

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NİTROBENZOİK ASİT İÇEREN BAZI MOLEKÜLLERİN
GEOMETRİK YAPILARININ, IR VE NMR SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mustafa ÇETİN

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Adil BAŞOĞLU

Nisan 2013

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NİTROBENZOİK ASİT İÇEREN BAZI MOLEKÜLLERİN
GEOMETRİK YAPILARININ, IR VE NMR SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**


YÜKSEK LİSANS TEZİ

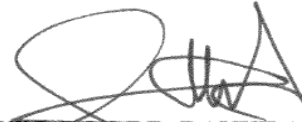
Mustafa ÇETİN

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Bu tez 10 / 04 /2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


DOÇ. DR. İLKAY ŞİŞMAN
Jüri Başkanı


YRD. DOÇ. DR. ADIL BAŞOĞLU
Üye


YRD. DOÇ. DR. DAVUT AVCI
Üye

TEŞEKKÜR

Bu tezin seğiminde, molekülün kurulmasında, teorik hesaplamalarda benden yardımlarını esirgemeyen yeri ve zamanı geldikçe sonsuz sabır gösteren, bir gün olsun herhangi bir yanlış için beni üzmeyen ve her seferinde nasihatlerde bulunan çok değerli hocam Yrd. Doç. Dr. ADİL BAŞOĞLU, Yrd. Doç. Dr. DAVUT AVCI ve Doç. Dr. YUSUF ATALAY 'a teşekkür ederim.

Bu çalışmanın her aşamasında benden bilgi ve tecrübesini esirgemeyen, dostum ve arkadaşım DİLEK KUZALİÇ 'e çok teşekkür ederim.

Sakaryada bana her türlü kolaylığı sağladıkları ve yardım gösterdikleri için Arş. Gör. EMRE DİL, Uzman ÖMER TAMER'e çok teşekkür ederim.

Bilimi küçük yaşlardan beri sevmemi sağlayan, bilim adına çalışmanın bana hissettiren ve bu yola başlamamda çok büyük etkisi olan sevgili babam Hüseyin ÇETİN'e, hayatımın başlangıcından bu güne kadar her türlü manevi desteği benden esirgemeyen, ilgisini ve yardımını hep yanımda hissettiğim sevgili annem Fatma ÇETİN'e sonsuz teşekkürler.

Bu tezi dünyada en çok sevdiğim ve değer verdiğim ailem'e ithaf ediyorum...

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.

MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ VE NÜKLEER MAGNETİK REZONANS (NMR) SPEKTROSKOPİSİ.....	6
2.1. Temel Bilgiler.....	6
2.2. Infrared Spektroskopisi.....	11
2.2.1. Klasik kurama göre infrared soğurma ve infrared aktiflik....	11
2.2.2. Kuantum mekanik teoriye göre infrared soğurma ve infrared aktiflik.....	12
2.3. İki Atomlu Moleküllerin Titreşim Enerji Seviyeleri.....	15
2.3.1. Harmonik titreşici modeli.....	15
2.3.2. Anharmonik titreşici modeli.....	17
2.4. Çok Atomlu Moleküllerin Temel Titreşim Hareketleri.....	19
2.4.1. Gerilme titreşimleri.....	19
2.4.1.1. Simetrik gerilme.....	20
2.4.1.2. Asimetrik (anti-simetrik) gerilme.....	20

2.4.2. Açı bükülme titreşimleri.....	21
2.4.2.1. Makaslanma	21
2.4.2.2. Sallanma	22
2.4.2.3. Dalgalanma	22
2.4.2.4. Kıvrırma	23
2.4.3. Burulma	23
2.4.4. Düzlem dışı açı bükülmesi	24
2.5. Grup Frekansları.....	25
2.5.1. Grup frekanslarını etkileyen faktörler.....	27
2.5.1.1. Molekül içi etkiler.....	27
2.5.1.2. Molekül dışı etkiler.....	28
2.6. Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi.....	29
2.6.1. Nükleer magnetik rezonansın temel ilkeleri.....	30
2.6.1.1. Boltzmann dağılımı.....	34
2.6.1.2. Kimyasal kayma.....	35
2.6.1.3. Spin-Spin çiftlenimi.....	38
BÖLÜM 3.	
TEORİK BİLGİLER.....	42
3.1. Moleküler Yapı.....	42
3.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	42
3.3. Varyasyon Teorisi.....	47
3.4. Atomik Orbitalerin Lineer Birleşimi (LCAO) Yöntemi	50
3.5. İki Atomlu Moleküllerin Dönme ve Titreşim Hareketleri.....	52
3.6. Çok Atomlu Moleküllerin Yapısı.....	55
3.7. Moleküler modelleme.....	56
3.8. Yarı Deneysel Hesaplamalar.....	58
3.9. Ab-initio Hesaplamaları.....	59
3.9.1. Hartree-Fock teorisi.....	59
3.9.2. Çok parçacıklı pertürbasyon teorisi.....	61
3.10. Yoğunluk Fonksiyon Teori (DFT) Hesaplamaları.....	63
3.10.1. Temel setler.....	66
3.10.2. Minimal temel setler.....	66

3.10.3. Split valans temel setler.....	68
3.10.4. Polarize temel setler.....	68
3.10.5. Difüz fonksiyonlar.....	68
3.10.6. Açık ve kapalı kabuk seçimi.....	69
BÖLÜM 4.	
SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	71
4.1. 2Cl-5NBAK, 3Cl-2NBAK, 4Cl-2NBAK, 5Cl-2NBAK Moleküllerinin Geometrik Parametreleri.....	71
4.2. 2Cl-5NBAK, 3Cl-2NBAK, 4Cl-2NBAK, 5Cl-2NBAK Moleküllerinin Titreşim Spektrumları	87
4.3. 2Cl-5NBAK, 3Cl-2NBAK, 4Cl-2NBAK, 5Cl-2NBAK moleküllerinin ¹³ C ve ¹ H Kimyasal Kaymaları.....	104
4.4. Tartışma.....	111
KAYNAKLAR.....	113
ÖZGEÇMİŞ.....	120

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 açılı 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
$\vec{\pi}$: İndüklenmiş elektriksel dipol moment
α	: Molekülün kutuplanabilme yatkınlığı
ν_{tit}	: 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
B3LYP/6-31G(d,p)	: Temel set
B3LYP/LanLD2Z	: Temel set
C	: Karbon atomu
DCL	: Diklorofenak
DFT	: Density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi)
DMF	: Dimetilformamit
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 Overlab (Diatomik üst üste binmenin değişen ihmali)
MO	: Moleküler Orbital
NBA	: Nitrobenzoik Asit
NSAID	: Non-steroidal antiinflamatuvar ilaç
PM3	: Parametrization Method 3
RHF	: Restricted Hartree-Fock (Sınırlı Hartree-Fock)
THF	: Tetrahidrofuran
TMS	: Tetrametilsilan

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Benzoik asit.....	1
Şekil 1.2.	Nitrobenzoik asit.....	2
Şekil 1.3.	Kinolin molekülü.....	3
Şekil 2.1.	İki atomlu bir molekülün enerji diyagramı.....	9
Şekil 2.2.	İki atomlu bir molekülün şekli.....	15
Şekil 2.3.	Harmonik titreşen iki atomlu bir molekülün enerji seviyeleri.....	17
Şekil 2.4.	Anharmonik titreşen iki atomlu molekülün enerji seviyeleri.....	18
Şekil 2.5.	H ₂ O molekülünün simetrik bağ gerilmesi hareketi.....	20
Şekil 2.6.	H ₂ O molekülünün Asimetrik bağ gerilmesi hareketi.....	20
Şekil 2.7.	H ₂ O molekülünün açı bükülmesi hareketi.....	21
Şekil 2.8.	H ₂ O molekülünün makaslama hareketi.....	21
Şekil 2.9.	H ₂ O molekülünün sallanma hareketi.....	22
Şekil 2.10.	H ₂ O molekülünün dalgalanma hareketi.....	22
Şekil 2.11.	H ₂ O molekülünün kıvrırma hareketi.....	23
Şekil 2.12.	Çok atomlu molekülünün burulma hareketi.....	23
Şekil 2.13.	Çok atomlu molekülünün açı bükülmesi hareketi.....	24
Şekil 2.14.	a) Magnetik alan olmayan durumdaki numunenin rastgele spin yönelimleri, b) Net çekirdek spinine sahip numunenin dış magnetic alandaki davranışı.....	31
Şekil 2.15.	Bir atomun enerji kantumu salması ya da soğurması.....	32
Şekil 2.16.	Hidrojen çekirdeğinin (protonun) magnetik alandaki enerji seviyeleri.....	34
Şekil.2.17.	Uygulanan B ₀ magnetik alan sonucu elektronlar bu alana zıt yönde bir B ₀ alan oluşturur.....	36
Şekil 2.18.	1/2 Spinli bir çekirdeğin yalıtılmış ve yalıtılmamış durumlardaki enerji seviyeleri.....	36

Şekil 2.19. Spin-spin çiftleniminin bağ yapan elektronlar üzerinden şematik gösterimi. AX molekülü anti-paralel (üstte) ve paralel (altta) çekirdek spin durumunda. Kalın oklar çekirdek, ince oklar elektron spin yönelimlerini temsil etmektedir.....	38
Şekil 2.20. $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ skaler çiftleniminin $\text{H}^{13}\text{CO}_2^-$ 'nin enerji seviyeleri üzerindeki etkisi Proton ve karbon NMR spektrumlarında iki çizgi vardır. İkili yarılmayı $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ spin çiftlenim bilgisini verir.....	40
Şekil 3.1. Atom itmesini içeren elektronik enerji grafiği.....	45
Şekil 3.2. İki atomlu bir molekülün bir bağ düzeyi için elektronik enerjisinin ($E_s(R)$) en genel şekli.....	53
Şekil 3.3. Yerel yoğunluk yaklaşımının şematik gösterimi.....	64
Şekil 3.4. Açık kabuk (sınırsız) ve kapalı kabuk (sınırlı) modellerinde elektronların orbitallere yerleşimi.....	70
Şekil 4.1. 2-5-NBAK molekülünün a) x-ışını ve b) Teoriksel optimize geometrik yapısı.....	72
Şekil 4.2. 3-2-NBAK molekülünün a) x-ışını ve b) Teoriksel optimize geometrik yapısı.....	72
Şekil 4.3. 4-2-NBAK molekülünün a) x-ışını ve b) Teoriksel optimize geometrik yapısı.....	73
Şekil 4.4. 5-2-NBAK molekülünün a) x-ışını ve b) Teoriksel optimize geometrik yapısı.....	73
Şekil 4.5. 2-5-NBAK molekülünün a) deneysel[14] ve b) teoriksel IR spektrumu.....	88
Şekil 4.6. 3-2-NBAK molekülünün a) deneysel[14] ve b) teoriksel IR spektrumu.....	89
Şekil 4.7. 4-2-NBAK molekülünün a) deneysel[14] ve b) teoriksel IR spektrumu.....	90
Şekil 4.8. 5-2-NBAK molekülünün a) deneysel[14] ve b) teoriksel IR spektrumu.....	91

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	5
Tablo 2.2.	İnfrared spektral bölge.....	14
Tablo 2.3.	Bazı grup frekansları.....	26
Tablo 4.1.	2-5-NBAK molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri (bağ uzunlukları Å, bağ açıları (⁰) ve dihedral açıları (⁰)).....	74
Tablo 4.2.	3-2-NBAK molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri (bağ uzunlukları Å, bağ açıları (⁰) ve dihedral açıları (⁰)).....	77
Tablo 4.3.	4-2-NBAK molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri (bağ uzunlukları Å, bağ açıları (⁰) ve dihedral açıları (⁰)).....	80
Tablo 4.4.	5-2-NBAK molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri (bağ uzunlukları Å, bağ açıları (⁰) ve dihedral açıları (⁰)).....	83
Tablo 4.5.	2-5-NBAK molekülünün teorik ve deneysel (FT-IR) titreşim frekansları. ν , bağ gerilmesi; δ , açı bükülmesi; ρ , sallanma; w , dalgalanma; t , kıvrılma; s , makaslama modları.	93
Tablo 4.6.	3-2-NBAK molekülünün teorik ve deneysel (FT-IR) titreşim frekansları. ν , bağ gerilmesi; δ , açı bükülmesi; ρ , sallanma; w , dalgalanma; t , kıvrılma; s , makaslama modları.....	95
Tablo 4.7.	4-2-NBAK molekülünün teorik ve deneysel (FT-IR) titreşim frekansları. ν , bağ gerilmesi; δ , açı bükülmesi; ρ , sallanma; w , dalgalanma; t , kıvrılma; s , makaslama modları.....	97
Tablo 4.8.	5-2-NBAK molekülünün teorik ve deneysel (FT-IR) titreşim frekansları. ν , bağ gerilmesi; δ , açı bükülmesi; ρ , sallanma; w ,	99

	dalgalanma; t, kıvrılma; s, makaslama modları.....	
Tablo 4.9.	2-5-NBAK molekülünün teorik ve deneysel ^{13}C ve ^1H izotropik kimyasal kayma değerleri (δ ; TMS' ye göre, ppm biriminde).....	105
Tablo 4.10.	3-2-NBAK molekülünün teorik ve deneysel ^{13}C ve ^1H izotropik kimyasal kayma değerleri (δ ; TMS' ye göre, ppm biriminde).....	106
Tablo 4.11.	4-2-NBAK molekülünün teorik ve deneysel ^{13}C ve ^1H izotropik kimyasal kayma değerleri (δ ; TMS' ye göre, ppm biriminde).....	107
Tablo 4.12.	5-2-NBAK molekülünün teorik ve deneysel ^{13}C ve ^1H izotropik kimyasal kayma değerleri (δ ; TMS' ye göre, ppm biriminde).....	108
Tablo 4.13.	2Cl-5NBAK, 3Cl-2NBAK, 4Cl-2NBAK, 5Cl-2NBAK moleküllerinin korelasyon katsayıları.....	110

ÖZET:

Anahtar Kelimeler: Nitrobenzoik Asit, DFT, HF, B3LYP/6-311++G(d,p), FT-IR, Elektronik spektroskopik, NMR, Kinolin, Geometrik yapı

Nitrobenzoik asit içeren bazı moleküllerin geometrik yapılarının, IR ve NMR spektroskopik özelliklerinin teorik olarak molekülünün geometrik ve spektroskopik yapısı incelenmiştir. Bu yapılar 2-chloro-5-nitrobenzoik asit, 3-chloro-2-nitrobenzoik asit, 4-chloro-2-nitrobenzoik asit, 5-chloro-2-nitrobenzoik asittir ve bu yapıların FT-IR spektrumları $4000-400\text{cm}^{-1}$ aralığında kaydedildi.

Nitrobenzoik asit türevlerinin titreşim bandlarının işaretlemesi B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) kullanılarak yapıldı. Ölçeklendirilmiş hesaplanan dalga sayıları deneysel değerlerle çok iyi uyum gösterdi. Bu çalışmada nitrobenzoik asit içeren bazı moleküllerin yapısını teorik olarak belirlemek için GaussView moleküler programı yardımı ile üç boyutlu olarak çizildi. Bu çizimlerde moleküllerin en olası şekli çizilmiştir. Çizilen bu yapıların geometrik parametreleri Gaussian 05W paket programına otomatik olarak giriş verileri olarak girildi. Daha sonra bu parametreler HF ve bir DFT metodu olan B3LYP (Becke'nin üç parametrelili melez fonksiyoneli ile bölgesel ve bölgesel olmayan terimler ihtiva eden Lee, Yang ve Parr korelasyon fonksiyoneli) yöntemleri kullanılarak optimize edildi.

Bu çalışma SAÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir. (Proje no:2012-50-01-024)

THEORETICAL INVESTIGATION OF GEOMETRIC STRUCTURE, IR AND NMR SPECTROSCOPIC STRUCTURES OF MOLECULES CONTAINING SOME NITROBENZOIC ACID

SUMMARY

Keywords: Nitrobenzoic Acid, DFT, HF, B3LYP/6-311++G (d,p), FT-IR, Electronic Spectroscopy, NMR, Quanoline Geometric Structures

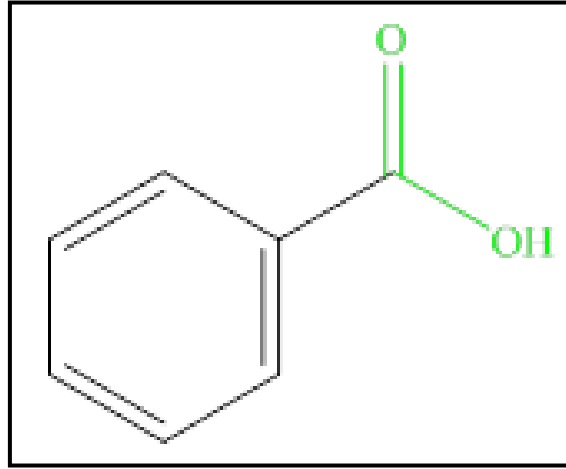
Nitrobenzoic acid molecules including some of the geometric structures, IR and NMR spectroscopy and the spectroscopic characteristics of the theoretical geometrical structure of the molecule were examined. These structures are 2-chloro-5-nitrobenzoic acid, 3-chloro-2-nitrobenzoic acid, 4-chloro-2-nitrobenzoic acid, 5-chloro-2-nitrobenzoic acid and range of 4000-400 cm^{-1} FT-IR spectrum of these structures were recorded.

Nitrobenzoic acid derivatives of the vibrational bands mark the B3LYP/6-311++G (d, p) level of density functional theory (DFT) were used. Showed very good agreement with experimental values calculated scaled wavenumbers. In this study, theoretical nitrobenzoic acid as the structure of some of the molecules with the aid of software to determine the molecular propane molecules was drawn in three dimensions. This is the most probable shape of the molecules are drawn illustrations. Geometrical parameters of these structures are plotted in the Gaussian 05W package program is automatically entered in the input data. Later, these parameters with HF and DFT method B3LYP (three-parameter hybrid functional Becke's terms containing non-regional, regional and Lee, Yang and Parr correlation functional) methods were optimized using.

This study was supported by Sakarya University Scientific Research Projects Commission (Proje No:2012-50-01-024)

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Benzoik Asit organik kimyada çok geç tanınan, yapısı ve reaktivliği çok geç anlaşılan bileşiklerdir. İlk önce kimyacıların karşısına çıkan C₆H₅- temel yapısını içeren moleküller anlaşılmakta güçlük çekilen kimyasal özellikler göstermiştir. Örnek olarak, acı bademden izole edilen, benzaldehit, Kuzey batı Asya bitkilerinin sakız ve reçinelerinden elde edilen benzil alkol ve Güney Amerika bitkilerinden Tolubalsamdan elde edilen toluen gibi maddelerin hepsi yapılarında basit C₆H₅- yapısını içermekteydi ve hepsinin de oksidasyonu (Yükseltgenmesi) benzoik asit vermektedir [1].



Şekil 1.1. Benzoik asit [1]

Benzoik asit, gıdalarda kullanılan en güvenli koruyucu katkı maddelerinden biridir ve numarası E 210'dur. En basit aromatik karboksilik asittir ve benzoin reçinesinden elde edilir.

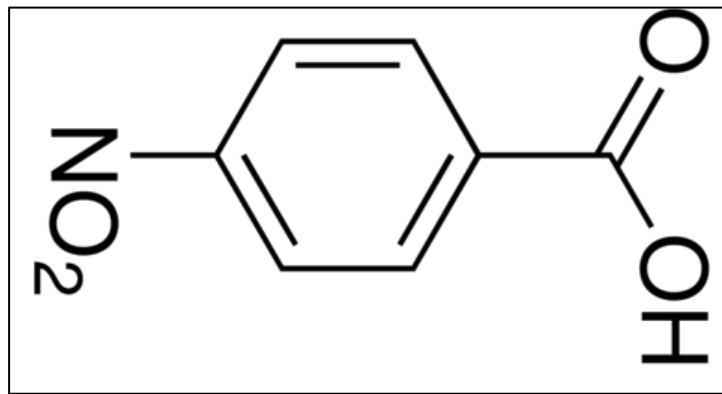
Kimyasal formülü C₆H₅COOH olan benzoik asit renksiz ve kristal veya toz yapıda bir katıdır. Benzoik asit 16. yüzyılda keşfedilmiştir. Benzoin reçinesinden kuru damıtma işlemiyle elde edilmesi ilk olarak 1556'da eczacı Michel de Nostredame tarafından tarif edilmiştir. 1832'de Justus von Liebig ve Friedrich Wöhler benzoik

asidin kimyasal yapısını belirlemişlerdir. Benzoik asit doğada yaban mersini, kızcılık, mantar, tarçın ve karanfilde bulunur. Ayrıca bazı süt ürünlerinde bakteriyel mayalanma sonucunda doğal olarak bulunur [2].

Ticari olarak benzoik asit çoğunlukla toluenin oksijen ile reaksiyonu sonucunda elde edilir. Ayrıca konsantre sülfürik asit ile benzenin oksidasyonu da benzoik asit hazırlanmasında kullanılır.

Benzoik asit ve tuzları (E 210, E211, E 212, E 213) gıdalarda koruyucu olarak etkin kullanım alanına sahiptirler. Benzoik asit mayaların, küflerin ve bazı bakterilerin üremelerini engeller. Benzoik asit nötr ve bazik özellikteki gıdalarda etkin değildir.

Analitik kimya laboratuvarlarında standart referans olarak kullanılır. Whitfield merhemi şeklinde derideki mantar hastalıklarında kullanılır. Kozmetikte şampuanların, parfümlerin, tıraş köpüklerinin, saç sprelerinin ve saç boyalarının içeriklerinde de benzoik asit bulunmaktadır. Tütün ilaçlamada ve diğer böcek öldürücü ilaç içeriklerinde yer alır. Tekstilde pamuk liflerinin boyanmasında kullanılır. Korozyon engelleyici kimyasalların içeriklerinde kullanılır. Otomobillerin antifrizlerinde soğutucu kısmına eklenen kimyasalların içeriğine katılır. Sentetik plastik elde etmek için kullanılır [2].



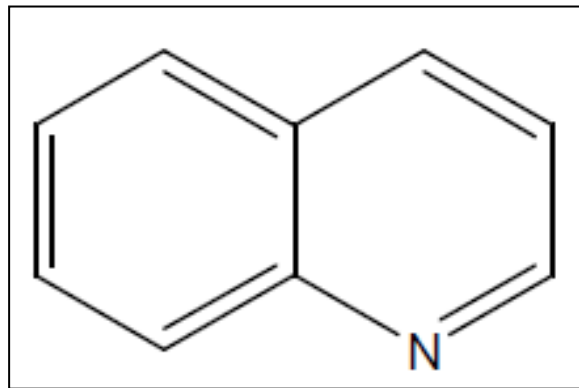
Şekil 1.2. Nitrobenzoik asit [3]

Oldukça toksik bir madde olduğundan deriye veya göze temaslarda oldukça hasarlar verebilir. Bu yapı genellikle gıda sektöründe mesalamin yapımında kullanılmaktadır

[3]. Mesalamin bağırsak hastalıkları tedavisinde kullanılmaktadır. Chorn hastalığı ve immun trombositopenik purpura (ITP) birlikteliğinde hastanın bağırsak ağrılarında dolayı ishal, romatoit artrit ve demir eksikliği anemisi için uyarıcı olarak kullanılmaktadır. Mesalamin tedavisi sonunda hastaların bağırsak ağrılarının azaldığı ve hastalığından dolayı kilo kaybına uğraması sona erdirilmiştir [4,5,6].

Nitrobenzoik asit bileşiklerinin kristal yapıları oda sıcaklığında klor ve nitro yapılı benzoik asit 1/1 oranında uyması ile quanolinin asetonitril çözeltilerinden buharlaştırılarak elde edilir [7]. Nitrobenzoik asit boya aracı olarak, toryum ve alkaloidler için reaktif olarak ve çeşitli atık akıntılarının çevreye serbest bırakılması ile oluşabilen 5-amino-2-hidroksil benzoik asit hazırlanmasında üretimi ve kullanımı vardır [8].

Kinin, Cinchona türlerinin kinin içeren kabuklarından elde edilir. Kinolinin önemi, amochic dizanteri hastalığının tedavisinde kullanılan klorolinin gibi birkaç sıtma karşıtı ilaçlarla bağdaşıyor olmasıdır. Organik çözücülerde oldukça iyi çözünürken, suda çok az çözünebilmektedir [9]. C_9H_7N kapalı formülüne sahip renksiz, higroskopik ve keskin kokulu bir maddedir. Işığa maruz kaldığında rengi sarıya daha sonra ise kahverengiye dönüşür [10].



Şekil 1.3. Kinolin molekülü [9]

Kinolin çoğunlukla diğer ürünlerin üretiminde ara ürün olarak kullanılır. Kinolin aynı zamanda metalurjik proseslerde, boya üretiminde, bir katalizör bir korozyon inhibitörü olarak kullanılmaktadır. Anatomik örnekler için koruyucu olarak, polimer

ve tarım kimyasallarda, reçine çözücü olarak kullanılmaktadır. Sıtma tedavisinde ilaç olarak kullanılır [11,12,13].

Bu çalışmada 2-Cl-5-nitrobenzoik asit(2Cl-5NBAK), 3-Cl-2-nitrobenzoik asit(3Cl-2NBAK), 4-Cl-2-nitrobenzoik asit(4Cl-2NBAK), 5-Cl-2-nitrobenzoik asit-kinolin (5Cl-2NBAK) maddelerinin geometrik parametreleri Kazuma Gotoh ve Hiroyuki Ishida tarafından tespit edilmiştir [7]. Fakat aynı çalışmada bu moleküller ile ilgili deneysel IR ve NMR verileri bulunmamaktadır. Bu nedenle bu moleküllere en yakın yapıdaki bileşiklerin deneysel IR ve NMR değerleri kullanıldı [14].

Bu çalışmada 2Cl-5NBAK, 3Cl-2NBAK, 4Cl-2NBAK, 5Cl-2NBAK molekülleri teorik olarak HF / 6-311G++(d,p) ve B3LYP / 6-311G++(d,p) modelleri kullanılarak en kararlı seviyelerine ait geometrik parametreleri optimize edildi. Bununla birlikte yine aynı metot ve setler ile IR ve NMR değerleri hesaplandı.

Tüm teorik olarak hesaplanan değerler ile deneysel değerler karşılaştırıldı. Bu çalışmadaki teorik hesaplamalar için gauss view [15] ve Gaussian 05 [16] paket programları kullanıldı.

BÖLÜM 2. MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ VE NÜKLEER MAGNETİK REZONANS (NMR) SPEKTROSKOPİSİ

2.1. Temel Bilgiler

Spektroskopi, enerji yüklü parçacıkların ya da fotonların madde ile etkileşmesi ve madde hakkında bilgi edinme tekniğidir. Günümüz şartlarında spektroskopi çok geniş bir yelpazede kendine uygulama alanı bulmaktadır. Tıptan tarıma kadar birçok konuda tanı, teşhis ve bazı maddelerin içyapısının anlaşılmasında spektroskopi kullanılır. Spektroskopinin çalışma bölgesi oldukça geniştir ve enerji aralıklarına göre spektroskopi farklı isimler alır. Spektroskopilerde yüksek frekans bölgesinde Å kullanılır. Orta bölgelerde ise cm^{-1} kullanılır. Düşük frekans bölgelerinde ise MHz kullanılır [17]. Elektromanyetik spektrum bölgeleri Tablo 2.1' deki gibi belli bölgelere ayrılmıştır.

Tablo 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri

Bölge	Dalga boyu	Spektroskopi Türü
Radyo Dalgaları	300m-3m	NMR
Mikro Dalgalar	30m- 0,3m	ESR ve Moleküler Dönme
Kızıl-ötesi	$300 \mu\text{m} - 1 \mu\text{m}$	Moleküler Dönme ve Titreşim
Görünür-Mor ötesi	$1 \mu\text{m} - 30 \text{nm}$	Elektronik geçişler (Dış e^-)
X-Işınları	10nm-30pm	Elektronik Geçişler (İç e^-)
Gama (γ) Işınları	30pm-0,3pm	Nükleer Geçişler

Gama Işınları: Radyoaktif çekirdekler tarafından belirli nükleer tepkimeler süresince yayılan elektromanyetik dalgalardır. Bu ışınlar yüksek derecede girginlik özelliğine sahiptir; canlı dokular tarafından soğurulduğunda metabolizmaya zarar verirler. Bu ışınlarla çalışanlar, kurşun tabaka gibi soğurucularla korunmalıdırlar [17,19].

X Işınları: X ışınlarının kaynağı, bir metal hedefi bombardımana tabi tutan yüksek enerjili elektronların yavaşlamasıdır. Bu ışınlarda yüksek enerji taşıdıklarından canlı dokulara zarar verirler, öldürücü etki yaparlar. X ışınları tıpta bir tanı aracı olup, kanser tedavisinde kullanılır [17,19]. Canlı dokulara zarar verdiği için, x-ışınlarına gereksiz yere hedef olmamak gerekir. Ayrıca x-ışınları kristal yapı incelemelerinde kullanılır. Çünkü x-ışınlarının dalga boyları, kristal yapıdaki atomlar arası uzaklık ($=1 \text{ \AA}$) boyutundadır [19].

Morötesi (Ultraviyole) Dalgalar: Güneş morötesi ışınların en önemli kaynağıdır. Güneşten gelen morötesi ışının çoğu atmosferin bir katmanı olan stratosferdeki atomlar tarafından yutulur. Stratosferin önemli bir bileşeni morötesi radyasyonun oksijenle tepkimeye girmesi sonucunda oluşan ozon (O_3)'tür. Bu ozon tabakası öldürücü yüksek enerjili morötesi radyasyonu ısıya dönüştürür ve sonuçta atmosfer tabakası ısınır [17]. Güneş ışığı vücudumuza çarptığında, UV ışınması derimizde D vitamini üretir. D vitamini sağlıklı kemikler ve dişler için gereklidir. Bazı yiyecekler, UV ışınlarına maruz bırakılırsa D vitamini içerikleri artış gösterir. Örneğin, süt içerisindeki D vitamini arttırmak için UV lambasından çıkan ışınlarla tutulur [18].

UV ışınması mikropları öldürür. Bu sebeple, hastanelerin ameliyat odalarında mikropları yok etmek için UV lambaları kullanılır. UV ışınması görünmez olup, dalga boyu görünür ışığından daha da azdır [18].

Görünür Bölge: İnsan gözünün görebildiği kısımdır. Işık, atom ve moleküllerdeki elektronların yeniden düzenlenmeleri ile oluşur. Her renk farklı dalga boyuna sahiptir ve bütün bu dalgalar birlikte iken beyaz ışık elde edilir. Mordan kırmızıya gökkuşağı renklerini içerir [17].

Kızılötesi Dalgalar (IR): sıcak cisimler ve moleküller tarafından oluşturulan bu dalgalar, çoğu maddelerce kolaylıkla soğurulurlar. Bir maddenin soğurduğu kızılötesi enerji ısı şeklinde kendini gösterir. Çünkü madde tarafından soğurulan bu enerji vasıtası ile cismin atomları yerinden oynadığından, onların titreşim ve öteleme hareketleri artar, dolayısıyla maddede bir sıcaklık artışı olur [17].

IR, eşyaları kurutmakta veya ısıtmakta kullanılır. Örneğin, endüstride boya kurutulmasında IR lambaları kullanılır. Bir restorandaki pişmiş yemekler IR lamba ile sıcak tutulabilir. Sıcak cisimler IR ışınları yayarlar. Bundan dolayı askeri amaçla, ısı kaynağı arayan füzeler geliştirilmiştir. Bu füzeler, hedeflerini onların yaydıkları IR ışınlarını aramak suretiyle vururlar. IR ışınması aynı zamanda tümörlerin aranmasında da kullanılır. IR ışınması da görünmez olup, görünür ışıktan daha büyük bir dalga boyuna sahiptir. Elektromanyetik tayfta, görünür ışık bandının kırmızı ucundan sonra yer alır. IR ışınması soğurulduğunda ısıyayar. Aşırı ısı ise doku yanmasına yol açabilir. IR ışınmasını aramanın bir yolu özel olarak yapılmış ve IR' ye hassas filmler kullanılmaktadır.

IR ışınması endüstride bilinmeyen maddelerin tayininde kullanılır. Bir madde IR ışınlarına maruz bırakılırsa, madde içindeki atomlar titreşmeye başlarlar. Maddedeki her bir bileşiğin titreşimleri bir makine tarafından kaydedilen bir spektrum (tayf) meydana getirir. Her bileşiğin kendine has parmak izi gibi bir IR tayfi vardır. Petroldeki bileşiklerden çoğu bu yolla belirlenmiştir [18].

Mikrodalga Bölgesi: Kısa dalga boylarından dolayı, hava yolculuklarında kullanılan radar sistemleri ve maddenin atomik ve moleküler parametrelerinin incelenmesi için çok uygundur. Mikrodalga ışınları yağmur, sis ve kirli hava içinden geçebilirler. Bunlar, bu yüzden iletişimde kullanılırlar. Örneğin, telefon tesislerinin çok zor olarak kurulabileceği dağlık arazilerde haberleşme mikrodalgalarla (telsiz telefon) sağlanır. Bir mikrodalga fırınında çok kuvvetli bir mikrodalga ışın demeti yayan bir elektronik tüp vardır. Soğurulduğu takdirde, ışıma yiyecek içerisindeki moleküllerin titreşmesine yol açar [18].

Yiyeceğin kinetik enerjisi artar. Yiyeceğin sıcaklığı artar ve böylece pişmesi sağlanır. Mikrodalgalar doğrudan doğruya yiyecek tarafından soğurulur. Mikrodalgalar yiyeceğin kabına nüfuz edemez. Cam veya kâğıt pişirme kapları kullanılır, çünkü bunlar mikrodalgaları doğrudan geçirirler. Metal kaplar ise kullanılmaz çünkü bunlar mikrodalgaları yansıtırlar.

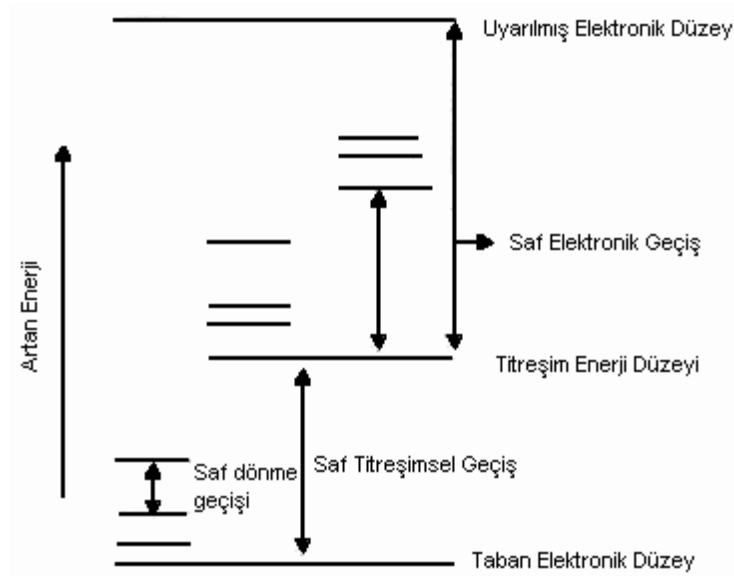
Mikrodalga fırını ile pişirmek gaz veya elektrikle pişirmekten çok daha süratlidir. Mikrodalga fırını, insanları ışımadan korumak için bir kalkan içine alınmıştır. Mikrodalga ışınları zararlı olup, insanları hasta edebilir [18]. Moleküllerin dönü enerji düzeyleri arasındaki geçişlerde yayınlanırlar. Elektron Spin Rezonans (ESR) ve Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) olayları bu bölgede gerçekleşir [20].

Radyo Frekans Bölgesi: TV ve radyo yayın sistemlerinde kullanılan bu dalgalar, titreşen devrelerin bulunduğu elektronik aygıtlar tarafından üretilirler. Çekirdek spin geçişleri sırasında meydana gelirler. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ve Nükleer Kuadropol Rezonans (NQR) olayları bu bölgede gerçekleşir [19,20].

Bir molekülün toplam enerjisi, elektronik enerji (elektron hareketinden kaynaklanır), titreşim enerjisi (atomların titreşiminden kaynaklanır) ve dönme enerjisinin (molekülün dönmesinden kaynaklanır) toplamıdır. Dolayısıyla bir molekülün toplam enerjisi,

$$E = E_e + E_t + E_d \quad (2.1)$$

şeklinde tanımlanır. Burada E_e elektronların enerji geçişleriyle molekül boyunca dağılması temsil eder. E_t titreşim enerjisi, kimyasal bağların ortalama merkezinin uğurduğu daha yüksek enerjili bir terimdir. E_d mikrodalga bölgesinde emilen enerji olup, molekülde dönme hareketi olarak gözlemlenir. İki atomlu bir molekülün 2.1 numaralı ifade ile verilen enerjisinin diyagramı şekil 2.1'de gösterilmiştir. Gerçekte elektronik enerji düzeyleri arasındaki fark çok daha büyük, dönme enerji düzeyleri arasındaki fark ise çok daha küçüktür.



Şekil 2.1. İki atomlu bir molekülün enerji diyagramı [21]

Bir molekülün toplam enerji formülündeki her bir enerji ifadesi farklı deneysel ve teorik yöntemlerle açıklanabilmektedir. Bizim molekülde ilgilendiğimiz kısım titreşim enerjisidir. Molekülün titreşim enerjisi,

$$E_t = hc\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - hc\chi\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (2.2)$$

ifadesi ile verilmektedir. 2.2'nin sağındaki ilk ifade harmonik, ikinci ifade ise anharmonik katkıya karşılık gelir ve v titreşimsel kuantum sayısı ω_e dalga sayısı, χ anharmonik sabitini göstermektedir. $v = 0$ titreşimsel olarak taban enerji düzeyine $v \geq 1$ ise titreşimsel olarak uyarılmış enerji düzeylerine karşılık gelir. $0 \rightarrow 1$ geçişi temel geçiş, $0 \rightarrow 2,3,4, \dots$ geçişine üst ton geçişleri denir. Titreşim ifadesi düzenlenirse,

$$(E_t - E_0)/hc = v\omega_e - \chi\omega_e(v^2 + v) + \dots \quad (2.3)$$

yazılabilir. Bu eşitlikten çıkışla temel geçişe karşılık gelen temel titreşim dalga sayısı

$$\bar{\nu} = \omega_e - 2\chi\omega_e \quad (2.4)$$

ifadesi ile verilmektedir. Moleküller mutlak sıfır sıcaklığında dahi titreşirler, bu enerjiye sıfır nokta enerjisi denir ve

$$E_0 = \frac{1}{2} h\bar{\nu} \quad (2.5)$$

şeklinde ifade edilir.

Bir moleküldeki atomlar arasındaki etkileşmeler kuvvet veya potansiyel enerji ile ifade edilmektedir.

Potansiyel enerji denge konumu civarında Taylor seri açılımı yapılırsa,

$$V = V_{(q_0)} + \sum \frac{\partial v_i}{\partial q_i} q_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\partial^2 V_i}{\partial_i \partial_j} q_i q_j + \dots$$

veya

$$V = \frac{1}{2} \sum_{ij} F_{ij} q_i q_j + \frac{1}{6} \sum_{ijk} F_{ijk} q_i q_j q_k + \dots \quad (2.6)$$

olur. Burada,

$$F_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \quad (2.7)$$

olup harmonik kuvvet sabiti adını almaktadır. Harmoniklik yaklaşımında dalga sayısı

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}} \quad (2.8)$$

şeklinde dir. 2.6 ifadesindeki 3. Terim ve diğer üst mertebeden terimler anharmonik katkıya karşılık gelmektedir.

2.2. Infrared Spektroskopisi [22,23]

Infrared spektroskopisi, maddenin infrared ışınlarının absorblanması üzerine kurulmuş bir spektroskopi dalıdır. Bir sistem yayınladığı frekansa eşdeğerde, başka bir frekansı soğurabilir (absorblayabilir). N_2 , O_2 , Cl_2 gibi homonükleer ve CCl_4 gibi simetrik moleküller hariç tüm moleküller infrared ışınını absorblar ve infrared spektrumu verirler. Homonükleer ve CCl_4 gibi simetrik moleküller infrared ışınını absorblayamazlar; çünkü bunlarda dipol moment değişimi olmamaktadır. Infrared ışınlarını absorblayan maddelere “Infrared Aktif Maddeler” denir.

