



T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

5-BROMO-2-METİLBENZOKSAZOL VE
2,6-DİBROMONAFTALİN MOLEKÜLLERİNİN SPEKTROSKOPİK
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Fatmanur ÖZÇELİK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

KIRŞEHİR

OCAK 2016

T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

5-BROMO-2-METİLBENZOKSAZOL VE 2,6-DİBROMONAFTALİN
MOLEKÜLLERİNİN SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE
İNCELENMESİ

Fatmanur ÖZÇELİK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Yrd. Doç.Dr. T.Raci SERTBAKAN

KIRŞEHİR
OCAK 2016

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

Bu çalışma; jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Mustafa KURT

Üye: Doç. Dr. M.Tahir GÜLLÜOĞLU

Üye : Yrd. Doç.Dr. T.Raci SERTBAKAN

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.../.../2016

Prof. Dr. Levent KULA

Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Fatmanur ÖZÇELİK

**5-BROMO-2-METİLBENZOKSAZOL VE
2,6-DİBROMONAFTALİN MOLEKÜLLERİNİN
SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Fatmanur ÖZÇELİK

Ahi Evran Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Ocak 2016

ÖZET

Bu çalışmada öncelikle molekül titreşim spektroskopisi, moleküler titreşimler, moleküler enerji için kuramsal hesaplama yöntemleri hakkında bilgi verilmiştir. Çalışmalarımızın teorik kısmında kullanılan metotlar ve deneysel kısmında kullanılan materyaller incelenmiştir. 5-Bromo-2-metilbenzoksazol (5Br2MBO) ve 2,6-Dibromonaftalin (26diBrN) molekülleri, deneysel ve teorik olarak incelenerek moleküler yapılar ve moleküllere ait titreşim frekansları analiz edilmiştir. Bileşiklerin FT-IR ve FT-Raman spektrumları sırasıyla 4000-400 cm^{-1} ve 3500-0 cm^{-1} bölgeleri arasında kaydedildi. Moleküllerin içinde yük transferleri oluşumunu, hesaplanan HOMO ve LUMO enerjileri göstermektedir. DFT modeli yardımıyla moleküllerin şekil, boyut ve elektrostatik potansiyel değerleri ile izoelektron yoğunluk yüzeyinin üç boyutlu bir potansiyel haritası (MESP) çizildi. Moleküllerin FT-IR, FT-Raman ve NMR spektrumu, ilk kez sunulmaktadır. Deneysel UV-spektrumu ile moleküllerin elektronik soğurma spektrumu kaydedilmiştir.

Anahtar kelimeler: 5-Bromo-2-metilbenzoksazol, 2,6-Dibromonaftalin DFT, FT-IR, FT-Raman, TED, HOMO, LUMO, MESP.

Sayfa Adedi: 116

Tez Yöneticisi: Yrd. Doç.Dr. T.Raci SERTBAKAN

INVESTIGATION OF 5-BROMO-2-METHYLBENZOXAZOLE AND 2,6-DIBROMONAPHTHALENE MOLECULAR SPECTROSCOPIC METHODS

(Master's Thesis)

Fatmanur ÖZÇELİK

Ahi Evran University

Institute of Science

January 2016

ABSTRACT

General information was given about methods of the theoretical calculation for especially molecular energy, molecular vibration spectroscopy, and molecular vibration in this study. Also were examined the used method in the theoretical part, the used materials in the experimental part of our study. 5-Bromo-2-methylbenzoxazole (5Br2MBO) and 2,6-Dibromonaphthalene (26diBrN) molecules have been examined experimental and theoretical, the molecular structures and frequencies have been analyzed. In this study, the experimental and theoretical results on the molecular structures of 5-Bromo-2-methylbenzoxazole and 2,6-Dibromonaphthalene are presented. The FT-IR and FT-Raman spectra of molecules have been recorded together for between $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ and $3500\text{--}0\text{ cm}^{-1}$ regions, respectively. The calculated HOMO and LUMO energies show that the charge transfers occur within the molecules. DFT using the molecules electron potential surfaces of the model molecule shapes, sizes, and electrostatic potential values with a three-dimensional map of the surface of the isoelectron molecule density were drawn to the potential (MESP). FT-IR, FT-Raman and NMR spectra of molecules are presented for the first time. Predicted electronic absorption spectrum of molecules was analyzed the experimental UV-visible spectrum.

KeyWords: 5-Bromo-2-methylbenzoxazole ,2,6-Dibromonaphthalene, DFT, FT-IR, FT-Raman, TED, HOMO, LUMO, MESP.

Number of pages: 116

Thesis Adviser: Assistant Prof. T.Raci SERTBAKAN

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca desteğini, yardımını benden esirgemeyen ve cesaret veren çok değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. T. Raci SERTBAKAN' na sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Ayrıca çalışmalarım boyunca destek ve yardımlarından dolayı Sayın Doç. Dr. M. Tahir GÜLLÜOĞLU ve Doç. Dr. Harun ÇİFTÇİ hocalarıma ve maddi manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan kıymetli babam Nurettin ÖZÇELİK, annem Asiye ÖZÇELİK, kardeşlerim Ayşenur Yüstra ve İrem Nur ÖZÇELİK 'e teşekkürü borç bilirim.

Fatmanur ÖZÇELİK

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
GİRİŞ	1
1. MOLEKÜL SPEKTROSKOPİSİ	2
1.1. ELEKTROMANYETİK DALGALAR	2
1.2. MOLEKÜLER TİTREŞİMLER	3
1.2.1. İnfrared Spektroskopisi	8
1.2.1.1. Klasik Kuram	9
1.2.1.2. Kuantum Kuramı.....	10
1.2.2. Raman Spektroskopisi.....	11
1.2.2.1. Kuantum Kuramı.....	11
1.2.2.2. Klasik Kuram	13
1.2.3. İnfrared ve Raman Spektroskopilerinin Karşılaştırılması.....	14
1.3. Karşılıklı Çakışmama (Dışarlama) Kuralı	15
1.4. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri	17
1.5. Moleküler Simetri	18
1.6. Moleküllerde Titreşim Türleri.....	19
1.6.1. Gerilme Titreşimi (Stretching).....	19
1.6.2. Açık Bükülme Titreşimleri	20
1.7. Molekül Titreşimleri ve Mod Analizi	23
2. BİLGİSAYAR HESAPLAMALI MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ	26
2.1. MOLEKÜLER MEKANİK METOTLAR	27
2.2. ELEKTRONİK YAPI METOTLARI.....	30
2.2.1. Ab-Initio Moleküler Orbital Yöntemleri.....	30
2.2.2. Yarı Deneysel (Semi Emprical) Metotlar	30

2.3. KUANTUM MEKANİKSEL ENERJİ İFADELERİ ve YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ	32
2.4. B3LYP KARMA YOĞUNLUK FONKSİYON METODU	34
2.5. TEMEL SETLER VE 6-31 G(D) TEMEL SETİ	35
2.6. SQM METODU	37
3.KULLANILAN TEORİK METOTLAR VE DENEYSEL TEKNİKLER.....	38
3.1. DENEYDE KULLANILAN CİHAZLARIN ÇALIŞMA SİSTEMLERİ.....	43
3.1.1. Infrared Spektrometresi	43
3.1.2. Raman Spektrometresi	46
3.1.3.NMR SPEKTROMETRESİ.....	47
4.SONUÇLAR VE TARTIŞMA	49
4.1. 5-BROMO-2-METİLBENZOKSAZOL VE 2,6-DİBROMONAFTALİN MOLEKÜLÜNÜN KONFORMASYON ANALİZİ.....	49
4.2. 5-BROMO-2-METİLBENSAKZOL VE 2,6-DİBROMONAFTALİN MOLEKÜLLERİNİN GEOMETRİK PARAMETRELERİ	51
4.3. 5-BROMO-2-METİLBENSAKZOL VE 2,6-DİBROMONAFTALİN MOLEKÜLLERİNİN FREKANSLARININ İŞARETLENMESİ	56
4.3.1. Halka Titreşimler	58
4.3.2. C-Br Gerilme Titreşimleri.....	59
4.3.3. C-H Gerilme Titreşimleri.....	59
4.3.4. Metil Grup Titreşimleri	60
4.4. UV ANALİZİ.....	66
4.5. NMR ANALİZİ	71
4.6. NATURAL BAĞ ORBİTAL (NBO) ANALİZİ.....	77
4.7. MOLEKÜLER ELEKTROSTATİK POTANSİYEL(MESP).....	88
4.8. HOMO-LUMO ANALİZİ	92
5.GENEL SONUÇLAR	96
KAYNAKLAR	963
ÖZGEÇMİŞ.....	101

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge 1.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri	4
Çizelge 1.2. İnfrared spektral bölgeler	8
Çizelge 1.3. İnfrared ve Raman spektroskopileri karşılaştırılması	15
Çizelge 1.4. CO_2 molekülünün Raman ve IR aktifliği.....	17
Çizelge 1.5. Nokta Gruplarının temel elemanları.....	24
Çizelge 2.1. Enerji türevlerinin fiziksel büyüklüklere göre dağılımı.....	32
Çizelge 4.1. 5-Bromo-2-metilbenzoksazol ve 2,6-Dibromonaftalin moleküllerinin özellikleri.....	49
Çizelge 4.2. 5-Bromo-2-metilbenzoksazolmolekülünün bağ uzunluk ve bağ açıları	54
Çizelge 4.3. 2,6-dibromonaftalinmolekülünün bağ uzunluk ve bağ açıları	55
Çizelge 4.4. C_s nokta grubunun karakter çizelgesi	56
Çizelge 4.5. C_{2h} nokta grubunun karakter çizelgesi	57
Çizelge 4.6. 5-bromo-2-benzoksazol Molekülünün Titreşim Frekansları	62
Çizelge 4.7. 2,6-dibromonaftalin Molekülünün Titreşim Frekansları	64
Çizelge 4.8. 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülünün Karbon ve Hidrojen Atomlarının Deneysel ve Teoriksel NMR Değerleri	74
Çizelge4.9. 2,6-Dibromonaftalin molekülünün Karbon ve Hidrojen Atomlarının Deneysel ve Teoriksel NMR Değerleri	74
Çizelge 4.10. 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülünün SDD baz setindeki NBO analiz tablosu.....	79
Çizelge 4.11. 2,6-Dibromonaftalin molekülünün cc-pVDZ baz setindeki NBO analiz tablosu	83

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 1.1. Elektromanyetik Dalganın Şematik Gösterimi	2
Şekil 1.2. Elektromanyetik Spektrum Bölgeleri	5
Şekil 1.3 . HCl molekülünün dönü hareketi.....	5
Şekil 1.4. CO ₂ molekülünün titreşim modları.....	6
Şekil 1.1. Elektromanyetik Dalganın Şematik Gösterimi	2
Şekil 1.2. Elektromanyetik Spektrum Bölgeleri	5
Şekil 1.3 . HCl molekülünün dönü hareketi	5
Şekil 1.4. CO ₂ molekülünün titreşim modları	6
Şekil 1.5. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü enerji seviyeleri... 8	
Şekil 1.6. Raman Saçılması.....	12
Şekil 1.7. Raman Olayının Kuantum Mekaniksel Gösterimi.....	12
Şekil 1.8. CO ₂ molekülünün simetrik gerilme titreşimi	15
Şekil 1.9. CO ₂ molekülünün asimetrik gerilme titreşimi.....	16
Şekil 1.10. CO ₂ molekülünün açı bükülme titreşimi	16
Şekil 1.11. Moleküllerin nokta grubunun belirlenmesi için şematik gösterim	25
Şekil.2.1. Bilgisayar Hesaplama Metotlarının Alanları	26
Şekil 3.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arasındaki mesafeye bağımlılığı.	40
Şekil 3.2. Potansiyel enerji yüzeyindeki lokal minimum, maksimum ve eyer noktası	41
Şekil 3.3. Infrared spektrometresinin şematik gösterimi.....	45
Şekil 3.4. Michelson interferometresi şematik gösterimi	46
Şekil 3.5. Raman spektrometresi şematik gösterimi.....	47
Şekil 3.6. NMR spektrometresi şematik gösterimi.....	48
Şekil 4.1(a). 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülü	50
Şekil 4.1.(b). 2,6-Dibromonaftalin molekülü	50
Şekil 4.2. 5-Bromo-2-metilbenzoksazol Molekülünün Sırasıyla Deneysel FT-IR ve B3LYP/SDD, LANL2DZ, 6-311G++ baz setlerindeki Teoriksel FT-IR spektrumları	66

Şekil 4.3. 2,6-Dibromonaftalin Molekülünün Sırasıyla Deneysel FT-IR ve B3LYP/DZ, TZ, 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) baz setlerindeki Teoriksel FT-IR spektrumları..	67
Şekil 4.4. 5-Bromo-2-metilbenzoksazol Molekülünün Sırasıyla Deneysel FT-Raman ve B3LYP/SDD, LANL2DZ, 6-311G(d,p) ++ baz setlerindeki Teoriksel FT-Raman spektrumları.....	68
Şekil 4.5. 2,6-Dibromonaftalin Molekülünün Sırasıyla Deneysel FT-Raman ve B3LYP/DZ, TZ, 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) baz setlerindeki Teoriksel FT-Raman spektrumları.....	69
Şekil 4.6. 5-Bromo-2-metilbenzoksazol Molekülünün Deneysel UV Spektrumu....	70
Şekil 4.3. 2,6-Dibromonaftalin Molekülünün Deneysel UV Spektrumu.....	71
Şekil.4.8. 5-Bromo-2-metilbenzoksazol Molekülü Karbon Atomlarının Deneysel NMR Spektrumu	75
Şekil.4.9. 5-Bromo-2-metilbenzoksazol Molekülü Hidrojen Atomlarının Deneysel NMR Spektrumu	75
Şekil.4.10. 2,6-Dibromonaftalin Molekülü Karbon Atomlarının Deneysel NMR Spektrumu	76
Şekil.4.11. 2,6-Dibromonaftalin Molekülü Karbon Atomlarının Deneysel NMR Spektrumu	76
Şekil 4.12. 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülünün çeşitli açılardan MESP haritası görünüşleri	88
Şekil 4.13. 2,6-Dibromonaftalin molekülünün çeşitli açılardan MESP haritası görünüşleri	89
Şekil 4.14. 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülünün MESP haritası	90
Şekil 4.15. 2,6-Dibromonaftalin molekülünün MESP haritası	91
Şekil 4.17. 2,6-Dibromonaftalin molekülünün HOMO ve LUMO 'sunun üç boyutlu grafiği	95

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
5Br2MBO	5-Bromo-2-methylbenzoxazole
26diBrN	2,6-Dibromonaphthalene
B	Dönüşüm matrisi
h	Planck sabiti
E	Molekülün toplam enerjisi
\hat{H}	Hamiltonyen işlemcisi
λ	Dalga boyu
ν	Frekans
μ	Elektriksel dipol moment
α	Kutuplanabilme yatkınlığı
ψ	Dalga fonksiyonu
E_{GER}	Gerilme enerjisi
$E_{BÜK}$	Bükülme enerjisi
E_{BUR}	Burulma enerjisi
$E_{V.D.WAALS}$	Van Der Walls enerjisi

E_{ELEK}	Elektronik enerji
E^T	Toplam enerji
E^V	Çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisi
E^J	Elektron-elektron itme terimi
E^X	Değiş-tokuş enerjisi
E^C	Korelasyon enerjisi
E^{XC}	Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi
E_{B3LYP}	B3LYP enerjisi
E_{B3LYP}^{XC}	B3LYP değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi
E_{LDA}^X	Yerel değiş-tokuş enerjisi
E_{B88}^X	Becke 88 değiş-tokuş enerjisi
E_{VWN3}^C	Vosko, Wilk, Nussair korelasyonu
E_{LYP}^C	LYP korelasyon enerjisi
γ	Gerilme titreşimi
δ	Açı bükülme titreşimi
τ	Burulma

B3LYP	LYP korelasyon enerjili 3 parametreleri Becke-Lee Yang karma metodu
HF	Hartree-Fock metodu
DFT	Yoğunluk fonksiyon teorisi
MM	Moleküler mekanik metotlar
SCF	Self Consistent Field (Öz uyumlu alan)
SQM	Scaled quantum mechanic
TED dağılımı)	Total energy distribution (Toplam enerji)
MESP	Moleküler Elektrostatik Potansiyel
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MINDO	Modified Neglect of Diatomic Overlap
AM1	Austin Model 1
PM3	Parametric Model 3
Ab-initio	Temel ilkelere dayanan kuantum kimyasal hesaplamalar

GİRİŞ

Bu çalışma iki ana kısımdan oluşmaktadır. İlk kısımda 5-Bromo-2-metilbenzoksazol (5Br2MBO) ve 2,6-Dibromonaftalin (26diBrN) moleküllerinin moleküler yapısı ve titreşimleri teorik olarak hesaplandı. İkinci kısımda ise bu moleküllerin deneysel yöntemler ile elde edilen sonuçları oluşturuldu. Sonuçta ise söz konusu moleküllerin hem deneysel ve teorik kısımları hem de bu moleküllerdeki ortak Br atomlarının her iki moleküldeki davranışları tartışıldı.

5-Bromo-2-metilbenzoksazol ve 2,6-Dibromonaftalin moleküllerinin serbest haldeki tüm olası konformasyon durumları Spartan'14 programı yardımıyla bulundu. Bu konformasyonlar içerisinde en kararlı konformasyonlar belirlendi. Bu konformasyonların geometrik parametreleri ve titreşim frekansları Gaussian/09 kuantum kimyasal yazılımı kullanılarak hesaplandı. Hesaplamalar B3LYP metodunda 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülü için SDD, LanL2DZ,6-311++G(d,p) ve 2,6-Dibromonaftalin molekülü için ccpV-DZ, ccpV-TZ, 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) baz setleri ile yapıldı. Temel titreşim modları DFT programında TED analiz temelinde belirlendi. Bu teorik hesaplamalar sonucu elde edilen titreşim frekansları ve geometrik parametreler ilgili moleküller için deneysel veriler ile karşılaştırıldı.

Çalışmanın ikinci kısmında, 5-Bromo-2-metilbenzoksazol (5Br2MBO) ve 2,6-Dibromonaftalin (26diBrN) moleküllerinin $4000-400\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde FT-IR spektrumları ve $3500-0\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde FT-Raman spektrumları kaydedildi. Spektrumlar incelenerek, moleküle ait olabilecek geometrik yapılar tartışıldı. UV spektrumu 200 ile 330 nm dalga boyu aralığında kaydedildi. Karbon ve hidrojen atomları için de NMR spektrumları kaydedildi. Moleküller arası etkileşimleri daha iyi anlayabilmek için optimize yapılar üzerinde NBO analizi yapıldı. Deneysel olarak elde edilen titreşim frekansları teorik değerlerle karşılaştırıldı. Ayrıca 5-Bromo-2-metilbenzoksazol ve 2,6-Dibromonaftalin moleküllerinin elektron potansiyel yüzey (MESP) haritası çizildi. Kuantum kimyası için önemli bir parametre olan molekülün en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO), en düşük boş moleküler orbital (LUMO) hesaplamaları yapıldı.

1. MOLEKÜL SPEKTROSKOPİSİ

1.1. ELEKTROMANYETİK DALGALAR

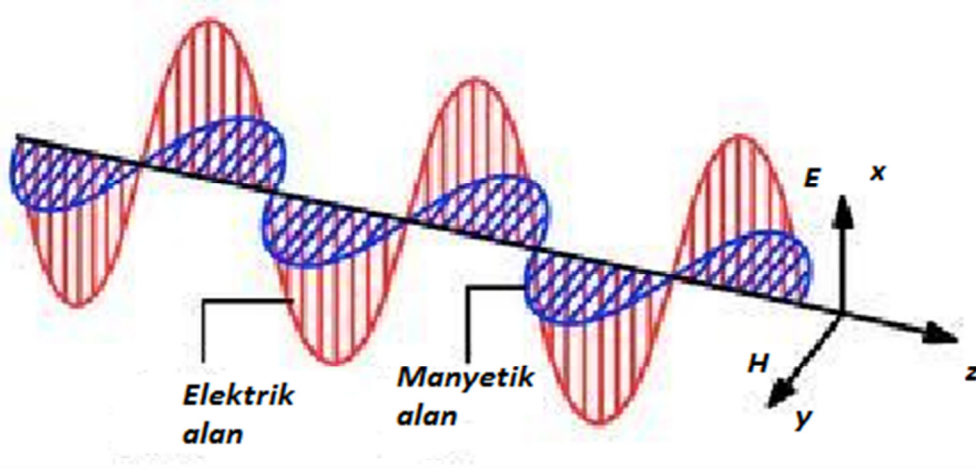
Hareketsiz bir elektrik yükü etrafında, her zaman bir elektrik alanı vardır. Bu alan herhangi başka bir elektrik yüküne, itme ya da çekme biçiminde bir kuvvet uygularsa ve elektrik yükü bu kuvvetle hareket ederse etrafında manyetik alan oluşur. Bu elektrik ve oluşan manyetik alanın bileşkesi, elektromanyetik alanı oluşturur [1].

Elektromanyetik dalga E elektrik alan ve H manyetik alan bileşenlerinden oluşur. z-yönünde ilerleyen elektromanyetik dalga için aşağıdaki ifadeler yazılabilir:

$$E = E_0 \sin 2\pi \left(\frac{z}{\lambda} - vt \right)$$

$$H = H_0 \sin 2\pi \left(\frac{z}{\lambda} - vt \right) \quad (1.1)$$

Burada λ ve v ışığın dalga boyu ve frekansıdır. Dalganın hızı $c = \lambda v$ ile verilir [2].



Şekil 1.1. Elektromanyetik Dalganın Şematik Gösterimi

Şekil 1.1. de gösterildiği gibi elektromanyetik dalga uzayda titreşen elektrik ve manyetik alan bileşenlerinden meydana gelir. Titreşim yönü dalganın ilerleme yönüne diktir [2].

1.2. MOLEKÜLER TİTREŞİMLER

Moleküler titreşim spektroskopisi, maddenin elektromanyetik dalgalarla karşılıklı olarak etkileşmesini inceler [3]. Bu incelemeler sonucunda moleküldeki bağlar arasındaki açılar, bağ uzunluğu, molekül simetrisi, molekül yapısı ile ilgili bilgiler elde edilir. Ayrıca İnfrared ve Raman spektroskopi yöntemleri kullanılarak moleküllerin fiziksel ve kimyasal özellikleri olan bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arasındaki kuvvetler, elektronik dağılım ile ilgili bilgiler de elde edilir [4].

Molekül üzerine elektromanyetik dalga gönderildiğinde, elektromanyetik dalga ile molekül arasında etkileşme sonucunda molekülün enerji düzeyleri arasında geçişler meydana gelir.

$$\Delta E = E'' - E' = h \Delta \nu \quad (1.2)$$

Burada;

ΔE : İki seviye arasındaki enerji fark

h : Plank sabiti

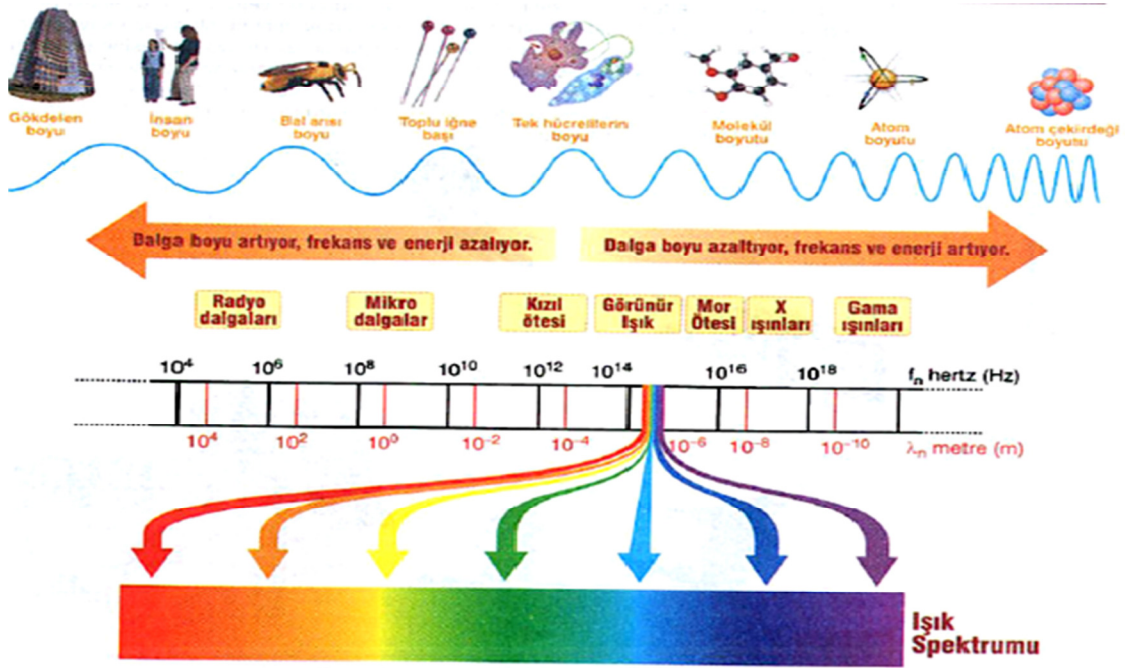
ν : Elektromanyetik dalga ışığının frekansı

Molekülün titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler düşünüldüğünde E'' : üst titreşim seviyesinin enerjisi, E' : alt seviyesinin enerjisi olmak üzere, E' seviyesinden E'' seviyesine geçilmesi, moleküldeki ışığın soğurulmasına neden olur. Benzer olarak E'' enerji düzeyinden E' enerjili düzeyine geçmesi de ışığın yayınımı olarak bilinir [4].

Elektromanyetik dalganın maddeyi oluşturan moleküllerle etkileşmesi, molekülün değişik enerji düzeyleri arasındaki geçişe sebep olur. Bu geçişler gelen elektromanyetik dalganın enerjisine bağlı olarak değişik spektrum bölgelerine ayrılır. Bu spektrum bölgeleri Çizelge 1.1.' de verilmiştir.

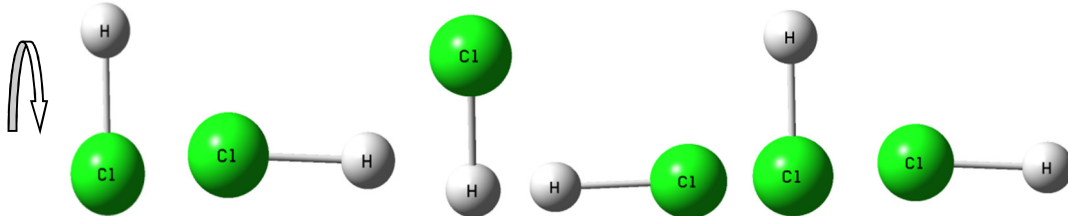
Çizelge 1.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri [2].

1.Radyo Frekans	NMR, NQR	$3 \times 10^6 - 3 \times 10^8$	10m-100cm
2.Moleküler dönme enerji geçişleri	ESR, Moleküler dönme	$3 \times 10^8 - 3 \times 10^{12}$	100cm-100 μ m
3.Kırmızı-altı	Moleküler dönme, Moleküler titreşim	$3 \times 10^{12} - 3 \times 10^{14}$	100 μ m-1 μ m
4.Görünür ve mor-üstü	Elektronik geçişler (dış kabuktaki elektron)	$3 \times 10^{14} - 3 \times 10^{16}$	1 μ m-10nm
5. X-Işınları	Elektronik geçişler (iç kabuktaki elektron)	$3 \times 10^{16} - 3 \times 10^{18}$	10nm-100 μ m
6. γ- Işınları	Nükleer geçişler	$3 \times 10^{18} - 3 \times 10^{22}$	100 μ m-0.1 μ m



Şekil 1.2. Elektromanyetik Spektrum Bölgeleri

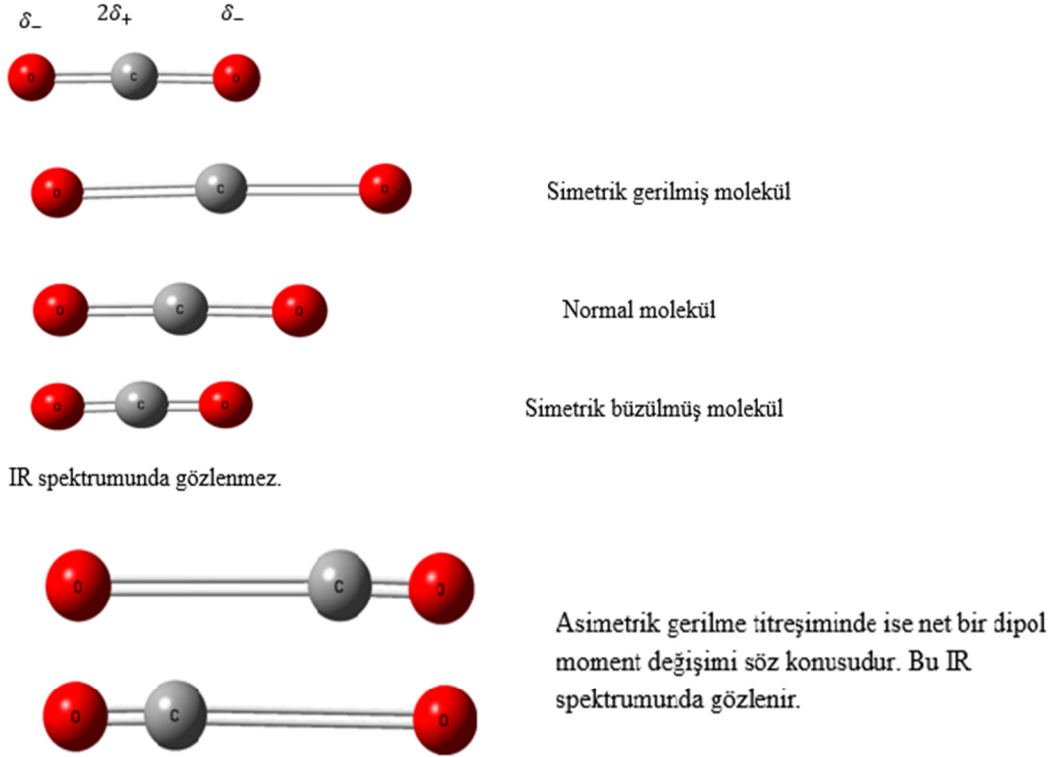
1. Radyo-frekans bölgesi : Proton yüklü bir parçacıktır. Spini olduğundan manyetik dipol oluşturur. Uygun frekansta, elektromanyetik dalganın manyetik alanı ile spinin oluşturduğu manyetik dipol etkileşir. Spinin işaret değiştirmesi ile enerji değişimi incelenir [2].
2. Moleküler dönme enerji geçişleri: HCl molekülü daimi elektrik dipol momenti olan bir moleküldür. Bu molekülün dönü hareketi yaptığı varsayılınsın.



Şekil 1.3 . HCl molekülünün dönü hareketi [2]

Bu dönüler (dalgalanmalar) düzenlidir ve bir elektrik alan oluşturur. Bu alanla, gönderilen elektromanyetik dalganın elektrik alanı etkileşir. Elektron spininin yönelim değiştirmesiyle enerji değişimi incelemesi de bu bölgede gözlenir [2].

3. Kırmızı-altı (İnfrared) Bölgesi : Burada dönüden çok titreşimsel hareket vardır. CO_2 molekülü ele alalım. CO_2 molekülünün dört tane temel titreşim modu vardır. Bunlar; simetrik gerilme, asimetrik gerilme ve iki tane açılı bükülme modlarıdır [2]. Bu titreşim modları bir sonraki kısımda daha detaylı anlatılacaktır.



Şekil 1.4. CO_2 molekülünün titreşim modları [2]

4. Görünür veya morötesi bölgesi : Atom veya moleküldeki dış kabuktaki elektronların Yer değiştirmesi bu bölgede incelenir. Bu bölgedeki spektroskopi, molekül veya atomun en dış orbitalindeki elektronlarının çeşitli enerji düzeyleri arasındaki geçişlerine dayanmaktadır [4].
5. X-ışınları Bölgesi: Bir atom veya molekülde iç kabuktaki elektronların kopartılması ve bu boşluğun bir üst kabuktaki elektronla doldurulması sonucu bu iki enerji düzeyi farkına eşit iki foton yayınlanır. Bu enerji geçişleri ile ilgili spektroskopidir.
6. γ - ışınları Bölgesi: Çekirdek parçacıklarının yeniden düzenlenmesi ile ilgilidir. Çekirdek içerisindeki enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede incelenir.

Serbest bir molekülün toplam enerjisi; $E_{öteleme}$, $E_{nükleer\ dönme}$, $E_{dönme}$, $E_{titreşim}$, $E_{elektronik}$ şeklinde farklı kısımların toplamından oluşur. Öteleme enerjisi sürekli bir enerjidir ve spektroskopide göz önüne alınmaz. Nükleer dönme enerjisi ise diğer enerjilerle karşılaştırıldığında çok küçük olduğundan ihmal edilebilir.

