

T.C.
KİLİS 7 ARALIK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEORİK VE DENEYSEL TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ YARDIMIYLA 5-KLORO-8-
HİDROKSİKİNOLİN VE Zn VE Mn KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

İSA AKAR

FİZİK ANABİLİM DALI

KİLİS

2011

T.C.
KİLİS 7 ARALIK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEORİK VE DENEYSEL TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ YARDIMIYLA 5-KLORO-8-
HİDROKSİKİNOLİN VE Zn VE Mn KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

İsa AKAR

FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Kani ARICI

KİLİS

2011

Her hakkı saklıdır

KABUL VE ONAY SAYFASI

Yrd. Doç. Dr. Kani ARICI danışmanlığında, İsa AKAR tarafından hazırlanan “TEORİK VE DENEYSEL TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ YARDIMIYLA 5-KLORO-8-HİDROKSİKİNOLİN VE Zn ve Mn KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ ” adlı tez çalışması 29/07/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik **Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	Unvanı, Adı Soyadı (Kurumu)	İmza
Başkan	Doç. Dr. Hüseyin KÖKSAL (Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniv. Fen Edebiyat Fak. Kimya ABD)	
Üye	Yrd. Doç.Dr. Kani ARICI (Kilis 7 Aralık Üniv. Fen Edebiyat Fak. Fizik ABD)	
Üye	Yrd. Doç.Dr. Mustafa YAZICI (Kilis 7 Aralık Üniv. Fen Edebiyat Fak. Fizik ABD)	

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun/...../201... tarih ve/..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Tez No:

Bu tez çalışmasıtarafından desteklemiştir.

ÜNVANI ADI SOYADI
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TEORİK VE DENEYSEL TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ YARDIMIYLA 5-KLORO-8-HİDROKSİKİNOLİN VE Zn VE Mn KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

İsa AKAR

Kilis 7 Aralık Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Kani ARICI

Yıl: 2011

Sayfa:57

Bu tez çalışmasında 5-kloro-8-hidroksikinolin (5Cl8HQ) molekülünün $Zn(5Cl8HQ)_2$ ve $Mn(5Cl8HQ)_2$ bileşikleri hazırlandı. Ligand olarak kullandığımız 5-kloro-8-hidroksikinolin molekülünün ve elde edilen bileşiklerin infrared titreşim spektrumları $4000-40\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kaydedildi. Serbest ligand molekülünün titreşim frekansları ile bileşiklerin titreşim frekansları karşılaştırıldı. Bazı frekansların kaydığı gözlemlendi. Bu kaymalar ligand titreşimleri ile metal-ligand bağı titreşimleri arasındaki mekanik çiftlenimden kaynaklandığı şeklinde yorumlandı. Deneysel olarak elde edilen sonuçlardan yola çıkılarak bileşiklerin geometrik yapılarının kare düzlem yapıda olduğu düşünüldü. Ayrıca, Ligand ve $Zn(5Cl8HQ)_2$ bileşiğinin bağ uzunlukları, bağ açıları ve titreşim frekansları GAUSSIAN03 paket programında HF ve DFT teorileri kullanılarak hesaplandı. Elde edilen teorik ve deneysel sonuçlar karşılaştırıldı ve yorumlandı.

Anahtar Kelimeler: 5-kloro-8-hidroksikinolin, Ligand, İnfrared titreşim spektrumu HF, DFT

ABSTRACT

MSc. Thesis

INVESTIGATION OF 5-CHLORO-8-HİDROKSİKİNOLİN AND Zn AND Mn COMPLEXES BY THEORETICAL AND EXPERIMENTAL VIBRATIONAL SPECTROSCOPY

İsa AKAR

Kilis 7 Aralık University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Advisor: Assist. Prof. Dr. Kani ARICI

Year: 2011

Page: 57

In this study, Zn (5Cl8HQ)₂ and Mn (5Cl8HQ)₂ compounds of 5-choloro-8-hydroxyquinoline (5Cl8HQ) molecule were prepared. Infrared vibrational spectra of ligand and compounds were obtained which recorded in 4000-40 cm⁻¹. Vibrational frequencies of the free ligand molecule compared with the vibrational frequencies of compounds. Some frequencies were shifted. This shift in the vibrations of the ligand and the metal-ligand bond was interpreted as caused by vibrations between the mechanical coupling. The geometrical structures of the compounds obtained from experimental results were thought to be at trans structure. In addition, bond lengths, bond angles and vibrational frequencies of the ligand and Zn (5Cl8HQ)₂ compound were calculated at GAUSSIAN03 package program with HF and DFT theories. Theoretical and experimental results were compared and interpreted.

Key Words: 5-choloro-8-hydroxyquinoline, ligand, infrared vibrational spectra, HF, DFT

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez konusunun belirlenmesinde, araştırılması ve yazımı sırasında sahip olduğu bilgi birikimi ve tecrübesi ile çalışmayı yönlendiren ve her türlü yardımı esirgemeyen saygıdeğer danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Kani ARICI' ya,

Ayrıca bütün hayatımda olduğu gibi çalışmalarım sırasında da yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen babam Fahri AKAR, annem Adeviye AKAR, kardeşlerime ve nişanlım Neslihan AK'a,

Yüksek lisans öğrenimi döneminde her daim maddi ve manevi desteğini esirgemeyen saygı değer abim Mustafa MATAN'a,

Bu tez çalışması Kilis 7 Aralık Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Birimi (Proje No: 2010/04) tarafından finansal olarak desteklenmiştir. Bu desteklerinden dolayı Kilis 7 Aralık Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Birimine teşekkürlerimi sunarım.

İsa AKAR

Kilis, Temmuz 2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.2. Elektromanyetik Işınım	2
1.2.1. Dalga Modeli	3
1.2.2. Parçacık Modeli	3
1.2.3. Elektromanyetik Spektrum ve Bölgeleri	4
1.2.3.1. Radyo Frekans Bölgesi	5
1.2.3.2. Mikrodalga Bölgesi	5
1.2.3.3. İnfrared Bölgesi	6
1.2.3.4. Görünür ve Morüstü Bölge	6
1.2.3.5. X – Işınları Bölgesi	6
1.2.3.6. γ – Işınları Bölgesi	6
1.3. Spektroskopi	6
1.3.1 İnfrared (Titreşim) Spektroskopisi	7
1.3.1.1. Yakın İnfrared Bölge	8
1.3.1.2. Orta İnfrared Bölge	8
1.3.1.3. Uzak İnfrared Bölge	8
1.3.1.4. Klasik Kuram	8
1.3.1.5. Kuantum Kuram	10
1.4. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimi	10
1.4.1. Moleküllerde Titreşim Türleri	11
1.4.1.1. Gerilme Titreşimi	12

1.4.1.2. Açık bükülme Titreşimleri	12
1.4.1.2.1. Makaslama	12
1.4.1.2.2. Sallanma	13
1.4.1.2.3. Dalgalanma	13
1.4.1.2.4. Kıvrırma	13
1.4.1.2.5. Burulma	13
1.4.1.3 Düzlem Dışı Açık Bükülme	13
1.5. Ligand ve İyon Titreşimleri	15
1.5.1. Normal Koordinat Analizi	15
1.5.2. 5-Kloro-8-hidroksikinolin Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri..	16
2. MATERYEL VE YÖNTEMLER	18
2.1. Deneysel Çalışma	18
2.1.1. Bileşiklerin Hazırlanması	18
2.1.2. Bileşiklerin Kimyasal Analizi	18
2.1.3. Ligand ve Bileşiklerin İnfrared (IR) Spektrumlarının Alınması	19
2.1.4. Fourier transform İnfrared Spektrofotometresi (FTIR) ve Çalışma Prensipleri	19
2.2. Moleküler Spektroskopide Teorik Hesaplamalar	20
2.3. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri	24
2.3.1. Hartree-Fock Metodu	25
2.3.2. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT)	29
3. SONUÇ ve TARTIŞMA	33
3.1. 5-Kloro-8-hidroksikinolin Molekül Yapısı	33
3.1.1. 5-Kloro-8-hidroksikinolin molekülünün Bağ Uzunlukları	34
3.1.2. 5-Kloro-8-hidroksikinolin Molekülünün Bağ Açılımları	36
3.2. Serbest 5-kloro-8-hidroksikinolin Molekülünün İnfrared (titreşim) Spektrumu	39
3.2.1. 5-Kloro-8-hidroksikinolin Molekülünün O-H Titreşimleri	44
3.2.2. 5-Kloro-8-hidroksikinolin Molekülünün C-H Titreşimleri	44
3.2.3. 5-Kloro-8-hidroksikinolin Molekülünün C-C Titreşimleri	45
3.2.4. 5-Kloro-8-hidroksikinolin Molekülünün C-N Titreşimleri	45
3.2.5. 5-Kloro-8-hidroksikinolin Molekülünün C-O Titreşimleri	46

3.2.6. 5-Kloro-8-hidroksikinolin Molekülünün C-Cl Titreşimleri.....	46
3.3. 5-Kloro-8-hidroksikinolin Molekülünün Metal Bileşiklerinin Yapıları	47
3.3.1. Metal – Ligand Çevresi Bağ Uzunlukları	50
3.3.2. Metal – Ligand Çevresi Bağ Açılıları	51
3.4. Metal Bileşiklerin İnfrared Spektrumları	51
3.4.1. Zn(L) ₂ Bileşğinin Metal – Ligand Titreşimleri.....	57
4. KAYNAKLAR	58

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

1. Simgeler

E	: Elektrik alan
L	: Ligand
A^0	: Angström
B	: Manyetik alan şiddeti
λ	: Dalgaboyu
v	: Dalga hızı
f	: Frekans
E	: Enerji
h	: Planck sabiti
T	: Peryot
$\vec{\mu}$: Elektrik dipol moment
Q	: Titreşim koordinatları
\hat{H}	: Hamiltonien
$\Psi^{(n)}$: n. uyarılmış enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu
$\Psi^{(m)}$: Taban enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu
$\partial\tau$: Hacim elemanı
v	: Bağ gerilme titreşimi
v_s	: Simetrik gerilme
v_{as}	: Asimetrik gerilme
δ	: Açık bükülme

δ_s	: Makaslama
ρ_r	: Sallanma
W	: Dalgalanma
t	: Kıvrılma
τ	: Burulma
γ	: Düzlem dışı açı bükülme
n_i	: i. Simetri türünden titreşim mod sayısı
h	: simetri eleman sayısı
n_r	: R sınıfındaki simetri eleman sayısı
X(R)	: R simetri elemanına ait indirgenbilir temsilin karakteri
$X_i(R)$: i. Simetri türündeki R elemanına ait indirgenemez temsilin karakteri
A'	: Düzlem içi simetri türü
A''	: Düzlem dışı simetri türü
Γ	: Titreşim kip sayısı
M	: Metal (Zn,Mn)
C	: Karbon
N	: Azot
H	: Hidrojen
R^2	: Korelasyon katsayısı
E_e	:Toplam elektron enerjisi
R	: Atomik kordinatlar
ϵ	: Elektrik alan bileşeni
E^T	: Kinetik enerji

E^V	: Potansiyel enerji
E^J	: Elektron-elektron enerjisi
E^{XC}	: Değiştokuş enerjisi
P	: Elektron yoğunluğu
$V_{sc}(J)$: Öz uyum potansiyeli

2. Kısaltmalar

Ab initio	: Temel ilkelere dayanan kuantum kimyasal hesaplamalar
AM1	: Austin Model 1
B3LYP	: 3 parametrelili Becke karma metodu
DFT	: Yoğunluk Fonksiyon Teorisi
EMD	: Elektromanyetik dalga
ESR	: Elektron spin rezonans
G09W	: Gaussian09 Paket programı
HF	: Hartree-Fock
IR	: İnfrared (titreşim) spektroskopisi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
SCF	: Öz uyum potansiyeli
5Cl8HQ	: 5-Kloro-8-hidroksikinolin
6-31G**	: 6-31G(dp) baz seti

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Elektromanyetik dalga	2
Şekil 1.2. Elektronun ışınım spektrumu	5
Şekil 1.3 Moleküllerde Titreşim Türleri	15
Şekil 1.4 5Cl8HQ in Molekül Yapısı.....	16
Şekil 2.1 Fourier transform IR spektrofotometresinin şematik gösterimi.	19
Şekil 3.1. 5Cl8HQ molekülünün bağ uzunlukları korelasyon grafikleri	36
Şekil 3.2. 5Cl8HQ molekülünün bağ açısı korelasyon grafikleri	38
Şekil 3.3. 5Cl8HQ molekülünün 4000-400 cm ⁻¹ arası IR spektrumu	40
Şekil 3.4. 5Cl8HQ molekülünün teorik olarak hesaplanan IR spektrumları	40
Şekil 3.5. 5Cl8HQ molekülünün frekans korelasyon grafiği.....	47
Şekil 3.6. M(5Cl8HQ) ₂ bileşiğinin düşünülen yapısı (M: Zn,Mn)	48
Şekil 3.7. Zn(L) ₂ bileşiğinin bağ uzunluğu korelasyon grafikleri.....	50
Şekil 3.8. Zn(L) ₂ bileşiğinin bağ açısı korelasyon grafikleri	51
Şekil 3.9. Zn(L) ₂ bileşiğinin 4000-400 cm ⁻¹ IR spektrumu	52
Şekil 3.10. Zn(L) ₂ bileşiğinin 700-40 cm ⁻¹ IR spektrumu	53
Şekil 3.11. Mn(L) ₂ bileşiğinin 4000-400 cm ⁻¹ IR spektrumu	53
Şekil 3.12. Mn(L) ₂ bileşiğinin 700-40 cm ⁻¹ IR spektrumu.....	54
Şekil 3.13. Zn(L) ₂ bileşiğinin teorik hesaplanan IR spektrumları	54
Şekil 3.14. Zn(L) ₂ bileşiğinin frekans korelasyon grafikleri.....	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. İnfrared spektral bölgeler	8
Çizelge 1.2. C _s nokta gurubu karakterleri	17
Çizelge 1.3. 5Cl8HQ molekülünün titreşim kiplerinin simetri türlerine göre dağılımı ...	17
Çizelge 2.1. Hazırlanan bileşiklerin teorik ve elemental analiz sonuçları	18
Çizelge 2.2. enerji türevlerinin fiziksel büyüklüklere göre dağılımı.....	23
Çizelge 3.1. Optimize edilmiş 5Cl8HQ molekülünün bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları(°).....	33
Çizelge 3.2. 5Cl8HQ molekülünün gözlenen ve hesaplanan infrared titreşimleri ve muhtemel işaretlemeleri.....	42
Çizelge 3.3. Optimize edilmiş Zn(L) ₂ bileşiğinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları(°).....	49
Çizelge 3.4 Zn(5Cl8HQ) ₂ bileşiğinin gözlenen ve hesaplanan infrared titreşimlerinin ligand titreşimleri ile karşılaştırılması ve muhtemel işaretlemeleri.....	55

1. GİRİŞ

Kinolin ve türevleri özellikle sıtma hastalığına karşı, mantar, selüloz, boya, yapay deri ve tatlandırıcı gibi maddelerin yapımında temel madde olarak kullanılmaktadır [1]. Yine kinolin ve türevleri, korozyon azaltıcısı, önleyicisi ve reçine çözmek için kullanılır. Antiseptik, antiameboik özelliklere sahiptirler [2]. Kinolin ve türevleri geçiş metal komplekslerinde kimyasal katalizör olarak kullanılır. Kinolin ve türevlerinden olan 5Cl8HQ antiegzamatik ve antiprutik özelliklerle birlikte antibakteriyel ve antifungal aktivitelere de sahiptir [3].

5Cl8HQ molekülü hem azot ucundan hem de O-H gurubunun oksijen atomundan metallere bağlandığı için iki dişli ligand olarak bilinir. Bu tip moleküller bazı organik çözeltilerde ve suda kuantum verimi düşük olmasından fluregenik bir ligandı oluşturmak içinde kullanılır [4]. Anti bakteriyel özelliğe sahip olduğundan dolayı tarım, tekstil, boya yapımı ve ayrıca tıpta ilaç yapımında yaygın olarak kullanılmaktadır. İki dişli moleküllerde, esas itibariyle bir hidroksil veya amino grup gurubundan diğer bir karbonil veya azot atomuna proton transferi, çoğu biyolojik fotokimyasal süreçlerde önemli bir rol oynar [5-7].

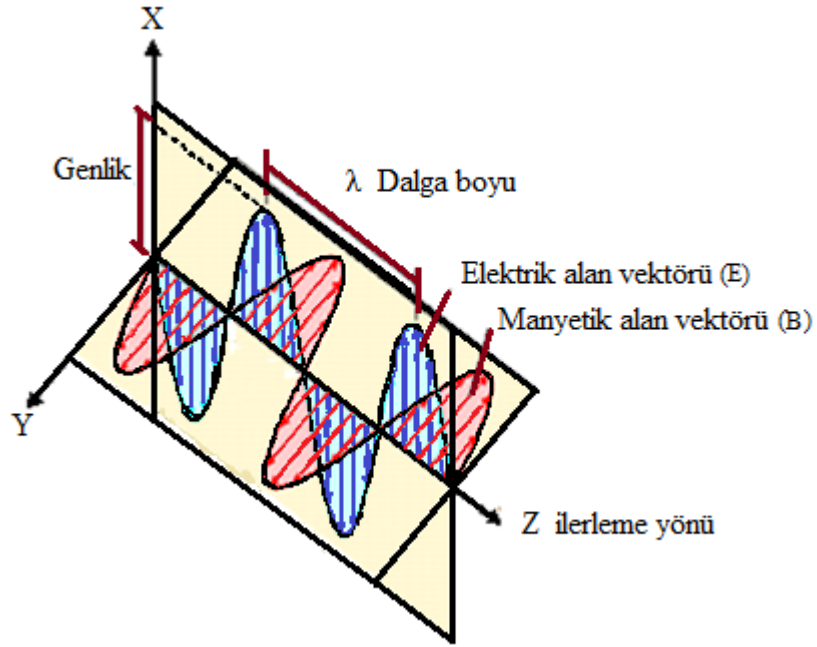
T. Banarjee and N. N. Saha 8-hidroksikinolinin türevlerinde hidrojen bağ ilişkilerini incelemiş ve 5-kloro-8-hidroksikinolin molekülü hakkında önemli bilgiler vermişlerdir [8]. V. Arjunan ve arkadaşları 7-bromo-5-kloro-8-hidroksi kinolin molekülünü HF ve DFT ile titreşimlerini hesaplayarak molekülün olası titreşim işaretlemelerini yapmışlardır [9]. Anita Sharma ve arkadaşları (5-kloro-8-hidroksiquinolinato) çinko(II) kompleksinin elektro luminesans karakteristiğini incelemişlerdir [10]. Kani Arıcı ve Hüseyin Köksal 5,7 dikloro-8-hidroksikinaldin molekülünün moleküler yapısını ve titreşim spektrumunu HF ve DFT ile hesaplamışlardır [11]. G.J. Palenik yaptığı çalışmada Çinko 8-hidroksiquinolinate dihydrate bileşiğinin yapısının kordinatlarını belirlemiştir [12].

Bu çalışmada 5Cl8HQ ligandı kullanılarak ZnL_2 ve MnL_2 bileşikler, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen-Edebiyat fakültesi Fizik Bölümü araştırma laboratuvarlarında kimyasal sentez yoluyla elde edilmiştir.

Çalışmada; İlk olarak serbest 5Cl8HQ ligandı ve ZnL_2 ve MnL_2 bileşiklerin infrared spektrumları kaydedildi. Elde edilen spektrumların incelenmesi sonucunda liganda ait piklerde bileşik oluşumu nedeniyle serbest ligand frekanslarına göre kaymalar gözlemlendi ve bileşiklerin olabilecek mümkün yapıları tartışıldı.

Ayrıca ligand ve ZnL_2 bileşiğinin geometrik parametreleri ve titreşim frekansları Gaussian03 paket programı kullanılarak HF ve DFT hesaplamaları yapıldı. Yapılan bu hesaplamalar ile deneysel değerler karşılaştırılarak yorumlar yapıldı.

1.2. Elektromanyetik Işınım



Şekil 1.1. Elektromanyetik dalga [15]

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

manyetik alanın bileşkesi, elektromanyetik alanı oluşturur. Elektrik yükü ivmeli olarak hareket ettiğinde, bir elektromanyetik dalga oluşturur ve enerji taşır. İşte bu taşınan enerjiye, elektromanyetik ışımaya denir. Yükler periyodik olarak titreşim yapıyorlarsa, oluşan elektromanyetik alanın elektrik ve manyetik alan bileşenleri birbirlerine ve dalganın ilerleme yönüne dik olarak titreşirler ve bunlar enine dalgadır [13-14].

Şekil 1.1’ de gösterildiği gibi bir elektromanyetik dalga, birbirlerine dik, E elektrik alanı ve B manyetik alanı bileşenlerinden oluşur. E elektriksel alan vektörü ile B manyetik alan vektörü aynı fazda ve ışık hızı ile Z yönünde ilerler ve enine bir dalgadır. [15].

Elektromanyetik ışımının dalga ve tanecik olmak üzere iki özelliği vardır:

1.2.1. Dalga Modeli

Işığın doğasının önemli bir yönü frekansıdır. Bir dalganın frekansı salınım hızıdır ve Hertz birimi ile ölçülendirilir. Bir Hertz saniyede bir salınımaya eşittir. Işık genelde, toplamı bileşke dalgayı veren frekanslar tayfına sahiptir. Farklı frekanslar farklı kırılma açılarına maruz kalır. Bir dalga peşi sıra tepelerden ve çukurlardan oluşur. İki çukur ya da tepe noktası arası mesafe dalga boyunu verir. Elektromanyetik tayf dalgaları boylarına göre sınıflandırılır, bina büyüklüğündeki radyo dalgalarından atom çekirdeği büyüklüğünde gamma ışınlarına kadar. Frekans şu denkleme göre dalga boyuna ters orantılıdır:

$$v = f \lambda \quad (1.2.1.1)$$

Denkleme göre, “v” dalga hızı (vakum ortamda hız “c” olur), “f” frekans, “λ” ise dalga boyudur. Dalgalar değişik ortamlar arasından geçerken hızları değişir ama frekansları aynı kalır. Elektromanyetik dalga enerjisi bazen “ışık enerjisi” olarak adlandırılır.

