

T.C

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

5-İYOT SALİSİLİK ASİT MOLEKÜLÜNÜN SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE TEORİK ve
DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇAĞLAR KARACA

ANABİLİM DALI: FİZİK

PROGRAMI : ATOM VE MOLEKÜL FİZİĞİ

MANİSA 2013

T.C

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

5-İYOT SALİSİLİK ASİT MOLEKÜLÜNÜN SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE TEORİK ve
DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇAĞLAR KARACA

TEZİN ENSTİTÜYE VERİLDİĞİ TARİH: 23 Eylül 2013

TEZİN SAVUNULDUĞU TARİH: 27 Ağustos 2013

TEZ DANIŞMANI : Doç. Dr. Ahmet ATAÇ

DİĞER JÜRİ ÜYELERİ : Prof. Dr. Tahsin BABACAN (Başkan)

Doç. Dr. Ahmet ATAÇ

Doç. Dr. Mehmet KARABACAK

MANİSA 2013

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	I
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	III
ÇİZELGELER DİZİNİ	IV
ÖZET	V
ABSTRACT	VI
TEŞEKKÜR.....	VII
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	VIII
1. GİRİŞ	1
2. DENEYSEL SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER	2
2.1. Kızıl ötesi (Infrared) ve Raman Spektroskopisi	2
2.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi.....	5
2.3. Mor Ötesi (UV-VİS) Spektroskopisi.....	7
3. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİDE TEORİK YAKLAŞIMLAR ve	
HESAPLAMALAR	10
3.1. Moleküler Mekanik	10
3.2. Kuantum Mekaniği.....	10
3.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	11
3.4. Hartree-Fock (HF) Yaklaşımı	12
3.5. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT, YFT).....	15
3.6. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi.....	18
4. BULGULAR.....	19
4.1 Deneysel Detaylar	19
4.2 Hesaplama Detayları.....	19
4.3 Tartışma	20

4.3.1 Geomerik Yapı.....	21
4.3.2 Elektronik Analiz.....	24
4.3.3 NMR	30
4.3.4 Azaltılmış Yoğunluk Gradyantı (RDG).....	32
4.3.5 Titreşimsel Analiz.....	34
Sonuçlar.....	38
KAYNAKLAR	39
ÖZGEÇMİŞ.....	42

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Stokes ve Anti-Stokes türü Raman saçılması olayının molekül enerji diyagramı ile açıklanması	4
Şekil 2.2. Raman Saçılması.....	4
Şekil 4.1: Optimize olmuş geometrik yapı a) ön b) yanal olarak 5-ISA.....	21
Şekil 4.2: Hesaplanan kısmi elektronik yoğunluk durumları.....	25
Şekil 4.3: Toplam yoğunluk diyagramı	25
Şekil 4.4 : 5-ISA molekülünün HOMO ve LUMO durumları.....	26
Şekil 4.5: İyot atomu ile bazı grupların overlap popülasyon spektrumu	26
Şekil 4.6: 5-ISA molekülünün elektronik spektrumu ve uyarılma geçiş enerji diyagramı.....	27
Şekil 4.7: 5-ISA molekülünün UV spektrumu.....	28
Şekil 4.8 : Nicel olarak moleküler yüzey analizi	29
Şekil 4.9 : DMSO çözeltisi içinde deneysel olarak NMR spektrumları	30
Şekil 4.10: a) 5-ISA için λ_2 işaretleriyle çarpılmış elektron yoğunluğuna karşı çizilen azaltılmış gradyant yoğunluğu (RDG) b) λ_2 'ye göre renklendirilmiş yüzeyler	33
Şekil 4.11: 5-ISA'nın hesaplanmış ve deneysel olarak FT-IR ve FT-Raman spektrumu	35

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Spini olan bazı taneciklerin özellikleri.....	5
Çizelge 4.1. Hesaplanan enerji ve sekiz yapı için enerji farkları	20
Çizelge 4.2. 5-ISA monomeri için bağ uzunlukları (Å), ve bağ açıları ($^{\circ}$)	21
Çizelge 4.3. Moleküler yüzeyin Şekil 4.8'e göre analizi.	29
Çizelge 4.4. Hesaplanan ve deneysel olarak ölçülen ^{13}C ve ^1H değerleri.....	31
Çizelge 4.5. Deneysel ve hesaplanan titreşim frekansları	36

ÖZET**YÜKSEK LİSANS TEZİ****5-İYOT SALİSİLİK ASİT MOLEKÜLÜNÜN SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE TEORİK ve
DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ**

Çağlar KARACA

Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**FİZİK ANABİLİM DALI****Danışman: Doç.Dr. Ahmet ATAÇ**

Bu çalışmada 5-iodosalisilik asit (5-ISA) molekülünün spektroskopik özellikleri FT-IR, FT-Raman, NMR ve UV spektroskopi teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Burada 5-ISA'nın sekiz farklı (C_n , $n=1-8$) geometrik durumları vardır. Bu geometriler taban durumda yoğunluk fonksiyonel methodu (DFT) ve B3LYP yaklaşımı fonksiyoneli kullanılarak iyot atomu için aug-cc-pVDZ-PP temel seti diğer kalan bütün elementler için aug-cc-pVDZ temel setiyle optimizasyonu yapıldı. En kararlı yapı C1 olarak tanımlandı. Titreşim spektrumları yukarıda bahsedilen DFT ve aynı temel setleriyle hesaplandı ve temel titreşimlerin işaretlenmesi ve moleküldeki titreşim modları toplam enerji dağılımı (TED) hesabı işaretlendi. C1 durumu için toplam ve gruplandırılmış elektron yoğunluğu (TDOS ve PDOS) ve üst üste binmiş kristal orbital popülasyonu (OPDOS veya COOP) diagramları B3LYP fonksiyoneli ve aynı setlere ek olarak iodo için hayali bir potansiyel olan pseudo aug-cc-pVDZ-PP kullanılarak söz konusu diagramlar hesaplanıp oluşturuldu. Zamana bağımlı yoğunluk fonksiyoneli (TD-DFT) tarafından hesaplanan osilatör kuvvet ve enerjileri deneysel bulgularla karşılaştırıldı. Nükleer kimyasal kayma (1H ve ^{13}C) spektralleri kaydedilip kalibre bağımsız atomik orbital (GIAO) metodu kullanılarak hesaplandı. Optimize olmuş bağ açıları bağ uzunlukları ve hesaplanmış NMR, UV ve titreşimleri deneysel değerlerle çok uyumlu olduğu gösterilmiştir.

Anahtar kelimeler: 5-iodosalisik asit, DFT, NMR, UV, Infrared spektrum; DOS

ABSTRACT

M.Sc Thesis

**THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDIES OF
5-IODO-SALICYLIC ACID MOLECULE USING SPECTROSCOPIC METHOD**

Çağlar KARACA

Celal Bayar University**Graduate School of Natural and Applied Sciences****PHYSICS****Supervisor:** Assist. Prof. Dr. Ahmet ATAÇ

In this study, The 5-iodo-salicylic acid (5-ISA, $C_7H_5IO_3$) was characterized by FT-IR, FT-Raman, NMR and UV spectroscopy. There are eight conformers, C_n , $n=1-8$ for 5-ISA so that the molecular geometry for these eight conformers in the ground state were calculated by using the ab-initio density functional methods (B3LYP) approach with the aug-cc-pVDZ-PP basis set for iodine and the aug-cc-pVDZ basis set for the other elements. The computational results identified the most stable conformer of 5-ISA as the C1 form. The vibrational spectra calculated DFT method invoking the same basis sets and fundamental vibrations were assigned on the basis of the total energy distribution (TED) of the vibrational modes. Total (TDOS) and partial (PDOS) density of state and also overlap population density of state (COOP or OPDOS) diagrams analysis for C1 conformer were calculated using the same method and also aug-cc-pVDZ-PP pseudo potential for iodine atom and aug-cc-pVDZ for the others. The energy and oscillator strength calculated by time-dependent density functional theory (TD-DFT) results complements with the experimental findings. The NMR chemical shifts (1H and ^{13}C) spectra were recorded and calculated using the gauge independent atomic orbital (GIAO) method. The optimized bond lengths, bond angles and calculated NMR and UV, wavenumbers showed the best agreement with the experimental results.

Keywords: 5-iodo-salicylic acid, DFT; NMR, UV, Infrared spectra; HOMO–LUMO, DOS.

TEŞEKKÜR

İlmi eđitimimde en tesirli rolü icrâ eden Doç.Dr. Ahmet ATAÇ'a teőekkürü zevkli bir borç bilirim.

Çalışmalarımızın teorik hesaplamalarında destek olan Doç. Dr. Mehmet KARABACAK'a teşekkür ederim.

Bilgi ve tecrübesini paylaşan Araştırma Görevlisi Etem Köse'ye yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Dostlarıma ve özellikle annemin ve babamın bana olan inancından dolayı hepsine minnetârım.

ÇAĞLAR KARACA

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
ν	Frekans
$\bar{\nu}$	Dalga sayısı
λ	Dalga boyu
μ	İndirgenmiş kütle
ψ	Dalga fonksiyonu
H	Hamiltoniyen işlemcisi
E	Hamiltoniyen işlemcisi özdeğeri
ρ	Yük yoğunluğu
δ	Düzlem içi bükülme titreşimi
γ	Düzlem dışı bükülme titreşimi
w	Dalgalanma titreşimi
r	Sallanma titreşimi
τ	Burulma titreşimi
t	Kıvrıma titreşimi
A	Soğurganlık
T	Geçirgenlik
<u>Kısaltmalar</u>	
DFT(YFT)	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
SQM	Scaled Quantum Mechanics
TED	Total Energy Distribution
5-ISA	5-İyot Salisilik Asit
HF	Hartree-Fock
IR	İnfrared
FT	Fourier Transformu
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
TD-DFT	Zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teori

TMS	Tetrametilsilan
UHF	Sınırlandırılmamış Hartree-Fock denklemi
UV-Vis	Moraltı-ötesi görünür bölge
LCAO	Atomik orbitallerin lineer
HOMO	En yüksek dolu moleküler orbital
LUMO	En düşük boş moleküler orbital
MBD	Mayer bağ derecesi
COOP	Kristal orbital overlep populasyon
RDG	Reduced Density Gradient

1. GİRİŞ

2-hydroxybenzoic acid olarak da bilinen salisilik asit bitki büyüme regülatörleri olarak, organik sentezlerin içinde ve yiyecek ürünlerin içinde bir koruyucu olarak ve hatta antiseptik olarak, taze sebzelerin bozulmasını engelleyen antimikrobiyal yıkıyıcıların içindeki malzeme ve mantar kırıcı olarak geniş çaplı bir kullanımı vardır. Bitkilerde psikolojik süreçlerin çeşitliliğini düzenlediğini göstermiştir [1,4]. Biyolojik önemi, özellikle tıp ve enzim kimyasındaki öneminden dolayı deneysel çalışmaları ilgi odağı olmuştur [5-8].

İyot, sert dokuda tritoksik nöbetler üreten bir tiroit bezesini tedavi etmekte kullanılır. Güçlü şekilde bakteri yokedicili aktiviteye sahiptir ve yüzü dezenfekte etmek için ve hatta küçük yara ve çizikleri tedavi etmek için kullanılabilir. İçecek sularındaki bakteri ve amip öldürücülerini yerine kullanılan iyot suyu saflaştırılmada kullanılır. İyot benzen ve türevleri; pestisitlerde, pigmentlerde biyolojik aktiviteye sahiptir ve eczacılık endüstrisinin yanı sıra yüksek ışıklı renkler için boya endüstrisinde kullanılmaktadır. Analitik reaksiyonlarda ve deodorantlarda, antiseptik ilaçların ve diğer iyot bileşiklerinin üretiminde kullanılır. Organik sentezciler için büyük önem arzeder ve katalitlerin esterleşmesinde kullanılır [9].

Salisilik asit ve türevleri dimerik doğasından dolayı spektroskopik araştırmacılar için son zamanlarda oldukça çekici olmuştur. Boczar ve çalışma arkadaşları salisilik asit için dimerik yapıyı optimize etmiş ve titreşim modlarını analiz etmiştir [10]. Deneysel FT-Raman ve FT-IR, 5-Fluoro, 5-Kloro ve 5-Bromo salisilik asit [11] için teorik dimer yapısı çalışılmıştır [12,13]. 5-nitrosalisilik asitin monomerik ve spektroskopik çalışmaları ve teorik hesaplamaları T. Karthick tarafından gerçekleştirildi. Deneysel olarak salisilik asit ve türevlerinin Raman spektrumlarında rapor edilmiştir [14,15]. Salisilik asit molekülünün NMR spektrumu ve hızlı soğutulan salisilik asitin titreşim spektraları ölçülmüştür [16-19]. Salisilik asitin kristal yapısı X-ray cihazı yardımıyla [16,17] analiz edilmiş fakat dimerik yapısı ile ilgili henüz literatürde kaynak bulunamamıştır. Boczar ve çalışma arkadaşları [10] hidrojen bağı yapan salisilik asitin O-H gerilme titreşim bölgesini kızıl ötesi spektrum yardımıyla kantitatif tanımlamasını teorik olarak sunmuştur. Chen ve Shyu [20] salisilik molekülünün monomer ve anyonlarının molekül içi hidrojen bağlarını ve konformerlerini incelemiştir. Aminoyla yer değiştiren salisilik asitin teorik ve deneysel araştırmaları rapor edilmiştir [5]. Salisilik asit, 2-hydroxythiobenzoic asit, 2-hydroxythiono benzoic asit ve 2-hydroxydithiobenzoic asit için moleküler yapı analizi ve hidrojen bağları DFT metotları kullanılarak eksiksiz bir şekilde etüt edilmiştir [21].

2. DENEYSEL SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER

2.1. Kızıl ötesi (Infrared) ve Raman Spektroskopisi

IR spektroskopisi kızıl ötesi (Infrared) bölgede elektromanyetik ışının madde ile etkileşimini inceler. IR spektroskopisi dalında, kızıl ötesi bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik ışın, madde üzerine gönderilir ve organik bileşiklerin atom veya atom gruplarının bunları bağlayan kovalent bağlar etrafında artan genliklerle titreşimlerine neden olur [22]. Bu titreşimler IR enerjisinin örnek tarafından soğurulmasıyla oluşan kuantlanmış titreşimlerdir. Buradaki amaç örnekte kimyasal gruplar varsa bunları karakterize ederek analiz etmektir. Bu karakteristik titreşimler sayesinde bileşik yapıları aydınlatılabilir. IR spektroskopisi dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre yakın, orta ve uzak infrared bölge olmak üzere üç kısımda incelenir.

Yakın Infrared: Bu bölgede molekül titreşimlerinin üst ton ve harmonikleri incelenir. Yakın IR spektroskopisi çok az hatalı ya da örnek karşılaştırması yapmayan cihazlara gereksinim duyar ve uzaktan analizler için fiber optik aletlerle ve UV spektrometre aletleri ile çalışabilir. Yüksek hızlarda nicel analizler yapmayı sağlar ve son yıllarda uzaktan işlem kontrol uygulamalarında artan bir ilgiye sahiptir.

Orta Infrared: Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimlerinin gözlemlendiği, en önemli olan ve en çok kullanılan bölgedir. Yani infrared spektroskopisi denilince akla bu bölge gelir. Organik moleküllerin temel titreşimlerinin belirlenmesinde ve yapı analizinde etkili bir şekilde kullanılmaktadır.

Uzak Infrared: Moleküllerin saf dönü hareketiyle ilgilidir. Optik materyallerin ve kaynakların özelliklerini incelemeye, ağır atomlar içeren (kütle numarası 19'un üstünde) organik, inorganik ve organometalik bileşiklerin analizinde ve örneklerin örgü dinamikleri ve yapı gibi yapısal incelemelerinde birçok kolaylıklar sağlar. Mikrodalga bölgesine yakın olduğundan moleküllerin dönme hareketleri de analiz edilebilir. Kimyasal spektroskopide nadir kullanılır.

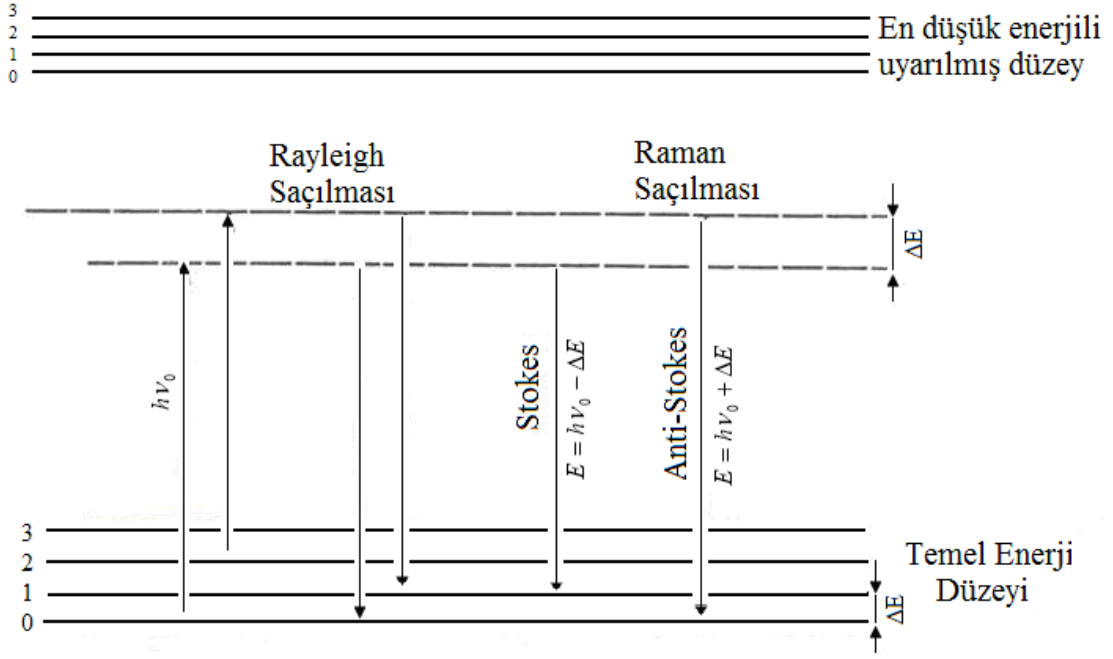
Raman spektroskopisi, infrared (IR) spektroskopisi gibi bir titreşim spektroskopisidir. Her iki spektroskopide de molekülün titreşim seviyeleri arasındaki enerji farkına dayanır. Buna göre bir grubun Raman kaymasının (pikinin) enerjisi, o grubun IR absorpsiyon bandının pikinin enerjisine eşittir. Ancak, söz konusu grubun Raman ve IR aktif olması gerekir. Her grup Raman ve IR aktif değildir. Başka bir deyimle bir maddenin Raman ve IR spektrumlarının aynı ve farklı frekansta olan pikler vardır. Bundan başka aynı frekansta olan piklerinin şiddetleri de birbirinden farklı olabilir. IR spektroskopisi, uyarıcı ışınla molekülün dipol momentinin değişmesi üzerine kurulduğu halde, Raman spektroskopisi molekülün polarlığının değişmesi üzerine kurulmuştur. Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşmesi sırasında ışık absorpsiyonu olayı gerçekleşmiyorsa ışık saçılması

olayı meydana gelir. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür elastik saçılma olayına *Rayleigh saçılması* denir. Elastik saçılma olayının yanı sıra, saçılan ışığın çok az bir kısmı elastik olmayan saçılma olayı ise *Raman saçılması* adını alır. Rayleigh saçılması olayında Raman saçılmasına göre $10^4 - 10^5$ kez daha şiddetli bir saçılmış ışık oluşur. Ancak Rayleigh saçılması tek bir pik verir ve titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığınkine göre oluşan fazlalık veya azlık ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bundan dolayı Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesiyle moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi sahibi olunabilir. Bu tür spektroskopik yöntem *Raman spektroskopisi* adını alır. Bu yöntemde molekül ile etkileşen ışığın dalga boyuna göre saçılan ışığın dalga boyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar *Raman kayması* olarak adlandırılır. Moleküller ile etkileştirilen ışığın kaynağı olarak özellikle son yıllarda genellikle lazer türü kaynaklar kullanıldığından bu yöntem *Lazer Raman Spektroskopisi* adı da verilir.