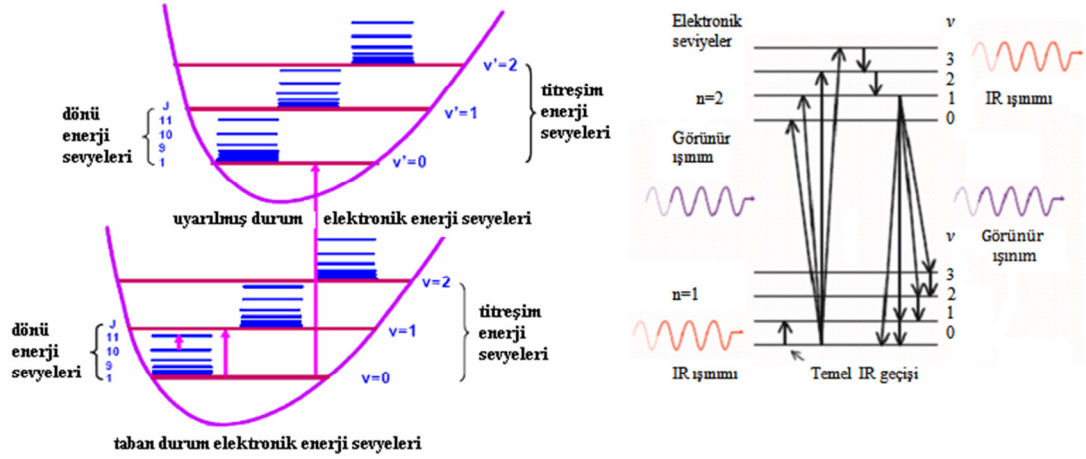
Born-Oppenheimer yaklaşımına göre; elektronik titreşim ve dönme enerjileri birbirinden farklı büyüklükte ve aralarındaki etkileşmeler ihmal edilebilir olduğundan, elektronik enerji geçişlerini titreşim ve dönme enerji geçişlerinden ayrı inceleyebiliriz [4].

$$E_{toplam} = E_{elektronik} + E_{titreşim} + E_{dönme} \quad (1.3)$$

Bir molekülün titreşim enerji seviyelerini incelemek için en çok tercih edilen iki önemli teknik vardır. Birincisi İnfrared bölgede ($1300-30\text{ cm}^{-1}$) bulunan ve pratikte $4000-10\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kullanılan İnfrared soğurma spektroskopisi; ikincisi ise, görünür bölgede kullanılan ve moleküler sistemin genel olarak $4000-2\text{ cm}^{-1}$ bölgesine düşen titreşimlerini inceleyen Raman saçılma spektroskopisidir.

Gaz fazındaki örneklerin titreşim enerji geçişleri sırasında, dönme enerjisi de değişebildiğinden titreşim bandları ile üst üste binmiş dönme ince yapısı da gözlenebilir.

Görünür veya mor ötesi spektroskopisi ile moleküllerin elektronik geçişleri incelenir. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönme geçişleri Şekil 1.5. 'de verilmiştir.



Şekil 1.5. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü enerji seviyeleri

1.2.1. İnfrared Spektroskopisi

Klasik elektrodinamiğe göre, bir sistem elektriksel dipol momentindeki periyodik bir değişim nedeniyle ışınım yayar. Yayınlanan ışınımın frekansı dipol titreşimlerinin frekansı ile aynıdır. Soğurmada ise sistem yayımlayabildiği frekansa eşit olan bir frekansta ışınım soğurur.

Bir molekül üzerine gelen ν frekanslı bir ışınımı soğurduğunda, molekülün $\vec{\mu}$ elektriksel dipol momentini bu frekansta titreşecektir. Böyle bir titreşim, spektrumun İnfrared bölgesine düşer [5].

İnfrared spektroskopisi dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre, yakın, orta ve uzak IR bölge olmak üzere üç kısma ayrılır [6]. Bunlar Çizelge 1.2 'de verilmiştir.

Çizelge 1.2. İnfrared spektral bölgeler [6]

Bölge	$\lambda(\mu\text{m})$	$\vec{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{Hz})$
Yakın IR	0,78 – 2,5	12800-4000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
Orta IR	2,5 – 50	4000 – 200	$1,2 \times 10^{14}$ - $6,0 \times 10^{14}$
Uzak IR	50 – 1000	200 – 10	$6,0 \times 10^{14}$ - $3,0 \times 10^{14}$

i) Yakın İnfared Bölge:

Molekül titreşimlerinin üst ton ve harmoniklerinin gözleendiği bölgedir. Dalga sayısı $12800 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ arasındadır.

ii) Orta İnfared Bölge:

Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimlerin gözleendiği bölgedir. Dalga sayısı cinsinden $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$ değerindedir.

iii) Uzak İnfared Bölge:

Ağır atomların titreşimleri ile örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir. Mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönü hareketleri de incelenebilir. Dalga sayısı ise $200 - 10 \text{ cm}^{-1}$ arasındadır [6].

Klasik teoriye göre; bir titreşimin İnfared aktif olabilmesi için, molekülün o titreşiminde $\vec{\mu}$ elektriksel dipol momentindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekir [5].

Kuantum mekaniğine göre dalga fonksiyonları ile belirtilen iki titreşim enerji düzeyi arasında geçiş olabilmesi için, ışınımın soğurulma şiddetini gösteren geçiş dipol momentinin bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekir [5].

1.2.1.1. Klasik Kuram

Klasik elektrodinamiğe göre, bir sistemin elektrik dipol momentinde bir değişme oluyorsa o sistem radyasyon yayımlayabilir. Değişen bu dipol titreşimlerinin frekansı ile yayınlanan radyasyonun frekansı birbirine eşittir. Soğurma ise, yayınlamanın tam tersi olarak düşünülebilir. Yani bir sistem yayınlanabildiği frekansa eşdeğerde frekanslı bir ışını soğurabilir [6].

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

Basit harmonik yaklaşımda, moleküler dipol momentin titreşim genliği, bütün Q titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur [6]. Dipol moment, molekülün denge konumu civarında Taylor serisine açılırsa;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} + \frac{1}{2} \sum_k \left\{ \frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k^2} Q_k^2 \right\} + \text{yüksek der. terimler} \quad (1.4)$$

şeklinde olacaktır.

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

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \quad (1.5)$$

şeklinde yazılabilir.

Klasik teoriye göre, bir titreşimin aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki (veya bileşenlerinden en az birindeki) değişimin sıfırdan farklı olması gerekir [7, 8].

Yani dipol moment değişimi için aşağıdaki ifade yazılabilir.

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}_i}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (1.6)$$

1.2.1.2. Kuantum Kuramı

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

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \Psi^{(n)} \vec{\mu} \Psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (1.7)$$

şeklinde yazılabilir.

Burada;

$\Psi^{(n)}$: n. uyarılmış enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu

$\Psi^{(m)}$: taban enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu

$d\tau$: hacim elemanı

$\vec{\mu}$: elektriksel dipol moment operatörü

Eş. 1.5, Eş. 1.7 de yerine konulursa

$$\vec{\mu}_{nm} = \vec{\mu}_0 \int \Psi^{(n)} \Psi^{(m)} d\tau + \sum \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right) \int \Psi^{(n)} Q_k \Psi^{(m)} d\tau \right\} \quad (1.8)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifadede ilk terimdeki $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ fonksiyonları ortogonal fonksiyonlar olduklarından ($n \neq m$) bu terim sıfır olur. Taban enerji düzeyinden, uyarılmış enerji düzeyine geçiş olasılığı, $|\mu_{nm}|^2$ ile orantılıdır.

Bu nedenle infrared spektroskopisinde bir molekülün herhangi bir titreşiminin gözlenebilmesi için, söz konusu titreşim sırasında molekülün elektriksel dipol momentindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekir [3,8].

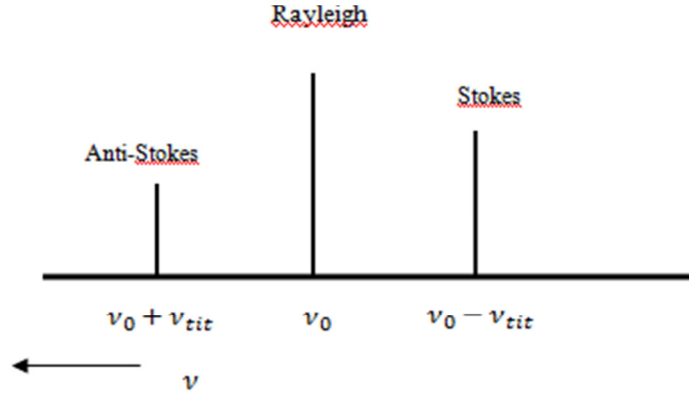
1.2.2. Raman Spektroskopisi

Tek dalga boylu ışık (ν_0) geçirgen bir örnek üzerine gönderildiğinde ışınımın bir kısmı saçılır. Saçılan ışığın bir kısmı gelen ışığın frekansına (ν_0), bir kısmı da $\nu_0 \pm \nu_{tit}$ frekansına sahiptir. Burada ν_{tit} titreşim frekansıdır ve molekül için karakteristik bir frekanstır. Raman olayı kuantum ve klasik olarak incelenebilir [2].

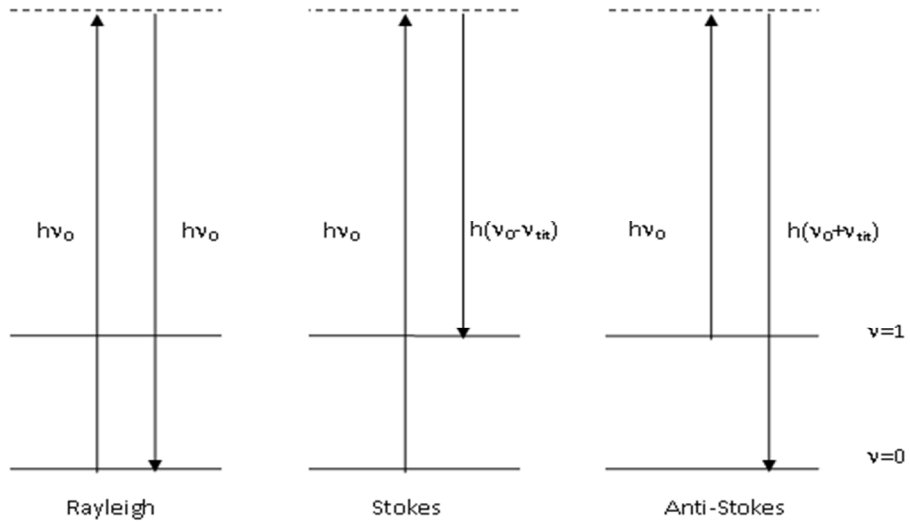
1.2.2.1. Kuantum Kuramı

Örnek molekülleri, ν_0 frekansında elektromanyetik dalga ile ışınlandığında, moleküller $h\nu_0$ enerjili fotonlarla bombardıman ediliyor demektir. Molekül bu fotonlarla elastik veya inelastik çarpışma yapar. Elastik çarpışma sonucu saçılan foton $h\nu_0$ enerjisine sahiptir. Eğer molekül ile foton arasında bir enerji alışverişi olmuşsa, çarpışma inelastiktir. Bu durumda saçılan fotonun enerjisi $h(\nu_0 \pm \nu_{tit})$ olur. Eğer molekül, başlangıçta taban titreşim enerji seviyesindeyse, fotondan belli bir enerji soğurarak uyarılmış duruma geçer. Bu durumda saçılan fotonun enerjisi $h(\nu_0 - \nu_{tit})$ dir.

Molekül başlangıçta uyarılmış enerji seviyesinde ise fotona enerji aktararak taban duruma geçer. Bu durumda saçılan fotonun enerjisi $h(\nu_0 + \nu_{tit})$ olur. Saçılmalarda çıkan enerjiler; $h\nu_0$ (elastik saçılma): Rayleigh saçılması
 $h(\nu_0 - \nu_{tit})$: Stokes saçılması
 $h(\nu_0 + \nu_{tit})$: Anti-Stokes saçılması olarak adlandırılır.
 Stokes ve anti- stokes saçılmaları Raman saçılması olarak bilinir [2].



Şekil 1.6. Raman Saçılması



Şekil 1.7. Raman Olayının Kuantum Mekaniksel Gösterimi

1.2.2.2. Klasik Kuram

Örnek üzerine ν_0 frekanslı elektromanyetik dalga gönderildiğinde elektromanyetik dalganın elektrik alanı ile molekülün pozitif ve negatif yük merkezleri etkileşecektir. Molekülün başlangıçta dipol momenti yoksa dış alanın etkisiyle molekülde + ve - yük merkezleri birbirinden ayrılarak bir dipol moment oluşacaktır. Molekülde + ve - yük merkezleri olduğunda dipol, uygulanan alan etkisiyle indükleneyecektir (değişecektir).

Bu etkileşme

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (1.9)$$

ile verilir. Burada;

$\vec{\mu}$: İndüklenmiş elektriksel dipol moment vektörü,

\vec{E} : Uygulanan elektrik alan vektörü,

α : Molekülün kutuplanabilme yatkınlığıdır.

Bu terimler daha açık yazılırsa,

$$\begin{aligned} \mu_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\ \mu_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \\ \mu_z &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \\ E^2 &= E_x^2 + E_y^2 + E_z^2 \end{aligned} \quad (1.10)$$

elde edilir [2].

$\alpha_{i,j}$: \hat{j} doğrultusundaki elektrik alan bileşeninin \hat{i} doğrultusunda indüklediği dipol moment katsayısıdır.

Kutuplanma yatkınlığı Taylor serisine açılırsa,

$$\alpha = \alpha_e + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\alpha}{\partial Q^2}\right)_0 Q^2 + \dots \quad (1.11)$$

elde edilir.

Burada;

α_e : molekülün denge konumunda kutuplanabilirliği,

$Q \equiv r - r_e$: titreşim koordinatı,

r : Verilen bir anda çekirdekler arası uzaklıktır.

Eğer molekül v_{tit} frekansıyla titreşiyorsa, Q 'nun kendisi, zamanın fonksiyonu olmalıdır.

$$Q = Q_0 \sin(2\pi v_{tit} t) \quad (1.12)$$

$$\alpha = \alpha_e + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q_0 \sin(2\pi v_{tit} t) \quad (1.13)$$

$E = E_0(2\pi v_0 t)$ olarak alınır,

$$\mu = E_0 \alpha_e \sin(2\pi v_0 t) + E_0 \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q_0 [\sin(2\pi v_0 t) \cdot \sin(2\pi v_{tit} t)] \quad (1.14)$$

$$\mu = E_0 \alpha_e \sin(2\pi v_0 t) + \frac{1}{2} E_0 Q_0 \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q_0 [\cos 2\pi(v_{tit} - v_0)t \cos 2\pi(v_{tit} + v_0)t] \quad (1.15)$$

bulunur.

Burada ilk terim Rayleigh saçılmasını, ikinci terim Stokes saçılmasını ve son terim ise anti-Stokes saçılmasını verir. Eğer molekülün titreşimi sırasında α değişiyorsa, o zaman bu titreşim Raman spektroskopisinde gözlenebilir. Buna Raman aktiflik (gözlem) şartı denir.

1.2.3. İnfrared ve Raman Spektroskopilerinin Karşılaştırılması

İnfrared ve Raman spektroskopileri karşılaştırılmalı olarak Çizelge 1.3' de verilmiştir.

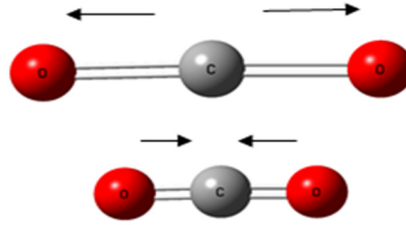
Çizelge 1.3.İnfrared ve Raman spektroskopileri karşılaştırılması[2]

İnfrared Spektroskopisi	Raman Spektroskopisi
Soğurulan veya geçen ışık incelenir.	Saçılan ışık incelenir.
Kaynak olarak beyaz ışık kullanılır. (Çift ışıklı alette)	Kaynak olarak görünür ve mor-üstü bölgede monokromatik bir elektromanyetik dalga kullanılır.
$\left(\frac{\partial\mu}{\partial r}\right) \neq 0$ ise o titreşim IR aktiftir.	$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right) \neq 0$ ise o titreşim Ra aktiftir.
Eşit iki atomlu moleküllerin IR spektrumu gözlenmez.	Eşit iki atomlu moleküller Raman'da gözlenir.

1.3. KARŞILIKLI ÇAKIŞMAMA (DIŞARLAMA) KURALI

Eğer bir molekül simetri merkezine (terslenme merkezine) sahipse IR spektroskopisinde gözlenen titreşim kipleri, Raman'da gözlenmez [2].

Örneğin; CO_2 molekülünün simetrik gerilme titreşimi:

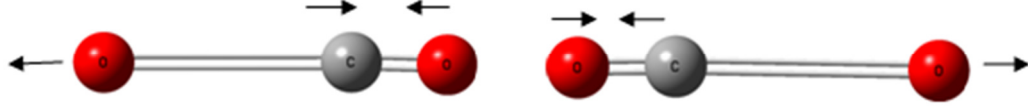


Şekil 1.8. CO_2 molekülünün simetrik gerilme titreşimi[2]

şeklindedir. Simetrik gerilme titreşiminde, dipol moment yoktur. Bu nedenle bu titreşim IR'de gözlenmez [2].

Çünkü molekülün titreşimi sırasında değişen dipol moment yoktur. Molekül titreşirken bağ uzunluğu değişir. En fazla kutuplanma yatkınlığı, bağ uzunluğu en uzun noktadayken olur. Bu nedenle titreşim Raman 'da gözlenir.

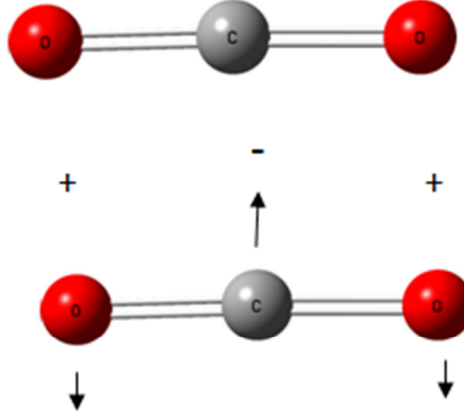
Benzer şekilde CO_2 molekülünün asimetrik gerilme titreşimi:



Şekil 1.9. CO_2 molekülünün asimetrik gerilme titreşimi[2]

ile verilir. Bu titreşim IR aktiftir, Ra inaktiftir.

Ve son olarak yine CO_2 molekülünün açılı bükülme titreşimi:



Şekil 1.10. CO_2 molekülünün açılı bükülme titreşimi

Molekül yukarı veya aşağı büküldüğünde bağ uzunluğu değişmeyecektir. Bu nedenle Ra'da gözlenmez. IR'de gözlenir. Çünkü düşey doğrultuda değişen bir dipol moment değişimi vardır [2]. Çizelge 1.4'de CO_2 molekülünün Raman ve IR aktifliği verilmiştir.

Çizelge 1.4. CO_2 molekülünün Raman ve IR aktifliği [11]

CO_2 'nin titreşim tipi	Raman	IR
ν_1 : simetrik gerilme	Aktif	İnaktif
ν_2 : bükülme	İnaktif	Aktif
ν_3 : asimetrik gerilme	İnaktif	Aktif

1.4. ÇOK ATOMLU MOLEKÜLLERİN TİTREŞİMLERİ

Bir molekülün bütün atomlarının aynı faz ve aynı frekansta basit harmonik hareket yaptıkları titreşimlere temel titreşimler denir. N atomlu bir molekülün $3N$ serbestlik derecesi vardır. Üç eksen etrafında öteleme ve üç eksen etrafında dönme serbestlik derecelerini çıkartırsak, $3N-6$ (doğrusal molekül için $3N-5$) temel titreşim serbestlik derecesi kalır. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketleri oldukça karışıktır.

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

Bir molekülün infrared spektrumunda en şiddetli bantlar en fazla geçiş olasılığına sahip taban titreşim seviyesinden birinci titreşim seviyesine olan ($\nu = 0 \rightarrow 1$) geçişlerinde gözlenir. Bu geçişlerin oluştuğu frekanslara temel titreşim frekansları denir.

Temel titreşim bandları yanında, üst ton, birleşim ve fark bandları ortaya çıkar. Temel titreşim frekansının iki, üç veya daha fazla katlarında ($2\nu, 3\nu \dots$) üst ton geçişleri vardır.

İki veya daha fazla temel titreşim frekansının toplamı ve farkı olarak ortaya çıkan titreşim bantları da mevcuttur. Bu frekanslarda birleşim ve fark bandları oluşur. Bu bandların şiddetleri, temel titreşim bandların şiddetlerine oranla oldukça düşüktür.

Aynı simetri türünde olan bir temel titreşim ile bir üst ton veya birleşim frekansı birbirine çok yakın ise aralarında bir etkileşme oluşur. Bu durumda spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı ile zayıf bir üst ton veya birleşim bandı gözleneceği yerde, temel titreşim bandı civarında gerçek değerlerinden sapsmış iki şiddetli bant gözlenir [9].

Bu etkileşme olayı ilk defa Fermi tarafından CO₂ molekülünün frekanslarının incelenmesi sırasında gözleendiğinden “Fermi rezonansı” olarak adlandırılır. Çok atomlu moleküllerin temel titreşimlerinin spektral aktifliği ve simetrisi, grup teori yöntemiyle belirlenir.

1.5. MOLEKÜLER SİMETRİ

Moleküler simetri, bir molekülü oluşturan atomların uzaydaki geometrik düzenidir. Bir molekülde nokta, eksen, düzlem gibi geometrik simetri elemanları üzerinde uygulanan simetri işlemleri sonrasında molekül ilk durumuna göre değişmeden kalır. Bir molekülün bütün simetri elemanları bir grup oluşturur. Simetri işlemlerinin uygulanmasıyla molekülün en az bir noktası (simetri elemanlarının kesiştiği nokta veya kütle merkezi) yer değiştirmemiş olarak kaldığından bu gruplara “nokta grubu ” denir. Moleküllerin simetri özelliklerinden faydalanılarak karakter tabloları hazırlanmıştır. Grup teorisi kullanılarak, karakter tabloları yardımıyla, her bir temel titreşimin indirgenemez gösterimlerinden hangisine temel oluşturduğu ve hangi simetri türünde olduğu bulunabilir. Ayrıca simetrisi bilinen bir molekülün $3N-6$ titreşimlerinden hangilerinin İnfrared, hangilerinin Raman aktif olduğu bulunabilir. Çok atomlu moleküllerin temel titreşimleri sırasında geçiş dipol momentinin sıfırdan farklı olup olmadığı grup teorisi yardımıyla belirlenebilir. Normal modların titreşim dalga fonksiyonları ile simetrisi, nokta grubunun aynı indirgenemez gösterimine temel oluşturduklarından integralin değerini bulabilmek dalga fonksiyonları yerine simetrisi kullanılabilir [10].

Genel olarak, bir temel titreşim İnfrared aktif olabilmesi için dipol momentin x, y, z bileşenlerinden birinin simetrisi ile normal modların simetrisi aynı olmalıdır. Moleküler titreşimlerin Raman aktif olabilmesi için ise α kutuplanma yatkınlığı tensörünün $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}, \alpha_{xz}, \alpha_{yz}$ bileşenlerinden en az biri ile normal modların simetrisi aynı türden olmalıdır. İnfrared ve Raman aktiflik şartları farklı olduğundan, molekülün simetrisine bağlı olarak İnfrared’de gözlenemeyen bir titreşim frekansı Raman’da gözlenebilir.

Bunun tersi de olabileceği gibi, bazı titreşim frekansları, her ikisinde de aktif olmayabilir. Özel olarak, eğer bir molekülün i simetri merkezi varsa İnfrared'de gözlenen titreşimler Raman'da, Raman'da gözlenen titreşimler de İnfrared'de gözlenemez. Bu “ karşılıklı dışlama kuralı” (rule of mutual exclusion) olarak bilinir [10].

1.6. MOLEKÜLLERDE TİTREŞİM TÜRLERİ

Daha önce bahsedildiği gibi N atomlu bir molekül kapalı bir halka oluşturuyorsa, N-1 bağı oluşacağından $3N-6$ titreşimden $2N-5$ tanesi açı bükülme titreşimi geri kalan N-1 tanesi de bağ gerilme titreşimidir. $3N-5$ titreşime sahip olan molekülde ise $2N-4$ tanesi açı bükülme geri kalan N-1 tanesi de bağ gerilme titreşimidir. Çok atomlu moleküllerin titreşimi üçe ayrılır [8].

1.6.1. Gerilme Titreşimi (Stretching)

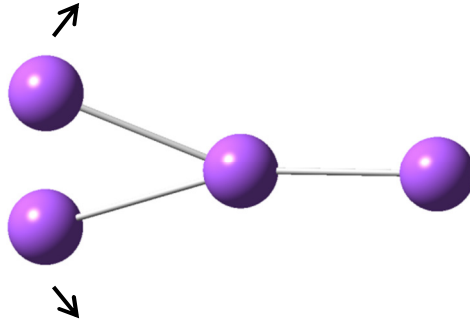
Bağ eksenini doğrultusunda bulunan atom, molekül veya molekül gruplarının bağ doğrultusunda yer değiştirmesidir. Bu yer değiştirme vektörleri bağ uzunluğundaki değişmeyi verir. Bir molekülde bulunan bütün bağların aynı anda uzaması veya kısılması simetrik gerilme titreşimi, eğer bağların bir kısmı uzarken diğer kısımları kısılorsa bu da asimetrik gerilme titreşimi olarak tanımlanır.

Asimetrik gerilme titreşimin frekansı simetrik gerilme titreşimin frekansından daha büyük olduğundan enerjisi de büyüktür. Bağ gerilme titreşimleri ν ile gösterilir [8].



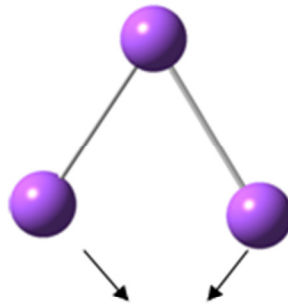
1.6.2. Açık Bükülme Titreşimleri

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Atomların hareketi ile bir düzlemin (simetri düzleminin) yok edilmesi hareketi olarak tanımlanır ve δ ile gösterilir.



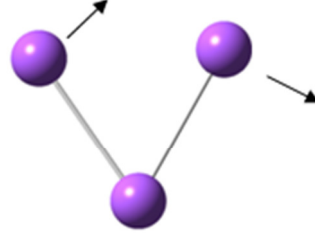
Açık bükülmenin özel şekilleri ise:

- Makaslama: İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve zıt yöndedir. δ_s ile gösterilir.



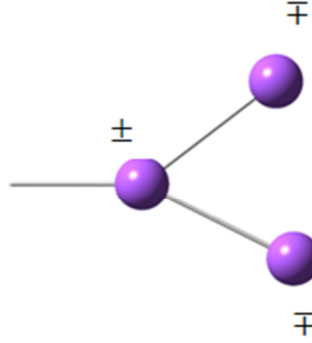
Makaslama δ_s

- Sallanma: Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. Bağ uzunluğu ve bağ açısının değeri değişmez kalır. Ve ρ_r ile gösterilir.



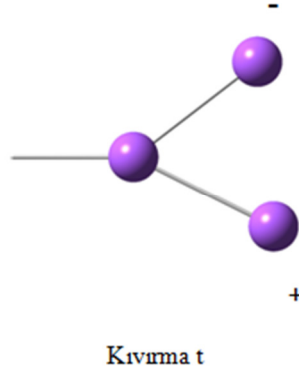
Sallanma ρ_r

- Dalgalanma: Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge durumunda düzlemsel ise, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir. W ile gösterilir.



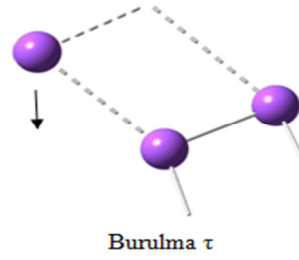
Dalgalanma W

- Kıvrırma: Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Yer değiştirme vektörleri, bağ doğrultusuna diktir. Burada bağın deformasyonu söz konusu değildir. t ile gösterilir.



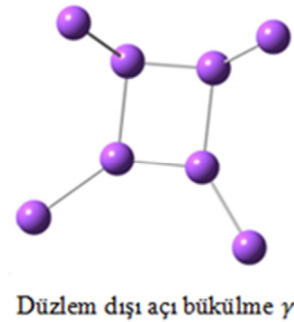
- Burulma:

iki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme ederek, periyodik olarak değişim hareketidir ve τ ile gösterilir.



- Düzlem dışı açı bükülme

Atomların hareketi ile bir düzlemin (genellikle bir simetri düzlemi) yok edilmesi hareketidir. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçimi şemsiye biçimindedir ve γ ile gösterilir [6]



1.7. MOLEKÜL TİTREŞİMLERİ VE MOD ANALİZİ

Schödinger denklemi ile çok atomlu yapıların aydınlatılması mümkün olmadığından çok atomlu yapıları çözebilmek için çeşitli yaklaşım metodları kullanılır. Bu yaklaşım modlarından biri de “ Grup Teorisi ” dir. Grup teorisinde, simetri fonksiyonlarından, özel matematiksel terimlerden ve spektroskopik verilerden faydalanılarak kimyasal sistemin yapısı hakkında tahminlerde bulunulur. Bir molekülün temel titreşim modlarının simetri türlerine dağılımı karakter tablolarına bakılarak bulunabilir. Bunun için de indirgeme formülünden faydalanılır.

Molekül atomlarının uzaydaki dizilişine molekülün simetrisi denir. Simetri işlemleri (yansıma, dönü, tersleme gibi) moleküle uygulandığında molekülün simetrisi değişmez. Molekülün bu simetri işlemleri ile oluşturduğu gruba nokta grubu denir. Bir simetri türündeki titreşim modu sayısı;

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_s M_s X_i(R) X(R) \quad (1.16)$$

eşitliği ile bulunur.

Burada;

n_i : i simetri türündeki normal koordinat sayısı,

h : Grup derecesi,

M_s : Bir sınıftaki simetri işlem sayısı,

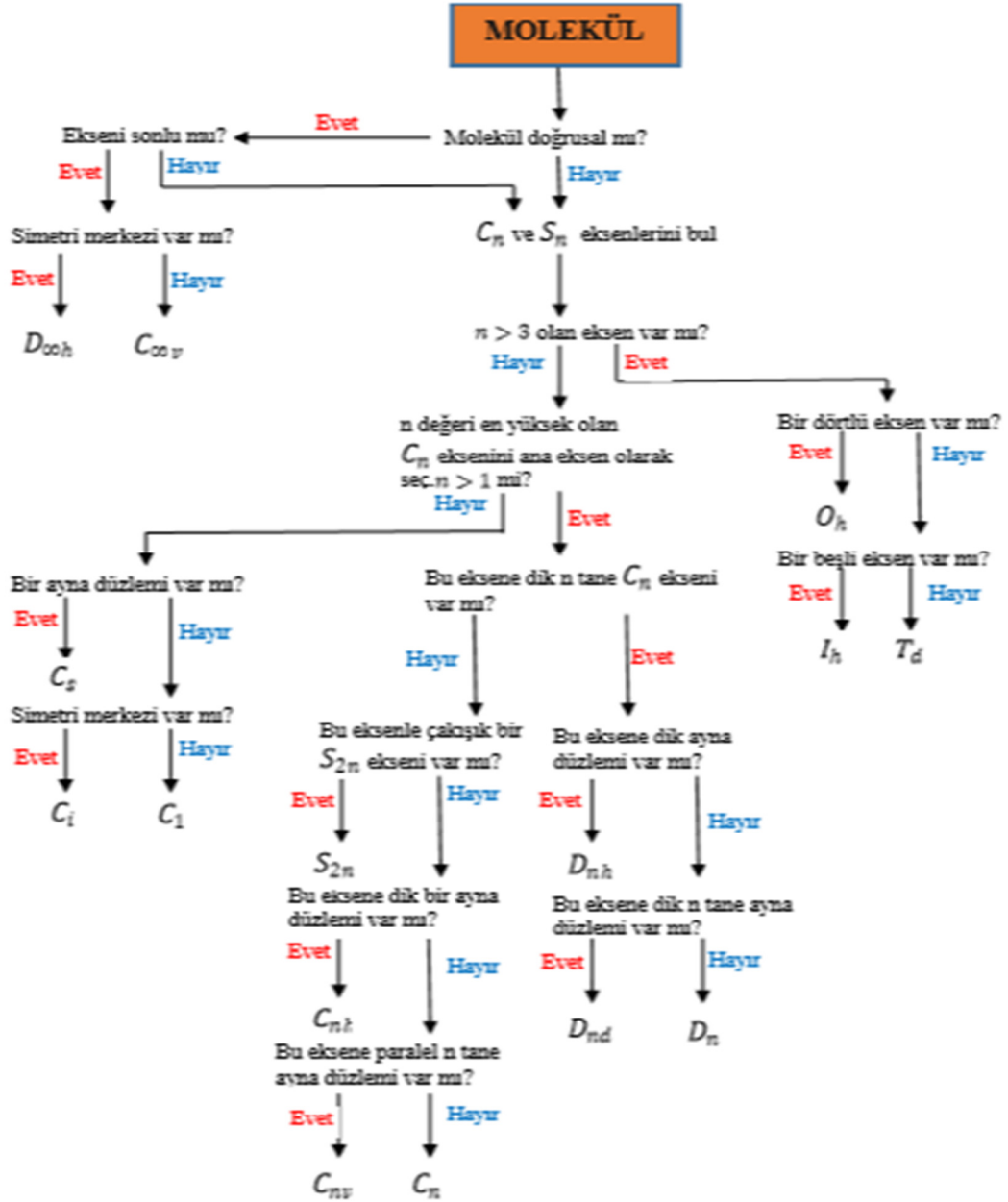
$X_i(R)$: i simetri türündeki indirgenemeyen gösterim,

$X(R)$: İndirgenebilen gösterimdir.

Bir molekülde, N moleküldeki toplam atom sayısı olmak üzere, 3N tane temel titreşim belirlenir. Doğrusal moleküllerde 3N-5, doğrusal olmayan moleküllerde 3N-6 tane temel titreşim sayısı bulunmaktadır. Bu titreşimlerden dönme ve öteleme hareketleri molekülün şekline bağlı olarak çıkarılır. İndirgeme formülü kullanılarak moleküle ait temel titreşimlerin toplam sayısı bulunur [5].

