

2-HİDROKSİ-5-METOKSİBENZOİK ASİTİN YAPISININ  
TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ İLE DENEYSEL VE TEORİK  
OLARAK İNCELENMESİ

Esmâ GÜNEŞ

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Haziran - 2012

2-HİDROKSİ-5-METOKSİBENZOİK ASİTİN YAPISININ  
TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ İLE DENEYSEL VE TEORİK  
OLARAK İNCELENMESİ

Esmâ GÜNEŞ

Dumlupınar Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca  
Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Cemal PARLAK

Haziran – 2012

**KABUL ve ONAY SAYFASI**

Esmâ GÜNEŞ'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı 2-HİDROKSİ-5-METOKSİBENZOİK ASİTİN YAPISININ TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ İLE DENEYSEL VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ başlıklı bu çalışma, jürimizce Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

.../.... /2012

Üye : Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL

Üye : Yrd. Doç. Dr. Özgür ALVER

Danışman Üye : Doç. Dr. Cemal PARLAK

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...../...../..... gün ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**2-HİDROKSİ-5-METOKSİBENZOİK ASİTİN YAPISININ  
TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ İLE DENEYSEL VE TEORİK  
OLARAK İNCELENMESİ**

Esmâ Güneş

Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2012

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Cemal PARLAK

**ÖZET**

Bu çalışmada 2-Hidroksi-5-Metoksibenzoik Asit (2H5MBA)'in  $4000-10\text{ cm}^{-1}$  ve  $4000-50\text{ cm}^{-1}$  aralıklarında FT-IR ve Raman spektrumları deneysel olarak kaydedilmiştir. Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) metoduna ait B3LYP yöntemi kullanılarak 6-31G(d) ve 6-31++G(d,p) baz setleri ile birlikte 2H5MBA ( $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ ) molekülünün titreşim işaretlemeleri ve bunlara karşılık gelen normal mod frekansları, optimize edilmiş geometrik parametreleri (bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları) ve titreşim spektrumları, titreşim işaretlemelerine ait potansiyel enerji dağılımları (PED), konformasyon dengeleri, bazı termodinamik fonksiyonları, işgal edilmiş en yüksek ve işgal edilmemiş en düşük moleküler orbitalleri (HOMO ve LUMO) hesaplamaları 2H5MBA'nın altı farklı konformasyonu için hem gaz fazında hem çözücü içinde varsayılarak yapılmıştır. Çözücü etkisi için apolar çözücü olarak kloroform ve polar çözücü olarak dimetilsülfoksit ele alınmıştır.

2H5MBA molekülü için deneysel ve teorik olarak elde edilen sonuçların birbirleriyle uyum içinde olduğu ve uygulanan kuantum kimyasal hesaplamaların titreşim frekansları için iyi ve yeterli düzeyde olduğu ve 2H5MBA molekülünün konformasyonunun çözücü ve ortamdan bağımsız iken titreşim frekanslarının ve bunlara karşılık gelen işaretlemelerinin, IR ve Raman şiddetlerinin çözücüye ve ortama bağlı olduğu görülmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** DFT, PED, Titreşim Spektrumu, 2-Hidroksi-5-Metoksibenzoik Asit



## EXPERIMENTAL AND THEORETICAL INVESTIGATION OF 2-HYDROXY-5-METHOXYBENZOIC ACID BY VIBRATIONAL SPECTROSCOPY

Esma Güneş

Physics Department, M.S Thesis, 2012

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Cemal PARLAK

### SUMMARY

FT-IR and Raman spectra of 2-Hydroxy-5-Methoxybenzoic Acid (2H5MBA) have been experimentally reported in the region of  $4000-10\text{ cm}^{-1}$  and  $4000-50\text{ cm}^{-1}$ , respectively. The optimized geometric parameters (bond distances, bond and dihedral angles), normal mode frequencies and corresponding vibrational assignments and vibrational spectrums, potential energy distributions (PED) belonging to vibrational assignments, conformational equilibria, some thermodynamics functions, the highest occupied and the lowest unoccupied molecular orbitals (HOMO and LUMO) of 2H5MBA ( $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ ) are theoretically examined by means of B3LYP hybrid density functional theory (DFT) method together with 6-31G(d) and 6-31++G(d,p) basis sets. Calculations are assumed for six different conformations of 2H5MBA, both in gas and in solution phase. In order to investigate the solvent effect chloroform and as non-polar solvent and dimethylsulfoxide as polar solvent were used.

It has been seen that obtained experimental and theoretical results for 2H5MBA are in good agreement with each other. The quantum chemical calculations applied are well and sufficient levels for vibrational frequencies and corresponding vibrational assignments. IR and Raman intensities of the title molecule depend on the solvent and medium whereas its conformation is solvent and medium independent.

**Keywords:** DFT, PED, Vibrational spectrum, 2-Hydroxy-5-Methoxybenzoic Acid

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca benden her türlü bilgi ve yardımını esirgemeyen çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Cemal PARLAK'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam süresince molekülümün ve konformasyonlarımın belirlenmesinde yardımcı olan Anadolu Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Özgür ALVER'e, deneysel spektrumların alınmasında yardımcı olan Araş. Gör. Özge BAĞLAYAN'a, GAR2PED ve VEDA4 programlarının kullanılması için bana yardımcı olan değerli çalışma arkadaşlarım Gürkan KEŞAN ve Mehmet Fatih KAYA'ya tez hazırlık aşamasında bana her türlü desteği gösterdikleri için ayrıca çok teşekkür ediyorum. VEDA4 programının sağlanmasında bize her türlü desteği gösteren ve aynı zamanda programın yazarı olan Sayın Prof. Dr. Michal Jamróz'e teşekkür ederim.

Ayrıca deneysel spektrumların alınmasında imkanlarından yararlandığım Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü, Atom ve Molekül Fiziği Laboratuvar'ına ve teorik hesapların yapılmasında kullandığım HP DL380G7 E cluster bilgisayar için Dumlupınar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, Teorik Atom ve Molekül Fiziği Araştırma Laboratuvar'ına teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET .....	iv
SUMMARY.....	v
TEŞEKKÜR .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xii
1. GİRİŞ .....	1
2. SPEKTROSKOPİ .....	4
3. MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ.....	7
3.1. Moleküler Titreşimler .....	9
3.1.1 Harmonik osilatör .....	9
3.1.2. Anharmonik osilatör .....	11
3.2. Moleküler Titreşim Türleri.....	12
3.3. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri .....	15
3.4. Grup Frekansları .....	16
3.5. Grup Frekanslarını Etkileyen Faktörler.....	18
3.5.1. Molekül içi etkiler.....	18
3.5.2. Molekül dışı etkiler .....	19
3.6. İnfrared Spektroskopisi .....	19
3.7. Raman Spektroskopisi.....	22
3.8. Katıların İnfrared Spektrumları .....	25
4. KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALAR.....	26
4.1. Moleküler Mekanik Yöntemler .....	26
4.2. Kuantum Kimyasal Hesaplamalar .....	27
4.2.1. Yarı-deneysel yöntemler .....	27
4.2.2. Ab-initio yöntemler.....	28

## İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.2.3. DFT yöntemleri .....	29
4.3. Baz Setleri .....	30
4.3.1. Minimum baz setleri .....	31
4.3.2. Yarılmış valans baz setleri .....	31
4.3.3. Polarize baz setleri .....	31
4.3.4. Difüze baz setleri .....	32
4.3.5. Yüksek açısız momentum baz setleri .....	32
4.4. Molekül Orbital Teorisi.....	32
4.4.1. Homo-lumo sınır orbitalleri.....	33
4.5. Normal Koordinat Analizi.....	33
5.1. Teorik Çalışma .....	37
5.2. Deneysel Çalışma .....	39
5.3. Kullanılan Teknik ve Cihazlar.....	39
5.3.1. FT-IR spektrometresi .....	39
5.3.2. Katıların infrared spektrumlarının alınması .....	41
5.3.3. Raman spektrometresi.....	42
6. TEORİK-DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	43
6.1. Geometrik Yapı ve Parametrelerin İncelenmesi .....	43
6.2. Titreşim Frekanslarının İncelenmesi .....	50
7. SONUÇLAR.....	98
KAYNAKLAR DİZİNİ .....	100

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. 2H5MBA molekülü .....	1
2.1. Elektromanyetik ışınım .....	4
2.2. Elektromanyetik spektrum bölgeleri .....	5
3.1. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönme geçişleri .....	9
3.2. Harmonik titreşen iki atomlu bir molekülün enerji seviyeleri .....	11
3.3. Anharmonik titreşen iki atomlu bir molekülün enerji seviyeleri .....	12
3.4. (a) Simetrik Gerilme, $v_s$ (b) Asimetrik Gerilme, $v_a$ .....	12
3.5. Açık bükülmesi, $\delta$ .....	13
3.6. Makaslama, $\delta_s$ .....	13
3.7. Sallanma, $\rho_r$ .....	14
3.8. Dalgalanma, $w$ .....	14
3.9. Kıvrırma, $t$ .....	14
3.10. Burulma, $\tau$ .....	15
3.11. Düzlem dışı açı bükülmesi, $\gamma$ .....	15
3.12. Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes saçılmaları için enerji seviye diagramı .....	24
5.1. 2H5MBA molekülünün incelenen konformasyonları .....	38
5.2. FT-IR spektrometresinin şematik gösterimi .....	40
5.3. FT-IR spektrometresi .....	41
5.4. Raman spektrometresinin şematik gösterimi .....	42
5.5. Raman spektrometresi .....	43
6.1. 2H5MBA molekülünün orta-IR spektrumu .....	78
6.2. 2H5MBA molekülünün uzak-IR spektrumu .....	79
6.3. 2H5MBA molekülünün Raman Spektrumu .....	80
6.4. Gaz fazındaki 2H5MBA molekülünün (d) formu için 6-31G(d) baz setinde IR spektrumu	81
6.5. Gaz fazındaki 2H5MBA molekülünün (d) formu için 6-31G(d) baz setinde Raman spektrumu .....	82
6.6. Gaz fazındaki 2H5MBA molekülünün (d) formu için 6-31++G(d,p) baz setinde IR spektrumu .....	83
6.7. Gaz fazındaki 2H5MBA molekülünün (d) formu için 6-31++G(d,p) baz setinde Raman spektrumu .....	84
6.8. Kloroform içindeki 2H5MBA molekülünün (d) formu için 6-31G(d) baz setindeki IR spektrumu .....	85

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.9. Kloroform içindeki 2H5MBA molekülünün (d) formu için 6-31G(d) baz setindeki Raman spektrumu.....	86
6.10. Kloroform içindeki 2H5MBA molekülünün (d) formu için 6-31++G(d,p) baz setindeki IR spektrumu.....	87
6.11. Kloroform içindeki 2H5MBA molekülünün (d) formu için 6-31++G(d,p) baz setindeki Raman spektrumu.....	88
6.12. Dimetilsülfoksit içindeki 2H5MBA molekülünün (d) formu için 6-31G(d) baz setindeki IR spektrumu.....	89
6.13. Dimetilsülfoksit içindeki 2H5MBA molekülünün (d) formu için 6-31G(d) baz setindeki Raman spektrumu.....	90
6.14. Dimetilsülfoksit içindeki 2H5MBA molekülünün (d) formu için 6-31++G(d,p) baz setindeki IR spektrumu.....	91
6.15. Dimetilsülfoksit içindeki 2H5MBA molekülünün (d) formu için 6-31++G(d,p) baz setindeki Raman spektrumu.....	92
6.16. 6-31G(d) baz setindeki 2H5MBA molekülünün titreşim frekanslarının korelasyon grafikleri.....	93
6.17. 6-31++G(d,p) baz setindeki 2H5MBA molekülünün titreşim frekanslarının korelasyon grafikleri.....	94
6.18. Gaz fazındaki 2H5MBA molekülünün sınır orbitalleri.....	95
6.19. Kloroform içindeki 2H5MBA molekülünün sınır orbitalleri.....	96
6.20. Dimetilsülfoksit içindeki 2H5MBA'nın sınır orbitalleri.....	97

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Elektromanyetik ışınımaya dayanan spektroskopik yöntemler .....	5
3.1. Grup frekansları .....	17
3.2. İnfrared spektrum bölgeleri .....	21
4.1. Enerji türevlerinden fiziksel büyüklüklerin hesaplanması .....	29
6.1. 2H5MBA molekülünün incelenen altı konformasyonunun değişik ortamlardaki bazı özellikleri .....	44
6.2. 2H5MBA molekülünün (d) formunun çeşitli ortamlarda optimize edilmiş bağ uzunlukları .....	46
6.3. 2H5MBA molekülünün (d) formunun çeşitli ortamlarda optimize edilmiş bağ ve dihedral açıları .....	47
6.4. 2H5MBA molekülünün (d) formu için bazı termodinamik parametreler .....	49
6.5. Gaz fazındaki 2H5MBA molekülünün (d) formu için hesaplanan titreşim frekansları .....	51
6.6. Gaz fazındaki 2H5MBA molekülünün (d) formu için hesaplanan titreşim frekansları .....	65
6.7. Kloroform içindeki 2H5MBA molekülünün (d) formu için hesaplanan titreşim frekansları .....	67
6.8. Kloroform içindeki 2H5MBA molekülünün (d) formu için hesaplanan titreşim frekansları .....	69
6.9. Dimetilsülfoksit içindeki 2H5MBA molekülünün (d) formu için hesaplanan titreşim frekansları .....	71
6.10. Dimetilsülfoksit içindeki 2H5MBA molekülünün (d) formu için hesaplanan titreşim frekansları .....	73
6.11. Gaz fazındaki 2H5MBA molekülünün (d) formu için 6-31G(d) baz setindeki titreşim işaretlemeleri .....	51
6.12. Gaz fazındaki 2H5MBA molekülünün (d) formu için 6-31++G(d,p) baz setindeki titreşim işaretlemeleri .....	53
6.13. Kloroform içindeki 2H5MBA molekülünün (d) formu için 6-31G(d) baz setindeki titreşim işaretlemeleri .....	55
6.14. Kloroform içindeki 2H5MBA molekülünün (d) formu için 6-31++G(d,p) baz setindeki titreşim işaretlemeleri .....	57
6.15. Dimetilsülfoksit içindeki 2H5MBA molekülünün (d) formu için 6-31G(d) baz setindeki titreşim işaretlemeleri .....	59
6.16. Dimetilsülfoksit içindeki 2H5MBA molekülünün (d) formu için 6-31++G(d,p) baz setindeki titreşim işaretlemeleri .....	61

**SİMGELER VE KISALTMALAR**

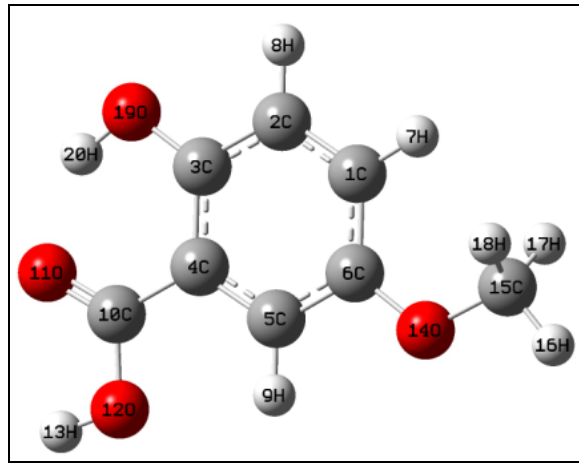
<b><u>Simgeler</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
h	Planck sabiti
k	Kuvvet sabiti
N	Atom sayısı
$\bar{\nu}$	Dalga sayısı
$\nu$	Frekans
$\lambda$	Dalga boyu
$\mu$	Elektrik dipol moment
$\Psi$	Dalga fonksiyonu

<b><u>Kısaltmalar</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
IR	İnfrared
R	Raman
FT-IR	Fourier Transform Infrared
DFT	Density Functional Theory
HF	Hartree-Fock
2H5MBA	2-Hidroksi-5-Metoksibenzoik Asit
PED	Potential Energy Distribution
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
B3LYP	Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr
DMSO	Dimetilsülfoksit



## 1. GİRİŞ

Kimyasal formülü  $C_8H_8O_4$ , moleküler ağırlığı 168,15 g/mol, sudaki çözünürlüğü 1,7 g/L ( $10^\circ C$ ), kaynama noktası  $141-143^\circ C$ , yoğunluğu  $1,515 Mg/m^3$  olan 2-Hidroksi-5-Metoksibenzoik Asit (2H5MBA) molekülü literatürde 5-Metoksisalisilik asit, 6-hidroksi-3-anisik asit, 5-o-metil-gentisik asit ve 5-metoksi-2-hidroksibenzoik asit olarak da isimlendirilen toz veya kristal yapıda bulunan katı bir maddedir.



Şekil 1.1. 2H5MBA molekülü

Bu molekül yapısında hem benzoik asit hem de salisilik asit içerdiğinden bir benzoik asit türevi veya salisilik asit türevi olup, aromatik benzen halkasına bağlı OH grubu nedeniyle de fenolik bir moleküldür. 2-Hidroksi-5-Metoksibenzoik Asit molekülü literatüre ilk defa 1950 yılında Villani ve Lang tarafından “Preparation of Gentisic Acid” isimli çalışmalarında sentezlenerek girmiştir (Villani and Lang, 1950).

2H5MBA ultraviyole ışınlaması altında bir proton kayması gösteren ve yaygın olarak kullanılan önemli bir MALDI-TOF/MS (Matris Yapı Destekli Lazer Deserpsiyon İyonizasyon Uçuş Zamanlı Kütle Spektrometresi) matrisidir (Distler and Allison, 2001; Soto-Guerrero, et al., 2001; Hamed, et al., 2007; Krause, et al., 1996; Menzel, et al., 1999; Gross and Strupat, 1998). MALDI-TOF/MS spektrometresinde hazırlanan numuneler deiyonize su, 2,5-dihidroksibenzoik asit, 3,5-dimetoksi-4-hidroksinamik asit ve 2H5MBA gibi matris yapılar içinde çözüldükten sonra, numune plakası üzerinde yer alan bölgelere damlatılır ve çözelti fazındaki numune plaka üzerinde kurumaya bırakılır. Kuruma işlemi tamamlandıktan sonra hazırlanan örnek numune yükleme bölümüne yerleştirilir. Daha sonra numunenin üzerine lazer demeti yollanmasıyla buharlaşmış iyonlarına ayrışması sağlanır. Farklı bileşenlerine ayrılan numune uçuş tüpü

içerisinde belirli elektriksel alan değerlerine tabi tutularak hızlandırılır ve kütle/yük oranlarına bağlı olarak farklı sürelerde dedektöre ulaşan iyonların tespiti yapılır (Mass Spectrometry, 1997).

Ayrıca literatüre bakıldığında, bu molekül içkilerde bulunan fenolik bileşenlerin belirlenmesi yardımıyla bazı dual elektrot dedektörlerinin incelenmesinde (Roston and Kissinger, 1982), endüstriyel atık sularındaki fenolik bileşiklerin analizinde (Fiehn and Jekel, 1997), deri hastalıkları için elde edilen bazı ilaçların yapımında (Fukuda, et al., 1996), dimerik Cu (II) komplekslerinin sentezlenmesinde (Gibney, et al., 1994), Cu (II) metal dolguları için ligand molekülü olarak (Valigura, et al., 2006) ve gıda kimyasında mantar tirozinaz enzimi için inhibitör olarak (Zhang, et al., 2006) kullanılmaktadır.

Salisilik asit (SA) ve çeşitli türevleri (2H5MBA gibi) ile bunların komplekslerinin temel ve uyarılmış durumlarda molekül içi proton transferi üzerine yapılmış çok sayıda deneysel ve teorik çalışma vardır (Jang, et al., 2007; El-Hakam, et al., 2003; Yahagi, et al., 2001; Smoluch, et al., 2005; Tiwari and Sathyamurthy, 2006; Lahmani and Rentien, 1997). Bu çalışmalarda bu maddelerin infrared ve floresans spektrumları alınmıştır ve infrared spektroskopisi bu maddelerin sadece OH gerilme titreşimlerine odaklanmıştır (El-Hakam, et al., 2003; Yahagi, et al., 2001; Smoluch, et al., 2005; Tiwari and Sathyamurthy, 2006; Lahmani and Rentien, 1997). Bunlara ek olarak Jang ve arkadaşları 2007 yılında 2H5MBA'nın uyarılmış durum molekül içi proton transferi için gerekli potansiyel enerjisini yoğunluk fonksiyonel metodu (DFT, Density Functional Theory) ile hesaplamışlardır (Jang, et al., 2007). 2H5MBA molekülünün deneysel olarak kristal yapısı ve geometrik parametreleri ise 2007 yılında Southampton Üniversitesi'ne ait kristal yapı rapor arşivinde yayınlanmıştır (Montis, et al., 2007).

Titreşim spektroskopisi yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) hesaplamaları ile moleküler sistemlerin yapısal karakterizasyonu için standart bir araç olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Rauhut and Pulay, 1995; Scott and Radom, 1996; Foresman and Frisch, 1996; Breda, et al., 2008; Durig, et al., 2009). DFT moleküllerin fiziksel özelliklerinin incelenmesinde zaman-performans açısından etkili ve popüler bir yöntemdir. Hartree Fock teorisinden farklı olarak, DFT yöntemleri elektron etkileşimlerini elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak Kohn-Sham yöntemi içinde düzeltir. Bu yüzden DFT yöntemleri etkili ve güvenilir yöntemlerdir. DFT/B3LYP yöntemi ise organik bileşiklerin geometrileri ve titreşim frekansları üzerinde, bağ enerjilerinde ve elektron etkileşimlerinde oldukça iyi performans gösteren bir yöntemdir (Rauhut and Pulay, 1995; Scott and Radom, 1996; Foresman and Frisch,

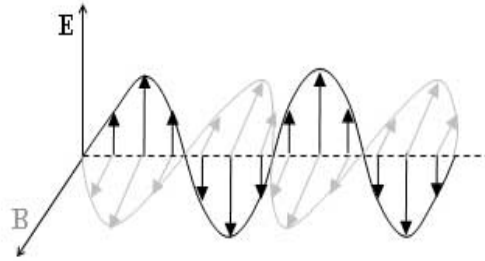
1996; Breda, et al., 2008; Durig, et al., 2009; Alver ve Parlak, 2010 a,b,c; Parlak, 2010; Alver, vd., 2009; Keşan, vd., 2012; Bağlayan vd., 2012).

Literatüre bakıldığında 2H5MBA molekülü bilimde geniş bir uygulamaya sahip olmasına rağmen, bu molekülün deneysel veya teorik olarak infrared ya da Raman spektrumları veya titreşim spektroskopisi ile ilgili herhangi detaylı bir çalışma bulunmamaktadır. Detaylı bir kuantum kimyasal çalışma, 2H5MBA molekülü için elde edilen deneysel titreşim verilerinin açıklanmasına ve 2H5MBA molekülünün temel normal modları için kesin ve doğru işaretlemeler yapılmasını sağlayacaktır. Ayrıca, elde edilen bu teorik ve deneysel veriler 2H5MBA molekülünün kullanıldığı başka çalışmalar için yardımcı olacaktır. Yapılan bu çalışmada amaçlarımız doğrultusunda 2H5MBA molekülünün FT-IR ve Raman spektrumları alınmıştır. 2H5MBA molekülünün yapısı ve geometrik parametreleri, titreşim frekansları ve bunlara karşılık gelen titreşim işaretlemeleri (PED ile) teorik olarak hesaplanmıştır. Hesaplamalarda molekülün altı farklı konformasyonu ve gaz fazı ile sıvı (polar ve polar olmayan çözücüler içinde) fazı ele alınmıştır. Yürütülen teorik incelemeler yoğunluk fonksiyon teorisi yöntemlerinden B3LYP kullanılarak 6-31G(d) ve 6-31++G(d,p) baz setleri ile yürütülmüştür.

## 2. SPEKTROSKOPİ

Spektroskopi bir elektromanyetik ışınının madde ile etkileşmesini ve bu etkileşme sonucundaki olayları inceleyen bilim dalıdır. Elektromanyetik ışınım etkileştiği madde atom, iyon veya molekül olabilir. Atom, molekül veya iyonlar üzerlerine düşen elektromanyetik ışınımı soğurarak, salarak ya da önünü keserek enerji düzeylerinde değişime neden olurlar. Spektroskopik yöntem ile bu değişimler analiz edilerek ilgili türün fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemek, nitel ve nicel analizler yapmak mümkündür.

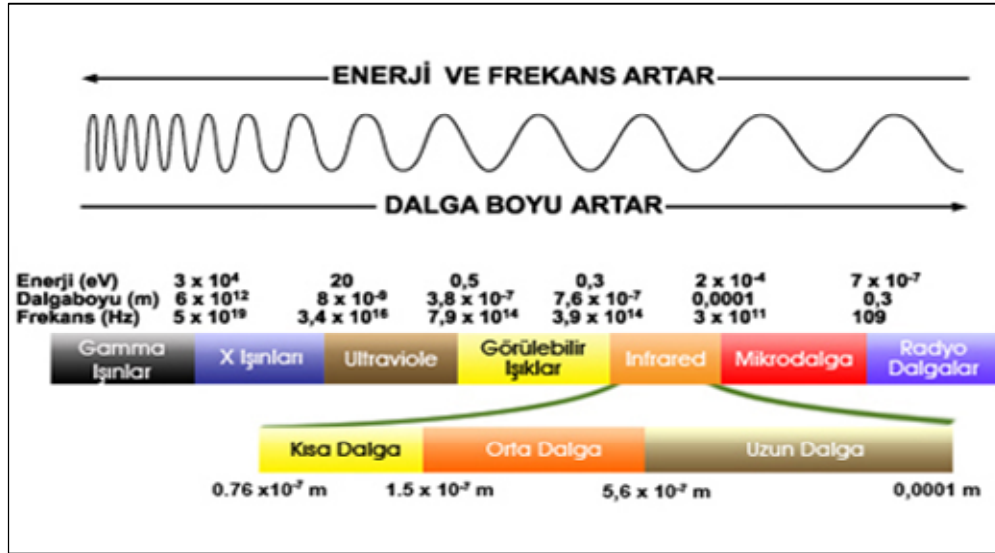
Bir elektromanyetik ışınım şekil 2,1’de gösterildiği gibi birbirine ve yayılma doğrultusuna dik elektrik ve manyetik alan bileşenlerine sahiptir (Skoog, et al., 1998). Elektrik alan bileşeni maddenin atom ve moleküllerinin elektriksel, manyetik alan bileşeni ise maddenin manyetik özelliklerine etki ederek değişime neden olur. Elektromanyetik ışınımın elektriksel bileşeni yansıma, kırılma, soğurma ve geçirgenlik gibi olaylardan sorumluyken manyetik bileşeni ise nükleer manyetik rezonans olayında olduğu gibi radyo frekansındaki dalgaların soğurulmasından sorumludur.



**Şekil 2.1.** Elektromanyetik ışınım

Elektromanyetik ışınım dalga ve tanecik yapısına sahiptir. Klasik teori elektromanyetik ışınımı sürekli bir dalga olarak tanımlar ve elektromanyetik ışınımın yansıma, kırınım gibi özelliklerini açıklar. Kuantum mekanik teori ise elektromanyetik ışınımı kesikli enerji seviyelerine sahip parçacıklar olarak yani foton olarak tanımlar ve elektromanyetik ışınımın soğurulması ve yayılımını açıklar.

Elektromanyetik ışınım uzayda çok büyük hızla hareket eden bir enerji şeklidir. Elektromanyetik ışınım türleri dalga boylarına ve frekans değerlerine göre sınıflandırılarak elektromanyetik spektrum elde edilir (şekil 2,2).



Şekil 2.2. Elektromanyetik spektrum bölgeleri

Her atom veya molekülün elektromanyetik ışınım ile kendine has bir etkileşimi vardır. Atom veya moleküllerin dönme, titreşim ve elektronik enerjilerinde meydana gelen değişimler en önemli spektroskopi türlerini oluşturur. Elektromanyetik ışınımaya dayanan spektroskopik yöntemler çizelge 2,1'de görülmektedir.

Çizelge 2.1. Elektromanyetik ışınımaya dayanan spektroskopik yöntemler (Skoog, et al., 1998)

Spektroskopi Türü	Dalga Boyu ( $\lambda$ ) Aralığı	Dalga Sayısı ( $\nu$ ) Aralığı ( $\text{cm}^{-1}$ )	Kuantum Geçiş Türü
$\gamma$ -ışını yayınımları	0,05-1,4 Å	-	Nükleer
X-ışını soğurması, yayınımları ve kırınımları	0,1-100 Å	-	İç elektronlar
Görünür-Ultraviyole (UV) soğurması ve yayınımları	180-780 nm	50000-13000	Dış elektronlar
İnfrared (IR) soğurması ve Raman (R) saçılması	0,78-300 $\mu\text{m}$	13000-33	Moleküllerin dönmesi ve titreşimi
Mikrodalga soğurması	0,75-3,75 mm	13-27	Moleküllerin dönmesi

Elektron spin rezonansı (ESR)	3 cm	0,33	Magnetik alandaki elektron spinleri
Nükleer manyetik rezonans (NMR)	0,6-10 m	0,017- 1000	Magnetik alandaki çekirdeklerin spinleri

Bu bölgeler aşağıdaki şekilde özetlenebilir;

1. *Radyo dalgaları bölgesi:* Elektron veya çekirdeğin spininin işaret değiştirmesinden kaynaklanan enerji değişimlerinin spektrumu radyo dalgaları bölgesindedir. Bu bölge, Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ve Elektron Spin Rezonans (ESR) spektrumlarını içerir.
2. *Mikrodalga bölgesi:* Molekülün dönme enerjileri arasındaki geçişler bu bölgede spektrum verir. ESR çalışmaları bu bölgede yapılır. Ayrıca bir sistem çiftlenmemiş elektrona sahip ise sistemin manyetik özelliklerindeki değişimler bu bölgede incelenir.
3. *İnfrared bölgesi:* Bir molekülün titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede spektrum verir. Yani molekülün titreşim frekansları IR bölgesinde, infrared soğurma ve Raman saçılma spektroskopisi yöntemleri ile incelenir.
4. *Görünür-Ultraviyole bölgesi:* Bu bölgede, atom veya moleküle ait olan dış kabuktaki elektronların yer değiştirmesi esastır. Bundan dolayı bu bölgedeki spektroskopi türü elektronik spektroskopisi adını alır. Bu spektroskopi dalı, molekül veya atomun en dış orbitalindeki elektronların çeşitli enerji düzeyleri arasındaki geçişlere dayanır.
5. *X-ışınları bölgesi:* Bir atomun veya molekülün iç orbitallerindeki elektron geçişleri bu bölgede incelenir.
6.  *$\gamma$ -ışınları bölgesi:* Çekirdekteki enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede incelenir. Bu geçişteki enerji çok büyüktür. Bu geçişlerde çekirdek çok kısa süre uyarılmış seviyede kaldıktan sonra enerjisini kaybeder ve temel hale döner. Kaybedilen bu enerji yüksek frekanslıdır, dolayısıyla oldukça büyüktür.

### 3. MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

İki veya daha fazla atomun bir araya gelerek kararlı bir düzen (atomların çekirdek ve elektronları arasındaki çekme ve itme kuvvetlerinin dengelendiği durum) kurmaları molekül ve molekül sistemlerini meydana getirir. Atomların molekül içindeki düzen ve kararlılığı, moleküller arası etkileşimler ve benzeri araştırmalar için “Moleküler Spektroskopi” den faydalanılır.

Moleküler spektroskopi elektromanyetik dalganın molekül ile olan etkileşimini inceler. Spektroskopi metodunun uygulanması ile molekülün yapısı (molekül simetrisi, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar) ve moleküllerin fiziksel ve kimyasal özellikleri (elektronik dağılım, bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arası etkileşimler) ile ilgili bilgiler elde edilebilir (Chang, 1971).

Bir elektromanyetik ışın demeti bir madde içerisinden geçirildiği zaman, frekansına ve karşılaştığı moleküllerin yapılarına bağlı olarak, ya madde tarafından soğurular ya da geçmesine izin verilir. Elektromanyetik ışınım bir enerji olduğu için bir molekül bir elektromanyetik ışınımı soğurduğu zaman enerji kazanır. Kazanılan enerji soğurulan ışınımın frekansına (veya dalga boyuna) bağlıdır. Bu durum  $E' \rightarrow E''$  enerji geçişi olarak tanımlanır. Molekül, elektromanyetik alan etkisinde kaldığında Bohr kuralına göre alandan,

$$\Delta E = E'' - E' = hc/\lambda = hv \quad (3.1)$$

enerjisini soğurabilir veya yayımlayabilir.

Moleküllerde birden fazla atom ve çok sayıda elektron bulunduğundan moleküler spektroskopi atomik spektroskopiye göre daha karmaşıktır. Çünkü, molekül içinde bulunan ve birbirine bağlı atomların yaptıkları ortak titreşim ve dönme hareketlerinin yanında elektronik uyarılmalar da vardır. Dolayısıyla, bir molekülün hareketini tanımlarken molekülün ötelenme, dönme, titreşim ve elektronik hareketlerini tanımlamak gerekir. Fakat, molekülün ötelenme enerjisi kuantumlu olmadığı için spektroskopide gözlenmez. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre bir molekülün toplam enerjisi,

$$E_{\text{toplam}} = E_d + E_t + E_e \quad (3.2)$$

şeklinde (Banwell, 1983). Bir moleküldeki toplam enerji değişimi,

$$\Delta E_{\text{toplam}} = \Delta E_d + \Delta E_t + \Delta E_e \quad (3.3)$$

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

$$\Delta E_e = \Delta E_t \times 10^3 = \Delta E_d \times 10^6 \quad (3.4)$$

şeklindedir.

Dönme enerjisi ( $E_d$ ) molekülün kendi kütle merkezi etrafında dönmesiyle oluşur. Titreşim enerjisi ( $E_t$ ) molekülün kararlı durumları arasında gerilme veya iç bağları etrafında dönme hareketi sonucunda molekülü oluşturan atomların denge konumlarından ayrılarak periyodik olarak yer değiştirmesinden kaynaklanır. Elektronik enerji ( $E_e$ ) ise moleküldeki elektronların sürekli hareketinden kaynaklanır.

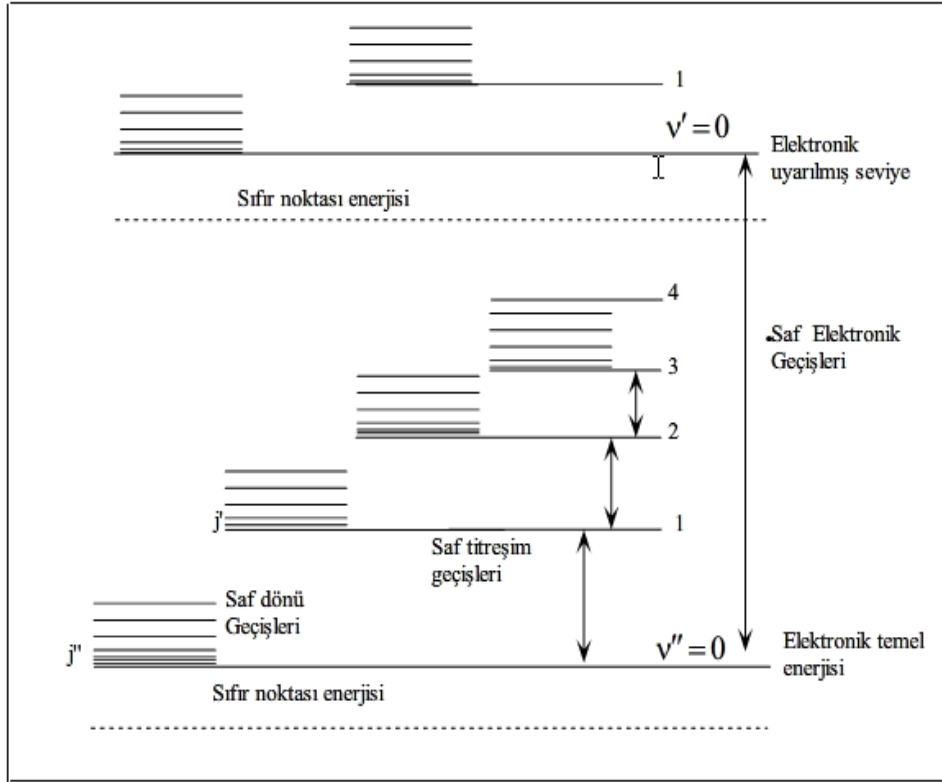
Molekülün dönme enerji seviyelerinin elektronik ve titreşim enerji düzeylerine göre birbirine çok yakın olmasından dolayı bu seviyeler arasındaki geçişler daha düşük frekanslarda (uzun dalga boylarında) gözlenir.

Bir molekül yeteri kadar uyarılması durumunda dönme hareketinin yanı sıra titreşim hareketi de yapar. Molekülün bağ açıları ve uzunlukları değiştiğinden titreşim enerji düzeyleri arasında büyük enerji farkları meydana gelir. Bunun sonucu olarak geçişler daha yüksek frekanslarda (daha kısa dalga boylarında) gözlenir. Titreşim enerji düzeyleri kimyasal bağın kuvvetine, kütlelerine, açılarına ve titreşimin şiddetine bağlıdır.

Atomlarda olduğu gibi moleküllerde de elektronlar çekirdeğe olan uzaklıklarına göre farklı enerji seviyelerinde yer alırlar. Elektronların enerji seviyeleri moleküler orbital yapısına, dolu veya boş olma durumuna göre değişkenlik gösterir. Moleküldeki elektronların uyarılmasından kaynaklanan elektronik enerji düzeyleri arasında çok büyük enerji farkları vardır.

Bir moleküle ait enerji seviyelerindeki geçişler şekil 3,1'de görülmektedir (Skoog, et al., 1998). Her geçişte bir elektronik düzeye ait pek çok titreşim ve bir titreşim düzeyine ait birçok dönme düzeyi meydana gelir.





Şekil 3.1. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönme geçişleri

### 3.1. Moleküler Titreşimler

N atom sayısına sahip serbest bir molekülün her bir atomunun uzaydaki konumu x, y, z ile belirtildiğinde toplam  $3N$  serbestlik derecesi vardır. Bunlardan 3 tanesi molekülün ötelenme, 3 tanesi dönme geri kalan  $3N-6$  tanesi titreşim serbestliğine karşılık gelmektedir. Molekülün lineer (doğrusal) olması durumunda bağ etrafındaki dönme ihmal edildiği için, lineer moleküller 2 dönme serbestliğine ve  $3N-5$  titreşim serbestliğine sahip olurlar. Bu temel titreşimler titreşim spektroskopisi ile incelenir. Titreşim spektroskopisi infrared (IR) soğurma ve Raman (R) saçılma spektroskopileri olmak üzere iki kısımda incelenmektedir.

#### 3.1.1 Harmonik osilatör

İki atomlu moleküller sanki esnek bir yayla birbirine bağlanmış gibi titreşim hareketi yaparlar. Yani herhangi bir molekülün bir bağı için kütle-yay sistemi olarak bilinen ve Hooke kanununa uyan bir modelleme önerilebilir. Bu model temel olarak kimyasal bağ boyunca atomların titreşim hareketinin tanımlanmasında kullanılır.

Kütle-yay sisteminde yay kuvveti,

$$\vec{F} = -k \cdot \vec{x} \quad (3.5)$$

şeklinde yazılabilir. Burada, k: kuvvet sabiti ve x: denge konumundan olan uzaklıktır.

Bu sistemin potansiyel enerjisi,

$$V = \frac{1}{2} kx^2 \quad (3.6)$$

olarak yazılabilir. Böyle bir potansiyel enerji eğrisi şekil 3,2'de görüldüğü gibi paraboliktir. Burada kuvvet sabiti,

$$k = d^2V/dx^2 \quad (3.7)$$

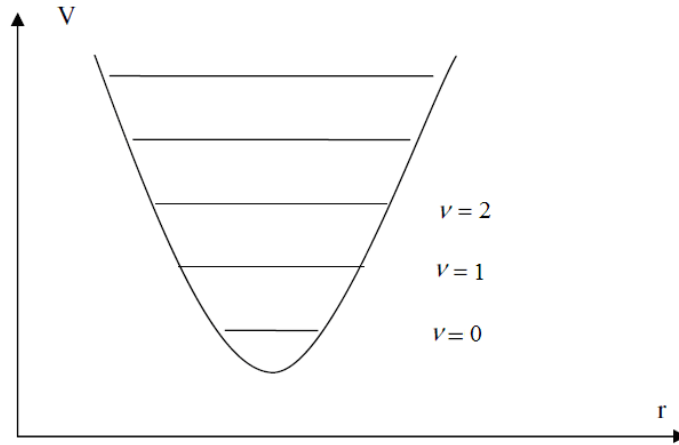
titreşim frekansı,

$$\omega_{\text{tit}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.8)$$

basit harmonik titreştiricinin titreşim enerjileri ise,

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_{\text{tit}} \quad v = 0, 1, 2, \dots \text{ (titreşim kuantum sayısı)} \quad (3.9)$$

Bu ifadeden görüldüğü gibi moleküllerin hiçbir zaman titreşim enerjisi sıfır olamaz. Bunun nedeni atomlar birbirlerine bağlı oldukları için tamamen durgun olamazlar. Moleküller mutlak sıfır sıcaklığında (0°K) bile minimum enerji olan  $1/2\hbar\omega_{\text{tit}}$  sıfır nokta enerjisi ile titreşecektir. Molekül titreşimlerinin basit harmonik hareket gibi incelenmesi bir yaklaşıklıkla doğrudur. Çünkü potansiyel fonksiyon gerçekte basit harmonik potansiyel fonksiyonundan biraz farklıdır. Harmonik yaklaşıklıkla enerji seviyeleri aralığı birbirine eşittir ve değeri  $h\nu$  kadardır. Buna bağlı olarak da molekülün sonsuz uzunluklu bir potansiyel kuyusunda olduğu düşünülür (şekil 3,2).



Şekil 3.2. Harmonik titreşen iki atomlu bir molekülün enerji seviyeleri (Erdoğan, 2007)

### 3.1.2. Anharmonik osilatör

Gerçek bir molekül basit harmonik hareket kurallarına tam olarak uymaz. Gerçek bağlar elastik olmasına rağmen, Hooke kanununa uyacak kadar homojen değildirler. Bu yaklaşımda enerji seviyeleri aralıkları birbirine eşit değildir ve yüksek uyarılma seviyelerinde bu aralıklar gittikçe azalır. Böylece bağlar kırılacak bir noktaya gelebilir yani molekül atomlarına ayrılabilir. Bu nedenle küçük titreşimler için basit harmonik salınıcı modeli kullanılabilir. Ancak büyük sıkışma ve gerilmeler için hareket ifadeleri çok karışıktır. Bu durumda gerçek bir sistem Morse potansiyeli ile açıklanır.

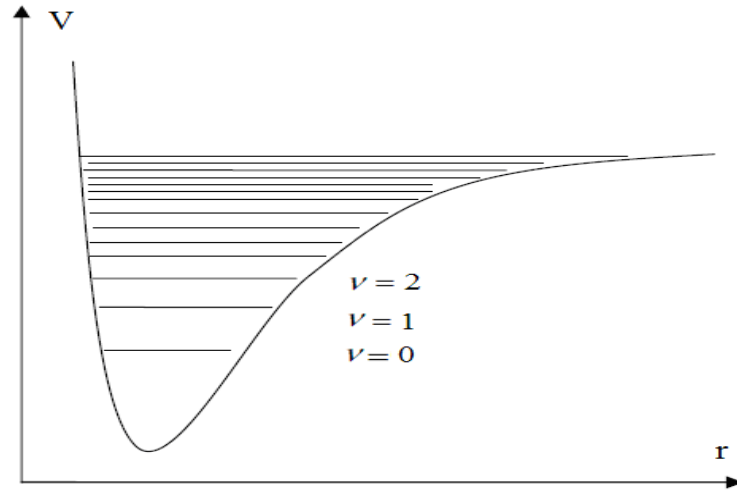
$$V(x) = hcD_e \{1 - e^{-ax}\}^2 \quad a = \sqrt{\frac{k}{2hcD_e}} \quad (3.10)$$

$D_e$  spektroskopik ayrışma enerjisi,  $a$  ise moleküle bağlı bir sabittir. Schrödinger denklemi Morse potansiyel enerjisi ile çözülür ve kuantize enerji seviyeleri,

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \hbar\omega\chi_e \quad (3.11)$$

bulunur.

$\chi_e$  anharmoniklik sabiti olarak bilinir. Kuantum sayısı ( $v$ ) büyüdükçe enerji düzeyleri arasındaki aralıkların azaldığı görülür ve enerji düzeyleri sınırlıdır ( $v = 0, 1, 2, \dots, v_{\max}$ ) (şekil 3,3).



Şekil 3.3. Anharmonik titreşen iki atomlu bir molekülün enerji seviyeleri (Erdoğan, 2007)

### 3.2. Moleküler Titreşim Türleri

Bir molekülün herhangi bir frekansta titreşim hareketinin belirlenmesine işaretleme adı verilir. Bir molekülün yapabileceği temel titreşim hareketleri:

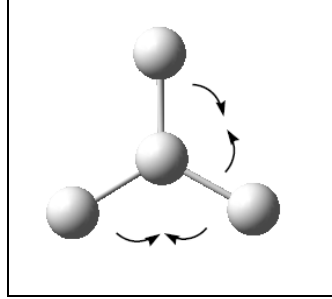
**a) Gerilme titreşimi (stretching):** Bağ eksenini doğrultusunda atomlar arası bağların periyodik olarak uzama ve kısalma hareketine neden olan titreşimlerdir. Bu titreşim hareketlerinde bağ açısı değişmez ve sembolik olarak  $\nu$  ile gösterilir. Bu titreşimler simetrik ve asimetrik gerilme olmak üzere ikiye ayrılır. Molekülün bütün bağlarının uzaması veya kısalması şeklinde ise simetrik gerilme titreşimidir. Bağlardan bir veya birkaçı uzarken diğerlerinin kısalması da asimetrik gerilme titreşimidir. Simetrik gerilme titreşimleri  $\nu_s$  ve asimetrik gerilme titreşimleri  $\nu_a$  ile temsil edilir. Asimetrik gerilme titreşiminin enerjisi (frekansı) genel olarak simetrik gerilme titreşim enerjisinden (frekansından) büyüktür (şekil 3,4 a-b).



Şekil 3.4. (a) Simetrik Gerilme,  $\nu_s$

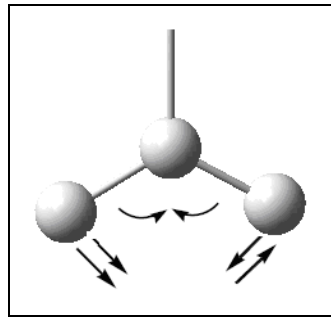
(b) Asimetrik Gerilme,  $\nu_a$

**b) Açı bükülme titreşimi (bending):** İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişmesine neden olan titreşimlerdir ve  $\delta$  ile gösterilir. Açı bükülme titreşimlerini tanımlamak için kullanılan terimler şunlardır.



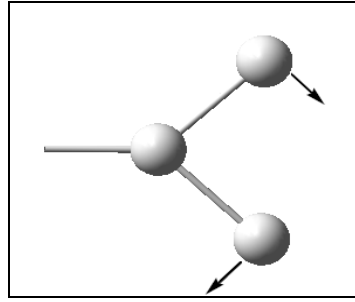
Şekil 3.5. Açı bükülmesi,  $\delta$

- **Makaslama (scissoring):** İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir ve  $\delta_s$  ile gösterilir. Düzlem içi açı bükülme titreşiminin simetrik bir türüdür. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve aynı noktaya doğrudur.