1.2.2. Parçacık Modeli

Elektromanyetik ışımının foton denen farklı enerji paketleri (kuanta) olarak parçacık benzeri özellikleri vardır. Dalganın frekansı dalganın enerjisi ile doğru orantılıdır. Çünkü

fotonlar enerji taşıyıcıları olarak davranırlar, yüklü parçacıklar tarafından yayılır ve soğurulurlar. Foton başına enerji Planck-Einstein denklemi ile hesaplanır:

$$E = h f \quad (1.2.2.1)$$

Burada “E” enerjiyi, “h” Planck sabitini, “f” ise frekansı temsil eder. Bu foton-enerji ifadesi ortalama enerjisi Planck yayılım yasasını elde etmek için kullanılan daha genel bir elektromanyetik osilatörün enerji seviyelerinin belirli bir durumudur [16].

Frekans (f), dalga boyu (λ), periyot (T) ve genlik gibi özellikleri klasik sinüs dalgası modeliyle incelenebilir. Ancak ışınma enerjisinin soğurulması ve yayımlanması ile ilgili olayların açıklanmasında dalga modeli başarılı olmamıştır. Bu nedenle, tanecik modeli geliştirilmiştir. Bu modelde elektromanyetik ışınma, enerjileri frekansıyla orantılı olan ve foton adı verilen parçacık paketlerinden oluşur. Işımanın, parçacıklar ve dalgalar halinde algılanması, birbirini dışlayan değil, tamamlayan kavramlar olarak düşünülmelidir. Dalga-parçacık ikilemi: Fizikte elektromanyetik dalgaların aynı zamanda parçacık özelliğine sahip oldukları ve parçacıkların da (mesela elektronların) aynı zamanda dalga özelliklerine sahip oldukları anlamına gelir. Başka bir deyişle, ışık ve madde aynı anda hem parçacık hem dalga özelliklerine sahiptirler; ne başlı başına bir dalga ne de başlı başına bir parçacıktırlar. Elektron, proton ve öteki temel parçacıkların davranışlarını açıklamada kullanılmıştır [17].

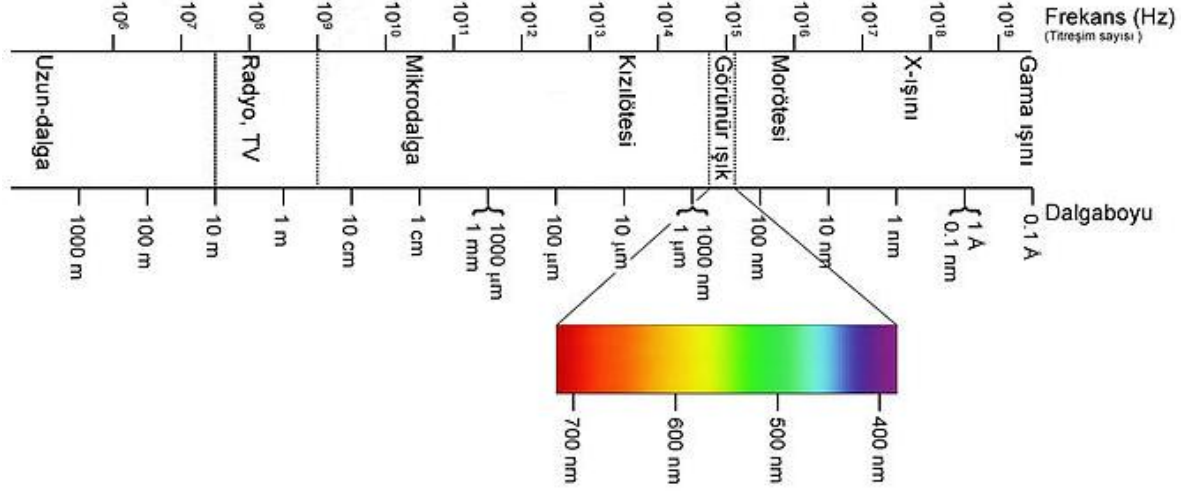
1.2.3. Elektromanyetik Spektrum ve Bölgeleri

Elektromanyetik dalgalar, sadece dalga boylarına göre değil, aynı zamanda frekans ve enerjilerine göre de tanımlanmaktadır. Bu üç nicelik aşağıda verilen matematiksel ifadelerle birbirlerine bağlıdır.

$$E = h\nu = \frac{ch}{\lambda} \quad (1.2.3.1)$$

Elektromanyetik tayf (spektrum) gama ışınlarından radyo dalgalarına kadar bilinen tüm elektromanyetik dalgaları içeren dizilimdir.

Görünür ışık tayfı, en uzun radyo dalgalarından en kısa dalga boylu gamma ışınlarına kadar uzanan elektromanyetik tayfın bütünü içinde çok küçük bir aralığı kapsar [18]. Tayfın dalga boylarına göre dizilen bileşenleri şunlardır:



Şekil 1.2. Elektromanyetik ışımın spektrumu [18]

1.2.3.1. Radyo Frekans Bölgesi:

Proton yüklü bir parçacıktır. Spini olduğundan manyetik dipol oluşturur. Uygun frekansta, EMD'nin manyetik alanı ile spinin oluşturduğu dipol etkileşir. Spinin işaret değiştirmesi ile enerji değişimleri incelenir.

1.2.3.2. Mikrodalga Bölgesi:

Molekülün dönmesinin incelendiği bölgedir. Dönme enerjileri arasındaki geçişlerin spektrumu mikrodalga bölgesinde meydana gelir. ESR tekniği molekülü bu bölgede inceler. Bir sistem çiftlenmemiş elektrona sahipse sistemin manyetik özelliklerindeki değişimler bu bölgede incelenir.

1.2.3.3. İnfared Bölgesi:

Moleküldeki titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede incelenir. Yani molekülün titreşim frekansları infrared bölgesinde spektrum verir.

1.2.3.4. Görünür ve Morüstü Bölge:

Atom veya moleküllerde dış kabuktaki elektronların uyarılmasıyla ortaya çıkan elektronik geçişlerle ilgili spektroskopidir.

1.2.3.5. X-Işınları Bölgesi:

Bir atom veya molekülde iç kabuktaki elektronların kopartılması ve bu boşluğun bir üs kabuktaki eletronlarla doldurulması sonucu bu iki enerji düzeyi farkına eşit foton yayınlanır. Bu enerji geçişleri ile ilgili spektroskopidir.

1.2.3.6. γ -Işınları Bölgesi:

Çekirdek parçacıklarının yeniden düzenlenmesiyle ilgilidir.

1.3. Spektroskopi

Spektroskopi, maddenin soğurduğu ya da yayımladığı fotonlar incelenerek madde hakkında bilgi edinmemizi sağlayan ve elektromanyetik ışımının madde ile etkileşmesini konu alan bilim dalıdır [14,19]. Burada sözü edilen madde atom, molekül, elektron ya da iyon olabilir [17]. Maddenin elektromanyetik ışıma ile kendine has bir ilişkisi vardır. Molekülün dönme, titreşim ve elektronik enerjilerindeki değişiklikler spektroskopinin temelini oluşturur. Uygulanan spektroskopik yöntem ile söz konusu maddenin yapısını,

fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemek ve nicel ya da nitel çözümler yapmak mümkündür [14].

Bazı spektroskopik yöntemler aşağıda verilmiştir:

- Ultraviyole - Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi
- Flor esans ve Fosfor esans Spektroskopisi
- Atomik Emisyon ve Atomik Flor esans Spektroskopisi
- Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
- Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
- Kütle Spektroskopisi
- X-ışını Spektroskopisi
- Gama Işını Spektroskopisi
- Raman Spektroskopisi
- İnfrared Spektroskopisi

Çalışmamızda infrared (titreşim) spektroskopisi yöntemiyle 5Cl8HQ ligandı, ZnL_2 ve MnL_2 bileşiklerinin titreşim frekanslarını incelememizden dolayı İnfrared spektroskopisi yöntemini kullandık.

1.3.1. İnfrared (Titreşim) Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisinde numune, infrared bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik dalga ile ışınlanarak geçen veya soğurulan ışık incelenir [20]. Görünür bölge ve mikrodalga bölgesi arasında kalan enerjinin, moleküller veya molekül içi gruplar tarafından soğurulmasının ölçümüne dayalı bir yöntemdir. Molekül ν frekanslı bir ışın soğurduğunda, $\vec{\mu}$ elektriksel dipol momentinin bileşenlerinden en az biri bu frekansta titreşecektir. İşte bu titreşim spektrumu infrared bölgede gözlenir. İnfrared spektroskopisi dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre, yakın orta ve uzak bölge olmak üzere üç kısma ayrılır. Bunlar Çizelge 1.1 de verilmiştir.

Çizelge 1.1 İnfrared spektral bölgeler

Bölge	$\lambda(\mu\text{m})$	$\vec{\nu} (\text{cm}^{-1})$	$\nu (\text{Hz})$
Yakın IR	0,78 – 2,5	12800 - 4000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
Orta IR	2,5 – 50	4000 – 200	$1,2 \times 10^{14}$ - $6,0 \times 10^{12}$
Uzak IR	50 – 1000	200 - 10	$6,0 \times 10^{12}$ - $3,0 \times 10^{11}$

1.3.1.1. Yakın İnfrared Bölge:

Molekül titreşimlerinin üst ton ve harmoniklerin gözleendiği bölgedir. Dalga sayısı olarak 12800 ile 4000 cm^{-1} arasındadır.

1.3.1.2. Orta İnfrared Bölge:

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

1.3.1.3. Uzak İnfrared Bölge:

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

Bahsedilen infrared bölgedeki titreşimlerle ilgili soğurma, klasik kuram ve kuantum kuramı olmak üzere iki kısımda incelenebilir.

1.3.1.4. Klasik Kuram

Klasik elektrodinamiğe göre, bir sistemin elektriksel dipol momentinde bir değişme oluyorsa, o sistem radyasyon yayınlıyor demektir. Yayınlanan radyasyonun frekansı değişen dipol momentin frekansına eşittir. Soğurma ise yayınlamanın tam tersi olarak düşünülebilir. Yani bir sistem yayınlayabildiği frekansa eş değer frekansa sahip bir ışını

soğurabilir. Molekülün elektrik dipol momentini $\vec{\mu}$, Kartezyen koordinat sisteminde μ_x , μ_y ve μ_z şeklinde üç bileşeni olan bir vektördür. Bir molekül, üzerine düşen ν frekanslı bir ışığı soğurduğunda, molekülün $\vec{\mu}$ elektriksel dipol momentini veya bileşenlerinden en az biri, bu frekansta titreşir ve bu titreşimin spektrumu infrared bölgesine düşer. Basit harmonik yaklaşımda moleküler dipol momentinin titreşim genliği bütün Q titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur. Molekülün denge konumu civarında $\vec{\mu}$ dipol momentinin Taylor serisinin açılımı;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} + \frac{1}{2} \sum_k \left\{ \frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k^2} Q_k^2 \right\} + \text{yüksek mertebeden terimler} \quad (1.3.1.4.1)$$

Burada k bütün titreşim koordinatları üzerinde toplamı göstermektedir. Küçük genlikli salınımlar için iyi bir yaklaşımla Q_k 'nin birinci dereceden terimini alıp, daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilirse; molekülün elektriksel dipol momentini,

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 \right\} Q_k \quad (1.3.1.4.2)$$

Şeklinde yazılabilir.

Klasik teoriye göre, bir titreşimin aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki (veya bileşenlerinden en az birindeki) değişimin sıfırdan farklı olması yani

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (\dot{I}=x,y,z) \quad (1.3.1.4.3)$$

Olması gerekir [21,58].

1.3.1.5. Kuantum Kuramı

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

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \Psi^{(n)} \vec{\mu} \Psi^{(m)} \partial\tau \neq 0 \quad (1.3.1.5.1)$$

Burada $\Psi^{(n)}$; n. uyarılmış enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu, $\Psi^{(m)}$; taban enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu, $\partial\tau$ hacim elemanı, μ ise elektriksel dipol moment operatörüdür. Eşitlik (1.3.1.4.2), eşitlik (1.3.1.4.1) de yerine konulursa;

$$\vec{\mu}_{nm} = \vec{\mu}_0 \int \Psi^{(n)} \vec{\mu} \Psi^{(m)} \partial\tau + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 \int \Psi^{(n)} Q_k \Psi^{(m)} \partial\tau \right\} \quad (1.3.1.5.2)$$

elde edilir.

Burada ilk terimdeki $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ ortogonal olduklarından ($n \neq m$) bu terim sıfır olur. Taban enerji düzeyinden, uyarılmış enerji düzeyine geçiş olasılığı $|\mu_{nm}|^2$ ile orantılıdır. Bu nedenle, infrared spektroskopisinde bir molekülün herhangi bir titreşiminin gözlenebilmesi için, söz konusu titreşim sırasında molekülün, elektriksel dipol momentindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekir [22,58].

1.4. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

Basit iki ve üç atomlu moleküllerdeki titreşimlerin sayısını ve çeşidini ve bu titreşimlerin absorpsiyona neden olup olmayacağı önceden belirlemek çoğunlukla mümkündür. Atom sayısı daha fazla olan karmaşık moleküllerde, çeşitli tipte bağlar ve atomlar bulunabilir; bu moleküllerde çok sayıda titreşim söz konusudur. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi

genel olarak karmaşıktır. Böyle bir molekülün bütün atomlarının aynı frekans ve aynı fazda basit harmonik hareket yaptıkları titreşimlere temel titreşimler veya normal kipler denir.

Çok atomlu bir moleküldeki olası titreşimlerin sayısı şu şekilde hesaplanabilir. Uzayda herhangi bir nokta belirlemek için üç kordinant gerekir. N adet noktayı belirlemek için ise her biri için üç kordinantlı toplam $3N$ tane bir kordinant takımı gerekir. Her bir kordinant, çok atomlu bir moleküldeki atomların biri için bir serbestlik derecesine karşılık gelir: Bu yüzden N atomlu bir molekülün serbestlik derecesi $3N$ dır.

Bir molekülün hareketi tanımlanırken: Molekülün uzayda bir bütün hareketi yani kütle merkezinin ötelenmesi, kütle merkezi etrafında molekülün bir bütün olarak dönmesi, moleküldeki her bir atomun diğer atomlara göre bağıl hareketi veya diğer bir deyimle moleküldeki atomların bireysel titreşimleri göz önüne alınır.

Moleküldeki bütün atomların uzayda takım halinde hareketinden dolayı, öteleme hareketini tanımlaya bilmek için üç kordinant gerekir. Bu yüzden bu hareketin serbestlik derecesi $3N$ 'dir. Molekülün bir bütün olarak dönmesinin tanımlamak için ise üç serbestlik derecesi daha gerekir. Geri kalan $3N - 6$ serbestlik derecesi, atomlar arası hareketle ilgilidir. Bu ise molekül içindeki olası titreşim sayısını gösterir [23]. Bütün atomları tek bir doğrultuda yerleşmiş olan doğrusal bir molekül özel bir durumu ifade eder. Burada bağ eksenini etrafında atomun dönmesi mümkün değildir. Dönme hareketini tanımlamak için iki serbestlik derecesi yeterlidir. Bu yüzden doğrusal bir molekül için titreşim sayısı $3N - 5$ 'dir. $3N - 6$ veya $3N - 5$ titreşimlerinin her biri normal mod olarak adlandırılır.

1.4.1. Moleküllerde Titreşim Türleri

Daha önce bahsedildiği gibi N atomlu bir molekül kapalı bir halka oluşturuyorsa, N-1 bağı oluşacağından $3N-6$ titreşimden $2N-5$ tanesi açılı bükülme titreşimi geri kalan N-1 tanesi de bağ gerilme titreşimidir. $3N-5$ titreşime sahip olan moleküllerde ise $2N-4$ tanesi açılı

bükülme geri kalan N-1 tanesi de bağ gerilme titreşimidir. Çok atomlu moleküllerin titreşimi üçe ayrılır [24,58].

1.4.1.1. Gerilme Titreşimi (stretching)

Bağ eksenini doğrultusunda bulunan atom, molekül veya molekül gruplarının bağ doğrultusunda yer değiştirmesidir. Bu yer değiştirme vektörleri bağ uzunluğundaki değişimi verir. Bir molekülde bulunan bütün bağların aynı anda uzaması veya kısılması Şekil 1.3.a simetrik gerilme titreşimi, eğer bağların bir kısmı uzarken diğer kısımları kısılıyorsa Şekil 1.3.b buda asimetrik titreşimi olarak tanımlanır. Asimetrik titreşimin frekansı simetrik titreşimin frekansından daha büyük olduğundan enerjisi de büyüktür. Bağ gerilme titreşimleri ν ile gösterilir.

1.4.1.2 Açık Bükülme Titreşimleri

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Şekil 1.3.c de atomların hareketi ile bir düzlemin (simetri düzleminin) yok edilmesi hareketi olarak tanımlanır ve δ ile gösterilir. Açık bükülmenin özel şekilleri ise:

1.4.1.2.1. Makaslama:

İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir. Şekil 1.3.d de yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve zıt yöndedir. δ_s ile gösterilir.

1.4.1.2.2. Sallanma:

Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. Şekil 1.3.e de bağ uzunluğu ve bağ açısının değeri değişmez kalır. Ve ρ_r ile gösterilir.

1.4.1.2.3. Dalgalanma

Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Şekil 1.3.f de molekülün tüm atomları denge durumunda düzlemsel ise, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir. W ile gösterilir.

1.4.1.2.4. Kıvrırma:

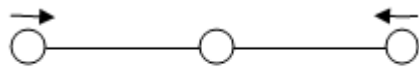
Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Şekil 1.3.g de yer değiştirme vektörleri, bağ doğrultusuna diktir. Burada bağın deformasyonu söz konusu değildir. t ile gösterilir.

1.4.1.2.5. Burulma:

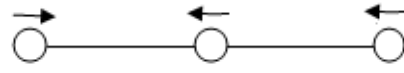
Şekil 1.3.h de iki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açyı deforme ederek, periyodik olarak değişim hareketidir ve τ ile gösterilir

1.4.1.3. Düzlem dışı açı bükülme

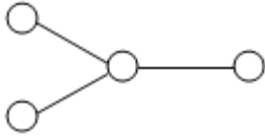
Atomların hareketi ile bir düzlemin (genellikle bir simetri düzlemi) yok edilmesi hareketidir. Şekil 1.3.1 da genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçimi Őemsiye biçimindedir ve γ ile gösterilir.



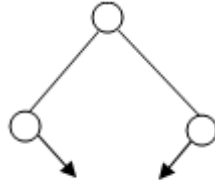
a) Simetrik gerilme v_s



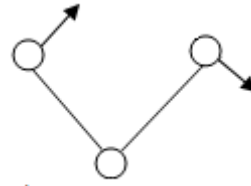
b) Asimetrik gerilme v_{as}



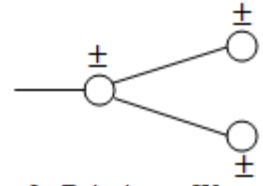
c) Açı bükülme δ



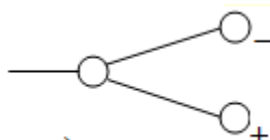
d) Makaslama δ_s



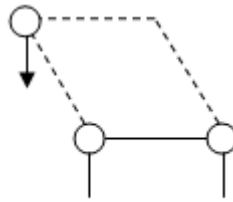
e) Sallanma ρ_r



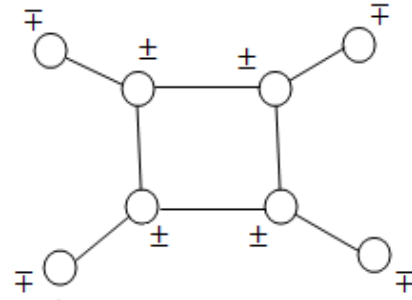
f) Dalgalanma W



g) Kıvrılma t



h) Burulma τ



i) Düzlem dışı açı bükülme γ

Şekil 1.3. Moleküllerde Titreşim Türleri

1.5. Ligand ve İyon Titreşimleri

1.5.1. Normal Koordinat Analizi

Bilinen grup frekanslarının yetersizliği; eşleşme (coupling), dejenerelik, düşük şiddetteki temel titreşimler, spektrometrenin sınırları dışında kalan titreşimler, üst ton ve birleşim bantları spektrumların yorumlanmasını oldukça zorlaştırır. Böyle durumlarda normal koordinat analizi tekniği kullanılarak molekülün temel titreşim frekansları teorik olarak hesaplanabilir. Normal koordinat analizinin yapılabilmesi için molekülün nokta grubuna ihtiyaç vardır. Moleküllerin titreşim hareketleri ile ilgili enerjiler ışık spektrumunun IR bölgesindedir. Hangi titreşim hareketlerinin spektrumdaki hangi bandlara karşılık olduğunu bulabilmek için molekül simetrisinin bilinmesi gerekir. Bu nedenle özellikle IR spektrumlarının açıklanmasında molekülün nokta grubunun ve simetri elemanlarının bilinmesinin önemi büyüktür. Verilen bir molekülün nokta grubunu bilmekle o molekül üzerinde yapılabilecek simetri işlemleri belirlenmiş olur. Moleküle ait titreşim modlarının hangi simetri türlerine ait olduğu ve bu titreşimlerin infrared aktif olup olmadığı, grup teori yardımıyla karakter tabloları kullanılarak bulunur. Bunun için indirgenme bağıntısından yararlanılır [24].

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_s n_r X(R) X_i(R) \quad (1.5.1.1)$$

Burada:

$n_i = i$. Simetri türündeki titreşim mod sayısı

$h =$ grubun derecesi (simetri eleman sayısı)

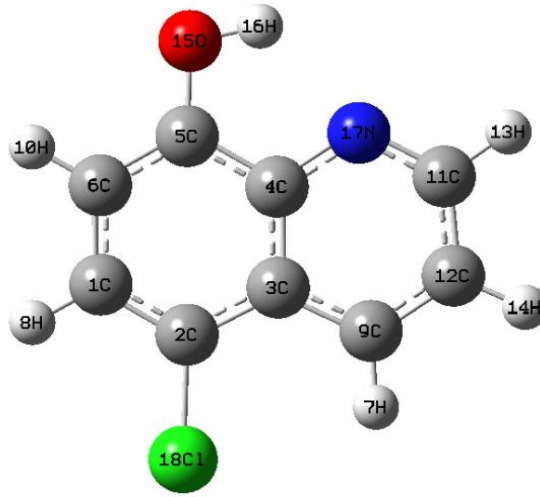
$n_r = R$ sınıfındaki simetri eleman sayısı

$X(R) = R$ simetri elemanına ait indirgenebilir temsilin karakteri

$X_i(R) = \dot{I}$. Simetri türündeki R elemanına ait indirgenemez temsilin karakteri.

Atom sayısı N olan bir molekül, 3N tane titreşim moduna sahiptir. Molekülün yapısına bağlı olarak, eğer molekül doğrusal bir yapıdaysa 3N-5, değilse 3N-6 tane temel titreşime sahiptir. Yukarıdaki indirgenme bağıntısından molekülün toplam temel titreşim sayısı hesaplanır.

