



**GİRESUN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FİZİK ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**TETRAHALOJENO-4,4'-Bİ-1,2,4-TRİAZOL MOLEKÜLÜNÜN  
SPEKTROSKOPİK VE MOLEKÜLER ÖZELLİKLERİNİN KUANTUM  
MEKANİKSEL YÖNTEMLER İLE İNCELENMESİ**

**HASAN ÖZER**

**AĞUSTOS 2016**

GİRESUN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ

TETRAHALOJENO-4,4'-Bİ-1,2,4-TRİAZOL MOLEKÜLÜNÜN  
SPEKTROSKOPİK VE MOLEKÜLER ÖZELLİKLERİNİN KUANTUM  
MEKANİKSEL YÖNTEMLER İLE İNCELENMESİ

HASAN ÖZER

AĞUSTOS 2016

Fen Bilimleri Enstitü Müdürünün onayı.

(Unvan – İsim)

.../.../...

\_\_\_\_\_  
Müdür

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

(Unvan – İsim)

\_\_\_\_\_  
Anabilim Dalı Başkanı

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

(Unvan – İsim)

\_\_\_\_\_  
Danışman

Jüri Üyeleri

.....

.....

.....

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## ÖZET

### TETRAHALOJENO-4,4'-Bİ-1,2,4-TRIAZOL MOLEKÜLÜNÜN SPEKTROSKOPİK VE MOLEKÜLER ÖZELLİKLERİNİN KUANTUM MEKANİKSEL YÖNTEMLER İLE İNCELENMESİ

ÖZER, Hasan

Giresun Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. M. Serkan SOYLU

Ağustos 2016, 58 sayfa

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, 4,4'-bi-1,2,4-triazol grubu yapısına sahip Tetrakloro-4,4'-bi-1,2,4-triazol (TCIBTr), Tetrabromo-4,4'-bi-1,2,4-triazol (TBrBTr) ve Tetrayodo-4,4'-bi-1,2,4-triazol (TIBTr) moleküllerinin en düşük enerjiye sahip oldukları durumları belirlenerek, bu moleküller için kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri yardımı ile bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları, titreşim frekansları hesaplanmış ve literatürde verilen deneysel ölçüm değerleri ile karşılaştırmaları yapılmıştır.

Çalışmamızda, literatür de daha önce sentezi ve deneysel çalışması yapılmış olan Tetrakloro-4,4'-bi-1,2,4-triazol (1, TCIBTr), Tetrabromo-4,4'-bi-1,2,4-triazol (2, TBrBTr) ve Tetrayodo-4,4'-bi-1,2,4-triazol (3, TIBTr) moleküllerinin Gaussian 03W ve GausView 5 paket programları kullanılarak, moleküllerin geometrik optimizasyonları, titreşim frekansları ve PES taraması yapılmıştır.

Bu şekilde elde edilen teorik sonuçlar ile deneysel sonuçlar karşılaştırıldığında aralarında iyi bir uyum olduğu gözlenmiş ve ayrıntılı olarak tartışılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** X-ışını, Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı, Hartree-Fock, Moleküler Modelleme, Potansiyel Enerji Yüzeyi Taraması



## ABSTRACT

MOLECULE OF TETRAHALOGENO-4,4'-BI-1,2,4-TRIAZOLE  
SPECTROSCOPIC AND MOLECULAR PROPERTIES INVESTIGATING WITH  
QUANTUM MECHANICAL METHODS

OZER, Hasan

University of Giresun

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics, Master Thesis

Supervisor: Prof. Dr. M. Serkan SOYLU

AUGUST 2016, 58 Pages

In this thesis, the molecules of Tetrachloro-4,4'-bi-1,2,4-triazole (TCIBTr), Tetrabromo-4,4'-bi-1,2,4-triazole (TBrBTr) and Tetraiodo-4,4'-bi-1,2,4-triazole (TIBTr) which have structure of 4,4'-bi-1,2,4-triazole were determined that they have the lowest energy. For all these structures, vibrational frequencies, torsion angles, bond angles and bond lengths for the molecules were calculated by the help of quantum mechanical methods and comparisons with measured-experimental values that given in literature were done.

In this study, the molecules of Tetrachloro-4,4'-bi-1,2,4-triazole (TCIBTr), Tetrabromo-4,4'-bi-1,2,4-triazole (TBrBTr) ve Tetraiodo-4,4'-bi-1,2,4-triazole (TIBTr) of previously synthesized were made potential energy surface scanning, vibration frequencies, geometric optimizations by using Gaussian 03W and GausView 5 software packages.

Compared with the theoretical and the experimental results were obtained, the result is that a good fit and achieved results are discussed in detail.

**Key Words:** X-Ray, Density Functional Theory, Hartree-Fock, Molecular Modelling. Potential Energy Surface Scanning.



## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yanında çalışmaktan onur duyduğum, çalışmam boyunca yardımını esirgemeyip hoşgörü ve sabır gösteren, kullandığı her kelimenin hayatıma kattığı önemini asla unutmayacağım değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Mustafa Serkan SOYLU' ya teşekkürlerimi borç bilirim.

Çalışmam boyunca bilgi ve tecrübeleri ile yol gösteren, hiçbir desteği esirgemeyen, her türlü destek ve imkânı sağlayan sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Can ALAŐALVAR' a ve Yrd. Doç. Dr. Ersin TEMEL hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam boyunca sahip olduğu her bilgiyi ve kaynağı benim ile paylaşıp yardımcı olan sevgili çalışma arkadaşım Tuğba SARI, Çağlayan EMİROĞLU' ya teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca sürekli yanımda olan, maddi ve manevi hiçbir desteği esirgemeyen başta annem, kardeşim ve amcam Tuncay ÖZER olmak üzere bütün aileme sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.



## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	III
TEŞEKKÜR.....	V
İÇİNDEKİLER .....	VI
TABLolar DİZİNİ .....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XI
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XIII
1. GİRİŞ.....	1
2. MALZEME VE YÖNTEM .....	2
2.1 Moleküler Spektroskopi .....	2
2.2 Elektromanyetik Spektrum .....	2
2.2.1 Radyo Dalgaları Bölgesi .....	4
2.2.2 Mikrodalga Bölgesi.....	4
2.2.3 Kırmızı-altı Bölgesi.....	4
2.2.4 Görünür Bölge.....	5
2.2.5 Mor-Ötesi Bölge .....	5
2.2.6 X-ışınları Bölgesi .....	5
2.2.7 Gama-ışınları Bölgesi.....	5
2.3 İki Atomlu Moleküllerin Titreşim Enerji Seviyeleri.....	6

2.3.1	Harmonik Titreşici Modeli.....	6
2.3.2	Anharmonik Titreşici Modeli.....	8
2.4	Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri .....	10
2.4.1	Gerilme Titreşimi.....	10
2.4.2	Açı Bükülme Titreşimi .....	11
2.5	Moleküler Simetri .....	14
2.5.1	Simetri Elemanları .....	14
2.6	Kırmızı altı (IR) Spektroskopisi.....	18
2.7	Moleküler Enerji Hesaplama Yöntemleri.....	19
2.7.1	Moleküler Mekanik Metotlar .....	19
2.7.2	Kuantum Mekanik Metotlar .....	19
2.7.2.1	Schrödinger Dalga Denklemi.....	19
2.7.2.2	Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	20
2.7.2.3	Ab-İnitio Yöntemler .....	21
2.7.2.4	Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Yöntemi (HF-SCF) .....	22
2.7.2.5	Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT).....	23
2.7.2.6	Yarı Deneysel Yöntemler .....	24
2.7.2.7	B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu .....	24
2.7.2.8	Temel Setler .....	25
2.8	Gaussian Programı [18].....	26
3.	BULGULAR.....	27
3.1	Tetrakloro-4,4'-bi-1,2,4-triazol (TCIBTr), Tetrabromo-4,4'-bi-1,2,4-triazol (TBrBTr) ve Tetraiyodo-4,4'-bi-triazol (TIBTr) Moleküllerine ait Geometrik Parametreler.....	27
3.2	Tetrakloro-4,4'-bi-1,2,4-triazol (TCIBTr), Tetrabromo-4,4'-bi-1,2,4-triazol (TBrBTr) ve Tetraiyodo-4,4'-bi-1,2,4-triazol (TIBTr) Moleküllerinin Titreşim Frekansları .....	45

3.3 Tetrakloro-4,4'-bi-1,2,4-triazol (TCIBTr), Tetrabromo-4,4'-bi-1,2,4-triazol (TBrBTr) ve Tetraiyodo-4,4'-bi-1,2,4-triazol (TIBTr) Molekülleri İçin PES Sonuçları.....	51
4.TARTIŞMA VE SONUÇ .....	54
KAYNAKLAR .....	56
ÖZGEÇMİŞ .....	59



## TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1 Kırmızı-altı Bölgeler.....	5
Tablo 2.2 Simetri Elemanları ve Simetri İşlemi.....	15
Tablo 2.3 Gaussian 03 Programında Sık Kullanılan Teori Düzeyleri .....	27
Tablo 3.1 Tetrakloro-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristali için bağ uzunlukları .....	33
Tablo 3.2 Tetrakloro-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristali için bağ açıları.....	33
Tablo 3.3 Tetrakloro-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristali için torsiyon açıları .....	34
Tablo 3.4 Tetrakloro-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristalinin bağ uzunluklarının deneysel ve DFT/B3LYP/6311G++(d) teorik hesaplanmış korelasyon değeri ( $R_2$ ).....	36
Tablo 3.5 Tetrakloro-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristalinin bağ uzunluklarının deneysel ve HF/6311G++(d) teorik hesaplanmış korelasyon değeri ( $R_2$ ) .....	36
Tablo 3.6 Tetrabromo-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristali için bağ uzunlukları .....	36
Tablo 3.7 Tetrabromo-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristali için bağ açıları.....	37
Tablo 3.8 Tetrabromo-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristali için torsiyon açıları .....	38
Tablo 3.9 Tetrabromo-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristalinin bağ uzunluklarının deneysel ve DFT/B3LYP/6311G++(d) teorik hesaplanmış korelasyon değeri ( $R_2$ ).....	40
Tablo 3.10 Tetrabromo-4,4'-triazol kristalinin bağ uzunluklarının deneysel ve HF/B3LYP/6311G++(d) teorik hesaplanmış korelasyon değeri ( $R_2$ ).....	40
Tablo 3.11 Tetraiyodo-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristali için bağ uzunlukları.....	41
Tablo 3.12 Tetraiyodo-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristali için bağ açıları .....	41
Tablo 3.13 Tetraiyodo-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristali için torsiyon açıları.....	42
Tablo 3.14 Tetraiyodo-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristalinin bağ uzunluklarının deneysel ve DFT/B3LYP/321G teorik hesaplanmış korelasyon değeri ( $R_2$ ).....	44
Tablo 3.15 Tetraiyodo-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristalinin bağ uzunluklarının deneysel ve HF/321G teorik hesaplanmış korelasyon değeri ( $R_2$ ).....	44

Tablo 3.16 TCIBTr molekülü için DFT/B3LYP/6311G++(d) ve HF/6311G++(d) metodunda hesaplanan teorik titreşim frekanslarının deneysel değerlerle karşılaştırılması .....	499
Tablo 3.17 TBrBTr molekülü için DFT/B3LYP/6311G++(d) ve HF/6311G++(d) metodunda hesaplanan teorik titreşim frekanslarının deneysel değerlerle karşılaştırılması .....	50
Tablo 3.18 TIBTr molekülü için DFT/B3LYP/321G ve HF/321G metodunda hesaplanan teorik titreşim frekanslarının deneysel değerlerle karşılaştırılması.....	511



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Elektromanyetik dalga [21].....	3
Şekil 2.2 Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	3
Şekil 2.3 İki atomlu moleküllerde titreşim hareketi.....	6
Şekil 2.4 (a) Titreşen yay için enerji (b) Kuantum mekaniksel model için düşünülen enerji.....	7
Şekil 2.5 Anharmonik titreşici için enerji .....	9
Şekil 2.6 Su molekülünün üç temel titreşimi .....	11
Şekil 2.7 Simetrik Gerilme.....	11
Şekil 2.8 Makaslama Titreşimi .....	12
Şekil 2.9 Sallanma Titreşimi .....	12
Şekil 2.10 Dalgalanma Titreşimi .....	13
Şekil 2.11 Kıvrılma Titreşimi .....	13
Şekil 2.12 Burulma Titreşimi.....	14
Şekil 2.13 Düzlem dışı Burulma .....	14
Şekil 2.14 Özdeşlik İşlemi .....	16
Şekil 2.15 $C_n$ -n katlı dönü eksenini.....	16
Şekil 2.16 $\sigma$ yansıma düzlemi.....	17
Şekil 2.17 Simetri Merkezi ve Terslenme İşlemi.....	17
Şekil 2.18 $S_n$ n-katlı dönü-yansıma.....	18
Şekil 3.1 (a) Tetrakloro-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristalinin moleküler yapısı, (b) Tetrabromo-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristalinin moleküler yapısı (c) Tetraiyodo-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristalinin moleküler yapısı .....	28

Şekil 3.2 (a) Tetrakloro-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristalinin DFT/B3LYP/6311G++(d) temel baz seti ile teorik hesaplanması, (b) Tetrakloro-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristalinin HF/6311G++(d) temel baz seti ile teorik hesaplanması.....	31
Şekil 3.3 (a) Tetrabromo-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristalinin DFT/B3LYP/6311G++(d) temel baz seti ile teorik hesaplanması, (b) Tetrabromo-4,4'-triazol kristalinin HF/6311G++(d) temel baz seti ile teorik hesaplanması.....	32
Şekil 3.4 (a) Tetrayodo-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristalinin DFT/B3LYP/321G temel baz seti ile teorik hesaplanması,(b) Tetrayodo-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristalinin HF/321G temel baz seti ile teorik hesaplanması.....	32
Şekil 3.5 TCIBTr molekülü için verilen torsiyon açısıyla DFT/B3LYP/6311G++(d) baz setinde hesaplanan potansiyel enerji değişimi.....	52
Şekil 3.6 TBrBTr molekülü için verilen torsiyon açısıyla DFT/B3LYP/6311G++(d) baz setinde hesaplanan potansiyel enerji değişimi.....	52
Şekil 3.7 TIBTr molekülü için verilen torsiyon açısıyla, DFT/321G baz setinde hesaplanan potansiyel enerji değişimi.....	53

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Hz	Hertz
$\nu$	Frekans
$\psi$	Dalga Fonksiyonu
B	Manyetik Alan
$\hat{H}$	Hamiltonyen İşlemcisi
$\hat{E}$	Hamiltonyen İşlemcisinin Özdeğeri
$\nu_s$	Simetrik Bağ Gerilmesi
$\nu_a$	Asimetrik Bağ Gerilmesi
$\delta$	Açı Bükülme Titreşimi
$\delta_s$	Makaslama
$\rho_r$	Sallanma
$\Omega$	Dalgalanma
$T$	Kıvrılma
$\gamma$	Düzlemdışı Açı Bükülmesi
$h$	Planck Sabiti
STO	Slater Tipi Orbital
GTO	Gaussian Tipi Orbital
IR	Kırmızı-altı Bölge
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
UV	Ultraviöle, Morötesi Bölge
ESR	Elektron Spin Rezonans



PES	Potansiyel Enerji Yüzeyi
TNBT	Tetranitro-4,4'-bi-1,2,4-triazol
BTr	4,4'-Bi-1,2,4-triazol
TCIBTr	Tetrakloro--4,4'-bi-1,2,4-triazol
TBrBTr	Tetrabromo-4,4'-bi-1,2,4-triazol
TIBTr	Tetrayodo-4,4'-bi-1,2,4-triazol
B3LYP	Becke tipi 3 parametrelili Yoğunluk Fonksiyonu
HF	Hartree Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi
DFT	Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

## 1. GİRİŞ

Bir molekülün yapı ve özellikleri belirlemek için o molekülün kimyasal reaksiyon yeteneği ve oluşturduğu maddenin özellikleri hakkında bilgi edinmek gerekir. Bu özellikler hakkında ki bilgiler deneysel yöntemler yardımı ile elde edilebileceği gibi teorik hesaplama yöntemleri yardımı ile de elde edilebilir. Bir maddenin deneysel ve teorik yöntemler ile incelenmesi arasında önemli farklar vardır. Moleküler mekanik ve kuantum kimyasal yöntemlerle hem gerçek hem de kuramsal sistemler incelenebilirken, deneysel yöntemler ise sadece gerçek olan sistemlere uygulanabilmektedir. Bu nedenle ister gerçek bir sistem ve isterse de kuramsal bir sistemi oluşturan molekülün özellikleri hakkında bilgi alabilmek için teorik hesaplamalar da tercih edilmektedir. Fakat hesaplama yaklaşımlarının başarısı için, deneysel verilerle hesaplama sonuçları karşılaştırıldığında sonuçların uyumlu olması gerektiği unutulmamalıdır [1-2].

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, heterosiklik özelliğe sahip triazoller, yapısal ve eşsiz özellikleri sebebiyle malzeme bilimi ve tıbbi kimya alanında artan uygulama alanlarıyla önemli bir yere sahiptir [3]. Birbirine dik konumda iki triazol halkası içeren ve N,N'-bağı ile birbirine bağlanmış olan 4,4'-bi-1,2,4-triazol (BTr) molekülü ilk kez 1967 yılında Bartlett tarafından sentezlenmiş ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Daha sonra ligand olarak 4,4'-Bi-1,2,4-triazol'den (BTr) oluşan koordine bileşiklerin bir serisi sentezlenmiş, malzeme bilimi alanında dikkate değer gelişmeler olmuştur [4-9].

Teorik çalışmalar; Tetranitro-4,4'-bi-1,2,4-triazol (TNBT) için 42.2 Gpa CJ basınç, 9.50 km/sa patlama hızı ve 1.99 g/cm<sup>3</sup> yüksek yoğunlukla, ideal bir enerji maddesi olabildiğini göstermiştir. Fakat hâlâ başarılı bir şekilde sentezlenmemiştir [10]. Dahası BTr'nin temel iskeletlerinden elde edilen diğer türevleri nadir olarak sunulmuştur [11].

Genelde halojen grubu içeren azoller, karbon-oksijen, karbon-nitrojen ve karbon-karbon bağlarında halojen grubunun sahip olduğu özellikler nedeniyle heterosiklik kimyada çok önemli bir yere sahiptir [12-17]. Aracı anahtar olarak tetrahalojeno-4,4'-bi-1,2,4-triazoller sayesinde sadece analoglarına ve TNBT' ye neden olmazlar hem de ilaç veya böcek ilaçları olarak BTr' nin çoğu değerli

türevlerini üretirler. Ek olarak, halojen grubu içeren bi-triazoller süper moleküler kimya alanında da geniş yer bulmaktadırlar.

Yukarıda anlatılan özelliklere ek olarak, nitrojen içeren heterosikliklerin polinitro türevleri hem sivil hem de askeri alanda patlayıcı olarak geniş kullanım alanına sahiptir.

Çalışmamızda, literatür de daha önce sentezi ve deneysel çalışması yapılmış olan tetrakloro-4,4'-bi-1,2,4-triazol (1, TCIBTr), tetrabromo-4,4'-bi-1,2,4-triazol (2, TBrBTr) ve tetraiyodo-4,4'-bi-1,2,4-triazol (3, TIBTr) moleküllerinin Gaussian 03W [18] ve GausView [19] 5 paket programları kullanılarak, moleküllerin geometrik optimizasyonları ve titreşim frekansları, sırasıyla, 6311G ++(d), 6311G++(d) ve 321G temel setindeki Hartree Fock (HF) ve B3LYP (DFT) yöntemleri ile teorik olarak hesaplanmıştır. Elde edilen teorik veriler deneysel veriler ile karşılaştırılmıştır.

## 2. MALZEME VE YÖNTEM

### 2.1 Moleküler Spektroskopisi

Moleküler spektroskopide, molekül üzerine elektromanyetik dalga gönderilerek molekül ile elektromanyetik dalga arasında ki etkileşme incelenir. Bu etkileşme ile molekülün bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları, molekülün simetrisi ve molekülün yapısı gibi birçok bilgiye ulaşırız.

Moleküler spektruma bakıldığında üç çeşit olduğu gözlemlenir. Bunlar:

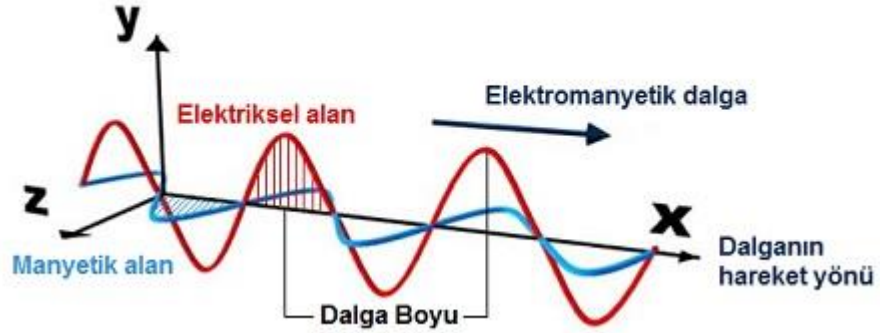
- a) Elektronik Spektrumlar
- b) Titreşim Spektrumlar
- c) Dönü Spektrumlar

Bu spektrumlar farklı bölgelerde gözlemlenirler. Titreşim spektrumları kırmızı-altı bölgelerde gözlemlenirken, elektronik spektrumlar görünür bölge ve mor-ötesi bölgelerdedir [20].

