

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ \* FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BROMO VE KLORO KUMARİN KARBOKSİLATLARIN  
GEOMETRİK VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK  
OLARAK İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS**

**Fizikçi Nergin GÜNAY**

**Anabilim Dalı: Fizik**

**Danışman: Yrd. Doç. Dr. Erdoğan Tarcan**

**KOCAELİ, 2009**

**BROMO VE KLORO KUMARİN KARBOKSİLATLARIN  
GEOMETRİK VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK  
OLARAK İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**Fizikçi Nergin GÜNAY**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 13 Mayıs 2009**

**Tezin Savunulduğu Tarih: 12 Haziran 2009**

**Tez Danışmanı**  
**Yrd.Doç.Dr.Erdoğan**  
**TARCAN**

(.....)  


**Üye**  
**Yrd.Doç.Dr.Seda**  
**SAĞDINÇ**

(.....)  


**Üye**  
**Yrd.Doç.Dr.Yusuf**  
**ATALAY**

(.....)  


**KOCAELİ, 2009**

## ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında bana her türlü desteği sağlayıp, yol gösteren sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Erdoğan TARCAN'a, yüksek lisans öğrenimim boyunca bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Yusuf ATALAY'a, çalışmalarım süresince yakın yardımlarını gördüğüm Sakarya Üniversitesi Arş. Gör. Davut AVCI'ya en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Bilimi çok küçük yaşlardan itibaren sevmemi sağlayan, bilim adına çalışmanın önemini bana hissettiren ve bu yola başlamamda çok büyük etkisi olan sevgili babam Metin GÜNAY'a, hayatımın başlangıcından bu güne kadar her türlü manevi desteği benden esirgemeyen, ilgisini ve yardımını hep yanımda hissettiğim sevgili annem Emine GÜNAY'a, kıymetli kardeşlerim Günnur'a ve Recepşan'a ve elbette ki; hayatım boyunca her zaman bana güven veren ablam Ayşegül'e sonsuz teşekkürler.

Bu tezi dünyada en çok sevdiğim ve değer verdiğim ailem'e ithaf ediyorum...

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ.....	vi
SİMGELER.....	vii
ÖZET.....	ix
İNGİLİZCE ÖZET.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KUMARİN.....	3
2.1. Kumarin İskelet Yapısına Ait Genel İsimler.....	3
2.2. Kumarinlerin Doğada Bulunuşları ve Kullanım Alanları.....	4
2.3. Kumarinlerin Biyolojik Aktiviteleri.....	5
2.4. Kumarin Hakkında Literatürde Yapılan Çalışmalar.....	6
3. NÜKLEER MAGNETİK REZONANS (NMR) SPEKTROSKOPİSİ.....	8
3.1. Spektroskopi Olarak Magnetik Rezonans.....	8
3.2. Nükleer Magnetik Rezonansın Temel İlkeleri.....	9
3.2.1. Boltzmann Dağılımı.....	13
3.2.2. Kimyasal Kayma.....	14
3.2.3. Spin-Spin Çiftlenimi.....	16
4. MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ.....	21
4.1. Infrared Spektroskopisi.....	21
4.1.1. Klasik kurama göre infrared soğurma ve infrared aktiflik.....	21
4.1.2. Kuantum mekanik teoriye göre infrared soğurma ve infrared aktiflik.....	22
4.2. İki Atomlu Moleküllerin Titreşim Enerji Seviyeleri.....	25
4.2.1. Harmonik titreşici modeli.....	25
4.2.2. Anharmonik titreşici modeli.....	27
4.3. Çok Atomlu Moleküllerin Yapabileceği Temel Titreşim Hareketleri.....	29
4.3.1. Gerilme (stretching) titreşimleri.....	29
4.3.1.1. Simetrik gerilme.....	30
4.3.1.2. Asimetrik (anti-simetrik) gerilme.....	30
4.3.2. Açık bükülme (bending) titreşimleri.....	30
4.3.2.1. Makaslama (scissoring).....	30
4.3.2.2. Sallanma (rocking).....	30
4.3.2.3. Dalgalanma (wagging).....	31
4.3.2.4. Kıvrırma (twisting).....	31
4.3.3. Burulma (torsion).....	31
4.3.4. Düzlem dışı açı bükülmesi (out of plane bending).....	31
4.4. Grup Frekansları.....	33
4.4.1. Grup frekanslarına etkiyen faktörler.....	34
4.4.1.1. Molekül içi etkiler.....	34
4.4.1.2. Molekül dışı etkiler.....	35

5. MATERYAL VE HESAPLAMA METODLARI.....	37
5.1. Kuantum Mekaniğinde Kuramsal Hesaplamalar.....	37
5.1.1. Schrödinger denklemi.....	37
5.1.2. Born-Oppenheimer yaklaşıklığı.....	39
5.2. Moleküler Spektroskopide Kuramsal Hesaplamalar.....	40
5.2.1. Ab-initio moleküler orbital yöntemleri.....	40
5.2.2. Hartree Fock öz uyumlu alan teorisi (HF-SCF).....	41
5.2.3. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory, DFT).....	46
5.2.4. B3LYP karma yoğunluk fonksiyoneli teorisi.....	50
5.2.5. Yarı-deneysel (semi-emprical) moleküler yöntemler.....	51
5.2.6. LCAO/MO metodu.....	52
5.3. Temel Setlerin Seçimi ve Adlandırılması.....	55
5.4. Geometrik Optimizasyon ve PES.....	57
5.5. NMR Spektroskopide Kuramsal Hesaplamalar.....	60
5.5.1. GIAO yöntemi.....	65
5.5.2. CSGT ve IGAIM yöntemleri.....	66
5.6. Gaussian 03W Programı.....	68
5.7. GaussView 3.0 Programı.....	69
6. BROMO VE KLORO KUMARİN KARBOKSİLATLARIN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ...	70
6.1. Etil 6-kloro ve 6-bromo-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat Moleküllerinin En Uygun Geometrilere.....	70
6.2. Etil 6-kloro ve 6-bromo-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat Moleküllerinin Yapısal Parametreleri.....	72
6.3. Etil 6-kloro ve 6-bromo-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat Moleküllerinin Infrared Spektrumları.....	73
6.4. Etil 6-kloro ve 6-bromo-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat Moleküllerinin Frekanslarının İşaretlenmesi.....	75
6.5. Etil 6-kloro ve 6-bromo-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat Moleküllerinin Kimyasal Kayma Değerleri.....	80
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	85
KAYNAKLAR.....	87
KİŞİSEL YAYINLAR.....	97
ÖZGEÇMİŞ.....	98

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1:	$\alpha$ -piron, $\gamma$ -piron ve Kumarin (2H-1-benzopiran-2-one) bileşiklerinin yapısı.....	3
Şekil 3.1:	a) Magnetik alan olmayan durumdaki numunenin rastgele spin yönelimleri, b) Net çekirdek spinine sahip numunenin dış magnetik alandaki davranışı.....	9
Şekil 3.2:	Bir atomun enerji kuantumu salması ya da soğurması.....	11
Şekil 3.3:	Hidrojen çekirdeğinin (protonun) magnetik alandaki enerji seviyeleri..	12
Şekil 3.4:	Uygulanan $B_0$ magnetik alan sonucu elektronlar bu alana zıt yönde bir $B'$ alan oluşturur.....	14
Şekil 3.5:	1/2 spinli bir çekirdeğin yalıtılmış ve yalıtılmamış durumlardaki enerji seviyeleri.....	15
Şekil 3.6:	Spin-spin çiftleniminin bağ yapan elektronlar üzerinden şematik gösterimi. AX molekülü anti-paralel (üstte) ve paralel (altta) çekirdek spin durumunda. Kalın oklar çekirdek, ince oklar elektron spin yönelimlerini temsil etmektedir.....	17
Şekil 3.7:	$^1\text{H}-^{13}\text{C}$ skaler çiftleniminin $\text{H}^{13}\text{CO}_2^-$ 'nin enerji seviyeleri üzerindeki etkisi. Proton ve karbon NMR spektrumlarında iki çizgi vardır. İkili yarılmaları $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ spin çiftlenim bilgisini verir.....	18
Şekil 4.1:	İki atomlu bir molekülün şekli.....	25
Şekil 4.2:	Harmonik titreşen iki atomlu bir molekülün enerji seviyeleri.....	27
Şekil 4.3:	Anharmonik titreşen iki atomlu molekülün enerji seviyeleri.....	29
Şekil 4.4:	Molekül titreşim türleri. (a) Simetrik gerilme, (b) Asimetrik gerilme, (c) Açık bükülmesi, (d) Makaslama, (e) Sallanma, (f) Dalgalanma, (g) Kıvrırma, (h) Burulma, (i) Düzlem dışı açı bükülmesi.....	32
Şekil 5.1:	Temel setlerin adlandırılması.....	57
Şekil 5.2:	a) Potansiyel enerji yüzeyi b) Potansiyel enerji yüzeyindeki eyer noktası.....	58
Şekil 5.3:	İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı.....	58
Şekil 6.1:	Etil 6-kloro-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat (I) ve etil 6-bromo-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat (II) moleküllerinin şematik gösterimleri [68].....	70
Şekil 6.2:	Etil 6-kloro ve 6-bromo-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat moleküllerinin (a) ve (c) deneysel [68], (b) ve (d) kuramsal (HF/6-31+G(d,p) modeli ile elde edilen) moleküler yapıları.....	71
Şekil 6.3:	Etil 6-kloro-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat molekülünün (a) deneysel [68], (b) teorik IR spektrumu.....	74
Şekil 6.4:	Etil 6-bromo-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat molekülünün (a) deneysel [68], (b) teorik IR spektrumu.....	75

Şekil 6.5:	Etil 6-kloro-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat molekülünün (I) deneysel ve teorik (a) $^1\text{H}$ ve (b) $^{13}\text{C}$ kimyasal kaymalarının karşılaştırma grafikleri.....	83
Şekil 6.6:	Etil 6-bromo-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat (II) molekülünün deneysel ve teorik (a) $^1\text{H}$ ve (b) $^{13}\text{C}$ kimyasal kaymalarının karşılaştırma grafikleri.....	84

## TABLolar DİZİNİ

Tablo 4.1:	Infrared spektral bölge.....	24
Tablo 4.2:	Bazı grup frekansları.....	34
Tablo 6.1:	Etil 6-kloro (I) ve 6-bromo-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat (II) moleküllerinin temel halde optimumlaştırılmış deneysel ve teorik geometrik parametreleri.....	73
Tablo 6.2:	Etil 6-kloro (I) ve 6-bromo-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat (II) için deneysel ve teorik titreşim frekanslarının karşılaştırılması.....	77
Tablo 6.3:	Etil 6-kloro-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat (I) ve etil 6-bromo-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat (II) moleküllerinin deneysel ve teorik <sup>13</sup> C ve <sup>1</sup> H izotropik kimyasal kaymaları (TMS'ye göre, tüm değerler ppm olarak verilmiştir).....	82



## SİMGELER

$\bar{A}$	: vektör potansiyeli
$\bar{B}_0$	: dış magnetik alan vektörü
$c_{\mu i}$	: moleküler orbital açılım katsayı
$D_e$	: spektroskopik ayrışma enerjisi
$D_0$	: ayrışma (dissociation) enerjisi
$\Delta E$	: enerji farkı
$\delta$	: bağıl kimyasal kayma, açı bükülme titreşimi
$\delta_s$	: makaslama (scissoring)
$E$	: enerji
$E^J$	: elektron-elektron itme enerjisi
$E^T$	: elektronların hareketinden doğan kinetik enerji terimi
$E^V$	: çekirdek-elektron arasındaki çekimi ifade eden potansiyel enerji terimi
$E^{XC}$	: değişim korelasyon enerjisi
$e$	: elektron yükü ( $1e=1.6.10^{-19}C$ )
$\gamma$	: düzlem dışı açı bükülmesi (out of plane bending)
Hartree	: Hartree birimi (27.192 eV)
$\hat{H}$	: Hamiltoniyen operatörü
$h$	: Planck sabiti
$\hbar$	: $h$ Planck sabitinin $2\pi$ 'ye bölümü
$J$	: çiftlenim sabiti
$k$	: Boltzmann sabiti ( $1.38.10^{-23} J.K^{-1}$ )
$\zeta$	: relative spin polarizasyonu
$\chi_e$	: anharmoniklik sabiti
$l$	: spin kuantum sayısı
$\bar{l}$	: açısal momentum vektörü
$\lambda$	: dalgaboyu
$m$	: magnetik kuantum sayısı
$\mu$	: etkin kütle
$\bar{\mu}$	: magnetik moment vektörü
$\nu$	: frekans, gerilme titreşimi
$\bar{\nu}$	: dalga sayısı
$\Omega$	: Larmor frekansı
$\bar{p}$	: momentum operatörü
$\psi$	: dalga fonksiyonu
$R_c$	: denge noktası

$r_s$	: yoğunluk parametresi
$\vec{R}_0$	: ayar orijini (Gauge origin)
$\rho$	: elektron yoğunluğu
$\rho_r$	: sallanma (rocking)
$\sigma$	: perdeleme sabiti
$\tau$	: burulma (torsion)
$T$	: sıcaklık
$t$	: kıvrırma (twisting)
$V$	: potansiyel enerji

### Kısaltmalar

AO	: Atomik Orbitaler
B3LYP	: Lee-Yang-Parr korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma Metodu
CC	: Çiftlenmiş Öbek (Coupled cluster)
CI	: Konfigürasyon Etkileşimi (Configuration interaction)
CSGT	: Ayar dönüşümlerinin sürekli seti (Continuous Set of Gauge Transformations)
DFT	: Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory)
GIAO	: Ayar içeren atomik orbital (Gauge Including Atomic Orbital)
GTO	: Gaussian Tipi Atomik Orbital (Gaussian-type orbitals)
HF	: Hartree-Fock
HF-SCF	: Hartree-Fock öz uyumlu alan teorisi (Hartree-Fock Self Consistent Field)
IGAİM	: Moleküldeki atomlar için tek tek ayarlar (Individual Gauges for Atoms in Molecules)
KBr	: Potasyum Bromür
LCAO	: Atomik Orbitalerin Lineer Kombinasyonu (Linear Combination of Atomic Orbitals)
MO	: Moleküler Orbitaler
MP2	: 2. derece Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi
MP4	: 4. derece Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans (Nuclear Magnetic Resonance)
PES	: Potansiyel Enerji Yüzeyi
ppm	: milyonda bir kısım (parts per million)
QCISD(T)	: 2. derece Konfigürasyon Etkileşmesi (tekli, ikili, üçlü)
STO	: Slater Tipi Atomik Orbital
TMS	: Tetrametilsilan (Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> )

# BROMO VE KLORO KUMARİN KARBOKSİLATLARIN GEOMETRİK VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

Nergin GÜNAY

**Anahtar Kelimeler:** Etil 6-kloro-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat, Etil 6-bromo-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat, DFT, HF,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR, Yapı Analizi, Titreşim İşaretleme, IR spektrumu.

**Özet:** Gaussian 03W ve GaussView 3.0 paket programlarıyla Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT/B3LYP) ve *ab-initio* yöntemler içerisinde Hartree-Fock (HF) metodu fonksiyonelleri kullanılarak 6-31+G(d,p) teori düzeyinde etil 6-kloro-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat ve etil 6-bromo-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat moleküllerinin en kararlı oldukları durumda geometrik optimizasyonu yapılarak yapısal parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları ve düzlem açıları), infrared titreşim frekans değerleri ve kimyasal kayma değerleri teorik olarak hesaplandı. Bunun için öncelikle bu iki molekülün ayrı ayrı üç boyuttaki yaklaşık geometrisi GaussView 3.0 programında çizildi. Bu çizimler Gaussian 03W paket programında giriş verileri olarak kullanıldı. Teorik olarak hesaplanan frekanslar deneysel frekanslarla karşılaştırılarak korelasyon grafikleri çizildi ve hesaplama metodları arasında karşılaştırmalar yapıp hangi metodun deneysel verilere en yakın sonucu verdiği tespit edildi. Bu örneklerin titreşim spektrumları incelenip titreşim modlarının  $^{13}\text{C}$  ve  $^1\text{H}$  kaymaları tespit edilerek yapı çözümlemesi yapılmaya çalışıldı.

# THEORETICAL INVESTIGATION OF GEOMETRIC AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF BROMO AND CHLORO COUMARIN CARBOXYLATE MOLECULES

Nergin GÜNAY

**Keywords:** Ethyl 6-chloro-2-oxo-2H-chromene-3-carboxylate, Ethyl 6-bromo-2-oxo-2H-chromene-3-carboxylate, DFT, HF,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR, Structure Elucidation, Vibrational Assignment, IR Spectrum.

**Abstract:** The geometric parameters (bond lengths, bond angles and torsion angles), vibrational frequencies assignments and chemical shift values of the ethyl 6-chloro-2-oxo-2H-chromene-3-carboxylate and ethyl 6-bromo-2-oxo-2H-chromene-3-carboxylate molecules have been theoretically calculated with the performed geometric optimizations by using the Density Functional Theory (DFT/B3LYP) and *ab-initio* Hartree-Fock (HF) functional methods with 6-31+G(d,p) as the basis set in the most stable condition with Gaussian 03W and GaussView 3.0 packaged softwares. For this reason, approximate geometry of the two molecules have been designed and drawn separately in three dimension, using GaussView 3.0 programme. These geometries were carried out using Gaussian 03W package software. The correlation graphs were drawn by comparing the theoretically calculated vibrational frequencies with the experimental ones and it has been found that the calculation method gives the closer results to the experimental data. The vibrational spectrum of these molecules were investigated and  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  shifts of vibrational modes were indicated for the structure analysis.

## 1. GİRİŞ

Maddelerin özellikleri onları oluşturan moleküllerin özelliklerine, moleküllerin özellikleri (fiziksel ve kimyasal) de yapılarında buldukları atomlar ve atomları bir arada tutan kimyasal bağlara dayanmaktadır. Bir molekülün yapı ve özellikleri belirlenerek onun kimyasal reaksiyon yeteneği ve oluşturduğu maddenin özellikleri hakkında bilgi elde edilir. Bu nedenle moleküllerin yapısının belirlenmesi ve yapı ile özellik arasındaki ilişkilerin araştırılması önemlidir.

Kuantum teorisinin geliştirilmesiyle, kuantum mekanik kanunları atom ve moleküllere uygulanmaya başlanmıştır. Prensip olarak, kuantum teorisi ile bir molekülün bütün kimyasal özellikleri hesaplanabilir. Aslında bir bileşiğin yapısı ve kimyası deneysel yöntemlerle belirlenebilir; ancak hesaplama yolu ile öngörünün yapılabilmesi çok yararlıdır ve pek çok uygulama alanı bulmuştur. Örneğin, farmakolojide yeni ilaçların geliştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır: bilgisayar kullanarak sentezden önce ilaçların yapıları hakkında ön bilgi elde edilir, ilaçta istenen özellikler belirlenir ve bu özelliklere uygun sentezler gerçekleştirilir. Ancak unutulmamalıdır ki; hesaplama yaklaşımlarının başarısı, deneysel verilerle karşılaştırıldığında sonuçların uyumlu olmasıdır [1].

Deneysel ve teorik yöntemler arasında fark vardır: moleküler mekanik ve kuantum kimyasal yöntemlerle hem gerçek hem de hipotetik sistemler incelenebilirken, deneysel sistemlerde ise sadece gerçek olan sistemler incelenebilir. Bir tetrahedran molekülünün yapısı bütan molekülü gibi çok kolay hesaplanabilir; ancak tetrahedran molekülü saf şekilde elde edilemediği için, deneysel olarak incelenemez. Buna rağmen, kuantum kimyasal hesaplamalarla tetrahedran molekülünün özellikleri hakkında çok iyi bilgiler elde edilebilir [2].

Bazı durumlarda teorik sonuçlar deneysel sonuçlardan daha iyi olabilir. Örneğin, polisiklik halkanın oluşum entalpisini deneysel yöntemle bulmak çok pahalı ve komplike bir prosedürdür. Buna rağmen, polisiklik halkanın oluşum entalpisini teorik olarak hesaplamak sadece birkaç saniyeyi alır [2].

Bilgisayar teknolojisinin gelişmesi sayesinde, son yıllarda kuantum kimyasal yöntemlerle yapılan çalışmalar çok ucuzlamıştır. Bugünkü kuantum kimyasal hesaplamalar, genellikle bilinen moleküllerin elektronik ve moleküler yapısını hesaplamaya yönlendirilmiştir. Bu durumda teorik metodların enformasyon gücü çok yüksek olmaktadır [2]. Molekül modelleme programları sayesinde moleküller bilgisayar ekranında döndürülerek değişik açılardan görülebilir, geometrileri ve izomerik yapıları belirlenebilir, enerjileri tayin edilebilir, IR, UV, NMR spektrumları çizilebilir, MO diyagramları elde edilebilir.

Bu çalışmada, Gaussian 03W [3] ve GaussView [4] paket programlarının HF ve DFT/B3LYP fonksiyonellerinin 6-31+G(d,p) temel seti ile etil 6-kloro-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat ( $C_{12}H_9ClO_4$ ) ve etil 6-bromo-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat ( $C_{12}H_9BrO_4$ ) moleküllerinin geometrik optimizasyonu yapılarak, yapısal parametreleri, infrared titreşim frekans değerleri ve NMR kimyasal kaymaları teorik olarak elde edildi. Elde edilen teorik değerler, deneysel verilerle karşılaştırıldı.

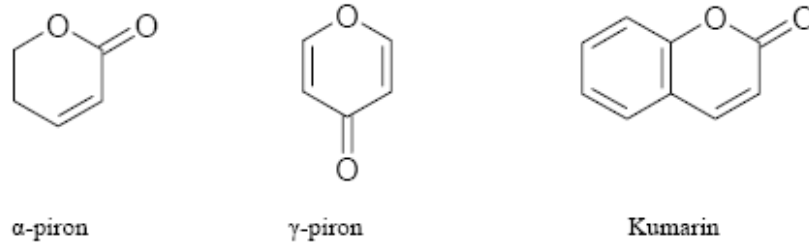
## 2. KUMARİN

Bir  $\alpha$ -piron halkasının benzen halkası ile kondanse olması sonucu benzopiranlar olarak bilinen bir heterosiklik bileşik sınıfı oluşur, bu heterosiklik yapıya kumarin adı verilir [5]. Kapalı formülü  $C_9H_6O_2$ 'dir. Moleküler ağırlığı 146.14 g/mol, erime noktası 69-71 °C ve kaynama noktası 301 °C'dir.

### 2.1. Kumarin İskelet Yapısına Ait Genel İsimler

Benzo- $\alpha$ -piron grubunun ana bileşiği olan kumarin ilk defa 1820'de VOGEL tarafından tonka baklası (*semen tonka*) adı verilen ve Fabaceae familyasından *Dipteryx odorato* (Coumarouna odorato) isimli ağacın hoş kokulu tohumlarından izole edilmiştir. Elde edilen bileşiğe ilk defa bu bitkiden izole edildiğinden kumarin adı verilmiştir [6].

IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry) kumarin birimini 2H-1-benzopyran-2-one olarak adlandırmıştır.



Şekil 2.1:  $\alpha$ -piron,  $\gamma$ -piron ve Kumarin (2H-1-benzopyran-2-one) bileşiklerinin yapısı [5].

Kumarin ailesinin üyeleri, mikroorganizmalar ve bitkilerin yüzlerce çeşidinden izole edilmiştir, bundan dolayı bileşiklerin adlandırılmasından kaynaklanan problemlerde artış gözlenmiştir. Bugün, doğal olarak bulunan 900 kadar kumarin türevi bileşik, 100 familyaya ait yaklaşık 650 cins bitkiden elde edilmiştir [6].

Kumarinlerin birçoğu bitkinin yetiştiği yere göre, konuşma diline özgü ya da Latince'den türetilmiş isimlerle adlandırılmışlardır. Örneğin; 7-hidroksikumarin'in bilinen ismi umbelliferon'dur, çünkü *Umbelliferae* bitkisinden sentezlenmiştir [7]. Çalışmamızda "kumarin" adı kullanılmıştır.

## 2.2. Kumarinlerin Doğada Bulunuşları ve Kullanım Alanları

Kumarin ve kumarin türevleri, bitkiler aleminde özellikle çimen, lavanta, yonca, çilek, kayısı, kiraz, tarçın, domates ve tonka bezelyesi gibi birçok bitki dokularında serbest veya bazı karbonhidratlara bağlı olarak bulunan ve çeşitli biyolojik aktiviteleri nedeni ile son yıllarda önem kazanmış doğal ürünlerdir. Bu bileşiklerin büyük bir bölümü laboratuarda sentezlenebilmektedir [5].

Mono-süstitüe kumarinlerden, 4-hidroksikumarinlere bitki yapraklarında sık olarak rastlanmaktadır [7].

Kumarinler hoş kokulu olmaları nedeniyle parfüm sanayinde koku verici olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda hoş kokularından dolayı hoş gitmeyen kokuları maskeleyen amacıyla da haricen kullanılmaktadır [8]. Gıda sanayinde hoş kokusu nedeniyle bir dönem kullanılmış olsa da hayvanlar üzerinde yapılan araştırmalarda toksik özelliği bulunduğu için dolaylı bu alanda kullanılmasından vazgeçilmiştir [8-11]. Kumarinler sigara imalinde tütüne karıştırılarak kokulu tütünlerin, bilhassa pipo tütünlerinin hazırlanmasında kullanılmaktadırlar. Bunların dışında bazı insektisitlere koku verici olarak da ilave edilmektedirler.

Ayrıca kumarinler kozmetikte, eczacılıkta, sabunlarda, diş macununda, tatlandırıcılarda, boyar madde ve bitki öldürücü (herbisit) üretiminde ara ürün olarak, optik parlatma ajanları, floresans dağıtıcı ve lazer boyalarında kullanılmaktadırlar [12-26]. Kolay sentezlenebilme, yüksek stabilite ve etkin ışık emisyon özellikleri nedeniyle boya özelliği gösterirler [27-32].



### 2.3. Kumarinlerin Biyolojik Aktiviteleri

Kumarin molekülünün çeşitli fizyolojik etkileri olduğundan (pıhtılaşma önleyici, antiosteopor aktiviteleri, antibakteriel, antihelminitik, anti-tümör, ritim bozukluğu, zayıf toksin, vb) biyoloji ve tıpta önemli yer tutarlar [33-38]. Doğal ürünler olan eskuletin, fraksetin, dafnetin ve onlarla ilgili diğer kumarin türevleri anti oksidan aktiviteler kadar iyi bir iltihap baskılayıcı olarak tanınırlar [39, 40].

Kumarin ve benzeri bileşikler, biyolojik yönden aktif maddeler olup, bazıları özellikle tıpta ilaç yapımında [41], yanıkların tedavisi, brucellosis, romatizmal hastalıklar ve kanser gibi birçok hastalığın tedavisinde kullanılmaktadır [42]. Polisiklikkumarinler kanserin ilaçla tedavisinde potansiyel ajanlar olarak önemli yer tutarlar [43].

Son zamanlarda yapılan açıklamalarda 4-hidroksikumarin türevlerinin antiviral aktiviteye sahip olduğu ve AIDS'e yol açan virüsün olgunlaşmasından sorumlu HIV-1 (Human Immunodeficiency Virus) proteazı önemli derecede inhibe ettiği bulunmuştur [7,25].

Kumarin kullanımının köpek ve farelerde hepatotoksit etkiye neden olduğu, karaciğer ve böbreklerde yüksek konsantrasyonlarda hızlıca yayıldığı tespit edilmiştir [24].

Furanokumarinler deriyle temasta bulunduğu deriyi ışığa karşı duyarlı hale getirmekte ve alerjik reaksiyonlara neden olmaktadır. Bergapten derinin bronzlaşmasını sağlayan güneş yağlarının bileşiminde kullanılmaktadır [12].

Kumarin türevlerinin bir kısmının Parkinson Sendromu'nun tedavisinde etkili olduğu kanıtlanmıştır [5].

## 2.4. Kumarin Hakkında Literatürde Yapılan Çalışmalar

Kumarinin kimyasal yapısı Strecker (1867) ve Fitting (1870) tarafından aydınlatılmıştır [6]. Kumarinin ilk kimyasal sentezi 1868 yılında Perkin Reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir [5].

1930 yılının başlarında Spath ve çalışma arkadaşları uzun süren çalışmalar sonucunda *Umbelliferae* ailesine ait bitkilerden elde ettikleri kumarin molekülünün geniş izolasyon çalışmalarını başarıyla yürüttüler [44-46]. Spath'ın bu çalışmalarından sonra 1960 yılına kadar kumarin çalışmaları üzerinde geçici bir durgunluk dönemi yaşandı. 1960 yılının sonuna doğru kumarinin verimli uygulama alanlarının farkına varıldı ve son yıllarda yeniden yoğun araştırma çalışmaları yapılmaya başlandı.

Farklı çözücülerdeki kumarin bileşiğinin kırmızı altı spektrumu Nyquist ve Settineri tarafından elde edilmiş [47] ve Hsieh ve çalışma arkadaşları bu bileşiklerin spektrumlarını DFT/B3LYP/6-31G\* temel setini kullanarak teorik olarak hesaplamışlardır [48].

Kumarinin, oksijen izotoplu etanol çözücüsündeki Raman spektrumu deneysel olarak Uesugi ve çalışma arkadaşları tarafından elde edilmiş ve bu türler için  $1750-280\text{ cm}^{-1}$  bölgesindeki düzlem içi titreşim spektrumları da *ab-initio* HF metodu kullanılarak hesaplanmıştır [49].

Kumarinin UV çalışmaları 2005 yılında J. Preat ve çalışma arkadaşları tarafından yapılmış, NMR spektrum çalışmaları ise, 1975 yılında, N. J. Cussans ve T. N. Huckerby tarafından yapılmış, 1976 yılında ise Ernst tarafından yorumlanmıştır [50-52].

Bir dizi kumarin molekülünün elektronik yapısı 1993'te McCarthy ve Blanchard tarafından AM1 (Austin Model) ile incelenmiştir [53].

Bir kaç yıl sonra, 21 kumarin türevinin (birbirlerinin yerine geçemeyen bileşik de dahil olmak üzere) elektronik yapısı ve diğer özellikleri UV fotoelektron spektrumları, UV-görünür spektroskopisi ve yarı deneysel MO teorik hesapları ile birlikte araştırılmıştır [54-55].

Kumarinin fotofiziksel özellikleri hem deneysel hem de teorik olarak geniş bir şekilde araştırılmıştır [56-60]. Kumarin fotokimyası şimdiye kadar birçok çalışmanın da konusunu oluşturmuştur. Çözücü içindeki kumarinin fotokimyasal dimerizasyonu 1960'lerden beri organik fotokimyada iyi bilinen bir reaksiyondur [61].

Yakın zamanlarda zincir reaksiyonunun iki-foton uyarılmış işlem olduğu ve bu işlemin foto-tersinir olduğu gösterilmiştir [62].

Kumarin bileşiklerinin birçok metal iyonu ile kompleksleşme çalışmaları yapılarak, fizikokimyasal davranışları incelenmiştir [63-67].

