülü için ; moleküler arası N-H \cdots O bağı uzunlukları N-D1 için 1.85 Å ve 1.86 Å , N-D2 için ise 2.1 Å olarak hesaplanmıştır. C-H \cdots O bağı uzunluğu ise N-D3 için 2.97 Å olarak hesaplanmıştır. Bu bilgilerden en kararlı dimerin N-D1 olduğu yorumlanmıştır.

D_e bağlanma enerjileri, dimerlerin bağlanma enerjileri ile izole monomerlerin enerjileri toplamının farkı alınarak elde edilmiştir. Buna göre dimerik yapıların bağlanma enerjileri sırasıyla -0.246 , -0.267 , -0.266 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Bağlanma enerjileri açısından da N-D1 en kararlı dimer olarak ortaya çıkmaktadır.

Çizelge 8.12'deki 77, 78; 93, 94 numaralı modlar sırasıyla $1395, 1395 \text{ cm}^{-1}$; $1669, 1684 \text{ cm}^{-1}$ de tüm dimerik yapılar için kuvvetli ve çift pikler olarak hesaplanmıştır. Fakat N_1 monomerinde bu modlar $1422 \text{ cm}^{-1}, 1742 \text{ cm}^{-1}$, de kuvvetli tek pik olarak hesaplanmıştır. Deneysel FTIR spektrumunda $1414 \text{ cm}^{-1}, 1659 \text{ cm}^{-1}$ de kuvvetli tek pik olarak gözlenmiştir. Dolayısıyla deneysel örneğin içinde dimerik yapıların bulunmadığı sonucuna varılmıştır.

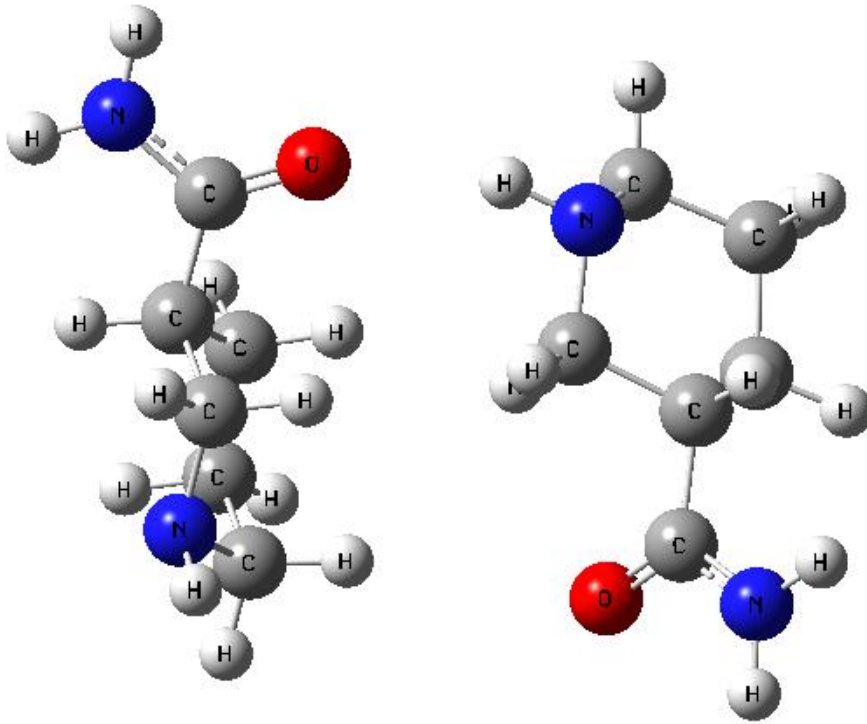


ND-1



ND-2

Şekil 8.14. Nipecotamide molekülünün hesaplanan dimer formları



ND-3

Şekil 8.14. (Devam) Nipicotamide molekülünün hesaplanan dimer formları

Çizelge 8.12. Nipecotamide (N) molekülünün dimerleri için hesaplanan titreşim frekansları (cm^{-1}) değerleri (Hesaplanan frekanslar ölçekleme çarpanı ile çarpılmamıştır)

Mod	Simetri	N-D1		N-D2		N-D3		Deneysel		TED (%)
		Fre.	I_{inf}	Fre.	I_{inf}	Fre.	I_{inf}	IR	Ra	
1	A	17	0.9	13	0.4	10	1.5			$\Gamma_{\text{NCCC}}(21)+\Gamma_{\text{HNCC}}(11)+\Gamma_{\text{HNCO}}(31)+\Gamma_{\text{HOCC}}(18)$
2	A	21	1.2	19	2.1	15	1.2			$\Gamma_{\text{HOCC}}(11)+\Gamma_{\text{OCCC}}(12)+\Gamma_{\text{NOCC}}(18)+\Gamma_{\text{HNOC}}(29)$
3	A	32	0.02	26	0.9	18	4.8			$\Gamma_{\text{OCCC}}(13)+\Gamma_{\text{NCCC}}(47)+\Gamma_{\text{NHCC}}(10)+\Gamma_{\text{OCCC}}(14)$
4	A	51	0.4	31	5.3	25	2.6			$\delta_{\text{OCC}}(10)+\delta_{\text{NCC}}(12)+\delta_{\text{OCH}}(18)+\delta^{\text{C}}_{\text{OCHN}}(18)$
5	A	54	0.1	35	1.8	26	5.8			$\Gamma_{\text{HOCC}}(43)+\Gamma_{\text{HNCC}}(15)+\Gamma_{\text{HNOC}}(54)$
6	A	73	5.1	44	0.6	31	1.1			$\Gamma_{\text{HOCC}}(17)+\Gamma_{\text{NCCO}}(65)$
7	A	76	0.2	47	4.6	50	4.7			$\nu_{\text{OH}}(11)+\delta^{\text{C}}_{\text{OCHN}}(15)$
8	A	110	0.01	82	1.8	93	6.7	104 m	101 vs	$\nu_{\text{OH}}(68)+\delta_{\text{OCH}}(38)$
9	A	159	31.1	122	14.1	120	7.6		164 w	$\delta_{\text{OCH}}(43)+\Gamma_{\text{CCCC}}(12)+\Gamma_{\text{HCCC}}(15)$
10	A	161	0.001	126	1.7	121	7.0			$\delta_{\text{NCH}}(10)+\Gamma_{\text{CCCC}}(11)+\Gamma_{\text{HCCC}}(12)+\delta^{\text{C}}_{\text{OCHN}}(20)+\delta^{\text{C}}_{\text{OHHN}}(10)$
11	A	189	15.1	133	180.6	161	197.1	199 m	214 w	$\delta_{\text{CCC}}(35)$
12	A	198	0.06	159	226.6	175	191.3			$\delta_{\text{CCC}}(32)+\Gamma_{\text{HNOC}}(21)$
13	A	249	1.9	185	15.6	185	16.1	278 w	265 w	$\Gamma_{\text{NCCC}}(19)+\Gamma_{\text{HCCC}}(21)+\Gamma_{\text{CCCC}}(10)+\Gamma_{\text{HNCC}}(10)$
14	A	249	1.9	186	0.6	193	30.1			$\Gamma_{\text{CCCC}}(10)+\Gamma_{\text{HCCC}}(22)+\Gamma_{\text{NCCC}}(14)+\Gamma_{\text{HNCC}}(14)$
15	A	300	1.4	247	1.2	247	2.2			$\delta_{\text{OCC}}(12)+\delta_{\text{NCC}}(12)$
16	A	318	39.3	249	0.5	249	0.1	312 m	311 vw	$\nu_{\text{CC}}(18)$
17	A	329	31.2	285	6.1	288	3.6			$\nu_{\text{CC}}(8)$
18	A	356	0.03	291	6.9	293	9..8	357 w	349 w	$\nu_{\text{CC}}(18)+\nu_{\text{OH}}(19)$
19	A	399	3.7	320	0.2	320	0.3			$\Gamma_{\text{NCCC}}(8)$
20	A	406	14.7	321	0.8	321	0.1	406 s	407 s	$\Gamma_{\text{NCCC}}(7)$
21	A	440	2.6	394	3.3	395	2.1			$\Gamma_{\text{HNCC}}(44)+\Gamma_{\text{HNCO}}(39)$