### 2.2 Elektromanyetik Spektrum

Elektromanyetik dalga boşlukta ışık hızıyla hareket eden bir enerji türüdür. İvmeli hareket eden bir  $q$  yükü, kendisinden  $r$  kadar uzakta bir elektrik alan ( $E$ ) ve

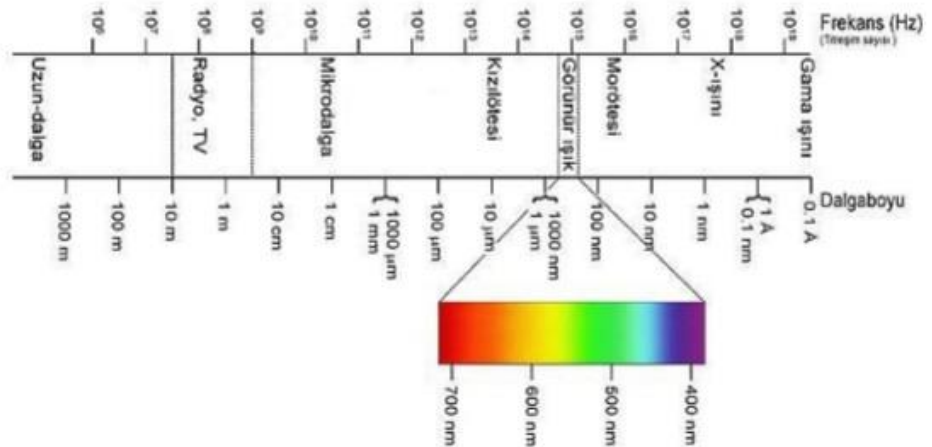
manyetik alan ( $B$ ) oluşturur. Şekil 2.1’ de elektromanyetik dalganın hareket doğrultusu verilmiştir.



Şekil 2.1 Elektromanyetik dalganın hareket yönü [21]

Elektromanyetik dalganın frekansına ve dalga boyuna göre sınıflandırılmasıyla elektromanyetik spektrum elde edilir. Bir elektromanyetik spektrumda ki dalgalar en uzun dalga boyundan en kısa dalga boyuna göre sıralanırsa; radyo dalgaları, mikrodalga, kızılötesi, görünür bölge, morötesi, x-ışınları ve gama ışınlarıdır.

Elektromanyetik spektrum bölgeleri Şekil 2.2’ de verilmiştir.



Şekil 2.2 Elektromanyetik spektrum bölgeleri

### 2.2.1 Radyo Dalgaları Bölgesi

$3 \times 10^6 - 3 \times 10^{10}$  Hz frekans ve 10 m – 1 cm dalga boyu arasında ki spektrum bölgesidir. Enerji değişimi 0,001 – 10 *joule/mol* mertebesinde 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.

### 2.2.2 Mikrodalga Bölgesi

$3 \times 10^{10} - 3 \times 10^{12}$  Hz 'lik frekanslara ve 1 cm – 100  $\mu$ m arasındaki dalga boylarına sahip olan spektrum bölgesidir. Bu bölgede molekülün dönme hareketinden dolayı oluşan enerji seviyeleri incelenir. Molekülün dönme hareketi sonucunda dönme enerji seviyelerinin oluşabilmesi için sürekli bir elektrik dipol momente sahip olması gerekir. H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> gibi homonükleer moleküllerde elektrik dipol moment sıfır olduğu için dönme spektrumu oluşmaz. CH ve HCl gibi sürekli bir dipol momente sahip olan moleküllerde ise dönme hareketi esnasında dipol moment bileşeni sürekli tersleneceği için dönme spektrumu aktiftir.

### 2.2.3 Kırmızı-altı Bölgesi

$3 \times 10^{12} - 3 \times 10^{14}$  Hz aralığında ki frekans bölgesidir. Kırmızı-altı bölgesinde uygun frekans aralığında soğurma ile molekül bağlarının ve atom gruplarının dipol momentlerinde değişmeye neden olan titreşimlerin incelenmesi mantığıyla çalışır. Bu bölge dalga boyuna, frekansına ve dalga sayılarına göre yakın, orta, uzak bölge olmak üzere üç kısma ayrılır.

**Yakın Kırmızı-altı Bölge:** 12800 cm<sup>-1</sup> ile 4000 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığındadır. Üst tonlar incelenir.

**Orta Kırmızı-altı Bölge:** 4000 cm<sup>-1</sup> ile 400 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığındadır. Moleküllerin hemen hemen bütün hareketleri bu bölgede gözlemlenir.

**Uzak Kırmızı-altı Bölge:** 400 cm<sup>-1</sup> ile 10 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığındadır. Moleküllerin dönme hareketleri ve örgü titreşimleri incelenir.

**Tablo 2.1** Kırmızı-altı Bölgeler

<i>Bölge</i>	$\lambda(\mu m)$	$\bar{\nu}(cm^{-1})$	$V(Hz)$
Yakın Kırmızı-altı	0,78-2,5	12800-4000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
Orta Kırmızı-altı	2,5-50	4000-400	$1,2 \times 10^{14}$ - $6 \times 10^{12}$
Uzak Kırmızı-altı	50-1000	400-10	$6 \times 10^{12}$ - $3 \times 10^{11}$

#### 2.2.4 Görünür Bölge

Gözümüzün retinasının duyarlı olduğu dalga boylarıyla sınırlanan bölgedir. Elektromanyetik dalganın sadece çıplak gözle görülebilen kısmına karşılık gelen dalgalar 700 nm' den 400 nm' ye kadar dalga boylarına ve  $4 \times 10^{14}$  Hertz' den  $8 \times 10^{14}$  Hertz' e kadar frekanslara sahiptirler. Yağmurlu havalarda güneşe çıktığımız da görülen gökkuşağı, beyaz ışığın yağmur damllarına çarpması ile renk spektrumlarına ayrılması sonucu oluşur. Gerçekte beyaz ışık geniş bir dalga boyu aralığında mordan kırmızıya giden farklı renklerdeki ışınların karışımıdır. Bu yüzden de bu olayda bize elektromanyetik ışımının madde ile olan etkileşimini göstermektedir [22].

#### 2.2.5 Mor-Ötesi Bölge

Bu bölgede, atom veya moleküle ait olan dış kabuktaki elektronların yer değiştirmesi esastır. Bundan dolayı bu bölgedeki spektroskopi türü elektron spektroskopisi adını alır. Bu spektroskopi dalı, molekül ve atomun en dış orbitalin de ki elektronların çeşitli enerji düzeyleri arasında olan geçişlere dayanır.

#### 2.2.6 X-ışınları Bölgesi

$3 \times 10^{16}$ - $3 \times 10^{18}$  Hz frekans ve 10 nm – 100 pm arasında ki dalga boylarına sahip olan spektrum bölgesidir. X-ışınları atom veya moleküllerde, iç orbitaldeki elektronların enerji seviyelerinin değişmelerini sağlar. Bu bölgede ki spektroskopi türü X-ışınları spektroskopisi adını alır.

#### 2.2.7 Gama-ışınları Bölgesi

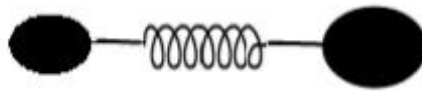
$3 \times 10^{18}$ - $3 \times 10^{20}$  Hz frekans ve 100 pm – 1 pm arasında ki dalga boylarına sahip olan spektrum bölgesidir. Bu spektrum bölgesi diğer spektrum bölgelerine kıyasla en büyük enerji aralığında çalışan bölgedir. Çekirdeği oluşturan proton ve nötron gibi

parçacıkların yeniden düzenlenmesini sağlayan enerji değişimleri bu bölgede incelenir.

### 2.3 İki Atomlu Moleküllerin Titreşim Enerji Seviyeleri

Çok atomlu moleküllerin titreşim spektroskopisini anlayabilmek için öncelikle iki atomlu moleküllerin titreşimlerinden bahsetmek gerekir. İki atom, valans elektronları olarak tanımlanan son yörüngelerinde ki elektronlar aracılığı ile kararlı bağlar yaparlar. İki atomun bağ oluşturması, sahip oldukları elektron ve çekirdekler arasındaki kuvvetler dengesine dayanır. Bağ yapacak atomların pozitif yüklü çekirdekler arasında bir itme kuvveti vardır, aynı durum sahip oldukları negatif yüklü elektronlar içinde geçerlidir. Diğer yandan bir atomun pozitif yüklü çekirdeği ile diğer atomun negatif elektronları arasında bir çekme kuvveti oluşur. İki atom arasında bu kuvvetlerin dengede olduğu ve bütün sistemin toplam enerjisinin minimum olduğu çekirdekler arasındaki mesafede iki atom yerleşir. Ardışık atomlar arasındaki itici kuvvet; atomlar birbirine yaklaştığında artarken, atomların birbirinden uzaklaşmasında aralarında ki çekim kuvveti tarafından dengelenir. İki atom arasında ki bağ uzunluğunu bozmak için dışarıdan sisteme bir enerjinin girmesi gerekir.

İki atomlu moleküller sanki esnek bir yayla birbirine bağlanmış gibi titreşim hareketi yaparlar.



Şekil 2.3 İki atomlu moleküllerde titreşim hareketi

#### 2.3.1 Harmonik Titreşici Modeli

Bu titreştirici modelinde bir bağın gerilme frekansı Hooke Yasası yaklaşıklık olarak alınmaktadır. Bu yaklaşıklıkta iki atom ve arasındaki bağ bir yay tarafından iki kütleyle bağlanmış basit bir harmonik titreşici olarak düşünülmektedir. Hooke Yasası'na göre titreşim frekansı;

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.1)$$

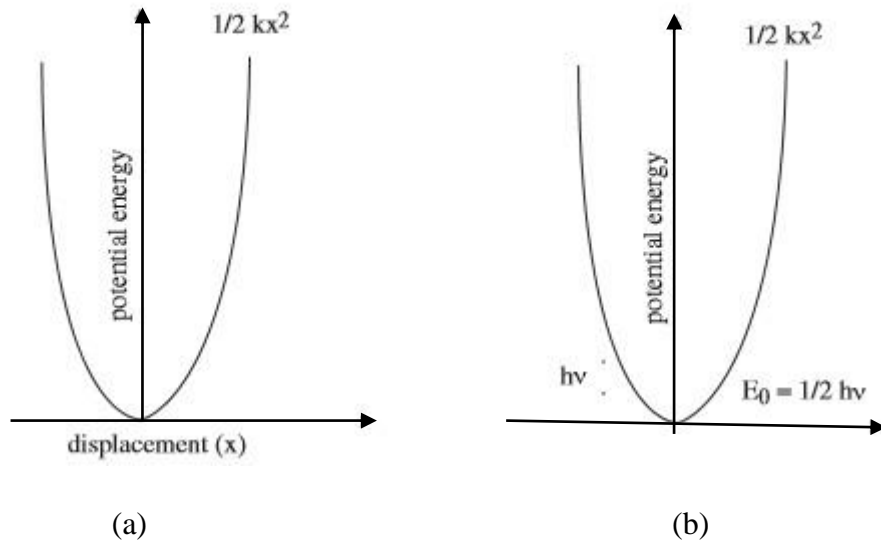
şeklindedir. Burada  $k$  yay sabiti,  $m$  kütle ve  $v$  titreşim frekansdır.

Titreşim hareketlerinde  $r_0$  (atomlar arası denge uzaklığı) denge durumunda ki uzaklık,  $r$  herhangi bir anda iki molekül arasında ki uzaklık olmak üzere  $(r-r_0)$ 'da  $r_0$ 'a göre yer değiştirme olur. Buna göre molekül içindeki atomlardan her biri diğerinin oluşturduğu bir potansiyel enerji çukuru içinde olur.

$$V(r) = \frac{1}{2} k (r - r_0)^2 = \frac{1}{2} k x^2 = h\nu \quad (2.2)$$

İle belirlenir.  $r - r_0 = x$  alınarak titreşici molekülün Schrödinger denklem yazılıp çözümlenerek enerji ifadesi bulunur.

Titreşim frekansı veya enerji (2.2) denklemine göre yayın ne kadar sıkışıp uzadığına bağlı olacaktır. Eğer bu basit model doğru olsaydı, bir molekül herhangi bir dalga boylu enerji soğurabilirdi.



**Şekil 2.4** (a) Titreşen yay için enerji (b) Kuantum mekaniksel model için düşünülen enerji

Ancak titreşim hareketi kuantum mekaniksel olmalıdır. Kuantum mekanik kuralları takip edilmelidir.



Burada her iki kütlede hareket halinde olduğundan indirgenmiş kütle,

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.3)$$

Alınarak Schrödinger denklemi,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (2.4)$$

$v=0,1,2,3,\dots$  titreşim kuantum sayısı olmak üzere enerji,

$$E_{tit} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (2.5)$$

formülü elde edilir.

Sıfır nokta enerjisi,

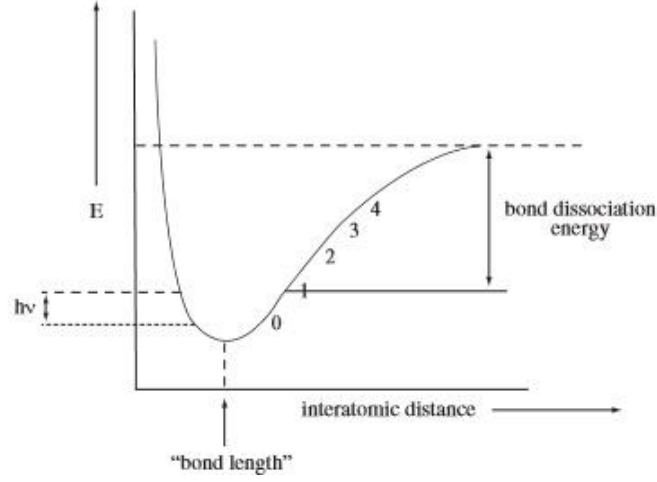
$$E_{tit} = \frac{1}{2} \hbar\omega \quad (2.6)$$

şeklinde bulunur.

Molekül titreşimlerinin basit harmonik hareket gibi incelenmesi bir yaklaşıklıkla doğrudur. Harmonik yaklaşıklıkla enerji seviyeleri aralığı birbirine eşittir ve değeri  $hV$  kadardır. Buna bağlı olarak da molekülün sonsuz uzunlukta bir potansiyel kuyusunda olduğu düşünülür.

### 2.3.2 Anharmonik Titreşici Modeli

Bir molekül bir yay üzerine bağlanmış iki atom değildir. Kesin bir nokta da sıkıştırılmışta olmayabilir. Bir molekül aslında anharmonik titreşicidir. Moleküler arası mesafe arttığı için enerji enerjinin maksimum değerlere çıktığı Şekil 2.5' te gösterilmiştir. Fakat anharmonik titreşici modelinde atomlar arası mesafenin artmasıyla enerji seviyelerini daha yakın olacağı not edilmelidir.



**Şekil 2.5** Anharmonik titreşici için enerji

Moleküler potansiyel enerji Taylor serisinde açıldığında kuadratik terim ihmal edilir ve bu sadece bir yaklaşımdır. Gerçek molekülde ihmal edilen terimler özellikle denge noktasından olan büyük uzaklıklarda önemlidir. Bu yaklaşımda enerji seviyeleri aralıkları gittikçe azalır. Böylece molekül atomlarına ayrılabilir. Anharmonik yaklaşıklıkta kullanılan Morse potansiyel enerjisi,

$$V(x) = hcD_e\{1 - e^{-ax}\}^2 \quad (2.7)$$

Schrödinger denklemi Morse potansiyel enerjisi ile çözülür ve kuantize enerji seviyeleri,

$$\omega x_e = \frac{a^2 \hbar}{2\mu}, \omega = \left(\frac{k}{\mu}\right)^2 \text{ ile} \quad (2.8)$$

$$E_{tit} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \hbar \omega x_e \quad (2.9)$$

şeklinde bulunur.

$X_e$  harmoniklik sabiti olarak bilinir. Kuantum sayısı ( $v$ ), büyüdükçe enerji düzeyleri arasındaki mesafenin azaldığı görülür, enerji düzeyleri sınırlıdır.

Sıfır nokta enerjisi,

$$E = \frac{1}{2} \hbar \omega \left(1 - \frac{1}{2} X_e\right) \quad (2.10)$$

Kimyasal ayrışma enerjisi de,

$$D_0 = D_e - E_0/hc \quad (2.11)$$

şeklinde ifade edilir.

## 2.4 Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

N atomlu sayısı olmak üzere, lineer olmayan moleküllerde  $3N-6$  serbestlik derecesi vardır. Lineer moleküllerde ise bu sayı  $3N-5$ 'tir. Kapalı bir halka oluşturmayan N atomlu bir molekülün (N-1) tane bağ gerilme,

$$\left. \begin{array}{l} 2N - 5 \\ 2N - 4 \end{array} \right\} \text{ tane açı bükülme titreşimi vardır.}$$

İki atomlu moleküllerde  $3N-5$  serbestlik derecesi olduğundan 1 tane bağ gerilme titreşimi vardır.

**Molekülün temel titreşimi (normal titreşimi):** Molekülün bütün atomlarının aynı fazda ve aynı frekansta titreştikleri bir titreşim hareketidir. Çok atomlu moleküllerin herhangi bir titreşim hareketi, bu temel titreşimlerin, üst üste binmesi şeklinde açıklanabilir.

### 2.4.1 Gerilme Titreşimi

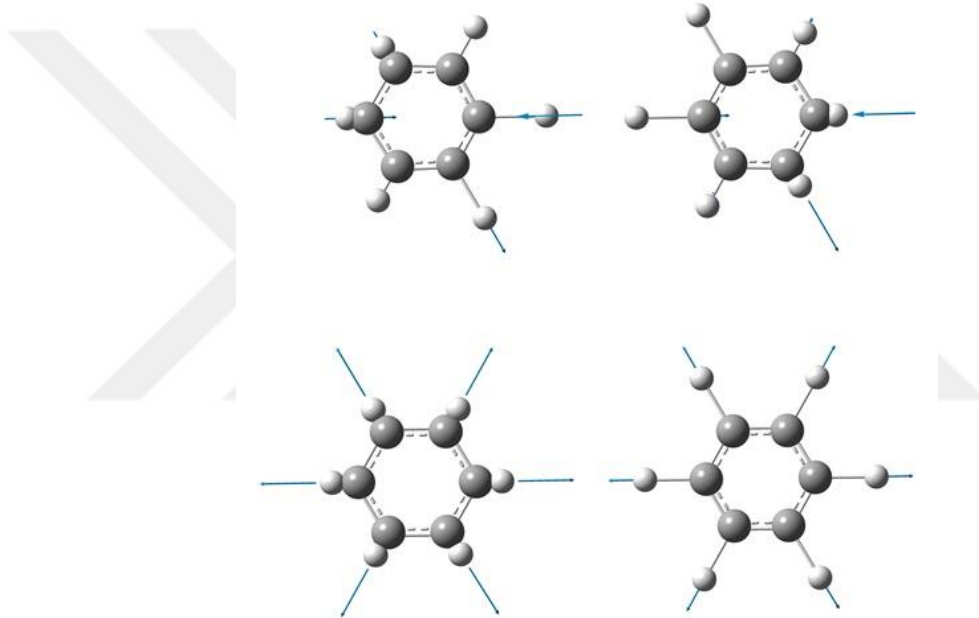
Bağ eksenini doğrultusunda periyodik olarak kısalma uzanma hareketidir. Yer değiştirme vektörü bağ uzunluğundaki değişimi verir. Molekülün tüm bağlarının uzaması veya kısalması hareketi simetrik gerilme titreşimi adını alır. Molekülde bağların biri veya birkaçı uzarken diğerinin kısalması adına da asimetric gerilme hareketi denir.

**a) Simetrik Bağ Gerilmesi:** Simetrik bağ gerilmesi  $\nu_s$  ile gösterilir. İki bağın simetrik olarak açılması ya da büzülmesidir. Dipol değişimi moleküler eksen doğrultusunda olduğundan paralel titreşimdir.

**b) Asimetric Bağ Gerilmesi:** Asimetric bağ gerilmesi  $\nu_a$  ile gösterilir. Dipol değişimi moleküler eksene dik olduğundan, dik titreşimdir.