1.5.2. 5-Kloro-8-hidroksikinolin Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri



Şekil 1.3. 5Cl8HQ in molekül yapısı

5Cl8HQ; C_9H_6NOCl kapalı formülünde 18 atomlu bir moleküldür. Şekil 1.3 de görüldüğü gibi düzlemsel ve lineer olmayan bir yapıda olup $3N-6=48$ tane serbest titreşimi vardır [8,25]. 5Cl8HQ molekülü E ve σ_h simetri elemanlarına sahip olduğundan C_s nokta gurubundadır. Molekülün A' (düzlem içi) simetri türünde 33 tane titreşim kipi, A'' (düzlem dışı) 15 tane titreşim kipi bulunmaktadır. Buna göre 5Cl8HQ molekülünün 48 tane temel titreşimi A' ve A'' simetri türlerine göre $33 A'(IR, Ra) + 15 A''(IR, Ra)$ olarak dağıtılmıştır ve 48 titreşimin hepside Çizelge 1.2 de görüldüğü gibi hem IR aktif hem de Ra aktiftir.

Çizelge 1.2. C_s nokta gurubunun karakterleri

C_s	E	σ_h	IR aktif	Ra aktif
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	-1	z, R_x, R_y	Yz, xz

Çizelge 1.3 de ise 5Cl8HQ molekülünün bağ gerilme açılı bükülme ve burulma titreşimleri verilmiştir.

Çizelge 1.3. 5Cl8HQ molekülünün titreşim kiplerinin simetri türlerine göre dağılımı

C_s	E	Σ	Simetri türü
$\nu(\text{O-H})$	1	0	A'
$\nu(\text{O-C})$	1	0	A'
$\nu(\text{N-C})$	2	0	2 A'
$\nu(\text{C-H})$	5	0	5 A'
$\nu(\text{C-Cl})$	1	0	A'
$\nu(\text{C-C})$	9	0	9 A'
$\delta(\text{O-C-C})$	2	0	2 A''
$\delta(\text{C-C-N})$	2	0	2 A'
$\delta(\text{C-C-C})$	10	0	10 A'
$\delta(\text{C-C-H})$	9	0	9 A''
$\delta(\text{C-C-Cl})$	2	0	2 A''
$\delta(\text{H-O-C})$	1	0	A''
$\delta(\text{C-N-C})$	1	0	A'
$\delta(\text{H-C-N})$	1	0	A''
$\delta(\text{N-C-C})$	1	0	A'
Γ_{3N}	48	0	33A' + 15 A''

2. MATERYAL VE YÖNTEMLER

2.1. Deneysel Çalışma

Çalışmanın bu kısmında, bileşiklerin hangi yollarla hazırlandığı, hazırlanan bileşiklerin element analiz sonuçları ve deneysel çalışmalarda kullanılan teknik cihazlar hakkında bilgi verilmiştir.

2.1.1. Bileşiklerin Hazırlanması

Bileşiklerin hazırlanmasında kullanılan kimyasal madde Aldrich firmasından temin edilmiştir. Bizim çalışmamız 5Cl8HQ (C₉H₆NOCl) ligandı üzerine kurulmuştur.

ZnL₂ ve MnL₂ metal bileşikleri, MX₂ + 2(L₂) → M(C₉H₆NOCl)₂ + 2HCl reaksiyonuna göre elde edilmiştir. Bunun için 0,004 mol 5Cl8HQ molekülü sıcak etil alkol içerisinde çözülerek, üzerine yine kaynama sıcaklığı etilalkolde çözülmüş 0,002 mol MX₂ (M=Zn, Mn; X=Cl) tuzlarından biri ilave edilip oda sıcaklığında beş gün boyunca manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Daha sonra etil alkolle yıkanarak kurutuldu. Böylece Zn(5Cl8HQ)₂ ve Mn(5Cl8HQ)₂ bileşikleri elde edildi. Elde edilen bileşikler Çizelge 2.1 de sunulmuştur.

2.1.2. Bileşiklerin Kimyasal Analizi

Elde edilen bileşiklerin C, H ve N elemental analizleri, Malatya İnönü Üniversitesinde CHNS-932 (LECO) analizörü kullanılarak yapıldı. Kimyasal analiz sonuçları, maddelerden gelen hata sınırları içerisinde örneklerin birim formülleri ile uyumlu olduğu Çizelge 2.1 de görülmektedir.

Çizelge 2.1. Hazırlanan bileşiklerin teorik ve elemental analiz sonuçları

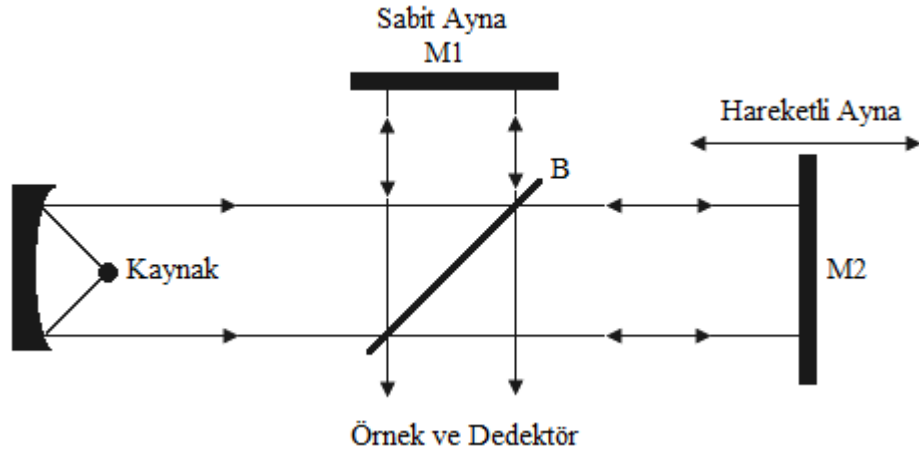
Bileşikler	%C		%H		%N	
	Teorik	Analiz	Teorik	Analiz	Teorik	Analiz
Zn(C ₉ H ₅ NOCl) ₂	42,103	42,620	2,475	2,416	5,84	5,333
Mn(C ₉ H ₅ NOCl) ₂	43,808	43,640	2,791	2,334	5,939	5,332

2.1.3. Ligand ve Bileşiklerin İnfrared (IR) Spektrumlarının alınması

Elde edilen bileşiklerin IR(titreşim) spektrumları, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında bulunan ve ayırma gücü $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ olan IFS/66S spektrofotometresi ile $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ ve $40-700 \text{ cm}^{-1}$ bölgelerinde kaydedildi.

2.1.4. Fourier trans form İnfrared Spektrofotometresi (FTIR) ve Çalışma Prensibi

Bu spektrometrede monokromatör kullanılmaz ve ışık kaynağından gelen tüm frekansların örnek ile aynı anda etkileşmesi sağlanır ve tüm frekansları içeren bilgilerin zamanla değişimi incelenir. Bu tür uygulamalarda, spektrum, frekans ölçeği yerine zaman ölçeğinde elde edilir. Bu spektrometre, Michelson interferometre esasına dayanır.



Şekil 2.1. Fourier transform IR spektrofotometresinin şematik gösterimi

Şekil 2.1 de görüldüğü gibi, kaynak tarafından yayınlanan monokromatik ışın, B'nin M_1 ve M_2 aynalarına olan uzaklıklara bağlı olarak ya yapıcı ya da yıkıcı girişim oluşturur. Yol farkı dalga boyunun tam katları ise B' de yapıcı, yani parlak saçak; yol farkı dalga boyunun katları değilse yıkıcı yani yok edici girişim oluşur. Hareketli olan M_2 aynası B'den uzaklaştıkça veya B' ye yaklaştıkça ışının şiddetindeki değişim dedektör tarafından algılanır. Eğer kaynak ν_1 ve ν_2 frekanslı olan iki farklı monokromatik ışın yayarsa, M_1 ve M_2 aynaları tarafından gerçekleştirilen girişim olayı ν_1 ve ν_2 nin farklı olması ile daha

karmaşık hale gelir. Bu ise matematiksel Fourier dönüşüm yapılarak basitleştirilir. Gözlenen dalgalanmalardan ve v_1 ve v_2 nin ışın şiddetlerinden yola çıkarak orijinal frekansları hesaplamak mümkündür. Burada aynanın zamana karşı hareketi çok-kanallı bilgisayar ile dedektörden gelen sinyalleri toplar. Zaman ölçeğinde elde edilen bilgiler interferogram adını alır. İnterferogram soğurma spektrumunun Fourier dönüşümüdür. Alette bulunan bilgisayar ters Fourier dönüşümü yaparak zaman ölçeğinde alınan bilgileri frekans ölçeğindeki bilgilere dönüştürür. Bilgisayarın diğer bir rolü de zaman ölçeğindeki spektrumu birçok kez elde edip hafızasında toplar. Böylece topladığı sinyalleri gürültü sinyallerinden bağımsız olarak elde eder.

Fourier Trans form spektrofotometrelerin en önemli avantajlarından birisi hızlı olmasıdır. Dolayısıyla bu tip spektrofotometrelerde hızlı sinyal üreten piezo elektrik dedektörler kullanılır.

İnfrared bölgesinde incelenecek örnek, bu bölgedeki bütün dalga boylarını içeren bir ışın kaynağı kullanılarak örnekten geçen veya soğurulan ışın incelenir [26].

Işık kaynağı olarak;

Nerst Glower: Nadir toprak elementlerinden yapılmış olup 1800°C ye kadar ısıtıldığında akkor hale gelir ve Planck 'ın siyah cisim ışımaya uygun EM ışınım yayar.

Globar: SiC₂ den yapılmış 1200- 1800°C arasında ısıtıldığında akkor haline gelip infrared bölgede Maxwell dağılımına uygun bir EM ışınım yayar.

2.2. Moleküler Spektroskopide Teorik Hesaplamalar

Bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopi, bir simülasyon metodu olup fizik yasalarını esas alarak; moleküler yapıyı, kimyasal reaksiyonları ve spektroskopik büyüklükleri tayin etmekte kullanılır. Bundan sonra Teorik hesaplamalar diye adlandıracağımız bu metot moleküler mekanik ve elektronik yapı teorisi olarak ikiye ayrılır. Her ikisi de benzer tip hesaplamalar yapar.

Geometrik optimizasyon;

En kararlı duruma karşılık gelen başka bir deyişle en düşük enerjili moleküler yapının geometrisini bulmaktır. Geometrik optimizasyon enerjinin atomik kordinantlara göre birinci türevine yani gradyentine dayanır.

Frekans hesabı;

Atomların hareketlerinden kaynaklanıp enerjinin atomik kordinatlara göre ikinci türevinden hesaplanır.

Bilgisayarlı hesaplama metotlarında moleküler yapı ve benzer özellikleri inceleyen iki alan vardır. Bunlar moleküler mekanik ve elektronik yapı kuramlarıdır. Elektronik yapı kuramı içerisinde yarı deneysel (semiempirical), moleküler orbital yöntemleri ve ab initio yöntemleri yer alır. Her iki metot da aynı temel hesaplamaları gerçekleştirir. Bu yöntemlerin her birisinin iyi ya da yetersiz olduğu durumlar vardır.

Moleküler mekanik hesaplamaları, moleküler yapının, basit klasik-mekanik modelinin oluşturulmasına dayanır. Bu modelin bazı moleküllere uygulanması başarılı sonuçlar vermiştir [27]. Moleküler mekanik hesaplamaları yapan programlar bir kimyasal sistemdeki atomlar arasındaki etkileşimleri klasik mekanik kuralları ile tanımlar. Bu programlar oldukça hızlıdır ve temel haldeki bir sistemin enerjisini kolaylıkla hesaplayabilirler. Ancak doğru değerden sapmaları tartışmalıdır. Moleküler mekanik metotlarının en önemli dezavantajlarından birisi moleküler sistemin elektronik yapıya bağlı olan özellikleri ya da diğer bir ifade ile elektronik yapı hakkında bilgi verememesidir.

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

Ab – Initio moleküler orbital yöntemleri kuantum mekaniksel yöntemlere dayanır ve bu yöntemler ile elektronik yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Hesaplama süresi oldukça fazladır. Hesaplama süresini azaltmada bazı basitleştirmeler yapılabilir. Ancak böyle bir yol moleküler yapıyla ilgili bilgilerde çok az da olsa sapmaya neden olabilir.

Yarı deneysel (Semiempirical) metotlar:

Yarı deneysel metotların moleküler mekanik metotlar ve Ab-Initio metotları arasında ekstrem bir durumda olduğu söylenebilir. Hesaplama süresi Ab-Initio hesaplamalarıyla karşılaştırılmayacak kadar kısadır. Çok küçük sistemler için kullanılabilceği gibi büyük moleküler sistemler için de kullanılabilir. Yarı deneysel yöntemlerden bazıları CNDO, INDO, MINDO/3, NDDO, AM1 ve PM3 olarak verilebilir, Hesaplamalarda kuantum mekanik yöntemler kullanılır. Bu metotlarda moleküler parametrelerin deneysel değerlerine yakın sonuçlar verecek parametreler mevcuttur. Hesaplamaları kolaylaştırmak için deneysel verilerden elde edilen parametreler, yarı deneysel (semiempirical) yöntemlerde kullanılmaktadır. Moleküler mekanikte olduğu gibi incelenen sistem için tüm parametrelerin uygun olması gerekmektedir.

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

Ab – initio metotlarda, moleküler mekanik ve yarı deneysel metotların aksine, hesaplanan molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların hızı ve kütlesi gibi temel fiziksel büyüklükler hariç deneysel değerler kullanılmaz [28-29].

Moleküllerinin titreşim spektrumlarının ve kuvvet alanlarının kuantum mekaniksel ab initio yöntemleri ile hesaplanması P.Pulay' ın [30] 1969 daki klasik çalışmasına

dayanır. Bu çalışmada; kuvvet veya gradyent metot u denilen metot önerilmiştir. Bu metot çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi bir yaklaşımdır. Pulay'ın bu çalışmasında atomlara etki eden kuvvetlerin ab initio metotlarda analitik olarak elde edilebileceği gösterilmiş ve Hartree-Fock elde edilmiştir.

İkinci ve daha üst mertebeden analitik türevlerin elde edilmesi kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri için çok büyük bir gelişme olmuştur. Ab initio metotlarda Hartree-Fock (HF), yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) için 1970 – 1980 ' li yıllarda enerji ifadesinin 1. Ve 2. analitik türevleri alınarak spektroskopi büyüklüklerin hesabı için kullanılmıştır [30-31]. Birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon yapılır. İkinci türev bize kuvvet sabitini dolayısıyla titreşim frekanslarını verir. IR şiddetleri ise hesaplama zamanı açısından fazla maliyetli olmaması için dipol momentlerin türevinden bulunur. Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler ile hesaplama yapan GAUSSIAN XX, GAMESS, HONDO, Q – CHEM gibi paket programların tamamında değişik mertebelerde analitik türevleri kullanılır. Çizelge 2.2 de enerjinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabileceği verilmektedir.

Çizelge 2.2. Enerji türevlerinin fiziksel büyüklüklere göre dağılımı [29,31]

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

Burada E_e toplam elektronik enerjiye, R atomik kordinantlara, ϵ elektrik alan bileşenine karşılık gelir [31].

2.3. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri

Bir molekülün enerjisi ve diğer fiziksel büyüklüklerin kuantum mekaniksel olarak Schrödinger dalga denkleminin çözümü ile elde edilir. Schrödinger denklemi;

$$\hat{H} \Psi = E\Psi \quad (2.3.1)$$

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

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

Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.3.2)$$

yazılabilir. Burada E^T elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, E^V çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisidir, E^J elektron-elektron itme terimi, $E^{XC} = E^X + E^C$ ise değiş tokuş (E^X) ve korelasyon (E^C) terimi olup elektron-elektron etkileşmelerinin geri kalan kısmını kapsar. Değiş tokuş enerjisi zıt spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisi olup kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun anti simetrikliğinden ortaya çıkar. Korelasyon enerjisi ise aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Ne atomunun enerjisini örnek olarak verebiliriz. Atomik birimler cinsinden Ne atomunun hesaplanmış enerjileri $E = -129,4$, $E^T = 129$, $E^V = -312$, $E^J = 66$, $E^X = -12$, $E^C = -0,4$ atomik birim (hartree) dir. [1 Hartree (H) = 27,192 eV] tur [32-33].

Eğer enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu ψ ye bağımlı ise bu Hartree-Fock (HF) modeli olarak bilinir. HF modeli korelasyon yani etkileşim enerjilerini dikkate almaz. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu ρ ya bağımlı ise buna da

yoğunluk fonksiyonu modeli denir ve DFT ile gösterilir. Yoğunluk fonksiyonu teorisinde sık kullanılan iki kavram vardır. Bunlar;

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

b) Tekdüze Elektron Gazı Modeli: Bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış n tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealize edilmiş bir modeldir. Klasik DFT modellerinde enerji ifadeleri elde edilirken elektron dağılımının V hacimli bir küp içinde olduğu ve elektron yoğunluğunun $\rho = n/V$ ile verildiği ve sistemde $n, V \rightarrow \infty$ olduğu varsayımı yapılmıştır, yani ρ sabit kabul edilmiştir. Ayrıca Fonksiyonel kavramı da DFT’de çok sık kullanılan bir kavram olup bir F fonksiyonunun $f(x)$ e bağımlılığını ifade eder ve $F[f]$ ile gösterilir [34].

2.3.1. Hartree - Fock Metodu

Çok elektronlu atomların hal fonksiyonlarını belirlemek ve bununla da atomun yapısını incelemek için kullanılan en yaygın ab initio hesabı, Hartree Fock metodudur. Bu metot toplam dalga fonksiyonunu yaklaşık olarak belirlemede kullanılan tekrarlı bir değişim yöntemidir. Merkezi alan yaklaşıklığının temel alındığı Hartree-Fock yönteminde elektronların potansiyellerinin sadece çekirdekten uzaklıklarına göre değiştiği varsayılır. Herhangibir elektronun çekirdeğin ve diğer elektronların oluşturacağı ortalama küresel potansiyel alanı içinde hareket edeceği düşünülüp, Coloumb elektron-elektron itme potansiyeli başlangıçta hesaba katılmaz. Daha sonra elektron korelasyonu olarak hesaba alınır [35].

Bu metotda çok elektronlu atomların dalga fonksiyonu tek elektronların fonksiyonlarının toplamı şeklinde yazılır. Bu şekilde oluşturulan fonksiyonların yardımıyla sıfırıncı yaklaşımda her elektrona etkiyen potansiyel hesaplanır. Birinci yaklaşımda bulunan bu potansiyel, bilinen sayılıp, her elektron için Schrödinger denklemini çözülerek bunlar için dalga fonksiyonları bulunur. Sonraki yaklaşımda bu hal fonksiyonlarının yardımı ile düzeltilmiş potansiyel bulunur. Bundan sonraki yaklaşımda bulunan bu potansiyel bilinen kabul edilip, her elektron için yeniden Schrödinger denklemini çözülür ve uygun dalga fonksiyonları bulunur. Bu işlemler

ardarda devam ettirilir ve her basamakta düzelme meydana gelir. Hassas çözüme yaklaştıkça ardarda yaklaşımlardan bulunan hal fonksiyonları arasındaki fark giderek azalır. Hassas çözüm bulunduğunda sonuncu hal fonksiyonları bundan önceki hal fonksiyonları ile sırasıyla üstüste gelir ve bundan sonra yapılan tüm çalışmalar aynı olan fonksiyonları verir. Yaklaşım basamaklarının birbirini karşılıklı olarak düzeltmesi sebebiyle bu metod Öz uyumlu Alan Metodu olarak da adlandırılır [36].

Kuantum mekaniğinde, tam olarak çözebildiğimiz tek atomik sistem Hidrojen (H) atomudur. Çok elektronlu atomları incelemek için ise dalga fonksiyonları türetilmiştir. İlk olarak Hartree, tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımından oluşmuş dalga fonksiyonunu, birkaç yıl sonra Slater ve Fock, Slater determinantı da denilen dalga fonksiyonunu oluşturmuşlardır. Sistemin Schrodinger denklemi, kendi içinde tutarlı alan döngüsü içinde çözülür. Elde edilen dalga fonksiyonları atomdaki elektronları tarif eden en iyi dalga fonksiyonlarıdır. Hartree-Fock, Öz Uyumlu Alan metodunun bir örneğidir. Hartree-Fock teorisi potansiyel bir alanda hareket eden çoğu elektronların tüm problemine kolaylık sağlar. Temel fikir, bağımsız tek bir parça resminin en basitini elde etmektir. Bu, Ritz titreşim ilkesinin özünü kastediyor ve tek parça durumunu örnek olarak yaklaşık olarak çoklu parçacıkların öz durumunun en iyisini araştırıyoruz. Bir Z elektron sistemi (atom veya iyon) için Hamiltonien ;

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2m} - \frac{Z_e^2}{r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j \neq 1}^Z \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \sum_{i=1}^Z H_i + \frac{\hat{1}}{2} \sum_{i \neq j \neq 1}^Z V_{ij} \quad (2.3.1.1)$$

$\langle r_1, r_2, \dots, r_2 | \Psi \rangle$ öz durumları ile verilir. (Yukarıdaki Hamiltonien zaten yaklaşıktır; çünkü atom çekirdeğini ihmal ettik). İlk adımda bir çarpım ifadesi ile Z elektron dalga fonksiyonunu yaklaşık olarak yazabiliriz.

$$\langle \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_z | \Psi \rangle = \prod_{i=1}^z \langle \vec{r}_i | \phi_i \rangle \quad (2.3.1.2)$$

Fiziksel olarak, bu işlem çoklu elektron sisteminde her bir elektronun kendi dalga fonksiyonu tarafından tanımlandığını ima eder. Bu, her bir tek elektronun tüm diğer elektron ve çekirdeklerin yüzünden eşit bir potansiyele sahip olduğunu verir. Çünkü bizim dalga fonksiyonumuz $|\psi\rangle$ normalize edilmiş, tüm tek elektron dalga fonksiyonları $|\phi_i\rangle$ de normalize edilmiştir. Bu yüzden, Hamiltonienin beklenen değeri

$$\langle \hat{H} \rangle = \sum_{i=1}^Z \langle \phi_i | \hat{H}_i | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^Z \int \int d^3 \vec{r}_i d^3 \vec{r}_j \langle \phi_i | \vec{r}_i \rangle \langle \phi_j | \vec{r}_j \rangle \langle \vec{r}_i | \vec{r}_j \rangle \langle \vec{r}_i | \phi_i \rangle \langle \vec{r}_j | \phi_j \rangle \quad (2.3.1.3)$$

İle verilir.