Bu çalışmada adı geçen moleküller Santos-Contreras ve çalışma arkadaşları tarafından 2007 yılında deneysel olarak incelenmiştir [68].

### **3. NÜKLEER MAGNETİK REZONANS (NMR) SPEKTROSKOPİSİ**

#### **3.1. Spektroskopi Olarak Magnetik Rezonans [69]**

Magnetik Rezonans, bir spektroskopi aracı olarak kullanıldığı zaman, rezonans çizgi genişliği, rezonans çizgi şiddeti, rezonans çizgi yarılmaları, rezonans çizgi kayması, rezonans çizgi şekli, durulma zamanları gibi fiziksel nicelikleri ölçer.

Spinlerin hem kendi aralarında ve hem de çevresi ile etkileşmeleri göz önünde tutularak ölçülen fiziksel nicelikler üstüne yapılan kuramsal yorumlar ve açıklamalar, spektroskopi ile uğraşanları, incelenen maddenin yapısını çözümlenmeye götürür. Bu nedenle, magnetik rezonans, değişik spektroskopik incelemelerin yapılabileceği yararlı bir araç olarak kabul edilmiş ve gelişimini bu amaç doğrultusunda sürdürmüştür.

Magnetik rezonansın ilk uygulamaları, çekirdek fiziği, katıhal fiziği ve kimyasal fizik alanlarında olmuştur. Daha sonraları, düşük sıcaklıklar fiziği, biyofizik ve jeofizikte önemli uygulama alanları bulmuştur.

Nükleer Magnetik Rezonans Bloch tarafından kuramsal olarak ileri sürüldüğü 1946 yılını izleyen yıllarda deneysel olarak uygulamaya geçmiş ve organik bileşiklerin yapısı ve dinamik hareketleri üstüne çok başarılı sonuçlar vermiştir. NMR spektroskopisinin, çok karmaşık bileşiklerin yapısal özelliklerini incelemeye gösterdiği bu başarısı onu, daha sonraki yıllarda, biyolojik sistemlerin incelenmesine yöneltmiştir.

Böylece başlangıçta, fizik ve kimya gibi temel bilimlerde spektroskopik inceleme kolaylığı sağlayan, magnetik rezonans, bugün tıpta klinik amaçlı kullanılan bir araç olmuştur. Gerçekte, magnetik rezonansın öteki spektroskopik yöntemlerde bulunmayan durulma süreçleri gibi bir kavrama sahip olması ona normal doku ile hastalıklı dokuyu birbirinden ayırt etme özelliği kazandırmaktadır. 1960'lı yıllarda bu amaçla yapılan

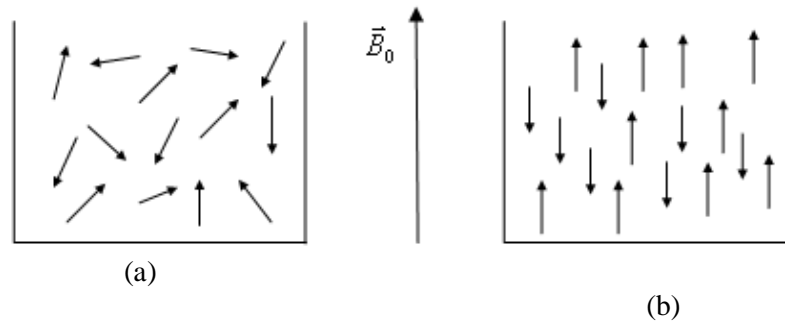
durulma zamanları ölçümleri, normal doku ile kanserli dokuları birbirinden ayırt etmede son derece başarılı sonuçlar vermiştir.

Magnetik rezonansın bir tomografi aracı olarak düşünülmesi 1970’li yıllara rastlamaktadır. Spin sistemi üzerine dış magnetik alana ek olarak uygulanan alan gradyanlarına göre spin yoğunluğunun uzaysal dağılımını resimleme işlemi NMR Görüntüleme yada NMR Tomografi Tekniği olarak bilinmektedir. Bugün bu teknik, kliniklerde tanı ve tedavi amacıyla uygulanan bir tekniktir.

### 3.2. Nükleer Magnetik Rezonansın Temel İlkeleri [69, 70]

Magnetik rezonans, magnetik momentleri ve açısal momentumu olan magnetik sistemlerde bulunan bir olaydır. Magnetik rezonansın fizikle kaynaşmasının nedenlerinden biri atomik düzeyde süreçler üzerine bilgi verme yeteneğidir. Çoğu çekirdek spine ( $I$ ) sahiptir ve bunun sonucu olarak da açısal momentuma ( $\vec{I}$ ) ve magnetik momente ( $\vec{\mu}$ ) sahip olur.

Magnetik çekirdek denilen ve belirtilen özellikleri olan (kendi etrafında dönen (spin hareketi yapan), elektrik yüküne sahip, kendi magnetik alanını yaratan (proton,  $^1\text{H}$  vb.)) bu çekirdeklere dışarıdan bir  $\vec{B}_0$  magnetik alanı uygulanarak spektroskopik çalışmalar yapılabilir. Magnetik bir çekirdek bir dış magnetik alana konulduğunda çubuk mıknatıs gibi davranarak alanla aynı yönlü ya da zıt yönlü olmak üzere iki yönelime sahip olur. Şekil 3.1’de belirtilen bu iki farklı duruma ait yönelimler farklı enerjidedir.



Şekil 3.1: a) Magnetik alan olmayan durumdaki numunenin rastgele spin yönelimleri, b) Net çekirdek spinine sahip numunenin dış magnetik alandaki davranışı.

Çekirdek spin kuantum sayısı  $I$  ile gösterilmek üzere çekirdeğin açısal momentumunun maksimum gözlenebilir bileşeni

$$I_z = m_I (\max) \hbar \quad (3.1)$$

şeklinde yazılabilir. Çekirdekler, spinlerine göre sınıflandırılabilir. Çekirdek spinleri  $I = 0$  olan, dolayısıyla açısal momentuma sahip olmayan çekirdeklere asla magnetik rezonans gözlenmez.  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{32}\text{S}$  izotopları buna örnek olarak verilebilir.

$I = 1/2$  spinine sahip olan çekirdekler için  $^1\text{H}$ ,  $^3\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ;  $I = 1$  spinine sahip olan çekirdekler için  $^2\text{H}$ ,  $^{14}\text{N}$ ;  $I > 1$  olan çekirdeklere de  $^{10}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{35}\text{C}$  örnek olarak verilebilir.

Magnetik moment açısal momentumla doğrusal orantılıdır ve aralarında

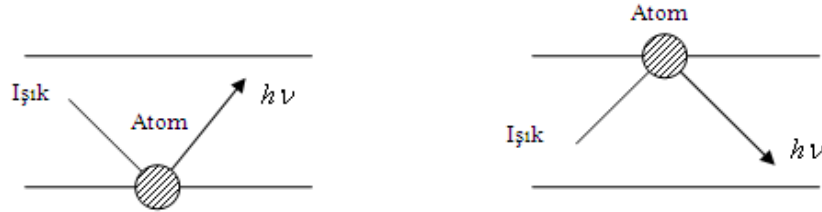
$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} \quad (3.2)$$

şeklinde bir ilişki vardır. Burada  $\gamma$  jromagnetik orandır ve farklı çekirdekler için farklı değerlere sahiptir (H için  $26753 \text{ s}^{-1} \cdot \text{gauss}^{-1}$ ). Spinleri sıfırdan farklı olan çekirdekler magnetik alana yerleştirildiğinde farklı enerji seviyelerine sahip olacak şekilde yönelirler. Örneğin proton, magnetik alan içinde iki izinli yönelime sahiptir. Bu enerji seviyeleri arasındaki  $\Delta E$  enerji farkı, bu farkı oluşturan  $\nu$  frekanslı ışınımın  $\Delta E = h\nu$  eşitliğini sağlamasıyla oluşur. Rezonans şartı olarak da bilinen bu eşitlik magnetik rezonans spektroskopisinin temelini oluşturur.

Rezonans kavramının kökeni klasik mekanikten gelmektedir. Basit bir örnekle şöyle açıklanabilir. İki basit sarkaç düşey olarak yan yana asıldıkları zaman birisinin hareketi öteki tarafından tekrarlanır. Yani, sarkaçlardan birisi durgun ve öteki hareketli ise hareketli tarafından durgun olana enerji aktarılır ve durgun olan da harekete koyulur. Sonra enerjisinin bir kesimini yeniden ilk sarkaca aktarır. Böylece, sönüm etkenlerinin olmadığı bir ortamda iki sarkaç arasında enerji akışı sürer gider. Sarkaçların doğal

frekansları birbirine eşit oldukları zaman, aralarındaki enerji alış-verişi en etkin duruma ulaşır. İşte sarkaçların doğal frekanslarının birbirine eşit olduğu bu duruma rezonans denir.

Kuantum mekaniğinde rezonansa örnek olarak, ışık ile maddenin etkileşmesi verilebilir. Bu durumda atom ile elektromagnetik alan birbiri ile kenetlenen iki periyodik sistem olarak düşünülür. Atomların doğal frekansları geçiş frekansları olarak bilinir ve gelen ışığın frekansı da ayarlanabilir. O halde elektromagnetik alanın frekansı, atomun doğal frekansına ayarlandığı zaman, bu kuantum mekaniksel sistem klasik mekanikteki sarkaç sistemi gibi davranır. Yani, ya elektromagnetik alandan atoma enerji aktarılır ya da başlangıçta uyarılmış durumda olan atomdan elektromagnetik alana enerji aktarılır. Bunlardan ilkinde enerji soğurulması ve ikincisine de enerji salınması denir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2: Bir atomun enerji kuantumu salması ya da soğurması.

Nükleer magnetik rezonans spektroskopisinde  $\nu$  rezonans frekansının değeri rf (radyo frekans) bölgesine karşılık gelmektedir.

Magnetik moment  $\vec{\mu}$ 'nin uygulanan  $\vec{B}_0$  magnetik alanla etkileşmesi yaygın olarak Zeeman etkileşmesi olarak adlandırılmaktadır. Kuantum teorisine göre bu Zeeman etkileşmesi hamiltoniyen ( $\hat{H}$ ) işlemcisi olarak karşımıza çıkmaktadır ve

$$\hat{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \quad (3.3)$$

şeklinde dir. Denklemde  $\mu$  yerine eşiti (3.1) ve (3.2) denklemleri kullanılarak yazılırsa,

$$\hat{H} = -\gamma \vec{B}_0 \cdot \vec{I} \quad (3.4)$$

elde edilir. Burada  $\vec{I}$ , kuantum mekaniksel bir işlemci olarak yorumlanmaktadır.  $\vec{I}$ 'nin büyüklüğü  $|\vec{I}| = \sqrt{I(I+1)}\hbar$  şeklindedir.

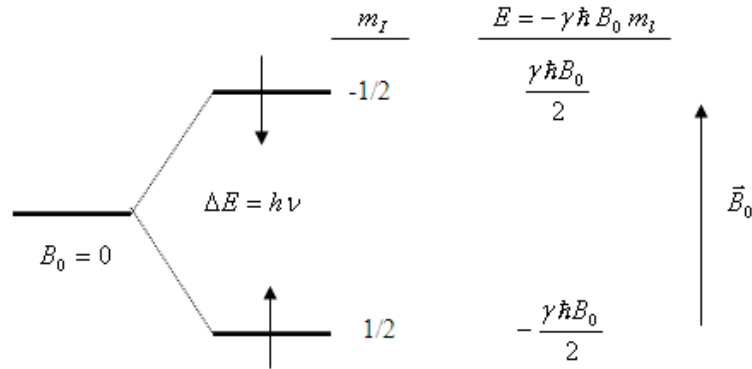
Uygulanan  $\vec{B}_0$  magnetik alanı  $z$  eksenindedir ve çekirdek spininin  $z$  bileşeni  $I_z = m_I \hbar$  şeklinde olduğundan

$$E = -\gamma \hbar B_0 m_I \quad (3.5)$$

Hamiltoniyene karşılık gelen enerjili özdeğeri bulunmuş olur. Bu bağıntı rezonans şartı olan ( $E = h\nu$ ) ile birleştirilirse  $\Delta E = h\nu = \hbar \gamma B$ 'dan

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (3.6)$$

elde edilir. Magnetik spin kuantum sayısı olan  $m_I$ ,  $-I$ ,  $-I+1$ ,  $\dots, I-1$ ,  $I$  değerlerini alıp toplam  $2I+1$  tanedir. O halde spin kuantum sayısı  $I$  olan çekirdek, magnetik alan içinde  $2I+1$  tane enerji seviyesine ayrılır. Örneğin Şekil 3.3'deki çekirdek spin kuantum sayısı  $1/2$  olan proton için iki enerji seviyesi vardır.



Şekil 3.3: Hidrojen çekirdeğinin (protonun) magnetik alandaki enerji seviyeleri.

NMR'da etkileşme hamiltoniyeni, sıvı ve katı maddeler için birçok terimden oluşur. Hareketli sıvılarda bu hamiltoniyen iki terimden ibarettir.



$$H = \Omega_I I_z + 2\pi J_{IS} \vec{I} \cdot \vec{S} \quad (3.7)$$

Burada birinci terim kimyasal kayma, ikinci terimde spin spin çiftlenim hamiltoniyenleridir. Zayıf çiftlenimli spin sistemleri için hamiltoniyen,

$$H = \Omega_I I_z + 2\pi J_{IS} I_z S_z \quad (3.8)$$

olarak ifade edilmektedir. Burada  $\Omega_I$ ,  $I$  spini için Larmor frekansdır.

### 3.2.1. Boltzmann Dağılımı [71]

Bir numune magnetik alan içine yerleştirildiğinde çekirdek nüfuslarının enerji seviyelerine göre dağılımı Boltzmann eşitliği ile öngörülmüştür. Basitlik açısından  $I = 1/2$  olan çekirdeği göz önüne alarak;  $m = +1/2$ 'ye karşılık gelen enerji seviyesi ( $\alpha$ ),  $m = -1/2$ 'ye karşılık gelen enerji seviyesi ise ( $\beta$ ) olarak kabul edilirse söz konusu sistem için Boltzmann eşitliği

$$\frac{n_\beta}{n_\alpha} = e^{-\Delta E/kT} \quad (3.9)$$

şeklinindedir. Burada  $n_\alpha$  ve  $n_\beta$   $\alpha$  ve  $\beta$  enerji seviyelerindeki çekirdek sayısı,  $T$  sıcaklık,  $k$  ise ( $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ) Boltzmann sabitidir. (3.1.), (3.2) ve (3.5) eşitlikleri kullanılarak (3.6) eşitliğinden

$$\frac{n_\beta}{n_\alpha} = e^{-\gamma \hbar B_0/kT} = e^{-2\mu B_0/kT} \quad (3.10)$$

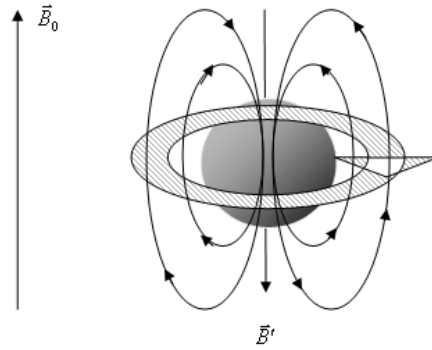
bulunur. NMR için en geniş magnetik alan aralıkları elverişli olsa bile enerji seviyeleri sadece milikaloriler mertebesinde ayrılmaktadır. Bu nedenle üstel ifade son derece düşük sıcaklıklar haricinde çok düşük değerler almaktadır. Böylece yüksek sıcaklık yaklaşıklığı olarak  $e^{-x} \approx 1 - x$  alınırsa Boltzmann dağılımı

$$\frac{n_{\alpha} - n_{\beta}}{n_{\alpha}} = \frac{2\mu B_0}{kT} \quad (3.11)$$

şeklinde olur. Son belirtilen durum için termal dengede alçak seviye enerjili çekirdeklerin sayısı sadece az bir miktar yukarı seviyedekilerden fazladır. Örneğin oda sıcaklığında 1.47'lik magnetik alandaki protonun  $\Delta E$  değeri  $0.021 \text{ J.mol}^{-1}$ 'dir ve alçak seviye enerjili çekirdek sayısının yukarı seviyedekilerin sayısını bir miktar aşması geçiş halini belirler.

### 3.2.2. Kimyasal Kayma [72]

Denklem (3.6)'ya göre yalıtılmış çekirdekler için rezonans frekansı  $\nu = \gamma B_0 / 2\pi$  şeklindedir; ancak çekirdekler yalıtılmayacağından rezonans frekansında bir kayma meydana gelecektir. Bu kayma NMR spektroskopisinde "kimyasal kayma" olarak isimlendirilir. Kimyasal kayma elektronlarca oluşturulan magnetik perdelemeye doğar. Bir sistem üzerine uygulanan  $\vec{B}_0$  dış magnetik alanı, küresel yapıdaki elektron dağılımında kutuplanma oluşturur. Bu da molekül içinde bir akım doğmasına ve Lenz kanunu gereği Şekil 3.4'deki gibi  $\vec{B}_0$ 'in doğrultusuna zıt küçük bir  $\vec{B}'$  magnetik alan oluşmasına neden olur.



Şekil 3.4: Uygulanan  $\vec{B}_0$  magnetik alan sonucu elektronlar bu alana zıt yönde bir  $\vec{B}'$  alan oluşturur.

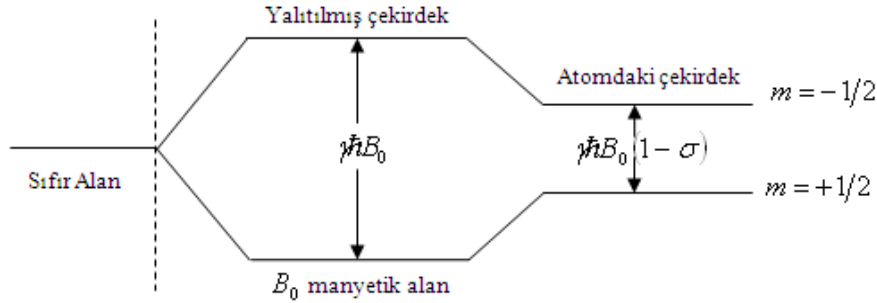
Böylece çekirdeğin göreceği magnetik alanın büyüklüğü  $\vec{B}_{çek} = \vec{B}_0 - \vec{B}'$  şeklinde olacaktır. Bu eşitlik;

$$\vec{B}_{çek} = \vec{B}_0 - \sigma \vec{B}_0 = \vec{B}_0 (1 - \sigma) \quad (3.12)$$

biçiminde verilebilir. Burada  $\sigma$ ,  $\vec{B}'$  ve  $\vec{B}_0$  arasındaki orantı sabitidir ve perdeleme sabiti olarak isimlendirilir. Bu sonuca göre (3.11) deki rezonans şartı;

$$\nu = \frac{\gamma B_0 (1 - \sigma)}{2\pi} \quad (3.13)$$

şeklinde yazılır. Bu sonuca göre Şekil 3.5'ten de anlaşılacağı gibi atomdaki çekirdeğin rezonans frekansı saf çekirdeğinkinden farklıdır.



Şekil 3.5: 1/2 spinli bir çekirdeğin yalıtılmış ve yalıtılmamış durumlardaki enerji seviyeleri.

$\sigma$  perdeleme sabiti kimyasal kaymanın elverişli olmayan bir ölçüsüdür. Bu yüzden kimyasal kaymayı ilgili çekirdek ( $\nu$ ) ile seçilecek bir referans çekirdek ( $\nu_{ref}$ ) arasındaki rezonans frekansının farkı olarak ifade etmek daha uygundur. Bu fark NMR cihazının alan şiddeti ile orantılı olarak değişecektir. Bu fark cihazın çalıştığı sabit frekansa bölünür ve  $10^6$  ile çarpılırsa tüm cihazlar için geçerli olan, değişmeyen, sabit kimyasal kayma bağıntısı elde edilir. Böylece kimyasal kayma  $\nu_{cihaz}$ , cihazın çalıştığı frekans olmak üzere

$$\delta = \frac{V - V_{ref}}{V_{cihaz}} \cdot 10^6 \quad (3.14)$$

olarak yazılmaktadır.

Bir magnetik alan diamagnetik ve paramagnetik akımlar olmak üzere molekülde iki çeşit elektrik akımına neden olabilir. Diamagnetik bir maddede bir dış alan tarafından meydana gelen mıknatıslanma bu alana zıt yönde oluşur. Paramagnetik maddede ise meydana gelen mıknatıslanma kendini oluşturan alan ile aynı yöndedir. Diamagnetik ve paramagnetik akımlar zıt doğrultuludurlar ve sırayla perdeleme yapar, perdelemenin kalkmasını sağlarlar. Bu sebepten perdeleme sabiti diamagnetik ve paramagnetik katkıların toplamı şeklinde

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p \quad (3.15)$$

verilebilir. Burada  $\sigma_d$  pozitif,  $\sigma_p$  negatiftir. Çekirdek perdelemesine şu terimlerden katkı gelir:  $\sigma =$  Yerel diamagnetik perdeleme + yerel paramagnetik perdeleme + uzak akımlardan kaynaklanan perdeleme + diğer perdeleme kaynakları

Buradaki ilk iki terim, çekirdeğe çok yakın elektronlardan kaynaklanır. Üçüncü terim diğer komşu çekirdeklerin etrafında dönen elektronlardan kaynaklanır. Son terim ise elektrik alan kaymaları, hidrojen bağı, çözültü kaymaları, çiftlenmemiş elektronlar gibi etkilerden kaynaklanır.

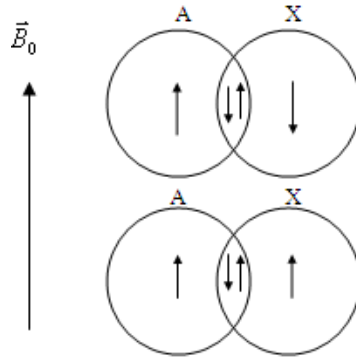
Kimyasal kayma yerel diamagnetik akımlardan gelen katkılar ve çekirdek etrafındaki elektron yoğunluğuna bağlıdır. Elektron yoğunluğu ne kadar yüksek katkılı olursa perdeleme de o kadar etkili olur.

### 3.2.3. Spin-Spin Çiftlenimi [73-75]

NMR spektroskopisinde kimyasal kaymanın yanı sıra incelenen moleküldeki magnetik çekirdekler arasındaki etkileşimlerden kaynaklanan etkilerde belirleyici rol

oynamaktadır. Uygulanan dış magnetik alan  $B_0$ 'dan bağımsız olan çekirdekler arasındaki bu magnetik etkileşimler, skaler çiftlenim,  $J$  çiftlenimi yada spin-spin çiftlenimi olarak bilinmektedir.

Herhangi iki çekirdek arasındaki etkileşim şiddeti çiftlenim sabiti  $J$  ile tanımlanır.  $J$  daima frekans birimlerinde verilir. Genelde spin çiftlenim bilgisi uzaydan değil elektronlarla kimyasal bağlar üzerinden aktarılır. Örnek olarak  $I = 1/2$  çekirdek spinine sahip A ve X gibi kimyasal bağ ile bağlı iki çekirdek göz önüne alınabilir. Şekil 3.6'daki gibi A çekirdeğinin spin durumunun dış magnetik alana paralel, X çekirdeğinin ise paralel veya anti-paralel durumda olduğu düşünölsün. A ve X arasındaki bağın elektron çifti göz önüne alındığında Pauli dışarlama ilkesi gereği elektronların spin durumları birbirleriyle anti-paralel olmalıdır. Elektronlar konumu sabit tanecikler olmasa da yüksek olasılıkla bir elektronun A, diğer elektronun ise X çekirdeği civarında olduğu kabul edilebilir.

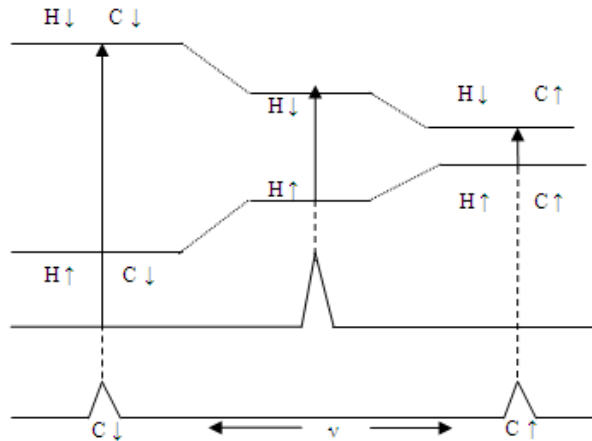


Şekil 3.6: Spin-spin çiftleniminin bağ yapan elektronlar üzerinden şematik gösterimi AX molekülü anti-paralel (üstte) ve paralel (altta) çekirdek spin durumunda. Kalm oklar çekirdek, ince oklar elektron spin yönelimlerini temsil etmektedir.

A ve X çekirdek spinlerinin anti paralel olduğu bir molekülde A çekirdeği ve yanındaki elektronun ve X çekirdeği ve onun yanındaki elektronun kararlı etkileşimi söz konusudur. Bu da A ve X çekirdeklerinden oluşan sistemin enerjisinin çiftlenmiş elektronlarca düşürüldüğü anlamına gelmektedir. A ve X çekirdek spinlerinin paralel olduğu durumda ise A çekirdeği ve yanındaki elektron enerji bakımından kararlı, diğer elektron ve çekirdek daha kararsızdır ve sistemin enerjisi etkileşim olmadığı duruma göre daha fazladır.

A çekirdeği rezonansa geldiğinde spin yönelimini  $\vec{B}_0$ 'a göre tersine çevirir ve geçiş enerjisi X çekirdeğinin ilk yönelimine bağlı olduğundan iki spektral çizgi doğar. Bunlar arasındaki frekans farkı A ve X arasındaki etkileşimle orantılıdır. Çiftlenim etkileşim enerjisi küçüktür ve iki çizgi birbirine yakındır. Bu da moleküllerin NMR spektrumlarının ikililerden veya daha fazla çekirdek sistemleri için çoklu yarılmalardan oluştuğu sonucunu vermektedir.

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  molekülünde spin spin çiftlenimi NMR çizgilerinin yarılmasına neden olmaktadır Bu çizgilerin şiddetleri ve alanları farklıdır. Örneğin etanolde  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  çevresinden dolayı 4'e,  $\text{CH}_3$ 'de  $\text{CH}_2$  çevresinden dolayı 3'e yarılr. Bu yarıma sayısı komşu çekirdek sayısı ve çekirdeğin spin kuantum sayısı ile bulunur ve  $2nI + 1$  değerindedir. Burada  $n$ , aynı kimyasal çevreye sahip etkileşilen çekirdek sayısı ve  $I$  ise etkileşilen çekirdeğin spin kuantum sayısıdır.  $\text{CH}_2$ 'nin 4'e yarılan spektrumunun şiddet oranı 1:3:3:1,  $\text{CH}_3$ 'ün 3'e yarıma spektrumunun şiddet oranı ise 1:2:1 şeklindedir. Bunun daha iyi anlaşılabilmesi için içinde  $^{13}\text{C}$  bulunan format iyonu ( $\text{HCO}_2^-$ )'ye bakılabilir.



Şekil 3.7:  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  skaler çiftleniminin  $\text{H}^{13}\text{CO}_2^-$ 'nin enerji seviyeleri üzerindeki etkisi Proton ve karbon NMR spektrumlarında iki çizgi vardır. İkili yarılmaları  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  spin çiftlenim bilgisini verir.

$\text{H}^{13}\text{CO}_2^-$  biri  $^1\text{H}$  ve diğeri  $^{13}\text{C}$  olmak üzere iki tane magnetik çekirdek vardır ve bunların her birinin spinini 1/2 dir. Proton ve karbon NMR spektrumlarında iki çizgi vardır. Dublet yarılmaları  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  spin-spin çiftlenim şiddetini verir ve hem proton hem de karbon NMR

spektrumunda aynıdır.  $^1\text{H}$  ikiye yarılr; Şekil 3.7'de görüldüğü gibi  $^{13}\text{C}$  çekirdeği  $m = +1/2$  ( $\text{C}\uparrow$ ) durumunda olursa  $^1\text{H}$  'in konumundaki magnetik alan dış alan ile zıt yönlüdür ve  $^1\text{H}$  rezonansını daha düşük bir frekansa kaydırır,  $m = -1/2$  ( $\text{C}\downarrow$ ) durumunda ise yerel alan protondaki alanla aynı yönlüdür ve rezonansı daha yüksek bir frekansa kayar. Kısaca bir  $\text{C}\uparrow$  karbonu protonu perdeler ve  $\text{C}\downarrow$  karbonu perdelemeyi kaldırır. Böylece  $^1\text{H}$  ikilisinin iki bileşeni iki çeşit  $\text{H}^{13}\text{CO}_2^-$  molekülüne karşılık gelir.  $\text{C}\uparrow$  ve  $\text{C}\downarrow$  karbon çekirdeğinin iki yönelimi arasındaki enerji farkı  $kT$  sıcaklık enerjisine karşın küçük olduğundan iki çeşit  $\text{H}^{13}\text{CO}_2^-$  özdeştir ve  $^1\text{H}$  ikilisinin iki bileşeni aynı şiddetlidir.

Spin-spin çiftlenimleri kuvvetli çiftlenim ve zayıf çiftlenim olmak üzere iki şekilde incelenebilir. Kuvvetli çiftlenimde spin-spin çiftlenim hamiltoniyeni,

$$\hat{H}_J = 2\pi J \vec{I}_A \cdot \vec{I}_X \quad (3.16)$$

şeklindedir. A çekirdeği ile X çekirdeğinin kimyasal kayma farkı spin-spin çiftlenimiyle karşılaştırıldığında çok küçükse zayıf çiftlenim söz konusudur. Zayıf çiftlenimler çekirdeğin z bileşenleri arasında oluşur. Bu durumda da spin-spin çiftlenim Hamiltoniyeni,

$$\hat{H}_J = 2\pi J I_z(A) I_z(X) \quad (3.17)$$

şeklindedir. Öte yandan

$$E = h J_{AX} m_A m_X \quad (3.18)$$

şeklindedir ve denklemdeki  $m_A$  ve  $m_X$  iki çekirdeğin magnetik kuantum sayıları,  $J_{AX}$  ise spin-spin çiftlenim sabitidir.

Eğer anti-paralel çekirdek spinlerinin enerjileri baskın ise  $J_{AX} > 0$ , paralel spinlerin enerjileri baskın ise  $J_{AX} < 0$ 'dır. NMR için seçim şartı  $\Delta m = \pm 1$  şeklindedir ve bu (3.18) ile birleştirilirse AX etkileşiminde, A spininin NMR frekansı  $-J_{AX} m_X$  kadar yer değiştirir. Denklem (3.13) dikkate alınarak A spini için rezonans şartı

$$\nu_A = \frac{\gamma_A B_0 (1 - \sigma_A)}{2\pi} - \sum_{X=A} J_{AX} m_X \quad (3.19)$$

olur. Burada A ile etkileşen tüm X spinleri üzerinden toplam alınır.