Molekül ν frekanslı bir ışın soğurduğunda, molekülün $\vec{\mu}$ elektriksel dipol momentinin bileşiklerinden en az biri bu frekansta titreşecektir. Bu titreşim spektrumunda infrared bölgede gözlenebilir. Titreşimle ilgili olan bu soğurma klasik teori ve kuantum mekaniksel teori olmak üzere iki kısımda incelenebilir.

2.2.1. Klasik kurama göre infrared soğurma ve infrared aktiflik [24]

Klasik teoriye göre; bir molekül, ν frekanslı bir ışını soğurduğunda, molekülün elektriksel dipol momentini $\vec{\mu}$ veya bileşenlerinden en az biri bu frekansta titreşir. Bu titreşim elektromanyetik spektrumun infrared bölgesinde gözlenir. Molekülün $\vec{\mu}$ elektriksel dipol momentini kartezyen koordinat sisteminde μ_x, μ_y, μ_z üç bileşenli bir vektördür. Basit harmonik yaklaşıma göre moleküler dipol momentinin titreşim genliği bütün ϕ titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur. Molekülün denge konumu yakınında $\vec{\mu}$ dipol momentinin Taylor serisine açılımı;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_K \left[\left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \phi_K} \right)_0 \phi_K \right] + \frac{1}{2} \sum_K \left[\frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial \phi_K^2} \phi_K^2 \right] + \dots \text{daha yüksek mertebeden terimler (2.9)}$$

Bu denklemden K bütün titreşim koordinatları üzerinden toplamı göstermektedir. Küçük genlikli salınımlar için iyi bir yaklaşıklıkla ϕ_K 'nin birinci dereceden terimi alınıp daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilebilir. Bu durumda $\vec{\mu}$ elektriksel dipol moment vektörü aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_K \left[\left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \phi_K} \right)_0 \phi_K \right] \quad (2.10)$$

Klasik teoriye göre bir titreşimin Infrared aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki veya bileşenlerinden en az birindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekir. Bu aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}_i}{\partial \phi_K} \right)_0 \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (2.11)$$

olmalıdır.

2.2.2. Kuantum mekanik teoriye göre infrared soğurma ve infrared aktiflik [25,26]

Kuantum mekaniğine göre $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ile karakterize edilen taban ve uyarılmış titreşim enerji düzeyleri arasında geçiş dipol momenti

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \vec{\mu} \psi^{(m)} d\tau \quad (2.12)$$

şeklinde tanımlanır. Burada; μ_{nm} ile n ve m titreşim enerji düzeyleri arasındaki ışınımın soğurma şiddetini gösteren geçiş dipol momentidir (elektriksel dipol moment operatörü) ve üç bileşene sahiptir. $\psi^{(n)}$; üst enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu, $\psi^{(m)}$; taban enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu, $\vec{\mu}$; elektriksel dipol moment vektörü (operatörü), $d\tau$; ise hacim elemanıdır. Eşitlik (2.10)'deki μ değeri eşitlik (2.12)'de yerine konursa;

$$\vec{\mu}_{nm} = \mu_0 \int \psi^{(n)} \psi^{(m)} d\tau + \sum_k \left[\left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \phi_k} \right)_0 \int \psi^{(n)} \phi_k \psi^{(m)} d\tau \right] \quad (2.13)$$

elde edilir. $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ortogonal olduğundan $n \neq m$ eşitliğin sağ tarafındaki ilk terim sıfırdır. Bu durumda elektriksel dipol momentteki

değişimin ve (2.13) denkleminin sağ tarafında yer alan ikinci terimindeki integral ifadesinin sıfırdan farklı olması gerekir. Çünkü m . düzeyinden n . düzeyine geçiş olasılığı $|\mu_{nm}|^2$ ile orantılı olduğundan dolayı elektriksel dipol momentindeki değişim sıfırdan farklı olduğunda molekülün bir titreşimi gözlenebilir.

Genel olarak m . ve n . düzeylere ait toplam dalga fonksiyonları her bir normal moda ait dalga fonksiyonlarının çarpımları olarak aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\psi^{(n)} = \psi_1^{(n)}(\phi_1)\psi_2^{(n)}(\phi_2) \dots \dots \psi_k^{(n)}(\phi_k) = \prod_k \psi_k^{(n)} \quad (2.14)$$

$$\psi^{(m)} = \psi_1^{(m)}(\phi_1)\psi_2^{(m)}(\phi_2) \dots \dots \psi_k^{(m)}(\phi_k) = \prod_k \psi_k^{(m)} \quad (2.15)$$

(2.14) ve (2.15), (2.13) deki integral ifadesinde kullanılırsa;

$$\begin{aligned} & \int \left(\prod_k \psi_k^{(n)} \right) \phi \left(\prod_k \psi_k^{(m)} \right) \partial \tau \\ &= \psi_1^{(n)} \psi_1^{(m)} \partial \phi_1 \int \psi_2^{(n)} \psi_2^{(m)} \partial \phi_2 \dots \dots \int \psi_k^{(n)} \psi_k^{(m)} \partial \phi_k \int \psi_{k+1}^{(n)} \psi_{k+1}^{(m)} \partial \phi_{k+1} \quad (2.16) \end{aligned}$$

şeklinde olacaktır. (2.16) eşitliği harmonik yaklaşımla ifade edilmektedir. Sağ taraftaki ilk terimler $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ ortogonal olabilmesi için k' lı terimlerin sıfırdan farklı olması gerekmektedir. Bu fonksiyonlar olduğundan sıfırdır. m . düzeyinden n . düzeyine geçiş durumu ancak $n - m = 1$ ($n = tek$, $m = çift$) olması durumunda mümkündür. Yani ν_k frekanslı bir ışınım soğurduğunda, sadece k modunun titreşim sayısı bir birim kadar değişmeli, diğerlerinin kuantum sayısı değişmemelidir.

Normal modların titreşim dalga fonksiyonları ile simetrisi, nokta grubunun aynı indirgenemez gösterimine temel oluştururlar. Bu sebeple integralin değerini bulmak için, dalga fonksiyonları yerine simetrisinden yararlanılabilir. İntegral ifadesine, herhangi bir simetri işlemi uygulandığında değişmemesi gerekir. Taban titreşim enerji düzeyini tanımlayan dalga fonksiyonu $\psi^{(m)}$ tüm simetri işlemleri altında

değişmez ve tüm simetriktir. Üst uyarılmış titreşim enerji düzeyini tanımlayan dalga fonksiyonu $\psi^{(n)}$ ise ϕ_k ile aynı simetri türünde olduğunda infrared aktiflik sözkonusu olur. Sonuç olarak;

$$\vec{\mu}_{nm} = (\delta\vec{\mu}/\delta\phi_k)_0 \int \psi^n \phi \psi^m d\tau \neq 0 \quad (2.17)$$

elde edilir. Eşitlik (2.17)'da $\vec{\mu}_{nm} \neq 0$ olması durumunda geçiş vardır. Görülüyor ki; infrared de bir ışınının soğurulabilmesi için molekülün titreşim hareketi esnasında değişen bir elektrik dipol momentine sahip olması gerekir.

Infrared spektroskopisi dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre yakın, orta ve uzak infrared bölge olmak üzere üç kısma ayrılır. Bu kısımlar Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2. İnfrared spektral bölge.

Bölge	λ (μm)	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	ν (Hz)	Enerji (E)
Yakın IR	0.78–2.5	12800–4000	$3.8 \cdot 10^{14}$ – $1.2 \cdot 10^{14}$	10–37 Kcal/mol
Orta IR	2.5–50	4000–200	$1.2 \cdot 10^{14}$ – $6 \cdot 10^{12}$	1–10 Kcal/mol
Uzak IR	50–1000	200–10	$6 \cdot 10^{12}$ – $3 \cdot 10^{11}$	0.1–1 Kcal/mol

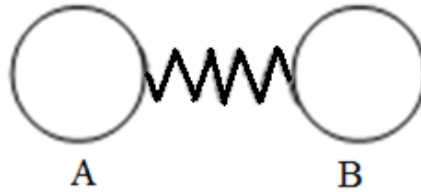
Yakın İnfrared Bölge (Near Infrared): 12800 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığındadır. Molekülün titreşim frekanslarının üstten ve harmoniklerinin gözlemlendiği bölgedir.

Orta İnfrared Bölge (Infrared): 4000 cm^{-1} ile 200 cm^{-1} dalga sayısı aralığındadır. Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimleri bu bölgede gözlenmektedir. Bu bölge grup frekansı bölgesi ve parmak izi bölgesi olmak üzere ikiye ayrılmıştır.

Uzak İnfrared Bölge (Far Infrared): 200 cm^{-1} ile 10 cm^{-1} dalga sayısı aralığındadır. Moleküllerin iskeletlerini oluşturan ağır atomların titreşimleri ile çoğunlukla da örgü titreşimlerinin gözlemlendiği bölgedir.

2.3. İki Atomlu Moleküllerin Titreşim Enerji Seviyeleri

İki atomlu moleküllerin titreşim enerji seviyeleri hesaplanırken atomların birbirlerine bir yayla bağlı olduğu varsayılır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. İki atomlu bir molekülün şekli.

2.3.1. Harmonik titreşici modeli [27]

Harmonik titreşici modeline göre bu yay esnek olarak hareket eder. Atomlar denge noktasından (R_c) uzaklaştığında iki atomlu molekülün moleküler potansiyel enerjisi artar. Denge noktası civarındaki $x = R - R_c$ küçük yer değiştirmeler için potansiyel enerjiyi Taylor serisine açabiliriz.

$$V(x) = V(0) + \left(\frac{dV}{dx}\right)_0 + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_0 x^2 + \frac{1}{3!}\left(\frac{d^3V}{dx^3}\right)_0 + \dots \quad (2.18)$$

Buradaki 0 alt indisi $x = 0$ denge noktasındaki türevleri göstermektedir, $V(0) = 0$ alınabilir. Denge noktasında birinci türev de sıfırdır çünkü burada moleküler potansiyel eğrisi minimuma gitmektedir. Denge noktası civarındaki küçük yer değiştirmeler için üçüncü türev ihmal edilebilir. Yalnızca x^2 'ye bağlı terim kalmıştır. Böylece potansiyel enerjiyi aşağıdaki gibi yazabiliriz.

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 \quad (2.19)$$

$$k = \left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_0 \quad (2.20)$$

k sabitinin değerini böyle gösterebiliriz. m_1 ve m_2 kütleli iki atomlu molekülün hamiltoniyenini aşağıdaki gibi gösterebiliriz.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \frac{d^2}{dx_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m_2} \frac{d^2}{dx_2^2} + \frac{1}{2}kx^2 \quad (2.21)$$

Buradaki hamiltoniyeni bir toplam şeklinde yazabiliriz. İlk terim kütle merkezi sisteminin hareketini ikinci terim de bağıl hareketi gösterir. Böylece μ etkin kütle olmak üzere hamiltoniyeni aşağıdaki gibi yazabiliriz.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 \quad (2.22)$$

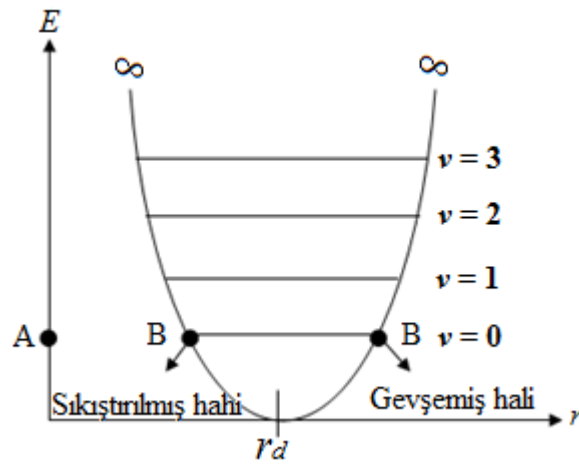
$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (2.23)$$

$m_1 \gg m_2$ olduğunda $\mu \approx m_2$ 'dir; çünkü biz hareketin daha hafif atom tarafından daha kuvvetli hissedildiğini varsayarız. Bu yüzden μ daha hafif olan parçacığın kütlesine eşittir. Parabolik potansiyel enerjili bir hamiltoniyen harmonik osilatör karakterinde olduğundan harmonik osilatör için olan çözümlerden yararlanarak enerji düzeyleri bulunabilir.

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (2.24)$$

$$\omega = \left(\frac{k}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.25)$$

$n = 0,1,2,3 \dots$ değerlerini alabilen titreşim kuantum sayılarıdır. Harmonik yaklaşıklıkta enerji seviyeleri aralığı birbirine eşittir ve değeri $h\nu$ kadardır (Şekil 2.3). Bu yaklaşıklıkta molekülün sonsuz uzunluktaki bir potansiyel kuyusunda olduğu düşünülür. Buna göre molekül hiçbir zaman atomlarına ayrılamaz. Bunun için harmonik yaklaşıklık molekülün gerçek titreşim enerji seviyelerini göstermez.



Şekil 2.3. Harmonik titreşen iki atomlu bir molekülün enerji seviyeleri.

2.3.2. Anharmonik titreşici modeli

Moleküler potansiyel enerjiyi Taylor serisine açtığımızda kuadratik terimleri ihmal etmiştik, bu yalnızca bir yaklaşımdır. Aslında gerçek molekülde ihmal edilen terimler özellikle denge noktasından olan büyük uzaklıklarda önemlidir ve bu sebepten dolayı harmonik yaklaşıklık gerçek molekülün enerji seviyelerini bize vermez. Anharmonik yaklaşıklık bize molekülün gerçek titreşim enerji düzeylerini verir. Bu yaklaşımda enerji seviyeleri aralıkları birbirine eşit değildir ve yüksek uyarılma seviyelerinde bu aralıklar gitgide azalır. Böylece molekül atomlarına ayrılabilir. Anharmonik yaklaşıklıkta Morse potansiyel enerjisi kullanılır.

$$V(x) = hcD_e\{1 - e^{-ax}\}^2 \quad a = \left(\frac{k}{2hcD_e}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.26)$$

D_e spektroskopik ayrışma enerjisi, a moleküle bağlı bir sabittir. Hamilton işlemcisinde Morse potansiyel enerjisi yerine konularak titreşim enerji düzeyleri bulunabilir.

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega - \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \hbar\omega\chi_e \quad (2.27)$$

$$\omega\chi_e = \frac{a^2\hbar}{2\mu} \quad \omega = \left(\frac{k}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.28)$$

Burada χ_e anharmoniklik sabitidir. Enerji düzeyleri sınırlıdır ve kuantum sayısı büyüdükçe enerji düzeyleri arasındaki aralıkların azaldığı görülür ($n = 0, 1, \dots, n_{max}$) (Şekil 2.4).

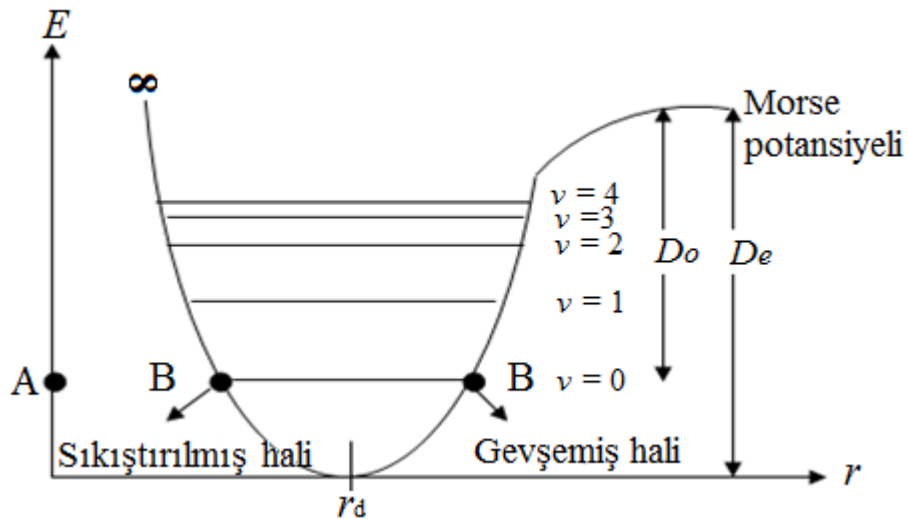
$$n_{max} < \frac{hcD_e}{\hbar\omega/2} - \frac{1}{2} \quad (2.29)$$

bulunur. Sıfır noktası enerjisi;

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega \left(1 - \frac{1}{2}\chi_e\right) \quad (2.30)$$

elde edilir. Dissociation enerjisi aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$D_0 = D_e - E_0/hc \quad (2.31)$$



Şekil 2.4. Anharmonik titreşen iki atomlu molekülün enerji seviyeleri.

2.4. Çok Atomlu Moleküllerin Temel Titreşim Hareketleri

Çok atomlu moleküllerin her temel titreşimi bir normal mod olarak bilinir. Bir normal mod moleküldeki bütün atomların aynı fazda ve frekansta titreşmesidir. Lineer olmayan N atomlu bir molekül $3N-6$ temel ya da normal titreşim moduna sahiptir. N atomlu lineer bir molekül ise $3N-5$ normal titreşim moduna sahiptir. Çok atomlu organik bileşiklerin moleküler titreşimlerini bağ gerilmesi ve açılı bükülmesi olmak üzere iki sınıfta inceleyebiliriz. Molekülün normal titreşimleri teorik olarak Normal Koordinat Analizi yöntemi ile hesaplanabilir. Bu hesaplamalar bilgisayar ile yapılır ve hesaplama için molekülün kuvvet alanı oluşturulmalıdır. Molekülün normal titreşim frekans ve kipleri, deneysel IR ve Raman spektrumlarının analizinden, grup frekanslarından ve izotropik yer değiştirme yöntemleri kullanılarak uygun bir biçimde hesaplanır [28].

N atomlu bir molekülün her atomunun uzaysal konumu x, y, z yer değiştirme koordinatları ile belirlenir. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi karışık olmakla beraber hesaplanabilmektedir. Bir molekülün temel titreşim kipleri (normal mod), bütün atomların aynı fazda ve aynı frekansta yaptıkları titreşim hareketleridir. Fakat genlikler (kütlelerle ters orantılı) farklıdır.

N atomlu bir molekülün $3N$ tane serbestlik derecesi vardır. Lineer olmayan bir molekül için 3 eksen boyunca öteleme ve 3 eksen etrafında dönme titreşimleri serbestlik derecesinden çıkarılırsa, $3N - 6$ tane (molekül lineer ise $3N - 5$) temel titreşim elde edilir [29]. Kapalı halka oluşturmeyen N atomlu bir molekülün $N - 1$ bağ gerilmesi, $2N - 5$ açılı bükülme (lineer ise $2N - 4$) titreşimi vardır. Çok atomlu bir molekülün herhangi bir gözlenen bandına karşılık gelen titreşim hareketi $3N - 6$ temel titreşimden bir veya birkaçının üst üste binmesi şeklinde açıklanabilir. Çok atomlu moleküllerin titreşimini dört grupta inceleyebiliriz [30].

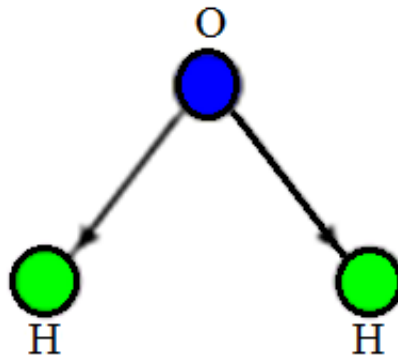
2.4.1. Gerilme titreşimleri: ν

Bağın kendi eksenini doğrultusunda, periyodik uzama ve kısalma hareketine neden olan titreşimlerdir. Yer değiştirme vektörleri bağ uzunluğundaki değişmeyi verir. Bu

tür titreşim hareketleri bağ açısını değiştirmez. Bağ simgesi “v” ile gösterilir. Simetrik ve asimetrik (anti-simetrik) gerilme olarak ikiye ayrılır.

2.4.1.1. Simetrik gerilme: ν_s

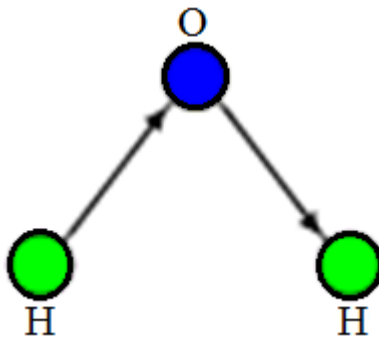
Molekülün tüm bağlarının aynı anda uzaması ve kısılması hareketidir (Şekil 2.5). “ ν_s ” ile gösterilir.



Şekil 2.5. H₂O molekülünün simetrik bağ gerilmesi hareketi

2.4.1.2. Asimetrik (anti-simetrik) gerilme: ν_a

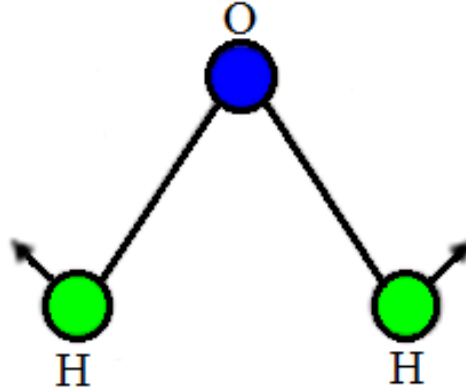
Moleküldeki bağların biri veya birkaçı uzarken diğeri kısılır (Şekil 2.6.). “ ν_a ” ile gösterilir. Asimetrik gerilmenin enerjisi, genel olarak simetrik gerilme titreşim enerjisinden daha yüksektir.



Şekil 2.6. H₂O molekülünün asimetrik bağ gerilmesi hareketi

2.4.2. Açı bükülme titreşimleri: δ

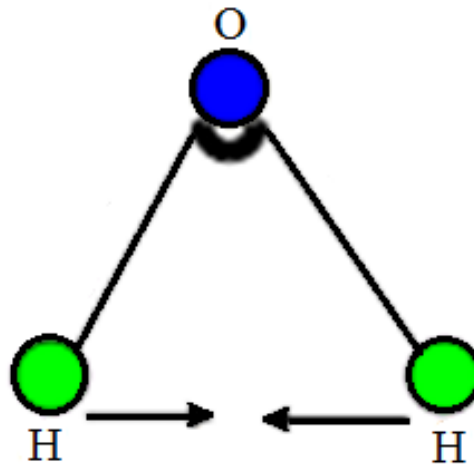
İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişerek deformasyona uğraması hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. “ δ ” ile gösterilir (Şekil 2.7.). Molekül grupları için açı bükülmesinin özel şekilleri aşağıdaki gibidir.



Şekil 2.7. H₂O molekülünün açı bükülmesi hareketi

2.4.2.1. Makaslanma: δ_s

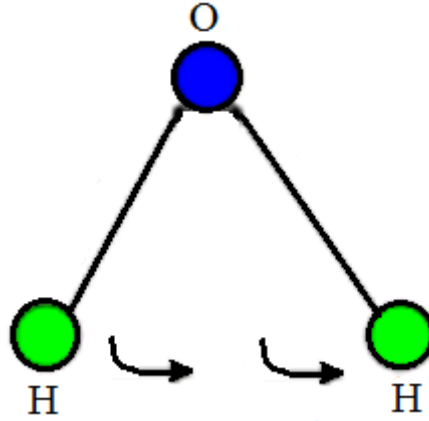
Yer değiştirme vektörlerinin bağa dik doğrultuda ve aynı noktaya doğru olduğu titreşim hareketidir (Şekil 2.8.). ” δ_c ” ile gösterilir.



Şekil 2.8. H₂O molekülünün makaslama hareketi

2.4.2.2. Sallanma: ρ_r

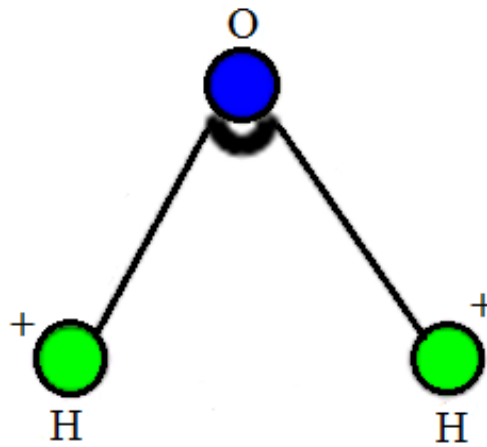
Bir grup atomla (atomlar arasındaki açı yer değiştirmeden) bir bağ yâda iki bağ arasındaki açının bükülmesidir (Şekil 2.9.). “ ρ_r ” ile gösterilir.



Şekil 2.9. H₂O molekülünün sallanma hareketi

2.3.2.3. Dalgalanma: ω

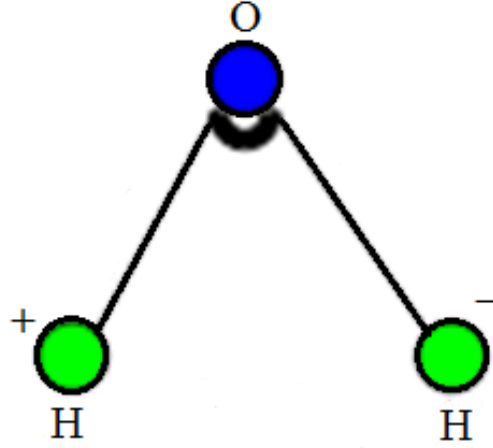
Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişimine neden olan titreşim hareketidir (Şekil 2.10.). Molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemsel iken, bir atomu bu düzleme dik hareket etmesidir. “ ω ” ile gösterilir.



Şekil 2.10. H₂O molekülünün dalgalanma hareketi

2.4.2.4. Kıvrırma: t

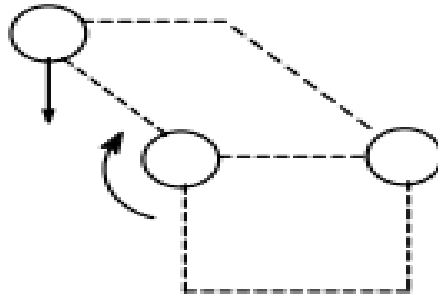
Bir bağ ile bağ düzlemi arasındaki açı değişimidir. “ t ” ile gösterilir. Lineer ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesine neden olur. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna dik ve zıt yöndedir (Şekil 2.11.).



Şekil 2.11. H₂O molekülünün kıvrırma hareketi

2.4.3. Burulma: τ

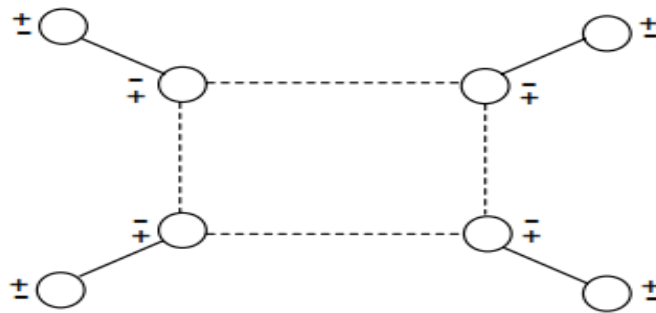
İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı bozarak (deforme ederek) periyodik olarak değişim hareketidir (Şekil 2.12.). “ τ ” ile gösterilir.



Şekil 2.12. Çok atomlu molekülünün burulma hareketi

2.4.4. Düzlem dışı açı bükülmesi: γ

Bir düzleme (en yüksek simetriye sahip düzlem) dik doğrultudaki açı değişimidir. Atomların hareketi ile bir düzlem yok edilmiş olur. Bu titreşim hareketi “ γ ” ile gösterilir. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçiminden dolayı “şemsiye” (umbrella) titreşimi olarak bilinir. Şekil 'deki (+) ve (-), sırasıyla kâğıt düzlemin üstüne ve altına olan hareketleri göstermektedir (Şekil 2.13.).



Şekil 2.13. Çok atomlu molekülünün açı bükülmesi hareketi

Boltzman olasılık dağılımına göre moleküllerin oda sıcaklığında taban titreşim enerji düzeyinde, çok az bir kısmı da uyarılmış titreşim enerji düzeyinde bulunabilir. Bu nedenle bir molekülün infrared spektrumunda şiddetli bantları birinci titreşim düzeylerinden kaynaklanan ($\nu = 0 \rightarrow 1$) geçişlerinde gözlenir. Bu geçişlerde gözlenen titreşim frekanslarına temel titreşim frekansı denir. Temel titreşim bantları yanında, üst ton, birleşim ve fark bantları da bulunur. Temel titreşim frekansının iki, üç veya daha fazla katlarında ($2\nu, 3\nu$) üst ton geçişleri gözlenir. İki veya daha fazla temel titreşim frekansının toplamı ve farkı olarak ortaya çıkan frekanslarda da birleşim ve fark bantları oluşur. Bu bantların şiddeti, temel titreşim bantlarına göre zayıftır. Bu titreşimlerin gözlenebilir olması daha önce ifade ettiğimiz infrared gözlenebilirlik şartı ile mümkündür.

Rezonans şartı ise, aynı simetri türünde olan bir titreşim ile bir üst ton ve birleşim frekansı birbirine çok yakın olduğu durumlardaki etkileşmeler için olasıdır. Bu durumda spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı ile zayıf bir üst ton veya birleşim bandı gözleneceği yerde, temel titreşim bandı civarında gerçek değerlerden

sapmış farklı iki şiddetli bant gözlenir. Bu olay Fermi rezonansı olarak adlandırılır. Moleküllerin spektrumu çekildiğinde titreşim, frekans ve kip tayininde en çok yararlanılan grup frekanslarıdır. İzotropik yer değiştirmeden de yararlanılmaktadır.

2.5. Grup Frekansları

Grup frekansları molekülün yapısından hemen hemen bağımsız olan temel frekanslardır. Kırmızı-altı spektrumları incelenirken bazı grupların, molekülün geri kalan kısmı ne olursa olsun yaklaşık aynı frekansta soğurma verdikleri saptanmıştır. Normal titreşim, molekülün tüm atomlarının aynı fazda ve aynı frekansta hareket etmesi olarak bilinir. Fakat genlikleri farklı olabilir. Genlik farkı, bazı atom gruplarının molekülün geri kalan kısmından bağımsız gibi hareket etmesine neden olur. Genellikle böyle gruplar molekülün diğer atomlarına nazaran hafif ve ağır atom içeren gruplardır [31].

Ortak atom gruplarına sahip bileşiklerin IR spektrumları incelendiğinde, bu atom gruplarının molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket ettikleri ve dar bir frekans bölgesini absorbladıkları saptanmıştır. Bundan dolayı bu frekanslara grup frekansları denir. Örneğin, metil grubunun grup frekansları dalga sayısı biriminde 3000- 2860, 1470-1400, 1380-1200 ve 1200-800 cm^{-1} dir. Grup frekansı ifadesi, özel bir grubun titreşimlerinin molekülün geri kalan kısmından bağımsız olduğu varsayımına dayanır. Molekülün tüm çekirdekleri normal bir titreşimde harmonik salınım yaparlar. Yani grup frekansı gibi izole edilmiş titreşimler aslında normal titreşim tanımına aykırı düşmektedir. Ancak eğer bir grup hidrojen gibi hafif atomlar (OH, NH, NH₂, CH, CH₂, ...) veya halojenler (CCl, CBr, Cl, ...) gibi ağır atomlar içeriyorsa izole titreşim fikri pek de yanlış olmaz. Çünkü bu gruplara ait atomların harmonik titreşimlerinin genlikleri molekülün geri kalan atomlarından daha büyük ya da daha küçüktür [32].

Moleküllerin titreşimsel spektrumlarını yorumlayabilmek için grup frekanslarının önemli bir yeri vardır. Infrared ve Raman spektrumları incelenirken aynı grubun bulunduğu değişik moleküllerde grubun karakteristik infrared bandının, moleküle ait geri kalan kısmı ne olursa olsun, yaklaşık olarak aynı frekansta soğurma verdikleri

gözlenmiştir. Moleküllerin temel titreşimleri aynı, genlikleri farklı ise; bu fark bazı grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket etmesine sebep olur [33]. Bu gruplar molekülün diğer atomuna kıyasla hafif atomlar ($-\text{CH}_3$, $\text{C}=\text{O}$) veya ağır atomlar ($\equiv\text{C}-\text{Br}$, $\equiv\text{C}-\text{F}$) içeren gruplardır.

Bağ kuvveti sabitlerinin molekülden moleküle değişmemesi sonucu grup frekansı sabit kalmaktadır. Karışık bir molekülün karakteristik grup frekanslarından oluşan infrared spektrumunun incelenmesi, infrared spektroskopisinin yapı analizinde önemli bir yöntem olduğunu ortaya koyar.

Gerilme (Stretching) ve bükülme (bending) hareket şekillerinde, bükülme kuvvet sabiti gerilme kuvvet sabitinden daha küçüktür. Bu nedenle gerilme titreşiminin neden olduğu frekans bölgesi bükülme titreşiminin neden olduğundan daha yüksek bölgededir. Aynı atoma bağlı bağların aynı anda gerildiği ve büküldüğü titreşim kipleri de mümkündür. Aynı grubun bulunduğu çeşitli moleküllerde çevre düzeni farklı olduğundan dolayı grup frekanslarında da küçük değişimler söz konusudur. Tablo 2.3’de bazı grupların grup frekansları verilmiştir.

Tablo 2.3. Bazı grup frekansları [34].

Grup	Gösterim	Titreşim Dalga Sayısı Aralığı (cm^{-1})
$-\text{O}-\text{H}$ gerilme	ν (OH)	3640–3600
$-\text{N}-\text{H}$ gerilme	ν (NH)	3500–3380
$-\text{C}-\text{H}$ gerilme (aromatik halkalarda)	ν (CH)	3100–3000
$-\text{C}-\text{H}$ gerilme	ν (CH)	3000–2900
$-\text{CH}_3$ gerilme	ν (CH_3)	2962±10 ve 2872±5
$-\text{CH}_2$ gerilme	ν (CH_2)	2926±10 ve 2853±10
$-\text{C}\equiv\text{C}$ gerilme	ν (CC)	2260–2100
$-\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme	ν (CN)	2200–2000
$-\text{C}\equiv\text{O}$ gerilme	ν (CO)	1800–1600
$-\text{NH}_2$ bükülme	δ (NH_2)	1600–1540
$-\text{CH}_2$ bükülme	δ (CH_2)	1465–1450
$-\text{CH}_3$ bükülme	δ (CH_3)	1450–1375
$\text{C}-\text{CH}_3$ bükülme	ρ_r (CH_3)	1150–850
$-\text{S}=\text{O}$ gerilme	ν (SO)	1080–1000
$-\text{C}=\text{S}$ gerilme	ν (CS)	1200–1050
$-\text{C}-\text{H}$ düzlem dışı açı bükülme	γ (CH)	650–800

Moleküllerin normal titreşimlerini iskelet ve karakteristik grup titreşimleri olarak iki gruba ayırabiliriz. İskelet titreşimleri genellikle $1400-700\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlenir. Grup titreşim frekansları iskelet titreşim frekanslarından daha yüksek veya daha düşük frekanslardır.

2.5.1. Grup frekanslarına etkiyen faktörler

Grup Frekanslarına etkiyen faktörler molekül içi ve molekül dışı olmak üzere iki kısımda incelenir [35].

2.5.1.1. Molekül içi etkiler

Titreşimsel çiftlenim (coupling), komşu bağ etkisi ve elektronik etki olmak üzere üç kısma ayrılır.

Titreşimsel Çiftlenim (Coupling): Bir molekülde frekansı birbirine yakın iki titreşim veya bir atoma bağlı iki titreşim arasında görülür. Buna örnek olarak iki atomlu $\text{C}=\text{O}$ molekülü verilebilir. Bu molekülde gerilme titreşimi teorik olarak 1871 cm^{-1} 'de gözlenmesi gerekirken (Bu hesap CO_2 'den elde edilen kuvvet sabiti kullanılarak yapılmıştır), CO_2 molekülünün infrared spektrumuna baktığımızda 1871 cm^{-1} 'de bir pik gözlenmeyip 1340 cm^{-1} ve 2350 cm^{-1} olmak üzere iki gerilme titreşim gözlenmektedir. Bunun nedeni, CO_2 molekülündeki titreşimlerin birbirlerini etkilemeleri ve iki $\text{C}=\text{O}$ bağı olmasıdır. Bu olaya titreşimsel çiftlenim denir.

Komşu Bağ Etkisi: Bu etkide önemli olan bağlar arasındaki kuvvet sabitidir. Bir bağa komşu olan bağı kuvvet sabitinin küçülmesi, o bağı kuvvet sabitinin de küçülmesine sebep olduğundan, bağı titreşim frekansı da düşer. Buna komşu bağ etkisi denir. Bunun tersi de doğrudur. Örneğin, nitril ($\text{R}-\text{C}=\text{N}$, R: alkali radikal) bileşiklerinde R yerine halojenler geldiği zaman titreşim frekansının düştüğü görülmektedir.

Elektronik Etki: Bağı elektron yoğunluğunda değişiklik meydana getiren etkilerdir. Bunlar indüktif ve rezonans etkisi olmak üzere iki kısımda incelenebilir. İndüktif etki

bağın elektron yoğunluğunu artıran pozitif ve azaltan negatif etkiden oluşur. Bu etki, diğer gruplardaki elektron dağılımının elektrostatik etkisinin, bir gruba olan etkisi olarak tanımlanabilir. Rezonans etkisi ise, sadece elektronların yerlerinin birbirinden farklılık gösterdiği yapılar olarak tanımlanabilir. Bu yapılarda yalnız elektronlar hareket etmekte, çekirdek sabit kalmaktadır [36].

2.5.1.2. Molekül dışı etkiler

Bir maddenin spektrumu en iyi gaz fazında iken alınır. Bunun nedeni madde gaz halinde iken moleküller arası uzaklık fazla olduğundan, molekül normal titreşimini yapar. Ancak madde sıvı halde iken molekül yakınında bulunan başka moleküllerden etkilenebilir. Bu etkilenme dipolar etkilenme ve hidrojen bağı ile etkilenme olmak üzere iki çeşittir.

Dipolar (çift kutupsal) etkilenme: Polar bir molekülün pozitif ucuyla diğer bir molekülün negatif ucunun birbirlerini çekmeleri dipolar etkileşmedir. Örneğin aseton molekülünün ((CH₃)₂-C=O) gaz halindeki titreşim frekansı 1738 cm⁻¹, sıvı haldeki aynı titreşimin frekansı 1715 cm⁻¹'de gözlenmiştir [37]. Bunun nedeni sıvı haldeyken dipol olan iki C=O grubunun birbirlerini çekmeleridir. Böylece bağların polarlığı daha da artar ve karbonil grubunun bağ derecesi düşer. Bu halde meydana gelen kaymalar 25 cm⁻¹ civarındadır.

Polar çözücülerde, çözünen ve çözücü arasında etkileşim olmaktadır. Dolayısıyla değişik çözücülerde değişik dalga boylarında bantlar oluşabilmektedir [37].

Hidrojen bağı ile etkilenme: Hidrojen bağından ileri gelen kaymalar, dipolar etkilerden ileri gelen kaymalardan daha büyüktür.

Bir molekülün A-H molekülü ile diğer molekülün donörü olan ve üzerinde ortaklanmamış elektron çifti bulunan B atomu arasındaki etkileşme olarak tanımlanır. (A-H...B). A; hidrojenden daha elektronegatif bir atom ihtiva eder. Burada H...B bağı, normal kovalent bağa göre çok zayıf olduğundan infrared bölgede 300 cm⁻¹'in altında gözlenir. Buna örnek olarak karboksilli asitler verilebilir.

Bunlar polar olmayan çözücüler ile derişik çözeltilerinde assosiye (dimer) moleküllerden oluşurlar. Bu dimerleşmenin nedeni iki molekül arasında iki hidrojen bağıının meydana gelmesidir. Bu tür hidrojen bağları O–H bağıının titreşim dalga sayısını, $3560-3500\text{ cm}^{-1}$ 'den $3000-2500\text{ cm}^{-1}$ 'e yaklaşık 1000 cm^{-1} kadar düşürür. Hidrojen bağı sonucu aynı zamanda O–H bağıının soğurma bandında da genişleme gözlenebilir.

