



**GİRESUN ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**2 AMİNO 6- METİLPRİDİN META VE PARA METİLBENZOİK ASİT**  
**TUZLARININ MOLEKÜLER ÖZELLİKLERİNİN**  
**KUANTUM MEKANİKSEL YÖNTEMLER İLE HESAPLANMASI**

**ZEYNEP GENÇAY**

**MAYIS 2017**



GİRESUN ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

2 AMİNO 6- METİLPRİDİN META ve PARA METİLBENZOİK ASİT

TUZLARININ MOLEKÜLER ÖZELLİKLERİNİN

KUANTUM MEKANİKSEL YÖNTEMLER İLE HESAPLANMASI

ZEYNEP GENÇAY

MAYIS 2017

Fen Bilimleri Enstitü Müdürünün onayı.

Prof. Dr. Başak TAŞELİ

...../...../.....

\_\_\_\_\_  
MÜDÜR

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak Fizik Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Birol ERTUĞRAL

\_\_\_\_\_  
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumu ve Yüksek Lisans tezi olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarım

Prof. Dr. M. Serkan SOYLU

\_\_\_\_\_  
Danışman

Jüri Üyeleri

.....

.....

.....

.....

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## ÖZET

### 2 AMİNO 6- METİLPRİDİN META ve PARA METİLBENZOİK ASİT TUZLARININ MOLEKÜLER ÖZELLİKLERİNİN KUANTUM MEKANİKSEL YÖNTEMLER İLE HESAPLANMASI

GENÇAY, Zeynep

GİRESUN Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman : Prof. Dr. M. Serkan SOYLU

MAYIS 2017, 69 sayfa

Bu çalışmada kristal yapıları ve spektroskopik özellikleri deneysel olarak Kalıyaperumal ve ark., (2015) tarafından belirlenen 2-Amino-6-Metilpiridin Meta Metilbenzoik Asit [(2A6MP)<sup>+</sup>(3MBA)<sup>-</sup>] ve 2-Amino-6-Metilpiridin Para Metilbenzoik Asit [(2A6MP)<sup>+</sup>(4MBA)<sup>-</sup>] molekülleri ile ilgili kuantum mekanik ve moleküler modelleme yöntemleri kullanılarak teorik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Moleküllerin en düşük enerjili düzenlenişlerine ait bağ uzunlukları, bağ açıları, titreşim frekansları, Gaussian 03 paket programı kullanılarak, Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) metotlarıyla ve 6-311++G, 6-31++G ve 6-311++G(d) temel setleri kullanılarak elde edilmiştir. Teorik çalışmalar sonucunda elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve titreşim frekanslarına ait sonuçlar Kalıyaperumal ve ark., (2015) tarafından elde edilen deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmış IR sonuçlarının ayrıntılı analizi yapılmıştır. Kuantum mekanik hesaplama yöntemleri ile elde edilen moleküler geometriye ait bağ uzunlukları ve bağ açılarına ait değerlerin, X-ışınları ile elde edilmiş deneysel veriler ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** IR, [(2A6MP)<sup>+</sup>(3MBA)<sup>-</sup>], [(2A6MP)<sup>+</sup>(4MBA)<sup>-</sup>], HF, DFT

## ABSTRACT

### CALCULATING OF MOLECULAR PROPERTIES OF SALTS FROM 2-AMINO-6-METHYLPYRIDINE AND META AND PARA METHYLBENZOIC ACIDS MOLECULES BY QUANTUM MECHANICAL METHODS

GENÇAY, Zeynep

GİRESUN UNIVERSITY

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. M. Serkan SOYLU

MAY 2017, 69 Page

In this study, theoretical studies were carried out using quantum mechanical and molecular modelling methods related to 2-Amino-6-Methylpyridine Meta And Para Methyl Benzoic Acid molecules which has been experimentally determined crystal structures and spectroscopic properties by Kaliyaperumal et al., (2015). The bond lengths, bond angles and vibration frequencies of the lowest energy arrangements of the molecules were determined by the Hartree-Fock (HF) and Density Function Theory (DFT) methods using the Gaussian 03 packet program and by using 6-311++G, 6-31++G and 6-311++G(d) basis sets. The results of the theoretical studies on bond lengths, bond angles and vibration frequencies were compared with the experimental results obtained by experimentals and a detailed analysis of the IR results was made. It has been found that the values of the bond lengths and bond angles of the molecular geometry obtained by quantum mechanical calculation methods are in agreement with the experimental data obtained by X-rays.

**Key Words:** IR, [(2A6MP)<sup>+</sup>(3MBA)<sup>-</sup>], [(2A6MP)<sup>+</sup>(4MBA)<sup>-</sup>], HF, DFT

## TEŞEKKÜR

İlk olarak, kendisinin öğrencisi olmaktan onur duyduğum çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. M. Serkan SOYLU'ya, deneyimleri ve bilgileriyle çalışmalarım boyunca bana her konuda yardımcı oldukları, yol gösterdikleri ve beni yönlendirdikleri için çok teşekkür ederim.

Ayrıca yüksek lisansa kayıt yapmamda beni yüreklendiren ve tez çalışmam süresince gerekli olan tüm imkânları sağlayan değerli hocam Fizik Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Birol ERTUĞRAL'a da çok teşekkür ederim.

Aynı zamanda bana ekip ruhunu hissettiren sevgili arkadaşlarım Nesrin AYDIN, Ebru ÇETİN ve Tuğba SARI'ya tüm destekleri için çok teşekkür ederim.

Bugünlere gelene dek bana olan sevgilerini, mesafelere rağmen, hep yanımda hissettiğim canım annem ve babam başta olmak üzere sevgili aileme, çalışmalarım sırasında beni anlayışla karşılayan hayat arkadaşıma, güzeller güzeli kızlarıma ve yakışıklı oğluma çok teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER .....	IV
TABLOLAR DİZİNİ .....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	VIII
1.GİRİŞ .....	1
2. MALZEME VE YÖNTEM.....	4
2.1. Elektromanyetik Dalga.....	4
2.2. Spektroskopi Nedir? .....	5
2.2.1 Radyo Frekans Bölgesi .....	6
2.2.3. Kızılötesi Bölgesi.....	6
2.2.4. Görünür ve Mor Ötesi Bölgesi.....	7
2.2.5. X-Işınları Bölgesi.....	7
2.2.6. $\gamma$ -Işınları Bölgesi .....	7
2.3. Kızılötesi (Infrared) Spektroskopisi .....	7
2.3.1. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri.....	9
2.3.2. Molekül Titreşim Türleri .....	10
2.3.2.1. Gerilme Titreşimleri.....	10
2.3.2.1.1. Asimetrik Gerilme .....	11
2.3.2.1.2. Simetrik Gerilme .....	11
2.3.2.2. Burulma Titreşimleri.....	11
2.3.2.2.1. Düzlem İçi Burulma .....	11
2.3.2.2.1.1. Makaslama .....	11
2.3.2.2.1.2. Sallanma.....	11
2.3.2.2.1.3. Torsiyon .....	11
2.3.2.2.2. Düzlem Dışı Burulma.....	12

2.3.2.2.2.1. Düzlem Dışı Simetrik Sallanma (Wagging) .....	12
2.3.2.2.2.2. Düzlem Dışı Asimetrik Sallanma (Twisting) .....	13
2.3.3. Hidrojen Bağı.....	15
2.4. Moleküler Modelleme ve Kuantum Kimyasal Hesaplamalar .....	16
2.4.1. Ab-Initio Metodlar .....	18
2.4.1.1. Hartree-Fock (HF) Öz Uyumlu Alan Teorisi.....	19
2.4.1.2. Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) .....	21
2.4.1.3. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu.....	23
2.4.2. Yarı-Deneysel (Semi-Emprical) Moleküler Yöntemler .....	23
2.4.3. Temel Setlerin Seçimi ve Adlandırılması.....	24
2.5. Gaussian 03 Programı .....	26
3.ARAŞTIRMA BULGULARI .....	28
3.1. Optimize Geometrik Yapılar .....	28
3.1.1. 2-Amino-6-Methylpyridine Meta Methylbenzoic Acid [(2A6MP)+(3MBA)-] Tuzu'nun Optimize Geometrisi ve Hidrojen Bağ Analizi.....	28
3.2. Titreşim Frekansları .....	42
3.2.1. 2 Amino 6- Metilpiridin Meta Metilbenzoik Asit Tuzu .....	42
3.2.2. 2-Amino 6-Methylpyridine Para Metylbenzoic Asit Tuzu.....	45
4. TARTIŞMA VE SONUÇ .....	51
KAYNAKLAR .....	53
ÖZGEÇMİŞ .....	57



## TABLolar DİZİNİ

### TABLO

2. 1 Elektromanyetik spektrum bölgeleri [16][18].....	6
2. 2 Tiresim Modu Hesaplamaya Yarayan Denklemler [18] .....	10
2. 3 Bazı bağlar ve onlara ait frekanslar [18, 21] .....	15
2. 4 Gaussian 03 Programındaki hesaplama metotları ve kısaltmaları.....	27
3. 1 [(2A6MP) <sup>+</sup> (3MBA) <sup>-</sup> ] Molekülüne Ait Geometrik Parametreler.....	30
3. 2 [(2A6MP) <sup>+</sup> (3MBA) <sup>-</sup> ] molekülüne ait hidrojen bağ uzunlukları ( Å) [4] .....	35
3. 3[(2A6MP) <sup>+</sup> (4MBA) <sup>-</sup> ] Molekülüne Ait Geometrik Parametreler.....	37
3. 4[(2A6MP) <sup>+</sup> (4MBA) <sup>-</sup> ]molekülüne ait hidrojen bağ uzunlukları ( Å) [4] .....	42
3. 5 [(2A6MP) <sup>+</sup> (3MBA) <sup>-</sup> ] molekülün bazı deneysel titreşim frekansı değerleri ile HF ve DFT metodlarıyla hesaplanan titreşim frekans değerleri .....	43
3. 6 [(2A6MP) <sup>+</sup> (4MBA) <sup>-</sup> ] molekülün bazı deneysel titreşim frekansı değerleri ile HF ve DFT metodlarıyla hesaplanan titreşim frekans değerleri .....	46

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### ŞEKİL

2. 1 Elektromanyetik Dalganın İlerleme Doğrultusu .....	4
2. 2 Elektromanyetik tayf .....	5
2. 3 Elektromanyetik Spektrumda IR Bölgeleri .....	8
2. 4 Oktan molekülünün IR spektrumu. Soldaki şekil geçirgenlik (%T), sağdaki şekil ise absorpsiyon (soğurma) (%A) cinsinden verilmiştir .....	8
2. 5 Titreşim Türleri .....	10
2. 6 a ) Asimetrik Gerilme b) Simetrik Gerilme .....	11
2. 7 Düzlem İçi Burulma, Makaslama .....	12
2. 8 Düzlem İçi Burulma, Sallanma .....	12
2. 9 Düzlem İçi Burulma, Torsiyon .....	12
2. 10 Düzlem Dışı Simetrik Sallanma.....	13
2. 11 Düzlem Dışı Asimetrik Sallanma.....	13
2. 12 Basit Harmonik Osilatör .....	13
2. 13 Basit Harmonik Osilatörün Enerji Eğrisi .....	14
2. 14 Bir atomun çekirdeği etrafındaki elektronların düzenlenişi HF teorisinde aynı olasılıklara sahiptir .....	
2. 15 Slater Tipi orbital ve Gaussien Tipi orbitallerin gösterimi .....	24
2. 16 Temel setler de adlandırma .....	Error! Bookmark not defined.
3. 1 [(2A <sub>6</sub> MP) <sup>+</sup> (3MBA) <sup>-</sup> ] Molekülün kristal yapısına ait a) Ortep Diyagramı b) Optimize Geometrisi .....	28
3. 2[(2A <sub>6</sub> MP) <sup>+</sup> (4MBA) <sup>-</sup> ]Molekülün kristal yapısına ait a) Ortep Diyagramı b) Optimize Geometrisi.....	35
3. 3 [(2A <sub>6</sub> MP) <sup>+</sup> (3MBA) <sup>-</sup> ] molekülünün MEP gösterimi .....	49
3. 4 [(2A <sub>6</sub> MP) <sup>+</sup> (4MBA) <sup>-</sup> ] molekülünün MEP gösterimi .....	49

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$c$	Işık hızı
IR	Kızılötesi
$\nu$	Tireşim frekansı
$n$	Kuantum katsayısı
H	Hamiltoniyen işlemcisi
$\nabla$	Laplacian operatörü
E	Enerji özdeğeri
$\Psi$	Dalga fonksiyonu
$\nu$	Gerilme
$\nu_s$	Simetrik gerilme
$\nu_a$	Asimetrik gerilme
$\rho$	Düzlem içi simetrik sallanma
$\delta$	Düzlem içi asimetrik sallanma
$w$	Düzlem dışı simetrik sallanma
$\gamma$	Düzlem dışı asimetrik sallanma
$\tau$	Torsiyon
$\Psi$	Dalga fonksiyon u
B3LYP	Lee-Yang-Parr Korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma modeli
HF	Hartree-Fock öz uyumlu alan teorisi

DFT	Yoğunluk fonksiyon teorisi
GTO	Gaussian tipi orbital
STO	Slater tipi orbital
MEP	Moleküler Elektrostatik Potansiyel
$[(2A6MP)^+(3MBA)^-]$	2-Amino-6-Methylpyridine Meta Metylbenzoic Asit
$[(2A6MP)^+(4MBA)^-]$	2-Amino-6-Methylpyridine Para Metylbenzoic Asit



## 1.GİRİŞ

Aynı ya da farklı cins atomların aralarında bağ kurarak oluşturdukları yapıya molekül denir. Bir molekül en az iki atomdan oluşmaktadır. Moleküller genelde, molekülü oluşturan atomlar arasında elektron paylaşımı ya da elektronun ortak kullanılması sonucunda meydana gelirler [1,2]. Moleküllerin bir araya gelerek oluşturdukları maddeyi anlayabilmek için, moleküllerin yapısını bilmemiz gerekir. Çünkü bir maddenin kimyasal davranışı, doğrudan doğruya içerdiği atomlar ve bunların bağlanış biçimleri ile yakından ilgilidir [3]. Bunun yanı sıra bir maddeyi oluşturan moleküller veya atomlar değiştikçe o maddenin sahip olduğu özellikler de değişecektir. Her molekül, maddenin kimyasal ve karakteristik özelliklerini tanımlar [1,2]. Doğal yöntemlerle oluşmuş ya da laboratuvar ortamında sentezlenen yeni maddeler günlük yaşamımız içerisinde, yeni ilaç tasarımlarında, boya sanayinde vb. önemli bir yer tutmaktadır. Bu amaçla yeni maddelerin sentezlenmesi, sentezlenen maddelerin moleküler ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi günümüzde büyük önem kazanmıştır.

Yapısında 2-Aminopyridin ve türevlerini içeren maddeler özellikle boya sanayiinde sıklıkla kullanılmaktadır [4, 5]. Ayrıca pridinyum katyon türevleri genellikle antibakteriyel ve antifungal etkiye sahiptirler ve bu nedenle ilaç sanayinde de geniş kullanım alanları vardır [4,6]. Pikolin (*metilpiridin*) türevleri farmasötik ve biyolojik alanda kullanımlara sahiptirler ve yoğun hipolidemik etkiye, antineoplastik ve anti-enflamatuar aktivite göstermektedirler [4,7,8]. Pikolin grubu içeren ürünlerin Lösemi ve insan glioma hücresi büyümesine karşı etkili oldukları bazı çalışmalarda gösterilmiştir [4,9]. Özellikle 2-amino 6-methylpridine deney hayvanlarında baskın etkiye sahip olduğu rapor edilen sempotomimetik bir etken maddedir[4].

Ayrıca 4-metilbenzoikasit polimer de dengeleyicilerde, pestisitlerde, ışığa duyarlı ürünlerde ara madde olarak kullanılır [4].

Yapısında R-COOH benzoik asit grubu içeren maddeler ise özellikle gıda maddelerinde koruyucu olarak kullanılmaktadır [3]. Bu özelliklerinin yanısıra, yapısında benzoik asit grubu içeren moleküller güçlü hidrojen bağı yapma özelliğine de sahiptirler. Bu amaçla supramoleküler kimya da yeni maddelerin sentezlenmesinde önemli bir fonksiyonel grup olarak kullanılmaktadır [4].

2 Amino 6- Metilpiridin Meta Metilbenzoik Asit Çalışmamızda kullandığımız; 2 Amino 6- Metilpiridin Meta Metilbenzoik Asit [(2A6MP)<sup>+</sup>(3MBA)<sup>-</sup>] molekülüne ait kristal yapı 3-Methylbenzoic Asid'in COOH grubundaki protonun 2-Amino 6-Methylpyridinium'a ait azot atomu tarafından transfer edilmesi sonucunda, 2 Amino 6- Metilpiridin Para Metilbenzoik Asit [(2A6MP)<sup>+</sup>(4MBA)<sup>-</sup>] molekülü ise 4-Methylbenzoik Aside ait COOH grubundaki protonun 2-Amino 6-Methylpyridinium'a ait azot atomu tarafından transfer edilmesi sonucunda oluşmuştur. Her iki yapıda tuz formundadır, moleküllere ait kristal paketlenme N-H...O türünde H-bağları ile oluşmuştur ve supramoleküler özellik göstermektedir [4].

Supramoleküler kimya, moleküller arasındaki ve molekül içindeki etkileşimleri inceleyen bilim dalıdır ve son yıllarda sentezlenen yeni maddeler ile önemli bir çalışma alanı haline gelmiştir [4].

Yeni sentezlenen maddelerin özelliklerinin incelenmesi amacı ile spektroskopik yöntemler oldukça sıklıkla kullanılırken, özellikle son yıllarda moleküler özelliklerin incelenmesinde teorik hesaplama yöntemleri de önemli bir yer tutmaktadır. “*Hesaplamalı Kimya*” olarak isimlendirilen ve son yıllarda oldukça geniş çalışma alanı bulan teorik hesaplama yöntemleri, moleküllerin yapılarını ve reaktivite özelliklerini açıklamada iki temel araç kullanılmaktadır. *Moleküler Mekanik (MM)* ve *Elektronik Yapı Teorisi (Electronic Structure Theory)*. Her iki yöntemde aynı tip temel hesaplamaları yapabilmektedirler [10].

- Moleküler yapıya ait enerji hesabı
- Moleküllerin en düşük enerjili durumlarına karşılık gelen geometri optimizasyonu
- Moleküllerin titreşim frekansları IR, UV ve NMR spektrumları,

Bu hesaplamaları yaparken *moleküler mekanik* yöntemler; klasik fiziğin kurallarını kullanarak moleküllere benzetim (simulasyon) uygular ve moleküler özellikleri hesaplarlar. *Elektronik yapı teorisi* ise moleküler hesaplamalar yaparken klasik fizik kuralları yerine, kuantum mekaniğin yasaları kendisine temel alarak hesaplama yapar. Kuantum mekaniğinde enerji ve bu kavramla ilişkili diğer özellikler Schrödinger dalga denkleminin çözümü ile elde edilebilir [10].