## 4. MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

### 4.1. Infrared Spektroskopisi [76, 77]

Infrared spektroskopisi, maddenin infrared ışınlarının soğurulması üzerine kurulmuş bir spektroskopi dalıdır. Bir sistem yayımlayabildiği frekansa eşdeğerde, başka bir frekansı soğurabilir. N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> gibi homonükleer ve CCl<sub>4</sub> gibi simetrik moleküller hariç tüm moleküller infrared ışınını soğurur ve infrared spektrumu verirler. Homonükleer ve CCl<sub>4</sub> gibi simetrik moleküller infrared ışınını soğuramazlar, çünkü bunlarda dipol moment değişimi olmamaktadır. Infrared ışınlarını soğuran maddelere infrared aktif maddeler denir.

Molekül  $\nu$  frekanslı bir ışın soğurduğunda, molekülün  $\vec{\mu}$  elektriksel dipol momentinin bileşiklerinden en az biri bu frekansta titreşecektir. Bu titreşim spektrumunda infrared bölgede gözlenebilir. Titreşimle ilgili olan bu soğurma klasik teori ve kuantum mekaniksel teori olmak üzere iki kısımda incelenebilir.

#### 4.1.1. Klasik kurama göre infrared soğurma ve infrared aktiflik [78]

Klasik teoriye göre; bir molekül,  $\nu$  frekanslı bir ışını soğurduğunda, molekülün elektriksel dipol momentini  $\vec{\mu}$  veya bileşenlerinden en az biri bu frekansta titreşir. Bu titreşim elektromagnetik spektrumun infrared bölgesinde gözlenir. Molekülün  $\vec{\mu}$  elektriksel dipol momentini kartezyen koordinat sisteminde  $(\vec{\mu}_x, \vec{\mu}_y, \vec{\mu}_z)$  üç bileşenli bir vektördür. Basit harmonik yaklaşıma göre moleküler dipol momentinin titreşim genliği bütün  $\phi$  titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur. Molekülün denge konumu yakınında  $\vec{\mu}$  dipol momentinin Taylor serisine açılımı;

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}_0 + \sum_k \left[ \left( \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial \phi_k} \right)_0 \phi_k \right] + \frac{1}{2} \sum_k \left[ \frac{\partial^2 \bar{\mu}}{\partial \phi_k^2} \phi_k^2 \right] + \dots \text{ daha yüksek mertebeden terimler} \quad (4.1)$$

Bu denklemde  $k$  ; bütün titreşim koordinatları üzerinden toplamı göstermektedir. Küçük genlikli salınımlar için iyi bir yaklaşıklıkla  $\phi_k$  'nın birinci dereceden terimi alınıp daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilebilir. Bu durumda  $\bar{\mu}$  elektriksel dipol moment vektörü aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}_0 + \sum_k \left[ \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial \phi_k} \right]_0 \phi_k \quad (4.2)$$

Klasik teoriye göre bir titreşimin Infrared aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki veya bileşenlerinden en az birindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekir. Bu aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\left( \frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial \phi_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (4.3)$$

olmalıdır.

#### 4.1.2. Kuantum mekanik teoriye göre infrared soğurma ve infrared aktiflik [79-81]

Kuantum mekaniğine göre,  $\psi^{(n)}$  ve  $\psi^{(m)}$  dalga fonksiyonları ile karakterize edilen taban ve uyarılmış titreşim enerji düzeyleri arasında geçiş dipol momentini

$$\bar{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \bar{\mu} \psi^{(m)} d\tau \quad (4.4)$$

şeklinde tanımlanır. Burada  $\bar{\mu}_{nm}$  ;  $n$ . ile  $m$ . titreşim enerji düzeyleri arasındaki ışınının soğurma şiddetini gösteren geçiş dipol momentidir (elektriksel dipol moment operatörü) ve üç bileşene sahiptir.  $\psi^{(n)}$ ; üst enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga

fonksiyonu,  $\psi^{(m)}$ ; taban enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu,  $\bar{\mu}$ ; elektrikselsel dipol moment vektörü (operatörü),  $d\tau$ ; ise hacim elemanıdır. Eşitlik (4.2)'deki  $\mu$  değeri eşitlik (4.4)'de yerine konursa;

$$\bar{\mu}_{nm} = \mu_0 \int \psi^{(n)} \psi^{(m)} d\tau + \sum_k \left[ \left( \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial \phi_k} \right)_0 \int \psi^{(n)} \phi_k \psi^{(m)} d\tau \right] \quad (4.5)$$

elde edilir.  $\psi^{(n)}$  ve  $\psi^{(m)}$  dalga fonksiyonları ortogonal olduğundan ( $n \neq m$ ) eşitliğin sağ tarafındaki ilk terim sıfırdır. Bu durumda elektrikselsel dipol momentteki değişimin ve (4.5) denkleminin sağ tarafında yer alan ikinci terimindeki integral ifadesinin sıfırdan farklı olması gerekir, çünkü  $m$ . düzeyinden  $n$ . düzeyine geçiş olasılığı  $|\mu_{nm}|^2$  ile orantılı olduğundan dolayı elektrikselsel dipol momentindeki değişim sıfırdan farklı olduğunda molekülün bir titreşimi gözlenebilir.

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

$$\psi^{(n)} = \psi_1^{(n)}(\phi_1) \psi_2^{(n)}(\phi_2) \dots \psi_k^{(n)}(\phi_k) = \prod_k \psi_k^{(n)} \quad (4.6)$$

$$\psi^{(m)} = \psi_1^{(m)}(\phi_1) \psi_2^{(m)}(\phi_2) \dots \psi_k^{(m)}(\phi_k) = \prod_k \psi_k^{(m)} \quad (4.7)$$

(4.6) ve (4.7), (4.5) deki integral ifadesinde kullanılırsa;

$$\int \left( \prod_k \psi_k^{(n)} \right) \phi \left( \prod_k \psi_k^{(m)} \right) d\tau = \int \psi_1^{(n)} \psi_1^{(m)} d\phi_1 \int \psi_2^{(n)} \psi_2^{(m)} d\phi_2 \dots \dots \dots \int \psi_k^{(n)} \psi_k^{(m)} d\phi_k \int \psi_{k+1}^{(n)} \psi_{k+1}^{(m)} d\phi_{k+1} \quad (4.8)$$

şeklinde olacaktır. (4.8) eşitliği harmonik yaklaşımla ifade edilmektedir. Sağ taraftaki ilk terimler  $\psi^{(n)}$  ve  $\psi^{(m)}$  ortogonal olabilmesi için  $k$ 'lı terimlerin sıfırdan farklı olması

gerekmektedir. Bu fonksiyonlar olduğundan sıfırdır.  $m$ . düzeyinden  $n$ . düzeyine geçiş durumu ancak  $n - m = 1$  ( $n = \text{tek}$ ,  $m = \text{çift}$ ) olması durumunda mümkündür. Yani  $\nu_k$  frekanslı bir ışınım soğurduğunda, sadece  $k$  modunun titreşim sayısı bir birim kadar değişmeli, diğerlerinin kuantum sayısı değişmemelidir.

Normal modların titreşim dalga fonksiyonları ile simetrisi, nokta grubunun aynı indirgenemez gösterimine temel oluştururlar. Bu sebeple integralin değerini bulmak için, dalga fonksiyonları yerine simetrisinden yararlanılabilir. İntegral ifadesine, herhangi bir simetri işlemi uygulandığında değişmemesi gerekir. Taban titreşim enerji düzeyini tanımlayan dalga fonksiyonu  $\psi^{(m)}$  tüm simetri işlemleri altında değişmez ve tüm simetriktir. Üst uyarılmış titreşim enerji düzeyini tanımlayan dalga fonksiyonu  $\psi^{(n)}$  ise;  $\phi_k$  ile aynı simetri türünde olduğunda infrared aktiflik söz konusu olur. Sonuç olarak;

$$\bar{\mu}_{nm} = (\delta \bar{\mu} / \delta \phi_k)_0 \int \psi^{(n)} \phi \psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (4.9)$$

elde edilir. Eşitlik (4.9)'da  $\bar{\mu}_{nm} \neq 0$  olması durumunda geçiş vardır. Görülüyor ki; infraredde bir ışınımın soğurulabilmesi için molekülün titreşim hareketi esnasında değişen bir elektrik dipol momentine sahip olması gerekir.

Infrared spektroskopisi dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre yakın, orta ve uzak infrared bölge olmak üzere üç kısma ayrılır. Bu kısımlar Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1: Infrared spektral bölge.

Bölge	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	$\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ (Hz)	Enerji ( $E$ )
Yakın IR	0.78-2.5	12800-4000	$3.8 \cdot 10^{14}$ - $1.2 \cdot 10^{14}$	10-37 Kcal/mol
Orta IR	2.5-50	4000-200	$1.2 \cdot 10^{14}$ - $6 \cdot 10^{12}$	1-10 Kcal/mol
Uzak IR	50-1000	200-10	$6 \cdot 10^{12}$ - $3 \cdot 10^{11}$	0.1-1 Kcal/mol

Yakın infrared bölge (near infrared)  $12800 \text{ cm}^{-1}$  ile  $4000 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındadır. Molekülün titreşim frekanslarının üstton ve harmoniklerinin gözlemlendiği bölgedir.

Orta infrared bölge (infrared)  $4000 \text{ cm}^{-1}$  ile  $200 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındadır. Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimleri bu bölgede gözlenmektedir. Bu bölge grup frekansı bölgesi ve parmak izi bölgesi olmak üzere ikiye ayrılmıştır.

Uzak infrared bölge (far infrared)  $200 \text{ cm}^{-1}$  ile  $10 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındadır. Moleküllerin iskeletlerini oluşturan ağır atomların titreşimleri ile çoğunlukla da örgü titreşimlerinin gözlendiği bölgedir.

## 4.2. İki Atomlu Moleküllerin Titreşim Enerji Seviyeleri

İki atomlu moleküllerin titreşim enerji seviyeleri hesaplanırken atomların birbirlerine bir yayla bağlı olduğu varsayılır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1: İki atomlu bir molekülün şekli.

### 4.2.1. Harmonik titreşici modeli [82]

Harmonik titreşici modeline göre bu yay esnek olarak hareket eder. Atomlar denge noktasından ( $R_c$ ) uzaklaştığında iki atomlu molekülün moleküler potansiyel enerjisi artar. Denge noktası civarındaki  $x = R - R_c$  küçük yer değiştirmeler için potansiyel enerjiyi Taylor serisine açabiliriz.

$$V(x) = V(0) + \left( \frac{dV}{dx} \right)_0 + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2V}{dx^2} \right)_0 x^2 + \frac{1}{3!} \left( \frac{d^3V}{dx^3} \right)_0 + \dots \quad (4.10)$$

Buradaki 0 alt indisi  $x=0$  denge noktasındaki türevleri göstermektedir.  $V(0)=0$  alınabilir. Denge noktasında birinci türev de sıfırdır, çünkü burada moleküler potansiyel eğrisi minimuma gitmektedir. Denge noktası civarındaki küçük yer değiştirmeler için

üçüncü türev ihmal edilebilir. Yalnızca  $x^2$ 'ye bağlı terim kalmıştır. Böylece potansiyel enerjiyi aşağıdaki gibi yazabiliriz.

$$V(x) = \frac{1}{2} kx^2 \quad (4.11)$$

$$k = \left( \frac{d^2V}{dx^2} \right)_0 \quad (4.12)$$

$k$  sabitinin değerini böyle gösterebiliriz.  $m_1$  ve  $m_2$  kütleli iki atomlu molekülün hamiltoniyenini aşağıdaki gibi gösterebiliriz.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \frac{d^2}{dx_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m_2} \frac{d^2}{dx_2^2} + \frac{1}{2} kx^2 \quad (4.13)$$

Buradaki hamiltoniyeni bir toplam şeklinde yazabiliriz. İlk terim kütle merkezi sisteminin hareketini ikinci terim de bağıl hareketi gösterir. Böylece  $\mu$  etkin kütle olmak üzere hamiltoniyeni aşağıdaki gibi yazabiliriz.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \quad (4.14)$$

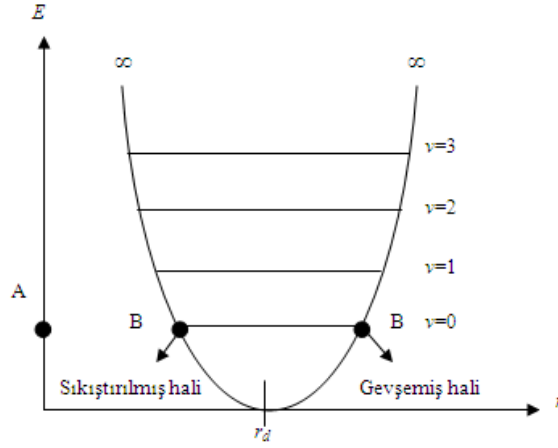
$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (4.15)$$

$m_1 \gg m_2$  olduğunda  $\mu \approx m_2$ 'dir, çünkü biz hareketin daha hafif atom tarafından daha kuvvetli hissedildiğini varsayıyoruz. Bu yüzden  $\mu$  daha hafif olan parçacığın kütlesine eşittir. Parabolik potansiyel enerjili bir hamiltoniyen harmonik osilatör karakterinde olduğundan harmonik osilatör için olan çözümlerden yararlanarak enerji düzeyleri bulunabilir.

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad (4.16)$$

$$\omega = \left(\frac{k}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.17)$$

$n = 0, 1, 2, 3, \dots$  değerlerini alabilen titreşim kuantum sayılarıdır. Harmonik yaklaşıklıkta enerji seviyeleri aralığı birbirine eşittir ve değeri  $h\nu$  kadardır (Şekil 4.2). Bu yaklaşıklıkta molekülün sonsuz uzunluktaki bir potansiyel kuyusunda olduğu düşünülür. Buna göre molekül hiçbir zaman atomlarına ayrılamaz. Bunun için harmonik yaklaşıklık molekülün gerçek titreşim enerji seviyelerini göstermez.



Şekil 4.2: Harmonik titreşen iki atomlu bir molekülün enerji seviyeleri.

#### 4.2.2. Anharmonik titreşici modeli

Moleküler potansiyel enerjiyi Taylor serisine açtığımızda kuadratik terimleri ihmal etmiştik, bu yalnızca bir yaklaşımdır. Aslında gerçek molekülde ihmal edilen terimler özellikle denge noktasından olan büyük uzaklıklarda önemlidir ve bu sebepten dolayı harmonik yaklaşıklık gerçek molekülün enerji seviyelerini bize vermez. Anharmonik yaklaşıklık bize molekülün gerçek titreşim enerji düzeylerini verir. Bu yaklaşımda enerji seviyeleri aralıkları birbirine eşit değildir ve yüksek uyarılma seviyelerinde bu aralıklar gitgide azalır. Böylece molekül atomlarına ayrılabilir. Anharmonik yaklaşıklıkta Morse potansiyel enerjisi kullanılır.

$$V(x) = hcD_e \{1 - e^{-ax}\}^2 \quad a = \left( \frac{k}{2hcD_e} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.18)$$

$D_e$  spektroskopik ayrışma (dissociation) enerjisi,  $a$  moleküle bağlı bir sabittir. Hamiltoniyen işlemcisinde Morse potansiyel enerjisi yerine konularak titreşim enerji düzeyleri bulunabilir.

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega - \left( n + \frac{1}{2} \right)^2 \hbar\omega\chi_e \quad (4.19)$$

$$\omega\chi_e = \frac{a^2\hbar}{2\mu} \quad \omega = \left( \frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.20)$$

Burada  $\chi_e$  anharmoniklik sabitidir. Enerji düzeyleri sınırlıdır ve kuantum sayısı büyüdükçe enerji düzeyleri arasındaki aralıkların azaldığı görülür ( $n = 0, 1, \dots, n_{\max}$ ) (Şekil 4.3).

$$n_{\max} < \frac{hcD_e}{\hbar\omega/2} - \frac{1}{2} \quad (4.21)$$

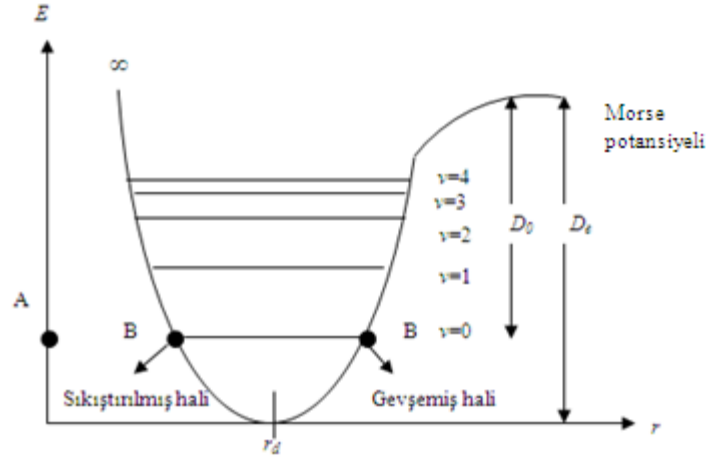
bulunur. Sıfır noktası enerjisi;

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega \left( 1 - \frac{1}{2} \chi_e \right) \quad (4.22)$$

elde edilir. Ayrışma (dissociation) enerjisi aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$D_0 = D_e - E_0 / hc \quad (4.23)$$





Şekil 4.3: Anharmonik titreşen iki atomlu molekülün enerji seviyeleri.

### 4.3. Çok Atomlu Moleküllerin Yapabileceği Temel Titreşim Hareketleri

$N$  atomlu bir molekülün her atomunun uzaysal konumu  $x, y, z$  yer değiştirme koordinatları ile belirlenir. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi karışık olmakla beraber hesaplanabilmektedir. Bir molekülün temel titreşim kipleri (normal mod), bütün atomların aynı fazda ve aynı frekansta yaptıkları titreşim hareketleridir; fakat genlikler (kütlelerle ters orantılı) farklıdır.

$N$  atomlu bir molekülün  $3N$  tane serbestlik derecesi vardır. Lineer olmayan bir molekül için 3 eksen boyunca öteleme ve 3 eksen etrafında dönme titreşimleri serbestlik derecesinden çıkarılırsa,  $3N-6$  tane (molekül lineer ise  $3N-5$ ) temel titreşim elde edilir [83]. Kapalı halka oluşturmayan  $N$  atomlu bir molekülün  $N-1$  bağ gerilmesi,  $2N-5$  açılı bükülme (lineer ise  $2N-4$ ) titreşimi vardır. Çok atomlu bir molekülün herhangi bir gözlenen bandına karşılık gelen titreşim hareketi  $3N-6$  temel titreşimden bir veya birkaçının üst üste binmesi şeklinde açıklanabilir. Çok atomlu moleküllerin titreşimini dört grupta inceleyebiliriz [77].

#### 4.3.1. Gerilme titreşimleri (Stretching): $\nu$

Bağın kendi eksenini doğrultusunda, periyodik uzama ve kısalma hareketine neden olan titreşimlerdir. Yer değiştirme vektörleri bağ uzunluğundaki değişimi verir. Bu tür

titreşim hareketleri bağ açısını değiştirmez. Bağ simgesi “ $\nu$ ” ile gösterilir. Simetrik ve asimetrik (anti-simetrik) gerilme olarak ikiye ayrılır.

#### **4.3.1.1. Simetrik gerilme: $\nu_s$**

Molekülün tüm bağlarının aynı anda uzaması ve kısılması hareketidir (Şekil 4.4(a)). “ $\nu_s$ ” ile gösterilir.

#### **4.3.1.2. Asimetrik (anti-simetrik) gerilme: $\nu_a$**

Moleküldeki bağların biri veya birkaçı uzarken diğeri kısılır (Şekil 4.4(b)). “ $\nu_a$ ” ile gösterilir. Asimetrik gerilmenin enerjisi, genel olarak simetrik gerilme titreşim enerjisinden daha yüksek enerjilidir.

#### **4.3.2. Açı bükülme (bending) titreşimleri: $\delta$**

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişerek deformasyona uğraması hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. “ $\delta$ ” ile gösterilir (Şekil 4.4(c)). Molekül grupları için açı bükülmesinin özel şekilleri aşağıdaki gibidir.

##### **4.3.2.1. Makaslama (scissoring): $\delta_s$**

Yer değiştirme vektörlerinin bağa dik doğrultuda ve aynı noktaya doğru olduğu titreşim hareketidir (Şekil 4.4(d)). “ $\delta_s$ ” ile gösterilir.

##### **4.3.2.2. Sallanma (rocking): $\rho_r$**

Bir grup atomla (atomlar arasındaki açı yer değiştirmeden) bir bağ yada iki bağ arasındaki açının bükülmesidir (Şekil 4.4(e)). “ $\rho_r$ ” ile gösterilir.

#### 4.3.2.3. Dalgalanma (wagging): $\omega$

Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişimine neden olan titreşim hareketidir (Şekil 4.4(f)). Molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemsel iken, bir atomu bu düzleme dik hareket etmesidir. “ $\omega$ ” ile gösterilir.

#### 4.3.2.4. Kıvrırma (twisting): $t$

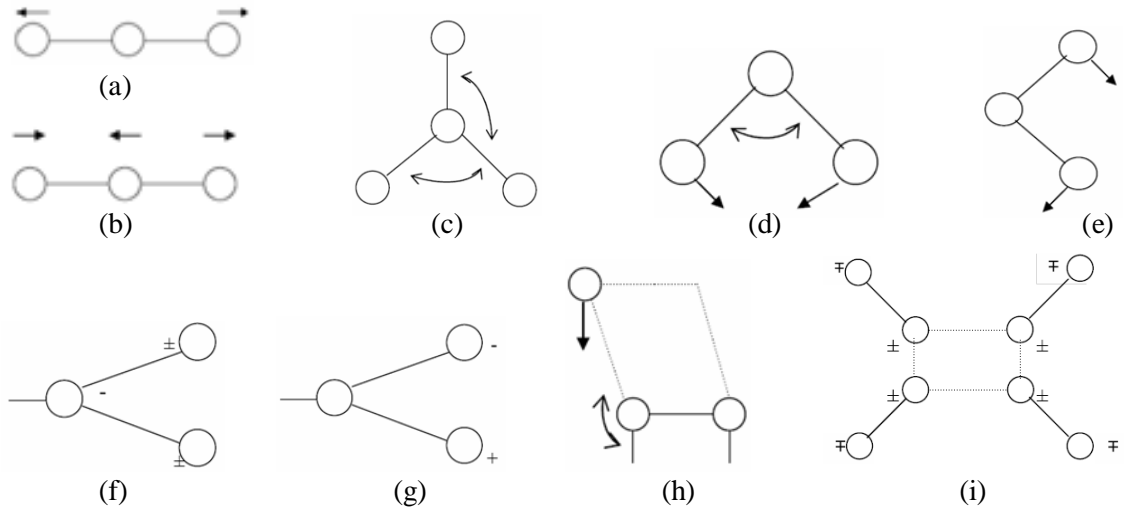
Bir bağ ile bağ düzlemi arasındaki açı değişimidir. “ $t$ ” ile gösterilir. Lineer ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesine neden olur. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna dik ve zıt yöndedir (Şekil 4.4(g)).

#### 4.3.3. Burulma (torsion): $\tau$

İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı bozarak (deforme ederek) periyodik olarak değişim hareketidir (Şekil 4.4(h)). “ $\tau$ ” ile gösterilir.

#### 4.3.4. Düzlem dışı açı bükülmesi (out of plane bending): $\gamma$

Bir düzleme (en yüksek simetriye sahip düzlem) dik doğrultudaki açı değişimidir. Atomların hareketi ile bir düzlem yok edilmiş olur. Bu titreşim hareketi “ $\gamma$ ” ile gösterilir. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçiminden dolayı “şemsiye” (umbrella) titreşimi olarak bilinir. Şekildeki (+) ve (-), sırasıyla kağıt düzlemin üstüne ve altına olan hareketleri göstermektedir (Şekil 4.4(i)).



Şekil 4.4: Molekül titreşim türleri [84]

(a) Simetrik gerilme, (b) Asimetrik gerilme, (c) Açık bükülmesi, (d) Makaslama, (e) Sallanma, (f) Dalgalanma, (g) Kıvrırma, (h) Burulma, (i) Düzlem dışı açık bükülmesi.

Boltzmann olasılık dağılımına göre moleküllerin çoğu oda sıcaklığında taban titreşim enerji düzeyinde, çok az bir kısmı da uyarılmış titreşim enerji düzeyinde bulunabilir. Bu nedenle bir molekülün infrared spektrumunda şiddetli bandları birinci titreşim düzeylerinden kaynaklanan ( $\nu = 0 \rightarrow 1$ ) geçişlerinde gözlenir. Bu geçişlerde gözlenen titreşim frekanslarına temel titreşim frekansı denir. Temel titreşim bandları yanında, üst ton, birleşim ve fark bandları da bulunur. Temel titreşim frekansının iki, üç veya daha fazla katlarında ( $2\nu$ ,  $3\nu$ ) 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 zayıftır. Bu titreşimlerin gözlenebilir olması daha önce ifade ettiğimiz infrared gözlenebilirlik şartı ile mümkündür.

Rezonans şartı ise, aynı simetri türünde olan bir titreşim ile bir üst ton ve birleşim frekansı birbirine çok yakın olduğu durumlardaki etkileşmeler için olasıdır. Bu durumda spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı ile zayıf bir üst ton veya birleşim bandı gözleneceği yerde, temel titreşim bandı civarında gerçek değerlerden sapsmış farklı iki şiddetli band gözlenir. Bu olay Fermi rezonansı olarak adlandırılır.

Moleküllerin spektrumu çekildiğinde titreşim, frekans ve kip tayininde en çok yararlanılan grup frekanslarıdır. İzotropik yer değiştirmeden de yararlanılmaktadır.

#### 4.4. Grup Frekansları

Moleküllerin titreşimsel spektrumlarını yorumlayabilmek için grup frekanslarının önemli bir yeri vardır. Infrared ve Raman spektrumları incelenirken aynı grubun bulunduğu değişik moleküllerde grubun karakteristik infrared bandının, moleküle ait geri kalan kısmı ne olursa olsun, yaklaşık olarak aynı frekansta soğurma verdikleri gözlenmiştir. Moleküllerin temel titreşimleri aynı, genlikleri farklı ise; bu fark bazı grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket etmesine sebep olur [85]. Bu gruplar molekülün diğer atomuna kıyasla hafif atomlar ( $-\text{CH}_3$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ) veya ağır atomlar ( $\equiv\text{C}-\text{Br}$ ,  $\equiv\text{C}-\text{F}$ ) içeren gruplardır.

Bağ kuvveti sabitlerinin molekülden moleküle değişmemesi sonucu grup frekansı sabit kalmaktadır. Karışık bir molekülün karakteristik grup frekanslarından oluşan infrared spektrumunun incelenmesi, infrared spektroskopisinin yapı analizinde önemli bir yöntem olduğunu ortaya koyar.

Gerilme (stretching) ve bükülme (bending) hareket şekillerinde, bükülme kuvvet sabiti gerilme kuvvet sabitinden daha küçüktür. Bu nedenle gerilme titreşiminin neden olduğu frekans bölgesi bükülme titreşiminin neden olduğundan daha yüksek bölgededir. Aynı atoma bağlı bağların aynı anda gerildiği ve büküldüğü titreşim kipleri de mümkündür. Aynı grubun bulunduğu çeşitli moleküllerde çevre düzeni farklı olduğundan dolayı grup frekanslarında da küçük değişimler söz konusudur. Tablo 4.2'de bazı grupların grup frekansları verilmiştir.

Tablo 4.2: Bazı grup frekansları [86].

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

Moleküllerin normal titreşimlerini iskelet ve karakteristik grup titreşimleri olarak iki gruba ayırabiliriz. İskelet titreşimleri genellikle 1400-700 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında gözlenir. Grup titreşim frekansları iskelet titreşim frekanslarından daha yüksek veya daha düşük frekanslardır.

#### 4.4.1. Grup frekanslarına etkiyen faktörler

Grup frekanslarına etkiyen faktörler molekül içi ve molekül dışı olmak üzere iki kısımda incelenir [87].

##### 4.4.1.1. Molekül içi etkiler

Molekül içi etkiler titreşimsel çiftlenim (coupling), komşu bağ etkisi ve elektronik etki olmak üzere üç kısma ayrılır.

Titreşimsel çiftlenim (coupling) bir molekülde frekansı birbirine yakın iki titreşim veya bir atoma bağlı iki titreşim arasında görülür. Buna örnek olarak iki atomlu C=O

molekülü verilebilir. Bu molekülde gerilme titreşimi teorik olarak  $1871\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmesi gerekirken (Bu hesap  $\text{CO}_2$ 'den elde edilen kuvvet sabiti kullanılarak yapılmıştır),  $\text{CO}_2$  molekülünün infrared spektrumuna baktığımızda  $1871\text{ cm}^{-1}$ 'de bir pik gözlenmeyip  $1340\text{ cm}^{-1}$  ve  $2350\text{ cm}^{-1}$  olmak üzere iki gerilme titreşim gözlenmektedir. Bunun nedeni,  $\text{CO}_2$  molekülündeki titreşimlerin birbirlerini etkilemeleri ve iki  $\text{C}=\text{O}$  bağı olmasıdır. Bu olaya titreşimsel çiftlenim denir.

Komşu bağ etkide önemli olan bağlar arasındaki kuvvet sabitidir. Bir bağa komşu olan bağın kuvvet sabitinin küçülmesi, o bağın kuvvet sabitinin de küçülmesine sebep olduğundan, bağın titreşim frekansı da düşer. Buna komşu bağ etkisi denir. Bunun tersi de doğrudur. Örneğin, nitril ( $\text{R}-\text{C}=\text{N}$ , R: alkali radikal) bileşiklerinde R yerine halojenler geldiği zaman titreşim frekansının düştüğü görülmektedir.

Elektronik etki bağın elektron yoğunluğunda değişiklik meydana getiren etkilerdir. Bunlar indüktif ve rezonans etkisi olmak üzere iki kısımda incelenebilir. İndüktif etki bağın elektron yoğunluğunu artıran pozitif ve azaltan negatif etkiden oluşur. Bu etki, diğer gruplardaki elektron dağılımının elektrostatik etkisinin, bir gruba olan etkisi olarak tanımlanabilir. Rezonans etkisi ise, sadece elektronların yerlerinin birbirinden farklılık gösterdiği yapılar olarak tanımlanabilir. Bu yapılarda yalnız elektronlar hareket etmekte, çekirdek sabit kalmaktadır [88].

#### 4.4.1.2. Molekül dışı etkiler

Bir maddenin spektrumu en iyi gaz fazında iken alınır. Bunun nedeni madde gaz halinde iken moleküller arası uzaklık fazla olduğundan, molekül normal titreşimini yapar. Ancak madde sıvı halde iken molekül yakınında bulunan başka moleküllerden etkilenebilir. Bu etkilenme dipolar (çift kutupsal) etkilenme ve hidrojen bağı ile etkilenme olmak üzere iki çeşittir.