Hidrojen atomu etrafındaki kuvvet alanı A–H...B bağıının oluşumu sonucunda değıştığınden, A–H titreşim bantları da değışebilir. Hidrojen bağı A–H bağıını da zayıflattığı için gerilme titreşim frekansı da düşer. Buna karşılık H...B bağı nedeniyle bükülme frekansı yükselir. Örneğın primer amidlerde ($R-NH_2C=O$) C=O gerilme titreşimleri ve NH bükülme titreşimlerinin frekansları hidrojen bağıına imkan sağlayan bir ortamda çalışıldığı zaman yaklaşık 40 cm^{-1} düşer. C=O gerilme titreşimleri çok seyreltik çözeltilerde 1690 cm^{-1} 'de, parafın KBr içinde ise 1650 cm^{-1} gözlenmektedir. Çünkü bu ortamda amid molekülleri arasında hidrojen bağı meydana gelir. Buna karşılık seyreltik çözeltilerde $1620-1590\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen N–H gerilme titreşimleri $1650-1620\text{ cm}^{-1}$ 'e yükselebilmektedir [34].

2.6. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi [38,39]

Manyetik Rezonans, bir spektroskopi aracı olarak kullanıldığı zaman, rezonans çizgi genişliğı, rezonans çizgi şiddeti, rezonans çizgi yarılmaları, 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, spektroskopi ile uğraşanları, incelenen maddenin yapısını çözümlmeye götürür. Manyetik rezonans, değışik spektroskopik incelemelerin yapılabileceğı yararlı bir araç olarak kabul edilmiş ve gelişimini bu amaç doğrultusunda sürdürmüştür.

Manyetik rezonansın ilk uygulamaları, çekirdek fiziğı, katıhal fiziğı ve kimyasal fizik alanlarında olmuştur. Daha sonraları, düşük sıcaklıklar fiziğı, biyofizik ve jeofizikte önemli uygulama alanları bulmuştur.

Nükleer Manyetik 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 incelemeye gösterdiği bu başarısı onu, daha sonraki yıllarda, biyolojik sistemlerin incelenmesine yöneltmiştir.

Böylece başlangıçta, fizik ve kimya gibi temel bilimlerde spektroskopik inceleme kolaylığı sağlayan, manyetik rezonans, bugün tıpta klinik amaçlı kullanılan bir araç olmuştur. Gerçekte, manyetik 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 durulma zamanları ölçümleri, normal doku ile kanserli dokuları birbirinden ayırt etmede son derece başarılı sonuçlar vermiştir.

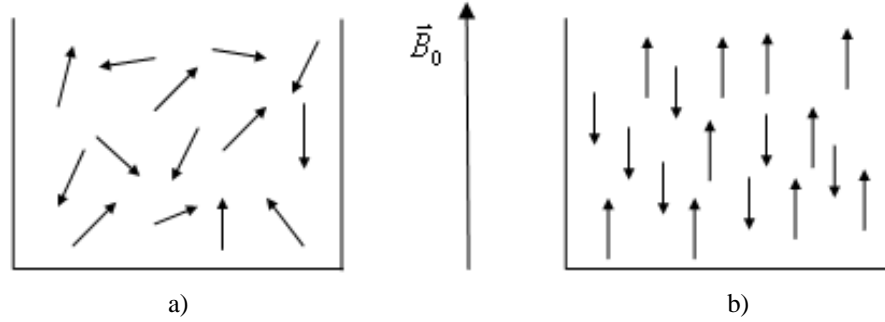
Manyetik rezonansın bir tomografi aracı olarak düşünülmesi 1970'li yıllara rastlamaktadır. Spin sistemi üzerine dış manyetik alana ek olarak uygulanan alan gradyanlarına göre spin yoğunluğunun uzaysal dağılımını resimleme işlemi NMR Görüntüleme ya da NMR Tomografi Tekniği olarak bilinmektedir. Bugün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

2.6.1. Nükleer manyetik rezonansın temel ilkeleri [38,39]

Manyetik rezonans, manyetik momentleri ve açısal momentumu olan magnetik sistemlerde bulunan bir olaydır. Manyetik rezonansın fizikle kaynaşmasının nedenlerinden biri atomik düzeyde süreçler üzerine bilgi verme yeteneğidir. Çoğu çekirdek spine (I) sahiptir ve bunun sonucu olarak da açısal momentuma (I) ve manyetik momente (μ) sahip olur.

Manyetik çekirdek denilen ve belirtilen özellikleri olan (kendi etrafında dönen (spin hareketi yapan), elektrik yüküne sahip, kendi manyetik alanını yaratan (proton, ^1H vb.)) bu çekirdeklere dışarıdan bir B_0 manyetik alanı uygulanarak spektroskopik çalışmalar yapılabilir. Manyetik bir çekirdek bir dış manyetik alana konulduğunda

çubuk mıknatıs gibi davranarak alana aynı yönlü ya da zıt yönlü olmak üzere iki yönelime sahip olur. Şekil 2.14' de belirtilen bu iki farklı duruma ait yönelimler farklı enerjidedir.



Şekil 2.14. a) Manyetik alan olmayan durumdaki numunenin rastgele spin yönelimleri, b) Net çekirdek spinine sahip numunenin dış manyetik alandaki davranışı.

Çekirdek spin kuantum sayısı I ile gösterilmek üzere çekirdeğin açısal momentumunun maksimum gözlenebilir bileşeni

$$I_z = m_I(max)h \quad (2.32)$$

şeklinde yazılabilir. Çekirdekler, spinlerine göre sınıflandırılabilir. Çekirdek spinleri $I = 0$ olan, dolayısıyla açısal momentuma sahip olmayan çekirdeklerde asla manyetik rezonans gözlenmez. ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S izotopları buna örnek olarak verilebilir.

$I = 1/2$ spinine sahip olan çekirdekler için ^1H , ^3H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P ;

$I = 1$ spinine sahip olan çekirdekler için ^2H , ^{14}N ;

$I > 1$ olan çekirdeklere de ^{10}B , ^{11}B , ^{17}O , ^{23}Na , ^{27}Al , ^{35}C örnek olarak verilebilir.

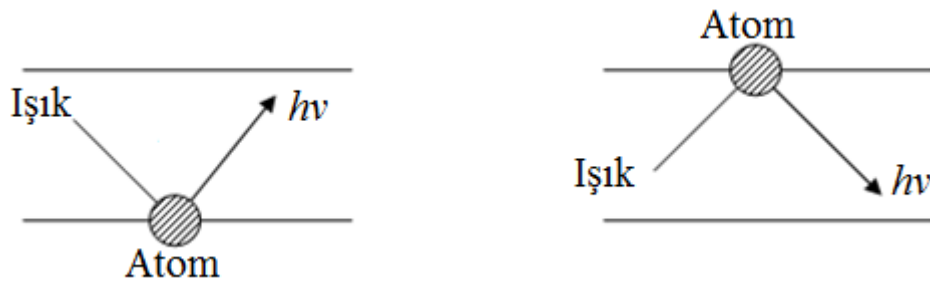
Manyetik moment açısal momentumla doğrusal orantılıdır ve aralarında

$$\mu = \gamma I \quad (2.33)$$

şeklinde bir ilişki vardır. Burada γ jromanyetik orandır ve farklı çekirdekler için farklı değerlere sahiptir (H için $26753 \text{ s}^{-1}.\text{gauss}^{-1}$). Spinleri sıfırdan farklı olan çekirdekler manyetik alana yerleştirildiğinde farklı enerji seviyelerine sahip olacak

şekilde yönelirler. Örneğin proton, manyetik alan içinde iki izinli yönelime sahiptir. Bu enerji seviyeleri arasındaki ΔE enerji farkı, bu farkı oluşturan ν frekanslı ışınının $\Delta E = h\nu$ eşitliğini sağlamasıyla oluşur. Rezonans şartı olarak da bilinen bu eşitlik manyetik rezonans spektroskopisinin temelini oluşturur. Rezonans kavramının kökeni klasik mekanikten gelmektedir. Basit bir örnekle şöyle açıklanabilir. İki basit sarkaç düşey olarak yan yana asıldıkları zaman birisinin hareketi öteki tarafından tekrarlanır. Yani, sarkaçlardan birisi durgun ve öteki hareketli ise hareketli tarafından durgun olana enerji aktarılır ve durgun olan da harekete koyulur. Sonra enerjisinin bir kesimini yeniden ilk sarkaca aktarır. Böylece, sönüm etkenlerinin olmadığı bir ortamda iki sarkaç arasında enerji akışı sürer gider. Sarkaçların doğal frekansları birbirine eşit oldukları zaman, aralarındaki enerji alış-verişi en etkin duruma ulaşır. İşte sarkaçların doğal frekanslarının birbirine eşit olduğu bu duruma rezonans denir.

Kuantum mekaniğinde rezonansa örnek olarak, ışık ile maddenin etkileşmesi verilebilir. Bu durumda atom ile elektromanyetik alan birbiri ile kenetlenen iki periyodik sistem olarak düşünülür. Atomların doğal frekansları geçiş frekansları olarak bilinir ve gelen ışığın frekansı da ayarlanabilir. O halde elektromanyetik alanın frekansı, atomun doğal frekansına ayarlandığı zaman, bu kuantum mekaniksel sistem klasik mekanikteki sarkaç sistemi gibi davranır. Yani, ya elektromanyetik alandan atoma enerji aktarılır ya da başlangıçta uyarılmış durumda olan atomdan elektromanyetik alana enerji aktarılır. Bunlardan ilkinde enerji soğurulması ve ikincisine de enerji salınması denir (Şekil 2.15).



Şekil 2.15. Bir atomun enerji kuantumu salması ya da soğurulması.

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisinde ν rezonans frekansının değeri ν_f (radyo frekans) bölgesine karşılık gelmektedir.

Manyetik moment $\vec{\mu}$ 'nin uygulanan \vec{B}_0 manyetik alanla etkileşmesi yaygın olarak Zeeman etkileşmesi olarak adlandırılmaktadır. Kuantum teorisine göre bu Zeeman etkileşmesi hamiltoniyen (\hat{H}) işlemcisi olarak karşımıza çıkmaktadır ve

$$\hat{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \quad (2.34)$$

şeklinde dir. Denklemde μ yerine eşiti (2.32) ve (2.33) denklemleri kullanılarak yazılırsa,

$$\hat{H} = -\gamma \vec{B}_0 \cdot \vec{I} \quad (2.35)$$

elde edilir. Burada I, kuantum mekaniksel bir işlemci olarak yorumlanmaktadır. I'nın büyüklüğü $|\vec{I}| = \sqrt{I(I+1)} \hbar$ şeklindedir.

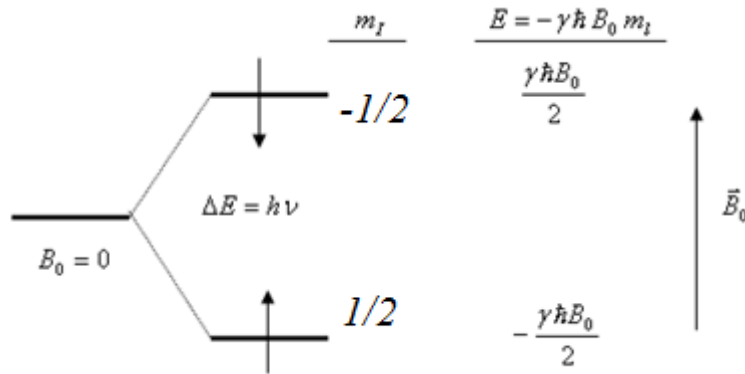
Uygulanan \vec{B}_0 magnetik alanı z eksenindedir ve çekirdek spininin z bileşeni $I_z = m_l \hbar$ şeklinde olduğundan

$$E = -\gamma \hbar B_0 m_l \quad (2.36)$$

hamiltoniyene karşılık gelen enerjili özdeğeri bulunmuş olur. Bu bağıntı rezonans şartı olan ($E = h\nu$) ile birleştirilirse $\Delta E = h\nu = \hbar\gamma B$ dan

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (2.37)$$

elde edilir. Manyetik spin kuantum sayısı olan m_l , $-I, -I+1, \dots, I-1, I$ değerlerini alıp toplam $2I + 1$ tanedir. O halde spin kuantum sayısı I olan çekirdek, manyetik alan içinde $2I + 1$ tane enerji seviyesine ayrılır. Örneğin Şekil 2.16' daki çekirdek spin kuantum sayısı 1/2 olan proton için iki enerji seviyesi vardır.



Şekil 2.16. Hidrojen çekirdeğinin (protonun) manyetik alandaki enerji seviyeleri.

NMR' da etkileşme hamiltoniyeni, sıvı ve katı maddeler için birçok terimden oluşur. Hareketli sıvılarda bu hamiltoniyen iki terimden ibarettir.

$$H = \Omega_I I_Z + 2\pi J_{IS} I \cdot S \quad (2.38)$$

Burada birinci terim kimyasal kayma, ikinci terimde spin spin çiftlenim hamiltoniyenleridir. Zayıf çiftlenimli spin sistemleri için hamiltoniyen,

$$H = \Omega_I I_Z + 2\pi J_{IS} I_Z S_Z \quad (2.39)$$

olarak ifade edilmektedir. Burada Ω_I , I spini için Larmor frekansıdır.

2.6.1.1. Boltzmann dağılımı [40]

Bir numune manyetik alan içine yerleştirildiğinde çekirdek nüfuslarının enerji seviyelerine göre dağılımı Boltzmann eşitliği ile öngörülmüştür. Basitlik açısından $I = 1/2$ olan çekirdeği göz önüne alınarak; $m = + 1/2$ ' ye karşılık gelen enerji seviyesi (α), $m = - 1/2$ ' ye karşılık gelen enerji seviyesi ise (β) olarak kabul edilirse söz konusu sistem için Boltzmann eşitliği;

$$\frac{n_\beta}{n_\alpha} = e^{-\Delta E/kT} \quad (2.40)$$

şeklinde. Burada n_α ve n_β α ve β enerji seviyelerindeki çekirdek sayısı, T sıcaklık, k ise ($k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$) Boltzmann sabitidir. (2.32), (2.33) ve (2.36) eşitlikleri kullanılarak (2.37) eşitliğinden

$$\frac{n_\beta}{n_\alpha} = e^{-\gamma h B_0 / kT} = e^{-2\mu B_0 / kT} \quad (2.41)$$

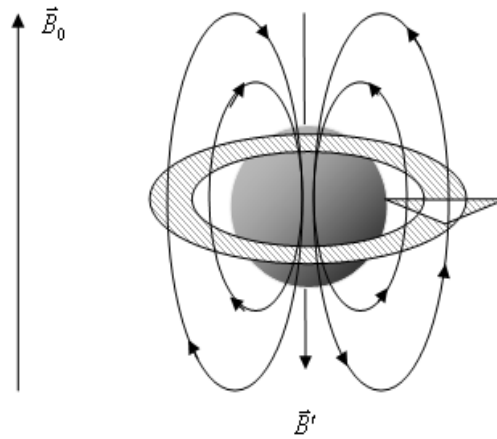
bulunur. NMR için en geniş manyetik alan aralıkları elverişli olsa bile enerji seviyeleri sadece mili kaloriler mertebesinde ayrılmaktadır. Bu nedenle üstel ifade son derece düşük sıcaklıklar haricinde çok düşük değerler almaktadır. Böylece yüksek sıcaklık yaklaşıklığı olarak $e^{-x} \approx 1 - x$ Boltzmann dağılımı

$$\frac{n_\alpha - n_\beta}{n_\alpha} = \frac{2\mu B_0}{kT} \quad (2.42)$$

şeklinde olur. Son belirtilen durum için termal dengede alçak seviye enerjili çekirdeklerin sayısı sadece az bir miktar yukarı seviyedekilerden fazladır. Örneğin oda sıcaklığında 1.47' lik manyetik alandaki protonun ΔE değeri 0.021 J.mol^{-1} ' dir ve alçak enerjili çekirdek sayısının seviyedekilerin sayısını bir miktar aşması geçiş halini belirler.

2.6.1.2. Kimyasal kayma [41]

Denklem (2.37)' ya göre yalıtılmış çekirdekler için rezonans frekansı $\nu = \gamma B_0 / 2\pi$ şeklindedir; ancak çekirdekler yalıtılamayacağından rezonans frekansında bir kayma meydana gelecektir. Bu kayma NMR spektroskopisinde “kimyasal kayma” olarak isimlendirilir. Kimyasal kayma elektronlarca oluşturulan manyetik perdelemeyen doğar. Bir sistem üzerine uygulanan \vec{B}_0 dış manetik alanı, küresel yapıdaki elektron dağılımında kutuplanma oluşturur. Bu da molekül içinde bir akım doğmasına ve Lenz kanunu gereği şekil 2.17' deki gibi B_0 ' ın doğrultusuna zıt bir B' magnetik alan oluşmasına neden olur.



Şekil 2.17. Uygulanan B_0 manyetik alan sonucu elektronlar bu alana zıt yönde bir B' alan oluşur.

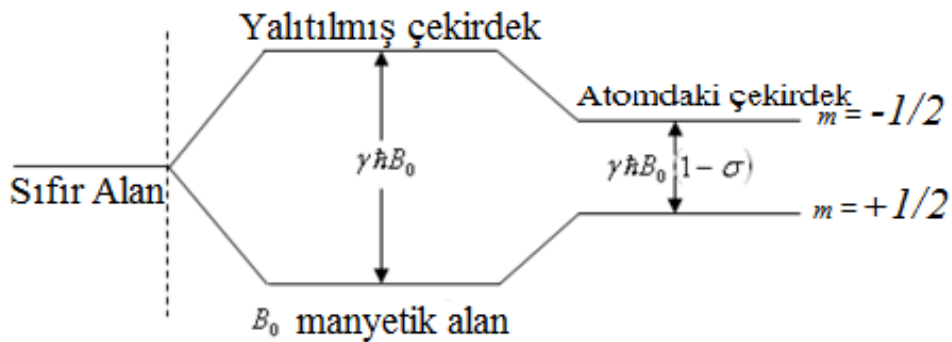
Böylece çekirdeğin göreceği manyetik alanın büyüklüğü $B_{çek} = B_0 - B'$ şeklinde olacaktır. Bu eşitlik;

$$B_{çek} = B_0 - \sigma B_0 = B_0(1 - \sigma) \quad (2.43)$$

biçiminde verilebilir. Burada σ , B' ve B_0 arasındaki orantı sabittir ve perdeleme sabiti olarak isimlendirilir. Bu sonuca göre (2.42) deki rezonans şartı;

$$\nu = \frac{\gamma B_0(1 - \sigma)}{2\pi} \quad (2.44)$$

şeklinde yazılır. Bu sonuca göre şekil 2.18'den de anlaşılacağı gibi atomdaki çekirdeğin rezonans frekansı saf çekirdeğinkinden farklıdır.



Şekil 2.18. 1/2 spinli bir çekirdeğin yalıtılmış ve yalıtılmamış durumlardaki enerji seviyeleri.

σ perdeleme sabiti kimyasal kaymanın elverişli olmayan bir ölçüsüdür. Bu yüzden kimyasal kaymayı ilgili çekirdek (ν) ile seçilerek bir referans çekirdek (ν_{ref}) arasındaki rezonans frekansının farkı olarak ifade etmek daha uygundur. Bu fark NMR cihazının alan şiddeti ile orantılı olarak değişecektir. Bu fark cihazın çalıştığı sabit frekansa bölünür ve 10^6 ile çarpılırsa tüm cihazlar için geçerli olan, değişmeyen, sabit kimyasal kayma bağıntısı elde edilir. Böylece kimyasal kayma ν_{cihaz} , cihazın çalıştığı frekans olmak üzere

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{cihaz}} \cdot 10^6 \quad (2.45)$$

olarak yazılmaktadır.

Bir manyetik alan diamanyetik ve paramanyetik akımlar olmak üzere molekülde iki çeşit elektrik akımına neden olabilir. Diamanyetik bir maddede bir dış alan tarafından meydana gelen mıknatıslanma bu alana zıt yönde oluşur. Paramanyetik maddede ise meydana gelen mıknatıslanma kendini oluşturan alan ile aynı yöndedir. Diamanyetik ve paramanyetik akımlar zıt doğrultuludurlar ve sırayla perdeleme yapar, perdelemenin kalkmasını sağlarlar. Bu sebepten perdeleme sabiti diamanyetik ve paramanyetik katkıların toplamı şeklinde verilebilir.

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p \quad (2.46)$$

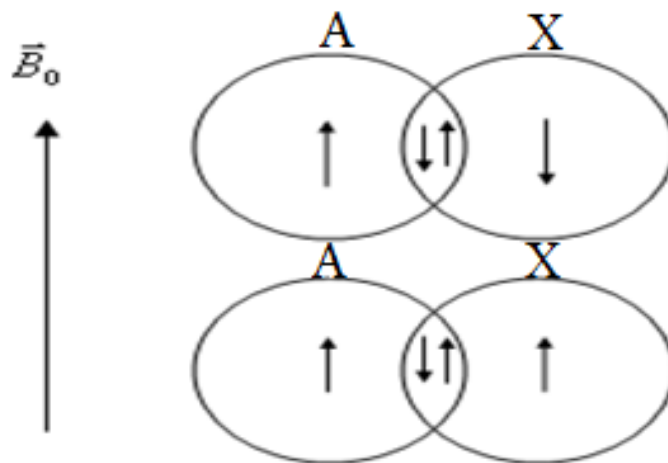
Burada σ_d pozitif, σ_p negatiftir. Çekirdek perdelemesine şu terimlerden katkı gelir; $\sigma =$ Yerel diamagnetik perdeleme + yerel paramagnetik perdeleme + uzak akımlardan kaynaklanan perdeleme + diğer perdeleme kaynaklarıdır.

Buradaki ilk iki terim, çekirdeğe çok yakın elektronlardan kaynaklanır. Üçüncü terim diğer komşu çekirdeklerin etrafında dönen elektronlardan kaynaklanır. Son terim ise elektrik alan kaymaları, hidrojen bağı, çözültü kaymaları, çiftlenmemiş elektronlar gibi etkilerden kaynaklanır.

Kimyasal kayma yerel diamanyetik akımlardan gelen katkılar ve çekirdek etrafındaki elektron yoğunluğuna bağlıdır. Elektron yoğunluğu ne kadar yüksek katkılı olursa perdeleme de o kadar etkili olur.

2.6.1.3. Spin-Spin çiftlenimi [42-44]

NMR spektroskopisinde kimyasal kaymanın yanı sıra incelenen moleküldeki manyetik çekirdekler arasındaki etkileşimlerden kaynaklanan etkilerde belirleyici rol oynamaktadır. Uygulanan dış manyetik alan B_0 ' dan bağımsız olan çekirdekler arasındaki bu magnetik etkileşimler skaler çiftlenim, J çiftlenimi yâda spin-spin çiftlenimi olarak bilinmektedir. Herhangi iki çekirdek arasındaki etkileşim şiddeti çiftlenim sabiti J ile tanımlanır. J daima frekans birimlerinde verilir. Genelde spin çiftlenim bilgisi uzaydan değil elektronlarla kimyasal bağlar üzerinden aktarılır. Örnek olarak $I = 1/2$ çekirdek spinine sahip A ve X gibi kimyasal bağ ile bağlı iki çekirdek göz önüne alınabilir. Şekil 2.19' deki gibi A çekirdeğinin spin durumunun dış manyetik alana paralel, X çekirdeğinin ise paralel veya anti-paralel durumda olduğu düşünülür. A ve X arasındaki bağın elektron çifti göz önüne alındığında Pauli dışarlama ilkesi gereği elektronların spin durumları birbirleriyle anti-paralel olmalıdır. Elektronlar konumu sabit tanecikler olmasa da yüksek olasılıkla bir elektronun A, diğer elektronun ise X çekirdeği civarında olduğu kabul edilebilir.

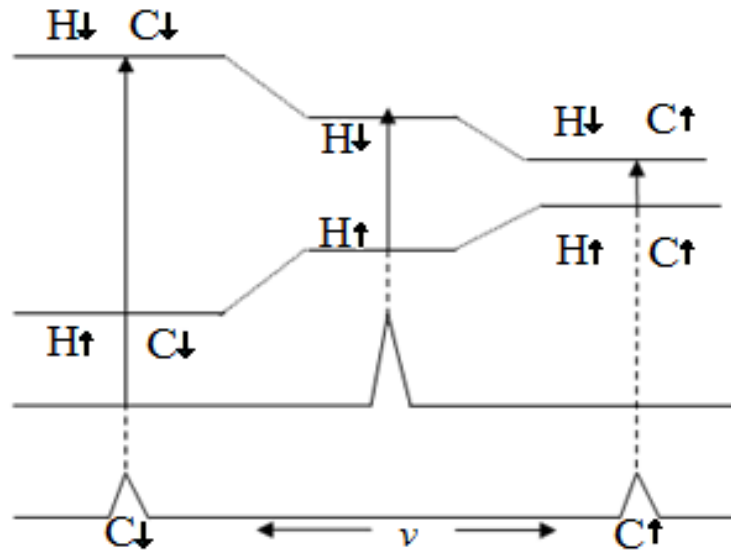


Şekil 2.19. Spin-spin çiftleniminin bağ yapan elektronlar üzerinden şematik gösterimi AX molekülü anti-paralel (üstte) ve paralel (altta) çekirdek spin durumunda. Kalın oklar çekirdek, ince oklar elektron spin yönelimlerini temsil etmektedir.

A ve X çekirdek spinlerinin anti paralel olduğu bir molekülde A çekirdeği ve yanındaki elektronun ve X çekirdeği ve onun yanındaki elektronun kararlı etkileşimi söz konusudur. Bu da A ve X çekirdeklerinden oluşan sistemin enerjisinin çiftlenmiş elektronlarca düşürüldüğü anlamına gelmektedir. A ve X çekirdek spinlerinin paralel olduğu durumda ise A çekirdeği ve yanındaki elektron enerji bakımından kararlı, diğer elektron ve çekirdek daha kararsızdır ve sistemin enerjisi etkileşim olmadığı duruma göre daha fazladır.

A çekirdeği rezonansa geldiğinde spin yönelimini \vec{B}_0 'a göre tersine çevirir ve geçiş enerjisi X çekirdeğinin ilk yönelimine bağlı olduğundan iki spektral çizgi doğar. Bunlar arasındaki frekans farkı A ve X arasındaki etkileşimle orantılıdır. Çiftlenim etkileşim enerjisi küçüktür ve iki çizgi birbirine yakındır. Bu da moleküllerin NMR spektrumlarının ikililerden veya daha fazla çekirdek sistemleri için çoklu yarılmalardan oluştuğu sonucunu vermektedir.

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ molekülünde spin spin çiftlenimi NMR çizgilerinin yarılmasına neden olmaktadır Bu çizgilerin şiddetleri ve alanları farklıdır. Örneğin etanolde CH_2 , CH_3 çevresinden dolayı 4'e, CH_3 'de CH_2 çevresinden dolayı 3'e yarılr. Bu yarıma sayısı komşu çekirdek sayısı ve çekirdeğin spin kuantum sayısı ile bulunur $2nl + 1$ değerindedir. Burada n, aynı kimyasal çevreye sahip etkilenilen çekirdek sayısı ve I ise etkilenilen çekirdeğin spin kuantum sayısıdır. CH_2 'nin 4'e yarılan spektrumunun şiddet oranı 1:3:3:1, CH_3 'ün 3'e yarıma spektrumunun şiddet oranı ise 1:2:1 şeklindedir. Bunun daha iyi anlaşılabilmesi için içinde ^{13}C bulunan format iyonu (HCO_2^-)'na bakılabilir.



Şekil 2.20. $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ skaler çiftleniminin $\text{H}^{13}\text{CO}_2^-$ 'nin enerji seviyeleri üzerindeki etkisi Proton ve karbon NMR spektrumlarında iki çizgi vardır. İkili yarılması $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ spin çiftlenim bilgisini verir.

$\text{H}^{13}\text{CO}_2^-$ biri ^1H ve diğeri ^{13}C olmak üzere iki tane manyetik çekirdek vardır ve bunların her birinin spinini $1/2$ ' dir. Proton ve karbon NMR spektrumlarında iki çizgi vardır. Dublet yarılması $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ spin-spin çiftlenim şiddetini verir ve hem proton hem de karbon NMR spektrumunda aynıdır. ^1H ikiye yarılr. Şekil 2.20' de görüldüğü gibi ^{13}C çekirdeği $m = +1/2$ ($\text{C}\uparrow$) durumunda olursa ^1H 'in konumundaki manyetik alan dış alan ile zıt yönlüdür ve ^1H rezonansını daha düşük bir frekansa kaydırır. $M = -1/2$ ($\text{C}\downarrow$) durumunda ise yerel alan protondaki alanla aynı yönlüdür ve rezonansı daha yüksek bir frekansa kayar. Kısaca bir $\text{C}\uparrow$ karbonu protonu perdeler ve $\text{C}\downarrow$ karbonu perdelemeyi kaldırır. Böylece ^1H ikilisinin iki bileşeni iki çeşit $\text{H}^{13}\text{CO}_2^-$ molekülüne karşılık gelir. $\text{C}\uparrow$ ve $\text{C}\downarrow$ karbon çekirdeğinin iki yönelimi arasındaki enerji farkı kT sıcaklık enerjisine karşın küçük olduğundan iki çeşit $\text{H}^{13}\text{CO}_2^-$ özdeşdir ve ^1H ikilisinin iki bileşeni aynı şiddetlidir.

Spin-spin çiftlenimleri kuvvetli çiftlenim ve zayıf çiftlenim olmak üzere iki şekilde incelenebilir. Kuvvetli çiftlenimde spin-spin çiftlenim hamiltoniyeni,

$$\hat{H}_J = 2\pi J \vec{I}_A \cdot \vec{I}_X \quad (2.47)$$

şeklindedir. A çekirdeği ile X çekirdeğinin kimyasal kayma farkı spin-spin çiftlenimiyle karşılaştırıldığında çok küçükse zayıf çiftlenim söz konusudur. Zayıf çiftlenimler çekirdeğin z bileşenleri arasında oluşur. Bu durumda da spin-spin çiftlenim Hamiltoniyeni,

$$\hat{H}_J = 2\pi J \vec{I}_Z(A) \vec{I}_X(X) \quad (2.48)$$

şeklindedir. Öte yandan

$$E = h J_{AX} m_A m_X \quad (2.49)$$

şeklindedir ve denklemdeki m_A ve m_X iki çekirdeğin manyetik kuantum sayıları, J_{AX} ise spin – spin çiftlenim sabitidir.

Eğer anti – paralel çekirdek spinlerinin enerjileri baskın ise $J_{AX} > 0$, paralel spinlerin enerjileri baskın ise $J_{AX} < 0$ ’ dır. NMR için seçim şartı $\Delta m = \pm 1$ şeklindedir ve bu (2.49) ile birleştirilirse AX etkileşiminde, A spininin NMR frekansı $-J_{AX} m_X$ kadar yer değiştirir. Denklem (2.44) dikkate alınarak A spini için rezonans olur. Burada A ile etkileşen tüm X spinleri üzerinden toplam alınır

$$\nu_A = \frac{\gamma_A B_0 (1 - \sigma_A)}{2\pi} - \sum_{X=A} J_{AX} m_X \quad (2.50)$$

olur. Burada A ile etkileşen tüm X spinleri üzerinden toplam alınır.

BÖLÜM 3. TEORİK BİLGİLER

3.1. Moleküler Yapı

Moleküler yapının tanımlanması, yalıtılmış atomlarından çok daha karmaşıktır. Molekülde elektron ve çekirdeklerin birbirlerine uyguladıkları kuvvetlerin karşılaştırılabilir olmasına karşın, elektronların kütesinin çekirdeklerin kütlelerinden çok daha küçük olması bu problemi kolaylaştırır [45]. Çekirdeklerin hareketi kütle farkından dolayı elektronların hareketinden çok daha yavaştır. Bu sebeple çekirdekler molekül içinde neredeyse sabit konumda bulunurlar. Açıklanan bu durum moleküller tarafından saçılan nötronların kırınım deseninin incelenmesi ile görülebilir.

X-ışınları kırınımı ve moleküler spektrumlardan elde edilen bilgiler, atomların molekül oluşturmak üzere birleştiklerinde, sıkıca bağlı olan iç yörüngedeki elektronların bu birleşimden neredeyse hiç etkilenmediklerini ancak dış elektronların ise molekülün her yanına dağıldıklarını ve bu değerlik elektronların yük dağılımının bağlayıcı kuvveti sağladıkları görülür [45].

3.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Eğer çekirdek ve elektronlar sabit kabul edilirse spin-orbital ve diğer relativistik etkileşimler ihmal edilirse, moleküler hamiltonyen

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad (3.1)$$

şeklinde yazılır. 3.1'de α ve β çekirdekleri i ve j tındisleride elektronları temsil eder. Birinci terim çekirdeklerin kinetik enerjisini, ikinci terim elektronların kinetik enerjisinin operatörüdür. Üçüncü terim atom numarası Z_{α} ve Z_{β} , çekirdekleri

arasındaki uzaklık $r_{\alpha\beta}$ olan α ve β çekirdeklerinin birbirlerini itme potansiyel enerjisidir. Dördüncü terim aralarındaki uzaklık $r_{i\alpha}$ olan i elektronlu ve α çekirdeği arasındaki çekim potansiyel enerjisidir. Son terim ise aralarındaki uzaklık r_{ij} olan i ve j elektronları arasındaki itme potansiyel enerjisidir. 3.1. eşitliği taban elektronik durumlar için çok güvenlidir.

Born - Oppenheimer yaklaşımı H_2 molekül iyonu için uygulanırsa α ve β iki proton, 1 ve 2 iki elektron ve m_p proton kütlesi olarak alalım. H_2 'nin hamiltonyeni

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_p}\nabla_\alpha^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p}\nabla_\beta^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 + \frac{e'^2}{r_{\alpha\beta}} - \frac{e'^2}{r_{1\alpha}} - \frac{e'^2}{r_{1\beta}} - \frac{e'^2}{r_{2\alpha}} - \frac{e'^2}{r_{2\beta}} + \frac{e'^2}{r_{12}} \quad (3.2)$$

şeklindedir.

Molekülün enerjisi ve dalga fonksiyonu Schrödinger eşitliğinden bulunur:

$$\hat{H}\psi(q_i, q_a) = E\psi(q_i, q_a) \quad (3.3)$$

Burada q_i ve q_a sırasıyla elektronik ve nükleer koordinatları temsil eder. 3.1. hamiltonyenin çözümü oldukça zordur. Burada bir yaklaşıklık kullanılır. Buna göre çekirdek elektrondan çok daha ağırdır. Bu yüzden elektron çekirdekten çok daha hızlıdır. Yani bu yaklaşıklıkta çekirdek hemen hemen durgun kabul edilirken elektronlar hareketlidir. Bu açıklamalardan yola çıkarak 3.1. eşitliği elektronik hareket için şöyle yazılır:

$$(\hat{H}_{el} + V_{nn})\psi_{el} = U\psi_{el} \quad (3.4)$$

3.4'deki saf elektronik hamiltonyen \hat{H}_{el}

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad (3.5)$$

şeklindedir. Çekirdekler arası itmeyi içeren elektronik hamiltonyen $\hat{H}_{el} + V_{NN}$ dir. V_{NN} atom itme terimi

$$V_{NN} = \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e'^2}{r_{\alpha\beta}} \quad (3.6)$$

dir. 3.4 eşitliğindeki U enerjisi atom içindeki itmeleri içeren elektronik enerjidir. 3.4 içindeki $r_{\alpha\beta}$ uzaklık değişken dağıldır, sabittir. Tabii ki buraya sonsuz sayıda mümkün atom düzenlenişleri ve her biri için elektronik Schrödinger eşitliğinin bir çözümü vardır. Atomik düzene bağlı elektronik dalga fonksiyonu ve enerjisi;

$$\psi_{el} = \psi_{el,n}(q_i, q_\alpha) \text{ ve } U = U_n(q_\alpha)$$

dır ve n elektronik kuantum sayısını temsil eder.

3.4 elektronik Schrödinger eşitliğindeki değişkenler elektronik koordinatlardır. V_{NN} niceliği bu koordinatlardan bağımsızdır ve verilen atom düzenlenişi için sabittir. Şu andan itibaren 3.4 eşitliğinden V_{NN} değerini çıkarırsak

$$\hat{H}_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el} \quad (3.7)$$

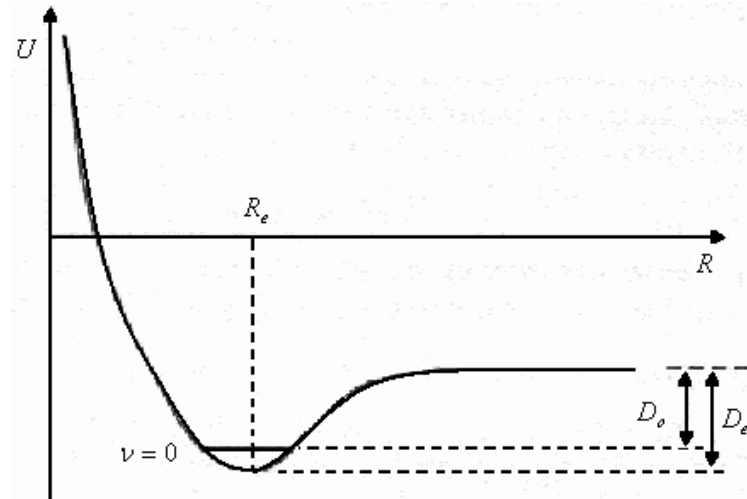
elde ederiz. Burada saf elektronik enerji E_{el} nükleer koordinatlar q_α 'ya bağlı olan çekirdekler arası itmeyi kapsayan elektronik enerjiye şeklinde bağlıdır.

$$U = E_{el} + V_{NN} \quad (3.8)$$

Bu yüzden biz elektronik Schrödinger eşitliğinden iç atom itmelerini çıkarabiliriz. 3.7 eşitliğini çözerek çekirdeğin belli bir düzenlenişi için E_{el} bulduktan sonra 3.8'i kullanarak U değerini hesaplayabiliriz.

İki protonlu $r_{\alpha\beta} = R$ sabit uzaklığındaki hidrojen molekülü için saf elektronik hamiltoniyen birinci, ikinci ve beşinci terimleri ihmal ederek 3.2 eşitliği ile verilir. V_{NN} atom itmesi e'^2/R ifadesine eşittir. Saf elektronik hamiltoniyen $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$ olmak üzere altı elektronik koordinatlar ve parametre olarak çekirdek koordinatları içerir.

Eğer iç atom uzaklığı R 'ye karşı atomik olmayan molekülün sıçrama durumu için atom itmesini içeren elektronik enerjinin grafiğini çizersek Şekil 3,1'deki gibi bir eğri buluruz.



Şekil 3.1. Atom itmesini içeren elektronik enerji grafiği [46]

$R = 0$ 'da iç atom itmeleri U enerjisini sonsuza götürür. Bu eğride minimum değerde iç atom ayrılmasına R_e denge iç atom uzaklığı denir. Sonsuz iç atom ayrılmasında U 'nun ve onun R_e 'deki değeri arasındaki fark D_e denge ayrılma enerjisi olarak isimlendirilir ve

$$D_e \equiv U(\infty) - U(R_e) \quad (3.9)$$

ile bulunur. Atom hareketi düşünüldüğünde, denge ayrılma enerjisi D_e temel titreşim durumundaki D_0 enerjisinden farklıdır. Atom hareketinin düşük durumda dönme enerjisi yoktur fakat titreşim enerjisine sahiptir. Eğer biz çift atomlu molekülün titreşimi için harmonik osilatör yaklaşımını kullanırsak taban durum

enerjisi $\frac{1}{2}h\nu$ dür. Bu sıfır nokta enerjisi $U(R)$ eğrisinin minimum değeri altındaki $\frac{1}{2}h\nu$ olan atom enerjisinin temel durum enerjisine yükselir böylece D_0 enerjisi D_e enerjisinden daha azdır ve $D_0 \approx D_e - \frac{1}{2}h\nu$ olur. Aynı molekülün farklı elektronik durumu farklı $U(R)$ eğimine ve farklı R_e, D_e, D_0 ve ν değerine sahiptir.

Bazı çift moleküllü elektronik durumlar için Schrödinger eşitliğinin elektronik çözümü $U(R)$ eğrisini minimumda vermez. Bazı durumlar çiftlenmiş değildir ve molekül ayrılır.