Çizelge 1.5. Nokta Gruplarının temel elemanları

Nokta	Temel Elemanlar
C Grupları	
C_1	E
C_S	E, Yansıma noktası
C_i	E, Terslenme
C_n	E, n-katlı dönme eksenini
C_{nv}	E, n-katlı dönme eksenini, n tane düşey düzlem
C_{nh}	E, n-katlı dönme eksenini, yatay düzlem
$C_{\infty v}$	E, ∞ katlı dönme eksenini, ∞ tane yatay düzlem(simetrik olmayan doğrusal moleküller)
D Grupları	
D_n	E, n-katlı dönme eksenini, n katlı dönme eksenine dik n tane C_2 eksenini
D_{nh}	E, n-katlı dönme eksenini, n katlı dönme eksenine dik n tane C_2 eksenini, yatay düzlem
D_{nd}	E, n-katlı dönme eksenini, n katlı dönme eksenine dik n tane C_2 eksenini ve bunların açışortaylarından geçen σ_d düşey düzlem
$D_{\infty h}$	E, ∞ katlı dönme eksenini, ona dik ∞ tane C_2 eksenini, σ_h yatay düzlem(doğrusal simetrik moleküller)
Özel Gruplar	
T_d	E, 4 tane C_3 , 3 tane S_4 , karşı kenarortay ve bir kenarı içeren 6 tane Düzlem
O_h	E, 3 tane C_4 , 4 tane C_3 , 6 tane düzlem
I_h	E, 3 tane C_4 , 4 tane C_3 , 6 tane düzlem, 6 tane C_5



Şekil 1.11. Moleküllerin nokta grubunun belirlenmesi için şematik gösterim

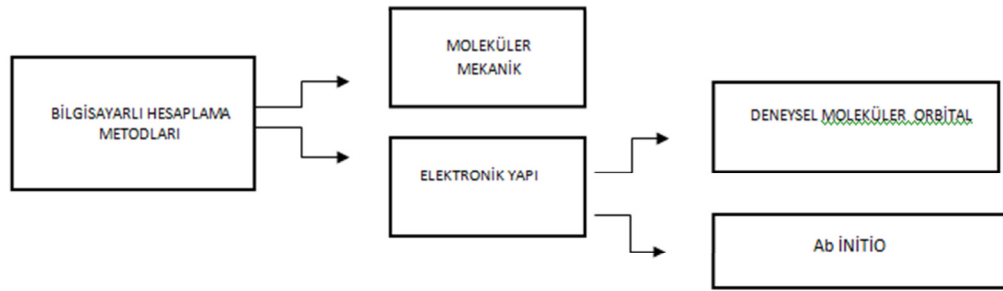
2.BİLGİSAYAR HESAPLAMALI MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

Bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopisi, fizik yasalarını esas alarak moleküler yapıyı, kimyasal reaksiyonları, spektroskopik büyüklükleri hesaplar. Teorik hesaplamalar diye adlandırdığımız bu metot moleküler mekanik ve elektronik yapı teorisi olarak ikiye ayrılır. Her iki metot da benzer hesaplamalar yapar. Bu hesaplamalar kısaca belli bir moleküler yapının enerjisinin hesaplanması, enerjinin atomik koordinatlara göre 1. ve 2. türevi hesaplanarak bulunur.

Geometrik optimizasyon; en düşük enerjili yani en kararlı duruma karşılık gelen moleküler yapının geometrisini bulmaktır. Geometrik optimizasyon enerjinin atomik koordinatlara göre birinci türevinden yani gradyentinden hesaplanır.

Frekans hesabı; atomların hareketinden kaynaklanır ve enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevinden hesaplanır.

Bilgisayarlı hesaplama metotlarında molekülün özelliklerini inceleyen iki alan vardır. Bunlar moleküler mekanik ve elektronik yapı kuramlarıdır. Elektronik yapı kuramı içerisinde yarıdeneysel (semiempirical) moleküler orbital yöntemleri ve ab initio yöntemleri yer alır. Her iki metot da aynı temel hesaplamaları gerçekleştirir. Her ikisinin de kolaylıkları yanında zorlukları da vardır.



Şekil.2.1. Bilgisayar Hesaplama Metotlarının Alanları

2.1. MOLEKÜLER MEKANİK METOTLAR

Moleküler mekanik hesaplamalar, molekül sistemindeki elektronları açık bir şekilde göz önüne almaz. Bir molekül, yaylarla birbirine bağlanmış kütlelerden oluşan bir sisteme benzer tarzda, harmonik kuvvetlerle etkileşen kütleler topluluğu olarak ele alınır.

Burada kütleler, elektronların etrafında küresel olarak dağıldığı atom çekirdeklerini, yaylar ise atomlar arası kimyasal bağları temsil eder [5,11].

Atomlar arası etkileşimler iki kısma ayrılır [8];

*Kimyasal bağlarla bağlanmış atomlar arası etkileşimler

a:Gerilme,

b:Açı bükülme,

c:Burulma,

d:Düzlem dışı açı bükülme.

**Kimyasal bağlarla birbirine bağlanmamış atomlar arası etkileşimler

a:Van der Waals etkileşimleri,

b:Elektronik etkileşimler.

Gerilme etkileşimleri,

$$E_{str} = \frac{1}{2}k(b - b_0)^2 \quad (2.1)$$

şeklinde verilmektedir. Burada ,

k: kuvvet sabiti,

b_0 : denge durumundaki bağ uzunluğu,

b: gerçek bağ uzunluğudur.

Açı bükülme etkileşimleri,

$$E_{bend} = \frac{1}{2}k_0(\theta - \theta_0)^2 \quad (2.2)$$

şeklinde verilmektedir.

Burada,

k_0 : açı bükülme kuvvet sabiti,

θ_0 : dengedurumdaki açı değeri,

θ : açının gerçek değeridir.

Burulma etkileşimleri,

$$E_{tors} = \frac{1}{2} k_{\varphi} (1 + \cos(n\varphi - \varphi_0)) \quad (2.3)$$

Şeklinde verilmektedir.

Burada ,

k_{φ} : kuvvet sabiti,

φ : burulma açısı,

φ_0 : denge burulma açısı ,

n: periyodiklik olarak tanımlanır.

Van der walls etkileşmeleri,

$$E_{vdw} = \sum \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (2.4)$$

şeklinde verilmektedir. Burada,

A_{ij} : itici terim,

B_{ij} : çekici terim,

r_{ij} : i. ve j. Atomlar arasındaki uzaklıktır.

Elektrostatik etkileşme,

$$E_{elec} = \frac{1}{\epsilon} \frac{Q_1 Q_2}{r} \quad (2.5)$$

şeklinde verilmektedir.

Burada,

ϵ : dielektrik sabiti,

Q_1 ve Q_2 : etkileşen atomların yükleri,

r: atomlar arasındaki uzaklıktır.

Moleküldeki bağlar ve açılar birbirine bağlıdır. Bundan dolayı oluşan bir gerilme, bükülme veya burulma hareketi komşu bağları ve bağ açılarını etkiler. Bu tür çiftleşme ile oluşan etkileşimlerin enerjisi genelde saf etkileşimlere göre daha küçük gözlenir. (Çiftleşme ile oluşan etkileşimler, burulma-bükülme, gerilme-bükülme gibi etkileşimlerdir).

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

$$E_{toplam} = E_{str} + E_{bend} + E_{tors} + E_{vdw} + E_{elec} \quad (2.6)$$

Burada ;

E_{str} : gerilme enerjisi,

E_{bend} : açı bükülme enerjisi,

E_{tors} : burulma (torsiyon) enerjisi,

E_{vdw} : Van der Walls enerji,

E_{elec} : elektrostatik enerji terimidir[12,13].

Moleküler mekanik hesaplamaları, moleküler yapının basit klasik-mekanik modelinin oluşturulmasına dayanır. Bu modelin bazı moleküllere uygulanması başarılı sonuçlar vermiştir [14]. Moleküler mekanik hesaplamaları yapan programlar bir kimyasal sistemdeki atomlar arasındaki etkileşimleri klasik mekanik kuralları ile tanımlar. Bu programlar oldukça hızlıdır ve temel haldeki bir sistemin enerjisini kolaylıkla hesaplayabilirler. Ancak moleküler mekanik metotların verdiği kolaylıkların yanı sıra zorlukları da vardır.

En önemli zorluklarından birisi moleküler sistemin elektronik yapıya bağlı olan özellikleri ya da diğer bir ifadeyle elektronik yapı hakkında bilgi verememesidir [15].

2.2. ELEKTRONİK YAPI METOTLARI

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

2.2.1.Ab-Initio Moleküler Orbital Yöntemleri: Kuantum mekaniksel yöntemlere dayanır ve bu yöntemler ile elektronik yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Hesaplama süresi oldukça uzundur. Hesaplama süresini azaltmada bazı kolay yöntemler uygulanabilir fakat böyle bir yol moleküler yapıyla ilgili bilgilerde çok az da olsa sapmaya neden olabilir [15].

2.2.2.Yarı Deneysel (Semi Emprical) Metotlar: Yarı deneysel metotların moleküler mekanik ve Ab-Initio metotlarına göre kolaylıkları ve zorlukları söz konusudur.

Örneğin hesaplama süresi Ab-Initio hesaplamalarıyla karşılaştırılamayacak kadar kısadır. Çok küçük sistemler için kullanılabilceği gibi büyük moleküler sistemler için de kullanılabilir. Yarı-deneysel yöntemlerden bazıları CNDO, INDO, MINDO/3, NDDO, AM1 ve PM3 olarak verilebilir. Hesaplamalarda kuantum mekanik yöntemler kullanılır. Bu metotlarda moleküler parametrelerin deneysel değerlerine yakın sonuçlar verecek parametreler mevcuttur. Hesaplamaları kolaylaştırmak için deneysel verilerden elde edilen parametreler yarı deneysel (semiemprical) yöntemlerde kullanılmaktadır. Moleküler mekanikte olduğu gibi incelenen sistem için tüm parametrelerin uygun olması gerekmektedir [16].

Yarı deneysel metotlar ve ab-initio metotları ile elde edilen sonuçların doğruluğu ve hesaplama maliyeti açısından birbirlerinden farklılık gösterirler. Yarı deneysel yöntemler ile hesaplamalar zaman açısından oldukça ucuz ve iyi parametre setlerinin olduğu sistemlerde hem kalitatif hem de kantitatif açıdan molekül yapıları hakkında oldukça doğru tahmin verir.

Ab initio metotlarda, moleküler mekanik ve yarı deneysel metotların aksine, hesaplanan molekül için ışık hızı Planck sabiti, elektronların hızı ve kütlesi gibi temel fiziksel büyüklükler hariç deneysel değerler kullanılmaz [16,17].

Moleküllerin titreşim spektrumlarının ve kuvvet alanlarının kuantum mekaniksel ab initio yöntemler ile hesaplanması P. Pulay'ın 1969 yılındaki klasik çalışmasına dayanır [17]. Bu çalışmada; kuvvet veya gradyent metodu denilen metot önerilmiştir. Bu metot çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında yaklaşık sonuç verir. Pulay'ın bu çalışmasında atomlara etki eden kuvvetlerin ab initio metotlarda analitik olarak elde edilebileceği gösterilmiş ve Hartree-Fock elde edilmiştir. İkinci ve daha üst mertebeden analitik türevlerin elde edilmesi kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri için çok büyük bir gelişme olmuştur. Ab initio metotlardan Hartree-Fock (HF), yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) ve Möller Plesset teorisi (MP2) için 1970-1980'li yıllarda enerji ifadesinin 1. ve 2. analitik türevleri alınarak spektroskopik büyüklüklerin hesabı için kullanılmıştır [18,19]. Birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon yapılır. İkinci türevler bize kuvvet sabitini dolayısıyla titreşim frekanslarını verir. IR şiddetleri dipol momentlerin türevinden bulunur.

Günümüzde kullanılan GAUSSIAN, GAMESS, HONDO, Q-CHEM gibi kuantum mekaniksel yöntemler ile hesaplama yapan paket programların tamamında değişik mertebelerden analitik türevler kullanılır. Çizelge 2.1.'de enerjinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabileceği verilmektedir.

Çizelge 2.1. Enerji türevlerinin fiziksel büyüklüklere göre dağılımı

Enerji Türevi	Hesaplanan Büyüklükler
$\frac{\partial E_e}{\partial R}$	Atomlara etki eden kuvvetler, moleküllerin geometrisi, kararlı noktalar
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial R_j}$	Kuvvet sabitleri, temel titreşim frekansları, infrared ve raman spektrumları, titreşim genlikleri
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial \epsilon_\alpha}$	Dipol moment türevleri, harmonik yaklaşımda infrared şiddetleri
$\frac{\partial^3 E_e}{\partial R_i \partial \epsilon_\alpha \partial \epsilon_\beta}$	Kutuplanabilirlik türevleri, harmonik yaklaşımda Raman şiddeti

Burada E_e toplam elektronik enerjiye, R atomik koordinatlara, ϵ elektrik alan bileşenine karşılık gelir [19].

2.3. KUANTUM MEKANİKSEL ENERJİ İFADELERİ VE YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ

Bir molekülün enerjisi ve diğer fiziksel özellikleri kuantum mekaniksel olarak Schrödinger dalga denkleminin çözümünden elde edilir. Schrödinger denklemi;

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.7)$$

ile verilir. Burada \hat{H} moleküler etkileşimleri tanımlayan bir operatör, Ψ moleküler dalga fonksiyonu, E ise moleküler sistemin farklı kararlı durumlarına karşılık gelen enerjilerdir [6].

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

Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak;

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.8)$$

yazılabilir[6].

Burada E^T elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, E^V çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisidir, E^J elektron-elektron itme terimi, $E^{XC} = E^X + E^C$ ise değiş tokuş (E^X) ve korelasyon (E^C) terimi olup elektron-elektron etkileşmelerinin geri kalan kısmını kapsar.

Değiş tokuş enerjisi zıt spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisi olup kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun anti simetrikliğinden ortaya çıkar. Korelasyon enerjisi ise aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir.

Ne atomunun enerjisini örnek olarak verebiliriz. Atomik birimler cinsinden Ne atomunun hesaplanmış enerjileri $E = -129.4$, $E^T = 129$, $E^V = -312$, $E^J = 66$, $E^X = 12$, $E^C = -0.4$ atomik birim (hartree) dir [6]. (1 Hartree (H) = 27.192 eV' tur)

Eğer enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu ψ ye bağımlı ise bu Hartree-Fock (HF) modeli olarak bilinir. HF modeli korelasyon yani etkileşim enerjilerini dikkate almaz. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu ρ ya bağımlı ise buna da yoğunluk fonksiyonu modeli denir ve DFT ile gösterilir. Yoğunluk fonksiyonu teorisinde sık kullanılan üç kavram vardır. Bunlar;

a) Elektron yoğunluğu $\rho = \rho(r)$: herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu

b) Tekdüze Elektron Gazı Modeli: Bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış n tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealize edilmiş bir modeldir.

Klasik DFT modellerinde enerji ifadeleri elde edilirken elektron dağılımının V hacimli bir küp içinde olduğu elektron yoğunluğunun $\rho = n/V$ ile verildiği ve sistemde $n, V \rightarrow \infty$ olduğu varsayımı yapılmıştır, yani ρ sabit kabul edilmiştir [6].

c)Fonksiyonel: Bağımsız x değişkenine bağımlı değişkene fonksiyon denilir ve f(x) ile gösterilir. Bir F fonksiyonu f(x)'e bağımlı ise bu bağımlılığa fonksiyonel denilir ve F[f] ile gösterilir. Fonksiyonel kavramı DFT da sıkça kullanılmaktadır [5].

2.4. B3LYP KARMA YOĞUNLUK FONKSİYON METODU

Bir moleküldeki enerjiler ile ilgili olarak HF ve DFT modellerinde atomik ve moleküler sistemler için daha iyi sonuç verecek fonksiyon çalışmaları literatürde yoğun olarak devam etmektedir [16, 20, 21, 22]. Bu nedenle, tam enerji ifadesi için sadece HF ya da sadece DFT modelleri yerine, bu modellerden her ikisinin enerji ifadelerinin, toplam elektron enerjisi ifadesinde kullanılmaları sonucu, karma modeller üretilmiştir.

Bu modeller, toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri, tek başına bir modelden daha iyi hesaplamaktadır [23,24]. Bu karma yöntemden sık kullanılanlardan birisi Becke-tipi 3-parametrelili Yoğunluk Fonksiyon kuramıdır ve Lee-Yang-Parr ilgi modeli içerir.

Bu karma modelde, çeşitli enerji ifadelerini birleştirerek yeni bir enerji ifadesi elde edilir. Becke, değiş tokuş ve ilgi enerjisi E^{XC} için aşağıdaki karma modeli önermiştir.

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF}E_{HF}^X + c_{DFT}E_{DFT}^{XC} \quad (2.9)$$

Burada c'ler sabitlerdir. Becke'nin önerdiği karma modellerden biri de BLYP'dir. Ancak, karma modellerden en iyi sonuç vereni, B3LYP'dir. Bu modelde, değiş tokuş ilgi enerjisi,

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1\Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (2.10)$$

biçiminde ifade edilir. Burada, c_0, c_1 ve c_2 katsayıları, deneysel değerlerden sağlanmış sabitlerdir ve değerleri, sırasıyla, 0.2, 0.72 ve 0.82'dir. Buna göre B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektron enerjisi ifadesi,

$$E_{B3LYP} = E_T + E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.11)$$

biçimde olur [25].

Son yıllarda teknolojik gelişmelerin (yazılım, donanım) de yardımıyla, değiş tokuş ve korelasyon enerjileri ile ilgili olarak DFT modelinde atomik ve moleküler sistemlerde daha iyi sonuç verecek fonksiyonlar ile ilgili çalışmalar literatürde yoğun olarak devam etmektedir [16,20,26].

2.5. TEMEL SETLER VE 6-31 G(D) TEMEL SETİ

Atomik orbitallerin matematiksel ifadesine temel set denir. Moleküllerin atomlardan oluşması ve aynı cins atomların farklı moleküllerde benzer özellikler göstermelerinden dolayı moleküler orbital, atomik orbitallerin lineer toplamları olarak yazılabilir. Ψ_i moleküler orbitali, ϕ_μ de atomik orbitali göstermek üzere aralarında

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_\mu \quad (2.12)$$

bağıntısı vardır [15].

Burada $c_{\mu i}$ moleküler orbital açılım katsayıları; ϕ_μ atomik orbitalleri ise temel fonksiyonları olarak adlandırılır.

Gaussian tipi atomik fonksiyonlar;

$$g(\alpha, r) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (2.13)$$

şeklinde seçilebilir. Burada α fonksiyonun genişliğini ifade eden bir sabit, c ise α , l, m ve n ye bağlı sabittir. s, p_y ve d_{xy} orbitalleri için gaussian fonksiyonlar aşağıda verilmiştir.

$$g_s(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \quad (2.14)$$

$$g_y(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} y e^{-\alpha r^2} \quad (2.15)$$

$$g_{xy}(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{1/4} x y e^{-\alpha r^2} \quad (2.16)$$

Bunlara ilkel gaussianlar denir.

Sınırlandırılmış gaussianlar ise;

$$\Phi_m = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (2.17)$$

ifadesi ile verilmekte olup $d_{\mu p}$ 'ler herhangi bir temel set için sınırlı sayıdaki sabitlerdir.

Sonuçta bir moleküler orbital,

$$\Psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \Phi_{\mu} = \sum_{\mu} c_{\mu i} (\sum_p d_{\mu p} g_p) \quad (2.18)$$

ile verilmektedir. Burada $c_{\mu i}$ lineer açılım katsayısının her bir orbital için tekrar hesaplanması bizim için önemli bir sorun yaratır.

Atomik orbitaller için birçok temel set önerilmiştir. Bunlardan minimal temel setler; herhangi bir atom için gerektiği sayıda temel fonksiyon içerir [16].

Örneğin,

$H: 1s$

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

Split valans temel setleri ise bir valans orbitali için farklı büyüklükte (α) iki veya daha çok temel fonksiyon içerirler. Örneğin,

$H: 1s, 1s'$

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

Burada ' işaretli ve işaretsiz orbitallerin büyüklükleri farklıdır. 3-21G, 4-21G, 6-31G setleri temel minimal setlerdir.

Split valans temel setler orbitallerin büyüklüğünü değiştirir fakat şeklini değiştirmez. Polarize temel setler ise bir atomun taban durumunu tanımlamak için gerekenden daha fazla açısal momentumu orbitallere ekleyerek orbitallerin şeklini değiştirir. Örneğin; temel polarize setler 4-21G* (4-21G(d)), 6-31G*(6-31G(d)) karbon atomları için d fonksiyonlarını da göz önüne alır. Hidrojen atomunda p orbitali de göz önüne alınmış ise bu durumda temel setler 6-31G** (6-31G(d,p)) olarak gösterilir [17,27].

2.6. SQM METODU

Pulay'ın [18] kuvvet veya gradyent metodu çalışması; çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının ab initio modeller ile hesabındaki en önemli gelişmedir. Bu metot da enerjinin koordinata göre birinci türevinin sıfır olduğu durumda molekülün denge durum geometrisi bulunur. Hartree-Fock modeli için birinci analitik türev Pulay [18] tarafından formüle edilmiştir. Enerjinin koordinata göre ikinci türevi ise kuvvet sabitini verir. Kuvvet sabitinden ise molekülün titreşim frekansları hesaplanabilir. Çok atomlu moleküllerin kuvvet sabitlerinin ilk sistematik hesaplamaları 1970' li yıllarda yapılmıştır. Özellikle HF modeli ile yapılan hesaplamalar [28], hesap edilen kuvvet sabitleri ve frekanslarla ilgili olarak sistematik ama %10-15 hatalı sonuçlar vermiştir.

Hesaplanan kuvvet sabitlerindeki bu hata miktarı sonuçta titreşim frekanslarını da etkilemektedir. Ölçülen frekans değerleri ile hesaplanan frekans değerleri arasındaki farkı gidermek amacı ile ölçekleme metodu geliştirilmiştir.

Bu alandaki ilk ciddi çalışmalar; etilen ve asetilenin kuvvet alanı çalışmalarında Pulay ve Meyer [31] tarafından 1974 te kullanılan basit ölçeklemelerdir. Bu kuvvet sabitlerinin gerçeğinden büyük hesaplanması sistematik olduğu için hesaplanan değerler sabit ölçekleme faktörleri ile çarpılarak, kuvvet sabiti değerinde gerilmelerde %10 bükülmelerde %20 azaltılmış hale getirilmiştir. Benzer çalışmalarda aynı dönemlerde farklı gruplardada yapılmıştır [17,29,30].

Sistematik bir şekilde model olarak ölçekleme, Pulay ve arkadaşları tarafından geliştirilmiş ve kullanılmıştır. Pulay ve arkadaşları HF/4-21 G ve HF/4-21 G* için ölçeklemeyi sistematik hale getirmişler ve bu model HF/4-21 G ve HF/4-21 G* tabanlı SQM modeli olarak adlandırılmıştır. B3LYP / 6-31 G (d) modeli için SQM metodu P.Pulay ve G. Rauhut [30] tarafından 1995 yılında geliştirilmiştir. 20 tane basit organik molekül için (C,H,N,O...içeren) geometrik optimizasyon B3LYP / 6-31 G (d) metodu kullanılarak yapılmış ve hesaplanan geometride bu moleküllere ait 347 tane temel titreşim frekansı yine B3LYP / 6-31 G (d) kullanılarak hesaplanmış ve deneysel değerlerle karşılaştırılarak ölçekleme faktörleri belirlenmiştir. Genellikle B3LYP / 6-31G (d) düzeyindeki bir teori ile yapılan hesaplamada frekanslar deneysel değerlerden ortalama %5 daha büyük hesaplamaktadır. Parmak izi bölgesinde modelin verdiği

frekans değerlerinin deneysel değerlerden farkının RMS değeri $\approx 74 \text{ cm}^{-1}$, SQM uygulandıktan sonra ise $\approx 13 \text{ cm}^{-1}$ kadardır. Bunun temel nedeni ise ; anharmoniklik, modelin eksikliği, moleköl geometrisindeki hata miktarı gibi sıralanabilmektedir [32].

3.KULLANILAN TEORİK METOTLAR VE DENEYSEL TEKNİKLER

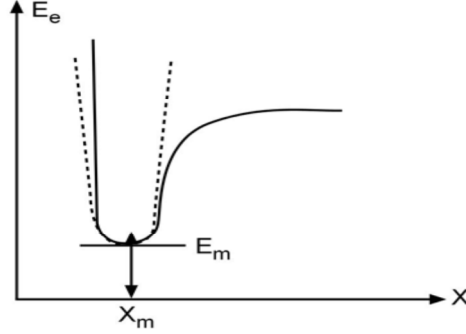
Bilgisayar Hesaplamalı Moleküler Spektroskopide teorik hesaplamalarda yaygın bir şekilde kuantum kimyasal kaynak kodlu Gaussian/09 paket programı yazılımı kullanılarak yapılmaktadır.. Bu program sayesinde bir molekülün; geometri, kuvvet alanları, infrared şiddetleri gibi birçok spektroskopik özelliği kuantum kimyasal olarak hesaplanabilmektedir. Gaussian/09 paket programı elektronik yapı metotlarından olan ab-initio metodunu kullandığı için deneysel verilere ihtiyaç duymaz. Bu nedenle bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopi metodunda deneysel veri olmaksızın yapılacak hesaplama için Gaussian/09 paket programına ihtiyaç duyulur.

Gaussian/09 paket programında yapılacak hesaplama öncesinde, bu programa yardımcı program görevini yapan Gauss view/5.0 paket programı kullanılmaktadır. Gauss view/5.0 programı bir molekülün 3 boyutlu tasarımını yaparak molekülün özelliklerinin görsel olarak tanımlanmasını sağlar. Bu değerler sayesinde Gaussian/09 paket programının giriş verileri elde edilir. Aynı zamanda Gauss view/5.0 programı, Gaussian/09 programı tarafından yapılan hesap çıktılarını görselleştirir.

Gaussian/09 ve Gaussview/5.0 programları gibi görev yapan birçok programdan biri de Spartan' 14 paket programıdır. Bu programda moleküllerin, moleküler mekanik ve kuantum kimyasal hesaplamaları kolay bir şekilde yapılabilmektedir. Bu program, hesaplamaların moleküle ait tüm kararlı noktalarını hesaplayarak bu kararlı konformasyonlar içinden en kararlısını seçerek izole moleküler yapıya ait kararlılıkları, spektroskopik özelliklerini ve spektrumlarını sunmaktadır.

Kararlı hal (denge durum) geometrisi geometrik optimizasyon yapılarak incelenir. Kullanılan yöntem gradyent optimizasyonu veya kuvvet metodu olarak bilinir. Bilgisayarlı hesaplama tekniğinde hesaplamalar moleküler sistem belirli bir geometride iken gerçekleştirilir. Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde kayda değer değişiklikler gösterir. Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucunda oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı potansiyel enerji yüzeyi olarak adlandırılır. Potansiyel enerji yüzeyi moleküler yapı ile sonuç enerjisi arasındaki ilişkidir.

Bir molekül için potansiyel enerji eğrileri veya yüzeyi bilinirse denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilir. İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 3.1.' de verilmiştir. Burada minimum enerjili nokta E_m ve X_m ile gösterilmektedir.



Şekil 3.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arasındaki mesafeye bağlılığı.

Gradyent vektörü

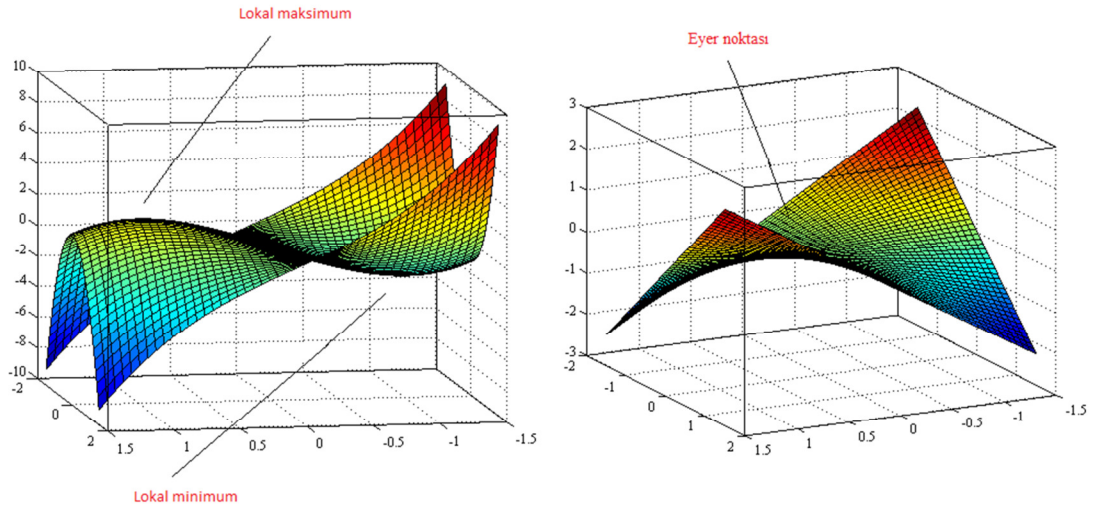
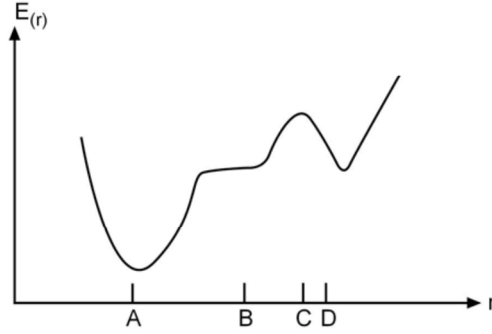
$$\langle g | \equiv g = \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right) \quad (3.1)$$

ile verilir. Burada; E = Enerji, x_1, x_2 = Konumu ifade etmektedir.

Moleküler geometri optimizasyonu bu konumlara karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak demektir. Bu da ilk aşamada yukarıda verilen gradyent vektörünü bulmak, daha sonrada bu vektörü sıfır vektör yapan noktaları bulmaya karşılık gelir.

$$\langle g | = (0, 0, \dots) \quad (3.2)$$

Gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili duruma karşılık gelir ve molekülün bu durumdaki geometrisine de denge durumu geometrisi adı verilir. Şekil 3.2'de görüldüğü gibi bir molekül için potansiyel enerji yüzeyinde birçok maksimum ve minimumlar görülür.



Şekil 3.2. Potansiyel enerji yüzeyindeki lokal minimum, maksimum ve eyer noktası

Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar sistemin dengede olduğu yerdir. Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı konformasyonlara veya yapısal izomerlere karşılık gelir. Sırtlardaki düşük nokta bir yönde yerel minimum, diğer yönden bir maksimumdur. Bu tür noktalara eyer noktaları denir. Bunlar iki denge yapısı arasındaki geçiş yapısına karşılık gelir.

Geometrik optimizasyonlar genellikle potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırır. Bunun neticesinde de moleküler sistemlerin denge yapılarını tahmin eder. Optimizasyon aynı zamanda da geçiş yapılarını araştırır.

Minimumlarda ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi yani gradyent sıfırdır. Kuvvet de gradyentin negatifidir; bu nedenle bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyent vektörü g' nin sıfır olduğu noktaya kararlı nokta adı verilir. Geometrik optimizasyonlar bu kararlı noktaları bulmayı hedefler.

Geometri optimizasyonu başlangıç geometrisindeki moleküler yapıdan başlayarak potansiyel enerji yüzeyini dolaşır. Bu noktada enerji ve gradyenti hesaplar ve hangi yöne doğru ne kadar gidileceğine karar verir. Gradyent eğimin dikliğini verdiği kadar yüzey boyunca mevcut noktadan enerjinin çok hızlı düştüğü noktayı da verir.

Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Optimizasyon algoritmalarının çoğu kuvvet sabitleri matrisini de hesaplar. Kuvvet sabitleri bu noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlayarak bir sonraki aşamanın belirlenmesinde ek bilgi verir. Optimizasyon yakınsadığında tamamlanmış olur.

Yani hesaplanan geometride g vektörü sıfır ve bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir bir değerde ise optimizasyon tamamlanmış olur [15,17].

Bu hesaplamalarda takip edilen yol işlem sırasına göre aşağıda verilmiştir.

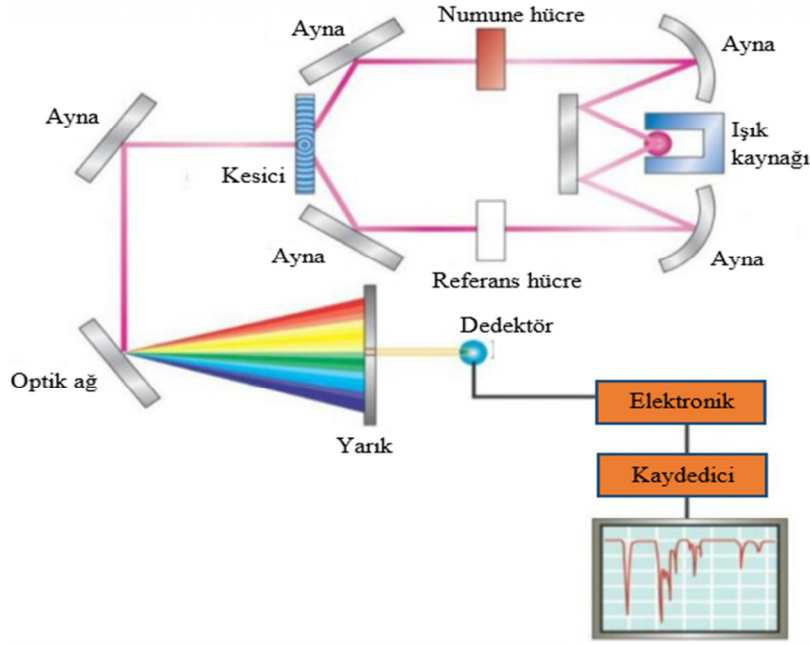
- * İncelenecek molekülün yaklaşık geometrisinin veri olarak girilmesi
- ** Geometrik optimizasyonun yapılması; Önce hesaplama metodu ve kullanılacak temel set seçilir. Geometrik optimizasyon, seçilen model çerçevesinde enerjinin birinci analitik türevinden hesaplanır. Enerjinin birinci analitik türevi gradyent vektörü g yi verir. g nin sıfır olması moleküler sistemin dengede olması demektir. Bu durumda molekülün taban durumunun yapısı bulunmuş olur.
- *** Molekülün titreşim frekansının hesaplanması; Geometri optimizasyonu ile elde edilen geometri veri olarak girilir ve hesaplama modeli seçilir. Seçilen modelde enerjinin ikinci analitik türevi hesaplanır. İkinci türev bize kuvvet sabitlerini verir. Kuvvet sabitlerinden titreşim frekansları harmonik yaklaşımda hesaplanır.
- **** Titreşim frekansları uygun ölçekleme faktörleri kullanılarak ölçeklenir [15].