Ortonormal tek parça durumlarının ilave kısıtlama altında $\langle \phi_j | \vec{r}_j \rangle$ e uyması varyasyon değişimine neden olur.

$$(\hat{H}_j + \sum_{i \neq j=1}^Z \langle \phi_i | \hat{V}_{ij} | \phi_i \rangle) | \phi_j \rangle = \epsilon_j | \phi_j \rangle \quad (2.3.1.3a)$$

Her biri ayrı ayrı olarak yerine yazılırsa

$$\left(-\frac{\hbar}{2m} \nabla_j^2 - \frac{Ze^2}{r_j} + e^2 \sum_{i \neq j=1}^Z \int d^3 \vec{r}_i \frac{|\langle \vec{r}_i | \phi_i \rangle|^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \right) \langle \vec{r}_j | \phi_j \rangle = \epsilon_j \langle \vec{r}_j | \phi_j \rangle \quad (2.3.1.3b)$$

bu integral-diferansiyel eşitliği Hartree eşitliği olarak isimlendirilir. Her bir parçanın tüm diğer parçaların etkisindeki potansiyel terim integrali, Self-Consistent Field (SCF) metodunun (Öz-Uyumlu Alan) temeli, Öz-Uyum bir potansiyeli ile tahminen fiziksel bir sistem fikri ve Öz-Uyum potansiyelidir. Denklem (2.3.1.3), Coulomb potansiyelde hareket eden tek elektron ile tüm diğer elektronlar tarafından oluşan bir potansiyel çekimi tanımlar. Ama Öz-Uyum Potansiyeli,

$$V_{s.c.}(j) = e^2 \sum_{i \neq j=1}^Z \int d^3 \vec{r}_i \frac{|\langle \vec{r}_i | \phi_i \rangle|^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \quad (2.3.1.4)$$

(2.3.1.3) eşitliğini çözdükten sonra sadece anlıyoruz ki, $e^2 | \langle \vec{r}_j | \phi_j \rangle |^2$ yük yoğunluğuna dayanır.

Toplam enerji E, Denklem (2.3.1.1) Hamiltonien beklenen değer ile verilir. Hartree eşitliğinin beklenen değeri Denklem (2.3.1.3), iki kez itici elektronik etkileşimi içerir, bu yüzden doğru toplam enerji ϵ_j tek parça enerjilerinin toplamı ile elde edilemez, ama

$$E = \sum_j (\epsilon_j - \frac{1}{2} \langle \phi_j | V_{s.c.}(j) | \phi_j \rangle) \quad (2.3.1.5)$$

eşitliği ile elde edilir.

Yukarıdaki Hartree çözümünde, fermion olan elektronları hesaba almıyoruz ve bu yüzden toplam dalga fonksiyonu anti simetrik olmak zorundadır. N, tek parça durumlu çarpımın anti simetrizasyonu, anti simetriğin yardımıyla elde edilebilir.

$$A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^N (-1)^{P_i} P_i \quad (2.3.1.6)$$

Burada P_i , permutasyon operatörü ve toplam tüm mümkün permutasyonları sağlar.

$(-1)^{P_i}$ değeri ise :

Per mutasyon çift ise: -1

Per mutasyonun diğer durumlarda: +1

Bu toplam, Slater determinantla ortonormalize tek parca durumlarının anti simetrik dalga fonksiyonunu

$$\langle \vec{a}_1, \vec{a}_2 \dots \vec{a}_n | \Psi_a \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \langle \vec{a}_1 | \phi_1 \rangle & \langle \vec{a}_2 | \phi_1 \rangle & \dots & \langle \vec{a}_N | \phi_1 \rangle \\ \langle \vec{a}_1 | \phi_2 \rangle & \langle \vec{a}_2 | \phi_2 \rangle & \dots & \langle \vec{a}_N | \phi_2 \rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle \vec{a}_1 | \phi_N \rangle & \langle \vec{a}_2 | \phi_N \rangle & \dots & \langle \vec{a}_N | \phi_N \rangle \end{bmatrix} \quad (2.3.1.7)$$

$\vec{a}_i = (\vec{r}_i, s_i)$ uzay ve spin koordinatları ile yazmak daha uygundur. Bu, en iyi Slater determinant için Self-Consistent Field teorisinin anlamını araştırdığımızı gösterir. Bu yüzden, Pauli ilkesi göz önünde bulundurulur ve değişen-potansiyel terim ilavesiyle Denklem (2.3.1.3)' deki Hartree eşitliğinden farklı, yukarıdaki Hartree-Fock eşitliğini titreşimsel işlemde elde ederiz.

Normalize olan Slater determinant kolayca doğrulanabilir. Hamiltonienin bir elektron kısmı için:

$$\langle \Psi_a | \hat{H}_i | \Psi_a \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \hat{H}_i | \phi_i \rangle \quad (2.3.1.8a)$$

dir ve elektron – elektron etkileşimi (karşılıklı eti)

$$\langle \Psi_a | \hat{V}_{ij} | \Psi_a \rangle = \sum_{i,j=1}^N (\langle \phi_i \cdot \phi_j | \hat{V}_{ij} | \phi_i \cdot \phi_j \rangle - \langle \phi_i \cdot \phi_j | \hat{V}_{ij} | \phi_j \cdot \phi_i \rangle) \quad (2.3.1.8b)$$

bu yüzden toplam enerji

$$E = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \hat{H}_i | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (\langle \phi_i \cdot \phi_j | \hat{V}_{ij} | \phi_i \cdot \phi_j \rangle - \langle \phi_i \cdot \phi_j | \hat{V}_{ij} | \phi_j \cdot \phi_i \rangle) \quad (2.3.1.8c)$$

olarak verilir [37]

2.3.2. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

DFT modeli, HF modelinin aksine çok büyük moleküllerin enerji değerlerinin ve moleküllerin geometrik parametrelerinin hesaplanmasında daha kullanışlıdır. HF modelinde hesaplama tam Hamiltonien ile başlar ve yaklaşım dalga fonksiyonu bir elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde yazılır. Çözüm, bir-elektron fonksiyonlarının tayini ve tam dalga fonksiyonları temsillerinin esnekliğinin artması ile geliştirilir. Yani, HF modelinde enerji dalga fonksiyonlarına bağlıdır. DFT modelinde ise tam dalga fonksiyonunun bilinmesi " ideal " çok elektronlu sisteme uyan bir Hamiltonienle başlar. Çözüm, sistemin gerçek sisteme en yakın olma durumunda optimize edilerek bulunur.

HF modelinde hesaplamalar elektron-elektron etkileşimlerini (elektron korelasyonunu) içermez. Elektronların belirli bir bölgede bulunma olasılıkları sadece çekirdeğe olan uzaklıklarının bir fonksiyonu olarak tanımlanır, oysa bu fiziksel açıdan doğru değildir. Korelasyon hesabı, elektron-elektron etkileşimlerinin de hesaba katılmasıdır ve hesaplanan enerjilerin ve moleküler geometrilerin kesinliğinin artmasını sağlar.

DFT modelinde elektronların birbirlerini itme ve birbirlerinden uzak durma eğilimleri sistemin elektron yoğunluk dağılımını etkiler. Elektron etkileşiminin (korelasyon) oluşturduğu bu enerji, elektronların korelasyon enerjisi elektronların o bölgede bulunma yoğunluğuna dayanan bir dağılım fonksiyonunun integrali ile hesaplanır. bu yoğunluğa bağlı $E(n)$ enerjisi tanımlanarak toplam enerji ifadesine katılır. İlk kez Hohenberg ve Kohn tarafından taban durumda (dejenere) olmamış bir molekül için, taban durum molekül enerjisi, dalga fonksiyonu ve sistemin taban durumdaki bütün özellikleri elektron olasılık yoğunluğuna $n(x,y,z)$ bağlı olarak hesaplanmıştır [38-39].

DFT modelinde önce N elektronlu sistem için yazılan

$$[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{etken}(\vec{r})] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon \phi_i(\vec{r}) \quad (2.3.2.1)$$

Schrodinger denklemi, N tane tek tek elektron Schrodinger denkleminde indirgenir. Buradaki $\phi_i(\vec{r})$ tek elektron dalga fonksiyonlarını ve $V_{etken}(\vec{r})$ tek elektronun tüm etkileşimlerini içeren potansiyel terimidir. Yani,

$$V_{etken}(\vec{r}) = V_s(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \quad (2.3.2.2)$$

dir. Potansiyeldeki ilk terim iyonlarla olan etkileşimi, ikinci terim diğer elektronlarla olan etkileşimi ve üçüncü terim ise korelasyon etkileşimini anlatır. Hohenberg ve Kohn'un geliştirdikleri teoriye göre, homojen olmayan elektron gazının taban durumu enerjisini bulmak için sistemin parçacık yoğunluğu önemli olup,

$$n(\vec{r}) = N \int \psi_0^*(r_1, r_2, \dots, r_N) \psi_0(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_1 \dots dr_N \quad (2.3.2.3)$$

ile verilir. Burada ψ_0 sistemin taban durumu dalga fonksiyonudur. Sistemin taban durumu enerjisini ifade ederken HF 'deki değiş-tokuş enerjisi DFT modelinde elektron yoğunluğu matrisi $n(\vec{r})$ ' in bir fonksiyonu olarak açıklanan korelasyon enerjisi $E_{XC}[n]$ ile değiştirilir. Yani,

$$E^{DFT} = E^{\text{kin}} + E^{\text{Cekirdek}} + E^{\text{coulomb}} + E_{XC}[n] \quad (2.3.2.4)$$

dir. $E_{XC}[n]$ ise yerel yoğunluk yaklaşımı ile tayin edilip sadece fonksiyonun değerlendirildiği kordinattaki yük yoğunluğuna bağlıdır.

$$E_{XC}[n] = \int \epsilon_{XC}(n) n(\vec{r}) d^3r \quad (2.3.2.5)$$

ifadesinde $n(r)$ elektron yük yoğunluğu, $\epsilon_{XC}[n(r)]$ sabit yoğunluklu homojen bir elektron gazı için her elektronun değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Buradan Kohn-Sham denklemleri olarak bilinen, enerji fonksiyonelinin minimum yapan yoğunluğun bulunabileceği denkleme

$$E[n(r)] = T[n(r)] + \int d(r)d(r') \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + E_{XC}[n(r)] + \int n(r) V_s(r)dr \quad (2.3.2.6)$$

ulaşılır. Yoğunluk fonksiyoneli ;

$$V_{etkin} = \int d\vec{r} \frac{n(r')}{|r-r'|} + V_{XC} [n(\vec{r})] + V_s(\vec{r}) \quad (2.3.2.7)$$

tanımlanmasıyla,

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.3.2.8)$$

ile verilen yoğunluğa göre minimize edilirse;

$$[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{etken}(\vec{r})] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon \phi_i(\vec{r}) \quad (2.3.2.9)$$

denklemi elde edilir. Denklem(2.3.2.8) de elektron yoğunluğu matrisi $n(r)$, Kohn-Sham yörüngelerinden (ϕ_i) tayin edilir. Denklem Öz Uyumlu çözümlenmelidir. Yani,

1. Verilen başlangıç yoğunluğundan yoğunluk fonksiyoneli ile V_{etken} hesaplanır.

2. V_{etken} yazılarak $\phi_i(\vec{r})$, kohn-Sham yörüngeleri elde edilir.

3. Bulunan $\phi_i(\vec{r})$ ler ile Denk.(2.3.2.8)' den yeni yoğunluk elde edilir ve daha iyi bir yoğunluk hesaplamak için bu işlem Kohn-Sham yörüngeler seti oluşturmak üzere tekrar tekrar çözülür.

Hesap bittiğinde elde edilen yoğunluk Kohn-Sham eşitliğinde yazılarak sistemin taban durumu enerjisi elde edilmiş olacaktır. Kohn-Sham dalga fonksiyonları ise Kohn-Sham eşitliğinden elde edilir. N elektronlu bir sistemin Kohn-Sham eşitliği

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{A,1}} + \int \frac{n(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{XC}(r_1) \right\} \phi_1(r_1) = \varepsilon_i \phi_1(r_1) \quad (2.3.2.10)$$

olarak verilmiştir [39-40]. Denklem (2.3.2.10) ' da ε_i terimleri Khon-Sham orbital enerjileri, ϕ_i Khon-Sham yörüngeleri, V_{XC} ise değiş tokuş korelasyonu potansiyel enerjisidir. Korelasyon değiş tokuş potansiyeli ise, değiş-tokuş korelasyon enerjisinin türevi olup

$$V_{XC}[\mathbf{n}] = \frac{\partial E_{XC}[\mathbf{n}]}{\partial \mathbf{n}} \quad (2.3.2.11)$$

gibidir.

3. SONUÇ VE TARTIŞMA

3.1. 5-Kloro-8-hidroksikinolin Molekül Yapısı

Banerjee ve Saha 5-kloro-8-hidroksikinolin in moleküler yapısını, iki tane molekülün O-H...N bağı ile bağlanarak dimer yapıda olduğunu göstermişler ve molekülün geometrik parametrelerini bulmuşlardır [8]. Molekülümüz E ve σ_h simetri elemanlarına sahip olduğundan C_s nokta grubundandır. Molekülün A' (düzlem içi) simetri türünde 33 tane titreşim kipi, A'' (düzlem dışı) 15 tane titreşim kipi bulunmaktadır. Buna göre 5Cl8HQ molekülünün 48 tane temel titreşimi moduna sahiptir. Bu titreşimlerin tamamı hem IR hem de Raman aktiftir [41].

Daha önce belirtildiği gibi ligandımız toplam 18 atomdan oluşup düzlemsel bir yapıya sahip ve molekülün yapısı Şekil 1.3 de verilmiştir.

5Cl8HQ molekülü ile ilgili bağ uzunlukları ve bağ açıları, deneysel değerlerle birebir karşılaştırılması Çizelge 3.1 de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Optimize edilmiş 5Cl8HQ molekülünün bağ uzunlukları (A^0) ve bağ açıları ($^\circ$)

	Bağ Uzunluğu (A^0)	HF 6-31 G(dp)	B3LYP 6-31 G(dp)	BLYP 6-31 G(dp)	B3PW91 6-31 G(dp)	Ref.X-Ray[8]
R1	C1 - C2	1.356	1.377	1.390	1.376	1.381
R2	C1 - C6	1.412	1.412	1.420	1.409	1.403
R3	C1 - H8	1.073	1.084	1.091	1.084	
R4	C2 - C3	1.420	1.421	1.429	1.419	1.405
R5	C2 - Cl18	1.747	1.762	1.784	1.749	1.721
R6	C3 - C4	1.403	1.428	1.442	1.424	1.425
R7	C3 - C9	1.418	1.411	1.426	1.415	1.399
R8	C4 - C5	1.426	1.430	1.440	1.428	1.425
R9	C4 - N17	1.352	1.359	1.369	1.355	1.358
R10	C5 - C6	1.358	1.379	1.392	1.378	1.367
R11	C5 - O15	1.335	1.347	1.360	1.341	1.346
R12	C6 - H10	1.073	1.084	1.091	1.084	
R13	H7 - C9	1.073	1.084	1.091	1.085	
R14	C9 - C12	1.357	1.376	1.388	1.375	1.359
R15	C11 - C12	1.414	1.414	1.422	1.412	1.395
R16	C11 - H13	1.076	1.088	1.095	1.088	
R17	C11 - N17	1.292	1.319	1.333	1.316	1.324
R18	C12 - H14	1.074	1.085	1.092	1.085	
R19	O15 - H16	0.948	0.978	0.992	0.978	
	Bağ Açısı ($^\circ$)					
A1	C2 - C1 - C6	121.0	121.2	121.2	121.4	120.3
A2	C2 - C1 - H8	119.7	119.3	119.3	119.2	
A3	C6 - C1 - H8	119.2	119.3	119.3	119.3	

A4	C1 - C2 - C3	120.6	120.8	121.0	120.6	121.1
A5	C1 - C2 - Cl18	119.4	119.3	119.1	119.5	118.2
A6	C3 - C2 - Cl18	119.9	119.7	119.7	119.7	120.6
A7	C2 - C3 - C4	118.1	117.6	117.4	117.7	118.1
A8	C2 - C3 - C9	125.3	126.0	126.2	125.9	125.2
A9	C4 - C3 - C9	116.5	116.3	116.2	116.3	116.7
A10	C3 - C4 - C5	120.3	120.6	120.7	120.7	120.0
A11	C3 - C4 - N17	123.1	123.4	123.5	123.5	122.6
A12	C5 - C4 - N17	116.4	115.8	115.7	115.6	117.4
A13	C4 - C5 - C6	119.6	119	119.6	119.4	119.6
A14	C4 - C5 - O15	119.1	118.4	118.3	118.2	121.2
A15	C6 - C5 - O15	121.1	121.9	121.9	122.2	119.2
A16	C1 - C6 - C5	120.1	119.9	119.9	119.9	120.8
A17	C1 - C6 - H10	120.2	120.3	120.3	120.3	
A18	C5 - C6 - H10	119.6	119.6	119.7	119.6	
A19	C3 - C9 - H7	119.7	119.3	119.2	119.3	
A20	C3 - C9 - C12	119.4	119.5	119.6	119.5	120.3
A21	H7 - C9 - C12	120.8	121.0	121.0	121.0	
A22	C12 - C11- H13	119.8	120.2	120.3	120.2	
A23	C12 - C11- N17	123.1	123.0	123.0	123.0	123.3
A24	H13 - C11- N17	117.0	116.7	116.6	116.7	
A25	C9 - C12 - C11	119.0	119.3	119.4	119.3	119.2
A26	C9 - C12 - H14	121.2	120.9	120.8	120.9	
A27	C11 - C12- H14	119.7	119.6	119.6	119.7	
A28	C5 - O15 - H16	108.4	105.0	104.0	118.1	
A29	C4 - N17 - C11	118.7	118.1	117.9	114.7	117.9

3.1.1. 5-Kloro-8-hidroksikinolin Molekülünün Bağ Uzunlukları

Çizelge 3.1 de C-N bağ uzunluklarına bakıldığında BLYP daha uzun iken HF ve DFT/B3LYP daha kısa olduğu görülmektedir. C11-N17 bağ uzunluğu 1.324Å [8] iken, HF, DFT/BLYP, B3LYP ve B3PW91/ 6-31G** de sırası ile 1.292Å, 1.333Å, 1.319Å ve 1.316Å olarak hesapladık. Bu bağ uzunluğunu 5,7 dikloro-8-hidroksikinaldin molekülünde HF ve B3LYP/ 6-31G* de sırasıyla 1.293Å ve 1.320Å [11], 7-bromo-5-kloro-8-hidroksikinolin molekülünde HF ve B3LYP/6-31G** de sırasıyla 1.293Å, 1.319Å olarak hesaplamışlardır [9]. N17-C4 bağını HF, BLYP, B3LYP ve B3PW91/6-31G** de sırasıyla 1.352Å, 1.369Å, 1.359Å ve 1.355Å olarak hesapladık. 5,7 dikloro-8-hidroksikinaldin molekülünde HF, B3LYP ve B3PW91/6-31G** temel setinde sırasıyla 1.351Å, 1.359Å ve 1.355 Å [11] 7-bromo-5-kloro-8-hidroksikinolin için (HF) ve (B3LYP)/6-31G** de sırasıyla 1.350Å, 1.359Å olarak hesaplanmıştır [9].

C2-Cl18 bağ uzunluğunu HF, BLYP, B3LYP ve B3PW91/6-31G** de sırasıyla 1.747Å, 1.784Å, 1.762Å ve 1.749Å olarak hesapladık. 5,7 dikloro-8-hidroksikinaldin molekülünde HF, B3LYP/6-31G* de sırasıyla 1.744Å ve 1.761Å [11] ve 7-bromo-5-

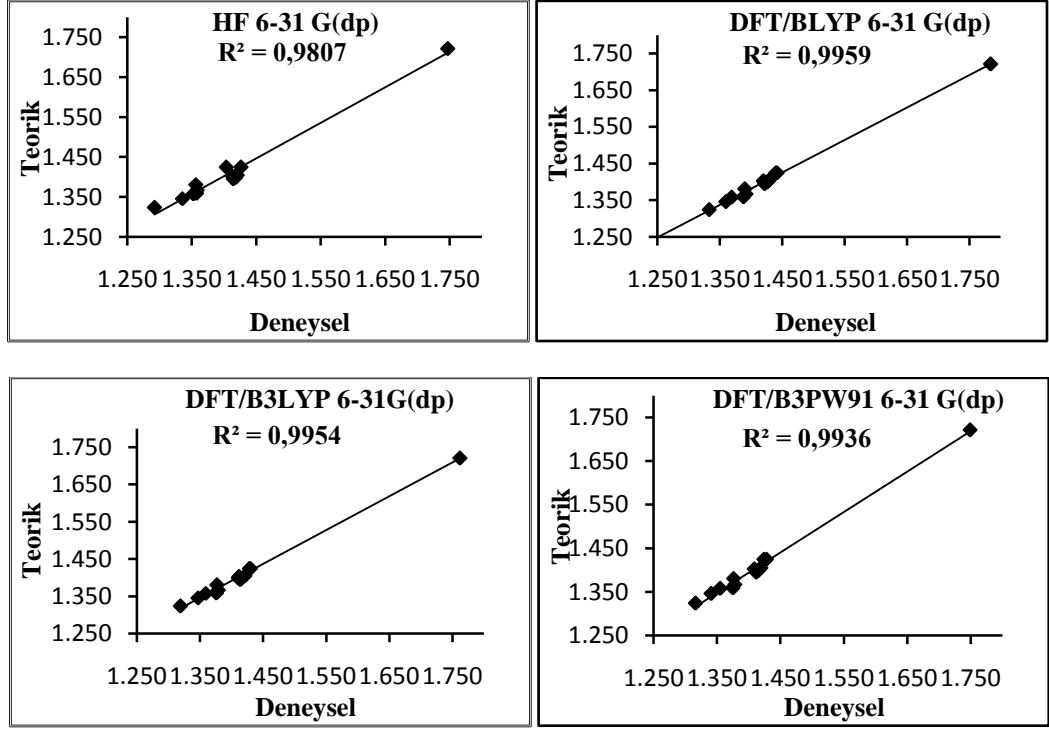
kloro-8-hidroksikinolin molekülünde bu bağ uzunluğunu HF ve B3LYP /6-31G** de sırasıyla 1.744Å ve 1.759Å olarak hesaplanmıştır [9].