Elektronik Schrödinger eşitliğini çözdüğümüzü varsayarsak sonraki düşüneceğimiz durum atom hareketleridir. Bizim kabullendiğimize göre elektronların hareketi çekirdeğin hareketinden çok daha hızlıdır. Çekirdek düzenini çok az değiştirdiğinde; q'_α 'den q'_α 'ne elektronlar derhal değişime ayak uydururlar ve elektronik enerji $U(q'_\alpha)$ 'den $U(q'_\alpha)$ ' ye ve dalga fonksiyonu $\psi_{el}(q_i; q'_\alpha)$ 'dan dan $\psi_{el}(q_i; q'_\alpha)$ 'ne değişir. Böylece atom hareketinde olduğu gibi elektronik enerji atom düzeninin belirlediği parametrelerin fonksiyonuna göre yavaşça değişir ve $U(q_\alpha)$ atom hareketi için potansiyel enerji olur. Bu elektrolar çekirdeğe yayla bağıymış gibi davranır iç atom uzaklığı değiştiği gibi depolanmış enerjide değişir. Böylece Schrödinger eşitliği çekirdek hareketi için

$$\hat{H}_N \psi_N = E \psi_N \quad (3.10)$$

$$\hat{H}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + U(q_{\alpha}) \quad (3.11)$$

olur. Schrödinger eşitliğindeki değişkenler q_{α} ile sembolleşen nükleer koordinatlardır. 3.10'daki E enerji özdeğeri, molekülün toplam enerjisidir çünkü 3.11 Hamiltonyeni hem nükleer hem de elektronik enerji operatörlerini içerir. E herhangi bir koordinata bağlı olmayan basit bir sayıdır.

Çift atomlu bir molekülün yaklaşık toplam enerjisi E ; elektronik, titreşim, dönme ve değişme enerjilerinin toplamıdır: $E \approx E_{elek} + E_{tit} + E_{dön} + E_{değ}$. Burada $E_{elek} = U(R_e)$ ile verilir.

Elektronik ve çekirdek hareketlerinin ayrılması yaklaşımına Born-Oppenheimer yaklaşımı denir ve kuantum kimyasında temel bir yaklaşımdır [46].

3.3. Varyasyon Teorisi

Burada Schrödinger eşitliğini çözmeksizin temel durum enerjisini yaklaşık olarak çözmeye izin veren varyasyon teorisi ile ilgileneceğiz.

Hamilton operatörü \hat{H} zamandan bağımsız ve en düşük enerji öz değeri E_1 olan bir sistem düşünüldüğünde; φ 'nin normalize hali için, sınır şartları problemini sağlayan istem parçacıkları koordinatlarının en iyi fonksiyonu

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau \geq E_1, \quad \varphi \text{ normalize} \quad (3.12)$$

şeklinde verilir.

Varyasyon teoremi sistemin temel durum enerjisine giden bir üst durumu hesaplamaya izin verir. 3.12 eşitliğini kanıtlamak için φ 'yi genişletiriz ortonormal öz fonksiyonu \hat{H} , sabit durum öz fonksiyonu ψ_k :

$$\varphi = \sum_k a_k \psi_k \quad (3.13)$$

Burada

$$\hat{H}\psi_k = E_k\psi_k \quad (3.14)$$

dır. Şimdi 3.13 eşitliğinin genişletilmesi için ψ_k 'da olduğu gibi aynı sınır şartlarına

ϕ 'de uydurulmalıdır. 3.14'nin sol tarafında 3.13 yerine konulursa

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \hat{H} \sum_j a_j \psi_j d\tau = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \sum_j a_j \hat{H} \psi_j d\tau$$

elde edilir. Öz değer eşitliği 3.14 kullanılarak ve sonsuz toplamlarda bütünleşme değişiminin geçerli olduğu varsayılarak

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \sum_j a_j E_j \psi_j d\tau = \sum_k \sum_j a_k^* a_j E_j \int \psi_k^* \psi_j d\tau = \sum_k \sum_j a_k^* a_j E_j \delta_{kj}$$

ifadesini elde ederiz. Burada ψ_k öz fonksiyon ortonormalliği kullanıldı. j üzerinden toplam alıp genelde yapıldığı gibi Kronecker deltasının tüm terimleri $j = k$ hariç sıfır kabul edilirse

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau = \int \sum_k a_k^* a_k E_k = \sum_k |a_k|^2 E_k \quad (3.15)$$

eşitliği elde edilir. E_1 , \hat{H} 'nin en düşük enerji özdeğeri olduğu için, $E_k \geq E_1$ elde ederiz. $|a_k|^2$ hiçbir zaman negatif olmadığından eşitsizlik ifadesinin yönünü değiştirmeksizin $|a_k|^2$ ile $E_k \geq E_1$ eşitsizliğini çarpabiliriz ve $|a_k|^2 E_k \geq |a_k|^2 E_1$ ifadesini buluruz,

bundan dolayı, $\sum_k |a_k|^2 E_k \geq \sum_k |a_k|^2 E_1$ 'dir ve 3.15 ifadesi

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau = \sum_k |a_k|^2 E_k \geq \sum_k |a_k|^2 E_1 = E_1 \sum_k |a_k|^2 \quad (3.16)$$

ifadesini verir. Çünkü ϕ normalize olmuştur ve $\int \phi^* \phi d\tau = 1$ dir. Normalizasyon şartında 3.13 yerine koyulursa

$$1 = \int \phi^* \phi d\tau = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \sum_j a_j \psi_j d\tau = \sum_k \sum_j a_k^* a_j \int \psi_k^* \psi_j d\tau = \sum_k \sum_j a_k^* a_j \delta_{kj}$$

$$1 = \sum_k |a_k|^2 \quad (3.17)$$

elde edilir. 3.16'da $\sum_k |a_k|^2 = 1$ kullanılırsa

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \geq E_1, \quad \phi \text{ normalize} \quad (3.18)$$

3.12 varyasyon teoremi elde edilir.

ϕ fonksiyonunun normalize olmadığı kabul edilirse varyasyon teoremine uygulamak için $N\phi$ normalize olsun diye ϕ fonksiyonunu N sabiti ile çarpılır. 3.18'de ϕ 'yi $N\phi$ ile yer değiştirirsek

$$|N|^2 \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \geq E_1 \quad (3.19)$$

elde ederiz. N , $\int (N\phi)^* N\phi d\tau = |N|^2 \int \phi^* \phi d\tau = 1$; bu yüzden $|N|^2 = 1/\int \phi^* \phi d\tau$ şeklinde belirlenirse 3.19 eşitliği

$$\frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \geq E_1 \quad (3.20)$$

olur. Burada ϕ problemin sınır koşullarını belirleyen normalize olması şart olmayan herhangi bir fonksiyondur.

ϕ fonksiyonuna deneme varyasyon fonksiyonu adı verilir ve 3.12'deki integrale de varyasyon integrali denir. Temel durum enerjisi E_1 'de iyi bir yaklaşıma ulaşmak için biz birçok deneme fonksiyonu denemeli ve varyasyon integralinin en düşük değerini veren araştırmalıyız. 3.12'den varyasyon integralinin daha düşük değerini veren fonksiyon daha yaklaşık E_1 sonucuna ulaştırır.

Şimdi ψ_1 doğru temel durum dalga fonksiyonu olsun.

$$\hat{H}\psi_1 = E_1\psi_1 \quad (3.21)$$

Eğer yeterince şanslıysak ψ_1 eşit olan varyasyon fonksiyonuna isabet ettirirsek 3.21 ve 3.12 eşitlikleri kullanılarak varyasyon integralinin E_1 eşit olacağını buluruz. Böylece temel durum dalga fonksiyonu varyasyon integralinin minimum değerini verir. Bundan dolayı varyasyon integralinin daha düşük değerini umarak, daha yakın bu deneme fonksiyonunu doğru taban durum dalga fonksiyonuna yaklaşabiliriz. Bununla birlikte varyasyonel integral yaklaşımı E_1 , deneme varyasyon fonksiyon yaklaşımı ψ_1 'den çok daha hızlıdır ve oldukça zayıf olan ψ_1 'yi kullanarak E_1 'e çok daha iyi yakınsama elde etmek mümkündür.

3.4. Atomik Orbitalerin Lineer Birleşimi (LCAO)

Born-Oppenheimer yaklaşımı ile değişken sayısındaki azalma, moleküler enerji seviyeleri ve dalga fonksiyonlarının hesaplanmasında yeterli değildir. Bu problemin aşılmasında LCAO yöntemi kullanılmıştır. Bir molekülde bulunan çekirdekler birbirlerinden ne kadar uzakta ise kovalent bağı meydana getiren elektronların atomik orbitalleri daha iyi tanımlanabilir. Buna göre, molekülün dalga fonksiyonu kendini oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının toplamı olacak şekilde LCAO yönteminde yazılır [47]:

$$y = C_1X_1 + C_2X_2 + \dots + C_nX_n \quad (3.22)$$

Burada y moleküler orbital dalga fonksiyonu, X_1, X_2, \dots, X_n atomik orbital dalga fonksiyonları ve C_1, C_2, \dots, C_n ise katsayılarıdır. Bu eşitlikle, gerçek dalga fonksiyonuna en yakın değeri bulabilmek için C değerlerini uygun olarak belirlemek gerekir. Normal halde molekülün enerjisi minimum değere sahiptir. Bu yüzden katsayılar enerjisi minimum yapacak şekilde belirlenmelidir. Bunun için önce molekülün enerjisi 3.1. Schrödinger denkleminde yararlanılarak hesaplanır. 3.1. denklemini sadeleştirirsek

$$H\psi = E\psi \quad (3.23)$$

olur. Bu eşitliğin her iki tarafı ψ ile çarpılıp E değeri çözümlerse,

$$E = \frac{\int \phi H \phi \partial \tau}{\int \phi^2 \partial \tau} \quad (3.24)$$

olarak bulunur. 3.16 denklemini yerine konulup gerekli düzenlemeler yapılırsa, elde edilen denklemler homojen, bir denklem sistemi oluştururlar. Bu sisteme ait katsayılarından oluşan determinant sıfıra eşitlenirse E değeri bulunabilir:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & & \dots & \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (3.25)$$

seküler determinant olarak adlandırılan bu determinantta, H_{nn} , S_{nn} şeklinde ifade edilen integrallerden biri 3.19 denklemini ile

$$S_{ij} = \int X_i X_j \partial \tau \quad (3.26)$$

şeklinde tanımlanır. Bu ifade çakışma integrali olarak isimlendirilir. Hückel yaklaşımı ile saptanır. Elektronların i ve j atomlarında bulunma ihtimalini gösterir. $i = j \Rightarrow 1, i \neq j \Rightarrow 0$ değerini alır [45].

$$H_{ij} = \int X_i H X_j \partial \tau \quad (3.27)$$

şeklindeki integrallere ise Coulomb integralleri denir. Bu integraller, elektronların i ve j atomunun atomik orbitalindeki enerjisini gösterir. Bu enerjiye moleküldeki diğer çekirdeklerin etki etmediği kabul edilir. Bu integral elektronların i ve j atomları etkisindeki enerjisini gösterir ve atomlar arasındaki uzaklığa bağlıdır. Eğer atomlar arası bağ yok ise, Coulomb integrali sıfır kabul edilir [48].

3.5. İki Atomlu Moleküllerin Dönme ve Titreşim Hareketleri

$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + E_s(R) - E \right] F_s(R) = 0, s = 1, 2, \dots$ denklemi, $E_s(R)$ potansiyel kutusu içinde bulunan μ kütleli bir parçacığın Schrödinger denklemi biçimindedir. Elektronlar eğer yörüngesel açısal momentumun sıfır olduğu düzeyde ise, $E_s(R)$ yalnız radyal değişken R 'nin fonksiyonu olacaktır. Bu bölümde bu durum göz önüne alınır. Hidrojen atomuna olduğu gibi $F_s(R)$ dalga fonksiyonu, radyal değişken R 'ye bağlı radyal fonksiyon ile R vektörünün Θ ve Φ kutupsal açılarına bağlı açısal fonksiyonun çarpımıdır. Bu açısal fonksiyon J^2 ve J_z 'nin öz fonksiyonu olmalıdır. Burada J açısal momentum işlemcisi ve Z kuantumlama doğrultusudur. Küresel harmonikler $Y_{J,M_J}(\Theta, \Phi), J^2, J_z$ 'nin öz fonksiyonudur. Bunların öz değerleri sırası ile $J(J+1)\hbar^2$ ve $M_J\hbar$ 'dir. Elektronların açısal momentumunun sıfır olduğu özel hal için, sistem enerjisi M_J değerine bağlı olmaz. Dolayısı ile her düzey $(2J+1)$ kez dejeneredir. Bununla birlikte enerji dönme kuantum sayısı J ile radyal kuantum sayısı rolü oynayan ve çekirdeklerin titreşim hareketleri ile ilgili olan bir ek kuantum sayısı olan ν 'ye bağlıdır. Verilen bir elektronik düzeyde, dönme kuantum sayısı J ve titreşim kuantum sayısı ν ile belirlenen düzeylere dönme-titreşim düzeyleri denir. Böylece verilen bir s elektronik kuantum sayısı için,

$$F_s(R) = R^{-1} F_{\nu J}^s(R) Y_{J,M_J}(\Theta, \Phi) \quad (3.28)$$

yazılır.

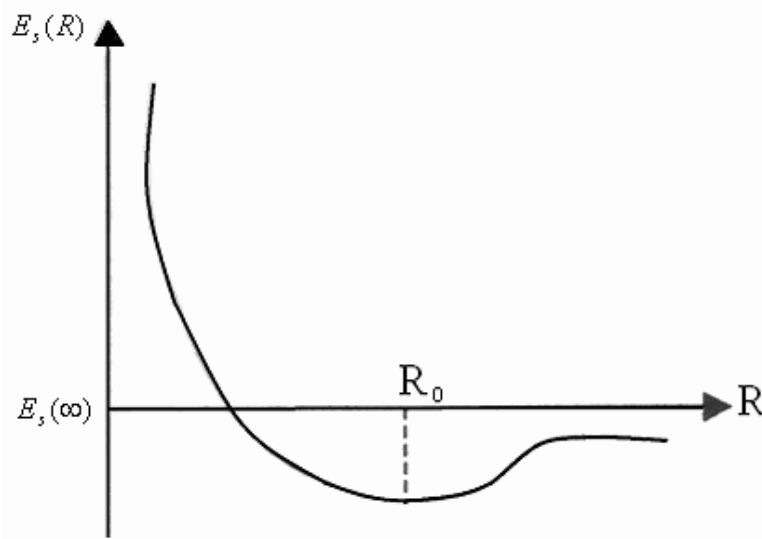
Bir bağlı düzey için $E_s(R)$ potansiyel kuyusunun genel biçimi Şekil 3.2'de gösterilmiştir. $R \rightarrow 0$ için $E_s(R)$ 'de A ve B çekirdeklerinin Coulomb itmesi hakimdir. $R \rightarrow \infty$ için $E_s(R)$ sabit bir $E_s(\infty)$ enerji değerine gider. $E_s(\infty)$, molekülü oluşturan atomların yalıtılmış haldeki enerjilerinin toplamıdır. 3.28 denklemi,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + E_s(R) - E \right] F_s(R) = 0$$

denkleminde yerine konulursa,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{dR^2} - \frac{J(J+1)}{R^2} \right) + E_s(R) - E_{s,v,j} \right] F_{v,j}^S(R) = 0 \quad (3.29)$$

eşitliğini sağladı görülür. Potansiyel kuyusu $E_s(R)$ yaklaşık olarak bir parabolle şekil 3.2'deki gibi temsil edebilir.



Şekil 3.2. İki atomlu bir molekülün bir bağ düzeyi için elektronik enerjisinin, $E_s(R)$, en genel şekli

$$E_s(R) \cong E_s(R_0) + \frac{1}{2}k(R - R_0)^2 \quad (3.30)$$

buradaki k değeri,

$$k = \left. \frac{d^2 E_s}{dR^2} \right|_{R=R_0}$$

olarak tanımlanır. R_0 denge uzaklığı için E_r dönme enerjisi yaklaşık olarak,

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} J(J+1) = \frac{\hbar^2}{2I_0} J(J+1), \quad J = BJ(J+1) \quad J = 0,1,2, \dots \quad (3.31)$$

ile tanımlanır. Burada $I_0 = \mu R_0^2$; μ indirgenmiş kütle ve R_0 denge uzaklığındaki eylemsizlik momentidir. $B = \hbar^2/2I_0$ ise molekülün dönme sabitini ifade eder.

$E_s(R_0)$ elektronik enerjisi, E_r dönme enerjisi ve E_v titreşim enerjisinin toplamı $E_{s,v,J}$ toplam enerjisini verir. Toplam enerji,

$$E_{s,v,J} = E_{s,v,r} = E_s(R_0) + E_0 + E_r \quad (3.32)$$

ile tanımlanır. E_v 'nin öz değerleri,

$$E_v = \frac{h}{2\pi} \omega_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) = \hbar v_0 \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad v = 0,1,2 \quad (3.33)$$

olur. Burada $\omega_0 = (k/\mu)^{1/2}$ ve $v_0 = \omega_0/2\pi$ 'dir. Bu öz değerlere karşılık gelen ψ_v öz fonksiyonları, harmonik titreştirici dalga fonksiyonlarıdır.

Gerçek sistemlerde $E_s(R)$ fonksiyonu, sadece $R=R_0$ küçük değerleri için 3.30 parabolik yaklaşıklığı ile doğru olarak temsil edilir. Bu nedenle E_v titreşim enerjisi, v kuantum sayılarının ancak küçük değerleri için 3.41 eşitliği ile iyi biçimde verilir. Genel olarak v 'nin büyük değerlerinde düzeyler birbirine daha çok yaklaşır. Enerji, kuyu derinliğinden daha fazla olduğunda molekül atomlarına ayrışır. Dolayısı ile her bir elektronik düzeyde sadece sonlu sayıda titreşim düzeyi vardır.

Potansiyel kuyusu $E_s(R)$ için, 3.30 parabolik yaklaşıklığından daha iyi bir gösterim $E_s(R) = E_s(\infty) + V(R)$ biçiminde olur. Burada $V(R)$ P. M. Morse tarafından tanımlanmış olan deneysel potansiyeldir:

$$V(R) = D_e \left[e^{-2\alpha(R-R_0)} - 2e^{-\alpha(R-R_0)} \right] \quad (3.34)$$

Burada R_0, D_e, α verilen bir molekül için sabitlerdir. Morse potansiyeli, denge konumundan büyük uzaklıklar için çekici potansiyeldir. Denge konumu R_0 için, D_e 'ye eşit olan en küçük değerini alır. O halde D_e ,

$$D_e = E_s(\infty) - E_s(R_0) \quad (3.35)$$

şiddetli olmalıdır. Çekirdeklerin birbirine yaklaştığı R_0 'dan daha küçük uzaklıklarda 3.35 Morse potansiyeli itme gösterir [45].

3.6. Çok Atomlu Moleküllerin Yapısı

Born-Oppenheimer yaklaşımı çok atomlu moleküllere de uygulanabilir. Hareket dönme, titreşim ve elektronik kiplere ayrılır. Dönme hareketi çekirdeklerin yerlerinde sabit kaldığı yani moleküllerin katı bir cisim olduğu varsayıldığı zaman yaklaşık olarak incelenebilir. Eğer moleküller n tane katlı simetri eksenine sahip ve $3 \leq n$ ise o zaman cismin eylemsizlik momentinin üç esas bileşeninin ikisi eşittir. Bu molekül simetrik topaç olarak adlandırılır. Örneğin, NH_3 amonyak molekülü üç katlı simetri eksenine sahip simetrik bir topaçtır. Simetrik topaçların enerji düzeylerini elde etmek kolaydır. Eğer eylemsiz momentinin üç esas bileşeninin üçü de eşitse, molekül küresel topaç olarak adlandırılır. Metan molekülü küresel topaçtır. Eylemsizlik momentlerinin esas bileşenleri birbirinden farklı moleküllere, simetrisi bozuk topaç molekülleri denir. Su (H_2O) bozuk simetrik bir moleküldür. Dönme hareketi basitçe incelenemez. Enerji düzeyleri ve dalga fonksiyonları sayısal olarak hesaplanır [45]. Çok atomlu bir molekülün titreşim hareketi, çekirdeklerin denge konumları etrafında küçük titreşimler yaptıkları varsayılarak incelenebilir. Titreşimin normal kipleri, karakteristik ν_i frekansı ile ilgilidir. Buna karşılık gelen kuantumlu normal kip enerjisi;

$$E_{\nu_i} = h\nu \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) = \frac{h\omega}{2\pi} \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) \quad (3.36)$$

ile verilir. Burada $\nu_i = 0,1,2, \dots$ ve $\omega_i = 2\pi\nu_i$ 'dir. Toplam titreşim enerjisi her normal kiple ilgili bireysel titreşim enerjilerinin toplamıdır:

$$E = \sum_i \hbar\omega \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) \quad (3.37)$$

çok serbestlik derecesi olan bir molekülün titreşim spektrumu son derece karmaşıktır. Moleküler yörüngemsi yaklaşımı ile çözüm aranır.

Moleküler yörüngemsi yaklaşımının genel ilkeleri çok atomlu moleküllerin elektronik yapısına uygulanabilir. Moleküler yörüngemsi, her merkeze karşılık gelen atomik yörüngemsi'den oluşturulur. Birkaç merkez ve birkaç elektron bulunduran çok basit moleküller dışında moleküller yörüngemsi kuramı, yarı deneysel temel üzerine kurulur. Basit durumlarda gelişmiş bilgisayarlar kullanılarak enerji düzeyleri ve dalga fonksiyonları ab başlangıç yöntemi (ab initio metodu) ile bulunur [49].

3.7. Moleküler Modelleme

Daha ucuz bilgisayar donanımlarının piyasaya çıkmasıyla bilinen modelleme programlarının gelişimi hızlanmış ve bu gelişim daha gerçekçi moleküler modellemelerin ortaya çıkmasını sağlamıştır. Çok basit modeller, oldukça karmaşık sistemlerin simülasyonu için kullanıldığında, moleküler modellemeler titreşimsel ve enerjik hesaplamalara dayanan daha odaklı deneylerin yapılmasına yardımcı olmuştur.

Durağan haldeki dalganın enerji hesaplamalarında zamandan bağımsız Schrödinger denklemi dikkate alınarak aşağıdaki eşitlikle verilir [50];

$$\vec{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (3.38)$$

burada E enerji, \vec{H} hamiltonyen Operatörü ve $\psi(\vec{r})$ elektronların ve çekirdeğin durumuna bağlı olan moleküler sistemin dalga fonksiyonudur. Bu fonksiyon bir öz değer eşitliğidir. Buradaki $\psi(\vec{r})$ özfonksiyon olup E enerji değerleri özdeğerlerdir.

Hamiltonyen operatörü aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$H = T + V \quad (3.39)$$

burada T Kinetik enerji operatörü, V ise potansiyel enerji operatörüdür.

Parçacıkların kütesine ve koordinatlarına bağlı olan kinetik enerji operatörü T aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$T = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_k \frac{1}{m_k} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (3.40)$$

Potansiyel enerji terimi olan V , elektron-çekirdek çekimi, elektron-elektron itmesi ve çekirdek-çekirdek itmesinin katkısı sonucu ortaya çıkmaktadır.

$$V = -\sum_i \sum_I \left(\frac{Z_I e^2}{\Delta r_{iI}} \right) + \sum_i \sum_{j>i} \left(\frac{e^2}{\Delta r_{ij}} \right) + \sum_I \sum_{J>I} \left(\frac{Z_I Z_J e^2}{\Delta r_{IJ}} \right) \quad (3.41)$$

Eşitlik 3.41' da alt simge olarak belirtilen küçük harfler elektronlarla ilgili, büyük harf alt simgeler ise çekirdeklerle ilgilidir. e , elektron yükü, Z atom sayısı ve Δr iki parçacık arasındaki uzaklıktır. Born-Oppenheimer yaklaşımının molekül modeline göre bu işlemin değişmez olduğu varsayılır. Bu olanaklar doğrultusunda elektronik ve nükleer hareketler birbirlerinden ayrılırlar. Çok küçük kütleler olan elektronlar nükleer durumdaki her bir değişime çok hızlı bir şekilde uyarlar. Born-Oppenheimer yaklaşımı altında, molekülün toplam dalga fonksiyonu, elektronik koordinatların dalga fonksiyonu ve nükleer koordinatların dalga fonksiyonu olmak üzere ikiye ayrılır. Sırasıyla hamiltonyen, elektronik hamiltonyen (3.42) ve nükleer hamiltonyen (3.43) olmak üzere iki bölüme ayrılır:

$$H^{elec} = T^{elec}(\vec{r}) + V^{elec}(\vec{r}) + V^{elec-nuc}(\vec{R}, \vec{R}) \quad (3.42)$$

$$H^{elec} = T^{nuc}(\vec{R}) + E^{ef}(\vec{R}) \quad (3.43)$$

burada E^{ef} etkin nükleer potansiyel olan nükleer koordinatların parametreye bağlılığını gösterir ve sistemin potansiyel enerji düzeyini tanımlar.

Moleküler yapının geometri optimizasyonu, farklı nükleer koordinatların düzenlemeleri için, elektronik Schrödinger denklemlerinin tekrarlanarak

çözümlemesine bağlıdır. Molekülün minimize enerjisi olan nükleer koordinatların düzenlenmesi yapılan denemelerle bulunabilir. Minimum enerji elde edildiğinde, parçacık konfirmasyonu üzerinde çalışılan sistemin birçok özellikleri hesaplanabilir.

Diğer taraftan, hesaplanan titreşim spektrumları ile çekirdeğe ait Schrödinger hareket denklemi çözülmüş olur. Bu çözümler de mekanik işlem - karmaşık niceliklerin yerine genel klasik yaklaşımların da kullanılmasına ihtiyaç vardır.

3.8. Yarı Deneysel Hesaplamalar

Hesaplamalardaki yarı deneysel metotlar, moleküllerin tüm durumlarındaki atomik orbitallerinden hesaplanmaları yerine, önceden belirlenmiş çizelgeleri kullanır [51]. Bu yöntem kimya alanındaki sistemlerde kuantum mekaniği hesaplarını kolaylaştırır. Bunun sonucunda sistemler çok iyi bir şekilde çalışılabilir. Bunun gibi bilgisayar hesap metotları sadece birer örnektir ve eğer sistem, hesapları kolay kontrol edilebilmek için kısaltılmış ise büyük sistemler için Schrödinger denklemini tamamen çözümlenmenin bir avantajı yoktur. Yarı-deneysel metotlar, çoğu zaman çok iyi dengelenmiş olarak düşünülebilir ve verilerin tahminlerinde yeterli derecede kesin sonuçlar verebilir derecede kusursuzdurlar. Çok atomlu sistemleri çalışmak için de oldukça hızlıdır. Yarı-deneysel hesaplar birçok moleküler yapı için kimya kitaplarında geniş olarak açıklanmaktadır [52,53,54,55]. Pratik olarak ab initio metotları ile elde edilen moleküllerin boyutlarından daha büyük moleküller her zaman ilgi odağı oluşturacağından, yarı-deneysel molekül orbital (MO) teori düzeylerinin gelişmeye ve uygulanmaya devam edeceği kesindir. Yarı deneysel metotlar, performans geliştirmek üzere deneye dayalı düzeltmelerde kullanılan Hartree-Fock teorisinin basitleştirilmiş versiyonları olarak düşünülebilir.

3.9. Ab-initio Hesaplamaları

Ab initio, üç farklı basamağı içeren hesaplamaları tanımlamada kullanılır.

1. Sistem için bir Hamilton işlemcisi yazılır.
2. Değişken parametreler için dalga fonksiyonu seçilir.
3. Enerji minimumlaştırılır.

Ab initio Latince bir terimdir ve Türkçe karşılığı “başlangıçtan itibaren” dir. Ab initio yöntemler, sözü edilen basamakları içeren hesaplamaları incelenen sistemdeki tüm elektronları ve etkileşimleri hesaba katarak gerçekleştirir. Bunu yaparken baştan sona kadar hiç bir ihtimal ve yaklaşım kullanmaz. Bu hesaplamalar, Hartree-Fock hesaplamaları ile başlar ve daha sonra korelasyon olarak bilinen elektron-elektron etkileşimini hesaba katan düzeltmelerle devam eder.

Ab-initio hesaplamaları varyasyonel bir hesaplama olduğundan hesaplanan yaklaşık enerji değeri, gerçek enerji değerine eşit veya gerçek enerji değerinden büyüktür. Ab- initio hesaplamalarının avantajı, geniş aralıklı sistemler için kullanışlıdır, deneysel sonuçlara dayanmaz, bozulmuş ya da uyarılmış durumları hesaplar. Birçok sistem için yüksek kalitede sonuçlar sağlar. Kullanılan molekül küçüldükçe doğruluk oranı artar. Dezavantajları; pahalı bir yöntemdir. Bilgisayarda çok büyük miktarda hafıza ve hard disk kaplar [56,57,58].

3.9.1. Hartree-Fock teorisi

Ab initio yöntemlerinin ve yarı deneysel kuantum mekaniksel yöntemlerin çoğunun başlangıç noktası Hartree-Fock alan yöntemidir [59]. Yöntem ilk olarak D.R. Hartree tarafından ortaya atılmış ve daha sonraları V. Fock ve J.C. Slater tarafından geliştirilmiştir [60]. Hartree-Fock alan teorisinin dayandığı yaklaşım, moleküldeki bir elektronun, diğer elektronların ve çekirdeklerin etkilerinden doğan enerjinin ortalaması kadar enerjili küresel bir alan içinde hareket ettiğidir. Bu yaklaşım kullanılarak Schrödinger denklemi sadece bu elektron ve ortalama potansiyel enerji için çözülür. Bu çözümde, kürenin içindeki toplam elektrik yükünün elektronun

yerine bağılı olduğu, elektron ile çekirdek arasındaki uzaklık değiştikçe bu yükünde değişeceği kabul edilir. Gerçekte bu doğru olmadığından hesaplamalar dalga fonksiyonlarının yaklaşık şekillerinden başlar. Schrödinger denklemi bu elektron için çözülür ve hesaplamalar atom veya moleküldeki tüm elektronlar için tekrarlanır. Elde edilen dalga fonksiyonları kullanılarak ortalama potansiyel enerji hesaplanır. Hesaplamalara, bir aşama sonunda elde edilen geliştirilmiş dalga fonksiyonları aşamanın başlangıcındaki dalga fonksiyonları ile aynı kalıncaya kadar devam edilir.

Elektronik yapı teorisinin temeli parçacık teorisinden bağımsız olan, öz uyumlu alan teorisine dayanır (SCF, self-consistent-field) [61,62]. Hartree-Fock teorisinin ilginç bir özelliği, bu modelin MO kavramını bir elektronun hareketini diğer tüm elektronların ortalama çekim alanında tanımlayan tek elektron fonksiyonlarının delokalizesi olarak vermesidir.

SCF metotlarında, enerjik bir şekilde “en iyi” tek konfigürasyonlu formun çok elektron fonksiyonunu elde etmek amacıyla, MO’ lar değişken olarak optimize edilmektedir.

$$\frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0 \quad (3.44)$$

Bir dalga fonksiyon durumundaki Slater determinantın değişim prensibinin uygulaması (parçacıkların fermiyonlar olduğu durumlar) [60] Roothaan-Hall denklemlerini (Gaussian tipi veya Slater tipi olarak tanımlanan ve ortonormal olmayan temel setlerdeki Hartree-Fock denklemi) ortaya çıkarır. Bu eşitlik matris formunda (3.45) denkleminle ifade edilir:

$$FC = SC_\epsilon \quad (3.45)$$

burada F Fock matrisi olarak adlandırılır. C matris katsayısı, S temel fonksiyonların birleşen (overlap) matrisi (n , kullanılan temel fonksiyonların sayısı olmak üzere $n \times n$ matrisi) ve ϵ , orbital enerjilerinin matrisidir (diyagonal). Bu eşitlik kapalı kabuk molekülleri veya sırasıyla, tüm molekül orbitalleri veya atomik

orbitalleri çift olarak işgal edilmiş atomlara uygulanır. Aynı zamanda bu durum sınırlandırılmış Hartree-Fock teorisi (RHF) olarak bilinir. Hartree-Fock metodundan türetilen enerjiler beraberinde her zaman SCF yaklaşık tanımlarından kaynaklanan bir hatayı içerir. Çünkü elektron hareketlerinin anlık korelasyonu ihmal edilir ve metot bu hatayı sadece ortalama bir şekilde ele alır [62]. Deneysel olarak elde edilemeyen bir miktar olan bu hata, korelasyon enerjisi olarak adlandırılır.

Korelasyon enerjisi (E_{cor}) Hartree-Fock limitindeki (E_{HF}) enerji ile bir sistemin relativistik olmayan kesin enerjisi (E_{NR}) arasındaki fark olarak tanımlanır.

$$(E_{cor}) = (E_{HF}) - (E_{NR}) \quad (3.46)$$

Bu enerji her zaman negatif olacaktır. Çünkü Hartree-Fock enerjisi daha üst seviyedeki kesin enerji ile sınırlanır (değişimsel teori ile garanti edilir).

HF hesaplamalarında elektronik bağıntıyı içermeyen kısım çok bilinen korelasyon edilmiş metotlarda başarılıdır. HF teorisi sıklıkla, pek çok ayrıntılı teorik metotlar için iyi bir başlama noktasını sağlar ki bu elektronik Schrödinger denkleminin daha iyi yaklaşımlarıdır (Örneğin; çok parçacıklı pertürbasyon teorisi (MBPT) ve yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT)).

3.9.2. Çok parçacıklı pertürbasyon teorisi

Fizik ve kimyanın birçok dallarında olduğu gibi, sayısal kuantumsal kimyada da pertürbasyon teorisinin uygun hesaplamaları kullanılır. Pertürbasyon teorisinde özdeğer ve özfonksiyon olarak bilinen, H Hamiltonyeni ve H_0 işlemcisi birbirlerinden çok az miktarda farklıdır.

$$H = H_0 + H' \quad (3.47)$$

Bu denklemde H' , pertürbe olmamış H_0 hamiltonyeninin çok küçük bir değişimidir. Pertürbasyon işlemi, öz fonksiyon uygulamalarının pertürbasyon davranışı zayıf bir

şekilde birleşebilir (ya da hiçbir zaman birleşmez) ve öz fonksiyonlarının, hatta pertürbe olmamış Hamiltonyenin tam bir seti genellikle elde edilemez. Pertürbe edilmemiş dalga fonksiyonundaki atomlar ve moleküllerin pertürbasyon davranışını Hartree-Fock fonksiyonu olarak ileri sürülmesiyle bu durum Möller-Plesset pertürbasyon teorisi olarak bilinir [63]. Doğru bir Hamiltonyen operatörünün öz fonksiyonları uygun E_i enerjileri ile ψ_i şeklindedir. Sıfırıncı derecedeki Hamiltonyenin öz fonksiyonları E enerjileriyle ψ_i olarak yazılır. Böylece temel haldeki dalga fonksiyonu E enerjisiyle ψ_0 şeklindedir. Doğru Hamiltonyen H_0 ' ın özdeğerlerini ve özdeğerleri derece derece geliştirme de mümkün olan şemanın tasarlanmasıyla şu şekilde yazılabilir [64].

$$H = H_0 + \lambda H' \quad (3.48)$$

λ , 0 ile 1 arasında değişen bir parametredir. λ sıfır olduğunda H sıfırıncı düzey Hamiltonyenine eşittir. Fakat λ bir olduğunda H gerçek değere eşittir. H' ın öz fonksiyon ψ_i ve özdeğerleri (E_i) λ katsayısına bağlı olarak ifade edilirse:

$$\psi_i = \psi_i^{(0)} + \lambda \psi_i^{(1)} + \lambda^2 \psi_i^{(2)} \dots \dots = \sum_{n=0} \lambda^n \psi_i^n \quad (3.49)$$

olur.

$$E_i = \sum_{n=0} \lambda^n E_i^n \quad (3.50)$$

Bu eşitlik, E_i^1 birinci düzey enerji düzeltmesi, E_i^2 ikinci düzey enerji düzeltmesi şeklindedir. Bu enerjiler özfonksiyonlardan elde edilir.

$$E_i^0 = \int \psi_i^{(0)} H_0 \psi_i^{(0)} d\tau, \quad E_i^1 = \int \psi_i^{(0)} H' \psi_i^{(0)} d\tau, \quad E_i^2 = \int \psi_i^{(0)} H' \psi_i^{(1)} d\tau$$

Enerji düzeltmelerini belirlemek için dalga fonksiyonlarını verilen sırada belirlemek gerektiği bundan dolayıdır. Möller-Plesset pertürbasyon teorisi ikinci dereceden MP2' yi araştırırken, elektron korelasyonunu birleştiren yoğunluk fonksiyon

teorisinin yanında en kolay metodu tanımlar. Genelde geometriler veya enerjilerin tahminiyle ilgili olan hesaplamalar için, MP2 metodu daha iyi bir seçim olarak düşünülür. Diğer yandan; titreşimsel spektrumların tahminiyle ilgili olan, günümüzde genel bir ortak karar vardır ki DFT metodu MP2' den daha iyi sonuçlar sağlar [65,66,67,68,69].

3.10. Yoğunluk Fonksiyon Teori (DFT) Hesaplamaları

1980 yıllarından beri gelişimini sürdürmekte olan, kullanımı zevkli, atom ve moleküllerin elektronik yapı yaklaşımları olan yoğunluk fonksiyon teorisi son yıllarda oldukça çok kullanılmaya başlamıştır [70]. Fonksiyonel Yoğunluk Teorisi; Thomas-Fermi modelinde kendi köklerini içermesine rağmen, DFT, Hohenberg-Kohn (HK) teoremleri kadar sağlam bir teorik yapı üzerine kurulu değildir. Bu gösterimlerin ilki temel durumdaki elektron yoğunluğuyla çok parçacıklı sistemin temel hal dalga fonksiyonu arasındaki birebir eşleştirmenin varlığıdır [71]. İkinci HK teoremi temel hal yoğunluğunun sistemin toplam elektronik enerjisini minimize ettiğini kanıtlar. Çünkü bu teorem temel seviye enerjisinin elektron yoğunluğuyla belirtildiği bir fonksiyonunu var olduğunu açıklar [72,73]. Genel olarak, fonksiyon yaklaşımları için, elektron yoğunluk (ρ) fonksiyonunun toplam elektronik enerjisi bir kaç terimden oluşur:

$$E(\rho) = E_T(\rho) + E_V(\rho) + E_H(\rho) + E_{XC}(\rho) \quad (3.51)$$

Burada $E_T(\rho)$ kinetik enerji, $E_V(\rho)$ elektron-çekirdek etkileşim terimi, $E_H(\rho)$ elektron-elektron Coulomb enerjisi ve $E_{XC}(\rho)$ elektron-elektron etkileşmelerinden geriye kalan kısmını içeren değiş-tokuş ve korelasyon katkı terimidir.

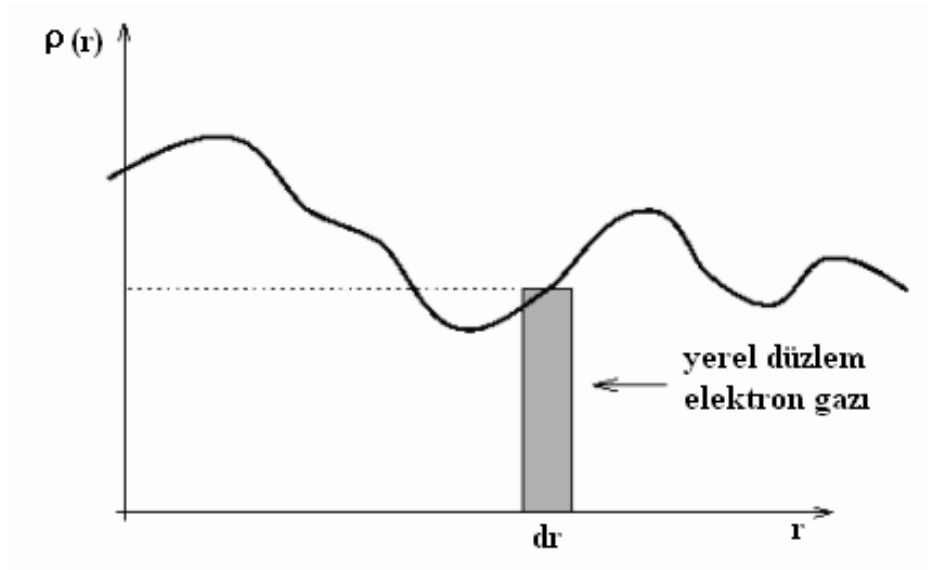
Sistemin temel durum özelliklerinin yoğunlukla belirtilmesi çok önemli bir sonuçtur. Hatalı bir yoğunluk doğru enerji üstündeki enerjiyi verir.