Şekil 2.6 Su molekülünün üç temel titreşimi

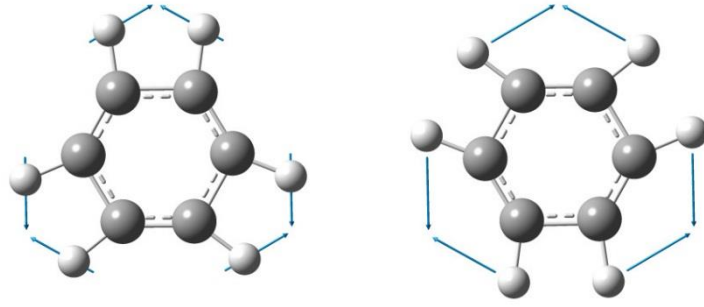


Şekil 2.7 Simetrik Gerilme

#### 2.4.2 Açı Bükülme Titreşimi

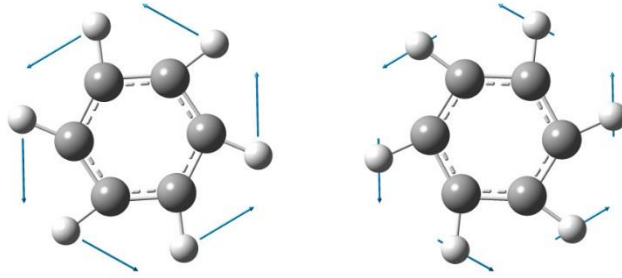
İki bağ arasında ki açının periyodik olarak değişim hareketi adı ile de bilinmektedir ve  $\delta$  ile gösterilir.

**a) Makaslanma:** İki bağ arasında ki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir. Şekil 2.5' te yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve zıt yöndedir.  $\delta_s$  ile gösterilir.



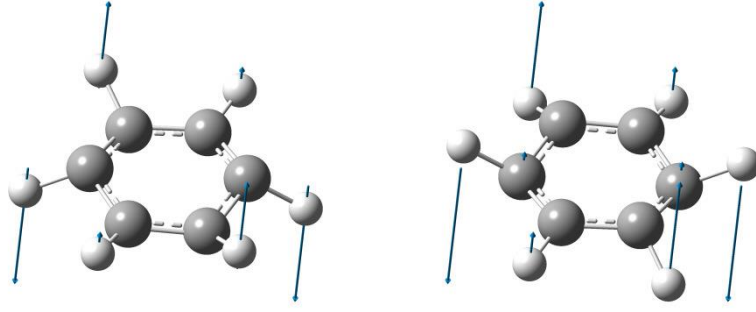
**Şekil 2.8** Makaslama Titreşimi

**b) Sallanma (Rocking):** Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. İki bağ arasında ki veya bir bağ ile bir grup atom arasında ki açının yer değiştirmesi olarak da bilinmektedir. Şekil 2.6' da bağ uzunluğu ve bağ açısının değeri değişmeden kalır.  $\rho_r$  ile gösterilmektedir.



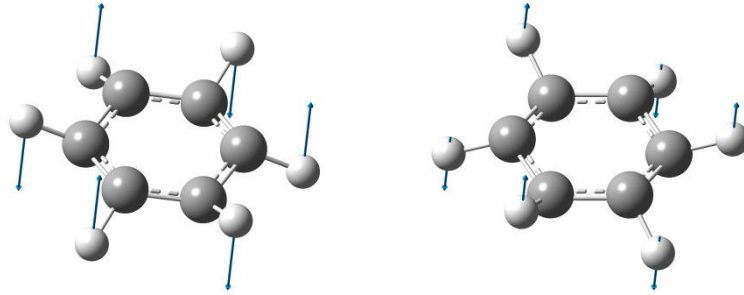
**Şekil 2.9** Sallanma Titreşimi

**c) Dalgalanma:** Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketi olarak bilinmektedir. Şekil 2.7' de molekülün tüm atomları denge durumunda düzlemsel ise, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir.  $\omega$  ile gösterilmektedir.



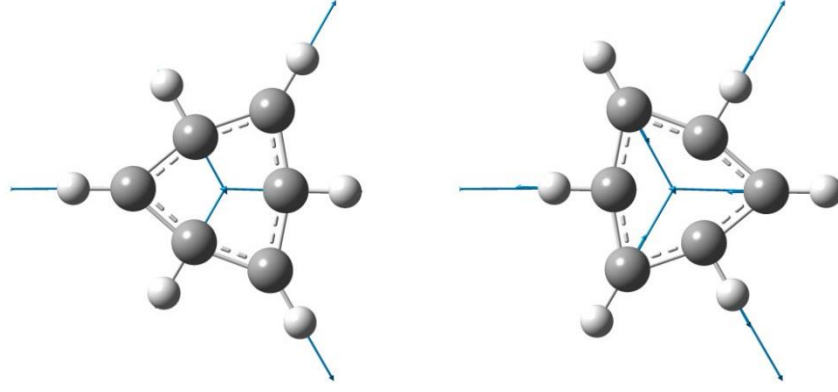
Şekil 2.10 Dalgalanma Titreşimi

**d) Kıvrılma:** Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atom tarafından bükülmesi olarak bilinmektedir. Şekil 2.8’ de yer değiştirme vektörleri, bağ doğrultusuna diktir.  $t$  ile gösterilmektedir.



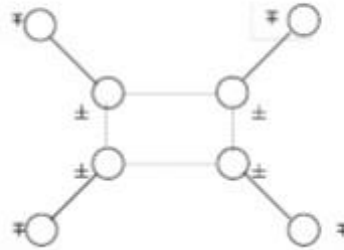
Şekil 2.11 Kıvrılma Titreşimi

**e) Burulma:** Şekil 2.9’ da ki iki düzlem arasındaki açının bir bağ ve açığı deforme ederek, periyodik olarak değişim hareketi olarak da bilinmektedir.



**Şekil 2.12** Burulma Titreşimi

**f) Düzlem Dışı Açık Bükülmesi:** Atomların hareketiyle bir düzlemin yok edilmesi hareketi olarak da bilinmektedir. Şekil 2.10' da genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülmektedir ve hareketin biçimi şemsiye biçimindedir.  $\gamma$  ile gösterilmektedir [23-25].



**Şekil 2.13** Düzlem dışı Burulma

## 2.5 Moleküler Simetri

### 2.5.1 Simetri Elemanları

Hidrojen atomu hariç diğer moleküllerin Schrödinger dalga denklemi tam anlamıyla çözülememiştir. Hamiltonyen denkleminde bazı yaklaşıklıklar yapılır. Moleküle ait simetri biliniyor ise Schrödinger dalga denklemini bilmeksizin molekül hakkında bilgi sahibi olunabilir.

Amaç temel parçacıkların gruplandırılmasında, dalga fonksiyonları ve enerjilerinin bulunmasında kullanılmaktadır. Her molekül en az bir simetri işlemine sahiptir bu da özdeşliktir. Simetri işlemi simetri elemanına uygulanmaktadır. İşlem sonunda molekül ilk durumuna göre eşit ve özdeş bir hal alır. Yani simetri elemanına herhangi bir simetri işlemi yapıldığında moleküle ait simetri değişmiyorsa, molekül yapılan simetri elemanına sahiptir [26-27].

**Tablo 2.2** Simetri Elemanları ve Simetri İşlemi

Simetri Elemanları	Simetri İşlemleri
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>E</math> özdeşlik elemanı</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>E</math> özdeşlik işlemi</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>n</math> katlı dönme eksen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bu eksen etrafında dönü (<math>C_n</math>),</li> <li>• <math>C_n</math>: uygun dönme</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Yansıma düzlemi (<math>\sigma</math>)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Yansıma (<math>\sigma</math>)</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Simetri merkezi (<math>i</math>) tersleme merkezi</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tersleme (<math>i</math>)</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Yansımali Sönme (<math>S_n</math>)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bu eksen etrafında dönme + eksene dik düzlemden yansıma işlemi</li> </ul>

Moleküler simetri inceleme işlemi yapılırken Tablo 2.2' de adı geçen eleman ve işlemler uygulanır.

**Özdeşlik:** Molekülde herhangi bir değişiklik olmaz. Molekül kütle merkezinden  $360^\circ$  döndürülür ve molekülün kendisi tekrar elde edilir.

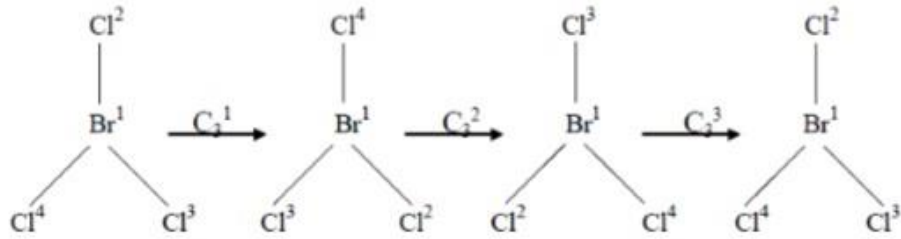




**Şekil 2.14** Özdeşlik İşlemi

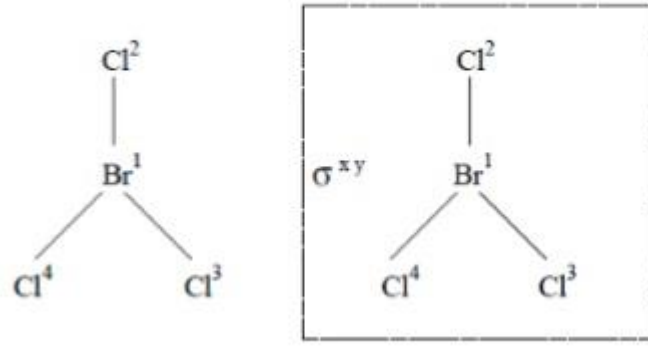
**Dönme Eksenini ( $C_n$ ):**  $n$  dönme eksenine sahip bir molekül varsa ve molekül bu eksen etrafında  $2\pi/n$  radyan döndürme işlemi yapıldığında değişmeden kalıyorsa, bu dönme eksenidir. Molekül  $n$  katlıdır.  $C_n$  simetri işlemi moleküle  $n-1$  defa uygulanmalıdır. Eğer  $n$  kere uygulama yapılırsa molekülde bir değişiklik meydana gelmez.

$$C_n^n = E$$



**Şekil 2.15**  $C_n$ -n katlı dönme eksenini

**Yansıma Düzlemi ( $\sigma$ ):** Bütün düzlemsel moleküller yapılar en az bir simetri düzlemine sahiptirler ve simetri düzlemi moleküle ait düzlem içerisindedir. Molekülü kütle merkezinden geçen bir düzlemde yansıma yaptığımızda herhangi bir değişim olmadan duruyorsa yansıma işlemine sahiptir.



**Şekil 2.16**  $\sigma$  yansıma düzlemi

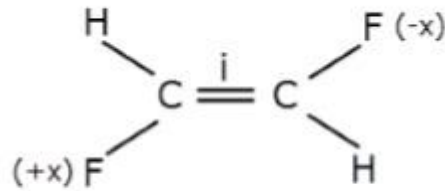
Yansıma işleminde  $x, y, z$  vektör dönüşümleri,

$$\sigma(xy): (x, y, z) \rightarrow (x, y, -z)$$

$$\sigma(xz): (x, y, z) \rightarrow (x, -y, z)$$

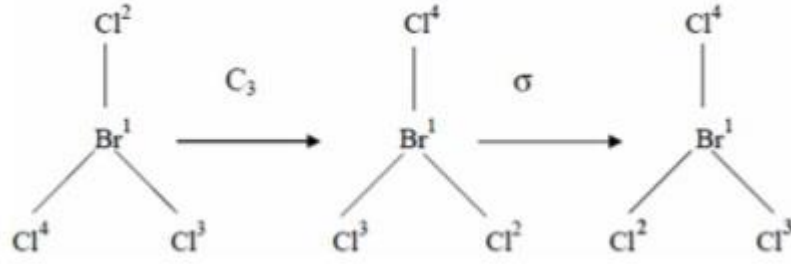
$$\sigma(yz): (x, y, z) \rightarrow (-x, y, z) \text{ şeklindedir.}$$

**Simetri Merkezi (i):** Molekül bulunan tüm atomların  $(x, y, z)$  koordinatı,  $(-x, -y, -z)$  Koordinatlarına dönüşüyor ve molekülde değişiklik meydana gelmiyorsa, seçilen bu koordinatlar orijini tersleme merkezidir. Simetri işlemi  $i^2 = E$  'dir.



**Şekil 2.17** Simetri Merkezi ve Terslenme İşlemi

**N katlı Dönü eksenini + yansıma düzlemi ( $S_n$ ):**  $n$  katlı dönü eksenini etrafında molekülü  $2\pi/n$  döndürdükten sonra eksene dik bir düzlemde yansıttığımızda molekül değişmiyorsa,  $S_n$  simetri elemanına sahiptir.  $n$  tek sayı ise  $S_n$  işlemi  $2n$  kere uygulandığında,  $n$  çift bir sayı ise  $n$  defa uygulandığında molekül özdeş duruma gelir.



Şekil 2.18  $S_n$  n-katlı dönü-yansıma

## 2.6 Kırmızı altı (IR) Spektroskopisi

Kırmızı-altı spektroskopi metodu ile bu bölgede bulunan elektromanyetik dalganın madde ile etkileşimi sonucunda soğrulan ışığı inceleyerek molekül hakkında bilgi sahibi olabiliriz.

Moleküllerin yapısında bulunan atomlar sürekli olarak hareket halindedir. Moleküle ait uzay konumu üç tür hareket ile özetlenebilir.

- Molekülün yaptığı öteleme hareketi
- Molekülün yaptığı bir eksen etrafındaki dönme hareketleri
- Moleküldeki kimyasal bağların yaptığı, bağ uzunluklarının periyodik olarak azalıp çoğalmasına veya moleküldeki açların periyodik olarak değişmesine neden olan titreşim hareketleri.

N atomdan oluşan bir molekülün moleküldeki her bir atomun koordinatlarına karşılık gelen  $3n$  serbestlik derecesine sahiptir. Lineer olmayan bir molekülde, bu derecelerin 3 tanesi dönme ve 3 tanesi öteleme, kalanları ise temel titreşimlere karşılık gelmektedir. Lineer bir molekülde derecelerin 2 tanesi dönme ve 3 tanesi ise ötelemedir.

Lineer olmayan bir molekül için serbestlik derecesi  $3N-6$ , lineer bir molekül için ise  $3N-5$  yardımıyla bulunabilir. Kırmızı-altı spektroskopisi uzak kırmızı-altı, orta kırmızı-altı ve yakın kırmızı-altı olmak üzere üç grupta incelenebilir.

Uzak kırmızı-altı bölgede ağır atomların titreşimleri ve örgü titreşimleri gözlenir. Bu bölgenin dalga boyu  $25-500\mu\text{m}$  (dalga sayısı  $400-20\text{ cm}^{-1}$ ) aralığındadır.

Yakın kırmızı-altı bölgede molekülün üst ton geçişleri incelenir ve dalga boyu 0,8- 2,5µm (dalga sayısı 12500-4000cm<sup>-1</sup>) aralığındadır.

Orta kırmızı-altı bölgede çoğu molekülün titreşim hareketi gözlenir ve dalga boyu 2,5-25µm (dalga sayısı 4000-400 cm<sup>-1</sup>) aralığındadır. Ayrıca bu bölge kırmızı-altı bölge olarak bilinir.

## 2.7 Moleküler Enerji Hesaplama Yöntemleri

1. Moleküler Mekanik Metotlar
2. Kuantum Mekanik Metotlar

### 2.7.1 Moleküler Mekanik Metotlar

Herhangi bir kimyasal yapıda atomlar arasında oluşan etkileşimleri klasik mekanik kuralları ile oluşturur. AMBER, CHARM ve HYPERCHEM bu programlardan bazılarıdır. Kullanılan bu yöntem oldukça hızlıdır ve sistemin temel halinde bulunan enerjisini tam olarak hesaplayabilirler. Büyük yapıli moleküler sistemler için bile (enzim vs.) tepkime ısıları ve konformasyon kararlılıkları gibi nicelikler hesaplanabilir. Fakat bu metotla elektronik yapıya ait özellikler bulunamaz.

### 2.7.2 Kuantum Mekanik Metotlar

Bu hesaplamalarda molekül yapısı, kuantum mekanik kurallar ile Schrödinger eşitliğinin çözümü ile bulunur. Schrödinger denkleminin tam olarak çözülmesi küçük sistemler dışında olanaksızdır. Çözümü elde etmek için bazı matematiksel yaklaşıklıklar kullanılmaktadır. Bunlar varyasyon ve pertürbasyon yaklaşıklıklarıdır. Bu nedenle yaklaşık çözümler yapılır. Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler ile hesaplama yapan GAUSSIAN XX, GAMESS, HONDO, Q-CHEM gibi paket programlar kullanılır [28].

#### 2.7.2.1 Schrödinger Dalga Denklemi

Enerjinin kesikli değerler alması, parçacık girişimleri ve tünelleme gibi olayların açıklanmasında kuantum mekaniği ve onun ana denklemi Schrödinger dalga denkleminin ihtiyacı vardır. Schrödinger dalga denkleminin çözülmesi  $\psi$  dalga fonksiyonunu verir. Bulunan bu dalga fonksiyonundan sisteme ait bütün fiziksel özellikler bulunabilir. Denklemin en genel şekli,

$$H\psi = \hat{E}\psi \quad (2.12)$$

Eşitlikte  $\psi$  dalga fonksiyonu,  $H$  hamiltonyen işlemcisi,  $\hat{E}$  hamiltonyen işlemcisinin öz değeridir. Denklemdaki  $H$ , çekirdeklerin ve elektronların kinetik enerji operatörlerini, yüklü parçacıklar arası etkileşimleri ve çekirdeklerle elektronların spinlerine bağlı tüm manyetik moment etkileşimlerini içerir. Schrödinger eşitliği bu sebepten dolayı birden fazla elektronlu sistemler için tam olarak çözülemez. Bazı yaklaşıklığa ihtiyaç duyulur. Hamiltonyen işlemcisi;

$$H = \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \quad (2.13)$$

olarak tanımlanır. Verilen denklem tek bir parçacık için geçerlidir. Bu denklem birden fazla tanımlanan parçacık için yazılmak istenirse Hamiltoniyen operatörü yeniden tanımlanmalıdır. Çekirdek ve elektronlara ait kinetik ve potansiyel enerjileri şöyle ifade edilebilir;

$$E_{top} = T_c + T_e + V_{ce} + V_{ee} + V_{cc} \quad (2.14)$$

$E_{top}$  sisteme ait toplam enerjidir. Çekirdek kütlesi  $T_c$ , elektronların kinetik enerjisi  $T_e$ , çekirdek ile elektron arasındaki çekim enerjisi  $V_{ce}$ , elektron-elektron arasındaki itme  $V_{ee}$  ve çekirdek-çekirdek arasında oluşan itme enerjisi  $V_{cc}$  ile gösterilmiştir. Tek elektronlu yapılar için Schrödinger dalga denklemini çözüm verebildiğinden çok atomlu moleküller için Born-Oppenheimer yaklaşıklığı, Ab-initio metodu, Hartree-Fock öz uyumlu alan teorisi, yoğunluk fonksiyonu metodu gibi farklı yöntemler uygulanarak çözüme varılmaktadır [29].

### 2.7.2.2 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Kuantum mekaniği ile bir molekül yapısını açıklarken, molekülü meydana getiren atomların her birinin enerjileri ayrı ayrı hesaplanır. Daha sonra molekül enerjisi elde edilir. Molekülü oluşturan atomların enerjileri, molekül enerjisinden büyük ise molekül dayanıklıdır. İki enerji arasındaki farkta moleküldeki bağ kuvvetini meydana getirir. Fakat en basit molekül için bile kuantum mekaniği prensibi yapılması ve sonucun elde edilmesi zordur. Bu sebepten ötürü “Born-Oppenheimer” yaklaşımı kullanılır.

Hidrojen atomu için Schrödinger eşitliği tam olarak elde edilebilir fakat bunun dışındaki yapılar için eşitliğin tam çözümü yoktur. Moleküler sistemler için kuantum

mekaniğinde Schrödinger denkleminin çözümü için Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılır. Bu yaklaşımın temel amacı, çekirdek kütlesi elektron kütlesinden oldukça büyük olması sebebiyle çekirdek hareketi elektron hareketine göre yavaştır. Bu yaklaşıma göre nükleer ve elektronik hareketler bir birinden ayrılmıştır. Yapılan bu ayrı ayrı değerlendirme, bu hareketler üzerinde bağımsız bir çalışma olanağı yaratacağından çözümü kolaylaştırır. Çekirdek kütlesi elektron kütlesinden çok büyük olacağı için çekirdeğin hareketi elektronun hareketine göre ihmal edilir ve toplam dalga fonksiyonu elektronik dalga fonksiyonu olarak verilir [30-33].

Moleküler orbital dalga fonksiyonu ve elektronik dalga fonksiyunun çarpımı olarak,

$$\psi = \psi_N \psi_e \quad (2.15)$$

yazılabilir. Çekirdeklere ait nükleer dalga fonksiyonu  $\psi_N$ , elektron hareketini gösteren elektronik dalga fonksiyonu ise  $\psi_e$ 'dir. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre çekirdekler elektronlardan daha ağırdır ve bu sebepten dolayı hareketleri çok yavaştır. Çekirdek hareketleri elektronların hareketlerine göre ihmal edilebilir ve molekülün dalga fonksiyonu  $\psi_e$  kullanılabilir. Yaklaşımın kullanılması ile molekülün enerjisi;

$$E = \int \psi^* H \psi d\tau \quad (2.16)$$

ile gösterilir. Bu denklemde; molekülde bulunan bütün elektronların dalga fonksiyonu  $\psi$ , çekirdeğin etki alanı içerisinde hareket etmekte olan toplam enerji operatörü ise H'dir.

