

## BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçlar tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Büşra PALANCIGİLLER

**YÖNERGEYE UYGUNLUK**

**“2-, 3-, ve 4- Aminobenzenusulfanamide Moleküllerinin Yapılarının Titreşim Spektroskopisi Yöntemiyle Deneysel Ve Teorik Olarak İncelenmesi”** adlı Yüksek Lisans / ~~Doktora~~ tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan

Büşra PALANCIGİLLER

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Ferhat TAŞKIN

Fizik ABD Başkanı

Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Yrd.Doç.Dr. Ferhat TAŞKIN danışmanlığında **Büşra PALANCIGİLLER** tarafından hazırlanan “**2. 3. Ve 4- Aminobenzenusulfanamide Moleküllerinin Yapılarının Titreşim Spektroskopisi Yöntemiyle Deneysel Ve Teorik Olarak İncelenmesi**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

27 /01/ 2012

**JÜRİ:**

Danışman :Yrd. Doç. Dr. Ferhat TAŞKIN  
Üye :Doç. Dr. Osman CANKO  
Üye :Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN



**ONAY:**

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 07/02/2012 tarih ve 2012/08-04 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

...07.1.2012

  
Prof. Dr. Necmettin MARAŞLI

Enstitü Müdürü

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimde yardım ve desteğini esirgemeyen, farklı bakış açıları ve bilimsel katkılarıyla beni aydınlatan, çalışmalarımda teşvik eden saygı değer danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Ferhat TAŞKIN'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Osman CANKO'ya ve arkadaşım Zeynep YAMAN'a, ayrıca maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme sonsuz teşekkürler.

Bu tez çalışmasına maddi destek veren Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje No: FBY-11-3514) teşekkür ederim.

**2-, 3- VE 4- AMİNOBENZENUSULFANAMİDE MOLEKÜLLERİNİN  
YAPILARININ TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ YÖNTEMİYLE DENEYSEL  
VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

**Büşra PALANCIGİLLER**

**Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Yüksek Lisans Tezi, Ocak 2012**

**Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ferhat TAŞKIN**

**ÖZET**

Bu çalışmada öncelikle molekül titreşim spektroskopisi, moleküler titreşimler, moleküler enerji için kuramsal hesaplama yöntemleri ve Gaussian 09 programı hakkında bilgi verilmiştir. Çalışmalarımızın teorik kısmında kullanılan metotlar ve deneysel kısmında kullanılan materyaller incelenmiştir.

2-Aminobenzenesulfanamide, 3-Aminobenzenesulfanamide, 4-Aminobenzenesulfanamide molekülleri, deneysel ve teorik olarak incelenerek moleküler yapılar ve frekanslar analiz edilmiştir. Raman ve Infrared spektrumları, deneysel ve teorik olarak gözlemlenmiştir. Gaussian 09 programında yoğunluk fonksiyonu teorisi kullanılmıştır. Burada baz seti olarak 6-311 G(d,p) baz seti seçilerek moleküllerin kartezyen koordinatları, uygun geometrileri, bağ açıları, bağ uzunlukları, korelasyon grafikleri, titreşim frekansları hesaplanmıştır. Titreşim frekansları değerlerinin deneysel verilerle karşılaştırılmaları yapılmıştır. Bu karşılaştırmalar sonucunda moleküllerin fiziksel ve kimyasal yapıları, moleküller arasındaki etkileşimleri tayin edilmiştir. Yapmış olduğumuz bu çalışmada deneysel ve teorik veriler arasında uyum olduğu gözlemlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** 2- Aminobenzenesulfonamide, 3- Aminobenzenesulfonamide,

4-Aminobenzenesulfonamide, DFT, IR

**THE EXPERIMENTAL AND THEORETICAL INVESTIGATION OF THE  
STRUCTURE OF 2-, 3- AND 4- AMINOBENZENESULFONAMİDE  
MOLECULES BY  
VIBRATIOANAL SPECTROSCOPY**

**Büşra PALANCIGİLLER**

**Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences**

**M.Sc. Thesis, January 2012**

**Supervisor: Assis. Prof. Dr. Ferhat TAŞKIN**

**ABSTRACT**

General information was given about methods of the theoretical calculation for especially molecular energy, molecular vibration spectroscopy, and molecular vibration and Gaussian 09 program in this study. Also were examined the used method in the theoretical part, the used materials in the experimental part of our study.

2-Aminobenzenesulfanamide, 3-Aminobenzenesulfanamide, 4 - Aminobenzenesulfanamide molecules have been examined experimental and theoretical, the molecular structures and frequencies have been analyzed. Raman and infrared spectrums has been observed experimentally and theoretically. The density function theory was used in the Gaussian 09 program. Here, as a base set the 6-311 G (d, p) basis set was selected and the cartesian coordinates, the appropriate geometry, bond angles, bond lengths, correlation plots, vibration frequencies of molecules were calculated. Comparisons the values of vibration frequencies were made with experimental data. As a result of these comparisons, the physical and chemical structures of molecules, the interactions between the molecules were determined. In this study has been observed harmony between experimental and theoretical data.

**Keywords:** 2- Aminobenzenesulfonamide, 3- Aminobenzenesulfonamide,

4-Aminobenzenesulfonamide, DFT, IR

## İÇİNDEKİLER

### 2-, 3-, VE 4- AMİNOBENZENUSULFANAMİDE MOLEKÜLLERİNİN YAPILARININ TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ YÖNTEMİYLE DENEYSEL VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

	<u>Sayfa</u>
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK .....	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK .....	ii
KABUL VE ONAY .....	iii
ÖNSÖZ/TEŞEKKÜR .....	iv
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
SEMBOLLER VE KISALTMALAR.....	x
TABLolar LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	xiii
<b>GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>

## 1. BÖLÜM

### GENEL BİLGİLER

<b>1.1. Molekül Titreşim Spektroskopisi .....</b>	<b>3</b>
<b>1.1.1. Molekül Titreşimleri.....</b>	<b>3</b>
<b>1.1.2. Infrared Spektroskopisi.....</b>	<b>4</b>
<b>1.1.2.1. Infrared Harmonik Osilatörün İncelenmesi.....</b>	<b>7</b>
<b>1.1.2.2. Infrared Harmonik Olmayan Osilatörün İncelenmesi.....</b>	<b>9</b>

1.1.3. Raman Spektroskopisi.....	10
1.1.3.1. Raman Spektroskopisinin Uygulama Alanları.....	12
1.2. Moleküler Titreşimler.....	12
1.2.1. Temel Titreşim Modları .....	12
1.2.2. Grup Frekansları .....	13
1.3. Molekül Gruplarının Titreşim Türleri.....	15
1.3.1. Gerilme Titreşimleri .....	17
1.3.2. Eğilme Titreşimleri .....	17
1.4. Moleküler Enerji İçin Kuramsal Hesaplama Yöntemleri.....	17
1.4.1. Kuantum Mekanik Yöntemler.....	17
1.4.1.1. Schrödinger Denklemi .....	18
1.4.2. Born- Oppenheimer Yaklaşıklığı.....	19
1.4.3. Ab-İnitio Metodu.....	20
1.4.4. Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi.....	21
1.4.5. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi.....	23
1.4.6. Baz Setleri .....	25
1.5. Gaussian 09 Programı .....	26

## 2. BÖLÜM

### MATERYAL VE METODLAR

2.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Teknik Ve Cihazlar .....	27
2.1.1. Infrared Spektrometresi.....	27
2.1.1.1. IR Işın Kaynağı .....	28
2.1.1.2. Monokromatörler.....	29
2.1.1.3. Infrared Algılayıcıları.....	29
2.1.2. Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FT-IR).....	30
2.1.3. Raman Spektrometresi .....	31
2.1.3.1. Katılarda İnfrared Spektrumu .....	32
2.1.3.2. Sıvılarda İnfrared Spektrumu.....	33
2.1.3.3. Çözeltilerde İnfrared Spektrumu .....	34
2.1.3.4. Gazlarda İnfrared Spektrumu.....	34



<b>2.2. Teorik Çalışmada Kullanılan Yöntemler .....</b>	<b>34</b>
<b>2.2.1. Gaussian 09 Programında Yoğunluk Fonksiyonun Uygulanması .....</b>	<b>34</b>

### **3. BÖLÜM**

#### **BULGULAR**

<b>3.1. 2-ABSA, 3-ABSA ve 4-ABSA Moleküllerinin Simetri Nokta Gurubunun Hesaplanması.....</b>	<b>36</b>
<b>3.2. 2-ABSA, 3-ABSA ve 4-ABSA Moleküllerinin En Uygun Geometrilerinin Bulunması .....</b>	<b>36</b>
<b>3.3. 2-ABSA, 3-ABSA ve 4-ABSA Moleküllerinin HOMO-LUMO Enerji Düzeyleri .</b>	<b>40</b>
<b>3.4. 2-ABSA, 3-ABSA ve 4-ABSA Moleküllerinin Geometrik Parametreleri .....</b>	<b>42</b>
<b>3.5. 2-ABSA, 3-ABSA ve 4-ABSA Moleküllerinin IR Spektrumları.....</b>	<b>48</b>
<b>3.6. 2-ABSA, 3-ABSA ve 4-ABSA Moleküllerinin Titreşim Dalga Sayıları Ve İşaretlemeleri .....</b>	<b>49</b>

### **4. BÖLÜM**

#### **TARTIŞMA, SONUÇ ve ÖNERİLER**

<b>4.1. Tartışma .....</b>	<b>56</b>
----------------------------	-----------

<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>58</b>
------------------------	-----------

#### **ÖZGEÇMİŞ**

**SEMBOLLER VE KISALTMALAR**

<u>Semboller</u>	<u>Açıklamalar</u>
$\nu$	Frekans
$\bar{\nu}$	Dalga sayısı
$n$	Titreşim kuantum sayısı
$\lambda$	Dalga boyu
$\mu$	İndirgenmiş kütle
$h$	Planck sabiti
$k$	Yay sabiti
$\psi$	Dalga fonksiyonu
$H$	Hamiltonyen işlemcisi
$D_d$	Ayrışma enerjisi
$\rho$	Parçacık yoğunluğu
$\nu$	Gerilme titreşimi
$\beta$	Eğilme titreşimi
$\gamma$	Düzlem dışı açı bükülme titreşimi
$\tau$	Burulma titreşimi
<u>Kısaltmalar</u>	
DFT	Yoğunluk fonksiyonu teorisi (Density Functional Theory)
HF	Hartree-Fock öz uyumlu alan teorisi
TED	Toplam enerji dağılımı

2-ABSA	2-Aminobenzenesulfonamide
3-ABSA	3- Aminobenzenesulfonamide
4-ABSA	4- Aminobenzenesulfonamide
IR	Infrared
B3LYP	Becke tipi 3- parametrelili yoğunluk fonksiyonu (Lee-Yang-Parr korelasyon modelini kullanır)
RMS	Karekök ortalama (Root Mean Square)

## TABLOLAR LİSTESİ

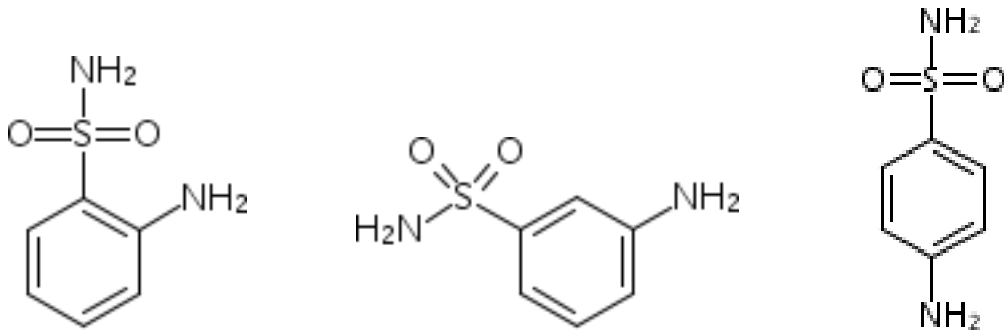
Tablo 1.1.	Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	4
Tablo 1.2.	Infrared spektral bölgeleri.....	6
Tablo 1.3.	Infrared spektrometrinin önemli uygulamaları .....	7
Tablo 1.4.	Bazı organik gurupların gurup frekansı .....	14
Tablo 3.1.	2-ABSA molekülünün hesaplanan kartezyen koordinatları .....	38
Tablo 3.2.	3-ABSA molekülünün hesaplanan kartezyen koordinatları .....	39
Tablo 3.3	4-ABSA molekülünün hesaplanan kartezyen koordinatları. ....	39
Tablo 3.4.	2-ABSA molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri bağ uzunlukları, bağ açıları.....	44
Tablo 3.5.	3-ABSA molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri bağ uzunlukları, bağ açıları.....	45
Tablo 3.6.	4-ABSA molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri bağ uzunlukları, bağ açıları.....	46
Tablo 3.7.	2- ABSA molekülünün deneysel ve 6-311G(d,p) temel setinde hesaplanan frekans değerlerinin karşılaştırılması ve işaretlemeleri.....	51
Tablo 3.8.	3- ABSA molekülünün deneysel ve 6-311G(d,p) temel setinde hesaplanan frekans değerlerinin karşılaştırılması ve işaretlemeleri.....	53
Tablo 3.9.	4- ABSA molekülünün deneysel ve 6-311G(d,p) temel setinde hesaplanan frekans değerlerinin karşılaştırılması ve işaretlemeleri.....	54

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	% Geçirgenlik türünden spektrum .....	5
Şekil 1.2.	Soğurma türünden spektrum .....	6
Şekil 1.3.	Basit harmonik hareket yapan molekül için titreşim enerji düzeyleri .....	9
Şekil 1.4.	Harmonik olmayan hareket yapan molekül için enerji düzeyleri .....	9
Şekil 1.5.	Rayleigh, Stokes, Anti-Stokes saçılması şiddet pikleri .....	10
Şekil 1.6.	Raman saçınması enerji geçişleri.....	11
Şekil 1.7.	Grup frekans bölgeleri ve parmak izi bölgeleri. ....	15
Şekil 1.8.	Molekül titreşim hareketleri.....	16
Şekil 2.1.	İnfrared spektrometresinin şematik gösterim .....	27
Şekil 2.2.	FT-IR cihazının şematik gösterimi .....	30
Şekil 2.3.	Raman spektrometresi .....	31
Şekil 2.4.	KBr'ın IR spektrumu .....	32
Şekil 3.1.	2-ABSA molekülünün en uygun geometrisi.....	37
Şekil 3.2.	3-ABSA molekülünün en uygun geometrisi.....	37
Şekil 3.3.	4-ABSA molekülünün en uygun geometrisi.....	38
Şekil 3.4.	2-ABSA Molekülünün Homo-Lumo enerji değerleri.....	40
Şekil 3.5.	3-ABSA Molekülünün Homo-Lumo enerji değerleri.....	41
Şekil 3.6.	4-ABSA Molekülünün Homo-Lumo enerji değerleri.....	41
Şekil 3.7.	2-ABSA Molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ uzunlukları korelasyon grafikleri .....	42
Şekil 3.8.	3-ABSA Molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ uzunlukları korelasyon grafikleri .....	43
Şekil 3.9.	4-ABSA Molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ uzunlukları korelasyon grafikleri .....	43
Şekil 3.10.	2-ABSA Molekülüne ait deneysel IR spektrumu .....	48
Şekil 3.11.	3-ABSA Molekülüne ait deneysel IR spektrumu .....	49
Şekil 3.12.	4-ABSA Molekülüne ait deneysel IR spektrumu .....	49
Şekil 3.13.	2-ABSA Molekülüne ait teorik IR ve Raman spektrumu.....	50
Şekil 3.14.	3-ABSA Molekülüne ait teorik IR ve Raman spektrumu.....	51
Şekil 3.15.	4-ABSA Molekülüne ait teorik IR ve Raman spektrumu.....	51

## GİRİŞ

Mikroplara karşı ilk ilaç olarak kullanılan sulfonamid ilaçlar tıp dünyasında da antibotik devrimini başlatmıştır. 1932 yılında Alman bilim adamı Gerhard Domagk'ın çalışmaları sonucunda ilk ticari sulfonamid ilaç, Prontosil adında yapılmıştır. Gerhard Domagk liderliğindeki ekip bir boya maddesi sentezledi ve bu farelerde bazı bakteriyel enfeksiyonları durdurmasında olağanüstü etkiler gösterdi. Prontosil, vücut içinde bakteriyel enfeksiyonların bir dizi tedavisinde etkili olabilen ve enfeksiyonlara karşı güçlü bir koruyucu etkiye sahip bir ilaçtır. Sulfonamid yapı içeren binlerce molekül, daha etkili ve daha az zarar gösterecek şekilde zamanla geliştirilmiştir. İlaç yapımında kullanılan sulfonamid, tıp alanında çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Sulfonamid ilaçları yaygın olarak akne, idrar yolları ve sindirim kanalı enfeksiyonları ve diğer antibiyotiklere dayanıklı bakterilerin neden olduğu enfeksiyonların tedavisi için de kullanılır. Diğer birçok ilaçlarda olduğu gibi sulfonamidler de alerjik reaksiyonlara neden olmaktadır. Sulfonamid içeren ilaçlar, bazı hastalarda böbrek taşlarına, kum dökme ve anemiye yol açmaktadır.



2- Aminobenzenesulfonamid, 3- Aminobenzenesulfonamid,  
4-Aminobenzenesulfonamid

Bu çalışmada 2-, 3-, 4-Aminobenzenesulfonamide molekülleri ele alınmıştır; Benzen halkasına bağlanmış olan NH<sub>2</sub> molekülünün bağlı olduğu C

atomunun, molekülün geometrisi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu etkileri araştırmak için ise, IR ve Raman spektrumlarının deneysel ve teorik karşılaştırılması yapılmıştır. Bu karşılaştırmalar yapılırken 2-, 3-, 4-Aminobenzenesulfonamide moleküllerinin koordinatları, en uygun geometrisi, geometrik parametreleri, korelasyon grafikleri belirlenmiştir.

## 1. BÖLÜM

### GENEL BİLGİLER

#### 1.1. Molekül Titreşim Spektroskopisi

##### 1.1.1. Molekül Titreşimleri

Bir kimyasal maddenin bağımsız olarak bulunabilen en küçük parçası olan moleküller, bir veya daha fazla türden atomu ihtiva ederler. Atomlar bir araya gelerek düzenli ve kararlı bir yapı oluştururlar. Atomların düzenli ve kararlı yapılarını incelemek için moleküler spektroskopiden yararlanılmaktadır. Spektroskopi, molekülün özelliğinin, absorblanan ve salınan parçacıkların elektromanyetik dalga ile incelenmesidir ve bu incelemeler, molekülün yapısıyla ilgili simetri, bağların uzunluğu, bağlar arasındaki açı ve bağ kuvvetleri hakkında bilgi verir. Spektroskopik yöntemlerde, maddenin radyasyon yayması, absorblaması, saçması ve saptırması, maddenin elektromanyetik radyasyonla etkileşimi sonucunda analitik olarak tayin edilir.

Elektromanyetik dalgalarla etkileşen moleküllerin enerjilerinde değişme gözlemlenir. Enerjideki değişim, gelen elektromanyetik dalganın enerjisine bağlıdır ve değişik spektrum bölgelerine ayrılır. Spektrum bölgeleri dalga boyu ve frekans aralıklarına göre ayrılırlar.

Elektromanyetik spektrum bölgelerinde gözlemlenen kuantum geçiş tipleri şunlardır: Radyo dalgası bölgesinde, manyetik alanda çekirdek spin; mikro dalga bölgesi manyetik alanda, elektron spin; infrared bölgesinde, moleküllerde dönme ve titreşim; ultraviyole ve görünür bölgede, bağ elektronları; x-ışınları bölgesinde, iç elektronlar ve gama ışınında nükleer kuantum geçişleri gözlemlenir.



Tablo 1.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri.[15]

BÖLGE	$\lambda$ (DALGA BOYU)(m)	FREKANS (Hz)
Radyo frekansı	$10^3 - 10^{-3}$	$10^5 - 10^{11}$
Mikrodalga	$10^{-3} - 3.10^{-5}$	$10^{11} - 10^{13}$
Infrared	$3.10^{-5} - 7.10^{-7}$	$10^{13} - 4.10^{15}$
Görünür bölge	$7.10^{-7} - 4.10^{-7}$	$4.10^{15} - 10^{15}$
Morötesi	$4.10^{-7} - 7.10^{-9}$	$10^{15} - 4.10^{17}$
x-ışınları	$7.10^{-9} - 7.10^{-12}$	$4.10^{17} - 3.10^{20}$

Bir molekülün toplam uyarılma enerjisi, bütün moleküllerin hareketlerinin birbirinden bağımsız olarak düşünüldüğünde titreşim, dönme, elektronik, öteleme ve nükleer enerjilerinin toplamı olarak tanımlanır. Öteleme enerjileri sürekli olduğundan, nükleer enerjinin ise diğer enerjilerin yanında çok küçük değere sahip olduğundan toplam enerjide ihmal edilir. Toplam enerji( $E_T$ );

$$E_T = E_{\text{tit}} + E_{\text{dön}} + E_{\text{elek}} \quad (1.1)$$

olarak ifade edilir. Enerji değişimleri ise,

$$\Delta E_T = \Delta E_{\text{tit}} + \Delta E_{\text{dön}} + \Delta E_{\text{elek}} \quad (1.2)$$

şeklinde yazılır. Titreşim, dönme ve elektronik enerjilerinin değişimleri arasındaki ilişki ise,

$$\Delta E_{\text{tit}} \times 10^3 \approx \Delta E_{\text{dön}} \times 10^6 \approx \Delta E_{\text{elek}} \quad (1.3)$$

şeklinde ifade edilir. Buna göre, dönmeler, spektrumda ince yapıyı gösterirken titreşimler ise kaba yapıyı göstermektedirler. Bir molekülün titreşim spektroskopisinin olabilmesi için titreşim olduğunda dipol momentte bir değişim gözlemlenmelidir. Dipol momentin sürekli olması durumunda ise dönme spektroskopisi incelenir.