Değiş-tokuş ve korelasyon enerji yaklaşımları $E_{XC}(\rho)$, Yerel Yoğunluk Yaklaşımları (LDA-Local Density Approximation) ve Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA-Generalized Gradient Approximation) olmak üzere iki genel yaklaşımı

kullanır [74,75,76]. LDA' da $\rho(r)$ düzlem yoğunluğuna sahip homojen elektron gazının çevresine ait değişim-korelasyon enerjisi tanımlanır. Kohn ve Sham'ın açıkladığı gibi, değişim-korelasyon enerjisi, çok parçacıklı bir sistemin değiş-tokuş ve korelasyon özelliklerine göre artar. (3.52) eşitliği LDA için verilen bu durumu açıklar [77]. Üniform elektron gazın, noktasal olduğu yoğunluk değerini kullandığımız uzayın her noktasını düşünmek en basit yaklaşıktır. Bu Local Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) olarak bilinir [73]. Daha ayrıntılı bir şekilde ise,

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \epsilon_{XC}[\rho(r)]\rho(r)dr \quad (3.52)$$

Burada $\epsilon_{XC}[\rho(r)]$ homojen elektron gazındaki elektron başına değişim korelasyon enerjisidir. Şekil.3.3' te gösterildiği gibi bu fonksiyon, r ile verilen durumdaki yerel yoğunluğa bağlıdır.



Şekil 3.3. Yerel yoğunluk yaklaşımının şematik gösterimi

Bu metot, sistemin $\rho(r)$ yük yoğunluğunun çok yavaş değiştiği yerler için yaygın olarak kullanılır. Fakat kuvvetli korelasyon sistemlerinde ve model kırılmalarında belirtilen bu tanımlamalar yetersiz kalır.

LDA' nın yetersiz kaldığı, düzgün olmayan yük yoğunluklarının değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi için GGA' da uygulanan yerel yoğunluğu temsil eden

gradyent $\nabla\rho(r)$ terimi kullanılır. Bu durum, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisinin sadece elektron yoğunluğuna değil aynı zamanda yoğunluğun türevlerine bağlı olduğunu gösterir.

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{XC}[\rho(r)]\rho(r)dr + \int F_{XC}[\rho(r),\nabla\rho(r)]dr \quad (3.53)$$

Burada F_{XC} denklemde düzeltme olarak seçilmiştir ve E_{XC} limitlerinin belirlenmesini sağlar. Hala gelişmesi gereken bu metot çok açık bir metot değildir.

Hibrid fonksiyonları LDA ve GGA fonksiyonlarına göre daha fazla gelişmiştir. En iyi bilinen fonksiyonlardan birisi Becke3 (B3) hibrid değişim fonksiyonudur [78]. Bu fonksiyon genellikle Lee-Yang-Parr (LYP) korelasyonu ile birlikte kullanılır [79]. Becke, B3LYP fonksiyonundaki bu üç parametre değerlerini, atomizasyon enerjisi, iyonlaşma potansiyeli, proton ilgisi gibi deneysel verilere göre ayarlamıştır. HF değişimleri gibi artan hibrid nütasyonları değiş-tokuş ve korelasyon terimlerinden başlayan DFT tanımları ile birleştirilerek, B3LYP için aşığıdaki eşitlik verilir:

$$E_{XC} = a_0 E_X^{HF} + (1 - a_0) E_X^{LDA} + a_X \Delta E_X^B + (1 - a_0) E_C^{VWN} + a_C \Delta E_C^{LYP} \quad (3.54)$$

Burada değiş-tokuş ve korelasyon parametreleri olan a_0 , a_X ve a_C ' nin değerleri sırasıyla, 0,20, 0,72 ve 0,81 olarak belirlenmiştir. Bu değerler, çeşitli sistemlerin termodinamik ve spektroskopik özelliklerinden türetilmiştir.

Sonuç olarak, başarılı bir konformasyonel analiz birkaç hesaplama tekniği uygulamaları ile her zaman elde edilebilir. Elde edilen teorik enerjilerde MP2 düzeyinde hesaplanan veriler genellikle deneysel verilerden daha fazla uyum gösterirler. Deneysel titreşim spektrumları, daha verimli ve istenen koşullarda olan bilgisayar kaynakları kullanılarak, DFT hesaplamaları ile daha iyi türetilir.

Bu çalışmada teorik hesaplamaların yapılmasında yoğunluk fonksiyon teorisinin (B3LYP) metodu ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanıldı. Bu bölümde, bu hesaplamaları içeren tanımlamalar verildi ve deneysel olarak elde edilen yapısal

ve titreşimsel özelliklerin verileri ve tartışmaları açıklanan bu hesaplama detayları kullanılarak yapıldı.

3.10.1. Temel setler

Moleküler orbitallerin yaklaşık olarak oluşturulabilmesi için moleküldeki her atoma bir grup temel fonksiyonu karşılık getirilerek temel kümeleri oluşturulur.

Teorik bir hesaplama, bir teorik model ve bir temel set kombinasyonundan oluşur. Kullanılan her bir model ve temel set çifti Schrödinger eşitliğinde farklı bir yaklaşımı temsil eder [80].

Elektronik yapı hesaplamalarında temel setler bir moleküldeki moleküler orbitalleri oluşturmak için gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonlarını kullanır. Gaussian programı, içerdikleri fonksiyonların tipi ve sayısına göre sınıflandırılabilen temel setlerin kullanımını sunar. Temel setler, bir molekül içindeki her bir atom için bir grup temel fonksiyonu tanımlar. Bu temel fonksiyonlar, gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonundan oluşmuşlardır. Sıkıştırılmış (contracted) fonksiyonlar, bileşen gaussian fonksiyonlarının primitif fonksiyonları olarak adlandırılır.

3.10.2. Minimal temel setler

Sıkıştırılmış Gaussian-Tipi fonksiyonlar temel fonksiyonlar olarak kullanıldığında, minimal temel bir set hem valans atomik orbital (AO) hem de her bir çekirdek için ayrı ayrı sıkıştırılmış bir fonksiyonu içerir [81,82].

STO-3G, hidrojen başına sadece bir temel fonksiyona, Lityumdan Neona kadar olan atomlar için atom başına beş fonksiyon ($1s$, $2s$, $2px$, $2py$, ve $2pz$) ve Na-Ar ($1s$, $2s$, $2px$, $2py$, $2pz$, $3s$, $3px$, $3py$, $3pz$) arası olan ikinci sıra elementler için de dokuz fonksiyona sahiptir. STO-3G temel seti ve diğer minimal temel setleri organik molekül geometrilerinin yeniden düzenlenmesinde genellikle iyi sonuçlar verir.

Minimal temel setler sabit büyüklükte atomik tipi orbitaller kullanır. STO-3G temel seti minimal bir temel settir [81,83]. Temel fonksiyon başına üç gaussian (3G) primitif fonksiyonu kullanır. "STO" ise slater tipi orbital demektir. STO-3G temel seti her bir slater orbitalinin 3 gaussian fonksiyonunun lineer kombinasyonundan oluştuğunu belirtir. Slater tipi orbitaller moleküler orbital hesaplamalarında kullanmak için matematiksel olarak uygun olmadıklarından daha fazla sayıda fonksiyon gerektiren gaussian tipi fonksiyonlar tercih edilir.

Minimal temel setlerin pek çok eksiklikleri vardır. Minimal temel setlerin kullanımı özellikle oksijen ve flor gibi periyodun sonundaki atomları içeren bileşikler için problemler yaratır. Böyle atomlar daha çok elektron taşıdıkları halde periyodun başlarındaki atomlarla aynı sayıda temel fonksiyonları ile tanımlanırlar. Minimal temel setlerin diğer bir dezavantajı da elektron dağılımının küresel olmayan yönlerini tanımlayamamasıdır. Minimal bir temel sette karbon gibi ikinci sıra bir element için $2p_x$, $2p_y$ ve $2p_z$ fonksiyonlarının eşdeğer olması zorunludur. Fakat pek çok bileşik için bu doğru değildir. Minimal bir temel setteki fonksiyonlarını sayısının iki katı alan bir temel set çiftli zeta temel set olarak tanımlanır. Basit gaussian fonksiyonlarının genel formu:

$$\theta_{ijk}(r_1 - r_c) = (x_1 - x_c)^i (y_1 - y_c)^j (z_1 - z_c)^k e^{-\alpha(r_1 - r_c)} \quad (3.55)$$

şeklinde dir. Burada, i , j , k birer pozitif tamsayı ve α pozitif bir katsayıdır. x_c , y_c , z_c kullanılan koordinat sisteminin merkezinin koordinatlarıdır ve x_1 , y_1 , z_1 ise elektronun kartezyen koordinatlarıdır.

Eğer;

$i+j+k = 0$ ise kullanılan gaussian fonksiyonu s-tipi,

$i+j+k = 1$ ise p-tipi

$i+j+k = 2$ ise d-tipi

$i+j+k = 3$ ise f-tipi

olarak adlandırılır.

3.10.3. Split valans temel setler

3-21G, 6-31G ve 6-311G temel setleri split-valans temel setlerinde çok yaygın olarak kullanılır [81,82]. 3-21G, 6-31G ve 6-311G temel setleri, hem enerjiler hem de moleküler özellikler için minimal temel setinden daha kesin sonuçlar verir.

Split valans temel setlerinde her bir AO iç kabuğu (çekirdek) (örneğin, Li-Ne atomları için 1s), K (n=1) primitif Gaussianların lineer bir kombinasyonu olan tek bir sıkıştırılmış Gaussian tipi fonksiyon tarafından verilir. Her bir AO valans kabuğu (örneğin, Li – Ne atomları için 2s ve 2p) sırasıyla (N=0 olduğu yerde, çiftli zeta (DZ) valans temeli ile sonuçlanan) ya L (n=2) ve M (n=3) primitif Gaussianlarından oluşan iki temel fonksiyon seti, ya da sırasıyla [üç zeta (TZ) valans temeli ile sonuçlanan] L, M ve N primitif Gaussianlarından oluşan üç temel fonksiyon setleri ile gösterilir.

3.10.4. Polarize temel setler

Polarizasyon fonksiyonları, karbon atomları için “d”, hidrojen atomları için “p” ve geçiş metalleri için “f” isimlerini alırlar. Örnek olarak 6-31G(d) ve 6-31G(d,p) temel kümelerini gösterebiliriz.

Bu temel set ağır atomlara “d” fonksiyonlarını, hidrojen atomlarına ise “p” fonksiyonlarını ekler. Çoklu polarizasyon fonksiyonları içeren temel setler de vardır. Örneğin 6-31G(2d) temel seti her bir ağır atom başına bir yerine iki "d" fonksiyonu ekler. 6-311++G(3df, 3pd) temel seti valans bölge fonksiyonlarının üç setini, hidrojen ve ağır atomlar üzerine difüz fonksiyonlarını ve çoklu polarizasyon fonksiyonlarını (ağır atomlara 3d, 1f ve hidrojen atomuna 1d, 3p fonksiyonu) ekler.

3.10.5. Difüz fonksiyonlar

6-31+G(d) temel seti, 6-31G(d) temel setinin ağır atomlarına difüz fonksiyonların eklenmiş halidir. 6-31++G(d), hidrojen atomlarına da difüz fonksiyonların eklendiğini gösterir.

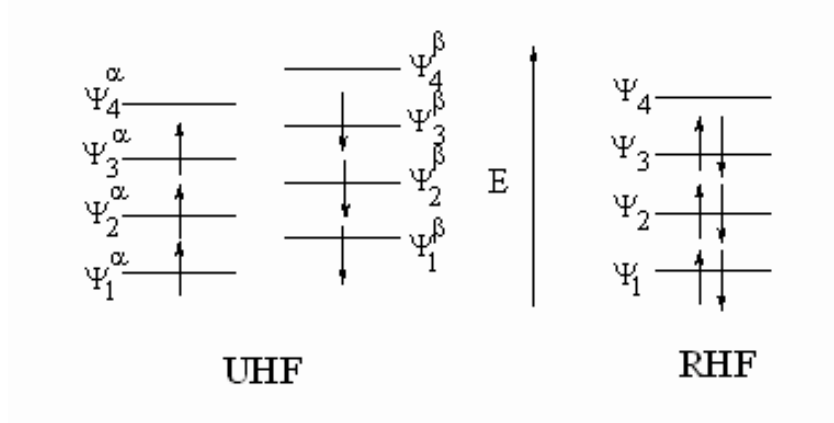
Farklı temel fonksiyonların kullanılması ile farklı enerji değerleri bulunur. Örneğin bir minimal temel setinde, E_1 toplam enerji ise, çiftli zeta temel seti ile SCF (Self Consistent Field) hesaplaması tekrarlandığında bulunan E_2 enerjisi E_1 ' den daha düşük olacaktır. Çiftli-zeta temel setine polarizasyon fonksiyonları eklenerek SCF tekrarlanırsa E_2 ' den daha düşük bir enerji bulunur. Bu enerji elde edilmiş şekilde temel setleri büyütürük her defasında toplam elektronik enerji daha fazla iyileştirilebilir. Temel setin daha fazla iyileştirilmesi enerjiyi değiştirmez.

Moleküler bağda ortaklanmamış elektron çiftleri içeren moleküller (anyonlar), uyarılmış seviyedeki sistem durumlarına difüz fonksiyonların dahil edilmesi ile yörüngelerin uzayda daha geniş bir bölge işgal etmelerini sağlar. Baz kümelerine "difüz" fonksiyonların dahil edilmesi "+" veya "++" işaretlerin eklenmesi ile temsil edilir. "+" işareti hidrojen atomu dışında kalan diğer ağır atomlar için difüz fonksiyonlarının kümeye dahil edildiğini, "++" işareti ise hem ağır atomların hem de hidrojen atomunun difüz fonksiyonlarının kümeye dahil edildiğini gösterir. Örnek olarak 6-31+G ve 6-31++G temel kümelerini verebiliriz [60,84].

3.10.6. Açık ve kapalı kabuk seçimi

Gaussian hesaplamalarında teori düzeyi ve baz kümesi belirlendikten sonra, elektron spininin nasıl ele alınacağını gösteren açık ve kapalı kabuk (open/closed shell) modellerinden birisinin seçilmesi gerekmektedir. Bu iki seçenek sırasıyla, sınırlandırılmamış ve sınırlandırılmış hesaplamalar olarak da bilinirler. Kapalı kabuk sistemindeki elektron sayısı her zaman çifttir ve her orbital bir çift elektronla tamamen dolmuştur. Bu tür sistemler için Hartree-Fock hesaplamaları yapılırken her bir çift elektrondan α spinli (spin yukarı) olanların ve β spinli (spin aşağı) olanların spin-orbital uzay bileşenlerinin aynı olduğu kabul edilir. Bu durumda yapılan hesaplama "sınırlandırılmış Hartree-Fock" (RHF-Restricted Hartree Fock) hesaplamasıdır. Tamamen dolmamış orbitalleri olan sistemlerde ise "sınırlandırılmamış Hartree-Fock", (UHF-Unrestricted Hartree Fock) hesaplamaları kullanılır [80]. Sınırlandırılmamış hesaplar; uyarılmış seviyeler veya tek sayıda elektronu olan moleküller (örneğin iyonlar) için gereklidir.

Gaussian programında açık kabuk hesapları U harfi ile ve kapalı kabuk hesapları da R harfi ile belirtilir. Örneğin Hartree Fock teoryi düzeyi kullanılan bir hesapta UHF veya RHF anahtar sözcükleri kabuk seçimini belirler [85].



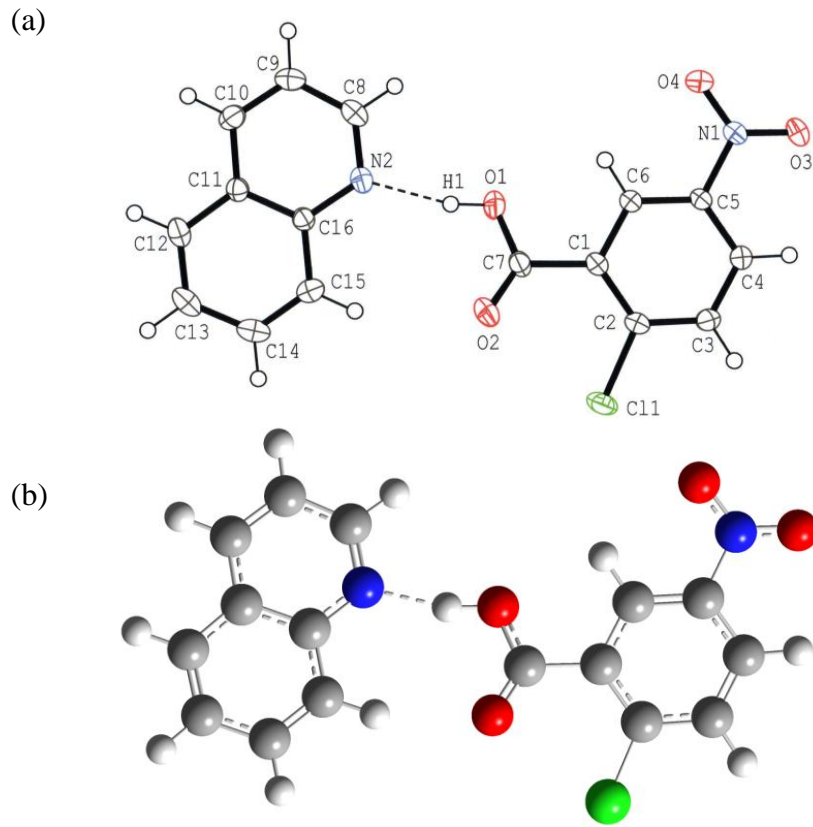
Şekil 3.4. Açık kabuk (sınırsız) ve kapalı kabuk (sınırlı) modellerinde elektronların orbitallere yerleşimi

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

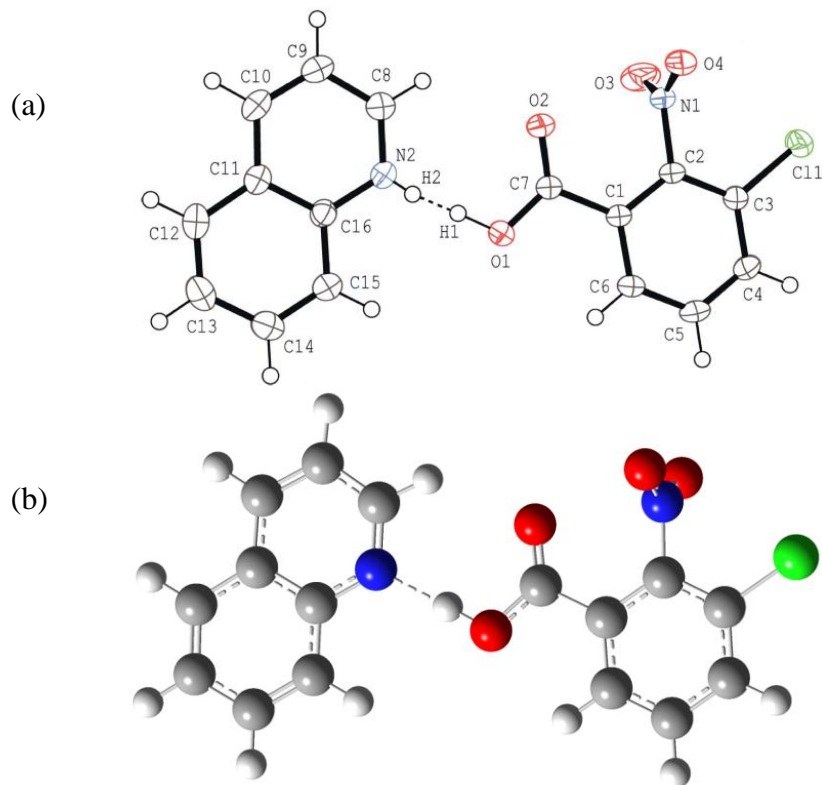
4.1. 2Cl-5NBAK, 3Cl-2NBAK, 4Cl-2NBAK, 5Cl-2NBAK Moleküllerinin Geometrik Parametreleri

Bu çalışmada kullanılan 2Cl-5NBAK, 3Cl-2NBAK, 4Cl-2NBAK, 5Cl-2NBAK moleküllerinin sentezlenmesi ve x-ışını geometrik yapı tayini Kazuma Gotoh ve Hiroyuki Ishida tarafından gerçekleştirilmiştir [7]. Bu çalışmada ise aynı moleküllerin teoriksel olarak geometrik yapıları, IR ve NMR spektroskopik değerleri ab initio Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisini (DFT) metoları kullanarak hesaplandı. Bu hesaplamalar için 6-311++G(d,p) temel seti uygulanarak Gaussian 05 paket programı kullanıldı [15,16]. Bu moleküllerin deneysel X – ışını kristal yapı verileri ile teorik olarak hesaplanan geometrik yapı verileri Tablo 4.1-2-3-4' e kaydedilmiştir. HF/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle teorik olarak elde edilen 2Cl-5NBAK, 3Cl-2NBAK, 4Cl-2NBAK, 5Cl-2NBAK moleküllerinin geometrik parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları ve düzlem açıları) deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı.

Buna göre, HF/6-311++G(d,p) ile hesaplanan bağ uzunluklarının hemen hemen yarısının deneysel bağ uzunluklarından daha uzun veya daha kısa olduğu saptanmıştır. B3LYP / 6-311G(d,p) modelinin sonuçlarına göre ise neredeyse bağ uzunluklarının tamamı deneysel bağ uzunlularından daha büyüktür. Her iki teorik modeli birbiriyle kıyasladığımızda ise büyük çoğunlukla B3LYP / 6-311G(d,p) modeli HF/6-311++G(d,p) modeline göre daha büyük bağ uzunlukları hesaplamaktadır. Bunun için Tablo 4.1' den 2Cl-5NBAK molekülünün bazı bağ uzunlukları incelenebilir. Deneysel değerleri sırasıyla 1.313 Å 1.463 Å 1.403 Å olan O₁C₇, N₁C₅ ve C₁C₂, bağ uzunlukları HF/6-311++G(d,p) metodunda 1.464 Å, 1.311 Å, 1.395 Å değerleri görülürken, B3LYP / 6-311G(d,p) metodunda ise 1.329 Å, 1.477 Å, 1.406 Å, olarak hesaplandı. Diğer moleküllerde de benzer durum gözle çarpılmaktadır.

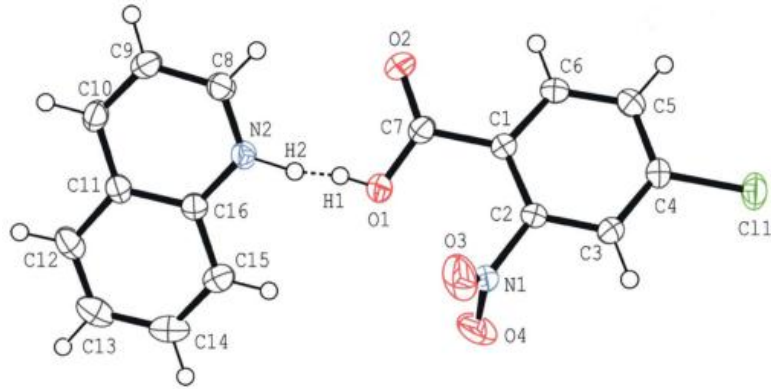


Şekil 4.1. 2Cl-5NBAK molekülünün a) x-ışını ve b) Teoriksel optimize geometrik yapısı.

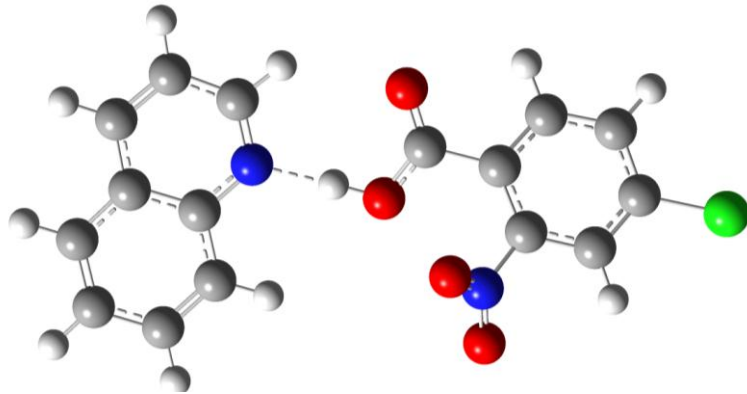


4.2. 3Cl-2NBAK molekülünün a) x-ışını ve b) Teoriksel optimize geometrik yapısı.

(a)

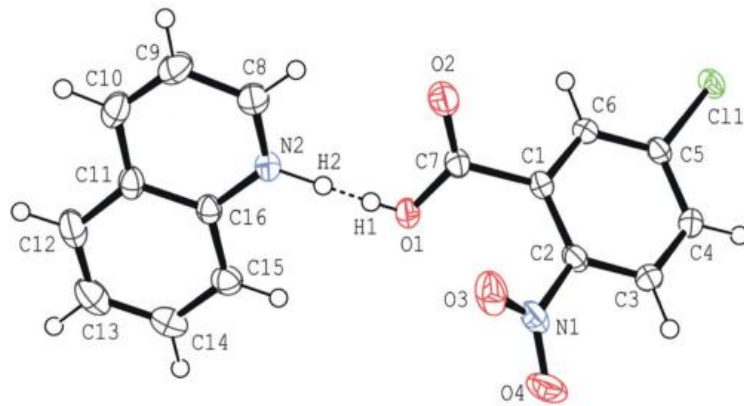


(b)

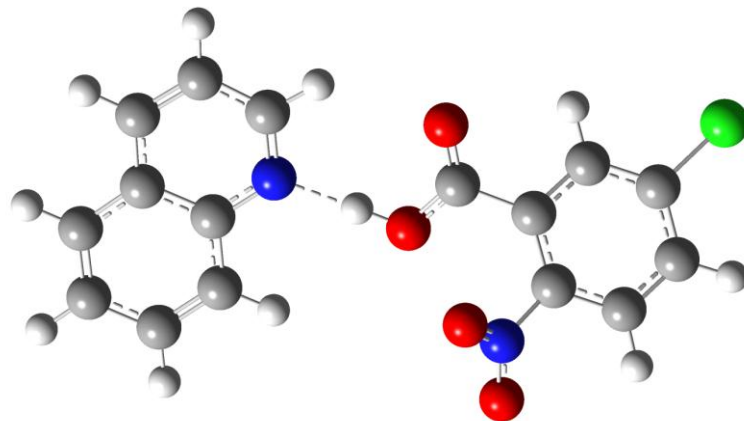


Şekil 4.3. 4Cl-2NBAK molekülünün a) x-ışını ve b) Teoriksel optimize geometrik yapısı.

(a)



(b)



Şekil 4.4. 5Cl-2NBAK molekülünün a) x-ışını ve b) Teoriksel optimize geometrik yapısı.

Tablo 4.1.2Cl-5NBAK molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri (bağ uzunlukları Å, bağ açıları (^o) ve dihedral açıları (^o)).

Geometrik parametreler	Deneysel [7]	HF 6-311G++(d,p)	B3LYP 6-311G++(d,p)
Cl ₁ C ₂	1.721	1.730	1.743
O ₁ C ₇	1.313	1.311	1.329
O ₁ H ₁	0.850	0.966	1.015
O ₂ C ₇	1.208	1.184	1.212
O ₃ N ₁	1.229	1.188	1.225
O ₄ N ₁	1.227	1.186	1.224
N ₁ C ₅	1.463	1.464	1.477
N ₂ C ₈	1.318	1.294	1.318
N ₂ C ₁₆	1.371	1.360	1.369
C ₁ C ₆	1.398	1.390	1.399
C ₁ C ₂	1.403	1.395	1.406
C ₁ C ₇	1.512	1.504	1.507
C ₂ C ₃	1.399	1.388	1.398
C ₃ C ₄	1.380	1.378	1.386
C ₃ H ₃	0.950	1.072	1.082
C ₄ C ₅	1.387	1.381	1.391
C ₄ H ₄	0.950	1.072	1.081
C ₅ C ₆	1.385	1.376	1.386
C ₆ H ₆	0.950	1.069	1.080
C ₈ C ₉	1.409	1.414	1.412
C ₈ H ₈	0.950	1.078	1.087
C ₉ C ₁₀	1.365	1.356	1.373
C ₉ H ₉	0.950	1.074	1.083
C ₁₀ C ₁₁	1.414	1.416	1.416
C ₁₀ H ₁₀	0.950	1.076	1.085
C ₁₁ C ₁₂	1.414	1.419	1.418
C ₁₁ C ₁₆	1.419	1.405	1.429
C ₁₂ C ₁₃	1.369	1.357	1.374
C ₁₂ H ₁₂	0.950	1.076	1.085
C ₁₃ C ₁₄	1.412	1.417	1.416
C ₁₃ H ₁₃	0.950	1.075	1.084
C ₁₄ C ₁₅	1.372	1.359	1.375
C ₁₄ H ₁₄	0.950	1.075	1.084
C ₁₅ C ₁₆	1.414	1.418	1.417
C ₁₅ H ₁₅	0.950	1.074	1.084
C ₇ O ₁ H ₁	112.2	111.6	111.6
O ₄ N ₁ O ₃	123.72	125.0	124.8
O ₄ N ₁ C ₅	118.16	117.7	117.7
O ₃ N ₁ C ₅	118.12	117.4	117.4
C ₈ N ₂ C ₁₆	118.35	118.9	118.9
C ₆ C ₁ C ₂	117.78	118.3	118.3
C ₆ C ₁ C ₇	118.12	117.9	118.0
C ₂ C ₁ C ₇	124.10	123.8	123.8
C ₃ C ₂ C ₁	121.31	120.8	120.8
C ₃ C ₂ Cl ₁	115.98	116.3	116.3
C ₁ C ₂ Cl ₁	122.68	122.9	122.9
C ₄ C ₃ C ₂	120.44	120.5	120.5

Tablo 4.1. 2Cl-5NBAK molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri (bağ uzunlukları Å, bağ açıları ($^{\circ}$) ve dihedral açıları ($^{\circ}$)). (devamı)

Geometrik parametreler	Deneysel [7]	HF 6-311G++(d,p)	B3LYP 6-311G++(d,p)
C ₄ C ₃ H ₃	119.8	120.2	120.2
C ₂ C ₃ H ₃	119.8	119.3	119.3
C ₃ C ₄ C ₅	118.06	118.5	118.5
C ₃ C ₄ H ₄	121.0	121.0	121.0
C ₅ C ₄ H ₄	121.0	120.5	120.5
C ₆ C ₅ C ₄	122.55	121.8	121.8
C ₆ C ₅ N ₁	118.85	119.0	119.0
C ₄ C ₅ N ₁	118.59	119.2	119.1
C ₅ C ₆ C ₁	119.86	120.1	120.1
C ₅ C ₆ H ₆	120.1	120.0	120.0
C ₁ C ₆ H ₆	120.1	119.9	119.9
O ₂ C ₇ O ₁	124.69	124.5	124.0
O ₂ C ₇ C ₁	123.85	124.2	124.2
O ₁ C ₇ C ₁	111.46	111.8	111.7
N ₂ C ₈ C ₉	123.89	123.9	123.9
N ₂ C ₈ H ₈	118.1	116.7	116.7
C ₉ C ₈ H ₈	118.1	119.4	119.4
C ₁₀ C ₉ C ₈	118.74	118.2	118.2
C ₁₀ C ₉ H ₉	120.6	121.9	121.9
C ₈ C ₉ H ₉	120.6	119.8	119.8
C ₉ C ₁₀ C ₁₁	119.42	119.5	119.5
C ₉ C ₁₀ H ₁₀	120.3	120.9	120.9
C ₁₁ C ₁₀ H ₁₀	120.3	119.5	119.5
C ₁₀ C ₁₁ C ₁₂	122.70	122.9	122.9
C ₁₀ C ₁₁ C ₁₆	118.18	117.7	117.7
C ₁₂ C ₁₁ C ₁₆	119.12	119.4	119.4
C ₁₃ C ₁₂ C ₁₁	120.57	120.3	120.1
C ₁₃ C ₁₂ H ₁₂	119.7	119.0	120.7
C ₁₁ C ₁₂ H ₁₂	119.7	119.4	119.0
C ₁₂ C ₁₃ C ₁₄	119.93	120.1	120.1
C ₁₂ C ₁₃ H ₁₃	120.0	120.3	120.3
C ₁₄ C ₁₃ H ₁₃	120.0	119.6	119.6
C ₁₅ C ₁₄ C ₁₃	121.16	120.9	120.9
C ₁₅ C ₁₄ H ₁₄	119.4	119.7	119.7
C ₁₃ C ₁₄ H ₁₄	119.4	119.3	119.3
C ₁₄ C ₁₅ C ₁₆	119.65	119.9	119.9
C ₁₄ C ₁₅ H ₁₅	120.2	121.4	121.4
C ₁₆ C ₁₅ H ₁₅	120.2	118.7	118.7
N ₂ C ₁₆ C ₁₅	119.00	118.9	118.9
N ₂ C ₁₆ C ₁₁	121.42	121.7	121.7
C ₁₅ C ₁₆ C ₁₁	119.57	119.4	119.4
C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	0.51	0.522	0.548
C ₇ C ₁ C ₂ C ₃	-178.9	-177.8	-177.5
C ₆ C ₁ C ₂ Cl ₁	-177.22	-177.6	-177.5
C ₁₄ C ₁₅ H ₁₅	120.2	121.4	121.4
C ₁₆ C ₁₅ H ₁₅	120.2	118.7	118.7
N ₂ C ₁₆ C ₁₅	119.00	118.9	118.9

Tablo 4.1. 2Cl-5NBAK molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri (bağ uzunlukları Å, bağ açıları (⁰) ve dihedral açıları (⁰)). (devamı)

Geometrik Parametreler	Deneysel [7]	HF 6-311G++(d,p)	B3LYP 6-311G++(d,p)
N ₂ C ₁₆ C ₁₁	121.42	121.7	121.7
C ₁₅ C ₁₆ C ₁₁	119.57	119.4	119.4
C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	0.51	0.522	0.548
C ₇ C ₁ C ₂ C ₃	-178.9	-177.8	-177.5
C ₆ C ₁ C ₂ Cl ₁	-177.22	-177.6	-177.5
C ₇ C ₁ C ₂ Cl ₁	3.31	4.126	4.507
C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	-0.11	0.448	0.486
Cl ₁ C ₂ C ₃ C ₄	177.77	178.7	178.6
C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	-0.09	-0.741	-0.823
C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	-0.13	0.065	0.129
C ₃ C ₄ C ₅ N ₁	-179.63	-179.6	-179.5
O ₄ N ₁ C ₅ C ₆	0.49	-0.071	0.066
O ₃ N ₁ C ₅ C ₆	-179.3	-179.9	179.7
O ₄ N ₁ C ₅ C ₄	-179.9	179.6	-179.6
O ₃ N ₁ C ₅ C ₄	0.22	-0.397	-0.253
C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	0.55	0.915	0.918
N ₁ C ₅ C ₆ C ₁	-179.9	-179.4	-179.4
C ₂ C ₁ C ₆ C ₅	-0.72	-1.187	-1.233
C ₇ C ₁ C ₆ C ₅	178.8	177.2	176.9
C ₆ C ₁ C ₇ O ₂	-158.2	-153.5	-152.2
C ₂ C ₁ C ₇ O ₂	21.2	24.850	25.826
C ₆ C ₁ C ₇ O ₁	20.7	25.008	26.239
C ₂ C ₁ C ₇ O ₁	-159.8	-156.7	-155.7
C ₁₆ N ₂ C ₈ C ₉	0.05	-0.002	-0.025
N ₂ C ₈ C ₉ C ₁₀	-0.10	-0.002	0.001
C ₈ C ₉ C ₁₀ C ₁₁	-0.09	0.008	0.021
C ₉ C ₁₀ C ₁₁ C ₁₂	-179.7	179.9	179.9
C ₉ C ₁₀ C ₁₁ C ₁₆	0.31	-0.010	-0.019
C ₁₀ C ₁₁ C ₁₂ C ₁₃	-179.5	-179.9	-179.9
C ₁₆ C ₁₁ C ₁₂ C ₁₃	0.52	0.008	0.028
C ₁₁ C ₁₂ C ₁₃ C ₁₄	-0.17	-0.0001	-0.02
C ₁₂ C ₁₃ C ₁₄ C ₁₅	-0.32	-0.009	-0.010
C ₁₃ C ₁₄ C ₁₅ C ₁₆	0.43	0.010	0.032
C ₈ N ₂ C ₁₆ C ₁₅	-179.8	-179.9	-179.9
C ₈ N ₂ C ₁₆ C ₁₁	0.18	-0.000	0.027
C ₁₄ C ₁₅ C ₁₆ N ₂	179.9	179.9	179.9
C ₁₄ C ₁₅ C ₁₆ C ₁₁	-0.07	-0.024	-0.024
C ₁₀ C ₁₁ C ₁₆ N ₂	-0.36	0.005	-0.005
C ₁₂ C ₁₁ C ₁₆ N ₂	179.6	180.0	-179.9
C ₁₀ C ₁₁ C ₁₆ C ₁₅	179.6	179.9	179.9
C ₁₂ C ₁₁ C ₁₆ C ₁₅	-0.41	-0.006	-0.006

Tablo 4.2.3Cl-2NBAK molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri (bağ uzunlukları Å, bağ açıları (^o) ve dihedral açıları (^o)).

