

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**2-AMİNOBENZİMİDAZOLÜN BAZI MOLEKÜLER
KOMPLEKSLERİNİN GEOMETRİK VE SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatih GÖZÜAÇIK

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Davut AVCI

Haziran 2011

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

2-AMİNOBENZİMİDAZOLÜN BAZI MOLEKÜLER
KOMPLEKSLERİNİN GEOMETRİK VE SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

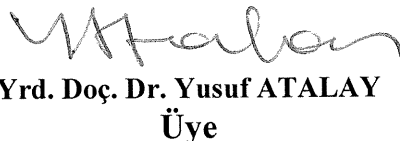
Fatih GÖZÜAÇIK

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Bu tez 08/06/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



Yrd. Doç. Dr. Davut AVCI
Jüri Başkanı



Yrd. Doç. Dr. Yusuf ATALAY
Üye



Doç. Dr. Mustafa İMAMOĞLU
Üye

TEŞEKKÜR

Bu tezin konu seçiminde, molekollerin çiziminde, hesaplama programlarının kullanımı ve sonuçları değerlendirme aŐamalarında engin bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Davut AVCI'ya ve Yrd. Doç. Dr. Yusuf ATALAY'a teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalıŐmanın her aŐamasında desteğinden dolayı Hacer PİR'e teŐekkürlerimi bir borç bilirim.

Maddi ve manevi desteklerini tüm hayatımda birebir hissettiğim ve bu noktalara gelmemde en büyük pay sahibi canım aileme yürekten Őükranlarımı sunarım.

Bu tez alıŐması Sakarya Üniversitesi Bilimsel AraŐtırma Projeleri Komisyon Başkanlığı tarafından desteklenmiŐtir (Proje No: 2011-50-01-027).

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
TABLolar LİSTESİ	xii
ÖZET.....	xiv
SUMMARY	xv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
SPEKTROSKOPİ İÇİN TEMEL BİLGİLER.....	4
2.1.Elektromanyetik Spektrum.....	5
2.2. Temel Bilgiler	6
2.3. Titreşim Spektrumları	8
2.4. Moleküler Titreşimler	11
2.4.1. Gerilme titreşimleri	12
2.4.2. Bükülme titreşimleri.....	13
2.4.2.1. Düzlem içi açı bükülme titreşimleri.....	13
2.4.2.2. Düzlem dışı açı bükülme titreşimleri	15
2.5. İnfrared Spektroskopisi	15
2.5.1 Klasik kuram	16
2.5.2. Kuantum kuramı.....	17
2.6. Raman Spektroskopisi.....	18
2.6.1. Klasik kuram	18
2.6.2. Kuantum kuramı.....	20

BÖLÜM 3.

MOLEKÜLER MODELLEME	22
3.1. Hesaplama Metotları	22
3.1.1. Moleküler mekanik metotlar	22
3.1.2. Kuantum mekaniksel metotlar	22
3.1.2.1. Yarı deneysel (Semi empirical) metot.....	23
3.1.2.2. Ab initio metot	23
3.1.2.2a. Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT).....	24
3.1.2.2b. B3LYP karma yoğunluk fonksiyon teorisi	28
3.1.2.2c. Hartree-Fock teorisi.....	29
3.2. Hesaplamalarda Kullanılan Temel Setler (Basis Sets).....	30
3.2.1. Minimum temel setler.....	31
3.2.2. Split (Bölünmüş) valans temel setler	32
3.2.3. Polarize temel set	33
3.2.4. Difüz fonksiyonları	33
3.3. Geometrik Optimizasyon ve Enerjinin Hesabı	33

BÖLÜM 4.

SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER	36
4.1. İnfrared Spektroskopisi	36
4.2. Raman Spektroskopisi.....	38
4.3. Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi	41

BÖLÜM 5.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA	43
5.1.1. 2-Aminobenzimidazol(ABZ) molekülünün yapısı.....	44
5.1.2. 2-Aminobenzimidazol(ABZ) molekülünün titreşim frekansları.....	48
5.1.3. 2-Aminobenzimidazol(ABZ) molekülünün ¹³ C ve ¹ H kimyasal kaymaları.....	51
5.2. Trinitrobenzen(TNB) Molekülünün İncelenmesi.....	53
5.2.1. Trinitrobenzen(TNB) molekülünün yapısı.....	53
5.2.2. Trinitrobenzen(TNB) molekülünün titreşim frekansları.....	56

5.2.3. Trinitrobenzen(TNB) molekülünün ^{13}C ve ^1H Kimyasal Kaymaları.....	59
5.3. Pikrik Asit(PA) Molekülünün İncelenmesi.....	60
5.3.1. Pikrik Asit(PA) molekülünün yapısı.....	60
5.3.2. Pikrik Asit(PA) molekülünün titreşim frekansları.....	63
5.3.3. Pikrik Asit(PA) molekülünün ^{13}C ve ^1H kimyasal kaymaları.....	66
5.4. 2-Aminobenzimidazol-Trinitrobenzen(ABZ-TNB) Molekülünün İncelenmesi.....	67
5.4.1. 2-Aminobenzimidazol-trinitrobenzen(ABZ-TNB) molekülünün yapısı.....	67
5.4.2. 2-Aminobenzimidazol-trinitrobenzen(ABZ-TNB) molekülünün titreşim.... frekansları.....	72
5.4.3. 2-Aminobenzimidazol-trinitrobenzen(ABZ-TNB) molekülünün ^{13}C ve ^1H . kimyasal kaymaları.....	76
5.5. 2-Aminobenzimidazol-Pikrik Asit(ABZ-PA) Molekülünün İncelenmesi.....	78
5.5.1. 2-Aminobenzimidazol-pikrik asit(ABZ-PA) molekülünün yapısı.....	78
5.5.2. 2-Aminobenzimidazol-pikrik asit(ABZ-PA) molekülünün titreşim..... frekansları.....	83
5.5.3. 2-Aminobenzimidazol-pikrik asit(ABZ-PA) molekülünün ^{13}C ve ^1H kimyasal kaymaları.....	87
5.6. Moleküllerin Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi.....	89
5.6.1. HOMO, LUMO enerjileri, moleküler sertlik (η) ve elektronegatiflik (χ) parametreleri, UV-Vis değerleri	89
BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	99
KAYNAKLAR.....	102
ÖZGEÇMİŞ.....	107

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

a	: Moleküle ait sabit
c	: Işık hızı
C_0, C_1, C_2	: Deneysel parametrelerden türetilmiş sabitler
C_{DFT}	: DFT sabiti
C_{HF}	: Hartree-Fock sabiti
$C_{\mu i}$: Moleküler orbital açılım katsayısı
D_e	: Spektroskopik ayrışma enerjisi
d_e	: Denge mesafesi
$d\tau$: Hacim elemanı
\vec{E}	: Elektrik alan vektörü
E_0	: Sıfır nokta enerjisi
E_C	: Korelasyon enerjisi
$E_{dön}$: Molekülün dönme enerjisi
E_{el}	: Molekülün elektronik enerjisi
E_{foton}	: Fotonun enerjisi
E_J	: Coulomb enerjisi
E_V	: Nükleer çekim enerjisi
E_{XC}	: Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi
$E_{öteleme}$: Molekülün öteleme enerjisi
E_{tit}	: Molekülün titreşim enerjisi
E_T	: Molekülün kinetik enerjisi
E_X	: Değiş-tokuş enerjisi
E_{DFT}^{XC}	: DFT değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi

E_{B3LYP}^{XC}	: B3LYP değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi
E_{LDA}^X	: Yerel değiş-tokuş enerjisi
E_{B88}^X	: Becke 88 değiş-tokuş enerjisi
E_{B3LYP}	: B3LYP enerjisi
E_{LYP}^C	: LYP korelasyon enerjisi
E_{VWN3}^C	: Vosko, Wilk ve Nusair korelasyon enerjisi
E_{Karma}^{XC}	: Karma değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi
E_{HF}^X	: Hartree-Fock değiş-tokuş enerjisi
$E[\rho]$: Elektron yoğunluğunun elektronik enerjisi
g	: Gaussian fonksiyonlar, gradyent vektörü
G	: Enerjinin konuma göre ikinci türevi
\hat{H}	: Moleküler hamiltonyen
k	: Kuvvet sabiti
m_1	: Lineer bir moleküldeki birinci atomun kütlesi
m_2	: Lineer bir moleküldeki ikinci atomun kütlesi
n	: Titreşim kuantum sayısı
N	: Elektron sayısı
r	: Bağ uzunluğu
r_0	: Denge uzaklığı
V_{DIS}	: Elektronların etkileşiminde dış potansiyel enerji
μ_{ind}	: Sistemin indirgenmiş kütlesi
$\vec{\mu}$: Molekülün elektriksel dipol momenti
ϵ	: Dalga fonksiyonu, etkin dielektrik sabiti, orbital enerjisinin diyagonal matrisi
χ_e	: Anharmoniklik sabiti
$\bar{\nu}$: Dalga sayısı
ν	: Gerilme titreşimleri, Frekans
ν_s	: Simetrik gerilme titreşimleri
ν_{as}	: Asimetrik gerilme titreşimleri

ρ	: Düzlem içi açı bükülme, elektron olasılık yoğunluğu
ρ_r	: Sallanma
ρ_t	: Kıvrırma
ρ_ω	: Dalgalanma
δ	: Bükülme titreşimleri
δ_s	: Makaslama
γ	: Düzlem dışı açı bükülme titreşimleri
τ	: Burulma
λ	: Dalga boyu
U	: Potansiyel enerji
Q_k	: Genelleştirilmiş koordinat
ϕ_μ	: Atomik orbital
ψ_i	: Moleküler orbital
ψ	: Dalga sayısı
$\psi^{(n)}$: n. Seviye titreşim dalga fonksiyonu
$\psi^{(m)}$: m. Seviye titreşim dalga fonksiyonu
$\bar{\pi}$: İndüklenmiş elektriksel dipol moment
α	: Molekülün kutuplanabilme yatkınlığı
ν_{it}	: Molekülün titreşim frekansı
ΔE	: Molekülün iki enerji seviyesi arasındaki fark
Δn	: Enerji seviyeleri
$\rho(r)$: r uzayında toplam elektron yoğunluğu
$\rho(r_1)$: r_1 uzayında toplam elektron yoğunluğu
$\rho(r_2)$: r_2 uzayında toplam elektron yoğunluğu
AM1	: Austin Model 1
AMBER	: Assited Model Building and Energy Refinement
B3LYP	: LYP korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu
6-31++G(d,p)	: Temel set
C	: Karbon atomu
DFT	: Density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi)

EPR	: Elektron Paramanyetik Rezonans
FT-IR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
FT-Raman	: Fourier Transform Raman Spektroskopisi
Gaussian-View 3.0	: Gaussian View 3.0 paket programı
HyperChem	: HyperChem-7.5 software paket programı
IR	: İnfrared Spektroskopisi
MM+	: Moleküler Mekanik+
MNDO	: Modified Neglect of Diatomic Overlap (Diatomik üst üste binmenin değişen ihmali)
MO	: Moleküler Orbital
PM3	: Parametrization Method 3
RHF	: Restricted Hartree-Fock (Sınırlı Hartree-Fock)
ABZ	: 2-Aminobenzimidazol
PA	: Pikrik Asit
TNB	: Trinitrobenzen
ABZ-TNB	: 2-Aminobenzimidazol-Trinitrobenzen
ABZ-PA	: 2-Aminobenzimidazol-Pikrik Asit
TD	:Time-dependent (Zamana bağlı)
UV-Vis	:Ultraviolet-visible (Mor ötesi-görünür bölge)

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Elektromanyetik spektrum yaklaşık dalga boyu aralıkları ve boyutları.....	4
Şekil 2.2.	İki atomlu bir molekülün enerji diyagramı.....	6
Şekil 2.3.	Diatomik bir molekül için (a) harmonik ve (b) anharmonik modeled potansiyel enerjinin şematik gösterimi (d_e = denge mesafesi).....	10
Şekil 2.4.	Molekül titreşim türleri.....	14
Şekil 2.5.	Raman saçılmasının kuantum mekaniksel olarak gösterimi.....	21
Şekil 3.1.	Torsiyon açısının fonksiyonu olarak enerjinin değişim şeması...	35
Şekil 4.1.	Çift ışın demetli IR soğurma spektroskopisinin şeması.....	37
Şekil 4.2.	Raman Spektrofotometre.....	39
Şekil 5.1a.	ABZ molekülünün kimyasal gösterimi.....	44
Şekil 5.1b.	ABZ molekülünün deneysel yapısı.....	44
Şekil 5.1c.	ABZ molekülünün B3LYP/6-31++G(d-p) yoğunluk metodu kullanılarak optimimumlaştırılmış geometrisi.....	45
Şekil 5.2a.	TNB molekülünün kimyasal gösterimi.....	53
Şekil 5.2b.	TNB molekülünün deneysel yapısı.....	53
Şekil 5.2c.	TNB molekülünün B3LYP/6-31++G(d-p) yoğunluk metodu kullanılarak optimimumlaştırılmış geometrisi.....	53
Şekil 5.3a.	PA molekülünün kimyasal gösterimi.....	60
Şekil 5.3b.	PA molekülünün deneysel yapısı.....	60
Şekil 5.3c.	PA molekülünün B3LYP/6-31++G(d-p) yoğunluk metodu kullanılarak optimimumlaştırılmış geometrisi.....	60
Şekil 5.4a.	ABZ-TNB molekülünün kimyasal gösterimi.....	67
Şekil 5.4b.	ABZ-TNB molekülünün deneysel yapısı.....	67

Şekil 5.4c.	ABZ-TNB molekülünün B3LYP/6-31++G(d-p) yoğunluk metodu kullanılarak optimimumlaştırılmış geometrisi.....	68
Şekil 5.5a.	ABZ-PA molekülünün kimyasal gösterimi.....	78
Şekil 5.5b.	ABZ-PA molekülünün deneysel yapısı.....	78
Şekil 5.5c.	ABZ-PA molekülünün B3LYP/6-31++G(d-p) yoğunluk metodu kullanılarak optimimumlaştırılmış geometrisi.....	79
Şekil 5.6.	ABZ molekülünün HF, B3LYP ve PBE1PBE /6-31++G(d,p) modelinde HOMO ve LUMO gösterimleri	94
Şekil 5.7.	TNB molekülünün HF, B3LYP ve PBE1PBE /6-31++G(d,p) modelinde HOMO ve LUMO gösterimleri.....	95
Şekil 5.8.	PA molekülünün HF, B3LYP ve PBE1PBE /6-31++G(d,p) modelinde HOMO ve LUMO gösterimleri.....	96
Şekil 5.9.	ABZ-TNB molekülünün HF, B3LYP ve PBE1PBE / 6-31++G(d,p) modelinde HOMO ve LUMO gösterimleri	97
Şekil 5.10.	ABZ-PA molekülünün HF, B3LYP ve PBE1PBE / 6-31++G(d,p) modelinde HOMO ve LUMO gösterimleri.....	98

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Elektromanyetik Spektrum Bölgeleri.....	4
Tablo 5.1a.	ABZ molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri.....	46
Tablo 5.1b.	ABZ molekülünün teorik ve deneysel titreşim frekansları.....	49
Tablo 5.1c.	ABZ molekülünün teorik ve deneysel ¹³ C and ¹ H izotropik kimyasal kayma değerleri (δ; TMS'ye göre, ppm biriminde).....	51
Tablo 5.2a.	TNB molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri.....	54
Tablo 5.2b.	TNB molekülünün teorik ve deneysel titreşim frekansları	57
Tablo 5.2c.	TNB molekülünün teorik ve deneysel ¹³ C and ¹ H izotropik kimyasal kayma değerleri (δ; TMS'ye göre, ppm biriminde).....	59
Tablo 5.3a.	PA molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri.....	61
Tablo 5.3b.	PA molekülünün teorik ve deneysel titreşim frekansları	64
Tablo 5.3c.	PA molekülünün teorik ve deneysel ¹³ C and ¹ H izotropik kimyasal kayma değerleri (δ; TMS'ye göre, ppm biriminde).....	66
Tablo 5.4a.	ABZ-TNB molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri.....	68
Tablo 5.4b.	ABZ-TNB molekülünün teorik ve deneysel titreşim frekansları.....	73
Tablo 5.4c.	ABZ-TNB molekülünün teorik ve deneysel ¹³ C and ¹ H izotropik kimyasal kayma değerleri (δ; TMS'ye göre, ppm biriminde).....	76

Tablo 5.5a.	ABZ-PA molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri.....	79
Tablo 5.5b.	ABZ-PA molekülünün teorik ve deneysel titreşim frekansları.	84
Tablo 5.5c.	ABZ-PA molekülünün teorik ve deneysel ¹³ C and ¹ H izotropik kimyasal kayma değerleri (δ ; TMS'ye göre, ppm biriminde).....	87
Tablo 5.6.	ABZ, TNB, PA, ABZ-TNB ve ABZ-PA moleküllerinin HF, B3LYP ve PBE1PBE metotları ile 6-31++G(d,p) temel setinde hesaplanan HOMO, LUMO enerji değerleri (ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO} , eV biriminde), sertlik parametresinin değerleri (η , eV biriminde) elektronegatiflik değerleri (χ , eV biriminde).....	92
Tablo 5.7.	ABZ, TNB, PA, ABZ-TNB ve ABZ-PA moleküllerinin deneysel [2], HF, B3LYP ve PBE1PBE metotları ile 6-31++G(d,p) temel setinde hesaplanan UV-vis verileri.....	92

ÖZET

Anahtar kelimeler: 2-Aminobenzimidazol (ABZ), Pikrik Asit (PA), Trinitrobenzen (TNB), 2-Aminobenzimidazol-Trinitrobenzen (ABZ-TNB), 2-Aminobenzimidazol-Pikrik Asit (ABZ-PA), DFT, HF, GIAO, ^1H ve ^{13}C NMR, Yapı belirleme, Titreşim işaretleme, Kimyasal kayma.

Antiseptik ilaçlarda ve birçok kompleks bileşiğin taban molekülü olarak kullanılan 2-Aminobenzimidazol (ABZ), boya sanayinde, tarım ilaçlarında, renkli cam üretimi ve tekstil ürünlerinde kullanılan Pikrik Asit(PA), askeri alanda ve maden sektöründe patlayıcı madde olarak kullanılan Trinitrobenzen(TNB) ve ikili kompleksler 2-Aminobenzimidazol-Trinitrobenzen (ABZ-TNB) ile 2-Aminobenzimidazol-Pikrik Asit(ABZ-PA) teorik olarak incelendi. Başlangıç olarak Gaussian 03W ve GaussView 3.0 paket programlarıyla Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT/B3LYP-PBE1PBE) ve Hartree-Fock (HF) metotları kullanılarak 6-31++G(d,p) setiyle teorik olarak moleküllerin en kararlı yapıları üç boyutlu olarak çizildi. Daha sonra moleküllerin yapısal parametreleri (bağ uzunlukları ve bağ açıları), infrared titreşim frekans değerleri, ^{13}C ve ^1H kimyasal kayma değerleri teorik olarak üç farklı metotla hesaplandı. Deneysel verilerde sadece karakteristik titreşim frekans ve kimyasal kayma değerleri olmasına karşın tüm titreşim frekans ve kimyasal kayma değerleri teorik olarak hesaplandı. Moleküllerin elektronik özellikleri: HOMO, LUMO enerjileri, moleküler sertlik ve elektronegatiflik değerleri ile UV-Vis değerleri yine üç farklı metot ile hesaplanıp karşılığı olan sonuçlarla kıyaslandı. ABZ-TNB ve ABZ-PA komplekslerinde, moleküller arası olası hidrojen bağları ve etkileşimler de göz önüne alınıp değerlendirildi. Sonuç olarak, DFT metotlarında deneysel verilerle daha uyumlu sonuçlar elde edilirken, HF metodunda UV-Vis değerleri için daha uyumlu sonuçlar elde edildi.

THEORETICAL INVESTIGATION OF GEOMETRIC AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF SOME 2-AMINOBENZIMIDAZOLE COMPLEXES

SUMMARY

Keywords: 2-Aminobenzimidazole (ABZ), Picric Acid (PA), Trinitrobenzene (TNB), 2-Aminobenzimidazole-Trinitrobenzene (ABZ-TNB), 2-Aminobenzimidazole-Picric Acid (ABZ-PA), DFT, HF, GIAO, ^1H and ^{13}C NMR, Structure Elucidation, Vibrational Assignment, Chemical shift.

2-Aminobenzimidazole (ABZ) that is used in antiseptic medicines and as a base molecule of various complex molecules, Picric Acid (PA) which is used in paint industry, agricultural medicines, produce of colored glass and textile products, Trinitrobenzene (TNB) used as an explosive material in military and mining sector and complex molecules 2-Aminobenzimidazole-Trinitrobenzene (ABZ-TNB) and 2-Aminobenzimidazole-Picric Acid (ABZ-PA) are theoretically studied. As an inception Gaussian 03W and GaussView 3.0 program pack are used to draw theoretically the most optimized and stable 3D structures of molecules in density functional theory (DFT/B3LYP-PBE1PBE) and Hartree-Fock (HF) methods with 6-31++G(d,p) basis set. Then structure parameters (bond length and bond angles), infrared vibration frequencies, ^{13}C and ^1H chemical shift data of molecules are calculated in three different methods. Although there are only characteristic experimental data of molecules, all vibration modes and chemical shift data are theoretically calculated. Electronic properties of molecules: HOMO, LUMO energies, molecular hardness, electronegativity values and UV-Vis spectra data are calculated in three different methods and compared with corresponding data. In ABZ-TNB and ABZ-PA complexes, intermolecular interactions and possible hydrogen bonds between complexes are evaluated by considering. As a result, while the DFT methods are obtained to be in good agreement with experimental data, the HF method is better for UV-Vis spectra data.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Spektroskopi bilindiği gibi, enerji yüklü parçacıkların ya da fotonların madde ile etkileşmesi ve madde hakkında bilgi edinme tekniğidir. Spektroskopi günümüzde çok geniş uygulama alanına sahiptir. Tıptan ziraata olmak üzere birçok alanda tanı, tedavi ve bazı maddelerin içyapısının çözümlenmesinde kullanılır.

Imidazol ve onun türevleri geniş spektrumlu biyolojik aktivitelerde kullanıldığı rapor edilmektedir [1,2]. Örneğin, saf nükleotidlerin ve uzun zincirli yağ asitlerinin biyosentezinde esaslı olarak bulunurlar [2,3]. Benzimidazol örneği büyük çeşitlilikle kurt düşürücü (anthelmintic), anti-tümör, ecza-ilaç bileşiklerinde ve diğer uygulamalarda kullanılmaktadırlar [2,4-7]. Bu bileşikler benzimidazol zinciri ve çözücülerin yerini alan moleküllere genellikle bağlı olan doğal floresans gösterir [8]. Vericiden alıcıya aktarılan bir elektron ile eşlik edilen özel etkileşim türü sebebiyle organik türlerin yük transfer bileşikleri yoğun olarak çalışılmıştır [9-14]. Bu moleküllerin literatürde değişik biyolojik aktivitelerdeki rolünün öneminin belirtilmesinin yanında, bu moleküller üzerinde farklı moleküler özellikleri inceleyerek bilimsel ve teknolojik çalışmalarda ne kadar etkin materyaller olarak kullanılabilmelerinin karakterize edilmesi son derece önemlidir. Son zamanlarda 1,3,5-trinitrobenzen (TNB), imidazol ve onun türevlerini içeren farklı moleküler yapıların sentezlenmesi ve farklı özelliklerinin çalışılması [7,15-20], bu moleküler yapıların etkinliğinin sürdürüldüğünü göstermektedir.

Bu çalışmada, 2-aminobenzimidazol (2-Aminobenzimidazole: ABZ), Trinitrobenzen (Trinitrobenzene: TNB), Pikrik Asit (Picric acid: PA), 2-aminobenzimidazol-trinitrobenzen (2-Aminobenzimidazole-trinitrobenzene: ABZ-TNB) ve 2-aminobenzimidazol-pikrik asit (2-Aminobenzimidazole-picric acid: ABZ-PA) moleküler yapıların seçilme nedeni birçok alanda önemli derecede kullanılabilen etkin materyaller olmasıdır. Bu durum göz önüne alınarak, bu moleküler yapılarda geometrik parametreler ve spektroskopik özellikler teorik olarak incelenmiştir. Bu

moleküler yapılarının sentezlenmesi, karakterizasyonu ve kristal yapı tanımlamaları El-Medani ve çalışma arkadaşları tarafından [2] çalışılmıştır. Burada bu deneysel çalışmaları desteklemek için çeşitli hesaplama yaklaşımları kullanılmıştır ve bu yaklaşımların başarısı deneysel verilerle değerlendirilmiştir.

Bu tez çalışmasının amaçları (i) incelenen toplam 5 molekülün kararlı yapılarının tayin edilmesi ve geometrik parametrelerinin, (ii) spektroskopik özellikler için titreşim frekanslarının ve ^1H ve ^{13}C kimyasal kayma değerlerinin hesaplanması şeklinde sıralanabilir.

İlk olarak, 5 farklı molekül yapıyı teorik olarak belirlemek için GaussView moleküler görüntüleme programı yardımı ile üç boyutlu olarak çizildi [21]. Bu çizimlerde moleküllerin en olası ve optimize şekli çizilmiştir. Çizilen bu yapıların geometrik parametreleri Gaussian 03W [22] paket programına otomatik olarak giriş verileri olarak girildi. Daha sonra bu parametreler 6-31++G(d,p) temel setinde; HF, DFT metodu olan B3LYP (Becke'nin üç parametrelili melez fonksiyoneli ile bölgesel ve bölgesel olmayan terimler ihtiva eden Lee, Yang ve Parr korelasyon fonksiyoneli) ve PBE1PBE (Perdew, Burke and Ernzerhof'un hibrit fonksiyoneli olan ve %25 değiş-tokuş, %75 korelasyon ağırlıklı olarak tanımlanan) yöntemleri kullanılarak optimize edildi. Teorik olarak elde edilen kararlı moleküler yapılar ve geometrik parametreler (bağ uzunlukları ve bağ açıları), deneysel parametrelerle karşılaştırıldı. Optimize edilmiş geometrik yapısına ait bağ uzunlukları için deneysel değerler [2] ile hesaplanan değerler arasında genel olarak uyumlu sonuç elde edilmiştir; fakat en uygun değerler DFT modelinde gözlenmiştir. Bağ açıları da genel olarak uyumlu sonuçlar elde edilmiştir, en uyumlu teorik sonucu DFT metodu vermiştir. Teorik hesaplamada molekül gaz fazında ve tek başına izole edilmiş olarak ele alınmaktadır; fakat kristal yapıda moleküller üç boyutla düzenli olarak dizilmiş olduklarından birbirleriyle etkileşebilmekte; molekül içi ve moleküller arası etkileşmeler söz konusu olabilmektedir.

İkinci olarak, 5 farklı moleküler yapıların titreşim frekansları teorik olarak hesaplanmıştır. Optimize edilen konfigürasyonların titreşim frekansları deneysel değerler ile uyumlu hale getirilebilmek için ölçekleme faktörleriyle çarpılıp düzeltildi

ve FT-IR spektrumları 4000-400 cm^{-1} aralığında incelendi ve yapıları açıklanmaya çalışıldı. 5 farklı moleküler yapıların deneysel ve teorik değerlerinin birbirleriyle oldukça uyumlu oldukları görülmüştür.

Üçüncü olarak, 5 farklı moleküler yapı için ^1H ve ^{13}C kimyasal kayma değerleri teorik olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan ^1H ve ^{13}C kimyasal kayma değerleri karşılığı olan deneysel sonuçlarla [2,23] karşılaştırıldı.

Dördüncü olarak 5 farklı moleküler yapı için sınır orbital enerjileri ve bu enerjilerden moleküler sertlik ve elektronegatiflik parametreleri teorik olarak hesaplandı. Bunun yanı sıra sınır orbital gösterimleri incelendi. Ayrıca TD-HF, TD-B3LYP ve TD-PBE1PBE/6-31++G(d,p) modellerinde UV-Vis değerleri hesaplanarak deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı.

Sonuç olarak, 5 farklı moleküler yapıların geometrik parametreleri ve spektroskopik özellikleri detaylı şekilde incelenmiştir ve moleküller üzerindeki elektron çekici ve sağlayıcı grupların etkileri tartışılmıştır. Ele alınan moleküler yapılar için belirtilen özellikler ilk kez bu tezde teorik olarak çalışılmıştır. Son bölümde tüm sonuçlar özet olarak tartışılmış ve bundan sonra yapılabilecek bilimsel çalışmalarda literatür oluşturmasının önemi vurgulanmıştır.

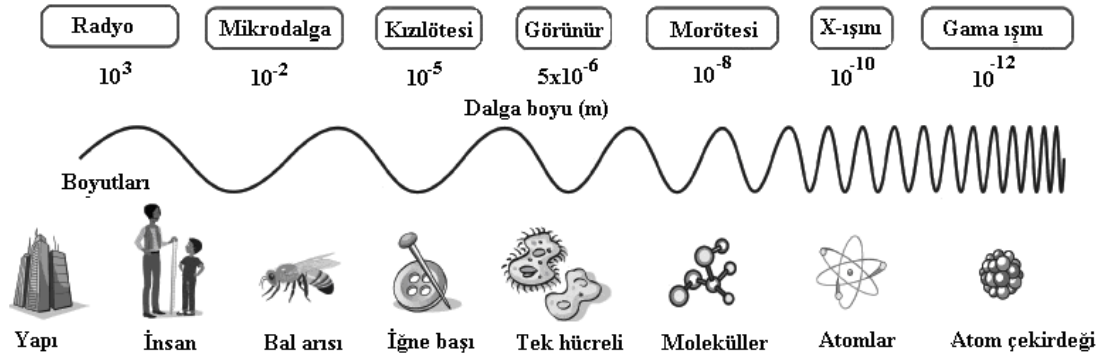
BÖLÜM 2. SPEKTROSKOPİ İÇİN TEMEL BİLGİLER

2.1. Elektromanyetik Spektrum

Elektromanyetik dalgalar ivmelendirilmiş elektrik yükleri tarafından oluşturulurlar. Yayınlanan elektromanyetik dalgalar birbirine ve yayılma doğrultusuna dik olarak hareket eden elektrik ve manyetik alanlardan ibarettir. Bu nedenle elektromanyetik dalgalar enine dalgalardır ve elektromanyetik spektrum olarak adlandırılan bu geniş dalga boyu aralığı, ışın türlerini oluşturma ve algılama yöntemlerine göre farklı bölgelere ayrılır (Tablo 2.1, Şekil 2.1).

Tablo 2.1. Elektromanyetik Spektrum Bölgeleri

Bölge	Dalgaboyu	Spektroskopi türü
Radyo Dalgalar	300 m – 3 m	NMR
Mikro Dalgalar	30 m – 0,3 m	ESR ve Moleküler Dönme
Kızıl ötesi	30 – 1 cm	Moleküler Dönme Titreşim
Görünür – Mor ötesi	1 – 30 nm	Elektronik geçişler (Dış e)
X ışınları	10 nm – 30 pm	Elektronik geçişler(İç e)
Gama (γ) ışınları	30 pm – 0,3 pm	Nükleer geçişler



Şekil 2.1. Elektromanyetik spektrumun yaklaşık dalga boyu aralıkları ve boyutları.

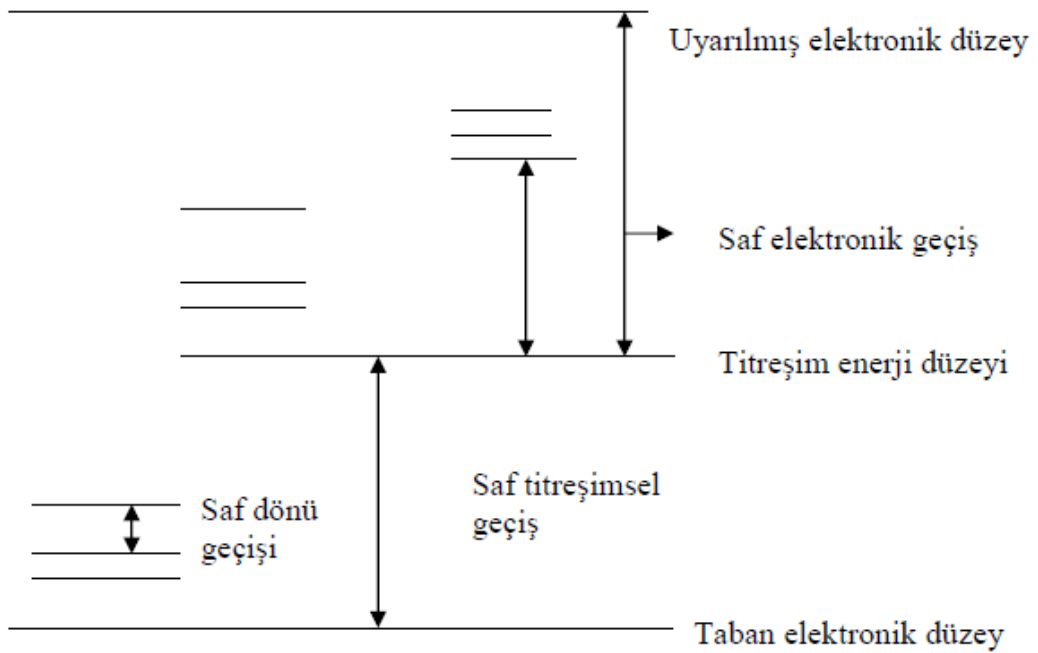
1. Radyo Dalgaları Bölgesi: Elektromanyetik dalganın manyetik alan bileşeni ile elektron spinlerinin (ESR) veya çekirdek spinlerinin (NMR) etkileşmesi bu bölgede spektrum verir. Frekans aralığı $3 \cdot 10^6$ - $3 \cdot 10^{10}$ Hz dir.
2. Mikrodalga Bölgesi: Molekülün dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede spektrum verir. Frekans aralığı $3 \cdot 10^{10}$ - $3 \cdot 10^{12}$ Hz dir.
3. İnfrared (Kızılötesi) Bölgesi: Elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeni ile molekülün dipol momenti etkileşir. Molekülün titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişleri bu bölgede spektrum verir. Frekans aralığı $3 \cdot 10^{12}$ - $3 \cdot 10^{14}$ dir.
4. Görünür Işık ve Morötesi Bölgesi: Atom veya molekülün dış kabuğundaki elektronların geçişleri ile oluşan bir spektrum verir. Frekans aralığı $3 \cdot 10^{14}$ - $3 \cdot 10^{16}$ Hz dir.
5. X ışınları Bölgesi: Atomun veya elektronun iç orbitalleri arasındaki geçişler bu bölgede spektrum verir. Frekans aralığı $3 \cdot 10^{16}$ - 10^{19} Hz dir.
6. Gama Işınları Bölgesi: Çekirdek enerji seviyeleri arasındaki geçişler gama ışınları bölgesinde incelenir. Frekans aralığı 10^{19} - 10^{22} Hz dir.