### 1.1.2. Infrared Spektroskopisi

IR spektroskopisi elektromanyetik ışının madde ile etkileşimini inceler. Elektromanyetik ışının dalga boyu  $0.78\mu\text{m}$  ile  $1000\mu\text{m}$  ve dalga sayısı  $10\text{cm}^{-1}$  ile  $1300\text{cm}^{-1}$  olan kısmı kapsayan bölge, infrared bölge olarak tanımlanır. IR

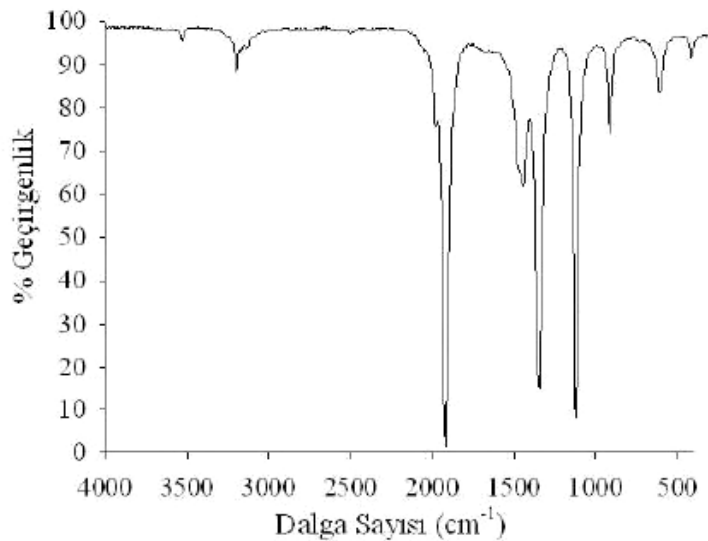
spektroskopisi, moleküllerdeki bağların titreşim frekanslarını ölçer ve aynı zamanda moleküldeki farklı karakteristik soğuma frekansına sahip fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir. IR ışınları, molekülün titreşim hareketleri tarafından absorblanması nedeniyle IR spektroskopisine titreşim spektroskopisi de denilebilir. Bir molekülün IR ışınmasını absorblayabilmesi için dipol momentinde bir değişim olmalıdır. Molekülün titreşim frekansı, molekül üzerine gönderilen IR ışınmasının frekansına eşit olduğu zaman absorpsiyon gerçekleşir.

İnfrared bölgesindeki absorpsiyonlarda atomların kütlelerine, bağlarının gücüne ve moleküllerin geometrisine bağlı olarak, moleküllerin titreşim ve dönme düzeyleri uyarılır ve titreşim genlikleri değiştirilir. İnfrared bölgelerindeki soğurmada, elektronik uyarılma ve molekül bağlarında bozulma gözlenmez.

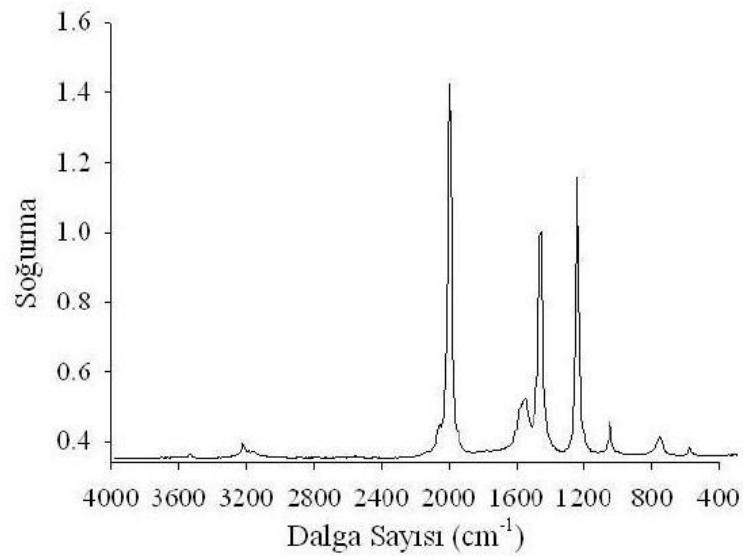
IR spektroskopisinin uygulama alanlarına bakılacak olursa katı, sıvı, gaz ve çözeltilerin spektrumlarını incelemeye kullanılır. Bu metodla bileşiğin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak ve yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik veya alifatik olduğuna dair bir bilgi sahibi olmamızı sağlar. IR spektrumunda dalga sayısı  $\bar{\nu}$  ve dalga boyu  $\lambda$  olarak tanımlanırsa bu ikisi arasında ki ilişki,

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (1.4)$$

şeklindedir.



Şekil 1.1. % Geçirgenlik türünden spektrum.



Şekil 1.2. Soğurma türünden spektrum.

IR spektroskopisi uygulama açısından yakın, orta ve uzak infrared ışınları olmak üzere üç bölümde incelenir.

Tablo 1.2. Infrared spektral bölgeleri. [9]

Bölge	Dalga boyu ( $\lambda$ ) aralığı, $\mu\text{m}$	Dalga sayısı ( $\bar{\nu}$ ) aralığı, $\text{cm}^{-1}$	Frekans ( $\nu$ ) aralığı, Hz	Enerji, Kkal/mol
Yakın	0.78 – 2.5	12800 - 4000	$3.8 \times 10^{14}$ – $1.2 \times 10^{14}$	10 – 37
Orta	2.5 – 50	4000 - 200	$1.2 \times 10^{14}$ – $6 \times 10^{12}$	1 -10
Uzak	50 – 1000	200 -10	$6 \times 10^{12}$ – $3 \times 10^{11}$	0.1 – 1

Yakın infrared; karbon, azot, oksijen atomlarıyla hidrojen bağı yapan bileşiklerin yapılarının incelenmesinde, su, proteinler, düşük molekül kütleli hidrokarbonlar, tarım, petrol ve yağların kantitatif tayininde kullanılmaktadır.

Orta infrared; hem emisyon hem de absorpsiyon spektrometri ile karmaşık numunelerin kantitatif analizlerinde, mikroskopik yüzey çalışmalarında, organik ve biyokimyasal maddelerin yapılarının incelenmesinde kullanılır.

Uzak infrared; bu bölgede genellikle metal atomları ile organik ve inorganik ligandlar arasındaki bağların titreşimlerinin incelenmesinde kullanılır. İnorganik katı kristallerinin örgü enerjisi ve yarı iletkenlerin geçiş enerjileri hakkında bilgi verir.

Tablo 1.3. Infrared spektrometrinin önemli uygulamaları. [9]

Spektral bölge	Ölçüm tipi	Analiz tipi	Numune tipi
Yakın infrared	Difüze yansıma	Kantitatif	Katı veya sıvı ticari malzemeler
	Absorbsiyon	Kantitatif	Gaz karışımları
Orta infrared	Absorbsiyon	Kalitatif	Saf katı,sıvı ve gaz halindeki bileşikler
		Kantitatif	Gaz, sıvı veya katı karışımlar
		Kromotografi	Gaz, sıvı veya katı karışımlar
	Yansıma	Kalitatif	Saf katı veya sıvı bileşikler
	Emisyon	Kantitatif	Atmosferik numuneler
Uzak infrared	Absorbsiyon	Kalitatif	Saf inorganik veya metal organik bileşikler

### 1.1.2.1. İnfrared Harmonik Osilatörün İncelenmesi

Gerilme titreşimleri incelenirken bir yayın iki ucuna bağlanmış iki kütlede oluşan mekanik sistemler gibi düşünülebilir. Kütlelerden birinin yay eksenine doğrultusunda çekilip bırakılması harmonik harekete neden olur.

Harmonik osilatörün potansiyel enerjisini hesaplayabilmek için kütle yay sistemini göz önüne aldığımızda kütlelerin bir  $y$  konumundan  $y + dy$  konumuna getirildiğinde enerjideki değişim

$$dE = -Fdy \quad (1.5)$$

şeklinde olur. Burada  $F$ , yayı ilk haline getirmek için gerekli olan kuvvettir ve  $F = -ky$  değerine sahiptir. Bu değer, yukarıdaki denklemde yerine yazılır ve denge durumu ve  $y$  arasında integre edilirse harmonik osilatörün enerjisi,

$$E = \frac{1}{2}ky^2 \quad (1.6)$$

olarak bulunur. Harmonik osilatörün titreşim frekansını bulmak için Newton'un ikinci kanunu  $F = ma$  formülünden yararlanılarak;

$$v_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (1.7)$$

şeklinde bulunur. Burada  $m$  kütle yerine indirgenmiş kütle  $\mu$  kullanılacak olursa, sistemin titreşim frekansı

$$v_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k(m_1+m_2)}{m_1m_2}} \quad (1.8)$$

ile ifade edilir.

Harmonik osilatörü, kuantum mekaniksel olarak incelediğimizde dalga denkleminin çözülmesiyle potansiyel enerji ifadesi şu şekilde elde edilir.

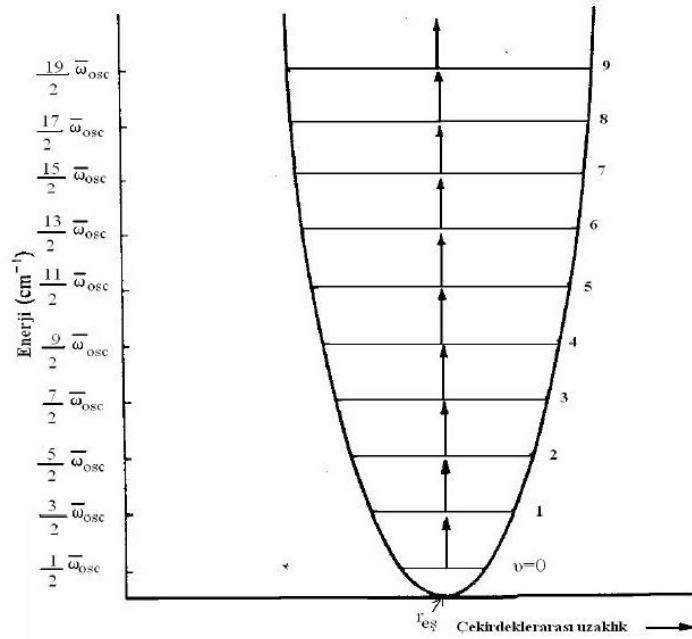
$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1.9)$$

Burada  $h$ , Planck sabiti;  $n$ , titreşim kuantum sayısıdır ve kuantum mekaniğinde enerjilerin sadece belirli enerji seviyelerinde titreşebileceğini gösteren bir ifadedir ve titreşim enerjisinin sıfır olmayacağını gösterir.

Işın absorpsiyonu sonucunda titreşim enerji seviyeleri arasında geçişler olduğu için ışının enerjisi, kuantum enerji seviyeleri arasındaki farka eşit olacaktır. Yani,

$$E_{ışın} = hv = \Delta E = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = hv_m \quad (1.10)$$

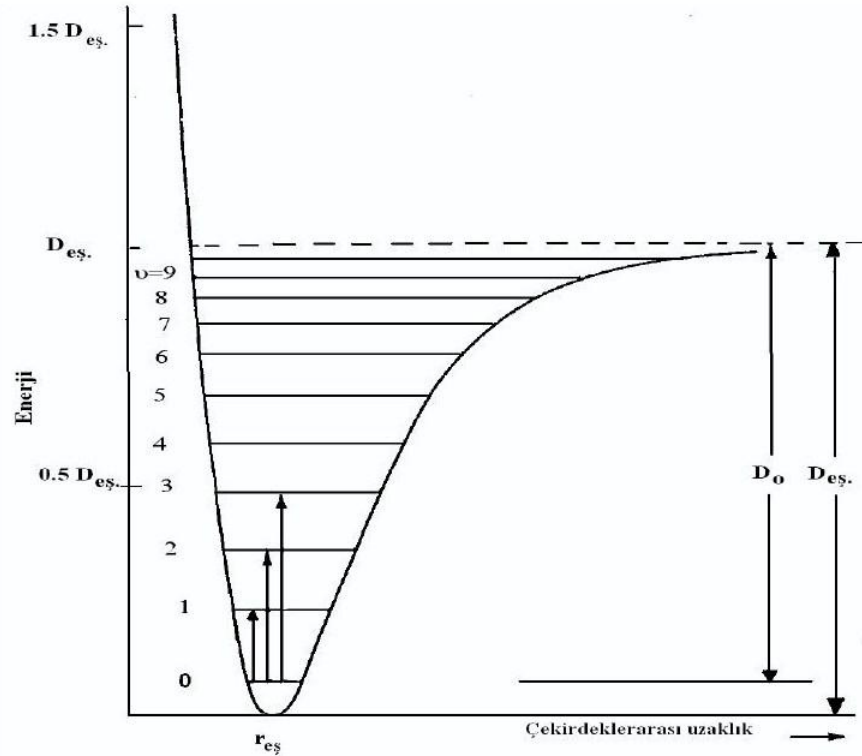
olacaktır. Bu ifade bize, ışının frekansı olan  $v$  değerinin, titreşim frekansı  $v_m$ 'ye eşit olduğunu gösteriyor.



Şekil 1.3. Basit harmonik hareket yapan molekül için titreşim enerji düzeyleri.

### 1.1.2.2. İnfrared Harmonik Olmayan Osilatörün İncelenmesi

Gerçek moleküller, elastik olmalarına rağmen düzgün olmadıklarından harmonik hareket kurallarına uymazlar.



Şekil 1.4. Harmonik olmayan hareket yapan molekül için enerji düzeyleri.

İki atom arasındaki bağ mesafesi  $R$  ve coulomb kanununa göre çekim sonucu denge mesafesi  $R_d$  olarak tanımlanırsa ve  $R > R_d$  durumlarında harmonik olmayan sistemler için potansiyel ifadesi şu şekilde tanımlanır.

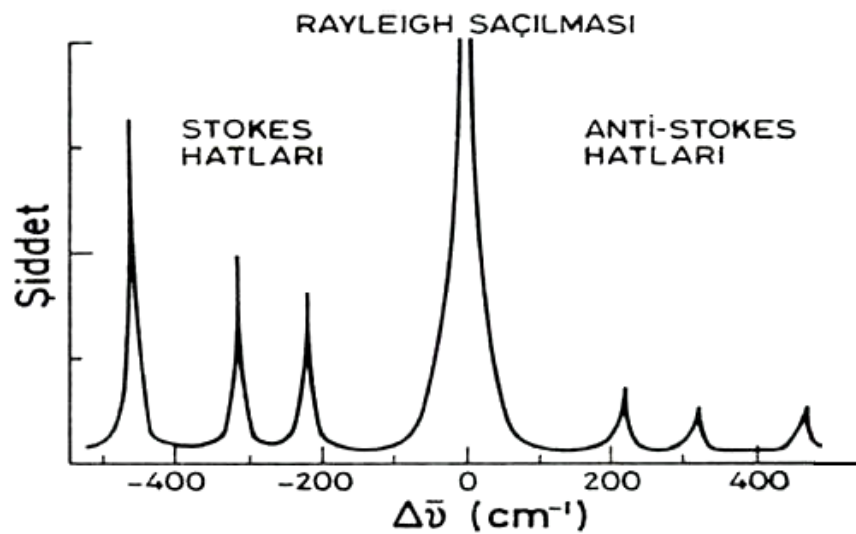
$$E = D_d [1 - e^{-a(R-R_d)}]^2 \quad (1.11)$$

Bu denklem Morse potansiyeli olarak tanımlanır ve  $D_d$  ayrışma enerjisi,  $a$  ise molekülün özelliklerini ifade eden bir niceliktir. Burada  $R$  değeri sonsuza giderse (1.11) enerji ifadesi ayrışma enerjisine eşit olur. Denge mesafesi ile bağ mesafesi birbirine eşit olduğu durumlarda ise enerji değeri sıfır olacaktır.

### 1.1.3. Raman Spektroskopisi

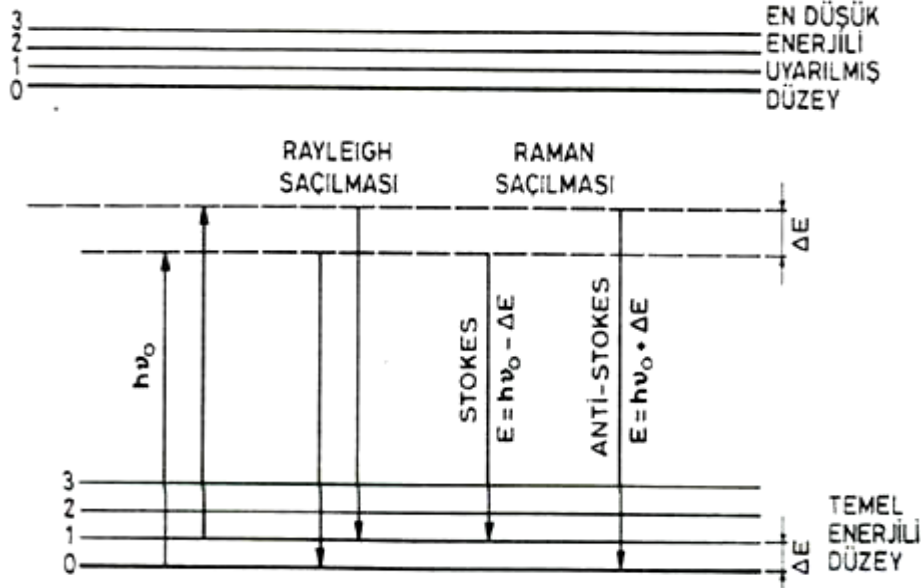
Raman spektroskopisi, moleküllerin dönme ve titreşim spektrumlarının incelenmesinde kullanılan önemli bir yöntemdir. Raman spektrumları, görünür bölge ya da yakın infrared monokromatik ışıktan oluşan güçlü bir lazer kaynağı ışınmasıyla saçılan ışının, spektrometre ile belirli bir açıdan ölçülmesi esasına dayanır. Raman çizgilerinin şiddeti, kaynağın şiddetinin en fazla % 0.001 kadarı olması nedeniyle ölçülmesi ve belirtilmesi infrared spektrumlarına göre biraz daha güçtür.

Raman spektroskopisinde gözlenen ışın ile kaynaktan gelen ışının dalga boyu arasındaki fark, Raman kayması olarak tanımlanır. Raman pikinin şiddetini veya gücünü etkileyen faktörler, molekülün polarizlenebilirliği (bir bağın deforme edilebilirliğine ilişkin özellik), kaynağın şiddeti, aktif gurubun derişimine bağlıdır.



Şekil 1.5. Rayleigh, Stokes, Anti-Stokes saçılması şiddet pikleri.

Kuantum mekaniğine göre,  $E = h \nu_0$  enerjili fotondan oluşan ışığın fotonlarının çarpışması sonucunda esnek ve esnek olmayan saçınımlar gerçekleşir. Raman spektrumunda yayınlanan ışın tipine göre, esnek olmayan Stokes saçınımı ve anti-Stokes saçınımı, esnek olan Rayleigh saçınımı gözlenir.



Şekil 1.6. Raman saçınması enerji geçişleri.

Stokes saçınımında, fotonla uyarılarak üst enerji seviyesine geçen molekül, temel düzeye değil de bir üst enerji seviyesine döner ve enerjinin bir kısmını tutar. Fotonun enerjisinde bir azalma oluşur.

Anti-Stokes saçınımı, birinci enerji düzeyinde uyarılmış bir molekülün fotonla etkileşmesi sonucunda, temel enerji düzeyine geri dönmesiyle oluşur. Saçılan fotonun enerjisi artar.

Rayleigh saçınımı, temel enerji düzeyinde bulunan bir molekülün fotonla etkileşerek kararsız yüksek enerjili seviyelerine uyarılması ve temel seviyeye geri dönmesi ilkesine dayanır. Rayleigh saçılmasında enerji kaybı gözlemez.

### 1.1.3.1. Raman Spektroskopisinin Uygulama Alanları

Raman spektroskopisi inorganik organik ve biyolojik sistemlerin incelenmesinde kullanılmaktadır.



Raman tekniğinin sulu çözeltilerde kullanılabilmesi nedeniyle inorganik yapıdaki malzemelerin analizinde infrared tekniğine göre üstündür. Metal-oksijen yapıya sahip  $\text{VO}_4^{3-}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$  ve  $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$  malzemelerin bağları, Ramanda aktif olduğundan yapılarının belirlenmesinde Raman çalışmaları etkili olmuştur. Metal-ligand bağlarının titreşim enerjileri,  $100\text{-}700\text{cm}^{-1}$  aralığında yer aldığından  $\Delta\bar{\nu}$  değerleri bu aralıkta yer alan pikler Raman spekturumunda gözlenir.

Raman spektrumun organik uygulamaları incelendiğinde, olefinik fonksiyonel guruplar ve sikloparafin bileşikleri,  $700\text{-}1200\text{cm}^{-1}$  aralığında karakteristik bir Raman pikine sahiptirler. Aynı zamanda, parafinlerin halka boyutunu tahmin etmede infrared piki zayıf olduğundan, Raman pikleri teşhis aracı olarak kullanılır.

Raman spektroskopisi, biyolojik sistemlerin yapı analizlerinin incelenmesinde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Raman spektroskopisinin uygulamalarda sıklıkla kullanılmasının nedeni, az miktarda numune gerektirmesi, ayrıntılı spektrum çizgilerinin elde edilmesi, numune düzeneklerinin nemden etkilenmemesi, suyun girişiminin çok az olması, konformasyonel yapıya ve çevreye çok duyarlı olmasıdır.

## 1.2. Moleküler Titreşimler

Titreşim spektroskopisi moleküllerin yapısını ve bağlanması inceler. Moleküllerde bulunan atomlar temel enerji durumundaki denge konumunda titreşim hareketi yaparlar. Moleküller iç serbestlik derecesine sahip olmaları nedeniyle titreşim halleri uyarılabilir.

### 1.2.1. Temel Titreşim Modları

Moleküllerde farklı atomlar ve çeşitli yapılarda bağlar bulunduğu için, çok sayıda titreşimler mevcuttur. Bu titreşimlerin sayısı, çeşidi ve absorsiyona neden olup olmayacağı, titreşim spektrumlarının incelenmesiyle tesbit edilebilir.