Geometrik Parametreler	Deneysel [7]	HF 6-311G++(d,p)	B3LYP 6-311G++(d,p)
Cl ₁ C ₃	1.724	1.733	1.747
O ₁ C ₇	1.291	1.307	1.326
O ₁ H ₁	0.930	0.970	1.021
O ₂ C ₇	1.211	1.185	1.214
O ₃ N ₁	1.218	1.183	1.217
O ₄ N ₁	1.219	1.181	1.217
N ₁ C ₂	1.471	1.473	1.489
N ₂ C ₈	1.312	1.295	1.319
N ₂ C ₁₆	1.366	1.360	1.369
C ₁ C ₆	1.386	1.386	1.398
C ₁ C ₂	1.389	1.391	1.400
C ₁ C ₇	1.499	1.502	1.503
C ₂ C ₃	1.381	1.379	1.393
C ₃ C ₄	1.383	1.385	1.392
C ₄ C ₅	1.382	1.377	1.390
C ₄ H ₄	0.950	1.073	1.082
C ₅ C ₆	1.382	1.384	1.390
C ₅ H ₅	0.950	1.074	1.083
C ₆ H ₆	0.950	1.071	1.081
C ₈ C ₉	1.396	1.416	1.413
C ₈ H ₈	0.950	1.076	1.086
C ₉ C ₁₀	1.359	1.355	1.372
C ₉ H ₉	0.950	1.074	1.083
C ₁₀ C ₁₁	1.408	1.418	1.416
C ₁₀ H ₁₀	0.950	1.076	1.085
C ₁₁ C ₁₂	1.412	1.418	1.418
C ₁₁ C ₁₆	1.412	1.404	1.428
C ₁₂ C ₁₃	1.359	1.358	1.374
C ₁₂ H ₁₂	0.950	1.076	1.085
C ₁₃ C ₁₄	1.402	1.417	1.415
C ₁₃ H ₁₃	0.950	1.075	1.084
C ₁₄ C ₁₅	1.362	1.359	1.375
C ₁₄ H ₁₄	0.950	1.075	1.084
C ₁₅ C ₁₆	1.404	1.418	1.417
C ₁₅ H ₁₅	0.950	1.074	1.084
C ₇ O ₁ H ₁	111.3	110.8	110.3
O ₄ N ₁ O ₃	125.3	126.7	126.7
O ₃ N ₁ C ₂	116.8	116.4	116.6
O ₄ N ₁ C ₂	117.8	116.8	116.6
C ₈ N ₂ C ₁₆	119.9	119.0	119.3
C ₆ C ₁ C ₂	117.7	118.4	118.3
C ₆ C ₁ C ₇	121.3	120.2	120.6
C ₂ C ₁ C ₇	121.0	121.4	121.2
C ₃ C ₂ C ₁	121.7	121.2	121.0
C ₃ C ₂ N ₁	117.2	117.5	117.4

Tablo 4.2. 3Cl-2NBAK molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri (bağ uzunlukları Å, bağ açıları ($^{\circ}$) ve dihedral açıları ($^{\circ}$)). (devamı)

Geometrik Parametreler	Deneysel [7]	HF 6-311G++(d,p)	B3LYP 6-311G++(d,p)
C ₂ C ₃ Cl ₁	120.1	121.4	120.9
C ₄ C ₃ Cl ₁	120.0	118.9	119.1
C ₅ C ₄ C ₃	119.3	119.9	119.7
C ₅ C ₄ H ₄	120.4	121.0	121.1
C ₃ C ₄ H ₄	120.4	119.1	119.2
C ₆ C ₅ C ₄	120.5	120.2	120.3
C ₄ C ₅ H ₅	119.8	119.8	119.6
C ₆ C ₅ H ₅	119.8	120.0	120.1
C ₅ C ₆ C ₁	121.1	120.7	120.9
C ₅ C ₆ H ₆	119.5	120.5	120.8
C ₁ C ₆ H ₆	119.5	118.8	118.3
O ₂ C ₇ O ₁	124.7	124.4	124.5
O ₂ C ₇ C ₁	120.9	122.8	122.6
O ₁ C ₇ C ₁	114.4	112.8	112.9
N ₂ C ₈ C ₉	123.0	123.5	123.1
N ₂ C ₈ H ₈	118.5	116.4	115.7
C ₉ C ₈ H ₈	118.5	120.1	121.2
C ₁₀ C ₉ C ₈	118.6	118.5	118.9
C ₁₀ C ₉ H ₉	120.7	121.9	121.6
C ₈ C ₉ H ₉	120.7	119.6	119.5
C ₉ C ₁₀ C ₁₁	120.3	119.5	119.7
C ₉ C ₁₀ H ₁₀	119.9	121.0	121.0
C ₁₁ C ₁₀ H ₁₀	119.9	119.5	119.4
C ₁₀ C ₁₁ C ₁₂	123.6	123.0	123.3
C ₁₀ C ₁₁ C ₁₆	117.8	117.6	117.6
C ₁₂ C ₁₁ C ₁₆	118.6	119.4	119.1
C ₁₃ C ₁₂ C ₁₁	120.5	120.4	120.4
C ₁₃ C ₁₂ H ₁₂	119.8	120.6	120.6
C ₁₁ C ₁₂ H ₁₂	119.8	119.0	118.9
C ₁₂ C ₁₃ C ₁₄	120.4	120.0	120.3
C ₁₂ C ₁₃ H ₁₃	119.8	120.4	120.1
C ₁₄ C ₁₃ H ₁₃	119.8	119.6	119.6
C ₁₅ C ₁₄ C ₁₃	120.8	120.7	120.7
C ₁₅ C ₁₄ H ₁₄	119.6	119.9	119.8
C ₁₃ C ₁₄ H ₁₄	119.6	119.3	119.4
C ₁₄ C ₁₅ C ₁₆	119.7	120.2	120.2
C ₁₄ C ₁₅ H ₁₅	120.1	121.2	121.3
C ₁₆ C ₁₅ H ₁₅	120.1	118.6	118.6
N ₂ C ₁₆ C ₁₅	119.6	119.0	119.3
N ₂ C ₁₆ C ₁₁	120.4	121.9	121.4
C ₁₅ C ₁₆ C ₁₁	119.9	119.1	119.3
C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	-0.44	0.28	0.08
C ₇ C ₁ C ₂ C ₃	179.2	178.67	179.58
C ₆ C ₁ C ₂ N ₁	178.1	178.59	179.59
C ₇ C ₁ C ₂ N ₁	-2.28	-3.02	-0.91
O ₄ N ₁ C ₂ C ₃	-84.24	95.62	-86.20
O ₃ N ₁ C ₂ C ₃	93.08	-81.73	90.37
O ₄ N ₁ C ₂ C ₁	97.21	-8.27	-89.16

Tablo 4.2. 3Cl-2NBAK molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri (bağ uzunlukları Å, bağ açıları ($^{\circ}$) ve dihedral açıları ($^{\circ}$)). (devamı)

Geometrik Parametreler	Deneysel [7]	HF 6-311G++(d,p)	B3LYP 6-311G++(d,p)
O ₃ N ₁ C ₂ C ₁	-85.47	99.90	94.27
C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	0.19	-0.53	-0.15
N ₁ C ₂ C ₃ C ₄	-178.4	-178.90	-179.67
Cl ₁ C ₃ C ₂ C ₁	-179.9	178.70	179.67
N ₁ C ₂ C ₃ Cl ₁	1.56	0.35	0.15
C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	0.29	0.29	0.08
Cl ₁ C ₃ C ₄ C ₅	-179.6	-178.98	-179.74
C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	-0.5	0.19	0.05
C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	0.25	-0.44	-0.11
C ₂ C ₁ C ₆ C ₅	0.22	0.20	0.05
C ₇ C ₁ C ₆ C ₅	-179.5	-178.21	-179.46
C ₆ C ₁ C ₇ O ₂	170.4	168.00	176.60
C ₂ C ₁ C ₇ O ₂	-9.3	-10.37	-2.89
C ₆ C ₁ C ₇ O ₁	-9.21	-11.25	-3.19
C ₂ C ₁ C ₇ O ₁	171.1	170.38	177.32
C ₁₆ N ₂ C ₈ C ₉	-1.1	0.04	0.01
N ₂ C ₈ C ₉ C ₁₀	-0.6	0.00	0.01
C ₈ C ₉ C ₁₀ C ₁₁	1.6	-0.02	-0.01
C ₉ C ₁₀ C ₁₁ C ₁₂	177.6	-179.98	-180.00
C ₉ C ₁₀ C ₁₁ C ₁₆	-0.95	-0.01	0.00
C ₁₀ C ₁₁ C ₁₂ C ₁₃	-177.5	179.95	179.99
C ₁₆ C ₁₁ C ₁₂ C ₁₃	1.1	-0.02	-0.01
C ₁₁ C ₁₂ C ₁₃ C ₁₄	-0.62	-0.01	-0.01
C ₁₂ C ₁₃ C ₁₄ C ₁₅	-0.6	0.02	0.01
C ₁₃ C ₁₄ C ₁₅ C ₁₆	1.21	0.00	0.01
C ₈ N ₂ C ₁₆ C ₁₅	-177.2	179.93	179.97
C ₈ N ₂ C ₁₆ C ₁₁	1.7	-0.07	-0.03
C ₁₄ C ₁₅ C ₁₆ N ₂	178.2	179.90	179.98
C ₁₄ C ₁₅ C ₁₆ C ₁₁	-0.69	-0.02	-0.02
C ₁₀ C ₁₁ C ₁₆ N ₂	-0.7	0.06	0.02
C ₁₂ C ₁₁ C ₁₆ N ₂	-179.3	-179.98	-179.98
C ₁₀ C ₁₁ C ₁₆ C ₁₅	178.2	-179.90	-179.98
C ₁₂ C ₁₁ C ₁₆ C ₁₅	-0.45	0.03	0.02

Tablo 4.3.4Cl-2NBAK molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri (bağ uzunlukları Å, bağ açıları (^o) ve dihedral açıları (^o)).

Geometrik Parametreler	Deneysel [7]	HF 6-311G++(d,p)	B3LYP 6-311G++(d,p)
Cl ₁ C ₄	1.734	1.736	1.751
O ₁ C ₇	1.294	1.302	1.320
O ₁ H ₁	0.750	0.970	1.025
O ₂ C ₇	1.218	1.186	1.215
O ₃ N ₁	1.218	1.186	1.222
O ₄ N ₁	1.210	1.184	1.219
N ₁ C ₂	1.476	1.468	1.484
N ₂ C ₈	1.318	1.294	1.319
N ₂ C ₁₆	1.368	1.359	1.367
C ₁ C ₆	1.393	1.385	1.397
C ₁ C ₂	1.392	1.386	1.397
C ₁ C ₇	1.506	1.504	1.505
C ₂ C ₃	1.381	1.377	1.388
C ₃ C ₄	1.384	1.382	1.390
C ₃ H ₃	0.950	1.072	1.081
C ₄ C ₅	1.386	1.379	1.392
C ₅ C ₆	1.388	1.384	1.390
C ₅ H ₅	0.950	1.073	1.082
C ₆ H ₆	0.950	1.073	1.083
C ₈ C ₉	1.405	1.416	1.413
C ₈ H ₈	0.950	1.077	1.086
C ₉ C ₁₀	1.365	1.356	1.373
C ₉ H ₉	0.950	1.074	1.083
C ₁₀ C ₁₁	1.414	1.417	1.416
C ₁₀ H ₁₀	0.950	1.076	1.085
C ₁₁ C ₁₂	1.417	1.419	1.418
C ₁₁ C ₁₆	1.415	1.404	1.428
C ₁₂ C ₁₃	1.366	1.358	1.374
C ₁₂ H ₁₂	0.950	1.076	1.085
C ₁₃ C ₁₄	1.408	1.417	1.415
C ₁₃ H ₁₃	0.950	1.075	1.084
C ₁₄ C ₁₅	1.373	1.359	1.375
C ₁₄ H ₁₄	0.950	1.075	1.084
C ₁₅ C ₁₆	1.415	1.418	1.417
C ₁₅ H ₁₅	0.950	1.074	1.084
C ₇ O ₁ H ₁	108.0	111.7	111.3
O ₄ N ₁ O ₃	125.2	125.8	125.8
O ₃ N ₁ C ₂	117.2	117.2	117.0
O ₄ N ₁ C ₂	117.5	116.9	117.0
C ₈ N ₂ C ₁₆	119.4	119.1	119.4
C ₆ C ₁ C ₂	116.6	117.4	117.2
C ₆ C ₁ C ₇	119.0	117.5	117.6
C ₂ C ₁ C ₇	124.4	125.0	125.2
C ₃ C ₂ C ₁	123.5	122.7	122.6

Tablo 4.3. 4Cl-2NBAK molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri (bağ uzunlukları Å, bağ açıları (⁰) ve dihedral açıları (⁰)). (devamı)

Geometrik Parametreler	Deneysel [7]	HF 6-311G++(d,p)	B3LYP 6-311G++(d,p)
C ₃ C ₂ N ₁	114.8	116.0	115.6
C ₁ C ₂ N ₁	121.6	121.2	121.7
C ₂ C ₃ C ₄	117.7	118.2	118.3
C ₂ C ₃ H ₃	121.2	120.4	120.3
C ₄ C ₃ H ₃	121.2	121.3	121.3
C ₅ C ₄ C ₃	121.4	121.0	121.0
C ₅ C ₄ Cl ₁	120.0	119.8	119.8
C ₃ C ₄ Cl ₁	118.5	119.2	119.2
C ₆ C ₅ C ₄	118.9	119.3	119.1
C ₄ C ₅ H ₅	120.5	120.2	120.1
C ₆ C ₅ H ₅	120.5	120.5	120.7
C ₅ C ₆ C ₁	121.8	121.3	121.7
C ₅ C ₆ H ₆	119.1	120.1	120.4
C ₁ C ₆ H ₆	119.1	118.6	117.9
O ₂ C ₇ O ₁	125.4	125.3	125.4
O ₂ C ₇ C ₁	120.3	121.9	121.5
O ₁ C ₇ C ₁	114.3	112.8	113.0
N ₂ C ₈ C ₉	123.2	123.5	123.1
N ₂ C ₈ H ₈	118.4	116.4	115.7
C ₉ C ₈ H ₈	118.4	120.1	121.3
C ₁₀ C ₉ C ₈	118.8	118.4	118.9
C ₁₀ C ₉ H ₉	120.6	121.9	121.6
C ₈ C ₉ H ₉	120.6	119.7	119.6
C ₉ C ₁₀ C ₁₁	119.6	119.6	119.7
C ₉ C ₁₀ H ₁₀	120.2	121.0	120.9
C ₁₁ C ₁₀ H ₁₀	120.2	119.5	119.3
C ₁₀ C ₁₁ C ₁₂	122.5	123.0	123.3
C ₁₀ C ₁₁ C ₁₆	118.2	117.6	117.6
C ₁₂ C ₁₁ C ₁₆	119.3	119.4	119.1
C ₁₃ C ₁₂ C ₁₁	119.8	120.4	120.4
C ₁₃ C ₁₂ H ₁₂	120.1	120.6	120.7
C ₁₁ C ₁₂ H ₁₂	120.1	119.0	118.9
C ₁₂ C ₁₃ C ₁₄	120.7	120.1	120.3
C ₁₂ C ₁₃ H ₁₃	119.6	120.3	120.1
C ₁₄ C ₁₃ H ₁₃	119.6	119.6	119.5
C ₁₅ C ₁₄ C ₁₃	121.1	120.8	120.8
C ₁₅ C ₁₄ H ₁₄	119.5	119.9	119.8
C ₁₃ C ₁₄ H ₁₄	119.5	119.4	119.5
C ₁₄ C ₁₅ C ₁₆	119.1	120.1	120.0
C ₁₄ C ₁₅ H ₁₅	120.4	121.2	121.2
C ₁₆ C ₁₅ H ₁₅	120.4	118.7	118.7

Tablo 4.3. 4Cl-2NBAK molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri (bağ uzunlukları Å, bağ açıları ($^{\circ}$) ve dihedral açıları ($^{\circ}$)). (devamı)

Geometrik Parametreler	Deneysel [7]	HF 6-311G++(d,p)	B3LYP 6-311G++(d,p)
N ₂ C ₁₆ C ₁₅	119.2	119.0	119.3
N ₂ C ₁₆ C ₁₁	119.2	121.8	121.3
C ₁₅ C ₁₆ C ₁₁	120.0	119.2	119.4
C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	-1.24	1.60	1.67
C ₇ C ₁ C ₂ C ₃	177.33	-174.6	-175.0
C ₆ C ₁ C ₂ N ₁	175.6	-174.2	-174.4
C ₇ C ₁ C ₂ N ₁	-5.82	9.57	8.85
O ₄ N ₁ C ₂ C ₃	-75.9	-129.16	-123.4
O ₃ N ₁ C ₂ C ₃	100.5	48.11	53.64
O ₄ N ₁ C ₂ C ₁	106.9	46.90	52.97
O ₃ N ₁ C ₂ C ₁	-76.6	-135.8	-129.9
C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	0.01	-1.1	-1.34
N ₁ C ₂ C ₃ C ₄	-177.0	174.88	175.0
C ₂ C ₃ C ₄ Cl ₁	-178.6	-179.6	-179.5
C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	1.40	0.0056	0.16
Cl ₁ C ₄ C ₅ C ₆	178.5	-179.8	-179.7
C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	-1.50	0.56	0.58
C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	0.18	-0.049	-0.21
C ₂ C ₁ C ₆ C ₅	1.13	-0.99	-0.87
C ₇ C ₁ C ₆ C ₅	-177.5	175.5	176.1
C ₆ C ₁ C ₇ O ₂	-13.2	36.42	29.99
C ₂ C ₁ C ₇ O ₂	168.3	-147.3	-153.3
C ₆ C ₁ C ₇ O ₁	165.6	-139.8	-146.9
C ₂ C ₁ C ₇ O ₁	-13.0	36.35	29.68
C ₁₆ N ₂ C ₈ C ₉	0.57	0.22	0.25
N ₂ C ₈ C ₉ C ₁₀	-0.12	0.016	0.02
C ₈ C ₉ C ₁₀ C ₁₁	-0.26	-0.13	-0.16
C ₉ C ₁₀ C ₁₁ C ₁₂	179.2	-179.9	-179.8
C ₉ C ₁₀ C ₁₁ C ₁₆	0.17	0.01	0.03
C ₁₀ C ₁₁ C ₁₂ C ₁₃	-179.4	179.79	179.7
C ₁₆ C ₁₁ C ₁₂ C ₁₃	-0.40	-0.06	-0.09
C ₁₁ C ₁₂ C ₁₃ C ₁₄	0.67	-0.06	-0.08
C ₁₂ C ₁₃ C ₁₄ C ₁₅	-0.65	0.069	0.11
C ₁₃ C ₁₄ C ₁₅ C ₁₆	0.32	0.059	0.05
C ₈ N ₂ C ₁₆ C ₁₅	-179.5	179.5	179.5
C ₈ N ₂ C ₁₆ C ₁₁	-0.64	-0.350	-0.38
C ₁₄ C ₁₅ C ₁₆ N ₂	178.9	179.8	179.8
C ₁₄ C ₁₅ C ₁₆ C ₁₁	-0.04	-0.19	-0.22
C ₁₀ C ₁₁ C ₁₆ N ₂	0.27	0.23	0.25
C ₁₂ C ₁₁ C ₁₆ N ₂	-178.8	-179.8	-179.8
C ₁₀ C ₁₁ C ₁₆ C ₁₅	179.2	-179.7	-179.6
C ₁₂ C ₁₁ C ₁₆ C ₁₅	0.08	0.19	0.24

Tablo 4.4.5Cl-2NBAK molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri (bağ uzunlukları Å, bağ açıları ($^{\circ}$) ve dihedral açıları ($^{\circ}$)).

Geometrik Parametreler	Deneysel [7]	HF 6-311G++(d,p)	B3LYP 6-311G++(d,p)
Cl ₁ C ₅	1.736	1.741	1.752
O ₁ C ₇	1.281	1.303	1.319
O ₁ H ₁	0.67	0.970	1.025
O ₂ C ₇	1.220	1.186	1.214
O ₃ N ₁	1.225	1.186	1.224
O ₄ N ₁	1.230	1.184	1.221
N ₁ C ₂	1.469	1.471	1.479
N ₂ C ₈	1.314	1.295	1.319
N ₂ C ₁₆	1.364	1.361	1.367
C ₁ C ₆	1.393	1.388	1.397
C ₁ C ₂	1.395	1.396	1.398
C ₁ C ₇	1.514	1.505	1.509
C ₂ C ₃	1.382	1.377	1.388
C ₃ C ₄	1.386	1.382	1.390
C ₃ H ₃	0.950	1.072	1.081
C ₄ C ₅	1.384	1.379	1.392
C ₄ H ₄	0.950	1.074	1.082
C ₅ C ₆	1.388	1.384	1.390
C ₆ H ₆	0.950	1.073	1.083
C ₈ C ₉	1.403	1.417	1.413
C ₈ H ₈	0.950	1.077	1.086
C ₉ C ₁₀	1.366	1.356	1.373
C ₉ H ₉	0.950	1.074	1.083
C ₁₀ C ₁₁	1.418	1.417	1.416
C ₁₀ H ₁₀	0.950	1.076	1.085
C ₁₁ C ₁₆	1.414	1.419	1.428
C ₁₁ C ₁₂	1.414	1.404	1.418
C ₁₂ C ₁₃	1.360	1.358	1.374
C ₁₂ H ₁₂	0.950	1.076	1.085
C ₁₃ C ₁₄	1.410	1.417	1.415
C ₁₃ H ₁₃	0.950	1.075	1.084
C ₁₄ C ₁₅	1.370	1.359	1.375
C ₁₄ H ₁₄	0.950	1.075	1.084
C ₁₅ C ₁₆	1.417	1.418	1.417
C ₁₅ H ₁₅	0.950	1.074	1.084
C ₇ O ₁ H ₁	113.0	111.4	111.2
O ₄ N ₁ O ₃	125.0	125.5	125.5
O ₃ N ₁ C ₂	117.8	117.0	117.1
O ₄ N ₁ C ₂	117.6	117.0	117.3
C ₈ N ₂ C ₁₆	121.2	119.2	119.4
C ₆ C ₁ C ₂	117.3	117.4	117.9

Tablo 4.4. 5Cl-2NBAK molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri (bağ uzunlukları Å, bağ açıları (^o) ve dihedral açıları (^o)). (devamı)

Geometrik Parametreler	Deneysel [7]	HF 6-311G++(d,p)	B3LYP 6-311G++(d,p)
C ₆ C ₁ C ₇	117.9	117.5	116.9
C ₂ C ₁ C ₇	124.7	124.9	125.1
C ₃ C ₂ C ₁	122.8	122.3	121.9
C ₃ C ₂ N ₁	117.1	117.0	116.6
C ₁ C ₂ N ₁	119.9	121.0	121.5
C ₂ C ₃ C ₄	119.3	119.2	119.7
C ₂ C ₃ H ₃	120.3	120.4	119.5
C ₄ C ₃ H ₃	121.3	121.3	120.8
C ₅ C ₄ C ₃	118.5	121.0	118.9
C ₅ C ₄ H ₄	120.8	120.1	120.4
C ₃ C ₄ H ₄	120.8	120.2	120.6
C ₆ C ₅ C ₄	122.1	121.1	121.3
C ₄ C ₅ Cl ₁	118.6	118.9	119.4
C ₆ C ₅ Cl ₁	119.2	120.5	119.3
C ₅ C ₆ C ₁	119.8	120.7	120.2
C ₅ C ₆ H ₆	120.1	120.1	120.9
C ₁ C ₆ H ₆	120.1	118.6	118.8
O ₂ C ₇ O ₁	126.6	125.3	125.7
O ₂ C ₇ C ₁	119.0	121.9	121.5
O ₁ C ₇ C ₁	114.3	112.8	112.8
N ₂ C ₈ C ₉	121.7	123.4	123.1
N ₂ C ₈ H ₈	119.1	116.4	115.7
C ₉ C ₈ H ₈	119.1	120.1	121.2
C ₁₀ C ₉ C ₈	118.9	118.4	118.9
C ₁₀ C ₉ H ₉	120.5	121.9	121.6
C ₈ C ₉ H ₉	120.4	119.7	119.6
C ₉ C ₁₀ C ₁₁	119.8	119.6	119.7
C ₉ C ₁₀ H ₁₀	119.1	121.0	120.9
C ₁₁ C ₁₀ H ₁₀	117.3	119.5	119.3
C ₁₀ C ₁₁ C ₁₂	123.6	123.0	123.3
C ₁₀ C ₁₁ C ₁₆	119.0	117.6	117.6
C ₁₂ C ₁₁ C ₁₆	119.1	119.4	119.1
C ₁₃ C ₁₂ C ₁₁	120.0	120.4	120.4
C ₁₃ C ₁₂ H ₁₂	120.0	120.6	120.7
C ₁₁ C ₁₂ H ₁₂	120.0	119.0	118.9
C ₁₂ C ₁₃ C ₁₄	120.9	120.1	120.3
C ₁₂ C ₁₃ H ₁₃	119.5	120.3	120.1
C ₁₄ C ₁₃ H ₁₃	119.5	119.6	119.6
C ₁₅ C ₁₄ C ₁₃	120.7	120.8	120.8
C ₁₅ C ₁₄ H ₁₄	119.7	119.9	119.8
C ₁₃ C ₁₄ H ₁₄	119.7	119.4	119.5
C ₁₄ C ₁₅ C ₁₆	119.2	120.1	120.0
C ₁₄ C ₁₅ H ₁₅	120.4	121.2	121.3
C ₁₆ C ₁₅ H ₁₅	120.4	118.7	118.7
N ₂ C ₁₆ C ₁₅	120.4	119.0	119.3
N ₂ C ₁₆ C ₁₁	119.6	121.8	121.3
C ₁₅ C ₁₆ C ₁₁	120.0	119.2	119.4

Tablo 4.4. 5Cl-2NBAK molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri (bağ uzunlukları Å, bağ açıları ($^{\circ}$) ve dihedral açıları ($^{\circ}$)). (devamı)

Geometrik Parametreler	Deneysel [7]	HF 6-311G++(d,p)	B3LYP 6-311G++(d,p)
C ₆ C ₁ C ₂ C ₃	-2.38	1.60	1.796
C ₇ C ₁ C ₂ C ₃	173.3	-174.6	-174.7
C ₆ C ₁ C ₂ N ₁	173.5	-174.2	-174.19
C ₇ C ₁ C ₂ N ₁	-10.9	9.57	9.25
O ₄ N ₁ C ₂ C ₃	-32.90	-129.16	-131.9
O ₃ N ₁ C ₂ C ₃	144.3	48.11	45.34
O ₄ N ₁ C ₂ C ₁	151.0	46.90	44.25
O ₃ N ₁ C ₂ C ₁	-31.70	-135.8	-138.4
C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	1.94	-1.1	-1.40
N ₁ C ₂ C ₃ C ₄	-173.9	174.88	174.7
C ₃ C ₄ C ₅ Cl ₁	177.6	-179.6	-179.6
C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	0.14	0.0056	0.15
Cl ₁ C ₅ C ₆ C ₁	-178.0	-179.8	-179.9
C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	-1.73	0.56	0.66
C ₄ C ₅ C ₆ C ₁	1.26	-0.049	-0.24
C ₂ C ₁ C ₆ C ₅	0.76	-0.99	-0.95
C ₇ C ₁ C ₆ C ₅	-175.2	175.5	175.8
C ₆ C ₁ C ₇ O ₂	-49.8	36.42	37.11
C ₂ C ₁ C ₇ O ₂	134.5	-147.3	-146.3
C ₆ C ₁ C ₇ O ₁	127.0	-139.8	-139.3
C ₂ C ₁ C ₇ O ₁	-48.6	36.35	37.22
C ₁₆ N ₂ C ₈ C ₉	-1.39	0.22	0.31
N ₂ C ₈ C ₉ C ₁₀	-0.7	0.016	0.00
C ₈ C ₉ C ₁₀ C ₁₁	2.20	-0.13	-0.17
C ₉ C ₁₀ C ₁₁ C ₁₂	-1.69	-179.9	-179.7
C ₉ C ₁₀ C ₁₁ C ₁₆	176.8	0.01	0.04
C ₁₀ C ₁₁ C ₁₂ C ₁₃	0.40	179.79	179.6
C ₁₆ C ₁₁ C ₁₂ C ₁₃	-178.2	-0.06	-0.12
C ₁₁ C ₁₂ C ₁₃ C ₁₄	-0.8	-0.06	-0.04
C ₁₂ C ₁₃ C ₁₄ C ₁₅	0.4	0.069	0.10
C ₁₃ C ₁₄ C ₁₅ C ₁₆	0.34	0.059	-0.00
C ₈ N ₂ C ₁₆ C ₁₅	1.89	179.5	179.4
C ₈ N ₂ C ₁₆ C ₁₁	-177.4	-0.350	-0.44
C ₁₄ C ₁₅ C ₁₆ N ₂	-178.9	179.8	179.9
C ₁₄ C ₁₅ C ₁₆ C ₁₁	-0.35	-0.19	-0.16
C ₁₀ C ₁₁ C ₁₆ N ₂	0.32	0.23	0.26
C ₁₂ C ₁₁ C ₁₆ N ₂	178.9	-179.8	-179.9
C ₁₀ C ₁₁ C ₁₆ C ₁₅	178.6	-179.7	-179.5
C ₁₂ C ₁₁ C ₁₆ C ₁₅	-0.68	0.19	0.22

Tüm moleküllerin bağ uzunluklarının deneysel değerlerine karşılık her iki metotta hesaplanan teorik değerlerinin korelasyon grafikleri sonucunda B3LYP/6-311++G(d,p) yönteminin daha uyumlu olduğu bulundu. Korelasyon değerleri Tablo 4.13' te yer almaktadır.

Teorik ve deneysel değerler arasında farklar olmasına rağmen teorik geometrik parametreler iyi bir yaklaşımda deneysel değerlerle uyumludur ve bu parametreler titreşim frekansları ve elektronik özellikler gibi diğer moleküler özellikleri incelemek için yeterli geometrik parametreleri vermiştir.

Bağ açılarının sonuçları da incelendi. Buna göre her iki metoddaki bu teorik değerlerin bazılarının deneysel değerlerden küçük veya büyük oldukları belirlendi. Ancak bu farklar çok küçük olduğundan deneysel ve tüm teorik sonuçların uyumunun oldukça başarılı olduğu saptandı. Burada 53 tane bağ açısının her iki metod ile hesaplanan teorik değerlerinin birçoğu aynı veya birbirine çok yakın olduğu ortaya çıkmıştır. Ayrıca tüm moleküller için her iki metodun sonuçları ile deneysel sonuçlarının korelasyon grafikleri elde edildi. Buradan bulunan korelasyon katsayılarına göre HF/6-311++G(d,p) modelinin daha uyumlu olduğu belirlendi. Korelasyon değerleri Tablo 4.13' te yer almaktadır.

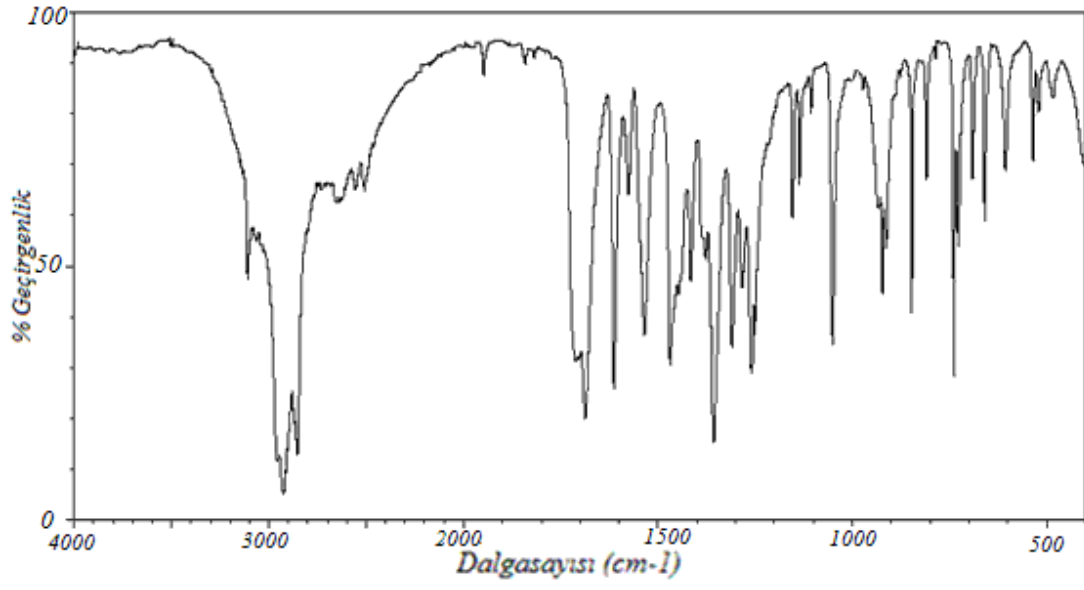
Son olarak geometrik parametrelerden dihedral açılar incelendi. Tüm moleküller için her iki metotta teorik sonuçların hem işaretlerinin aynı olduğu hem de birbirine çok yakın hesaplandığı ortaya çıktı. Yine bu teorik sonuçlar deneysel değerlerle karşılaştırıldı. Pek çok dihedral açının deneysel ve teorik değerlerinin yakın olduğu belirlendi. Bununla birlikte bazı dihedral açılarının deneysel ve teorik değerlerinin işaretlerinin farklı olduğu görüldü. Ancak düzlemsel yapı olarak incelendiğinde önemli bir fark olmadığı tespit edildi. Daha önceki parametrelerde olduğu gibi burada da deneysel ve teorik sonuçlar arasındaki korelasyon katsayılarının hesaplanmasıyla B3LYP/6-311++G(d,p) modelinin deneysel değerlerle daha uyum içinde olduğu görülmektedir. Korelasyon değerleri Tablo 4.13' te yer almaktadır.

Geometrik yapı parametrelerinin tümüne genel olarak bakıldığında çoğunlukla B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemindeki teorik sonuçlarının daha başarılı olduğu ortaya çıkarılmıştır.

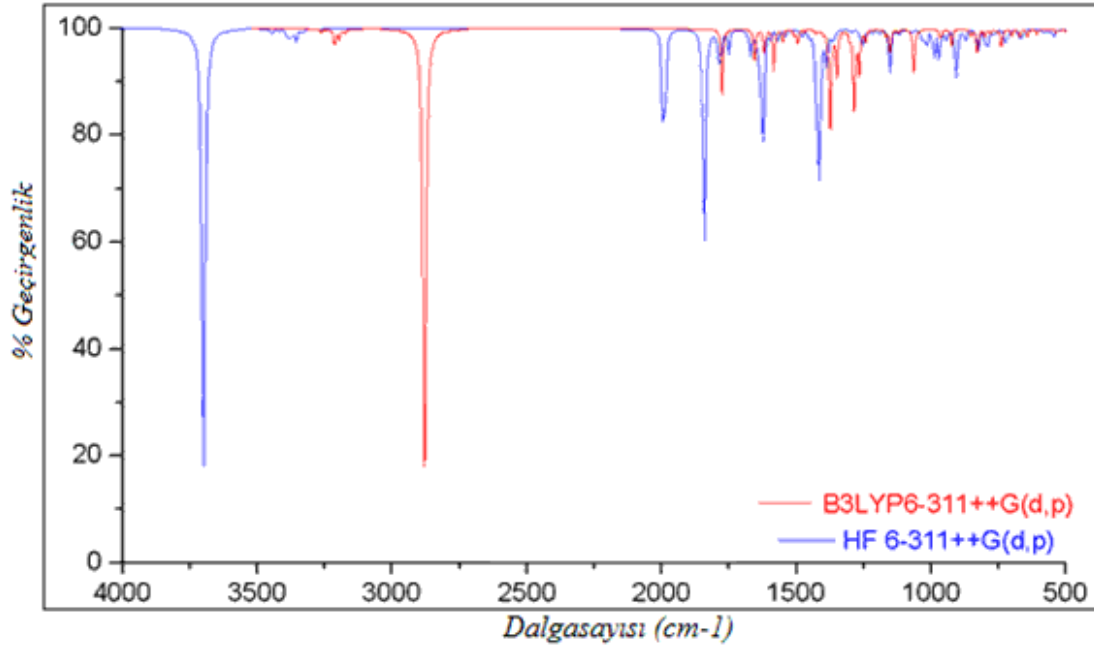
4.2. 2Cl-5NBAK, 3Cl-2NBAK, 4Cl-2NBAK, 5Cl-2NBAK Moleküllerinin Titreşim Spektrumları

2Cl-5NBAK, 3Cl-2NBAK, 4Cl-2NBAK, 5Cl-2NBAK moleküllerin titreşim spektrumu (IR) daha önce deneysel olarak $4000-400\text{ cm}^{-1}$ orta IR bölgesinde incelenmiştir [14]. Bununla beraber bu moleküller için literatürde teorik sonuçların olmadığı bilinmektedir. Bu çalışmada, deneysel sonuçlar ile karşılaştırma yapmak için, teorik olarak aynı bölgede HF/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) metotları kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Bu hesaplamalar titreşim spektrumu ve moleküler parametreleri anlamak için önemlidir. Moleküllerin titreşim frekanslarının hesaplanması için kuantum mekaniksel hesaplamaları kullanmıştır. Şekil 4.5-6-7-8. 2Cl-5NBAK, 3Cl-2NBAK, 4Cl-2NBAK, 5Cl-2NBAK moleküllerin deneysel [14] ve teoriksel IR spektrumlarını göstermektedir.