Raman spektroskopisi inorganik, organik ve biyolojik sistemlerin kalitatif ve kantitatif analizine uygulanır.

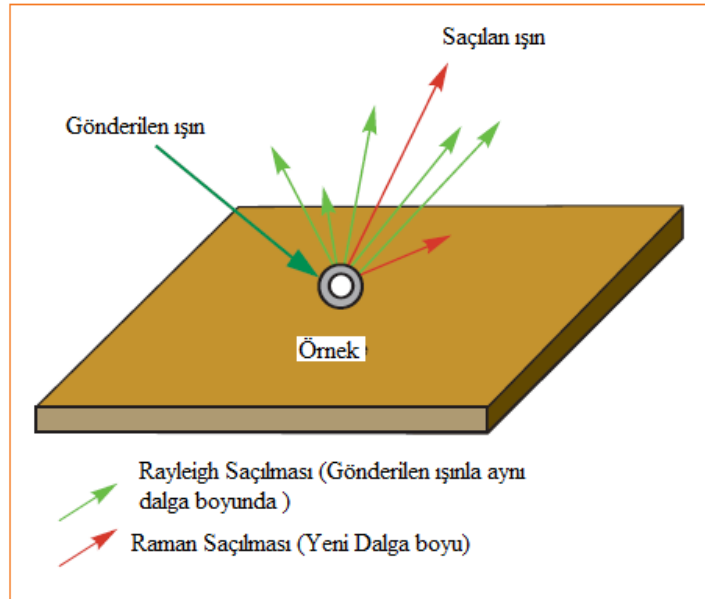
Şekil 2.1'de Raman saçılması olayının ortaya çıkışının molekülün titreşim enerji düzeyleri ile ilişkisi ve Şekil 2.2'de Raman saçılmasının prensibi görülmektedir. $h\nu_0$ enerjili ve molekülün absorplamadığı bir foton molekül ile etkileştiğinde saçılmadan önce çok az sayıda foton enerjilerinin bir kısmını moleküllere aktarır veya moleküllerden çok az sayıda fotona bir miktar enerji aktarılır. Bu enerji aktarımı olayı sonucu moleküller fotonla etkileştikten sonra farklı titreşim enerji düzeylerinde bulunurlar.

Stokes türü saçılma hatları Rayleigh hattına göre daha negatif $\Delta\nu$ değerlerinde, anti-Stokes türü saçılma hatları ise pozitif $\Delta\nu$ değerlerinde gözlenir. Bir molekülde gözlenen Raman hatlarının mutlak $\Delta\nu$ değerleri hattın Stokes veya anti-Stokes türü olmasına bağlı olmayıp her iki durumda da aynıdır.



Şekil 2.1. Stokes ve Anti-Stokes türü Raman saçılması olayının molekül enerji diyagramı ile açıklanması

Bir molekülün bir fotonla Raman türü saçılma etkileşmesine girebilmesi için molekülün titreşimi sırasında etkileştiği fotonun elektrik alanı tarafından periyodik ve fotonun frekansına eşit frekanslı olarak polarlanabilmesi yani periyodik ve geçici bir dipol momentinin oluşması gereklidir. Raman hatlarının şiddeti, titreşen molekülün fotonla etkileşirken oluşan polarlanabilme değişim hızının karesi ile orantılıdır.



Şekil 2.2. Raman Saçılması

2.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopisinin, ilk kullanımı 1950'li yıllara dayanmaktadır. Bu teknik; moleküldeki yapısal ve bağlanma ile ilgili bilgilere ulaşılmasında çok sık kullandıkları bir analiz tekniğidir ve bir çok platformda kullanılmaktadır. Sadece küçük moleküllerde aynı zamanda polimerler, büyük, biyofiziksel ve biyokimyasal olarak ilişkili olunan bütün fonksiyonel birimler için de geçerliliğini korumaktadır. NMR spektroskopisi ile konfigürasyon ve konformasyon tayini yapmak da mümkündür. Bu yöntem ayrıca, molekülün bütünü ya da bir parçasının hareketi ile moleküler reaksiyonlar gibi dinamik süreçlerin çalışılmasında da kullanılabilir. Son yıllarda spin tomografisi olarak isimlendirilen, konum çözünürlüklü spin rezonansı ile genelde canlı (in vivo) bir biçimde kullanılan rezonans yöntemleri biyoloji ve tıpta oldukça önem kazanmıştır [23].

Prensipinde çekirdeklerin 4-900 MHz (75m-0,33m) aralığındaki Radyo frekansı aralığındaki elektromanyetik ışınların absorpsiyonuyla dönme enerji seviyelerine uyarılma enerjilerini ölçer. NMR spektroskopisi kovalent bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılır. Elektronun ve en basit çekirdek yapıtaşları olan proton ve nötronun spin kuantum sayısı, I , veya spin değerleri $1/2$ dir. Atom çekirdeklerinde proton ve nötron sayıları çift sayılı ise (^4He , ^{12}C , ^{16}O çekirdeklerinde olduğu gibi) bu çekirdeklerin net spini yoktur ($I=0$). Eğer çekirdekteki nötron ve proton sayıları tek sayılı ise, yani nötron ve proton sayılarının toplamı çift sayılı ise, çekirdeğin net spini tam sayılıdır. Örneğin, ^2H , ^6Li ve ^{14}N gibi çekirdeklerin net spini $I = 1$ e, ^{10}B çekirdeğinin net spini 3 e eşittir. Atom çekirdeğinin proton sayısı veya nötron sayısı tek sayılıysa, spini yarımlı değerlidir. Bunlara, spini $1/2$ olan ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P , ^{57}Fe , spini $3/2$ olan ^7Li , ^{11}B , ^{79}Br , ^{81}Br , ^{35}Cl , ^{37}Cl , ^{23}Na , ^{53}Cr , ^{63}Cu , spini $5/2$ olan ^{55}Mn , ^{127}I ve spini $7/2$ olan ^{59}Co çekirdekleri örnek olarak verilebilir.

Çizelge 2.1. Spini olan bazı taneciklerin özellikleri

Çekirdek	I	μ	Doğal Bolluk %	Frekansı ³ (MHz)
^1H	$1/2$	2.79	99.80	60 000
^2H	1	0.86	0.0156	9211
^{10}B	3	1.80	18.83	6448
^{11}B	$3/2$	2.69	81.17	19248
^{13}C	$1/2$	0.70	1.108	15086
^{14}N	1	0.40	99.64	4334
^{15}N	$1/2$	- 0.28	0.36	6079
^{19}F	$1/2$	2.63	100	56444
^{31}P	$3/2$	1.13	100	24286
^{35}Cl	$3/2$	0.82	75.4	5879
^{37}Cl	$1/2$	0.68	24.6	4879

Çizelge 2.1.'deki her bir atomun NMR da kaç tane pik vereceği $(2I+1)$ formülü ile bulunabilir. Doğal bolluk yüzdeliğinin büyüklüğü daha hassas ölçümleri göstereceğini belirtir. Burada ki dağılım fizikteki bazı istatistik kurallarına göre çalışır. Bu konu çok ayrıntılı olacağından burada bahsedilmemiştir.

Kuantum mekaniğinde spin hareketine giren yüklü bir taneciğin açısal momenti kuantlaşmıştır. Bu açısal momentumun belli bir eksen yönünde $(2I+1)$ bileşeni vardır. Bu bileşenler herhangi bir manyetik alanın yokluğunda eşenerjili olup, bunların sayısı tam sayılı I değerleri için,

$$I, I-1, \dots, 0, \dots, -(I-1), -I \quad (2.1)$$

Yarım sayılı I değerleri için,

$$I, I-1, \dots, 1/2, -1/2, \dots, -(I-1), -I \quad (2.2)$$

kadardır. Kendi eksenini etrafında dönen yüklü bir parçacık dairesel bir elektrik alanı oluşturacağından, bu akım bir manyetik alan yaratır. Bu ise, spin hareketi yapan yüklü bir taneciğin küçük bir mıknatıs gibi davranacağı ve dolayısı ile dıştan uygulanan bir manyetik alandan etkileneceği anlamına gelir.

Spin kuantum sayısı $1/2$ olan bir çekirdek için manyetik alanda, $2(1/2) + 1 = 2$ enerji düzeyi oluşur. Bunlardan daha kararlı yani daha düşük enerjili olanı spin hareketi yapan çekirdeğin oluşturduğu manyetik alanın dışarıdan uygulanan manyetik alan ile aynı yönde olduğu duruma karşı gelir. Daha az kararlı, yani daha yüksek enerjili olan ise iki manyetik alanın birbirine ters olduğu duruma karşı gelir. İki düzey arasındaki fark kadar $(E_B - E_A)$ bir enerjiyi absorplayan çekirdek, spininin dış manyetik alana ters olduğu yüksek enerjili konuma gelir. Manyetik alan içinde tutulan yüklü bir taneciğin oluşturduğu manyetik dipol, bu alan içinde *Larmor dönmesi* hareketini yapar. Periyodik türden olan bu hareketin frekansı, (Larmor frekansı) ν , Hz cinsinden aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$\nu = \frac{\mu\beta H_0}{2\pi I} \quad (2.3)$$

Her bir çekirdek için ayrı bir rezonans frekansının kullanılması gereklidir. Bu yüzden NMR spektrometreleri bir veya birkaç çekirdeğin incelenmesi için tasarlanmıştır. Kimyada karşılaşılan maddelerin çok büyük bir kısmında hidrojen atomu bulunduğundan yöntemin önce protonlar için incelenmesi uygun olur. Protonun $1/2$ olan spin değeri nedeniyle manyetik alan içinde tutulduğunda iki spin enerji düzeyi oluşur. Uygun bir radyo dalgası fotonu ile etkileştiğinde proton manyetik rezonansa gireceğinden, NMR yöntemiyle bir örnekte hidrojen atomu olup olmadığını anlamak ve varsa ne kadar hidrojen atomu olduğunu ölçmek mümkündür. Ancak, yöntemin gücü bu kadarla kısıtlı değildir. Buraya kadar çekirdeklerin manyetik rezonansları tartışılırken, bunların atomlarda elektronlarla beraber olduğu düşünülmedi. Bu elektronların etkisinde olmayan yalın bir çekirdeğin maruz kaldığı dış manyetik alan değeri ile elektron bulutuyla sarılı bir çekirdeğin hissettiği dış manyetik alan

değeri farklıdır. Çekirdeği saran elektron bulutunun dıştan uygulanan manyetik alan içindeki hareketi sonucu bir manyetik alan oluşur ve bu alan dış manyetik alana ters yönde olup dıştan uygulanan alanın etkisini azaltır. Bu nedenle, elektronlarla sarılı bir çekirdeğin belli bir radyo dalga fotonu ile rezonansa girebilmesi için dıştan uygulanan alan değerini biraz daha arttırmak gereklidir. Elektronların bu etkisine *perdeleme etkisi* denir. Elektronların çekirdeği dış, manyetik alana karşı ne kadar perdeleyeceği, o çekirdeğin maruz kaldığı elektron yoğunluğuna bağlıdır ve σ ile gösterilen perdeleme sabiti ile verilir:

$$H_o - \sigma H_o = H_o(1 - \sigma) = H \quad (2.4)$$

eşitliğine göre dıştan uygulanan H_o manyetik alan şiddetinin σ kadar olan bir kesri, elektron perdelemesi nedeniyle çekirdek tarafından hissedilmemektedir. Oksijen atomu karbon atomuna göre daha elektronegatif olduğu için C-H bağındaki hidrojen atomunun çekirdeği, O-H bağındaki hidrojen atomu çekirdeğine göre daha fazla bir elektron yoğunluğunun etkisinde kalır. Bu nedenle σ_{C-H} değeri, σ_{O-H} değerinden daha büyük olur. C-H protonunun, belli bir frekanstaki radyo dalgası fotonu ile rezonansa girmesi için O-H protonuna göre daha fazla bir manyetik alan uygulanmalıdır. Böylece, manyetik alan taraması sırasında CH_3OH gibi bir molekülde O-H ve C-H türü protonlar farklı alan değerlerinde NMR pikleri oluştururlar. Ayrıca CH_3OH molekülünde üç tane C-H türü ve bir tane O-H türü proton olduğundan, elde edilecek C-H NMR piki, O-H NMR pikine oranla üç kat daha şiddetli olarak gözlenir.

Farklı kimyasal çevreye sahip çekirdeklerin uygulanan radyo dalgası fotonu ile farklı manyetik alanlarda rezonansa girmesine *kimyasal kayma* adı verilir. Kimyasal kaymanın hangi ölçüde ortaya çıkacağını, molekülde bulunan π elektronlarının manyetik alan varlığında yaptığı hareketler sonucu oluşan manyetik alanın yönünü de etkiler.

2.3. Mor Ötesi (UV-VİS) Spektroskopisi

Moraltı veya görünür bölgedeki bir elektromanyetik ışının soğurulması ile karakterizasyon en genel ve sık kullanılan tekniklerden bir tanesidir. Bir ışın demeti katı, sıvı veya gaz tabakasından geçerse belirli frekanstaki ışınların şiddeti seçimli olarak azalır. Bu olaya soğurma denir. Soğurmada elektromanyetik enerji maddenin atomlarına veya moleküllerine aktarılır. Elektromanyetik spektrumun moraltı (UV) ve görünür bölge (Vis) ışınlarının moleküller tarafından soğurulmasına dayanan yöntem moleküler soğurma veya spektrofotometrik analiz yöntemi denir. Yani UV-Vis spektrum ölçeri, bir örneğin üzerine gönderilen ışığı soğurmasına dayanır. Soğurma spektroskopisinde elektromanyetik dalga, incelenecek malzeme üzerine gönderilir ve enerjisi malzeme içindeki atom veya moleküller uyarabilecek mertebede olan fotonlar belli olasılıklarla soğurulurlar. Örneği geçen elektromanyetik dalgalar analiz edildiğinde, soğurulan fotonlara karşı gelen dalga boylarında sayım değeri azalır veya bu noktalarda karanlık bölgeler oluşur. Bu sayım değerlerinin

azaldığı veya karanlık bölgelerin olduğu dalga boyları her atom veya molekül için farklıdır. Dolayısıyla, analiz sonucunda elde edilen değerler malzeme hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar

Mor ötesi görünür bölgedeki geçişler:

- ✓ π , σ ve n orbitalleri arasındaki geçişler (organik moleküllerde)
- ✓ d ve f orbitalleri arasındaki geçişler (koordinasyon komplekslerinde)
- ✓ Yük aktarım geçişleri (hem organik moleküller ve hem de komplekslerde)

Bir molekülde σ bağ orbitalindeki bir elektron, Vakum UV bölgesindeki bir ışını absorplayarak antibağ orbitaline uyarılır, bu durumda $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi meydana gelmiş olur. Diğer elektronik geçişlere kıyasla $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri için gereken enerji oldukça yüksektir. Örneğin, sadece C-H bağları içeren ve dolayısıyla sadece $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri gösterebilen metan (CH_4)'ın 124 nm'de bir absorpsiyon maksimumu vardır. Etan (C_2H_6)'ın absorpsiyon piki ise 135 nm'de görülür, bu geçiş C-C bağ elektronlarından kaynaklanır, C-C bağının kuvveti C-H bağınıninkinden daha az olduğundan, bunun uyarılması daha az enerji ister.

$n \rightarrow \sigma^*$ geçişi ortaklanmamış elektron çiftleri içeren bileşiklerde (bağ yapmayan orbitalde bulunan elektronlar) gözlenir. Genelde bu geçişler $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişlerinden daha az enerji gerektirir ve absorpsiyon piklerinin çoğu 150-250 nm aralığındaki bölgede yer alır. Çizelgede, bazı tipik $n \rightarrow \sigma^*$ geçişlerine ait absorpsiyon verileri görülmektedir. Bu tip absorpsiyona özgü molar absorptiveler düşük veya orta şiddetlidir ve çoğunlukla 100-3000 $\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ aralığında yer alır.

$n \rightarrow \sigma^*$ geçişlerine ait absorpsiyon maksimumları, su ve etanol gibi polar çözücüler varlığında daha düşük dalga boylarına kayma eğilimindedir. Ultraviyole bölgede yer alan $n \rightarrow \sigma^*$ pikleri veren organik fonksiyonel grupların sayısı nispeten azdır.

$n \rightarrow \pi^*$, ve $\pi \rightarrow \pi^*$ Geçişleri 200-700 nm arasındaki spektral bölgede absorpsiyon yaptıklarından UV/GB spektroskopisinde en çok karşılaşılan geçişlerdir. Bu geçişlerin her ikisi de, π^* orbitallerini içerdiğinden doymamış fonksiyonel grup içeren organik bileşiklerde gözlenir. Diğer bir deyişle, bu doymamış absorplayıcı merkezler kromofor olarak adlandırılır.

$n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin molar absorptiveleri çoğu kez düşük olup, genellikle 10-100 $\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ aralığında yer alırlar; buna karşılık $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait değerler normal olarak 1000-10000 arasına rastlar.

Bu iki absorpsiyon tipi arasındaki diğer bir karakteristik fark, çözücünün, piklerin dalga boyu üzerindeki etkisidir. $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ilişkin pikler, genellikle çözücünün artan polarlığıyla daha düşük dalga boylarına kayar (*hipsokromik veya maviye kayma*). Her zaman olmasa bile çoğu kez $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri için karşıt eğilim (*bathokromik veya kırmızıya kayma*) geçerlidir.