Çekirdeklerin konumlarını değiştirerek aynı hesaplamalar tekrarlanabilir ve molekül için toplam potansiyel enerji yüzeyi hesaplanabilir.

### 2.7.2.3 Ab-İnitio Yöntemler

Latince olarak "başlangıçtan itibaren" anlamına gelen bu yöntem ile yapılan hesaplamalar deneysel veriler olmaksızın doğrudan teorik çalışmalardan oluşan kuantum mekaniksel hesaplamalardır. Buradaki ana problem çok elektronlu bir Schrödinger denklemini çözmek için sistem için en düşük enerji halinde

Hamiltoniyen için öz fonksiyon elde edebilmektir. Bu çeşit problemlerin hesaplamalarında ab-initio yöntemleri kullanılmaktadır.

Ab-initio yöntemler ile elektronik yapı ve bu elektronik yapıya bağlı parametreler hesaplanabilir. Hesaplama süresi bu yöntemde fazladır fakat hesaplama sürelerini azaltmak için bazı basitleştirmeler uygulanabilir. Ancak yapılan bu basitleştirmeler molekül ile ilgili verilerde bazı ufak sapmalar yaratabilir.

Ab-initio yöntemlerde, moleküler mekanik ve yarı deneysel yöntemlerin aksine, hesaplama yapılan molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların hızı ve kütlesi gibi temel fiziksel nicelikler hariç deneysel değerler hesaba katılmaz.

Ab-initio yöntemler ile hesaplama yapılırken sistemin toplam enerjisini kapsayan bir Hamiltonyen işlemcisi yazılır. Schrödinger dalga denkleminin çözümü için elde edilmiş olan Hamiltonyen işlemcisi sistemi tanımak için tüm verileri elde tutan bir dalga fonksiyonuna uygulanır. Ab-initio yöntemlerde dalga fonksiyonu olarak Slater ve Gaussian tipi orbitaller kullanılır. Daha sonra varyasyon yöntemi uygulanarak sistem için minimum enerjili olduğu durum bulunur. Bu sayede herhangi bir deneysel çalışma yapılmadan bir molekül için geometrik yapı ve titreşim frekansları gibi nicelikleri hakkında bilgi toplanabilir.

Ab-initio yöntemler ile kapsamlı çalışmalar yapmak için GAUSSIAN, GAMESS, HYPERCHEM, HONDO ve CACHE gibi bilgisayar programları geliştirilmiştir.

#### **2.7.2.4 Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Yöntemi (HF-SCF)**

Hartree-Fock hesaplamalarında, moleküle ait dalga fonksiyonu, molekülün temel fonksiyonlarından faydalanarak oluşturulmaktadır. Bu hesaplamalarda, Schrödinger denklemi çözülür ve enerji öz değeri hesaplanır. Varyasyon yöntemi ile enerji minimize edilir ve en ideal enerji öz değerleri ile frekansları bulunur. Yapılacak bu hesaplamaları Hartree-Fock teorisi ile elde edebiliriz. Türkçe olarak anlamı “Öz Uyumlu Alan Teorisi” dir. Hartree-Fock uygulamalarında merkezi alan yaklaşıklığı kullanılmaktadır. Merkezi alan yaklaşıklığında Coulomb elektron-elektron itmesi en başta hesaplara eklenmez ve bu itmenin net etkisi daha sonra düzeltme olarak hesaba eklenir. Bu yöntemin amacı: Bir elektronun, kendisinin haricindeki bütün

elektronların ve çekirdeğin oluşturacağı ortalama küresel potansiyel alanı içinde hareket edeceğinin kabul edilmesidir [34].

Hartree-Fock hesaplamaları ilk önceleri çok elektrona sahip atomlar için ortaya çıkarılmıştır sonraları molekülde de uygulanmıştır. Schrödinger dalga denklemi atomun içerisindeki bir elektron için hesaplanır ve ortalama küresel potansiyel elde edilir. Bu uygulama atomdaki tüm elektronlar için tekrarlanır. Hesaplamaların tekrarlanması sonucunda, geliştirilen dalga fonksiyonlarının bir setine sahip olunmaktadır. Geliştirilmiş olan bu dalga fonksiyonları ortalama küresel potansiyel enerji hesabı için de kullanılmaktadır. Bu hesaplamalar sürekli yapılır ve sonunda bize minimum enerjiyi verecek dalga fonksiyonu oluşana kadar yani en kararlı hali alana kadar devam eder [25].

Hartree-Fock ile yapılan SCF yönteminin en büyük dezavantajı anlık elektron-elektron etkileşimlerinin öneminin fazla olduğu kısımlarda eksik kalır. Bu yetersizlik farklı ab-initio yöntemlerde “Elektron Korelasyon Etkisi” şeklinde, anlık elektron-elektron etkileşimlerinin SCF hesaplarına katılmasıyla hesaplanmaya çalışılmaktadır [34].

#### **2.7.2.5 Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)**

DFT metodundaki ana fikir elektronik sistemin enerjisinin  $\rho$  elektron olasılık yoğunluğu türünden yazılmasına bağlanır.  $n$  elektronlu herhangi bir sistem için  $\rho(r)$ ,  $r$  uzayında özel bir noktada oluşan elektron yoğunluğunu simgeler.  $E$  elektron enerjisi, elektron yoğunluğuna bağlıdır ve  $E(\rho)$  ile gösterilir.

DFT yönteminin temeli, 1920’lerde Thomas Fermi Dirac ve 1950’lerdeki Slater’in çalışmaları gibi kuantum mekanik hesaplamalardan elde edilen yöntemlere dayanır. DFT yöntemi, elektron yoğunluk fonksiyonu ile elektron korelasyon yönteminin kurallarına dayanır. Saf DFT yöntemleri, bir korelasyon fonksiyonu ile bir değiş-tokuş fonksiyonunun birleşmesiyle meydana gelmektedir. Örneğin BYLP fonksiyonu Lee, Yang ve Par’ın korelasyon fonksiyonu ile Becke’ nin değiş-tokuş fonksiyon ikilisi ile oluşmaktadır. Elektron korelasyon etkileri içermesi sebebiyle DFT yöntemleri HF’ ye göre daha etkilidir. DFT metodlarının sonuçları deneysel sonuçlara Hartree Fock sonuçlarından daha yakındır.



### 2.7.2.6 Yarı Deneysel Yöntemler

Kuantum mekaniği ile hesaplama yapılır. Bu metotlarda, molekül özellikleri deneysel veri sonuçlarına yakın değerler vereceği parametreler mevcuttur. Schrödinger dalga denkleminin yaklaşık sonucunu hesaplamak için sisteme uygun veriler kullanılması gerekir. Hesaplama için yaklaşık fonksiyonların kullanılması ile hesaplama yapılan süre Ab-initio metotlardan daha kısadır. Yarı deneysel yöntemler ve ab-initio yöntemler ile hesaplanan verilerin doğruluk payı ve hesaplama maliyeti yönünden birbirlerinden farklılık gösterirler. Yarı deneysel yöntemler ile hesaplamalar zaman açısından oldukça ucuz ve iyi parametre setlerinin olduğu sistemlerde hem kalitatif hem de kantitatif açıdan molekül yapıları hakkında oldukça doğru tahmin verir. Yarı deneysel yöntemlerden bazıları CNDO, INDO, MINDO/3, NDDO, AM1 ve PM3 olarak verilebilir [35].

### 2.7.2.7 B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu

HF yöntemi değiş-tokuş korelasyon enerjisi için pek uyumlu olmasa bile, kinetik enerji için daha uyumlu sonuçlar vermektedir. DFT yöntemi için bu durum HF' ye göre tam tersidir. Bu sebepten bir sistemin tam enerjisi için, iki yöntemden birinin yerine bu ifadelerin her ikisinin de oluşturduğu enerji hesaplamaları, toplam elektronik enerji hesapları ifadesi için yazılarak karma modeller yapılır. Yapılan modeller vasıtasıyla moleküller için hesaplanan toplam enerji, bağ uzunlukları ve iyonizasyon enerjileri gibi birçok nicelik, saf HF ve DFT modellerinden daha iyi sonuçlar vermektedir.

Yapılmış olan çalışmalarda en yaygın bazı enerji fonksiyonelleri; Kinetik enerji fonksiyoneli: H28, TF27,.. Değiş-tokuş enerji fonksiyoneli: F30, D30, B88,.. Korelasyon enerji fonksiyoneli: LYP, VWN,.. gibi teorik çalışmalarda kullanılan fonksiyonellerdir. Bir karma enerji fonksiyoneli yazılırken yukarıda bahsedilen enerji fonksiyonelleri gibi fonksiyonellerden faydalanılır.

Becke yaptığı hesaplamada şu karma modeli bulmuştur:

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF}E_{HF}^X + c_{DFT}E_{DFT}^{XC} \quad (2.17)$$

Kullanılan  $c$ 'ler sabitlerdir. Becke'nin oluşturduğu bu karma modeller BLYP ve B3LYP'dir. Bu modeller arasında net sonuç verenlerden biri; LYP korelasyon enerjili, üç parametrelili Becke karma (B3LYP) modelidir. B3LYP modelinde ;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LSDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1\Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (2.18)$$

şeklinde verilir. Yukarıda  $c_0, c_1$  ve  $c_2$  kat sayıları, deneysel sonuçlar ile ulaşılmış katsayılarıdır ve değerleri sırasıyla 0.2, 0.7 ve 0.8' dir. Bu durumda, B3LYP modelinde elde edilen toplam enerji,

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.19)$$

olarak yazılır [43].

### 2.7.2.8 Temel Setler

Temel set genel olarak, bir diferansiyel denklemin çözümünde kullanılacak matematiksel hesaplamaların bir grubudur. Kuantum mekaniksel hesaplamalarda, "temel set" terimi sisteme ait istenilen kimyasal özelliklerini tekrar elde etmek için optimize edilmiş atomik orbitalleri temsil eden daraltılmış Gaussian tipi fonksiyon topluluğuna uygulanır. Moleküler orbital, atomik orbitallerin doğrusal olarak bir araya gelmesiyle oluşur. Bu setler, atomik orbitallerden meydana gelmiş fonksiyonlar topluluğudur [36].

Herhangi bir molekül için ya Slater (STO) tipi ya da Gaussian (GTO) tipi orbital kullanılır. Atomik orbitaller için bazı temel setler önerilir. Tavsiye edilen bu setler arasında olan minimal setler, her bir atomu ifade etmek için gereken sayıda atomik orbital baz fonksiyonları içerirler. Minimal baz seti STO-XG şeklindedir. Burada "X" değeri tam sayıdır ve STO için gerekli ilkel Gaussian sayısını ifade etmektedir. Bazı setler STO-2G, STO-3G, STO-6G şeklindedir. Bir minimal sete örnek olarak STO-3G örnek olarak verilebilir. Bu temel sette Slater tipi orbitale benzemek için üç adet Gaussian tipi orbital kullanılır. Minimal temel setler moleküler enerjiler için kararlı sonuçlar olmamasına rağmen, kimyasal bağların nitel yönlerini elde etmek için iyi bir araçlardır [36].

Bir diğer kullanılan set ise Split valanstır. Split valans temel setleri orbitallerin boyutunda değişiklik yaratan setlerdir. Her değerlik atomik orbitaline iki STO denk olurken, her iç-kabuk atomik orbitaline yalnızca bir STO karşılık gelmektedir. Bu

baz seti  $k$ -nlmG genel yapısına sahiptir. Burada  $k$  iç orbitalleri temsilen kaç tane ilkel Gauss kullanıldığını belirtir, nlm değerlik orbitallerinin kaç tane temel fonksiyona bölündüğünü ve bunları temsilen kaç tane ilkel Gauss fonksiyonunun kullanıldığını gösterir. nl bölünmüş-değerlik, nlm ise üçlü bölünmüş-değerlik olarak adlandırılır. Bölünmüş-değerlik baz setlerinin en yaygın olanı 6-31G baz setidir. 6-31G baz seti, iç kabuk orbitalleri altı tane ilkel Gauss fonksiyonundan oluşurken değerlik orbitallerinin iç kısmı üç tane ilkel Gauss fonksiyonundan, dış kısmı ise tek ilkel Gauss baz fonksiyonundan oluşur [37]. Yaygın olarak kullanılan 6-31G bölünmüş değerlik baz setine polarizasyon katıldığında, baz seti şeklinde gösterilen polarize olmuş bölünmüş değerlik baz seti olacaktır. 6-31G baz seti 6-31G(d) olarak da sembolize edilebilir. Yalnızca 1s orbitali olan Hidrojen ve Helyum için s orbitalinden daha polarize bir elektron dağılımı veren p orbitalini de eklersek 6-31G\*\* (6-31G (d,p)) polarize olmuş bölünmüş değerlik baz fonksiyonları elde edilir. Moleküler yapı hesapları için bu baz fonksiyonları ile daha doğru sonuçlar elde edilir [37].

Çekirdekten çok uzakta yer alan elektronları, molekül içerisinde atomik orbitaller daha geniş bir uzay bölgesini kaplayacaklarından, yalnızca sıkıştırılmış baz setlerinin kullanılması yetersiz kalmaktadır. Genellikle ortaklaşmamış elektron çiftleri içeren moleküllerde, uyarılmış durumdaki sistemlerde bu yetersizlik daha da ön plana çıkmaktadır. Bunun için ayrıca baz setine diffuze fonksiyonlar eklenir ve '+' işareti ile gösterilir. Hidrojen dışındaki ağır atomlar için '+', hem ağır hem de hidrojen atomları için '++' ile gösterilir [37-38].

## 2.8 Gaussian Programı [18]

Frisch ve arkadaşları tarafından geliştirilen Gaussian 03W, moleküler mekanik, yarı deneysel ve ab initio yöntemlerini kapsayan programdır. Her üç metot içinde çok sayıda teori ve temel set seçeneğine sahiptir. Gaussian 03 programı ilgili moleküle ait Gaussian programı kullanılarak, moleküllerin üç boyutlu şekilleri, moleküllere ait geometriler ve enerjiler, bağ açıları, bağ uzunlukları, dipol momentleri, teorik IR, UV ve NMR frekansları, HOMO-LUMO enerji ve orbitallerinin şekli, moleküler elektrostatik potansiyel enerjisi için gerekli hesaplamalar (MEP), moleküle ait tek ve iki boyutlu konformasyon ve analiz hesabı, doğal bağ analizi (NBO) hesaplanabilir.

Programda işlem yaparken öncelikle bir teori düzeyi belirlemek gerekmektedir. Gaussian 03 programında fazlasıyla teori düzeyi vardır. Bunlardan en sık kullanılanları;

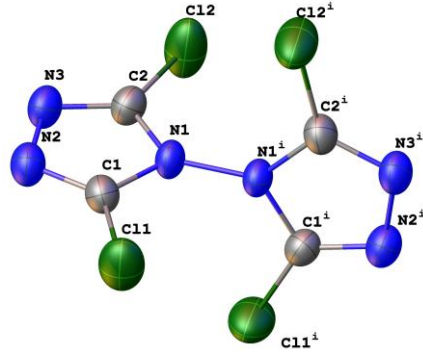
**Tablo 2.3** Gaussian 03 Programında Sık Kullanılan Teori Düzeyleri

<b>Kısaltma</b>	<b>Metot</b>
HF	Hartree Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi
B3LYP	Becke tipi 3 parametrelili Yoğunluk Fonksiyon Teorisi
MP2	2. derece Moller Plesset Pertürbasyon Teorisi
MP4	4. derece Moller Plesset Pertürbasyon Teorisi
QCISD(T)	2. derece Konfigurasyon Etkileşmesi

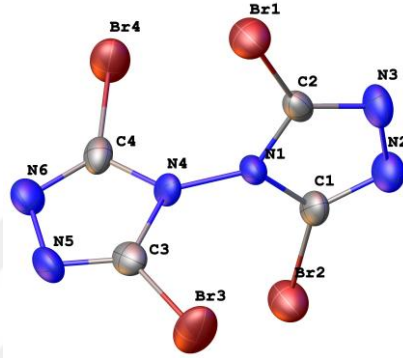
### **3. BULGULAR**

#### **3.1 Tetrakloro-4,4'-bi-1,2,4-triazol (TCIBTr), Tetrabromo-4,4'-bi-1,2,4-triazol (TBrBTr) ve Tetraiyodo-4,4'-bi-1,2,4-triazol (TIBTr) Moleküllerine ait Geometrik Parametreler**

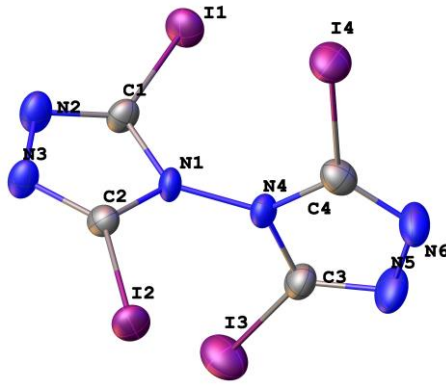
TCIBTr, TBrBTr ve TIBTr moleküllerinin her biri 14 atomdan oluşmaktadır. Tetrakloro-4,4'-bi-1,2,4-triazol (TCIBTr), Tetrabromo-4,4'-bi-1,2,4-triazol (TBrBTr) ve Tetraiyodo-4,4'-bi-1,2,4-triazol (TIBTr) kristallerinin moleküler yapıları Şekil 3.1-3.4'de verilmiştir.



(a)



(b)



(c)

**Şekil 3.1** (a) Tetrakloro-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristalinin moleküler yapısı, (b) Tetrabromo-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristalinin moleküler yapısı (c) Tetraiyodo-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristalinin moleküler yapısı

Çalışmamızda teorik hesaplama yöntemleri ile incelenen üç molekülden TCIBTr ve TBrBTr molekülleri Zhan Dong ve arkadaşları tarafından [1], TIBTr molekülü ise Lei Li ve arkadaşları tarafından [2] sentezlenmiş olup kristal yapıları ve

spektroskopik olarak IR sonuçları ilgili makalelerde verilmiştir. Moleküler modelleme yardımı ile teorik hesaplamaları yapılan üç yapıda da N-N' köprüsü ile birbirine bağlanmış iki adet 4,4-bi-1,2,4-triazol halkası bulunmaktadır. Triazol halkalarında sırasıyla ikili C-Cl, C-Br ve C-I bağları ile yer alan halojen grupları bulunmaktadır.

Çalışmamızda, sentezi yapılan Tetrakloro-4,4'-bi-1,2,4-triazol ve Tetrabromo-4,4'-bi-1,2,4-triazol moleküllerini geometrik optimizasyonları DFT/B3LYP/6311G++(d) ve HF/6311G++(d) temel baz setleri kullanılarak, Tetraiyodo-4,4'-bi-1,2,4-triazol molekülü ise kuantum mekaniksel hesaplama yöntemlerine dayanarak seçilen ve en uygun baz seti olan DFT/B3LYP/321G ve HF/321G temel baz setleri ile modellenmiştir.

TCIBTr molekülü için deneysel bağ uzunlukları C1-C11 ve C2-C12 1.676(2) Å ve 1.687(2) Å [1], iki triazol halkası uzaklık N1-N1<sub>i</sub> 1.364(3) Å ve C1-N1-N1<sub>i</sub>-C2<sub>i</sub> ve C1-N1-N1<sub>i</sub>-C1<sub>i</sub> torsiyon açıları -93.9(2)° ve -82.3(2)° olarak X-Işımları kırınım sonuçlarına göre elde edilmiştir [1]. Bu molekül için DFT/B3LYP/6311G++(d) temel baz seti ile hesaplanmış değerleri sırasıyla; C1-C11 ve C2-C12 bağlarının uzaklıkları 1,704 Å ve 1,704 Å, iki triazol halkası uzaklık N1-N1<sub>i</sub> 1,358 Å ve torsiyon açıları C1-N1-N1<sub>i</sub>-C2<sub>i</sub> ve C1-N1-N1<sub>i</sub>-C1<sub>i</sub> -90.1° ve 89.9° şeklinde hesaplanmıştır. Aynı molekül için HF/6311G++(d) temel baz seti ile hesaplanmış değerler; C1-C11 ve C2-C12 bağlarının uzaklıkları 1,693 Å ve 1,693 Å, iki triazol halkası uzaklık N1-N1<sub>i</sub> 1,342 Å ve torsiyon açıları C1-N1-N1<sub>i</sub>-C2<sub>i</sub> ve C1-N1-N1<sub>i</sub>-C1<sub>i</sub> -89,9° ve 89,9° olarak hesaplanmıştır. TCIBTr molekülünde triazol halkalarının birbirlerine göre yönelim açısı kristalografik olarak 94,08°(11) dir. Moleküler modelleme sonucunda bu düzlemlere ait yönelim açıları sırası ile DFT/B3LYP/6311G++(d) için 89,992° ve HF/6311G++(d) için 89,970° olarak hesaplanmıştır.