(a)

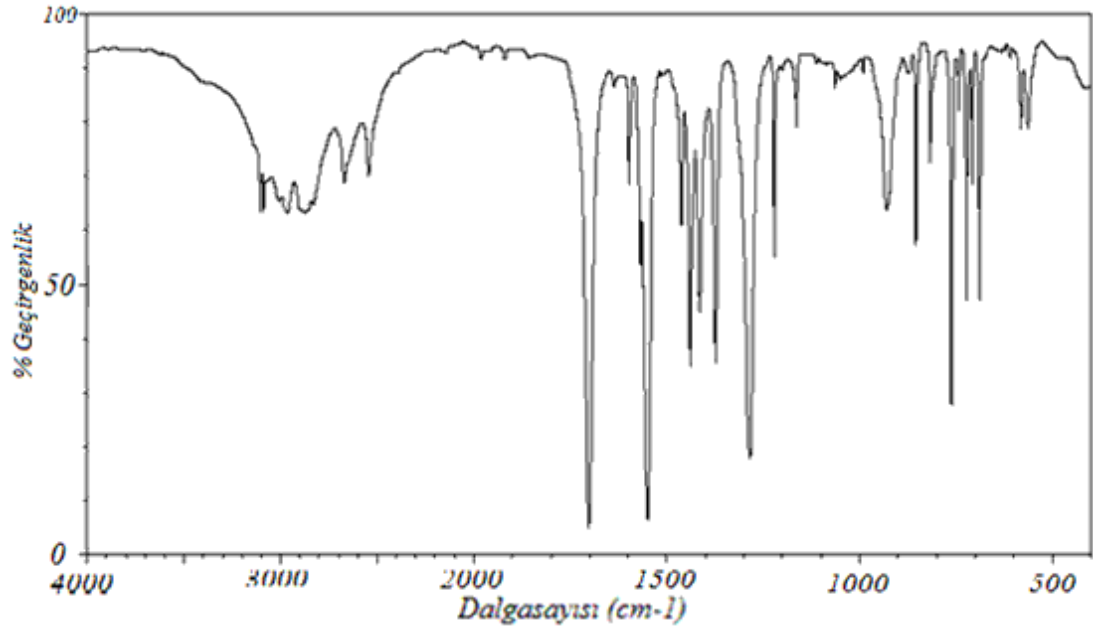


(b)

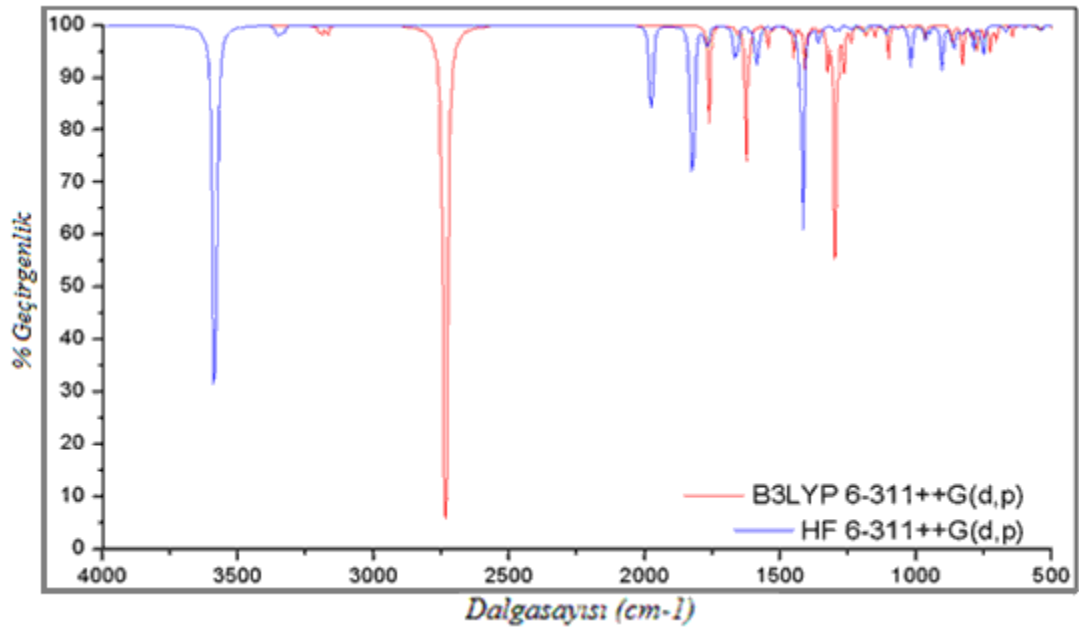


Şekil 4.5. 2Cl-5NBAK molekülünün a) deneysel [14] ve b) teoriksel IR spektrumu

(a)

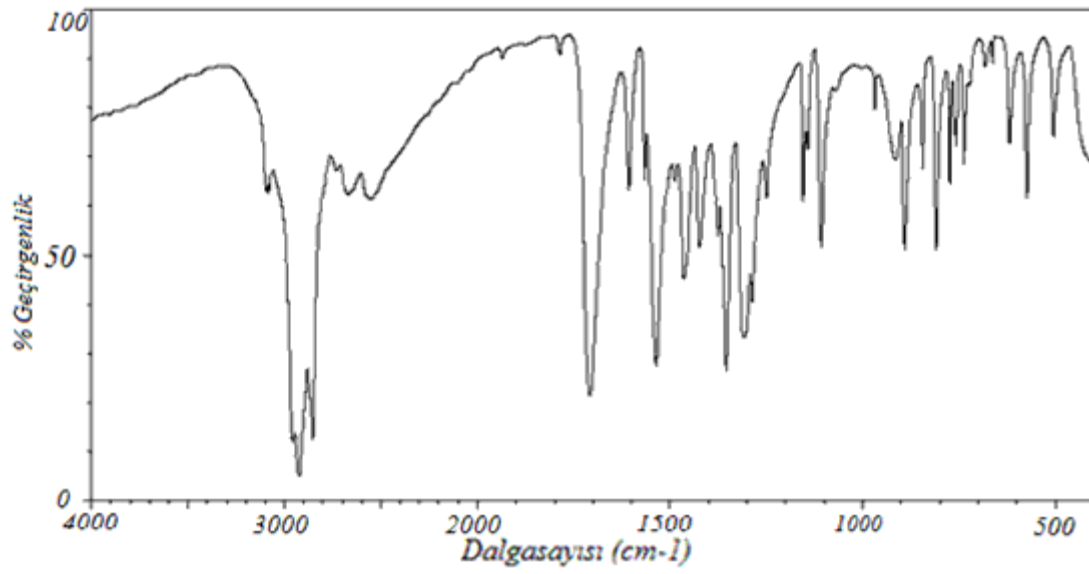


(b)

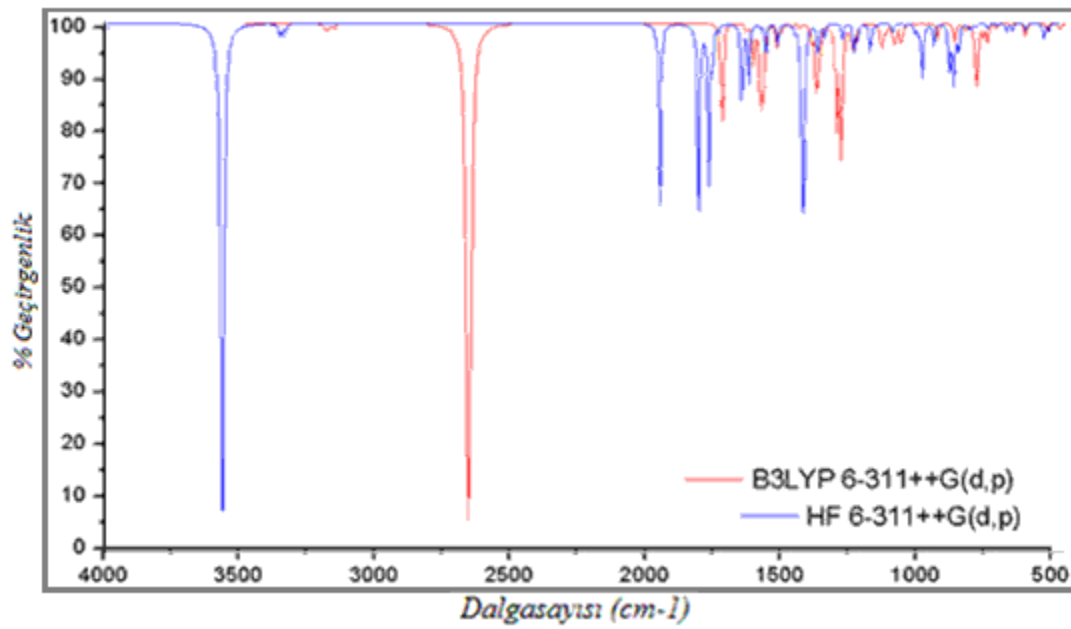


Şekil 4.5. 3Cl-2NBAK molekülünün a) deneysel [14] ve b) teoriksel IR spektrumu

(a)

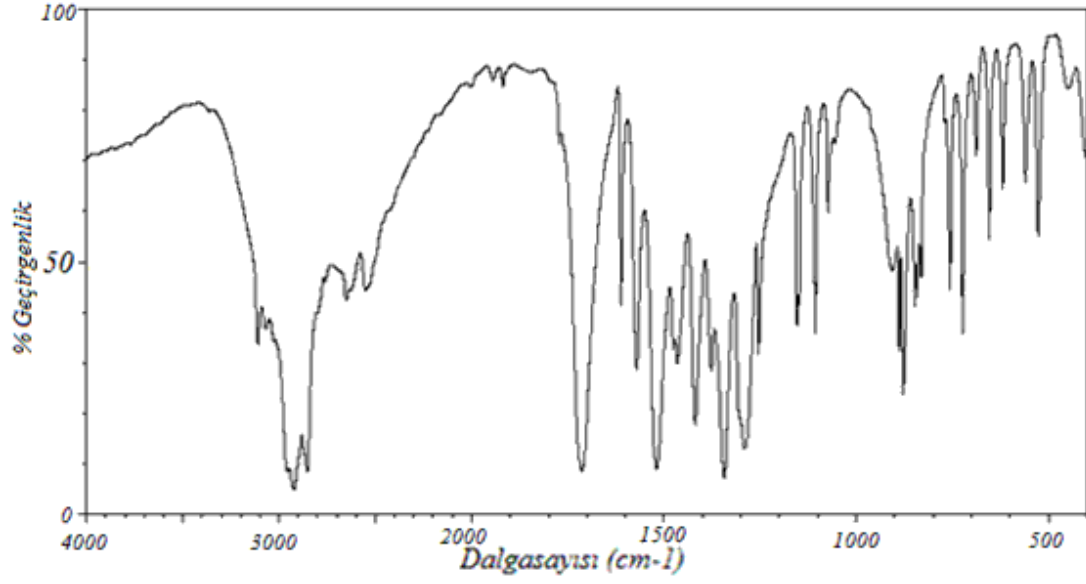


(b)

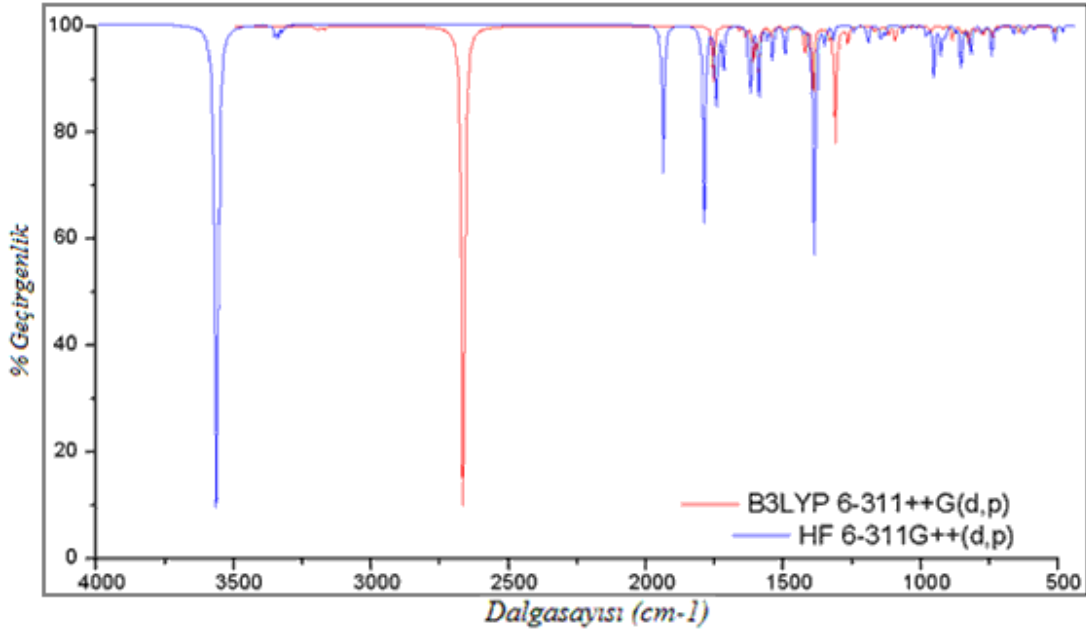


Şekil 4.5. 4Cl-2NBAK molekülünün a) deneysel [14] ve b) teoriksel IR spektrumu

(a)



(b)



Şekil 4.5. 5Cl-2NBAK molekülünün a) deneysel [14] ve b) teoriksel IR spektrumu

Optimumlaştırılan moleküllerin titreşim frekanslarının tümü 6-311++G(d,p) seti için HF metodunda 0.9555, B3LYP metodunda 0.9970 uyum faktörleri ile ölçeklendirildi [89]. Deneysel yolla elde edilen sonuçlar ile teorik olarak (6-311++G(d,p) setinde HF ve B3LYP yöntemlerinde) elde edilen sonuçlar karşılaştırıldı. Bu konularda literatürde birçok çalışma bulmak mümkündür [86 - 88]. Elde edilen sonuçlar (teorik ve deneysel) karşılaştırıldığında literatürdeki sonuçlarla uyum içinde olduğu gözlemlendi [36]. Deneysel yolla bulunan sonuçlar ile teorik olarak elde edilen sonuçlar arasında çok küçük $\Delta\bar{\nu}$ (cm^{-1}) farkları olduğu görüldü. Bunun sebebi şöyle açıklanabilir: moleküllerin deneysel olarak elde edilen IR spektrumları, numune katı veya sıvı halde iken spektrometrenin görebildiği tüm IR etkileşmelerinin spektrumudur. Fakat teorik dalga sayıları ise tamamen kuantum mekaniksel yaklaşımla yapılan temel setler kullanılarak elde edilen değerlerdir. Bu setlerin getirdiği kısıtlamalardan dolayı deneysel sonuçlar ile teorik sonuçlar arasında farklar oluşmaktadır. Hesaplanan gerilme, sallanma, düzlem içi ve düzlem dışı olmak üzere birçok moda karşılık gelen hareketlerin işaretlenmesi Gauss-View moleküler görüntüleme [15] kullanılarak yapılmıştır. İncelenen moleküllerde halka numaraları sırası ile nitrobenzoik asite 1 numaralı halka, kinolinde azot atomunun bağlı olduğu halka 2 numaralı ve kinolinin diğer halkası 3 numaralı halka olarak isimlendirilmiştir.

Hesaplanan IR şiddetleri (bağlı şiddetler) geçiş kuvvetlerinin tanımlanmasını izin verir. Deneysel IR spektrumlar genellikle ya % geçirme ya da soğurma biriminde rapor edilir. Açık şekilde, bu durumlar Şekil 4.5-6-7-8'de gösterilmektedir ve bağlı IR şiddetleri Tablo 4.5-6-7-8'de verilmektedir. Bu şiddet değerlerinin harmonik titreşim frekanslarına karşı grafiği B3LYP/6-311++G(d,p) ve HF/6-311++G(d,p) temel setlerinde çizilmiştir. Kompleks modlar için tüm bantlara katkısını tam olarak gözlemlenmek zordur. Bunun için gözlenen piklerin kolay şekilde işaretlenmesi ile titreşim frekansların analizi yapılır. Şekil 4.5-6-7-8'de teorik spektrumdaki piklerin konumları genel olarak deneysel spektrumların pikleri ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Tablo 4.5.2Cl-5NBAK molekülünün teorik ve deneysel (FT-IR) titreşim frekansları. ν , bağ gerilmesi; δ , açılı bükülmesi; ρ , sallanma; w , dalgalanma; t , kıvrılma; s , makaslama modları.

Titreşim modlarının işaretlenmesi	FT-IR [14]	TEORİK	
		HF 6-311++G(d,p)	B3LYP 6-311++G(d,p)
$\nu_s(\text{C-H})$	3110	3511	3232
$\nu_s(\text{C-H})$	3069	3270	3215
$\nu_a(\text{C-H})$		3245	3196
$\nu_s(\text{C-H})$		3221	3189
$\nu_s(\text{C-H})$	3057	3218	3183
$\nu_a(\text{C-H})$	3036	3210	3176
$\nu_a(\text{C-H})$	3004	3200	3165
$\nu_a(\text{C-H})$		3186	3158
$\nu_a(\text{C-H})$		3181	3154
$\nu_s(\text{C-H})$	2950	3173	3144
$\nu(\text{O-H})$	2871	3164	2852
$\nu(\text{C=O})$	1713	1891	1760
$\nu(\text{C=C})$	1702	1750	1654
$\nu_s(\text{C=C})$	1687	1735	1640
$\nu_s(\text{C=C})$	1621	1710	1630
$\nu_s(\text{C=C})$		1694	1607
$\nu_s(\text{C=C})$	1613	1693	1604
$\nu_s(\text{C=C})$	1577	1664	1570
$\nu_a(\text{C=C})$	1571	1588	1538
$\rho(\text{O-H})$	1535	1563	1496
$\rho(\text{C-H})$	1533	1546	1495
$\rho(\text{O-H}), \rho(\text{C-H})$	1471	1545	1482
$\rho(\text{O-H}), \rho(\text{C-H})$	1466	1516	1458
$\rho(\text{C-H})$	1432	1489	1420
$\rho(\text{C-H}), \rho(\text{O-H})$	1417	1464	1414
$\nu_a(\text{C=C})$	1393	1461	1388
$\nu(\text{C-N})$	1357	1403	1364
$\rho(\text{C-N})$	1313	1378	1354
$\nu(\text{C=C})$	1310	1348	1338
$\rho(\text{C-H})$		1323	1292
$\rho(\text{C-H}), \rho(\text{O-H})$		1320	1276
$\rho(\text{C-H})$	1285	1297	1268
$\rho(\text{C-H})$		1239	1255
$\rho(\text{C-H})$	1232	1229	1232
$\rho(\text{C-H})$	1217	1205	1178
$\rho(\text{C-H})$		1194	1163
$\rho(\text{C-H})$	1155	1186	1160
$\rho(\text{C-H})$	1141	1178	1148
$\rho(\text{C-H})$	1137	1157	1143
$\rho(\text{C-H})$	1118	1134	1113
$\rho(\text{C-H})$		1095	1060

Tablo 4.5. 2Cl-5NBAK molekülünün teorik ve deneysel (FT-IR) titreşim frekansları. ν , bağ gerilmesi; δ , açılı bükülmesi; ρ , sallanma; w , dalgalanma; t , kıvrılma; s , makaslama modları. (devamı)

Titreşim modlarının işaretlenmesi	FT-IR [14]	TEORİK	
		HF 6-311++G(d,p)	B3LYP 6-311++G(d,p)
$\rho(\text{C-H})$, $\rho(\text{O-H})$	1061	1072	1056
$\rho(\text{O-H})$		1064	1054
$\rho(\text{C-H})$		1063	1036
$\rho(\text{C-H})$	1013	1057	1020
$\rho(\text{C-H})$	980	1045	994
$\rho(\text{C-H})$		1041	989
$\rho(\text{C-H})$		1023	979
$\rho(\text{C-H})$	954	1018	964
$\rho(\text{C-H})$	939	983	961
$\rho(\text{C-H})$	933	970	954
$\nu(\text{C-N})$, $\rho(\text{O-H})$, $\delta(3.\text{Halka})$	913	941	917
$\rho(\text{C-H})$		923	889
$\rho(\text{C-H})$	848	899	845
$\delta(2. \text{ ve } 3.\text{Halka})$		864	826
$\rho(\text{C-H})$		860	824
$s(\text{O-N-O})$, $s(\text{O}=\text{C}=\text{O})$	810	847	819
$\rho(\text{C-H})$, $w(\text{C}=\text{C})$	806	839	799
$\rho(\text{C-H})$		831	796
$\rho(\text{C-H})$, $\delta(1. \text{ ve } 2.\text{Halka})$	786	793	776
$\rho(\text{C-H})$	760	789	753
$s(\text{O}=\text{C}=\text{O})$, $\delta(3.\text{Halka})$	738	785	735
$w(\text{N-O})$, $\rho(\text{C-H})$	728	756	732
$w(\text{N-O})$, $\rho(\text{C-H})$		730	696
$\delta(3.\text{Halka})$	691	688	667
$\delta(1. \text{ ve } 2.\text{Halka})$	629	658	639
$\delta(1. \text{ ve } 2.\text{Halka})$		640	638
$\rho(\text{N-O})$, $\rho(\text{C-H})$,	607	628	605
$\nu(\text{C-Cl})$, $\rho(\text{C-H})$, $\delta(3.\text{Halka})$		557	535
$\delta(1. \text{ ve } 2.\text{Halka})$		544	532
$\delta(1. \text{ ve } 2.\text{Halka})$	523	534	525
$\delta(3.\text{Halka})$, $\rho(\text{C-H})$, $\nu(\text{C-Cl})$		533	515
$\rho(\text{C-H})$	479	519	496
$\delta(3.\text{Halka})$		504	483
$\rho(\text{C-H})$		494	476
$\rho(\text{C-H})$		453	435
$\rho(\text{C-H})$		420	402

Tablo 4.6. 3Cl-2NBAK molekülünün teorik ve deneysel (FT-IR) titreşim frekansları. ν , bağ gerilmesi; δ , açı bükülmesi; ρ , sallanma; w , dalgalanma; t , kıvrılma; s , makaslama modları.

Titreşim modlarının işaretlenmesi	FT-IR [14]	TEORİK	
		HF / 6-311++G(d,p)	B3LYP / 6-311++G(d,p)
$\nu_s(\text{C-H})$	3107	3430	3213
$\nu_s(\text{C-H})$	3089	3241	3195
$\nu_s(\text{C-H})$	3057	3219	3190
$\nu_s(\text{C-H})$	3036	3213	3186
$\nu_s(\text{C-H})$	3004	3208	3178
$\nu_a(\text{C-H})$		3199	3175
$\nu_s(\text{C-H})$		3198	3165
$\nu_a(\text{C-H})$	2950	3193	3160
$\nu_a(\text{C-H})$		3184	3157
$\nu_a(\text{C-H})$		3180	3155
$\nu(\text{O-H})$	2853	3173	2726
$\nu(\text{C-H})$	1702	1891	1757
$\nu(\text{C=O}), \rho(\text{O-H})$		1745	1654
$\nu(\text{C=C}), \rho(\text{O-H})$		1736	1629
$\nu(\text{C=C})$	1637	1709	1621
$\nu(\text{C=C}), \rho(\text{C-N})$	1621	1701	1619
$\nu(\text{C=C}), \rho(\text{O-H})$		1694	1608
$\nu(\text{C=C})$	1607	1686	1602
$\nu(\text{C=C}), \rho(\text{O-H})$	1599	1598	1540
$\rho(\text{O-H}), \rho(\text{C-H})$	1598	1588	1522
$\rho(\text{C-H})$	1470	1545	1492
$\rho(\text{O-H}), \rho(\text{C-H})$	1462	1543	1480
$\rho(\text{O-H}), \rho(\text{C-H})$		1526	1462
$\rho(\text{O-H}), \rho(\text{C-H})$	1439	1514	1446
$\rho(\text{O-H}), \rho(\text{C-H})$	1432	1501	1421
$\nu(\text{C-N})$	1415	1465	1404
$\nu(\text{C=C})$	1393	1403	1388
$\nu(\text{C-N}), \rho(\text{C-H})$	1372	1375	1353
$\nu_a(\text{C=C})$	1324	1356	1321
$\rho(\text{O-H}), \rho(\text{C-H}), \nu(\text{C=O})$	1313	1320	1294
$\rho(\text{O-H}), \rho(\text{C-H})$		1300	1284
$\rho(\text{C-H})$		1298	1261
$\rho(\text{C-H})$	1232	1239	1235
$\rho(\text{C-H})$	1217	1239	1234
$\rho(\text{C-H})$		1226	1181
$\rho(\text{C-H})$		1202	1173
$\rho(\text{C-H}), \delta(3.\text{Halka})$	1165	1186	1169
$\rho(\text{C-H})$		1170	1163
$\rho(\text{C-H})$	1141	1147	1147
$\rho(\text{C-H}), \delta(3.\text{Halka})$		1135	1122
$\rho(\text{O-H})$		1108	1098

Tablo 4.6. 3Cl-2NBAK molekülünün teorik ve deneysel (FT-IR) titreşim frekansları. ν , bağ gerilmesi; δ , açılı bükülmesi; ρ , sallanma; w , dalgalanma; t , kıvrılma; s , makaslama modları. (devamı)

Titreşim modlarının işaretlenmesi	FT-IR [14]	TEORİK	
		HF / 6-311++G(d,p)	B3LYP / 6-311++G(d,p)
$\rho(\text{C-H})$, $\delta(3.\text{Halka})$	1049	1074	1077
$\rho(\text{C-H})$, $\delta(1. \text{ ve } 2.\text{Halka})$		1065	1057
$\rho(\text{C-H})$, $\delta(1. \text{ ve } 2.\text{Halka})$		1063	1034
$\rho(\text{C-H})$		1061	1009
$\rho(\text{C-H})$		1057	998
$\rho(\text{C-H})$		1039	995
$\rho(\text{C-H})$, $\rho(\text{O-H})$		1019	986
$\rho(\text{C-H})$		1007	970
$\delta(1. \text{ ve } 2.\text{Halka})$		983	960
$\rho(\text{C-H})$	930	973	934
$\rho(\text{C-H})$, $\rho(\text{O-H})$		925	876
$\delta(3.\text{Halka})$, $s(\text{O-N-O})$, $s(\text{O}=\text{C}=\text{O})$	855	922	866
$\delta(3.\text{Halka})$, $s(\text{O-N-O})$, $s(\text{O}=\text{C}=\text{O})$	818	906	863
$\delta(1. \text{ ve } 2.\text{Halka})$		875	826
$\rho(\text{C-H})$		864	825
$\rho(\text{C-H})$, $w(\text{O}=\text{C}=\text{O})$		839	821
$\rho(\text{C-H})$	786	831	794
$\nu(\text{C}=\text{C})$, $\delta(1. \text{ ve } 2.\text{Halka})$	760	822	778
$\rho(\text{C-H})$		805	771
$\rho(\text{C-H})$		794	748
$\delta(3.\text{Halka})$, $s(\text{O}=\text{C}=\text{O})$, $w(\text{O-N-O})$	743	785	744
$W(\text{O-N-O})$, $\delta(3.\text{Halka})$, $s(\text{O}=\text{C}=\text{O})$	723	764	723
$W(\text{O}=\text{C}=\text{O})$, $\rho(\text{C-H})$	709	753	711
$S(\text{O-N-O})$, $\delta(3.\text{Halka})$, $s(\text{O}=\text{C}=\text{O})$	690	719	701
$\delta(1. \text{ ve } 2.\text{Halka})$	629	657	640
$\rho(\text{C-H})$	612	642	638
$\rho(\text{C-H})$, $\rho(\text{C-N})$		619	590
$\nu(\text{C-Cl})$, $\delta(3.\text{Halka})$, $\rho(\text{C}=\text{C})$	565	570	545
$\delta(1. \text{ ve } 2.\text{Halka})$, $\rho(\text{C-H})$		544	532
$\delta(1. \text{ ve } 2.\text{Halka})$	523	534	525
$\rho(\text{C-H})$		515	492
$\rho(\text{C-H})$		510	485
$\rho(\text{C-H})$	479	494	475
$\nu(\text{C-Cl})$, $\delta(3.\text{Halka})$		462	442
$\nu(\text{C-Cl})$, $\delta(3.\text{Halka})$		432	417
$\rho(\text{C-H})$		419	399

Tablo 4.7. 4Cl-2NBAK molekülünün teorik ve deneysel (FT-IR) titreşim frekansları. ν , bağ gerilmesi; δ , açı bükülmesi; ρ , sallanma; w , dalgalanma; t , kıvrılma; s , makaslama modları.

Titreşim modlarının işaretlenmesi	FT-IR [14]	TEORİK	
		HF / 6-311++G(d,p)	B3LYP / 6-311++G(d,p)
$\nu_s(\text{C-H})$	3096	3199	3209
$\nu_s(\text{C-H})$	3084	3188	3200
$\nu_s(\text{C-H})$	3057	3185	3189
$\nu_a(\text{C-H})$	3036	3173	3187
$\nu_s(\text{C-H})$		1878	3178
$\nu_s(\text{C-H})$		1741	3166
$\nu_s(\text{C-H})$		1736	3159
$\nu_s(\text{C-H})$		1709	3156
$\nu_s(\text{C-H})$	2960	1706	3155
$\nu(\text{O-H})$	2670	1697	2665
$\nu(\text{C=O}), \rho(\text{O-H})$	1787	1671	1745
$\rho(\text{O-H}), \rho(\text{C-H}), \delta(1. \text{ ve } 2.\text{Halka})$		1591	1654
$\nu(\text{C=C}), \delta(3.\text{Halka}), \rho(\text{O-H}), \rho(\text{C-H})$		1588	1630
$\rho(\text{C-H}), \delta(1. \text{ ve } 2.\text{Halka}), \rho(\text{O-H})$	1621	1566	1629
$\nu_s(\text{C=H}), \rho(\text{O-H}), \delta(1. \text{ ve } 2.\text{Halka})$		1544	1608
$\nu_a(\text{N-O}), \delta(3.\text{Halka}), \rho(\text{O-H})$	1609	1524	1602
$\nu_a(\text{N-O}), \delta(3.\text{Halka}), \rho(\text{O-H})$	1596	1506	1591
$\rho(\text{O-H}), \delta(1. \text{ ve } 2.\text{Halka})$	1571	1465	1541
$\delta(1. \text{ ve } 2.\text{Halka}), \rho(\text{C-H})$	1538	1463	1527
$\rho(\text{O-H}), \rho(\text{C-H})$	1488	1403	1497
$\rho(\text{O-H}), \rho(\text{C-H})$	1470	1379	1492
$\rho(\text{O-H}), \delta(1. \text{ ve } 2.\text{Halka})$	1466	1373	1462
$\delta(1. \text{ ve } 2.\text{Halka})$	1432	1324	1421
$\delta(3.\text{Halka}), \rho(\text{O-H})$	1426	1320	1414
$\nu(\text{C-N}), \rho(\text{O-H}), s(\text{O} = \text{C} = \text{O})$	1393	1299	1396
$\delta(1. \text{ ve } 2.\text{Halka})$	1372	1239	1388
$\delta(1. \text{ ve } 2.\text{Halka})$		1236	1355
$\rho(\text{O-H}), \delta(3.\text{Halka}), \nu_a(\text{C=C})$	1357	1203	1327
$\rho(\text{O-H}), \delta(3.\text{Halka}), \nu(\text{C} = \text{O})$	1313	1196	1309
$\delta(1. \text{ ve } 2.\text{Halka}), \rho(\text{C-H})$		1186	1285
$\rho(\text{C-H})$	1289	1186	1273
$\delta(1. \text{ ve } 2.\text{Halka}), \rho(\text{C-H})$		1142	1261
$\delta(1. \text{ ve } 2.\text{Halka}), \rho(\text{O-H})$	1232	1134	1234
$\rho(\text{C-H})$		1119	1174
$\rho(\text{C-H})$	1156	1069	1165
$\rho(\text{C-H})$		1063	1163
$\delta(3.\text{Halka}), \rho(\text{C-H}), \nu_s(\text{C} = \text{O})$	1150	1062	1159
$\rho(\text{C-H})$	1141	1054	1147
$\delta(3.\text{Halka}), \rho(\text{C-H})$	1110	1051	1117
$\rho(\text{O-H})$		1039	1093

Tablo 4.7. 4Cl-2NBAK molekülünün teorik ve deneysel (FT-IR) titreşim frekansları. ν , bağ gerilmesi; δ , açı bükülmesi; ρ , sallanma; w , dalgalanma; t , kıvrılma; s , makaslama modları. (devamı)

Titreşim modlarının işaretlenmesi	FT-IR [14]	TEORİK	
		HF / 6- 311++G(d,p)	B3LYP / 6-311++G(d,p)
$\delta(3.Halka)$, $\rho(C-H)$		1018	1081
$\delta(1. ve 2.Halka)$, $\rho(O-H)$, $\rho(C-H)$		984	1057
$\delta(1. ve 2.Halka)$, $\rho(C-H)$	1033	972	1034
$\rho(O-H)$, $\rho(C-H)$	1013	958	1005
$\rho(C-H)$		954	999
$\rho(C-H)$		922	987
$\rho(C-H)$	980	917	982
$\rho(C-H)$	954	863	970
$\delta(1. ve 2.Halka)$	939	854	961
$\delta(3.Halka)$, $\rho(C-H)$, $s(O-N-O)$	916	848	899
$\delta(3.Halka)$, $\rho(C-H)$, $s(O-N-O)$	895	839	895
$\rho(C-H)$		834	877
$\rho(C-H)$	845	830	860
$\delta(1. ve 2.Halka)$, $\rho(C-H)$		794	826
$\rho(C-H)$		785	823
$s(O-N-O)$, $s(O=C=O)$, $\delta(3.Halka)$	811	771	817
$\rho(C-H)$, $w(O-N-O)$, $w(O=C=O)$	806	729	796
$\rho(C-H)$		696	795
$\rho(C-H)$, $w(O-N-O)$, $w(O=C=O)$, $\delta(1.2.Halka)$	786	662	778
$w(O-N-O)$, $w(O=C=O)$, $\delta(1-2-3.Halka)$	774	657	777
$\rho(C-H)$	760	642	747
$\nu(C-Cl)$, $\delta(3.Halka)$, $s(O=C=O)$, $s(O-N-O)$	738	596	738
$s(O=C=O)$, $s(O-N-O)$, $\delta(3.Halka)$		545	695
$\delta(3.Halka)$, $s(O=C=O)$, $s(O-N-O)$	684	535	673
$\delta(1. ve 2.Halka)$		531	641
$\rho(C-H)$	629	514	639
$\delta(3.Halka)$, $\rho(C-N)$	620	494	631
$\rho(C-H)$, $\delta(3.Halka)$,	575	460	561
$\delta(1. ve 2.Halka)$, $w(O-N-O)$		418	533
$\delta(1. ve 2.Halka)$, $w(O-N-O)$	523	401	526
$w(O-N-O)$, $s(O=C=O)$, $\nu(C-Cl)$		395	516
$\rho(C-H)$		387	491
$\rho(C-H)$	479		476
$\rho(C-H)$, $\delta(3.Halka)$			446

Tablo 4.8. 5Cl-2NBAK molekülünün teorik ve deneysel (FT-IR) titreşim frekansları. ν , bağ gerilmesi; δ , açılı bükülmesi; ρ , sallanma; w , dalgalanma; t , kıvrılma; s , makaslama modları.

Titreşim modlarının işaretlenmesi	FT-IR [14]	TEORİK	
		HF / 6-311++G(d,p)	B3LYP / 6-311++G(d,p)
$\nu_s(\text{C-H})$	3111	3410	3205
$\nu_s(\text{C-H})$	3077	3233	3203
$\nu_a(\text{C-H})$	3032	3231	3193
$\nu_s(\text{C-H})$	3004	3216	3189
$\nu_a(\text{C-H})$		3211	3187
$\nu_a(\text{C-H})$		3210	3178
$\nu_a(\text{C-H})$		3199	3166
$\nu_a(\text{C-H})$		3188	3158
$\nu_a(\text{C-H})$		3185	3156
$\nu_a(\text{C-H})$	2960	3179	3154
$\nu(\text{O-H})$	2652	3173	2657
$\nu(\text{C=O}), \rho(\text{O-H})$	1721	1882	1749
$\nu(\text{C=C}), \rho(\text{O-H})$		1743	1654
$\nu(\text{C=C}), \nu_a(\text{C-N}), \nu_a(\text{N-O})$		1736	1630
$\nu(\text{C=C}), \rho(\text{O-H})$	1621	1709	1629
$\nu(\text{C=C}), \rho(\text{O-H})$		1701	1608
$\nu_a(\text{N-O}), \nu(\text{C=C})$	1612	1694	1603
$\nu_a(\text{N-O}), \nu(\text{C=C}), \rho(\text{O-H})$	1572	1675	1585
$\rho(\text{O-H}), \delta(1. \text{ ve } 2. \text{ Halka})$		1588	1541
$\rho(\text{O-H}), \rho(\text{C-H})$	1533	1583	1526
$\rho(\text{C-H}), \delta(1. \text{ ve } 2. \text{ Halka})$	1501	1555	1492
$\rho(\text{O-H}), \rho(\text{C-H}), \delta(3. \text{ Halka})$	1476	1545	1490
$\rho(\text{C-H}), \delta(1. \text{ ve } 2. \text{ Halka}), \rho(\text{O-H})$	1466	1527	1463
$\rho(\text{C-H}), \delta(1. \text{ ve } 2. \text{ Halka})$	1432	1509	1421
$\rho(\text{O-H}), \rho(\text{C-H}), \delta(3. \text{ Halka})$	1421	1466	1416
$\rho(\text{C-H}), \delta(1. \text{ ve } 2. \text{ Halka}), \nu(\text{C-N})$	1393	1463	1388
$\nu(\text{C-N}), \delta(\text{O-N-O}), \rho(\text{O-H})$	1348	1403	1387
$\rho(\text{C-H}), \delta(1. \text{ ve } 2. \text{ Halka})$		1376	1354
$\rho(\text{O-H}), \rho(\text{C-H}), \delta(3. \text{ Halka})$	1313	1365	1328
$\rho(\text{O-H}), \rho(\text{C-H}), \delta(3. \text{ Halka}), \nu(\text{C=O})$	1306	1329	1306
$\rho(\text{C-H}), \delta(1. \text{ ve } 2. \text{ Halka}), \rho(\text{O-H})$		1320	1285
$\rho(\text{C-H})$	1291	1299	1273
$\rho(\text{C-H})$		1239	1261
$\rho(\text{C-H}), \delta(1. \text{ ve } 2. \text{ Halka})$	1232	1230	1234
$\rho(\text{C-H})$		1218	1174
$\rho(\text{C-H})$	1164	1202	1164
$\rho(\text{C-H}), \delta(3. \text{ Halka})$		1186	1163
$\rho(\text{C-H})$		1179	1163
$\rho(\text{C-H}), \delta(1. \text{ ve } 2. \text{ Halka})$	1148	1140	1147
$\rho(\text{C-H}), \delta(3. \text{ Halka}), \nu(\text{Cl-C})$	1118	1134	1114

Tablo 4.8. 5Cl-2NBAK molekülünün teorik ve deneysel (FT-IR) titreşim frekansları. ν , bağ gerilmesi; δ , açılı bükülmesi; ρ , sallanma; w , dalgalanma; t , kıvrılma; s , makaslama modları. (devamı)

Titreşim modlarının işaretlenmesi	FT-IR [14]	TEORİK	
		HF / 6-311++G(d,p)	B3LYP / 6-311++G(d,p)
$\delta(3.Halka)$, $\rho(O-H)$	1074	1070	1082
$\rho(C-H)$, $\delta(1. ve 2.Halka)$, $\rho(O-H)$		1063	1057
$\delta(1. ve 2.Halka)$	1033	1062	1034
$\rho(C-H)$	1013	1055	1006
$\rho(C-H)$		1042	1000
$\rho(C-H)$, $\rho(O-H)$		1039	983
$\rho(C-H)$	980	1018	971
$\rho(C-H)$	956	984	971
$\delta(1. ve 2.Halka)$	939	977	961
$\rho(C-H)$	906	956	917
$\delta(3.Halka)$, $\nu(Cl-C)$, $s(0-N-O)$, $s(O=C=O)$	889	933	882
$\rho(C-H)$		921	878
$\rho(C-H)$, $w(O-N-O)$	848	915	849
$\delta(3.Halka)$, $\nu(Cl-C)$, $s(0-N-O)$, $s(O=C=O)$	842	883	842
$\delta(1. ve 2.Halka)$	834	863	826
$\rho(C-H)$		848	824
$\rho(C-H)$, $w(O = C = O)$	806	839	798
$\rho(C-H)$		832	796
$\delta(1. ve 2.Halka)$	786	829	778
$\delta(3.Halka)$, $w(O = C = O)$, $w(O-N-O)$	768	794	769
$\rho(C-H)$	738	785	748
$\delta(3.Halka)$, $\nu(CL-C)$, $s(0-N-O)$, $s(O=C=O)$	724	757	735
$\delta(3.Halka)$, $w(O = C = O)$, $w(O-N-O)$	689	735	698
$\delta(3.Halka)$, $s(O = C = O)$	656	684	668
$\delta(1. ve 2.Halka)$		658	641
$\rho(C-H)$	629	649	639
$\nu_a(N-O)$, $\delta(3.Halka)$	620	640	612
$\nu_a(N-O)$, $\delta(3.Halka)$	563	613	583
$\delta(1. ve 2.Halka)$		544	533
$\delta(1. ve 2.Halka)$	528	543	525
$\nu(C-CL)$, $\delta(3.Halka)$, $w(O = C = O)$	523	534	512
$\rho(C-H)$		514	491
$\rho(C-H)$, $\nu(C-CL)$	479	494	476
$\rho(C-H)$		458	434
$\rho(C-H)$		418	400

Çalışılan 2Cl-5NBAK, 3Cl-2NBAK, 4Cl-2NBAK, 5Cl-2NBAK molekülleri için, C - H gerilim titreşimleri incelendiğinde 2Cl-5NBAK' da $3110\text{ cm}^{-1} - 3004\text{ cm}^{-1}$ aralığında deneysel olarak elde edilirken, HF ve B3LYP/6-311++G(d,p)' de teorik

olarak sırasıyla 3511 cm^{-1} - 3200 cm^{-1} ve 3232 cm^{-1} - 3165 cm^{-1} aralıklarında hesaplanmıştır. 3Cl-2NBAK' da ise 3100 cm^{-1} de görülmekte olup, HF ve B3LYP/6-311++G(d,p)' de sırasıyla 3430 cm^{-1} - 3208 cm^{-1} ve 3213 cm^{-1} - 3178 cm^{-1} aralıklarında hesaplanmıştır. 4Cl-2NBAK deneysel değeri 3096 cm^{-1} de görülmekte olup, HF ve B3LYP/6-311++G(d,p) metodlarında 3199 cm^{-1} - 3173 cm^{-1} ve 3209 cm^{-1} - 3187 cm^{-1} aralıklarında teorik olarak elde edildi. 5Cl-2NBAK' da 3111 cm^{-1} - 3004 cm^{-1} aralığında IR spektrumunda pik verirken, HF ve B3LYP/6-311++G(d,p)' de sırasıyla 3410 cm^{-1} - 3216 cm^{-1} ve 3205 cm^{-1} - 3189 cm^{-1} aralıklarında hesaplandı.

O - H gerilme titreşimi genel olarak $3550 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde güçlü bir bant verir. Ancak diğer mevcut gruplar arasında bir etkileşme olduğunda O - H gerilme titreşimi 3200 civarına kayar. İlk olarak 2Cl-5NBAK' da 2871 cm^{-1} olarak işaretlenmiş, HF ve B3LYP/6-311++G(d,p)' de sırasıyla 3164 cm^{-1} ve 2852 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. 3Cl-2NBAK' da 2853 cm^{-1} olarak işaretlenmiş, HF ve B3LYP/6-311++G(d,p)' de sırasıyla 3173 cm^{-1} ve 2726 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. 4Cl-2NBAK' da 2670 cm^{-1} olarak işaretlenmiş, HF ve B3LYP/6-311++G(d,p)' de sırasıyla 1697 cm^{-1} ve 2665 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. 5Cl-2NBAK' da 2652 cm^{-1} olarak işaretlenmiş, HF ve B3LYP/6-311++G(d,p)' de sırasıyla 3173 cm^{-1} ve 2657 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Deneysel ve hesaplanan O - H titreşimleri arasındaki fark tablo 4.5 de görülmektedir.

C = O gerilim titreşimleri 2Cl-5NBAK' da 1713 cm^{-1} de görülmekte olup, HF ve B3LYP/6-311++G(d,p)' de teorik olarak sırasıyla 1891 cm^{-1} ve 1760 cm^{-1} de hesaplanmıştır. 3Cl-2NBAK' da 1755 cm^{-1} da görülürken, HF ve B3LYP/6-311++G(d,p)' de sırasıyla 1745 cm^{-1} ve 1654 cm^{-1} de hesaplanmıştır. 4Cl-2NBK' da 1787 cm^{-1} deneysel olarak okunurken, HF ve B3LYP/6-311++G(d,p)' de sırasıyla 1671 cm^{-1} ve 1745 cm^{-1} de bulunmuştur. 5Cl-2NBAK' da 1721 cm^{-1} de işaretlenirken, HF ve B3LYP/6-311++G(d,p)' de sırasıyla 1882 cm^{-1} ve 1749 cm^{-1} de teorik olarak elde edilmiştir.

C = C gerilim titreşimleri incelendiğinde 2Cl-5NBAK' da 1702 cm^{-1} - 1571 cm^{-1} aralığında deneysel olarak elde edilirken, HF ve B3LYP/6-311++G(d,p)' de teorik

olarak sırasıyla 1750 cm^{-1} - 1588 cm^{-1} ve 1654 cm^{-1} - 1538 cm^{-1} aralıklarında hesaplanmıştır. 3Cl-2NBAK' da ise 1599 cm^{-1} de görülmekte olup, HF ve B3LYP/6-311++G(d,p)' de sırasıyla 1736 cm^{-1} - 1598 cm^{-1} ve 1629 cm^{-1} - 1540 cm^{-1} aralıklarında hesaplanmıştır. 4Cl-2NBAK' da ise 1621 cm^{-1} de deneysel IR değerine karşılık gelirken, HF ve B3LYP/6-311++G(d,p) metotlarında 1591 cm^{-1} - 1544 cm^{-1} ve 1654 cm^{-1} - 1608 cm^{-1} aralıklarında teorik olarak elde edilmiştir. 5Cl-2NBAK' da 1572 cm^{-1} de pik verirken, HF ve B3LYP/6-311++G(d,p)' de sırasıyla 1743 cm^{-1} - 1675 cm^{-1} ve 1654 cm^{-1} - 1585 cm^{-1} aralıklarında hesaplanmıştır.