2.2. Temel Bilgiler

Bir molekülün toplam enerjisi, moleküldeki elektronların hareketinden kaynaklanan elektronik enerjisi, moleküldeki atomların titreşiminden kaynaklanan titreşim enerjisi, molekülün dönmesinden kaynaklanan dönü enerjisi olmak üzere üç kısma ayrılabilir. Dolayısı ile bir molekülün toplam enerjisi,

$$E_{top} = E_{el} + E_{tit} + E_{dön} \quad (1.1)$$

ifadesi ile verilebilir. Burada E_e elektronların geçişleriyle molekül boyunca dağılmasıyla ilgilidir. E_t titreşim enerjisi, kimyasal bağların ortalama merkezinin soğurduğu daha yüksek enerjili bir terimdir. E_d mikrodalga bölgesinde emilen enerji olup, molekülde dönme hareketi olarak gözlemlenir. İki atomlu bir molekülün (1.1) ile verilen enerjisinin diyagramı Şekil 2.2’de verilmektedir. Gerçekte elektronik enerji düzeyleri arasındaki fark çok daha büyük, dönü enerjileri arasındaki fark ise çok daha küçüktür.



Şekil 2.2. İki atomlu bir molekülün enerji diyagramı

Bir molekülün (1.1) numaralı ifade ile verilen enerjilerinden her biri, birbirinden farklı deneysel ve teorik metotlar ile incelenmektedir. Bizim ilgi alanımız molekülün titreşim enerjisidir. Molekülün titreşim enerjisi ise,

$$E = hcw_e(v + 1/2) - (hcw_e\chi(v + 1/2)^2 + K \quad (1.2)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada eşitliğin sağındaki ilk ifade harmonik katkıya, ikinci ifade ise anharmonik katkıya karşılık gelmekte olup, v , titreşimsel kuantum sayısını, w_e , dalga sayısını ve χ , anharmoniklik sabitini göstermektedir. v , titreşim kuantum sayısı olmak üzere, $v=0$ titreşimsel olarak taban enerji düzeyine, $v \rightarrow 1$ ise titreşimsel olarak uyarılmış enerji düzeylerine karşılık gelmektedir. $v:0 \rightarrow 1$ geçişine temel geçiş, $v:0 \rightarrow 2,3,4,\dots$ geçişlerine ise üstton geçişleri denilmektedir. (1.2) numaralı ifade düzenlenirse,

$$(E_v - E_0) / hc = vw_e - \chi w_e (v^2 + v) + K \quad (1.3)$$

olarak yazılabilir. Bu ifadeden hareketle temel geçişe karşılık gelen temel titreşim dalga sayısı

$$\bar{\nu} = w_e - 2\chi w_e \quad (1.4)$$

ifadesi ile verilmektedir. Moleküller mutlak sıfır sıcaklığında dahi titreşmektedirler, bu titreşimin enerjisine sıfır nokta enerjisi denilmektedir ve

$$E_0 = \frac{1}{2} h \bar{\nu} \quad (1.5)$$

ifadesi ile verilir.

Bir moleküldeki atomlar arası etkileşmeler kuvvet veya potansiyel enerji ile ifade edilir. Potansiyel enerji denge konumu civarında Taylor serisine açılacak olursa,

$$V = V(q_0) + \sum_i \frac{\partial V_i}{\partial q_i} q_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\partial^2 V_i}{\partial q_i \partial q_j} q_i q_j + K$$

veya

$$V = \frac{1}{2} \sum_{ij} F_{ij} q_i q_j + \frac{1}{6} \sum_{ijk} F_{ijk} q_i q_j q_k + K \quad (1.6)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada,

$$F_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \quad (1.7)$$

olup harmonik kuvvet sabiti adını almaktadır. Harmoniklik yaklaşımında dalga sayısı,

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}} \quad (1.8)$$

ifadesi ile verilmektedir. (1.6) numaralı ifadedeki 2. terim ve diğer üst mertebeden terimler anharmonik katkıya karşılık gelmektedir.[24]

2.3. Titreşim Spektrumları

Titreşim spektrumları, titreşim enerji düzeyindeki bir molekülün atomlarının bir titreşim seviyesinden başka bir seviyeye geçerek enerjisini değişmesidir. Titreşim enerji seviyeleri kimyasal bağın kuvvetine, bağ uzunluklarına, bağ açılmasına ve titreşimin şiddetine bağlıdır. İki atomlu bir molekülü kütle yay sistemine benzetebiliriz. Böylece atomlardan biri sabit diğeri hareketli olup titreşim hareketi yapacağından sistem harmonik titreşici kabul edilebilir. Basit harmonik hareket için potansiyel enerji ifadesi aşağıdaki gibi tanımlanmıştır.

$$U = \frac{1}{2}kx^2 \quad (2.3)$$

Kuantum mekaniksel olarak ise molekülün titreşim enerji seviyeleri $\Delta n = \pm 1$ değerler alarak,

$$E_{iii} = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (2.4)$$

enerji değerlerine sahip olur. Burada n , titreşim kuantum sayısıdır ve $n = 0, 1, 2, \dots$ tamsayı değerlerini alır. $n = 0$ için $E = \frac{1}{2}h\nu$ enerjisine molekülün sıfır nokta enerjisi denir. Harmonik olmayan terimleri birleştiren bir model ideal değerlerden sapmaları ve bir bağdaki iki atomik merkezin titreşimi sırasındaki enerji-uzay ilişkisini açıklamak için kullanılır. Temel ve birinci enerji düzeyi arasındaki geçişler harmonik olmayan terimlerden etkilenmez. Ama birinci enerji düzeyinin ötesindeki geçişler daha yüksek frekanslı titreşimler olduğundan üstton adı verilen daha zayıf titreşimlerin artmasına sebep olur. h Planck sabitini, ν ise titreşim frekansını göstermektedir ve

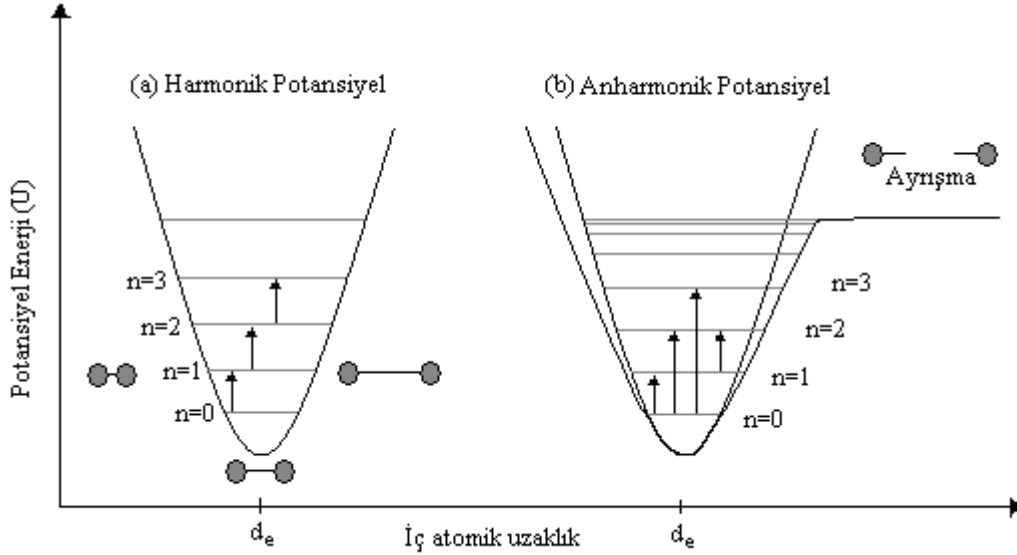
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_{ind}}} \quad (2.5)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada k kuvvet sabiti, μ_{ind} ise sistemin indirgenmiş kütesini gösterir ve aşağıdaki gibi tanımlanmıştır.

$$\mu_{ind} = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.6)$$

Burada m_1 , lineer bir moleküldeki birinci atomun kütlesi, m_2 ise ikinci atomun kütesidir. Titreşim spektroskopisinde frekans (s^{-1}) ve enerji (eV) birimleri yerine genelde dalga sayısı birimi (cm^{-1}) kullanılır ve aşağıdaki gibi tanımlanmıştır.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu_{ind}}} \quad (2.7)$$



Şekil 2.3. Diatomik bir molekül için (a) harmonik ve (b) anharmonik modelde potansiyel enerjinin şematik gösterimi (d_e = denge mesafesi).

Titreşim enerjisi arttıkça moleküller arasındaki titreşim, basit harmonik hareketten sapar ve anharmonik titreşime neden olur. Anharmonik salıncı için potansiyel enerji ifadesi Morse potansiyelidir ve aşağıdaki şekilde tanımlıdır.

$$U = D_e \left[1 - e^{-a(r-r_0)} \right]^2 \quad (2.8)$$

Burada D_e spektroskopik ayrışma enerjisi, a moleküle ait bir sabit, r bağ uzunluğu, r_0 denge uzaklığıdır. Anharmonik seviyelerin enerjisi ise $\Delta n = \pm 1, \pm 2, \dots$ değerlerini alarak enerji;

$$E_{tit} = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) - x_e h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (2.9)$$

ile verilir. Burada, χ_e anharmoniklik sabitidir ($\chi_e \cong 0.01$). Boltzmann olasılık dağılımına göre, moleküller oda sıcaklığında genel olarak taban titreşim enerji düzeyinde bulunur, çok az bir kısmı uyarılmış enerji düzeyindedir. İnfrared spektrumunda en şiddetli bandlar, taban titreşim seviyesinden birinci titreşim seviyesine olan ($\nu_{0 \rightarrow 1}$) geçişinde gözlenir. Bu geçişler sebebiyle gözlenmiş olan frekanslara temel titreşim frekansları denir. Temel titreşime ek olarak üst ton, birleşim ve fark bandlarında gözlenir. Temel titreşim frekansı iki veya daha fazla katı olduğu durumlarda üst ton geçişleri ($\nu_{0 \rightarrow 2,3,\dots}$), iki veya daha fazla temel titreşim frekansının toplamı ve fark olarak ortaya çıkan frekanslar ise birleşim ve fark bandlarını $\nu_{1 \rightarrow 2,3,\dots}$ oluşturur. Bu bandların şiddetleri, temel titreşim bandına oranla oldukça düşüktür. Üst tonlar, birleşim ve fark bandları, fermi rezonansı etkisiyle spektrumda ek band olarak gözlenebilirler. Üst ton, birleşim ve fark bandları temel bandlardan daha azdır. Bunlar infrared spektrumlarında grup frekans bandlarının yerinin kaymasına neden olur.

Titreşim spektrumları deneysel olarak infrared veya Raman spektrumları şeklinde gözlenirler. Bu nedenle titreşim enerjilerindeki değişimler, infrared veya Raman spektroskopik yöntemleriyle incelenebilir. İnfrared ve Raman spektroskopilerinin her ikisi de moleküllerdeki titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçiş enerjilerini belirlemek için kullanılmasına rağmen, temel prensipleri farklıdır. İnfrared spektroskopisi, uyarıcı ışınla molekülün dipol momentinin değişmesi gerçeğine, Raman spektroskopisi ise morötesi veya görünür ışıkla molekülün polarlığının değişmesi gerçeğine dayanır.

2.4. Moleküler Titreşimler

Elektromanyetik ışınların madde ile etkileşmesi sonucu, moleküllerin titreşimlerinde bir değişim söz konusu olur. Bu tür etkileşme moleküler titreşim spektroskopisinin konusunu oluşturur. Elektromanyetik ışınının madde ile etkileşmesi, madde molekülerinin enerji düzeyleri arasında geçişlere neden olur. Yani molekül enerji soğurarak uyarılmış olur. Moleküler titreşimler, molekülde bağ uzunluklarının ve bağ açılarının değişmesine neden olur. Molekül titreşimleri

İnfrared ve Raman spektroskopisi yöntemleri ile incelenir. Bir atomik bağın basit titreşimini tanımlamak için molekülü bir bütün olarak ele almak gerekir. Sonsuz sayıda titreşim tamamen yapısı bozulmuş bir modele sebep olur. Bunun yerine, molekülün bütün atomlarının aynı frekans ve aynı fazda basit harmonik hareket yaptıkları titreşimler sonucu oluşan temel titreşimler veya normal modlar olarak bilinen üç katlı koordinat eksenleri temel alan temel titreşimlerin minimum setine göre model tanımlanır. Uzayda herhangi bir nokta belirlemek için üç koordinat gerekir. N adet noktayı belirlemek için ise her biri için üç koordinatlı toplam $3N$ tane bir koordinat takımı gerekir. Her bir koordinat, çok atomlu bir moleküldeki atomların biri için bir serbestlik derecesine karşılık gelir. N sayıdaki atomdan oluşan bir molekül için serbestlik derecesi $3N$ olup 3 dönü ve 3 öteleme dikkate alındığında molekülün toplam titreşim kipi $3N-6$ (iç koordinatlar) tanedir. Eğer molekül lineer ise moleküler eksen etrafındaki dönü dikkate alınmaz bu durumda molekülün $3N-5$ tane titreşim kipi vardır (CO_2 molekülü).

Moleküler titreşimler, temel olarak gerilme ve bükülme titreşimleri olmak üzere ikiye ayrılır [25].

2.4.1. Gerilme titreşimleri (ν)

Atomlar arası bağların periyodik olarak uzama ve kısalma hareketine gerilme titreşimi denir.

a) Simetrik gerilme (ν_s): Bağ uzunlukları aynı anda uzayıp kısalıyorsa bu titreşim hareketine simetrik gerilme denir (Şekil 2.3a).

b) Asimetrik gerilme (ν_{as}): Bağ uzunluğundan biri uzadığında diğeri kısalıyorsa bu titreşim hareketine asimetrik gerilme denir (Şekil 2.3b). Asimetrik titreşimin frekansı simetrik titreşim frekansından daha büyük olduğundan enerjisi de büyüktür.

2.4.2. Bükülme titreşimleri (δ)

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Atomların hareketi ile bir düzlemin (simetri düzleminin) yok edilmesi hareketi olarak tanımlanabilir. Düzlem içi ve düzlem dışı açı bükülme titreşimleri olmak üzere ikiye ayrılır.

2.4.2.1. Düzlem içi açı bükülme titreşimleri (ρ)

İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup arasındaki açı yer değiştirir. Bağ uzunluğu ve açının değeri değişmez.

a) Sallanma (ρ_r): Açı bükülmesinin özel bir durumudur. Bir grup atomun aralarındaki açığı bozmadan aynı yönde hareket etmesidir. Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. Bağ uzunluğu ve bağ açısının değeri değişmez (Şekil 2.4c).

b) Makaslama (δ_s): İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve zıt yöndedir (Şekil 2.4d).

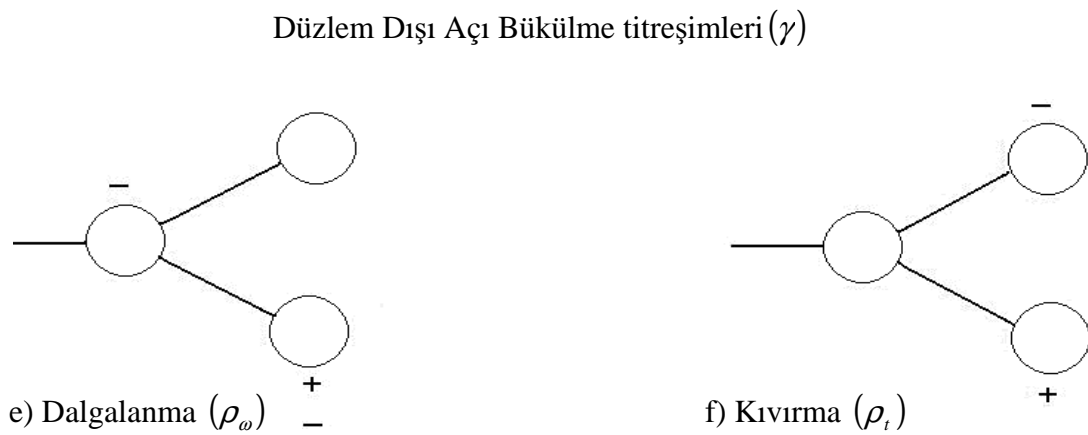
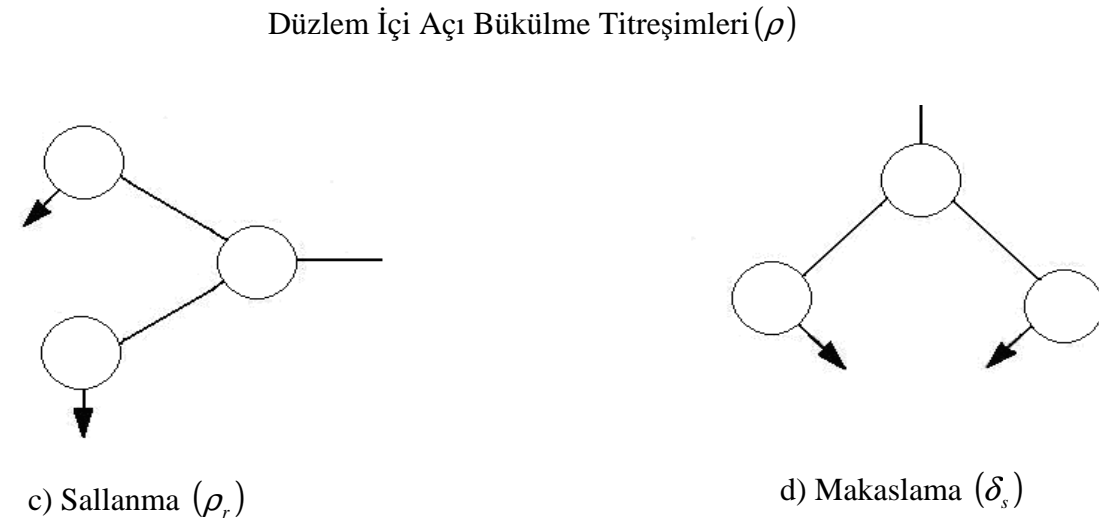
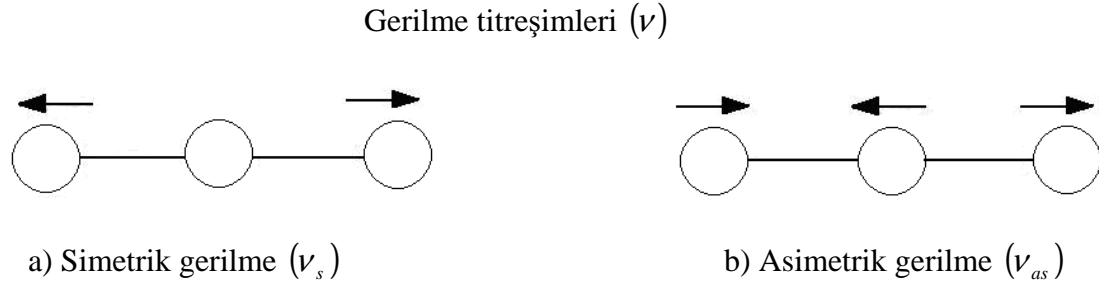
2.4.2.2. Düzlem dışı açı bükülme titreşimleri (γ)

a) Dalgalanma (ρ_w): Bir bağ ile bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge durumunda düzlemsel ise, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir (Şekil 2.4e).

b) Kıvrırma (ρ_t): Düzlemsel ve doğrusal olmayan moleküllerde, bağların atomlar tarafından deforme olmadan bükülmesidir. Yer değiştirme vektörleri, bağ doğrultusuna diktir (Şekil 2.4f).

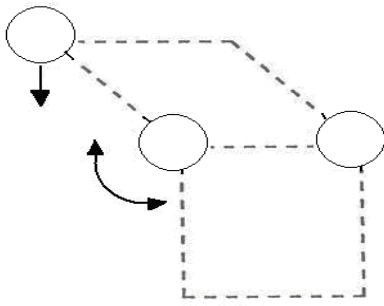
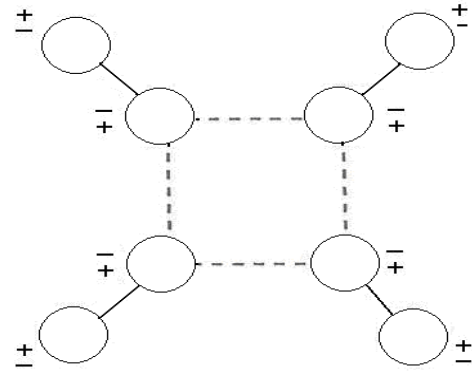
c) Burulma (τ): İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme ederek, periyodik olarak değişmesi hareketidir. Bu hareket düzlem dışıdır (Şekil 2.4g).

d) En yüksek simetriye sahip düzleme dik doğrultudaki açı değişimidir (Şekil 2.4h).



Şekil 2.4. Molekül titreşim türleri

Düzlem Dışı Açık Bükülme titreşimleri (γ)

g) Burulma (τ)h) Düzlem dışı açı (γ)

Şekil 2.4. (devam) Molekül titreşim türleri

2.5. İnfrared Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi, elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeni ile molekülün elektrik dipol momentini etkileşerek molekülde oluşan titreşim hareketlerini inceler. Molekülün dipol momentinin titreşim hareketiyle değişmesi gereklidir. Eş atomlu moleküllerin (örneğin; O_2 , H_2 gibi) dipol momentleri sıfır olduğundan bu moleküller titreşim spektrumu veremezler. Değişik atomlu moleküller ise (örneğin; HCl gibi) dipol momente sahip oldukları için titreşim spektrumu verirler. İnfrared özellikle bir moleküldeki fonksiyonel grupları tanımlamak için kullanılır.

İnfrared spektroskopisi dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre yakın infrared, orta infrared ve uzak infrared olmak üzere üç kısma ayrılır.

1. Yakın infrared bölgesi ($12800-4000cm^{-1}$): Molekül titreşimlerinin üst ton ve harmonikleri gözlenir. Bu bölgede su, karbondioksit, kükürt, düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonlar ve tarım endüstri ile ilgili moleküller incelenebilir. Yakın infrared bölgede yapılan bu ölçümler genellikle katı veya sıvı numunelerin yansıtma ölçümlerine veya gazların geçirgenlik özelliğine dayanır.

2. Orta infrared bölgesi ($4000-400cm^{-1}$): Temel titreşimler genellikle bu bölgeye düşer. Bu sebeple infrared spektroskopide en çok kullanılan bölgedir. Orta infrared

absorpsiyon ve yansıma spektrometre, organik ve biyokimyasal maddelerin yapılarının aydınlatılmasında oldukça önemli bir yöntemdir.

3. Uzak infrared bölgesi ($400-10\text{cm}^{-1}$): Ağır atomların titreşim frekanslarının ve örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir [26]. Uzak IR bölgesi metal ametal bağlarını içerdiği için özellikle anorganik bileşiklerin yapılarının aydınlatılması açısından önemlidir.

Bir madde infrared ışını soğurduğu zaman maddeyi oluşturan moleküllerin titreşim enerji seviyeleri uyarılır. Moleküllerin infrared ışınlarını soğurmalarını klasik ve kuantum mekaniksel teori açıdan olmak üzere iki ana bölüme incelenir.

2.5.1. Klasik kuram

İnfrared (IR) spektroskopisinde, incelenecek maddedeki IR radyasyonu ile ışınlanır. Bunun sonucunda sistemin titreşim frekansına eşit frekanstaki radyasyonu soğurur. Moleküle ait elektriksel dipol moment $\vec{\mu}$ ün kartezyen koordinatlarda incelendiğinde $\vec{\mu}_x$, $\vec{\mu}_y$ ve $\vec{\mu}_z$ olmak üzere üç bileşeni olduğu görülür. Molekül, üzerine düşen ν frekanslı bir ışını soğurduğunda, molekülün $\vec{\mu}$ elektriksel dipol momenti veya dipol momentinin bileşenlerinden en az biri bu frekansla titreşecektir. Bu titreşim ise spektrumun infrared bölgesine düşer.

Molekülün dipol momentini basit harmonik yaklaşıma göre, Q titreşim normal koordinatının bir fonksiyonu olarak denge konumu etrafında Taylor Serisine açılırsa;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} + \frac{1}{2} \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k^2} \right) Q_k^2 \right\} + \dots \quad (2.10)$$

şeklinde olduğu görülür. Küçük genlikli salınımlar için, Q_k nın birinci dereceden terimini alıp, yüksek dereceden olan terimler ihmal edilirse,

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}_0 + \sum \left\{ \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial Q_k} \right\}_0 Q_k \quad (2.11)$$

haline gelir. Klasik teoriye göre titreşimin aktif olabilme şartı, molekülün dipol momentinin veya bileşenlerden en az birinin değişimin sıfırdan farklı olmasıdır [27].

$$\left(\frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (2.12)$$

2.5.2. Kuantum kuramı

Kuantum mekaniğine göre, n ve m gibi iki titreşim enerji düzeyi $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ile belirtildiğinde, $\bar{\mu}_{nm}$ geçiş dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması durumunda geçiş gerçekleşir,

$$\bar{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \bar{\mu} \psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (2.13)$$

burada $d\tau$, hacim elemanıdır. Eşitlik (2.11), (2.13) de yerine konulursa;

$$\bar{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \psi^{(m)} d\tau + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial Q_k} \right)_0 \int \psi^{(n)} Q_k \psi^{(m)} d\tau \right\} \quad (2.14)$$

elde edilir. Burada ilk terimdeki $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ ortogonaldır ve yalnızca $m \neq n$ olduğunda sıfırlanır. Dolayısı ile alt titreşimsel enerji düzeyinden üst titreşimsel enerji düzeyine geçiş şartı;

$$\bar{\mu}_{nm} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial Q_k} \right) \int \psi^{(n)} Q_k \psi^{(m)} d\tau \quad (2.15)$$

ile verilir. Tabandan uyarılmış enerji düzeyine geçiş olasılığı $|\mu_{nm}|^2$ ile orantılıdır. Molekülün elektriksel dipol momentindeki değişimin sıfırdan farklı olması durumunda, titreşim infrared spektrumda gözlenir.

2.6. Raman Spektroskopisi

Tek dalga boylu bir ışın saydam bir ortamdan geçtiği zaman ışının bir kısmı ortamdaki moleküller tarafından her yöne saçılır. 1928 yılında Hintli fizikçi C.V. Raman bazı moleküller tarafından saçılan ışının küçük bir kısmının dalga boyunun, gelen ışının dalga boyundan farklı olduğunu ve dalga boyundaki bu kaymaların saçılmaya neden olan moleküllerin kimyasal yapısına bağlı olduğunu buldu [28]. Raman spektrumları, incelenecek olan maddenin şiddetli bir monokromatik ışık kaynağı ile aydınlatılması sonucu elde edilir. Işık kaynağı olarak genellikle lazer kaynakları kullanılır. Aydınlatma sırasında saçılan ışının spektrumu, görünür bölgede çalışan uygun bir spektrometre ile elde edilir. İnfrared spektrumundan elde edilen veriler ile Raman spektrumundan elde edilenler birbirini tamamlarlar. Raman olayı klasik ve kuantum kuram olmak üzere iki şekilde incelenir.

2.6.1. Klasik kuram

Klasik elektrodinamiğe göre, elektromanyetik dalganın ν frekanslı elektrik alan ifadesi;

$$\vec{E} = E_0 \sin(2\pi\nu t) \quad (2.16)$$

ile verilir. Bu elektriksel alan molekül ile etkileşmeden önce molekülün elektriksel dipol momenti yoksa etkileşmeden sonra bir elektriksel dipol moment kazanır. Başlangıçta elektriksel dipol momenti varsa, etkileşmeden sonra değişir. İndüklenen $\vec{\pi}$ dipol moment elektromanyetik dalganın elektrik alanı ile orantılıdır.

$$\vec{\pi} = \alpha \vec{E} \quad (2.17)$$

Burada $\vec{\pi}$ indüklenmiş elektriksel dipol moment vektörü, \vec{E} ise uygulanan elektrik alan vektörüdür. α katsayısı da molekülün kutuplanabilme yatkınlığı (polarizabitesi) dir. Kutuplanabilme yatkınlığı, molekülün titreşimi ile değişebilir. Bu sebeple molekülün bir ν_{it} için α katsayısı denge konumu etrafında Taylor serisine açılırsa;

$$\alpha = \alpha_0 + \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q \right\} + \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \right)_0 Q^2 \right\} + \dots \quad (2.18)$$

olur [25].

Burada α_0 denge konumunda kutuplanma yatkınlığı, Q ise bir titreşim koordinatıdır ve aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$Q = Q_0 \sin(2\pi\nu_{it}t) \quad (2.19)$$

α kutuplanma yatkınlığının denge konumu civarındaki küçük titreşimleri için (2.18) ifadesindeki ikinci ve daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilir ve (2.16), (2.17), (2.18) eşitlikleri kullanılarak, indüklenen elektriksel dipol moment ifadesi;

$$\pi = \left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \sin(2\pi\nu_{it}t) \right] E_0 \sin(2\pi\nu_{it}t) \quad (2.20)$$

haline gelir. Eşitlik (2.20) trigonometrik özdeşliklerle düzenlenirse;

$$\pi = \alpha_0 E_0 \sin(2\pi\nu t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 [\cos 2\pi(\nu - \nu_{it})t - \cos 2\pi(\nu + \nu_{it})t] \quad (2.21)$$

bulunur. İfadedeki anti-stokes $(\nu + \nu_{it})$ ve stokes $(\nu - \nu_{it})$ frekanslarındaki saçılmalar Raman saçılmasıdır. Bir titreşimin Raman da gözlenebilmesi için, molekülün kutuplanma yatkınlığının değişmesi gerekir.

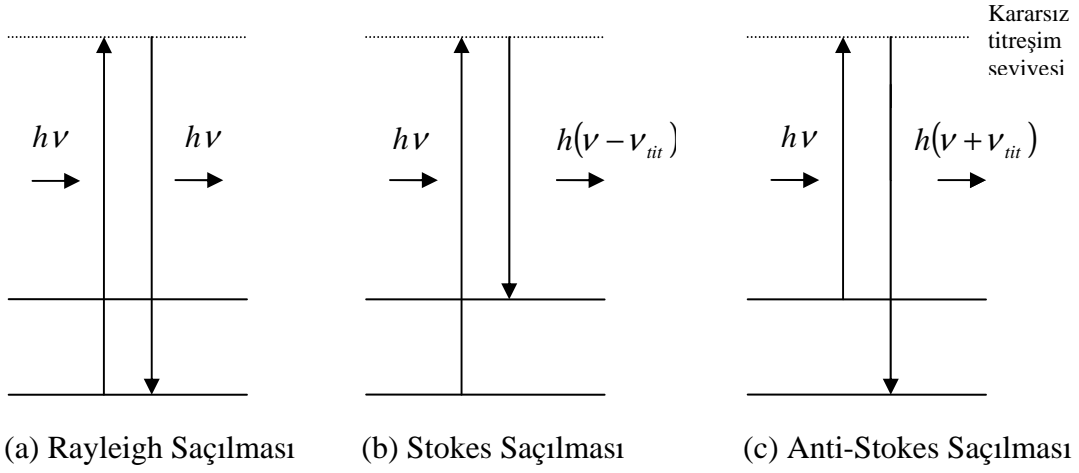
2.6.2. Kuantum kuramı

$\psi^{(m)}$ ve $\psi^{(n)}$ dalga fonksiyonları ile belirtilen iki titreşim enerji düzeyi arasında Raman geçişinin olabilmesi için $\bar{\pi}_{nm}$ geçiş momenti veya bileşenlerinden en az biri sıfırdan farklı olmalıdır ve

$$\bar{\pi}_{nm} = \int \psi^{(n)} \bar{\pi} \psi^{(m)} d\tau = \bar{E} \int \psi^{(n)} \alpha \psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (2.22)$$

ile verilir. Bir başka açıdan bakıldığında, örnek moleküller ν frekanslı elektromanyetik dalganın $h\nu$ enerjili fotonlarıyla etkileştiğinde, esnek ve esnek olmayan çarpışma yapabilir. Esnek çarpışma sırasında enerji kaybı olmaz ve moleküller tarafından saçılan fotonun enerjisi $h\nu$ olur. Buna Rayleigh saçılması denir (Şekil 2.5a). Esnek olmayan çarpışma ise $h\nu$ enerjili foton ile moleküller arasında enerji alış verişi olur. Bu durumda örnek moleküllerin titreşim ve dönü enerji düzeyleri değişebilir. Böylece saçılan fotonun enerjisi $h(\nu + \nu_{it})$ veya $h(\nu - \nu_{it})$ olur [26].

Taban enerji düzeyinde bulunan bir molekül $h\nu$ enerjisi alarak, üst kararsız titreşim enerji seviyesine uyarılır ve $h(\nu - \nu_{it})$ enerjili foton yayınlamaya geçiş yapar. Buna Stokes saçılması denir (2.5b). Birinci uyarılmış titreşim enerji düzeyinde bulunan molekül ise $h\nu$ enerjisi alarak daha üst kararsız titreşim enerji seviyesine uyarılır, $h(\nu + \nu_{it})$ enerjili foton yayınlamaya taban titreşim enerji seviyesine geçer. Buna Anti-Stokes saçılması denir (2.5c) [29].



Şekil 2.5. Raman saçılmasının kuantum mekaniksel olarak gösterimi.

Eğer molekül i simetri merkezine (terslenme merkezi) sahipse, IR aktif titreşimler Raman inaktif, Raman aktif titreşimler IR inaktif olup bu 'karşılıklı dışlama kuralı' (rule of mutual exclusion) olarak bilinir [30].

BÖLÜM 3. MOLEKÜLER MODELLEME

Tez kapsamında çalışılan moleküllerin yapılarını incelemek için bilgisayarlı moleküler modelleme programları kullanıldı. Moleküler modelleme ile belirli bir moleküler yapının enerjisini hesaplamak, geometrik optimizasyon yapmak ve bu sayede moleküler yapının en düşük enerjili olduğu durumu (denge durumu) bulmak, molekülü oluşturan atomların hareketinden kaynaklanan titreşim frekanslarını hesaplayabilmek mümkündür. Moleküler sistemlerin davranışlarını analiz eden, yapısal parametreleri hesaplayan, HyperChem ve GAUSSIAN gibi bilgisayar programları moleküler modelleme programları olarak adlandırılır.

3.1. Hesaplama Metotları

Moleküler modelleme teknikleri kullanılarak, molekülün üç boyutlu yapısı incelenebilir. Moleküler modellemede kullanılan hesaplama metotları, matematiksel metotların farklılığına, moleküllerin yapılarına bağlı olarak, kuantum mekanik hesaplama ve moleküler mekanik hesaplama metodları olarak iki gruba ayrılır.

3.1.1. Moleküler mekanik metotlar

Bu methoda moleküllerin özellikleri, moleküllerin yapıları, atomlar arasındaki etkileşimler ve spektroskopik bilgileri elde edebilmek için temel klasik fizik yasaları kullanılır. Bazı bilgisayar programlarında kullanılan MM+, AMBER, BIO+, OPLS gibi birçok moleküler mekanik metodu mevcuttur.