Çizelge 8.12. (Devam) Nipicotamide (N) molekülünün dimerleri için hesaplanan titreşim frekansları (cm^{-1}) değerleri (Hesaplanan frekanslar ölçekleme çarpanı ile çarpılmamıştır)

22	A	441	167.9	398	0.9	401	0.7			$\Gamma_{\text{HNCC}}(37)+\Gamma_{\text{HNCO}}(42)$
23	A	453	9.2	448	9.1	450	9.4	453 m	456 vw	$\Gamma_{\text{HNCO}}(41)$
24	A	453	75.3	455	3.5	455	3.6			$\Gamma_{\text{HNCO}}(9)$
25	A	509	2.6	495	5.5	495	5.6	511 s	512 m	$\delta_{\text{NCC}}(30)$
26	A	514	22.0	497	5.8	497	6.8			$\delta_{\text{NCC}}(26)$
27	A	538	11.4	534	14.0	535	13.3			$\delta_{\text{NCC}}(10)$
28	A	543	7.9	547	8.4	549	8.0	561 vw		$\delta_{\text{NCC}}(12)+\delta_{\text{OCC}}(11)$
29	A	665	2.4	594	1.0	588	13.7	668 vs	662 m	$\nu_{\text{NC}}(10)+\delta_{\text{OCC}}(21)+\delta_{\text{OCN}}(38)$
30	A	683	64.9	601	10.9	598	10.4	696 m		$\delta_{\text{OCC}}(22)+\delta_{\text{OCN}}(38)$
31	A	736	4.5	636	36.9	636	25.7	731 m		$\nu_{\text{CC}}(18)+\Gamma_{\text{OCC}}(14)+\Gamma_{\text{HNCC}}(12)$
32	A	745	0.0002	63	1.8	639	13.5			$\nu_{\text{CC}}(18)+\Gamma_{\text{OCC}}(15)+\Gamma_{\text{HNCC}}(11)+\Gamma_{\text{HNCO}}(22)$
33	A	785	82.5	756	8.7	757	6.1			$\nu_{\text{CC}}(14)+\Gamma_{\text{HNCC}}(10)+\Gamma_{\text{HHNC}}(12)$
34	A	785	85.9	758	7.1	758	12.2			$\nu_{\text{CC}}(14)+\Gamma_{\text{HNCC}}(13)+\Gamma_{\text{HHNC}}(11)$
35	A	821	0.1	784	93.9	783	90.6			$\nu_{\text{CC}}(24)+\nu_{\text{NC}}(12)$
36	A	821	2.1	816	0.5	818	0.7	806 m	812 vs	$\nu_{\text{CC}}(24)+\nu_{\text{NC}}(13)$
37	A	845	0.03	818	2.4	818	0.7			$\nu_{\text{CC}}(53)+\nu_{\text{NC}}(12)$
38	A	871	0.2	834	57.8	833	55.2			$\nu_{\text{CC}}(48)$
39	A	872	9.7	867	5.2	869	2.9			$\Gamma_{\text{HHNC}}(26)+\Gamma_{\text{HNCO}}(41)+\Gamma_{\text{HOCC}}(12)$
40	A	892	132.5	869	7.8	870	9.7			$\Gamma_{\text{HNCO}}(10)$
41	A	899	16.5	899	15.4	898	8.3	892 m	900 vw	$\Gamma_{\text{HHNC}}(3)$
42	A	899	3.6	911	24.8	907	26.5			$\Gamma_{\text{HNCO}}(40)+\Gamma_{\text{HNCC}}(18)+\Gamma_{\text{HNCO}}^{\text{P}}(18)+\Gamma_{\text{HHNO}}^{\text{P}}(11)$
43	A	943	0.2	933	3.0	933	2.9	926 w	930 vw	$\nu_{\text{CC}}(60)$
44	A	943	7.7	935	1.7	936	1.5			$\nu_{\text{CC}}(59)$
45	A	955	1.2	954	0.9	955	0.9			$\nu_{\text{CC}}(19)+\nu_{\text{NC}}(28)$

Çizelge 8.12. (Devam) Nipicotamide (N) molekülünün dimerleri için hesaplanan titreşim frekansları (cm^{-1}) değerleri
(Hesaplanan frekanslar ölçekleme çarpanı ile çarpılmamıştır)

46	A	955	2.5	968	7.9	968	7.8	949 w		$V_{CC}(20)+V_{NC}(27)$
47	A	984	1.9	982	1.2	981	2.0			$V_{NC}(11)$
48	A	984	0.3	983	3.4	983	1.3	981 vw	966 vw	$V_{NC}(10)$
49	A	1048	7.1	1042	5.3	1044	3.6			$V_{CC}(25)$
50	A	1048	0.4	1048	5.6	1046	4.2	1028 w	1037 vw	$V_{CC}(25)$
51	A	1071	14.4	1072	3.9	1072	3.5	1062 m	1065 vw	$V_{CC}(13)$
52	A	1071	0.6	1080	11.6	1079	9.9			$V_{CC}(13)$
53	A	1094	1.6	1092	1.1	1092	0.2	1084 w	1091 w	$V_{CC}(56)$
54	A	1095	0.1	1094	0.2	1099	0.2			$V_{CC}(56)$
55	A	1133	3.5	1104	4.9	1100	15.6			$V_{OC}(13)+V_{NC}(19)+\delta_{NHC}(47)$
56	A	1138	0.03	1108	9.3	1105	3.1	1137 w	1140 vw	$V_{OC}(12)+V_{NC}(22)+\delta_{NHC}(43)$
57	A	1152	33.2	1147	14.6	1152	15.8	1153 m	1154 w	$V_{NC}(65)$
58	A	1152	3.9	1156	15.9	1156	14.1			$V_{NC}(64)$
59	A	1177	1.2	1174	3.3	1174	1.8	1175 vw	1170 w	$\delta_{NHC}(4)$
60	A	1177	1.7	1175	0.4	1175	0.7			$\delta_{NHC}(4)$
61	A	1189	26.4	1188	10.1	1189	13.5			$\delta_{NHC}(10)$
62	A	1189	4.5	1191	17.9	1190	17.6	1202 m	1213 w	$\delta_{NHC}(10)$
63	A	1238	10.6	1237	14.9	1237	8.6	1249 m	1267 m	$\delta_{HCC}(20)$
64	A	1238	1.8	1240	23.1	1238	25.6			$\delta_{HCC}(20)$
65	A	1284	72.9	1269	69.2	1270	60.3			$\Gamma_{HNCC}(18)$
66	A	1286	1.9	1272	73.4	1273	69.1	1279 m	1286 vw	$\Gamma_{HNCC}(18)$
67	A	1309	4.9	1305	2.7	1304	4.7			$\delta_{HCC}(42)$
68	A	1309	2.3	1310	3.4	1308	3.4			$\delta_{HCC}(43)$
69	A	1322	23.9	1317	13.9	1317	10.4	1320 m	1315 m	$\delta_{HCN}(16)$

Çizelge 8.12. (Devam) Nipicotamide (N) molekülünün dimerleri için hesaplanan titreşim frekansları (cm^{-1}) değerleri
(Hesaplanan frekanslar ölçekleme çarpanı ile çarpılmamıştır)