Çok atomlu bir molekülün titreşim sayısını hesaplamak için genel bir ifade elde edecek olursak, önce uzaydaki bir atomun x, y ve z olan üç yer koordinatı belirlenir. N atomu buluna bir molekülün  $3N$  tane toplam koordinat sayısı vardır. Her koordinat diğerlerinden bağımsız olarak değerlendirilebilir olduğundan N atomlu bir molekülün serbestlik derecesi  $3N$ 'dir.

Bir molekülün titreşim hareketi incelenirken moleküldeki her bir atomun kendi titreşimleri, ağırlık merkezi etrafında atomların tamamı bir bütün olarak düşünülerek yaptığı dönme hareketi ve ağırlık merkezinin ötelenme hareketi göz önüne alınmalıdır.

Doğrusal olmayan moleküllerde, öteleme hareketi için 3N serbestlik derecesinin üçü kullanılır. Molekülün bir bütün olarak düşünülerek yaptığı dönme hareketi için serbestlik derecesinin üç koordinatı kullanılır. Geriye kalan 3N – 6 serbestlik derecesi de atomların iç titreşim (temel titreşim) serbestlik derecesidir.

Doğrusal moleküller için bağ eksenini etrafında dönme olmadığından dönme hareketi için iki koordinat, öteleme içinde üç koordinat kullanılır. Doğrusal bir molekülün titreşimi için 3N-5 serbestlik derecesi vardır.

Temel titreşimler için 3N-5 ve 3N-6 yani hareketin diğer şekillerinden bağımsız olan serbestlik dereceleri, normal mod olarak isimlendirilir. Yani, molekül içinde bulunan bütün atomların kütleleri, sabit faz ve aynı frekansta hareket ettiği bir sistem gibi düşünülür.

### 1.2.2. Grup Frekansları

Grup frekansı, molekülün yapısından ayrı ve temel titreşimlerin altında veya üstünde bir değere sahiptir. Molekülün uçlarında bağlı olan ağır atomların grup frekansları düşük, hafif atomların grup frekanslarının yüksek değere sahip olduğu,

$$\bar{\omega} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1.12)$$

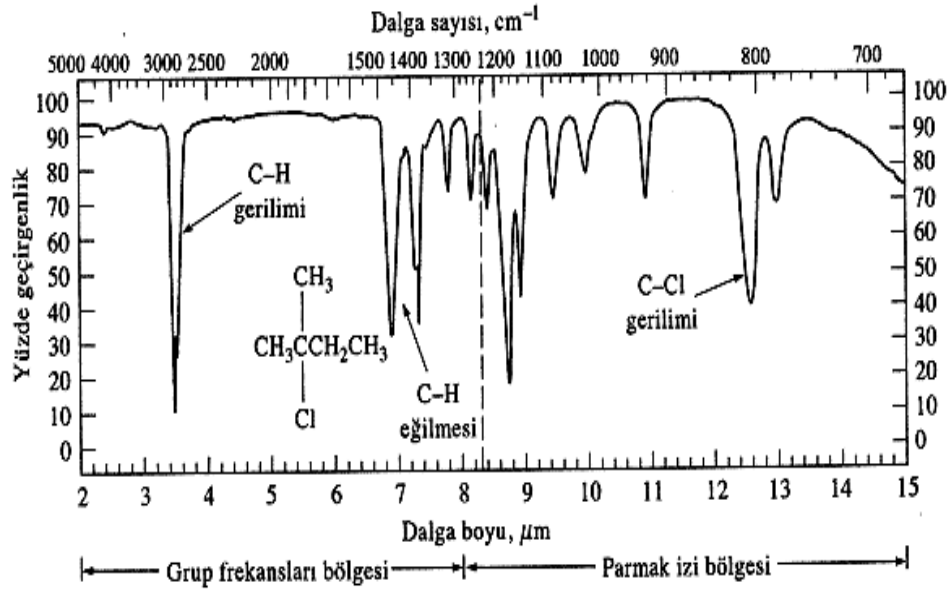
bağıntısı ile gösterilebilir. Grup frekansı kaymalarının çeşitli nedenleri vardır. Bunların ilki, farklı moleküllerin birbirleriyle etkileşmeleri sonucu bağ uzunluklarında ve bağ kuvvetlerinde değişimler nedeniyle kayma gözlemlenmesidir. Bununla birlikte molekülün fiziksel durumundaki değişimde frekans kaymasına neden olur. Düzenli yapıya sahip bir molekülün frekansı düzensiz yapıya sahip molekülün frekansından daha düşüktür. Katı, sıvı, gaz ve çözelti halindeki moleküllerin frekanslarının büyüklükleri arasındaki ilişki,  $v_{\text{katı}} < v_{\text{çözelti}} \approx v_{\text{sıvı}} < v_{\text{gaz}}$  şeklindedir.

Tablo 1.4. Bazı organik gurupların gurup frekansı. [9]

BAĞ	BİLEŞİK TİPİ	FREKANS ARALIĞI, $\text{cm}^{-1}$	Şiddet
C – H	Alkanlar	2850-2970	Kuvvetli
		1340-1470	Kuvvetli
C – H	Aklenler	3010-3095	Orta
		675-995	Kuvvetli,
C – H	Alkinler	3300	Kuvvetli
C – H	Aromatik halkalar	3010-3100	Orta
		690-900	Kuvvetli
O – H	Monomerik alkoller, fenoller	3590-3650	Değişken
	Hidrojen bağlı alkol, fenoller	3200-3600	Değişken,bazen geniş
	Monomerik karboksilik asitler	3500-3650	Orta
	Hidrojen bağlı karboksilik asitler	2500-2700	Genişlemiş
N – H	Aminler, amidler	3300-3500	Orta
C = C	Alkenler	1610-1680	Değişken
C = C	Aromatik halkalar	1500-1600	Değişken
C $\equiv$ C	Aklinler	2100-2260	Değişken
C – N	Aminler, amidler	1180-1360	Kuvvetli
C $\equiv$ N	Nitriller	2210-2280	Kuvvetli
C – O	Alkoller, eterler, karboksilik asitler, esterler	1050-1300	Kuvvetli
C = O	Aldehitler, ketonlar,karboksilik asitler,esterler	1690-1760	Kuvvetli
NO <sub>2</sub>	Nitro bileşikler	1500-1570	Kuvvetli
		1300-1370	Kuvvetli

Grup frekansları, spektrum çizgilerinin bir bölümünün incelenmesi durumunda yeterli bilgi vermediğinden, spektrumun bir bütün olarak inceleme esasına dayanır. Grup frekansları, spektrumdaki piklerin kaynağını ve moleküldeki fonksiyonlu grupların

belirlenmesinde kullanılır. Grup frekansları bölgesini dalga sayısının  $3600\text{ cm}^{-1}$  den  $1200\text{ cm}^{-1}$ 'e kadar olan bölümü kapsar.

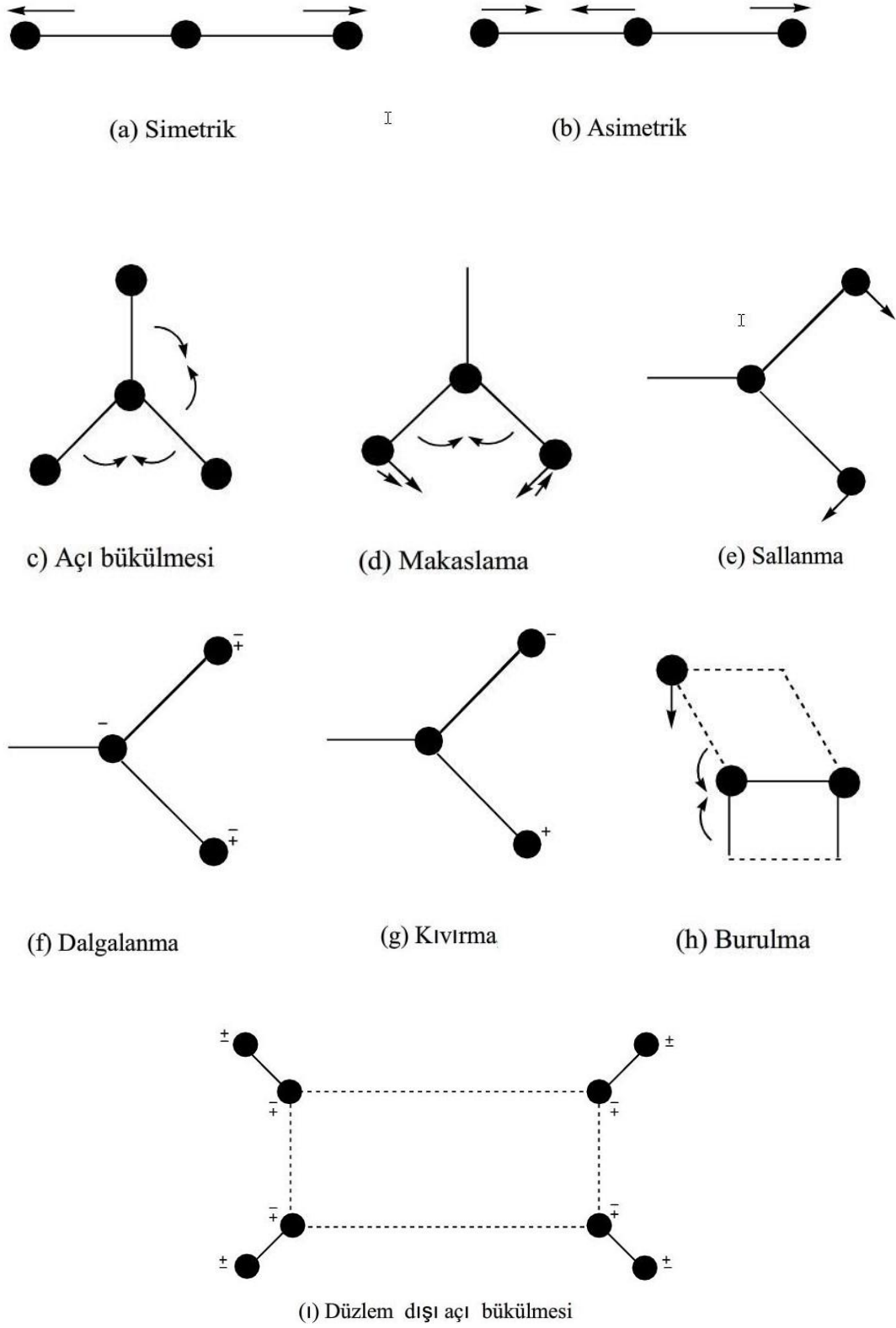


Şekil 1.7. Grup frekansları bölgesi ve parmak izi bölgesi.

Molekülün yapısındaki ve geometrisindeki küçük değişiklikler, spektrumun  $1200$ 'den  $600\text{ cm}^{-1}$  kadar olan parmak izi bölgesi adı verilen kısımdaki piklerin dağılımı incelenerek belirlenir. Tekli bağa sahip moleküllerin titreşim enerjileri, parmak izi bölgesinin enerjisi civarında olduğundan bu bölgede absorpsiyon bandları verirler.

### 1.3. Molekül Gruplarının Titreşim Türleri

Moleküllerdeki atomların yerleşim durumları sabit olmayıp titreşim, dönme ve öteleme hareketi mevcuttur. Öteleme hareketi, molekülü bir bütün olarak düşünerek ağırlık merkezi koordinatlarının değişmesi olup bağ uzunluğu ve bağ açısında değişme olmayan hareket olarak ifade edilir. Dönme hareketi, molekülün temel eksenine etrafındaki hareketidir ve bağ uzunluğunun, bağ açısının ve ağırlık merkezinin değişmediği harekettir. Titreşim hareketi ise moleküldeki atomların bağ açıları ve uzunluklarında değişme söz konusuysen ağırlık merkezinde değişim olmayan hareket olarak tanımlanır.



Şekil 1.8. Molekül titreşim hareketleri.

Büyük moleküllerde çok sayıda titreşim merkezlerinin bulunmasının yanında, titreşim merkezleri arasındaki etkileşmelerde dikkate alınmalıdır. Bu etkileşmeler sonucunda titreşimlerin özelliklerinde değişimler gözlemlenir.

Titreşimleri simetrisine göre sınıfladığımızda simetrik ve asimetric titreşimler olarak inceleyebiliriz.

Simetrik titreşimler; titreşim süresince molekülde bulunan atomların simetrisinde bir değişim gözlenmez.

Asimetric titreşimler; titreşim sırasında moleküldeki atomların bir yada daha fazlasının simetrisinin yok olması olarak tanımlanır.

Titreşimleri tipine göre iki grup altında incelenir. Bunlar gerilme ve eğilme titreşimleridir.

### **1.3.1. Gerilme Titreşimleri**

Molekülde bulunan atomların bir ya da daha fazla bağ uzunluklarının devamlı olarak değişmesi sonucu oluşan titreşim türüdür. Gerilme titreşimleri simetrik gerilme ve asimetric gerilme olarak ikiye ayrılır.

### **1.3.2. Eğilme Titreşimleri**

Moleküldeki atomların bağ uzunluklarında herhangi bir değişim olmadan bağ açılarındaki değişim sonucunda oluşan titreşimlerdir. Eğilme titreşimleri düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimleri olarak incelenir. Düzlem içi titreşimler makaslama ve sallanma, düzlem dışı titreşimler ise burulma ve salınma titreşimleridir.

## **1.4. Moleküler Enerji İçin Kuramsal Hesaplama Yöntemleri**

### **1.4.1. Kuantum Mekanik Yöntemler**

Bir molekülün klasik mekanikse olarak incelenmesinde atomun yapısını, kimyasal bağlanmayı tam olarak belirlemek ve kesikli spektrumların gözlenmesini açıklamak mümkün olmayacağından, kuantum mekaniksel hesaplamalardan yararlanılmaktadır. Kuantum mekaniksel hesaplamalarda, Schrödinger denklemi çözülerek molekül hakkında tam bir bilgiye sahip olunur. Schrödinger denklemi çözülürken, matematiksel yaklaşımlar olan varyasyon ve pertürbasyon yaklaşımları kullanılır. Varyasyon

yaklaşıklığı, taban durumu enerjisini (öz enerji) minimize ederek bulurken, pertürbasyon yaklaşıklığında çözümler bir seri olarak verilir.

#### 1.4.1.1. Schrödinger Denklemi

Schrödinger denklemi, bir kuantum sistemi hakkında bize her türlü bilgiyi veren ve ikinci dereceden uzaya, birinci dereceden zamana bağlı değişimi gösteren bir denklemdir. Schrödinger denklemini çözerek, enerji öz fonksiyonları ve enerji özdeğerleri elde edilir.

Bir işlemcinin kuantum mekaniksel işlemci olması için  $\psi$  gibi bir dalga fonksiyonuna uygulanması gereklidir. Schrödinger denklemi kapalı formda,

$$H\psi = E\psi \quad (1.13)$$

şeklindedir.

Klasik mekanikte Hamiltonyen fonksiyonu olarak bilinen  $H$  ifadesi, Schrödinger denkleminde Hamiltonyen işlemcisi olarak tanımlanır. Hamiltonyen işlemcisi parçacığın toplam enerjisini veren işlemcidir ve  $E$  sistemin enerjisidir. Hamiltonyen işlemcisi,

$$H = \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \quad (1.14)$$

olarak tanımlanır. Burada  $\hbar$ ,  $h$  Planck sabitinin  $2\pi$  ye bölümü;  $m$ , elektronun kütlesi;  $\nabla^2$ , Laplace işlemcisi ve  $V$ , potansiyel enerji işlemcisi olarak tanımlanır.  $\Psi$  dalga fonksiyonunla ifade edilen ve  $V$  potansiyelinde bulunan bir parçacığın Schrödinger denklemi,

$$i\hbar \frac{\partial \psi(r,t)}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(r,t) + V\psi(r,t) \quad (1.15)$$

olarak yazılır ve bu dalga denkleminin çözümü olan  $\psi(r,t)$  dalga fonksiyonu incelenen bir sistem hakkında bilgi verir. Ancak Schrödinger dalga denklemi, tek elektronlu atomlar için çözüm verdiğinden çok elektronlu atomlar için Born-Oppenheimer yaklaşıklığı, Ab-initio metodu, Hartree Fock öz uyumlu alan teorisi gibi çeşitli yöntemler kullanılarak çözüme ulaşılmaktadır.

### 1.4.2. Born- Oppenheimer Yaklaşıklığı

Schrödinger denkleminin çözümü için kullanılan Born- Oppenheimer yaklaşıklığı, çok atomlu moleküllerde dalga fonksiyonlarının çekirdek ve elektronla ilgili bölümlerini uygun bir biçimde ifade eden bir yaklaşımdır. Başka bir deyişle elektronun ve çekirdeğin hareketini ayrı ele alarak inceler.

Çekirdeğin koordinatları  $R$ , elektronların koordinatları  $r$  olarak tanımlanırsa elektron ve çekirdekten oluşan bir sistemin Hamiltonyen işlemcisi, kinetik ve potansiyel enerjilerin toplamı olarak,

$$H = T_{\text{elek}}(r) + T_{\text{çek}}(R) + V_{\text{çek-elek}}(R, r) + V_{\text{elek}}(r) + V_{\text{çek}}(R) \quad (1.16)$$

şeklinde gösterilir ki burada  $T_{\text{elek}}$ , elektronun kinetik enerjisi;  $T_{\text{çek}}$ , çekirdeklerin kinetik enerjisi;  $V_{\text{çek-elek}}$ , çekirdek ve elektron arasındaki etkileşmeden doğan potansiyel enerji;  $V_{\text{elek}}$ , elektronlar arası potansiyel enerji;  $V_{\text{çek}}$ , çekirdekler arası potansiyel enerjidir. Bir moleküle ait dalga fonksiyonu, elektronun dalga fonksiyonu ve çekirdeğin dalga fonksiyonu cinsinden,

$$\psi(R, r) = \psi(R)\psi(r) \quad (1.17)$$

olarak tanımlanır ve Schrödinger denklemi,

$$[T_{\text{elek}}(r) + T_{\text{çek}}(R) + V_{\text{çek-elek}}(R, r) + V_{\text{elek}}(r) + V_{\text{çek}}(R)] \psi(R, r) = E\psi(R, r) \quad (1.18)$$

şeklindedir. Burada,

$$T_{\text{çek}} = -\frac{\hbar}{2} \sum \frac{\nabla^2}{\mu_{\text{çek}}} \quad (1.19)$$

olup çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesine göre çok büyük olduğundan, çekirdeğin hareketi elektronun hareketinden çok daha yavaştır. Dolayısıyla çekirdeğin hareketi elektronun hareketinin yanında durgun olarak kabul edilir ve Hamiltonyen işlemcisinde çekirdeğin kinetik enerjisi ihmal edilir.  $V_{\text{çek}}$  sabit bir değer olur ve sadece elektronun hareketine bağlı bir Hamiltonyen işlemcisi ortaya çıkar. Yani,

$$H_{\text{elek}} = T_{\text{elek}}(r) + V_{\text{çek-elek}}(R, r) + V_{\text{elek}}(r) + V_{\text{çek}}(R) \quad (1.20)$$

dır. Hamiltonyen işlemcisi, elektronun ve çekirdeğin hareketinin toplamı olarak şu şekilde yazılabilir.



$$H = H_{\text{elek}} + H_{\text{çek}} \quad (1.21)$$

Elektronun hareketini gösteren Schrödinger denklemi,

$$H_{\text{elek}}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (1.22)$$

biçiminde yazılır. Burada E, elektronik enerjileri temsil eder.

Çekirdek eğer hareket ettirilirse  $\psi(\mathbf{r})$  ve E ifadelerinde değişme söz konusudur. Denklem (1.22) kullanılarak (1.18) ifadesi yeniden düzenlenirse,

$$[T_{\text{çek}}(\mathbf{R}) + E(\mathbf{R}) + V_{\text{çek}}(\mathbf{R})] \psi(\mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{R}) \quad (1.23)$$

olarak tanımlanır. Bu denkleme göre molekülün toplam enerjisi çekirdeğin titreşiminden kaynaklanan kinetik enerjiye, çekirdeğin dönmesinden kaynaklanan potansiyel enerjiye ve elektronun enerjisine bağlı olduğu gözlenmiştir.

### 1.4.3. Ab-initio Metodu

Kuantum mekaniksel yöntemleri ve göreceli mekanik kanunları esasına dayanan bu metod, deneysel verilerden yararlanmadan moleküler ve elektronik yapıları ve bunlara bağlı özelliklerin hesaplanması için kullanılır. Teorik olarak hesaplama yapan Ab-initio metodu hesaplamaların deneysel verilerle karşılaştırma imkânı sunar. Ab-initio metodunda hesaplanan molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronun hızı gibi fiziksel parametrelerden yararlanır. Hesaplama süresi uzun olan bu yöntemde, süreyi azaltmak için bazı basitleştirmeler yapılmaktadır.

Ab-initio metodu ile hesaplamalarda, kuantum mekaniksel yöntemlerle zamana bağlı ve zamandan bağımsız Schrödinger dalga denklemine yaklaşık çözümler yapılır. Schrödinger denklemine uygulanan matematiksel yaklaşım hesaplamalarına göre, Ab-initio metodundan türetilen değişik yöntemler oluşturulur. Ab-initio hesaplamalarında kullanılan yöntemler Hartree-Fock (HF) yöntemi ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) yöntemi, Spin Sınırsız Hartree-Fock yöntemi (UHF), Elektron Korelasyon Ve Konfigürasyon Etkileşim yöntemi (CI) ve Sınırlandırılmış Konfigürasyon Etkileşim yöntemleridir. Biz burada sadece HF yöntemini ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi yöntemlerini inceleyeceğiz.

HF yöntemindeki hesaplamalarda, Coulomb elektron-elektron etkileşmesi sonucunda oluşan potansiyel enerji başta hesaba dâhil edilmezken, net etki daha sonra düzeltme

olarak eklenir. Başka bir deyişle, ortalama bir potansiyel hesaba katılır. Ortalama bir potansiyel enerji hesaba katıldığından dolayı hesaplanan yaklaşık enerji değerleri gerçek enerji değerine eşit veya fazladır. HF yöntemi, molekül frekansları ve molekül geometrilerinin belirlenmesinde kullanılır.

Molekül özelliklerinin belirlenmesinde çok daha etkili olan Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi elektronun ihtimaliyet yoğunluğunun ( $\rho$ ) hesaplanmasında kullanılır.