3.1.2. Kuantum mekaniksel metotlar

Kuantum Mekaniksel Metotlarda hesaplamaların kaynağı olarak temel kuantum mekaniği yasalarını kullanır. Kuantum mekaniği, molekülün enerjisinin ve diğer özelliklerinin

$$(\hat{H}\Psi = E\Psi) \quad (3.1)$$

eşitliği ile verilen Schrödinger Denklemi'nin çözülmesiyle elde edileceğini söyler. Aslında Schrödinger Denklemine çok küçük sistemler için çözümü bile pratik değildir. Bu yüzden kuantum mekaniksel metodlarda çözüme matematiksel yaklaşımlarla ulaşılır. Bu metodlar; Yarı deneysel ve ab initio olmak üzere iki genel grup altında incelenir.

3.1.2.1. Yarı deneysel (semi empirical) metot

Yarı deneysel metotlar, hesaplamayı kolaylaştırmak için deneysel verilerden türetilmiş parametreleri kullanır. Araştırılmak istenen moleküler sistem için elde edilebilir Schrödinger Denklemine yaklaşım formunu çözerler. Yarı deneysel hesaplamalar moleküler sistemlerin yapıları ve enerjileriyle ilgili olarak nitel tahminler sağlar. AM1, MINDO/3 ve PM3 gibi bazı yarı deneysel metotlar vardır.

3.1.2.2. Ab initio metot

Ab initio ile yapılan hesaplamalarda deneysel veri kullanılmaz. Bunun yerine bütün hesaplamalar tamamen kuantum mekanik yasaları ve çok az sayıda fiziksel sabit kullanılarak yapılır (ışık hızı, Planck sabiti, elektron yükü, çekirdek yükü). Ab initio hesaplamaları daha geniş bir moleküler sistem aralığı için yüksek kalitede nicel tahminler sağlar. Molekülün elektronik enerjisi ise kuantum mekaniksel formda;

$$E_{el} = E_T + E_V + E_J + E_{XC} \quad (3.2)$$

ile verilir. Burada E_T , kinetik enerji terimidir ve elektronların hareketinden kaynaklanır. E_V , çekme ve itme potansiyel enerjisidir ve çekirdek-elektron çekim ve çekirdek-çekirdek itme durumu nedeniyle oluşur. E_J , itme potansiyel enerji terimidir. E_{XC} ise iki ayrı terimin toplamından oluşur ($E_{XC} = E_X + E_C$). E_X değiş-tokuş, E_C ise korelasyon enerji terimidir ve elektron-elektron etkileşimlerinin kalan

diğer kısımlarını içerir. Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun anti simetritliği sebebiyle, aynı spinli değiş-tokuş enerji terimi oluşur. Farklı spinler arasındaki etkileşme sonucunda ise korelasyon enerji terimi oluşur. Ab initio hesaplamalarında iki farklı matematiksel yaklaşım kullanılır; Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT). Enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu ψ ye bağlı ise bu model Hartree-Fock modeli olarak bilinir ve model korelasyon eğrisini dikkate almaz. HF modelinde, elektron-elektron etkileşimleri için ortalama bir potansiyel temel alınır. Bu metot, moleköl frekanslarının hesaplanması ve moleköl geometrisinin tayini için uygundur. DFT modelinde ise enerjinin açık ifadesi moleköl dalga fonksiyonları yerine, elektron yoğunluğu olan ρ 'ya bağlıdır. Bu metot, moleköl özelliklerinin tayininde çok daha doğru sonuçlar verir.

3.1.2.2a. Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT; Density functional theory)

1998 yılında kimya bilim alanında Nobel ödölünü kazanmış olan Walter Kohn, 1964 yılında P.Hohenberg ile yapmış olduğu bir çalışmada, çok cisimli dalga fonksiyonunun varyasyonel bir yaklaşıklık içerisinde temel bir değişken olarak alınmasının problemi oldukça güçleştirdiğini öne sürerek onun yerine, yer ve zamanın bir fonksiyonu olan elektron yoğunluğunu temel bir değişken olarak almıştır. Böylece, çok cisimli sistemin Schrödinger denkleminin yaklaşık bir çözümünün elde edilmesinde yararlanılan bir yöntem olan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin (DFT) 1950'li yıllarda Thomas-Fermi-Dirac'ın modeli ve Slater'ın kuantum kimyasındaki temel çalışmalarıyla üretilmiştir.

Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT), elektron yoğunluğunun genel fonksiyonellerini kullanarak, elektron korelasyon modelleme stratejisi temeliyle atom ve moleküllerin elektronik yapısını incelemek için kullanılan bir yaklaşımdır [31]. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)'indeki temel iddia ρ , elektron olasılık yoğunluğu biçiminde yazılabilir [32] ve N elektronlu bir sistem için $\rho(r)$, r uzayında özel bir noktada toplam elektron yoğunluğunu gösterir. Elektronik enerjisi E , elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli ve $E[\rho]$ şeklinde gösterilir ve burada verilen bir

$\rho(r)$ fonksiyonu için karşılığı olan bir tek enerji vardır. DFT de enerji fonksiyoneli iki terimin bir toplam olarak yazılabilir.

$$E[\rho(r)] = \int V_{DİŞ}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \quad (3.3)$$

İlk terim dış $V_{DİŞ}(r)$ potansiyeliyle elektronların etkileşiminde ortaya çıkar (tipik olarak çekirdek-Coulomb etkileşiminden dolayıdır). $F[\rho(r)]$ ise elektronların kinetik enerjisi ve iç elektronik etkileşimlerden katkının toplamıdır. Enerjinin minimum değeri, tam temel seviye elektron yoğunluğuna karşılık gelir ve burada değişebilen bir yaklaşım kullanılır (örneğin; en iyi çözüm doğru enerjinin üzerinde bir enerji verebilen doğru olmayan yoğunluk ve minimum enerjiye katkı gelir). N elektron sayıları sabitlenerek elektron yoğunluğuna bir sınırlama getirilir ve

$$N = \int \rho(r)dr \quad (3.4)$$

ile verilir. Enerjiyi minimize etmek için bir Lagranjyen çokluğu (μ) ile sınırlamayı tanımlarız.

$$\frac{\delta}{\delta\rho(r)} [E[\rho(r)] - \mu \int \rho(r)dr] = 0 \quad (3.5)$$

Buradan da

$$\left(\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} \right)_{V_{DİŞ}} = \mu \quad (3.6)$$

yazılabilir. Bu denklem Schrödinger denkleminin DFT eşitidir ve $V_{DİŞ}$, sabit ve dış potansiyel durumunda olduğunu gösterir (sabit çekirdek durumunda). μ burada elektron bulutunun kimyasal potansiyelini tanımlar.

DFT' nin gelişmesinde ikinci dönüm noktası, etkileşim elektronların bir seti için Hohenberg-Kohn teoremini çözmekte bir pratik yol verilmesidir [33]. Eşitlik (3.3) deki $F[\rho(r)]$ fonksiyonu burada açıklanmış ve üç terimin toplamı

$$F[\rho(r)] = E_{KE}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (3.7)$$

ile verilmiştir. Burada $E_{KE}[\rho(r)]$ kinetik enerjidir. $E_H[\rho(r)]$ elektron-elektron Coulomb etkileşimi $E_{XC}[\rho(r)]$ değişim ve korelasyondan katkıları içerir. Eşitlik (3.7) deki terimleri sırasıyla tanımlarsak, ilk terim olan $E_{KE}[\rho(r)]$ gerçek sistemdeki gibi aynı $\rho(r)$ yoğunluğuyla etkileşmeyen elektron sistemlerinin kinetik enerjisi olarak

$$E_{KE}[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \int \psi_i(r) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i(r) dr \quad (3.8)$$

tanımlandığına dikkat etmek önemlidir. İkinci terim, $E_H[\rho(r)]$ Hartree elektrostatik enerjisi olarak bilinen Schrödinger denklemlerini çözmek için Hartree yaklaşımını kullanır ve elektronik hareketleri tanımlayamadığı için hemen ihmal edilir. Hartree yaklaşımında, bu elektrostatik enerji (bütün olası çift etkileşimleri üzerinden toplandığında) iki yük yoğunluğu arasında klasik etkileşmeden ortaya çıkar ve

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (3.9)$$

ile verilir. Burada $\rho(r_1)$ ve $\rho(r_2)$, r_1 ve r_2 uzayında toplam elektron yoğunluğudur. Bu ikisi ve elektron-çekirdek etkileşim terimine eklenerek birleştirildiğinde Kohn-Sham şemasıyla bir N-elektron sistemin enerjisi için tam ifadeyi verir:

$$E[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \int \psi_i(r) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr + E_{XC}[\rho(r)] - \sum_{A=1}^M \int \frac{Z_A}{|r - R_A|} \rho(r) dr \quad (3.10)$$

Bu denklem, $E_{xc}[\rho(r)]$ değişim-korelasyon enerji fonksiyoneli tanımlamak için kullanılır. Böylece bu denklem sadece değişim ve korelasyondan dolayı katkıları içermez, ayrıca sistemin doğru kinetik enerjisi ve $E_{KE}[\rho(r)]$ arasındaki farktan dolayı bir katsayıda içerir. Kohn ve Sham bir-elektron ortonormal orbitallerinin bir setinin modül karesinin bir toplamı olarak sistemin $\rho(r)$ yoğunluğu

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (3.11)$$

ile verilir. Elektron yoğunluğu için bu ifadenin tanımlanmasıyla ve uygun varyasyonel durum uygulanmasıyla bir elektron Kohn-Sham denklemleri

$$\left\{ -\frac{\nabla_1^2}{2} - \left(\sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{xc}[r_1] \right\} \psi_1(r_1) = \varepsilon_1 \psi_1(r_1) \quad (3.12)$$

ile sonuçlanır. Bu denklemde, M çekirdeğiyle etkileşmesi için uygun formda dış potansiyel yazılır. ε_1 , orbital enerjileridir ve V_{xc} , değişim-korelasyon fonksiyoneli olarak bilinir. Bu ise değişim-korelasyon enerjisi ile ilgilidir ve buradaki bağıntısı

$$V_{xc}[r] = \left(\frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right) \quad (3.13)$$

ile verilir. Daha sonra toplam elektronik enerji, eşitlik (3.12) den hesaplanabilir. Kohn-Sham denklemlerini çözmek için, bir öz uyumlu yaklaşım kullanılır. Yoğunluğun ilk önerisi orbitallerin bir setinin yoğunluk için geliştirilen değerler kullanılarak çıkarılabilen eşitlik (3.12) ile incelenebilir. Burada daha sonra ikinci bir iterasyon kullanılır ve bu yakınsama oluncaya kadar devam eder. Değiş-tokuş ve korelasyon etkileri hesaba katılmadığı için diğer yaklaşımlar bu gün oldukça kullanışsızdır. DFT modelinde atomik ve moleküler sistemlerde daha iyi sonuç verecek fonksiyonellerle ilgili çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir [34-36].

3.1.2.2b. B3LYP Karma yoğunluk fonksiyon teorisi

Enerjiyi ψ dalga fonksiyonu cinsinden ifade eden HF teorisinde, korelasyon enerjilerinin hesaplanmamasından ötürü, değiş-tokuş enerjisi iyi bir sonuç vermez. Fakat HF teorisinde kinetik enerji için uygun bir hesaplama yapılmış olur. DFT, modelinde ise korelasyon enerji terimleri uyumlu bir biçimde hesaplanır ve değiş-tokuş enerji terimi için iyi bir ifade bulunur, ancak kinetik enerji için uygun sonuçlar alınamaz. Bu durumda modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılması sonucunda karma modeller üretilmiştir ve bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplanmaktadır.

Kinetik enerji fonksiyoneli: H28, TF27

Değiş-tokuş enerji fonksiyoneli: F30, D30, B88, PW91, PBE

Korelasyon enerji fonksiyoneli: LYP, VWN, PBE... gibi enerji fonksiyonelleri çok sık karşılaşılan fonksiyonellerdir.

Karma modellerde enerji ifadeleri farklı formlarda birleştirilerek yeni enerji ifadeleri elde edilir. Becke, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi için aşağıdaki karma modeli ortaya çıkarmıştır.

$$E_{Karma}^{XC} = C_{HF} E_{HF}^X + C_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (3.14)$$

Burada C'ler sabittir. Becke' nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP'dir. LYP korelasyon enerjili ve üç parametrelili Becke karma metodu B3LYP'dir. B3LYP modelinin değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + C_0 (E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + C_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + C_2 (E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (3.15)$$

ile verilir. Burada E_{LDA}^X ; yerel değiş-tokuş enerjisi, E_{B88}^X ; Becke 88 değiş-tokuş enerjisi, E_{VWN3}^C ; Vosko, Wilk ve Nusair korelasyon enerjisi, C_0 , C_1 ve C_2 katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir. Sabitlerin değerleri sırası ile 0.2, 0.7 ve 0.8 dir.

B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerjisi,

$$E_{B3LYP} = E^T + E^V + E^J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (3.16)$$

ile verilir. Burada E_{B3LYP} ; B3LYP enerjisi, E^V ; çekirdek-elektron yada çekirdekler arası itme potansiyel enerjisi, E^J ; elektron-elektron itme terimi, E_{B3LYP}^{XC} ; B3LYP değiş-tokuş ve korelasyon enerjisidir [37,38].

3.1.2.2c. Hartree-Fock Teorisi

Hartree tarafından formüle edilen yaklaşımın başlangıç noktası zamandan bağımsız parçacık modelidir. Bu modele göre her elektron, çekirdeğin çekici alanı ve diğer elektronlar nedeniyle itme etkileşmelerinin ortalama etkisini hesaba katan bir etkin potansiyelde hareket ettiği için bu potansiyelin seçimi önemlidir. Çok elektronlu bir sistemdeki her elektron kendi dalga fonksiyonu ile tanımlanır. Bu varsayımlar altında Hartree, Hartree denklemleri olarak bilinen denklemleri türetti. Bu denklemler, bir elektronun bir diğerine bağlı yük dağılımı şeklinde katlı radyal denklemlerdir. Hartree bu denklemlerin ‘özuyumlu alan’ (self-consistent) denilen tekrarlamalı bir yöntem ile çözülebileceğini önerdi.

Hartree toplam dalga fonksiyonu, atom ya da iyon için elektron koordinatlarına göre antisimetrik değildir. Pauli’nin dışarlama ilkesi ile getirilen bu antisimetri gereğini dikkate alan Hartree yönteminin geliştirilmesi 1930 yılında Fock ve Slater tarafından yapıldı. Bu yöntem Hartree kuramının genel bir hali olarak bilinen Hartree-Fock yöntemidir.

Hartree-Fock yaklaşımında bağımsız parçacık yaklaşıklığı ve Pauli’nin dışarlama ilkesine uygun olarak N elektronlu dalga fonksiyonunun bir ϕ Slater determinanı veya başka bir deyişle, bireysel elektron spin-yörüngemsilerinin antisimetrik bir çarpımı olduğu varsayılır. En iyi bireysel elektron spin-yörüngemsilerini bulmak için, Slater determinantının en iyi formu varyasyonel yöntem kullanılarak elde edilir. Bu nedenle, Hartree-Fock yöntemi varyasyonel yöntemin özel bir halidir. Buna göre

Hartree-Fock yöntemi atomların dalga fonksiyonu ve enerjilerinin bir ilk adımdır. Hartree-Fock yönteminin uygulanması, atomlara ya da iyonlara sınırlandırılmamakta ve bir molekül veya katıdaki elektronlar gibi başka sistemlere de uygulanabilmektedir.

3.2. Hesaplamalarda Kullanılan Temel Setler (Basis Sets)

Bir moleküler orbital, moleküllerin atomlardan oluşması ve aynı cins atomların farklı cins moleküllerde benzer özellikler göstermeleri nedeniyle atomik orbitallerin çizgisel toplamları olarak ifade edilebilir. Atomik orbitallerin matematiksel tanımı ise ‘Temel Set’ olarak adlandırılır. ψ_i moleküler orbital ve ϕ_μ atomik orbitali göstermek üzere aralarındaki bağıntı;

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu i} \phi_\mu \quad (3.17)$$

ile verilir. Burada $C_{\mu i}$, moleküler orbital açılım katsayılarıdır ve ϕ_μ atomik orbitaller olmak üzere temel fonksiyonlar olarak adlandırılır. Atomik orbitaller, o atom için yazılan HF denklemlerinin çözümünden elde edilir. HF denklemlerinin çözümünden elde edilen atomik orbitallerin dışında başka bir fonksiyon atomik orbitalleri tam olarak temsil edemez. Fakat hesaplamalarda kolaylık sağlayacak şekilde bir takım temel setler, atomik orbitalleri temsil etmek üzere seçilebilir. Temel setler, uzaydaki elektronların yerleşmesinde birkaç sınırlamayı kullanarak orbitalleri daha hassas bir şekilde tahmin eder. Elektronik yapı hesaplamaları için standart temel setler, orbitalleri oluşturmak için Gaussian fonksiyonunun lineer bileşimini kullanır. Gaussian fonksiyonların genel formu aşağıdaki gibidir.

$$g(\alpha, r) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (3.18)$$

Burada α fonksiyon genişliğini belirleyen bir sabittir. c ise α , l, m ve n ye bağlı bir sabittir. s, p_y ve d_{xy} tip gaussian fonksiyonlar aşağıdaki gibidir.

$$g_s(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha r^2}$$

$$g_y(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} y e^{-\alpha r^2} \quad (3.19)$$

$$g_{xy}(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3} \right)^{1/4} xy e^{-\alpha r^2}$$

Bu ifadeler ilkel gaussianlar olarak adlandırılır. Sınırlandırılmış gaussianlar ise;

$$\phi_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (3.20)$$

ile verilir. Buradaki $d_{\mu p}$ ifadesi, herhangi bir temel set için sınırlı sayıda sabitlerdir.

Sonuçta moleküler orbital;

$$\psi_i = \sum_\mu C_{\mu i} \phi_\mu = \sum_\mu C_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (3.21)$$

ifadesi ile verilir.

3.2.1. Minimum temel setler

Temel setler örnekteki gibi her bir atom için ihtiyaç duyulan temel fonksiyonun minimum sayısını içerir.

$H : 1s$

$C : 1s 2s 2p_x 2p_y 2p_z$

Minimum temel set, altı atomik orbitali kullanılır. STO-3G, temel seti minimum temel settir (en küçük mümkün temel set olmamasına rağmen) ve her temel fonksiyonu için üç ilkel gaussian fonksiyonu kullanılır. Burada 3G, Gaussian tipi

orbital ve STO Slater tipi orbitalin birleşiminden oluşan STO-3G Gaussian fonksiyonlu Slater orbitalidir.

Minimum temel setin iki eksikliği vardır. Birincisi bütün temel fonksiyonlarının ya tek başına küresel (s fonksiyonu) ya da toplamının (p fonksiyonları) küresel olmasıdır. Sonuç olarak küresel çevresi olan veya küresel çevreye yakın olan atomlardan oluşan moleküllerden daha iyi tanımlanacaktır. İkinci eksikliği temel fonksiyonların atom merkezli olmasından kaynaklanmaktadır. Oysa bu kesinlikle gerekli değildir. Temel fonksiyonlar için atom yerleşmelerin seçimi bağlar arasında elektron dağılımını tanımlamak için onların esnekliğini sınırlar.

3.2.2. Split (bölünmüş) valans temel setler

Minimum temel setin birinci eksikliği, valans temel fonksiyonları için iki set oluşturarak giderilebilir. Valans temel setin bölünmesinde iç kabuk atomik orbitalleri bir fonksiyon, Valans atomik orbitalleri iki fonksiyon ile gösterilir. Temel setini daha büyük yapmanın birinci yolu, atomlar için temel fonksiyon sayısını artırmaktır. 3-21G ve 6-31G gibi bölünen valans temel setlerin her bir valans orbitali için iki veya daha fazla temel fonksiyonu vardır. Örneğin hidrojen ve karbon aşağıdaki gibi gösterilir.

$H : 1s1s'$

$C : 1s2s2s'2p_x2p_y2p_z2p'_x2p'_y2p'_z$

Dunning-Huzinaga temel seti gibi çift zeta (double zeta) temel setlerini her bir atomun iki boyutlu lineer fonksiyonundan bütün moleküler orbitalleri oluşturur. Benzer şekilde 6-311G gibi üçlü bölünen valans temel setleri her bir orbital tipinin sıkıştırılmış fonksiyonlarının üç boyutunu kullanır.

3.2.3. Polarize temel set

Minimum temel setin ikinci eksikliği, ana grup ağır atomlarına d tipi fonksiyonu, hidrojene ise p tipi fonksiyonu ilave ederek giderilir. Split valans temel setleri, orbitalin boyutunun değişmesine izin verir, fakat şekli değişmez. Polarize temel setleri; her bir atomun tanımına temel durum için gerekli olan açısal momentumu olan orbitalleri ilave ederek sınırlamayı kaldırır. Örneğin, polarize temel seti; karbon atomuna d fonksiyonlarını ve geçiş metallerine, f fonksiyonlarını ve hidrojen atomlarına, p fonksiyonlarını ilave eder. 6-31G(d) temel setinde, ağır atomlara d fonksiyon temel seti ilave edilmektedir. Bu temel set, orta boyutlu sistemleri içeren hesaplamalar için çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu temel set 6-31G olarak da bilinir. Başka bir popüler polarize temel set 6-31G(d,p), 6-31G^{**} olarak bilinir. 6-31G(d,p), 6-31G^{**} temel setlerinde, p fonksiyonları H atomuna, d fonksiyonları ağır atomlara ilave edilir.

3.2.4. Difüz fonksiyonları

Difüz fonksiyonları s ve p tipi fonksiyonların büyük boyut versiyonlarıdır. Orbitallerin uzayın daha büyük bölgesinde bulunmasına izin verir. Difüz fonksiyonlu temel setleri, elektronların görece olarak çekirdekten uzak oldukları sistemler için önemlidir. Örneğin ortaklanmamış elektronu olan moleküller, önemli negatif yükü olan diğer sistemler, uyarılmış durumdaki sistemler vs.

6-31+G(d) temel seti; ağır atomlara ilave edilen Difüz fonksiyonlu 6-31G(d) temel setleridir. Çift + versiyonu olan 6-31++G(d) hidrojen atomlarına da difüz fonksiyonlarını ilave eder. Hidrojen atomlarındaki difüz fonksiyonları hassasiyette nadiren önemli bir azalma yapar [39].

3.3. Geometrik Optimizasyon ve Enerjinin Hesabı

Bir molekülün minimum enerjili durumunu bulmak için geometri optimizasyonu yapılır. Bu durum matematiksel olarak, enerjinin koordinatlara göre birinci

türevinin (gradyent) sıfır ve ikinci türevinin (kuvvet sabiti) pozitif olması anlamına gelir. Moleküllerin kararlı durumdaki geometrilerinin hesaplanması, gradyent optimizasyonu veya kuvvet metodu olarak bilinen yöntem sayesinde yapılır. Moleküler sistem belirli bir geometride iken hesaplama yapılır. Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde değişiklikler meydana getirir. Molekül yapısındaki küçük değişikliklerin enerjii değiştirebilmesi, enerjinin koordinata bağlı olduğunu gösterir ve bu bağımlılık potansiyel enerji yüzeyi (PES) olarak tanımlanır. Moleküler yapı parametreleri ve enerji arasında matematiksel bir ilişkiyle şekillenen potansiyel enerji yüzeyi, geometrinin bir fonksiyonu olarak molekülün potansiyel enerjisini verir. Molekülün geometrisi potansiyel enerji yüzeyinde bir lokal minimuma kadar ayarlanabilir. Böyle birçok minimumlar var olabilir. Bunların en düşüğü global minimum olarak adlandırılır [40]. Bir molekülün potansiyel enerji eğrilerini veya yüzeyini bilmek denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili noktayı bilmek demektir. Hooke yasasına göre potansiyel enerji, harmonik kısma kadar yazılırsa;

$$E = E_m + \frac{1}{2}G(x - x_m)^2 \quad (3.22)$$

ile verilir. Burada G, enerjinin konuma göre ikinci türevidir ve kuvvet sabiti olarak adlandırılır. Kuvvet sabiti aşağıdaki gibidir.

$$\frac{d^2E}{dx^2} = G \equiv k \quad (3.23)$$

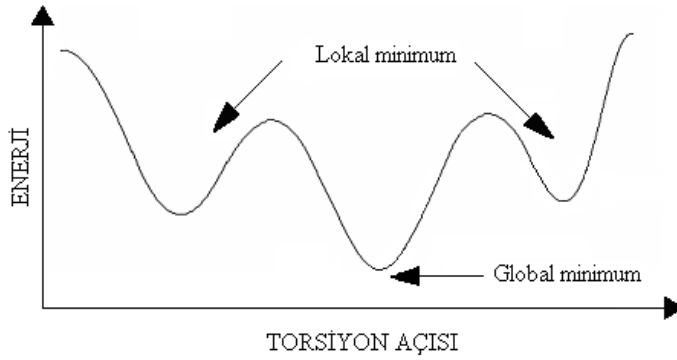
Moleküler geometri optimizasyonu, konumlara karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak anlamına gelir. Bunun için ilk aşamada gradyent vektörü g' yi bulmak gerekir.

$$\langle g | \equiv g = \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right) \quad (3.24)$$

Daha sonra ise gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar araştırılır.

$$\langle g | = (0,0,\dots) \quad (3.25)$$

Gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili durumlara karşılık gelir ve molekülün bu durumdaki geometrisi olarak isimlendirilir. Herhangi bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi incelendiğinde maksimum ve minimumlar görülür (Şekil 3.1). Potansiyel enerji yüzeyindeki farklı minimumlar sistemin dengede olduğu yerlerdir ve farklı konformasyonlara ya da yapısal izomere karşılık gelir. Eğer noktaları (saddle point) adı verilen noktalar iki denge yapısı arasındaki geçiş yapısına karşılık gelir.



Şekil 3.1. Torsiyon açısının fonksiyonu olarak enerjinin değişim şeması

Optimizasyon aynı zamanda geçiş yapılarını da araştırır. Minimumlara yapılan optimizasyona ise minimizasyon denir. Potansiyel enerji yüzeyi grafik olarak incelendiğinde karşılaşılan minimumlarda enerjinin birinci türevi (gradyent) sıfırdır. Kuvvet gradyentin negatifi olduğundan bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyent vektörü g ' nin sıfır olduğu noktalara 'kararlı noktalar' denir [21, 35].

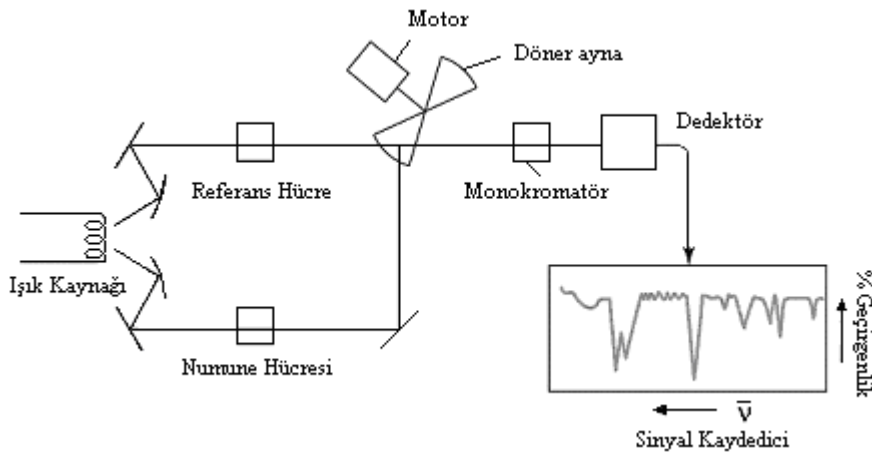
BÖLÜM 4. SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER

Bu bölümde infrared, Raman ve NMR spektrumlarını kaydetmek için kullanılan spektrometreler hakkında bilgi verilmektedir

4.1. İnfrared Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisinde, numune infrared bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik dalga ile ışınlanır. Geçen ya da soğurulan ışık incelenir. Görünür bölge ve mikrodalga bölgesi arasında kalan enerjinin moleküller veya molekül içi gruplar tarafından soğurulmasının ölçümüne dayalı bir yöntemdir. Titreşim geçişlerinde ışınan veya soğurulan fotonların enerjileri 0.1 eV mertebesinde olup infrared (kızılötesi) bölgesinde yer alırlar. İnfrared spektroskopisinde, incelenen moleküller infrared bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik dalgaya maruz bırakılır. Soğurulan infrared ışınımı incelenir. Molekülün titreşimi sırasında değişen bir elektriksel dipol momenti varsa molekül, infrared bölgedeki elektromanyetik dalganın elektrik alanı ile etkileşebilir. Etkileşme sonucunda molekül ile elektromanyetik dalga arasında bir enerji alışverişi olur ve infrared bölgede molekülün titreşim frekansları gözlenir. İnfrared spektrumları ile iki türlü bilgi elde edilebilir. Birincisi; moleküllerin yapısında fonksiyonlu gruplar bulunur. Bilinmeyen maddenin kızılötesi spektrumunu değerlendirmek ve güvenilirliği fazla olan soğurma bantlarından yapıdaki fonksiyonlu grupların varlığına veya yokluğuna karar verir. İkincisi ise iki molekülün aynı olup olmadığı incelenebilir. Bilinmeyen maddenin, bilinen bir madde ile aynı olup olmadığına karar vermek amacı ile her ikisinin kızılötesi spektrumlarının tamamen üst üste çakışabilir olup olmadığını denemek içindir. İnfrared spektroskopisinde elde edilen temel ölçüm, ışığın dalga boyuna (dalga sayısına) karşı ölçülen şiddetin bir çizimi olan infrared spektrumudur. Bir infrared spektrumu elde etmek için kullanılan cihaz ise infrared spektrometresidir.

Bir infrared spektrometresinin çalışma prensibi, örnek içinden geçen IR ışın demetinin referans ışınla karşılaştırılmasına dayanır (Şekil 4.1). İnfrared bölgede soğurmanın ölçümünde üç farklı tip cihaz kullanılır. Bunlar; çift ışın demetli, Fourier dönüşümlü ve atmosferdeki bir çok organik maddelerin soğurma, emisyon ve yansımaları ölçen dispersif olmayan spektrometrelerdir. 1980'lere kadar infrared ölçümlerinde en yaygın kullanılan cihazlar çift ışın demetli spektrometrelerdi. Fakat günümüzde Fourier dönüşümlü spektrometreler hız güvenilirlik ve kullanım kolaylıkları nedeniyle bu cihazların yerini almaktadır. Ucuzlukları göz önüne alınarak çift ışın demetli cihazlar halen kullanılmaktadır.



Şekil 4.1. Çift ışın demetli IR soğurma spektroskopisinin şeması

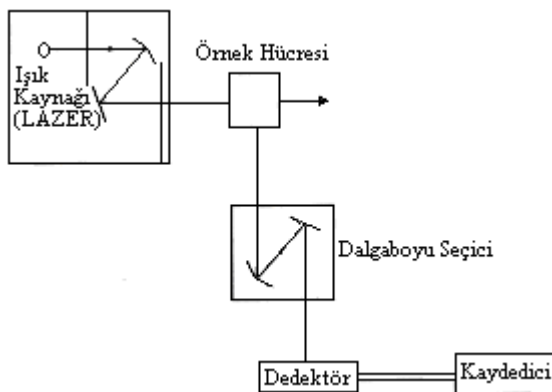
Bir infrared spektroskopinin temel bölümleri ışık kaynağı, monokromatör ve dedektördür. Kaynak; bütün infrared spektrometrelerinde infrared ışının kaynağı, elektrik akımıyla akkor haline kadar ısıtılan, ısıtıldıkları zaman siyah cisim ışıması yapan ve yüksek sıcaklıklarda bozunmayan katı maddelerdir. Nerst çubuğu, Globar kaynağı, Akkor tel ışın kaynağı, civa arkı, Tungsten telli lamba, karbondioksit lazer ışın kaynağı gibi ışık kaynakları vardır. Monokromatör; infrared spektrometrelerinde monokromatör görevini yapmak üzere optik ağlar veya prizmalar kullanılır. Dedektör; örnek belli bir frekansta soğurma yaptığında, dedektörde örnekten ve referanstan gelen ışın demetlerinin şiddetleri arasındaki fark genliği bu farkla orantılı olarak alternatif sinyal oluşur. Sinyali olan amplifikatör bunu kaydediciye bağlı sisteme gönderir. Termal ve seçici dedektör olmak üzere iki tip dedektör vardır.

4.2. Raman Spektroskopisi

Raman spektrumları, bir numuneyi görünür alan veya yakın-infrared monokromatik ışıktan oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanma yoluyla elde edilir. Işınlanma süresince saçılan ışınım spektrumu uygun bir spektrometre ile belirli bir açıdan (genellikle 90 derece) ölçülür. Raman çizgilerinin şiddetleri en fazla kaynağın şiddetinin %0.001'i kadardır. Bu yüzden bunların belirtilmesi ve ölçümü infrared spektrumlarından biraz daha güçtür. Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşmesi sırasında ışık absorpsiyonu olayı gerçekleşmiyorsa ışık saçılması olayı meydana gelir. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür elastik saçılma olayına Rayleigh saçılması denir. Elastik saçılma olayının yanında saçılan ışığın çok az bir kısmı elastik olmayan saçılma olayı ise Raman saçılması adını alır. Rayleigh saçılması olayında Raman saçılmasına göre 10^4 - 10^5 kez daha şiddetli bir saçılmış ışık oluşur. Ancak Rayleigh saçılması tek bir pik verir ve titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığına göre oluşan fazlalık veya azlık ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu tür bir spektroskopik yöntem Raman spektroskopisi adını alır. Bu yöntemde molekül ile etkileşen ışığın dalga boyuna göre saçılan ışığın dalga boyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar Raman kayması olarak adlandırılır [41]. Raman spektroskopisi bu kaymalara dayanır. Diğer bir deyişle Raman spektroskopisinde önemli olan kullanılan ışının frekansı değil bu frekansla Raman frekansları arasındaki farklardır. Bu farklar bir madde için karakteristik veya parmak izi gibidir. Şu anda iyice anlaşılmış olan Raman saçılımının teorisi söz konusu olgunun infrared absorpsiyonuyla ilişkili kuvantlaşmış titreşimsel değişimlerle aynı türden değişimlerden kaynaklandığını göstermektedir. Böylece gelen ve saçılan görünür ışığın dalga boyları arasındaki fark orta-infrared bölgesindeki dalga boylarına karşı gelmektedir. Gerçekte verilen bir tür için Raman saçılım spektrumu ile infrared absorpsiyon spektrumu çoğu kez birbirine yakın benzerlik gösterir.