3.1. DENEYDE KULLANILAN CİHAZLARIN ÇALIŞMA SİSTEMLERİ

3.1.1. Infrared Spektrometresi

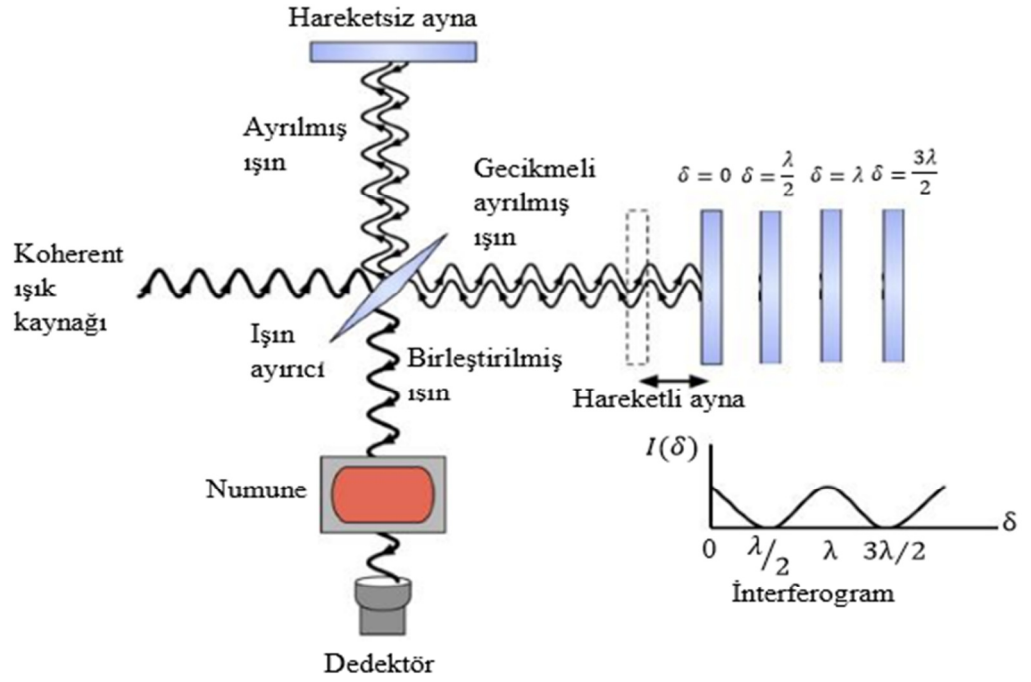
Infrared spektrometreleri; ışık kaynağı, monokromatör ve dedektörler olmak üzere üç temel kısımdan meydana gelmektedir. **Işık kaynağı** olarak infrared ışınları yayayan, elektrikle 1600-2000 Kelvine kadar ısınabilen ve ısıtıldıklarında siyah cisim ışınları yapan sert katı maddeler kullanılmaktadır. Bu ışık kaynaklarından en yaygın olarak kullanılan 2 mm çapında, 20 mm uzunluğunda, 1800 Kelvine kadar ısıtılabilen, zirkonyum, erbium gibi toprak metali oksitlerinin karışımından yapılmış olan Nernst Glover isimli çubuk ve 5 mm çapında, 50 mm uzunluğunda 1600 Kelvine kadar ısıtılabilen Globar isimli silisyum karbür çubuğudur. İnfrared spektrometresinde kullanılan bir başka ışık kaynağı olan nikel-krom alaşımından oluşan nikron telin yaydığı ışının şiddeti Globar ve Nern Glover kaynaklarına göre daha az olmasına rağmen uzun süre kullanılabilir oluşuyla diğerlerine oranla önemli bir üstünlüğe sahiptir. Bunların yanı sıra CO₂ lazerlerde infrared spektrometresinde ışık kaynağı olarak kullanılmaktadırlar. Monokromatörler, istenilen dalga boyunda ışık elde edebilmek için kullanılmaktadırlar ve tek dalga boylu ışık elde edilmesini sağlamaktadırlar. Optikağ (Grating) ya da prizmalar monokromatör olarak kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek dereceli ışın tonlarının ışık yoluna geçmesini önlemek ve istenilen dalga boyunda ışığın geçmesini sağlayabilmek için filtreler kullanılır. Dedektörler, sinyal tespiti ve infrared ışınlarının şiddetini ölçmek için kullanılmaktadırlar. Çoğunlukla ısı etkisine dayalı termal dedektörler ve yarı iletken kristallerden yapılan fotoiletken dedektörler kullanılmaktadır. Fotoiletken dedektörler, ışınla etkileştikleri zaman iletken hale gelir ve devrede elektrik akımının geçmesini sağlar. Isısal dedektörlere göre daha duyarlı ve daha hızlıdır. Isısal dedektörler ise infrared fotonlarının soğurulması sonucunda ısınan elektriksel direnç gibi bazı fiziksel özelliklerini değiştirebilen maddelerden yapılmaktadırlar. En çok kullanılan termal dedektörler; Termo çiftler, Bolometreler ve Golay hücreleridir.

Infrared spektrometresinin çalışma prensibi, kaynaktan çıkan ışınların, numunenin üzerinden geçmesiyle maddenin kimyasal yapısına bağlı olarak ışığın belirli dalga boylarını soğurması prensibi ile çalışmaktadırlar. Aynalar aracılığıyla kaynaktan çıkan beyaz ışık iki özdeş ışına ayrılarak ön yüzünde bir ayna bulunan ışın demeti yolu kesicisi ile modüle edilir ve kesicideki özel bir sistem ile bir defasında referans hücrelerinden diğer defasında numuneden geçerek giriş yarığına ulaşır. Bu ışın yarıktan geçerek çift kırınım ağı monokromatöre düşer ve kırınım prensibine göre dalga boylarına ayrılır. Çıkış yarığından ve filtreden geçen tek frekanslı ışın dedektöre gelir. Spektrometre cihazının numune ve referans ışınlarının şiddetleri eşitlendiği zaman dedektörde değişen bir sinyal oluşur. Yavaşlatıcı tarağı, meydana gelen bu sinyalin amplifikatör ile yükseltilmesinden sonra numune ve referans ışınların şiddetleri eşitleninceye kadar senkronize motoru denilen özel bir motoru hareket ettirir. Senkronize motoru monokromatörden çıkan tek frekanslı ışına göre spektrum yazıcısını döndüren ikinci bir motor ile uyumlu çalışmaktadır. Bu ikinci motor ile üzerinde spektrum kağıdı bulunan tambur döndürülerek kağıda yazan kalem tarakla beraber aşağıya iner ve numunenin spektrumunu çizer. Soğurma olmadığında ise tarak ve kalem aynı anda yukarıya çıkar. İnfrared spektrometresinin şematik gösterimi Şekil 3.3’ de verilmiştir.



Şekil 3.3. Infrared spektrometresinin şematik gösterimi

Infrared spektrometreleri kullandıkları analizöre göre ikiye ayrılmaktadır. Bunlar dispersif spektrometreleri ve fourier transform infrared (FT-IR) spektrometresidir. Fourier transform infrared spektrometrelerde monokromatör kullanılmaz. Spektroskopik yöntemlerde ışın şiddeti, frekansın ya da dalga boyunun bir fonksiyonu olarak alınırken FT-IR’da zamanın bir fonksiyonu olarak alınmaktadır. Bu spektrometreler IR ışınlarının tüm dalga boylarını eş zamanlı olarak toplayıp kaydeder. Zaman ölçeğinde elde edilen bu bilgiler interferogram ismini alır. FT-IR spektrometrelerinde Michelson interferometresi düzeneği kullanılır [50]. Bu düzeneğin şematik gösterimi Şekil 3.4’ te verilmiştir. Bu çalışmada FT-IR spektrometresi kullanılmıştır.



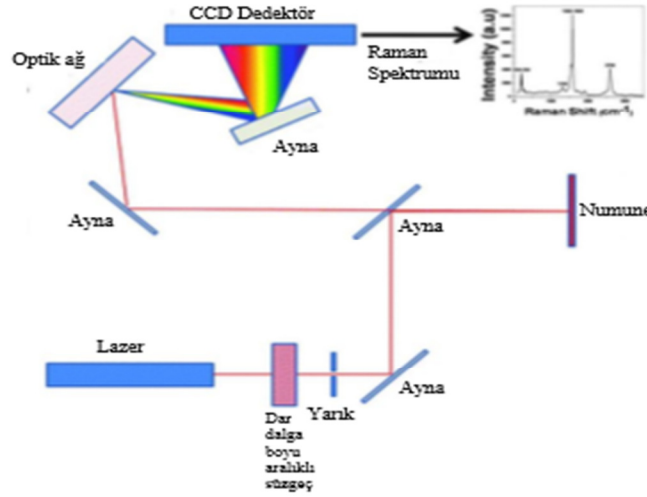
Şekil 3.4. Michelson interferometresi şematik gösterimi

3.1.2. Raman Spektrometresi

Raman spektroskopisi infrared spektroskopisini tamamlayıcı niteliktedir. İnfrared spektroskopisinde gözlenmeyen titreşimler raman spektroskopisinde gözlenmektedir. Optik olarak ölçüm kolaylığının olması, görünür, yakın IR ve UV ışınların kullanılabilir olması, sulu ortamlarda rahatlıkla çalışılabilir olması ve dipol moment değişimine gerek duyulmadan yani simetrik gerilmelerin raman aktif olması gibi IR spektrometreye göre bir takım avantajları bulunmaktadır [50].

Işık kaynağı, numune ve aydınlatma sistemi olmak üzere raman spektrometresi üç kısımdan oluşur. Işık kaynağı olarak lazer kullanılır. Işık kaynağının çok şiddetli olması gerektiği için düşük basınçlı ve yüksek akımla civa ark lambaları kullanılır. Civa ark lambası, numune üzerine düşen ışığın şiddetini daha da arttırmak için yay (helis) şeklinde yapılır. Bunun sonucunda numunenin emisyonu artırılmış olur. Cihazın fazla ısınmaması için lamba kısmı suyla soğutulur.

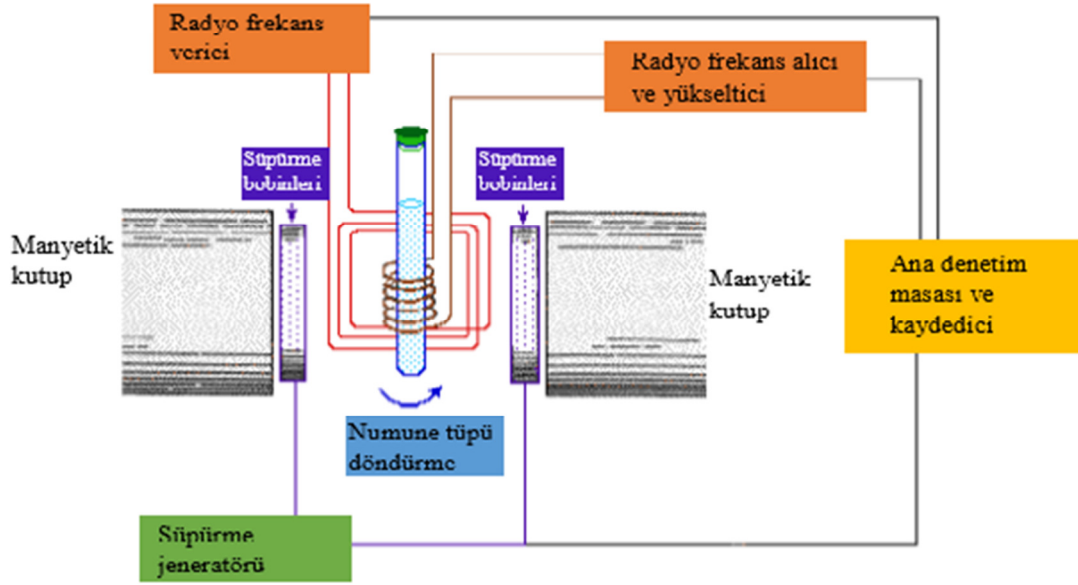
Daha uzun dalga boylu ışın kullanıldığından numunede ki moleküllerin parçalanmaması ve numunenin floresans ışığı yaymaması gibi avantajlarından dolayı son yıllarda civa ark lambasının yerine daha şiddetli ışın veren Helyum Neon lambası kullanılmaya başlanmıştır. Raman spektrometresinde dedektör olarak foto çoğaltıcı tüp ya da CCD (yük- eşleşmiş dedektör) kullanılmaktadır [50]. Şekil 3.4.' te raman spektrometresinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.5. Raman spektrometresi şematik gösterimi

3.1.3.NMR SPEKTROMETRESİ

NMR spektrometresinin inceleme alanı çekirdek spinleri sıfırdan farklı olan çekirdeklerdir [58]. Bir sistemin NMR spektrumu farklı sıcaklıklarda kaydedilmekte ve gözlenen değişimler analiz edilerek yorumlanmaktadır. NMR spektrometresi için 1 mm-30 cm arasındaki dalga boyuna sahip radyo dalgaları kullanılır. Organik moleküllerdeki belirli çekirdeklerin kuvvetli bir manyetik alanda, radyo dalgalarını absorblaması esasına dayanmaktadır. NMR spektroskopisinde radyo dalgaları, atom çekirdeği üzerinde etki etmektedir. NMR spektrometresi kutup uçları arasında yüksek derecede homojen alan içeren mıknatıs, radyo frekans vericisi, radyo frekans alıcısı ve kaydedici olmak üzere 4 ana kısımdan oluşmaktadır. Şekil 3.6.' da NMR spektrometresinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.6. NMR spektrometresi şematik gösterimi

Bir NMR deneyinde numune sabit ve homojen bir manyetik alan içerisinde konulmaktadır. Homojenliği daha da artırmak için numune döndürülmektedir. Bu manyetik alan içerisinde proton farklı enerji seviyelerine dağılmaktadır. Radyo frekans vericisi tarafından oluşturulan değişken alanın numune üzerine gönderilmesi sonucunda radyo frekans vericisinin meydana getirdiği değişken alanın frekansı rezonans koşulunu sağladığı için ışıma enerjisi protonlar tarafından absorblanır ve protonlar alt enerji seviyesinden üst enerji seviyesine çıkar. Bu soğurma sinyal olarak kaydedilir. Bu sinyallerin sayısı bizim kaç değişik çeşit proton olduğunu görmemizi sağlar. Sinyallerin pozisyonu, protonun ne miktarda perdelenmiş olduğunu yani kimyasal kaymaya uğradığını sinyallerin şiddeti ise o tip protonlardan kaç tane olduğunu belirlememize yardımcı olur.

4.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

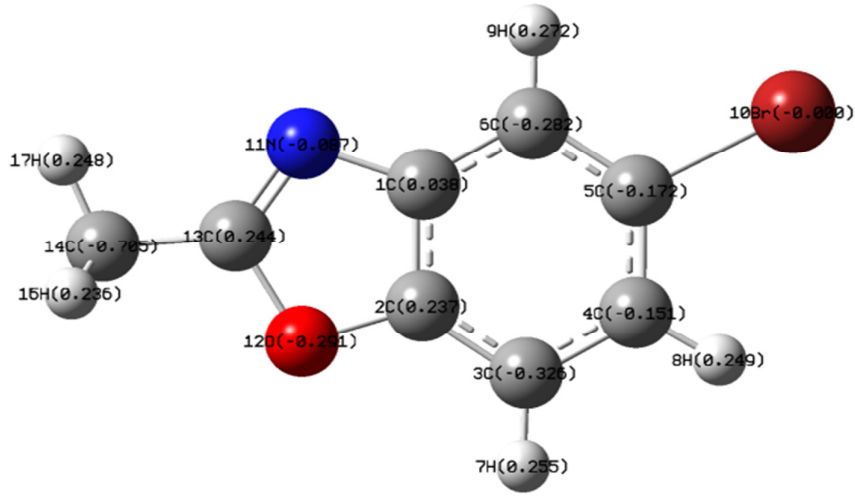
4.1. 5-BROMO-2-METİLBENZOKSAZOL VE 2,6-DİBROMONAFTALİN MOLEKÜLÜNÜN KONFORMASYON ANALİZİ

5-Bromo-2-metilbenzoksazol (5Br2MBO) molekülü tehlikeli bir molekül olup, deri tahrişine, ciddi derecede göz hasarına neden olur ve yutulması halinde zararlıdır [33].

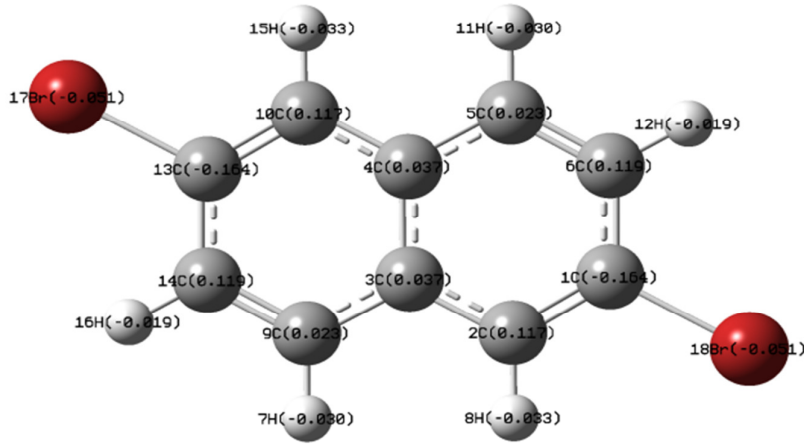
2,6-Dibromonaftalin (26diBrN) molekülü de tehlikeli bir moleküldür Deri tahrişine, ciddi derecede göz hasarına, solunum tahrişine neden olur ve uzun süreli etkilerle sudaki yaşam için zehirlidir [34]. Çalışmamızda kullandığımız bu moleküllerin bazı kimyasal özellikleri aşağıda verilmiştir. Ayrıca bu moleküllerin şekilleri de Şekil 4.1(a) ve Şekil.4.1(b) de görülmektedir.

Çizelge 4.1. 5-Bromo-2-metilbenzoksazol ve 2,6-Dibromonaftalin moleküllerinin özellikleri

Molekül	5-Bromo- 2-metilbenzoksazol	2,6-Dibromonaftalin
Ampirik formülü	C_8H_6BrNO	$C_{10}H_6Br_2$
Erime/donma noktası	61-65°C	158-163°C
Molekül ağırlığı	212,04 g/mol	285,96 g/mol
Fiziksel hali	Katı	Katı



Şekil 4.1(a). 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülü [33]



Şekil 4.1.(b). 2,6-Dibromonaftalin molekülü [34]

4.2. 5-Bromo-2-metilbensazol ve 2,6-Dibromonaftalin MOLEKÜLLERİNİN GEOMETRİK PARAMETRELERİ

5-Bromo-2-metilbenzoksazol ve 2,6-dibromonaftalin molekülünün geometrik yapı parametreleri moleküllerin en kararlı yapısı dikkate alınarak bağ uzunluk, bağ açıları ve açı bükülmeleri teorik olarak hesaplandı.

Bu hesaplamalarda 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülünde B3LYP/ SDD, LanL2DZ, 6311++G(d,p), 2,6-dibromonaftalin molekülünde ise B3LYP/cc-pVDZ, cc-pVTZ, 6-31G(d,p), 6311G(d,p) baz setlerinin teorik değerleri Çizelge.4.2 ve Çizelge 4.3. de sunulmuştur.

2,6-dibromonaftalin molekülünde C₁-C₂ (C₁₀-C₁₃) atomları arasındaki bağ uzunluğu B3LYP/ cc-pVDZ 1,377 Å⁰, cc-pVTZ 1,368 Å⁰, 6-31G(d,p) 1,377 Å⁰, 6-311G(d,p) 1,371Å⁰ olarak hesaplanmıştır. Bu uzunluk 5-bromo-2-metilbenzoksazol molekülünde C₅-C₆ atomlarına karşılık gelir ve hesaplanan değerler B3LYP/SDD 1,403Å⁰, LanL2DZ 1,403Å⁰, 6-311 G++(d,p) 1,390 Å⁰ 'dur. Aynı şekilde 2,6-dibromonaftalin molekülünde C₁-C₆ (C₁₃-C₁₄) atomları arasındaki bağ uzunluğu 5-bromo-2-metilbenzoksazol molekülünde C₄-C₅ atomlarına karşılıktır. Bu uzunluklar sırasıyla; B3LYP/ cc-pVDZ 1,418 Å⁰, cc-pVTZ 1,410 Å⁰, 6-31G(d,p) 1,415 Å⁰, 6-311G(d,p) 1,1413 Å⁰, B3LYP/ SDD 1,415 Å⁰, LanL2DZ 1,415 Å⁰, 6-311 G++(d,p) 1,403 Å⁰ hesaplanmıştır. Tüm baz setlerinde yapılan teorik hesaplamaların yaklaşık aynı değeri aldıkları görülmüştür.

Ayrıca bu moleküllerde benzer olan C-H bağları da mevcuttur ve 2,6-dibromonaftalin molekülünde C₆-H₁₂ (C₁₄-H₁₆) atomları arasındaki bağ uzunluğu B3LYP/ cc-pVDZ 1,090 Å⁰, cc-pVTZ 1,080 Å⁰, 6-31G(d,p) 1,084 Å⁰, 6-311G (d,p) 1,082 Å⁰ iken, 5-bromo-2-metilbenzoksazol molekülünde C₄-H₈ atomlarına denk gelir ve hesaplanan değerler B3LYP/ SDD 1,085 Å⁰, LanL2DZ 1,085Å⁰, 6-311 G++(d,p) 1,082 Å⁰ 'dur. Benzer şekilde 2,6-dibromonaftalin molekülünde C₁₀-H₁₅ (C₂-H₈) atomları arasındaki bağ uzunluğu B3LYP/ cc-pVDZ 1,091 Å⁰, cc-pVTZ 1,081 Å⁰, 6-31G(d,p) 1,085 Å⁰, 6-311G(d,p) 1,083 Å⁰ iken, 5-bromo-2-metilbenzoksazol molekülünde bu bağ uzunlukları C₃-H₇ ve C₆-H₉ atomlarına karşılık gelir ve hesaplanan değerler C₃-H₇ için B3LYP/ SDD 1,084 Å⁰, LanL2DZ 1,084Å⁰, 6-311 G++(d,p) 1,082 Å⁰, C₆-H₉ için de B3LYP/ SDD 1,084 Å⁰, LanL2DZ 1,084Å⁰,

6-311 G++(d,p) 1,081 Å⁰dur. Çalışma verileri tutarlı sonuçlar olup tüm baz setleri birbirleri ile uyum içindedir.

Çalışmamızdaki iki molekül karşılaştırıldığında, ortak noktalarının Br atomuna sahip olmaları sonucuna varılır. Bu bağlamda, C-Br atomları arasındaki uzunluklar hesaplandığında 2,6-dibromanaftalin molekülünde C₁-Br₁₈ (C₁₃-Br₁₇) atomları arasındaki bağ uzunluğu B3LYP/ cc-pVDZ 1,916 Å⁰, cc-pVTZ 1,911 Å⁰, 6-31G(d,p) 1,911 Å⁰, 6-311G(d,p) 1,917 Å⁰ bulunmuştur. 5-bromo-2-metilbenzoksazol molekülündeki C₅-Br₁₀ bağ uzunluğu için hesaplanan değerler ise B3LYP/ SDD 1,965 Å⁰, LanL2DZ 1,970Å⁰, 6-311 G++(d,p) 1,921 Å⁰şeklindedir. Teorik hesaplamalar kendi içinde tutarlılık göstermektedir.

5-bromo-2-metilbenzoksazol molekülünde SDD baz setindeki hesaplamalar sonucunda C-C bağları yaklaşık 1,4 Å⁰ değerinde iken, C-Br bağı 1,9646 Å⁰ değerindedir. 2,6-dibromanaftalin molekülünde ise cc-pVDZ baz setindeki hesaplamalar sonucunda C-C bağları yaklaşık 1,4 Å⁰ değerinde iken, C-Br bağı 1,9156 Å⁰ değerindedir. Bunun sebebi C –Br bağı arasındaki elektron yoğunluğunun fazlalığı olduğu düşünülmektedir.

Ayrıca Br atomunun diğer atomlara göre ağır olması sebebiyle rölativite enerjisinin (durgun kütle enerjisi) büyük olması diğer bir sebep olarak gösterilebilir.

Yine 5-bromo-2-metilbenzoksazol molekülünde pozitif elektrostatik potansiyel Br atomu üzerinde lokalize olduğu için ve bu potansiyel protonun itilmesine karşılık geldiğinden bu bağ diğer bağlardan daha uzundur.

2,6-dibromanaftalin ve 5-bromo-2-metilbenzoksazol molekülleri arasında karşılaştırma yapabileceğimiz diğer bir nokta da komşu C atomları arasındaki açılardır.

2,6-dibromanaftalin (26diBrN) molekülünde C₂-C₁-C₆ (C₁₄-C₁₃-C₁₀) atomları arasındaki açı değerleri B3LYP/ cc-pVDZ 121,557⁰,cc-pVTZ 121,587⁰, 6-311G(d,p) 121,665⁰ iken, 5-bromo-2-metilbenzoksazol molekülünde C₆-C₅-C₄atomlarına karşılık gelen açılar için hesaplanan değerler B3LYP/ SDD 123,125⁰, LanL2DZ 122,574⁰,

6-311 G++(d,p) 122,940⁰ ‘dur. Benzer şekilde 2,6-dibromanaftalin molekülünde C₁-C₂-C₃ (C₁₃-C₁₀-C₄) atomları arasındaki bağ uzunluğu B3LYP/ cc-pVDZ 119,802⁰, cc-pVTZ 119,826⁰, 6-31G(d,p) 119,791⁰, 6-311G(d,p) 119,751⁰ iken, 5-bromo-2-metilbenzoksazol molekülünde C₅-C₆-C₁ atomlarına denk gelir ve hesaplanan değerler B3LYP/ SDD 116,279⁰, LanL2DZ 116,360⁰, 6-311 G++(d,p) 116,372⁰ ‘dur. Bağ uzunluk ve bağ açısı değerleri iki molekül için bakıldığında, çok yakın oldukları görülmüştür.

Çizelge 4. 2. 5-Bromo-2-metilbenzoksazolmolekülünün bağ uzunluk ve bağ açıları

Parametre	Teorik (B3LYP)			Parametre	Teorik (B3LYP)		
	SDD	LANL2DZ	6-311++G(d,p)		SDD	LANL2DZ	6-311++G(d,p)
Açı uzunluğu A°				Dihedral Angles (°)			
C ₁ -C ₂	1,4144	1,4141	1,3974	C ₆ -C ₁ -C ₂ -C ₃	0,0	0,0	0,0
C ₁ -C ₆	1,4038	1,4036	1,3947	C ₆ -C ₁ -C ₂ -O ₁₂	180,0	180,0	180,0
C ₁ -N ₁₁	1,4208	1,4209	1,3961	N ₁₁ -C ₁ -C ₂ -C ₃	180,0	180,0	180,0
C ₂ -C ₃	1,3934	1,3934	1,383	N ₁₁ -C ₁ -C ₂ -O ₁₂	0,0	0,0	0,0
C ₂ -O ₁₂	1,4051	1,4055	1,372	C ₂ -C ₁ -C ₆ -C ₅	0,0	0,0	0,0
C ₃ -C ₄	1,41	1,4096	1,3954	C ₂ -C ₁ -C ₆ -H ₉	180,0	180,0	180,0
C ₃ -H ₇	1,0843	1,0844	1,0824	N ₁₁ -C ₁ -C ₆ -C ₅	180,0	180,0	180,0
C ₄ -C ₅	1,415	1,4152	1,4025	N ₁₁ -C ₁ -C ₆ -H ₉	0,0	0,0	0,0
C ₄ -H ₈	1,0847	1,085	1,0817	C ₁ -C ₂ -N ₁₁ -C ₃	0,0	0,0	0,0
C ₅ -C ₆	1,403	1,4033	1,3903	C ₆ -C ₁ -N ₁₁ -C ₁₃	180,0	180,0	180,0
C ₅ -Br ₁₀	1,9646	1,9708	1,921	C ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄	0,0	0,0	0,0
C ₆ -H ₉	1,0835	1,0838	1,0813	C ₁ -C ₂ -C ₃ -H ₇	180,0	180,0	180,0
N ₁₁ -C ₁₃	1,312	1,3117	1,2914	O ₁₂ -C ₂ -C ₃ -C ₄	180,0	180,0	180,0
O ₁₂ -C ₁₃	1,4275	1,4275	1,3789	O ₁₂ -C ₂ -C ₃ -H ₇	0,0	0,0	0,0
C ₁₃ -C ₁₄	1,4874	1,4874	1,4835	C ₁ -C ₂ -O ₁₂ -C ₁₃	0,0	0,0	0,0
C ₁₄ -H ₁₅	1,0967	1,0967	1,0934	C ₃ -C ₂ -O ₁₂ -C ₁₃	180,0	180,0	180,0
C ₁₄ -H ₁₆	1,0967	1,0967	1,0934	C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₅	0,0	0,0	0,0
C ₁₄ -H ₁₇	1,0967	1,0922	1,0884	C ₂ -C ₃ -C ₄ -H ₈	180,0	180,0	180,0
	Bond Angles (°)			H ₇ -C ₃ -C ₄ -C ₅	180,0	180,0	180,0
C ₂ -C ₁ -C ₆	120,444	120,4399	120,3473	H ₇ -C ₃ -C ₄ -H ₈	0,0	0,0	0,0
C ₂ -C ₁ -N ₁₁	108,8791	108,8856	108,6049	C ₃ -C ₄ -C ₅ -C ₆	0,0	0,0	0,0
C ₆ -C ₁ -N ₁₁	130,6769	130,6745	131,0478	C ₃ -C ₄ -C ₅ -Br ₁₀	180,0	180,0	180,0
C ₁ -C ₂ -C ₃	123,528	123,5166	123,6145	H ₈ -C ₄ -C ₅ -C ₆	180,0	180,0	180,0
C ₁ -C ₂ -O ₁₂	107,4152	107,4137	107,3853	H ₈ -C ₄ -C ₅ -Br ₁₀	0,0	0,0	0,0
C ₃ -C ₂ -O ₁₂	129,0568	129,0697	129,0002	C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₁	0,0	0,0	0,0
C ₂ -C ₃ -C ₄	116,2143	116,1884	116,1672	C ₄ -C ₅ -C ₆ -H ₉	180,0	180,0	180,0
C ₂ -C ₃ -H ₇	122,4226	122,4533	122,346	Br ₁₀ -C ₅ -C ₆ -C ₁	180,0	180,0	180,0
C ₄ -C ₃ -H ₇	121,3631	121,3583	121,4868	Br ₁₀ -C ₅ -C ₆ -H ₉	0,0	0,0	0,0
C ₃ -C ₄ -C ₅	120,4097	120,5208	120,5582	C ₁ -N ₁₁ -C ₁₃ -O ₁₂	0,0	0,0	0,0
C ₃ -C ₄ -H ₈	119,7568	119,6648	119,8505	C ₁ -N ₁₁ -C ₁₃ -C ₁₄	180,0	180,0	180,0
C ₅ -C ₄ -H ₈	119,8335	119,8144	119,5913	C ₂ -O ₁₂ -C ₁₃ -N ₁₁	0,0	0,0	0,0
C ₄ -C ₅ -C ₆	123,125	122,9738	122,9404	C ₂ -O ₁₂ -C ₁₃ -C ₁₄	180,0	180,0	180,0
C ₄ -C ₅ -Br ₁₀	118,2465	118,2927	118,2929	N ₁₁ -C ₁₃ -C ₁₄ -H ₁₅	-120,3521	-120,3543	-120,3964
C ₆ -C ₅ -Br ₁₀	118,6285	118,7335	118,7667	N ₁₁ -C ₁₃ -C ₁₄ -H ₁₆	120,3521	120,3543	120,3964
C ₁ -C ₆ -C ₅	116,279	116,3604	116,3724	N ₁₁ -C ₁₃ -C ₁₄ -H ₁₇	0,0	0,0	0,0
C ₁ -C ₆ -H ₉	121,3134	121,2189	121,4634	O ₁₂ -C ₁₃ -C ₁₄ -H ₁₅	59,6479	59,6457	59,6036
C ₅ -C ₆ -H ₉	122,4076	122,4207	122,1642	O ₁₂ -C ₁₃ -C ₁₄ -H ₁₆	-59,6479	-59,6457	-59,6036
C ₁ -N ₁₁ -C ₁₃	105,7511	105,7483	104,7281	O ₁₂ -C ₁₃ -C ₁₄ -H ₁₇	180,0	180,0	180,0
C ₂ -O ₁₂ -C ₁₃	104,2425	104,2215	104,2598				
N ₁₁ -C ₁₃ -O ₁₂	113,7122	113,7309	115,0219				
N ₁₁ -C ₁₃ -C ₁₄	129,5798	129,5755	128,4175				
O ₁₂ -C ₁₃ -C ₁₄	116,708	116,6936	116,5606				
C ₁₃ -C ₁₄ -H ₁₅	110,7928	110,7876	110,5985				
C ₁₃ -C ₁₄ -H ₁₆	110,7928	110,7876	110,5985				
C ₁₃ -C ₁₄ -H ₁₇	109,1663	109,1666	109,136				
H ₁₅ -C ₁₄ -H ₁₆	107,5561	107,5578	107,6857				
H ₁₅ -C ₁₄ -H ₁₇	109,2487	109,253	109,3981				
H ₁₆ -C ₁₄ -H ₁₇	109,2487	109,253	109,3981				