Ab-initio hesaplamaları yapılmadan önce dikkat edilmesi gereken husus, hesaplanacak metodun ve baz setinin doğru seçilmesidir. Metodun seçiminde,

- Büyüklük uyumlu olmasına,
- Schrödinger denkleminin tam çözümüne uygun olmasına,
- Varyasyonel olmasına
- Verimli olmasına

özen gösterilmelidir. Matematiksel fonksiyonlar kümesi olan baz setlerinin büyüklüklerinin seçimi de hesaplamalardaki verimi etkilemektedir.

Ab-initio yöntemlerinde kullanıldığı GAUSSIAN, GAMESS HYPERCHEM, CACHE kullanılan paket programlarından bazılarıdır.

#### **1.4.4. Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi (SCF)**

Çok elektronlu atomlar için Schrödinger dalga denkleminin çözülmesi çok zor olduğu için, belirli yaklaşımlar yapılarak sonuca ulaşılır. Yaklaşım yöntemlerinden biri olan Hartree-Fock SCF (Self Consistent Field ) teorisi, 1928 yılında Hartree tarafından formüle edilen bir yaklaşımdır. Bu yöntem, 1930 yılında Fock ve Slater tarafından geliştirilmiştir. Hartree-Fock teorisine göre, çok elektronlu sistemlerde elektron-elektron etkileşmesi sonucundaki potansiyel enerji ilk aşamada hesaba dahil edilmezken, net etkin bir potansiyel daha sonra düzeltme olarak eklenir. Her elektronun etkin bir potansiyelle hareket ettiği ve kendi dalga fonksiyonlarıyla tanımlandığı belirlenmiştir. Dalga fonksiyonlarını denklemini çözmek amacıyla orijinal bir tekrarlama süreci (öz uyum süreci) önerilmiştir. Öz uyumlu alan teorisi olarak bilinen bu yaklaşım kullanılarak, frekans değerleri ve enerji öz değerleri hesaplanmaktadır.

Hartree-Fock yöntemi kullanılarak N elektronlu bir sistem için hamiltonyen işlemcisini tanımlayacak olursak,

$$H = \sum_{j=1}^N H(j) + H_{i\zeta} \quad (1.24)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $H_{i\zeta}$  ifadesi, elektronların etkileşme enerjileridir ve

$$H_{i\zeta} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq l} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_j - r_l|} \quad (1.25)$$

olarak tanımlanır.  $H(j)$  ifadesi ise,  $j$  indisli elektronlara ait kinetik ve potansiyel enerjiyi içeren Hamiltonyen işlemcisi olup,

$$H(j) = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_j^2 + V(r_j) \quad (1.26)$$

ile bellidir.  $N$  elektronlu bir molekül göz önüne alınırsa, Schrödinger eşitliği,

$$H\psi(r_1, \dots, r_N) = E\psi(r_1, \dots, r_N) \quad (1.27)$$

formundadır. Elektronların birbirleriyle etkileşimlerini dikkate aldığımızda bu denklemin çözümü oldukça zordur. Burada elektronun uzaysal koordinatlarına ve spin koordinatlarına bağlı bir dalga fonksiyonu tanımlamak istersek,

$$\chi_k(j) = \psi_j(r_j) s_m(j) \quad (1.28)$$

Bişiminde bir ifade yazılır. Bu ifadede yer alan  $k$ ,  $q$ ,  $m$  değerleri kuantum sayılarını temsil ederler ve her elektron için bir dalga fonksiyonunun belirlediğini gösterirler. Slater determinantı ve dalga fonksiyonu ifadesi kullanılarak enerjinin ortalama değerini,

$$\bar{E} = \sum_k H_{k,k} + \frac{1}{2} \sum_{k,k'} (V_{kk',kk'} - V_{kk',k'k}) \quad (1.29)$$

olarak buluruz. HF yöntemi kullanılarak hem kapalı kabuklar için hem de açık kabuklar için çözümler üretilir. Burada sadece kapalı kabuklar için bir ifade elde edeceğiz. Kapalı kabuk durumunda elektronik seviyeler, spinleri zıt yönelmiş elektron çiftleri ile doldurulmuştur.  $N$  elektronu bulunan bir molekülün  $N/2$  tane spini yukarı ve  $N/2$  tane spini aşağı yönelmiştir. Ortalama enerji ifadesini,  $q$  kuantum sayısı ile belirterek yeniden yazacak olursak,

$$\bar{E} = 2 \sum_q H_{qq} + \sum_{q,q'} (2V_{qq',qq'} - V_{qq',q'q}) \quad (1.30)$$

şeklinde yazılır. Bu denklem  $\psi_q$  dalga fonksiyonuna göre türevlenirse,

$$\begin{aligned}
H(1)\psi_q(1) + 2 \sum_q \int |\psi_{q'}(2)|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dV_2 \psi_q(1) \\
- \sum_q \int \psi_{q'}^*(2) \psi_q(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dV_2 \psi_{q'}(1) = \epsilon_q \psi_q(1)
\end{aligned}$$

ifadesi elde edilir. Bu ifade, Schrödinger denkleminin farklı bir yazım şeklidir. Buradaki ilk terim kinetik ve potansiyel enerji ile ilgili işlemci iken ikinci terim elektronun yük yoğunluğundaki etkileşmesini temsil eder. Elektronun yük yoğunluğu,

$$e|\psi_{q'}(2)|^2 \quad (1.32)$$

şeklinindedir. Üçüncü terim ise Coulomb değiş tokuş etkileşmesini ifade eder ve bu etkileşme,

$$e|\psi_{q'}(2)|^2 \psi_q(2) \quad (1.33)$$

olarak gösterilir.

Dalga fonksiyonunun belli yaklaşıklıkla bilindiği düşünülerek, öz uyumlu alan olarak bilinen yöntemle çözülür. Dalga fonksiyonu yük yoğunluğu ve değiş tokuş yoğunlu ifadelerinin içerisine konular ve  $\psi_q$  dalga fonksiyonu öz uyum koşulları altında ardışık tekrarlamalarla çözümleri yapılır.

#### 1.4.5. Yoğunluk Fonsiyonu Teorisi (Density Function Theory DFT)

Ab-initio metodu ile hesaplama yöntemlerinden biri olan yoğunluk fonksiyonu teoreminin, esasında elektron yoğunluğu kavramı vardır. Bu teoride, Hartree-Fock metodunun aksine, karşılıklı elektron etkileşimleri hesaba katılmakta ve elektronik sistemin enerjisini  $\rho$  elektron yoğunluğu cinsinden ifade etmektedir. Bu teori, homojen olmayan elektron gazının taban durumunu bulmak için 1964'de Hohenberg ve Kohn tarafından geliştirilen bir yöntemdir.

N tane elektronu bulunan bir sistemi N tane tek elektron Schrödinger denklemine indirgenmiş biçimi,

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon \psi_i(\vec{r}) \quad (1.34)$$

şeklindedir. Burada  $V(\vec{r})$  potansiyeli; elektronun iyonlarla olan etkileşimini, diğer elektronlarla olan etkileşimini ve değiş tokuş ve korelasyon etkileşimini içine alan potansiyel ifadesidir.  $\psi_i(\vec{r})$  ise tek elektronun dalga fonksiyonunu temsil etmektedir. Elektron gazının taban durumunu bulmak için N elektronu bulunan sistemi göz önüne alarak parçacık yoğunluğunu tanımlanacak olursa,

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\psi_0(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots \vec{r}_N \quad (1.35)$$

ifadesi yazılır. Bu ifade de  $\psi_0$ , taban durum dalga fonksiyonu olarak tanımlanır ve taban durum enerjisinin yoğunluğun fonksiyonu olarak yazılabileceği söylenebilir. 1965 yılında Kohn ve Sham tarafından yapılan çalışmalar sonucunda, Kohn Sham denklemleri olarak bilinen ve enerji değerini minimum yapan yoğunluğun bulunabileceği denklem,

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{dia}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.36)$$

şeklinde tanımlandı. Bu denkleme göre elektronik enerjinin; elektronun hareketinin kinetik enerjisine, çekirdek-elektron arasındaki çekimden kaynaklanan potansiyel enerjiye, elektron-elektron etkileşmesi sonucu oluşan potansiyele, değiş tokuş ve korelasyon etkileşiminden doğan potansiyel enerjiye bağlı olduğu gösterilmiştir. Dolu orbitaller cinsinden bir Slater determinantı için elektron yoğunluğu,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.37)$$

biçimindedir ve elektronun r noktasında i orbitalinde bulunma olasılığıdır. Bu ifadeyi kullanarak potansiyel enerji değerleri minimize edilir ve (1.36) denkleminde yerine yazılarak taban durum enerjisi bulunur.

Yoğunluk fonksiyonu teorisi, HF metoduna göre deneysel verilere daha yakın sonuçlar verir. Bunun nedeni ise HF teorisinde elektron-elektron etkileşmesi sonucundaki potansiyel enerji, ortalama bir potansiyel olarak hesaba dahil edilirken, yoğunluk fonksiyonu teorisinde bu etkileşme doğrudan hesaba katılır. Yoğunluk fonksiyonu teorisi kullanılarak, yaklaşık 100 atoma kadar olan moleküllerin hesabı yapılır.

### 1.4.6. Baz Setleri

Baz setleri, teorik hesaplamalar ve sistem ile orbitallerin matematiksel tanımlarını yapmak için kullanılmaktadır. Büyük baz setleri, elektronların üzerinde daha az kısıtlamalar yaptığından dolayı daha iyi sonuçlar verir. Standart baz setlerinde, elektronik yapı hesaplamalarında orbitalleri oluşturmak için Gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonları kullanılır. Gaussian programı, içerdikleri temel fonksiyonların sayısı ve türlerine göre sınıflandırılmış çok sayıda baz setleri sunar. Standart baz setlerinden bazıları STO-3G, 3-21G, 4-31G, 6-31G, 6-311G baz setleridir. Baz setleri, moleküldeki her bir atomun orbitallerine yaklaşması için fonksiyonlardan bir grup seçer. Baz set çeşitleri:

#### i - Minimum baz setleri

Minimum baz setleri, her bir atom için gerekli temel fonksiyonların minimum numaralarını içermektedir. Minimum baz setlerinde sabit boyutlu atomik biçim orbitalleri kullanır. STO-3G baz seti minimum bir baz setidir ve "Slater tipi orbitalleri" anlamına gelmektedir ve büyük sistemlerde daha nitelikli sonuçlar vermektedir.

#### ii - Split değerlikli baz setleri

Split değerlikli baz setleri, orbitallerin boyut değişimine izin veren setlerdir. 3-21G ve 6-31G setleri split değerlikli baz setlerine örnek setlerdir. Dunnig-Huzinaga (D95) baz seti her atomik orbital için fonksiyonların iki boyutlu lineer kombinasyonlarını yapılandırır.

#### iii - Polarize baz setleri

Polarize baz setleri, polarize elektron yoğunluğu bozulduğunda atom orbitallerinden daha esnek olan moleküler orbitallerinin oluşturmasını sağlar. Bu baz setleri eklenerek, atomik orbitallerle moleküler orbitallerin melezişmesi sağlanır. Polarize baz setlerini oluşturmak için, atomun kabuk yapısına (d), (p), (f) gibi katkılar eklenmesiyle oluşturuluyor. Burada (p) hidrojen atomu için eklenirken (d) ağır atomlar için eklenmektedir ve (d,p) ise sistemin serbestlik derecesini arttırmak için kullanılır.

#### iv - Diffusive fonksiyonları

Diffusive fonksiyonları, göreceli olarak elektronun çekirdekte uzak olduğu sistemlerde kullanılır. Diffusive fonksiyonları eklemek için hidrojen dışındaki atomlarda baz setine “+” işareti konur. Hidrojen atomunun ağır atomlar üzerindeki diffusive etkisi için “++” işaretleri konularak hesap yapılır.

Gaussian ve diğer Ab-Initio elektronik yapı programlarının temel fonksiyonları olarak Gauss tipi atomik fonksiyonlar kullanılır. Gaussian fonksiyonlarının genel yazımı,

$$g(\alpha, r) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (1.38)$$

şeklinde dir. Bu denklemde  $\alpha$ , radyal ölçüde fonksiyon boyutunu belirleyen bir sabittir. Gerçek temel fonksiyonlar, Gaussian’ın lineer kombinasyonları gibi oluşturulmuştur,

$$\chi_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (1.39)$$

şeklinde ifade edilir. Bu denklemde  $d_{\mu p}$  katsayısı, baz setleri için sabit bir değeri;  $g_p$  ise baz seti içindeki  $g$  Gaussian fonksiyonlarından birini göstermektedir.[8]

### 1.5. Gaussian 09 Programı

Gaussian 09 paket programı, molekül hakkındaki bilgilerin moleküler fiziksel ve kuantum kimyasal hesaplamalardan yararlanan bir programdır. Bu program ile moleküllerin üç boyutlu koordinatlara sahip şekilleri oluşturulabilir, moleküllerin geometrisi ve enerjisi, moleküllerin bağ açıları, bağ uzunlukları, dipol momentleri, IR, UV ve NMR frekansları, moleküllerin MO diyagramlarının hesabı, elektronların dolu olduğu en üst ve en düşük orbital seviyelerinin enerjileri ve bu orbitallerin şekilleri, çok atomlu karmaşık moleküllerin optimize hesabı teorik olarak yapılabilir. Gaussian 09 programında kullanılan farklı hesaplama metotları vardır. Bunlar bazıları şunlardır:

HF	Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi
B3LYP	Becke Tipi 3- Parametrelili Yoğunluk Fonksiyon Teorisi
MP2	2. Derece Moller Plesset Pertürbasyon Teorisi
MP4	4. Derece Moller Plesset Pertürbasyon Teorisi

## 2.BÖLÜM

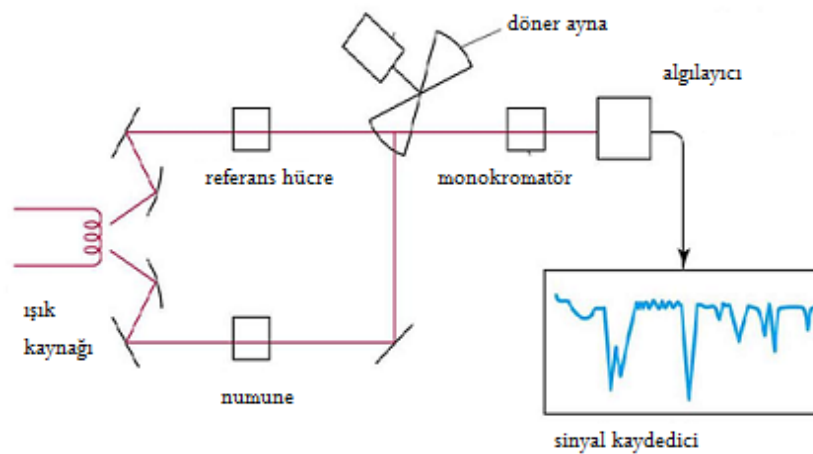
### MATERYAL VE METODLAR

#### 2.1.Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Teknik ve Cihazlar

Çalışmalarımızda kullandığımız 2-, 3-, 4- Aminobenzenesülfonamide molekülleri, Acros Organics firmasından alınmıştır. Moleküllerin infrared spektrumlarının sonuçları Erciyes Üniversitesi Teknoloji ve Araştırma Merkezi laboratuvarlarında elde edilmiştir. Ölçümler Perkin Elmer spektrum 400 cihazından, dalga sayısı  $400-30\text{ cm}^{-1}$  aralığında kaydedilmiştir.

##### 2.1.1. Infrared Spektrometresi

Infrared ışınlarının absorblanması ve saçılmasını inceleyen titreşim spektroskopisinde, absorblanan ışınların analizi için infrared spektrometresi, saçılan ışınların analizinde ise raman spektrometresi kullanılmaktadır. Absorbsiyon ve saçılma spektrumları enerjideki değişimler sonucu gözlemlenmektedir.



Şekil 2.1. İnfrared spektrometresinin şematik gösterim



Infrared bölgesi, ışının 0.78 – 1000  $\mu\text{m}$  dalga boylu bölümünü kapsar. Infrared bölgesi dalga boyu aralığına göre yakın (0.78-2.5  $\mu\text{m}$ ), orta (2.5-50  $\mu\text{m}$ ) ve uzak (50-1000  $\mu\text{m}$ ) infrared bölgesi olarak incelenir.

Infrared spektrometresi üç ana bölümden oluşmaktadır. Bu bölümler ışık kaynağı, monokromatör ve algılayıcılardır.

#### **2.1.1.1. IR Işın Kaynakları**

İnfrared ışık kaynağı olarak Nernst çubuğu, globar çubuk, akkor tel, tungsten telli lamba, karbondioksit lazer, civa arkı kullanılmaktadır. Bu kaynaklar, elektrikle 1500-2000 K'e kadar ısıtılabilirler ve bu sıcaklıklarda 5000-5900  $\text{cm}^{-1}$  ışın şiddetine sahiptirler. Bu ışın kaynaklarında sürekli bir ışıma gerçekleşir.

Nernst çubuğu, en yaygın olarak kullanılan ışın kaynağıdır. Nernst çubuğu, silindir şekline getirilmiş nadir toprak elementlerinin oksitlerinden yapılmıştır. Bu silindir şeklindeki Nernst çubuğu, yaklaşık 2 mm çapında ve 20 mm uzunluğundadır. Sistemden akım geçirildiği zaman sıcaklık 2200 K'e kadar yükselebilir. Nernst çubuğuna ait spektrum siyah cisim spektrumuna benzer.

Globar kaynağı, silisyum karbür bir çubuktan yapılmış olan bir kaynak olup 5 mm çapına ve 50 mm uzunluğa sahiptir. Globar kaynağı elektrikle ısıtıldığı zaman, sıcaklığı 1300-1500 K aralığında değişir ve pozitif ısıl katsayılı dirence yani ısı etkisi ile değeri artan dirence sahiptir.

Akkor tel ışın kaynağı, akkor telli ışın kaynağı olup uzun ömürlü ancak düşük şiddetli bir ışın kaynağıdır. Akkor tel ışın kaynakları, tek bir dalga boyunda ışıma yapmazlar. Nikrom telin spiral hale getirilmesiyle veya seramik bir silindir içine rodyum telinin yerleştirilmesiyle elde edilir. Sıcaklık 1200 K'e kadar çıkabilir. Bu lambalarda verim oldukça düşüktür.

Civa arkı, dalga boyu 50  $\mu\text{m}$  den daha büyük olan (uzak infrared bölgede) ışınların spektrumunu gözlemlemek için yeterli ışık gücünü sağlayan kaynaktır.

Tungsten telli lamba, dalga boyu 2.5 ile 0.78  $\mu\text{m}$  aralığında bulunan yakın infrared bölgeleri için kullanılan ışın kaynağıdır.

Karbon dioksit lazer kaynağı, sulu çözeltilerde absorpsiyon yapan türlerin analizinde ve orta infrared bölgerinde, dalga boyu 11 ile 9  $\mu\text{m}$  arasında değişen ışınların tayininde kullanılan ışın kaynağıdır.

### **2.1.1.2. Monokromatörler**

Spektroskopik yöntemlerde tek dalga boylu ışık elde etmek için monokromatörler kullanılmaktadır. IR spektroskopilerde kullanılan monokromatörlerde, parlak yüzeyli toplayıcı aynalar bulunmaktadır. İnfrared spektrometrelerinin yapılarında sodyum klorür, kalsiyum florür, potasyum florür, sezyum bromür gibi maddelerden yapılan prizmalar, optik ağlar, mercekler, slitler mevcuttur.

### **2.1.1.3. İnfrared Algılayıcılar**

İnfrared algılayıcılar (filtre) istenmeyen dalga boylarını filtreleyen ve sadece IR enerjiye duyarlı algılayıcılardır. Bu algılayıcılar, infrared ışınlarını şiddetin ölçmek ve sinyalleri tesbit etmek için kullanılırlar.

İnfrared algılayıcılar üç tiptir. Bunlar,

1. Termal algılayıcılar
2. Piroelektrik algılayıcılar
3. Fotoiletken algılayıcılar

Termal algılayıcılar, çok kısa dalga boyları hariç hemen hemen bütün infrared dalga boylarını tayin eden ve ışının ısıtma etkisine bağlı olan algılayıcılardır. Isınan malzemenin fiziksel özelliklerinde bir değişim gözlenir ve sinyal üretilir. Termal algılayıcıların içinde hava bulunan çok küçük siyah bir hücre üzerine düşen ışını absorblayarak sıcaklığı değişir. Ölçümler sıcaklığın değişimleri olarak değil basınç değişimi olarak alınır. Termal algılayıcılar yavaş tepki verirler ve algılama yetenekleri düşüktür.

Termal algılayıcılar, çevrenin termal gürültüsünden etkilenebilirler. Bu durumu engellemek için algılayıcılar vakumlu bir ortama yerleştirilir ve etrafındaki cisimlerin yaydığı termal ışıklardan korunmuş olur.

Piroelektrik algılayıcılar, tek kristal yapıya sahip piroelektrik malzemelerden yapılan algılayıcılardır. Bu algılayıcılar dielektrik malzemeler olup özel termal ve elektriksel

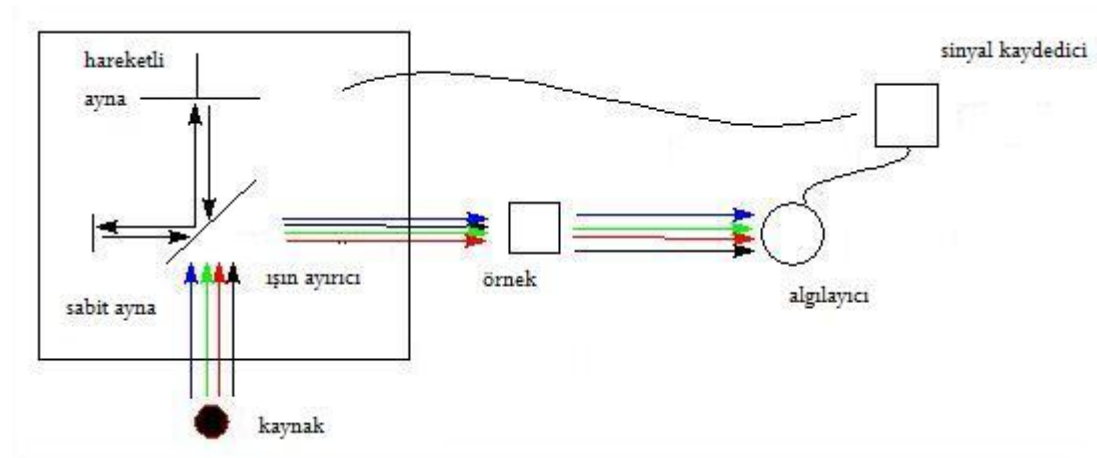
özellikleri bulunmaktadır. Piroelektrik malzeme olan Triglisin sülfat  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  infrared belirleme sistemi yapımında kullanılan en önemli malzemedir. Bu algılayıcılar interferometreden zamana bağlı olarak gelen sinyalleri hızlı bir şekilde algıladıklarından Fourier dönüşümlü spektrometrelerde kullanılırlar.