Moleküller ile etkileştirilen ışığın kaynağı olarak özellikle son yıllarda genellikle lazer türü kaynaklar kullanıldığından bu yönteme Lazer Raman Spektroskopisi adı da verilir. Modern Raman spektrometrede kullanılan ışın kaynakları genellikle lazerlerdir. Çünkü makul bir sinyal/gürültü oranıyla ölçülebilir yeterlilikte bir şiddete sahip Raman saçılmasını oluşturmak için yüksek şiddetli ışın kaynağı gereklidir. Raman saçılımının şiddeti frekansın dördüncü kuvvetiyle orantılı olduğundan spektrumun mavi ve yeşil bölgesinde yayınım yapan argon ve kripton iyon kaynakları diğer kaynaklara göre daha avantajlıdır. Örneğin 488 nm deki argon çizgisi aynı giriş gücündeki helyum/neon kaynakları ile uyarılan Raman çizgilerinden neredeyse 3 kat daha şiddetli çizgiler veririler. Yakın infrared ışını yayınlayan Diyod lazeri ve Nd/YAG lazeri uyarıcı kaynaklar olarak giderek daha fazla kullanım bulmaktadırlar. Yakın infrared kaynakların daha kısa dalga boylu lazerlere göre iki önemli üstünlüğü vardır. Birincisi numunenin foto parçalanmasına yol açmaksızın çok daha yüksek güçlerde (~50W) çalıştırılabilmesidir. İkincisi çoğu molekülde yeterli sayıda floresans oluşturucu uyarılmış elektronik enerji hallerini doldurmaya yetecek kadar enerjili olmamalarıdır. Bunun sonucu olarak bu lazerle floresans çok daha düşük şiddetlidir veya hiç olamaz. 1064 nm deki Nd/YAG çizgisi floresansın giderilmesinde özellikle etkilidir. Diyod serili lazerin 782 ve 830 nm lerdeki iki çizgisi de çoğu durumda floresansı önemli ölçüde düşürür.

Raman spektrofotometre 3 ana bileşenden oluşur. Bir (ışın) lazer kaynağı, bir numune aydınlatma sistemi ve uygun bir spektrometre. Raman saçılma sinyali Rayleigh saçılma sinyalinden zayıf olduğundan spektrometrenin iyi olması gerekir.



Şekil 4.2. Raman Spektrofotometre

Raman spektrumlarının İnfrede göre üstünlüğü, suyun bir girişim yapmamasından kaynaklanır. Gerçektende Raman spektrumları sulu çözeltilerden elde edilebilir. Buna ek olarak sodyum klorür ve diğer atmosferik bakımdan kararsız pencere malzemeleri ile çalışma gücünü yenmek için cam ya da kuvars hücreler kullanılabilir. Bu üstünlüklere rağmen Raman spektroskopisi 1960'lı yıllarda spektrumların elde edilmesini kolaylaştırıcı lazerlerin geliştirilmesine kadar moleküllerin yapısal çalışmaları için yaygın olarak kullanılmamıştır. Raman spektroskopisinin genel kullanımına ikinci bir engelde numune yada numune içindeki safsızlıkların floresansından gelen girişim olmuştur. Günümüzde yakın infrared lazer kaynaklarının kullanımı bu problemi büyük ölçüde gidermiştir.

Bir Raman spektrumuyla infrared spektrumu arasındaki farklılıklar temel mekanizmaları aynı titreşim modlara dayalı oldukları halde mekanik olarak farklı işlemlerden kaynaklandıkları göz önüne alındığında hiç de şaşırtıcı değildir. İnfred absorpsiyonu molekülün bir titreşim modunun dipol momentte bir değişme veya bununla ilişkili bir yük dağılımına sahip olmasını gerektirir. Ancak ondan sonra aynı frekanstaki ışın, molekülle etkileşime girebilir ve onu uyarılmış bir titreşim haline yükseltir. Bunun aksine saçılım bir moleküldeki bağın etrafındaki elektronların dağılımındaki anlık bozulması ve sonra bağın normal haline geri dönüşü sırasında ışının yeniden emisyonu ile ilişkilidir. Elektron dağılımı bozulmuş olan molekül geçici olarak polarizlenmiştir. Yani durulma ve yeniden emisyonla kaybolan bir anlık indüklenmiş dipol oluşturur. Mekanizmadaki bu temel farklılıktan ötürü verilen bir titreşim modunun Raman aktivitesi onun infrared aktivitesinden önemli ölçüde farklı olabilir. Örneğin azot, klor veya hidrojen gibi homonükleer bir molekülün gerek denge konumunda gerekse gerilme titreşimi iki çekirdek arasındaki uzaklıkta bir değişime yol açtığında dipol momentti yoktur. Bu yüzden titreşim frekansında ışın absorpsiyonu gerçekleşmez. Diğer taraftan bu tür molekülde iki atom arasındaki bağın polarizlenebilirliği, periyodik olarak gerilme titreşimleriyle eş fazlı olarak değişir ve maksimum değerine en büyük ayırmda minimum değerine ise en fazla yaklaşımda ulaşır. Buna bağlı olarak titreşim modununkine karşı gelen frekansta bir Raman kayması ortaya çıkar. Normal bir Raman pikinin şiddeti veya gücü molekülün polarizlenebilirliğine, kaynağın şiddetine aktif grubun derişimine ve bir dizi diğer faktöre karmaşık bir şekilde bağlıdır. Absorpsiyonun yokluğunda Raman

emisyununun gücü kaynağın frekansının dördüncü kuvvetiyle artar. Ancak ultraviyole ışınlamasının ışınla bozunmaya yol açma olasılığı yüzünden bu bağıntıdan nadiren yararlanılabilir. Raman çizgilerinin şiddetleri genellikle aktif türlerin derişimiyle doğru orantılıdır. Bu bağlamda Raman spektroskopisi absorpsiyondan çok derişim şiddet bağıntısının logaritmik olduğu floresansa benzer.

4.3. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi

Magnetik Rezonans, bir spektroskopisi aracı olarak kullanıldığı zaman, rezonans çizgi genişliği, rezonans çizgi şiddeti, rezonans çizgi yarılması, rezonans çizgi kayması, rezonans çizgi şekli, durulma zamanları gibi fiziksel nicelikleri ölçer. Spinlerin hem kendi aralarında ve hem de çevresi ile etkileşmeleri göz önünde tutularak ölçülen fiziksel nicelikler üstüne yapılan kuramsal yorumlar ve açıklamalar, spektroskopisi ile uğraşanları, incelenen maddenin yapısını çözümlenmeye götürür. Bu nedenle, magnetik rezonans, değişik spektroskopik incelemelerin yapılabileceği yararlı bir araç olarak kabul edilmiş ve gelişimini bu amaç doğrultusunda sürdürmüştür. Magnetik rezonansın ilk uygulamaları, çekirdek fiziği, katıhal fiziği ve kimyasal fizik alanlarında olmuştur. Daha sonraları, düşük sıcaklıklar fiziği, biyofizik ve jeofizikte önemli uygulama alanları bulmuştur.

Nükleer Magnetik Rezonans Bloch tarafından kuramsal olarak ileri sürüldüğü 1946 yılını izleyen yıllarda deneysel olarak uygulamaya geçmiş ve organik bileşiklerin yapısı ve dinamik hareketleri üstüne çok başarılı sonuçlar vermiştir. NMR spektroskopisinin, çok karmaşık bileşiklerin yapısal özelliklerini incelemede gösterdiği bu başarısı onu, daha sonraki yıllarda, biyolojik sistemlerin incelenmesine yöneltmiştir. Böylece başlangıçta, fizik ve kimya gibi temel bilimlerde spektroskopik inceleme kolaylığı sağlayan, magnetik rezonans, bugün tıpta klinik amaçlı kullanılan bir araç olmuştur. Gerçekte, magnetik rezonansın öteki spektroskopik yöntemlerde bulunmayan durulma süreçleri gibi bir kavrama sahip olması ona normal doku ile hastalıklı dokuyu birbirinden ayırt etme özelliği kazandırmaktadır. 1960'lı yıllarda bu amaçla yapılan 9 durulma zamanları ölçümleri, normal doku ile kanserli dokuları birbirinden ayırt etmede son derece başarılı sonuçlar vermiştir.

Magnetik rezonansın bir tomografi aracı olarak düşünülmesi 1970'li yıllara rastlamaktadır. Spin sistemi üzerine dış magnetik alana ek olarak uygulanan alan gradyanlarına göre spin yoğunluğunun uzaysal dağılımını resimleme işlemi NMR Görüntüleme ya da NMR Tomografi Tekniği olarak bilinmektedir. Bugün bu teknik, kliniklerde tanı ve tedavi amacıyla uygulanan bir tekniktir [42].

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, ABZ, TNB, PA, ABZ-TNB ve ABZ-PA moleküllerinin spektroskopik özellikleri teorik olarak incelendi. Bu durum için;

- (i) Bu moleküllerin moleküler geometrisi ve yapısal parametreleri,
- (ii) Bu moleküllerin titreşim frekanslarının incelenmesi,
- (iii) Bu moleküllerin ^1H ve ^{13}C kimyasal kayma değerlerinin incelenmesi,

başlıkları altında sonuçlar değerlendirildi.

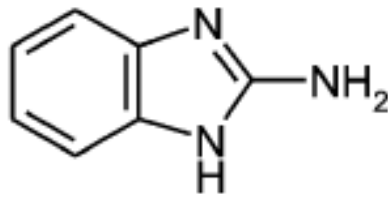
Moleküler yapıların geometrik optimizasyonunda ve bütün hesaplamalar da, Gauss-View moleküler görüntüleme programı [21] ve Gaussian 03 paket programı [22] kullanıldı. Bu çalışmada; ABZ, TNB, PA, ABZ-TNB ve ABZ-PA moleküllerinin yapısını belirlemek amacıyla, teorik (HF/6-31++G(d,p), B3LYP/6-31++G(d,p), ve PBE1PBE/6-31++G(d,p)) olarak elde edilen bulgular tartışıldı. Hesaplanan titreşim frekansları için, HF/6-31++G(d,p) yönteminde 0.9538, B3LYP/6-31++G(d,p) yönteminde 0.9899 ve PBE1PBE/6-31++G(d,p) yönteminde 0.9800 uyum çarpanı kullanılarak ölçeklendirildi.[43,44]

Bu bölümde ABZ, TNB, PA, ABZ-TNB ve ABZ-PA moleküler yapılar için sırası ile teorik olarak elde edilen geometrik parametreler (bağ uzunlukları ve bağ açıları), titreşim frekansları, ^1H ve ^{13}C kimyasal kayma değerleri sonuçları verildi ve karşılığı olan deneysel verilerle karşılaştırıldı.

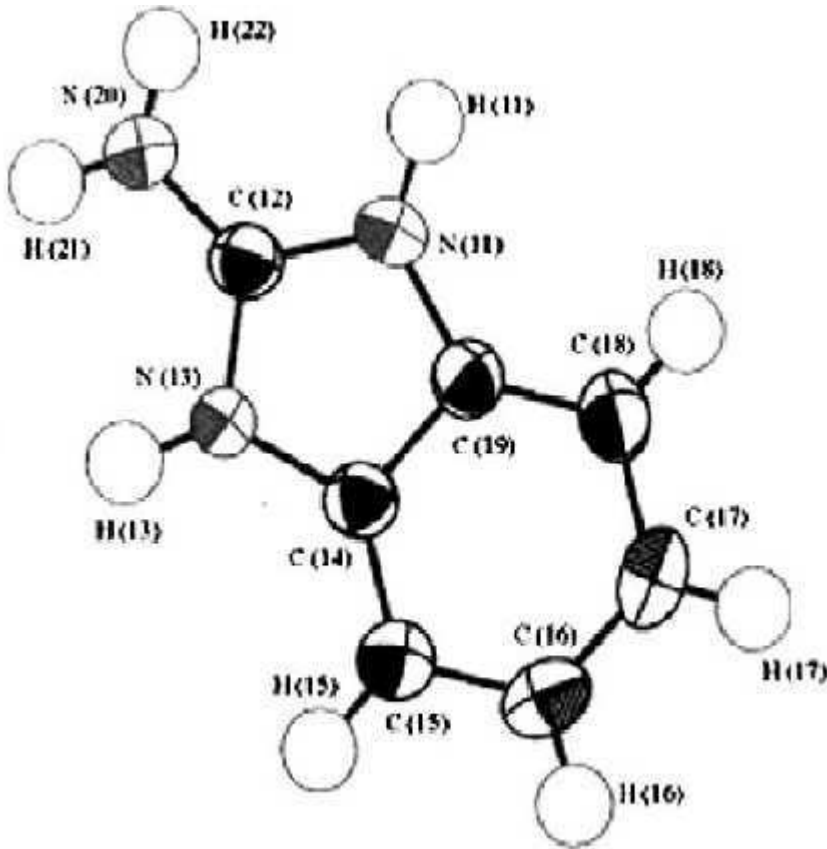
5.1. 2-Aminobenzimidazol (ABZ) Molekülünün İncelenmesi

5.1.1. 2-Aminobenzimidazol (ABZ) molekülünün yapısı

2-Aminobenzimidazol (2-Aminobenzimidazole: ABZ) molekülünün kapalı formülü $C_7H_7N_3$ 'dür. Bu çalışmada ele alınan ABZ molekülünün, FT-IR ve NMR spektroskopik yöntemler kullanılarak yapısal özellikleri incelenmiştir [2]. ABZ molekülünün deneysel yapısı Şekil 5.1a ve Şekil 5.1b'de verilmiştir.

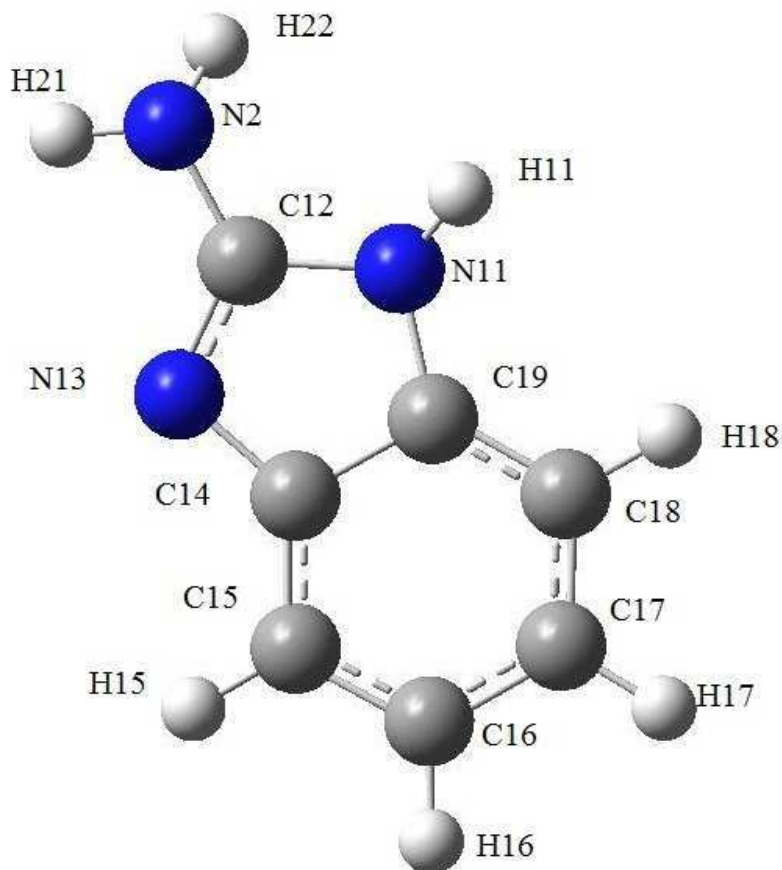


Şekil 5.1a. ABZ molekülünün kimyasal gösterimi.



Şekil 5.1b. ABZ molekülünün deneysel yapısı [2].

ABZ molekülünün B3LYP/6-31++G(d,p) metodu ile elde edilen optimumlaştırılmış geometrik yapısı Şekil 5.1c'de verildi.



Şekil 5.1c. ABZ molekülünün B3LYP/6-31++G(d,p) yoğunluk metodu kullanılarak optimumlaştırılmış geometrisi.

ABZ molekülünün HF/6-31++G(d,p), B3LYP/6-31++G(d,p), PBE1PBE/6-31++G(d,p) metotları ile hesaplanan geometrik parametreleri deneysel ve teorik olarak Tablo 5.1a'da listelendi.

Tablo 5.1a. ABZ molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri

Parametreler	Deneysel X-ışını [2]	HF/ 6-31++G(d,p)	B3LYP/ 6-31++G(d,p)	PBE1PBE/ 6-31++G(d,p)
Bağ uzunluğu (Å)				
H ₂₁ -N ₂₀	0.817(9)	0.997	1.013	1.011
N ₂₀ -H ₂₂	0.893(9)	0.997	1.013	1.010
N ₂₀ -C ₁₂	1.348(1)	1.373	1.383	1.376
C ₁₂ -N ₁₃	1.319(1)	1.284	1.310	1.306
N ₁₃ -C ₁₄	1.401(1)	1.388	1.393	1.385
C ₁₄ -C ₁₅	1.385(2)	1.387	1.398	1.395
C ₁₅ -H ₁₅	—	1.075	1.085	1.086
C ₁₅ -C ₁₆	1.384(2)	1.386	1.397	1.392
C ₁₆ -H ₁₆	—	1.075	1.086	1.086
C ₁₆ -C ₁₇	1.379(2)	1.397	1.407	1.403
C ₁₇ -H ₁₇	—	1.075	1.086	1.086
C ₁₇ -C ₁₈	1.382(2)	1.387	1.399	1.394
C ₁₈ -H ₁₈	—	1.076	1.086	1.086
C ₁₈ -C ₁₉	1.392(2)	1.383	1.392	1.389
C ₁₄ -C ₁₉	1.403(1)	1.395	1.416	1.412
C ₁₉ -N ₁₁	1.382(1)	1.390	1.395	1.387
N ₁₁ -H ₁₁	—	0.993	1.008	1.007
N ₁₁ -C ₁₂	1.364(1)	1.364	1.382	1.374
Bağ Açılı (°)				
H ₂₁ -N ₂₀ -H ₂₂	—	112.6	112.2	112.3
H ₂₁ -N ₂₀ -C ₁₂	—	112.2	111.6	111.4
N ₂₀ -C ₁₂ -N ₁₃	124.8(2)	125.4	125.3	125.2
C ₁₂ -N ₁₃ -C ₁₄	103.9(1)	104.9	104.8	104.7
N ₁₃ -C ₁₄ -C ₁₉	—	110.2	110.5	110.6
N ₁₃ -C ₁₄ -C ₁₅	—	130.0	129.9	129.9
C ₁₉ -C ₁₄ -C ₁₅	—	119.8	119.6	119.6

Tablo 5.1a. (devam) ABZ molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri

	Deneysel X-ışını [2]	HF/ 6-31++G(d,p)	B3LYP/ 6-31++G(d,p)	PBE1PBE/ 6-31++G(d,p)
Bağ Açıları (°)				
C ₁₄ -C ₁₅ -H ₁₅	—	120.5	120.3	120.3
H ₁₅ -C ₁₅ -C ₁₆	—	121.4	121.6	121.6
C ₁₅ -C ₁₆ -H ₁₆	—	119.5	119.4	119.4
H ₁₆ -C ₁₆ -C ₁₇	—	119.2	119.1	119.1
C ₁₆ -C ₁₇ -H ₁₇	—	119.5	119.5	119.5
H ₁₇ -C ₁₇ -C ₁₈	—	119.4	119.2	119.2
C ₁₇ -C ₁₈ -H ₁₈	—	121.2	121.2	121.2
H ₁₈ -C ₁₈ -C ₁₉	—	122.0	122.0	122.1
C ₁₈ -C ₁₉ -N ₁₁	133.0(2)	132.6	132.7	132.7
C ₁₉ -N ₁₁ -H ₁₁	—	126.5	126.3	126.4
H ₁₁ -N ₁₁ -C ₁₂	—	125.0	125.6	125.7
N ₁₁ -C ₁₂ -N ₂₀	121.5(2)	120.4	121.0	121.0
C ₁₂ -N ₂₀ -H ₂₂	—	115.6	115.8	115.8

Elektron sağlayıcı grup içeren imidazol halkasında, C=N, C-N ve N-H bağ uzunluklarında farklılaşma olduğu açıktır. Bu bağ uzunlukları 1.284, 1.310, 1.306 Å (C=N), 1.364, 1.382, 1.374 Å (C-N) ve 0.997, 1.013, 1.011 Å (N-H) olarak HF/6-31++G(d,p), B3LYP/6-31++G(d,p) ve PBE1PBE/6-31++G(d,p) modellerinde elde edilmiştir. Bu uzunluklara karşılık deneysel olarak 1.319(2), 1.364(1), 0.817(9) Å bulunmuştur. Tablo 5.1a'da verilen deneysel sonuçlar, ABZ molekülünün X-ışını sonuçları olmadığı için ABZ-TNB kompleksinin sonuçlarıdır. Bu sonuçlara göre deneysel ve teorik sonuçlar arasında kaymalar olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar ve diğer bazı parametreler Tablo 5.1a'da verilmektedir.

Hesaplanan bağ uzunlukları ve bağ açıları ABZ-TNB molekülünün deneysel kristal yapı verileri ile karşılaştırıldı. Elde edilen bağ uzunlukları, deneysel değerlerle karşılaştırıldığında biraz daha uzun oldukları görüldü. Bunun nedeni ise teorik

hesaplamalar, gaz halde izole moleküller için yapılır, oysa deneysel değerler katı halde moleküllerle elde edilir.

5.1.2. 2-Aminobenzimidazol (ABZ) molekülünün titreşim frekansları

ABZ molekülü için deneysel dalga sayısı 4000-400 cm^{-1} orta IR bölgesinde alınmıştır [2]. Deneysel çalışmada bu bölgede önemli olan karakteristik modlar ele alınmış buna karşın teorik olarak tüm modlar ele alınmıştır. Karşılığı olan deneysel sonuçlar ile karşılaştırma yapılmıştır. Bölgede düzlem içi ve düzlem dışı modlar olmak üzere birçok teorik mod hesaplanmıştır. Bu modlara karşılık gelen hareketlerin işaretlenmesi Gauss-View moleküler görüntüleme programı [21] kullanılarak yapılmıştır. ABZ molekülleri için teorik ve deneysel modlar Tablo 5.1b'de verilmektedir. ABZ molekülünde karakteristik N-H, N-H₂ (asimetrik/simetrik), C-H, C=N, C=C ve C-C gerilme titreşim modları gözlenmiştir. Bu titreşim modları HF/6-31++G(d,p) metodu ile 3735, 3728, 3622, 3221-3188, 1758, 1715, 1044 cm^{-1} değerleri elde edilmiştir. Benzer şekilde, bu modlar B3LYP ve PBE1PBE metotlarında da hesaplanmıştır (Tablo 5.1b). Bu modlardan NH gerilme modu 3387, 3310 ve 3055 cm^{-1} ve C=N gerilme modu 1651, 1558 cm^{-1} değerlerinde deneysel olarak gözlemlenmiştir [2]. Bu sonuçlara göre imidazol halkasında N-H, NH₂ ve C=N modlarının deneysel ve teorik sonuçları arasında kaymalar olduğu açıktır. Burada C=N modu, elektron sağlayıcı NH₂ grubuna bağlı olarak yüksek frekans değerlerine kaymaktadır.

Tablo 5.1b. ABZ molekülünün teorik ve deneysel titreşim frekansları. Burada, ν , bağ gerilmesi (stretching); δ , açı bükülmesi (bending); ρ , sallanma (rocking); w , dalgalanma (wagging); t , kıvrılma (twisting) modlarını temsil eder.

Titreşim modlarının işaretlenmesi	FT-IR	Teorik		
		HF / 6-31++(Gd,p)	B3LYP / 6-31++G(d,p)	PBE1PBE/6-31++G(d,p)
$\nu(N_{11}-H_{11})$	3387 [2]	3735	3630	3638
$\nu(N_{11}-H_{11}), \nu_a(N_{20}-HH)$	3381 [23]	—	3630	—
$\nu_a(N_{20}-HH)$	3310 [2]	3728	3630	3643
$\nu_s(N_{20}-HH)$	3055 [2]	3622	3523	3532
$\nu_s(C-H)$	3137	3221	3179	3173
$\nu(C-H)$	3086	3211	3170	3164
$\nu(C-H_{15,16,18})$	3068	3198	3157	3153
$\nu(C-H)$	3056	3188	3149	3144
$\delta(N_{20}-H), \nu(N_{20}-C), \nu(C=C), \rho(C-H, N-H)$	1873	1758	1669	1684
$\delta(N_{20}-H), \nu(C=C), \nu(C=N_{20}), \rho(C-H)$	1651 [2]	1715	1637	1642
$\delta(N_{20}-H), \nu(C=C), \rho(C-H), \rho(N-H_{11})$	1632 [23]	1695	1615	1625
$\delta(N_{20}-H), \nu(N_{20}=C_{12}=N_{13}), \rho(N_{11}-H)$	1558 [2]	1655	1577	1579
$\rho(N_{20}-H), \nu(C_{12}), \rho(N-H_{11}), \rho(C-H_{16,17}), \nu(CC)$	1569 [23]	1579	1507	1514
$\rho(C-H), \nu(C=C)$	1481 [23]	1549	1475	1480
$\rho(N_{20}-H), \rho(C-H), \rho(H_{11}), \nu(C_{12})$	1464 [23]	1537	1466	1479
$\rho(H_{21}, H_{11}, H_{18}, H_{17}, H_{16}, H_{15}), \nu(C=C)$	1456 [23]	1416	1397	1406
$\rho(H_{21}, H_{11}, H_{18}, H_{17}, H_{16}, H_{15}), \nu(C=C)$	1314 [23]	1357	1327	1328
$\rho(H_{11}, H_{18}, H_{16}, H_{15}), \nu(C_{14})$	1270 [23]	1357	1281	1299
$\rho(H_{21}, H_{11}, H_{18}, H_{17}, H_{15}), \nu(C=C)$	1246 [23]	1301	1244	1240
$\rho(H_{21}, H_{11}, H_{17}, H_{15}), \nu(C_{19}-N_{11})$	1216 [23]	1257	1214	1220
$\rho(H_{18}, H_{17}, H_{16}, H_{15}), \rho(N_{20}-HH)$	1158 [23]	1157	1162	1152
$\rho(H_{18}, H_{17}, H_{16}, H_{15}), \rho(N_{20}-HH)$	1106 [23]	1166	1121	1118
$\rho(H_{18}, H_{15}), \rho(N_{20}-HH), \nu(N_{11})$	1036 [23]	1060	1024	1026
$\rho(H_{18}, H_{15}), \rho(N_{20}-HH), \nu(N_{11})$	1004 [23]	1060	1004	1010
$w(C-H_{18,17,16,15})$	—	1047	963	959
$\rho(H_{18}, H_{15}), \nu(C=C), \nu(C_{12}=N_{11}),$	—	1044	—	—
$w(C-H_{18,17,16,15})$	916 [23]	1005	922	918

Tablo 5.1b. (devam) ABZ molekülünün teorik ve deneysel titreşim frekansları. Burada, ν , bağ gerilmesi (stretching); δ , açılı bükülmesi (bending); ρ , sallanma (rocking); w , dalgalanma (wagging); t , kıvrılma (twisting) modlarını temsil eder.

Titreşim modlarının işaretlenmesi	FT-IR	Teorik		
		HF / 6-31++G(d,p)	B3LYP / 6-31++G(d,p)	PBE1PBE/6-31++G(d,p)
$\rho(\text{N}_{20}\text{-HH})$, $\delta(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{N}_{13}=\text{C}_{12}=\text{N}_{11})$	898 [23]	924	894	889
$\nu(\text{N}_{20}\text{-C})$, $\delta(\text{C}_{12}=\text{N}_{11}\text{N}_{13})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$	860 [23]	879	851	855
$w(\text{C-H}_{18,17,16,15})$, $t(\text{C}_{14}=\text{C}_{19})$	757 [23]	—	754	751
$w(\text{C-H}_{18,17,16,15,21,22})$, $w(\text{C}_{12})$, $t(\text{C}_{14}=\text{C}_{19})$	743 [23]	806	743	740
$w(\text{C-H}_{21,22,18,17,16,15,11})$, $w(\text{C}_{12})$	730 [23]	792	729	727
$w(\text{C-H}_{21,22,18,17,16,15})$, $w(\text{C}_{12})$, $t(\text{C}_{14}=\text{C}_{19})$	694 [23]	784	—	—
$\nu(\text{C}_{12}\text{-N}_{20})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$	—	714	690	687
$w(\text{N}_{20}\text{-HH})$	—	667	640	636
$w(\text{N}_{20}\text{-HH})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$	—	645	622	617
$w(\text{N}_{20}\text{-HH})$, $t(\text{HC}_{16}=\text{C}_{17}\text{H})$	—	607	579	842
$\rho(\text{C}_{12}\text{-N}_{20}\text{HH})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$	—	526	505	500
$\rho(\text{C}_{12}\text{-N}_{20}\text{HH})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$	505 [23]	516	502	502
$w(\text{C}_{14}=\text{CH}_{15}$, $\text{C}_{19}=\text{CH}_{18})$, $w(\text{H}_{11})$	496 [23]	461	436	432
$w(\text{H}_{11})$, $\rho(\text{N}_{20}\text{HH})$	—	382	374	381
$w(\text{H}_{11,22})$, $t(\text{C}_{19}\text{-N}_{11}, \text{C}_{14}\text{-N}_{13})$	—	342	332	333
w , $\rho(\text{N}_{20}\text{HH})$	—	299	286	286
w , $\rho(\text{N}_{20}\text{HH})$	—	291	276	276
w , $\rho(\text{N}_{20}\text{HH})$, $t(\text{N-C}_{19}=\text{C}$, $\text{N-C}_{14}=\text{C})$	—	255	243	241
w , $\rho(\text{N}_{20}\text{HH})$, $t(\text{C}=\text{C}_{18}=\text{CH}$, $\text{C}=\text{C}_{15}=\text{CH})$	—	144	139	139

5.1.3. 2-Aminobenzimidazol (ABZ) molekülünün ^{13}C ve ^1H kimyasal kaymaları

Son zamanlarda literatürde, kuantum kimyasal metotlarla yapılan NMR kimyasal kayma hesaplamaları ile ilgili birçok çalışma görülmektedir [45-49]. Bu çalışmalar, moleküler geometrik optimizasyonunun NMR kimyasal kayma değerleri için önemli bir faktör olduğunu göstermektedirler. Bu durumlar göz önüne alınarak, bu çalışmada NMR kimyasal kayma hesaplamaları için kararlı moleküler geometrik yapılar elde edilmiştir. Bu çalışmada, 2-Aminobenzimidazol (ABZ) molekülünün NMR kimyasal kayma hesaplamalarını GIAO metodu ile HF, B3LYP ve PBE1PBE metotlarında 6-31++G(d,p) temel seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar karşılığı olan deneysel verilerle [2,23] karşılaştırıldı. ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma sonuçları Tablo 5.1c'de verilmektedir.

Tablo 5.1c. ABZ molekülünün teorik ve deneysel ^{13}C and ^1H izotropik kimyasal kayma değerleri (δ ; TMS'ye göre, ppm biriminde)

Atom	Deneysel	Teorik		
		HF/6-31++G (d,p)	B3LYP/6-31++G (d,p)	PBE1PBE/6-31++G (d,p)
^1H				
H15	7.12 [2]	8.58	7.87	8.05
H16	6.87 [2]	8.30	7.58	7.76
H17		8.15	7.43	7.62
H18	7.12 [2]	8.13	7.41	7.59
H11	10.83 [2]	8.04	7.33	7.47
H21	6.15 [2]	5.00	4.28	4.36
H22		4.16	3.44	3.50
^{13}C				
C12	155.26 [23]	153.30	135.79	130.91
C14	138.67 [23]	148.80	131.28	125.93
C19		138.18	120.66	115.21
C16	118.91 [23]	125.10	107.58	103.81
C17		123.64	106.12	102.21
C15	111.46 [23]	123.00	105.49	101.97
C18		111.26	93.75	90.08

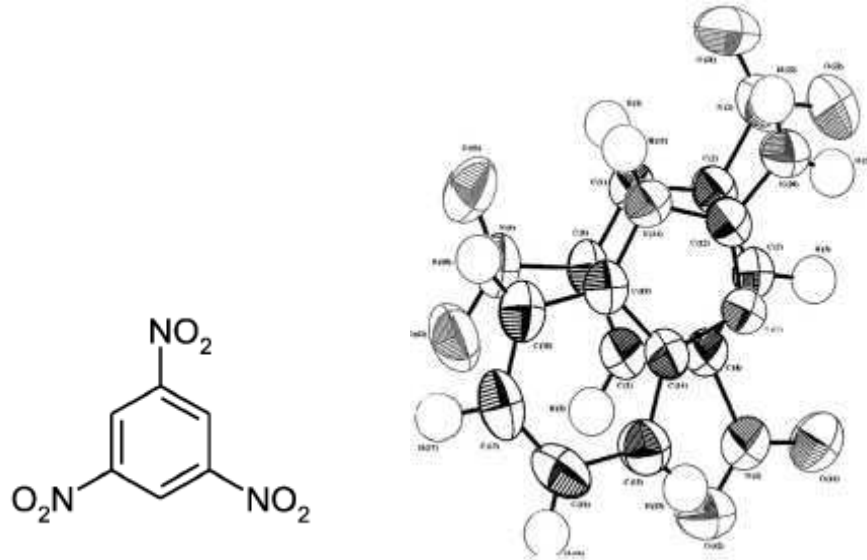
Bu ABZ molekülünün NMR kimyasal kayma değerleri referans madde TMS'nin sonuçlarından çıkartılarak hesaplanmıştır. Örneğin, $\delta_{CSx} = \sigma_{IMSTMS} - \sigma_{IMSx}$ eşitliği bu durumu daha net olarak açıklar. Burada, δ_{CS} : kimyasal kaymayı (chemical shift), σ_{IMSTMS} : TMS'nin izotropik manyetik perdelemesini (isotropic magnetic shielding) ve σ_{IMSx} : herhangi bir x atomun izotropik manyetik perdelemesini temsil eder.

1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma sonuçları Tablo 5.1c'de verilmektedir. Tüm hesaplama sonuçlarına göre, 1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri 8.58—3.44 ppm ve 153.30—90.08 ppm aralığında hesaplanmıştır. Deneysel olarak 10.83—6.15 ppm ve 155.26—111.46 ppm aralığında gözlenmiştir [2,23]. Bu sonuçlar, bu çalışma için spektroskopik parametrelerin yorumlanması açısından önemli sonuçlardır. ABZ molekülünde elektronegatif atom N'den dolayı NH'daki H daha aşağı alanda rezonans olmaktadır. Buna karşın elektron sağlayıcı grup olan NH_2 'deki H'ler yukarı alanda rezonans olmaktadır. Elde edilen bu sonuçlar elektronegatifliğe göre kimyasal kayma'nın değişimini göstermektedir. Yani aynı zamanda kimyasal kayma üzerine elektronegatif grup veya atomların etkisi onların protona uzaklığına bağlıdır. Bu durumda kimyasal kaymaları aromatik-C için ~130.0 ppm'den daha aşağı-alandadır. Bu sonuçlar ve daha fazlası Tablo 5.1c'de listelenmektedir.

