

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**2-BROMOFENİL BORONİK ASİT MOLEKÜLÜNÜN
SPEKTROSKOPİK VE GEOMETRİK ÖZELLİKLERİNİN
TEORİK VE DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yemliha ALTINTAS

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Ali ÇORUH

Mayıs 2011

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

2-BROMOFENİL BORONİK ASİT MOLEKÜLÜNÜN
SPEKTROSKOPİK VE GEOMETRİK ÖZELLİKLERİNİN
TEORİK VE DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ


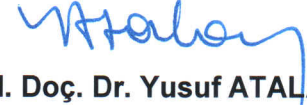
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yemliha ALTINTAS

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Ali ÇORUH

Bu tez 06/05/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

  
Yrd. Doç. Dr. Ali ÇORUH Yrd. Doç. Dr. Yusuf ATALAY Doç. Dr. Mustafa İMAMOĞLU

Jüri Başkanı

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimi süresince gerekli desteği ve rehberliği benden hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Ali ÇORUH'a sonsuz teőekkürlerimi sunarım. Ayrıca, çalıőmalarım sırasında bana her zaman yardımcı olan Doç. Dr. Mustafa KURT'a teşekkür ederim.

Tez çalışmasını hazırlarken göstermiő oldukları fedakarlık ve vermiő oldukları manevi destekten dolayı aileme, özellikle de çok sevdiğim eőime teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|------|
| TEŞEKKÜR..... | ii |
| İÇİNDEKİLER..... | iii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ..... | vi |
| ŞEKİLLER LİSTESİ..... | viii |
| TABLOLAR LİSTESİ..... | x |
| ÖZET..... | xi |
| SUMMARY..... | xii |
| BÖLÜM 1. | |
| GİRİŞ..... | 1 |
| BÖLÜM 2. | |
| ELEKTROMANYETİK İŞİMA..... | 5 |
| 2.1. Elektromanyetik Spektrum Bölgeleri..... | 7 |
| 2.1.1. Radyofrekans bölgesi..... | 7 |
| 2.1.2. Mikrodalga bölgesi..... | 7 |
| 2.1.3. Kırmızı-altı bölgesi..... | 7 |
| 2.1.4. Görünür ışık ve ultraviyole bölgesi..... | 8 |
| 2.1.5. X-Işını bölgesi..... | 8 |
| 2.2. Spektroskopi..... | 9 |
| 2.2.1. UV-Visible spektroskopisi ve lambert-beer yasası..... | 11 |
| 2.2.2. Atomik emisyon, absorpsiyon ve floresans spektroskopisi..... | 14 |
| 2.2.3. Görünür bölge spektroskopisi..... | 14 |
| 2.2.4. Kızılötesi (IR) spektroskopisi..... | 14 |
| 2.2.5. Saf dönme spektrumu..... | 15 |

| | |
|---|----|
| 2.2.6. Titreşim - dönme (IR) spektrumları..... | 16 |
| 2.2.7. Raman spektroskopisi | 16 |
| 2.2.8. Moleküler spektroskopi..... | 17 |
| 2.3. Moleküler Simetri ve Simetri İşlemleri..... | 18 |
| 2.4. Çok Atomlu Moleküllerde Titreşimler..... | 27 |
| 2.5. Moleküllerin Titreşim Türleri..... | 30 |
| 2.5.1. Gerilme titreşimleri | 31 |
| 2.5.2. Açık bükülme titreşimleri : δ | 31 |
| 2.5.2.1. Makaslama: δ_s | 31 |
| 2.5.2.2. Sallanma: ρ_r | 31 |
| 2.5.2.3. Dalgalanma: ρ_w | 32 |
| 2.5.2.4. Kıvrırma: t | 32 |
| 2.5.2.5. Burulma: τ | 32 |
| 2.5.3. Düzlem dışı açık bükülme: γ | 32 |

BÖLÜM 3.

TEORİ

| | |
|--|----|
| 3.1. Moleküler Özelliklerin Teorik Olarak İncelenmesi..... | 33 |
| 3.1.1. Moleküler mekanik yöntemler..... | 33 |
| 3.1.2. Yarı deneysel yöntemler(Semi empirical metod)..... | 34 |
| 3.1.3. Ab-İnitio yöntemleri | 34 |
| 3.2. Çok Parçacıklı Sistemler..... | 35 |
| 3.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı..... | 35 |
| 3.4. Hatree ve Hatree Fock Yaklaşımı..... | 38 |
| 3.5. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)..... | 39 |
| 3.6. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi..... | 42 |

BÖLÜM 4.

MATERYAL VE KULLANILAN YÖNTEM

| | |
|---------------------------------|----|
| 4.1. Materyal..... | 44 |
| 4.2. Yöntem..... | 45 |
| 4.3. Bulgular..... | 46 |
| 4.4. Deneysel Hesaplamalar..... | 48 |
| 4.5. Teorik Hesaplamalar..... | 48 |

BÖLÜM 5.

TARTIŞMA VE SONUÇ..... 56

| | |
|---|----|
| 5.1. Geometrik Yapı..... | 57 |
| 5.2. Titreşimsel Spektrum..... | 59 |
| 5.2.1. O-H titreşimleri..... | 60 |
| 5.2.2. C-H titreşimleri..... | 61 |
| 5.2.3. B(OH) ₂ titreşimleri..... | 62 |
| 5.2.4. C-C titreşimleri | 63 |
| 5.2.5. C-Br titreşimleri..... | 63 |
| 5.3. Sonuç..... | 64 |

KAYNAKLAR..... 65

ÖZGEÇMİŞ..... 71

SİMGELER VE KISALTMALAR

| | |
|--------------|---|
| E | :Elektrik alan |
| H | :Manyetik alan |
| AAS | :Atomik absorpsiyon spektroskopisi |
| NMR | :Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi |
| IR | :İnfrared |
| EPR | :Elektron paramanyetik rezonans |
| ESR | :Elektron spin rezonans |
| I | :Geçen ışının şiddeti |
| I_0 | :Gelen ışının şiddeti |
| k | :Absorpsiyon katsayısı |
| d | :Tabakanın kalınlığı |
| c | :Konsantrasyon |
| ϵ_S | :Spesifik absorpsiyon katsayısı |
| ϵ_M | :Molar absorpsiyon katsayısı |
| AES | :Atomik Emisyon Spektroskopisi |
| AFS | :Atomik Floresans Spektroskopisi |
| μ | :Dipol moment |
| RRS | :Rezonans raman spektroskopisi |
| FTR | : Fourier transform raman spektrometresi |
| E | :Özdeşlik işlemi |
| σ | :Yansıma elemanı |
| i | :Terslenme işlemi |
| S_n | :Yansımali dönme işlemi |
| ν | :Frekans |
| δ | :Açı bükülme titreşimleri |
| δ_s | :Makaslama |

| | |
|-----------|--|
| ρ_r | :Sallama |
| ρ_w | :Dalgalanma |
| t | :Kıvrıma |
| τ | :Burulma |
| γ | :Düzlem dışı açılı bükülme |
| T_e | :Elektronların kinetik enerjisi |
| T_i | :İyonların kinetik enerjisi |
| V_{ee} | :Elektron- elektron etkileşim enerjisi |
| V_{ii} | :İyon-İyon etkileşim enerjisi |
| V_{ei} | :Elektron-iyon etkileşim enerjisi |
| V_{ext} | :Dış alan enerjisi |
| DFT | :Yoğunluk fonksiyon teorisi |
| HF | : Hartree-Fock |

ŞEKİLLER LİSTESİ

| | | |
|-------------|--|----|
| Şekil 2.1. | Elektromanyetik spektrum..... | 5 |
| Şekil 2.2. | Emisyon(kendiliğinden,uyarılmış) ve soğurma | 6 |
| Şekil 2.3. | Spektrometrenin çalışma şekli | 11 |
| Şekil 2.4. | Lambert beer şekli | 12 |
| Şekil.2.5. | BF ₃ molekülünün eşdeğer ve özdeş konumu | 19 |
| Şekil 2.6. | Özdeşlik işlemi | 20 |
| Şekil 2.7. | H ₂ O molekülünde C ₂ dönme eksenleri..... | 21 |
| Şekil 2.8. | H ₂ O molekülüne iki kez C ₂ işleminin uygulanması..... | 21 |
| Şekil 2.9. | BF ₃ molekülün dönme eksenleri..... | 22 |
| Şekil 2.10. | BF ₃ molekülüne C ₃ işleminin üç kez uygulanmasıyla özdeş şeklin bulunması..... | 22 |
| Şekil 2.11. | CO ₂ molekülüne yansıma işleminin uygulanması | 23 |
| Şekil 2.12. | H ₂ O molekülüne ayna düzleminin uygulanması..... | 24 |
| Şekil 2.13. | Terslenme işleminin uygulanması | 24 |
| Şekil 2.14. | CO ₂ , XeF ₄ , Trans-Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂ moleküllerine evirme işleminin uygulanması..... | 25 |
| Şekil 2.15. | Yansımali dönme işleminin gösterimi | 26 |
| Şekil 2.16. | PCI ₅ molekülüne S ₃ işleminin uygulanması | 26 |
| Şekil 2.17. | Trans-dikloroetilen molekülünün simetri işlemi | 27 |
| Şekil 2.18. | Molekül için simetri,asimetri ve makaslama hareketi | 28 |
| Şekil 2.19. | CO ₂ molekülündeki simetrik, asimetrik, açılı bükülmesi gösterimleri.... | 29 |
| Şekil 2.20. | CO ₂ molekülünün titreşim modları | 30 |

| | | |
|------------|---|----|
| Şekil 4.1. | 2Brpbacid molekülünün ct,cc,tc ve tt konformasyonlarının üç boyutta modellenmiş yapıları, her konformasyonun nokta grubu ve enerjileri..... | 47 |
| Şekil 4.2. | 2-Brpba molekülünün a) teorik ve b) deneysel IR Spektrumları..... | 54 |
| Şekil 4.3. | 2-Brpba molekülünün a) teorik ve b) deneysel Raman Spektrumları.... | 55 |

TABLolar LİSTESİ

| | |
|---|----|
| Tablo 2.1. Simetri elemanları ve simetri işlemleri..... | 18 |
| Tablo 4.1. 2Brpba molekülünün fiziksel ve kimyasal özellikleri..... | 44 |
| Tablo 4.2. 2Brpba molekülünün ct, tt, tc, cc formlarının enerjileri ve bağıl enerji farkları..... | 46 |
| Tablo 4.3. 2Bromophenylboronic acid molekülünün DFT (B3LYP) ile hesaplanan tüm temel setlerdeki enerji değerleri ve enerji farkları..... | 48 |
| Tablo 4.4. 2Brpba molekülünün kararlı yapıda optimize edilmiş yapı parametrelerinin 6-311++G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metodları ile karşılaştırılması..... | 50 |
| Tablo 4.5. 2-Brpba molekülünün ct formu için deneysel ve 6-31G(d) temel setinde teorik hesaplanan harmonik dalgasayıları, IR ve Raman aktiviteleri..... | 51 |
| Tablo 4.6. 2-Brpba molekülünün ct formu için deneysel ve B3LYP/6-311++G(d,p) temel setinde teorik olarak hesaplanan harmonik dalgasayıları, IR ve Raman aktiviteleri..... | 52 |
| Tablo 4.7. 2-Brpba molekülünün ct formu için deneysel ve HF/6-311++G(d,p) metoduyla hesaplanan temel harmonik dalgasayıları ve IR, Raman aktiviteleri..... | 53 |

ÖZET

Anahtar kelimeler: Gaussian 03, Yoğunluk fonksiyon teorisi, Hatree-Fock teori, IR ve Raman , Titreşimsel Spektroskopi

Bu tezde 2 Bromofenil boronik asit (2Brpba) molekülünün deneysel ve teorik spektrumu incelendi. 2Brpba molekülünün infrared ve raman fuorier dönüşümleri kaydedildi. 2Brpba molekülünün yapısal ve spektroskopik analizleri Hatree-fock ve yoğunluk fonksiyon harmonik hesaplamalar ile yapıldı. 2Brpba molekülünün konformasyon analizi gerçekleştirildi ve kararlı konformasyonlar belirlendi. 2Brpba molekülünün kararlı konformasyonu DFT/B3LYP 6-311++G(d,p) ve HF 6-311++G(d,p) temel setleri kullanılarak belirlendi. 2Brpba molekülünün sadece bir formu en kararlı yapı olarak DFT/ B3LYP 6-31 G(d), DFT/ B3LYP 6-311++G(d,p) ve HF 6-311++G(d,p) temel setleri kullanılarak belirlendi.

Molekülün ölçeklendirilmiş infrared spektrum değerleri molekülün deneysel infrared spektrumu ile mukayese edildi. Gözlenen ve hesaplanan frekanslar arasında iyi bir uyum olduğu gözlemlendi. Son olarak 2Brpba molekülünün geometrik parametreleri infrared ve raman bandları şiddetleri molekülün deneysel sonuçları ile kıyaslanarak yorumlandı.

INVESTIGATION OF SPECTROSCOPIC AND GEOMETRIC PROPERTIES OF 2-BROMOPHENYLBORONIC ACID MOLECULE AS THEORETICAL AND EXPERIMENTAL

SUMMARY

Key Words: Gaussian 03, Density functional theory, Hatree-Fock theory, IR and Raman, Vibrational Spectroscopy.

In this thesis, the experimental and theoretical spectra of 2-Broophenylboronic acid (2Brpba) were investigated. The Fourier transform Raman and Fourier transform infrared spectra of 2Brpba molecules were recorded in the solid phase. The structural and spectroscopic analysis of 2Brpba molecules, has been carried out and stable conformation of 2Brpba were determined. The stable conformers of 2Brpba molecules, have been determined using DFT/B3LYP and HF level with the 6-311++ G(d,p) basis set. For the 2Brpba molecule, only one form was determined to be the most stable structure, by using DFT/B3LYP level with 6-31 G(d), 6-311++G(d,p) and HF 6-311++G(d,p) basis sets.

The scaled values have been compared and interpreted with experimental FT-IR spectra of the molecule. Between the observed and calculated frequencies are found to be in good agreement. Finally, geometric parameters of the 2Brpba molecule, infrared and raman bands and intensities were compare with result of experimental data of the 2Brpba molecule.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Boronik asit molekülleri biyoloji, eczacılık, endüstri, organik sentezleme, katalizleme ve daha birçok uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Ayrıca boronik asitler kimyasal inşa blokları ve orta eleman olarak organik kimyada yaygın olarak kullanılır ve en yaygın kullanım örneği ise Suzuki-Miyaura çiftlenimidir [1,2]. Bu reaksiyon antihipertansiyon ilacı olan Losartan'ın sentezinde ticari olarak kullanılmaktadır [3]. Suzuki tepkimesi aril boronik asit ile aril halojenürün paladyum kataliziyle kenetlenmesi reaksiyonuna denir [4]. Son yıllarda bilimsel gelişmelerle bu reaksiyonun uygulama alanları da genişledi. Çok yönlülüğü nedeniyle Suzuki kenetlenmesi aril-aril bağı elde etmek için şimdilik en iyi yoldur ve alkali boronik asitlere kadar uzanır [5]. Diğer önemli sentetik uygulama α -amino asitlerin Petasis sentezidir ve daha birçok değişik uygulama Hall [6] ve Curthbertson [7] tarafından incelenmiştir [5].

Boronik asit'in kullanımının en yaygın olduğu alanlardan biri de tıp alanıdır. Psikiyatride osteopoz tedavisinde, kemik gelişiminde sıkça kullanılmaktadır. BNCT olarak adlandırılan bor nötron yakalama terapisi ile kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Radyosyona karşı seçici özellik gösteren B-10 izotopu ile seçilen kanserli hücrelere ölümcül dozda radyasyon gönderilir. Fizyon reaksiyonunun oluşması ile ortaya çıkan enerjiyle kanserli hücrenin ölümü gerçekleşir. Bu yöntemle kanser tedavisi yapılmaktadır [4]. B-10 nötron yakalama terapisiyle bor bileşiklerinin kanser tedavisinde kullanılması ve bor bileşiklerinin sentezi bu alandaki ilginin yeniden başlamasına neden oldu [8,9]. B10 zenginleştirilmiş bileşiklerin geniş matrisleri sentezlendi ve BNCT test edildi [10]. B10 izotopları hem kemoterapötik ilaç olarak hem de BNCT de antikanser tedavisinde kullanılmaktadırlar [11]. Bunlar aynı zamanda potansiyel virüs önler ilaçlardır [12]. Boronik asit analogları acyl transfer reaksiyonları [13] için geçiş durumu analogları olarak ve dihidrosate geçiş

durumu olarak sentezlenir [14]. Boronik asit moiety antiviral ve antitümör temsilcisi olarak nükleositlerin içine ve amino asitlere birleştirilir [15].

1954 yılında Kuivila ve arkadaşları [16] tarafından polyols'li esterinin hızlı ve ters çevrilebilir oluşumu bulundu ve bu olay şekerler için moleküler reseptör olarak boronik asitlerin kullanımına ve sulu çözeltilerde onların tespitinin mümkün kılınmasına yol açtı. Suni reseptörlerin bir çeşidi sakkaritler için kemosenör olarak kullanıldı [16,17]. Diğer bionalitler için bu bileşiklerin kullanımı hala devam etmektedir. Düzenli kristal metaryallerini üretmek için kristal mühendisliğindeki boronik asit'in kullanımı son yıllarda yeniden araştırılmıştır [18].

Boronik asitler ve onların türevleri diğer alanlarda da kullanılır. Örneğin podand çözücüler [19] veya iletken polimerler [20] için katkı olarak kullanılır. Bor atomuna bağlı hidroksi grubunun varlığı, hidrojen atomlarının birbiriyle ve molekül içinde diğer atomlarla bağ oluşturması sonucu boronik asitlerin özelliklerini güçlü bir şekilde etkiler. Reaktivite, fiziksel özellikler, bileşik oluşma kabiliyeti, biyolojik fonksiyonları ve bu bileşiğin diğer özellikleri molekülün yapısı ile ilişkilidir [5].

Arilboronik asitin titreşimsel spektrumu Santuci ve Gilman tarafından rapor edilmiştir [21].

Fanniran ve Shurvell [22] fenilboronik asitin infrared spektrumunu elde etmişlerdir.

M. Kurt 4-kloro ve 4-bromofenil boronik asit [5] ve pentaflorofenil boronik asit [24] moleküllerinin titreşimsel spektrumunu ve molekül yapısını deneysel ve teorik olarak DFT ile çalışmıştır.

Kurt ve arkadaşları 3 pridin ve 4 pridin boronik asit moleküllerinin titreşimsel spektrumunun teorik ve deneysel hesaplamasını gerçekleştirmiştir [23].

Güllüoğlu ve arkadaşları 2-florofenil boronik asit molekülünün DFT, IR, Raman ve NMR çalışmasını gerçekleştirmişlerdir [25].

Sundaraganesan ve arkadaşları 3,5–diklorofenil boronik asit molekülünün DFT metodu ile titreşimsel spektrumunu ve molekül yapısını çalışmışlardır [26].

Molekülün karakterini, yapısını, fiziksel ve kimyasal özellikleri spektroskopik yöntem ile tespit edilebilir. Molekülün titreşim enerjilerini frekanslarını ve bağ uzunluklarını deneysel ve teorik yöntemlerle hesaplanabilir. Deneysel olarak İnfrared(IR) ve Raman titreşim spektrometreleriyle, teorik olarak ise kuantum mekaniksel yöntem ab-initio ve yarı deneysel (semi-empirical) yöntemlerle hesaplanabilir [35].

Teorik çalışmalarda molekülün yapısının anlaşılmasında genellikle kuantum mekaniksel yollar kullanılır. Çünkü kuantum mekaniksel bir dalga fonksiyonu fiziksel sistem hakkında gerekli bilgiler içermektedir. Tek atomlu moleküllerde dalga fonksiyonunu Schrödinger denkleminde çözerek sistemin izinli tüm enerji seviyelerini bulabilmektedir. Çok atomlu moleküllerde ise Schrödinger denklemini tam olarak çözmek imkansızdır. Bu yüzden bu tür problemlerin çözümünde bazı yaklaşımlar kullanılır. Çok atomlu moleküllerde Schrödinger denkleminin çözümü için kullanılan yöntemlerden bir tanesi de Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (YFT) 'dir [35].