70	A	1323	0.4	1319	1.8	1319	5.6			$\bar{\delta}_{\text{HCN}}(16)$
71	A	1350	0.9	1348	1.5	1346	4.9	1355 w	1331 m	$\bar{\delta}_{\text{HCC}}(20)$
72	A	1350	0.2	1350	1.5	1349	1.8			$\bar{\delta}_{\text{HCC}}(15)$
73	A	1370	11.8	1368	12.1	1368	3.5			$\bar{\delta}_{\text{HCC}}(17)$
74	A	1370	8.4	1368	18.1	1369	15.3	1379 m		$\bar{\delta}_{\text{HCC}}(16)$
75	A	1393	19.1	1382	23.2	1379	40.9			$\nu_{\text{NC}}(10)+\bar{\delta}_{\text{HCC}}(17)$
76	A	1395	1.9	1383	18.9	1385	13.2			$\bar{\delta}_{\text{HCC}}(25)+\Gamma_{\text{HHCC}}(10)$
77	A	1395	12.6	1393	2.3	1393	1.7	1414 vs		$\bar{\delta}_{\text{HCC}}(34)+\Gamma_{\text{HHCC}}(14)$
78	A	1395	0.9	1394	5.7	1394	7.4			$\bar{\delta}_{\text{HCC}}(18)+\Gamma_{\text{HHCC}}(10)$
79	A	1441	36.5	1421	92.6	1427	56.5	1440 m	1439 m	$\nu_{\text{NC}}(17)$
80	A	1442	7.8	1429	92.1	1427	103.7			$\bar{\delta}_{\text{HCC}}(8)$
81	A	1452	284.2	1448	3.5	1442	21.7	1451 s	1453 s	$\bar{\delta}_{\text{HCC}}(4)$
82	A	1463	0.2	1448	32.7	1447	28.4			$\nu_{\text{CC}}(14)+\nu_{\text{NC}}(23)$
83	A	1499	5.6	1498	1.9	1499	1.9			$\bar{\delta}_{\text{HCN}}(42)+\Gamma_{\text{HHNC}}(10)$
84	A	1499	0.7	1509	4.2	1519	4.2			$\bar{\delta}_{\text{HCN}}(22)+\Gamma_{\text{HHNC}}(10)$
85	A	1499	5.3	1510	4.2	1510	4.6			$\bar{\delta}_{\text{HHC}}(22)+\Gamma_{\text{HHCC}}(30)$
86	A	1512	2.5	1522	4.2	1521	3.9			$\bar{\delta}_{\text{HHC}}(22)+\Gamma_{\text{HHCC}}(29)$
87	A	1523	4.3	1523	5.5	1522	6.7			$\bar{\delta}_{\text{HHC}}(26)+\Gamma_{\text{HHCC}}(26)+\Gamma_{\text{HCCC}}(23)$
88	A	1523	4.9	1525	2.1	1524	0.4			$\bar{\delta}_{\text{HHC}}(26)+\Gamma_{\text{HHCC}}(26)+\Gamma_{\text{HCCC}}(23)$
89	A	1528	0.4	1530	0.5	1529	0.5			$\bar{\delta}_{\text{HHC}}(26)$
90	A	1528	2.2	1536	3.5	1537	3.1			$\bar{\delta}_{\text{HHC}}(26)$
91	A	1542	5.8	15339	6.4	1540	2.6	1564 m	1602 vw	$\bar{\delta}_{\text{HHC}}(29)+\Gamma_{\text{HHCC}}(15)+\Gamma_{\text{HCCC}}(12)$
92	A	1542	1.6	1544	3.6	1542	7.7			$\bar{\delta}_{\text{HHC}}(29)+\Gamma_{\text{HHCC}}(14)+\Gamma_{\text{HCCC}}(13)$
93	A	1669	0.01	1641	127.4	1640	119.6	1634 s	1636 sh	$\nu_{\text{OC}}(60)+\bar{\delta}_{\text{HNC}}(11)+\bar{\delta}_{\text{HHN}}(15)$

Çizelge 8.12. (Devam) Nipicotamide (N) molekülünün dimerleri için hesaplanan titreşim frekansları (cm^{-1}) değerleri
(Hesaplanan frekanslar ölçekleme çarpanı ile çarpılmamıştır)

94	A	1684	76.7	1643	105.3	1645	114.4	1659 sh	1665 vw	$\nu_{\text{OC}}(30)+\delta_{\text{HNC}}(21)+\delta_{\text{HHN}}(42)$
95	A	1752	0.03	1780	246.3	1779	348.6			$\nu_{\text{OC}}(42)+\nu_{\text{NC}}(13)+\delta_{\text{HNC}}(13)+\delta_{\text{HHN}}(22)$
96	A	1767	570.6	1785	393.9	1792	256.8			$\nu_{\text{OC}}(15)+\delta_{\text{HNC}}(19)+\delta_{\text{HHN}}(41)$
97	A	2924	77.0	2908	79.8	2906	79.2	2828 m	2834 vs	$\nu_{\text{HC}}(99)$
98	A	2924	82.8	2966	53.4	2936	69.5	2940 m	2929 sp	$\nu_{\text{HC}}(99)$
99	A	2968	41.4	2972	78.5	2950	72.7	2957 w	2962 s	$\nu_{\text{HC}}(96)$
100	A	2968	49.2	2984	27.9	2977	40.1			$\nu_{\text{HC}}(96)$
101	A	3042	0.1	3034	20.2	3037	15.0	2991 sh	3008 vw	$\nu_{\text{HC}}(92)$
102	A	3042	19.9	3037	30.2	3038	33.2			$\nu_{\text{HC}}(92)$
103	A	3044	10.9	3038	20.0	3039	18.7			$\nu_{\text{HC}}(96)$
104	A	3044	50.8	3041	26.7	3044	27.5			$\nu_{\text{HC}}(96)$
105	A	3049	3.8	3042	32.9	3047	40.9			$\nu_{\text{HC}}(94)$
106	A	3049	57.5	3049	36.9	3048	25.9			$\nu_{\text{HC}}(94)$
107	A	3075	43.4	3070	71.7	3070	69.8	3080 m	3070 vw	$\nu_{\text{HC}}(89)$
108	A	3075	63.8	3072	47.6	3075	50.9			$\nu_{\text{HC}}(89)$
109	A	3079	118.0	3075	29.2	3075	54.1			$\nu_{\text{HC}}(92)$
110	A	3079	1.1	3077	44.2	3078	10.3			$\nu_{\text{HC}}(92)$
111	A	3083	4.5	3081	52.2	3082	50.3			$\nu_{\text{HC}}(96)$
112	A	3083	34.6	3086	19.5	3085	22.6			$\nu_{\text{HC}}(96)$
113	A	3096	7.7	3088	67.9	3094	58.8			$\nu_{\text{HC}}(96)$
114	A	3096	98.8	3099	56.8	3097	52.3			$\nu_{\text{HC}}(96)$
115	A	3291	0.01	3496	1.4	3499	1.7	3166 m	3161 vw	$\nu_{\text{HN}}(98)$
116	A	3337	2191	3506	89.9	3506	112.8	3264 m	3282 vw	$\nu_{\text{HN}}(96)$
117	A	3499	1.6	3590	35.2	3588	29.2	3302 m	3303 w	$\nu_{\text{HN}}(98)$

Çizelge 8.12. (Devam) Nipecotamide (N) molekülünün dimerleri için hesaplanan titreşim frekansları (cm^{-1}) değerleri
(Hesaplanan frekanslar ölçekleme çarpanı ile çarpılmamıştır)

118	A	3499	1.7	3592	38.5	3592	38.9	3302 m	3303 w	$\nu_{\text{HN}}(98)$
119	A	3672	0.002	3721	25.6	3718	24.1			$\nu_{\text{HN}}(97)$
120	A	3673	136.5	3723	29.2	3722	30.3			$\nu_{\text{HN}}(97)$

I_{inf} .: İnfrared şiddeti, R_a .: Raman şiddeti

vs = çok kuvvetli, s = kuvvetli, m = orta, w = zayıf, vw = çok zayıf, sh = omuz, sp = yarılma

v: gerilme, δ : bükülme, Γ : burulma

8.2.4. Nipecotamide molekülünün bileşikleri

Nipecotamide molekülünün $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, ZnI_2 olmak üzere 3 tane metal halojen bileşiği elde edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin C, H, N analizleri TÜBİTAK'ta GmbH varioMICRO CHNS model elementel analiz cihazı kullanılarak yapıldı. Sonuçlar çizelge 8.13 'de verilmiştir Kimyasal analiz sonuçları ile örneklerin bileşik formülleri belirlenmiştir. n deneysel analiz sonucunda 2 olarak bulunmuştur yani $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, ZnI_2 metal tuzları ile 2 tane ligand molekülü bağlanmıştır.

Çizelge 8.13. MX_2L_2 [M=Zn ; X=Cl ; L=(C₆H₁₂N₂O)₂] bileşiği için ölçülen ve teorik C, H, N miktarları

BİLEŞİK	C (%)	H (%)	N (%)
	Analiz-Hesaplanan	Analiz-Hesaplanan	Analiz-Hesaplanan
$ZnBr_2 L_2$	29.88-29.9	4.88-4.97	11.25-11.60
$ZnI_2 L_2$	24.07-25.0	4.02-4.20	9.1-9.73

Serbest ligandın ve elde edilen bileşiklerin infrared spektrumları kaydedildi. Şekil 8.15, 8.16, 8.17, 8.18' da verilen bu spektrumlar Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü'nde bulunan 4000-400 cm^{-1} aralığındaki polystyrene bantlarla kalibre edilmiş Mattson 1000 FT-IR spektrometre ile çekilmiştir. Örnek diskleri KBr içinde hazırlanmıştır. Spektrumlar incelenip nipecotamide molekülüne ait titreşim frekans ve kipleri gözlenmiş, her bileşiğin titreşim frekans değerleri, serbest ligandın titreşim frekans değerleriyle karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmalar tablo halinde çizelge 8.13' de verilmiştir.