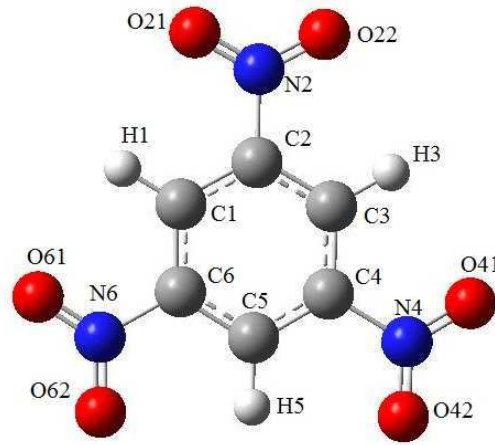
5.2. Trinitrobenzen (TNB) Molekülünün İncelenmesi

5.2.1. Trinitrobenzen (TNB) molekülünün yapısı

Trinitrobenzen (TNB (Trinitrobenzene: TNB) molekülünün kapalı formülü $C_6H_3N_3O_6$ 'dır. Bu çalışmada ele alınan TNB molekülünün, FT-IR ve NMR spektroskopik yöntemler kullanılarak yapısal özellikleri incelenmiştir [2]. TNB molekülünün deneysel ve B3LYP/6-31++G(d,p) metodu ile elde edilen optimumlaştırılmış geometrik yapısı Şekil 5.2a-c'de verilmiştir.



Şekil 5.2a. TNB molekülünün kimyasal gösterimi. Şekil 5.2b. TNB molekülünün deneysel yapısı [2]



Şekil 5.2c. TNB molekülünün B3LYP/6-31++G(d,p) yoğunluk metodu kullanılarak optimumlaştırılmış geometrisi.

TNB molekülünün HF/6-31++G(d,p), B3LYP/6-31++G(d,p), PBE1PBE/6-31++G(d,p) metotları ile hesaplanan geometrik parametreleri deneysel ve teorik olarak Tablo 5.2a’da listelendi.

Tablo 5.2a. TNB molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri.

Parametreler	Deneysel X-ışını [2]	HF/6-31++G (d,p)	B3LYP/6- 31++G (d,p)	PBE1PBE/6- 31++G (d,p)
Bağ Uzunluğu (Å)				
O ₂₁ -N ₂	1.211(1)	1.191	1.228	1.218
N ₂ -O ₂₂	1.213(1)	1.191	1.228	1.218
N ₂ -C ₂	1.486(1)	1.462	1.483	1.474
C ₂ -C ₁	1.385(1)	1.382	1.392	1.388
C ₁ -H ₁	—	1.071	1.082	1.084
C ₁ -C ₆	1.367(2)	1.382	1.392	1.388
C ₆ -N ₆	1.484(1)	1.462	1.483	1.474
N ₆ -O ₆₁	1.234(1)	1.191	1.228	1.218
N ₆ -O ₆₂	1.222(1)	1.191	1.228	1.218
C ₆ -C ₅	1.382(1)	1.382	1.392	1.388
C ₅ -H ₅	—	1.071	1.082	1.084
C ₅ -C ₄	1.378(2)	1.382	1.392	1.388
C ₄ -N ₄	1.485(1)	1.462	1.483	1.474
N ₄ -O ₄₂	1.209(1)	1.191	1.228	1.218
N ₄ -O ₄₁	1.213(1)	1.191	1.228	1.218
C ₄ -C ₃	1.369(1)	1.382	1.392	1.388
C ₃ -H ₃	—	1.071	1.082	1.084
C ₃ -C ₂	1.375(1)	1.382	1.392	1.388
Bağ Açılıarı(°)				
O ₂₁ -N ₂ -O ₂₂	124.6(2)	125.7	125.6	125.9
O ₂₁ -N ₂ -C ₂	118.0(2)	117.1	117.1	117.0
N ₂ -C ₂ -C ₁	118.3(2)	118.7	118.6	118.6
C ₂ -C ₁ -H ₁	—	121.2	121.3	121.3

Tablo 5.2a (devam) . Deneysel ve teorik geometrik parametreler.

Parametreler	Deneysel X-ışını [2]	HF/6-31++G (d,p)	B3LYP/6- 31++(Gd,p)	PBE1PBE/6- 31++G (d,p)
Bağ Açılı(°)				
H ₁ -C ₁ -C ₆	—	121.2	121.3	121.3
C ₁ -C ₆ -N ₆	118.9(2)	118.7	118.6	118.6
C ₆ -N ₆ -O ₆₁	116.9(2)	117.1	117.2	117.0
O ₆₁ -N ₆ -O ₆₂	125.1(2)	125.7	125.6	125.9
O ₆₂ -N ₆ -C ₆	118.0(2)	117.1	117.2	117.0
N ₆ -C ₆ -C ₅	118.1(2)	118.7	118.7	118.6
C ₆ -C ₅ -H ₅	—	121.3	121.3	121.4
H ₅ -C ₅ -C ₄	—	121.3	121.3	121.4
C ₅ -C ₄ -N ₄	117.8(2)	118.7	118.6	118.6
C ₄ -N ₄ -O ₄₂	118.3(2)	117.1	117.2	117.0
O ₄₂ -N ₄ -O ₄₁	123.6(2)	125.7	125.6	125.9
O ₄₁ -N ₄ -C ₄	118.1(2)	117.1	117.2	117.0
N ₄ -C ₄ -C ₃	118.1(2)	118.7	118.7	118.6
C ₄ -C ₃ -H ₃	—	121.3	121.4	121.4
H ₃ -C ₃ -C ₂	—	121.3	121.3	121.4
C ₃ -C ₂ -N ₂	119.0(2)	118.7	118.6	118.6
C ₂ -N ₂ -O ₂₂	118.0(2)	117.1	117.2	117.0

Elektron çekici grup içeren benzen halkasında, C=C ve C-C bağ uzunluklarında lokalizeliğin değiştiği açıktır. Bu bağ uzunlukları 1.382, 1.392, 1.388 Å (C-C) olarak HF/6-31++G(d,p), B3LYP/6-31++G(d,p) ve PBE1PBE/6-31++G(d,p) modellerinde elde edilmiştir. Bu uzunluklara karşılık deneysel olarak 1.385(1) (C-C), 1.367(2) (C=C) Å [2] bulunmuştur. Tablo 5.2a'da verilen deneysel sonuçlar, TNB molekülünün X-ışını sonuçları olmadığı için ABZ-TNB kompleksinin sonuçlarıdır. Bu sonuçlara göre deneysel ve teorik sonuçlar arasında kaymalar olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar ve diğer bazı parametreler Tablo 5.2a'da verilmektedir.

Hesaplanan bağ uzunlukları ve bağ açıları ABZ-TNB molekülünün deneysel kristal yapı verileri ile karşılaştırıldı. Elde edilen bağ uzunlukları, deneysel değerlerle

karşılaştırıldığında biraz daha uzun oldukları görüldü. Bunun nedeni ise teorik hesaplamalar, gaz halde izole moleküller için yapılır, oysa deneysel değerler katı halde moleküllerle elde edilir.

5.2.2. Trinitrobenzen (TNB) molekülünün titreşim frekansları

TNB molekülü için deneysel dalga sayısı 4000-400 cm^{-1} orta IR bölgesinde alınmıştır [2]. Deneysel çalışmada bu bölgede önemli olan karakteristik modlar ele alınmış buna karşın teorik olarak tüm modlar ele alınmıştır. Karşılığı olan deneysel sonuçlar ile karşılaştırma yapılmıştır. Bölgede düzlem içi ve düzlem dışı modlar olmak üzere birçok teorik mod hesaplanmıştır. Bu modlara karşılık gelen hareketlerin işaretlenmesi Gauss-View moleküler görüntüleme programı [21] kullanılarak yapılmıştır. TNB molekülleri için teorik ve deneysel modlar Tablo 5.2b'de verilmektedir. TNB molekülünde karakteristik C-H, N-O (asimetrik/simetrik), C-N, C=C ve C-C gerilme titreşim modları gözlenmiştir. Bu titreşim modları HF/6-31++G(d,p) metodu ile 1781, 1745 N-O (asimetrik), 1568 (N-O simetrik), 1562 (C-N), 1516 (C=C) cm^{-1} değerleri elde edilmiştir. Benzer şekilde, bu modlar B3LYP ve PBE1PBE metodlarında da hesaplanmıştır (Tablo 5.2b). Bu modlardan N-O gerilme modu 1628, 1543, 1450, 1342 cm^{-1} değerlerinde deneysel olarak gözlemlenmiştir [2]. Bu sonuçlara göre N-O modu deneysel ve teorik sonuçları arasında kaymalar olduğu açıktır. Burada N-O modu, elektron çekici NO_2 grubunun kutuplanmayı arttırmasından dolayı daha düşük frekans değerlerine kaymaktadır.

Tablo 5.2b. TNB molekülünün teorik ve deneysel titreşim frekansları. Burada, ν , bağ gerilmesi (stretching); δ , açı bükülmesi (bending); ρ , sallanma (rocking); w , dalgalanma (wagging); t , kıvrılma (twisting) modlarını temsil eder.

Titreşim modlarının işaretlenmesi	FT-IR	Teorik		
		HF / 6-31++G(d,p)	B3LYP / 6-31++G(d,p)	PBE1PBE/6-31++G(d,p)
$\nu(\text{C-H})$	3108 [23]	3283	3228	3210
$\nu(\text{C-H})$	3059 [23]	3282	3228	3210
$\nu_a(\text{C-H})$	2882 [23]	3282	3227	3210
$\nu_a(\text{O=N=O})$	1628 [2]	1781	1653	1696
$\nu_a(\text{O=N=O}), \nu_s(\text{C-C})$	1623[23]	1781	1653	1696
$\nu_a(\text{O=N=O})$	1543 [2]	1745	1613	1675
$\nu_a(\text{C=C-H})$	—	1695	1597	1633
$\nu_a(\text{C=C-H})$	—	1695	1597	1632
$\nu_s(\text{C-N}), \nu_s(\text{N=O})$	1450 [2]	1568	1382	1426
$\nu_s(\text{C-N}), \rho(\text{C}_2\text{-N}_2), \rho(\text{C}_5\text{-H}_5)$	1443 [23]	1562	1382	1412
$\nu(\text{C-NO}_2), \rho(\text{C}_1\text{-H}_1), \rho(\text{C}_3\text{-H}_3), \rho(\text{C}_5\text{-H}_5)$	—	1562	1382	1411
$\nu(\text{C=C-H}), \rho(\text{C}_5\text{-H}_5)$	1360 [23]	1516	1451	1399
$\rho(\text{C-H})$	—	1321	1228	1071
$\delta(\text{C=C})$	—	1264	1183	1202
$\nu(\text{C=C})$	1267 [23]	1247	1377	1399
$\nu_s(\text{N=O})$	1342 [2]	—	1368	1426
$\rho(\text{C-H}_1), \rho(\text{C-H}_3)$	1078 [23]	1150	1228	1071
$\rho(\text{C-H}_5)$	—	1150	1228	1070
$w(\text{C-H}_1), w(\text{C-H}_3)$	932 [23]	1052	966	959
$w(\text{C-H}_1), w(\text{C-H}_3), w(\text{C-H}_5)$	921 [23]	1052	966	958
$\rho(\text{C-H})$	—	—	1081	1070
$\delta(\text{C}_2, \text{C}_4, \text{C}_6)$	—	1043	1009	1004
$w(\text{C-H})$	—	—	967	959
$w(\text{C-H})$	—	1008	940	928
$\nu(\text{C-N}_2), \delta(\text{N}_6\text{C}_6\text{C}_1), \delta(\text{N}_4\text{C}_4\text{C}_3)$	—	994	918	934
$\nu(\text{C-N}_4, \text{N}_6), \delta(\text{C}_4=\text{O}, \text{C}_6=\text{O}), \rho(\text{C}_2)$	912 [23]	994	918	934
$\delta(\text{N=O})$	—	894	825	836

Tablo 5.2b. (devam) TNB molekülünün teorik ve deneysel titreşim frekansları. Burada, v, bağ gerilmesi (stretching); δ , açı bükülmesi (bending); ρ , sallanma (rocking); w, dalgalanma (wagging); t, kıvrılma (twisting) modlarını temsil eder.

Titreşim modlarının işaretlenmesi	FT-IR [2]	Teorik		
		HF / 6-31++G(d,p)	B3LYP / 6-31++G(d,p)	PBE1PBE/6-31++G(d,p)
t(C-N), t(C-H)	758 [23]	815	750	758
δ (C-C), δ (N=O)	732 [23]	781	731	735
w(C-N),w(C-H)	716 [23]	777	709	715
ρ (O-H)	641 [23]	643	615	614
t(C=C-H)	528 [23]	595	602	583
ρ (C-N=O)	518 [23]	555	526	527
t(C=C-H)	—	482	468	462
w(N=O), ρ (C=C)	—	387	365	367
ν_s (C-N)	—	350	327	331
ρ (C-N=O)	—	338	318	317
t(C=C-H)	—	215	200	200
ρ (C-N)	—	161	150	151
w(C-N)	—	117	110	110
t(N=O)	—	48	47	47

5.2.3. Trinitrobenzen (TNB) molekülünün ^{13}C ve ^1H kimyasal kaymaları

Bu çalışmada, TNB molekülünün NMR kimyasal kayma hesaplamalarını GIAO metodu ile HF, B3LYP ve PBE1PBE metotlarında 6-31++G(d,p) temel seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar karşılığı olan deneysel verilerle [2] karşılaştırıldı. ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma sonuçları Tablo 5.2c'de verilmektedir.

Tablo 5.2c. TNB molekülünün teorik ve deneysel ^{13}C and ^1H izotropik kimyasal kayma değerleri (δ ; TMS'ye göre, ppm biriminde)

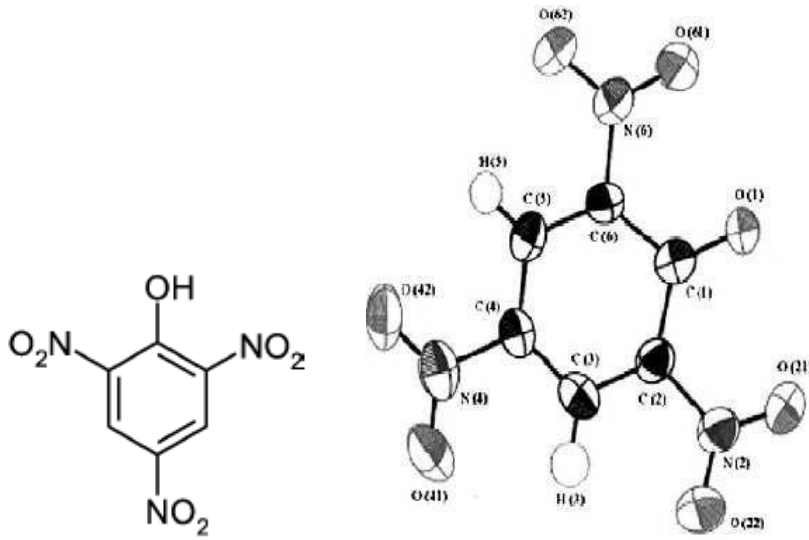
Atom	Deneysel	Teorik		
		HF/6-31++G(d,p)	B3LYP/6-31++G(d,p)	PBE1PBE/6-31++G(d,p)
^1H				
H5	9.26 [2]	11.01	9.41	9.66
H3		11.01	9.73	9.89
H1		11.01	9.73	9.89
^{13}C				
C6	—	138.11	129.90	126.69
C4	—	138.11	129.90	126.60
C2	—	138.11	132.99	129.05
C5	—	130.77	111.65	109.03
C3	—	130.77	111.22	108.58
C1	—	130.77	111.22	108.51

^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma sonuçları Tablo 5.2c'de verilmektedir. Tüm hesaplama sonuçlarına göre, ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri 11.01—9.41 ppm ve 138.11—108.51 ppm aralığında hesaplanmıştır. ^1H deneysel olarak 9.26 ppm gözlenmiştir [2]. TNB molekülünde elektron çekici grup olan NO_2 'den dolayı halkadaki H'ler aşağı alanda rezonans olmaktadır. Elde edilen bu sonuçlardan, moleküler yapıda elektron çekici grupların bulunması kimyasal kaymada etkin olduğunu göstermektedir.

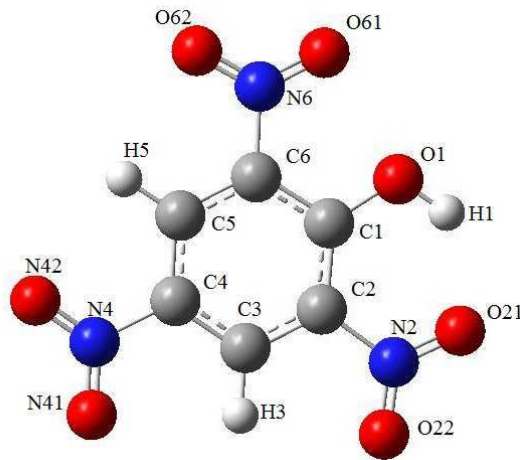
5.3. Pikrik Asit (PA) Molekülünün İncelenmesi

5.3.1. Pikrik asit (PA) molekülünün yapısı

Pikrik Asit (Picric Acid: PA) molekülünün kapalı formülü $C_6H_3N_3O_7$ 'dir. Bu çalışmada ele alınan PA molekülünün, FT-IR ve NMR spektroskopik yöntemler kullanılarak yapısal özellikleri incelenmiştir [2]. PA molekülünün deneysel ve B3LYP/6-31++G(d,p) metodu ile elde edilen optimumlaştırılmış geometrik yapısı Şekil 5.3a-c' de verilmiştir.



Şekil 5.3a. PA molekülünün kimyasal gösterimi. Şekil 5.3b. PA molekülünün deneysel yapısı [2].



Şekil 5.3c. PA molekülünün B3LYP/6-31++G(d,p) yoğunluk metodu kullanılarak optimumlaştırılmış geometrisi.

PA molekülünün HF/6-31++G(d,p), B3LYP/6-31++G(d,p), PBE1PBE/6-31++G(d,p) metotları ile hesaplanan geometrik parametreleri deneysel ve teorik olarak Tablo 5.3a'da listelendi.

Tablo 5.3a. PA molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri.

Parametreler	Deneysel X-ışını [2]	Teorik		
		HF/6-31++G (d,p)	B3LYP/6- 31++G (d,p)	PBE1PBE/6- 31++G (d,p)
Bağ Uzunluğu (Å)				
O ₆₂ -N ₆	1.2303(8)	1.19532	1.23054	1.22047
N ₆ -O ₆₁	1.2176(6)	1.18720	1.22531	1.21547
N ₆ -C ₆	1.4511(9)	1.46008	1.47582	1.46646
C ₆ -C ₅	1.3834(9)	1.37074	1.38264	1.37907
C ₅ -H ₅	—	1.07165	1.08323	1.08457
C ₅ -C ₄	1.3752(10)	1.38697	1.39634	1.39154
C ₄ -N ₄	1.4586(9)	1.45355	1.47174	1.46270
N ₄ -O ₄₂	1.2273(8)	1.19257	1.22980	1.21947
N ₄ -O ₄₁	1.2274(8)	1.19275	1.22972	1.21954
C ₄ -C ₃	1.3711(11)	1.37255	1.38479	1.38071
C ₃ -H ₃	—	1.07077	1.08266	1.08414
C ₃ -C ₂	1.3754(9)	1.38585	1.39352	1.38892
C ₂ -N ₂	—	1.45150	1.45886	1.45028
N ₂ -O ₂₂	1.2272(7)	1.18464	1.22117	1.21110
N ₂ -O ₂₁	1.2226(7)	1.20644	1.25153	1.24048
C ₂ -C ₁	1.4536(9)	1.40964	1.42541	1.42133
C ₁ -O ₁	1.2388(8)	1.30110	1.31868	1.31039
O ₁ -H ₁	—	0.95362	0.99174	0.99023
C1-C6	1.4505(10)	1.40734	1.41843	1.41497
Bağ Açılımları (°)				
O ₆₁ -N ₆ -O ₆₂	120.89(7)	125.89	125.96	126.15
O ₆₁ -N ₆ -C ₆	120.29(7)	116.24	116.46	116.36
N ₆ -C ₆ -C ₅	—	116.82	117.26	117.11
C ₆ -C ₅ -H ₅	—	120.22	120.32	120.19
H ₅ -C ₅ -C ₄	—	120.81	120.65	120.72

Tablo 5.3a. (devam) PA molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri.

Parametreler	Deneysel X-ışını [2]	Teorik		
		HF/6-31++G (d,p)	B3LYP/6- 31++G (d,p)	PBE1PBE/6- 31++G (d,p)
Bağ Açılıarı (°)				
C ₅ -C ₄ -N ₄	—	119.37	119.20	119.22
C ₄ -N ₄ -O ₄₂	—	117.13	117.22	117.08
O ₄₂ -N ₄ -O ₄₁	—	125.56	125.41	125.71
O ₄₁ -N ₄ -C ₄	—	117.30	117.37	117.21
N ₄ -C ₄ -C ₃	—	119.41	119.22	119.22
C ₄ -C ₃ -H ₃	—	120.86	121.00	121.03
H ₃ -C ₃ -C ₂	—	120.06	120.30	120.33
C ₃ -C ₂ -N ₂	—	116.97	117.46	117.35
C ₂ -N ₂ -O ₂₂	—	118.14	118.96	118.87
O ₂₂ -N ₂ -O ₂₁	—	124.09	123.31	123.55
O ₂₁ -N ₂ -C ₂	—	117.77	117.73	117.58
N ₂ -C ₂ -C ₁	—	117.73	120.23	120.16
C ₂ -C ₁ -O ₁	123.73(8)	125.10	123.90	123.77
C ₁ -O ₁ -H ₁	—	111.09	107.27	106.77
O ₁ -C ₁ -C ₆	124.66(7)	119.00	120.11	120.40
C ₁ -C ₆ -N ₆	—	120.49	120.35	120.50
C ₆ -N ₆ -O ₆₁	120.29(7)	117.84	117.56	117.47

Elektron çekici grup içeren PA molekülünde, N=O, C-N ve C-O bağ uzunluklarının farklılaşma gösterdiği açıktır. Bu bağ uzunlukları 1.19532, 1.23054, 1.22047 Å (N=O), 1.46008, 1.47582, 1.46646 Å (C-N) ve 1.30110, 1.31868, 1.31039 Å (C-O) olarak HF/6-31++G(d,p), B3LYP/6-31++G(d,p) ve PBE1PBE/6-31++G(d,p) modellerinde elde edilmiştir. Bu uzunluklara karşılık deneysel olarak 1.2303(8), 1.4511(9), 1.2388(8) Å bulunmuştur. Tablo 5.3a'da verilen deneysel sonuçlar, PA molekülünün X-ışını sonuçları olmadığı için ABZ-PA kompleksinin sonuçlarıdır. Bu sonuçlara göre deneysel ve teorik sonuçlar arasında kaymalar olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar ve diğer bazı parametreler Tablo 5.3a'da verilmektedir.

Hesaplanan bağ uzunlukları ve bağ açıları ABZ-PA molekülünün deneysel kristal yapı verileri ile karşılaştırıldı. Elde edilen bağ uzunlukları, deneysel değerlerle karşılaştırıldığında biraz daha uzun oldukları görüldü. Bunun nedeni ise teorik hesaplamalar, gaz halde izole moleküller için yapılır, oysa deneysel değerler katı halde moleküllerle elde edilir.

5.3.2. Pikrik asit (PA) molekülünün titreşim frekansları

PA molekülü için deneysel dalga sayısı 4000-400 cm^{-1} orta IR bölgesinde alınmıştır [2]. Deneysel çalışmada bu bölgede önemli olan karakteristik modlar ele alınmış buna karşın teorik olarak tüm modlar ele alınmıştır. Karşılığı olan deneysel sonuçlar ile karşılaştırma yapılmıştır. Bölgede düzlem içi ve düzlem dışı modlar olmak üzere birçok teorik mod hesaplanmıştır. Bu modlara karşılık gelen hareketlerin işaretlenmesi Gauss-View moleküler görüntüleme programı [21] kullanılarak yapılmıştır. PA molekülleri için teorik ve deneysel modlar Tablo 5.3b'de verilmektedir. PA molekülünde karakteristik O-H, C-H, N-O (asimetrik/simetrik), C-N, C=C ve C-C gerilme titreşim modları gözlenmiştir. Bu titreşim modları HF/6-31++G(d,p) metodu ile 3792 (O-H), 3280, 3271 (C-H), 1786, 1766, N-O (asimetrik), 1565 (N-O simetrik), 1008 (C-N), 1515 (C=C) cm^{-1} değerleri elde edilmiştir. Benzer şekilde, bu modlar B3LYP ve PBE1PBE metotlarında da hesaplanmıştır (Tablo 5.3b). Bu modlardan O-H modu 3108 cm^{-1} , N-O gerilme modu 1636, 1528, 1435, 1342 cm^{-1} değerlerinde deneysel olarak gözlemlenmiştir [2]. Bu sonuçlara göre N-O modu deneysel ve teorik sonuçları arasında kaymalar olduğu açıktır. Burada N-O modu, elektron çekici NO_2 grubunun kutuplanmayı arttırmasından dolayı daha düşük frekans değerlerine kaymaktadır. Benzer durum TNB molekülünde de gözlenmiştir.

Tablo 5.3b. PA molekülünün teorik ve deneysel titreşim frekansları. Burada, ν , bağ gerilmesi (stretching); δ , açı bükülmesi (bending); ρ , sallanma (rocking); w , dalgalanma (wagging); t , kıvrılma (twisting) modlarını temsil eder.

Titreşim modlarının işaretlenmesi	FT-IR [2]	Teorik		
		HF / 6-31++G(d,p)	B3LYP / 6-31++G(d,p)	PBE1PBE/6-31++G(d,p)
$\nu(\text{O}_1\text{-H}_1)$	3108	3792	3306	3293
$\nu(\text{C}_3\text{-H}_3)$	—	3280	3222	3204
$\nu(\text{C}_5\text{-H}_5)$	—	3271	3216	3199
$\nu_a(\text{O}=\text{N}_6=\text{O}), \nu_a(\text{O}=\text{N}_2=\text{O}), \nu_a(\text{C}=\text{C})$	—	1786	1664	1701
$\nu_a(\text{O}=\text{N}_4=\text{O}), \nu_a(\text{O}=\text{N}_6=\text{O}), \nu_a(\text{C}=\text{C})$	1636	1766	1633	1682
$\nu_a(\text{O}=\text{N}=\text{O}), \delta(\text{O-H}_1)$	1528	1745	1611	1668
$\nu(\text{C}=\text{C-H})$	—	1693	1596	1627
$\nu(\text{C}=\text{C-H}), \delta(\text{C}=\text{O}_1\text{-H}), \nu(\text{C}=\text{C})$	—	1680	1577	1615
$\nu(\text{C-N}_{4,2}), \nu(\text{C}=\text{O}_1), \nu(\text{C}=\text{O}_1), \rho(\text{C-H})$	—	1591	1497	1520
$\nu_s(\text{O}=\text{N}_6=\text{O}_6)$	1435	1565	1377	1415
$\nu(\text{O}=\text{N}_4=\text{O}),$	1342	1547	1363	1407
$\nu(\text{C}=\text{C-H}), \rho(\text{C}_5\text{-H}_5), \delta(\text{C}=\text{O-H}_1)$	—	1515	1452	1463
$\nu(\text{C}=\text{C-H}), \delta(\text{C}=\text{O-H}_1)$	—	1492	1410	1429
$\rho(\text{C-H}_3), \rho(\text{O-H}_1), \nu(\text{C}=\text{C})$	—	1391	1452	1299
$\rho(\text{C-H}_{1,5}), \rho(\text{O-H}_1), \nu(\text{C}=\text{C})$	—	1377	1290	1299
$\nu(\text{C}=\text{C}), \rho(\text{C-H})$	—	1271	1183	1201
$\nu(\text{C}=\text{C}), \rho(\text{C-H})$	—	1246	1183	1201
$\rho(\text{C-H}), \rho(\text{C-O})$	—	1229	1169	1157
$\rho(\text{C-H})$	—	1154	1087	1080
$w(\text{C-H})$	—	1058	962	958
$w(\text{C-H})$	—	1034	946	940
$\nu(\text{C-N}), \delta(\text{C}_4)$	—	1008	941	955
$\nu(\text{C-N}_6), \nu(\text{C-N}_2), \rho(\text{C}=\text{O-H}), \delta(\text{N}_6=\text{O}), \delta(\text{N}_2=\text{O})$	—	990	921	937
$\delta(\text{N}=\text{O})$	—	895	824	837
$\nu(\text{C}_1=\text{O}), \delta(\text{C}_4=\text{CH})$	—	874	830	830
$w(\text{C}_6=\text{N}_6=\text{O}), w(\text{C-H})$	—	844	768	776
$w(\text{C-N}=\text{O}), w(\text{C-H})$	—	812	743	751
$w(\text{C}_{4,2}\text{-N}=\text{O}), w(\text{C-H})$	—	792	723	729
$\delta(\text{N}_{6,2}=\text{O}), \nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{N}_{6,2}=\text{C})$	—	774	730	734
$t(\text{C}_6=\text{C}_1), w, \delta(\text{N}=\text{O})$	—	758	710	712

Tablo 5.3b. (devam) PA molekülünün teorik ve deneysel titreşim frekansları. Burada, ν , bağ gerilmesi (stretching); δ , açı bükülmesi (bending); ρ , sallanma (rocking); w , dalgalanma (wagging); t , kıvrılma (twisting) modlarını temsil eder.

Titreşim modlarının işaretlenmesi	FT-IR [2]	Teorik		
		HF / 6-31++G(d,p)	B3LYP / 6-31++G(d,p)	PBE1PBE/6-31++G(d,p)
$w(C=C_1=OH)$, $\delta(N_4=O)$	—	738	697	697
$w(O-H)$	—	689	808	815
$w(N_6)$, $t(C_1=C_2)$, $w(C-H)$, $w(O-H)$	—	675	637	640
$\rho(C-N_4=O)$, $\rho(C-H)$, $\rho(O-H)$	—	568	538	540
$t(C_4=C-H)$	—	539	526	518
$t(H-C=C_6=C=OH)$, $w(C-H_5)$	—	536	508	505
$t(C_6=C_5-H_5)$, $t(C_2=C_3-H_3)$, $\rho(C=OH)$, $\rho(N_2=O)$	—	453	441	440
$t(C_4=C_5-H_5)$, $t(C_2=C_3-H_3)$, $\rho(C_1=OH)$, $\rho(CNOO)$	—	414	397	396
$\rho(C_1=OH)$, $\nu(C=C)$, $\nu(C_2-N_2)$, $\rho(N_4OO)$	—	389	370	371
$\nu(C_4-N_4)$, $\nu(C=C)$	—	362	343	344
$\delta(H-C=C_6-NOO)$, $\rho(N_4OO)$, $\delta(N-C_2=C-OH)$	—	351	334	336
$\rho(NOO)$, $\nu(C=C)$, $\rho(OH)$	—	336	316	319
$t(C=CH=OH)$, $\rho(N_6OO)$	—	319	304	305
$t(C=C=CH)$, $\rho(N_6OO)$	—	206	196	198
$\rho(NOO)$	—	190	178	180
$\rho(N_{4,6}OO)$	—	160	150	151
$w(NOO=CCCCC)$	—	128	124	123
$\rho(N_{6,2}OO)$, $\rho(OH)$	—	92	95	95
$w(N_4OO)$	—	55	51	53
$w(N_{2,6}OO)$, $w(OH)$	—	53	60	—
$w(N_6OO)$	—	50	43	45

5.3.3. Pikrik asit (PA) molekülünün ^{13}C ve ^1H kimyasal kaymaları

Bu çalışmada, PA molekülünün NMR kimyasal kayma hesaplamalarını GIAO metodu ile HF, B3LYP ve PBE1PBE metotlarında 6-31++G(d,p) temel seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar karşılığı olan deneysel verilerle [2] karşılaştırıldı. ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma sonuçları Tablo 5.3c'de verilmektedir.

Tablo 5.3c. PA molekülünün teorik ve deneysel ^{13}C and ^1H izotropik kimyasal kayma değerleri (δ ; TMS'ye göre, ppm biriminde)

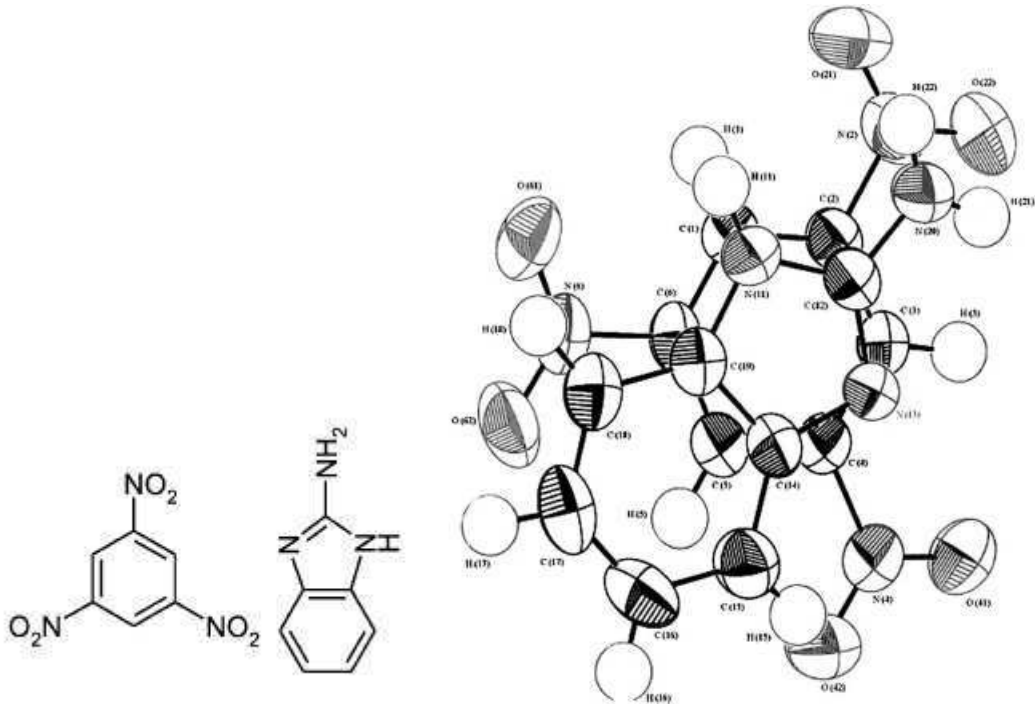
Atom	Deneysel	Teorik		
		HF/6- 31++G(d,p)	B3LYP/6- 31++G(d,p)	PBE1PBE/6- 31++G(d,p)
^1H				
H1	13.90 [2]	14.66	13.58	13.70
H3	8.60 [2]	11.42	9.78	10.01
H5		11.16	9.63	9.86
^{13}C				
C1	—	159.83	141.92	138.24
C5	—	139.74	117.35	114.84
C3	—	135.85	113.60	110.84
C6	—	133.68	127.20	126.40
C4	—	129.24	124.25	119.99
C2	—	125.78	118.41	114.76

^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma sonuçları Tablo 5.3c'de verilmektedir. Tüm hesaplama sonuçlarına göre, ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri 14.66—9.63 ppm ve 159.83—110.84 ppm aralığında hesaplanmıştır. ^1H deneysel olarak 13.90 (OH), 9.26 (C_6H_2) ppm gözlenmiştir [2]. PA molekülünde elektron çekici grup olan OH, NO_2 'den dolayı H'ler aşağı alanda rezonans olmaktadır. Elde edilen bu sonuçlardan, moleküler yapıda elektron çekici grupların bulunması kimyasal kaymada etkin olduğunu göstermektedir.

