

**1,3-BİS(4-PİPERİDYL)PROPANE MOLEKÜLÜ VE
1,3-BİS(4-PYRİDYL)PROPANE MOLEKÜLÜNÜN SERBEST VE
METAL (II) HALİDE KOMPLEKSLERİNİN
TEORİK VE DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ**

Yusuf ERDOĞDU

**DOKTORA TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AĞUSTOS 2008
ANKARA**

**1,3-BİS(4-PİPERİDYL)PROPANE MOLEKÜLÜ VE
1,3-BİS(4-PYRİDYL)PROPANE MOLEKÜLÜNÜN SERBEST VE
METAL (II) HALİDE KOMPLEKSLERİNİN
TEORİK VE DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ**

Yusuf ERDOĞDU

**DOKTORA TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AĞUSTOS 2008
ANKARA**

Yusuf ERDOĞDU tarafından hazırlanan 1,3-BİS(4-PİPERİDYL)PROPANE MOLEKÜLÜ VE 1,3-BİS(4-PYRİDYL)PROPANE MOLEKÜLÜNÜN SERBEST VE METAL (II) HALİDE KOMPLEKSLERİNİN TEORİK VE DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç Dr. M. Tahir GÜLLÜOĞLU
Tez Danışmanı, FİZİK Anabilim Dalı

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

Prof. Dr. Mehmet ZENGİN
Fizik, Ankara Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. M. Tahir GÜLLÜOĞLU
Fizik, Ahi Evran Üniversitesi

Prof. Dr. Şenay YURDAKUL
Fizik, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK
Fizik, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Mustafa KURT
Fizik, Ahi Evran Üniversitesi

Tarih: 07/08/2008

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

Prof. Dr. Nermin ERTAN
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 orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Yusuf ERDOĞDU

**1,3-BİS(4-PİPERİDYL)PROPANE MOLEKÜLÜ VE
1,3-BİS(4-PYRİDYL)PROPANE MOLEKÜLÜNÜN SERBEST VE
METAL (II) HALİDE KOMPLEKSLERİNİN
TEORİK VE DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ
(Doktora Tezi)**

Yusuf ERDOĞDU

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Ağustos 2008

ÖZET

Bu çalışmada, 1,3 bis(4-piperidil)propan, 1,3 bis(4-piridil)propan moleküllerinin titreşim frekansları ve geometrik parametreleri hesaplandı. Hesaplamalar Gaussian 03W ve GaussView programları kullanılarak HF ve DFT/ B3LYP, BLYP fonksiyonelleri, 6-311G(d,p) ve 6-31G(d) temel setler kullanılarak yapıldı. Hesaplanan titreşim frekansları ve geometrik parametreler deneysel değerler ile karşılaştırıldı.

M(1,3-bis(4-piridil)propan) X_2 (M: Hg ve Zn, X:Cl, Br ve I) ve Zn(4-asetilpiridin) $_2X_2$ (X:Cl, Br ve I) bileşikleri deneysel olarak elde edildi. Elde edilen bileşiklerin infrared spektrumları 400-4000 cm^{-1} bölgesinde ve Raman spektrumları 5-3500 cm^{-1} bölgesinde kaydedildi. Hazırlanan bu bileşiklerin C, N ve H elemental analiz sonuçları verildi. Serbest ligand molekülleri ile bileşik yapıdaki ligand molekülünün titreşim frekansları karşılaştırıldı. Bileşiklerin titreşim frekans değerlerinde serbest ligand frekanslarına göre kaymalar belirlendi. Bu kaymaların metale bağlı olarak değiştiği ve ligandın iç titreşimleri ile M-N bağı titreşimleri arasındaki mekanik çiftlenimden kaynaklandığı anlaşıldı.

M(1,3-bis(4-piridil)propan)₂X₂ (M: Hg ve Zn, X:Cl, Br ve I) ve Zn(4-asetilpiridin)₂X₂ (X:Cl, Br ve I) bileşiklerinin titreşim frekansları ve geometrik parametreleri Gaussian 03W ve Gaussview 3.1 paket programları yardımıyla hesaplandı. Hesaplamalar DFT/B3LYP fonksiyonel, LANL2DZ ve SDD temel setler kullanılarak yapıldı. Teorik olarak hesaplanan titreşim frekansları ve geometrik parametreler X-ışınları verileri ile karşılaştırıldı.

Bilim Kodu :202.1.008
Anahtar Kelimeler :1,3-bis(4-Piperidil)propan,1,3-bis(4-Piridil)propan, 4-Asetilpiridin, DFT, Titreşim spektrumu, Gaussian03W
Sayfa Adedi :157
Tez Yöneticisi :Yrd. Doç. Dr. M. Tahir GÜLLÜOĞLU

**THEORETICAL AND EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF 1,3-BIS(4-PIPERIDYL)PROPANE MOLECULE AND THE METAL (II) HALIDE COMPLEXES AND FREE OF 1,3-BIS(4-PYRIDYL)PROPANE MOLECULE
(Ph.D. Thesis)**

Yusuf ERDOĞDU

GAZİ UNIVERSITY

INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

August 2008

ABSTRACT

In this study, the geometric parameters and the vibrational frequencies of 1,3 bis(4-piperidyl)propane, 1,3 bis(4-pyridyl)propane molecules are calculated by means of HF and DFT/ B3LYP, BLYP functionals and 6-311G(d,p) and 6-31 G(d) basis sets of Gaussian 03W and GaussView programs. Calculated vibrational frequencies and geometric parameters are compared with the experimental values of free ligands.

M(1,3 -Bis(4-Pyridyl)Propane) X_2 (M: Hg and Zn, X:Cl, Br and I) and Zn(4-Acetylpyridine) $_2X_2$ (X:Cl, Br and I) metal halogen compounds have been prepared. The infrared spectra of all compounds have been recorded between 400-4000 cm^{-1} region. Raman spectra of all compounds have been recorded between 5-3500 cm^{-1} region. The results of C, N and H analysis of all the compounds are given. The infrared spectra of the complexes and free ligands are compared. There are some shifts in the IR spectra of metal complexes due to the complex formation. These shifts are metal dependent and explained by the coupling of the internal modes of ligand molecules with the M-N vibration.

The geometric parameters and vibrational frequencies of $M(1,3\text{-bis}(4\text{-pyridyl)propane})X_2$ (M: Hg ve Zn, X:Cl, Br ve I) ve $Zn(4\text{-acetylpyridine})_2X_2$ (X:Cl, Br ve I) through DFT/ B3LYP functional and LANL2DZ and SDD basis sets of Gaussian 03W and Gaussview 3.1 package programs. Calculated vibrational frequencies and geometric parameters are compared with the experimental values of complexes.

Science Code : 202.1.008

**Key Words : 1,3-Bis(4-Piperidyl)propane,1,3-Bis(4-Pyridyl)propane,
4-Acetylpyridine, DFT, Vibrational spectra, Gaussian 03W**

Page Number: 157

Adviser : Asist. Prof. Dr. M. Tahir GÜLLÜOĞLU

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla ben yönlendiren Hocam Yrd. Doç. Dr. M. Tahir GÜLLÜOĞLU'na yine kıymetli tecrübelerinden faydalandığım hocalarım Prof. Dr. Şenay YURDAKUL, Prof. Dr. Mehmet ZENGİN, Prof. Dr. Ergün KASAP ve Doç. Dr. Mustafa KURT ve ayrıca Ahi Evran Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde bulunan hocalarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İnfrared spektrumlarının kaydedilmesinde yardımlarını esirgemeyen Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü uzmanlarından Şükrü KALAYCI'ya, Raman spektrumlarının kaydedilmesi için Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarındaki görevlilere teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme, eşim Arş. Gör. Makbule ERDOĞDU ve kızım Nejla ERDOĞDU'ya teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ.....	2
2.1. Molekül Titreşimleri	2
2.2. İnfrared Spektroskopisi	6
2.2.1. Klâsik kuram.....	7
2.2.2. Kuantum kuramı	8
2.3. Raman Spektroskopisi.....	10
2.3.1. Klâsik kuram.....	10
2.3.2. Kuantum kuramı	14
2.4. İnfrared ve Raman Aktiflik	15
2.5. Moleküler Simetri	16
2.6. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri	17
2.7. Grup Frekansları.....	18
2.8. Molekül Titreşim Türleri.....	19
3. BİLGİSAYAR HESAPLAMALI MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİSİ.....	23

	Sayfa
3.1. Moleküler Mekanik Metotlar	23
3.2. Elektronik Yapı Metotları	25
3.2.1. Yarı deneysel metotlar	26
3.2.2. Ab initio metotları.....	26
3.3. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi	28
3.3.1. Karma yoğunluk fonksiyon teorisi	29
3.3.2. B3LYP karma yoğunluk fonksiyon teorisi	29
3.4. Geometrik Optimizasyon	30
3.4.1. Minimizasyon yöntemleri	30
3.4.2. Gradyent (Kuvvet) metodu	31
3.5. Hesaplama Yöntemi	34
3.5.1. Yoğunluk fonksiyon teorisinde öz uyumlu alan yöntemi	34
3.6. Normal Koordinat Analizi.....	36
3.6.1. Wilson GF metodu.....	36
3.7. Toplam Enerji Dağılımı	40
3.8. SQM Metodu.....	42
4. İYON VE LİGAND TİTREŞİMLERİ	45
4.1. 1,3-Bis(4-piperidil)propan Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri	46
4.2. 1,3-Bis(4-piridil)propan Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri	48
4.3. 4-Asetilpiridin Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri	51
5. MATERYAL METOT	54
6. DENEYSEL ÇALIŞMA	55

Sayfa

6.1. Bileşiklerin Hazırlanışı.....	55
6.1.1. M(1,3-bis(4-piridil)propan) X_2 (M: Hg ve Zn, X: Cl, Br ve I) bileşiklerinin hazırlanması.....	55
6.1.2. Zn(4-asetilpiridin) $_2X_2$ (X:Cl, Br ve I) bileşiklerinin hazırlanması	55
6.2. Bileşiklerin Kimyasal Analizleri.....	56
6.3. Kullanılan Teknik ve Çalışılan Düzenekler	56
6.3.1. İnfrared spektrofotometresi.....	57
6.3.2. Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR).....	59
6.3.3. Raman spektrometresi.....	62
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	64
7.1. 1,3-Bis(4-piperidil)propan Molekülü	64
7.1.1. 1,3-Bis(4-piperidil)propan molekülünün frekanslarının işaretlenmesi	69
7.1.2. 1,3-Bis(4-piperidil)propan molekülünün geometrik parametreleri	74
7.2. 1,3-Bis(4-piridil)propan Molekülü.....	76
7.2.1. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün frekanslarının işaretlenmesi	78
7.2.2. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün geometrik parametreleri	86
7.3. 1,3-Bis(4-Piridil)Propan Molekülünün Metal (II) Halojenür Kompleksleri	89
7.3.1. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün metal (II) halojenür komplekslerinin deneysel olarak incelenmesi	90
7.3.2. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün metal (II) halojenür komplekslerinin teorik olarak incelenmesi	98
7.3.3. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün metal (II) halojenür komplekslerinin geometrik parametreleri	107

Sayfa

7.4. 4-Asetilpiridin Molekülünün Çinko (II) Halojenür Kompleksleri.....	113
7.4.1. 4-Asetilpiridin molekülünün çinko (II) halojenür komplekslerinin deneysel olarak incelenmesi	113
7.4.2. 4-Asetilpiridin molekülünün çinko (II) halojenür komplekslerinin teorik olarak incelenmesi	118
7.4.3. 4-Asetilpiridin molekülünün çinko (II) halojenür komplekslerinin geometrik parametreleri	124
8. GENEL SONUÇLAR	127
KAYNAKLAR	129
EKLER.....	137
EK 1 Serbest 1,3-Bis(4-piperidil)propan molekülünün gözlenen ve hesaplanan titreşim frekanslarının karşılaştırılması.....	138
EK 2 Serbest 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün gözlenen ve hesaplanan titreşim frekanslarının karşılaştırılması	143
EK 3 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün civa halojenür komplekslerinin hesaplanan ve gözlenen titreşim modlarının karşılaştırması	146
EK 4 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün çinko halojenür komplekslerinin hesaplanan ve gözlenen titreşim modlarının karşılaştırması	149
EK 5 4-Asetilpiridin molekülünün çinko halojenür komplekslerinin hesaplanan ve gözlenen titreşim modlarının karşılaştırması	153
ÖZGEÇMİŞ	156

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	3
Çizelge 2.2. İnfrared spektral bölge	6
Çizelge 2.3. Grup Frekansları [12].....	19
Çizelge 3.1. Enerji türevlerinden hesaplanabilen fiziksel büyüklükler	27
Çizelge 4.1. C _s nokta grubuna ait karakter tablosu.....	47
Çizelge 4.2. 1,3-bis(4-piperidil)propan molekülünün bağ gerilme ve açı bükülme titreşimleri.....	48
Çizelge 4.3. C _{2v} nokta grubunun karakter tablosu.....	50
Çizelge 4.4. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün bağ gerilme ve açı bükülme titreşimleri.....	50
Çizelge 4.5. C _s nokta grubuna ait karakter tablosu.....	52
Çizelge 4.6. 4-Asetilpiridin molekülünün düzlem içi gerilme titreşimleri	53
Çizelge 6.1. M(Bpp)X ₂ (M:Zn, Hg ve X: Cl, Br ve I) komplekslerinin kimyasal analiz sonuçları (Bpp=1,3-bis(4-piridil)propan).....	56
Çizelge 6.2. Zn(4-Ap) ₂ X ₂ (X: Cl, Br ve I) komplekslerinin kimyasal analiz sonuçları (4-Ap=4-Asetilpiridin)	56
Çizelge 7.1. 1,3 -Bis(4-piperidil)propan molekülünün konformasyonları ve seçilmiş bazı özellikleri	66
Çizelge 7.2. 1,3-bis(4-piperidil)propan molekülünün taban seviyesindeki geometrik parametreleri.....	75
Çizelge 7.3. Bpp molekülünün konformasyonlarının bazı moleküler özellikleri	78
Çizelge 7.4. Serbest 1,3-bis(4-piridil)propan molekülünün geometrik parametreleri	87
Çizelge 7.5. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün civa halojenür metal komplekslerinin dalgasayıları.....	92

Çizelge		Sayfa
Çizelge 7.6.	1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün çinko halojenür metal komplekslerinin dalgasayıları.....	95
Çizelge 7.7.	1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün çinko halojenür komplekslerinin geometrik parametreleri.....	108
Çizelge 7.8.	1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün civa halojenür komplekslerinin geometrik parametreleri.....	110
Çizelge 7.9.	4-Asetilpiridin molekülünün metal (II) halojenür komplekslerinin dalgasayıları	115
Çizelge 7.10.	Asetil grubunun titreşimleri	121
Çizelge 7.11.	4-Asetilpiridin molekülünün metal (II) halojenür komplekslerinin geometrik parametreleri	125

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri.....	5
Şekil 2.2. Raman olayının kuantum mekaniksel gösterimi.....	15
Şekil 2.3. Moleküler titreşim türleri.....	22
Şekil 3.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerji grafiği.....	32
Şekil 3.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi.....	33
Şekil 3.3. Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki.....	35
Şekil 4.1. 1,3-bis(4-piperidil)propan molekülüne ait geometrik diziliş.....	46
Şekil 4.2. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülüne ait geometrik diziliş.....	48
Şekil 4.3. 4-Asetilpiridin molekülüne ait geometrik dizilişi.....	51
Şekil 6.1. İnfrared spektrometrenin şematik gösterimi.....	59
Şekil 6.2. Michelson İnterferometresi.....	62
Şekil 7.1. 1,3-Bis(4-piperidil)propan molekülünün konformasyonları.....	66
Şekil 7.2. 1,3-bis(4-piperidil)propan molekülünün infrared spektrumu (KBr içinde).....	67
Şekil 7.3. 1,3-bis(4-piperidil)propan molekülünün Raman spektrumu.....	68
Şekil 7.4. Metilen grubunun bazı titreşimleri (B3LYP/6-311 G(d,p)).....	71
Şekil 7.5. Serbest 1,3-bis(4-piperidil)propan molekülünün teorik olarak hesaplanan IR spektrumları (B3LYP, BLYP ve HF 6-31 G(d) temel set).....	72
Şekil 7.6. Serbest 1,3-bis(4-piperidil)propan molekülünün teorik olarak hesaplanan Raman spektrumları (B3LYP, BLYP ve HF 6-31 G(d) temel set).....	72
Şekil 7.7. Serbest 1,3-bis(4-piperidil)propan molekülünün teorik olarak hesaplanan IR spektrumları(B3LYP, BLYP ve HF 6-311 G(d,p) temel set).....	73

Şekil	Sayfa
Şekil 7.8. Serbest 1,3-bis(4-piperidil)propan molekülünün teorik olarak hesaplanan Raman spektrumları(B3LYP, BLYP ve HF 6-311 G(d,p) temel set).....	73
Şekil 7.9. 1,3-bis(4-piperidil)propan molekülünün taban durumdaki konformasyonu ve atom numaralandırılması	74
Şekil 7.10. 1,3-bis(4-piridil)propan molekülünün konformasyonları	77
Şekil 7.11. 1,3 Bis(4-piridil)propan molekülünün infrared spektrumu (KBr içinde).....	80
Şekil 7.12. 1,3 Bis(4-piridil)propan molekülünün Raman spektrumu	81
Şekil 7.13. Teorik olarak hesaplanan 1,3-bis(4-piridil)propan molekülünün infrared spektrumları (B3LYP, BLYP ve HF 6-31 G(d) temel set)	82
Şekil 7.14. Teorik olarak hesaplanan 1,3-bis(4-piridil)propan molekülünün Raman spektrumları (B3LYP, BLYP ve HF 6-31 G(d) temel set).....	82
Şekil 7.15. Teorik olarak hesaplanan 1,3-bis(4-piridil)propan molekülünün infrared spektrumları (B3LYP, BLYP ve HF 6-311 G(d,p) temel set)	83
Şekil 7.16. Teorik olarak hesaplanan 1,3-bis(4-piridil)propan molekülünün Raman spektrumları (B3LYP, BLYP ve HF 6-311 G(d,p) temel set)	83
Şekil 7.17. 1,3-bis(4-piridil)propan molekülünde metilen grubunun titreşimleri.....	84
Şekil 7.18. 1,3-bis(4-piridil)propan molekülünün taban durumdaki konformasyonu ve atomların numaralandırılması.....	86
Şekil 7.19. 1,3-bis(4-piridil)propan molekülünün metal (II) halojenür komplekslerinin yapısı [M(N ₂ C ₁₃ H ₁₄)X ₂ , M: Zn, Hg, X: Cl, Br ve I]	90
Şekil 7.20. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün civa halojenür komplekslerini infrared spektrumları (KBr içinde).....	93
Şekil 7.21. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün civa halojenür komplekslerini Raman spektrumları	94

Şekil	Sayfa
Şekil 7.22. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün çinko halojenür komplekslerinin infrared spektrumları (KBr içinde).....	96
Şekil 7.23. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün çinko halojenür komplekslerinin Raman spektrumları.....	97
Şekil 7.24. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün civa komplekslerinin simetrik CH ₂ gerilme titreşimi	99
Şekil 7.25. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün civa komplekslerinin asimetrik CH ₂ gerilme titreşimi	100
Şekil 7.26. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün çinko komplekslerinin simetrik CH ₂ gerilme titreşimi	100
Şekil 7.27. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün çinko komplekslerinin asimetrik CH ₂ gerilme titreşimi	101
Şekil 7.28. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün civa komplekslerinin halka gerilme titreşimi	102
Şekil 7.29. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün çinko komplekslerinin halka gerilme titreşimi	102
Şekil 7.30. Teorik olarak hesaplanan Zn(Bpp)X ₂ (X:Cl, Br ve I) komplekslerinin infrared spektrumları (B3LYP\LANL2DZ temel set)	103
Şekil 7.31. Teorik olarak hesaplanan Zn(Bpp)X ₂ (X:Cl, Br ve I) komplekslerinin Raman spektrumları (B3LYP\LANL2DZ temel set).....	103
Şekil 7.32. Teorik olarak hesaplanan Zn(Bpp)X ₂ (X:Cl, Br ve I) komplekslerinin Raman spektrumları (B3LYP\SDD temel set).....	104
Şekil 7.33. Teorik olarak hesaplanan Zn(Bpp)X ₂ (X:Cl, Br ve I) komplekslerinin Raman spektrumları (B3LYP\SDD temel set).....	104
Şekil 7.34. Teorik olarak hesaplanan Hg(Bpp)X ₂ (X:Cl, Br and I) komplekslerinin infrared spektrumları (B3LYP\LANL2DZ temel set).....	105
Şekil 7.35. Teorik olarak hesaplanan Hg(Bpp)X ₂ (X:Cl, Br and I) komplekslerinin Raman spektrumları (B3LYP\LANL2DZ temel set).....	105

Şekil	Sayfa
Şekil 7.36. Teorik olarak hesaplanan Hg(Bpp)X ₂ (X:Cl, Br ve I) komplekslerinin infrared spektrumları (B3LYP/SDD temel set)	106
Şekil 7.37. Teorik olarak hesaplanan Hg(Bpp)X ₂ (X:Cl, Br ve I) komplekslerinin Raman spektrumları (B3LYP/SDD temel set).....	106
Şekil 7.38. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün metal (II) halojenür komplekslerindeki atomların numaralandırılması [M(Bpp)X ₂ ; M:Zn ve Hg; X:Cl, Br ve I]	107
Şekil 7.39. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün metal komplekslerinin M-X bağ uzunlukları (M: Zn ve Hg; X: Cl, Br ve I)	111
Şekil 7.40. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün metal komplekslerinin M-N bağ uzunlukları (M: Zn ve Hg; X: Cl, Br ve I)	112
Şekil 7.41. 4-Asetilpiridin molekülünün metal (II) halojenür komplekslerinin İnfrared spektrumları (KBr içinde)	116
Şekil 7.42. 4-Asetilpiridin molekülünün metal (II) halojenür komplekslerinin Raman spektrumları	117
Şekil 7.43. Teorik olarak hesaplanan 4-Asetilpiridin molekülünün metal (II) halojenür komplekslerinin Raman spektrumları (B3LYP/SDD)	122
Şekil 7.44. Teorik olarak hesaplanan 4-Asetilpiridin molekülünün metal (II) halojenür komplekslerinin infrared spektrumları (B3LYP/SDD).....	122
Şekil 7.45. Teorik olarak hesaplanan 4-Asetilpiridin molekülünün metal (II) halojenür komplekslerinin infrared spektrumları (B3LYP/LANL2DZ)	123
Şekil 7.46. Teorik olarak hesaplanan 4-Asetilpiridin molekülünün metal (II) halojenür komplekslerinin Raman spektrumları (B3LYP/LANL2DZ).....	123
Şekil 7.47. 4-Asetilpiridin molekülünün metal (II) halojenür kompleksleri.....	124

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
B	Dönüşüm matrisi
E	Molekülün toplam enerjisi
E^C	Korelasyon enerjisi
E_{B3LYP}	B3LYP Enerjisi
\hat{H}	Hamiltoniyen işlemcisi
E^X	Değiş-tokuş enerjisi
E^J	Korelasyon enerjisi
Ψ	Dalga fonksiyonu
v	Frekans
v	Gerilme titreşimi
δ	Açı bükülme titreşimi
τ	Burulma
m	orta şiddetli band
w	zayıf band
vw	çok zayıf band
s	Şiddetli band
vs	çok şiddetli band
ρ	Elektron yoğunluğu
Ψ_i	Moleküler orbital
Φ_i	Atomik orbital

Kısaltmalar	Açıklama
B3LYP	LYP korelasyon enerjili 3 parametreleri Becke-Lee-Yang karma metodu
HF	Hartree-Fock metodu
DFT	Yoğunluk fonksiyon teorisi
MM	Moleküler mekanik metotlar
SCF	Self Consistent Field (Öz uyumlu alan)
SQM	scaled quantum mechanic
TED	Total energy distribution (Toplam enerji dağılımı)
Bpp	1,3-bis(4-piridil)propan molekülü
Bpe	1,2-bis(4-piridil)etan
Tmdp	1,3-bis(4-piperidil)propan molekülü
4-Ap	4-Asetilpiridin molekülü

1. GİRİŞ

Bu çalışma iki ana kısımdan oluşmaktadır. İlk kısımda serbest halde bulunan ligand (1,3-bis(4-piperidil)propan ve 1,3-bis(4-piridil)propan) moleküllerinin moleküler yapısı ve titreşim spektrumları tartışıldı. İkinci kısımda ise metal (II) halojenür kompleksleri (1,3-bis(4-piridil)propan ve 4-Asetilpiridin moleküllerinin) deneysel yöntemler ile oluşturuldu. Bu komplekslerin deneysel ve teorik olarak titreşim spektrumları tartışıldı.

Serbest 1,3-bis(4-piperidil) propan ve serbest 1,3-bis(4-piridil)propan moleküllerinin serbest haldeki tüm olası konformasyon durumları bulunarak, bu konformasyonlar içerisinde en kararlı konformasyon belirlendi. Bu konformasyonun geometrik parametreleri ve titreşim frekansları Gaussian 03W paket programı kullanılarak hesaplandı. Hesaplamalar B3LYP, BLYP ve HF metotları ile 6-31 G(d) ve 6-311 G(d,p) temel setler kullanılarak yapıldı. Teorik hesaplamalar sonucu elde edilen titreşim frekansları ve geometrik parametreler deneysel veriler ile karşılaştırıldı.

Çalışmanın ikinci kısmında, $M(1,3\text{-bis}(4\text{-piridil})\text{propan})X_2$ [$M = \text{Zn, Hg}$; $X = \text{Cl, Br}$ ve I] ve $M(4\text{-Asetilpiridin})_2X_2$ [$M = \text{Zn}$; $X = \text{Cl, Br}$ ve I] metal halojen bileşiklerini kimyasal yollardan ilk kez elde edildi. Bu bileşiklerin tümünün FT-IR spektrumları $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde ve FT-Raman spektrumları $3500\text{-}5\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kaydedildi. Spektrumlar incelenerek, bileşiklerin olabilecek mümkün yapıları tartışıldı. Elde edilen bileşiklerin ve serbest ligand moleküllerinin titreşim frekansları deneysel değerlerle karşılaştırıldı. Ayrıca bileşiklerin C, H, N elemental analiz sonuçları verildi. Bahsedilen komplekslerin teorik çalışmaları ise Gaussian 03 paket programı ile yapıldı. Hesaplamalarda B3LYP hesaplama metodu ile SDD ve LANL2DZ temel setler kullanıldı. Teorik olarak elde edilen titreşim frekansları deneysel yöntemlerle elde edilen frekanslar ile karşılaştırıldı.

2. MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

2.1. Molekül Titreşimleri

Molekül titreşim spektroskopisi, madde ile elektromanyetik dalganın karşılıklı etkileşimini inceler [1]. Elektromanyetik dalgaların, madde ile etkileşimi sonucu titreşim hareketinde değişme meydana gelir. Bu titreşim hareketleri infrared ve Raman spektroskopisi yöntemleri ile incelenebilir. İnfrared ve Raman spektroskopisi yöntemleri ile moleküllerin kimyasal ve fiziksel özellikleri olan bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arası kuvvetler, molekülün elektronik dağılımı ile ilgili bilgiler elde edilebilir [2].

Molekül üzerine gönderilen elektromanyetik dalga soğurulduğunda, molekül ile elektromanyetik dalga arasında bir etkileşme ve bu etkileşme sonucunda, molekülün titreşim enerji düzeyleri arasında geçişler meydana gelir. Bu geçişler, soğurulan elektromanyetik dalganın enerjisine bağlı olarak belli spektrum bölgelerine ayrılır. Bu spektrum bölgeleri sırasıyla aşağıda verilmiştir (Çizelge 2.1.) [2].

$$\Delta E = E'' - E' = h\Delta \nu \quad (2.1)$$

ΔE : İki seviye arasındaki enerji farkı

E'' : Üst titreşim seviyesinin enerji

E' : Alt titreşim seviyesinin enerjisi

$E'' \rightarrow E'$: Işığın yayınım

$E' \rightarrow E''$: Işığın soğurulması

Çizelge 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri

BÖLGE	DALGA BOYU	SPEKTROSKOPİ TÜRÜ
Radyodalgaları	10m-1m	NMR ve NQR
Mikrodalga	1cm-100 μ m	ESR ve Moleküler dönme
Infrared	100 μ -1 μ m	Moleküler dönme ve titreşim
Görünür ve Morötesi	1 μ m-10nm	Elektronik geçişler
X-ışınları	10nm-100pm	Elektronik geçişler
γ -ışınları	100pm-	Nükleer geçişler

Radyodalgaları Bölgesi: Elektron veya çekirdeğin spininin işaret değiştirmesinden kaynaklanan enerji değişimlerinin spektrumu Radyodalgaları bölgesindedir. Bu bölge, Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) ve Elektron Spin Rezonans (ESR) spektrumlarını içerir.

Mikrodalga Bölgesi: Molekülün dönmesinin incelendiği bölgedir. Dönme enerjileri arasındaki geçişlerin spektrumu, mikrodalga bölgesinde meydana gelir. Bir sistem çiftlenmemiş elektrona sahip ise, sistemin magnetik özelliklerindeki değişimler bu bölgede incelenir.

İnfrared Bölgesi: Bir molekülün titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede spektrum verir. Bu bölgede bir molekülün titreşim frekansları, İnfrared soğurma ve Raman saçılma spektroskopisi yöntemleri ile incelenir.

Görünür-Morötesi Bölgesi: Bu bölge, atom veya molekülün dış kabuğundaki elektronların çeşitli enerji düzeyleri arasındaki geçişine dayanır. Bundan dolayı bu bölgedeki spektrokopi türü “elektron spektroskopisi” adını alır.

X-ışınları Bölgesi: Bir atom veya molekülün iç kabuktaki elektronlarının geçişleri X-ışınları bölgesinde olur. Başka bir deyişle X-ışınları atom veya moleküllerde, iç orbitaldeki elektronların enerji seviyelerinin değişmesini sağlar. Bu bölgedeki spektrokopi türü “X-ışınları spektroskopisi” adını alır.

γ -ışınları Bölgesi: Çekirdeğin içindeki enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede incelenir. Geçişler sırasında çekirdek çok kısa süre uyarılmış seviyede kaldıktan sonra temel hale döner. Geçişlerin enerjisi oldukça yüksektir. Bu bölgedeki spektroskopisi türü ise “Mössbauer spektroskopisi”dir.

Bir molekülün toplam enerjisi; öteleme enerjisi, nükleer dönme enerjisi, dönme enerjisi, titreşim enerjisi ve elektronik enerjisi olmak üzere beş kısımdan oluşur. Bu enerjilerden öteleme enerjisi, sürekli bir enerji olması sebebiyle dikkate alınmaz. Bu durumda çekirdekler arası etkileşim ise nükleer hamiltoniyene dâhil edilir. Nükleer hamiltoniyen dışında kalan kısım elektronik hamiltoniyen (H_e) olarak adlandırılır ve çekirdeğin etkisinde hareket eden elektronlar ile elektronlar arasındaki etkileşimleri göz önüne alır. Protonun kütlesi, elektronun kütlesinden 1840 kat daha büyüktür, bu nedenle elektronun hareketi, çekirdeğin hareketinden çok daha hızlıdır. Bu durumda çekirdeğin kinetik enerjisi elektronun kinetik enerjisi yanında ihmal edilebilir. Bu *Born-Oppenheimer* yaklaşımı olarak bilinmektedir. *Born-Oppenheimer* yaklaşımı kalan terimler yani elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin birbirinden farklı olduklarını vermektedir [3]. Bu enerjiler arasındaki etkileşimler ihmal edilebilir olduğundan, elektronik enerji geçişleri, titreşim ve dönme geçişlerinden ayrı incelenmelidir. Bu durumda bir molekülün toplam enerjisi, elektronik, titreşim ve dönme enerjileri olmak üzere,

$$E_T = E_{elek} + E_{tit} + E_{dönü} \quad (2.2)$$

şeklinde yazılabilir. Bir moleküldeki toplam enerji değişimi,

$$\Delta E_{toplam} = \Delta E_{elek} + \Delta E_{tit} + \Delta E_{dönü} \quad (2.3)$$

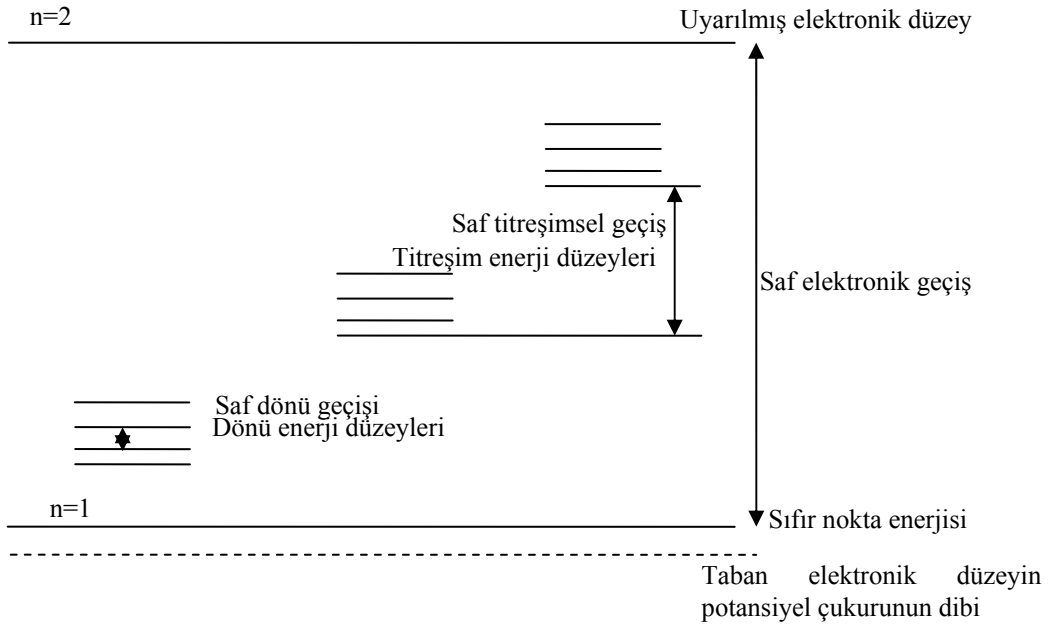
ifadesi ile belirlenir. Bu ifadede toplam enerjiyi oluşturan elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin birbirlerine göre oranları ise,

$$\Delta E_{\text{elek}} \cong \Delta E_{\text{tit}} \times 10^3 \cong \Delta E_{\text{dönü}} \times 10^6 \quad (2.4)$$

şeklinde verilir [3].

Yukarıdaki enerji ifadelerinden her biri, birbirinden farklı deneysel ve teorik metotlar ile incelenmektedir. Molekülün dönme enerji seviyeleri birbirine çok yakın olduğu için düşük frekanslarda oluşur. Genel olarak molekülün saf dönme geçişleri, 1cm - 1µm dalga boyu aralığına düşen Mikrodalga spektroskopisi ve uzak infrared spektrum bölgesinde incelenir. Titreşim enerji seviyesi arasındaki geçişler ise 100µm - 1µm dalga boyu aralığında İnfrared ve Raman spektroskopisi ile incelenir.

Gaz fazındaki örneklerin titreşim enerji geçişleri sırasında, dönme enerjisi de değişebildiğinden titreşim bandları ile üst üste binmiş dönme ince yapısı da gözlenebilir. Görünür veya mor ötesi spektroskopisi ile moleküllerin elektronik geçişleri incelenir. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönme geçişleri Şekil 2.1. de verilmiştir.



Şekil 2.1. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönme geçişleri

2.2. İnfared Spektroskopisi

Bu spektroskopi dalında, infrared bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik dalga, numune üzerine gönderilerek geçen (soğurulan) ışık incelenir.

Çizelge 2.2. İnfared spektral bölge

BÖLGE	$\lambda(\mu\text{m})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{Hz})$
Yakın IR	0,78-2,5	12 800-4000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
Orta IR	2,5-50	4000-200	$1,2 \times 10^{14}$ - $6,0 \times 10^{12}$
Uzak IR	50-1000	200-10	$6,0 \times 10^{12}$ - $3,0 \times 10^{11}$

Molekül ν frekanslı bir ışın soğurduğunda, molekülün elektriksel dipol momenti (veya bileşenlerinden en az biri) bu frekansta titreşecektir. Böyle bir titreşim elektromanyetik spektrumunun infrared bölgesine düşer. İnfared spektroskopisi dalga boyuna bağlı olarak yakın, orta ve uzak infrared bölge olmak üzere üç kısımda incelenir [7]. Bunlar Çizelge 2.2.'de verilmiştir.

Yakın İnfared: Bu bölgede molekül titreşimlerinin üst ton ve harmonikleri incelenir.

Orta İnfared: Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimlerinin gözlemlendiği bölgedir. Yani infrared spektroskopisi denince akla bu bölge gelir.

Uzak İnfared: Moleküllerin saf dönme hareketiyle ilgilidir. Ağır atomların titreşimlerinin incelendiği bölgedir. Mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönme hareketleri de bu bölgede incelenebilir. $200\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ arasındadır. Kimyasal spektroskopide nadiren kullanılır. Kristal örgü titreşimlerinin de incelendiği bölge burasıdır.

2.2.1. Klâsik kuram

Klâsik 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 tam tersi olarak düşünülebilir. Yani bir sistem yayınlatabildiği frekansa eşdeğerde frekanslı bir ışını soğurabilir [4, 5].

Molekülün elektrik dipol momenti $\vec{\mu}$, kartezyen koordinat sisteminde $\vec{\mu}_x, \vec{\mu}_y, \vec{\mu}_z$ şeklinde üç bileşene sahiptir. Bir molekül, üzerine düşen ν frekanslı bir ışını soğurduğunda, molekülün $\vec{\mu}$ elektriksel dipol momenti veya bileşenlerinden en az biri, etkileşme sonucunda bu frekansta titreşecektir. Yani genel anlamda, bir molekülün ν frekanslı bir ışını soğurabilmesi veya yayabilmesi için, $\vec{\mu}$ elektrik dipol momentinin bu frekansta bir titreşim yapması gereklidir. Molekülün bu titreşimi, spektrumun infrared bölgesine düşer.

Basit harmonik yaklaşımda, moleküler dipol momentin titreşim genliği, bütün Q titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur. Dipol moment, molekülün denge konumu civarında Taylor serisine açılırsa;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} + \frac{1}{2} \sum_k \left\{ \frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k^2} Q_k^2 \right\} + \text{yüksek der. terimler} \quad (2.5)$$

şeklinde olacaktır. Burada toplamın k üzerinden alınması, dipol momentin, bütün titreşim koordinatları üzerinden olduğunun bir göstergesidir. Küçük genlikli salınımlar için iyi bir yaklaşımla Q_k 'nın birinci dereceden terimini alıp, daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilir ise elektrik dipol momentini,

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k \left\{ \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right\}_0 Q_k \quad (2.6)$$

şeklinde yazılabilir.

Klâsik teoriye göre, bir titreşimin aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki (veya bileşenlerinden en az birindeki) değişimin sıfırdan farklı olması gerekir [8]. Yani dipol moment değişimi için aşağıdaki ifade yazılabilir.

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}_i}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (2.7)$$

2.2.2. Kuantum kuramı

Kuantum mekaniğine göre, $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ile belirtilen n ve m gibi iki titreşim enerji düzeyi arasında geçiş olabilmesi için, ışınının soğurulma şiddetinin bir ölçüsü olan geçiş dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekir. Geçiş dipol momentini,

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \vec{\mu} \psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (2.8)$$

şeklinde yazılabilir. Burada; $\Psi^{(n)}$: n. uyarılmış enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu; $\Psi^{(m)}$: taban enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu, $d\tau$ hacim elemanı, $\vec{\mu}$ ise elektriksel dipol moment operatörüdür. Eş. 2.6, Eş. 2.8' de yerine konursa

$$\vec{\mu}_{nm} = \mu_0 \int \psi^{(n)} \psi^{(m)} d\tau + \sum \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right) \int \psi^{(n)} Q_k \psi^{(m)} d\tau \right\} \quad (2.9)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifadede ilk terimdeki $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ fonksiyonları ortogonal fonksiyonlar olduklarından ($n \neq m$) bu terim sıfır olur. Taban enerji düzeyinden,

uyarılmış enerji düzeyine geçiş olasılığı, $|\mu_{nm}|^2$ ile orantılıdır. Bu nedenle, infrared spektroskopisinde bir molekülün herhangi bir titreşiminin gözlenebilmesi için, söz konusu titreşim sırasında molekülün elektriksel dipol momentindeki değişiminin sıfırdan farklı olması gerekir.

Genel olarak m. ve n. düzeylere ait toplam dalga fonksiyonları, her bir normal moda ait dalga fonksiyonlarının çarpımları olarak yazılabilir.

$$\psi^{(n)} = \psi_1^{(n)}(Q_1)\psi_2^{(n)}(Q_2)\cdots\psi_k^{(n)}(Q_k) = \prod_k \psi_k^{(n)} \quad (2.10)$$

$$\psi^{(m)} = \psi_1^{(m)}(Q_1)\psi_2^{(m)}(Q_2)\cdots\psi_k^{(m)}(Q_k) = \prod_k \psi_k^{(m)} \quad (2.11)$$

Bu eşitlikler kullanılarak Eş. 2.9 tekrar yazılırsa,

$$\int (\pi_k \psi_k^{(n)}) Q (\pi_k \psi_k^{(m)}) d\tau = \int \psi_1^{(n)} \psi_1^{(m)} dQ_1 \int \psi_2^{(n)} \psi_2^{(m)} dQ_2 \cdots \int \psi_k^{(n)} \psi_k^{(m)} dQ_k \int \psi_{k+1}^{(n)} \psi_{k+1}^{(m)} dQ_{k+1} \quad (2.12)$$

şeklinde olacaktır. Bu ifadenin sıfırdan farklı olması için; a) k modu hariç bütün modların aynı olması, b) k'ncı mod için n-m=1 olması gerekir.

Sonuç olarak, ν_k frekanslı ışının soğurulması olayında sadece k modunun titreşim kuantum sayısı bir birim kadar değişmeli ve diğerlerinin kuantum sayıları değişmemelidir. Yani Eş. 2.12 harmonik yaklaşımla ifade edilmektedir. Sağ taraftaki ilk terimler $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ ortogonal fonksiyonlar olduğundan sıfırdır. m düzeyinden n düzeyine geçiş olabilmesi için k'lı terimlerin sıfırdan farklı olması gerekmektedir. Bu durum ancak n-m=1 (n=tek, m=çift) olması durumunda mümkündür [1].

2.3. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi ile molekülerin titreşimleri incelendiğinden, bu spektroskopisi dalı, infrared spektroskopisinin tamamlayıcısıdır. Bu spektroskopisi dalında, örnek numune üzerine görünür bölgede monokromatik bir elektromanyetik dalga gönderilerek saçılan ışınım incelenir.

Bir molekül üzerine ν_0 frekanslı bir ışık gönderildiğinde, saçılan ışık ν_0 frekansından farklıdır. Gelen ve saçılan ışıklar arasındaki fark, elektromanyetik spektrum bölgesinde infrared bölgeye karşılık gelir. Raman spektroskopisi tekniği bu frekans farklarına bağlıdır. Bu sebeple bu spektroskopisi türünde de molekülün titreşim hareketleri incelenir. Raman spektroskopisi soğurmayı içermediğinden bu spektroskopisi türünde infrared spektroskopisindeki yasaklanan geçişler gözlenebilir. Bu yüzden bu iki titreşim spektroskopisi metodu birbirini tamamlayan karakterdedirler. Ancak bu iki metodun aktiflik şartlarında farklılıklar vardır. İnfrared spektroskopisi molekülün değişen $\bar{\mu}$ dipol momenti ile ilgilidir. Raman spektroskopisinde ise dış elektrik alanın etkisinde molekülde indüklenmiş dipol momentine bağlı olarak kutuplanma yatkınlığına bağlıdır. Bu dipol momenti dış elektrik alanla doğrudan orantılı olarak değişir. Raman spektroskopisi değişen kutuplanma yatkınlığına bağlı olarak gözlenir. Raman spektroskopisinde, infrared spektroskopisi tekniği de olduğu gibi klâsik ve kuantum mekaniksel olarak iki şekilde açıklanabilir.

2.3.1. Klâsik kuram

Klâsik kurama göre, ν_0 frekansına sahip ve elektrik alan ifadesi,

$$E = E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) \quad (2.13)$$

olan bir elektromanyetik dalga örnek moleküller üzerine gönderildiğinde elektromanyetik dalganın elektrik alanının, molekülün elektron ve çekirdeklerine etki

ettirdiği dış kuvvet sebebiyle moleküller değişime uğrar. Bu nedenle molekül başlangıçta bir elektrik dipol momentine sahip olmasa bile molekül üzerinde bir elektrikselsel dipol momenti oluşur. Molekül başlangıçta bir elektrik dipol moment varsa bu dipol moment değişime uğrar. Oluşan veya değişen dipol moment ile elektromanyetik dalganın elektrik alanı arasında bir etkileşme oluşur. Dipol moment,

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (2.14)$$

ile verilen bir orantı ile değişir. Burada; $\vec{\mu}$: indüklenen elektrikselsel dipol momentini, \vec{E} : uygulanan elektrik alan vektörünü ve α : katsayısı molekülün kutuplanabilme yatkınlığını (polarizabilitesini) göstermektedir. Bu ifade α kutuplanabilme yatkınlığının dokuz elemanlı simetrik bir tensör olduğunu gösterir. Bundan dolayı genellikle $\vec{\mu}$ vektörü, \vec{E} vektörü ile farklı doğrultudadır. Eş. 2.14 matris formunda aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

Böylece indüklenen $\vec{\mu}$ elektrikselsel dipol momentini, elektromanyetik dalganın titreşen alanının etkisiyle titreşir. Klâsik görüşe göre gönderilen dalga ile aynı frekansta (ν_0) bir elektromanyetik dalga yayar. Bu yayılım Rayleigh saçılmasının klâsik açıklamasıdır. Molekülün titreşimi veya dönmesi sonucu kutuplanma yatkınlığı değişiyorsa, dipol moment, hem bu değişimin hem de elektrik alandaki değişiminin etkisiyle titreşecektir. Molekülün polarizabilitesi tüm normal titreşim koordinatlarının genel fonksiyonudur. Bu yüzden α kutuplanma yatkınlığı ilgili koordinatlarda, birinci dereceden daha yüksek olan terimler ihmal edilerek, Taylor serisine açılırsa;

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right) Q_k \right\} \quad (2.16)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada; α_0 : denge konumu civarındaki kutuplanma yatkınlığı tensörünü, $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0$ ise, k'inci normal mod için titreşim sırasındaki kutuplanma yatkınlığının değişimini gösterir.

Raman spektroskopisinde, molekül görünür bölgede ν_0 frekanslı monokromatik bir ışın ile uyarıldığında oluşan indüklenmiş dipol momentini;

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} = \alpha \vec{E}_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right) Q_k \right\} \vec{E} \quad (2.17)$$

ifadesi ile verilebilir. İndüklenmiş dipol momentinin x bileşeni ise,

$$\begin{aligned} \mu_x = & (\alpha_{xx})_0 E_x + (\alpha_{xy})_0 E_y + (\alpha_{xz})_0 E_z + \\ & \left\{ \left[\left(\frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial Q_k} \right)_0 E_x + \left(\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial Q_k} \right)_0 E_y + \left(\frac{\partial \alpha_{xz}}{\partial Q_k} \right)_0 E_z \right] Q_k \right\} \end{aligned} \quad (2.18)$$

şeklinindedir. Bu ifadenin sağ tarafındaki ilk üç terime bakılırsa, α_0 'ın her bileşeni basit bir sabit olurken, Elektriksel alanın her bileşeni gelen ışının ν_0 frekansı ile titreşmektedir. Buna göre dipol momentinin bileşenleri de aynı frekansta titreşecek ve gelen ışının molekül ile etkileşmesi sebebiyle çeşitli titreşimlere karşılık gelen ışınımlar yayınlanacaktır. Yayınlanan ışın, Raman saçılmasını oluştururlar. Eşitliğin sağ tarafındaki terimler tensörün türevinin her bileşeni için $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0$ basit bir sabitidir.

Burada Q_k zamana bağlı faktör olan normal koordinatlarıdır. Bu durumda, elektrik alan E , ν_0 frekansı ile titreşirken, Q_k normal koordinatlar normal titreşim frekansı olan ν_{tit} ile titreşir. Yani normal koordinat için aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$Q_k = Q_0 \sin(2\pi\nu_{\text{tit}} t) \quad (2.19)$$

Eş. 2.16 ve Eş. 2.19 kullanarak $\vec{\mu}$ elektriksel dipol momentini

$$\vec{\mu} = \left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \sin(2\pi\nu_{\text{tit}} t) \right] E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) \quad (2.20)$$

olarak yazılır. Eşitlik trigonometrik özdeşlikler kullanılarak,

$$\vec{\mu} = \alpha_0 E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 E_0 Q_0 \left[\cos 2\pi(\nu_0 - \nu_{\text{tit}})t - \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_{\text{tit}})t \right] \quad (2.21)$$

elde edilir. Burada ilk terim Rayleigh saçılmasına diğer iki terim ise Raman saçılması olarak bilinen Stokes ve Antistokes saçılmasına karşılık gelir.

Bir titreşim frekansının Raman'da gözlenebilmesi için molekülün titreşimi sırasında kutuplanma yatkınlığının değişmesi gerekir. Yani $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)$ türevi sıfırdan farklı olmalıdır. Bu, Raman aktiflik için seçim kuralıdır ve daha genel bir ifade ile şu şekilde verilir:

$$\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right) \neq 0 \quad (i, j = x, y, x) \quad (2.22)$$

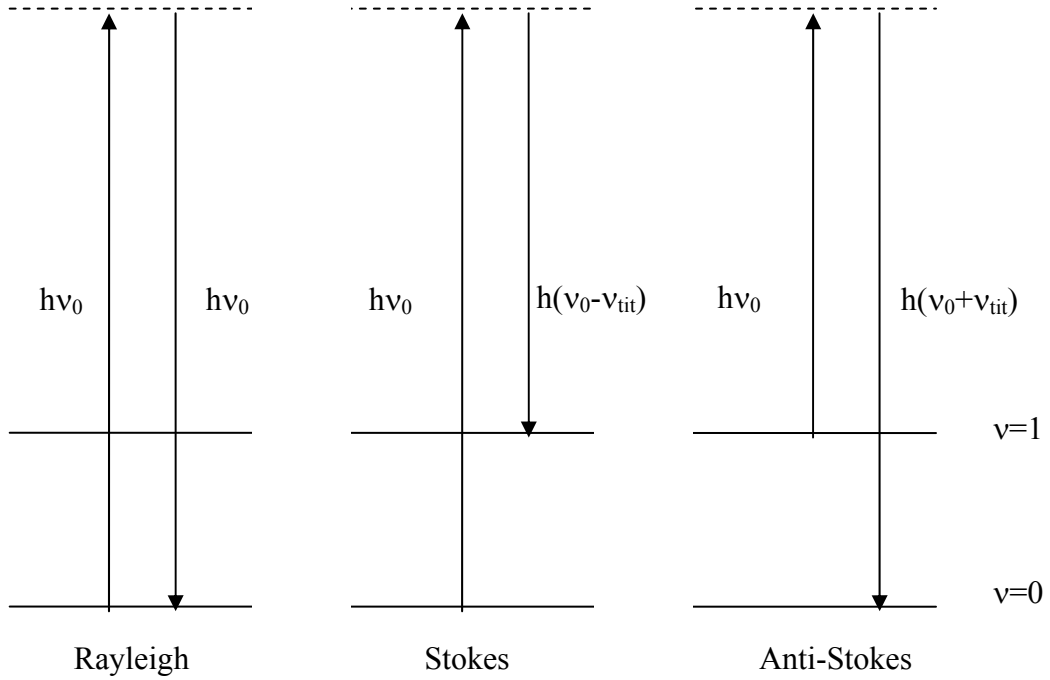
İnfrared soğurmada olduğu gibi kuantum mekaniksel görüşe göre, $\psi^{(m)}$ ve $\psi^{(n)}$ dalga fonksiyonları ile belirtilen iki titreşim düzeyi arasında Raman geçişi olabilmesi için ışığın saçılma şiddeti ile orantılı olan $\vec{\mu}_{nm}$ geçiş dipol momentinin (veya bileşenlerinden en az birinin) sıfırdan farklı olması gerekir.

$$\begin{aligned}
\int \psi^{(n)} \bar{\mu} \psi^{(m)} d\tau &= \bar{E} \int \psi^{(n)} \alpha \psi^{(m)} d\tau \\
&= \bar{E} \alpha_0 \int \psi^{(n)} \psi^{(m)} d\tau + \bar{E} \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right) \int \psi^{(n)} Q_k \psi^{(m)} d\tau \right\}
\end{aligned} \tag{2.23}$$

Dalga fonksiyonlarının ortagonalliğinden dolayı sağ taraftaki ilk integral terimi $\psi^{(n)} = \psi^{(m)}$ olmadığı sürece sıfırdır. Bu ilk terim Rayleigh saçılmasına karşılık gelir. Rayleigh saçılması hiçbir zaman yasaklanmamıştır [1].

2.3.2. Kuantum kuramı

Raman saçılması kuantum mekaniğine göre, elektromanyetik dalga ile moleküller arasındaki çarpışmalar ile açıklanabilir. Başka bir deyişle, ν_0 frekanslı elektromanyetik dalganın $h\nu_0$ enerjili fotonları örnek moleküller iki tür çarpışma yapabilir. Bunlar esnek ve esnek olmayan çarpışmalardır. Esnek çarpışma sonucu enerji kaybı olmayacağından molekül tarafından saçılan fotonun frekansı yine ν_0 olacaktır. Bu tür saçılma Rayleigh saçılmasıdır. Esnek olmayan çarpışmada ise, örnek moleküller ile $h\nu_0$ enerjili fotonlar arasında bir enerji alış-verişi olur. Bundan dolayı, kuantum şartlarına uygun olarak örnek moleküllerin enerji düzeyleri değişebilir. Moleküller, taban titreşim enerji seviyesinde iken $h\nu_0$ enerjisini alarak, üst kararsız titreşim enerji düzeyine uyarıldığında, çok kısa bir süre içerisinde $h(\nu_0 - \nu_{tit})$ enerjili fotonlar yayınlayıp, birinci titreşim düzeyine geçiş yapacaklardır. $h(\nu_0 - \nu_{tit})$ frekanslı bu saçılmaya “Stokes saçılması” denir. Birinci uyarılmış titreşim düzeyinde bulunan moleküller durumunda ise, $h\nu_0$ enerjisi olan moleküller daha üst kararsız titreşim enerji düzeylerine uyarılırlar. Uyarılan bu moleküller, $h(\nu_0 + \nu_{tit})$ enerjili fotonlar yayınlayarak taban titreşim düzeyine geçeceklerdir. $(\nu_0 + \nu_{tit})$ frekanslı bu saçılmaya ise “Anti Stokes saçılması” denir. Raman spektrumlarında Stokes saçılmaları Anti Stokes saçılmalarından daha şiddetlidir. Çünkü taban titreşim enerji seviyesindeki molekül sayısı, Boltzmann dağılımına göre oda sıcaklığında, birinci uyarılmış titreşim enerji seviyesindeki molekül sayısından fazladır. Raman olayının kuantum mekaniksel açıklaması Şekil 2.2.’de verilmiştir.



Şekil 2.2. Raman olayının kuantum mekaniksel gösterimi

2.4. İnfared ve Raman Aktiflik

Kuantum mekaniğine göre bir titreşimin infared ve Raman'da aktif olabilmesi için; infared ve Raman metotlarının geçiş dipol momentlerinin verildiği Eş. 2.24 ve Eş. 2.25 ifadelerinin sıfırdan farklı olması gerekir [1].

$$\bar{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \bar{\mu} \psi^{(m)} d\tau \quad (2.24)$$

$$\bar{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \alpha \psi^{(m)} d\tau \quad (2.25)$$

İki düzey arasındaki geçiş olasılığı, her iki teknikte de geçiş dipol momentini ifadesinin karesi $([\bar{\mu}_{nm}]^2)$ ile orantılıdır.

Bir moleküle, sahip olduğu bir simetri işlemi uygulandığında molekül ilk durumuna göre değişmeden kalır. Bundan dolayı Eş. 2.9 ifadesinin ikinci terimine herhangi bir simetri işlemi uygulandığında üçlü çarpım işaret değiştirmemesi gerekir. Eğer üçlü çarpım işaret değiştirirse integral değeri sıfırdır. Taban titreşim dalga fonksiyonu $\{\psi^{(n)}\}$ tüm simetri işlemleri altında değişmez ve tam simetriktir. Üst titreşim dalga fonksiyonu $\{\psi^{(m)}\}$ ise, Q_k ile aynı simetri türündedir. Bir temel geçişin infrared aktif olması için $\vec{\mu}$ dipol moment vektörünün x,y,z bileşenlerinden birinin simetrisi ile normal kiplerinin simetrisi aynı olmalıdır [10]. Aynı şekilde moleküler titreşimlerin Raman’da aktif olabilmesi için ise, α kutuplanma yatkınlığı tensörünün $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}, \alpha_{xz}, \alpha_{yz}$ bileşenlerinden en az biriyle normal kiplerin simetrisi aynı türden olmalıdır. İnfrared ve Raman aktiflik birbirinden farklı olduğundan, molekülün simetrisine bağlı olarak infrared’de gözlenemeyen bir titreşim frekansı Raman’da gözlenebilir. Bunun tersinin olabildiği gibi, bazı titreşim frekansları her ikisinde de aktif olmayabilir. Eğer bir molekül simetri merkezine sahipse infrared’de gözlenen titreşimler Raman’da gözlenmez. Raman’da gözlenen titreşimler de infrared’de gözlenmez. Bu olaya “karşılıklı dışarlama ilkesi” denilir.

2.5. Moleküler Simetri

Molekülü oluşturan atomların uzaydaki geometrik düzeni molekülün simetrisini oluşturur. Bir molekülün nokta, eksen ve düzlem gibi simetri elemanları bir grup meydana getirir. Simetri işlemleri sonunda molekülün en az bir noktası yer değiştirmemiş olarak kaldığından bu gruplara “nokta grupları” denir. Çok sayıdaki molekül, simetri elemanlarının sayısına ve özelliklerine göre sınırlı sayıda gruplar içinde sınıflandırılmışlardır.

Moleküllerin simetri özelliklerinden yararlanılarak karakter tabloları hazırlanmıştır. Grup teorisi kullanılarak, karakter tabloları yardımıyla her bir temel titreşimin indirgenemez gösterimlerden hangisine temel oluşturduğu ve hangi simetri türünde olduğu bulunabilir. Böylelikle simetrisi bilinen bir molekülün $3N-6$ tane titreşiminden, hangilerinin infrared aktif olduğu bulunur [9].

2.6. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

N atomlu bir molekülde her atomun konumu x, y ve z yer koordinatları ile verilir. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi genel olarak oldukça karışıktır. Bir molekülün temel titreşim kipleri (normal mod), bütün atomların aynı fazda ve aynı frekansta yaptıkları titreşim hareketidir. N atomlu bir molekülün $3N$ tane serbestlik derecesi vardır. Lineer olmayan bir molekül için 3 tane eksen boyunca ötelenme ve 3 eksen etrafında dönme (doğrusal moleküllerde iki) titreşimleri, serbestlik derecesinden çıkarılırsa, $3N-6$ tane (molekül lineer ise $3N-5$) temel titreşim elde edilir [10]. (Kapalı halka oluşturmeyen N atomlu bir molekülün N-1 bağ gerilmesi, $2N-5$ açı bükülme (lineer ise $2N-4$) titreşimi vardır.) Çok atomlu bir molekülün herhangi bir gözlenen bandına karşılık gelen titreşimi $3N-6$ temel titreşimden bir veya birkaçının üst üste binmesi olarak tanımlanabilir.