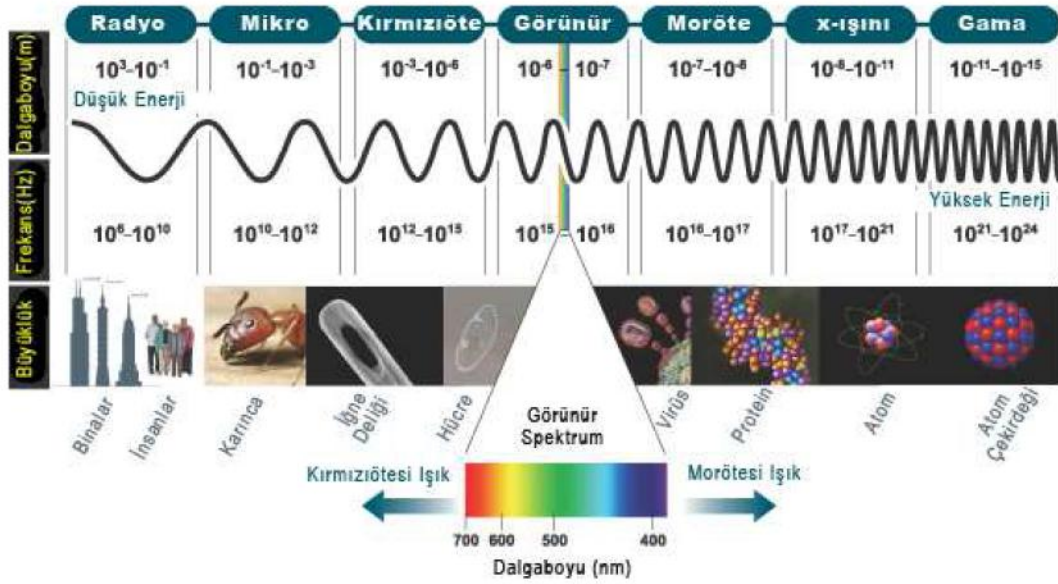
Tez çalışmasının birinci ve ikinci bölümünde spektroskopi ve simetri işlemleri hakkında bilgiler verildi. Üçüncü bölümde Hartree-Fock(HF) ve yoğunluk fonksiyon teorisi hakkında bilgiler verildi. Dördüncü bölümde ise gerçekleştirilen çalışmalardaki teorik ve deneysel hesaplamalar anlatıldı. Beşinci bölümde bulunan sonuçları yorumlandı.

Gaussian 03 paket programı kullanılarak 2-Bromophenylboronik asit molekülünün Hartree-Fock ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi metodları çalışıldı. Geometri optimizasyonu Ab-initio yöntem içerisindeki DFT/B3LYP ve HF metodları 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak yapılmıştır. Bu setler arasında en kararlı yapıya ait titreşimsel kipler ve onlarla ilişkili dalgasayıları, 6-311++G(d,p) ve 6-31G(d) baz

setleri kullanılarak hesaplandı. Hesaplanan dalga sayıları molekülün bağ açıları, uzunlukları, tablolar halinde verildi. Teorik olarak hesaplanan değerler deneysel verilerle karşılaştırılarak yorumlandı.

BÖLÜM 2. ELEKTROMANYETİK İŞİMA

Elektromanyetik ışınımın elektrik (E) ve manyetik alan (B) bileşenleri bulunur. Elektrik ve manyetik alanlar birbirlerine ve yayılma doğrultusuna diktir. Işık hızıyla yayılırlar.



Şekil 2.1. Elektromanyetik spektrum [30]

Üstteki şekilde radyo dalgalarından gama ışınlarına doğru gidildiğinde görüldüğü gibi frekans artıyor, dalga boyu ise azalıyor. Frekansı büyük olan ışığın enerjisi de büyüktür. Bir dalga boyu çeşidi ile diğeri arasında keskin bir ayırım bulunmamakla beraber, bütün radyasyon şekilleri yüklü cisimlerin ivmeli hareketi sonucu oluşmaktadır.

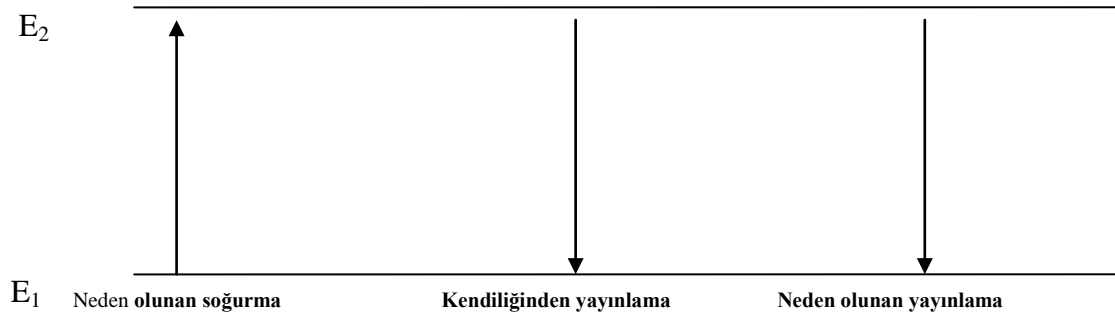
Işığın madde tarafından soğurulmasına absorpsiyon denir. Bu olay belirli dalga boylarında gerçekleşir. Alınan enerji ile molekül uyarılmış hale gelir [31].



Uyarılmış durumdan bir molekül foton yayınlayarak alt enerji seviyelerine geçebilir. Bu olaya kendiliğinden yayınlama yani emisyon denir [31].



Uyarılmış bir moleküle aşağıdaki gibi bir foton gönderirsek, molekül bir foton yayınlayarak temel hale dönerken gönderilen fotonun ilavesiyle iki foton oluşur. Bu olaya uyarılmış emisyon denir [31].



Şekil 2.2. Emisyon (kendiliğinden, uyarılmış) ve soğurma

2.1. Elektromanyetik Spektrum Bölgeleri

2.1.1. Radyofrekans Bölgesi

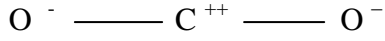
Frekansı 3.10^6 ile 3.10^{10} Hz aralığında olan elektromanyetik ışık bölgesidir. Elektron paramanyetik rezonans ve çekirdek manyetik rezonansı bu bölgede yer alır. Çekirdeğin elektron spininin yönünün değişmesi enerjinin değişmesi ile gerçekleşir. Enerjideki değişiklik $0,001-10 \text{ jmol}^{-1}$ arasındadır. Çekirdek pozitif, elektron negatif yüklü küçük parçacıklar olarak düşünülebilir. Elektromanyetik dalga ile bunların spinlerinin küçük manyetik dipolleri uygun frekansta etkileşmesi spinlerin yönünün ters çevrilmesine neden olur ve bu yolla gerçekleşen spektrumlar soğurma ve yayınlama spektrumlarıdır [31].

2.1.2. Mikrodalga Bölgesi

Frekansı 3.10^{10} ile 3.10^{12} Hz aralığında olan elektromanyetik ışık bölgesidir. Moleküllerin dönme enerjileri arası fark yüzlerce joule kadardır. Bu nedenle bu bölgede dönme spektroskopisi yapılır. HCl molekülünü incelendiğinde hidrojen atomu sürekli pozitif, klor atomu sürekli negatif yüke sahip olduğundan molekülde sürekli bir dipol moment bulunur. Elektromanyetik ışığın elektrik alanı ile dipolün dönme hareketi neticesinde oluşan değişiklik uyduğu zaman rezonans gerçekleşir ve böylece enerji soğurur [31].

2.1.3. Kırmızı-altı Bölgesi

Frekansı 3.10^{12} ile 3.10^{14} Hz aralığında olan elektromanyetik ışık bölgesidir. Bu bölgede titreşim spektroskopisi gerçekleşir. Enerji seviyeleri arasındaki fark 10^4 jmol^{-1} kadardır. Karbondioksit molekülü incelendiğinde karbon atomları üzerinde pozitif yük bulunurken oksijen atomları arasında negatif yük bulunduğu görülür [31].



Üstte şekli verilen CO₂ molekülünün simetrik olarak titreşmesi bağlarını da simetrik titreştireceğinden molekülün dipol momenti sıfır olur. Oksijen atomlarının simetrik titreşmemesi durumunda dipol moment sıfır olmaz. Bu dipol moment değişiminin frekansı eğer kırmızı-altı dalganın elektrik alan bileşeninin frekansı ile eşleşirse rezonans olur. Böylece CO₂ molekülü enerji soğurur veya yayınlar [31].

Raman spektroskopisi kırmızı-altı spektroskopisini tamamlayan spektroskopidir. Kırmızı-altı spektropisinde gözlenenmeyen titreşimler burada gözlenir. Bu spektroskopi titreşim sırasında kutuplanabilirliğin değişmesi sonucu oluşur [31].

2.1.4. Görünür Işık ve Ultraviyole Bölgesi

Frekansı $3 \cdot 10^{14}$ ile $3 \cdot 10^{16}$ Hz aralığında olan elektromanyetik ışık bölgesidir. Bu bölgede enerji düzeyleri arasındaki fark değerlik elektronlarının enerjileri arasındaki fark kadar olduğundan bu bölge elektronik spektroskopi bölgesi olarak adlandırılır. Değerlik elektronlarının uyarılması ile moleküldeki elektronların hareketi bir dipol moment değişimine neden olur. Bu değişimin frekansı ultraviyole ışığın elektrik alan bileşeninin frekansı ile uyuşursa enerji soğurulur [31].

2.1.5. X-Işını Bölgesi

Frekansı $3 \cdot 10^{16}$ ile $3 \cdot 10^{18}$ Hz aralığında olan elektromanyetik ışık bölgesidir. Bu bölgedeki enerji yaklaşık 10^4 kJ kadar olduğundan atom ve moleküllerin daha iç yörüngelerindeki elektronları iyonlaştıracak seviyededir. Bu enerji değerinden daha büyük enerji taşıyan ışınlar çekirdek içindeki enerji düzeyleri arasındaki frekanslara uygun gelen gama ışınlarıdır. Bu spektroskopi dalı ise gama ışını spektroskopisi veya Mössbauer spektroskopisi olarak adlandırılır [31].

2.2. Spektroskopi

Spektroskopisi Newton tarafından ışığın prizmadan geçirilerek yedi renge ayrılması olayıyla temelleri atılan bir bilimdir [32].

Spektroskopi bir atom, molekül ya da iyonun, bir enerji seviyesinden diğerine geçişleri sırasında soğurulan veya yayılan elektromanyetik ışımının hesaplanması ve yorumlanmasıdır [33]. Spektroskopinin temeli ışığın soğurulması ve yayılmasına dayanır. Işığın absorblanmasına dayalı spektroskopik yöntemler; Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi, NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) spektroskopisi, ESR (Elektron Paramanyetik Rezonans) spektroskopisi örnek olarak verilebilir. Emisyon spektroskopisine dayalı spektroskopiler; Atomik Emisyon Spektroskopisi, Floresan Spektroskopisi örnek olarak verilebilir [34].

Kullanılan ışığın elektromanyetik spektrumun hangi bölgesinde bulunduğu bakılarak bir isimlendirme yapılır. Örneğin dalga boyu ultraviyole bölgede bulunan elektromanyetik dalga ile soğurulma gerçekleşiyorsa ultraviyole absorbsiyon spektroskopisi, infrared bölgede bulunan elektromanyetik dalga ile yapılırsa IR absorbsiyon spektroskopisi, görünür bölgede ise görünür bölge emisyon spektroskopisi vb. ismini alır [35].

Spektrumdaki pikler incelenirken hangi dalga boylarına karşılık geldikleri bulunarak madde içindeki atom ve moleküllerin türü tespit edilebilir. Piklerin yüksekliği atom ve moleküllerin miktarları hakkında bilgi sunar. Spektrum incelemesi daha birçok bilgi sunar. Moleküllerin simetrisi, elektronik yapıları, bağ uzunlukları, bağ açıları, üç boyutlu geometrik yapıları, moleküler titreşim enerjileri, moleküler dönme enerjileri, kimyasal reaksiyonları hakkında önemli bilgiler verir [34,35].

Belirtilen özelliklere elektromanyetik spektrum bölgelerindeki spektroskopik çalışmalar neticesinde ulaşılır. Görünür bölgede elektronik geçişlere ve moleküllerin elektronik yapı durumlarına ulaşılırken, morötesi bölgede molekülün bağ yapısı ve

şekli, kızılötesi ve uzak-kızılötesi bölgede moleküllerin dönme enerjileri ve bağların titreşim halleri hakkında bilgilere ulaşılabilir [35].

IR ve Raman spektroskopileri birbirini tamamlar niteliktedir. IR de tam olarak gözlenemeyen bazı zayıf titreşimler Raman da gözlenir. IR de kuvvetli sinyal veren dipol moment değişimine yol açan polar bağlar ve asimetric titreşimler Raman da zayıf sinyal verirken, Ramanda kuvvetli sinyal veren polarlaşabilme değişimine neden olan apolar bağlar ve simetrik titreşimler IR de zayıf sinyal verirler [36].

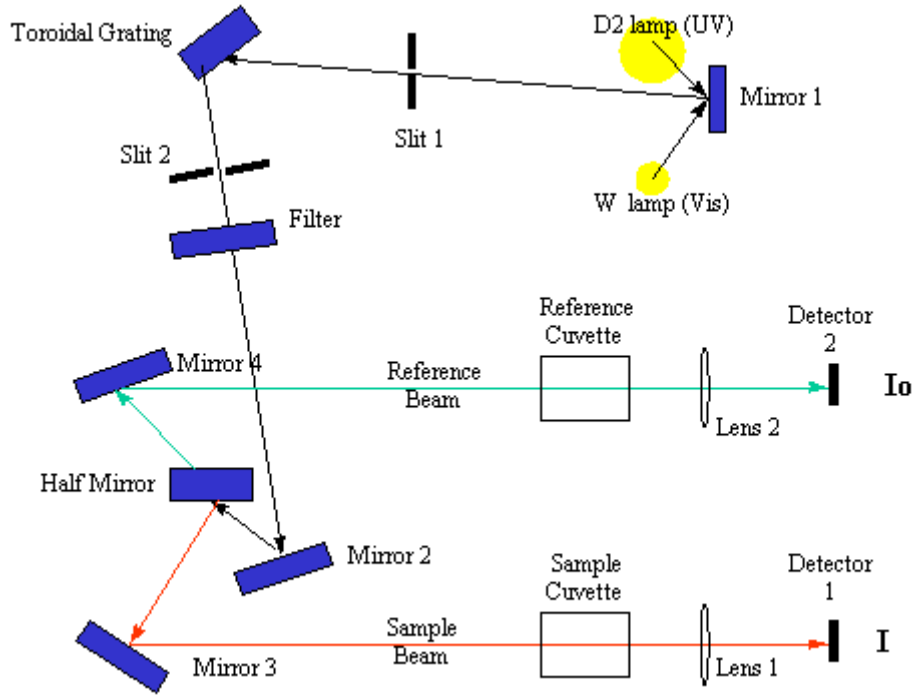
NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) spektroskopisi elektromanyetik dalganın radyo frekans aralığındaki ışınlarının çekirdekler tarafından absorbe edilmesi yoluyla dönme enerji seviyelerine uyarılmalarına denir. Maddelerin genellikle çözelti içinde incelendiği ve 60MHz'lik ışına yapan radyo frekans kaynağının kullanıldığı NMR yönteminde moleküllerin fiziksel özellikleri, bağ ve açı değerleri, atom çekirdeğinin sahip olduğu çekirdek spini ve maddenin yapısı hakkında bilgi verir [34,35].

EPR (Elektron Paramanyetik Rezonans) spektroskopisi, atom veya molekülün sahip olduğu eşlenmemiş elektronun manyetik momentinin yön değiştirmesine dayanan spektroskopik yöntemdir. Yörüngeler arası geçiş yapamaz, çünkü enerjisi küçüktür. Spin durumları arasındaki hallerle ilgilenir. ESR ve EPR, çekirdek manyetik momentleri ile molekül içindeki elektronlar arasındaki etkileşimi ayrıca molekül içindeki elektron dağılımı hakkında bilgi sunar. Ultraviyole-görünür ışık, x ışını, IR vb. spektroskopiler spektrofotometre yardımıyla tespit edilir [34,35].

Spektrofotometre'nin Çalışma Prensibi

Işık kaynağı tarafından yayılan ışın demeti prizma yardımıyla tek bir dalga boyundaki ışına dönüştürülür. Tek dalga boyuna sahip ışın örneğin bulunduğu odaya gönderilir. Ölçümü yapılacak olan numune küvete yerleştirilir. Numunenin cinsine göre küvet kullanılır, numune görünür bölgede çalışıyor ise cam küvet, ultraviyole bölgede çalışıyor ise kuvarz küvet kullanılır [27].

Numuneden geçen ışın dedektör vasıtasıyla kaydediciye veya yazıcıya elektrik sinyali şeklinde iletilir. Eğer spektrofotometre çift ışınlı ise ışın hem örnekten hem de kör örnekten geçirilir [27].

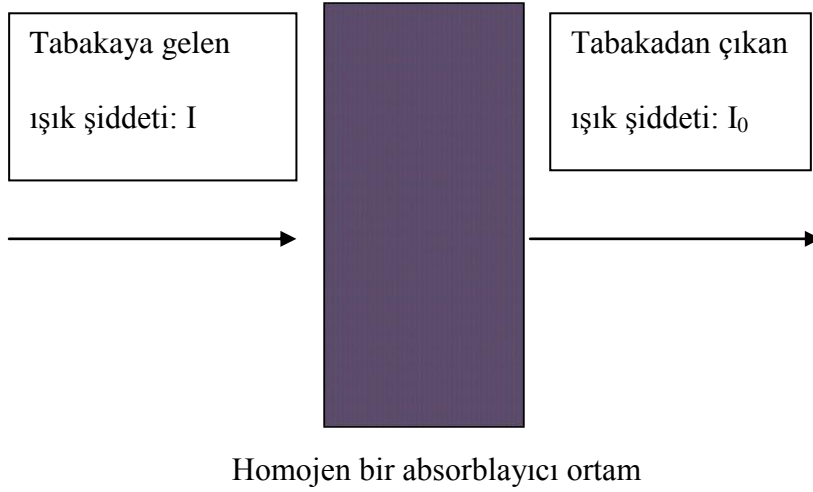


Şekil 2.3. Spektrometre çalışma şekli

Spektroskopik yöntemlerde soğurmalar Lambert-Beer yasasına göre gerçekleşir.

2.2.1. UV-Visible spektroskopisi ve Lambert-Beer yasası:

Ultraviyole ve görünür ışık kullanılarak moleküler biyolojide molekülün yapısı hakkındaki bilgilere ulaşılabilir. Konsantrasyonun belirlenmesi ve kimyasal reaksiyonun gidişatı izlenebilmektedir. Ayrıca enzim aktivitesi de ölçülebilmektedir [27].



Şekil 2.4. Lambert beer şekli

Lambert Yasası [27]

Absorblayıcı homojen bir ortamdan geçen ışının şiddeti tabaka kalınlığının artması ile üssel olarak aşağıda belirtildiği gibi azalır:

$$I = I_0 \times e^{-kd} \quad (2.4)$$

I = geçen ışının şiddeti

I_0 = gelen ışının şiddeti

k = absorpsiyon katsayısı

d = tabakanın kalınlığı

Beer Yasası [27]

Işının içinden geçtiği maddenin konsantrasyonu geçen ışının şiddetini belirler. Geçen ışının şiddeti ile içerisinden geçtiği maddenin konsantrasyonuna bağlılığı aşağıdaki gibidir:

$$I = I_0 \times e^{-kc} \quad (2.5)$$

I = geçen ışının şiddeti

I_0 = gelen ışının şiddeti

k = absorpsiyon katsayısı

c = konsantrasyon

Bu iki yasa birleştirilir ise;

$$I = I_0 \times e^{-kcd} \quad (2.6)$$

I = geçen ışının şiddeti

I_0 = gelen ışının şiddeti

k = absorpsiyon katsayısı

c = konsantrasyon

d = ışık yolu (sıvının bulunduğu küvetin genişliği)

$$I/I_0 = e^{-kcd} \quad (2.7)$$

$$\ln I/I_0 = -k \times c \times d \quad (2.8)$$

$$\ln I_0/I = k \times c \times d \quad (2.9)$$

$$\log I_0/I = \frac{k \times c \times d}{2.303} \quad k/2.303 = \epsilon_{(\text{epsilon})} \quad (2.10)$$

$$\text{Log } I_0/I = \epsilon \times c \times d = A(\text{Absorbans}) \text{ veya } E(\text{Ekstinksiyon}) \quad (2.11)$$

ϵ ; Konsantrasyonun (c) biriminin g/l olması durumunda, ϵ_s , spesifik absorpsiyon katsayısı olarak adlandırılır [58].

ϵ ; Konsantrasyonun (c) biriminin mol/l olması durumunda ise, ϵ_M , molar absorpsiyon katsayısı olarak adlandırılır [58].

Işık yolu (d) 1cm olması durumunda absorbans yerine optik dansite terimi kullanılır.

İki farklı şekilde spektrofotometrik ölçüm yapılabilir:

Birinci yol belirli bir dalga boyunda absorpsiyonun ölçülmesine dayanır ve bu yolla konsantrasyon veya absorpsiyon katsayısı belirlenir [27].

İkinci yol absorpsiyon taramasının belli bir dalga boyu aralığında yapılmasıdır. Bu yolla absorpsiyon Spektrumu elde edilir. Böylece maddenin kimyasal karakteri hakkında bilgi elde edilir [27].