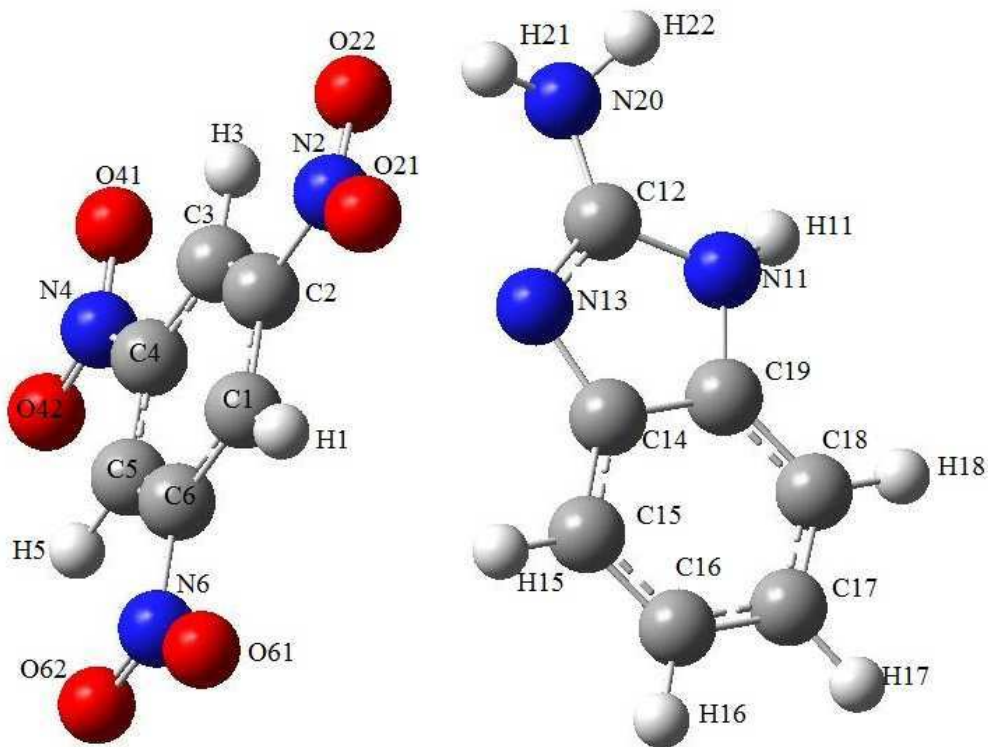
5.4. 2-Aminobenzimidazol-Trinitrobenzen (ABZ-TNB) Molekülünün İncelenmesi

5.4.1. 2-Aminobenzimidazol-trinitrobenzen (ABZ-TNB) molekülünün yapısı

2-Aminobenzimidazol-Trinitrobenzen (2-Aminobenzimidazole-Trinitrobenzene: ABZ-TNB) molekülünün kapalı formülü ($C_7H_7N_3 + C_6H_3N_3O_6$)'dır. Bu çalışmada ele alınan ABZ-TNB molekülünün X ışını kristalografisi, FT-IR ve NMR spektroskopik yöntemler kullanılarak yapısal özellikleri incelenmiştir [2]. ABZ-TNB molekülünün deneysel ve B3LYP/6-31++G(d,p) metodu ile elde edilen optimumlaştırılmış geometrik yapısı Şekil 5.4a-c'de verilmiştir.



Şekil 5.4a. ABZ-TNB molekülünün kimyasal gösterimi. Şekil 5.4b. ABZ-TNB molekülünün deneysel yapısı



Şekil 5.4c. ABZ-TNB molekülünün B3LYP/6-31++G(d,p) yoğunluk metodu kullanılarak optimize edilmiş geometrisi

TNB molekülünün HF/6-31++G(d,p), B3LYP/6-31++G(d,p), PBE1PBE/6-31++G(d,p) metotları ile hesaplanan geometrik parametreleri deneysel ve teorik olarak Tablo 5.4a’da listelendi.

Tablo 5.4a. ABZ-TNB molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri.

Parametreler	Deneysel X-ışını [2]	Teorik		
		HF/6-31++G (d,p)	B3LYP/6- 31++G (d,p)	PBE1PBE/6-31++G (d,p)
Bağ Uzunluğu (Å)				
H ₂₁ -N ₂₀	0.817(9)	0.997	1.015	1.013
N ₂₀ -H ₂₂	0.893(9)	0.996	1.012	1.009
N ₂₀ -C ₁₂	1.348(1)	1.365	1.375	1.369
C ₁₂ -N ₁₃	1.319(1)	1.291	1.317	1.313
N ₁₃ -C ₁₄	1.401(1)	1.390	1.395	1.386
C ₁₄ -C ₁₅	1.385(2)	1.387	1.398	1.395

Tablo 5.4a. (devam) ABZ-TNB molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri.

Parametreler	Deneysel X-ışını [2]	Teorik		
		HF/6- 31G++(d,p)	B3LYP/6- 31G++(d,p)	PBE1PBE/6- 31G++(d,p)
C ₁₅ -H ₁₅	—	1.075	1.086	1.086
C ₁₅ -C ₁₆	1.384(2)	1.387	1.397	1.393
C ₁₆ -H ₁₆	—	1.075	1.086	1.086
C ₁₆ -C ₁₇	1.379(2)	1.395	1.406	1.402
C ₁₇ -H ₁₇	—	1.075	1.086	1.086
C ₁₇ -C ₁₈	1.382(2)	1.388	1.399	1.395
C ₁₈ -H ₁₈	—	1.076	1.086	1.086
C ₁₈ -C ₁₉	1.392(2)	1.381	1.392	1.388
C ₁₄ -C ₁₉	1.403(1)	1.395	1.415	1.411
C ₁₉ -N ₁₁	1.382(1)	1.389	1.395	1.386
N ₁₁ -H ₁₁	—	0.993	1.009	1.007
N ₁₁ -C ₁₂	1.364(1)	1.361	1.380	1.372
O ₂₁ -N ₂	1.211(1)	1.188	1.226	1.216
N ₂ -O ₂₂	1.213(1)	1.197	1.233	1.223
N ₂ -C ₂	1.486(1)	1.458	1.474	1.465
C ₂ -C ₁	1.385(1)	1.379	1.390	1.386
C ₁ -H ₁	—	1.070	1.082	1.083
C ₁ -C ₆	1.367(2)	1.383	1.392	1.388
C ₆ -N ₆	1.484(1)	1.461	1.481	1.471
N ₆ -O ₆₁	1.234(1)	1.192	1.229	1.218
N ₆ -O ₆₂	1.222(1)	1.192	1.229	1.219
C ₆ -C ₅	1.382(1)	1.381	1.392	1.387
C ₅ -H ₅	—	1.070	1.082	1.084
C ₅ -C ₄	1.378(2)	1.382	1.392	1.388
C ₄ -N ₄	1.485(1)	1.462	1.481	1.472
N ₄ -O ₄₂	1.209(1)	1.192	1.229	1.219
N ₄ -O ₄₁	1.213(1)	1.191	1.228	1.218
C ₄ -C ₃	1.369(1)	1.381	1.391	1.387
C ₃ -H ₃	—	1.070	1.081	1.083
C ₃ -C ₂	1.375(1)	1.381	1.391	1.387

Tablo 5.4a. (devam) ABZ-TNB molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri.

Parametreler	Deneysel X-ışını [2]	Teorik		
		HF/6- 31G++(d,p)	B3LYP/6- 31G++(d,p)	PBE1PBE/6- 31G++(d,p)
Bağ Açılımları(°)				
H ₂₁ -N ₂₀ -H ₂₂	—	113.4	113.0	113.1
H ₂₁ -N ₂₀ -C ₁₂	—	113.8	113.4	113.0
N ₂₀ -C ₁₂ -N ₁₃	124.8(2)	125.6	125.5	125.3
C ₁₂ -N ₁₃ -C ₁₄	103.9(1)	105.0	104.9	104.8
N ₁₃ -C ₁₄ -C ₁₉	—	110.2	110.4	110.5
N ₁₃ -C ₁₄ -C ₁₅	—	130.2	130.1	130.1
C ₁₉ -C ₁₄ -C ₁₅	—	119.6	119.4	119.4
C ₁₄ -C ₁₅ -H ₁₅	—	120.8	120.6	120.6
H ₁₅ -C ₁₅ -C ₁₆	—	121.0	121.1	121.1
C ₁₅ -C ₁₆ -H ₁₆	—	119.5	119.4	119.4
H ₁₆ -C ₁₆ -C ₁₇	—	119.2	119.2	119.2
C ₁₆ -C ₁₇ -H ₁₇	—	119.5	119.5	119.5
H ₁₇ -C ₁₇ -C ₁₈	—	119.4	119.3	119.3
C ₁₇ -C ₁₈ -H ₁₈	—	121.1	121.1	121.1
H ₁₈ -C ₁₈ -C ₁₉	—	121.9	122.0	122.0
C ₁₈ -C ₁₉ -N ₁₁	133.0(2)	132.6	132.6	132.7
C ₁₉ -N ₁₁ -H ₁₁	—	126.6	126.4	126.4
H ₁₁ -N ₁₁ -C ₁₂	—	125.3	125.7	125.8
N ₁₁ -C ₁₂ -N ₂₀	121.5(2)	120.6	121.1	121.3
C ₁₂ -N ₂₀ -H ₂₂	—	116.2	116.4	116.4
O ₂₁ -N ₂ -O ₂₂	124.6(2)	125.2	125.0	125.2
O ₂₁ -N ₂ -C ₂	118.0(2)	117.6	117.8	117.6
N ₂ -C ₂ -C ₁	118.3(2)	118.7	118.6	118.5
C ₂ -C ₁ -H ₁	—	121.4	121.4	121.4
H ₁ -C ₁ -C ₆	—	121.2	121.3	121.3
C ₁ -C ₆ -N ₆	118.9(2)	118.7	118.7	118.6
C ₆ -N ₆ -O ₆₁	116.9(2)	117.2	117.3	117.1

Tablo 5.4a. (devam) ABZ-TNB molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri.

Parametreler	Deneysel X-ışını [2]	Teorik		
		HF/6-31++G (d,p)	B3LYP/6-31++G (d,p)	PBE1PBE/6-31++G (d,p)
O ₆₁ -N ₆ -O ₆₂	125.1(2)	125.5	125.5	125.7
O ₆₂ -N ₆ -C ₆	118.0(2)	117.2	117.3	117.1
N ₆ -C ₆ -C ₅	118.1(2)	118.7	118.7	118.7
C ₆ -C ₅ -H ₅	—	121.3	121.4	121.4
H ₅ -C ₅ -C ₄	—	121.3	121.3	121.3
C ₅ -C ₄ -N ₄	117.8(2)	118.7	118.6	118.6
C ₄ -N ₄ -O ₄₂	118.3(2)	117.2	117.2	117.1
O ₄₂ -N ₄ -O ₄₁	123.6(2)	125.6	125.5	125.8
O ₄₁ -N ₄ -C ₄	118.1(2)	117.3	117.3	117.2
N ₄ -C ₄ -C ₃	118.1(2)	118.7	118.7	118.7
C ₄ -C ₃ -H ₃	—	121.3	121.4	121.5
H ₃ -C ₃ -C ₂	—	121.3	121.3	121.3
C ₃ -C ₂ -N ₂	119.0(2)	118.7	118.7	118.6
C ₂ -N ₂ -O ₂₂	118.0(2)	117.2	117.3	117.2

Hem ABZ hem de TNB molekül yapılarını birlikte gösteren ABZ-TNB kompleksi bu iki yapının yüz yüze paralel gelmesiyle oluşmuştur [2]. Şekil 5.4b-c'de görüldüğü gibi, molekül yapısı N-H ···O veya N-H ···N hidrojen bağlarıyla birleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlarda N-H ···O hidrojen bağı oluşumu gözlenmiştir (Şekil 5.4c).

ABZ-TNB kompleksininin geometrik parametreleri, ABZ ve TNB moleküllerindeki karşılıklarıyla karşılaştırıldığında kısmi kaymalar olduğu açık şekilde Tablo 5.1a, 5.2a, 5.4a'dan görülmektedir. Bu durum kompleks yapı oluşurken elektronik yük dağılımının değişmesi ve moleküler arası etkileşmenin bir sonucu olarak yorumlanabilir.

5.4.1. 2-Aminobenzimidazol-Trinitrobenzen (ABZ-TNB) molekülünün titreşim frekansları

ABZ-TNB molekülü için deneysel dalga sayısı 4000-400 cm^{-1} orta IR bölgesinde alınmıştır [2]. Deneysel çalışmada bu bölgede önemli olan karakteristik modlar ele alınmış buna karşın teorik olarak tüm modlar ele alınmıştır. Karşılığı olan deneysel sonuçlar ile karşılaştırma yapılmıştır. Bölgede düzlem içi ve düzlem dışı modlar olmak üzere birçok teorik mod hesaplanmıştır. Bu modlara karşılık gelen hareketlerin işaretlenmesi Gauss-View moleküler görüntüleme programı [21] kullanılarak yapılmıştır. ABZ-TNB kompleksi için teorik ve deneysel modlar Tablo 5.4b'de verilmektedir. ABZ-TNB kompleksinde karakteristik N-H, N-H₂ (asimetrik/simetrik), C-H, N-O (asimetrik/simetrik), C=N, C=C ve C-C gerilme titreşim modları gözlenmiştir. Bu titreşim modları HF/6-31++G(d,p) metodu ile 3733, 3622, 3631 (N-H₂), 1757, 1671, 1684 (C=N), 1743, 1608, 1670 (N-O asimetrik), 1564, 1385, 1430 (N-O simetrik) cm^{-1} değerleri elde edilmiştir. Benzer şekilde, bu modlar B3LYP ve PBE1PBE metotlarında da hesaplanmıştır (Tablo 5.4b). Bu modlar N-H₂ gerilme modu 3456, 3371 cm^{-1} , 1744, 1651 (C=N), 1543, 1523, 1342 (N-O asimetrik/simetrik) cm^{-1} değerlerinde deneysel olarak gözlemlenmiştir [2]. Bu sonuçlara göre oluşan kompleks yapıda modlar arasında kaymaların olduğu açık şekilde gözlenmiştir.

Tablo 5.4b. ABZ-TNB molekülünün teorik ve deneysel titreşim frekansları. Burada, ν , bağ gerilmesi (stretching); δ , açı bükülmesi (bending); ρ , sallanma (rocking); w , dalgalanma (wagging); t , kıvrılma (twisting) modlarını temsil eder.

Titreşim modlarının işaretlenmesi	FT-IR [2]	Teorik		
		HF / 6-31++G (d,p)	B3LYP / 6-31++G (d,p)	PBE1PBE/6-31++G(d,p)
$\nu(N_{11}-H)$	—	3736	3631	3639
$\nu_a(N_{20}-HH)$	3456	3733	3622	3631
$\nu_s(N_{20}-HH)$	3371	3585	3508	3506
$\nu(C-H_3)$	—	3294	3239	3219
$\nu(C-H_{1,5})$	—	3379	3230	3210
$\nu_s(C-H_{15,16,17,18})$	—	3220	3178	3171
$\nu_a(C-H_{15,16,17,18})$	—	3210	3169	3161
$\nu_a(C-H_{15,16,17,18})$	—	3199	3158	3153
$\nu_a(C-H_{15,16,17,18})$	—	3190	3151	3145
$\delta(N_{20}-HH), \nu_a(N_{2,4,6}=OO, C_{2,4,6}=C)$	1543	1778	1653	1693
$\delta(N_{20}-HH), \rho(H_{18,15,11}), \nu(C=N_{20}, C_{19,15,18}=C)$	1744	1757	1671	1684
$\delta(N_{20}-HH), \rho(H_{13,11,3,5}), \nu_a(N_{2,4,6}=OO)$	1523	1743	1608	1670
$\delta(N_{20}-HH), \nu(C_{11,15,18})$	—	1722	1644	1648
$\delta(N_{20}-HH), \nu(C_{18}=C, N_{20}=C), \rho(H_{11,18})$	1651	1650	1574	1579
$\nu(C_{12}=N_{11,13}=C_{14,19}), \rho(H_{11,16,17})$	—	1578	1505	1513
$\nu_s(N_{2,4,6}=OO)$	1342	1564	1385	1430
$\nu(C_{14,17,19}=C), \rho(H_{15,16,18})$	—	1550	1476	1482
$\nu(C_{19,16}=C, C_{12}=NN), \rho(H_{11,15,16,17,18}, N_{20}-HH)$	—	1539	1469	1482
$\nu(C_{2,4,6}=C), \rho(H_{1,3,5})$	—	1518	1453	1457
$\nu(C_{2,4,6}=C), \rho(H_{1,3,5})$	—	1515	1452	1455
$\nu(C_{14,16,17,19}=C), \rho(H_{21,18,17,16,11})$	—	1421	1400	1408
$\nu(N_{13}=C_{14}), \rho(H_{18,16,15})$	—	1357	1328	1298
$\rho(H_{5,3,1})$	—	1322	1230	1203
$\rho(H_{11,18,17,15}, C_{12}=N_{20}HH)$	—	1302	1246	1241

Tablo 5.4b. (devam) ABZ-TNB molekülünün teorik ve deneysel titreşim frekansları. Burada, v, bağ gerilmesi (stretching); δ , açı bükülmesi (bending); ρ , sallanma (rocking); w, dalgalanma (wagging); t, kıvrılma (twisting) modlarını temsil eder.

Titreşim modlarının işaretlenmesi	FT-IR [2]	Teorik		
		HF / 6-31++G (d,p)	B3LYP / 6-31++G (d,p)	PBE1PBE/6-31++G(d,p)
$\rho(\text{H}_{18,17,16,15})$	—	1278	1163	1153
$\delta(\text{C}_{1,3,5}=\text{C}), \nu(\text{C}_{2,4,6}=\text{N})$	—	1264	1186	1207
$\nu(\text{C}_{14,19}=\text{N}, \text{C}_{17,19}=\text{C}), \rho(\text{H}_{21,17,15,11})$	—	1258	1217	1223
$\nu(\text{C}_{2,4,6}=\text{C})$	—	1249	1379	1401
$\rho(\text{C}_{12}\text{-NHH}), \rho(\text{H}_{18,17,16,15})$	—	1165	1027	1030
$\rho(\text{C-H}_{1,3})$	—	1153	1085	1076
$\rho(\text{C-H}_{1,3,5})$	—	1150	1081	1071
$\nu(\text{N}_{11,13}\text{-C}_{12}), \rho(\text{C}_{12}=\text{N}_{20}\text{HH}, \text{H}_{15,18})$	—	1064	1027	1030
$w(\text{C-H}_{1,5})$	—	1050	961	954
$w, t(\text{C-H}_{18,17,16,15})$	—	1048	963	958
$w(\text{C-H}_{1,3,5})$	—	1046	958	952
$\delta(\text{C}_{6,4,2}=\text{C})$	—	1044	1010	1005
$w(\text{C-H}_{5,3,1})$	—	1023	944	936
$w(\text{C-H}_{18,17,16,15})$	—	1001	919	914
$\nu(\text{C}_{2,4,6}\text{-N}), \delta(\text{N}_{2,4,6}=\text{OO})$	—	997	925	941
$\nu(\text{C}_{4,6}\text{-N}), \delta(\text{N}_{4,6}=\text{OO})$	—	994	920	936
$\rho(\text{N}_{20}\text{HH}=\text{C}, \text{C}_{12}=\text{N}_{11,13}), \delta(\text{C}_{15,17,19}=\text{C}), \nu(\text{C}_{14,19}=\text{N}_{11,13})$	—	924	895	890
$w(\text{C-H}_{18,17,16,15})$	—	912	845	838
$\delta(\text{N}_{2,4,6}=\text{OO}, \text{C}_{1,3,5}=\text{C})$	—	895	826	837
$\nu(\text{C}_{14,19,13,15}=\text{C}), \rho(\text{H}_{11,15,17}), \delta(\text{C}_{12}=\text{NN})$	—	883	854	858
$t(\text{N}_{2,4,6}=\text{C}, \text{C-H}_{1,3,5})$	—	832	759	766
$t(\text{C}_{12,14}=\text{N}, \text{C-H}_{18,17,16,15}, \text{N}_{20}\text{-HH})$	—	805	753	748
$t(\text{C}_{12,14}=\text{N}, \text{C-H}_{18,17,16,15}, \text{N}_{20}\text{-HH})$	—	790	742	740
$\delta(\text{N}_{2,4,6}=\text{OO}, \text{C}_{1,4}=\text{C}), w(\text{H}_{22,21,18,17,16,15})$	—	780	733	736
$\delta(\text{C}_{18,15}=\text{C}), w(\text{H}_{22,21})$	—	716	694	691
$w(\text{H}_{22,21})$	—	657	649	645
$t(\text{C}=\text{CH}_{1,3,5})$	—	648	627	623

Tablo 5.4b. (devam) ABZ-TNB molekülünün teorik ve deneysel titreşim frekansları. Burada, ν , bağ gerilmesi (stretching); δ , açılı bükülmesi (bending); ρ , sallanma (rocking); w , dalgalanma (wagging); t , kıvrılma (twisting) modlarını temsil eder.

Titreşim modlarının işaretlenmesi	FT-IR [2]	Teorik		
		HF / 6-31++G (d,p)	B3LYP / 6-31++G (d,p)	PBE1PBE/6-31++G(d,p)
$\nu(\text{C}_{14,16,17}=\text{C})$	—	645	623	618
$\rho(\text{C}_{2,4,6}\text{-NOO block})$	—	640	616	615
$t(\text{C}=\text{N}_{11,13}=\text{C}, \text{C}=\text{C}_{17}\text{H}=\text{C}_{16}\text{H}=\text{C}), w(\text{H}_{22,21})$	—	607	580	578
$\rho(\text{C}_{2,4,6}\text{-NOO})$	—	555	527	528
$\rho(\text{NC}_{12}\text{NH}=\text{NHH})$	—	532	519	521
$\delta(\text{C}_{18,15}=\text{C}, \text{C}=\text{N}_{11,13}\text{-C})$	—	517	504	503
$t(\text{C}_2=\text{C}_3\text{H}, \text{C}_6=\text{C}_5\text{H})$	—	487	468	464
$t(\text{C}_{14,19}=\text{C}_{15,18}\text{H})$	—	462	438	434
$w(\text{H}_{22,21,11})$	—	394	388	394
$\rho(\text{C}_{2,4,6}\text{-NOO}), \delta(\text{C}_{2,4,6}=\text{C})$	—	387	366	368
$\nu(\text{C}_{2,4,6}\text{-NOO})$	—	351	329	333
$t(\text{HHN}_{20}=\text{C}_{12}=\text{N}_{13,11}\text{-C}_{14,19}=\text{C}=\text{C}_{15,18}=\text{CH})$	—	346	335	335
$\rho(\text{C}_{2,4,6}\text{-NOO block})$	—	339	319	319
$w, t(\text{H}_{22,21,11})$	—	311	313	313
$t(\text{H}_{22,21}, \text{C}=\text{N}_{11,13}\text{-C}=\text{C}_{15,18}\text{CH})$	—	259	248	246
$t(\text{N}_2\text{-C}_2=\text{CCC block})$	—	218	203	205
$t(\text{N}_{4,6}\text{-C}_{4,6}=\text{CCC block})$	—	214	199	199
$\rho(\text{C}_{2,4,6}\text{-NOO})$	—	162	151	152
$t(\text{HHN}_{20}=\text{C}_{12}=\text{N}_{13,11}\text{-C}_{14,19}=\text{C}=\text{C}_{15,18}=\text{CH})$	—	148	144	143
$\rho(\text{C}_{2,4,6}\text{-NOO block})$	—	129	125	126
$\rho(\text{C}_{2,4,6}\text{-NOO block}), t(\text{O}_{21,22})$	—	105	104	106
$t, w(\text{O}_{41,42})$	—	51	49	50
$t, w(\text{O}_{61,62})$	—	47	46	47

5.4.3. 2-Aminobenzimidazol-Trinitrobenzen (ABZ-TNB) molekülünün ^{13}C ve ^1H kimyasal kaymaları

Bu çalışmada, ABZ-TNB molekülünün NMR kimyasal kayma hesaplamalarını GIAO metodu ile HF, B3LYP ve PBE1PBE metotlarında 6-31++G(d,p) temel seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar karşılığı olan deneysel verilerle [2] karşılaştırıldı. ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma sonuçları Tablo 5.4c'de verilmektedir.

Tablo 5.4c. ABZ-TNB molekülünün teorik ve deneysel ^{13}C and ^1H izotropik kimyasal kayma değerleri (δ ; TMS'ye göre, ppm biriminde)

Atom	Deneysel	Teorik		
		HF/6-31++G (d,p)	B3LYP/6-31++G (d,p)	PBE1PBE/6-31++G (d,p)
^1H				
H3	9.17[2]	11.35	10.11	10.29
H5		11.18	9.76	9.98
H1		11.11	9.72	9.95
H18	7.07[2]	7.66	7.06	7.28
H17	6.84[2]	7.54	7.04	7.26
H16		7.43	6.92	7.15
H11	—	7.03	6.62	6.82
H15	7.07[2]	6.32	5.83	6.07
H21	6.11[2]	5.28	4.50	4.63
H22		3.50	2.99	3.14
^{13}C				
C12	—	150.30	131.06	127.73
C2	—	140.24	135.40	131.41
C14	—	139.00	127.50	123.40
C4	—	137.79	132.18	128.44
C6	—	136.90	131.68	127.72
C3	—	134.24	114.07	111.79
C1	—	130.49	109.90	107.33

Tablo 5.4c. (devam) ABZ-TNB molekülünün teorik ve deneysel ^{13}C and ^1H izotropik kimyasal kayma değerleri (δ ; TMS'ye göre, ppm biriminde)

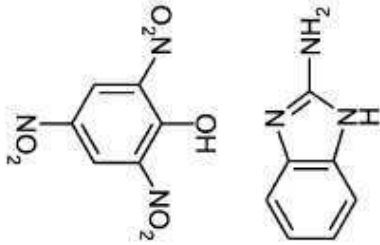
Atom	Deneysel	Teorik		
		HF/6-31++G (d,p)	B3LYP/6-31++G (d,p)	PBE1PBE/6-31++G (d,p)
C5	—	130.19	109.91	107.47
C19	—	127.73	116.75	112.91
C16	—	118.79	105.65	102.68
C17	—	117.06	104.07	101.25
C15	—	112.64	100.59	97.83
C18	—	105.51	91.44	88.86

^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma sonuçları Tablo 5.4c'de verilmektedir. Tüm hesaplama sonuçlarına göre, ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri 11.35—2.99 ppm ve 150.30—88.86 ppm aralığında hesaplanmıştır. ^1H deneysel olarak 9.17—6.11 ppm gözlenmiştir [2]. ABZ-TNB kompleksinde elektron çekici grup olan NO_2 'den dolayı halkadaki H'ler aşağı alanda rezonans olmaktadır. Buna karşın ABZ molekülünde elektron sağlayıcı grup olan NH_2 'deki H'ler yukarı alanda rezonans olmaktadır. Elde edilen bu sonuçlardan, moleküler yapıdaki elektron sağlayıcı ve elektron çekici grupların bulunması kimyasal kaymada etkin olduğunu göstermektedir. Bu durumda moleküller arasında yük transferi gerçekleşebilir.

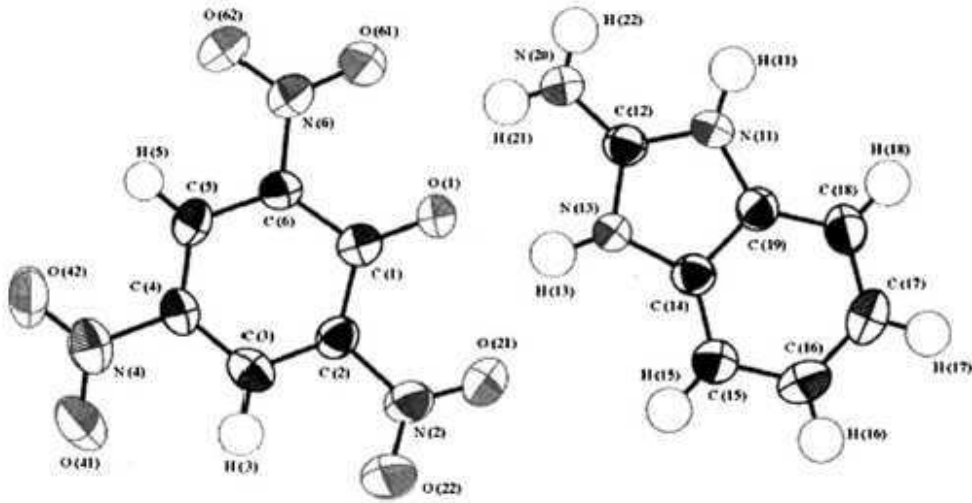
5.5. 2-Aminobenzimidazol-Pikrik Asit (ABZ-PA) Molekülünün İncelenmesi

5.5.1. 2-Aminobenzimidazol-Pikrik asit (ABZ-PA) molekülünün yapısı

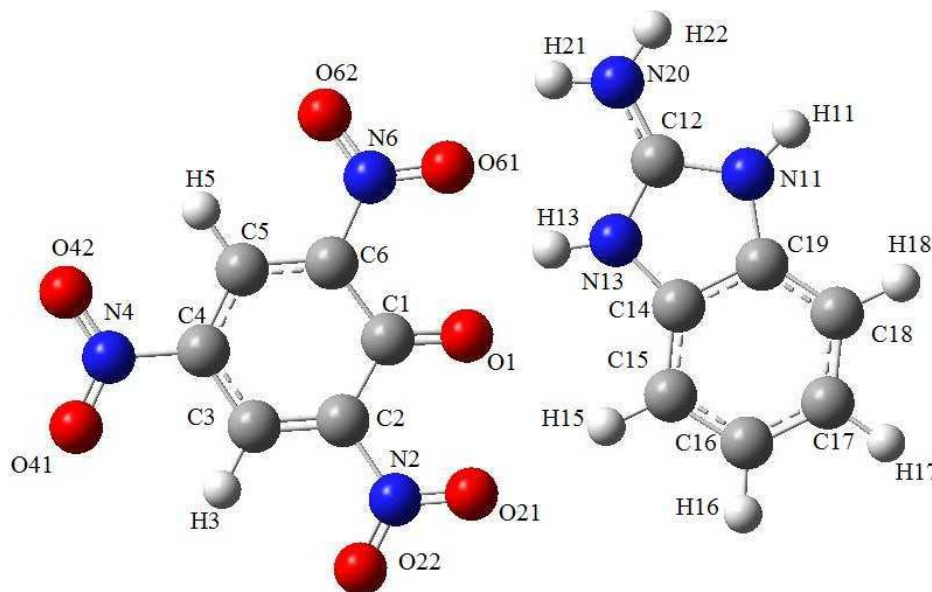
2-Aminobenzimidazol-Pikrik Asit(2-Aminobenzimidazole-Picric Acid: ABZ-PA) molekülünün kapalı formülü ($C_7H_7N_3 + C_6H_3N_3O_7$)' dir. Bu çalışmada ele alınan ABZ-PA molekülünün X ışını kristalografisi, FT-IR ve NMR spektroskopik yöntemler kullanılarak yapısal özellikleri incelenmiştir [2]. ABZ-PA molekülünün deneysel ve B3LYP/6-31++G(d,p) metodu ile elde edilen optimumlaştırılmış geometrik yapısı Şekil 5.5a-c' de verilmiştir.



Şekil 5.5a. ABZ-PA molekülünün kimyasal gösterimi



Şekil 5.5b. ABZ-PA molekülünün deneysel yapısı



Şekil 5.5c. ABZ-PA molekülünün B3LYP/6-31++G(d,p) yoğunluk metodu kullanılarak optimize edilmiş geometrisi.

ABZ-PA molekülünün HF/6-31++G(d,p), B3LYP/6-31++G(d,p), PBE1PBE/6-31++G(d,p) metotları ile hesaplanan geometrik parametreleri deneysel ve teorik olarak Tablo 5.5a'da listelendi.