Fotoiletken algılayıcılar, yarıiletken malzeme üzerine düşen ışıkla iletkenliğin artması ilkesine dayanır. Fotoiletken iletken algılayıcılar iletken olmayan bir cam üzerine yarıiletken bir malzemenin film halinde kaplanmasıyla elde edilir. Yarıiletken malzeme olarak genellikle kurşun sülfür, civa/kadmiyum tellür ve indiyum antimon kullanılır. Seçilen yarıiletken malzeme kullanılan ışının dalga boyuna göre seçilir. Örneğin, yakın infrared bölgesinde kurşun sülfür kullanılırken orta ve uzak infrared bölgesinde civa/kadmiyum tellür yarıiletkeni kullanılmaktadır. Fotoiletken algılayıcılarının en önemli özellikleri, yüksek algılama yeteneklerine sahip olmaları ve birçok uygulama için hızlı tepki vermeleridir.

### 2.1.2. Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FT-IR)

FT-IR matematiksel olan Fourier dönüşümlerini kullanarak yoğunluğun dalga sayısı ile değişimini tayin etmede kullanılan bir spektrometredir.

IR spektrumu bir maddenin saf olup olmadığı hakkında bilgi vermezken FT-IR spektrum cihazı bileşiklerin tanımlanmasında kullanılır. Fourier dönüşümlü infrared spektrometresi (FT-IR) kimya, eczacılık, biyoloji, gıda, jeoloji ve çevre gibi birçok alanda yapılan çalışmaların hem kalitatif hem de kantitatif infrared ölçümlerinde kullanılan spektrometredir



Şekil 2.2. FT-IR cihazının şematik gösterimi.

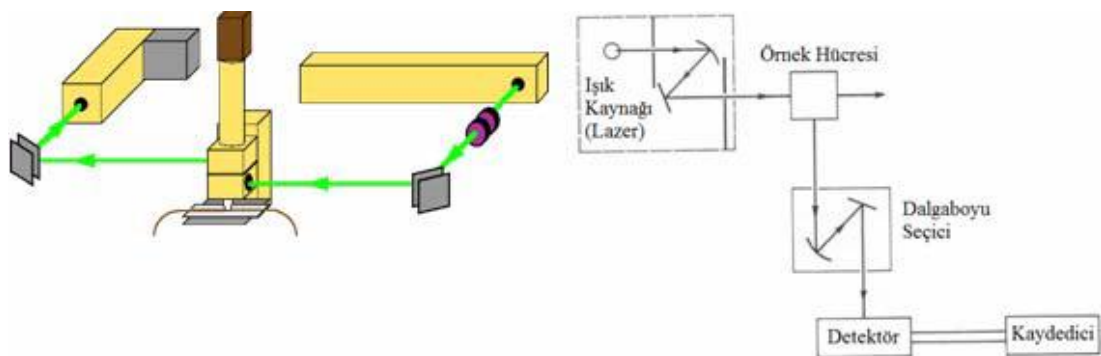
FT-IR cihazlarının çalışma prensibi şu şekildedir: Kaynaktan çıkan ışınlar, ışın ayırıcıya gelirler. Işın ayırıcılar geçirgen malzemeden yapılmış ve üzerine gelen ışının yarısını geçirip yarısını yansıtacak kırılma indisine sahiptir. Ayırıcıdan geçen ışınlar, hem sabit aynaya hem de hareketli aynaya gönderilir. Hareketli ve sabit aynalardan yansıyan ışınların aldıkları yollar eşit veya dalga boyunun tam katı şeklinde ise yapıcı bir girişim gözlemlenir ve dalga kuvvetlenir. Fakat aynalardan yansıyan ışınların aldıkları yollar eşit değilse yıkıcı bir girişim olur ve dalganın söndüğü gözlemlenir. Yansıyan ışınlar ayırıcıya geri gelir ve örneğin bulunduğu yere gider. Işın örnek ile etkileştikten sonra algılayıcılar tarafından algılanır ve bilgisayar ile ölçülebilecek anlamlı sinyallere dönüştürülür.

FT-IR spektrumunun sıklıkla kullanılmasının başlıca nedenleri numunenin temel moleküler özellikleri hakkında bilgi veriyor olması, her dalga boyuna uygulanıyor olması, diğer yöntemlere göre uygulanması kolay olması, daha hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumların elde edilmesidir.

### 2.1.3. Raman Spektrometresi

İnfrared spektrumunda gözlenmeyen zayıf titreşimleri gözlemleyebilmek için Raman spektrumlarına bakılır. Raman spektrometresinin en önemli avantajları; sulu ortamlarda çalışabilir olması, ölçüm kolaylığının olması, malzeme yönünden herhangi bir sınırlamanın olmayışı ve UV, görünür bölge ve yakın IR ışınlarının kullanılabilir olmasıdır.

Raman saçılmasının spektrumunu inceleyebilmek için kullanılan cihazlarda ışın kaynağı, numune aydınlatma sistemi ve uygun bir spektrometre kullanılmaktadır.



Şekil 2.3. Raman spektrometresi.

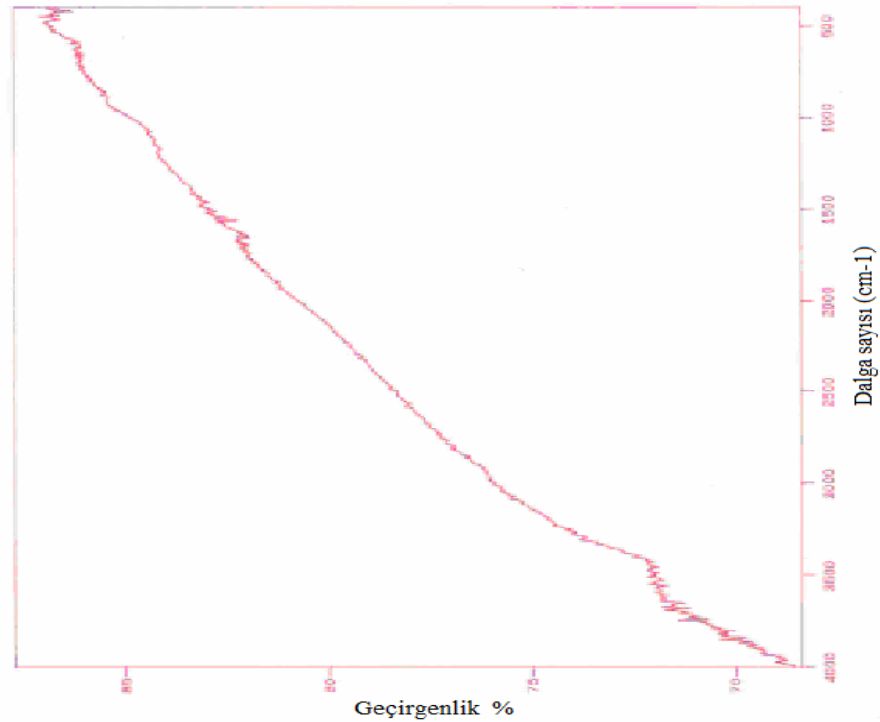
Raman spektrometrisinde yeterli şiddette Raman ışması olması için ışık kaynağı olarak yüksek şiddete sahip lazerlere gerek duyulmaktadır. Raman spektroskopisinde Argon iyonu, Helyum/Neon, Kripton iyonu ve diyot lazerler sıklıkla kullanılan lazerlerdir. Numune ışınlama sisteminde cam kullanılır ve numunenin küçük bir yüzeyinde ışın kaynağı kolaylıkla odaklanabilmektedir.

### 2.1.3.1. Katılarda İnfrared Spektrumu

Katı numunelerin spektrumu incelemek için katı malzeme ya sıvıda ya da başka bir katı matris içinde toz halinde dağıtılarak gözlemlenir. Bu yöntemde tanecik boyutu kullanılan ışının dalga boyundan daha küçük olacak şekilde numune hazırlanmalıdır. Eğer numunenin tanecik boyutu ışının dalga boyundan daha büyük olursa saçılmış ışının etkisi gözlemlenir. Numune şu şekilde hazırlanır:

#### i - Pellet Haline Getirme

Katı numunelerin infrared spektrumlarının alınması için en çok kullanılan metot KBr ile pelet haline getirmedir. KBr ile pelet haline getirilmiş numune infrared bölgesinde  $400\text{ cm}^{-1}$ 'in altında geçirendir.



Şekil 2.4. KBr 'ın IR spektrumu.

KBr pellet hazırlamada ilk aşama, çok ince öğütülmüş olan 1 mg numune yaklaşık olarak 100 mg kurutulmuş potasyum bromür ile karıştırılır. Karıştırılmış olan numune ve potasyum bromür, havan içerisine konulu ve karıştırılarak öğütülür. Daha sonra bu karışıma 10000 - 15000 psi'lik bir basınç uygulanarak sıkıştırılır. Sıkıştırılan karışım saydam bir disk haline getirilir. Disk hazırlama işleminde daha iyi sonuçlar alabilmek için, hapsolmuş havayı uzaklaştırmak için vakum uygulanır. En son işlem olarak disk cihazdaki yerine yerleştirilir ve nemden kaynaklanmış  $3450 - 1640\text{cm}^{-1}$  de absorpsiyon bandları gözlemlenir

#### ii - Karışım Haline Getirme

Katı bir numunenin infrared spektrumunu incelemek için, KBr ile peletleme işlemi yapılamıyorsa ya da infrared ışını geçiren çözücülerin içinde çözünmüyorsa, spektrumu gözlemleyebilmek için katı numune, mineral yağ ile veya florlanmış hidrokarbonla karıştırılır. Bu karışım yapılmadan önce, numunenin tane boyutu  $2\ \mu\text{m}$ 'den daha küçük boyutta öğütülerek toz haline getirilir ve hidrokarbon yağı ile karıştırılır. Elde edilen karışım tuz levhaları arasında film haline getirilir ve spektrumlar gözlemlenir.

Katıların infrared spektrumlarının incelenmesinde kullanılan diğer metotlar ise yansıma yöntemleri ve fotoakustik yöntemlerdir. Bu yöntemlerle gözlemlenen spektrumlar absorpsiyon spektrumuna benzer ve malzeme hakkında bilgi verir.

#### 2.1.3.2. Sıvıların IR Spektrumu

Sıvı fazda bulunan numunelerin infrared spektrumlarının ölçümü için ya saf sıvı ya da çözücü içindeki çözeltinin ölçümüyle gerçekleştirilir. Çözetlilerin soğurulması bazı engellemelere neden olacağından, pratikte saf bir sıvının infrared spektrumunun ölçülmesi yaygın olarak kullanılmaktadır.

Sıvının ince bir film haline getirilerek spektrum elde edilmesi en çok kullanılan tekniktir. Bu işlem, iki kaya tuzu levhası arasında numunenin sıkıştırılmasıyla 0.01 mm kalınlıkta filmlerin elde edilmesi esasına dayanır. Bu yöntemle kalitatif analizler için uygun sonuçlar alınır. Saf sıvı numuneler de suyun bulunması tuz levhalarının yüzeyinde matlık oluşturabileceğinden levhalar belli zaman aralıklarında cilalanması gerekmektedir.

### 2.1.3.3. Çözeltileri IR Spektrumu

Çözelti halinde bulunan numunenin infrared spektrumu uygulamalarda çok az kullanılır. Bunun nedeni ise infraredin önemli bölgelerinde geçirgen olan çözücünün bulunmasının zor olmasıdır.

Çözücüler; organik maddelerin infrared çalışmalarında karbon disülfür, karbontetra klorür, tetraklor etilen, kloroform, dioksan sikloheksan, benzen sıklıkla kullanılan çözücülerdir. Bu çözücüler kullanılmadan önce kurutulmalıdır. Hücre pencerelerinin yapımında kullanılan alkali-metal halojenürleri etkilendiğinden dolayı su ve alkol nadiren çözücü olarak kullanılırlar.

Çözücülerin absorpsiyonundan dolayı infrared hücrelerin darlığı 0.01 mm'den 1 mm'ye kadar değişir. Bu hücreler ışın yolu değiştirilecek şekilde teflondan yapılmış olan yapılardır. Sabitlenmiş ışın yoluna sahip hücrelerin doldurup boşaltılma işlemi bir şırınga yardımıyla gerçekleştirilir.

### 2.1.3.4. Gazların IR Spektrumu

Gazların infrared spektrumunun ölçümleri numunenin uygun pencereleri bulunan vakumlanmış bir silindirik hücre içine genişmesi sağlanarak gerçekleştirilir. Silindirik hücrelerin ışın yolu birkaç santimetreden 10 metre ve yukarıya kadar değişebilir. Işın yolunun artması ve azalması hücre iç yüzeyine yerleştirilen yansıtıcı aynalarla sağlanabilir. Burada ışın yolu uzun ama küçük hücreler mevcuttur. Bu küçük hücrelerde ışın numune içinde defalarca geçtikten sonra hücreyi terk eder.

## 2.2. Teorik Hesaplama Kullanılan Hesaplama Yöntemleri

### 2.2.1. Gaussian 09 Programında Yoğunluk Fonksiyonu Teorisinin Uygulanması

Gaussian 09 programında DFT kullanılarak molekülün spektroskopik büyüklüklerinin hesaplanmasının mümkün olduğunu belirtilmişti. Burada spektroskopik büyüklükleri olana IR ve Raman spektrumlarına bakılarak frekans, şiddet, enerji değerleri belirlenecektir. Frekans hesaplamaları, geometrik optimizasyonu için gerekli kuvvet sabitini hesaplanmasında, molekülün IR ve Raman spektrumunu tahmin etmekte, sıfır nokta titreşimini ve termal enerji katkılarını belirlenmesinde kullanılmaktadır. Gaussian programıyla taban durum ve uyarılmış durumların titreşim spektrumlarını hesaplamaktadır. Ayrıca spektral çizgileri yoğunluğunu ve normal mod altındaki

sistemin yer değiştirmelerini tanımlar. Başka bir deyişle absorbe etmiş sistemin nükleer yer değiştirmesini ve yönünü tahmin eder. Moleküler frekans enerjisinin nükleer pozisyona göre ikinci türevinden elde edilir. Gaussian aynı zamanda üçüncü ve daha yüksek türevleri de hesaplar.

Frekans hesaplaması enerji hesaplanmasıyla başlar. Gaussian frekansı yoğunluğu Raman depolarizasyon oranını ve her bir spektral çizgi için saçılma aktivitesini hesaplar. HF metoduyla yapılan hesaplamalarda elektron korelasyonu hesaba katılmadığından frekans değerleri %10-12 oranında hata vermektedir. Baz seti büyütüldüğünde örneğin DFT ile yapılan hesaplamalarda değerler belirli bir katsayı (scaled) ile çarpılarak deneysel değerlerle uyuaan sonuçlar bulunur.

Frekans hesaplamaları ve optimizasyonda kullanılan model ve baz set aynı olmalıdır. Önce optimizasyon hesabı yapılır sonra frekans değerleri hesaplatılır. Bu hesaplamalarda bulunan negatif değerler yapının geçiş yapısı olduğunu ve sistemin kaç tane eğer noktasının bulunduğunu gösterir.



### 3. BÖLÜM

#### BULGULAR

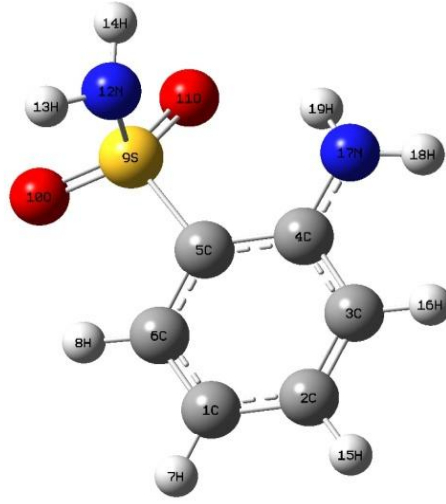
Yapmış olduğumuz çalışmada kullanılan 2-, 3-, 4-Aminobenzenesulfonamide (ABSA) molekülünün deneysel ve teorik hesaplamalarının sonuçları bu bölümde yer almaktadır. Elde edilen hesaplar sonucunda molekülün en uygun geometrisi, kartezyen koordinatları, geometrik parametreleri, korelasyon grafikleri, IR ve Raman spektrumları ve frekans değerlerinin karşılaştırılmaları tablolar, şekiller ve grafikler halinde yapılacaktır.

#### 3.1. 2-ABSA, 3-ABSA ve 4-ABSA Moleküllerinin Simetri Nokta Grubunun Hesaplanması

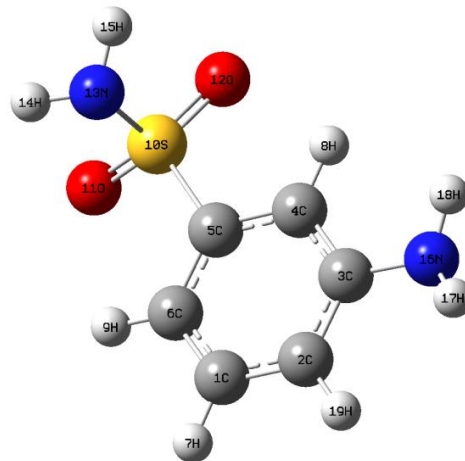
$C_6H_8N_2O_2S$  kapalı formuna sahip 2-ABSA, 3-ABSA ve 4-ABSA moleküllerinin her birinin toplamda 19 atomu vardır. Bu moleküllerin  $3N - 6 = 51$  tane titreşimi gözlemlenmektedir. Bu titreşimlerin  $2N - 3 = 35$  tanesi düzlem içi titreşim ve  $N - 3 = 16$  tanesi de düzlem dışı titreşimlerdir.

#### 3.2. 2-ABSA, 3-ABSA ve 4-ABSA Moleküllerinin En Uygun Geometrilerinin Bulunması

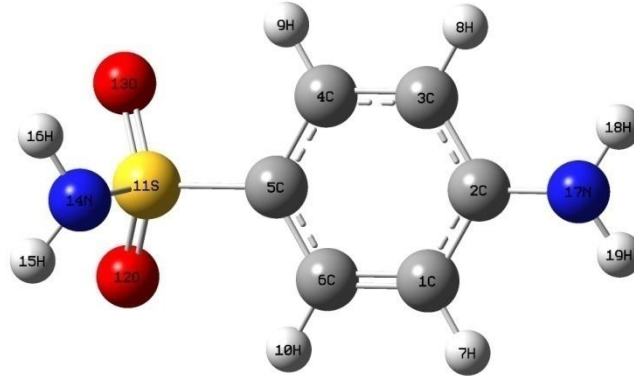
Gaussian 03 programında DFT yöntemi ile B3LYP 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak yapmış olduğumuz hesaplamalarda 2-ABSA, 3-ABSA ve 4-ABSA moleküllerinin optimize edilmiş geometrik şekilleri elde edildi. Optimize edilmiş moleküllerin her bir atomuna, atom numaraları verilmiştir ve uzayda sahip oldukları yapılar şekil 3.1-3.3 arasında verilmiştir. Gaussian programında aynı yöntem ve baz setini kullanarak hesaplanan moleküllerin üç boyutlu kartezyen koordinatları da tablo 3.1-3.3 de verilmiştir.



Şekil 3.1. 2-ABSA molekülünün en uygun geometrisi.



Şekil 3.2. 3-ABSA molekülünün en uygun geometrisi.



Şekil 3.3. 4-ABSA molekülünün en uygun geometrisi.

Tablo 3.1. 2-ABSA molekülünün hesaplanan kartezyen koordinatları.

NO	SEMBOL	X	Y	Z
1	C	-0.64346	-2.07779	-1.20362
2	C	0.33927	-2.3107	-0.24553
3	C	0.839232	-1.29458	0.529941
4	C	0.366578	0.019792	0.394023
5	C	-0.64539	0.213916	-0.54215
6	C	-1.13039	-0.80143	-1.34246
7	H	-1.01147	-2.87275	-1.81748
8	H	-1.88718	-0.55796	-2.05956
9	S	-1.42832	1.81112	-0.69828
10	O	-2.38899	1.758208	-1.94575
11	O	-0.37989	2.997893	-0.57324
12	N	-2.32092	1.920745	0.742221
13	H	-3.11924	1.320608	0.825042
14	H	-2.39701	2.853253	1.103637
15	H	0.729676	-3.30109	-0.1178
16	H	1.616858	-1.49019	1.240457
17	N	0.890633	1.045492	1.111544
18	H	1.538752	0.864661	1.844804
19	H	0.728924	1.992121	0.825056

Tablo 3.2. 3-ABSA molekülünün hesaplanan kartezyen koordinatları.