Molekülün tümü için, deneysel ve teorik değerler arasındaki uyum parametresi ( $R^2$ ) değerleri hesaplanmıştır. Bağ uzunlukları için uyum parametresi DFT/B3LYP/6311G++(d) ve HF/6311G++(d) temel baz seti için aynı ve deneysel parametrelere yakın bulunmuştur ( $R^2=0,9974$ ).

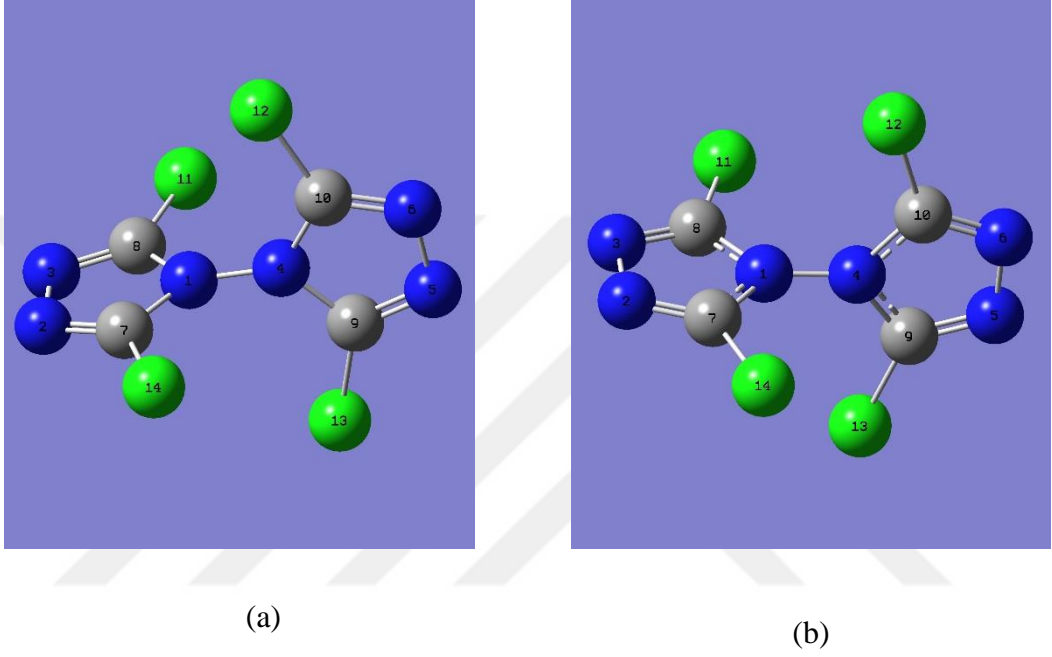
TBrBTr molekülü için deneysel bağ uzunlukları Br1-C2 ve Br2-C1 1.834(6) Å ve 1.852(6) Å, iki triazol halkası arası uzaklık N1-N4 1.365(6) Å ve torsiyon

açıları C1-N1-N4-C4 ve C1-N1-N4-C3  $-91.4(8)^\circ$  ve  $79.1(8)^\circ$  olarak X-Işınları kırınım sonuçlarına göre elde edilmiştir [1]. Bu molekül için DFT/B3LYP/6311G++(d) temel baz seti ile hesaplanmış değerler sırasıyla; Br1-C2 ve Br2-C1 bağlarının uzaklıkları  $1,865 \text{ \AA}$  ve  $1,865 \text{ \AA}$ , iki triazol halkası uzaklık N1-N4  $1,359 \text{ \AA}$  ve torsiyon açıları C1-N1-N4-C4 ve C1-N1-N4-C3  $-90,0^\circ$  ve  $89,9^\circ$  olarak hesaplanmıştır. Aynı molekül için HF/6311G++(d) temel baz seti ile hesaplanmış değerler; Br1-C2 ve Br2-C1 bağlarının uzaklıkları  $1,851 \text{ \AA}$  ve  $1,851 \text{ \AA}$ , iki triazol halkası uzaklık N1-N4  $1,342 \text{ \AA}$  ve torsiyon açıları C1-N1-N4-C4 ve C1-N1-N4-C3  $-90,0^\circ$  ve  $90,0^\circ$  şeklinde hesaplanmıştır. TBrBTr molekülünde triazol halkalarının birbirlerine göre yönelim açısı kristalografik olarak  $82,8(3)^\circ$  dir. Moleküler modelleme sonucunda bu düzlemlere ait yönelim açıları sırası ile DFT/B3LYP/6311G++(d) için  $90,067^\circ$  ve HF/6311G++(d) için  $89,994^\circ$  olarak hesaplanmıştır.

TBrBTr molekülünün tümü için, deneysel ve teorik değerler arasındaki uyum parametresi ( $R^2$ ) değerleri hesaplanmıştır. Bağ uzunlukları için uyum parametresi DFT/B3LYP/6311G++(d) için ( $R^2=0,9979$ ) ve HF/6311G++(d) temel baz seti için ( $R^2=0,9980$ ) aynı ve deneysel parametrelere yakın bulunmuştur.

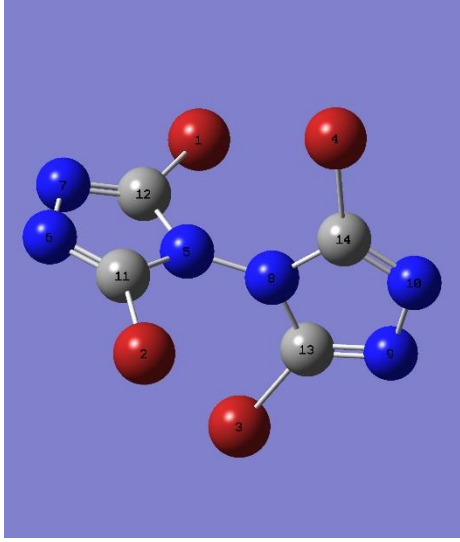
TIBTr molekülü için ise deneysel değerleri I1-C1 ve I2-C2 bağlarının uzunlukları  $2,062(5) \text{ \AA}$  ve  $2,061(5) \text{ \AA}$ , iki triazol halkası arası uzaklık N1-N4  $1,370(5) \text{ \AA}$  ve torsiyon açıları C1-N1-N4-C4 ve C1-N1-N4-C3  $94.2(6)^\circ$  ve  $-92.7(6)^\circ$  olarak X-Işınları kırınım sonuçlarına göre elde edilmiştir [2]. Yine bu molekül için DFT/B3LYP/321G temel baz seti ile hesaplanmış değerler; I1-C1 ve I2-C2 bağlarının uzaklıkları  $2,108 \text{ \AA}$  ve  $2,108 \text{ \AA}$ , iki triazol halkası uzaklık N1-N4  $1,382 \text{ \AA}$  ve torsiyon açıları C1-N1-N4-C4 ve C1-N1-N4-C3  $89,9^\circ$  ve  $-89,9^\circ$  olarak hesaplanmıştır. Aynı molekül için HF/321G temel baz seti ile hesaplanmış değerler; I1-C1 ve I2-C2 bağlarının uzaklıkları  $2,095 \text{ \AA}$  ve  $2,095 \text{ \AA}$ , iki triazol halkası uzaklık N1-N4  $1,359 \text{ \AA}$  ve torsiyon açıları C1-N1-N4-C4 ve C1-N1-N4-C3  $89,9^\circ$  ve  $-90,0^\circ$  şeklinde hesaplanmıştır. TIBTr molekülünde triazol halkalarının birbirlerine göre yönelim açısı kristalografik olarak  $91,7(2)^\circ$  dir. Moleküler modelleme sonucunda bu düzlemlere ait yönelim açıları sırası ile DFT/B3LYP/321G için  $89,979^\circ$  ve HF/321G için  $90,022^\circ$  olarak hesaplanmıştır.

TIBTr için, deneysel ve teorik değerler arasındaki uyum parametresi ( $R^2$ ) değerleri hesaplanmıştır. Bağ uzunlukları için uyum parametresi DFT/321G için ( $R^2=0,9941$ ) ve HF/321G temel baz seti için ( $R^2=0,9954$ ) aynı ve deneysel parametrelere yakın bulunmuştur.

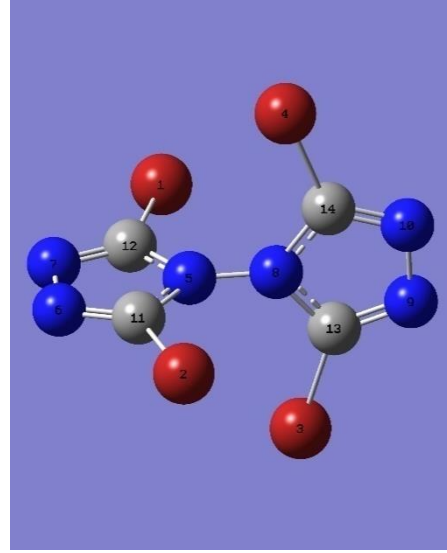


**Şekil 3.2** (a) Tetrakloro-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristalinin DFT/B3LYP/6311G++(d) temel baz seti ile teorik hesaplanması, (b) Tetrakloro-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristalinin HF/6311G++(d) temel baz seti ile teorik hesaplanması



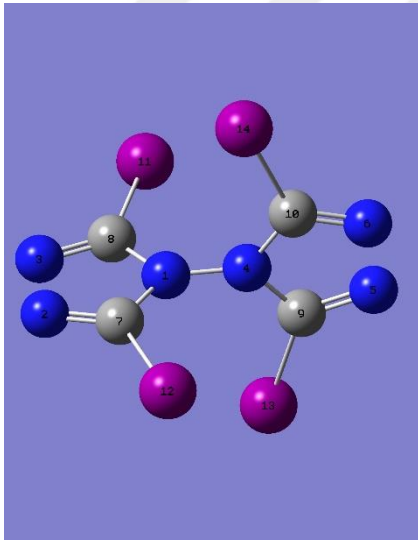


(a)

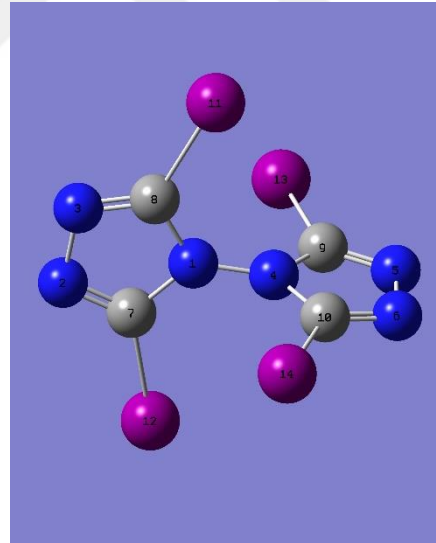


(b)

**Şekil 3.3** (a) Tetrabromo-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristalinin DFT/B3LYP/6311G++(d) temel baz seti ile teorik hesaplanması, (b) Tetrabromo-4,4'-triazol kristalinin HF/6311G++(d) temel baz seti ile teorik hesaplanması



(a)



(b)

**Şekil 3.4** (a) Tetraiyodo-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristalinin DFT/B3LYP/321G temel baz seti ile teorik hesaplanması,(b) Tetraiyodo-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristalinin HF/321G temel baz seti ile teorik hesaplanması

Hesaplamış olduğumuz geometrik parametreler: bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları TCIBTr, TBrBTr ve TIBTr için deneysel verilerle Tablo 3.1-Tablo 3.15’ de karşılaştırıldı.

**Tablo 3.1** Tetrakloro-4,4’-bi-1,2,4-triazol kristali için bağ uzunlukları

PARAMETRELER	DENEYSEL	DFT	HF
Bağ			
Uzunlukları(Å)		B3LYP/6311G++(d)	6311G++(d)
Cl1-C1	1,687 (2)	1,704	1,693
Cl2-C2	1,676 (2)	1,704	1,693
N1-N1 <sub>i</sub>	1,364 (3)	1,358	1,342
N1-C2	1,373 (2)	1,388	1,372
N1-C1	1,375 (2)	1,388	1,372
N2-C1	1,281 (2)	1,291	1,263
N2-N3	1,400 (2)	1,395	1,376
N3-C2	1,285 (2)	1,291	1,263
Cl1 <sub>i</sub> -C1 <sub>i</sub>	1,687 (2)	1,704	1,693
Cl2 <sub>i</sub> -C2 <sub>i</sub>	1,676 (2)	1,704	1,693
N1 <sub>i</sub> -C2 <sub>i</sub>	1,373 (3)	1,388	1,372
N1 <sub>i</sub> -C1 <sub>i</sub>	1,375 (2)	1,388	1,372
N2 <sub>i</sub> -C1 <sub>i</sub>	1,281 (2)	1,291	1,263
N2 <sub>i</sub> -N3 <sub>i</sub>	1,4 (2)	1,395	1,375
N3 <sub>i</sub> -C2 <sub>i</sub>	1,285 (2)	1,291	1,263

**Tablo 3.2** Tetrakloro-4,4’-bi-1,2,4-triazol kristali için bağ açıları

PARAMETRELER	DENEYSEL	DFT	HF
Bağ Açılı (°)		B3LYP/6311G++(d)	6311G++(d)
N1 <sub>i</sub> -N1-C2	128.25 (15)	128.23	128.39
N1 <sub>i</sub> -N1-C1	127.78 (15)	128.22	128.38

**Tablo 3.2 (devamı)**

C2-N1-C1	103.89 (15)	103.54	103.22
C1-N2-N3	107.45 (15)	107.70	107.88
C2-N3-N2	107.18 (15)	107.70	107.89
N2-C1-N1	110.69 (17)	110.52	110.50
N2-C1-C11	128.10 (15)	127.34	127.24
N1-C1-C11	121.19 (14)	122.14	122.25
N3-C2-N1	110.80 (17)	110.52	110.49
N3-C2-C12	127.77 (15)	127.33	127.25
N1-C2-C12	121.43 (14)	122.14	122.25
N1 <sub>i</sub> -N1-C2 <sub>i</sub>	128.26 (15)	128.23	128.38
N1 <sub>i</sub> -N1-C1 <sub>i</sub>	127.77 (15)	128.22	128.38
C2 <sub>i</sub> -N1 <sub>i</sub> -C1 <sub>i</sub>	103.89 (15)	103.54	103.23
C1 <sub>i</sub> -N2 <sub>i</sub> -N3 <sub>i</sub>	107.45 (15)	107.70	107.89
C2 <sub>i</sub> -N3 <sub>i</sub> -N2 <sub>i</sub>	107.17 (17)	107.70	107.90
N2 <sub>i</sub> -C1 <sub>i</sub> -N1 <sub>i</sub>	110.69 (15)	110.52	110.49
N2 <sub>i</sub> -C1 <sub>i</sub> -C11 <sub>i</sub>	128.10 (14)	127.33	127.24
N1 <sub>i</sub> -C1 <sub>i</sub> -C11 <sub>i</sub>	121.19 (17)	122.14	122.25
N3 <sub>i</sub> -C2 <sub>i</sub> -N1 <sub>i</sub>	110.80 (15)	110.52	110.48
N3 <sub>i</sub> -C2 <sub>i</sub> -C12 <sub>i</sub>	127.77 (14)	127.33	127.25
N1 <sub>i</sub> -C2 <sub>i</sub> -C12 <sub>i</sub>	121.42 (15)	122.14	122.25

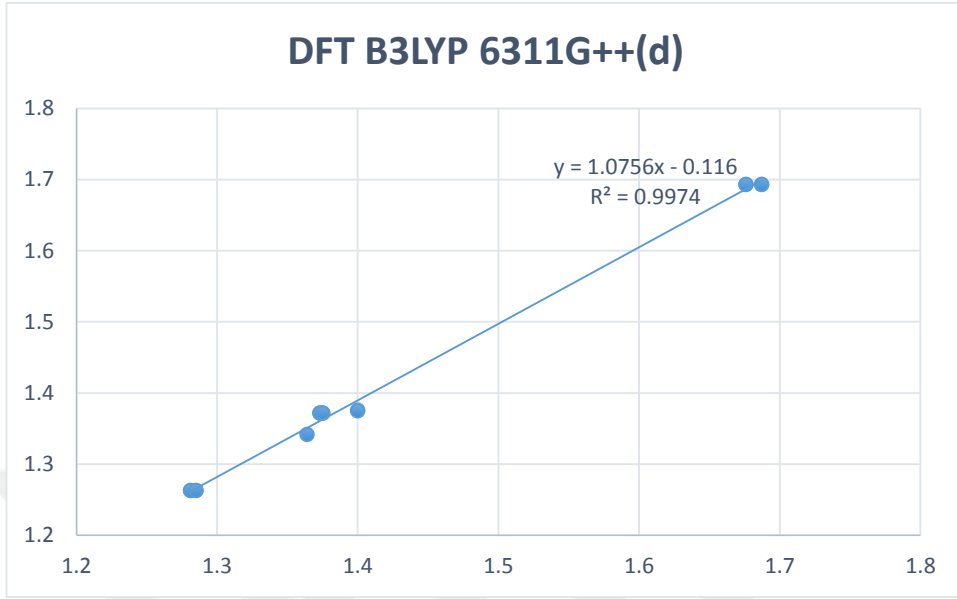
**Tablo 3.3** Tetrakloro-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristali için torsiyon açıları

PARAMETRELER	DENEYSEL	DFT	HF
Torsiyon Açılı (°)		B3LYP/6311G++(d)	6311G++(d)
C1-N2-N3-C2	0.1 (2)	0.11	0.001
N3-N2-C1-N1	0.1 (2)	0.007	0.007
N3-N2-C1-C11	178.83 (14)	179.9	179.9
N1 <sub>i</sub> -N1-C1-N2	-177.22 (18)	-179.9	-179.9

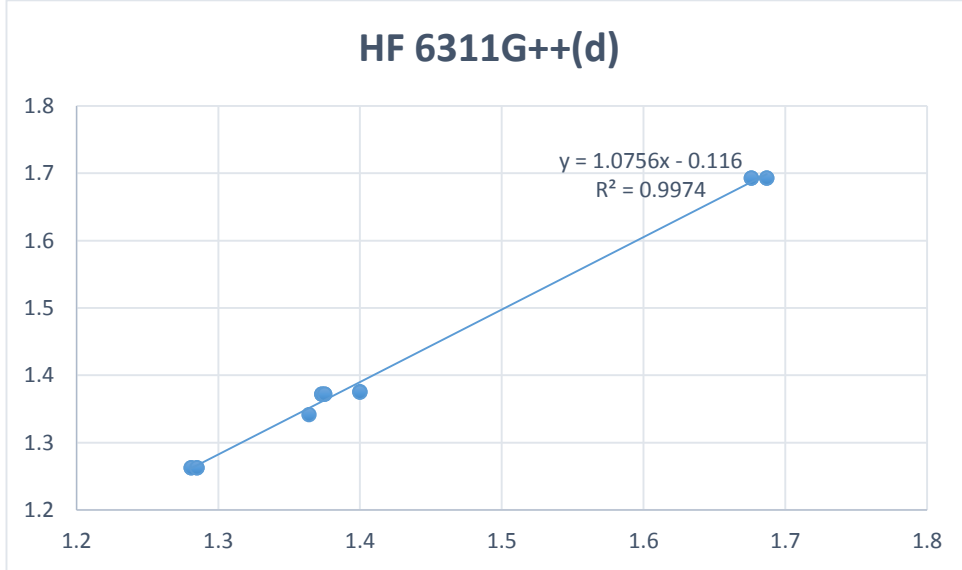
**Tablo 3.3 (devamı)**

C2-N1-C1-N2	-0.2 (2)	-0.02	-0.011
N1 <sub>i</sub> -N1-C1-C1 <sub>1</sub>	4.0 (3)	0.03	0.042
C2-N1-C1-C1 <sub>1</sub>	-179.04 (14)	179.9	-179.9
N2-N3-C2-N1	-0.2 (2)	179.9	-0.009
N2-N3-C2-C1 <sub>2</sub>	-179.96 (15)	-179.9	-179.9
N1 <sub>i</sub> -N1-C2-N3	177.24 (16)	179.9	179.9
C1-N1-C2-N3	0.3 (2)	0.028	0.012
N1 <sub>i</sub> -N1-C2-C1 <sub>2</sub>	-3.0 (3)	-0.045	-0.031
C1-N1-C2-C1 <sub>2</sub>	-179.97 (14)	179.9	179.9
C1 <sub>i</sub> -N2 <sub>i</sub> -N3 <sub>i</sub> -C2 <sub>i</sub>	0.07 (4)	0.015	-0.14
N3 <sub>i</sub> -N2 <sub>i</sub> -C1 <sub>i</sub> -N1 <sub>i</sub>	0.09 (2)	-0.015	0.023
N3 <sub>i</sub> -N2 <sub>i</sub> -C1 <sub>i</sub> -C1 <sub>1i</sub>	178.8 (14)	179.9	179.9
N1-N1 <sub>i</sub> -C1 <sub>i</sub> -N2 <sub>i</sub>	-177.2 (16)	-179.9	-179.9
C2 <sub>i</sub> -N1 <sub>i</sub> -C1 <sub>i</sub> -N2 <sub>i</sub>	-0.21 (2)	0.010	-0.022
N1 <sub>i</sub> -N1-C1 <sub>i</sub> -C1 <sub>1i</sub>	3.95 (3)	0.029	0.06
C2 <sub>i</sub> -N1 <sub>i</sub> -C1 <sub>i</sub> -C1 <sub>1i</sub>	-179.3 (14)	-179.9	179.9
N2 <sub>i</sub> -N3 <sub>i</sub> -C2 <sub>i</sub> -N1 <sub>i</sub>	179.7	-0.008	0.00
N2 <sub>i</sub> -N3 <sub>i</sub> -C2 <sub>i</sub> -C1 <sub>2i</sub>	-179.9	179.9	-179.9
N1 <sub>i</sub> -N1-C2 <sub>i</sub> -N3 <sub>i</sub>	177.5	179.9	179.9
C1 <sub>i</sub> -N1 <sub>i</sub> -C2 <sub>i</sub> -N3 <sub>i</sub>	0.26	-0.01	0.013
N1-N1 <sub>i</sub> -C2 <sub>i</sub> -C1 <sub>2i</sub>	-2.98	-0.023	0.070
C1 <sub>i</sub> -N1 <sub>i</sub> -C2 <sub>i</sub> -C1 <sub>2i</sub>	-179.9	-179.9	-179.9
C1-N1-N1 <sub>i</sub> -C2 <sub>i</sub>	-93,9	-90.1	-89,9
C1-N1-N1 <sub>i</sub> -C1 <sub>i</sub>	82.3	89.9	89,9