Çizelge 4.3. 2,6-dibromonaftalinmolekülünün bağ uzunluk ve bağ açıları

Parametre	Teorik (B3LYP)				Parametre	Teorik (B3LYP)			
	cc-pVDZ	cc-pVDZ	6-31G(d,p)	6-311G(d,p)		cc-pVDZ	cc-pVDZ	6-31G(d,p)	6-311G(d,p)
Bağ uzunluğu Å⁰					Dihedral Angles (°)				
C ₁ -C ₂	1.3769	1.3678	1.3736	1.3709	C ₆ -C ₁ -C ₂ -C ₃	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₁ -C ₆	1.4176	1.4096	1.4144	1.4129	C ₆ -C ₁ -C ₂ -H ₈	180,0	180,0	180,0	180,0
C ₁ -Br ₁₈	1.9156	1.9114	1.9111	1.9172	Br ₁₈ -C ₁ -C ₂ -C ₃	180,0	180,0	180,0	180,0
C ₂ -C ₃	1.4225	1.4154	1.4199	1.4188	Br ₁₈ -C ₁ -C ₂ -H ₈	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₂ -H ₈	1.0907	1.0806	1.0845	1.0828	C ₂ -C ₁ -C ₆ -C ₅	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₃ -C ₄	1.4329	1.4259	1.4317	1.4288	C ₂ -C ₁ -C ₆ -H ₁₂	180,0	180,0	180,0	180,0
C ₃ -C ₉	1.4231	1.4158	1.4209	1.4191	Br ₁₈ -C ₁ -C ₆ -C ₅	180,0	180,0	180,0	180,0
C ₄ -C ₅	1.4231	1.4158	1.4209	1.4191	Br ₁₈ -C ₁ -C ₆ -H ₁₂	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₄ -C ₁₀	1.4225	1.4154	1.4199	1.4188	C ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₅ -C ₆	1.3779	1.3696	1.3751	1.3726	C ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₉	180,0	180,0	180,0	180,0
C ₅ -H ₁₁	1.0926	1.0822	1.0863	1.0846	H ₈ -C ₂ -C ₃ -C ₄	180,0	180,0	180,0	180,0
C ₆ -H ₁₂	1.0901	1.0798	1.0837	1.082	H ₈ -C ₂ -C ₃ -C ₉	0,0	0,0	0,0	0,0
H ₇ -C ₉	1.0926	1.0822	1.0863	1.0846	C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₅	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₉ -C ₁₄	1.3779	1.3696	1.3751	1.3726	C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₁₀	180,0	180,0	180,0	180,0
C ₁₀ -C ₁₃	1.3769	1.3678	1.3736	1.3709	C ₉ -C ₃ -C ₄ -C ₅	180,0	180,0	180,0	180,0
C ₁₀ -H ₁₅	1.0907	1.0806	1.0845	1.0828	C ₉ -C ₃ -C ₄ -C ₁₀	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₁₃ -C ₁₄	1.4176	1.4096	1.4144	1.4129	C ₂ -C ₃ -C ₉ -H ₇	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₁₃ -Br ₁₇	1.9156	1.9114	1.9111	1.9172	C ₂ -C ₃ -C ₉ -C ₁₄	180,0	180,0	180,0	180,0
C ₁₄ -H ₁₆	1.0901	1.0798	1.0837	1.082	C ₄ -C ₃ -C ₉ -H ₇	180,0	180,0	180,0	180,0
Bond Angles (°)					C ₄ -C ₃ -C ₉ -C ₁₄	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₂ -C ₁ -C ₆	121,5572	121,587	212,6448	121,6647	C ₃ -C ₄ -C ₅ -C ₆	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₂ -C ₁ -Br ₁₈	119,8498	119,8631	119,8467	119,8247	C ₃ -C ₄ -C ₅ -H ₁₁	180,0	180,0	180,0	180,0
C ₆ -C ₁ -Br ₁₈	118,593	118,5499	118,5085	118,5105	C ₁₀ -C ₄ -C ₅ -C ₆	180,0	180,0	180,0	180,0
C ₁ -C ₂ -C ₃	119,8018	119,8262	119,7909	119,751	C ₁₀ -C ₄ -C ₅ -H ₁₁	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₁ -C ₂ -H ₈	120,6895	120,703	120,564	120,7682	C ₃ -C ₄ -C ₁₀ -C ₁₃	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₃ -C ₂ -H ₈	119,5087	119,4708	119,6452	119,4808	C ₃ -C ₄ -C ₁₀ -H ₁₅	180,0	180,0	180,0	180,0
C ₂ -C ₃ -C ₄	119,3601	119,3044	119,2892	119,3335	C ₅ -C ₄ -C ₁₀ -O ₁₃	180,0	180,0	180,0	180,0
C ₂ -C ₃ -C ₉	121,9081	121,9758	121,9306	121,9321	C ₅ -C ₄ -C ₁₀ -H ₁₅	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₄ -C ₃ -C ₉	118,7318	118,7198	118,7802	118,7344	C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₁	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₃ -C ₄ -C ₅	118,7318	118,7198	118,7802	118,7344	C ₄ -C ₅ -C ₆ -H ₁₂	180,0	180,0	180,0	180,0
C ₃ -C ₄ -C ₁₀	119,3601	119,3044	119,2892	119,3335	H ₁₁ -C ₅ -C ₆ -C ₁	180,0	180,0	180,0	180,0
C ₅ -C ₄ -C ₁₀	121,9081	121,9758	121,9306	121,9321	H ₁₁ -C ₅ -C ₆ -H ₁₂	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₄ -C ₅ -C ₆	121,1613	121,1357	121,0882	121,1341	C ₃ -C ₉ -C ₁₄ -C ₁₃	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₄ -C ₅ -H ₁₁	119,0461	119,0753	119,0114	119,0747	C ₃ -C ₉ -C ₁₄ -H ₁₆	180,0	180,0	180,0	180,0
C ₆ -C ₅ -H ₁₁	119,7927	119,789	119,9004	119,7912	H ₇ -C ₉ -C ₁₄ -C ₁₃	180,0	180,0	180,0	180,0
C ₁ -C ₆ -C ₅	119,3878	119,4269	119,4068	119,3823	H ₇ -C ₉ -C ₁₄ -H ₁₆	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₁ -C ₆ -H ₁₂	119,758	119,7807	119,6215	119,7932	C ₄ -C ₁₀ -C ₁₃ -C ₁₄	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₅ -C ₆ -H ₁₂	120,8541	120,7924	120,9717	120,8245	C ₄ -C ₁₀ -C ₁₃ -Br ₁₇	180,0	180,0	180,0	180,0
C ₃ -C ₉ -H ₇	119,0461	119,0753	119,0114	119,0747	H ₁₅ -C ₁₀ -C ₁₃ -C ₁₄	180,0	180,0	180,0	180,0
C ₃ -C ₉ -C ₁₄	121,1613	119,1357	121,0882	121,1334	H ₁₅ -C ₁₀ -C ₁₃ -Br ₁₇	0,0	0,0	0,0	0,0
H ₇ -C ₉ -C ₁₄	119,7927	119,789	119,9004	119,7912	C ₁₀ -C ₁₃ -C ₁₄ -C ₉	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₄ -C ₁₀ -C ₁₃	119,8018	119,8262	119,7909	119,751	C ₁₀ -C ₁₃ -C ₁₄ -H ₁₆	180,0	180,0	180,0	180,0
C ₄ -C ₁₀ -H ₁₅	119,5087	119,4708	119,6452	119,4808	Br ₁₇ -C ₁₃ -C ₁₄ -C ₉	180,0	180,0	180,0	180,0
C ₁₃ -C ₁₀ -C ₁₅	120,6895	120,703	120,564	120,7682	Br ₁₇ -C ₁₃ -C ₁₄ -H ₁₆	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₁₀ -C ₁₃ -C ₁₄	121,5572	121,587	121,6448	121,6647					
C ₁₀ -C ₁₃ -Br ₁₇	119,8498	119,8631	119,8467	119,8247					
C ₁₄ -C ₁₃ -Br ₁₇	118,593	118,5499	118,5085	118,5105					
C ₉ -C ₁₄ -C ₁₃	119,3878	119,4269	119,4068	119,3823					
C ₉ -C ₁₄ -H ₁₆	120,8541	120,7924	120,9717	120,8245					
C ₁₃ -C ₁₄ -H ₁₆	119,758	119,7807	119,6215	119,7932					

4.3. 5-BROMO-2-METİLBENSAKZOL VE 2,6-DİBROMONAFTALİN MOLEKÜLLERİNİN FREKANSLARININ İŞARETLENMESİ

5Br2MBO molekülü 17 atomlu lineer olmayan bir yapıya sahip olduğundan $N=17$ olmak üzere $3N-6 = 3.(17)-6 = 45$ titreşim kipi bulunmaktadır. Molekül şekli ve simetri elemanları dikkate alındığında C_s nokta grubuna sahiptir. Bu nokta grubunun karakter tablosu Çizelge 4.4'te verilmiştir. İndirgenebilir temsillerin oluşturulmasından sonra Eş.4.1 yardımıyla indirgenemez gösterimleri elde edilir.

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

Burada ; n_i : İndirgenebilir temsilde i. indirgenemez temsilin sayısı h: grubun derecesi (simetri eleman sayısı), n_R : R sınıftaki işlem sayısı, $\chi_i(R)$: i. simetri türündeki R simetri elemanına ait indirgenemez temsilin karakteri, $\chi(R)$: R simetri elemanına ait indirgenebilen temsilin karakteri ve Γ molekülün indirgenebilen gösterim sayısıdır.

Çizelge 4.4. C_s nokta grubunun karakter çizelgesi

C_s	E	σ_h		
A'	1	1	T_x, T_y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	-1	T_z, R_x, R_y	yz, zx
H.E.A.S.	17	15		
Γ_{3N}	51	15		

H.E.A.S : Hareket etmeyen atom sayısı

$$\Gamma_{tit} = \Gamma_{3N} - (\Gamma_{öteleme} + \Gamma_{dönü})$$

$$\Gamma_{3N} = n_A A + n_B B$$

Eşitliklerini kullanarak Γ_{tit} 'i bulalım.

$$n_{A'} = \frac{1}{2} (51.1.1 + 15.1.1) = 33$$

$$n_{A''} = \frac{1}{2} (51.1.1 - 15.1.1) = 18$$

$$\Gamma_{3N} = 33A' + 18A''$$

$$\Gamma_{\text{öteleme}} = 2A' + A''$$

$$\Gamma_{\text{dönü}} = A' + 2A''$$

$$\Gamma_{\text{tit}} = \Gamma_{3N} - (\Gamma_{\text{öteleme}} + \Gamma_{\text{dönü}})$$

$$\Gamma_{\text{tit}} = 30A' + 15A''$$

Molekül 45 adet titreşim kipine sahip ve molekülün tüm titreşimleri IR ve Raman aktiftir.

Deneysel FT-IR ve FT-Raman spektrumları Şekil 4.2.ve Şekil 4.4.de gösterilmiştir. Çizelge 4.6'de IR ve Raman şiddetleri, ölçeklenmiş dalga sayıları ve TED sonuçları ile birlikte verilmiştir.

26diBrN molekülü 18 atomlu lineer olmayan bir yapıya sahip olduğundan $N=17$ olmak üzere $3N-6 = 3.(18)-6 = 48$ titreşim kipi bulunmaktadır. Molekül şekli ve simetri elemanları dikkate alındığında C_{2h} nokta grubuna sahiptir. Bu nokta grubunun karakter tablosu Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. C_{2h} nokta grubunun karakter çizelgesi

C_{2h}	E	C_2	\hat{i}	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x	yz, zx
A_u	1	1	-1	-1	T_z	
B_u	1	-1	-1	1	T_x, T_y	
H.E.A.S.	18	0	0	18		
Γ_{3N}	54	0	0	18		

$$\Gamma_{tit} = \Gamma_{3N} - (\Gamma_{öteleme} + \Gamma_{dönü})$$

$$\Gamma_{3N} = n_A A + n_B B$$

$$n_{Ag} = \frac{1}{4} (54.1.1 + 18.1.1) = 18$$

$$n_{Bg} = \frac{1}{4} (54.1.1 - 18.1.1) = 9$$

$$n_{Au} = \frac{1}{4} (54.1.1 - 18.1.1) = 9$$

$$n_{Bu} = \frac{1}{4} (54.1.1 + 18.1.1) = 18$$

$$\Gamma_{3N} = 18Ag + 9Bg + 9Au + 18Bu$$

$$\Gamma_{dönü} = Ag + 2Bg$$

$$\Gamma_{öteleme} = Au + 2Bu$$

$$\Gamma_{tit} = \Gamma_{3N} - (\Gamma_{öteleme} + \Gamma_{dönü})$$

$$\Gamma_{tit} = 17Ag + 7Bg + 8Au + 16Bu$$

Deneysel FT-IR ve FT-Raman spektrumları Şekil 4.3. ve Şekil 4.5.'de gösterilmiştir. Çizelge 4.7'da IR ve Raman şiddetleri, ölçeklenmiş dalga sayıları ve TED sonuçları ile birlikte verilmiştir.

4.3.1. Halka Titreşimler

Benzen halkalarında altı eşit C-C bağı vardır ve bu yüzden altı tane C-C gerilme titreşimi olacaktır. Ayrıca benzen halkalarında hem düzlem içi hem de düzlem dışı C-C-C bağı titreşimleri de mevcuttur. Ne var ki benzendeki simetriden dolayı titreşimlerin birçoğu IR de inaktiftir [35]. Genelde aromatik bileşiklerde C-C gerilme titreşimleri 1430-1650 cm⁻¹ bölgesinde gözlenir. 2-metoksi 4 nitroanilin FT-IR de C-C gerilme titreşimleri 1600, 1554 ve 1500 cm⁻¹ de, B3PW91/6-311G(d,p) metoduyla yapılan teorik hesaplamada ise bu titreşimler 1604, 1558 ve 1500 cm⁻¹ de iyi bir şekilde gözlenmiştir (mod: 45, 43, 42) [35].

1,4-dibromonaftalin molekülünde C-C gerilme titreşimi 1616-1244 cm^{-1} bölgesinde gözlenmiştir [36].

Bizim çalışmamız olan 2,6-dibromonaftalin (26diBrN) molekülünde C-C gerilme titreşimleri baz setlerine göre şu şekilde hesaplanmıştır; B3LYP/ cc-pVDZ baz setinde 1385-1641 cm^{-1} aralığında, cc-pVTZ baz setinde 1375-1594 cm^{-1} aralığında, 6-31G(d,p) baz setinde 1380-1605 cm^{-1} aralığında, 6-311G(d,p) baz setinde 1365-1587 cm^{-1} aralığında. Deneysel olarak ise bu titreşimler FT-IR de 1483-1568 cm^{-1} ve FT-Raman da 1384-1613 cm^{-1} bölgesinde gözlenmiştir (mod: 37, 38, 39, 40, 41, 42).

5-bromo-2-benzoksazol (5Br2MBO) molekülünde ise C-C gerilme titreşimleri; B3LYP/ SDD 1414-1592 cm^{-1} , LanL2DZ 1415-1592 cm^{-1} , 6-311++G(d,p) 1426-1601 cm^{-1} aralığında hesaplandı. Deneysel olarak bu titreşimler FT-IR de 1433-1604 cm^{-1} ve FT-Raman da 1425-1608 cm^{-1} bölgesinde gözlenmiştir. Bu değerler birbirine oldukça yakındır (mod:34,35,36,37,38,39).

4.3.2. C-Br Gerilme Titreşimleri

Ağır kütleli brom atomunun C-Br gerilme modu Varsanyi tarafından uzun dalga boyu bölgesinde (200-480 cm^{-1}) olduğu bildirilmiştir [37]. Fakat aslında teorik olarak hesaplanan değer 250 cm^{-1} dir ve Kurt tarafından bu değer 200-400 cm^{-1} bölgesine düştüğünü bildirilmiştir. Bromobenzen molekülünde C-Br gerilmesi 377-243 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. 1,4-dibromonaftalin molekülünde ise bu değer 383 cm^{-1} ve 214 cm^{-1} ve SERS de 381 ve 237 cm^{-1} değerlerinde gözlenmiştir [37].

Bizim çalışmamız olan 2,6-dibromonaftalin ve 5-bromo-2-benzoksazol moleküllerinde C-Br gerilme titreşimleri; 2,6-dibromonaftalin molekülünde (mod:5,6,8) 182 cm^{-1} , 259 cm^{-1} (257 cm^{-1} -FT-Ra), 343 cm^{-1} değerleri gözlenirken, 5-bromo-2-benzoksazol molekülünde (mod:5) 254 cm^{-1} (258 cm^{-1} - FT-Ra) değeri gözlenmiştir.

4.3.3. C-H Gerilme Titreşimleri

Genelde aromatik bileşiklerde C-H gerilme titreşimi 3000-3100 cm^{-1} bölgesinde gözlenir. Bu bölgede kuvvetli soğurma piklerinin görülmesi, çoğunlukla hidrojen ve diğer bir atom arasındaki gerilme titreşimlerinden kaynaklanır. Hidrojen atomu bağlı bulunduğu diğer atoma göre çok hafif olduğundan hareket büyükçedir. Bunun sonucu olarak da soğurma molekülün hareketsizliğinden etkilenmez.

Ayrıca C-H gerilme frekansının diğer kimyasal bağların titreşim frekanslarına göre daha yüksek olması, bu titreşimin diğer titreşimlerle etkileşimini azaltır [38].

2-kloro-4-nitroanilin molekülünde 3 tane C-H gerilme titreşimi, 3 düzlem içi açılı bükülme titreşimi ve 3 tane de düzlem dışı açılı bükülme titreşimi gözlenmiştir. Gerilme titreşimleri C₁-H, C₄-H ve C₆-H bağlarındaki gerilmelere karşılık gelir. Bu titreşimler B3LYP/ 6-311G(d,p) metodu kullanılarak 3102, 3097 ve 3046 cm⁻¹ (FT-IR / 3101, 3081, 3014 cm⁻¹, FT-Ra/ 3100, 3081,3034 cm⁻¹) frekans değerlerinde hesaplanmıştır. İmidazol [1,2-a] pirimidin molekülünde ise 3089-3171 cm⁻¹ aralığında dört orta şiddette, bir zayıf ve bir tanede çok şiddetli olarak hesaplanmıştır [39].

Çalışmamızdaki 2,6-dibromonaftalin molekülünde ise C-H gerilme titreşimleri şöyledir; B3LYP/ cc-pVDZ baz setinde 3086-3119 cm⁻¹ aralığında, cc-pVTZ baz setinde 3062-3095 cm⁻¹ aralığında, 6-31G(d,p) baz setinde 3069-3103 cm⁻¹ aralığında, 6-311G(d,p) baz setinde ise 3045-3078 cm⁻¹ aralığında hesaplanırken, deneysel olarak incelediğimiz FT-IR de 3056 cm⁻¹ , FT-Raman da 3052 cm⁻¹ bölgesinde gözlenmiştir (mod: 43, 44, 45, 46, 47, 48).

5-bromo-2-benzoksazol molekülünde ise C-H gerilme titreşimleri; B3LYP/ SDD 3110-3132 cm⁻¹ , LanL2DZ 3107-3129 cm⁻¹ , 6-311++G(d,p) 3093-3111 cm⁻¹ aralığında hesaplanmışken, deneysel olarak FT-Raman da 3066-3296 cm⁻¹ bölgesinde gözlenmiştir (mod:43, 44, 45). Bu C-H titreşim frekans değerlerinin birbirlerine oldukça yakın olduğu görülmüştür.

4.3.4. Metil Grup Titreşimleri

Metil grubunun C-H gerilme titreşimleri aromatik halkaların C-H frekanslarından daha düşük bölgede gözlenir. Ayrıca asimetrik gerilme titreşimi genelde simetrik gerilme titreşiminden daha yüksek dalga sayısına sahiptir. Metil grubu genelde aromatik halkada elektron veren olarak bilinir. Bu gruptaki asimetrik C-H gerilme titreşim frekansları 2980 cm⁻¹ , simetrik C-H gerilme titreşim frekansları ise 2870 cm⁻¹ civarında gözlenir.

N,N-dietil-4-metilpiperazin-1-karboksamid molekülünde CH₃ gerilme titreşimleri FT-IR de 3025 cm⁻¹ ve FT-Raman da 3025, 3020, 3015 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Düzlem içi asimetric ve simetric CH₃ titreşimleri 3007 cm⁻¹ ve 3000 cm⁻¹ (FT-IR) ve 3010, 3002, 3000cm⁻¹ (FT-Raman) değerinde gözlenmiştir [40].

2-metilpiperidine için halka ve metil grup C-H gerilmeleri 2730, 2796, 2854, 2912 ve 2933 cm⁻¹de gözlenirken, 3-metilpiperidin için halka ve metil grup C-H gerilmeleri 2730, 2800, 2868 ve 2920 cm⁻¹de gözlenmiştir [41].

5-bromo-2-benzoksazol molekülünün metil grubu içinde 2 asimetric(mod:42,41) ve 1 simetric(mod:40) C-H gerilme titreşimi mevcuttur. Simetric C-H titreşimleri 3061 cm⁻¹(FT-IR/ 2921cm⁻¹,FT-Ra/ 2919 cm⁻¹), asimetric C-H gerilme titreşimleri ise 3136 cm⁻¹(FT-IR/ 3065cm⁻¹,FT-Ra/ 2963 cm⁻¹) ve 3189 cm⁻¹ (FT-IR/ 3090 cm⁻¹, FT-Ra/ 3009 cm⁻¹) değerinde gözlenmiştir.

Çizelge 4.6. 5-bromo-2-benzoksazol Molekülünün Titreşim Frekansları

Teorik (B3LYP)						Deneysel		TED (%)
SDD				LanL2DZ	6-311++G(d,p)	Exp. IR	Exp. Raman	
Normal Modes.	Freq ^a	I_{IR}^c	I_{Raman}^c	Freq ^a	Freq ^a			
V ₁	81	1,44	0,20	78	78		81vs	τ_{NCCH} (31) + τ_{OCCH} (25)
V ₂	102	0,03	0,22	99	105			τ_{NCCH} (44) + τ_{OCCH} (42)
V ₃	162	0,48	0,22	155	162			δ_{CCBr} (28)+ δ_{CCN} (14) + δ_{CCO} (13)
V ₄	174	1,18	0,12	167	167		172vw	τ_{CCOC} (14)+ τ_{CCCC} (12) + τ_{NCCH} (12) + τ_{CCCB} (11)
V ₅	254	0,65	1,97	243	253		258w	δ_{CCC} (22)+ ν_{CB} (16)+ δ_{CCH} (14) + ν_{CC} (10)
V ₆	285	0,43	0,06	273	273			τ_{CCCC} (17) + τ_{OCCH} (16) + τ_{CCNC} (10)
V ₇	297	4,37	0,30	285	296			δ_{CCH} (16)+ δ_{CCBr} (15)+ δ_{CCN} (14)+ δ_{CCO} (12) + δ_{CCC} (12)
V ₈	353	0,89	0,18	339	342		306vw	τ_{NCCH} (14)+ τ_{CCCO} (13) + τ_{OCCH} (11)+ τ_{CCNC} (10)
V ₉	444	4,80	0,01	426	418			τ_{CCCH} (27) + τ_{CCCC} (25)
V ₁₀	482	0,43	0,36	463	475		480vw	δ_{CCC} (21) + δ_{CCH} (20)+ δ_{CCN} (17) + δ_{CCO} (15)
V ₁₁	534	4,44	0,77	513	527		534vw	δ_{CCC} (19) + ν_{CC} (14) + δ_{CCO} (12)
V ₁₂	604	5,87	0,02	580	576	586m		τ_{CCCC} (28) + τ_{CCCH} (25)
V ₁₃	658	1,53	0,31	632	648		651vw	τ_{NCCH} (17) + τ_{OCCH} (14) + τ_{CCCC} (13)
V ₁₄	679	5,40	1,24	652	667	656w	675m	δ_{CCC} (23) + ν_{CC} (15) + δ_{CCH} (13)
V ₁₅	685	17,18	2,80	659	669	678m		δ_{CCC} (24) + δ_{CCH} (16) + ν_{CC} (14)
V ₁₆	776	2,08	0,02	746	726	749w		τ_{CCCC} (30) + τ_{CCCH} (20)
V ₁₇	832	36,13	0,04	800	786	798vs		τ_{CCCH} (41) + τ_{OCCH} (13)+ τ_{HCCBr} (13) + τ_{CCCC} (12)
V ₁₈	848	19,77	4,06	814	827		832w	ν_{CC} (29) + δ_{CCH} (16) + δ_{CCC} (12) + ν_{CO} (12)
V ₁₉	864	15,32	0,02	830	855	835m	852vw	τ_{CCCH} (30) + τ_{NCCH} (17) + τ_{HCCBr} (17) + τ_{CCCC} (16)
V ₂₀	902	55,79	2,43	866	882	863m	893vw	δ_{CCH} (25) + δ_{CCC} (23)
V ₂₁	934	24,15	0,49	896	906	896s	919vw	δ_{CCH} (18) + ν_{CO} (17)
V ₂₂	991	1,12	0,00	950	915	946vw		τ_{CCCH} (37) + τ_{HCC} (19)+ τ_{HCCBr} (11) + τ_{OCCH} (10)
V ₂₃	1.041	1,58	2,78	1000	1004	980vw	1040vw	δ_{CCH} (27) + τ_{NCCH} (13) + τ_{OCCH} (13)
V ₂₄	1.062	15,44	3,70	1019	1021	1027vw		δ_{CCH} (40) + ν_{CC} (21)
V ₂₅	1.088	2,62	0,03	1046	1029	1040m		τ_{OCCH} (21) + δ_{CCH} (24)+ τ_{NCCH} (14)

V ₂₆	1.131	11,85	0,58	1087	1100		1111vw	$\delta_{\text{CCH}}(39) + \delta_{\text{CCC}}(16) + \nu_{\text{CC}}(15)$
V ₂₇	1.183	58,45	0,26	1137	1147			$\delta_{\text{CCH}}(31) + \delta_{\text{CCC}}(13) + \nu_{\text{CO}}(11) + \nu_{\text{CC}}(10)$
V ₂₈	1.222	20,22	26,51	1174	1206	1165s	1227m	$\delta_{\text{CCH}}(32) + \nu_{\text{CC}}(16) + \nu_{\text{CN}}(11)$
V ₂₉	1.261	31,33	3,12	1212	1237	1230m		$\delta_{\text{CCH}}(49) + \nu_{\text{CC}}(15)$
V ₃₀	1.295	35,40	1,64	1244	1242	1257s	1252w	$\nu_{\text{CC}}(20) + \delta_{\text{CCH}}(15) + \nu_{\text{CO}}(12)$
V ₃₁	1.384	1,49	4,42	1330	1312	1326vw	1322w	$\nu_{\text{CC}}(35) + \delta_{\text{CCH}}(26)$
V ₃₂	1.445	6,09	2,99	1388	1368	1378w	1377vw	$\delta_{\text{CCH}}(36) + \delta_{\text{HCH}}(33)$
V ₃₃	1.452	14,52	5,97	1396	1403			$\delta_{\text{CCH}}(37) + \nu_{\text{CC}}(20)$
V ₃₄	1.472	83,26	11,54	1415	1426		1425w	$\delta_{\text{CCH}}(29) + \delta_{\text{HCH}}(20) + \tau_{\text{OCCH}}(11) + \tau_{\text{NCCH}}(11) + \nu_{\text{CC}}(11)$
V ₃₅	1.499	9,68	2,56	1441	1426	1433m		$\delta_{\text{HCH}}(36) + \tau_{\text{NCCH}}(25) + \tau_{\text{OCCH}}(25)$
V ₃₆	1.502	28,49	3,58	1444	1432	1454m		$\delta_{\text{CCH}}(31) + \delta_{\text{HCH}}(20) + \tau_{\text{OCCH}}(11) + \tau_{\text{NCCH}}(11) + \nu_{\text{CC}}(11)$
V ₃₇	1.601	99,96	17,94	1539	1554	1564m	1562m	$\nu_{\text{CC}}(27) + \delta_{\text{CCC}}(21) + \delta_{\text{CCH}}(22)$
V ₃₈	1.649	10,87	32,48	1585	1588		1608m	$\nu_{\text{CC}}(34) + \delta_{\text{CCH}}(18) + \delta_{\text{CCC}}(11)$
V ₃₉	1.657	23,58	7,07	1592	1601	1604w		$\nu_{\text{CC}}(25) + \delta_{\text{CCH}}(22) + \nu_{\text{CN}}(11) + \delta_{\text{CCC}}(10)$
V ₄₀	3.061	11,10	100,00	2942	2941		2919s	$\nu_{\text{CH}}(89)$
V ₄₁	3.136	5,98	29,43	3014	2991	2921vw	2963w	$\nu_{\text{CH}}(78)$
V ₄₂	3.189	2,36	18,19	3065	3047	3065vw	3009w	$\nu_{\text{CH}}(78)$
V ₄₃	3.236	0,46	14,77	3107	3093	3090vw	3066m	$\nu_{\text{CH}}(78)$
V ₄₄	3.255	0,98	33,49	3126	3106			$\nu_{\text{CH}}(82)$
V ₄₅	3.259	0,25	21,40	3129	3111		3296vw	$\nu_{\text{CH}}(78)$

vs: çok şiddetli , s: şiddetli ,m: orta şiddetli , w: zayıf , vw: çok zayıf v: gerilme , t: kıvrılma , γ : düzlem dışı açı bükülme , δ : düzlem içi açı bükülme.

B3LYP/ SDD baz seti için hesaplanan harmonik titreşim dalga sayısı 0.961 faktör, LanL2DZ baz seti için hesaplanan harmonik titreşim dalga sayısı 0.961 faktör, 6-311++G(d,p) baz seti için hesaplanan harmonik titreşim dalga sayıları 0.967 faktör (3100 cm^{-1} altındaki dalga sayısı için) ve 0.955 faktör (3100 cm^{-1} üzerindeki dalga sayısı için) ile ölçeklenmiştir.

Göreceli IR ve Raman şiddetlerinin en yüksek pikleri 100'e eşitlenerek normalize edildi.

Toplam enerji dağılımı hesaplamaları B3LYP/ SDD, LanL2DZ, 6-311++G(d,p) baz setleri kullanılarak yapıldı. Sadece $\geq 10\%$ olan değerler tabloya işlendi.