C-C bağ uzunluklarına bakıldığında C4-C5 bağının teorik hesaplamalarının diğer C-C bağ uzunluklarından daha uzun olduğu görülmektedir. Buna karşın C5-C6 bağının teorik hesaplamalarının ise daha kısa olduğu söylenebilir. C4-C5 bağ uzunluğu, deneysel olarak 1.425 Å da gözlenirken, teorik olarak HF, DFT/ BLYP, B3LYP ve B3PW91 6-31G** de sırasıyla 1.426Å, 1.440Å, 1.430Å ve 1.428Å olarak hesapladık. Bu C4-C5 bağ uzunluğu HF ve DFT/B3LYP/6-31G** de sırasıyla 1.430Å ve 1.432Å [9], HF, DFT/B3LYP ve B3PW91 6-31G* de sırasıyla 1.433Å, 1.434Å ve 1.432Å [11] ve B3LYP/6-31G* de 1.433Å [57] olarak hesaplanmıştır. C5-C6 bağ uzunluğunu ise HF ve DFT/B3LYP 6-31G** de sırasıyla 1.359Å ve 1.381Å [9], HF, DFT/B3LYP ve B3PW91 6-31G* de sırasıyla 1.362Å, 1.386Å ve 1.385Å [11] ve B3LYP/6-31G* de 1.392Å [57] olarak hesaplanmıştır. Yine Tablo 3.1 de görüldüğü üzere diğer C-C bağ uzunlukları literatürdeki deneysel değerlerle uyum içerisinde olduğu gözlenmektedir.

Çizelge 3.1 de C5-O15 bağ uzunluğu HF ve B3PW91/6-31G** de kısa iken BLYP ve B3LYP/6-31G** de deneysel değerinden daha uzun olduğu görülmektedir. 5Cl8HQ molekülün de HF, BLYP, B3LYP ve B3PW91/6-31G** de sırasıyla 1.335Å, 1.360Å, 1.347Å ve 1.341Å olarak hesapladık. 5,7 dikloro-8-hidroksikinaldin molekülün de HF ve DFT/B3LYP/6-31G* de sırasıyla 1.744Å ve 1.761Å da [11] ve 7-bromo-5-kloro-8-hidroksikinolin de HF ve DFT/B3LYP 6-31G** de sırasıyla 1.744Å ve 1.759Å [9] olarak hesaplanmıştır.

Yine Çizelge 3.1 e bakıldığında O15-H16 bağ uzunluğu HF, BLYP, B3LYP ve B3PW91/6-31G** de sırasıyla 0.948Å, 0.992Å, 0.978Å ve 0.978 Å da hesaplarken, 5,7 dikloro-8-hidroksikinaldin molekülünde HF ve DFT/B3LYP ve B3PW91/6-31G* de sırasıyla 0.948Å, 0.974Å ve 0.972Å [11] ve 7-bromo-5-kloro-8-hidroksikinolin de HF ve DFT/B3LYP/6-31G** de sırasıyla 0.949Å ve 0.980Å [9] olarak hesaplanmıştır.

5Cl8HQ molekülünde C-H bağ uzunlukları tartışılmamıştır. Bunun nedeni, X-ışını kırınımı sebebiyle hidrojen atomlarında düşük saçılma faktörleri ortaya çıkması sonucu C-H bağ uzunluklarında büyük sapmalar meydana gelmesidir [45].



Şekil 3.1. 5Cl8HQ molekülünü bağ uzunlukları korelasyon grafikleri

Sonuç olarak Çizelge 3.1 de deneysel değerler ile hesaplanmış olduğumuz teorik değerlerin bir birleri ile uyum içerisinde olduğunu görebilmek için, korelasyon grafikleri Şekil.3.1 de gösterilmiştir. Bu grafiklerin korelasyon katsayılarına bakıldığında, deneysel ile teorik değerlerin bir birleriyle son derece uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar arasında bir karşılaştırma yapılırsa en iyi sonucun DFT/BLYP(6-31G**) olduğu söylenebilir.

3.1.2. 5-Kloro-8-hidroksikinolin Molekülünün Bağ Açılı

2-metilquinolin molekülünde C12-C11-N17 açısını HF ve B3LYP/6-31G** de sırasıyla 122.36°, 122.38° ve C4-N17-C11 açısını HF ve B3LYP/6-31G** de sırasıyla 119.37°, 118.93° olarak [43], 8-hidroksikinolin molekülünde C12-C11-N17 açısı B3LYP/6-31G* de 121.4° ve C4-N17-C11 açısı B3LYP/6-31G* de 120.7° olarak [57], C12-C11-NI7 açısını HF, BLYP ve B3LYP/6-31G* de sırasıyla 123.336°, 123.282°, 123.252° ve C4-N17-C11 bağ açısını HF, BLYP ve B3LYP/6-31G* de sırasıyla 118.482°, 117.621° ve 117.891° olarak hesaplanmıştır [42]. Çizelge 3.1 de görüldüğü gibi bizde C12-C11-NI7 açısını HF, BLYP, B3LYP ve B3PW91/6-31G** de sırasıyla 123.1°, 123.0°, 123.0°,

123.0° ve C4-N17-C11 açısını da HF, BLYP, B3LYP ve B3PW91/6-31G** de sırasıyla 118.7°, 117.9°, 118.1° ve 114.7° olarak hesapladık. 5,7 dikloro-8-hidroksikinaldin molekülün de C1-C6-C5 bağ açısını HF, B3LYP ve B3PW91/6-31G* de sırasıyla 122.2°, 122.5° ve 122.5° ve C1-C2-C3 bağ açısını da HF, B3LYP ve B3PW91/6-31G* de sırasıyla, 120.8°, 121.2° ve 121.0° [11] olarak hesaplanmıştır. Çizelge 3.1 de görüldüğü gibi biz de C1-C6-C5 bağ açısını HF, BLYP, B3LYP ve B3PW91/6-31G** de sırasıyla 120,1°, 119.9°, 119.9° ve 119.9° ve C1-C2-C3 bağ açısını ise HF, BLYP, B3LYP ve B3PW91/6-31G** de sırasıyla, 120.6°, 121.0°, 120.8° ve 120.6° olarak hesapladık.

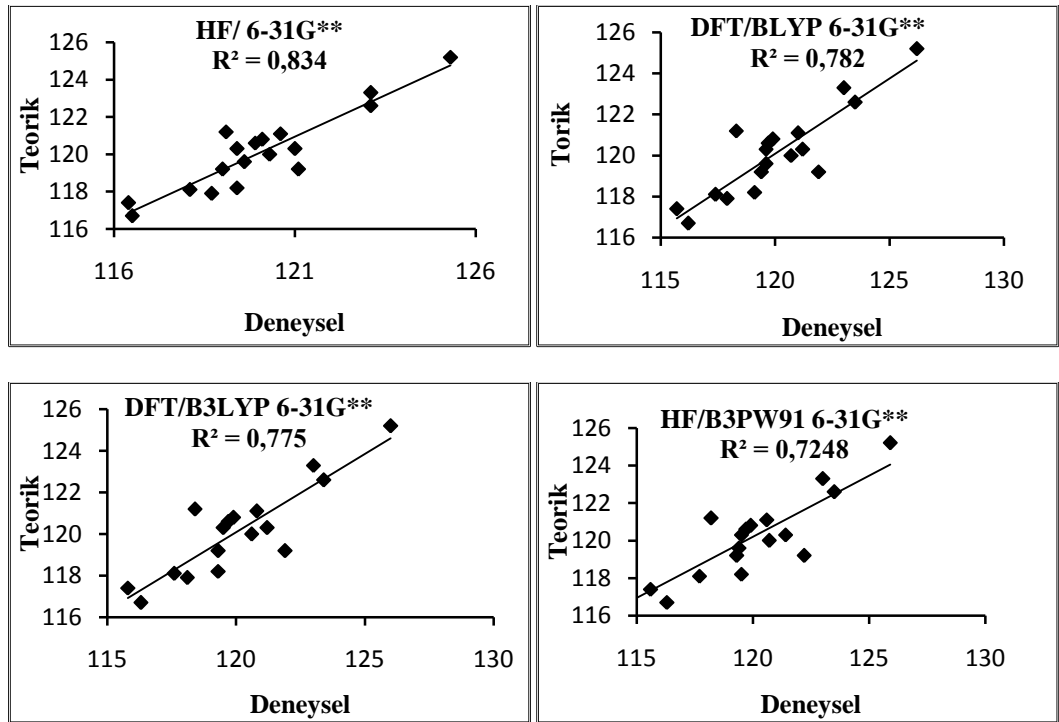
Çizelge 3.1 de optimize edilmiş C1-C2-C118 bağ açısını HF, BLYP, B3LYP ve B3PW91/ 6-31G** de sırasıyla 119.4°121.0°, 119.7°ve 119.5° de hesaplariken, 5,7-Dikloro-8-hidroksikinaldin molekülünde HF ve B3LYP/6-31G* de sırasıyla 118,9° ve 118.6° [11] ve 7-bromo-5-kloro-8-hidroksikinolin molekülünde HF ve B3LYP/6-31G** de sırasıyla 119.246° ve 119.058° olarak hesaplanmıştır [9].

C3-C2-C118 optimize edilmiş bağ açısını HF, BLYP, B3LYP ve B3PW91/6-31G** de sırasıyla 119.9°, 119.7°, 119.7° ve 119.7° olarak hesapladık, 5,7-dikloro-8-hidroksikinaldin molekülünde HF ve B3LYP ve B3PW91/6-31G* de sırasıyla 120.3°, 120.2° ve 120.2° de [37] ve 7-bromo-5-kloro-8-hidroksikinolin de HF ve B3LYP/ 6-31G** de sırasıyla 120.15° ve 119.907° de hesaplamışlardır [9].

C6-C5-O15 optimize edilmiş bağ açısını HF, BLYP, B3LYP ve B3PW91/6-31G** de sırasıyla 121.1, 121.9°, 121.9° ve 122.2°, C4-C5-O15 açısını HF, BLYP, B3LYP ve B3PW91/6-31G** de sırasıyla ve 119.1°, 118.3°, 118.4° ve 118.2° de hesapladık, 5,7-dikloro-8-hidroksiquinaldine molekülünde C6-C5-O15 açısını HF ve B3LYP/6-31G* sırasıyla 124.4°, 123.9° ve C4-C5-O15 açısını HF ve B3LYP/6-31G* sırasıyla 117.2°, 117.7° de [11], 7-bromo-5- kloro-8-hidroksikinolin de C6-C5-O15 açısını HF ve B3LYP/6-31G** de sırasıyla 122.284°, 121.787° ve C4-C5-O15 açısını HF ve B3LYP/6-31G** 119.059°, 118.668° de [9], C6-C5-O15 açısını sırasıyla HF, BLYP, B3LYP/6-31G* sırasıyla 121.062°, 121.953°, 121.853° ve C4-C5-O15 açısını sırasıyla 119.095°, 118.276° ve 118.372° [42] de hesaplamışlardır.

C5-O15-H16 optimize edilmiş bağ açısını HF, BLYP, B3LYP ve B3PW91/6-31G** de sırasıyla 108.4°, 104.0°, 105.0° ve 104.0° de olarak hesapladık. 5,7-dikloro-8-hidroksiquinaldine molekülün de HF ve DFT/B3LYP 6-31G* sırasıyla 110.8° ve 108.4° de [11], 7-bromo-5-kloro-8-hidroksikinolin molekülünde HF ve DFT/B3LYP 6-31G** de sırasıyla 108.401° ve 104.923° de [9] ve 8-hidroksikinolin molekülünde HF, DFT/BLYP, B3LYP 6-31G* de sırasıyla 108.164°, 103.947° ve 104.972° [42] olarak hesaplamışlardır.

Sonuç olarak Çizelge 3.1 e bakıldığında yine teorik ve deneysel değerlerin literatür ile uyum içerisinde olduğu Şekil 3.2 deki bağ açıları korelasyon grafiklerinden görülmektedir. Bu sonuçlar arasında bir karşılaştırma yapılırsa en iyi sonucun HF olduğu söylenebilir.



Şekil 3.2. 5Cl8HQ molekülünün bağ açısı korelasyon grafikleri

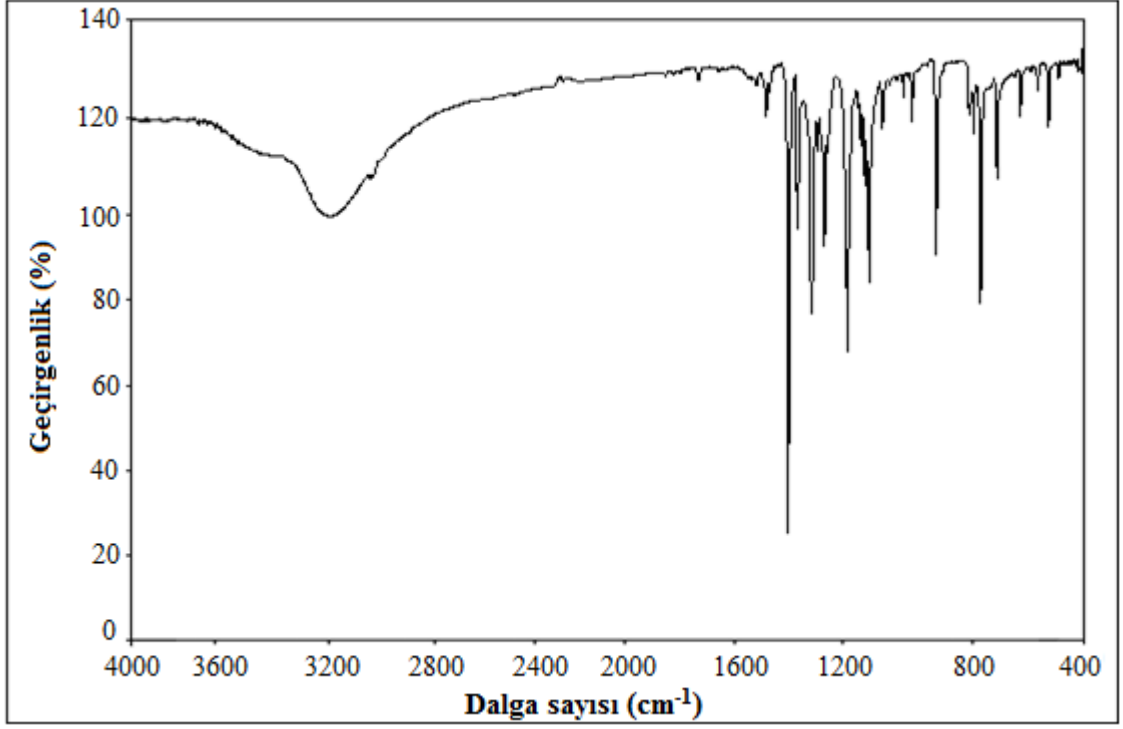
3.2. Serbest 5-kloro-8-hidroksikinolin Molekülünün İnfrared (titreşim) Spektrumu

Daha öncede bahsedildiği gibi 5Cl8HQ molekülü Şekil 1.3 de görüldüğü gibi 18 atomdan oluşup düzlemsel yapıda olup 48 moda sahiptir. Bunlardan 33 A'(düzlem içi) ve 15 A"(düzlem dışı) titreşimlerdir. Bu titreşimler hem IR aktif hem de Raman aktiftir.

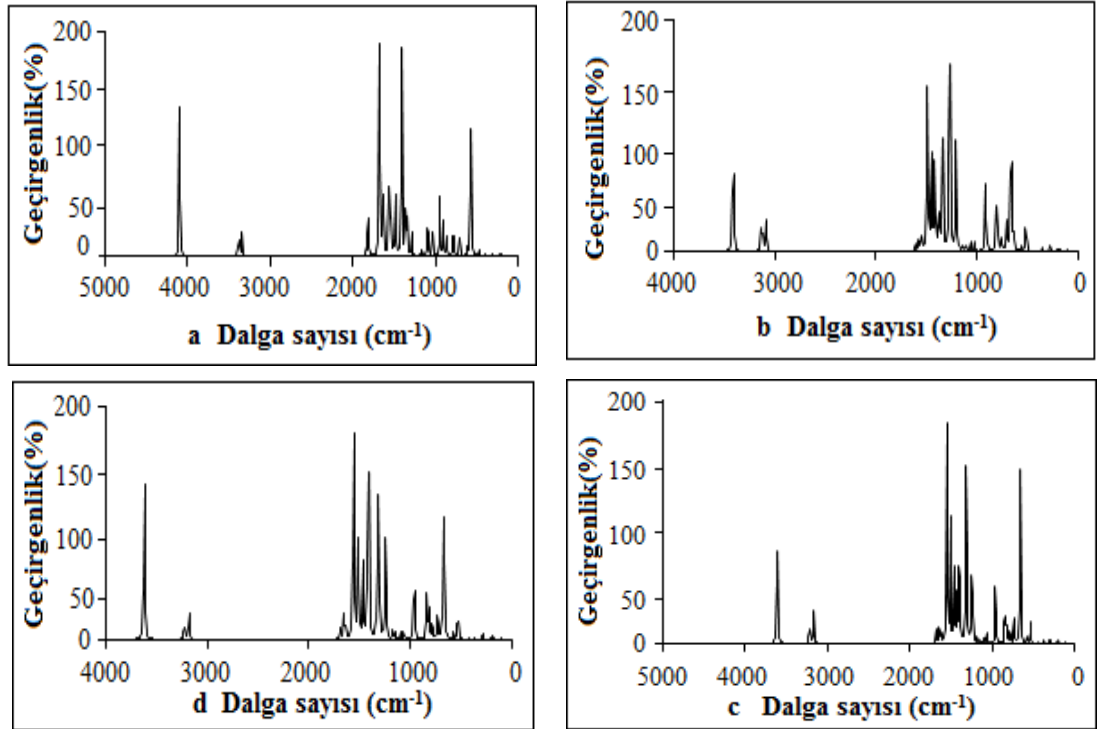
Deneysel olarak gözlenen pik sayısı teorik olarak hesaplanan titreşim pik sayısından daha az olduğu Çizelge 3.2 de görülmektedir. Bunun nedeni teorik hesaplamaların gaz fazında deneysel infrared spektrumun ise katı fazda elde edilmiş olmasıdır.

Serbest 8-hidroksikinolin molekülünün IR titreşimlerine ait ilk işaretlemeler detaylı bir şekilde Srivastava ve arkadaşları tarafından yapıldı [41]. V.Arjunan ve arkadaşları 7-bromo-5-kloro-8-hidroksikinolin molekülünün titreşim spektroskopisini ab-initio ve DFT yöntemiyle çalışarak incelemişlerdir [9]. Khaled Bahgat ve Abdel Ganie Ragheb 8-hidroksikinolin ve onun 5,7-di kloro, 5,7-di bromo ve 5,7 di nitro türevlerinin DFT yöntemi ile titreşim spektrumlarını analiz etmişlerdir [44].

Daha önceki çalışmalara bakıldığında 8-hidroksikinolinin türevlerinden olan 5-kloro-8-hidroksikinolin molekülünün temel titreşim spektroskopisi ile detaylı olarak çalışılmadığı görülmektedir. Serbest 5Cl8HQ molekülünün deneysel olarak 4000-400 cm^{-1} arasındaki IR spektrumu Şekil 3.3 de gösterilmiştir. Yine HF, BLYP, B3LYP ve B3PW91/6-31G** de teorik olarak hesaplanan IR titreşim spektrumları sırasıyla Şekil 3.4 de verilmiştir.



Şekil 3.3. 5Cl8HQ molekülünün 4000-400 cm^{-1} arası IR spektrumu



Şekil 3.4. 5Cl8HQ molekülünün teorik olarak hesaplanan IR spektrumları a) HF, b) BLYP, c) B3LYP ve d) B3PW91

Çizelge 3.2 de HF 6-31G**, BLYP 6-31G**, B3LYP 6-31G** ve B3PW91 6-31G** sütunlarındaki frekans değerleri, programdan elde edilen değerler ile sırasıyla 0.9024, 0.9910, 0.9611, 0.9575 ölçekleme faktörleri ile çarpılarak elde edilmiştir [47].