Polar bir molekülün pozitif ucuyla diğer bir molekülün negatif ucunun birbirlerini çekmeleri dipolar etkileşmedir. Örneğin aseton molekülünün ( $(\text{CH}_3)_2-\text{C}=\text{O}$ ) gaz halindeki titreşim frekansı  $1738\text{ cm}^{-1}$ , sıvı haldeki aynı titreşimin frekansı  $1715\text{ cm}^{-1}$ 'de

gözlenmiştir [89]. Bunun nedeni sıvı haldeyken dipol olan iki C=O grubunun birbirlerini çekmeleridir. Böylece bağların polarlığı daha da artar ve karbonil grubunun bağ derecesi düşer. Bu halde meydana gelen kaymalar  $25 \text{ cm}^{-1}$  civarındadır.

Polar çözücülerde, çözünen ve çözücü arasında etkileşim olmaktadır. Dolayısıyla değişik çözücülerde değişik dalga boylarında bantlar oluşabilmektedir [89].

Hidrojen bağından ileri gelen kaymalar, dipolar etkilerden ileri gelen kaymalardan daha büyüktür.

Hidrojen bağı ile etkilenen bir molekülün A-H molekülü ile diğer molekülün donörü olan ve üzerinde ortaklanmamış elektron çifti bulunan B atomu arasındaki etkileşim olarak tanımlanır. (A-H...B). A; hidrojeninden daha elektronegatif bir atom ihtiva eder. Burada H...B bağı, normal kovalent bağa göre çok zayıf olduğundan infrared bölgede  $300 \text{ cm}^{-1}$ 'in altında gözlenir. Buna örnek olarak karboksilli asitler verilebilir. Bunlar polar olmayan çözücüler ile derişik çözeltilerinde dimer moleküllerden oluşurlar. Bu dimerleşmenin nedeni iki molekül arasında iki hidrojen bağının meydana gelmesidir. Bu tür hidrojen bağları O-H bağının titreşim dalga sayısını,  $3560-3500 \text{ cm}^{-1}$ 'den  $3000-2500 \text{ cm}^{-1}$ 'e yaklaşık  $1000 \text{ cm}^{-1}$  kadar düşürür. Hidrojen bağı sonucu aynı zamanda O-H bağının soğurma bandında da genişleme gözlenebilir.

Hidrojen atomu etrafındaki kuvvet alanı A-H...B bağının oluşumu sonucunda değiştiğinden, A-H titreşim bantları da değişebilir. Hidrojen bağı A-H bağını da zayıflattığı için gerilme titreşim frekansı da düşer. Buna karşılık H...B bağı nedeniyle bükülme frekansı yükselir. Örneğin primer amidlerde ( $R-NH_2C=O$ ) C=O gerilme titreşimleri ve NH bükülme titreşimlerinin frekansları hidrojen bağına imkan sağlayan bir ortamda çalışıldığı zaman yaklaşık  $40 \text{ cm}^{-1}$  düşer. C=O gerilme titreşimleri çok seyreltik çözeltilerde  $1690 \text{ cm}^{-1}$ 'de, parafin KBr içinde ise  $1650 \text{ cm}^{-1}$  gözlenmektedir, çünkü bu ortamda amid molekülleri arasında hidrojen bağı meydana gelir. Buna karşılık seyreltik çözeltilerde  $1620-1590 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen N-H gerilme titreşimleri  $1650-1620 \text{ cm}^{-1}$ 'e yükselebilmektedir [87].



## 5. MATERYAL VE HESAPLAMA METOTLARI

### 5.1. Kuantum Mekaniği

#### 5.1.1. Schrödinger denklemi

De Broglie'nin, parçacıkların dalga özelliği ile ilgili ortaya attığı teori birçok bilim adamını etkilemişti. Bunlardan biride Avusturyalı fizikçi Erwin Schrödinger idi. Schrödinger, Zürih Üniversitesi sempozyumlarından birinde Bohr yörüngeleri ve Broglie'nin çalışmasıyla ilgili konuşmasını bitirdikten sonra sempozyumun hazırlayıcısı Peter Debye “Aptalca konuşuyorsun Schrödinger. Dalgalardan bahsediyorsun ama hiçbir dalga denklemin yok.” dedi [90].

Yaklaşık bir yıl sonra Schrödinger'in bir dalga denklemi vardı. Schrödinger bu denklemi bilinen bir klasik dalga denklemi yerine De Broglie'nin, bir taneciğin dalga boyu durumunu koyarak elde etmişti. Zaten bu dalga denklemi fiziğin diğer temel ilkelerinden çıkarılamazdı, çünkü zaten kendisi bir temel ilkeydi. Buluş, büyük bir heyecanla karşılandı. Denklem hidrojen atomunun, harmonik osilatörün ve birkaç fiziksel sistemin daha tam çözümünü başarıyla gerçekleştirdi [91].

Doğadaki her şey hem parçacık hem de dalga karakteri gösterir. Bu durumu açıklamak için klasik yöntemler yetersiz kalır. Enerjinin kesikli olması, parçacıkların girişimi veya tünelleme gibi konuların açıklanmasında kuantum mekaniği ve onun temel denklemi olan Schrödinger denklemine ihtiyaç vardır.

Kuantum mekaniği ile bir molekülün enerjisini ve buna bağlı diğer fiziksel özelliklerini tayin etmek için Schrödinger eşitliğini çözmek gerekir. Schrödinger denkleminin çözümü  $\psi$  dalga fonksiyonunu verir. Sistemin bütün fiziksel özellikleri bu dalga fonksiyonundan çıkarılabilir. Schrödinger denkleminin en genel formu;

$$H\psi = E\psi \quad (5.1)$$

şeklindedir. Burada  $\psi$  yukarıda belirtildiği gibi dalga fonksiyonu,  $E$  sistemin enerjisi ve  $H$  Hamiltoniyen operatörüdür.  $\nabla^2$  Laplace operatörü,  $V$  potansiyel enerji operatörü ve  $\hbar$ ,  $h$  Planck sabitinin  $2\pi$ 'ye bölümü ( $\hbar = h/2\pi$ ) olmak üzere Hamiltoniyen operatörü,

$$H = \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \quad (5.2)$$

olarak tanımlanır. Buna göre  $V$  potansiyeli içerisinde hareket eden ve  $\psi$  dalga fonksiyonu ile tanımlanan bir parçacık için Schrödinger denklemi şu şekilde verilir;

$$i\hbar \frac{\partial \psi(r,t)}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(r,t) + V\psi(r,t) \quad (5.3)$$

Yukarıda verilen denklem bir parçacık için geçerlidir. İzole edilmiş bir molekül için tam hamiltoniyen işlemcisi çekirdeklerin ve elektronların kinetik enerji operatörlerini, tüm yüklü parçacıklar arasındaki etkileşimleri ve çekirdeklerle elektronların spinlerine bağlı tüm magnetik moment etkileşimlerini içerir. Bu yüzden Schrödinger denkleminin tam çözümü sadece bir elektronlu atomlar için mümkündür. Schrödinger denkleminin birden fazla elektron içeren bir sistem için çözülebilir kılınabilmesi için bazı yaklaşımların yapılması gerekir.

Hamiltoniyen işlemcisi, çekirdek ve elektronların kinetik ve potansiyel enerjileri cinsinden şöyle yazılabilir;

$$E_{Top} = T_{\zeta} + T_e + V_{\zeta e} + V_{ee} + V_{\zeta\zeta} \quad (5.4)$$

Burada  $E_{Top}$  sistemin toplam enerjisi,  $T_{\zeta}$  çekirdeğin kinetik enerjisi,  $T_e$  elektronların kinetik enerjisi,  $V_{\zeta e}$  çekirdek-elektronlar arasındaki çekim enerjisi,  $V_{ee}$  elektron-elektronlar arasındaki itme enerjisi,  $V_{\zeta\zeta}$  çekirdek-çekirdek arasındaki itme enerjisidir.

### 5.1.2. Born-Oppenheimer yaklaşıklığı

Born-Oppenheimer yaklaşımı, Schrödinger denkleminin çözümünde kullanılan yaklaşımlardan ilkidir ve genel moleküler problemi nükleer ve elektronik hareketleri ayırarak basitleştirir.

Bir çekirdeğin kütlesi (protonun kütlesi) ( $1.673 \cdot 10^{-24}$  g), bir elektronun kütlesinden ( $0.109 \cdot 10^{-28}$  g) 1840 kat daha fazla olduğu için bu yaklaşımı yapmak uygundur. Çekirdek elektronlara göre çok yavaş hareket eder ve elektronlar, nükleer konumdaki değişimlere o anda tepki gösterirler. Bu nedenle bir moleküler sistemdeki elektron dağılımı, elektronların hızlarına değil de, çekirdeklerin konumuna bağlıdır. Diğer bir görüşe göre; çekirdek elektronlara sabitlenmiş gibi görünür ve elektronik hareket, sabit çekirdek alanı içinde meydana geliyormuş gibi ifade edilebilir. Bu yaklaşıma göre moleküler sistem için Hamiltoniyen aşağıdaki gibi yazılır:

$$\hat{H} = T_{elek}(r) + T_{\zeta ek}(\vec{R}) + V_{\zeta ek-ek}(\vec{R}, \vec{r}) + V_{elek}(\vec{r}) + V_{\zeta ek}(\vec{R}) \quad (5.5)$$

Born-Oppenheimer yaklaşımı; problemin iki kısmının birbirinden bağımsız iki çözümüne izin verir. Bu durumda çekirdeğin kinetik enerjisi elektronun kinetik enerjisi yanında ihmal edilebilir. Bu yaklaşımda çekirdekler arası etkileşim nükleer hamiltoniyene dahil 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. Bu nedenle çekirdekler için kinetik enerji teriminin ihmal edildiği elektronik Hamiltoniyen oluşturulabilir. Bu Hamiltoniyen nükleer hareket için Schrödinger denkleminde kullanılır ve çekirdeğin öteleme, dönü ve titreşim seviyelerini ifade eder. Nükleer Schrödinger denkleminin çözümü, molekülün titreşim spektrumlarının belirlenmesi için gereklidir. Born-

Oppenheimer yaklaşıklığına göre molekülün toplam enerjisi  $E = E_e + E_ç$  şeklinde ifade edilebilir.

Molekülün toplam enerjisi, elektronik ve çekirdek kısımları ayrı ayrı yazılarak gösterilir. Molekülün çekirdek enerjisini de öteleme, dönü ve titreşim olarak üçe ayırabiliriz. Öteleme enerjisi kuantumlu değildir, çünkü molekül herhangi bir hızla hareket edebilir. Bu yüzden ihmal edilebilir. Titreşim enerji seviyeleri aralığı, dönü enerji seviyeleri aralığının yaklaşık 1000 katı olduğu için titreşim-dönü enerjileri etkileşimleri ihmal edilebilir. Böylece molekülün çekirdek enerjisi  $E_ç = E_{tit} + E_{dönü}$  şeklinde yazılabilir.

Born-Oppenheimer yaklaşıklığına göre molekülün toplam enerjisi ise aşağıda verildiği gibi ifade edilir.

$$E_{Top} = E_{tit} + E_{dönü} + E_{elek} \quad (5.6)$$

## 5.2. Moleküler Spektroskopide Kuramsal Hesaplamalar

Kuantum mekaniğine göre çok küçük sistemler için bir molekülün enerjisini veren Schrödinger denkleminin tam çözümü mümkün değildir. Bu nedenle simülasyonla yaklaşık çözümler yapılır. Elektronik yapı metotları, yarı deneysel metotlar ve *ab-initio* metotlar olarak ikiye ayrılır.

### 5.2.1. *Ab-initio* moleküler orbital yöntemleri

*Ab-initio* Latince kökenli bir kelime olup “başlangıçtan itibaren” anlamına gelir. *Ab-initio* moleküler orbital yöntemleri kuantum mekaniksel temellere dayanır. Bu yöntemler ile yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. *Ab-initio* metotlar moleküler mekanik ve yarı deneysel metotların tersine, ilgilenilen molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fiziksel sabitler haricinde deneysel değerler kullanmadan Schrödinger dalga denkleminin yaklaşık bir çözümüne dayanır [92]. Tek elektronlu Hidrojen atomu için bu denklemi çözmek mümkün olsa da çok elektronlu sistemlerde

çözüm çok zor olduğundan, Hartree-Fock Self Consistent Field (HF-SCF) ve Density Functional Theory (DFT) gibi farklı matematiksel yaklaşımlar kullanılır.

*Ab-initio* hesaplamalarının avantajı, geniş aralıklı sistemler için kullanışlı olması, deneysel sonuçlara dayanmaması ve bozulmuş ya da uyarılmış durumları hesaplayabilmesidir. Birçok sistem için yüksek kalitede sonuçlar sağlar ve kullanılan molekül küçüldükçe doğruluk oranı artar. Dezavantajları ise pahalı bir yöntem olması, çok büyük miktarda bilgisayar işlem gücü gerektirmesi ve bilgisayarda fazla yer kaplamasıdır. Ayrıca hesaplama süresi de moleküler mekanik yöntemlere göre çok daha fazladır. Hesaplama süresini azaltmak için geometrilerde ve kullanılan parametrelerde bazı basitleştirmeler yapılabilir; ancak bu basitleştirmeler kesin olmayan sonuçların elde edilmesine neden olur. Hesaplama süresi, molekülü veya moleküler sistemi içeren elektron sayısına bağlıdır.

*Ab-initio* metotları olan Hartree-Fock ve yoğunluk fonksiyoneli teorisi metotları moleküllerin yapılarının tayin edilmesi, spektroskopik, elektronik ve lineer olmayan optik özellikler gibi moleküler özellikleri araştırmak için ideal metotlardır. Bu metotların son yıllarda oldukça popüler olmalarının nedeni, hiçbir deneysel veriye ihtiyaç duymadan kullanılabilmeleridir.

### **5.2.2. Hartree Fock öz uyumlu alan teorisi (HF-SCF) [93]**

Hartree-Fock hesaplamalarında molekülün dalga fonksiyonu, temel fonksiyonlarından yaralanarak oluşturulur, Schrödinger dalga denklemi çözülür ve enerji özdeğeri bulunur. Varyasyon yöntemi kullanılarak enerji minimize edilir ve en uygun enerji özdeğerleri ve frekansları saptanır. Bu hesaplamaları Hartree-Fock SCF (Self Consistent Field) teorisi yardımıyla gerçekleştirebiliriz. Türkçe karşılığı “Öz Uyumlu Alan Teorisi”dir. Hartree-Fock hesaplamalarında merkezi alan yaklaşıklığı kullanılır. Merkezi alan yaklaşıklığında Coulomb elektron-elektron itmesi ilk başta hesaplara dahil edilmez ve bu itmenin net etkisi daha sonra düzeltme olarak hesaba katılır. Bu metodun ardındaki varsayım şudur; herhangi bir elektronun, kendisinin dışındaki tüm elektronların ve

çekirdeğin oluşturacağı ortalama küresel potansiyel alanı içinde hareket edeceği kabul edilir.

Bu teori ilk başta çok elektronlu atomlar için üretilmiş ve daha sonra molekülde de uygulanmıştır. Schrödinger denklemi atom içindeki bir elektron için çözülür ve ortalama küresel potansiyel bulunur. Bu yöntem atomdaki tüm elektronlar için tekrarlanır. Hesaplamaların bir döngüsü sonucunda geliştirilmiş dalga fonksiyonlarının bir setine sahip oluruz. Bu geliştirilmiş dalga fonksiyonları da ortalama küresel potansiyel hesabı için kullanılır ve bu çeşit hesaplamalar tekrar tekrar yapılır. Bu döngü, bize minimum enerjili verecek dalga fonksiyonunu bulana dek devam eder.

$$H = \sum_{j=1}^N H_j + \sum_{j < k} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{jk}} \quad (5.7)$$

İlk terim  $N$  elektronlu sistemin çekirdek hamiltoniyenidir. Çekirdek Hamiltoniyeni elektronların kinetik enerjisi ile elektron-çekirdek arasındaki etkileşim potansiyel enerjisinden oluşur. İkinci terim  $j$  ve  $k$  elektron çifti arasındaki Coulomb etkileşim enerjisidir.  $r_{jk}$ :  $j$  ve  $k$  elektron çifti arasındaki uzaklıktır.

$$H\psi = E\psi \quad (5.8)$$

Çözümünü gerçekleştirebilmek için çok elektron problemini tek elektron problemine dönüştürmeliyiz. Tek elektron dalga fonksiyonu;

$$\psi_{Q_k}(R_j) = \psi_{n_k, l_k, m_k}(r_j) \Phi_{\uparrow}(j) \quad (5.9)$$

şekilde tanımlanır.  $\psi$  yörünge hareketini,  $\Phi$  spini ifade eder.  $\psi_{Q_k}(R_j)$  hem yörünge hem de spin hareketini ifade eden spin orbitaldir.

Bir yük yoğunluk dağılımı tek elektron dalga fonksiyonu ile ifade edilir;

$$\rho(r_j) = e|\psi_Q(R_j)|^2 \quad (5.10)$$

$r$  konumundaki bir yük ile bu yük dağılımı arasında bir etkileşme enerjisi meydana gelir. Bu enerji Coulomb etkileşme enerjisidir.

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e\rho(r_j)}{|r-r_j|} d\tau_j \quad (5.11)$$

Hartree ve Hartree-Fock yönteminin temel noktası çok elektron problemini tek elektron problemine indirgemektir. Şimdi tek bir elektron alalım, bu elektron sadece atomun çekirdek alanında hareket etmekte kalmayıp, aynı zamanda diğer elektronların uyguladığı alanda da hareketini sürdürür.

Seçilen bir elektronun dalga fonksiyonunu hesaplamak için hem çekirdeğin Coulomb potansiyelinin hem de diğer tüm elektronların etkileşme enerjilerinin bulunduğu bir Schrödinger eşitliğini çözmeliyiz.  $k$  indisli  $R_k$  konumundaki elektron için Schrödinger denklemi;

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_k^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_k} + V_k^{(0)}(r_k) \right] \psi_k^{(1)}(R_k) = E \psi_k^{(1)}(R_k) \quad (5.12)$$

$V_k^{(0)}$  diğer bütün elektronları içerecek şekildeki Coulomb etkileşme enerjisidir.

$$V_k(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \int \frac{e^2 |\psi_Q(R_j)|^2}{|r-r_j|} d\tau_j \quad (5.13)$$

$\psi_Q$  için  $\psi_Q^{(0)}$  dalga fonksiyonunu yerine konulmasıyla  $V_k^{(0)}$  potansiyeli elde edilir. (0) üst indisi döngüyü başlatmak için kullanılan bir dalga fonksiyonudur.  $V_k^{(0)}$  potansiyeli Schrödinger eşitliğinde yerine konarak 1. dereceden geliştirilmiş dalga fonksiyonunu  $\psi^{(1)}$  elde ederiz. Bu dalga fonksiyonu kullanılarak geliştirilmiş potansiyel alanını ve 2.

dereceden geliştirilmiş dalga fonksiyonunu  $\psi^{(2)}$  elde ederiz. Molekülün toplam elektronik dalga fonksiyonu ile ortalama potansiyel birbirini iyileştirecek biçimde bir hesaplama döngüsüne sokulduğunda, döngü geliştirilmiş dalga fonksiyonları arasındaki fark ( $i$ . elektronun  $n$ . geliştirilmiş hal fonksiyonu ile aynı elektronunun  $(n+1)$ . mertebeden geliştirilmiş hal fonksiyonu arasındaki fark) ihmal edilecek kadar küçük olana dek devam edilir.

$$\psi^{(0)} \rightarrow V^{(0)} \rightarrow \psi^{(1)} \rightarrow V^{(1)} \rightarrow \psi^{(2)} \rightarrow \dots \rightarrow \psi^{(j)} \rightarrow \psi \quad (5.14)$$

Bu teori ilk başta çok elektronlu atomlar için üretilmiş ve daha sonra moleküle de uygulanmıştır. Bu yöntemi önce çok elektronlu atomlar için açıklayalım. Çok elektronlu atomun her elektronuna öncelikle sıfıncı yaklaşımda gerçeğe uyumlu bir hal fonksiyonu karşılık getirilir. Böylece sıfıncı yaklaşımda  $N$  elektronlu sistem için  $N$  yaklaşık dalga fonksiyonu ile işe başlanır. Sonra rastgele  $i$ . elektron haricindeki diğer elektronların ve çekirdeğin,  $i$ . elektron üzerinde oluşturduğu ortalama elektriksel alan hesaplanır. Bu alan  $i$ . elektronun içinde hareket ettiği  $V_i$  potansiyel alanını verir. Bu ortalama potansiyel Schrödinger eşitliğinde yerleştirilerek  $i$ . elektron için 1. mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonu bulunur. Bu sistem tüm elektronlar için tekrarlanır. Yani  $i$ . elektron için geliştirilmiş, diğer elektronlar için ise ilkel fonksiyonlar kullanılarak diğer bir elektrona etkileyen ortalama alan hesaplanır ve bu alan Schrödinger denkleminde kullanılarak, bu elektron için de 1. mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonu bulunur ve önceki basamaklarda bulunan tüm 1. mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonlarının hepsinin katılması ile işlemler tekrarlanır. Böylece atomun tüm elektronları için 1. mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonları bulunur. İşlem tekrarlanarak elektronun ilkel fonksiyonu yerine 1. mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonları konur. Ve işlemlere geliştirilmiş dalga fonksiyonları arasındaki fark (yani  $i$ . elektronun  $n$ . mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonu ile aynı elektronun  $(n+1)$ . mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonu arasındaki fark) ihmal edilecek kadar küçük olana dek devam edilir, diğer bir deyişle geliştirme daha fazla yapılamayacak hale gelene kadar devam edilir.



Molekölün toplam elektronik dalga fonksiyonu ile ortalama potansiyel birbirini iyileştirecek biçimde bir hesaplama döngüsüne sokulduğunda, döngü içinde molekölün temel seviye elektronik enerjisi Hartree-Fock limit değerine ulaştığında döngü sonlandırılır. Döngünün her basamağında ortalama potansiyel alan ve dalga fonksiyonları birbirini düzenlediği için ‘Öz Uyumlu sözcüğü’ de buradan gelmektedir. İşlemlerin son basamağında atom orbitalleri kümesi (her bir elektron için bulunmuş hal fonksiyonları topluluğu) öz uyumlu duruma gelir. Atomun her elektronunun uzay koordinatlarına bağlı dalga fonksiyonları Atomik orbitaller (AO) olarak tanımlanır. Moleküler Orbitaller (MO), Atomik Orbitallerin lineer kombinasyonlarından (LCAO) tanımlanırlar.

Hartree ve Fock tarafından verilen SCF metodunun en önemli dezavantajı anlık elektron-elektron etkileşmelerini göz ardı etmesidir. Bu sebeple Hartree-Fock SCF teorisi anlık elektron-elektron etkileşmelerinin çok önemli olduğu durumlarda yetersiz kalmaktadır. Bu eksiklik çeşitli *ab-initio* metotlarda ‘Elektron Korelasyon Etkisi’ biçiminde, anlık elektron-elektron etkileşmelerinin SCF hesaplamalarına dahil edilmesi ile çözülmeye çalışılır.

Konfigürasyon etkileşimi (Configuration Interaction (CI)), yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory (DFT)) ve çiftlenmiş öbek (Coupled Cluster (CC)) metotları elektron korelasyon etkisini hesaplamalarına dahil eden elektronik yapı hesaplama yöntemlerinden bazılarıdır. Elektron korelasyon etkisini hesaplamalarına dahil eden SCF metotları Post SCF metotları olarak adlandırılır. DFT metotlarının Schrödinger dalga denkleminin çözümünde kullandıkları yaklaşım biçimi diğer post SCF metotlarındaki ile hemen hemen aynıdır. DFT metotlarının dayandığı temel fikir, bir elektron sisteminin enerjisinin ve dalga fonksiyonunun elektron olasılık yoğunluğu terimleri içinde yazılabileceği şeklindedir. DFT yöntemleri elektron korelasyon etkisini hesaplama işlemine, değişim ve korelasyon potansiyel enerji terimleri biçiminde dahil eder.

### 5.2.3. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory, DFT)

Moleküler sistemin temel hal özelliklerini incelemeye kullanılan geleneksel yaklaşımlardan yarı-deneysel ve *ab-initio* metotlarına alternatif olarak ortaya çıkan DFT, 1970'lerde katı hal hesaplamaları için kullanılan popüler bir metottur. Kuantum kimyasında 1990'lara kadar yeteri derecede doğru bir metot olarak kabul edilmedi. Bugünlerde ise DFT hem katı halde hem de kuantum kimyası alanında yaygın bir şekilde kullanılan bir metottur. Ancak bu metot molekülün sadece temel hal özelliklerini hesaplamakta, uyarılmış hallerdeki özelliklerini hesaplamamaktadır. Bununla beraber, özellikle çok atomlu moleküller üzerinde geniş temel setli kesin hesaplamaları yapma zorluğu gibi sınırlamalara sahiptir.

Karşılıklı elektron etkileşimini hesaba katan DFT'nin popüleritesinin artmasının sebeplerinden biri daha az hesaplama gerektirmesidir. Ayrıca, d-bloğu metallerini içeren sistemler için DFT, yapılan HF hesaplamalarından deneysel verilerle daha uyumlu sonuçlar verir.

DFT teorisi, 1920'lerdeki Thomas Fermi Dirac ve 1950'lerdeki Slater'ın çalışmaları gibi kuantum mekanik çalışmalardan çıkartılan metotlara dayanır. Geçen kırk yıl üzerinde popüleritesinde büyüme olan HF metodunun alternatifi olan DFT, 1964 de Hohenberg ve Walter Kohn tarafından ileri sürülen teori [94] üzerine inşa edilmiştir. Bu teoriye göre temel haldeki elektronik enerji, tamamen elektron yoğunluğu ile belirlenebilir. Diğer bir ifadeyle sistemin elektron yoğunluğu ile enerjisi arasında birebir ilişki vardır. Dalga fonksiyonu yaklaşımında  $N$  tane elektron içeren bir sistemde her bir elektron için 3 tane olmak üzere (spini de katarsak 4)  $3N$  tane koordinat vardır. Elektron yoğunluğu ise  $N-1$  tane koordinat üzerinden integrali alınmış dalga fonksiyonunun karesidir. Diğer taraftan yoğunluk sistemdeki elektron sayısından bağımsız olarak sadece 3 koordinata bağlı düşünülebilir. Dalga fonksiyonunun karmaşıklığı elektron sayısı ile artarken elektron yoğunluğu sistemin büyüklüğünden bağımsız olarak aynı sayıda değişkene bağlıdır. Farklı yoğunlukların farklı temel hal enerjileri verdiği ispatlanmasına rağmen tek problem bu iki niceliği birbirine bağlayacak fonksiyoneldir. Dolayısıyla DFT metotlarının amacı elektron yoğunluğunu

enerji ile ilişkilendirecek fonksiyoneller üretmektir [95, 96]. Burada terim olarak fonksiyon ve fonksiyonelin arasındaki farka dikkat etmek gerekir. Fonksiyon değişkenler setinden sayı üreten bir reçete iken fonksiyonel değişkenlere bağlı fonksiyondan sayı üreten reçetedir. Böylece dalga fonksiyonu ve elektron yoğunluğu fonksiyon iken enerji dalga fonksiyonuna veya elektron yoğunluğuna bağlı fonksiyoneldir.

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) moleküler orbitallerdeki elektron gazının yoğunluğunun elektron korelasyonuna uydurulması için bir yoldur [97]. Sistemin temel haldeki özellikleri yük yoğunluğunun fonksiyonlarıdır. Böylece toplam elektronik enerji  $\rho$  elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak yazılabilir.

Kohn ve Sham çalışmalarında elektronik enerjinin birkaç kısma ayrılabilceğini göstermişlerdir [98].

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (5.15)$$

$E^T$  : Elektronların hareketinden doğan kinetik enerji terimi,  $E^V$  : Çekirdek çiftleri arasındaki itmeyi ve çekirdek-elektron arasındaki çekimi ifade eden potansiyel enerji terimidir.  $E^J$  : Elektron-elektron itme terimi (elektron yoğunluğunun Coulomb etkileşim terimi) dir.  $E^{XC}$  : Değişim korelasyon (exchange correlation) terimi geriye kalan elektron-elektron etkileşimlerini içerir.

Çekirdek-çekirdek itmesi dışındaki tüm terimler  $\rho$  elektron yoğunluğunun bir fonksiyonudur.  $E^J$  aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (5.16)$$

$E^T + E^V + E^J$ ,  $\rho$  yük dağılımının klasik enerji ifadesine uyar.  $E^{XC}$  değişim korelasyonu, kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrik olmasından doğan değişim enerjisi ve tek tek elektron hareketlerindeki dinamik korelasyondan oluşur.

Hohenberg ve Kohn,  $E^{XC}$ 'nin  $\rho$  elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu gibi ifade edilebileceğini göstermişlerdir.  $E^{XC}$  yalnızca spin yoğunluklarının ve bu spinlerin mümkün gradyanlarını içeren bir integral gibi yazılabilir.

$$E^{XC}(\rho) = \int f(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha(\vec{r}), \nabla\rho_\beta(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (5.17)$$

$\rho_\alpha$ :  $\alpha$  spin yoğunluğudur,  $\rho_\beta$ :  $\beta$  spin yoğunluğudur,  $\rho_\alpha + \rho_\beta$ : elektron yoğunluğudur.  $E^{XC}$  genelde iki kısma ayrılır. Bunlar aynı spin etkileşimlerini gösteren değişim (exchange) ve karşıt spin etkileşimlerini gösteren korelasyon (correlation) kısımlarıdır.

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (5.18)$$

Buradaki üç terim de  $\rho$  elektron yoğunluğunun fonksiyonlarıdır. Değişim ve korelasyon kısımları da yerel (local) fonksiyonlar ve gradyan-düzeltilmiş (gradient-corrected) fonksiyonlar olmak üzere ikiye ayrılır.

Yerel fonksiyonlar; yalnızca  $\rho$  elektron yoğunluğuna bağlı olan fonksiyonlardır.

$$E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}} d^3\vec{r} \quad (5.19)$$

$\rho$  elektron yoğunluğu  $\vec{r}$ 'nin bir fonksiyonudur. Bu denklem molekül sistemlerinin tanımını yapılmasında yetersiz kalmaktadır.

Gradyan-düzeltilmiş (gradient-corrected) fonksiyonlar;  $\rho$  elektron yoğunluğuna ve  $\nabla\rho$  gradyanına bağlı fonksiyonlardır. Becke; 1988'lerde LDA değişim fonksiyonuna dayandırılan bu (gradient-corrected exchange) fonksiyonu formülize etmiştir.

$$E_{Becke88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{\frac{4}{3}} X^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3\vec{r} \quad (5.20)$$

$$x = \rho^{-\frac{4}{3}} |\nabla\rho| \quad (5.21)$$

$\gamma$ : soy gaz atomlarının bilinen değişim enerjilerini fit etmek için seçilen bir parametredir. Becke bunun değerini 0.0042 Hartree bulmuştur.