Bu tabloda; oluşan bileşiklerin titreşim frekans değerlerinin serbest ligandın deneysel titreşim frekans değerlerine göre kaydığı gözlenmiştir. Örneğin serbest nipecotamide molekülünün amit ucu ile ilgili önemli titreşimleri sırasıyla 696 cm^{-1} (m), 892 cm^{-1} (w), 1634 cm^{-1} (vs), 3302 cm^{-1} (m)'dir. Bu titreşim frekanslarından 696 cm^{-1} (m); Cl, Br, I için sırasıyla 654 cm^{-1} (w), 652 cm^{-1} (m), 696 cm^{-1} (m)'de gözlenmiştir. 892 cm^{-1} (w); sırasıyla 864 cm^{-1} (vw), 862 vw cm^{-1} (w) ve 899 cm^{-1} (w)'e kaymıştır. 1634 cm^{-1} (vs); sırasıyla 1621

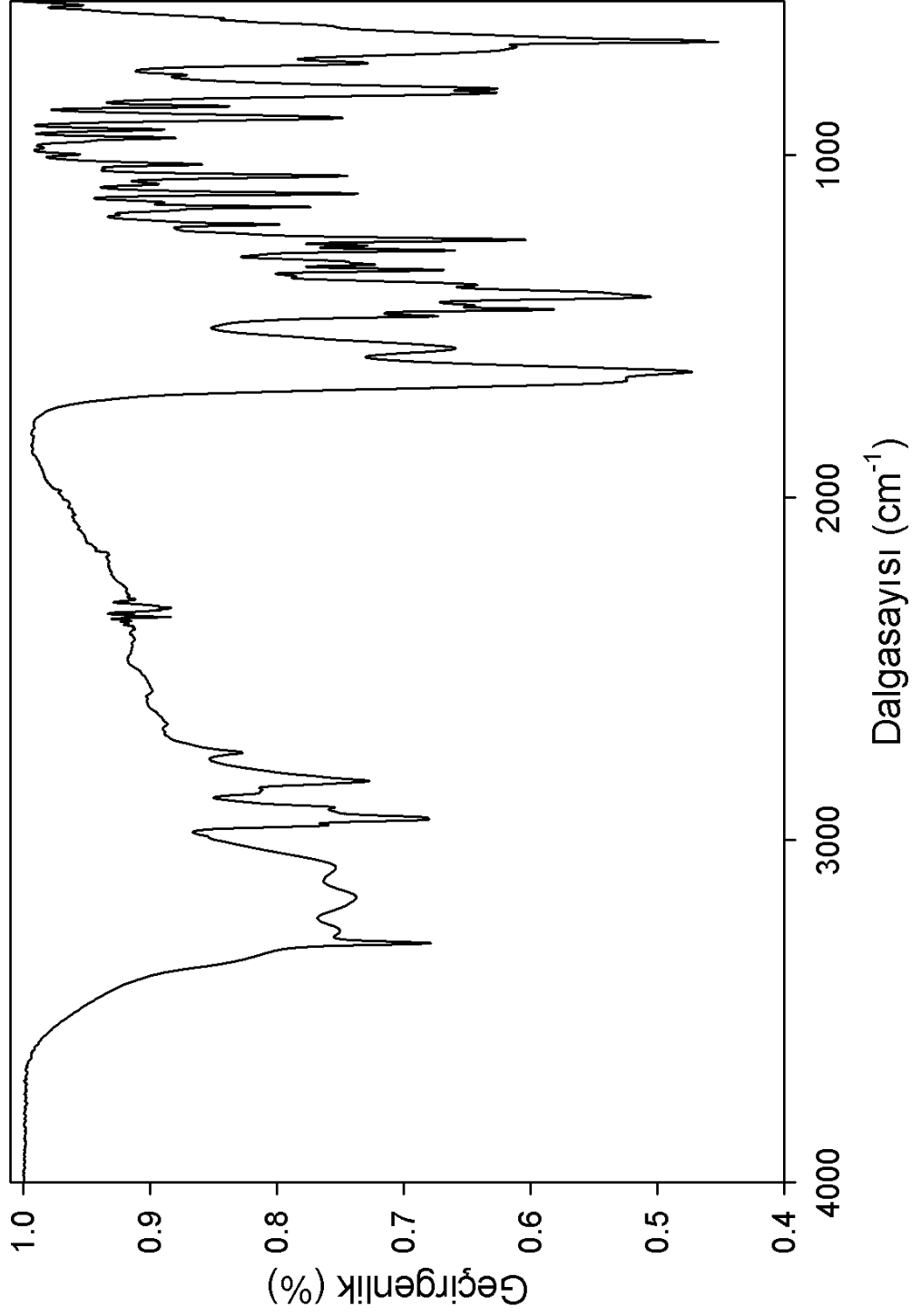
cm^{-1} (w), 1616 cm^{-1} (m) ve 1605 cm^{-1} (m) dalgasayılarında gözlenmiştir. Ayrıca serbest ligandın 3302 cm^{-1} (m)'de gözlenen N-H gerilme titreşimi Cl, Br, I bileşiklerinde 3327 cm^{-1} (sp), 3326 cm^{-1} (sp) ve 3337 cm^{-1} (w)'e kaymıştır. Bunlara ek olarak görece fazla kayma gösteren başka titreşimler de vardır. 926 cm^{-1} (vw); sırasıyla 939 cm^{-1} (w), 939 cm^{-1} (m) ve 926 cm^{-1} (vw)'e kaymıştır. 1265 cm^{-1} (w); sırasıyla 1250 cm^{-1} (vw), 1248 cm^{-1} (vw) ve 1252 cm^{-1} (w)'e kaymıştır. 2828 cm^{-1} (w)'de gözlenen C-H gerilme titreşimi Cl, Br, I bileşiklerinde 2866 cm^{-1} (vw), 2866 cm^{-1} (vw) ve 2854 cm^{-1} (vw)'e kaymıştır.

Benzer yapıları metalin farklı halojenli bileşiklerini incelendiğinde halojene bağlı kaymanın $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ sırasına doğru olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla Cl'un Br ve I'a göre daha kuvvetli bağ yaptığını yani daha kuvvetli bir ligand olduğunu söylemek mümkündür. Bileşiklerimizde ligand molekülüne ait titreşim frekanslarının serbest ligand molekülünün titreşim frekanslarına göre kayması nipecotamide molekülünün bileşiklerde serbest halde olmayıp doğrudan metale bağlı olduğunu göstermektedir ayrıca çevresel farklılıklardan dolayı bu kaymaların $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ sırasına uyması beklenemez [52].