Hipsokromik kayma bağ yapmamış elektron çiftinin çözetinin etkisiyle *n bağ yapmayan* orbitalin enerji seviyesinin düşmesinden kaynaklanır. Bu çeşit etkilerin en şiddetlisi (300 nm veya daha fazla maviye kayma), su ya da alkol gibi polar hidrolitik çözücülerde, çözücü protonlarıyla bağ yapmamış elektron çifti arasındaki hidrojen bağı oluşumu ile ortaya çıkar. Bu durumda *n* orbitallerinin enerjisi, yaklaşık olarak hidrojen bağının enerjisi kadar düşer ve yaklaşık olarak hidrojen bağının enerjisine karşılık gelen bir maviye kayma görülür.

3. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİDE TEORİK YAKLAŞIMLAR ve HESAPLAMALAR

3.1. Moleküler Mekanik

Bu modelleme ile deneysel verilerin analizi, deney öncesi moleküler bir model oluşturmak, deneysel verilerin yetersiz oluşu ve veri alınmadığı durumlarda moleküler yapı analizi, moleküler enerjiler, konformasyon durumları, dipol momentleri, titreşim frekansları ve termodinamik yerlerde bulunma olasılığını verir. Başka bir deyişle moleküllerin matematiksel modellerinin tahmini ve özelliklerinin yorumlanması için geliştirilen bir metottür. Enerji E, elektronik spektroskopiyi yorumlamada yardım etmekte kullanılıp, tek tek elektronların enerjileriyle ilişkilidir [24].

Kuvvet alanı yöntemi olarak da bilinen moleküler mekanik yöntemlerde, moleküllerin özelliklerini ve yapılarını tahmin etmede klasik fizik yasaları kullanılır. Moleküler mekanik hesaplamalarda, moleküler sistemlerin elektronları hesaba katılmazken çekirdek etkileşimleri esas alınır. Elektronların etkileri dolaylı olarak kuvvet alanlarında parametre olarak yer alır.

Moleküler mekanik hesaplamalar çok büyük ve simetrisi olmayan protein, polimer ve enzimler için de kullanılır. Hesaplanması ucuz, hızlı ve kısıtlı hesaplama kaynaklarıyla mümkündür. Yalnız bir dezavantajı vardır; molekül elektronları hesaba katılmadığı için elektronik etkileşmelerin ağırlıkta olduğu kimyasal problemlerle ilgili hesaplamaları içermez ve parametreleri için Ab-initio veya deneysel verilere ihtiyaç duyar. HYPERCHEM, QUANTA, SYBYL, ALCEMY, AMBER, CHARMM, MMx ve OPLS gibi programlarda kullanılır [25].

3.2. Kuantum Mekaniği

20. yüzyılın başlarına kadar elektron gibi atom altı parçacıklar için bile klasik mekaniğin genel olarak geçerli olduğu kabul ediliyordu. Elektronlar, güneş etrafında dolanan gezegenler gibi çekirdeğin etrafında bir yörüngeyi takip eden parçacıklar olarak değerlendiriliyorlardı. Ancak elektronik yapının bu tanımı, deneysel gözlemlerle geçerliliğinin yitirdi. Birçok deney, elektronların ve diğer elementer parçacıkların hem dalga hem de parçacık karakterinde olduğunu gösteriyordu. Örneğin elektron saçılma deneyleri, elektronların tıpkı ışıkta olduğu gibi iki küçük yarıktan geçerek girişim deseni oluşturduklarını gösteriyordu. Dahası, spektroskopi deneyleri moleküllerin sadece belli dalga boylarında soğurma yaptıklarını ve molekül içerisindeki elektronların kesikli enerji seviyelerine sahip olabileceklerini gösteriyordu. Bu dalga benzeri davranış ve enerjinin kuantumlanması Newton'un hareket denklemleriyle açıklanamazdı ve bu etkilerin tanımlanması için daha genel bir teoriye gereksinim vardı. İhtiyaç duyulan bu teori Kuantum Mekaniği (QM) olarak adlandırılır ve bu teori parçacıkların dalga gibi davrandığını ve enerjinin kuantumlandığını söylemektedir. Burada bir parçacığın özelliklerini belirlemek için dalga fonksiyonu notasyonu tanıtılır.

Parçacık hakkındaki tüm statik ve dinamik bilgiler bu dalga fonksiyonundan türetilir. Dalga fonksiyonu terimi, tüm maddelerin dalga gibi davrandığı gerçeğini ortaya çıkarmaktadır. Bir parçacığın dalga karakterinin kapsamı de Broglie tarafından formüle edilmiş olup aşağıdaki bağıntıdanda anlaşılacağı gibi momentumdaki azalmasıyla artar.

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (3.1)$$

Burada λ parçacığın dalga boyu, h Planck sabiti, m parçacığın kütlesi ve v ise hızıdır. Bu ilişki, eğer bir parçacığın kütlesi veya hızı yeteri kadar büyükse parçacığın kuantum mekaniksel doğasının ele alınmasına ihtiyaç olmadığını, dalga boyunun parçacığın fiziksel boyutlarından küçük olacağını söyler. Bu durumda klasik mekanik, kuantum mekaniği ile benzer sonuçlar verdiği için iyi bir yaklaşımdır. Diğer taraftan, eğer parçacığın kütlesi ve hızı çok küçükse parçacığın dalga boyu yaklaşık olarak klasik boyutları civarında olacaktır. Bu durumda parçacığın özelliklerini sadece kuantum mekaniği doğru bir şekilde tanımlar.

Newton'un klasik dalga denklemlerinin kuantum mekaniksel karşılığı zamana bağlı Schrödinger denklemdir. Bu diferansiyel denklemin çözümü sistemin zamana bağlı dalga fonksiyonlarını verir.

$$i\hbar \frac{\partial \psi(r,t)}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(r,t) + V\psi(r,t) \quad (3.2)$$

Yukarıda verilen denklem bir parçacık için geçerlidir. Eğer birden fazla parçacık için bu denklem yazılmak isteniyorsa Hamiltonien operatörü yeniden tanımlanmalıdır.

3.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Schrödinger denkleminin çözümünde kullanılan yaklaşımlardan birincisi Born-Oppenheimer yaklaşımı olup, genel moleküler problemi nükleer ve elektronik hareketleri ayırarak basitleştirir. Bir çekirdeğin kütlesi, bir elektronun kütlesinden yaklaşık bin kat daha büyük olduğu için bu yaklaşımı yapmak uygundur. Çekirdek, elektronlara göre çok yavaş hareket eder ve elektronlar, nükleer konumdaki değişimlere o anda tepki gösterirler. Bu nedenle bir moleküler sistemdeki elektron dağılımı, elektronların hızlarına değil de, çekirdeklerin konumuna bağlıdır. Diğer bir görüşe göre; çekirdek elektronlara sabitlenmiş gibi görünür ve elektronik hareket, sabit çekirdek alanı içinde meydana geliyormuş gibi ifade edilebilir.

Bu yaklaşıma göre moleküler sistem için Hamiltonien aşağıdaki gibi yazılır.

$$\hat{H} = T_{elek}(r) + T_{çek}(\vec{R}) + V_{çek-elek}(\vec{R}, \vec{r}) + V_{elek}(\vec{r}) + V_{çek}(\vec{R}) \quad (2.24)$$

Born-Oppenheimer yaklaşımı; problemin iki kısmının birbirinden bağımsız iki çözümüne izin verir. Bu nedenle çekirdekler için kinetik enerji teriminin ihmal edildiği elektronik Hamiltonien oluşturulabilir. Bu Hamiltonien nükleer hareket için Schrödinger denkleminde kullanılır ve çekirdeğin öteleme, dönü ve titreşim seviyelerini ifade eder. Nükleer Schrödinger denkleminin çözümü, molekülün titreşim spektrumlarının belirlenmesi için gereklidir. Born-Oppenheimer yaklaşıklığına göre molekülün toplam enerjisini $E = E_e + E_\zeta$ şeklinde ifade edilebilir.

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

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

$$E_{top} = E_{it} + E_{dönü} + E_{elek} \quad (3.3)$$

3.4. Hartree-Fock (HF) Yaklaşımı

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

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

tekrar yapılır. Bu döngü, bize minimum enerjiyi verecek dalga fonksiyonunu bulana dek devam eder.

$$H = \sum_{J=1}^N H_J + \sum_{j < k} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{jk}} \quad (3.4)$$

İlk terim N elektronlu sistemin CORE hamiltonyenidir. CORE Hamiltonieni elektronların kinetik enerjisi ile elektron-çekirdek arasındaki etkileşim potansiyel enerjisinden oluşur.

İkinci terim j ve k elektron çifti arasındaki Coulomb etkileşme enerjisidir.

r_{jk} ; j ve k elektron çifti arasındaki uzaklıktır.

$$H\psi = E\psi \quad (3.5)$$

çözümünü gerçekleştirebilmek için çok elektron problemini tek elektron problemine dönüştürmeliyiz. Tek elektron dalga fonksiyonu aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$\psi_{Q_k}(R_j) = \psi_{n_k, l_k, m_k}(r_j) \cdot \Phi_{\uparrow}(j) \quad (3.6)$$

Burada ψ yörünge hareketini ve Φ spinini ifade eder. $\psi_{Q_k}(R_j)$ hem yörünge hem de spin hareketini ifade eden spin orbitalidir.

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

$$\rho(r_j) = e |\psi_{Q_k}(R_j)|^2 \quad (3.7)$$

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

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e\rho(r_j)}{|r - r_j|} d\tau_j \quad (3.8)$$

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e^2 |\psi_{Q_k}(R_j)|^2}{|r - r_j|} d\tau_j \quad (3.9)$$

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

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

$$\left| -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_k^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_k} + V_k^{(0)}(r_k) \right| \psi_k^{(1)}(R_k) = E \psi_k^{(1)}(R_k) \quad (3.10)$$

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

$$V_k(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \int \frac{e^2 |\psi_{Q_j}(R_j)|^2}{|r - r_j|} d\tau_j \quad (3.11)$$

ψ_{Q_j} için $\psi_{Q_j}^{(0)}$ dalga fonksiyonunun yerine konulmasıyla $V_k^{(0)}$ potansiyeli elde edilir. Üst indisi döngüyü başlatmak için kullanılan bir dalga fonksiyonudur. $V_k^{(0)}$ potansiyeli Schrödinger eşitliğinde yerine konarak 1. dereceden geliştirilmiş dalga fonksiyonunu, $\psi^{(1)}$, elde edilir. Bu dalga fonksiyonu kullanılarak geliştirilmiş potansiyel alanını ve 2. dereceden geliştirilmiş dalga fonksiyonunu $\psi^{(2)}$ elde edilir. Molekülün toplam elektronik dalga fonksiyonu ile ortalama potansiyel birbirini iyileştirecek biçimde bir hesaplama döngüsüne sokulduğunda, döngünün geliştirilmiş dalga fonksiyonları arasındaki fark (i. elektronun n. geliştirilmiş hal fonksiyonu ile aynı elektronunun n+1. mertebeden geliştirilmiş hal fonksiyonu arasındaki fark) ihmal edilecek kadar küçük olana dek devam edilir [26].

$$\psi^{(0)} \rightarrow V^{(0)} \rightarrow \psi^{(1)} \rightarrow V^{(1)} \rightarrow \psi^{(2)} \rightarrow \dots \psi^{(j)} \rightarrow \psi \quad (3.12)$$

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

biçimde bir hesaplama döngüsüne sokulduğunda, döngü içinde molekülün temel seviye elektronik enerjisi Hartree-Fock limit değerine ulaştığında döngü sonlandırılır. Döngünün her basamağında ortalama potansiyel alan ve dalga fonksiyonları birbirini düzenlediği için “öz uyumlu” sözcüğü de buradan gelmektedir. İşlemlerin son basamağında atom orbitalleri kümesi (her bir elektron için bulunmuş hal fonksiyonları topluluğu) öz uyumlu duruma gelir. Atomun her elektronunun uzay koordinatlarına bağlı dalga fonksiyonları “Atomik orbitaller” (AO) olarak tanımlanır. “Moleküler Orbitaller” (MO), Atomik Orbitallerin lineer kombinasyonlarından (LCAO) tanımlanırlar [27,28].

Hartree ve Fock tarafından verilen SCF metodunun en önemli dezavantajı anlık elektron-elektron etkileşmelerini göz ardı etmesidir. Bu sebeple Hartree-Fock SCF teorisi anlık elektron-elektron etkileşmelerinin çok önemli olduğu durumlarda yetersiz kalmaktadır. Bu eksiklik çeşitli Ab-initio metodlarda “Elektron Korelasyon Etkisi” biçiminde, anlık elektron-elektron etkileşmelerinin SCF hesaplamalarına dâhil edilmesi ile çözülmeye çalışılır.

Configuration Interaction (CI), Many Body Perturbation Theory (MPn), Density Functional theory (DFT) ve Couplet Cluster(CC) metotları elektron korelasyon etkisini hesaplamalarına dahil eden elektronik yapı hesaplama yöntemlerinden bazılarıdır. Elektron korelasyon etkisini hesaplamalarına dahil eden SCF metotları 'Post SCF' metotları olarak adlandırılır. DFT metotlarının Schrödinger dalga denkleminin çözümünde kullandıkları yaklaşım biçimi diğer post SCF metotlarındaki ile hemen hemen aynıdır. DFT metotlarının dayandığı temel fikir, bir elektron sisteminin enerjisinin ve dalga fonksiyonunun elektron olasılık yoğunluğu terimleri içinde yazılabileceği şeklindedir. DFT yöntemleri elektron korelasyon etkisini hesaplama işlemine, değiş-tokuş ve korelasyon potansiyel enerji terimleri biçiminde dahil eder [29].

3.5. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT, YFT)

Kohn ve Sham [31] çalışmalarında elektronik enerjinin birkaç kısma ayrılabilceğini göstermişlerdir.

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (3.13)$$

E^T : Elektronların hareketinden doğan kinetik enerji terimi.

E^V : Çekirdek çiftleri arasındaki itmeyi ve çekirdek - elektron arasındaki çekimi ifade eden potansiyel enerji terimi

E^J : Elektron- elektron itme terimi (elektron yoğunluğunun Coulomb etkileşim terimi)

E^{XC} : Değiş tokuş korelasyon terimi, geriye kalan elektron- elektron etkileşimlerini içerir.

Çekirdek-çekirdek itmesi dışındaki tüm terimler ρ elektron yoğunluğunun bir fonksiyonudur.

E^J aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$E^J = \frac{1}{2} \int \int \rho(\vec{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (3.14)$$

$E^T + E^V + E^J$, ρ yük dağılımının klasik enerji ifadesine uyar.

E^{XC} , "Değiş tokuş korelasyon" terimi kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrik olmasından doğan değiş tokuş korelasyon enerjisi ve tek tek elektron hareketlerindeki dinamik korelasyondan oluşur.

Hohenberg ve Kohn, E^{xc} 'nin ρ elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu gibi ifade edilebileceğini göstermişlerdir. E^{xc} yalnızca spin yoğunluklarının ve bu spinlerin mümkün gradyentlerini içeren bir integral gibi yazılabilir.

$$E^{XC}(\rho) = \int f[\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha(\vec{r}), \nabla\rho_\beta(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (3.15)$$

ρ_α ; α spin yoğunluğu

ρ_β ; β spin yoğunluğu

$\rho_\alpha + \rho_\beta$; elektron yoğunluğudur.

E^{XC} genelde iki kısma ayrılır. Bunlar aynı spin etkileşmelerini gösteren "Değiş tokuş" ve karşıt spin etkileşmelerini gösteren "correlation" kısımlarıdır.

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (3.16)$$

Buradaki üç terim de ρ elektron yoğunluğunun fonksiyonlarıdır. Değiş tokuş ve korelasyon kısımları da "Lokal fonksiyonlar" ve "Gradient-corrected fonksiyonlar" olmak üzere ikiye ayrılır. Lokal fonksiyonlar, yalnızca ρ elektron yoğunluğuna bağlı olan fonksiyonlar ve Gradient-corrected fonksiyonlar ise ρ elektron yoğunluğuna ve $\nabla\rho$ gradientine bağlı fonksiyonlardır.

Lokal Değiş-Tokuş Fonksiyonları;

$$E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}} d^3\vec{r} \quad (3.17)$$

ρ elektron yoğunluğu \vec{r} 'nin bir fonksiyonudur. Bu denklem molekül sistemlerinin tanımının yapılmasında yetersiz kalmaktadır.

Becke; 1988'de LDA (Local Density Approximation) Exchange fonksiyonuna dayandırılan gradient-corrected exchange fonksiyonunu formülize etmiştir.

Gradient-corrected Exchange Fonksiyonları:

$$E_{Becke88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{\frac{4}{3}} X^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3\vec{r} \quad (3.18)$$

$$x = \rho^{-\frac{4}{3}} |\nabla\rho|$$

γ , inert gaz atomlarının bilinen Exchange enerjilerini fit etmek için seçilen bir parametredir. Becke bunun değerini 0,0042 Hartree olarak bulmuştur.

Yukarıdaki denkleme bakılırsa Becke fonksiyonunun, LDA exchange fonksiyonuna bir düzeltme gibi olduğu görülür ve bu fonksiyon, LDA fonksiyonun yetersizliğini giderir.

Aynı tür fonksiyonların korelasyon fonksiyonları için de verilebilir. Perdew ve Wang'ın formülasyonu 1991 korelasyon fonksiyonunun local kısmı;

$$E^C = \int \rho \varepsilon_c[r_s(\rho(\vec{r}), \zeta)] d^3\vec{r} \quad (3.19)$$

$$r_s = \left[\frac{3}{4\pi\rho} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3.20)$$

$$\zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta} \quad (3.21)$$

$$\varepsilon_c(r_s, \zeta) = \varepsilon_c(\rho, 0) + a_c(r_s) \frac{f(\zeta)}{f''(0)} (1 - \zeta^4) + [\varepsilon_c(\rho, 1) - \varepsilon_c(\rho, 0)] f(\zeta) \zeta^4 \quad (3.22)$$

r_s : yoğunluk parametresi

ζ : relative spin polarizasyonu

$\zeta = 0$: α ve β yoğunluklarına uyar.

$\zeta = 1$: tüm α yoğunluklarına uyar.

$\zeta = -1$: tüm β yoğunluklarına uyar.

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

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

3.6. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

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

- ✓ Kinetik enerji fonksiyoneli: H28, TF27
- ✓ Değiş tokuş enerji fonksiyoneli: F30, D30,
- ✓ Korelasyon enerji fonksiyonelleri: LYP, VWN,..

gibi enerji fonksiyonelleri çok sık karşılaşılan fonksiyonellerdir [32].