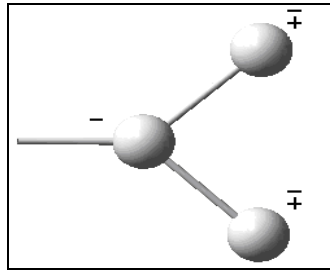
Şekil 3.6. Makaslama,  $\delta_s$

- **Sallanma (rocking):** Atomlar arasındaki açı değişmeden iki bağ arasındaki veya bir grup atomla bir bağ arasındaki açının bükülmesine neden olan titreşim hareketidir. Düzlem içi açı bükülme titreşiminin asimetrik bir türüdür. Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir ve  $\rho_r$  ile gösterilir.



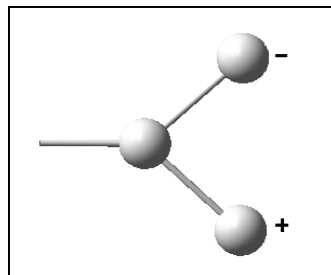
Şekil 3.7. Sallanma,  $\rho_r$

- **Dalgalanma (wagging):** Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişimine neden olan titreşim hareketidir ve  $w$  ile gösterilir. Düzlem dışı açı bükülme titreşiminin simetrik bir türüdür. Molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemsel iken bir atomu bu düzleme dik hareket eder.



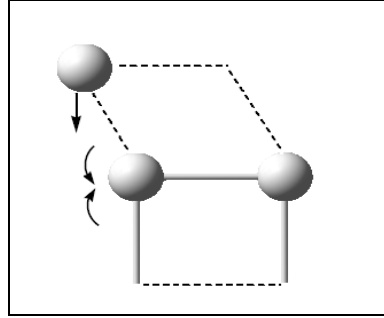
Şekil 3.8. Dalgalanma,  $w$

- **Kıvrıma (twisting):** Bir bağ ile düzlem arasındaki açının değişimine neden olan titreşim hareketidir ve  $t$  ile gösterilir. Linear ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesine neden olur. Düzlem dışı açı bükülme titreşiminin asimetrik bir türüdür. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna dik ve zıt yöndedir.



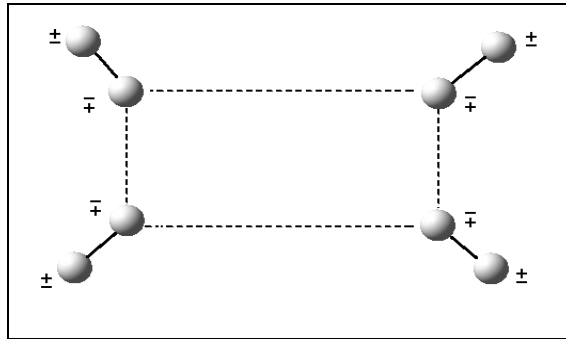
Şekil 3.9. Kıvrıma,  $t$

**c) Burulma titreşimi (torsion):** İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme edecek şekilde değişimine neden olan titreşimlerdir ve  $\tau$  ile gösterilir.



**Şekil 3.10.** Burulma,  $\tau$

**d) Düzlem dışı açı bükülme titreşimi (out of plane bending):** Atomların hareketi ile bir düzlemin (genellikle bir simetri düzlemi) yok edilmesi hareketidir. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçiminden dolayı şemsiye (umbrella) titreşimi adını alır (Parlak, 2009). Bu titreşim hareketi  $\gamma$  ile gösterilir.



**Şekil 3.11.** Düzlem dışı açı bükülmesi,  $\gamma$

### 3.3. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

Bir molekülün tüm atomlarının aynı faz veya frekansta yaptıkları titreşimlere temel titreşimler ya da normal kipler denir.

- *Temel titreşim frekansları:* Boltzman olasılık dağılımına göre moleküller oda sıcaklığında genellikle taban titreşim enerji düzeyinde, çok az bir kısmı ise birinci uyarılmış titreşim düzeyinde bulunabilir. Bu nedenle, bir molekülün infrared spektrumunda en şiddetli bandlar temel titreşim düzeyinden birinci uyarılmış titreşim

düzeyine olan geçişlerde gözlenir.  $\nu = 0 \rightarrow 1$  şeklinde temsil edilen geçiş temel geçiş olarak bilinir ve bu geçişlerde gözlenen titreşim frekanslarına temel titreşim frekansları denir. Bu titreşimler sırasında molekülün kütle merkezi değişmez.

- *Üst-ton titreşim frekansları*: Temel titreşim frekanslarının iki, üç veya daha fazla katlarında oluşan geçişlerdir. Üst-ton soğurmasının şiddeti çoğunlukla düşüktür ve pikler gözlenmeyebilir.
- *Kombinasyon (birleşim veya fark) titreşimi*: İki veya daha fazla temel titreşim frekansının toplamı veya farkı olarak ortaya çıkan bandlardır. Kombinasyon bandları bazen bir fotonun iki titreşim modunu aynı anda uyarması sonucu ortaya çıkar.
- *Sıcak band titreşimi*: Üst uyarılmış titreşim düzeylerinden başlayan geçişlerde ( $\nu=1 \rightarrow 2, 1 \rightarrow 3, 2 \rightarrow 3, \dots$ ) ortaya çıkan bandlardır.

Aynı simetri türüne sahip bir temel titreşim ile bir üst-ton veya kombinasyon titreşim frekansı birbirine çok yakın ise aralarında bir etkileşme (rezonans) meydana gelir. Bu durumda spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı ile zayıf bir üst-ton veya kombinasyon bandı yerine, temel titreşim bandı yakınlarında gerçek değerinden sapsmış iki şiddetli titreşim bandı gözlenir. Bu olay ilk kez Fermi tarafından gözlemlendiğinden, bu etkileşme Fermi Rezonansı olarak bilinir (Banwell, 1983).

### 3.4. Grup Frekansları

Ortak atom gruplarına sahip bileşiklerin IR spektrumları incelendiğinde, bu atom gruplarının molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket ettikleri ve dar bir frekans bölgesini absorpladıkları saptanmıştır. Aslında normal titreşimde molekülün tamamı bir salınım ortaya koyar. Bu durumda da çok atomlu moleküllerde bağımsız bir titreşim olduğu düşünülemez. Eğer bir grup, (OH, NH, NH<sub>2</sub>, CH, CH<sub>2</sub> vb.) hidrojen gibi nispeten hafif veya halojen (Cl, Br, F vb.) gibi nispeten ağır atomlara sahipse, bağımsız bir hareketten söz etme imkanı doğar. Çünkü daha hafif veya daha ağır olan bu atomların titreşim genlikleri (veya hızları) aynı molekül içindeki diğer atomlarla karşılaştırıldığında, yine nispeten daha küçük veya daha büyük olacaktır. Bundan dolayı bu frekanslara grup frekansları denir (Nakamoto, 1970).

Harmonik titreşicinin frekansı,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.12)$$



ifadesi ile verilir. Burada  $k$ : kuvvet sabiti,  $\mu$ : indirgenmiş kütedir. Kuvvet sabitinin büyük olması atomların denge pozisyonunda hareketin zorlaşmasına neden olacağından, ikili ve üçlü bağların ( $C=C$ ,  $C=O$ ,  $C=N$ ,  $C\equiv C$ ,  $C\equiv N$  gibi) gerilme frekansları tekli bağlardan daha yüksektir. Grup frekanslarının bazıları çizelge 3.1'de verilmiştir. Birçok inorganik ve organik grupların frekansları belirli olup bunlar yapı analizinde kullanılır (Gündüz, 1999).

Moleküllerin normal titreşimleri iskelet ve karakteristik grup titreşimleri olarak ikiye ayrılır. İnfrared soğurma bölgesinin ( $1400-700$ )  $cm^{-1}$  iskelet titreşim bölgesindeki bandlar molekülün yapısından çok etkilenir. Bu bölgede bandların tümü incelenen moleküle özgüdür ve bu bölgeye parmak izi bölgesi denir. Kompleks bir molekülün bir dizi karakteristik grup frekansından oluşan infrared spektrumunun incelenmesinden sonucunda molekülün yapısı hakkında önemli bilgiler elde edilir.

**Çizelge 3.1.** Grup frekansları

Grup	Gösterim	Dalga Sayısı Aralığı ( $cm^{-1}$ )
-O-H gerilme	$\nu(OH)$	3640-3600
-N-H gerilme	$\nu(NH)$	3500-3380
-C-H gerilme (aromatik halkalarda)	$\nu(CH)$	3100-3000
-C-H gerilme	$\nu(CH)$	3000-2900
-CH <sub>3</sub> gerilme	$\nu(CH_3)$	3962±10 ve 2872±5
-CH <sub>2</sub> gerilme	$\nu(CH_2)$	2926±10 ve 2853±10
-C≡C gerilme	$\nu(CC)$	2260-2100
-C≡N gerilme	$\nu(CN)$	2200-2000
-C≡O gerilme	$\nu(CO)$	1800-1600
-NH <sub>2</sub> bükülme	$\delta(NH_2)$	1600-1540
-CH <sub>2</sub> bükülme	$\delta(CH_2)$	1465-1450
-CH <sub>3</sub> bükülme	$\delta(CH_3)$	1450-1375
C-CH <sub>3</sub> bükülme	$\rho_r(CCH_3)$	1150-850
-S=O gerilme	$\nu(SO)$	1080-1000
-C=S gerilme	$\nu(CS)$	1200-1050
-C-H düzlem dışı açı bükülme	$\gamma(CH)$	650-800

Grup frekansları buldukları spektral bölgeye göre belirlenmektedirler. Bu spektral bölgeler aşağıda verilmektedir (Gündüz, 1999).

- $3700-2700$   $cm^{-1}$  (X-H) bölgesi: Bu bölgedeki soğurma pikleri genellikle H titreşimlerinden ileri gelir. H çok hafif olduğundan karşısındaki atom duruyor ve H titreşiyor gibi düşünülebilir. Bu nedenle molekülün kalan kısmı absorpsiyonda o kadar önemli olmayabilir. Hidrojenin taraf olduğu bağ titreşim frekansları diğer bağ titreşim frekanslarından daha büyüktür.

- 2700-1850  $\text{cm}^{-1}$  (üçlü bağlar) bölgesi: Üçlü bağ gerilme titreşimleri bağların büyük kuvvet sabitlerine sahip olması sebebiyle yüksek frekans aralığında meydana gelen titreşimlerdir.
- 1950-1550  $\text{cm}^{-1}$  (çift bağlar) bölgesi: Bu bölgedeki temel titreşimler C=C ve C=O bağ gerilme titreşimleridir. Bu bölgeye karbonil çifte bağları bölgesi de denir.
- 1500-700  $\text{cm}^{-1}$  (X-H hariç tek bağlar) bölgesi: Bu bölgeye parmak izi bölgesi de denir. Tek bağ soğurma piklerinin çoğu bu bölgede toplanır. Bu yüzden bu bölgedeki piklerin açıklanması daha da güçtür.

### 3.5. Grup Frekanslarını Etkileyen Faktörler

Grup frekanslarını etkileyen faktörler molekül içi ve molekül dışı olmak üzere iki kısımda incelenir.

#### 3.5.1. Molekül içi etkiler

Bir molekülde frekansı birbirine yakın iki titreşim arasında görülen titreşimsel çiftlenim, komşu bağın kuvvet sabiti etkisi ve bir bağın elektron yoğunluğunda değişiklik oluşturan elektronik etki molekül içi etkilerdir.

- **Çiftlenim (coupling):** Bir atoma bağlı iki titreşim arasında veya bir molekülde frekansları birbirine yakın iki titreşim arasında gözlenir ve band ikiye yarılr. Örneğin X=Y gibi bir bağa sahip olan molekülün gerilme titreşimi için temel titreşim frekansı  $\nu_1$  olsun. Bu iki atomlu molekülden türetilen X=Y=X bağı için  $\nu_2 < \nu_1$  ve  $\nu_3 > \nu_1$  frekanslarında iki gerilme titreşimi gözlenir. Bunun nedeni YX<sub>2</sub> molekülündeki titreşimlerin birbirini etkileyerek  $\nu_1$  frekanslı titreşimde  $\nu_2$  ve  $\nu_3$  frekanslı iki titreşim meydana gelmesidir. Bu olaya çiftlenim denir. Çiftlenim çizgisel moleküllerde en fazla, açılı moleküllerde ise açıda artışa bağlı olarak azalmaktadır (Gündüz, 1999).
- **Komşu bağın kuvvet sabiti etkisi:** Bir bağa komşu olan bağın kuvvet sabitinin küçülmesi veya büyümesi o bağında kuvvet sabitinin sırayla küçülmesine ya da büyümesine neden olur. Böylece titreşim frekansları düşer veya yükselir. Bu şekilde komşu bağın etkisiyle bir bağın frekansının düşmesine veya yükselmesine komşu bağ etkisi denir (Gündüz, 1999). Örneğin C=C, C=O, C=N gibi çift bağ içeren grupların gerilme titreşim frekansları X-Y gibi tek bağ içeren grupların gerilme titreşim frekanslarından daha büyüktür. Bunun nedeni, çift bağın kuvvet sabitinin tek bağın kuvvet sabitinin yaklaşık iki katı olmasıdır.

- **Elektronik etki:** Herhangi bir bağı elektron yoğunluğunda değişiklik meydana getiren etkidir. İndüktif ve rezonans etki olarak iki kısımda incelenir. İndüktif etki diğer gruplardaki elektron dağılımının elektrostatik etkisinin bir gruba olan etkisi olarak tanımlanarak pozitif ve negatif etki olarak ikiye ayrılır. Pozitif etki konu olan bağı elektron yoğunluğunu artırır ve molekülün soğurma frekansı artar. Negatif etki ise tam tersidir. Rezonans etki ise çift bağı karakterinin azalmasına ve bağı zayıflamasına neden olur. Bu etki ile çift bağı tek bağı dönüşme olasılığı yüksektir. Bu nedenle düşük frekansa kayma olur ve grup titreşim frekansı azalır.

### 3.5.2. Molekül dışı etkiler

Dipolar etkilenme ve hidrojen bağı ile etkilenme ise molekül dışı etkilerdir.

- **Dipolar etkilenme:** Polar bir molekülün pozitif ucuyla diğer bir molekülün negatif ucunun birbirlerini çekmeleri dipolar etkileşme olarak tanımlanır. Bir maddenin en iyi spektrumu gaz fazındaki spektrumudur. Çünkü madde gaz halindeyken, bir molekülün yanında başka bir molekül bulunmaz ve molekül normal titreşimini yapar. Buna karşılık, madde sıvı haldeyken aynı molekül yakınında bulunan başka molekülden etkilenir. Bu etki molekül dışı dipolar etkilenmedir.
- **Hidrojen bağı ile etkilenme:** Dipolar etkilenme sonucu meydana gelen kaymalar düşük olmasına rağmen, H bağı ile meydana gelen kaymalar büyük değerlerde olabilir. H bağı basitçe X-H...Y şeklinde gösterilir. Y atomunun üzerine ortaklanmamış elektron çifti bulunur. X atomu ise hidrojenden daha elektronegatif bir atom içerir. Eğer bu etkileşme aynı molekül içinde gerçekleşiyorsa molekül içi H bağı, moleküller arasında gerçekleşiyorsa moleküller arası H bağı adını alır. H bağına X-H bağına zayıflatmasından dolayı X-H gerilme titreşim frekansı azalırken, H...Y bağı nedeniyle X-H bükülme titreşim frekansında artma meydana gelir.

### 3.6. İnfrared Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi maddenin infrared ışınlarını soğurması üzerine kurulmuş olan ve daha çok yapı analizinde kullanılan bir spektroskopi dalıdır. IR spektroskopisinde genellikle dalga boyları (2500-25000) nm arasında olan ışıklardan yararlanır. Bir madde IR ışını soğurduğunda titreşim enerji seviyeleri uyarılır. Titreşme sırasında dipol moment değişikliği varsa bu titreşme uyarması IR ışını soğurmasına yol açar. Bu durum şu şekilde açıklanabilir:

Hooke yasasına göre nokta yükler olarak düşündüğümüz atomların etkileşmesi sonucu molekülün bir dipol momenti vardır. Elektromanyetik ışığa bu yükleri polarize eder ve titreşme sırasında nokta yükler denge durumundan uzaklaştıkça sistemin polarizasyonu ve dipol momenti de değişir. Dipol momentin değişmesi yeni bir alternatif elektriksel alan doğurur. Bu alanın değeri, belli bir frekans ile periyodik olarak değişir ve bu alan elektromanyetik ışımının elektriksel alanı ile etkileşir. Eğer elektromanyetik ışımının frekansı, sistemdeki (atom grubu veya molekülün bir bölümü veya tümü) dipol moment değişikliğine yol açtığı alternatif elektriksel alanın frekansına eşit olursa, titreşme kuantum düzeyi uyarılır ve ışığa soğurur. Yani ışığa sistemde dipol moment değişikliğine yol açmazsa soğurulamaz. Bu yüzden  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$  gibi homonükleer ve  $CCl_4$  gibi simetrik moleküller hariç tüm moleküller IR ışınlarını soğurur. IR ışınlarını soğuran maddelere “IR aktif maddeler” denir.

Molekülün infrared spektrumunda gözlenen bandları molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişin bir sonucudur. Harmonik titreşici yaklaşımında iki atomlu bir molekülün titreşim enerjisi,

$$E_{tit} = \left( v + \frac{1}{2} \right) h\nu \text{ şeklindedir.} \quad (3.13)$$

İki titreşim enerji düzeyi arasındaki geçiş dipol momenti ise,

$$\bar{\mu}_{nm} = \int \psi_n^*(r) \bar{\mu} \psi_m(r) dr \quad (3.14)$$

Bu ifadede  $\mu$ , elektriksel dipol momenti, n ve m, alt ve üst titreşim enerji düzeylerini,  $\psi$ , titreşim dalga fonksiyonlarını ifade etmektedir. Molekülün titreşim geçişinin izinli olması için bu ifadenin sıfırdan farklı değer alması gerekmektedir.

Molekülün titreşim hareketi sırasında molekülün bağ uzunluklarının değişimine bağlı olarak dipol momentide değişmektedir. Dipol momenti denge noktası civarında, küçük değişimler için Taylor serisine açıldığında aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\bar{\mu}(r) = \mu_0 + \left( \frac{d\bar{\mu}}{dr} \right)_0 q + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2\bar{\mu}}{dr^2} \right)_0 q^2 + \dots \quad (3.15)$$

Bu ifadede  $\mu_0$ , denge konumundaki elektriksel dipol momenti, q, ise herhangi bir andaki bağ uzunluğu ile denge konumundaki bağ uzunluğu arasındaki farkı ( $q = r - r_d$ ) göstermektedir. (3.15) numaralı ifadede 3. terim ihmal edilip 3.14'e yerleştirildiğinde 3.16'da verilen ifade elde edilir.

$$\bar{\mu}_{nm} = \mu_0 \int \psi_n^*(r) \psi_m(r) dq + \int \psi_n^*(r) \left( \frac{d\bar{\mu}}{dr} \right)_0 q \psi_m(r) dq \quad (3.16)$$

$\psi_n$  ve  $\psi_m$  dalga fonksiyonlarının dik olması sebebiyle  $\int \psi_n^*(r) \psi_m(r)$  ifadesi sifıra eşit olur. Molekülün IR aktif olabilmesi için 2.terimin sifirdan farklı olması gerekir. Bunun içinde  $\left( \frac{d\bar{\mu}}{dr} \right)_0$  teriminin sifirdan farklı olması gerekir. Yani molekülün titreşimi sırasında değişen bir dipol momente sahip olması gerekmektedir (Chang, 1971).

IR spektroskopisinde ışınlar dalga sayısı ile verilir. Dalga sayısı ( $1/\lambda$ ), hem enerji hem de frekansla doğru orantılı olduğundan IR spektroskopisinde genellikle doğrusal bir dalgasayısı ölçeği kullanılmaktadır.

Hem cihaz hem de uygulama açısından IR spektroskopisi üç kısımda incelenmektedir (Skoog, et al., 1998). İnfrared spektrum bölgeleri çizelge 3,2'de verilmiştir.

- **Yakın infrared:** Bir molekülün temel titreşim bandlarının üst tonları ve harmoniklerinin gözleendiği bölgedir. Bu bölgede gözlenen soğurma bandlarının hemen hepsi H atomu içeren fonksiyonel grupların titreşimlerinden meydana gelir.
- **Orta infrared:** Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimleri bu bölgede gözlenmektedir. Bu bölge kendi içinde ikiye ayrılabilir.  $1350 \text{ cm}^{-1}$ 'in üzerindeki bölge bir çok gerilme titreşiminin gözleendiği bölgedir.  $1350 \text{ cm}^{-1}$ 'in altındaki bölge ise bazı gerilme titreşimlerini içermesine rağmen parmak izi bölgesi olarak adlandırılır.
- **Uzak infrared:** Bu bölgede örgü titreşimleri ve ağır atomların titreşimleri incelenir. Ayrıca bu bölge mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönme hareketleri de incelenebilir. Maddelerin örgü dinamiği ve konformasyonu, fonksiyonel grup analizi ve nicel analiz gibi yapısal bilgiler elde edilebilir.

**Çizelge 3.2.** İnfrared spektrum bölgeleri (Skoog, et al., 1998)

Bölge	Dalga boyu ( $\mu\text{m}$ )	Dalga sayısı ( $\text{cm}^{-1}$ )	Frekans (Hz)
Yakın IR	0.78 - 2.5	12800 - 4000	$3.8 \times 10^{14}$ - $1.2 \times 10^{14}$
Orta IR	2.5 - 5.0	4000 - 400	$1.2 \times 10^{14}$ - $6 \times 10^{14}$
Uzak IR	50 - 1000	400 - 10	$6 \times 10^{14}$ - $3 \times 10^{14}$

### 3.7. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi ile molekül üzerine görünür bölgede monokromatik (tek frekanslı) bir elektromanyetik dalga gönderilerek saçılan ışınım incelenir.

Işık madde ile etkileştiğinde fotonlar soğurulabilir, saçılabilir veya numune ile etkileşmeden geçebilirler. Eğer gelen fotonun enerjisi, molekülün taban ve uyarılmış enerji seviyeleri arasındaki farka eşitse, foton soğurulur ve molekül üst uyarılmış enerji seviyesine geçiş yapar. Bu, gelen ışınımın enerjisinde oluşan kaybın belirlenmesi sonucunda soğurulma spektroskopisinde ölçülen değişimdir (Bağlayan, 2008). Fotonun molekül ile etkileşip, molekül tarafından saçılıma uğraması da mümkündür. Bir molekülden ışık saçıldığı zaman frekansta değişme olur. Frekanstaki bu değişme titreşim frekansı ile eşittir.

Moleküller üzerine  $\nu$  frekanslı ve elektrik alanı,

$$\vec{E} = \vec{\mu} \cos(2\pi\nu t) \quad (3.17)$$

ile verilen bir elektromanyetik dalga gönderildiğinde, elektromanyetik dalganın elektrik alanı ile molekülün pozitif ve negatif yük merkezleri etkileşir. Bu etkileşme sonucunda eğer molekül başlangıçta elektrik dipol momente sahip değilse, etkileşmeden sonra bir elektrik dipol moment kazanır. Başlangıçta molekülün elektrik dipol momenti varsa, bu dipol moment değişir. Oluşan veya değişen bu dipol moment elektromagnetik dalganın elektrik alanı ile orantılıdır.

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (3.18)$$

Burada,  $\vec{\mu}$  indüklenen elektriksel dipol moment ve  $\alpha$  katsayısı ise molekülün kutuplanabilme yatkınlığı (polarizebilitesi)'dir.  $\alpha$  katsayısı dokuz elemanlı simetrik bir tensör özelliği gösterir. Bu denklem matris formda;

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (3.19)$$

şeklinde yazılabilir.

Eğer molekül elektronik olarak izotropik değilse indüklenmiş dipol momenti, elektrik alan bileşeni boyunca farklı olacaktır. Molekülün titreşim hareketi sırasında denge konumundan uzaklaştığı her bir küçük yer değiştirme için kutuplanma tensörü farklı bir değer

alacaktır. Küçük yer değiştirmeler için kutuplanma tensörünü denge noktası civarında Taylor serisine açılarak yazılabilir.

$$\alpha = \alpha_d + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \alpha}{\partial q^2} \right)_0 q^2 + \dots \quad (3.20)$$

Burada;

$\alpha_d$  : Denge konumunda molekülün kutuplanma yatkinlığını,

$q=r- r_d$ : İki atomlu molekül için denge konumundan ayrılma miktarını ifade etmektedir.

$\nu_0$  frekansında titreşen bir molekülün  $q$  denge konumundan ayrılma miktarı zamanın bir fonksiyonu olarak,

$$q = q_0 \sin 2\pi\nu_0 t \quad (3.21)$$

şeklinde verilir.

(3.20) ile verilen ifade de, harmonik yaklaşıklıkta, ilk iki terim dışında diğer terimler ihmal edilip (3.21) ifadesi (3.20)'de yerine konulduğunda kutuplanma yatkinlığı terimi aşağıdaki şekilde elde edilmektedir.

$$\alpha = \alpha_d + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \sin 2\pi\nu_0 t \quad (3.22)$$

(3.17) ve (3.22) ifadeleri (3.18)'de yerine konup ifade düzenlendiğinde (3.23)'de verilen elektrik alan etkisi altında moleküllerin indüklenmiş dipol momenti ifadesi elde edilir.

$$\mu = \alpha_e E_0 \sin 2\pi\nu t + \frac{1}{2} E_0 q_0 \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \left[ \cos 2\pi(\nu - \nu_0)t - \cos 2\pi(\nu + \nu_0)t \right] \quad (3.23)$$

Yukarıdaki ifadede titreşen elektriksel dipolün  $\nu$  (Rayleigh Saçılması),  $\nu - \nu_0$  (Stokes saçılması) ve  $\nu + \nu_0$  (anti-Stokes) frekanslarında elektromanyetik dalga yayınladığını göstermektedir. (3.23) ifadesinde molekülün titreşim sırasında değişen bir kutuplanma

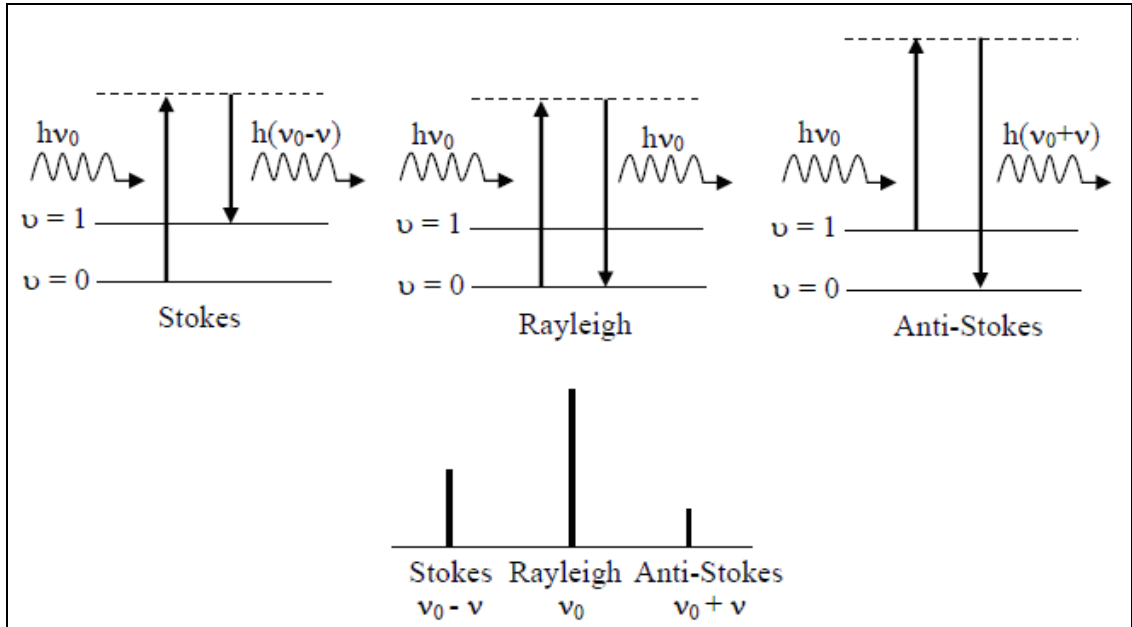
yatkinlığı olması durumunda  $\left[ \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \neq 0 \right]$  Raman Saçılması gerçekleşmekte olduğu görülmektedir.

İncelenecek olan molekülün titreşim frekanslarının Raman spektroskopisiyle gözlenebilmesi bir başka deyişle molekülün titreşim geçişinin Raman'da izinli olması için

titreşimi sırasında değişen bir indüklenmiş dipol momentine sahip ( $\vec{\mu} = \alpha \vec{E}$ ) olması gerekir (King, 1964).

Raman tekniği soğurmayı içermediği için IR spektroskopisinde yasaklanan geçişler gözlenebilir. Bu nedenle bu iki metot birbirinin tamamlayıcısı niteliğindedir. Her iki metot da moleküllerdeki atomların titreşim frekanslarının belirlenmesinde kullanıldığı halde, temel dayanakları farklıdır. IR spektroskopisi uyarıcı ışınla molekülün dipol momentinin değişmesine, Raman spektroskopisi ise bir ışınım sonucu molekülün kutuplanabilme yetkinliğinin (polarizebilitesinin) değişmesine dayanır.

Moleküllerle fotonların esnek çarpışma yapmaları durumunda gelen fotonun frekansıyla saçılan fotonun frekansı birbirine eşit olur bu tür saçılmaya Rayleigh saçılması denir. Molekülle fotonların inelastik saçılma yapmaları durumunda saçılan fotonun frekansının, gelen fotonun frekansından küçük olduğu saçılmaya Stokes saçılması, saçılan fotonun frekansının gelen fotonun frekansından büyük olduğu durumdaki saçılmaya Anti-Stokes saçılması denir. Şekil 3,12’de Raman saçılma olayının molekülün titreşim enerji düzeyleri ile ilişkisi görülmektedir.



Şekil 3.12. Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes saçılmaları için enerji seviye diagramı

IR spektrumunda olduğu gibi Raman saçılması için de seçicilik kuralı  $\Delta\nu = \pm 1$ 'dir. Yani Raman saçılması, titreşim kuantum sayısının birer değişmesi durumunda gerçekleşir. Stokes geçişleri  $\Delta\nu = +1$  Anti-Stokes geçişleri ise  $\Delta\nu = -1$  olması durumunda meydana gelir.



Normal koşullarda taban enerji seviyesinde bulunan molekül sayısı bir üst enerji seviyesinde bulunan molekül sayısından daha fazladır. Bu yüzden Stokes saçılmaları Anti-Stokes saçılmalarından daha şiddetlidir.

İnfrared ve Raman aktiflik şartlarının farklı olmasından dolayı, molekülün simetrisine bağlı olarak infrared spektrumunda gözlenmeyen bir titreşim frekansı Raman spektrumunda gözlenebilir. Bunun tersi de söz konusu olabilir. Bazı titreşim frekansları ise her ikisinde de gözlenmeyebilir. Eğer bir molekülün simetri merkezi varsa, infrared spektrumunda gözlenen titreşimler Raman spektrumunda, Raman spektrumunda gözlenen titreşimler de infrared spektrumunda gözlenmez. Bu kural “karşılıklı dışlama kuralı” olarak bilinir (Nakamoto, 1970).

### **3.8. Katıların İnfrared Spektrumları**

Bir maddenin katı, sıvı ve gaz fazında alınan IR ve Raman spektrumları farklıdır. Moleküller gaz fazında serbestçe dönebilirler ve dönme enerji seviyeleri moleküller arası etkileşmeden çok az etkilendiği için en iyi spektrum gaz fazından alınır. Sıvı veya katı fazda moleküllerin serbest dönme hareketleri kısmen veya tamamen engellendiği için IR spektrumlarında dönme enerji seviyelerine ait bandlar gözlenmez, titreşim bandları ise keskinleşir. Faz değişimi molekülün titreşim frekanslarında ve şiddetlerinde küçük değişikliklere neden olabilir. Bunun sonucunda titreşim frekanslarında kayma ve inceyapı gözlenir.

Serbest halden kristal yapıya geçişte potansiyel enerji, dolayısıyla kuvvet sabitleri de değişir. Böylece titreşim frekanslarında küçük kaymalar meydana gelir. Bu tür kaymalara statik kaymalar denir. Ayrıca, molekülün simetrisinde değişiklik olması nedeniyle dejenere titreşimler yarılabılır ve aktif olmayan titreşimler IR ve Raman aktif hale gelebilir (Turrell, 1972).

#### 4. KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALAR

Molekülleri incelemek atomları incelemekten daha karmaşık olduğundan molekül yapısının incelenmesi için bilgisayar programları geliştirilmiştir. Bu programlarla kimyasal hesaplamalar sonucunda moleküllerin ya da reaksiyonların birçok özellikleri teorik olarak hesaplanabilmektedir. Bu fiziksel özelliklerden bazıları;

- Moleküler enerjiler ve yapılar,
- Geçiş durumlarının enerjileri ve bunların yapıları,
- Bağ ve reaksiyon enerjileri,
- Moleküler orbitaller,
- Çok-kutuplu momentler,
- Atomik yükler,
- Elektrostatik potansiyeller,
- Kutuplanabilme yatkınlıkları,
- Elektronik geçişler (UV-spektrumu),
- Titreşim frekansları (IR-R spektrumları),
- Magnetik perdeleme etkisi (NMR spektrumu),
- Termokimyasal özellikler (entropi, entalpi gibi)

şeklinde (Parlak, 2009). Kimyasal hesaplamalar için iki ana yöntem vardır. “Moleküler mekanik” ve “Elektronik yapı yöntemleri”. Her iki yöntem de benzer temeller üzerine kurulmuştur. Bunlar;

- *Belli bir moleküler yapının enerjisinin hesaplanması,*
- *Geometrik optimizasyon:* En kararlı duruma karşılık gelen başka bir deyişle en düşük enerjili moleküler yapının geometrisini bulmaktır. Geometrik optimizasyon enerjinin atomik koordinatlara göre birinci türevine yani gradyentine dayanır.
- *Frekans hesabı:* Atomların hareketinden kaynaklanıp, enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevinden hesaplanır.

##### 4.1. Moleküler Mekanik Yöntemler

Bu yöntemlerde bir kimyasal sistemde atomlar arasındaki etkileşimler klasik mekanik kurulları ile tanımlanır. Amber, Hyperchem, Quanta, Charm, Alchemy gibi programlar moleküler mekanik yöntemler kullanan programlardır. Bu yöntemler ile yapılan

hesaplamlarda çekirdek etkileşimleri esas alınırken, moleküler sistemdeki elektronlar hesaba katılmaz. Ama bazı moleküler yöntemlerde elektronların etkileri dolaylı olarak kuvvet alanlarında parametre olarak alınır. Bu nedenle bu yönteme “kuvvet alanı yöntemi” de denir. Bu yöntemdeki programlar hızlı ve ucuz hesaplamayı sağlar ve temel haldeki bir sistemin enerjisini tam olarak hesaplayabilirler. Binlerce atom içeren protein, enzim, polimer gibi çok büyük sistemlerin incelenmesini sağlar. Bu yöntemlerde elektronlar ihmal edildiğinden, elektronik etkilerin baskın olduğu kimyasal problemler bu yöntemlerle incelenemez (Foresman and Frisch, 1996).

## 4.2. Kuantum Kimyasal Hesaplamlar

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

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (4.1)$$

Schrödinger denklemi ile belirlenir. Bu denklem sadece hidrojen atomunun belirli durumlarının tam çözümü için mümkündür. Bu nedenle çok atomlu sistemler için farklı yaklaşım metodlarının kullanılması gerekmektedir. Bu yöntemler,

- Yarı deneysel (semi-empirical) yöntemler,
- Ab-initio yöntemler,
- Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT yöntemleri)

olmak üzere 3 gruba ayrılmıştır.

Günümüzde en çok tercih edilen yöntemler ise Ab-initio ve DFT yöntemlerinin birleştirilmesiyle oluşan ve birçok kaynakta dördüncü yöntem olarak yer alan hibrit yöntemlerdir.

### 4.2.1. Yarı-deneysel yöntemler

Bu yöntemler Hartree-Fock teorisinin basit versiyonlarıdır. HF teorisi Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanır. Bu yöntemler HF teorisindeki Coulomb ve değiş-tokuş integrallerini ihmal eder veya bunların deneysel parametrelerini kullanır. Hesaplamlarda kullanılan parametreler, incelenen moleküler sistem için uygun olduğunda, bu yöntemle yapılan hesaplamlarda Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümü ile iyi sonuçlar elde etmek mümkündür. Ayrıca, yarı-deneysel hesaplamlarda moleküler sistemdeki tüm orbitaller küresel simetrik kabul edilir ve sadece valans elektronları göz önüne alındığından, hesaplama süresi Ab-initio yöntemlere göre daha kısadır. Yarı-deneysel yöntemlere, MNDO (Modified Neglect of

Differential Overlap), AM1 (Austin Model 1), PM3-5-6 (Parametric Model 3-5-6), SAM1 (Semiempirical Abinitio Model 1) ve benzeri yöntemler örnek verilebilir. Bu yöntemler Mopac, Gaussian, Cache ve Spartan gibi benzer birçok programa yerleştirilmiş halde bulunurlar (Parlak, 2009).

#### 4.2.2. Ab-initio yöntemler

Ab-initio Latince “başlangıçtan itibaren” anlamına gelmektedir. Bu yöntem moleküler mekanik ve yarı-deneysel yöntemlerden farklı olarak, hesaplamalarında ışık hızı, Planck sabiti, elektron ve çekirdeğin kütleleri ve yükleri gibi temel fizik sabitlerini kullanır, deneysel parametrelere ihtiyaç duymaz (Jensen, 1999).

HF teorisi kullanan Ab-initio yöntemlerde elektron korelasyonları ihmal edilmeyip, sadece ortalama bir değer olarak hesaba katılmaktadır. Bu yöntemler kuantum mekanik temellere dayandığından, moleküler yapı ve özellikler hesaplanabilir. Bu yüzden hesaplama süresi moleküler mekanik yöntemlere göre çok daha fazladır. Ab-initio yöntemler hesaplama maliyetleri bakımından yarı-deneysel yöntemlere göre dezavantajlı olmalarına rağmen, incelenen birçok sistem için yüksek kaliteli yaklaşımlar sunarlar.

Moleküllerin titreşim spektrumlarının ve kuvvet alanlarının Ab-initio yöntemler ile hesaplanması Pulay’ın 1969’daki çalışmasıyla başlar (Pulay, 1969). Bu çalışmalar moleküllerin kuvvet alanlarının ve titreşim spektrumlarının kuantum mekaniksel ab-initio yöntemler ile hesaplanmasına dayanır. Bu çalışmalar “kuvvet” ya da “gradyent” metotları kullanılarak çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi ve iyi sonuç veren bir yaklaşımdır. Pulay’ın bu konuya getirdiği temel katkı, enerjinin nükleer koordinatlarına göre birinci türevinin (potansiyelin gradyenti) Ab-initio metotlarda analitik olarak elde edilebileceğini göstermiş olmasıdır (Pulay, 1987). Bu yöntem Hartree-Fock metodu için geliştirilmiştir. 1970 yılından sonra 1. ve 2. analitik türevleri kullanılarak Ab-initio metotları ile spektroskopik büyüklükler hesaplanmıştır. Bu yöntem ile 1. türevin hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon yapılır, 2. türevler ise kuvvet sabitlerini hesaplar ve bu hesaplar kullanılarak titreşim frekansları bulunur. İnfrared ve Raman şiddetlerini bulmak için dipol momentlerin türevlerinden yararlanılır. Çizelge 4,1’de enerjinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabileceği verilmektedir.

**Çizelge 4.1.** Enerji türevlerinden fiziksel büyüklüklerin hesaplanması (Erdoğan, 2007)

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

$E_e$  : Toplam enerji, R: Atomik koordinatlar,  $\epsilon$ : Elektrik alan bileşeni

#### 4.2.3. DFT yöntemleri

Yoğunluk fonksiyonu teorisinin temeli, 1927 yılında Thomas ve Fermi tarafından yapılan çalışmaları temel alan Hohenberg-Kohn (1964) teoremleri ve onun devamı olan Kohn-Sham (1965) teoremlerine dayanmaktadır. DFT’de esas olarak etkileşen çok elektronlar sistemlerinin taban durum özelliklerini belirlemek için elektron yoğunluğu temel değişken olarak kabul edilir.

Moleküllerin hareketi, kuantum mekaniksel olarak incelendiğinde, çekirdeğin hareketi ve elektronların hareketi olmak üzere iki kısma ayrılır. Çekirdeğin kütesinin elektronun kütesinden çok büyük olması nedeniyle bu iki hareket ayrı ayrı düşünülerek bu ayırım yapılabilir. Bu yaklaşıma *Born-Oppenheimer* yaklaşımı denir (Becke, 1993).

Kuantum mekaniksel olarak bir molekülün enerjisi,

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (4.2)$$

Burada,  $E^T$  elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerjii,  $E^V$  çekirdek-elektron çekimi ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjidir.  $E^J$  elektron-elektron itme terimi,  $E^{XC} = E^X + E^C$  ise  $E^X$  değiş tokuş ve  $E^C$  korelasyon terimi olup elektron-elektron etkileşmelerinin geri kalan kısmını içerir. Değiş tokuş enerjisi zıt spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Korelasyon enerjisi ise aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir.

Eğer enerjinin açık ifadesi, moleküler dalga fonksiyonu  $\psi'$  ye bağımlı ise bu, Hartree-Fock (HF) modeli olarak bilinir. HF modeli, korelasyon yani etkileşim enerjilerini dikkate

almaz. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu  $\rho$ 'ya bağımlı ise buna da yoğunluk fonksiyonu modeli denir ve DFT ile tanımlanır.

Yoğunluk fonksiyon teorisinde kullanılan üç temel kavramın tanımı şöyledir:

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

*Homojen elektron gaz modeli:* Bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış n tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayanan bir modeldir. DFT modellerinde enerji ifadeleri, elektron dağılımının V hacimli bir küp içerisinde olduğu ve elektron yoğunluğunun  $\rho=n/V$  ile verildiği sistemde n ve V nin sonsuza yaklaştığı varsayımı yapılmıştır. Burada  $\rho$  sabit kabul edilmiştir.

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

Günümüzde yaygın olarak kullanılan yöntemler Ab-initio ve DFT yöntemlerinin birleştirilmesinden yapılan, karma baz setleri taşıyan ve hibrit fonksiyonları kullanan hibrit yöntemlerdir. Örneğin, B3LYP yöntemi Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonunu ve Becke tipi 3 parametrelili DFT kullanmaktadır (Becke, 1993).

### 4.3. Baz Setleri

Bir baz seti, bir çok elektronik yapı hesaplama yöntemlerinde, sistemin bilinmeyen moleküler orbitallerini (MO) temsil etmek için kullanılır. Her bir MO, temel baz set olarak bilinen atomik orbital (AO) terimlerinin doğrusal toplamıyla (LCAO : Linear Combination of Atomic Orbitals) ifade edilir ve bu setler orbitallerin şekline göre Gaussian-tip fonksiyonların lineer kombinasyonlarını kullanırlar. LCAO ve MO yönteminde, molekülün dalga fonksiyonu, molekülü oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının toplamı olarak aşağıdaki gibi yazılır.

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^n c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (4.3)$$

Burada  $\Psi_i$  : moleküler orbital,  $c_{\mu i}$  : moleküler orbital açılım katsayıları ve  $\phi_{\mu}$  : atomik orbitallerin temel fonksiyonları olarak adlandırılır.

Bir s-tipi kabuk tek, p-tipi kabuk üç, sp-tipi kabuk ise bir tane s ve üç tane p-tipi olmak üzere dört tane baz fonksiyonu içerir. Bu baz fonksiyonları Gaussian-tipi fonksiyonların lineer kombinasyonlarından oluşur ve böyle baz fonksiyonları kısaltılmış Gaussian fonksiyonları

olarak adlandırılır. Tek bir Gaussian-tip fonksiyondan oluşan baz fonksiyonuna ise kısaltılmamış Gaussian-tipi fonksiyon denir. Büyük baz setleri büyük ve daha çok baz fonksiyonu içerirler. Dolayısıyla, bu baz setleri daha fazla hesaplama kaynakları gerektirir ve doğru moleküler dalga fonksiyonu için daha iyi bir yaklaşım sağlarlar. Kullanılmakta olan baz setleri aşağıdaki şekilde özetlenebilir (Parlak, 2009).

#### 4.3.1. Minimum baz setleri

Minimum baz setleri herhangi bir atom için iç kabuk ve değerlik kabuğundaki her tip orbital için birer tane olmak üzere gereken en az sayıda temel fonksiyon içerir. H ve He için 1s orbitalini karşılamak için bir tek set kullanılır. II. periyot elementleri için; 1s, 2s orbitalleri için birer tane ve  $2p_x$ ,  $2p_y$  ve  $2p_z$  orbitalleri içinde bir tane olmak üzere toplam 3 set kullanılır. (STO-nG), burada n bir tane STO'yu oluşturmak için kullanılan "ilkel gaussian" sayısıdır. Örneğin STO-3G temel seti, 3 tane "ilkel gaussian" in toplamı bir STO ya karşılık gelir.

#### 4.3.2. Yarılmış valans baz setleri

Bir baz setini daha da genişletmenin bir yolu atom başına baz fonksiyonlarının sayısını arttırmaktır. Yarılmış valans baz setlerinde orbitalin büyüklüğü değişir. 3-21G, 4-31G, 6-21G, 6-31G ve 6-311G (G; George Peterson) gibi baz setleri yarılmış valans baz setleridir. Yarılmış valans baz setleri valans orbitalleri için ayrılan fonksiyon sayısı ile karakterize edilir.

#### 4.3.3. Polarize baz setleri

Polarize fonksiyonlar, molekül içindeki atomlar birbirine yaklaştırıldığında çekirdeklerin etkisiyle elektronik yoğunluğun bozulmasını ve kutuplanmayı önlemek için kullanılır. Yarılmış valans baz setlerinde orbitallerin büyüklüğü değişebilir, fakat şekilleri değişmez. Polarize baz setleri ise bu sınırlamayı kaldırmaktadır. Polarize fonksiyonları belirtmek için G harfinden sonra parantez içinde karbon atomları için "d", hidrojen atomları için "p" ve geçiş metalleri için "f" harfleri kullanılır.

6-31G(d) baz seti polarize bir baz setidir. Bu baz seti her ağır atoma eklenen altı d-tipi basit gaussian fonksiyonları ile incelenen 6-31G baz setini ifade eder. Bu baz seti karbon atomu için 15 fonksiyon kullanır (1s, 2s, 3s, 2p, 3p, 3d). 6-31G\* şeklinde de tanımlanan bu baz seti orta büyüklükte sistemler için çok yaygın kullanılmaktadır. Yaygın kullanılan diğer bir polarize baz seti ise 6-31G\*\* olarak ta ifade edilen 6-31G(d,p) baz setidir. Bu baz seti ağır atomlara d, hidrojen atomlarına ise p-tipi fonksiyonlar ekler ve özellikle hidrojen atomunun köprü atom olduğu sistemlerde iyi sonuçlar verir.