Çizelge 4.7. 2,6-dibromonaftalin Molekülünün Titreşim Frekansları

Teorik (B3LYP)							Deneysel		TED (%)
Normal Modes.	cc-PVDZ			cc-PVTZ	6-31G(d,p)	6-311G(d,p)	IR	Raman	
	Freq ^a	I_{IR}^c	I_{Raman}^e	Freq ^a	Freq ^a	Freq ^a			
V ₁	46	0,11	0,00	45	47	44		177 s	$\tau_{CCCC} (43) + \tau_{BrCCC} (19) + \tau_{CCCH} (18) + \tau_{BrCCH} (12)$
V ₂	118	0,13	0,00	118	118	117			$\delta_{CCBr}(42) + \delta_{CCC} (32) + \nu_{CC} (16)$
V ₃	152	0,00	0,58	151	155	148		257w	$\tau_{BrCCC} (32) + \tau_{CCCC} (26) + \tau_{BrCCH} (23) + \tau_{CCCH} (10)$
V ₄	176	0,00	2,40	175	175	173			$\tau_{CCCC} (53) + \tau_{CCCH} (31)$
V ₅	177	0,79	0,00	176	178	174			$\delta_{CCC} (29) + \delta_{CCBr}(24) + \nu_{CBr} (18) + \nu_{CC} (10)$
V ₆	251	0,00	0,67	249	250	248			$\delta_{CCBr}(40) + \delta_{CCC} (21) + \nu_{CBr} (14) + \delta_{CCH}(12)$
V ₇	311	0,73	0,00	309	315	304			$\tau_{CCCC} (40) + \tau_{CCCH} (23) + \tau_{BrCCC} (19) + \tau_{BrCCH} (16)$
V ₈	333	9,88	0,00	331	330	327			$\nu_{CBr} (33) + \delta_{CCC} (28) + \delta_{CCBr}(10) + \delta_{CCH}(10)$
V ₉	392	0,00	0,79	392	395	386			$\tau_{CCCC} (48) + \tau_{CCCH} (33)$
V ₁₀	413	4,60	0,00	413	410	411			$\delta_{CCC} (48) + \delta_{CCBr}(20) + \delta_{CCH} (13)$
V ₁₁	472	11,62	0,00	469	474	463			$\tau_{CCCC} (45) + \tau_{CCCH} (40)$
V ₁₂	509	0,00	3,86	510	507	506		515w	$\delta_{CCC} (59) + \delta_{CCC} (21) + \nu_{CC} (12)$
V ₁₃	520	0,00	0,37	519	523	509	624m		$\tau_{CCCC}(46) + \tau_{CCCH} (38)$
V ₁₄	625	4,64	0,00	626	620	613			$\tau_{CCCC} (56) + \tau_{CCCH} (31)$
V ₁₅	626	0,00	1,40	629	626	619			$\delta_{CCC} (43) + \delta_{CCH} (19) + \nu_{CBr} (19)$
V ₁₆	628	1,07	0,00	630	634	625			$\delta_{CCC} (48) + \delta_{CCH} (30)$
V ₁₇	753	0,00	2,06	750	750	729		781m	$\tau_{CCCC} (49) + \tau_{CCCH} (37)$
V ₁₈	773	0,00	11,14	769	768	763			$\nu_{CC} (39) + \delta_{CCC} (27) + \delta_{CCH} (18)$
V ₁₉	801	0,00	0,50	796	795	780	807vs		$\tau_{CCCH} (59) + \tau_{BrCCH} (17) + \tau_{CCCC} (14)$
V ₂₀	801	22,26	0,00	797	799	784	847vs		$\tau_{CCCH} (71) + \tau_{BrCCH} (16)$
V ₂₁	834	100,00	0,00	835	826	827	875vs		$\delta_{CCC} (34) + \delta_{CCH} (20) + \nu_{CBr} (13) + \delta_{CCBr}(12) + \nu_{CC} (11)$
V ₂₂	881	24,97	0,00	880	885	859			$\tau_{CCCH} (51) + \tau_{BrCCH} (21) + \tau_{CCCC}(19)$
V ₂₃	886	0,00	1,01	883	887	860			$\tau_{CCCH} (55) + \tau_{CCCC}(19) + \tau_{BrCCH} (17)$
V ₂₄	920	0,00	1,07	925	914	915		938vw	$\delta_{CCC} (44) + \delta_{CCH}(24)$
V ₂₅	953	0,00	0,01	950	948	934	956w		$\tau_{CCCH} (48) + \tau_{HCCH} (21) + \tau_{CCCC}(15) + \tau_{BrCCH} (11)$
V ₂₆	956	0,95	0,00	953	948	938	1058s		$\tau_{CCCH} (51) + \tau_{HCCH} (19) + \tau_{CCCC}(13) + \tau_{BrCCH}(11)$

V ₂₇	1049	39,29	0,00	1045	1046	1037		1063m	$\delta_{CCH}(39) + v_{CC}(30) + \delta_{CCC}(14) + v_{CBr}(11)$
V ₂₈	1050	0,00	16,42	1045	1047	1038	1132w		$\delta_{CCH}(40) + v_{CC}(27) + \delta_{CCC}(14) + v_{CBr}(10)$
V ₂₉	46	0,11	0,00	1125	1122	1116		1147vw	$\delta_{CCH}(54) + \delta_{CCC}(25) + v_{CC}(16)$
V ₃₀	118	0,13	0,00	1141	1138	1132	1171m		$\delta_{CCH}(68) + v_{CC}(18)$
V ₃₁	152	0,00	0,58	1163	1170	1155	1219vw		$\delta_{CCH}(40) + v_{CC}(36) + \delta_{CCC}(12)$
V ₃₂	176	0,00	2,40	1220	1215	1208	1259w		$\delta_{CCH}(63) + \delta_{CCC}(18) + v_{CC}(11)$
V ₃₃	177	0,79	0,00	1245	1240	1234		1227vw	$\delta_{CCH}(50) + \delta_{CCC}(27) + v_{CC}(15)$
V ₃₄	251	0,00	0,67	1312	1311	1300	1346w		$\delta_{CCH}(61) + v_{CC}(17) + \delta_{CCC}(12)$
V ₃₅	311	0,73	0,00	1338	1348	1328		1373s	$\delta_{CCH}(50) + v_{CC}(36)$
V ₃₆	333	9,88	0,00	1348	1362	1343		1384vs	$v_{CC}(55) + \delta_{CCH}(21) + \delta_{CCC}(17)$
V ₃₇	392	0,00	0,79	1375	1380	1365		1444w	$\delta_{CCH}(42) + v_{CC}(29) + \delta_{CCC}(15)$
V ₃₈	413	4,60	0,00	1436	1437	1422	1483w		$\delta_{CCH}(61) + v_{CC}(18)$
V ₃₉	472	11,62	0,00	1473	1479	1463		1553w	$\delta_{CCH}(52) + v_{CC}(29) + \delta_{CCC}(10)$
V ₄₀	509	0,00	3,86	1547	1555	1538	1568m		$v_{CC}(35) + \delta_{CCH}(29) + \delta_{CCC}(24)$
V ₄₁	520	0,00	0,37	1563	1572	1553		1613w	$\delta_{CCH}(43) + v_{CC}(31) + \delta_{CCC}(11)$
V ₄₂	625	4,64	0,00	1594	1605	1587	3056vw		$\delta_{CCH}(35) + v_{CC}(35) + \delta_{CCC}(19)$
V ₄₃	626	0,00	1,40	3062	3069	3045		3052s	$v_{CH}(79)$
V ₄₄	628	1,07	0,00	3062	3069	3045			$v_{CH}(79)$
V ₄₅	753	0,00	2,06	3083	3091	3067			$v_{CH}(76)$
V ₄₆	773	0,00	11,14	3083	3092	3067			$v_{CH}(77)$
V ₄₇	801	0,00	0,50	3094	3103	3078			$v_{CH}(79)$
V ₄₈	801	22,26	0,00	3095	3103	3078			$v_{CH}(80)$

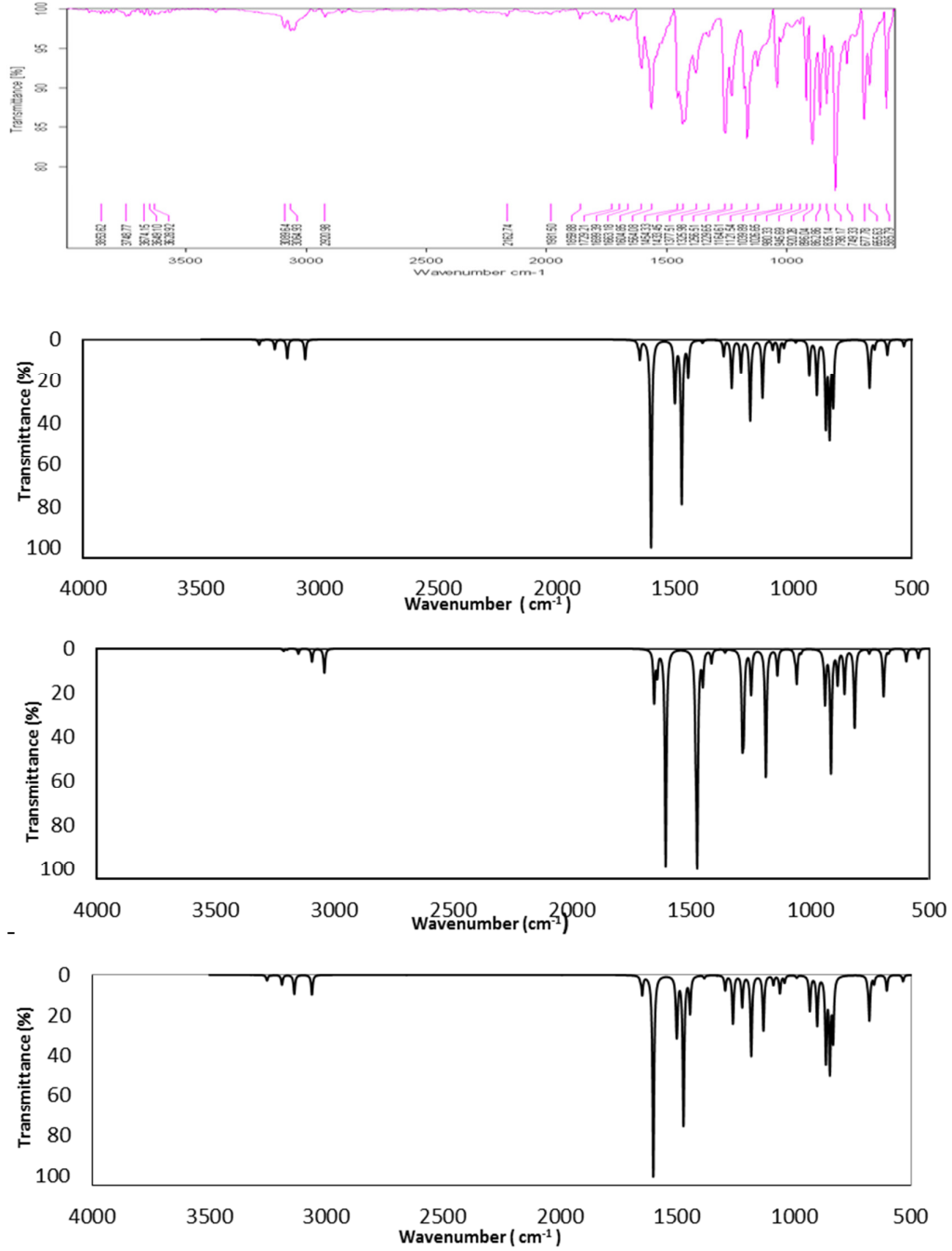
vs: çok şiddetli, s: şiddetli ,m: orta şiddetli, w: zayıf, vw: çok zayıf, v: gerilme , t: kıvrılma , γ: düzlem dışı açılı bükülme , δ: düzlem içi açılı bükülme.

B3LYP/ccpV-DZ baz seti için hesaplanan harmonik titreşim dalga sayısı 0.970 faktör, ccpV-TZ baz seti için hesaplanan harmonik titreşim dalga sayısı 0.965 faktör,6-31G(d,p) baz seti için hesaplanan harmonik titreşim dalga sayısı 0.962 faktör, 6-311G(d,p) baz seti için hesaplanan harmonik titreşim dalga sayısı 0.967faktör ile ölçeklenmiştir.

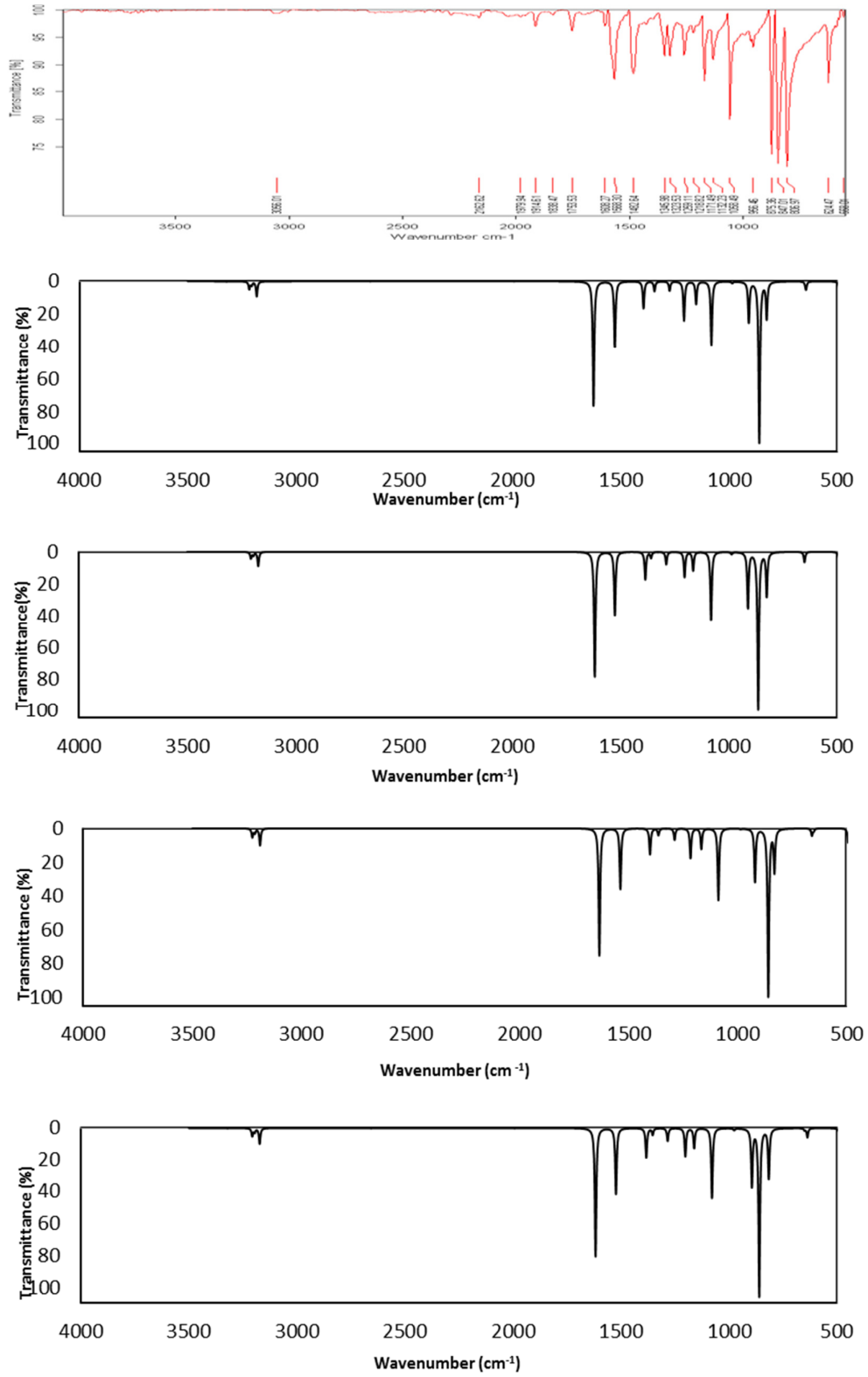
Göreceli IR ve Raman şiddetlerinin en yüksek pikleri 100'e eşitlenerek normalize edildi.

Toplam enerji dağılımı hesaplamaları B3LYP/ccpV-DZ, ccpV-TZ,6-31G(d,p),

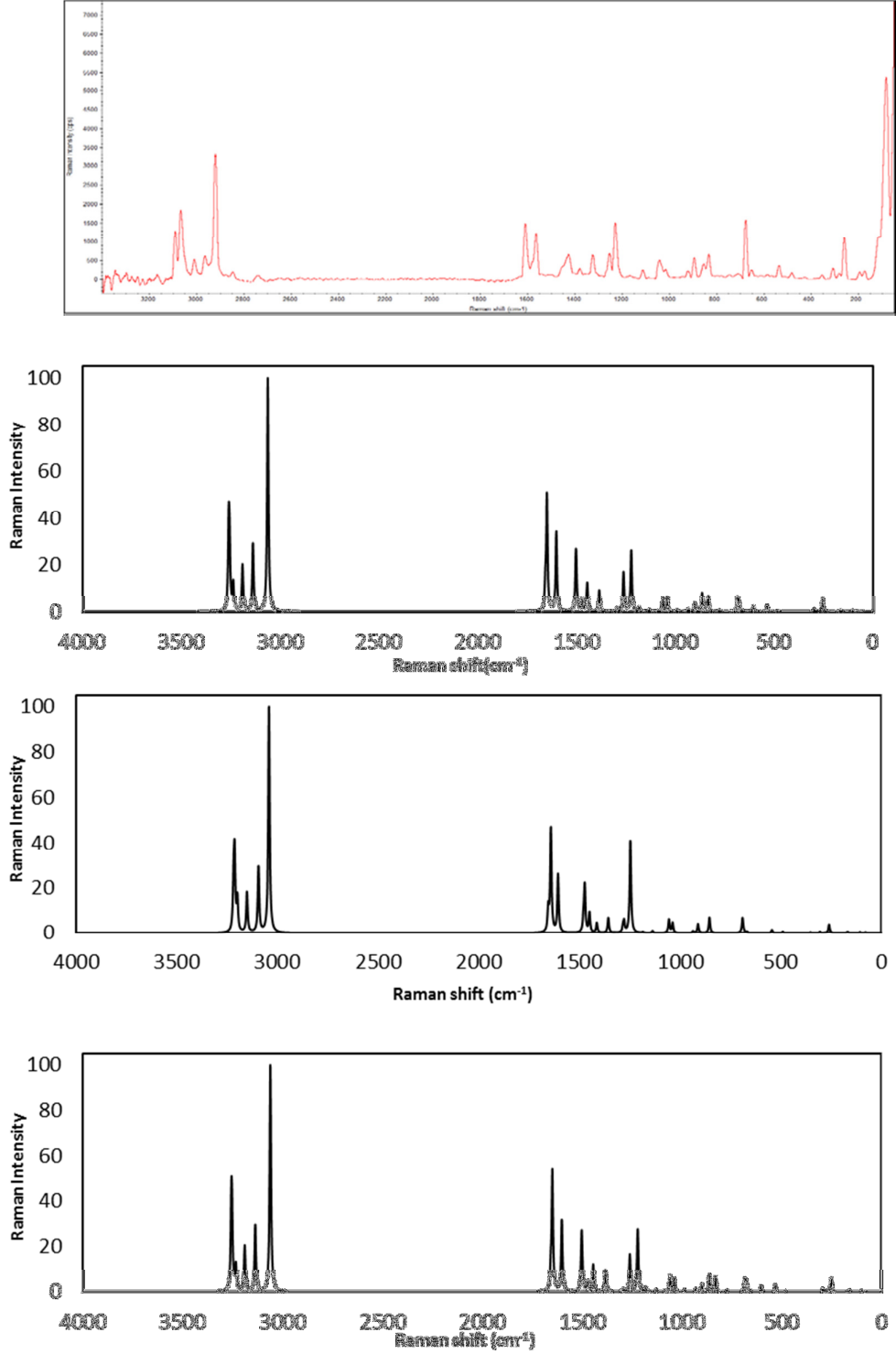
6-311G(d,p)baz setleri kullanılarak yapıldı. Sadece $\geq 10\%$ olan değerler tabloya işlendi.



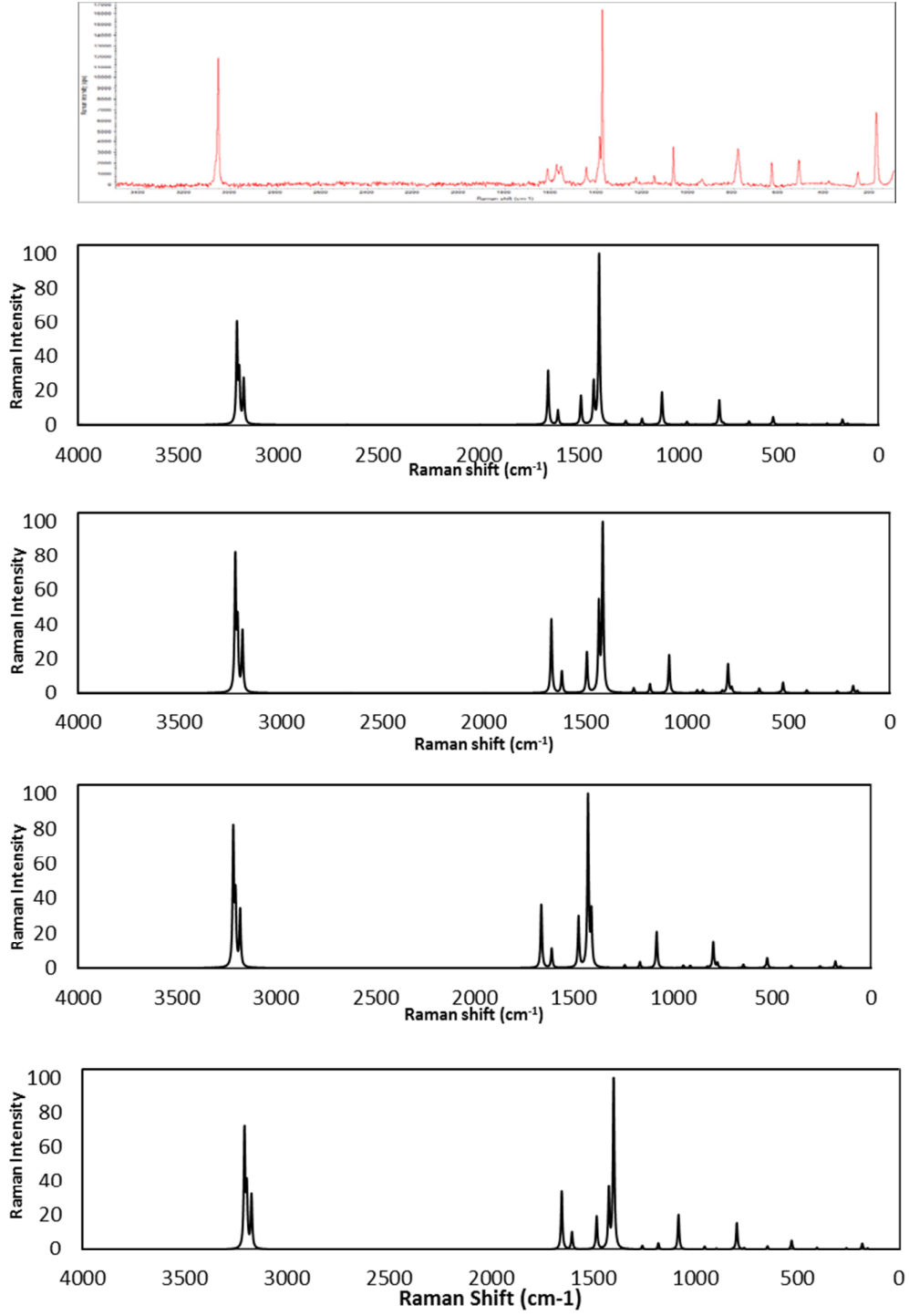
Şekil 4.2. 5-Bromo-2-metilbenzoksazol Molekülünün Sırasıyla Deneysel FT-IR ve B3LYP/SDD, LANL2DZ, 6-311G++ baz setlerindeki Teoriksel FT-IR spektrumları



Şekil 4.3. 2,6-Dibromonaftalin Molekülünün Sırasıyla Deneysel FT-IR ve B3LYP/ DZ, TZ, 6 -31G(d,p), 6 -311G(d,p) baz setlerindeki Teoriksel FT-IR spektrumları



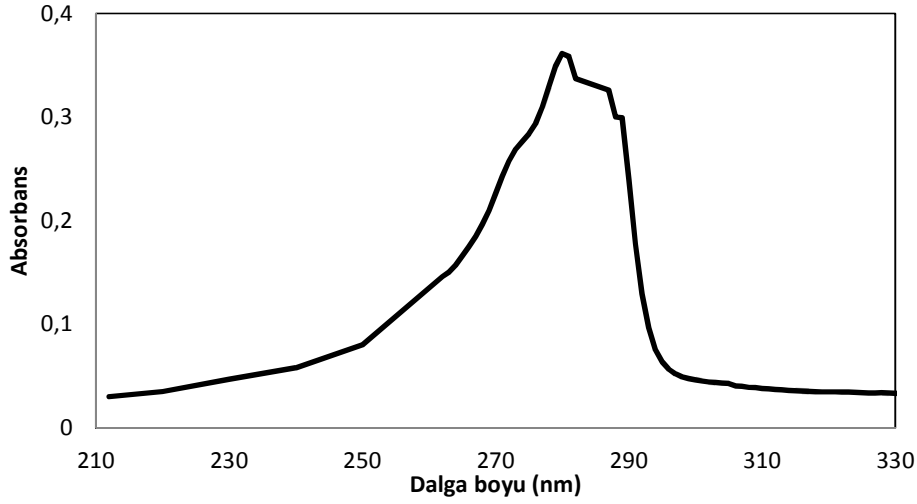
Şekil 4.4. 5-Bromo-2-metilbenzoksazol Molekülünün Sırasıyla Deneysel FT-Raman ve B3LYP/SDD, LANL2DZ, 6-311G(d,p) ++ baz setlerindeki Teoriksel FT-Raman spektrumları



Şekil 4.5. 2,6-Dibromonaftalin Molekülünün Sırasıyla Deneysel FT-Raman ve B3LYP/ DZ, TZ, 6- 31G(d,p), 6 -311G(d,p) baz setlerindeki Teoriksel FT-Raman spektrumları

4.4. UV ANALİZİ

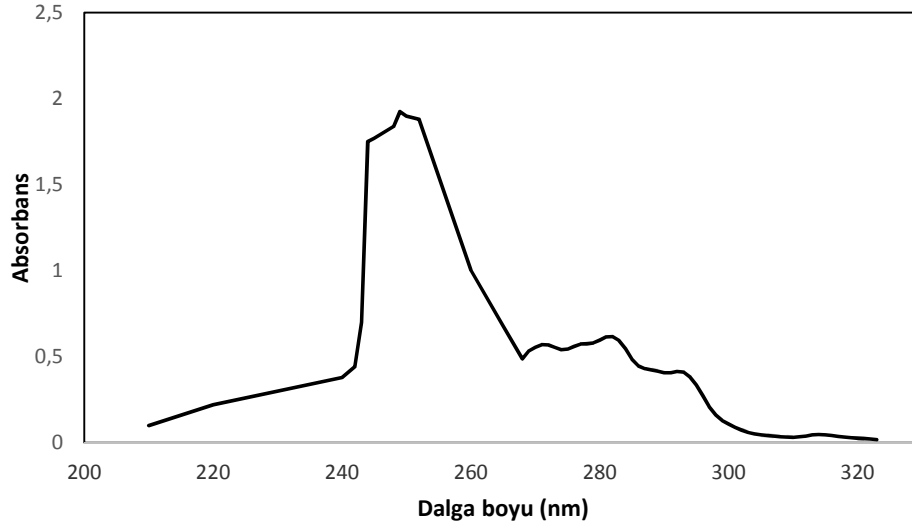
10^{-5} molarlık 5-Bromo-2-metilbenzoksazol (5Br2MBO) çözeltilerinden 1ml alınarak dimetilsülfoksit (DMSO) ile 10ml'ye tamamlanmıştır. Sulandırılmış DMSO çözeltisi içinde 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülünün UV-Görünür soğurma spektrumu Şekil 4.6. de verilmiştir. Molekülün maksimum soğurma yaptığı dalga boyu (λ_{max}) 280 nm olarak bulunmuştur. Bu moleküllerin taraması, 210 ile 330 nm dalga boyu aralığında bantları içerir.



Şekil 4.6. 5-Bromo-2-metilbenzoksazol Molekülünün Deneysel UV Spektrumu

10^{-4} molarlık 2,6-Dibromonaftalin (26diBrN) çözeltilerinden 1ml alınarak dimetilsülfoksit (DMSO) ile 10ml'ye tamamlanmıştır. Sulandırılmış DMSO çözeltisi içinde 2,6-Dibromonaftalin molekülünün UV-Görünür soğurma spektrumu Şekil 4.7. de verilmiştir. Molekülün maksimum soğurma yaptığı dalga boyu (λ_{max}) 249 nm olarak bulunmuştur. Bu moleküllerin taraması, 200 ile 320 nm dalga boyu aralığında bantları içerir.

Moleküler orbital geometri hesaplamaları, moleküllerin görünür soğurma maksimum değerlerinin, bu tür HOMO-LUMO enerjilerine karşılık gelen sınır orbitalleri arasındaki elektron geçişlerine karşılık geldiğini gösteriyor.



Şekil 4.3. 2,6-Dibromonaftalin Molekülünün Deneysel UV Spektrumu

4.5. NMR ANALİZİ

5-Bromo-2-metilbenzoksazol ve 2,6-Dibromonaftalin moleküllerinin moleküler yapısı optimize edilmiştir. Daha sonra 5-Bromo-2-metilbenzoksazol ve 2,6-Dibromonaftalin moleküllerinin ^{12}C -NMR ve ^1H -NMR kimyasal kaymalarının teoriksel hesaplamaları, atomik orbitallerinin ölçülmesi dahil (GIAO), B3LYP metodunun 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülü için SDD, LanL2DZ, 6311++G(d,p), 2,6-Dibromonaftalin molekülü için cc-pVDZ, cc-pVTZ, 6-31G(d,p), 6311G(d,p) baz setleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. NMR spektrumlarının hesaplamaları Gaussian/09 paket programı kullanılarak yapılmıştır. Hesaplamalar IEF-PCM modeli kullanılarak DMSO çözeltisi içinde yapılmıştır, DMSO çözeltisinde deneysel kimyasal kayma değerleri bulunmuştur.

^{12}C ve ^1H atomlarının deneysel ve teoriksel olarak hesaplanan NMR değerleri izelge 4.8. ve izelge 4.9. deki gibidir. Moleküllerin gözlenen deneysel ^{12}C -NMR spektrumları Şekil 4.8 de ve Şekil4.10. de, deneysel ^1H -NMR Şekil 4.9. de ve Şekil 4.11.da ki gibidir.

5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülünün ^1H -NMR sinyalleri deneysel olarak 7,66-2,51 ppm aralıklarındadır. Buradaki sinyaller deneysel olarak 7,66 ppm (H_9), 7,63 ppm (H_7), 7,63 ppm (H_8), 2,62 ppm (H_{15}), 2,62 ppm (H_{16}), 2,50 ppm (H_{17}) olarak gözlenmiştir. Teoriksel olarak B3LYP metodunun SDD baz setinde 8,47 ppm (H_9), 8,18 ppm (H_7), 8,17 ppm (H_8), 2,88 ppm (H_{15}), 2,88 ppm (H_{16}), 2,77 ppm (H_{17}); LanL2DZ baz setinde 8,45 ppm (H_9), 8,15 ppm (H_7), 8,11 ppm (H_8), 2,85 ppm (H_{15}), 2,85 ppm (H_{16}), 2,75 ppm (H_{17}); 6-311++G(d,p) baz setinde 7,94 ppm (H_9), 7,75 ppm (H_7), 7,63 ppm (H_8), 2,71 ppm (H_{15}), 2,71 ppm (H_{16}), 2,54 ppm (H_{17}) olarak gözlenmiştir ^1H -NMR sinyallerinin teoriksel hesaplamaları kendi içinde tutarlılık içinde olmasına rağmen, deneysel değerlere en yakın sonuçlar genel olarak 6-311++G(d,p) baz setindeki değerlerdir.

5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülünün ^{12}C -NMR sinyalleri deneysel olarak 166,0-14,6 ppm aralıklarındadır. Buradaki sinyaller deneysel olarak 166,0 ppm (C_{13}), 166,0 ppm (C_2), 150,0 ppm (C_1), 143,4 ppm (C_5), 143,4 ppm (C_4), 127,8 (C_6), 116,6 ppm (C_3), 14,6 ppm (C_{14}) olarak gözlenmiştir. Teoriksel olarak B3LYP metodunun SDD baz setinde 180,6 ppm (C_{13}), 158,0 ppm (C_2), 149,3 ppm (C_1), 147,8 ppm (C_5), 134,4 ppm (C_4), 129,0 (C_6), 116,8 ppm (C_3), 20,0 ppm (C_{14}); LanL2DZ baz setinde 181,7 ppm (C_{13}), 159,6 ppm (C_2), 148,8 ppm (C_1), 148,3 ppm (C_5), 135,9 ppm (C_4), 130,5 (C_6), 117,9 ppm (C_3), 21,2 ppm (C_{14}); 6-311++G(d,p) baz setinde 176,1 ppm (C_{13}), 160,0 ppm (C_2), 151,9 ppm (C_1), 142,8 ppm (C_5), 135,0 ppm (C_4), 129,1 (C_6), 117,4 ppm (C_3), 17,0 ppm (C_{14}) olarak hesaplanmıştır. Deneysel değerlere en yakın sonuçlar genel olarak yine 6-311++G(d,p) baz setindedir.

2,6-Dibromonaftalin molekülünün ^1H -NMR sinyalleri deneysel olarak 8,26-7,72 ppm aralıklarındadır. Buradaki sinyaller deneysel olarak 8,26 ppm (H_8), 8,26 ppm (H_{15}), 7,91 ppm (H_7), 7,91 ppm (H_{11}), 7,72 ppm (H_{12}), 7,72 (H_{16}) olarak gözlenmiştir. Teoriksel olarak B3LYP metodunun cc-pVDZ baz setinde 7,94 ppm (H_8), 7,94 ppm (H_{15}), 7,84 ppm (H_7), 7,84 ppm (H_{11}), 7,63 ppm (H_{12}), 7,63 (H_{16}); cc-

pVTZ baz setinde 8,17 ppm (H₈), 8,17 ppm (H₁₅), 8,01 ppm (H₇), 8,01 ppm (H₁₁), 7,76 ppm (H₁₂), 7,76 (H₁₆); 6-31G(d,p) baz setinde 8,74 ppm (H₈), 8,74 ppm (H₁₅), 8,70 ppm (H₇), 8,70 ppm (H₁₁), 8,45 ppm (H₁₂), 8,45 (H₁₆); 6-311G(d,p) baz setinde 8,13 ppm (H₈), 8,13 ppm (H₁₅), 8,00 ppm (H₇), 8,00 ppm (H₁₁), 7,75 ppm (H₁₂), 7,75 (H₁₆) olarak gözlenmiştir. ¹H-NMR sinyallerinin teoriksel hesaplamaları kendi içinde tutarlılık içinde olmasına karşın, deneysel değerlere en yakın sonuçlar cc-pVTZ baz setindeki değerlerle yakın bir uyum içinde görülmüştür.

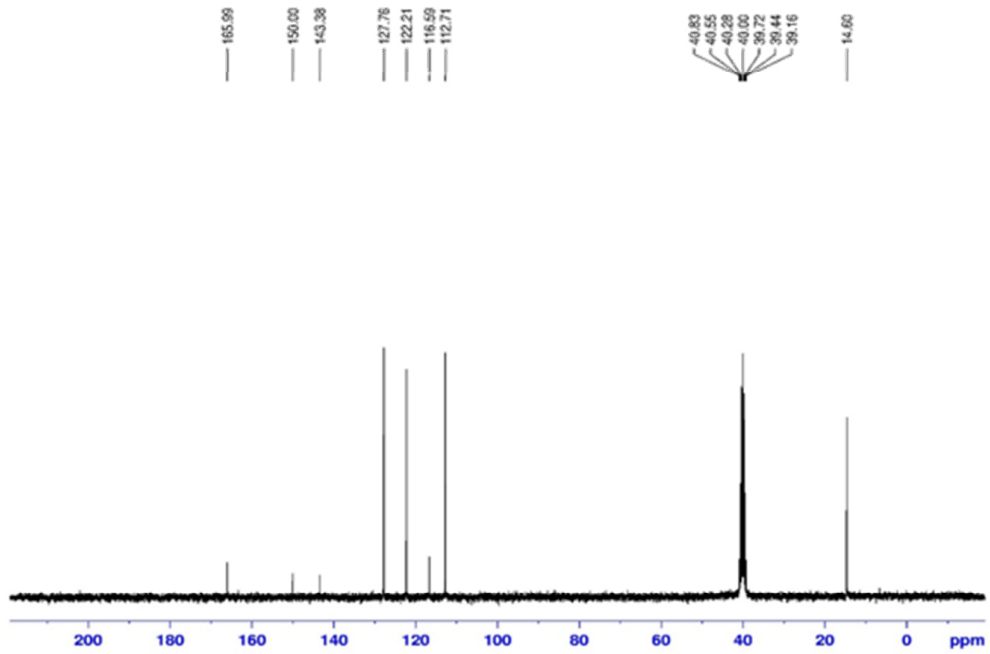
2,6-Dibromonaftalin molekülünün ¹²C-NMR sinyalleri deneysel olarak 133,1-120,2 ppm aralıklarındadır. Buradaki sinyaller deneysel olarak 133,1 ppm (C₁), 133,1 ppm (C₁₃), 130,6 ppm (C₃), 130,6 ppm (C₄), 130,2 ppm (C₂), 130,2 ppm (C₁₀), 129,7 ppm (C₆), 129,7 ppm (C₁₄), 120,1 ppm (C₅), 120,1 ppm (C₉) olarak gözlenmiştir. Teoriksel olarak B3LYP metodunun cc-pVDZ baz setinde 142,5 ppm (C₁), 142,5 ppm (C₁₃), 134,3 ppm (C₃), 134,3 ppm (C₄), 132,0 ppm (C₂), 132,0 ppm (C₁₀), 131,8 ppm (C₆), 131,8 ppm (C₁₄), 131,0 ppm (C₅), 131,0 ppm (C₉); cc-pVTZ baz setinde 144,6 ppm (C₁), 144,6 ppm (C₁₃), 139,6 ppm (C₃), 139,6 ppm (C₄), 136,6 ppm (C₂), 136,6 ppm (C₁₀), 136,3 ppm (C₆), 136,3 ppm (C₁₄), 135,0 ppm (C₅), 135,0 ppm (C₉); 6-31G(d,p) baz setinde 143,3 ppm (C₁), 143,3 ppm (C₁₃), 136,0 ppm (C₃), 136,0 ppm (C₄), 134,2 ppm (C₂), 134,2 ppm (C₁₀), 133,7 ppm (C₆), 133,7 ppm (C₁₄), 132,7 ppm (C₅), 132,7 ppm (C₉); 6-311G(d,p) baz setinde 145,3 ppm (C₁), 145,3 ppm (C₁₃), 138,9 ppm (C₃), 138,9 ppm (C₄), 137,1 ppm (C₂), 137,1 ppm (C₁₀), 137,0 ppm (C₆), 137,0 ppm (C₁₄), 135,4 ppm (C₅), 135,4 ppm (C₉) olarak hesaplanmıştır. ¹²C-NMR sinyallerinin teoriksel hesaplamaları kendi içinde tutarlı olmasına rağmen, deneysel değerlere en yakın sonuçlar cc-pVDZ baz setindedir.