Boltzmann olasılık dağılımına göre moleküller oda sıcaklığında taban titreşim enerji düzeyinde, çok az bir kısmı da uyarılmış titreşim enerji düzeyinde bulunabilir. Bu nedenle bir molekülün infrared spektrumunda en şiddetli bandlar temel titreşim düzeyinden kaynaklanan ($v=0 \rightarrow 1$) geçişlerinde gözlenir. Bu geçişlerde gözlenen titreşim frekanslarına “temel titreşim frekansı” denir. Temel titreşim bandları yanında, üst ton, birleşim ve fark bandları ortaya çıkar. Temel titreşim frekansının iki, üç veya daha fazla katlarında ($2v$, $3v$) üst ton geçişleri gözlenir. İki veya daha fazla temel titreşim frekansının toplamı ve farkı olarak ortaya çıkan frekanslarda da birleşim ve fark bandları oluşur. Bu bandların şiddeti, temel titreşim bandlarına göre oldukça zayıftır. Bu titreşimlerin aktif olması için gerekli şart, daha önce ifade ettiğimiz aktiflik şartı ile aynıdır.

Aynı simetri türünde olan bir titreşim ile bir üst ton ve birleşim frekansı birbirine çok yakın ise aralarında bir etkileşme (rezonans) olur. Bu durumda spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı ile zayıf bir üst ton veya birleşim bandı gözleneceği yerde, temel titreşim bandı civarında gerçek değerlerden sapmış iki kat şiddetli bir band

gözlenir. Bu olay ilk kez Fermi tarafından gözlemlendiğinden “Fermi rezonansı” olarak adlandırılır [1].

2.7. Grup Frekansları

Grup frekansı yöntemi, çok atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarının yorumlanmasında en çok kullanılan yöntemlerden birisidir. Molekülün bütün atomlarının aynı faz ve frekansta hareket etmesi anlamına gelen temel titreşimlerin genlikleri, titreşim frekanslarının kütle ile ters orantılı olmalarından dolayı birbirinden farklıdır.

Molekül içindeki bir grup, moleküldeki diğer atomlara oranla daha hafif (OH, NH, NH₂, CN₂ gibi) veya daha ağır atomlar içeriyorsa (CCI, CBr, CI gibi), bu tip grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket ettiği kabul edilir. Bunun nedeni bu grupların harmonik titreşim genliğinin (ya da hızının) molekülün diğer atomlara oranla daha büyük veya daha küçük olmasıdır. Yani bir moleküldeki bir grup titreşirken, bunun titreşim potansiyeline katkısı ile molekülün geri kalan kısmında meydana gelen titreşimlerin potansiyele olan katkısı oldukça farklıdır. Bundan dolayı molekülde titreşen grup, molekülün geri kalan kısmından bağımsız titreşiyormuş gibi düşünülebilir.

Harmonik titreşicinin frekansı,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.26)$$

ifadesi ile verilir. Burada; k: kuvvet sabiti, μ : indirgenmiş kütlelerdir. Kuvvet sabitinin büyük olması atomların denge pozisyonunda hareketin zorlaşmasına sebep olacağından, ikili ve üçlü bağların (C=C, C=O, C=N, C≡C, C≡N gibi) gerilme frekansları tekli bağlardan daha yüksektir. Grup frekanslarının bazıları Çizelge

2.3.'de verilmiştir. Birçok inorganik ve organik grupların frekansları belirli olup bunlar yapı analizinde kullanılır.

Moleküllerin normal titreşimlerini iskelet ve grup titreşimleri olarak iki gruba ayırabiliriz. 1400-700 cm^{-1} dalga sayısı aralığında çok farklı frekanslarda bandların gözlemlendiği iskelet titreşim bölgesine, “parmak izi bölgesi” de denir [11].

Çizelge 2.3. Grup Frekansları [12]

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

2.8. Molekül Titreşim Türleri

Bir molekülün herhangi bir frekansta; titreşim hareketinin belirlenmesine “işaretleme” adı verilir. Titreşim hareketinin belirlenmesi çok basit olabileceği gibi, çok karmaşık da olabilir. Karmaşık olan titreşim hareketleri, temel titreşimlere ayrılarak incelenebilir [13]. Bir molekülün herhangi bir titreşim hareketi esnasında

yapabileceği temel titreşim hareketleri Şekil 2.3.'te verilmiştir. Bir molekülün yapabileceği temel titreşim hareketleri şunlardır:

- Gerilme Titreşimi (Stretching): Bağın eksen doğrultusunda uzaması veya kısılması hareketidir. Yer değiştirme vektörleri, bağ uzunluğundaki değişmeyi verir. Molekülün bütün bağlarının periyodik olarak uzaması veya kısılması “simetrik gerilme titreşimi”dir. Asimetrik gerilme titreşiminde ise bağlardan biri uzarken diğeri kısılır. Asimetrik gerilme titreşiminin enerjisi, genel olarak simetrik gerilme titreşimin enerjisinden büyüktür. Bağ gerilme titreşimleri v_s , v_{as} ile gösterilir.
- Açık bükülme titreşimleri (Bending): İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişmesi hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Atomların hareketi ile bir düzlemin (bir simetri düzlemi) yok edilmesi hareketi olarak tanımlanır ve δ ile gösterilir.

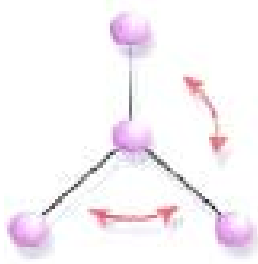
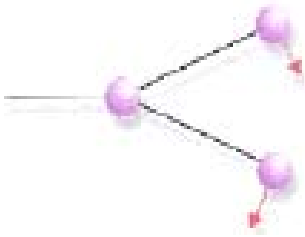
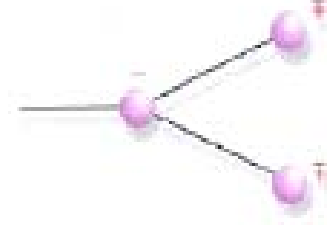
Açık bükülme titreşiminin özel şekilleri ise şunlardır:

1. Makaslama (Scissoring): İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve zıt yöndedir. Bu titreşim hareketi δ_s ile gösterilir.
2. Sallanma (Rocking): Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. Bu açık bükülme türünde bağ uzunluğu ve açının değeri değişmez. Bu titreşim hareketi ρ_r ile gösterilir.
3. Dalgalanma (Wagging): Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge konumunda bir düzlem içinde bulunurken, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir. Bu titreşim hareketi w ile gösterilir.

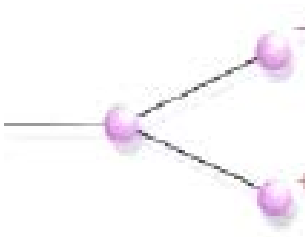
4. Kıvrırma (Twisting): Lineer ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Yer değiştirme vektörleri, bağ doğrultusuna diktir. Burada bağın deformasyonu söz konusu değildir. Bu titreşim hareketi t ile gösterilir.

- Burulma (Torsion): İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme ederek, periyodik olarak değişimi hareketidir. Bu titreşim hareketi τ ile gösterilir.

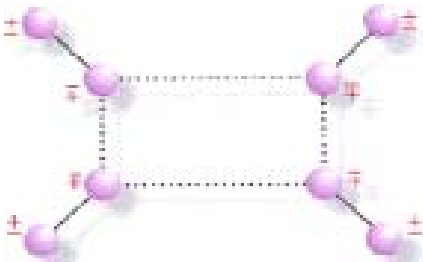
- Düzlem dışı açılı bükülmesi (out of plane bending): Atomların hareketi ile bir düzlemin yok edilmesi hareketidir. Genelde kapalı halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçiminden dolayı, “şemsiye titreşimi” olarak bilinir. Bu titreşim hareketi γ ile gösterilir.

Simetrik Gerilme (v_s)Asimetrik Gerilme (v_{as})Açı Bükülmesi (δ)Makaslama (δ_s)Sallanma (ρ_r)

Dalgalanma (w)



Kıvrırma (t)

Burulma (τ)Düzlem dışı açı bükülme (γ)

Şekil 2.3. Moleküler titreşim türleri

3. BİLGİSAYAR HESAPLAMALI MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİSİ

Bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopi, moleküler yapıyı, kimyasal reaksiyonları ve spektroskopik büyüklükleri hesaplar. Bu hesaplamalarda kullanılan yöntemler Moleküler Mekanik Metotlar ve Elektronik Yapı Teorisi Metotları olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Her iki yöntem de benzer hesaplamalar yapar. Bu hesaplamalar, moleküler yapının enerjisinin hesaplanması, geometrik optimizasyon ve titreşim frekanslarının hesaplanması olarak tanımlanabilir.

3.1. Moleküler Mekanik Metotlar

Moleküler mekanik hesaplamalar, moleküler sistemdeki elektronları açık bir şekilde göz önüne almaz. Bir molekül, yaylarla birbirine bağlanmış kütlelerden oluşan bir sisteme benzer tarzda, harmonik kuvvetlerle etkileşen kütleler topluluğu olarak ele alınır. Burada kütleler, elektronların, etrafında küresel olarak dağıldığı atom çekirdeklerini; yaylar ise atomlar arası kimyasal bağları temsil eder.

Atomlar arası etkileşimler iki kısma ayrılır [14];

1. Kimyasal bağlarla bağlanmış atomlar arası etkileşimler

- a. Gerilme
- b. Açık bükülme
- c. Burulma
- d. Düzlem dışı açı bükülme

2. Kimyasal bağlarla birbirine bağlanmamış atomlar arası etkileşimler

- a. Van der Waals etkileşimleri
- b. Elektrostatik etkileşimler

Gerilme etkileşimleri,

$$E_{\text{Gerilme}} = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 \quad (3.1)$$

şeklinde verilmektedir. Burada; k : kuvvet sabiti, r_0 : denge durumundaki bağ uzunluğu ve r : gerçek bağ uzunluğudur.

Açı bükülme etkileşimleri,

$$E_{\text{Bükülme}} = \frac{1}{2}k_0(\theta - \theta_0)^2 \quad (3.2)$$

şeklinde verilmektedir. Burada; k_0 : açı bükülme kuvvet sabiti, θ_0 : denge durumundaki açı değeri, θ : açının gerçek değeridir.

Burulma etkileşimleri,

$$E_{\text{Burulma}} = \frac{1}{2}k_\eta(1 + \cos(n\eta - \eta_0)) \quad (3.3)$$

şeklinde verilmektedir. k_η : kuvvet sabit, η : burulma açısı, η_0 : denge burulma açısı ve n : periyodikliği ifade eder.

Van der Walls etkileşimleri,

$$E_{\text{vdw}} = \sum \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (3.4)$$

şeklinde verilmektedir. Burada; A_{ij} : itici terim, B_{ij} : çekici terim ve r_{ij} : i. ve j. atomlar arasındaki uzaklıktır.

Elektrostatik etkileşme,

$$E_{\text{Elek.}} = \frac{1}{\epsilon} \frac{Q_1 Q_2}{r} \quad (3.5)$$

şeklinde verilmektedir. Burada; ϵ : dielektrik sabit, Q_1 ve Q_2 etkileşen atomların yükleri ve r : atomlar arasındaki uzaklıktır.

Moleküldeki bağlar ve açılar birbirine bağlıdır. Bundan dolayı oluşan bir gerilme, bükülme veya burulma hareketi komşu bağları ve bağ açılarını etkiler. Bu tür çiftleşme ile oluşan etkileşimlerin enerjisi, genelde saf etkileşimlere göre daha küçüktür. Bu tür çiftleşme ile oluşan etkileşmeler; burulma-bükülme, gerilme-bükülme gibi etkileşimler örnek olarak verilebilir.

Atomlar arası etkileşimlerin her biri potansiyel enerji ile tanımlanır. Molekülün toplam potansiyel enerjisi, bu etkileşimlere karşılık gelen potansiyel enerjilerin toplamıdır.

$$E_{\text{TOP}} = E_{\text{GER}} + E_{\text{BÜK}} + E_{\text{BUR}} + E_{\text{V. D. WAALS}} + E_{\text{ELEK}} \quad (3.6)$$

3.2. Elektronik Yapı Metotları

Elektronik yapı metotları, klâsik fizik yasaları yerine kuantum mekaniksel yasaları kullanır. Kuantum mekaniksel olarak bir molekülün enerjisi ve diğer büyüklükleri,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.7)$$

Schrödinger denklemi ile belirlenir. Bu denklem ile sadece hidrojen atomunun belirli durumlarının tam çözümü mümkündür. Bu nedenle çok atomlu sistemler için farklı yaklaşım metotları kullanılması gerekir. Bu yaklaşımlardan biri elektronik yapı metotlarıdır. Bu metotlar değişik yaklaşık matematiksel metotlar ile karakterize edilir ve yarı deneysel metotlar ve ab initio metotlar olmak üzere ikiye ayrılır.

3.2.1. Yarı deneysel metotlar

Yarı deneysel metotlar kullanılarak yapılan hesaplamalarda molekül için oldukça fazla deneysel veri kullanmaya ihtiyaç vardır. MINDO, AM1 ve PM3 hesaplama metotları yarı deneysel metotlardır.

3.2.2. Ab initio metotları

Ab initio metotları, moleküler mekanik ve yarı deneysel metotların tersine hesaplamalar için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fizik sabitlerini kullanır. Deneysel değerlere ihtiyaç duymaz [15].

1969 yılında Pulay tarafından klâsik çalışmalar başlatılmıştır [16]. Bu çalışmalar moleküllerin kuvvet alanlarının ve titreşim spektrumlarının kuantum mekaniksel ab initio yöntemler ile hesaplanmasına dayanır. Bu çalışmalar “kuvvet” veya “gradyent” metotları kullanılarak çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi ve iyi sonuç veren bir yaklaşımdır. Pulay’ın bu konuya getirdiği temel katkı, enerjinin nükleer koordinatlarına göre birinci türevinin (potansiyelin gradyenti) ab initio metotlarda analitik olarak elde edilebileceğini göstermiş olmasıdır. Bu yöntem Hartree-Fock metodu için de geliştirilmiştir. 1970 yılından sonra birinci ve ikinci analitik türevleri kullanılarak ab initio metotları ile spektroskopik büyüklükler hesaplanmıştır. Spektroskopik büyüklükler Hartree-Fock (HF), Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT), Möller-Plesset teorisi (MP2) gibi yöntemler kullanılarak hesaplanır [17, 18]. Bu yöntem, birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon yapar. İkinci türevler ise, kuvvet sabitlerini hesaplar. Bu hesaplar kullanılarak titreşim frekansları bulunur. İnfrared ve Raman şiddetlerini bulmak için

dipol momentlerin türevlerinden yararlanılır. Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler kullanılarak yapılan hesaplamalar GAUSSIAN, GAMES, HONDO, Q-CHEM gibi paket programları ile yapılmaktadır. Bu programların tamamı değişik mertebeden analitik türevler kullanmaktadır. Çizelge 3.1.'de enerjinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabileceği verilmektedir.

$$\text{Özellik} \approx \frac{\partial E^{n_F + n_B + n_I + n_R}}{\partial F^{n_F} \partial B^{n_B} \partial I^{n_I} \partial R^{n_R}} \quad (3.8)$$

Çizelge 3.1. Enerji türevlerinden hesaplanabilen fiziksel büyüklükler [19].

n_F	n_B	n_I	n_R	Özellik
0	0	0	0	Enerji
1	0	0	0	Elektrik Dipol Moment
0	1	0	0	Manyetik Dipol Moment
0	0	0	1	Enerjinin Gradyenti
2	0	0	0	Elektrik Polarizebilite
0	0	0	2	Harmonik titreşim frekansları
1	0	0	1	İnfrared soğurganlık yoğunluğu
3	0	0	0	Birinci elektrik hiperpolarizebilite
0	0	0	3	Titreşim frekanslarına anharmonik düzeltme
2	0	0	1	Raman yoğunluğu
1	0	0	2	Üst ton ve Kombinasyon bandlarının infrared yoğunlukları
4	0	0	0	İkinci elektrik hiperpolarizebilite
2	0	0	2	Üst ton ve Kombinasyon bandlarının Raman yoğunlukları

Burada; E: Toplam enerji, F: Dış Elektrik Alan, B: Dış Manyetik Alan, I: Nükleer Manyetik Moment, R: Atomik koordinatlara karşılık gelir.

3.3. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

Moleküllerin hareketi, kuantum mekaniksel olarak incelendiğinde, çekirdeğin hareketi ve elektronların hareketi olmak üzere iki kısma ayrılır. Çekirdeğin kütesinin, elektronun kütesinden çok büyük olması nedeniyle bu iki hareket ayrı ayrı düşünülerek bu ayırım yapılabilir. Bu yaklaşıma *Born-Oppenheimer* yaklaşımı denir [20]. Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak kapalı formda,

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (3.9)$$

şeklinde yazılabilir. Burada; E^T elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, E^V çekirdek-elektron çekimi ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisi, E^J elektron-elektron itme terimi (elektron yoğunluğunun Coulomb öz-etkileşim olarak da tanımlanır), $E^{XC}=E^X+E^C$ ise değiş-tokuş enerjisi (E^X) ve korelasyon enerjisi (E^C) terimlerine karşılık gelir. Bu durum elektron-elektron etkileşmelerinin geri kalan kısmını kapsar. Değiş-Tokuş enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir. Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun anti simetrikliğinden dolayı ortaya çıkar. Korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Bu enerjilerin büyüklükleri hakkında bir fikir edinmek için Neon atomunun enerjilerini örnek olarak verelim. Neon atomunun hesaplanmış enerjileri: $E_e = -129,4$ $E^T = 129$ $E^V = -312$ $E^J = 66$ $E^C = -0,4$ $E^X = -12$ atomik birim hartree'dir (1 hartree $H = 27,192$ eV dir) [15].

Hartree-Fock (HF) modelinde enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu Ψ 'ye bağlıdır. Bunun yanı sıra bu modelde korelasyon enerjileri dikkate alınmaz.

Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) enerji ifadesi elektron yoğunluğu ρ 'ya bağlıdır. Yoğunluk fonksiyon teorisinde kullanılan üç temel kavramın tanımı aşağıda verilmiştir.

Elektron yoğunluğu ($\rho(r)$): Herhangi bir noktadaki elektronun yoğunluğunu tanımlar.

Homojen elektron gaz modeli: Bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış n tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealize edilmiş bir modeldir. DFT modellerinde enerji ifadeleri, elektron dağılımının V hacimli bir küp içerisinde olduğu ve elektron yoğunluğunun $\rho=n/V$ ile verildiği sistemde $n, V \rightarrow \infty$ olduğu varsayımı yapılır. Burada ρ sabit kabul edilmiştir.

Fonksiyonel: Fonksiyonel kavramı, DFT’de sıkça kullanılmaktadır. Fonksiyonel; Bağımsız x değişkenine bağımlı değişkene fonksiyon denir ve $f(x)$ ile gösterilir [15, 21]. Bir F fonksiyonu $f(x)$ ’e bağımlı ise bu bağımlılığa fonksiyonel denilir ve $F[f]$ ile gösterilir.

3.3.1. Karma yoğunluk fonksiyon teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi değiş-tokuş enerjisi için iyi sonuç vermediği gibi korelasyon enerjilerini de hesaplayamaz; fakat kinetik enerji ifadesi için uygun bir ifade verebilir. DFT modelleri ise, değiş tokuş ve korelasyon enerjilerinde daha iyi sonuç verir; fakat kinetik enerji ifadesi için iyi sonuç veremez. Bu nedenle tam enerji ifadelerinin hesabı için saf HF veya saf DFT modelleri yerine, bu modellerin her ikisinin de enerji ifadelerinin toplam elektronik enerji ifadesinde kullanıldığı karma (melez, hibrit) modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi çoğu büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır [25-30].

3.3.2. B3LYP karma yoğunluk fonksiyon teorisi

Bir karma model yukarıda sözü edilen enerji ifadelerini birleştirerek yeni bir enerji ifadesi elde edebilir.

Becke, değiş tokuş fonksiyonu ve korelasyon enerjisi E_{XC} için aşağıdaki karma modeli önermiştir.

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^X \quad (3.10)$$

Burada c_{HF} ve c_{DFT} 'ler sabitlerdir. Bu karma modeller arasında en iyi sonuç verenler BLYP ve B3LYP karma yoğunluk fonksiyonlarıdır. B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi;

$$E_{B3LYP} = E^T + E^V + E^J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (3.11)$$

olarak elde edilmiştir [31].

Bu modeller incelendiğinde, değiş-tokuş ve korelasyon enerjileri için ilgili ifadelerin iyi sonuçlar vermesine rağmen tam sonuçlar vermediği görülebilir. Bu enerjiler ile ilgili olarak DFT modelinde atomik ve moleküler sistemler için daha iyi sonuç verecek fonksiyon çalışmaları literatürde yoğun olarak devam etmektedir [15, 23, 24, 84, 85]

3.4. Geometrik Optimizasyon

3.4.1. Minimizasyon yöntemleri

Moleküllerde minimum enerji durumunu ve molekülün geometrisini belirlemek için iyi bir başlangıç geometrisinin elde edilmesi gerekir. Başlangıç geometrisinin doğru tahmin edebilmek için dört temel metot vardır. Bunlar,

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

şeklinde sıralanabilir. Bu şekilde oluşturulan bir başlangıç geometrisi için bir f fonksiyonu tanımlanır. Bu f fonksiyonu $x(i)$ değişkenlerine bağlıdır. Ancak bu değişkenler birbirlerinden bağımsızdır. f fonksiyonunun alabileceği minimum değer,

$$\frac{\partial f}{\partial X_i} = 0 \text{ veya } \frac{\partial^2 f}{\partial X_i^2} > 0 \text{ şartını sağladığı noktalardır.}$$

Minimum enerji değerlerini hesaplamak için iki temel yöntem kullanılır.

Steepest Descent, Gradyent ve Powel yöntemleri: Bu metotlar $\frac{\partial f}{\partial X_i} = 0$ bağıntısını kullandığı için birinci türev metotları olarak bilinir.

Newton- Raphson yöntemi: Bu metot $\frac{\partial^2 f}{\partial X_i^2} > 0$ bağıntısını kullandığı için ikinci türev metodu olarak bilinir [32, 33].

3.4.2. Gradyent (Kuvvet) metodu

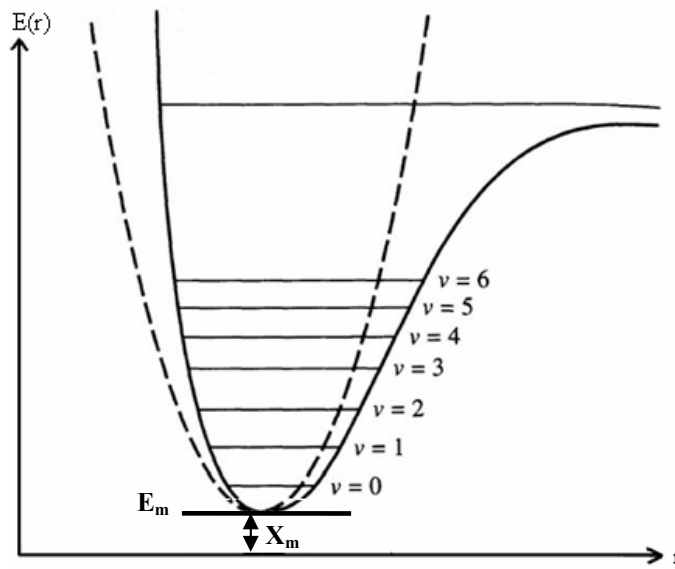
Hesaplamalar moleküle ait belirli bir geometriyi oluşturarak başlar. Bir koordinat sisteminde atomlar arasındaki yer değiştirmeler, molekülün enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde değişmelere neden olur. Molekülün yapısındaki değişiklikler sonucunda enerjinin koordinata bağımlı olduğu sonucuna varılır. Bu bağımlılık moleküler yapı ile molekülün enerjisi arasındaki ilişkidir. Bu ilişki “potansiyel enerji yüzeyi” olarak tanımlanır. Bir molekül için önce potansiyel enerji yüzeyi doğru tanımlanır. Bu tanımdan yararlanılarak molekülün denge geometrisine karşılık gelen minimum enerjili noktası hesaplanır. Hesaplamalarda önce aşağıdaki ifadede görülen gradyent vektörü g hesaplanır.

$$\langle g | = \rho = \left[\frac{\partial E}{\partial X_1}, \frac{\partial E}{\partial X_2}, \dots \right] \quad (3.12)$$

Daha sonra gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar hesaplanır:

$$\langle g | = [0, 0, \dots] \quad (3.13)$$

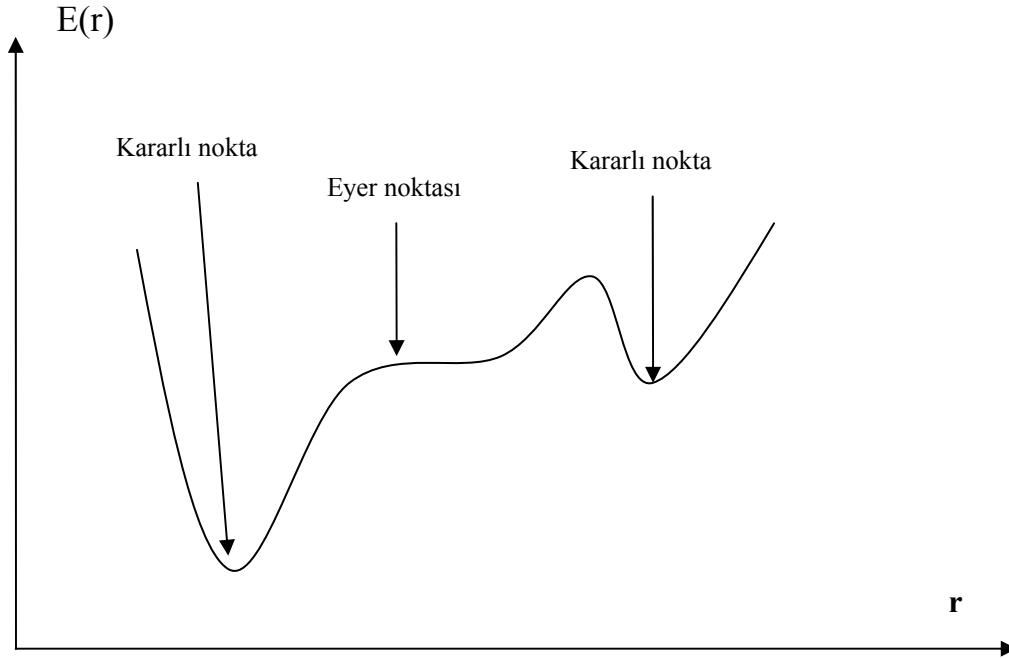
Bu geometri, molekülün minimum enerji geometrisi olarak tanımlanır.



Şekil 3.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerji grafiği

İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 3.1.'de verilmiştir. Burada minimum enerjili nokta E_m ve minimum enerjiye karşılık gelen koordinat X_m ile gösterilir.

Bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi birçok maksimum ve minimum bölgeler içerir. Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar, sistemin dengede olduğu yerlere karşılık gelir. Bir molekül için birçok farklı minimum durum bulunması, molekülün farklı konfigürasyonlar karşılık gelir. Bu hesaplamalar yapılırken bazen bir sırt bölgesinin bir yönünde yerel bir minimum, diğer yönden bir maksimumuna karşılık gelir. Bu tür noktalar “eyer noktaları” olarak tanımlanır. Bu noktalar iki denge yapısı arasındaki geçişlere karşılık gelir (Şekil 3.2.).



Şekil 3.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi

Genel olarak geometrik optimizasyon, potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırarak moleküler sistemlerin denge yapılarını tahmin eder. Optimizasyon geometrisi hesaplanırken, geçiş yapıları hesaplanabilir. Ancak bu çalışma için minimum optimizasyon geometrisi hesaplanmıştır.

Geometrik optimizasyon, tanımlanan giriş geometrisindeki moleküler yapı ile başlar ve potansiyel enerji yüzeyini dolaşarak devam eder. Dolaştığı noktadaki enerji ve gradyenti hesap ederek hangi yöne doğru ne kadar gidileceğine karar verilir. Minimumlarında ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi yani gradyenti sıfırdır. Bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyent vektörü g 'nin sıfır olduğu noktalara “kararlı noktalar” denilir.

Enerjinin atomik koordinatlarına göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Optimizasyon algoritmaları genellikle Hessian matrisi kullanılarak kuvvet sabitleri ve bir noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlar ve böylece bir sonraki aşamanın belirlenmesini sağlar. Bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin

değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir derecede ise, optimizasyon tamamlanmış olur [15, 18, 22 34]

3.5. Hesaplama Yöntemi

3.5.1. Yoğunluk fonksiyon teorisinde öz uyumlu alan yöntemi

Bu kısımda Gaussian 03W paket programı kullanılarak yoğunluk fonksiyonu çerçevesinde bir molekülün spektroskopik büyüklüklerinin nasıl hesaplandığı verilmiştir.

Bir molekülün enerjisi ve geometrik parametreleri DFT modelinde SCF yöntemi ile aşağıda belirtilen yol izlenerek hesaplanır.

i. Yaklaşık bir moleküler orbital ifadesi giriş değeri olarak tahmin edilir. Bu tahmin atomik orbitallerin çizgisel kombinasyonlarını esas alır.

ii. Elektron yoğunluğu, tahmin edilen bu moleküler orbitalden hesaplanır ve giriş değeri olarak kabul edilir.

iii. Tahmin edilen enerji ifadeleri hesaplanır.

iv. Önce $S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(\vec{r})\phi_{\nu}(\vec{r})d\vec{r}$ ifadesi hesaplanır daha sonra da aşağıda verilen $H_{\mu\nu}^{\text{core}}, J_{\mu\nu}, F_{\mu\nu}^{\text{XC}}$ hesaplanır. Bir sonraki aşamada $F_{\mu\nu}$ değeri hesaplanır.

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2\nabla^2} - \sum \frac{Z_a}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} \right) \phi_{\nu}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.14)$$

$$J_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \phi_{\mu}(\vec{r})\phi_{\nu}(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \phi_{\lambda}(\vec{r}')\phi_{\sigma}(\vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}' \quad (3.15)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{core}} + J_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}^{\text{XC}} \quad (3.16)$$

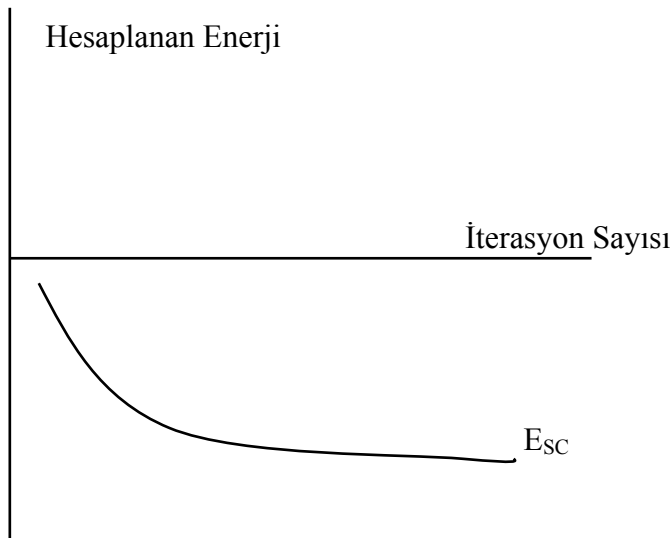
i. Karakteristik denklemden ε_i ve $C_{\mu i}$ hesaplanır.

ii. Hesaplanan $C_{\mu i}$ 'lerden ψ_i 'ler tekrar hesaplanır.

Yukarıda ifade edilen aşamalardan başlangıç değeri hesaplanır. Bu başlangıç değeri hesaplamalarından sonra SCF çevirimi tekrar başlar. Yani elektron yoğunluğu ρ ve

$S_{\mu\nu}, H_{\mu\nu}^{\text{core}}, J_{\mu\nu}, F_{\mu\nu}^{\text{XC}}, \varepsilon_i, c_{\mu i}, E_e, \frac{\partial E_e}{\partial R}$ hesaplanır. Bu işlem, hesaplanan bu

büyükliklerin bir önceki değeri ile hesaplanan değeri arasındaki fark esas kabul edilir. Bu fark belli bir değerin altına ininceye kadar devam eder. Örnek olarak enerjinin yakınsamasını göz önüne alalım. Hesaplanan enerji değerleri arasındaki fark kabul edilebilir bir toleransta birbirine yakın ise, hesaplama işlemi yani SCF iterasyonu durdurulur. Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki Şekil 3.3.'de verilmiştir [21, 34]



Şekil 3.3. Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki

3.6. Normal Koordinat Analizi

Normal koordinat analizi kullanılarak moleküllerin titreşim hareketlerini inceleyebiliriz. Bu yöntemde;

- Molekölün nokta grubu belirlenir.
- Normal modların kaç farklı simetri türüne sahip oldukları belirlenir.
- Bu simetri türlerine ait titreşim sayıları belirlenir.
- Molekölün özelliğine göre titreşim türlerinin IR ve Raman aktiflikleri belirlenir.
- Titreşim frekansları hesaplanır. Bu hesaplamada moleküllere ait kuvvet sabitleri Wilson GF metodu kullanılarak hesaplanacaktır.

3.6.1. Wilson GF metodu

İki atomlu bir molekülde, molekülün titreşimi iki atomu birleştiren moleküler bağ boyunca oluşur. Ancak çok atomlu bir molekül için durum oldukça karmaşıktır. Moleküllerin titreşimini incelerken her bir atomun hareketinden kaynaklanan kinetik enerji ve atomlar arası etkileşmelerin sonucu oluşan potansiyel enerjiyi ve potansiyel enerji ifadelerini kullanarak karakteristik denklem elde edilmelidir.

Moleküllerin titreşimlerini incelerken birçok koordinat sistemi kullanılır. Bu titreşim koordinatları; kartezyen koordinatlar, iç koordinatlar, doğal iç koordinatlar ve normal koordinatlardan oluşur. Farklı koordinat sistemleri kullanılmasının nedenleri şunlardır.

- Kinetik enerji kartezyen koordinatlarda yazıldığında titreşim hareketlerini çizmek daha kolaydır.
- Ancak potansiyel enerji kartezyen koordinatlarda ifade edildiğinde çok karmaşık etkileşim terimleri ortaya çıkar. Bu hesaplamaları kartezyen koordinatlarda yapmak neredeyse imkânsızdır. Ancak bu işlemi iç koordinatlarda yapmak oldukça kolaydır. Çünkü iç koordinatlarda molekülün öteleme ve dönme hareketlerini hesaplamaya

gerek kalmaz. Bu hesaplamalardan kurtulmak için iç koordinat kullanmak gerekir. İç koordinat kullanılarak moleküle ait kuvvet sabitleri hesaplanır.

N atomlu molekülün kinetik enerji ifadesi kartezyen koordinatlarda,

$$T = \frac{1}{2} \sum_N m_N \left[\left(\frac{d\Delta x_N}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta y_N}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta z_N}{dt} \right)^2 \right] \quad (3.17)$$

olarak yazılabilir. Kütle ağırlıklı genelleştirilmiş koordinatlar,

$$q_1 = \sqrt{m_1} \Delta x_1, q_2 = \sqrt{m_1} \Delta y_1, q_3 = \sqrt{m_1} \Delta z_1 \quad (3.18)$$

olarak verilir. Kinetik enerji ifadesi,

$$T = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} q_i^2 \quad (3.19)$$

şeklinde yazılır. Potansiyel enerji ise,

$$V(q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N}) = V_0 + \sum_i^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right) q_i q_j + \dots \quad (3.20)$$

biçiminde gösterilir. Moleküle ait titreşimlerin hesaplanmasında normal koordinatlar kullanılır. Bir koordinat sisteminde, yer değiştirme koordinatı (q_i), normal koordinat Q şeklinde ifade edilir. Yani,

$$q_k = \sum_i B_{ki} Q_i \quad (3.21)$$

olarak verilir. Bu ifadedeki normal koordinatlar

$$Q_i = Q_i^0 \sin(2\pi\nu_i t + \phi_i) \quad (3.22)$$

şeklinde yazılabilir. Burada; ν_i : normal titreşimdeki normal koordinatın zaman ile değişimi ve ϕ : faz farkı olarak verilir.

N atomlu bir molekül için $3N$ tane serbestlik derecesi vardır. Üç eksen boyunca öteleme ve üç eksen etrafında dönme titreşimleri serbestlik derecesinden çıkarılırsa, molekülün $3N-6$ temel titreşimi bulunur. Normal titreşimlerin her biri değerinden bağımsız olarak hesaplanır. Bir normal titreşimin nasıl hesaplandığını görelim. Başlangıç şartları ($Q_1^0 \neq 0, Q_2^0 \neq 0, Q_3^0 \neq 0$) şeklinde alındığında Eş. 3.21 ifadesi;

$$q_k = B_{kl} Q_l = B_{kl} Q_l^0 \sin(2\pi\nu_l t + \phi_l) \quad (3.23)$$

$$q_k = A_{kl} \text{Sin}(2\pi\nu_l t + \phi_l) \quad (3.24)$$

şeklinde verilir. Bu titreşim modunda bütün atomlar aynı frekansta ve aynı fazda titreşir. Bu nedenle Eş. 3.21 ifadesi bütün k 'lar için geçerlidir.

Bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar ve bunlardaki değişimler ayrı bir koordinat olarak seçilebilir. Bu koordinatlar “iç koordinatlar” olarak adlandırılır ve R ile gösterilir. İç koordinatların temel ifadesi

$$R = BX \quad (3.25)$$

şeklinde iki koordinat arasındaki dönüşüm olarak yazılabilir. Burada; B : Dönüşüm matrisi, R : İç koordinat matrisi ve X : Kartezyen koordinat matrisidir.

Wilson; potansiyel ve kinetik enerji ifadelerini Eş. 3.18 ve Eş. 3.20 ifadelerini kullanarak aşağıdaki şekilde vermiştir:

$$2V = R^t F R \quad (3.26)$$

bir frekansa karşılık gelen R_i değerleri genlikleri oranında titreşim frekansı oluşturur. Q_N 'e karşılık gelen bir normal titreşimde, iç koordinatların genliklerinin bağlı oranları,

$$\ell_{1N} : \ell_{2N} : \dots : \ell_{iN} \quad (3.35)$$

ifadesi ile verilir. Birbirleri ile karşılaştırıldığında genliklerinin oranı,

$$GF\ell_N = \ell_N \lambda_N \quad (3.36)$$

şeklindedir. Burada ℓ_N sütun matrisi olup, $\ell_{1N}, \ell_{2N}, \dots, \ell_{iN}$ elemanlarından oluşur ve i 'inci iç koordinatların sayısı olarak tanımlanır. Bu sütun matrisi G ve F matrisleri biliniyorsa hesaplanabilir. L sütun matrisi her bir λ için aşağıdaki ifadeden elde edilebilir.

$$GFL = L\Lambda \quad (3.37)$$

Burada, Λ : elemanları λ değerlerini oluşturduğu bir köşegen matrisidir. Buradan ℓ_{ij} 'lerin oranları elde edilir.

$$G = LL' \quad (3.38)$$

Bu ifade normalizasyon koşulu kullanılarak hesaplanır. Çünkü genlik değerleri, gerilme ve bükülme koordinatlarında farklı olması nedeniyle deneysel değerlerle uyumsuzluk göstermemektedir [11, 36].

Pulay ve Török tarafından toplam enerji dağılımının (TED) matris gösterimi şu şekilde karakterize edilmiştir.

$$[\text{TED}]_i^k = L_{ik} L'_{ik} \quad (3.39)$$

Herhangi bir k titreşim modu için $[\text{TED}]_i^k$ değerlerinin toplamı bire eşit olmalıdır. Titreşim moduna karşılık gelen işaretleme, toplam enerjisine katkı miktarı olarak tanımlanır. Bu nedenle titreşim frekanslarının işaretlenmesi, toplam enerji dağılımı dikkate alınarak yapılmalıdır. İşaretlemeler çoğu zaman potansiyel enerji dağılımı (PED) kullanılarak da yapılmaktadır. TED ile PED benzer sonuçlar vermesine karşın TED'in daha iyi sonuçlar verdiği kabul edilmektedir [21, 38].

3.8. SQM Metodu

Pulay'ın kuvvet veya gradyent metodu [16]; çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının ab initio modeller ile hesabında en önemli gelişme olarak bilinir. Bu metodda enerjinin koordinata göre birinci türevinin sıfır olduğu durumda molekülün denge durum geometrisi bulunur. Hartree-Fock modeli için birinci analitik türev Pulay tarafından formüle edilmiştir. Enerjinin koordinata göre ikinci türevi ise kuvvet sabitini verir. Kuvvet sabitinden ise, molekülün titreşim frekansları hesaplanabilir. Çok atomlu moleküllerin kuvvet sabitlerinin ilk sistematik hesaplamaları 1970'li yıllarda yapılmıştır. Özellikle HF modeli ile yapılan hesaplamalar, hesap edilen kuvvet sabitleri ve frekanslarla ilgili olarak sistematik ama %10-15 hatalı sonuçlar vermiştir [39].

Hesaplanan kuvvet sabitlerindeki bu hata miktarı, sonuçta titreşim frekanslarını da etkilemektedir. Ölçülen frekans değerleri ile hesaplanan frekans değerleri arasındaki farkı gidermek amacı ile ölçekleme metodu geliştirilmiştir. Bu alandaki ilk ciddi çalışmalar; etilen ve asetilenin kuvvet alanı çalışmalarında Pulay ve Meyer tarafından 1974'te kullanılan basit ölçeklemelerdir [40]. 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 [41, 42].

Sistematik bir şekilde model olarak ölçekleme, Pulay tarafından geliştirilmiş ve kullanılmıştır [43]. Pulay HF/4-21 G ve HF/4-21 G* için ölçeklemeyi sistematik hale getirmişler ve bu model HF/4-21 G ve HF/4-21 G* tabanlı SQM modeli olarak adlandırılmıştır.

DFT/B3LYP 6-31 G* modeli için SQM metodu P. Pulay ve G. Rauhut tarafından 1995 yılında geliştirilmiştir [44]. 20 tane basit organik molekül (C, H, N, O...içeren) için geometrik optimizasyon DFT/B3LYP 6-31 G* metodu kullanılarak optimize edilmiş ve hesaplanan geometride bu moleküllere ait 347 tane temel titreşim frekansı yine DFT/B3LYP 6-31 G* kullanılarak hesaplanmış ve deneysel değerlerle karşılaştırılarak ölçekleme faktörleri belirlenmiştir.

Genellikle DFT/B3LYP 6-31G* düzeyindeki bir teori ile yapılan hesaplamada frekanslar deneysel değerlerden ortalama %5 daha büyük hesaplanmaktadır. Parmak izi bölgesinde modelin verdiği frekans değerlerinin deneysel değerlerden farkının RMS değeri $\approx 74 \text{ cm}^{-1}$ SQM uygulandıktan sonra ise $\approx 13 \text{ cm}^{-1}$ kadardır. Bu sonucun temel nedenleri; anharmoniklik, modelin eksikliği, molekül geometrisinde yapılmış hata miktarı olarak sıralanabilmektedir [44].

Bu hesaplamalarda takip edilen yol işlem sırasına göre aşağıda verilmiştir:

1. İncelenecek molekülün yaklaşık geometrisinin veri olarak girilmesi.
2. Geometri optimizasyonunun yapılması: 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.
3. Molekülün titreşim frekansının hesaplanması: Geometrik optimizasyon ile elde edilen geometri veri olarak girilir ve hesaplama modeli seçilir. Seçilen modelde

enerjinin ikinci analitik türevi hesaplanır. İkinci türev bize kuvvet sabitlerini verir. Kuvvet sabitlerinden de titreşim frekansları, harmonik yaklaşımda, hesaplanır.

4. Titreşim frekansları uygun ölçekleme faktörleri kullanılarak ölçeklenir.

4. İYON VE LİGAND TİTREŞİMLERİ

Bir molekülün simetrisi, atomlarının uzaydaki geometrik dağılımıyla oluşmaktadır. Molekülün simetrisindeki nokta, eksen ve düzlem gibi geometrik elemanlar bir grup oluşturur ve bunlara simetri işlemi uygulanarak moleküle ait nokta grubu bulunur.

Moleküle ait temel titreşim modlarının hangi simetri türlerine ait olduğu ve bu titreşimlerin infrared aktif olup olmadığı; grup teori yardımıyla karakter tabloları kullanılarak bulunabilir. Bunun için aşağıda verilen formülü kullanılır.

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_s n_r \chi(R) \chi_i(R) \quad (4.1)$$

Burada,

n_i = i. simetri türündeki titreşim mod sayısı

h = grubun derecesi (simetri elemanı sayısı)

n_r = R sınıfındaki simetri elemanı sayısı

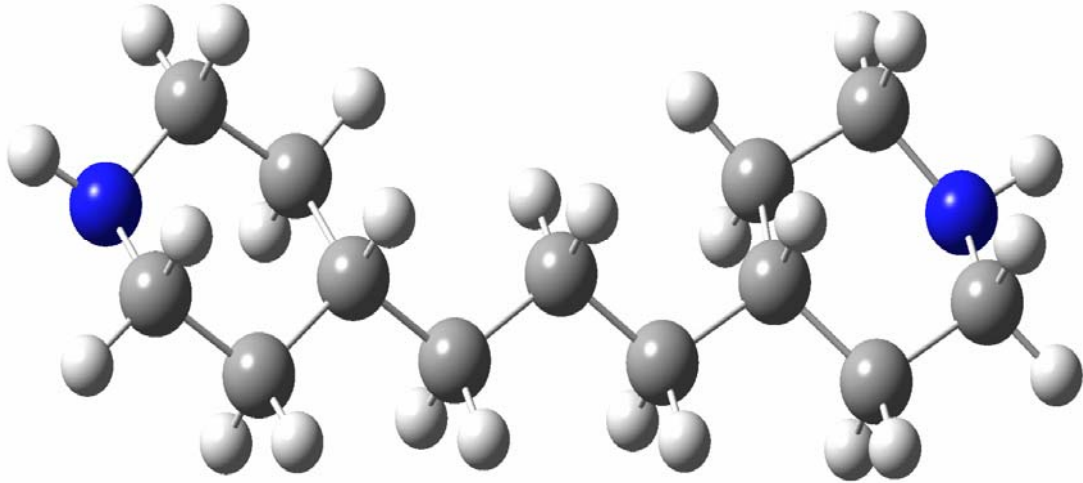
$\chi(R)$ = R simetri elemanına ait indirgenebilir temsilin karakteri

$\chi_i(s)$ = i. simetri türündeki R elemanına ait indirgenemez temsilin karakteri'dir.

N tane atomdan oluşan bir molekülde, 3N tane temel titreşim olduğunu, Bu titreşimlerden dönme ve öteleme hareketlerinin molekülün şekline bağlı olarak çıkartıldığını ve molekül doğrusal ise 3N-5, değilse 3N-6 tane temel titreşim sayısı bulunduğunu daha önce belirtmiştik. İndirgeme formülünden bulunan sonuçlarla, moleküle ait temel titreşimlerin toplam sayısı bulunur.

4.1. 1,3-Bis(4-piperidil)propan Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri

1,3-Bis(4-piperidil)propan molekülü $C_{13}H_{26}N_2$ kapalı formülüne sahip 41 atomlu bir moleküldür. Açık formülü Şekil 4.1.'de verilmiştir. Temel titreşim modları $3N-6$ 'dan 117 tane temel titreşimi vardır. Bu molekülün simetrisi incelendiğinde E ve σ_h simetri elemanlarına sahip olduğundan C_s nokta grubundadır. Nokta grubu Çizelge 4.1.'de verilmiştir.



Şekil 4.1. 1,3-bis(4-piperidil)propan molekülüne ait geometrik diziliş

$$N(A') = 1/2[3 \cdot 41 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 3] = 63 A' \quad (4.2)$$

$$N(A'') = 1/2[3 \cdot 41 \cdot 1 - 1 \cdot 1 \cdot 3] = 60 A'' \quad (4.3)$$

Molekülün temel titreşimlerine karşılık gelen simetri türleri $\Gamma_{3N} = 63 A' + 60 A''$ şeklinde dağılır. Bu titreşimlerden öteleme ve dönme hareketleri çıkartılırsa molekülün temel titreşim modları bulunur.

Dönme ve öteleme hareketleri, C_s nokta grup tablosundan

$$\Gamma_{\text{Dönme}}=2 A'+A'' \text{ ve } \Gamma_{\text{Öteleme}}=A'+2A'' \quad (4.4)$$

şeklinde belirlenebilir. Bu durumda 1,3-bis(4-piperidil)propan molekülünün temel titreşimleri,

$$\Gamma_{3N}=\Gamma_{\text{Titreşim}}+\Gamma_{\text{Dönü}}+\Gamma_{\text{Öteleme}} \quad (4.5)$$

ifadesi de kullanılarak,

$$\Gamma_{\text{Titreşim}}=60A'+57A'' \quad (4.6)$$

şeklinde belirlenmiş olur.

1,3-Bis(4-piperidil)propan molekülünün A' simetri türünde 60 tane düzlem içi ve A'' simetri türünde ise 57 düzlem dışı titreşim kipleri 60A' (IR, Ra) + 57A''(IR, Ra) şeklinde dağılmıştır. Tüm titreşimin modları Çizelge 4.1.'den görüldüğü gibi hem infrared aktif hem de Raman aktiftir. Çizelge 4.2. de ligand molekülün bağ gerilme ve açılı bükülme titreşimlerinin dağılımı detaylı olarak verilmiştir.

Çizelge 4.1. C_s nokta grubuna ait karakter tablosu

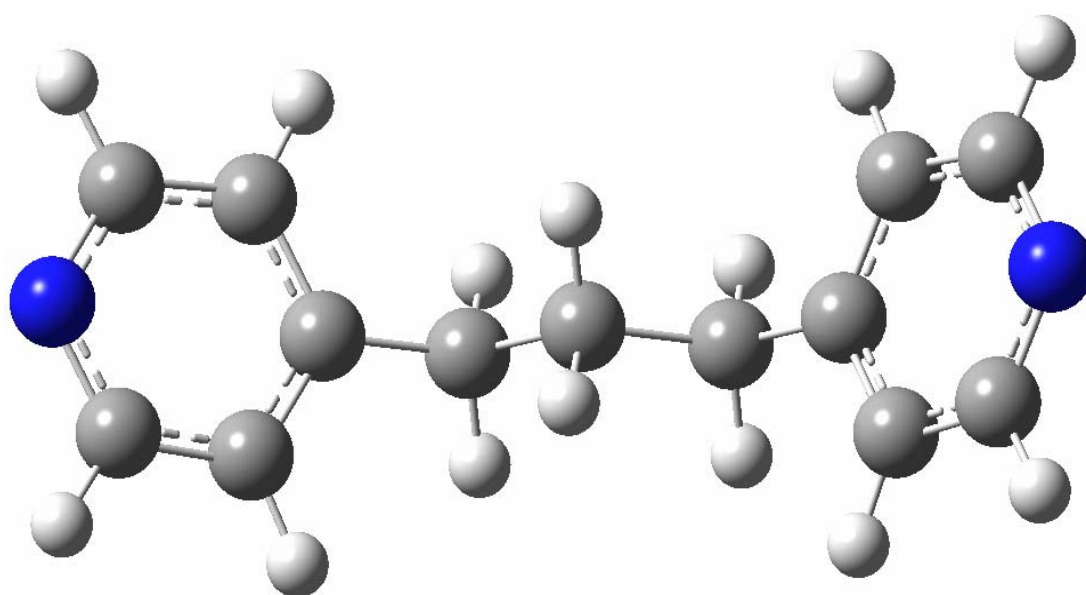
C _s	E	σ _h	IR	Raman
A'	1	1	T _x , T _y , R _z	x ² , y ² , z ² , xy
A''	1	-1	T _z , R _x , R _y	yz, zx

Çizelge 4.2. 1,3-bis(4-piperidil)propan molekülünün bağ gerilme ve açı bükülme titreşimleri

Titreşim	E	σ_h	İşaretlemesi
$\Gamma(\text{C-H})$	72	0	$36a'+36a''$
$\Gamma(\text{C-C})$	36	0	$18a'+18a''$
$\Gamma(\text{C-N})$	12	0	$6a'+6a''$
$\Gamma(\text{N-H})$	6	2	$4a'+2a''$
$\Gamma(\text{C-C-H})$	120	0	$60a'+60a''$
$\Gamma(\text{C-C-C})$	36	0	$18a'+18a''$
$\Gamma(\text{H-C-H})$	30	3	$18a'+15a''$
$\Gamma(\text{C-N-H})$	12	2	$7a'+5a''$
$\Gamma(\text{C-N-C})$	6	2	$4a'+2a''$

4.2. 1,3-Bis(4-piridil)propan Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri

1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün uzaydaki dizilişi Şekil 4.2.'de verilmiştir. Bu molekülün simetrisi incelendiğinde E, C_2 , $\sigma_v(x,z)$ ve $\sigma_v(y,z)$ simetri elemanlarına sahip olduğundan C_{2v} nokta grubundadır. Nokta grubu Çizelge 4.3.'de verilmiştir.



Şekil 4.2. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülüne ait geometrik diziliş

$$N(A_1)=1/4[3.29.1+1.1.(-1)+3.1.1+1.1.7]=24 A_1 \quad (4.7)$$

$$N(A_2)=1/4[3.29.1+1.1.(-1) -3.1.(-1)+1.7.(-1)]=19 A_2 \quad (4.8)$$

$$N(B_1)=1/4[3.29.1+1.(-1).(-1)+3.1.1+1.7.(-1)]=21 B_1 \quad (4.9)$$

$$N(B_2)=1/4[3.29.1+1.(-1).(-1)+3.(-1).1+1.7.1]=23 B_2 \quad (4.10)$$

Molekülün temel titreşimlerine karşılık gelen simetri türleri $\Gamma_{3N}=24A_1+19A_2+21B_1+23B_2$ şeklinde dağılır. Bu titreşimlerden öteleme ve dönme çıkartılırsa molekülün temel titreşim modları bulunur.

Dönme ve öteleme hareketleri, C_{2v} nokta grup tablosu kullanılarak çıkartılır ise,

$$\Gamma_{Dönme}=A_1+B_1+B_2 \text{ ve } \Gamma_{Öteleme}=A_2+B_1+B_2 \quad (4.11)$$

şeklinde belirlenebilir. Bu durumda 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün temel titreşimleri,

$$\Gamma_{3N}=\Gamma_{Titreşim}+\Gamma_{Dönü}+\Gamma_{Öteleme} \quad (4.12)$$

ifadesi de kullanılarak,

$$\Gamma_{Titreşim}=23A_1+18A_2+19B_1+21B_2 \quad (4.13)$$

şeklinde dağılmış olur.

Molekülün A_1 (düzlem içi) simetri türünde 23 tane, A_2 simetri türünde (düzlem dışı) 18 tane, B_1 (düzlem içi) simetri türünde 19 ve B_2 simetri türünde (düzlem dışı) titreşim kipi bulunmaktadır. Buna göre 1,3-bis(4-piridil)propan molekülünün 81 tane temel titreşimi $23A_1+18A_2+19B_1+21B_2$ şeklinde dağılmıştır. Ramanda titreşimlerin tümü aktifken, infrared titreşimlerinin A_1 , B_1 , ve B_2 titreşim modlarında aktiftir. Çizelge 4.3. 'de C_{2V} nokta grubuna ait karakter tablosu, Çizelge 4.4.'de ligand molekülün bağ gerilme ve açı bükülme titreşimleri verilmiştir.

Çizelge 4.3. C_{2V} nokta grubunun karakter tablosu

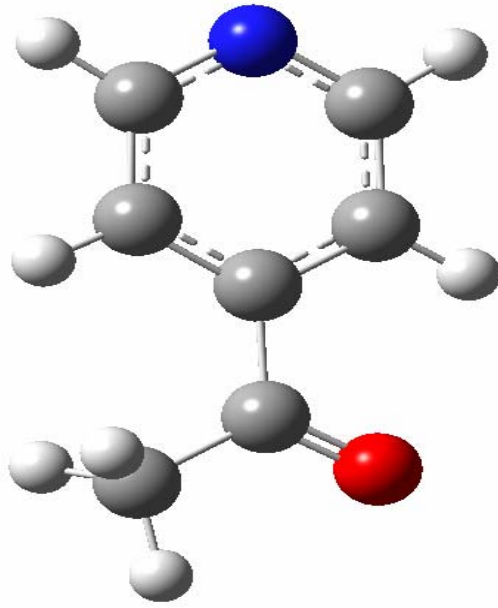
C_{2V}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	IR	Raman
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	Xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	Xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	Yz

Çizelge 4.4. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün bağ gerilme ve açı bükülme titreşimleri

Titreşim	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	İşaretlemesi
$\Gamma(C-H)$	42	-2	2	6	$12A_1+8A_2+10B_1+12B_2$
$\Gamma(C-C)$	36	0	0	4	$10A_1+8A_2+8B_1+10B_2$
$\Gamma(C-N)$	12	0	0	4	$4A_1+2A_2+2B_1+4B_2$
$\Gamma(C-C-H)$	72	-8	8	24	$24A_1+8A_2+16B_1+24B_2$
$\Gamma(C-C-C)$	36	-4	4	12	$12A_1+4A_2+8B_1+12B_2$
$\Gamma(H-C-H)$	9	-1	1	3	$3A_1+1A_2+2B_1+3B_2$
$\Gamma(C-N-C)$	12	0	0	4	$4A_1+2A_2+2B_1+4B_2$

4.3. 4-Asetilpiridin Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri

4-Asetilpiridin molekülü C_7H_7NO kapalı formülüne sahip, 16 atomlu bir molekül olup Şekil 4.3.'de verilmiştir. Bu molekülün simetrisi incelendiğinde E ve σ_h simetri elemanlarına sahip olduğundan C_s nokta grubundadır. Nokta grubu çizelge 4.5.'de verilmiştir.



Şekil 4.3. 4-Asetilpiridin molekülüne ait geometrik dizilişi

$$N(A') = \frac{1}{2}[3 \cdot 16 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 14] = 31 \quad A' \quad (4.14)$$

$$N(A'') = \frac{1}{2}[3 \cdot 16 \cdot 1 - 1 \cdot 1 \cdot 14] = 17 \quad A'' \quad (4.15)$$

Molekülün temel titreşimlerinin simetri türleri dağılımı $\Gamma_{3N} = 31 \quad A' + 17 \quad A''$ şeklindedir. Bu titreşimlerden öteleme ve dönme hareketleri çıkartılırsa molekülün temel titreşim modları bulunur.

Dönme ve öteleme hareketleri, C_s nokta grup tablosundan

$$\Gamma_{\text{Dönü}}=2 A' + A'' \text{ ve } \Gamma_{\text{Öteleme}}=A' + 2A'' \quad (4.16)$$

şeklinde belirlenebilir.

$$\Gamma_{3N}=\Gamma_{\text{Titreşim}}+\Gamma_{\text{Dönü}}+\Gamma_{\text{Öteleme}} \quad (4.17)$$

titreşimler Γ_{3N} titreşiminden çıkarılır ise,

$$\Gamma_{\text{Titreşim}}=28 A' + 14 A'' \quad (4.18)$$

şeklinde 42 tane temel titreşimi bulunmuş olur.

4- Asetilpiridin molekülünün A' ve A'' simetri türlerine göre $28A'$ (IR, Ra) + $14A''$ (IR, Ra) olarak dağılmıştır. Tüm titreşimin modları Çizelge 4.5.'den görüldüğü gibi hem infrared aktif hem de Raman aktiftir. Çizelge 4.6.'da ligand molekülünün bağ gerilme ve açı bükülme titreşimlerinin dağılımı detaylı olarak verilmiştir.

Çizelge 4.5. C_S nokta grubuna ait karakter tablosu

C_S	E	σ_h	IR	Raman
A'	1	1	T_x, T_y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	-1	T_z, R_x, R_y	yz, zx

Çizelge 4.6. 4-Asetilpiridin molekülünün düzlem içi gerilme titreşimleri

Gerilme Titreşimleri	E	σ_h	İşaretleme
$\Gamma(\text{C-H})$	21	5	$13A'+8A''$
$\Gamma(\text{C-C})$	18	6	$12A'+6A''$
$\Gamma(\text{C-N})$	6	2	$4A'+2A''$
$\Gamma(\text{C=O})$	3	1	$2A'+1A''$
$\Gamma(\text{C-C-H})$	27	7	$17A'+10A''$
$\Gamma(\text{C-C-C})$	18	6	$12A'+6A''$
$\Gamma(\text{C-N-C})$	6	2	$4A'+2A''$
$\Gamma(\text{C-C=O})$	6	2	$4A'+2A''$

5. MATERYAL METOT

Bu tez çalışmasında:

İnfrared spektrumları, Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm'ünde bulunan MATTSON 1000 FT-IR spektrometresi ile 4000 - 400 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir. Raman spektrumları Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezî Laboratuvar'ında bulunan Bruker FRA 106/S FT-Raman spektrometresi ile 3500 - 5 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir. Elemental analizler, TÜBİTAK Ankara Test ve Analiz Laboratuvar'ında bulunan LECO-932 model analizör kullanılarak kaydedilmiştir.