Özellikler son yıllarda hesaplamalı kimya alanında çözümlenme yapmak amacı ile çok sayıda algoritma yazılmış ve birçok paket program geliştirilmiştir. GAMESS, SPARTAN,

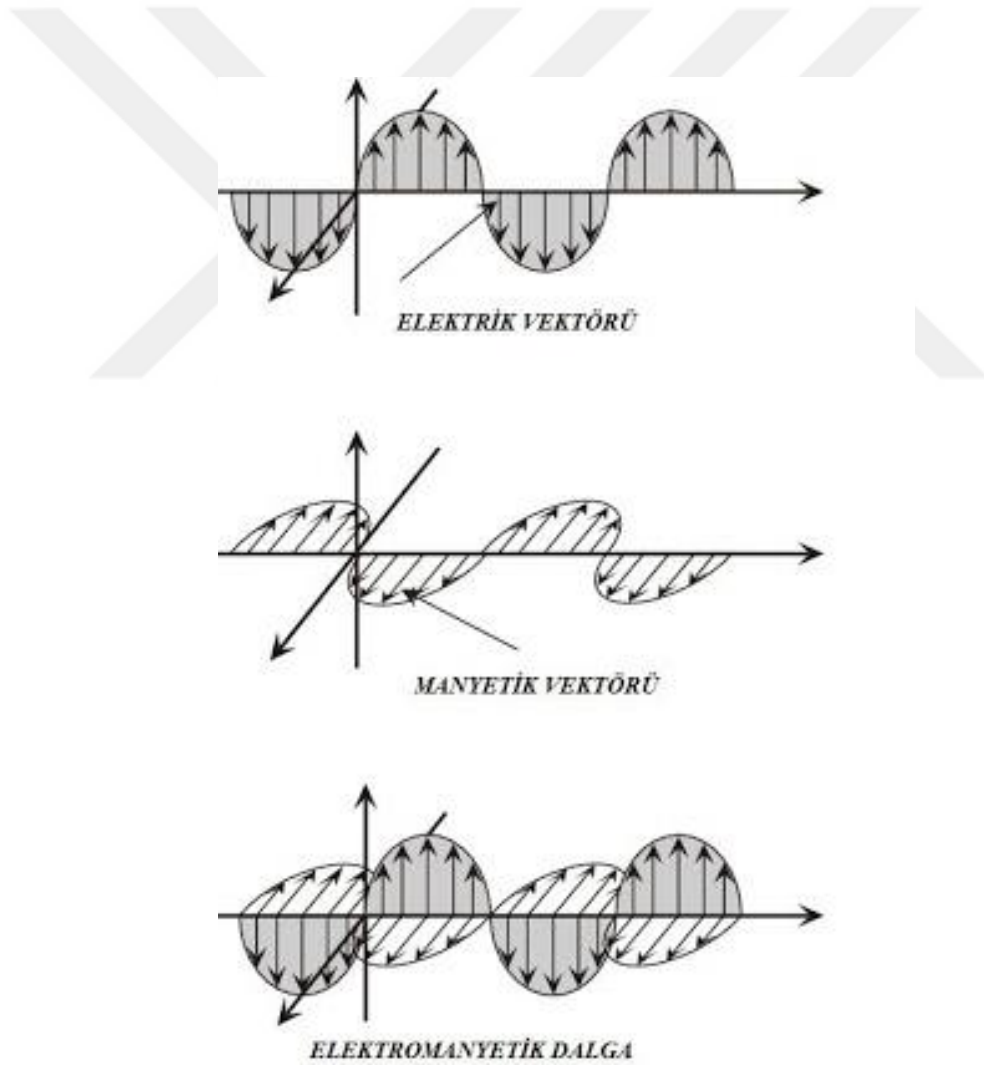
CRYSTAL, MOLPRO, GAUSSIAN 03w ve 09w bunlar arasında en çok kullanılanlarıdır [10].

Bu çalışmada; kuantum mekaniksel yöntemler yardımı ile, literatürde daha önce sentezi yapılmış ve spektroskopik yöntemler ile deneysel olarak bazı özellikleri incelenmiş olan, 2-Amino 6-Methylpyridine Meta ve Para Metylbenzoic Asit moleküllerine ait hesaplamalar yapılmıştır. Hesaplama Gaussian 03 [11] paket programı kullanılarak ab initio Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) metotlarıyla ve 6-311++G, 6-31++G ve 6-311++G(d) temel setleri kullanılarak moleküllerin geometrik optimizasyonları elde edilmiştir. Moleküllerin en düşük enerjili düzenlenişlerine ait bağ uzunlukları, bağ açıları, titreşim frekansları, IR spektrumları elde edilmiş ve MEP Analizi incelenmiştir. Çalışmada elde edilen teorik hesaplama sonuçları ile literatürde [4] verilen spektroskopik ve tek kristal yapı analiz sonuçlarının karşılaştırmaları yapılarak sonuçlar yorumlanmıştır. Bu karşılaştırmalara ilişkin tablolar oluşturulmuş, şekiller çizilmiştir.

## 2. MALZEME VE YÖNTEM

### 2.1. Elektromanyetik Dalga

Elektrik yüklü bir cisim çevresinde bir elektrik alanı oluşturur. Bu cisim titreşim hareketi yaparsa, elektrik alanı bir dalga haline dönüşür ve bir manyetik alan dalgası oluşturur. Birbirinin nedeni oldukları için bu iki dalgayı birbirinden ayıramayız. Belirli bir yöne (x) yayılan bir elektromanyetik dalga, yayılma eksenini çevresinde her yöne titreşim halinde olan bir dalga olarak düşünülür. Ancak elektrik alanı dalgasının bileşeni ile manyetik alan dalgasının bileşeni birbirine dik iki düzlem içindedir [12]. Şekil (2.1.)



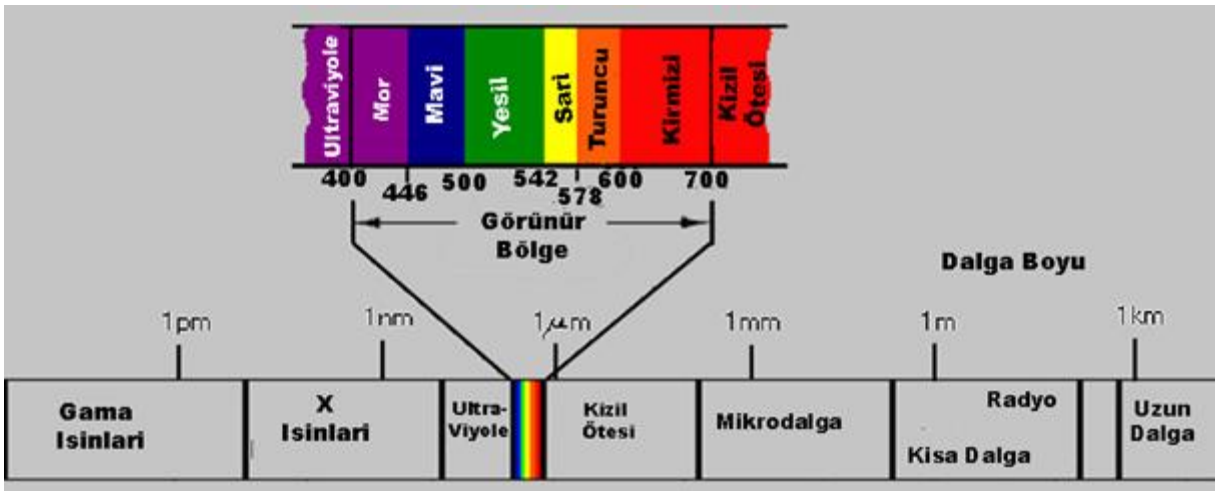
Şekil 2. 1. Elektromanyetik Dalganın İlerleme Doğrultusu[13]



## 2.2. Spektroskopi Nedir

Beyaz ışık bir prizmadan geçirilirse çeşitli renklere ayrılır. Bu ayrılma dalga boyu farklı ışınların kırılma açılarının farklı olmasından ileri gelir. Renk dizini kırmızıdan başlar mora kadar devam eder. Kırmızı renk en uzun dalga boyu veya en düşük frekansa, mor ise en kısa dalga boyu veya en yüksek frekansa sahiptir. Gözümüz ancak yukarı sözünü ettiğimiz renklere karşı duyarlıdır Gözümüzün duyarlı olmadığı ışınlar vardır. Bu ışınlar ancak araçlarla gözlenebilir. Frekansı kırmızıdan düşük ışınlar kızılötesi ışınları, frekansı morunkinden yüksek ışınlar ise morötesi ışınları denir. Bütün frekansları kapsayan ışınlar dizisine elektromanyetik spektrum veya ışık spektrumu denir [12] (Şekil 2. 2.) (Tablo 2.1.).

Elektromanyetik ışınmanın madde ile etkileşmesini konu alan bilim dalına spektroskopi denir ve ışınmanın madde (atomlar veya moleküller) tarafından soğurulması veya yayılması incelenirse, sırasıyla, soğurma (absorbsiyon) ve yayınma (emisyon) spektroskopileri olarak adlandırılır. Elektromanyetik ışınmanın organik moleküller tarafından soğurulması, moleküldeki atomların türüne, düzenlenmesine, moleküllerin şekline, büyüklüğüne, vb. bağlı olduğundan organik kimya da spektroskopik yöntemler, organik maddelerin kalitatif ve kantitatif analizi, yapılarının aydınlatılması, stereokimyasal özelliklerinin bulunması ve saflık kontrolü, vb. gibi çok geniş bir alanda uygulanmaktadır. Kısaca organik spektroskopi olarak tanımlanan bu konu, organik kimya bilgisi içinde önemli bir yer alır [14]. Elektromanyetik spektrumda yer alan farklı dalga boylarına ait bölgeler aşağıda kısaca tanımlanmaktadır.



Şekil 2. 2. Elektromanyetik spektrum [15]

**Tablo 2. 1.** Elektromanyetik spektrum bölgeleri [16, 18]

Bölge	Spektroskopi	Frekans(Hz)	$\lambda$ (Dalga Boyu)
Radyo frekans	NMR, ESR	$3 \times 10^6 - 3 \times 10^8$	10 m-100 cm
Mikrodalga Bölgesi	ESR, Moleküler dönme	$3 \times 10^8 - 3 \times 10^{12}$	100 cm-100 $\mu$ m
Kızılötesi (infrared)	, Moleküler titreşim	$3 \times 10^{12} - 3 \times 10^{14}$	100 $\mu$ m-1 $\mu$ m
Görünür ve Morötesi	Elektronik geçişler (dış kabuktaki elektron)	$3 \times 10^{14} - 3 \times 10^{16}$	1 $\mu$ m-10 nm
X-Işınları	Elektronik geçişler (iç kabuktaki elektron)	$3 \times 10^{16} - 3 \times 10^{18}$	10 nm-100 pm
$\gamma$ -ışınları	Nükleer geçişler	$3 \times 10^{18} - 3 \times 10^{22}$	100 pm-0.1 pm

### 2.2.1 Radyo Frekans Bölgesi

$3 \times 10^6 - 3 \times 10^{10}$  Hz frekans ve 10 m – 100 cm dalga boyu arasındaki spektrum bölgesidir. Enerji değişimi 0,001- 10 joule / mol mertebesindedir ve bu enerji aralığında bir çekirdeğin ya da elektronun spininin terslenmesi sağlanabilmektedir. Bu bölge Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) ve Elektron Spin Rezonans (ESR) spektroskopilerinin çalışmalarına olanak sağlar [14].

### 2.2.2. Mikrodalga Bölgesi

$3 \times 10^{10} - 3 \times 10^{12}$  Hz'lik frekanslara ve 100 cm – 100  $\mu$ m arasındaki dalga boylarına sahip olan spektrum bölgesidir. Bu bölgede molekülün dönme hareketinden dolayı oluşan dönme enerji seviyeleri incelenir. Molekülün dönme hareketi sonucunda dönme enerji seviyelerinin oluşabilmesi için sürekli bir elektrik dipol momente sahip olması gerekir.  $H_2$  ve  $O_2$  gibi moleküllerde elektrik dipol moment sıfır olduğu için dönme spektrumu oluşmaz. CH ve HCl gibi sürekli bir elektrik dipol momente sahip olan moleküllerde ise dönme hareketi esnasında dipol moment bileşeni sürekli tersleneceği için dönme spektrumu aktiftir [14].

### 2.2.3. Kızılötesi Bölgesi

$3 \times 10^{12} - 3 \times 10^{14}$  Hz aralığındaki frekans bölgesidir ve bu bölgedeki dalga boyları 100 $\mu$ m– 1 $\mu$ m arasındadır. Bu bölgede moleküllerin atomlarının titreşim hareketlerinden dolayı oluşan titreşim spektrumları incelenir. Kızılötesi bölgesinde moleküldeki titreşim spektrumlarının aktif olabilmesi için titreşim hareketi esnasında elektrik dipol moment

değişimi olması gerekir. Kızılötesi spektrumun spektroskopide kullanımını aşağıda ayrıntılı olarak ele alınacaktır [14].

#### 2.2.4. Görünür ve Mor Ötesi Bölgesi

$3 \times 10^{14}$  -  $3 \times 10^{16}$  Hz frekans ve 1  $\mu\text{m}$  – 10 nm arasındaki dalga boylarına sahip olan spektrum bölgesidir. Elektronik spektroskopisinin (Ultra-viyole) çalışmasına olanak sağlayan bölgedir. Bu bölgede bir atomun ya da molekülün son yörüngesinde bulunan valans elektronlarının uyarılmasıyla oluşan enerji değişimleri incelenir [14].

#### 2.2.5. X-Işınları Bölgesi

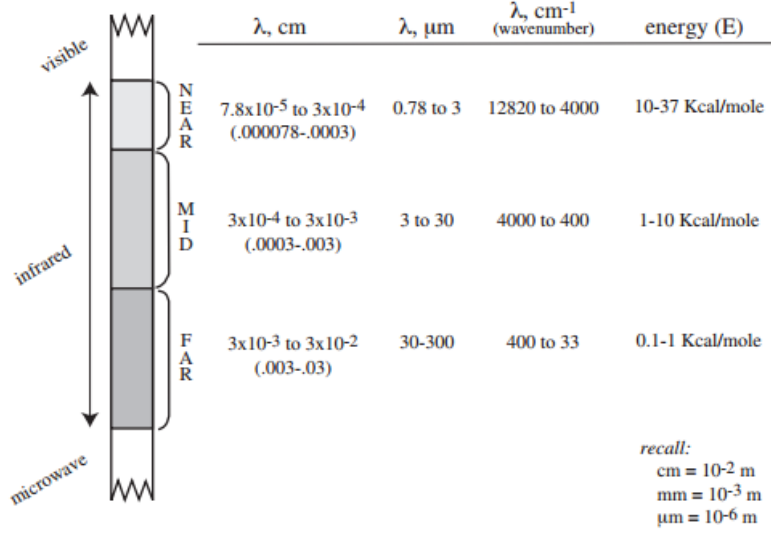
$3 \times 10^{16}$  -  $3 \times 10^{18}$  Hz frekans ve 10 nm – 100 pm arasındaki dalga boylarına sahip olan spektrum bölgesidir. Bu bölgede bir atomda ya da moleküldeki iç elektronların enerji değişimleri incelenir [14].

#### 2.2.6. $\gamma$ -Işınları Bölgesi

$3 \times 10^{18}$  -  $3 \times 10^{20}$  Hz frekans ve 100 pm – 1 pm arasındaki dalga boylarına sahip olan spektrum bölgesidir. Bu spektrum bölgesi diğer spektrum bölgelerine kıyasla en büyük enerji aralığında çalışan bölgedir. Çekirdeği oluşturan proton ve nötron gibi parçacıkların yeniden düzenlenmesini sağlayan enerji değişimleri bu bölgede incelenir [14].

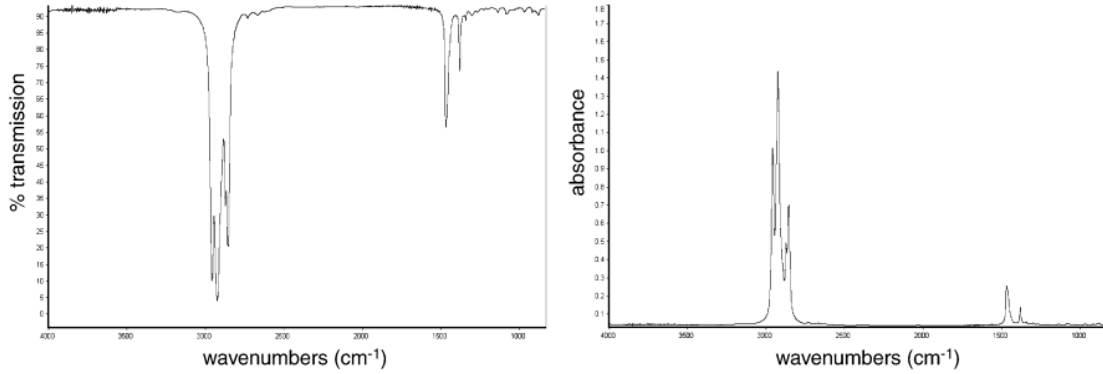
### 2.3. Kızılötesi (Infrared) Spektroskopisi

Kızılötesi (IR) ışınması, elektromanyetik spektrumda görünür bölge mikro dalgalar arasında bulunur ve dalga boyu 0,8-500 $\mu\text{m}$  (dalga sayısı 12500-20 $\text{cm}^{-1}$ ) olan ışımadır. 0,8-2,5  $\mu\text{m}$  (12500- 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) bölgesine *yakın kızılötesi* ve 2,5-25  $\mu\text{m}$  (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) bölgesine *kızılötesi* denir. Ve 25-500  $\mu\text{m}$  (400-20  $\text{cm}^{-1}$ ) bölgesine *uzak kızılötesi* denir. Bazı kaynaklarda kızılötesi ışınmanın sınırı 2,5-15  $\mu\text{m}$  (4000-666  $\text{cm}^{-1}$ ) olarak verilir. Kızılötesi spektrumları her iki sınır içinde de kaydedilebilir. Yakın kızılötesi ve uzak kızılötesi bölgeleri organik yapı analizinde pek yararlı değildir [14].(Şekil 2. 3.)



**Şekil 2. 3.** Elektromanyetik Spektrumda IR Bölgeleri [19]

IR ışına bir molekül tarafından absorbe edildiğinde enerji moleküler titreşim enerjisine dönüşür. Bu durumda; gelen IR ışımının enerjisi, molekülün uygun titreşim frekanslarını uyardığında absorpsiyon olayı meydana gelir. Şekil 2.4’ de bir IR spektrumu görülmektedir.



**Şekil 2. 4.** Oktan molekülünün IR spektrumu. Soldaki şekil geçirgenlik (%T), sağdaki şekil ise absorbans (soğurma) (%A) cinsinden verilmiştir [19].

Spektrumdan da görüleceği gibi dalga sayısı x-ekseninde, yüzde geçirgenlik (%T) ise y-ekseninde yer almaktadır. Bu nedenle spektrumda herhangi bir dalga boyunda ışığın %100 soğurulması (absorpsiyonu), sıfır geçirgenliğe (transmittance) karşılık gelmektedir [19].

Bant yoğunlukları, aynı zamanda soğurma (absorbsiyon) olarak ifade edilebilir (A). Geçişin karşıtı olan absorblamanın on tabanındaki logaritmik ifadesi [18].

$$A = \log_{10}(1/T) \quad (2.1)$$

Kızılötesi spektrum iki türlü bilgi verir:

- i. IR yardımı ile organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonlu gruplar bulunur.
- ii. İki organik bileşiğin aynı olup olmadığı anlaşılır. (i) için bilinmeyen maddenin kızılötesi spektrumunu değerlendirmek ve güvenilirliği fazla olan soğurma bantlarından yapıdaki fonksiyonlu grupların varlığına (veya yokluğuna) karar vermek gerekir [14].