#### 4.3.4. Difüze baz setleri

Elektronların çekirdekten uzakta bulunduğu sistemlerde, standart baz kümeleri iyi sonuç vermemektedir. Moleküler bağa iştirak etmemiş elektron çiftleri içeren moleküller, negatif yüklü sistemler (anyonlar) ve uyarılmış seviyedeki sistemlerde dağılma (diffuse) fonksiyonlarının dahil edilmesi gerekir. Böylece yörüngelerin uzayda daha geniş bir bölge işgal etmeleri sağlanır. Baz kümelerinde “diffuse” fonksiyonlarının dahil edilmesi “+” veya “++” ile gösterilir. “+” hidrojen atomu dışında kalan ağır atomlar için diffuse fonksiyonlarının baz kümesine dahil edildiğini, “++” ise hem ağır atomlar için hem de hidrojen atomu için dağılma (diffuse) fonksiyonlarının baz kümesine dahil edildiğini gösterir. Difüze baz setlerine 6-31+G ve 6-31++G baz setlerini örnek olarak verebiliriz.

#### 4.3.5. Yüksek açısız momentum baz setleri

Yüksek açısız momentum baz setleri geniş baz setleri olarak da adlandırılır. Bir çok sistem için kullanılmakta olan geniş baz setleri üçlü zeta baz setlerine her atom için katlı polarize fonksiyonların eklenmesiyle oluşmaktadır. Katlı polarize fonksiyonlara sahip baz setleri HF hesaplamaları için gerekmezken, elektron korelasyon yöntemlerinde elektronlar arasındaki etkileşimleri tanımlamak için kullanılırlar. 6-311++G(3df,3pd) baz setinde 311 valans fonksiyonlarının yanında, hem ağır atomlara hem de hidrojen atomlarına difüze fonksiyonlar ve ağır atomlara bir tane f ve üç tane d-tipi, hidrojen atomlarına ise bir tane d ve üç tane p-tipi fonksiyon olmak üzere katlı polarize fonksiyonlar kullanılmıştır. Geniş baz setleri doğruluğu daha yüksek sonuçlar verir, daha çok zaman ve daha fazla disk alanı gerektirir.

#### 4.4. Molekül Orbital Teorisi

Molekül orbital kuramı, molekülleri oluşturan atomların birbirlerine nasıl bağlandığını açıklayabilmek için geliştirilen kuramdır. Atom orbitallerinin simetri özellikleri ve bağlı enerjileri, bunların molekül orbitallerini oluşturmak için nasıl etkileştiklerini belirler. Oluşan molekül orbitalleri mevcut elektronlar ile doldurulur ve molekül orbitallerindeki elektronların toplam enerjisi, atom orbitallerindeki elektronların başlangıçtaki toplam enerjisi ile mukayese edilir. Eğer molekül orbitallerindeki elektronların toplam enerjisi atom orbitallerindekilerden daha düşük ise molekül, atomlara göre daha kararlıdır ve bileşik oluşur. Bunun tersi durumunda molekül kararsızdır ve bileşik oluşmaz.

Molekül orbital kuramı, moleküllerdeki bağlanmayı açıklamak için simetri kavramını ve grup kuramından yararlanır. Basit grafik yaklaşım, bazı durumlarda bağlanmayı



açıklayabilmek için yeterli olmasına rağmen, basit grafik yöntemle açıklanamayacak kadar karmaşık durumlar da vardır. Bu gibi güç durumlarda, grup kuramından faydalanılır.

#### 4.4.1. Homo-lumo sınır orbitalleri

Moleküller arasındaki kimyasal reaksiyonların açıklanmasında daha çok molekülün sınır orbitalleri kullanılır. Sınır orbitallerden kasıt; en yüksek enerjili dolu molekül orbitali (HOMO) ve en düşük enerjili boş molekül orbitali (LUMO)'dur. Kimyasal reaksiyonların çoğu elektron alınarak veya verilerek gerçekleştiğine göre, sınır orbitaller molekülün kimyasal davranışlarına doğrudan etki eder. Alınacak elektronun yerleşeceği yer olan en düşük enerjili boş molekül orbitali (LUMO)'nin enerjisi ne kadar düşük ise elektronun alınması ve molekülün bünyesinde barındırılması o kadar kolaydır. Benzer düşünce ile elektron verilirken en yüksek enerjili dolu molekül orbitali (HOMO)'nden verileceğine göre, bu orbitalin enerjisi ne kadar yüksek ise elektron verme yatkınlığı da o kadar fazladır.

Gaussian gibi programlarla bazı yaklaşımlar kullanılarak moleküllerin en düşük enerjili halleri tahmin edilebilmekte ve elektron dağılımı çıkarılabilmektedir. Elektron dağılımı iyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisi açısından oldukça önemlidir. Yani molekülden koparılacak olan elektronun hangi orbitalden geleceği, bu orbitalin enerjisi ve hangi atomlar üzerinde olduğu gibi bilgiler ortaya çıkar. Homo'da ki elektronlar iyonlaşma esnasında ilk olarak kopacak olan elektronlardır. Elektronun sonsuzdaki enerjisi sıfır ve molekülde iyonlaşmadan sonra orbital düzeyinde çok fazla bir yeni düzenleme olmadığı da kabul edilirse, iyonlaşma enerjisi = -HOMO ve elektron ilgisi = -LUMO olduğu görülür. İyonlaşma enerjisi ya da elektron ilgisi hakkında elimizde herhangi bir deneysel bulgu olmadığından özellikle teorik kimyacı ve fizikçiler için çok değerli bilgiler elde edilmektedir.

#### 4.5. Normal Koordinat Analizi

Titreşim spektrumlarının aydınlatılması amacıyla kullanılan normal koordinat analizi, molekülün ait olduğu nokta gurubu simetrisinin bulunması ve normal modlarının kaç farklı simetri türü içerdiğinin belirlenmesi, her bir simetri türüne ait titreşimlerin sayısının hesaplanması basamaklarını içerir.

Doğrusal olmayan bir molekül,  $3N-6$  tane normal titreşim moduna sahiptir. Genel olarak bir molekülün kinetik ve potansiyel enerji ifadelerini yazarak normal titreşim frekanslarını hesaplamak mümkündür.

Titreşimin normal modlarının, formlarının ve frekanslarının matematiksel olarak hesaplanmasında molekülün konfigürasyonunun (bağ uzunlukları ve bağ açıları) ve atomlar

arası kuvvetlerin (kuvvet sabitleri) bilinmesi gereklidir. Bazı hesaplamaların, matris cebiri ve grup teorisi yardımıyla yapılmasına karşılık bu konularda çok az ön bilgi gereklidir. Hesaplamalarda gerekli titreşim teorisi ve ileri matematiksel prensiplerle ilgili daha ayrıntılı ön bilgi çeşitli kaynaklarda bulunabilir.

N atomlu bir molekülün titreşimleri, kartezyen koordinatların bir seti ile  $X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2, \dots, X_n, Y_n, Z_n$  veya genel olarak  $q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N}$  şeklinde temsil edilebilir. Bu koordinatlar cinsinden potansiyel enerji (V) ve kinetik enerji (T) aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$2V = \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j \quad \text{ve} \quad 2T = \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} m_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j \quad (4.4)$$

eşitlikleri ile verilebilir. Burada  $\dot{q} = dq/dt$ ,  $q_i$  ve  $q_j$ , sırasıyla i. ve j.'inci koordinatlar olup genel anlamda birbirlerine eşit olma zorunluluğu yoktur.  $f_{ij}$ , değerleri kuvvet sabitleri;  $m_{ij}$  değerleri ise atomik kütlelerin fonksiyonlarıdır. Kinetik enerji ifadesi tek bir tanecik için  $1/2mV^2$ 'nin genelleştirilmiş şeklidir. Eğer kartezyen yer değiştirme koordinatları kullanılırsa  $m_{ij}$  değerleri basit olarak atomik kütleler ve çarpım terimleri ( $\dot{q}_i \neq \dot{q}_j$ ) sıfır olacaktır. Potansiyel enerji terimi harmonik osilatör olarak kuvvet alanında tutulan tek bir tanecik için  $1/2fx^2$ 'nin genelleştirilmesidir ki bu kuvvet alanındaki yay kuvveti (-fx) denge konumundan sapma büyüklüğü ile orantılıdır. Eğer kartezyen yer değiştirme koordinatları kullanılırsa, çarpım terimleri ( $q_i \neq q_j$ ) genellikle sıfırdan farklıdır.

Newton'un hareket eşitliği Lagrange formunda yazılabilir. T; yalnızca  $\dot{q}_i$  'nin ve V; yalnızca  $q_i$  'nin fonksiyonu ise:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \right) + \frac{\partial V}{\partial q_i} = 0 \quad (4.5)$$

Eşitlik (4.4)' den  $q_i$  'nin her bir değeri için,

$$\frac{\partial V}{\partial q_j} = \sum_{j=1}^{3N} f_{ij} q_j \quad \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} = \sum_{j=1}^{3N} m_{ij} \dot{q}_j \quad \frac{d}{dT} = \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \right) = \sum_{j=1}^{3N} m_{ij} \ddot{q}_j \quad (4.6)$$

elde edilir. Eşitlik (4.6)'da ki değerleri (4.5) eşitliğinde yerine koyarsak i'nin her bir 3N değeri için,

$$\sum_{j=1}^{3N} m_{ij} \ddot{q}_j + \sum_{j=1}^{3N} f_{ij} q_j = 0 \quad (4.7)$$

(4.7) eşitliğindeki durum genelleştirilirse; kütle ile ivme artışının çarpımından ( $m \ddot{q}$ ) kuvvet ( $f q$ ) çıkarılırsa sonuç sıfır olur.

(4.7) eşitliğinde belirtilen  $3N$  tane eşitliğin genel çözümü aşağıda verilmiştir.

$$q_j = A_j \sin(\lambda^{1/2} t + \alpha) \quad \text{ve} \quad \lambda^{1/2} = 2\pi\nu \quad (4.8)$$

Harmonik hareketin karakteristiğini belirleyen (4.8) eşitliğinde;  $\nu = \lambda^{1/2} / (2\pi)$ , frekansı;  $A_j$  maksimum genliği;  $\alpha$  ise faz sabitini gösterir. (4.8) eşitliğinin zamana göre iki kere diferansiyeli alınırsa (4.9) eşitliği elde edilir.

$$\dot{q}_j = \lambda^{1/2} A_j \cos(\lambda^{1/2} t + \alpha), \quad \ddot{q}_j = -\lambda A_j \sin(\lambda^{1/2} t + \alpha) \quad (4.9)$$

(4.9) eşitliğinde  $q_i$  ve  $\dot{q}_j$  değerlerini yerine koyarsak  $i$ ' nin her bir  $3N$  değeri için (4.10) eşitliği elde edilir.

$$\sum_{j=1}^{3N} f_{ij} A_j \sin(\lambda^{1/2} t + \alpha) - \sum_{j=1}^{3N} m_{ij} \lambda A_j \sin(\lambda^{1/2} t + \alpha) = 0$$

$$\sum_{j=1}^{3N} (f_{ij} - m_{ij} \lambda) A_j = 0 \quad (4.10)$$

Bu denklem açık yazıldığında, homojen lineer denklemlerin bir seti elde edilir.

$$\begin{aligned} (f_{11} - m_{11}\lambda)A_1 + (f_{12} - m_{12}\lambda)A_2 + \dots + (f_{1,3N} - m_{1,3N}\lambda)A_{3N} &= 0 \\ (f_{21} - m_{21}\lambda)A_1 + (f_{22} - m_{22}\lambda)A_2 + \dots + (f_{2,3N} - m_{2,3N}\lambda)A_{3N} &= 0 \\ \dots & \dots \dots \dots \dots \\ (f_{3N,1} - m_{3N,1}\lambda)A_1 + (f_{3N,2} - m_{3N,2}\lambda)A_2 + \dots + (f_{3N,3N} - m_{3N,3N}\lambda)A_{3N} &= 0 \end{aligned} \quad (4.11)$$

Bunlar, seküler eşitlik diye adlandırılır ve  $\lambda$ ' nin sadece belirli değerleri için,  $A$  değerlerinin sıfır olmayan çözümlerinin determinantı sıfıra eşit olmalıdır.

$$\begin{vmatrix} f_{11} - m_{11}\lambda & f_{12} - m_{12}\lambda & \dots & f_{1,3N} - m_{1,3N}\lambda \\ f_{21} - m_{21}\lambda & f_{22} - m_{22}\lambda & \dots & f_{2,3N} - m_{2,3N}\lambda \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ f_{3N,1} - m_{3N,1}\lambda & f_{3N,2} - m_{3N,2}\lambda & \dots & f_{3N,3N} - m_{3N,3N}\lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (4.12)$$

(4.12) eşitliği seküler determinant diye adlandırılır. Genişletildiği zaman,  $\lambda$  için 3N karakteristik eşitlik elde edilir. Bu eşitlikler çözüldüğünde f ve m değerleri cinsinden  $\lambda'$  nın 3N karakteristik değerleri bulunur.  $\lambda'$  nın her bir değerleri (4.11) eşitliğinde yerine konularak karşılık gelen  $A_j$  değerleri hesaplanabilir.

Genliği  $A_j$ , frekansı  $\nu = \lambda'^{1/2} / (2\pi)$  ve faz farkı  $\alpha$  olan atomların denge pozisyonundan hareketi titreşim normal modu olarak adlandırılır (Whittaker, 1927).

## 5. TEORİK-DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu bölümde 2H5MBA molekülünün titreşim işaretlemeleri ve frekansları için yapılan deneysel incelemeler, teorik hesaplamalar ve kullanılan cihazlar hakkında bilgiler verilmektedir.

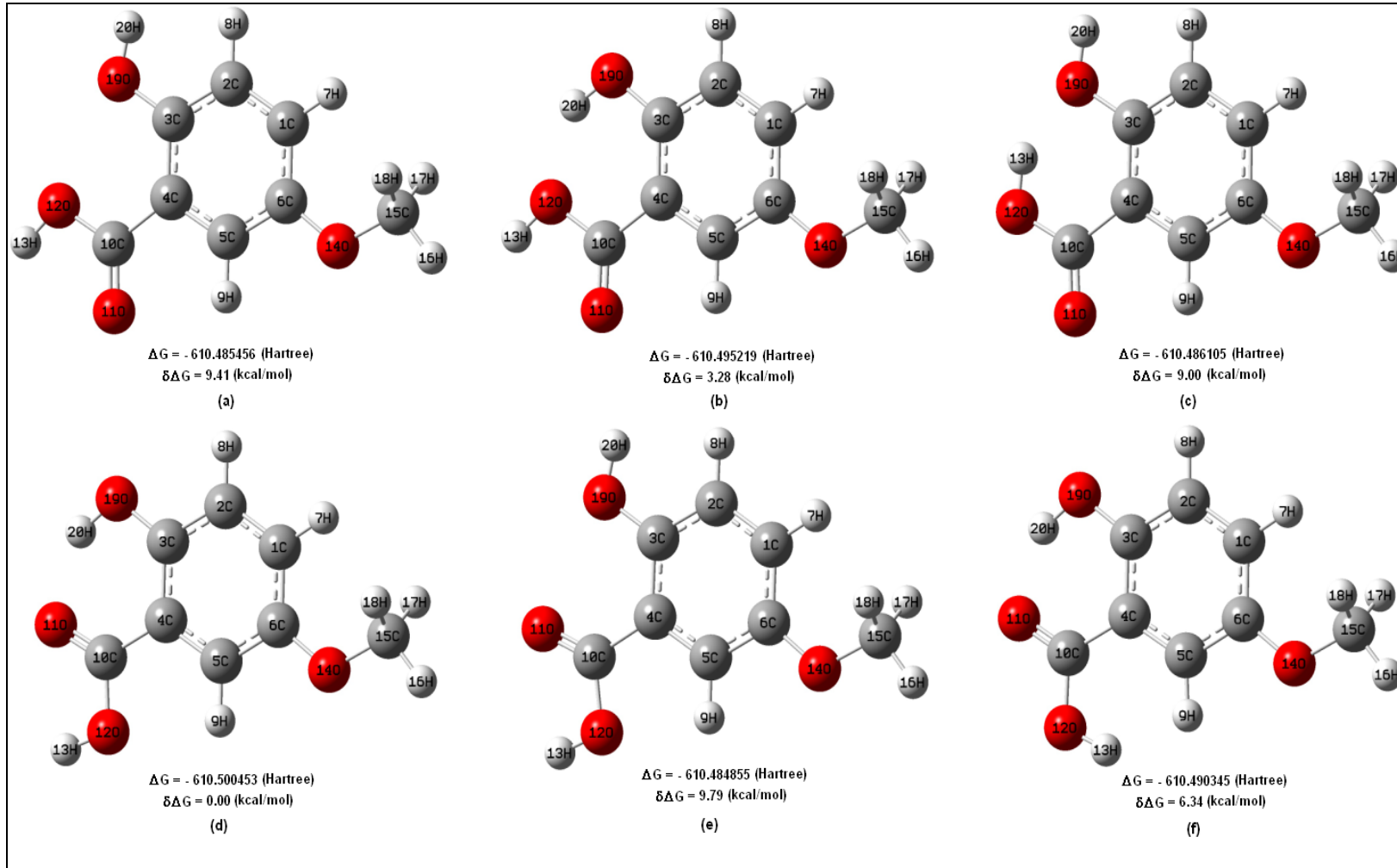
### 5.1. Teorik Çalışma

2H5MBA molekülü için olası bir çok konformasyon önerilebilir (şekil 5,1). Fakat buradaki tartışma bu molekülün altı konformasyonu için sınırlandırılmıştır. Molekülün yapısında birçok sigma bağı bulunmaktadır. Fakat molekül için önemli olanların araştırılması amaçlanmış, ve en aktif grup olan OH grupları incelenmiştir. Sonuç olarak, 2H5MBA molekülündeki C10-C4, O12-H13 ve O19-H20 gruplarının konumlarına göre molekülün a'dan f'ye altı farklı konformasyonu ele alınmıştır.

Hesaplamalar için ilk önce 2H5MBA molekülünün altı konformasyonu da ele alınarak, üç farklı ortam (gaz, kloroform, dimetilsülfoksit) ve 6-31G(d) ile 6-31++G(d,p) gibi iki farklı baz seti kullanılarak yoğunluk fonksiyon teorisi metotlarından B3LYP ile 36 farklı hesap gerçekleştirilmiştir. Bu incelemelerde önce tüm durumların optimizasyonu yapılmıştır. Dördüncü konformasyonun (d) diğer beş formdan daha kararlı olduğu bulunmuştur. Bu nedenle, daha sonra 2H5MBA molekülünün sadece (d) formunun titreşim frekansları freq=Raman ve pop=full komutları ile aynı yöntem ve baz setleri kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan frekanslar 6-31G(d) baz seti için 0.955 (1800  $\text{cm}^{-1}$  üstü) ve 0.967 (1800  $\text{cm}^{-1}$  altı), 6-31++G(d,p) baz seti için 0.955 (1800  $\text{cm}^{-1}$  üstü) ve 0.977 (1800  $\text{cm}^{-1}$  altı) ile skala edilmiştir (Alver ve Parlak, 2010 a,b; Balcı ve Akyüz, 2008). Hesaplamalarda negatif frekans gözlenmemesi optimizasyon işlemlerinin başarıyla yapıldığını desteklemektedir.

Tüm hesaplamalar HP DL380G7 E cluster bilgisayarda yapılmıştır. Ayrıca tüm titreşim hesaplamaları için Gaussian 09.A1 (Frisch et al., 2009), titreşim işaretlemeleri ve teorik titreşim spektrumları için GaussView 5.0.8 (Dennington et al., 2008), potansiyel enerji dağılımları için VEDA4 (Jamróz, 2004) ve Gar2ped (Martin and Alsenoy, 1995) programları kullanılmıştır.

Bu çalışmada molekülün her bir normal titreşim modu için iç koordinatların göreceli katkılarına gösteren ve böylece sayısal olarak her modun karakterini tanımlamayı sağlayan potansiyel enerji dağılım yüzdelerinin hesaplamaları VEDA4 (Vibrational Energy Distribution Analysis) (Jamróz, 2004) programı ile yapılmıştır. VEDA programındaki PED analizlerinin detayları programın yazarı olan Michal Jamróz'ün bir çok makalesinden elde edilebilir (Jamróz, et al., 1999; Jamróz, et al., 2006).



Şekil 5.1. 2H5MBA molekülünün incelenen konformasyonları

## 5.2. Deneysel Çalışma

2H5MBA molekülü Sigma Aldrich firmasından %98 saflıkla satın alınmış ve üzerinde herhangi bir işlem yapılmadan aynı saflıkta kullanılmıştır. 2H5MBA molekülünün infrared spektrumları Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü, Atom ve Molekül Fiziği Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Bruker Optics IFS66v/s FTIR spektrometresi ile  $2\text{ cm}^{-1}$  çözünürlükle  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  ve  $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$  aralıklarında, Raman spektrumu ise Bruker Senterra Dispersif Raman mikroskobu ile  $532\text{ nm}$  dalga boylu 3B diyot lazer kullanılarak  $3\text{ cm}^{-1}$  çözünürlükle  $4000\text{-}50\text{ cm}^{-1}$  spektral bölgesinde alınmıştır.

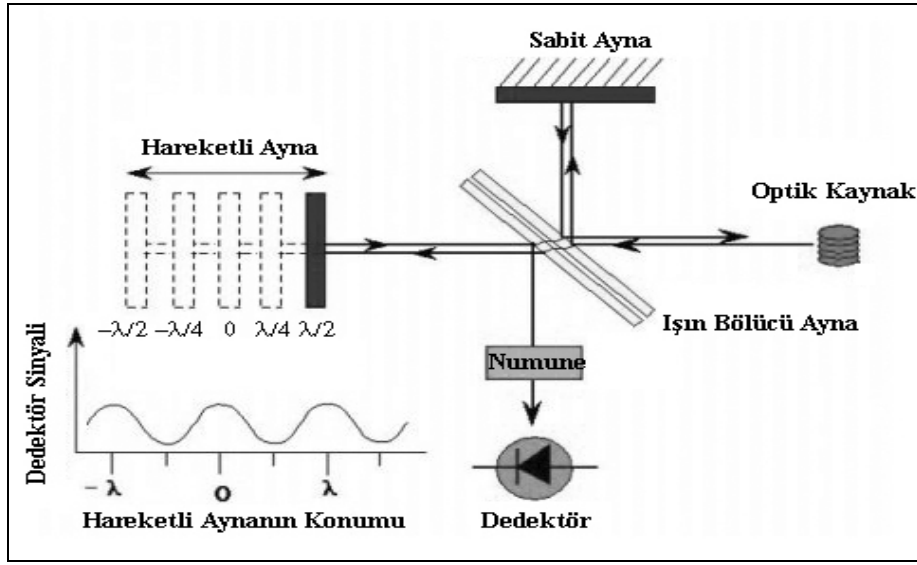
## 5.3. Kullanılan Teknik ve Cihazlar

Burada FT-IR ve Raman spektrometreleri ile ilgili ve kullanılan teknik ve cihazlar hakkında bilgiler verilmektedir.

### 5.3.1. FT-IR spektrometresi

Maddelerin infrared spektrumlarının alınmasında Fourier dönüşümlü spektrometrelerin kullanılmasının bir çok üstünlüğü vardır. Bunlardan ilki bu spektrometrelerde çok az optik elemanın kullanılmış olmasıdır. Bunun sayesinde dedektöre ulaşan ışınların şiddeti dispersif cihazlara oranla daha büyük olmakta ve daha büyük sinyal gözlenebilmektedir. İkinci üstünlüğü, ayırım güçlerinin büyük ve dalga boyu tekrarlanabilirliğinin iyi olmasıdır. Bu ise birbirleriyle örtüşerek oluşan karmaşık spektrumlardaki çizgilerin analizini mümkün kılar. Diğer bir üstünlüğü de numunedeki bütün elementlerin sinyallerinin dedektöre aynı zamanda gelmesidir. Bu özellik spektrumun tümünü bir saniye veya daha az bir süre içinde almayı sağlar. Fourier dönüşümlü cihazların pek çoğu, Michelson interferometreye dayanır (Skoog, et al., 1998). Bir FT-IR spektrometresinin elektronik şema gösterimi şekil 5,1'de verilmektedir.

Michelson interferometresi şekil 5,2'de gösterildiği gibi dört kısımdan oluşur. İlk kısımda infrared ışık kaynağı, ikinci kısımda sabit ayna, üçüncü kısımda hareketli ayna ve dördüncü kısımda dedektör yer alır.



Şekil 5.2. FT-IR spektrometresinin şematik gösterimi

Monokromatörler yardımıyla dalga boylarını seçerek ölçümün yapıldığı spektrofotometrelerde herhangi bir anda seçilen dalga boyundaki spektroskopik bilgi toplanır. Bu dalga boyunun dışındaki bölgede bulunan bilgilerden ise o anda yararlanılmaz. Ancak dalga boyunun bir değerden bir değere değiştirilmesiyle, yani dalga boyu taraması tüm dalga boylarındaki bilgiler çeşitli zamanlarda toplanır ve böylece frekans ölçekli absorpsiyon spektrumu elde edilir. Spektrofotometrelerde bazı özel yöntemler kullanılarak tüm frekanslardaki bilgileri aynı anda elde etmek de mümkündür. Bu tür spektrofotometrelerde monokromatör kullanılmaz ve ışık kaynağından gelen tüm frekansların örnek ile aynı anda etkileşmesi sağlanır ve tüm frekansları kapsayan bu bilgilerin zamanla değişimi izlenir. Bir başka tanımla bu tür uygulamada spektrum frekans ölçeği yerine zaman ölçeğinde elde edilir. Zaman ölçeğinde elde edilen bilgiler interferogram adını alır (Keşan, 2010). İnterferogram bildiğimiz absorpsiyon spektrumunun Fourier dönüşümüdür. İnterferogramın matematiksel şekli bilinirse, spektrum Fourier dönüşümü olarak bilinen matematiksel bir işlemle hesaplanabilir. Cihazda bulunan bilgisayarla ters Fourier dönüşümü kullanılarak, interferogram frekans ölçeğindeki (frekansa karşı şiddet) bilgilere dönüştürülür ve soğurma spektrumu frekans ölçeğinde alınmış olur (Parlak, 2009).

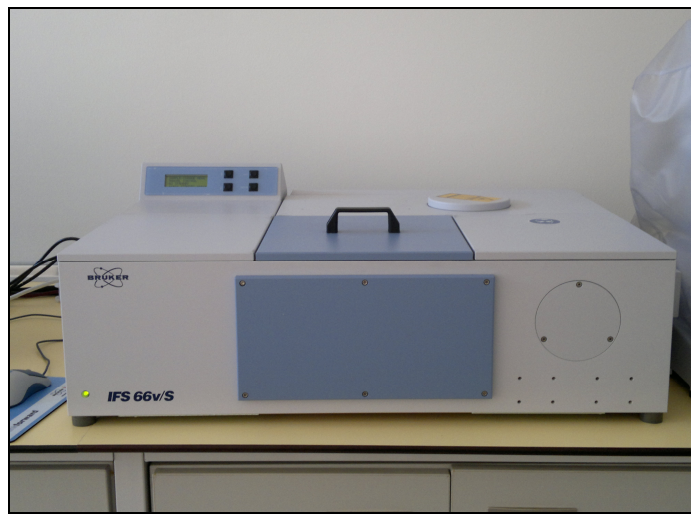


### 5.3.2. Katuların infrared spektrumlarının alınması

Maddelerin infrared spektrumlarının alınması için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler bileşiğin katı, sıvı, gaz ya da çözelti halinde oluşuna göre değişirler. Bileşiğin fiziksel durumuna göre moleküller arası etkileşimler değişeceğinden dolayı gaz, sıvı, katı veya çözelti halde alınan spektrumlarda frekans kaymaları ve farklı bantlar ortaya çıkar. Bu nedenle spektrum hangi yöntemle alındığı mutlaka belirtilmelidir. Katı maddelerin infrared spektrumları süspansiyon haline getirme tekniği (Mull tekniği), alkali halojenür disk hazırlama tekniği, çözelti haline getirme tekniği ve ATR tekniği ile alınır.

ATR tekniği ile bir ışın demeti çok yoğun ortamdaki az yoğun bir ortama geçiyorsa yansıma olayı ortaya çıkar. Gelen ışının yansıyan kısmı gelme açısının artmasıyla artar, kritik açıdan sonra gelen ışın tamamen yansımaya uğrar. Yansıma olayı sırasında hem teorik hem de deneysel olarak ışın demetinin yansıma olayından önce az yoğun ortamın içine doğru küçük bir mesafe kat ettiği gösterilmiştir. Az yoğun ortamda ışığın aldığı yolun derinliği gelen ışının dalga boyu, iki maddenin kırma indisi ve gelen ışının gelme açısına bağlıdır. Işığın az yoğun ortama gelen kısmı yavaş yavaş kaybolan dalga olarak bilinir. Eğer bu yavaş yavaş kaybolan ışın az yoğun ortam tarafından soğuruluyorsa, soğurma bantlarının dalga boylarında azalma meydana gelir. Bu olay azaltılmış toplam yansıma (ATR) olarak bilinir.

Bu çalışmada katı haldeki numunenin infrared spektrumları ATR tekniği ile elde edilmiştir ve spektrumların alındığı cihaz şekil 5,3'de görülmektedir.

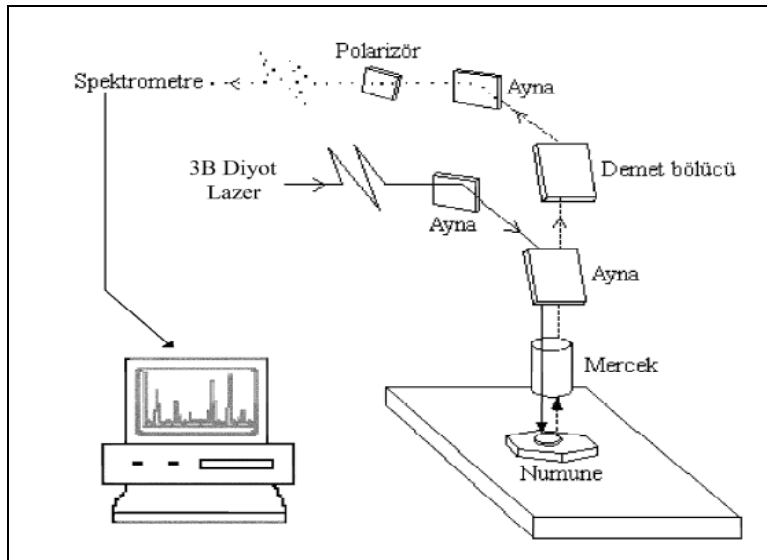


Şekil 5.3. FT-IR spektrometresi

### 5.3.3. Raman spektrometresi

Raman spektroskopisi bir numunenin görünür bölge veya yakın-IR bölgesinde monokromatik ışıktan oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanmasıyla saçılan ışının belirli bir açıdan ölçümüne dayanır. Bu cihazlarda tek dalga boylu, polarize ve şiddetli bir ışık kaynağı olan lazerler kullanılır. Lazerlerin çok güçlü olmaları zayıf bandların şiddetlerini artırarak bu bandların belirlenmesini sağlar. Eğer lazer ışık kaynağının şiddeti çok yüksek olursa örnek bozulabilir, buharlaşabilir veya yanabilir. Spektrum örnek üzerine monokromatik bir kaynaktan görünür bölgede ışın gönderip, örnek üzerinden saçılan ışınların dedekte edilmesiyle kaydedilir (Parlak, 2009).

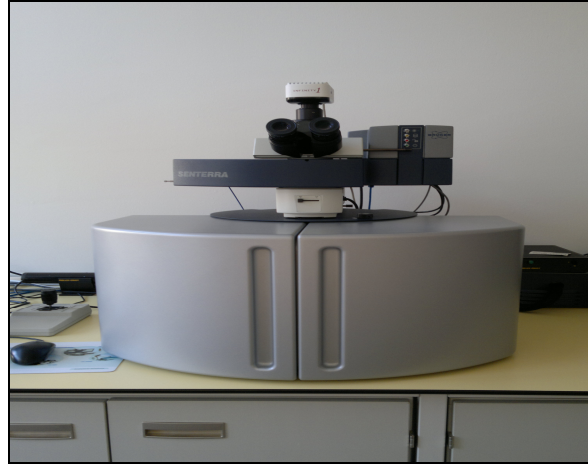
Bir Raman spektrometresinin elektronik şema gösterimi şekil 5,4'de verilmektedir.



Şekil 5.4. Raman spektrometresinin şematik gösterimi

Raman spektrometresi üç temel bileşenden oluşur; lazer kaynağı, numune aydınlatma sistemi ve uygun bir spektrometredir. Çalışma prensibi ise incelenecek numuneye uygun tek dalga boylu polarize ve şiddetli bir lazer kaynağından çıkan bir ışın gönderilir ve bu ışın aynalar vasıtasıyla yönlendirilir. Numuneye etkileştikten sonra saçılan ışın belirli bir açıdan dedektör aracılığıyla algılanır ve daha sonra kaydediciye gönderilerek spektrum elde edilir.

Bu çalışmada elde edilen Raman spektrumları şekil 5,5'de görülen Raman spektrometresi ile alınmıştır.



Şekil 5.5. Raman spektrometresi

## 6. TEORİK-DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Hesaplamaların sonucunda ilk olarak 2H5MBA molekülünün moleküler konformasyonları ve geometrik parametreleri tartışılmıştır. Daha sonra deneysel ve teorik titreşim frekansları, infrared ve Raman şiddetleri tartışılmış ve teorik olarak çözücü etkisi incelenmiştir.

### 6.1. Geometrik Yapı ve Parametrelerin İncelenmesi

Geometrik yapıdaki ufak değişiklikler frekanslarda önemli değişikliklere neden olabilir. Bu yüzden, titreşim frekanslarını açıklamak için geometrik yapıyı araştırmak çok önemlidir.

2H5MBA molekülünün incelenen altı formunun B3LYP metodu ile 6-31G(d) ve 6-31++G(d,p) baz setlerinde gaz fazı ve çözücü içerisinde optimize edilmiş durumlara ait Gibbs serbest enerjileri, göreceli kararlılıkları ve bazı özellikleri çizelge 6,1'de verilmiştir. Her iki baz seti için de, gaz fazında ve polar ya da polar olmayan çözücü içerisinde hesaplanan serbest enerjilere göre en kararlı form (d)'dir. (d) konformasyonunun enerjisi diğer durumlar ile karşılaştırıldığında enerji farklarının 2 kcal/mol'den yüksek olduğu görülür. Bundan dolayı diğer tüm formlar ihmal edilir ve bu molekülün hemen hemen %100 (d) formunda olduğu söylenir (Alver ve Parlak, 2010 a,b).

**Çizelge 6.1.** 2H5MBA molekülünün incelenen altı konformasyonunun değişik ortamlardaki bazı özellikleri

Ortam / Özellik	Konformasyon					
	a	b	c	d	e	f
B3LYP / 6-31++G(d,p)						
Gaz Fazı						
$\Delta G$ (Hartree)	-610.485456	-610.495219	-610.486105	-610.500453	-610.484855	-610.490345
Görelî Kararlılık ( $\delta\Delta G$ ;kcal/mol)	9.41	3.28	9.00	0.00	9.79	6.34
Molar Hacim (cm <sup>3</sup> /mol)	123.541	127.778	122.418	130.859	105.271	123.541
Yarıçap, a <sub>0</sub> (Å)	4.53	4.57	4.51	4.60	4.32	4.53
Kloroform ( $\epsilon=4.9$ )						
$\Delta G$ (Hartree)	-610.496357	-610.503765	-610.508187	-610.516333	-610.496185	-610.499985
Görelî Kararlılık ( $\delta\Delta G$ ;kcal/mol)	12.54	7.89	5.11	0.00	12.64	10.26
Dimetilsülfoksit ( $\epsilon=46.7$ )						
$\Delta G$ (Hartree)	-610.500920	-610.507249	-610.517822	-610.523355	-610.501317	-610.505041
Görelî Kararlılık ( $\delta\Delta G$ ;kcal/mol)	14.08	10.11	3.47	0.00	13.83	11.49
B3LYP / 6-31G(d)						
Gaz Fazı						
$\Delta G$ (Hartree)	-610.436242	-610.446835	-610.438109	-610.452419	-610.435679	-610.442007
Görelî Kararlılık ( $\delta\Delta G$ ;kcal/mol)	10.15	3.50	8.98	0.00	10.50	6.53
Molar Hacim (cm <sup>3</sup> /mol)	103.714	100.400	142.311	111.078	114.433	88.136
Yarıçap, a <sub>0</sub> (Å)	4.3	4.26	4.72	4.39	4.43	4.10
Kloroform ( $\epsilon=4.9$ )						
$\Delta G$ (Hartree)	-610.446116	-610.454445	-610.451410	-610.458993	-610.445884	-610.450428
Görelî Kararlılık ( $\delta\Delta G$ ;kcal/mol)	8.08	2.85	4.76	0.00	8.23	5.37
Dimetilsülfoksit ( $\epsilon=46.7$ )						
$\Delta G$ (Hartree)	-610.450211	-610.457506	-610.455317	-610.461604	-610.450421	-610.454963
Görelî Kararlılık ( $\delta\Delta G$ ;kcal/mol)	7.15	2.57	3.95	0.00	7.02	4.17

Optimize geometrik parametreler (bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları) B3LYP/6-31G(d) ve B3LYP/6-31++G(d,p) yöntem ve baz setleri ile hesaplanarak elde edilen deneysel veriler çizelge 6,2 ve 6,3'de listelenmiştir. Genellikle, elektron korelasyonlarını içeren yöntemler tarafından hesaplanan bağ uzunluklarının deneysel verilerden daha uzun olması beklenir. Bu durum açıkça çizelge 6,2'de beklenildiği gibi gözlenmektedir. Özellikle hidrojen atomunun bulunduğu bağ açılarında gözlenmektedir. Genel olarak, hesaplanan bağ uzunlukları deneysel sonuçlar ile uyum içindedir. Bağ uzunluklarının B3LYP/6-31G(d) yöntem ve baz setindeki ortalama mutlak sapmaları gaz fazı, kloroform ve DMSO için sırasıyla 0.058, 0.058 ve 0.057 Å iken B3LYP/6-31G++(d,p) için 0.058, 0.057 ve 0.058 Å dur. Benzer şekilde bağ uzunluklarının (d) formu için deneysel ve teorik veriler arasındaki korelasyon değerleri B3LYP/6-31G(d) de gaz fazı için 0.99004, kloroform için 0.99060 ve DMSO için 0.99075 bulunurken B3LYP/6-31++G(d,p) de gaz fazı için 0.99032, kloroform için 0.99167 ve DMSO için 0.99160 olarak hesaplanmıştır. 6-31G(d) de hesaplanan bağ uzunlukları ile deneysel veriler arasındaki en büyük farklılık sırasıyla 0.147, 0.148, 0.148 Å iken B3LYP/6-31++G(d,p) de 0.144, 0.147, 0.156 Å dur. Tüm hesaplamalar için bu farklılıklar O12-H13 ve O19-H20 bağ uzunluklarına aittir. OH band uzunluklarında gözlenen farklılıklar tamamen teorik yaklaşımlardan kaynaklanmaktadır. Çünkü deneysel sonuçlar da kararlı yapıyı hesaplamak için yeterli olmayan verilerden dolayı değişimlere maruz kalır. X-Işınlarının yapısında, hidrojen atomlarının konumundaki hata hidrojen olmayan atomlar ile karşılaştırıldığında daha fazladır. Ayrıca molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı maddenin kristal durumunda önemli bir faktör olup, genellikle OH bağının kısılmasına yol açar (Halim, et al., 2010).

**Çizelge 6.2.** 2H5MBA molekülünün (d) formunun çeşitli ortamlarda optimize edilmiş bağ uzunlukları

Parametre	Deneysel*	6-31G(d)			6-31++G(d,p)		
		Gaz	Kloroform	DMSO	Gaz	Kloroform	DMSO
C1-C2	1.369	1.390	1.391	1.391	1.392	1.393	1.394
C1-C6	1.394	1.406	1.406	1.406	1.407	1.406	1.406
C2-C3	1.400	1.400	1.399	1.399	1.398	1.399	1.399
C3-C4	1.402	1.419	1.419	1.418	1.412	1.418	1.418
C4-C5	1.412	1.405	1.405	1.405	1.401	1.407	1.407
C4-C10	1.464	1.467	1.469	1.469	1.467	1.470	1.472
C5-C6	1.379	1.391	1.392	1.392	1.391	1.392	1.393
C3-O19	1.357	1.348	1.352	1.353	1.350	1.356	1.358
C6-O14	1.374	1.370	1.368	1.368	1.371	1.372	1.373
C10-O11	1.241	1.232	1.234	1.234	1.233	1.237	1.239
C10-O12	1.320	1.349	1.344	1.343	1.350	1.340	1.335
C15-O14	1.426	1.417	1.423	1.425	1.421	1.426	1.429
C1-H7	0.950	1.084	1.084	1.084	1.084	1.085	1.086
C2-H8	0.950	1.085	1.085	1.085	1.085	1.087	1.089
C5-H9	0.950	1.083	1.084	1.084	1.084	1.085	1.086
C15-H16	0.980	1.091	1.091	1.091	1.091	1.091	1.091
C15-H17	0.980	1.099	1.098	1.097	1.098	1.097	1.097
C15-H18	0.980	1.099	1.098	1.097	1.098	1.097	1.097
O12-H13	0.840	0.975	0.976	0.976	0.972	0.987	0.996
O19-H20	0.840	0.987	0.988	0.988	0.984	0.985	0.986

\* (Montis, et al., 2007)

**Çizelge 6.3.** 2H5MBA molekülünün (d) formunun çeşitli ortamlarda optimize edilmiş bağ ve dihedral açıları

Parametre	Deneysel*	6-31G(d)			6-31++G(d,p)		
		Gaz	Kloroform	DMSO	Gaz	Kloroform	DMSO
C3-C4-C5	119.75	119.91	119.78	119.74	119.90	119.66	119.58
C3-C4-C10	119.80	118.76	118.93	118.98	118.85	119.21	119.31
C5-C4-C10	120.44	121.33	121.28	121.28	121.25	121.13	121.12
O19-C3-C2	116.57	118.11	118.17	118.22	118.12	118.02	118.06
O19-C3-C4	124.46	123.36	123.17	123.07	123.23	123.07	122.93
C2-C3-C4	118.97	118.53	118.66	118.71	118.65	118.91	119.01
C1-C2-C3	120.57	121.05	121.06	121.06	120.98	120.98	120.97
C1-C2-H8	119.70	120.76	120.52	120.41	120.67	120.38	120.22
C3-C2-H8	119.70	118.19	118.43	118.52	118.35	118.64	118.80
C2-C1-C6	121.01	120.53	120.45	120.41	120.47	120.28	120.20
C2-C1-H7	119.50	118.79	118.81	118.80	118.71	118.52	118.41
C6-C1-H7	119.50	120.68	120.74	120.79	120.82	121.19	121.39
O14-C6-C5	125.34	116.15	116.19	116.19	116.19	116.15	116.11
O14-C6-C1	115.05	124.75	124.72	124.71	124.58	124.52	124.50
C5-C6-C1	119.61	119.10	119.08	119.10	119.22	119.33	119.39
C6-C5-C4	120.08	120.88	120.96	120.97	120.77	120.84	120.85
C6-C5-H9	120.00	119.05	119.06	119.08	119.22	119.11	119.09
C4-C5-H9	120.00	120.07	119.99	119.95	120.01	120.05	120.06
O11-C10-O12	122.00	120.57	121.00	121.14	120.64	121.34	121.64
O11-C10-C4	122.89	124.58	124.24	124.12	124.34	123.60	123.26
O12-C10-C4	115.11	114.85	114.76	114.73	115.03	115.06	115.10
O14-C15-H16	109.50	105.92	105.85	105.82	105.79	105.76	105.74
O14-C15-H17	109.50	111.75	111.56	111.50	111.52	111.32	111.25
O14-C15-H18	109.50	111.75	111.56	111.50	111.51	111.32	111.25
H16-C15-H18	109.50	109.13	109.26	109.30	109.24	109.38	109.45
H16-C15-H17	109.50	109.13	109.26	109.30	109.24	109.38	109.44
H17-C15-H18	109.50	109.07	109.28	109.33	109.45	109.59	109.62
C10-O12-H13	109.50	105.87	106.88	107.20	106.82	108.32	108.80
C3-O19-H20	109.50	107.22	106.94	106.82	107.86	107.78	107.64
C6-O14-C15	117.10	118.14	118.13	118.15	118.46	118.39	118.36
Parametre							
C1-C2-C3-O19	-178.96	-180.00	-179.99	-179.99	-179.99	-180.00	-179.98
H8-C2-C3-C4	-179.72	-180.00	-180.00	-180.00	-180.00	-180.00	-180.00
H8-C2-C3-O19	1.04	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01
C2-C3-C4-C10	178.34	180.00	179.99	179.99	180.00	179.99	180.00
O19-C3-C4-C5	178.84	180.00	179.99	179.99	179.99	179.99	180.00
O19-C3-C4-C10	-2.48	-0.00	-0.01	-0.02	-0.01	-0.02	-0.01
C2-C3-O19-H20	177.66	180.00	179.99	179.98	179.99	179.99	179.96
C4-C3-O19-H20	-1.54	-0.00	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.03
C3-C4-C5-C6	0.37	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
C10-C4-C5-C6	-178.30	-180.00	-180.00	-180.01	-180.00	-179.98	-180.00
C3-C4-C10-O11	3.70	0.00	0.01	0.01	0.00	0.02	0.00
C3-C4-C10-O12	-175.94	-180.00	-180.00	-180.01	-179.99	-180.02	-179.98
C5-C4-C10-O11	-177.63	-180.00	-180.01	-180.01	-179.99	-179.97	-179.99
C5-C4-C10-O12	2.73	0.00	0.01	0.02	0.01	0.03	0.01
C4-C10-O12-H13	176.05	180.00	180.00	180.00	179.99	180.00	179.99
O11-C10-O12-H13	-3.60	-0.00	-0.00	-0.00	-0.01	-0.00	-0.01

\* (Montis, et al., 2007)

Çizelge 6,3'de görüldüğü gibi, hesaplanan O14-C6-C5 ve O14-C6-C1 bağ açıları deneysel değerler ile karşılaştırıldığında önemli farklılıklar gözlenmektedir. Hesaplanan O14-C6-C5 bağ açısı deneysel veriden 9.15-9.23° daha küçük iken hesaplanan O14-C6-C1 açısı ise deneysel değerden 9.70-9.45° daha büyüktür. Diğer tüm bağ açıları deneysel sonuçlara oldukça yakındır. B3LYP/6-31G(d) ile gaz, kloroform ve DMSO için deneysel olarak hesaplanan bağ açılarının ortalama mutlak sapma değerleri 1.7, 1.6 ve 1.6° iken aynı metotta 6-31++G(d,p) baz setinde ise sırasıyla 1.6, 1.4 ve 1.4° dir. Benzer değişiklikler çizelge 6,3'de görüldüğü gibi dihedral açılarda da gözlenmektedir. Tüm dihedral açıları arasında, en büyük sapma gösteren açılar C3-C4-C10-C12 ve C4-C10-O12-H13 olarak gözlenir ve yaklaşık olarak sırasıyla 4.06 ve 3.95° şeklindedir. Tüm hesaplamalar için hesaplanmış dihedral açıların ortalama mutlak sapma değerleri yaklaşık 2.1° dir. Bu molekül, O19-H20..O11 şeklinde H20-O11 uzunluğu 1.92 Å olan bir molekül içi hidrojen bağına sahiptir ve O11-H20-O19 arasındaki açı 143.3° dir (Montis, et al., 2007). Yaklaşık olarak 1.76 Å ve 145° olarak hesaplanan teorik değerler, deneysel sonuçlar tarafından desteklenmektedir.