2.2.2. Atomik emisyon, absorpsiyon ve floresans spektroskopisi

Atom ve iyonların uyarılmış enerji düzeyine çıkması ışığın absorpsiyonuna değil de yayılımına, yani emisyonuna dayalı olarak gerçekleşmesine Atomik Emisyon Spektroskopisi (AES) denir. Atom ve iyonların absorpladığı ışınların dalga boyları belirlenmesi ile Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) geliştirilmiştir. Her atomun absorpladığı karakteristik ışınların dalga boyu farkına dayanılarak atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) belirlenir ve bununla kimyasal analiz yapılır. Kesikli ya da sürekli bir kaynaktan yayılan ışımın soğurulması ile uyarılma enerji düzeyine çıkan atomların temel enerji düzeyine dönerken yaptıkları ışımalara Atomik Floresans Spektroskopisi (AFS) denir [37,38].

2.2.3. Görünür bölge spektroskopisi

Elektromanyetik spektrumun 400-800 nm bölgesine karşılık gelen görünür bölge ışınlarının frekansı 10^{14} mertebesinde dir. Çekirdekler arası uzaklık ve bağların kuvvet sabitleri, elektronik enerji düzeyleri arasındaki farklar ve bağ enerjileri molekülün görünür ışınlar yoluyla dönme, titreşim hareketleri ve elektronların uyarılması ile elde edilen spektrumdan hesaplanır [32].

2.2.4. Kızılötesi (IR) spektroskopisi

Elektromanyetik spektrumun görünür bölge ve mikrodalga bölgesi arasında yer alan kızılötesi ışımın frekansı 10^{12} - 10^{14} Hz arasında değişir. Bu kızılötesi ışınlarla moleküllerin dönme hareketleri ayrıca bağların kuvvet sabitleri bulunabilmektedir. Kızılötesi soğurma, yansımaya ve ışımaya spektrumları, maddedeki spektrumların bir

titreşim ve dönme enerji seviyesinden ötekine geçişleri yoluyla oluşan enerjideki çeşitli değişmelerden kaynaklandığı düşünülerek açıklanabilir.

Kızılötesi ışınlar, görünür ve X ışınlarındaki geçişlere nazaran düşük enerjilidir. Bu yüzden kızılötesi ışınların absorblanması, çeşitli titreşim ve dönme halleri arasındaki enerji farklarının düşük olması nedeniyle daha çok bant içerisindeki geçişlerle sınırlı olarak kalır. Titreşim ve dönme hareketi yoluyla maddenin kızılötesi ışınımı soğurması için, molekülün dipol momentinde net bir değişme meydana gelmelidir [39].

Bunun açıklaması şöyledir: Hook yasasına göre; atomlar nokta yükler olarak düşünülür. Elektromanyetik ışınla atomlar polarize olur ve titreşme sırasında nokta yükler denge durumundan uzaklaştıkça sistemin polarizasyonu ve dipol momentini de değiştirir. Atomların titreşimleri neticesinde molekülün yük dağılımında periyodik bir değişme meydana gelir. Bu değişim molekülün dipol momentini de periyodik olarak değiştirir. Dipol moment değişimi yeni bir alternatif elektrik alan oluşturur. Bu alan ile elektromanyetik ışınla belirli bir frekansta etkileşir. Elektromanyetik ışınla frekansının sistemdeki atomların dipol moment değişikliğinin yol açtığı alternatif elektriksel alanın frekansına eşit olması durumunda, titreşme kuantum düzeyi uyarılır ve ışınla soğurur. Bu nedenle, ışınla soğurulması sistemde bir dipol moment değişimi neticesinde olur [40].

2.2.5. Saf dönme spektrumu

Moleküllerdeki dönme hareketleri uzak kızıl ötesi ve mikrodalga ışınları ile uyarılmaktadır. Bu nedenle saf dönme spektrumları küçük moleküllerde uzak kızılötesi spektroskopisi büyük moleküllerde ise mikrodalga spektroskopisi ile belirlenmektedir. Yalnızca kalıcı dipol moment olan moleküller saf dönme spektrumu vermektedir. Çünkü yalnızca kalıcı dipol momentini olan moleküller elektromanyetik alan ile etkileşebilmektedir. Buna göre $D_{\infty h}$ nokta grubuna giren N_2 ve C_2H_2 gibi simetri merkezine sahip moleküller saf dönme spektrumu vermediği halde $C_{\infty v}$ nokta grubuna giren HF ve HCN gibi simetri merkezine sahip olmayan moleküller saf dönme spektrumu vermektedir [38].

2.2.6. Titreşim - dönme (IR) spektrumları

N atom içeren doğrusal moleküller ($3N-5$) düzlemsel ve doğrusal olmayan moleküller ise ($3N-6$) değişik titreşim hareketi yapmaktadırlar. Gerilme titreşimleri Gerilme titreşimleri moleküldeki bağların gerilmesine neden olur. Gerinme titreşimleri ise bağlar arasındaki açılarının değişmesine neden olur. Dejenere titreşimler enerjileri aynı olan farklı konumlardaki titreşimlerdir. Örnek olarak karbondioksit verilebilir. Karbondioksitin birbirine dik düzlemler üzerindeki gerinme titreşimleri birbiri ile dejenere titreşimlerdir. Aynı enerjiye sahip dejenere titreşimlerin titreşim frekansları da aynıdır. Dönme geçişlerini de içine alan geçişlerine ilişkin bantlar, elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesinde ortaya çıkmaktadır. IR spektrumlarındaki ise dönme enerji düzeyleri arasındaki geçişleri göstermektedir. Başka bir deyişle IR spektrumundan titreşim ve dönme geçişlerinden kaynaklanan çizgilerin frekansları ya da dalga sayıları ayrı ayrı okunabilmektedir [38].

Gaz fazındaki moleküller sıvı fazdakilere göre daha kolay dönebildiğinden gaz fazından alınan IR spektrumundaki bantların ince çizgileri sıvı fazdan alınanlar göre daha keskindir. Bu nedenle, sıvı faz ya da çözüldüden alınan IR spektrumlarının bantları içindeki çizgiler genişleyerek bir şerit görünümü almaktadır.

Spektrum çizgilerinin frekansları işlevsel gruplarının bilinen karakteristik frekansları ile karşılaştırılarak incelenen örnek analiz edilir [37,38].

2.2.7. Raman spektroskopisi

Güçlü lazer kaynağından çıkan görünür bölge veya yakın infrared monokromatik ışın ile numunenin etkileşimi sonunda saçılan ışının ölçümüne dayanır. Şiddetli monokromatik ışın demeti ile numunenin etkileşiminde ışık soğurması veya ışık saçılması gerçekleşir. Işık saçılması olayı gerçekleştiğinde saçılan ışının enerjisinin numune ile etkileşen ışının enerjisine eşit olduğu elastik saçılma olayına Rayleigh saçılması denir. Saçılan ışının büyük miktarı esnek Rayleigh saçılması şeklinde gerçekleşirken az miktarı da esnek olmayan Raman saçılması olarak gerçekleşir.

Raman saçılması Rayleigh saçılmasından $10^4 - 10^5$ kez daha az şiddetli bir saçılma olayıdır. Fakat Rayleigh saçılması tek bir pik verir. Ayrıca titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez. Raman saçılmasında saçılan ışığın enerjisi ve molekül ile etkileşen ışığın enerjisi arasındaki fark molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkı kadardır. Bu nedenle moleküllerin titreşim enerji düzey bilgileri Raman saçılmasının spektroskopi yöntemiyle incelemesiyle bulunabilir. Bu spektroskopi yöntemine Raman spektroskopisi denir. Raman spektroskopisi yönteminde saçılan ışığın dalga boyu ve molekül ile etkileşen ışığın dalga boyu arasındaki farklar ölçülür. Farklar Raman kayması olarak isimlendirilir. Son zamanlarda ışık kaynağı olarak lazerler kullanılmasından dolayı bu yöntem Lazer Raman Spektroskopisi olarakta adlandırılmaktadır. Organik, inorganik ve biyolojik bileşiklerin analizleri Raman spektroskopisi ile incelenebilir. Molekülde Raman saçılmasının gerçekleşebilmesi için molekülde periyodik ve geçici bir dipol moment değişimi gerçekleşmelidir [38,41].

2.2.8. Moleküler spektroskopi

Dönme titreşim ve elektronik enerji düzeyleri arasındaki yan yana geçişlerden kaynaklanan moleküler spektrum, yalnızca elektronik enerji düzeyleri arasındaki geçişlerden kaynaklanan atomik spektrum yanında çok daha karmaşıktır. Çizgileri açık olarak görülebilen atomik spektruma çizgi spektrumu çizgileri iç içe girdiğinden dolayı kolaylıkla çözülemeyen moleküler spektruma ise şerit spektrumu denilmektedir. Bir molekül için dönme, titreşim ve elektronik hareketleri içine alan bir Schrödinger denklemi yazılabilir. Bu denklem değişkenlerine ayırlamadığından tam çözülemez. Max Born ve Oppenheimer katkısı az olan bazı küçük terimleri ihmal ettikten sonra Schrodinger denklemini değişkenlerine ayırmayı başarmışlardır. Bu yoldan ele geçen üç diferansiyel denklemin çözümünden sırayla E_r dönme enerjisi E_v titreşim enerjisi ve E_e elektronik enerjiyi yaklaşık olarak bulmuşlardır. Bu üç tür enerjinin $E = E_r + E_v + E_e$ şeklinde toplamından molekülün toplam enerjisine geçilmektedir [33,35].

2.3. Moleküler Simetri ve Simetri İşlemleri

İki atomlu molekülleri anlamak için moleküler simetriye ihtiyaç olmamasına rağmen çok atomlu molekülleri izah ederken moleküler simetriden yararlanılır. Çünkü molekül yapısının anlaşılmasında ciddi kolaylıklar sağlar [31].

Moleküller arasındaki ortak özellikler simetri yardımıyla bulunabilir. Elektronik dalga fonksiyonları ve moleküllerin fiziksel özellikleri benzer moleküller için aynıdır. Moleküller simetri elemanlarına ve içerdikleri simetri işlemlerine göre gruplandırılabilir [31].

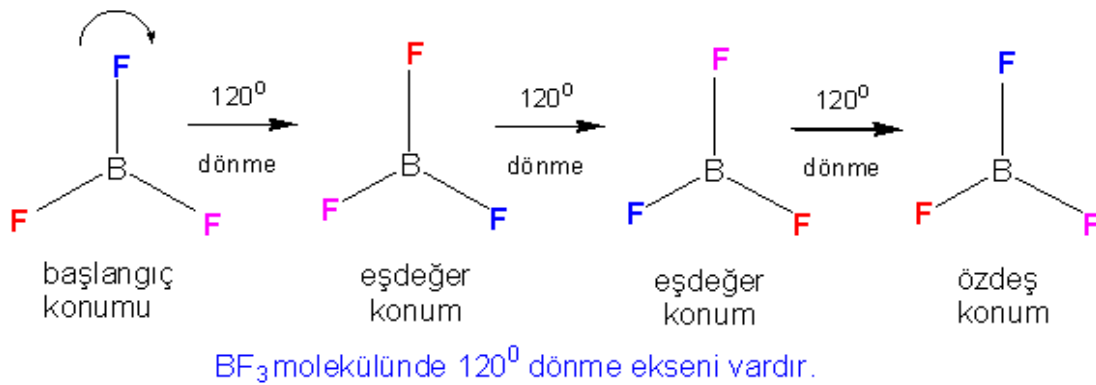
Bir moleküle simetri işlemi uygulandığında molekül değişmez kalıyorsa molekül simetri işlemine sahiptir denir. Düzlem, eksen ve nokta gibi geometrik nicelikler simetri elemanları olarak ifade edilir. Simetri işlemi simetri elemanları kullanılarak moleküle uygulanır [29].

Tablo 2.1. Simetri elemanları ve simetri İşlemleri [29]

| Simetri Elemanları | Sembol | Simetri İşlemleri |
|-----------------------|----------|---|
| Özdeşlik elemanı | E | Değişim oluşturmaz |
| Dönü Ekseni | C | Eksen etrafında dönme |
| Düzlem | σ | Düzlemden yansıma |
| Nokta | <i>i</i> | Terslenme işlemi ; $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$ |
| Yansımalı dönme eksen | S | Dönme + Yansıma (yansıma düzlemi, dönme eksenine dik olmalıdır) |

Eşdeğer ve Özdeş Konumlar [29]

Bir molekülün başlangıç ile ayırt edilemeyen konumuna eşdeğer konumu denir. Molekülün başlangıç ile aynı konuma sahip olmasına özdeş konumu denir.

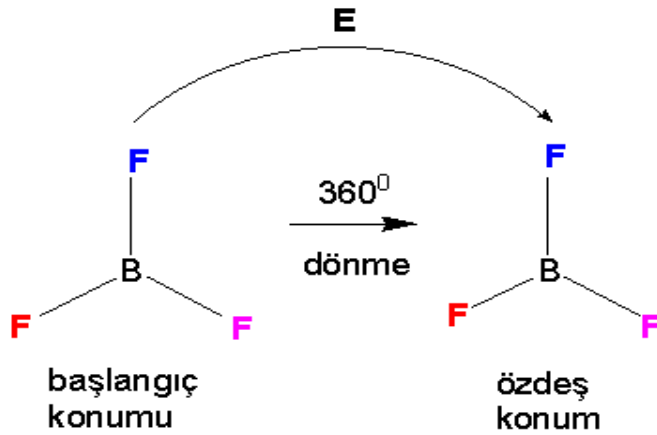


Şekil 2.5. BF₃ molekülünün eş değer ve özdeş konumu

Özdeşlik işlemi, E [29]

Özdeşlik simgesi olan E Almanca bir kelime olan 'eigen' den gelir ve kelime anlamı aynı demektir. Molekülde hiç bir değişiklik oluşturmaz, ya da 360° dönme hareketine karşılık gelir.

Her molekül E özdeşlik işlemi içerir.



Şekil 2.6. Özdeşlik işlemi

C_n , n-Katlı Dönme Simetri Eksenini [29]

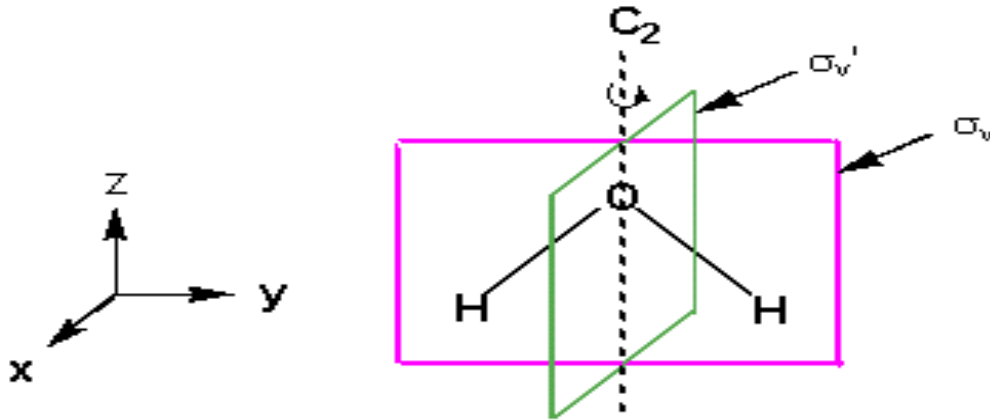
Molekülü $\theta = 360/n$ kadar döndürdüğümüzde, $n=1,2,3\dots$ olmak üzere molekülün şekli ilk haline göre değişmiyor ise molekül n-katlı dönme eksenine sahiptir denir. Örnek verilecek olursa H_2O molekülü 180° döndürüldüğünde şekli değişmez. Yani $n=2$ dir. C_2 dönme eksenine sahiptir. Aynı şekilde CH_3F için $n=3$, $360/3$ den 120° olup C_3 dönme eksenine sahiptir. $XeOF_4$ ise C_4 dönme eksenine, C_6H_6 ise C_6 dönme eksenine sahiptir.

En büyük dönme eksenine sahip eksene baş dönme eksenini denir.

$C_2 = 180^\circ$ dönme, $C_3 = 120^\circ$ dönme $C_4 = 90^\circ$ dönme, $C_5 = 72^\circ$ dönme,

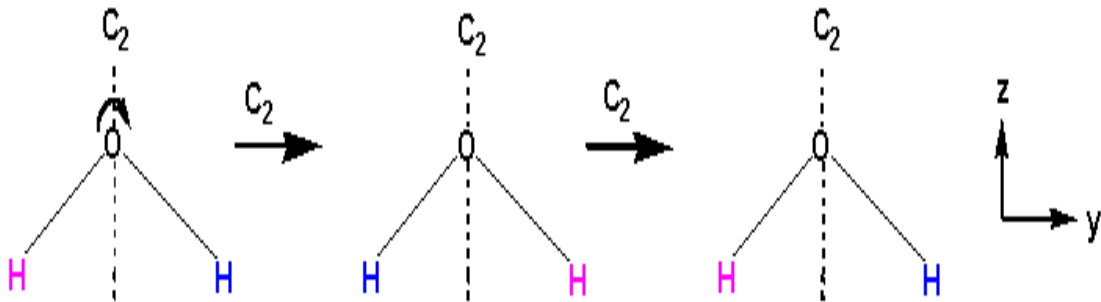
$C_6 = 60^\circ$ dönme

C_n^m m : dönme sayısı $m < n$, n : dönme derecesi



Şekil 2.7. H₂O molekülünde C₂ ve σ_{2v} dönme eksenleri

H₂O molekülünde z eksenini aynı zamanda C₂ eksenidir.



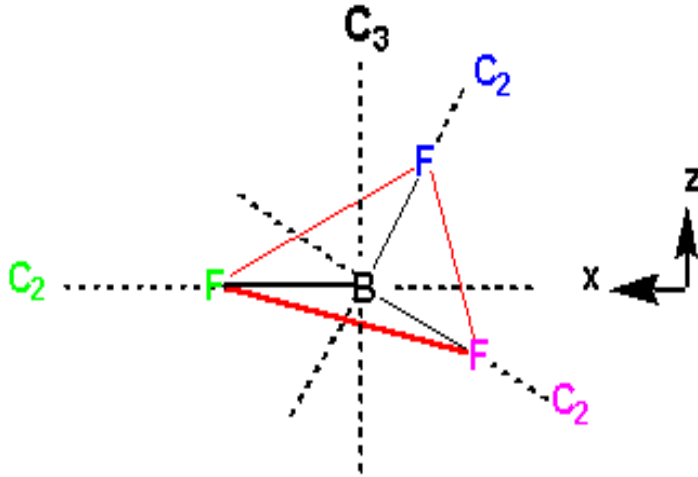
$$C_2 \cdot C_2 = C_2^2 = E$$

(2.12)

Şekil 2.8. H₂O molekülüne iki kez C₂ işleminin uygulanması

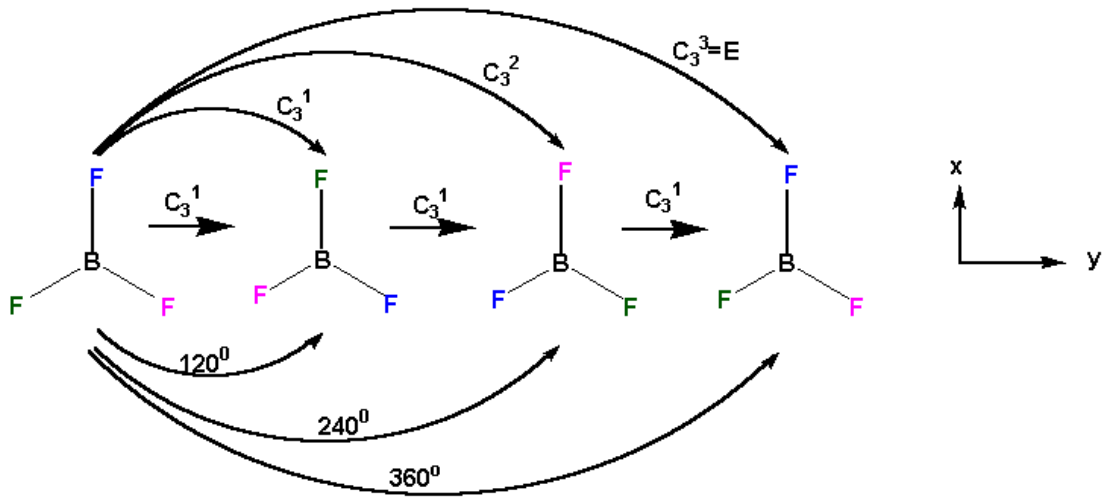
Şekil 2.8 da görüldüğü gibi H₂O molekülüne 2 kez C₂ işlemini uygulanır ise E özdeşlik elemanı elde edilir.

Baş dönme eksenini daima molekülün z eksenini olarak seçilir. Bir molekülde birden fazla dönme eksenini olabilir. BF₃ molekülü örnek olarak verilebilir. Bu molekülde dönme eksenleri baş dönme eksenini olarak C₃ ve buna ilaveten 3 tane C₂ eksenini (C₃ \perp 3C₂) vardır.