Bu çalışmanın teorik kısmında Gaussian 03W [61] ve Gaussview 3.0 [62] paket programları kullanılmıştır. Serbest haldeki molekülün hesaplamalarında B3LYP BLYP ve HF metotları ile 6-311G (d,p) ile 6-31G (d) temel setleri kullanılmıştır. Metal komplekslerin teorik çalışmalarında B3LYP hesaplama metodu ile LALN2DZ ve SDD temel setleri kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Toplam enerji dağılımı ise, Paralel Quantum Solution (PQS) programı içerisinde yer alan SQM programı yardımı ile hesaplanmıştır [63].

6. DENEYSEL ÇALIŞMA

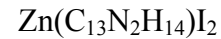
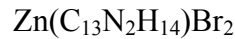
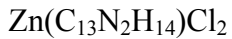
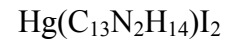
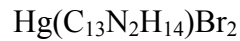
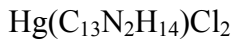
Bu bölümde 1,3-bis(4-piridil)propan molekülünün çinko ve civa halojenür kompleksleri ile 4-Asetilpiridin molekülünün çinko halojenür komplekslerinin hazırlanma şekli ve hazırlanan bileşiklerin elemental analiz sonuçları verilmiştir.

6.1. Bileşiklerin Hazırlanışı

6.1.1. M(1,3-bis(4-piridil)propan) X_2 (M: Hg ve Zn, X: Cl, Br ve I) bileşiklerinin hazırlanması

Bu bileşikler,

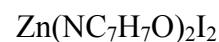
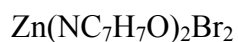
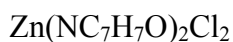
$MX_2 + (C_{13}N_2H_{14}) \Rightarrow M(C_{13}N_2H_{14})X_2$ reaksiyonu ile elde edilmiştir. Bunun için 1 mmol 1,3-bis(4-piridil)propan molekülü etil alkol içerisinde çözülerek, üzerine 1 mmol MX_2 (M: Hg ve Zn, X:Cl, Br ve I) tuzlarından biri ilave edilip, bir gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra karıştırıcı üzerinden alınarak üç defa saf su ve etil alkol ile yıkanarak kurutuldu. Bu şekilde aşağıdaki metal halojenür kompleksleri elde edildi.



6.1.2. Zn(4-asetilpiridin) $_2X_2$ (X:Cl, Br ve I) bileşiklerinin hazırlanması

Bu bileşikler,

$ZnX_2 + 2(NC_7H_7O) \Rightarrow Zn(NC_7H_7O)_2X_2$ reaksiyonu ile elde edilmiştir. Bunun için 2 mmol 4-asetilpiridin molekülü etil alkol içerisinde çözülerek, üzerine 1 mmol ZnX_2 (X:Cl, Br ve I) tuzlarından biri ilave edilip, bir gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra karıştırıcı üzerinden alınarak üç defa saf su ve etil alkol ile yıkanarak kurutuldu. Bu şekilde aşağıdaki metal halojenür kompleksleri elde edildi.



6.2. Bileşiklerin Kimyasal Analizleri

Kimyasal analiz sonuçları, analiz ve maddeden gelen hata sınırları içerisinde örneklerin birim formüllerini doğrulamaktadır.

Çizelge 6.1. M(Bpp)X₂ (M:Zn, Hg ve X: Cl, Br ve I) komplekslerinin kimyasal analiz sonuçları (Bpp=1,3-bis(4-piridil)propan)

Bileşik	C (% Bulunan, %Hesaplanan)	N (% Bulunan, %Hesaplanan)	H (% Bulunan, %Hesaplanan)
Zn(BPP)Cl ₂	47,14/46,67	8,48/8,37	4,80/4,21
Zn(BPP)Br ₂	37,11/37,13	6,66/6,72	3,32/3,35
Zn(BPP)I ₂	30,17/29,78	5,41/5,11	2,72/2,70
Hg(BPP)Cl ₂	33,52/33,23	6,03/5,96	3,53/3,00
Hg(BPP)Br ₂	28,30/27,94	5,13/5,01	3,23/2,52
Hg(BPP)I ₂	23,92/23,53	4,29/4,08	2,16/2,00

Çizelge 6.2. Zn(4-Ap)₂X₂ (X: Cl, Br ve I) komplekslerinin kimyasal analiz sonuçları (4-Ap=4-Asetilpiridin)

Bileşik	C (% Bulunan, %Hesaplanan)	N (% Bulunan, %Hesaplanan)	H (% Bulunan, %Hesaplanan)
Zn(4-Ap) ₂ Cl ₂	44,421/45,600	7,326/7,401	3,371/3,727
Zn(4-Ap) ₂ Br ₂	35,785/35,971	5,896/5,992	3,757/3,018
Zn(4-Ap) ₂ I ₂	29,715/29,950	5,021/4,989	2,741/2,513

6.3. Kullanılan Teknik ve Çalışılan Düzenekler

Elde edilen metal halojenür bileşiklerinin infrared spektrumları, Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde bulunan ve ayırma gücü $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ olan Mattson 1000 FTIR spektrofotometresi ile 4000-400 cm^{-1} bölgesinde kaydedildi. Raman spektrumları ise Orta Doğu Teknik Üniversitesi'nde bulunan FRA 106/S FT-Raman spektrometresi kullanılarak 3500 - 5 cm^{-1} bölgesinde kaydedildi.

6.3.1. İnfrared spektrofotometresi

İnfrared spektrometresinin en önemli kısımları ışık kaynağı, monokromatör ve dedektör'dür. Işık kaynağı olarak, elektrik akımı yardımı ile ısıtıldıkları zaman siyah cisim ışıması yapan ve yüksek sıcaklıklarda bozunmayan katılar kullanılır. Bunlardan Nernst Glower adını alan kaynak, en yaygın olarak kullanılanı olup, 2mm çapında ve 20 mm uzunluğunda olan ve 1800 Kelvin'e ısıtılabilen nadir toprak metali (Zirkonyum, Ytterbium, Erbium) oksitlerinin karışımından yapılmıştır. İnfrared kaynağı olarak kullanılan bir başka kaynak Globar'dır. Globar 1600 Kelvin sıcaklığına ısıtılmış 5mm çapında 50 mm uzunluğunda bir silisyum karbür çubuktur. Spektrometrede ışık kaynağı olarak nikel-krom alaşımı olan bir nikron tel de kullanılabilir. Nikron telin yaydığı infared 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 CO_2 lazeridir.

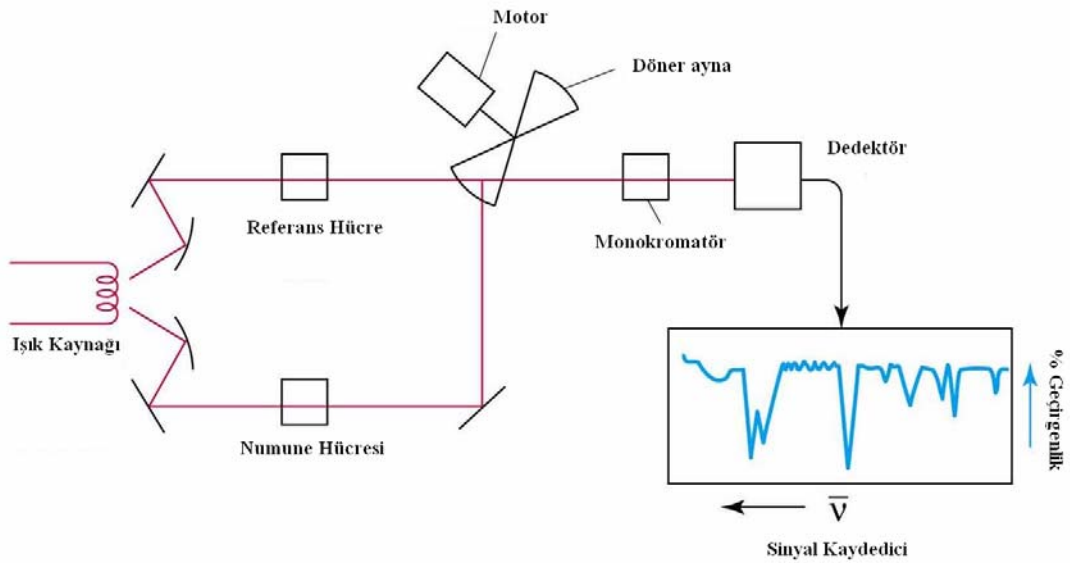
İnfrared spektrometrelerinde monokromatörün görevi optik ağlar veya prizmalar kullanarak dalga seçimini yapmaktır. İnfrared bölgenin tümünde iyi bir ayırma elde edebilmek için iki optik ağ birden kullanılmalıdır. Optik ağlar tarafından ayrılan ışınlardan iyi bir spektrum elde etmek için yüksek dereceli ışın tonların ışık yoluna geçmesini önleyen filtreler kullanılır.

İnfrared ışınlarının şiddetinin ölçülmesi, foton dedektörleri veya ısısal dedektörler ile yapılır. Foton dedektörleri, PbS, PbTe, PbSe, InAs, InSb gibi yarıiletken maddelerden yapılmıştır. İnfrared ışınları ile etkileştikleri zaman iletken hale gelerek devrede elektrik akımının geçmesini sağlayan bu dedektörlere "fotoiletken dedektör" adı verilir. Fotoiletken dedektörler, ısısal dedektörlere göre daha hızlı ve daha duyarlıdır. Ancak 10000 cm^{-1} ile 2000 cm^{-1} arasındaki yakın infrared bölgesinde kullanılabilirler. Isısal dedektörler, infrared fotonlarının soğurulması sonucu ısınarak elektriksel direnç gibi bazı fiziksel özelliklerini değiştirebilen maddelerden yapılır. Bu biçimde çalışan dedektörlerin en yaygın olarak kullanılanları; termoçiftler, termopiller ve bolometrelerdir. En yaygın olarak kullanılan termoçiftler, iki değişik

metal levhanın, birbirine veya siyah bir filmle kaplı altın levhaya kaynak yapılmasıyla elde edilir. İki metal levha arasında oluşan potansiyel farkın değeri, bağlantı yerinin üzerine düşen infrared ışınlarının neden olduğu sıcaklık artışı ile doğru orantılı olarak artar ve bu yöntemle spektrum elde edilir. Termoçiftlerle yapılan ışık şiddeti ölçümü yavaş olmakla beraber, yapılan ölçümlerin dalgaboyundan bağımsız olması ve yakın, uzak ve orta infrared bölgelerin tümünde termoçiftlerin kullanılabilmesi çok önemli bir üstünlüktür. Pizoelektrik dedektörler bir kristal eksenini boyunca bir iç elektriksel polarlanma özelliği olan triglisin sülfat, baryum titanat, kurşun zirkonat veya lityum tantalat kristallerinin infrared ışınlarını soğurması sonucu bu özelliklerini değiştirmeleri ilkesi ile çalışırlar. Bir başka deyişle, bu tür pizoelektrik malzemeler üzerlerine düşen infrared ışınlarının ısı etkisiyle, sızgıları sıcaklıkla değişen bir kapasitör görevi görürler. Diğer dedektörlerden üstünlüğü infrared bölgesinde kullanılan ve sinyal oluşturma süresi en kısa olan ısısal dedektörler olmalarıdır [45].

İnfrared spektrometrelerinde kaynaktan çıkan ışınlar, numunenin üzerinden geçerek maddenin kimyasal yapısına bağlı olarak kaynaktan gelen beyaz ışığı belirli dalga boylarını 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 hücresinden, 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 geçen tek frekanslı ışın, dedektöre (termoçift) gelir. İnfrared ışınının, ısı ışını olması sebebiyle kullanılan dedektörlerin çoğu duyarlı sıcaklık ölçümüne dayanır. Spektrometre cihazının örnek ve referans ışınlarının şiddetleri arasındaki fark yok olduğunda, dedektörde değişen bir sinyal oluşur. Değişen bir sinyalin yükseltilmesi doğrusal bir sinyalin yükseltilmesinden daha kolay olduğundan, değişen sinyal tercih edilir. Bu sinyal amplifikatör ile yükseltildikten sonra yavaşlatıcı tarağı, örnek ve referans ışınların 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 bir şekilde çalışır. Bu sırada üzerinde spektrum kâğıdı bulunan tambur döndürülür ve kâğıda yazan kalem, tarakla birlikte aşağıya inerek numunenin spektrumunu çizer. Soğurma olmadığı zaman tarak ve kalem aynı anda yukarıya çıkar. Spektrometrenin şematik gösterimi Şekil 6.1.'de verilmiştir.



Şekil 6.1. İnfrared spektrometrenin şematik gösterimi

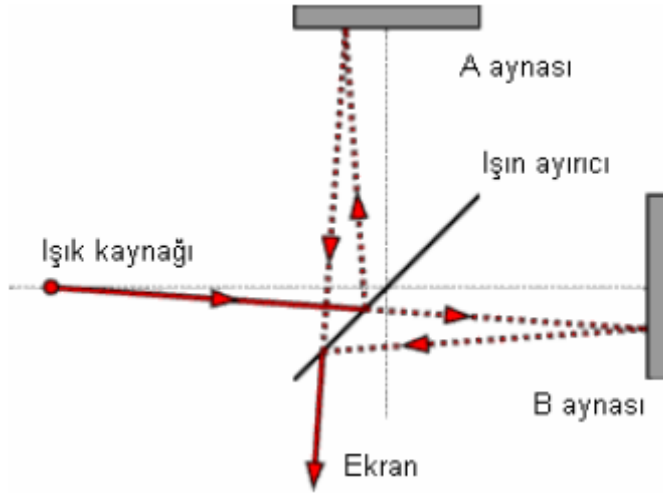
6.3.2. Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR)

Fourier Transform Infrared Spektrofotometresine kısaca FTIR spektrofotometresi denir. Bu teknik hem soğurma hem de salma spektroskopisine uygulanabilir. Salma spektrumu için salma radyasyonunu ν frekanslı bir sinüs dalga olarak kabul edelim. Dedektörün çıkışından sinüs dalgayı frekansın bir fonksiyonu olarak elde eden monokromatörler yardımı ile dalga boylarını seçerek ölçümün yapıldığı spektrofotometrelerde herhangi bir anda seçilen dalga boyundaki spektroskopik bilgi toplanır. Bu dalga boyunun dışındaki bölgede bulunan bilgiler de elde edilir. Ancak bu bilgilerden o anda yararlanılamaz. Ancak dalga boyunun bir değerden bir değere değiştirilmesi ile, yani dalga boyu taraması ile tüm dalga boyundaki bilgiler çeşitli zamanlarda toplanır ve böylece frekans ölçekli soğurma spektrumu elde edilir.

Spektrometrelerde, bazı özel yöntemler kullanılarak tüm frekanslardaki bilgileri aynı anda elde etmek de mümkündür. Bu tür spektrofotometrelerde monokromatör kullanılmaz ve ışık kaynağından gelen tüm frekansların örnek ile aynı anda etkileşmesi sağlanır böylece tüm frekansları kapsayan bu bilgilerin zamanla değişimi izlenir. Bir başka tanımla, bu tür uygulamada spektrum, taramalı yöntemde olduğu gibi frekans ölçeği yerine zaman ölçeğinde elde edilir. Zaman ölçeğinde elde edilen bilgiler “interferogram” adını alır. İnterferogram, alışılan soğurma spektrumunun Fourier Transformu’dur. Alette bulunan bir bilgisayarda, “ters Fourier Transformu” adını alan bir matematiksel işlemle interferogram, frekans ölçeğindeki bilgilere dönüştürülür. Böylece alışılan türdeki soğurma spektrumu elde edilmiş olur. Bilgisayarın bir başka rolü de zaman ölçeğindeki spektrumu birçok kez elde etmek, bu bilgiyi belleğinde biriktirmek ve böylece toplam sinyalin elektronik gürültüden bağımsız bir şekilde ölçümünü sağlamaktır. Elektronik gürültü sinyali, gelişigüzel bir sinyal olduğu için bu sinyalin birbiri üzerine eklenmesi gürültüyü arttırmaz, gürültü her eklemede kendi kendini telafi eder. Spektrum sinyali gelişigüzel bir sinyal olmadığı için birbiri üzerine eklenir ve gürültüye göre daha belirgin bir biçimde elde edilir. Böylece yöntem, daha duyarlı hale getirilmiş olur.

Fourier Transform’lu spektrofotometrelerde, “Michelson İnterferometresi” adlı bir düzenek (Şekil 6. 2) kullanılır. Işın demeti, bu düzeneğin ortasına yerleştirilen yarı geçirgen bir yüzey yardımıyla şiddetleri birbirine eşit olan iki demete ayrılır. Bu ışıklardan birisi, A ile gösterilen sabit aynaya kadar yol alır ve buradan yansyarak örneğe ulaşır. Işığın öteki kısmı, belli bir frekansla titreşen ve yerini periyodik olarak değiştiren hareketli bir B aynasından yansyarak örnekle etkileşir. Böylece örneğe ulaşmadan önce ışığın A aynasından yansyan demeti sabit bir yol, B aynasından yansyan demeti ise değişen bir yol almış olur. A ve B aynalarından yansyarak örneğe ulaşan iki ışın demetinin aldıkları yollar birbirlerine eşit ise, iki ışın arasında yapıcı bir girişim olur ve dalga kuvvetlenir. Bu iki demetin yol farkı $\lambda/2$ ise, yani B aynası ilk konumuna göre $\lambda/4$ kadar öteye gitmişse, aralarında yıkıcı bir girişim olur ve dalga tamamen söner. B aynasının ilk konumundan $\lambda/2$ kadar öteye gitmesi ise, iki ışının yol farkının λ kadar farklı olmasını sağlar ve bu frekansı ile ulaştırır. Bu frekansa interferogram frekansına, f denir. f , infrared ışınının frekansı, ν ile

orantılıdır. Burada v , hareketli aynanın hızı (cm /s), v ise dalga sayısıdır. 0.01 cm/s ile 10 cm/s arasında bir hızla hareket ettirilen B aynasının her bir konumu için belli bir dalga sayısına sahip infrared ışını, bu eşitliği saptayarak ve yapıcı bir girişim yaparak örneğe ulaşır. Örnek, herhangi bir veya birkaç dalga boyundaki ışığı soğuruyorsa o dalga sayılarındaki ışığın şiddeti azalır. Bu bilgi birbirleriyle örtüşen bir dizi dalga içinde saklı kalır. Ancak ters Fourier işleminden sonra ışığın şiddetinin azaldığı dalga sayısı, yani soğurma spektrumu ortaya çıkar. Tipik bir interferometre için yukarıdaki eşitlikle verilen modülasyon frekansı birkaç yüz hertz olduğundan, Fourier Transform'lu aletlerde hızlı infrared dedektörlerinin kullanılması gerekir. Bu bakımdan Fourier Transform'lu spektrofotometrelerde hızlı sinyal üreten pizoelektrik dedektörler kullanılır. Durumda da yapıcı bir girişim ortaya çıkar ve λ dalga boyundaki ışık kuvvetlenir. Michelson interferometresi ışığı dedektöre $2v\bar{v}$ ile ulaşır. Bu frekansa interferogram frekansı, f denir. f , infrared ışınının frekansı, v ile orantılıdır. Burada v , hareketli aynanın hızı (cm /s), v ise dalga sayısıdır. 0.01 cm/s ile 10 cm/s arasında bir hızla hareket ettirilen B aynasının her bir konumu için belli bir dalga sayısına sahip infrared ışını, bu eşitliği saptayarak ve yapıcı bir girişim yaparak örneğe ulaşır. Örnek, herhangi bir veya birkaç dalga boyundaki ışığı soğuruyorsa o dalga sayılarındaki ışığın şiddeti azalır. Bu bilgi birbirleriyle örtüşen bir dizi dalga içinde saklı kalır. Ancak ters Fourier işleminden sonra ışığın şiddetinin azaldığı dalga sayısı, yani soğurma spektrumu ortaya çıkar. Tipik bir interferometre için yukarıdaki eşitlikle verilen modülasyon frekansı birkaç yüz hertz olduğundan, Fourier Transform'lu aletlerde hızlı infrared dedektörlerinin kullanılması gerekir. Bu bakımdan Fourier Transform'lu spektrofotometrelerde hızlı sinyal üreten pizoelektrik dedektörler kullanılır.



Şekil 6.2. Michelson İnterferometresi

İnterferometrik spektrum ölçümlerinin alışlagelmiş spektroskopik ölçümlere göre önemli üstünlükleri vardır. Herşeyden önce bu tür aletlerde, ışık kaynağından gelen tüm dalga boyları, aynı anda birlikte kullanılmadığı gibi ışık herhangi bir aralıktan da geçirilmez. Bu nedenle interferometrik ölçümlerde hem duyarlık daha fazladır hem de ayırma gücü çok daha büyüktür. Ayrıca ölçüm süresi daha kısa olduğundan sonuçlar daha hızlı olarak üretilir. Tüm spektrum bir saniyeden daha kısa bir sürede elde edilebilir.

6.3.3. Raman spektrometresi

Raman, infrarde spektroskopisinin tamamlayıcısı olup IR’de gözlenmeyen zayıf titreşimler Raman spektrometresiyle gözlenir. Raman spektrometrelerinde kullanılan malzeme açısından sınırlama olmayışı sulu ortamda rahatlıkla çalışılabilmesi, dipol moment değişimine gerek duyulmaksızın yani simetrik gerilmelerin gözlenmesine olanak sağlar. Bu spektrometrelerin UV, görünür ve yakın IR bölgelerinde kullanılabilmesi optik olarak ölçüm kolaylığı sağlar.

Raman cihazı başlıca üç kısımdan oluşur: Işın kaynağı, özel numune kabı ve detektör. Işın kaynağının çok şiddetli olması gerekir. Bunun için düşük basınçlı ve

yüksek akımla civa ark lambaları kullanılır. Numune üzerine düşen ışığın şiddetini daha da arttırmak için civa ark lambası, yay şeklinde yapılır. Böylece numunenin emisyonu artırılır. Bu koşullarda çalışan cihazın fazla ısınmaması için lamba kısmı suyla soğutulur. Son zamanlarda civa ark lambasının yerine daha şiddetli ışın veren Helyum Neon lambası kullanılmaya başlanmıştır. Bu lambanın civa lambasına göre, kullanılan numunenin yaklaşık 0.1 mL olması, daha uzun dalga boylu ışın kullanıldığından numunedeki moleküllerin parçalanmaması ve numunenin floresans ışığı yaymaması gibi avantajları vardır.

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1. 1,3-Bis(4-piperidil)propan Molekülü

1,3-Bis(4-piperidil)propan molekülü büyük bir yapıya sahip olduğu için dallı (Dendrimer) ve aşırı dallı (Hyperbranched) polimerlerin yapımında kullanılmaktadır. Dallanık ve aşırı dallanık polimerleri yüksek çözünürlük ve düşük viskozite gibi birçok benzer özelliklere sahiptir [46-50]. Aşırı dallanık polimerleri (sulfone-amine) birbirini tekrarlayan bir çok adımda 4,4'-trimethylenedipiperidin ve 1-(2-aminoethyl)piperazin kullanılarak hazırlanabilir [51]. Ayrıca, 1,3-bis(4-piperidil)propan polythioamidlerin hazırlanmasında da kullanılır. Kawai ve ark. [52] yaptıkları çalışmada, Willgerodt-Kindler reaksiyonu ile polythioamidleri hazırlamışlardır. Bu çalışmada söz konusu polimerlerin özellikleri ve yapıları aydınlatılmıştır. Ayrıca, Goforth ve ark. [53], beş yeni inorganic-organic tuz sentezlemişler ve bu tuzları yapısal olarak karakterize etmişlerdir. Bu yeni tuzların tek kristallerini BiI_3 ve trimethylenedipiperidin hydrate (TMDP. H_2O) kullanıp termal olarak büyütmüşlerdir [53].

1,3-bis(4-piperidil)propan molekülünün titreşim modlarıyla ilgili ne detaylı ne teorik hesaplama ne de deneysel çalışma yapılmamıştır. 1,3-bis(4-piperidil)propan molekülünün geometrik yapısına ait bir literatür çalışması olmadığı için benzer moleküler yapıları incelenerek olası durumlar araştırıldı. Piperidin ve 4-metilpiperidin moleküllerinin geometrik yapısı ve titreşim spektrumları yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) ve hartree-fock (HF) hesaplama yöntemleri ile daha önceki çalışmamızda incelenmişti [54]. 1,3-Bis(4-piperidil)propan molekülüne ait metal (II) halojenür kompleksleri ve metal (II) tetracyanonickelate komplekslerinin titreşim spektroskopisi çalışmaları ise deneysel olarak tarafımızdan hazırlandı [55,56].

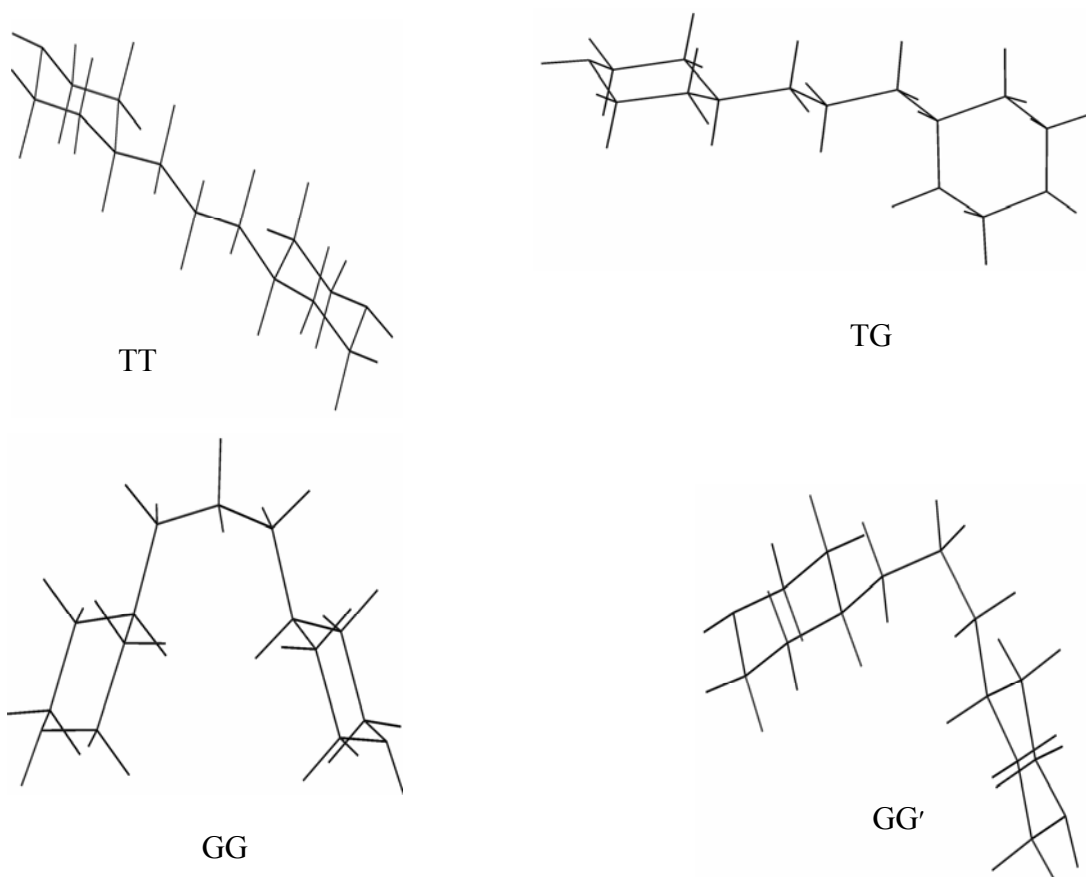
1,3-bis(4-piperidil)propan molekülünün geometrik yapısı ve titreşim spektrumu yapmış olduğumuz daha önceki çalışmamızda, teorik olarak DFT yöntemlerle hesaplanmıştır. Bu çalışmada serbest haldeki 1,3-bis(4-piperidil)propan molekülünün taban durumdaki geometrisi, modları ve titreşim frekansları hesaplanmıştır.

Molekülün infrared ve Raman spektrumları kaydedilerek işaretlemeleri ilk defa tarafımızdan tartışılarak literatüre geçirilmiştir.

1,3-bis(4-piperidil)propan molekülünün taban durumunu belirlemek için piperidin molekülünün yapısı, metil grubunun durumu ve ikinci piperidin molekülünün uzaydaki bağlanma durumları incelendi. Piperidin molekülü ile yapmış olduğumuz çalışmamızda ise sandalye konformasyonunun en kararlı durumda olduğu tespit edilmişti [54, 57, 58]. 4-Metilpiperidin'de ise metil grubunun, piperidin halkasına equatorial pozisyonda bağlanması durumunda daha kararlı olduğu belirlenmişti. Ayrıca, 1,3-bis(4-piridil)propan (Bpp) molekülünün serbest halde ve kristal yapılarda molekülün farklı konformasyonları verilmiştir [59, 60]. 1,3-bis(4-piridil)propan molekülünün uzaydaki mümkün yönelim dallanması piridil grubu propan grubuna N-N arası uzaklık ve C-C-C-C dihedral açısına bağlı olarak dört farklı konformasyonda bağlanabilir. Bu konformasyonlar *Transoid-Transoid (TT)*, *Transoid-Gauche (TG)*, *Gauche-Gauche(GG)* ve *Gauche-Gauche' (GG')* yönelimine sahip olabilmektedir. Bu yönelim şekilleri Şekil 7.1.'de verilmiştir.

Yukarda yapılan tartışmalar sonucunda, 1,3-bis(4-piperidil)propan molekülünde piperidin grupları NH'in equatorial pozisyonunda sandalye konformasyonunda olduğu söylenebilir. Piperidin grupları 1,3-bis(4-piridil)propan molekülünde olduğu gibi propan grubuna dört farklı konformasyonda bağlanabilir. 1,3-Bis(4-piperidil)propan molekülünün konformasyonları B3LYP/6-311G(d,p) hesaplama metodu kullanılarak optimize edilmiştir. Optimize edilmiş moleküler geometriye ait seçilmiş bazı özellikler ise Çizelge 7.1.'de verilmiştir.

1,3-Bis(4-piperidil)propan molekülünün uzaydaki dağılım şekli minimum enerjili *Transoid-Transoid (TT)* konformasyon yapıda olduğu, hesaplamalar sonucunda bulunmuştur (Çizelge 7.1). Bundan sonraki hesaplamalarımızda 1,3 Bis (4-piperidil)propan molekülünün bu konformasyonu dikkate alınarak hesaplamalar yapılacaktır.

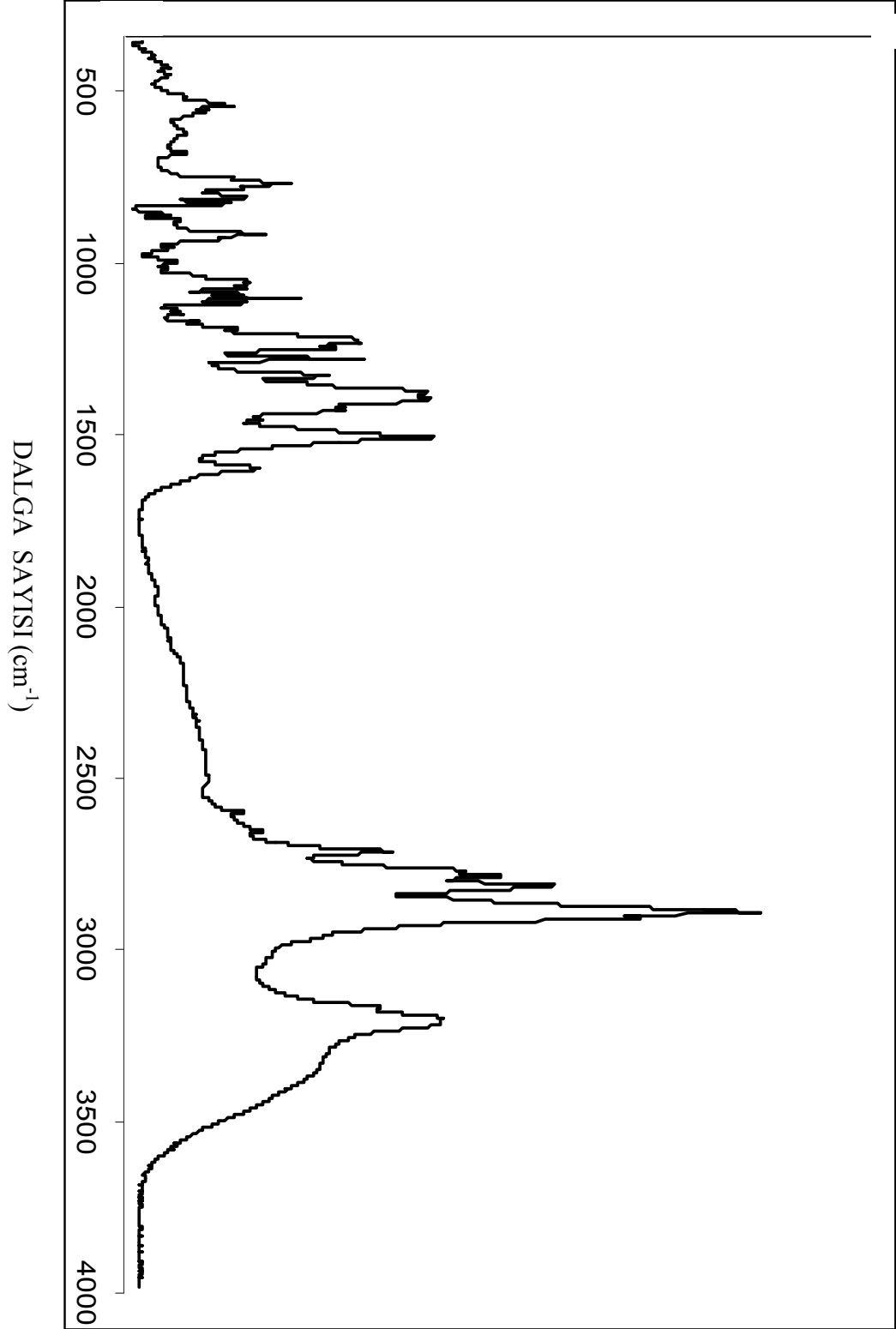


Şekil 7.1. 1,3-Bis(4-piperidil)propan molekülünün konformasyonları

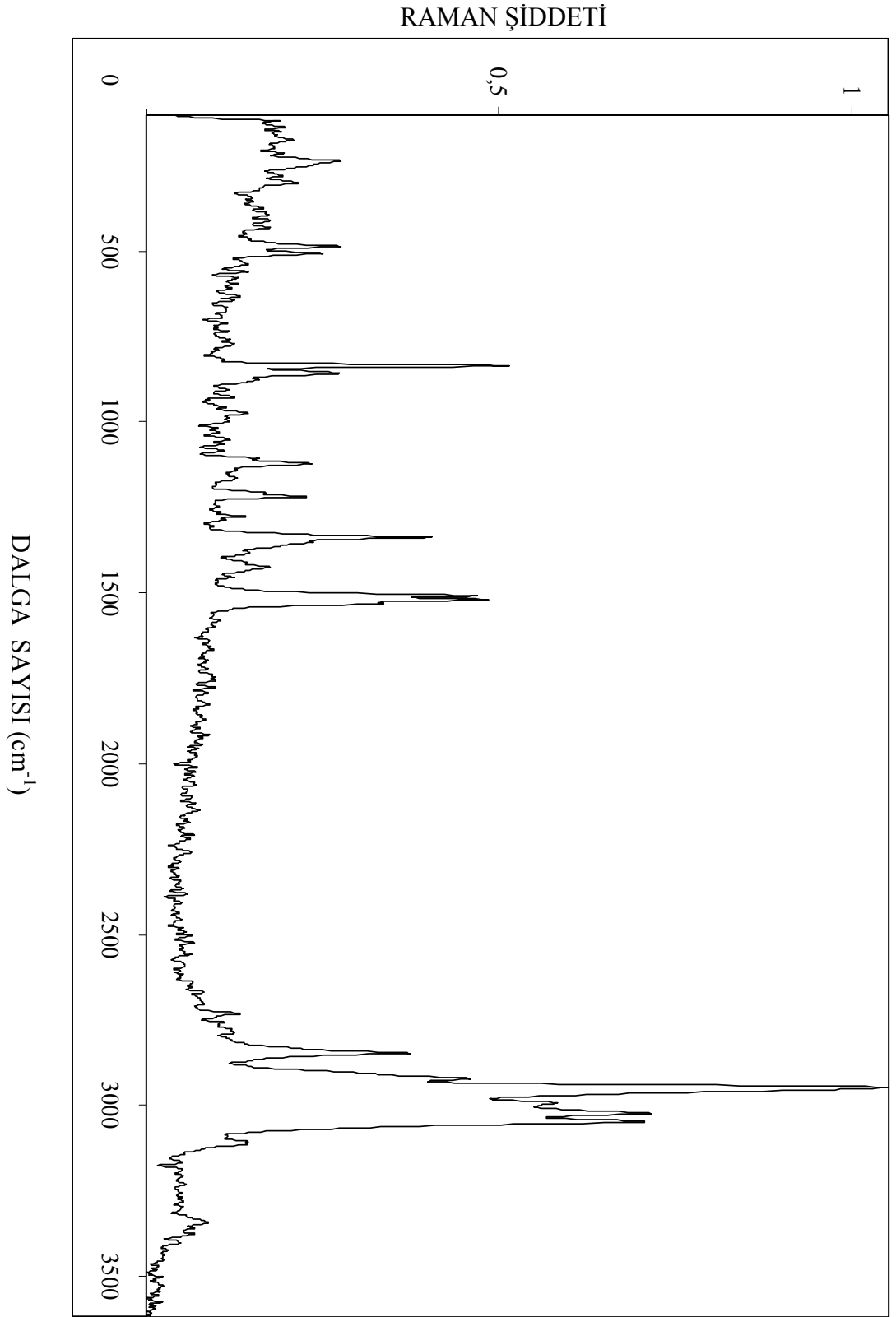
Çizelge 7.1. 1,3 -Bis(4-piperidil)propan molekülünün konformasyonları ve seçilmiş bazı özellikleri

	TT	TG	GG	GG'
Simetri	C _s	C ₁	C _s	C ₂
Optimize Enerji (a,u)	-620,714430419	-620,713095441	-620,708747685	-620,711928532
Energy farkı (kcal/mol)	0,00	0,83	1,43	1,56
E _{HOMO} (eV)	-6,019	-6,020	-6,024	-6,027
E _{LUMO} (eV)	1,074	1,018	0,798	0,899
ΔE _{HOMO-LUMO} (eV)	7,093	7,038	6,822	6,926
μ _{TOPLAM} (Debye)	1,672	1,1008	1,4819	1,277
C ₃ -C ₆ -C ₇ -C ₈	176,2358	63,3607	80,0914	57,2938
C ₆ -C ₇ -C ₈ -C ₉	-176,2358	175,9766	-80,0914	-57,2938
Dihedral açığı (°)				
N-N uzaklığı (Å)	10,539	10,154	7,87	9,13

SOĞURMA



Şekil 7.2. 1,3-bis(4-piperidil)propan molekülünün infrared spektrumu (KBr içinde)



Şekil 7.3. 1,3-bis(4-piperidil)propan molekülünün Raman spektrumu

7.1.1. 1,3-Bis(4-piperidil)propan molekülünün frekanslarının işaretlenmesi

1,3-bis(4-piperidil)propan molekülünün TT konformasyonu C_s simetrisine sahiptir. 1,3-bis(4-piperidil)propan molekülü 41 atoma sahip ve 117 tane normal titreşim modu vardır. Bu titreşim modlarının simetri türlerine göre dağılımı $60A' + 57A''$ şeklindedir. Molekülün tüm modlarında infrared ve Raman aktiftir. Teorik olarak hesaplanan frekanslar ile deneysel olarak elde edilen infrared ve Raman spektrumları karşılaştırmalı olarak EK1'de verilmiştir. Molekülün infrared ve Raman spektrumları Şekil 7.2. ve 7.3.'de verilmiştir. Temel titreşim modları toplam enerji dağılımı (TED) hesaplanarak karakterize edilmiştir. Teorik olarak hesaplanan infrared ve Raman spektrumları Şekil 7.5-7.8.'de verilmiştir. Metilen grubunun bazı titreşimleri Şekil 7.4'de verilmiştir.

Deneysel olarak gözlenen frekanslar ile teorik olarak hesaplanan frekanslar arasında karşılaştırma yapmak için, her metot ve temel set için RMS değerleri hesaplanmıştır. Bu RMS değerleri 31,29 (B3LYP/6-311 G(d,p)), 31,99 (BLYP/6-311 G(d,p)), 35,04 (HF/6-311 G(d,p)), 26,50 (B3LYP/6-31 G(d)), 28,01 (BLYP/6-31 G(d)) ve 29,00 (HF/6-31 G(d)) olarak belirlenmiştir. Buna göre B3LYP metodu ile yapılan hesaplamalar BLYP metodu ile yapılan hesaplamalardan deneysel değerlere daha yakın olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte 6-31 G(d) temel seti ile yapılan hesaplamaların 6-311 G(d,p) temel seti ile yapılan hesaplamalardan deneysel değerler daha yakın olduğu saptanmıştır.

Piperidin grup titreşimleri

NH grubu içeren heterocyclic bileşiklerde NH gerilme titreşimi 3500 cm^{-1} - 3200 cm^{-1} bölgesinde gözlenir [86]. 1,3-bis(4-piperidil)propan molekülünün deneysel olarak NH gerilme titreşimi 3242 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu titreşim, yapılan teorik hesaplamalarda 3406 cm^{-1} (6-311 G (d, p)) ve 3366 cm^{-1} (6-31 G(d)) B3LYP metodu için hesaplanmıştır. Güllüoğlu ve ark. [54] tarafından yapılan çalışmada piperidin ve 4-methylpiperidin moleküllerinin NH gerilme titreşimleri 3340 cm^{-1} ve 3275 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Serbest haldeki piperidin grubuna metil eklenmesi ile NH

gerilme titreşiminin azaldığı tespit edilmiştir [54]. 1,3-bis(4-piperidil)propan molekülü için NH gerilme titreşimi piperidinin NH gerilme titreşimine göre düşük frekans bölgesine doğru kaydığı belirlenmiştir.

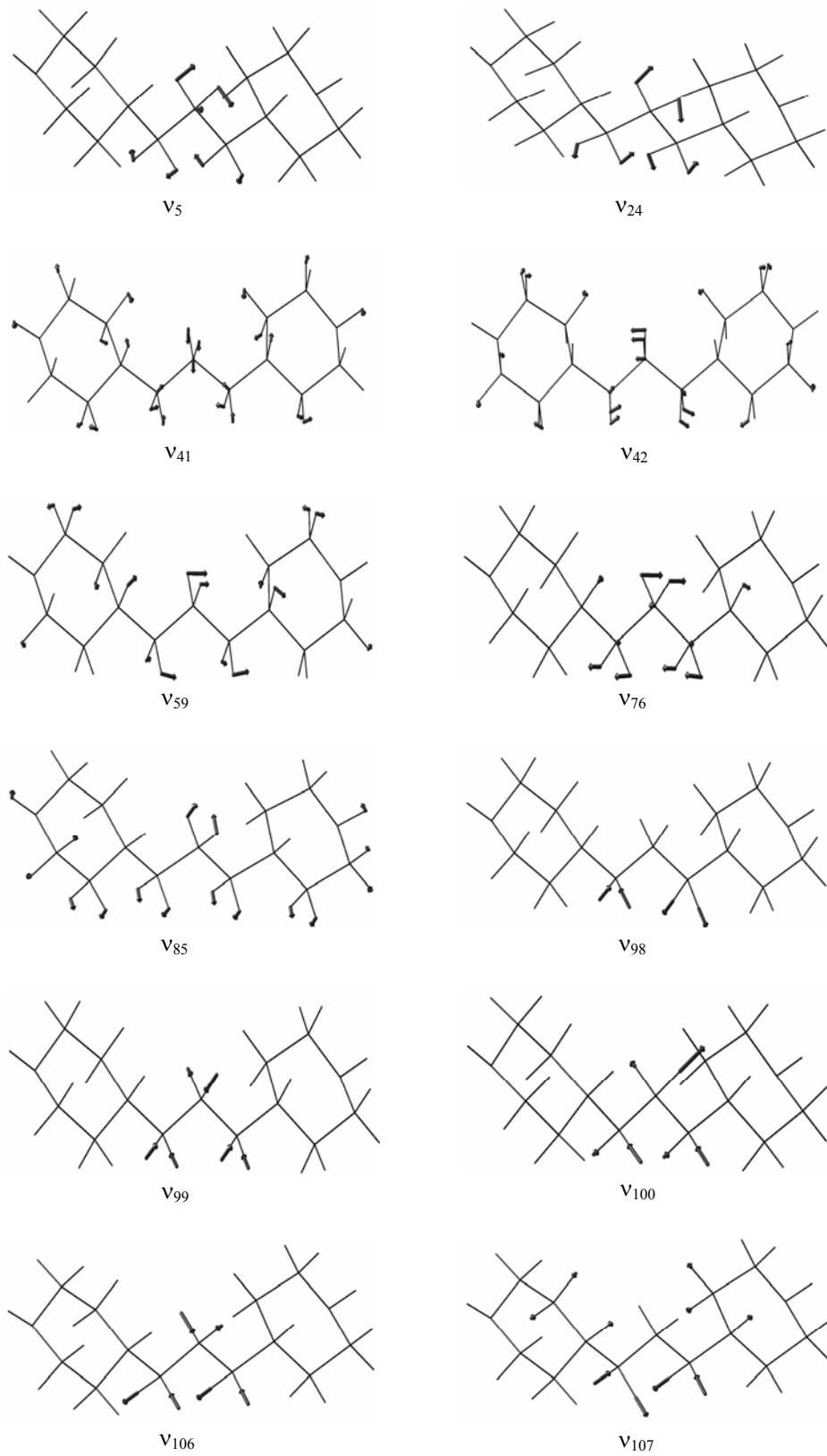
Piperidin grubunun CH gerilme titreşimleri 2980-2900 cm^{-1} bölgesinde gözlenir [54,64]. 1,3-bis(4-piperidil)propan molekülünde piperidin grubunun CH gerilme titreşimleri 2799-2930 cm^{-1} (B3LYP/6-311 G (d,p)) bölgesinde hesaplanmıştır. Bu titreşim deneysel olarak 2740-2890 cm^{-1} bölgesinde gözlenmiştir.

Metilen grup titreşimleri

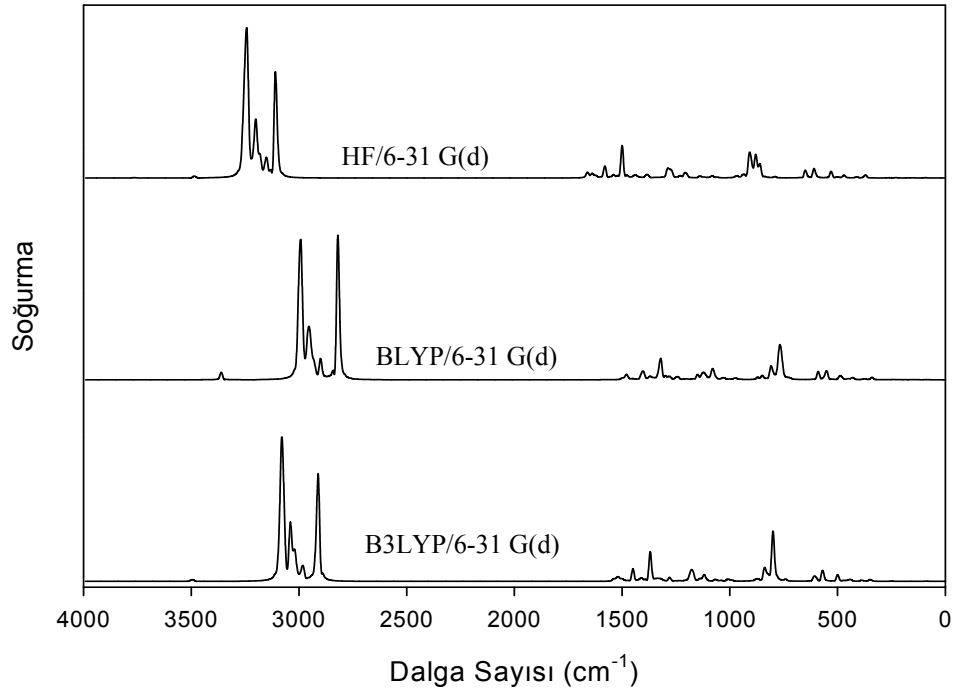
Metilen grubunun CH_2 gerilme titreşimleri 2925 cm^{-1} civarında gözlenir [86]. 1,3-bis(4-piperidil)propan molekülünde deneysel olarak bu titreşim 2886 cm^{-1} de gözlenmiştir. Bu titreşim simetrik CH_2 gerilme olarak işaretlenmiştir. Bu pik, teorik olarak 2891 cm^{-1} [B3LYP/6-311 G(d,p)] ve 2904 cm^{-1} [BLYP/6-311 G(d,p)] değerlerinde hesaplanmıştır. Metilen grubunun asimetrik gerilme titreşimi ise deneysel olarak 2919 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu band 2923 cm^{-1} (B3LYP/6-311 G(d,p)) ve 2934 cm^{-1} (BLYP/6-311 G(d,p)) olarak hesaplanmıştır. Metilen grubunun bazı titreşimleri Şekil 7.4.'de gösterilmiştir.

Halka gerilme titreşimleri

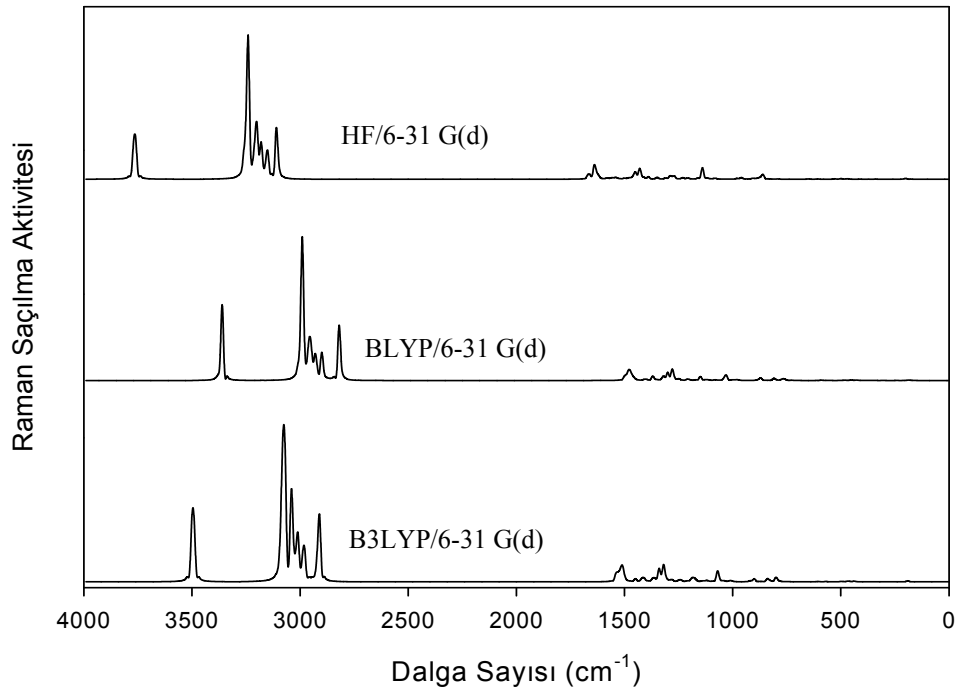
Piperidin molekülünde CN gerilme titreşimleri 1180-1100 cm^{-1} bölgesinde gözlenir [54,64]. Hesaplamalarımızda 1,3-bis(4-piperidil)propan molekülünde piperidin grubunun CN gerilme titreşimlerinin yine aynı bölgede olduğu belirlenmiştir. Piperidine molekülünde CC gerilme titreşimleri 1350-760 cm^{-1} bölgesinde gözlenir [54,64]. Bizim hesaplamalarımızda 1,3-bis(4-piperidil)propan molekülünde piperidin grubunun CC gerilme titreşimleri 1067-1088 cm^{-1} (B3LYP/6-311 G(d,p)) bölgesinde hesaplanmıştır.



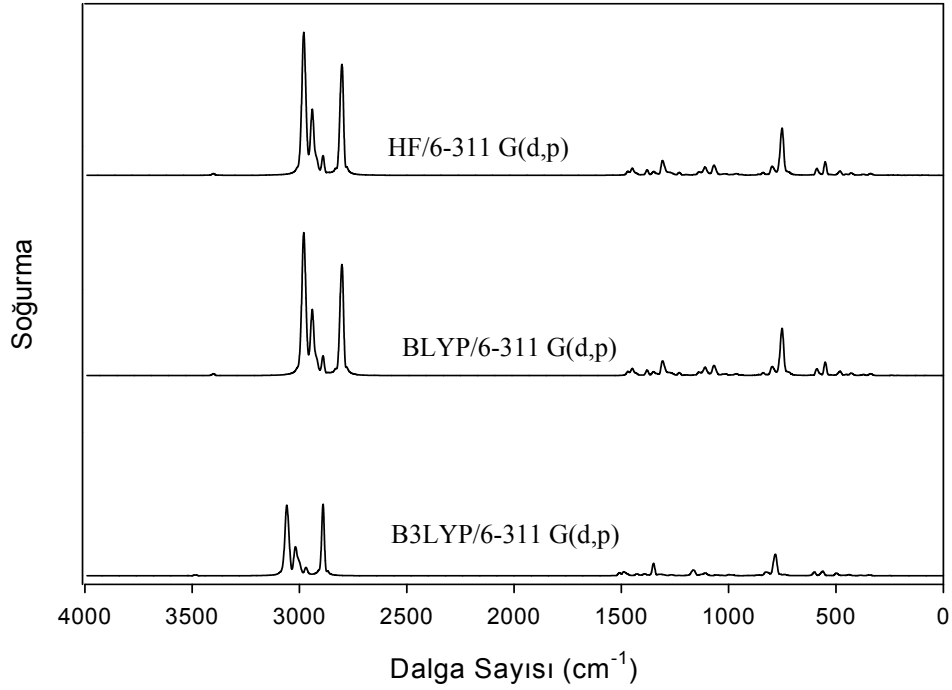
Şekil 7.4. Metilen grubunun bazı titreşimleri (B3LYP/6-311 G(d,p))



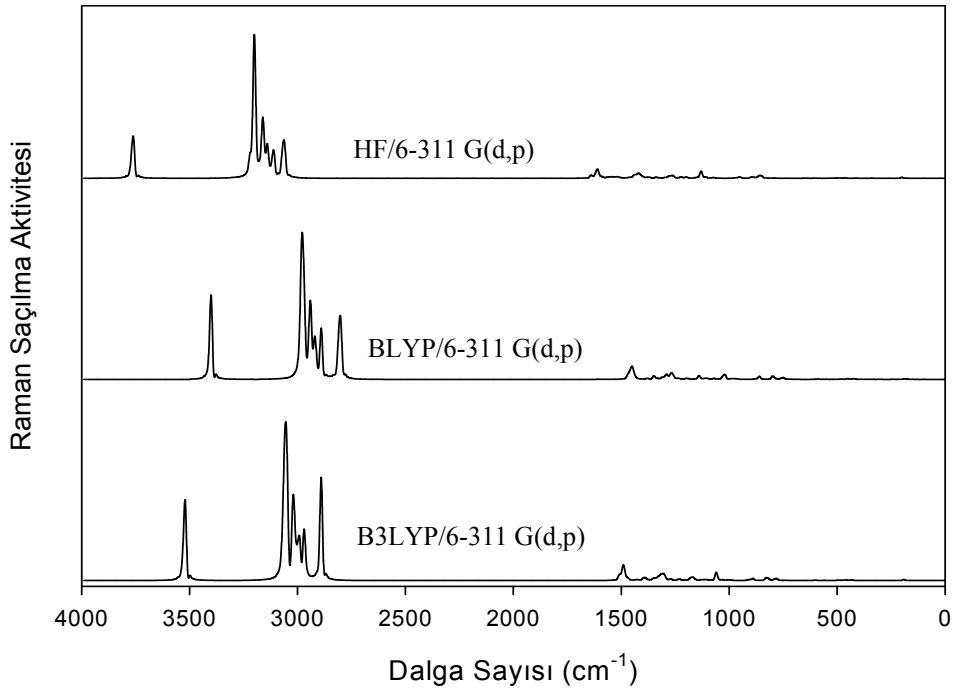
Şekil 7.5. Serbest 1,3-bis(4-piperidil)propan molekülünün teorik olarak hesaplanan IR spektrumları (B3LYP, BLYP ve HF 6-31 G(d) temel set)



Şekil 7.6. Serbest 1,3-bis(4-piperidil)propan molekülünün teorik olarak hesaplanan Raman spektrumları (B3LYP, BLYP ve HF 6-31 G(d) temel set)



Şekil 7.7. Serbest 1,3-bis(4-piperidil)propan molekülünün teorik olarak hesaplanan IR spektrumları(B3LYP, BLYP ve HF 6-311 G(d,p) temel set)

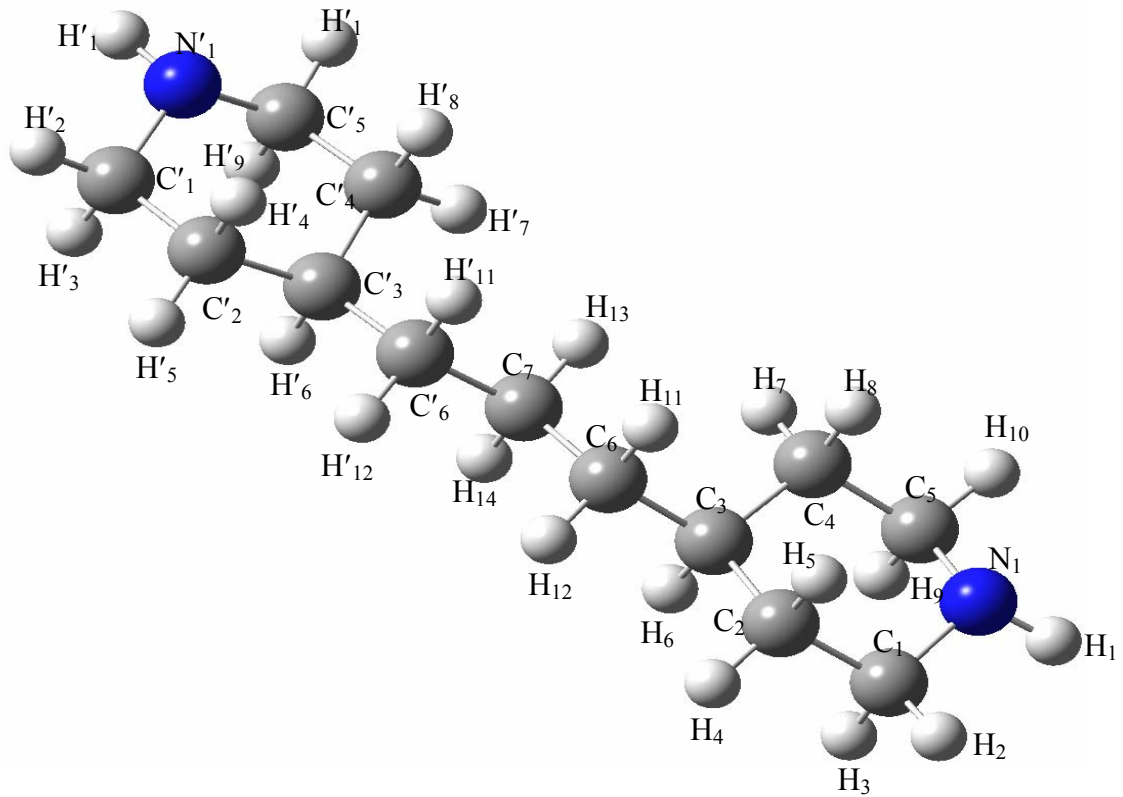


Şekil 7.8. Serbest 1,3-bis(4-piperidil)propan molekülünün teorik olarak hesaplanan Raman spektrumları(B3LYP, BLYP ve HF 6-311 G(d,p) temel set)

7.1.2. 1,3-Bis(4-piperidil)propan molekülünün geometrik parametreleri

1,3-Bis(4-piperidil)propan molekülünün taban durumundaki atomlarının uzaydaki dizilişi ve numaralandırılması Şekil 7.9.'da verilmiştir. Molekülün taban durumu için optimize edilmiş bağ uzunluk ve bağ açıları Çizelge 7.2.'de verilmiştir.