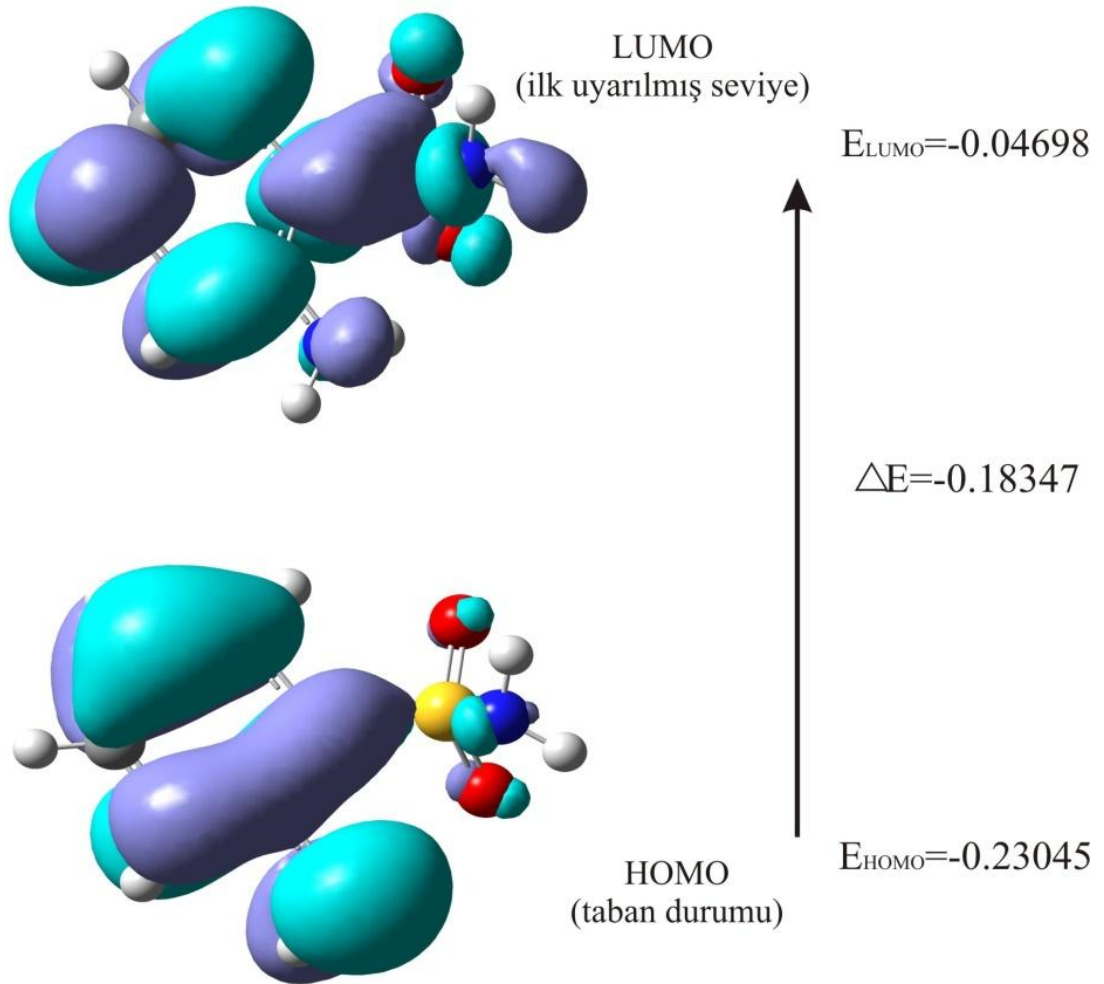
NO	SEMBOL	X	Y	Z
1	C	-0.82432	-2.17966	-0.66509
2	C	0.472368	-2.27334	-0.19974
3	C	1.185059	-1.13873	0.187495
4	C	0.542364	0.094855	0.091567
5	C	-0.74282	0.154257	-0.37627
6	C	-1.45559	-0.95383	-0.76316
7	H	-1.3448	-3.07001	-0.95539
8	H	1.027228	1.00346	0.380789
9	H	-2.46071	-0.86518	-1.11588
10	S	-1.46477	1.799089	-0.51479
11	O	-1.88188	2.190036	-1.98839
12	O	-0.50396	2.780766	0.258106
13	N	-2.93999	1.583845	0.29393
14	H	-3.70137	2.085254	-0.12467
15	H	-2.90927	1.529204	1.294298
16	N	2.471554	-1.22676	0.654626
17	H	2.900504	-2.11047	0.812632
18	H	2.980654	-0.40936	0.906031
19	H	0.944189	-3.23384	-0.13735

Tablo 3.3. 4-ABSA molekülünün hesaplanan kartezyen koordinatları.

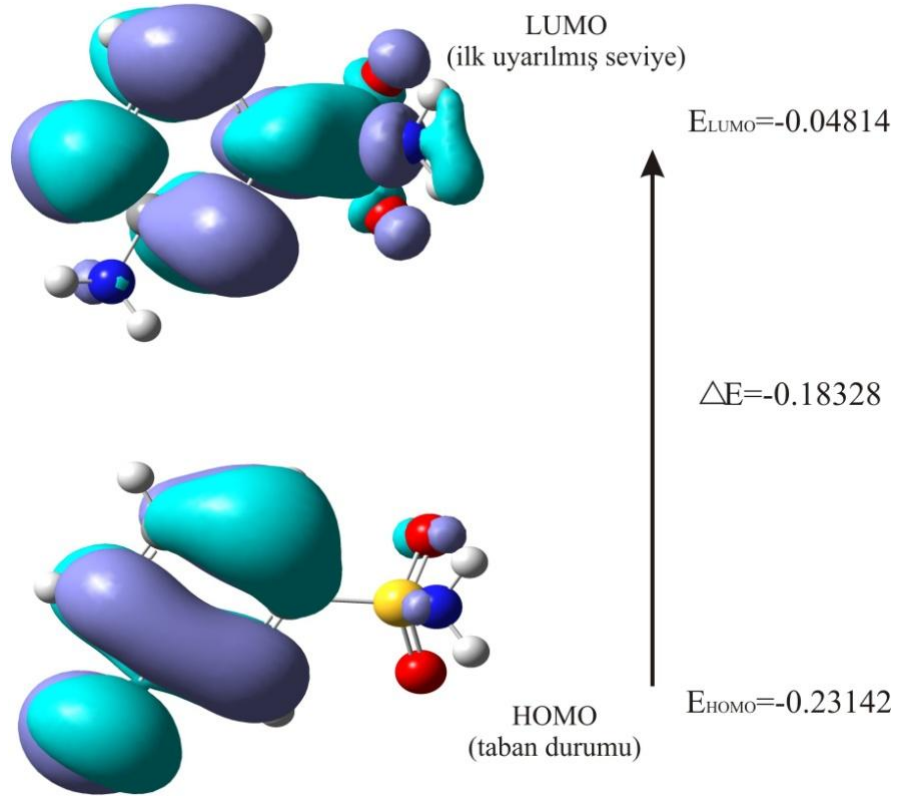
NO	SEMBOL	X	Y	Z
1	C	-0.82432	-2.17966	-0.66509
2	C	0.472368	-2.27334	-0.19974
3	C	1.185059	-1.13873	0.187495
4	C	0.542364	0.094855	0.091567
5	C	-0.74282	0.154257	-0.37627
6	C	-1.45559	-0.95383	-0.76316
7	H	-1.3448	-3.07001	-0.95539
8	H	1.027228	1.00346	0.380789
9	H	-2.46071	-0.86518	-1.11588
10	S	-1.46477	1.799089	-0.51479
11	O	-1.88188	2.190036	-1.98839
12	O	-0.50396	2.780766	0.258106
13	N	-2.93999	1.583845	0.29393
14	H	-3.70137	2.085254	-0.12467
15	H	-2.90927	1.529204	1.294298
16	N	2.471554	-1.22676	0.654626
17	H	2.900504	-2.11047	0.812632
18	H	2.980654	-0.40936	0.906031
19	H	0.944189	-3.23384	-0.13735

### 3.3. 2-ABSA, 3-ABSA Ve 4-ABSA Moleküllerinin HOMO-LUMO Enerji Düzeyleri

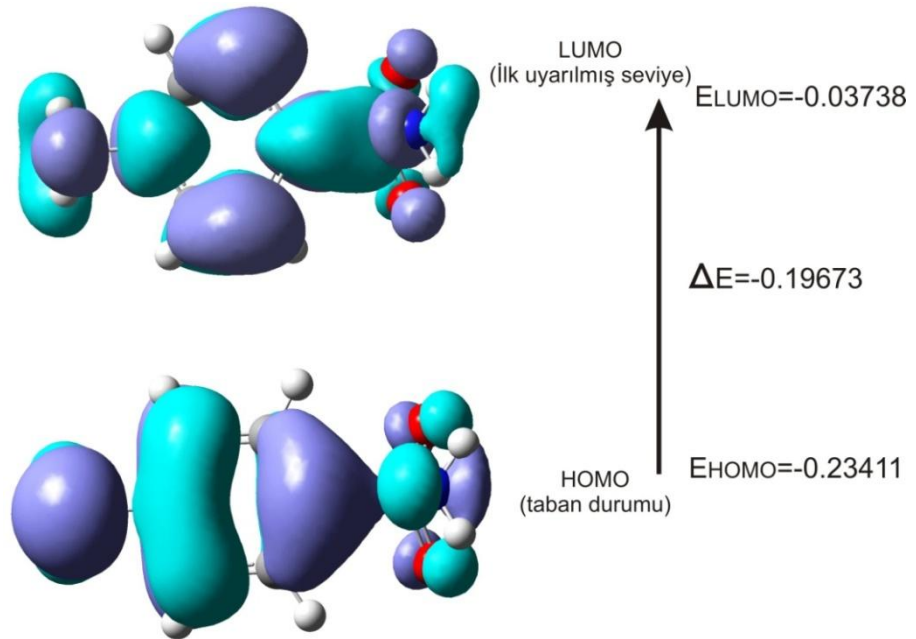
Moleküler orbitaller incelendiğinde bazı orbitallerin dolu bazı orbitallerin boş olduğu gözlemlenmektedir. Bu orbitallerin her biri farklı enerji değerlerine sahiptir. Dolu olan en yüksek enerjili orbitali HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) ve boş olan en düşük enerjili moleküler orbitalini de LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) olarak tanımlanmaktadır. 2-ABSA, 3-ABSA Ve 4-ABSA moleküllerinin HOMO-LUMO enerji değerleri ve bu enerji değerleri arasındaki farklar şekil 3.4-3.6 da verilmektedir.



Şekil 3.4. 2-ABSA molekülünün HOMO-LUMO enerji değerleri.



Şekil 3.5. 3-ABSA molekülünün HOMO-LUMO enerji değerleri.



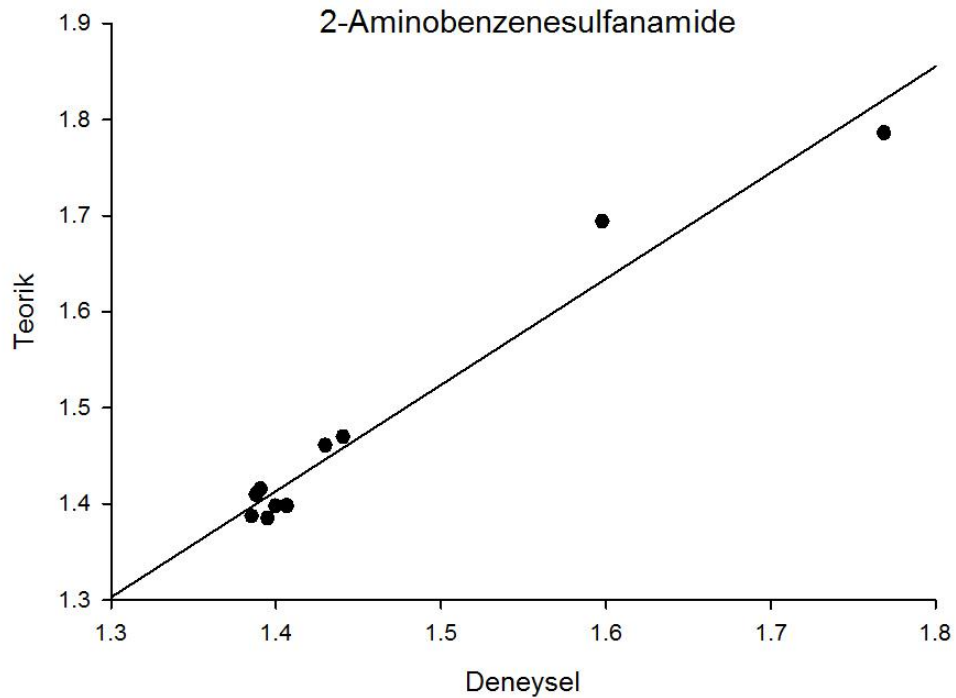
Şekil 3.6. 4-ABSA molekülünün HOMO-LUMO enerji değerleri.

### 3.4. 2-ABSA, 3-ABSA Ve 4-ABSA Moleküllerinin Geometrik Parametreleri

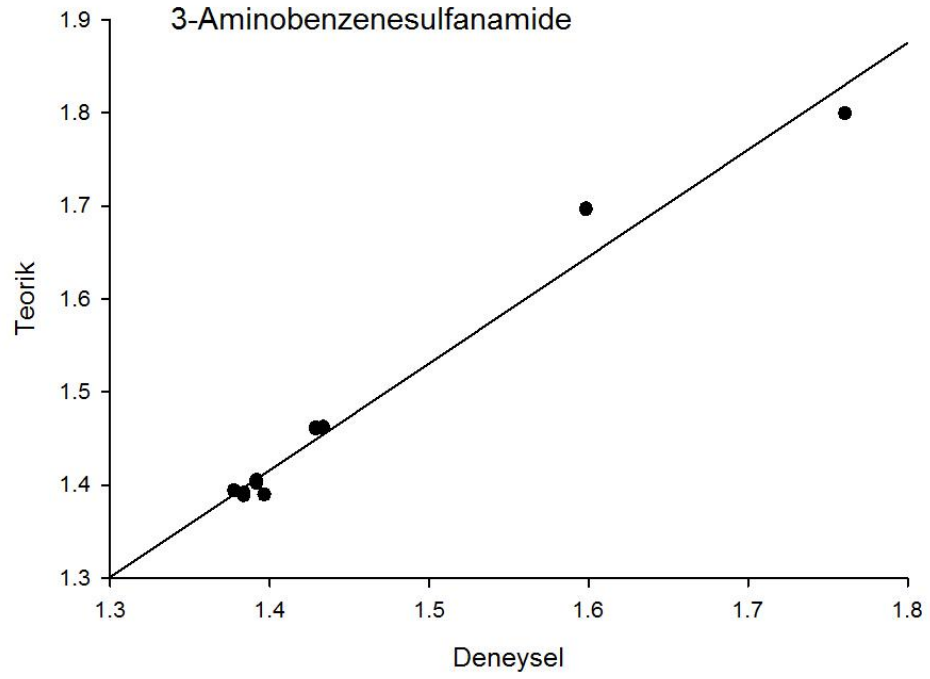
2-ABSA, 3-ABSA ve 4-ABSA moleküllerinin DFT B3LYP 6-311++G(d,p) yöntemi kullanılarak optimize edilmiş geometrik parametreleri, deneysel sonuçlarla birlikte tablo 3.4-3.6 arasında verilmiştir. Teorik verilerin deneysel sonuçlarla uyumlu olup olmadığını belirleyebilmek için her bir moleküle ait korelasyon grafikleri çizilmiştir. Bu grafikler şekil 3.7-3.8 ve 3.9 da gösterilmiştir. 2-ABSA, 3-ABSA ve 4-ABSA moleküllerinin her birini bağ uzunlukları ve bağ açıları için rms ( $\sigma$ ) (Root Mean Square) değerleri,

$$\text{RMS} = \sqrt{\frac{\sum (X_{\text{deney}} - X_{\text{teorik}})^2}{N}}$$

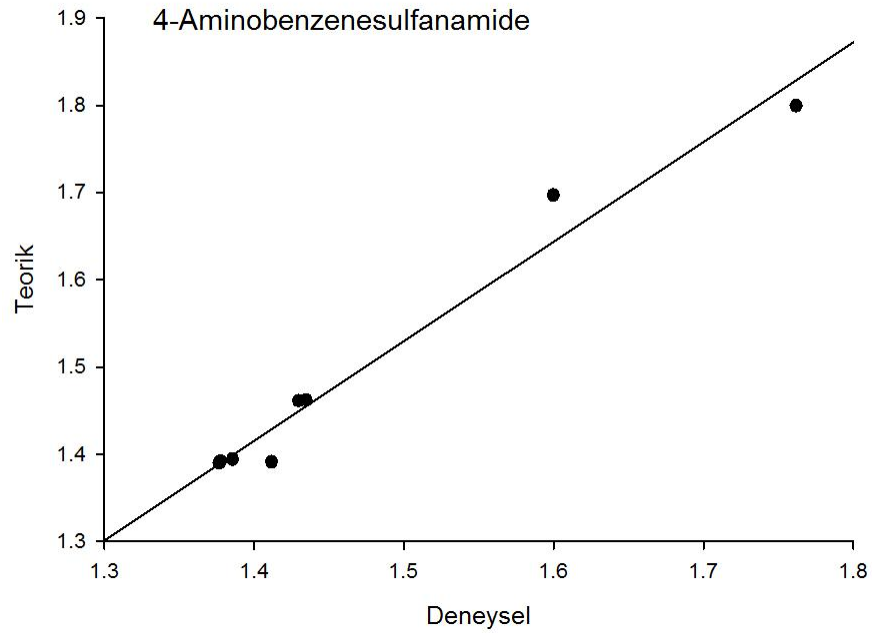
bağıntısıyla hesaplanmıştır. Burada X değerleri bağ uzunluğu veya bağ açısıdır. Hesaplanan rms değerleri tabloların altında verilmiştir.



Şekil 3.7. 2-ABSA molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri.



Şekil 3.8. 3-ABSA molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri.



Şekil 3.9: 4-ABSA molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri.



Tablo 3.4. 2-ABSA molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri bağ uzunlukları, bağ açıları.

<b>Bağ uzunlukları (Å)</b>	<b>6-311++G(d,p)B3LYP</b>	<b>X-Ray</b>
C1-C2	1.398	1.407
C1-C6	1.387	1.386
C1-H7	1.083	
C2-C3	1.385	1.395
C2-H15	1.084	
C3-C4	1.409	1.388
C3-H16	1.085	
C4-C5	1.415	1.391
C4-N17	1.377	
C5-C6	1.397	1.400
C5-S9	1.786	1.769
C6-H8	1.083	
S9-O10	1.461	1.430
S9-O11	1.470	1.441
S9-N12	1.694	1.598
N12-H13	1.016	
N12-H14	1.016	
N17-H18	1.008	
N17-H19	1.012	
$\sigma$ (rms)		0.0389
<b>Bağ açıları</b>		
C2-C1-C6	118.8	119.8
C2-C1-H7	120.9	
C6-C1-H7	120.3	
C1-C2-C3	120.9	119.6
C1-C2-H15	119.9	
C3-C2-H15	119.1	
C2-C3-C4	121.5	120.9
C2-C3-H16	120.0	
C4-C3-H16	118.5	
C3-C4-C5	116.7	119.1
C3-C4-N17	120.1	
C5-C4-N17	123.2	
C4-C5-C6	121.5	120.9
C4-C5-S9	121.3	119.1
C6-C5-S9	117.2	120.0
C1-C6-C5	120.5	119.8
C1-C6-H8	120.9	
C5-C6-H8	118.6	
C5-S9-O10	108.1	
C5-S9-O11	109.1	
C5-S9-N12	103.3	109.2

O10-S9-O11	120.8
O10-S9-N12	109.4
O11-S9-N12	104.7
S9-N12-H13	110.9
S9-N12-H14	109.3
H13-N12-H14	111.3
C4-N17-H18	116.2
C4-N17-H19	117.0
H18-N17-H19	115.0

Tablo 3.5. 3-ABSA molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri bağ uzunlukları, bağ açıları.

Bağ uzunlukları (Å)	6-311++G(d,p)B3LYP	X-Ray
C1-C2	1.390	1.397
C1-C6	1.394	1.378
C1-H7	1.084	
C2-C3	1.405	1.392
C2-H19	1.085	
C3-C4	1.402	1.392
C3-N16	1.391	
C4-C5	1.389	1.384
C4-H8	1.084	
C5-C6	1.392	1.384
C5-S10	1.799	1.761
C6-H9	1.081	
S10-O11	1.461	1.429
S10-O12	1.462	1.434
S10-N13	1.697	1.598
N13-H14	1.015	
N13-H15	1.015	
N16-H17	1.009	
N16-H18	1.009	
$\sigma$ (rms)		0.0367
<b>Bağ açıları</b>		
C2-C1-C6	121.0	122.1
C2-C1-H7	119.4	
C6-C1-H7	119.6	
C1-C2-C3	120.8	118.8
C1-C2-H19	119.8	
C3-C2-H19	119.4	
C2-C3-C4	118.6	119.1

C2-C3-N16	120.8	
C4-C3-N16	120.5	
C3-C4-C5	119.4	
C3-C4-H8	120.7	
C5-C4-H8	119.9	
C4-C5-C6	122.6	120.4
C4-C5-S10	118.3	119.7
C6-C5-S10	119.0	119.8
C1-C6-C5	117.6	118.4
C1-C6-H9	121.7	
C5-C6-H9	120.7	
C5-S10-O11	107.8	107.6
C5-S10-O12	108.1	107.5
C5-S10-N13	103.4	109.1
O11-S10-O12	122.2	118.9
O11-S10-N13	107.4	106.3
O12-S10-N13	106.4	106.9
S10-N13-H14	110.2	
S10-N13-H15	109.7	
H14-N13-H15	111.6	
C3-N16-H17	116.6	
C3-N16-H18	116.6	
H17-N16-H18	113.1	

Tablo 3.6. 4-ABSA molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri bağ uzunlukları, bağ açıları.