Çizelge 3.2. 5Cl8HQ molekülünün gözlenen ve hesaplanan infrared titreşimleri ve muhtemel işaretlemeleri

Sp.	Göz.Dalgasayısı (cm ⁻¹)		HF/6-31G(dp)			BLYP/6-31G(dp)			B3LYP/6-31G(dp)			B3PW91/6-31G(dp)			İşaretleme
	FTIR	FTRa	Çarpım ^a (cm ⁻¹)	Ir.Şid.	Ra.akt.	Çarpım ^b (cm ⁻¹)	Ir.Şid.	Ra.akt.	Çarpım ^c (cm ⁻¹)	Ir.Şid	Ra.akt.	Çarpım ^d (cm ⁻¹)	Ir. Şid.	Ra.akt.	
A''	102 o		110	1.45	1.55	107	1.03	1.74	108	1.11	1.66	108	1.06	1.65	γ (C-Cl)
A''	142 z		148	0.01	1.47	148	0.08	1.27	148	0.07	1.30	147	0.06	1.28	τ ring
A''	185 z		187	2.57	0.39	181	1.79	0.29	182	2.03	0.30	181	2.56	0.32	Butterfly
A'	203 o	208 z	210	2.31	2.87	205	1.78	4.25	206	1.85	3.68	205	1.79	3.57	δ (C-Cl)
A'	332 z		290	2.73	0.40	281	5.07	0.85	283	4.73	0.67	281	5.40	0.65	δ (C-OH)
A''			351	0.06	0.68	332	0.00	0.44	336	0.00	0.48	337	0.00	0.48	γ (CCH)
A'	369 z	373 çş	362	2.12	7.06	353	3.20	8.83	357	2.44	7.31	359	2.10	6.74	v ring
A''		419 z	425	5.44	3.50	412	0.56	2.65	415	0.84	2.75	411	1.18	2.69	γ (CCH)+γ(CCN)
A''		460 z	466	1.08	0.11	453	0.00	0.63	455	0.01	0.43	451	0.00	0.42	γ (CCH)
A'	489 z	485 ş	482	0.04	5.67	477	0.03	6.22	478	0.03	6.01	475	0.02	5.92	Ring deformation
A'			514	16.56	9.51	512	20.62	14.58	512	19.66	12.78	512	19.65	12.52	v ring
A'	527 o	528 çş	518	126.97	1.99	555	3.54	6.31	555	4.85	4.93	553	5.29	4.84	δ (C-OH)
A''	566 z	572 ş	557	9.00	2.61	576	0.36	2.89	582	0.25	2.83	580	0.35	2.75	γ (CCC)
A''		594 z	608	0.28	3.10	615	0.04	0.59	616	8.32	0.28	616	0.69	0.25	γ (CC)
A'	632 z	633 z	636	16.72	0.70	631	11.42	1.86	634	8.32	0.28	635	7.26	3.09	v (C-Cl)
A''	722 o	653 ş	638	7.91	4.61	659	99.24	3.35	634	102.6	2.91	648	112.68	2.63	γ (OH)
A'		725 çş	708	31.41	13.43	701	21.16	22.61	705	22.22	20.65	705	21.01	20.56	Ring deformation
A''	782 ş	785 z	784	16.09	2.12	750	10.04	1.01	756	12.15	1.18	753	14.38	1.08	γ (CC)
A''	808 o	808 z	801	0.26	0.97	787	12.51	3.15	792	16.78	1.92	787	20.00	1.56	γ (CH)
A'	825 z	826 z	821	27.76	0.58	797	1.42	1.46	798	0.96	1.56	796	0.86	1.78	Ring deformation
A''			857	46.13	0.81	802	25.65	1.87	812	29.87	1.59	807	33.80	1.34	γ (CH)
A''	948 ş	924 z	933	32.09	1.16	895	0.03	1.44	906	0.01	1.80	901	0.01	1.70	γ (CH)
A'		946 z	960	0.00	3.54	909	55.30	1.64	919	52.67	1.69	924	53.95	1.71	Ring deformation
A''		981 z	986	0.26	2.21	917	0.05	3.32	930	0.08	2.80	925	0.06	2.49	γ (CH)
A''			988	40.04	9.63	952	0.51	0.05	964	0.43	0.20	960	0.45	0.25	γ (CH)
A'	1014 z		1019	0.09	1.41	1020	5.73	9.93	1020	7.00	8.85	1021	6.05	8.64	Ring breathing
A'	1039 o		1051	8.25	4.38	1052	6.05	5.95	1053	5.76	5.03	1052	4.36	5.73	δ (CH)
A'	1072 z		1085	1.39	2.36	1101	2.88	5.33	1102	3.22	4.05	1102	4.28	3.80	δ (CH)
A'	1150 o	1153 o	1133	0.29	1.38	1133	3.75	4.88	1132	4.86	4.95	1127	8.14	5.11	δ (CH)

A'	1199	ş	1176	z	1161	25.78	15.50	1185	9.66	2.44	1187	21.71	1.59	1187	17.60	1.81	δ (CH)
A'	1217	o	1205	z	1212	39.34	5.73	1199	64.61	4.20	1198	59.37	6.58	1197	57.98	5.76	δ(CH)
A'	1231	z	1228	z	1231	51.41	0.67	1246	4.56	3.56	1239	5.53	3.45	1248	22.92	6.80	v(CN)
A'	1281	ş	1258	o	1274	187.54	12.63	1262	158.8	15.53	1266	161.7	13.13	1267	124.35	8.89	v(C-OH)
A'			1344	ş	1336	45.86	174.29	1330	74.77	85.03	1341	87.85	88.14	1353	128.63	60.31	v (CC) +
A'	1366	o	1368	çş	1360	11.87	16.72	1356	7.65	8.37	1359	9.18	1.91	1361	9.78	3.90	v(CN)
A'	1393	o	1391	ş	1393	43.30	8.13	1371	28.02	12.73	1374	29.93	13.57	1372	22.77	14.45	v (CC)
A'	1414	ş	1400	çş	1412	92.47	81.92	1406	54.23	68.68	1406	61.52	92.53	1409	48.77	115.62	δ (OH)+ v (CC)
A'	1467	o	1467	z	1477	70.04	9.17	1440	78.40	11.44	1451	81.60	10.43	1451	84.12	12.32	v (CN) + v (CC)
A'	1504	çş	1502	z	1514	215.15	4.11	1479	113.4	2.28	1490	141.0	2.56	1496	152.37	2.60	v (CC)
A'			1574	çş	1612	0.67	74.39	1537	8.05	45.87	1559	6.42	55.50	1569	7.25	54.56	v (CC)
A'	1585	z			1637	46.24	1.31	1561	10.29	5.78	1582	16.99	2.92	1587	20.18	2.15	v(CC)
A'	1616	z	1624	z	1662	7.52	9.53	1598	6.01	4.63	1616	9.10	6.87	1622	9.83	7.62	v(CC)
A'					3017	25.81	126.99	3059	24.33	160.20	3047	21.69	150.36	3048	20.11	149.78	v CH
A'					3046	11.55	125.58	3095	11.12	138.20	3082	7.19	115.35	3081	4.50	93.12	v CH
A'	3056	o	3062	z	3047	7.18	74.99	3103	4.37	75.83	3087	3.84	69.42	3086	3.40	68.58	v CH
A'	3070	o	3069	z	3060	4.43	174.48	3112	9.04	125.47	3097	7.04	122.07	3096	7.06	151.93	v CH
A'					3068	4.62	104.00	3115	3.93	223.42	3100	2.27	215.41	3100	1.84	205.24	v CH
A'	3220	G			3698	144.12	43.30	3384	82.23	77.80	3473	98.86	66.58	3468	107.62	65.67	v OH

Çarpım faktörü(ç.f) a : 0.9024, (ç.f) b : 0.9910, (ç.f)c : 0.9611, (ç.f)d : 0.9575, akt.: Aktiflik, , yoğ.: Yoğunluk, Göz.: Gözlemlenen, Z = zayıf, O= orta, Ş= şiddetli, ÇŞ= çok şiddetli, γ = Düzlem dışı açılı bükülme, τ = Burulma, δ = Düzlem içi açılı bükülme, v = Gerilme titreşimi, Sp(species) = Tür, G., = Geniş

3.2.1. 5-Kloro-8-hidroksikinolin Molekülünün O-H titreşimleri

O-H gerilme titreşimi genel olarak $3550-3700\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde güçlü bir bant verir. Ancak diğer mevcut guruplar arasında bir etkileşme olduğunda O-H gerilmesi titreşimi $3260-3550\text{ cm}^{-1}$ arasına kayar [44]. 7-bromo-5-kloro-8-hidroksikinolin de 3625 cm^{-1} de işaretlenmiş, HF ve B3LYP/6-31G** de sırasıyla 3680 cm^{-1} ve 3631 cm^{-1} olarak hesaplanmış [9], O-H gerilim titreşimini 8-hidroksikinolin molekülünde 3418 cm^{-1} de işaretlenmiş ve B3LYP/6-31G* de 3428 cm^{-1} de hesaplanmış [57] ve bizde 3220 cm^{-1} de geniş bir pik olarak işaretledik ve HF, BLYP, B3LYP ve B3PW91/6-31G** de sırası ile 3698 , 3348 , 3473 ve 3468 cm^{-1} olarak hesapladık. İşaretlenen ve hesaplanan O-H titreşimleri arasındaki büyük farklılığın olduğu Çizelge 3.2 de görülmektedir [44]. Düzlem içi OH bükülme titreşimini 1399 cm^{-1} de işaretlenmiş ve HF ve B3LYP/6-31G** de sırasıyla 1395 cm^{-1} ve 1408 cm^{-1} hesaplanmış [9], düzlem içi OH bükülme titreşimi 1454 cm^{-1} de işaretlenmiş ve B3LYP/6-31G* de 1463 cm^{-1} de hesaplanmış [57] ve bizde 1414 cm^{-1} de işaretledik ve HF, BLYP, B3LYP, B3PW91/6-31 G** için sırasıyla 1412 cm^{-1} , 1406 cm^{-1} , 1406 cm^{-1} ve 1409 cm^{-1} de hesapladık. Düzlem dışı OH bükülme titreşimini 788 cm^{-1} işaretlenmiş, HF/6-31G** ve DFT/B3LYP/6-31G** de sırasıyla 816 cm^{-1} ve 794 cm^{-1} de [9], düzlem dışı OH bükülme titreşimi 896 cm^{-1} de işaretlenmiş ve B3LYP/6-31G* de 900 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Bizde 722 cm^{-1} de işaretledik ve HF, BLYP, B3LYP, B3PW91/6-31G** de sırasıyla 638 cm^{-1} , 659 cm^{-1} , 634 cm^{-1} ve 648 cm^{-1} de hesapladık.

3.2.2. 5-Kloro-8-hidroksikinolin Molekülünün C-H Titreşimleri

7-bromo-5-kloro-8-hidroksikinolin molekülün de C-H gerilme titreşimini $3100-3000\text{ cm}^{-1}$ bölgeleri arasında işaretlenmiş, HF ve B3LYP/6-31G** de sırasıyla $3063-3012\text{ cm}^{-1}$ ve $3109-3012\text{ cm}^{-1}$ de hesaplanmış düzlem içi C-H bükülme titreşimini $1139-1040\text{ cm}^{-1}$ arasında işaretlenmiş, HF ve B3LYP 6-31G** sırasıyla $1107-1017\text{ cm}^{-1}$ ve $1132-973\text{ cm}^{-1}$ de ve düzlem dışı C-H bükülme titreşimlerini de $992-810\text{ cm}^{-1}$ bölgeleri arasında işaretleyerek HF ve B3LYP 6-31G** sırasıyla $1007-842\text{ cm}^{-1}$ ve $959-819\text{ cm}^{-1}$ bölgelerin de hesaplamışlardır [9]. Krishnakumar ve arkadaşları ise 8-hidroksikinolin molekülünde C-H gerilim titreşimini $3097-3008\text{ cm}^{-1}$ arasında işaretlemişler B3LYP 6-31G* de $3104-3008\text{ cm}^{-1}$ de hesaplamışlardır, düzlem içi C-H bükülme titreşimini

1169–1034 cm^{-1} de işaretlemişler ve B3LYP/6-31G* de 1176–1039 cm^{-1} de hesaplamışlardır, Düzlem dışı C-H bükülme titreşimlerini 974–781 cm^{-1} de işaretlemişler ve B3LYP/6-31G* de 981–786 cm^{-1} de hesaplamışlardır [57]. Biz de C-H gerilim titreşimini 3070-3020 cm^{-1} bölgeleri arasında işaretledik ve HF, DFT/BLYP, B3LYP ve B3PW91/6-31G** de sırasıyla 3068-3017 cm^{-1} , 3115-3059 cm^{-1} , 3100-3047 cm^{-1} ve 3100-3048 cm^{-1} de, düzlem içi C-H bükülme titreşimlerini 1271-1039 cm^{-1} de işaretledik ve HF, BLYP, B3LYP ve B3PW91/6-31G** de sırasıyla 1212-1051 cm^{-1} , 1199-1052 cm^{-1} , 1198-1053 cm^{-1} ve 1197-1052 cm^{-1} de ve düzlem dışı C-H bükülme titreşimlerini 988 – 808 cm^{-1} de işaretledik ve HF, BLYP, B3LYP ve B3PW91/6-31G** de sırasıyla 988-801 cm^{-1} , 952-787 cm^{-1} , 964-792 cm^{-1} ve 960-787 cm^{-1} de hesapladık.

3.2.3. 5 -Kloro-8-hidroksikinolin Molekülünün C-C Titreşimleri

7-bromo-5-kloro-8-hidroksikinolin molekülün de C-C gerilim titreşimleri 1610-1496 cm^{-1} de işaretlenmiş, HF ve B3LYP/6-31G** de sırasıyla 1651–1496 cm^{-1} ve 1616–1490 cm^{-1} de hesaplamışlar [9], Krishnakumar ve arkadaşları da 8-hidroksikinolin molekülü için C-C gerilim titreşimlerini 1590-1472 cm^{-1} de işaretleyerek B3LYP/6-31G* de 1592-1476 cm^{-1} de hesaplamışlar [57] ve bizde C-C gerilim titreşimlerini 1585-1340 cm^{-1} de işaretledik, HF, BLYP, B3LYP ve B3PW91/6-31G** de sırasıyla 1637-1336 cm^{-1} , 1561-1330 cm^{-1} , 1582-1341 cm^{-1} ve 1587-1353 cm^{-1} de hesapladık.

3.2.4. 5 -Kloro-8-Hidroksikinolin Molekülünün C-N Titreşimleri

C-N gerilim titreşimlerini 7-bromo-5-kloro-8-hidroksikinolin molekülün de sırasıyla 1466-1205 cm^{-1} de işaretlenmiş, HF ve B3LYP/6-31G** de sırasıyla 1463-1222 cm^{-1} , 1455-1201 cm^{-1} hesaplanmış [9], 8-hidroksikinoline molekülün de C-N gerilim titreşimlerini sırasıyla 1286 cm^{-1} -1273 cm^{-1} de işaretlenerek B3LYP/6-31G* için 1293 cm^{-1} ve 1279 cm^{-1} de hesaplanmış [57] ve bizde C-N gerilim titreşimlerini sırasıyla 1467 ve 1231 cm^{-1} de işaretledik ve HF, BLYP, B3LYP ve B3PW91/6-31G** de sırasıyla 1477 ve 1231 cm^{-1} , 1440 ve 1246 cm^{-1} , 1451 ve 1239 cm^{-1} ve 1451 ve 1248 cm^{-1} de hesapladık. 7-bromo-5-kloro-8-hidroksikinolin molekülün de düzlem dışı CCN bükülme titreşimini HF ve B3LYP/6-31G** de sırasıyla 154 cm^{-1} ve 154 cm^{-1} olarak

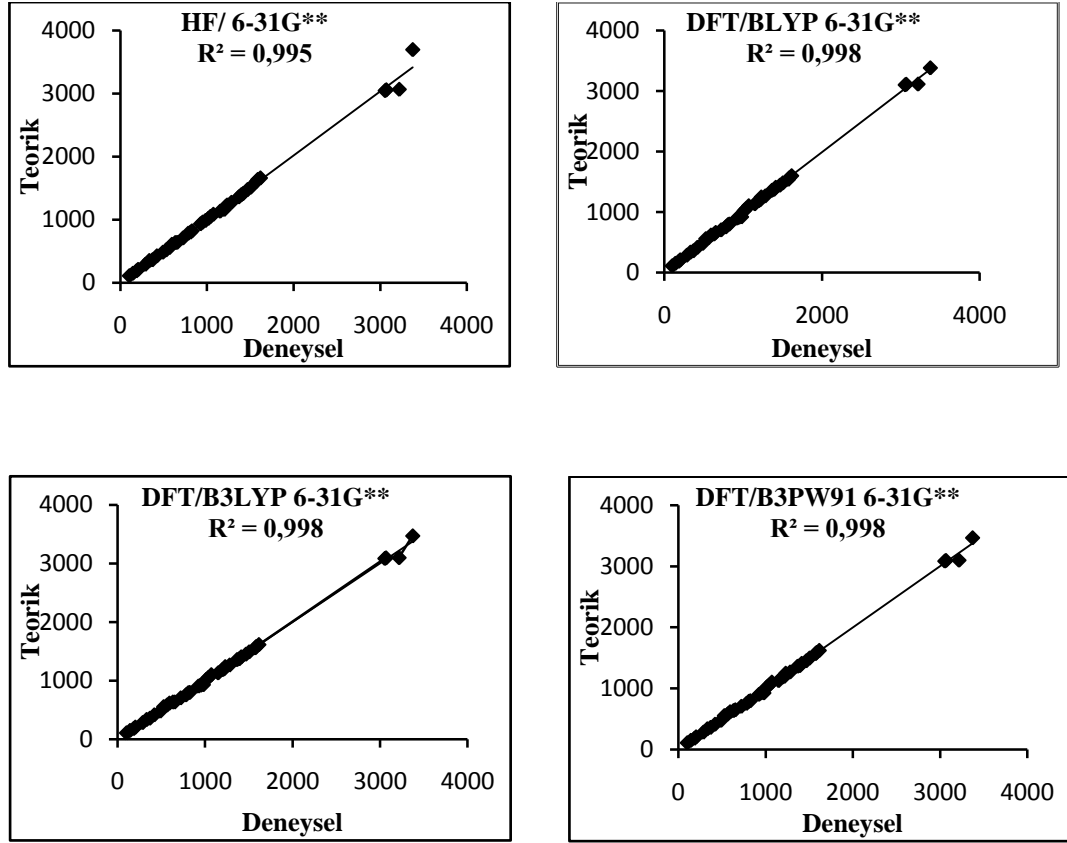
hesaplanmış [9] ve biz de düzlem dışı CCN titreşimini HF, BLYP, B3LYP ve B3PW91/6-31G** de sırasıyla 425cm^{-1} , 412cm^{-1} , 415cm^{-1} ve 411cm^{-1} de hesapladık.

3.2.5. 5 -Kloro-8-hidroksikinolin Molekülünün C-O Titreşimleri

7-bromo-5-kloro-8-hidroksikinolin molekülün de C-O gerilim titreşimini 1222cm^{-1} de işaretlenmiş, HF ve B3LYP/6-31G** için sırasıyla 1251cm^{-1} ve 1240cm^{-1} de hesaplanmış [9], 8-hidroksikinolin molekülünde 1206cm^{-1} de işaretlenmiş, B3LYP/6-31G* 1211cm^{-1} de hesaplanmış [57] ve bizde 1281cm^{-1} de işaretledik ve HF, BLYP, B3LYP ve B3PW91/6-31G** de sırasıyla 1274cm^{-1} , 1262cm^{-1} , 1266cm^{-1} ve 1267cm^{-1} bölgelerinde hesapladık. 7-bromo-5-kloro-8-hidroksikinolin molekülün de düzlem içi C-O bükülme titreşimini HF/6-31G** ve DFT/B3LYP 6-31G** için sırasıyla 500cm^{-1} ve 502cm^{-1} de hesaplanmış [9], 8-hidroksikinolin molekülünde 575cm^{-1} de işaretlenmiş, B3LYP/6-31G* de 580cm^{-1} de hesaplanmış [57] ve bizde düzlem içi C-O bükülme titreşimini 527cm^{-1} de işaretledik ve HF, BLYP, B3LYP ve B3PW91/6-31G** de sırasıyla 518cm^{-1} , 555cm^{-1} , 555cm^{-1} ve 553cm^{-1} de hesapladık.

3.2.6. 5Cl8HQ Molekülünün C-Cl Titreşimleri

C-Cl gerilim titreşimi 656 ve 597cm^{-1} de güçlü bir IR bandı olarak işaretlemiş [44], 7-bromo-5-kloro-8-hidroksikinolin molekülün de 734cm^{-1} de işaretlenmiş, HF ve B3LYP/6-31G** de sırasıyla 727cm^{-1} ve 729cm^{-1} de hesaplanmış [9] ve bizde C-Cl gerilim titreşimini 632cm^{-1} de işaretledik ve HF, BLYP, B3LYP ve B3PW91/6-31G** de sırasıyla 636cm^{-1} , 631cm^{-1} , 634cm^{-1} ve 635cm^{-1} bölgelerinde hesapladık. 7-bromo-5-kloro-8-hidroksikinolin molekülün de düzlem içi C-Cl bükülme titreşimini 505cm^{-1} de işaretlenmiş, HF ve B3LYP/6-31G** de sırasıyla 514cm^{-1} ve 508cm^{-1} de hesaplanmış [9] ve bizde düzlem içi C-Cl titreşimini 203cm^{-1} de işaretledik, HF, BLYP, B3LYP ve B3PW91/6-31G** de sırasıyla 210cm^{-1} , 205cm^{-1} , 206cm^{-1} ve 205cm^{-1} de hesapladık 7-bromo-5-kloro-8-hidroksikinolin molekülün de düzlem dışı C-Cl bükülme titreşimi HF ve DFT/B3LYP 6-31G** için sırasıyla 259cm^{-1} ve 257cm^{-1} de hesaplanmış [9] ve bizde düzlem dışı C-Cl titreşimini de 102cm^{-1} olarak işaretledik, HF, BLYP, B3LYP ve B3PW91/6-31G** de sırasıyla 110cm^{-1} , 107cm^{-1} , 108cm^{-1} ve 108cm^{-1} de hesapladık.



Şekil 3.5. 5Cl8HQ molekülünün frekans korelasyon grafikleri

Sonuç olarak Çizelge 3.2 ye bakıldığında ve yukarıdaki tartışmalara göre deneysel ve teorik titreşim frekansları literatürle uyum içerisinde olduğu Şekil 3.5 deki korelasyon grafiklerinde görülmektedir. Korelasyon grafiklerine bakıldığında frekanslar için en iyi sonucun BLYP, B3LYP ve B3PW91 olduğu görülmektedir.

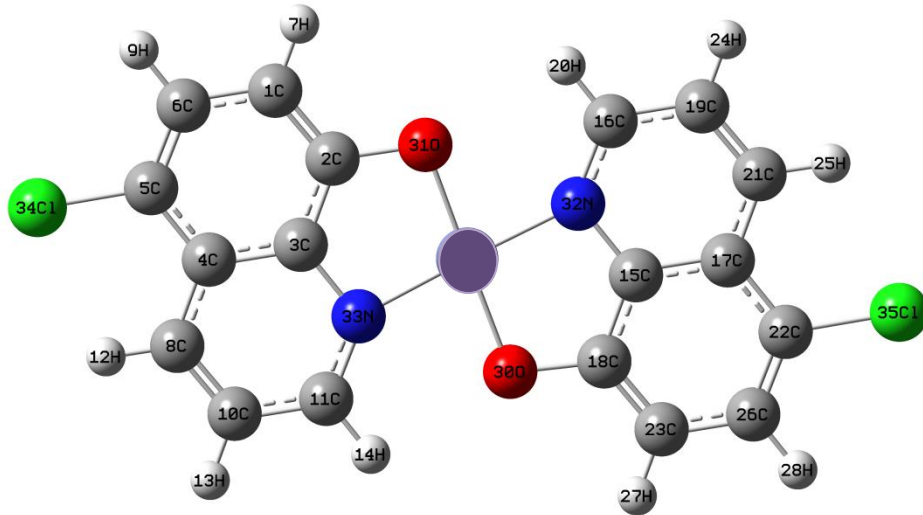
3.3. 5-Kloro-8-Hidroksikinolin Molekülünün Metal Bileşiklerinin Yapıları

Daha öncede bahsedildiği gibi $Zn(L)_2$ ve $Mn(L)_2$ bileşikleri 0,004 mol 5Cl8HQ molekülünden 0,002 mol $ZnCl_2$ ve $MnCl_2$ geçiş metal tuzlarından alınarak elde edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin deneysel X-ray dataları elde edilememiştir. Dolayısıyla bileşiklerin yapıları hakkında, C, H, N analiz sonuçları ve IR spektrumlarından yola çıkılarak bir fikir ileri sürülmüştür.

Bileşiklerin Çizelge 2.1. deki C, H, N analiz sonuçlarına göre iki tane 5Cl8HQ molekülü reaksiyona girerek Zn ve Mn metallerine N ve O uçlarından trans yapıda bağlandığını düşünmekteyiz. Bu yapı Şekil 3.6 da gösterilmiştir.

Magee ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada iki tane şelat okzinatı, trans (düzlemsel) yapıda metale bağlanarak ve trans oktahedral yapıyı tamamlamak için bu düzleme dik iki tane su molekülünün bağlandığını göstermişlerdir [12,48].