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

$$E_{karma}^{XC} = C_{HF} E_{HF}^X + C_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (3.23)$$

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

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0 (E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2 (E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (3.24)$$

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

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (3.25)$$

olarak elde edilir [33,34].

4. BULGULAR

4.1 Deneysel Detaylar

Toz halindeki 5-ISA bileşiği hiçbir bir saflaştırma işlemine gidilmeden SIGMA ALDRICH şirketinden % 98 bir saflıkta satın alınmıştır. KBr disk tekniği kullanılarak kalibre edilen Perkin-Elmer FT-IR System Spectrum BX spektrometresinde 4000-400 cm^{-1} arasında 5-ISA FT-IR spektrumunda kaydedildi. Bu spektrum tarama hızı 10 $\text{cm}^{-1} \text{dk}^{-1}$ ve 4.0 cm^{-1} spektral çözüme sahip olan cihazda oda sıcaklığında analiz edilmiştir. Bu numunenin FT-RAMAN spektrumu 50-3500 cm^{-1} arasında Nd: YAG lazerden gelen 1064 nm ışık kullanan Bruker RFS 100/S FT-Raman cihazıyla kaydedildi. Sıcaklığı 300 K'de Varian Infinity Plus spektrometresi cihazı kullanılarak ^1H ve ^{13}C NMR spektraları kaydedildi. Bileşik Dimetil sülfoksit (DMSO) içinde çözüldü. Veriler ^{13}C için 75 MHz ^1H içinse 400 MHz'e dayanan frekansta toplandı. Son olarak 200-400 nm bölgeleri arasında seçtiğimiz bölgede Shimadzu UV-2101PC cihazı kullanılarak ultraviyole-görünür bölge absorpsiyon spektrumu kaydedildi ve çözücü olarak su ve etanol kullanıldı.

4.2 Hesaplama Detayları

Moleküler geometrik optimizasyon enerjisi, NMR, UV ve titreşimsel frekans hesaplamaları GAUSSIAN 09 [35] paket programı yardımıyla B3LYP fonksiyoneli [36,37] kullanılarak gerçekleştirildi. Taban durumundaki molükülün 8 farklı izomeri/konformerin geometrik parametreleri DFT/B3LYP teorisiyle iyot atomu için aug-cc-pVDZ-PP [38,39] temel setini ve diğer atomlar içinse aug-cc-pVDZ [40,41] temel setinin kullanılmasıyla optimizasyon işlemi yapıldı. Bunun sonucunda en stabil konformer olan C1 bütün hesaplamalarda giriş koşulu için referans geometrisi oldu.

Geometrik optimizasyon tamamlandıktan sonra ^1H ve ^{13}C kimyasal kaymalar aynı hesaplama düzeyine ek olarak iyot atomu için bir pseudo potansiyeli kullanıldı. Bahsi geçen efektif çekirdek potansiyel temel seti aug-cc-pVDZ-PP' dir [42].

Hesaplanan kimyasal kaymaları tetrametilsilana (TMS) göre referans alındı. Cs düzlemsel simetriye sahip titreşim frekansları ve Raman/IR şiddetleri DFT/B3LYP düzeyinde ve yukarıda bahsettiğimiz ek bir potansiyel yardımıyla hesapladı. Hesaplanan harmonik frekanslar deneysel verilere uyum sağlaması için 4000-1700 cm^{-1} arasını 0.954 ile ve 1700 cm^{-1} den aşağısını 0.960 ile çarptık [43]. Ölçeklendirilmiş kuantum mekanik metodu kullanarak PQS programı [44,45] yardımıyla molükülün toplam enerji dağılım haritasını hesaplayarak temel titreşimler karakterize edildi.

Bir grubun veya atomun bir moleküler orbitale ne kadar katkı sağladığını bulmak için Mulliken populasyon analizi GAUSSSUM 2.2 [46] açık kaynaklı program kullanıldı. Bu

program sayesinde DOS ve OPDOS diagramları hazırlandı. Mayer bağ derecelendirmesi ve elektron yoğunluk haritası QMFORGE ve Multiwfn programları [47,48] kullanılarak hesaplandı.

Zamana bağımlı yoğunluk fonksiyonel metotunun (TD-DFT) B3LYP fonksiyoneli yardımıyla elektronik özellikleri incelendi. Burada seçilen bu metot taban ve uyarılmış durumların özelliklerini tayin etmede oldukça güçlü ve etkili bir hesaplama aracı olduğundan deneysel değerlerle karşılaştırmak mantıklıdır [49-51]. Bu yüzden 5-ISA molekülünün deneysel UV absorpsiyonuyla TD-DFT'den elde ettiğimiz λ_{\max} 'ı karşılaştırdık.

4.3 Tartışma

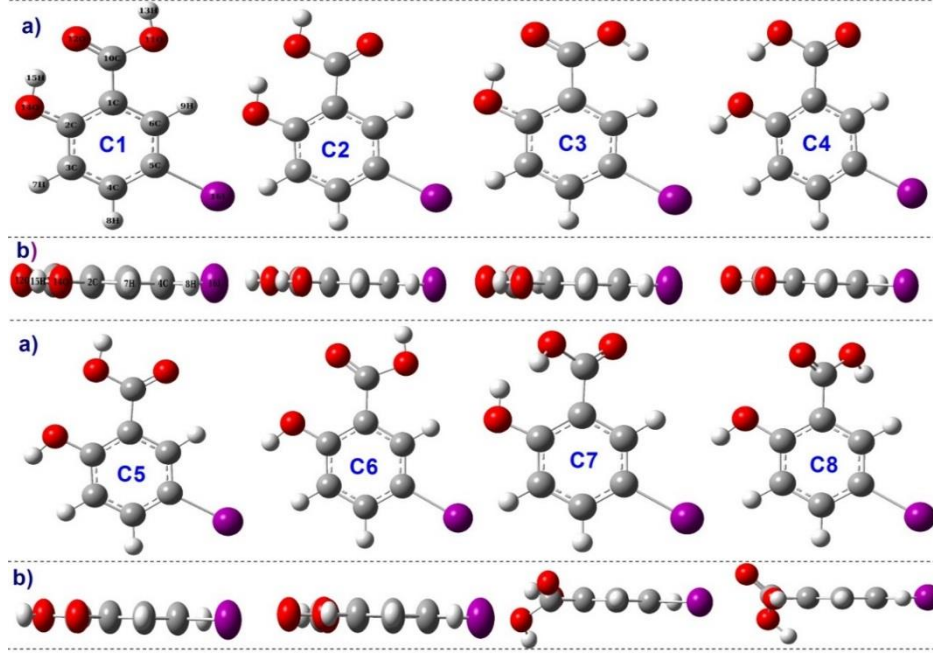
Bu molekülde seçtiğimiz bu üç grup/atom; benzene halkasındaki düzlemsel yapıya eklenen karboksilik grupuyla (COOH), hidroksil grupuyla (OH) ve iyot atomuyla yer değiştirmesi açısından oldukça önem arz etmektedir. Hesaplanan enerji ve enerji farklılıkları ($\Delta E = E(C_n) - E(C_1)$, C1 en düşük enerji düzeyi) Çizelge 4.1 de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Hesaplanan enerji ve sekiz yapı için enerji farkları

Konformer	Enerji (hartree)	Enerji (kcal/mol ⁻¹)	Enerji farkları ^a (kcal/mol ⁻¹)
C1	-7415.39507405	-4653230.85521958	0.000
C2	-7415.38842782	-4653226.68464711	4.171
C3	-7415.38559545	-4653224.90730803	5.948
C4	-7415.37866378	-4653220.55761926	10.298
C5	-7415.37795714	-4653220.11419594	10.741
C6	-7415.37733487	-4653219.72371561	11.132
C7	-7415.36801230	-4653213.87371437	14.852
C8	-7415.37140541	-4653216.00292313	16.982

^a En kararlı yapı olan C1 diğer kalan yedi durumla ilişkilendirilmiştir

Optimize olmuş sekiz farklı geometri yatay ve dikey konumları ile birlikte Şekil 4.1 'de gösterilmiştir. 5-ISA molekülünün en kararlı yapısı olan C1 konformeri hidroksil grup ile O=COH arasında bir hidrojen bağlanması oluşturduğu aşağıdaki şekilde kolayca anlaşılmaktadır. Karabacak'ın [24,25] florosalisilik asit (5-FSA) ve 5-klorosalisilik asit (5-CISA) çalışmasında da benzer C1-C8 konformer enerjileri benzer şekilde dizilmiştir. Bizim çalışmamızdaki 5-ISA deki C8 olan en düşük enerji durumu Karabacak ve arkadaşlarının çalışmasında C7 numaralı geometriye tekabül eder. Bu durum iki şeyden kaynaklanmış olabilir. İlki seçilen temel setlerin farklılığı ikincisi ise iyotun sisteme diğer flor, klordan farklı bir elektronik katkı sağlaması ve iyotun simetriyi değiştirmiş olabilmesinden kaynaklanabilir. Bozulan simetri aşağıdaki görüldüğü gibi düzlemsel yapıyı bozmuştur.



Şekil 4.1: Optimize olmuş geometrik yapı a) ön b) yanal olarak 5-ISA

Sekiz farklı yapı içindeki en kararlı yapı olan C1 diğer yapılardan 4.171 den 16.982 kcal.mol⁻¹ e kadar daha stabil olarak hesaplandı. Bakınız Çizelge4.1.

4.3.1 Geomerik Yapı

Hesaplamanın ilk görevi olan optimizasyon hesabı sekiz farklı geometri için yapıldı. İlgili geometrilerin atomlarına verdiğimiz özel numaralar Şekil 4.1 de gösterilmiştir. Hesaplanan bağ açıları ve bağ uzunlukları Çizelge 4.2 listelenmiştir. 5-ISA molekülün henüz deneysel moleküler yapı analizi yapılmadığından benzer bir yapı ile karşılaştırma yapıldı [52].

Çizelge 4.2. 5-ISA monomeri için bağ uzunlukları (Å), ve bağ açıları (°)

Parametreler	Hesaplanan	X-Ray[39]	Mayer Bağ Derecesi
Bağ uzunlukları (Å)			
C ₁ -C ₂	1.419	1.37	1.229
C ₁ -C ₆	1.411	1.42	1.332
C ₁ -C ₁₀	1.468	1.50	0.993
C ₂ -C ₃	1.406	1.39	1.292
C ₂ -O ₁₄	1.343		0.967
C ₃ -C ₄	1.388	1.36	1.455
C ₃ -H ₇	1.089		0.829
C ₄ -C ₅	1.407	1.38	1.315
C ₄ -H ₈	1.089		0.839

C ₅ -C ₆	1.387	1.39	1.388
C ₅ -I ₁₆	2.116	2.10	0.982
C ₆ -H ₉	1.087		0.840
C ₁₀ -O ₁₁	1.350	1.28	1.000
C ₁₀ -O ₁₂	1.231	1.23	1.419
O ₁₁ -H ₁₃	0.971		0.701
O ₁₂ -H ₁₅	1.736		0.144
O ₁₄ -H ₁₅	0.986		0.633
Bağ Açılımları (°)			
C ₂ -C ₁ -C ₆	119.78	119	
C ₂ -C ₁ -C ₁₀	118.73	119	
C ₆ -C ₁ -C ₁₀	121.49	121	
C ₁ -C ₂ -C ₃	119.09	119	
C ₁ -C ₂ -O ₁₄	122.88		
C ₃ -C ₂ -O ₁₄	118.03		
C ₂ -C ₃ -C ₄	120.50	120	
C ₂ -C ₃ -H ₇	118.50		
C ₄ -C ₃ -H ₇	121.01		
C ₃ -C ₄ -C ₅	120.43	121	
C ₃ -C ₄ -H ₈	119.49		
C ₅ -C ₄ -H ₈	120.08		
C ₄ -C ₅ -C ₆	119.96	120	
C ₄ -C ₅ -I ₁₆	119.80	119	
C ₆ -C ₅ -I ₁₆	120.24	120	
C ₁ -C ₆ -C ₅	120.25	120	
C ₁ -C ₆ -H ₉	118.86		
C ₅ -C ₆ -H ₉	120.90		
C ₁ -C ₁₀ -O ₁₁	114.89	116	
C ₁ -C ₁₀ -O ₁₂	124.14	125	
O ₁₁ -C ₁₀ -O ₁₂	120.97	120	
C ₁₀ -O ₁₁ -H ₁₃	106.83		
C ₂ -O ₁₄ -H ₁₅	107.52		

Benzen halkasının karbon atomu üzerindeki yük dağılımının değişiminden dolayı bir çok yazar tarafından [53,54] sübsititüsyonuna dair C-H bağ uzunluğunu ve frekansındaki değişimi açıklanmıştır. Buradaki sübsititüsyonlar elektron çekici metal halojen tiplerinden (F,

Cl, Br, I) olabilir. Benzen içindeki σ bağına sahip hidrojen atomlarıyla karbon atomları birbirine bağlanmıştır ve hidrojenle yer değiştiren halojen atomları halkadaki karbon atomlarının elektron yoğunluğunu azaltmıştır. Çizelgeye baktığımızda deneyselden gelen C–H bağ uzunluklarındaki büyük farklar X-Ray difraksiyonu anında hidrojen atomlarının küçük sapmalar veya saçılmalara uğramasından kaynaklanmış olabilir. Bu fark edilebilir durum C–H bağı için 0.123 Å'dur.

C–X (X; F, Cl, Br, I) bağ uzunlukları C–H ile yer değiştirdiği zaman önemli bir bağ uzunluğu artışı meydana gelir. Bu olay benzen türevlerinde çokça görülmüştür [55]. Molekülümüze baktığımızda iyot atomu benzen halkasına düzlemsel olarak bağlanmıştır ve hesaplanan C–I bağ uzunluğu 0.016 Å kadar deneyselden büyüktür.

Bütün konformerlerle karşılaştırılan molekülün C–O bağı C1 konformerinin deneysel değere en yaklaşık olanıdır. 5-ISA'in C1 konformerindeki C₁₀–O₁₂ bağ uzunluğu 1.231 Å'dur. Bu bağ X-Ray cihazı kullanılarak 1.230 Å olarak tanımlanmıştır [49]. C–COOH bağ uzunluğu 5-FSA [56] kristali için 1.467 Å, 5-CISA kristali için [57] 1.474 Å ve *p*-iyodobenzoik asit kristali için 1.50 Å [52] olarak kaydedilmiştir. C₁–C₁₀ bağ uzunluğu 1.468 Å olarak hesaplandı.

Bağ derecesi bağların gücünü ve tiplerini karakterize etmede oldukça güçlü bir araçtır. Mayer bağ derecesi (MBD) ortogonal olmayan temeller için Wiber bağ derecesinin bir doğal genişlemesidir. A ve B atomları arasında tanımlanan MBD :

$$B_{AB} = B_{AB}^{\alpha} + B_{AB}^{\beta} = 2 \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} [(P^{\alpha}S)_{ab}(P^{\alpha}S)_{ba} + (P^{\beta}S)_{ab}(P^{\beta}S)_{ba}] \quad (4.1)$$

Sınırlandırılmış kapalı kabuk durumları için, yani $P^{\alpha} = P^{\beta} = 1/2 P$ formülü basitleştirilirse,

$$B_{AB} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} (PS)_{ab} (PS)_{ba} \quad (4.2)$$

olur.

Buradaki P , P^{α} and P^{β} sırasıyla toplam, alfa ve beta yoğunluk matrisidir. S ise overlap matrisidir. Toplam valans atomik bağ kapasitesi ve Mayer tarafından açıklanan tanımlama aşağıdaki gibidir:

$$V_A = 2 \sum_{a \in A} (PS)_{aa} - \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} (PS)_{ab} (PS)_{ba} \quad (4.3)$$

serbest valans ;

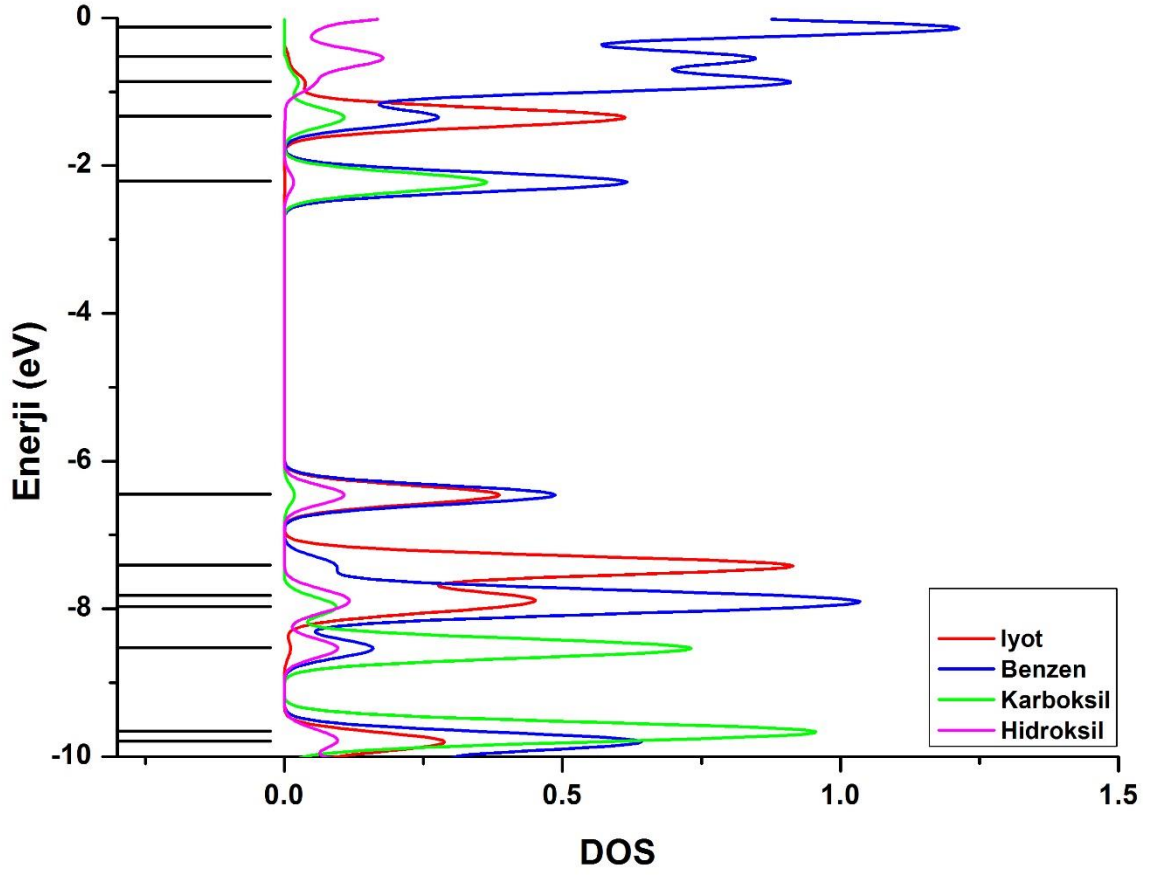
$$F_A = V_A - \sum_{B \neq A} B_{AB} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} (P^S S)_{ab} (P^S S)_{ba} \quad (4.4)$$

buradaki P^S ise spin yoğunluk matrisidir. Bu nicelik elektron çiflerini paylaşarak yeni bağların şekillenme kapasitesinin içeriğini gösterir. Bu MBD hesabı için Multiwfn programı kullanıldı. Hesaplanan MBD; OH(O₁₄–H₁₅) için 0.633 iken OH(O₁₁–H₁₃)'da 0.701 çıkmıştır. Buda karboksilik içindeki bağı biraz daha güçlü olduğuna işaret eder. Diğer bağ dereceleri Çizelge 4.2'de gösterilmiştir.