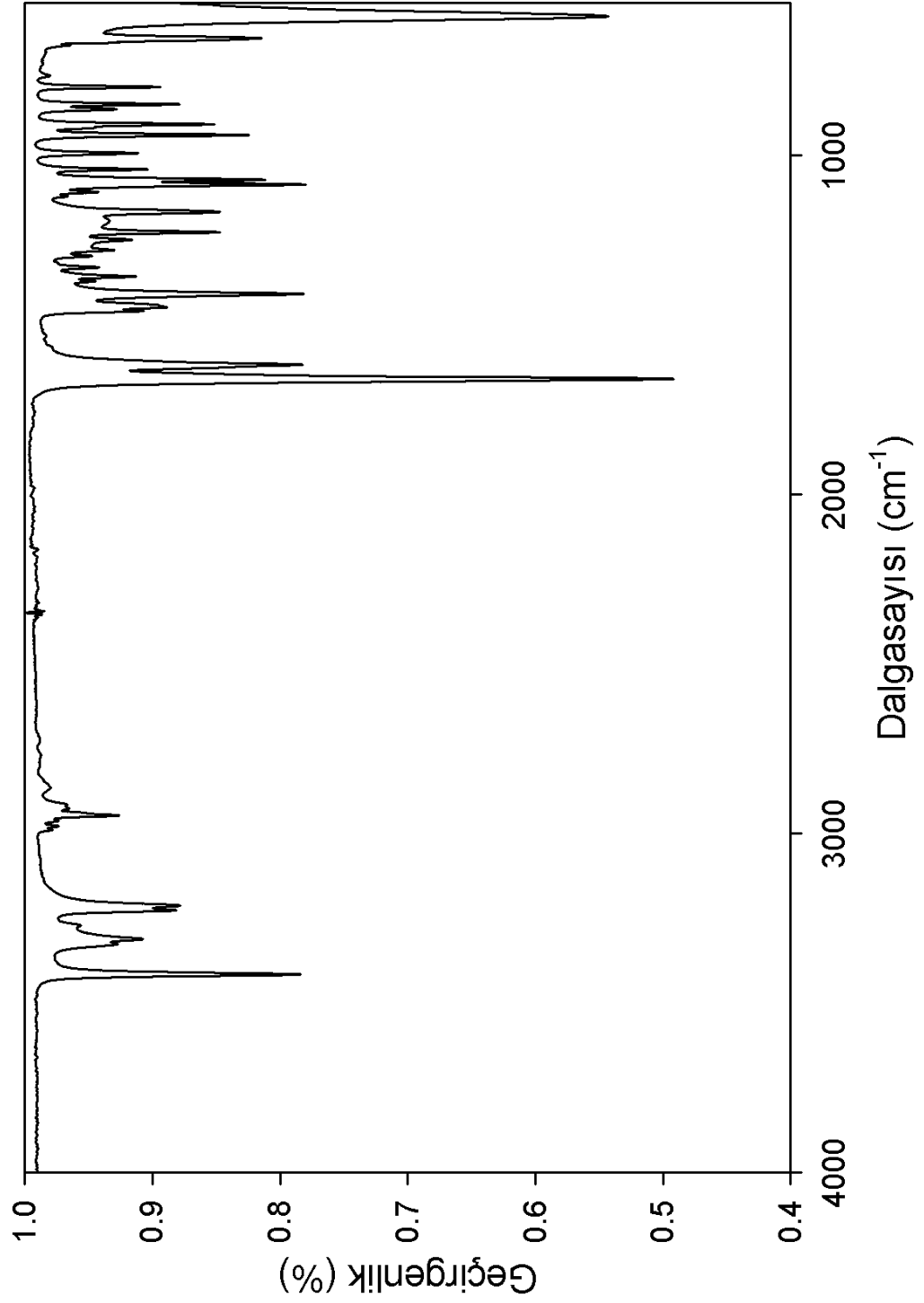
Çizelge 8.14. Nipicotamide molekülünün ZnX_2L_2 ($X=Cl, Br, I$) metal halojen bileşiklerinin titreşim frekansları (cm^{-1})

Serbest ligand	$ZnCl_2L_2$	$ZnBr_2L_2$	ZnI_2L_2	TED (%) *
561 vw	590 vs	559 vs	566 vs	$\delta_{NOC}(30)+v_{CC}(11)$
		592 sh	606 sh	
		626 vw		
668 vs				$v_{CC}(18)+\delta_{NCC}(13)+\Gamma_{NHCC}(10)$
696 m	654 w	652 m	696 m	$\Gamma_{NHCC}(34)+v_{CC}(19)$
	729 vw	729 vw	743 vw	
	766 vw	760 vw		
806 m	799 vw	797 w	799 vw	$v_{CC}(20)+\Gamma_{NHCO}(15)+v_{NC}(12)$
		823 vw	814 vw	
	852 vw	847 w	866 vw	
892 w	864 vw	862 vw	899 w	$v_{CC}(62)$
	908 w	909 w		
926 vw	939 w	939 m	926 vw	$\Gamma_{HHCN}(20)+\Gamma_{HHCC}(10)+\delta_{HCC}(10)$
981 vw	993 vw	993 vw	978 w	$\Gamma_{HHCN}(14)+v_{CC}(13)$
1028 vw	1042 vw	1040 w	1030 vw	$v_{CC}(27)+v_{NC}(14)$
1062 w	1073 w	1069 m	1042 w	$v_{CC}(33)+\delta_{HCC}(10)$
1084 vw	1086 w	1086 m	1090 vw	$v_{NC}(17)+\Gamma_{HNCC}(13)$
1113 w	1109 vw	1103 vw	1105 vw	$v_{NC}(17)+\delta_{HNC}(13)+v_{CC}(10)$
1137 vw	1121 vw	1120 vw	1133 w	$\delta_{HNC}(29)+v_{NC}(24)+v_{CC}(15)$
1153 w	1167 w	1165 w	1157 w	$\delta_{HNC}(23)$
	1194 vw		1178 vw	
1202 w	1227 w	1227 w		$\delta_{HCC}(31)+\delta_{HNC}(13)$
1265 w	1250 vw	1248 vw	1252 w	$\delta_{HNC}(20)+\Gamma_{HHCC}(20)+\delta_{HCC}(16)$
1279 m	1279 vw	1279 vw	1283 w	$\delta_{HCC}(20)+\delta_{HNC}(19)$
	1297 vw	1296 vw	1304 w	
1320 w	1317 vw	1316 vw	1316 sp	$\delta_{HCC}(35)$
1337 m	1331 vw	1329 vw	1339 vw	$\delta_{HCC}(22)+\delta_{HNC}(14)+\Gamma_{HHNC}(10)$
1354 m	1360 vw	1356 vw	1358 vw	$v_{NC}(25)+v_{CC}(10)+\delta_{HNC}(10)$
1379 m	1371 vw	1370 vw	1387 s	$\delta_{HCC}(22)+\Gamma_{HHCC}(16)$
1414 s	1408 w	1402 m	1437 m	$\delta_{HCC}(23)+\delta_{HNC}(18)+\Gamma_{HNCC}(12)$
	1448 vw	1447 w	1449 m	
	1458 vw	1458 vw	1466 sh	
1471 m	1489 vw		1480 sh	$\delta_{HNC}(49)+\Gamma_{HHNC}(15)$
1564 m	1559 vw		1555 w	$\delta_{HHC}(29)$
1634 vs	1621 w	1616 m	1605 m	$\delta_{HHN}(56)+\delta_{HNC}(32)$
1659 sh	1660 vs	1659 vs	1651 vs	$v_{OC}(75)$
			2730vw	
2828 w	2866 vw	2866 vw	2854 vw	$v_{HC}(98)$
	2915 vw	2913 vw		
	2927 vw	2926 vw		
2940 m	2947 vw	2947 vw	2927 vw	$v_{HC}(98)$
2957 m	2963 vw	2976 vw	2957 vw	$v_{HC}(96)$
2991 sh	2980 vw	2988 vw	2994 vw	$v_{HC}(95)$
3080 m	3213 w	3215 w	3004 vw	$v_{HC}(95)$
3166 w	3227 w	3272 vw	3274 vw	$v_{HN}(99)$
3264 m	3312 vw	3314 w	3294 w	$v_{HN}(100)$
3302 m	3327 sp	3326 sp	3337 w	$v_{HN}(100)$