Tablo 5.5a. ABZ-PA molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri

Parametreler	Deneysel X-ışınları [2]	Teorik		
		HF/6-31++G (d,p)	B3LYP/6-31++G (d,p)	PBE1PBE/6- 31++G (d,p)
Bağ Uzunlukları(Å)				
H ₂₁ -N ₂₀	0.817(9)	1.001	1.022	1.021
N ₂₀ -H ₂₂	0.893(9)	0.993	1.008	1.006
N ₂₀ -C ₁₂	1.348(1)	1.327	1.343	1.338
C ₁₂ -N ₁₃	1.319(1)	1.316	1.337	1.331
N ₁₃ -H ₁₃	0.9571(5)	1.021	1.056	1.061
N ₁₃ -C ₁₄	1.401(1)	1.397	1.399	1.391

Tablo 5.5a. (devam) ABZ-PA molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri

Parametreler	Deneysel X-ışınları [2]	Teorik		
		HF/6-31++G (d,p)	B3LYP/6-31++G (d,p)	PBE1PBE/6- 31++G (d,p)
Bağ Uzunlukları(Å)				
C ₁₄ -C ₁₅	1.385(2)	1.382	1.393	1.389
C ₁₅ -H ₁₅	—	1.074	1.085	1.086
C ₁₅ -C ₁₆	1.384(2)	1.387	1.397	1.393
C ₁₆ -H ₁₆	—	1.074	1.085	1.085
C ₁₆ -C ₁₇	1.379(2)	1.396	1.406	1.402
C ₁₇ -H ₁₇	—	1.075	1.085	1.085
C ₁₇ -C ₁₈	1.382(2)	1.387	1.399	1.394
C ₁₈ -H ₁₈	—	1.075	1.085	1.085
C ₁₈ -C ₁₉	1.392(2)	1.381	1.391	1.387
C ₁₄ -C ₁₉	1.403(1)	1.383	1.403	1.399
C ₁₉ -N ₁₁	1.382(1)	1.403	1.406	1.397
N ₁₁ -H ₁₁	—	0.993	1.009	1.007
N ₁₁ -C ₁₂	1.364(1)	1.341	1.362	1.355
O ₆₂ -N ₆	1.2303(8)	1.194	1.233	1.222
N ₆ -O ₆₁	1.2176(6)	1.211	1.251	1.240
N ₆ -C ₆	1.4511(9)	1.434	1.439	1.432
C ₆ -C ₅	1.3834(9)	1.381	1.392	1.388
C ₅ -H ₅	—	1.071	1.082	1.084
C ₅ -C ₄	1.3752(10)	1.376	1.387	1.383
C ₄ -N ₄	1.4586(9)	1.437	1.455	1.448
N ₄ -O ₄₂	1.2273(8)	1.198	1.235	1.224
N ₄ -O ₄₁	1.2274(8)	1.198	1.235	1.224
C ₄ -C ₃	1.3711(11)	1.399	1.404	1.399
C ₃ -H ₃	—	1.071	1.083	1.084
C ₃ -C ₂	1.3754(9)	1.375	1.375	1.371
C ₂ -N ₂	—	1.454	1.465	1.457
N ₂ -O ₂₂	1.2272(7)	1.198	1.235	1.224

Tablo 5.5a. (devam) ABZ-PA molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri

Parametreler	Deneysel X-ışınları [2]	Teorik		
		HF/6-31++G (d,p)	B3LYP/6- 31++G (d,p)	PBE1PBE/6- 31++G (d,p)
Bağ Uzunlukları(Å)				
N ₂ -O ₂₁	1.2226(7)	1.194	1.232	1.222
C ₂ -C ₁	1.4536(9)	1.454	1.460	1.453
C ₁ -O ₁	1.2388(8)	1.224	1.252	1.248
O ₁ -H ₁₃	—	—	—	—
C ₁ -C ₆	1.4505(10)	1.452	1.463	1.456
Bağ Açılımları(°)				
H ₂₁ -N ₂₀ -H ₂₂	—	118.8	117.8	117.9
H ₂₁ -N ₂₀ -C ₁₂	—	118.8	117.4	117.1
N ₂₀ -C ₁₂ -N ₁₃	124.8(2)	125.7	125.8	125.8
C ₁₂ -N ₁₃ -C ₁₄	103.9(1)	126.8	127.7	128.2
C ₁₂ -N ₁₃ -H ₁₃	—	126.8	127.7	128.2
H ₁₃ -N ₁₃ -C ₁₄	—	124.1	123.3	122.9
N ₁₃ -C ₁₄ -C ₁₉	—	107.0	107.3	107.4
N ₁₃ -C ₁₄ -C ₁₅	—	131.0	130.8	130.7
C ₁₉ -C ₁₄ -C ₁₅	—	122.0	121.9	121.9
C ₁₄ -C ₁₅ -H ₁₅	—	121.2	121.0	120.9
H ₁₅ -C ₁₅ -C ₁₆	—	122.5	122.6	122.8
C ₁₅ -C ₁₆ -H ₁₆	—	119.0	119.0	119.0
H ₁₆ -C ₁₆ -C ₁₇	—	119.2	119.3	119.2
C ₁₆ -C ₁₇ -H ₁₇	—	119.3	119.4	119.3
H ₁₇ -C ₁₇ -C ₁₈	—	119.2	119.0	119.0
C ₁₇ -C ₁₈ -H ₁₈	—	121.5	121.5	121.5
H ₁₈ -C ₁₈ -C ₁₉	—	122.2	122.1	122.2
C ₁₈ -C ₁₉ -N ₁₁	133.0(2)	132.2	132.4	132.4
C ₁₉ -N ₁₁ -H ₁₁	—	126.5	126.2	126.1
H ₁₁ -N ₁₁ -C ₁₂	—	124.8	124.8	124.8
N ₁₁ -C ₁₂ -N ₂₀	121.5(2)	124.7	125.1	125.0

Tablo 5.5a. (devam) ABZ-PA molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri

Parametreler	Deneysel X-ışınları [2]	Teorik		
		HF/6-31++G (d,p)	B3LYP/6- 31++G (d,p)	PBE1PBE/6- 31++G (d,p)
Bağ Açıları(°)				
C ₁₂ -N ₂₀ -H ₂₂	—	120.4	119.6	119.5
O ₆₁ -N ₆ -O ₆₂	120.89(7)	122.2	122.3	122.6
O ₆₁ -N ₆ -C ₆	120.29(7)	118.9	119.5	119.5
N ₆ -C ₆ -C ₅	—	116.2	116.4	116.3
C ₆ -C ₅ -H ₅	—	120.0	120.1	120.1
H ₅ -C ₅ -C ₄	—	120.1	120.3	120.3
C ₅ -C ₄ -N ₄	—	119.8	119.5	119.5
C ₄ -N ₄ -O ₄₂	—	117.9	118.0	117.8
O ₄₂ -N ₄ -O ₄₁	—	124.3	124.3	124.7
O ₄₁ -N ₄ -C ₄	—	117.7	117.7	117.5
N ₄ -C ₄ -C ₃	—	119.7	119.4	119.5
C ₄ -C ₃ -H ₃	—	120.2	120.2	120.3
H ₃ -C ₃ -C ₂	—	120.3	120.4	120.4
C ₃ -C ₂ -N ₂	—	116.6	116.9	116.7
C ₂ -N ₂ -O ₂₂	—	117.3	117.4	117.3
O ₂₂ -N ₂ -O ₂₁	—	124.2	124.3	124.6
O ₂₁ -N ₂ -C ₂	—	118.5	118.2	118.1
N ₂ -C ₂ -C ₁	—	119.2	119.1	119.1
C ₂ -C ₁ -O ₁	123.73(8)	122.4	121.9	121.9
O ₁ -C ₁ -C ₆	124.66(7)	125.2	125.4	125.5
C ₁ -C ₆ -N ₆	—	120.5	120.4	120.3
C ₆ -N ₆ -O ₆₁	120.29(7)	118.8	118.1	117.9

Hem ABZ hem de PA molekül yapılarını birlikte gösteren ABZ-PA kompleksi bu iki yapının aynı düzlemde yan yana gelmesiyle oluşmuştur [2]. Şekil 5.5b-c'de görüldüğü gibi, molekül yapısı C=O-H · · · N veya N-O · · · H-N hidrojen bağlarıyla birleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlarda C=O-H · · · N hidrojen bağı oluşumu gözlenmiştir (Şekil 5.4c).

ABZ-PA kompleksinin geometrik parametreleri, ABZ ve PA moleküllerindeki karşılıklarıyla karşılaştırıldığında kısmi kaymalar olduğu açık şekilde Tablo 5.1a, 5.3a, 5.5a'dan görülmektedir. Bu durum kompleks yapı oluşurken elektronik yük dağılımının değişmesi ve moleküler arası etkileşmenin bir sonucu olarak yorumlanabilir.

5.5.2. 2-Aminobenzimidazol-Pikrik Asit(ABZ-PA) molekülünün titreşim frekansları

ABZ-PA molekülü için deneysel dalga sayısı 4000-400 cm^{-1} orta IR bölgesinde alınmıştır [2]. Deneysel çalışmada bu bölgede önemli olan karakteristik modlar ele alınmış buna karşın teorik olarak tüm modlar ele alınmıştır. Karşılığı olan deneysel sonuçlar ile karşılaştırma yapılmıştır. Bölgede düzlem içi ve düzlem dışı modlar olmak üzere birçok teorik mod hesaplanmıştır. Bu modlara karşılık gelen hareketlerin işaretlenmesi Gauss-View moleküler görüntüleme programı [21] kullanılarak yapılmıştır. ABZ-PA kompleksi için teorik ve deneysel modlar Tablo 5.5b'de verilmektedir. ABZ-PA kompleksinde karakteristik N-H₂ (asimetrik/simetrik), C-H, N-H, C=N, N-O, C=C ve C-C gerilme titreşim modları gözlenmiştir. Bu titreşim modları HF/6-31++G(d,p) metodu ile 3761, 3580 (N-H₂), 3730 (C-H), 3090 (N-H), 1786, 1761 (C=N), 1727, 1725, 1687, 1548 (N-O) cm^{-1} değerleri elde edilmiştir. Benzer şekilde, bu modlar B3LYP ve PBE1PBE metotlarında da hesaplanmıştır (Tablo 5.4b). Bu modlar 3345, 3300 (N-H₂), 1730, 1690 (C=N), 1540, 1515, 1470, 1327 (N-O) cm^{-1} değerlerinde deneysel olarak gözlemlenmiştir [2]. Bu sonuçlara göre oluşan kompleks yapıda modlar arasında kaymaların olduğu açık şekilde gözlenmiştir.

Tablo 5.5b. ABZ-PA molekülünün teorik ve deneysel titreşim frekansları. Burada, ν , bağ gerilmesi (stretching); δ , açı bükülmesi (bending); ρ , sallanma (rocking); w , dalgalanma (wagging); t , kıvrılma (twisting) modlarını temsil eder..

Titreşim modlarının işaretlenmesi	FT-IR [2]	Teorik		
		HF / 6-31++G (d,p)	B3LYP / 6-31++G (d,p)	PBE1PBE/6-31G++(d,p)
$\nu_a(N_{20}-HH)$	3345	3761	3626	3662
$\nu(C-H_{11})$	—	3730	3637	3643
$\nu_s(N_{20}-HH)$	3300	3580	3390	3386
$\nu(C-H_5)$	—	3280	3220	3202
$\nu(C-H_3)$	—	3272	3215	3197
$\nu(N-H_{13})$	3090	3257	2817	2734
$\nu_s(C-H_{15,16,17,18})$	—	3239	3190	3180
$\nu_a(C-H_{15,16,17,18})$	—	3226	3184	3174
$\nu_a(C-H_{15,16,17,18})$	—	3214	3174	3166
$\nu_a(C-H_{16,17,18})$	—	3203	3164	3158
$\delta(N_{20}-HH), \rho(H_{13,11}), \nu(C-N_{20}, C_1-O_1, N_2-OO, N_6-OO)$	1730	1786	1709	1724
$\delta(N_{20}-HH), \rho(H_{13,11,3,5}), \nu(C-N_{20}, C_1=O_1, N_2=OO, N_6=OO, C_3, C_5)$	1690	1761	1588	1682
$\delta(N_{20}-HH), \rho(H_{13,11,15,16,17,18,19}), \nu(C_{14,15,16,17,18,19})$	—	1736	1655	1669
$\delta(N_{20}-HH), \nu(C_{14,16,17,19}, C=C_4=C, N_4=OO, N_6=OO)$	1540	1727	1604	1653
$\delta(N_{20}-HH), \nu(C_{14,16,17,19}, C=C_3=C, N_4=OO, N_6=OO, N_2=OO, N_1=O)$	1515	1705	1654	1615
$\delta(N_{20}-HH), \nu(C_{14,16,17,19}, C=C_3=C, N_4=OO, N_6=OO, N_2=OO, N_1=O)$	1470	1687	1650	1629
$\delta(N_{20}-HH), \nu(C=C_4=C, N_1=O), \rho(H_{13,11,5,3})$	—	1683	1617	1606
$\delta(N_{20}-HH), \nu(C_{3,5}, N_1=O, N_{2,4,6}=OO), \rho(H_{11,5,3})$	—	1648	1588	1571
$\nu(C_{12}=NN), \rho(H_{17,16,15,13,11,5,3}), N_{20}-HH$	—	1605	1536	1550
$\nu(C_4=CC, C_1=CC, N_{2,4,6}=OO), \rho(H_{5,3})$	—	1597	1531	1561
$\nu(C_{12}=NN, C_{16,15}), \rho(H_{18,17,16,15,13,11}), N_{20}-HH$	—	1579	1508	1511
$\nu(C_{19,18,17,16,15,14}), \rho(H_{18,17,16,15,13,11})$	—	1564	1494	1495
$\nu(N_{4,2}=OO, C_{2,1}), \rho(H_{18,17,16,15,13,11,3})$	1327	1548	1364	1399
$\nu(N_4=OO, C_{4,2}, C_1=O), \rho(H_{18,17,16,15,13,11,5,3})$	—	1520	1376	1391
$\nu(N_{4,6}=OO, C_{6,2}), \rho(H_{5,3})$	—	1507	1447	1461
$\nu(C_{6,5,4,3,2}), \rho(H_{5,3})$	—	1435	1376	1374

Tablo 5.5b. (devam) ABZ –PA molekülünün teorik ve deneysel titreşim frekansları. Burada, v, bağ gerilmesi (stretching); δ , açı bükülmesi (bending); ρ , sallanma (rocking); w, dalgalanma (wagging); t, kıvrılma (twisting) modlarını temsil eder..

Titreşim modlarının işaretlenmesi	FT-IR [2]	Teorik		
		HF / 6-31++G (d,p)	B3LYP / 6-31++G (d,p)	PBE1PBE/6-31++G (d,p)
v(C _{14,19} -N), ρ (H _{18,17,16,15,13,11})	—	1332	1259	1253
v(C ₁ ,C ₆ -N), ρ (H _{5,3})	—	1245	1173	1166
v(C _{6,4,2} -N), ρ (H _{16,15,13,11,5,3})	—	1231	1173	1195
ρ (N ₂₀ -HH),v(C ₁₂ =NN)	—	1131	1096	1093
w(C-H _{17,16,15})	—	1069	989	984
w(C-H _{5,3})	—	1065	961	956
v(C ₁₆ =C ₁₇), ρ (H _{18,15})	—	1051	1019	1020
w(C-H _{5,3})	—	1045	952	944
v(N _{6,2} -C, C ₁ -CC), δ (N _{6,2} =OO)	—	982	923	939
t(C-H _{18,17,16,15})	—	934	863	858
w(N-H ₁₃)	—	914	974	984
δ (N _{6,4,2} =OO, C=C _{5,3,1} =C)	—	894	817	829
t(N ₄ -C, C-H _{5,3})	—	814	738	748
w(C-H _{18,17,16,15})	—	807	753	748
t(C ₁₉ =C-H ₁₈ , C ₁₄ =C-H ₁₅ ,C ₁₆ =C ₁₇)	—	777	739	732
t(N=C ₁₂ =NN),w(C-H _{18,17,16,15})	—	766	701	702
ρ (C _{2,4,6} -N, O ₁ =N)	—	712	697	701
w(N-H ₂₁)	—	605	645	642
ρ (C-N ₄ ,N ₄ =OO)	—	572	542	545
t(HC=C ₄ =CH), ρ (C=N ₂₀ HH)	—	538	524	521
t(HC=C ₄ =CH), ρ (C=N ₂₀ HH)	—	531	517	514
t(C ₂ =CH), ρ (C _{2,6} -NOO,C ₂₀ =NHH), δ (HC=C ₁₉ -NH, HC=C ₁₄ -NH)	—	517	493	514
ρ (N ₆ -OO,C=O ₁), t(C-C ₆ =CH, C-C ₂ =CH)	—	478	462	463
w(H _{22,21,11,18,15}),t(C=C _{15,18} =C)	—	465	442	443
w(H _{22,21,11,18,15}),t(C=C _{15,18} =C)	—	428	416	417

Tablo 5.5b. (devam) ABZ-PA molekülünün teorik ve deneysel titreşim frekansları. Burada, ν , bağ gerilmesi (stretching); δ , açı bükülmesi (bending); ρ , sallanma (rocking); w , dalgalanma (wagging); t , kıvrılma (twisting) modlarını temsil eder.

Titreşim modlarının işaretleme	FT-IR [2]	Teorik		
		HF / 6-31++G (d,p)	B3LYP / 6-31++G (d,p)	PBE1PBE/6-31++G (d,p)
$t(\text{HC}=\text{C}_4=\text{CH}, \text{C}=\text{CO}_1=\text{C}), \rho(\text{C}_{2,6}\text{-NOO})$	—	411	396	398
$\rho(\text{C}_{2,4,6}\text{-NOO}), \delta(\text{C}=\text{C}_{6,3}=\text{C})$	—	386	372	374
$\rho(\text{C}_{2,4,6}\text{-NOO}), \delta(\text{C}=\text{C}_{1,4}=\text{C})$	—	369	354	355
$t(\text{C}_{12}\text{-NOO}, \text{C}-\text{N}_{11,13}=\text{C}, \text{C}=\text{C}_{15,18}=\text{CH})$	—	342	329	329
$\rho(\text{C}_{2,4,6}\text{-NOO}, \text{N}_{12}=\text{NHH}), \nu(\text{C}=\text{C})$	—	336	319	321
$\rho(\text{C}_{2,4,6}\text{-NOO}, \text{N}_{12}=\text{NHH}), t(\text{C}=\text{C}_5=\text{C}=\text{C}=\text{C}_2)$	—	303	296	296
$t, w(\text{H}_{22,11})$	—	241	279	279
$t, w(\text{H}_{22}, \text{C}=\text{N}_{11,13}-\text{C}=\text{C}_{18,15}=\text{C})$	—	271	247	247
$\rho(\text{C}_{2,6}\text{-NOO}), t(\text{HC}=\text{C}_4=\text{CH}, \text{C}=\text{C}_1=\text{C})$	—	209	197	199
$\rho(\text{C}_{2,6}\text{-NOO})$	—	193	182	185
$\rho(\text{C}_{2,4,6}\text{-NOO})$	—	166	163	165
$\rho(\text{C}_{2,4,6}\text{-NOO}), t(\text{HHN}_{20}=\text{C}_{12}=\text{N}_{13,11}-\text{C}_{14,19}=\text{C})$	—	145	148	149
$\rho(\text{C}_{2,4,6}\text{-NOO}), t(\text{HHN}_{20}=\text{C}_{12}=\text{N}_{13,11}-\text{C}_{14,19}=\text{C})$	—	136	138	138
$\rho(\text{C}_{2,4,6}\text{-NOO}), t(\text{HHN}_{20}=\text{C}_{12}=\text{N}_{13,11}-\text{C}_{14,19}=\text{C})$	—	125	125	124
$\rho(\text{C}_{2,4,6}\text{-NOO})$	—	86	87	88
$\rho(\text{C}_{2,6}\text{-NOO})$	—	68	70	71
$\rho(\text{C}_4\text{-NOO})$	—	65	58	60
$t(\text{O}_1-\text{H}_{13})$	—	14	15	15

5.5.3. 2-Aminobenzimidazol-Pikrik asit(ABZ-PA) molekülünün ^{13}C ve ^1H kimyasal kaymaları

Bu çalışmada, ABZ-PA molekülünün NMR kimyasal kayma hesaplamalarını GIAO metodu ile HF, B3LYP ve PBE1PBE metotlarında 6-31++G(d,p) temel seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar karşılığı olan deneysel verilerle [2] karşılaştırıldı. ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma sonuçları Tablo 5.5c'de verilmektedir.

Tablo 5.5c. ABZ-PA molekülünün teorik ve deneysel ^{13}C and ^1H izotropik kimyasal kayma değerleri (δ ; TMS'ye göre, ppm biriminde)

Atom	Deneysel	Teorik		
		HF/6-31++G (d,p)	B3LYP/6-31++G (d,p)	PBE1PBE/6-31++G (d,p)
^1H				
H13	12.47 [2]	14.99	14.28	14.43
H5	8.60 [2]	10.94	9.38	9.61
H3		10.54	9.21	9.39
H15	7.36 [2]	9.68	8.93	9.16
H16	7.23 [2]	8.37,8.34	7.82	8.05
H21	8.39 [2]	8.37,8.34	7.69	7.80
H17	7.23 [2]	8.12	7.53	7.77
H18	7.36 [2]	7.90	7.26	7.49
H11	12.47 [2]	7.20	6.62	6.83
H22	8.39 [2]	4.79	4.07	4.26
^{13}C				
C1	—	163.93	145.78	142.81
C12	—	146.66	126.23	123.06
C5	—	139.01	116.43	113.67

Tablo 5.5c. ABZ-PA molekülünün teorik ve deneysel ^{13}C and ^1H izotropik kimyasal kayma değerleri (δ ; TMS'ye göre, ppm biriminde)

Atom	Deneysel	Teorik		
		HF/6-31++G (d,p)	B3LYP/6-31++G (d,p)	PBE1PBE/6-31++G (d,p)
^{13}C				
C3	—	137.82	115.74	113.42
C2	—	134.04	129.50	125.62
C14	—	126.39	116.19	112.13
C6	—	125.48	121.64	117.63
C16	—	123.97	111.53	108.65
C19	—	122.35	111.88	107.86
C17	—	122.24	109.58	106.85
C15	—	116.30	102.88	100.07
C4	—	114.62	112.08	107.60
C18	—	104.99	91.91	89.28

^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma sonuçları Tablo 5.5c'de verilmektedir. Tüm hesaplama sonuçlarına göre, ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri 14.99—4.07 ppm ve 163.93—89.28 ppm aralığında hesaplanmıştır. ^1H deneysel olarak 12.47—8.67 ppm gözlenmiştir [2]. ABZ-PA kompleksinde elektron çekici grup olan NO_2 'den dolayı halkadaki H'ler aşağı alanda rezonans olmaktadır. Buna karşın ABZ molekülünde elektron sağlayıcı grup olan NH_2 'deki H'ler yukarı alanda rezonans olmaktadır. Elde edilen bu sonuçlardan, moleküler yapıdaki elektron sağlayıcı ve elektron çekici grupların bulunması kimyasal kaymada etkin olduğunu göstermektedir. Bu durumda moleküller arasında yük transferi gerçekleşebilir.

5.6. Moleküllerin Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi

5.6.1. HOMO, LUMO enerjileri, moleküler sertlik (η) ve elektronegatiflik (χ) parametreleri, UV-Vis değerleri

HOMO; en yüksek dolu molekül orbital (Highest Occupied Molecular Orbital) ve LUMO; en düşük boş molekül orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) olarak ifade edilir. Moleküler orbital teorisine göre; moleküller meydana gelirken atomlar gerekli bağ mesafesinde birbirlerine yaklaştıklarında molekül oluşmasını sağlayan atomik orbitaller karışarak moleküle ait orbitalleri oluşturmasıdır. Bu orbitaller moleküldeki elektronların bulunma olasılığının büyük olduğu yerler olarak düşünülebilir. Sertlik parametresi (η , eV); en yüksek dolu molekül orbital enerjileri (ϵ_{HOMO}) ve en düşük boş molekül orbital enerjileri (ϵ_{LUMO}) aracılığı ile (5.2) ile verilmiştir. Aynı zamanda elektronegatiflik parametresi (χ , eV)'de (5.3) ile tanımlanmıştır. Buradan kolayca görülebildiği gibi, bu parametreler ile orbital enerjileri arasında bir bağlantı olduğu açıktır. Bu durum literatürdeki birçok çalışmada göz önüne alınmıştır [50-55].

Moleküler sertlik parametreleri, Parr ve Pearson [53] tarafından önerilen sonlu fark formülünden elde edilir ve sertlik parametresi η 'nın işlemsel tanımı kullanılarak hesaplandı [56]:

$$\eta = 1/2 (IE-EA) \quad (5.1)$$

Burada IE, ilk iyonlaşma enerjisini ve EA elektron ilgisini gösterir. Bu durum Koopman teoremi olarak bilinir. Sertlik değeri, en yüksek dolu molekül orbital enerjileri (ϵ_{HOMO}) ve en düşük boş molekül orbital enerjileri (ϵ_{LUMO}) aracılığı ile aşağıdaki yaklaşımı sağlayabilir:

$$\eta \approx 1/2(\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO}) \quad (5.2)$$

Bu yaklaşımdan $IE = -\epsilon_{HOMO}$ ve $EA = -\epsilon_{LUMO}$ olduğu görülür.

Literatürdeki bazı çalışmalarda, sertlik parametresi η 'nın yük transferi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu çalışmalarda daha düşük IE (daha yüksek ϵ_{HOMO}) ve daha yüksek EA (daha düşük ϵ_{LUMO}) (yani daha küçük η demektir) daha güçlü yük transferi etkileşimine karşılık geldiği belirtilmektedir [50-52]. Bu η parametresinin yanında orbital enerji diyagramları için çok kullanılan χ elektronegatiflik parametresi açık biçimde aşağıdaki gibi tanımlanmıştır [54]:

$$\chi = \frac{(IE + EA)}{2} \quad (5.3)$$

(5.3)'ün eksi işaretli durumu elektronların kimyasal potansiyeli μ 'yü verir. Bu parametre makroskopik sistemlerin klasik termodinamikte kimyasal potansiyel olarak hemen hemen aynı anlamı taşıdığı belirtilmiştir [53,54]. Verilen herhangi bir molekülün Lewis asidi mi yoksa bazı mı olduğu χ değeriyle belirlenir. Büyük χ değerleri asitliği ve küçük χ değerleri bazlığı karakterize eder. Herhangi iki molekül için elektronlar daha düşük χ değerinden yüksek χ değerine doğru (elektron akışı yüksek kimyasal potansiyelden düşük kimyasal potansiyele doğru) kısmi olarak transfer edilebilecektir. Kapalı kabuk moleküller ve iyonlar arasında üç tane bağ etkileşimi vardır: (i) elektrostatik, (ii) yerelliğin bozulması (delocalization), ve (iii) kutuplanma. Yerelliğin bozulması bir molekülde dolu bir orbitalden boş bir orbitale transfer ile oluşur. Benzer elektronegatif moleküller için her iki yönelimde oluşacaktır [54].

Bu çalışmada, sertlik (η) ve elektronegatiflik (χ) parametrelerinin hesaplamaları için (5.2) ve (5.3) kullanılarak HF, B3LYP ve PBE1PBE metotları ile 6-31++G(d,p) temel setiyle gerçekleştirildi (Tablo 5.6). Hesaplanan bu parametrelerin yük transferini sağlayan elektron sağlayıcı ve çekici grupların bu parametreler üzerindeki etkisi araştırıldı.

Tablo 5.6. ABZ, TNB, PA, ABZ-TNB ve ABZ-PA moleküllerinin HF, B3LYP ve PBE1PBE metotları ile 6-31++G(d,p) temel setinde hesaplanan HOMO, LUMO enerji değerleri (ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO} , eV biriminde), sertlik parametresinin değerleri (η , eV biriminde) elektronegatiflik değerleri (χ , eV biriminde)

Molekül	HF				B3LYP				PBE1PBE			
	6-31++G(d,p)				6-31++G(d,p)				6-31++G(d,p)			
	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	η	χ	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	η	χ	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	η	χ
ABZ	-0.2897	0.0305	0.1601	-0.1292	-0.2125	-0.0256	0.0935	-0.1190	-0.2192	-0.0158	0.1017	-0.1190
TNB	-0.4446	-0.0085	0.2181	-0.2265	-0.3439	-0.1519	0.0960	-0.2479	-0.3550	-0.1418	0.1066	-0.2479
PA	-0.4139	-0.0091	0.2024	-0.2115	-0.3158	-0.1594	0.0782	-0.2376	-0.3228	-0.1492	0.0868	-0.2376
ABZ-TNB	-0.2988	0.0031	0.1510	-0.1478	-0.2204	-0.1435	0.0385	-0.1819	-0.2270	-0.1338	0.0466	-0.1819
ABZ-PA	-0.3225	0.0012	0.1619	-0.1606	-0.2464	-0.1158	0.0653	-0.1811	-0.2533	-0.1063	0.0735	-0.1811

Tablo 5.7. ABZ, TNB, PA, ABZ-TNB ve ABZ-PA moleküllerinin deneysel [2], HF, B3LYP ve PBE1PBE metotları ile 6-31++G(d,p) temel setinde hesaplanan UV-Vis verileri

Model	λ , nm (Abs.)														
	ABZ			TNB			PA			ABZ-TNB			ABZ-PA		
Deneysel[2]	278	300	323	220	300	340	215	240	358	224	240	282	220	242	282
HF	216	221	224	186	215	217	235	237	245	227	239	240	236	244	275
B3LYP	251	256	283	335	335	336	329	330	346	576	733	804	349	375	409
PBE1PBE	236	250	266	320	320	321	314	315	327	487	606	600	326	349	385

Yapılan hesaplamalarda ABZ molekülü için HOMO enerji değerleri HF, B3LYP ve PBE1PBE metotları için sırasıyla -0.2897, -0.2125 ve -0.2192 eV, LUMO enerji değerleri 0.0305, -0.0256, -0.0158 eV olarak hesaplandı. Aynı metotlarda TNB molekülü için HOMO enerji değerleri -0.4446, -0.3439 ve -0.3550, LUMO enerji değerleri -0.0085, -0.1519, -0.1418 olarak elde edildi. PA molekülü için HOMO enerji değerleri -0.4139, -0.3158 ve -0.3228, LUMO enerji değerleri -0.0091, -0.1594, -0.1492 eV olarak bulundu.

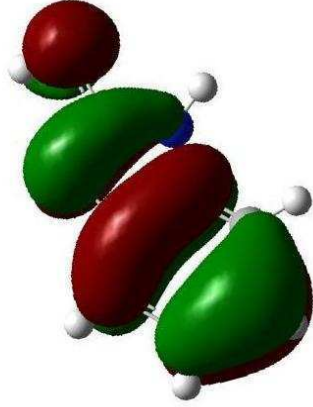
ABZ-TNB molekülü için ise HOMO enerji değerleri -0.2988, -0.2204 ve -0.2270, LUMO enerji değerleri 0.0031, -0.1435, -0.1338 eV bulundu. Bu kompleks oluşumundaki enerji değerleri ABZ ve TNB moleküllerinin kompleks oluşmadan önceki enerji değerleri arasında bulunmuştur. ABZ-PA için ise HOMO enerji değerleri -0.3225, -0.2464 ve -0.2533, LUMO enerji değerleri 0.0012, -0.1158 ve -0.1063 eV olarak elde edildi (Tablo 5.6). Bu enerjilerden elde edilen η parametresi ise ABZ-TNB kompleksi için 0.1510 eV, 0.0385, 0.0466 eV, ABZ-PA kompleksi için 0.1619 eV, 0.0653 eV ve 0.0735 eV değerlerinde bulunur (Tablo 5.6). Bu sonuçlar diğer tüm moleküllerin η parametresi değerlerinden daha küçük değerlerde bulunmuştur. Bu durum ABZ-TNB ve ABZ-PA komplekslerinde bulunan güçlü $-NH_2$ elektron sağlayıcı ve $-NO_2$ elektron çekici grupların bulunması ve görünür bölgede dalga boyu 380 nm, 357 nm [2] olan mavi ışığın dalga boyuna doğru kaydığını göstermektedir. Bu komplekslerin optoelektronik teknolojide kullanılabilirliği açıktır. Bunun yanında bu komplekslerde yük transferi (CT) etkileşiminin diğer moleküllere göre daha büyük olması beklenmektedir (Tablo 5.6). CT'nin elektron sağlayıcı grubu içeren ABZ molekülünden elektron çekici grubu içeren TNB molekülüne doğru gerçekleşmesidir (Şekil 5.9). Bu durum ABZ-PA kompleksinde farklılık göstermiştir (Şekil 5.10). Bu etkileşim HF metodunun B3LYP ve PBE1PBE metotlarına göre daha uygun olduğunu göstermektedir. Diğer moleküllerde elektronik soğurmalar için dalga boyu aralığı 278-323 nm (ABZ), 220-340 nm (TNB), 215-358 nm (PA) olarak gözlenmiştir [2]. B3LYP metodunda 251-283 nm (ABZ), 335-336 nm (TNB), 329-346 nm (PA) olarak elde edildi.

Molekülün elektron verme yada elektron alma eğilimini kıyaslamamıza yardımcı olan bu değerler moleküllerin yapabileceği olası kimyasal bağları yorumlamamıza yardımcı oldu. En belirgin moleküller arası etkileşim ise ABZ-PA molekül kompleksinde moleküller arası etkileşime giren

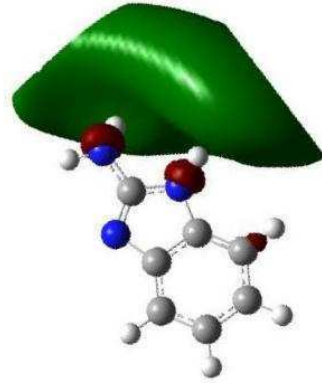
H(13) atomudur. Şekil 5.10 da da bariz bir şekilde görüldüğü gibi ABZ molekülü molekülü elektron sağlayıcı PA molekülü ise elektron alıcı olarak görülmektedir.

ABZ, TNB, PA, ABZ-TNB ve ABZ-PA moleküllerinin HOMO ve LUMO gösterimleri HF, B3LYP ve PBE1PBE/6-31++G(d,p) modelleri ile Şekil 5.6-5.10'da verilmektedir. Bu şekillerde HOMO ve LUMO gösterimlerinde elektron sağlayıcı ve çekici grupların tüm moleküller üzerindeki davranışlarını ortaya koymaktadır. İlk durumda güçlü CT etkileşmeleri nispeten η 'nın daha küçük değeriyle ilişkilendirilir. Bu çalışmada, HF metodunda η parametresinin tüm moleküllerde elektron sağlayıcı ve çekici gruplara göre değişimi, TNB>PA>ABZ-PA>ABZ>ABZ-TNB şeklindedir. B3LYP ve PBE1PBE metodlarında ise TNB>ABZ>PA>ABZ-PA>ABZ-TNB şeklinde değişim göstermektedir. HOMO ve LUMO gösterimlerinde (Şekil 5.6-5.10), moleküller üzerindeki elektron sağlayıcı ve çekici gruplara bağlı olarak η parametresindeki değişim açık şekilde görülmektedir. Aynı zamanda daha düşük IE (daha yüksek ϵ_{HOMO}) ve daha yüksek EA (daha düşük ϵ_{LUMO}) olduğunda daha küçük η (daha güçlü etkileşme) demektir veya daha düşük IE (daha yüksek ϵ_{HOMO}) ve daha yüksek EA (daha düşük ϵ_{LUMO}) olduğunda daha büyük η (daha zayıf etkileşme) demektir. χ elektronegatiflik parametresi içinde değişim HF, B3LYP ve PBE1PBE metodlarında η parametresindeki değişimden farklılık göstermektedir. Küçük χ değerleri HOMO enerji durumunu (Lewis bazı veya nükleofili) ve büyük χ değerleri LUMO enerji durumunu (Lewis asidi veya elektrofil) gösterir ve elektronların hareketi de küçük χ değerinden büyük χ değerine doğru olacaktır. Bulunan tüm HOMO ve LUMO enerjileri, η ve χ moleküler parametre değerleri literatürdeki farklı molekül sistemlerde bulunan değerlerle benzer sonuçları göstermektedir [50-55].