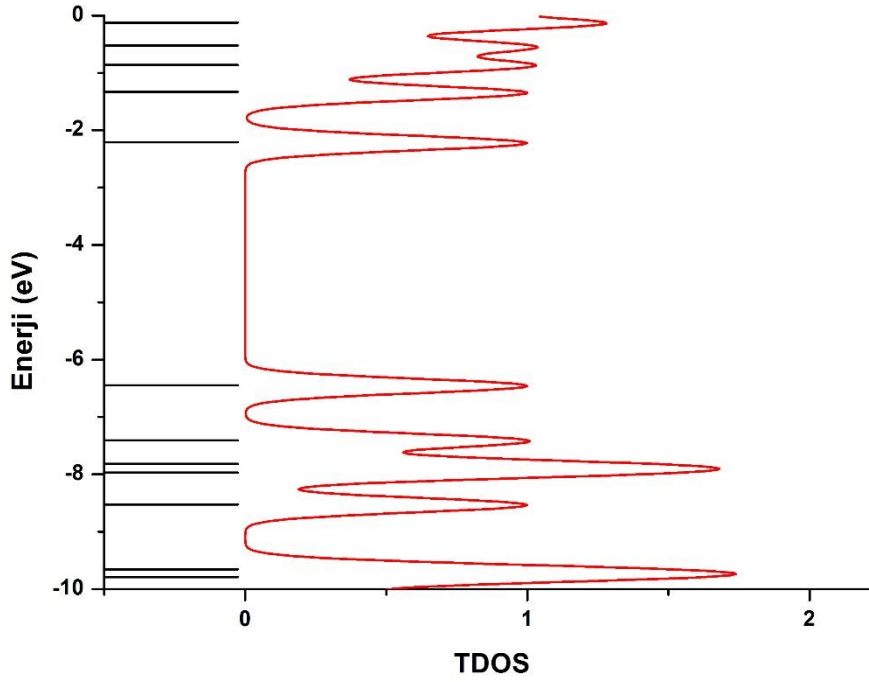
4.3.2 Elektronik Analiz

DOS uygulamasının en önemli özelliği moleküler orbital bileşenlerini ve literatürde kristal orbital overlep popülasyon (COOP) olarak adlandırılan OPDOS çizimleri vasıtasıyla kimyasal bağlanmaya katkısını göstermektir. COOP diyagramı overlep popülasyonların çarpımından kaynaklandığı için DOS spektrumuna benzerdir. OPDOS atomların, grupların veya iki orbitalin bağlanma (bonding), anti-bağlanma (anti-bonding) veya tepkisiz (non-bonding) kalan etkileşimlerini gösterir. COOP diyagramının pozitif bir değeri bağlanmayı işaret ederken, negatif değeri bir anti-bağlanma etkileşimini ve sıfırdaki değerler hiçbir etkileşim olmadığını gösterir [58]. Temelde parçalanmış yoğunluk durumları (PDOS) Şekil 4.2 ve 4.3'de gösterildiği gibi uç orbital bileşenlerinin molekül orbitale katkısını sunar. Burada gösterilen HOMO ve LUMO'lar kimyasal reaksiyonda rol alan gerçek orbitallerdir. HOMO enerjisi elektron verme görevini karakterize ederken LUMO boş orbitallere elektron kabul etmeyi karakterize eder [59] ve bu dolu-boş olan orbitaller arasındaki enerji boşluğu Şekil 4.4'deki gibi molekülün kimyasal kararlılığını gösterir. Molekülümüz için seçtiğimiz iyot, benzen, COOH ve OH grupları dolu olan uç orbitalleri ve doldurulmamış orbitallerle nasıl etkileştiğini Şekil 4.5 de OPDOS diyagramı olarak gösterilmiştir.

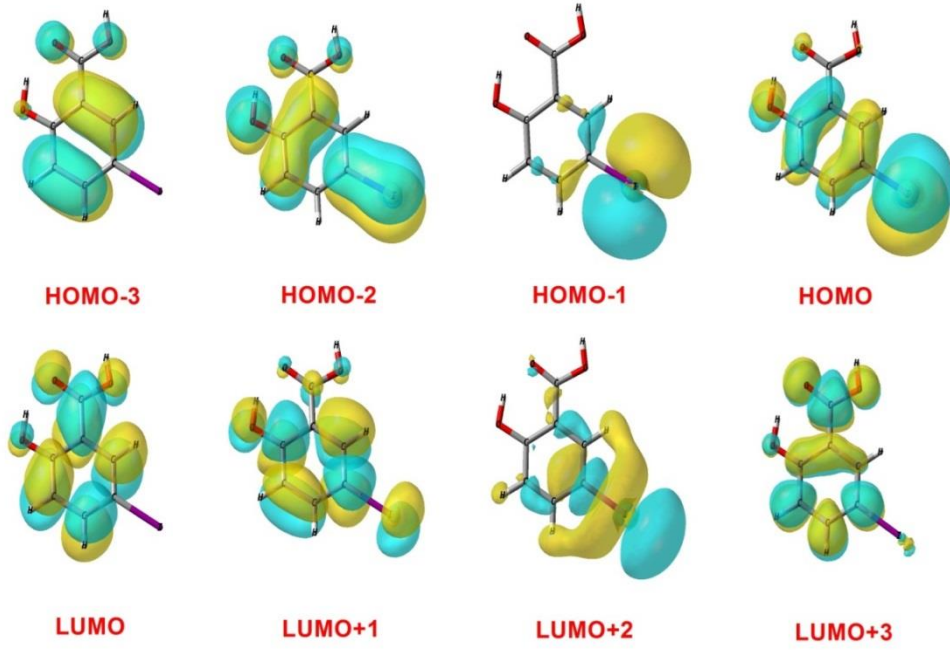
Benzen halkası 5-ISA içinde iyot atomuyla zayıf bağlanma özelliği gösterir. OPDOS diyagramından görüldüğü gibi benzen ve iyotun HOMO ve LUMO moleküler orbitalleri önemli anti-bağlanma karakterine sahipken HOMO-1 ve LUMO+1 bağlanma karakterine sahiptir. Hidroksil grubundaki orbitallerle iyot atomlarının orbitalleri arasındaki etkileşmesiyle verilen enerji bölgesine göre tamamen non-bonding ile ifade edilen hiç bir reaksiyon özelliği göstermez.



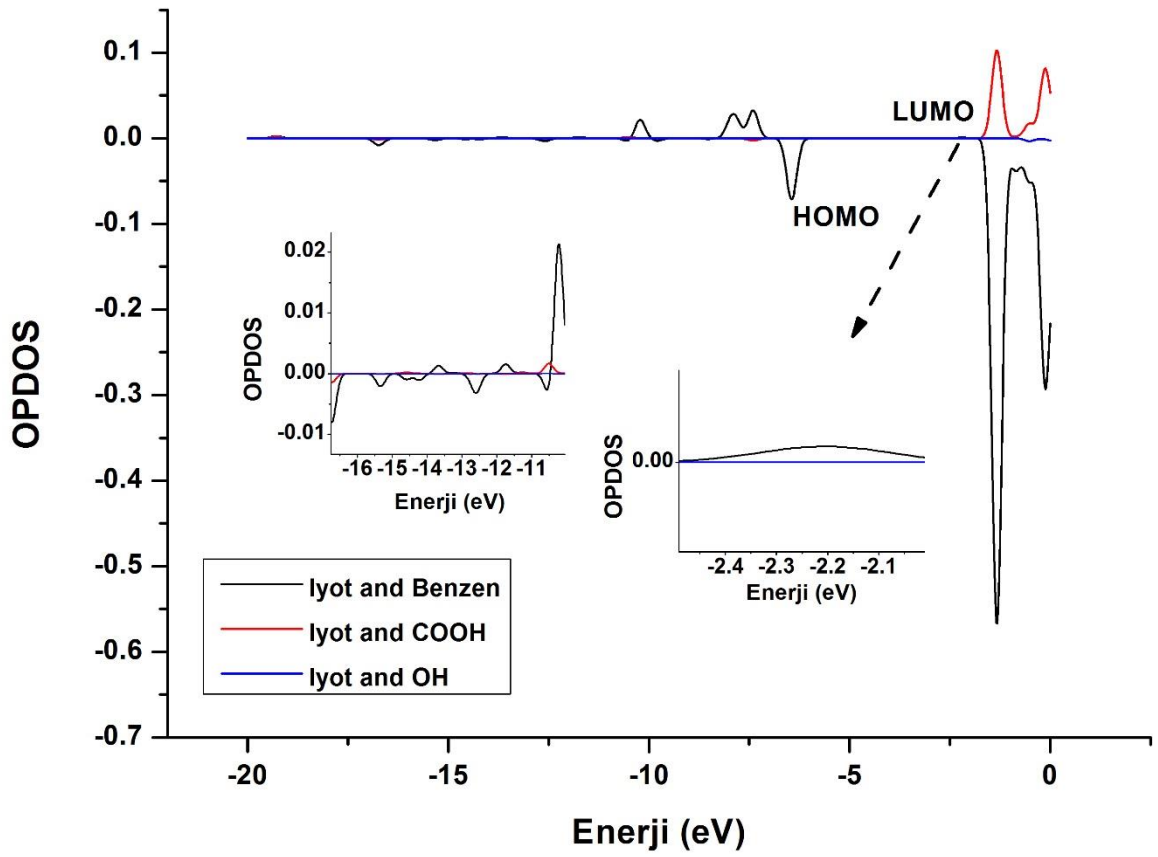
Şekil 4.2: Hesaplanan kısmi elektronik yoğunluk durumları



Şekil 4.3: Toplam yoğunluk diyagramı

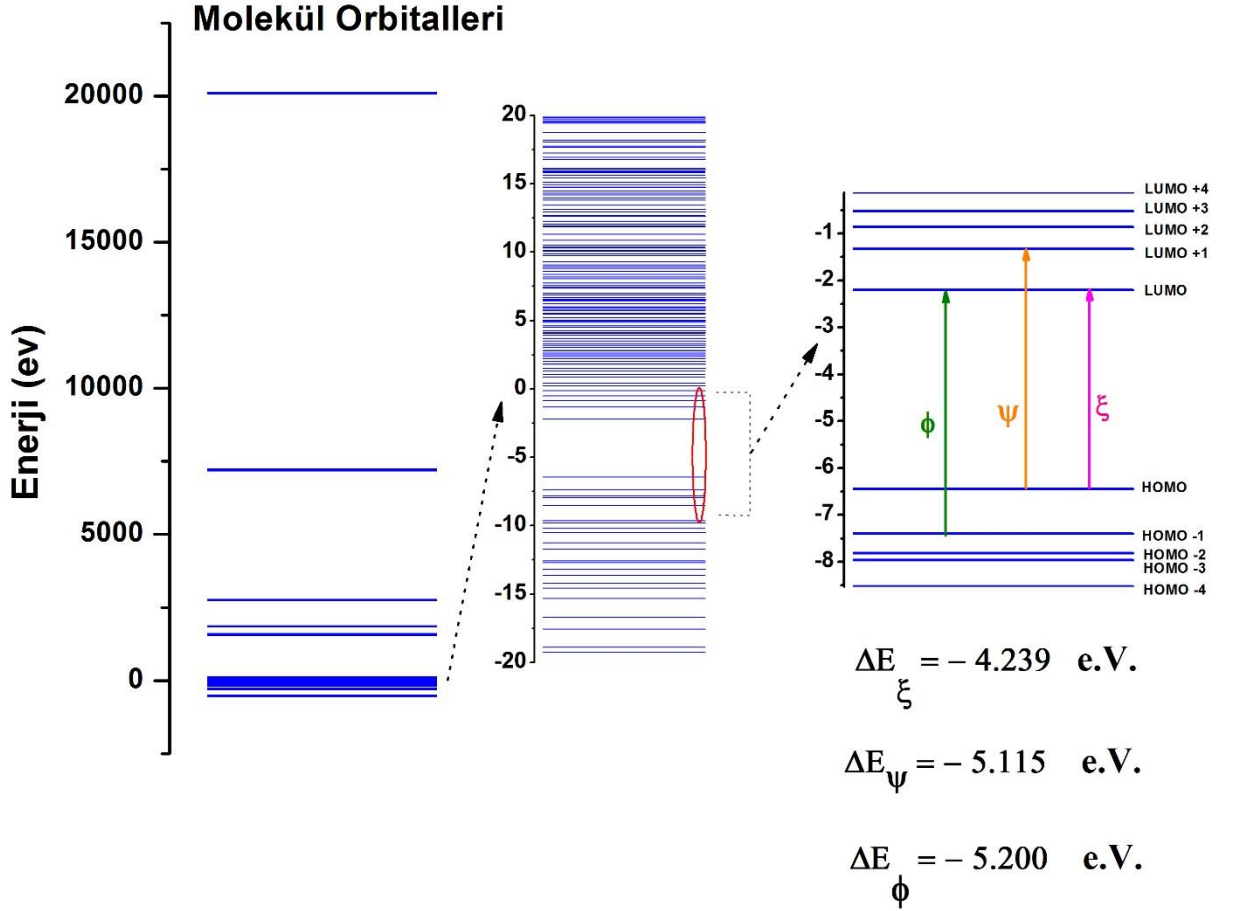


Şekil 4.4 : 5-ISA molekülünün HOMO ve LUMO durumları



Şekil 4.5: İyot atomu ile bazı grupların overlap popülasyon spektrumu

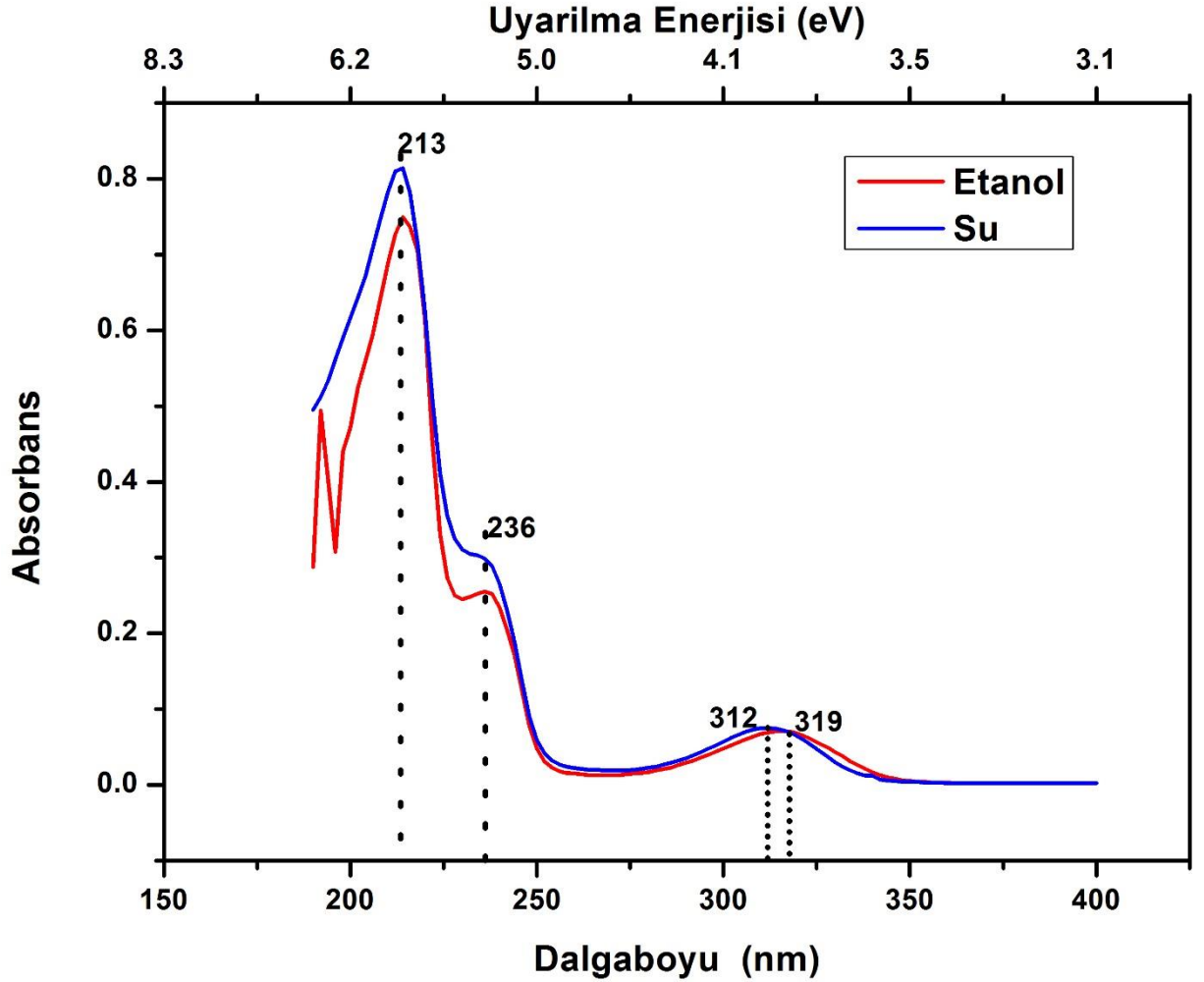
İyotun atomik orbitalleriyle COOH moleküler orbitallerin LUMO+1'de bağlanma etkileşim yaptığı (kırmızı çizgi) OPDOS diyagramından açıkça görünmektedir. Rakamsal değer olarak baktığımızda HOMO noktasında zayıf etkileşimin değeri -0.07124 ve iyot ile COOH'in etkileşim değeri +0.0853'dir. Şekil 4.5'den görüldüğü gibi LUMO noktasında iyot ile benzer +0.03240, iyot ile OH arasındaki OPDOS değeri -0.00024'dir.