Dalga sayısı (bazen frekans olarak ifade edilir) molekül içindeki fonksiyonel gruplar üzerinde absorblanan radyasyonun hangi organik moleküle ait olduğu hakkında bilgi verir. Atomların belli grupları enerjiyi absorblar ve böylece yaklaşık olarak bazı frekans değerlerindeki bandlar üzerinde pik yaparlar. Kimyager ; fonksiyonel gruplarla frekans değerlerinin ilişkilendirildiği bir tablo yardımı ile spektrumu analiz eder [19].

### 2.3.1. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

Moleküler titreşimler incelendiğinde temel olarak iki titreşim türünden söz edilebilir; gerilme ve burulma. Gösterim olarak moleküler modelde bağ uzunlukları ve açıları sabit ve değişmez olarak temsil edilse de gerçekte atomlar denge konumları etrafında termal titreşim hareketi yapmaktadırlar.

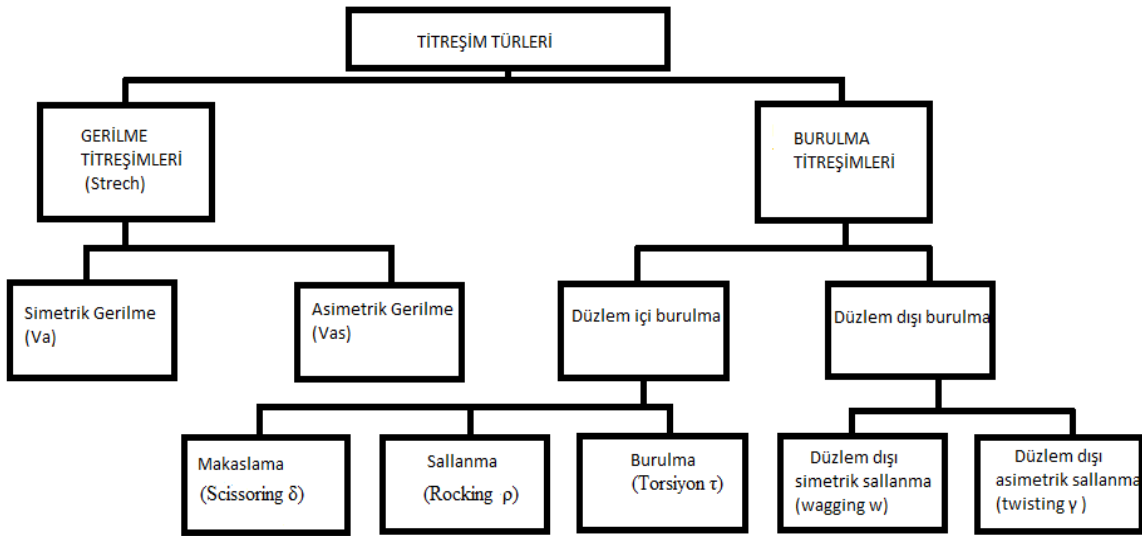
N atomdan oluşan bir molekül; moleküldeki her bir atomun kartezyen koordinatlarına uyan  $3N$  serbestlik derecesine sahiptir. Lineer (doğrusal) olmayan bir molekülde bu derecelerden üçü dönme, üçü öteleme ve diğerleri temel titreşimlere karşılık gelir. Lineer (doğrusal) bir molekülde ise bu derecelerden ikisi dönmeyi ve üçü de ötelemeyi oluşturur. Bu nedenle doğrusal olmayan bir molekülde  $3N-6$  temel titreşim modu varken doğrusal moleküller için temel titreşim modlarının sayısı  $3N-5$  olarak verilir (Tablo 2.2) [19].

**Tablo 2. 2** Titreşim Modu Hesaplamaya Yarayan Denklemler [18]

MOLEKÜL	SERBESTLİK DERECEŚİ
Doğrusal Olmayan	$3n-6$
Doğrusal	$3n-5$

### 2.3.2. Molekül Titreşim Türleri

Bir molekülün herhangi bir frekansta titreşim hareketinin belirlenmesine işaretleme denir. Titreşim hareketlerinin belirlenmesi çok basit de olabilir, çok karmaşık da olabilir. Eğer bir titreşim hareketi karmaşık ise, temel titreşimlere bölünerek incelenebilir [16, 20]. Bir molekülün yapabileceği temel titreşim hareketleri Şekil 2.5.'de verilmiştir.



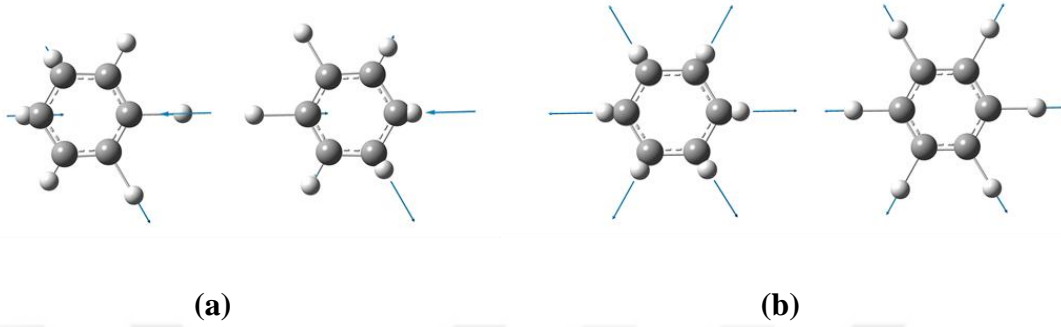
**Şekil 2. 5.** Titreşim Türleri

#### 2.3.2.1. Gerilme Titreşimleri

Bağın eksen doğrultusunda periyodik olarak yaptığı uzama ve kısalma hareketidir.  $v$  ile gösterilir. Bağ uzunluğundaki değişim yer değiştirme vektörleri ile verilir [21].

**2.3.2.1.1. Asimetrik Gerilme:** Molekölün bağlarından biri uzarken diğeri kısalıyorsa buna asimetrik bağ gerilmesi adı verilir [21]. (Şekil 2.6.a)

**2.3.2.1.2. Simetrik Gerilme:** Molekölün tüm bağları periyodik olarak uzuyorsa ya da kısalıyorsa bu harekete simetrik bağ gerilmesi adı verilir.[21]. (Şekil 2.6.b)



Şekil 2. 6 a ) Asimetrik Gerilme

b) Simetrik Gerilme

### 2.3.2.2. Burulma Titreşimleri

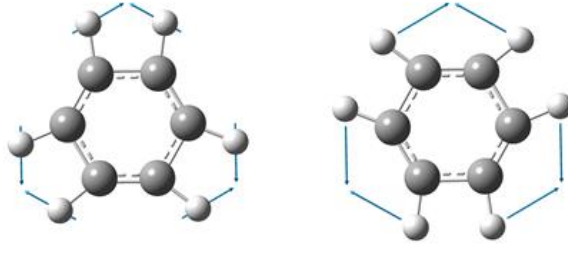
İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişmesidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Genel olarak düzlem içi burulma ve düzlem dışı burulma olmak üzere ikiye ayrılır [21].

#### 2.3.2.2.1. Düzlem İçi Burulma

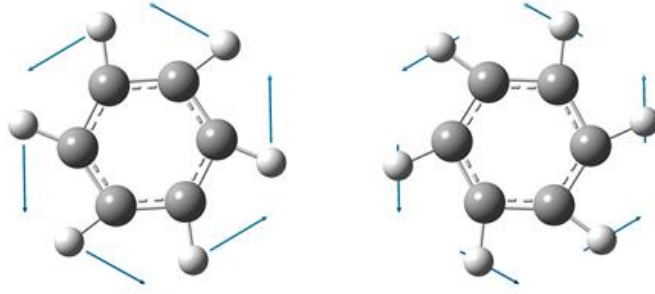
**2.3.2.2.1.1. Makaslama :** İki bağ arasındaki açı, bağlar tarafından kesiliyor ve bu nedenle periyodik olarak değişiyor ise bu harekete makaslama denir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultudadır ve yönleri ise terstir.  $\delta$  ile gösterilir [21] (Şekil 2.7.).

**2.3.2.2.1.2. Sallanma:** Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir Bağlar arasındaki ya da bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının değişmesi hareketidir. Bu titreşim hareketinde bağ uzunluğu ve açının değeri değişmez.  $\rho$  ile gösterilir [21] (Şekil 2.8.).

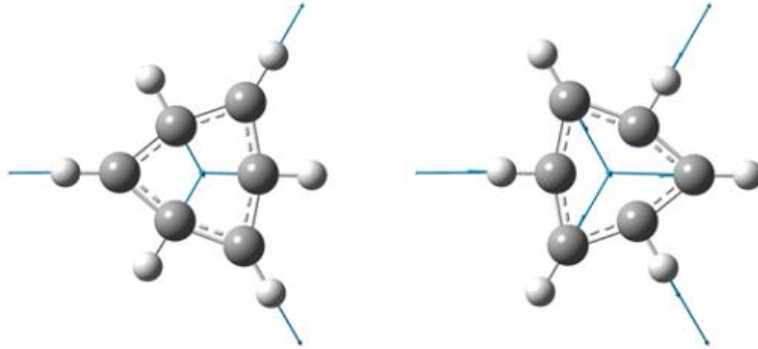
**2.3.2.2.1.3. Torsiyon:** İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açıyı bozarak, periyodik olarak değişimi hareketidir.  $\tau$  harfi ile sembolize edilir [21] (Şekil 2.9.).



Şekil 2. 7. Düzlem İçi Burulma, Makaslama ( $\delta s$ )



Şekil 2. 8. Düzlem İçi Burulma, Sallanma ( $\rho$ )



Şekil 2. 9. Düzlem İçi Burulma, Torsiyon ( $\tau$ )

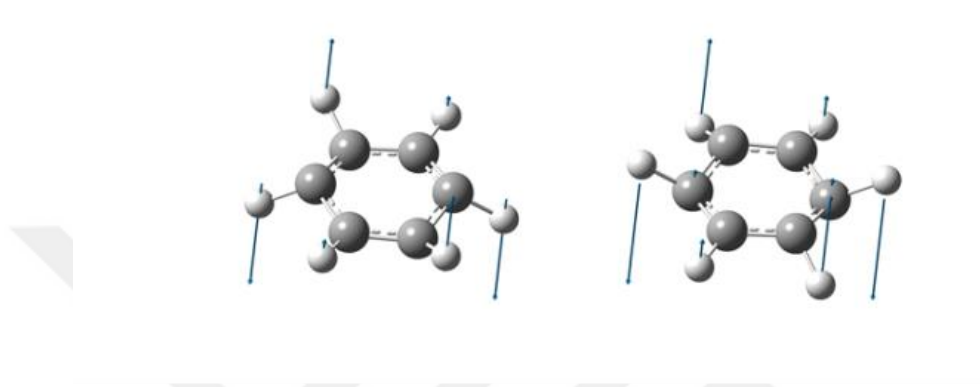
### 2.3.2.2.2. Düzlem Dışı Burulma

**2.3.2.2.2.1. Düzlem Dışı Simetrik Sallanma (Wagging):** Bir bağ ile bir düzlem arasındaki açı değişimidir. Tüm atomlar denge konumunda aynı düzlemdeyken bir atomun düzleme dik

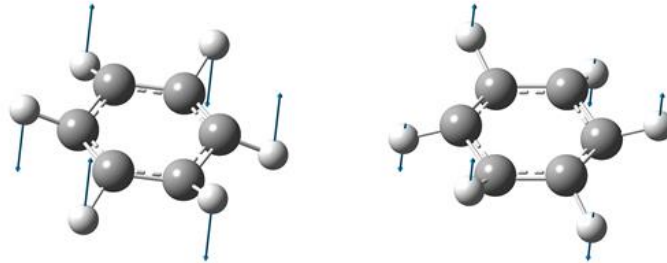


hareket etmesi durumunda gözlemlenir. Bu titreşim hareketi  $w$  ile sembolize edilir [21] (Şekil 2.10).

**2.3.2.2.2. Düzlem Dışı Asimetrik Sallanma (Twisting):** Moleküllerin doğrusal ve düzlemsel olmadığı durumlarda bağların, atomlar tarafından bükülmesidir. Bağlardan biri ile düzlem arasındaki açı değişimidir. Bu titreşim hareketinde bağ deforme olmaz. Yer değiştirme vektörü bağ doğrultusuna diktir  $\gamma$  ile sembolize edilir [21] (Şekil 2.11).



Şekil 2. 10.Düzlem Dışı Simetrik Sallanma ( $w$ )



Şekil 2. 11. Düzlem Dışı Asimetrik Sallanma ( $\gamma$ )

Bir bağ gerilmesinin frekansı Hooke Kanunu ile yaklaşık olarak hesaplanabilir. Bu yaklaşımda, iki atom; iki kütle ile ve aralarındaki bağ da yay ile temsil edilerek basit bir harmonik osilatör (Şekil 2.12.) oluşturulur [19].



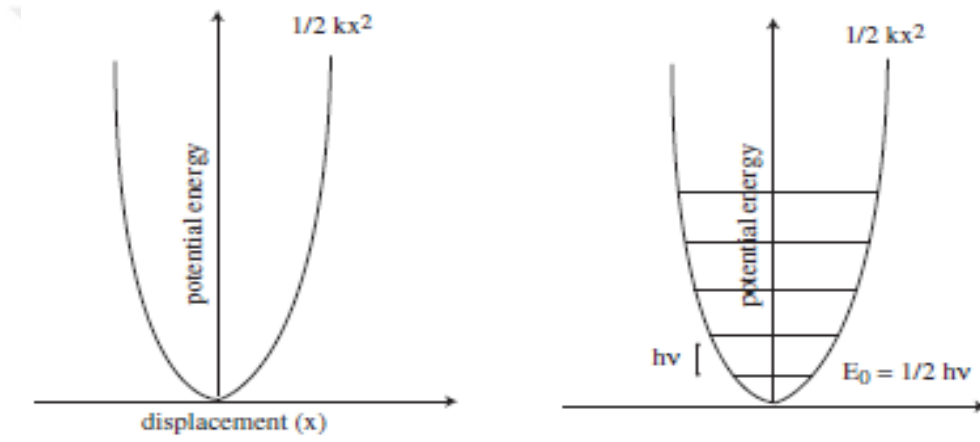
Şekil 2. 12. Basit Harmonik Osilatör [18]

Hooke Kanunu'na göre yayın titreşim frekansının kütleler ve yay kuvvet sabiti (k) ile ilişkisi

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.2)$$

şeklindedir. Burada; k: kuvvet sabiti, m: kütle, v: titreşim frekansdır.

Klasik harmonik osilatörde enerji  $E = 1/2 kx^2 = h v$ , ile ifade edilir ve x yaylar arasındaki uzaklığın yerine kullanılır. Bu durumda enerji ya da frekans gerilmiş ya da sıkıştırılmış yayların birbirlerine ne kadar uzak olduklarına bağlıdır, herhangi bir değer olabilir. Basit harmonik osilatörün enerji eğrisi (Şekil 2.13.)'te gösterilmiştir [19].



Şekil 2. 13. Basit Harmonik Osilatörün Enerji Eğrisi [18]

Bununla birlikte titreşim hareketi kesiklidir: kuantum mekaniğinin kurallarına uymalıdır ve izinli geçişler aşağıdaki gibi formüle edilir.

$$E = (n + 1/2) h v \quad (2.3)$$

v: titreşim frekansı, n: kuantum katsayısı (0,1,2...)

Bu eşitliğe göre en düşük enerji seviyesi  $E_0 = 1/2 h v$ , onu takip eden bir diğer yüksek enerji seviyesi ise  $E_1 = 3/2 h v$  'dür. Seçim kurallarına göre bir sonraki enerji seviyesine geçişler izinlidir ve bunun sonucunda molekül  $(3/2 - 1/2) h v$  ya da  $h v$  değerine eşit enerjiyi absorbe eder [19].

Bir IR spektrumunda bağ gerilme titreşimleri öncelikle bağların tekli, ikili ya da üçlü yapıda olup olmadığına, hidrojen bağının bulunup bulunmadığına bağlı olarak değişir. [19]. (Tablo 2.3)

**Tablo 2. 3** Bazı bağlar ve onlara ait frekanslar [18, 21]

Bağ	Frekans (cm <sup>-1</sup> )
N-Hgerilme $\nu(\text{NH})$	3500-3380
C-Hgerilme (aromatik halkalarda) $\nu(\text{CH})$	3000-3100
C H gerilme $\nu(\text{CH})$	2900-3000
CH <sub>3</sub> gerilme $\nu(\text{CH}_3)$	2872±10-2962±10
CH <sub>2</sub> gerilme $\nu(\text{CH}_2)$	2853±10-2926±10
NH <sub>2</sub> bükülme $\delta(\text{NH}_2)$	1540-1600
C=O gerilme $\nu(\text{C=O})$	1500-1900
CH <sub>2</sub> bükülme $\delta(\text{CH}_2)$	1450-1465
CH <sub>3</sub> bükülme $\delta(\text{CH}_3)$	1375-1450
C-CH <sub>3</sub> bükülme $\rho\gamma(\text{CH}_3)$	850-1150
C-H düzlem dışı açılı bükülme $\Upsilon(\text{CH})$	800-650
C-O gerilme $\nu(\text{C-O})$	800-1300

Kırmızı ötesi spektrumlarında bandların yerinin kaymasına neden olan etkenler, spektrum alma tekniğine bağlı olan dış etkenler ve molekül yapısına bağlı olan yapısal etkenler olmak üzere iki bölümde toplanabilir. Yapısal etkenler, hidrojen bağı, titreşimlerin eşleşmesi, elektronik etkiler, halka büyüklüğü ve alan etkileri gibi çok çeşitlidir [14].

### 2.3.3. Hidrojen Bağı

Bir molekülün kısmi pozitif yüklü H atomu, diğer molekülün elektronegatif atomun ortaklanmamış elektron çifti tarafından çekilir ve aralarında güçlü bir etkileşim meydana gelir ki bu etkileşme hidrojen bağı olarak adlandırılır. Hidrojen bağı genel olarak D – H---A şeklinde tanımlanır. Bu gösterimde; D:Donör (verici) A:Akseptör (alıcı) şeklinde ifade edilir.

Hidrojen bağıının oluşabilmesi için H---A mesafesinin, H ve A atomlarının Van Der Waals yarıçapının toplamından daha büyük olması gerekir [16, 17]. D ve A en elektronegatif atomlardır: O, N, F ve Cl ve hidrojen bağıının enerjisi  $12-40 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'dir. Organik bileşikler için proton verici gruplar -COOH, -OH, -NH<sub>2</sub> ve alıcı atomlar, O, N, halojenler ve etilenik çift bağ olabilir. Hidrojen bağı oluşması ile D – H bağına ait kırmızı ötesi gerilme bandı düşük frekansa kayar ve genişler; çünkü hidrojen bağı oluşması bağıın uzunluğunu artırarak kuvvet sabitinin değerini azaltır. Ve çeşitli D – H açılarına karşılık gelen bir seri pik ortaya çıkar. Fakat hidrojen bağlı D – H bağına ait eğilme titreşimleri yüksek frekansa kayar [14].