**Tablo 3.4** Tetrakloro-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristalinin bağ uzunluklarının deneysel ve DFT/B3LYP/6311G++(d) teorik hesaplanmış korelasyon değeri ( $R^2$ )



**Tablo 3.5** Tetrakloro-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristalinin bağ uzunluklarının deneysel ve HF/6311G++(d) teorik hesaplanmış korelasyon değeri ( $R^2$ )



**Tablo 3.6** Tetrabromo-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristali için bağ uzunlukları

PARAMETRELER	DENEYSEL	DFT	HF
Bağ uzunlukları (Å)		B3LYP/6311G++(d)	6311G++(d)
Br1-C2	1,834 (6)	1,865	1,851

**Tablo 3.6 (devamı)**

Br2-C1	1,852 (6)	1,865	1,851
Br3-C3	1,840 (6)	1,865	1,851
Br4-C4	1,847 (7)	1,865	1,851
N1-N4	1,365 (6)	1,359	1,342
N1-C2	1,375 (8)	1,388	1,373
N1-C1	1,382 (8)	1,388	1,373
N2-C1	1,281 (7)	1,292	1,265
N2-N3	1,410 (7)	1,395	1,374
N3-C2	1,295 (7)	1,292	1,265
N4-C4	1,383 (7)	1,388	1,373
N4-C3	1,406 (7)	1,388	1,373
N5-C3	1,285 (8)	1,292	1,265
N5-N6	1,407 (8)	1,395	1,374
N6-C4	1,290 (8)	1,293	1,265

**Tablo 3.7** Tetrabromo-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristali için bağ açıları

PARAMETRELER	DENEYSEL	DFT	HF
Bağ açıları (°)		B3LYP/6311G++(d)	6311G++(d)
N4-N1-C2	128.1	128.1	128.2
N4-N1-C1	128.1	128.1	128.2
C2-N1-C1	104.6	103.7	103.4
C1-N2-N3	107.7	107.7	108.0
C2-N3-N2	107.7	107.7	108.0
N1-N4-C4	128.1	128.1	128.2
N1-N4-C3	128.1	128.1	128.2
C4-N4-C3	103.7	103.7	103.4
C3-N5-N6	107.7	107.7	107.9

**Tablo 3.7 (devamı)**

C4-N6-N5	107.7	107.7	108.0
N2-C1-N1	110.3	110.3	110.2
N2-C1-Br2	126.8	126.8	126.6
N1-C1-Br2	122.7	122.7	123.0
N3-C2-N1	110.3	110.3	110.2
N3-C2-Br1	126.8	126.8	126.6
N1-C2-Br1	127.7	122.7	123.0
N5-C3-N4	110.3	110.3	110.2
N5-C3-Br3	126.8	126.8	126.6
N4-C3-Br3	122.7	122.7	123.0
N6-C4-N4	110.3	110.3	110.2
N6-C4-Br4	126.8	126.8	126.6
N4-C4-Br4	122.7	122.7	123.0

**Tablo 3.8** Tetrabromo-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristali için torsiyon açıları

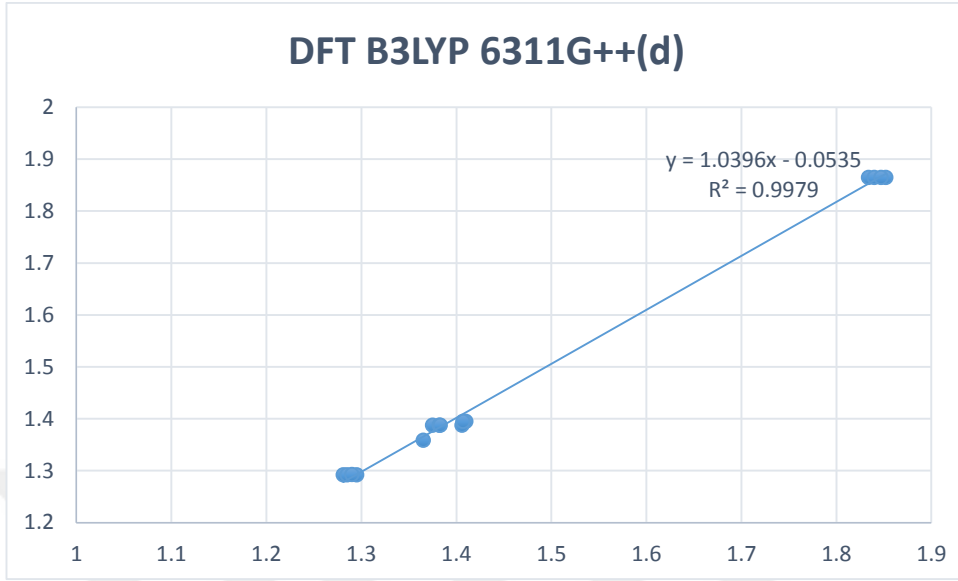
PARAMETRELER	DENEYSEL	DFT	HF
		B3LYP/6311G++(d)	
Torsiyon Açılıarı (°)		(d)	6311G++(d)
C1-N2-N3-C2	-0.2 (8)	0.013	-0.006
C2-N1-N4-C4	87.1 (8)	89.9	89.9
C1-N1-N4-C4	-91.4 (8)	-90.0	-90.0
C2-N1-N4-C3	-102.4 (8)	-90.0	-89.9
C1-N1-N4-C3	79.1 (8)	89.9	90.0
C3-N5-N6-C4	2.3 (7)	-0.02	-0.02
N3-N2-C1-N1	0.4 (8)	-0.004	-0.00
N3-N2-C1-Br2	-178.7 (5)	-179.9	179.9
N4-N1-C1-N2	178.3 (5)	179.9	179.9

**Tablo 3.8 (devamı)**

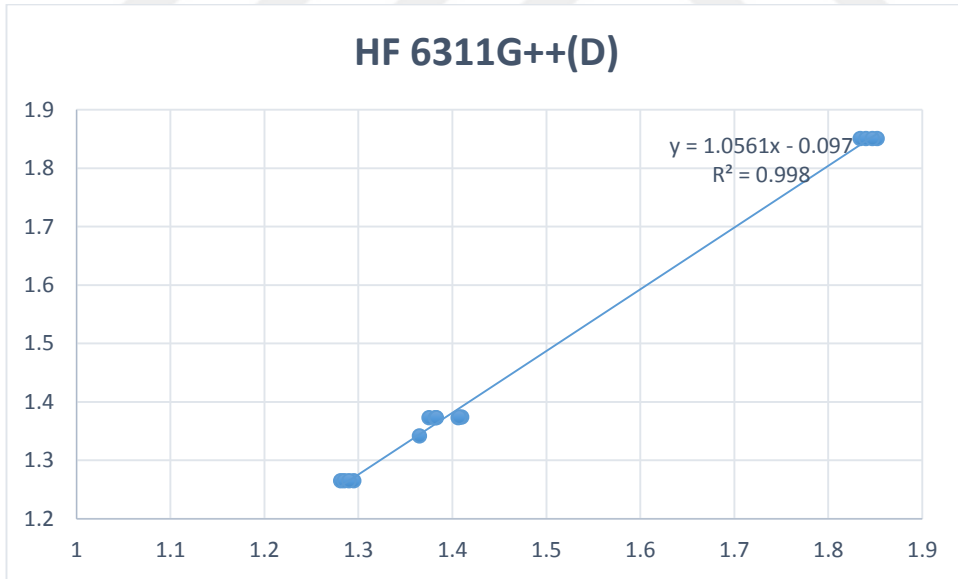
C2-N1-C1-N2	-0.4 (7)	-0.05	0.006
N4-N1-C1-Br2	-2.6 (9)	-0.01	0.013
C2-N1-C1-Br2	178.7 (4)	179.9	-179.9
N2-N3-C2-N1	0.0 (7)	-0.004	0.01
N2-N3-C2-Br1	175.8 (4)	179.9	179.9
N4-N1-C2-N3	-178.5 (6)	-179.9	179.9
C1-N1-C2-N3	0.2 (7)	0.013	-0.01
N4-N1-C2-Br1	5.5 (9)	0.012	0.014
C1-N1-C2-Br1	-175.7 (4)	-179.9	-179.9
N6-N5-C3-N4	-1.8 (8)	0.014	0.024
N6-N5-C3-Br3	-179.2 (5)	179.9	179.9
N1-N4-C3-N5	-171.8 (6)	179.9	179.9
C4-N4-C3-N5	0.6 (7)	-0.002	-0.011
N1-N4-C3-Br3	5.8 (9)	0.005	-0.016
C4-N4-C3-Br3	178.3 (4)	-179.9	-179.9
N5-N6-C4-N4	-1.9 (7)	-179.9	0.021
N5-N6-C4-Br4	179.6 (5)	179.9	179.9
N1-N4-C4-N6	173.2 (6)	-179.9	-179.9
C3-N4-C4-N6	0.9 (7)	-0.012	-0.007
N1-N4-C4-Br4	-8.3 (9)	0.058	0.049
C3-N4-C4-Br4	179.4 (4)	-179.9	-179.9



**Tablo 3.9** Tetrabromo-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristalinin bağ uzunluklarının deneysel ve DFT/B3LYP/6311G++(d) teorik hesaplanmış korelasyon değeri ( $R^2$ )



**Tablo 3.10** Tetrabromo-4,4'-triazol kristalinin bağ uzunluklarının deneysel ve HF/B3LYP/6311G++(d) teorik hesaplanmış korelasyon değeri ( $R^2$ )



**Tablo 3.11** Tetraiyodo-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristali için bağ uzunlukları

PARAMETRELER	DENEYSEL	DFT	HF
Bağ uzunlukları (Å)		B3LYP/321G	321G
I1-C1	2,062(5)	2,108	2,095
I2-C2	2,061(5)	2,108	2,095
I3-C3	2,033(5)	2,108	2,095
I4-C4	2,063(6)	2,108	2,095
N1-N4	1,370(5)	1,382	1,359
N1-C1	1,388(6)	1,406	1,39
N1-C2	1,394(5)	1,406	1,39
N2-C1	1,288(6)	1,307	1,279
N2-N3	1,411(5)	1,489	1,449
N3-C2	1,286(6)	1,307	1,279
N4-C3	1,371(6)	1,406	1,39
N4-C4	1,384(6)	1,406	1,39
N5-C3	1,311(6)	1,307	1,279
N5-N6	1,393(6)	1,489	1,449
N6-C4	1,294(6)	1,307	1,279

**Tablo 3.12** Tetraiyodo-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristali için bağ açıları

PARAMETRELER	DENEYSEL	DFT	HF
Bağ açıları (°)		B3LYP/321G	321G
N4-N1-C1	127.5(4)	127.4	127.4
N4-N1-C2	126.7(4)	127.4	127.4
C1-N1-C2	105.8(4)	105.0	105.1
C1-N2-N3	108.4(4)	106.4	107.2
C2-N3-N2	108.1(4)	106.4	107.2
N1-N4-C3	127.3(4)	127.4	127.4

**Tablo 3.12 (devamı)**

N1-N4-C4	126.5(4)	127.4	127.4
C3-N4-C4	105.9(4)	105.0	105.1
C3-N5-N6	107.6(4)	106.4	107.2
C4-N6-N5	108.4(4)	106.4	107.2
N2-C1-N1	108.8(4)	111.0	110.1
N2-C1-I1	125.8(4)	125.7	125.9
N1-C1-I1	125.3(3)	123.2	123.8
N3-C2-N1	108.9(4)	106.4	110.1
N3-C2-I2	126.4(4)	125.7	125.9
N1-C2-I2	124.7(3)	123.2	123.8
N5-C3-N4	109.1(4)	110.9	110.1
N5-C3-I3	126.6(4)	125.7	125.9
N4-C3-I3	124.3(3)	123.2	123.8
N6-C4-N4	109.0(5)	111.0	110.1
N6-C4-I4	126.5(4)	125.7	125.9
N4-C4-I4	124.3(4)	123.2	123.8

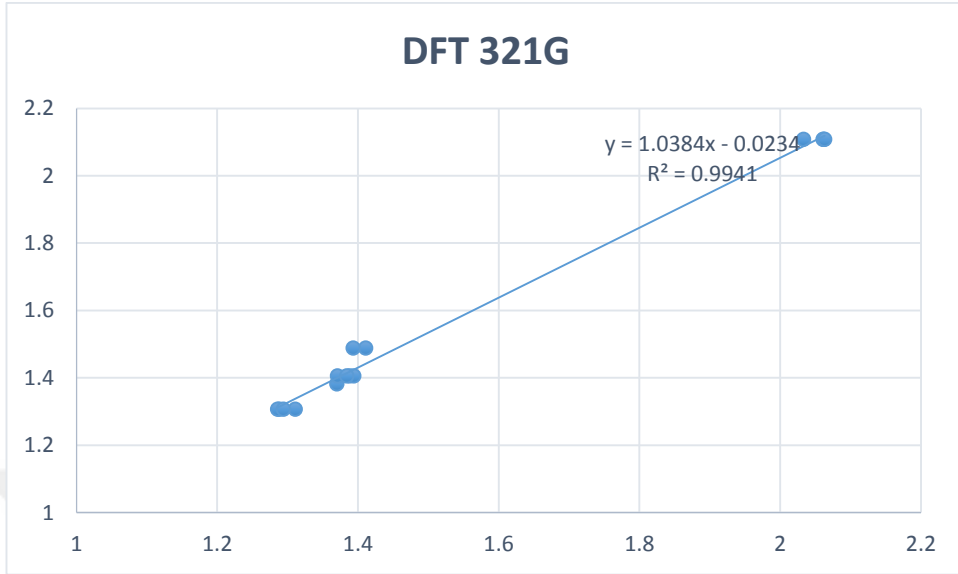
**Tablo 3.13** Tetrayodo-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristali için torsiyon açıları

PARAMETRELER	DENEYSEL	DFT	HF
Torsiyon Açılı (°)		B3LYP/321G	321G
C1-N2-N3-C2	0.4(6)	-0.027	-0.032
C1-N1-N4-C3	-92.7(6)	-89.9	-90.0
C2-N1-N4-C3	88.7(7)	90.0	89.9
C1-N1-N4-C4	94.2(6)	89.9	89.9
C2-N1-N4-C4	-84.5(6)	-90.0	-90.0
C3-N5-N6-C4	-1.4(6)	0.005	-0.001
N3-N2-C1-N1	0.3(6)	0.023	0.023
N3-N2-C1-I1	-175.4(3)	-179.9	179.9
N4-N1-C1-N2	-179.7(5)	179.9	-179.9

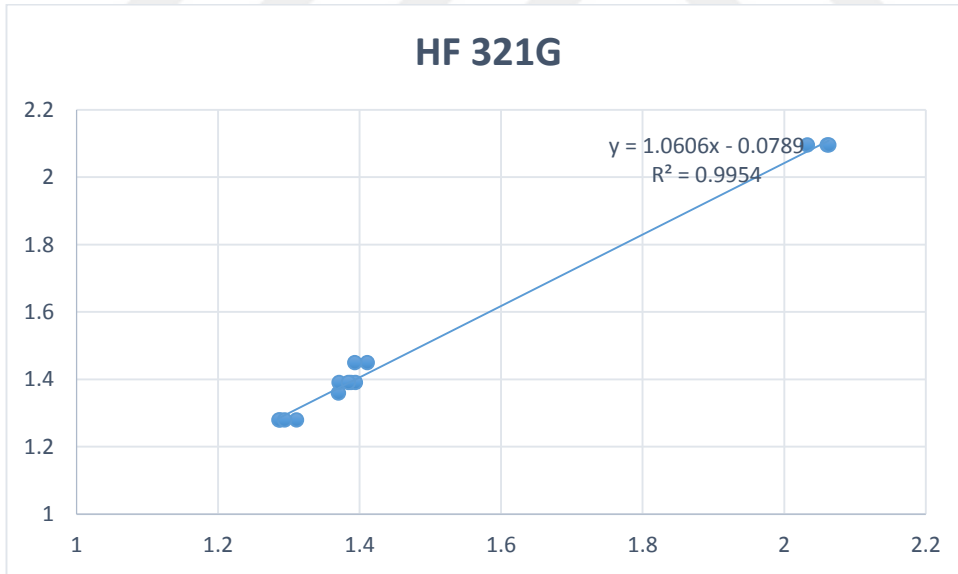
**Tablo 3.13 (devamı)**

C2-N1-C1-N2	-0.8(6)	-0.011	-0.008
N4-N1-C1-I1	-3.9(7)	-0.05	0.033
C2-N1-C1-I1	174.9(4)	179.9	-179.9
N2-N3-C2-N1	-0.9(6)	0.021	0.027
N2-N3-C2-I2	178.0(3)	-179.9	-179.9
N4-N1-C2-N3	179.9(4)	179.9	179.9
C1-N1-C2-N3	1.1(6)	-0.008	-0.013
N4-N1-C2-I2	1.0(7)	-0.054	-0.025
C1-N1-C2-I2	-177.9(3)	179.9	179.9
N6-N5-C3-N4	1.1(6)	-0.008	-0.008
N6-N5-C3-I3	179.6(3)	179.9	-179.9
N1-N4-C3-N5	-174.7(4)	179.9	-179.9
C4-N4-C3-N5	-0.4(6)	0.008	0.013
N1-N4-C3-I3	6.8(7)	0.033	0.020
C4-N4-C3-I3	-178.9(3)	-179.9	-179.9
N5-N6-C4-N4	1.1(6)	0.00	0.01
N5-N6-C4-I4	-174.3(3)	179.9	179.9
N1-N4-C4-N6	173.8(4)	-179.9	179.9
C3-N4-C4-N6	-0.5(6)	-0.005	-0.014
N1-N4-C4-I4	-10.6(7)	0.101	-0.019
C3-N4-C4-I4	175.1(3)	-179.9	179.9

**Tablo 3.14** Tetraiyodo-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristalinin bağ uzunluklarının deneysel ve DFT/B3LYP/321G teorik hesaplanmış korelasyon değeri ( $R^2$ )



**Tablo 3.15** Tetraiyodo-4,4'-bi-1,2,4-triazol kristalinin bağ uzunluklarının deneysel ve HF/321G teorik hesaplanmış korelasyon değeri ( $R^2$ )



Deneysel ve teorik değerler arasında ki korelasyon ( $R^2$ ) değerleri hesaplanmıştır. Korelasyon değerlerinden deneysel ve teorik değerler arasında bir uyum görülmüştür. TCIBTr molekülü için DFT/B3LYP/6311G++(d) ile HF/6311G++(d)'nin aynı, TBrBTr molekülü için HF/6311G++(d) temel baz setinin

DFT/B3LYP/6311G++(d) baz setine göre biraz daha iyi sonuç verdiğini ve son olarak TIBTr molekölü için de HF/321G baz setinin DFT/B3LYP/321G baz setine göre daha iyi sonuç verdiğini söyleyebiliriz.