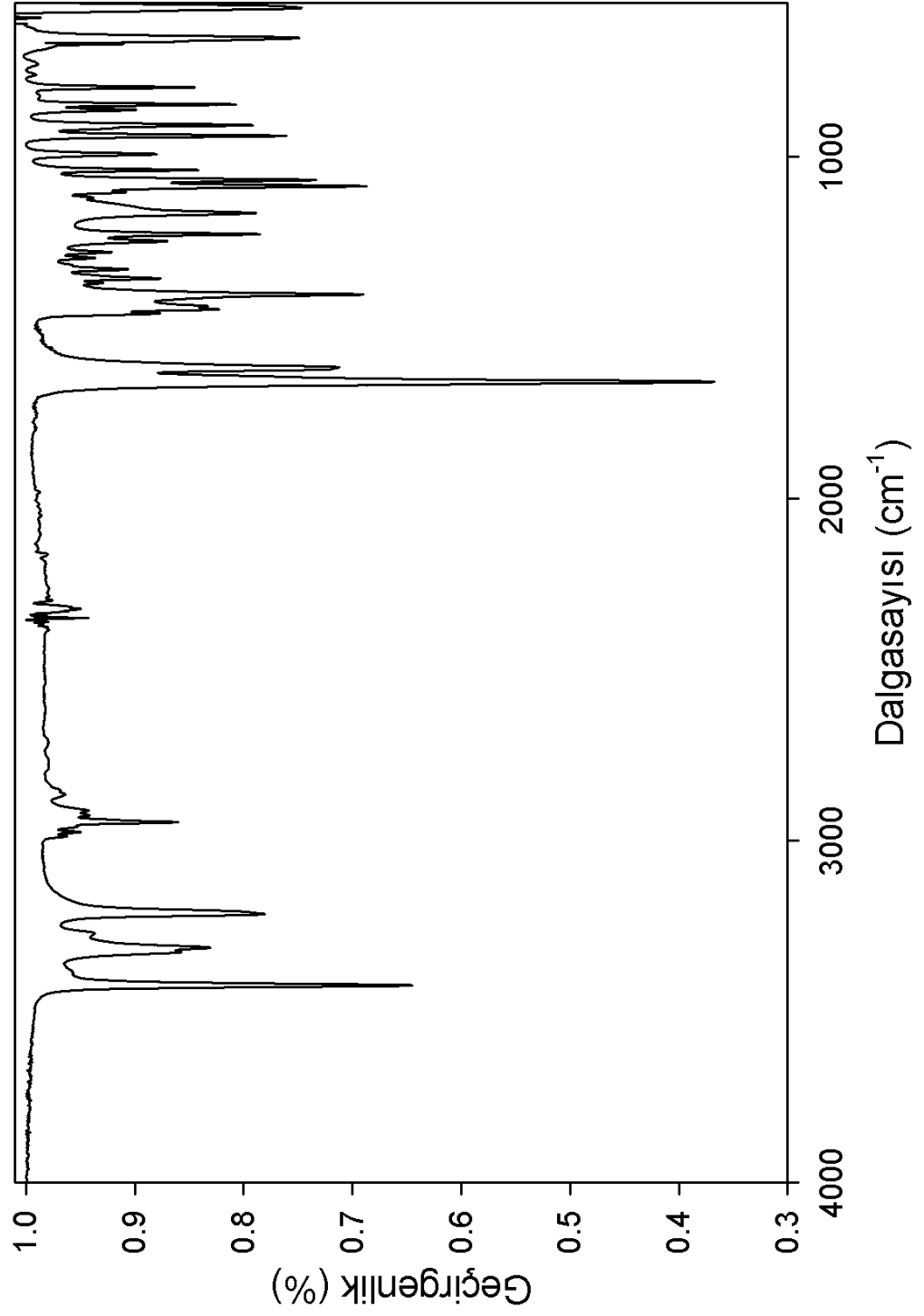
* TED (%) dağılımı serbest liganda aittir.



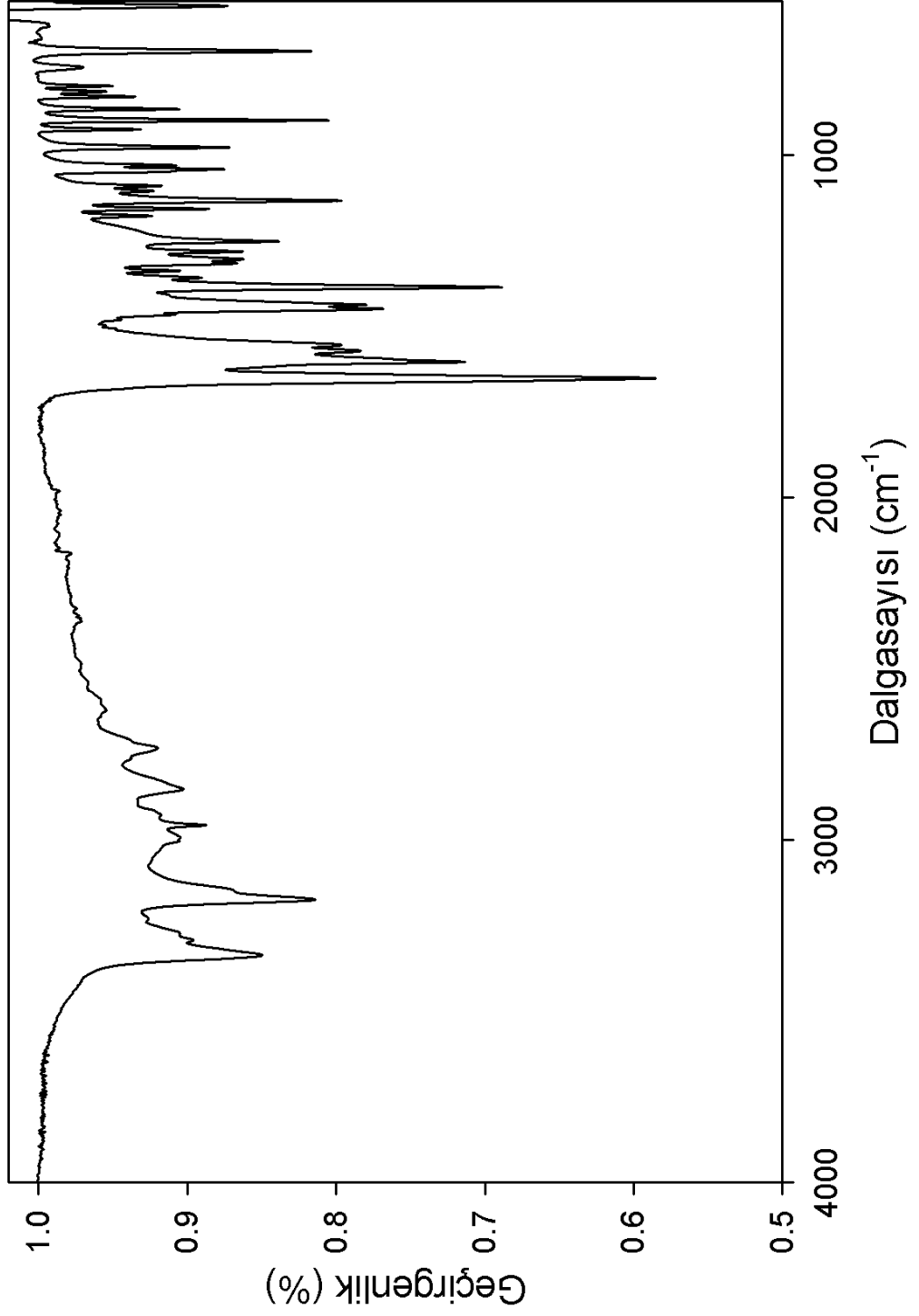
Şekil 8.15. Serbest nipecotamide molekülünün IR spektrumu



Şekil 8.16. $ZnCl_2(nipecotamide)_2$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 8.17. ZnBr₂(nipecotamide)₂ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 8.18. $ZnI_2(nipecotamide)_2$ kompleksinin IR spektrumu

9. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada tıp ve ilaç sektöründe gerek araştırma, gerekse tedavi uygulamalarında kullanılan nipecotic acid ve nipecotamide moleküllerinin oda sıcaklığındaki izomer ve tautomerlerinin teorik moleküler modelleme yöntemi yardımıyla belirlenmesi ve ardından elde edilen titreşimsel verilerin ışığında moleküllerin oda sıcaklığında kaydedilen deneysel IR ve Raman spektrumlarında gözlenen temel bantların doğru bir işaretlemesinin yapılması amaçlanmıştır. Bu çerçevede, nipecotic acid molekülü için DFT B3LYP metodu 6-31 G(d) baz seti; nipecotamide molekülü için ise DFT B3LYP metodu 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak moleküllerin geometrileri ve titreşim modları teorik olarak belirlenmiş ve işaretlemesi yapılmıştır. Serbest ligandların infrared spektrumları kaydedilmiş ve yapılan teorik hesaplarla karşılaştırılmıştır bunun sonucunda hesaplanan titreşimsel modların, deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Titreşimsel frekanslar için elde edilen TED dağılımları da kullanılarak ligandların tam bir titreşimsel işaretlemesi yapılmıştır. Optimize edilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları literatürde benzer moleküller için verilen deneysel değerlerle uyum içindedir.