Şekil 4.6: 5-ISA molekülünün elektronik spektrumu ve uyarılma geçiş enerji diyagramı

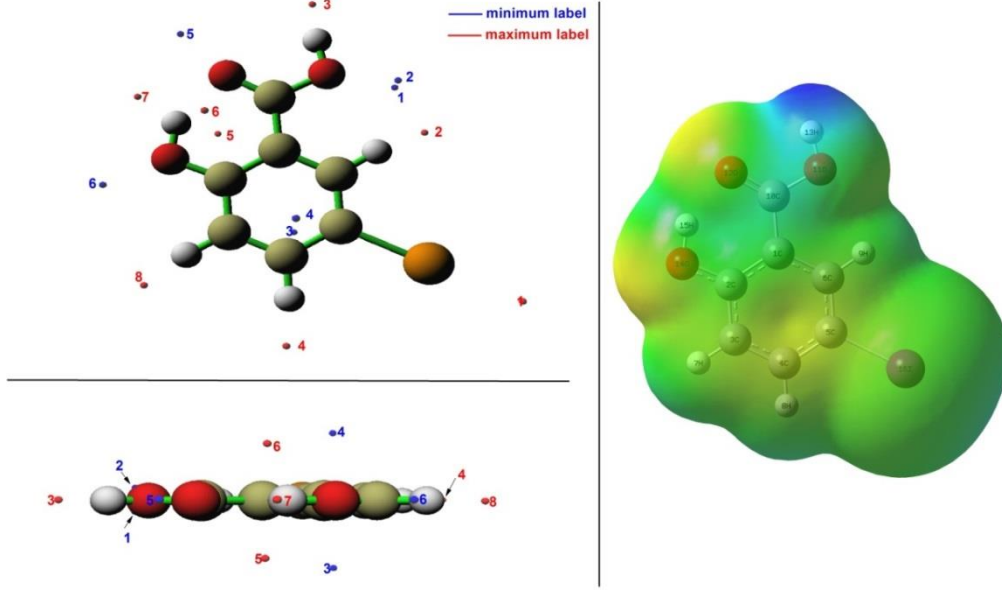
Şekil 4.6'dan görüldüğü gibi 5-ISA molekülünün sahip olabileceği minimum enerji düzeyinden maksimum enerji düzeyine kadar moleküler orbital enerji diyagramı hesaplanıp çizildi ve bunun yanı sıra olası üç tane elektronik geçişleri enerji farklarıyla birlikte verildi. 5-ISA'in UV-Vis elektronik absorpsiyon spektrumu su ve etanol çözeltilerin içinde analiz edildi. Kaydedilen absorpsiyon bantları etanol çözeltisi içinde 213 , 236 ve 319 nm 'de merkezi pik verdiği gözlemlendi. Su içinde 213, 236 ve 312 nm'de aynı pikler gözlemlendi. Teorik çalışmamızda söz konusu çözeltiler kullanılarak TD-DFT/B3LYP fonksiyoneliyle hesaplama kısmında ayrıntılı tartıştığımız temel setlerle birlikte absorpsiyon spektrumu elde edildi. TD-DFT methodu 262 nm (su) ve 263 nm'de (etanol) maksimum absorpsiyon piki vermiştir ve 213 nm'de(su ve etanol) bu pikler $\pi \rightarrow \pi^*$ olarak işaretlendi. 291 ve 326 nm hesaplanan diğer

güçlü uyarılma pikleri 236 ve 312 nm (su), 319 nm (etanol)'de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi olarak işaretlenmiştir. Deneysel ve teorik değerler arasındaki bu fark çözültü etkisinden kaynaklanmış olabilir. Hesaplanan elektronik spektraya göre, maksimum absorpsiyon dalgaboyu HOMO-1'den LUMO'ya elektronik geçişi %97 bir olasılığa tekabül edebileceğini ispat eder. Diğer elektronik geçişler ve enerji bantları Şekil 4.6'da gösterilmiştir. DOS ve PDOS Mulliken populasyon analizi açısından Gausssum açık kaynaklı programıyla hesaplamalar yapıldı. Sonuçlar molekül orbitallerin görsel/resimsel temsiliyle sunuldu. PDOS diyagramı bize özel parçalar açısından orbital bileşenlerini bulmayı sağlar. Bu bakımdan, iyot atomu HOMO orbitallerinde oldukça önem arz etmektedir. Örneğin, iyot atomunun orbital katkısı HOMO orbitaline %40 [$4p_z \rightarrow \%27$ ve $5p_z \rightarrow \%13$], HOMO-1 orbitaline %91 [$4p_y \rightarrow \%41$, $4p_x \rightarrow \%23$, $5p_y \rightarrow \%16$ ve $5p_x \rightarrow \%11$], HOMO-2 orbitaline %30 [$4p_z \rightarrow \%22$ ve $5p_z \rightarrow \%8$] ve HOMO-3 orbitallerine %23 [$4p_z \rightarrow \%16$ ve $5p_z \rightarrow \%7$] katkı sağlar. LUMO +1 orbitallerinde ise iyot atomunun 5-ISA molekülüne %61'lik gibi büyük katkısı vardır.



Şekil 4.7: 5-ISA molekülünün UV spektrumu

Bu çalışmada, 5-ISA'nın 3 boyutlu (3D) moleküler elektronik potansiyel haritası Şekil 4.8'de gösterildiği gibi çizildi. Elektrofillerin elektron dağılım etkisinin baskın olduğu negatif bölgelere ekleneceği reaktifliğinden dolayı moleküler elektronik potansiyel (MEP) oldukça kullanışlı bir araçtır. Ayrıca moleküllerin fizikokimyasal yapılarıyla moleküler yapısını aydınlatmada kullanılır.



Şekil 4.8 : Nicel olarak moleküler yüzey analizi

Pozitif, negatif ve nötral elektronik potansiyel bölgeleri bir renk skalasıyla birlikte eş zamanlı olarak molekülün şekli ve büyüklüğünde içinde kapsayacak şekilde veren MEP moleküler yapı araştırmalarında önemli bir rol oynamaktadır. Molekülün yüzeyindeki noktaları tek tek analiz etmek çok zaman alacağından ve moleküldeki sayı itibariyle bu hayal ettiğimiz büyüklükteki noktaların çokluğundan dolayı belli bir çapta oldukça küçük noktalar seçerek analiz etmeye çalıştık. Bu seçilen noktalar Monte Carlo metoduyla oluşturduğumuz noktalardır. Bu noktalardan seçtiğimiz yerlerden bazı kritik bölgeler elde ettik. Zaten amacımızda böylesi bir kritik noktaları bulmaktı. Bunları Şekil 4.8'de orjinal MEP haritasıyla birlikte verdik. Burada ki mavi renkli noktalar maksimum, kırmızı noktalar minimum bölgeleri temsil etmektedir. Burada global minimum değeri (6 numaralı nokta) -42.916985 kcal/mol ve maksimum değeri ise 92.665940 kcal/mol (3 numaralı nokta) dür. Bu global maksimum üzerindeki değer halkadaki π elektron zenginliğinden kaynaklanmaktadır. Diğer bulduğumuz bazı kritik noktalar Çizelge 4.3 de detaylı bir şekilde verilmiştir.

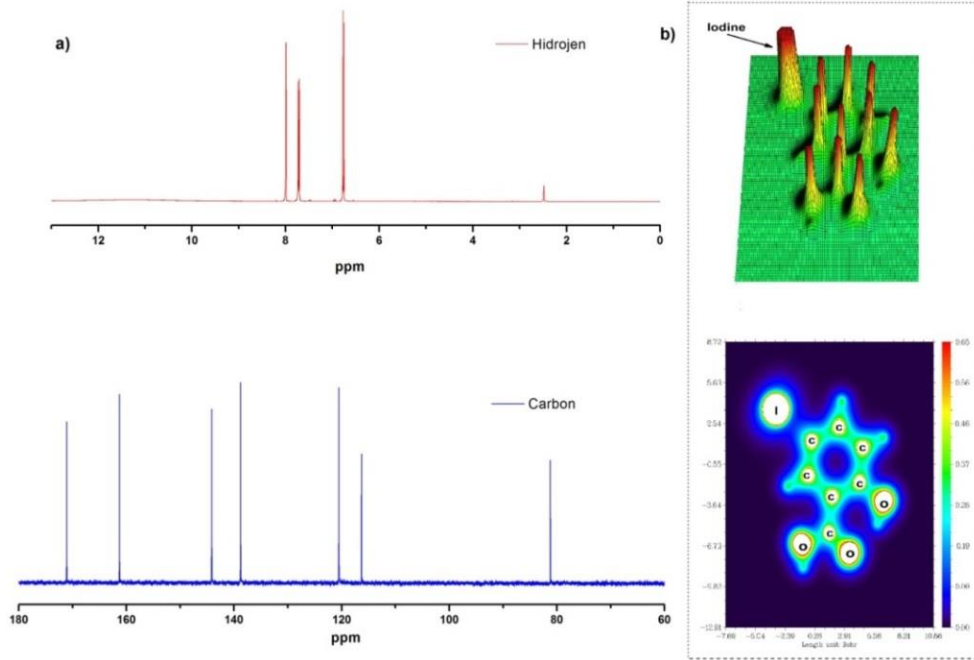
Çizelge 4.3. Moleküler yüzeyin Şekil 4.8'e göre analizi.

Nokta no	Minimum			Nokta no	Maksimum		
	a.u.	eV	kcal/mol		a.u.	eV	kcal/mol
1	-0.02114	-0.57512	-13.2615	1	0.067196	1.828509	42.16309

2	-0.02114	-0.57519	-13.2632	2	0.039113	1.064324	24.54195
3	-0.05299	-1.44205	-33.2518	3	0.147684	4.018692	92.66594
4	-0.05301	-1.44256	-33.2636	4	0.043509	1.183948	27.30035
5	-0.05817	-1.58283	-36.4979	5	0.034854	0.948421	21.86938
6	-0.06840	-1.86120	-42.917	6	0.034741	0.945341	21.79836
				7	0.036048	0.980906	22.61844
				8	0.036946	1.00536	23.18232

4.3.3 NMR

Şekil 4.1'e göre numaralandırılan ^{13}C ve ^1H kimyasal kaymalar izotropik yarıma tensörleri ve 5-ISA'nın işaretlenmeleri Çizelge 4.4'de detaylıca gösterilmiştir. İlk olarak teorik NMR hesabı için, molekül tamamen optimize edildi. Optimizasyon detaylarını hesaplama kısmında geniş bir şekilde anlattık. Daha sonra, GIAO [60] olarak adlandırılan atomik orbitaller kullanılarak molükülün ^{13}C ve ^1H kimyasal yarımları IEFPCM/DMSO çözeltisi içinde hesaplandı [61]. Burada kullanılan temel setler bileşik için aug-cc-pVDZ ve iyot için efektif bir potansiyel olan aug-cc-pVDZ-PP seçildi. Moleküler sistemlerin GIAO yaklaşım uygulaması analitik türev metodolojisinden türetilen teknikleri kullanan kendi kendine alan oluşturan (SCF) hesaplama tekniklerinde oldukça etkili bir uygulamadır. İlgili kimyasal yarımlar TMS yaklaşımına göre referans alınmıştır.



Şekil 4.9 : DMSO çözeltisi içinde deneysel olarak NMR spektrumları

Teorik olarak yedi tane karbon sinyali hesaplandı ve bu sinyallerin hepsi deneysel olarak ^{13}C spektrumunda gözlemlendi. Aromatik karbonlar 100 – 150 ppm arasında sıralanan kimyasal kayma değerlerinde sinyal verirler [62,63]. Buradaki aromatik karbonlar 109.61 – 166.06 ppm arasında hesaplandı ve 81.22 – 161.3 ppm arasındaki bölgede gözlemlendi. Burada hesaplananlarla deneysel sonuçlar arasında uyum söz konusudur.

C_{10} atomuna bağlı olan karboksilik grup ve hidroksilik grubuna bağlı olan C_2 'nin hesaplanan ^{13}C NMR kimyasal kaymaları oldukça çok yüksek çıkmıştır ve 172.72 ve 166.06 ppm'de hesaplanmıştır. Buna karşılık olarak ise 171.11 ve 163.63 ppm'de gözlemlenmiştir. Hesaplanan ve elde edilen sonuçlar birbirlerini tamamlamaktadırlar. C_5 karbon atomu Şekil 4.9(b)'den görüldüğü gibi iyot atomunun elektron yoğunluğunun etkisinden dolayı 81.22 kimyasal kayma değeriyle yüksek alanlara doğru kaydığı gözlenmiştir.

Bu temel setlerle hesaplanan DFT hesabı karbon atomları C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_6 ve C_{10} için doğru ve uyumlu sonuçlar vermiştir fakat C_5 atomu halojene doğrudan bağlı olduğunda sonuçlar uyumsuzdur. Burada bu temel set iyotu yok saymıştır.

Aromatik protonlara baktığımızda hesaplanan değerler 7.50-8.70 ppm arasındayken gözlemlenen değerler 6.75-7.99 ppm arasındadır. Burada karboksilik ve hidroksilik grubun proton kimyasal kaymaları diğer hafif atomlarla karşılaştırdığımızda moleküler arası etkileşim süseptibilitesi daha fazla olmuş olabilir. Diğer protonlardan olan COOH grubundaki OH ile diğer OH grubundaki hidrojenler gözlenmemiştir. Belki 400 MHz'den yüksek frekanslı cihaz bu sinyalleri belirgin hale getirebilir veya farklı çözeltilerde bu sinyaller görünebilir.

Çizelge 4.4. Hesaplanan ve deneysel olarak ölçülen ^{13}C ve ^1H değerleri

Atom	Deneysel.	B3LYP	Atom	Deneysel.	B3LYP
C_{10}	171.11	172.72	H_{15}	-	11.56
C_2	161.3	166.06	H_{13}	-	7.97
C_4	144.15	144.62	H_9	7.99	8.7
C_6	138.78	138.98	H_8	7.72	8.06
C_3	116.3	119.07	H_7	6.75	7.5
C_1	120.52	113.23			
C_5	81.22	109.61			

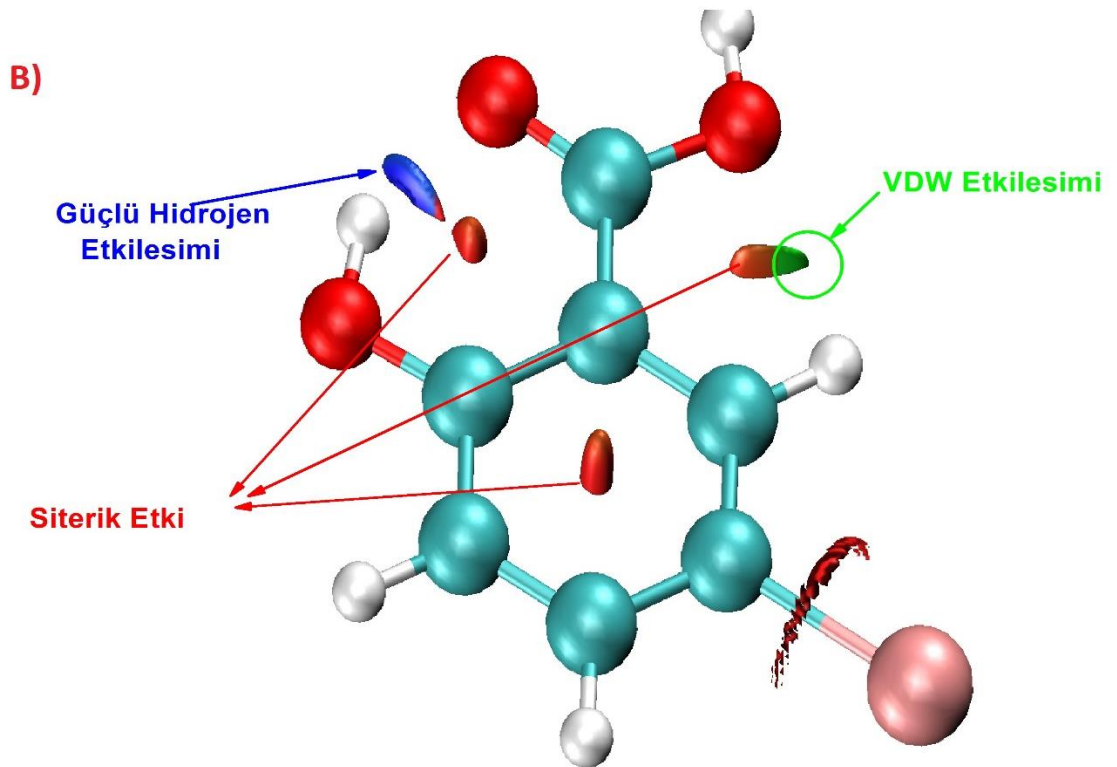
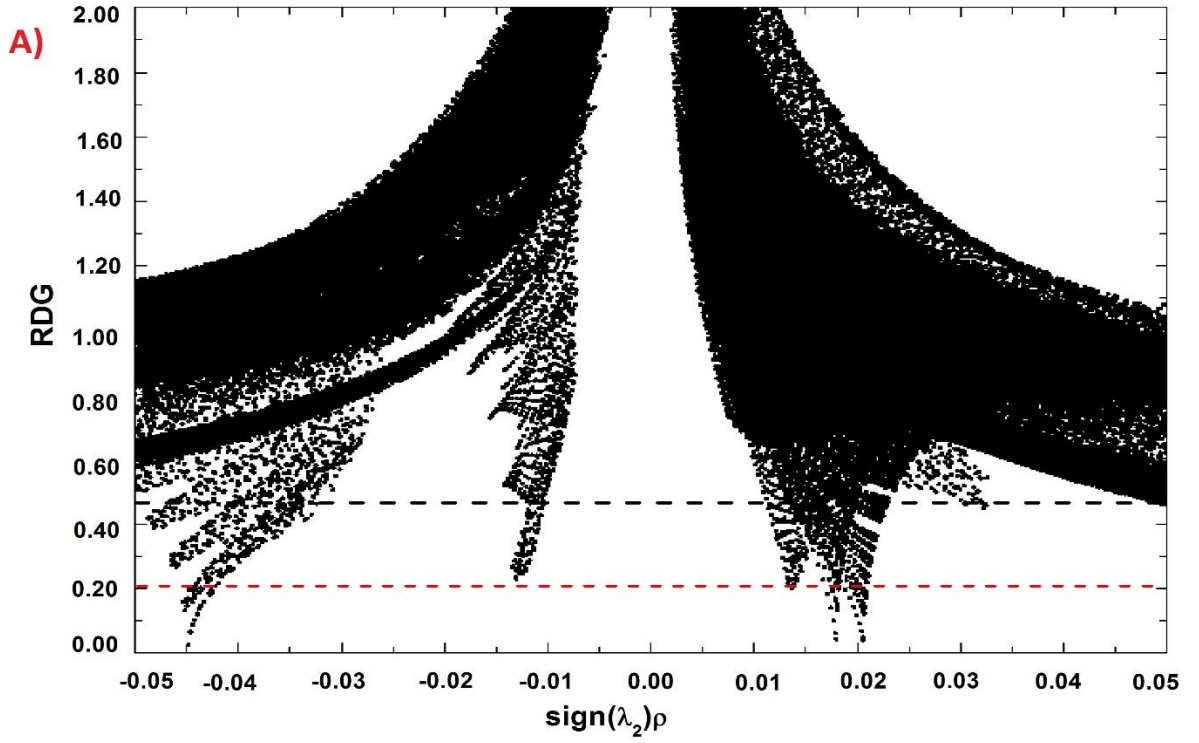
^{13}C ve ^1H kimyasal kaymalar Şekil 4.9 da görsel olarak sunulmuş ve Çizelge 4.4'de detaylı bir şekilde değerler gösterilmiştir. Bu çizelgeden anlaşıldığı gibi 5-ISA molekülünün ^{13}C ve ^1H kimyasal kayma değerleri seçtiğimiz temel setle birleştirilen DFT/B3LYP fonksiyoneli deneysel verilerle oldukça uyum içersindedir.