Şekil 2.9. BF_3 molekülün dönme eksenleri

C_3 eksenini z ekseninde B atomunun üzerinden geçmekte olup ve molekül düzlemine de diktir. C_n eksenini n tane simetri işlemi üretir. Yani bu molekül C_3 dönme eksenine sahip olduğundan 3 defa bu işlem uygulandığında özdeş şekil bulunur.

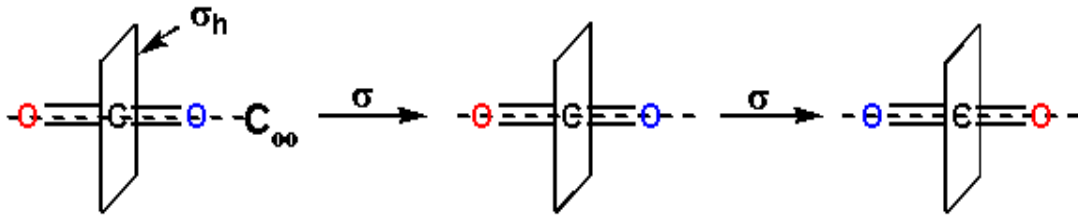


Şekil 2.10. BF_3 molekülüne C_3 işleminin üç kez uygulanmasıyla özdeş şeklin bulunması

Yansıma elemanı, σ [29]

Molekül kütle merkezinden geçen düzlemde yansıtıldığında değişmez kalıyor ise molekül yansıma işlemini içerir. Yansıma işleminin uygulandığı düzleme ise yansıma düzlemi denir.

Bir noktanın yansıma düzlemine dik ve eşit uzaklıkta başka bir noktaya yansıma işlemi ile hareket eder. Yansıma işlemi sağa sola veya solu sağa taşıma işlemidir.



Şekil 2.11. CO₂ molekülüne yansıma işleminin uygulanması

Yansıma düzlemindeki alt indisler [60]

σ_h : Baş dönme eksenine dik ayna düzlemi

σ_v : Baş dönme eksenini içeren ayna düzlemi

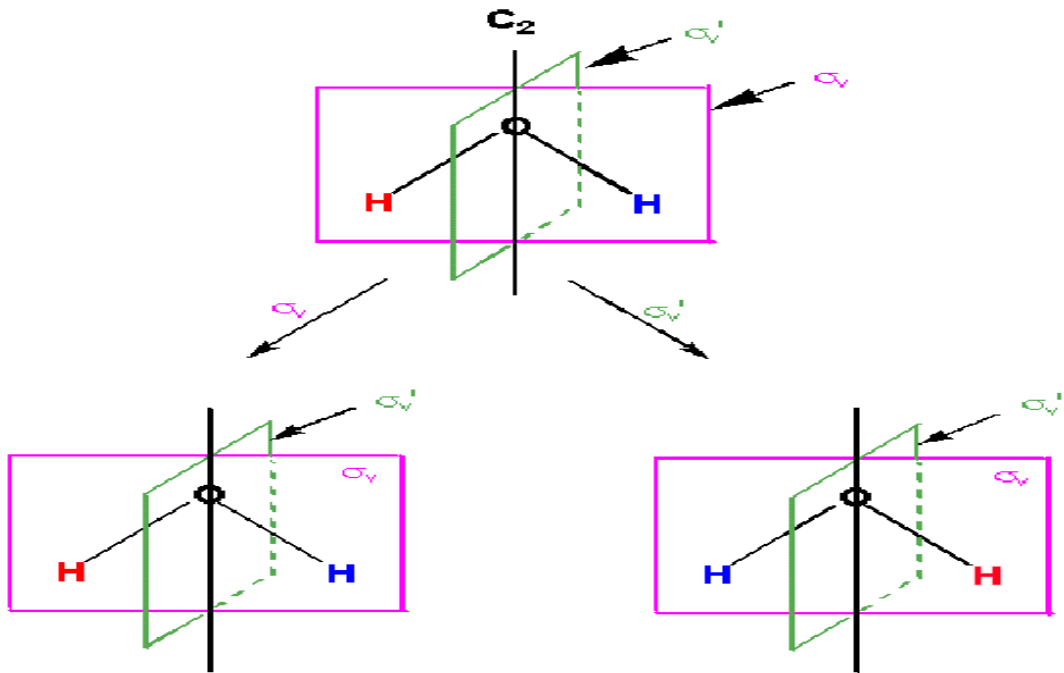
σ_d : Baş dönme eksenini içeren ve açkıortaylardan geçen ayna düzlemi

Yansıma işleminde x, y, z vektörlerinin dönüşümleri ise aşağıda belirtildiği gibidir.

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

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

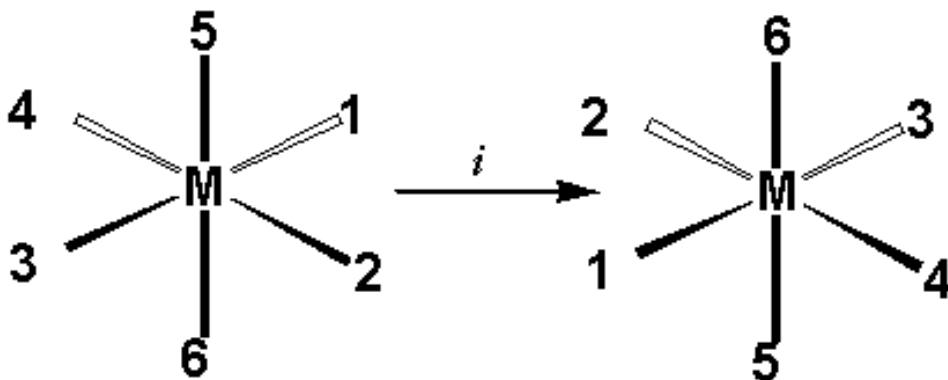
$$\sigma(yz) : (x, y, z) \rightarrow (-x, y, z)$$



Şekil 2.12. H₂O molekülüne ayna düzleminin uygulanması

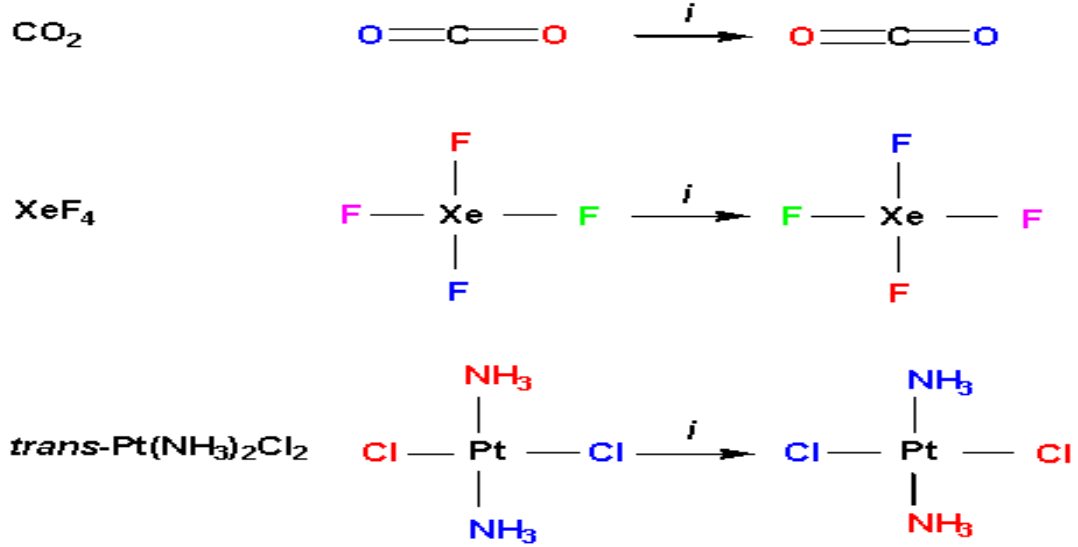
Terslenme işlemi (*i*) [29]

Simetri merkezi temel alınarak Terslenme işlemi gerçekleştirilir. Atomların simetri merkezine göre simetrilerindeki yerlere yer değiştirmesidir. $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$ olmasıdır.



Şekil 2.13. Terslenme işleminin uygulanması

Doğrusal moleküllerde $i : (z) \rightarrow (-z)$ olması, Düzlemsel moleküllerde ise $i : (x, y) \rightarrow (-x, -y)$ olmasıdır.



Şekil 2.14. CO₂, XeF₄, Trans-Pt(NH₃)₂Cl₂ moleküllerine terslenme işleminin uygulanması [60]

Yansımali dönme işlemi (S_n) [29]

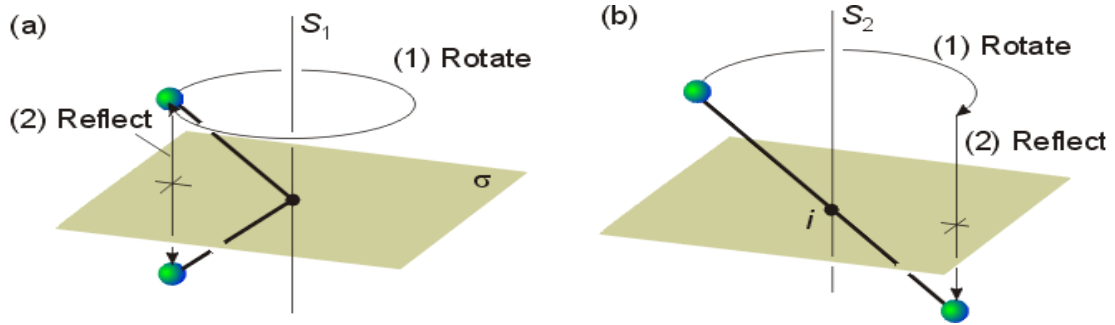
$$S_n = C_n \cdot \sigma = \sigma \cdot C_n \quad (C_n \perp \sigma) \quad (2.13)$$

İki şekilde yapılabilir. Önce dönme işlemi gerçekleştirilir sonrasında bu dönme eksenine dik düzlemden yansıma uygulanır ya da önce yansıma sonra dönme işlemi ardı ardına uygulanır.

$$S_1 = C_1 \cdot \sigma = C_1 \cdot \sigma = E \cdot \sigma = \sigma \quad (2.14)$$

$$S_2 = C_2 \cdot \sigma = \sigma \cdot C_2 = i \quad (2.15)$$

yani 180 derece döndürülen molekülün ayna simetrisi molekülün tersini verir.

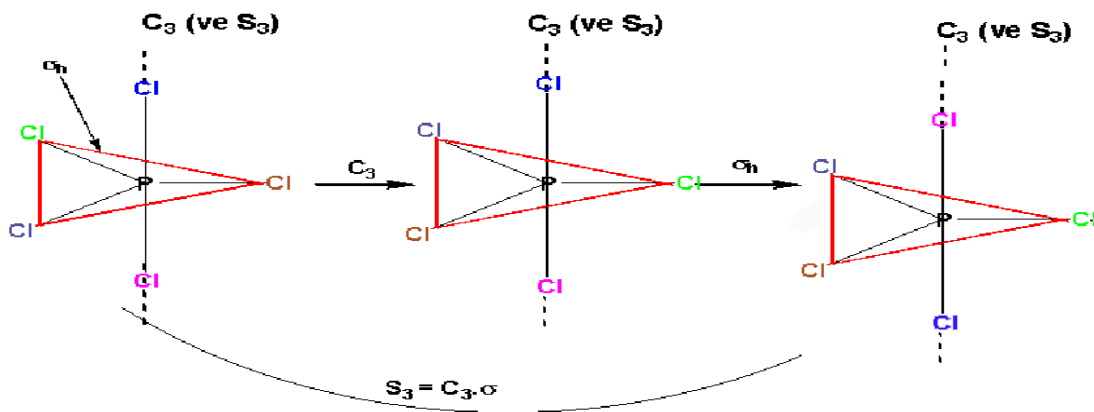


Şekil 2.15. Yansımali dönme işleminin gösterimi

PCl_5 molekülünde S_3 işleminin gösterimi

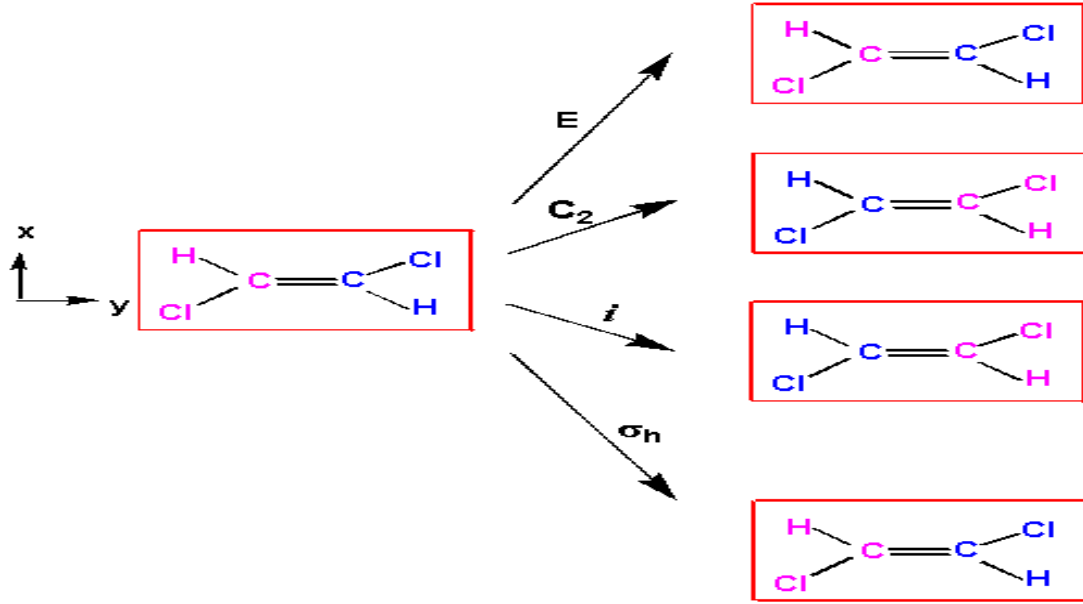
$$S_3 = C_3 \cdot \sigma_h = \sigma_h \cdot C_3 = i \quad (2.16)$$

PCl_5 molekülünde C_3 eksenini aynı zamanda S_3 eksenidir.



Şekil 2.16. PCl_5 molekülüne S_3 işleminin uygulanması

Örnekler çoğaltılarak trans-dikloroetilen molekülünün simetri işlemleri gösterilebilir.



Şekil 2.17. Trans-dikloroetilen molekülünün simetri işlemi

2.4. Çok Atomlu Moleküllerde Titreşimler [37,36]

N atom içeren bir molekül 3 boyutlu sistemde $3N$ serbestlik derecesine sahiptir. Lineer olmayan bir molekül 3 ötelenme ve 3 dönme serbestlik derecesine sahiptir. O halde lineer olmayan moleküllerde ötelenme ve dönme çıkarıldığında geriye kalan serbestlik dereceleri titreşim'e aittir. Yani lineer olmayan moleküller $3N-6$ tane titreşim serbestlik derecesi içerir. Molekülün lineer olması durumunda 3 ötelenme, 2 dönme serbestlik derecesi mevcuttur. Dolayısıyla lineer moleküllerin $3N-5$ adet titreşim serbestlik derecesi vardır.

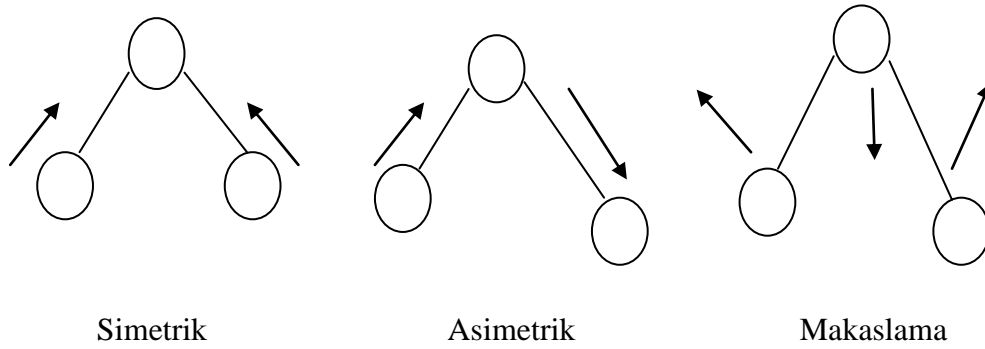
Titreşimler de kendi aralarında sınıflandırılabilir. N atomlu bir molekülde $N-1$ tane bağ bulunur. Bu nedenle lineer olmayan moleküllerdeki $3N-6$ titreşimin $N-1$ tanesi bağ gerilmesi $2N-5$ tanesi ise açılı bükülmesidir. Lineer moleküllerdeki $3N-5$ titreşimin $N-1$ tanesi bağ gerilmesi $2N-4$ tanesi ise açılı bükülmesidir.

İlk olarak lineer olmayan H₂O molekülü incelendiğinde titreşim sayısı $3N-6=3 \cdot 3-6=3$ olarak bulunur. Bu titreşimin $2N-5=1$ tanesi açılı bükülmesi $N-1=2$ tanesi ise bağ gerilmesidir. Molekülün gerçekleştirdiği $3N-6$ titreşimin $N-3$ tanesi düzlem dışı, $2N-3$ tanesi ise düzlem içi harekettir. H₂O molekülü için $N-3=0$ olduğundan düzlem dışı

hareket yoktur. Tüm titreşimler düzlem içidir. Düzlem içi titreşim sayısı $2N-3=2 \cdot 3-3=3$ bulunur.

Moleküllerin gerçekleştirdiği titreşimler gerilme ve eğilme hareketlerinden ibarettir. Gerilme hareketi simetrik ve asimetric olmak üzere iki şekilde gerçekleşir. Düzlem içi eğilme, makaslama ve yana sallama şeklinde gerçekleşiyor iken düzlem dışı eğilme ve öne arkaya sallanma hareketi şeklinde gerçekleşir.

Bu titreşimlerin hepsi tüm moleküllerde gerçekleşmek zorunda değil. Örneğin H_2O molekülünde tüm titreşimler düzlem içi olup 3 titreşim hareketi mevcuttur.



Şekil 2.18. Molekül için simetri, asimetri ve makaslama hareketi

Bunlar yukarıdaki şekilde görüldüğü gibi simetrik asimetric ve makaslama hareketidir. Bu hareketlerin titreşim frekansları birbirinden farklıdır. Asimetrik gerilme titreşim frekansları birbirinden farklıdır. Asimetrik gerilme titreşiminin frekansı en büyük makaslama titreşiminin frekansı ise en küçüktür. Simetrik ve asimetric titreşim frekansı su türü moleküllerde aradaki açıya göre değişmektedir. Açının 90^0 derece olması durumunda bu iki titreşimin frekansı eşit olmakta, 90^0 'den küçük açılarda simetrik titreşimin frekansı büyük ve 90^0 'nin altındaki açılarda ise asimetric titreşimin frekansı büyük olmaktadır.

Su molekülü için yukarıda belirttiğimiz 3 titreşim normal titreşim modudur. Normal titreşim modu genellikle molekülün bütün atomlarının aynı frekansta osilasyon

hareketi yaptığı ve denge konumlarından aynı zamanlarda geçtiği hareket olarak tanımlanmaktadır.

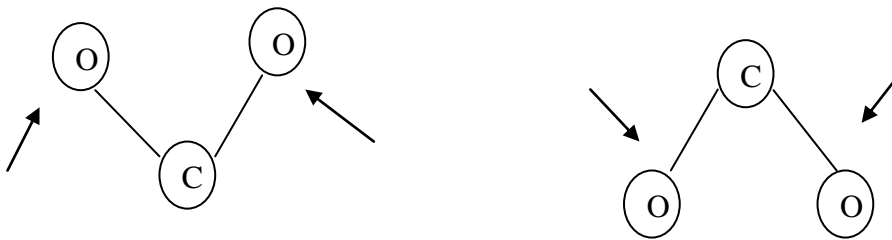
Lineer olmayan su molekülünden sonra lineer bir molekül olan CO₂ molekülünü incelendiğinde lineer moleküllerde titreşim sayısı $3N-5$ olmaktadır, dolayısıyla CO₂ molekülünde $3N-5=3\cdot3-5=4$ adet titreşim bulunur. Bu titreşimlerin $N-1=2$ tanesi bağ gerilmesi, $2N-4=2$ tanesi de açı bükülmesidir.