Nipecotic acid molekülünün 6 izomer, 1 tautomer formu arasında yapılan enerji analizine göre en kararlı formun -440.47213961 Hartree enerji ile NA-1; nipecotamide molekülünün ise 4 izomer 2 tautomer formu arasında en kararlı formun -420.73878961 Hartree enerji ile N-1 formu olduğu saptanmıştır.

Nipecotic acid ve nipecotamide moleküllerinin katı halde kaydedilen IR spektrumlarında O-C gerilme bandının daha düşük dalga sayısına kaydığı gözlenmiştir. Bu kaymalar, nipecotic acid molekülünde karboksil grubu ile piperidine halkası arasında; nipecotamide molekülünde ise amit grubu ile piperidine halkası arasındaki molekül içi hidrojen bağı etkileşimlerinden kaynaklanır. Nipecotic acid molekülünün IR ve Raman spektrumlarında ν_{as} (COO^-) ve ν_s (COO^-) titreşimleriyle ilgili kuvvetli bantlar gözlenmiştir. Bu

bantlar nipecotic acid molekülündeki hidrojen bağı etkileşimlerinden kaynaklanır. Karboksilat (COO^-) grubunun soğurma bantları bölgesinde gözlenen karakteristik titreşimler ve O-H gerilme bandının olmaması sebebiyle katı fazdaki serbest nipecotic acid molekülünün zwitterionic formda olduğu yorumu yapıldı.

Nipecotic acid molekülü, piperidine molekülünün karboksilik asit, nipecotamide molekülü ise piperidine molekülünün amit bağı türevidir. Piperidine halkasında N-H gerilme titreşimi gaz fazında 3364 cm^{-1} , sıvı fazında 3340 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Nipecotic acid molekülünde 3499 cm^{-1} 'de hesaplanan bu titreşimi IR'de gözlenmemiştir, nipecotamide molekülü için kaydedilen FT-IR spektrumunda ise 3166 cm^{-1} , 3264 cm^{-1} ve 3302 cm^{-1} 'de üç adet N-H gerilme titreşimi gözlenmiştir. Piperidine molekülünün halka gerilme titreşimi Güllüoğlu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada gözlenmemiştir; bu mod nipecotic acid için yapılan çalışmada 857 cm^{-1} (IR), 858 cm^{-1} (Ra)'da gözlenmiş ve C-C gerilmesi olarak işaretlenmiş olmasına karşın nipecotamide molekülü için gözlenmemiştir. Ayrıca piperidine molekülünün halka nefes titreşimi gaz fazında 827 cm^{-1} , sıvı fazında 823 cm^{-1} olarak gözlenmiş; bizim çalışmamızda ise nipecotic acid molekülünün $\nu_{\text{CC}} + \nu_{\text{NC}}$ titreşimi 808 cm^{-1} (IR ve Ra)'da kaydedilmiştir, nipecotamide molekülü için ise 837 cm^{-1} 'de hesaplanmış fakat gözlenmemiştir. 1036 cm^{-1} (gaz), 1035 cm^{-1} (sıvı)'da gözleendiği rapor edilmiş olan halka deformasyonu titreşimi, nipecotic acid için 1042 cm^{-1} (IR), 1041 cm^{-1} (Ra)'da gözlenmiştir, nipecotamide için 1028 cm^{-1} (IR), 1037 cm^{-1} (Ra)'da gözlenmiştir. Piperidine halkasının C-H gerilme titreşimleri sıvı fazda 2, gaz fazında 5 adet gözlenebilmiş iken nipecotic acid ligandının fonksiyonel grup bölgesinde ($4000-1800 \text{ cm}^{-1}$) beklenen bütün C-H gerilme titreşimleri gözlenmiştir, nipecotamide ligandında ise beklenen 9 C-H gerilme titreşiminden 5 tanesi saptanabilmiştir.

Moleküllerin üç farklı dimer formu için enerji analizi yapılmış ve buna göre nipecotic acid molekülünün en kararlı dimer formunun -880.97040206

Hartree enerji ile NA-D1; nipecotamide molekülünün en kararlı dimer formunun -841.23122635 Hartree enerji ile N-D1 olduğu tespit edilmiştir. Dimer formların titreşimsel frekanslarının hesabı sonucunda kuvvetli çift pikler olarak elde edilen titreşim modları, deneysel spektrumlarda kuvvetli tek pikler olarak gözlenmiştir. Dolayısıyla deneysel örneklerin içinde dimer formların bulunmadığı sonucuna varılmıştır.

Ligandların 3'er tane metal(II) halojenürlü bileşikler hazırlanıp kırmızı-altı spektrumları kaydedilmiştir. Bileşikler $MX_2 L_2$ (M=Zn; X=Cl, Br, I; L=nipecotic acid/nipecotamide) genel formülü ile verilmiştir. Bileşiklerin infrared spektrumları incelendiğinde titreşim kip frekanslarında serbest ligand frekanslarına göre kaymalar olduğu gözlenmiştir. Bileşiklerimizde ligand molekülüne ait titreşim frekanslarının serbest ligand molekülünün titreşim frekanslarına göre kayması nipecotic acid/nipecotamide molekülünün bileşiklerde serbest halde olmayıp doğrudan metale bağlı olduğunu göstermektedir. Bu tür kaymalar molekülün iç titreşimleri ile metal-ligand bağının titreşimleri arasındaki mekanik çiftlenme ile açıklanabilir. Elde edilen bileşiklerin IR spektrumlarının benzer band yapısı göstermesi sebebiyle bu bileşiklerin benzer yapıda oldukları sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

1. Wang, H., Anwar A.H., Wedlund J.P., "Nipecotic Acid: Systemic Availability and Brain Delivery After Nasal Administration of Nipecotic Acid and n-Butyl Nipecotate to Rats", ***Pharmaceutical Research***, Vol. 22, No. 4, April (2005).
2. Crawford P., Meinardi H., "Tiagabine: Efficacy and Safety in Adjunctive Treatment of Partial Seizures", ***Epilepsia***, Volume 42 Issue 4, Pages 531 – 538 (2001).
3. Pellock J.M., "Tiagabine (gabitril) experience in children", ***Epilepsia***, 42 Suppl 3:49-51 (2001).
4. Brennan T.J., Haywood J.R., "GABAergic inhibition of hypertonic saline-induced vasopressin-dependent hypertension", ***J. Pharmacol Exp. Ther.*** Jun; 233(3):663-71 (1985)
5. Narasegowda R.S., Yathirajan H.S., Bolte M., "Nipecotic acid hydrochloride", ***Acta Crystallographica***, E61, 763-764 (2005).
6. Han G.Z., Bannerman D., Hanka R.K., Dillingham E.O., Lawrence W.H. Gollamudi R., "Antiplatelet effects of R,S-(meso)-alpha, alpha'-bis[3-(N,N- diethylcarbamoyl)piperidino]-p-xylene ex vivo in the dog and in vivo in the mouse", ***General Pharmacology*** 4, 617-621 (1997).
7. Lawrence, W. H.; Howell, R. D.; Gollamudi, R., "Antiplatelet activity of nipecotamides in experimental thrombosis in mice", ***J. Pharm.Sci.***, 83, 222 (1994).
8. Suzuki H, Sunada H., "Mechanistic studies on hydrotropic solubilization of nifedipine in nicotinamide solution", ***Chem. Pharm. Bull.*** (Tokyo), Jan;46(1):125-30 (1998).
9. Rasool A.A., Hussain A.A., Dittert L.W., "Solubility enhancement of water-insoluble drugs in the presence of nicotinamide and related compounds", ***Journal of Pharm. Sci.***, 80, 387-393 (1991).
10. Handa R.K., Dillingham E.O., Gollamudi R., "Antithrombotic increases cyclic amp levels and inhibits protein phosphorylation in human platelets", ***Life Sciences***, 10, 983-988 (1995).
11. Bartoszak-Adamska E., Dega-Szafran Z., Krociak M., Jaskolski M., Szafran M., "Hydrogen bonds in 1:1 complex of piperidine-3-carboxylic acid with salicylic acid", ***Journal of Molecular Structure***, 920, 68-74 (2009).