(5.20) denkleminde bakılırsa Becke'nin fonksiyonunun, yerel LDA değişim fonksiyonuna bir düzeltme gibi olduğu görülür ve bu fonksiyon yerel LDA fonksiyonun yetersizliğini giderir.

Aynı tür fonksiyonları korelasyon fonksiyonları için de verebiliriz. Perdew ve Wang'ın formülasyonu 1991 korelasyon fonksiyonunun yerel kısmı;

$$E^C = \int \rho \varepsilon_c(r_s(\rho(\vec{r})), \zeta) d^3\vec{r} \quad (5.22)$$

$$r_s = \left[ \frac{3}{4\pi\rho} \right]^{\frac{1}{3}} \quad \zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta} \quad (5.23)$$

$$\varepsilon_c(r_s, \zeta) = \varepsilon_c(\rho, 0) + a_c(r_s) \frac{f(\zeta)}{f''(0)} (1 - \zeta^4) + [\varepsilon_c(\rho, 1) - \varepsilon_c(\rho, 0)] f(\zeta) \zeta^4 \quad (5.24)$$

$r_s$  yoğunluk parametresi,  $\zeta$  relative spin polarizasyonudur.  $\zeta = 0$   $\alpha$  ve  $\beta$  yoğunluklarına uyar.  $\zeta = 1$  tüm  $\alpha$  yoğunluklarına uyar.  $\zeta = -1$  tüm  $\beta$  yoğunluklarına uyar.

Saf DFT metotları, bir korelasyon fonksiyonu ile bir değişim fonksiyonunun birleşimiyle oluşmaktadır. Örneğin bilinen BLYP fonksiyonu Lee, Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyonu ile Becke'nin değişim fonksiyon çifti ile oluşur. DFT metotları

daha etkilidir, çünkü elektron korelasyon etkilerini içerir. DFT metotlarının sonuçları deneysel sonuçlara Hartree-Fock sonuçlarından daha yakındır.

#### 5.2.4. B3LYP karma yoğunluk fonksiyoneli teorisi [99, 100]

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

Literatürde, kinetik enerji fonksiyonelleri (H28, TF27,...), değişim enerji fonksiyonelleri (F30, D30,...) ve korelasyon enerji fonksiyonelleri (LYP, VWN,...) gibi enerji fonksiyonelleri çok sık karşılaşılan fonksiyonellerdir.

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

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (5.25)$$

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

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0 (E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1 (\Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C) + c_2 (E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (5.26)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada  $c_0$ ,  $c_1$  ve  $c_2$  katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitler olup değerleri sırası ile 0.2, 0.7 ve 0.8'dir. Dolayısı ile B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi;

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (5.27)$$

olarak elde edilir.

### 5.2.5. Yarı-deneysel (semi-empirical) moleküler yöntemler

Yarı-deneysel metotlar, deneysel sonuçların yanı sıra *ab-initio* moleküler orbital yöntemleri gibi kuantum mekaniksel esaslara ve çok sayıda yaklaşıklığa dayanmaktadır. Yarı-deneysel yöntemler elektron-elektron etkileşmelerine ait iki elektron integrallerini hesaplamazlar. Bu integral ifadeleri için inceleme konusu olan moleküle benzer elektronik yapıdaki moleküllerden, deneysel olarak elde edilen bilgilerden oluşturulmuş parametreleri kullanırlar. Bir başka deyişle yarı-deneysel metotlar Schrödinger dalga denklemini deney verilerinden türetilen parametreleri içeren ve çözümü daha kolay olan bir forma dönüştürerek çözerler.

Etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplama süresi *ab-initio* yöntemlerin hesaplama süresi ile karşılaştırılmayacak kadar azdır. *Ab-initio* hesaplama metotlarının yetersiz kaldığı biyolojik makro moleküller üzerinde yapılacak hesaplamalarda deney verileri ile uyumlu ve oldukça hızlı hesaplamalar gerçekleştirebilmeleri açısından avantajlıdır. Çok küçük sistemler için kullanılabilceği gibi büyük kimyasal sistemler için de kullanılabilir.

*Ab-initio* ve yarı-deneysel moleküler orbital yöntemlerin her ikisi de orbitalleri hidrojen benzeri orbitaller olarak tanımlar. Dalga fonksiyonlarında Slater ve Gaussian tipi orbitaller kullanılır.

Bir sistemin değişim (variation) yöntemi ile hesaplanması şu basamakları içerir: i) Sistem için bir hamiltoniyen ( $H$ ) yazılır, ii) Değişken parametreler içeren bir dalga fonksiyonu ( $\psi$ ) seçilir, iii) Enerji minimumlaştırılır.

Bu metotlarda *ab-initio* metotlarına göre daha az veriye ihtiyaç duyulur; ancak deneysel verilere veya *ab-initio* verilerine ihtiyaç duyarlar ve *ab-initio* metotları kadar kesin sonuçlar vermezler. Yarı-deneysel metotlardan en çok kullanılanları AM1, MINDO, MINDO/3, INDO, PM3, ZDO, CNDO vb...

### 5.2.6. LCAO/MO metodu [4, 101, 102]

Molekül sistemini tanımlayan toplam dalga fonksiyonu  $\psi$  antisimetrik olmalıdır. Bir elektronik dalga fonksiyonu için, elektronların fermiyon olmasından kaynaklanan dalga fonksiyonunun antisimetrik olması fiziksel bir gerekliliktir. Moleküldeki her bir elektron için tek elektron dalga fonksiyonunu tanımlamalıyız. Molekül içindeki her elektron  $(x_i, y_i, z_i)$  koordinatlarının bir fonksiyonu olan  $\Phi_i(x_i, y_i, z_i)$  tek elektron moleküler orbital dalga fonksiyonuyla tanımlanır. Bu moleküler orbitallerden toplam dalga fonksiyonu  $\psi$ 'yi oluşturmanın en basit yolu,  $n$  elektronlu sistem için tek elektron moleküler orbital dalga fonksiyonlarının Hartree çarpımı ile birbirleriyle çarpılarak bir kombinasyon oluşturulmasıdır.

$$\psi(\vec{r}) = \phi_1(\vec{r}_1) \cdot \phi_2(\vec{r}_2) \cdot \dots \cdot \phi_n(\vec{r}_n) \quad (5.28)$$

Hartree çarpımıyla oluşturulan dalga fonksiyonu yetersiz kalmaktadır, çünkü iki elektron orbitallerini değiştirdiğinde dalga fonksiyonunun da bir işaret değişimi olmaz; oysaki toplam dalga fonksiyonumuz iki elektronun yer değişimine göre antisimetrik olmalıdır. En basit antisimetrik dalga fonksiyonu moleküler orbitallerin kombinasyonuyla oluşmuş bir determinanttır. Bu determinantı oluşturmadan önce şimdiye dek ihmal edilen elektron spininden bahsetmeliyiz.

Elektronlar spin yukarı ( $1/2$ ), ve spin aşağı ( $-1/2$ ) durumlarına sahiptirler. Yukarıdaki denklem her bir moleküler orbitalin yalnızca bir elektron alacağını gösterir; fakat çoğu



hesaplama farklı spinli iki elektron tarafından doldurulmuş kapalı kabuk hesaplamalarından oluşmaktadır. İki spin fonksiyonumuz  $\alpha$  ve  $\beta$  ile gösterilir.  $\alpha$  fonksiyonu bir spin yukarı (1/2) elektron için 1,  $\beta$  fonksiyonu bir spin aşağı (-1/2) elektron için 1'dir.

Bir spin fonksiyonu ile moleküler orbitalin çarpımı, spin orbitalini belirtir.

$$\phi^\alpha(x, r) = \phi(r)\alpha(\uparrow) \quad \text{ve} \quad \phi^\beta(x, r) = \phi(r)\beta(\downarrow) \quad (5.29)$$

$\phi(r)$  terimi elektronun yer değiştirme vektörünün bir fonksiyonu olan tek elektron molekül orbital fonksiyonudur.  $\alpha(\uparrow)$  yukarı yönelimli spine sahip bir elektronun spin hareketiyle ilişkili dalga fonksiyonudur.  $\beta(\downarrow)$  aşağı yönelimli spine sahip bir elektronun spin hareketiyle ilişkili dalga fonksiyonudur.

Yapılması gereken şey moleküldeki her bir atomun atomik orbitallerinin lineer kombinasyonu şeklinde tek elektron moleküler orbitalleri oluşturmaktır. Bu nedenle bu metodun adı LCAO-MO (Linear Combination of Atomic Orbitals) olarak adlandırılır.

$$\phi_i = \sum_k C_{ik} \cdot \psi_k \quad (5.30)$$

Moleküldeki her bir elektronun moleküler orbital fonksiyonu, atomik orbital fonksiyonlarının belirli orandaki katkılarıyla oluşturulur. Burada  $i$ . elektron için oluşturulmuş dalga fonksiyonu yukarıdaki gibidir.  $\phi_i$ :  $i$ . elektronun tek elektron moleküler orbitali,  $\psi_k$ :  $k$ . atomik orbital dalga fonksiyonu,  $C_{ik}$ :  $i$ . elektronun tek elektron moleküler orbitaline  $k$ . atomik orbital dalga fonksiyonun katkısını gösterir.

Atomik orbital fonksiyonlarının moleküldeki tek elektron moleküler dalga fonksiyonuna katkısı Varyasyon metodu kullanılarak elde edilir. Atomik orbital dalga fonksiyonları iki çeşittir. Slater Tipi Atomik Orbital (STO), Gaussian Tipi Atomik

Orbital (GTO) dur. Molekül için en etkili atomik orbitali tanımlayarak, tek elektron moleküler orbitali en iyi biçimde tanımlamış oluruz.

Elektronun spin durumlarını da hesaba katarak tek elektron spin-orbital moleküler dalga fonksiyonunun tanımlanmasıyla molekülün toplam elektronik dalga fonksiyonunu oluştururuz.

Antisimetrik özelliğe sahip toplam elektronik dalga fonksiyonu LCAO-MO yaklaşımı ile oluşturulmuş tek elektron spin-orbital moleküler dalga fonksiyonlarının çarpımıyla oluşturulur. Artık  $N$  elektronlu bir sistemin  $N/2$  moleküler orbitalinin belirlenmesiyle ve daha sonra elektronların bu orbitallerin içine farklı spinli yerleştirilmeleriyle bir kapalı kabuk dalga fonksiyonunu kurabiliriz.  $N$  elektronlu bir sistemin toplam elektronik dalga fonksiyonu Slater determinanı formundadır.

$$\psi_e = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1^\alpha(1) & \phi_1^\beta(1) & \phi_1^\alpha(1) & \phi_1^\beta(1) & \dots & \phi_{N/2}^\alpha(1) & \phi_{N/2}^\beta(1) \\ \phi_1^\alpha(2) & \phi_1^\beta(2) & \phi_2^\alpha(2) & \phi_2^\beta(2) & \dots & \phi_{N/2}^\alpha(2) & \phi_{N/2}^\beta(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1^\alpha(N) & \phi_1^\beta(N) & \dots & \dots & \dots & \phi_{N/2}^\alpha(N) & \phi_{N/2}^\beta(N) \end{vmatrix} \quad (5.31)$$

Determinantta ilk sıranın yer değişimi, iki elektronun yer değişimine uyar ve determinant işaret değiştirir. Toplam elektronik dalga fonksiyonu iki elektronun yer değişimi için antisimetrik olmalıdır ki bu determinant bu kuralı sağlamaktadır.

Spin-orbital dalga fonksiyonları normalize edilmiştir. LCAO-MO yaklaşımı kullanılarak molekülün toplam elektronik dalga fonksiyonunu daha da geliştirilerek, molekülün elektronik enerjisini gerçeğe daha yakın değerlerde hesaplanmasına olanak sağlar.

### 5.3. Temel Setlerin Seçimi ve Adlandırılması

Kuramsal hesaplamaların amacı moleküllerin özelliklerini matematiksel olarak açıklamaktır. Bu özelliklerin en önemlilerinden bir tanesi moleküler orbitallerdir. Bu orbitallere yaklaşımlar için temel setler kullanılır. Temel setler atomik orbitallerin matematiksel tanımıdır. Genel bir ifadeyle temel setler; elektronların bulunabileceği yerleri matematiksel olarak hesaplayan sayılar tablosudur. Bir moleküler orbital; (i) moleküllerin atomlardan oluşması, (ii) aynı cins atomların farklı cins moleküllerde benzer özellikler göstermeleri nedeni ile atomik orbitallerin çizgisel toplamları olarak yazılabilir.  $\psi_i$  moleküler orbitali ile  $\phi_\mu$  atomik orbitalleri arasındaki bağıntı,

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_\mu \quad (5.32)$$

ifadesi ile verilir. Burada  $c_{\mu i}$  moleküler orbital açılım katsayıları olarak adlandırılır,  $\phi_\mu$  atomik orbitallerini ise temel fonksiyonlar olarak adlandırırız. Atomik orbitaller için birçok temel set önerilmiştir. Minimal temel setler orbitallerin en temel durumlarını tanımlarlar, herhangi bir atom için gerektiği sayıda temel fonksiyon içerirler; fakat molekülleri oluşturan atomların atomik orbitallerinde büyüklük, şekil veya yük bakımından önemli değişiklikler olması da özel tanımlamalar gerektirir. Bunun için temel sete polarize ve difüze fonksiyonlar eklenerek genişletilmiş temel set tanımlanmıştır. Genişletilmiş temel setler, molekülün yüksek dereceden orbitallerini hesaba katarak, moleküler yük dağılımındaki, komşu atomların etkileşmesinden kaynaklanan şekil ve boyut değişikliklerini tanımlar, böylece orbitallerin çok daha detaylı bir şekilde ifade edilmesini sağlarlar.

Molekül içindeki çekirdekler diğer çekirdeklerin etrafındaki polarize elektron yoğunluğunu bozduğundan, serbest atomların s, p, d, f ... gibi orbitallerinden daha esnek olan moleküler orbitallerin oluşturulması gerekir. Bunu sağlamanın en iyi yolu temel fonksiyonlarına daha yüksek açıl momentum kuantum sayısı eklemektir. Eklenen bu temel fonksiyonlara polarize fonksiyonlar denir. Bunlara örnek olarak 6-

31G(d) ve 6-31G(d,p) temel fonksiyonları verilebilir. Polarizasyon fonksiyonları karbon atomları için 'd', hidrojen atomları için 'p' ve geçiş metalleri için 'f' isimlerini alırlar.

Elektron yoğunluğu çekirdekten uzak sistemler, yalın çifti moleküller, eksi yüklü sistemler (anyonlar), düşük iyonlaşma enerjili sistemler, uyarılmış haller için atomik orbitaller daha geniş bir uzay bölgesini kaplayacaklarından, yalnızca sıkıştırılmış temel setlerin kullanılması yetersiz kalmaktadır. Yetersizliklerin giderilebilmesi için dağınk fonksiyonlar (difüze) kullanılır. Difüze fonksiyonlu temel setler orbitallerin uzayda daha geniş yer işgal etmesine izin verir. Difüze fonksiyonlarının dahil edilmesi '+' veya '++' işaretleriyle olur. Hidrojen dışındaki ağır atomlar için '+' işareti, hem ağır atomlar hem hidrojen atomları için '++' işareti ile gösterilir. 6-31+G(d) temel seti, 6-31G(d) temel setinde ağır atomlara difüze fonksiyonu ilave edilmiş şeklidir. 6-31++G(d) temel seti ise hidrojen atomuna da difüzyon fonksiyonu ilave eder. Eğer anyonlar ile ilgileniliyorsa difüze fonksiyonunun kullanılması tavsiye edilir. Çift difüze fonksiyonlu temel setler (++) özellikle hidrürler ile çalışılıyorsa kullanışlıdır.

Program verilerinde bulundurulmuş ve literatürde değişik şekillerde gösterilen çok sayıda temel set vardır. Her bir temel setin nasıl okunacağını anlamak önemlidir. k-nlmG temel set split-valans tipi temel set olarak bilinir. Bu gösterimde k kor orbital veya iç kabuktaki elektronların kaç tane ilkel gaussian tipi fonksiyon ile temsil edildiğini gösterir. nlm ise hem valans orbitallerinin kaç yarıldığını hem de bunların kaç tane ilkel gaussian fonksiyonu ile temsil edildiğini gösterir. Eğer gösterimde sadece (nl) var ise ikili yarıma, (nlm) var ise üçlü yarıma dikkate alınır. Daha önce belirtildiği gibi temel set gösteriminde G den önce difüze fonksiyonlar için + veya ++ gösterimi kullanılır. Polarize fonksiyonları belirtmek için G den sonra parantez içinde d, df, p, pd harfleri kullanılır (Şekil 5.1).

Kor orbital veya iç kabuktaki elektronlar kaç tane ilkel gaussian tipi fonksiyon ile temsil ediliyor.

Difüze fonksiyonlar için + veya ++ gösterimi kullanılır. + ağır atomlar için p-fonksiyonunu, ++ ise Hidrojen atomu için s- fonksiyonunu tanımlar.

Karbon atomları için d, hidrojen atomları için p ve geçiş metalleri için f harfleri kullanılır.

**k-nlm++G(d,p)**

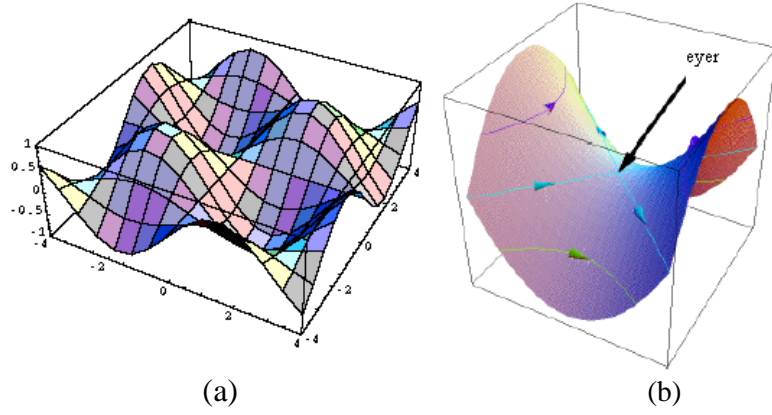
Hem valans orbitallerinin kaç yarıldığını hem de bunların kaç tane ilkel gaussian fonksiyonu ile temsil edildiğini gösterir. Eğer gösterimde sadece (nl) var ise ikili yarıma, (nlm) var ise üçlü yarıma dikkate alınır.

Şekil 5.1: Temel setlerin adlandırılması.

Genelde atomik orbitali daha iyi tanımlamak için çok sayıda temel fonksiyona ihtiyaç duyulur. Örneğin, bir molekül sistemin elektriksel özellikleri (dipol moment, polarizebilite, vb.) hesaplanırken temel setlere difüze ve polarize fonksiyonlar eklenerek (6-31+G(d), 6-31++G(d), 6-31++G(d, p) ve 6-311++G(d, p) vb) doğruluğu arttırılır. Ancak kullanılan temel fonksiyon sayısı fazlaştıkça daha fazla hesaplama süresi ve daha fazla bilgisayar hafızası gerekir, bu nedenle yapılacak bir hesaplamada amaçlanan sonuca en uygun temel set seçilmelidir.

#### 5.4. Geometrik Optimizasyon ve PES [103-106]

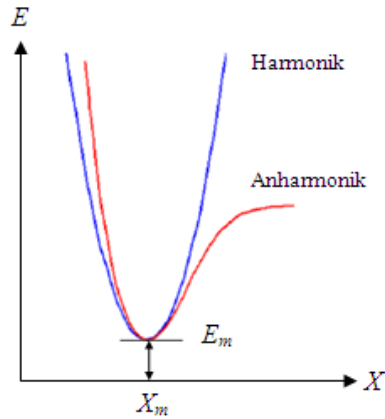
Bilgisayarlı hesaplama tekniğinde hesaplamalar moleküle ait belirli bir geometri oluşturularak başlar. Bir koordinat sistemindeki atomlar arasındaki yer değiştirmeler, molekülün enerjisiyle birlikte diğer birçok özelliklerinde kayda değer değişimlere neden olur. Molekülün yapısındaki değişiklikler sonucunda enerjinin koordinata bağımlılığı “potansiyel enerji yüzeyi (PES)” olarak tanımlanır (Şekil 5.2(a)). Bu bağımlılık moleküler yapı ile molekülün enerjisi arasındaki ilişkidir. Bir molekül için potansiyel enerji eğrileri veya yüzeyi bilinirse denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulunabilir. Bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi  $3N - 6$  boyuta sahiptir (doğrusal moleküllerde  $3N - 5$ ). Bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi çok sayıda minimum ve maksimum içerir. Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı konformasyonlara veya izomerlere karşılık gelir.



Şekil 5.2: a) Potansiyel enerji yüzeyi b) Potansiyel enerji yüzeyindeki eyer noktası [103].

Potansiyel enerji yüzeyinde, bir yönde yerel minimum diğer yönde ise yerel maksimum olan noktalar vardır, bunlara eyer noktaları (saddle point) denir (Şekil 5.2(b)). Eyer noktaları iki kararlı yapı arasındaki geçiş haline karşılık gelir.

İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 5.3'te verilmiştir. Burada minimum enerjili nokta  $E_m$  ve minimum enerjiye karşılık gelen koordinat nokta  $X_m$  ile gösterilmektedir.



Şekil 5.3: İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı.

Burada potansiyelin harmonik kısmı Hooke yasası ile verilir;

$$E = E_m + \frac{1}{2}G(x - x_m)^2 \quad (5.33)$$

Burada  $G$  enerjinin koordinatlara göre ikinci türevidir ve kuvvet sabiti olarak adlandırılır. Çok boyutlu problemlerde genelleştirilmiş Hooke yasası şöyle yazılabilir;

$$E = E_m + \frac{1}{2} \left( [x_1 - x_1^m] [x_2 - x_2^m] \dots [x_n - x_n^m] \right) \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots & G_{1n} \\ \dots & G_{22} & \dots & G_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ G_{1n} & \dots & \dots & G_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 - x_1^m \\ x_2 - x_2^m \\ \vdots \\ x_n - x_n^m \end{bmatrix} \quad (5.34)$$

Burada  $(x - x^m)$  yer değiştirme vektörü,  $G$  elemanlarını köşegen ve köşegen dışı etkileşen kuvvet sabitlerinin oluşturduğu Hessian matrisi adını alır. Moleküler geometri optimizasyonu  $x_1^m, x_2^m, \dots$  konumlarına karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak demektir. Sistemin dengede olduğu yerler potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlardır. Bu da ilk aşamada gradyan vektörünü bulmaya, daha sonrada bu vektörü sıfır vektör yapan noktaları bulmaya karşılık gelir.

$$\langle g | \equiv g = \left( \frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right) \quad \langle g | = (0, 0, \dots) \quad (5.35)$$

Potansiyel enerjinin koordinatlara göre birinci türevi yani gradyanının sıfır olduğu noktalar; minimumlar, eyer noktaları ve maksimumlardır. Kuvvet gradyanın negatiftir o nedenle bu noktalarda kuvvette sıfırdır.

Paket programlarda geometrik optimizasyon için molekülün başlangıç geometrisi kartezyen koordinat veya iç koordinat ( $z$ -matrisi) cinsinden girilir, hesaplama için temel set seçilir ve optimizasyon başlatılır. Optimizasyon algoritmalarının çoğu kuvvet sabitleri matrisi olarak bilinen Hessian matrisini de hesaplar veya tahmin eder. Program potansiyel enerji yüzeyini dolaşır, enerji ve gradyan hesaplayarak hangi yöne ne kadar gidileceğine karar verir. Kuvvet sabitleri bu noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlayarak bir sonraki aşamanın belirlenmesini sağlar. Gradyan yüzey boyunca mevcut noktaların eğimini belirler. Her bir çevrimde gradyanın büyüklüğüne bağlı olarak geometri değişir ve bu hesaplamalar minimum bir değere ulaşıncaya kadar tekrarlanır. Yani hesaplanan geometride  $g$  vektörü sıfır ve bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin

değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir bir değer ise optimizasyon tamamlanmış olur.

### 5.5. NMR Spektroskopide Kuramsal Hesaplamalar

Bir molekülün magnetik özellikleri arasında, molekülün NMR spektrumunu karakterize eden parametreler özellikle fizik ve kimya alanında çalışanlar için ilgi çekicidir. NMR organik bileşiklerin yapılarının belirlenmesinde kullanılan en güçlü tekniktir. Çok çeşitli çekirdeklerin çalışılmasında kullanılabilir:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ . NMR kimyasal kaymalar ve aynı zamanda dolaylı spin-spin çiftlenim sabitlerinin kuantum kimyasal hesaplamaları çok önemlidir, çünkü deneysel NMR spektrumun işaretlenmesi açık değildir.

Soğurma yerinin referans protonundan uzaklığına kimyasal kayma denir. Kimyasal kayma etkisi çok küçüktür. Birimi yoktur ve ppm (parts per million) ile ifade edilir. Kimyasal kayma değeri bir referansa göre bildirilir. En çok kullanılan referans tetrametilsilan ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ) (TMS)'dir. Spektrumdaki diğer protonların kaymaları buna göre değerlendirilir. TMS'nin avantajları şunlardır: i) Kimyasal olarak inerttir, madde ile reaksiyona girmez. ii) Magnetik olarak izotropiktir (Bütün protonların gölgelenmesi eşittir.). iii) Organik çözücülerde çözünür ve uçucudur. iv) Tek ve keskin bir soğurma piki verir. v) Bütün organik protonlardan daha yüksek sahada soğurma yapar (daha fazla gölgelenir). (Silisyum karbondan daha az elektronegatifdir.)

Kimyasal kayma, delta ( $\delta$ ) ölçeği olarak adlandırılır. İzotropik perdeleme

$$\sigma_K = \frac{1}{3} \text{Tr}(\sigma_K) \quad (5.36)$$

ile verilir. Aynı zamanda bağlı kaymalar da

$$\delta = \sigma_{ref} - \sigma_K \quad (5.37)$$



olur. Bağlı kaymalar  $\delta$  bir referans bileşiğin  $\sigma_{ref}$  perdelemesine (örneğin,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  durumunda TMS'ye göre) göre verilir.

Daha elektronegatif atomların varlığı perdelenmeyi azaltarak daha yüksek kayma değerlerine sebep olurlar. Bu etki protona olan mesafe arttıkça azalır. Elektronegatif atomların sayısı arttıkça kayma miktarı da artar.

Moleküler özelliklerin hesaplanmasında yol gösterici olarak ilk iş Hamiltoniyenin açıkça belirtilmesidir; fakat magnetik alanın varlığında bu bazı zorlukları ortaya çıkarır.

Bir dış magnetik alanın varlığında, elektronik Hamiltoniyende bir elektronlu sistemin hesaba alınması yeterlidir ve bu çok elektronlu sisteme genelleştirilebilir.

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad (5.38)$$

eşitliğinde  $\vec{p}$  momentum operatörünün mekaniksel karşılığıyla yer değiştirmesi gereklidir. Bu durum,

$$\vec{p} \rightarrow \vec{\pi} = \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}) \quad (5.39)$$

ile verilir. Burada  $e$  temel yük (elektronun yükü  $-e$ ),  $c$  ışık hızı ve elektromagnetik alanın teoriksel tanımı için temel niceliği temsil eden skaler potansiyel  $\phi(\vec{r})$  ile birlikte tanımlanan  $\vec{A}$  vektör potansiyeli gösterir. Burada Gaussian birim sistemi [107] kullanılır. Magnetik alan, vektör potansiyeli  $\vec{A}$  ile

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \quad (5.40)$$

şeklinde tanımlanır. (5.40)'tan vektör potansiyel, Hamiltoniyen'de magnetik etkileşmeleri açıkça belirtmek için yeterlidir.

(5.39) ile verilen durumun gerçekleşmesi, bir dış magnetik alanda bir elektronun Hamiltoniyeni,

$$H = \frac{\left( \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad (5.41)$$

şeklinde olur. Magnetik alanı statik olarak ( $\vec{B} = \text{sabit}$ ) dikkate almak yeterlidir. Vektör potansiyeli  $\vec{A}$  'da,

$$\vec{A} = \frac{1}{2} (\vec{B} \times \vec{r}) \quad (5.42)$$

ile tanımlanır. Vektör potansiyeli için,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0 \quad (5.43)$$

şeklinde Coulomb ayarı uygundur.

Magnetik özelliklerin hesaplanmasında ayar (gauge)-değişmezliği (veya ayar-orijin “gauge” bağımsızlığı) problemi Hamiltoniyen’de magnetik etkileşmelerin tanımlanması için  $\vec{A}$  vektör potansiyelinin kullanılmasından dolayı ortaya çıkar.  $\vec{A}$  sadece (5.40) ile verilen manyetik alan tanımlanırken; verilen bir  $\vec{B}$  manyetik alan için  $\vec{A}$  'nın seçimi tek değildir. Bunun sebebi karşılık gelen manyetik alan değişmeksizin  $\vec{A}$  için keyfi skaler fonksiyonun gradyanının eklenmesine izin veren (5.40)'daki  $\vec{\nabla}$  operatörüdür. Statik bir homojen alan için, vektör potansiyel aşağıdaki şekilde seçilebilir:

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{B} \times (\vec{r} - \vec{R}_0) \quad (5.44)$$

Burada keyfi bir parametre olan  $\vec{R}_0$  ayar orijini.  $\vec{A}$ 'nın seçimindeki serbestlik, yani önemsiz ana kaynağa sahip olan sabitlenmiş ayarda  $\vec{B}$  gözlenebilir tek nicelik olarak tanımlanır. Bununla beraber belirtmek gerekir ki, verilen bir  $\vec{B}$  için ayar seçimindeki serbestlik Hamiltoniyen içinde keyfi bir parametre olan  $\vec{R}_0$  ayar orijini ortaya çıkarır.

Temel fiziksel yasalar gerektiren gözlenebilir nicelikler için değerler ayar veya ayar orijini seçiminden bağımsız olmalıdır. Bu durum, ayar değişmezliği (veya bizim özel durumdaki gibi ayar bağımsızlığı) olarak bilinir. Hamiltoniyenler farklı olarak yalnızca  $\vec{R}_0$ 'da benzer fiziksel özellikler ile benzer fiziksel sistem tanımlar. Sonraki değerler için, bu yüzden ayar değişmezliği durumların orijini tam olarak  $\vec{R}_0$ 'a bağlı olamaz. Bununla beraber ayar değişmezliği sadece gözlenebilir nicelikler için talep edilir ve dalga fonksiyonu gibi gözlenemeyen nicelikler için talep edilmez. Sonraki ayar değişmezliği için zorla kabul ettirilemez.

Açıkça belli ki, Schrödinger eşitliğinin tam çözümü için ayar değişmezliğinin gerekliliği uygundur. Tam çözümlerden hesaplanan tüm özellikler tek olarak tanımlanır.  $\vec{R}_0$  ayar orijinin bağımsızlığının olması gerekir. Aynı zamanda (ayrılmış her bir durum için tartışılabilir olmasına rağmen) ayar değişmezliğinin, Schrödinger eşitliğinin yaklaşık çözümü için gerekli şekilde güvenilir olmadığı açıktır. Bu kuantum kimyası için büyük bir problemdir.