#### 2.4. Moleküler Modelleme ve Kuantum Kimyasal Hesaplamalar

Bilgisayar hesaplamalı moleküler modelleme, moleküler spektroskopiyi, moleküler yapıyı, kimyasal reaksiyonları ve spektroskopik büyüklükleri temel fizik yasalarına dayanarak hesaplar. Bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopi yöntemleri, moleküllerin yapısını ve spektroskopik özelliklerini incelerken, bu işlemi iki ana başlık altında yapar.

a) Moleküler Mekanik

b) Elektronik Yapı Teorisi

Bu iki metotta da birbirine benzer hesaplamalar yapılır. Bu hesaplamalar

i) Belirli bir moleküler yapının enerjisini hesaplamaktır.

ii) Geometrik optimizasyon yapmaktır. Geometrik optimizasyon denge durumu geometrisini diğer bir ifadeyle, en düşük enerjiye sahip moleküler yapıyı bulmaktır. Geometrik optimizasyon temelde enerjinin atomik koordinatlara göre birinci türevine dayanır.

iii) Molekülün titreşim frekanslarını hesaplamaktır. Moleküldeki atomların hareketlerinden kaynaklanan molekülün titreşim frekanslarının hesabı, enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevinden elde edilir [11, 21].

Moleküler mekanik simülasyonlarında molekülün yapısının ve özelliklerinin belirlenmesinde klasik fizik yasalarının kullanırken, elektronik yapı metodları ise kuantum mekaniksel yasaları kullanır [11].

Kuantum mekaniksel yöntemler elektronlar arasındaki matematiksel ifadeyi gerçek duruma en yakın şekilde kurmaya ve sistemi oluşturmaya çalışır. Teorik olarak Kuantum

mekaniksel yöntemler kullanılarak tek bir atomunun ya da molekülün herhangi bir özelliği tahmin edilebilir. Uygulamada denklemleri bir elektronlu sistemleri tam olarak çözer. Çok elektronlu sistemlerin ise yaklaşıklık çözümü için sayısız metod geliştirilmiştir. [23].

Kuantum mekaniğine temel olan iki denklem Schrödinger ve Heisenberg tarafından oluşturuldu. Schrödinger denklemi;

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.4)$$

Şeklinde ifade edilir ve burada, H hamiltonyen işlemcisi,  $\Psi$  dalga fonksiyonu ve E enerjidir. Bu denklem enerji özdeğer denklemidir.  $\Psi$  öz fonksiyon ve E ise enerji özdeğeridir [23].

Dalga fonksiyonu ( $\Psi$ ) elektronun ve çekirdek konumunun bir fonksiyonudur. Elektronu dalga fonksiyonu olarak tanımlar ve elektronun davranışlarını ifade eder [23].

Hamiltonian işlemcisi:

$$\hat{H} = - \sum_i^{\text{parçacık}} \frac{\nabla_i^2}{2m_i} + \sum_{i < j}^{\text{parçacık}} \sum \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (2.6)$$

Burada;  $\nabla_i^2$ : i'yinci parçacığa (elektron ya da çekirdek) etkiyen Laplacian operatörüdür.

$m_i$ ; i parçacığının kütlesi

$q_i$ : parçacığının yükü

$r_{ij}$ : parçacıklar arasındaki uzaklıktır.

Dalga formülündeki ilk terim parçacığın kinetik enerjisini verir. İkinci terim parçacıklar arasındaki Coulomb itme ya da çekme kuvvetinden oluşan enerjiyi verir. Bu formül zamandan bağımsız ve rölativistik olmayan Schrödinger denklemidir. Sonradan

eklenen terimler; rölativite, elektromanyetik ışımının ya da elektromanyetik alanında dikkate alınmasıyla oluşan etkileşimler olabilir [23].

Hamiltoniyen ifadesi; çekirdek ve elektron hareketleri ayrılarak ve yaklaşıklık yöntemler kullanılarak daha basit formda ifade edilebilir. Bu da Born Oppenheimer yaklaşıklığı olarak adlandırılır. Çekirdeğin tamamen hareketsiz kabul edildiği bir molekül için Hamiltonian denklemi ;

$$\hat{H} = - \sum_i^{\text{elektron}} \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_i^{\text{çekirdek}} \sum_j^{\text{elektron}} \frac{Z_i}{r_{ij}} + \sum_{i \neq j}^{\text{elektron}} \sum \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.7)$$

şeklindedir. Buradaki ilk terim sadece elektronların kinetik enerjileridir. İkinci terim elektron ve çekirdek arasındaki çekim terimidir. Üçüncü terim elektronlar arasındaki itme ifadesidir [22].

Schrödinger denkleminin çok büyük atomlu sistemler için tam çözümü mümkün olmadığından yaklaşık çözümler yapılır. Bu denklem kullanılarak yalnızca hidrojen atomunun tam çözümü yapılmıştır [21].

Elektronik yapı metotları, değişik yaklaşık matematiksel metotlar ile karakterize edilir. Bu metotlar iki ana sınıfta toplanır [21].

a) Ab Initio Metotlar

b) Yarı Deneysel Metot

#### 2.4.1. Ab-Initio Metodlar

Ab-initio terimi Latince “başlangıçtan itibaren” anlamına gelir. Bu isim deneysel veriler olmaksızın direk teorik prensiplerden ortaya çıkan hesaplamalar için verilir. Bu bir kuantum mekaniksel hesaplama yaklaşımıdır. Bu yaklaşıklıklar; genellikle matematiksel bir fonksiyonu daha basit ve temel bir fonksiyon formunda ifade edebilmek için yapılan yaklaşımlardır [23]. Moleküler kuantum mekaniğinde bu tür yaklaşıklıklar sıklıkla kullanılmaktadır. Yaklaşıklık yöntemlerini kullanan bir çok hesaplama yöntemi geliştirilmiştir.

Ab-initio hesaplamalarda en sık kullanılan yaklaşımlar, Hartree-Fock(HF), Öz Uyumlu Alan (HF-SCF) ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT)'dir [23].

Ab-initio hesaplamalar ile çözümlene yapılıırken sistemin potansiyel ve kinetik enerjilerini içeren bir Hamiltoniyen işlemcisi yazılır. Schrödinger denkleminin çözümü için elde edilen Hamiltoniyen işlemcisi sistemi tanımlamak için bütün verileri içerisinde barındıran bir dalga fonksiyonuna uygulanır. Ab-initio yöntemlerinde dalga fonksiyonu olarak Slater ve Gaussian tipi orbitaller kullanılır. Daha sonra varyasyon yöntemi kullanılarak sistemin enerjisinin minimum olduğu durum elde edilir. Bu sayede üzerinde hiçbir deneysel çalışma yapmadan bir molekülün geometrik yapısı ve titreşim frekansları gibi parametreler hakkında bilgi elde edilebilir [24].

Ab-initio yöntemleri ile geniş kapsamlı teorik hesaplamalar yapmak için GAUSSIAN, GAMESS, HYPERCHEM, HONDO ve CACHE gibi bilgisayar programları geliştirilmiştir [24].

#### **2.4.1.1. Hartree-Fock (HF) Öz Uyumlu Alan Teorisi**

Ab-initio yöntemlerinin en yaygın türü Hartree-Fock (HF) yöntemidir. Öz uyumlu alan yaklaşıklığını kendisine temel olarak alır. Bu yaklaşıma göre elektron-elektron arasındaki itici Coulomb etkileşmesini toplam itici terim (repulsion term) olarak ifade eder. Bu durumda ise e-e etkileşmesindeki toplam itmeyi değil, itmenin ortalama etkisi göz önüne alınır. Atomdaki ya da moleküldeki bir elektron, çekirdek ve diğer elektronların oluşturduğu bir ortalama küresel potansiyel içinde hareket eder. Her tek elektronlu eşitlik, bu duruma uygun orbital olarak adlandırılan bir tek elektronlu dalga fonksiyonu yardımıyla çözülür. HF teorisinde bir elektronun atom etrafındaki herhangi bir yerde bulunma olasılığı orbital olarak adlandırılan bölgede çekirdeğe olan uzaklığı ile belirlenir ve Şekil 2.14' te görüldüğü gibi diğer elektronlara olan uzaklığa bağlı değildir. HF metodunu tanımlayan merkezi alan yaklaşımının sonucu olan bu durum, fiziksel olarak doğru değildir [23].

Bu bir kuantum mekaniksel varyasyon hesaplamasıdır, yani atom ya da moleküllere ait hesaplanan yaklaşık enerjiler, molekülün gerçek enerjisine eşit ya da daha büyüktür. Enerji birimi Hartree'dir. (1Hartree=27.2116 eV).

Bu metodun avantajlarından biri de çok elektronlu bir sisteme ait Schrödinger eşitliğini birçok basit tek elektronlu eşitlikler içinde çözmesidir. Orbital; diğer elektronların etkisi altındaki elektronun davranışını açıklar [23].

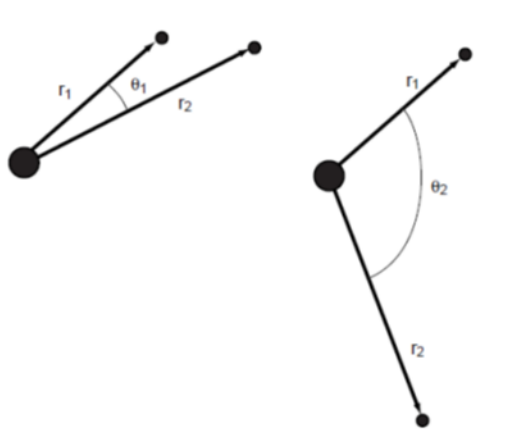
HF hesaplamalarındaki ikinci yaklaşıklık ise sistemi tanımlamak için gerekli olan dalga fonksiyonlarının bağımsız parçacık modeline göre; davranışları tam anlamı ile bilinen tek elektronlu sistem için tanımlanmış bazı matematiksel fonksiyonlar tarafından oluşturulmuş olmalarıdır. Bağımsız parçacık modelinde moleküler orbitallerden elde edilen

dalga fonksiyonu, hidrojen atomlarının bir kombinasyonu olarak ele alınır. Bu sayede çok elektronlu bir molekülün dalga fonksiyonu, tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılır Bu durumda çok elektronlu bir molekül için dalga fonksiyonu,

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi(\vec{r}_1) \cdot \psi(\vec{r}_2) \dots \psi(\vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i) \quad (2.8)$$

şeklinde [24,25,26].

HF yönteminde sıklıkla Gaussian tipi orbitallerin  $\exp(-ar^2)$  lineer kombinasyonları kullanılır ve kısaca GTO olarak ifade edilirler [23]



**Şekil 2. 14** Bir atomun çekirdeği etrafındaki elektronların düzenlenişi HF teorisinde aynı olasılıklara sahiptir [23]



### 2.4.1.2. Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT)

Son yıllarda yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) çok popüler olmuştur. (DFT) doğru benzetim programı olmakla beraber diğer metodlardan daha az işlem yoğunluğuna sahip, pragmatik gözleme dayalıdır. Diğer ab initio metodlarından sonra geliştirilmiştir. Bu nedenle, bu teoriyle henüz keşfedilmemiş problem aşamaları vardır, bilinmeyen sistemleri uygulanmasından önce metodların doğrulukları test etmede çok önemlidir [23].

DFT yönteminde en temel dayanak noktası, molekülün enerjisini bir dalga fonksiyonunu yerine elektron yoğunluğuyla belirlemesidir. Bu teorinin kökeni Hohenberg ve Kohn tarafından öne sürülen teoriye dayanır ve molekülün sadece taban durum enerjisini. Bu teoriye göre, elektron yoğunluğu HF orbitallerinin matematiksel formuna benzer temel fonksiyonların lineer kombinasyonu olarak ifade edilir [23].

Teorik çalışmalarda önemli bir yere sahip olan moleküler yapının belirlenmesi, enerji-gradyent hesaplamalara dayanan işlemler sayesinde incelenmektedir. Birinci ve ikinci dereceden analitik gradyentlerin uygulanması karmaşık moleküllerin tam olarak optimize edilmesini mümkün kılar [27].

Hartree-Fock yönteminin aksine elektronların karşılıklı etkileşimini hesaba katan DFT yönteminin en temel dayanak noktası; elektronik sistemin enerjisini elektron yoğunluğuna bağlı olarak ifade etmesidir. DFT yönteminin popüleritesinin artma sebeplerinden biri de daha az hesaplama zamanı gerektirmesidir. Ayrıca, d-bloğu metallerini içeren sistemler için yapılan DFT hesaplamaları, HF hesaplamalarına göre deneysel verilerle daha uyumlu sonuçlar verir [16, 20, 28].

Ab-initio yöntemlerin temel amacı Schrödinger denkleminin çözümünü oluşturabilmektir. DFT yaklaşımı için Schrödinger denklemi,

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{etkin}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.9)$$

biçimindedir. Burada:

$\nabla^2$ : Laplasyen operatörü :

$V_{etkin}$  : Etkin potansiyel

$\psi_i(\vec{r})$  : Öz fonksiyon

$\mathcal{E}_i$  : Enerji öz değeridir.

Etkin potansiyel DFT’de,

$$V_{etkin}(\vec{r}) = V_{du}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (2.10)$$

olarak yazılabilir. Burada :

$V_{dış}$ : Elektron ve atomik çekirdekler topluluğu arasındaki etkileşmeyi tanımlayan potansiyeldir.  $V_H$ : Hartree potansiyeli olup ve sistemdeki bir elektron ile kendisi dışındaki diğer elektronların oluşturduğu elektron yoğunluğu arasındaki Coulomb itmesini tanımlar.  $V_{XC}$ : Tek-elektron denklemlerine yapılan değiş tokuş ve korelasyon katkılarını tanımlayan potansiyelidir [24].

DFT modelinde korelasyon potansiyelinin yük yoğunluğuna nasıl bağlı olduğunu anlamak için sistemin toplam enerjisini yazmak gerekir. DFT yaklaşımı için bir sistemin toplam enerjisi,

$$E^{DFT} = E^{İç} + E^{Çekirdek} + E^{Coulomb} + E_{xc}(\rho) \quad (2.11)$$

biçimindedir. Burada:

$E^{İç}$  : Çekirdekle tek elektronun etkileşme enerjisi

$E^{Çekirdek}$  : Çekirdeğin konumu için çekirdekler arası itici enerji

$E^{Coulomb}$  : Elektronlar arasındaki itme enerjisi

$E_{xc}(\rho)$  : Elektron yük yoğunluğuna bağlı olan değiş tokuş korelasyon enerjisidir [24].

### 2.4.1.3. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi kinetik enerji için uygun bir ifade verirken değişim enerjisi için iyi sonuç vermemektedir. Bu metotla korelasyon enerjileri hesaplanamamaktadır. DFT modelleri ise değişim ve korelasyon enerjilerini daha iyi hesaplamaktadır ve böylece tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT modelleri yerine, bu modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin, toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu, karma modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır [29,30,31].

$$E_{KARMA}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (2.12)$$

B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerjisi [24];

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.13)$$

olarak elde edilmiştir [24].

### 2.4.2. Yarı-Deneysel Moleküler Yöntemler

Yarı-deneysel metodlar, deneysel sonuçların yanı sıra Ab-initio moleküler orbital yöntemleri gibi kuantum mekaniksel esaslara ve çok sayıda yaklaşıklığa dayanmaktadır. Yarı-deneysel yöntemler elektron-elektron etkileşmelerine ait iki elektron integrallerini hesaplamazlar. Bu integral ifadeleri için inceleme konusu olan moleküle benzer elektronik yapıdaki moleküllerden, deneysel olarak elde edilen bilgilerden oluşturulmuş parametreleri kullanırlar. Bir başka deyişle yarı-deneysel metodlar Schrödinger dalga denklemini deney verilerinden türetilen parametreleri içeren ve çözümü daha kolay olan bir forma dönüştürerek çözerler [29, 32].

Etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılması ile hesaplama süresi ab-initio yöntemlerin hesaplama süresiyle karşılaştırılmayacak kadar azdır. Ab-initio hesaplama metotlarının yetersiz kaldığı biyolojik makro moleküller üzerinde yapılacak hesaplamalarda deney verileri ile uyumlu ve oldukça hızlı hesaplamalar gerçekleştirebildikleri için avantajlıdır. Çok küçük sistemler için kullanılabileceği gibi büyük kimyasal sistemler için de kullanılabilir [29, 32].

Ab-initio ve yarı-deneysel moleküler orbital yöntemlerin her ikisi de orbitalleri hidrojen benzeri orbitaller olarak tanımlamaktadırlar. Dalga fonksiyonlarında Slater ve Gaussian tipi orbitaller kullanılmaktadır [29, 32].

Bir sistemin değişim (variation) yöntemiyle hesaplanması sırasıyla:

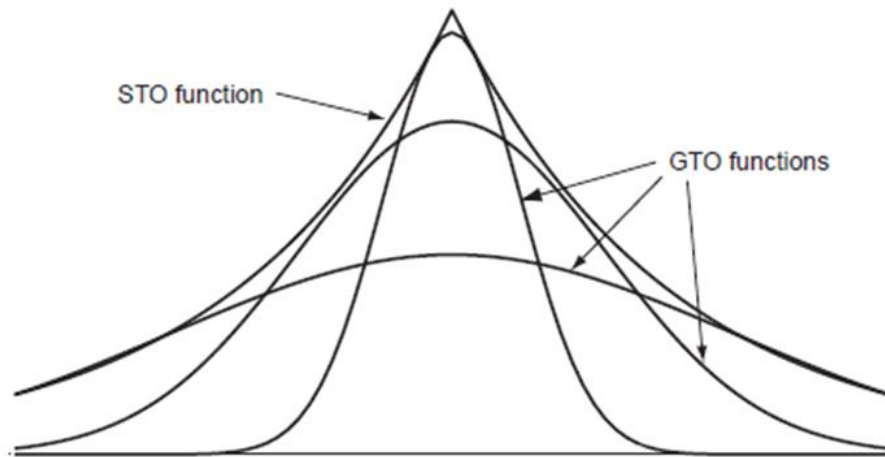
- i) Sistem için bir hamiltoniyen ( $H$ ) yazılması,
- ii) Değişken parametreler içeren bir dalga fonksiyonu ( $\Psi$ ) seçilmesi ve
- iii) Enerji minimumlaştırılması şeklinde yapılmaktadır.

Bu metotlarda ab-initio metotlarına göre daha az veriye ihtiyaç duyulur; ama deneysel verilere veya ab-initio verilerine ihtiyaç duyarlar ve ab-initio metotları kadar kesin sonuçlar vermezler Yarı-deneysel metotlardan en sık kullanılanları: AM1, PM6, PM3, vb... [29, 32].

### 2.4.3. Temel Setlerin Seçimi ve Adlandırılması

Baz setleri moleküler modellemede bir atom içerisindeki bir orbitalin şeklini belirlemede kullanılır. Moleküler orbitaller ve tüm dalga fonksiyonları, temel ve açılal fonksiyonların lineer kombinasyonları ile oluşturulur [23].