Literatürde 1,3-bis(4-piperidil)propan molekülünün herhangi bir tek kristal çalışmasına rastlanılmamıştır. Goforth ve ark. $(H_2TMDP)_2 Bi_2I_9$ kristalini sentezlemişler ve moleküler yapıya ait parametreleri vermişlerdir [53]. Bununla birlikte, Gundersen ve ark. [65] piperidin molekülünün geometrik parametrelerini elektron kırınım yöntemi ile belirlemişlerdir. Bu çalışmada 1,3-bis(4-piperidil)propan molekülünün optimize edilmiş geometrik parametreleri bu iki çalışmadaki veriler ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 7.9. 1,3-bis(4-piperidil)propan molekülünün taban durumundaki konformasyonu ve atom numaralandırılması

Çizelge 7.2. 1,3-bis(4-piperidil)propan molekülünün taban seviyesindeki geometrik parametreleri

Parametre	E. D. [65]	X-ışınları [53]	B3LYP	B3LYP	BLYP	B3LYP
			6-311 G (d, p)	6-31 G (d)	6-311 G (d, p)	6-31 G (d)
Bağ uzunlukları						
(Å)						
C ₁ -C ₂	1,530	1,526	1,530	1,532	1,542	1,543
C ₁ -N ₁	1,469	1,482	1,463	1,463	1,477	1,478
C ₁ -H ₂	1,098	-	1,093	1,096	1,100	1,104
C ₁ -H ₃	1,098	-	1,107	1,109	1,114	1,118
C ₂ -C ₃	1,530	1,526	1,540	1,541	1,552	1,553
C ₂ -H ₄	1,098	-	1,095	1,098	1,102	1,105
C ₂ -H ₅	1,098	-	1,096	1,098	1,102	1,105
C ₃ -C ₆	-	1,525	1,537	1,539	1,550	1,551
C ₃ -C ₄	1,530	1,509	1,540	1,541	1,553	1,554
C ₃ -H ₆	-	-	1,100	1,103	1,107	1,110
N ₁ -C ₅	1,469	1,502	1,462	1,463	1,477	1,478
N ₁ -H ₁	1,015	-	1,013	1,017	1,022	1,027
C ₆ -C ₇	-	1,534	1,534	1,535	1,546	1,547
C ₄ -H ₇	1,098	-	1,094	1,096	1,100	1,104
C ₄ -H ₈	1,098	-	1,096	1,098	1,103	1,106
C ₄ -C ₅	1,530	1,495	1,531	1,532	1,542	1,544
C ₅ -H ₉	1,098	-	1,107	1,109	1,114	1,118
C ₅ -H ₁₀	1,098	-	1,093	1,096	1,100	1,104
Bağ açıları (°)						
C ₂ -C ₁ -N ₁	110,5	109,4	109,5	109,5	109,4	109,4
H ₂ -C ₁ -H ₃	110,0	-	107,2	107,1	107,3	107,1
C ₁ -C ₂ -C ₃	109,6	111,5	111,7	111,6	111,7	111,6
H ₄ -C ₂ -H ₅	110,0	-	107,3	107,3	107,3	107,3
C ₂ -C ₃ -C ₆	-	110,4	111,2	111,2	111,3	111,3
C ₂ -C ₃ -C ₄	111,1	108,9	109,4	109,3	109,5	109,3
C ₆ -C ₃ -C ₄	-	114,8	113,2	113,2	113,2	113,3
C ₁ -N ₁ -C ₅	-	111,9	111,8	111,6	111,5	111,3
C ₁ -N ₁ -H ₁	108,4	-	110,1	109,7	109,6	109,2
C ₅ -N ₁ -H ₁	108,4	-	110,1	109,7	109,7	109,2
C ₃ -C ₆ -C ₇	-	117,5	115,2	115,1	115,3	115,2
C ₆ -C ₇ -C _{6'}	-	111,9	112,8	112,7	112,9	112,9
C ₃ -C ₄ -C ₅	109,6	110,6	111,5	111,4	111,5	111,4
H ₇ -C ₄ -H ₈	110,0	-	107,4	107,3	107,4	107,3
N ₁ -C ₅ -C ₄	110,5	110,2	109,7	109,7	109,6	109,6
H ₉ -C ₅ -H ₁₀	110,0	-	107,2	107,1	107,2	107,1

Genellikle C-N-C bağ açısı C-C-C veya N-C-C bağ açısından çok az büyüktür [58]. Gundersen ve ark. [65] piperidin molekülü için C-N-C (110,7°), C-C-C (109,6°) ve N-C-C (110,5°) bağ açılarını elektron saçılma tekniğini kullanarak belirlemişlerdir. Bu hesaplamamızda, 1,3-bis(4-piperidil)propan molekülü için C-N-C (111,84°), C-C-C (111,55°, 111,75°) ve N-C-C (109,56°, 109,77°) bağ açıları B3LYP hesaplama metotları ile hesaplanmıştır. Bununla birlikte, C-N bağ uzunluğu C-C bağ uzunluğundan biraz daha kısadır [58]. Gundersen ve ark. [65] tarafından yapılan deneyler ile bu bağ uzunlukları N-C (1,469 Å) ve C-C (1,530 Å) olarak belirlenmiştir. Hesaplamamızda N-C (1,462 Å, 1,463 Å) ve C-C (1,530 Å, 1,540 Å) B3LYP hesaplama metodu ile hesaplanmıştır. DFT ile yapılan hesaplamaların, deneysel değerler ile daha uyumlu olduğu belirlenmiştir.

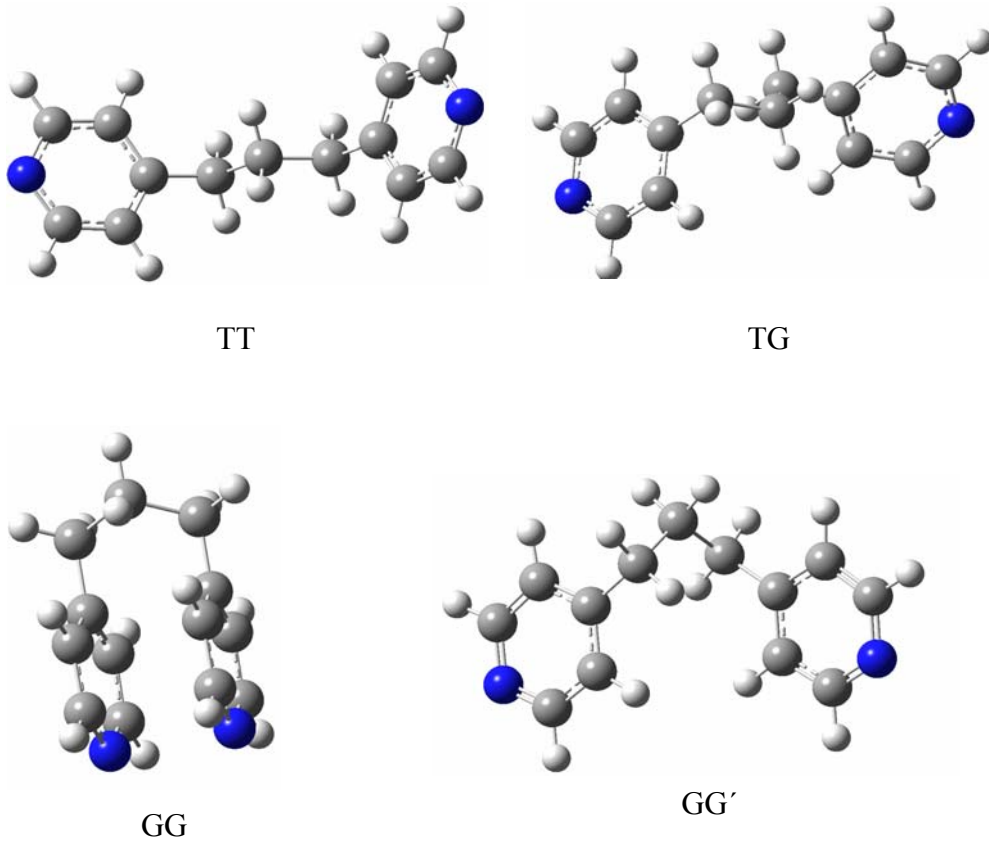
7.2. 1,3-Bis(4-piridil)propan Molekülü

1,3-Bis(4-piridil)propan molekülü oldukça esnek, çift yönlü bifonksiyonel bir ligandır [66]. İki piridil halkaları arasına $[-(\text{CH}_2)_3]$ alifatik zincir eklenmesi sonucu oluşur [67]. Farklı dipiridil ligandları ile değişik geçiş metal iyonları kristallendirilmesi ile ilgili geniş bir literatür mevcuttur [68, 69]. Esnek dipiridil ligandları ile hazırlanan ağlar birçok araştırmacının ilgisinin çekmiştir [68]. Bunun nedeni mümkün olan farklı ligand konformasyonları, sonuç olarak polimerik yapıdaki farklı topolojileride bu ligandların kullanılmasına bağlıdır. Birçok araştırmacı Bpp ve geçiş metalleri ile birçok kristal yapı sentezlemiştir. Bu kristal yapılar bir, iki ve üç boyutlu ağ tasarımının yapımında polimerik yapılar şeklinde tanımlanmıştır. Molekül polimerik bileşiklerin yapımında sıklıkla kullanılır [70].

Kurt ve ark. [71] tarafından 1,2-bis(4-piridil)ethan molekülünün geometrik yapısı ve titreşim spektrumunu kapsayan bir çalışma, 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülüne benzerlik gösteren bir çalışmadır. Bu çalışmamızda 1,3-bis(4-piridil)propan molekülünün, geometrik yapısı ve titreşim spektrumunu tartışacağız. Bpp molekülü ile ilgili olarak ne kuantum mekaniksel ne de molekülün titreşim spektrumu ile ilgili herhangi bir çalışma yoktur. Bu nedenle bu çalışmada 1,3-bis(4-piridil)propan

molekülü ile 1,2-bis(4-piridil)ethan molekülünün hem geometrik yapısı hem de titreşim spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Hesaplamalarımız ab initio (HF) ve yoğunluk fonksiyon teorisi (B3LYP ve BLYP) ile 6-31 G(d) ve 6-311 G(d,p) temel setleri kullanılarak yapılmıştır.

Bpp molekülü ($C_3-C_{11}-C_{14}-C_{17}$) ve ($C_{11}-C_{14}-C_{17}-C_{20}$) dihedral açısı ve N-N arasındaki uzaklığa bağlı olarak dört farklı konformasyona sahiptir [59,60]. Bunlar *Transoid-Transoid* (TT), *Transoid-Gauche* (TG), *Gauche-Gauche* (GG) ve *Gauche-Gauche'* (GG') konformasyonlarıdır. Bu konformasyonlar ile ilgili bazı özellikler aşağıdaki tabloda verilmiştir. Tablo'da görüldüğü gibi molekülün en kararlı moleküler yapısı *Transoid-Transoid* (TT) konformasyonudur. Bundan sonraki hesaplamalarda molekülün bu konformasyonu dikkate alınacaktır.



Şekil 7.10. 1,3-bis(4-piridil)propan molekülünün konformasyonları

Çizelge 7.3. Bpp molekülünün konformasyonlarının bazı moleküler özellikleri
(B3LYP/6-311 G(d,p)/6-31 G(d))

	TT	TG	GG	GG'
Simetri	C_{2v}	C_1	C_s	C_2
Enerji (a.u)	-613,467461377 -613,318781773	-613,466949370 -613,318372859	-613,461399530 -613,313177835	-613,465974102 -613,317657765
Enerji farkı (kcal/mol)	0,0 0,0	0,321 0,256	3,803 3,516	0,933 0,705
E_{HOMO}	-0,591 -0,277	-0,0564 -0,244	-0,273 -0,292	-0,536 -0,225
E_{LUMO}	0,771 2,114	0,897 2,260	0,813 2,140	0,876 2,237
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ (eV)	1,362 2,391	1,461 2,504	1,086 2,432	1,412 2,462
Dipol Moment (D.)	2,7156 2,7259	2,7508 2,7358	4,7970 4,7913	2,9050 2,9374
N-N uzaklığı (Å°)	9,709 9,710	8,997 9,007	5,111 5,053	8,134 8,504
Dihedral açısı (°)				
$C_3 -C_{11} -C_{14} -C_{17}$	180,0 180,0	65,81 65,501	75,96 75,50	64,92 63,919
$C_{11} -C_{14} -C_{17} -C_{20}$	-180,0 -180,0	-179,75 -179,96	-75,96 -75,50	-64,92 -63,91

* 59 numaralı kaynaktan alınmıştır.

7.2.1.1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün frekanslarının işaretlenmesi

Bpp molekülü TT konformasyonunda C_{2v} simetrisine sahiptir. Molekül 29 atoma sahip olup, 81 tane temel titreşimi modu bulunmaktadır. Bu titreşimlerin simetri türlerine göre dağılımı $23A_1+18A_2+19B_1+21B_2$ şeklindedir. Molekülün tüm titreşim modlarında Raman aktiftir. Bunun yanında sadece A_1 , B_1 ve B_2 simetri türlerinde titreşim modlarında infrared aktiftir. Moleküle ait infrared ve Raman spektrumları Şekil 7. 11-12.'de verilmiştir. Deneysel olarak gözlenen frekanslar ile teorik olarak hesaplanan frekanslar EK2'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Teorik olarak hesaplanan infrared ve Raman spektrumları Şekil 7.13-16.'da verilmiştir. Temel titreşim modları toplam enerji dağılımı (TED) hesaplanarak karakterize edilmiştir.

Piridil grup titreşimleri

C-H halka gerilme modları yüksek frekans bölgesinde $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenir [86]. Bu pikler 3073 cm^{-1} , 3051 cm^{-1} ve 3024 cm^{-1} (IR spektrumunda) ve 3056 cm^{-1} , 3031 cm^{-1} (Raman spektrumunda) deneysel olarak gözlenmiştir. Bu

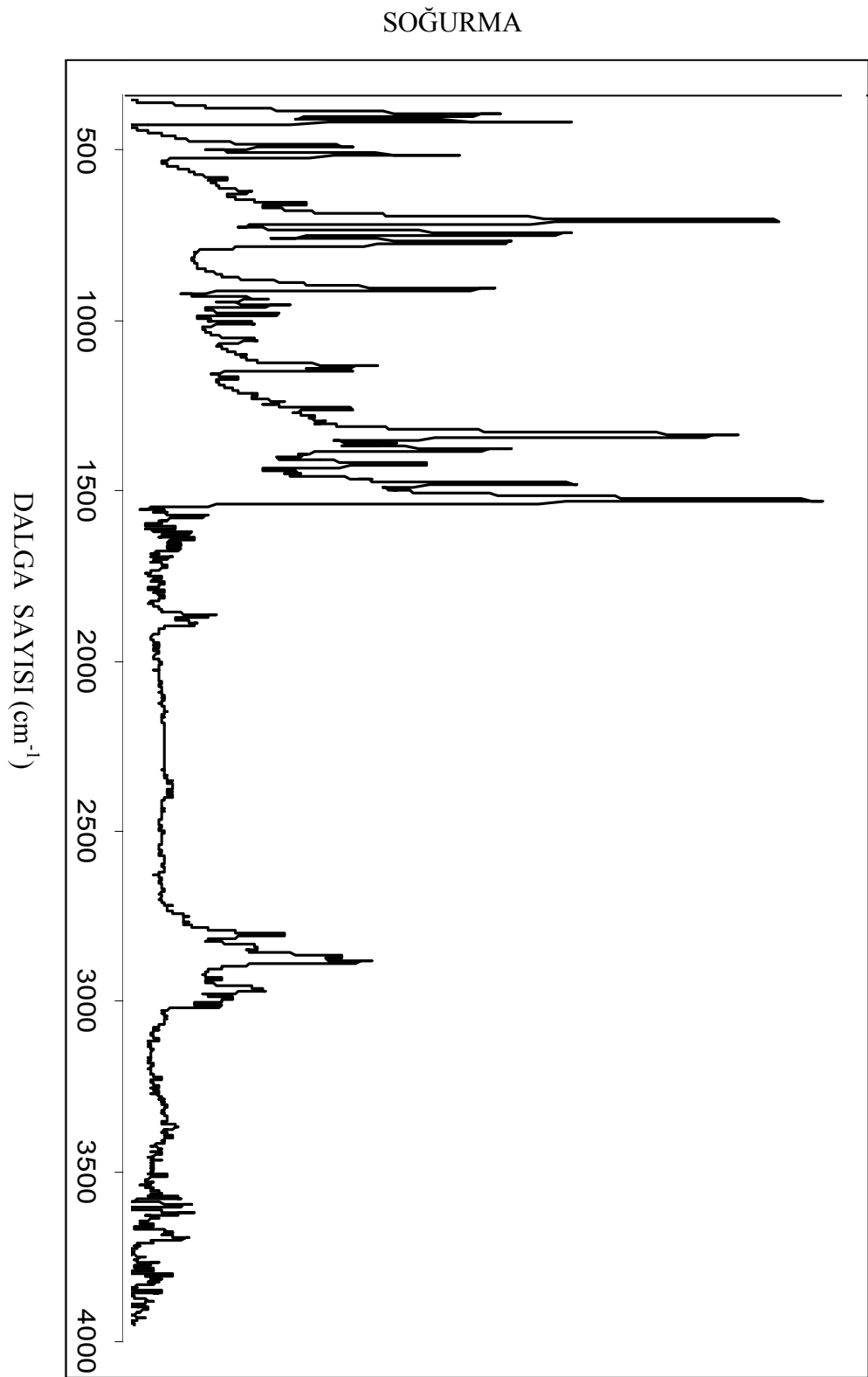
modlar teorik olarak 3030 - 3070 cm^{-1} aralığında toplam sekiz adet (ν_{74} - ν_{81}) hesaplanmıştır. Bu bölgede B3LYP/6-31 G (d) ile yapılan hesaplamalar diğer metotlar ile yapılan hesaplamalardan daha iyi sonuçlar vermiştir.

Metilen grup titreşimleri

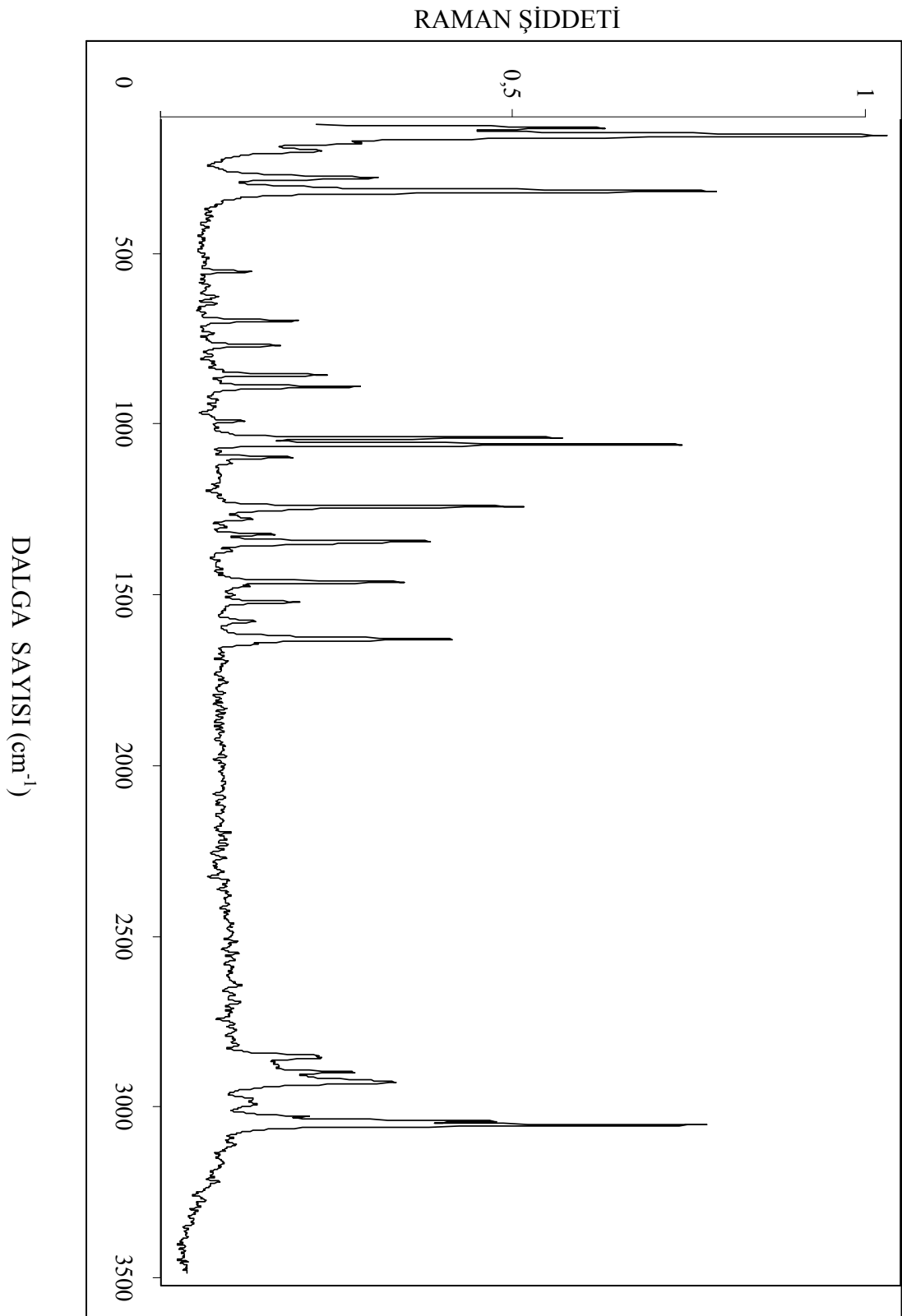
2800 - 3000 cm^{-1} bölgesinde 5 adet (ν_{68} - ν_{73}) CH_2 gerilme titreşimi gözlenmiştir. İnfrared spektrumunda 2866 - 2992 cm^{-1} aralığında ve Raman spektrumunda 2859 - 2992 cm^{-1} aralığında tespit edilmiştir. 1,2-Bis(4-piridil)ethan (Bpe)' molekülünün CH_2 asimetric gerilme titreşimleri 2980 cm^{-1} de gözlenmiştir [71]. 1,3-bis(4-piridil)propan molekülünün CH_2 gerilme titreşimleri 2905 cm^{-1} , 2929 cm^{-1} ve 2944 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Bu titreşimlerden simetric gerilme titreşimleri 2917 cm^{-1} ve 2931 cm^{-1} ve asimetric gerilme titreşimleri 2946 cm^{-1} ve 2977 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Simetric gerilme titreşimleri asimetric gerilme titreşimlerinde, daha şiddetli olarak hesaplanmıştır.

Halka gerilme titreşimleri

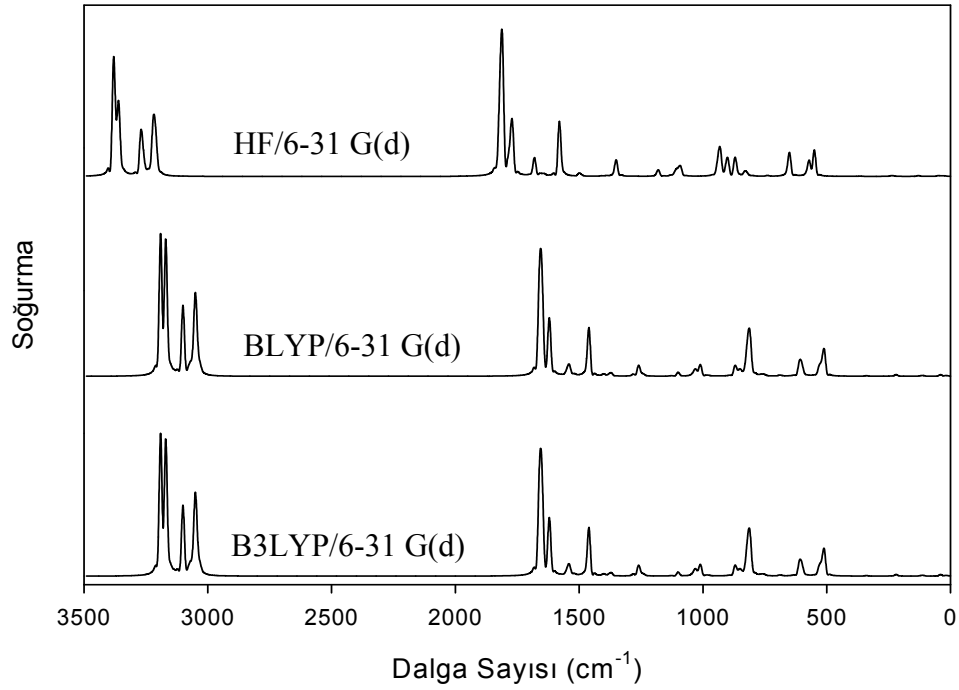
Aromatik halkalarda iskelet gerilme titreşimleri 1400 - 1600 cm^{-1} aralığında gözlenir. Moleküldeki piridil grubunun CC ve CN gerilme modu (ν_{67}) 1605 cm^{-1} (IR spektrumunda) olarak gözlenmiştir. Bu mod Raman spektrumunda 1606 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Bu titreşim modu özellikle molekülün metal bağlanma durumlarında önemlidir. Corraera ve ark. [68] piridil grubu için bu modu 1602 cm^{-1} ve 1418 cm^{-1} olarak gözlemişlerdir. Metal atomunda bağlı olması durumunda bu piki 1616 cm^{-1} ve 1429 cm^{-1} olarak gözlemişlerdir. Bu molekül metal atomlarına bağlandığında iskelet gerilme titreşimi yüksek frekans bölgesine kaymaktadır.



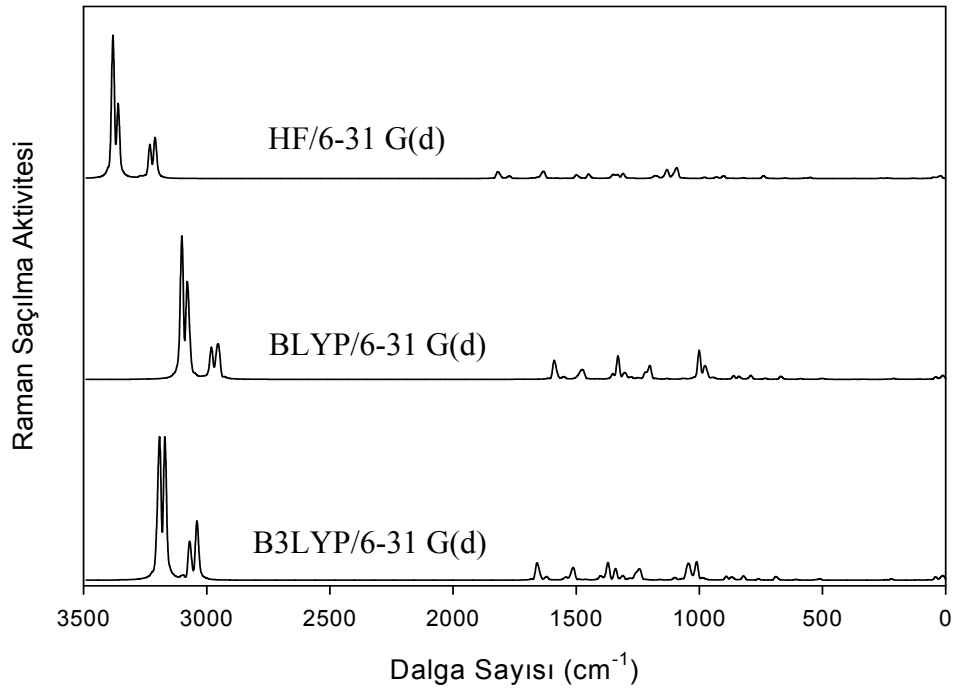
Şekil 7.11. 1,3 Bis(4-piridil)propan molekülünün infrared spektrumu (KBr içinde)



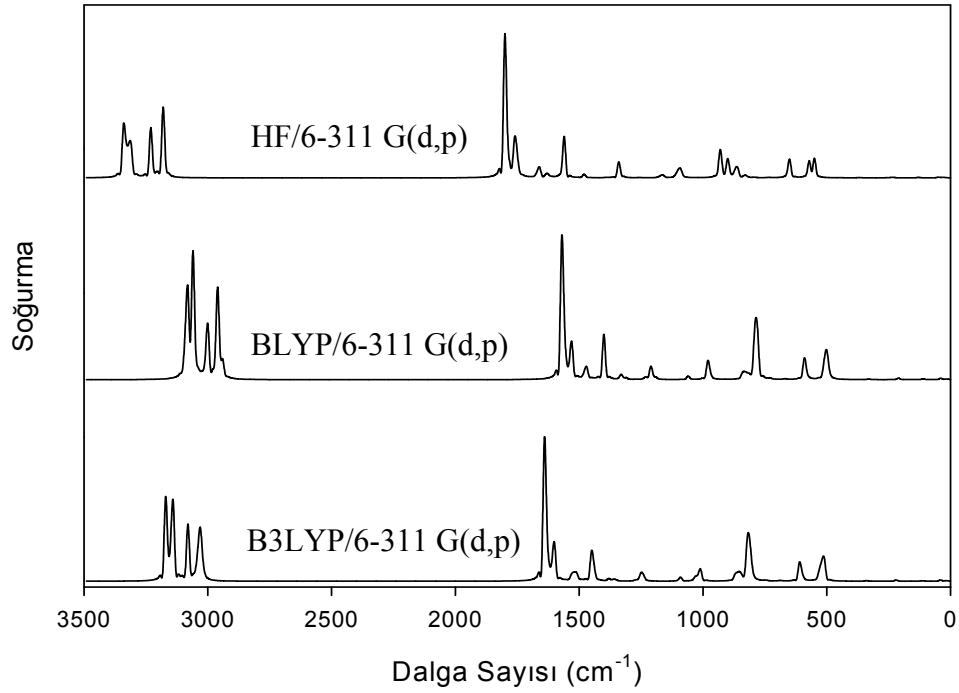
Şekil 7.12. 1,3 Bis(4-piridil)propan molekülünün Raman spektrumu



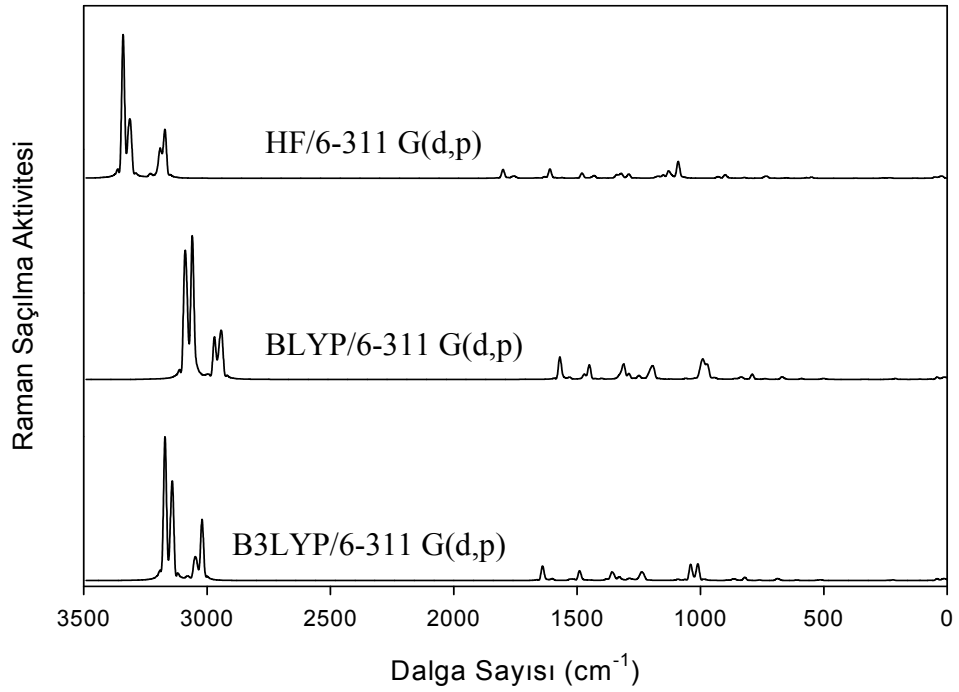
Şekil 7.13. Teorik olarak hesaplanan 1,3-bis(4-piridil)propan molekülünün infrared spektrumları (B3LYP, BLYP ve HF 6-31 G(d) temel set)



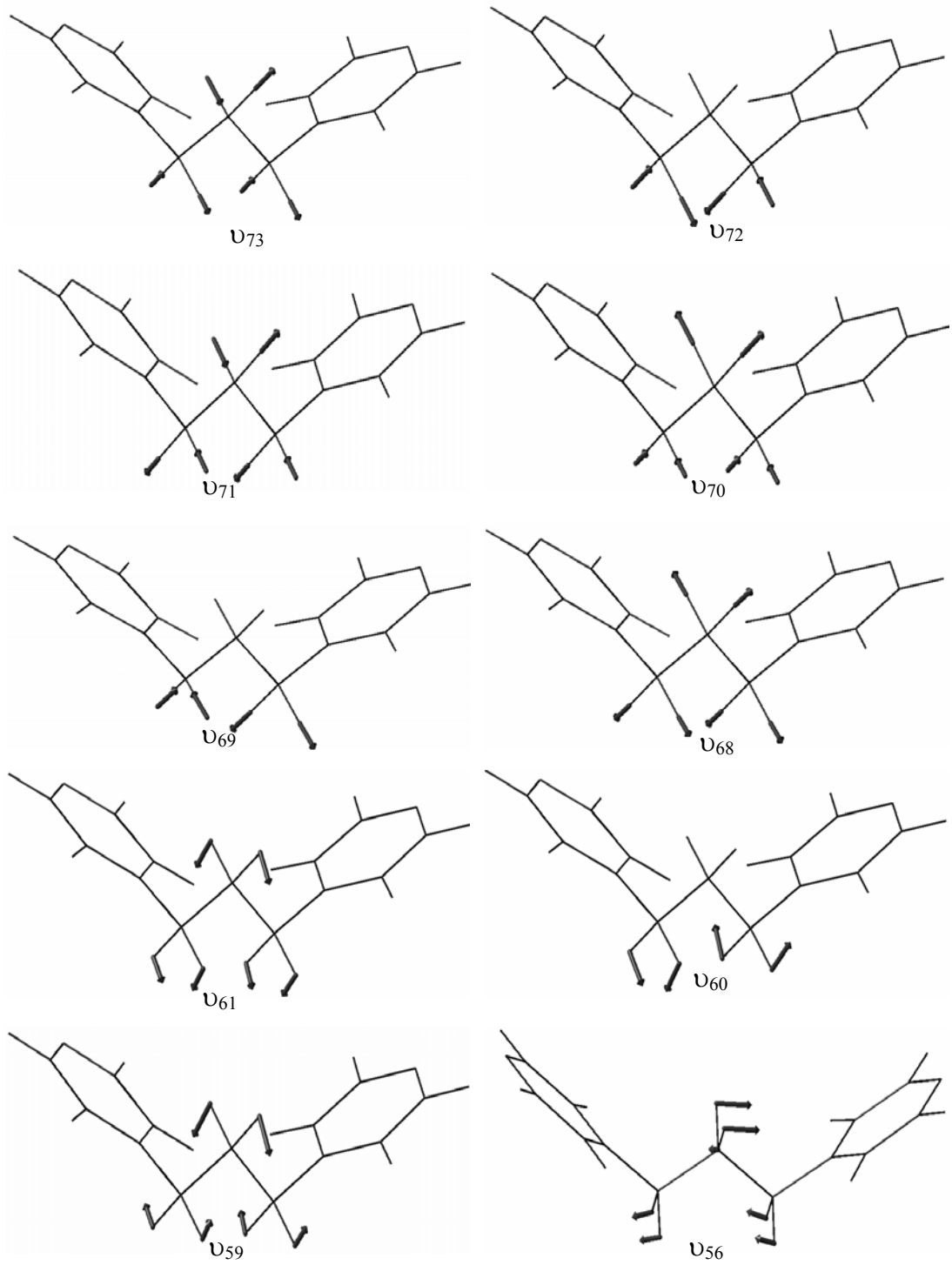
Şekil 7.14. Teorik olarak hesaplanan 1,3-bis(4-piridil)propan molekülünün Raman spektrumları (B3LYP, BLYP ve HF 6-31 G(d) temel set)



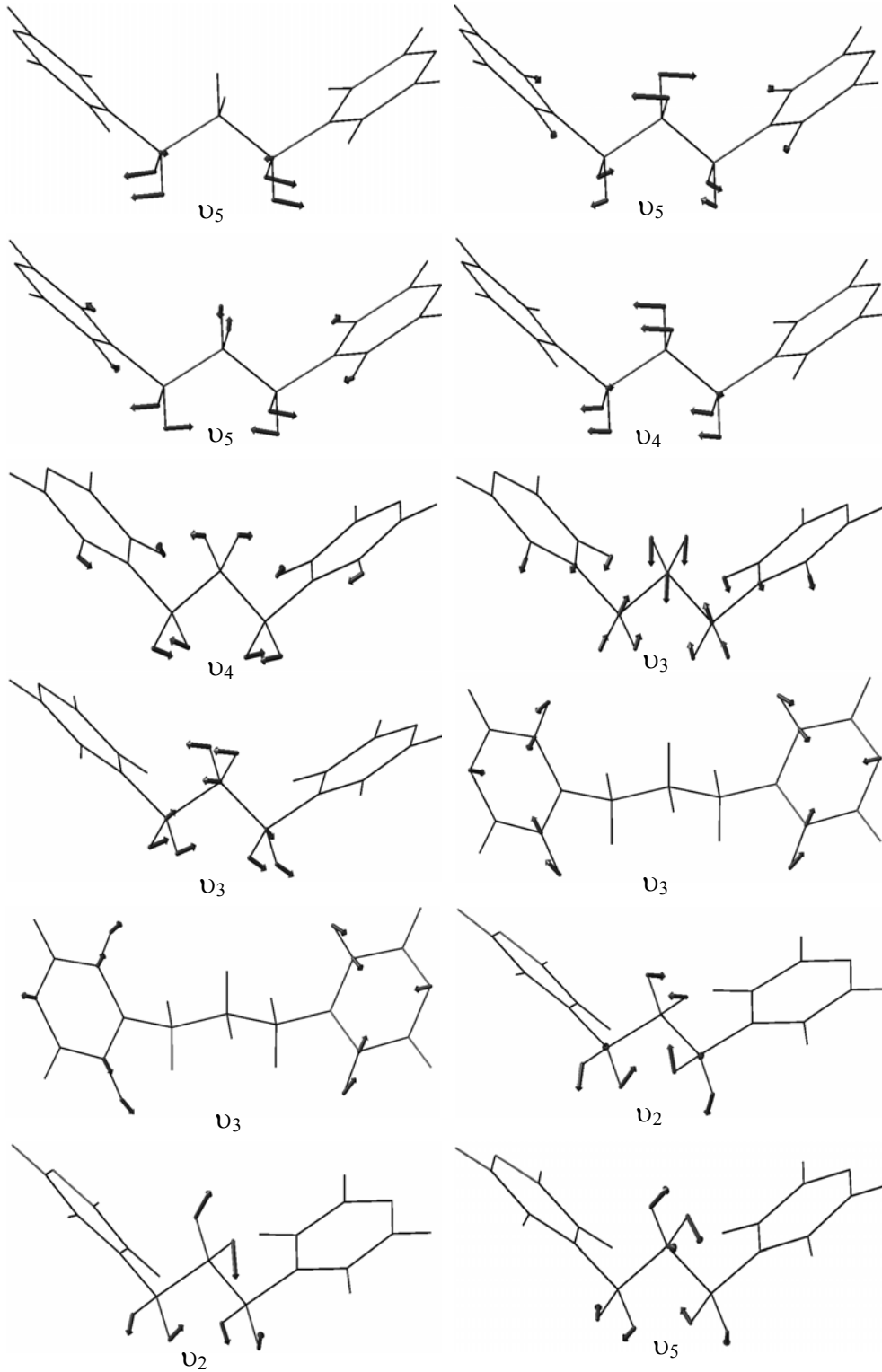
Şekil 7.15. Teorik olarak hesaplanan 1,3-bis(4-piridil)propan molekülünün infrared spektrumları (B3LYP, BLYP ve HF 6-311 G(d,p) temel set)



Şekil 7.16. Teorik olarak hesaplanan 1,3-bis(4-piridil)propan molekülünün Raman spektrumları (B3LYP, BLYP ve HF 6-311 G(d,p) temel set)



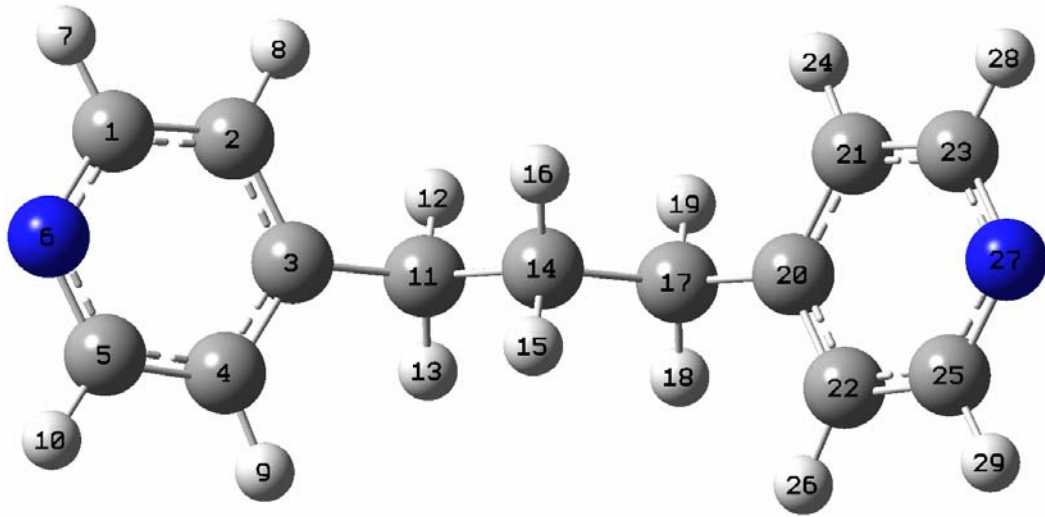
Şekil 7.17. 1,3-bis(4-piridil)propan molekülünde metilen grubunun titreşimleri



Şekil 7.17. (Devam) 1,3-bis(4-piridil)propan molekülünde metilen grubunun titreşimleri

7.2.2. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün geometrik parametreleri

1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün taban durumu için atomların numaralandırılması Şekil 7.18.'de verilmiştir. Molekülün taban durumundaki optimize edilmiş bağ uzunluk ve bağ açıları Çizelge 7.4.'de verilmiştir. Optimize edilmiş geometrik parametreler Zn(Bpp)Cl₂ kompleksinin X-ışınları [72] verileri ve 1,2-bis(4-piridil)ethan molekülünün hesaplanan verileri [71] ve X-ışınları [73] verileri ile Çizelge 7.4.'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 7.18. 1,3-bis(4-piridil)propan molekülünün taban durumundaki konformasyonu ve atomların numaralandırılması

Çizelge 7.4. Serbest 1,3-bis(4-piridil)propan molekülünün geometrik parametreleri

	B3LYP			BLYP			HF			Exp [73]	Exp [72]
	6-311 G(d,p)	6-311 G(d,p)		6-311 G(d,p)	6-311 G(d,p)		6-311 G(d,p)	6-311 G(d,p)			
Bağ											
Uzunluğu (Å°)	Bpp	Bpp	Bpe [71]	Bpp	Bpp	Bpe [71]	Bpp	Bpp	Bpe [71]	Exp [73]	Exp [72]
C ₁ -C ₂	1,392	1,394	1,394	1,401	1,404	1,404	1,383	1,383	1,384	1,383	1,380
C ₁ -N ₆	1,336	1,339	1,338	1,349	1,352	1,352	1,319	1,320	1,320	1,323	1,338
C ₁ -H ₇	1,086	1,089		1,0936	1,096		1,076	1,076			0,93
C ₂ -C ₃	1,397	1,399	1,399	1,407	1,410	1,410	1,387	1,388	1,388	1,373	1,391
C ₂ -H ₈	1,085	1,087		1,092	1,095		1,075	1,075			0,93
C ₃ -C ₄	1,397	1,399	1,399	1,407	1,410	1,410	1,387	1,388	1,388	1,382	1,386
C ₃ -C ₁₁	1,509	1,511	1,511	1,519	1,521	1,520	1,510	1,511	1,511	1,509	1,501
C ₄ -C ₅	1,392	1,394	1,394	1,401	1,404	1,404	1,383	1,383	1,384	1,364	1,374
C ₄ -H ₉	1,085	1,087		1,092	1,095		1,075	1,075			0,93
C ₅ -N ₆	1,336	1,339	1,338	1,349	1,352	1,352	1,319	1,320	1,320	1,323	1,338
C ₅ -H ₁₀	1,086	1,089		1,093	1,096		1,076	1,076			0,93
C ₁₁ -H ₁₂	1,095	1,097		1,101	1,105		1,086	1,086			0,97
C ₁₁ -H ₁₃	1,095	1,097		1,101	1,105		1,086	1,086			0,97
C ₁₁ -C ₁₄	1,541	1,542	1,552	1,554	1,555	1,566	1,535	1,535	1,542	1,498	1,525
C ₁₄ -H ₁₅	1,094	1,097		1,101	1,104		1,086	1,086			0,97
C ₁₄ -H ₁₆	1,094	1,097		1,101	1,104		1,086	1,086			0,97
C ₁₄ -C ₁₇	1,541	1,542		1,554	1,555		1,535	1,535		1,498	1,525
C ₁₇ -H ₁₈	1,095	1,097		1,101	1,105		1,086	1,086			0,97
C ₁₇ -H ₁₈	1,095	1,097		1,101	1,105		1,086	1,086			0,97
C ₁₇ -C ₂₀	1,509	1,511	1,511	1,519	1,521	1,520	1,510	1,511	1,511	1,498	1,501
C ₂₀ -C ₂₁	1,397	1,399	1,399	1,407	1,410	1,410	1,387	1,388	1,388	1,373	1,391
C ₂₀ -C ₂₂	1,397	1,399	1,399	1,407	1,410	1,410	1,387	1,388	1,388	1,382	1,386
C ₂₁ -C ₂₃	1,392	1,394	1,394	1,401	1,404	1,404	1,383	1,383	1,384	1,383	1,380
C ₂₁ -H ₂₄	1,085	1,087		1,092	1,095		1,075	1,075			0,93
C ₂₂ -C ₂₅	1,392	1,394	1,394	1,401	1,404	1,404	1,383	1,383	1,384	1,364	1,374
C ₂₂ -H ₂₆	1,085	1,087		1,092	1,095		1,075	1,075			0,93
C ₂₃ -N ₂₇	1,336	1,339	1,338	1,349	1,352	1,352	1,319	1,320	1,320	1,323	1,374
C ₂₃ -H ₂₈	1,086	1,089		1,093	1,096		1,076	1,076			0,93
C ₂₅ -N ₂₇	1,336	1,339	1,338	1,349	1,352	1,352	1,319	1,320	1,320		1,374
C ₂₅ -H ₂₉	1,086	1,089		1,093	1,096		1,076	1,076			0,93
Bağ											
Açısı (°)											
C ₂ -C ₁ -N ₆	123,8	123,9	123,8	123,9	124,0	124,0	123,8	123,7	123,6	124,5	123,1
C ₂ -C ₁ -H ₇	120,1	120,0		120,1	120,0		120,0	120,0			118,4
N ₆ -C ₁ -H ₇	116,0	116,0		115,8	115,8		116,1	116,1			118,4
C ₁ -C ₂ -C ₃	119,4	119,4	119,4	119,5	119,4	119,4	119,1	119,2	119,1	119,2	119,5
C ₁ -C ₂ -H ₈	119,8	119,9		119,8	119,4		119,8	119,8			120,0
C ₃ -C ₂ -H ₈	120,6	120,6		120,6	120,5		120,9	120,9			120,0
C ₂ -C ₃ -C ₄	116,7	116,7	116,8	116,7	116,7	116,7	116,8	116,9	116,9	116,7	116,7

Çizelge 7.4. (Devam) Serbest 1,3-bis(4-piridil)propan molekülünün geometrik parametreleri

C ₂ -C ₃ -C ₁₁	121,6	121,6	121,5	121,6	121,6	121,6	121,5	121,5	121,5	121,0	122,5
C ₄ -C ₃ -C ₁₁	121,6	121,6		121,6	121,6		121,5	121,5		122,6	120,7
C ₃ -C ₄ -C ₅	119,4	119,4	119,4	119,5	119,4	119,4	119,1	119,2	119,1	119,3	120,3
C ₃ -C ₄ -H ₉	120,6	120,6		120,6	120,5		120,9	120,9			119,8
C ₅ -C ₄ -H ₉	119,8	119,9		119,8	119,9		119,8	119,8			119,8
C ₄ -C ₅ -N ₆	123,8	123,9	123,8	123,9	124,0	124,0	123,8	123,7	123,8	125,0	122,7
C ₄ -C ₅ -H ₁₀	120,1	120,0		120,1	120,0		120,0	120,0			118,6
N ₆ -C ₅ -H ₁₀	116,0	116,0		115,8	115,8		116,1	116,1			118,6
C ₁ -N ₆ -C ₅	116,6	116,5	116,5	116,3	116,1	116,2	117,1	117,1	117,1	115,3	117,3
C ₃ -C ₁₁ -H ₁₂	109,4	109,6		109,4	109,6		109,2	109,3			109,3
C ₃ -C ₁₁ -H ₁₃	109,4	109,6		109,4	109,6		109,2	109,3			109,3
C ₃ -C ₁₁ -C ₁₄	112,6	112,5	112,2	112,8	112,6	112,4	112,5	112,4	112,0	112,6	111,5
H ₁₂ -C ₁₁ -H ₁₃	106,7	106,6		106,7	106,7		106,8	106,7			108,0
H ₁₂ -C ₁₁ -C ₁₄	109,1	109,0		109,0	108,9		109,4	109,3			109,3
H ₁₃ -C ₁₁ -C ₁₄	109,1	109,0		109,0	108,9		109,4	109,3			109,3
C ₁₁ -C ₁₄ -H ₁₅	109,4	109,5		109,4	109,4		109,5	109,5			109,3
C ₁₁ -C ₁₄ -H ₁₆	109,4	109,5		109,4	109,4		109,5	109,5			109,3
C ₁₁ -C ₁₄ -C ₁₇	112,4	112,4	112,2	112,5	112,5	112,4	112,2	112,1	112,0	112,6	111,7
H ₁₅ -C ₁₄ -H ₁₆	106,2	106,1		106,2	106,2		106,4	106,4			107,9
H ₁₅ -C ₁₄ -C ₁₇	109,4	109,5		109,4	109,4		109,5	109,5			109,3
H ₁₆ -C ₁₄ -C ₁₇	109,4	109,5		109,4	109,4		109,5	109,5			109,3
C ₁₄ -C ₁₇ -H ₁₈	109,1	109,0		109,0	108,9		109,4	109,3			109,3
C ₁₄ -C ₁₇ -H ₁₉	109,1	109,0		109,0	108,9		109,4	109,3			109,3
C ₁₄ -C ₁₇ -C ₂₀	112,6	112,5	112,0	112,8	112,6	112,0	112,5	112,4	112,0	112,6	111,5
H ₁₈ -C ₁₇ -H ₁₉	106,7	106,6		106,7	106,7		106,8	106,7			108,8
H ₁₈ -C ₁₇ -C ₂₀	109,4	109,6		109,4	109,6		109,2	109,3			109,3
H ₁₉ -C ₁₇ -C ₂₀	109,4	109,6		109,4	109,6		109,2	109,3			109,3
C ₁₇ -C ₂₀ -C ₂₁	121,6	121,60	119,4	121,6	121,6	119,4	121,5	121,5	119,1	119,2	122,5
C ₁₇ -C ₂₀ -C ₂₂	121,6	121,6	119,4	121,6	121,6	119,4	121,5	121,5	119,1	119,3	120,7
C ₂₁ -C ₂₀ -C ₂₂	116,7	116,7	116,8	116,7	116,7	116,7	116,8	116,9	116,9	116,7	116,7
C ₂₀ -C ₂₁ -C ₂₃	119,4	119,4	119,4	119,5	119,4	119,4	119,1	116,9	119,1	119,2	119,5
C ₂₀ -C ₂₁ -H ₂₄	120,6	120,6		120,6	120,5		120,9	120,9			120,2
C ₂₃ -C ₂₁ -H ₂₄	119,8	119,9		119,8	119,9		119,8	119,8			120,2
C ₂₀ -C ₂₂ -C ₂₅	119,4	119,4	119,4	119,5	119,4	119,4	119,1	119,2	119,1	119,3	120,3
C ₂₀ -C ₂₂ -H ₂₆	120,6	120,6		120,6	120,5		120,9	120,9			119,8
C ₂₅ -C ₂₂ -H ₂₆	119,8	119,9		119,8	119,9		119,8	119,8			119,8
C ₂₁ -C ₂₃ -N ₂₇	123,8	123,9	123,8	123,9	124,0	124,0	123,8	123,7	123,6	124,5	123,1
C ₂₁ -C ₂₃ -H ₂₈	120,1	120,0		120,1	120,0		120,0	120,0			118,4
N ₂₇ -C ₂₃ -H ₂₈	116,0	116,0		115,8	115,8		116,1	116,1			118,4
C ₂₂ -C ₂₅ -N ₂₇	123,8	123,9	123,8	123,9	124,0	124,0	123,8	123,7	123,8	125,0	122,7
C ₂₂ -C ₂₅ -H ₂₉	120,1	120,0		120,1	120,0		120,0	120,0			118,6
N ₂₇ -C ₂₅ -H ₂₉	116,0	116,0		115,8	115,8		116,1	116,1			118,6
C ₂₃ -N ₂₇ -C ₂₅	116,6	116,5	116,5	116,3	116,1	116,2	117,1	117,1	117,1	115,3	117,3

Bpp: 1,3-bis(4-piridil)propan; Bpe: 1,2-bis(4-piridil)ethan

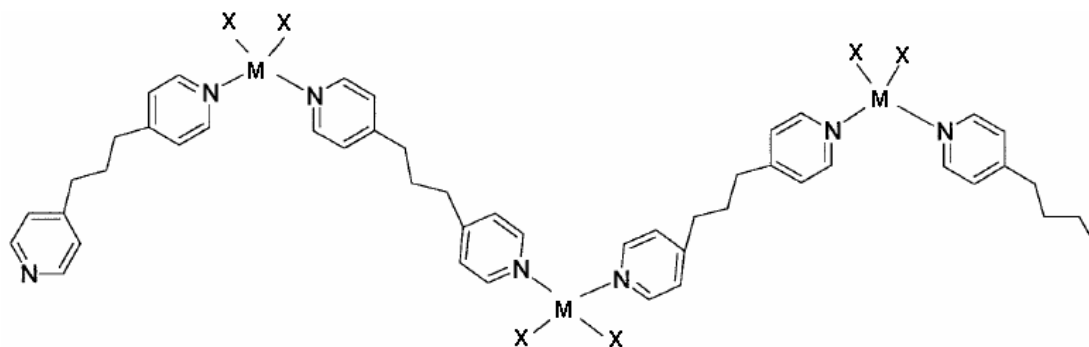
7.3. 1,3-Bis(4-Piridil)Propan Molekülünün Metal (II) Halojenür Kompleksleri

Bir önceki bölümde, serbest 1,3-bis(4-piridil) propan molekülünün bulunabileceği dört farklı konformasyon tartışılmıştı. Kompleks yapı içinde, molekülün metale bağlanma durumuna bağlı olarak farklı konformasyonda bulunma olasılığı vardır. Bu konformasyon olasılıkları; *Transoid-Transoid* (TT), *Transoid-Gauche* (TG), *Gauche-Gauche* (GG) ve *Gauche-Gauche'* (GG') olarak verilebilir. Çinko ve civa (II) metal komplekslerinde, 1,3-bis(4-piridil) propan molekülü *Transoid-Transoid* (TT) konformasyonunda bağlandığı X-ışınları sonuçlarıyla gösterilmiştir [70, 72, 78].

X-ışınları sonuçları, metal kompleks yapıyı Zn(II) ve Hg(II) atomlarına tek boyutlu zincir oluşturacak şekilde bağlandığını göstermektedir. Komplekslerin X-ışınları çalışmaları ile elde edilen geometrik yapısı Şekil 7.19. **[M(N₂C₁₃H₁₄)X₂, M: Zn, Hg, X: Cl, Br ve I]**'de gösterilmiştir. Bu komplekslerin birim hücresi M(N₂C₁₃H₁₄)X₂, M: Zn, Hg; X: Cl, Br ve I kapalı formülüne sahip ve tetrahedral yapıda olduğu belirlenmiştir. Bu yapı için iki farklı kristalografik ayna düzlemi belirlenebilir. Bunlar X₃₁-M₃₀-X₃₂ ve H₁₅-C₁₄-H₁₆ boyunca uzanan düzlemlerdir. Benzer şekilde bu tetrahedral yapı için iki farklı açı tanımlanır. Bu açı değerleri N-M-N ve X-M-X hesaplanması ile bulunur. Hong ve ark. [72] N-Zn-N açısını Zn(Bpp)Cl₂ kompleksi için bu açı 111,75° olarak belirlemişlerdir. Kim ve ark. [70] tarafından Zn(Bpp)Br₂ kompleksi için bu açı 111,50° olarak belirlenmiştir. Bizim hesaplamamızda ise bu açı Zn(Bpp)Cl₂ kompleksinde 107,20° (SDD temel seti) ve Zn(Bpp)Br₂ kompleksinde 105,77° (LANL2DZ temel seti) olarak hesaplanmıştır. Hesaplamamız deneysel değerler ile uyum içerisindedir.

1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün Zn(N₂C₁₃H₁₄)Cl₂ [72], Zn(N₂C₁₃H₁₄)Br₂ [70], Zn(N₂C₁₃H₁₄)I₂ [70] ve Hg(N₂C₁₃H₁₄)I₂ [78] komplekslerinin X-ışınları çalışmaları vardır. Buna karşın bu komplekslerin titreşim spektrumları ile ilgili deneysel bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu çalışmada, deneysel olarak hazırlanan bu komplekslerin elemental analizleri, infrared ve Raman spektrumları kaydedilmiştir.

Literatürdeki X-ışınları verileri dikkate alınarak komplekslerin geometrik yapıları Gaussview ara yüzey programı yardımı ile üç boyutlu olarak çizilmiştir. B3LYP hesaplama metodu ve SDD ve LANL2DZ temel setleri kullanılarak optimizasyon ve frekans hesapları yapılmıştır.



Şekil 7.19. 1, 3 – bis (4 - piridil) propan molekülünün metal (II) halojenür komplekslerinin yapısı $[M(N_2C_{13}H_{14})X_2]$, M: Zn, Hg, X: Cl, Br ve I]

7.3.1.1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün metal (II) halojenür komplekslerinin deneysel olarak incelenmesi

1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün çinko ve civa (II) halojenür komplekslerinin infrared ve Raman spektrumları serbest molekülün spektrumları ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 7.5-6.'da verilmiştir. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün metal komplekslerinin birçok titreşim modunda serbest ligandın frekanslarına göre yüksek frekans bölgesine kaymalar gözlenmiştir. Bu kayma miktarlarının toplamları Çizelge 7.5-6.'da verilmiştir. Bu frekanslardaki kaymaların toplamı ve bu toplamların büyüklük sıralaması, kaymaların metale bağlılığını ortaya çıkarmaktadır. Toplam kaymalar, ilgili bileşikler için düzenlenen çizelgelerin alt kısmında verilmiştir. Kayma değerleri bileşiklerin kimyasal yapısına, metale bağlılığa ve Cl, Br ve I halojenlerine göre değişmektedir. Benzer kaymalar piridin ve piridin türevlerinin halojen bileşiklerinde de görülmüş; piridin veya piridin türevinin M-N(piridin veya türevi) atomlarının mekanik çiftlenimleri ile açıklanmıştır [74-77].