Hazırlanan bileşiklerin infrared spektrumlarında O-H pikinin olmaması bileşiklerde suyun olmadığını gösterir. Bileşiklerin yapısında iki tane ligandın trans yapıda olduğunu düşünmekteyiz. Bu yapı şekil 3.6 de gösterilmiştir.



Şekil 3.6. $M(5Cl8HQ)_2$ bileşiğinin düşünülen yapısı (M: Zn,Mn)

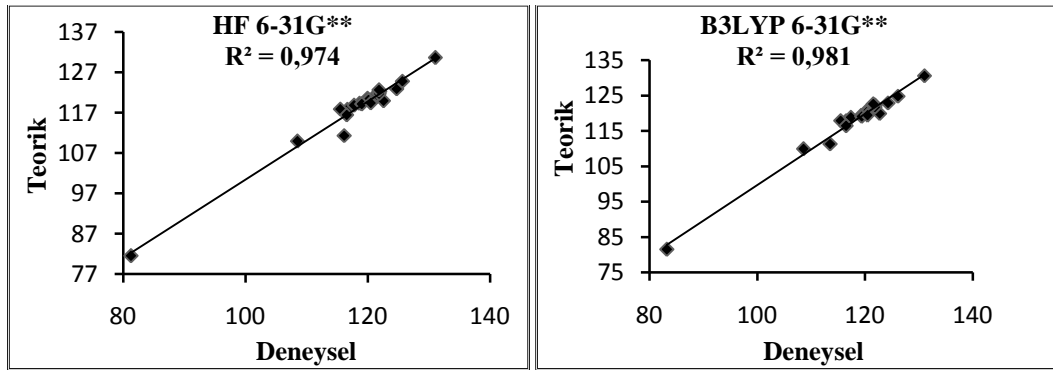
ZnL_2 ve MnL_2 bileşiklerinin HF ve DFT ile hesaplanmış geometrik parametreleri Çizelge 3.3 de verilmiştir. Bu teorik olarak hesaplanan geometrik parametreler deneysel değerlerle karşılaştırılması yapılmıştır. Bu karşılaştırma bileşiklerin X-ray verileri olmadığı için 8-hidroksikinolin molekülünün palenik ve arkadaşlarının yaptığı çalışma ile karşılaştırılması yapılmıştır [12].

Çizelge 3.3. Optimize edilmiş Zn(L)₂ bileşiğinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları(°)

Zn(5Cl8HQ)Cl ₂			
Bond Length(Å)	HF 6-31G**	DFT/B3LYP 6 31G**	Exp[12]
C1-C2	1,373	1,394	1,386
C1-C6	1,408	1,408	1,388
C1-H7	1,073	1,084	
C2-C3	1,441	1,446	1,407
C2-O31	1,297	1,311	1,314
C3-C4	1,401	1,427	1,423
C3-N33	1,354	1,359	1,342
C4-C5	1,418	1,418	1,407
C4-C8	1,417	1,417	1,420
C5-C6	1,359	1,380	1,359
C5-Cl34	1,749	1,763	
C6-H9	1,074	1,085	
C8-C10	1,361	1,379	1,361
C8-H12	1,073	1,084	
C10-C11	1,407	1,408	1,394
C10-H13	1,073	1,084	
C11-H14	1,075	1,085	
C11-N33	1,298	1,325	1,328
Zn29-O31	1,919	1,929	2,066
Zn29-N33	2,137	2,090	2,099
Bağ Açısı (°)			
C2-C1-C6	121,210	121,309	121,2
C2-C1-H7	119,011	118,782	
C6-C1-H7	119,778	119,907	
C1-C2-C3	116,642	116,483	117,8
C1-C2-O31	124,726	124,259	122,9
C3-C2-O31	118,630	119,256	119,3
C2-C3-C4	122,553	122,687	119,9
C2-C3-N33	115,486	115,445	117,9
C4-C3-N33	121,960	121,866	122,2
C3-C4-C5	117,762	117,387	118,8
C3-C4-C8	116,549	116,506	116,4
C5-C4-C8	125,687	126,106	124,8
C4-C5-C6	119,962	120,307	120,6
C4-C5-Cl34	120,114	119,975	
C6-C5-Cl34	119,923	119,716	
C1-C6-C5	121,869	121,823	121,7
C1-C6-H9	118,920	119,195	
C5-C6-H9	119,210	118,980	
C4-C8-C10	120,139	120,253	120,2
C4-C8-H12	119,466	119,110	
C10-C8-H12	120,393	120,635	
C8-C10-C11	119,031	119,392	119,1
C8-C10-H13	121,248	120,965	
C11-C10-H13	119,719	119,642	
C10-C11-H14	121,468	122,234	
C10-C11-N33	121,846	121,552	122,6
H14-C11-N33	116,685	116,213	
O31-Zn29-N33	98,731	96,784	
O31-Zn29-N32	81,268	83,216	81,5
C2-O31-Zn29	116,135	113,511	111,3
C3-N33-C11	120,473	120,429	119,4
C3-N33-Zn29	108,478	108,569	109,9
C11-N33-Zn29	131,0483	131,001	130,6

3.3.1. Metal – Ligand Çevresi Bağ Uzunlukları

Gus J. Palenik çinko 8-hidroksikinolin iki sulu bileşiğinin yapısını ve koordinatlarını belirlemek için yaptığı çalışmada Çizelge 3.1 de görüldüğü gibi Zn-O bağ uzunluğunu 2.066Å olarak bulmuştur. Bizim çalışmamızda ise bunu Zn(5Cl8HQ)₂ bileşiği için 1.919Å HF/6-31G** ve 1.929Å B3LYP/6-31G** hesapladık. Yine Zn-N bağ uzunluğunu 2.099Å olarak bulmuştur. Bizim çalışmamızda ise 2.137Å HF/6-31G** ve 2.090Å B3LYP/6-31G** olarak hesapladık. Metalin etrafındaki C-N bağ uzunluğu 1.328Å iken, 1.298Å HF/6-31G** ve 1.325Å B3LYP/6-31G** de teorik olarak hesapladık. Yine C-O bağ uzunluğunu ise 1.361Å iken, 1.361Å HF/6-31G** ve 1.379Å B3LYP/6-31G** olarak hesapladık. Bu bağlar içerisinde deneysel ve teorik hesaplamalar arasında en büyük fark HF/6-31G** olup Zn-N bağı için 0.038Å dur. Sonuç olarak Tablo 3.3 e bakıldığında literatürdeki deneysel değerler ile hesaplanmış olduğumuz teorik değerlerin bir birleri ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Deneysel ve teorik bağ uzunlukları arasındaki uyumu daha açık görebilmek Şekil 3.7 de ki korelasyon grafikleri çizilmiştir. Bu grafiklerin korelasyon katsayılarına bakıldığında bu katsayıların çok yüksek yani deneysel ile teorik değerlerin bir birleriyle uyum içerisinde olduğu görülebilir. Deneysel ve teorik değerlerin en iyi uyduğu DFT/B3LYP 6-31G** hesaplamasının olduğu görülmektedir.



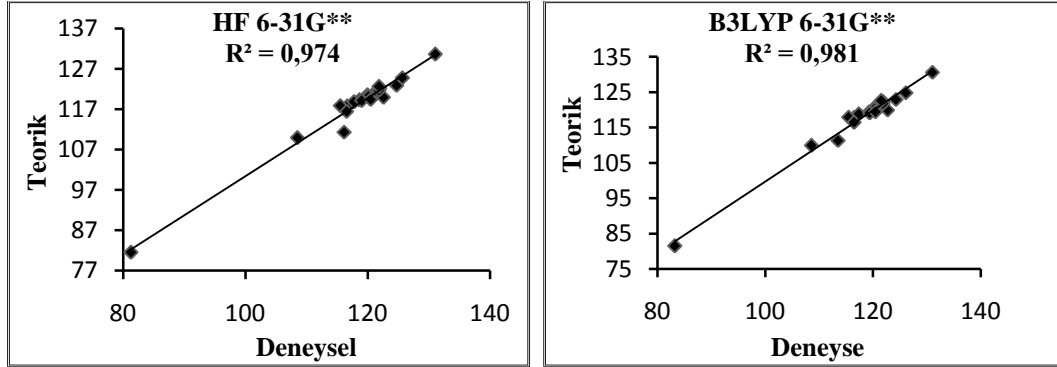
Şekil 3.7. Zn(L)₂ bileşiğinin bağ uzunluğu korelasyon grafikleri

3.3.2 Metal – Ligand Çevresi Bağ Açıları

Yine Çizelge 3.3 ten görüldüğü üzere O-Zn-N açısı 81.5° iken, 81.2° HF/6-31G** ve 83.2° B3LYP/6-31G** olarak hesapladık. C-O-Zn açısını ise 111.3° iken 116.3° HF/6-31G** ve 113.51° B3LYP/6-31G** olarak hesapladık. Diğer bir açı olan C-N-Zn açısı 109.9° iken bu açığı 108.47° HF/6-31G** ve 108.8° B3LYP/6-31G** olarak hesapladık. Tartışılan bağ açılarının teorik ve deneysel değerleri arasındaki en büyük fark HF/6-31G** C-O-Zn için 4.8° olarak görülmektedir. Çizelge 3.3 te gerek yukarıdaki tartıştığımız gerekse diğer geometrik parametreler deneysel değerler ile son derece uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

Sonuç olarak geometrik parametrelerden yola çıkarak yaptığımız tartışmalarda hazırlamış olduğumuz ZnL_2 bileşiğinin geometrik yapısını Şekil 3.6 da gösterilen yapıya sahip olduğuna varabiliriz.

Hesaplanan bağ uzunlukları ve bağ açıları arasındaki uyumu görebilmek için deneysel ve teorik hesaplamaların korelasyon grafikleri Şekil 3.8 de verilmiştir. Buna göre korelasyon katsayıları oldukça yüksek olduğu görülmektedir.

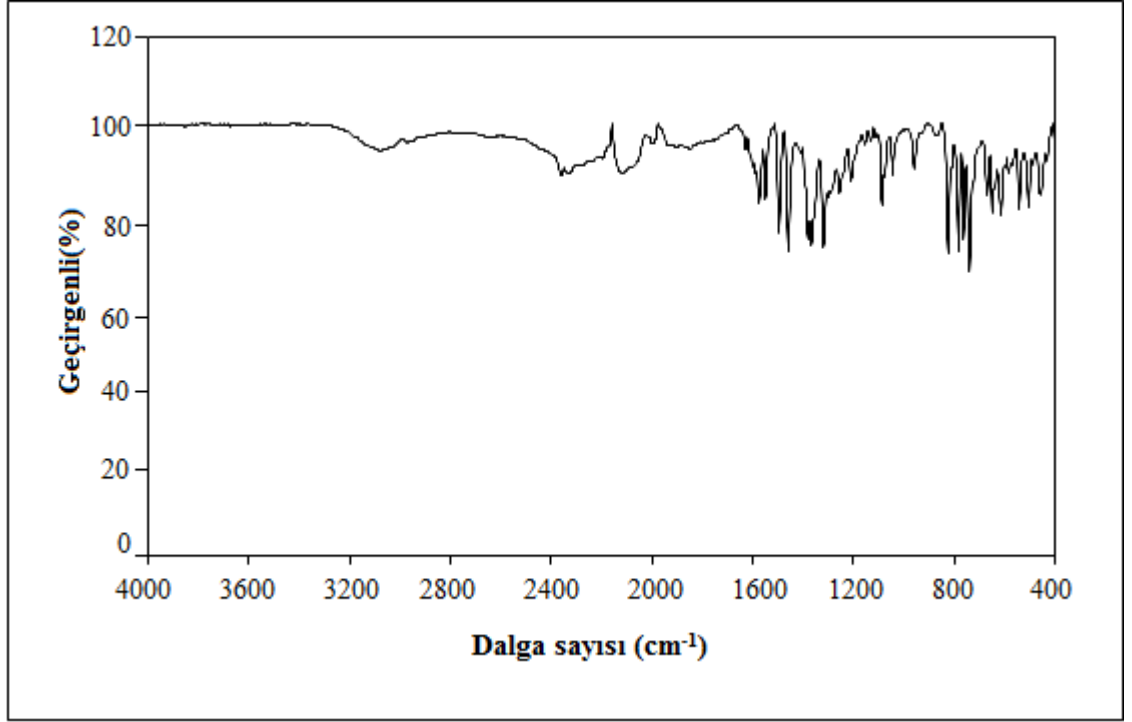


Şekil 3.8. $Zn(L)_2$ bileşiğinin bağ açısı korelasyon grafikleri

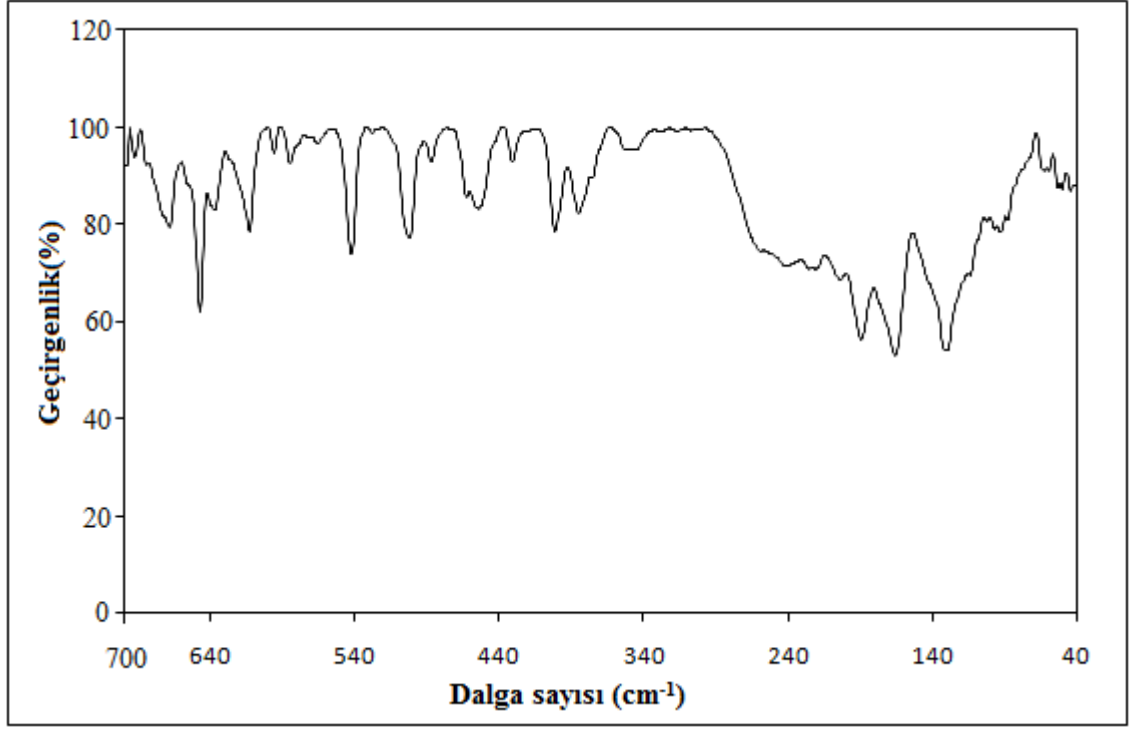
3.4. Metal Bileşiklerin İnfrared Spektrumları

5Cl8HQ molekülünün metal bileşiklerinin $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ve $700-40\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki infrared titreşim spektrumları ve Şekil 3.9, 3.10, 3.11 ve 3.12 de verilmiştir. Ayrıca Çizelge 3.4. de ligand ve onun bileşiklerinin dalga sayıları, skale edilmiş ve işaretlenmiş olarak verilmiştir. Yine yukarıda belirtildiği gibi bileşiklerin infrared spektrumları katı

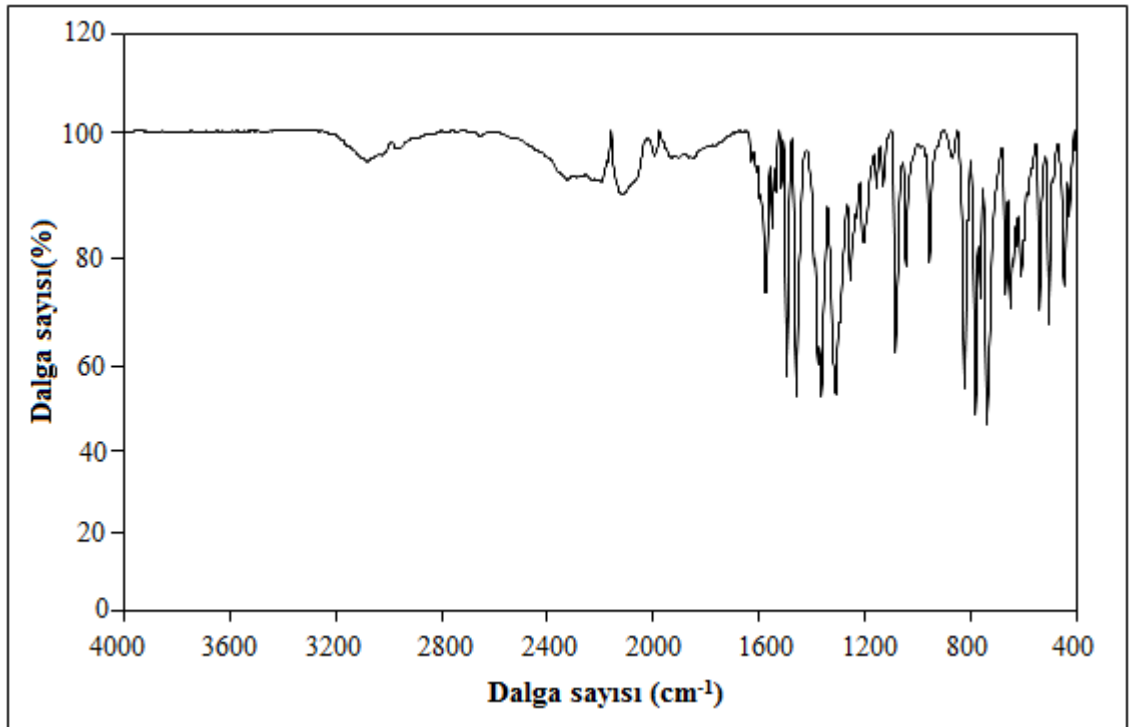
fazda ATR tekniği ile alınmış ve hesaplamalar ise gaz fazında yapılmıştır. Metal ligand titreşim bandları, metalin etrafındaki yapıyı tayin etmemize yardımcı olur. Genel olarak metal ligand titreşimleri 400 cm^{-1} in altında oluşmaktadır [49,50]. Benzer yapıda olan bileşiklerin infrared spektrumlarının benzer band yapıları verdikleri bilinmektedir [51,52]. Bu tür bileşikler izotropik bileşiklerdir.



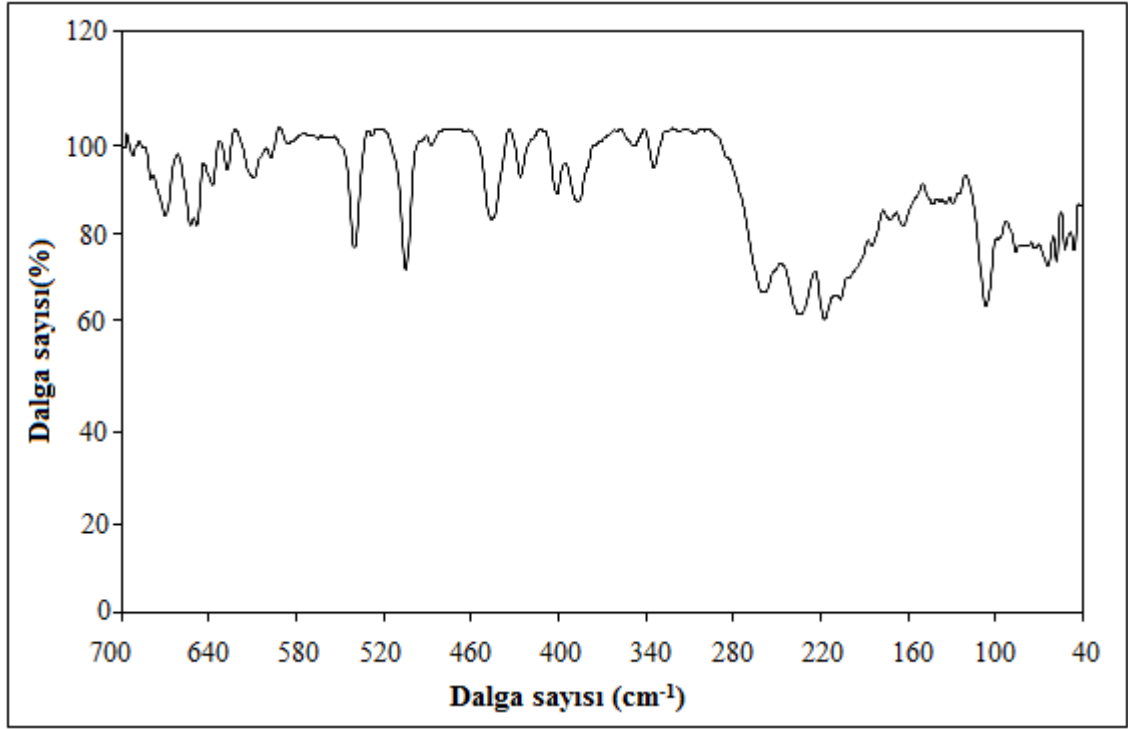
şekil 3.9. Zn(L)_2 bileşiğinin $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ IR spektrumu



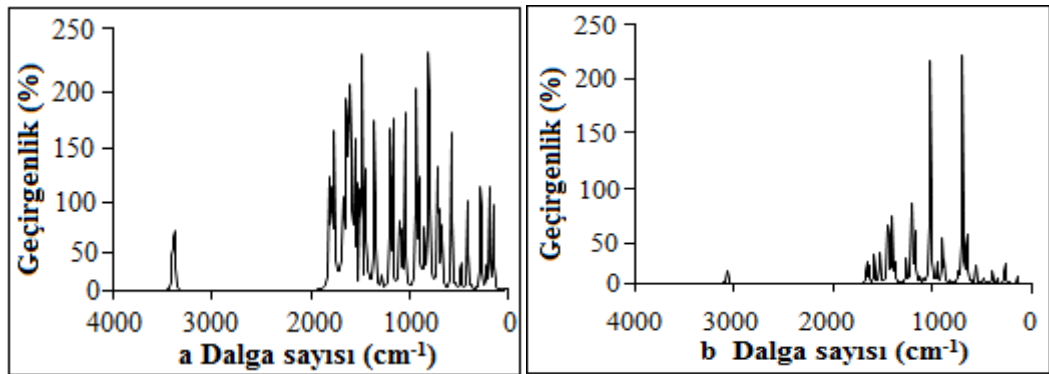
Şekil 3.10. Zn(L)₂ bileşiğinin 700-40 cm⁻¹ IR spektrumu