DFT/B3LYP metodu ile 6-31G(d) ve 6-31++G(d,p) baz setlerinde hesaplanan sığa, sıfır nokta enerjisi, entropi gibi bazı termodinamik parametreler çizelge 6,4'de verilmektedir. Sıfır nokta titreşim enerjisindeki değişim önemsiz gibi görünmektedir. 2H5MBA molekülünün toplam entropi değişimi ve toplam enerjisi oda sıcaklığında ele alınmıştır. Çözücü içindeki dipol momentin gaz fazındaki dipol momentinden daha büyük olması beklenir. Bu durum çizelge 6,4'de açıkça görülmektedir. Baz seti ne olursa olsun dipol moment daha düşük dielektrik bir ortamdan daha yüksek dielektrik ortama gidildikçe artmaktadır. Ayrıca, dipol momentler B3LYP'de küçük olan baz setinden daha geniş olan baz setine düzgün bir şekilde artmaktadır. Dipol momentteki bu artış gaz fazından polar olmayan çözücüye doğru gittikçe %19 ile %21, polar çözücüye gittikçe ise %25 ile %28 arasında artmaktadır.



**Çizelge 6.4.** 2H5MBA molekülünün (d) formu için bazı termodinamik parametreler

Parametre	B3LYP/6-31G(d)			B3LYP/6-31++G(d,p)		
	Gaz	Kloroform	DMSO	Gaz	Kloroform	DMSO
Termal toplam enerji, (kcal/mol)	102.827	102.622	102.522	102.437	101.410	100.835
Titreşim enerjisi, (kcal/mol)	101.049	100.844	100.745	100.659	99.633	99.057
Sıfır nokta titreşim enerjisi, (kcal/mol)	96.283	96.060	95.947	95.842	94.779	94.180
Entropi, (kcal/mol K)						
<i>Toplam</i>	100.214	100.334	100.410	100.592	100.738	100.828
<i>Geçiş</i>	41.265	41.265	41.265	41.265	41.265	41.265
<i>Dönme</i>	30.847	30.848	30.848	30.852	30.854	30.854
<i>Titreşim</i>	28.102	28.221	28.297	28.476	28.619	28.708
Sığa, (kcal/mol K)	39.906	40.049	40.127	40.150	40.423	40.575
Dönme sabiti (GHz)	1.759	1.760	1.761	1.757	1.757	1.758
Dipol moment (Debye)	2.434	2.946	3.127	2.816	3.350	3.526

## 6.2. Titreşim Frekanslarının İncelenmesi

2H5MBA molekülünün 4000-50 cm<sup>-1</sup> aralığında titreşim spektrumları ve işaretlemeleri literatürde bulunmamaktadır. 2H5MBA molekülü 20 atoma sahiptir ve 3N-6 hesabına göre 54 tane normal titreşim modu vardır. Molekül sadece E simetri elemanı ya da işlemine sahip olup C<sub>1</sub> nokta grubuna aittir. 2H5MBA molekülünün bu düşük simetrisinden dolayı spektrumda gözlenen titreşim işaretlerini belirlemek zordur. Bu yüzden, 2H5MBA'nın titreşim modlarının işaretlemeleri GaussView (Dennington, 2008), VEDA4 (Jamróz, 2004) ve GAR2PED (Martin, 1995) programları kullanılarak belirlenmiştir. Bu üç programla elde edilen tüm işaretlemeler ayrıntılı bir şekilde çizelge 6,5-6,10 ile verilmektedir. Yapılan hesaplamalara göre, 2H5MBA molekülünün 400 cm<sup>-1</sup>'in altında 10 normal titreşim modu bulunurken 4000-400 cm<sup>-1</sup> arasında 44 titreşim moduna sahip olduğu görülmektedir.

Serbest 2H5MBA molekülü için deneysel ve teorik FT-IR ve Raman frekansları bunlara karşılık gelen titreşim işaretlemeleri ile birlikte infrared ve Raman şiddetleri de ele alınarak çizelge 6,11- 6,16'de verilmektedir. 2H5MBA molekülünün teorik ve deneysel titreşim spektrumları ise şekil 6,1-6,15'de gösterilmektedir. Bu çalışmada hesaplanmış tüm frekans değerleri harmonik bir yaklaşıklık içinde elde edilmiştir. Bu bizim her biri tek boyutlu basit bir harmonik potansiyeli tarafından yönetilen titreşim hareketini bağımsız titreşim modları cinsinden ele almamızı sağlar.

Hesaplanan Raman aktiviteleri,

$$I_i = f (v_0 - v_i)^4 S_i / v_i [1 - \exp(-hcv_i / kT)]$$

formülüne göre rölatif Raman şiddetlerine dönüştürülmüştür. Burada;  $v_0$  lazerin dalga sayısı,  $v_i$  normal titreşim modunun dalga sayısı,  $S_i$   $v_i$  normal titreşim modunun Raman aktivitesi,  $f$  tüm pik şiddetleri için uygun normalizasyon sabiti ( $10^{-14}$ ),  $h$  Planck sabiti,  $k$  Boltzmann sabiti,  $c$  ışık hızı ve  $T$  Kelvin'dir (Keresztury, et al., 1993).

**Çizelge 6.5.** Gaz fazındaki 2H5MBA molekülünün (d) formu için 6-31G(d) baz setindeki titreşim işaretlemeleri

Mod	İşaretlemeler		
	GaussView	Gar2ped ile PED değerleri ( $\geq 5\%$ )	VEDA4 ile PED değerleri ( $\geq 5\%$ )
v <sub>1</sub>	O(12)-H(13) g.	v 12-13 (96)	v OH (100)
v <sub>2</sub>	O(19)-H(20) g.	v 19-20 (72) + v 10-11 (16)	v OH (99)
v <sub>3</sub>	C(5)-H(9) g.	v 5-9 (100)	v CH (99)
v <sub>4</sub>	C(1;2)-H(7;8) g.	v 1-7 (74) + v 2-8 (26)	v CH (95)
v <sub>5</sub>	C(1;2)-H(7;8) g.	v 2-8 (66) + v 1-7 (33)	v CH (95)
v <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> as. g.	v 16-14-15 (42) + v 16-18-15 (33) + v 1-7 (11) + v 16-17-15 (8)	v CH (92)
v <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> as. g.	$\tau$ 1-6-14-15 (37) + v 17-14-15 (37) + v 16-17-15 (12) + v 16-18-15 (10)	v CH (100)
v <sub>8</sub>	CH <sub>3</sub> as. g.	v 16-17-15 (71) + v 1-7 (11) + v 16-14-15 (8) + v 15-18 (7)	v CH (92)
v <sub>9</sub>	C(10)-O(11) g. + O-H b.	v 10-11 (77) + v 10-12 (7)	v OC (59)
v <sub>10</sub>	Halka g. + C(10)-O(11) g. + O-H b.	v 2-3 (24) + v 10-11 (18) + v 5-6 (15) + $\delta$ 16-17-15 (11) + v 4-5 (10) + v 1-2 (8)	v CC (57)
v <sub>11</sub>	Halka g. + O(19)-H b.	$\delta$ 3-20-19 (45) + v 3-4 (14) + v 2-3 (11) + $\delta$ 16-17-15 (7) + v 1-2 (6) + v 1-6 (5)	v CC (27) + $\delta$ HOC(13)+ $\delta$ CCC (10)
v <sub>12</sub>	Halka g. + O(19)-H b. + CH <sub>3</sub> s. b.	$\delta$ 16-17-15 (66) + $\delta$ 16-18-15 (20)	v OC (11) + $\delta$ HCH (48)
v <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub> as. b.	$\delta$ 16-18-15 (84) + $\delta$ 16-17-15 (11)	$\delta$ HCH (67) + $\tau$ HCOC (21)
v <sub>14</sub>	CH <sub>3</sub> as. b.	$\delta$ 16-17-15 (52) + $\delta$ 16-18-15 (46)	$\delta$ HCH (75) + $\tau$ HCOC (15)
v <sub>15</sub>	C(1;2;5)-H b. + O(19)-H b. + CH <sub>3</sub> s. b.	$\delta$ 16-17-15 (98)	$\delta$ HCC (70)
v <sub>16</sub>	C(1)-H b.+O(19)-H b. + CH <sub>3</sub> s. b.	$\delta$ 16-17-15 (69) + $\delta$ 3-20-19 (14)	v CC (27) + $\delta$ HOC (16)
v <sub>17</sub>	[C(1;5)-H + O(12;19)-H] b. + C(10)-C(4) g.	$\delta$ 3-20-19 (37) + v 10-12 (25) + v 4-10 (14) + $\delta$ 16-17-15 (8)	v CC (17) + $\delta$ HOC (32)
v <sub>18</sub>	[C(15)-H(16)+O(12;19)-H] b. + Halka g.	$\delta$ 3-20-19 (24) + v 10-12 (20) + $\delta$ 16-17-15 (19) + v 1-2 (6) + v 5-6 (6) + v 4-5 (5)	v CC (32) + $\delta$ HOC (13)
v <sub>19</sub>	Halka g. + O(12;19)-H b.	v 3-4 (19)+v 1-2 (13)+v 5-6 (12)+v 10-12 (9)+v 2-3 (8) + $\delta$ 1-14-6 (6) + v 10-11 (6)	v CC (21) + v OC (23) + $\delta$ HCH(11)
v <sub>20</sub>	O(12;19)-H b. + Halka g. + CH <sub>3</sub> as. b. + C(6)-O g.	$\delta$ 16-17-15 (32) + v 6-14 (20) + $\delta$ 16-14-15 (12) + v 2-3 (9) + v 4-5 (8) + $\delta$ 3-20-19 (6) + $\delta$ 16-18-15 (5)	v OC (68)
v <sub>21</sub>	O(12;19)-H b. + Halka g. + CH <sub>3</sub> as. b. + C(6)-O g.	$\delta$ 16-17-15 (52) + v 6-14 (20) + $\delta$ 3-20-19 (6)	v OC(28) + $\delta$ HOC(12)+ $\delta$ HCH (13)
v <sub>22</sub>	C(2;5)-H b. + O(19)-H b. + CH <sub>3</sub> as. b.	$\delta$ 16-14-15 (31) + $\delta$ 3-20-19 (19) + v 2-3 (17) + v 6-14 (7) + $\delta$ 16-17-15 (6) + $\delta$ 16-18-15 (6)	v CC (10) + v OC (10) + $\delta$ HCC (30)
v <sub>23</sub>	CH <sub>3</sub> as. b. + C(1;2)-H b.	$\delta$ 16-14-15 (81) + $\delta$ 16-18-15 (10)	$\delta$ HCH (14) + $\tau$ HCOC (56)
v <sub>24</sub>	C(2;5)-H b. + O(12)-H b.	$\delta$ 12-11-10 (61) + v 4-10 (9) + $\delta$ 16-17-15 (7) + v 2-3 (6) + v 10-11 (6)	v OC (15) + $\delta$ HOC (44)
v <sub>25</sub>	CH <sub>3</sub> as. b.	$\delta$ 17-14-15 (81) + $\tau$ 1-6-14-15 (10)	$\delta$ HCH (26) + $\tau$ HCOC (72)
v <sub>26</sub>	C(1;2)-H b. + O(19)-H b. + CH <sub>3</sub> as. b.	$\delta$ 16-14-15 (43) + v 10-12 (11) + v 1-2 (10) + $\delta$ 16-18-15 (9)	$\delta$ HCC (50)
v <sub>27</sub>	Halka g. + [C(10;15)-O(12-14)] g.	v 10-12 (51) + $\delta$ 16-17-15 (25) + v 2-3 (10)	v OC (53) + $\delta$ CCC (10)
v <sub>28</sub>	C(10-12) g. + C(15)-O(14) g.	v 10-12 (41) + $\delta$ 16-17-15 (14) + v 5-6 (9) + v 2-3 (7) + v 3-4 (6) + v 1-6 (5)	v OC (35) + $\delta$ HCC (18)
v <sub>29</sub>	C(1;2;5)-H b.	$\tau$ 6-1-2-3 (64) + $\gamma$ 7-6-2-1 (12) + $\gamma$ 14-1-5-6 (9) + $\tau$ 1-6-14-15 (7)	$\tau$ HCCC (83)
v <sub>30</sub>	Halka g. + O-H b. + C-O g.	v 6-14 (33) + v 10-12 (16) + v 4-10 (14) + v 2-3 (10) + v 5-6 (8) + v 1-6 (5)	v OC (25) + v CC (38)

**Çizelge 6.5. (Devam)**

Mod	İşaretlemeler		
	GaussView	Gar2ped ile PED değerleri ( $\geq 5\%$ )	VEDA4 ile PED değerleri ( $\geq 5\%$ )
V <sub>31</sub>	C(5)-H b.	$\tau$ 6-1-2-3 (49) + $\gamma$ 14-1-5-6 (34) + $\tau$ 3-4-10-11 (9) + $\gamma$ 9-4-6-5 (6)	$\tau$ HCCC (73) + $\gamma$ OCCC (10)
V <sub>32</sub>	C(1;2)-H b. + O(19)-H b.	$\gamma$ 14-1-5-6 (57) + $\tau$ 3-4-10-11 (14) + $\tau$ 1-6-14-15 (11) + $\gamma$ 7-6-2-1 (7)	$\tau$ HCCC (75) + $\gamma$ OCCC (15)
V <sub>33</sub>	Halka g. + O(12;19)-H b. + C-O g.	$v$ 3-4 (25) + $v$ 2-3 (16) + $v$ 6-14 (16) + $v$ 4-10 (13) + $v$ 4-5 (9)	$v$ OC (31) + $\delta$ CCC (25)
V <sub>34</sub>	C(1;2;5)-H b. + O-H b. + C(10)-C(4) b.	$\gamma$ 11-12-13-10 (72) + $\tau$ 6-1-2-3 (15) + $\tau$ 3-4-10-11 (12)	$\gamma$ OCOC (72)
V <sub>35</sub>	Halka g. + O(12)-H b. + C(6)-O(14) b.	$v$ 6-14 (38) + $v$ 10-12 (25) + $\delta$ 16-14-15 (7) + $v$ 4-10 (7) + $v$ 3-4 (5)	$v$ CC (15) + $\delta$ CCC (34)
V <sub>36</sub>	O(19)-H b.	$\tau$ 6-1-2-3 (64) + $\gamma$ 14-1-5-6 (23) + $\gamma$ 11-12-13-10 (10)	$\tau$ HOCC (89)
V <sub>37</sub>	Halka b. + O(12;19)-H b.	$\tau$ 6-1-2-3 (58) + $\gamma$ 11-12-13-10 (22) + $\gamma$ 14-1-5-6 (18)	$\gamma$ OCCC (53)
V <sub>38</sub>	Halka g. + O(12;19)-H b. + C(10;11) b.	$v$ 10-12 (39) + $\delta$ 1-14-6 (19) + $v$ 2-3 (11) + $\delta$ 12-11-10 (10) + $\delta$ 16-14-15 (6)	$\delta$ OCO (52)
V <sub>39</sub>	C(1)-H b. + O(12)-H b.	$\gamma$ 11-12-13-10 (86) + $\gamma$ 14-1-5-6 (9)	$\tau$ HOCC (79)
V <sub>40</sub>	Halka g. + CH <sub>3</sub> as. b. + O-H b.	$\delta$ 1-14-6 (46) + $\delta$ 16-14-15 (30) + $v$ 3-4 (6)	$\delta$ CCC (11) + $\delta$ COC (57)
V <sub>41</sub>	C(1;2;5)-H b. + O(12)-H b.	$\gamma$ 14-1-5-6 (81) + $\tau$ 3-4-10-11 (8) + $\gamma$ 11-12-13-10 (7)	$\tau$ HCCC (16) + $\gamma$ OCCC (54)
V <sub>42</sub>	Halka t. + CH <sub>3</sub> s. b.	$\delta$ 16-14-15 (26) + $v$ 2-3 (15) + $v$ 6-14 (12) + $v$ 4-10 (12) + $v$ 1-2 (10)	$\delta$ CCO (39) + $\delta$ CCC (13)
V <sub>43</sub>	Halka b. + C3-H20-O19 b. + C4-C10 g.	$\delta$ 3-20-19 (25) + $v$ 4-10 (24) + $v$ 10-12 (15) + $v$ 3-4 (10) + $v$ 10-11 (8) + $v$ 2-3 (8)	$\delta$ CCC (49) + $\delta$ CCO (11)
V <sub>44</sub>	C(1;2;5)-H b. + O(12)-H b.	$\tau$ 3-4-10-11 (69) + $\tau$ 1-6-14-15 (14) + $\gamma$ 11-12-13-10 (12)	$\tau$ CCCC (71)
V <sub>45</sub>	Halka t. + C1-C6-O14 b.	$\delta$ 1-14-6 (55) + $v$ 4-5 (17) + $\delta$ 16-14-15 (6) + $v$ 10-12 (6)	$\delta$ CCO (45)
V <sub>46</sub>	Halka b. + CH <sub>3</sub> t.	$\tau$ 3-4-10-11 (36) + $\tau$ 6-1-2-3 (28) + $\gamma$ 14-1-5-6 (19) + $\tau$ 1-6-14-15 (16)	$\tau$ CCCC (67) + $\gamma$ OCCC (10)
V <sub>47</sub>	C1-C6-O14 b. + C4-C10 g. + C10-O12 g.	$v$ 4-10 (50) + $v$ 10-12 (15) + $v$ 5-6 (7) + $v$ 4-5 (6) + $\delta$ 1-14-6 (5)	$v$ CC (19) + $\delta$ CCC (23) + $\delta$ CCO (13) + $\delta$ COC (10)
V <sub>48</sub>	Halka b. + CH <sub>3</sub> s. b.	$\delta$ 1-14-6 (57) + $\delta$ 16-14-15 (15)	$\delta$ COC (61) + $\delta$ CCO (11)
V <sub>49</sub>	CH <sub>3</sub> as. b.	$\tau$ 6-1-2-3 (31) + $\gamma$ 14-1-5-6 (27) + $\tau$ 3-4-10-11 (20) + $\tau$ 1-6-14-15 (16)	$\tau$ HCOC (76) + $\tau$ CCCC (13)
V <sub>50</sub>	CH <sub>3</sub> s. b. + Halka t.	$\delta$ 1-14-6 (72) + $v$ 4-5 (8)	$\delta$ CCO (68)
V <sub>51</sub>	CH <sub>3</sub> as. b. + Halka b.	$\tau$ 1-6-14-15 (73) + $\tau$ 3-4-10-11 (24)	$\tau$ OCCC (12) + $\tau$ CCOC (74)
V <sub>52</sub>	CH <sub>3</sub> as. b. + O(12;19)-H b. + C(10)-O(11) b.	$\tau$ 3-4-10-11 (88) + $\tau$ 1-6-14-15 (10)	$\tau$ CCCC (76)
V <sub>53</sub>	Halka b.	$\tau$ 3-4-10-11 (93) + $\tau$ 1-6-14-15 (6)	$\tau$ OCCC (77) + $\tau$ CCOC (11)
V <sub>54</sub>	CH <sub>3</sub> t.	$\tau$ 1-6-14-15 (86) + $\tau$ 3-4-10-11 (14)	$\tau$ CCOC (83)

$v$ ,gerilme titreşimi;  $\delta$ , açı bükülme titreşimi;  $\tau$ , torsiyon;  $\gamma$ , düzlem dışı açı bükülme titreşimi; s.,simetrik; as.,asimetrik; g.,gerilme; b.,bükülme; t,torsiyon.

**Çizelge 6.6.** Gaz fazındaki 2H5MBA molekülünün (d) formu için 6-31++G(d,p) baz setindeki titreşim işaretlemeleri

Mod	İşaretlemeler		
	GaussView	Gar2ped ile PED değerleri ( $\geq 5\%$ )	VEDA4 ile PED değerleri ( $\geq 5\%$ )
v <sub>1</sub>	O(12)-H(13) g.	v 12-13 (98)	v OH (100)
v <sub>2</sub>	O(19)-H(20) g.	v 19-20 (82) + v 10-11 (11)	v OH (99)
v <sub>3</sub>	C(5)-H(9) g.	v 5-9 (100)	v CH (99)
v <sub>4</sub>	C(1;2)-H(7;8) g.	v 1-7 (79) + v 2-8 (21)	v CH (99)
v <sub>5</sub>	C(1;2)-H(7;8) g.	v 2-8 (73) + v 1-7 (27)	v CH (99)
v <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> as. g.	v 16-18-15 (44) + v 16-14-15 (35) + v 1-7 (8) + v 16-17-15 (8)	v CH (92)
v <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> as. g.	$\tau$ 1-6-14-15 (39) + v 17-14-15 (30) + v 16-17-15 (11) + v 16-18-15 (11)	v CH (100)
v <sub>8</sub>	CH <sub>3</sub> s. g.	v 16-17-15 (75) + v 1-7 (8) + v 16-14-15 (7)	v CH (99)
v <sub>9</sub>	C(10)-O(11) g. + O-H b.	v 10-11 (70) + $\delta$ 3-20-19 (12) + v 10-12 (6)	v OC (62)
v <sub>10</sub>	Halka g. + C(10)-O(11) g. + O-H b.	v 2-3(22)+v 10-11 (19)+v 5-6 (13)+ $\delta$ 3-20-19 (12)+v 4-5 (8) +v 1-2 (6) + $\delta$ 16-17-15(6)	v CC (53)
v <sub>11</sub>	Halka g. + O(19)-H b.	$\delta$ 3-20-19 (60) + $\delta$ 2-4-3 (11) + v 3-4 (8) + v 2-3 (5)	v CC (34)
v <sub>12</sub>	Halka g. + O(19)-H b. + CH <sub>3</sub> s. b.	$\delta$ 16-17-15 (67) + $\delta$ 3-20-19 (14)	$\delta$ HCC (26)
v <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub> as. b.	$\delta$ 16-18-15 (84) + $\delta$ 16-17-15 (10)	$\delta$ HCH (74) + $\tau$ HCOC (22)
v <sub>14</sub>	CH <sub>3</sub> as. b.	$\delta$ 16-17-15 (49) + $\delta$ 16-18-15 (48)	$\delta$ HCH (74) + $\tau$ HCOC (17)
v <sub>15</sub>	C(1)-H b. + O(19)-H b. + CH <sub>3</sub> s. b.	$\delta$ 16-17-15 (97)	$\delta$ HCH (76)
v <sub>16</sub>	C(1)-H b. + O(19)-H b. + CH <sub>3</sub> s. b.	$\delta$ 16-17-15 (61) + $\delta$ 3-20-19 (22)	v CC (22) + $\delta$ HOC (11)
v <sub>17</sub>	[C(1;5)-H + O(12;19)-H] b. + C(10)-C(4) g.	$\delta$ 3-20-19 (76) + v 10-12 (11) + v 4-10 (6)	vCC(32) + $\delta$ HOC(38)+ $\delta$ OCO(10)
v <sub>18</sub>	[C(15)-H(16) + O(12;19)-H] b. + Halka g.	$\delta$ 3-20-19 (56) + $\delta$ 16-17-15 (10) + v 10-12 (8)	v CC (58) + $\delta$ HOC (12)
v <sub>19</sub>	O(12;19)-H b. + Halka g.	$\delta$ 3-20-19 (28) + v 3-4 (15) + v 10-12 (9) + v 5-6 (6) + v 1-2 (6) + v 10-11 (6)	v OC (14) + $\delta$ HOC (20)
v <sub>20</sub>	O(12)-H b. + Halka g. + CH <sub>3</sub> as. b.+ C(6)-O g.	$\delta$ 16-17-15 (30) + $\delta$ 3-20-19 (21) + v 6-14 (17) + $\delta$ 16-14-15 (10) + v 4-5 (6) +v 2-3 (5) + $\delta$ 16-18-15 (5)	v OC (62)
v <sub>21</sub>	O(19)-H b.+ Halka g. + CH <sub>3</sub> as. b.+ C(6)-O g.	$\delta$ 16-17-15 (37) + $\delta$ 3-20-19 (29) + v 6-14 (15)	vOC(21)+ $\delta$ HOC(12)+ $\delta$ HCC(18)
v <sub>22</sub>	C(2;5)-H b. + O(19)-H b. + CH <sub>3</sub> s. b.	$\delta$ 3-20-19 (56) + $\delta$ 16-14-15 (17) + v 2-3 (9)	v CC(15)+ $\delta$ HOC(11)+ $\delta$ HCC(27)
v <sub>23</sub>	C(1;2)-H b. + CH <sub>3</sub> as. b.	$\delta$ 16-14-15 (80) + $\delta$ 16-18-15 (11)	$\delta$ HCC (13)+ $\delta$ HCH (12) + $\tau$ HCOC (53)
v <sub>24</sub>	C(2;5)-H b. + O(12;19)-H b.	v 10-12 (40)+ $\delta$ 3-20-19 (13)+v 4-10 (9)+ $\delta$ 16-17-15 (9) + $\delta$ 13-11-10 (12) + v 2-3 (6)	v CC (16) + $\delta$ HOC (49)
v <sub>25</sub>	CH <sub>3</sub> as. b.	$\delta$ 17-14-15 (80) + $\tau$ 1-6-14-15 (10)	$\delta$ HCH (19)+ $\tau$ HCOC (73)
v <sub>26</sub>	C(1;2)-H b. + O(19)-H b. + CH <sub>3</sub> as. b.	$\delta$ 16-14-15 (39) + $\delta$ 3-20-19 (16) + v 1-2 (13) + v 10-12 (8) + $\delta$ 16-18-15 (8)	$\delta$ HCC (53)
v <sub>27</sub>	Halka g. + C(10;15)-O(12;14) g.	v 10-12 (51) + $\delta$ 16-17-15 (27) + v 2-3 (9)	v CC (19)+v OC(26) + $\delta$ CCO (10)
v <sub>28</sub>	Halka g. + C(15)-O(14) g.	v 10-12 (29) + $\delta$ 16-17-15 (27) + v 5-6 (9) + v 3-4 (6) + v 1-6 (6)	v OC (37) + $\delta$ HCC (19)
v <sub>29</sub>	C(1;2;5)-H b.	$\tau$ 1-6-14-15 (26) + $\gamma$ 14-1-5-6 (23) + $\gamma$ 8-3-1-2 (20) + $\tau$ 3-4-10-11 (15) + $\gamma$ 7-6-2-1 (9)	$\tau$ HCCC (82)
v <sub>30</sub>	Halka g. + O-H b. + C-O g.	v 6-14 (26) + $\delta$ 2-4-3 (21) + v 10-12 (13) + v 4-10 (10) + v 2-3 (8) + v 5-6 (6)	v CC (51) + v OC (19)

**Çizelge 6.6. (Devam)**

Mod	İşaretlemeler		
	GaussView	Gar2ped ile PED değerleri ( $\geq 5\%$ )	VEDA4 ile PED değerleri ( $\geq 5\%$ )
V <sub>31</sub>	C(2;5)-H b.	$\gamma$ 14-1-5-6 (73) + $\tau$ 3-4-10-11 (14) + $\gamma$ 9-4-6-5 (10)	$\tau$ HCCC (72) + $\tau$ CCCC (15)
V <sub>32</sub>	C(1;2)-H b. + O(19)-H b.	$\gamma$ 14-1-5-6 (63) + $\tau$ 3-4-10-11 (15) + $\tau$ 1-6-14-15 (13)	$\tau$ HCCC (72) + $\gamma$ HCCC (16)
V <sub>33</sub>	Halka g. + O-H b. + C-O g.	$v$ 3-4 (23) + $\delta$ 2-4-3 (16) + $v$ 6-14 (13) + $v$ 2-3 (12) + $v$ 4-10 (9) + $v$ 4-5 (7) + $\delta$ 3-20-19 (5)	$v$ CC (39) + $\delta$ CCC (26)
V <sub>34</sub>	C(1;2;5)-H b. + O-H b. + C(10)-O(11) g.	$\gamma$ 11-12-13-10 (75) + $\tau$ 3-4-10-11 (24)	$\tau$ OCOC (73)
V <sub>35</sub>	C(2)-H b. + O(19)-H b.	$\gamma$ 14-1-5-6 (85) + $\tau$ 1-6-14-15 (8)	$\tau$ HOCC (84)
V <sub>36</sub>	Halka g. + O-H b. + C(10)-O(11) b.	$\delta$ 2-4-3 (36) + $v$ 6-14 (25) + $v$ 10-12 (14) + $\delta$ 16-14-15 (6)	$v$ CC (31) + $\delta$ CCC (30)
V <sub>37</sub>	Halka b. + O-H b.	$\gamma$ 14-1-5-6 (67) + $\gamma$ 11-12-13-10 (24)	$\tau$ OCCC (58)
V <sub>38</sub>	Halka g. + O-H b. + C(10)-O(11) b.	$\delta$ 2-4-3 (27) + $v$ 10-12 (24) + $\delta$ 3-20-19 (17) + $\delta$ 1-14-6 (12) + $v$ 2-3 (7)	$\delta$ OCO (50) + $\delta$ CCO (12)
V <sub>39</sub>	C(1)-H b. + O(12)-H b.	$\gamma$ 11-12-13-10 (77) + $\gamma$ 14-1-5-6 (19)	$\tau$ HOCC (82)
V <sub>40</sub>	Halka g. + CH <sub>3</sub> s. b.	$\delta$ 1-3-2 (58) + $\delta$ 1-14-6 (16) + $\delta$ 16-14-15 (13)	$\delta$ CCC (18) $\delta$ COC (39)
V <sub>41</sub>	C(1;2;5)-H b. + O(12)-H b.	$\gamma$ 14-1-5-6 (75) + $\gamma$ 11-12-13-10 (10) + $\tau$ 3-4-10-11 (10) + $\tau$ 1-6-14-15 (6)	$\tau$ HCCC (17) + $\tau$ OCCC (57)
V <sub>42</sub>	Halka t. + CH <sub>3</sub> s. b.	$\delta$ 2-4-3 (59) + $\delta$ 16-14-15 (10) + $\delta$ 3-20-19 (7)	$v$ CC (12) + $\delta$ OCO (11) + $\delta$ CCO (28) + $\delta$ COC (12)
V <sub>43</sub>	Halka t. + C-O t.	$\delta$ 1-3-2 (49) + $\delta$ 3-20-19 (25) + $v$ 4-10 (9)	$\delta$ CCC (48) + $\delta$ CCO (10)
V <sub>44</sub>	C(1;2;5)-H b. + O(12)-H b.	$\tau$ 3-4-10-11 (71) + $\tau$ 1-6-14-15 (17) + $\gamma$ 11-12-13-10 (8)	$\gamma$ OCCC (10) + $\tau$ CCCC (61)
V <sub>45</sub>	[CH <sub>3</sub> + C-O + Halka] t.	$\delta$ 1-3-2 (48) + $\delta$ 1-14-6 (19) + $v$ 4-5 (9) + $v$ 6-14 (9)	$v$ CC (10) + $\delta$ CCC (11) + $\delta$ CCO (40)
V <sub>46</sub>	Halka b.+ CH <sub>3</sub> t.	$\tau$ 3-4-10-11 (46) + $\delta$ 14-1-5-6 (29) + $\tau$ 1-6-14-15 (24)	$\gamma$ OCCC (70)
V <sub>47</sub>	CH <sub>3</sub> t. + C-O t.	$v$ 4-10(36) + $\delta$ 3-20-19(16) + $\delta$ 1-3-2(9) + $v$ 10-12(9) + $v$ 5-6(5) + $v$ 4-5(5)	$\delta$ CCO (46) + $\delta$ COC (10)
V <sub>48</sub>	CH <sub>3</sub> t. + O(11)-C(10)-O(12) b.	$\delta$ 1-14-6 (52) + $\delta$ 16-14-15 (13) + $\delta$ 3-20-19 (11)	$\delta$ CCO (12) + $\delta$ COC (68)
V <sub>49</sub>	CH <sub>3</sub> as. b.	$\tau$ 1-6-14-15 (36) + $\delta$ 14-1-5-6 (35) + $\tau$ 3-4-10-11 (19)	$\tau$ HCOC (72) + $\gamma$ OCCC (14)
V <sub>50</sub>	CH <sub>3</sub> t. + O(11)-C(10)-O(12) b.	$\delta$ 1-14-6 (63) + $\delta$ 1-3-2 (9) + $v$ 4-5 (7)	$\delta$ CCO (11) + $\delta$ CCC (68)
V <sub>51</sub>	CH <sub>3</sub> as. b. + Halka b.	$\tau$ 1-6-14-15 (75) + $\tau$ 3-4-10-11 (22)	$\gamma$ CCCC (74) + $\tau$ OCCC (10)
V <sub>52</sub>	CH <sub>3</sub> as. b. + O-H b. + C(10)-O(11) b.	$\tau$ 3-4-10-11 (93) + $\tau$ 1-6-14-15 (6)	$\tau$ OCCC (12) + $\tau$ CCCC (67)
V <sub>53</sub>	O(11)-C(10)-O(12) b. + CH b.	$\tau$ 3-4-10-11 (92) + $\tau$ 1-6-14-15 (8)	$\tau$ OCCC (79)
V <sub>54</sub>	CH <sub>3</sub> t.	$\tau$ 1-6-14-15 (89) + $\tau$ 3-4-10-11 (11)	$\tau$ HOCC (83)

$v$ ,gerilme titreşimi;  $\delta$ , açı bükülme titreşimi;  $\tau$ , torsiyon;  $\gamma$ , düzlem dışı açı bükülme titreşimi; s.,simetrik; as.,asimetrik; g.,gerilme; b.,bükülme; t,torsiyon.

**Çizelge 6.7.** Kloroform içindeki 2H5MBA molekülünün (d) formu için 6-31G(d) baz setindeki titreşim işaretlemeleri

Mod	İşaretlemeler		
	GaussView	Gar2ped ile PED değerleri ( $\geq 5\%$ )	VEDA4 ile PED değerleri ( $\geq 5\%$ )
v <sub>1</sub>	O(12)-H(13) g.	v 12-13 (95)	v OH (100)
v <sub>2</sub>	O(19)-H(20) g.	v 19-20 (66) + v 10-11 (18) + v 1-7 (6)	v OH (99)
v <sub>3</sub>	C(5)-H(9) g.	v 5-9 (99)	v CH (88)
v <sub>4</sub>	C(1;2)-H(7;8) g.	v 1-7 (88) + v 2-8 (11)	v CH (96)
v <sub>5</sub>	C(1;2)-H(7;8) g.	v 2-8 (84) + v 1-7 (16)	v CH (91)
v <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> as. g.	v 16-14-15 (36) + v 16-18-15 (36) + v 1-7 (11) + v 16-17-15 (7)	v CH (100)
v <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> as. g.	$\tau$ 1-6-14-15 (37) + v 17-14-15 (29) + v 16-18-15 (17) + v 16-17-15 (12)	v CH (100)
v <sub>8</sub>	CH <sub>3</sub> s. g.	v 16-17-15 (72) + v 1-7 (10) + v 16-14-15 (7) + v 15-18 (7)	v CH (100)
v <sub>9</sub>	C(10)-O(11) g. + O-H b.	v 10-11 (74) + v 10-12 (7) + $\delta$ 3-20-19 (6)	v CC (64)
v <sub>10</sub>	Halka g. + C(10)-O(11) g. + O-H b.	v 2-3 (27) + v 10-11 (21) + v 5-6 (14) + $\delta$ 16-17-15 (10) + v 4-5(8) + v 1-2 (7)	v CC (63)
v <sub>11</sub>	Halka g. + O(19)-H b. + C(1)-H b.	$\delta$ 3-20-19 (34) + $\delta$ 1-3-2 (18) + v 3-4 (14) + v 2-3 (8) + $\delta$ 16-17-15 (7)	v CC (10) + $\delta$ HOC (10)
v <sub>12</sub>	Halka g. + O(19)-H b. + CH <sub>3</sub> s. b.	$\delta$ 16-17-15 (62) + $\delta$ 16-18-15 (26)	$\delta$ HOC(28)+ $\delta$ HCC(10)+ $\delta$ CCC(10)
v <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub> as. b.	$\delta$ 16-18-15 (83) + $\delta$ 16-17-15 (10)	$\delta$ HCH (72) + $\tau$ HCOC (23)
v <sub>14</sub>	CH <sub>3</sub> as. b.	$\delta$ 16-17-15 (50) + $\delta$ 16-18-15 (47)	$\delta$ HCH (73) + $\tau$ HCOC (26)
v <sub>15</sub>	C(1;2;5)-H b. + O(19)-H b. + CH <sub>3</sub> s. b.	$\delta$ 16-17-15 (99)	$\delta$ HCH (78)
v <sub>16</sub>	Halka g. + O(19)-H b. + CH <sub>3</sub> s. b.	$\delta$ 16-17-15 (59) + $\delta$ 3-20-19 (16) + $\delta$ 16-18-15 (6)	v CC (45) + $\delta$ HOC (10)
v <sub>17</sub>	[C(1;5)-H + O(12;19)-H] b. + C(10)-C(4) g.	$\delta$ 3-20-19 (38) + v 10-12 (23) + v 4-10 (13) + $\delta$ 16-17-15 (9)	v CC (19) + $\delta$ HOC (40)
v <sub>18</sub>	O(12;19)-H b. + Halka g.	$\delta$ 3-20-19 (27) + v 10-12 (18) + $\delta$ 16-17-15 (16) + v 1-2 (6) + v 5-6 (6) + v 4-5 (6)	v CC (48) + $\delta$ HOC (11)
v <sub>19</sub>	Halka g. + O(12;19)-H b.	v 3-4(24) + v 5-6(11) + v 1-2(9) + v 2-3(9) + v 10-12(6) + $\delta$ 1-14-6 (5)+v 10-11 (5)	v CC (20) + $\delta$ HCC (31)
v <sub>20</sub>	O(12;19)-H b. + Halka g. + CH <sub>3</sub> as. b. + C(6)-O g.	$\delta$ 16-17-15 (38) + v 6-14 (21) + $\delta$ 16-14-15 (12) + v 4-5 (6) + v 2-3 (6) + $\delta$ 3-20-19 (5)	v OC (61)
v <sub>21</sub>	O(12;19)-H b. + Halka g. + CH <sub>3</sub> as. b. + C(6)-O g.	$\delta$ 16-17-15 (50) + v 6-14 (18) + $\delta$ 3-20-19 (10)	v OC(17)+ $\delta$ HOC(15)+ $\delta$ HCC (15)
v <sub>22</sub>	C(2;5)-H b. + O(19)-H b. + CH <sub>3</sub> as. b.	$\delta$ 16-14-15 (33) + $\delta$ 3-20-19(18) + v 2-3(14) + $\delta$ 16-17-15(8) + v 6-14 (7) + $\delta$ 16-18-15 (6)	$\delta$ HOC (11) + $\delta$ HCC (26)
v <sub>23</sub>	CH <sub>3</sub> as. b. + C(1;2)-H b.	$\delta$ 16-14-15 (80) + $\delta$ 16-18-15 (10)	$\delta$ HCC(14)+ $\delta$ HCH(16)+ $\tau$ HCOC(50)
v <sub>24</sub>	C(2;5)-H b. + O(12;19)-H b. +C(10)-O(12) g.	v 10-12 (46) + $\delta$ 12-11-10 (13) + v 4-10 (10) + $\delta$ 16-17-15 (7) + v 2-3 (7)	$\delta$ HCH (26) + $\tau$ HCOC (73)
v <sub>25</sub>	CH <sub>3</sub> as. b.	$\delta$ 17-14-15 (79) + $\tau$ 1-6-14-15 (10) + $\delta$ 16-17-15 (5)	v CC (29) + $\delta$ HOC (37)
v <sub>26</sub>	C(1;2)-H b. + O(19)-H b. + CH <sub>3</sub> as. b.	$\delta$ 16-14-15 (46) + $\delta$ 16-18-15 (10) + v 10-12 (9) + v 1-2 (8)	$\delta$ HCC (46)
v <sub>27</sub>	Halka g. + [C(10;15)-O(12-14)] g.	v 10-12 (54) + $\delta$ 16-17-15 (21) + v 2-3 (10)	vOC(44)+ $\delta$ CCC (12)+ $\delta$ OCO (13)
v <sub>28</sub>	C(1;2;5)-H b. + C(15)-O(14) g.	$\delta$ 16-17-15(42) + v 10-12(16) + v 5-6(10) + $\delta$ 1-14-6(6) + v 1-6(6)+ v 3-4 (5)	v OC (17) + $\delta$ HCC (14)
v <sub>29</sub>	C(1;2;5)-H b.	$\gamma$ 7-6-2-1 (34) + $\gamma$ 14-1-5-6 (28) + $\tau$ 1-6-14-15 (17) + $\gamma$ 8-3-1-2 (12) + $\tau$ 3-4-10-11 (5)	$\tau$ HCCC (85)

**Çizelge 6.7. (Devam)**

Mod	İşaretlemeler		
	GaussView	Gar2ped ile PED değerleri ( $\geq 5\%$ )	VEDA4 ile PED değerleri ( $\geq 5\%$ )
V <sub>30</sub>	Halka g. + O-H b. + C-O g.	v 6-14 (26) + $\delta$ 1-3-2 (22) + v 10-12 (11) + v 4-10 (11) + v 2-3 (8) + v 5-6 (6)	v OC (14) + v CC (46)
V <sub>31</sub>	C(5)-H b.	$\gamma$ 14-1-5-6 (68) + $\tau$ 3-4-10-11 (16) + $\gamma$ 9-4-6-5 (11)	$\tau$ CCCC (13) + $\tau$ HCCC (85)
V <sub>32</sub>	C(1;2)-H b.	$\gamma$ 14-1-5-6 (63) + $\tau$ 3-4-10-11 (13) + $\tau$ 1-6-14-15 (11) + $\gamma$ 7-6-2-1 (7)	$\tau$ HCCC (74) + $\gamma$ OCCC (14)
V <sub>33</sub>	Halka g. + O(12;19)-H b. + C-O g.	v 3-4 (25) + $\delta$ 1-3-2 (19) + v 6-14 (12) + v 2-3 (12) + v 4-10 (10) + v 4-5 (6)	v OC (38) + $\delta$ CCC (23)
V <sub>34</sub>	C(1;2;5)-H b. + O(12;19)-H b. + C(10)-C(4) b.	$\gamma$ 11-12-13-10 (83) + $\tau$ 3-4-10-11 (17)	$\gamma$ OCOC (74)
V <sub>35</sub>	O-H b. + CH <sub>3</sub> as. b.	$\delta$ 1-3-2 (37) + v 6-14 (26) + v 10-12 (12) + $\delta$ 16-14-15 (5)	v OC (25) + $\delta$ OCO (39)
V <sub>36</sub>	O(12;19)-H b. + Halka b.	$\gamma$ 14-1-5-6 (61) + $\gamma$ 11-12-13-10 (33)	$\tau$ HOCC (77)
V <sub>37</sub>	O(19)-H b.	$\gamma$ 11-12-13-10 (59) + $\gamma$ 14-1-5-6 (32) + $\tau$ 3-4-10-11 (6)	$\gamma$ OCCC (57)
V <sub>38</sub>	Halka g. + O(12;19)-H b. + C(10)-O(11) b.	$\delta$ 1-3-2 (33) + $\delta$ 12-11-10 (28) + $\delta$ 1-14-6 (14) + v 2-3 (8)	$\delta$ CCC (39) + $\delta$ OCO (50)
V <sub>39</sub>	C(1)-H b. + O(12)-H b.	$\gamma$ 11-12-13-10 (89) + $\delta$ 14-1-5-6 (10)	$\tau$ HOCC (77)
V <sub>40</sub>	Halka g. + CH <sub>3</sub> as. b. + O(12;19)-H b.	$\delta$ 1-3-2 (63) + $\delta$ 1-14-6 (14) + $\delta$ 16-14-15 (11)	$\delta$ CCC (26) + $\delta$ CCO (44)
V <sub>41</sub>	C(1;2;5)-H b. + O(12)-H b.	$\gamma$ 14-1-5-6 (78) + $\gamma$ 11-12-13-10 (8) + $\tau$ 3-4-10-11 (7) + $\tau$ 1-6-14-15 (6)	$\tau$ HCCC(16)+ $\gamma$ HCCC(52)+ $\tau$ HOCC(16)
V <sub>42</sub>	CH <sub>3</sub> s. b. + Halka b.	$\delta$ 1-3-2 (68) + $\gamma$ 16-14-15 (10)	v OC (13) + $\delta$ CCC (28) + $\delta$ COC (11)
V <sub>43</sub>	C(1;2;3) b. + C4-C10 g.	$\delta$ 1-3-2 (61) + v 4-10 (10) + $\delta$ 3-20-19 (9) + v 10-12 (5)	$\delta$ CCC (44)
V <sub>44</sub>	C(1;2;5)-H b.+O(12)-H b.	$\tau$ 3-4-10-11 (69) + $\tau$ 1-6-14-15 (14) + $\gamma$ 11-12-13-10 (13)	$\tau$ HCCC (69)
V <sub>45</sub>	Halka b. + C4-C5 g. + C1-C6-O14 b.	$\delta$ 1-3-2 (52) + $\delta$ 1-14-6 (25) + v 4-5 (8)	$\delta$ CCC (12) + $\delta$ CCO (57)
V <sub>46</sub>	Halka b.+ CH <sub>3</sub> t.	$\tau$ 3-4-10-11 (49) + $\gamma$ 14-1-5-6 (28) + $\tau$ 1-6-14-15 (21)	$\tau$ HCCC (73)
V <sub>47</sub>	C4-C10 g. + C10-O12 g. + Halka b.	v 4-10 (43) + v 10-12 (14) + $\delta$ 1-3-2 (10) + v 5-6 (6)	$\delta$ CCC (26) + $\delta$ OCO (24)
V <sub>48</sub>	O(11)-C(10)-O(12) b. + CH <sub>3</sub> t.	$\delta$ 1-14-6 (55) + $\delta$ 16-14-15 (15) + $\delta$ 1-3-2 (6)	$\delta$ COC (73)
V <sub>49</sub>	CH <sub>3</sub> as. b.	$\gamma$ 14-1-5-6 (67) + $\tau$ 3-4-10-11 (22)	$\tau$ HCOC (85)
V <sub>50</sub>	O(11)-C(10)-O(12) b. + CH <sub>3</sub> t.	$\delta$ 1-14-6 (64) + $\delta$ 1-3-2 (10) + v 4-5 (7)	$\delta$ COC (76)
V <sub>51</sub>	CH <sub>3</sub> as. b. + Halka b.	$\tau$ 1-6-14-15 (73) + $\tau$ 3-4-10-11 (24)	$\gamma$ CCCC (79)
V <sub>52</sub>	CH <sub>3</sub> t.	$\tau$ 3-4-10-11 (86) + $\tau$ 1-6-14-15 (12)	$\tau$ CCCC (54)+ $\gamma$ OCCC (18)
V <sub>53</sub>	CH <sub>3</sub> t.	$\tau$ 3-4-10-11 (93) + $\tau$ 1-6-14-15 (7)	$\tau$ CCCO (83)
V <sub>54</sub>	CH <sub>3</sub> t.	$\tau$ 1-6-14-15 (83) + $\tau$ 3-4-10-11 (17)	$\tau$ CCOC (86)

v,gerilme titreşimi;  $\delta$ , aç bükülme titreşimi;  $\tau$ , torsiyon;  $\gamma$ , düzlem dışı aç bükülme titreşimi; s.,simetrik; as.,asimetrik; g.,gerilme; b.,bükülme; t,torsiyon.