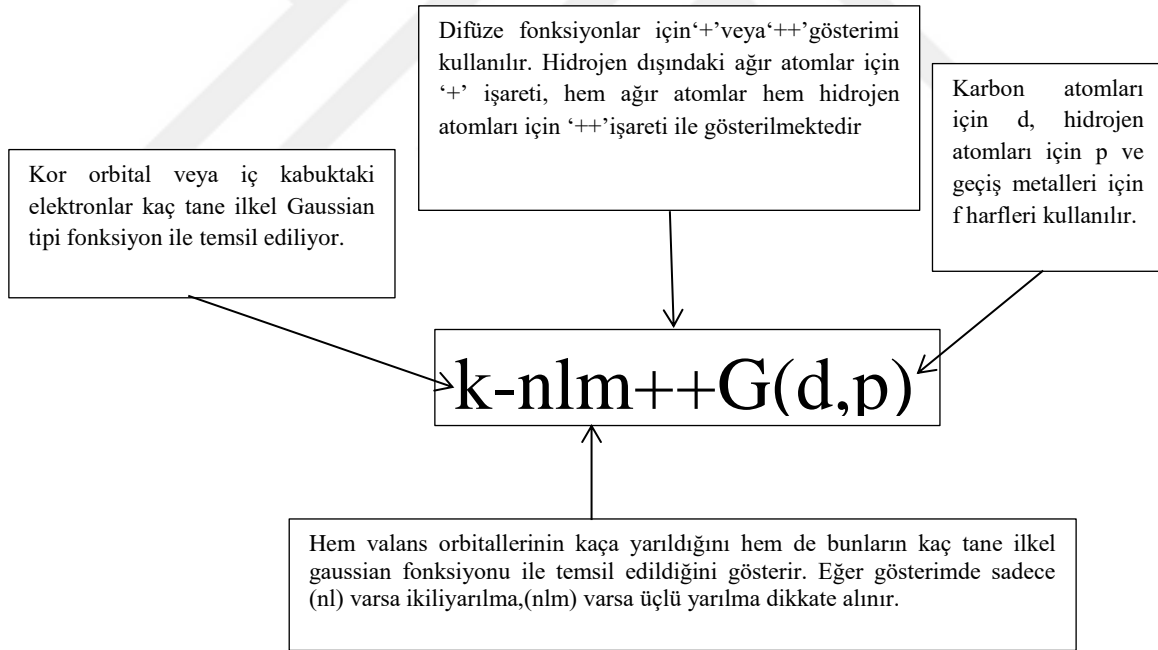
Bir baz seti oluşturulur iken; sıfırdan bir baz seti hazırlamak mümkün olabileceği gibi, hesaplamaların çoğunda var olan baz setleri kullanılır. Hesaplama sonucunda doğru sonuçlara ulaşmak için yapılacak hesaplamanın tipi ve seçilen baz seti en önemli iki faktördür [23].



Şekil 2. 15. Slater Tipi orbital ve Gaussian Tipi orbitallerin gösterimi [23]

Hidrojen atomu için Schrödinger denkleminin tam olarak çözümü  $\exp(\xi r)$  formunda olan Slater tipi orbitaller yardımı ile yapılabilir ve kısaca STO olarak gösterilir. Gaussian tipi orbitaller ise  $\exp(\xi r^2)$  formundadır ve GTO olarak kısaltılabilir. GTO baz setleri ile yapılan hesaplamalarda, STO baz seti hesaplamalarına göre daha fazla ilkel dalga fonksiyonuna ihtiyaç vardır (Şekil 2.15.) STO baz setleri bazen yüksek doğruluk gerektiren çalışmalarda kullanılırken çoğu hesaplamalar daha hızlı sonuç verdiği için GTO baz setleri ile yapılır [23].

Molekül içindeki çekirdekler diğer çekirdeklerin etrafındaki polarize elektron yoğunluğunu bozduğundan, serbest atomların s, p, d, f ... gibi orbitallerinden daha esnek olan moleküler orbitallerin oluşturulması gereklidir. Bu en iyi şekilde temel fonksiyonlarına daha yüksek açıl momentum kuantum sayısı eklenerek sağlanır. Eklenen bu temel fonksiyonlara polarize fonksiyonlar adı verilir. Bu fonksiyonlara örnek olarak 6-311G(d) ve 6-311G(d,p) temel fonksiyonları verilebilmektedir. Polarizasyon fonksiyonları karbon atomları için 'd', hidrojen atomları için 'p' ve geçiş metalleri için 'f' isimlerini alırlar [29, 33, 34].



Şekil 2. 16. Temel setler de adlandırma [29]

Elektron yoğunluğu çekirdekten uzak sistemler, yalnız çifti moleküller, eksi yüklü sistemler (anyonlar), düşük iyonlaşma enerjili sistemler, uyarılmış haller için atomik orbitaller daha geniş bir uzay bölgesini kaplayacaklarından dolayı, sadece sıkıştırılmış temel setlerin

kullanılması yetersiz kalır. Yetersizliklerin giderilebilmesi için dağınık fonksiyonlar (difüze) kullanılmaktadır. Difüze fonksiyonlu temel setler orbitallerin uzayda daha geniş yer işgal etmesine izin vermektedir. Difüze fonksiyonlarının dahil edilmesi '+' veya '++' işaretleriyle olmaktadır. Hidrojen dışındaki ağır atomlar için '+' işareti, hem ağır atomlar hem hidrojen atomları için '++' işareti ile gösterilmektedir. 6-311+G(d) temel seti, 6-311G(d) temel setinde ağır atomlara difüze fonksiyonu ilave edilmiş şeklini vermektedir. 6-31++G(d) temel seti, hidrojen atomuna da difüzyon fonksiyonu ilave etmektedir. Eğer anyonlarla ilgileniliyorsa difüze fonksiyonunun kullanılması tavsiye edilir. Çift difüze fonksiyonlu temel setler (++) özellikle hidrürler ile çalışılıyorsa kullanışlı olmaktadır [29, 33, 34].

Program verilerinde bulundurulmuş ve literatürde değişik şekillerde gösterilen çok sayıda temel set bulunur. Her bir temel setin nasıl okunacağını anlamak büyük önem taşımaktadır. k-nlmG temel set split-valans tipi temel set olarak bilinir. Bu gösterimde k kor orbital veya iç kabuktaki elektronların kaç tane ilkel gaussian tipi fonksiyon ile temsil edildiğini göstermektedir. nlm ise hem valans orbitallerinin kaç yarıldığını hem de bunların kaç tane ilkel gaussian fonksiyonu ile temsil edildiğini göstermektedir. Eğer gösterimde sadece (nl) var ise ikili yarıma, (nlm) var ise üçlü yarıma dikkate alınmaktadır. Daha önce de belirtildiği gibi temel set gösteriminde G'den önce difüze fonksiyonlar için + veya ++ gösterimi kullanılmaktadır. Polarize fonksiyonları belirtmek için G'den sonra parantez içinde d, df, p, pd harfleri kullanılmaktadır (Şekil 2.16.) [29, 33, 34].

## 2.5. Gaussian 03 Programı

Bu çalışmada Gaussian 03 programı [11] kullanılmıştır. Bu program ile atom ve moleküllerin bağ ve tepkime enerjileri, termokimyasal özellikleri, IR ve Raman spektrumları, molekül orbitalleri, atom yükleri, çok kutuplu momentleri, NMR ve manyetik duyarlılık titreşimsel şiddetleri, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik ve hiper kutuplanma özellikleri, elektrostatik potansiyel ve elektron yoğunluğu gibi pek çok özelliği hesaplanabilir. Programda, ab-initio metodlar ve yarı ampirik metodlar kullanılarak hesaplamalar yapılmaktadır. Program moleküllerin özelliklerini hesaplama metodlarını temel setleri kullanarak yapar. Bu hesaplama metodlarının kısaltmaları şöyledir [35, 36].

**Tablo 2. 4** Gaussian 03 Programındaki hesaplama metotları ve kısaltmaları

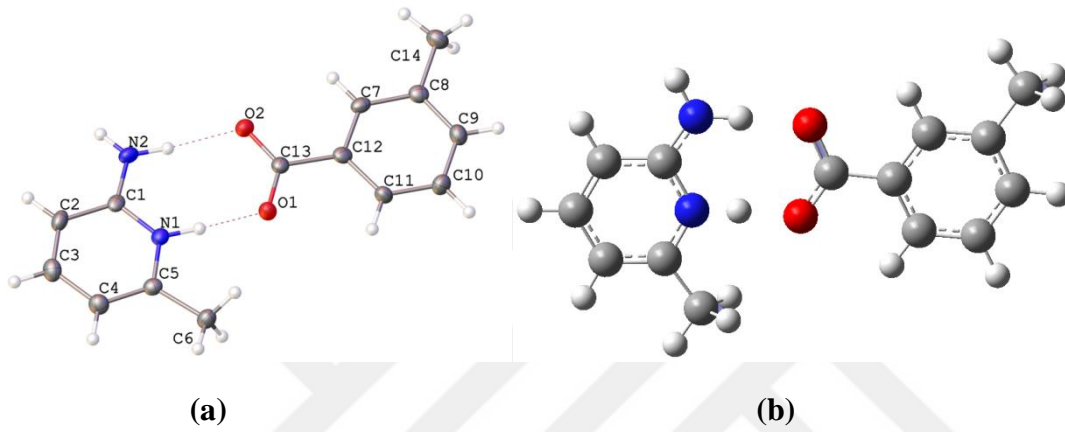
Kısaltma	Metod
HF	Hartree-Fock (Öz Uyumlu Alan Teorisi)
B3LYP	Becke tipi 3-parametrelili Yoğunluk Fonksiyon Teorisi. (Lee-Yang-Parr korelasyon modelini kullanır)
MP2	2. derece Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi.
MP4	4. derece Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi
QCISD(T)	2. derece Konfigürasyon Etkileşmesi (tekli, ikili, üçlü)



### 3.ARAŞTIRMA BULGULARI

#### 3.1. Optimize Geometrik Yapılar

##### 3.1.1. 2-Amino-6-Methylpyridine Meta Methylbenzoic Acid [(2A6MP)+(3MBA)-] Tuzu'nun Optimize Geometrisi ve Hidrojen Bağ Analizi



**Şekil 3. 1** [(2A6MP)<sup>+</sup>(3MBA)<sup>-</sup>] Molekülün kristal yapısına ait a) Ortep Diyagramı (4) b) Optimize Geometrisi

2-amino-6-methylpyridine meta Methylbenzoic Acid Tuzu HF ve DFT metotlarıyla ve sırasıyla 6-311G++d, 6-31G++B3LYP temel setleri kullanılarak optimize edilmiştir. Kuantum mekaniksel olarak hesap edilen yapısal parametreler (bağ uzunlukları ve bağ açıları, dihedral açılar) [Kaliyaperumal vd., (2015)] in çalışmasında elde edilen tek kristal deneysel verileri ile birlikte karşılaştırmalı olarak Tablo 3.1'de listelenmiştir. Molekülün kristal yapısına ait ortep diyagramı ve hesaplama sonuçları ile elde edilen optimize geometrisi Şekil 3.1'de verilmektedir.

İncelenen [(2A6MP)<sup>+</sup>(3MBA)<sup>-</sup>] molekülü 2-amino-6-methylpyridinium ve 3-methylbenzoate'in 1:1 oranında eşit molarite oranları ile birlikte reaksiyona girmeleriyle elde edilmiştir ve kristal yapı P2<sub>1</sub>/c uzay grubunda monoclinic kristal sisteminde oluşmuştur. Yapı tuz formundadır ve 2-amino 6-methylpyridinium katyonu ve 3-methylbenzoate anyonu bileşiğin asimetrik bölümünü oluşturmaktadır [4]. [Kaliyaperumal vd., (2015)] 'nin çalışmasında elde edilen kristal yapı için, moleküler yapıda bulunan iki halkanın 3.17(15) ° ile düzlemsel formda olduğu görülmektedir. Kuantum mekaniksel yöntemler ile elde edilen sonuçlar ise yapı içerisinde bulunan her iki halkaya ait yönelim açılarının DFT yöntemi için



için 0,242° ve HF yöntemi için 0,098° olduğunu göstermektedir. Elde edilen teorik hesaplama sonuçlarının X-ışınlarıyla elde edilen deneysel yapıya ait sonuçlardan bir miktar sapma gösterdiği anlaşılmaktadır. Bunun nedeninin hesaplamanın molekülün gaz fazında yapılmış olmasından ve moleküller arasındaki etkileşimi ihmal etmesinden kaynaklandığı söylenebilir.

$[(2A6MP)^+(3MBA)^-]$  molekülüne ait kristal yapı Meta Methylbenzoic Acid'in COOH grubundaki protonun 2-Amino 6-Methylpyridinium'a ait azot atomu tarafından transfer edilmesi ile oluşmuştur[4]. Kristal yapı içerisinde karboksilat grubunu oluşturan atomlar için bağ uzunlukları sırası ile O1–C13:1.265(4) Å [4] ve O2–C13: 1.256(3) Å [4] olarak elde edilmiştir. Kristal yapı oluşurken protonunu kaybeden karboksilik asit grubu için C-O bağ uzunlukları arasındaki fark  $\Delta=0.009$  Å dir [4] ve bu değer karboksilat grubu için elektron delokalizasyonunun olduğunu göstermektedir. Bu bağ uzunluklarına ait hesaplanan değerler ise sırası ile HF için O1–C13:1.246 Å ve O2–C13:1.233 Å ve DFT için O1–C13:1.304 Å ve O2–C13:1.285 Å dir (Tablo 3.1 ). Bu gruba ait C-O bağ uzunluklarının fark değerleri HF için  $\Delta=0.013$  Å ve DFT için  $\Delta=0.019$  Å olarak hesaplanmıştır ve hesaplama sonuçları elektron delokalizasyonunu vurgulamaktadır.

İncelenen  $[(2A6MP)^+(3MBA)^-]$  molekülüne ait kristal paketlenme N-H...O türünde hidrojen bağları ile oluşmuştur ve etkileşim geometrilerine ait veriler hidrojen bağ tablosunda belirtilmiştir (Tablo 3.2) [4]. Hesaplanan  $[(2A6MP)^+(3MBA)^-]$  grupları için molekülün elektronegatif ve elektropozitif bölgeleri arasındaki bağ uzunlukları ve bağ açıları sırası ile HF yöntemi kullanılarak N2...O2: 2.762 Å, N2—H1N2...O2:174.01° ve N1...O1:2.653 Å, N1—H1N1...O1: 175.42° hesaplanmıştır. DFT yöntemi kullanılarak ise N2...O2:2.700 Å, N2—H1N2...O2:176.04° ve N1...O1:2.572 Å, N1—H1N1...O1:175.51° olarak hesaplanmıştır.

İncelenen moleküle ait bağ uzunluklarına ait korelasyon katsayıları tablo ekinde gösterilmiştir (Tablo 3.1.). Tablodaki değerlere bakıldığında genel olarak her iki metod ile hesaplanan geometrik parametrelerin deneysel veriler [4] ile uyumlu olduğu görülmektedir. Fakat DFT metoduyla hesaplanan bağ uzunluğu parametrelerin HF metoduyla hesaplanan bağ uzunluğu parametrelerine oranla deneysel verilere daha yakın sonuçlar verdiği anlaşılmaktadır.

**Tablo 3. 1** [(2A6MP)<sup>+</sup>(3MBA)<sup>-</sup>] Molekülüne Ait Geometrik Parametreler

ATOM LİSTESİ	BAĞ UZUNLUKLARI( Å)		
	X-Ray (4)	HF 6-311G++d	DFT 631G++B3LYP
N1—C1	1.349 (4)	1.33864	1.37039
N1—C5	1.365 (4)	1.35582	1.36910
N1—H1N1	0.96 (5)	1.04133	1.10839
N2—C1	1.329 (4)	1.32002	1.34544
N2—H2N2	0.90 (3)	0.99054	1.00843
N2—H1N2	0.95 (5)	1.01925	1.05401
C1—C2	1.421 (4)	1.41761	1.42344
C2—C3	1.359 (5)	1.35749	1.38224
C2—H2A	0.9500	1.07299	1.08386
C3—C4	1.400 (4)	1.41152	1.41389
C3—H3A	0.9500	1.07551	1.08547
C4—C5	1.366 (4)	1.35824	1.38664
C4—H4A	0.9500	1.07170	1.08256
C5—C6	1.500 (4)	1.49953	1.50282
C6—H6A	0.9800	1.08291	1.09580
C6—H6B	0.9800	1.08290	1.09574
C6—H6C	0.9800	1.08089	1.09233
O1—C13	1.265 (4)	1.24635	1.30448
O2—C13	1.256 (3)	1.23311	1.28545
C7—C12	1.399 (4)	1.39096	1.40548

**Tablo 3.1 (devam)**

C7—C8	1.400 (4)	1.38631	1.40253
C7—H7A	0.9500	1.07349	1.08500
C8—C9	1.392 (4)	1.39224	1.40878
C8—C14	1.509 (4)	1.51119	1.51481
C9—C10	1.381 (4)	1.38335	1.40048
C9—H9A	0.9500	1.07764	1.08776
C10—C11	1.387 (4)	1.38684	1.39969
C10—H10A	0.9500	1.07619	1.08642
C11—C12	1.386 (4)	1.38532	1.40335
C11—H11A	0.9500	1.07273	1.08366
C12—C13	1.506 (4)	1.51191	1.49717
C14—H14A	0.9800	1.08587	1.09796
C14—H14B	0.9800	1.08333	1.09480
C14—H14C	0.9800	1.08587	1.09796
		R <sup>2</sup> *=0.9877	R <sup>2</sup> *=0.9889
ATOM LİSTESİ		BAĞ	AÇILARI (°)
C1—N1—C5	123.3 (3)	123.763	123.338
C1—N1—H1N1	122 (3)	118.725	118.901
C5—N1—H1N1	115 (3)	117.511	117.761
C1—N2—H2N2	121 (2)	119.331	119.474
C1—N2—H1N2	117 (3)	121.869	121.850
H2N2—N2—H1N2	121 (3)	118.800	118.676
N2—C1—N1	118.1 (3)	118.578	117.984

**Tablo 3.1 (devam)**

N2—C1—C2	123.9 (3)	123.299	123.959
N1—C1—C2	117.9 (3)	118.123	118.057
C3—C2—C1	119.1 (3)	118.683	119.313
C3—C2—H2A	120.4	122.046	121.532
C1—C2—H2A	120.4	119.272	119.155
C2—C3—C4	121.3 (3)	121.422	120.884
C2—C3—H3A	119.4	119.283	119.559
C4—C3—H3A	119.4	119.295	119.558
C5—C4—C3	118.9 (3)	118.286	118.944
C5—C4—H4A	120.5	120.608	120.007
C3—C4—H4A	120.5	121.107	121.049
N1—C5—C4	119.5 (3)	119.723	119.465
N1—C5—C6	115.7 (3)	115.780	116.406
C4—C5—C6	124.8 (3)	124.496	124.129
C5—C6—H6A	109.5	110.347	110.891
C5—C6—H6B	109.5	110.350	110.902
H6A—C6—H6B	109.5	107.009	106.429
C5—C6—H6C	109.5	110.408	110.549
H6A—C6—H6C	109.5	109.325	108.966
H6B—C6—H6C	109.5	109.330	108.989
C12—C7—C8	122.1(3)	121.421	121.232
C12—C7—H7A	119.0	118.170	118.156
C8—C7—H7A	119.0	120.409	120.612
C9—C8—C7	117.5 (3)	118.260	118.339

**Tablo 3.1 (devam)**

C9—C8—C14	121.2 (3)	120.443	120.624
C7—C8—C14	121.3 (3)	121.297	121.037
C10—C9—C8	121.4 (3)	120.881	120.828
C10—C9—H9A	119.3	119.536	119.710
C8—C9—H9A	119.3	119.583	119.462
C9—C10—C11	120.1 (3)	120.168	120.239
C9—C10—H10A	120.0	119.825	119.821
C11—C10—H10A	120.0	120.007	119.940
C12—C11—C10	120.7 (3)	119.821	119.698
C12—C11—H11A	119.7	119.245	118.920
C10—C11—H11A	119.7	120.934	121.382
C11—C12—C7	118.3 (3)	119.449	119.665
C11—C12—C13	120.7 (3)	120.584	120.552
C7—C12—C13	121.0 (3)	119.967	119.783
O2—C13—O1	124.7 (3)	124.891	123.041
O2—C13—C12	118.4 (3)	117.933	119.152
O1—C13—C12	116.9 (3)	117.175	117.807
C8—C14—H14A	109.5	111.311	111.416
C8—C14—H14B	109.5	111.244	111.110
H14A—C14—H14B	109.5	107.701	107.747
C8—C14—H14C	109.5	111.311	111.418
H14A—C14—H14C	109.5	107.381	107.205
H14B—C14—H14C	109.5	107.701	107.748