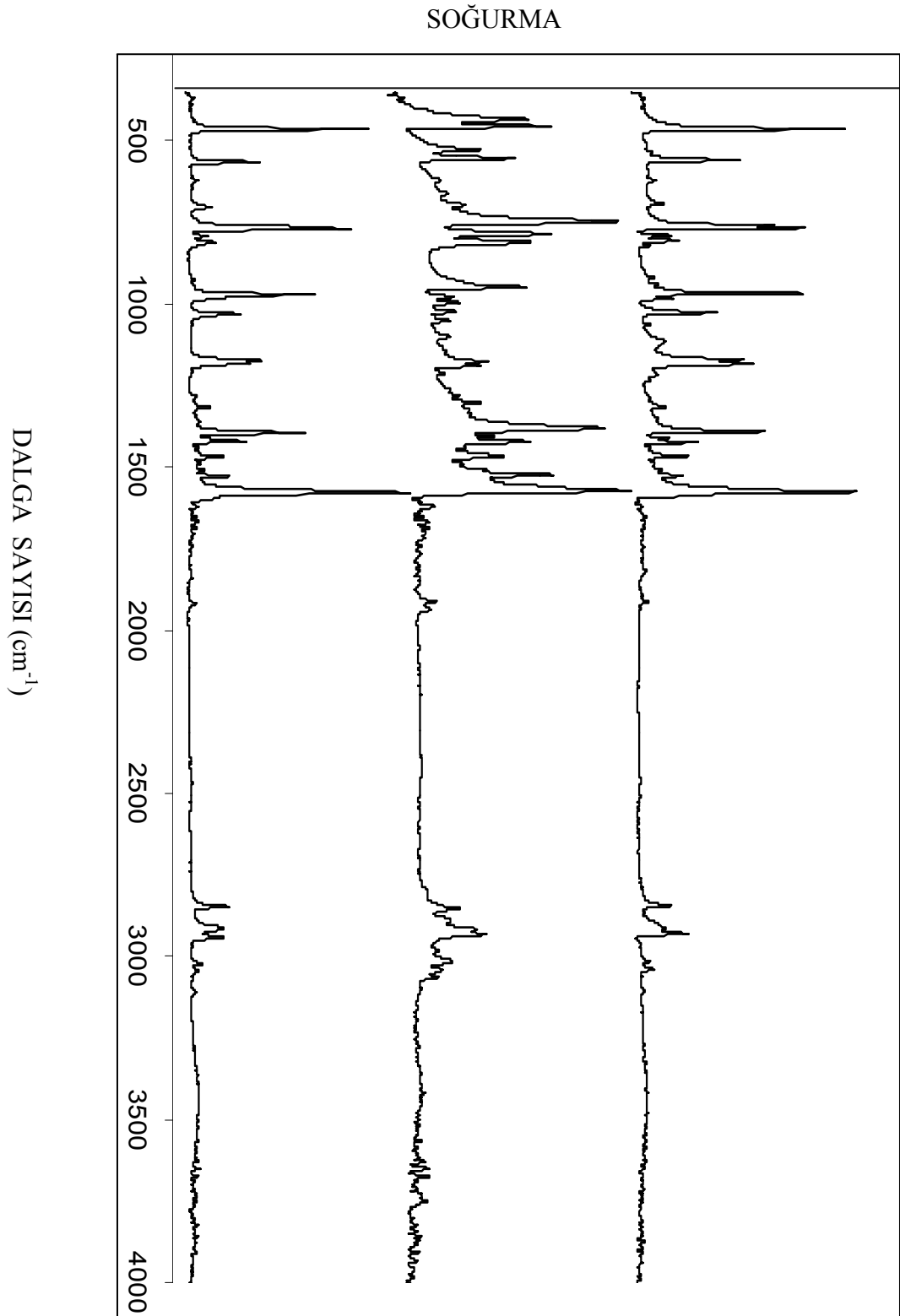
Metal titreşimleri

$M(\text{Bpp})X_2$; (M:Zn ve Hg; X=Cl, Br ve I) bileşiklerine ait olan ve sırasıyla Çizelge 7.5. ve 7.6.'da verilen toplam kaymaların M-N(bağ) bağ gerilmesi ve M-N gerilme frekanslarının aynı sıraya göre arttığı gözlenmektedir. Aynı zamanda izomorf bileşiklerinde kayma değerleri halojene bağlı olup $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ sıralamasıyla azalmaktadır. Toplam kayma miktarları 155 cm^{-1} ($\text{Hg}(\text{Bpp})\text{Cl}_2$), 110 cm^{-1} ($\text{Hg}(\text{Bpp})\text{Br}_2$), 72 cm^{-1} ($\text{Hg}(\text{Bpp})\text{I}_2$), 218 cm^{-1} ($\text{Zn}(\text{Bpp})\text{Cl}_2$), 198 cm^{-1} ($\text{Zn}(\text{Bpp})\text{Br}_2$) ve 160 cm^{-1} ($\text{Zn}(\text{Bpp})\text{I}_2$) olarak belirlenmiştir. M-N bağ uzunluğunun artmasıyla M-N gerilme titreşiminin düşük frekans bölgesine kayması gerekmektedir. Hesaplanan M-N bağ uzunluğunda artış $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ şeklinde oluşurken, M-N gerilme titreşimindeki artış $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ şeklinde oluşmuştur. Bu titreşim deneysel olarak 238 cm^{-1} ($\text{Hg}(\text{Bpp})\text{Cl}_2$), 224 cm^{-1} ($\text{Hg}(\text{Bpp})\text{Br}_2$) 222 cm^{-1} ($\text{Hg}(\text{Bpp})\text{I}_2$), 249 cm^{-1} ($\text{Zn}(\text{Bpp})\text{Cl}_2$), 240 cm^{-1} ($\text{Zn}(\text{Bpp})\text{Br}_2$) 232 cm^{-1} ($\text{Zn}(\text{Bpp})\text{I}_2$) olarak Raman spektrumunda gözlenmiştir.

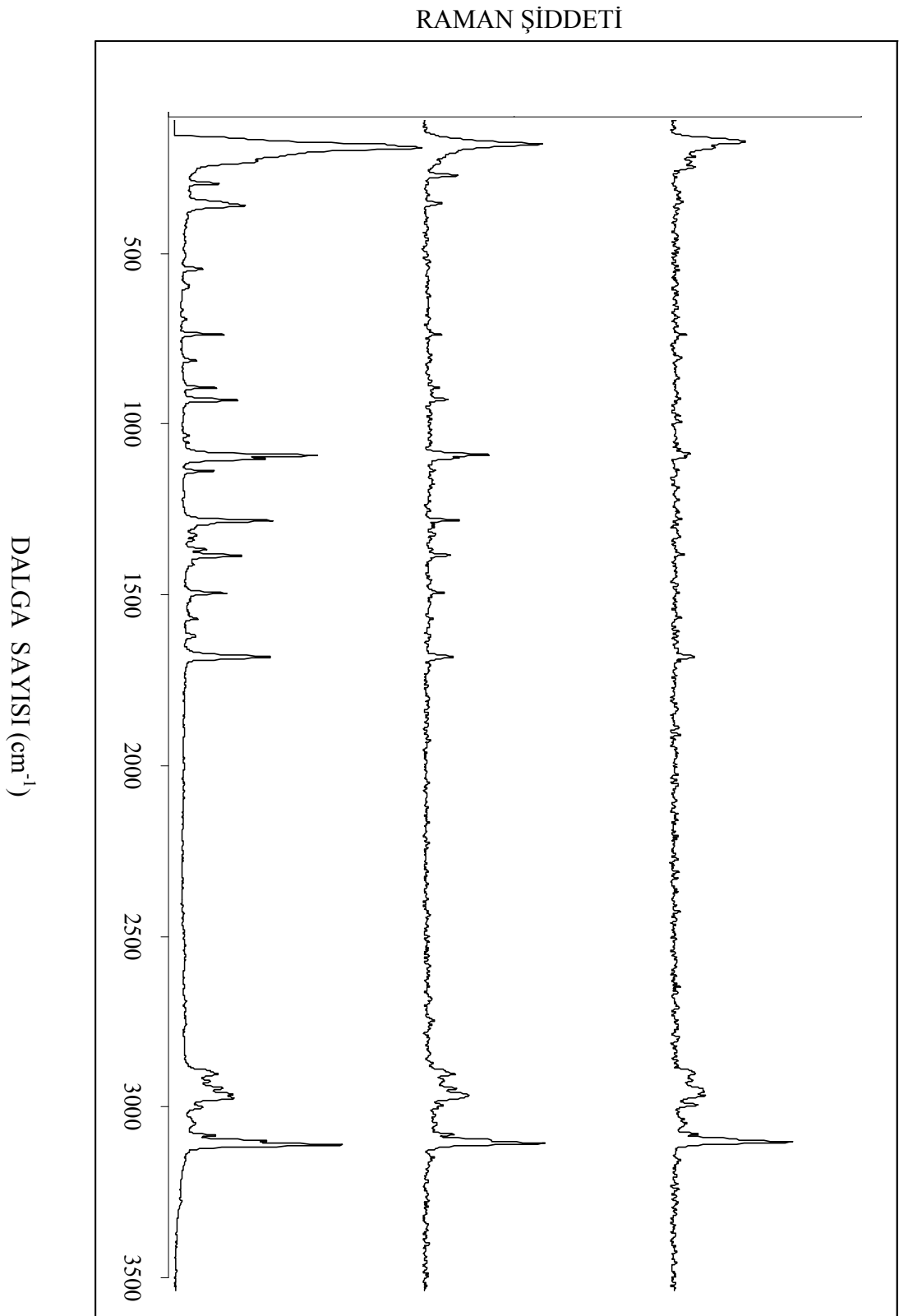
Çizelge 7.5. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün civa halojenür metal komplekslerinin dalgasayıları

Hg(Bpp)Cl ₂		Hg(Bpp)Br ₂		Hg(Bpp)I ₂		Serbest Bpp		İşaretleme
IR (cm ⁻¹)	RA(cm ⁻¹)	IR(cm ⁻¹)	RA(cm ⁻¹)	IR(cm ⁻¹)	RA(cm ⁻¹)	IR(cm ⁻¹)	RA(cm ⁻¹)	
3057 w	3055 vs	3053 w	3055 vs	3049 w	3050 vs	3051 w	3056 vs	CH Gerilme
3032 w	3028 vw	3029 w	3030 w	3026 w	3026 w	3029 m	3031 w	CH Gerilme
2983 vw	2994 vw	2979 vw	2996 vw	2977 vw		2971 vw	2975 vw	Asim. CH ₂ Gerilme
2952 vs		2946 vs	2949 w	2940 vs	2942 w	2944 vs		Asim. CH ₂ Gerilme
2926 vs	2922 s	2926 m	2928 vs	2924 m	2924 s	2929 w	2927 w	Sim. CH ₂ Gerilme
2859 s	2855 m	2858 s	2851 m	2857 s	2848 m	2866 m		Sim. CH ₂ Gerilme
1611 vs	1611 s	1610 vs	1611 s	1608 vs	1610 m	1605 vs	1606 m	Halka Gerilme
1561 m	1557 m	1561m		1560 m		1557 m	1557 w	Halka Gerilme
1542 vw		1541 vw		1542 vw		1542 vw		Halka Gerilme
1520 vw		1523 vw		1521 vw		1524 vw		Halka Gerilme
1503 m	1505 m	1501 m		1501 m		1501 m	1509 vw	Halka Gerilme
1475 vw		1475 vw		1475 vw		1475 vw		CH ₂ Makaslama
1456 m		1457 m		1457 m		1456 m		CH ₂ Makaslama
-		1446 w		1447 vw		1441 w	1440 m	CH Bükülme
1429 s	1434 m	1428 s	1437 s	1426 s	1435 m	1416 s	1411 m	CH Bükülme
1397 vw		1391 vw		1386 vw		1376 vw		CH Bükülme
1375 vw		1375 vw		-		1361 vw		CH Bükülme
1352 w	1345 w	1352 w		1350 w		1340 m	1341 m	CH ₂ Dalgalanma
1322 vw	1326 m	1321 vw	1322 s	1327 vw	1318 m	1318 vw	1318 vw	CH Bükülme
-	1280 w	1275 vw		1273 vw				CH ₂ Kıvrırma
1255 vw	1247 vw	1258 vw		1256 vw		1252 vw	1253 w	CH ₂ Kıvrırma
1219 w		1221 w	1227 vw	1221 w		1227 m		CH Bükülme
1211 s	1216 s	1209 s	1216 s	1210 s	1214 s	1215 m	1218 s	CH Bükülme
1155 vw		-	1150 w	1153 w		1140 w		CH Bükülme
1105 vw		1105 vw		1104 vw		1092 w		CH ₂ Kıvrır, CH Bük.
1071 m	1071 m	1070 m	1067 w	1067 m	1067 m	1065 w	1077 w	CH Bükülme
-	1031 w	-	1028 s	1025 vw	1025 s	1021 w	1021 w	CH Bükülme
1013 s	1014 vs	1013 s	1013 m	1010 s	1009 s			CH ₂ Kıvrırma
989 vw	990 vw	985 vw		982 vw		991 s	994 s	Nefes alma
969 vw		967 vw		965 vw				CH Bükülme
-		872vw		867 vw				CH Bükülme
857 w	861 m	854 w	857 w	851 w	851 m	855 s	863 m	CH Bükülme
837 w	846 m	837 w		836 w		831 s	826 w	CH ₂ Sallanma
815 s	811 vw	815 s	822 w	812 s	814 w	784 vs	799 vw	CH Bükülme
-	792 w	806 w		805 w				CH Bükülme
749 w	738 w	745 w		741 w		743 w	745 vw	Halka Burulma
671 w	666 s	668 w	664 m	670 w	666 w	670 vw	668 m	Halka Bükülme
613 m	612 w	612 m		608 m	600 w	603 s		Halka Bükülme
-		589 vw		587 vw		577 m		Halka Bükülme
561 vw	539 vw	-		560 vw				Halka Bükülme
513 s	512 w	514s		513 s		505 s	506 w	Halka Burulma
441 vw		-		442 vw				Halka Burulma
421 vw		421 vw		422 vw		421 vw		Halka Burulma
409 vw		402 vw		410 vw		403 vw	410 vw	Halka Burulma
	353 w		352 w		342 w		346 w	Halka Bükülme
	278 s		253 s		251 s			M-X Gerilme
	238 w		224 w		222 w			M-N Gerilme
	207 vw		211 vw		213 vw		221 w	CCC Bükülme (Me)
	157 vw		168 vw		170 vw		155 vw	MNC Bükülme
	110 vs		105 vs		109 vs		91 vs	M-Py Burulma
	89 vs				89 s		89 s	CCC Bükülme
155		110		72				Toplam Kayma

IR: İnfrared spektrumunda gözlenen frekanslar, RA: Raman spektrumunda gözlenen frekanslar, vs: Çok şiddetli, s: Şiddetli, w: Zayıf, vw: Çok zayıf, m: Orta, Ger: Gerilme, Asim.: Asimetrik, Sim.: Simetrik, Bük:Bükülme, M: Metal, X: Halojen, Py.:Piridin grubu



Şekil 7.20. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün civa halojenür komplekslerini infrared spektrumları (KBr içinde)



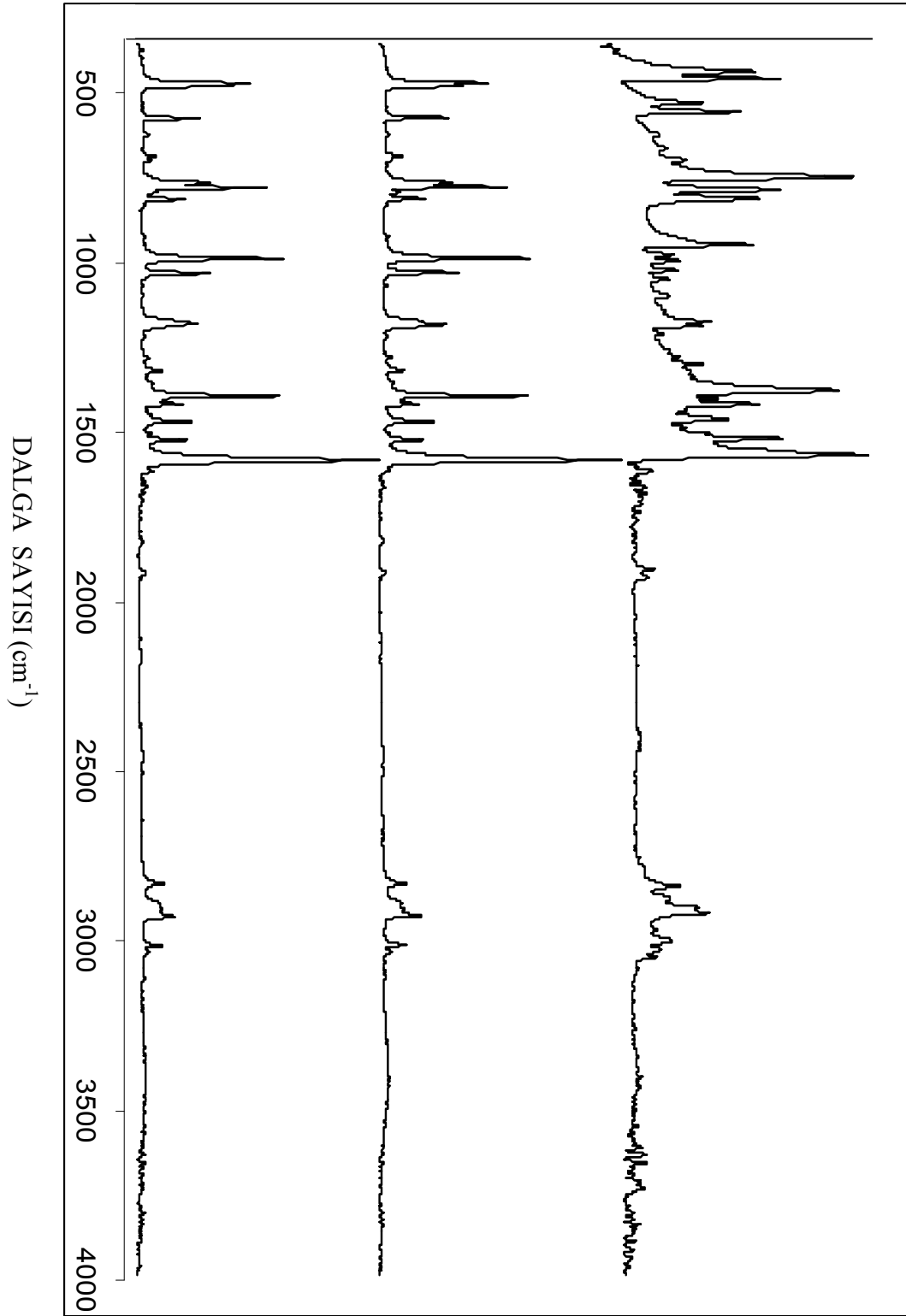
Şekil 7.21. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün civa halojenür komplekslerini Raman spektrumları

Çizelge 7.6. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün çinko halojenür metal komplekslerinin dalgasayıları

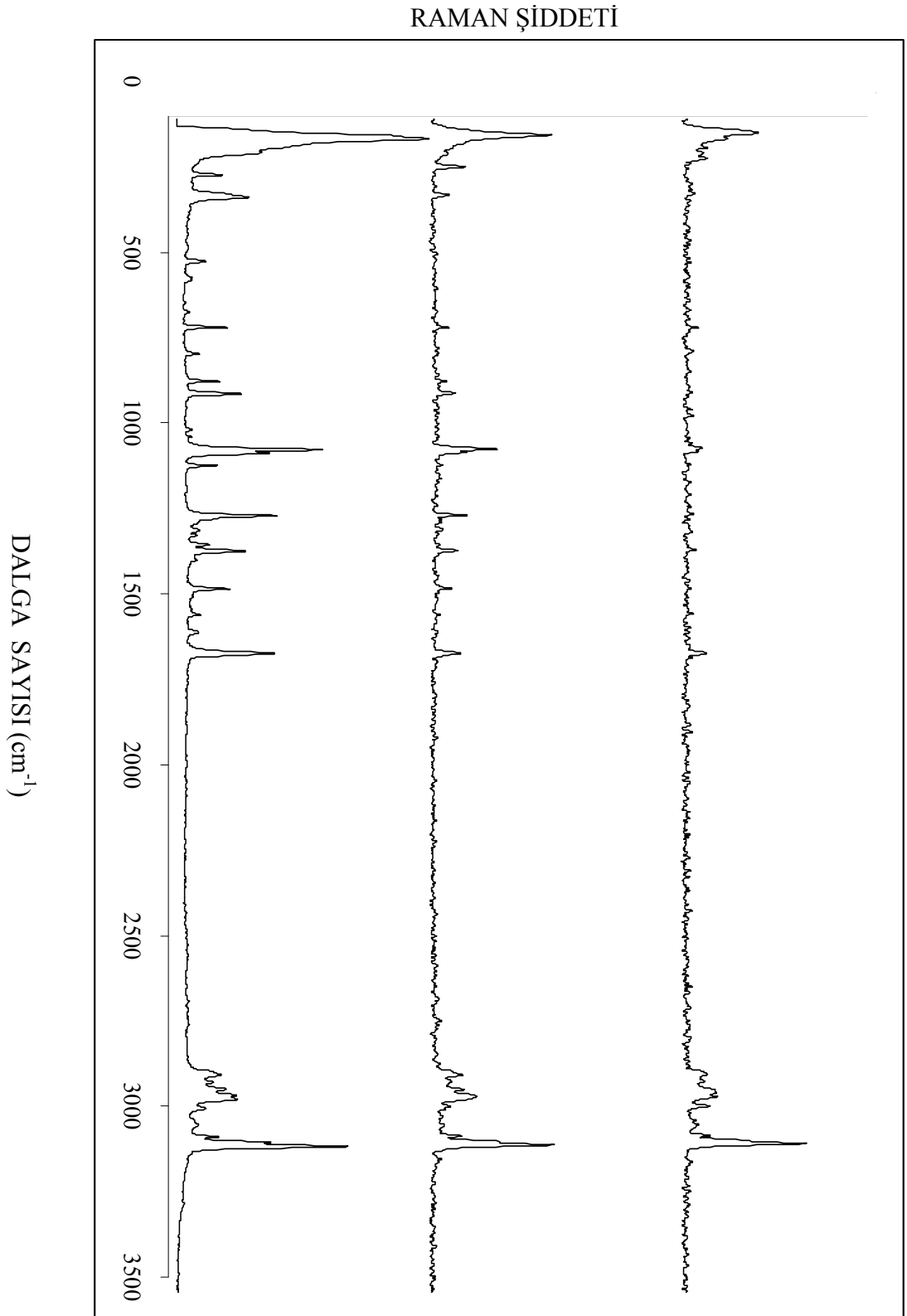
Zn(BPP)Cl ₂		Zn(BPP)Br ₂		Zn(BPP)I ₂		Bpp [5]		İşaretleme
IR(cm ⁻¹)	RA (cm ⁻¹)	IR(cm ⁻¹)	RA(cm ⁻¹)	IR(cm ⁻¹)	RA(cm ⁻¹)	IR(cm ⁻¹)	RA(cm ⁻¹)	
3057 m	3067 vs	3055 m	3063 vs	3057 m	3059 vs	3051 w	3056 vs	CH Gerilme
3040 s	3038 w	3037 s	3036 m	3034 s	3034 s	3029 m	3031 w	CH Gerilme
2989 w	2955 w	2984 w		-		2971 vw	2975 vw	Asim. CH ₂ Ger.
2954 vs		2951 vs	2949 m	2948 vs	2949 s	2944 vs		Asim. CH ₂ Ger.
2933 w	2930 s	2933 w	2920 s	2928 w	2922 m	2929 w	2927 w	Sim. CH ₂ Ger.
2858 s	2859 s	2858 s	2859 s	2858 s	2857 m	2866 m		Sim. CH ₂ Ger.
1619 vs	1621 m	1619 vs	1620 m	1618 vs	1620 s	1605 vs	1606 m	Halka Gerilme
1580 vw		-		1578 vw				Halka Gerilme
1562 m	1557 vw	1562 m		1558 m		1557 m	1557 w	Halka Gerilme
1542 vw		1541 vw		1541 vw		1542 vw		Halka Gerilme
1508 m	1507 vw	1509 m	1509 w	1507 m	1505 m	1501 m	1509 vw	Halka Gerilme
1488 vw		-		-				Halka Gerilme
1474 vw		-		1475 vw		1475 vw		CH ₂ Makaslama
1456 w		1457w		1456w		1456 m		CH ₂ Makaslama
1447 vw		1447 vw		-		1441 w	1440 m	CH Bükülme
1432 s	1432 m	1432 s	1430 m	1431 s		1416 s	1411 m	CH Bükülme
1400 w		1394 w		1391 w		1376 vw		CH Bükülme
1377 vw		1375 vw		-		1361 vw		CH Bükülme
1359 w	1345 vw	1358 w		1361 w		1340 m	1341 m	CH ₂ Dalgalanma
1323 w	1322 m	1320 w	1320 m	1320 w	1318 w	1318 vw	1318 vw	CH Bükülme
1305 vw	1303 vw	1305 vw		1308 vw		1300 vw		CH ₂ Kıvrırma
1263 vw	1258 vw	1260 vw	1256 vw	1259 vw	1264 w	1252 vw	1253 w	CH ₂ Kıvrırma
1221 m	1218 s	1223 m	1216 s	1224 m	1214 m	1227 m		CH Bükülme
1112 vw		1110 vw		1111 vw	1030 w	1092 w		CH Bükülme
1074 s	1071 w	1072 s		1069 s		1065 w	1077 w	CH Bükülme
1031 s	1035 s	1030 s	1032 s	1028 s	1019 s	1021 w	1021 w	CH Bükülme
988 vw	987 vw	989 vw		984 vw		991 s	994 s	Nefes Alma
970	965 vw	969		967				CH Bükülme
859 m	861 m	857 m	857 m	856 m		855 s	863 m	CH Bükülme
838 vw		839 vw		836 vw		831 s	826 w	CH ₂ Sallanma
824 s	825 m	822 s	824 w	820 s				CH Bükülme
810 w		809 w		809 w		784 s	799 vw	CH Bükülme
744 vw	744 w	744 vw		741 vw		743 w	745 vw	Halka Burulma
733		732		730				Halka Bükülme
671 w	666 w	671 w	666 m	668 w	666 m	670 vw	668 m	Halka Bükülme
621 s	618 vw	620 s		618 s		603 s		Halka Bükülme
593 vw		590 vw		590 vw				Halka Bükülme
519 s	522 vw	517 s		518 s		505 s	506 w	Halka Burulma
421 vw		422 vw		422 vw		421 vw		Halka Burulma
407 vw		410 vw		406 vw		403 vw	410 vw	Halka Burulma
	350w		353 w		350 w		346 w	Halka Bükülme
	284 s		276 s		274 s			M-X Gerilme
	249 w		240 w		232 w			M-N Gerilme
	218 vw		195 vw		186 vw		221 w	CCC Bükülme (Me)
	153 vw		157 vw		155 vw		155 vw	MNC Bükülme
	112 vs		103 vs		95 vs		91 vs	M-Py Burulma
218		198		166				Toplam Kayma

IR: İnfrared spektrumunda gözlenen frekanslar, RA: Raman spektrumunda gözlenen frekanslar, vs: Çok şiddetli, s: Şiddetli, w: Zayıf, vw: Çok zayıf, m: Orta, Ger: Gerilme, Asim.: Asimetrik, Sim.: Simetrik, M: Metal, X: Halojen, Py.:Piridin grubu

SOĞURMA



Şekil 7.22. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün çinko halojenür komplekslerinin infrared spektrumları (KBr içinde)



Şekil 7.23. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün çinko halojenür komplekslerinin Raman spektrumları

7.3.2. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün metal (II) halojenür komplekslerinin teorik olarak incelenmesi

1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün metal kompleksleri C_s simetrisine sahiptir. Komplekslerin birim hücresinde 32 atom bulunduğu için 90 titreşim modu bulunmaktadır. Bu titreşim modlarının simetri türlerine göre dağılımı $49 A' + 41 A''$ şeklindedir. Tüm titreşim modlarında infrared ve Raman aktiftir. Hesaplanan titreşim frekansları ile deneysel veriler karşılaştırmalı olarak Ek 3 ve 4'de verilmiştir. Metal komplekslerin infrared ve Raman spektrumları Şekil 7. 20-23.'de verilmiştir. Toplam enerji dağılımı Scaled Quantum Mechanic (SQM) paket programı kullanılarak yapılmıştır. Yaklaşık mod tasvirleri GaussView ara yüzey programının yardımıyla incelenmiştir.

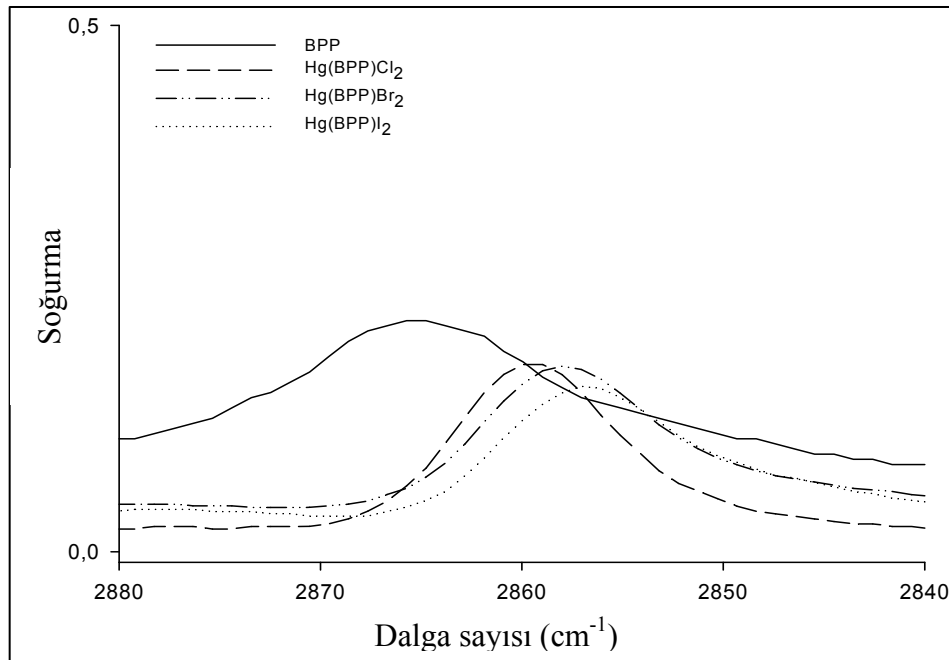
Deneysel olarak gözlenen frekanslar ile teorik olarak hesaplanan frekanslar arasında karşılaştırma yapmak için her temel set için RMS değerleri hesaplanmıştır. RMS değerleri; $Zn(Bpp)Cl_2$ 14,82 (SDD), 14,70 (LANLN2DZ), $Zn(Bpp)Br_2$ 14,14 (SDD), 14,13 (LANLN2DZ) ve $Zn(Bpp)I_2$ kompleksleri için 12,39 (SDD), 12,54 (LANLN2DZ) olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde, $Hg(Bpp)Cl_2$ kompleksleri için 13,25 (SDD), 13,10 (LANLN2DZ), $Hg(Bpp)Br_2$ kompleksleri için 13,07 (SDD), 13,11 (LANLN2DZ) ve $Hg(Bpp)I_2$ kompleksleri için 14,79 (SDD), 14,88 (LANLN2DZ) olarak belirlenmiştir.

Piridil grup titreşimleri

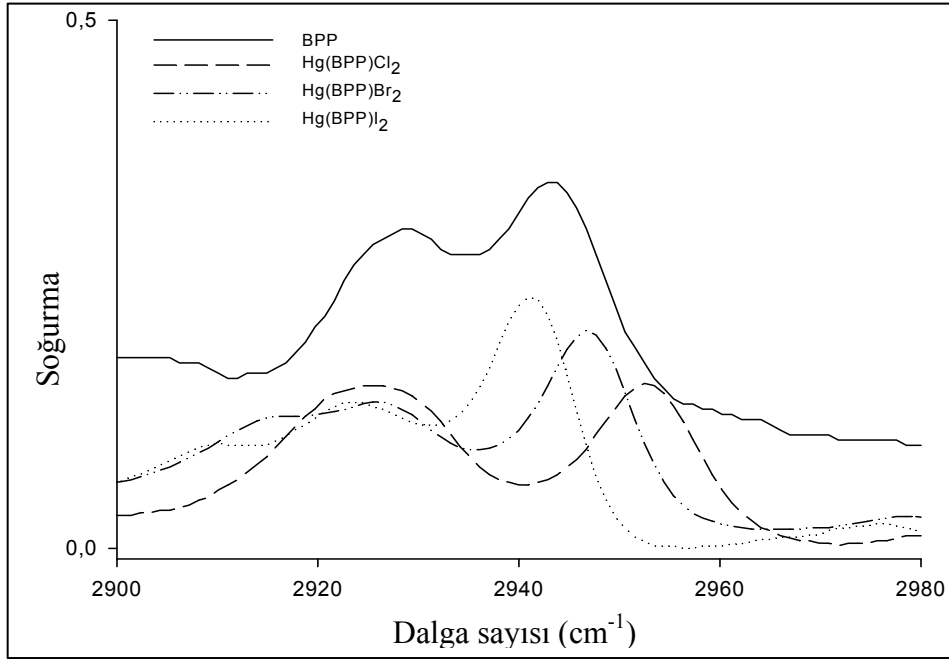
Hetero-aromatik yapılarda C-H gerilme titreşimleri 3200 cm^{-1} - 3000 cm^{-1} bölgesinde gözlenir [86]. Bu çalışmada metal komplekslere ait C-H titreşimler $3090\text{--}3030\text{ cm}^{-1}$ (FT-IR) ve $3060\text{--}3020\text{ cm}^{-1}$ (FT-Raman) bölgesinde gözlenmiştir. Serbest molekülün titreşim frekansları ile karşılaştırıldığında metal komplekslerin titreşim frekansları, metale bağlı olarak yüksek frekans bölgesine doğru kaydığı belirlenmiştir.

Metilen grup titreşimleri

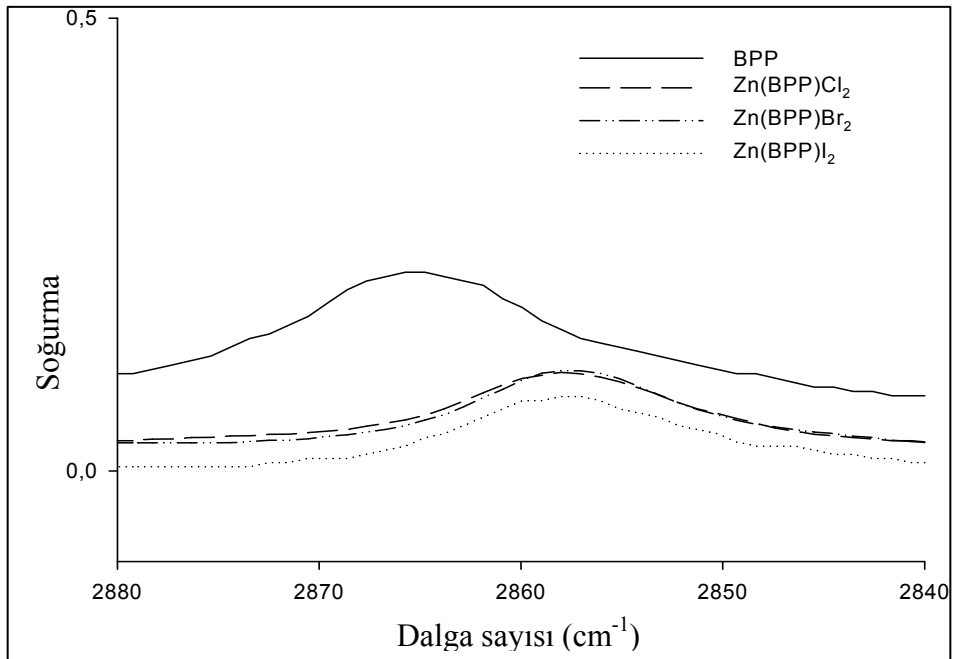
Metilen grubunun C-H gerilme titreşimleri aromatik halka yapılarının frekanslarına göre düşük frekans bölgesinde gözlenir [86]. 3011 ve 2925 cm^{-1} bölgesinde gözlenen titreşimler metilen grubunun CH_2 gerilme titreşimleri olarak işaretlenmiştir. Teorik olarak hesaplanan titreşim frekansları, deneysel değerler ile oldukça iyi bir uyum içerisindedir. Metal komplekslerin infrared ve Raman spektrumları ile serbest molekülün infrared ve Raman spektrumları karşılaştırıldığında, simetrik CH_2 gerilme titreşimi düşük frekans bölgesine doğru kayarken, asimetric CH_2 gerilme titreşimi yüksek frekans bölgesine doğru kaymaktadır (Şekil 7. 24-27.).



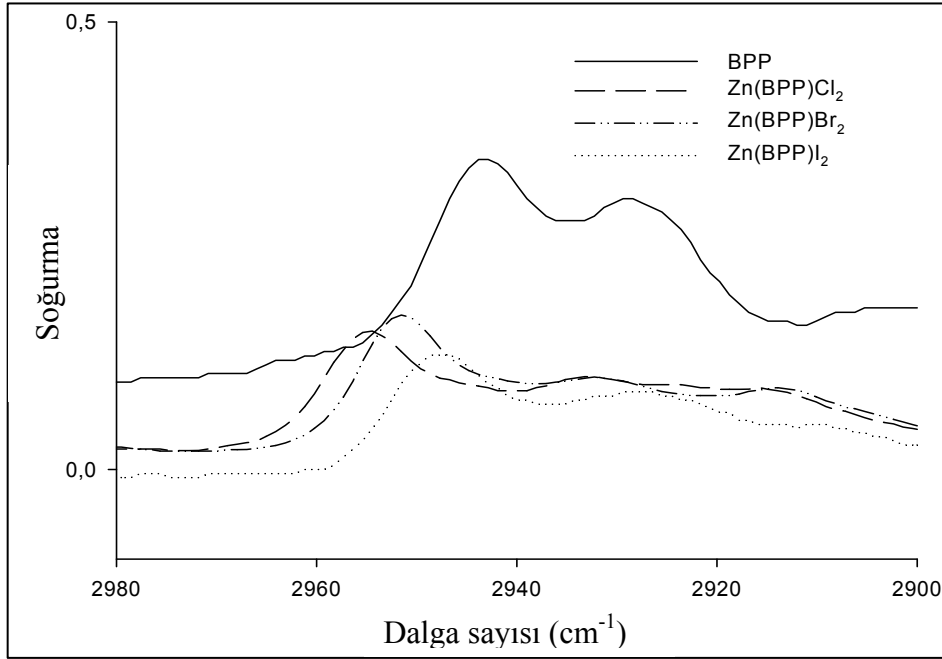
Şekil 7.24. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün civa komplekslerinin simetrik CH_2 gerilme titreşimi



Şekil 7.25. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün civa komplekslerinin asimetrik CH_2 gerilme titreşimi



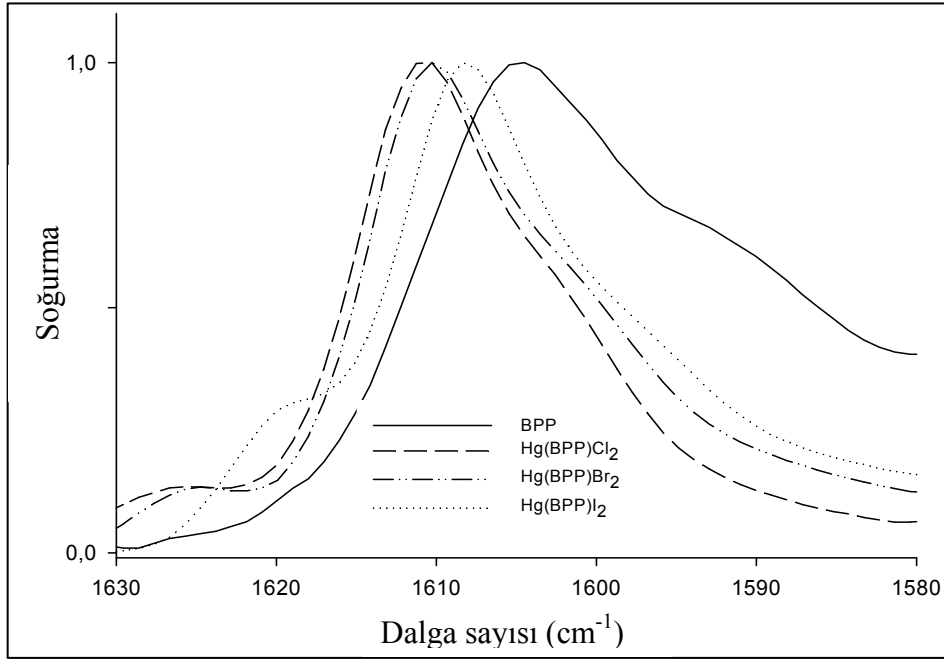
Şekil 7.26. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün çinko komplekslerinin simetrik CH_2 gerilme titreşimi



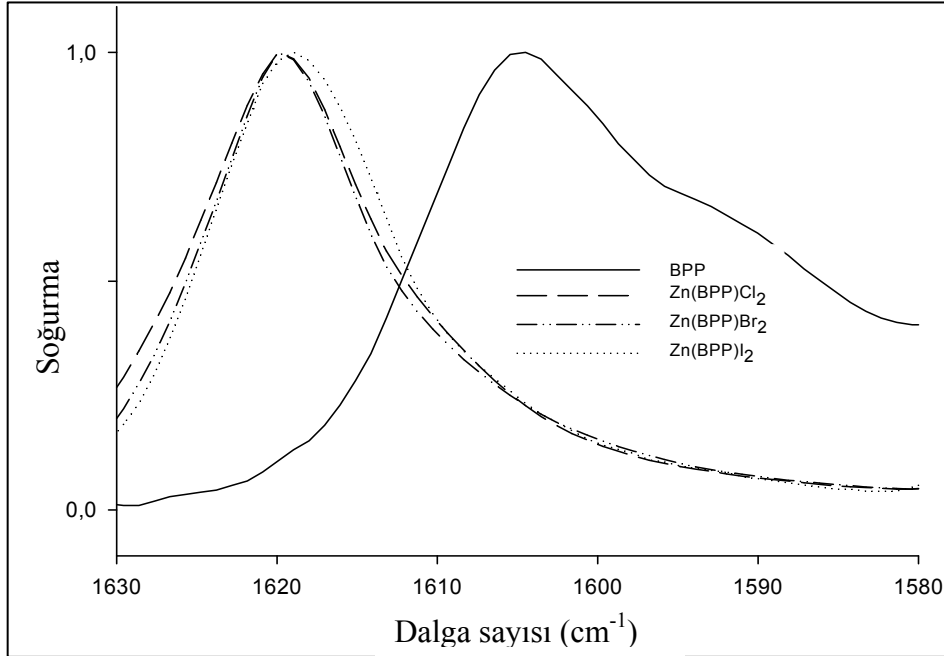
Şekil 7.27. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün çinko komplekslerinin asimetrik CH_2 gerilme titreşimi

Halka gerilme titreşimleri

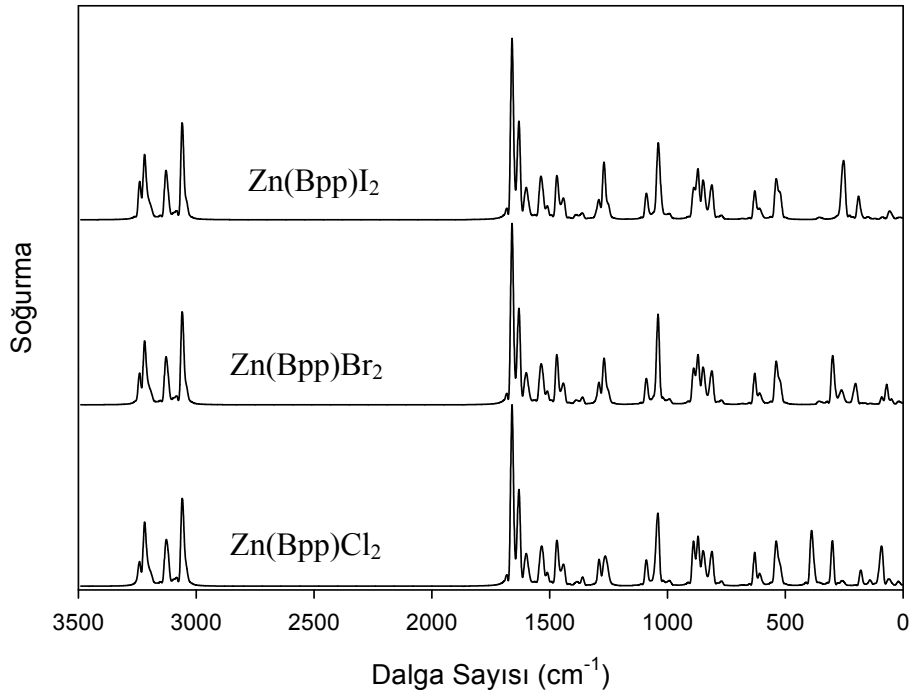
1600-1650 cm^{-1} spektral bölgesinde halka gerilme titreşimleri gözlenir [68]. Bu titreşim modu 1,3-bis(4-piridil)propan molekülünün metal iyonuna bağlanması durumu için önemli bir titreşimdir. Serbest molekülde 1605 cm^{-1} 'de gözlenirken, metal iyonuna bağlanması durumunda bu band, 1620 cm^{-1} civarına doğru kaymaktadır [68]. Çalışmada bu band 1605 cm^{-1} , 1606 cm^{-1} olarak FT-IR ve FT-Raman spektrumlarında gözlenmiştir. Halka gerilme titreşimi civa komplekslerinin infrared spektrumlarında 1611 cm^{-1} ($\text{Hg}(\text{Bpp})\text{Cl}_2$), 1610 cm^{-1} ($\text{Hg}(\text{Bpp})\text{Br}_2$), 1608 cm^{-1} ($\text{Hg}(\text{Bpp})\text{I}_2$) olarak belirlenmiştir. Çinko komplekslerin infrared spektrumlarında ise 1619 cm^{-1} ($\text{Zn}(\text{Bpp})\text{Cl}_2$), 1619 cm^{-1} ($\text{Zn}(\text{Bpp})\text{Br}_2$), 1618 cm^{-1} ($\text{Zn}(\text{Bpp})\text{I}_2$) olarak gözlenmiştir (Şekil 7.28-29.).



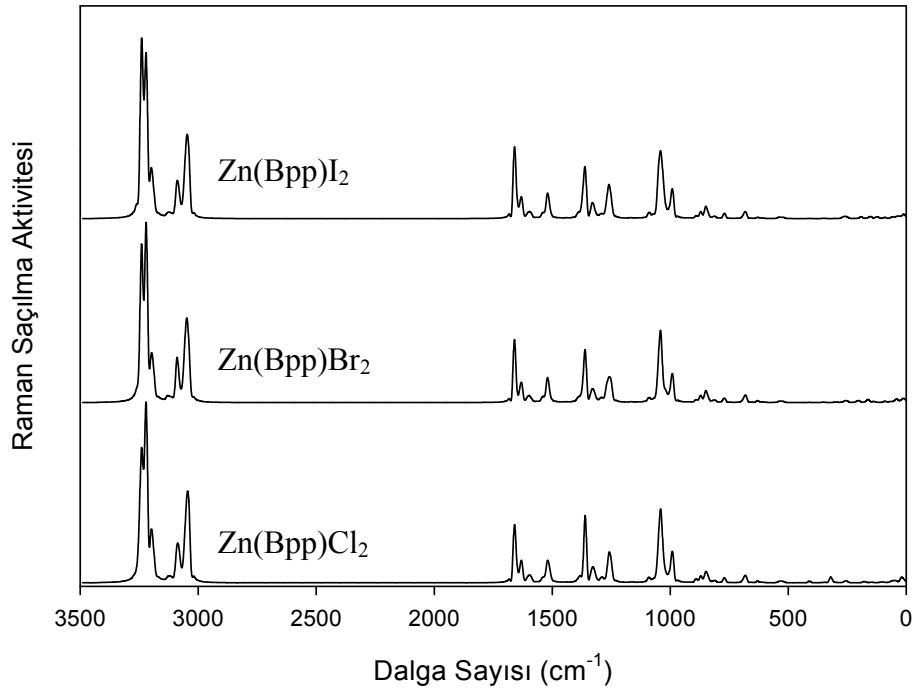
Şekil 7.28. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün civa komplekslerinin halka gerilme titreşimi



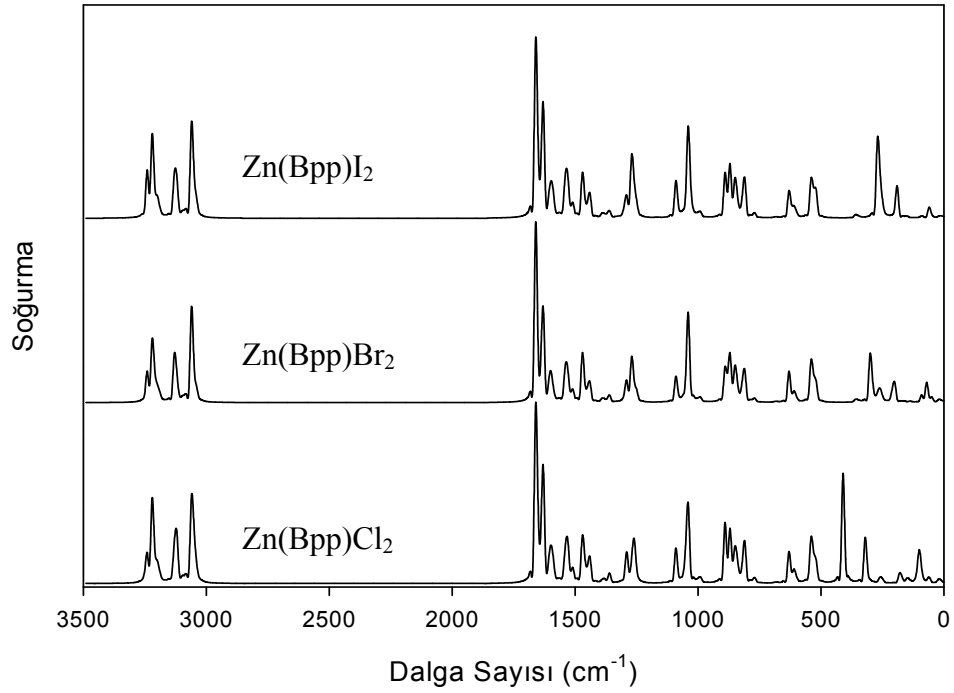
Şekil 7.29. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün çinko komplekslerinin halka gerilme titreşimi



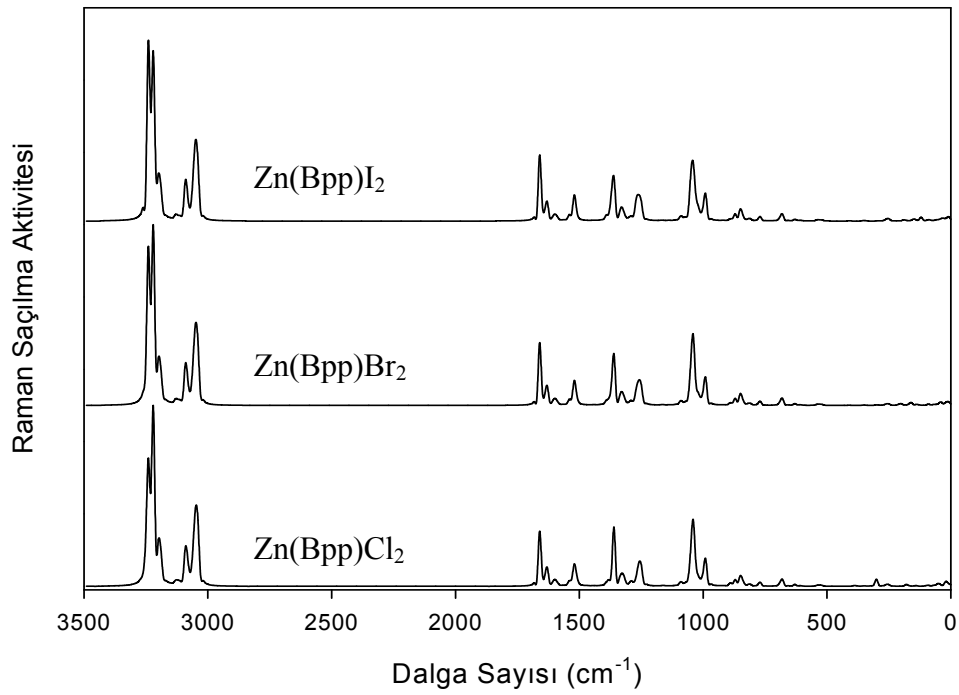
Şekil 7.30. Teorik olarak hesaplanan $Zn(Bpp)X_2$ (X:Cl, Br ve I) komplekslerinin infrared spektrumları (B3LYP\LANL2DZ temel set)



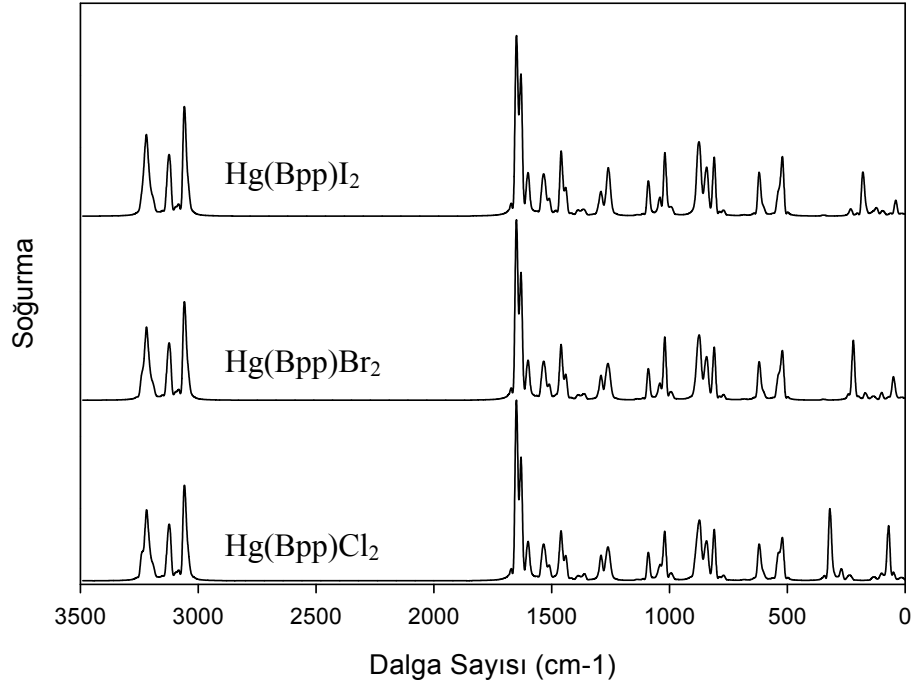
Şekil 7.31. Teorik olarak hesaplanan $Zn(Bpp)X_2$ (X:Cl, Br ve I) komplekslerinin Raman spektrumları (B3LYP\LANL2DZ temel set)



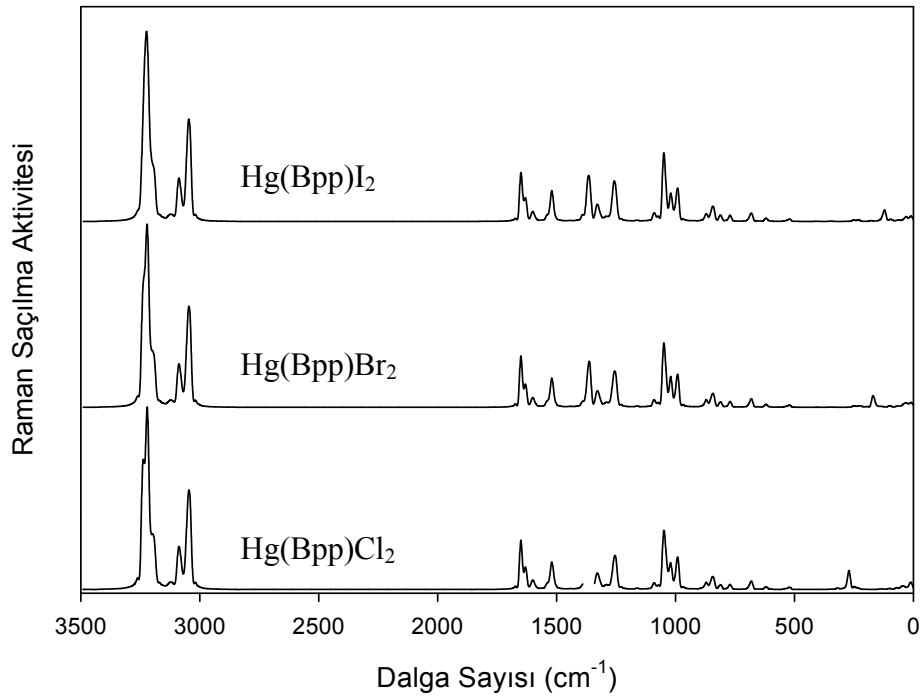
Şekil 7.32 Teorik olarak hesaplanan $Zn(Bpp)X_2$ ($X:Cl, Br$ ve I) komplekslerinin Raman spektrumları (B3LYP\SDD temel set)



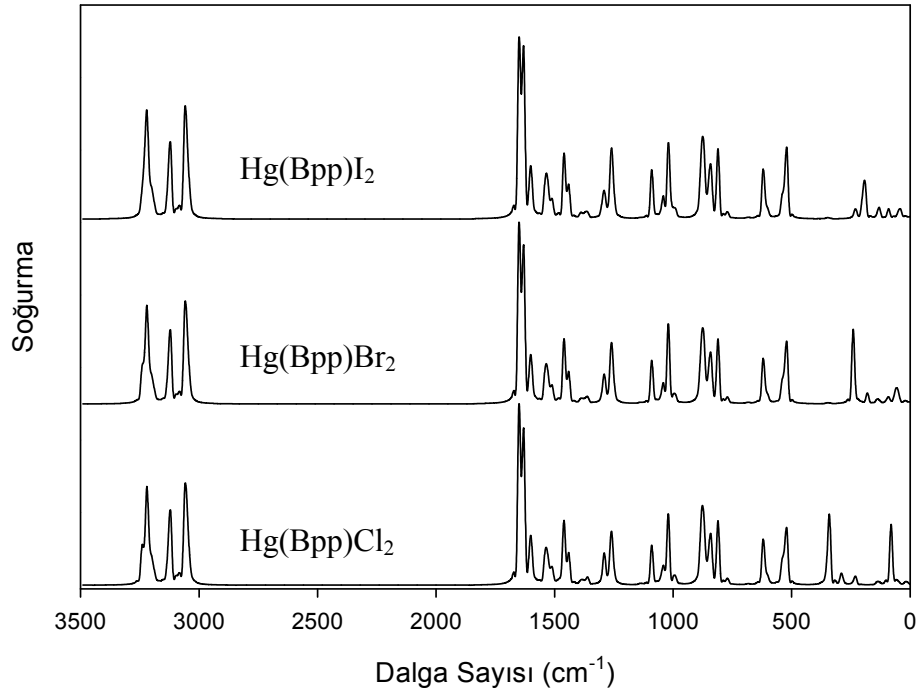
Şekil 7.33. Teorik olarak hesaplanan $Zn(Bpp)X_2$ ($X:Cl, Br$ ve I) komplekslerinin Raman spektrumları (B3LYP\SDD temel set)