Simetrik Gerilmeler



Asimetrik titreşim



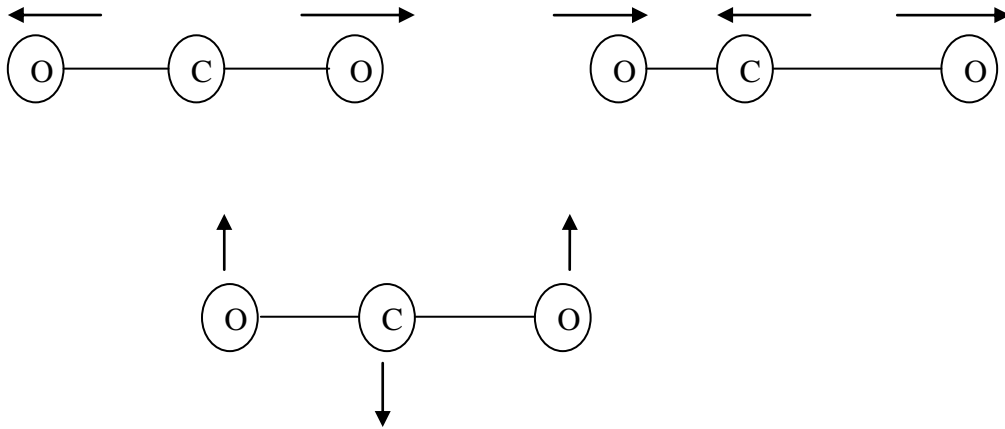
CO₂ molekülünün açı bükülmesi

Şekil 2.19. CO₂ molekülündeki simetrik, asimetrik, açı bükülmesi gösterimleri

Molekülün titreşiminin infrared aktif olması için simetri eksenine paralel ya da simetri eksenine dik dipol moment değişiminin olması gerekmektedir.

CO₂ molekülünde simetrik gerilmelerde dipol moment değişmez. Bu yüzden simetrik gerilmenin olduğu titreşim infrared aktif değildir.

CO₂ molekülünün titreşim modları aşağıdaki gibidir.



Şekil 2.20. CO₂ molekülünün titreşim modları

CO₂ molekülünün 4 titreşimi olduğu söylenmişti. İlk üçü şekilde görüldüğü gibidir. 4. Titreşim modu ise oksijen atomlarının düzlemin içine ve dışına aynı zamanda hareket ettiği durumdur.

2.5. Moleküllerin Titreşim Türleri [34,36,37]

Kırmızı ötesi soğurmanın gerçekleşebilmesi için molekülün titreşim esnasında dipol momentinin değişmesi gereklidir.

Moleküldeki atomlar nokta yükler olarak düşünüldüğünde bu atomların etkileşmeleri sonucu molekülün sahip olduğu bir dipol moment vardır. Bu yükler elektromanyetik ışığa ile polarize olur. Nokta yüklerin polarizasyonu ile denge noktasından ayrılması dipol momentini de değiştirir. Bu değişim alternatif bir elektrik alan oluşturur. Elektrik alanın değeri periyodik olarak belirli bir frekansta değişir ve elektromanyetik ışımının elektrik alanıyla etkileşir.

Dipol moment değişiminin oluşturduğu elektrik alanın frekansı elektromanyetik ışmanın frekansına eşit olursa ışıma soğurulur. Işıma dipol moment değişimine yol ağmadığı takdirde soğurulmaz. ν_0 dan ν_1 'e geğişin sağlandığı ν frekanslı ışımayla oluşan spektrumda ν frekansında bir soğurma bandı gözlenmektedir.

2.5.1. Gerilme titreşimleri

Bağ ekseni doğrultusunda bağların periyodik bir şekilde uzaması veya kısılması hareketi simetrik gerilme hareketidir. Bağların bir ya da birkağının uzayıp diğerlerinin kısılması hareketine de asimetrik titreşim denir. Gerilme titreşimleri ν ile gösterilir.

2.5.2. Açı bükülme titreşimleri : δ

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişmesi hareketine denir. Açı bükülme titreşimleri δ ile gösterilir. Açı bükülme titreşimleri 4 şekilde geręekleřir.

2.5.2.1. Makaslama : δ_s

Bağlar arasındaki açının bağlar vasıtasıyla kesilmesi ile geręekleřen periyodik harekettir. Yer değiştirme vektörü bağa dik ve birbirlerine doğrudur.

2.5.2.2. Sallanma : ρ_r

Açı bükülmesinin özel bir türüdür. Atomlar arasındaki açı ve bağ uzunluğunun değişmeden iki bağ arasındaki ya da bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının bükülmesidir. Sallanma hareketi ρ_r ile gösterilir.

2.5.2.3. Dalgalanma: ρw

Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketine denir. Molekülün bütün atomları denge pozisyonunda düzlemsel iken, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir. Dalgalanma ρw ile gösterilir.

2.5.2.4. Kıvrırma: t

Bağ ile düzlem arasındaki açının değişimi hareketidir ve yani bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Burada bağın deformasyonu söz konusu değildir. Kıvrırma hareketinde yer değiştirme vektörü bağ doğrultusuna diktir ve t ile gösterilir.

2.5.2.5. Burulma : τ

İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı bozarak periyodik olarak değişim hareketine denir. Burulma hareketi τ ile gösterilir.

2.5.3. Düzlem dışı açı bükülme : γ

Bir simetri düzleminin atomların hareketi ile yok edilmesi olayına denir. Kapalı bir halka oluşturan moleküllerde daha çok görülür ve γ ile gösterilir.

BÖLÜM 3. TEORİ

3.1. Moleküler Özelliklerin Teorik Olarak İncelenmesi

Çok atomlu moleküllerin molekül yapısını incelemek bazı açılardan çok zor olduğundan bilgisayar programları geliştirilmiştir. Bu programlar sayesinde moleküller hakkında gözlem yoluyla elde edilemeyecek bilgilere ulaşılabilir. Programlar deneysel çalışma yapmaksızın sonuçları önceden kestirebilme ve deneysel çalışmaları destekleme amacıyla kullanılmaktadır. Molekül yapısının incelenmesi için 3 farklı yöntem vardır [42].

- 1) Molekül mekanik yöntemler
- 2) Yarı deneysel yöntemler
- 3) Ab-initio yöntemleri

3.1.1. Moleküler mekanik yöntemler

Molekülün yapısını ve enerjisini belirlemek için kullanılan bu yöntem ile molekülün toplam potansiyel enerjisini minimum yapan molekül yapısı tespit edilir. Kullanılan bu hesaplama metodunda elektronlar dikkate alınmaz. Molekül yaylarla birbirine bağlı kütlelerden oluşan bir sisteme benzer şekilde harmonik kuvvetlerle birbirleriyle etkileşen cisimler topluluğu gibi ele alınır. Elektronların etrafında dağıldığı atom çekirdekleri kütleleri, yaylar ise atomlar arasındaki kimyasal bağları gösterir. Atomlar arasındaki etkileşme kimyasal bağlarla bağlanmış ve kimyasal bağlarla bağlanmamış atomlar arası etkileşimler olarak ikiye ayrılabilir. Gerilme, burulma, düzlemde bükülme ve büzlem dışı bükülme atomlar arasındaki kimyasal bağlarla bağlanmamış atomlar arası etkileşimlere örnek verilir. Elektronik etkileşmeler ve Van der Waals etkileşmeleri kimyasal bağlarla birbirine bağlanmamış atomlar arası etkileşmelerdir. Moleküldeki bağlar ve açılar ise gerilme, burulma, bükülme hareketleri komşu bağları ve bağ açılarında bağlıdır. Burulma,

bükülme, gerilme, gerilme-bükülme gibi etkileşimlerin enerjisi genellikle saf etkileşimlerden daha küçüktür. Molekülün toplam potansiyel enerjisi bahsedilen etkileşimleri içeren potansiyel enerjilerin toplamıdır. Amber ve Charm gibi programlar molekül mekaniği yöntemlerindedir. Temel durumdaki bir sistemin enerjisini hesaplayabilen bu programlar yeterince hızlıdır, bu metotlarla elektronik özellikler veya molekülün elektronik yapısı ile ilgili bilgiler de elde edilmektedir [42,43].

3.1.2. Yarı deneysel yöntemler (Semi-empirical metod)

Deneysel verilere yakın sonuçlar bulunabilecek parametreler içeren yarı deneysel yöntem Kuantum mekaniksel özelliklere dayanır. Bu yöntemde Schrödinger eşitliğindeki elektronlar arası etkileşime ait 2 elektron integrali çözüm esnasında hesaplanmayıp bu ifadeler incelenen moleküle yakın elektronik özellikteki yapıya sahip moleküllerin elde edilen deneysel bilgilerinden oluşturulmuş parametreler ile kullanılır. Etkileşim integralleri için yakın fonksiyonların kullanılması sebebiyle işlem süresi ab-initio metotlarına kıyasla daha kısadır. Yarı deneysel yöntemlerin çok bilinen bazıları MNDO, AM1, CNDO/5, INDO, ZDO, PM3, dır. Biyolojik makro moleküller üzerindeki hesaplamalarda Ab-initio metodu yetersiz kalmasına karşın yarı deneysel metod deney verileri ile uyumlu olması ve hesaplamaları hızlı gerçekleştirebilmesi özelliklerinden dolayı daha kullanışlıdır [42,43].

3.1.3. Ab-initio yöntemleri

Latince ‘başlangıçtan itibaren’ anlamına gelen ab-initio yöntemi kuantum mekaniğine dayanır. Ab-initio yöntemi ile molekülün yapısı ve özellikleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu özellikler bağ açıları, titreşim frekansları infrared, Raman şiddetleri ve bağ uzunlukları gibi özelliklerdir. Ab-initio yöntemlerinin kullanıldığı bazı paket programlar Gaussian, Gamess, Hyperchem, Hondo, Cache vs. programlardır. Bu yöntemde 2 farklı matematiksel yaklaşım kullanılır. Bunlar Hartree-Fock ve yoğunluk fonksiyon teorisi yöntemleridir. Hartree-Fock elektronlar

arası etkileşimde ortalama bir potansiyel temeli alınarak hesaplanır, DFT ise dalga fonksiyonları değil elektron olasılık yoğunluğu hesaplanarak sonuca ulaşılır. HF öz uyumlu alan fonksiyonu ile molekül frekanslarının bulunması ve molekül geometrisini tespit etmek için uygun bir yaklaşımdır ;DFT de molekül özelliklerini sağlanmasında çok daha doğru sonuçlar verir [42,43].

3.2. Çok Parçacıklı Sistemler

Atomlar ve moleküllerden oluşan çok-parçacıklı sistemlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini tam olarak tanımlamak oldukça zordur. Bunun için moleküllerin elektronik yapılarının bilinmesi gerektirmektedir. Bu ise oldukça karmaşık bir hesaplama içerir. Elektronlar arasında kuantum etkiler bulunduğundan, kuantum mekaniğinin yasalarını kullanarak madde içindeki elektronlar tanımlanmaktadır. Çok elektronlu sistemlerde elektronların birbirleriyle yaptıkları etkileşim oldukça karmaşıktır. Dolayısıyla madde içerisindeki elektron sistemini bir kuantum sistemi olarak ele almalıyız [44].

Çok-elektron problemini çözmek için genel olarak kullanılan üç yöntem vardır:

İlki dalga fonksiyonlarının kullanıldığı metottur. Bu yöntem çeşitli yaklaşımlar içerir. Çok-elektron dalga fonksiyonunu bulmaya dayanır.

İkincisi Green fonksiyonları metodu.

Son metod ise elektronik yoğunluk metodudur. Bu yöntemde başlangıç noktası olarak elektron yoğunluğu kullanılır.

3.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Zamandan bağımsız bir kuantum sisteminin özelliklerini belirtmek için zamandan bağımsız Schrödinger (1926) denklemi,

$$H \Psi (r_1, \sigma_1; r_2, \sigma_2; \dots; r_N, \sigma_N) \equiv E \Psi (r_1, \sigma_1; r_2, \sigma_2; \dots; r_N, \sigma_N) \quad (3.1)$$

çözölmelidir. Bu denklemde, Ψ çok-parçacık dalga fonksiyonu H ; kuantum sisteminin hamiltoniyeni ve E sistemin toplam enerjisidir. Bu denklem analitik olarak parçacık sayısının az olduğu basit sistemler için çözülebilir. Fakat elektron sayıları fazla olan çok parçacıklı sistemler olan büyük moleküllerde ve katılarda analitik ve nümerik çözümler neredeyse imkânsızdır [45].

Dış alandaki bir maddenin hamiltoniyenini aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$H = T_e + T_i + V_{ee} + V_{ii} + V_{ei} + V_{ext} \quad (3.2)$$

Elektronların kinetik enerjisi;

$$T_e = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \quad (3.3)$$

İyonların kinetik enerjisi;

$$T_i = \sum_{j=1}^M \left(-\frac{1}{2} \nabla_j^2 \right) \quad (3.4)$$

Elektron elektron etkileşim enerjisi ;

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \left(\frac{1}{|r_i - r_j|} \right) \quad (3.5)$$

İyon iyon etkileşim enerjisi ;

$$V_{ii} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^N \left(\frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \right) \quad (3.6)$$

Elektron iyon etkileşim enerjisi ;

$$V_{ei} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^N \left(\frac{Z_{\alpha}}{|r_1 - R_{\alpha}|} \right) \quad (3.7)$$

Maddenin içerdği tüm parçacıkların dış alandaki enerjileri

$$V_{\text{ext}} = V_{\text{ext}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2) \quad (3.8)$$

Born ve Oppenheimer (1927) bu karışık problemi kolaylaştıracak ilk çalışmaları yapmıştır. Adyabatik yaklaşım olarak da bilinen Born-Oppenheimer yaklaşıma göre, elektronların iyonlardan daha hafif olması ve iyonların hareketleriyle karşılaştırıldığında elektronun hareketinin çok daha hızlı olması nedeniyle iyonlar elektronların anlık konumlarından etkilenmezler. Fakat elektronların ortalama hareketlerinden etkilenebilirler. Bu nedenle iyonlar sadece elektronların oluşturduğu ortalama alanda hareket edebilirler ve elektronların herbirinin anlık hareketleri iyon konumlarını değişmez bırakır.

Born-Oppenheimer [48] yaklaşımı ile Schrödinger denkleminin çözümü oldukça basitleşir. İyonların kinetik enerjileri T_i kararlı olmaları nedeniyle sıfır alınabilir. Uygun bir referans enerji seçimi vasıtasıyla iyon-iyon etkileşim enerjisi V_{ii} de sabit olacağından sıfır olur. Maddenin bulunduğu dış alanın da sıfır alınması durumunda (3.2)' deki hamiltoniyen denkleminde sadece üç terim kalacak ve elektronik hamiltoniyen olarak adlandırılacaktır.

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{ei} \quad (3.9)$$

Bu yaklaşım hamiltoniyeni basitleştirmesine rağmen çok parçacıklı sistemlerde elektron dalga fonksiyonunun $3N$ tane değişken içermesi nedeniyle Schrödinger enklemini çözmek şu haliyle bile imkansızdır [45].

3.4. Hatree ve Hatree Fock Yaklaşımı

Hatree Yaklaşımı

Schrödinger denklemini elektronlar sistemi için aşağıdaki gibi yazabiliriz.

$$H_e \Psi_e \equiv E_e \Psi_e \quad (3.10)$$

Elektronik hamiltoniyeni ise

$$H_e = T_e + V_e + V_{ei} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^N \left(\frac{Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j}^N \left(\frac{1}{|r_i - r_j|} \right) \right) \quad (3.11)$$

Bu haliyle dahi çözülmesi mümkün olmayan elektronik Schrödinger denklemini Hatree (1928) daha da basitleştirmek için bir teori öne sürdü [46]. Bu teori çok elektronlu Schrödinger denklemini tek elektronlu Schrödinger denklemine dönüştürmesiyle denklemini basitleştirmiştir. Bu yapılırken elektronlar arasındaki elektron-elektron etkileşmesi doğrudan eklenmeyip, bir elektron üzerine diğer elektronların ortalama etkisi hesaplanıp denkleme ilave edilir. Böylece çok parçacıklı sistemde enerji operatörü olarak H yazılır, fakat bu operatöre karşılık gelen dalga fonksiyonu tam olarak bilinmediğinden gerçek dalga fonksiyonu değil de ona en yakın dalga fonksiyonu elde edilir [45].

Çok elektronlu sistemlerin dalga fonksiyonu Hatree yaklaşımında tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde yazılmaktadır.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) = \prod_{i=1}^N \Psi_{i,r_i} \quad (3.12)$$

Bu yaklaşımda elektronların birbirlerinden bağımsız hareket etmesi ve sistemdeki her bir elektronun diğer elektronların ortalama elektrik alanıyla etkileşmesi varsayımı gerçekte tam olarak doğru bir yaklaşım değildir. Coulomb etkileşmesi nedeniyle elektronlar birbirleri ile bağlıdır. Pauli ilkesine göre çok elektronlu dalga fonksiyonunun parçacık indislerinin değiş tokuşu antisimetrik olması gerekmesine rağmen Hatree yaklaşımındaki dalga fonksiyonun antisimetri özelliği yoktur. Bu nedenle Hatree metodu yalnız tek elektrona sahip atomlarda kullanılması uygundur.

Fock ve Slater 1930 yılında Hatree yaklaşımındaki dalga fonksiyonun antisimetri özelliğini sağlayacak yaklaşım önererek bu teoride değişiklik yapmışlardır [47].

$$D(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \psi_N(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (3.13)$$

Varyasyonel olan ve toplam enerjiyi minimize eden deneme bir dalga fonksiyonunun kullanılması ayrıca Slater determinantının tek elektron dalga fonksiyonunu içermesi bir avantajdır. Ancak elektronlar arasındaki etkileşimi göz önüne almayan Hatree-Fock yaklaşımın bir eksikliğidir. Buna ek olarak bağ oluşumu veya kırılmasında başarısızdır.

Bu nedenle elektron sistemlerinin tanımlanmasında dalga fonksiyonları yerine elektron yoğunluğu kullanılması daha yaygındır [45].

3.5. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)

Malzeme bilimi atom ve mol fiziği, katıhal fiziği vb. bilimlerdeki araştırmalarda deneysel verilere uyan sonuçlar veren yöntemlerdendir. Dft metodu temel prensiplere

dayalı olması sonuçları güvenli kılar. Hesaplamaların kuantum mekaniksel yöntemlerle yapıldığı bilgisayar hesaplamalarında giriş parametreleri molekülün şekli baz setleri girilerek hesaplamalara başlanıyor. Hartree fock teorisinin tersine, yoğunluk fonksiyon teorisi bütün elektron sistemlerini göz önüne alır.

Orijinal DFT, bir taban durum teorisidir. DFT, geliştirilerek uyarılmış durumlara ve zamana bağlı potansiyellere de uygulanabilmektedir. DFT, açık kabuklu sistemlere ve manyetik özellikli katılara da uygulanabilmektedir. Ayrıca hybrid DFT/Hartree-Fock metotları bulunmaktadır. DFT, lokalize ve delokalize fonksiyonlarının her ikisini de kullanabilmektedir [49].

Spin yörüngeleri ile netice veren ve elektron korelasyonu hesaba katan Tüm *ab-initio* yöntemleri Hartree-Fock (HF) yaklaşımıyla başlar. Bu tür hesaplamaların neticeleri güvenilir olmasına karşın, en büyük dezavantajı hesaplamaların yoğun ve büyük moleküllerde kolaylıkla uygulanamaz olmasıdır. Yoğunluk fonksiyonu metodu (DFT) alternatif bir yol sağlar. DFT'nin temeli 1964 yılında Hohenberg ve Kohn'un elektron sisteminin taban durum elektronik enerjisi elektron yoğunluğunun (ρ) bir fonksiyoneli olarak yazmasına dayanır. Taban durum yoğunluk ve enerji fonksiyoneli bilgisiyle sistemin taban durum özelliklerini tanımlamak mümkündür. Genelde, MP2 ve CI hesaplama sonuçları ile mukayese edilebilir sonuçlar verir. Fakat DFT hesaplamaları 100 veya daha fazla ağır atomlu moleküllerde yapılabilir.

HF modellerinde hesaplama tam Hamiltoniyen ile başlar fakat yaklaşım dalga fonksiyonu bir-elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde yazılır. Çözüm, elektron fonksiyonlarının tayini ve son dalga fonksiyonları temsillerinin esnekliğinin artması ile geliştirilir. Aksine, DFT modelleri ise tam dalga fonksiyonunun bilinmesi "ideal" çok elektronlu sisteme uyan bir hamiltoniyenle başlar. Çözüm, "ideal" sistemin gerçek sisteme en yakın olma durumunda optimize edilerek bulunur. HF modellerinde, sistemin enerjisi aşağıdaki gibi yazılıyordu.

$$E^{HF} = E^{iç} + E^{çekirdek} + E^{coulomb} + E^{değiş-tokuş} \quad (3.14)$$

Burada, $E^{iç}$ çekirdekle tek elektronun enerjisi, $E^{çekirdek}$ verilen çekirdek konumu için çekirdekler arası itici enerji, $E^{coulomb}$ elektronlar arasındaki itici enerji, $E^{değiş-tokuş}$ ise spin korelasyonunu hesaba katan enerjidir.