**Çizelge 6.8.** Kloroform içindeki 2H5MBA molekülünün (d) formu için 6-31++G(d,p) baz setindeki titreşim işaretlemeleri

Mod	İşaretlemeler		
	GaussView	Gar2ped ile PED değerleri ( $\geq 5\%$ )	VEDA4 ile PED değerleri ( $\geq 5\%$ )
v <sub>1</sub>	O(12)-H(13) g. + O(19)-H(20) g.	v 19-20 (55) + v 10-12 (25)	v OH (100)
v <sub>2</sub>	O(12)-H(13) g. + O(19)-H(20) g.	v 12-13 (94)	v OH (99)
v <sub>3</sub>	C(1)-H(7) g.	v 1-7 (98)	v CH (96)
v <sub>4</sub>	C(5)-H(9) g.	v 5-9 (100)	v CH (97)
v <sub>5</sub>	C(2)-H(8) g.	v 2-8 (97)	v CH (100)
v <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> as. g.	v 16-14-15 (46) + v 17-18-15 (17) + v 1-7 (15) + v 16-17-15 (13) + v 16-18-15 (7)	v CH (90)
v <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> as. g.	v 17-14-15 (57) + v 16-17-15 (23) + $\tau$ 1-6-14-15 (13)	v CH (100)
v <sub>8</sub>	CH <sub>3</sub> s. g.	v 16-17-15 (75) + v 1-7 (8) + v 18-14-15 (6)	v CH (90)
v <sub>9</sub>	C(10)-O(11) g. + O-H b.	v 10-11 (65) + v 2-3 (7) + $\delta$ 3-20-19 (7)	v OC (63)
v <sub>10</sub>	Halka g. + C(10)-O(11) g. + O-H b.	v 10-11 (46) + v 2-3 (16) + v 5-6 (12) + v 4-5 (5)	v CC (45) + $\delta$ HCC (11)
v <sub>11</sub>	Halka g. + O(19)-H b. + C(1)-H(7) b.	$\delta$ 3-20-19 (32) + $\delta$ 5-1-6 (25) + v 2-3 (9) + $\delta$ 16-17-15 (9) + v 1-2 (7)	v CC (36) + $\delta$ HCC (15)
v <sub>12</sub>	C(1;2;5)-H b. + CH <sub>3</sub> s. b.	$\delta$ 16-17-15 (80)	v CC (12) + $\delta$ HCC (41)
v <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub> as. b.	$\delta$ 16-18-15 (52) + $\delta$ 16-17-15 (40) + $\delta$ 16-14-15 (7)	$\delta$ HCH (71) + $\tau$ HCOC (23)
v <sub>14</sub>	CH <sub>3</sub> as. b.	$\delta$ 16-17-15 (83) + $\delta$ 16-18-15 (12)	$\delta$ HCH (74) + $\tau$ HCOC (17)
v <sub>15</sub>	CH <sub>3</sub> s. b.	$\delta$ 16-17-15 (99)	$\delta$ HCH (78)
v <sub>16</sub>	C(1)-H b. + O(19)-H b. + CH <sub>3</sub> s. b.	$\delta$ 16-17-15 (63) + $\delta$ 3-20-19 (8) + v 4-5 (5) + $\delta$ 16-18-15 (5)	v CC (31) + $\delta$ HOC (11)
v <sub>17</sub>	[C(1)-H + O-H] b. + C(10)-C(4) g.	$\delta$ 3-20-19 (47) + v 10-12 (24) + v 4-10 (13) + $\delta$ 16-17-15 (11)	v CC (17) + $\delta$ HOC (40) + $\delta$ OCO (11)
v <sub>18</sub>	[C(1;5)-H+O(12;19)-H] b. + Halka g.	$\delta$ 3-20-19 (46) + v 2-3 (9) + v 5-6 (8) + v 4-5 (7) + v 1-2 (6)	v CC (16) + v OC (14) + $\delta$ HOC (13)
v <sub>19</sub>	C(1;2;5)-H b. + O-H b.	$\delta$ 3-20-19 (36) + v 10-12 (8) + v 10-11 (8) + v 5-6 (6) + v 1-2 (6)	$\delta$ HCC (24)
v <sub>20</sub>	O-H b. + Halka g. + CH <sub>3</sub> a. b. + C(6)-O g.	$\delta$ 16-17-15 (42) + v 6-14 (20) + $\delta$ 16-14-15 (12) + v 3-19 (7)	v OC (60)
v <sub>21</sub>	O(12;19)-H b. + C(1;2;5)-H b.	$\delta$ 16-17-15 (40) + $\delta$ 3-20-19 (29) + v 6-14 (14)	v OC(30) + $\delta$ HOC(12) + $\delta$ HCC(10)
v <sub>22</sub>	C(2;5)-H b. + O(19)-H b. + CH <sub>3</sub> as. b.	$\delta$ 3-20-19 (40) + $\delta$ 16-14-15 (31) + v 2-3 (10)	v CC(10) + $\delta$ HOC(11) + $\delta$ HCC (38)
v <sub>23</sub>	CH <sub>3</sub> as. b. + C(1;2)-H b.	$\delta$ 16-14-15 (82) + $\delta$ 16-17-15 (5) + $\delta$ 16-18-15 (5)	$\delta$ HCC (13) + $\delta$ HCH (11) + $\tau$ HCOC (49)
v <sub>24</sub>	CH <sub>3</sub> as. b.	$\delta$ 17-14-15 (91) + $\delta$ 17-18-15 (6)	v CC (14) + $\delta$ HOC (43)
v <sub>25</sub>	O-H b. + C(2;5)-H b.	v 10-12 (35) + $\delta$ 16-17-15 (11) + v 4-10 (11) + $\delta$ 13-11-10 (11) + $\delta$ 3-20-19 (10) + v 2-3 (9)	$\delta$ HCH (20) + $\tau$ HCOC (72)
v <sub>26</sub>	C(1;2)-H b. + O(19)-H b. + CH <sub>3</sub> as. b.	$\delta$ 16-14-15 (42) + $\delta$ 2-7-1 (14) + v 10-12 (11) + $\delta$ 3-20-19 (11)	v CC (10) + $\delta$ HCC (47)
v <sub>27</sub>	Halka g. + [C(10;15)-O(12-14)] g.	v 10-12 (45) + $\delta$ 16-17-15 (26) + v 2-3 (12)	v OC (42) + $\delta$ CCC (23)
v <sub>28</sub>	C(1;2;5)-H b. + O(14)-C(15) g.	$\delta$ 16-14-15 (67) + $\delta$ (5-14-6)(14)	v OC (55) + $\delta$ HCC (12)
v <sub>29</sub>	C(1;2;5)-H b.	$\gamma$ 14-1-5-6 (47) + $\gamma$ 8-3-1-2 (21) + $\tau$ 5-4-10-11 (14) + $\gamma$ 7-6-2-1 (10)	$\tau$ HCCC (81)

**Çizelge 6.8. (Devam)**

Mod	İşaretlemeler		
	GaussView	Gar2ped ile PED değerleri ( $\geq 5\%$ )	VEDA4 ile PED değerleri ( $\geq 5\%$ )
V <sub>30</sub>	Halka g. + O-H b. + C-O g.	v 6-14 (27) + $\delta$ 2-4-3 (20) + v 4-10 (10) + v 2-3 (7) + v 10-12 (7) + v 5-6 (6)	v OC (55)
V <sub>31</sub>	C(1;2)-H b. + C(5)-H b.	$\gamma$ 14-1-5-6 (78) + $\tau$ 3-4-10-11 (13)	$\tau$ HCCC (66) + $\tau$ CCCC (16)
V <sub>32</sub>	C(1;2)-H b. + O(19)-H b.	$\gamma$ 14-1-5-6 (74) + $\tau$ 3-4-10-11 (16)	$\gamma$ OCCC (17) + $\tau$ HCCC (72)
V <sub>33</sub>	Halka g. + O(12;19)-H b. + C-O g.	v 3-19 (24) + $\delta$ 5-1-6 (17) + v 6-14 (13) + v 2-3 (12) + v 4-10 (9) + v 4-5 (8)	v CC (22) + v OC (13) + $\delta$ CCC (27)
V <sub>34</sub>	C(1;2;5)-H b. + O-H b. + C(10)-O(11) b.	$\delta$ 11-12-13 (84) + $\tau$ 5-4-10-12 (16)	$\gamma$ OCOC (74)
V <sub>35</sub>	C(1;2;3)-H b. + C6-O14 g. + C10-O12 g.	$\delta$ 1-3-2 (35) + v 6-14 (31) + v 10-12 (9) + $\delta$ 16-14-15 (8)	v CC (10) + v OC (23) + $\delta$ CCC (33)
V <sub>36</sub>	Halka g. + O(12;19)-H b. + C(10)-O(11) b.	$\gamma$ 14-1-5-6 (69) + $\gamma$ 11-12-13-10 (26)	$\tau$ HOCC (86)
V <sub>37</sub>	Halka b. + O(19)-H b.	$\gamma$ 14-1-5-6 (48) + $\gamma$ 11-12-13-10 (38) + $\tau$ 3-4-10-11 (12)	$\gamma$ OCCC (59) + $\tau$ CCCC (11)
V <sub>38</sub>	Halka g. + O-H b. + C(10;11) b.	$\delta$ 1-3-2 (42) + v 10-12 (15) + $\delta$ 1-14-6 (14) + $\delta$ 3-20-19 (12) + $\delta$ 16-14-15 (5)	$\delta$ OCO (46) + $\delta$ CCO (10)
V <sub>39</sub>	Halka g. + CH <sub>3</sub> as. b. + O-H b.	$\delta$ 1-3-2 (58) + $\delta$ 16-14-15 (16) + $\delta$ 1-14-6 (15)	$\tau$ HOCC (86)
V <sub>40</sub>	O(12)-H b. + C(1)-H b.	$\delta$ 11-12-13 (71) + $\gamma$ 14-1-5-6 (26)	$\delta$ COC (56)
V <sub>41</sub>	C(1;2;5)-H b. + O(12)-H b.	$\delta$ 11-12-13 (60) + $\gamma$ 14-1-5-6 (35)	$\gamma$ OCCC (59) + $\gamma$ HCCC (15)
V <sub>42</sub>	Halka b. + CH <sub>3</sub> s. b.	$\delta$ 2-4-3 (64) + $\delta$ 16-14-15 (12)	v CC (11) + $\delta$ OCO (10) + $\delta$ COC (41)
V <sub>43</sub>	C3-O19-H20 b. + C4-C10 g.	$\delta$ 2-4-3 (56) + v 4-10 (14) + $\delta$ 3-20-19 (7)	$\delta$ CCC (31) + $\delta$ CCO (31)
V <sub>44</sub>	C(1;2;5)-H b. + O(12)-H b.	$\tau$ 5-4-10-11 (64) + $\delta$ 11-12-13 (22) + $\tau$ 5-6-14-15 (9)	$\gamma$ OCCC (11) + $\tau$ CCCC (55)
V <sub>45</sub>	Halka b. + C4-C5 g.	$\delta$ 5-1-6 (44) + $\delta$ 5-14-6 (28) + v 4-5 (11)	v OC (11) + $\delta$ CCC (20) + $\delta$ COC (22) + $\delta$ CCO (15)
V <sub>46</sub>	Halka b. + CH <sub>3</sub> as. b.	$\tau$ 5-4-10-11 (51) + $\gamma$ 14-1-5-6 (32) + $\tau$ 1-6-14-15 (15)	$\tau$ CCCC (72)
V <sub>47</sub>	C4-C10 g. + C3-O19-H20 g. + CH <sub>3</sub> s. b.	v 4-10 (33) + $\delta$ 3-20-19 (18) + $\delta$ 2-4-3 (12) + v 4-5 (6) + v 5-6 (6) + v 10-12 (6) + $\delta$ 16-14-15 (5)	$\delta$ CCC (27) + $\delta$ CCO (25)
V <sub>48</sub>	CH <sub>3</sub> s. b. + C5-C6-O14 b. + C3-O19-H20 b.	$\delta$ 5-14-6 (48) + $\delta$ 3-20-19 (14) + $\delta$ 16-14-15 (13)	$\delta$ CCC (85)
V <sub>49</sub>	CH <sub>3</sub> as. b.	$\gamma$ 14-1-5-6(32)+ $\tau$ 1-6-14-15(29)+ $\tau$ 3-4-10-11(17)+ $\delta$ 16-17-15(10)+ $\delta$ 18-14-15(9)	$\tau$ HCOC(32)+ $\tau$ HCOC(45)+ $\tau$ CCCC(14)
V <sub>50</sub>	Halka t. + CH <sub>3</sub> t.	$\tau$ 5-6-14-15 (67) + $\tau$ 3-4-10-11 (28)	$\delta$ CCC (73)
V <sub>51</sub>	Halka b. + CH <sub>3</sub> t.	$\delta$ 5-14-6 (51) + $\tau$ 1-6-14-15 (7) + $\delta$ 4-6-5 (13) + $\delta$ 3-20-19 (6)	$\tau$ HCOC(83)
V <sub>52</sub>	CH <sub>3</sub> as. b. +O-H b. + C(1;2;5)-H b.	$\tau$ 3-4-10-11 (95)	$\gamma$ OCCC (11) + $\tau$ CCCC (71)
V <sub>53</sub>	CH <sub>3</sub> t.	$\tau$ 3-4-10-11 (96)	$\tau$ CCCC(76)
V <sub>54</sub>	CH <sub>3</sub> t.	$\tau$ 1-6-14-15 (85) + $\tau$ 3-4-10-11 (15)	$\tau$ CCOC (85)

v,gerilme titreşimi;  $\delta$ , aç bükülme titreşimi;  $\tau$ , torsiyon;  $\gamma$ , düzlem dışı aç bükülme titreşimi; s.,simetrik; as.,asimetrik; g.,gerilme; b.,bükülme; t,torsiyon.

**Çizelge 6.9.** Dimetilsülfoksit içindeki 2H5MBA molekülünün (d) formu için 6-31G(d) baz setindeki titreşim işaretlemeleri

Mod	İşaretlemeler		
	GaussView	Gar2ped ile PED değerleri ( $\geq 5\%$ )	VEDA4 ile PED değerleri ( $\geq 5\%$ )
V <sub>1</sub>	O(12)-H(13) g.	v 12-13 (94)	v OH (99)
V <sub>2</sub>	O(19)-H(20) g.	v 19-20 (64) + v 10-11 (20) + v 1-7 (7)	v OH (98)
V <sub>3</sub>	C(5)-H(9) g.	v 5-9 (96)	v CH (96)
V <sub>4</sub>	C(1;2)-H(7;8) g.	v 1-7 (84) + v 2-8 (8) + v 5-9 (7)	v CH (99)
V <sub>5</sub>	C(1;2)-H(7;8) g.	v 2-8 (88) + v 1-7 (12)	v CH (97)
V <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> as. g.	v 16-14-15 (44) + v 16-18-15 (35) + v 1-7 (9) + v 16-17-15 (6)	v CH (89)
V <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> as. g.	$\tau$ 1-6-14-15 (36) + v 17-14-15 (29) + v 16-17-15 (13) + v 16-18-15 (12)	v CH (100)
V <sub>8</sub>	CH <sub>3</sub> s. g.	v 16-17-15 (74) + v 1-7 (8) + v 15-18 (7) + v 16-14-15 (7)	v CH (91)
V <sub>9</sub>	C(10)-O(11) g. + O-H b.	v 10-11 (73) + v 10-12 (7) + $\delta$ 3-20-19 (6)	v OC (53)
V <sub>10</sub>	Halka g. + C(10)-O(11) g. + O-H b.	v 10-11 (24) + v 2-3 (21) + v 5-6 (13) + $\delta$ 16-17-15 (9) + v 4-5 (8) + v 1-2 (6)	v CC (57)
V <sub>11</sub>	Halka g. + O(19)-H b.	$\delta$ 3-20-19 (32) + v 2-3 (27) + v 3-4 (14) + $\delta$ 16-17-15 (8) + v 1-2 (5)	v CC (28) + $\delta$ CCC (12)
V <sub>12</sub>	Halka g. + O(19)-H b. + CH <sub>3</sub> s. b.	$\delta$ 16-17-15 (65) + $\delta$ 16-18-15 (24)	$\delta$ HCH (57)
V <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub> as. b.	$\delta$ 16-18-15 (83) + $\delta$ 16-17-15 (10)	$\delta$ HCH (50) + $\tau$ HCOC (13)
V <sub>14</sub>	CH <sub>3</sub> as. b.	$\delta$ 16-17-15 (50) + $\delta$ 16-18-15 (47)	$\delta$ HCH (72) + $\tau$ HCOC (18)
V <sub>15</sub>	C(1;2;5)-H b. + O(19)-H b. + CH <sub>3</sub> s. b.	$\delta$ 16-17-15 (99)	$\delta$ HCH (75)
V <sub>16</sub>	C(1)-H b. + O(19)-H b. + CH <sub>3</sub> s. b.	$\delta$ 16-17-15 (61) + $\delta$ 3-20-19 (14) + $\delta$ 16-18-15 (6)	v CC (51) + $\delta$ HOC (11)
V <sub>17</sub>	[C(1;5)-H + O(12;19)-H] b. + C(10)-C(4) g.	$\delta$ 3-20-19 (36) + v 10-12 (23) + v 4-10 (14) + $\delta$ 16-17-15 (11)	v OC(20)+ $\delta$ HOC(33)+ $\delta$ OCO(12)
V <sub>18</sub>	[C(15)-H(16)+O(12;19)-H] b. + Halka g.	$\delta$ 3-20-19 (26) + v 10-12 (19) + $\delta$ 16-17-15 (15) + v 1-2 (6) + v 4-5 (6) + v 5-6 (6)	v CC(13)+ v OC(24) + $\delta$ HOC(20)
V <sub>19</sub>	Halka g. + O(12;19)-H b.	v 3-4 (22) + v 5-6 (10) + v 2-3 (10) + v 1-2 (9) + v 10-12 (7) + $\delta$ 1-14-6 (6) + $\delta$ 16-14-15 (6) + v 10-11 (5)	v OC (41)
V <sub>20</sub>	O(12;19)-H b. + Halka g. + CH <sub>3</sub> as. b.+ C(6)-O g.	$\delta$ 16-17-15 (39) + v 6-14 (22) + $\delta$ 16-14-15 (12) + v 4-5 (6)	v OC (68)
V <sub>21</sub>	O(12;19)-H b. + Halka g. + CH <sub>3</sub> as. b. + C(6)-O g.	$\delta$ 16-17-15 (50) + v 6-14 (17) + $\delta$ 3-20-19 (10)	v CC (22) + $\delta$ HOC (13)
V <sub>22</sub>	C(2;5)-H b. + O(19)-H b. + CH <sub>3</sub> as. b.	$\delta$ 16-14-15 (34)+ $\delta$ 3-20-19 (17)+v 2-3 (14)+ $\delta$ 16-17-15 (9)+v 6-14 (8)+ $\delta$ 16-18-15 (6)	$\delta$ HOC (12) + $\delta$ HCC (28)
V <sub>23</sub>	CH <sub>3</sub> as. b. + C(1;2)-H b.	$\delta$ 16-14-15 (80) + $\delta$ 16-18-15 (10)	$\delta$ HCH (16) + $\tau$ HCOC (55)
V <sub>24</sub>	C(2;5)-H b. + O(19)-H b.	v 10-12 (57) + 4-10 (10) + $\delta$ 16-17-15 (8) + v 2-3 (7)	$\delta$ HCH (19) + $\tau$ HCOC (74)
V <sub>25</sub>	CH <sub>3</sub> as. b.	$\delta$ 17-14-15 (79) + $\tau$ 1-6-14-15 (10) + $\delta$ 16-17-15 (5) + $\delta$ 16-18-15 (5)	v OC(13)+ v CC (10)+ $\delta$ HOC(46)
V <sub>26</sub>	C(1;2)-H b. + O(19)-H b. + CH <sub>3</sub> as. b.	$\delta$ 16-14-15 (44) + v 10-12 (11) + $\delta$ 16-18-15 (10) + v 1-2 (8)	$\delta$ HCC (48)
V <sub>27</sub>	Halka g. + [C(10;15)-O(12-14)] g.	v 10-12 (56) + $\delta$ 16-17-15 (20) + v 2-3 (10)	v CC(15)+vOC(42)+ $\delta$ CCC(14)
V <sub>28</sub>	C(1;2;5)-H b. + C(15)-O(14) g.	$\delta$ 16-17-15 (52) + $\delta$ (1-14-6)(12) + v 10-12 (11) + v 5-6 (10)	v OC (57) + $\delta$ HCC (13)
V <sub>29</sub>	C(1;2)-H b.	$\gamma$ 7-6-2-1 (34) + $\gamma$ 14-1-5-6 (28) + $\tau$ 1-6-14-15 (17) + $\gamma$ 8-3-1-2 (12)	$\tau$ HCCC (82)
V <sub>30</sub>	Halka g. + O-H b. + C-O g.	$\delta$ 1-3-2 (29) + v 6-14 (26) + v 10-12 (11) + v 4-10 (11) + v 5-6 (6)	v CC (61)

**Çizelge 6.9. (Devam)**

Mod	İşaretlemeler		
	GaussView	Gar2ped ile PED değerleri ( $\geq 5\%$ )	VEDA4 ile PED değerleri ( $\geq 5\%$ )
V <sub>31</sub>	C(5)-H b.	$\gamma$ 14-1-5-6 (67) + $\tau$ 3-4-10-11 (16) + $\gamma$ 9-4-6-5 (11)	$\tau$ HCCC (70) + $\tau$ CCCC (17)
V <sub>32</sub>	C(1;2)-H b.	$\gamma$ 14-1-5-6 (64) + $\tau$ 3-4-10-11 (13) + $\tau$ 1-6-14-15 (11) + $\gamma$ 7-6-2-1 (7)	$\gamma$ OCCC (11) + $\tau$ HCCC (77)
V <sub>33</sub>	Halka g. + O(12;19)-H b. + C-O g.	$\delta$ 1-3-2 (31) + $\nu$ 3-4 (24) + $\nu$ 6-14 (12) + $\nu$ 4-10 (10) + $\nu$ 4-5 (7)	$\nu$ OC (46) + $\delta$ CCC (23)
V <sub>34</sub>	C(1;2;5)-H b. + O(12;19)-H b. + C(10)-C(4) b.	$\gamma$ 11-12-13-10 (81) + $\tau$ 3-4-10-11 (18)	$\gamma$ OCOC (71)
V <sub>35</sub>	O(12)-H b. + CH <sub>3</sub> as. b.	$\delta$ 1-3-2 (35) + $\nu$ 6-14 (27) + $\nu$ 10-12 (12) + $\delta$ 16-14-15 (5)	$\nu$ CC (12) + $\delta$ OCO (15) + $\delta$ CCC (24)
V <sub>36</sub>	O(12;19)-H b. + Halka b.	$\gamma$ 14-1-5-6 (56) + $\gamma$ 11-12-13-10 (38)	$\tau$ CCCC (61)
V <sub>37</sub>	O(19)-H b.	$\gamma$ 11-12-13-10 (69) + $\tau$ 3-4-10-11 (24) + $\gamma$ 14-1-5-6 (6)	$\delta$ OCO (35) + $\delta$ CCC (10) + $\delta$ COC (11)
V <sub>38</sub>	Halka g. + O(12;19)-H b. + C(10)-O(11) b.	$\delta$ 1-3-2 (39) + $\delta$ 12-11-10 (27) + $\delta$ 1-14-6 (16)	$\tau$ HOCC (91)
V <sub>39</sub>	C(1)-H b. + O(12)-H b.	$\gamma$ 11-12-13-10 (89) + $\gamma$ 14-1-5-6 (9)	$\delta$ COC (50)
V <sub>40</sub>	Halka g. + CH <sub>3</sub> as. b. + O-H b.	$\delta$ 1-3-2 (61) + $\delta$ 1-14-6 (16) + $\delta$ 16-14-15 (12)	$\tau$ HOCC (78)
V <sub>41</sub>	C(1;2;5)-H b. + O(12)-H b.	$\gamma$ 14-1-5-6 (82) + $\gamma$ 11-12-13-10 (18)	$\gamma$ OCCC (61) + $\tau$ HCCC (24)
V <sub>42</sub>	CH <sub>3</sub> s. b. + Halka t.	$\delta$ 1-3-2 (62) + $\delta$ 16-14-15 (10) + $\nu$ 2-3 (5)	$\delta$ CCC (10) + $\delta$ CCO (38)
V <sub>43</sub>	C(1;2;3) b. + C4-C10 g.	$\delta$ 1-3-2 (60) + $\nu$ 4-10 (10) + $\delta$ 3-20-19 (9) + $\nu$ 10-12 (5)	$\delta$ CCC (38) + $\delta$ CCO (17)
V <sub>44</sub>	C(1;2;5)-H b. + O(12)-H b.	$\tau$ 3-4-10-11 (67) + $\gamma$ 11-12-13-10 (14) + $\tau$ 1-6-14-15 (13)	$\tau$ CCCC (57) + $\tau$ HOCC (12)
V <sub>45</sub>	[CH <sub>3</sub> + Halka + C(10)-O(11;12)] t.	$\delta$ 1-3-2 (50) + $\delta$ 1-14-6 (27) + $\nu$ 4-5 (8)	$\delta$ CCO (51)
V <sub>46</sub>	Halka b. + CH <sub>3</sub> t.	$\tau$ 3-4-10-11 (50) + $\gamma$ 14-1-5-6 (27) + $\tau$ 1-6-14-15 (21)	$\tau$ CCCC (74)
V <sub>47</sub>	C4-C10 g. + C10-C12 g. + Halka b.	$\nu$ 4-10 (42) + $\nu$ 10-12 (14) + $\delta$ 1-3-2 (10) + $\nu$ 5-6 (6) + $\delta$ 1-14-6 (5) + $\nu$ 4-5 (5)	$\delta$ CCC (17) + $\delta$ CCO (22)
V <sub>48</sub>	Halka b. + CH <sub>3</sub> b.	$\delta$ 1-14-6 (56) + $\delta$ 16-14-15 (14) + $\delta$ 1-3-2 (5)	$\delta$ CCC (12) + $\delta$ CCO (13) + $\delta$ COC (61)
V <sub>49</sub>	CH <sub>3</sub> as. b.	$\tau$ 1-6-14-15 (41) + $\delta$ 14-1-5-6 (30) + $\tau$ 3-4-10-11 (19)	$\tau$ HCOC(29) + $\tau$ HCOC(43) + $\tau$ CCCC (15)
V <sub>50</sub>	O(11)-C(10)-O(12) b. + CH <sub>3</sub> t.	$\delta$ 1-14-6 (67) + $\delta$ 1-3-2 (9) + $\nu$ 4-5 (6)	$\gamma$ OCCC (10) + $\tau$ CCOC (78)
V <sub>51</sub>	CH <sub>3</sub> as. b. + Halka b.	$\tau$ 1-6-14-15 (73) + $\tau$ 3-4-10-11 (24)	$\delta$ CCC (69)
V <sub>52</sub>	CH <sub>3</sub> as. b.	$\tau$ 3-4-10-11 (88) + $\tau$ 1-6-14-15 (11)	$\tau$ CCCC (81)
V <sub>53</sub>	O(11)-C(10)-O(12) b. + CH <sub>3</sub> as. b.	$\tau$ 3-4-10-11 (91) + $\tau$ 1-6-14-15 (8)	$\tau$ CCCC (87)
V <sub>54</sub>	CH <sub>3</sub> t.	$\tau$ 1-6-14-15 (75) + $\tau$ 3-4-10-11 (25)	$\tau$ CCOC (80)

$\nu$ , gerilme titreşimi;  $\delta$ , aç bükülme titreşimi;  $\tau$ , torsiyon;  $\gamma$ , düzlem dışı aç bükülme titreşimi; s., simetrik; as., asimetrik; g., gerilme; b., bükülme; t, torsiyon.

**Çizelge 6.10.** Dimetilsülfoksit içindeki 2H5MBA molekülünün (d) formu için 6-31++G(d,p) baz setindeki titreşim işaretlemeleri

Mod	İşaretlemeler		
	GaussView	Gar2ped ile PED değerleri ( $\geq 5\%$ )	VEDA4 ile PED değerleri ( $\geq 5\%$ )
V <sub>1</sub>	O(19)-H(20) g.	v 19-20 (87)	v OH (99)
V <sub>2</sub>	O(12)-H(13) g.	v 12-13 (91)	v OH (100)
V <sub>3</sub>	C(1;2)-H g.	v 1-7 (99)	v CH (98)
V <sub>4</sub>	C(5)-H(9) g.	v 5-6 (100)	v CH (99)
V <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> as. g.	v 16-14-15 (54) + v 16-18-15 (25) + v 1-7 (12)	v CH (99)
V <sub>6</sub>	C(1;2)-H g.	v 2-8 (98)	v CH (98)
V <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> as. g.	v 17-14-15 (44) + $\tau$ 1-6-14-15 (21) + v 16-18-15 (14) + v 16-17-15 (13)	v CH (100)
V <sub>8</sub>	CH <sub>3</sub> s. g.	v 16-17-15 (43) + v 16-14-15 (21) + v 1-7 (17) + v 15-18 (10)	v CH (100)
V <sub>9</sub>	C(10)-O(11) g. + O-H b. + Halka g.	v 10-11 (38) + $\delta$ 1-3-2 (22) + $\delta$ 3-20-19 (9) + v 4-10 (7) + v 4-5 (7) + v 10-12 (6)	v OC (58)
V <sub>10</sub>	Halka g. + O-H b. + C(10)-O(11) g.	v 10-11 (48) + v 2-3 (18) + v 5-6 (12) + v 10-12 (8)	v CC (62)
V <sub>11</sub>	Halka g. + O(19)-H b.	$\delta$ 1-3-2 (35) + $\delta$ 3-20-19 (26) + v 1-6 (11) + v 6-14 (6)	v CC (42) + $\delta$ HCC (12) + $\delta$ CCC (10)
V <sub>12</sub>	Halka g. + O(19)-H b. + CH <sub>3</sub> s. b.	$\delta$ 16-17-15 (48) + $\delta$ 16-18-15 (17) + v 2-3 (6) + v 6-14 (6)	v OC (12) + $\delta$ HCC (29)
V <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub> as. b.	$\delta$ 16-18-15 (82) + $\delta$ 16-14-15 (9) + $\delta$ 16-17-15 (9)	$\delta$ HCH (71) + $\tau$ HCOC (20)
V <sub>14</sub>	CH <sub>3</sub> as. b.	$\delta$ 16-18-15 (50) + $\delta$ 16-17-15 (46)	$\delta$ HCH (74) + $\tau$ HCOC (17)
V <sub>15</sub>	CH <sub>3</sub> s. b. + O(19)-H b. + C(1;2;5)-H b.	$\delta$ 16-17-15 (97)	$\delta$ HCH (58)
V <sub>16</sub>	O(19)-H b. + CH <sub>3</sub> s. b. + Halka g.	$\delta$ 16-18-15 (28) + $\delta$ 16-17-15 (27) + $\delta$ 3-20-19 (10) + v 4-5 (9)	v CC (46)
V <sub>17</sub>	O-H b. + C(10)-C(4) g. + C(1;2)-H b.	v 10-12 (40) + $\delta$ 3-20-19 (33) + v 4-10 (17)	v CC (42) + $\delta$ HOC (33)
V <sub>18</sub>	Halka g. + O-H b. + C(15)-H(16) b.	$\delta$ 3-20-19 (43) + v 2-3 (14) + v 5-6 (9) + v 4-5 (7) + v 10-12 (6)	v CC (39) + $\delta$ HOC (16)
V <sub>19</sub>	C(1;2;5)-H b. + O-H b.	$\delta$ 3-20-19 (32) + v 10-12 (13) + $\delta$ 16-14-15 (9) + $\delta$ 16-18-15 (6) + v 5-6 (6)	v CC (15) + $\delta$ HCC (25)
V <sub>20</sub>	O-H b. + Halka g. + CH <sub>3</sub> as. b. + C(6)-O g.	$\delta$ 16-14-15 (31) + v 6-14 (26) + $\delta$ 16-17-15 (13) + $\delta$ 16-18-15 (8) + v 3-19 (7)	v OC (61)
V <sub>21</sub>	O-H b. + Halka g. + CH <sub>3</sub> as. b. + C(6)-O g.	$\delta$ 3-20-19 (36) + v 6-14 (19) + $\delta$ 16-17-15 (13) + $\delta$ 16-14-15 (10)	v CC (13) + $\delta$ HOC (14)
V <sub>22</sub>	C(2;5)-H b. + O(19)-H b. + CH <sub>3</sub> as. b. + C-O g.	$\delta$ 16-14-15 (53) + $\delta$ 3-20-19 (26) + v 2-3 (8) + $\delta$ 16-18-15 (5)	$\delta$ HOC (20) + $\delta$ HCC (33) + $\tau$ HCOC (10)
V <sub>23</sub>	CH <sub>3</sub> as. b. + C(1;2)-H b.	$\delta$ 16-14-15 (89) + $\delta$ 16-18-15 (7)	$\delta$ HCH (14) + $\tau$ HCOC (49)
V <sub>24</sub>	CH <sub>3</sub> as. b.	$\delta$ 17-14-15 (87)	$\delta$ HCH (19) + $\tau$ HCOC (71)
V <sub>25</sub>	C(1;2;5)-H b. + O(12)-H b.	$\delta$ 16-14-15 (54) + v 4-10 (7) + v 6-14 (6) + $\delta$ 16-18-15 (6)	$\delta$ HOC (31) + $\delta$ HCC (18)
V <sub>26</sub>	C(1;2)-H b. + O-H b. + CH <sub>3</sub> as. b.	$\delta$ 12-11-10 (51) + $\delta$ 16-14-15 (18) + $\delta$ 3-20-19 (12) + v 2-3 (7)	v CC (11) + $\delta$ HOC (19) + $\delta$ HCC (32)
V <sub>27</sub>	Halka g. + [C(10;15)-O(12-14)] g.	v 10-12 (63) + v 2-3 (14) + $\delta$ 16-17-15 (6) + v 4-10 (5)	v OC (51) + $\delta$ CCC (13)
V <sub>28</sub>	C(1;2;5)-H b. + C(15)-O(14) g.	$\delta$ 16-17-15 (37) + $\delta$ 1-14-6 (25) + v 5-6 (17) + v 10-12 (6)	v OC (50) + $\delta$ HCC (14)
V <sub>29</sub>	C(1;2;5)-H b.	$\gamma$ 14-1-5-6 (36) + $\gamma$ 7-6-2-1 (26) + $\gamma$ 8-3-1-2 (15) + $\tau$ 1-6-14-15 (11) + $\tau$ 3-4-10-11 (6)	$\tau$ CCCC (10) + $\tau$ HCCC (78)

**Çizelge 6.10. (Devam)**

Mod	İşaretlemeler		
	GaussView	Gar2ped ile PED değerleri ( $\geq 5\%$ )	VEDA4 ile PED değerleri ( $\geq 5\%$ )
V <sub>30</sub>	Halka g. + O-H b. + C-O g.	$\delta$ 1-3-2 (28) + v 6-14 (26) + v 4-10 (11) + v 10-12 (9) + v 1-6 (6) + v 5-6 (5)	v OC (48) + v CC (10)
V <sub>31</sub>	C(5)-H b.	$\gamma$ 14-1-5-6 (83) + $\gamma$ 9-4-6-5 (6) + $\tau$ 3-4-10-11 (6)	$\tau$ HCCC (63)
V <sub>32</sub>	C(1;2)-H b. + O(19)-H b.	$\gamma$ 14-1-5-6 (76) + $\tau$ 3-4-10-11 (8) + $\tau$ 1-6-14-15 (5)	$\tau$ HCCC (71) + $\tau$ HOCC (13)
V <sub>33</sub>	Halka g. + O-H b. + C-O g.	$\delta$ 1-3-2 (30) + v 3-19 (23) + v 6-14 (14) + v 4-10 (11) + v 4-5 (6)	v OC (39) + $\delta$ CCC (22)
V <sub>34</sub>	C(1;2;5)-H b. + O-H b. + C(10)-C(4) b.	$\gamma$ 11-12-13-10 (89) + $\tau$ 3-4-10-11 (10)	$\gamma$ OCOC (61)
V <sub>35</sub>	C(1;2;3) b. + C6-O14 g. + C10-O12 g.	$\delta$ 1-3-2 (30) + v 6-14 (28) + $\delta$ 16-14-15 (13) + v 10-12 (11)	v OC (24) + $\delta$ CCC (39)
V <sub>36</sub>	O(19)-H b. + C(1;2;5)-H b.	$\gamma$ 14-1-5-6 (75) + $\gamma$ 11-12-13-10 (21)	$\tau$ CCCC (52)
V <sub>37</sub>	O(19)-H b.	$\gamma$ 11-12-13-10 (49) + $\tau$ 3-4-10-11 (26) + $\gamma$ 14-1-5-6 (23)	$\tau$ HOCC (84)
V <sub>38</sub>	O-H b. + Halka g. + C(10)-O(11) b.	$\delta$ 1-3-2 (40) + v 10-12 (16) + $\delta$ 1-14-6 (12) + $\delta$ 3-20-19 (9) + $\delta$ 16-14-15 (9)	$\delta$ OCO (51)
V <sub>39</sub>	O-H b. + CH <sub>3</sub> as. b. + C(1;2;5)-H b.	$\delta$ 1-3-2 (52) + $\delta$ 16-14-15 (26) + $\delta$ 1-14-6 (12)	$\delta$ CCO (55)
V <sub>40</sub>	C(1;2;5)-H b. + O(12)-H b.	$\gamma$ 14-1-5-6 (53) + $\gamma$ 11-12-13-10 (43)	$\tau$ HOCC (70)
V <sub>41</sub>	C(1;2;5)-H b. + O(12)-H b.	$\gamma$ 11-12-13-10 (85) + $\gamma$ 14-1-5-6 (14)	$\tau$ HCCC (11) + $\tau$ HOCC (71)
V <sub>42</sub>	CH <sub>3</sub> s. b. + O-H b. + Halka b.	$\delta$ 1-3-2 (59) + $\delta$ 16-14-15 (21)	$\delta$ CCC (40) + $\delta$ CCO (12)
V <sub>43</sub>	C(1;2;3) b. + C4-C10 g.	$\delta$ 1-3-2 (62) + v 4-10 (18)	$\delta$ CCO (56)
V <sub>44</sub>	C(1;2;5)-H b. + O(12)-H b.	$\gamma$ 11-12-13-10 (43) + $\tau$ 3-4-10-11 (42) + $\tau$ 1-6-14-15 (8)	$\gamma$ CCCC (62)
V <sub>45</sub>	CH <sub>3</sub> s. b.	$\delta$ 1-3-2 (45) + $\delta$ 1-14-6 (18) + v 4-5 (9) + v 6-14 (9) + $\delta$ 16-14-15 (7)	$\delta$ CCO (49)
V <sub>46</sub>	Halka b. + CH <sub>3</sub> t.	$\gamma$ 14-1-5-6 (48) + $\tau$ 3-4-10-11 (34) + $\tau$ 1-6-14-15 (14)	$\gamma$ OCCC (66)
V <sub>47</sub>	C4-C10 g. + C3-O19-H20 b. + CH <sub>3</sub> s. b.	v 4-10 (35) + $\delta$ 3-20-19 (17) + $\delta$ 1-3-2 (12) + $\delta$ 16-14-15 (9) + v 10-12 (7)	$\delta$ CCO (54)
V <sub>48</sub>	CH <sub>3</sub> s. b. + C3-O19-H20 b.	$\delta$ 1-14-6 (42) + $\delta$ 16-14-15 (21) + $\delta$ 3-20-19 (13) + v 10-12 (6) + $\delta$ 1-3-2 (5)	$\delta$ CCO (10) + $\delta$ COC (60)
V <sub>49</sub>	CH <sub>3</sub> as. b.	$\gamma$ 14-1-5-6 (46) + $\tau$ 1-6-14-15 (32) + $\tau$ 3-4-10-11 (10)	$\tau$ HCOC (78) + $\gamma$ OCCC (13)
V <sub>50</sub>	CH <sub>3</sub> t.	$\tau$ 1-6-14-15 (71) + $\tau$ 3-4-10-11 (20) + $\gamma$ 14-1-5-6 (9)	$\gamma$ CCCC (75)
V <sub>51</sub>	CH <sub>3</sub> as. b.	$\tau$ 1-6-14-15 (57) + $\tau$ 3-4-10-11 (9) + v 10-12 (6) + $\delta$ 3-20-19 (6) + $\delta$ 1-3-2 (5)	$\delta$ CCO (68)
V <sub>52</sub>	CH <sub>3</sub> as. b. + O-H b.	$\tau$ 3-4-10-11 (92) + $\tau$ 1-6-14-15 (6)	$\tau$ CCCC (59)
V <sub>53</sub>	CH <sub>3</sub> t.	$\tau$ 3-4-10-11 (94) + $\tau$ 1-6-14-15 (6)	$\tau$ OCCC (78)
V <sub>54</sub>	CH <sub>3</sub> t.	$\tau$ 1-6-14-15 (86) + $\tau$ 3-4-10-11 (14)	$\tau$ CCOC (84)

v, gerilme titreşimi;  $\delta$ , aç bükülme titreşimi;  $\tau$ , torsiyon;  $\gamma$ , düzlem dışı aç bükülme titreşimi; s., simetrik; as., asimetrik; g., gerilme; b., bükülme; t, torsiyon.