Gerçekten, bilinen kuantum kimyasal yaklaşımların hiçbirinin manyetik özellikler için ayar değişmezliği sonuçlarını sağlamadığı kolayca gösterilir. Bu eksikliğin nedeni, moleküler orbitaller (yaygın şekilde LCAO yaklaşımı olarak bilinen) için kullanılan sınırlı-temel set kullanılmasından kaynaklanmaktadır.

Atomlar için çekirdeğin konumu bir doğal ayar orijini temsil eder. Bu seçimle, manyetik etkileşmelerin sonlu-temel temsil edilmesinde bir problem ortaya çıkmaz. Genellikle, çekirdek konumunda merkezlenen küresel Gaussianlar,

$$\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p} \quad (5.45)$$

şeklindeki açısal momentum için öz fonksiyonlardır. Ayar orijinin kaydırılıp kaydırılmaması benzer durum değildir ve artık çekirdeğin konumuyla çakışmaz. Bu durumda, açısal momentum, yer değiştiren ayar orijinine göre tanımlanır:

$$\vec{l}_0 = (\vec{r} - \vec{R}_0) \times \vec{p} \quad (5.46)$$

(5.46)'a  $|\chi_\mu\rangle$  temel fonksiyonu uygulanırsa,

$$\vec{l}_0 |\chi_\mu\rangle = \vec{l} |\chi_\mu\rangle - \vec{R}_0 \times \vec{p} |\chi_\mu\rangle \quad (5.47)$$

elde edilir. (5.47)'nin 2. terimi Gaussian temel fonksiyonun basit bir farkını içerir ve böylece artırılan veya azaltılan açısal momentum kuantum sayıları ile temel fonksiyonlara rehberlik eder. Buna göre  $|\chi_\mu\rangle$  'nun bir uygun temel setle temsil edilmesi, daha yüksek açısal momentum fonksiyonlarının eklenilmesini gerektirir (bir s fonksiyonunun yerine geçen p fonksiyonu, bir p fonksiyonunun yerine geçen d fonksiyonu gibi). Bu terimin doğru temsil edilmesi genellikle sağlanamayan bir tam atomik orbital (AO) temel fonksiyonu gerektirir. Çekirdekten ayar orijinin kayması sonucu ile manyetik etkileşmelerin tanımlanması bozulur. Bozulmalar yer değiştirmenin büyüklüğüyle artar.

Yukarıdaki açıklamalardan çekirdeklerin atomlar için en iyi ayar orijini olduğu açıkça görülür. Bununla beraber benzer bir doğal ayar orijini moleküller için mevcut değildir. Aynı zamanda yukarıdaki tartışmalardan da, tekli ayar orijini moleküler hesaplamalar için yetersiz olduğu açık bir şekilde bellidir. Bir molekülün çeşitli kısımlarına ait vasıfları tanımlama, onların ayar orijine uzaklığına bağlıdır. Tekli ayar orijini tüm moleküler kısımlar için mümkün olduğunca en iyisi olabilmelidir, bu durumun dışında manyetik etkileşmelerin sonuçlarının tanımlanması dengesiz olur. Sadece bu problemin üstesinden gelmek için uygulanabilir yol, dış manyetik alan için ayar orijininin daha fazla kullanılmasını içerir. Daha fazla tekniksel doğrulama içermesine rağmen yerel

veya dağılmış ayar orijinlerin arkasındaki iddia basittir. Yerel ayar orijinleri önce molekül içinde yerel kısımların (veya daha fazla özel moleküler dalga fonksiyonu olabilmesi için) ayrılmaları için gereklidir. Her bir kısım için tek tek ayar orijini en iyi mesafede seçilmelidir. Eğer kısımlar molekülde çeşitli atomlar için işaretlenebilirse uygun çekirdek pozisyonu olabilir, örneğin ayar orijini için iyi bir seçim.

Yerel ayar orijini tüm moleküler kısımların içinde eşit olarak iyi tanımlandığı zaman bir dengelenmiş tanımlama ifadesi elde edilir. Böylece manyetik etkileşmelerin “iyi” tanımlanması garantiye alınır. Ayar orijini için her bir yerel kısmın en iyi şekilde seçimi mümkündür.

Yerel ayar orijinlerinin tanımlı olma düşüncesinin gerçekleşmesi için ayar orijinlerini oluşturmak gereklidir. Ayar orijinin  $\bar{R}_0$  dan  $\bar{R}_0'$  ye kayması, ayar dönüşümü olarak adlandırılan teoriksel tanımlamaya götürür.

Lokale edilen orbitallerin gereksinimi dezavantaj olarak düşünülürse, atomik orbitallerle (lokale edilen niceliklerin yapısıyla) ve onların her biri için ayrı ayrı ayar orijini atamak daha doğal ortaya çıkar. Yerel ayar orijinlerin seçimi son zamanlarda ayar-içeren atomik orbital (GIAO) (GIAO metodu bazen London atomik orbital (LAO) yaklaşımı diye isimlendirilir) yaklaşımı olarak bilinen duruma kılavuzluk eder. GIAO yaklaşımı, manyetik özelliklerin hesaplanması için standart olmuştur.

### **5.5.1. GIAO (Gauge Including Atomic Orbital-Ayar içeren atomik orbital) yöntemi**

GIAO yaklaşımı [108-111], atomik orbitaller  $|\chi_\mu\rangle$  için yerel ayar orijinlerinin seçimini içerir. Özellikle bunun anlamı atomik orbitallerde merkezlenmiş karşılığı olan çekirdeklerde “doğal” ayar orijini olarak seçilir.

Manyetik özelliklerin hesaplanması, genellikle alan-bağımsız  $|\chi_\mu(0)\rangle$  fonksiyonlar yerine pertürbasyon-bağımlı temel fonksiyonlarda

$$\chi_{\mu}(\vec{B}) = \exp\left[-\frac{i}{2c}(\vec{B} \times \vec{R}_{\mu}) \cdot \vec{r}\right] \chi_{\mu}(\vec{0}) \quad (5.48)$$

ile gerçekleştirilir. Burada  $\vec{R}_{\mu}$ ,  $\chi_{\mu}$  temel fonksiyonunun durum vektörüdür ve  $\chi_{\mu}(\vec{0})$  ise alan bağımsız temel fonksiyonları ifade eder.

Eşitlik (5.48)'nin alan-bağımlı temel fonksiyonları literatürde ayar-içeren atomik orbitaller (Gauge Including Atomic Orbital) (GIAO'lar orijinal olarak ayar-değişmezliği veya ayar-bağımsız atomik orbitaller diye biraz yanıltıcı olarak isimlendirildi. Bouman ve Hansen [112] tarafından önerilen isim, ayar-içeren atomik orbitaller 90'lı yılların başlarından beri standart olmuştur.) veya London orbitalleri olarak tanımlanır.

### **5.5.2. CSGT (Continuous Set of Gauge Transformations-Ayar dönüşümlerinin sürekli seti) ve IGAİM (Individual Gauges for Atoms in Molecules-Moleküldeki atomlar için tek tek ayarlar) yöntemleri**

2. mertebeden moleküler manyetik tepki özelliklerinin hesaplanması için birçok metot geliştirildi. Genellikle, ayar-değişmezliği yöntemleri [113, 114] gerektiren sonlu temel yaklaşım için de bu özelliklerin doğru şekilde tahmin edilmesini kabul eder. Açık şekilde alana bağlı olan temel fonksiyonları kullanan GIAO metot [115], ilk kez Ditchfield [110] tarafından kuantum kimyasal NMR kayma hesaplamaları için kabul edildi. HF metodu ile daha fazla uygulamalar Pulay [111] ve Gauss [113] tarafından yapılmıştır. Keith ve Bader [114] tarafından geliştirilen ve gerçek uzayda her bir nokta için ayar dönüşümlerinin devamlı bir setinin düzenlenmesi ile ayar-değişmezliğini sağlayan CSGT metodu, doğru akım yoğunluğunun tanımlanması ile perdeleme tensörlerinin uygun şekilde bulunmasını sağlar.

Ayar-değişmezliği Hartree-Fock (yeterli derecede geniş temel setlerde) metotları, elektron korelasyon etkileşmelerinin birbirine göre küçük olduğu çoğu hidrokarbon molekülleri ve diğer moleküller için deneysel sonuçlara yakın  $^{13}\text{C}$  perdeleme sonuçlarını verir. Çok bağlı moleküller için, elektron korelasyon katkıları daha önemli hale gelir ve bu etkiler doğru perdeleme tensörleri elde etmek için elektron korelasyon

etkileri içermeleri gereklidir (özellikle  $^{15}\text{N}$  ve  $^{17}\text{O}$  gibi çekirdekler için) [113]. Bu elektron korelasyon katkıları içermesi için, Gauss son zamanlarda deney ile tutarlı (uyumlu) olan perdeleme sabitlerini sağlamak için GIAO-MP2 [113] ve GIAO-CCSD [116] metotları geliştirdi. *Ab-initio* metotlarının alternatifi olarak ortaya çıkarılan Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT)'nin çeşitli moleküler özellikleri tahmin etmede başarılı olduğu gösterildi. Bu yüzden DFT manyetik tepki özellikleri özellikle perdeleme tensörlerinde incelemek için uygun olduğu görülür.

Alternatif olarak, nükleer manyetik perdeleme tensörü  $\vec{J}^{(1)}(\vec{r})$  1. mertebeden indüklenmiş elektronik akım yoğunluğuyla ifade edilebilir:

$$\sigma_{ji}^N = \frac{\partial^2 E}{\partial B_i \partial m_{N_j}} = -\frac{1}{Bc} \int d\vec{r}_N \left[ \vec{r}_N \times \vec{J}_i^{(1)}(\vec{r}) / r_N^3 \right]_j \quad (5.49)$$

IGAIM ve CSGT metotları daha önce detaylı şekilde tartışıldı [114, 117-119]. GIAO metodu alana bağlı temel fonksiyonları kullanırken IGAIM ve CSGT metotları uzayda her bir nokta için bir ayar dönüşümün düzenlenmesiyle indüklenmiş 1. mertebeden elektronik akım yoğunluğunun uygun olarak dikkate alınmasıyla ayar-değişmezliği kullanırlar. Bu, ayar orijinde kaymayı veren  $d(\vec{r})$  fonksiyonun verilmesiyle başarılı ve gerçek uzay alanın (elektronik pozisyon vektör alanları olmayan,  $\vec{r}_i$ ) bir fonksiyonu olabilmesi için  $\vec{r}_i$  tanımlanır. Eğer  $d(\vec{r})$  bir sabit ise, tekil orijin metot elde edilir. Keith ve Bader, diğerleri gibi tekil orijin metodunun yetersizliğini gösterdi. Bir moleküldeki her bir atom için ayrı nükleer merkezli ayar orijini kullanılması moleküllerde atomlar için tek tek ayarlamalar metodu (IGAIM) [117] olarak adlandırılır. IGAIM metodu özellikle CSGT'ye benzer sonuçlar verir. IGAIM metodu [117] moleküler akım dağılımını hesaplamak için  $\chi$  ve  $\sigma_N$ , verilen bir atomik düzeyde tüm  $r$ 'ler için  $\Omega$  atomunun nükleer pozisyon vektörü  $\vec{R}_\Omega$  'ya eşit olan  $d(\vec{r})$  seti ile ayar dönüşümlerinin çoklu bir setini kullanır. Bu yöntem nispeten doğru moleküler özellikleri verirken, bununla ilgili zorluklar vardır: (1) nümeriksel integrasyon için zaman-tüketimi atomik sınırlamaları tanımlamak için ve ayrı ayrı atomik katkıları hesaplamak için gereklidir; (2) akım yoğunluğu  $\vec{J}^{(1)}(\vec{r})$ 'nin sürekli olmayan gösteriminde sonuçlanan ve onun

topoloji zorluğunun bir çalışması, atomun yakın sınırlamaları zayıf şekilde nispeten tanımlanır; ve (3) vektör akım alanı  $\vec{J}^{(1)}(\vec{r})$ 'nin simetri özellikleri garanti edilmemiştir.

## 5.6. Gaussian 03W Programı

Bu çalışmada moleküler mekanik, yarı-deneysel ve *ab-initio* yöntemlerini içeren, çok sayıda teori ve temel set seçeneğine sahip olan oldukça kapsamlı bir program olan Gaussian 03W [3] paket programı kullanılmıştır.

Program kullanılırken öncelikle bir teori düzeyi belirlemek gerekmektedir. Gaussian 03W [3] programında en çok kullanılan teori düzeylerinin kısaltmaları şöyledir: HF (Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi), B3LYP (Becke tipi 3-parametrelili Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (Lee-Yang-Parr korelasyon modelini kullanır.)), MP2 (2. derece Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi), MP4 (4. derece Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi), QCISD(T) (2. derece Konfigürasyon Etkileşmesi (tekli, ikili, üçlü)).

Bir sonraki adım ise bir temel set kümesi belirlemektir. Temel set fonksiyonları ve teori düzeyleri ile ilgili bilgiler önceki kısımlarda geniş olarak ele alınmıştır.

Gaussian 03W [3] programı ile atom ve moleküllerin enerjileri hesaplanabilir, geometrik optimizasyonları yapılabilir ve enerjiye bağlı olan titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri hesaplanabilir. Program potansiyel enerji yüzeyinde dolaşarak minimumlar, geçiş halleri ve tepkime güzergahını tarayabilir, molekül dalga fonksiyonunun kararlılığını test edebilir. Ayrıca IR ve Raman spektrumları, termokimyasal özellikleri, bağ ve tepkime enerjileri, molekül orbitalleri, atom yükleri, çok kutuplu momentler, NMR ve manyetik duyarlılık titreşimsel şiddetleri, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik ve hiper kutuplanma, elektrostatik potansiyel ve elektron yoğunluğu gibi pek çok özelliğin atomlar ve moleküller için hesaplanmasına olanak tanır. Tüm bu özellikler gaz fazında, çözelti içinde ve kristal yapılarında hesaplanabilir. Hesaplamalarda atom veya molekülün temel hali ya da uyarılmış hali kullanılabilir.



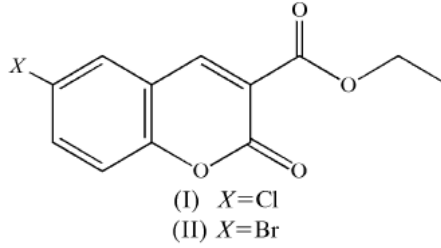
### 5.7. GaussView 3.0

GaussView programı, bir molekülün üç boyutlu tasarımını yaparak molekülün özelliklerinin görsel olarak tanımlanmasına, bu değerler üzerinde değişiklik yapılabilmesine ve giriş (input) dataları oluşturarak hesaplamaların başlatılmasına imkan veren, Gaussian paket programlarına dahil edilmiş olan bir grafik ara yüzüdür [4]. Bu program molekülleri görsel hale getirip onları istediğimiz gibi döndürmemize, hareket ettirmemize, moleküllerde değişiklik yapmamıza ve Gaussian programında çalışılmış bir molekül için hesaplanmış olan sonuçları grafiksel olarak incelememize olanak sağlar. Bu sonuçlar; optimize edilmiş moleküler yapılar, moleküler orbitaller, elektrostatik potansiyel yüzeyi, atomik yükler, IR, Raman, NMR, VCD spektrumları, titreşim frekanslarına bağlı normal mod animasyonları gibi sıralanabilir.

## 6. BROMO VE KORO KUMARİN KARBOKSİLATLARIN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

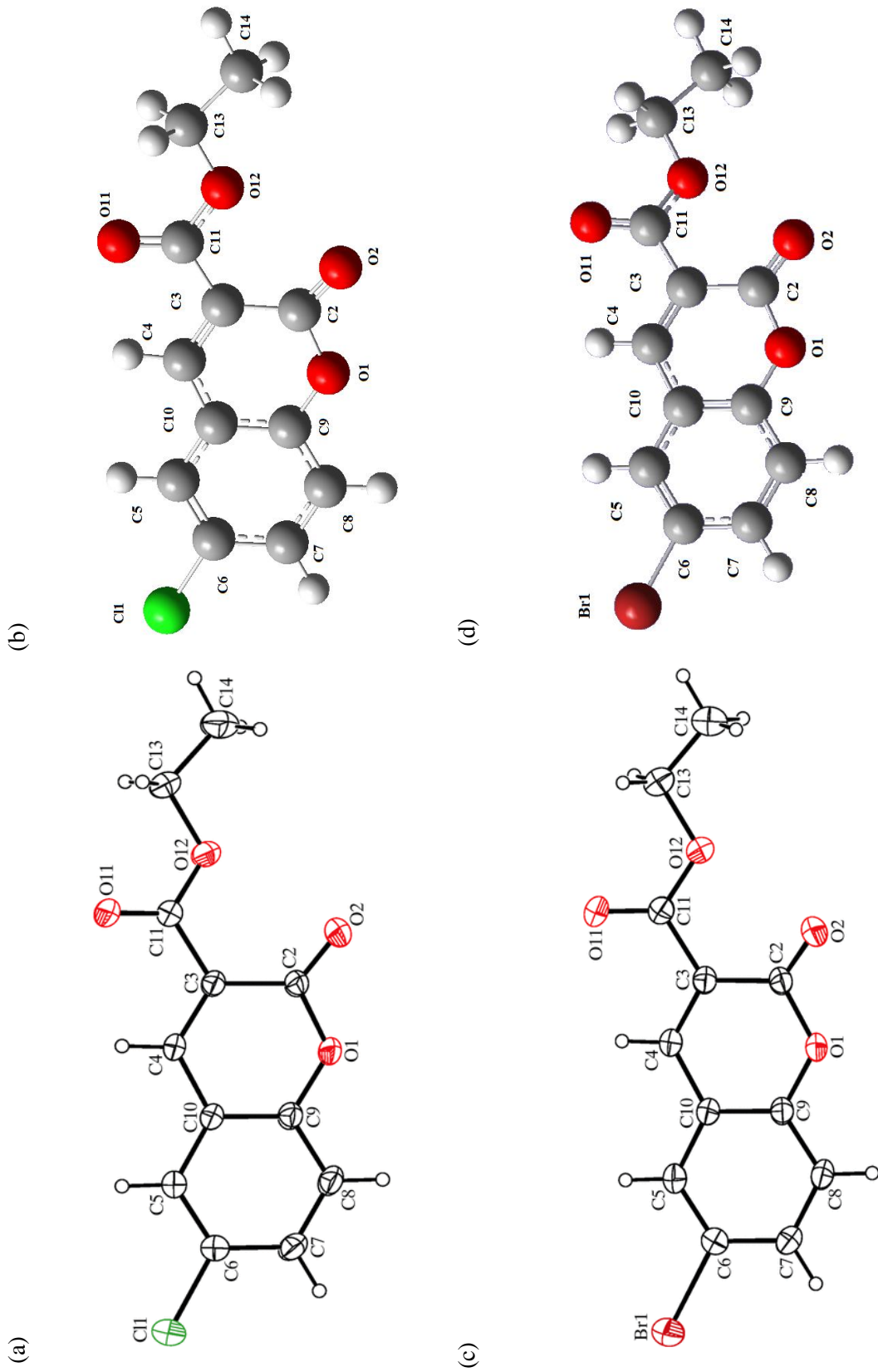
### 6.1. Etil 6-kloro ve 6-bromo-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat Moleküllerinin En Uygun Geometrileri

Bu çalışmada ele alınan etil 6-kloro-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat (I) ve etil 6-bromo-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat (II) molekülleri, R. J. Santos-Contreras ve arkadaşları [68] tarafından sentezlenmiştir. Bu moleküllerin şematik gösterimleri Şekil 6.1’de verilmiştir.



Şekil 6.1: Etil 6-kloro-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat (I) ve etil 6-bromo-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat (II) moleküllerinin şematik gösterimleri [68].

Bu çalışmada, daha önce sentezlenmiş olan bu moleküller temel alınarak, taban durumunda, HF ve B3LYP metotları ile 6-31+G(d,p) temel seti kullanılarak moleküllerin kararlı yapıları (Şekil 6.1) bulundu. Moleküllerin kimyasal adlandırılmaları ve kısaltma gösterimleri Şekil 6.2’de gösterilmiştir.



Şekil 6.2: Etil 6-kloro ve 6-bromo-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat moleküllerinin (a) ve (c) deneysel [68], (b) ve (d) kuramsal (HF/6-31+G(d,p) modeli ile elde edilen) moleküler yapıları.

## 6.2. Etil 6-kloro ve 6-bromo-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat Moleküllerinin Yapısal Parametreleri

Etil 6-kloro-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat (I) ve etil 6-bromo-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat (II) molekülleri birim hücre başına dört molekülü olan monoklinik (I:  $a=5.7982$  (5) Å,  $b=13.0702$  (12) Å,  $c=15.5540$  (12) Å; II:  $a=5.8432$  (6) Å,  $b=13.2073$  (14) Å,  $c=15.6959$  (15) Å) yapıda ve  $P2_1/c$  uzay grubundadırlar [68].

Moleküllerin hiç bir kısıtlama yapılmaksızın HF ve B3LYP metotlarıyla 6-31+G(d,p) temel seti kullanılarak optimumlaştırılmış olan geometrik parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları ve düzlem açıları) için hesaplanan sonuçlar Şekil 6.2’de verilen atom numaralarına uygun olarak Tablo 6.1’de listelenmiştir ve deneysel kristal geometrileri ile karşılaştırılmıştır.

Hesaplamalar sonucunda B3LYP modeli ile hesaplanan bağ uzunluklarının HF modelindekinden 0.0245 Å kadar daha büyük olduğu görüldü. Bilindiği gibi HF modeli elektron korelasyonunu içermediğinden bağ uzunluklarını daha kısa hesaplar (merkez karbon atomları (C2-C3) arası bağ uzunluğu hariç). C2-C3 bağ uzunlukları B3LYP’de 0.005 Å kadar daha küçüktür. B3LYP modeli elektron korelasyonunu göz önüne aldığından halkalar üzerinde bulunan  $\pi$ -elektronları etkileşimi nedeni ile C2-C3 merkez karbon atomları arasındaki bağ uzunluğunu daha kısa hesaplar [120]. Tablodaki değerlere bakıldığında genel olarak HF metodu ile hesaplanan bağ uzunluklarının deneysel verilerle daha uyumlu olduğu görüldü. HF metodu ile hesaplanan bağ uzunlukları ile deneysel değerler arasındaki en büyük fark 0.023 Å (I) ve 0.021 Å (II) ‘dur. B3LYP metoduyla elde edilen bağ açılarının deneysel verilere daha yakın olduğu görülmüştür. Düzlem açısı moleküllerin geometrisinde önemli bir faktördür, çünkü düzlem açısı moleküldeki etkileşen iki kuvvetin denge durumunda oluşmaktadır. Düzlem açıları, B3LYP modelinde HF modeline göre daha büyüktür. Tablo 6.1’den görüleceği gibi HF metoduyla elde edilen düzlem açıları deneysel verilerle daha uyumludur.

Tablo 6.1: Etil 6-kloro (I) ve 6-bromo-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat (II) moleküllerinin temel halde optimumlaştırılmış deneysel ve teorik geometrik parametreleri.

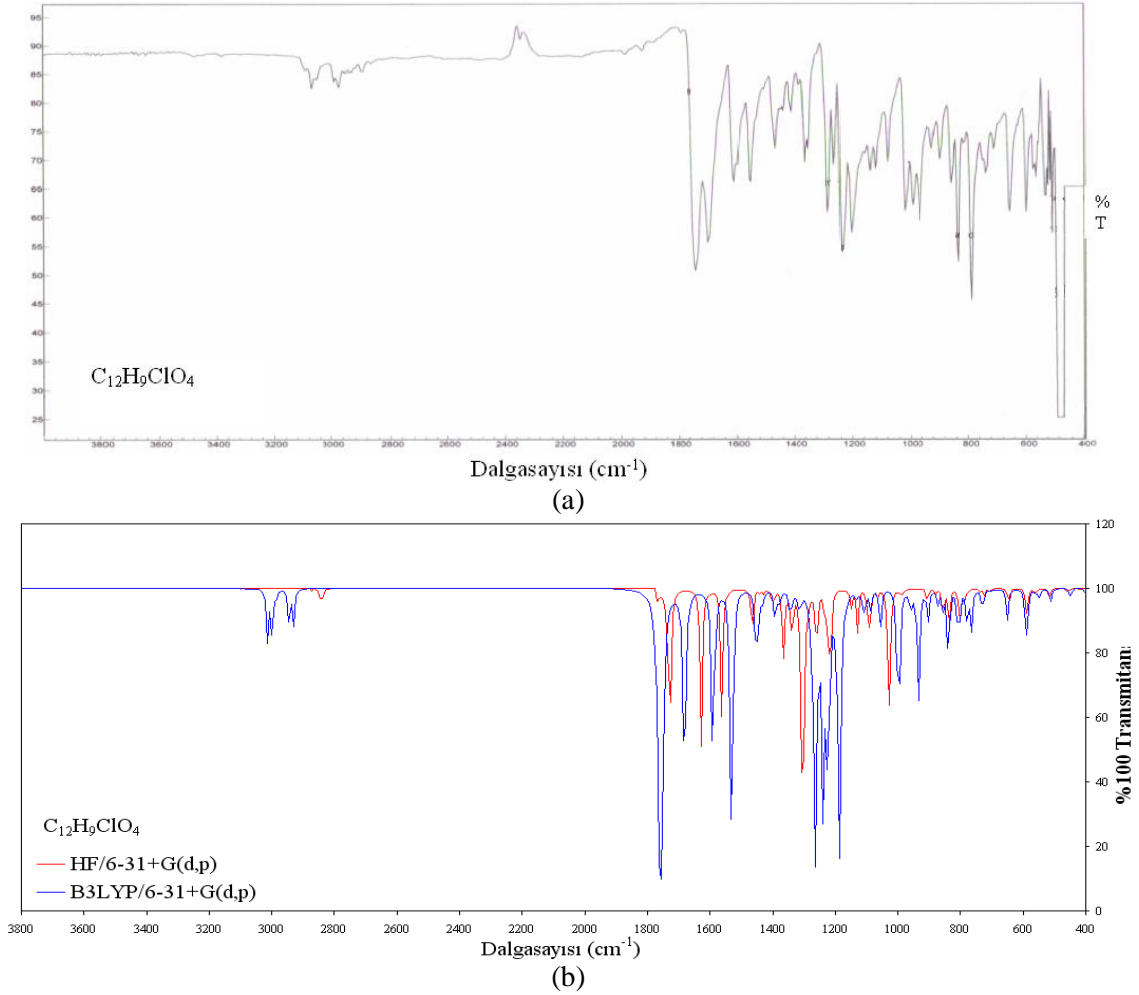
Parametreler	Deneysel [68]		Teorik – (6-31+G(d,p))			
			HF		B3LYP	
	(I)	(II)	(I)	(II)	(I)	(II)
<b>Bağ Uzunlukları (Å)</b>						
Cl1-C6	1.736 (2)	-	1.741	1.755	-	-
Br1-C6	-	1.888 (3)	-	-	1.891	1.904
O1-C2	1.382 (2)	1.379 (3)	1.360	1.408	1.361	1.409
O1-C9	1.366 (2)	1.366 (3)	1.346	1.358	1.345	1.357
O2-C2	1.188 (2)	1.189 (4)	1.180	1.204	1.180	1.204
O11-C11	1.200 (3)	1.198 (4)	1.195	1.221	1.195	1.221
C2-C3	1.470 (3)	-	1.479	1.474	1.479	1.474
C3-C4	1.342 (3)	1.341 (4)	1.339	1.363	1.339	1.363
<b>Bağ Açılı (°)</b>						
C2-O1-C9	122.98 (15)	123.1 (2)	124.84	124.14	124.9	124.2
O1-C2-C3	115.78 (15)	115.6 (2)	115.45	115.14	115.4	115.1
C3-C4-C10	121.38 (17)	121.3 (3)	121.50	122.20	121.5	122.2
Cl1-C6-C5	119.20 (17)	-	119.92	119.79	-	-
Br1-C6-C5	-	119.0 (2)	-	-	119.9	119.8
O11-C11-O12	124.10 (18)	124.4 (3)	124.32	124.03	124.3	124.0
O11-C11-C3	121.72 (17)	-	121.54	121.91	121.5	121.9
O12-C11-C3	114.18 (16)	114.1 (2)	114.09	114.05	114.2	114.1
<b>Düzlem Açılı (°)</b>						
O2-C2-C3-C11	5.4 (3)	6.1 (5)	5.61	1.20	5.1	0.02
C2-C3-C11-O11	-156.44 (19)	-155.0 (3)	-159.23	-174.81	-160.5	-179.9

Bağ uzunlukları angström, bağ açılı ve düzlem açılı derece olarak verilmiştir.