DFT modellerinde, sistemin enerjisi de aynı $E^{iç}$, $E^{çekirdek}$ ve $E^{coulomb}$ parçalarını içerir. Fakat, $E^{değiş-tokuş}$ enerji, elektron yoğunluk matrisi $\rho(\vec{r})$ 'nin bir fonksiyonu olarak açıklanan korelasyon enerjisi $E_{xc}(\rho)$ ile değiştirilir.

$$E^{DFT} = E^{iç} + E^{çekirdek} + E^{coulomb} + E_{xc}(\rho) \quad (3.14)$$

Yerel yoğunluk fonksiyonu teorisi en basit yaklaşımdır ve değiş tokuş ve korelasyon enerjisi toplam elektron yoğunluğunun bir integrali olarak bulunur.

$$E_{xc} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.15)$$

Elektron yoğunluk matrisi $\rho(\vec{r})$, Kohn-Sham yörüngelerinden (Ψ_i) tayin edilir. N elektronlu bir sistem için, aşağıdaki ifade gösterilmiştir.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i|^2 \quad (3.16)$$

$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ terimi, sabit yoğunluğun homojen bir elektron gaz durumunda her elektron için, değiş tokuş korelasyon enerjisidir.

Kohn-Sham dalga fonksiyonları, Kohn-Sham denklemlerinden çıkarılır. N elektronlu bir sistem için ifade

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^{çekirdek} \frac{Z_A}{r_A} + \int \rho(\vec{r}_2)/r_{12} d\vec{r}_2 + V_{XC}(r_1) \right] \Psi_1(\vec{r}_1) = \varepsilon_1 \Psi_1(\vec{r}_1) \quad (3.17)$$

şeklinde. ϵ_i terimleri Kohn-Sham yörünge enerjileridir. Korelasyon değiş tokuş potansiyeli, V_{XC} , değiş tokuş-korelasyon enerjinin fonksiyonel türevidir.

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (3.18)$$

Eğer E_{XC} bilinirse, V_{XC} hesaplanabilir.

Kohn-Sham denklemleri öz uyumlu alan (SCF) biçimde çözülür. Öncelikle E_{XC} hesaplanabilmesi için bir yük yoğunluğuna ihtiyaç vardır. Yük yoğunluğunu bulmak için, Kohn-Sham yörüngelerine bir giriş tahmini vermeye gerek duyulur. Bu giriş tahmini, HF metodundaki gibi genişletilmiş temel fonksiyonların katsayılarının bulunabildiği, temel fonksiyonların bir setinden oluşturulur. Yoğunluğa bağlı E_{XC} fonksiyonundan, V_{XC} terimi hesaplanır. Kohn-Sham denklemleri (Denklem 3.17) geliştirilmiş bir Kohn-Sham yörüngeler setini oluşturmak için çözülür. Geliştirilmiş bu Kohn-Sham yörüngeleri seti daha iyi bir yoğunluk hesaplamak için kullanılır. Bu tekrarlanan süreç, çok az bir tolerans içerisinde olsa da değiş tokuş-korelasyon enerjisi ile yoğunluk bir noktada birleşinceye kadar devam eder [42,45].

3.6. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi, değiş tokuş enerjisi için iyi bir sonuç vermez. Bu teori korelasyon enerjilerini hesaplayamaz. Ancak kinetik enerji için uygun bir ifade verir. Sadece DFT, moleküllerin değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi vermesi nedeni ile tam enerji ifadesi için yalnız HF ve DFT modelleri yerine bu modellerin her ikisinin de enerji ifadeleri toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmıştır. Bunun sonucunda da karma modeller üretilmiştir. Bu modeller, toplam enerjiyi, bağ uzunlukları ve iyonizasyon enerjileri gibi bir çok büyüklüğü saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır.

Kinetik enerji fonksiyoneli :H28, TF27

Değiş tokuş enerji fonksiyoneli :F30, D30

Korelasyon enerji fonksiyoneli : LYP, VWN,...

gibi enerji fonksiyonelleri çok sık karşılaştığımız fonksiyonellerdir

Bir karma model, bu enerji ifadelerini birleştirerek yeni bir enerji ifadesi elde edebilir. Becke (1993), değiş tokuş ve korelasyon enerjisi $E_{\text{KARMA}}^{\text{XC}}$ için aşağıdaki karma modeli ortaya çıkarmıştır

$$E_{\text{KARMA}}^{\text{XC}} = c_{\text{HF}} E_{\text{HF}}^{\text{X}} + c_{\text{DFT}} E_{\text{DFT}}^{\text{XC}} \quad (3.19)$$

Burada c'ler sabitlerdir. Becke (1993) 'nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP 'dir. Bu karma modellerin en iyi sonuç verenlerinden biri olan LYP korelasyon enerjili, üç parametrelili Becke karma metodu olan B3LYP'dir. Bu modelde değiş tokuş ve korelasyon enerjisi,

$$E_{\text{B3LYP}}^{\text{XC}} = E_{\text{LDA}}^{\text{X}} + c_0 (E_{\text{HF}}^{\text{X}} - E_{\text{LDA}}^{\text{X}}) + c_1 \Delta E_{\text{B88}}^{\text{X}} + E_{\text{VWN3}}^{\text{C}} + c_2 E_{\text{LYP}}^{\text{C}} + E_{\text{VWN3}}^{\text{C}} \quad (3.20)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada, c_0 , c_1 ve c_2 katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir. Değerleri sırasıyla 0.2, 0.7 ve 0.8'dir. Dolayısı ile B3LYP modelinde bir molekölün toplam elektronik enerji ifadesi ;

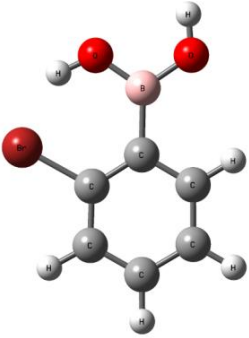
$$E_{\text{B3LYP}} = E_{\text{V}} + E_{\text{J}} + E_{\text{B3LYP}}^{\text{XC}} \quad (3.21)$$

olur [42, 45, 50, 51, 52].

BÖLÜM 4. MATERYAL VE KULLANILAN YÖNTEM

4.1. Materyal

Tablo 4.1. 2Brpba molekülünün fiziksel ve kimyasal özellikleri (Tablo www.lookchem.com sayfasından alınmıştır.)

| | |
|--------------------|--|
| Molekül formülü: | $C_6H_6BBrO_2$ |
| Moleküler Ağırlık: | 200,83 |
| Moleküler Yapı: |  |
| Yoğunluk: | 1,67 g/cm ³ |
| Erime Noktası: | 109-114 °C |
| Kaynama Noktası: | 329 °C (760 mm Hg de) |
| Flash Noktası: | 152 °C |
| Görünüş: | Kirli beyaz toz |

2-Bromophenylboronik asit (2Brpba) molekülü için şu ana kadar teorik Hartree-Fock (HF) veya yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) hesaplamaları veya detaylandırılmış titreşimsel infrared (IR) ve Raman analizi yapılmamıştır. Detaylı kuantum kimyasal çalışma 2Brpba molekülünün titreşimsel modlarını anlamamıza yardım edecek ve bu molekülün deneysel verilerini aydınlatacaktır. Temel set kusurları ve anharmonik etkileşmelerinin elektron korelasyonları davranışlarındaki eksiklikleri giderildiğinde yani hesaplanan dalgasayıları ölçeklendirildiğinde DFT hesaplamalarının organik bileşiklerin titreşim dalgasayılarını mükemmel sağladığı bilinmektedir. DFT, moleküler yapıyı hesaplamak için HF yaklaşımı sonrası popüler bir yaklaşım olarak kabul edilir [5,53].

Lineer olmayan N atomlu bir molekülün $3N-6$ tane titreşim kipi vardır. Bunlardan $N-3$ tanesi düzlem dışı, $2N-3$ tanesi ise düzlem içidir [54]. 2Brpba molekülü için $2N-3=2.16-3=29$ tane düzlemde, $N-3=16-3=13$ tanesi düzlem dışındadır. A' simetri türü düzlemde, A'' simetri türü ise düzlem dışıdır. Moleküllerin düzlem içi yada düzlem dışı titreşimleri GaussView programı ile görülebilmektedir.

Bu çalışmada HF ve B3LYP metodları kullanılarak 2-Brpba molekülünün kararlı yapıda titreşimsel dalgasayıları hesaplandı. 2Brpba molekülünün teorik olarak frekansları, konformasyon modları, bağ açıları, bağ uzunlukları Gaussian 03 programı ile hesaplandı. Deneysel titreşimsel dalgasayıları ve geometrik parametrelerden hesaplanan değerler arasındaki farklar gösterildi. Bu hesaplamalar titreşimsel spektrum ve moleküler parametreleri anlama şartıyla değerlidir.

4.2. Yöntem

2Brpba molekülünün titreşim frekansları ve bağ uzunlukları ve bağ açılarını teorik olarak elde etmek için Gaussian 03 programı kullanıldı [55].

2Brpba molekülünün geometrisi GaussView [70] programında çizilerek Gaussian 03 programında giriş verileri olarak kullanıldı. Gaussian 03 programı yardımıyla molekülün kararlı haldeki bağ uzunlukları, bağ açıları, İnfrared ve Raman titreşim dalga sayıları DFT/B3LYP ve HF metodları ile hesaplandı. Hesaplamalarda B3LYP fonksiyoneli için 6-31G(d) ve 6-311++G(d,p) temel setleri, HF için 6-311++G(d,p) temel seti kullanıldı.

Ayrıca molekülün trans-cis özelliklerine göre şekilleri çizilerek tt, tc, ct, cc şekillerine göre enerjileri hesaplandı (Şekil 4.3.1). Bu hesaplamalarda takip edilen yol işlem sırasına göre maddeler halinde aşağıda verilmiştir [56].

- 1) İncelenecek molekülün yaklaşık geometrisinin veri olarak girilmesi
- 2) Geometri optimizasyonunun yapılması; Önce hesaplama metodu ve kullanılacak temel set seçilir. Geometri optimizasyonu, seçilen model

çerçevesinde enerjinin birinci analitik türevinden hesaplanır. Enerjinin birinci analitik türevi gradyent vektörü \mathbf{g} yi verir ve \mathbf{g} nin sıfır olması moleküler sistemin dengede olması demektir. Bu durumda molekülün yapısı hesaplanır.

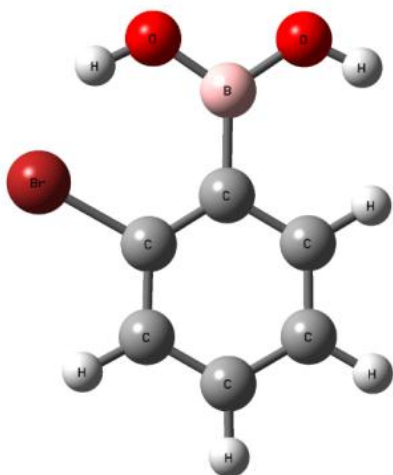
- 3) Molekülün titreşim frekansının hesaplanması; Geometri optimizasyonu ile elde edilen geometri veri olarak girilir ve hesaplama modeli seçilir. Seçilen modelde enerjinin ikinci analitik türevi hesaplanır. İkinci türev bize kuvvet sabitlerini verir. Kuvvet sabitlerinden titreşim frekansları harmonik yaklaşımda hesaplanır.
- 4) Titreşim frekansları uygun ölçekleme faktörleri kullanılarak ölçeklenir [56].

4.3. Bulgular

Molekülün yaklaşık geometrik şekli GaussView paket programı yardımıyla oluşturuldu. Mümkün 4 konformasyonu olan ct, tt, tc, cc formlarının enerjileri hesaplandı. Tablo 4.2. de görüldüğü gibi en düşük enerjili konformasyonunun ct olduğu bulundu. En düşük enerjili yapı en kararlı yapı olması nedeniyle tüm hesaplamalar ct formu üzerinde gerçekleştirildi.

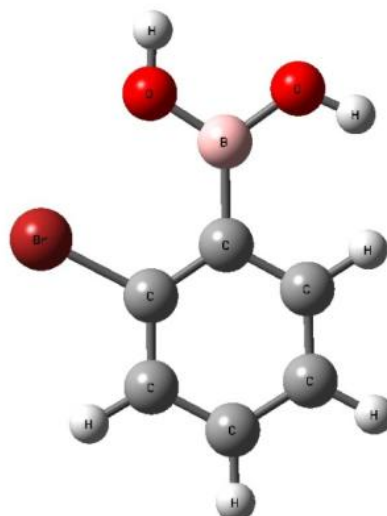
Tablo 4.2. 2-Brpba molekülünün ct, tt, tc, cc formlarının enerjileri ve bağıl enj.farkları

| Molekül şekli | Cis-Trans | Trans-Trans | Trans-Cis | Cis-Cis |
|----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Enerjileri(au) | -2979,43331391 | -2979,42462118 | -2979,42604084 | -2979,42659880 |
| Enerjileri(kcal/mol) | -1869622,709 | -1869617,25 | -1869618,15 | -1869618,5 |
| Bağıl fark (au) | 0,000 | 0,009 | 0,007 | 0,007 |
| Bağıl fark(kcal/mol) | 0,000 | 5,455 | 4,564 | 4,214 |



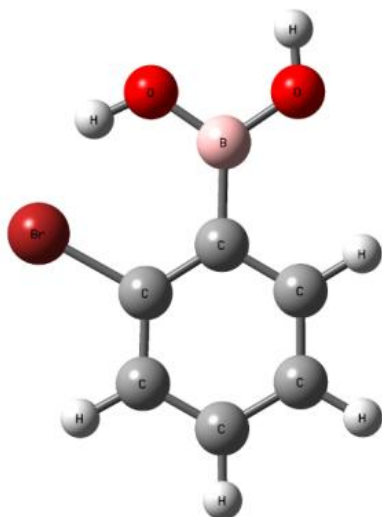
Cis-cis (cc)

Enerji=-2979,42659880 au

(C_s point group)

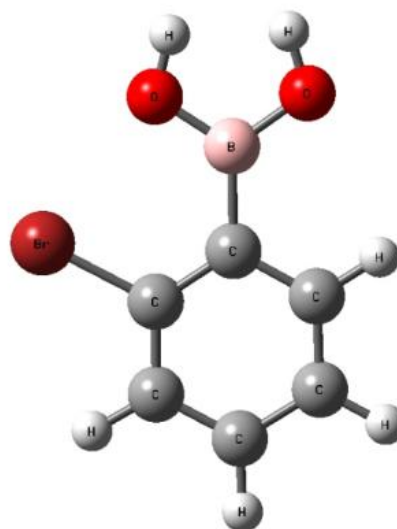
Trans-cis (tc)

Enerji= -2979,42604084 au

(C_s point group)

Cis- Trans (ct)

Enerji= -2979,43331391 au

(C_s point group)

Trans-trans (tc)

Enerji= -2979,42462118 au

(C_s point group)

Şekil 4.1 2Brpbacid molekülünün ct,cc,tc ve tt konformasyonlarının üç boyutta modellenmiş yapıları, her konformasyonun nokta grubu ve enerjileri

4.4. Deneysel Hesaplamalar

2-Brpba numunesi % 98 den daha iyi bir saflıkta Acros firmasından satın alındı ve daha ileri bir saflaştırma olmaksızın kullanıldı. Numune oda sıcaklığında katı haldedir. Numunenin IR spektrumu polisitren bandlar kullanılarak kalibre edilen Matson 1000 Furier transfor infrared spektrometresi ile 4000 ile 400 cm^{-1} arasında kaydedildi. Numune KBr disk olarak hazırlandı. Numunenin FT-Raman spektrumu Nd:YAG lazerden 1064 nm eksitasyonu kullanan Buruker RFS 100/s FT-Raman aleti üzerinde kaydedildi. Dedektör sıvı-azot soğutmalı Germanyum dedektörüdür. Cihaz 10mW gücünde lazere ve 4 cm^{-1} çözünürlüğe sahiptir. Numunenin FT-IR ve FT-Raman'ı Odtü de çekildi.

4.5. Teorik Hesaplamalar

Kararlı yapıdaki 2-Brpba'in moleküler yapısı 6-311++G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metodları ile gerçekleştirildi. Ayrıca 6-31G(d), 6-31G(d,p), 6-311G(d), 6-31G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setleri B3LYP metodu kullanılarak hesaplamalar yapıldı. Böylece farklı temel setlerin seçimi yoluyla hesaplanan geometri ve titreşimsel dalgasayılarında önemli ölçüde farkların bulunmadığı görüldü. Tüm setlerde molekülün ct konformasyonunun enerjisi B3LYP metodu ile Tablo 4.3 de görüldüğü gibi hesaplandı. Burada molekülün enerjisinin 6-311++G(d,p) temel setinde en düşük enerjiye sahip olduğu görüldü. Temel setler arasında gözlenen değerlere en yakın sonuçların bu setle yapılan hesaplamalarda çıkacağı yorumu yapılabilir.

Table 4.3. 2Bromophenylboronic acid molekülünün DFT (B3LYP) ile hesaplanan tüm temel setlerdeki enerji değerleri ve enerji farkları

| Temel setler | B3LYP | | | |
|----------------|----------------|-------------------|-----------------------------------|---|
| | Enerji (au) | Enerji (kcal/mol) | Enerji Farkları ^a (au) | Enerji Farkları ^a (kcal/mol) |
| 6-311++ G(d,p) | -2981,93614557 | -1871193,26 | 0,000 | 0,000 |
| 6-311+ G(d,p) | -2981,93604920 | -1871193,199 | 0,000 | 0,060 |
| 6-311 G(d,p) | -2981,92583462 | -1871186,79 | 0,010 | 6,470 |
| 6-311 G(d) | -2981,90622373 | -1871174,483 | 0,030 | 18,776 |
| 6-31++ G(d,p) | -2979,43331391 | -1869622,709 | 2,503 | 1570,551 |
| 6-31+ G(d,p) | -2979,43228602 | -1869622,064 | 2,504 | 1571,196 |
| 6-31 G(d,p) | -2979,38737678 | -1869593,883 | 2,549 | 1599,377 |
| 6-31 G(d) | -2979,36944758 | -1869582,632 | 2,567 | 1610,627 |

^a Diğer temel setlerdeki enerjiler

Becke'nin üç parametrelili hibrit yoğunluk fonksiyonu olan B3LYP metodu, 6-31 G(d) ve 6-311++G(d,p) temel setleri ile 2-Brpba molekülünün harmonik titreşimsel dalgasayıları hesaplandı. Kuantum kimyasal literatürde uygun fonksiyonlar arasında B3LYP fonksiyoneli küçük ve orta büyüklükteki moleküller için harmonik titreşimsel dalgasayılarının iyi bir tarifini sunduğu bilinmektedir. 2-Brpba molekülü için titreşimsel dalgasayılarının 2 seti hibrit metod ile hesaplandı ve sonrasında ilgili skala faktörleri kullanılarak ölçekleme faktörü ile ölçeklendi. Literatürde B3LYP/6-31++G(d,p) temel seti için genel ölçekleme faktörü bulunmamaktadır. Ayrıca HF ile B3LYP metodlarını kıyaslama yapmak için en büyük set olan HF/ 6-311++G(d,p) metodunu kullandık.

Molekülün titreşimsel dalgasayıları tablolarını oluştururken B3LYP/6-31 G(d) için 0,964 skala değerini [26], HF/6-311++G(d,p) için 0,9050 skala değeri [26] kullanıldı. B3LYP/6-311++G(d,p) temel seti için ise iki skala faktörü kullanıldı. Dalgasayı değeri 4000 ile 1700 cm^{-1} arası değerler için 0,958 ölçekleme faktörü ile 1700 cm^{-1} den küçük dalgasayılı değerler için 0,983 ölçekleme faktörü kullanıldı [5].

2-Brpba molekülünün kararlı yapıda optimize edilmiş yapı parametreleri B3LYP ve HF metodları 6-311++G(d,p) temel seti ile hesaplandı ve molekülün atomları arasındaki bağ uzunlukları, bağ açıları Tablo 4.4'e kaydedildi. 2-Brpba molekülünün x ışını dataları şu ana kadar literatürde bulunmadığından benzer moleküller olan pba ve 4-Brpba moleküllerinin deneysel verilerinden yararlanıldı. Teorik ve deneysel veriler karşılaştırmalı olarak Tablo 4.4 de gösterildi.

Bütün hesaplamalar Gauss View programı ve Gaussian 03 programı [55] kullanılarak hesaplandı. Program IR spektrumunu grafiksel olarak incelememize de olanak sağlamaktadır.