**Çizelge 6.11.** Gaz fazındaki 2H5MBA molekülünün (d) formu için hesaplanan titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>)

Mod	İşaretlemeler (VEDA4) P.E.D (≥ 5 %)	Deneysel		B3LYP / 6-31G(d) - (d) formu			
		IR	Raman	Frekans (Skalasız)	Frekans (Skalalı)	I <sub>IR</sub>	I <sub>R</sub>
v <sub>1</sub>	v OH (100)	3448 s	-	3696	3530	89.95	0.01
v <sub>2</sub>	v OH (99)	3286 s	-	3434	3279	272.82	0.17
v <sub>3</sub>	v CH (99)	-	3090 s	3242	3096	0.94	11.71
v <sub>4</sub>	v CH (95)	-	3060 vw	3231	3086	7.94	25.95
v <sub>5</sub>	v CH (95)	-	3035 m	3215	3070	6.87	13.14
v <sub>6</sub>	v CH (92)	3003 vs	-	3157	3015	25.82	26.45
v <sub>7</sub>	v CH (100)	2925 s	-	3077	2939	47.60	12.61
v <sub>8</sub>	v CH (92)	2854 s	-	3020	2884	59.48	28.44
		2808 m					
v <sub>9</sub>	v OC (59)	1662 vs	1652 s	1763	1705	300.87	27.15
v <sub>10</sub>	v CC (57)	1616 vs	1641 s	1683	1627	46.27	6.28
v <sub>11</sub>	v CC (27) + δ HOC(13) + δ CCC (10)	1586 s	1593 s	1643	1589	38.47	16.24
v <sub>12</sub>	v OC (11) + δ HCH (48)	1486 vs	1484 m	1545	1494	181.22	1.22
v <sub>13</sub>	δ HCH (67) + τ HCOC (21)	1471 vs	1466 w	1536	1485	101.45	6.69
v <sub>14</sub>	δ HCH (75) + τ HCOC (15)	-	-	1522	1472	5.44	17.04
v <sub>15</sub>	δ HCC (70)	1442 vs	1458 w	1502	1452	54.94	5.17
v <sub>16</sub>	v CC (27) + δ HOC (16)	1429 vs	1419 s	1491	1442	1.02	23.75
v <sub>17</sub>	v CC (17) + δ HOC (32)	-	1384 w	1454	1406	273.33	16.24
v <sub>18</sub>	v CC (32) + δ HOC (13)	1377 vs	1336 vs	1412	1365	34.85	2.35
v <sub>19</sub>	v CC (21) + v OC (23) + δ HCH(11)	1302 vs	1300 w	1350	1305	12.58	13.80
v <sub>20</sub>	v OC (68)	-	1284 w	1333	1289	39.52	6.94
v <sub>21</sub>	v OC(28) + δ HOC(12) + δ HCH (13)	1234 vs	1252 s	1299	1256	318.82	9.62
v <sub>22</sub>	v CC (10) + v OC (10) + δ HCC (30)	1216 vs	1222 m	1252	1211	18.77	0.86
v <sub>23</sub>	δ HCH (14) + τ HCOC (56)	1187 vs	1191 m	1219	1179	20.95	10.50
v <sub>24</sub>	v OC (15) + δ HOC (44)	-	-	1204	1164	418.80	14.08
v <sub>25</sub>	δ HCH (26) + τ HCOC (72)	-	-	1186	1147	0.77	4.65
v <sub>26</sub>	δ HCC (50)	1129 m	1129 m	1172	1133	6.30	1.56
v <sub>27</sub>	v OC (53) + δ CCC (10)	1075 s	1076 s	1108	1071	123.93	1.24
v <sub>28</sub>	v OC (35) + δ HCC (18)	1033 vs	1039 m	1079	1043	19.91	1.89
v <sub>29</sub>	τ HCCC (83)	945 w	-	949	918	0.24	0.99
v <sub>30</sub>	v OC (25) + v CC (38)	924 w	924 s	933	902	2.73	16.25

**Çizelge 6.11. (Devam)**

Mod	İşaretlemler (VEDA4) P.E.D ( $\geq 5\%$ )	Deneysel		B3LYP / 6-31G(d) - (d) formu			
		IR	Raman	Frekans (Skalasız)	Frekans (Skalalı)	I <sub>IR</sub>	I <sub>R</sub>
V <sub>31</sub>	$\tau$ HCCC (73) + $\gamma$ OCCC (10)	893 s	904 vw	903	873	11.37	2.51
V <sub>32</sub>	$\tau$ HCCC (75) + $\gamma$ OCCC (15)	823 vs	826 vw	840	812	28.72	2.84
V <sub>33</sub>	$\nu$ OC (31) + $\delta$ CCC (25)	799 vs	798 vs	799	773	32.67	20.45
V <sub>34</sub>	$\gamma$ OCOC (72)	785 vs	-	785	759	50.48	0.37
V <sub>35</sub>	$\nu$ CC (15) + $\delta$ CCC (34)	-	741 vs	731	707	25.03	20.44
V <sub>36</sub>	$\tau$ HOCC (89)	720 vs	701 s	725	701	95.67	1.80
V <sub>37</sub>	$\gamma$ OCCC (53)	679 vs	679 w	704	681	6.03	0.26
V <sub>38</sub>	$\delta$ OCO (52)	665 m	641 w	677	655	49.37	3.87
V <sub>39</sub>	$\tau$ HOCC (79)	572 m	570 m	612	592	96.84	13.38
V <sub>40</sub>	$\delta$ CCC (11) + $\delta$ COC (57)	558 m	-	582	563	11.03	4.77
V <sub>41</sub>	$\tau$ HCCC (16) + $\gamma$ OCCC (54)	540 w	-	555	537	0.08	2.75
V <sub>42</sub>	$\delta$ CCO (39) + $\delta$ CCC (13)	512 w	504 s	511	494	4.27	4.63
V <sub>43</sub>	$\delta$ CCC (49) + $\delta$ CCO (11)	448 s	448 m	447	432	1.44	10.85
V <sub>44</sub>	$\tau$ CCCC (71)	-	431 s	432	418	6.39	2.17
V <sub>45</sub>	$\delta$ CCO (45)	386 w	-	401	388	3.86	19.33
V <sub>46</sub>	$\tau$ CCCC (67) + $\gamma$ OCCC (10)	366 w	373 s	385	372	2.20	5.27
V <sub>47</sub>	$\nu$ CC (19) + $\delta$ CCC (23) + $\delta$ CCO (13) + $\delta$ COC (10)	348 vs	333 w	364	352	5.01	8.52
V <sub>48</sub>	$\delta$ COC (61) + $\delta$ CCO (11)	290 vs	298 m	277	268	1.63	11.56
V <sub>49</sub>	$\tau$ HCOC (76) + $\tau$ CCCC (13)	252 w	275 w	262	253	0.23	2.78
V <sub>50</sub>	$\delta$ CCO (68)	181 w	189 m	182	176	1.65	14.66
V <sub>51</sub>	$\tau$ OCCC (12) + $\tau$ CCOC (74)	165 s	164 s	177	171	0.83	10.88
V <sub>52</sub>	$\tau$ CCCC (76)	131 m	111 vs	140	135	0.83	29.04
V <sub>53</sub>	$\tau$ OCCC (77) + $\tau$ CCOC (11)	80 m	-	88	85	1.75	19.68
V <sub>54</sub>	$\tau$ CCOC (83)	60 m	-	68	66	2.42	17.06

\*1800 cm<sup>-1</sup> üzerindeki frekanslar 0.955 ile , 1800 cm<sup>-1</sup> altındaki frekanslar 0.967 ile skalalanmıştır. I<sub>IR</sub> ve I<sub>R</sub>: Hesaplanan IR ve Raman şiddetleri. v,gerilme titreşimi;  $\delta$ , açılı bükülme titreşimi;  $\tau$ , torsiyon;  $\gamma$ , düzlem dışı açılı bükülme titreşimi; v,çok; s,güçlü; m,orta; w,zayıf



**Çizelge 6.12.** Gaz fazındaki 2H5MBA molekülünün (d) formu için hesaplanan titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>)

Mod	İşaretlemeler (VEDA4) P.E.D (≥ 5 %)	Deneysel		B3LYP / 6-31++G(d,p) - (d) formu			
		IR	Raman	Frekans (Skalasız)	Frekans (Skalalı)	I <sub>IR</sub>	I <sub>R</sub>
v <sub>1</sub>	v OH (100)	3448 s	-	3765	3596	114.88	0.04
v <sub>2</sub>	v OH (99)	3286 s	-	3481	3324	302.41	0.15
v <sub>3</sub>	v CH (99)	-	3090 s	3235	3089	1.73	12.23
v <sub>4</sub>	v CH (99)	-	3060 vw	3227	3082	5.16	27.22
v <sub>5</sub>	v CH (99)	-	3035 m	3210	3066	5.28	14.58
v <sub>6</sub>	v CH (92)	3003 vs	-	3152	3010	20.70	27.23
v <sub>7</sub>	v CH (100)	2925 s	-	3074	2936	42.09	14.71
v <sub>8</sub>	v CH (99)	2854 s	-	3013	2877	64.45	39.68
		2808 m					
v <sub>9</sub>	v OC (62)	1662 vs	1652 s	1737	1697	384.62	44.18
v <sub>10</sub>	v CC (53)	1616 vs	1641 s	1671	1633	58.93	6.48
v <sub>11</sub>	v CC (34)	1586 s	1593 s	1627	1590	52.09	23.99
v <sub>12</sub>	δ HCC (26)	1486 vs	1484 m	1526	1491	245.76	3.62
v <sub>13</sub>	δ HCH (74) + τ HCOC (22)	1471 vs	1466 w	1510	1475	44.22	3.23
v <sub>14</sub>	δ HCH (74) + τ HCOC (17)	-	-	1499	1465	8.10	9.86
v <sub>15</sub>	δ HCH (76)	1442 vs	1458 w	1482	1448	30.04	3.01
v <sub>16</sub>	v CC (22) + δ HOC (11)	1429 vs	1419 s	1473	1439	4.78	17.55
v <sub>17</sub>	vCC(32) + δHOC(38) + δ OCO(10)	-	1384 w	1429	1396	278.87	20.40
v <sub>18</sub>	v CC (58) + δ HOC (12)	1377 vs	1336 vs	1396	1364	28.65	3.38
v <sub>19</sub>	v OC (14) + δ HOC (20)	1302 vs	1300 w	1335	1304	22.85	15.50
v <sub>20</sub>	v OC (62)	-	1284 w	1317	1287	43.16	19.84
v <sub>21</sub>	vOC(21) + δ HOC(12) + δ HCC(18)	1234 vs	1252 s	1283	1253	329.80	10.29
v <sub>22</sub>	v CC(15) + δ HOC(11) + δ HCC(27)	1216 vs	1222 m	1240	1211	17.65	0.16
v <sub>23</sub>	δ HCC (13) + δ HCH (12) + τ HCOC (53)	1187 vs	1191 m	1207	1179	400.78	12.54
v <sub>24</sub>	v CC (16) + δ HOC (49)	-	-	1186	1159	20.77	11.47
v <sub>25</sub>	δ HCH (19) + τ HCOC (73)	-	-	1171	1144	0.86	2.63
v <sub>26</sub>	δ HCC (53)	1129 m	1129 m	1163	1136	7.64	1.20
v <sub>27</sub>	v CC (19) + v OC(26) + δ CCO (10)	1075 s	1076 s	1098	1073	138.06	1.40
v <sub>28</sub>	v OC (37) + δ HCC (19)	1033 vs	1039 m	1070	1045	28.23	3.98

**Çizelge 6.12. (Devam)**

Mod	İşaretlemeler (VEDA4) P.E.D ( $\geq 5\%$ )	Deneysel		B3LYP / 6-31++G(d,p) - (d) formu			
		IR	Raman	Frekans (Skalasız)	Frekans (Skalalı)	I <sub>IR</sub>	I <sub>R</sub>
V <sub>29</sub>	$\tau$ HCCC (82)	945 w	-	955	933	0.10	0.08
V <sub>30</sub>	$\nu$ CC (51) + $\nu$ OC (19)	924 w	924 s	927	906	2.62	17.99
V <sub>31</sub>	$\tau$ HCCC (72) + $\tau$ CCCC (15)	893 s	904 vw	905	884	13.15	0.04
V <sub>32</sub>	$\tau$ HCCC (72) + $\gamma$ HCCC (16)	823 vs	826 vw	838	819	27.44	0.21
V <sub>33</sub>	$\nu$ CC (39) + $\delta$ CCC (26)	799 vs	798 vs	795	777	37.98	26.07
V <sub>34</sub>	$\tau$ OCOC (73)	785 vs	-	789	771	39.36	0.06
V <sub>35</sub>	$\tau$ HOCC (84)	-	741 vs	745	728	96.72	0.47
V <sub>36</sub>	$\nu$ CC (31) + $\delta$ CCC (30)	720 vs	701 s	727	710	24.61	23.86
V <sub>37</sub>	$\tau$ OCCC (58)	679 vs	679 w	705	689	1.15	1.78
V <sub>38</sub>	$\delta$ OCO (50) + $\delta$ CCO (12)	665 m	641 w	672	657	49.94	5.92
V <sub>39</sub>	$\tau$ HOCC (82)	572 m	570 m	594	580	107.50	5.05
V <sub>40</sub>	$\delta$ CCC (18) $\delta$ COC (39)	558 m	-	580	567	10.76	5.39
V <sub>41</sub>	$\tau$ HCCC (17) + $\tau$ OCCC (57)	540 w	-	553	540	0.42	0.33
V <sub>42</sub>	$\nu$ CC (12) + $\delta$ OCO (11) + $\delta$ CCO (28) + $\delta$ COC (12)	512 w	504 s	509	497	3.98	4.56
V <sub>43</sub>	$\delta$ CCC (48) + $\delta$ CCO (10)	448 s	448 m	444	434	1.45	11.82
V <sub>44</sub>	$\gamma$ OCCC (10) + $\tau$ CCCC (61)	-	431 s	433	423	8.45	0.62
V <sub>45</sub>	$\nu$ CC (10) + $\delta$ CCC (11) + $\delta$ CCO (40)	386 w	-	399	390	3.56	21.34
V <sub>46</sub>	$\gamma$ OCCC (70)	366 w	373 s	378	369	2.33	5.71
V <sub>47</sub>	$\delta$ CCO (46) + $\delta$ COC (10)	348 vs	333 w	352	344	6.21	9.60
V <sub>48</sub>	$\delta$ CCO (12) + $\delta$ COC (68)	290 vs	298 m	271	265	2.70	15.83
V <sub>49</sub>	$\tau$ HCOC (72) + $\gamma$ OCCC (14)	252 w	275 w	254	248	0.30	4.65
V <sub>50</sub>	$\delta$ CCO (11) + $\delta$ CCC (68)	181 w	189 m	179	175	1.54	12.99
V <sub>51</sub>	$\gamma$ CCCC (74) + $\tau$ OCCC (10)	165 s	164 s	173	169	0.36	8.55
V <sub>52</sub>	$\tau$ OCCC (12) + $\tau$ CCCC (67)	131 m	111 vs	137	134	0.10	19.93
V <sub>53</sub>	$\tau$ OCCC (79)	80 m	-	87	85	1.96	17.97
V <sub>54</sub>	$\tau$ HOCC (83)	60 m	-	68	66	2.61	10.92

\*1800 cm<sup>-1</sup> üzerindeki frekanslar 0.955 ile , 1800 cm<sup>-1</sup> altındaki frekanslar 0.977 ile skalalanmıştır. I<sub>IR</sub> ve I<sub>R</sub>: Hesaplanan IR ve Raman şiddetleri.  
 $\nu$ ,gerilme titreşimi;  $\delta$ , açılı bükülme titreşimi;  $\tau$ , torsiyon;  $\gamma$ , düzlem dışı açılı bükülme titreşimi; v,çok; s,güçlü; m,orta; w,zayıf

**Çizelge 6.13.** Kloroform içindeki 2H5MBA molekülünün (d) formu için hesaplanan titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>)

Mod	İşaretlemeler (VEDA4) P.E.D (≥ 5 %)	Deneysel		B3LYP / 6-31G(d) - (d) formu			
		IR	Raman	Frekans (Skalasız)	Frekans (Skalalı)	I <sub>IR</sub>	I <sub>R</sub>
v <sub>1</sub>	v OH (100)	3448 s	-	3689	3523	138.35	0.13
v <sub>2</sub>	v OH (99)	3286 s	-	3412	3258	407.01	0.02
v <sub>3</sub>	v CH (88)	-	3090 s	3239	3093	1.19	22.31
v <sub>4</sub>	v CH (96)	-	3060 vw	3235	3089	9.74	46.06
v <sub>5</sub>	v CH (91)	-	3035 m	3215	3070	9.06	27.85
v <sub>6</sub>	v CH (100)	3003 vs	-	3164	3022	29.55	36.87
v <sub>7</sub>	v CH (100)	2925 s	-	3092	2953	52.01	20.91
v <sub>8</sub>	v CH (100)	2854 s	-	3031	2895	71.71	43.62
		2808 m					
v <sub>9</sub>	v CC (64)	1662 vs	1652 s	1744	1686	432.11	58.53
v <sub>10</sub>	v CC (63)	1616 vs	1641 s	1678	1623	82.74	14.62
v <sub>11</sub>	v CC (10) + δ HOC (10)	1586 s	1593 s	1640	1586	48.44	34.78
v <sub>12</sub>	δ HOC(28) + δ HCC(10) + δ CCC(10)	1486 vs	1484 m	1538	1487	216.93	3.01
v <sub>13</sub>	δ HCH (72) + τ HCOC (23)	1471 vs	1466 w	1529	1479	141.41	10.43
v <sub>14</sub>	δ HCH (73) + τ HCOC (26)	-	-	1518	1468	7.50	24.38
v <sub>15</sub>	δ HCH (78)	1442 vs	1458 w	1500	1451	84.86	8.70
v <sub>16</sub>	v CC (45) + δ HOC (10)	1429 vs	1419 s	1487	1438	1.86	50.45
v <sub>17</sub>	v CC (19) + δ HOC (40)	-	1384 w	1450	1402	395.38	44.84
v <sub>18</sub>	v CC (48) + δ HOC (11)	1377 vs	1336 vs	1408	1362	46.40	5.77
v <sub>19</sub>	v CC (20) + δ HCC (31)	1302 vs	1300 w	1346	1302	36.91	24.69
v <sub>20</sub>	v OC (61)	-	1284 w	1322	1278	54.90	28.48
v <sub>21</sub>	v OC(17)+ δ HOC(15) + δ HCC (15)	1234 vs	1252 s	1292	1249	459.28	20.05
v <sub>22</sub>	δ HOC (11) + δ HCC (26)	1216 vs	1222 m	1249	1208	24.39	1.21
v <sub>23</sub>	δ HCC(14) + δ HCH(16) + τ HCOC(50)	1187 vs	1191 m	1219	1179	20.52	18.90
v <sub>24</sub>	δ HCH (26) + τ HCOC (73)	-	-	1190	1151	597.73	43.19
v <sub>25</sub>	v CC (29) + δ HOC (37)	-	-	1184	1145	1.29	5.87
v <sub>26</sub>	δ HCC (46)	1129 m	1129 m	1173	1134	10.47	2.03
v <sub>27</sub>	vOC(44)+ δ CCC (12) + δ OCO (13)	1075 s	1076 s	1104	1068	155.82	4.40
v <sub>28</sub>	v OC (17) + δ HCC (14)	1033 vs	1039 m	1073	1038	59.73	4.23

**Çizelge 6.13. (Devam)**

Mod	İşaretlemler (VEDA4) P.E.D (≥ 5 %)	Deneysel		B3LYP / 6-31G(d) - (d) formu			
		IR	Raman	Frekans (Skalasız)	Frekans (Skalalı)	I <sub>IR</sub>	I <sub>R</sub>
v <sub>29</sub>	τ HCCC (85)	945 w	-	953	922	0.05	1.31
v <sub>30</sub>	v OC (14) + v CC (46)	924 w	924 s	930	899	4.58	30.34
v <sub>31</sub>	τ CCCC (13) + τ HCCC (85)	893 s	904 vw	898	868	14.37	3.88
v <sub>32</sub>	τ HCCC (74) + γ OCCC (14)	823 vs	826 vw	840	812	39.29	3.47
v <sub>33</sub>	v OC (38) + δ CCC (23)	799 vs	798 vs	796	770	54.50	39.58
v <sub>34</sub>	γ OCOC (74)	785 vs	-	781	755	43.16	0.33
v <sub>35</sub>	v OC (25) + δ OCO (39)	-	741 vs	730	706	37.95	33.67
v <sub>36</sub>	τ HOCC (77)	720 vs	701 s	702	679	74.01	0.07
v <sub>37</sub>	γ OCCC (57)	679 vs	679 w	699	676	55.90	3.88
v <sub>38</sub>	δ CCC (39) + δ OCO (50)	665 m	641 w	675	653	75.36	4.61
v <sub>39</sub>	τ HOCC (77)	572 m	570 m	603	583	130.29	17.91
v <sub>40</sub>	δ CCC (26) + δ CCO (44)	558 m	-	581	562	15.71	10.13
v <sub>41</sub>	τ HCCC(16) + γ HCCC(52) + τHOCC(16)	540 w	-	556	538	0.19	3.21
v <sub>42</sub>	v OC (13) + δ CCC (28) + δ COC (11)	512 w	504 s	511	494	6.11	9.38
v <sub>43</sub>	δ CCC (44)	448 s	448 m	446	431	1.81	20.65
v <sub>44</sub>	τ HCCC (69)	-	431 s	431	417	8.05	3.06
v <sub>45</sub>	δ CCC (12) + δ CCO (57)	386 w	-	400	387	5.26	31.08
v <sub>46</sub>	τ HCCC (73)	366 w	373 s	384	371	2.92	11.37
v <sub>47</sub>	δ CCC (26) + δ OCO (24)	348 vs	333 w	363	351	8.29	11.18
v <sub>48</sub>	δ COC (73)	290 vs	298 m	278	269	2.81	16.85
v <sub>49</sub>	τ HCO (85)	252 w	275 w	262	253	0.33	4.77
v <sub>50</sub>	δ COC (76)	181 w	189 m	183	177	2.12	20.66
v <sub>51</sub>	γ CCCC (79)	165 s	164 s	177	171	1.10	22.76
v <sub>52</sub>	τ CCCC (54) + γ OCCC (18)	131 m	111 vs	139	134	1.17	59.41
v <sub>53</sub>	τ CCO (83)	80 m	-	85	82	2.47	37.92
v <sub>54</sub>	τ CCO (86)	60 m	-	68	66	3.02	36.85

\*1800 cm<sup>-1</sup> üzerindeki frekanslar 0.955 ile , 1800 cm<sup>-1</sup> altındaki frekanslar 0.967 ile skalalanmıştır. I<sub>IR</sub> ve I<sub>R</sub>: Hesaplanan IR ve Raman şiddetleri. v,gerilme titreşimi; δ, aç bükülme titreşimi; τ, torsiyon; γ, düzlem dışı aç bükülme titreşimi; v,çok; s,güçlü; m,orta; w,zayıf

**Çizelge 6.14.** Kloroform içindeki 2H5MBA molekülünün (d) formu için hesaplanan titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>)

Mod	İşaretlemeler (VEDA4) P.E.D (≥ 5 %)	Deneysel		B3LYP / 6-31++G(d,p) - (d) formu			
		IR	Raman	Frekans (Skalasız)	Frekans (Skalalı)	I <sub>IR</sub>	I <sub>R</sub>
v <sub>1</sub>	v OH (100)	3448 s	-	3449	3294	259.90	0.04
v <sub>2</sub>	v OH (99)	3286 s	-	3432	3278	653.53	0.17
v <sub>3</sub>	v CH (96)	-	3090 s	3207	3063	1.24	48.18
v <sub>4</sub>	v CH (97)	-	3060vw	3196	3052	6.23	39.88
v <sub>5</sub>	v CH (100)	-	3035 m	3167	3024	1.63	50.32
v <sub>6</sub>	v CH (90)	3003 vs	-	3152	3010	18.43	39.64
v <sub>7</sub>	v CH (100)	2925 s	-	3084	2945	40.89	25.29
v <sub>8</sub>	v CH (90)	2854 s	-	3018	2882	66.36	65.10
		2808 m					
v <sub>9</sub>	v OC (63)	1662 vs	1652 s	1701	1662	525.49	106.26
v <sub>10</sub>	v CC (45) + δ HCC (11)	1616 vs	1641 s	1659	1621	214.67	25.20
v <sub>11</sub>	v CC (36) + δ HCC (15)	1586 s	1593 s	1621	1584	85.48	64.52
v <sub>12</sub>	v CC (12) + δ HCC (41)	1486 vs	1484 m	1515	1480	292.42	12.11
v <sub>13</sub>	δ HCH (71) + τ HCOC (23)	1471 vs	1466 w	1505	1470	61.53	5.09
v <sub>14</sub>	δ HCH (74) + τ HCOC (17)	-	-	1494	1460	9.93	14.75
v <sub>15</sub>	δ HCH (78)	1442 vs	1458 w	1479	1445	46.15	9.33
v <sub>16</sub>	v CC (31) + δ HOC (11)	1429 vs	1419 s	1465	1431	9.00	35.40
v <sub>17</sub>	v CC (17) + δ HOC (40) + δ OCO (11)	-	1384 w	1418	1385	451.17	79.70
v <sub>18</sub>	v CC (16) + v OC (14) + δ HOC (13)	1377 vs	1336 vs	1387	1355	32.64	6.76
v <sub>19</sub>	δ HCC (24)	1302 vs	1300 w	1328	1297	57.57	25.35
v <sub>20</sub>	v OC (60)	-	1284 w	1301	1271	84.35	86.36
v <sub>21</sub>	v OC(30) + δ HOC(12)+ δ HCC(10)	1234 vs	1252 s	1265	1236	466.08	13.72
v <sub>22</sub>	v CC(10)+ δ HOC(11) + δ HCC (38)	1216 vs	1222 m	1231	1203	33.60	0.62
v <sub>23</sub>	δ HCC (13) + δ HCH (11) + τ HCOC (49)	1187 vs	1191 m	1204	1176	24.56	22.77
v <sub>24</sub>	v CC (14) + δ HOC (43)	-	-	1170	1143	1.34	3.34
v <sub>25</sub>	δ HCH (20) + τ HCOC (72)	-	-	1169	1142	629.83	55.32
v <sub>26</sub>	v CC (10) + δ HCC (47)	1129 m	1129 m	1160	1133	21.63	2.11
v <sub>27</sub>	v OC (42) + δ CCC (23)	1075 s	1076 s	1097	1072	154.69	9.26
v <sub>28</sub>	v OC (55) + δ HCC (12)	1033 vs	1039 m	1064	1040	78.49	10.29
v <sub>29</sub>	τ HCCC (81)	945 w	-	956	934	1.22	0.25

**Çizelge 6.14. (Devam)**

Mod	İşaretlemeler (VEDA4) P.E.D (≥ 5 %)	Deneysel		B3LYP / 6-31++G(d,p) - (d) formu			
		IR	Raman	Frekans (Skalasız)	Frekans (Skalalı)	I <sub>IR</sub>	I <sub>R</sub>
V <sub>30</sub>	v OC (55)	924 w	924 s	922	901	8.68	37.58
V <sub>31</sub>	τ HCCC (66) + τ CCCC (16)	893 s	904 vw	900	879	19.57	0.13
V <sub>32</sub>	γ OCCC (17) + τ HCCC (72)	823 vs	826 vw	836	817	51.94	1.63
V <sub>33</sub>	v CC (22) + v OC (13) + δ CCC (27)	799 vs	798 vs	791	773	82.00	62.50
V <sub>34</sub>	γ OCOC (74)	785 vs	-	788	770	33.65	0.48
V <sub>35</sub>	v CC (10) + v OC (23) + δ CCC (33)	-	741 vs	726	709	42.60	51.08
V <sub>36</sub>	τ HOCC (86)	720 vs	701 s	707	691	62.29	2.54
V <sub>37</sub>	γ OCCC (59) + τ CCCC (11)	679 vs	679 w	693	677	83.73	2.63
V <sub>38</sub>	δ OCO (46) + δ CCO (10)	665 m	641 w	668	653	85.22	4.92
V <sub>39</sub>	τ HOCC (86)	572 m	570 m	580	567	11.52	11.08
V <sub>40</sub>	δ COC (56)	558 m	-	575	562	147.03	6.70
V <sub>41</sub>	γ OCCC (59) + γ HCCC (15)	540 w	-	546	533	21.85	1.44
V <sub>42</sub>	v CC (11) + δ OCO (10) + δ COC (41)	512 w	504 s	512	500	4.28	10.92
V <sub>43</sub>	δ CCC (31) + δ CCO (31)	448 s	448 m	445	435	3.63	25.12
V <sub>44</sub>	γ OCCC (11) + τ CCCC (55)	-	431 s	432	422	16.03	0.78
V <sub>45</sub>	v OC (11) + δ CCC (20) + δ COC (22) + δ CCO (15)	386 w	-	398	389	7.38	39.81
V <sub>46</sub>	τ CCCC (72)	366 w	373 s	378	369	3.95	17.70
V <sub>47</sub>	δ CCC (27) + δ CCO (25)	348 vs	333 w	347	339	8.50	20.24
V <sub>48</sub>	δ CCC (85)	290 vs	298 m	269	263	5.64	30.58
V <sub>49</sub>	τ HCOC(32)+τ HCOC(45)+ τ CCCC(14)	252 w	275 w	253	247	0.39	8.34
V <sub>50</sub>	δ CCC (73)	181 w	189 m	174	170	0.40	21.50
V <sub>51</sub>	τ HCOC(83)	165 s	164 s	172	168	4.06	12.14
V <sub>52</sub>	γ OCCC (11) + τ CCCC (71)	131 m	111 vs	138	135	1.39	55.19
V <sub>53</sub>	τ CCCO(76)	80 m	-	87	85	4.14	54.13
V <sub>54</sub>	τ CCOC (85)	60 m	-	71	69	3.89	35.75

\*1800 cm<sup>-1</sup> üzerindeki frekanslar 0.955 ile , 1800 cm<sup>-1</sup> altındaki frekanslar 0.977 ile skalalanmıştır. I<sub>IR</sub> ve I<sub>R</sub>: Hesaplanan IR ve Raman şiddetleri. v,gerilme titreşimi; δ, aç bükülme titreşimi; τ, torsiyon; γ, düzlem dışı aç bükülme titreşimi; v,çok; s,güçlü; m,orta; w,zayıf

**Çizelge 6.15.** Dimetilsülfoksit içindeki 2H5MBA molekülünün (d) formu için hesaplanan titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>)

Mod	İşaretlemeler (VEDA4) P.E.D (≥ 5 %)	Deneysel		B3LYP / 6-31G(d) - (d) formu			
		IR	Raman	Frekans (Skalasız)	Frekans (Skalalı)	I <sub>IR</sub>	I <sub>R</sub>
v <sub>1</sub>	v OH (99)	3448 s	-	3687	3521	157.48	0.06
v <sub>2</sub>	v OH (98)	3286 s	-	3400	3247	471.04	0.05
v <sub>3</sub>	v CH (96)	-	3090 s	3239	3093	0.96	23.55
v <sub>4</sub>	v CH (99)	-	3060 vw	3237	3091	10.21	63.72
v <sub>5</sub>	v CH (97)	-	3035 m	3216	3071	10.87	36.27
v <sub>6</sub>	v CH (89)	3003 vs	-	3166	3024	31.65	40.69
v <sub>7</sub>	v CH (100)	2925 s	-	3098	2959	55.88	25.30
v <sub>8</sub>	v CH (91)	2854 s	-	3036	2899	77.85	51.25
		2808 m					
v <sub>9</sub>	v OC (53)	1662 vs	1652 s	1737	1680	488.92	77.68
v <sub>10</sub>	v CC (57)	1616 vs	1641 s	1676	1621	104.67	20.70
v <sub>11</sub>	v CC (28) + δ CCC (12)	1586 s	1593 s	1639	1585	51.47	44.42
v <sub>12</sub>	δ HCH (57)	1486 vs	1484 m	1535	1484	241.68	3.90
v <sub>13</sub>	δ HCH (50) + τ HCOC (13)	1471 vs	1466 w	1526	1476	150.77	12.59
v <sub>14</sub>	δ HCH (72) + τ HCOC (18)	-	-	1515	1465	8.56	28.66
v <sub>15</sub>	δ HCH (75)	1442 vs	1458 w	1499	1450	98.05	10.23
v <sub>16</sub>	v CC (51) + δ HOC (11)	1429 vs	1419 s	1486	1437	2.69	68.89
v <sub>17</sub>	vOC(20) + δHOC(33) + δOCO(12)	-	1384 w	1449	1401	448.76	62.34
v <sub>18</sub>	v CC(13) + v OC(24) + δHOC(20)	1377 vs	1336 vs	1407	1361	52.19	8.60
v <sub>19</sub>	v OC (41)	1302 vs	1300 w	1344	1300	47.59	30.50
v <sub>20</sub>	v OC (68)	-	1284 w	1318	1275	62.11	44.37
v <sub>21</sub>	v CC (22) + δ HOC (13)	1234 vs	1252 s	1289	1246	519.18	25.92
v <sub>22</sub>	δ HOC (12) + δ HCC (28)	1216 vs	1222 m	1248	1207	27.30	1.50
v <sub>23</sub>	δ HCH (16) + τ HCOC (55)	1187 vs	1191 m	1217	1177	24.89	24.49
v <sub>24</sub>	δ HCH (19) + τ HCOC (74)	-	-	1186	1147	674.83	60.99
v <sub>25</sub>	v OC(13) + v CC (10) + δHOC(46)	-	-	1183	1144	1.55	6.66
v <sub>26</sub>	δ HCC (48)	1129 m	1129 m	1171	1132	12.75	2.71
v <sub>27</sub>	v CC(15) + v OC(42) + δ CCC(14)	1075 s	1076 s	1103	1067	171.17	7.38
v <sub>28</sub>	v OC (57) + δ HCC (13)	1033 vs	1039 m	1071	1036	79.33	5.78

**Çizelge 6.15. (Devam)**

Mod	İşaretlemeler (VEDA4) P.E.D ( $\geq 5\%$ )	Deneysel		B3LYP / 6-31G(d) - (d) formu			
		IR	Raman	Frekans (Skalasız)	Frekans (Skalalı)	I <sub>IR</sub>	I <sub>R</sub>
V <sub>29</sub>	$\tau$ HCCC (82)	945 w	-	955	923	0.01	1.45
V <sub>30</sub>	$\nu$ CC (61)	924 w	924 s	929	898	5.69	38.28
V <sub>31</sub>	$\tau$ HCCC (70) + $\tau$ CCCC (17)	893 s	904 vw	897	867	15.98	4.59
V <sub>32</sub>	$\gamma$ OCCC (11) + $\tau$ HCCC (77)	823 vs	826 vw	840	812	44.93	3.60
V <sub>33</sub>	$\nu$ OC (46) + $\delta$ CCC (23)	799 vs	798 vs	795	769	65.38	50.96
V <sub>34</sub>	$\gamma$ OCOC (71)	785 vs	-	779	753	41.47	0.39
V <sub>35</sub>	$\nu$ CC (12) + $\delta$ OCO (15) + $\delta$ CCC (24)	-	741 vs	729	705	43.35	40.47
V <sub>36</sub>	$\tau$ CCCC (61)	720 vs	701 s	700	677	16.76	1.09
V <sub>37</sub>	$\delta$ OCO (35) + $\delta$ CCC (10) + $\delta$ COC (11)	679 vs	679 w	689	666	127.17	3.68
V <sub>38</sub>	$\tau$ HOCC (91)	665 m	641 w	673	651	87.05	4.70
V <sub>39</sub>	$\delta$ COC (50)	572 m	570 m	597	577	151.69	19.80
V <sub>40</sub>	$\tau$ HOCC (78)	558 m	-	581	562	17.41	12.83
V <sub>41</sub>	$\gamma$ OCCC (61) + $\tau$ HCCC (24)	540 w	-	556	538	0.51	3.66
V <sub>42</sub>	$\delta$ CCC (10) + $\delta$ CCO (38)	512 w	504 s	511	494	6.78	11.80
V <sub>43</sub>	$\delta$ CCC (38) + $\delta$ CCO (17)	448 s	448 m	446	431	2.03	25.26
V <sub>44</sub>	$\tau$ CCCC (57) + $\tau$ HOCC (12)	-	431 s	431	417	9.23	3.66
V <sub>45</sub>	$\delta$ CCO (51)	386 w	-	400	387	5.79	36.87
V <sub>46</sub>	$\tau$ CCCC (74)	366 w	373 s	383	370	3.47	15.37
V <sub>47</sub>	$\delta$ CCC (17) + $\delta$ CCO (22)	348 vs	333 w	363	351	10.16	12.52
V <sub>48</sub>	$\delta$ CCC (12) + $\delta$ CCO (13) + $\delta$ COC (61)	290 vs	298 m	277	268	3.19	21.92
V <sub>49</sub>	$\tau$ HCOC(29) + $\tau$ HCOC(43) + $\tau$ CCCC (15)	252 w	275 w	258	249	0.38	6.31
V <sub>50</sub>	$\gamma$ OCCC (10) + $\tau$ CCOC (78)	181 w	189 m	182	176	2.39	21.10
V <sub>51</sub>	$\delta$ CCC (69)	165 s	164 s	176	170	1.26	31.45
V <sub>52</sub>	$\tau$ CCCC (81)	131 m	111 vs	138	133	1.38	77.87
V <sub>53</sub>	$\tau$ CCOO (87)	80 m	-	85	82	3.18	42.03
V <sub>54</sub>	$\tau$ CCOC (80)	60 m	-	69	67	2.88	58.39

\*1800 cm<sup>-1</sup> üzerindeki frekanslar 0.955 ile , 1800 cm<sup>-1</sup> altındaki frekanslar 0.967 ile skalalanmıştır. I<sub>IR</sub> ve I<sub>R</sub>: Hesaplanan IR ve Raman şiddetleri. v,gerilme titreşimi;  $\delta$ , aç bükülme titreşimi;  $\tau$ , torsiyon;  $\gamma$ , düzlem dışı aç bükülme titreşimi; v,çok; s,güçlü; m,orta; w,zayıf



**Çizelge 6.16.** Dimetilsülfoksit içindeki 2H5MBA molekülünün (d) formu için hesaplanan titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>)

Mod	İşaretlemeler (VEDA4) P.E.D (≥ 5 %)	Deneysel		B3LYP / 6-31++G(d,p) - (d) formu			
		IR	Raman	Frekans (Skalasız)	Frekans (Skalalı)	I <sub>IR</sub>	I <sub>R</sub>
v <sub>1</sub>	v OH (99)	3448 s	-	3480	3323	467.79	0.15
v <sub>2</sub>	v OH (100)	3286 s	-	3309	3160	772.79	0.07
v <sub>3</sub>	v CH (98)	-	3090 s	3195	3051	3.47	64.22
v <sub>4</sub>	v CH (99)	-	3060 vw	3172	3029	13.13	58.25
v <sub>5</sub>	v CH (99)	-	3035 m	3154	3012	16.58	44.83
v <sub>6</sub>	v CH (98)	3003 vs	-	3123	2982	5.14	78.65
v <sub>7</sub>	v CH (100)	2925 s	-	3090	2951	39.05	31.04
v <sub>8</sub>	v CH (100)	2854 s	-	3021	2885	60.30	78.69
		2808 m					
v <sub>9</sub>	v OC (58)	1662 vs	1652 s	1728	1688	955.77	153.58
v <sub>10</sub>	v CC (62)	1616 vs	1641 s	1660	1622	83.18	101.85
v <sub>11</sub>	v CC (42) + δ HCC (12) + δ CCC (10)	1586 s	1593 s	1625	1588	52.95	39.74
v <sub>12</sub>	v OC (12) + δ HCC (29)	1486 vs	1484 m	1523	1488	271.75	2.65
v <sub>13</sub>	δ HCH (71) + τ HCOC (20)	1471 vs	1466 w	1502	1467	19.16	6.82
v <sub>14</sub>	δ HCH (74) + τ HCOC (17)	-	-	1491	1457	10.71	16.81
v <sub>15</sub>	δ HCH (58)	1442 vs	1458 w	1478	1444	14.30	16.31
v <sub>16</sub>	v CC (46)	1429 vs	1419 s	1461	1427	376.33	3.11
v <sub>17</sub>	v CC (42) + δ HOC (33)	-	1384 w	1373	1341	648.88	7.52
v <sub>18</sub>	v CC (39) + δ HOC (16)	1377 vs	1336 vs	1356	1325	286.26	12.12
v <sub>19</sub>	v CC (15) + δ HCC (25)	1302 vs	1300 w	1308	1278	354.94	4.88
v <sub>20</sub>	v OC (61)	-	1284 w	1293	1263	11.20	58.89
v <sub>21</sub>	v CC (13) + δ HOC (14)	1234 vs	1252 s	1283	1253	152.47	170.55
v <sub>22</sub>	δ HOC (20) + δ HCC (33) + τ HCOC (10)	1216 vs	1222 m	1214	1186	154.94	133.36
v <sub>23</sub>	δ HCH (14) + τ HCOC (49)	1187 vs	1191 m	1203	1175	16.69	7.55
v <sub>24</sub>	δ HCH (19) + τ HCOC (71)	-	-	1185	1158	47.56	12.43
v <sub>25</sub>	δ HOC (31) + δ HCC (18)	-	-	1169	1142	1.55	3.72
v <sub>26</sub>	v CC (11) + δ HOC (19) + δ HCC (32)	1129 m	1129 m	1148	1122	198.49	3.42
v <sub>27</sub>	v OC (51) + δ CCC (13)	1075 s	1076 s	1096	1071	36.74	7.25
v <sub>28</sub>	v OC (50) + δ HCC (14)	1033 vs	1039 m	1058	1034	154.87	7.45
v <sub>29</sub>	τ CCCC (10) + τ HCCC (78)	945 w	-	949	927	3.39	0.52

**Çizelge 6.16. (Devam)**

Mod	İşaretlemeler (VEDA4) P.E.D (≥ 5 %)	Deneysel		B3LYP / 6-31++G(d,p) - (d) formu			
		IR	Raman	Frekans (Skalasız)	Frekans (Skalalı)	I <sub>IR</sub>	I <sub>R</sub>
V <sub>30</sub>	v OC (48) + v CC (10)	924 w	924 s	917	896	8.44	58.08
V <sub>31</sub>	τ HCCC (63)	893 s	904 vw	906	885	25.96	0.05
V <sub>32</sub>	τ HCCC (71) + τ HOCC (13)	823 vs	826 vw	826	807	74.55	3.64
V <sub>33</sub>	v OC (39) + δ CCC (22)	799 vs	798 vs	790	772	60.31	83.08
V <sub>34</sub>	γ OCOC (61)	785 vs	-	783	765	3.69	2.58
V <sub>35</sub>	v OC (24) + δ CCC (39)	-	741 vs	734	717	48.26	23.89
V <sub>36</sub>	τ CCCC (52)	720 vs	701 s	689	673	20.58	6.89
V <sub>37</sub>	τ HOCC (84)	679 vs	679 w	670	655	4.69	13.83
V <sub>38</sub>	δ OCO (51)	665 m	641 w	667	652	87.06	1.16
V <sub>39</sub>	δ CCO (55)	572 m	570 m	588	574	2.21	10.30
V <sub>40</sub>	τ HOCC (70)	558 m	-	561	548	54.22	0.74
V <sub>41</sub>	τ HCCC (11) + τ HOCC (71)	540 w	-	527	515	17.58	18.94
V <sub>42</sub>	δ CCC (40) + δ CCO (12)	512 w	504 s	438	428	0.55	1.03
V <sub>43</sub>	δ CCO (56)	448 s	448 m	419	409	10.84	16.38
V <sub>44</sub>	γ CCCC (62)	-	431 s	399	390	10.93	33.38
V <sub>45</sub>	δ CCO (49)	386 w	-	376	367	4.34	31.26
V <sub>46</sub>	γ OCCC (66)	366 w	373 s	356	348	1.77	92.31
V <sub>47</sub>	δ CCO (54)	348 vs	333 w	277	271	14.73	21.07
V <sub>48</sub>	δ CCO (10) + δ COC (60)	290 vs	298 m	261	255	228.82	6.21
V <sub>49</sub>	τ HCOC (78) + γ OCCC (13)	252 w	275 w	247	241	39.17	22.30
V <sub>50</sub>	γ CCCC (75)	181 w	189 m	184	180	7.24	16.76
V <sub>51</sub>	δ CCO (68)	165 s	164 s	183	179	1.11	31.40
V <sub>52</sub>	τ CCCC (59)	131 m	111 vs	117	114	3.13	154.55
V <sub>53</sub>	τ OCCC (78)	80 m	-	79	77	0.02	20.51
V <sub>54</sub>	τ CCOC (84)	60 m	-	60	59	21.33	130.44

\*1800 cm<sup>-1</sup> üzerindeki frekanslar 0.955 ile , 1800 cm<sup>-1</sup> altındaki frekanslar 0.977 ile skalalanmıştır. I<sub>IR</sub> ve I<sub>R</sub>: Hesaplanan IR ve Raman şiddetleri. v,gerilme titreşimi; δ, aç bükülme titreşimi; τ, torsiyon; γ, düzlem dışı aç bükülme titreşimi; v,çok; s,güçlü; m,orta; w,zayıf

Karakteristik OH gerilme pikleri, yüksek dalga sayılı bölgede meydana gelir. 2H5MBA molekülünün IR spektrumunda  $3286\text{ cm}^{-1}$ 'de yayvan bir band ve  $3448\text{ cm}^{-1}$ 'de keskin bir band gözlenmektedir. Keskin pik açıkça bu moleküldeki karboksilik grubun serbest OH gerilmesine aittir. Bu karboksilik grup başka bir 2H5MBA molekülünün karbonil grubuna moleküller arası olacak şekilde hidrojen bağı gerçekleştirir. Bu bölgede yayvan olarak gelen diğer pik ise moleküldeki fenolik OH grubuna atfedilir. Bu grup komşu karbonil grubu ile molekül içi hidrojen bağı meydana getirir. Fenol molekülünün serbest OH gerilmesinin yaklaşık  $3600\text{ cm}^{-1}$ 'de geldiği bilinmektedir. Molekül içi hidrojen bağından dolayı oluşan fenolik OH grubundaki bu küçük frekans kaymaları kabaca  $300\text{ cm}^{-1}$  şeklindedir. Karboksilik ve fenolik OH titreşim frekansları, salisilik asit ve onun türevleri için daha önceden rapor edilen frekanslar (El-Hakam, et al., 2003; Yahagi, et al., 2001; Panicker, et al., 2002) ile uyumludur. Karboksilik OH titreşim frekansları salisilik asit ya da onun dimeri ve 2H5MBA için  $3585\text{ cm}^{-1}$ , 4-aminosalisilik asit sodyum tuz dihidrat için  $3483\text{ cm}^{-1}$  iken, fenolik OH titreşim frekansları salisilik asit ya da onun dimeri için  $3248\text{ cm}^{-1}$ , 2H5MBA için  $3250\text{ cm}^{-1}$  ve 4-aminosalisilik asit sodyum tuz dihidrat için  $3227\text{ cm}^{-1}$  olarak gözlenmiştir.

Bu modlara ait teorik değerler 6-31G(d) için  $3530\text{ cm}^{-1}/3279\text{ cm}^{-1}$ ,  $3523\text{ cm}^{-1}/3258\text{ cm}^{-1}$  ve  $3521\text{ cm}^{-1}/3247\text{ cm}^{-1}$  6-31++G(d,p) için  $3596\text{ cm}^{-1}/3324\text{ cm}^{-1}$ ,  $3294\text{ cm}^{-1}/3278\text{ cm}^{-1}$  ve  $3323\text{ cm}^{-1}/3160\text{ cm}^{-1}$  şeklindedir. Genel olarak, karboksilik grubun elde edilen OH gerilmeleri hesaplanandan daha küçük iken fenolik OH gerilmeleri hesaplanan verilerden daha büyüktür.

2H5MBA molekülünde ki  $\text{CH}_3$  grubundan 3 ve aromatik halkadan 3 tane olmak üzere 6 tane CH titreşim modu beklenir. Bu tartışılan CH titreşim frekansları diğer salisilik asit türevleri için de benzer şekilde gözlenmektedir (Varghese, et al., 2007). Literatürde gözlenen değerler  $3188$  ve  $2850\text{ cm}^{-1}$  arasında iken sunulan deneysel veriler  $3090$  ve  $2854\text{ cm}^{-1}$  arasındadır.

Aromatik halkanın CH gerilmeleri Raman spektrumunda ve  $\text{CH}_3$  grubunun gerilme modları ise IR spektrumunda gözlenmektedir. Tüm CH modları teorik olarak ise hesaplanmaktadır. Teorik ve deneysel değerler arasındaki önemli farklılıkları spektrumun yüksek dalga sayısı bölgesindeki anharmoniklik açıklayabilir. Ayrıca, bu uyumsuzluklar Raman için kullanılan lazerden ya da moleküller içi-arası hidrojen bağlarından dolayı olabilir.

Karbonil gerilmesi yaklaşık  $1686\text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır fakat moleküller içi-arası hidrojen bandlarından dolayı bu mod IR spektrumunda  $1662\text{ cm}^{-1}$ 'de Raman spektrumunda ise

1652  $\text{cm}^{-1}$ 'de güçlü band olarak gözlenmektedir. Halka gerilme titreşimleri ise 1641  $\text{cm}^{-1}$  (R), 1616  $\text{cm}^{-1}$  (IR), 1593  $\text{cm}^{-1}$  (R) ve 1586  $\text{cm}^{-1}$  (IR)'de yoğun ve güçlü bandlar halinde gözlenmektedir. Karbonil ve halka gerilme titreşimleri de salisilik asit türevleri için daha önce elde edilen titreşimlerle uyumludur (Panicker, et al., 2002; Varghese, et al., 2007). Örneğin, metil salisilat için 1682  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen karbonil gerilmesi, 4-aminosalisilik asit sodyum tuz dihidrat için 1649 ve 1624  $\text{cm}^{-1}$  arasında ortaya çıkmıştır. Diğer yandan metil salisilat için halka gerilmeleri ise 1620 ve 1586  $\text{cm}^{-1}$  arasında rapor edilmiştir.

1500-1000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında ki bölgede halka gerilmeleri ve CH ya da OH bükülme modları baskın iken halka torsion veya deformasyon ve  $\text{CH}_3$  torsion modları ise düşük frekans bölgelerinde gözlenmektedir. Benzer durumlar teorik hesaplamalar için de ortaya konmaktadır. Spektrumun düşük dalga sayılı bölgelerinde, titreşim modları bazı iç koordinatların katkılarını içerir ve işaretlemeler her iki iç koordinatın bire düşürülmesiyle bir indirgeme yaklaşımına sahiptir.

Çizelge 6,5-6,10 ve şekil 6,1-6,15'den görüldüğü gibi 2H5MBA molekülünün teorik ve deneysel titreşim frekansları arasında iyi bir uyum vardır. Deneysel frekansları teorik hesaplamalar ile karşılaştırmak için şekil 6,16-6,17'de görüldüğü gibi korelasyon grafiklerini elde ettik. Deneysel ve teorik titreşim frekansları arasındaki korelasyon değerleri 6-31G(d) baz seti için 0.99962 (gaz), 0.99958 (kloroform) ve 0.99954 (DMSO) ve 6-31++G(d,p) baz seti için 0.99945 (gaz), 0.99916 (kloroform) ve 0.99853 (DMSO) olarak bulunmuştur. B3LYP yaklaşımının her iki baz seti içinde titreşim frekansları için oldukça güvenilir olduğu bu değerler ile görülmektedir. Aynı zamanda bu molekül göz önüne alındığında, ağır atomlar için difüze fonksiyonlar ve hidrojenler için polarize fonksiyonlar eklenmesi [6-31G(d)  $\rightarrow$  6-31++G(d,p)] B3LYP yönteminde frekansları, IR ve Raman şiddetlerini düşük düzeyde etkilemektedir.