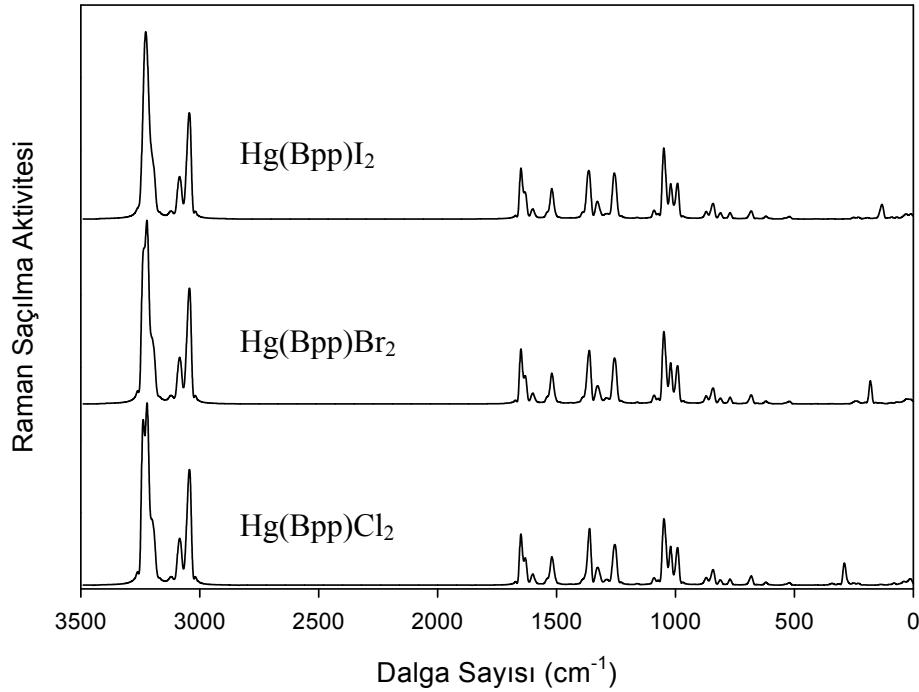
Şekil 7.34. Teorik olarak hesaplanan $\text{Hg}(\text{Bpp})\text{X}_2$ (X:Cl, Br and I) komplekslerinin infrared spektrumları (B3LYP\LANL2DZ temel set)



Şekil 7.35. Teorik olarak hesaplanan $\text{Hg}(\text{Bpp})\text{X}_2$ (X:Cl, Br and I) komplekslerinin Raman spektrumları (B3LYP\LANL2DZ temel set)



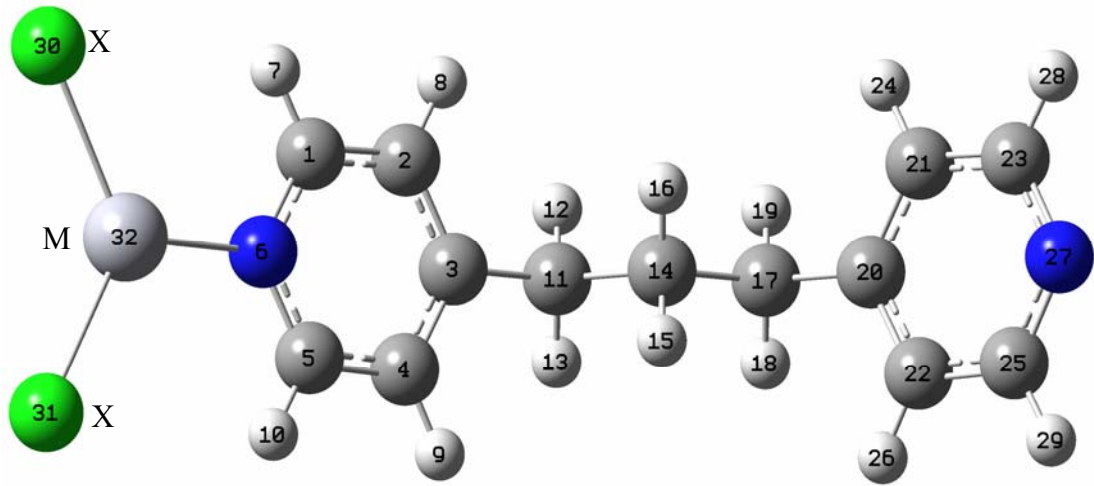
Şekil 7.36. Teorik olarak hesaplanan $\text{Hg}(\text{Bpp})\text{X}_2$ (X:Cl, Br ve I) komplekslerinin infrared spektrumları (B3LYP/SDD temel set)



Şekil 7.37. Teorik olarak hesaplanan $\text{Hg}(\text{Bpp})\text{X}_2$ (X:Cl, Br ve I) komplekslerinin Raman spektrumları (B3LYP/SDD temel set)

7.3.3. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün metal (II) halojenür komplekslerinin geometrik parametreleri

1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün taban durumu için metal komplekslerindeki atomların numaralandırılması Şekil 7.37.'de verilmiştir. Komplekslerin taban durumundaki optimize edilmiş bağ uzunluk ve bağ açıları Çizelge 7.7. ve 7.8.'de verilmiştir. Optimize edilmiş geometrik parametreler Zn(Bpp)Cl₂ [72], Zn(Bpp)Br₂ [70] Zn(Bpp)I₂ [70] and Hg(Bpp)I₂ [78] kompleksinin X-ışınları verileri ile Çizelge 7.7-8.'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 7. 38. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün metal (II) halojenür komplekslerindeki atomların numaralandırılması [M(Bpp)X₂; M:Zn ve Hg; X:Cl, Br ve I]

Çizelge 7.7. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün çinko halojenür komplekslerinin geometrik parametreleri

	Zn(BPP)Cl ₂			Zn(BPP)Br ₂			Zn(BPP)I ₂		
	LANL2DZ	SDD	X-ışınları [72]	LANL2DZ	SDD	X-ışınları [70]	LANL2DZ	SDD	X-ışınları [70]
Bağ Uzunluğu (Å)									
C ₁ -C ₂	1,399	1,399	1,380	1,399	1,399	1,375	1,399	1,399	1,72
C ₁ -N ₆	1,363	1,362	1,338	1,364	1,363	1,338	1,364	1,363	1,44
C ₁ -H ₇	1,085	1,085	0,93	1,085	1,085	-	1,085	1,085	-
C ₂ -C ₃	1,413	1,413	1,391	1,413	1,413	1,398	1,413	1,413	1,20
C ₂ -H ₈	1,086	1,086	0,93	1,086	1,085	-	1,086	1,086	-
C ₃ -C ₄	1,413	1,413	1,386	1,413	1,413	1,394	1,413	1,413	1,35
C ₃ -C ₁₁	1,514	1,514	1,501	1,514	1,514	1,394	1,514	1,514	1,35
C ₄ -C ₅	1,399	1,399	1,374	1,399	1,399	1,366	1,399	1,399	1,42
C ₄ -H ₉	1,086	1,086	0,93	1,086	1,085	-	1,086	1,086	-
C ₅ -N ₆	1,363	1,362	1,338	1,364	1,363	1,354	1,364	1,363	1,22
C ₅ -H ₁₀	1,085	1,085	0,93	1,085	1,085	-	1,085	1,085	-
N ₆ -M ₃₂	2,081	2,045	2,048	2,090	2,048	2,049	2,102	2,059	1,97
C ₁₁ -H ₁₂	1,098	1,098	0,97	1,098	1,098	-	1,098	1,098	-
C ₁₁ -H ₁₃	1,098	1,098	0,97	1,098	1,098	-	1,098	1,098	-
C ₁₁ -C ₁₄	1,555	1,555	1,525	1,555	1,555	1,532	1,555	1,555	1,46
C ₁₄ -H ₁₅	1,098	1,098	0,97	1,098	1,098	-	1,098	1,098	-
C ₁₄ -H ₁₆	1,098	1,098	0,97	1,098	1,098	-	1,098	1,098	-
C ₁₄ -C ₁₇	1,552	1,552	1,525	1,552	1,552	1,532	1,552	1,552	1,47
C ₁₇ -H ₁₈	1,099	1,099	0,97	1,099	1,099	-	1,099	1,099	-
C ₁₇ -H ₁₉	1,099	1,099	0,97	1,099	1,099	-	1,099	1,099	-
C ₁₇ -C ₂₀	1,518	1,518	1,501	1,518	1,518	1,500	1,510	1,518	1,58
C ₂₀ -C ₂₁	1,411	1,412	1,391	1,411	1,412	1,398	1,410	1,412	1,41
C ₂₀ -C ₂₂	1,411	1,412	1,386	1,411	1,412	1,394	1,411	1,412	1,43
C ₂₁ -C ₂₃	1,407	1,407	1,380	1,407	1,407	1,375	1,407	1,407	1,16
C ₂₁ -H ₂₄	1,087	1,087	0,93	1,087	1,087	-	1,087	1,087	-
C ₂₂ -C ₂₅	1,407	1,407	1,374	1,407	1,407	1,366	1,407	1,407	1,30
C ₂₂ -H ₂₆	1,087	1,087	0,93	1,087	1,087	-	1,087	1,087	-
C ₂₃ -N ₂₇	1,357	1,358	1,374	1,357	1,358	1,338	1,357	1,358	1,32
C ₂₃ -H ₂₈	1,087	1,087	0,93	1,087	1,087	-	1,087	1,087	-
C ₂₅ -N ₂₇	1,357	1,358	1,374	1,357	1,358	1,354	1,357	1,358	1,48
C ₂₅ -H ₂₉	1,087	1,087	0,93	1,087	1,087	-	1,087	1,087	-
X ₃₀ -M ₃₂	2,258	2,203	2,233	2,419	2,336	2,375	2,608	2,527	2,565
X ₃₁ -M ₃₂	2,258	2,203	2,241	2,419	2,336	2,382	2,608	2,527	2,596
Bağ açısı (°)									
C ₂ -C ₁ -N ₆	121,66	121,75	123,16	121,77	121,83	123,4	121,90	121,93	110,9
C ₂ -C ₁ -H ₇	122,20	122,32	118,4	122,00	122,08	-	121,72	121,90	-
N ₆ -C ₁ -H ₇	116,13	115,92	118,4	116,22	116,08	-	116,36	116,16	-
C ₁ -C ₂ -C ₃	120,08	120,06	119,59	120,10	120,10	119,7	120,12	120,12	121,9
C ₁ -C ₂ -H ₈	119,19	119,19	120,2	119,15	119,14	-	119,11	119,10	-
C ₃ -C ₂ -H ₈	120,72	120,73	120,2	120,73	120,75	-	120,75	120,76	-
C ₂ -C ₃ -C ₄	117,29	117,23	116,77	117,22	117,16	116,6	117,14	117,10	121,0
C ₂ -C ₃ -C ₁₁	121,33	121,36	122,51	121,37	121,40	122,7	121,41	121,43	121,1
C ₄ -C ₃ -C ₁₁	121,33	121,36	120,71	121,37	121,40	120,6	121,41	121,43	117,3
C ₃ -C ₄ -C ₅	120,08	120,06	120,36	120,10	120,10	120,4	120,12	120,12	115,6
C ₃ -C ₄ -C ₉	120,72	120,73	119,8	120,73	120,75	-	120,75	120,76	-
C ₅ -C ₄ -C ₉	119,19	119,19	119,8	119,15	119,14	-	119,11	119,10	-
C ₄ -C ₅ -N ₆	121,66	121,75	122,78	121,77	121,83	122,8	121,90	121,93	135,7
C ₄ -C ₅ -H ₁₀	122,20	122,32	118,6	122,00	122,08	-	121,72	121,90	-
N ₆ -C ₅ -H ₁₀	116,13	115,92	118,6	116,22	116,08	-	116,36	116,16	-
C ₁ -N ₆ -C ₅	119,20	119,12	117,32	119,01	118,95	117,2	118,78	118,78	113,4
C ₁ -N ₆ -M ₃₂	120,39	120,43	121,41	120,49	120,52	121,6	120,60	120,60	117,1
C ₅ -N ₆ -M ₃₂	120,39	120,43	121,23	120,49	120,52	121,1	120,60	120,60	129,5
C ₃ -C ₁₁ -H ₁₂	110,06	110,03	109,3	110,05	110,02	-	110,02	109,99	-
C ₃ -C ₁₁ -H ₁₃	110,06	110,03	109,3	110,05	110,02	-	110,02	109,99	-
C ₃ -C ₁₁ -C ₁₄	111,79	111,82	111,59	111,86	111,92	110,9	111,98	112,02	124,5
H ₁₂ -C ₁₁ -H ₁₃	107,21	107,19	108,0	107,21	107,19	-	107,19	107,18	-
H ₁₂ -C ₁₁ -C ₁₄	108,79	108,81	109,3	108,76	108,77	-	108,73	108,75	-
H ₁₃ -C ₁₁ -C ₁₄	108,79	108,81	109,3	108,76	108,77	-	108,73	108,75	-
C ₁₁ -C ₁₄ -H ₁₅	109,61	109,60	109,3	109,62	109,62	-	109,65	109,64	-
C ₁₁ -C ₁₄ -H ₁₆	109,61	109,60	109,3	109,62	109,62	-	109,65	109,64	-
C ₁₁ -C ₁₄ -C ₁₇	111,84	111,88	111,78	111,76	111,77	-	111,67	111,70	-

Çizelge 7.7. (Devam) 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün çinko halojenür komplekslerinin geometrik parametreleri

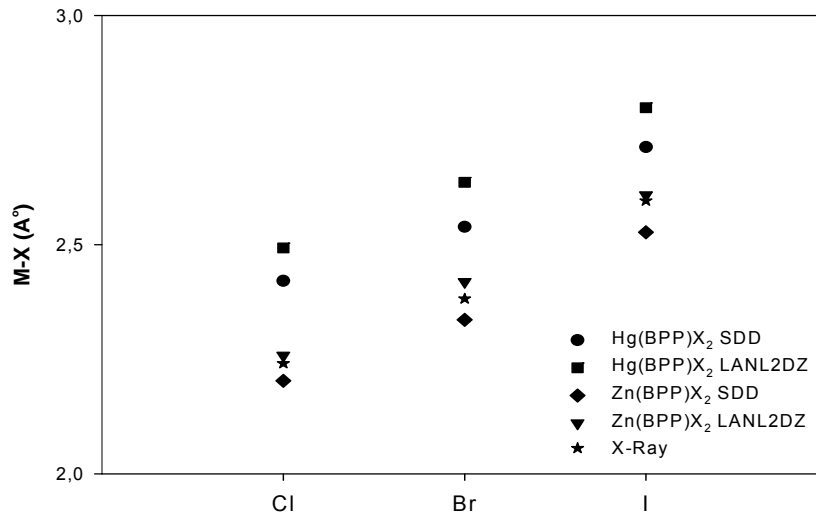
H ₁₅ -C ₁₄ -H ₁₆	106,60	106,59	107,9	106,61	106,60	-	106,62	106,61	-
H ₁₅ -C ₁₄ -C ₁₇	109,50	109,49	109,3	109,53	109,53	-	109,55	109,55	-
H ₁₆ -C ₁₄ -C ₁₇	109,50	109,49	109,3	109,53	109,53	-	109,55	109,55	-
C ₁₄ -C ₁₇ -H ₁₈	108,85	108,84	109,3	108,83	108,83	-	108,82	108,81	-
C ₁₄ -C ₁₇ -H ₁₉	108,85	108,84	109,3	108,83	108,83	-	108,82	108,81	-
C ₁₄ -C ₁₇ -C ₂₀	112,04	112,04	111,59	112,08	112,11	110,9	112,14	112,16	108,3
H ₁₈ -C ₁₇ -H ₁₉	107,02	107,02	108,0	107,01	107,01	-	107,01	107,01	-
H ₁₈ -C ₁₇ -C ₂₀	109,96	109,96	109,3	109,95	109,95	-	109,94	109,94	-
H ₁₉ -C ₁₇ -C ₂₀	109,96	109,96	109,3	109,95	109,95	-	109,94	109,94	-
C ₁₇ -C ₂₀ -C ₂₁	121,43	121,44	122,51	121,43	121,43	122,7	121,43	121,43	114,2
C ₁₇ -C ₂₀ -C ₂₂	121,43	121,44	120,71	121,43	121,43	120,6	121,43	121,43	129,7
C ₂₁ -C ₂₀ -C ₂₂	117,09	117,09	116,77	117,10	117,10	116,6	117,10	117,10	115,8
C ₂₀ -C ₂₁ -C ₂₃	119,59	119,59	119,59	119,59	119,59	119,7	119,59	119,59	114,6
C ₂₀ -C ₂₁ -H ₂₄	120,73	120,73	120,2	120,73	120,74	-	120,73	120,74	-
C ₂₃ -C ₂₁ -H ₂₄	119,66	119,66	120,2	119,66	119,66	-	119,66	119,66	-
C ₂₀ -C ₂₂ -C ₂₅	119,59	119,59	120,36	119,59	119,59	120,4	119,59	119,59	122,1
C ₂₀ -C ₂₂ -H ₂₆	120,73	120,73	119,8	120,73	120,74	-	120,73	120,74	-
C ₂₅ -C ₂₂ -H ₂₆	119,66	119,66	119,8	119,66	119,66	-	119,66	119,66	-
C ₂₁ -C ₂₃ -N ₂₇	123,25	123,26	123,16	123,25	123,26	123,4	123,25	123,26	122,1
C ₂₁ -C ₂₃ -H ₂₈	120,83	120,82	118,4	120,83	120,83	-	120,83	120,83	-
N ₂₇ -C ₂₃ -H ₂₈	115,90	115,90	118,4	115,90	115,90	-	115,91	115,90	-
C ₂₂ -C ₂₅ -N ₂₇	123,25	123,26	122,78	123,25	123,26	122,8	123,25	123,26	-
C ₂₂ -C ₂₅ -H ₂₉	120,83	120,82	118,6	120,83	120,83	-	120,83	120,83	-
N ₂₇ -C ₂₅ -H ₂₉	115,90	115,90	118,6	115,90	115,90	-	115,91	115,90	-
C ₂₃ -N ₂₇ -C ₂₅	117,18	117,18	117,32	117,18	117,18	117,2	117,19	117,18	108,1
N ₆ -M ₃₂ -X ₃₀	108,13	109,28	104,54	108,97	110,88	104,88	110,48	112,04	107,0
N ₆ -M ₃₂ -X ₃₁	108,13	109,28	105,13	108,97	110,88	105,2	110,48	112,04	107,3
X ₃₀ -M ₃₂ -X ₃₁	143,72	141,42	125,69	142,04	138,22	125,43	139,03	135,91	123,5

Çizelge 7.8. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün civa halojenür komplekslerinin geometrik parametreleri

Bağ Uzunluğu (Å)	Hg(BPP)Cl ₂		Hg(BPP)Br ₂		Hg(BPP)I ₂		X-ışınları [78]
	SDD	LANL2DZ	SDD	LALN2DZ	SDD	LANL2DZ	
C ₁ -C ₂	1,402	1,402	1,402	1,402	1,402	1,402	1,226
C ₁ -N ₆	1,359	1,360	1,359	1,360	1,359	1,360	1,447
C ₁ -H ₇	1,086	1,086	1,086	1,086	1,086	1,086	-
C ₂ -C ₃	1,413	1,413	1,413	1,413	1,413	1,413	1,413
C ₂ -H ₈	1,086	1,086	1,086	1,086	1,086	1,086	-
C ₃ -C ₄	1,413	1,413	1,413	1,413	1,413	1,413	1,383
C ₃ -C ₁₁	1,515	1,515	1,515	1,515	1,515	1,515	1,393
C ₄ -C ₅	1,402	1,402	1,402	1,402	1,402	1,402	1,236
C ₄ -H ₉	1,086	1,086	1,086	1,086	1,086	1,086	-
C ₅ -N ₆	1,359	1,360	1,359	1,360	1,359	1,360	1,365
C ₅ -H ₁₀	1,086	1,086	1,086	1,086	1,086	1,086	-
N ₆ -M ₃₂	2,454	2,461	2,461	2,479	2,476	2,509	2,434
C ₁₁ -H ₁₂	1,098	1,098	1,098	1,098	1,098	1,098	-
C ₁₁ -H ₁₃	1,098	1,098	1,098	1,098	1,098	1,098	-
C ₁₁ -C ₁₄	1,554	1,554	1,554	1,554	1,554	1,554	1,457
C ₁₄ -H ₁₅	1,098	1,098	1,098	1,098	1,098	1,098	-
C ₁₄ -H ₁₆	1,098	1,098	1,098	1,098	1,098	1,098	-
C ₁₄ -C ₁₇	1,552	1,552	1,552	1,552	1,552	1,552	1,661
C ₁₇ -H ₁₈	1,099	1,099	1,099	1,099	1,099	1,099	-
C ₁₇ -H ₁₉	1,099	1,099	1,099	1,099	1,099	1,099	-
C ₁₇ -C ₂₀	1,518	1,518	1,518	1,518	1,518	1,518	1,611
C ₂₀ -C ₂₁	1,412	1,411	1,412	1,411	1,412	1,411	1,525
C ₂₀ -C ₂₂	1,412	1,411	1,412	1,411	1,412	1,411	1,446
C ₂₁ -C ₂₃	1,407	1,407	1,407	1,407	1,407	1,407	1,636
C ₂₁ -H ₂₄	1,087	1,087	1,087	1,087	1,087	1,087	-
C ₂₂ -C ₂₅	1,407	1,407	1,407	1,407	1,407	1,407	1,657
C ₂₂ -H ₂₆	1,087	1,087	1,087	1,087	1,087	1,087	-
C ₂₃ -N ₂₇	1,358	1,357	1,358	1,357	1,358	1,357	1,457
C ₂₃ -H ₂₈	1,087	1,087	1,087	1,087	1,087	1,087	-
C ₂₅ -N ₂₇	1,358	1,357	1,358	1,357	1,358	1,357	1,266
C ₂₅ -H ₂₉	1,087	1,087	1,087	1,087	1,087	1,087	-
X ₃₀ -M ₃₂	2,421	2,493	2,539	2,636	2,713	2,799	2,502
X ₃₁ -M ₃₂	2,421	2,493	2,539	2,636	2,713	2,799	2,502
Bağ Açısı (°)							
C ₂ -C ₁ -N ₆	121,89	121,87	121,97	121,97	122,06	122,11	125,8
C ₂ -C ₁ -H ₇	121,94	121,91	121,71	121,70	121,55	121,47	-
N ₆ -C ₁ -H ₇	116,16	116,21	116,30	116,32	116,37	116,41	-
C ₁ -C ₂ -C ₃	119,93	119,97	119,96	119,98	119,96	119,97	119,2
C ₁ -C ₂ -H ₈	119,32	119,30	119,27	119,27	119,27	119,27	-
C ₃ -C ₂ -H ₈	120,73	120,72	120,76	120,73	120,76	120,74	-
C ₂ -C ₃ -C ₄	117,24	117,27	117,17	117,20	117,13	117,14	96,7
C ₂ -C ₃ -C ₁₁	121,36	121,34	121,40	121,38	121,42	121,41	124,9
C ₄ -C ₃ -C ₁₁	121,36	121,34	121,40	121,38	121,42	121,41	122,9
C ₃ -C ₄ -C ₅	119,93	119,97	119,96	119,98	119,96	119,97	138,1
C ₃ -C ₄ -C ₉	120,73	120,72	120,76	120,73	120,76	120,74	-
C ₅ -C ₄ -C ₉	119,32	119,30	119,27	119,27	119,27	119,27	-
C ₄ -C ₅ -N ₆	121,89	121,87	121,97	121,97	122,06	122,11	111,6
C ₄ -C ₅ -H ₁₀	121,94	121,91	121,71	121,70	121,55	121,47	-
N ₆ -C ₅ -H ₁₀	116,16	116,21	116,30	116,32	116,37	116,41	-
C ₁ -N ₆ -C ₅	119,09	119,04	118,93	118,87	118,80	118,66	108,9
C ₁ -N ₆ -M ₃₂	120,45	120,47	120,52	120,56	120,59	120,66	120,5
C ₅ -N ₆ -M ₃₂	120,45	120,47	120,52	120,56	120,59	120,66	129,5
C ₃ -C ₁₁ -H ₁₂	110,00	110,04	109,97	109,99	109,97	109,97	-
C ₃ -C ₁₁ -H ₁₃	110,00	110,04	109,97	109,99	109,97	109,97	-
C ₃ -C ₁₁ -C ₁₄	112,08	111,93	112,18	112,10	112,19	112,16	121,2

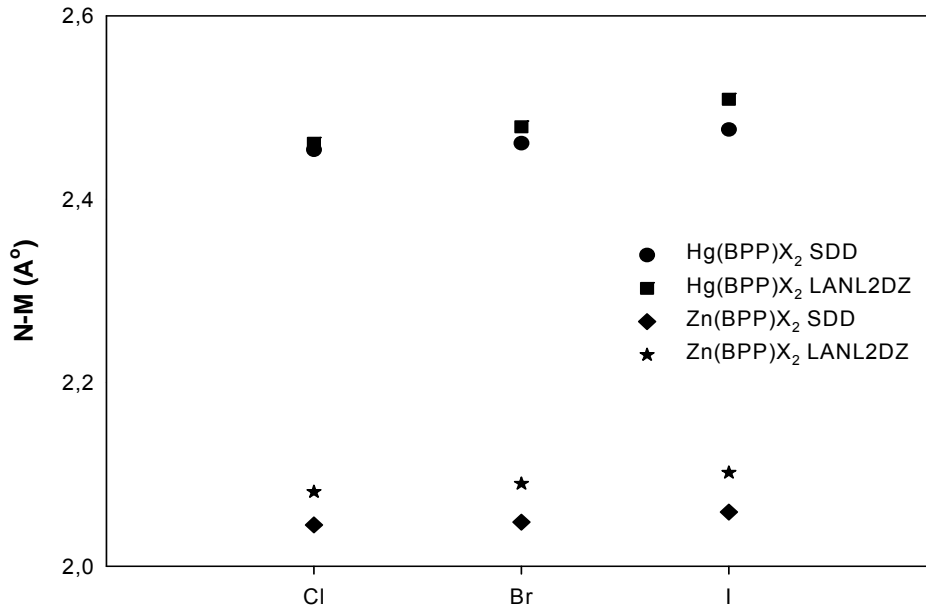
Çizelge 7.8. (Devam) 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün civa halojenür komplekslerinin geometrik parametreleri

H ₁₂ -C ₁₁ -H ₁₃	107,10	107,14	107,10	107,12	107,10	107,11	-
H ₁₂ -C ₁₁ -C ₁₄	108,75	108,77	108,72	108,74	108,72	108,73	-
H ₁₃ -C ₁₁ -C ₁₄	108,75	108,77	108,72	108,74	108,72	108,73	-
C ₁₁ -C ₁₄ -H ₁₅	109,60	109,59	109,62	109,62	109,62	109,63	-
C ₁₁ -C ₁₄ -H ₁₆	109,60	109,59	109,62	109,62	109,62	109,63	-
C ₁₁ -C ₁₄ -C ₁₇	111,81	111,84	111,73	111,73	111,73	111,70	-
H ₁₅ -C ₁₄ -H ₁₆	106,57	106,57	106,58	106,59	106,58	106,58	-
H ₁₅ -C ₁₄ -C ₁₇	109,54	109,53	109,56	109,56	109,56	109,56	-
H ₁₆ -C ₁₄ -C ₁₇	109,54	109,53	109,56	109,56	109,56	109,56	-
C ₁₄ -C ₁₇ -H ₁₈	108,80	108,82	108,78	108,80	108,78	108,79	-
C ₁₄ -C ₁₇ -H ₁₉	108,80	108,82	108,78	108,80	108,78	108,79	-
C ₁₄ -C ₁₇ -C ₂₀	112,20	112,13	112,25	112,21	112,25	112,23	103,6
H ₁₈ -C ₁₇ -H ₁₉	106,99	107,01	106,99	107,00	106,99	106,99	-
H ₁₈ -C ₁₇ -C ₂₀	109,94	109,95	109,93	109,93	109,93	109,93	-
H ₁₉ -C ₁₇ -C ₂₀	109,94	109,95	109,93	109,93	109,93	109,93	-
C ₁₇ -C ₂₀ -C ₂₁	121,45	121,45	121,45	121,45	121,45	121,45	119,6
C ₁₇ -C ₂₀ -C ₂₂	121,45	121,45	121,45	121,45	121,45	121,45	108,5
C ₂₁ -C ₂₀ -C ₂₂	117,06	117,06	117,07	117,07	117,07	117,07	124,9
C ₂₀ -C ₂₁ -C ₂₃	119,61	119,61	119,61	119,61	119,61	119,61	104,4
C ₂₀ -C ₂₁ -H ₂₄	120,71	120,71	120,71	120,71	120,71	120,71	-
C ₂₃ -C ₂₁ -H ₂₄	119,67	119,67	119,67	119,67	119,67	119,67	-
C ₂₀ -C ₂₂ -C ₂₅	119,61	119,61	119,61	119,61	119,61	119,61	110,6
C ₂₀ -C ₂₂ -H ₂₆	120,71	120,71	120,71	120,71	120,71	120,71	-
C ₂₅ -C ₂₂ -H ₂₆	119,67	119,67	119,67	119,67	119,67	119,67	-
C ₂₁ -C ₂₃ -N ₂₇	123,27	123,26	123,26	123,26	123,26	123,26	121,4
C ₂₁ -C ₂₃ -H ₂₈	120,82	120,82	120,82	120,82	120,82	120,82	-
N ₂₇ -C ₂₃ -H ₂₈	115,90	115,90	115,90	115,90	115,90	115,90	-
C ₂₂ -C ₂₅ -N ₂₇	123,27	123,26	123,26	123,26	123,26	123,26	119,5
C ₂₂ -C ₂₅ -H ₂₉	120,82	120,82	120,82	120,82	120,82	120,82	-
N ₂₇ -C ₂₅ -H ₂₉	115,90	115,90	115,90	115,90	115,90	115,90	-
C ₂₃ -N ₂₇ -C ₂₅	117,16	117,16	117,16	117,16	117,16	117,16	121,7
N ₆ -M ₃₂ -X ₃₀	99,002	99,281	100,84	101,21	102,62	102,63	103,0
N ₆ -M ₃₂ -X ₃₁	99,002	99,281	100,84	101,21	102,62	102,63	102,9
X ₃₀ -M ₃₂ -X ₃₁	161,98	161,40	158,30	157,56	154,74	154,71	144,7



Şekil 7.39. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün metal komplekslerinin M-X bağ uzunlukları (M: Zn ve Hg; X: Cl, Br ve I)

Şekil 7.39'daki M-X değerleri x-ışını verileri ve hesaplanan veriler birbirleri ile kıyaslandığında birbirlerinden çok yakın değerler bulunmuştur. Bu Zn-X bağ uzunlukları; 2,203 Å (Cl), 2,336 Å (Br) ve 2,527 Å (I) olarak B3LYP/SDD metodunda hesaplanmıştır. Bu bağ uzunluğu deneysel olarak 2,233 Å (Cl), 2,375 Å (Br) ve 2,565 Å (I) olarak gözlenmiştir. Hem teorik hemde deneysel olarak M-X bağ uzunluğu I>Br>Cl şeklinde artmaktadır (Şekil 7.39.). Ayrıca civa komplekslerindeki M-X bağ uzunluğu çinko komplekslerindeki değerlerine nazaran biraz daha büyüktür.



Şekil 7.40. 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün metal komplekslerinin M-N bağ uzunlukları (M: Zn ve Hg; X: Cl, Br ve I)

M-N bağ uzunluğu 2,045 Å ve 2,509 Å arasında değişmektedir. LANL2DZ hesaplama metodu ile yapılan hesaplamalarda, M-N bağ uzunluğu Zn(BPP)Cl₂ (2,081 Å) < Zn(BPP)Br₂ (2,090 Å) < Zn(BPP)I₂ (2,102 Å) ve Hg(BPP)Cl₂ (2,481 Å) < Hg(BPP)Br₂ (2,479 Å) < Hg(BPP)I₂ (2,509 Å) şeklinde değişmektedir. M-N bağ uzunluğu herhangi bir metal için halojene göre I>Br>Cl sırası ile azalmaktadır. Metale göre ise M-N bağ uzunluğu SDD hesaplama metodunda Hg(BPP)Cl₂ (2,454 Å) > Zn(BPP)Cl₂ (2,045 Å) ve Hg(BPP)Br₂ (2,460 Å) > Zn(BPP)Br₂ (2,048 Å) şeklinde değişmektedir. Çinko komplekslerindeki M-N bağ uzunluğu civa

kompleksinde bağ uzunluklarından yaklaşık $0,3 \text{ \AA}$ (B3LYP/SDD) ve $0,45 \text{ \AA}$ (B3LYP/LANL2DZ) daha kısa hesaplanmıştır (Şekil 7.39.).

7.4. 4-Asetilpiridin Molekülünün Çinko (II) Halojenür Kompleksleri

4-Asetilpiridin molekülünün ilk detaylı titreşim işaretlemesi Medhi [79] tarafından; 2, 3 ve 4-Asetilpiridin moleküllerinin deneysel titreşim frekansları lazer Raman ve infrared spektrumları $4000\text{-}50 \text{ cm}^{-1}$ aralığında kaydedilmiştir. Molekülün metal (II) halojenür kompleksleri ile ilgili çalışma Güllüoğlu ve Yurdakul [80] tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada 4-asetilpiridin molekülünün $\text{MX}_2(4\text{-Ap})_2$ (4-Ap: 4-Asetilpiridin; $\text{M}=\text{Ni}$, Cd ve Zn ; $\text{X}=\text{Cl}$; $\text{M}=\text{Cd}$; $\text{X}=\text{I}$) metal (II) halojenür komplekslerinin titreşim spektrumları tartışılmıştır. Yurdakul ve ark. [81] tarafından yapılan çalışmada, 4-asetilpiridin molekülünün metal (II) tetracyanonickelate komplekslerinin titreşim spektrumları tartışılmıştır. 4-Asetilpiridin molekülünün metal (II) halojenür komplekslerinin yapısal infrared çalışması Cabral [82] tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada $\text{Co}(4\text{-Ap})_2\text{Cl}_2$ kompleksinin yapısal parametreler verilerek çok az sayıdaki seçme titreşim frekansları tartışılmıştır.

Bu çalışmada, 4-asetilpiridin molekülünün metal (II) halojenür $[\text{Zn}(\text{NC}_7\text{H}_7\text{O})_2\text{X}_2]$; X : Cl , Br ve I] kompleksleri deneysel olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan bu komplekslerin infrared, Raman spektrumları ve elemental analiz sonuçları verilmiştir. Bu komplekslere ait teorik hesaplamalar B3LYP metodu ile SDD ve LANL2DZ temel setler kullanılarak hesaplanmıştır. Teorik frekanslar ile deneysel frekanslar karşılaştırmalı olarak EK 5’de verilmiştir.

7.4.1.4-Asetilpiridin molekülünün çinko (II) halojenür komplekslerinin deneysel olarak incelenmesi

4-Asetilpiridin molekülünün çinko (II) halojenür komplekslerinin infrared ve Raman spektrumları serbest molekülün spektrumları ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 7.9.’da verilmiştir. 4-Asetilpiridin molekülünün metal komplekslerinin birçok titreşim modunda serbest ligandın frekanslarının bağlandığı metalin iyonizasyon

potansiyeline bağı olarak yüksek frekans bölgesine kaydığı gözlenmiştir. Bu kayma miktarlarının toplamları Çizelge 7.9.'da verilmiştir. Bu frekanslardaki kaymaların toplamı ve bu toplamların büyüklük sıralaması kaymaların metale bağılılığını ortaya çıkarmaktadır. Toplam kayma miktarları, her bileşik için çizelgelerin alt kısmında verilmiştir. Kayma değerlerinin, bileşiğin kimyasal yapısına, bağlanan metale ve Cl, Br ve I halojenlerine göre değiştiği gözlenmiştir. Benzer kaymalar piridin ve piridin türevlerinin halojen bileşiklerinin tümünde gözlenmiştir. Bu kaymalar atomlarının mekanik çiftlenimleri ile açıklanmıştır [74-78]

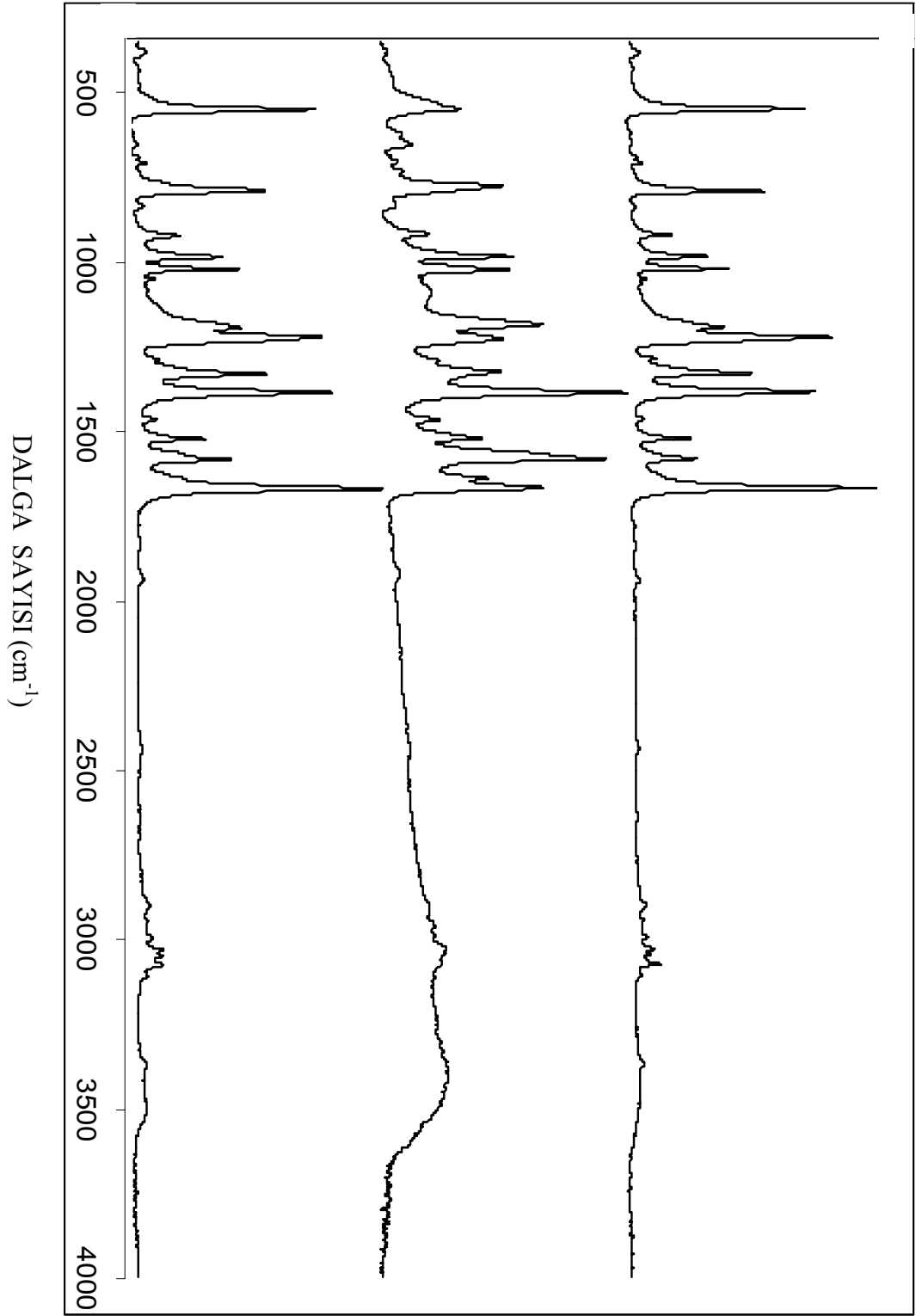
$Zn(4-Ap)_2X_2$; (X=Cl, Br ve I) bileşiklerine ait olan sırasıyla Çizelge 7.9.'da verilen toplam kaymaların M-N(bağ) bağ gerilmesi ve M-N gerilme frekanslarının aynı sıraya göre arttığı gözlenmektedir. Aynı zamanda izomorf bileşiklerinde kayma değerleri halojene bağı olup Cl>Br>I sıralamasıyla azalmaktadır. M-N bağ uzunluğunun artmasıyla M-N gerilme titreşiminin düşük frekans bölgesine kayması gerekmektedir. Yapılan teorik hesaplamalar sonucunda M-N bağ uzunluğunda artış I>Br>Cl şeklinde değiştiği hesaplanmıştır. M-N gerilme titreşimindeki artış Cl>Br>I sırasıyla uyum içindedir. Bu titreşim deneysel olarak 213 cm^{-1} ($Zn(4-Ap)_2Cl_2$), 211 cm^{-1} ($Zn(4-Ap)_2Br_2$) ve 209 cm^{-1} ($Zn(4-Ap)_2I_2$) olarak Raman spektrumunda gözlenmiştir.

Çizelge 7.9. 4-Asetilpiridin molekülünün metal (II) halojenür komplekslerinin dalgasayıları

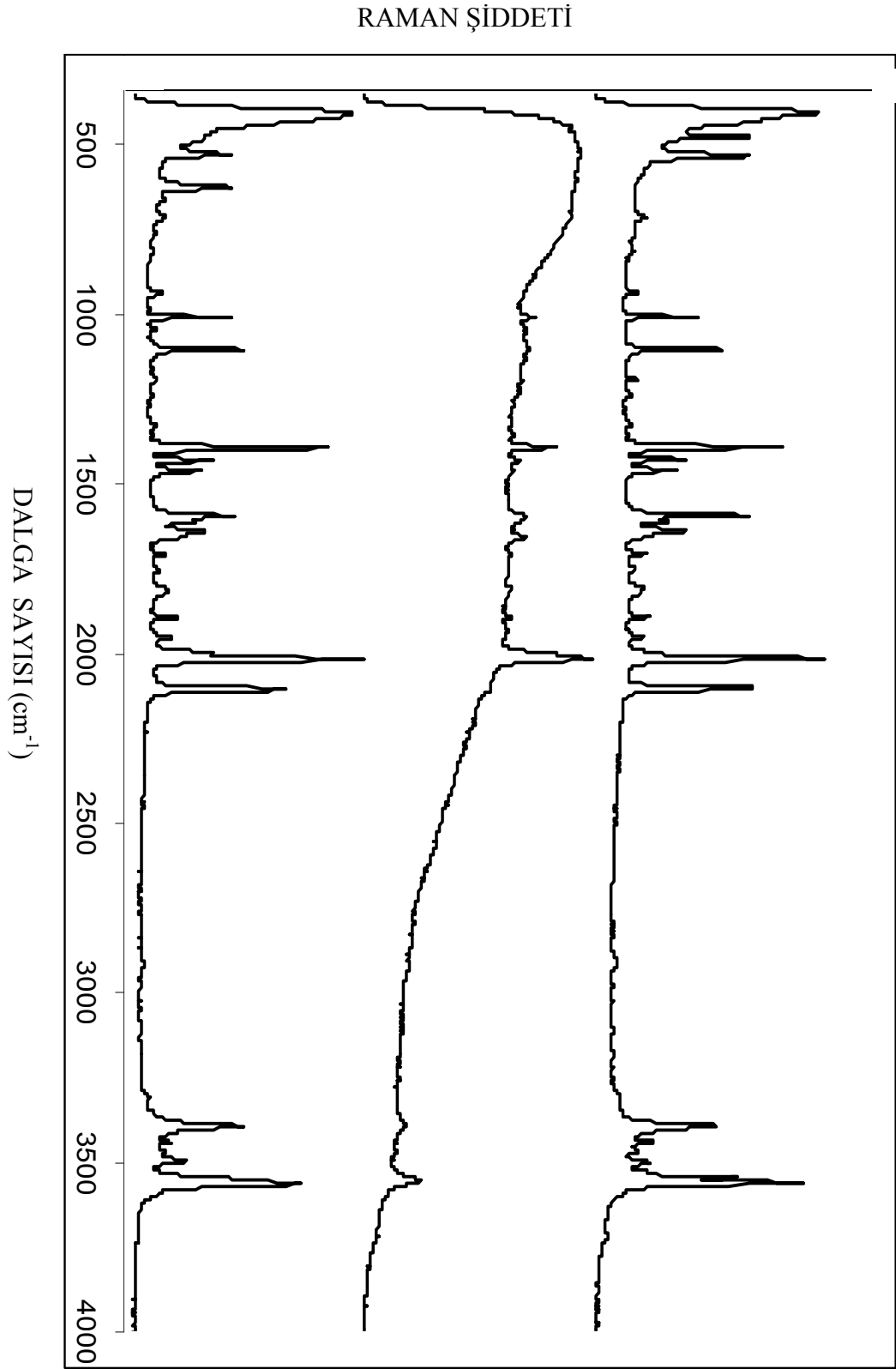
İşaretleme	Zn(4-Ap) ₂ Cl ₂		Zn(4-Ap) ₂ Br ₂		Zn(4-Ap) ₂ I ₂		Serbest 4-Asetilpiridin		
	IR.	RA.	IR.	RA.	IR.	RA.	IR.*	RA.*	Exp. IR.
CH Gerilme	3091	3077	3090	3071	3088	3075	3082		3079
CH Gerilme	3065		3059		3060	3060	3066	3066	3064
CH Gerilme	3048		3043		3044	3044	3047	3050	3048
Asim.CH ₃ Gerilme	3014	3013	3010		3010	3019	3009	3010	3012
Asim.CH ₃ Gerilme	2990	2986	2979	2986	2974	2984	2972		
Sim. CH ₃ Gerilme	2919	2917	2914	2911	2915	2915	2923	2922	2921
C=O Gerilme	1702	1700	1699		1700	1694	1696	1694	1695
C-C Gerilme	1617	1617	1615	1615	1614	1615	1597	1596	1598
Halka Gerilme	1557	1555	1555		1555	1555	1557	1556	1558
Halka Gerilme	1500	1500	1501	1499	1498	1498	1494	1492	1492
CH ₃ Makaslama	1421	1422	1422	1420	1419	1419	1410		1409
CH ₃ Dalgalanma	1367	1366	1363		1365	1363	1362		1363
CH Bükülme	1326	1324	1328	1327	1321	1322	1324	1324	1324
Halka Gerilme	1259	1260	1266		1260	1258	1267	1267	1268
C- CH ₃ Gerilme	1234	1233	1232		1230	1230	1220	1214	1224
CH Bükülme	1107		-		1106		1115	-	1118
CH Bükülme	1092	1091	1088	1088	1089	1089	1083	1084	1083
CH Bükülme	1062	1064	1062	1063	1059	1064	1063	1064	1064
CH ₃ Sallanma	1027	1029	1025	1027	1024	1025	1021		1022
CH ₃ Sallanma	966	961	959	951	962	960	-	962	964
Halka Burulma	879	882	883		883	880	875		879
Halka Burulma	835	838	820		835	836	817		815
Halka Burulma	754	753	750	751	751	753			
Halka Bükülme	737		738		738		736	739	738
Halka Bükülme	665	664	667	664	662	663	664	666	665
-C=O Bükülme	595	595	595		593	593	590	589	588
CCC Bükülme	484	474			480	479	465		468
C=O Bükülme	436	425	435	435	430	429	417		422
Halka Burulma		383				381			
C-CH ₃ Makaslama		337				330			
MX Gerilme		302				305			
MN Gerilme		213		211		209			
Halka Burulma		165				161	158	160	
NMX Bükülme		97				94			
Toplam Kayma	125		79		63				

IR: İnfared spektrumunda gözlenen frekanslar, RA: Raman spektrumunda gözlenen frekanslar, vs: Çok şiddetli, s: Şiddetli, w: Zayıf, vw: Çok zayıf, m: Orta, Asim.: Asimetrik, Sim.: Simetrik, M: Metal, X: Halojen, Py.:Piridin grubu

SOĞURMA



Şekil 7.41. 4-Asetilpiridin molekülünün metal (II) halojenür komplekslerinin İnfrared spektrumları (KBr içinde)



Şekil 7.42. 4-Asetilpiridin molekülünün metal (II) halojenür komplekslerinin Raman spektrumları

7.4.2.4-Asetilpiridin molekülünün çinko (II) halojenür komplekslerinin teorik olarak incelenmesi

4-Asetilpiridin molekülünün metal halojenür kompleksleri C_1 simetrisine sahiptir. Kompleks yapının ilkel hücresinde 35 atom bulunduğu için 99 temel titreşim modu bulunmaktadır. Bu titreşim modlarının hepsi infrared ve Raman aktiftir. Hesaplanan titreşim frekansları ile deneysel veriler karşılaştırmalı olarak EK 5’de verilmiştir. Metal komplekslerin deneysel ve hesaplanan infrared ve Raman spektrumları Şekil 7.41-46.’da verilmiştir. Toplam enerji dağılımı Paralell Quantum Solution (SQM) paket programı kullanılarak yapılmıştır. Yaklaşık mod tasvirleri toplam enerji dağılımı ve Gauss-view ara yüzey programının yardımıyla yapılmıştır.

Deneysel olarak gözlenen frekanslar ile teorik olarak hesaplanan frekanslar arasında karşılaştırma yapmak için, her temel set için RMS değerleri hesaplanmıştır. RMS değerleri $Zn(4-Ap)_2Cl_2$ kompleksleri için 29,51 (SDD), 29,65 (LANLN2DZ), $Zn(4-Ap)_2Br_2$ kompleksleri için 31,19 (SDD), 31,34 (LANLN2DZ) ve $Zn(4-Ap)_2I_2$ kompleksleri için 30,03 (SDD), 30,18 (LANLN2DZ) olarak belirlenmiştir. Zn metal komplekslerinin tüm hesaplamaları B3LYP yöntemi ile yapılmıştır.

Piridil grup titreşimleri

Hetero-aromatic yapılarda C-H gerilme titreşimleri 3200 cm^{-1} - 3000 cm^{-1} bölgesinde gözlenir [86]. Bu çalışmada 3060 - 3130 cm^{-1} bölgesinde 9 tane (ν_{91} - ν_{99}) C-H gerilme titreşimi hesaplanmıştır. Bu titreşimler $Zn(4-Ap)_2Cl_2$ kompleksinde FT-IR 3048 cm^{-1} , 3065 cm^{-1} ve 3091 cm^{-1} olarak FT-IR spektrumunda gözlenmiştir. FT-Raman spektrumunda bu pik 3077 cm^{-1} olarak tespit edilmiştir. Medhi tarafından yapılan çalışmada 4-asetilpiridin molekülünde bu titreşimler 3083 cm^{-1} , 3066 cm^{-1} ve 3047 cm^{-1} olarak belirlemiştir [79].

Piridil grubunun CC gerilme titreşimleri 1598 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Medhi [79] tarafından yapılan çalışmada piridil grubunun CC gerilme titreşimleri 1597 cm^{-1} olarak işaretlenmiştir. 4-Asetilpiridin molekülünün metal iyonuna bağlanma

durumunda bu pik 1615 cm^{-1} civarında gözlenmiştir. Bu titreşim 1617 cm^{-1} ($\text{Zn}(4\text{-Ap})_2\text{Cl}_2$), 1615 cm^{-1} ($\text{Zn}(4\text{-Ap})_2\text{Br}_2$) ve 1614 cm^{-1} ($\text{Zn}(4\text{-Ap})_2\text{I}_2$) komplekslerinde bu şekilde gözlenmiştir.

Asetil grup titreşimleri

Asetil grubunun titreşimleri 15 normal mod ile belirlenebilir. Bu titreşimler;

- 2 tane asimetrik gerilme CH_3 titreşimi
- 1 tane simetrik gerilme CH_3 titreşimi
- 2 tane asimetrik CH_3 bükülme titreşimi
- 1 tane simetrik CH_3 bükülme titreşimi
- 2 tane CH_3 sallanma titreşimi
- 1 tane CH_3 burulma titreşimi
- 1 tane $\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşimi
- 2 tane $\text{C}=\text{O}$ bükülme titreşimi
- 1 tane $\text{C}-\text{CH}_3$ gerilme titreşimi ve
- 2 tane $\text{C}-\text{CH}_3$ bükülme titreşimi

olarak işaretlenmiştir. Asetil grubunun titreşim modları Çizelge 7.10.'da ayrıntılı olarak verilmiştir.

CH_3 grubu için, $3020 - 2920\text{ cm}^{-1}$ bölgesine üç tane pik gözlenmesi beklenir. Bu bölgede dört adet ($\nu_{86}-\nu_{90}$) CH_3 gerilme titreşimi hesaplanmıştır. Bu bölgede serbest 4-asetilpiridin molekülü için 3012 cm^{-1} (asimetrik) ve 2921 cm^{-1} (simetrik) pikler gözlenmiştir. Medhi [79] tarafında yapılan çalışmada 3009 cm^{-1} (asimetrik), 2972 cm^{-1} (asimetrik) ve 2923 cm^{-1} (simetrik) pikleri şeklinde işaretlenmiştir. $\text{Zn}(4\text{-Ap})_2\text{Cl}_2$ kompleksinde bu pikler 3014 cm^{-1} (asimetrik), 2990 cm^{-1} (asimetrik) ve 2919 cm^{-1} (simetrik) olarak gözlenmiştir. Çinko (II) halojenür kompleksinin CH_3 gerilme titreşimleri serbest haldeki 4-asetilpiridin molekülünün titreşimlerinden çok az farklıdır.

Asimetrik CH₃ bükülme titreşimleri genellikle 1430 cm⁻¹-1470 cm⁻¹ bölgesinde gözlenir. Yapılan hesaplamalarda bu titreşimler (ν_{77} - ν_{74}) 1436 cm⁻¹ -1448 cm⁻¹ aralığında bulunmuştur. Yaptığımız deneysel çalışmalarda bu titreşim 1421 cm⁻¹ (Zn(4-Ap)₂Cl₂), 1422 cm⁻¹ (Zn(4-Ap)₂Br₂), 1419 cm⁻¹ (Zn(4-Ap)₂I₂) ve 1409 cm⁻¹ (serbest 4-Asetilpiridin) olarak infrared spektrumunda gözlenmiştir. Diğer taraftan, Simetrik CH₃ bükülme titreşimleri genellikle 1360 cm⁻¹-1400 cm⁻¹ bölgesinde gözlenir. Yaptığımız deneysel çalışmalarda bu titreşim 1367 cm⁻¹ (Zn(4-Ap)₂Cl₂), 1363 cm⁻¹ (Zn(4-Ap)₂Br₂), 1365 cm⁻¹ (Zn(4-Ap)₂I₂) ve 1363 cm⁻¹ (serbest 4-asetilpiridin) olarak infrared spektrumunda gözlenmiştir.

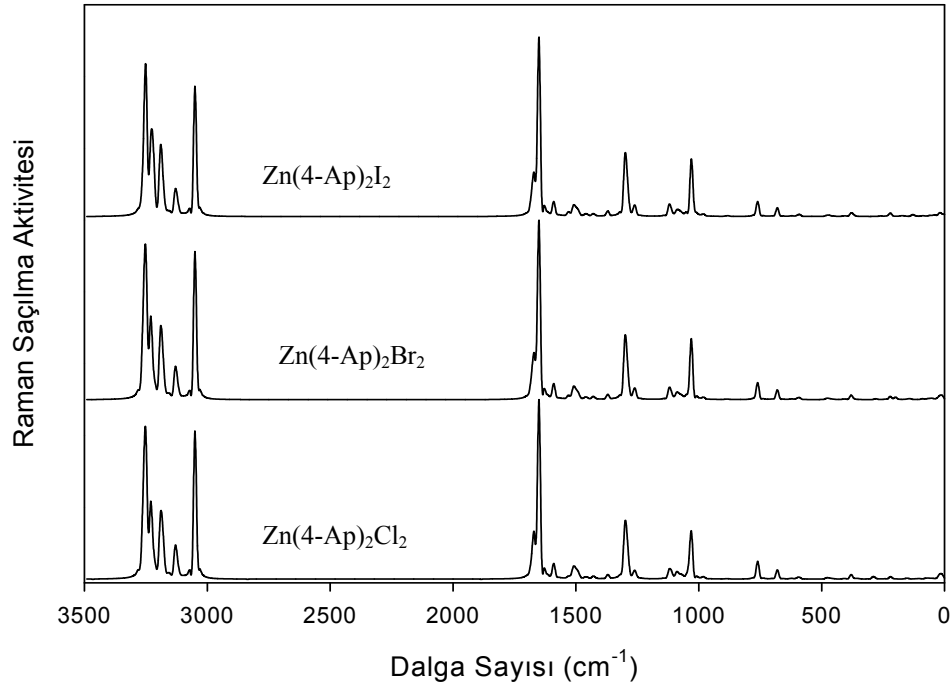
Asetil grubunun C=O gerilme titreşimi Medhi [79] tarafından 1696 cm⁻¹ olarak gözlenmiştir. Bu pik çalışmamızda 1695 cm⁻¹ olarak infrared spektrumunda gözlenmiştir. Bu titreşim çinko (II) halojenür komplekslerinde 1702 cm⁻¹ (Zn(4-Ap)₂Cl₂), 1699 cm⁻¹ (Zn(4-Ap)₂Br₂) and 1700 cm⁻¹ (Zn(4-Ap)₂I₂) olarak belirlenmiştir.

Medhi [79] 4-asetilpiridin molekülünün C-CH₃ titreşimlerini 1253 cm⁻¹ (gerilme), 355 cm⁻¹ (düzlem için açı bükülme) ve 219 cm⁻¹ (düzlem dışı açı bükülme) olarak belirlemişlerdir. Yapılan deneysel çalışmalarda düzlem içi C-CH₃ açı bükülme titreşimi 337 cm⁻¹ (Zn(4-Ap)₂Cl₂) olarak gözlemlenmiştir. C-CH₃ grubunun gerilme ve düzlem dışı açı bükülme titreşimleri hem infrared hemde Raman spektrumunda gözlenememiştir.

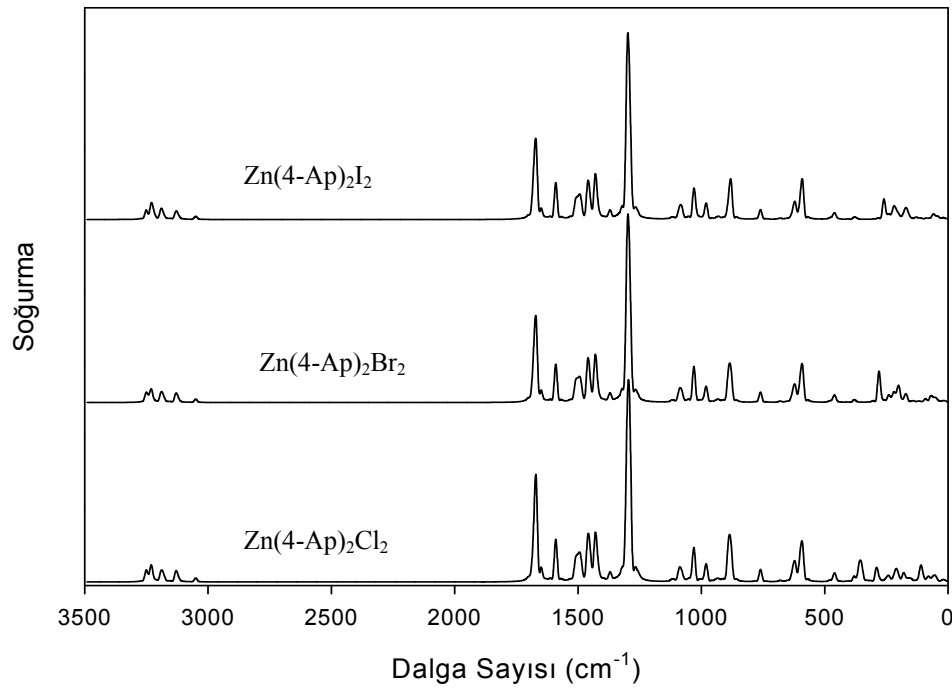
Çizelge 7.10. Asetil grubunun titreşimleri

Titreşim	Mod No	Zn(4-Ap) ₂ Cl ₂	Zn(4-Ap) ₂ I ₂	Zn(4-Ap) ₂ Br ₂	4-Asetilpiridin	
		Gözl./Hesap.	Gözl./Hesap.	Gözl./Hesap.	IR	IR ^a
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	ν_{90}	3014/3063	3010/3063	3010/3064	3012	3009
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	ν_{89}	2990/3006	2979/3090	2974/3006	-	2972
$\nu_s(\text{CH}_3)$	ν_{87}	2919/2931	2913/2931	2915/2931	2921	2923
$\nu(\text{C}=\text{O})$	ν_{85}	1702/1608	1699/1608	1700/1609	1695	1696
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	ν_{74}	1421/1436	1422/1437	1419/1436	1409	1410
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$		-	-	-	-	
$\delta_s(\text{CH}_3)$	ν_{71}	1367/1372	1363/1372	1365/1372	1363	1362
$\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$	ν_{65}	/1247	/1248	/1248	-	1253
$\rho(\text{CH}_3)$	ν_{54}	1027/1029	1025/1029	1024/1029	1022	1021
$\rho(\text{CH}_3)$	ν_{46}	966/944	959/945	962/944	964	962*
$\delta(\text{C}=\text{O})$	ν_{35}	595/601	595/601	593/600	588	599
$\delta(\text{C}=\text{O})$	ν_{28}	436/438	435/439	430/438	422	417
$\rho(\text{C}-\text{CH}_3)$	ν_{25}	337/365	/364	330/363	-	355
$\delta(\text{C}-\text{CH}_3)$	ν_{20}	/229	/211	/201	-	219

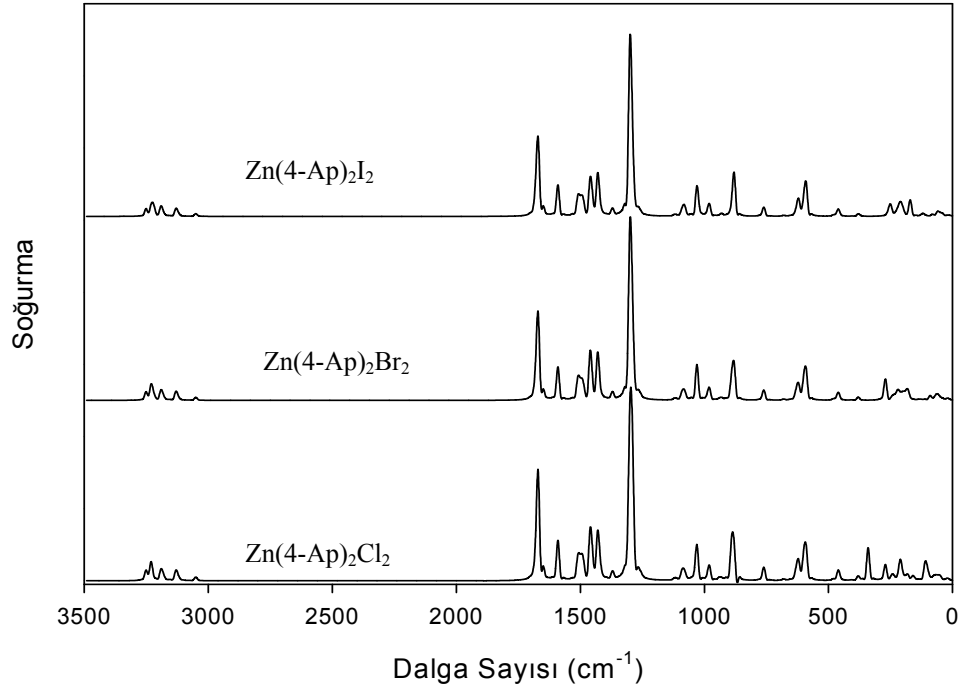
Gözl: Gözlenen, Hesap: Hesaplanan: ^a Medhi ve Ark. tarafından: ν_{as} : Asimetrik gerilme titreşimi, ν_s : Simetrik gerilme titreşimi, δ_{as} : Asimetrik bükülme, δ_s : Simetrik bükülme, ρ : Sallanma.