4.3.4 Azaltılmış Yoğunluk Gradyantı (RDG)

Jhonson ve grubu elektron yoğunluğu ve türevine bağlı olarak gerçek uzayda zayıf etkileşimleri tanımlayan bir metot geliştirdiler [64]. Bu metot yoğunluğu azaltılmış gradyant (RDG) olarak adlandırdılar. Boyutsuz olan bu RDG yoğunluk ve onun birinci türeviyle ilgili matematiksel işlemleri bilinçli bir şekilde deneme yanılma yaparak aşağıdaki denklemi türetmişlerdir.

$$RDG(r) = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)^{4/3}} \quad (4.5)$$

Zayıf etkileşimler düşük elektron yoğunluğu ve düşük RDG'ye sahip bölgelerde izole edilmişlerdir. Azaltılmış gradyant kuyruklarının yoğunluk değerleri etkileşim gücüyle doğrudan alakalıdır. Burada λ_2 'nin işaretiyle bağ yapmamış olan etkileşimleriyle ($\lambda_2 > 0$) bağ yapan etkileşimleri ayırt etmek için bu artı ve eksi işaretler kullanıldı. λ_2 'nin işaretiyle çarpılan bu yoğunluk ve buna karşı çizilen RDG etkileşim tiplerini sıralamada ve görselleştirmede kullanılan analiz etme metodudur. Bizim çizdiğimiz Şekil 4.10a' daki düşük gradyant bölgelerindeki düşük yoğunluklarda bir ve birden fazla analiz edilecek söz konusu kuyruklar bulundu. Bu figürdeki $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ pikin büyük değerleri moleküldeki güçlü çekici kuvvetler hakkında bilgi verir. Bu negatif bölge pozitif bölgenin başlangıcı olan sıfır ve ona çok yakın bölgelere gittikçe azaldığını bu azalan sifıra yakın bölgelerde de van Der Waals etkileşimlerin olduğunu gösterir. Daha yüksek bölgelere gittikçe moleküldeki itici güçler devreye girer ve itmenin olduğu bölgeleri tanımlar. Bu figürde kantitatif analiz yapmak zor olduğu için yardımcı bir Figür olan Şekil 4.10b çizildi. Buradaki renk sıkalası kırmızı ile mavi arasında kalan bölgeyle temsil edildi. Bu kırmızıya yakın yarı veya eliptik dairelerin anlamı molekülümüzde bir itmenin olduğunu gösterir. Burada siterik etki yaratan benzen halkasının ortasındaki kırmızı tam eliptik simge ve diğer siterik etki yaratan yarı eliptik daireler şekilde kolayca görülmektedir. Bu yarı eliptik daireler tamamlanmamış bir kafeste meydana gelmiştir. Hemen bu etkinin yanında hidroksil ile karboksilik grup arasında güçlü bir hidrojen bağı olduğunu düşük yoğunluk ve düşük gradyant bölgelerinde Şekil 4.10a'dan ve Şekil 4.10b'den görüyoruz. RDG=0.2 bölgesinde analiz yaparsak molükülde bir tane Van der Waals (VDW) etkileşim olması gerekmektedir. Bu VDW bölgesinin olduğu bölge COOH'daki OH'in oksijeni ile benzen halkasındaki bu atoma en yakın olan hidrojen arasında olması beklenmektedir.



Şekil 4.10: a) 5-ISA için λ_2 işaretleriyle çarpılmış elektron yoğunluğuna karşı çizilen azaltılmış gradyent yoğunluğu (RDG) b) λ_2 'ye göre renklendirilmiş yüzeyler

4.3.5 Titreşimsel Analiz

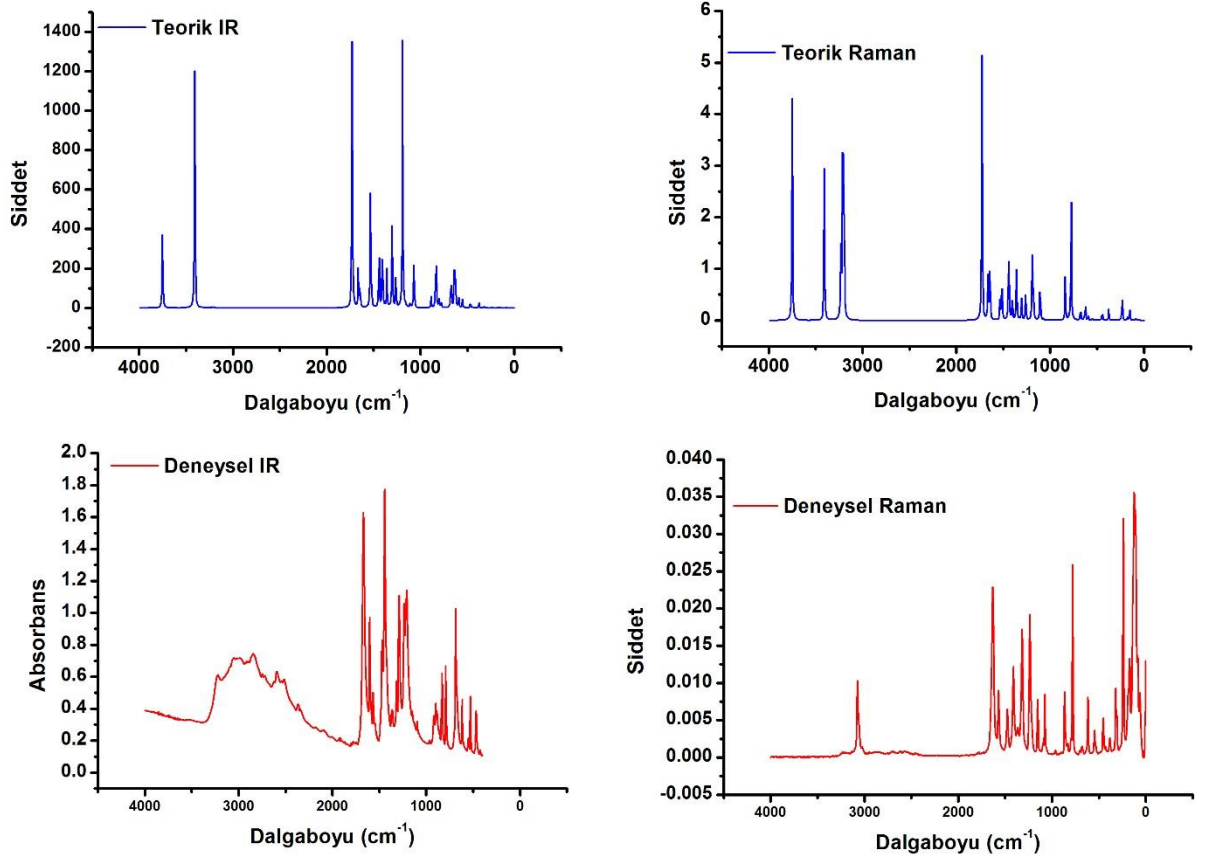
5-ISA molekülü 16 atomdan oluşur ve 42 tane titreşim moduna sahiptir. Molekülün sekiz izomerlerindeki 42 titreşim C_s simetrisine sahip olan bu modlar $29A' + 13A''$ olarak dağılmışlardır. Buradaki A' titreşimin anlamı düzlem içi titreşimlerdir ve diğer A'' ise düzlem dışı olan titreşimleri temsil eder. Bütün titreşimler hem Ramanda hemde IR'de aktiftir. Deneysel halde katı numunenin kırmızı ötesi ve raman spektrumları ve vakum içerisinde hesaplanan bu spektrumlar Şekil 4.11 de gösterilmiştir. Bu spektrumlarda şiddete karşı titreşim numaraları çizildi. Gözlenen ve hesaplanan titreşimlerin işaretlenmesi ve TED detaylı bir şekilde Çizelge 4.5'de sunuldu. Buradaki son kolon TED'e dayanan normal titreşimlerin bir detaylıca açıklamasını içerir.

Şunu tekrar belirtmek gerekirse hesaplamalar havasız bir ortamda vakum içerisinde hesaplanmışken deneysel analiz ise katı fazda gerçekleştirildi. Bu durumun da ufak uyumsuzluklara yol açma olasılığı vardır. Diğer yandan anharmonik titreşimlerin kızılötesi ve raman spektrumlarının gözlenmesi zor olan düşük şiddetler veren bazı modların tanımlanması zor olduğu için biz gerçek sistemde bu titreşimlerin hesaplamaları ihmal ettik. Yukardaki her iki nedenden dolayı ve yaklaşık metotlar kullandığımızıda göz önüne alırsak hesaplanan değerlerle titreşim modları arasında bazı uyumsuzluklar beklenen bir sonuçtur.

3000 cm^{-1} yukarsındaki yüksek frekans bölgeleri C–H ve O–H gerilme titreşimleri karakteristik bölgedir [65,66]. O–H gerilmesi $3400\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ 'e yakın bölgelerde meydana gelen büyük bir geniş bantla karakterize edilir. Karboksilik asitteki O-H gerilme titreşimleri Raman spekturumunda zayıf bantlar verir bu yüzden bu bantların analizi için FT-IR spektrumu kullanılır. Salisilik asit için O–H gerilme titreşimi FT-IR spektrumunda 3238 cm^{-1} gözlenmiştir [29]. Bu bant 3610 ve 3334 cm^{-1} de hesaplanmıştır ve $O_{11}\text{-H}_{13}$, $O_{14}\text{-H}_{15}$ modları olarak işaretlenmiştir. Beklenildiği gibi bu saf titreşimler TED kolomunda % 100 gerilme titreşimi olarak işaretlendi. Bu frekansları deneysel olarak FT-IR spektrumunda 3221 ve 2927 cm^{-1} de gözlemledik. Diğer halojenlerle bağlanmış bizim yapımıza benzeyen moleküllere baktığımızda [24-25] O–H gerilme titreşimlerinin yüksek titreşim bölgelerine kayması gerektiğini görüyoruz [64]. Bunun anlamı OH titreşimleri F, Cl, Br gibi halojenlerin varlığında hassasiyet göstermesidir. OH eğilme titreşimleri 1443 ve 1467 cm^{-1} FT-IR de ve 1467 cm^{-1} FT-Raman spektrumda gözlemlenen bu titreşimler 1490 ve 1418 cm^{-1} ' de hesaplandı. Düzlem içi eğilme titreşimleri hidroksil grup için 1095 cm^{-1} işaretlenirken bu bant 1172 cm^{-1} 'de hesaplandı.

Heteroaromatik yapılar için CH gerilme titreşimleri karakteristik bölge olarak tanımlanan $3000\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ bölgesi arasındadır [66]. Benzen halkasına eklenmiş olan hidrojen atomları; 5-ISA molekülünde ($\nu_3\text{--}\nu_5$) CH gerilme titreşimleri ve ν_{13} , ν_{16} , ν_{18} 'de düzlem içi eğilme titreşimlerine ve (ν_{20} , ν_{23} ,'de düzlem dışı titreşimlerine sebep olmuştur. Bu söz konusu gerilme titreşimleri $C_4\text{-H}_8$, $C_6\text{-H}_9$, $C_3\text{-H}_7$ birimleriyle alakalıdır. Literatürde [67] $3066\text{--}3144\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlemlenen CH gerilmesini deneysel olarak $2927\text{--}3061\text{ cm}^{-1}$ 'de

gözlemlenmiştir. Bu titreşimler TED'de OH gibi saf ve %100 katkı sağlayacak şekilde enerji dağılımı verdi. Aromatik bileşikler düzlem içi bükülme frekansları 1000–1300 cm^{-1} ve CH düzlem dışı bükülme titreşimleri 750-1000 cm^{-1} de meydana gelmektedir [68, 69]. CH düzlem içi bükülmeler FT-IR spektrumunda 1376, 1316, 1209 ve 918 cm^{-1} ve bu bantlara karşı sırasıyla 1404, 1351, 1236,1154 ve 1084 cm^{-1} 'de FT-Raman'da bant vermiştir. Hesaplanan bu bantlar (1376, 1316, 1209 ve 918 cm^{-1}) deneysel değerlerle oldukça uyum içersindedir. Düzlem dışı bükülme titreşimi FT-Raman spektrumunda gözlemlenmemesine karşın FT-IR'de 826 cm^{-1} 'de işaretlendi. Benzen halkası içersinden gelen deformasyonların frekansdaki değişimler sadece bu atomların yerine geçen pozisyonları tarafından belirlenmiştir [70]. Bundan dolayı hem düzlem içi hemde düzlem dışı bükülme titreşimleri çok karışıktır. TED'e göre belirlenen bu titreşimlerin katkısı düzlem dışı titreşimlerin düzlem içi titreşime göre daha saf olduğu ortaya koymuştur.



Şekil 4.11: 5-ISA'nın hesaplanmış ve deneysel olarak FT-IR ve FT-Raman spektrumu

Molekülümüzdeki karboksilik gruplardan en karakteristik ve önem arz eden titreşimi C=O gerilme titreşimidir. Bu titreşim 1700–1800 cm^{-1} 'de genellikle gözlemlenir. Bizim çalışmamızda beklenen iki $\nu(\text{C}=\text{O})$ titreşimi vardır. Bunlardan bir tanesi Raman aktifi olan simetrik titreşimdir diğer ise anti-simetrik titreşim olan faz dışı FT-IR aktif titreşimdir. Asimetrik

titreşimler genellikle simetrik titreşimlerden daha büyük frekanslarda meydana gelir. Bundan dolayı, C=O asimetrik gerilme titreşimini FT-IR spektrumunda 1668 cm^{-1} 'de gözlemledik. FT-Raman spektrumundaki simetrik olan bu titreşim 1635 cm^{-1} de pik verdi. Teorik olarak baktığımızda C=O gerilme titreşimini 1660 cm^{-1} değerinde tahmin etmiştir. Bu titreşimle ilgili COH eğilme titreşimleri Çizelge 4.5 de TED kolomunda gösterilmiştir. Bizim için önemli olan bu C=O gerilme titreşimini TED % 61'lik bir katkı yapan saf titreşim olduğunu bize söylemektedir. Buradan çıkartabileceğimiz diğer önemli bir sonuç ise iyot atomu C=O modunu etkilemiş olmasıdır.

C-I gerilme titreşiminin işaretlenmesi ve deformasyon titreşimlerinin işaretlenmesi TED hesabı kullanılarak ve tri-iodobenzoik asit [71] ve benzen halkasına eklenmiş olan halojenlerin türevlerini [66,59] analiz ederek yapıldı. Ahmad ve çalışma grubu [72] *p*-iodonitrobenzen için 454 cm^{-1} de bir pik gözlemlenmiştir. Mooney'nin çalışması detaylıca incelendiğinde karbon atomuna bağlanmış halejojenler (C-X grup (X = Cl, Br, I)) $1129-480 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde olması gerektiğini açıklamışlardır. Bizim çalışmamızda bu bant 617 cm^{-1} de C-I gerilme olarak işaretlendi. Teorik methodlarda bu modun spektral bölgede $560 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ de olması gerektiği rapor edilmiştir [73-75]. FT-IR de gözlemlenmeyen ama FT-Raman'da gözlemlenen bu bant 235 cm^{-1} 'de dedekte edildi. TED kolomunda görüldüğü gibi bu saf titreşim hemen hemen %54 lük bir katkı sağlamıştır.

Çizelge 4.5. Deneysel ve hesaplanan titreşim frekansları

Modlar No	Denysel		Teorik		TED ^b (10%)
	FT-IR	FT-Raman	Ölçeklenmemiş	Ölçeklenmiş	
v ₁	3221		3751	3687	vO ₁₁ -H ₁₃ (100)
v ₂	2927		3408	3350	vO ₁₄ -H ₁₅ (100)
v ₃	2855		3232	3177	vCH(100)
v ₄		3083	3212	3158	vCH(100) simetrik.
v ₅			3197	3143	vCH(100) asimetrik.
v ₆	1668	1635	1729	1699	vC=O(61)
v ₇	1631		1664	1635	vCC(57) halka + δ CCH(12) halka
v ₈	1603	1578	1645	1617	vCC(53) halka + δ CCH(18) halka + δ COH(13)
v ₉	1565		1535	1508	vCC(33) halka + δ CCH(42) halka + δ COH(13)
v ₁₀	1467	1467	1515	1490	vCC(38) halka + δ COH(25)
v ₁₁	1443		1443	1418	vCC(27) halka + δ COH(45)
v ₁₂	1376	1404	1405	1381	vCC(25) halka + vC ₁ -COOH(13)+ vC ₁₀ -O ₁₁ (15)
v ₁₃	1316	1351	1358	1335	vCC(45) halka + vC ₂ -OH(16) + δ CCH(12)
v ₁₄	1290	1311	1328	1305	τ CCCC(25) + τ CCHH(20) + τ ICCH(35)
v ₁₅	1236		1304	1282	vCC(30) halka + vC ₂ -OH(37)
v ₁₆	1209	1236	1263	1241	vCC(28) halka + δ CCH(34) + δ COH(23)

V17	1095		1192	1172	
V18		1154	1181	1161	vCC(29) halka + δ CCH(55)
V19		1148	1160	1140	
V20	918	1084	1109	1090	vCC(50) halka + δ CCH(55) + δ CCH(29) + vCI(10)
V21	899	1009	1071	1053	vCC(25) halka + vC ₁₀ -O ₁₁ (35) + δ CCC(13)
V22	887	870	887	872	τ CCCH(35) + τ CCHH(10) + τ ICCH(28)
V23	838		840	826	δ CCC(39) + δ CCH(13)
V24	829	829	834	820	τ CCC ₁₀ O ₁₂ (22) + τ CCO ₁₄ H ₁₅ (57)
V25	793	794	803	789	τ CCC ₁₀ O ₁₂ (23) + τ CCO ₁₄ H ₁₅ (44)
V26		777	778	764	vCC(36) halka + vC-COOH(10) + vC ₂ O ₁₄ (12)
V27			748	735	τ CCCC(35) + τ CCCH(40)
V28	685	678	675	664	
V29		614	636	625	τ CCCH(22) + τ CCO ₁₁ H ₁₃ (13) + τ COOH(36)
V30	617		625	615	vCI(15) + δ CCC(37)
V31	552		594	584	τ CCCH(18) + τ C ₁ -C ₁₀ O ₁₁ H(41)
V32	528	542	551	542	
V33	471	460	468	460	τ CCCC(39) + τ CCCH(19)
V34			444	436	
V35		380	376	370	τ CCCO ₁₄ (28) + τ ICCC(28) + τ ICCH(14)
V36			375b	368	
V37		314	317	312	δ CC-COOH(25) + δ CC ₁₀ O ₁₁ (10) + δ CCO ₁₄ (17)
V38		235	234	230	vCI(54) + δ CCC(16)
V39		172	176	173	τ CCC-C ₁₀ (38) + τ CCC ₁₀ -O ₁₁ (13) + τ ICCC(10)
V40			153	151	vCC(11) halka + δ CCC ₁₀ (38) + δ ICC(28)
V41		122	144	142	
V42		70	85	84	τ CCO ₁₁ C ₁₀ (47) + τ CCO ₁₂ C ₁₀ (37)

^bTED:Toplam enerji dağılımı v; gerilme, δ ;düzlem içi eğilme γ ; düzlem dışı eğilme (o.o.p.) bending, τ ; torsiyon.