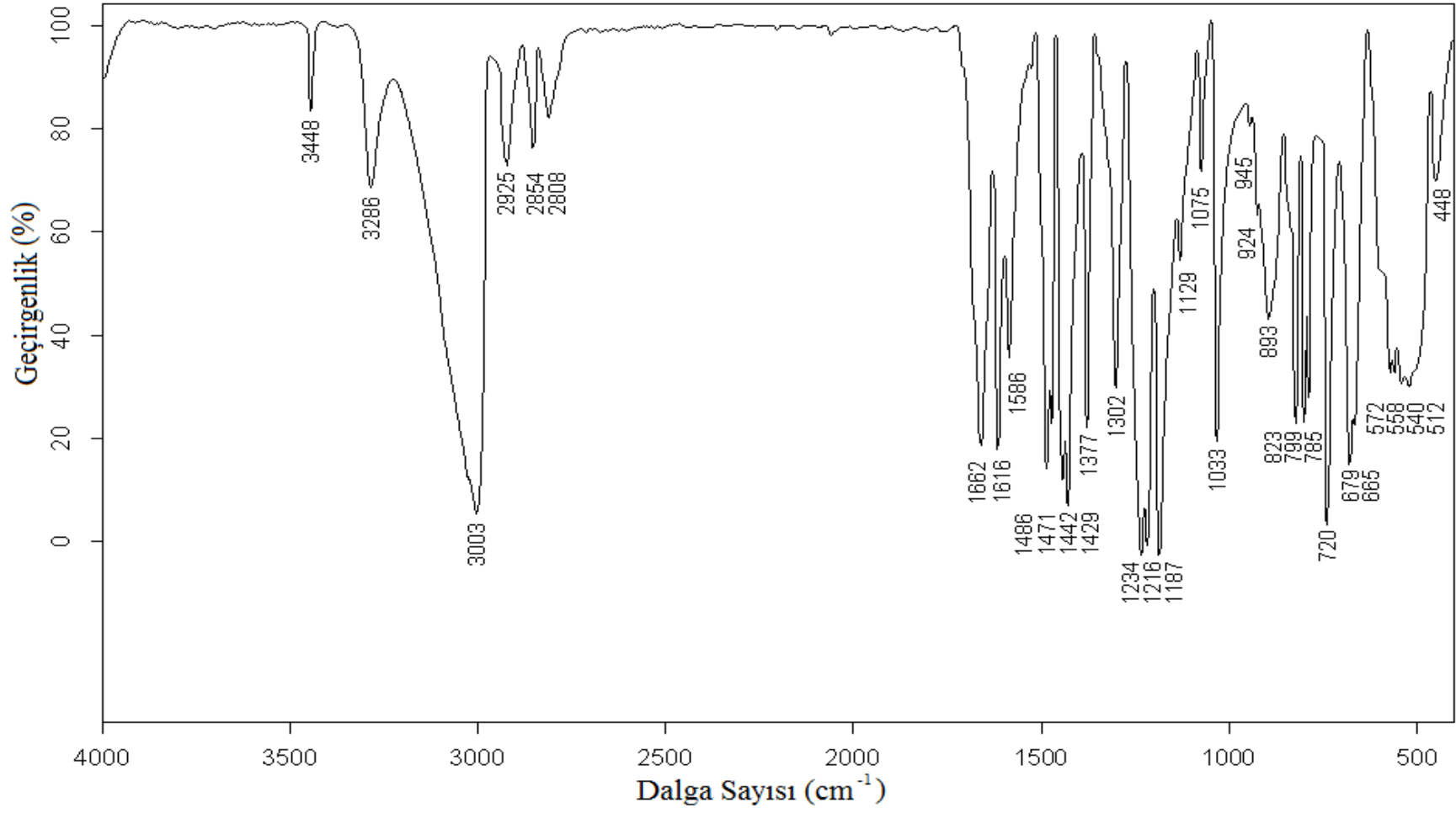
Çizelge 6,11-16'da görüldüğü gibi, eğer titreşim işaretlemeleri teker teker incelenirse, çeşitli programlarla elde edilen titreşim işaretlemelerinin yüksek oranda birbirleriyle uyum içinde olduğu görülmektedir. Burada amacımız, VEDA4, Gar2ped ve GaussView programlarını birbirleriyle kıyaslamaktan ziyade 2H5MBA molekülünün titreşim işaretlemelerini ayrıntılı bir şekilde inceleme altına almak olmuştur. GaussView programında işaretlemeler görsel olarak yapılmaktadır. Bu görsel incelemede yapılacak hatayı Gar2ped programı ile aşmayı amaçladık. Çünkü program işaretlemeleri potansiyel enerji dağılım değerleri ile vermektedir. Diğer yandan VEDA4 programı ile de bu PED değerlerini doğrulamayı ya da düzeltmeyi amaçladık. Çünkü

VEDA4 programı Gar2ped programına göre daha ileri teknolojiye sahiptir. Ayrıca VEDA4 programında yapılan PED değerleri anharmonikliği hesaba almamaktadır.

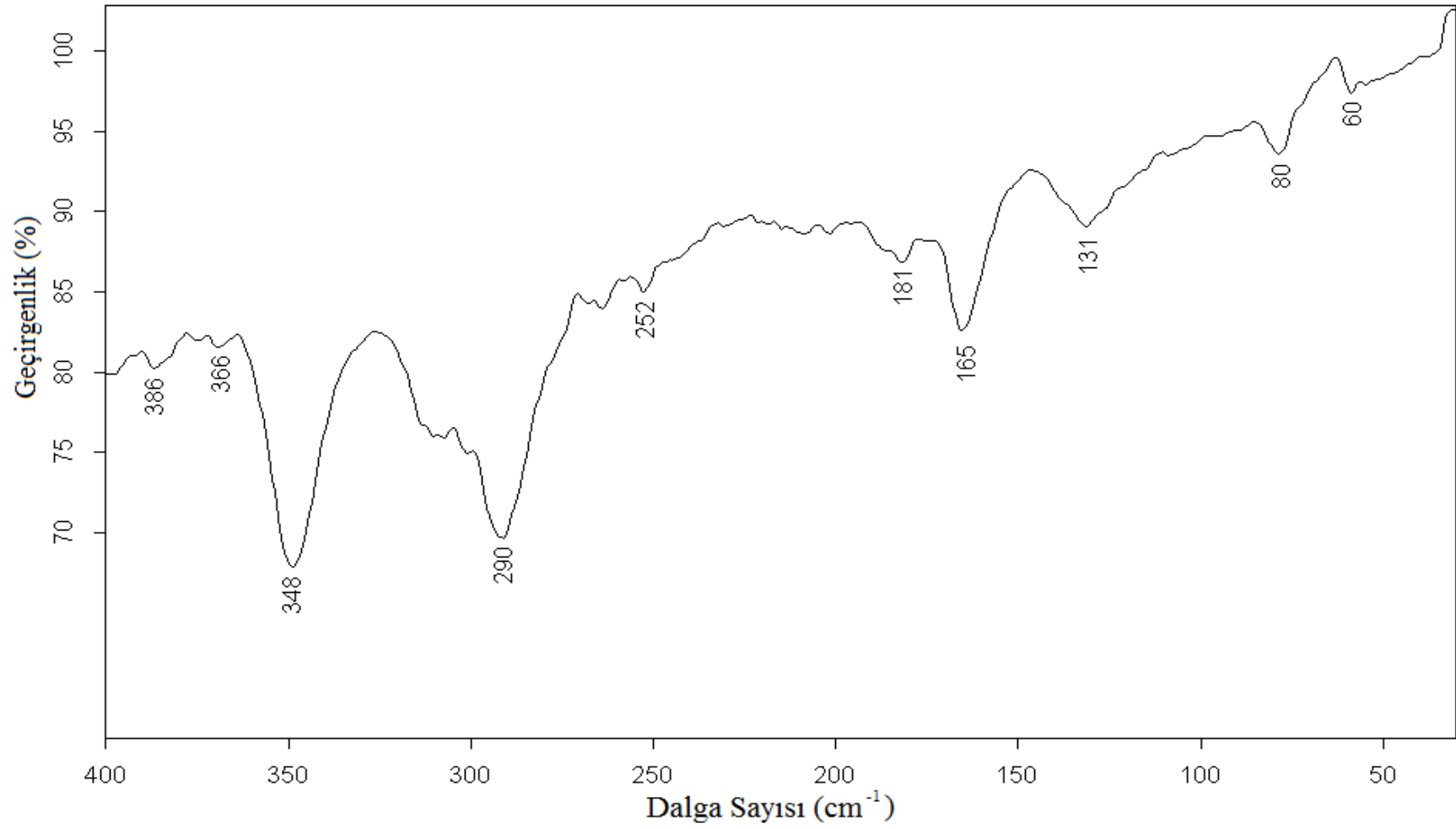
Dielektrik ortamın varlığı titreşim frekansları üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Çözücü ortamlarda sunulan teorik titreşim değerlerinde önemli değişiklikler vardır. Bazı önemli titreşim şu şekilde açıklanabilir. Çizelge 6,5-6,10'den görüldüğü gibi OH ve C=O bağ uzunlukları gaz fazından çözücü fazına doğru gidildikçe artmaktadır. Bu yüzden OH ve C=O gerilme frekanslarının azalması beklenir. Çizelge 6,5-10'den açıkça görüldüğü gibi 2H5MBA molekülü için bu gereklilikler yerine gelmektedir. Frekanslardaki bu kaymalar, yüksek dielektrik sabitli çözücüler içindeki oksijen atomları üzerindeki pozitif karakterin artmasıyla açıklanır.

Hesaplanan yaklaşımlar ile ilgili olarak, gaz fazında hesaplanan IR ve Raman şiddetleri hem yüksek hem düşük frekans bölgesinde deneysel sonuçlar ile makul bir uyum içindedir. Burada önemli bir not, hesaplamalar gaz fazında tek bir molekül için yapılmışken deneysel değerler katı fazda yani moleküller arası etkileşmelerin varlığında kaydedilmiştir. Çözücü kullanıldığında IR şiddetlerinin önemli ölçüde değişmesi beklenir ve bu çalışmada çözücü içinde yapılan hesaplarda IR şiddetleri artmıştır. Çizelge 6,5-10 ve şekil 6,1-6,15'den görüldüğü gibi madde çözücü içindeyken bir çok titreşim modunda ve infrared şiddetlerinde gaz fazına göre dikkate değer değişiklikler olmaktadır. IR şiddetlerinde olduğu gibi, Raman şiddetlerinde de önemli değişiklikler gözlenmektedir. IR ve Raman şiddetleri için, polar DMSO çözücüsündeki artışlar apolar kloroformda ki artışlardan daha büyüktür.

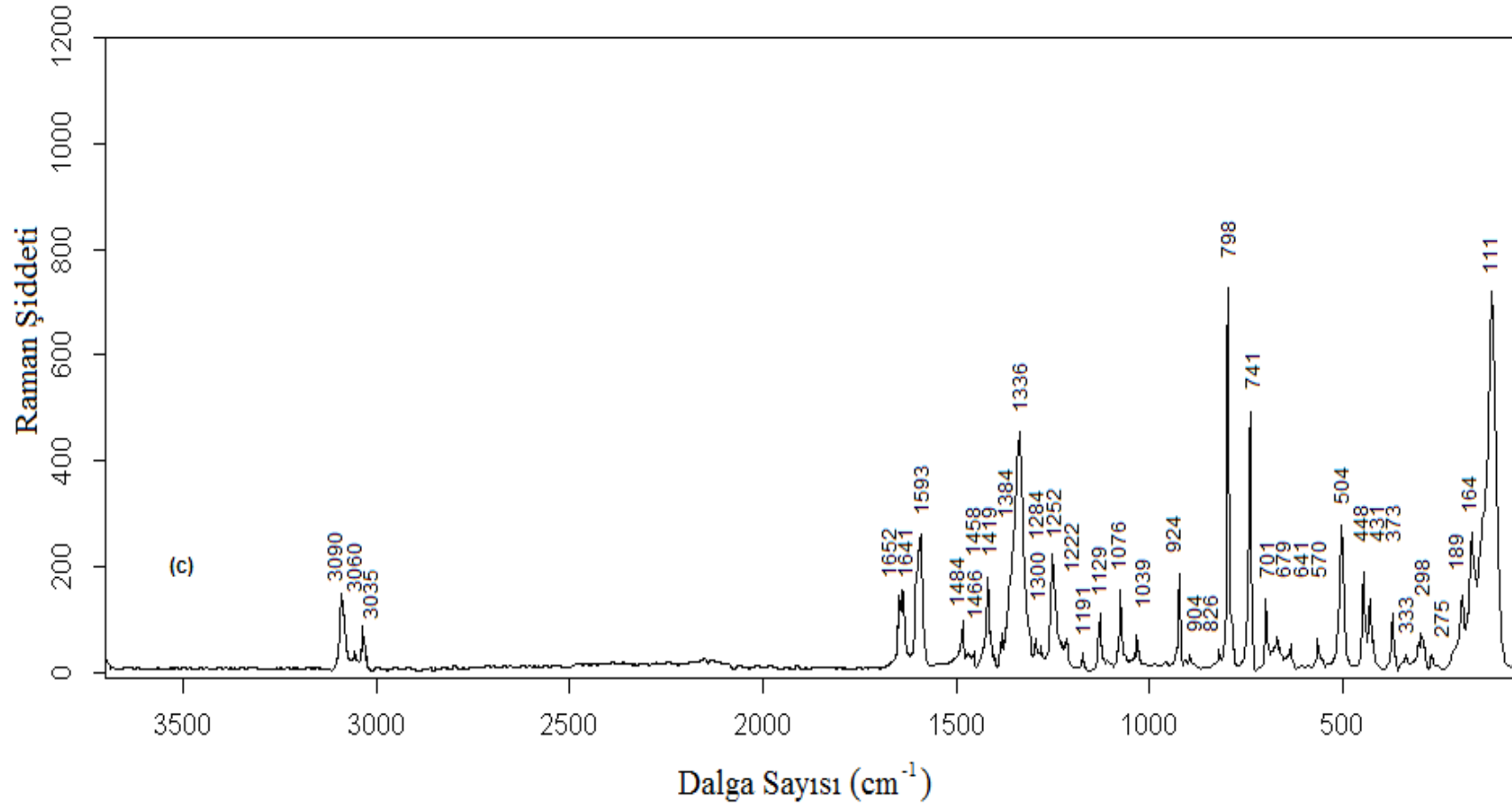
HOMO ve LUMO sırasıyla bir elektron verme ve alma olarak tanımlanır. Elektron geçiş absorpsiyonu ise taban durumundan ilk uyarılmış duruma geçişten tanımlanır. Başka bir ifade ise bu geçişler HOMO'dan LUMO'ya olarak tanımlanabilir. 2H5MBA molekülünde HOMO, O14 ve tüm karbonlar üzerinde yer alırken LUMO O11, O12, ve O19 atomları için baskındır. Hesaplamalara göre, O19'un enerjisi diğer iki O atomundan daha yüksektir. Sınır moleküler orbitallerin atomik yerleşimleri ve onların enerjileri şekil 6,18-6,20'de gösterilmiştir.



Şekil 6.1. 2H5MBA molekülünün orta-IR spektrumu

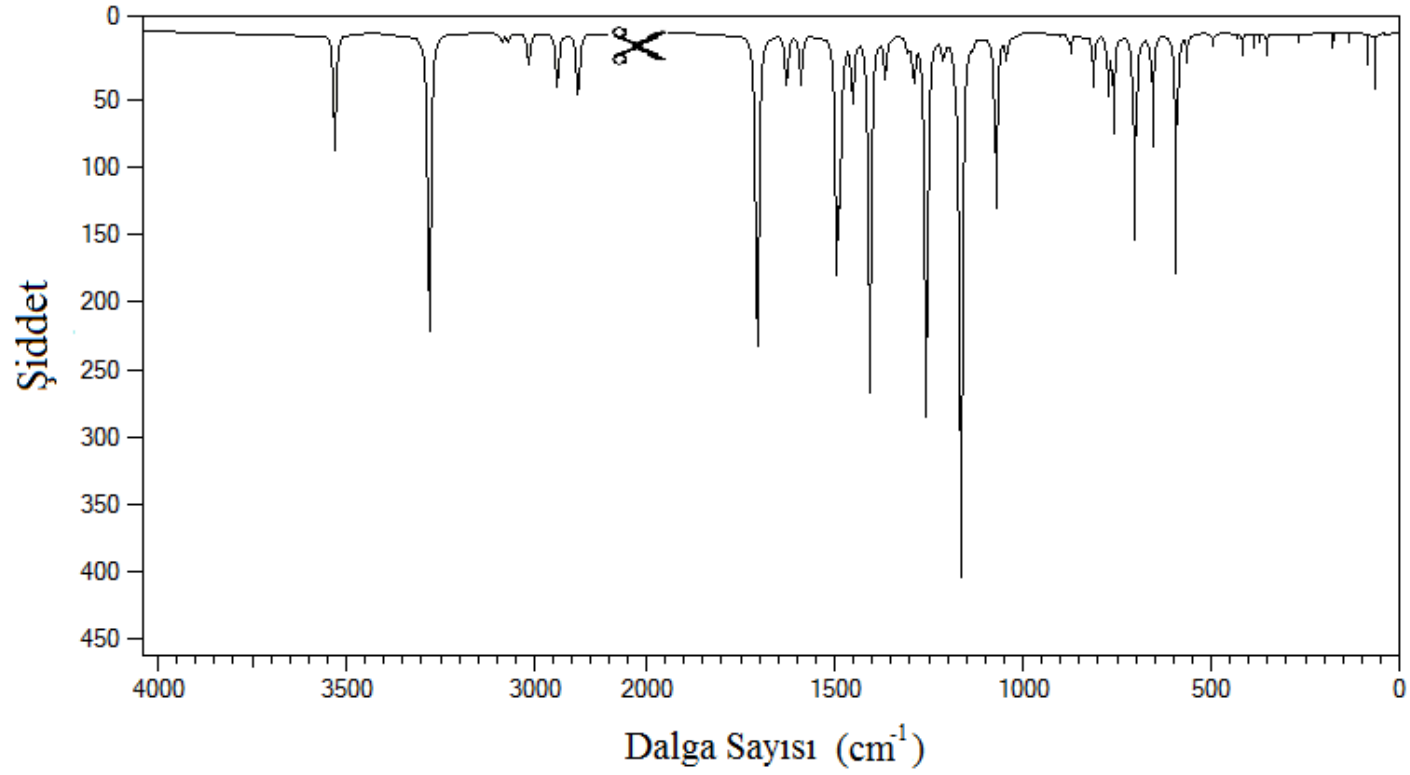


Şekil 6.2. 2H5MBA molekülünün uzak-IR spektrumu

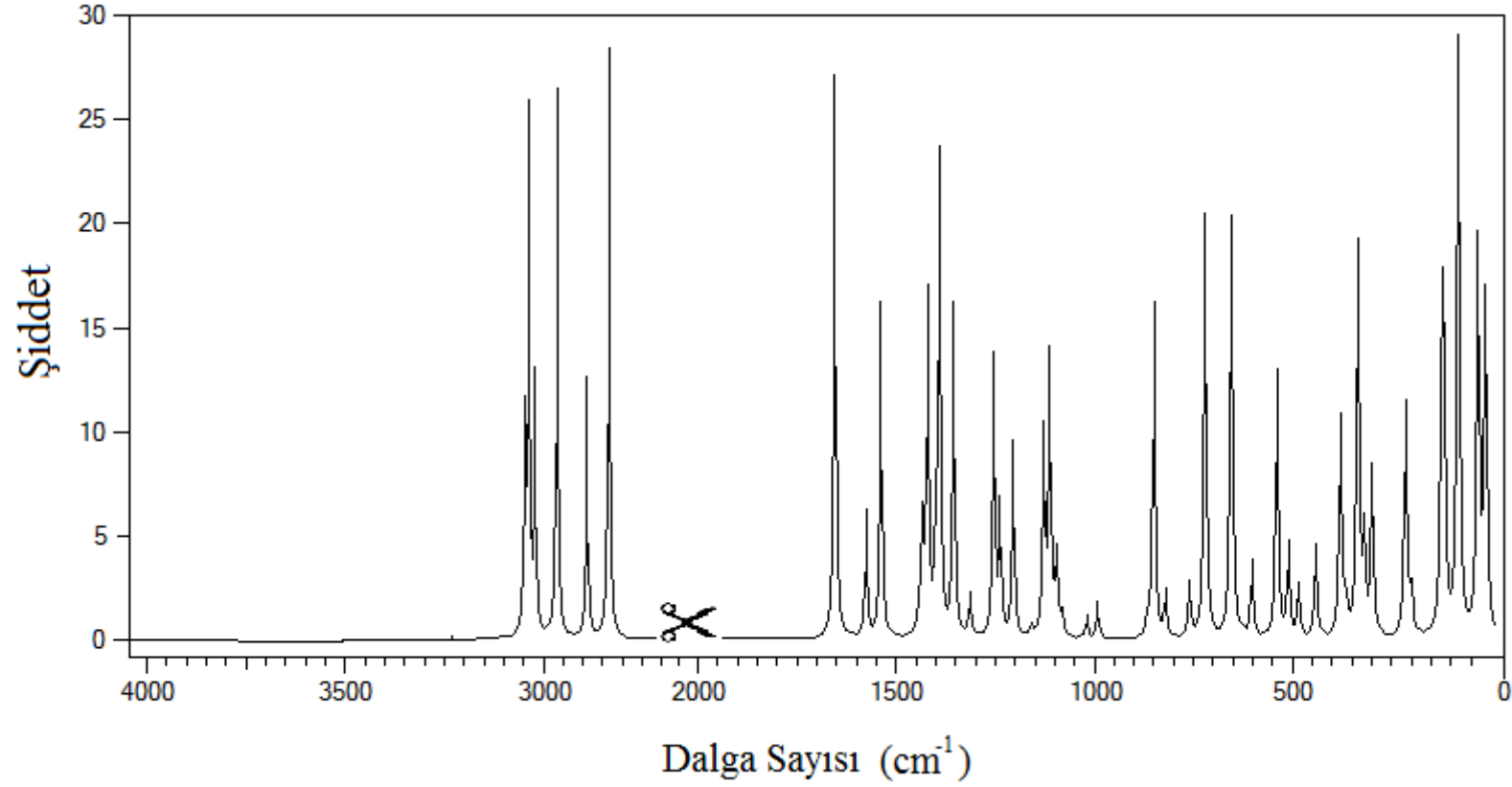


Şekil 6.3. 2H5MBA molekülünün Raman Spektrumu

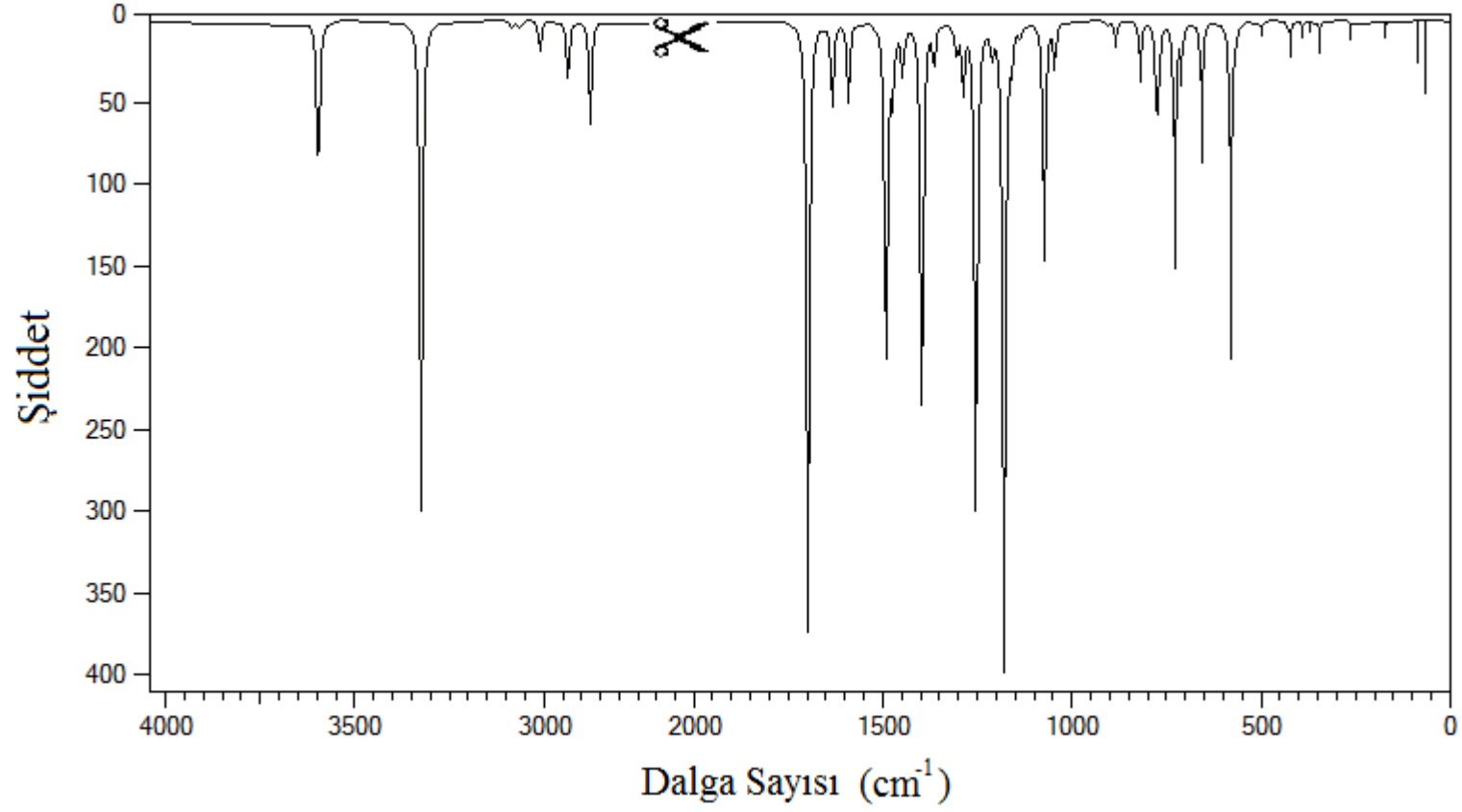




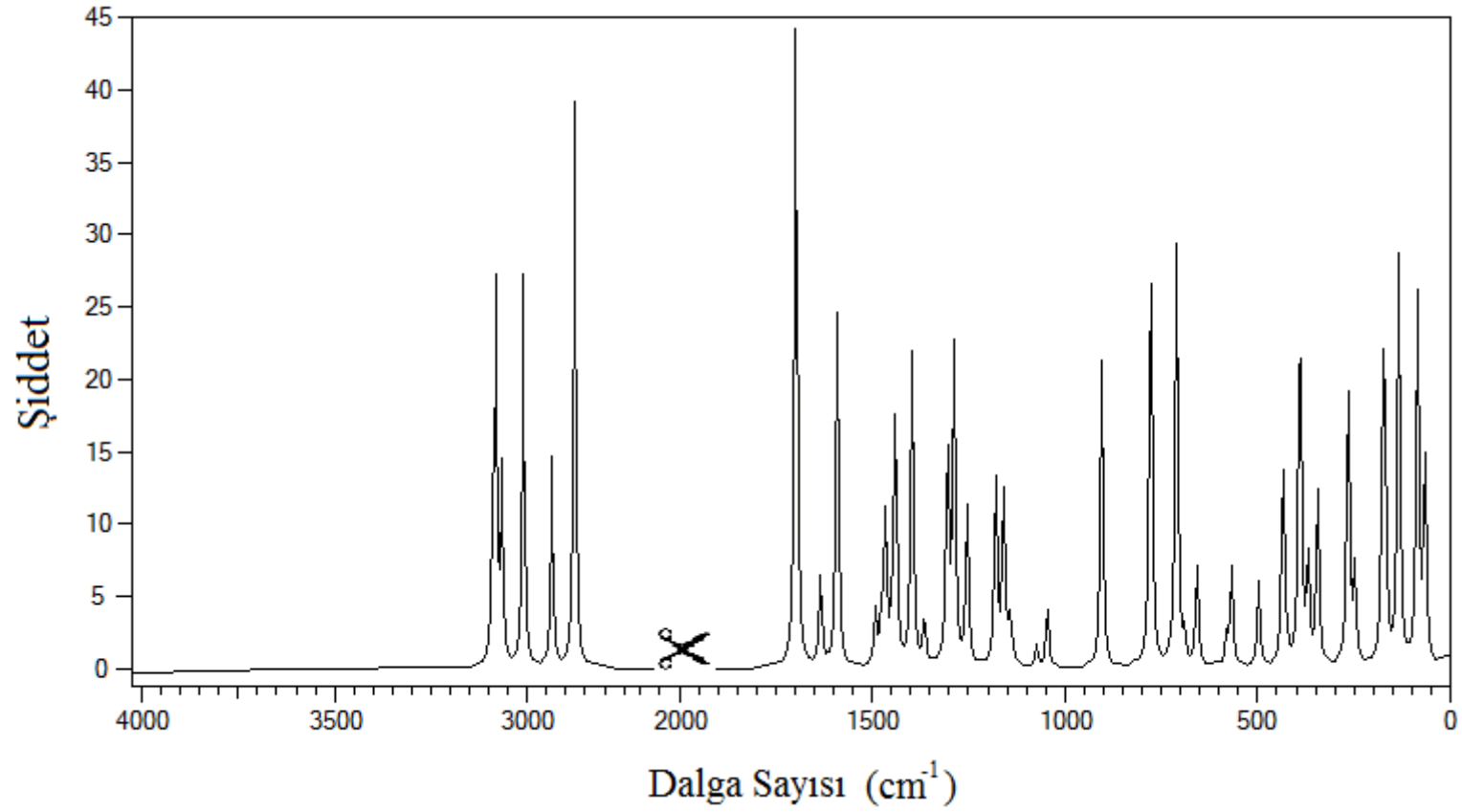
Şekil 6.4. Gaz fazındaki 2H5MBA molekülünün (d) formu için 6-31G(d) baz setinde IR spektrumu



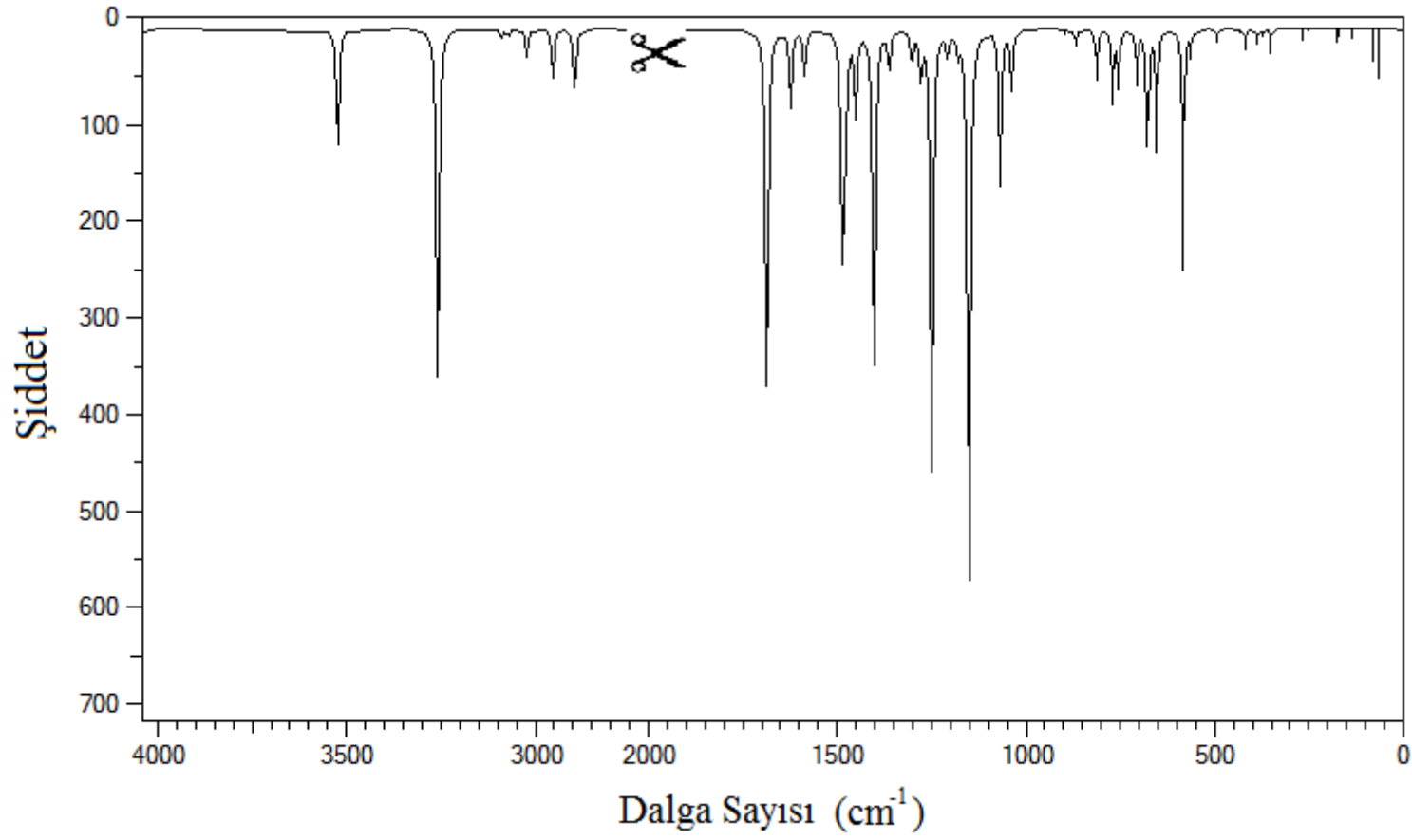
Şekil 6.5. Gaz fazındaki 2H5MBA molekülünün (d) formu için 6-31G(d) baz setinde Raman spektrumu



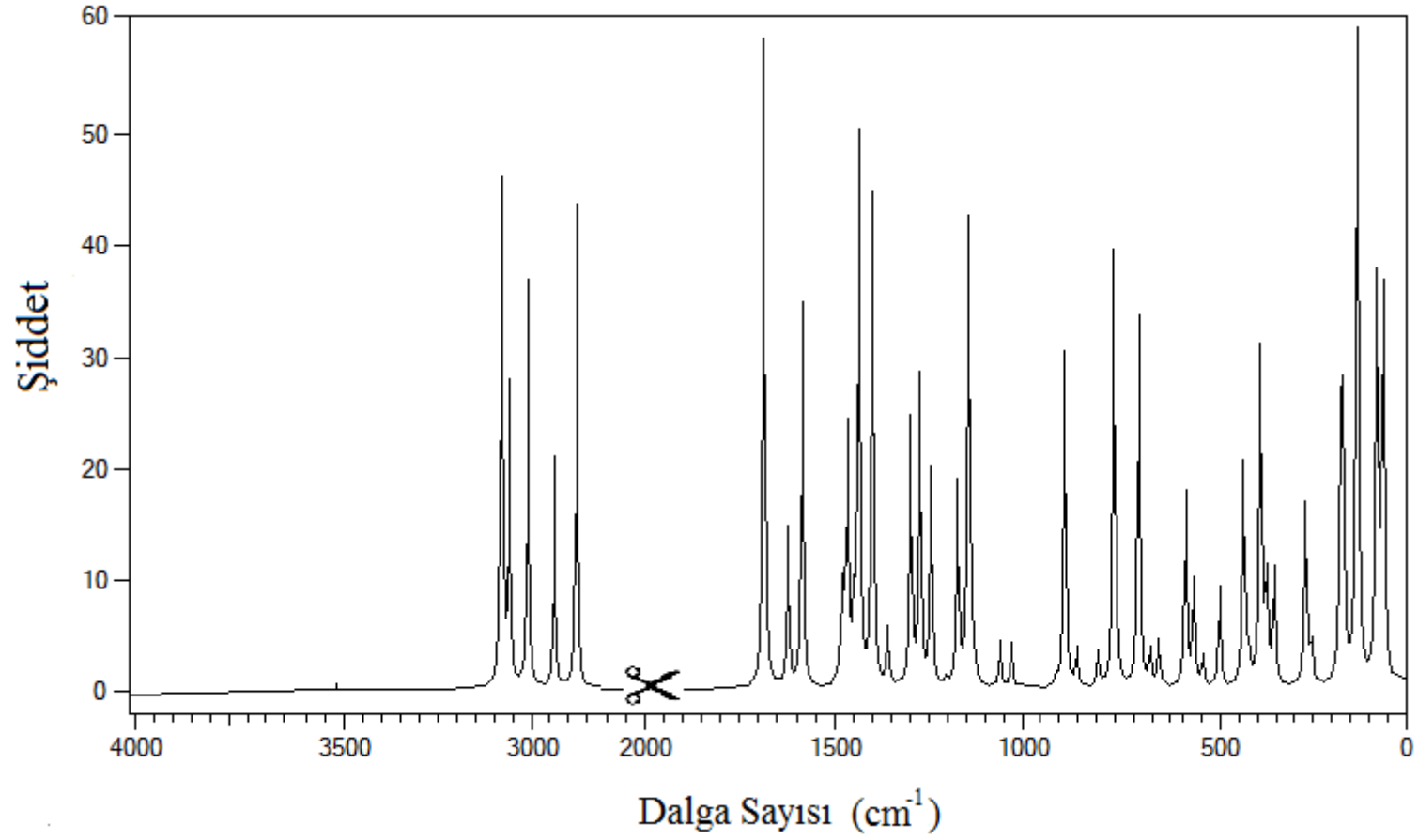
Şekil 6.6. Gaz fazındaki 2H5MBA molekülünün (d) formu için 6-31++G(d,p) baz setinde IR spektrumu



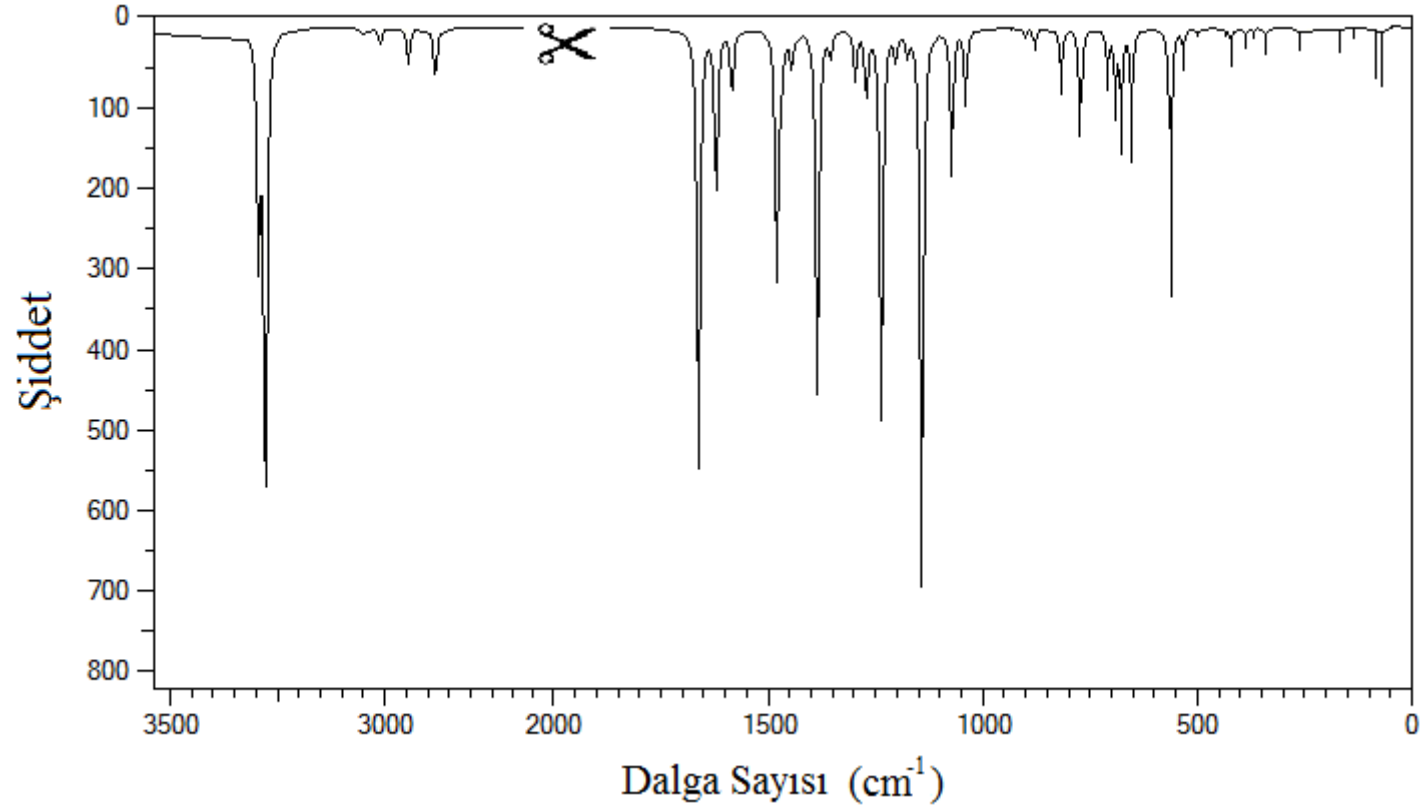
Şekil 6.7. Gaz fazındaki 2H5MBA molekülünün (d) formu için 6-31++G(d,p) baz setinde Raman spektrumu



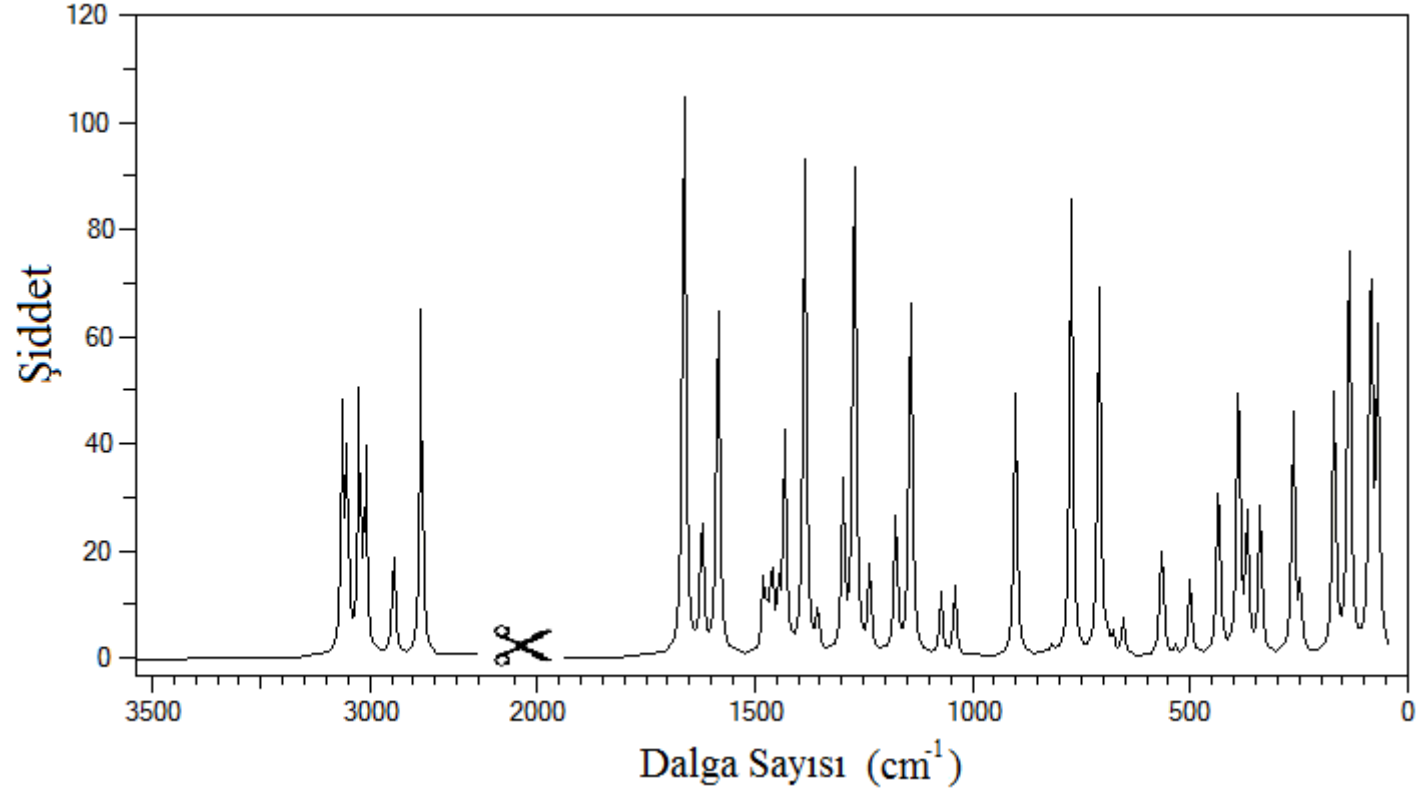
Şekil 6.8. Kloroform içindeki 2H5MBA molekülünün (d) formu için 6-31G(d) baz setindeki IR spektrumu



Şekil 6.9. Kloroform içindeki 2H5MBA molekülünün (d) formu için 6-31G(d) baz setindeki Raman spektrumu

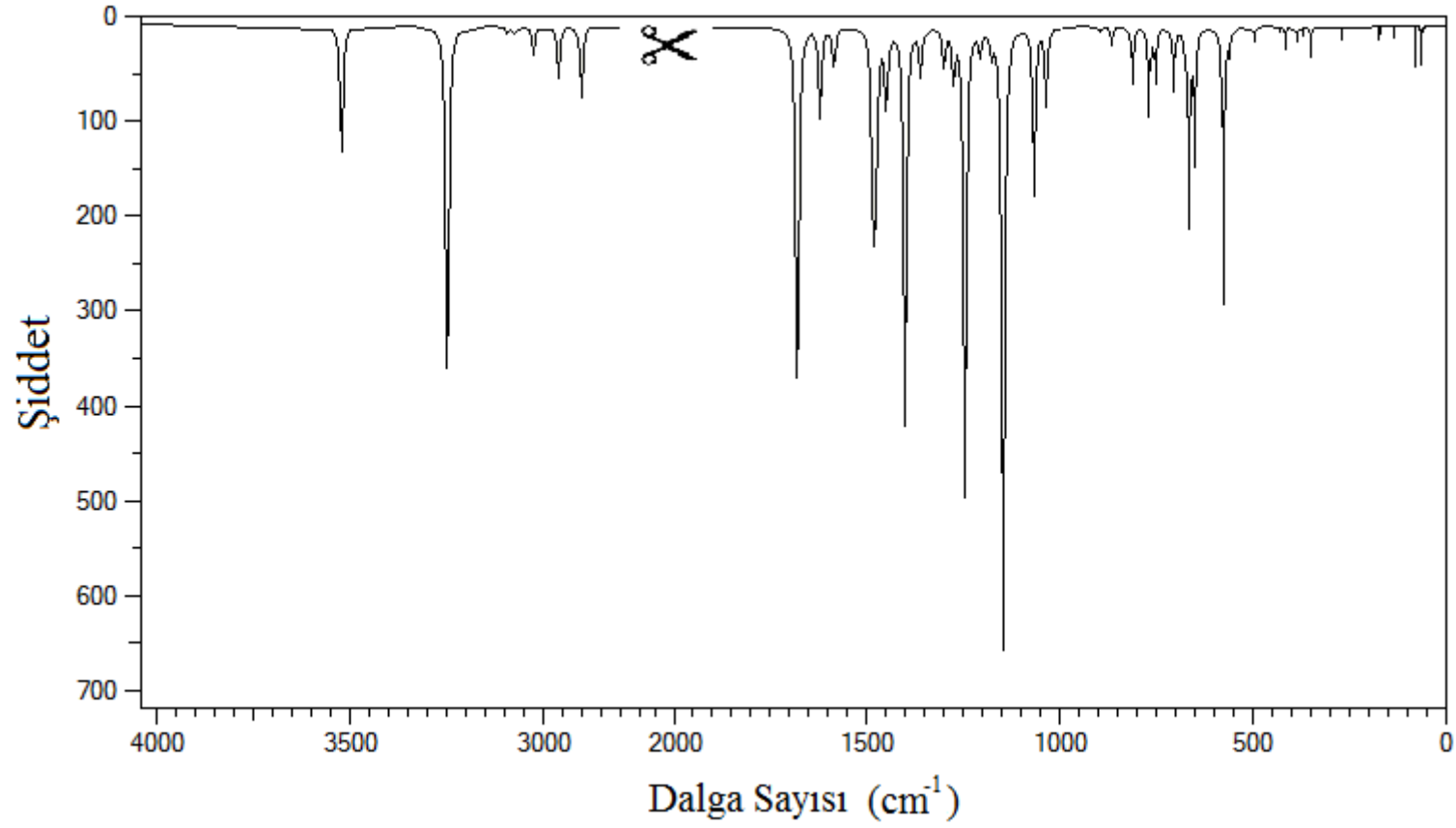


Şekil 6.10. Kloroform içindeki 2H5MBA molekülünün (d) formu için 6-31++G(d,p) baz setindeki IR spektrumu