C - N gerilim titreşimleri 2Cl-5NBAK molekülü için deneysel olarak 1357 cm^{-1} - 1313 cm^{-1} aralığında görülmekte olup, HF ve B3LYP/6-311++G(d,p)' de sırasıyla 1403 cm^{-1} - 1378 cm^{-1} ve 1364 cm^{-1} - 1354 cm^{-1} aralıklarında hesaplanmıştır. 3Cl-2NBAK molekülünde 1415 cm^{-1} - 1393 cm^{-1} aralıklarında okunurken, HF ve B3LYP/6-311++G(d,p)' de sırasıyla 1465 cm^{-1} - 1403 cm^{-1} ve 1404 cm^{-1} - 1388 cm^{-1} aralıklarında hesaplanmıştır. 4Cl-2NBAK' da 1466 cm^{-1} - 1393 cm^{-1} aralıklarında pik verirken, HF ve B3LYP/6-311++G(d,p)' de sırasıyla 1373 cm^{-1} - 1299 cm^{-1} ve 1462 cm^{-1} - 1396 cm^{-1} aralıklarında hesaplanmıştır. Son olarak ise, 5Cl-2NBAK molekülünde 1393 cm^{-1} de - 1348 cm^{-1} aralıklarında tespit edilirken, HF ve B3LYP/6-311++G(d,p)' de sırasıyla 1463 cm^{-1} - 1403 cm^{-1} ve 1388 cm^{-1} - 1387 cm^{-1} aralıklarında teorik olarak hesaplandı.

C - Cl gerilim titreşimleri 2Cl-5NBAK' da 540 cm^{-1} - 520 cm^{-1} frekanslarında görülmekte olup, HF ve B3LYP/6-311++G(d,p)' de sırasıyla 557 cm^{-1} - 533 cm^{-1} ve 535 cm^{-1} - 515 cm^{-1} aralıklarında hesaplanmıştır. 3Cl-2NBAK' da 565 cm^{-1} - 450 cm^{-1} aralıklarında gözlenirken, HF ve B3LYP/6-311++G(d,p) de sırasıyla 570 cm^{-1} ve 462 cm^{-1} ve 545 cm^{-1} - 442 cm^{-1} aralıklarında hesaplanmıştır. 4Cl-2NBAK' da 530 cm^{-1} - 523 cm^{-1} aralıklarında deneysel olarak elde edilirken, HF ve B3LYP/6-311++G(d,p) de sırasıyla 401 cm^{-1} - 395 cm^{-1} ve 526 cm^{-1} - 516 cm^{-1} aralıklarında teorik olarak elde edilmiştir. Son olarak ise, 5Cl-2NBAK' da 523 cm^{-1} de - 479 cm^{-1} aralıklarında görülürken, HF ve B3LYP/6-311++G(d,p) de sırasıyla 534 cm^{-1} - 494 cm^{-1} ve 512 cm^{-1} - 476 cm^{-1} aralıklarında hesaplanmıştır. Deneysel ve hesaplanan C - Cl titreşim frekansları arasındaki fark tablo 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, de görülmektedir.

Sonuç olarak bütün titreşimlere genel olarak bakarsak, O – H titreşimini 3200 cm^{-1} – 2800 cm^{-1} aralıklarında gözlemledik. İşaretlenen ve hesaplanan O – H titreşimleri tablolarda görülmektedir. Çalışılan 2Cl-5NBAK, 3Cl-2NBAK, 4Cl-2NBAK, 5Cl-2NBAK moleküller için C = C gerilim titreşimleri 1702 cm^{-1} – 1400 cm^{-1} de deneysel olarak işaretlendi. Teorik olarak HF/6-311++G(d,p)' de 1750 cm^{-1} – 1588 cm^{-1} ve B3LYP/6-311++G(d,p)' de 1658 cm^{-1} – 1538 cm^{-1} de hesapladı. 3Cl-2NBAK molekülünde 1736 cm^{-1} – 1598 cm^{-1} ve 1629 cm^{-1} ve 1540 cm^{-1} de 5Cl-2NBAK' da ise 1743 cm^{-1} – 1675 cm^{-1} ve 1654 cm^{-1} – 1585 cm^{-1} te görülmektedir. C – N gerilim titreşimleri 1621 cm^{-1} – 1348 cm^{-1} aralığında pik verirken, HF ve B3LYP/6-311++G(d,p) metotlarında 1465 cm^{-1} – 1378 cm^{-1} ve 1404 cm^{-1} – 1354 cm^{-1} aralığında görülmektedir. C = O gerilim titreşimleri 1787 cm^{-1} – 1713 cm^{-1} aralığında işaretlenmiş, HF ve B3LYP/6-311++G(d,p)' de 1891 cm^{-1} – 1745 cm^{-1} ve 1760 cm^{-1} – 1654 cm^{-1} aralığında görülmektedir. C – Cl gerilim titreşimleri 738 cm^{-1} - 470 cm^{-1} aralığında teorik sonuçları bulunurken, HF ve B3LYP/6-311++G(d,p)' de 596 cm^{-1} - 395 cm^{-1} ve 738 cm^{-1} – 442 cm^{-1} aralığında görülmektedir

HF metodu ile hesaplanan titreşim frekansları genel olarak B3LYP modelinden daha büyük olduğu bilinmektedir. Bu durum elektron korelasyon eksikliği olarak yorumlanabilir [95]. Bu çalışmada elde edilen teorik titreşim frekanslarında da aynı durum ortaya çıkmıştır.

Sonuç olarak, HF ve B3LYP ile hesaplanan frekanslar karşılaştırıldığında deneysel frekanslar ile uyumlu olduğu gözlemlendi. Tablo 4.5-6-7-8'den kolayca görülebildiği gibi, B3LYP metoduyla hesaplanan değerler HF metoduna göre deneysel değerlere daha yakındır. Ayrıca her iki teorik modelin frekansları ile deneysel frekanslara karşılık çizilen grafiklerden de hesaplanan korelasyon katsayılarının sonucunda B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi daha uyumlu olmaktadır. Korelasyon değerleri Tablo 4.13' te yer almaktadır.

4.3. 2Cl-5NBAK, 3Cl-2NBAK, 4Cl-2NBAK, 5Cl-2NBAK moleküllerinin ^{13}C ve ^1H Kimyasal Kaymaları

NMR kimyasal kaymalar üzerine yapılan deneysel ölçümler ve teorik hesaplamalar moleküler yapı ilişkileri için önemli rol oynar. Aynı zamanda teoriksel tanımlamalar ile moleküler yapı ve elektronik özellikler arasındaki ilişkiyi anlamak için oldukça kullanışlıdır.

Son zamanlarda literatürde, kuantum kimyasal metotlarla yapılan NMR kimyasal kayma hesaplamaları ile ilgili birçok çalışma görülmektedir [90, 91, 92, 93]. Bu çalışmalar, moleküler geometrik optimizasyonunun NMR kimyasal kayma değerleri için önemli bir faktör olduğunu göstermektedirler. Bu durumlar göz önüne alınarak NMR kimyasal kayma hesaplamaları için kararlı moleküler geometrik yapılar elde edilmiştir. Bu çalışmada, 2Cl-5NBAK, 3Cl-2NBAK, 4Cl-2NBAK, 5Cl-2NBAK moleküllerinin NMR kimyasal kayma hesaplamalarını GIAO HF VE B3LYP metoları ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu 2Cl-5NBAK, 3Cl-2NBAK, 4Cl-2NBAK, 5Cl-2NBAK moleküllerinin teoriksel NMR kimyasal kayma değerleri referans madde TMS'nin sonuçlarından çıkarılarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar deneysel verilerle [14] karşılaştırıldı. ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma sonuçları Tablo 4.9-10-11-12'de verilmektedir.

Tablo 4.9. 2Cl-5NBAK molekülünün teorik ve deneysel ^{13}C ve ^1H izotropik kimyasal kayma değerleri (δ ; TMS' ye göre, ppm biriminde)

Atom	Deneysel [14]	HF 6-311++G (d,p)	B3LYP 6-311++G (d,p)
^1H			
H1	14.00	12.89	15.92
H3	7.86	7.79	7.50
H4	8.35	9.13	8.28
H6	8.55	10.04	9.43
H8	8.92	9.44	9.04
H9	7.39	7.92	7.54
H10	8.12	8.98	8.39
H12	7.82	8.37	8.05
H13	7.55	8.03	7.83
H14	7.72	8.38	8.11
H15	8.15	10.14	10.25
^{13}C			
C1	132.32	137.94	137.11
C2	138.54	163.31	158.35
C3		138.77	135.68
C4	126.80	142.07	130.33
C5	146.10	151.46	151.93
C6	125.56	144.66	133.93
C7	164.72	170.08	170.71
C8	150.26	161.86	152.65
C9	120.95	127.41	124.32
C10	135.90	152.83	143.17
C11	128.22	136.56	133.81
C12	127.72	137.19	131.37
C13	126.43	136.35	132.38
C14	129.35	142.01	136.11
C16	148.24	160.71	153.99

Tablo 4.10. 3Cl-2NBAK molekülünün teorik ve deneysel ^{13}C ve ^1H izotropik kimyasal kayma değerleri (δ ; TMS' ye göre, ppm biriminde)

Atom	Deneysel [14]	HF 6-311++G (d,p)	B3LYP 6-311++G (d,p)
^1H			
H1	12.00	13.38	16.29
H4	8.03	8.15	7.64
H5	7.78	7.92	7.47
H6	8.05	8.95	8.49
H8	8.92	10.24	10.10
H9	7.39	7.90	7.73
H10	8.12	8.94	8.42
H12	7.81	8.42	8.02
H13	7.55	7.95	7.72
H14	7.72	8.26	7.99
H15	8.15	8.78	8.47
^{13}C			
	[94]		
C1	127.29	134.47	130.53
C2	148.36	164.21	159.82
C3	123.76	159.95	152.84
C4	132.45	146.73	139.13
C5	133.15	138.99	132.20
C6	129.93	143.38	135.41
C7	165.79	168.66	168.65
C8	150.26	165.50	155.86
C9	120.95	128.54	125.68
C10		152.32	142.94
C11	128.22	136.37	133.62
C12	127.72	138.80	133.17
C13	126.43	134.85	131.47
C14	129.35	141.52	135.09
C16		140.86	140.98

Tablo 4.11. 4Cl-2NBAK molekülünün teorik ve deneysel ^{13}C ve ^1H izotropik kimyasal kayma değerleri (δ ; TMS' ye göre, ppm biriminde)

Atom	Deneysel [14]	HF / 6-311++G (d,p)	B3LYP / 6-311++G (d,p)
^1H			
H1	14.00	13.47	16.55
H3	8.189	8.32	7.74
H5	7.888	8.56	8.17
H6	7.930	8.10	7.53
H8	8.92	10.07	9.91
H9	7.39	7.82	7.62
H10	8.12	8.94	8.38
H12	7.82	8.38	8.03
H13	7.55	7.95	7.79
H14	7.72	8.27	8.01
H15	8.15	8.76	8.51
^{13}C			
C1	125.33	139.10	132.89
C2	149.45	143.89	138.60
C3	123.73	142.79	134.99
C4	136.87	152.07	150.53
C5	132.70	135.58	128.56
C6	131.83	162.73	160.97
C7	164.77	172.05	170.78
C8	150.26	164.12	154.48
C9	120.95	127.90	124.81
C10	135.90	152.51	142.66
C11	128.22	136.30	133.82
C12	126.43	138.19	132.19
C13	127.72	135.35	131.80
C14	129.35	141.89	135.62
C16	148.24	159.96	152.5

Tablo 4.12. 5Cl-2NBAK molekülünün teorik ve deneysel ^{13}C ve ^1H izotropik kimyasal kayma değerleri (δ ; TMS' ye göre, ppm biriminde)

Atom	Deneysel [14]	HF 6-311++G (d,p)	B3LYP 6-311++G (d,p)
^1H			
H1	10.51	13.44	16.53
H3	7.88	8.40	7.75
H4	7.67	8.50	8.31
H6	7.84	7.96	7.43
H8	8.92	10.10	9.85
H9	7.39	7.84	7.64
H10	8.12	8.94	8.49
H12	7.82	8.39	8.08
H13	7.55	7.95	7.72
H14	7.72	8.24	7.91
H15	8.15	8.72	8.44
^{13}C			
C1	127.73	144.35	138.23
C2	147.02	141.95	136.86
C3	125.56	154.81	151.93
C4	132.65	140.28	134.39
C5	139.56	136.97	130.11
C6	130.41	158.81	157.85
C7	168.94	172.48	171.41
C8	150.26	164.27	154.01
C9	120.95	128.02	124.44
C10	135.90	152.48	143.33
C11	128.22	136.31	133.24
C12	127.72	138.26	132.99
C13	126.43	135.28	131.81
C14	129.35	141.80	135.25
C16	148.24	159.93	151.72

Tüm moleküllere bakıldığında NO_2 molekülleri ve Cl atomları farklı C atomlarına bağlanmıştır. Bu nedenle bu C atomlarının kimyasal kayma değerleri önemlidir. 2Cl-5NBAK molekülünde Cl atomunun bağlandığı C2 numaralı atomunun deneysel kimyasal kayma değeri 138.54 ppm iken, teorik olarak HF/6-311++G(d,p) modelinde 163.31 ppm, B3LYP/6-311++G(d,p) modelinde 158.35 ppm olarak hesaplandı. NO_2 'nin bağlandığı C5 atomu deneysel kimyasal kayma değeri 146.10 ppm olarak

gözlenirken, teorik olarak HF/6-311++G(d,p) modelinde 151.46 ppm, B3LYP/6-311++G(d,p) modelinde 151.93 ppm olarak bulunmuştur.

3Cl-2NBAK molekülünde Cl atomunun bağlandığı C3 atomunun deneysel kimyasal kayma değeri 148.36 ppm gözlenirken, HF/6-311++G(d,p) modelinde 164.21 ppm, B3LYP/6-311++G(d,p) modelinde 159.82 ppm olarak hesaplandı. NO₂'nin bağlandığı C2 atomu deneysel kimyasal kayma değeri 123.76 ppm iken, HF/6-311++G(d,p) modelinde 159.95 ppm, B3LYP/6-311++G(d,p) modelinde 152.84 ppm elde edildi.

4Cl-2NBAK molekülünde ise Cl atomunun bağlandığı C4 atomunun deneysel kimyasal kayma değeri 136.87 ppm de pik verirken, HF/6-311++G(d,p) modelinde 152.07 ppm, B3LYP/6-311++G(d,p) modelinde 150.53 ppm olarak hesaplanmaktadır. NO₂'nin bağlandığı C2 atomunun ise deneysel kimyasal kayma değeri 149.45 ppm olurken, HF/6-311++G(d,p) modelinde 143.89 ppm, B3LYP/6-311++G(d,p) modelinde 138.60 ppm olarak elde bulundu.

Son olarak 5Cl-2NBAK molekülünde Cl atomunun bağlandığı C5 atomunun deneysel kimyasal kayma değeri 139.56 ppm ve teorik olarak HF/6-311++G(d,p) modelinde 136.97 ppm, B3LYP/6-311++G(d,p) modelinde 130.11 ppm değerindedir. NO₂'nin bağlandığı C2 atomu deneysel kimyasal kayma değeri 147.02 ppm iken HF/6-311++G(d,p) modeli 141.95 ppm, B3LYP/6-311++G(d,p) modelinde 136.86 ppm değerini vermiştir.

¹H-NMR spektroskopisi için ise iki molekül grubunu birbirine bağlayan H1 numaralı atomun kimyasal kayma değerleri özel olarak incelemiş. Buna göre kimyasal kayma değerleri sırası ile deneysel, teorik HF/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) için 2Cl-5NBAK molekülünde 14.00 ppm, 12.89 ppm, 15.92 ppm' dir. 3Cl-2NBAK molekülünde 12.00 ppm, 13.38 ppm, 16.29 ppm, 4Cl-2NBAK molekülünde 14.00 ppm, 13.47 ppm, 16.55 ppm ve 5Cl-2NBAK molekülü 10.51 ppm, 13.44 ppm, 16.53 ppm değerlerine sahiptir. Deneysel veriler ve teorik veriler birbirine yakın sonuçlar göstermektedir.

C atomunun kimyasal kayma değerleri yaklaşım modellerine göre farklılık gösterdiği ortaya çıkarılmıştır. Bu sonuçlar aynı zamanda elektronegatifliğe göre kimyasal kaymaların değişimini göstermektedir. Açık şekilde, kimyasal kayma üzerine elektronegatif grup veya atomların etkisi onların protona uzaklığına bağlıdır. NMR kimyasal kaymalarda, farklı yaklaşımlar ve modeller ele alınan moleküllere göre etkisinin değişebileceği sonucuna varılmıştır [95].

Çalışmanın bu kısmında da tüm moleküllerin deneysel ve teorik olarak hesaplanan NMR kimyasal kayma değerlerinin karşılıklı grafikleri çizildi. Daha sonra bu grafiklerden korelasyon katsayıları elde edildi. Sonuçta yine beklenildiği gibi genel olarak B3LYP/6-311++G(d,p) yönteminin deneysel çalışmalara daha uyumlu olduğu belirlendi. Korelasyon değerleri Tablo 4.13' te yer almaktadır.

Tablo 4.13. 2Cl-5NBAK, 3Cl-2NBAK, 4Cl-2NBAK, 5Cl-2NBAK moleküllerinin korelasyon katsayıları

Molekül	Metod	Geometrik Parametreler			IR	NMR	
		Bağ Uzunluğu	Bağ Açısı	Dihedral Açı		¹³ C	¹ H
2Cl-5NBAK	HF	0.96764	0.94288	0.56065	0.99699	0.8004	0.83177
	B3LYP	0.97756	0.93937	0.36263	0.99753	0.9000	0.93026
3Cl-2NBAK	HF	0.96415	0.87104	0.04307	0.99685	0.64854	0.96839
	B3LYP	0.97755	0.86673	0.06815	0.99615	0.68735	0.98016
4Cl-2NBAK	HF	0.96689	0.85458	0.19087	0.90081	0.63359	0.95886
	B3LYP	0.96979	0.85146	0.19386	0.99817	0.60628	0.98202
5Cl-2NBAK	HF	0.95529	0.77110	0.25468	0.99488	0.52408	0.97675
	B3LYP	0.95541	0.79909	0.25547	0.99840	0.46932	0.92749

4.4. Tartışma

Bu çalışmada 2Cl-5NBAK, 3Cl-2NBAK, 4Cl-2NBAK, 5Cl-2NBAK moleküllerinin yapısını teorik olarak belirlemek için GaussView moleküler programı yardımı ile üç boyutlu olarak çizildi. Bu çizimlerde moleküllerin en olası şekli çizilmiştir. Çizilen bu yapıların geometrik parametreleri Gaussian 05W paket programına otomatik olarak giriş verileri olarak girildi. Daha sonra bu parametreler HF ve bir DFT metodu olan B3LYP yöntemlerini ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak optimize edildi. Moleküler özellikler üzerine yapılan deneysel ölçümler ve teorik hesaplamalar moleküler yapı ilişkileri için önemli rol oynadığı açıktır. Aynı zamanda teorik 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 görülmüştür. 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 (DFT/B3LYP) kullanılarak 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplamalar yapılmıştır. Bu moleküllerin teorik olarak elde edilen geometrik parametreleriyle (bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral açıları) deneysel parametreleri 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 B3LYP/6-311++G(d,p) modelinde gözlenmiştir. Bağ açılarında da genel olarak uyumlu sonuçlar elde edilirken, burada ise en uyumlu teorik sonucu HF metodu vermiştir.

Geometrik parametrelerden dihedral açıları incelendi. Tüm moleküller için her iki metotta teorik sonuçların hem işaretlerinin aynı olduğu hem de birbirine çok yakın hesaplandığı ortaya çıktı. Yine bu teorik sonuçlar deneysel değerlerle karşılaştırıldı. Pek çok dihedral açının deneysel ve teorik değerlerinin yakın olduğu belirlendi. Deneysel ve teorik sonuçlar arasındaki korelasyon katsayılarının hesaplanmasıyla B3LYP/6-311++G(d,p) modelinin deneysel değerlerle daha uyum içindedir.

Geometrik özelliklerinin incelenmesinden sonra 2Cl-5NBAK, 3Cl-2NBAK, 4Cl-2NBAK, 5Cl-2NBAK moleküllerinin titreşim frekansları hesaplamalarını yine aynı HF VE B3LYP metotları ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Optimize edilen konfigürasyonların teoriksel titreşim frekanslarını deneysel frekanslar ile uyumlu hale getirilebilmek için ölçekleme faktörleriyle çarpılarak düzeltildi ve 4000-400 cm^{-1} aralığındaki FT-IR spektrumları incelendi. Bu çalışmada, HF/6-311++G(d,p) modeli için kullanılan uyum faktörü 0.9555, B3LYP/6-311++G(d,p) modeli için ise 0.9970' dir [89]. B3LYP metoduyla hesaplanan değerler HF metoduna göre deneysel değerlere daha yakındır. Ayrıca her iki teorik modelin frekansları ile deneysel frekanslara karşılık çizilen grafiklerden de hesaplanan korelasyon katsayılarının sonucunda B3LYP/6-311++G(d,p) yönteminin genellikle deneysel sonuçlarla daha uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.

Son zamanlarda literatürde kuantum kimyasal metotlarla NMR kimyasal kayma hesaplamaları ile ilgili birçok çalışmada moleküler geometrik optimizasyonunun NMR kimyasal kayma değerleri için önemli bir faktör olduğu gösterilmektedir. Bu çalışmada NMR kimyasal kayma hesaplamaları için HF ve B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p) temel setimizde elde edilen kararlı moleküler geometrik yapıları temel alınmıştır. Bunun yanında NMR kimyasal kayma hesaplamaları için referans maddesi TMS'nin perdeleme sabitinin değerinin önemi vurgulanmıştır. Burada GIAO yaklaşımında HF ve B3LYP metotları ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak NMR izotropik perdeleme tensörlerinin değerleri C ve H atomlarının her biri için teorik olarak elde edilmiştir. Bu değerler 2Cl-5NBAK, 3Cl-2NBAK, 4Cl-2NBAK, 5Cl-2NBAK molekülleri için ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar deneysel verilerle karşılaştırıldı. Bu sonuçlar spektroskopik parametrelerin yorumlanması açısından önemlidir. B3LYP metodunun deneysel çalışmalara daha uyumlu olduğu belirlendi.

Bu çalışmada elde edilen tüm sonuçlar, bundan sonra 2Cl-5NBAK, 3Cl-2NBAK, 4Cl-2NBAK, 5Cl-2NBAK içeren materyallerde geometrik ve spektroskopik özelliklerin incelenmesindeki tüm çalışmalarda temel alınabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] <http://w3.balikesir.edu.tr/~hnamli/>, Erişim tarihi: 05.02.2013.
- [2] http://www.hammaddeler.com/index.php?option=com_content&view=article&id=4512&Itemid=393, Erişim tarihi: 05.02.2013.
- [3] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/461091?lang=en®ion=TR>, Erişim tarihi: 06.02.13.
- [4] HIGUCHI LM, JOFFE S, NEUFELD EJ, et al. Inflammatory bowel disease associated with immune thrombocytopenic purpura in children. *JPGN* 2001; 33: 582-587.
- [5] ZLATANIC J, KORELITZ BK, WISCH N, et al. Inflammatory bowel disease and immune thrombocytopenic purpura: Is there a correlation? *Am J. Gastroenterol* 1997; 92: 2285-2288.
- [6] KULOĞLU Z, KANSU A, DEMİRĐEKEN F, *Akademik Gastroenteroloji Dergisi*, 2003; 2 (3): 134-137
- [7] GOTOH K. AND ISHIDA H. 2009, Hydrogen-bonded structures of the isomeric compounds of quinoline with 2-chloro-5-nitrobenzoic acid, 3-chloro-2-nitrobenzoic acid, 4-chloro-2-nitrobenzoic acid and 5-chloro-2-nitrobenzoic acid, *Acta Cryst.* (2009). C65, 534–538
- [8] <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?sid=24850684>, Erişim tarihi: 06.02.2013.
- [9] BUZCU T. “Bazı substitute kinolin türevlerinin asitlik davranışlarının teorik olarak incelenmesi” Osmangazi Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 2007
- [10] TASAL S. “Bazı kinolin türevleri üzerine kuantum kimyasal çalışmalar” Osmangazi Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 2008
- [11] U.S. Environmental Protection Agency, 1985, Health and Environmental Effects Profile for Quinoline. EPA/600/x-85/355. Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, Cincinnati, OH.
- [12] CLAYTON, G.D, and CLAYTON, F.E,1981, *Patty's Industrial Hygiene and Toxicolog*, John Wiley & Sons, New York, 2.

- [13] The Merck Index. An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. 11th ed. Ed. S. Budavari. Merck and Co. Inc, Rahway, NJ. 1989.
- [14] http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi, Erişim tarihi: 13.09.2012.
- [15] FRISCH A, NIELSEN AB, HOLDER AJ (2001) Gaussview user manual. Gaussian Inc, Pittsburg
- [16] FRISCH MJ, TRUCKS GW, SCHLEGEL HB, SCUSERIA GE, ROBB MA, CHEESEMAN JR, ZAKRZEWSKI VG, MONTGOMERY JA JR, STRATMANN RE, BURANT JC, DAPPRICH S, MILLAM JM, DANIELS AD, KUDIN KN, STRAIN MC, FARKAS O, TOMASI J, BARONE V, COSSI M, CAMMI R, MENNUCCI B, POMELLI C, ADAMO C, CLIFFORD S, OCHTERSKI J, PETERSSON GA, AYALA PY, CUI Q, MOROKUMA K, MALICK DK, RABUCK AD, RAGHAVACHARI K, FORESMAN JB, CIOŚLOWSKI J, ORTIZ JV, BABOUL AG, STEFANOV BB, LIU G, LIASHENKO A, PISKORZ P, KOMAROMI I, GOMPERTS R, MARTIN RL, FOX DJ, KEITH T, ALLAHAM MA, PENG CY, NANAYAKKARA A, GONZALEZ C, CHALLACOMBE M, GILL PMW, JOHNSON BG, CHEN W, WONG MW, ANDRES JL, HEAD- GORDON M, REPLOGLE ES, POPLA JA (2001) Gaussian 98, Revision A. 9. Gaussian Inc, Pittsburgh, PA
- [17] YILDIZ, U, Elektromanyetik Dalgalar, Kapteyn Institute Department of Astronomy, http://www.astro.rug.nl/~yildiz/docs/yildiz_elektromanyetik_dalgalar.pdf, Erişim tarihi: 21.11.2012.
- [18] KILIÇKAYA, S, Dalgalar, Anadolu Üniversitesi, www.aof.edu.tr/kitap/EHSM1221unite10.pdf, Erişim tarihi: 23.08.2012.
- [19] ORHUN, Ö. ve TANIŐLI, M, Elektromagnetik Dalgalar, Anadolu Üniversitesi, www.aof.edu.tr/kitap/IOLTP2279unite11.pdf, Erişim tarihi: 25.08.2012.
- [20] BUYANA, T, 1997, Molecular Physics, World Scientific, Singapore, 9810208308
- [21] FRISCH, A, NIELSEN, A.B, HOLDER, A.J, Gaussview User Manuel, Gaussian Inc. Pittsburg, 2001.
- [22] GÜNDÜZ, T, “İnstrümental Analiz”, Gazi Kitapevi Tic. Ltd. Őti, 749-769, (2002).
- [23] GANS, P, “Vibrating Molecules”, Chapman and Hall, 18-59, (1971).
- [24] BRANSDEN, B, H, JOACHAIN, C, J, “Physics of Atoms Molecules”, Longman, 505, 386-387, (1983).

- [25] BANWELL, C, N, "Fundamentals of Molecular Spektroskopy", Mc Graw-Hill Berkshire, 16:11, 72, 124-128 (1983).
- [26] COTTON, F, A, "Chemical Applications of Group Theory", Wiley-Interscience, 18, 297-332 (1970).
- [27] ATKINS, P, W, FRIEDMAN, R, S, 1997, "Molecular Quantum Mechanics", Third Edition, Oxford University Press, 335, (1997).
- [28] Normal Modes of Vibration, Middlebury College, <http://cat.middlebury.edu/~chem/chemistry/ch2cl2/vib.html>, Erişim tarihi: 21.11.2012.
- [29] MOREHOUSE, R, L, AYTAÇ, K, ÜLKÜ, D, "Unit Cell Dimensions of Hoffman Pridine Complexes", Zeit. Kristallagr, 11(2), 145-157, (1977).
- [30] GANS, P, "Vibrating Molecules", Chapman and Hall, 18-59, (1971).
- [31] BANWELL, C.N, MCCASH, E.M, 1994, Fundamentals of Molecular Spectroscopy, Tata McGraw-Hill Publishing Company Ltd, New Delhi, India.
- [32] NAKAMATO, K, 1986, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Fourth Edition, John Wiley & Sons, U.S.A, 0-471-01066-9
- [33] HERZBERG, G, "Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", VRN Company, 35, 190-241, (1945).
- [34] RAO, C, "Chemical Application of Infrared Spectroscopy", Academic Press Inc, 50-85, (1963).
- [35] COLTHUP, N, B. , DALY, L, H. , WİBERLEY, S, E, "Introduction to Infrared and Raman", Academic Press Inc, (1964).
- [36] DAVIES, M, "Infrared Spectroscopy and Molecular Structure", Elsevier, (1963).
- [37] ALBERT, N, L. , KEISER, W, E. AND SZYMANSKI, H, A, "IR theory and practica of infrared spectroscopy", Second edition, Plenum press, (1970).
- [38] APAYDIN, F, "Magnetik Rezonans", Hacettepe Üniversitesi, 3, 6-8, (1991).
- [39] SLICHTER, C, P. , "Manyetik Rezonansın İlkeleri", Ankara Üniversitesi Basımevi,292, (1984).

- [40] GUNTHER, H, "NMR Spectroscopy, Basic Principles, Concepts and Applications in Chemistry", Georg Thieme Verlag, 581, (1995).
- [41] BALCI, M, "Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi", Metu Press, 452, (2000).
- [42] BECKER, E, D, "High Resolution NMR", Academic Press, 424, (2000).
- [43] KEMP, W, "NMR In Chemistry A Multi Nuclear Introduction", Macmilan Education Ltd, (1985).
- [44] HARIS, R. K, "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Longman Group (FE) Ltd, 260, (1986).
- [45] BRANDSEN, B.H, JOACHAİN, C.J, Atom ve Molekül Fiziği Kitabı, Ed. Köksal, F, Gümüş, H, Bilim yayıncılık, s. 383-426, Samsun, 1999.
- [46] LEVINE, I.N, Quantum Chemistry, s. 208–210, s. 366–370, 1991 by Prentice-Hall Inc, 2000.
- [47] LEVINE, I.N, Quantum Chemistry, Allyn and Bacon, Boston, 1983.
- [48] LOWE, J.P, Quantum Chemistry, Academic Press, USA, 1993.
- [49] PILAR, F.L, Elementary Quantum Chemistry, John-Wiley and Sons Inc, New York, 1999.
- [50] BLOCH, S.C, 1997, Classical and Quantum Harmonic Oscillators, John Wiley and sons, inc, New York.
- [51] IRIKURA, K.K. AND FRURIP, D.J, 1998, Computational Thermochemistry: Prediction and Estimation of Molecular Thermodynamics (ACS Symposium Series 677), American Chemical Society, Washington, DC, 142-161.
- [52] VAN ZEE, L, SKILLMAN, E. D. AND HAYNES, M. P, 2006, Oxygen and Nitrogen in Leo A and GR 8, Astrophys. J, 637, 269-282.
- [53] KATAGI, T, 2005, Semi-empirical AM1 and PM3 calculations of five- and six-coordinate oxo iron (IV) porphyrin complexes, Journal of Molecular Structure (THEOCHEM), 728, 49-56.
- [54] PASHA, F. A, SRIVASTAVA, H. K. AND SINGH, P.P, 2005, QSAR study of estrogens with the help of PM3-based descriptors, Int. J. Quant. Chem, 104, 87.

- [55] KABANOV, A.V, KOMAROV, V.M, YAKUSHEVICH, L.V. and TEPLUKHIN, A.V, 2004, Low- frequency intra- and intermolecular vibration modes of H-bonded nucleobases in oligonucleotide double helixes and hydrated nucleotide duplex: Application of the PM3 method, *Int. J. Quant. Chem*, 100, 595-609.
- [56] FORESMEN, J.B. and FRISCH A.E, 1996, *Explohalka Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian, Pittsburgh, p114, 0-9636769-3-8
- [57] HINCHLIFFE. A. UMIST, Manchester; M60 1D, UK John Willey and Sons P55
- [58] FORESMEN, J.B. and FRISCH A.E, 1995-96, *Explohalka Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian, Pittsburgh, p,114,115 0-9636769-3-8
- [59] HARTREE, D.R, 1930, *Proc. Cambridge Phil. Soc*, 24 (1928) 328. V.A. Fock, *Z. Phys*, 15, 126.
- [60] ATKINS, P.W. and FRIEDMAN, R.S, 1997, *Molecular Quantum Mechanics*, Third Edition, Oxford University Press, Malta.
- [61] HEHRE, W.J, RADOM, L, SCHLEYER, P.V.R. and POPLE, J.A, 1986, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York.
- [62] SZABO, A. and OSTLUND, N. S, 1989, *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, New York.
- [63] MOLLER, C. and PLESSET, M. S, 1934, *Phys. Rev*, 46, 618.
- [64] MOORE, W. J, 1972, *Physical Chemistry*, Longman, Fifth edition.
- [65] MIASKIEWICZ, K. and SMITH, D. A, 1997, *Chem. Phys. Letter*, 270, 376.
- [66] PEREZ-JIMENEZ, A. J, SANCHO-GARCIA, J. C. and PÉREZ-JORDÁ, J.M, 2005, Conformational Analysis of 2,2'-bifuran: Correlated High-level Ab initio and DFT Results, *J. Chem. Phys*, 123, 134309.
- [67] YOSHIDA, H, HARADA, T. and MATSUURA, H, 1997, Infrared spectroscopic evidence for an attractive intramolecular 1,5-CH \cdots O interaction in 1-methoxy-2 (methylthio)ethane, *J. Mol. Struct*, 413, 217.
- [68] UMAR, Y, JIMOH, T. and MORSY, M. A, 2005, *J. Mol. Struct. (theochem)*, 725, 157.
- [69] MORZYK-OCIEPA, B, NOWAK, M. J. and MICHALSKA, D, 2004, Vibrational spectra of 1- methylthymine: matrix isolation, solid state and theoretical studies, *Spectrochim. Acta*, 60A, 2113-2123.

- [70] PARR, R. G. and YANG, W, 1989, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford.
- [71] HOHENBERG, P. KOHN, W. 1964, Phys Rev, 136, 3864-71.
- [72] ARAGON, S, Density Functional Theory: A primer, Materials and Process Simulation Center, <http://www.wag.caltech.edu/PASI/lectures/SFSUElectronicStructure-Lect-6.doc>, Erişim tarihi: 21.08.2012.
- [73] OPPEL, M, 2002, DFT – Density functional theory, Freie Universität Berlin Userpages Department of Chemistry, [userpage.chemie.fu-berlin.de~ manz www.userpageoppeldft.pdf](http://userpage.chemie.fu-berlin.de/~manz/www.userpageoppeldft.pdf), Erişim tarihi: 21.08.2012.
- [74] LANGRETH, D. C. and PERDEW, 1980, J. P. Phys. Rev, B 21, 5469.
- [75] LANGRETH, D. C. and MEHL, M. J, 1983, Phys. Rev, B 28, 1809.
- [76] PERDEW, J. P. and WANG, Y. , 1986, Phys. Rev, B 33, 8800-8822.
- [77] KOHN , W, SHAM, L.J. 1965, Phys. Rev, 140 A, 1133.
- [78] BECKE, A. D, 1988, Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic-Behavior, Physical Review A, 38, 3098-3100.
- [79] LEE, C. T, YANG, W. T. and PARR, R. G, 1988, Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron-Density, Physical Review B, 37, 785-789.
- [80] FORESMAN, J. B. and FRISH, E. M, 1996, Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods, Second Edition, Gaussian Inc, U.S.A.
- [81] HEHRE, W.J, STEWART, R.F. and POPLE, J.A, 1969, J. Chem. Phys, 51, 2657.
- [82] HEHRE, W.J, RADOM, L, SCHLEYER, P.v.R. and POPLE, J.A, 1986, Ab Initio Molecular Orbital Theory, Wiley, New York.
- [83] COLLINS, J.B, SCHLEYER, P.v.R, BINKLEY, J.S. and POPLE, J.A, 1976, Journal of Chemical Physics, 64, 5142.
- [84] JENSEN F, 1999, Introduction to Computational Chemistry, John Willey & Sons, England.
- [85] LEACH, R. A, 1996, Molecular Modeling, Longman.
- [86] RAUHUT, G. and PULAY, P, Transferable scaling factors for density functional derived vibrational force fields, J. Phys. Chem, 99, pp.3093-3100, 1995.

- [87] LEE, S.Y. and BOO, B.H, Molecular structure and vibrational spectra of pyrrole and carbazole by density functional theory and conventional ab initio calculations, *J. Phys. Chem*, 100, pp. 15073-15078, 1996.
- [88] LEE S.Y, Molecular structure and vibrational spectra of biphenyl in the ground and the lowest triplet states. Density functional theory study, *Bull Korean Chem. Soc*, 19, pp. 93-98, 1998.
- [89] AVCI, D, ATALAY, Y, "Theoretical Analysis of Vibrational Spectra and Scaling-Factor of 2-Aryl-1,3,4-Oxadiazole", Wiley InterScience, DOI 10.1002/qua.21789, (2008).
- [90] HELGAKER, T, JASZUNSKI, M. and RUUD, K, "Ab Initio methods for the calculation of NMR shielding and indirect spin-spin coupling constants", *Chem. Rev*, 99, 293-352, (1999). structure and the solvent effects", *J. Org. Chem*, 66, 3775-3782, (2001).
- [91] ATALAY, Y, AVCI, D, BAŞOĞLU, A. and OKUR, İ, Molecular structure and vibrational spectra of melamine diborate by density functional theory and ab initio Hartree-Fock calculations, *J. Mol. Str. (Theochem)*, 713, pp. 21-26, 2005.
- [92] ATALAY, Y, UCUN, F, AVCI, D. and BAŞOĞLU, A, Vibrational spectra and molecular structure of chiral and racemic 4-phenyl-1,3-oxazolidin-2-one by density functional theory and ab initio Hartree-Fock calculations *Spectrochim. Acta A*, 64, pp. 549-554, 2006.
- [93] ŞEKERCİ, M, ATALAY, Y, YAKUPHANOĞLU, F, AVCI, D. And BAŞOĞLU, A, A theoretical study on 1-(thiophen-2-yl-methyl)-2-(thiophen-2-yl)-1H-benzimidazole, *Spectrochim. Acta A*, 67, pp. 503- 508, 2007.
- [94] SAMSONOWICZ M, SWISLOCKA R, REGULSKA E, LEWANDOWSKI W. , Experimental and theoretical IR, Raman, NMR Spectra of 2-,3- and 4- Nitrobenzoic Acids ,*International Journal of Quantum Chemistry*, 107,480-494 (2007)
- [95] AVCI D. "Heteroatom içeren bazı aromatik moleküllerin lineer olmayan optik ve spektroskopik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi", *Şubat* 2009, 158 - 164.

ÖZGEÇMİŞ

Mustafa ÇETİN, 11.11.1986'da Bulgaristan'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Bursa Orhangazi'de tamamladı. 2004 yılında Orhangazi Çok Programlı Lisesinden mezun oldu. 2005 yılında Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fizik (ingilizce) bölümünde lisans öğrenimine başladı ve 2010 yılında mezun oldu. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenime başladı. Halen aynı bölümde yüksek lisans öğrenimini sürdürmektedir.