Bağ uzunlukları (Å)	6-311++G(d,p)B3LYP	X-Ray
C1-C2	1.403	1.397
C1-C6	1.372	1.372
C1-H7	1.071	
C2-C3	1.399	1.370
C2-N17	1.363	1.412
C3-C4	1.374	1.370
C3-H8	1.071	
C4-C5	1.376	1.386
C4-H9	1.070	
C5-C6	1.378	1.375
C5-S11	1.783	1.762
C6-H10	1.071	
S11-O12	1.579	1.435
S11-O13	1.576	1.434
S11-N14	1.700	1.600
N14-H15	1.003	
N14-H16	1.003	
N17-H18	0.996	

N17-H19	0.995	
$\sigma$ (rms)		0.0706
<b>Bağ açıları</b>		
C2-C1-C6	120.6	120.1
C2-C1-H7	119.5	
C6-C1-H7	119.9	
C1-C2-C3	118.4	118.9
C1-C2-N17	120.7	123.7
C3-C2-N17	121.0	117.3
C2-C3-C4	120.6	120.9
C2-C3-H8	119.6	
C4-C3-H8	119.8	
C3-C4-C5	119.9	119.3
C3-C4-H9	121.4	
C5-C4-H9	118.7	
C4-C5-C6	120.8	119.3
C4-C5-S11	118.1	120.8
C6-C5-S11	121.1	119.8
C1-C6-C5	119.8	120.5
C1-C6-H10	120.2	
C5-C6-H10	119.9	
C5-S11-O12	114.3	106.5
C5-S11-O13	106.4	109.0
C5-S11-N14	101.1	108.6
O12-S11-O13	117.8	119.3
O12-S11-N14	103.8	107.7
O13-S11-N14	112.2	105.4
S11-N14-H15	113.5	
S11-N14-H16	116.7	
H15-N14-H16	117.3	
C2-N17-H18	121.0	
C2-N17-H19	121.1	
H18-N17-H19	117.8	

2-ABSA molekülü için X-Ray değeri Yi-Han Tan ve arkadaşları [1] 3-ABSA molekülü için B. Thimme Gowda ve arkadaşları [3] ve 4-ABSA molekülü için ise Zahid H. Chohan ve arkadaşları [2] tarafından elde edilen değerler kullanılmıştır.

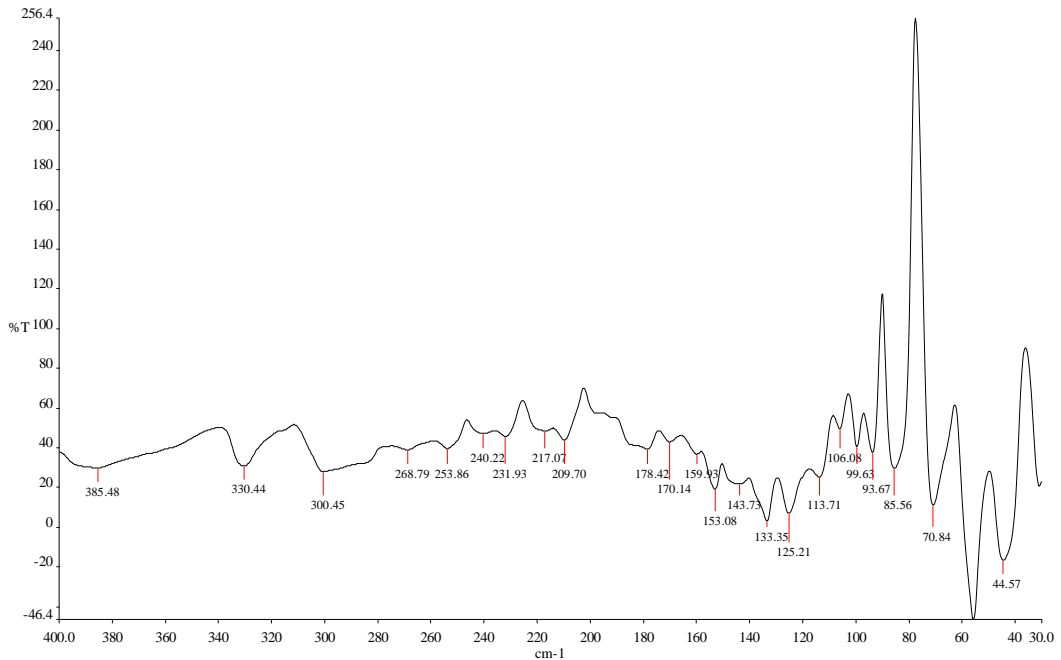
2-ABSA molekülü için elde edilen C-C arasındaki teorik bağ uzunlukları 1.385 ile 1.415 Å değerleri arasında değişmektedir. Yi-Han Tan ve arkadaşları [1] tarafından yapılan X-ray sonuçları, teorik değer aralığında bulunmaktadır ve yakın değerlere sahiptir. S-O ve N-S bağları içinde teorik hesaplanan değerler ile X-Ray değerleri arasında uyum vardır.

3- ABSA için yapılan deneysel hesaplamalarda B. Thimme Gowda ve arkadaşları [3] S-O molekülleri arasındaki bağ uzunluklarını 1.429 ve 1.434 Å bulmuşlardır. Teorik hesaplamalarda ise S-O arasındaki bağ uzunlukları 1.461 ve 1.462 Å olarak bulunmuştur. Burada 3-ABSA molekülünün için de deneysel ve teorik değerlerin yakın olduğu gözlemlenmektedir.

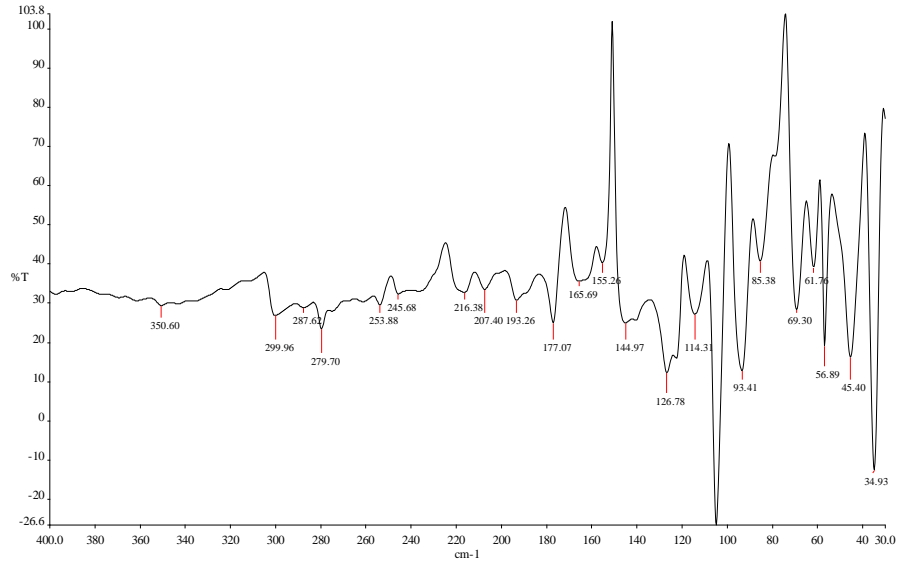
Zahid H. Chohan ve arkadaşlarının [2] yapmış olduğu çalışmada 4-ABSA molekülü için S-N molekülleri arasındaki bağ uzunluk değeri 1.600Å hesaplanırken teorik olarak yapmış olduğumuz hesaplamada S-N arasındaki bağ uzunluğu 1700Å olarak hesaplanmıştır.

### 3.5. 2-ABSA, 3-ABSA ve 4-ABSA Moleküllerinin IR Spektrumları

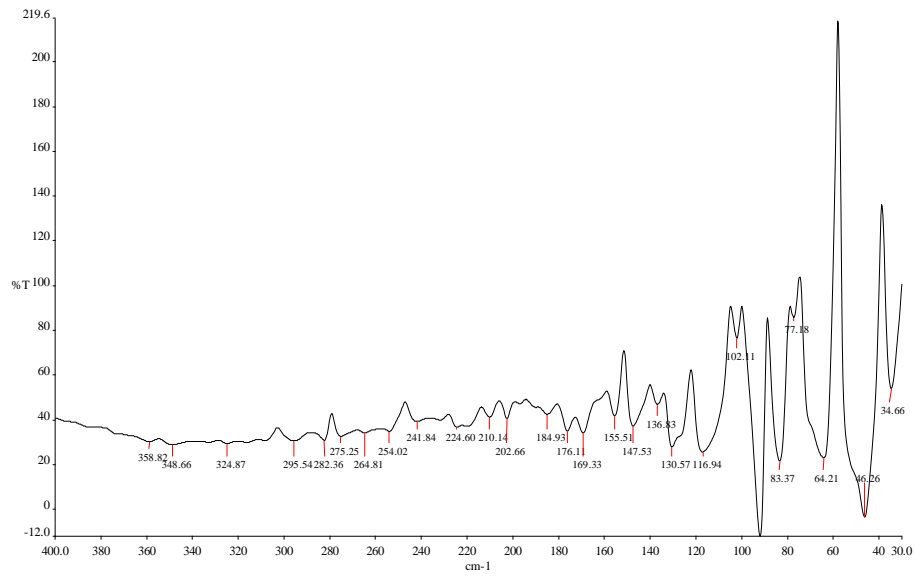
Deneysel çalışmalar sonucunda 2-ABSA, 3-ABSA ve 4-ABSA moleküllerine ait IR spektrumları, şekil 3.10 – 3.12 arasında verilmiştir. Deneysel sonuçlar,  $400-30\text{ cm}^{-1}$  aralığında verilmiştir.



Şekil 3.10. 2-ABSA molekülüne ait deneysel IR spektrumu.



Şekil 3.11. 3-ABSA molekülüne ait deneysel IR spektrumu.



Şekil 3.12. 4-ABSA molekülüne ait deneysel IR spektrumu.

### 3.6. 2-ABSA, 3-ABSA ve 4-ABSA Moleküllerinin Titreşim Dalga Sayıları Ve İşaretlemeleri

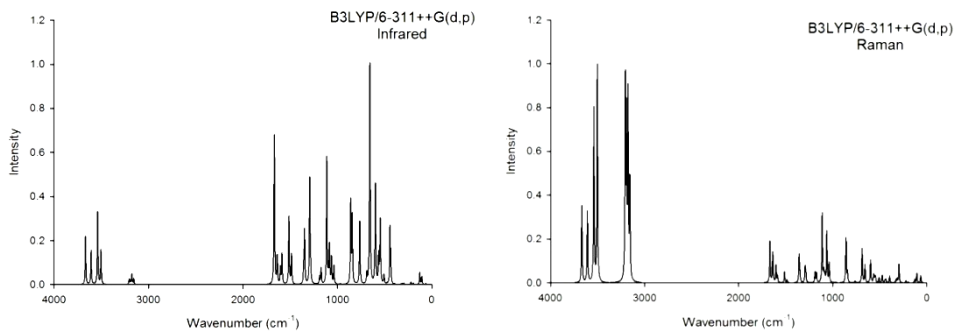
Çalışmamızın bu bölümünde, teorik olarak hesaplanan 2-, 3-, 4- ABSA moleküllerinin IR ve Raman spektrumları, şekil 3.13, 3.14 ve 3.15’de verilmektedir. Yoğunluk fonksiyonu teorisinde 6-311G(d,p) baz seti kullanılarak 2-, 3-, 4- ABSA moleküllerinin

titreşim frekans değerleri verilmiştir ve bu değerlerin deneysel verilerle karşılaştırılmaları yapılmıştır. Ayrıca bu bölümde TED programı yardımıyla belirlenen işaretlemeleri bulunmaktadır. Moleküllerin teorik IR ve Raman spektrumları 4000-0  $\text{cm}^{-1}$  aralığında verilmektedir. Deneysel olarak hesaplanan IR spektrumu incelenerek tabloda teorik değerlerle birlikte deneysel veriler de belirtilmiştir.

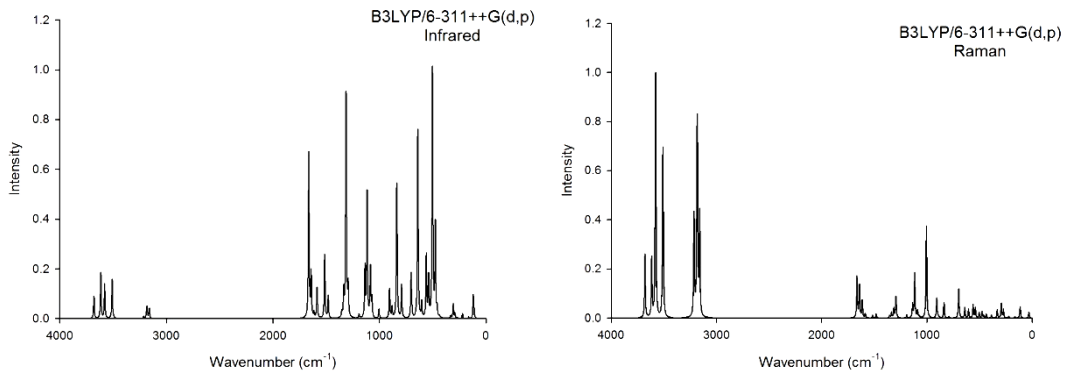
2-, 3-, 4- ABSA moleküllerine ait teorik olarak hesaplanmış ham titreşim frekans değerleri tablo 3.7, 3.8 ve 3.9 gösterilmiştir. Bu frekans değerleri deneysel hesaplarla karşılaştırılmaktadır. Ham titreşim frekansları ölçeklendirme faktörleri ile çarpılarak deneysel sonuçlara daha yakın değerler elde edilmiştir. Ölçeklendirme faktörü değerleri dalga sayısının farklı aralıklarında değişik değerler almaktadır. DFT metoduyla yapmış olduğumuz bu çalışmada 6-311G(d,p) baz seti için kullanılan ölçeklendirme faktör, 1700  $\text{cm}^{-1}$  den küçük değerler için 0.983 iken 1700-4000 $\text{cm}^{-1}$  aralığında kullanılan değer 0.958'dir.

Tabloların son bölümünde yer alan toplam enerji dağılımları olan TED işaretlemeleri %10'a eşit ve büyük değerler için verilmiştir. Burada atomlar arasındaki oluşan gerilme, eğilme, burulma ve düzlem dışı eğilme titreşimleri belirlenmiştir.

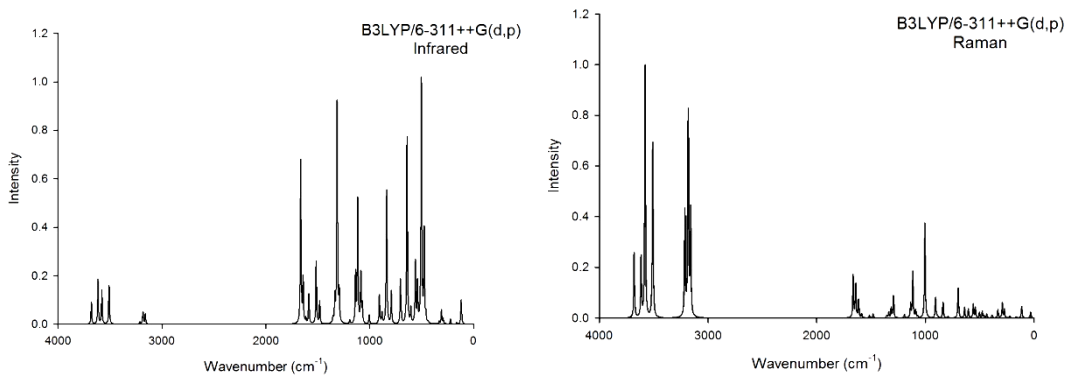
Tablolarda yer alan teorik veriler incelendiğinde, N-H gerilme titreşim ( $\nu_{\text{NH}}$ ) değerleri 2-ABSA molekülü için 3356-3392-3457-3514  $\text{cm}^{-1}$ , 3-ABSA molekülü için değerlerine sahip 3362-3429-3464-3526  $\text{cm}^{-1}$ , 4-ABSA molekülü için 3361-3434-3462-3533  $\text{cm}^{-1}$  değerleri hesaplanmıştır. Aromatik bileşiği olan C-H gerilme titreşim ( $\nu_{\text{CH}}$ ) değerleri ise 2-ABSA için 3025-3043-3058-3071  $\text{cm}^{-1}$ , 3-ABSA için 3028-3048-3053-3078  $\text{cm}^{-1}$ , 4-ABSA için 3032-3033-3066-3067  $\text{cm}^{-1}$  olduğu görülmektedir. Aromatik bileşiklerde frekans aralığı 3010-3100  $\text{cm}^{-1}$  olduğundan, yapılan teorik hesaplama deneysel sonuçlarla uyum içindedir.



şekil 3.13. 2-ABSA molekülünün teorik IR ve Raman spektrumları.



Şekil 3.14. 3-ABSA molekülünün teorik IR ve Raman spektrumları.



Şekil 3.15. 4-ABSA molekülünün teorik IR ve Raman spektrumları.

Tablo 3.7. 2- ABSA molekülünün deneysel ve 6-311G(d,p) temel setinde hesaplanan frekans değerlerinin karşılaştırılması ve işaretlemeleri.

Teorik			Deneysel			
b3lyp/6-311++g(d,p)						
Mod	Freq	scaled	IR	Raman	IR	TED <sub>≥10</sub>
1	64	62	1.51	2.53		$\gamma$ NSCC (85)
2	106	104	10.17	3.68		$\beta$ NSC (21) + $\tau$ HNSC (11) + $\tau$ CCCC (10) + $\tau$ SCCC (37)
3	127	125	14.69	1.16		$\tau$ HNSC (14) + $\tau$ HNSC (27) + $\tau$ CCCC (16) + $\gamma$ SCCC (16)
4	197	193	1.62	0.32		$\beta$ SCC (26) + $\beta$ NSC (11) + $\tau$ CCCC (17)
5	222	218	3.65	0.84		$\beta$ SCC (32) + $\gamma$ ONCS (25)
6	295	290	1.99	6.70		$\nu$ SC (43) + $\beta$ CCC (13)
7	315	310	1.71	1.56		$\beta$ OSN (14) + $\beta$ NSC (24)
8	329	323	0.86	1.07		$\beta$ OSN (25) + $\beta$ NSC (17)
9	395	388	0.73	2.55		$\beta$ NCC (17) + $\beta$ OSN (27) + $\gamma$ ONCS (18)
10	434	426	11.62	1.37		$\beta$ OSO (33) + $\tau$ HNCC (14) + $\tau$ CCCC (10)
11	443	435	72.31	1.09	443	$\tau$ HNCC (61)
12	473	465	1.15	2.99		$\beta$ NCC (36) + $\gamma$ ONCS (22)



13	507	498	11.47	2.15	511	$\nu$ SN (10) + $\beta$ OSO (24) + $\beta$ NSC (11) + $\gamma$ NCCC (19)
14	546	536	81.80	2.63		$\beta$ CCC (18) + $\gamma$ ONOS (31)
15	555	545	9.51	1.55	549	$\tau$ CCCC (11) + $\tau$ CCCC (17) + $\tau$ CCCC(16) + $\gamma$ NCCC(14) + $\gamma$ SCCC (10)
16	565	555	33.63	3.12	556	$\tau$ HNCC (28)
17	598	588	129.27	9.66	592	$\tau$ HNCC (44)
18	657	646	266.04	7.02		$\nu$ SN (31) + $\tau$ HNSC (20) + $\tau$ HNSC (16)
19	689	677	11.73	13.37		$\nu$ SC (16) + $\beta$ CCC (36) + $\beta$ CCC (18)
20	751	738	2.47	0.16		$\tau$ HCCC (24) + $\tau$ CCCC (12) + $\tau$ CCCC (18) + $\tau$ CCCC (17)
21	764	751	72.23	0.67	750	$\tau$ HCCC (36) + $\tau$ HCCC (21) + $\tau$ HCCC (16) + $\gamma$ NCCC (17)
22	843	829	79.02	4.02		$\nu$ SN (25) + $\beta$ CCC (13) + $\tau$ HNSC (11)
23	858	844	100.24	19.17	840	$\nu$ SN (15) + $\beta$ CCC (21)
24	861	846	5.28	0.45	851	$\tau$ HCCC (17) + $\tau$ HCCC (44) + $\tau$ HCCC (10) + $\gamma$ NCCC (12)
25	969	952	0.91	0.18	947	$\tau$ HCCC (19) + $\tau$ HCCC (11) + $\tau$ HCCC (50)
26	989	972	0.09	0.13		$\tau$ HCCC (23) + $\tau$ HCCC (41) + $\tau$ HCCC (11) + $\tau$ HCCC (10)
27	1037	1020	22.99	8.61		$\nu$ CC (15) + $\beta$ CCC (18)
28	1063	1045	31.19	21.64		$\nu$ CC (17) + $\nu$ SO (10) + $\nu$ SO (17) + $\beta$ HCC (10)
29	1085	1067	46.10	2.86	1067	$\nu$ SO (24) + $\beta$ HNS (35)
30	1095	1076	5.18	4.37	1079	$\nu$ CC (17) + $\beta$ HNS (12) + $\beta$ HNC (26)
31	1112	1093	146.57	29.01		$\nu$ SO (24) + $\nu$ SO (13) + $\beta$ HNS (25)
32	1173	1153	19.49	4.32		$\nu$ CC (16) + $\beta$ HNC (10) + $\beta$ HCC (28) + $\beta$ HCC (12) + $\beta$ HCC (11)
33	1189	1169	9.18	4.80	1165	$\beta$ HCC (18) + $\beta$ HCC (36) + $\beta$ HCC (21)
34	1286	1264	29.81	4.01	1262	$\nu$ CC (16) + $\nu$ NC (17) + $\nu$ SO (19) + $\nu$ SO (10) + $\beta$ HCC (10)
35	1294	1272	131.68	7.53		$\nu$ CC (16) + $\nu$ SO (30) + $\nu$ SO (21) + $\beta$ HCC (12)
36	1348	1325	61.01	3.66		$\nu$ CC (13) + $\nu$ NC (10) + $\beta$ HNC (16) + $\beta$ HCC (15) + $\beta$ HCC (14) + $\beta$ HCC (13)
37	1357	1334	19.30	13.29	1333	$\nu$ CC (15) + $\nu$ CC (23) + $\nu$ NC (12) + $\beta$ HCC (11)
38	1486	1461	38.22	1.45		$\nu$ CC (13) + $\nu$ CC (16) + $\beta$ HCC (26) + $\beta$ HCC (12)
39	1513	1488	84.28	5.54		$\nu$ NC (12) + $\beta$ HCC (12) + $\beta$ HCC (22) + $\beta$ HCC (20) + $\beta$ CCC (11)
40	1587	1560	36.29	3.25	1564	$\beta$ HNH (74) + $\tau$ HNSC (12) + $\tau$ HNSC (11)
41	1603	1576	19.52	8.43		$\nu$ CC (31) + $\nu$ CC (14) + $\beta$ CCC (11)
42	1638	1610	35.58	16.04		$\nu$ CC (11) + $\nu$ CC (16) + $\nu$ CC (18) + $\beta$ HNH (15)
43	1669	1640	173.41	19.92		$\beta$ HNH (68)
44	3158	3025	7.36	74.72		$\nu$ CH (20) + $\nu$ CH (78)
45	3177	3043	12.16	126.01		$\nu$ CH (18) + $\nu$ CH (61) + $\nu$ CH (20)
46	3192	3058	4.40	106.85		$\nu$ CH (51) + $\nu$ CH (16) + $\nu$ CH (31)
47	3206	3071	6.51	151.15		$\nu$ CH (30) + $\nu$ CH (67)
48	3504	3356	40.11	163.92	3350	$\nu$ NH (50) + $\nu$ NH (49)
49	3540	3392	83.80	131.56	3391	$\nu$ NH (23) + $\nu$ NH (77)
50	3609	3457	41.17	57.23		$\nu$ NH (50) + $\nu$ NH (50)
51	3668	3514	55.18	59.89		$\nu$ NH (77) + $\nu$ NH (23)

Ölçeklendirme katsayısının değeri  $1700 \text{ cm}^{-1}$  den küçük değerler için 0.983 ve  $1700\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$  aralığında 0.985 dir.