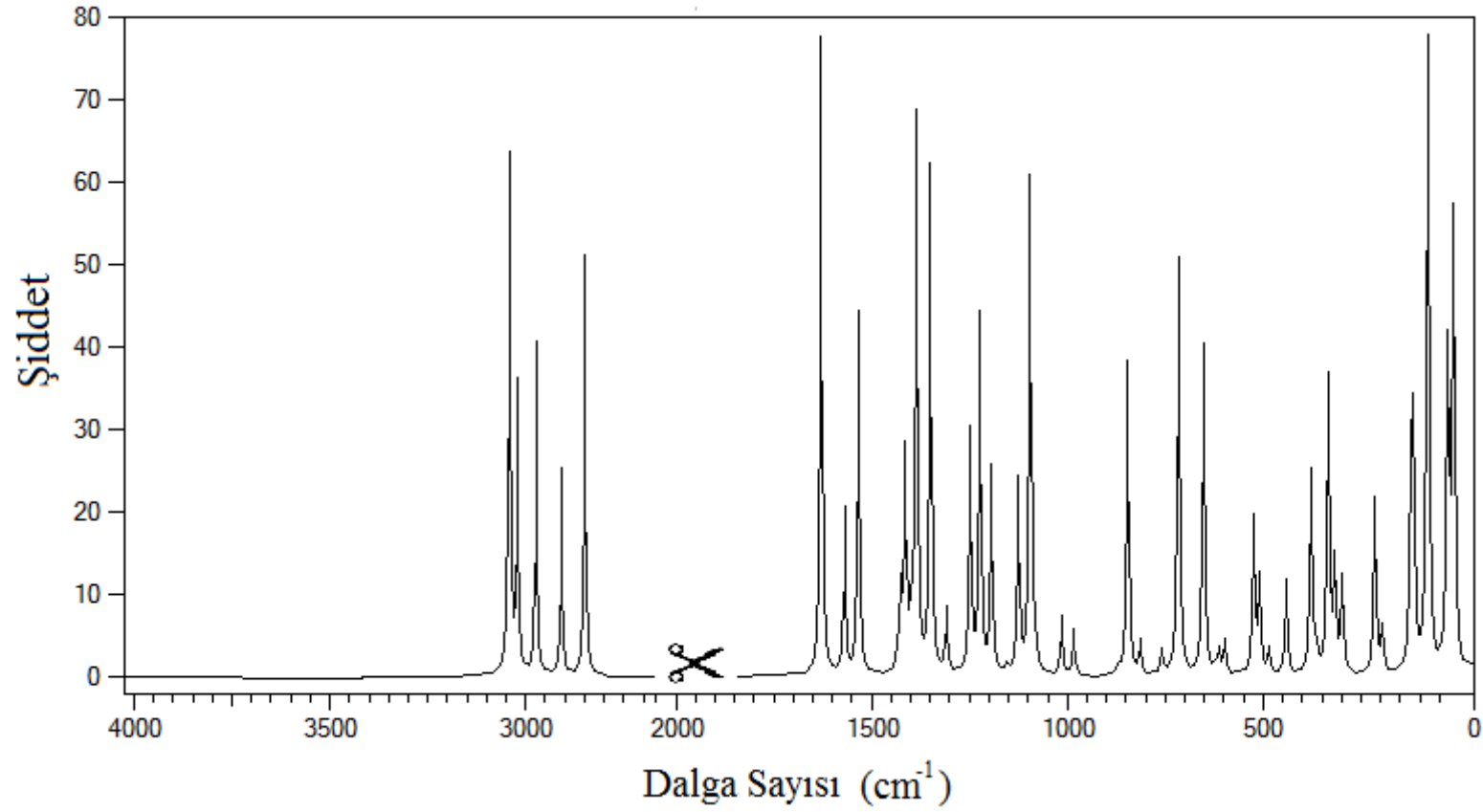


Şekil 6.11. Kloroform içindeki 2H5MBA molekülünün (d) formu için 6-31++G(d,p) baz setindeki Raman spektrumu

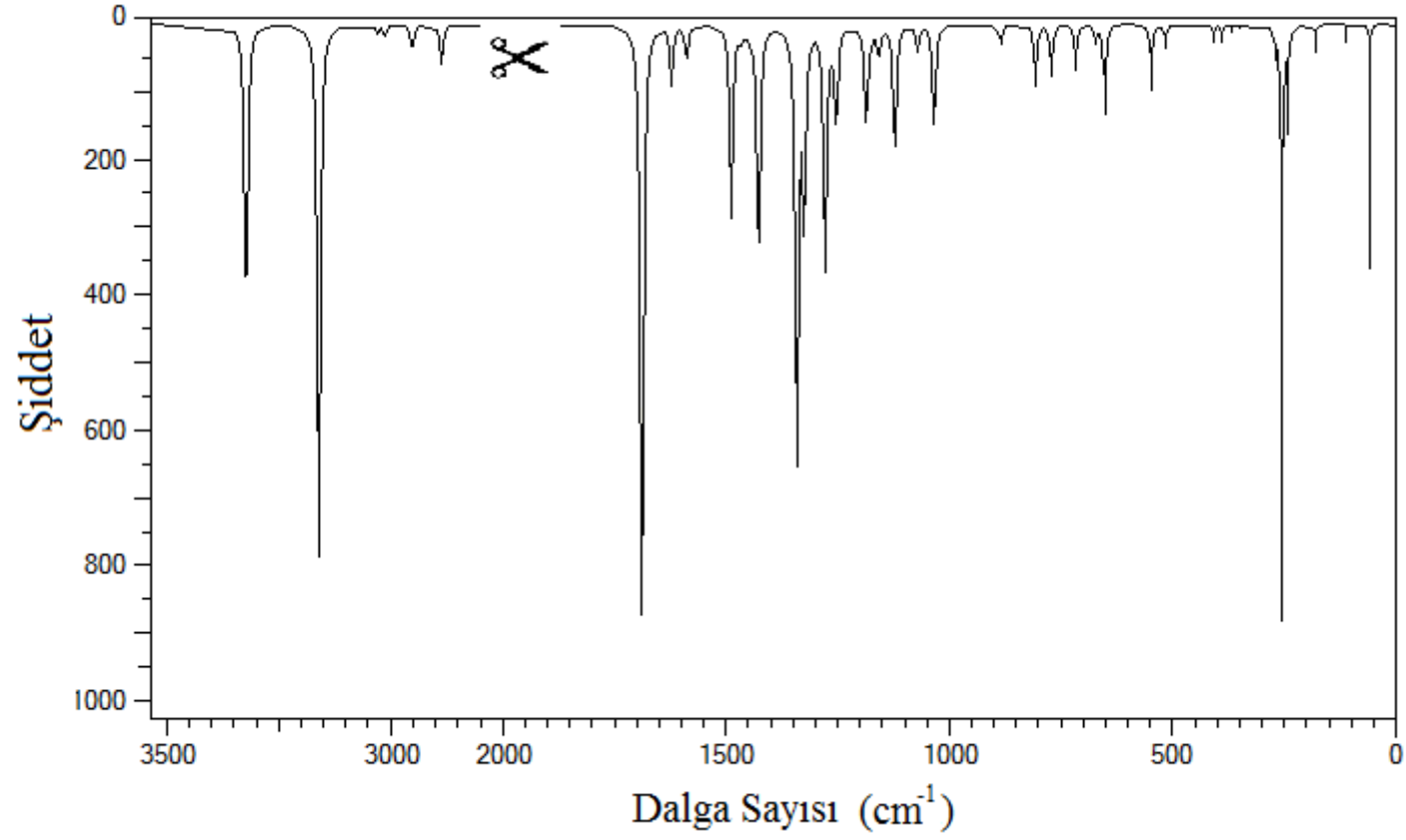




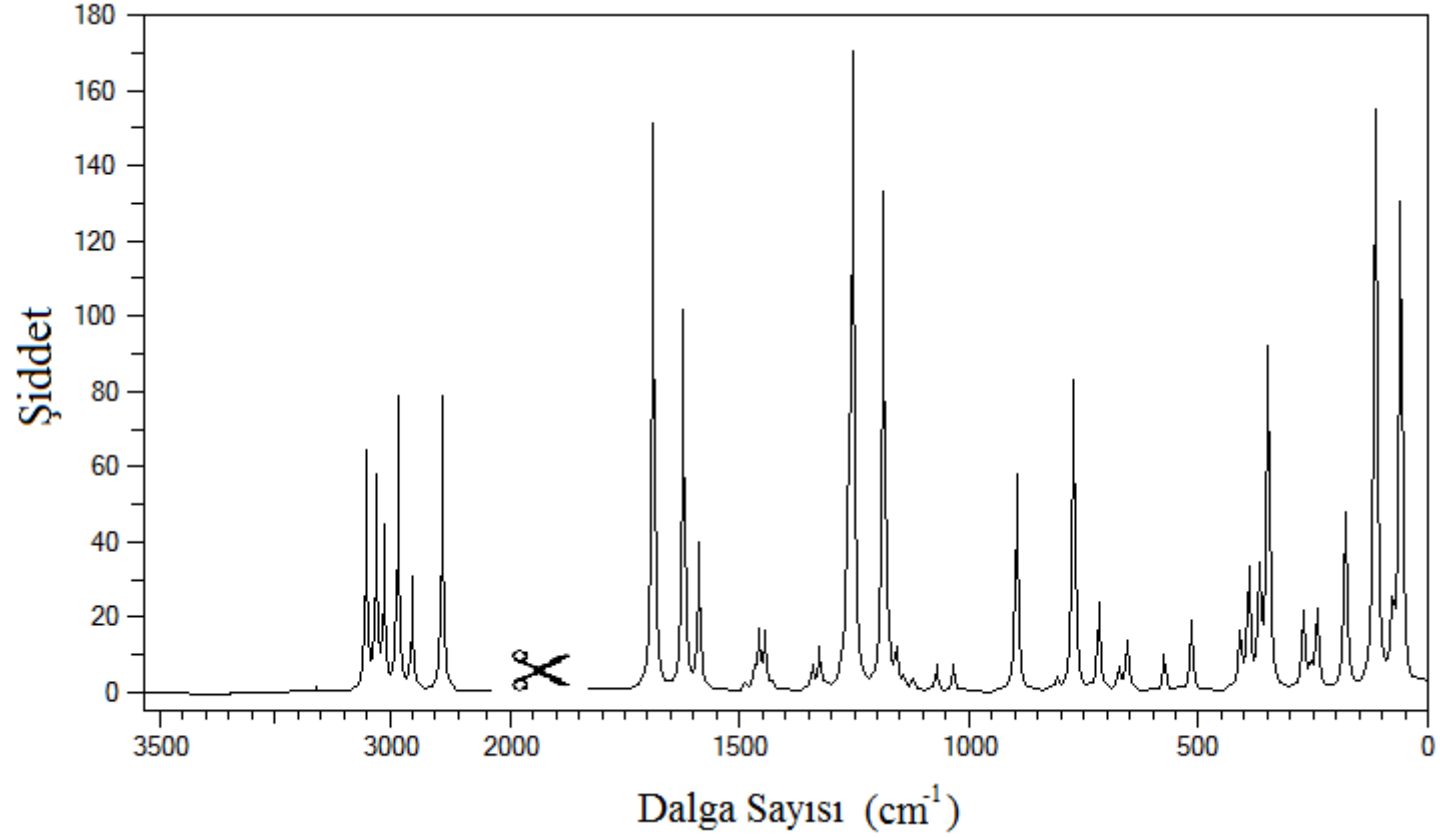
Şekil 6.12. Dimetilsülfoksit içindeki 2H5MBA molekülünün (d) formu için 6-31G(d) baz setindeki IR spektrumu



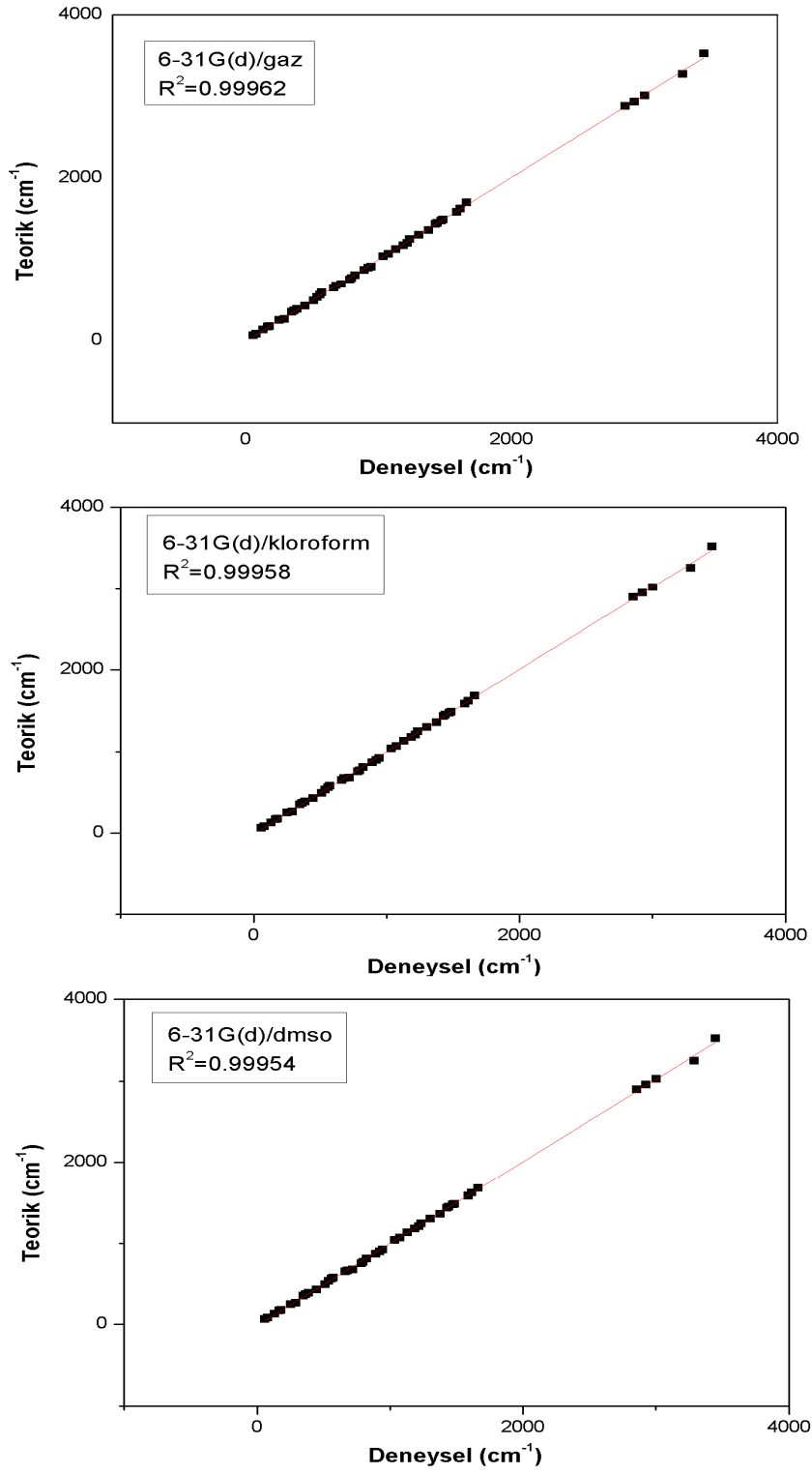
Şekil 6.13. Dimetilsülfoksit içindeki 2H5MBA molekülünün (d) formu için 6-31G(d) baz setindeki Raman spektrumu



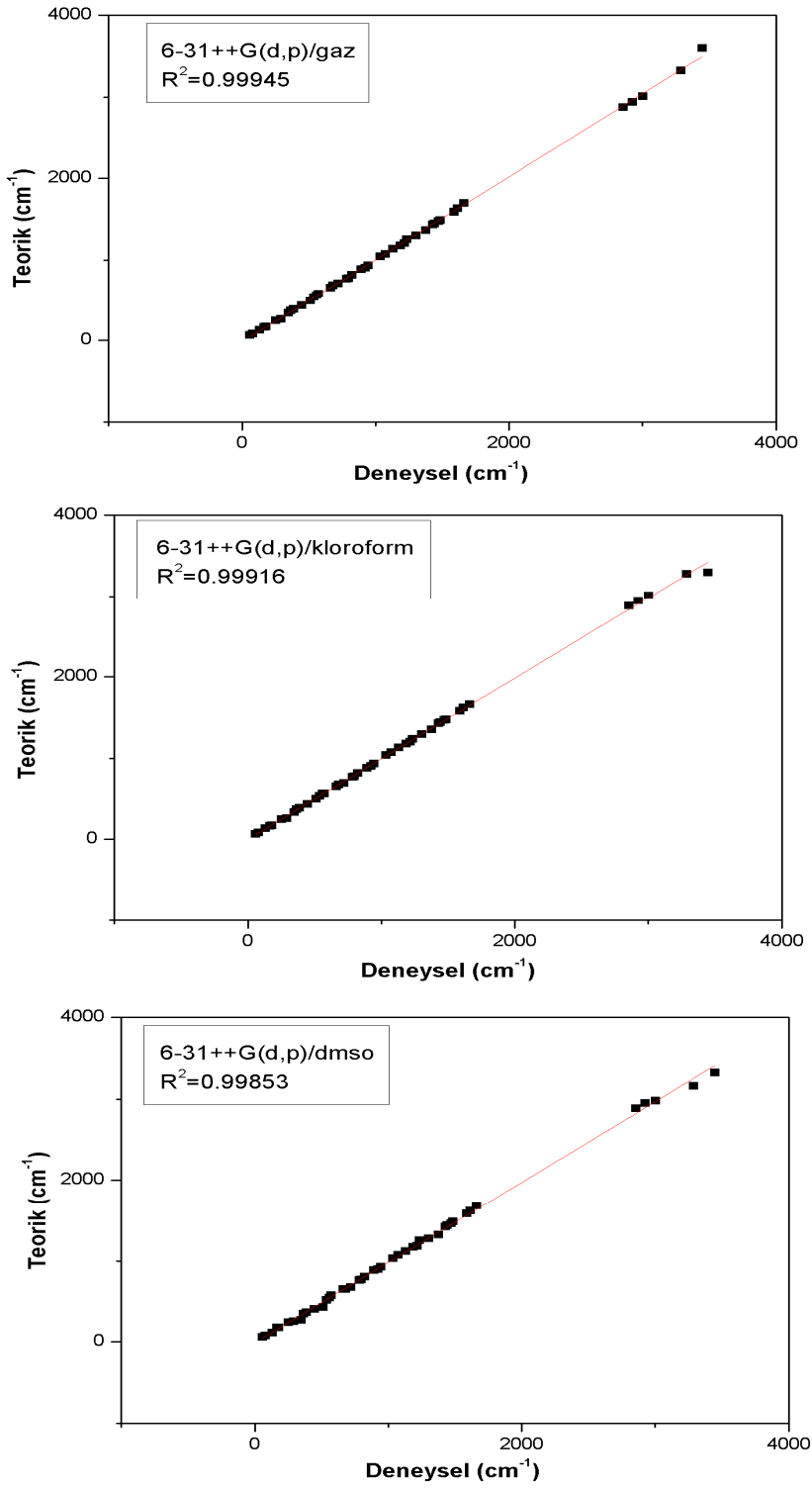
Şekil 6.14. Dimetilsülfoksit içindeki 2H5MBA molekülünün (d) formu için 6-31++G(d,p) baz setindeki IR spektrumu



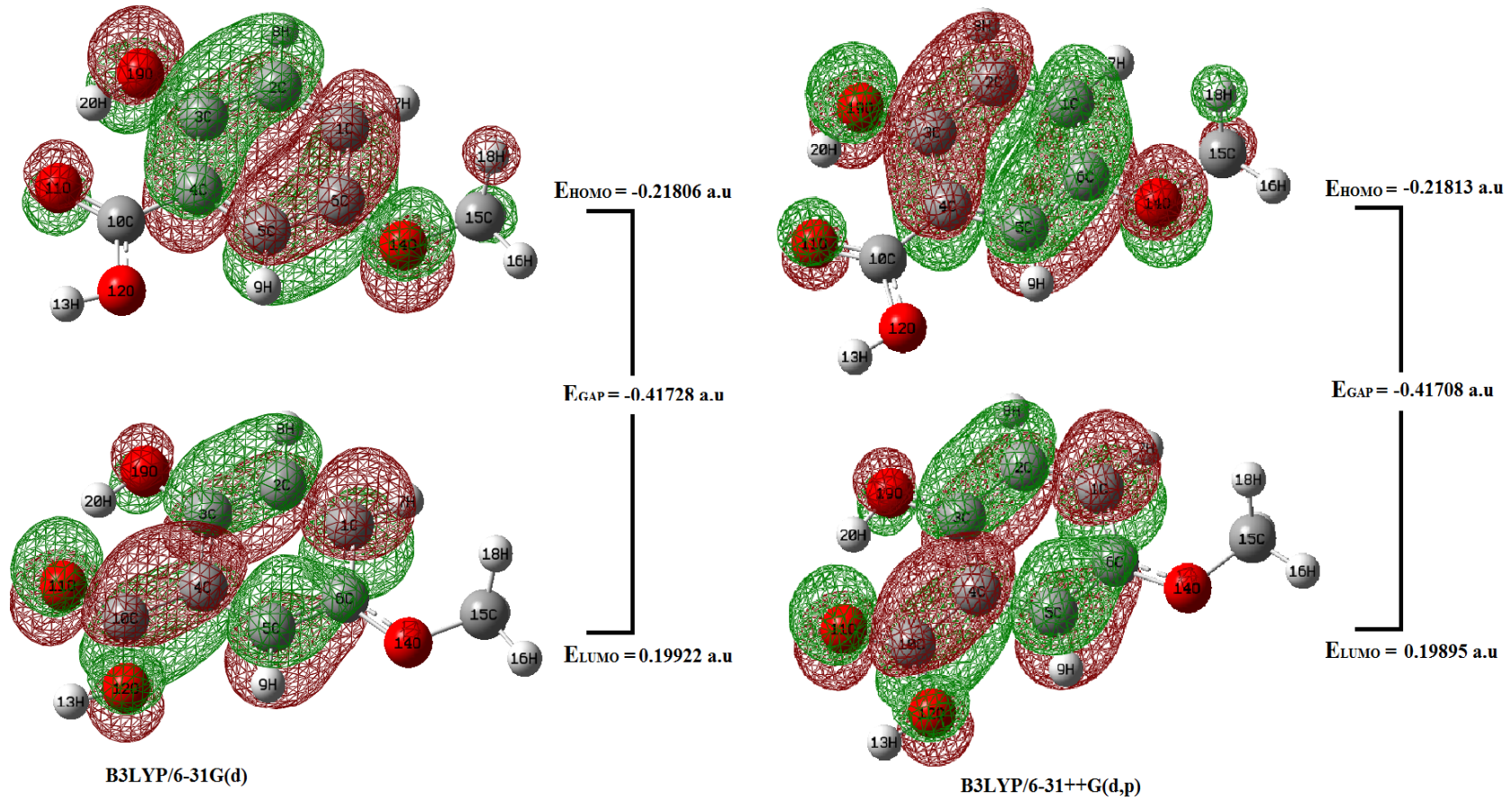
Şekil 6.15. Dimetilsülfoksit içindeki 2H5MBA molekülünün (d) formu için 6-31++G(d,p) baz setindeki Raman spektrumu



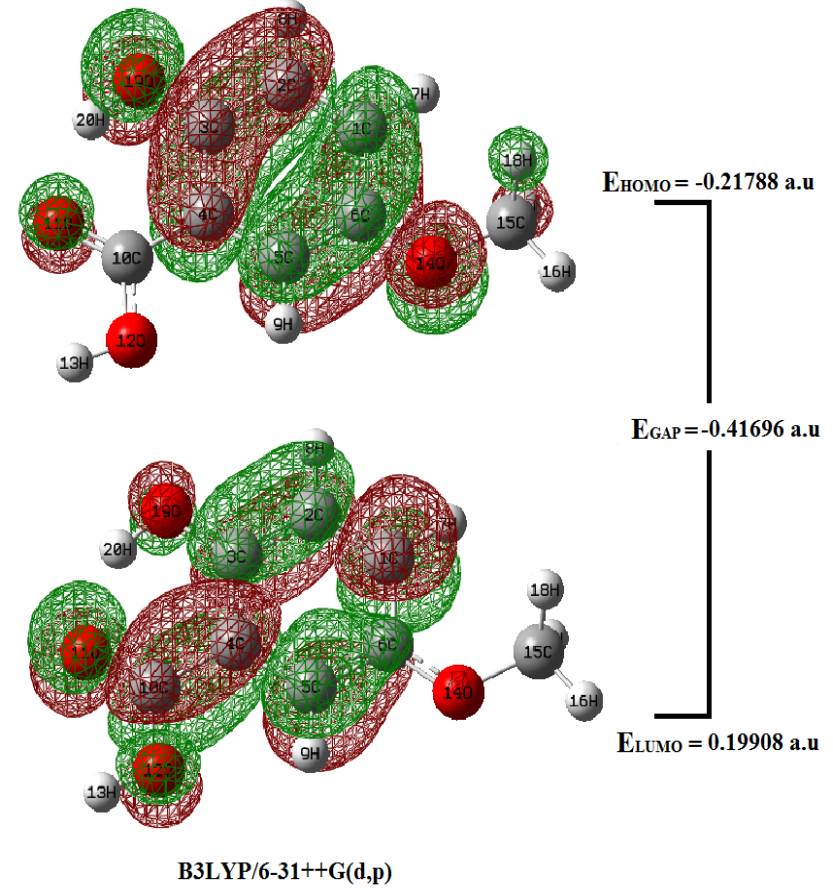
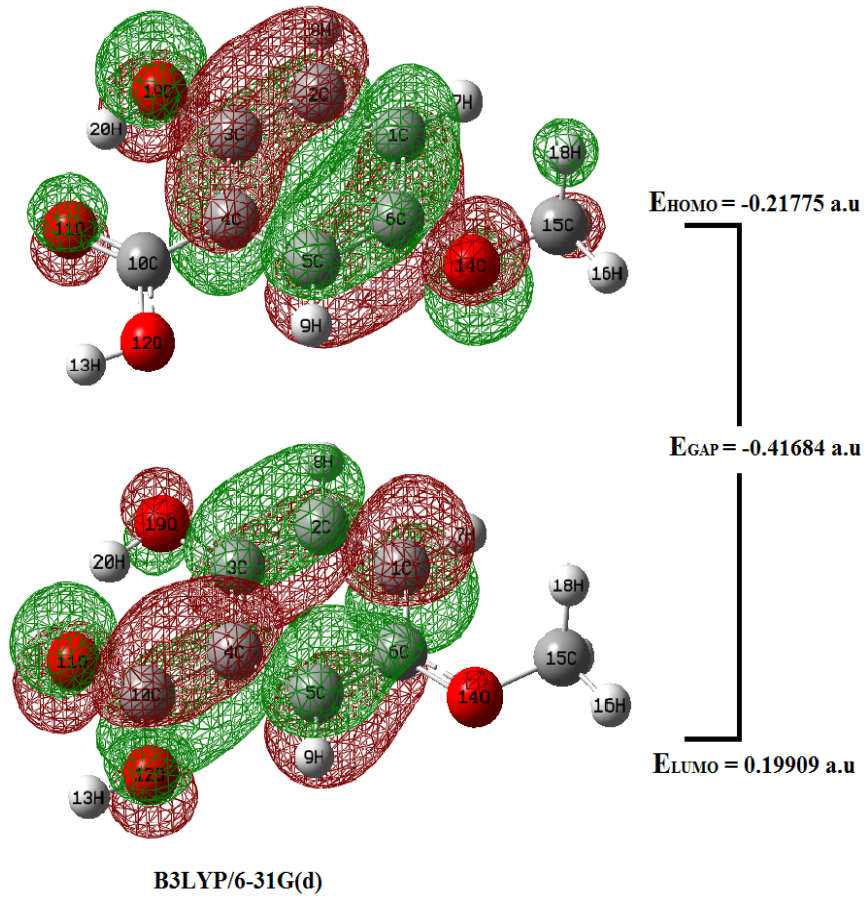
Şekil 6.16. 6-31G(d) baz setindeki 2H5MBA molekülünün titreşim frekanslarının korelasyon grafikleri



**Şekil 6.17.** 6-31++G(d,p) baz setindeki 2H5MBA molekülünün titreşim frekanslarının korelasyon grafikleri

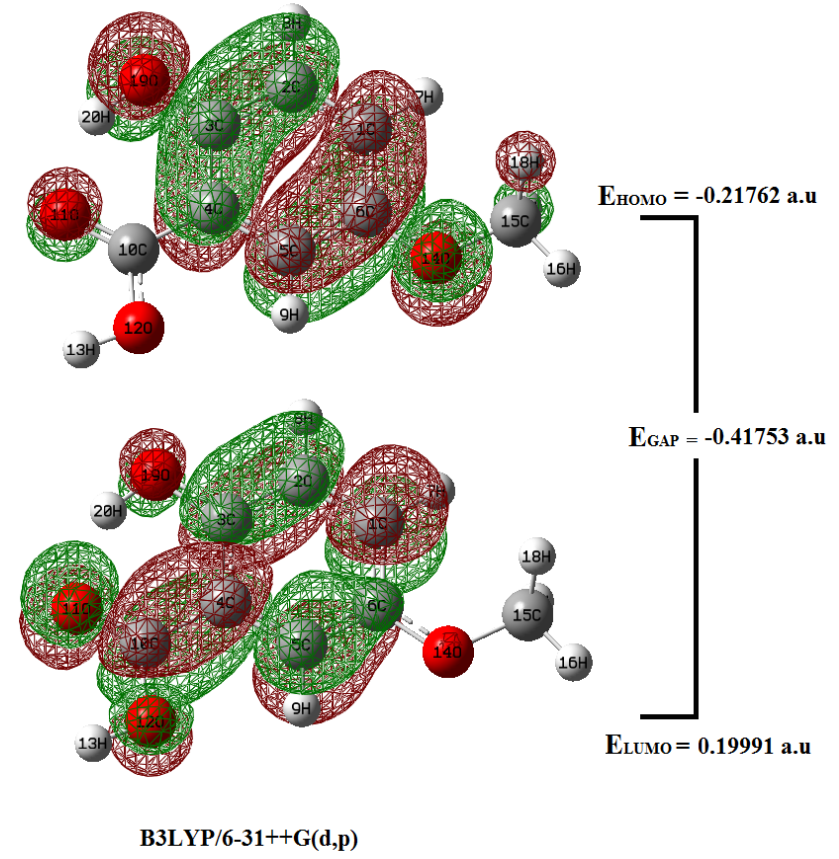
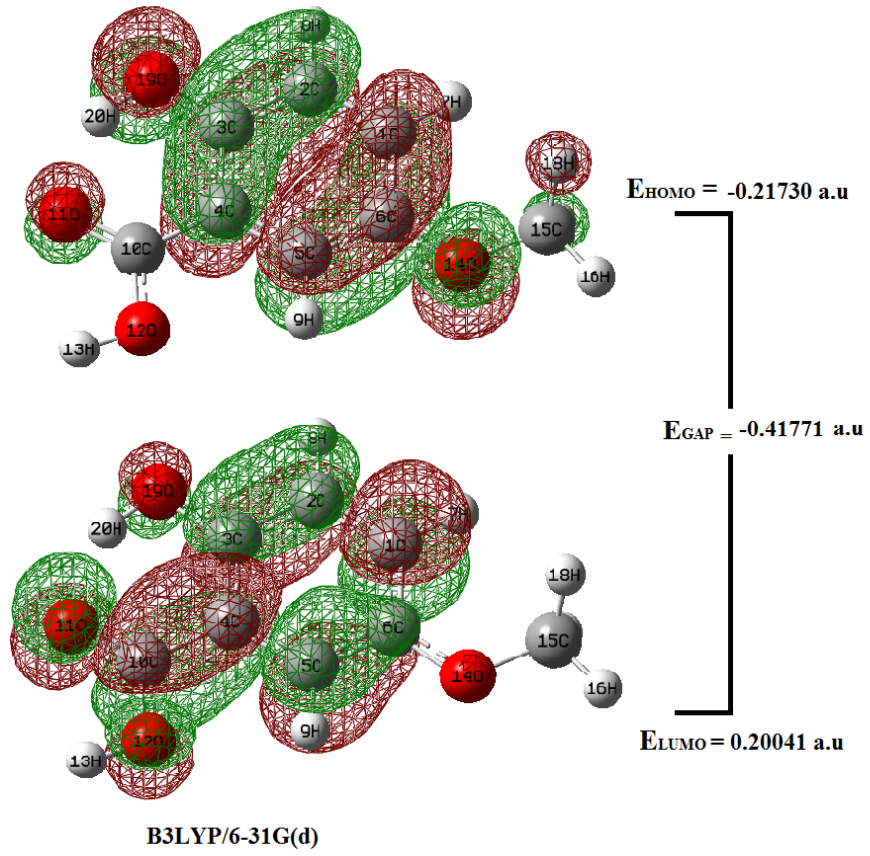


Şekil 6.18. Gaz fazındaki 2H5MBA molekülünün sınır orbitalleri



Şekil 6.19. Kloroform içindeki 2H5MBA molekülünün sınır orbitalleri





Şekil 6.20. Dimetilsülfoksit içindeki 2H5MBA'nın sınır orbitalleri

## 7. SONUÇLAR

2H5MBA molekülünün teorik ve deneysel titreşim frekansları ve işaretlemeleri bazı kuantum kimyasal hesaplamalar ve titreşim spektroskopisi (FT-IR, Raman) kullanılarak başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın sonucu olarak, aşağıdaki durumlar özetlenebilir:

1. Gaz fazı ve çözücü ortamlarında yapılan enerji hesaplamaları 2H5MBA molekülünün en kararlı konformasyonunun (d) formu olduğunu göstermektedir. Üstelik diğer beş formun (d) formuna göre enerjileri 2.0 kcal/mol'den daha büyüktür. Bu nedenle, bu beş formun görece mol kesirleri ihmal edilebilir ve bu sonuçlar molekülün hemen hemen %100 (d) formunda olduğunu ifade eder. Ayrıca, aynı durum polar ve apolar ortamlarda da değişmediğinden, konformasyon enerji bariyerinin çözücünden bağımsız olduğu görülmektedir.
2. Çözücü ortamı 2H5MBA molekülünün geometrik parametrelerinde önemli değişiklikler meydana getirmektedir. Fakat genel olarak deneysel ve teorik geometrik parametreler arasında 0,990 civarında bir korelasyon değeri vardır.
3. Teorik ve deneysel titreşim frekansları arasındaki korelasyon değerleri; 6-31G(d) baz setindeki gaz fazı için 0,99962, kloroform için 0,99958, DMSO için 0,99954, 6-31++G(d,p) baz setindeki gaz fazı için 0,99945, kloroform için 0,99916, DMSO için 0,99853 olarak bulunmuştur.
4. Daha düşük dielektrik ortamdan daha yüksek dielektrik ortama gidildikçe titreşim frekanslarında çok önemli kaymalar ve dipol moment artışları gözlenmektedir. Genel olarak frekans farklılıkları polar olmayan çözücülerden polar çözücüye doğru gidildikçe artmaktadır.
5. Deneysel IR ve Raman şiddeti gaz fazı için hesaplanan değerler ile karşılaştırıldığında uyum içindedir. İnfrared ve Raman şiddetleri üzerindeki çözücü etkisi önemli ölçüde olup, bir çok durumda düşük dielektrikden (apolar) yüksek dielektriğe (polar) gidildikçe artmaktadır.
6. Hesaplamalar gaz ve sıvı fazlarında tek bir molekül için gerçekleştirilirken, deneysel veriler katı fazda ve moleküller arası etkileşmelerin varlığında kaydedilmiştir. Bu nedenle deneysel ve teorik değerler arasındaki farklılık bu duruma atfedilebilir.

7. 2H5MBA molekülünde HOMO (en yüksek enerjili dolu molekül orbitali) O14 ve tüm karbonlar üzerinde yer alırken LUMO (en düşük enerjili boş molekül orbitali) O11, O12 ve O19 atomları üzerinde baskındır. O11, O12 ve O19 atomları arasında en düşük enerjili olan O11'dir.

**KAYNAKLAR DİZİNİ**

- [1] Alver Ö., Parlak C., Şenyel M., 2009, Theoretical and experimental vibrational spectroscopic study of 3-piperidino-propylamine, *J. Mol. Struct.*, 923, 120-126p.
- [2] Alver Ö., Parlak C., 2010, Vibrational spectroscopic investigation and conformational analysis of 1-cyclohexylpiperazine, *J. Mol. Struct.*, 975, 85-92p.
- [3] Alver Ö., Parlak C., 2010, Vibrational spectroscopic investigation and conformational analysis of 1-pentylamine: A comparative density functional study, *J. Theor. Comput. Chem.*, 9, 667-685p.
- [4] Alver Ö., Parlak C., 2010, DFT, FT-Raman, FT-IR, liquid and solid state NMR studies of 2,6-dimethoxyphenylboronic acid, *Vib. Spectrosc.*, 54, 1-9p.
- [5] Bağlayan Ö., 2008, Hofmann-CBA-Tipi bazı konak ve konak-konuk bileşiklerinin titreşim spektroskopisi ile incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi.
- [6] Bağlayan Ö., Kaya M.F., Parlak C., Şenyel M., 2012, DFT, FT-Raman and FT-IR investigations of 1-cyclobutylpiperazine, *Spectrochimica Acta A*, 90, 109-117p.
- [7] Balcı K., Akyüz S., 2008, A vibrational spectroscopic investigation on benzocaine molecule, *Vib. Spectrosc.*, 48, 215-228p.
- [8] Banwell C.N., 1983, ‘‘Fundamentals of molecular spectroscopy’’, McGraw Hill, London.
- [9] Becke, A.D., 1993, Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J.Chem.Phys.*, 98, 5648-5652p.
- [10] Breda S., Reva I., Fausto R., 2008, Molecular structure and vibrational spectra of 2(5H)-furanone and 2(5H)-thiophenone isolated in low temperature inert matrix, *J. Mol. Struct.*, 887, 75-86p.
- [11] Chang R., 1971, Basic principles of spectroscopy, McGraw Hill, New York.
- [12] Dennington R.D., Keith T.A., Millam J.M., 2008, GaussView 5.0.8, Gaussian Inc.
- [13] Distler, A.M., Allison J., 2001, 5-Methoxysalicylic acid and spermine: A new matrix for the Matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry analysis of oligonucleotides, *J Am Soc Mass Spectrom*, 12, 456-462p.
- [14] Durig J.R., Ganguly A., El Defrawy A.M., Guirgis G.A., Gounev T.K., Herrebut W.A., Van Der Veken B.J., 2009, Conformational Stability,  $r_0$  structural parameters, barriers to internal rotation and vibrational assignment of cyclobutylamine, *J. Mol. Struct.*, 918, 64-76p.

**KAYNAKLAR (devam)**

- [15] El-Hakam E.A., El-Nasr A., Fujii A., Ebata T. and Mikami N., 2003, Substitution effects on the excited-state intramolecular proton transfer of salicylic acid: an infrared spectroscopic study on the OH stretching vibrations of jet-cooled 5-methoxysalicylic acid, *Chemical Physics Letters*, 376, 788-793p.
- [16] Erdoğan, E., 2007, 4-Benzilpiperidin molekülünün titreşimlerinin teorik yöntemlerle incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi.
- [17] Fiehn O. and Jekel M., 1997, Analysis of phenolic compounds in industrial wastewater with highperformance liquid chromatography and post-column reaction detection, *Journal of Chromatography A*, 769, 189–200p.
- [18] Foresman J.B. and Frisch A., 1996, Exploring chemistry with electronic structure methods, Second edition, Gaussian, Inc., Pittsburgh.
- [19] Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Peterson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J., 2009, Gaussian 09, Revision A.1, Gaussian Inc., Wallingford CT.
- [20] Fukuda M., Naganuma M., Yamase Y., Yokokawa Y. and Komasaki H., 1996, US Patent, 5.580.549
- [21] Gibney B.R., Kessissoglou D.P., Kampf J.W. and Pecoraro V.L., 1994, Copper(II) 12-Metallacrown-4: Synthesis, Structure, Ligand Variability, and Solution Dynamics in the 12-MC-4 Structural Motif, *Inorg. Chem.*, 33, 4840-4849p.
- [22] Gross J. and Strupat K., 1998, Matrix-assisted laser desorption/ionization-mass spectrometry applied to biological macromolecules, *Trends in Analytical Chemistry*, 17, 470-484p.
- [23] Gündüz T., 1999, Instrumental analiz, Gazi kitapevi, 5. Baskı, Ankara.
- [24] Halim M.A., Shaw D.M., Poirier R.A., 2010, Medium effect on the equilibrium geometries, vibrational frequencies and solvation energies of sulfanilamide, *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 960, 63-72p.

**KAYNAKLAR (devam)**

- [25] Hamed A.B., Taborsky P., Pena-Mendez E.M. and Havel J., 2007, Matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry (MALDI TOF MS) study of Huperzine A, a natural anti-Alzheimer's disease product, its derivatization and its detection by highly sensitive laser induced fluorescence (LIF), *Talanta* 72, 780-784p.
- [26] Jamróz M.H., Dobrowolski J. Cz., Borowiak M.A., 1999, The CO<sub>2</sub> with dimethylamine reaction: ab initio predicted vibrational spectra, *Journal of Molecular Structure*, 482-483, 633-637p.
- [27] Jamróz M.H., 2004, Vibrational energy distribution analysis: VEDA 4 program, Warsaw.
- [28] Jamróz M.H., Dobrowolski J. Cz., Brzozowski R., 2006, Vibrational modes of 2,6-,2,7-, and 2,3-diisopropylphthalene. A DFT study, *J. Mol. Struct.*, 787, 172-183p.
- [29] Jang S., Jin S. and Park C.R., 2007, TDDFT Potential Energy Functions for excited state intramolecular proton transfer of Salicylic Acid, 3-Aminosalicylic Acid, 5-Aminosalicylic Acid and 5-Methoxysalicylic Acid, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 28, 2343-2353p.
- [30] Jensen, F., 1999, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley and Sons Inc., NewYork.
- [31] Keresztury G., Holly S., Varga J., Besenyey G., Wang A.Y., Durig J.R., 1993, *Spectrochim. Acta A*, 49, 2007-2026p.
- [32] Keşan, G., 2010, Hofmann-T<sub>d</sub>-tipi Ni(Benzoik asit)<sub>2</sub>M(CN)<sub>4</sub>.2G konak-konuk bileşiklerinin kırmızı-altı spektroskopisi ile incelenmesi (M=Zn, Cd, Hg; G=1,4-dioksan, anilin), Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi.
- [33] Keşan G., Bağlayan Ö., Parlak C., Alver Ö., Şenyel M., 2012, FT-IR and Raman spectroscopic and quantum chemical investigations of some metal halide complexes of 1-phenylpiperazine, *Spectrochimica Acta A*, 88, 144-155p.
- [34] King, G.W., 1964, *Spectroscopy and Molecular Structure*, Holt, Rinehart and Winston, Inc., USA.
- [35] Krause J., Stoeckli M. and Schlunegger U.P., 1996, Studies on the selection of new matrices for ultraviolet Matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 10, 1927-1933p.
- [36] Lahmani F., Rentien A.Z., 1997, Effect of substitution on the photoinduced intramolecular proton transfer in salicylic acid, *J. Phys. Chem. A*, 101, 6141-6147p.
- [37] Martin, J.M.L., Alsenoy, C.V., 1995, GAR2PED, University of Antwerp.

**KAYNAKLAR (devam)**

- [38] Menzel C., Berkenkamp S. and Hillenkamp F., 1999, Infrared Matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry with a transversely excited atmospheric pressure Carbon Dioxide laser at 10.6mm wavelength with static and delayed ion extraction, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 13, 26-32p.
- [39] Montis R., Hook C.S., Horton P.N. and Hursthouse M.B., 2007, University of Southampton, Crystal Structure Report Archive.
- [40] Nakamoto, K., 1970, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, London.
- [41] Panicker, C.Y., Varghese, H.T., John, A., Philip, D., Istvan, K., Keresztury, G., 2002, FTIR, FT Raman and SERS spectra of 4-Aminosalicylic acid sodium salt Dihydrate, *Spectrochimica Acta A*, 58, 281-287p.
- [42] Parlak, C., 2009, 1-Fenilpiperazin molekülünün titreşim bandlarının kuantum kimyasal hesaplamalarla belirlenmesi ve bu moleküle ait Hofmann tipi kompleks ve klatratların titreşim spektroskopisiyle incelenmesi, Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi.
- [43] Parlak C., 2010, Theoretical and experimental vibrational spectroscopic study of 4-(1-Pyrrolidinyl)piperidine, *J. Mol. Struct.*, 966, 1-7p.
- [44] Pulay, P., 1969, Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules, *Molecular Physics*, 17(2), 197-204p.
- [45] Pulay, P., 1987, *Analytical derivative methods in quantum chemistry, ab initio methods in quantum chemistry*, John Wiley and Sons Ltd., NewYork.
- [46] Rauhut G., Pulay P., 1995, Transferable scaling factors for density functional derived vibrational force fields, *J. Phys. Chem.*, 99, 3093-3100p.
- [47] Roston D.A. and Kissinger P.T., 1982, Series Dual-Electrode detector for liquid Chromatography/Electrochemistry, *Anal. Chem.*, 54, 429-434p.
- [48] Scott A.P., Radom L., 1996, Harmonic vibrational frequencies: An evaluation of Hartree-Fock, Moller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors, *J. Phys. Chem.*, 100, 16502-16513p.
- [49] Skoog, D.A., Holler, F.J and Nieman, T.A., 1998, *Enstrümental analizinin ilkeleri*, (Çev. E. Kılıç, F. Köseoğlu, H. Yılmaz), Bilim Yayıncılık, İstanbul 846 s.
- [50] Smoluch M., Joshi H., Gerssen A., Gooijer C., van der Zwan G., 2005, Fast excited-state intramolecular proton transfer and subnanosecond dynamic Stokes shift of time-resolved fluorescence spectra of the 5-Methoxysalicylic Acid/Diethyl ether complex, *J. Phys. Chem.*, 109, 535-541p.

**KAYNAKLAR (devam)**

- [51] Soto-Guerrero J., Gajdosova D. and Havel J., 2001, Uranium oxide clusters by laser desorption ionization during MALDI-TOF MS analysis of uranium(VI), *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 249, 139-143p.
- [52] The Association of Biomolecular Resource Facilities, 1997, 8(2), *Mass Spectrometry*.
- [53] Tiwari A.K., Sathyamurthy N., 2006, Structure and Stability of salicylic acid-water complexes and the effect of molecular hydration on the spectral properties of salicylic acid, *J. Phys. Chem.*, 110, 5960-5964p.
- [54] Turrell G., 1972, *Infrared and Raman spectra of crystals*, Academic Press, New York.
- [55] Valigura D., Moncol J., Korabik M., Pucekova Z., Lis T., Mrozinski J. and Melnik M., 2006, New Dimeric Copper(II) complex  $[\text{Cu}(5\text{-MeOsal})_2(\mu\text{-nia})(\text{H}_2\text{O})]_2$  with magnetic exchange interactions through H-Bonds, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3813–3817p.
- [56] Varghese, H.T., Panicker, C.Y., Philip, D., Mannekutla, J.R., Inamdar, S.R., 2007, *Spectrochimica Acta A*, 66, 959-963p.
- [57] Villani F.J., Long J., 1950, Preparation of Gentisic Acid, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 2301-2302p.
- [58] Whittaker, E.T., 1927, *Analytical Dynamics of Particles and Rigid Bodies*, Cambridge Univ. Press, London and New York.
- [59] Yahagi T., Fujii A., Ebata T. and Mikami N., 2001, *J. Phys. Chem.*, Infrared spectroscopy of the OH stretching vibrations of jet-cooled salicylic acid and its dimer in  $S_0$  and  $S_1$ , 105, 10673-10680p.
- [60] Zhang J.P., Chen Q.X., Song K.K. and Xie J.J., 2006, Inhibitory effects of salicylic acid family compounds on the diphenolase activity of mushroom tyrosinase, *Food Chemistry*, 95, 579–584p.