Çizelge 4.8. 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülünün Karbon ve Hidrojen Atomlarının Deneysel ve Teoriksel NMR Değerleri

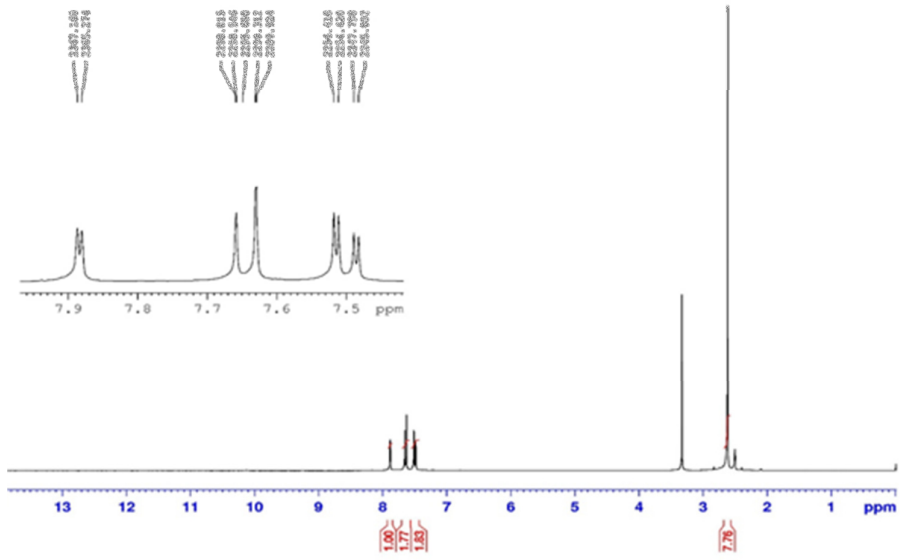
	B3LYP(Theoretical)			Experimental		B3LYP(Theoretical)			Experimental
	SDD	LanL2DZ	6-311++G(d,p)			SDD	LanL2DZ	6-311++G(d,p)	
9H	8,4665	8,4493	7,9357	7,6580	13C	180,5696	181,7413	176,1249	165,9854
7H	8,1786	8,1455	7,7474	7,6306	2C	158,0161	159,5709	159,9243	165,9854
8H	8,1670	8,1141	7,6257	7,6293	1C	149,3268	148,8465	151,8736	150,0007
15H	2,8833	2,8501	2,7129	2,6168	5C	147,7926	148,3033	142,7606	143,3838
16H	2,8833	2,8501	2,7129	2,6168	4C	134,3824	135,8765	134,9168	143,3838
17H	2,7713	2,7453	2,5361	2,5018	6C	129,0267	130,4634	129,0872	127,7596
					3C	116,7809	117,8966	117,4268	116,5879
					14C	20,0188	21,1923	16,9313	14,6025

Çizelge4.9. 2,6-Dibromonaftalin molekülünün Karbon ve Hidrojen Atomlarının Deneysel ve Teoriksel NMR Değerleri

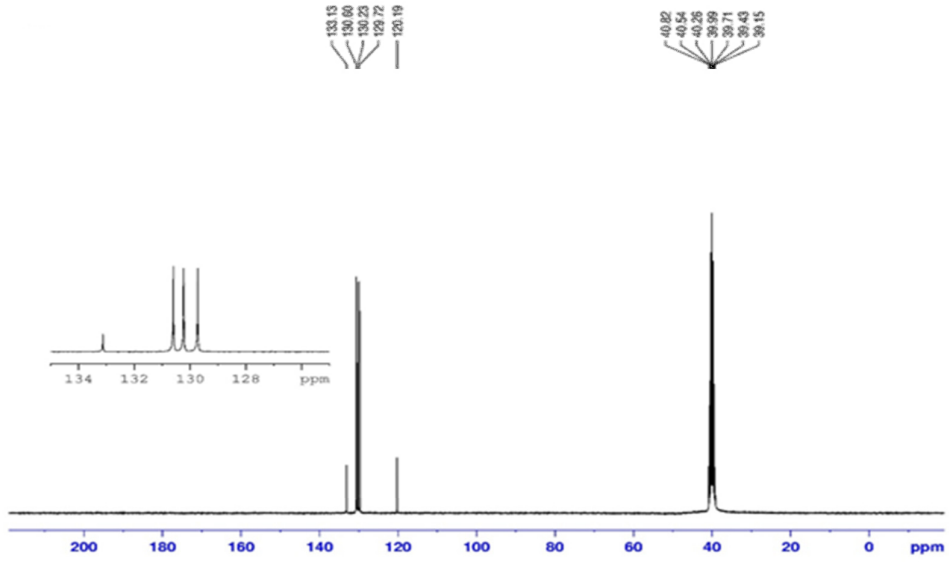
	B3LYP(Theoretical)				Experimental		B3LYP(Theoretical)				Experimental
	cc-pVDZ	cc-pVTZ	6-31G(d,p)	6-311G(d,p)			cc-pVDZ	cc-pVTZ	6-31G(d,p)	6-311G(d,p)	
8H	7,9424	8,1698	8,7445	8,1324	8,2648	1C	142,4895	144,5758	143,2560	145,2938	133,1251
15H	7,9424	8,1698	8,7445	8,1324	8,2648	13C	142,4895	144,5758	143,2560	145,2938	133,1251
7H	7,8367	8,0064	8,6951	7,9967	7,9111	3C	134,2917	139,5982	135,9246	138,8634	130,5959
11H	7,8367	8,0064	8,6951	7,9967	7,9111	4C	134,2917	139,5982	135,9246	138,8634	130,5959
12H	7,6305	7,7560	8,4454	7,7454	7,7211	2C	132,0107	136,6273	134,2054	137,0940	130,2268
16H	7,6305	7,7560	8,4454	7,7454	7,7211	10C	132,0107	136,6273	134,2054	137,0940	130,2268
						6C	131,7774	136,2685	133,6890	137,0134	129,7227
						14C	131,7774	136,2685	133,6890	137,0134	129,7227
						5C	130,9373	134,9721	132,7095	135,3598	120,1891
						9C	130,9373	134,9721	132,7095	135,3598	120,1891



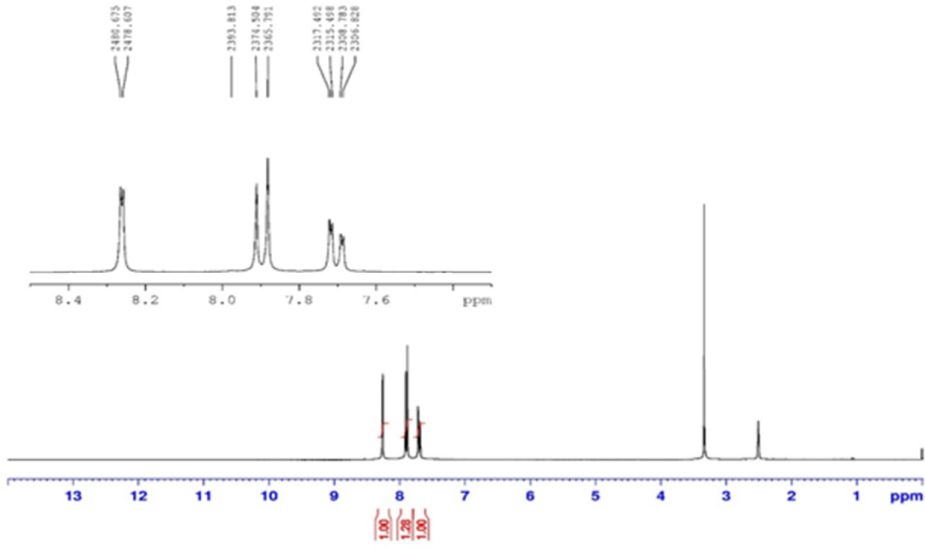
Şekil.4.8. 5-Bromo-2-metilbenzoksazol Molekülü Karbon Atomlarının Deneysel NMR Spektrumu



Şekil.4.9. 5-Bromo-2-metilbenzoksazol Molekülü Hidrojen Atomlarının Deneysel NMR Spektrumu



Şekil.4.10. 2,6-Dibromonaftalin Molekülü Karbon Atomlarının Deneysel NMR Spektrumu



Şekil.4.11. 2,6-Dibromonaftalin Molekülü Karbon Atomlarının Deneysel NMR Spektrumu

4.6. NATURAL BAĞ ORBİTAL (NBO) ANALİZİ

NBO analizi molekül içi, moleküller arasındaki ve bağlar arasındaki etkileşimleri öğrenmek için ve aynı zaman da moleküler sistemlerdeki yük transferi ya da konjuge etkileşimleri araştırmak için kullanışlı bir kaynak sağlayan önemli bir araçtır [42].

Bazı elektron verici orbitaller, alıcı orbitaller ve birbirini etkileyen dengeleme enerjisi ikinci dereceden mikro dağılım (disturbing) teorisinden sonuçlandığı rapor edilmiştir. Bu enerji değerleri dolu i ve boş j orbitalleri arasındaki etkileşim için ikinci dereceden pertürbasyon teorisine 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülü için B3LYP/SDD ve 2,6-Dibromonaftalin molekülü için ise B3LYP/ccpV-DZ baz seti ile hesaplandı ve tablolandı.

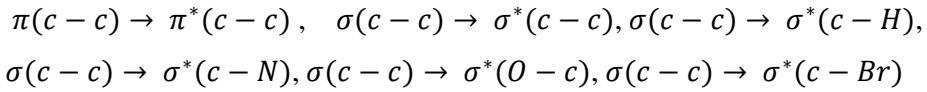
Her bir verici (i) ve alıcı (j) delocalization (yerelliğin bozulması) $i \rightarrow j$ ile bağdaştırılan dengeleme enerjisi $E^{(2)}$ aşağıdaki oranlamaya dayanır;

$$E^{(2)} = \Delta E_{ij} = q_i \frac{F(i,j)^2}{(\varepsilon_j - \varepsilon_i)} \quad (4.2)$$

q_i verici orbital doluluk oranı, $\varepsilon_j, \varepsilon_i$ köşegen elementler (diagonal) ve $F(i,j)$ ise köşegen dışı (off diagonal) NBO Fock matrix elementidir [42].

Yüksek konjuge etkileşimler sistemin dengelenmesine sebep olan molekül içi yük transferiyle sonuçlanan, $\pi(c - c)$ bağ orbitali ve $\pi^*(c - c)$ anti bağ orbitali arasındaki overlap (örtüşme) orbitaliyle oluşur. Bu etkileşimler anti bağ orbitallerindeki elektron yoğunluğundaki artmayı bularak tanımlanabilir [43].

5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülünde çift bağ donoru;



durumlarından daha stabildir.

Moleküldeki en güçlü etkileşim $\pi^*(N_{11}C_{13}) \rightarrow \pi^*(C_1C_2)$ arasında olup 62,95 kJ/mol iken diğer güçlü etkileşimler LP(2) (O₁₂) $\rightarrow \pi^*(N_{11}C_{13})$ 36,36 kJ/mol, LP(2) (O₁₂) $\rightarrow \pi^*(C_1C_2)$ 24,08 kJ/mol , $\pi(C_3C_4) \rightarrow \pi^*(C_1C_2)$ 22,09 kJ/mol, $\pi(C_5C_6) \rightarrow \pi^*(C_3C_4)$ 21,68 kJ/mol, $\pi(C_1C_2) \rightarrow \pi^*(C_5C_6)$ 21,22 kJ/mol, $\pi(C_3C_4) \rightarrow \pi^*(C_5C_6)$ 20,62 kJ/mol, $\pi(C_1C_2) \rightarrow \pi^*(C_3C_4)$ 19,55 kJ/mol, $\pi(N_{11}C_{13}) \rightarrow \pi^*(C_1C_2)$ 18,83 kJ/mol, $\pi(C_5C_6) \rightarrow \pi^*(C_1C_2)$ 18,20 kJ/mol olarak verilebilir.

2,6-Dibromonaftalin molekülünde ise çift bağ donörü $\pi(c-c) \rightarrow \pi^*(c-c)$, $\sigma(c-c) \rightarrow \sigma^*(c-c)$, $\sigma(c-c) \rightarrow \sigma^*(c-H)$, $\sigma(c-c) \rightarrow \sigma^*(c-Br)$ durumlarından daha stabildir.

Moleküldeki en güçlü etkileşim $\pi^*(C_1C_2) \rightarrow \pi^*(C_3C_4)$ ve $\pi^*(C_{10}C_{13}) \rightarrow \pi^*(C_3C_4)$ arasında olup 221,21 kJ/mol, $\pi^*(C_1C_2) \rightarrow \pi^*(C_5C_6)$ ve $\pi^*(C_{10}C_{13}) \rightarrow \pi^*(C_9C_{14})$ 162,67 kJ/mol iken diğer güçlü etkileşimler ; $\pi(C_3C_4) \rightarrow \pi^*(C_1C_2)$ 19,03 kJ/mol⁻¹, $\pi(C_5C_6) \rightarrow \pi^*(C_1C_2)$ ve $\pi(C_9C_{14}) \rightarrow \pi^*(C_{10}C_{13})$ 17,57 kJ/mol, $\pi(C_1C_2) \rightarrow \pi^*(C_5C_6)$ ve $\pi(C_{10}C_{13}) \rightarrow \pi^*(C_9C_{14})$ 17,26 kJ/mol, $\pi(C_5C_6) \rightarrow \pi^*(C_3C_4)$ ve $\pi(C_9C_{14}) \rightarrow \pi^*(C_3C_4)$ 16,81 kJ/mol, $\pi(C_3C_4) \rightarrow \pi^*(C_1C_2)$ ve $\pi(C_3C_4) \rightarrow \pi^*(C_9C_{14})$ 16,69 kJ/mol, $\pi(C_{10}C_{13}) \rightarrow \pi^*(C_3C_4)$ ve $\pi(C_1C_2) \rightarrow \pi^*(C_3C_4)$ 15,28 kJ/mol olduğu hesaplanmıştır.

Çizelge 4.10. 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülünün SDD baz setindeki NBO analiz tablosu

Donor(i)	Type	ED/e	Acceptor(i)	Type	ED/e	$E(2)^a$ (kj/mole)	$E(j) - E(i)^b$ (a.u.)	$F(i,j)^c$ (a.u.)
C_1C_2	σ	1.97	C_1C_6	σ^*	0.03	3.33	1.16	0.058
			C_2C_3	σ^*	0.02	4.19	1.26	0.065
			C_3H_7	σ^*	0.01	2.92	1.22	0.053
			C_6H_9	σ^*	0.01	3.11	1.22	0.055
			$C_{13}C_{14}$	σ^*	0.02	2.45	1.12	0.047
C_1C_2	π	1.62	C_3C_4	π^*	0.32	19.55	0.30	0.070
			C_5C_6	π^*	0.36	21.22	0.30	0.071
			$N_{11}C_{13}$	π^*	0.28	12.17	0.27	0.052
C_1C_6	σ	1.97	C_1C_2	σ^*	0.05	2.62	1.23	0.051
			C_1N_{11}	σ^*	0.02	1.97	1.15	0.043
			C_2O_{12}	σ^*	0.03	2.60	1.01	0.046
			C_5C_6	σ^*	0.03	2.17	1.24	0.046
			C_5Br_{10}	σ^*	0.04	5.34	0.82	0.059
			C_6H_9	σ^*	0.01	0.91	1.21	0.030
			$N_{11}C_{13}$	σ^*	0.02	2.31	1.20	0.047
C_1N_{11}	σ	1.97	C_1C_2	σ^*	0.05	0.78	1.33	0.029
			C_1C_6	σ^*	0.03	2.30	1.34	0.050
			C_2C_3	σ^*	0.02	4.07	1.34	0.066
			C_2O_{12}	σ^*	0.03	1.20	1.10	0.032
			C_5C_6	σ^*	0.03	2.05	1.33	0.047
			$O_{12}C_{13}$	σ^*	0.07	1.34	1.08	0.034
			$C_{13}C_{14}$	σ^*	0.02	7.51	1.20	0.085
C_2C_3	σ	1.98	C_1C_2	σ^*	0.05	3.31	1.25	0.058
			C_1N_{11}	σ^*	0.02	2.11	1.17	0.044
			C_2O_{12}	σ^*	0.03	0.60	1.03	0.022
			C_3C_4	σ^*	0.01	1.49	1.26	0.039

			C_3H_7	σ^*	0.01	0.95	1.22	0.031
			C_4H_8	σ^*	0.01	3.21	1.22	0.056
			$O_{12}C_{13}$	σ^*	0.07	2.78	1.01	0.048
C_2O_{12}	σ	1.98	C_1C_6	σ^*	0.03	3.26	1.46	0.062
			C_1N_{11}	σ^*	0.02	0.60	1.37	0.026
			C_2C_3	σ^*	0.02	0.77	1.46	0.030
			C_3C_4	σ^*	0.01	1.45	1.46	0.041
			$C_{13}C_{14}$	σ^*	0.02	3.79	1.33	0.063
C_3C_4	σ	1.97	C_2C_3	σ^*	0.02	1.74	1.24	0.042
			C_2O_{12}	σ^*	0.03	7.00	1.00	0.075
			C_3H_7	σ^*	0.01	0.89	1.20	0.029
			C_4C_5	σ^*	0.03	2.31	1.23	0.048
			C_4H_8	σ^*	0.02	0.76	1.20	0.027
			C_5Br_{10}	σ^*	0.04	4.90	0.82	0.057
C_3C_4	π	1.70	C_1C_2	π^*	0.46	22.09	0.28	0.073
			C_5C_6	π^*	0.36	20.62	0.28	0.068
C_3H_7	σ	1.97	C_1C_2	σ^*	0.05	5.29	1.06	0.067
			C_2O_{12}	σ^*	0.03	0.65	0.84	0.021
			C_3C_4	σ^*	0.01	0.67	1.07	0.024
			C_4C_5	σ^*	0.03	5.23	1.07	0.067
			C_4H_8	σ^*	0.02	0.56	1.03	0.022
C_4C_5	σ	1.98	C_3C_4	σ^*	0.01	1.71	1.27	0.042
			C_3H_7	σ^*	0.01	2.71	1.23	0.052
			C_4H_8	σ^*	0.02	1.27	1.23	0.035
			C_5C_6	σ^*	0.03	2.37	1.26	0.049
			C_6H_9	σ^*	0.01	2.87	1.23	0.053
C_4H_8	σ	1.97	C_2C_3	σ^*	0.02	4.52	1.06	0.062
			C_3H_7	σ^*	0.01	0.55	1.02	0.021
			C_4C_5	σ^*	0.03	0.61	1.05	0.023

			C_5C_6	σ^*	0.03	5.99	1.05	0.071
C_5C_6	σ	1.98	C_1C_6	σ^*	0.03	1.72	1.26	0.042
			C_1N_{11}	σ^*	0.02	5.30	1.16	0.070
			C_4C_5	σ^*	0.03	2.44	1.26	0.049
			C_4H_8	σ^*	0.02	2.85	1.22	0.053
			C_6H_9	σ^*	0.01	1.29	1.22	0.036
C_5C_6	π	1.72	C_1C_2	π^*	0.46	18.20	0.29	0.068
			C_3C_4	π^*	0.32	21.68	0.29	0.072
C_5Br_{10}	σ	1.98	C_1C_6	σ^*	0.03	4.39	1.12	0.063
			C_3C_4	σ^*	0.01	4.47	1.12	0.063
			C_4H_8	σ^*	0.02	0.57	1.09	0.022
			C_6H_9	σ^*	0.01	0.53	1.09	0.021
C_6H_9	σ	1.97	C_1C_2	σ^*	0.05	5.03	1.05	0.065
			C_4C_5	σ^*	0.03	5.63	1.05	0.069
			C_5C_6	σ^*	0.03	0.71	1.05	0.024
$N_{11}C_{13}$	σ	1.98	C_1C_6	σ^*	0.03	7.02	1.40	0.089
			C_2C_3	σ^*	0.02	1.14	1.40	0.036
			$C_{13}C_{14}$	σ^*	0.02	1.65	1.26	0.041
$N_{11}C_{13}$	π	1.87	C_1C_2	π^*	0.46	18.83	0.35	0.079
			$N_{11}C_{13}$	π^*	0.28	0.57	0.31	0.012
			$C_{14}H_{15}$	π^*	0.00	2.55	0.78	0.041
			$C_{14}H_{16}$	π^*	0.00	2.55	0.78	0.041
$O_{12}C_{13}$	σ	1.99	C_1C_6	σ^*	0.03	1.33	1.46	0.039
			C_2C_3	σ^*	0.02	5.06	1.46	0.077
			$C_{14}H_{17}$	σ^*	0.00	1.18	1.38	0.036
$C_{13}C_{14}$	σ	1.98	C_1N_{11}	σ^*	0.02	3.71	1.12	0.058
			C_2O_{12}	σ^*	0.03	3.49	0.98	0.052
			$N_{11}C_{13}$	σ^*	0.02	1.30	1.17	0.035
			$C_{14}H_{15}$	σ^*	0.00	0.52	1.13	0.022

			$C_{14}H_{16}$	σ^*	0.00	0.52	1.13	0.022
$C_{14}H_{15}$	σ	1.97	$N_{11}C_{13}$	σ^*	0.02	2.98	1.01	0.049
			$N_{11}C_{13}$	π^*	0.28	5.30	0.50	0.049
$C_{14}H_{16}$	σ	1.97	$N_{11}C_{13}$	σ^*	0.02	2.98	1.01	0.049
			$N_{11}C_{13}$	π^*	0.28	5.30	0.50	0.049
$C_{14}H_{17}$	σ	1.98	$O_{12}C_{13}$	σ^*	0.07	7.05	0.79	0.067
Br_{10}	$LP(1)$	1.99	C_4C_5	σ^*	0.03	1.66	1.21	0.040
			C_5C_6	σ^*	0.03	1.57	1.21	0.039
Br_{10}	$LP(2)$	1.97	C_1C_6	σ^*	0.03	0.66	0.82	0.021
			C_3C_4	σ^*	0.01	0.61	0.82	0.020
			C_4C_5	σ^*	0.03	3.84	0.82	0.050
			C_5C_6	σ^*	0.03	3.89	0.82	0.050
Br_{10}	$LP(3)$	1.94	C_5C_6	π^*	0.36	10.30	0.30	0.054
N_{11}	$LP(1)$	1.92	C_1C_2	σ^*	0.05	7.66	0.89	0.074
			$O_{12}C_{13}$	σ^*	0.07	14.08	0.64	0.085
			$C_{13}C_{14}$	σ^*	0.02	0.66	0.76	0.020
O_{12}	$LP(1)$	1.97	C_1C_2	σ^*	0.05	4.27	1.11	0.062
			$N_{11}C_{13}$	σ^*	0.02	5.14	1.08	0.067
O_{12}	$LP(2)$	1.73	C_1C_2	π^*	0.46	24.08	0.37	0.089
			$N_{11}C_{13}$	π^*	0.28	36.36	0.34	0.100
$N_{11}C_{13}$	π^*	0.28	C_1C_2	π^*	0.46	62.95	0.03	0.065
			$C_{14}H_{15}$	σ^*	0.00	0.95	0.47	0.049
			$C_{14}H_{16}$	σ^*	0.00	0.95	0.47	0.049

Çizelge 4.11. 2,6-Dibromonaftalin molekülünün cc-pVDZ baz setindeki NBO analiz tablosu

Donor(i)	Type	ED/e	Acceptor(i)	Type	ED/e	$E(2)^a$ (kj/mole)	$\frac{E(j)}{E(i)^b}$ (a.u.)	$F(i,j)^c$ (a.u.)
C_1C_2	σ	1.98	C_1C_6	σ^*	0.03	4.04	1.30	0.065
			C_2C_3	σ^*	0.03	3.85	1.33	0.064
			C_2H_8	σ^*	0.02	2.27	1.22	0.047
			C_3C_9	σ^*	0.03	3.25	1.33	0.059
			C_6H_{12}	σ^*	0.01	2.32	1.23	0.048
C_1C_2	π	1.76	C_3C_4	π^*	0.46	15.28	0.33	0.067
			C_5C_6	π^*	0.24	17.26	0.32	0.067
C_1C_6	σ	1.98	C_1C_2	σ^*	0.02	4.30	1.35	0.068
			C_2H_8	σ^*	0.02	3.09	1.19	0.054
			C_5C_6	σ^*	0.02	3.31	1.36	0.060
			C_5H_{11}	σ^*	0.01	2.72	1.19	0.051
			C_6H_{12}	σ^*	0.01	1.57	1.20	0.039
C_1Br_{18}	σ	1.98	C_2C_3	σ^*	0.03	3.98	1.24	0.063
			C_5C_6	σ^*	0.02	3.15	1.30	0.057
C_2C_3	σ	1.96	C_1C_2	σ^*	0.02	4.29	1.32	0.068
			C_1Br_{18}	σ^*	0.04	5.91	0.78	0.061
			C_2H_8	σ^*	0.02	1.31	1.16	0.035
			C_3C_4	σ^*	0.04	4.52	1.30	0.069
			C_3C_9	σ^*	0.03	3.77	1.27	0.062
			C_4C_{10}	σ^*	0.03	3.38	1.28	0.059
			C_9C_{14}	σ^*	0.02	2.11	1.33	0.048
C_2H_8	σ	1.98	C_1C_2	σ^*	0.02	1.48	1.16	0.037
			C_1C_6	σ^*	0.03	5.03	1.08	0.066
			C_2C_3	σ^*	0.03	1.03	1.11	0.030

			C_3C_4	σ^*	0.04	4.70	1.14	0.066
C_3C_4		1.96	C_2C_3	σ^*	0.03	4.20	1.28	0.066
			C_2H_8	σ^*	0.02	2.40	1.17	0.048
			C_3C_9	σ^*	0.03	4.35	1.28	0.067
			C_4C_5	σ^*	0.03	4.35	1.28	0.067
			C_4C_{10}	σ^*	0.03	4.20	1.28	0.066
			C_5H_{11}	σ^*	0.01	2.39	1.17	0.048
			H_7C_9	σ^*	0.01	2.39	1.17	0.048
			$C_{10}H_{15}$	σ^*	0.02	2.40	1.17	0.048
C_3C_4	π	1.54	C_1C_2	π^*	0.30	19.03	0.28	0.068
			C_5C_6	π^*	0.24	16.69	0.29	0.066
			C_9C_{14}	π^*	0.24	16.69	0.29	0.066
			$C_{10}C_{13}$	π^*	0.30	19.03	0.28	0.068
C_3C_9	σ	1.97	C_1C_2	σ^*	0.02	2.51	1.32	0.052
			C_2C_3	σ^*	0.03	4.01	1.28	0.064
			C_3C_4	σ^*	0.04	4.60	1.30	0.069
			C_4C_5	σ^*	0.03	3.42	1.28	0.059
			H_7C_9	σ^*	0.01	1.26	1.17	0.034
			C_9C_{14}	σ^*	0.02	3.22	1.33	0.059
			$C_{14}H_{16}$	σ^*	0.01	2.99	1.17	0.053
C_4C_5	σ	1.97	C_3C_4	σ^*	0.04	4.60	1.30	0.069
			C_3C_9	σ^*	0.03	3.42	1.28	0.059
			C_4C_{10}	σ^*	0.03	4.01	1.28	0.064
			C_5C_6	σ^*	0.02	3.22	1.33	0.059
			C_5H_{11}	σ^*	0.01	1.26	1.17	0.034
			C_6H_{12}	σ^*	0.01	2.99	1.17	0.053
			$C_{10}C_{13}$	σ^*	0.02	2.51	1.32	0.052

C_4C_{10}	σ	1.96	C_2C_3	σ^*	0.03	3.38	1.28	0.059
			C_3C_4	σ^*	0.04	4.52	1.30	0.069
			C_4C_5	σ^*	0.03	3.77	1.27	0.062
			C_5C_6	σ^*	0.02	2.11	1.33	0.048
			$C_{10}C_{13}$	σ^*	0.02	4.29	1.32	0.068
			$C_{10}H_{15}$	σ^*	0.02	1.31	1.16	0.035
			$C_{13}Br_{17}$	σ^*	0.04	5.91	0.78	0.061
C_5C_6	σ	1.97	C_1C_6	σ^*	0.03	3.88	1.28	0.063
			C_1Br_{18}	σ^*	0.04	4.77	0.082	0.056
			C_4C_5	σ^*	0.03	3.45	1.31	0.060
			C_4C_{10}	σ^*	0.03	3.78	1.31	0.063
			C_5H_{11}	σ^*	0.01	1.72	1.20	0.041
			C_6H_{12}	σ^*	0.01	1.71	1.20	0.041
C_5C_6	π	1.74	C_1C_2	π^*	0.30	17.57	0.30	0.065
			C_3C_4	π^*	0.46	16.81	0.31	0.068
C_5H_{11}	σ	1.98	C_1C_6	σ^*	0.03	5.04	1.09	0.066
			C_3C_4	σ^*	0.04	4.84	1.14	0.067
			C_4C_5	σ^*	0.03	0.86	1.11	0.028
			C_5C_6	σ^*	0.02	1.23	1.17	0.034
C_6H_{12}	σ	1.98	C_1C_2	σ^*	0.02	4.26	1.16	0.063
			C_1C_6	σ^*	0.03	0.73	1.08	0.025
			C_4C_5	σ^*	0.03	4.69	1.11	0.064
			C_5C_6	σ^*	0.02	1.19	1.17	0.033
H_7C_9	σ	1.98	C_3C_4	σ^*	0.04	4.84	1.14	0.067
			C_3C_9	σ^*	0.03	0.86	1.11	0.028
			C_9C_{14}	σ^*	0.02	1.23	1.17	0.034
			$C_{13}C_{14}$	σ^*	0.03	5.04	1.09	0.066

C_9C_{14}	σ	1.97	C_2C_3	σ^*	0.03	3.78	1.31	0.063
			C_3C_9	σ^*	0.03	3.45	1.31	0.060
			H_7C_9	σ^*	0.01	1.72	1.20	0.041
			$C_{13}C_{14}$	σ^*	0.03	3.88	1.28	0.063
			$C_{13}Br_{17}$	σ^*	0.04	4.77	0.82	0.056
			$C_{14}H_{16}$	σ^*	0.01	1.71	1.20	0.041
C_9C_{14}	π	1.74	C_3C_4	π^*	0.46	16.81	0.31	0.068
			$C_{10}C_{13}$	π^*	0.30	17.57	0.30	0.065
$C_{10}C_{13}$	σ	1.98	C_4C_5	σ^*	0.03	3.25	1.33	0.059
			C_4C_{10}	σ^*	0.03	3.85	1.33	0.064
			$C_{10}H_{15}$	σ^*	0.02	2.27	1.22	0.047
			$C_{13}C_{14}$	σ^*	0.03	4.04	1.30	0.065
			$C_{14}H_{16}$	σ^*	0.01	2.32	1.23	0.048
$C_{10}C_{13}$	π	1.76	C_3C_4	π^*	0.46	15.28	0.33	0.067
			C_9C_{14}	π^*	0.24	17.26	0.32	0.067
$C_{10}H_{15}$	σ	1.98	C_3C_4	σ^*	0.04	4.70	1.14	0.066
			C_4C_{10}	σ^*	0.03	1.03	1.11	0.030
			$C_{10}C_{13}$	σ^*	0.02	1.48	1.16	0.037
			$C_{13}C_{14}$	σ^*	0.03	5.03	1.08	0.066
$C_{13}C_{14}$	σ	1.98	H_7C_9	σ^*	0.01	2.72	1.19	0.051
			C_9C_{14}	σ^*	0.02	3.31	1.36	0.060
			$C_{10}C_{13}$	σ^*	0.02	4.30	1.35	0.068
			$C_{10}H_{15}$	σ^*	0.02	3.09	1.19	0.054
			$C_{14}H_{16}$	σ^*	0.01	1.57	1.20	0.039
$C_{13}Br_{17}$	σ	1.98	C_4C_{10}	σ^*	0.03	3.98	1.24	0.063
			C_9C_{14}	σ^*	0.02	3.15	1.30	0.057
$C_{14}H_{16}$	σ	1.98	C_3C_9	σ^*	0.03	4.69	1.11	0.064

			C_9C_{14}	σ^*	0.02	1.19	1.17	0.033
			$C_{10}C_{13}$	σ^*	0.02	4.26	1.16	0.063
			$C_{13}C_{14}$	σ^*	0.03	0.73	1.08	0.025
Br_{17}	$LP(1)$	1.99	$C_{10}C_{13}$	σ^*	0.02	1.63	1.62	0.046
			$C_{13}C_{14}$	σ^*	0.03	1.53	1.54	0.044
Br_{17}	$LP(2)$	1.98	$C_{10}C_{13}$	σ^*	0.02	2.89	0.93	0.046
			$C_{13}C_{14}$	σ^*	0.03	3.24	0.85	0.047
Br_{17}	$LP(3)$	1.94	$C_{10}C_{13}$	π^*	0.30	10.18	0.32	0.054
Br_{18}	$LP(1)$	1.98	C_1C_2	σ^*	0.02	1.63	1.62	0.046
			C_1C_6	σ^*	0.03	1.53	1.54	0.044
Br_{18}	$LP(2)$	1.98	C_1C_2	σ^*	0.02	2.89	0.93	0.046
			C_1C_6	σ^*	0.03	3.24	0.85	0.047
Br_{18}	$LP(3)$	1.94	C_1C_2	π^*	0.30	10.18	0.32	0.054
C_1C_2	π^*	0.31	C_3C_4	π^*	0.46	221.21	0.02	0.086
			C_5C_6	π^*	0.24	162.67	0.01	0.080
$C_{10}C_{13}$	π^*	0.31	C_3C_4	π^*	0.46	221.21	0.02	0.086
			C_9C_{14}	π^*	0.24	162.67	0.01	0.080

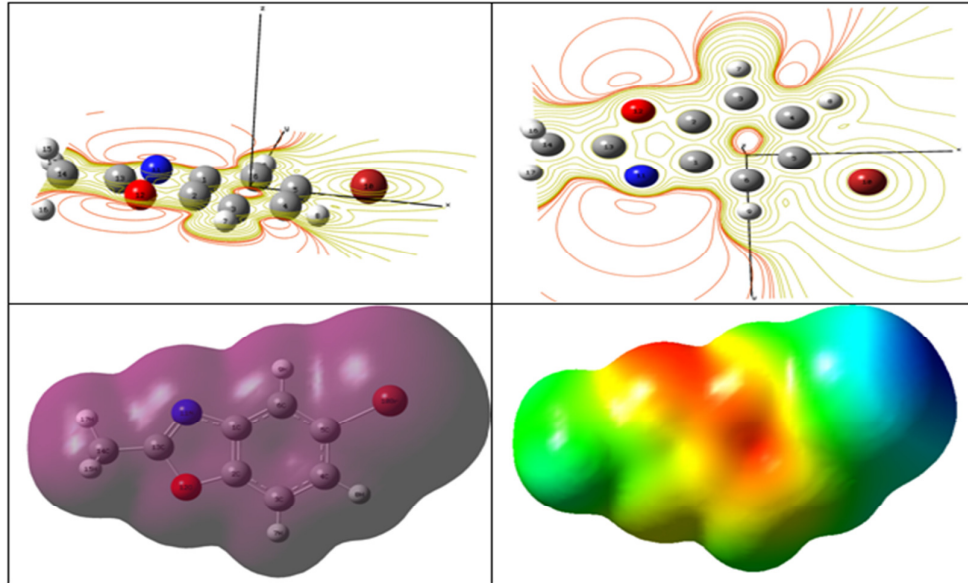
4.7. MOLEKÜLER ELEKTROSTATİK POTANSİYEL(MESP)

Moleküler elektrostatik potansiyel (MESP) elektron yoğunluğu ile ilgilidir ve hidrojen bağı etkileşimlerinin yanı sıra bölgelerin elektrofilik ve nükleofilik reaksiyonlarını anlamamız için çok kullanışlı bir tanımlayıcıdır [44,45].