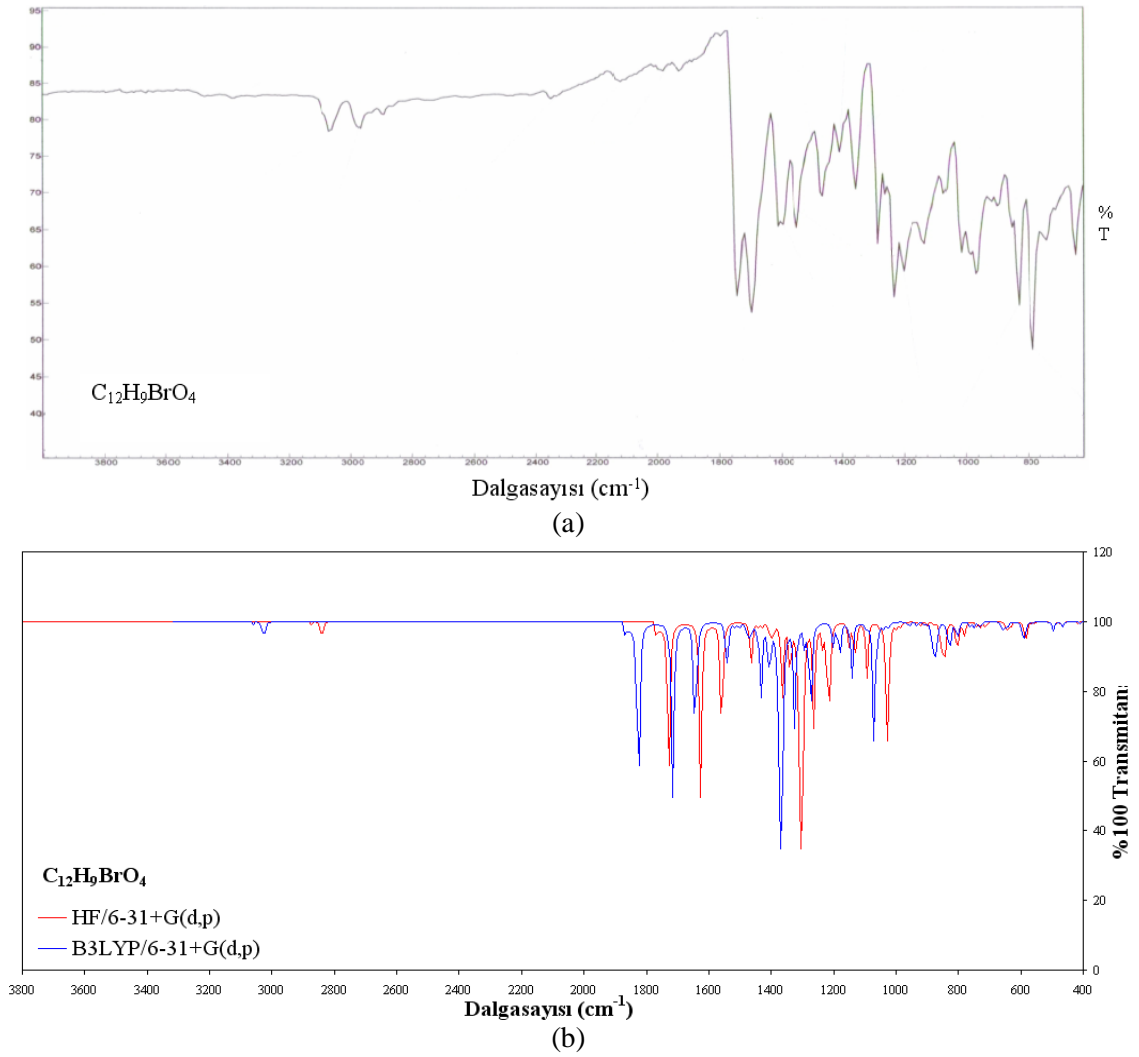
### 6.3. Etil 6-kloro ve 6-bromo-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat Moleküllerinin Infrared Spektrumları

Etil 6-kloro-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat (I) ve etil 6-bromo-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat (II) moleküllerinin titreşim spektrumu daha önce deneysel olarak 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  orta IR bölgesinde incelenmiştir [68]. Bununla beraber bu moleküller için literatürde teorik sonuçların olmadığı bilinmektedir. Bu çalışmada, deneysel sonuçlar ile karşılaştırma yapmak için, teorik olarak aynı bölgede HF ve B3LYP metotları kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Bu hesaplamalar titreşim spektrumu ve moleküler parametreleri anlamak için önemlidir. Moleküllerin titreşim frekans ve kiplerinin hesaplanması için kuantum mekaniksel hesaplamaları kullandık, çünkü kuantum mekanik hesaplamalarda, molekülün elektronik yapısı, kuantum mekanik kurallar

kullanılarak ve Schrödinger eşitliğinin çözümü ele alınarak sağlanır. Şekil 6.3 etil 6-kloro-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat ve Şekil 6.4 etil 6-bromo-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat moleküllerinin teorik (HF/6-31+G(d,p) ve B3LYP/6-31+G(d,p) modellerinde) ve deneysel (FTIR) [68] IR spektrumlarını göstermektedir.



Şekil 6.3: Etil 6-kloro-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat molekülünün (a) deneysel [68], (b) teorik IR spektrumu.



Şekil 6.4: Etil 6-bromo-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat molekülünün (a) deneysel [68], (b) teorik IR spektrumu.

#### 6.4. Etil 6-kloro ve 6-bromo-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat Moleküllerinin Frekanslarının İşaretlenmesi

Serbest halde etil 6-kloro-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat ( $C_{12}H_9ClO_4$ ) ve 6-bromo-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat ( $C_{12}H_9BrO_4$ ) molekülleri 26 atomlu moleküllerdir. Koordinat eksenleri boyunca öteleme ve dönme hareketleri çıkartıldığında,  $3N - 6$  bağıntısı gereği 76 tane temel titreşim elde edilecektir. X-ışınları ve grup teorisi yardımıyla bu titreşimlerin hangi simetri türlerinde olduğu ve hangilerinin IR spektroskopisinde hangilerinin Raman spektroskopisinde gözleneceği bulunabilir.

Bu çalışmada, formülleri  $C_{12}H_9ClO_4$  ve  $C_{12}H_9BrO_4$  olan etil 6-kloro ve 6-bromo-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat moleküllerinin frekansları işaretlendi ve işaretlenen bandlar [68] numaralı referans dikkate alınarak hassas bir şekilde incelenerek tablo haline getirildi (Tablo 6.2). Optimumlaştırılan moleküllerin titreşim frekanslarının tümü 6-31+G(d,p) seti için HF metodunda 0.89, B3LYP metodunda 0.96 uyum faktörleri ile ölçeklendirildi [121]. Deneysel yolla elde edilen sonuçlar ile teorik olarak (6-31+G(d,p) setinde HF ve B3LYP yöntemlerinde) elde edilen sonuçlar karşılaştırıldı.

Bu konularda literatürde birçok çalışma bulmak mümkündür. Elde edilen sonuçlar (teorik ve deneysel) karşılaştırıldığında literatürdeki sonuçlarla uyum içinde olduğu gözlemlendi [68]. Deneysel yolla bulunan sonuçlar ile teorik olarak elde edilen sonuçlar arasında çok küçük  $\Delta\bar{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) farkları olduğu görüldü. Bununla birlikte sebebi şöyle açıklanabilir: moleküllerin deneysel olarak elde edilen IR spektrumları, numune sıvı halde iken spektrometrenin görebildiği tüm IR etkileşmelerinin spektrumudur; fakat teorik dalga sayıları ise tamamen kuantum mekaniksel yaklaşımla yapılan temel setler kullanılarak elde edildi. Bu setlerin getirdiği kısıtlamalardan dolayı deneysel sonuçlar ile teorik sonuçlar arasında kaymalar gerçekleşti.

Hesaplanan düzlem içi ve düzlem dışı olmak üzere birçok moda karşılık gelen hareketlerin işaretlenmesi GaussView moleküler görüntüleme programı [4] kullanılarak yapılmıştır. B3LYP/6-31+G(d,p) metoduyla hesaplanan C=O gerilme modunun  $1758-1682\text{ cm}^{-1}$  ve  $1759-1682\text{ cm}^{-1}$  değerleri deneysel olarak gözlenen  $1743-1701\text{ cm}^{-1}$  (I) ve  $1743-1718\text{ cm}^{-1}$  (II) değerlerine oldukça yakındır.  $CH_2$  ve  $CH_3$  asimetric gerilmelerine ait değerler simetric gerilme değerlerinden daha büyüktür. Daha önceki çalışmada [68], etil 6-kloro-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat molekülünün Cl-C bağ gerilme modu  $534\text{ cm}^{-1}$  değerlerinde gözlenmiştir. Bu çalışmada bu bağ gerilme modu  $517\text{ cm}^{-1}$  (HF) ve  $512\text{ cm}^{-1}$  (B3LYP) olarak hesaplanmıştır.

Sonuç olarak, Tablo 6.2'den kolayca görülebildiği gibi, B3LYP metoduyla hesaplanan değerler HF metoduna göre deneysel değerlere daha yakındır. HF ve B3LYP ile hesaplanan frekanslar karşılaştırıldığında neredeyse tüm frekansların birbirleriyle uyumlu olduğu görüldü.



Tablo 6.2.: Etil 6-kloro (I) ve 6-bromo-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat (II) için deneysel ve teorik titreşim frekanslarının karşılaştırılması.

Titreşim modlarının işaretlenmesi	Deneysel (cm <sup>-1</sup> )		Teorik – (6-31+G(d,p))			
	KBr ile IR [68]		HF	B3LYP	HF	B3LYP
	(I)	(II)	(I)		(II)	
C7-H ve C8-H simetrik gerilme	-	-	3023	3100	3024	3100
C4-H ve C5-H simetrik gerilme	-	-	3012	3088	3013	3089
C7-H ve C8-H asimetrik gerilme	-	-	3010	3087	3010	3088
C4-H ve C5-H asimetrik gerilme	3070	3068	3008	3074	3009	3074
C13-H <sub>2</sub> ve C14-H <sub>2</sub> asimetrik gerilme	-	-	2933	3014	2933	3013
C13-H <sub>2</sub> ve C14-H <sub>3</sub> asimetrik gerilme	2975	2973	2909	3000	2909	2999
C13-H gerilme ve C14-H <sub>3</sub> asimetrik gerilme	2421	2335	2902	2986	2902	2985
C13-H <sub>2</sub> simetrik gerilme	2246	2122	2881	2945	2881	2945
C14-H <sub>3</sub> simetrik gerilme	1960	1962	2841	2930	2841	2930
O2-C2 gerilme	1743	1743	1798	1758	1799	1759
O11-C11 gerilme	1701	1718	1730	1682	1729	1682
Kumarin C-C gerilme	1613	1599	1627	1591	1626	1590
Kumarin C-C gerilme	1608	1580	1598	1578	1596	1576
Kumarin C-C gerilme	1556	-	1562	1532	1560	1531
C13-H <sub>2</sub> makaslama	1478	1469	1469	1458	1469	1458
Benzen halka C-C gerilme ve C-H sallanma	-	-	1465	1451	1464	1451
C14-H <sub>2</sub> ve C13-H <sub>2</sub> makaslama	1245	-	1442	1442	1442	1442
C14-H <sub>3</sub> kıvrırma	-	1420	1429	1430	1429	1430
C14-H <sub>3</sub> burulma ve C13-H <sub>2</sub> dalgalanma	1384	1380	1402	1392	1402	1390
C14-H <sub>3</sub> burulma + C13-H <sub>2</sub> dalgalanma + kumarin C-C asimetrik gerilme	-	-	1392	1376	1391	1376
C14-H <sub>3</sub> burulma ve C13-H <sub>2</sub> dalgalanma	1365	-	1365	1344	1365	1344
C2-C3 gerilme + C4-H ve C5-H sallanma ve C13-H <sub>2</sub> dalgalanma	-	-	1339	1328	-	-
C2-C3 gerilme + C4-H ve C5-H sallanma	-	-	-	-	1339	1328
O12-C11 gerilme + C5-H + C4-H ve C7-H sallanma	1288	-	1303	1314	1304	1314
O1-C9 gerilme + benzene halka C-H sallanma	-	-	1260	1264	-	-
O1-C9 gerilme + C7-H ve C8-H makaslama + C5-H sallanma	-	-	-	-	1263	1266
C13-H <sub>2</sub> kıvrırma ve C14-H <sub>2</sub> dalgalanma	1245	1258	1258	1243	1258	1242
Benzen halka C-H sallanma ve C-C gerilme	1239	1242	1232	1239	1234	1242
Benzen halka C-C gerilme + C7-H ve C8-H makaslama + C4-H sallanma	1203	1203	1218	1223	1217	1224

Tablo 6.2 (Devam): Etil 6-kloro (I) ve 6-bromo-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat (II) için deneysel ve teorik titreşim frekanslarının karşılaştırılması.

Titreşim modlarının işaretlenmesi	Deneysel (cm-1)		Teorik – (6-31+G(d,p))			
	KBr ile IR [68]		HF	B3LYP	HF	B3LYP
	(I)	(II)	(I)		(II)	
O1-C2 gerilme + C4-H ve C5-H sallanma	-	1198	1151	1187	1150	1188
C14-H <sub>2</sub> ve C13-H <sub>2</sub> kıvrırma	1142	1140	1145	1130	1145	1130
Benzen halka C-C gerilme + C7-H ve C8-H makaslama	1126	-	1129	1110	1131	1115
C14-H <sub>3</sub> dalgalanma	-	-	1101	1106	1101	1106
C7-H ve C8-H makaslama + benzen halka C-C gerilme	1021	-	1091	1087	1093	1087
Benzen halka C-H sallanma	995	-	1065	1056	-	-
Benzen halka C-H sallanma	-	-	-	-	1052	1048
O12-C13-C14 asimetrik gerilme + O1-C2 ve C3-C11 gerilme	-	987	1028	998	1027	998
Kumarin C-H düzlem dışı açı bükülmesi + O1-C2 gerilme ve O12-C13-C14 asimetrik gerilme	1003	-	996	959	-	-
Kumarin C-H düzlem dışı açı bükülmesi	-	960	-	-	999	966
Kumarin C-H düzlem dışı açı bükülmesi	-	-	984	934	-	-
C7-H ve C8-H kıvrırma	-	-	-	-	994	953
Kumarin C-H düzlem dışı açı bükülmesi	960	-	974	932	985	933
Kumarin deformasyon	928	-	907	904	-	-
C4-H ve C5-H düzlem dışı açı bükülmesi	-	-	-	-	924	897
Kumarin C-H düzlem dışı açı bükülmesi	900	-	905	872	-	-
Kumarin deformasyon	-	900	-	-	901	883
O12-C13-C14 simetrik gerilme ve kumarin C-C gerilme	860	-	880	856	-	-
O12-C13-C14 simetrik gerilme	-	-	-	-	878	871
C11-O12-C13 açı bükülmesi + C14-H <sub>3</sub> dalgalanma	-	834	855	839	853	837
C7-H ve C8-H dalgalanma	830	-	837	806	844	821
C2-C3-C11 ve C4-H düzlem dışı açı bükülmesi	791	788	803	782	804	782
O11-C11-O12 açı bükülmesi ve kumarin deformasyon	-	-	788	780	782	775
C14-H <sub>2</sub> ve C13-H <sub>2</sub> kıvrırma	-	-	777	766	777	770
Kumarin C-C ve C-H + O11-C11-O12 düzlem dışı açı bükülmesi	738	740	738	729	743	730
Kumarin C-C ve C-H + O11-C11-O12 düzlem dışı açı bükülmesi	-	-	724	706	-	-
Kumarin C-C ve C-H düzlem dışı açı bükülmesi	-	-	-	-	729	726

Tablo 6.2 (Devam): Etil 6-kloro (I) ve 6-bromo-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat (II) için deneysel ve teorik titreşim frekanslarının karşılaştırılması.

Titreşim modlarının işaretlenmesi	Deneysel (cm-1)		Teorik – (6-31+G(d,p))			
	KBr ile IR [68]		HF	B3LYP	HF	B3LYP
	(I)	(II)	(I)	(I)	(II)	(II)
Kumarin C-C ve C-H + O11-C11-O12 düzlem dışı açı bükülmesi	710	-	706	683	713	697
Benzen halka deformasyon	661	-	646	650	-	-
Benzen halka deformasyon + kumarin C-C ve C-H düzlem dışı açı bükülmesi	-	647	-	-	647	650
Benzen halka deformasyon	605	-	589	590	-	-
Benzen halka deformasyon + kumarin C-C ve C-H düzlem dışı açı bükülmesi	-	-	-	-	634	641
Kumarin C-C ve C-H düzlem dışı açı bükülmesi	562	-	564	560	-	-
Kumarin deformasyon	-	-	-	-	583	586
Kumarin C-C ve C-H düzlem dışı açı bükülmesi	534	-	557	548	-	-
Kumarin deformasyon	-	-	-	-	557	558
C11-C6 gerilme ve C2-O1-C9 + C3-C4-C10 halka açı bükülmesi	-	-	517	512	-	-
Br1-C6 gerilme ve C2-O1-C9 + C3-C4-C10 halka açı bükülmesi	-	-	-	-	494	490
Kumarin C-H ve C-C düzlem dışı açı bükülmesi	-	-	456	448	468	463
O12-C13-C14 ve C3-C11-O12 açı bükülmesi	-	-	419	405	418	403
Kumarin halka C-C ve C-H düzlem dışı açı bükülmesi ve C4-C3-C11açı bükülmesi	-	-	380	381	-	-
Kumarin halka C-C ve C-H düzlem dışı açı bükülmesi ve O12-C13-C14 açı bükülmesi	-	-	-	-	375	383

Titreşimsel frekans işaretlemeleri B3LYP hesaplamaları baz alınarak yapılmıştır.

## 6.5. Etil 6-kloro ve 6-bromo-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat Moleküllerinin <sup>13</sup>C ve <sup>1</sup>H Kimyasal Kaymaları

Son zamanlarda literatürde, kuantum kimyasal metotlarla yapılan NMR kimyasal kayma hesaplamaları ile ilgili birçok çalışma görülmektedir [122-124]. Bu çalışmalar, moleküler geometrik optimizasyonunun NMR kimyasal kayma değerleri için önemli bir faktör olduğunu göstermektedirler. Bu durumlar göz önüne alınarak, bu çalışmada NMR kimyasal kayma hesaplamaları için kararlı moleküler geometrik yapılar elde edilmiştir. Bu yapılarda, NMR kimyasal kayma hesaplamaları, üç farklı NMR yaklaşımı (GIAO, IGAIM ve CSGT) ile HF ve B3LYP metotlarında 6-31+G(d,p) temel seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar deneysel verilerle [68] karşılaştırıldı. <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR kimyasal kayma sonuçları Tablo 6.3'te verilmektedir. Tüm hesaplama sonuçlarına göre, <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR kimyasal kayma değerleri ~9.58 - ~1.34 ppm ve ~152.0 - ~5.0 ppm aralığında hesaplanmıştır. Bu sonuçlar deneysel olarak ~8.72 - ~1.31 ppm ve ~155.9 - ~13.9 ppm aralığında gözlenmiştir [68].

Ewing [125] tarafından tek sübstituentli benzende <sup>13</sup>C sübstituent etkisi çalışılmıştır. Bu çalışmaya göre, benzen halkasına bağlı tek sübstituentli Br ve Cl atomlarının kimyasal kayma değerleri sırasıyla 122.6 ve 134.9 ppm olarak gözlenmiştir. Orto C atomlarında ise bu kaymalar 134.5 ve 128.9 ppm olarak elde edilmiştir. Bunların yanında meta ve para C atomlarının kayma değerleri 131.5 ve 130.5 ppm (meta C'ler) ve 127.0 ve 126.5 ppm (para C) olarak ortaya çıkartılmıştır. Bu sonuçlara göre  $\sigma$ -bağı üzerinden etkili olan indüktif etkinin ipso ve orto C atomlarında etkili olduğu görülmektedir. İncelenen moleküllerde aromatik halkaya bağlı farklı elektronegatif atomlar (Br ve Cl) vardır. Aromatik halkada Br ve Cl atomları bağlı olduğu C atomunun kimyasal kayma değerleri 128.3 ppm (I), 119.3 ppm (II) [68] olarak tespit edilmiştir. Bu gözlenen kimyasal kayma değerlerine karşılık olarak hesaplamalarda I. molekül için; 127.2 ppm (GIAO-HF/6-31+G(d,p) modeli için), 128.5 ppm (IGAIM ve CSGT-HF/6-31+G(d,p) modelleri için), 124.7 ppm (GIAO-B3LYP/6-31G+(d,p) modeli için), 125.0 ppm (IGAIM ve CSGT-B3LYP/6-31+G(d,p) modelleri için), II. molekül için 123.2 ppm (GIAO-HF/6-31+G(d,p) modeli için), 126.8 ppm (IGAIM ve CSGT-HF/6-31+G(d,p) modelleri için), 122.1 ppm (GIAO-B3LYP/6-31G+(d,p) modeli için), 124.5 ppm (IGAIM-B3LYP/6-31+G(d,p) modeli için) ve 124.4 ppm (CSGT-B3LYP/6-31+G(d,p) modeli için)

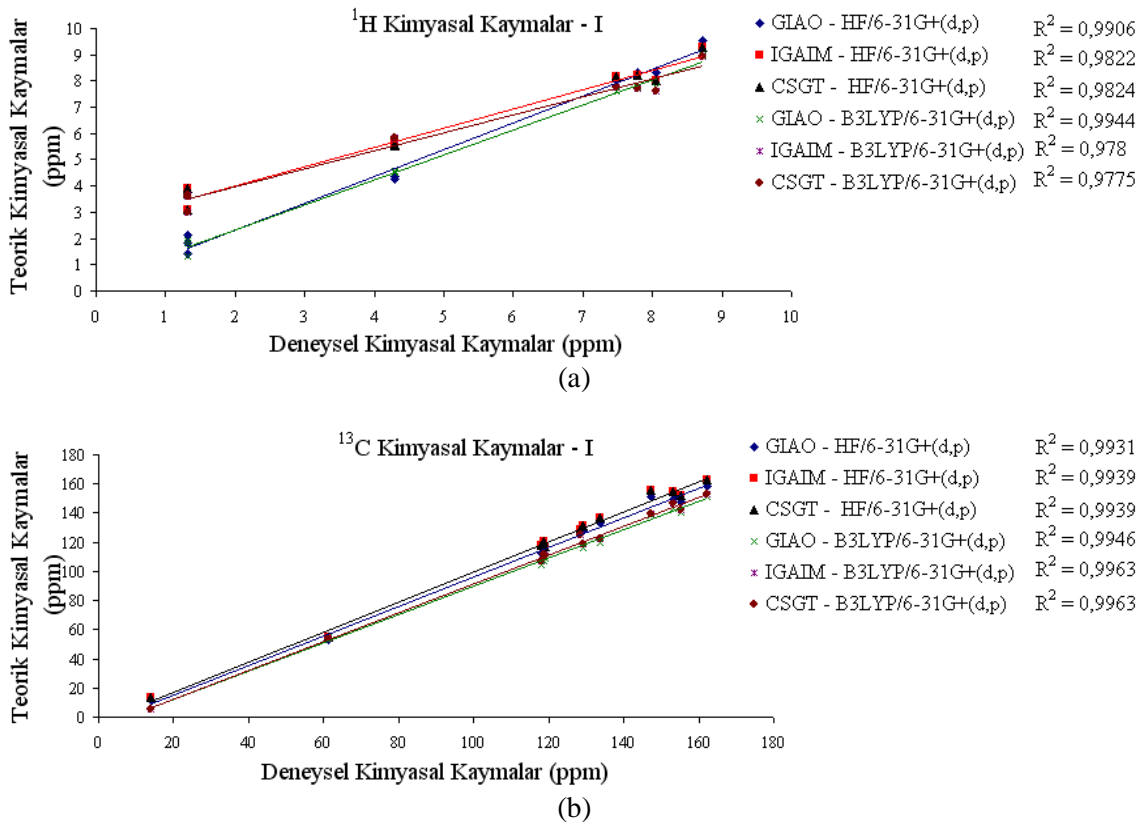
değerleri bulunmuştur. Bu kimyasal kaymalar benzer kimyasal çevreye sahip oldukları için tutarlıdır.

Elde edilen bu sonuçlar elektronegatifliğe göre kimyasal kaymanın değişimini göstermektedir. Yani aynı zamanda kimyasal kayma üzerine elektronegatif atomların etkisi onların protona uzaklığına bağlıdır. Aromatik halkada, C-Cl ve -Br bir bağ ile birbirinden ayrılırlar. Bu durumda kimyasal kaymaları aromatik-C için ~130.0 ppm'den daha aşağıdadır. Bu sonuçlar ve diğerleri Tablo 6.3'de listelenmektedir.

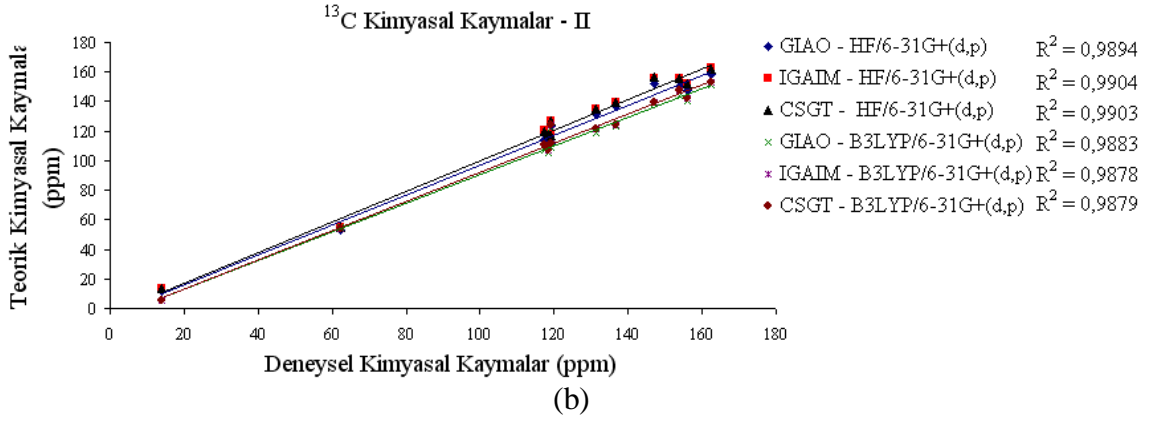
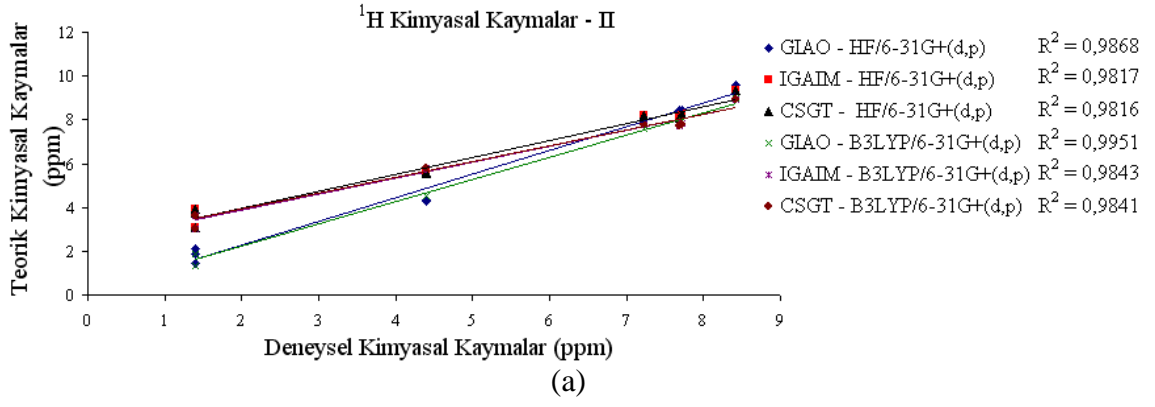
Tablo 6.3: Etil 6-kloro-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat (I) ve etil 6-bromo-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat (II) moleküllerinin deneysel ve teorik  $^{13}\text{C}$  ve  $^1\text{H}$  izotropik kimyasal kaymaları (TMS $^3$ ’e göre, tüm değerler ppm olarak verilmiştir).

Atom	NMR [68]		HF/6-31+G(d,p)			B3LYP/6-31+G(d,p)			HF/6-31+G(d,p)			B3LYP/6-31+G(d,p)		
	(DMSO- $d_6$ )		GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT	GIAO	IGAIM	CSGT
	(I)	(II)	(I)			(II)			(I)			(II)		
H (C4)	8.72	8.42	9.52	9.29	9.29	9.00	8.91	8.91	9.58	9.32	9.32	9.01	8.91	8.91
H (C5)	8.06	7.69	8.30	8.03	8.03	7.75	7.61	7.60	8.45	8.10	8.10	7.85	7.71	7.71
H (C7)	7.78	7.73	8.31	8.21	8.21	7.79	7.73	7.72	8.44	8.26	8.26	7.96	7.81	7.80
H (C8)	7.48	7.23	8.00	8.19	8.19	7.59	7.77	7.78	8.02	8.18	8.18	7.58	7.76	7.76
H (C13)	4.30	4.40	4.35	5.60	5.60	4.57	5.82	5.82	4.36	5.60	5.60	4.54	5.81	5.81
H (C13)	4.30	4.40	4.26	5.52	5.52	4.54	5.80	5.80	4.28	5.53	5.53	4.54	5.81	5.81
H (C14)	1.31	1.39	2.11	3.92	3.92	1.91	3.65	3.65	2.12	3.92	3.92	1.89	3.62	3.63
H (C14)	1.31	1.39	1.87	3.70	3.70	1.84	3.59	3.60	1.89	3.71	3.72	1.89	3.62	3.63
H (C14)	1.31	1.39	1.42	3.08	3.09	1.34	3.01	3.01	1.43	3.09	3.09	1.34	3.01	3.02
C2	155.4	155.9	147.3	152.0	152.0	140.3	142.6	142.6	147.2	151.9	151.9	140.1	142.5	142.5
C3	118.6	117.3	114.7	120.5	120.5	107.2	111.2	111.2	114.3	120.2	120.1	106.8	111.0	111.0
C4	147.3	147.0	151.4	155.8	155.8	138.4	139.7	139.7	151.8	156.1	156.2	138.4	139.9	139.9
C5	129.0	131.4	127.7	131.5	131.5	115.7	118.4	118.4	131.3	134.6	134.6	119.1	121.2	121.2
C6	128.3	119.3	127.2	128.5	128.5	124.7	125.0	125.0	123.2	126.8	126.8	122.1	124.5	124.4
C7	133.7	136.8	133.5	136.6	136.6	120.1	122.1	122.1	136.8	139.4	139.4	123.1	124.6	124.6
C8	118.2	118.4	112.9	117.9	117.9	104.8	107.3	107.3	112.9	117.7	117.7	105.1	107.3	107.3
C9	153.3	153.8	149.7	154.6	154.6	143.2	146.9	146.9	150.6	155.5	155.5	143.7	147.5	147.5
C10	119.1	119.2	111.5	116.7	116.7	108.7	111.1	111.0	111.7	116.8	116.8	108.8	111.3	111.3
C11	162.2	162.5	158.2	162.6	162.5	151.4	153.2	153.2	158.1	162.5	162.4	151.4	153.2	153.2
C13	61.3	62.1	53.1	54.6	54.6	54.8	54.1	54.1	53.1	54.6	54.6	54.8	54.1	54.1
C14	13.9	14.0	11.9	13.4	13.5	5.3	5.0	5.0	11.9	13.5	13.5	5.3	5.0	5.0

Deneysel ve teorik sonuçları karşılaştırmak için, teorik ve deneysel  $^{13}\text{C}$  ve  $^1\text{H}$  kimyasal kayma değerleri için lineer regresyon analizinden lineer korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) elde edilmiştir. Bu katsayılar Şekil 6.5'te verilmektedir. Tablo 6.16'dan, I. molekül için GIAO, IGAIM ve CSGT (B3LYP/6-31+G(d,p)) modelleri, II. molekül için GIAO (B3LYP/6-31+G(d,p) ve IGAIM (HF/6-31G(d) modelleri modeli deneysel kimyasal kayma sonuçları ile daha uyumludur.



Şekil 6.5: Etil 6-kloro-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat molekülünün (I) deneysel ve teorik (a)  $^1\text{H}$  ve (b)  $^{13}\text{C}$  kimyasal kaymalarının karşılaştırma grafikleri.



Şekil 6.6: Etil 6-bromo-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat (II) molekülünün deneysel ve teorik (a) <sup>1</sup>H ve (b) <sup>13</sup>C kimyasal kaymalarının karşılaştırma grafikleri.