**Tablo 3.1 (devam)**

ATOM LİSTESİ	DİHEDRAL AÇILAR(°)		
C5—N1—C1—N2	179.6 (3)	179.997	- 180.000
C5—N1—C1—C2	0.8 (4)	0.001	0.001
N2—C1—C2—C3	- 179.2 (3)	- 179.997	179.994
N1—C1—C2—C3	- 0.5 (4)	- 0.001	- 0.007
C1—C2—C3—C4	- 0.4 (4)	0.001	0.004
C2—C3—C4—C5	1.1 (5)	- 0.000	0.005
C1—N1—C5—C4	- 0.2 (4)	0.000	0.008
C1—N1—C5—C6	178.8 (3)	- 179.998	- 179.984
C3—C4—C5—N1	- 0.7 (4)	- 0.000	- 0.010
C3—C4—C5—C6	- 179.7 (3)	- 179.998	179.981
C12—C7—C8—C9	0.3 (4)	- 0.001	0.002
C12—C7—C8—C14	- 178.8 (3)	- 179.999	- 179.996
C7—C8—C9—C10	0.3 (4)	0.000	0.001
C14—C8—C9—C10	179.5 (3)	179.998	- 179.993
C8—C9—C10—C11	- 0.4 (5)	0.002	- 0.008
C9—C10—C11—C12	- 0.2 (4)	- 0.002	0.012
C10—C11—C12—C7	0.8 (4)	0.001	- 0.010
C10—C11—C12—C13	- 178.0(3)	- 179.999	- 179.999
C8—C7—C12—C11	- 0.8 (4)	0.000	0.002
C8—C7—C12—C13	177.9 (3)	- 179.999	179.992
C11—C12—C13—O2	179.5 (3)	- 179.999	179.987
C7—C12—C13—O2	0.8 (4)	0.001	- 0.002

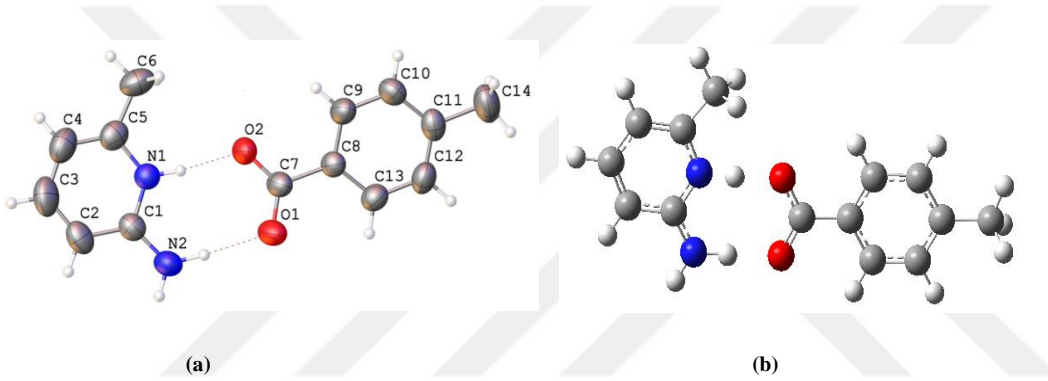
\*:Hidrojenle yapılan bağların , bağ uzunlukları eklenmemiştir.

**Tablo 3. 2** [(2A6MP)<sup>+</sup>(3MBA)<sup>-</sup>] molekülüne ait hidrojen bağ uzunlukları ( Å) [4]

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
N2—H2N2···O2 <sup>i</sup>	0.90 (3)	2.00 (3)	2.886 (4)	167 (3)
N2—H1N2···O2	0.95 (5)	1.88 (5)	2.825 (4)	173 (4)
N1—H1N1···O1	0.97 (5)	1.68 (5)	2.640 (4)	176 (5)

Not:Simetri Eksenleri: (i) x, -y + 1/2, z - 1/2.

### 3.1.2. 2 Amino 6- Metilpiridin Para Metilbenzoik Asit Tuzu



**Şekil 3. 2** [(2A6MP)<sup>+</sup>(4MBA)<sup>-</sup>] Molekülün kristal yapısına ait **a)** Ortep Diyagramı [4] **b)** Optimize Geometrisi

2 Amino 6- Metilpiridin Para Metilbenzoik Asit Tuzu (II) HF ve DFT metotlarıyla 6-311G++ temel seti kullanılarak optimize edilmiştir. Kuantum mekaniksel olarak hesap edilen yapısal parametreler (bağ uzunlukları ve bağ açıları, dihedral açıları) [Kaliyaperumal vd., (2015)]'in çalışmasında elde edilen tek kristal deneysel verileri ile birlikte karşılaştırmalı olarak Tablo 3.3.'de listelenmiştir. Molekülün kristal yapısına ait ortep diyagramı ve hesaplama sonuçları ile elde edilen optimize geometrisi (Şekil 3.2)'de verilmektedir.

İncelenen [(2A6MP)<sup>+</sup>(4MBA)<sup>-</sup>] molekülü 2-Amino-6-Methylpyridinium ve 4-Methylbenzoate'nin 1:1 oranında eşit molarite oranları ile birlikte reaksiyona girmeleriyle elde edilmiştir. Kristal yapı P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> uzay grubunda, orthorombik kristal sisteminde oluşmuştur. Yapı tuz formundadır [4]. [Kaliyaperumal vd., (2015)] 'nin çalışmasında elde edilen kristal yapı için, moleküler yapıda bulunan iki halkanın 9.02 (11)° ile düzlemsel formdan bir miktar

saptığı görülmektedir. Kuantum mekaniksel yöntemler ile ilgili düzlemlere ait yönelim açıları; DFT için 0,023° ve HF için 0,030° olarak hesaplanmıştır. Teorik hesaplamalarda, daha önce de bahsedildiği gibi, molekülün gaz fazında olduğu durum için hesaplama yapıldığından elde edilen teorik hesaplama sonuçları, x-ışınlarından elde edilen deneysel yapıya ait sonuçlardan bir miktar sapma göstermiştir.

[(2A6MP)<sup>+</sup>(4MBA)<sup>-</sup>] molekülüne ait kristal yapı oluşurken 4-Methylbenzoic Acid'e ait COOH grubundaki proton 2-Amino 6-Methylpyridinium'a ait azot atomu tarafından transfer edilmiştir[4]. Kristal yapı içerisinde karboksilat grubunu oluşturan atomlar için bağ uzunlukları sırası ile O1–C7:1.252(2)Å [4] ve O2–C7:1.255(3)Å [4] 'dur. Kristal yapı oluşurken protonunu kaybeden karboksilik asit grubu için C-O bağ uzunlukları arasındaki fark  $\Delta=0.003$  Å dir ve bu değer karboksilat grubu için elektron delokalizasyonunun olduğunu göstermektedir [4]. Bu bağ uzunluklarına ait hesaplanan değerler ise sırası ile HF için O1–C7:1.276 Å ve O2–C7:1.260 Å ve DFT için O1–C7:1.284 Å ve O2–C7:1.303 Å dir (Tablo 3.3). Bu gruba ait C-O bağ uzunluklarının fark değerleri HF için  $\Delta=0.016$  Å ve DFT için  $\Delta=0.019$  Å olarak hesaplanmıştır ve hesaplama sonuçları da elektron delokalizasyonu olduğunu göstermiştir.

İncelenen [(2A6MP)<sup>+</sup>(4MBA)<sup>-</sup>] molekülüne ait kristal paketlenme N-H...O türünde hidrojen bağları ile oluşmuştur ve etkileşim geometrilerine ait veriler hidrojen bağ tablosunda belirtilmiştir (Tablo 3.4) [4]. Hesaplanan [(2A6MP)<sup>+</sup>(4MBA)<sup>-</sup>] grupları için molekülün elektronegatif ve elektropozitif bölgeleri arasındaki bağ uzunlukları ve açıları sırası ile HF yöntemi kullanılarak yapılan hesaplamada N1...O2: 2.605 Å, N1—H1N1...O2: 175.9° ve N2...O1: 2.741 Å, N2—H2N2...O1: 174.2 ° olarak hesaplanmış ve DFT yöntemi kullanılarak N1...O2:2.574 Å, N1—H1N1...O2:175.5° ve N2 ...O1:2.699 Å, N2—H2N2...O1:176.0° olarak hesaplanmıştır.

İncelenen moleküle ait bağ uzunluklarına ait korelasyon katsayıları tablo ekinde gösterilmiştir (Tablo 3.3.). Tablodaki değerlere bakıldığında genel olarak her iki metod ile hesaplanan geometrik parametrelerin deneysel veriler [4] ile uyumlu olduğu görülmektedir. Fakat DFT metoduyla hesaplanan bağ uzunluğu parametrelerin HF metoduyla hesaplanan bağ uzunluğu parametrelerine oranla deneysel verilere daha yakın sonuçlar verdiği anlaşılmaktadır.



**Tablo 3.** 3[(2A6MP)<sup>+</sup>(4MBA)<sup>-</sup>] Molekülüne Ait Geometrik Parametreler

ATOM LİSTESİ	BAĞ UZUNLUKLARI( Å)		
	X-Ray[4]	HF6-311G++	DFT6-311G++
O1—C7	1.252 (2)	1.27659	1.28441
O2—C7	1.255 (3)	1.26026	1.30368
N1—C1	1.350 (3)	1.34562	1.36919
N1—C5	1.358 (3)	1.35904	1.36804
N1—H1N1	0.887 (10)	1.05119	1.10483
N2—C1	1.324 (3)	1.33009	1.34372
N2—H1N2	0.87 (3)	0.98883	1.00536
N2—H2N2	0.97 (3)	1.01975	1.05099
C1—C2	1.400 (3)	1.41590	1.42141
C2—C3	1.369 (4)	1.36288	1.37812
C2—H2A	0.9300	1.06845	1.08031
C3—C4	1.382 (4)	1.40916	1.41135
C4—H4A	0.9300	1.06734	1.07893
C5—C6	1.486 (4)	1.49762	1.50122
C6—H6B	0.9600	1.08073	1.09140
C6—H6B	0.9600	1.08073	1.09140
C6—H6C	0.9600	1.08073	1.08828
C7—C8	1.498 (3)	1.48934	1.49324
C8—C9	1.383 (3)	1.39148	1.40050
C8—C13	1.384 (3)	1.38728	1.40330
C9—C10	1.386 (3)	1.38366	1.39623

**Tablo 3. 3 (devam)**

C9—H9A	0.9300	1.06931	1.08053
C10—C11	1.375 (4)	1.39522	1.40309
C10—H10A	0.9300	1.07292	1.08369
C11—C12	1.380 (3)	1.39098	1.40616
C11—C14	1.505 (4)	1.50585	1.51190
C12—C13	1.386 (3)	1.38802	1.39327
C12—H12A	0.9300	1.07230	1.08406
C13—H13A	0.9300	1.06921	1.08078
C14—H14A	0.9600	1.08341	1.09354
C14—H14B	0.9600	1.08115	1.09354
C14—H14C	0.9600	1.08340	1.09080
		R <sup>2</sup> *=0.978	R <sup>2</sup> *=0.9811
ATOM LİSTESİ		BAĞ	AÇILARI (°)
C1—N1—C5	123.6 (2)	123.861	123.395
C1—N1—H1N1	116.3 (18)	118.929	118.869
C5—N1—H1N1	120.0 (17)	117.210	117.736
C1—N2—H1N2	119 (2)	119.717	119.481
C1—N2—H2N2	122.2 (14)	122.023	121.873
H1N2—N2—H2N2	119 (3)	118.260	118.646
N2—C1—N1	118.0 (2)	118.658	118.054
N2—C1—C2	124.0 (2)	123.402	124.035

**Tablo 3. 3 (devam)**

N1—C1—C2	118.0 (2)	117.940	117.911
C3—C2—C1	119.1 (2)	118.960	119.379
C3—C2—H2A	120.5	121.871	121.498
C1—C2—H2A	120.5	119.168	119.123
C2—C3—C4	120.9 (3)	121.260	120.936
C2—C3—H3A	119.5	119.431	119.519
C4—C3—H3A	119.5	119.309	119.545
C5—C4—C3	119.7 (3)	118.562	118.978
C5—C4—H4A	120.1	120.471	120.003
C3—C4—H4A	120.1	120.968	121.020
N1—C5—C4	118.7 (2)	119.417	119.400
N1—C5—C6	116.3 (2)	116.113	116.423
C4—C5—C6	125.0 (2)	124.470	124.176
C5—C6—H6A	109.5	110.453	110.590
C5—C6—H6B	109.5	110.561	110.951
H6A—C6—H6B	109.5	109.147	108.895
C5—C6—H6C	109.5	110.561	110.950
H6A—C6—H6C	109.5	109.147	108.893
H6B—C6—H6C	109.5	106.888	108.893
O1—C7—O2	124.1 (2)	122.846	123.150
O1—C7—C8	118.8 (2)	118.170	119.058
O2—C7—C8	117.07 (18)	118.983	117.792
C9—C8—C13	117.3 (2)	119.022	118.958

**Tablo 3. 3 (devam)**

C9—C8—C7	120.49 (19)	120.224	120.805
C13—C8—C7	122.20 (18)	120.753	120.237
C8—C9—C10	121.5 (2)	120.415	120.408
C8—C9—H9A	119.2	118.684	118.610
C10—C9—H9A	119.2	120.901	120.981
C11—C10—C9	120.9 (2)	120.939	121.046
C11—C10—H10A	119.6	119.507	119.347
C9—C10—H10A	119.6	119.554	119.606
C10—C11—C12	118.0 (2)	118.273	118.135
C10—C11—C14	120.7 (2)	120.454	121.250
C12—C11—C14	121.2 (2)	121.273	120.615
C11—C12—C13	121.2 (2)	120.907	121.049
C11—C12—H12A	119.4	119.581	119.381
C13—C12—H12A	119.4	119.511	119.570
C8—C13—C12	121.1 (2)	120.44	120.403
C8—C13—H13A	119.5	118.838	118.480
C12—C13—H13A	119.5	120.718	121.116
C11—C14—H14A	109.5	111.40	111.357
C11—C14—H14B	109.5	111.305	111.357
H14A—C14—H14B	109.5	107.794	107.144
C11—C14—H14C	109.5	111.305	111.350
H14A—C14—H14C	109.5	107.492	107.714

**Tablo 3. 3 (devam)**

ATOM LİSTESİ	DİHEDRAL AÇILAR (°)		
C5—N1—C1—N2	179.9 (2)	- 179.999	179.999
C5—N1—C1—C2	- 1.1 (3)	0.000	- 0.001
N2—C1—C2—C3	179.7 (2)	179.998	- 179.999
N1—C1—C2—C3	0.8 (3)	- 0.001	0.000
C1—C2—C3—C4	0.0 (4)	0.000	- 0.001
C2—C3—C4—C5	- 0.5 (4)	0.000	0.001
C1—N1—C5—C4	0.6 (3)	0.000	0.001
C1—N1—C5—C6	179.8 (2)	- 180.000	180.000
C3—C4—C5—N1	0.3 (4)	- 0.001	- 0.001
C3—C4—C5—C6	- 178.9 (3)	179.999	- 180.000
O1—C7—C8—C9	- 170.7 (2)	179.996	179.999
O2—C7—C8—C9	9.6 (3)	- 0.004	- 0.002
O1—C7—C8—C13	8.9 (3)	- 0.005	- 0.002
O2—C7—C8—C13	-170.85 (19)	179.996	179.999
C13—C8—C9—C10	0.2 (3)	- 0.001	0.000
C7—C8—C9—C10	179.8 (2)	180.000	180.000
C8—C9—C10—C11	0.9 (4)	0.001	0.000
C9—C10—C11—C12	-0.7 (4)	0.000	0.000
C10—C11—C12—C13	-0.5 (4)	- 0.001	0.000
C9—C8—C13—C12	-1.5 (3)	- 0.000	0.000
C7—C8—C13—C12	178.94 (19)	179.999	- 180.000
C11—C12—C13—C8	1.6 (3)	0.001	0.000

\*: Hidrojenle yapılan bağların , bağ uzunlukları eklenmemiştir

**Tablo 3. 4** [(2A6MP)<sup>+</sup>(4MBA)<sup>-</sup>]molekülüne ait hidrojen bağ uzunlukları ( Å) [4]

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N2-H1N2...O1 <sup>i</sup>	0.87(3)	1.99(3)	2.838(3)	164 (3)
N1-H1N1...O2	0.89(2)	1.76(2)	2.637(3)	173 (2)
N2-H2N2...O1	0.97(3)	1.88(3)	2.845(3)	175.0(19)

Not:simetri eksenleri:(i)  $x + 1/2, -y + 3/2, -z + 1$ ; (ii)  $-x + 1/2, -y + 2, z - 1/2$ .

### 3.2. Titreşim Frekansları

#### 3.2.1. 2 Amino 6- Metilpiridin Meta Metilbenzoik Asit Tuzu

34 atom içeren 2 Amino 6- Metilpiridin Meta Metilbenzoik Asit Tuzu [(2A6MP)<sup>+</sup>(3MBA)<sup>-</sup>] için elde edilmiş normal 96 mod ( $3N-6=96$ ) vardır. Bu normal modların 65 tanesi ( $2N-3=65$ ) düzlem içi iken 31 tanesi ( $N-3=31$ ) düzlem dışı titreşimlerdir. [(2A6MP)<sup>+</sup>(3MBA)<sup>-</sup>] Tuzu için titreşim frekans değerleri HF ve DFT/B3LYP metotlarında sırasıyla 6-311G++d, 631G++B3LYP temel setleri kullanılarak hesaplandı. 96 modun tümü IR'de aktiftir ve hesaplama sonuçları ile elde edilmiştir.

Genel olarak teorik metotlarda titreşim frekansı deneysel değerlerden daha yüksek çıkma eğilimindedir. Bunun başlıca sebepleri, elektron korelasyon etkisi, baz seti eksikliği ve anharmoniklik etkisi olarak sıralanabilir. Ayrıca, yapılan deneysel çalışmalar, molekül içi ve moleküler arası etkileşmelerin aktif olduğu katı halde yapılırken, teorik hesaplamaların bu etkileşmelerden izole edilmiş olan gaz fazında yapılması da küçük farklar olmasına neden olur. [29]. Bütün moleküller için teorik olarak hesaplanan titreşim frekans değerleri, HF ve DFT metotları için sırasıyla 0,909 ve 0,964 ile çarpılarak düzeltme çarpanı kullanılmıştır [36].Molekülün; HF ve DFT metotları yardımıyla hesaplanan titreşim frekans değerleri, hesaplanan düzeltme çarpanı kullanılarak elde edilmiş titreşim frekans değerleri ve deneysel titreşim frekans değerleri [4] Tablo 3.5.'de karşılaştırılmalı olarak verilmektedir. Hesaplanan, düzeltme çarpanı kullanılarak tekrar hesaplanan titreşim frekansları ile deneysel titreşim frekansları arasındaki korelasyon değerleri, Tablo 3.5'in altında verilmiştir. Korelasyon değerlerinden de görüldüğü gibi teorik sonuçlar ile deneysel veriler arasında iyi bir uyum vardır. Ayrıca DFT/B3LYP metodu ile elde edilen teorik titreşim frekansları değerlerinin, HF metodu ile elde edilen titreşim frekansı değerlerinden daha iyi olduğu görülmektedir.