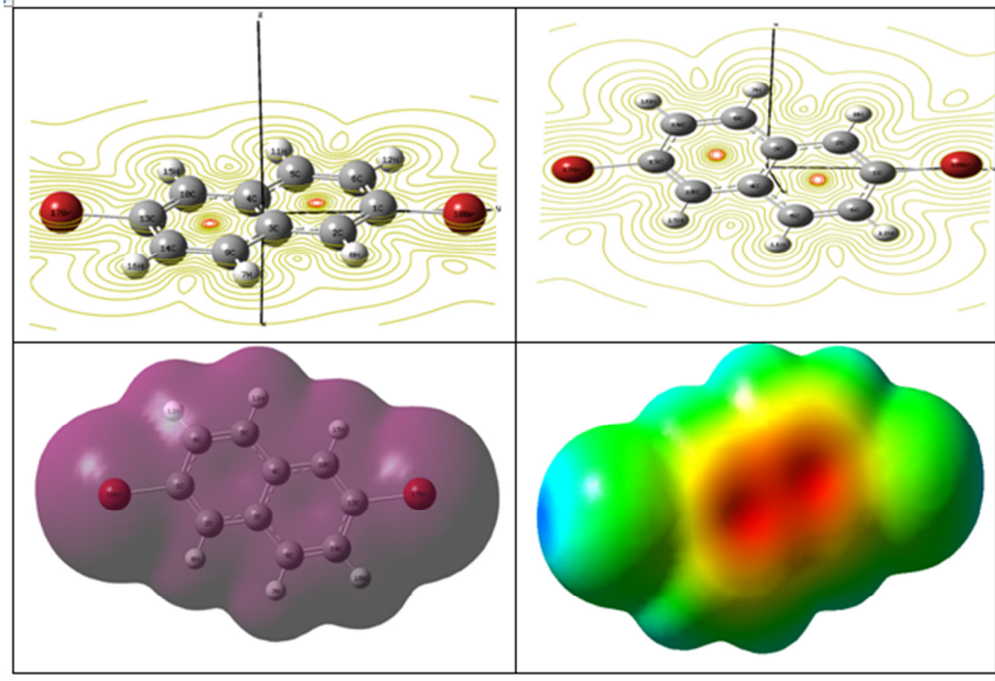
Çalışılan moleküllerin elektrofilik ve nükleofilik reaktif bölgelerini tahmin etmek için 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülü için B3LYP/SDD ve 2,6-Dibromonaftalin molekülü için B3LYP/ccpV-DZ baz setinde hesaplandı.

MESP yüzeyindeki elektrostatik potansiyellerin farklı değerleri farklı renklerle temsil edilir. Negatif pozitif ve sıfır elektrostatik potansiyel bölgeleri kırmızı ,mavi ve yeşil renkler temsil eder. Pozitif elektrostatik potansiyel (mavi) atom çekirdeği tarafından protonun itilmesine karşılık, negatif elektrostatik potansiyel (kırmızı) molekülün toplam elektron yoğunluğuyla protonun çekilmesidir [43].

MESP nin negatif bölgeleri (kırmızı) elektrofilik reaktiviteyle, pozitif bölgeleri (mavi) nükleofilik reaktiviteyle ilişkilidir. Şekil 4.12. ve Şekil 4.13. de çalışılan moleküllerin çeşitli açılardan MESP haritaları görülmektedir.

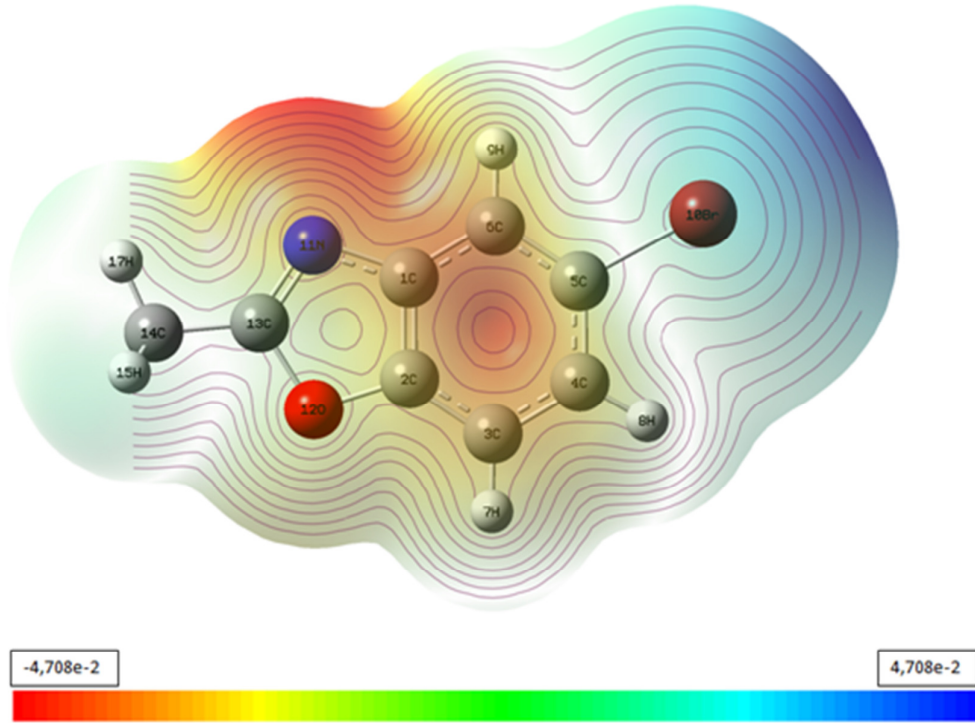


Şekil 4.12. 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülünün çeşitli açılardan MESP haritası görünümleri



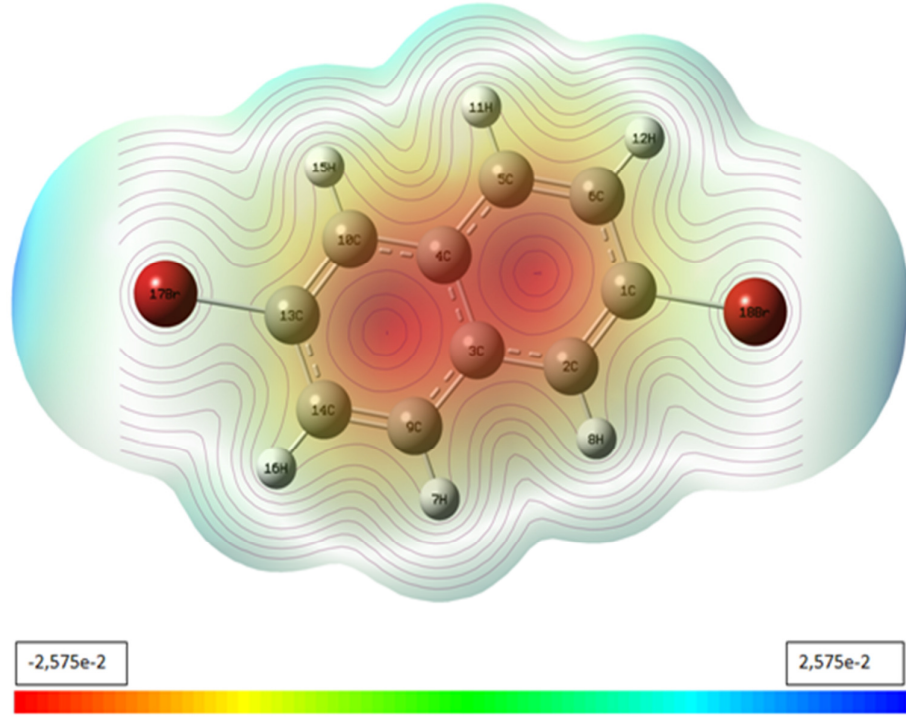
Şekil 4.13. 2,6-Dibromonaftalin molekülünün çeşitli açılardan MESP haritası görünümleri

DFT modeli kullanılarak 5-Bromo-2-metilbenzoksazol ve 2,6-Dibromonaftalin moleküllerinin elektron potansiyel yüzeyleri moleküllerin şekil, boyut ve elektrostatik potansiyel değerleri ile moleküllerin izoelektron yoğunluk yüzeylerinin MESP haritaları Şekil 4.14. ve Şekil 4.15.' de çizilmiştir. Bu haritalarda renkler dikkate alındığında kırmızı bölgelerde elektron fazlalığı olduğu görünür yani bu bölgelerin negatif yüklü olduğunu göstermektedir. Mavi bölgelerde ise elektron eksikliği olduğu görünür yani bu bölgelerin pozitif yüklü olduğunu göstermektedir. Elektronun azaldığı bölgelerde renk yavaşça maviye doğru kayar ya da elektron alan bölgeler kırmızıya doğru kayar.



Şekil 4.14. 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülünün MESP haritası

5-Bromo-2-metilbenzoksazol (5Br2MBO) molekülünün MESP haritası elektron dağılımının nasıl olduğunu açıkça göstermektedir. Negatif bölge azot atomu ve karbon atomları üzerinde lokalize olur iken pozitif bölge brom atomu üzerinde lokalize olur. 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülünde azot ve brom atomlarının yerlerine bakılarak mavi ve kırmızıya kaymalar bu bilgiler üzerinden tartışılabilir.



Şekil 4.15. 2,6-Dibromonaftalin molekülünün MESP haritası

2,6-Dibromonaftalin (26diBrN) molekülünün MESP haritası elektron dağılımının nasıl olduğunu açıkça göstermektedir. Negatif bölge karbon atomları üzerinde lokalize olur iken pozitif bölge hidrojen atomları üzerinde lokalize olur. 2,6-Dibromonaftalin molekülünde karbon ve hidrojen atomlarının yerlerine bakılarak mavi ve kırmızıya kaymaları bu bilgiler üzerinden tartışılabilir.

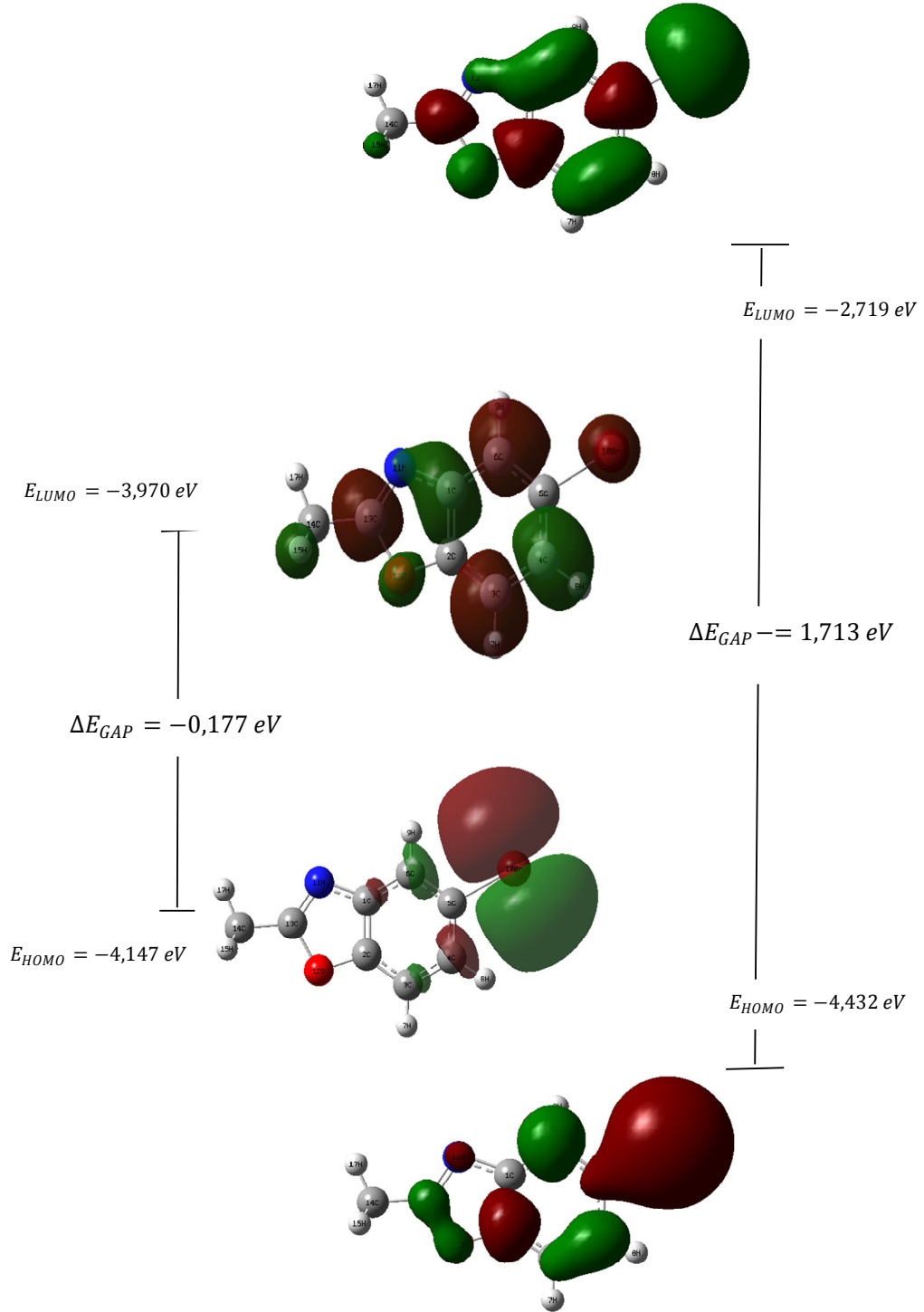
4.8. HOMO-LUMO ANALİZİ

Bir molekülün HOMO ve LUMO değerleri, molekül orbitalleri üzerindeki elektronların dağılımının belirlenmesini sağlar. Molekülün HOMO enerjisi iyonizasyon potansiyeli ile ilgili iken, LUMO enerjisi elektron aktifleşmesi ile ilgilidir [46,47].

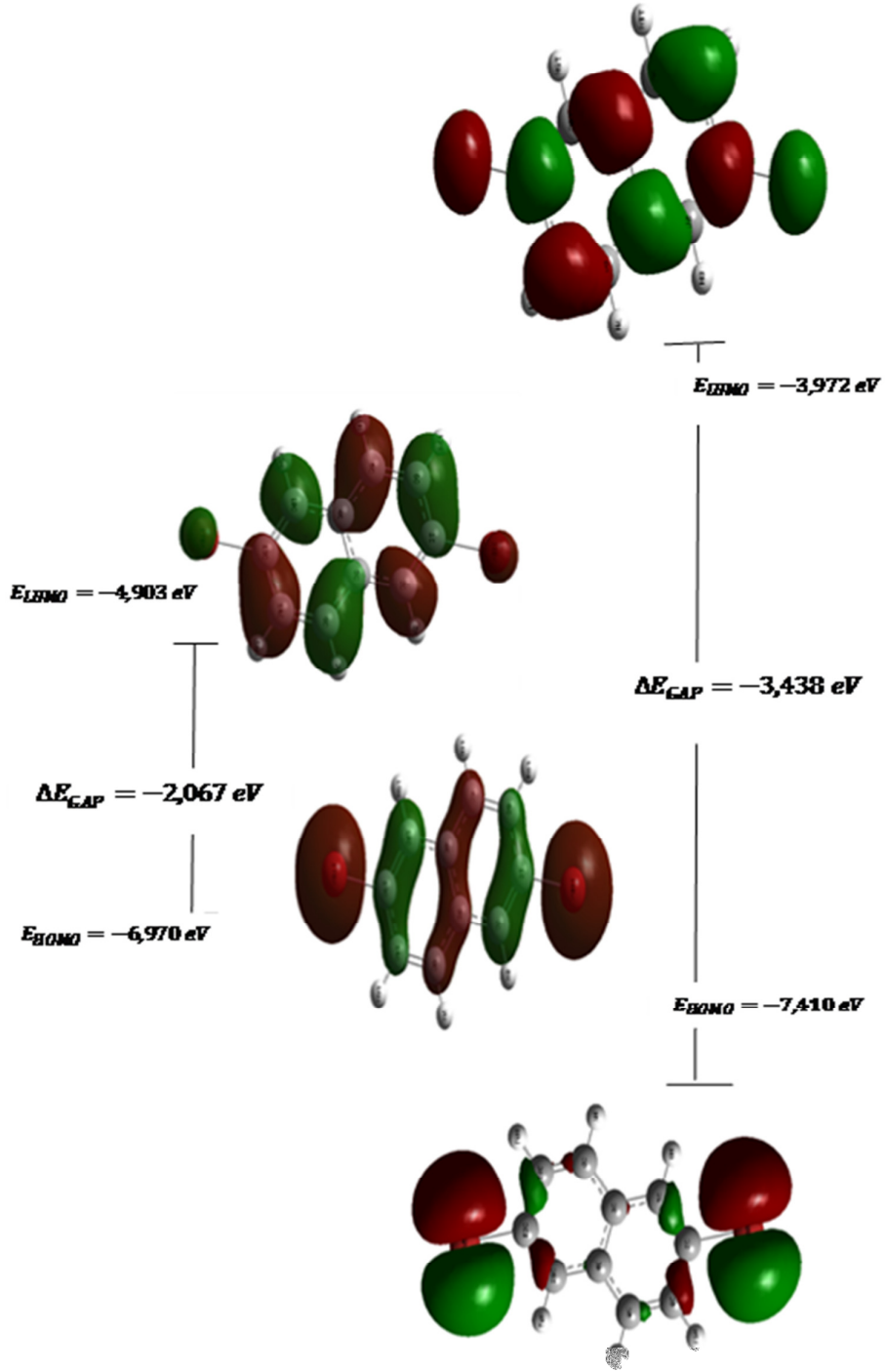
HOMO ve LUMO enerji değerleri arasındaki boşluk molekülün kimyasal kararlılığı olarak tanımlanır [11]. Etkileşen moleküler orbitallerin enerji seviyeleri ne kadar birbirine yakınsa etkileşim o kadar kolay olacaktır. Yani ΔE enerji farkı ne kadar küçükse reaktantların etkileşimi ve reaksiyon o kadar kolay olacaktır. Bir molekül için HOMO ve LUMO enerji değerlerini kullanarak aşağıdaki parametreleri hesaplayabiliriz: İyonizasyon potansiyeli ($I = -E_{HOMO}$), gaz fazında molekülden bir elektronu uzaklaştırmak için gerekli olan minimum enerjidir. Elektron ilgisi ($A = -E_{LUMO}$), gaz fazında moleküle bir elektron eklendiği zaman yükselen enerji miktarı olarak tanımlanır [49].

5-Bromo-2-metilbenzoksazol (5Br2MBO) ve 2,6-Dibromonaftalin (26diBrN) moleküllerinin üç boyutlu HOMO-LUMO grafiği Şekil 4.16. ve Şekil 4.17. 'de gösterilmiştir. 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülünün HOMO ve LUMO enerji değerleri B3LYP metodunun SDD baz setinde hesaplanırken, 2,6-Dibromonaftalin moleküllerinin HOMO ve LUMO enerji değerleri B3LYP metodunun ccpV-DZ baz setinde hesaplandı. Hesaplamalara göre 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülün taban durum ile birinci uyarılmış seviyeleri arasındaki enerji bant boşluğu -0.177 eV civarında iken, 2,6-Dibromonaftalin molekülün taban durum ile birinci uyarılmış seviyeleri arasındaki enerji bant boşluğu -2.067 eV civarındadır. Moleküllerin HOMO-LUMO' sunun tekrar uyarılması halinde ise hesaplanan değerler 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülü için -1.713 eV civarı, 2,6-Dibromonaftalin molekülü için -3.438 eV civarındadır. Uyarılan ve iyonik moleküllerde elektron yoğunluğunun dağınıklaşması yani aktifleşmesi molekülü güçsüz duruma düşürecektir ve dolayısıyla moleküller arasındaki etkileşimde zayıflayacaktır. Molekülün daha üst seviyelere uyarılması halinde HOMO-LUMO arasındaki enerji bant boşluğu değerindeki azalmanın sebebi budur.

Çalışılan moleküller için homo-lumo enerji farklarının büyük veya küçük olması molekülün yalıtkan veya iletkenliğini anlamamıza yardımcı olur. Yani ΔE enerji farkı ne kadar küçük olursa molekül o kadar iletken, ne kadar büyük olursa molekül o kadar yalıtandır diyebiliriz.



Şekil 4.16. 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülünün HOMO ve LUMO 'sunun üç boyutlu grafiği



Şekil 4.17. 2,6-Dibromonaftalin molekülünün HOMO ve LUMO 'sunun üç boyutlu grafiği

1. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada serbest 5-Bromo-2-Metilbenzoksazol ve 2,6-Dibromonaftalin molekülünün geometrik yapısı ve titreşim modları detaylı bir şekilde teorik ve deneysel olarak incelendi. Deneysel çalışma kısmında numunenin UV spektrumu, FT-IR-spektrumu, FT-Raman spektrumu ve NMR spektrumu alınarak deneysel veriler elde edilmiştir. Teorik çalışma kısmında ise Gaussian/09 paket programı içinde bulunan Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) ile molekülünün geometrik yapısı, titreşim modları, IR-spektrumu, Raman spektrumu ve NMR spektrumu teorik olarak belirlendi. Çalışmada moleküllere ait bütün olası konformasyon durumları Spartan'14 programı yardımıyla belirlendi ve optimize edildi. Bu optimizasyon sonucunda en kararlı konformasyon belirlenerek, bu konformasyonlar için titreşim frekansları ve geometrik parametreleri kullanılarak paket programı hesaplandı.

Hesaplamalar Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) ile 5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülü için SDD, LanL2DZ, 6311++G(d,p), 2,6-Dibromonaftalin molekülü için cc-pVDZ, cc-pVTZ, 6-31G(d,p), 6311G(d,p) baz setleri kullanılarak yapıldı. Bu hesaplamalardan sonra DFT modeli kullanılarak elektronun yük yoğunluğunun üç boyutlu haritası çizildi (MESP). Bu haritaya göre kırmızı bölgede elektron fazlalığı, mavi bölgede elektron eksikliği söz konusudur. Böylece moleküller hakkında yorum yapabilmemiz sağlanmaktadır. Moleküller arası etkileşimleri daha iyi anlayabilmek için optimize yapılar üzerinde NBO analizi yapılırken, moleküllerimizin diğer moleküllerle etkileşimini incelemek için HOMO-LUMO çalışması yapılmıştır. Bu kuantum kimyası için önemli bir çalışma olup elektron alıp-verme ile ilgili bize bilgi sağlamıştır.

5-Bromo-2-metilbenzoksazol molekülü ve 2,6-Dibromonaftalin molekülünün deneysel yollarla elde edilen verileri, teorik olarak hesaplanan veriler ile karşılaştırıldı. Teorik olarak elde edilen verilerin deneysel veriler ile oldukça uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

1. Nasuhoğlu, E., & Tokmakçioğlu, H. (1969). *Modern Üniversite Fiziği*. Ankara.
2. Yurdakul, Ő. (2010). *Spektroskopisi ve Grup Teorisinin Temelleri*. Ankara: Gazi Kitapevi.
3. Woodward, L. (1972). *Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spectroscopy*. Newyork: Oxford University Press.
4. Chang, R. (1971). *Basic Principles of Spectroscopy*. New York: Mc Graw-Hill.
5. Zafer, N. (2006). *1,8-DİAMİNOOKTAN Molekülünün Titreşim Spektrumunun Teorik Olarak İncelenmesi*. Ankara: Gazi Üniversitesi.
6. Akar, İ. (2011). *Teorik ve Deneysel Titreşim Spektroskopisi Yardımıyla 5-Kloro-8-Hidroksikinolin ve Zn ve Mn komplekslerinin İncelenmesi*. Kilis: Kilis 7 Aralık Üniversitesi.
7. Brasda, B., & Joachin, C. (1983). *Physics of Atom and Molecules*. London: Logman.
8. Kutlu, N. (2007). *4-Amino-1 H-Benzo[4,5]imidazo[1,2a],primidin-2-one bileşiminin koordinasyon modları ve titreşim frekanslarının Gaussian 03 ile incelenmesi*. Isparta: S.D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
9. Banwell, C. (1993). *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. London: Mc Graw-Hill.
10. Sertbakan, T. (2000). *Bazı Konak Konuk Bileşiklerin Titreşim Spektroskopisi ile İncelenmesi, Doktora Tezi*. Ankara: Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
11. Gans, P. (1971). *Vibrating Molecules*. London: Chapman and Hall.
12. Höltje, H., Sippl, W., Rognan, D., & Folkers, G. (2003). *Molecular Modelling*. Wiley-VCH.
13. Leach, A. (1999). *Molecular Modelling Principles and Applications*. Paerson Education Limited.
14. Cook, D. (1999). *Ab-initio Valence Calculations in Chemistry*. New York: John-Wiley and Sons Inc.
15. Tonguç, E. (2006). *1,6-Diamino Hekzan Molekülünün Titreşim Spektrumunun Teorik Yöntemler ile İncelenmesi*. Ankara: Gazi Üniverstesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
16. Jensen, F. (1999). *Introduction to Computational Chemistry*. New York: John-Wiley and Sons Inc.
17. Bahat, M. (2000). *Doktora Tezi*. Ankara: Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

18. Pulay, P. (1969). *Ab-initio Calculation of Force Constants and Equilibrium Geometries in Polyatomic Molecules*. Mol. Phys.
19. Pulay, P. (1987). *Analytical Derivative Methods in Quantum Chemistry, Ab-initio Methods in Quantum Chemistry-II*. New York: Ed. By K. P. Lawley, John Wiley and Sons Inc.
20. Parr, R., & Yang, W. (1989). *Density Functional Theory*. England: Oxford University Press.
21. Yurdakul, Ş., Akyuz, S., & Davies, J. (1996). *Fourier Transform Infrared and Raman Spectra of Metal Halide Complexes of 3,5-Lutidine in Relation to Their Structures*. Spectroscopy Letter.
22. Niu, Y., Hou, H., & Zhu, Y. (2003). *Self-Assembly of d10 Metal Adduct Polymers Bridged by Bipyridyl Based Ligands*. Journal of Cluster Science.
23. Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). *Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review.
24. Becke, A. (1993). *Density Functional Thermochemistry III, The role of Exact Exchange*. Journal of Chemical Physics.
25. Kahraman, D. (2014). *4,4' Metilendianilin Molekülünün Geometrik Yapısı ve Titreşim Frekanslarının Teorik ve Deneysel Olarak İncelenmesi*. Kırşehir: Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
26. Gill, P. (1996). *DFT, HF and Self Consistent Field*. Enc. of Comp. Chemstri, John Wiley and Sons Ltd.
27. Levine, I. (1991). *Quantum Chemistry*. USA: Prentice- Hall.
28. Harihoron, P., & Pople, J. (1973). *The Influence of Polarization Functions on Molecular Orbital Hydrogenation Energies*. Theoret. Chim. Acta.
29. Botschvia, P., & Bleicher, W. (1975). *Quantum Chemical Calculations of Formyl Radicals II. Ground State of the Fluoroformyl Radical*. Mol. Phys.
30. Blom, C., & Altona, C. (1976). *Geometry of the substituted cyclohexane ring: X-Ray Structure Determinations and Empirical Valence-Force Calculations*. Molphys.
31. Pulay, P., & Meyer, W. (1974). *Comparison of the Ab-initio Force Constants of Ethane, Ethylene and Acetylene*. Mol Phys.
32. Rauhut, G., & Pulay, P. (1995). *Transferable Scaling Factors for Density Functional Derived Vibrational Force Fields*. J. Phys. Chem.

33. Sigma, A. (tarih yok). *5-Bromo-2-Methylbenzoxazole 97%*.
<http://www.sigmaaldrich.com>.
34. Sigma, A. (tarih yok). *2,6-dibromonaphthalene*. <http://www.sigmaaldrich.com>.
35. P, U., A, J., T.V, R., & S, G. (2011). *molecular structure, FT-IR and FT-Raman spectra and HOMO-LUMO analysis of 2-methoxy-4-nitroaniline using ab initio HF and DFT(B3LYP/B3PW91) calculations*. Scholars Research Library.
36. K, G., M, U., G.V, S., & R, E. (2013). *Spectroscopic investigations on the orientation of 1,4-dibromonaphthalene on silver nanoparticles*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.
37. N, S., H, S., S, M., M, R., & V, S. (2005). *FTIR, FT-Raman Spectra and ab initio DFT vibrational analysis of 2-bromo-4-methyl-phenylamine*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.
38. D.A, S., & D.M, W. (1981). *Principles of Instrumental Analysis*.
39. P, U., A, J., T.V, R., & S, G. (2011). *Computation and interpretation of vibrational spectra, thermodynamical and HOMO-LUMO analysis of 2-Chloro-4-nitroaniline*. International Journal of Chem Tech Research.
40. S, M., & E, E. P. (2013). *FTIR, FT-Raman, NMR, spectra, normal co-ordinate analysis, NBO, NLO and DFT calculation of N,N-diethyl-4-methylpiperazine -1-carboxamide*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.
41. Erdoğan, Y., & Güllüoğlu, M. (2009). *Analysis of vibrational spectra of 2 and 3-Methylpiperidine based on density functional theory calculations*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.
42. B.Sas, E., M, K., M, K., A, P., & N, S. (2015). *FT-IR, FT-Raman, dispersive Raman, NMR spectroscopic studies and NBO analysis of 2-Bromo-1H-Benzimidazol by density functional method*. Journal of Molecular Structure.
43. Diego, M., M.E., D. L., O, E.-H., J, D., & E, R. (2015). *Quantum Chemical Studies on Molecular Structure, Spectroscopic (IR, Raman, UV-Vis), NBO and HOMO-LUMO analysis of 1-benzyl-3-(2-furylyl) thiourea*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.
44. Fleming, F. (1976). *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*. New York: John Wiley and Sons.
45. Yesilkaynak, T., Binzet, G., Mehmet Eren, F., Florke, U., Kulcu, N., & Arslan, H. (2010). *European Journal of Chemistry*.

46. Gece, G. (2008). *The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies*. Corrosion Science.
47. Fukui, K. (1975). *Theory of orientation and stereo selection*. Berlin: Springer-Verlag.
48. Fukui, K. (1982). *Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions*. Science 218.
49. Pearson, R. (1989). *Absolute electronegativity and hardness: applications to organic chemistry*. J.Org. Chem.
50. Sakarya, H. (2015). *YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ YARDIMI İLE 2,2'-ETHYLENEDIANILINE MOLEKÜLÜNÜN FT-IR, FT-RAMAN VE NMR HESAPLAMALARININ DENEYSEL VE TEORİK ÇALIŞMALARI*. Kırşehir: Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÖZÇELİK, Fatmanur
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 17/10/1988 KIRŞEHİR
e-mail : ozcelikfatmanur@gmail.com

Eğitim

Lise : Kırşehir Lisesi
Lisans : Ahi Evran Üniversitesi/Fizik Bölümü
Yüksek lisans : Ahi Evran Üniversitesi/Fizik Bölümü

Yabancı Dil : İngilizce