12. Abraham R.J., Aboitiz N., Merrett J., Sherborne B., Whitcombe I., "Conformational analysis. Part 34. An NMR investigation of the conformational equilibrium and intramolecular hydrogen bonding nipecotic acid derivatives", *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2382-2392 (2000).
13. Kuştan, F., "Bazı Metal (II) 2,2' Bikinolin Bileşiklerinin Infrared Spektroskopisi Yöntemi İle İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 3 (2004).
14. Bransden, B.H., Joachain, C.J., "Physics of Atom Molecules", **Longman**, London, 386-387, 505 (1983).
15. Banwell, C.N., "Fundamentals of Molecular Spectroscopy 3rd ed." **Mc Graw Hill**, London, 72: 124-128 (1983).
16. Whiffen, D.H., "Spectroscopy 2nd ed.", **Longman**, London, 86 (1971).
17. Turnell, G., "Infrared and Raman Spectra of Crystals", **Academic Press**, New York, 75 (1972).
18. Kurt, M., "Bazı Metal (II) Benzimidazol Bileşiklerinin Yapılarının Kırmızı-Altı Spektroskopisi Yöntemi İle Araştırılması ve 1, -bis (4 Pyridyl) Ethan Molekülünün Titreşim Spektrumunun Teorik Olarak İncelenmesi", Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 4-12 (2003).
19. Destexhe, A., Smets, J., Adamowicz, L., Maes, G., "Matrix Isolation FT-IR Studies and ab Initio Calculations of Hydrogen-Bonded Complexes of Molecules Modeling Cytosine or Isocytosine Tautomers. 1. Pyridine and Pyrimidine Complexes with H₂O in Ar Matrices", *Journal of Physical Chemistry*, 15(06): 98 (1994).
20. Szymanski H.A., Keiser, W.E., Alpert, N.L., "IR Theory and Practice of IR Spectroscopy", **Plenum Pres**, New York, 52 (1970).
21. Wilson, E.B., Decius, J.C., Cross, C.P., "Molecular Vibrations", **Mc Graw Hill**, New York, 388 (1995)
22. Borrow, G.M., " Molecular Spectroscopy", **Mc Graw-Hill**, Tokyo, 172 (1982).
23. Yasa, D., "Bazı Metal (II) Halojenür Kinazolin Bileşiklerinin Titreşimsel Spektroskopi İle İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 13 (2004).
24. Bardakçı, C., "Bazı Metal (II) Phthalazine Tetrasiyanonikel Bileşiklerinin Titreşimsel Spektroskopisi İle İncelenmesi", **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 4 (2001).

25. Nakamoto, K., "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds 4th ed.", **Wiley**, New York, 4 (1986).
26. Yılmaz, C., "Bazı Metal (II) Benzimidazol Tetrasiyanonik Bileşiklerinin Titreşimsel Spektroskopi İle İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 13-19 (1999).
27. Bahat, M., "Kinazolin Molekülünün Kuvvet Alanının DFT B3LYP / 6-31G* Tabanlı SQM Metodu ile Hesabı ve Bazı Hofmann Tipi Komplekslerin Titreşimsel Spektroskopi ile incelenmesi", Doktora tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 9, 10, 78 (2000).
28. Ayaslan, M., "Bazı Metal (II) Phthalazine Bileşiklerinin infrared Spektroskopi Yöntemiyle Araştırılması ve Phthalazine Molekülünün titreşim Spektrumunun Teorik Olarak incelenmesi", Yüksek lisans tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 27 (2003).
29. Jensen, F., "Introduction to Computational Chemistry", **John Wiley & Sons**, New York, 440-462 (1999).
30. Pulay P., "Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules", **Molecular Physics**, 17, 197 (1969).
31. Leach, A.R., "Molecular Modelling: Principles and Applications", **Prentice Hall**, Harlow, 88-92 (2001).
32. Foresman, J.B., "Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods", **Gaussian Inc.**, Pittsburgh, 39-43 (1996).
33. Pulay P., Meyer W., "Comparison of the ab initio force constant of ethane, ethylene and acetylene", **Molecular Physics**, 27(2): 473-490 (1974).
34. Botschvina P., Bleicher W., "Quantum chemical calculations of formyl radicals", **Molecular Physics**, 30(4): 1029-1036 (1975).
35. Blom C. E., Altona C., "Geometry of the substituted cyclohexane ring : X-ray structure determinations and empirical valance-force calculations", **Molecular Physics**, 31(5): 1377-1391 (1976).
36. Rauhut G., Pulay P., "Transferable scaling factors for density functional derived vibrational force fields", **Journal of Physical Chemistry**, 99(10): 3094 (1995).
37. Fressenden R.J., Fressenden J.S., "Organic Chemistry", **University of Montana**, 627-637 (1993).

38. Uyar T., "Organic Kimya Temel Kavramlar", **Gazi Üniversitesi**, Ankara, 144-152 (1981).
39. Scheiner, S., "Fundamental Features of Hydrogen Bonds", in Pauling's Legacy-Modern Modelling of the Chemical Bond, Theoretical and Computational Chemistry, 6: Eds. Z.B. Maksic, W.J. Orville-Thomas, **Elsevier**, Amsterdam, 571-591, (1999).
40. Colthup, N.B., Daly, L.H., Wiberley, S.E., "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", **Academic Press**, New York, 20-70 (1964).
41. Gaussian 03, Revision C.02, 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. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, 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, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, 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, and J. A. Pople, **Gaussian Inc.**, Wallingford CT, 10-15 (2004).
42. Firsch, A., Nielsen, A. B., Holder, A. L., "Gaussview Users Manual", **Gaussian Inc.**, Pitsburg (2000).
43. Pulay P., Baker J., Wolinski K., 2013 Green Acres Road Suite A Fayetteville Arkansas, 72703, USA.
44. Guo ZM., Zheng XZ., Thompson W., Dugdale M., Gollamudi R., "New carbamoylpiperidines as human platelet aggregation inhibitors", **Bioorganic&Medicinal Chemistry** 8, 1041-1058 (2000).
45. Jurkiewicz-herbich M., Slojkowska R., Skompska M., "Adsorption of nicotinamide and nipecotamide from aqueous-solutions at the mercury-electrode", **Journal of Electroanalytical Chemistry** 389, 191-196 (1995).
46. Güllüoğlu M.T., Erdoğan Y., Yurdakul Ş., "Molecular structure and vibrational spectra of piperidine and 4-methylpiperidine by density functional theory and ab initio Hartree-Fock calculations", **Journal of Molecular Structure**, 834-836, 540-547 (2007).

47. Inomata Y., Sasaki K., Umehara F., Howell F.S., "Syntheses and crystal structures of zinc (II) complexes with three kinds of piperidine carboxylic acids", *Inorganica Chimica Acta*, 313, 95-99 (2001).
48. Sokrates G., Infrared, Raman Characteristic Group Frequencies, Tables and Charts, Third Ed., *Willey*, Chichester, (2001).
49. Bellamy L.J., The Infrared Spectra of Complex Molecules, Vol. 2, *Chapman and Hall*, London, (1980).
50. Polat T.; Yurdakul Ş., "Structure and vibrational assignment of tautomerism of 4-hydroxyquinazoline in gaseous and aqueous phases", *J. Mol. Struct.*, 1001, 16-22 (2011).
51. Yurdakul Ş.; Tanrıbuyurdu S., "FT-IR, FT-Raman, vibrational assignments, and density functional studies of 1,2,4-triazole-3-carboxylic acid, and its tautomers, dimers", *Struct. Chem.*, DOI 10.1007/s11224-011-9868-y.
52. Yurdakul Ş.; Badoğlu S., "FT-IR spectra, vibrational assignments, and density functional calculations of imidazo[1,2-a]pyridine molecule and its Zn(II) halide complexes", *Struct. Chem.*, 20, 423-434 (2009).

ÖZGEÇMİŞ**Kişisel Bilgiler**

Soyadı, adı : YAŞAYAN, Nefise Çiğdem
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 23/02/1981 Kdz. Ereğli
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (312) 261 60 02
e-mail : ncy1981@hotmail.com

**Eğitim
Derece****Eğitim Birimi****Mezuniyet Tarihi**

Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/ Fizik Bölümü Gazi Üniversitesi/ Fizik Öğretmenliği	2005 2005
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Fizik Bölümü	2003
Lise	Ayrancı Lisesi	1998

**İş Deneyimi
Yıl****Yer****Görev**

2005-2008	TRT/Haber Dairesi Bşk.	Altyazı Operatörü
2008-	THY	Kabin Memuru

Yabancı Dil

İngilizce