Table 4.4. 2Brpba molekülünün kararlı yapıda optimize edilmiş yapı parametrelerinin 6-311++G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metodları ile karşılaştırılması

| Ad | Parametreler | Exp. Pba [57] | Exp. 4Brpba [58] | 6-311++G(d,p) | |
|-----|---------------------|------------------|------------------------|---------------|--------|
| | Bağ Uzunlukları (Å) | | | B3LYP | HF |
| R1 | C1-C2 | 1,389 | 1,388 | 1,393 | 1,383 |
| R2 | C1-C5 | 1,378 | 1,365 | 1,392 | 1,383 |
| R3 | C1-H6 | | | 1,084 | 1,075 |
| R4 | C2-C3 | 1,404 | 1,391 | 1,390 | 1,382 |
| R5 | C2-H7 | | | 1,084 | 1,075 |
| R6 | C3-H8 | | | 1,083 | 1,073 |
| R7 | C3-C12 | 1,402 | 1,392 | 1,411 | 1,401 |
| R8 | C4-C5 | 1,390 | 1,372 | 1,392 | 1,384 |
| R9 | C4-C12 | 1,384 | 1,373 | 1,402 | 1,395 |
| R10 | C4-Br14 | | 1,895 | 1,945 | 1,921 |
| R11 | C5-H9 | 1,000 | | 1,082 | 1,073 |
| R12 | H10-O15 | | | 0,963 | 0,942 |
| R13 | H11-O16 | | | 0,966 | 0,940 |
| R14 | C12-B13 | 1,568 | 1,545 | 1,581 | 1,592 |
| R15 | B13-O15 | 1,378 | 1,372 | 1,370 | 1,357 |
| R16 | B13-O16 | 1,362 | 1,359 | 1,363 | 1,350 |
| | Bağ Açılımları (°) | | | | |
| A1 | C2-C1-C5 | 119,5 | 118,7 | 119,82 | 119,81 |
| A2 | C2-C1-H6 | | | 120,71 | 120,65 |
| A3 | C5-C1-H6 | | | 119,48 | 119,55 |
| A4 | C1-C2-C3 | 120,3 | 119,4 | 119,68 | 119,59 |
| A5 | C1-C2-H7 | | | 120,29 | 120,39 |
| A6 | C3-C2-H7 | | | 120,04 | 120,02 |
| A7 | C2-C3-H8 | | | 119,76 | 119,32 |
| A8 | C2-C3-C12 | 121,8 | 122,1 | 122,63 | 122,66 |
| A9 | H8-C3-C12 | | | 117,61 | 118,02 |
| A10 | C5-C4-C12 | 121,1 | 121,9 | 123,25 | 122,88 |
| A11 | C5-C4-Br14 | | 119,3 | 114,69 | 114,68 |
| A12 | C12-C4-Br14 | | 119,4 | 122,07 | 122,43 |
| A13 | C1-C5-C4 | 120,1 | 121,2 | 119,22 | 119,46 |
| A14 | C1-C5-H9 | | | 120,55 | 120,42 |
| A15 | C4-C5-H9 | | | 119,23 | 120,11 |
| A16 | C3-C12-C4 | 117,2 | 116,7 | 115,41 | 115,59 |
| A17 | C3-C12-B13 | 117,2 | 121,2 | 116,37 | 115,74 |
| A18 | C4-C12-B13 | 120,8 | 122,1 | 128,22 | 128,66 |
| A19 | C12-B13-O15 | 116,3 | 120,1 | 116,16 | 115,92 |
| A20 | C12-B13-O16 | 125,00 | 123,1 | 126,68 | 127,31 |
| A21 | O15-B13-O16 | 118,70 | 116,8 | 117,16 | 116,77 |
| A22 | H10-O15-B13 | | | 111,73 | 112,62 |
| A23 | H11-O16-B13 | | | 114,22 | 116,65 |

Tablo 4.5. 2-Brpba molekülünün ct formu için deneysel ve 6-31G(d) temel setinde teorik hesaplanan harmonik dalgasayıları, IR ve Raman aktiviteleri

| ν | Assign. | 6-31G(D) B3LYP | | | | Deneysel | | |
|----|---------|----------------|--------|--------|---------|-----------|------------|--|
| | | Freq | Scaled | I-inf. | I-raman | Infrared | Raman | TED (≥10%) |
| 1 | νOH | 3771 | 3635 | 61,5 | 173,6 | 3265m | 3206vw | νOH(100) |
| 2 | νOH | 3711 | 3577 | 172,7 | 64,0 | | 3154vw | νOH(100) |
| 3 | νCH | 3227 | 3111 | 6,3 | 218,3 | | 3100w | νCH(99) |
| 4 | νCH | 3224 | 3108 | 5,4 | 23,3 | | 3061m | νCH(98) |
| 5 | νCH | 3206 | 3091 | 16,0 | 142,6 | 3056w | 3055m | νCH(100) |
| 6 | νCH | 3191 | 3076 | 3,5 | 66,1 | | 3046m | νCH(94) |
| 7 | νCC | 1648 | 1589 | 35,7 | 32,5 | 1588m | 1590s | νCC(71)+δHCC(13) |
| 8 | νCC | 1614 | 1556 | 23,2 | 5,8 | 1557m | 1557m | νCC(66)+δCCH(19) |
| 9 | δCCH | 1513 | 1459 | 8,5 | 0,4 | 1464m | 1460vw | δCCH(53)+νCC(29) |
| 10 | δCCH | 1478 | 1425 | 175,8 | 1,5 | 1421m | | δCCH(40)+νOB(25)+νCC(19) |
| 11 | νOB | 1427 | 1376 | 141,2 | 0,8 | 1347vs | 1358m | νOB(55)+δ CCH(23) |
| 12 | νOB | 1382 | 1332 | 437,6 | 19,3 | | | νOB(29)+ νBC(23)+δ HOB(23) |
| 13 | UCC | 1327 | 1280 | 13,4 | 4,9 | | 1271m | νCC(77)+δHCC(11) |
| 14 | δCCH | 1292 | 1246 | 0,0 | 2,3 | 1247m | 1243w | δCCH(52)+νCC(35) |
| 15 | δCCH | 1199 | 1156 | 0,7 | 8,0 | 1162m | 1160s | δCCH(82)+νCC(16) |
| 16 | νCC | 1159 | 1118 | 25,0 | 4,3 | | | νCC(32)+δCCH(32)+δ HOB(11) |
| 17 | νCC | 1135 | 1094 | 21,3 | 5,0 | 1112s | 1110m | νCC(41)+δCCH(26) |
| 18 | δHOB | 1082 | 1043 | 83,3 | 7,7 | 1052m | 1048s | δHOB(59)+νCC(14) |
| 19 | νCC | 1068 | 1029 | 45,2 | 19,6 | 1027vw | 1021m | νCC(44)+δHOB(35) |
| 20 | δHOB | 1040 | 1003 | 60,0 | 5,2 | 1004s | | δHOB(38)+νOB(28)+νCC(24) |
| 21 | δ CCC | 1011 | 975 | 94,3 | 3,1 | | | δ CCC(44)+νOB(17) |
| 22 | Γ HCCH | 1009 | 973 | 0,0 | 0,1 | 983m | | Γ HCCH(61)+Γ CCCH(18) |
| 23 | Γ HCCH | 978 | 942 | 1,1 | 0,4 | 951w | 973vw | Γ HCCH(45)+Γ CCCH(33) |
| 24 | Γ CCCH | 898 | 865 | 0,1 | 2,9 | 871vw | 851vw | Γ CCCH(48)+Γ HCCH(21)+Γ HCCBr(13) |
| 25 | Γ CCCH | 780 | 752 | 26,5 | 2,6 | 808s | 743w | Γ CCCH(70) |
| 26 | Γ CCCC | 754 | 726 | 10,8 | 0,4 | 747vs | 726w | Γ CCCC(45)+Γ CCCH(20)+Γ OBCC(16) |
| 27 | δ CCC | 744 | 717 | 3,5 | 2,3 | 724vs | | δ CCC(27)+νBC(17)+δ CCH(11)+νOB(10) |
| 28 | δ CCC | 660 | 636 | 14,2 | 6,7 | 673w,651s | 656m | δ CCC(48)+δ HCC(20) |
| 29 | Γ HOBO | 656 | 632 | 71,1 | 0,3 | 636vs | | Γ HOBO(43)+Γ OBCC(28) |
| 30 | Γ HOBC | 607 | 585 | 12,9 | 0,6 | 592vs | 577w | Γ HOBC(54)+ Γ HOBO(33) |
| 31 | δ OBO | 548 | 529 | 39,7 | 3,6 | | | δ OBO(29)+δ OBC(16)+δ CCC(14) |
| 32 | Γ HOBC | 548 | 528 | 153,6 | 3,8 | | 506w | Γ HOBC(44)+Γ HOBO(43) |
| 33 | Γ CCCC | 489 | 472 | 2,0 | 0,5 | | | Γ CCCC(41)+ Γ HCCC(26) |
| 34 | δ OBC | 455 | 439 | 7,2 | 2,7 | | 448vw | δ OBC(44)+δ BCC(22) |
| 35 | Γ CCCC | 422 | 406 | 6,6 | 0,8 | | | Γ CCCC(39)+ Γ CCCH(22)+ Γ OBCC(12) |
| 36 | δ OBO | 375 | 362 | 0,9 | 7,8 | | 386m | δ OBO(24)+νBC(24)+νBrC(13)+δ OBC(12) |
| 37 | νBrC | 280 | 270 | 4,3 | 3,5 | | 299m | νBrC(50)+ δ CCC(13)+δ OBC(15) |
| 38 | δ CCBBr | 252 | 243 | 3,0 | 0,8 | | 257w | δ CCBBr(42)+δ OBC(31)+δ BCC(15) |
| 39 | Γ CCCBr | 197 | 190 | 1,2 | 3,4 | | 209m | Γ CCCBr(39)+Γ BCCC(20)+ Γ OBCC(11) |
| 40 | δ BCC | 176 | 169 | 2,4 | 1,2 | | 170s,147vs | δ BCC(52)+ δ CCBBr(36) |
| 41 | Γ BCCC | 111 | 107 | 0,0 | 4,8 | | 99vs | Γ BCCC(25)+ Γ BCCBr(22)+ Γ CCCBr(13)+ Γ OBCC(10) |
| 42 | Γ OBCC | 22 | 22 | 1,2 | 0,0 | | | Γ OBCC(95) |

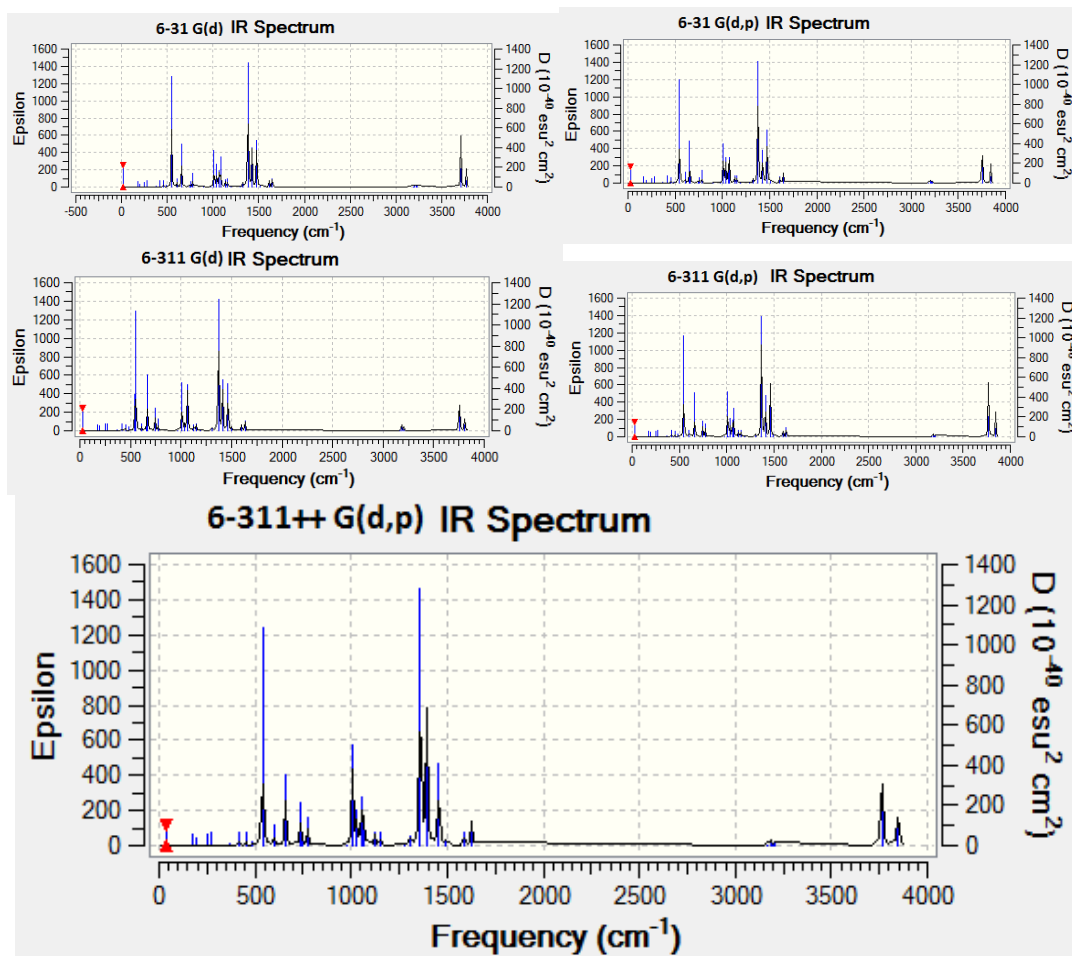
Tablo 4.6. 2-Brpba molekülünün ct formu için deneysel ve B3LYP/6-311++G(d,p) temel setinde teorik olarak hesaplanan harmonik dalgasayıları, IR ve Raman aktiviteleri

| ν | Assign. | B3LYP 6-311++G(D,P) | | | | Deneysel | | TED (≥10%) |
|----|---------|---------------------|--------|--------|---------|-----------|------------|---|
| | | Freq | Scaled | I-inf. | I-raman | İnfrared | Raman | |
| 1 | νOH | 3849 | 3687 | 90,6 | 159,3 | 3265m | 3206vw | νOH(100) |
| 2 | νOH | 3763 | 3605 | 210,7 | 69,2 | | 3154vw | νOH(100) |
| 3 | UCH | 3203 | 3069 | 4,9 | 221,0 | | 3100w | νCH(99) |
| 4 | UCH | 3200 | 3065 | 3,6 | 49,6 | | 3061m | νCH(99) |
| 5 | UCH | 3185 | 3051 | 9,2 | 136,8 | 3056w | 3055m | νCH(100) |
| 6 | UCH | 3170 | 3037 | 2,6 | 61,9 | | 3046m | νCH(100) |
| 7 | UCC | 1627 | 1600 | 38,4 | 35,8 | 1588m | 1590s | νCC(70)+δHCC(13) |
| 8 | UCC | 1593 | 1566 | 26,4 | 5,9 | 1557m | 1557m | νCC(66)+δCCH(20) |
| 9 | δCCH | 1494 | 1469 | 10,0 | 0,7 | 1464m | 1460vw | δCCH(53)+νCC(29) |
| 10 | δCCH | 1457 | 1432 | 148,5 | 2,6 | 1421m | | δCCH(51)+νCC(22)+νOB(12) |
| 11 | UOB | 1394 | 1371 | 223,4 | 2,4 | 1347vs | 1358m | νOB(65) |
| 12 | UOB | 1361 | 1337 | 437,1 | 17,4 | | | νOB(29)+νBC(22)+δ HOB(20) |
| 13 | UCC | 1305 | 1282 | 16,2 | 5,5 | | 1271m | νCC(68)+δHCC(16) |
| 14 | δCCH | 1278 | 1256 | 0,5 | 2,9 | 1247m | 1243w | δCCH(47)+νCC(42) |
| 15 | δCCH | 1189 | 1168 | 0,7 | 6,3 | 1162m | 1160s | δCCH(80)+νCC(18) |
| 16 | UCC | 1148 | 1128 | 19,5 | 4,1 | | | νCC(34)+δCCH(32) |
| 17 | UCC | 1123 | 1104 | 17,8 | 5,3 | 1112s | 1110m | νCC(38)+δCCH(24) |
| 18 | UCC | 1066 | 1048 | 38,3 | 26,1 | 1052m | 1048s | νCC(34)+δHOB(31)+δHCC(13) |
| 19 | δHOB | 1054 | 1036 | 63,2 | 12,0 | 1027vw | 1021m | δHOB(61)+νCC(27) |
| 20 | δHOB | 1028 | 1011 | 45,4 | 8,2 | 1004s | | δHOB(29)+νCC(27)+νOB(16) |
| 21 | Γ HCCH | 1011 | 994 | 0,1 | 0,2 | | | Γ HCCH(62)+Γ CCCH(18) |
| 22 | δ CCC | 1007 | 990 | 125,2 | 3,7 | 983m | | δ CCC(31)+νOB(29)+δ HOB(20) |
| 23 | Γ HCCH | 980 | 964 | 0,7 | 0,0 | 951w | 973vw | Γ HCCH(45)+Γ CCCH(31) |
| 24 | Γ CCCH | 887 | 872 | 0,1 | 0,0 | 871vw | 851vw | Γ CCCH(50)+Γ HCCH(20)+Γ HCCBr(13) |
| 25 | Γ CCCH | 774 | 761 | 27,0 | 0,1 | 808s | 743w | Γ CCCH(67) |
| 26 | δ CCC | 743 | 731 | 3,8 | 3,1 | 747vs | 726w | δ CCC(27)+νBC(17)+δ CCH(11)+νOB(10) |
| 27 | Γ CCCC | 738 | 725 | 40,1 | 0,0 | 724vs | | Γ CCCC(31)+Γ CCCH(23)+Γ OBCC(21) |
| 28 | Γ HOBO | 659 | 648 | 14,1 | 8,1 | 673w,651s | 656m | Γ HOBO(30)+Γ OBCC(22)+Γ CCCC(21) |
| 29 | δ CCC | 659 | 647 | 58,4 | 0,0 | 636vs | | δ CCC(47)+δ HCC(20) |
| 30 | Γ HOBC | 598 | 588 | 14,7 | 0,4 | 592vs | 577w | Γ HOBC(50)+Γ HOBO(42) |
| 31 | δ OBO | 544 | 535 | 45,1 | 4,7 | | | δ OBO(29)+δ OBC(15)+δ CCC(14) |
| 32 | Γ HOBO | 538 | 529 | 145,7 | 2,3 | | 506w | Γ HOBO(41)+Γ HOBC(37) |
| 33 | Γ CCCC | 480 | 471 | 1,9 | 0,0 | | | Γ CCCC(41)+Γ HCCC(26) |
| 34 | δ OBC | 454 | 446 | 6,9 | 3,0 | | 448vw | δ OBC(42)+δ BCC(23) |
| 35 | Γ CCCC | 418 | 411 | 6,8 | 0,3 | | | Γ CCCC(37)+Γ CCCH(22)+Γ OBCC(12) |
| 36 | δ OBO | 372 | 365 | 1,1 | 8,8 | | 386m | δ OBO(24)+νBC(23)+νBrC(14)+δ OBC(13) |
| 37 | νBrC | 276 | 271 | 4,3 | 3,9 | | 299m | νBrC(50)+δ CCC(12)+δ OBC(11) |
| 38 | δ CCBBr | 251 | 247 | 3,5 | 0,8 | | 257w | δ CCBBr(42)+δ OBC(32)+δ BCC(15) |
| 39 | Γ CCCBr | 193 | 189 | 1,8 | 1,7 | | 209m | Γ CCCBr(38)+Γ BCCC(22)+Γ OBCC(11) |
| 40 | δ BCC | 172 | 169 | 2,5 | 1,0 | | 170s,147vs | δ BCC(52)+δ CCBBr(34) |
| 41 | Γ BCCC | 109 | 107 | 0,0 | 2,8 | | 99vs | Γ BCCC(23)+Γ BCCBr(22)+Γ CCCBr(14)+Γ OBCC(14) |
| 42 | Γ OBCC | 36 | 35 | 0,9 | 0,1 | | | Γ OBCC(90) |