### **3.2 Tetrakloro-4,4'-bi-1,2,4-triazol (TCIBTr), Tetrabromo-4,4'-bi-1,2,4-triazol (TBrBTr) ve Tetraiyodo-4,4'-bi-1,2,4-triazol (TIBTr) Moleküllerinin Titreşim Frekansları**

TCIBTr, TBrBTr ve TIBTr molekülleri için titreşim spektrumları daha önce deneysel olarak incelenmiş ancak bu moleküller için teorik olarak elde edilmiş titreşim frekans değerlerine rastlanmamıştır. Tezimizin bu bölümünde TCIBTr ve TBrBTr moleküllerine her ikisi için DFT/B3LYP/6311G++(d) ve HF/6311G++(d) baz setleri kullanılarak, TIBTr molekölü için ise DFT/B3LYP/321G ve HF/321G baz seti kullanılarak titreşim frekansları kuantum mekaniksel yöntemler yardımı ile hesaplanmıştır. Hesaplanan titreşim frekanslarına karşılık gelen karşılık gelen titreşim türlerinin tanımlamaları VEDA 4 [38]. programından yararlanılarak yapılmıştır. Bulunan bu teorik sonuçlar [1] ve [2] numaralı referansı verilmiş makalelerde ki sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.1,4.2,4.3'te sırasıyla TCIBTr, TBrBTr ve TIBTr moleküllerine ait DFT ve HF metotlarıyla hesaplanan frekans değerleri ve şiddetleri verilmiştir. Elde ettiğimiz frekans değerleri verilen deneysel veriler ile karşılaştırılmıştır. Teorik hesaplarımızda elde ettiğimiz frekans değerleri gaz fazında yapıldığından yüksek olma eğilimi gösterdiği için  $4000\text{ cm}^{-1}$ -  $400\text{ cm}^{-1}$  arasında ki frekans değerleri ölçeklendirme faktörleri ile çarpılarak deneysel değerlere yaklaştırmalar yapılmıştır. Korelasyon değerlerine bakıldığında teorik sonuçlar ile deneysel veriler arasında bir uyum olduğu, ayrıca TCIBTr, TBrBTr ve TIBTr molekülleri için HF temel baz seti fonksiyonunun daha iyi sonuçları verdiği görölmüştür.

14'er atomdan oluşan ve doğrusal olmayan üç molekölün her biri için  $3N-6$  ifadesine göre 36 tane titreşim modu olması beklenmektedir. Yapılan bu çalışmadaki hesaplamalarda titreşim modlarının hepsine ulaşılmıştır. Tablo 4.1,4.2,4.3 ' te [1-2] numara referanslı makalelerde verilen bazı önemli deneysel değerler ile frekans karşılaştırmaları yapılmıştır.

TCIBTr ve TBrBTr molekülleri için [1] nolu literatürde sırasıyla verilen  $1483\text{ cm}^{-1}$ ,  $1470\text{ cm}^{-1}$ ,  $1325\text{ cm}^{-1}$ ,  $1309\text{ cm}^{-1}$ ,  $1292\text{ cm}^{-1}$ ,  $962\text{ cm}^{-1}$ ,  $659\text{ cm}^{-1}$  ve  $1473\text{ cm}^{-1}$ ,  $1454\text{ cm}^{-1}$ ,  $1287\text{ cm}^{-1}$ ,  $1258\text{ cm}^{-1}$ ,  $941\text{ cm}^{-1}$ ,  $644\text{ cm}^{-1}$  titreşim frekanslarına ait titreşim modlarının tanımlamaları verilmemiştir. Hesaplanan teorik değerlerde deneysel verilerdeki titreşim frekanslarına karşılık gelen mod tanımlamaları DFT/B3LYP/6311G++(d) baz seti kullanılarak, TCIBTr molekülü için;  $1454\text{ cm}^{-1}$   $\nu_s(\text{NC})$ (simetrik bağ gerilmesi),  $1449\text{ cm}^{-1}$   $\nu_a(\text{NC})$ (asimetrik bağ gerilmesi),  $1430\text{ cm}^{-1}$   $\nu_s(\text{NC}) + \nu_s(\text{NN})$ (simetrik bağ gerilmesi),  $1310\text{ cm}^{-1}$   $\nu_a(\text{NC})$ (asimetrik bağ gerilmesi) +  $\delta(\text{NCN})$ (açı bükülme),  $1286\text{ cm}^{-1}$   $\nu_s(\text{NC})$ (simetrik bağ gerilmesi) +  $\nu_s(\text{CCI})$ (simetrik bağ gerilmesi),  $960\text{ cm}^{-1}$   $\nu_a(\text{NC})$ (asimetrik bağ gerilmesi) +  $\nu_a(\text{CCI})$ (asimetrik bağ gerilmesi) +  $\delta(\text{NCN})$ (açı bükülme),  $664\text{ cm}^{-1}$   $\tau(\text{NCNC})$ (burulma) +  $\omega(\text{CINNC})$ (dalgalanma) +  $\omega(\text{CNCN})$ (dalgalanma) ve TBrBTr molekülü için;  $1431\text{ cm}^{-1}$   $\nu_a(\text{NC})$ (asimetrik bağ gerilmesi),  $1428\text{ cm}^{-1}$   $\nu_s(\text{NC})$ (simetrik bağ gerilmesi) +  $\delta_s(\text{CNC})$ (makaslama),  $1290\text{ cm}^{-1}$   $\nu_a(\text{NC})$ (asimetrik bağ gerilmesi) +  $\delta(\text{NCN})$ (açı bükülme),  $1259\text{ cm}^{-1}$   $\nu_s(\text{NC})$ (simetrik bağ gerilmesi) +  $\nu_s(\text{BrC})$ (simetrik bağ gerilmesi),  $938\text{ cm}^{-1}$   $\nu_a(\text{NC})$ (asimetrik bağ gerilmesi) +  $\delta(\text{NCN})$ (açı bükülme),  $647\text{ cm}^{-1}$   $\tau(\text{NCNC})$ (burulma),  $\omega(\text{BrNNC})$ (dalgalanma) +  $\omega(\text{CNCN})$ (dalgalanma) olarak gözlenmiştir. Aynı moleküller için sırasıya HF/6311G++(d) baz seti kullanılarak, TCIBTr molekülü için;  $1541\text{ cm}^{-1}$   $\nu_s(\text{NC})$ (simetrik bağ gerilmesi),  $1543\text{ cm}^{-1}$   $\nu_a(\text{NC})$ (asimetrik bağ gerilmesi),  $1527\text{ cm}^{-1}$   $\nu_s(\text{NC}) + \nu_s(\text{NN})$ (simetrik bağ gerilmesi),  $1301\text{ cm}^{-1}$   $\nu_a(\text{NC})$ (asimetrik bağ gerilmesi) +  $\delta(\text{NCN})$ (açı bükülme),  $1263\text{ cm}^{-1}$   $\nu_s(\text{NC})$ (simetrik bağ gerilmesi) +  $\nu_s(\text{CCI})$ (simetrik bağ gerilmesi),  $948\text{ cm}^{-1}$   $\nu_a(\text{NC})$ (asimetrik bağ gerilmesi) +  $\nu_a(\text{CCI})$ (asimetrik bağ gerilmesi) +  $\delta(\text{NCN})$ (açı bükülme),  $668\text{ cm}^{-1}$   $\tau(\text{NCNC})$ (burulma) +  $\omega(\text{CINNC})$ (dalgalanma) +  $\omega(\text{CNCN})$ (dalgalanma) olarak ve TBrBTr molekülü için  $1527\text{ cm}^{-1}$   $\nu_a(\text{NC})$ (asimetrik bağ gerilmesi),  $1512\text{ cm}^{-1}$   $\nu_s(\text{NC})$ (simetrik bağ gerilmesi) +  $\delta_s(\text{CNC})$ (makaslama),  $1279\text{ cm}^{-1}$   $\nu_a(\text{NC})$ (asimetrik bağ gerilmesi) +  $\delta(\text{NCN})$ (açı bükülme),  $1238\text{ cm}^{-1}$   $\nu_s(\text{NC})$ (simetrik bağ gerilmesi) +  $\nu_s(\text{BrC})$ (simetrik bağ gerilmesi),  $930\text{ cm}^{-1}$   $\nu_a(\text{NC})$ (asimetrik bağ gerilmesi) +  $\delta(\text{NCN})$ (açı bükülme),  $653\text{ cm}^{-1}$   $\tau(\text{NCNC})$ (burulma),  $\omega(\text{BrNNC})$ (dalgalanma) +  $\omega(\text{CNCN})$ (dalgalanma) olarak elde edilmiştir.

TIBTr molekülü için [2] nolu literatürde verilen  $1573\text{ cm}^{-1}$ ,  $1500\text{ cm}^{-1}$ ,  $1390\text{ cm}^{-1}$ ,  $1315\text{ cm}^{-1}$ ,  $846\text{ cm}^{-1}$ ,  $651,7\text{ cm}^{-1}$  titreşim frekanslarına ait titreşim modlarının tanımlamaları verilmemiştir. Hesaplanan teorik değerlerde deneysel verilerde ki titreşim frekanslarına karşılık gelen mod tanımlamaları DFT/B3LYP/321G baz seti kullanılarak;  $1409\text{ cm}^{-1}$   $\nu_s(\text{NC})$ (simetrik bağ gerilmesi),  $1389\text{ cm}^{-1}$   $\nu_a(\text{NC})$ (asimetrik bağ gerilmesi),  $1194\text{ cm}^{-1}$   $\nu_a(\text{NC})$ (asimetrik bağ gerilmesi) +  $\delta(\text{NCN})$ (açı bükülme),  $1172\text{ cm}^{-1}$   $\nu_s(\text{NC})$ (simetrik bağ gerilmesi) +  $\nu_s(\text{IC})$ (simetrik bağ gerilmesi),  $904\text{ cm}^{-1}$   $\nu_a(\text{NC})$ (asimetrik bağ gerilmesi) +  $\delta(\text{NCN})$ (açı bükülme),  $680\text{ cm}^{-1}$   $\tau(\text{NCNC})$ (burulma),  $\omega(\text{INNC})$ (dalgalanma) +  $\omega(\text{CNCN})$ (dalgalanma) gözlenmiştir. Aynı molekülü için HF/321G baz seti kullanılarak;  $1450\text{ cm}^{-1}$   $\nu_s(\text{NC})$ (simetrik bağ gerilmesi),  $1447\text{ cm}^{-1}$   $\nu_a(\text{NC})$ (asimetrik bağ gerilmesi),  $1421\text{ cm}^{-1}$   $\nu_a(\text{NC})$ (asimetrik bağ gerilmesi) +  $\delta(\text{NCN})$ (açı bükülme),  $1132\text{ cm}^{-1}$   $\nu_s(\text{NC})$ (simetrik bağ gerilmesi) +  $\nu_s(\text{IC})$ (simetrik bağ gerilmesi),  $917\text{ cm}^{-1}$   $\nu_a(\text{NC})$ (asimetrik bağ gerilmesi) +  $\delta(\text{NCN})$ (açı bükülme),  $701\text{ cm}^{-1}$   $\tau(\text{NCNC})$ (burulma),  $\omega(\text{INNC})$ (dalgalanma) +  $\omega(\text{CNCN})$ (dalgalanma) gözlenmiştir.

TCIBTr molekülü için C-Cl gerilme titreşimi deneysel olarak  $1292\text{ cm}^{-1}$  değerlerinde rapor edilmiştir. C-Cl gerilme titreşimlerine ait hesaplanan titreşim frekansları ise DFT/B3LYP/6311G++(d) baz setinde  $1286\text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmışken HF/6311G++(d) metodunda  $1263\text{ cm}^{-1}$  olarak elde edilmiştir. N-C simetrik bağ titreşimleri ( $\nu_s$ ) deneysel olarak  $1483\text{ cm}^{-1}$ ,  $1325\text{ cm}^{-1}$ ,  $1292\text{ cm}^{-1}$  gözlemlenirken; DFT/B3LYP/6311G++(d) baz setinde  $1454\text{ cm}^{-1}$ ,  $1430\text{ cm}^{-1}$ ,  $1286\text{ cm}^{-1}$  olarak, HF/6311G++(d) baz setinde ise sırasıyla  $1541\text{ cm}^{-1}$ ,  $1527\text{ cm}^{-1}$ ,  $1263\text{ cm}^{-1}$  bulunmuştur. N-C asimetrik bağ titreşimleri ( $\nu_a$ ) deneysel olarak TCIBTr molekülünde  $1470\text{ cm}^{-1}$ ,  $1309\text{ cm}^{-1}$ ,  $962\text{ cm}^{-1}$  değerlerinde rapor edilirken; DFT/B3LYP/6311G++(d) baz setinde  $1449\text{ cm}^{-1}$ ,  $1310\text{ cm}^{-1}$ ,  $960\text{ cm}^{-1}$  olarak, HF/6311G++(d) baz setinde ise sırasıyla  $1543\text{ cm}^{-1}$ ,  $1301\text{ cm}^{-1}$ ,  $948\text{ cm}^{-1}$  olarak elde edilmiştir. NCN açı bükülme ( $\delta$ ) bağ titreşimleri deneysel olarak  $1309\text{ cm}^{-1}$  ve  $962\text{ cm}^{-1}$  rapor edilmişken; DFT/B3LYP/6311G++(d) baz setinde  $1310\text{ cm}^{-1}$  ve  $960\text{ cm}^{-1}$ , HF/6311G++(d) baz setinde ise sırasıyla  $1301\text{ cm}^{-1}$  ve  $948\text{ cm}^{-1}$  hesaplanmıştır. Yine aynı molekülde NCNC torsiyon ( $\tau$ ), CINNC dalgalanma ( $\omega$ ) ve CNCN dalgalanma ( $\omega$ ) titreşim frekansları deneysel olarak  $659\text{ cm}^{-1}$  olarak gözlemlenirken;



DFT/B3LYP/6311G++(d) baz setinde  $664\text{ cm}^{-1}$  ve HF/6311G++(d)  $668\text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.

TBrBTr molekülü için C-Br gerilme titreşimi deneysel olarak  $1258\text{ cm}^{-1}$  değerlerinde rapor edilmiştir. C-Br gerilme titreşimlerine ait hesaplanan titreşim frekansları ise DFT/B3LYP/6311G ++(d) baz setinde  $1259\text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmışken; HF 6311G ++ (d) metotunda  $1238\text{ cm}^{-1}$  olarak elde edilmiştir. N-C simetrik bağ titreşimleri ( $\nu_s$ ) deneysel olarak  $1454\text{ cm}^{-1}$ ,  $1258\text{ cm}^{-1}$  gözlemlenirken; DFT/B3LYP/6311G++(d) baz setinde  $1428\text{ cm}^{-1}$ ,  $1259\text{ cm}^{-1}$  olarak, HF/6311G/++(d) baz setinde ise sırasıyla  $1512\text{ cm}^{-1}$ ,  $1238\text{ cm}^{-1}$  bulunmuştur. N-C asimetrik bağ titreşimleri ( $\nu_a$ ) deneysel olarak TBrBTr molekülünde  $1473\text{ cm}^{-1}$ ,  $1287\text{ cm}^{-1}$ ,  $941\text{ cm}^{-1}$  değerlerinde rapor edilirken; DFT/B3LYP/6311G++(d) baz setinde  $1431\text{ cm}^{-1}$ ,  $1290\text{ cm}^{-1}$ ,  $938\text{ cm}^{-1}$  olarak; HF/6311G++(d) baz setinde ise sırasıyla  $1527\text{ cm}^{-1}$ ,  $1279\text{ cm}^{-1}$ ,  $930\text{ cm}^{-1}$  olarak elde edilmiştir. NCN açılı bükülme ( $\delta$ ) bağ titreşimleri deneysel olarak  $1287\text{ cm}^{-1}$  ve  $941\text{ cm}^{-1}$  rapor edilmişken; DFT/B3LYP/6311G ++(d) baz setinde  $1290\text{ cm}^{-1}$  ve  $938\text{ cm}^{-1}$ , HF/6311G++(d) baz setinde ise sırasıyla  $1279\text{ cm}^{-1}$  ve  $930\text{ cm}^{-1}$  hesaplanmıştır. Yine aynı molekülde NCNC torsiyon ( $\tau$ ), BrNNC dalgalanma ( $\omega$ ) ve CNCN dalgalanma ( $\omega$ ) titreşim frekansları deneysel olarak  $644\text{ cm}^{-1}$  olarak gözlemlenirken; DFT/B3LYP/6311G++(d) baz setinde  $647\text{ cm}^{-1}$  ve HF/6311G++(d)  $653\text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.

TIBTr molekülü için C-I gerilme titreşimi deneysel olarak  $1315\text{ cm}^{-1}$  değerlerinde rapor edilmiştir. C-I gerilme titreşimlerine ait hesaplanan titreşim frekansları ise DFT/B3LYP/321G baz setinde  $1172\text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmışken HF/321G metotunda  $1132\text{ cm}^{-1}$  olarak elde edilmiştir. N-C simetrik bağ titreşimleri ( $\nu_s$ ) deneysel olarak  $1573\text{ cm}^{-1}$ ,  $1315\text{ cm}^{-1}$  gözlemlenirken; DFT/B3LYP/321G baz setinde  $1409\text{ cm}^{-1}$ ,  $1172\text{ cm}^{-1}$  olarak, HF/321G baz setinde ise sırasıyla  $1450\text{ cm}^{-1}$ ,  $1132\text{ cm}^{-1}$  bulunmuştur. N-C asimetrik bağ titreşimleri ( $\nu_a$ ) deneysel olarak TIBTr molekülünde  $1500\text{ cm}^{-1}$ ,  $1390\text{ cm}^{-1}$ ,  $846\text{ cm}^{-1}$  değerlerinde rapor edilirken; DFT/B3LYP/321G baz setinde  $1389\text{ cm}^{-1}$ ,  $1194\text{ cm}^{-1}$ ,  $904\text{ cm}^{-1}$  olarak; HF/321G baz setinde ise sırasıyla  $1447\text{ cm}^{-1}$ ,  $1421\text{ cm}^{-1}$ ,  $917\text{ cm}^{-1}$  olarak elde edilmiştir. NCN açılı bükülme ( $\delta$ ) bağ titreşimleri deneysel olarak  $1390\text{ cm}^{-1}$  ve  $846\text{ cm}^{-1}$  rapor edilmişken; DFT/B3LYP/321G baz setinde  $1194\text{ cm}^{-1}$  ve  $904\text{ cm}^{-1}$ , HF/321G baz setinde ise sırasıyla  $1421\text{ cm}^{-1}$  ve  $917\text{ cm}^{-1}$  hesaplanmıştır. Yine aynı molekülde

NCNC torsiyon ( $\tau$ ), INNC dalgalanma ( $\omega$ ) ve CNCN dalgalanma ( $\omega$ ) titreşim frekansları deneysel olarak  $651,7 \text{ cm}^{-1}$  olarak gözlemlenirken; DFT/B3LYP/321G baz setinde  $680 \text{ cm}^{-1}$  ve HF/321G  $701 \text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.