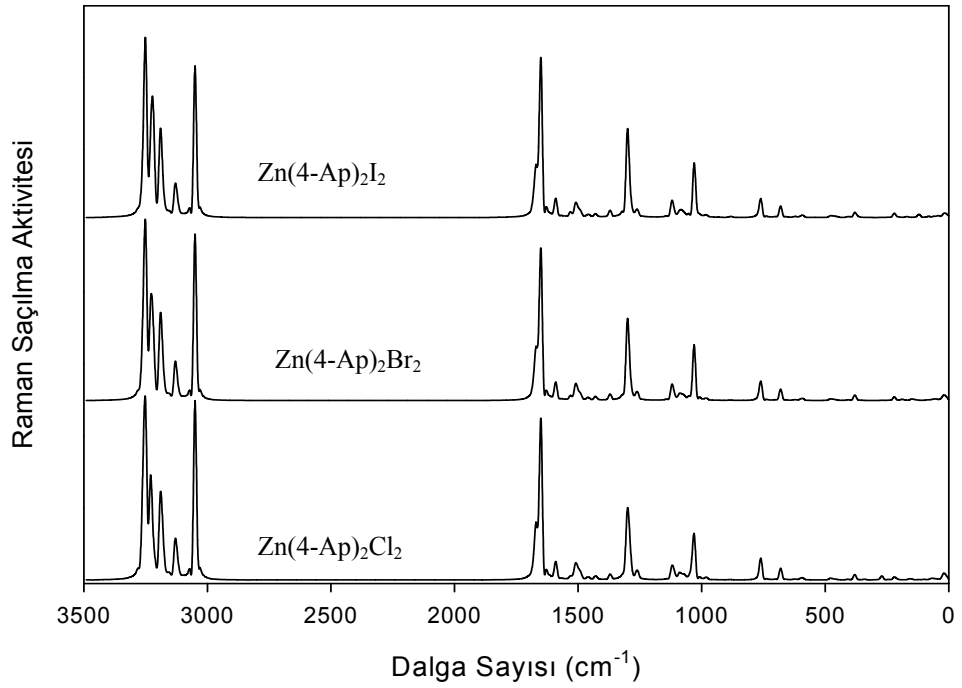
Şekil 7.43. Teorik olarak hesaplanan 4-Asetilpiridin molekülünün metal (II) halojenür komplekslerinin Raman spektrumları (B3LYP/SDD)



Şekil 7.44. Teorik olarak hesaplanan 4-Asetilpiridin molekülünün metal (II) halojenür komplekslerinin infrared spektrumları (B3LYP/SDD)



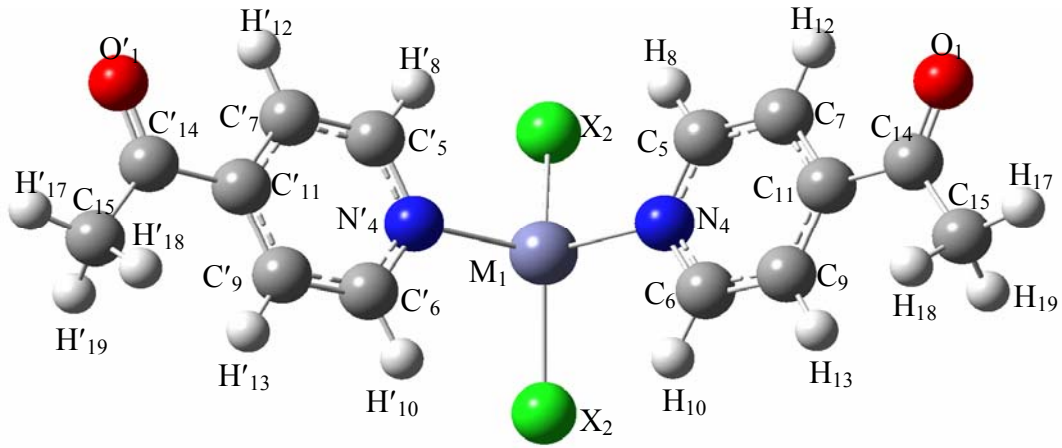
Şekil 7.45. Teorik olarak hesaplanan 4-Asetilpiridin molekülünün metal (II) halojenür komplekslerinin infrared spektrumları (B3LYP/LANL2DZ)



Şekil 7.46. Teorik olarak hesaplanan 4-Asetilpiridin molekülünün metal (II) halojenür komplekslerinin Raman spektrumları (B3LYP/LANL2DZ)

7.4.3.4-Asetilpiridin molekülünün çinko (II) halojenür komplekslerinin geometrik parametreleri

4-Asetilpiridin molekülünün çinko (II) halojenür komplekslerinin tetrahedral yapıda olduğunu düşünmekteyiz. Komplekslerdeki atomların numaralandırması Şekil 7.46.'da gösterilmiştir. Yapılan literatür araştırmasında komplekslere ait ne deneysel ne de teorik yapılmış herhangi bir titreşim spektrumu ya da X-ışınları çalışmalarına rastlanılmamıştır. Bu nedenle, komplekslerin optimize edilmiş geometrik parametreleri 4-asetilpiridinium chloride'nin X-ışınları [83] verileri ile karşılaştırılarak Çizelge 7.11.'de verilmiştir.



Şekil 7.47. 4-Asetilpiridin molekülünün metal (II) halojenür kompleksleri

Çizelge 7.11. 4-Asetilpiridin molekülünün metal (II) halojenür komplekslerinin geometrik parametreleri

Bağ uzunlukları (Å°)	Zn(4-Ap) ₂ Cl ₂		Zn(4-Ap) ₂ Br ₂		Zn(4-Ap) ₂ I ₂		X-ışınları [83]
	LANL2DZ	SDD	LANL2DZ	SDD	LANL2DZ	SDD	
M ₁ -X ₂	2,327	2,273	2,152	2,113	2,165	2,128	
M ₁ -X ₃	2,319	2,266	2,152	2,113	2,165	2,127	
M ₁ -N ₄	2,142	2,106	2,491	2,400	2,686	2,603	
N ₄ -C ₅	1,363	1,362	1,363	1,363	1,364	1,363	1,326
N ₄ -C ₆	1,359	1,359	1,360	1,359	1,360	1,359	1,324
C ₅ -C ₇	1,400	1,400	1,399	1,399	1,399	1,399	1,361
C ₅ -H ₈	1,085	1,085	1,085	1,084	1,085	1,085	0,930
C ₆ -C ₉	1,403	1,403	1,403	1,403	1,403	1,403	1,368
C ₆ -H ₁₀	1,085	1,085	1,085	1,085	1,085	1,085	0,930
C ₇ -C ₁₁	1,412	1,412	1,412	1,412	1,411	1,412	1,385
C ₇ -H ₁₂	1,084	1,084	1,084	1,084	1,084	1,084	0,930
C ₉ -C ₁₁	1,410	1,410	1,410	1,410	1,409	1,410	1,386
C ₉ -H ₁₃	1,084	1,084	1,084	1,084	1,084	1,084	0,930
C ₁₁ -C ₁₄	1,513	1,513	1,513	1,513	1,513	1,514	1,506
C ₁₄ -C ₁₅	1,517	1,517	1,517	1,517	1,517	1,517	1,482
C ₁₄ -O ₁₆	1,250	1,250	1,250	1,250	1,250	1,250	1,214
C ₁₅ -H ₁₇	1,092	1,092	1,092	1,092	1,092	1,092	0,960
C ₁₅ -H ₁₈	1,098	1,098	1,098	1,098	1,098	1,098	0,960
C ₁₅ -H ₁₉	1,098	1,098	1,098	1,097	1,098	1,098	0,960
Bağ açıları (°)							
X ₂ -M ₁ -X ₃	139,5	136,1	104,5	103,9	101,2	100,6	
X ₂ -M ₁ -N ₄	101,5	102,7	103,1	104,6	104,9	106,1	
X ₃ -M ₁ -N ₄	101,8	102,8	103,1	104,6	104,9	106,1	
N ₄ -M ₁ -N' ₄	108,0	107,1	136,1	131,4	131,7	128,0	
M ₁ -N ₄ -C ₅	120,3	120,2	120,2	120,3	120,4	120,2	
M ₁ -N ₄ -C ₆	120,2	120,3	120,4	120,5	120,5	120,7	
C ₅ -N ₄ -C ₆	119,4	119,3	119,1	119,1	118,9	118,9	121,9
N ₄ -C ₅ -C ₇	121,7	121,7	121,8	121,9	121,9	122,0	120,6
N ₄ -C ₅ -H ₈	115,9	115,8	116,1	116,0	116,2	116,1	119,7
C ₇ -C ₅ -H ₈	122,3	122,3	122,0	122,0	121,7	121,8	119,7
N ₄ -C ₆ -C ₉	121,8	121,8	121,9	121,9	122,0	122,0	119,8
N ₄ -C ₆ -H ₁₀	115,9	115,7	116,0	116,0	116,2	116,0	120,1
C ₉ -C ₆ -H ₁₀	122,2	122,3	121,9	122,0	121,7	121,8	120,1
C ₅ -C ₇ -C ₁₁	119,3	119,3	119,4	119,4	119,4	119,4	119,2

Çizelge 7. 11. (Devam) 4-Asetilpiridin molekülünün metal (II) halojenür komplekslerinin geometrik parametreleri

C ₅ -C ₇ -H ₁₂	120,9	120,9	120,9	120,9	120,9	120,8	120,4
C ₁₁ -C ₇ -H ₁₂	119,6	119,6	119,6	119,6	119,6	119,6	120,4
C ₆ -C ₉ -C ₁₁	119,2	119,3	119,3	119,3	119,3	119,3	119,9
C ₆ -C ₉ -H ₁₃	118,9	118,9	118,9	118,9	118,8	118,8	120,1
C ₁₁ -C ₉ -H ₁₃	121,7	121,7	121,7	121,7	121,7	121,7	120,1
C ₇ -C ₁₁ -C ₉	118,3	118,2	118,2	118,2	118,2	118,1	118,6
C ₇ -C ₁₁ -C ₁₄	118,8	118,9	118,8	118,9	118,9	118,9	118,7
C ₉ -C ₁₁ -C ₁₄	122,7	122,8	122,8	122,8	122,8	122,9	122,7
C ₁₁ -C ₁₄ -C ₁₅	119,0	119,0	119,0	119,1	119,0	119,1	119,8
C ₁₁ -C ₁₄ -O ₁₆	119,4	119,4	119,3	119,3	119,3	119,3	118,2
C ₁₅ -C ₁₄ -O ₁₆	121,5	121,4	121,5	121,5	121,5	121,5	122,0
C ₁₄ -C ₁₅ -H ₁₇	109,1	109,1	109,1	109,1	109,1	109,0	109,5
C ₁₄ -C ₁₅ -H ₁₈	110,9	110,9	110,9	110,9	111,0	111,0	109,5
C ₁₄ -C ₁₅ -H ₁₉	110,9	110,9	110,9	110,9	110,9	110,9	109,5
H ₁₇ -C ₁₅ -H ₁₈	109,0	109,0	109,0	108,9	108,9	108,9	109,5
H ₁₇ -C ₁₅ -H ₁₉	109,1	109,1	109,1	109,1	109,1	109,1	109,5
H ₁₈ -C ₁₅ -H ₁₉	107,5	107,5	107,5	107,5	107,6	107,5	109,5

8. GENEL SONUÇLAR

Serbest 1,3 bis(4-piperidil)propan, 1,3 bis(4-piridil)propan moleküllerinin titreşim modlarıyla ilgili ne detaylı ne teorik hesaplama ne de deneysel çalışma yapılmamıştır. Öncelikle moleküllerin olası bütün konformasyon durumları belirlendi. Moleküllere ait konformasyonlar B3LYP/6-311G(d,p) hesaplama metodu ile optimize edildi. Optimizasyon hesabı sonucunda en kararlı konformasyon belirlendi. En kararlı konformasyonun titreşim frekansları ve geometrik parametreleri Gaussian 03W paket programı kullanılarak hesaplandı. Hesaplamalarda ab initio (HF) ve yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) ile 6-31 G(d) ve 6-311G(d,p) temel setleri kullanılarak hesaplandı. Teorik olarak elde edilen titreşim frekansları ve geometrik parametreler deneysel veriler ile karşılaştırıldı. Teorik olarak elde edilen verilerin deneysel veriler ile oldukça uyumlu olduğu belirlenmiştir. Her fonksiyonel ve her temel set arasında istatistiksel olarak karşılaştırma yapmak için deneysel ve teorik parametrelerin RMS değerleri hesaplandı. Hesaplamalar sonucunda B3LYP metodu ile yapılan hesaplamaların diğer metotlar ile yapılan hesaplamalardan daha iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir.

$M(1,3\text{-bis}(4\text{-piridil})\text{propan})X_2$ (M: Hg ve Zn, X:Cl, Br ve I) ve $Zn(4\text{-asetilpiridin})_2X_2$ (X:Cl, Br ve I) bileşikleri deneysel olarak elde edildi. Elde edilen bileşiklerin infrared spektrumları $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde ve Raman spektrumları $5\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kaydedildi. Bu bileşiklerin C, H, N analizlerinin sonuçları verildi. Serbest ligand molekülünün (1,3-bis(4-piridil)propan ve 4-asetilpiridin) titreşim frekansları ile bileşik yapılarıdaki ligand molekülünün titreşim frekansları karşılaştırıldı. Bileşiklerin ligand frekanslarında bileşik oluşumu nedeniyle, serbest ligand moleküllerine göre kaymalar gözlemlendi. Spektrumların incelenmesi sonucunda bu kaymaların; metale bağlı olarak değiştiği ve ligandın iç titreşimleri ile M-N(ligand) bağı titreşimleri arasındaki mekanik çiftlenimden kaynaklandığı sonucuna varıldı. Benzer kaymalar piridin ve piridin türevlerinin halojen bileşiklerinde de görülmüştür.

1,3-bis(4-piridil)propan molekülünün, $Zn(Bpp)Cl_2$ [72], $Zn(Bpp)Br_2$ [70] $Zn(Bpp)I_2$ [70] and $Hg(Bpp)I_2$ [78] komplekslerinin x-ışınları verileri mevcuttur. 4-asetilpiridin

molekölünün çinko halojenür bileşikleri ile ilgili her hangi bir x-ışını çalışmasına rastlanılmamıştır. Elemental analiz sonuçları, infrared ve Raman spektrumları incelendi. Sonuçta moleküllerin metal atomuna azot uçlarından bağlandığına karar verildi. Bu komplekslere ait teorik hesaplamaları Gaussian 03W paket programı yardımı ile B3LYP hesaplama metodu ile SDD ve LANL2DZ temel setler kullanılarak yapıldı. Teorik olarak elde edilen geometrik parametreler ve titreşim spektrumları deneysel veriler ile karşılaştırıldı. Hesaplama sonuçlarının deneysel değerler ile oldukça uyumlu olduğu belirlendi.

KAYNAKLAR

1. Woodward, L. A., "Introduction to the theory and molecular vibration spectroscopy", **Longman**, Oxford, 21-77 (1972).
2. Chang, R., "Basic Principles of Spectroscopy", **Mc Graw-Hill**, New York, 1-100 (1971).
3. Whiffen, D. H., "Spectroscopy 2nd ed. ", **Longman**, London, 50-60 (1971).
4. Kurt, M., "Bazı metal(II) benzimidazol bileşiklerinin yapılarının kırmızı altı spektroskopisi yöntemiyle araştırılması ve 1,2-bis(4-pyridyl) ethan molekülünün titreşim spektrumunun teorik olarak incelenmesi ", Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 30-86 (2003).
5. Güllüoğlu, M. T., " Bazı metal (II) bileşiklerin yapılarının titreşimsel spektroskopi ile araştırılması", Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 50-126 (2000).
6. Banwell, C. N., "Fundamentals of Molecular Spectroscopy, 3.ed. ", **Mc.Graw Hill**, London, 60-81 (1983).
7. Atkins, P. W., "Quanta" **Oxford University Clarendon press**, Oxford, 25-70 (1985).
8. Bransden, B. H., Joachim, C. J., "Physics of Atom and Molecules", **Longman**, London, 5-82 (1983).
9. Cotton, F.A., "Chemical Applications of Group Theory, 2nd ed." **Wiley**, London, 27-64 (1971).
10. Wilson, E. B., Decius, J. C. and Cross, P. C., "Molecular Vibrations the Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra", **Mc Graw Hill**, NewYork, 2-92 (1955).
11. Nakamoto, K., "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 5th ed. ", **Wiley**, New York, 7-51 (1997).
12. Rao, C., "Chemical Application of Infrared Spectroscopy", **Academic Press Inc.**, NewYork, 50-85 (1963).
13. Gans, P., "Vibrating Molecules", **Chapman and Hall**, London, 18-59 (1971).
14. Çelik, İ., Akkurt, M., İde, S., Tutar, A., Çakmak, O., "C₇H₈Br₄ molekülünün konformasyon analizi ve kuantum mekanik yöntemlerle optimizasyonu, elde

edilen elektronik ve yapısal parametrelerin x-ışınları yapı analiz sonuçları ile karşılaştırılması”, *Gazi University Journal of Science*, 16(1): 27-35 (2003).

15. Jensen, F., “Introduction to Computational Chemistry”, *John Wiley and Sons Inc.*, NewYork, 5-67 (1999).
16. Pulay, P., “Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules”, *Molecular Physic*, 17(2): 197-204 (1969).
17. Pople, J. A., Krishan, R., Schlegel, H. B., Binkley, J. S., *International Journal of Quantum Chemistry Symposium*, 13: 225 (1979)
18. Pulay, P., “Analitical derivative methods in Quantum chemistry, Ab initio methods in Quantum chemistry”, by K. P. Lawley 11nd ed., *John Wiley & Sons Ltd*, 118-143 (1987).
19. Cramer, C. J., “Essentials of Computational Chemistry”, *John Wiley & Sons*, University of Minnesota, 70-98 (2002).
20. Atkins, P. W., Freidman, R. S., “Molecular Quantum Mechanics”, *Oxford University Press*, New York, 240-254 (1997).
21. Koch, W., Holthausen, M. C., “A Chemist’s Guide to Density Functional Theory”, *Wiley-VCH*, Amsterdam, 40-90 (2000).
22. Bahat, M., “Kinazolin molekülünün kuvvet alanının DFT B3LYP/6-31 G* tabanlı SQM metodu ile hesabı ve bazı Hofmann-tipi komplekslerin titreşimsel spektroskopi ile incelenmesi”, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 8-45 (2000).
23. Gill, P. M. W., “DFT, HF and selfconsistent field, Encyclopedia of Computational Chemistry”, *John Wiley&Sons Ltd*, New York, 80-105 (1996).
24. Parr, R.G., Yang, W., “Density Functional Theory”, *Oxford University Press*, England, 60-101 (1989).
25. Hohenberg, P., Kohn, W., “Inhomogeneous electron gas”, *Physical Review*, 136 (3B): 864-871 (1964).
26. Kohn, W., Sham, L. J., “Self Consistent Equations Including Exchange and Correlation affects”, *Physical Review*, 140 (4A): 1113 -1138 (1965).
27. Becke, A. D., “Density Functional Exchange Energy Approximation with Correct Asymtotic Behavior”, *Physical Review A*, 38(6): 3098-3100 (1988).

28. Vosko, S. H., Wilk, L., Nusair, M., "Accurate spin dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis", *Canadian Journal of Physics*, 58(8): 1200-1211 (1980).
29. Lee, C., Yang, W., Parr, R. G., "Development of the colle-salvetti correlation energy formula in to a functional of the electron density", *Physical Review*, B 37(2): 785-789 (1988).
30. Miehlich, B., Savin A., Stoll, H., Preuss. H., "Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr", *Chemical Physics Letter*, 157(3): 200-206 (1989).
31. Becke, A. D., "Density functional thermochemistry III, The role of exact exchange", *Journal of Chemical Physics*, 98(7): 5648-5652 (1993).
32. Höltje, H. D., Sippl, W., Rognan, D., Folkers, G., "Molecular Modelling, 2nd ed.", *Wiley-VCH*, 18-78 (2003).
33. Leach, A. E., "Molecular modelling principles and applications", *Paerson Education Limited*, England, 455-501 (2001).
34. Csizmadia, G. L., "Computational Adv. Inorganic chem., Molecular Str. And reactivity", Ed. by Ögretir, C., Csizmadia, G.L., NATO ASI series. *Kluwer Academic Publishers*, USA, 15-74 (1981).
35. Hehre, W. J., Radom, L., Schleyer, P. V., Pople, J., "Ab initio molecular orbital theory", *Wiley-Interscience*, New York, 55-80 (1986).
36. Wilson, E. B., Decius, J. C., Cross, P. C., "Molecular Vibrations the Theory Infrared and Raman Vibrational Spectra", *McGraw Hill*, NewYork, 2-92 (1995).
37. Arslan, H., "p-toluidino-p-klorofenilglioksim ligandı ve bazı metal komplekslerinin termel davranışlarının incelenmesi ve normal koordinat analizi", Doktora Tezi, *Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Niğde, 29-32 (1998).
38. Keresztury, G., Jalsovszky, G., "An alternative calculation of the vibrational potential energy distribution", *Journal of Molecular Structure*, 10 (2): 304-305 (1971).
39. Pulay, P., Fogarasi, G., Pang, F., Bogs, J. E., "Systematic ab initio gradient calculation of molecular geometries, force constants and dipole moment derivatives", *Journal of the American Chemical Society*, 101(10): 2550-2560 (1979).
40. Pulay, P., Meyer, W., "Comparasion of the ab initio force constant of ethane, ethylene and acetylene", *Molecular Physics*, 27(2): 473-490 (1974).

41. Botschvina, P., Bleicher, W., "Quantum chemical calculations of formyl radicals", *Molecular Physics*, 30(4): 1029-1036 (1975).
42. Blom, C. E., Altona, C., "Geometry of the substituted cyclohexane ring : X-ray structure determinations and empirical valence-force calculations", *Molecular Physics*, 31(5): 1377-1391 (1976).
43. Pulay, P., Fogarasi, G., Pongor, G., Boggs, J. E., Vargha, A., "Combinational and Theoretical ab initio and experimental information to obtain reliable harmonic force constants scaled quantum mechanical (SQM) force fields for glyoxal, acrolein, butadiene, formaldehyde and ethylene", *Journal of the American Chemical Society*, 105(24): 7037-7047 (1983).
44. Rauhut, G., Pulay, P., "Transferable scaling factors for density functional derived vibrational force fields", *Journal of Physical Chemistry*, 99(10): 3094 (1995).
45. Yıldız, A., Genç, Ö. and Bektaş S., "Enstrümental Analiz", **Hacettepe Üniversitesi Yayınları**, A-64, Ankara, 50-74 (1963).
46. Frechet, J. M. J., Hawker, C. J., Gitsov, I., Leon, J. W., "Dendrimers and Hyperbranched Polymers: Two Families of Three-Dimensional Macromolecules with Similar but Clearly Distinct Properties", *Journal of Macromolecular Science: Pure and Applied Chemistry A*, 33(10): 1399-1425 (1996).
47. Malmström, E., Hult, A., "Hyperbranched polymers" *Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry C*, 37(3): 555(1997)
48. Kim, Y.H., "Hyperbranched polymers 10 years after" *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 36(11): 1685-1698 (1998).
49. Voit, B., "New developments in hyperbranched polymers" *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 38(14): 2505-2525 (2000).
50. Inoue, K., "Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers", *Progress in Polymer Science*, 25(4): 453-571 (2000).
51. Gau, C., Yan, D., Tang, W., "Comparison of copoly(sulfone-amine)s containing piperazine and 4,4'-Trimethylenedipiperidine units", *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202 (15): 3035-3042 (2001).
52. Kawai, Y., Kanbara, Hasegawa, T. K., "Preparation of polythioamides from dialdehydes and 4,4'-trimethylenedipiperidine with sulfur by the Willgerodt-Kindler reaction", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 37(12): 1737-1740 (1999).

53. Goforth, A. M. L., Peterson, M.D., Simith, H. C. L., “Syntheses and crystal structures of several novel alkylammonium iodobismuthate materials containing the 1,3-Bis(4-piperidinium)propane cation”, *Journal of Solid State Chemistry*, 178(11): 3529-3540 (2005).
54. 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).
55. Güllüoğlu, M. T., Yurdakul, Ş., “Infrared Spectroscopic Study on the Hofmann type Complexes and Clathrates: M(4,4- trimethylenedipiperidine)Ni(CN)₄ .G (M=Ni or Co); M(4,4- trimethylenedipiperidine)Ni(CN)₄ .G (M=Ni or Co).G (M=Ni or Co , G=Benzene)”, *XXVI European Congress on Molecular Spectroscopy*, France, 255 (2002).
56. Güllüoğlu, M. T., Yurdakul, Ş., “Structural Information on Transition Metal (II) Complexes of 4,4 trimethylenedipiperidine from their Infrared Spectra”, *XXVI European Congress on Molecular Spectroscopy*, France, 254 (2002).
57. Carballera, L., Per’ez-Juste, I., “Influence of calculation level and effect of methylation on axial/equatorial equilibria in piperidines”, *Journal of Computational Chemistry*, 19(8): 961-976 (1998).
58. Vayner, E., Ball, D. W., “Ab initio and density functional optimized structures, proton affinities, and heats of formation for aziridine, azetidine, pyrrolidine, and piperidine”, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 496(1-3): 175-183 (2000).
59. Carlucci, G., Ciani, D., Proserpio, M., Rizzato, S., “New polymeric networks from the self-assembly of silver(I) salts and the flexible ligand 1,3-bis(4-pyridyl)propane (bpp). A systematic investigation of the effects of the counterions and a survey of the coordination polymers based on bpp”, *CrystEngComm*, 4(22): 119-121 (2002).
60. Suen, M. C., Tsai, H. A., Wang, J. C., “Synthesis and structures of infinite coordination polymer from 1,3-Bis(4-pyridyl)propane ligand and zinc salts”, *Journal of the Chinese Chemical Society*, 53(2): 305-312 (2006).
61. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery J. A. Jr., Vreven T., Kudin K. N., Burant J. C., Millam J. M., Iyengar S. S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J. E., Hratchian H. P., Cross J. B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P. Y., Morokuma K., Voth G. A.,

- Salvador P., Dannenberg J. J., Zakrzewski V. G., Dapprich S., Daniels A. D, Strain M. C., Farkas O., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Gonzalez C., and Pople J. A., Gaussian 03W (Revision C. 02), **Gaussian, Inc.**, Pittsburgh PA, (2003).
62. Firsch, A., Nielsen, A. B., Holder, A. L., "Gaussview Users Manual" **Gaussian Inc.** Pitsburg (2000).
 63. Pulay, P., Baker, J., Wolinski, K., 2013 Green Acres Road Suite A Fayetteville Arkansas, 72703, USA.
 64. Gornicka, E., Rode, J. E., Raczynska, E., Dasiewicz, D. B., Dobrowolski, J. C., "Experimental (FT-IR and Raman) and theoretical (DFT) studies on vibrational dynamics in cytosine", **Vibrational Spectroscopy**, 36(1): 105-115 (2004).
 65. Gundersen, G., Rankin, D. W., "The Gas-phase Molecular Structure of Piperidine Studied by Electron Diffraction", **Acta Chemica Scandinavica - Series A: Physical & Inorganic Chemistry**, 37A: 865-874 (1983).
 66. Lee, T. W., Lau, J. P. K., Wong, W. T., "Synthesis and characterization of coordination polymers of Zn(II) with 1,3-bis(4-pyridyl)propane and 4,4'-pyridine ligands", **Polyhedron**, 23(6): 999-1002 (2004).
 67. Plater, M. J., Foreman, M. R. St. J., Gelbrich, T., Coles, S. J., Hursthouse, M. B., "Synthesis and characterisation of infinite co-ordination Networks from flexible dipyridyl ligands and cadmium salts", **Journal of Chemical Society, Dalton Transactions**, 18: 3065-3073(2000).
 68. Correa, C. C., Diniz, R., Chagas, L. H., Rodrigues, B. L., Yoshida, M. I., Teles, W. M., Machado, F. C., Oliveira, L. F. C., "Transition metal complexes with squarate anion and the pyridyl-donor ligand 1,3-Bis(4-pyridyl)propane (BPP): Synthesis, crystal structure and spectroscopic investigation", **Polyhedron**, 26(5): 989-995 (2007).
 69. Gao, E. Q., Xu, Y. X., Cheng, A. L., He, M. Y., Yan, C. H., "Copper(II) and cobalt(II) coordination polymers with azido ions and 1,3-bis(4'-pyridyl)propane", **Inorganic Chemistry Communications**, 9(2): 212-215 (2006).
 70. Kim, Y., Kim, S. J., Choi, S. H., Han, J. H., Nam, S. H., Lee, J. H., Kim, H. J., Kim, C., Kim, D. W., Jang, H. G., "Crystal structures of catalytic activities of Zn(II) compounds containing 1,3-Bis(4-pyridyl)propane", **Inorganica Chimica Acta**, 359(8): 2534-2542 (2006).

71. Kurt, M., Yurdakul, Ş., “Molecular structure and vibrational spectra of 1,2-bis(4-pyridyl) ethane by density functional theory and ab initio Hartree-Fock calculations”, *Journal of Molecular Structure*, 654 (1-3): 1-9 (2003).
72. Hong, S. J., Kwak, H., Lee, Y. M., Kim, C., Kim, Y., Kim, S. J., “Crystal structure of one dimensional $[\text{ZnCl}_2(\text{N}_2\text{C}_{13}\text{H}_{14})]_n$ ($\text{N}_2\text{C}_{13}\text{H}_{14}$ =1,3-Bis(4-pyridyl)propane)”, *Analytical Sciences X-ray Structure Analysis Online*, 21(11): 203-204 (2005).
73. Ide, S., Karacan, N., Tufan, Y., “1,2-Bis(4-pyridyl)ethane”, *Acta Crystallographica Section C*, 51: 2304-2305 (1995).
74. Akyüz, S., Dempster, A. B., Davies, J. E. D., Holmes, K. T., “Solid-state vibrational spectroscopy. Part V. An infrared and Raman spectroscopic study of metal(II) halide pyridine complexes”, *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, 18: 1746 - 1749 (1976).
75. Akyüz, S., Davies, J. E. D., Holmes, K. T., “Solid-state vibrational spectroscopy : Part VI. An infrared and raman spectroscopic study of transition metal(II) 4-methylpyridine complexes”, *Journal of Molecular Structure*, 42: 59-69 (1977).
76. Yurdakul, Ş., Akyüz, S., Davies, J. E. D., “Fourier Transform Infrared and Raman Spectra of Metal Halide Complexes of 3,5-Lutedine in Relation to Their Structures”, *Spectroscopy Letter*, 29(1): 175-183 (1996).
77. Suzuki, S., Orville-Thomas, W. J., “Molecular force field of pyridine and its application to pyridine-metal complexes”, *Journal of Molecular Structure*, 37(2): 321-327 (1977).
78. Niu, Y., Hou, H., Zhu, Y., “Self-Assembly of d^{10} Metal Adduct Polymers Bridged by Bipyridyl-Based Ligands”, *Journal of Cluster Science*, 14 (4): 483-493 (2003).
79. Medhi, K. C., “The vibrational spectra of 2,3,4-Acetylpyridine”, *Indian Journal Physics*, A 51: 399-413 (1977)
80. Güllüoğlu, M. T., Yurdakul,Ş., “Spectroscopic Studies of Transition Metal (II) Halide 4-acetylpyridine Complexes”, *Artı*, 50(4): 227-229 (1998).
81. Yurdakul, Ş., Güllüoğlu, M. T., Küçükgüldal, D., Taşdelen, M., “Vibrational Spectroscopic Investigation of Metal (II) Tetracyano-nickelate Complexes of 4-acetylpyridine and Acridine”, *Journal of Molecular Structure*, 408/409: 319 - 324 (1997).
82. Cabral, F., Cabral, J. O., “Complexes of cobalt(II) and nickel(II) with 3- and 4-acetylpyridine”, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2(11): 2595-2598 (1987).

83. Kochel, A., "4-Acetylpyridinium chloride", *Acta Crystallographica Section E*, 61: 926-927 (2005).
84. Atkins, P. W., Freidman, R. S., "Molecular Quantum Mechanics", *Oxford University pres*, Oxford, 25-80 (1997).
85. Szabo, A., Ostlund, N. S., "Modern Quantum Chemistry", *Dover Publications*, New York, 10-45 (1996).
86. Lin-vien, D., Cothup, N. B., Fateley, W. G., Graselli, J. G., "The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules", *Academic Press*, Boston, 20-58 (1991).

EKLER

EK 1 Serbest 1,3-Bis(4-piperidil)propan molekülünün gözlenen ve hesaplanan titreşim frekanslarının karşılaştırılması

v _i	A ⁱ	B3LYP/6-311 G(d,p)				B3LYP/6-31 G(d)				Deneysel		TED ^e (%)	Yaklaşık Mod tasviri
		IR		Ra		IR		Ra		IR	Ra		
		Frek ^a ,	IR	Frek ^b ,	Ra	Frek ^c ,	IR	Frek ^d ,	Ra				
v ₁	A''	13	0,010	0,050	14	0,014	0,044	16		16		$\Gamma_{\text{CCH}}(31)+\Gamma_{\text{CCC}}(30)$	Haika Burulma
v ₂	A'	30	0,007	0,040	31	0,009	0,032	29		31		$\Gamma_{\text{CCC}}(53)+\Gamma_{\text{CCH}}(42)$	Haika Burulma
v ₃	A'	47	0,030	0,055	48	0,028	0,033	47		48		$\delta_{\text{CC}}(50)(\text{Me})$	CCC Bükülme (Me)
v ₄	A''	84	0,619	0,052	84	0,639	0,086	84		85		$\Gamma_{\text{CCC}}(34)$	Haika Burulma
v ₅	A'	100	0,014	0,087	101	0,013	0,061	99		102		$\Gamma_{\text{CCC}}(28)+\Gamma_{\text{CCH}}(22)$	Haika Burulma
v ₆	A''	130	0,400	0,063	132	0,358	0,049	127		131		$\Gamma_{\text{CCC}}(31)+\Gamma_{\text{CCH}}(26)+\delta_{\text{CCC}}(19)$	Haika Burulma
v ₇	A'	156	0,321	0,267	157	0,342	0,297	157		158		$\Gamma_{\text{CCC}}(18)+\Gamma_{\text{CCH}}(13)$	Haika Burulma
v ₈	A'	184	0,046	3,473	184	0,047	3,110	183		184		$\nu_{\text{CC}}(38)+\delta_{\text{CCC}}(15)(\text{M})$	CC Gerilme (Me)
v ₉	A''	208	0,479	0,004	207	0,424	0,000	210		211		$\delta_{\text{CCC}}(21)(\text{M})+\Gamma_{\text{CCC}}(11)$	CCC Bükülme (Me)
v ₁₀	A'	238	0,458	0,088	240	0,578	0,105	239		242		$\Gamma_{\text{CCN}}(18)$	Haika Burulma
v ₁₁	A''	239	0,220	0,152	240	0,231	0,113	239		242		$\Gamma_{\text{CCN}}(19)$	Haika Burulma
v ₁₂	A'	302	0,080	0,407	301	0,091	0,433	302		302		$\delta_{\text{CC}}(40)$	CCC Bükülme
v ₁₃	A''	333	4,878	0,121	333	4,905	0,220	335		337		$\Gamma_{\text{CNGH}}(21)+\Gamma_{\text{CNC}}(17)$	Haika Burulma
v ₁₄	A'	341	1,055	0,229	342	0,921	0,225	344		346		$\Gamma_{\text{HCC}}(18)+\Gamma_{\text{CNGH}}(11)$	Haika Burulma
v ₁₅	A''	372	3,159	0,449	372	3,258	0,418	373		374		$\delta_{\text{CCC}}(12)$	CCC Bükülme
v ₁₆	A'	420	2,840	3,302	420	2,743	2,302	422		423		Kombinasyon	Kombinasyon
v ₁₇	A''	428	4,269	0,227	428	4,221	0,243	429	428 vw	431		$\Gamma_{\text{CCH}}(25)$	Haika Burulma
v ₁₈	A''	447	0,557	0,849	445	0,521	0,881	449	443 vw	449		$\delta_{\text{CCN}}(17)+\delta_{\text{CCC}}(13)$	CCC, CCN Bükülme
v ₁₉	A'	450	1,520	2,252	448	1,650	2,181	451		451		$\delta_{\text{CCN}}(19)+\delta_{\text{CCC}}(13)$	CCC, CCN Bükülme
v ₂₀	A''	477	1,760	1,287	476	1,473	1,223	476	479 w	477		$\delta_{\text{CCC}}(27)+\nu_{\text{CC}}(11)$	CCC Bükülme
v ₂₁	A'	480	13,78	0,370	480	13,16	0,554	482	500 w	484		$\Gamma_{\text{CCH}}(19)$	Haika Burulma
v ₂₂	A''	545	29,32	0,755	546	27,08	1,184	548	563 vw	550		$\Gamma_{\text{CCH}}(7)+\Gamma_{\text{CCNH}}(8)+\delta_{\text{CCN}}(6)+\delta_{\text{CCC}}(6)$	Haika Burulma
v ₂₃	A'	583	19,45	1,828	582	18,17	1,426	585	590 m	586		$\delta_{\text{CCC}}(8)$	CCC Bükülme
v ₂₄	A'	712	5,564	0,867	714	4,557	0,878	714	725 w	720		$\Gamma_{\text{HCC}}(57)$	Haika Burulma

EK 1 (Devam) Serbest 1,3-Bis(4-piperidil)propan molekülünün gözlenen ve hesaplanan titreşim frekanslarının karşılaştırılması

ν_{25}	A"	750	12,53	1,180	753	3,162	1,054	742	751	$\nu_{CC}(40)$	CC Gerilme
ν_{26}	A'	757	89,20	6,608	766	77,06	11,57	748	760	$\nu_{CC}(36)+\nu_{CN}(17)$	Haika Gerilme
ν_{27}	A"	761	47,25	2,983	771	58,44	4,574	757	769	$\Gamma_{HNH}(13)+\nu_{CN}(12)$	Haika Burulma
ν_{28}	A'	789	6,826	2,933	793	8,657	1,369	787	795	784 vs Kombinasyon	Kombinasyon
ν_{29}	A"	793	0,218	0,194	797	0,366	0,437	792	800	798 vw Kombinasyon	Kombinasyon
ν_{30}	A'	799	18,57	13,73	805	34,09	11,13	796	805	$\Gamma_{HNH}(21)$	Ring Breathing
ν_{31}	A"	836	3,856	0,172	841	7,504	0,473	836	845	$\nu_{CC}(16)$	CC Str
ν_{32}	A'	863	0,045	7,936	867	0,717	8,086	857	866	$\nu_{CN}(39)+\nu_{CC}(27)$	Haika Gerilme
ν_{33}	A"	864	0,890	0,776	868	0,079	1,170	858	867	$\nu_{CN}(35)+\nu_{CC}(17)$	Haika Gerilme
ν_{34}	A'	880	0,688	2,547	882	0,307	3,289	872	879	$\nu_{CC}(46)+\nu_{CN}(12)$	Haika Gerilme
ν_{35}	A"	890	0,260	0,018	891	0,286	0,022	885	890	$\nu_{CC}(39)$	CC Gerilme
ν_{36}	A"	946	3,040	0,067	950	2,348	0,042	939	947	$\nu_{CC}(40)$	CC Gerilme
ν_{37}	A'	958	2,063	0,703	963	2,189	0,902	958	966	Kombinasyon	Kombinasyon
ν_{38}	A"	962	0,332	0,495	967	0,488	1,116	962	971	$\nu_{CC}(8)$	CC Gerilme
ν_{39}	A'	968	4,327	1,105	971	3,647	1,424	963	972	$\nu_{CC}(38)$	CC Gerilme
ν_{40}	A'	973	0,192	1,622	976	0,211	2,145	974	981	$\nu_{CC}(10)+\delta_{CCH}(7)(Me)$	CC Gerilme, CH ₂ Sallanma (Me)
ν_{41}	A'	999	2,088	2,478	1002	2,031	2,481	989	996	$\nu_{CC}(42)(Me)$	CC Gerilme (Me,)
ν_{42}	A"	1016	1,689	0,017	1018	1,276	0,034	1005	1013	$\nu_{CC}(52)(Me)$	CC Gerilme(Me,)
ν_{43}	A'	1024	2,526	12,08	1026	3,268	14,42	1020	1027	$\nu_{CC}(31)+\nu_{CN}(15)$	CC Gerilme
ν_{44}	A"	1024	0,345	14,82	1027	0,916	19,57	1020	1028	$\nu_{CC}(23)+\nu_{CC}(14)(Me)$	CC Gerilme (Pip., Me)
ν_{45}	A"	1032	0,029	3,014	1033	0,021	3,780	1027	1034	$\nu_{CC}(7)$	CC Gerilme
ν_{46}	A"	1067	1,989	0,687	1070	1,913	0,864	1055	1062	$\nu_{CC}(46)$	CC Gerilme
ν_{47}	A'	1070	12,32	0,795	1074	13,00	0,739	1061	1071	$\nu_{CC}(26)$	CC Gerilme (Pip., Me)
ν_{48}	A"	1070	1,416	2,582	1075	2,767	2,519	1065	1076	$\nu_{CC}(14)$	CC Gerilme
ν_{49}	A'	1088	8,581	3,967	1092	7,993	3,974	1068	1078	$\nu_{CC}(26)$	CC Gerilme
ν_{50}	A"	1119	6,043	2,677	1125	6,824	2,895	1095	1106	$\nu_{CN}(52)$	CN Gerilme
ν_{51}	A'	1126	28,99	4,363	1130	28,87	4,122	1109	1118	$\nu_{CN}(46)$	CN Gerilme

EK 1 (Devam) Serbest 1,3-Bis(4-piperidil)propan molekülünün gözlenen ve hesaplanan titreşim frekanslarının karşılaştırılması

ν_{52}	A"	1134	6,493	5,826	1138	1,999	1,904	1130	1142	1132 m	ν_{CN} (12)	CN Gerilme
ν_{53}	A'	1135	2,100	1,608	1139	2,071	10,70	1135	1142		Kombinasyon	Kombinasyon
ν_{54}	A'	1137	0,531	8,304	1141	6,285	4,656	1137	1134	1140 s	Kombinasyon	Kombinasyon
ν_{55}	A"	1155	0,569	1,790	1160	0,991	2,644	1154	1162	1159 m	δ_{CCH} (8)	CH ₂ Kıvrırma
ν_{56}	A"	1180	0,001	0,339	1184	0,693	0,496	1181	1189	1180 vw	δ_{CCH} (6)+ δ_{NCH} (6)	CH ₂ Kıvrırma
ν_{57}	A'	1192	1,059	6,165	1196	1,000	9,124	1191	1199	1190 vw	δ_{CCH} (13)	CH ₂ Kıvrırma
ν_{58}	A'	1223	6,433	0,377	1229	7,825	0,262	1225	1236	1213 w	δ_{CCH} (11)(M)	CH ₂ Kıvrırma (Me)
ν_{59}	A"	1229	0,141	4,576	1234	0,720	7,410	1232	1241	1235 vw	δ_{CCH} (21)+ Γ_{HCCH} (9) (Me)	CH ₂ Dalgalanma (Me)
ν_{60}	A"	1251	0,662	3,914	1257	0,619	5,018	1252	1263		δ_{CCH} (17)	CH ₂ Kıvrırma
ν_{61}	A'	1258	1,301	7,690	1264	1,202	12,21	1258	1269		δ_{CCH} (15)	CH ₂ Kıvrırma
ν_{62}	A"	1263	3,514	25,18	1269	3,322	39,51	1262	1273		δ_{NCH} (14)	NCH Bükülme
ν_{63}	A'	1272	3,399	0,585	1278	2,987	0,543	1273	1285	1272 m	δ_{CCH} (15) (Me)	CH ₂ Kıvrırma (Me)
ν_{64}	A'	1279	1,453	11,26	1285	2,056	17,49	1281	1292	1289 w	δ_{CCH} (12)	CH ₂ Kıvrırma
ν_{65}	A"	1282	1,976	12,02	1288	1,709	21,53	1284	1295		δ_{CCH} (26)	CH ₂ Kıvrırma
ν_{66}	A"	1296	0,193	3,405	1303	0,368	5,198	1298	1311		δ_{CCH} (16)	CH ₂ Kıvrırma
ν_{67}	A'	1300	1,962	0,210	1307	0,802	0,951	1300	1313		δ_{CCH} (15)	CH ₂ Kıvrırma
ν_{68}	A"	1302	1,550	2,604	1312	0,273	3,341	1301	1315		δ_{CCH} (14) (Me)	CCH Bükülme (Me)
ν_{69}	A'	1306	48,34	3,561	1315	58,98	5,274	1301	1316		δ_{CCH} (17)	CH ₂ Dalgalanma
ν_{70}	A"	1308	5,032	0,513	1317	7,718	1,259	1307	1321	1321 s	δ_{CCH} (17)	CH ₂ Dalgalanma
ν_{71}	A'	1328	0,534	1,357	1339	0,706	1,199	1328	1345		δ_{CCH} (15)(Me)+ δ_{CCH} (14)+ Γ_{HCCH} (6)	CCH Bükülme (Pip., Me)
ν_{72}	A"	1335	0,008	1,488	1347	0,199	0,799	1331	1349		δ_{CCH} (15)+ Γ_{HCCH} (7)+ ν_{CC} (6)	CCH Bükülme
ν_{73}	A'	1345	5,025	6,051	1357	5,629	7,567	1340	1359		δ_{CCH} (15)+ Γ_{HCCH} (12)+ ν_{CC} (6)	CH ₂ Dalgalanma
ν_{74}	A"	1348	4,714	2,905	1361	2,108	5,119	1341	1361		Γ_{HCCH} (9)	CH ₂ Dalgalanma
ν_{75}	A'	1350	0,214	4,948	1364	0,085	4,034	1343	1362		Γ_{HCCH} (18)	CH ₂ Dalgalanma
ν_{76}	A"	1356	0,594	0,170	1370	0,552	1,043	1348	1368	1369 m	Γ_{HCCH} (17)+ δ_{CCH} (11)	CH ₂ Dalgalanma
ν_{77}	A"	1379	10,42	1,998	1393	24,18	5,575	1376	1397		δ_{CCH} (14)+ Γ_{CNGH} (13)	CH ₂ Dalgalanma
ν_{78}	A'	1379	1,149	1,238	1393	2,250	1,747	1376	1397	1415 s	δ_{CCH} (14)+ Γ_{CNGH} (13)	CH ₂ Dalgalanma

EK 1 (Devam) Serbest 1,3-Bis(4-piperidil)propan molekülünün gözlenen ve hesaplanan titreşim frekanslarının karşılaştırılması

ν_{79}	A'	1423	4,765	3,808	1439	4,861	0,196	1429	1444	$\delta_{\text{HCH}}(24)$	CH_2 Makaslama
ν_{80}	A"	1423	0,966	2,104	1439	0,658	0,081	1429	1444	$\delta_{\text{HCH}}(25)$	CH_2 Makaslama
ν_{81}	A'	1433	1,919	0,150	1446	0,273	14,53	1435	1456	$\delta_{\text{HCH}}(19)$ (Me)	CH_2 Makaslama (Me)
ν_{82}	A"	1435	4,598	0,921	1447	0,000	9,448	1435	1457	$\delta_{\text{HCH}}(20) + \Gamma_{\text{HCH}}(19)$ (Me)	CH_2 Makaslama (Pip., Me)
ν_{83}	A"	1437	0,000	7,772	1453	0,718	2,983	1440	1465	$\delta_{\text{HCH}}(19) + \delta_{\text{HCH}}(6)$ (Me)	CH_2 Makaslama (Pip., Me)
ν_{84}	A'	1437	7,887	6,697	1455	0,730	30,59	1442	1466	$\delta_{\text{HCH}}(17) + \delta_{\text{HCH}}(7)$ (Me)	CH_2 Makaslama (Pip., Me)
ν_{85}	A'	1439	5,001	41,25	1458	7,474	21,39	1445	1469	$\delta_{\text{CNH}}(22) + \delta_{\text{HCH}}(15)$	CH_2 Makaslama
ν_{86}	A"	1441	3,618	0,270	1460	3,285	0,518	1448	1472	$\delta_{\text{CNH}}(20) + \delta_{\text{HCH}}(7)$	CH_2 Makaslama
ν_{87}	A'	1449	0,372	9,916	1468	1,802	14,80	1452	1476	$\Gamma_{\text{HCH}}(29) + \delta_{\text{HCH}}(27)$ (Me)	CH_2 Makaslama (Me)
ν_{88}	A"	1449	0,059	4,775	1468	0,325	7,092	1452	1476	$\Gamma_{\text{HCH}}(21) + \delta_{\text{CNH}}(21) + \delta_{\text{HCH}}(12)$	CH_2 Makaslama
ν_{89}	A'	1458	9,490	1,273	1476	4,690	0,496	1462	1487	$\Gamma_{\text{HCH}}(21) + \delta_{\text{CNH}}(21) + \delta_{\text{HCH}}(14)$	CH_2 Makaslama
ν_{90}	A"	1459	2,852	8,763	1478	1,593	11,83	1462	1488	$\delta_{\text{HCH}}(28)$	CH_2 Makaslama
ν_{91}	A'	1460	0,552	4,832	1479	0,764	10,13	1467	1491	$\delta_{\text{HCH}}(28)$	CH_2 Makaslama
ν_{92}	A"	2790	8,394	6,390	2794	7,632	4,425	2787	2795	$\nu_{\text{CH}}(99)$	CH Gerilme
ν_{93}	A'	2790	53,36	37,71	2794	48,80	25,91	2787	2795	$\nu_{\text{CH}}(99)$	CH Gerilme
ν_{94}	A"	2796	4,544	9,572	2801	3,659	6,525	2793	2803	$\nu_{\text{CH}}(98)$	CH Gerilme
ν_{95}	A'	2796	301,5	341,1	2801	272,7	246,6	2794	2803	$\nu_{\text{CH}}(97)$	CH Gerilme
ν_{96}	A"	2869	0,008	0,525	2868	0,003	0,384	2879	2881	$\nu_{\text{CH}}(95)$	CH Gerilme
ν_{97}	A'	2869	37,06	189,6	2868	43,56	144,3	2879	2882	$\nu_{\text{CH}}(93)$	CH Gerilme
ν_{98}	A"	2891	0,044	1,087	2891	0,027	0,896	2904	2908	$\nu_{\text{CH}_2}(96)$ (Me)	Sim, CH_2 Gerilme (Me)
ν_{99}	A'	2893	8,913	143,5	2894	14,05	113,6	2906	2911	$\nu_{\text{CH}_2}(90)$ (Me)	Sim, CH_2 Gerilme (Me)
ν_{100}	A'	2903	46,19	41,52	2903	47,81	35,58	2915	2920	$\nu_{\text{CH}_2}(88)$ (Me)	Sim, CH_2 Gerilme (Me)
ν_{101}	A"	2913	3,571	10,12	2916	2,286	9,822	2926	2934	$\nu_{\text{CH}_2}(66) + \nu_{\text{CH}}(22)$	Sim, CH_2 Gerilme
ν_{102}	A'	2913	39,53	41,25	2916	43,41	50,47	2926	2934	$\nu_{\text{CH}_2}(92)$	Sim, CH_2 Gerilme
ν_{103}	A"	2917	23,25	1,925	2921	25,26	3,131	2930	2938	$\nu_{\text{CH}_2}(81) + \nu_{\text{CH}}(13)$ (Me)	Sim, CH_2 Gerilme
ν_{104}	A'	2917	66,01	245,6	2921	51,19	180,2	2931	2939	$\nu_{\text{CH}_2}(87)$	Sim, CH_2 Gerilme

EK 1 (Devam) Serbest 1,3-Bis(4-piperidil)propan molekülünün gözlenen ve hesaplanan titreşim frekanslarının karşılaştırılması

ν_{105}	A'	2922	34,39	48,49	2924	25,48	51,59	2934	2940	ν_{CH_2} (79) (Me)	Sim, CH ₂ Gerilme (Me)
ν_{106}	A''	2923	0,435	2,912	2925	1,299	3,525	2934	2941	ν_{CH_2} (92) (Me)	Asim, CH ₂ Gerilme (Me)
ν_{107}	A'	2951	94,27	62,95	2954	116,0	51,65	2962	2970	ν_{CH_2} (75) (Me)	Asim, CH ₂ Gerilme (Me)
ν_{108}	A''	2952	33,71	81,29	2954	36,65	90,36	2962	2970	ν_{CH_2} (90)	Asim, CH ₂ Gerilme
ν_{109}	A''	2953	44,09	224,9	2956	26,12	6,344	2964	2972	ν_{CH_2} (83)+ ν_{CH} (7)	Asim, CH ₂ Gerilme
ν_{110}	A'	2953	9,071	17,30	2956	24,26	346,3	2964	2972	ν_{CH} (94)	CH Gerilme
ν_{111}	A'	2954	14,93	349,0	2957	4,26	147,0	2965	2973	ν_{CH} (88)	CH Gerilme
ν_{112}	A''	2955	27,12	45,15	2958	7,293	34,21	2966	2975	ν_{CH} (96)	CH Gerilme
ν_{113}	A'	2959	180,6	51,00	2962	197,4	46,45	2970	2979	ν_{CH_2} (66) + ν_{CH_2} (19) (Me)	Asim, CH ₂ Gerilme (Pip., Me)
ν_{114}	A''	2962	30,31	35,82	2966	32,51	33,36	2973	2982	ν_{CH_2} (92)	Asim, CH ₂ Gerilme
ν_{115}	A'	2968	65,66	89,54	2970	59,35	81,48	2978	2986	ν_{CH_2} (62)(Me) + ν_{CH} (29)	Asim, CH ₂ Gerilme (Pip., M)
ν_{116}	A''	3406	0,503	62,19	3360	5,423	65,76	3389	3343	ν_{NH} (100)	NH Gerilme
ν_{117}	A'	3406	0,151	304,7	3360	0,938	301,1	3389	3343	ν_{NH} (100)	NH Gerilme
σ		28,98		24,02				27,10	23,43		

Pip.: Piperidin, Me.: Metilen, sim: Simetrik, Asim: Asimetrik, vs: Çok şiddetli, s: Şiddetli, m: Orta, w: Zayıf, vw: Çok zayıf, v: Gerilme, δ : Açı Bükülme, Γ : Burulma, ^a Ölçekleme Faktörü: 0,9085, ^b Ölçekleme Faktörü: 0,8985, ^c Ölçekleme Faktörü: 0,9668, ^d Ölçekleme Faktörü: 0,9603, ^e Ölçekleme Faktörü: 0,9961, ^f Ölçekleme Faktörü: 0,9919

^g Toplam enerji dağılımı B3LYP/6-311 G(d,p) hesaplama metodu için yapılmıştır.