Sonuçlar

5-ISA molekülünün yapısı yüksek düzeyde kuantum kimyasal metotlar kullanılarak hesaplandı. İyot içeren bileşikler için literatürde az rastalanan oldukça güçlü temel set kullanıldı. Böylelikle gelecekte iyot içeren bileşiklerde çalışacak olan kişilere hesaplama detaylarından yararlanabileceklerdir. Hidrojen bağları ve Wan der wals kuvvetler molekül içinde atom teknolojisi yardımıyla RDG sistemiyle aydınlatıldı. H_{15} ile O_{12} arasında kuvvetli bir hidrojen bağı ve H_9 ve O_{11} arasında Wan der wals kuvvetinin olduğu kuantum mekanik yöntemlerle nicel olarak gösterildi. 5-ISA için sekiz farklı konformer durumu tespit edildi ve en kararlı yapı olan C1 üzerinden NMR hesaplamaları yapıldı. Burada seçtiğimiz temel set iyot atomuna bağlı olan atomunu yok sayar derecesinde kötü hesaplamıştır. Ayrıca teorik olarak titreşim frekansları hesaplanmış ve analiz kolaylaştırılmıştır. TED ile titreşimin türleri belirlenmiş ve deneysel sonuçlarla kıyaslama olanağı sunulmuştur.

Seçilen teorik yöntem deneysel ile çok iyi uyum içersinde olması neticesiyle bundan sonra salisilik asit ve iyotlu türevlerinde çalışacak kişiler rahatlıkla kullanılabilir.

KAYNAKLAR

1. P. Wen, J. Chen, S. Wan, W. Kong, P. Zhang, W. Wang, J. Zhan, Q. Pan, W. Huang, *Plant Growth Regul.* 55 (2008) 1–10
2. F. Hasanain, Z.Y. Wang, *Polymer* 49 (2008) 831-835.
3. Y. Xu, H. Yin, Y. Lu, S. Yin, H. Wu, T. Jiang, Y. Wada, *Matter. Lett.* 60 (2006) 2873.
4. Y.P. Singh, R. Das, R. A. Singh, *Affr. J. Biochem.* 2 (2007) 19.
5. S.A. El-Shahawy, *Spectrochim. Acta* 44A (1988) 903-907.
6. J. Catalan, F. Toriblo, A.U. Acuna, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 303-306.
7. N.S. Price, *Biochem. J.* 177 (1979) 603-612.
8. U. Nagashima, S. Nagaoka, S. Katsumata, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 3532-3538.
9. <http://chemicaland21.com/industrialchem/organic/IODOBENZENE.htm>
10. M. Boczar, L. Boda, J. Wojcik, *Spectrochim. Acta A* 64 (2006) 757-760.
11. M. Karabacak, M. Kurt, *J. Mol. Struct.* 919 (2009) 215-222.
12. M. Karabacak, E. Kose, M. Kurt, *J. Raman Spectrosc.* 41 (2010) 1085-1097
13. T. Karthick, V. Balachandran, S. Perumal, A. Nataraj, *J. Mol. Struct.* 16 (2011) 202-213
14. F. Brehat, B. Wyncke, A. Hadni, *Spectrochim. Acta* 1977, 33A, 429-435.
15. H. Poulet, J. P. Mathieu, *Spectrochim. Acta* 33A (1977), 1099-1100.
16. M. Jadrijevic, M. Takac, D. V. Topic, *Acta Pharm.* 54, (2004), 177-191.
17. T. Yahagi, A. Fujii, T. Ebata, N. Mikami, *J. Phys. Chem.* 105A, (2001), 10673- 10680.
18. W. Cochran, *Acta Crystallogr.* 6, (1953) 260-268.
19. M. Sundaralingam, L. H. Jensen, *Acta Crystallogr.* 18, (1965), 1053-1058.
20. C. Chen, S. F. Shyu, *J. Mol. Struct. Theochem* 536, 2001, 25-39.
21. Y. Kwon, *J. Mol. Struct. Theochem.* 532, 2000, 227-237.
22. A. Atac, M. Karabacak, C. Karaca, E. Kose, *Spectrochim. Acta A* 85 (2012) 145–154.
23. K.A. Peterson, *J. Chem. Phys.* 119, (2003), 11099-11112.
24. P.W. Atkins, 1985, *Quanta* Oxford University Clarendon press., Oxford
25. H. Haken, H.C. Wolf, 2000, "Atom ve Kuantum Fizigi Deneyle ve Teoriye Giriş", *Değişim Yayınları*, p.345–350.
26. H. Haken, H.C. Wolf, *Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry*, 2004, Springer, Heidelberg (Çeviri: İ. Okur, *Molekül Fiziği ve Kuantum Kimyası*, *Değişim Yayınları*, 2009, Sakarya
27. H.F. Üstündağ, 2005, *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniv., Fen Bilimleri Ens., Ankara..
28. S. Kecel, 2005, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Üniv., Fen Bilimleri Ens., İstanbul.
29. M.Çınar, 2007, *Yüksek lisans Tezi*, Afyon K. Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü. Afyonkarahisar.
30. P.W. Atkins "Molecular Quantum Mechanics" 1994.
31. Hohenberg P., Kohn W., 1964 *Phys. Rev. Vol. B*136 pp. 864.
32. M. Kurt, 2003, *Doktora Tez.* Gazi Üniv. Fen Bil. Enst. Ankara.
33. A.D. Becke., 1993 *J. Chem. Phys. Vol. 98* pp. 5648.

34. Bahat. M., 2000, Doktora Tez. Gazi Üniv. Fen Bil. Enst. Ankara.
35. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, GAUSSIAN 09, Revision A.1, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
36. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B 37 (1988) 785-789.
37. K.A. Peterson, J. Chem. Phys. 119, (2003), 11099-11112.
38. K.A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll, and M. Dolg, J. Chem. Phys. 119, (2003), 11113-11123.
39. T.H. Dunning, Jr. J. Chem. Phys. 90, (1989) 1007-1023.
40. D. E. Woon, T.H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. 98 (1993) 1358-1371.
41. K. A. Peterson, B. C. Shepler, D. Figgen, H. Stoll, On the spectroscopic and thermochemical properties of ClO, BrO, IO, and their anions, Journal of Physical Chemistry A 110, 13877 (2006).
42. N. Sundaraganesan, S. Ilakiamani, H. Salem, P.M. Wojciechowski, D. Michalska, Spectrochim. Acta A 61 (2005) 2995–3001.
43. <http://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp>
44. PQS Version 4.0, Beta, Parallel Quantum Solutions, Fayetteville, AR, USA, 2010.
45. N.M. O'Boyle, A.L. Tenderholt, K.M. Langner, J. Comput. Chem. 29 (2008) 839-845.
46. Tenderholt, Adam L. QMForge, Version 2.1, Stanford University, Stanford, CA, USA.
47. L. Tian., Feiwu C., Journal of Computational Chemistry 12 (2011) 1-13
48. E. Runge, E.K.U. Gross, Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 997-1000.
49. M. Petersilka, U.J. Gossmann, E.K.U. Gross, Phys. Rev. Lett. 76 (1966) 1212-1215.
50. R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, Chem. Phys. Lett. 256 (1996) 454-464.
51. C. Jamorski, M.E. Casida, D.R. Salahub, J. Chem. Phys. 104 (1996) 5134-5147.
52. B. Rusell G. Baughman, J.E. Nelson Acta Cryst. C40 (1984)., 204-206
53. J.V. Prasad, S.B. Rai, S.N. Thakur, Chem. Phys. Lett. 164 (6) (1989) 629-645.
54. M.K. Ahmed, B.R. Henry, J. Phys. Chem. 90 (1986) 1737-1739.
55. J.R. Durig, T.S. Little, T.K. Gounev, J.K. Gargner Jr, J.F. Sullivan, J. Mol. Struct. 375 (1996) 83-94
56. R. Choudhury, T. N. Guru Row, Acta Crystallogr. 2004, E60, 1595-1597.

57. E. Shefter, *J. Pharma. S ci.* 1968, 57(7), 1163-1168.
58. M. Chen, U.V. Waghmare, C.M.Friend, E. Kaxiras. *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 6854-6860.
59. K. Fukui (1982) *Science* 218:747
60. R. Ditchfield, *Mol. Phys.* 27, (1974), 789-807.
61. M. Cossi, V. Barone, B. Mennucci, J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.* 286 (1998) 253-260.
62. H.O.Kalinowski, S.Berger, S.Brawn, *Carbon 13 NMR spectroscopy*, JohnWiley and Sons, Chichester, 1988.
63. K.Pihlajer, E.Kleinpeter (Eds.), *Carbon 13 Chemical shifts in structure and Spectrochemical analysis*, VCH Publishers, Deerfield Beach, 1994
64. ER. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, AJ. Cohen, W. Yang (2010) *J Am Chem Soc* 132:6498–6506
65. W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten *Visual Molecular Dynamics*. *J Mol Graph* 14, (1996), 33–38
66. M. Silverstein, G.C. Basseler, C. Morill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Wiley, New York, 1981.
67. L.J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Wiley, New York, 1959.
68. G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, Wiley, New York, 1980.
69. G. Varsanyi, *Assignments of Vibrational Spectra of 700 Benzene Derivatives*, Wiley, New York, 1974.
70. N. Sundaraganesan, B.D. Joshua, *Spectrochim. Acta A* 68 (2007) 771-777.
71. M. Chaman, P.K. Verma, *Ind. J. Phys.* 77B (3) (2003) 315-318.
72. S. Ahmad, S. Mathew, P.K. Verma, *Ind. J. Pure Appl. Phys.* 31 (1993) 395.
73. E.F. Mooney, *Spectrochim. Acta* 20 (1964) 1021-1032.
74. E.F. Mooney, *Spectrochim. Acta* 19 (1963) 877-884.
75. Yu. Ivanov, A.M. Plokhotnichenko, E.D. Radchenko, G.G. Sheina, Yu.P. Blagoi, *J.Mol. Struct.* 372 (1995) 91-100

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	Çağlar KARACA
Doğum Yeri	Konak/İZMİR
Doğum Tarihi	26.07.1987
Yabancı Dili	İngilizce

Eğitim Durumu

Lise (2001–2005)	Karşıyaka Y.D.A Lisesi, İzmir/Karşıyaka
Lisans (2006–2010)	Celal Bayar Üniversitesi, Manisa
Y. Lisans (2010–...)	Celal Bayar Üniversitesi, Manisa

Çalıştığı Kurum/Kurumlar

MetroTest Metroloji, Kalibrasyon Eğitim ve Danışmanlık. İzmir-Pınarbaşı (2008 stajyer eleman)

Celal Bayar Üniversitesi Deneysel Fen Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi Manisa- (2012 -)

Yayınlar (SCI)

1. Ahmet Ataç, Mehmet Karabacak, Etem Kose, **Çağlar Karaca**, "Spectroscopic (NMR, UV, FT-IR and FT-Raman) Analysis and Theoretical Investigation of Nicotinamide N-Oxide with Density Functional Theory", Spectrochimica Acta A: Mol. and Biomol. Spect., 83, 250-258, 2011
2. Ahmet Ataç, Mehmet Karabacak, **Çağlar Karaca**, Etem Kose, "NMR, UV, FT-IR, FT-RAMAN Spectra and Molecular Structure (Monomeric and Dimeric Structure) Investigation of Nicotinic Acid N-Oxide : A Combined Experimental and Theoretical Study", Spectrochimica Acta A: Mol. and Biomol. Spect., 85, 145-154, 2012
3. Etem Kose, Ahmet Ataç, Mehmet Karabacak, **Çağlar Karaca**, Mustafa Eskici, Abdullah Karanfil, "Synthesis, spectroscopic characterization and quantum chemical computational studies of (S)-N-benzyl-1-phenyl-5-(pyridin-2-yl)-pent-4-yn-2-amine", Spectrochimica Acta A: Mol. and Biomol. Spect., 97, 435-448, 2012
4. Mehmet Karabacak, **Çağlar Karaca**, Ahmet Ataç, Mustafa Eskici, Abdullah Karanfil, Etem Kose, "Synthesis, analysis of spectroscopic and non-linear optical properties of the novel compound:(S)-N-Benzyl-1-phenyl-5-(thiophen-3-yl)-4-pentyn-2-amine", Spectrochimica Acta A: Mol. and Biomol. Spect., 97, 556-567, 2012

Sözlü Bildirimler ve Poster

1. Ahmet Ataç, Mehmet Karabacak, **Çağlar Karaca**, Etem Köse, "FT-IR, FT-Raman, UV, NMR Spectra and Molecular Structure Investigation of Nicotinic Acid N-Oxide : A Combined Experimental and Theoretical Study", Advances in Applied Physics & Materials Science Co, 12-15 May, Antalya, TURKEY, 2011 (**Sözlü Bildiri**).
2. Ahmet Ataç, Mehmet Karabacak, Etem Köse, **Çağlar Karaca**, "Theoretical Investigation and Spectroscopic Analyze of Nicotinamide N-Oxide with Density Functional Theory" , Advances in Applied Physics & Materials Science Co, 12-15 May, Antalya, TURKEY, 2011 (**Poster**).
3. **Çağlar Karaca**, A. Ataç, E. Köse, M. Eskici, A. Karanfil, M. Karabacak, "Synthesis; Experimental and Theoretical Spectroscopic Analysis (FT-IR, NMR, UV) of N-Benzyl-1-Phenyl-5-(Thiophen-3-YI)-4-Pentyn-2-Amine" , 28th international Physics Congress, 6-9 September 2011, Bodrum, TURKEY, 2011 (**Sözlü Bildiri**).
4. **Çağlar Karaca**, A. Ataç A., M. Karabacak, "Theoretical Studies of isonicotinic acid N-oxide", 29th international Physics Congress, 5-8 September 2012, Bodrum, TURKEY, 2012 (**Sözlü Bildiri**).
5. **Çağlar KARACA**, Ahmet ATAÇ, Mehmet KARABACAK, "A DFT study on the structural and spectroscopic properties of 3-nitrocinnamic acid", ADIM FİZİK GÜNLERİ– II, 25-27 Nisan 2012, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, TURKEY, 2012(**Poster**).
6. **C. Karaca**, A. Atac, M. Karabacak, S. Günnaz, M. A. Cipiloglu "Structural, vibrational, electronic, NMR and reactivity analyses of 4,5-Dimethylphenylene-1,2-diamine with experimental techniques and quantum chemical calculations", 8th Nanoscience and Nanotechnology Congress, 25-29 June 2012, Hacettepe University, Ankara, TURKEY, 2012., 2012.(**Sözlü Bildiri**)
7. **C. Karaca**, A. Atac, M. Karabacak, M. A. Cipiloglu "Molecular Structure and spectroscopic properites of 4-hydroxyacetannilide", 8th Nanoscience and Nanotechnology Congress, 25-29 June 2012, Hacettepe University, Ankara, TURKEY, 2012., 2012(**Poster**)
8. Çağlar Karaca, Ahmet Ataç, Mehmet Karabacak, " STRUCTURAL, ELECTRONIC AND VIBRATIONAL PROPERTIES OF 5-IODO-SALICYLIC ACID FROM AB INITIO CALCULATIONS" , 30th international Physics Congress, 2-5 September 2013, Bodrum, TURKEY, 2011 (**Sözlü Bildiri**).
9. Çağlar Karaca, Ahmet Ataç, Mehmet Karabacak, " Experimental And Quantum Chemical Study On 1-Methylindole " , International Turkish Congress on Molecular Spectroscopy (TURCMOS 2013), Harbiye Cultural Center & Museum, Istanbul, TURKEY, September 15-20, 2013 (**POSTER**)

Bilgisayar Bilgisi

COM+ Applications (Microsoft .NET)

XML Web Services (Microsoft .NET)

Programmig ADO.NET

SQL Server 2012

Windows Form (Visual C# .NET)

Asp.Net Web Uygulama Geliştirici

HTML ve CSS ve JavaScript

Projeler

- 1- “Bazı Moleküllerin Spektroskopik Özelliklerinin Ve Moleküler Yapı Analizinin Deneysel Ve density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyon Teorisi) –HF Yardımıyla Teorik Olarak İncelenmesi Ve Komplekslerinin Deneysel Olarak Sentezlenmesi” ; Proje No: 2011/70 Celal Bayar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi- Araştırmacı (Devam Ediyor)
- 2- “Ülkemizdeki Test-Analiz Laboratuvarlarına Hizmet ve Donanım Kriterlerine Göre Erişimin Kolaylaştırılması ve Performans Göstergelerinin Geliştirilmesi Proje No: 2012/100 Celal Bayar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi- Araştırmacı (Devam Ediyor)
- 3- “Çeşitli ligandların ve metal komplekslerin spektroskopik özelliklerinin (IR ,RAMAN , UV , NMR) DFT metodu ve HF kullanılarak moleküler yapısının tayini” Proje Numarası : 4001772012 Ulusal Yüksek Başarımlı Hesaplama Merkezi

Ödüller

Tübitak Yayın Teşvik Ödülü, Ekim	2011.
Tübitak Yayın Teşvik Ödülü, Ocak	2012.
Tübitak Yayın Teşvik Ödülü, Ağustos	2012.
Tübitak Yayın Teşvik Ödülü, Ağustos	2012.

İletişim

e-mail caqlarkaraca87@hotmail.com
caqlarkaraca87@gmail.com

Cep tel. 0507 865 85 49