**Tablo 3.16** TCIBTr molekülü için DFT/B3LYP/6311G++(d) ve HF/6311G++(d) metodunda hesaplanan teorik titreşim frekanslarının deneysel değerlerle karşılaştırılması

Titreşim Türü	Deneysel $\text{cm}^{-1}$	DFT/B3LYP/63 11G++(d) $\text{cm}^{-1}$	HF/6311G ++(d) $\text{cm}^{-1}$
$\nu_s(\text{NC})(80)\#, (81)\#\#$	1483	1454*	1541**
$\nu_a(\text{NC})(85)\#, (87)\#\#$	1470	1449*	1543**
$\nu_s(\text{NC})(31)\#, (39)\#\#+$ $\nu_s(\text{NN})(53)\#, (50)\#\#$	1325	1430*	1527**
$\nu_a$ (NC)(49)\#, (48)\#\#+ $\delta(\text{NCN})(3$ 9)\#, (24)\#\#	1309	1310	1301**
$\nu_s(\text{NC})(69)\#, (56)\#\#+ \nu_s$ (CCl)(16)\#, (13)\#\#	1292	1286	1263**
$\nu_a(\text{NC})(39)\#, (35)\#\#+ \nu_a(\text{CCl}$ ) (15)\#, (14)\#\#+ $\delta(\text{NCN})(36)\#,$ (36)\#\#	962	960	948**
$\tau(\text{NCNC})(41)\#, (41)\#\#+\omega(\text{Cl}$ NNC)(34)\#, (26)\#\#+ $\omega(\text{CNCN}$ ) (49)\#, (54)\#\#	659	664	668**
#B3LYP yüzdeleri katkı, ##HF yüzdeleri katkı. Ölçeklenmiş dalga sayıları; $4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki dalga sayısı değeri * 0,962, **0,89 [39] skala faktörüyle çarpılmıştır. $\nu$ ; gerilme, $\delta$ ; açılı bükülme, $\tau$ ; burulma (torsiyon), $\omega$ ; dalgalanma			

**Tablo 3.17** TBrBTr molekülü için DFT/B3LYP/6311G++(d) ve HF/6311G++(d) metodunda hesaplanan teorik titreşim frekanslarının deneysel değerlerle karşılaştırılması

Titreşim Türü	Deneysel cm <sup>-1</sup>	DFT/B3LYP/63 11G ++(d) cm <sup>-1</sup>	HF/6311G ++(d) cm <sup>-1</sup>
$\nu_a(CN)(89)\#, (91)\#\#$	1473	1431*	1527**
$\nu_s(NC)(81)\#, (80)\#\#$ + $\delta_s(CNC)(10)\#, (13)\#\#$	1454	1428*	1512**
$\nu_a(NC)(44)\#, (56)\#\#$ + $\delta(NCN)(23)\#, (26)\#\#$	1287	1290	1279**
$\nu_s(NC)(75)\#, (56)\#\#$ + $\nu_s(BrC)(12)\#, (10)\#\#$	1258	1259	1238**
$\nu_a((NC)(37)\#, (36)\#\#$ + $\delta(NCN)(47)\#, (49)\#\#$	941	938	930**
$\tau(NCNC)(34)\#, (39)\#\#$ + $\omega(BrNNC)(23)\#, (30)\#\#$ + $\omega(CNCN)(17)\#, (14)\#\#$	944	647	653**
#B3LYP yüzdeler katkısı, ##HF yüzdeler katkısı. Ölçeklenmiş dalga sayıları; 4000 cm <sup>-1</sup> – 400 cm <sup>-1</sup> arasındaki dalga sayısı değeri * 0,962, **0,89 [39] skala faktörüyle çarpılmıştır. $\nu$ ; gerilme, $\delta$ ; açı bükülme, $\tau$ ; burulma (torsiyon), $\omega$ ; dalgalanma			

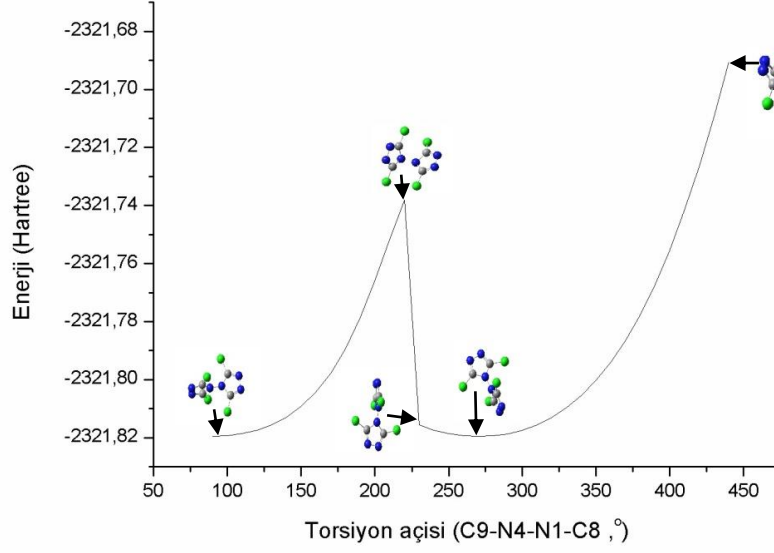
**Tablo 3.18** TIBTr molekülü için DFT/B3LYP/321G ve HF/321G metodunda hesaplanan teorik titreşim frekanslarının deneysel değerlerle karşılaştırılması

Titreşim Türü	Deneysel (cm <sup>-1</sup> )	DFT/B3LYP/32 1G (cm <sup>-1</sup> )	HF/321G (cm <sup>-1</sup> )
$\nu_s(NC)(76)\#, (74)\#\#$	1573	1409	1450**
$\nu_a(NC)(82)\#, (85)\#\#$	1500	1389	1447**
$\nu_a(NC)(48)\#, (27)\#\#+\delta$ (NCN)(16)\#, (32)\#\#	1390	1194	1421**
$\nu_s(NC)(81)\#, (74)\#\#+\nu_s$ (IC)(12)\#, (12)\#\#	1315	1172	1132**
$\nu_a(NC)(40)\#, (40)\#\#+\delta$ (NCN)(46)\#, (47)\#\#	846	904	917**
$\tau(NCNC)(74)\#, (74)\#\#$ + $\omega(INNC)(44)\#, (56)\#\#$ + $\omega(CNCN)(30)\#, (120)\#\#$	651,7	680	701**
#B3LYP yüzdelik katkısı, ##HF yüzdelik katkısı. Ölçeklenmiş dalga sayıları; 4000 cm <sup>-1</sup> – 400 cm <sup>-1</sup> arasındaki dalga sayısı değeri * 0,962, **0,89 [39] skala faktörüyle çarpılmıştır. $\nu$ ; gerilme, $\delta$ ; açılı bükülme, $\tau$ ; burulma (torsiyon), $\omega$ ; dalgalanma			

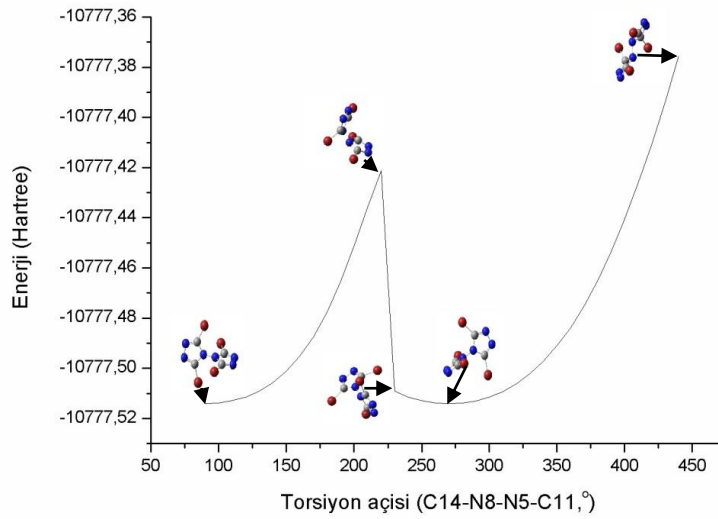
### 3.3 Tetrakloro-4,4'-bi-1,2,4-triazol (TCIBTr), Tetrabromo-4,4'-bi-1,2,4-triazol (TBrBTr) ve Tetraiyodo-4,4'-bi-1,2,4-triazol (TIBTr) Molekülleri İçin PES Sonuçları

Yapılan çalışmada TCIBTr (1), TBrBTr (2) ve TIBTr (3) moleküllerinin moleküler düzenlenişine ait kararlılığı araştırılmıştır. Bu amaçla T1(C9-N4-N1-C8), T2(C14-N8-N5) ve T3(C9-N4-N1-C8) torsiyon açılarının yönelimine göre moleküler enerjiler hesaplanmıştır. Taramalar yukarıda belirtilen bağ açıları etrafında 0-360° derecelik açıda, 10° adımlar ile yapılmıştır. Hesaplamalar için sırasıyla DFT/B3LYP/6311G++(d), DFT/B3LYP/6311G++(d) ve DFT/B3LYP/321G baz

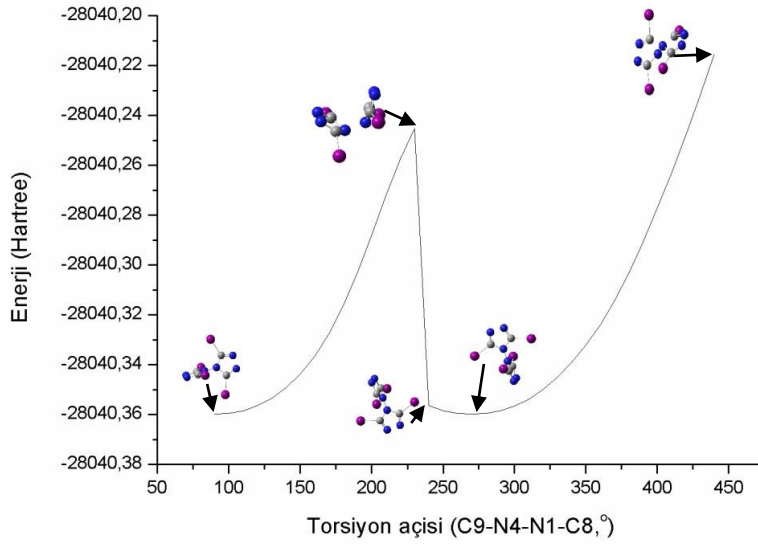
setleri kullanılmıştır. Potansiyel enerji taraması boyunca değişen enerjiler ve moleküler geometriler Şekil 3.5, 3.6 ve 3.7’ de gösterilmiştir.



Şekil 3.5 TCIBTr molekülü için verilen torsiyon açısıyla DFT/B3LYP/6311G++(d) baz setinde hesaplanan potansiyel enerji değişimi



Şekil 3.6 TBrBTr molekülü için verilen torsiyon açısıyla DFT/B3LYP/6311G++(d) baz setinde hesaplanan potansiyel enerji değişimi



**Şekil 3.7** TIBTr molekülü için verilen torsiyon açısıyla, DFT/321G baz setinde hesaplanan potansiyel enerji değişimi

T1, T2 ve T3 torsiyon açıları için potansiyel enerji yüzey taraması 3 minimum ve 2 maksimum enerji değerine sahiptir. T1 ve T2 için minimum enerji değerleri  $89.95^\circ$ ,  $229.95^\circ$ ,  $269.95^\circ$  açılarında, maksimum enerji değerleri ise  $219.95^\circ$  ile  $439.95^\circ$  'lik açı değerlerinde hesaplanmıştır. TIBTr molekülü için T3 torsiyon açısına ait minimum enerji seviyeleri  $90^\circ$ ,  $230^\circ$ ,  $270^\circ$  değerlerinde, maksimum enerji değerleri ise  $220^\circ$  ile  $440^\circ$  'lik açılarda gözlenmiştir. TCIBTr ve TBrBTr molekülleri için en kararlı durumlar her iki molekülde de  $89.95^\circ$  açıda bulunmuştur. Enerjileri ise sırasıyla  $-2321,81$  Hartree ve  $-10777,51$  Hartree' ye karşılık gelmektedir. TIBTr molekülü için en kararlı hal durumu  $90^\circ$ 'lik açıda gözlenmekte olup bu açığa denk gelen kararlı hal enerjisi  $-28040,35$  Hartree' dir.

#### 4.TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada 4,4'-bi-1,2,4-triazol grubu iskelet yapısına sahip Tetrakloro-4,4'-bi-1,2,4-triazol (TCIBTr), Tetrabromo-4,4'-bi-1,2,4-triazol (TBrBTr) ve Tetraiyodo-4,4'-bi-1,2,4-triazol (TIBTr) moleküllerinin en düşük enerjiye sahip oldukları konformer durumları belirlenerek, bu moleküller için kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri yardımı ile bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları, titreşim frekansları hesaplanmış olup, literatürde verilen deneysel ölçüm değerleri ile karşılaştırmaları yapılmıştır.

Çalışmamızın ilk kısmında TCIBTr ve TBrBTr molekülleri için sırasıyla DFT/B3LYP/6311G++(d) ve HF/6311G++(d) temel baz seti, TIBTr molekülü için DFT/B3LYP/321G ve HF/321G olarak seçilen baz setleri ile geometrik optimizasyonları yapılmıştır. Her üç molekül için hesaplanan geometrik parametreler, deneysel parametreler ile karşılaştırılmıştır. Deneysel ve teorik sonuçlar ile elde edilen korelasyon sonuçları incelendiğinde bu üç molekülün için de elde edilen değerler arasında bir uyum olduğu görülmüştür. TCIBTr molekülü için DFT/B3LYP/6311G++(d) ile HF/6311G++(d) nin aynı, TBrBTr molekülü için HF/6311G++(d) temel baz setinin DFT/B3LYP/6311G++(d) baz setine göre biraz daha iyi sonuç verdiğini ve son olarak TIBTr molekülü için de HF/321G baz setinin DFT/B3LYP/321G baz setine göre daha iyi sonuç verdiği görülmektedir.

TCIBTr ve TBrBTr molekülleri için titreşim spektrumları Zhan Dong, Lei Li ve arkadaşları tarafından TIBTr molekülü ise Lei Li, Yu Chi ve arkadaşları tarafından deneysel olarak incelenmiş fakat bu moleküller için teorik olarak elde edilmiş titreşim frekans değerlerine rastlanmamıştır. TCIBTr ve TBrBTr moleküllerinin her ikisi için DFT/B3LYP/6311G++(d) ve HF 6311G++(d) baz setleri kullanılarak, TIBTr molekülü için ise DFT/321G ve HF321G baz seti kullanılarak titreşim frekansları kuantum mekaniksel yöntemler yardımı ile hesaplanmıştır. Hesaplanan titreşim frekanslarına karşılık gelen karşılık gelen titreşim modlarının tanımlamaları VEDA 4 programından yararlanılarak yapılmıştır [38].

TCIBTr, TBrBTr molekülleri için [1] nolu literatür de sırasıyla verilen 1483  $\text{cm}^{-1}$ , 1470  $\text{cm}^{-1}$ , 1325  $\text{cm}^{-1}$ , 1309  $\text{cm}^{-1}$ , 1292  $\text{cm}^{-1}$ , 962  $\text{cm}^{-1}$ , 659  $\text{cm}^{-1}$  ve 1473  $\text{cm}^{-1}$ ,

1454  $\text{cm}^{-1}$ , 1287  $\text{cm}^{-1}$ , 1258  $\text{cm}^{-1}$ , 941  $\text{cm}^{-1}$ , 644  $\text{cm}^{-1}$  titreşim frekanslarına ait titreşim türlerinin tanımlamaları verilmemiştir. Hesaplanan teorik değerlerde deneysel verilerdeki titreşim frekanslarına karşılık gelen mod tanımlamaları DFT/B3LYP/6311G++(d) baz seti ve HF/6311G++(d) baz seti elde edilmiştir.

TIBTr molekülü için [2] nolu literatür de verilen 1573  $\text{cm}^{-1}$ , 1500  $\text{cm}^{-1}$ , 1390  $\text{cm}^{-1}$ , 1315  $\text{cm}^{-1}$ , 846  $\text{cm}^{-1}$ , 651,7  $\text{cm}^{-1}$  titreşim frekanslarına ait titreşim modlarının tanımlamaları verilmemiştir. Hesaplanan teorik değerlerde deneysel verilerde ki titreşim frekanslarına karşılık gelen mod tanımlamaları DFT/B3LYP/321G baz seti ve HF/321G baz setleri ile elde edilmiştir.

Yapılan çalışmanın son bölümünde ise TCIBTr, TBrBTr ve TIBTr yapıları için en düşük enerjili durumları için bu moleküller için sırasıyla DFT/B3LYP/6311G++(d), DFT/B3LYP/311G++(d) ve DFT/B3LYP/321G temel baz setleri kullanılarak PES taraması yapılmıştır. Çalışma boyunca üç molekülde 360° lik açıları 10° lik adımlarla yapılmıştır. TCIBTr ve TBrBTr molekülleri için en kararlı durumlar her iki molekülde de 89.95° açıda, enerjileri ise sırasıyla -2321,81 Hartree ve -10777.51 Hartree' ye karşılık gelmektedir. TIBTr molekülü için en kararlı hal durumu 90°lik açıda gözlenmekte olup bu açığa denk gelen kararlı hal enerjisi -28040,35 Hartree olarak bulunmuştur.

Yapılan teorik hesaplama çalışmalarının her üç molekül içinde ileride sentezlenecek moleküler yapılar için kullanılabileceği düşünülmektedir.



## KAYNAKLAR

- [1] Zhan Dong, Ting-xing Zhao, Lei Li, Li-juan Zhang, De-hui Liang & Hong-bo Li, 2015. Synthesis and X-Ray Crystal Structures of Tetrahalogeno-4,4'-bi-1,2,4-triazoles, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 623:1, 333-342.
- [2] Lei Li, Yu Chi, Xiao-Yu Zhang, Guang-Quan Zhang, Young Zhang, Ting-Xing Zhao, Ming Huang, Hong-Bo Li, 2013. Synthesis, Crystal Structure and Thermal Analysis of Tetraiodo-4,4'-bi-1,2,4-triazoles, *Chines Chemical Letters* ( 24), 786-788.
- [3] Katritzky, R. A., & Rachwal, S., 2011. *Chem. Rev.* 111, 7063.
- [4] Wang X.-Y., Wang L., & Wang Z.- M., 2005. *Chem. Mater.* 17, 6369.
- [5] Xue, H., Twamley B., & Shreeve, J. M., 2005. *Inorg. Chem.*, 44, 7009.
- [6] Lysenko, A. B., Govor E. V., Krautscheid H., & Domasevitch K. V., (2006). *Dalton Trans.*, 35, 3772.
- [7] Legrand, V., Pillet S., Carbonera C., Souhassou M., L'etard, J.-F., Guionneau P., & Lecomte C, 2007. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 5693.
- [8] Govor, E. V., Lysenko A. B., & Domasevitch, K. V. 2008. *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 64, 201.
- [9] Coburn, M. D., Harris, B. W., Lee K.-Y., Stineclpher, M. M., & Hayden, H. H. 1986. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 25, 68.
- [10] Castellanos, M. L., Llin`as, M., Bruix, M., Mendoza, J., & Martin, M. R. 1985. *J. Chem. Soc. Perkin Tans. 1.*, 14, 1209
- [11] Wille, S., Hein, M., & Miethchen, R. 2006. *Tetrahedron.* 62, 3301.
- [12] Meas, W., Verstappen, B., & Dehaen W. 2006. *Tetrahedron.* 62, 2677.

- [13] Tolstyakov, V. V., Tselinskii, I. V., & Dreving, N. A. 2007. Russ. J. Gen. Chem., 77, 2179.
- [14] Houpis, N., Liu, R., Wu, Y., Yuan, Y., Wang, Y., & Nettekoven, U. 2010. J. Org. Chem., 75, 6965.
- [15] Ravi, P., Gore, G. M., Sikder, A. K., & Tewari, S. P. 2012. Synth. Commun., 42, 3463.
- [16] Katkevica, S., Salun, P. & Jirgensons, A. 2013. Tetrahedron Lett., 54, 4524.
- [17] Sikder, A.K Sikder, N., 2004. A review of advanced high performance, insensitive and thermally stable energetic materials for military and space applications, J. Hazard. Matter. 112 1-15.
- [18] Frich, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., 1998. Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheesemann: "Revision A.9 ed."; Gaussian, Ins: Pittsburgh, PA, 356-362.
- [19] Dennington, R., Keith, T., Millam, J.: Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, GaussView, Version 5, 2009.
- [20] Chang R., "Basic Principles of Spectroscopy", McGraw Hill Kogakusha Ltd., Japan 1971.
- [21] Banwell, C. N., McCash, E. M., 1996. Fundamental Of Molecular Spectroscopy. Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, 308p, New Delhi.
- [22] Prof.Dr.Arzu Ersöz, Aletli Analiz Kitabı, KIM202U Anadolu Üniversitesi, <http://ue.anadolu.edu.tr/eKitap/KIM202U.pdf>
- [23] Talip Yıldız, N. 2011. Mikrospektroskopi Özelliklerin İncelenmesi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, pp.149, Edirne.
- [24] Akar, İ. 2011. Teorik Ve Deneysel Titreşim Spektroskopisi Yardımıyla 5-Kloro-8- Hidroksikinolin ve Zn Ve Mn Komplekslerinin İncelenmesi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp.57 Kilis.
- [25] 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

- [26] Atkins, P.W., Friedman, R.S., "Molecular Quantum MEchanics, Third Edition, Oxford University, 1997
- [27] Prof. Dr. Şenay Yurdakul, "Spektroskopi ve Grup Teorisinin Temelleri" Ders Kitabı.
- [28] Young, D.C., 2001. Computational Chemistry A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems (Electronics). John Wiley and Sons, 381p, New York
- [29] Donald, A. Quantum chemistry. Solutions manual to accompany "Quantum chemistry" 281, 1984
- [30] Roothaan, C.C.J., New developments in molecular orbital theory. Reviews of Modern Physics, 23(2) (1951) 69-89
- [31] Leach, A.R., 2001. Molecular Modelling Prciples and Applications. Pearson Education Limited, 2. Baskı, 744s, Harlow-England.
- [32] Levine, I. N., 1991. Quantum Chemistry. Allyn and Bacon, 739s, Boston, MA.
- [33] Born, M., Oppenheimer, R., 1927. Zur Quantentheorie der Molekeln. Annalen der Physik. 389(20), 457-484.
- [34] Haken, H. and Wolf, H. C. "Atom ve Kuantum Fiziği", çeviri: Okur, I., Değişim yayınları, 345-350, 2000.
- [35] Jensen, F. 1999. Introduction to Computational Chemistry, John Wiley & Sons Ltd, London, UK.
- [36] Dorsett, H., White, A., 2000. Overview of Molecular Modelling and Ab initio Molecular Orbital Methods Suitable for Use with Energetic Materials. Defence Science and Technology Organisation, 36p, Australia
- [37] Özdemir, M., 2007. Benzensülfonikasıit Hidrazit'in Konformasyon Analizi, Titreşim ve Kimyasal Kayma Değerlerinin DFT Metotu ile Hesaplanması. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 77s, Ankara.
- [38] Jamroz, M.H., 2004. Vibrational Energy Distribution Analysis VEDA 4, Warsaw
- [39] Kurt, M., Yurdakul S., 2003. Molecular structure and vibrational spectra of 1, 2-bis (4-pyridyl) ethane by density functional theory and ab initio HartreeFock calculations, J. Mol. Struct. 654 1-9.

## ÖZGEÇMİŞ

1991 yılında İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2009 yılında girdiği Giresun Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden 2013 yılında mezun oldu. Aynı yıl girdiği Giresun Üniversitesi Fen-Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans programına başladı.