IR: IR şiddeti (KM/Mole)

RA: Raman saçılma aktivitesi (A**4/AMU)

EK 2 (Devam) Serbest 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün gözlenen ve hesaplanan titreşim frekanslarının karşılaştırılması

v ₃₀	A1	989	982	949	0,099	2,180	938	0,325	2,083	940	938	930	$\Gamma_{\text{HCH}}(50)+\Gamma_{\text{CCH}}(14)$
v ₃₁	B2	989	982	951	0,069	0,070	939	0,173	0,559	942	940	931	$\Gamma_{\text{HCH}}(51)+\Gamma_{\text{CCH}}(12)$
v ₃₂	A2	990	983	970	0,000	0,326	952	0,000	0,915	955	955	939	$\Gamma_{\text{HCH}}(46)+\Gamma_{\text{NCH}}(23)+\Gamma_{\text{CCH}}(14)$
v ₃₃	B1	991	984	970	0,007	0,413	952	0,007	1,602	955	955	939	$\Gamma_{\text{HCH}}(47)+\Gamma_{\text{NCH}}(23)+\Gamma_{\text{CCH}}(14)$
v ₃₄	B2	999	994	978	0,067	12,218	972	5,452	11,144	974	970	967	$\nu_{\text{CN}}(26)+\nu_{\text{CC}}(16)+\delta_{\text{CCC}}(6)+\delta_{\text{NCC}}(6)$
v ₃₅	A1	1008	1011	978	4,113	52,781	972	3,615	44,337	975	971	968	$\nu_{\text{CN}}(26)+\nu_{\text{CC}}(16)+\delta_{\text{CCC}}(7)+\delta_{\text{NCC}}(7)$
v ₃₆	B2	1023	1013	991	6,006	1,630	992	5,641	4,021	976	975	979	$\nu_{\text{CC}}(89)$
v ₃₇	A1	1023	1013	1003	0,485	64,550	1003	0,465	67,341	980	990	993	$\nu_{\text{CC}}(55)+\delta_{\text{CCC}}(23)$
v ₃₈	B1	1024	1018	1007	0,003	0,004	1012	0,094	0,266	1058	1007	1015	$\Gamma_{\text{HCH}}(26)+\delta_{\text{CCH}}(19)+\Gamma_{\text{HCCC}}(18)+\nu_{\text{CC}}(13)$
v ₃₉	B2	1046	1055	1056	3,188	1,539	1056	2,216	1,847	1058	1054	1056	$\delta_{\text{CCH}}(30)+\nu_{\text{CN}}(22)$
v ₄₀	A1	1058	1062	1056	0,641	3,243	1056	0,356	3,449	1059	1054	1056	$\delta_{\text{CCH}}(30)+\nu_{\text{CN}}(22)$
v ₄₁	A2	1066	1063	1061	0,000	0,386	1063	0,000	0,529	1068	1059	1063	$\nu_{\text{CC}}(26)+\delta_{\text{CCH}}(18)$
v ₄₂	B1	1066	1064	1080	0,064	0,011	1083	0,228	0,033	1083	1081	1087	$\nu_{\text{CC}}(30)+\delta_{\text{CCH}}(25)$
v ₄₃	A2	1073	1073	1108	0,000	0,347	1112	0,000	1,437	1129	1115	1121	$\delta_{\text{CCH}}(33)$
v ₄₄	B2	1141	1145	1190	0,355	2,290	1190	0,974	1,4050	1196	1185	1189	$\nu_{\text{C-CH}_2}(29)+\delta_{\text{CCH}}(15)+\nu_{\text{CC}}(13)$
v ₄₅	A1	1173	1175	1194	0,002	45,104	1195	0,008	41,445	1196	1190	1194	$\nu_{\text{C-CH}_2}(29)+\delta_{\text{CCH}}(18)+\nu_{\text{CC}}(13)$
v ₄₆	B2	1198	1194	1204	7,165	2,071	1207	4,835	2,429	1210	1203	1210	$\delta_{\text{NCH}}(21)+\delta_{\text{CCH}}(20)+\nu_{\text{CC}}(19)+\nu_{\text{CN}}(17)$
v ₄₇	A1	1203	1199	1205	4,703	10,253	1208	3,795	12,319	1210	1204	1210	$\nu_{\text{CN}}(25)+\nu_{\text{CC}}(22)+\delta_{\text{CCH}}(17)$
v ₄₈	B1	1216	1215	1218	0,680	0,151	1230	1,014	0,459	1245	1222	1238	$\delta_{\text{CCH}}(35)+\Gamma_{\text{HCH}}(15)+\nu_{\text{CC}}(13)$
v ₄₉	B2	1216	1215	1230	0,716	2,168	1233	0,031	3,077	1261	1233	1238	$\nu_{\text{CN}}(48)+\nu_{\text{CC}}(36)$
v ₅₀	A2	1250	1250	1243	0,000	11,046	1259	0,000	9,991	1266	1245	1266	$\delta_{\text{CCH}}(34)+\nu_{\text{CN}}(27)+\nu_{\text{CC}}(13)$
v ₅₁	B1	1265	1265	1262	0,004	1,366	1273	0,015	0,984	1266	1265	1279	$\delta_{\text{CCH}}(62)$
v ₅₂	A2	1302	1300	1283	0,000	15,231	1287	0,000	26,363	1280	1286	1293	$\delta_{\text{CCH}}(48)+\Gamma_{\text{CCH}}(13)+\nu_{\text{CC}}(7)$
v ₅₃	A1	1343	1342	1311	2,328	49,634	1318	2,483	51,329	1308	1319	1319	$\delta_{\text{CCH}}(55)+\delta_{\text{NCH}}(19)$
v ₅₄	A2	1344	1343	1322	0,000	0,027	1327	0,000	0,019	1329	1325	1333	$\delta_{\text{CCH}}(58)+\delta_{\text{NCH}}(19)$
v ₅₅	B1	1344	1345	1324	0,444	0,913	1328	0,794	1,450	1332	1326	1335	$\delta_{\text{CCH}}(58)+\delta_{\text{NCH}}(19)$
v ₅₆	B2	1388	1390	1335	1,943	3,905	1346	1,404	10,133	1337	1326	1341	$\delta_{\text{CCH}}(43)+\Gamma_{\text{HCH}}(19)$
v ₅₇	A2	1418	1417	1398	0,000	1,558	1403	0,000	1,212	1407	1394	1404	$\delta_{\text{NCH}}(30)+\nu_{\text{CC}}(25)+\delta_{\text{CCH}}(12)$
v ₅₈	B1	1419	1418	1398	37,064	0,424	1404	35,981	0,303	1408	1394	1404	$\delta_{\text{NCH}}(29)+\nu_{\text{CC}}(25)+\delta_{\text{CCH}}(12)$
v ₅₉	A1	1462	1468	1439	0,091	39,502	1454	0,079	48,158	1445	1445	1463	$\Gamma_{\text{HCH}}(34)+\delta_{\text{HCH}}(30)$
v ₆₀	B2	1469	1474	1445	0,579	0,785	1459	0,691	0,410	1458	1452	1469	$\delta_{\text{HCH}}(31)+\Gamma_{\text{HCH}}(27)$
v ₆₁	A1	1482	1487	1462	6,499	2,388	1477	2,987	2,656	1478	1465	1479	$\delta_{\text{HCH}}(30)+\Gamma_{\text{HCH}}(30)$
v ₆₂	B2	1511	1511	1474	7,927	0,001	1483	6,748	0,044	1486	1465	1479	$\delta_{\text{CCH}}(37)+\delta_{\text{NCH}}(17)+\nu_{\text{CN}}(15)$
v ₆₃	A1	1512	1511	1475	1,997	7,686	1483	1,625	5,823	1486	1470	1489	$\delta_{\text{CCH}}(37)+\delta_{\text{NCH}}(17)+\nu_{\text{CN}}(15)$

EK 2 (Devam) Serbest 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün gözlenen ve hesaplanan titreşim frekanslarının karşılaştırılması

ν_{64}	A2	1595	1593	1548	0,000	5,495	1554	0,000	6,010	1558	1525	1536	1557 m	1557 w	1558s (1559s)	AU	$\nu_{CC} (45)+ \nu_{CN} (30)$
ν_{65}	B1	1596	1593	1549	36,250	1,329	1555	34,686	1,646	1559	1526	1537	1557 m	1557 w	1558s (1559s)	AU	$\nu_{CC} (45)+ \nu_{CN} (30)$
ν_{66}	B2	1633	1630	1583	122,192	8,921	1589	115,19	10,143	1593	1561	1572	1605 vs	1606 m	(1607sh/1595vs)	BG	$\nu_{CC} (60)$
ν_{67}	A1	1636	1632	1584	26,639	49,044	1591	24,717	54,552	1595	1562	1574	1605 vs	1606 m	1608 s	BU	$\nu_{CC} (60)$
ν_{68}	A1	2879	2879	2920	11,114	217,738	2917	16,254	175,77	2933	2933	2931	2905 w	2902 m		BU	$\nu_{CH_2} (100)$
ν_{69}	B2	2880	2882	2921	0,510	1,766	2917	0,697	1,727	2936	2934	2931	2929 w	2927 w	2859w	BU	$\nu_{CH_2} (100)$
ν_{70}	A1	2888	2889	2933	61,686	12,142	2931	57,998	4,257	2946	2949	2947	2944 vs		2865w	AG	$\nu_{CH_2} (100)$
ν_{71}	B1	2900	2903	2946	3,138	118,881	2946	4,326	113,33	2957	2957	2959	2971 vw	2975 vw	2933 w	BG	$\nu_{CH_2} (100)$
ν_{72}	A2	2912	2912	2957	0,000	0,027	2955	0,000	0,028	2970	2968	2967				BU	$\nu_{CH_2} (100)$
ν_{73}	B1	2933	2935	2978	44,513	8,188	2977	43,796	4,560	3000	2991	2992	2993 m	2992 vw	2925/2947	AU	$\nu_{CH_2} (100)$
ν_{74}	A2	3011	3017	3038	0,000	208,827	3042	0,000	198,18	3050	3045	3051			3005w	AU	$\nu_{CH} (90)$
ν_{75}	B1	3011	3017	3038	44,665	78,019	3042	43,103	77,038	3050	3045	3051	3025 m			BU	$\nu_{CH} (90)$
ν_{76}	B2	3012	3018	3040	28,877	19,423	3043	37,108	15,544	3051	3047	3052	3029 m	3031 w	3030 m	BU	$\nu_{CH} (100)$
ν_{77}	A1	3012	3018	3040	8,960	134,921	3043	12,619	98,562	3051	3047	3052				BU	$\nu_{CH} (100)$
ν_{78}	A2	3031	3034	3063	0,000	1,511	3064	0,000	0,219	3072	3071	3074				BU	$\nu_{CH} (99)$
ν_{79}	B1	3031	3034	3063	72,525	7,170	3064	87,226	4,206	3072	3072	3074	3051 w	3056 vs	3065m	AG	$\nu_{CH} (90)$
ν_{80}	B2	3034	3038	3065	0,006	20,105	3067	0,415	15,512	3075	3074	3077				AG	$\nu_{CH} (90)$
ν_{81}	A1	3035	3038	3065	0,676	493,976	3067	0,184	470,87	3075	3074	3077	3073 vw		3067w	AU	$\nu_{CH} (99)$
σ		29,63	28,61	14,68		14,65				17,80	16,94						

ν : Gerilme, δ : Açık Bükülme, Γ : Burulma, vs: Çok şiddetli, s: Şiddetli, m: Orta, w: Zayıf, vw: Çok zayıf, bpp: 1,3-bis(4-piridil)propan, bpe: 1,2-Bis(4-piridil)ethan, ^a Ölçekleme Faktörü: 0,9085, ^b Ölçekleme Faktörü: 0,8985, ^c Ölçekleme Faktörü: 0,9668, ^d Ölçekleme Faktörü: 0,9603, ^e Ölçekleme Faktörü: 0,9961, ^f Ölçekleme Faktörü: 0,9919

^g Toplam enerji dağılımı B3LYP/6-311 G(d,p) hesaplama metodu için yapılmıştır.

IR: IR şiddeti (KM/Mole)

RA: Raman saçılma aktivitesi (A**4/AMU)

EK 3 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün civa halojenür komplekslerinin hesaplanan ve gözlenen titreşim modlarının karşılaştırması

Mode	Hg(BPP)Cl ₂						Hg(BPP)Br ₂						Hg(BPP)I ₂						
	LANL2DZ ^a			SDD ^b			LANL2DZ ^a			SDD ^b			LANL2DZ ^a			SDD ^b			
	Frek. ^a	I(IR)	(RA)	Frek. ^b	I(IR)	(RA)	Frek. ^a	I(IR)	(RA)	Frek. ^b	I(IR)	(RA)	Frek. ^a	I(IR)	(RA)	Frek. ^b	I(IR)	(RA)	
V ₁	A"	10	0,482	4,655	9	0,714	3,363						3	3		4	2		Γ _{HCCC} (65) + Γ _{XMNC} (22)(M)
V ₂	A"	13	0,534	5,955	14	0,280	6,437						12	13		11	11		Γ _{CCCC} (56) + Γ _{HCCC} (27)(M)
V ₃	A'	16	1,319	1,808	17	1,268	1,905						15	18		14	17		δ _{CCC} (21)(M) + Γ _{MNCC} (17) + Γ _{CCCC} (15)(M)
V ₄	A"	36	0,000	3,906	33	0,034	2,943						27	31		25	29		Γ _{XMNC} (75) + Γ _{CCCC} (14)(M)
V ₅	A"	45	0,029	2,471	37	0,011	2,670						36	34		32	33		δ _{XMIN} (38) + Γ _{CCCC} (18)(M) + Γ _{HCCC} (15)(M)
V ₆	A'	50	3,454	1,508	52	1,525	1,784						39	45		34	39		δ _{CCC} (19)(M) + Γ _{XMNC} (27) + Γ _{MNCC} (11)
V ₇	A"	53	0,202	0,554	54	0,195	0,642						48	51		39	43		δ _{XMIN} (57) + δ _{MNC} (29)
V ₈	A"	69	9,787	1,479	76	23,87	1,392						50	54		51	52		δ _{MNC} (47) + Γ _{HCCC} (23)(M) + Γ _{CCCC} (12)(M)
V ₉	A'	69	25,13	0,587	77	5,126	0,923						62	67		61	65		δ _{CCC} (7)(M) + Γ _{XMNC} (51)(M) + Γ _{CCCC} (15)
V ₁₀	A'	89	0,063	0,057	87	0,064	0,051						90	88		91	88		Γ _{HCCC} (69)(P-M) + Γ _{CCCC} (30)(P-M)
V ₁₁	A'	98	3,621	1,392	92	1,084	1,039	89 vs					95	90		91	90	89 s	ν _{MN} (26) + ν _{MX} (33)
V ₁₂	A"	127	0,702	0,340	127	0,538	0,247	110 vs					123	123	105 vs	118	122	109 vs	ν _{MX} (24) + Γ _{XMNC} (12) + Γ _{MNCC} (11)
V ₁₃	A'	130	2,186	0,843	131	1,891	0,964	157 vs					130	131	168 vs	118	127	170 vs	ν _{MX} (11) + δ _{MNC} (63) + δ _{XMIN} (14)
V ₁₄	A'	226	4,919	2,455	224	5,299	2,597	207 vs					161	173	211 vs	130	132	213 vs	ν _{MN} (21) + ν _{MX} (39)
V ₁₅	A'	241	0,150	1,998	241	0,128	1,875	238 w					211	224	224 w	170	187	222 w	ν _{MN} (16) + ν _{CC} (13)(M) + Γ _{CCCC} (22)
V ₁₆	A'	262	7,003	29,46	276	6,532	32,49						225	231		224	223		ν _{MX} (19) + δ _{CCC} (25)(M)
V ₁₇	A"	305	51,75	1,898	327	0,178	0,095	278 s					241	241	253 s	241	241	251 s	ν _{MX} (90)
V ₁₈	A'	327	0,228	0,096	330	44,30	2,222						327	327		327	327		δ _{CCC} (77)(M)
V ₁₉	A"	334	0,124	0,285	333	0,039	0,277	353 w					333	333		333	333		δ _{CCC} (25)(M) + Γ _{CCCC} (18)
V ₂₀	A"	337	0,235	0,010	336	0,133	0,011						336	336		336	336		δ _{CCC} (69)(M) + δ _{MNC} (9)
V ₂₁	A"	378	0,004	0,011	378	0,004	0,012						378	378		378	378		Γ _{NCCC} (41) + Γ _{HCCC} (34) + Γ _{NCCCH} (14)
V ₂₂	A'	393	0,007	0,159	391	0,003	0,238	409 vs					391	391		390	390		Γ _{NCCC} (36) + Γ _{CCCC} (17) + Γ _{CCHH} (13) + Γ _{NCCCH} (12)
V ₂₃	A'	502	27,50	3,466	502	29,38	3,334						502	502		501	501		ν _{C-CH₂} (11) + δ _{CCC} (11)
V ₂₄	A'	515	20,44	1,291	515	18,71	1,341	513 s					515	514		514	514		Γ _{ENCC} (11) + Γ _{ENGH} (10)
V ₂₅	A'	583	9,268	0,935	583	8,426	0,820						583	583		583	583		δ _{CCC} (21)(M)
V ₂₆	A'	597	20,29	3,410	596	20,71	3,260						597	596		596	596		δ _{CCC} (18) + δ _{CCC} (16) + δ _{ENC} (10)
V ₂₇	A"	655	0,038	6,581	656	0,033	6,631						655	656		656	656		δ _{NCC} (29) + δ _{CCC} (26) + δ _{CCH} (16)
V ₂₈	A'	658	0,603	8,382	658	0,605	8,352						658	658		658	658		δ _{NCC} (31) + δ _{CCC} (26) + δ _{CCH} (17)
V ₂₉	A'	741	0,003	6,269	740	0,009	6,602						741	740		741	740		Γ _{ENCC} (20) + Γ _{NCCC} (18)
V ₃₀	A"	741	2,414	0,012	741	2,408	0,012						741	741		742	741		Γ _{CCHH} (62)(M)
V ₃₁	A'	747	0,087	0,746	747	0,080	0,626	749 w					747	746	738 w	747	746		Γ _{NCCC} (23) + Γ _{ENCC} (13)

EK 3 (Devam) 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün cıva halojenür komplekslerinin hesaplanan ve gözlenen titreşim modlarının karşılaştırması

V ₃₂	A'	780	29,64	5,850	779	29,92	5,431	780	779	780	780	780	780	780	$\nu_{\text{CCH}}(26)+\nu_{\text{CC}}(24)+\delta_{\text{NCC}}(14)$
V ₃₃	A'	812	33,18	27,31	811	33,69	26,82	811	811	806 w	811	805 w	811	805 w	$\nu_{\text{CC}}(10)+\Gamma_{\text{CCH}}(19)+\Gamma_{\text{NCH}}(10)$
V ₃₄	A'	835	30,06	7,831	835	29,55	7,519	835	835	815 s	835	812 s	835	812 s	$\nu_{\text{CC}}(22)(\text{M})+\nu_{\text{CC}}(15)+\Gamma_{\text{CCH}}(23)$
V ₃₅	A''	836	0,002	0,918	835	0,004	0,932	836	835	837 w	836	836 w	836	836 w	$\delta_{\text{CCH}}(16)+\Gamma_{\text{CCH}}(37)(\text{M})$
V ₃₆	A'	850	36,55	2,796	848	33,72	2,270	849	848	854 w	848	851 w	848	851 w	$\Gamma_{\text{CCH}}(35)+\Gamma_{\text{NCH}}(15)$
V ₃₇	A''	883	0,023	0,136	884	0,022	0,158	883	884	872 vw	884	867 vw	884	867 vw	$\Gamma_{\text{CCH}}(44)(\text{P-M})+\Gamma_{\text{NCH}}(22)+\Gamma_{\text{CCH}}(17)$
V ₃₈	A''	890	0,036	0,168	889	0,032	0,135	889	888		888		888		$\Gamma_{\text{CCH}}(34)+\Gamma_{\text{CCH}}(22)(\text{P-M})+\Gamma_{\text{NCH}}(21)$
V ₃₉	A'	953	3,033	42,24	953	3,075	42,49	953	953	967 vw	953	965 vw	953	965 vw	$\nu_{\text{CC}}(23)+\nu_{\text{CN}}(39)+\delta_{\text{CCC}}(14)$
V ₄₀	A'	964	1,117	10,40	963	1,191	11,39	964	963		964	963	964	963	$\Gamma_{\text{HCH}}(48)+\Gamma_{\text{CCH}}(16)$
V ₄₁	A''	980	0,005	0,994	980	0,006	1,015	980	980		979	978	979	978	$\Gamma_{\text{NCH}}(18)+\Gamma_{\text{HCH}}(48)+\Gamma_{\text{CCH}}(22)$
V ₄₂	A'	983	31,78	24,32	981	24,62	36,44	981	980		980	980	980	980	$\nu_{\text{CC}}(14)+\Gamma_{\text{HCH}}(34)+\Gamma_{\text{CCH}}(10)$
V ₄₃	A'	984	0,658	13,46	982	10,04	3,774	983	982	985 vw	982	981	982	981	$\nu_{\text{CC}}(20)+\nu_{\text{CC}}(12)(\text{M})+\nu_{\text{CN}}(25)$
V ₄₄	A'	1000	0,005	0,140	998	0,008	0,313	998	999		997	997	997	997	$\nu_{\text{CC}}(59)(\text{M})$
V ₄₅	A''	1002	7,646	38,99	1002	8,138	40,67	1002	1002		1002	1002	1002	1002	$\Gamma_{\text{HCC}}(20)+\Gamma_{\text{HCH}}(42)+\Gamma_{\text{NCH}}(14)+\Gamma_{\text{MNCH}}(14)$
V ₄₆	A'	1008	1,207	66,19	1008	1,218	67,71	1008	1008		1008	1008	1008	1008	$\nu_{\text{CC}}(58)+\delta_{\text{HCC}}(13)(\text{M})$
V ₄₇	A''	1013	0,014	0,053	1013	0,020	0,052	1014	1013	1013 s	1014	1010 s	1014	1010 s	$\nu_{\text{CC}}(14)+\delta_{\text{HCC}}(19)(\text{M})+\Gamma_{\text{HCC}}(16)(\text{P-M})$
V ₄₈	A'	1046	14,20	5,852	1047	16,61	5,597	1046	1046	1028 s	1046	1025 vw	1046	1025 s	$\nu_{\text{CN}}(27)+\delta_{\text{CCC}}(11)+\delta_{\text{NCC}}(12)+\delta_{\text{CCH}}(24)$
V ₄₉	A'	1050	2,824	1,584	1049	2,658	1,651	1050	1049		1050	1049	1050	1049	$\nu_{\text{CN}}(20)+\delta_{\text{CCC}}(12)+\delta_{\text{NCC}}(14)+\delta_{\text{CCH}}(27)$
V ₅₀	A''	1061	0,011	0,311	1060	0,005	0,309	1061	1061	1070 m	1061	1067 m	1061	1067 m	$\nu_{\text{CC}}(15)+\delta_{\text{CCH}}(15)+$
V ₅₁	A''	1092	0,729	0,147	1092	0,792	0,156	1093	1092	1105 w	1093	1104 vw	1093	1104 vw	$\nu_{\text{CC}}(21)+\delta_{\text{CCH}}(21)+\delta_{\text{CCH}}(13)(\text{M})$
V ₅₂	A''	1117	0,000	1,408	1116	0,000	1,362	1117	1117	1150 w	1118	1153 vw	1117	1153 vw	$\nu_{\text{CC}}(10)+\delta_{\text{CCH}}(21)+\delta_{\text{CCH}}(18)(\text{M})$
V ₅₃	A'	1201	1,608	5,742	1201	1,563	5,808	1201	1201		1202	1201	1201	1201	$\nu_{\text{CC}}(10)+\nu_{\text{C-CH}}(31)+\delta_{\text{CCH}}(25)$
V ₅₄	A'	1204	3,207	22,41	1204	3,259	19,63	1205	1204		1205	1204	1204	1204	$\nu_{\text{CC}}(18)+\nu_{\text{CN}}(14)+\delta_{\text{CCH}}(29)+\delta_{\text{NCH}}(23)$
V ₅₅	A'	1207	6,928	38,01	1207	7,383	43,69	1207	1207	1209 s	1207	1210 s	1207	1210 s	$\nu_{\text{C-CH}}(28)+\delta_{\text{CCH}}(28)$
V ₅₆	A'	1216	24,00	13,92	1214	24,98	12,31	1216	1214	1221 w	1215	1221 w	1215	1221 w	$\nu_{\text{CC}}(25)+\nu_{\text{CN}}(10)+\delta_{\text{CCH}}(18)+\delta_{\text{NCH}}(22)$
V ₅₇	A''	1230	0,751	0,422	1230	0,750	0,459	1230	1230		1231	1230	1230	1230	$\delta_{\text{CCH}}(25)(\text{M})$
V ₅₈	A'	1243	16,51	4,442	1242	16,62	4,516	1243	1243		1244	1243	1244	1243	$\delta_{\text{CCH}}(49)(\text{M})+\Gamma_{\text{HCH}}(15)(\text{M})$
V ₅₉	A''	1260	0,037	1,261	1260	0,044	0,924	1260	1260	1258 vw	1260	1256 vw	1260	1256 vw	$\nu_{\text{CC}}(22)+\nu_{\text{CN}}(37)$
V ₆₀	A''	1273	0,078	16,64	1273	0,064	20,43	1273	1273		1273	1273	1273	1273	$\nu_{\text{CN}}(13)+\delta_{\text{CCH}}(43)(\text{M})$
V ₆₁	A''	1276	0,000	13,61	1276	0,000	10,13	1276	1276	1275 vw	1276	1273 vw	1276	1273 vw	$\nu_{\text{CC}}(23)+\nu_{\text{CN}}(40)+\delta_{\text{CCH}}(23)(\text{M})$
V ₆₂	A'	1311	4,982	91,53	1310	4,772	93,88	1311	1311		1312	1312	1312	1312	$\delta_{\text{CCH}}(40)+\Gamma_{\text{HCH}}(22)(\text{P-M})$
V ₆₃	A''	1327	0,414	0,623	1327	0,425	0,599	1327	1327	1321 vw	1327	1327 vw	1327	1327 vw	$\delta_{\text{CCH}}(59)+\delta_{\text{NCH}}(18)$
V ₆₄	A'	1333	3,149	5,051	1332	3,020	5,140	1333	1332	1352 w	1333	1350 w	1333	1350 w	$\delta_{\text{CCH}}(41)+\Gamma_{\text{HCH}}(19)(\text{M})$
V ₆₅	A''	1334	0,084	0,673	1332	0,034	0,572	1334	1332	1375 vw	1333	1375 vw	1333	1375 vw	$\delta_{\text{CCH}}(60)+\delta_{\text{NCH}}(16)$

EK 3 (Devam) 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün civa halojenür komplekslerinin hesaplanan ve gözlenen titreşim modlarının karşılaştırması

v ₆₆	A"	1388	18,97	0,571	1387	18,88	0,586	1397 vw	1388	1387	1391 vw	1386 vw	1387	1387	1386 vw	v _{CC(23)+v_{CN(6)+δ_{CH(24)+δ_{NCH(31)}}}}
v ₆₇	A"	1406	32,98	0,116	1405	31,31	0,086	1429 s	1405	1404	1428 s	1426 s	1403	1403	1426 s	v _{CC(32)+δ_{CH(23)+δ_{NCH(30)}}}
v ₆₈	A'	1454	7,479	3,713	1453	7,376	4,127	-	1454	1453	1446 vw	1447 vw	1454	1453	1447 vw	v _{CN(12)+δ_{CH(36)+δ_{NCH(20)}}}
v ₆₉	A'	1459	0,609	40,22	1458	0,720	40,82	1456 m	1459	1458	1457 m	1457 m	1459	1458	1457 m	δ _{NCH(27)+Γ_{NCH(24)+Γ_{NCH(14)(M)}}}
v ₇₀	A'	1466	0,044	0,880	1466	0,063	0,911	-	1466	1466	-	-	1466	1466	-	δ _{NCH(30)(M)+Γ_{NCH(22)+Γ_{NCH(13)(M)}}}
v ₇₁	A'	1469	14,46	6,773	1468	12,22	6,207	-	1470	1468	-	-	1469	1469	-	v _{CC(13)+δ_{CH(48)+δ_{NCH(19)}}}
v ₇₂	A'	1479	16,05	5,405	1478	16,01	5,361	1475 vw	1479	1478	1475 vw	1475 vw	1479	1478	1475 vw	δ _{NCH(30)+Γ_{NCH(29)(M)}}
v ₇₃	A"	1534	8,247	8,957	1534	8,271	8,930	1503 m	1534	1533	1501 m	1501 m	1534	1534	1501 m	v _{CC(49)+v_{CN(24)}}
v ₇₄	A"	1540	16,70	6,955	1539	17,11	6,912	1542 vw	1540	1539	1541 vw	1542 vw	1540	1539	1542 vw	v _{CC(48)+v_{CN(27)}}
v ₇₅	A'	1569	73,03	29,58	1568	74,37	29,67	1561 m	1569	1569	1561 m	1560 m	1569	1569	1560 m	v _{CC(50)+δ_{CH(18)}}
v ₇₆	A'	1585	100,5	65,97	1584	99,96	72,63	1611 vs	1585	1584	1610 vs	1611 s	1584	1583	1608 vs	v _{CC(59)}
v ₇₇	A'	2926	10,93	143,4	2925	10,89	149,8	2926 vs	2926	2925	2926 m	2928 vs	2926	2925	2924 m	v _{CH(100)}
v ₇₈	A'	2930	0,345	58,58	2929	0,350	56,05	-	2930	2929	-	-	2930	2929	-	v _{CH(100)}
v ₇₉	A'	2938	76,24	34,58	2937	76,26	30,81	-	2938	2937	-	-	2938	2937	-	v _{CH(100)}
v ₈₀	A"	2966	2,814	86,22	2965	2,887	86,89	2952 s	2966	2965	2946 vs	2949 w	2966	2965	2940 vs	v _{CH(100)}
v ₈₁	A"	2980	0,419	2,363	2979	0,305	1,880	2983 vw	2980	2979	2979 vw	2996 vw	2980	2979	2977 vw	v _{CH(99)}
v ₈₂	A"	3004	52,55	8,835	3002	52,69	8,318	-	3004	3003	-	-	3004	3003	-	v _{CH(100)}
v ₈₃	A"	3071	0,227	90,87	3071	0,205	90,17	3032 w	3071	3071	3029 w	3030 w	3071	3071	3026 w	v _{CH(100)}
v ₈₄	A'	3072	12,63	7,035	3072	13,11	7,040	3057 w	3072	3072	3053 w	3055 vs	3072	3072	3049 w	v _{CH(100)}
v ₈₅	A"	3089	1,855	57,91	3088	1,883	58,63	-	3088	3088	-	-	3087	3086	-	v _{CH(99)}
v ₈₆	A"	3090	0,053	9,480	3090	0,057	14,20	-	3089	3089	-	-	3088	3088	-	v _{CH(99)}
v ₈₇	A'	3092	55,59	18,64	3092	56,55	19,19	-	3092	3092	-	-	3092	3092	-	v _{CH(100)}
v ₈₈	A'	3099	0,856	263,6	3099	0,942	263,5	-	3099	3099	-	-	3099	3099	-	v _{CH(99)}
v ₈₉	A"	3106	7,495	0,672	3107	9,119	0,658	-	3106	3106	-	-	3104	3104	-	v _{CH(99)}
v ₉₀	A'	3112	15,19	192,8	3112	15,74	188,9	-	3111	3111	-	-	3109	3109	-	v _{CH(99)}
σ		13,10			13,25				13,11	13,07			14,88	14,79		

v: Gerilme, δ: Açık Bükülme, Γ: Burulma, vs: Çok şiddetli, s: Şiddetli, m: Orta, w: Zayıf, vw: Çok zayıf, ^a Ölçekleme Faktörü: 0,9085, ^b Ölçekleme Faktörü: 0,8985, ^c Ölçekleme Faktörü: 0,9668, ^d Ölçekleme Faktörü: 0,9603, ^e Ölçekleme Faktörü: 0,9961, ^f Ölçekleme Faktörü: 0,9919

^g Toplam enerji dağılımı B3LYP/6-311 G(d,p) hesaplama metodu için yapılmıştır.

IR: IR şiddeti (KM/Mole)

RA: Raman saçılma aktivitesi (A**4/AMU)

EK 4 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün çinko halojenür komplekslerinin hesaplanan ve gözlenen titreşim modlarının karşılaştırması

Mod	Zn(BPP)Cl ₂						Zn(BPP)Br ₂						Zn(BPP)I ₂						
	LANI2DZ		SDD ^b		RA		LANI2DZ ^a		SDD ^b		RA		LANI2DZ ^a		SDD ^b		RA		
	Frek. ^a	IR	Frek. ^b	IR	Frek. ^a	IR	Frek. ^a	IR	Frek. ^b	IR	Frek. ^a	IR	Frek. ^a	IR	Frek. ^b	IR	Frek. ^a	IR	
V ₁	A''	5	1,196	3,291	8	1,191	2,841	4	4	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
V ₂	A''	16	0,302	6,891	16	0,259	7,030	13	14	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
V ₃	A'	21	2,798	2,246	21	2,325	2,387	17	17	15	16	15	16	15	16	15	16	15	16
V ₄	A''	42	0,001	1,292	41	0,000	1,081	36	35	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32
V ₅	A''	47	0,027	2,890	45	0,019	2,735	38	38	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
V ₆	A'	54	5,423	1,713	57	2,963	1,899	49	51	45	48	45	48	45	48	45	48	45	48
V ₇	A''	67	0,312	0,932	67	0,385	0,638	60	60	54	57	54	57	54	57	54	57	54	57
V ₈	A''	85	0,056	0,049	84	0,056	0,048	66	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68
V ₉	A'	89	25,04	1,008	93	22,53	1,122	87	88	83	88	83	88	83	88	83	88	83	88
V ₁₀	A'	92	14,28	1,096	102	6,858	0,885	89	93	91	90	91	90	91	90	91	90	91	90
V ₁₁	A'	137	4,120	1,133	140	4,064	1,054	131	133	133	133	133	133	133	133	133	133	133	133
V ₁₂	A''	166	0,297	0,684	169	8,366	2,085	157	160	141	147	141	147	141	147	141	147	141	147
V ₁₃	A'	172	10,94	2,605	170	0,443	0,472	157	162	149	157	149	157	149	157	149	157	149	157
V ₁₄	A'	244	3,095	3,742	244	3,825	3,036	196	208	180	184	180	184	180	184	180	184	180	184
V ₁₅	A'	253	2,179	1,284	251	1,721	0,993	244	245	243	243	243	243	243	243	243	243	243	243
V ₁₆	A'	289	31,13	11,07	306	29,91	9,470	254	253	244	251	244	251	244	251	244	251	244	251
V ₁₇	A''	327	0,093	0,100	327	0,133	0,094	285	301	252	257	252	257	252	257	252	257	252	257
V ₁₈	A'	338	0,446	0,405	338	0,181	0,279	328	327	328	327	328	327	328	327	328	327	328	327
V ₁₉	A''	340	0,332	0,166	340	0,000	0,081	338	338	338	338	338	338	338	338	338	338	338	338
V ₂₀	A''	371	55,18	1,719	378	0,006	0,012	342	342	342	342	342	342	342	342	342	342	342	342
V ₂₁	A''	378	0,003	0,011	393	64,04	2,057	378	377	377	377	377	377	377	377	377	377	377	377
V ₂₂	A''	396	0,034	0,134	397	0,620	0,199	394	395	395	394	395	394	395	394	395	394	395	394
V ₂₃	A'	505	26,19	3,205	505	25,70	3,459	505	505	505	505	505	505	505	505	505	505	505	505
V ₂₄	A'	520	26,87	1,299	519	23,73	1,508	519	519	519	519	519	519	519	519	519	519	519	519
V ₂₅	A'	583	9,659	1,076	583	9,407	0,913	583	583	583	583	583	583	583	583	583	583	583	583
V ₂₆	A'	605	22,33	2,705	604	20,48	2,501	604	604	604	603	603	603	603	603	603	603	603	603
V ₂₇	A''	656	0,141	7,265	656	0,163	7,401	656	657	656	657	656	657	656	657	656	657	656	657
V ₂₈	A''	658	0,641	8,335	658	0,671	8,131	658	658	671	666	658	658	658	658	658	658	658	658
V ₂₉	A''	741	0,101	5,938	740	2,555	0,009	741	740	740	740	740	740	740	740	740	740	740	740
V ₃₀	A''	741	2,541	0,010	740	0,049	6,577	741	741	732	741	741	741	741	741	741	741	741	741
V ₃₁	A'	748	0,274	0,592	747	0,223	0,426	748	747	744	744	748	747	748	747	744	744	744	744

EK 4 (Devam) 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün çinko halojenür komplekslerinin hesaplanan ve gözlenen titreşim modlarının karşılaştırması

V ₃₂	A'	782	32,87	3,767	781	31,47	3,263	782	782	782	782	782	782	$v_{cc}(25)+v_{c-chz}(26)+\delta_{cnc}(14)$
V ₃₃	A'	813	31,00	24,00	813	29,28	24,03	814	814	814	814	814	814	$v_{cc}(10)+\Gamma_{cch}(19)+\Gamma_{ncch}(10)$
V ₃₄	A'	835	30,64	8,329	835	30,76	8,186	835	835	824 w	835	835	835	$v_{cc}(15)+v_{cc}(22)(M)+\Gamma_{cch}(23)$
V ₃₅	A''	836	0,000	0,959	836	0,000	0,972	837	836	839 vw	837	836	836	$\delta_{cch}(17)+\Gamma_{cch}(25)(M)$
V ₃₆	A'	853	36,59	5,241	854	35,17	4,968	852	854	857 m	851	853	856	$\Gamma_{cch}(23)+\Gamma_{ncch}(15)+\Gamma_{cch}(19)(P-M)$
V ₃₇	A''	883	0,020	0,149	883	0,020	0,171	883	883	876 w	883	884	884	$\Gamma_{cch}(61)+\Gamma_{ncch}(22)+\Gamma_{ncch}(16)$
V ₃₈	A''	889	0,031	0,165	891	0,031	0,181	888	889		886	888	888	$\Gamma_{cch}(34)+\Gamma_{ncch}(21)+\Gamma_{cch}(22)(P-M)$
V ₃₉	A'	953	2,781	42,62	953	2,807	42,78	953	953	969 vw	953	953	953	$v_{cc}(22)+v_{cn}(38)+\delta_{cch}(14)$
V ₄₀	A'	964	1,395	10,67	963	1,440	11,18	964	964	964 vw	964	964	967	$\Gamma_{hch}(48)+\Gamma_{cch}(17)$
V ₄₁	A''	980	0,004	1,003	980	0,005	1,023	980	980		980	980	980	$\Gamma_{cch}(15)+\Gamma_{hch}(33)+\Gamma_{cch}(10)$
V ₄₂	A'	988	2,297	27,54	988	1,552	33,81	987	989	989 vw	985	988	984	$v_{cc}(42)(M)+v_{cn}(14)$
V ₄₃	A'	1000	3,127	11,54	1000	12,45	14,65	999	999		996	996	996	$v_{cc}(28)+v_{cn}(10)$
V ₄₄	A'	1002	47,51	91,84	1002	35,91	89,81	1000	1001		998	1001	1001	$\Gamma_{hch}(42)+\Gamma_{cch}(14)+\Gamma_{mncch}(14)$
V ₄₅	A''	1002	0,009	0,116	1005	0,010	0,140	1001	1005		1000	1004	1004	$v_{cc}(58)+\delta_{hcc}(10)(M)$
V ₄₆	A'	1010	11,68	29,27	1009	9,810	30,20	1009	1009		1009	1009	1009	$v_{cc}(14)+\delta_{hcc}(19)(M)+\Gamma_{hccc}(33)(Py-M)$
V ₄₇	A''	1014	0,000	0,069	1013	0,000	0,069	1014	1014	1023 w	1015	1014	1014	$v_{cc}(11)+v_{cn}(29)+\delta_{ncc}(12)+\delta_{cch}(24)$
V ₄₈	A'	1046	15,85	4,040	1046	17,95	4,445	1046	1046	1030 s	1045	1046	1028	$v_{cc}(12)+\delta_{ccc}(12)+\delta_{ncc}(14)+\delta_{cch}(27)$
V ₄₉	A'	1049	2,826	1,573	1049	2,694	1,635	1049	1049		1049	1049	1069	$v_{cc}(21)+\delta_{cch}(15)(M)$
V ₅₀	A''	1061	0,120	0,500	1060	0,114	0,491	1062	1061	1072 s	1063	1062	1069	$v_{cc}(31)+\delta_{cch}(28)(M)$
V ₅₁	A''	1094	0,344	0,278	1093	0,332	0,270	1094	1094		1095	1094	1094	$v_{cc}(10)+\delta_{cch}(21)+\delta_{cch}(18)(M)$
V ₅₂	A''	1118	0,055	1,140	1118	0,066	1,129	1119	1119	1110 vw	1120	1120	1111	$v_{cc}(10)+v_{c-chz}(31)+\delta_{cch}(24)$
V ₅₃	A'	1201	0,997	3,838	1201	0,608	4,976	1202	1201		1202	1202	1202	$v_{cc}(16)+v_{cn}(14)+\delta_{cch}(29)+\delta_{nch}(23)$
V ₅₄	A'	1205	3,203	18,13	1204	3,452	11,70	1205	1204		1205	1205	1205	$v_{cc}(15)+v_{c-chz}(28)+\delta_{cch}(24)$
V ₅₅	A'	1207	7,317	34,34	1207	7,150	42,19	1208	1208		1208	1208	1208	$v_{cc}(24)+v_{cn}(10)+\delta_{cch}(18)+\delta_{nch}(23)$
V ₅₆	A'	1216	27,21	17,48	1215	30,83	14,97	1219	1217		1220	1218	1218	$\delta_{cch}(27)(M)$
V ₅₇	A''	1230	0,688	0,648	1229	0,689	0,575	1231	1230	1223 m	1231	1230	1224	$\delta_{cch}(47)+\Gamma_{hch}(15)(M)$
V ₅₈	A'	1241	17,05	5,644	1241	17,31	5,458	1243	1242		1244	1243	1243	$v_{cc}(54)+v_{cn}(32)+\delta_{cch}(10)(M)$
V ₅₉	A''	1260	0,018	0,662	1260	0,024	0,905	1261	1260	1260 vw	1261	1260	1259	$v_{cc}(7)+v_{cn}(13)+\delta_{cch}(46)(M)$
V ₆₀	A''	1273	0,104	23,86	1273	0,087	22,17	1274	1273		1274	1274	1264	$v_{cc}(26)+v_{cn}(44)+\delta_{cch}(15)(M)$
V ₆₁	A''	1282	0,008	7,524	1277	0,013	9,169	1282	1277		1281	1277	1264	$\delta_{cch}(47)+\Gamma_{hccc}(15)(M)$
V ₆₂	A'	1309	5,659	94,71	1308	5,410	96,53	1310	1310	1305 vw	1311	1311	1308	$v_{cc}(47)+\Gamma_{hccc}(15)(M)$
V ₆₃	A''	1327	0,437	0,612	1327	0,439	0,609	1328	1327		1328	1327	1320	$\delta_{cch}(59)+\delta_{nch}(18)$
V ₆₄	A'	1332	3,261	5,259	1331	3,113	5,339	1332	1332	1320 w	1328	1327	1320	$\delta_{cch}(42)+\Gamma_{hch}(19)(M)$
V ₆₅	A''	1332	0,065	0,804	1332	0,054	0,771	1334	1334	1358 w	1333	1332	1361	$\delta_{cch}(60)+\delta_{nch}(18)$
						1377 vw		1374	1374	1375 vw	1335	1335	1335	

EK 4 (Devam) 1,3-Bis(4-piridil)propan molekülünün çinko halojenür komplekslerinin hesaplanan ve gözlenen titreşim modlarının karşılaştırması

v ₆₆	A"	1388	19,30	0,575	1387	19,27	0,585	1400 w	1387	1394 w	1388	1387	1391 w	v _{CC(24)+δ_{CC(25)}+δ_{NCH(30)}}
v ₆₇	A"	1410	38,74	0,522	1410	36,38	0,414	1432 s	1410	1432 s	1410	1410	1431 s	v _{CC(32)+δ_{CC(23)}+δ_{NCH(30)}}
v ₆₈	A'	1454	7,422	3,941	1453	7,371	4,409	1447 vw	1453	1447 vw	1454	1453		v _{CN(12)+δ_{CC(34)}+δ_{NCH(20)}}
v ₆₉	A'	1459	0,620	40,43	1458	0,648	41,44	1456 w	1458	1457 w	1459	1458	1456 w	δ _{CH(26)} +Γ _{HCCH(38)} (M)
v ₇₀	A'	1466	0,387	5,451	1465	0,433	0,450		1466		1467	1466		δ _{CH(30)} +Γ _{HCCH(29)} (M)
v ₇₁	A'	1473	20,97	0,181	1472	21,01	4,493	1474 vw	1473		1474	1474	1475 vw	v _{CC(13)+δ_{CC(48)}+δ_{NCH(19)}}
v ₇₂	A'	1479	16,64	5,403	1478	16,88	5,212	1488 vw	1479		1479	1478		δ _{CH(30)} +Γ _{HCCH(29)} (M)
v ₇₃	A"	1532	125,3	7,440	1530	12,56	7,657	1508 m	1532	1509 m	1532	1529	1507 m	v _{CC(49)+v_{CN(25)}}
v ₇₄	A"	1540	9,529	7,145	1540	16,67	7,229	1542 vw	1540	1541 vw	1540	1540	1541 vw	v _{CC(48)+v_{CN(27)}}
v ₇₅	A'	1569	2,202	30,91	1568	69,66	31,09	1562 m	1569	1562 m	1569	1568	1558 m	v _{CC(78)+δ_{CC(15)}}
v ₇₆	A'	1594	71,65	89,30	1593	123,8	99,88	1619 vs	1595	1619 vs	1594	1594	1618 vs	v _{CC(79)}
v ₇₇	A'	2926	2,395	150,7	2926	9,611	155,8		2926		2926	2926	1620 s	v _{CH2(99)}
v ₇₈	A'	2931	0,806	40,62	2930	1,184	41,69	2933 w	2931	2933 w	2931	2930	2928 w	v _{CH2(100)}
v ₇₉	A'	2939	51,33	44,56	2938	72,76	39,79	2954 vs	2940	2951 vs	2940	2939	2948 vs	v _{CH2(100)}
v ₈₀	A"	2967	0,103	85,30	2966	2,431	86,05		2967		2967	2966		v _{CH2(100)}
v ₈₁	A"	2982	12,23	2,569	2980	0,609	2,205	2989 w	2982	2984 w	2982	2981	-	v _{CH2(97)}
v ₈₂	A"	3004	54,37	9,803	3003	51,47	9,417	3040 s	3005	3037 s	3005	3004	3034 s	v _{CH2(100)}
v ₈₃	A"	3071	3,695	89,55	3071	0,087	88,78	3057 m	3071	3055 m	3071	3072	3057 m	v _{CH(100)}
v ₈₄	A'	3072	0,207	7,158	3072	12,69	7,149		3072		3072	3072	3059 vs	v _{CH(100)}
v ₈₅	A"	3092	0,849	18,97	3092	55,13	19,27		3092		3092	3093		v _{CH(99)}
v ₈₆	A"	3094	2,531	62,30	3094	3,935	63,72		3094		3092	3093		v _{CH(100)}
v ₈₇	A'	3096	14,70	12,11	3096	0,171	13,60		3095		3094	3095		v _{CH(100)}
v ₈₈	A'	3099	1,196	263,8	3099	0,933	263,6		3099		3099	3099		v _{CH(99)}
v ₈₉	A"	3112	0,302	3,389	3112	2,964	3,275		3111		3109	3110		v _{CH(99)}
v ₉₀	A'	3117	2,798	217,3	3117	16,39	215,8		3116		3114	3115		v _{CH(99)}
		14,70			14,82				14,13		12,54	12,39		

v: Gerilme, δ: Açık Bükülme, Γ: Burulma, vs: Çok şiddetli, s: Şiddetli, m: Orta, w: Zayıf, vw: Çok zayıf, ^a Ölçekleme Faktörü: 0,9085, ^b Ölçekleme Faktörü: 0,8985, ^c Ölçekleme Faktörü: 0,9668, ^d Ölçekleme Faktörü: 0,9603, ^e Ölçekleme Faktörü: 0,9961, ^f Ölçekleme Faktörü: 0,9919

^g Toplam enerji dağılımı B3LYP/6-311 G(d,p) hesaplama metodu için yapılmıştır.

IR: IR şiddeti (KM/Mole)

RA: Raman saçılma aktivitesi (A**4/AMU)

EK 5 4-Acetylpiridin molekülünün çinko halojenür komplekslerinin hesaplanan ve gözlenen titreşim modlarının karşılaştırması

		Zn(4-Ap) ₂ Cl ₂				Zn(4-Ap) ₂ Br ₂				Zn(4-Ap) ₂ I ₂					
		LANL2DZ		SDD		LANL2DZ		SDD		LANL2DZ		SDD			
Frek	IR	RA	Frek	IR	RA	Frek	IR	RA	Frek	IR	RA	IR M	RA M	IR	TED (%)
V ₁	11	0,352	3,916	11	11	11	11	7	2						$\Gamma_{\text{CNMx}}(45)+\Gamma_{\text{CNcN}}(31)$
V ₂	15	1,338	4,231	12	16	12	12	11	13						$\delta_{\text{NMx}}(38)+\Gamma_{\text{CNMx}}(19)+\Gamma_{\text{CCNM}}(19)$
V ₃	22	2,891	7,407	21	23	22	22	18	20						$\Gamma_{\text{CNcM}}(58)+\Gamma_{\text{CNMx}}(10)$
V ₄	47	5,522	0,588	47	43	44	44	38	39						$\Gamma_{\text{CCNM}}(34)+\Gamma_{\text{HCNM}}(16)$
V ₅	54	4,137	1,296	54	48	48	48	40	41						$\Gamma_{\text{CCCC}}(41)+\Gamma_{\text{OCCC}}(26)+\delta_{\text{CNM}}(14)(\text{Ap})$
V ₆	58	3,339	0,579	56	48	49	49	42	45						$\Gamma_{\text{CCCC}}(46)+\Gamma_{\text{OCCC}}(42)(\text{Ap})$
V ₇	66	0,650	0,552	66	59	58	58	49	53						$\Gamma_{\text{CNMx}}(63)+\delta_{\text{CNM}}(15)+\Gamma_{\text{CCCC}}(20)(\text{Ap})$
V ₈	68	0,609	0,899	68	60	62	62	56	56						$\delta_{\text{XMN}}(42)+\delta_{\text{CNM}}(38)$
V ₉	71	8,939	0,791	76	63	66	66	59	61						$\delta_{\text{NMN}}(27)+\Gamma_{\text{CCCC}}(14)(\text{Ap})$
V ₁₀	95	12,83	0,768	99	81	84	84	77	81						$\Gamma_{\text{CNMx}}(45)+\delta_{\text{XMX}}(29)$
V ₁₁	105	27,54	0,091	107	85	89	89	79	83	94					$\delta_{\text{XMN}}(39)+\Gamma_{\text{CNMx}}(38)$
V ₁₂	116	0,538	0,418	119	109	112	112	105	109						$\delta_{\text{CNM}}(34)+\delta_{\text{XMN}}(31)+\delta_{\text{OCC}}(17)(\text{Ap})$
V ₁₃	143	1,227	0,933	145	128	133	133	117	122						$\nu_{\text{MN}}(19)+\delta_{\text{OCC}}(19)+\delta_{\text{CNM}}(12)$
V ₁₄	150	0,044	0,594	148	141	140	140	117	123						$\nu_{\text{MN}}(49)$
V ₁₅	150	0,313	0,037	151	157	156	156	157	153						$\Gamma_{\text{HCCO}}(45)+\Gamma_{\text{CCCH}}(45)$
V ₁₆	154	5,655	0,940	152	158	156	156	157	155						$\Gamma_{\text{HCCO}}(45)+\Gamma_{\text{CCCH}}(44)$
V ₁₇	176	11,46	0,021	170	171	165	165	164	158		161	158	160		$\Gamma_{\text{CCCC}}(21)+\Gamma_{\text{CNcC}}(15)+\Gamma_{\text{CCNM}}(10)$
V ₁₈	199	36,23	0,214	198	179	191	191	165	167		209				$\nu_{\text{MN}}(64)$
V ₁₉	208	8,142	5,295	210	197	198	198	195	196						$\delta_{\text{NMx}}(12)+\Gamma_{\text{CCCH}}(22)(\text{Ap})+\Gamma_{\text{CCNM}}(15)$
V ₂₀	229	6,988	0,276	230	211	212	212	201	207						$\delta_{\text{CCC}}(57)+\delta_{\text{CCO}}(11)(\text{Ap})+\delta_{\text{CNM}}(24)$
V ₂₁	237	4,246	0,109	240	223	228	228	211	213						$\delta_{\text{CCC}}(47)+\delta_{\text{CCO}}(10)(\text{Ap})+\delta_{\text{CNM}}(30)$
V ₂₂	261	25,54	5,953	276	228	229	229	226	228						$\nu_{\text{MX}}(100)$
V ₂₃	326	48,71	0,973	341	261	268	268	243	248		305				$\nu_{\text{MX}}(99)$

EK 5 (Devam) 4-Acetylpiridin molekülünün çinko halojenür komplekslerinin hesaplanan ve gözlenen titreşim modlarının karşılaştırması

V ₂₄	365	4,235	4,972	364	364	363	362	361				$\delta_{ccc}(27)+\delta_{cco}(25)(Ap)$	$\nu_{cc}(19)(Py-Ap)$
V ₂₅	365	1,909	2,490	364	364	363	363	362	330			$\delta_{cco}(25)+\delta_{ccc}(26)(Ap)$	$\nu_{cc}(19)(Py-Ap)$
V ₂₆	392	0,133	0,359	391	390	390	389	389				$\Gamma_{CCCN}(43)$	
V ₂₇	393	0,390	0,354	393	392	393	391	392	381			$\Gamma_{CCCN}(42)$	
V ₂₈	438	5,062	0,987	438	439	438	438	438	429	417	422	$\Gamma_{CCCC}(23)+\Gamma_{OCCC}(10)(Ap)$	
V ₂₉	442	12,46	0,276	443	444	444	444	444				$\Gamma_{CCCC}(18)+\Gamma_{OCCC}(10)(Ap)$	
V ₃₀	457	0,116	1,799	457	457	456	456	456				$\delta_{ccc}(36)+\delta_{cco}(16)(Ap)$	$\nu_{cc}(10)(Py-Ap)$
V ₃₁	458	2,656	2,097	457	458	457	457	457	479	465	468	$\delta_{ccc}(36)+\delta_{cco}(16)(Ap)$	$\nu_{cc}(10)(Py-Ap)$
V ₃₂	571	65,11	3,186	571	571	571	570	570				$\delta_{ccc}(28)+\delta_{cco}(22)+\nu_{cc}(17)(Ap)$	
V ₃₃	572	29,13	1,877	572	572	571	571	571				$\delta_{cco}(28)+\delta_{ccc}(22)+\nu_{cc}(17)(Ap)$	
V ₃₄	598	14,44	0,713	598	22	598	598	598				$\Gamma_{OCCC}(12)+\Gamma_{CCHH}(11)(Ap)$	
V ₃₅	601	31,80	0,788	600	601	601	600	600	593	590	588	$\Gamma_{OCCC}(12)+\Gamma_{CCHH}(11)(Ap)$	
V ₃₆	653	0,553	12,18	653	653	654	653	654				$\delta_{CCN}(30)+\delta_{CCC}(28)$	
V ₃₇	655	1,264	4,460	655	655	655	655	655	664	666	665	$\delta_{CCN}(30)+\delta_{CCC}(28)$	
V ₃₈	732	13,43	6,618	730	732	730	732	730	738	736	738	$\nu_{cc}(32)+\nu_{cc}(15)(Ap)+\delta_{ENC}(16)$	
V ₃₉	732	7,293	26,48	731	732	731	732	731				$\nu_{cc}(32)+\nu_{cc}(15)(Ap)+\delta_{ENC}(16)$	
V ₄₀	742	0,015	1,373	741	742	740	741	740				$\Gamma_{CCNC}(17)+\Gamma_{CCCN}(17)+\Gamma_{CCCC}(16)$	
V ₄₁	744	1,045	0,296	743	744	742	743	742	751	753		$\Gamma_{CCNC}(18)+\Gamma_{CCCN}(18)+\Gamma_{CCCC}(16)$	
V ₄₂	849	38,94	0,233	849	848	848	846	847	835	836	815	$\Gamma_{HCCC}(38)+\Gamma_{HCCN}(13)$	
V ₄₃	852	79,11	0,406	852	851	852	849	850				$\Gamma_{HCCC}(44)+\Gamma_{HCCN}(14)$	
V ₄₄	898	1,927	0,013	897	896	896	894	895	883	880	879	$\Gamma_{HCCC}(50)+\Gamma_{HCCN}(19)+\Gamma_{HCCNM}(10)$	
V ₄₅	900	4,870	0,131	899	899	899	897	898				$\Gamma_{HCCC}(51)+\Gamma_{HCCN}(20)+\Gamma_{HCCNM}(10)$	
V ₄₆	944	16,96	0,509	944	945	944	944	944	951	962	964	$\nu_{cc}(33)+\delta_{CCH}(32)(Ap)$	
V ₄₇	944	9,860	3,130	944	945	944	945	944				$\nu_{cc}(33)+\delta_{CCH}(32)(Ap)$	
V ₄₈	991	41,21	16,64	991	990	990	988	987				$\nu_{CN}(27)+\nu_{CC}(15)$	
V ₄₉	993	14,90	60,25	992	991	991	989	989				$\nu_{CN}(28)+\nu_{CC}(16)$	

EK 5 (Devam) 4-Acetylpiridin molekülünün çinko halojenür komplekslerinin hesaplanan ve gözlenen titreşim modlarının karşılaştırması

V ₅₀	993	4,149	2,587	994	992	994	990	993	990	993	Γ _{HCH(37)}
V ₅₁	996	0,271	4,087	996	994	996	992	995	992	995	Γ _{HCH(41)+Γ_{HCHNM(10)}}
V ₅₂	1007	0,179	0,014	1008	1005	1008	1003	1007	1003	1007	Γ _{HCH(44)}
V ₅₃	1009	0,562	0,737	1010	1008	1011	1006	1010	1006	1010	Γ _{HCH(40)}
V ₅₄	1029	0,940	1,146	1029	1029	1030	1029	1029	1029	1029	δ _{CH(51)+Γ_{ocCH(15)(Ap)}}
V ₅₅	1029	0,587	3,853	1030	1030	1030	1029	1029	1029	1029	δ _{CH(50)+Γ_{ocCH(15)(Ap)}}
V ₅₆	1043	22,86	2,667	1043	1043	1043	1042	1042	1042	1064	v _{CN(23)+δ_{CH(23)+δ_{ccc(14)+δ_{CCN(15)}}}}
V ₅₇	1044	8,128	11,53	1044	1044	1044	1043	1043	1043	1043	v _{CC(24)+δ_{CH(23)+δ_{ccc(13)+δ_{CCN(14)}}}}
V ₅₈	1073	1,839	9,149	1072	1073	1073	1074	1073	1074	1073	v _{CC(20)+δ_{CH(15)(Ap)+v_{CC(10)(Ap)}}}
V ₅₉	1073	2,928	21,20	1073	1074	1073	1074	1073	1074	1073	v _{CC(20)+δ_{CH(15)(Ap)+v_{CC(10)(Ap)}}}
V ₆₀	1088	0,085	0,058	1088	1089	1089	1089	1089	1089	1089	δ _{CH(33)+v_{CC(29)}}
V ₆₁	1090	0,042	0,243	1090	1092	1092	1092	1092	1092	1115	δ _{CH(33)+v_{CC(29)}}
V ₆₂	1207	6,313	1,062	1207	1209	1208	1209	1209	1209	1209	δ _{CH(30)+δ_{NCH(23)+v_{CN(16)}}}
V ₆₃	1210	2,199	10,51	1210	1212	1211	1212	1211	1212	1216	δ _{CH(44)+δ_{NCH(22)+v_{CN(17)}}}
V ₆₄	1244	337,4	48,88	1244	1245	1244	1245	1244	1245	1244	v _{CC(49)(Ap)}
V ₆₅	1247	138,8	98,53	1246	1248	1247	1248	1247	1248	1247	v _{C-AP(32)+v_{CC(15)(Ap)}}
V ₆₆	1257	10,95	7,749	1254	1257	1254	1256	1253	1256	1253	v _{CC(41)+v_{CN(54)}}
V ₆₇	1258	10,53	5,392	1255	1260	1254	1257	1254	1257	1254	v _{CC(40)+v_{CN(53)}}
V ₆₈	1316	6,712	4,357	1315	1317	1317	1317	1317	1317	1317	δ _{NCH(8)+δ_{CH(68)}}
V ₆₉	1318	5,064	3,360	1317	1324	1318	1319	1319	1319	1324	δ _{CH(67)}
V ₇₀	1372	29,25	0,862	1371	1372	1372	1372	1372	1372	1322	δ _{HCH(45)+δ_{CH(40)(Ap)}}
V ₇₁	1372	66,56	5,740	1371	1366	1372	1372	1372	1372	1363	δ _{HCH(45)+δ_{CH(41)(Ap)}}
V ₇₂	1399	9,978	1,285	1399	1400	1399	1399	1399	1399	1363	δ _{NCH(35)+v_{CC(26)+δ_{CH(16)}}}
V ₇₃	1401	95,11	2,819	1400	1401	1400	1401	1400	1401	1400	δ _{NCH(35)+v_{CC(25)+δ_{CH(16)}}}
V ₇₄	1436	23,96	2,267	1436	1422	1436	1436	1436	1436	1410	δ _{HCH(55)+Γ_{HCHCC(10)+Γ_{HCHCC(10)(Ap)}}}
V ₇₅	1436	26,39	12,85	1436	1437	1436	1436	1436	1436	1436	δ _{HCH(56)+Γ_{HCHCC(10)+Γ_{HCHCC(10)(Ap)}}}

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ERDOĞDU, Yusuf
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 11.03.1979 Kırşehir
Medeni hali : Evli
Telefon : 0 (386) 252 80 50
Faks : 0 (386) 252 80 50
e-mail : yusuferdogdu@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Fizik Bölümü	2002
Lisans	Selçuk Üniversitesi/ Fizik Bölümü	2000
Lise	Cumhuriyet Lisesi	1996

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2002-2006	Gazi Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2006-...	Ahi Evran Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Yusuf Erdoğan, M. Tahir Güllüoğlu ve Şenay Yurdakul, Molecular Structure and Vibrational Spectra of 1,3-Bis(4-Piperidyl)Propane by Quantum Chemical Calculations, Journal of Molecular Structure, Baskıda.

2. Yusuf Erdoğan, M. Tahir Güllüoğlu ve Mustafa Kurt, Molecular Structure and Vibrational Spectra of 1,3-Bis(4-Pyridyl)Propane by Quantum Chemical Calculations, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Baskıda.

Hobiler

Bilgisayar teknolojileri, Futbol