Şekil 3.11. Mn(L)₂ bileşiğinin 4000-400 cm⁻¹ IR spektrumu



Şekil 3.12. Mn(L)₂ bileşiğinin 700-40 cm⁻¹ IR spektrumu



Şekil 3.13. Zn(L)₂ bileşiğinin teorik hesaplanan IR spektrumları a) HF, b) B3LYP

Çizelge 3.4. Zn(5Cl8HQ)₂ bileşiğinin gözlenen ve hesaplanan infrared titreşimlerinin ligand titreşimleri ile karşılaştırılması ve muhtemel işaretlemeleri

Spç	Zn(5Cl8HQ) ₂				5Cl8HQ		İşaretlemeler
	Gözlenen FTIR	HF/6 31G** Scaled ^a (cm ⁻¹)	Ir.int	B3LYP/6 1G** Scaled ^b (cm ⁻¹)	Ir.int	Gözlenen FTIR ^a	
1	50 o	54	0,000	57	0,855	50 z	γCCH
2	53 o	75	1,536	63	0,045	53 z	Dalgalanma
3	59 z	82	2,592	74	10,490	59 z	τ ring
4		92	0,743	89	0,097		γCCL
5	77 z	96	0,000	94	0,207	84 o	v ring
6	92 o	131	0,000	104	0,043	102 o	τ ring
7	114 ş	134	2,491	116	0,09	121 ş	Dalgalanma
8	130 çş	140	4,298	133	11,574	130 o	Dalgalanma
9		153	33,160	155	0,002		v (N-N)
10	166 çş	154	0,000	165	0,001	160 z	τ ring
11	189 çş	160	0,000	183	0,034	185 z	v (O-O)
12	204 ş	187	3,766	215	2,844	203 ş	Butter fly
13		188	40,829	216	0,171		Butter fly
14	220 ş	190	0,000	230	1,071		δCCL
15	225 ş	214	0,000	248	0,003	228 ş	δCCL
16	241 ş	218	9,636	263	52,225		δ (O-Zn-N)
17	342 z	339	73,191	336	7,105		v (Zn-N)
18	350 z	348	2,587	356	1,531	344 o	γCCH
19	354 z	350	0,000	360	0,057	370 o	γCCH
20	385 o	383	0,000	382	28,136	375 o	v ring
21	401 o	386	44,341	391	0,170	401 z	v ring
22	431 z	428	0,000	435	0,524	421 o	γCCH
23		437	0,312	438	0,126		γCCH
24		438	0,000	450	0,383		δ ring
25	455 o	446	17,959	466	14,183		v (Zn-O)
26	464 o	468	0,205	468	0,340	462 z	Ring deformation
27		468	0,000	471	0,054		γCCH
28	488 z	486	0,000	472	0,002	489 ş	γCCH
29	502 ş	494	2,147	498	0,487		Ring deformation
30	528 z	529	0,000	537	0,084	527 çş	v ring
31	542 o	530	81,547	542	56,694	567ş	v ring
32	585 z	608	2,942	585	0,841		γCCH + γCNC
33	595 z	609	0,000	590	0,180	593 z	γCCH + γCNC
34	613 o	610	0,000	617	0,290		vCO
35		619	38,895	623	50,328		vCCL+ vCO
36		643	32,595	628	11,883		γCCH
37	637 o	644	0,000	631	59,851	633 ş	δCO
38	648 ş	649	0,000	633	1,440		γCCH
39	669 o	656	58,147	671	439,277		δCO
40	723 z	734	256,959	711	2,630	722 o	γCCH
41		739	0,000	712	10,465		v ring
42	739 çş	776	21,193	718	1,048		γCCH
43	762 ş	778	0,000	731	0,814		v ring
44	783 ş	798	7,429	788	0,215	782 ş	Ring deformation
45		799	0,000	790	2,574	808 o	Ring deformation
46	824 ş	825	70,445	848	42,012	825 z	γCH
47		826	0,000	849	1,921		γCH
48		851	97,555	866	48,150		γCH
49	865 z	852	0,000	867	33,458		γCH
50		944	0,000	886	1,973		vCO
51	929 z	948	71,874	914	33,664		vCO
52	957 o	967	0,246	962	0,245	948 ş	γCH
53		968	0,000	963	0,240		γCH
54		993	122,217	978	469,387		Ring deformation
55		994	0,000	981	0,000		γCH
56		1000	0,067	982	0,000		γCH
57		1001	0,000	990	36,015		Ring deformation
58		1025	0,1312	1016	0,090		γCH
59		1025	0,000	1017	0,642		γCH
60	1043z	1065	0,000	1037	1,402	1039 o	Ring breathing

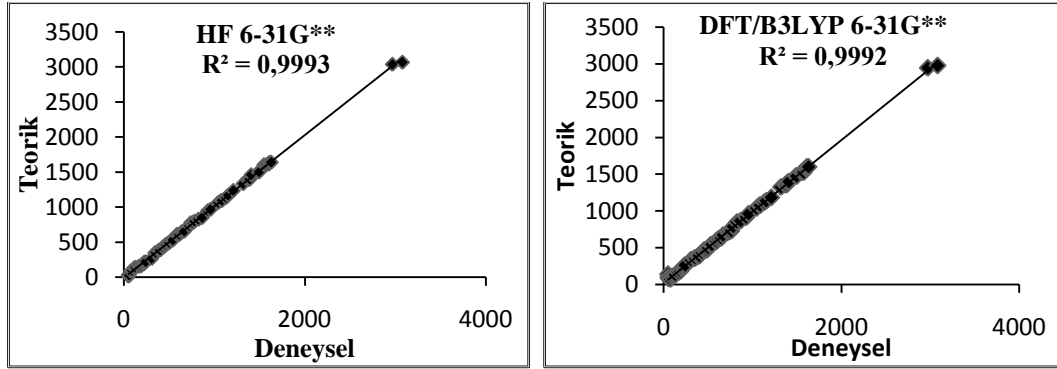
61		1066	70,431	1039	4,149		Ring breathing
62	1076 z	1094	72,844	1075	3,610	1072 z	Ring breathing
63	1087 o	1096	0,000	1077	7,357		Ring breathing
64	1130 z	1137	0,000	1117	0,180		δCH
65		1138	0,531	1120	6,979		δCH
66		1169	0,000	1134	13,094		vCN
67	1154 z	1169	8,902	1137	94,678	1150 o	vCN
68		1219	0,000	1167	209,129	1199 ş	δCH
69		1221	12,654	1172	32,532	1217 o	δCH
70		1234	87,173	1182	0,357		δCH
71	1211 z	1237	0,000	1184	7,203	1230 z	δCH
72		1328	0,000	1219	15,492		δCH
73		1329	241,167	1221	24,152		δCH
74	1319 ş	1334	0,000	1325	1,760	1281 ş	δCH
75		1337	251,409	1328	39,069		δCH
76	1366 ş	1391	549,485	1354	3,231	1366 o	v CC
77	1381 ş	1393	0,000	1354	104,944		v CC
78	1391 z	1399	0,000	1384	18,505	1393 o	v CC
79		1400	76,302	1385	49,463		v CC
80	1407 z	1461	781,954	1398	160,330	1414 ş	v CC
81		1466	0,000	1400	9,640		v CC
82		1500	395,874	1473	69,482	1467 o	v CC
83	1495 ş	1502	0,000	1474	1,223	1504 ş	v CC
84	1549 o	1603	0,000	1525	44,681		v CC
85	1575 o	1604	117,423	1526	19,755	1574 z	v CC
86		1610	250,100	1574	0,030	1585 z	v CC
87	1600 z	1611	0,000	1576	25,937	1616 z	v CC
88	1610 z	1638	0,000	1598	21,292		v CC
89	1629 z	1640	45,194	1599	30,969		v CC
90	2969 z	3038	23,451	2945	5,336		v CH
91		3039	0,000	2946	4,200		v CH
92		3041	1,065	2949	11,635		v CH
93		3042	0,000	2949	2,843		v CH
94		3053	0,000	2960	8,011		v CH
95		3054	16,630	2961	5,371		v CH
96		3055	13,068	2962	3,605		v CH
97		3057	0,004	2963	2,877	3056 o	v CH
98		3067	10,751	2977	1,050		v CH
99	3080z	3068	0,000	2977	0,874	3070 o	v CH
100	-----	-----	-----	-----	-----	3220g	vOH

Çarpım faktörü(ç.f) a : 0.9024, (ç.f) b : 0.9611, akt.: Aktiflik, ,yoğ.: Yoğunluk, Göz.: Gözlemlenen, Z = zayıf, O = orta, Ş = şiddetli, ÇŞ = çok şiddetli , γ = Düzlem dışı açılı bükülme, τ = Burulma, δ = Düzlem içi açılı bükülme, v = Gerilme titreşimi, Sp(species) = Tür, G., = Geniş

3.4.1. Zn(L)₂ Bileşiminin Metal-Ligand Titreşimleri

Gölcük ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Zn-N gerilim titreşimini 401-360 cm⁻¹ de [53], Shabaka ve arkadaşları 8-hidroksikinolin çinko(II) bileşiminde Zn-N gerilim titreşimini 396 cm⁻¹ de [54], Yurdakul ve Arıcı 8-hidroksikinolinin metal halojenleri ile ilgili yaptıkları çalışmada Zn(8-HOQ)Cl₂ bileşiminde Zn-N gerilim titreşimini 356 cm⁻¹ de işaretlemişlerdir [55] ve biz de Çizelge 3.4 de görüldüğü gibi Zn-N gerilim titreşimini 342 cm⁻¹ de işaretledik ve HF ve DFT/B3LYP 6 31G** de sırasıyla 339 cm⁻¹ ve 336 cm⁻¹ de hesapladık.

Zn-O titreşimlerine gelince Shabaka ve arkadaşları 8-hidroksikinolin çinko(II) bileşiminde Zn-O gerilim titreşimini 487 cm⁻¹ de [54], Zhong ve arkadaşları PBI-8Q bileşiminde 450-510 cm⁻¹ bölgeleri arasında [56], Yurdakul ve Arıcı 8-hidroksikinolinin metal halojenleri ile ilgili yaptıkları çalışmada Zn(8-HOQ)Cl₂ bileşiminde Zn-O gerilim titreşimini 315 cm⁻¹ de [55] ve biz de Çizelge 3.4 de görüldüğü gibi Zn-O gerilim titreşimini 455 cm⁻¹ de işaretledik ve HF ve DFT/B3LYP 6 31G** de sırasıyla 456 cm⁻¹ ve 462 cm⁻¹ de hesapladık.



Şekil 3.14. Zn(L)₂ bileşiminin frekans korelasyon grafikleri

Sonuç olarak Çizelge 3.4 e ve yukarıdaki tartışmalara göre deneysel ve teorik titreşim frekansları literatürle uyum içerisinde olduğu, Şekil 3.14 de korelasyon grafiklerine bakıldığında korelasyon katsayısının en yüksek HF/6-31G** olduğu ve buda frekanslar için en iyi sonucun HF olduğunu gösteriyor.

KAYNAKLAR

- [1] Fraki, J. E., L. Pelton and V. K Hopsu-Havu., 1979. Allergy to various components of topical preparations in stasis dermatitis and leg ulcer. *Contact Dermatitis*, 5(2) 97-100
- [2] Myatt, A.E. And M.H. Beck., 1983. Contact sensitivity to chlorquinaldol. *Contact Dermatitis*, 9(6), 523
- [3] Bambury, R.E., 1979. *Burger's medicinal chemistry* parll. Edited by M. E. Wolff, John Wiley New York.
- [4] Martell, A.E. And Calvin, M., 1959. *Chemistry of the metal chelate compounds*. ch 10, Englewood Cliffs: Prentice Hall.
- [5] Cantor, C. R. And Schimmel, P. R., 1980. *Biophysical Chemistry. I*, Freeman, San Francisco, P1
- [6] Levy, D. H., 1980. Laser Spectroscopy of cold gas-phase molecules. *Annu. Rev. Phys. Chem* 39, 197.
- [7] Arnaut, L. G. And Formohinso S. J., 1993. Excited-state proton transfer reaction. *Fundamentals and intermolecular reactions. J. Photochem. Photobiol. A: Chem* 1, 745.
- [8] Banerjee, BY T. and Saha, N. N., 1986. Hydrogen-bonding patterns in 8-hydroxyquinoline derivatives: (I) structure of 5-chloro-8-hydroxyquinoline and (II) refinement of the structure of 8-hydroxyquinoline. *Acta Cryst. C* 42, 1408-1411
- [9] V. Arjunan, S. Mohan, P. Rivindaran., 2009. Vibrational spectroscopic investigations, ab initio and DFT studies on 7-bromo-5-chloro-8-hydroxyquinoline. *Spectrochimica Acta Part A* 72, 783-788
- [10] Anita Sharma, Devender Singh, Partap S Kadyan, Amit Kumar, Kapoor Singh, Gayatri Chauhan and Ishwar Singh., 2010. *Indian Journal of Chemistry* vol. 49A, pp.448-451
- [11] Arıcı, K., Köksal., H., 2010. Molecular Structure and vibrational spectra of 5,7-dichloro-8-hydroxyquinoline by density functional theory and ab initio hartree-fock calculations. *Vol.22, No.4*, 2898-2908
- [12] Palenik, G. J., 1964. The structure of coordination compounds. III. A refinement of the structure of zinc 8-hydroxyquinolate dihydrate. *Acta. Cryst* 17: 696
- [13] Nasuhoğlu, R., Tokmakçioğlu, E., 1969. *Modern Üniversite Fiziği*. 169s Ankara Üniversitesi, Ankara.

- [14] Erdik, E., 1998. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. 531s. Gazi Büro Kitapevi yayını, Ankara.
- [15] Hollas, M.J. 2002. Basic Atomic and Molecular Spectroscopy 184s. The Royal Society of Chemistry, UK .
- [16] tr.wikipedia.org/wiki/Elektromanyetik_ışınım(Erişim Tarihi: Haziran 2011)
- [17] Skoog, D. A., Holler, F. J. and Nieman, T.A., 1998, Enstrümental analizin ilkeleri.(Çev E.Kılıç, F. Köseoglu, H. Yılmaz). 846s. Bilim Yayıncılık, İstanbul
- [18] <http://www.akat.org>(Erişim Tarihi: Haziran 2011)
- [19] Banwell, C.N., McCash, E.M., 1996. Fundamentals of Molecular Spectroscopy. 308p. Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, New Delhi.
- [20] Atkins, P. W., 1985. Quanta. *Oxford University Clarendon pres*, Oxford.
- [21] Bransden, B. H., and Joachim, C. J., 1983. Physics of Atom and Molecules. *Logman*, London.
- [22] Woodward, L. A., 1972. Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spectroscopy. *Oxford University Press*, UK.
- [23] Cotton, F. A., 1971. Chemical Applications of Group Theory. 2nd ed *Wiley*, London.
- [24] Gans, P., 1971. Vibrating Molecules. *Chapman and Hall*, London
- [25] Roychowdhury, P., Das, B. N., Basak B. S., 1978. Crystal and molecular structure of 8-hidroksikinolin. *Acta Cryst B*34, 1047-1048
- [26] Yıldız, A., Genç, Ö. Ve Bektaş, S., 1997. Enstrümental Analiz. *Hacettepe Üniversitesi yayınları*.
- [27] Cook, D. B., 1974. Ab-Initio Valence Calculations in Chemistry. *John Wiley and Sons Inc*. New York.
- [28] Jensen F., 1999. Introduction to Computational Chemistry. *John Wiley and Sons Inc*. New York.
- [29] Bahat M., ‘Kinazolin Molekülünün Kuvvet Alanının DFT B3LYP631G* Tabanlı SQM Metodu İle Hesabı ve Bazı Hofmann Tipi Komplekslerin Titreşimsel Spektroskopisi İle İncelenmesi’. Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 2000.

- [30] Pulay, P., 1969. Ab initio calculations of force constant and equilibrium geometries. *Mol. Phys* 17, 197: Scheffler, M., Vigneron, J. P. And Bachelet, B. G., 1985. *Phys. Rev* B31, 6541
- [31] Pulay,P., 1987. Analytical derivative methods in quantum chemistry, Ab initio Methods in quantum Chemistry.11, Ed. By Lawley, K. P., *John Wiley and Sons Inc.* New York,
- [32] Pulay, P., 1979. An efficient ab initio gradient program. *Theoretic. Chim. Acta* 50, 299.
- [33] Blom, C. E., Altona, C., 1976. Geomertry of the substituted cyclohexane ring: X-ray structure determinations and empirical valence-force calculations. *Mol. Phys* 31, 1377.
- [34] Kurt,M., ‘‘Bazı Metal(I I) Benzimidazol Bilesiklerin Yapılarının Kırmızı Altı Spektroskopisi Yontemiyle Arastırılması ve 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan Molekulunun Titresim Spektrumunun Teorik Olarak İncelenmesi’’, Doktora Tezi, G. U. Fen Bilimleri Enstitusu, 2003.
- [35] Brasden, B. H., Joachain, C. J., Çeviri: Köksal, F., Gümüő, H., 1999. Atom ve Molekül Fiziği. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, 687 p.
- [36] Őahin, Y., Gocayev, N., 2008. Molekülün Yapısı ve Özellikleri. Nobel Yayın Dağıtım Tic. Ltd. Őti., 1. Ed., Ankara. pp. 68-118
- [37] Lipscomb, W. N., Prigogine, I., 2002. Numerical Quantum Dynamics. Kluwer Academic Publishers, New York.
- [38] Atkins, P. W., Friedman, R. S., 1996. Molecular Quantum Mechanics. 3. Ed., Ankara. p. 562,.
- [39] Mueller, M. R., 2001. Fundamentals of Quantum Chemistry-Molecular Spectroscopy and Modern Electronic Structure Computations. Kluwer Academic Publishers, Hingham, MA, USA, p. 265
- [40] Leeuwen, R., 1994. Kohn-Sham Potantiels in Density Functional Theory
- [41] Srivastava, S. L., Prasad, M., 1984. Spectra of 8-hydroxyquinoline. *Spectrochim. Acta* 40A,7681
- [42] Arıcı, K., Yurdakul, M., Yurdakul, Ő.,2005. Spectrochimica Acta Part A 61,37-43
- [43] L.L. Marking and F.P. Mayer., 1985. *Fisheries* 10,2
- [44] K.. Bahgat and A.G. Ragheb., 2007. Analysis of vibrational spectra of 8-hydroxyquinoline and its 5,7-dicholoro,5,7-dibromo,5,7-diido and 5,7-dinitro

- derivates based on density functional theory calculation. *Central Eur. J. Chern* 5, 201 -220.
- [45] Kurt,M., Yurdakul, Ş., 2005. Vibrational spectra of phthalazine by density functional theory calculations and assignment of its metal complexes. *Journal of Molecular structure THEOCHEM* 717, 171-178
- [46] Liu, G., Ma, S., Zhao, H., Ji, T., Zhang, Z., Wang, W., 2009. *Journal of Molecular Structure* 936, 56-59
- [47] Karl K. Irikura, Russel D. Johnson III and Raghu N. Kacker., 2005. Uncertainties in scaling factors for ab initio vibrational frequencies. *J. Phys. Chem. A* 109, 8430-8437.
- [48] Merrit, L. L., 1953. X-ray structure determinations some compounds of interest in analytical chemistry. *Anal. Chem* 25,718
- [49] Clark, R. J. H., Williams, C. S., 1965. İnfrared spectra of Transitions Metals. *Inorg. Chem* 43, 350
- [50] Engelter, C., Jackson, G. E., Knight, C. L., Thornton, D. S., 1988. The infrared spectra of the first transition series metal(II) bis(aqua) complexes of 8-hidroksikinolin. *Spectroscopy Letters* 21(5), 429-437
- [51] Akyüz, S., Davies, J. E. D., Holmes, K. T., 1997. Solid state vibrational spectroscopy: Part vi. An infrared and raman spectroscopic stud of transition metal(II)4-methylpyridine complexes. *J. Mol. Struc* 42, 59
- [52] Yurdakul, Ş., Akyüz, S., Davies, J. E. D., 1996. Fourier transitions from infrared and raman spectra of metal halide complexes of 3,5 lutidine in relation to their structures. *Letters* 39, 175
- [53] Gölcük,K., Altun,A., Somer,M., kumru,M., 2005. Vibrational and thermal studies of $[MBr_2(p\text{-methylaniline})_2]$ (M: Zn^{2+} , Cd^{2+} and Hg^{2+}) complexes. *Vibrational spectroscopy* 39, 68-73
- [54] A.A. Shabaka, M.Fadly, M.A. El Ghandoor, F.M Abdel –Kerim, J., 1990. *Mater. Sci.* 25, 2193
- [55] Yurdakul, Ş., Arıcı, K., 2004. Synthesis and vibrational spectra of metal Halide complexes of 8-hydroxyquinoline in relation to their structures. *Journal of molecular structure* 691, 45-49.
- [56] Zhong,C., Wu,Q., Guo,R., Zhang,H., 2008. Synthesis and luminescence properties of polymeric complexes of Cu(II), Zn(II) and Al(III) with functionalized polybenzimidazole containing 8-hydroxyquinoline side group. *Optical materials* 870-875.

- [57] V. Krishnakumar and R. Ramasamy., 2005. DFT studies and vibrational spectra of isoquinoline and 8-hydroxyquinoline. *Spectrochim. Acta* 61A, 673 .
- [58] Kutlu, N., “ 4-Amino-1H-Benzo[4,5] imidazo[1,2 α]primidin-2-one bileşğinin koordinasyon modları ve titreşim frekanslarının Gaussian 03 ile incelenmesi.” Yüksek Lisans Tezi, S.D.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : İsa AKAR
Doğum Yeri : Kahramanmaraş
Doğum Tarihi : 11.12.1984
E posta : isaakar2011@hotmail.com
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Okul, başlama ve mezuniyet yılı, şehir) :

Lisans : Gaziantep Üniversitesi 2004-2008, Kilis
Yüksek Lisans : Kilis 7 Aralık Üniversitesi 2008(güz dönemi)-2011

Yayın ve/veya Bildirleri:

1.TFD 27 14 - 17 Eylül 2010 İstanbul Sözlü sunum:

**EXPERİMENTAL INFRARED SPECTRA OF 2,3-DICYANOHYDROQUINONE
AND HARTREE-FOCK AND VIBRATONAL CALCULATIONS**

*KANİ ARICI, İSA AKAR AND HÜSEYİN KÖKSAL**