TED; toplam enerji dağılımı,

$\nu$  gerilme titreşimi,  $\beta$  eğilme titreşimi,  $\gamma$  düzlem dışı eğilme titreşimi,  $\tau$  burulma titreşimi.

Tablo 3.8. 3- ABSA molekülünün deneysel ve 6-311G(d,p) temel setinde hesaplanan frekans değerlerinin karşılaştırılması ve işaretlemeleri.

Teorik			Deneysel			
b3lyp/6-311++g(d,p)						
Mod	Freq	scaled	IR	Raman	IR	TED <sub>≥10</sub>
1	30	30	0.29	2.39		τ NSCC (89)
2	113	111	3.88	4.22		β NSC (19) + γ SCCC (58)
3	119	117	23.59	0.54		β OSN (18) + γ HNCS (20) + γ HNCS (37)
4	163	160	1.58	0.51		β SCC (59) + γ ONCS (21)
5	222	218	5.39	0.75		τ CCCC (19) + τ CCCC (39) + τ CCCC (23)
6	273	268	0.98	3.23		ν SC (16) + β NSC (41) + τ CCCC (13)
7	292	287	5.17	5.75		ν SC (32) + β NSC (15) + γ ONCS (14)
8	309	304	15.09	0.21		τ HNCC (49) + τ HNCC (44)
9	333	327	2.85	3.23		β NCC (14) + β OSN (19) + γ ONOS (13) + γ ONCS (14)
10	387	380	0.28	1.21		β NCC (26) + β OSN (37)
11	436	429	1.34	1.56	430	β OSO (35) + γ CCCC (22)
12	459	452	7.60	0.93		β NCC (27) + β SCC (21) + γ ONCS (28)
13	476	468	90.01	2.59	464	β OSO (27) + τ CCCC (14) + γ NCCC (13)
14	503	494	259.38	2.38		τ HNCC (27) + τ HNCC (33)
15	539	530	39.68	4.26		β CCC (24) + β CCC (12) + γ ONOS (16)
16	560	551	60.95	5.59		β CCC (14) + γ ONOS (36)
17	604	594	14.77	3.56	590	ν SN (16) + γ NCCC (33) + γ SCCC (18)
18	640	630	184.15	4.36		ν SN (23) + τ HNCS (19) + τ HNCS (16)
19	697	685	7.90	13.36	685	ν CC (11) + ν SC (13) + β CCC (12) + β CCC (16)
20	704	692	41.89	1.22		τ HCCC (18) + τ CCCC (13) + τ CCCC (16) + γ NCCC (16)
21	792	778	32.06	0.64		τ HCCC (41) + τ HCCN (21) + τ HCCC (25)
22	838	823	146.74	7.39		ν SN (37) + τ HNCS (15) + τ HNCS (13)
23	882	867	12.02	0.29		τ HCCN (72) + τ CCCC (15)
24	894	879	0.56	0.77	879	τ HCCN (45) + τ HCCC (38)
25	906	891	31.66	9.81		ν NC (13) + ν SC (11) + β CCC (27) + β CCC (11)
26	982	965	0.10	0.36		τ HCCC (43) + τ HCCN (15) + τ CCCC (19) + τ CCCC (11)
27	1005	988	9.45	43.88	993	β NCCC (36) + β CCC (18) + β CCC (16)
28	1071	1053	18.20	0.87		ν SCC (12) + β HNC (37)
29	1085	1066	48.37	0.72	1066	ν CC (21) + ν SO (12) + ν SO (15)
30	1090	1072	8.38	3.35		ν SO (10) + β HNS (78)
31	1117	1098	124.29	21.51		ν SO (26) + ν SO (17)
32	1137	1117	49.54	6.60		ν CC (10) + ν CC (10) + β HNC (17) + β HCC (13) + β HCC (15)
33	1193	1172	3.72	1.66	1176	ν CC (13) + β HCC (37) + β HCC (23) + β HCC (17)
34	1294	1272	32.64	11.91	1271	ν HC (32) + β HCC (24)
35	1314	1292	246.25	5.25		ν SO (42) + ν SO (40)
36	1336	1313	24.59	2.81		ν CC (14) + ν NC (14) + β HCC (20) + β HCC (14) + β HCC (12)
37	1354	1331	5.60	1.36		ν CC (16) + ν CC (12) + ν CC (21) + ν CC (21) + β HCC (10)
38	1482	1457	24.76	2.27		ν CC (18) + β HCC (21) + β HCC (13)
39	1515	1489	64.76	1.34	1487	β HCC (28) + β HCC (18) + β HCC (10)
40	1586	1559	33.10	2.44		β HNH (77) + τ HNCS (11) + τ HNCS (10)
41	1615	1588	5.15	9.61		ν CC (24) + ν CC (21) + β CCC (11)

42	1642	1614	48.48	19.25	1616	v CC (23) + v CC (11) + $\beta$ HNH (12)
43	1664	1636	160.74	22.00		$\beta$ HNH (73)
44	3161	3028	10.26	80.91		v CH (17) + v CH (83)
45	3182	3048	10.73	134.42		v CH (77) + v CH (16)
46	3187	3053	4.91	69.99		v CH (98)
47	3213	3078	2.54	85.54		v CH (95)
48	3510	3362	42.13	159.37		v NH (50) + v NH (50)
49	3580	3429	33.10	209.97		v NH (50) + v NH (50)
50	3616	3464	44.42	50.96		v NH (50) + v NH (50)
51	3681	3526	22.00	56.68		v NH (50) + v NH (50)

Ölçeklendirme katsayısının değeri  $1700 \text{ cm}^{-1}$  den küçük değerler için 0.983 ve  $1700\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$  aralığında 0.985 dir.

TED; toplam enerji dağılımı,

v gerilme titreşimi,  $\beta$  eğilme titreşimi,  $\gamma$  düzlem dışı eğilme titreşimi,  $\tau$  burulma titreşimi.

Tablo 3.9. 4- ABSA molekülünün deneysel ve 6-311G(d,p) temel setinde hesaplanan frekans değerlerinin karşılaştırılması ve işaretlemeleri

Teorik		Deneysel				TED $\geq$ 10
b3lyp/6-311++g(d,p)		IR	Raman	IR		
Mod	Freq	Scaled	IR	Raman	IR	
1	13	13	0.65	2.73		$\tau$ NSCC (89)
2	85	83	5.21	3.41		$\beta$ NSC (12) + $\tau$ CCCC (20) + $\gamma$ SCCC (49)
3	108	106	29.44	0.67		$\beta$ OSN (16) + $\tau$ HNSC (30) + $\tau$ HNSC (35)
4	166	163	0.72	0.60		$\beta$ SCC (61) + $\gamma$ ONCS (26)
5	205	202	0.70	1.55		$\beta$ NSC (32) + $\tau$ CCCC (12) + $\tau$ CCCC (19) + $\tau$ CCCC (17)
6	281	276	0.94	8.60		v SC (51) + $\gamma$ ONOS (12)
7	337	331	9.55	1.10		$\beta$ NCC (16) + $\beta$ OSN (23) + $\tau$ HNCC (16) + $\gamma$ ONCS (11)
8	347	341	7.05	0.11		$\beta$ OSN (13) + $\tau$ HNCC (29) + $\tau$ HNCC (38)
9	352	346	7.96	0.91		$\beta$ OSO (21) + $\beta$ NSC (24) + $\tau$ CCCC (12) + $\gamma$ SCCC (13)
10	386	380	0.17	0.99		$\beta$ NCC (38) + $\beta$ OSN (24)
11	421	414	0.04	0.01		$\tau$ HCCC (13) + $\tau$ HCCC (14) + $\tau$ CCCC (36) + $\tau$ CCCC (30)
12	449	441	2.49	1.68		$\beta$ NCC (17) + $\beta$ SCC (19) + $\gamma$ ONCS (38)
13	459	451	306.02	8.67		$\tau$ HNCC (37) + $\tau$ HNCC (31)
14	478	470	78.50	4.86		v SN (10) + $\beta$ OSO (43)
15	535	526	39.59	0.45		$\tau$ ONOS (28) + $\tau$ NCCC (16)
16	544	535	63.08	3.36	537	v SN (10) + $\gamma$ ONOS (22) + $\gamma$ NCCC (25)
17	643	632	236.91	11.16		v SN (37) + $\tau$ HNSC (17) + $\tau$ HNSC (18)
18	648	637	2.07	5.33	639	$\beta$ CCC (19) + $\beta$ CCC (20) + $\beta$ CCC (32)
19	656	644	29.67	4.65		v NC (10) + v SC (27) + $\beta$ CCC (21)
20	743	730	4.26	0.17		$\tau$ CCCC (20) + $\tau$ CCCC (15) + $\gamma$ SCCC (31)
21	821	807	0.48	0.04		$\tau$ HCCN (37) + $\tau$ HCCN (32) + $\tau$ HCCC (13) + $\tau$ CCCC (17)
22	828	814	40.66	39.94		$\beta$ CCC (17) + $\tau$ HCCN (10) + $\tau$ HCCN (11)

23	839	825	48.23	11.06	823	$\tau$ HCCN (18) + $\tau$ HCCN (22)
24	854	840	159.30	6.58		$\nu$ SN (24) + $\beta$ CCC (14)
25	962	945	0.08	0.03		$\tau$ HCCN (12) + $\tau$ HCCN (13) + $\tau$ HCCC (21) + $\tau$ CCCC (10) + $\tau$ CCCC (12) + $\tau$ CCCC (22)
26	976	959	0.12	0.05		$\tau$ HCCN (14) + $\tau$ HCCN (19) + $\tau$ HCCC (35) + $\tau$ HCCC (23)
27	1021	1004	4.79	1.52	1003	$\beta$ CCC (99) + $\beta$ CCC (22) + $\beta$ CCC (19)
28	1072	1053	2.04	0.87		$\nu$ CC (17) + $\beta$ HNC (57)
29	1076	1058	78.97	2.38		$\nu$ CC (11) + $\nu$ SO (32) + $\nu$ SO (27)
30	1092	1073	8.49	3.06		$\beta$ HNS (79)
31	1124	1104	268.03	76.59		$\nu$ CC (14) + $\nu$ CC (15) + $\nu$ SO (15) + $\nu$ SO (18) + $\nu$ SC (13)
32	1151	1132	12.08	0.34	1132	$\nu$ CC (13) + $\nu$ CC (14) + $\beta$ HCC (11) + $\beta$ HCC (16) + $\beta$ HCC (18) + $\beta$ HCC (12)
33	1205	1185	12.25	1.98	1187	$\nu$ CC (12) + $\beta$ HCC (21) + $\beta$ HCC (23) + $\beta$ HCC (15) + $\beta$ HCC (15)
34	1308	1285	185.01	6.33		$\nu$ SO (41) + $\nu$ SO (41)
35	1317	1295	91.12	7.33	1293	$\nu$ CC (10) + $\nu$ NC (51)
36	1329	1307	8.08	1.15		$\nu$ CC (10) + $\nu$ CC (15) + $\beta$ HCC (14) + $\beta$ HCC (13) + $\beta$ HCC (18) + $\beta$ HCC (19)
37	1360	1337	12.39	0.90	1337	$\nu$ CC (13) + $\nu$ CC (13) + $\nu$ CC (14) + $\nu$ CC (21) + $\beta$ HNC (13)
38	1462	1437	6.84	0.15		$\nu$ CC (19) + $\nu$ CC (20) + $\beta$ HCC (16) + $\beta$ HCC (13)
39	1530	1504	56.31	5.34	1504	$\nu$ NC (10) + $\beta$ HCC (13) + $\beta$ HCC (13) + $\beta$ HCC (18) + $\beta$ CCC (12)
40	1586	1559	24.95	5.31	1558	$\beta$ HNH (78) + $\tau$ HNSC (11) + $\tau$ HNSC (10)
41	1614	1587	9.27	0.73		$\nu$ CC (26) + $\nu$ CC (26) + $\beta$ CCC (11)
42	1638	1610	95.11	59.62		$\nu$ CC (25) + $\nu$ CC (11) + $\beta$ HNH (11)
43	1665	1636	200.06	37.38		$\beta$ HNH (76)
44	3165	3032	10.13	88.63		$\nu$ CH (57) + $\nu$ CH (39)
45	3165	3033	13.91	110.45		$\nu$ CH (38) + $\nu$ CH (57)
46	3200	3066	1.01	38.83		$\nu$ CH (10) + $\nu$ CH (86)
47	3201	3067	2.80	120.05		$\nu$ CH (86)
48	3508	3361	39.41	177.42		$\nu$ NH (50) + $\nu$ NH (50)
49	3585	3434	47.84	256.01		$\nu$ NH (50) + $\nu$ NH (50)
50	3614	3462	42.51	54.90		$\nu$ NH (50) + $\nu$ NH (50)
51	3688	3533	24.76	61.79		$\nu$ NH (50) + $\nu$ NH (50)

Ölçeklendirme katsayısının değeri  $1700 \text{ cm}^{-1}$  den küçük değerler için 0.983 ve  $1700\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$  aralığında 0.985 dir.

TED; toplam enerji dağılımı,

$\nu$  gerilme titreşimi,  $\beta$  eğilme titreşimi,  $\gamma$  düzlem dışı eğilme titreşimi,  $\tau$  burulma titreşimi.

## 4. BÖLÜM

### TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapmış olduğumuz bu çalışmada kullanılan, kapalı formu  $C_6H_8N_2O_2S$  şeklinde olan 2-ABSA, 3-ABSA, 4-ABSA moleküllerinin temel enerji seviyesinde sahip oldukları titreşim frekanslarını, bağ uzunluklarını, bağ açılarını inceleyebilmek için Gaussian 09 programında yoğunluk fonksiyonu teoremi ve 6-311++G(d,p) baz seti kullanılmıştır. Moleküllerin deneysel titreşim enerjilerini inceleyebilmek için ise IR spektroskopisinden yararlanılmıştır.

Gaussian 09 programında şekilleri çizilen 2-ABSA, 3-ABSA, 4-ABSA moleküllerinin geometrik optimizasyonları yapılmıştır. Optimize edilerek belirlenen parametreler deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır ve korelasyon grafikleri çizilmiştir. Korelasyon grafikleri sayesinde deneysel veriler yakın değerler elde edilmiştir. Moleküllerin deneysel verilerle karşılaştırmalarını kolaylaştırmak için Gaussian programında titreşim frekans değerleri de hesaplanmıştır. Frekans değerlerinde TED işaretlemeleri yapılarak, deneysel ve teorik veriler arasında kıyaslamalar yapılmıştır. Literatürde bulunan benzenesulfonamide molekülleri referans alınarak incelenmiştir ve yapmış olduğumuz çalışmadaki sonuçlarla uyumlu olduğu belirlenmiştir.

X-Ray kristografi yöntemi kullanılan çalışmalar incelendiğinde; 2-ABSA molekülünün moleküler yapısı hakkında bilgiler Yi-Han Tan ve arkadaşları [1], 3-ABSA molekülünün moleküler yapısı hakkında bilgiler B. Thimme Gowda ve arkadaşları [3], 4-ABSA molekülünün moleküler yapısı hakkında bilgiler Zahid H. Chohan ve arkadaşları [2] tarafından belirlenmiştir. Geometrik parametrelerin teorik sonuçları ile deneysel değerleri arasında uyum olduğu tespit edilmiştir. Yapmış olduğumuz çalışmada deneysel veriler ile yoğunluk fonksiyonu teorisi düzeyinde 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplanan teorik sonuçların birbirlerine yakın değerler olduğu gözlemlenmiştir. Burada 2-ABSA, 3-ABSA, 4-ABSA moleküllerinin frekans

işaretlemeleri ve moleküler geometrik parametreleri olan kartezyen koordinatları, bağ uzunlukları, bağ açıları literatüre kazandırılmıştır. Sonuç olarak 2-, 3-, 4-Aminobenzenesulfonamide ve türevlerinin moleküler yapılarını belirlemek için hesaplamalarda kullanılan yoğunluk fonksiyonu teorisi düzeyinde 6-311++G(d,p) baz setini rahatlıkla kullanabiliriz.

## KAYNAKÇALAR:

1. Tan Y., Teoh S. G., Loh W., Fun H., 2010.4-[(2-Hydroxy-5-nitrobenzylidene)-amino]benzenesulfonamide. **Acta Cryst.** E66, o2610-o2611
2. Chohan Z. H., Shad H. A., Tahir M. N., 2009. 4-[(E)-(5-Chloro -2-nitrobenzylidene) amino]benzenesulfonamide. **Acta Cryst.** E65, o57
3. Gowda B. T., Nayak R., Foro S., Kozisek J., Fuess H., 2007. 3,4-Dimethylbenzenesulfonamide. **Acta Cryst.** E63, o2968
4. Özpozan T., 1996. Titreşim Spektroskopisi (IR Ve Raman ) Teori Ve Uygulamaları. Erciyes Üniversitesi Yayınları, 72s.
5. Haken, H., Wolf H. C., 2004. Molecular Physics And Elements Of Quantum Chemistry. Springer, Heidelberg, 592pp.
6. Bransden B. H., Joachain C. J. 1999. Atom Ve Molekül Fiziği. Bilim Yayıncılık Ankara, 687s.
7. Köksal F., Köseoğlu R. 2010. Spektroskopive Lazerlere Giriş. Nobel Yayıncılık Ankara 302s.
8. Foresman J. B. Frisch A. Exploring Chemistry With Elektronik Structure Methods. Pittsburgh. 302pp.
9. Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T.A., 2007. Enstrümantal Analiz İlkeleri. Bilim Yayıncılık. Ankara. 940s.
10. Ermeç Ş., 2008. 2-,4-, 6- Bromonikotinic asit Moleküllerinin Yapılarının Titreşim Spektroskopisi Yöntemiyle Deneysel Ve Teorik Olarak İncelenmesi. Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Afyon, 113s.
11. Bölükbaşı O., 2007. E9, X7 Ve X11 Küme Anyonlarından Oluşan Oligomer Yapıların Teorik Ve Deneysel Titreşimsel Spektroskopi Metotlarıyla İncelenmesi. İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Doktora Tezi. 90s.
12. Arkut O. 2007. Kızıl Ötesi Algılamalı Aygıt Denetimi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek lisans tezi. 55s.
13. Öztürk G., 2006. Siklopentilamin Molekülünün Teorik Ve Deneysel Olarak İncelenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 67s.
14. Çınar M., 2007. 2-,4-, 6-Kloronikotinic Asit Moleküllerinin Yapılarının Titreşim Spektroskopisi Yöntemiyle Deneysel Ve Teorik Olarak İncelenmesi. Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Afyon, 129s.

15. Postalçılar E. 2010. 2-,3- ve 4-nitrobenzenesulfanamide moleküllerinin Yapılarının Titreşim Spektroskopisi Yöntemiyle Deneysel Ve Teorik Olarak İncelenmesi. Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Afyon, 91s.
16. Soyalp F. 2006. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisiyle Bazı Bileşiklerin Elektronik Yapılarının Ve Titreşim Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara , 72s.
17. Çelik S. 2007. Sebest Yapıdaki 3-,5-,6-,8- Aminokinolin Moleküllerinin Titreşim Frekansı Ve Kiplerinin Kuantum Kimyasal Yöntem Ve Kırmızı-Altı Spektroskopisi İle İncelenmesi. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans Tezi, 86s.
18. Köysal Y. 2008. Bazı Organik Bileşiklerin Kristalografik Ve Kuantum Mekaniksel Yöntemlerle Yapısal Karakterizasyonu, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi 128s.
19. Özdemir M. 2007. Benzenesulfonik Asit Hidrazit'in Konformasyon Analizi, Titreşim Ve Kimyasal Kayma Değerlerinin DFT Metodu İle Hesaplanması. . Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 77s.
20. Sar Y. S. 2008. Bazı 1,4- Dipolar Siklo Katılma Reaksiyonlarının Teorik Yöntemlerle İncelenmesi. Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi Edirne 49s.
21. Çelik M. S. 2007. Bazı Gerilimli Halkalı Allenlerin Titreşim Frekanslarının Hesapsal Yöntemlerle İncelenmesi. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi. Balıkesir 56s.
22. Erdoğan E. 2007. 4 benzilpiperitdin moleküllerinin titreşimlerinin teorik yöntemlerle incelenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 86s.
23. Zafer N. 2006. 1,8- diaminoktan molekülünün titreşim spektrumunun teorik olarak incelenmesi.. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 60s.



## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Büşra PALANCIGİLLER  
Uyruğu: Türkiye (TC)  
Doğum Tarihi ve Yeri: 31 Temmuz 1986, Kayseri  
Medeni Durumu: Bekâr  
Tel: +90 352 224 47 66  
email: palancigillerbusra@hotmail.com  
Yazışma Adresi: Sivas Cad. Süratli Sok. 6/12 Melikgazi/KAYSERİ

### EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Lisans	EÜ Fen Edebiyat Fak. Fizik	2009
Lise	Behice Yazgan Kız Lisesi	2004

### YABANCI DİL

İngilizce

Bu tez Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje No: FBY-11-3514) tarafından desteklenmiştir.