Hesaplanan titreşim frekansı değerlerine karşılık gelen titreşim modlarının tanımlanmalarında VEDA 4 [37] programı kullanılmıştır.

**Tablo 3. 5** [(2A6MP)<sup>+</sup>(3MBA)<sup>-</sup>] molekülün bazı deneysel titreşim frekansı değerleri ile HF ve DFT metodlarıyla hesaplanan titreşim frekans değerleri

TİTREŞİM KİPİ	DENEYSEL[4]	HF			DFT		
		V(cm <sup>-1</sup> )	V*(cm <sup>-1</sup> )	IR	V(cm <sup>-1</sup> )	V*(cm <sup>-1</sup> )	IR
v <sub>a</sub> ( NH <sub>2</sub> )	3396	3928	3570,552	90,7574	3677	3544,628	57,1510
v <sub>s</sub> ( NH <sub>2</sub> )	3235	-	-	-	-	-	-
v <sub>a</sub> ( CH <sub>3</sub> ) Piridin Halkası	3125	3293	2993,337	19,5071	3120	3007,68	3,6936
v <sub>a</sub> ( CH <sub>3</sub> ) BenzenHalkası	3074	3249	2953,341	30,6483	3084	2972,976	23,9635
v <sub>s</sub> ( CH <sub>3</sub> ) Piridin Halkası	3045	3209	2916,981	9,0920	3059	2948,876	7,1304
v <sub>s</sub> ( NH <sub>2</sub> ) v( NH)	2836	-	-	-	2870	2766,68	3146,875
v <sub>s</sub> ( NH <sub>2</sub> ) v( NH)	2177	2937	2669,733	2334,150	2085	2009,94	3418,441
v(C=O) δ(NH <sub>2</sub> )ρ(NH)	1756	1890	1718,01	304,0164	1771	1707,244	237,8109
v(C=O) v <sub>a</sub> (CCC) Benzen Halkası	1636	1782	1619,838	44,8828	1636	1577,104	1,6974
v <sub>a</sub> (COO <sup>-</sup> )	1584	1731	1573,479	116,8274	1549	1493,236	239,4008
ρ(CH) ρ(CH <sub>3</sub> ) Benzen Halkası	1559	1648	1498,032	19,1074	1541	1485,524	6,3565
v <sub>s</sub> (COO <sup>-</sup> ) δ(CH <sub>3</sub> ) Piridin Halkası	1336	1581	1437,129	327,3561	1465	1412,26	22,1960
v( C-CH <sub>3</sub> ) δ(NH <sub>2</sub> ) δ(HCC) Piridin Halkası	1244	1276	1159,884	66,2386	1280	1233,92	19,0674

Tablo 3. 5 (devam)

$\nu(\text{C-CH}_3)$ $\delta(\text{NH}_2)$ $\delta(\text{HCC})$ Piridin Halkası	1186	1228	1116,252	9,9890	1175	1132,7	3,1488
$\gamma(\text{CH})$ Benzen Halkası	1112	1108	1007,172	0,0841	1039	1001,596	0,2498
$\delta(\text{CCC})$ $\delta(\text{OCO})$ Benzen Halkası	905	984	894,456	7,8370	919	885,916	6,5344
$\tau(\text{HCCC})$ $w(\text{CH})$ $\delta(\text{CH}_3)$ $\gamma(\text{NCNC})$ Piridin Halkası	838	868	789,012	117,4293	818	788,552	92,7444
$\gamma(\text{CH})$ $\gamma(\text{OCO})$ $\delta(\text{CH}_3)$ Benzen Halkası	723	760	690,84	9,6031	718	692,152	3,6321
$\tau(\text{CCCC})$ $\delta(\text{OCO})$ Benzen Halkası	688	735	668,115	31,5019	695	669,98	38,8018
$\gamma(\text{CNCC})$ $\tau(\text{CCCC})$ $\delta(\text{CH}_3)$ Piridin Halkası	659	660	599,94	5,9385	612	589,968	2,2472
			$R^2=0,9762$			$R^2=0,9943$	

$\nu$ :gerilme,  $\nu_s$ :simetrik gerilme,  $\nu_a$ :asimetrik gerilme,  $\rho$  :düzlem içi simetrik sallanma  $\delta$ :düzlem içi asimetrik sallanma,  $w$ :düzlem dışı simetrik sallanma,  $\gamma$ : düzlem dışı asimetrik sallanma,  $\tau$ : torsiyon (BURULMA)

\*:HF 6-311G++d için düzeltme çarpanı:0,909, DFT 631G++B3LYP için düzeltme çarpanı:0,964 kullanılmıştır [36].

N-H gerilme titreşimler literatürde  $3500-3380 \text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlemlendiği bilinmektedir [19, 22]. NH gerilme titreşimleri deneysel olarak  $3396$  ve  $3235 \text{ cm}^{-1}$  değerlerinde sırasıyla asimetrik simetrik olarak verilmiştir Teorik olarak HF metodu ile  $3570 \text{ cm}^{-1}$  değerinde, DFT metodunda ise  $3677 \text{ cm}^{-1}$  değerinde asimetrik gerilme titreşimleri hesaplanmıştır. Deneysel olarak  $3235 \text{ cm}^{-1}$  değerinde verilen N-H bağ gerilmesine karşılık gelecek hesaplanmış değer HF ve DFT yöntemleri ile bulunamamıştır.

Kızılötesi (IR) spektrumunda karakteristik kiplerden biri de C=O bağ gerilmesidir. Literatürde C=O piklerinin  $1500-1900 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde karakteristik pikler vermektedir [19, 22]. C=O gerilme titreşimleri, deneysel olarak  $1756 \text{ cm}^{-1}$  değerinde verilirken; bu değer HF metodu ile  $1718 \text{ cm}^{-1}$  DFT metodu ile de  $1707 \text{ cm}^{-1}$  değerinde gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar bize



deneysel verilerle teorik sonuçların hem birbiriyle hem de literatürdeki değerlerle uyumlu olduğu göstermiştir.

Kızılötesi (IR) spektrumu bir yapıda proton transferinin varlığını göstermede önemli bir araçtır [4] Deneysel olarak COO<sup>-</sup> asimetrik bağ gerilme titreşiminin değeri 1584 cm<sup>-1</sup> ve COO<sup>-</sup> simetrik bağ gerilme titreşim değeri 1336 cm<sup>-1</sup> verilirken; HF metodu ile 1573cm<sup>-1</sup>'de asimetrik bağ gerilme titreşimi ve 1437 cm<sup>-1</sup>'de de simetrik bağ gerilme titreşimi; DFT metodu ile 1493cm<sup>-1</sup>'de asimetrik bağ gerilme titreşimi ve 1412 cm<sup>-1</sup>'de de simetrik bağ gerilme titreşimi gözlenmiştir. Hesaplanmış sonuçlarla deneysel sonuçların uyum içinde olduğu görülmüştür.

### 3.2.2. 2-Amino 6-Methylpyridine Para Metylbenzoic Asit Tuzu

34 atom içeren 2 Amino 6- Metilpiridin Para Metilbenzoik Asit Tuzu [(2A6MP)<sup>+</sup>(4MBA)<sup>-</sup>] için elde edilmiş normal 96 mod (3N-6=96) vardır. Bu normal modların 65 tanesi (2N-3=65) düzlem içi iken 31 tanesi (N-3=31) düzlem dışı titreşimlerdir. [(2A6MP)<sup>+</sup>(4MBA)<sup>-</sup>] bileşiğine ait titreşim frekansları HF ve DFT metotlarında 6-311G++ temel seti kullanılarak hesaplandı. 96 modun tümü IR'de aktiftir. Genel olarak teorik metotlarda titreşim frekansı deneysel değerlerden daha yüksek çıkma eğilimindedir. Bunun başlıca sebepleri, elektron korelasyon etkisi, baz seti eksikliği ve anharmoniklik etkisi olarak sıralanabilir. Ayrıca, yapılan deneysel çalışmalar, molekül içi ve moleküler arası etkileşmelerin aktif olduğu katı halde yapılırken, teorik hesaplamaların bu etkileşmelerden izole edilmiş olan gaz fazında yapılması da küçük farklar olmasına neden olur [29]. Bütün moleküller için teorik olarak hesaplanan titreşim frekans değerleri, HF ve DFT metotları için sırasıyla düzeltme çarpanı olan 0,904 ve 0,967 ile çarpıldılar [36]. Molekülün; HF ve DFT metotları yardımıyla hesaplanan, düzeltme çarpanı kullanılarak tekrar hesaplanan titreşim frekans değerleri ve deneysel titreşim frekans değerleri [4] Tablo 3.6.'da karşılaştırılmalı olarak verilmektedir. düzeltme çarpanı kullanılarak elde edilmiş titreşim frekansları ile deneysel titreşim frekansları arasındaki korelasyon değerleri Tablo 3.6'nın altında verilmiştir. Korelasyon değerlerinden de görüldüğü gibi teorik sonuçlar ile deneysel veriler arasında iyi bir uyum vardır. Ayrıca DFT/B3LYP metodu ile elde edilen teorik titreşim frekanslarının, HF metodu ile elde edilen titreşim frekanslarından daha iyi olduğu görülmektedir. Hesaplanan titreşim frekansı değerlerine karşılık gelen titreşim modlarının tanımlanmalarında VEDA 4 [37] programı kullanılmıştır.

**Tablo 3. 6** [(2A6MP)<sup>+</sup>(4MBA)<sup>-</sup>] molekülün bazı deneysel titreşim frekansı değerleri ile HF ve DFT metodlarıyla hesaplanan titreşim frekans değerleri

TİTREŞİM KİPİ	DENEYSEL [4]	HF			DFT		
		V(cm <sup>-1</sup> )	V*(cm <sup>-1</sup> )	IR	V(cm <sup>-1</sup> )	V*(cm <sup>-1</sup> )	IR
v <sub>a</sub> (NH <sub>2</sub> )	3480	3912	3536,448	80,37	3661	3540,187	53,43
v <sub>s</sub> (NH <sub>2</sub> ) v(NH)	3319	3299	2982,296	2096,07			
v <sub>a</sub> (CH <sub>3</sub> )Piridin Halkası	3249	3273	2958,792	17,62	3125	3021,875	20,04
v <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )Piridin Halkası	3169	3186	2880,144	8,55	3034	2933,878	7,51
v <sub>a</sub> (CH <sub>3</sub> )Benzen Halkası	2953	3154	2851,216	53,74	3007	2907,769	40,31
v(NH) v <sub>s</sub> (NH <sub>2</sub> )	2796	2710	2449,84	2676,95	2844	2750,148	3116,7 6
δ(NH <sub>2</sub> ) ρ(NH) ρ(CH) Piridin Halkası	2166	1951	1763,704	125,93	1801	1741,567	78,00
v(C=O) v <sub>a</sub> (CCC) v <sub>a</sub> (CNC) δ(CH <sub>3</sub> )Piridin Halkası	1732	1753	1584,712	32,43	1610	1556,87	9,89
δ(CH <sub>3</sub> )Benzen Halkası	1644	1642	1484,368	8,70	1528	1477,576	9,73
v <sub>a</sub> (COO <sup>-</sup> ) δ(CH <sub>3</sub> ) ρ(CH) δ(NH <sub>2</sub> )PiridinHalkası δ(CH <sub>3</sub> )BenzenHalkası	1611	1609	1454,536	81,06	1462	1413,754	50,74
v <sub>a</sub> (COO <sup>-</sup> ) ρ(CH) PiridinHalkası δ(CH <sub>3</sub> ) BenzenHalkası	1567	1546	1397,584	92,33	1435	1387,645	22,21
ρ(CH) Piridin Halkası v(NH <sub>2</sub> -C)	1534	1532	1384,928	48,47	1423	1376,041	53,03
v <sub>s</sub> (COO <sup>-</sup> ) ρ(CH) Benzen Halkası v <sub>a</sub> (CNH)	1340	1516	1370,464	856,80	1372	1326,724	832,24
v <sub>s</sub> (COO <sup>-</sup> ) v(CC) v(C-CH <sub>3</sub> ) ρ(CH) Benzen Halkası	1245	1329	1201,416	11,40	1241	1200,047	19,34
ρ(NH <sub>2</sub> ) ρ(CH) v(C-CH <sub>3</sub> ) δ(HCC)Piridin Halkası	1167	1251	1130,904	15,38	1165	1126,555	3,46

**Tablo 3. 6 (devam)**

$\tau$ (CCCC) $\rho$ (CH) $\delta$ (CH <sub>3</sub> )BenzenHalkası $\delta$ (CH <sub>3</sub> )Piridin Halkası	1047	1126	1017,904	10,61	1051	1016,317	16,65
$\delta$ (CH <sub>3</sub> ) $\rho$ (CH) $\nu_s$ (CCC)BenzenHalkası	1020	1102	996,208	2,60	1021	987,307	0,18
$\tau$ (HCCC) $\rho$ (NH <sub>2</sub> ) $\delta$ (CH <sub>3</sub> ) Piridin Halkası $\delta$ (CH <sub>3</sub> )BenzenHalkası	986	1091	986,264	70,80	1010	976,67	166,83
$\delta$ (CH <sub>3</sub> ) $\tau$ (CCCC) $\rho$ (CH) Piridin Halkası	940	1025	926,6	28,52	959	927,353	82,77
$w$ (CH) $\delta$ (CH <sub>3</sub> ) $\gamma$ (OCO)BenzenHalkası	871	961	868,744	31,58	874	845,158	27,00
$\tau$ (CCCC) $\delta$ (OCO) $\nu$ (C-CH <sub>3</sub> ) BenzenHalkası	842	905	818,12	16,74	842	814,214	4,73
$w$ (CH) $\delta$ (CH <sub>3</sub> ) Piridin Halkası	822	896	809,984	1,04	815	788,105	105,00
$\gamma$ (CH) $\delta$ (CH <sub>3</sub> ) $\gamma$ (OCO)BenzenHalkası	775	774	699,696	15,06	774	748,458	27,32
$\delta$ (CH <sub>3</sub> ) $\gamma$ (CNCC) $\gamma$ (CNH)BenzenHalkası	733	661	597,544	0,17	738	713,646	8,72
$\delta$ (OCO) $\rho$ (CH) $\delta$ (CCC)Benzen Halkası	694	669	604,776	63,56	627	606,309	65,23
$\delta$ (CH <sub>3</sub> ) $\gamma$ (CCC]Piridin Halkası	638	661	597,544	0,17	602	582,134	1,38
$\tau$ (CNCC)PiridinHalkası $\rho$ (CH) $\delta$ (OCO)BenzenHalkası	612	621	561,384	34,88	578	558,926	76,36
			$R^2=0,9868$			$R^2=0,9873$	

$\nu$ :gerilme,  $\nu_s$ :simetrik gerilme,  $\nu_a$ :asimetrik gerilme,  $\rho$  :düzlem içi simetrik sallanma  $\delta$ :düzlem içi asimetrik sallanma,  $w$ :düzlem dışı simetrik sallanma,  $\gamma$ : düzlem dışı asimetrik sallanma,  $\tau$ : torsiyon (burulma)

\*:HF 6-311G++ için düzeltme çarpanı:0,904 DFT 6311G++B3LYP için düzeltme çarpanı:0,967 kullanılmıştır [36].

N-H gerilme titreşimler literatürde 3500-3380cm<sup>-1</sup> aralığında gözlemlendiği bilinmektedir [19, 22]. Deneysel olarak N-H gerilme titreşimler asimetrik ve simetrik olarak sırasıyla 3480 ve 3319 cm<sup>-1</sup> değerlerinde verilmiştir. N-H gerilme titreşimleri HF metodu ile teorik olarak

yaptığımız hesaplamada 3536 ve 2982  $\text{cm}^{-1}$  değerlerinde sırasıyla asimetric ve simetric olarak ve DFT metodu ile teorik olarak yaptığımız hesaplamada yalnızca asimetric olarak 3540  $\text{cm}^{-1}$  değerinde gözlenmiştir.

Kızılötesi (IR) spektrumunda karakterist kiplerden biri de C=O bağ gerilmesidir. Literatürde C=O piklerinin 1500–1900  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde karakterist pikler verdiği gözlemlenmiştir [19, 22]. C=O gerilme titreşimleri, deneysel olarak 1732  $\text{cm}^{-1}$  değerinde verilirken; bu değer HF metodu ile yapılan teorik hesaplamamızda 1584  $\text{cm}^{-1}$  ve DFT metodu ile yapılan teorik hesaplamamızda da 1556  $\text{cm}^{-1}$  değerinde gözlenmiştir. Bu sonuçlar bize deneysel verilerle teorik sonuçların hem birbiriyle hem de literatürdeki değerlerle uyumlu olduğu göstermiştir.

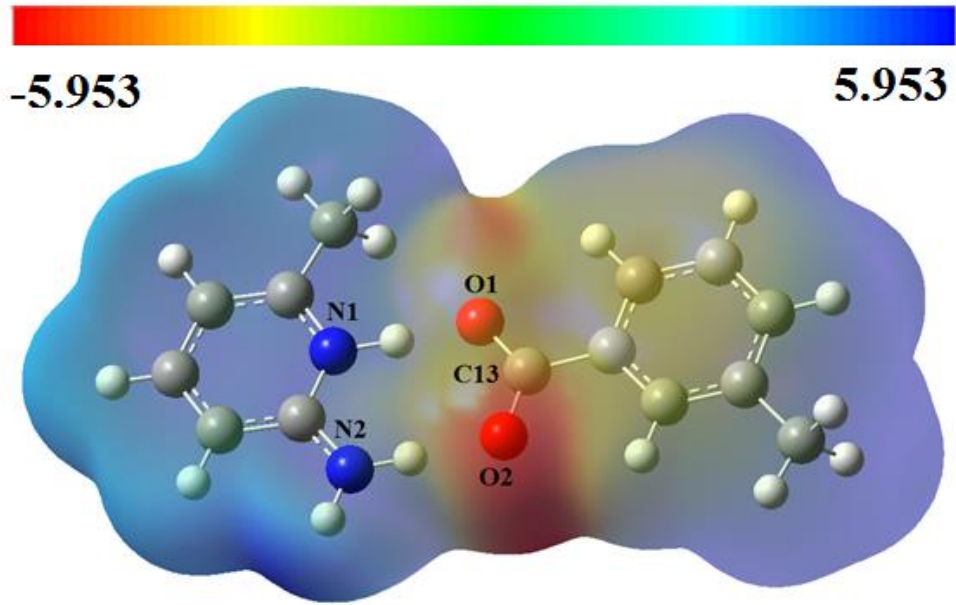
COO<sup>-</sup> bağ gerilmesine ait pikler deneysel olarak 1567  $\text{cm}^{-1}$ 'de ve 1340  $\text{cm}^{-1}$ 'de sırasıyla asimetric ve simetric olarak verilmiştir. COO<sup>-</sup> bağ gerilmesine ait pikler teorik olarak yaptığımız hesaplamalarda HF metodu ile 1397  $\text{cm}^{-1}$ 'de asimetric ve 1370  $\text{cm}^{-1}$ 'de de simetric olarak gözlendi. DFT metodu ile de sırasıyla 1387 $\text{cm}^{-1}$ 'de asimetric ve 1326  $\text{cm}^{-1}$ 'de simetric olarak gözlendi.