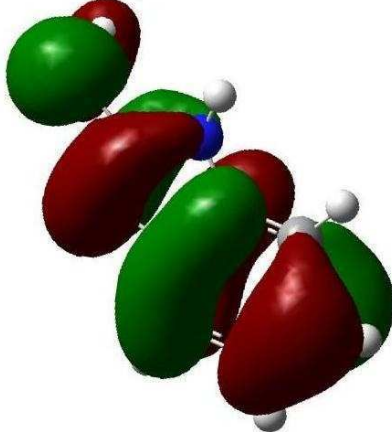
ABZ HF/6-31++G(d,p) HOMO



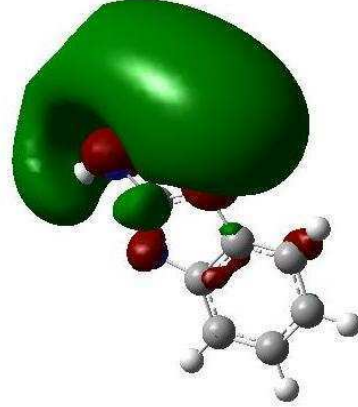
ABZ HF/6-31++G(d,p) LUMO



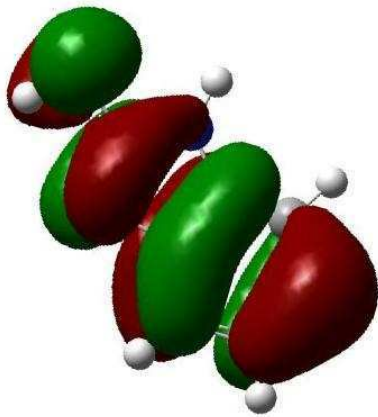
ABZ B3LYP/6-31++G(d,p) HOMO



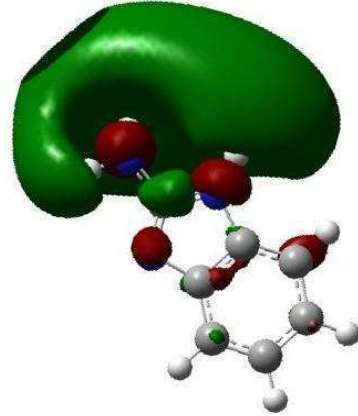
ABZ B3LYP/6-31++G(d,p) LUMO



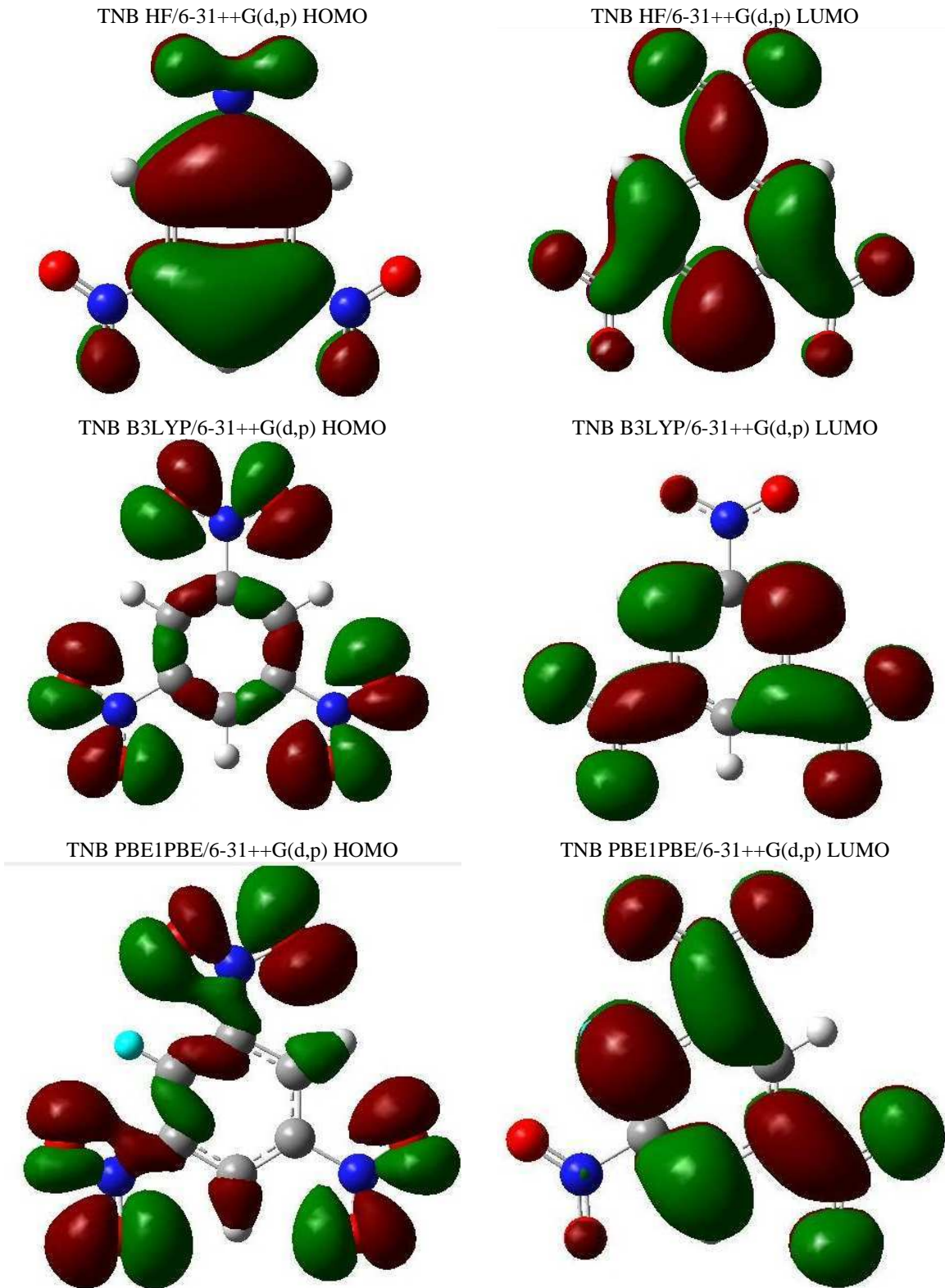
ABZ PBE1PBE/6-31++G(d,p) HOMO



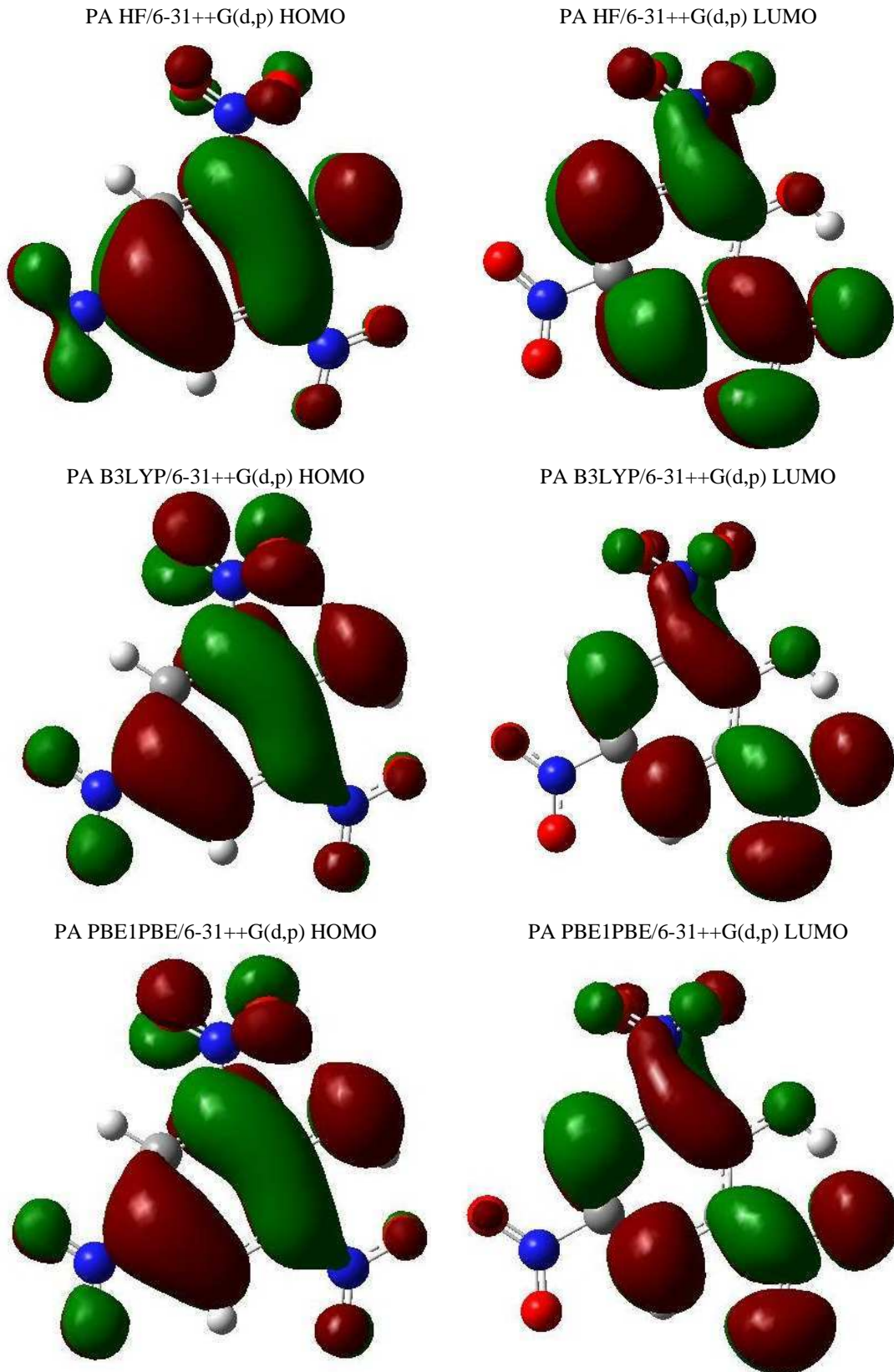
ABZ PBE1PBE/6-31++G(d,p) LUMO



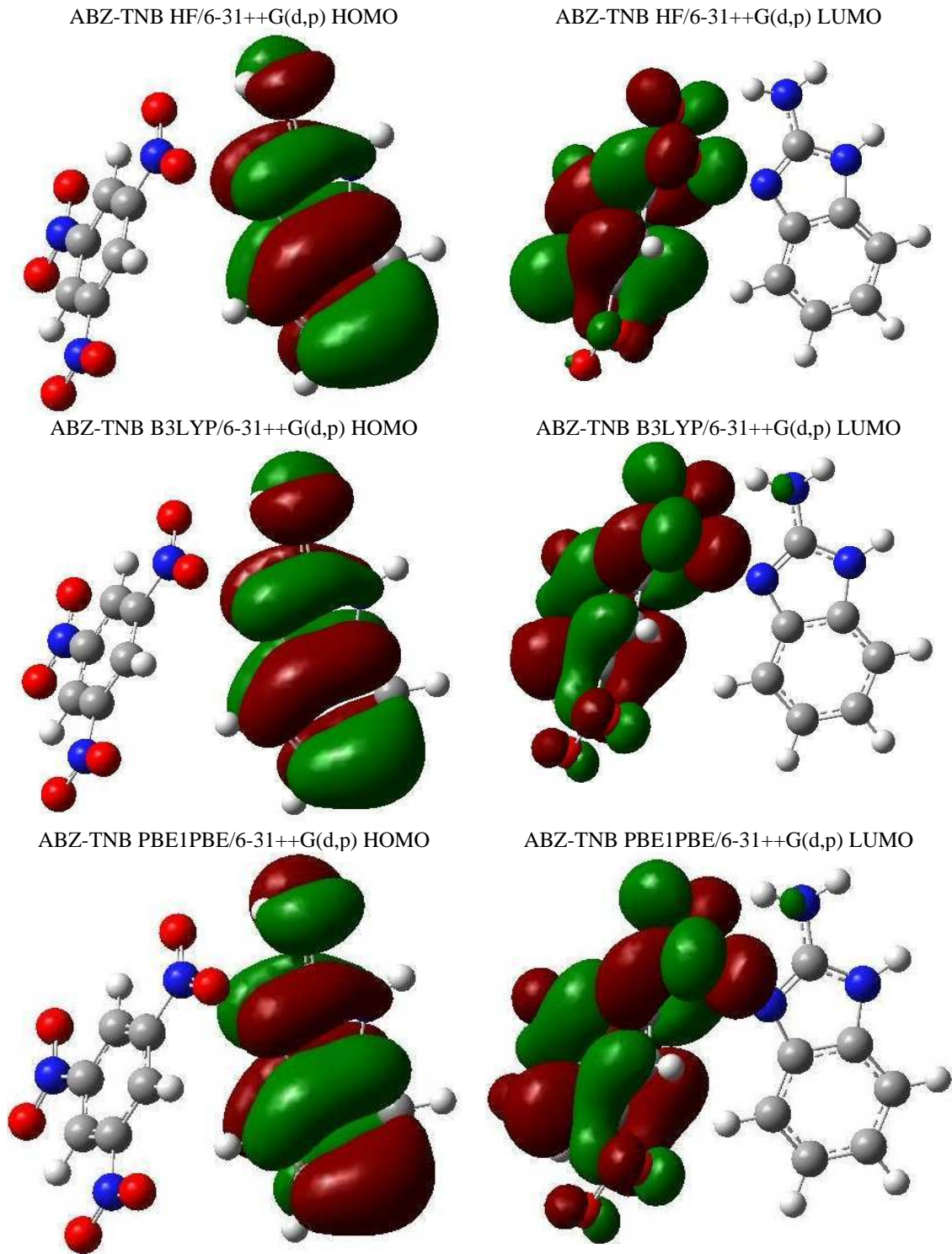
Şekil 5.6. ABZ molekülünün HF - B3LYP – PBE1PBE /6-31++G(d,p) modelinde HOMO ve LUMO gösterimleri



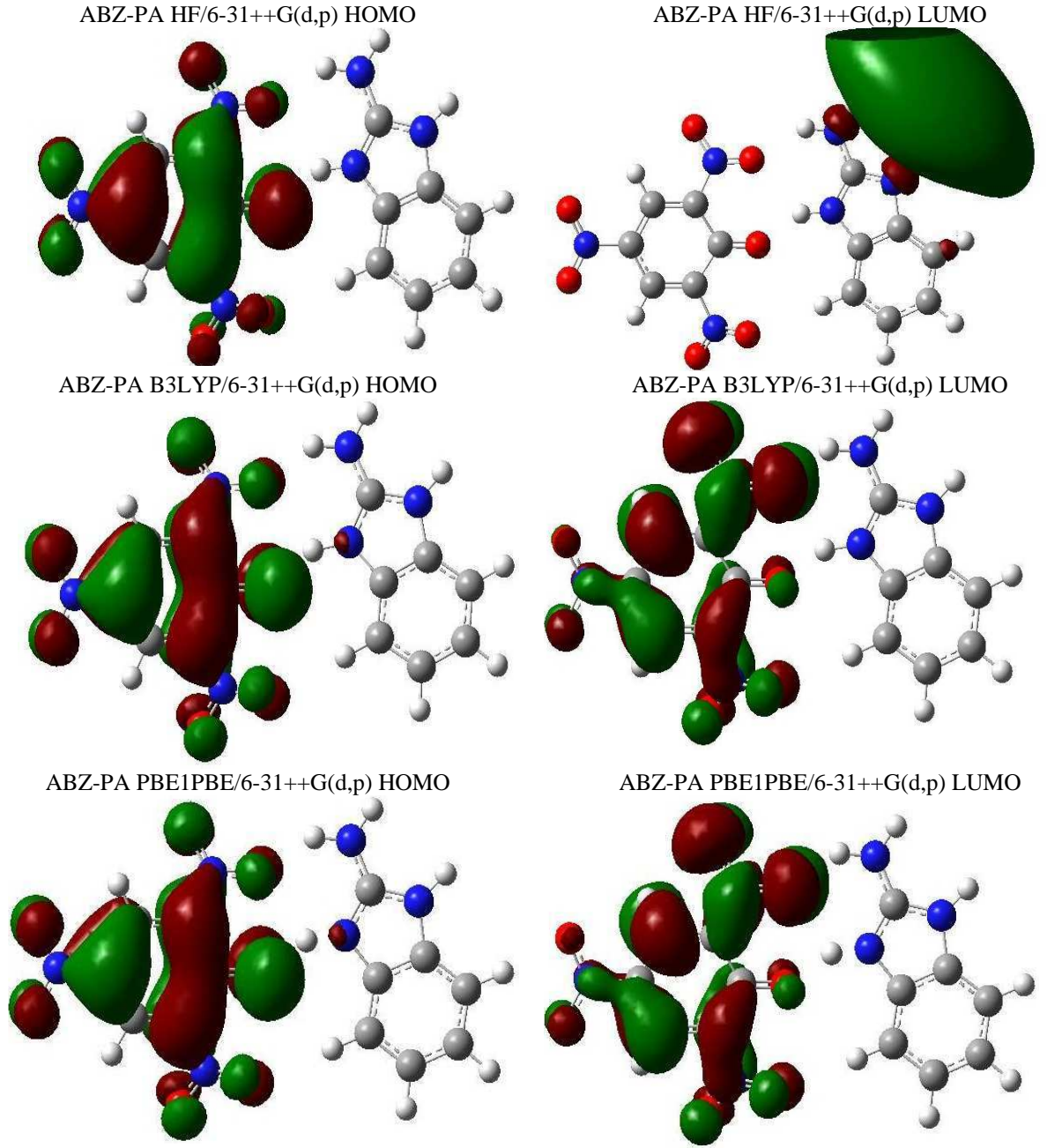
Şekil 5.7. TNB molekülünün HF - B3LYP - PBE1PBE /6-31++G(d,p) modelinde HOMO ve LUMO gösterimleri



Şekil 5.8. PA molekülünün HF - B3LYP – PBE1PBE /6-31++G(d,p) modelinde HOMO ve LUMO gösterimleri



Şekil 5.9. ABZ-TNB molekülünün HF - B3LYP – PBE1PBE /6-31++G(d,p) modelinde HOMO ve LUMO gösterimleri



Şekil 5.10. ABZ-PA molekülünün HF, B3LYP ve PBE1PBE /6-31++G(d,p) modellerinde HOMO ve LUMO gösterimler

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada ABZ, TNB, PA, ABZ-TNB ve ABZ-PA moleküllerinin yapısını ve spektroskopik özelliklerini (titreşim frekansları, ^1H ve ^{13}C kimyasal kayma değerleri) teorik olarak incelemek için 6-31++G(d,p) temel setinde HF metodu ve DFT metotları olan B3LYP (Becke'nin üç parametrelili melez fonksiyoneli ile bölgesel ve bölgesel olmayan terimler ihtiva eden Lee, Yang ve Parr korelasyon fonksiyoneli) ve PBE1PBE (Perdew, Burke and Ernzerhof'un hibrit fonksiyoneli olan ve %25 değiş-tokuş, %75 korelasyon ağırlıklı olarak tanımlanan) [57] yöntemleri kullanılarak hesaplama yapılmıştır.

İlk aşamada teorik olarak elde edilen ABZ, TNB, PA, ABZ-TNB ve ABZ-PA moleküllerin geometrik parametreleri (bağ uzunlukları ve bağ açıları) karşılığı olan deneysel geometrik parametrelerle karşılaştırıldı ve yapıları incelendi. Optimize edilmiş geometrik yapısına ait bağ uzunlukları için deneysel değerler ile hesaplanan değerler arasında genel olarak uyumlu sonuç elde edilmiştir; fakat en uygun değerler HF modelinde gözlenmiştir. Bağ açıları da genel olarak uyumlu sonuçlar elde edilmiştir, en uyumlu teorik sonucu HF metodu vermiştir. Teorik hesaplamada molekül gaz fazında ve tek başına izole edilmiş olarak ele alınmaktadır; fakat kristal yapıda moleküller üç boyutla düzenli olarak dizilmiş olduklarından birbirleriyle etkileşebilmekte; molekül içi ve moleküller arası etkileşmeler söz konusu olabilmektedir. Bu yüzden, düzlem açılara bağlı olarak, teorik sonuçlarda moleküllerin düzlemsel yapıda olmadığı ve üç metot için molekülün konformasyonunun farklı olduğu kolayca görülebilir.

İkinci aşamada, ABZ, TNB, PA, ABZ-TNB ve ABZ-PA moleküllerinin titreşim frekansları teorik olarak hesaplanmıştır. Optimize edilen konfigürasyonların titreşim frekansları deneysel değerler ile uyumlu hale getirilebilmek için ölçekleme faktörleriyle çarpılıp düzeltildi ve FT-IR spektrumları 4000-400 cm^{-1} aralığında

incelendi ve yapıları açıklanmaya çalışıldı. ABZ, TNB, PA, ABZ-TNB ve ABZ-PA moleküllerinin deneysel ve teorik değerlerinin birbirleriyle oldukça uyumlu oldukları görülmüştür.

Üçüncü aşamada, ABZ, TNB, PA, ABZ-TNB ve ABZ-PA moleküllerinin ^1H ve ^{13}C kimyasal kayma değerleri karşılığı olan deneysel sonuçlarla [2,23] karşılaştırıldı. Sonuçların genel olarak uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Dördüncü aşamada, ABZ, TNB, PA, ABZ-TNB ve ABZ-PA moleküllerinin sınır orbital enerjileri ve bu enerjilerden elde edilen moleküler sertlik ve elektronegatiflik parametreleri yorumlandı. Bunun yanı sıra sınır orbital gösterimleri ile muhtemel yük transferi durumu incelendi. Ayrıca TD-HF, TD-B3LYP ve TD-PBE1PBE/6-31++G(d,p) modellerinde elde edilen UV-Vis değerleri deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı.

Bu yaklaşımlar ve temel setler hesaplama sonuçlarında ortaya çıkan farklılıkları açıklamak için önemlidir. Moleküler özellikler üzerine yapılan deneysel ölçümler ve teorik hesaplamalar moleküler yapı ilişkileri için önemli rol oynadığı açıktır. Aynı zamanda teoriksel tanımlama moleküler yapı ve elektronik özellikler arasındaki ilişkiyi anlamak içinde oldukça kullanışlıdır. Bu çalışmada birinci olarak, HF metodunun elektronların korelasyonunu tam olarak hesaba almamasından dolayı sonuçların eldeki mevcut deneysel verilerle biraz farklı çıktığı açıkça gözlemlenmiştir. Bununla birlikte bu metotla birlikte temel set eksikliğinin tamamlanması ise bu hesaplama sonuçları üzerinde büyük bir avantaj sağlamaktadır. İkinci olarak aynı hesaplamaları, günümüzde popülaritesi yüksek olan çoğu hesaplama sonuçlarının deneysel verilerle uyumlu olduğunu gösteren elektron korelasyonunu ve değişik-tokuş etkileşmelerini doğru şekilde hesaba katan yoğunluk fonksiyonu teorisi metotları B3LYP ve PBE1PBE kullanılarak aynı temel sette hesaplamalar yapılmıştır. Titreşim frekanslarında HF, B3LYP ve PBE1PBE metotlarının sonuçları, sadece ABZ molekülü için deneysel değerlerle uyum grafiği sonuçlarına göre korelasyon değerleri $R^2=0.99005$, $R^2=0.99242$, $R^2=0.99152$ olarak elde edilmiştir.

ABZ-TNB ve ABZ-PA komplekslerinde bulunan güçlü $-NH_2$ elektron sağlayıcı ve $-NO_2$ elektron çekici grupların bulunması ve görünür bölgede dalga boyu 380 nm, 357 nm [2] olan mavi ışığın dalga boyuna doğru kaydığını göstermektedir. Bu durum bu komplekslerin optoelektronik teknolojide kullanılabilirliğini göstermektedir. Buna ek olarak bu komplekslerde Tablo 5.6'daki sonuçlara göre yük transferi (CT) etkileşiminin diğer moleküllere göre daha büyük olması beklenmektedir. CT'nin elektron sağlayıcı grubu içeren ABZ molekülünden elektron çekici grubu içeren TNB molekülüne doğru gerçekleşmesidir (Şekil 5.9). Bu durum ABZ-PA kompleksinde farklılık göstermiştir (Şekil 5.10). Bu etkileşim HF metodunun B3LYP ve PBE1PBE metodlarına göre daha uygun olduğunu göstermektedir. Güçlü CT etkileşimleri nispeten η 'nın daha küçük değeriyle ilişkilendirilir. Bu çalışmada, HF metodunda η parametresinin tüm moleküllerde elektron sağlayıcı ve çekici gruplara göre değişimi, TNB>PA>ABZ-PA>ABZ>ABZ-TNB şeklindedir. B3LYP ve PBE1PBE metodlarında ise TNB>ABZ>PA>ABZ-PA>ABZ-TNB şeklinde değişim göstermektedir. HOMO ve LUMO gösterimlerinde (Şekil 5.6-5.10), moleküller üzerindeki elektron sağlayıcı ve çekici gruplara bağlı olarak η parametresindeki değişim açık şekilde görülmektedir. Aynı zamanda kullanılan metodların sonuçlar üzerinde etkisi araştırılmıştır. Genel olarak hesaplama yaklaşımlarının başarısı deneysel verilerle değerlendirilmiştir.

Bu çalışmada elde edilen tüm sonuçlar, imidazol ve türevlerini içeren materyallerde özellikle karakterizasyon ve spektroskopik özelliklerin araştırılmasında yapılacak tüm çalışmalarda temel alınabileceği düşünülmektedir. Bundan sonraki çalışmalarda daha kapsamlı bilgisayar sistemlerinde (iş istasyonu) büyük ve kompleks moleküler yapılar üzerinde çalışmaların sürdürüleceği öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] KAIM, W., SCHWEDERSKI, B., *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*, Wiley, New York, 1996.
- [2] EL-MEDANI, S.M., YOUSSEF, T.A., RAMADAN, R.M., *J. Mol. Struct.* 644, pp. 77–87, 2003.
- [3] MURRAY, R.K., GRANNER, D.K., MAYES, P.A., RODWELL, V.W., *Harper's Biochemistry*, vol. 21, Appleton and Lange, California, 1988.
- [4] RAMLA, M.M., OMAR, M.A., TOKUDA, H., EL-DIWANI, H., *Bioorg. Med. Chem.* 15, pp. 6489-6496, 2007.
- [5] DESAI, G.K., DESAI, R.K., *Bioorg. Med. Chem.* 14, pp. 8271–8279, 2006.
- [6] TRYNDA-LEMIESZ, L., KEPPLER, B.K., KOZTOWSKI, H., *J. Inorg. Biochem.* 73, pp. 123-128, 1999.
- [7] LÓPEZ-SANDOVAL, H., LONDOÑ-LEMONS, M.E., GARZA-VELASCO, R., POBLANO-MELÉDEZ, I., GRANADA-MACÍAS, P., GRACIA-MORA, I., BARBA-BEHRENS, N., *J. Inorg. Biochem.* 102, pp. 1267–1276, 2008.
- [8] VERDASCO, G., MARTIN, M.A., DELCASTILLO, B., LOPEZALVARADO, P., MENENDEZ, J.C., *Anal. Chim. Acta* 303, p. 73, 1995.
- [9] HOSNY, W.M., MOHAMED, G.G., *Ann. Chim.* 91, p. 81, 2001.
- [10] DAS, S.K., KRISHNAMOORTHY, G., DOGRA, S.K., *Can. J. Chem.* 78, p. 191, 2000.
- [11] JONES, G., JIMENEZ, J.A.C., *Tetrahedron Lett.* 40, p. 8551, 1999.
- [12] BRUCE, A.C., CHADHA, R., MARKS, A.F., SAHYUN, M.R.V., HILL, S.H., *J. Photochem. Photobiol. A* 119, p. 191, 1998.
- [13] LOMBARDY, R.L., TANIOUS, F.A., RAMACHANDRAN, K., TIDWELL, R.R., WILSON, W.D., *J. Med. Chem.* 39, p. 1452, 1996.

- [14] RAMADAN, R.M., EL-ATRASH, A.M., IBRAHIM, A.M.A., *Spectrochimica Acta* 46A, p. 1305, 1990.
- [15] PARK, L., O'SULLIVAN, D.W., *J. Chem. Eng. Data*, 52, pp. 2446-2450, 2007.
- [16] YOU, W., FAN, Y., QIAN, H.-F., YAO, C., HUANG, W., *Acta Cryst. E* 65, p. o115, 2009.
- [17] RUSANOV, A.L., KOMAROVA, L.G., BULYCHEVA, E.G., BUGAENKO, M.G., BELOMOINA, N.M., *High Performance Polymers*, 21, pp. 508–521, 2009.
- [18] ZHAO, H.-K., WANG, X.-G., YANG, E.-C., ZHAO, X.-J., *J. Chem. Crystallogr.* 38, pp. 625–629, 2008.
- [19] NIE D., LI, P., ZHANG, D., ZHOU, T., LIANG, Y., SHI, G., *Electrophoresis*, 31, pp. 2981–2988, 2010.
- [20] GIANANTE C., OLIVE, A.G.L., SCHÄFER, C., RAFFY, G., DEL GUERZO, A., *Anal. Bioanal. Chem.* 396, pp. 125–131, 2010.
- [21] FRISCH, M.J., TRUCKS, G.W., SCHLEGEL, H.B., SCUSERIA, G.E., ROBB, M.A., CHEESEMAN, J.R., ZAKRZEWSKI, V.G., MONTGOMERY, J.A., Jr., STRATMANN, R.E., BURANT, J.C., DAPPRICH, S., MILLAM, J.M., DANIELS, A.D., KUDIN, K.N., STRAIN, M.C., FARKAS, O., TOMASI, J., BARONE, V., COSSI, M., CAMMI, R., MENNUCCI, B., POMELLI, C., ADAMO, C., CLIFFORD, S., OCHTERSKI, J.W., PETERSSON, G.A., AYALA, P.Y., CUI, Q., MOROKUMA, K., SALVADOR, P., DANNENBERG, J.J., MALICK, D.K., RABUCK, A.D., RAGHAVACHARI, K., FORESMAN, J.B., CIOSLOWSKI, J., ORTIZ, J.V., BABOUL, A.G., STEFANOV, B.B., LIU, G., LIASHENKO, A., PISKORZ, P., KOMAROMI, I., GOMPERTS, R., MARTIN, R.L., FOX, D.J., KEITH, T., AL-LAHAM, M.A., PENG, C.Y., NANAYAKKARA, A., CHALLACOMBE, M., GILL, P.M.W., JOHNSON, B., CHEN, W., WONG, M.W., ANDRES, J. L., GONZALEZ, C., HEAD-GORDON, M., REPLOGLE, E.S. and POPLE, J.A., *Gaussian 03, Version 6.1.*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
- [22] FRISCH, A., DENNINGTON, II R.D., KEITH, T.A., MILLAM, J., NIELSEN, A.B., HOLDER, A.J. and HISCOCKS J., *Gauss View version 4.1 User Manual*, Gaussian Inc., Wallingford, CT, USA, 2007.
- [23] http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi, Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan.

- [24] AVCI, D., Melamin diborat molekülünün molekül yapısının ve titreşim frekanslarının teorik olarak incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniv. Fen Bil. Enst., Sakarya, 2005.
- [25] GANS, P., Vibrating Molecules, 2nd ed., Chapman and Hall', London, pp. 26-42, 1971.
- [26] CHANG, R., Basis Principles of Spectroscopy, Mc GrawHill, New York, pp. 221-245, 1971.
- [27] HERZBERG, G., Molecular Spectra and Molecular Structure V.II, 1 st ed., Van Nostrand, New York, pp. 121-129, 1945.
- [28] AKYÜZ, S., Bazı Hofmann Tipi Klatratlar ve Pyridine Komplekslerinin IR bölgede Spektroskopik incelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 1973.
- [29] WOODWARD, L.A., Introduction to the Theory and Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy, 2. cilt, Oxford, England, pp. 117-192 1972.
- [30] NAKAMOTO, K., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley, New York, pp. 156-179, 1986.
- [31] BORMAN, S., Chem. Eng. News, April 9, 1990; ZIEGLER, T., Chem. Rev., 651, 91, 1991.
- [32] FORESMAN, J.B., FRISCH, Æ., Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Second Edition, Gaussian Inc., p. 261, 1996.
- [33] LEACH A.R., Molecular modeling: principles and applications, Pearson Education EMA, pp. 108-162, 2001.
- [34] GILL, P.M.W., DFT, HF and the self consistent field, Enc. Of Comp. Chemistry, John Wiley and Sons Ltd., New York, pp. 89-96, 1987.
- [35] JENSEN, F., Introduction to Computational Chemistry, John Wiley and Sons Ltd., New York, pp. 147-156, 1999.
- [36] PARR, R.G., YANG, W., Density Functional Theory, Oxford University Press, England, pp. 125-136, 1989.
- [37] BAHAT, M., Doktora tezi, Gazi Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2000.
- [38] BECKE, A.D., Density Functional Thermo chemistry III., The role of exact Exchange, J. Chem. Phys., 98, p. 5648, 1993.

- [39] ÇAVUŞOĞLU, İ., Tiyosemikarbazon ve Metal Komplekslerinin Yapı Aktivite İlişkisinin Elektron Topoloji Yöntemiyle İncelenmesi, Yüksek lisans tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, pp. 20-40, 2004.
- [40] ALLINGER, N.L., ALLINGER, J., Structures of organic molecules, Prentice-Hall (Englewood Cliffs, N.J), 1965.
- [41] SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 'Enstrümantal Analiz', Prof. Dr. Esmâ Kılıç, Prof. Dr. Esmâ Köseoğlu, Doç. Dr. Hamza Yılmaz, Ankara, pp. 250-400, 1999.
- [42] GÜNAY, N., Bromo ve Kloro Kumarin Karboksilatların Geometrik ve spektroskopik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi, yüksek lisans tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009.
- [43] AVCI, D. and ATALAY, Y., Int. J. Quant. Chem., 109, pp. 328-341, 2009.
- [44] AVCI D., Heteroatom İçeren Bazı Aromatik Moleküllerin Lineer Olmayan Optik Ve Spektroskopik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi, Doktora Tezi, Sakarya Üniv. Fen Bil. Enst., Sakarya, 2009.
- [45] de DIOS, A.C., Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc., 29, pp. 229-278, 1996.
- [46] FORSYTH, D.A. and SEBAG, A.D., 119, pp. 9483-9494, 1997.
- [47] SEBAG, A.B., FORSYTH, D.A. and PLANTE, M.A., J. Org. Chem., 66, pp. 7967-7973, 2001.
- [48] ATALAY, Y., BAŞOĞLU, A. and AVCI, D., Spectrochim Acta A, 69, pp. 460-466, 2008.
- [49] AVCI, D. and ATALAY, Y., Struct. Chem., 20, pp. 185-201, 2009.
- [50] MANDAL, K., KAR, T., NANDI, P.K. and BHATTACHARYYA, S.P., Chem. Phys. Lett., 376, pp. 116-124, 2003.
- [51] NANDI, P.K., MANDAL, K. and KAR, T., Chem. Phys. Lett., 381, pp. 230-238, 2003.
- [52] NANDI, P.K., MANDAL, K. and KAR, T., J. Mol. Struct. (Theochem), 760, pp. 235-244, 2006.
- [53] PARR, R.G. and PEARSON, R.G., J. Am. Chem. Soc., 105, pp. 7512-7516, 1983.

- [54] PEARSON, R.G., *Pac. Natl. Acad. Sci., USA*, 83, pp. 8440-8441, 1986.
- [55] DILL, J.D., POPLER, J.A., *J. Chem. Phys.*, 62, pp. 2921-2923, 1975.
- [56] CHANDRA, A.K. and UCHIMARU, T., *J. Phys. Chem. A*, 105, pp. 3578-3582, 2001.
- [57] PERDEW, J.P., BURKE, K., ERNZERHOF, M., *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865, 1996.

ÖZGEÇMİŞ

Fatih GÖZÜAÇIK, 01.08.1985 de Denizli' de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Denizli'de tamamladı. 2003 yılında Denizli Mehmet Akif Ersoy YDA lisesinden mezun oldu. 2003 yılında başladığı Gazi Üniversitesi tezsiz yüksek lisans ile birleştirilmiş Fizik öğretmenliği bölümünden mezun oldu. 2009 yılında Sakarya Üniversitesi Fizik Bölümünde Atom ve Molekül Fiziği alanında yüksek lisansa başladı ve halen eğitimine devam etmektedir.