## 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada etil 6-kloro-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat ( $C_{12}H_9ClO_4$ ) ve etil 6-bromo-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat ( $C_{12}H_9BrO_4$ ) molekülleri, GaussView moleküler programı yardımı ile üç boyutlu olarak çizildi [4]. Bu çizimlerde moleküllerin en olası şekli çizilmiştir. Çizilen bu yapıların geometrik parametreleri Gaussian 03W [3] paket programına otomatik olarak giriş verileri olarak girildi. Daha sonra bu parametreler 6-31G+(d,p) temel setinde; HF ve bir DFT metodu olan B3LYP (Becke'nin üç parametrelili melez fonksiyoneli ile bölgesel ve bölgesel olmayan terimler ihtiva eden Lee, Yang ve Parr korelasyon fonksiyoneli) yöntemleri kullanılarak optimize edildi. Optimize edilmiş geometrik yapısına ait bağ uzunlukları için deneysel değerler ile hesaplanan değerler arasında genel olarak uyumlu sonuç elde edilmiştir; fakat en uygun değerler HF modelinde gözlenmiştir. Bağ açıları da genel olarak uyumlu sonuçlar elde edilmiştir, en uyumlu teorik sonucu HF metodu vermiştir. Teorik hesaplamada molekül gaz fazında ve tek başına izole edilmiş olarak ele alınmaktadır; fakat kristal yapıda moleküller üç boyutla düzenli olarak dizilmiş olduklarından birbirleriyle etkileşebilmekte; molekül içi ve moleküller arası kontaklar söz konusu olabilmektedir. Bu yüzden, Tablo 6.1'deki düzlem açıları incelenerek deneysel ve teorik olarak molekülün düzlemsel yapıda olmadığı ve iki metot için molekülün konformasyonunun farklı olduğu kolayca görülebilir. Her iki molekülün titreşim frekansları teorik olarak hesaplanmıştır. Optimize edilen konfigürasyonların titreşim frekansları deneysel değerler ile uyumlu hale getirilebilmek için ölçekleme faktörleriyle çarpılıp düzeltildi ve IR spektrumları çizildi. Bu grafikler yardımıyla deneysel karşılaştırmalar yapılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda HF ve B3LYP metotları ile yapılan frekans hesaplamalarının deneysel veriler ile uyumlu sonuçlar verdiği gözlenmiştir; ancak DFT teorisi ile elde edilen sonuçların (Tablo 6.2'ye bakınız.), HF teorisiyle elde edilen sonuçlara (Tablo 6.2'ye bakınız) göre deneysel değerlerden olan sapma miktarının daha az olduğu gözlemlendi. Bunun sebebi; Hartree ve Fock tarafından verilen SCF metodunun anlık elektron-elektron etkileşmelerini göz ardı etmesidir. Bu sebeple Hartree-Fock SCF

teorisi anlık elektron-elektron etkileşmelerinin çok önemli olduğu durumlarda yetersiz kalmaktadır. DFT metotları daha etkilidir, çünkü elektron korelasyon etkilerini içerir. DFT metotlarının sonuçları deneysel sonuçlara Hartree-Fock sonuçlarından daha yakındır; ancak yaptığımız çalışmalarda gördük ki; DFT teori düzeyi ya da HF teori düzeyi ile hesaplanan teorik frekanslar, deneysel değerlerden büyüktür. Bu durum moleküllerin yapılarına ve hesaplama yöntemine bağlı olarak değişebilir. Sonuçların bu şekilde çıkmasının nedeni, kullanılan programların molekülün harmonik titreştiğini varsaymasıdır; ki aslında moleküller anharmonik olarak titreşmektedir. Anharmonikliğin ihmal ve temel setlerin yetersizliği, hesaplanan dalga sayılarının deneysel değerlerden daha yüksek çıkmasına neden olmaktadır. Sonuç olarak ilaç sanayisinde, eczacılıkta, kozmetik ve boya sanayilerinde önemli bir yeri olan etil 6-kloro-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat ve etil 6-bromo-2-okso-2H-kromen-3-karboksilat moleküllerinin geometrik parametreleri, titreşim frekansları ve  $^{13}\text{C}$  ve  $^1\text{H}$  kimyasal kaymaları belirlendi. Teorik sonuçlar deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı. Tabloların incelenmesiyle teorik ve deneysel sonuçların hata sınırları içinde uyumlu oldukları görülmektedir.

## KAYNAKLAR

[1] Cheng, L., T., Tam, W., Stevenson, S., H., Meredith, G., R., Rikken, G. and Marder, S., R., “Experimental investigation of organic molecular nonlinear optical polarizabilities. 1. methods and results on benzene and stilbene derivatives”, *J. Phys. Chem.*, 95, 10631-10643, (2001).

[2] Dimoglo, A., Kandemirli, F., “Moleküler Orbital Teorisinin Prensipleri ve Uygulamaları Ders Notu“, *Gebze/Kocaeli*, 6-7, (2005).

[3] 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 B.04), *Gaussian Inc.*, (2003).

[4] Foresman, B., J., “Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods”, Second Edition, *Gaussian Inc.*, 261, (1996).

[5] Boğa, M., “Kumarin türevi yeni 14:4 taç eter bileşiklerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 1-5, (2005).

[6] Sethna, S., M., Shah, N., M., “The Chemistry of Coumarins”, *Chemical Reviews*, 36, 1-62, (1945).

[7] O’Kennedy, R., Thornes, R., D., “Coumarins Biology, Applications and Made of Action”, *Jhon Wiley & Sons Ltd.*, 1-336, (1997).

[8] Guenther, E., “The Essential Oils”, Vol II., *D. Van Nostrand Ltd.*, (1975).

[9] Bulut, M., Erk, Ç., “The Synthesis of Novel Crown Ethers, Part IX., 3-Phenyl Chromenone-Crown Ethers”, *J. Heterocyclic Chem.*, 38, 1291-1296, (2001).

- [10] Murrey, R., D., H., Mendez, J., Brown, S., A., "The Natural Coumarins", *John Wiley & Sons Ltd.*, (1982).
- [11] Sunam, G., "Genel Farmakoloji", Kutulmuş Matbaası, (1968).
- [12] Şener, B., Mutlugil A., "Doğal Kumarinler, Kimyasal Yapıları ve Biyolojik Aktiviteleri", *FABAD-J. Pharm. Sci.*, 12, 99-114, (1987).
- [13] Thimons, M., Chua, C., A., Achalabun, M., "The Pechmann Reaction", *J. Chem. Ed.*, 75, 12, (1998).
- [14] Kolancılar, H., "Investigation of Pechmann Condensation Products of Ethyl Acetoacetate with 2,7-Dihydroxynaphthalene", *Trakya Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Dergisi B Serisi*, 3(1), 7-10, (2002).
- [15] Bogdal, D., "Coumarins: Fast Synthesis By Knoevenagel Condensation under Microwave Irradiation", *J. Chem Research (S)*, 998(8), 468-469, (1998).
- [16] Mahesh, K., P., Swapnil S., M., Manikrao, M., S., "Coumarin Synthesis via Pechmann condensation in Lewis acidic chloroaluminate ionic liquid", *Tetrahedron Letters*, 42, 9285-9287, (2001).
- [17] Laufer, M., C., Hausmann, H., Hölderich, W., F., "Synthesis of 7-hydroxycoumarins by Pechmann reaction using Nafion resin/silica nanocomposites as catalysts", *Journal of Catalysis*, 218, 315-320, (2003).
- [18] Van, T., N., Debenedetti, S., De Kimpe, N., "Synthesis of coumarins by ringclosing metathesis using Gruggs' catalyst", *Tetrahedron Letters*, 44, 4199-4201, (2003).
- [19] Bose, D., S., Rudradas A.P., Babu M., H., "The indium (III) chloride-catalyzed von Pechmann reaction: a simple and effective procedure for the synthesis of 4-substituted coumarins", *Tetrahedron Letters*, 43, 9195-9197, (2002).
- [20] Song, A., Wang, X., Lam Kit S., "A convenient synthesis of coumarin-3-carboxylic acids via Knoevenagel condensation of Meldrum's acid with *ortho*hydroxyaryl aldehydes or ketones", *Tetrahedron Letters*, 44, 1755-1758, (2003).
- [21] Romanelli, G., P., Bennardi, D., Ruiz, D., M., Baronetti, G., Thomas H., J., Autino, J., C., "A solvent-free synthesis of coumarins using a Wells-Dawson heteropolyacid as catalyst", *Tetrahedron Letters*, 45, 1-5, (2004).
- [22] Xu, L., H., Zhang, Y., Y., Wang, X., L., Chou, J., Y., "Synthesis of styrylcoumarins from coumarin diazomium salts and studies on their spectra characteristics", *Dyes and Pigments*, 62, 283-289, (2004).
- [23] Luo, X., Naiyun, X., Chenh, L., Huang, D., "Synthesis of coumarin dyes containing *N*-alkylsulfonamide groups", *Dyes and Pigments*, 51, 153-159, (2001).

- [24] Fentem, J., H., Fry, J., R., "Species Differences in the Metabolism and Hepatotoxicity of Coumarin", *Comp. Biochem. Physiol.*, 104C(1), 1-8, (1993).
- [25] Jung, J., C., Lee, J., H., Oh, S., Lee, J., G., Park, O., S., "Synthesis and antitumor activity of 4-hydroxycoumarin derivatives", *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 14, 5527-5531, (2004).
- [26] Reddy, N., S., Mallireddigari, M., R., Cosenza, S., Gumireddy, K., Bell, S., C., Reddy, P., Reddy, M., V., "Synthesis of new coumarin 3-(N-aryl) sulfonamides and their anticancer activity", *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 14, 4093-4097, (2004).
- [27] Smyth, W., F., Ramachandran, V., N., Hack, C., J., Joyce, C. and O'Kane, E., "A study of the analytical behaviour of selected synthetic and naturally occurring coumarins using liquid chromatography, ion trap mass spectrometry, gas chromatography and polarography and the construction of an appropriate database for coumarin characterisation", *Analytica Chimica Acta*, 564, 201-210, (2006).
- [28] Bush, T., E. and Scott, G., W., "Fluorescence of Distyrylbenzenes", *Journal of Physical Chemistry*, 85, 144-146, (1981).
- [29] Maeda, M., "Laser Dyes : Properties of Organic Compounds for Dye Lasers", *Academic Press*, (1984).
- [30] Kumar, S., Giri, R., Mishra, S., C. and Machwe, M., K., "Photophysical Characteristics of the Laser-Dye 7-Dimethylamino Cyclopenta[c]Coumarin", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 51, 1459-1467, (1995).
- [31] Raikar, U., S., Renuka, C., G., Nadaf, Y., F. and Mulimani, B., G., "Steady-state, time-resolved fluorescence polarization behaviour and determination of dipole moments of coumarin laser dye", *Journal of Molecular Structure*, 787, 127-130, (2006).
- [32] Christie, R., M., "Colour Chemistry", *Royal Society of Chemistry*, (2001).
- [33] O'Reilly, R., A., "Studies on Coumarin Anticoagulant Drugs - Interaction of Human Plasma Albumin and Warfarin Sodium", *Journal of Clinical Investigation*, 46, 829-837, (1967).
- [34] Kashman, Y., Gustafson, K., R., Fuller, R., W., Cardellina, J., H., McMahon, J., B., Currens, M., J., Buckheit, R., W., Hughes, S., H., Cragg, G., M. and Boyd, M., R., "HIV Inhibitory Natural-Products. 7. The Calanolides, a Novel HIV Inhibitory Class of Coumarin Derivatives from the Tropical Rainforest Tree", *Journal of Medicinal Chemistry*, 35, 2735-2743, (1992).
- [35] Zhao, H., Neamati, N., Hong, H., Mazumder, A., Wang, S., M., Sunder, S., Milne, G., W., A., Pommier, Y. and Burke, T. R., "Coumarin-based inhibitors of HIV integrase", *Journal of Medicinal Chemistry*, 40, 242-249, (1997).

- [36] Hirsh, J., Dalen, J., E., Anderson, D., R., Poller, L., Bussey, H., Ansell, J. and Deykin, D., "Oral anticoagulants: Mechanism of action, clinical effectiveness, and optimal therapeutic range", *Chest*, 119, 8-21, (2001).
- [37] Bultink, I., E., M., Lems, W., F., Kostense, P., J., Dijkmans, B., A., C. and Voskuyl, A., E., "Prevalence of and risk factors for low bone mineral density and vertebral fractures in patients with systemic lupus erythematosus", *Arthritis and Rheumatism*, 52, 2044-2050, (2005).
- [38] Nofal, Z., M., El-Zahar, M., I., Abd El-Karim, S., S., "Novel Coumarin Derivatives with Expected Biological Activity", *Molecules*, 5, 99-116, (2000).
- [39] Fylaktakidou, K., C., Hadjipavlou-Litina, D., J., Litinas, K., E. and Nicolaides, D., N., "Natural and synthetic coumarin derivatives with anti-inflammatory/antioxidant activities", *Current Pharmaceutical Design*, 10, 3813-3833, (2004).
- [40] Gacche, R., N., Gond, D., S., Dhole, N., A. and Dawane, B., S., "Coumarin Schiffbases: As antioxidant and possibly anti-inflammatory agents", *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 21, 157-161, (2006).
- [41] Madakbaş, S., "Kumarin ve Kumestan Benzeri Bileşiklerin Elektrokimyasal İndirgenmesinin İncelenmesi", Doktora Tezi, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 3, (1999).
- [42] Denise, A., E. and O'Kennedy, R., "Rapid and sensitive determination of coumarin and 7-hydroxycoumarin and its glucuronide conjugate in urine and plasma by high-performance liquid chromatography", *Journal of Chromatography B: Biomedical Applications*, 582, 137-143, (1992).
- [43] Harvey, R., G., Cortez, C., Ananthanarayan, T., P., Schmolka, S., "A New Coumarin Synthesis and Its Utilization for the Synthesis of Polycyclic Coumarin Compounds with Anticarcinogenic Properties", *J. Org. Chem.*, 53, 3936-3943, (1988).
- [44] Spath, E. and Pailer, M., "Synthese des Xanthotoxins (XVII. Mitteil. Über natürliche Cumarine)", *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft B*, 69, 767-770, 1936.
- [45] Spath, E. and Keszler, F., "Zur Konstitution des Ammoresinols (XXXIII. Mitteil. über natürliche Cumarine)", *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft B*, 70, 1679-1680, (1937).
- [46] Spath, E., Wessely, F. and Kubiczek, G., "Synthese des Bergaptens (XXIV. Mitteil. über natürliche Cumarine)", *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft B*, 70, 478-479, (1937).
- [47] Nyquist, R., A. and Settineri, S., E., "Infrared Study of Coumarin in Different Solvent Systems", *Applied Spectroscopy*, 44, 791-796, (1990).

- [48] Hsieh, T., J., Su, C., C., Chen, C., Y., Liou C., H. and Lu, L., H., "Using experimental studies and theoretical calculations to analyze the molecular mechanism of coumarin, *p*-hydroxybenzoic acid, and cinnamic acid", *Journal of Molecular Structure*, 741, 193-199, (2005).
- [49] Uesugi, Y., Mizuno, M., Shimojima, A. and Takahashi, H., "Transient resonance Raman and *ab initio* MO calculation studies of the structures and vibrational assignments of the T<sub>1</sub> state and the anion radical of coumarin and its isotopically substituted analogues", *Journal of Physical Chemistry A*, 101, 268-274, (1997).
- [50] Cussans, N., J. and Huckerby, T., N., "Carbon-13 NMR Spectroscopy of Heterocyclic Compounds. II. A 20MHz Study of Chemical Shifts and Carbon-Proton Coupling Constants for Coumarin and Some Bromocoumarins", *Tetrahedron*, 31, 2587-2590, (1975).
- [51] Ernst, L., "<sup>13</sup>C NMR Spectroscopy of Polycyclic Aromatics. VI. Coumarin and Methylcoumarins", *Journal of Magnetic Resonance*, 21, 241-246, (1976).
- [52] Preat, J., Jacquemin, D., Perpète, E., A., "Theoretical investigations of the UV spectra of coumarin derivatives", *Chem. Phys. Lett.*, 415, 20-24, (2005).
- [53] McCarthy, P., K. and Blanchard, G., J., "AM1 Study of the Electronic Structure of Coumarins", *Journal of Physical Chemistry*, 97, 12205-12209, (1993).
- [54] Novak, I. and Kovac, B., "UV photoelectron spectroscopy of coumarins", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 113, 9-13, (2000).
- [55] Kovac, B. and Novak, I., "Electronic structure of coumarins", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 58, 1483-1488, (2002).
- [56] Seixas de Melo, J. S., Becker, R., S. and Maçanita, A., L., "Photophysical Behavior of Coumarins as a Function of Substitution and Solvent: Experimental Evidence for the Existence of a Lowest Lying<sup>1</sup>(*n*, $\pi^*$ ) State", *Journal of Physical Chemistry*, 98, 6054-6058, (1994).
- [57] Harrigan, E., T., Chakrabarti, A. and Hirota, N., "Single Crystal EPR, Zero-Field ODMR, and Phosphorescence Studies of the T<sub>1</sub> State of Coumarin", *Journal of the American Chemical Society*, 98, 3460-3465, (1976).
- [58] Mantulin, W., W. and Song, P., S., "Excited-States of Skin-Sensitizing Coumarins and Psoralens. Spectroscopic Studies", *Journal of the American Chemical Society*, 95, 5122-5129, (1973).
- [59] Chou, P., T., Martinez, M., L. and Studer, S., L., "Studies of T<sub>2</sub> → S<sub>1</sub> Intersystem Crossing for Coumarins", *Chemical Physics Letters*, 188, 49-53, (1992).
- [60] Song, P., S. and Gordon, III W., H., "A Spectroscopic Study of the Excited States of Coumarin", *Journal of Physical Chemistry*, 74, 4234-4240, (1970).

- [61] D'Auria, M. and Racioppi, R., "The photodimerisation of coumarin", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163, 557-559, (2004).
- [62] Kim, H., C., Kreiling, S., Greiner, A. and Hampp, N., "Two-photon-induced cycloreversion reaction of coumarin photodimers", *Chemical Physics Letters*, 372, 899-903, (2003).
- [63] Nadira, W., Singh, H. B., "Synthesis of metal complexes of antimalarial drugs and their activity", *Inorg. Chim. Acta*, 135, 134-137, (1987).
- [64] Singh, H., B., "Some studies on the complexation reactions of biologically active coumarins with iron(III)", *Acta Cienc. Indica [Ser.] Chem.*, 6, 88-91, (1980).
- [65] Singh, H., B., Singh, D., and Negi, R., K., "Studies on the complexation reaction of dioxouranium(VI) with 3-hydroxycoumarin", *J. Indian Chem. Soc.*, 60 344-346, (1983).
- [66] Singh, D., and Singh, H., B., "Complexation reaction of dihydroxycoumarins: Studies on the reaction of Ti(IV) with 7,8-dihydroxy-4-methylcoumarin", *Indian J. Chem.*, 14 781-784, (1976).
- [67] Freedman, D., A., Keresztes, I., Asbury, A., L., "Metal-coumarin complexes: synthesis and characterization of 7-isocyanocoumarin ligands and Mo(CO)<sub>4</sub>(7-isocyanocoumarin)<sub>2</sub> complexes. X-ray crystal structure of Mo(CO)<sub>4</sub>(7-isocyano-4-trifluoromethylcoumarin)<sub>2</sub>", *Journal of Organometallic Chemistry*, 642, 97-106, (2002).
- [68] Santos-Contreras, R., J., Martínez-Martínez, F., J., García-Báez, E. V., Padilla-Martínez, I., I., Peraza, A. L. and Höpfl, H., "Carbonyl-carbonyl, carbonyl- $\pi$  and carbonyl-halogen dipolar interactions as the directing motifs of the supramolecular structure of ethyl 6-chloro-2-oxo-2H-chromene-3-carboxylate and ethyl 6-bromo-2-oxo-2H-chromene-3-carboxylate", *Acta Cryst. C*, 63, 239-242, (2007).
- [69] Apaydın, F., "Magnetik Rezonans", *Hacettepe Üniversitesi*, 3, 6-8, (1991).
- [70] Slichter, C., P., "Manyetik Rezonansın İlkeleri", *Ankara Üniversitesi Basımevi*, 292, (1984).
- [71] Günther, H., "NMR Spectroscopy, Basic Principles, Concepts and Applications in Chemistry", *Georg Thieme Verlag*, 581, (1995).
- [72] Balcı, M., "Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi", *Metu Press*, 452, (2000).
- [73] Becker, E., D., "High Resolution NMR", *Academic Press*, 424, (2000).
- [74] Kemp, W., "NMR In Chemistry A Multi Nuclear Introduction", *Macmillan Education Ltd.*, (1985).



- [75] Haris, R., K., “Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy”, *Longman Group (FE) Ltd.*, 260, (1986).
- [76] Gündüz, T., “İnstrümental Analiz”, *Gazi Kitapevi Tic. Ltd. Şti.*, 749-769, (2002).
- [77] Gans, P., “Vibrating Molecules”, *Chapman and Hall*, 18-59, (1971).
- [78] Bransden, B., H., Joachain, C., J., “Physics of Atoms Molecules”, *Longman*, 505, 386-387, (1983).
- [79] Banwell, C., N., “Fundamentals of Molecular Spektroskopy”, *Mc Graw-Hill Berkshire*, 16:11, 72, 124-128 (1983).
- [80] Woodward, L., A., “Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spectroscopy”, (1972).
- [81] Cotton, F., A., “Chemical Applications of Group Theory”, *Wiley-Interscience*, 18, 297-332 (1970).
- [82] Atkins, P., W., Friedman, R., S., 1997, “Molecular Quantum Mechanics”, Third Edition, *Oxford University Press*, 335, (1997)..
- [83] Morehouse, R., L, Aytaç, K., Ülkü, D., “Unit Cell Dimensions of Hoffman Pridine Complexes”, *Zeit. Kristallagr.*, 11(2), 145-157, (1977).
- [84] Alpert, N., L., Keiser, W.,E., Szymanski, H., A., “IR Theory and Practice of Infrared Spectroscopy”, *Plenum Press*, 379, (1964).
- [85] Herzberg, G., “Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules”, *VRN Company*, 35, 190-241, (1945).
- [86] Rao, C., “Chemical Application of Infrared Spectroscopy”, *Academic Press Inc.*, 50-85, (1963).
- [87] Colthup, N., B. , Daly, L., H. , Wiberley, S., E., “Introduction to Infrared and Raman”, *Academic Press Inc.*, (1964).
- [88] Davies, M., “Infrared Spectroscopy and Molecular Structure”, *Elsevier*, (1963).
- [89] Albert., N., L. , Keiser., W., E. and Szymanski., H., A., “IR theory and practica of infrared spectroscopy”, Second edition, *Plenum press*, (1970).
- [90] Parker, B., “Kuantumu Anlamak”, *Güncel Yayıncılık*, çeviri: Akın E., 278, (2005).
- [91] Türkpençe, D., “Kuantum Mekaniğine Felsefi Bakış”, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilimdalı*, Yüksek Lisans Semineri, Samsun, (2006).

- [92] Jensen, F., "Introduction to Computational Chemistry", *John Wiley & Sons Ltd.*, 26-38, (1999).
- [93] Haken, H., and Wolf, H., C., "Atom ve Kuantum Fiziği", çeviri: Okur, İ., *Değişim yayınları*, 345-350, (2000).
- [94] Hohenberg, P., Kohn, W., "Inhomogeneous Electron Gas", *Phys. Rev. B*, 136, 864 (1964).
- [95] Parr R., G. and Yang W., "Density Functional Theory", *Oxford University Press*, (1989).
- [96] Bartolotti, L., J., Flurchick, K., "An Introduction to Density Functional Theory". *Rev. Comp. Chem.*, 7, 187-216, (1996).
- [97] Leach, A., R., "Molecular Modeling: Principles and Applications", *Addison Wesley Longman Ltd.*, (1996).
- [98] Kohn, W. and Sham, L., J., "Self-consistent equations including exchange and correlation effects", *Phys. Rev. A*, 140(4), 1133–1138, (1965).
- [99] Becke, A., D., "Density functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange", *J. Chem. Phys.*, 98, 5648-5652, (1993).
- [100] Cramer, J., C., "Essential of computational chemistry: theories and models", Second edition, *John Wiley & Sons, Ltd.*, 266-267, (2004).
- [101] Frisch, A. and Frisch, M., J., "Gaussian 98 User's Reference", *Gaussian Inc.*, (1998).
- [102] Frisch, E., Nielsen, A., B., Holdre, A., J., "GaussView User's Reference", Version 2.0, *Gaussian Inc.*, (2000).
- [103] Özdemir, M., "Benzosülfonikasıit hidrazit'in konformasyon analizi, titreşim ve kimyasal kayma değerlerinin DFT metodu ile hesaplanması", Yüksek lisans tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 30-32, (2007).
- [104] Jensen, F., "Introduction to Computational Chemistry", *John Wiley & Sons Ltd*, 440-462, (1999).
- [105] Pulay, P., "Analytical Derivative Methods in Quantum Chemistry, Ab Initio Methods in Quantum Chemistry", By K.P. Lavvley 11<sup>nd</sup> ed., *John Wiley & Sons Ltd.*, 118-143, (1987).
- [106] Csizmadia, G., L., "Computational Adv. In organic chem., Molecular str. And reactivity" . Ed. by Öğretir, C., Csizmadia, G., L., NATO ASI series, *Kluwer Academic Publishers*, 15-74, (1981).

- [107] Mills, I., Cvitas, T., Homann, K., Kallay, N. and Kuchitsu, K., "Quantities, units and symbols in physical chemistry", *Blackwell*, 119, (1993).
- [108] Hameka, H., F., "On the nuclear magnetic shielding in the hydrogen molecule", *Mol. Phys.*, 1, 203-215, (1958).
- [109] Hameka, H., F., "Relationship between proton shielding constants and electric dipole moments in the hydrogen halides", *Mol. Phys.*, 2, 64-74, (1959).
- [110] Ditchfield, R., "Self-consistent perturbation theory of diamagnetism. I. A gauge-invariant LCAO method for N.M.R. chemical shifts", *Mol. Phys.*, 27, 789-807, (1974).
- [111] Wolinski, K., Hinton, J., F. and Pulay, P., "Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations", *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 8251-8260, (1990).
- [112] Hansen, A., E. and Bouman, T., D., "Localized orbital/local origin method for calculation and analysis of NMR shieldings. Applications to  $^{13}\text{C}$  shielding tensors", *J. Chem. Phys.*, 82, 5035-5047, (1985).
- [113] Gauss, J., "Effects of electron correlation in the calculation of nuclear magnetic resonance chemical shifts", *J. Chem. Phys.*, 99, 3629-3643, (1993).
- [114] Keith, T., A. and Bader, R., F., W., "Calculation of magnetic response properties using a continuous set of gauge transformations", *Chem. Phys. Lett.*, 210, 223-231, (1993).
- [115] Kutzelnigg, W., "Theory of magnetic susceptibilities and NMR chemical shifts in terms of localized quantities", *Isr. J. Chem.*, 19, 193-200, (1980).
- [116] Gauss, J. and Stanton, J., F., "Coupled-cluster calculations of nuclear magnetic resonance chemical shifts", *J. Chem. Phys.*, 103, 3561-3578, (1995).
- [117] Keith, T., A. and Bader, R., F., W., "Calculation of magnetic response properties using atoms in molecules", *Chem. Phys. Lett.*, 194, 1-8, (1992).
- [118] Keith, T., A. and Bader, R., F., W., "Topological analysis of magnetically induced molecular current distributions", *J. Chem. Phys.*, 99, 3669-3682, (1993).
- [119] Keith, T., A. and Bader, R., F., W., "Properties of atoms in molecules: Magnetic Susceptibilities", *J. Chem. Phys.*, 99, 3683-3693, (1993).
- [120] Lee, S.Y., "Molecular Structure and Vibrational Spectra of Biphenyl in the Ground and the lowest Triplet States. Density Functional Theory Study", *Bull. Korean chem. Soc.*, 19(1), 93-98, (1998).

- [121] M. Dinçer, D. Avcı, M. Şekerci and Y. Atalay, “Molecular structure and vibrational and chemical shift assignments of 5-(2-Hydroxyphenyl)-4-(p-tolyl)-2,4-dihydro-1,2,4-triazole-3-thione by DFT and ab initio HF calculations”, *J. Mol. Model.*, 14, 823–832, (2008).
- [122] Helgaker, T., Jaszunski, M. and Ruud, K., “Ab Initio methods for the calculation of NMR shielding and indirect spin-spin coupling constants”, *Chem. Rev.*, 99, 293-352, (1999).
- [123] Casanovas, J., Namba, A., M., Leon, S., Aquino, G., K., B., da Silva, G., V., J. and Aleman, C., “Calculated and experimental NMR chemical shifts of p-menthane-3,9-diols. A combination of molecular dynamics and quantum mechanics to determine the structure and the solvent effects”, *J. Org. Chem.*, 66, 3775-3782, (2001).
- [124] Sebag, A., B., Forsyth, D., A. and Plante, M., A., “Conformation and configuration of tertiary amines via GIAO-derived  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts and a multiple independent variable regression analysis”, *J. Org. Chem.*, 66, 7967-7973, (2001).
- [125] Ewing, D., F., “ $^{13}\text{C}$  substituent effects in mono-substituted benzenes”, *Org. Magn. Reson.*, 12, 499-524, (1979).

## KİŞİSEL YAYINLAR

1. Günay, N., Tarcan, E., Avcı, D., Esmer, K., Atalay, Y., “Molecular structure, vibrational spectra and chemical shift properties of  $C_{12}H_9ClO_4$  and  $C_{12}H_9BrO_4$  crystals by Density Functional Theory and *ab initio* Hartree-Fock calculations”, *Zeitschrift Für Naturforschung A*, 64, 1-8, (2009).
2. Günay, N., Atalay, Y., Tarcan, E., Avcı, D., Esmer, K., “Molecular structure and chemical shift assignments of Pyrrole-2-carbaldehyde isonicotinoly-hydrazone monohydrate ( $C_{11}H_{10}N_4O.H_2O$ ) by DFT and *ab initio* HF calculations”, *Balkan Physics Letters*, 15(1), 151035, (2009).
3. Cömert, H., Avcı, D., Günay, N., Atalay, Y., “Vibrational and chemical shift assignments of 1-Bromo2,6-dihydroxybenzene ( $C_6H_5BrO_2$ ) by DFT and *ab initio* HF calculations”, *Balkan Physics Letters*, 15(1), 151022, (2009).
4. Tarcan, E., Günay, N., Avcı, D., Atalay, Y., Esmer, K., “Molecular structure and chemical shift assignments of 4-(2-methoxy-4-methylphenoxy)phthalonitrile ( $C_{16}H_{12}N_2O_2$ ) by DFT and *ab initio* HF calculations”, *Balkan Physics Letters*, 15(1), 151011, (2009).
5. Günay, N., Atalay, Y., Esmer, K., Tarcan, E. “A theoretical study of molecular structure and vibrational spectra of Glyoxal 4-nitrophenylhydrazone ( $C_8H_7N_3O_3$ ) by HF and DFT methods”, *12. Ulusal Sıvıhal Fiziki Sempozyumu*, İstanbul Üniversitesi, (2008).

## **ÖZGEÇMİŞ**

1983 yılında Rize'nin Çayeli ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamladı. Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde lisans eğitimini tamamladıktan sonra 2007 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans programına kayıt oldu.