### 3.2.3. MEP (Moleküler Elektrostatik Potansiyel) Analizi

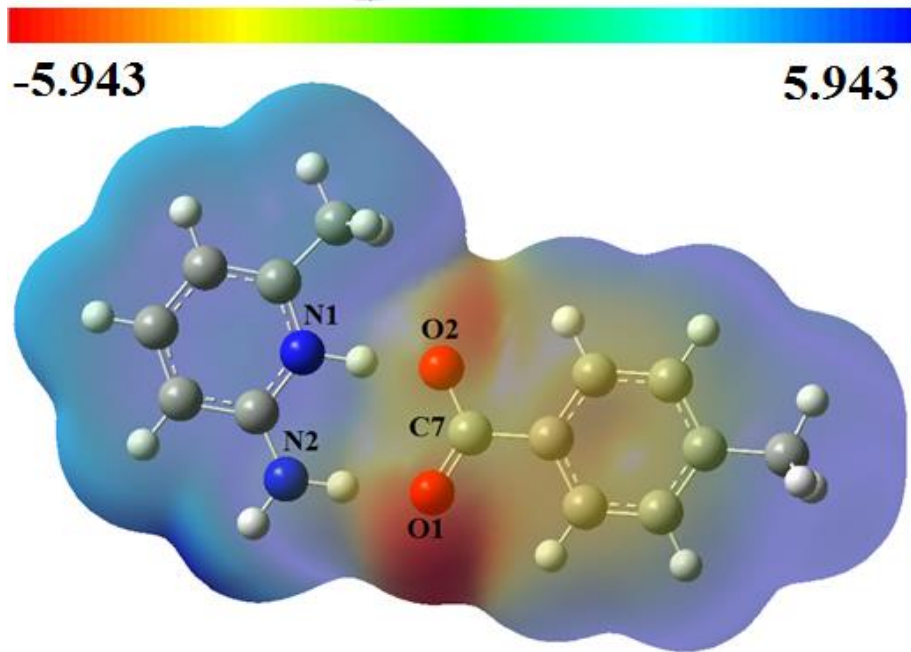
Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP), moleküler yük dağılımını göstermede; molekülün kutupsallığını, elektronegatifliğini ve bağ karakteristiğini anlamada ve hidrojen bağlarını açıklamada yararlı bir yöntemdir. MEP gösteriminin bu kadar çeşitli konularda bilgi vermesinin sebebi yük dağılımının görsel bir şekilde sunulmasıdır. Bu yüzden MEP gösterimi moleküler analizde iyi ve etkili yollardan biridir [16,38].

MEP gösteriminde yükler renklerle ilişkilendirilmiştir; kırmızı renk elektronca zengin, sarı renk elektronca daha az zengin, yeşil renk nötr, turkuaz renk elektronca kısmen fakir ve mavi renk elektronca fakir bölgeyi göstermektedir [16,39]. Potansiyellerin renk sıralaması kırmızı<sarı<yeşil<turkuaz<mavi şeklindedir [29,40].

DFT metodu 6-31G ++ baz seti ile minimum enerjili moleküler düzenlenişi hesaplanan 2 Amino 6- Metilpiridin Meta Metilbenzoik Asit Tuz [(2A6MP)<sup>+</sup>(3MBA)<sup>-</sup>] molekülünün Gaussian 03 (11) paket programı kullanılarak elde edilen MEP gösterimi Şekil 3.3.'de verilmiştir.



Şekil 3. 3 [(2A6MP)<sup>+</sup>(3MBA)<sup>-</sup>] molekülünün MEP gösterimi



Şekil 3. 4 [(2A6MP)<sup>+</sup>(4MBA)<sup>-</sup>] molekülünün MEP gösterimi

2 Amino 6- Metilpiridin Para Metilbenzoik Asit Tuz molekülü için DFT metodu 6-311G ++ baz seti ile hesaplanan MEP gösterimi ise Şekil 3.4.'de verilmektedir.

Her iki bileşik için MEP haritası incelendiğinde moleküllerin her ikisinde de elektropozitif bölgelerinin özellikle amin grubu hidrojenleri üzerinde yoğunlaştığı,

elektronegatif bölgelerin ise karboksilat oksijenleri üzerinde olduğu görülmektedir. Bu gruplara ait MEP değerleri sırası ile H1:0.196 a.u, O1:-0.031 a.u, O2:-0.056 a.u.dir. Bu sonuçlara göre moleküllerin her ikisinde moleküller arası hidrojen bağı yapmaya en uygun olan bölgelerinin amin grubu hidrojenleri ve karboksilat grupları olacağı söylenebilir. Her iki yapıya ait kristalografik paketlenmeleri incelendiğinde moleküller arası güçlü N-H...O türündeki hidrojen bağlarının varlığı bu durumu doğrulamaktadır.



#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada 2 Amino 6- Metilpiridin Meta Metilbenzoik Asit Tuz  $[(2A6MP)^+(3MBA)^-]$  ve 2 Amino 6- Metilpiridin Para Metilbenzoik Asit Tuz  $[(2A6MP)^+(4MBA)^-]$  moleküllerinin optimize geometrik yapılarına ait bağ uzunlukları, bağ açıları, titreşim frekanslar teorik yöntemler kullanılarak hesaplandı. Moleküllerin optimize geometri yapı ilişkin hesaplamalarında Gaussian 03 paket programı ve ab initio Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) metotlarıyla 6-311++G, 6-31++G ve 6-311++G(d) temel setleri kullanıldı. (Bakınız Tablo 3.1, Tablo 3.3.).Tabloların sonunda ilgili moleküllere ait deneysel çalışmalar ve teoriksel hesaplamalar arasındaki korelasyon değerleri sunulmuştur. Mesela  $[(2A6MP)^+(3MBA)^-]$  molekülüne ait bağ uzunluklarına ait korelasyon değerleri HF ve DFT yöntemleri için sırasıyla  $R2^*=0.9877$  ve  $R2^*=0.9889$  olarak hesaplanmıştır. Ve diğer bir molekülümüz olan  $[(2A6MP)^+(4MBA)^-]$  için bağ uzunluklarına ait korelasyon değerleri HF ve DFT yöntemleri için sırasıyla  $R2^*=0.978$  ve  $R2^*=0.9811$  olarak hesaplanmıştır. Korelasyon değerlerine bakarak her iki moleküle ait optimize geometrik yapı hesaplama sonuçlarının literatür değerleriyle aralarında çok az fark olduğunu söylenebilir. Bu farkın hesaplamaların molekülün gaz fazında yapılmış olmasından ve moleküller arasındaki etkileşimi ihmal etmesinden kaynaklandığı söylenebilir. Ayrıca DFT metoduyla hesaplanan bağ uzunluğu parametrelerin HF metoduyla hesaplanan bağ uzunluğu parametrelerinden daha iyi sonuçlar verdiği görüldü

$[(2A6MP)^+(3MBA)^-]$  ve  $[(2A6MP)^+(4MBA)^-]$  kristal yapıları oluşurken yapı içindeki sırasıyla 3-Methylbenzoic Asit ve 4-Methylbenzoic Asit ait COOH grubundaki protonlar 2-Amino 6-Methylpyridinium'a ait azot atomu tarafından transfer edilmiştir. Bu transferlerden önce karboksilik asit grubu içindeki C-O bağları, eşit bağ uzunluklarına sahip iken transfer sonrası C-O bağlarının bağ uzunlukları arasında fark meydana gelmiştir. Bu fark da karboksilat grubu için elektron delokalizasyonunun olduğunu göstermektedir ve böylece  $[(2A6MP)^+(3MBA)^-]$  ve  $[(2A6MP)^+(4MBA)^-]$  kristal yapılarında N-H...O türünde hidrojen bağları oluşmuştur.

2 Amino 6- Metilpiridin Meta Metilbenzoik Asit Tuz  $[(2A6MP)^+(3MBA)^-]$  ve 2 Amino 6- Metilpiridin Para Metilbenzoik Asit Tuz  $[(2A6MP)^+(4MBA)^-]$  moleküllerinin titreşim frekansları yapı ilişkin hesaplamalarında Gaussian 03 paket programı ve ab initio Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) metotlarıyla 6-311G++d, 631G++B3LYP ve 6-311G++ temel setleri kullanıldı. 34 atom içeren  $[(2A6MP)^+(3MBA)^-]$  ve

$[(2A6MP)^+(4MBA)^-]$  molekülleri için teorik olarak 96 titreşim frekans modu elde edildi. Bu modlardan deneysel karşılığı olanlar seçildi. Seçilen modlara ait titreşim türleri tespit edildi ve bu çalışma sırasında VEDA 4 programından da yararlanıldı. Genel olarak teorik metotlarla hesaplanan titreşim frekansı değerleri deneysel değerlerden daha yüksek çıkma eğiliminde olduğu görüldü ve teorik metotlarla hesaplanan titreşim frekansı değerleri düzeltme çarpanı kullanarak yeniden hesaplandı. Daha sonra her iki molekül için ayrı ayrı, deneysel titreşim frekansı değerleri ile HF ve DFT metodlarıyla hesaplanan titreşim frekans değerleri ve düzeltme çarpanı kullanarak elde edilmiş titreşim frekans değerleri karşılıklı bir tablo halinde sunuldu (Bakınız Tablo 3.5., Tablo 3.6). Tabloların altlarını da moleküllere ait teorik sonuçlar ile deneysel veriler arasındaki ilişkiyi gösteren korelasyon değerleri eklendi. 2 Amino 6-Metilpiridin Meta Metilbenzoik Asit Tuz  $[(2A6MP)^+(3MBA)^-]$  molekülü için HF ve DFT metodları ile yapılan hesaplamada sırasıyla  $R^2=0,9762$  ve  $R^2=0,9943$  değerleri elde edildi. 2 Amino 6- Metilpiridin Para Metilbenzoik Asit Tuz  $[(2A6MP)^+(4MBA)^-]$  molekülü için yapılan hesaplama da ise HF ve DFT metodları için sırasıyla  $R^2=0,9868$  ve  $R^2=0,9873$  değerleri hesaplandı. Korelasyon değerlerine bakarak her iki moleküle ait titreşim frekansı değerleri sonuçlarının literatür değerleriyle aralarında çok az fark olduğunu söylenebilir DFT/B3LYP metodu ile elde edilen teorik titreşim frekansları değerleri HF metodu ile elde edilen titreşim frekansı değerlerinden daha iyi olduğu gözlenmiştir.

Molekülerin MEP haritası incelendiğinde her ikisinin de pozitif bölgelerin hidrojen atomlarının veya  $-NH_2$  'nın bulunduğu bölgelerde gözlenirken negatif bölgelerin ise oksijen atomlarının bulunduğu bölgeler üzerinde olduğu görülmüştür. Bu sonuçlara göre bu moleküllerde reaksiyon için en uygun bölgelerin, en yüksek elektronegatif özelliğe sahip olan oksijen atomları çevreleri olduğu söylenebilir.  $[(2A6MP)^+(3MBA)^-]$  ve  $[(2A6MP)^+(4MBA)^-]$  kristal yapılarında var olan N-H...O hidrojen bağ etkileşimi MEP hesaplaması sonucunda da elde edilmiştir.



## KAYNAKLAR

- [1] Akgün, M. Eylül 2013. Aminoprimidin Moleküllerinin Dimerik Yapılarının Ab İnitio Dft Yöntemi İle İncelenerek Titreşim Frekanslarının Hesaplanması. İstanbul Kültür Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, pp 46, İstanbul
- [2] Çelik, S. Haziran 2007. Serbest Yapıdaki 3-,5-,6-,8- Aminokinolin Moleküllerinin Titreşim Frekansı ve Kiplerinin Kuantum Kimyasal Yöntem ve Kırmızı-Altı Spektroskopisi İle İncelenmesi. İstanbul Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi,
- [3] Robert C. Atkins, Rancis A. Carey. *Organik Kimya* Çeviri Editörleri Güral Okay& Yılmaz Yıldırım
- [4] Kaliyaperumal Thanigaimani, Nuridayanti Che Khalib, Suhana Arshad, Ibrahim Abdul Razak & Palaniyappan Sivajeyanthi 2015. Molecular and Crystal Structure of Two Organic Acid–Base Salts from 2-amino-6-methylpyridine and meta and para Methylbenzoic Acids, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 607:1, 156-168
- [5] Patel, N. B., & Patel, A. L. (2009). *Indian. J. Chem. Sect. B*, 48, 705.
- [6] Sepcic, K. J. (2000). *Toxicol. Toxin. Rev.*, 19, 139.
- [7] Butler, A., & Walker, J. V. (1993). *Chem. Rev.*, 93, 1937
- [8] Roy, S. C., Guin, C., Rana, K. K., & Maiti, G. (2001). *Tetrahedron. Lett.*, 42, 6941.
- [9] Das, M. K., Maiti, P. K., Roy, S., Mittakanli, M., Morse, K. W., et al. (1992), *Arch.Pharm. (Weinheim)*, 325, 267.
- [10] Frisch, E., Foresman, J.B. *Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods*. Second Edition. Gaussian, Inc., Pittsburgh, USA.
- [11] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman J.R., Montgomery, J.A.Jr., Vreven, T., Kudin, K.N., Burant, J.C., Millam, J.M., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J.E., Hratchian, H.P., Cross, J.B., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E.,

Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Ayala, P.Y., Morokuma, K., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G., Dapprich, S., Daniels, A.D, Strain, M.C., Farkas, O., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cui, Q., Baboul, A.G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Gonzalez, C., and Pople J.A., (2003). *Gaussian 03W (Revision D.01)*. Gaussian, Inc., Pittsburgh, USA.

[12] Erten, H.N., Tunalı N.K. 1997. *Atom Elektron Yapısı* .

[13] [http://www.zamandayolculuk.com/html-3/elektromanyetik\\_dalgalar.htm](http://www.zamandayolculuk.com/html-3/elektromanyetik_dalgalar.htm) Web adresinden 20.04.2017 tarihinde edinilmiştir.

[14] Erdik, E. *Organik Kimya da Spektroskopik Yöntemler* 4. Baskı

[15] <http://docplayer.biz.tr/10340376-T-c-yildiz-teknik-universitesi-fen-bilimleri-enstitusu-duzlemsel-homotetik-hareketler-altindat-c-yildiz-teknik-universitesi-fen-bilimleri-enstitusu.html> Web adresinden 6.5.2016 tarihinde edinilmiştir.

[16] Bulut, F. 2015. 7-Bromoisatin Bileşiminin Kuantum Kimyasal ve Deneysel Yöntemler Kullanılarak Yapısal ve Spektroskopik İncelenmesi. Kastamonu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp 104, Kastamonu.

[17] Bondi A. 1964. Van der waals volumes and radii, *Jour. of Phys. Chem.* 68, 441-451

[18] Üstün Özgür, M.Erçağ, A. 4-Alkil Anilimler Ve İsatın'den Türeyen Yeni Schiff Bazlarının Sentezi ve Cu(II), Ni(II) Komplekslerinin İncelenmesi. XVI. Ulusal Kimya Kongresi 2002, Konya.

[19] Online edition for students of organic chemistry lab courses at the University of Colorado, Boulder, Dept of Chem and Biochem. Chapter 15,157. (2002).

[20] Ertaş, H.O. 2013. 2-,3-, Ve 4- Nitrobenzoik asit Moleküllerinin Yapılarının Titreşim Spektroskopisi Yöntemiyle Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.

- [21] Arıcan İ. –2015. 1-Metilisin Ve 7-Fluoroisin'in Karakteristik Özelliklerinin Teorik ve Deneysel Yöntemlerle İncelenmesi. T.C.Kastamonu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp 123, Kastamonu
- [22] Kurt, M. Yurdakul, ğ. 2005. Molecular structure and vibrational spectra of lepidine and 2-chlorolepidine by density functional theory and ab initio hartree fock calculations.In: *Journal of Molecular Structure Thechem.* 730, 59-67.
- [23] Young, D.C., 2001. *Computational Chemistry A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems (Electronics)*. John Wiley and Sons, New York..
- [24] Kazıcı, M. 2013. Hartree Fock (Hf) Ve Yoğunluk Fonksiyon Teori (B3lyp) Metotlarıyla X-Metoksi-3,4- Dihidronaftalin-1(2h)-One Moleküllerinin Optimize Moleküler Yapıları, Ir ve Nmr Analizleri. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Isparta.
- [25] Orville, W.J., Thomas, B.H., 1974. *Internal Rotation in Molecules*. Wiley New York, 385-424.
- [26] Köksal, F., Köseoğlu, R., 2010. *Spektroskopi ve Lazerlere Giriş*. Nobel Yayın Dağıtım, 310s, Ankara.
- [27] Ziegler, T., 1991. *Approximate Density Functional Theory as A Practical Tool in Molecular Energetics and Dynamics*. *Chemical Reviews*, 91, 651-667
- [28] Meron, E., Katriel, J. 1997. *A Hohenberg-Kohn Theorem for non-Local Potentials*. *Physics Letters A*, 61, 19-21
- [29] Arıoğlu, Ç. 2015. L-Metiyoninyum Nitrat Bileşiğinin Geometrik ve Spektroskopik Özelliklerinin Dft Metotlarıyla İncelenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp.101, Sakarya.
- [30] Becke, A., D., *Density functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange*, J. Chem. Phys., 98, 5648-5652, 1993.
- [31] Cramer, J., C., *Essential of computational chemistry: theories and models*, Second edition, John Wiley & Sons, Ltd., 266-267, 2004.

- [32] Leininger, M. L., Allen, W. D., Schaefer, H. F., Sherrill, C. D., *Is Moller– Plesset perturbation theory a convergent ab initio method*. J. Chem. Phys. 112 (21), 9213–9222, 2000.
- [33] Hehre, W. J., Radom, L. P., Schleyer, R., Pople, J. A., *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. Wiley Interscience, New York, 1986.
- [34] Schaefer, H. F., *The Electronic Structure of Atoms and Molecules. A Survey of Rigorous Quantum Mechanical Results*. Addison-Wesley Publ. Reading, Massachusetts, 1972.
- [35] Özgür, İ. 2014. Karboksilik Asitlerden Ester Sentezi Ve Sentezlenen Maddelerin Infrared, Ultraviyole Ve Nmr Spektroskopileri Yardımı İle Özelliklerinin Deneysel Ve Teorik Olarak İncelenmesi. Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp 81, Afyon.
- [36] <http://cccbdb.nist.gov/vibscale.asp> Web adresinden 15 Nisan 2016 tarihinde edinilmiştir.
- [37] Jamroz, M.H. 2004. *Vibrational Energy Distribution Analysis Veda 4*, Warsaw.
- [38] Paul, B.K., Guchhait, N. 2013. *A quantum chemical computational insight into the intramolecular hydrogen bond interaction in an antibacterial drug molecule-2-acetylindan-1,3-dione*. In: *Comput. Theo. Chem.* 1012, 20-26
- [39] Balcı, F.M. 2007. Metantiyol-Hidrojen Klorür Dimer ve Trimer Üzerine Kuantum Mekaniksel Bir Çalışma. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Isparta.
- [40] Luque, F.J., Orozco, M., Bhadane, P.K., Gadre, S.R. 1993. *SCRF Calculation Of The Effect Of Water On The Topology Of The Molecular Electrostatic Potential*. J. Phys. Chem., 97:9380- 9384,

## ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Malatya’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Malatya’da tamamladı.1995 yılında girdiği Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden 1999 yılında başarıyla mezun oldu. Mesleğine özel bir eğitim kurumunda başladı ve çeşitli kurumlarla devam etti.Uzun bir aradan sonra eğitimine kaldığı yerden başladı ve 2014 yılında girdiği Giresun Üniversitesi Fen-Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans programını 2017 yılında başarıyla tamamladı.

Evli ve üç çocuk annesidir.