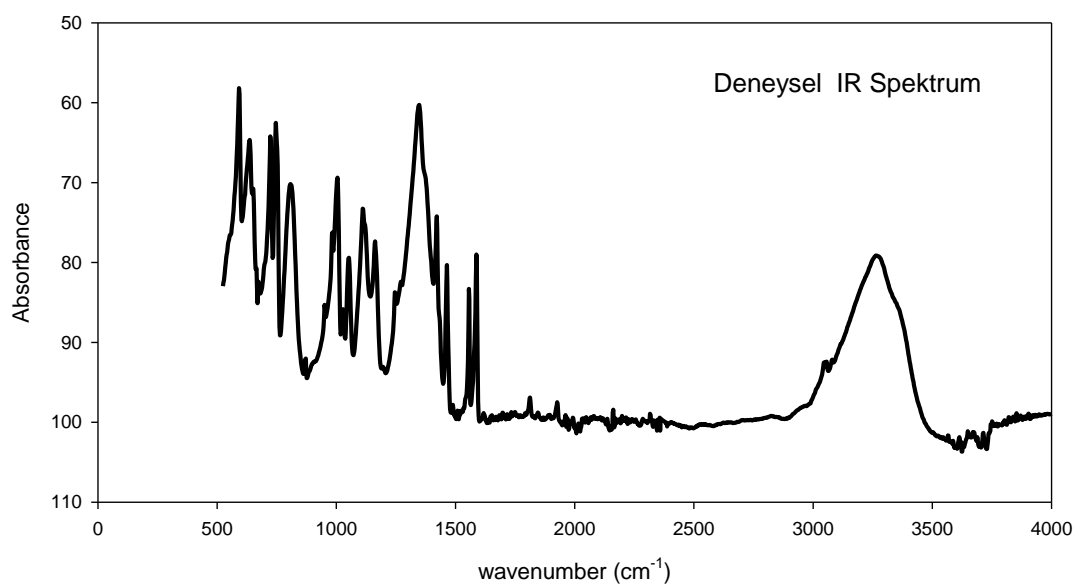
Tablo 4.7. 2-Brpba molekülünün ct formu için deneysel ve HF/6-311++G(d,p) metoduyla hesaplanan temel harmonik dalgasayıları ve IR, Raman aktiviteleri

| v | Assign. | HF 6-311++G(d,p) | | | | Exp | | |
|----|---------|------------------|--------|-------|---------|-----------|------------|--|
| | | Freq | Scaled | I-inf | I-raman | Infrared | Raman | TED (≥10%) |
| 1 | υOH | 4195 | 3797 | 147,5 | 46,0 | 3265m | 3206vw | υOH(99) |
| 2 | υOH | 4183 | 3786 | 168,7 | 101,2 | | 3154vw | υOH(99) |
| 3 | υCH | 3373 | 3053 | 5,4 | 140,9 | | 3100w | υCH(96) |
| 4 | υCH | 3365 | 3046 | 3,8 | 74,4 | | 3061m | υCH(99) |
| 5 | υCH | 3346 | 3028 | 13,9 | 124,9 | 3056w | 3055m | υCH(99) |
| 6 | υCH | 3328 | 3012 | 3,2 | 57,2 | | 3046m | υCH(98) |
| 7 | υCC | 1772 | 1604 | 47,8 | 37,6 | 1588m | 1590s | υCC(68)+δCCH(14) |
| 8 | υCC | 1735 | 1570 | 28,6 | 7,7 | 1557m | 1557m | υCC(65)+δCCH(22) |
| 9 | δCCH | 1620 | 1466 | 15,3 | 1,0 | 1464m | 1460vw | δCCH(56)+υCC(25) |
| 10 | δCCH | 1575 | 1425 | 120,7 | 1,2 | 1421m | | δCCH(59)+υCC(20) |
| 11 | υOB | 1481 | 1341 | 336,3 | 1,1 | 1347vs | 1358m | υOB(67) |
| 12 | υOB | 1434 | 1297 | 546,2 | 8,8 | | | υOB(33)+ υBC(20)+δ HOB(20) |
| 13 | δCCH | 1384 | 1252 | 5,9 | 0,4 | | 1271m | δCCH(60)+υCC(29) |
| 14 | δCCH | 1305 | 1181 | 0,8 | 0,2 | 1247m | 1243w | δCCH(68)+υCC(23) |
| 15 | δCC | 1226 | 1110 | 17,0 | 3,5 | 1162m | 1160s | δCC(35)+δCCH(32) |
| 16 | υCC | 1206 | 1092 | 13,6 | 4,0 | | | υCC(44)+δCCH(27) |
| 17 | υCC | 1185 | 1072 | 20,6 | 13,6 | 1112s | 1110m | υCC(83) |
| 18 | υCC | 1133 | 1025 | 7,4 | 32,3 | 1052m | 1048s | υCC(44)+δCCH(14)+δCCC(14)+δHOB(13) |
| 19 | Γ HCCH | 1124 | 1017 | 0,0 | 0,4 | 1027vw | 1021m | Γ HCCH(62)+Γ CCCH(17) |
| 20 | δHOB | 1118 | 1011 | 164,2 | 0,9 | 1004s | | δHOB(87)+υOB(11) |
| 21 | υCC | 1105 | 1000 | 14,7 | 19,5 | | | υCC(44)+δ CCC(22) |
| 22 | Γ HCCH | 1095 | 991 | 1,0 | 0,1 | 983m | | Γ HCCH(45)+Γ CCCH(19) |
| 23 | υOB | 1070 | 969 | 112,0 | 1,4 | 951w | 973vw | υOB(39)+δ HOB(38) |
| 24 | Γ CCCH | 989 | 895 | 0,4 | 0,1 | 871vw | 851vw | Γ CCCH(48)+Γ HCCH(19)+Γ HCCBr(14) |
| 25 | Γ CCCH | 855 | 773 | 34,2 | 0,5 | 808s | 743w | Γ CCCH(68) |
| 26 | Γ CCCC | 815 | 738 | 52,3 | 0,1 | 747vs | 726w | Γ CCCC(33)+Γ OBCC(20)+Γ CCCH(18) |
| 27 | δ CCC | 792 | 716 | 4,0 | 1,2 | 724vs | | δ CCC(28)+υBC(16)+δ CCH(11)+υOB(10) |
| 28 | Γ HOBO | 716 | 648 | 97,5 | 0,0 | 673w,651s | 656m | Γ HOBO(25)+Γ OBCC(24)+Γ CCCC(19) |
| 29 | δ CCC | 704 | 637 | 13,7 | 9,8 | 636vs | | δ CCC(46)+δ HCC(20) |
| 30 | Γ HOBC | 603 | 546 | 1,4 | 0,2 | 592vs | 577w | Γ HOBC(46)+ Γ HOBO(42) |
| 31 | δ OBO | 582 | 527 | 52,1 | 4,6 | | | δ OBO(31)+δ OBC(16)+δ CCC(10) |
| 32 | Γ HOBO | 556 | 503 | 188,1 | 1,7 | | 506w | Γ HOBO(48)+ Γ HOBC(44) |
| 33 | Γ CCCC | 529 | 479 | 0,7 | 0,0 | | | Γ CCCC(40)+ Γ HCCC(26) |
| 34 | δ OBC | 484 | 438 | 5,8 | 3,5 | | 448vw | δ OBC(40)+δ BCC(23)+δ CCB(10) |
| 35 | Γ CCCC | 456 | 413 | 7,8 | 0,1 | | | Γ CCCC(37)+ Γ CCCH(22)+ Γ OBCC(13) |
| 36 | υBC | 396 | 358 | 1,8 | 9,5 | | 386m | υBC(24)+ δ OBO(22)+ υBrC(16)+ δ OBC(11) |
| 37 | υBrC | 299 | 270 | 4,0 | 4,2 | | 299m | υBrC(43)+ δ CCC(16)+δ OBC(10) |
| 38 | δ CCB | 270 | 245 | 3,9 | 0,6 | | 257w | δ CCB(39)+δ OBC(37)+δ BCC(15) |
| 39 | Γ CCCBr | 212 | 192 | 1,7 | 1,5 | | 209m | Γ CCCBr(39)+Γ BCCC(21)+ Γ OBCC(11) |
| 40 | δ BCC | 177 | 160 | 2,0 | 0,7 | | 170s,147vs | δ BCC(52)+ δ CCB(35) |
| 41 | Γ BCCC | 119 | 108 | 0,0 | 2,7 | | 99vs | Γ BCCC(24)+ Γ BCCBr(22)+ Γ CCCBr(14)+ Γ OBCC(11) |
| 42 | Γ OBCC | 19 | 17 | 1,5 | 0,0 | | | Γ OBCC(92) |

a) Teorik IR Spektrumu

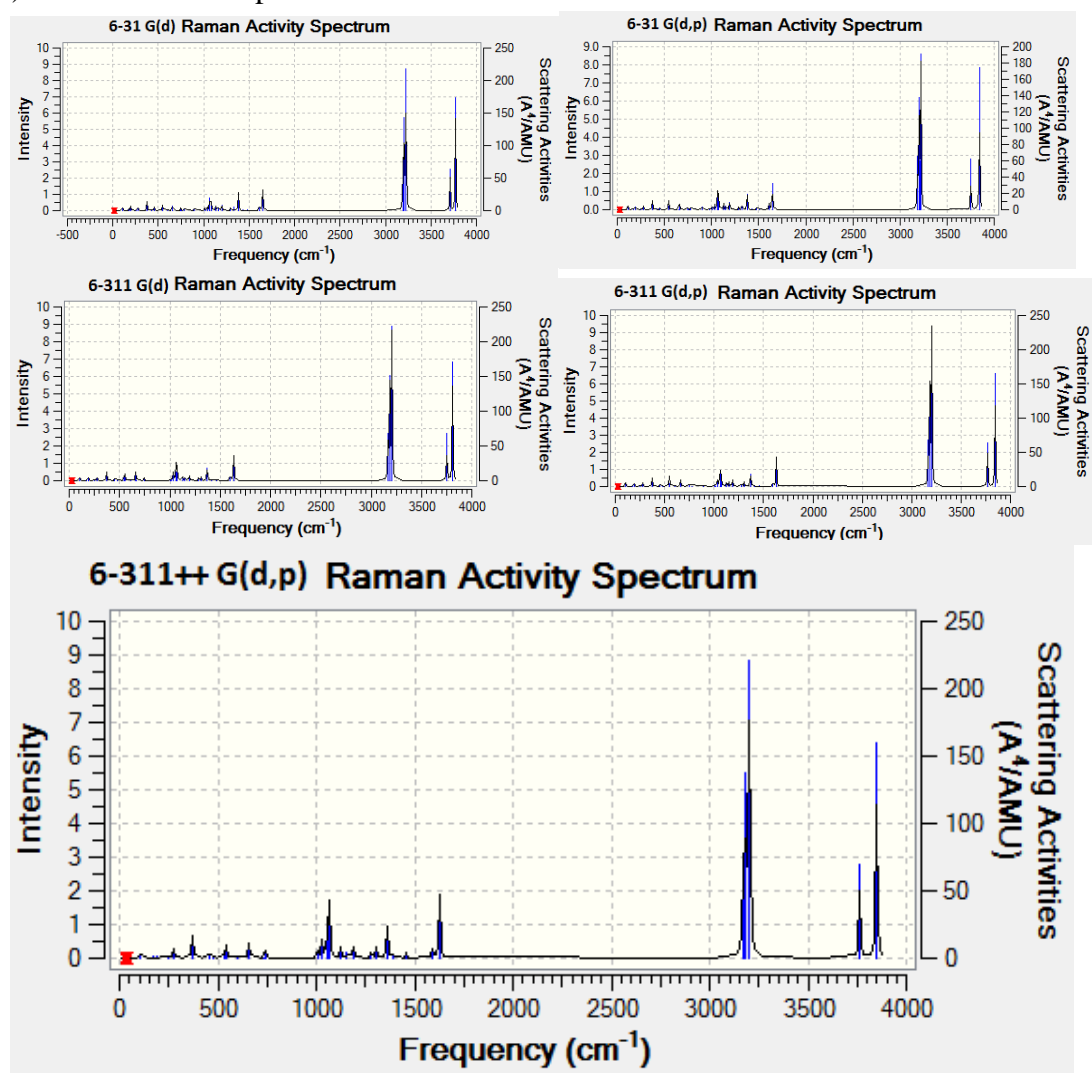


b) Deneysel IR Spektrumu

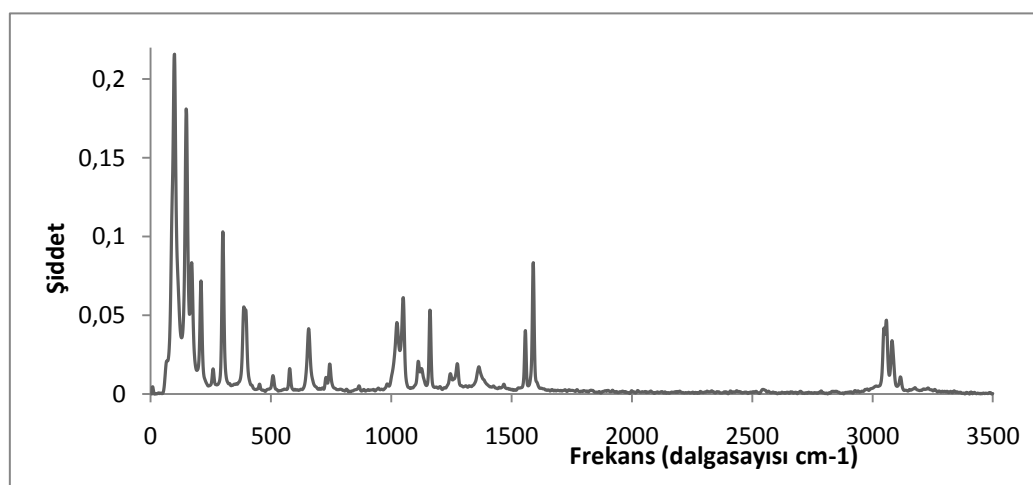


Şekil 4.2. 2-Brpba molekülünün a) teorik ve b) deneysel IR Spektrumları

a) Teorik Raman Spektrumu



b) Deneysel Raman Spektrumu



Şekil 4.3. 2-Brpba molekülünün a) teorik ve b) deneysel Raman Spektrumları

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

İlk olarak 2Brpba molekülünün olası konformasyonlarının araştırması yapıldı. Molekülün 4 farklı konformasyonu bulunmaktadır. Bu şekiller simetri yapıları ve enerjileri Şekil 4.3.1 de gösterilmiştir. Şekillerde benzen halkasına doğru ya da ondan uzağa yönelmiş oksijen'e bağlı hidrojen atomunun pozisyonu gözlenmektedir. 4 farklı konformasyon bu şekilde oluşmaktadır. Hesaplamalarda 4 farklı konformasyonun enerjilerinin birbirinden çok farklı olmadığı görüldü. Fakat molekülün trans-trans, trans-cis, cis-trans ve cis-cis konformasyonları arasında enerjisi en düşük olanın cis-trans (ct) formu olduğu bulundu. Böylelikle molekülün en kararlı halinin ct hali olduğu tespit edildi ve sonrasındaki hesaplamalar bu konformasyon üzerinden yürütüldü. Genellikle trans konformasyonlarının enerjileri cis konformasyonlarına göre daha yüksektir. Bu nedenle temel hal için molekülde cis konformasyonları tercih edilir. Ayrıca dördüncü bölümde molekülün bağ açıları ve bağ uzunlukları DFT /B3LYP ve HF metodlarıyla 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplandı. Molekülün optimize edilmiş yapı parametreleri ve titreşim frekansları 6-31 G(d) ve 6-311++G(d,p) temel setleri ile gerçekleştirildi. Bunlar tablo halinde düzenlendi, sonrasında infrared deneysel hesaplamalar yoluyla elde edilen grafik şekil olarak verildi. Hesaplanan teorik infrared ve Raman değerleri için grafikler çizildi. Tablolar hazırlanırken titreşim frekansları ölçekleme faktörleri ile çarpılarak yazıldı.

2-Brpba molekülü 16 atom içerir ve bu nedenle 3 boyutta $3N-6=3 \cdot 16-6=42$ normal titreşim modu bulunmaktadır. 2-Brpba'in ct konformasyonunun 42 temel titreşimi $13A''+29A'$ şeklinde dağılım gösterir. Molekül şekillerinden cc, ct, tt ve tc konformasyonlarında boronik asit ve halkası aynı düzlemedir. Cs yapısı bütün seviyelerde en düşüktür. Moleküler yapı ve 2-Brpba'in atomları Şekil 4.3.1 de gösterilmektedir. 2-Brpba için geometrik parametreler ve titreşimsel dalga sayıları hesaplandı ve bu molekülün kristal yapısı için gözlenen bağ uzunlukları ve bağ

açıları karşılaştırıldı. Titreşimsel işaretleme B3LYP/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-31G(d) ayrıca HF/6-311++G(d,p) de gerçekleştirildi. Molekülün ct formu için hesaplanan dalgasayıları gözlenen IR ve Raman spektrumu ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.5.1 ve 4.5.2 de ve Tablo 4.6, 4.7 ve 4.8 de gösterildi. Molekülün temel titreşimlerinin çoğunun titreşimsel atamaları çok açık bir şekilde toplam enerji dağılımı (TED) yardımıyla Tablo 4.6, 4.7, 4.8 de görüldüğü gibi gerçekleştirildi.

5.1. Geometrik Yapı

2-Brpba molekülünün optimize edilmiş yapı parametreleri DFT/B3LYP ve HF metodları kullanılarak 6-311++G(d,p) temel seti ile hesaplamalar yapıldı. 2Brpba molekülünün kristal yapısı şu ana kadar elde edilmemesine rağmen benzer yapıda olan pba [57] ve 4Brpba [58] moleküllerinin kristal yapısı x ışını kırınımı yoluyla çalışıldı. Bu nedenle hesaplamalar bu moleküllere kıyasla Tablo 4.4 ile Tablo 4.5 de verildi. Teorik hesaplamalar bu molekülün geometrisi hakkında bilgiler verir. Aynı zamanda pba'in C-H bağı yerine C-X (X=Br) ilave edildiğindeki değişimin görülmesini sağlar. Teorik hesaplamalar molekülün ct, cc, tc ve ct konformasyonları arasındaki en kararlı yapının ct konformasyonu olduğunu gösterdi. İki hidrojen O-B-O düzlemindedir. Büyük olasılıkla oksijenin elektron çiftleri, O-B-O düzleminde olmak için hidrojene kuvvet uygulayan bor'un boş p orbitali ile rezonans etkileşimine sahiptir. Böylece 2-Brpba molekülünün en düşük enerji formunda, -B(OH)₂ grubu düzlemindedir ve bütün hesaplama seviyeleri benzen halkasının düzleminde gerçekleşir [5].

Teorik hesaplamalar pba'in C-H bağlarının 2Brpba ile yaklaşık eşit olduğunu gösterdi. Bu nedenle benzer davranış molekülün C-C halka bağ uzunlukları ve bağ açıları arasında da geçerlidir. Örneğin pba [57] molekülünde halka C-C deneysel bağ uzunlukları 1.386 dan 1.394 Å'a kadar, 4-Brpba [58] molekülünde 1.365'den 1.392 Å'a kadar, Pentafluorophenylboronik asit [59] molekülünde 1.372'den 1.384 Å'a kadar, 3-Fpba [60] molekülünde 1.365'den 1.406 Å'a, Brpba [61] molekülünde 1.367'den 1.444 Å'a kadar değişir. 2Brpba molekülünde ise teorik hesaplamalarda optimize edilmiş C-C bağ uzunluklarının B3LYP/6-311++G(d,p) temel setinde

1.390'dan 1.411 Å'a kadar, HF/6-311++G(d,p) temel setinde ise 1.382'den 1.401 Å'a kadar değiştiği bulundu. Genellikle tipik B-O mesafesi yaklaşık olarak 1.360 Å civarındadır ve nispeten güçlü π -etkileşimi içerir. 2Brpba molekülünde ise teorik hesaplamalarda optimize edilmiş B-O bağ uzunlukları B3LYP/6-311++G(d,p) temel setinde 1.370 ile 1.363 Å, HF/6-311++G(d,p) temel setinde ise 1.357 ile 1.350 Å değerlerinde bulundu. Aksine C-B bağ uzunlukları tipik olarak boroksinde bulunandan daha büyüktür. Bu da halka grubunun doğasında bulunan elektron çekimi ile bu bağın zayıfladığını gösterir. Fakat Chen ve arkadaşları [62] HF/6-31G(d) teori seviyesini kullanarak pba içeren birkaç boronik asit için bu bağ uzunluğunu yaklaşık aynı değerde buldu. C-B deneysel bağ uzunlukları Pentafluorophenylboronik asit molekülünde 1.579 Å, 3-Fpba molekülünde 1.562 Å, 3-Brpba molekülünde 1.533 Å olarak bulunmuştur. 2-Brpba molekülünde ise teorik hesaplamalarda optimize edilmiş B-C bağ uzunluğu B3LYP/6-311++G(d,p) temel setinde 1.581 Å, HF/6-311++G(d,p) temel setinde 1.592 Å olarak bulundu.

B ve C de bağ açıları sp^2 hibritleşmesi içerir. Fakat 2-Brpba'in C12 atomu üzerindeki $-B(OH)_2$ katkısı beklenen 120° açıdan önemli bir sapma meydana getirmemiştir. Tablo 4.4 de görüldüğü gibi B ve C12 arasındaki bağ açıları iyi bir uyum mevcuttur. Pentafluorophenylboronik asit [24] molekülünde C5-C4-B bağ açıları yaklaşık $122,6^\circ$ iken P3-boronik asit ve P4-boronik asit [23] formları için $122,9^\circ$ den $123,3^\circ$ ye kadar bu bağ açıları değişiyor. Bu bağ ile ilgili deneysel veriler pba [57] için 122° , 1,4 phenylenediboronik [63] asit için $121,9^\circ$, 4-Brpba molekülü için $121,2^\circ$ ve 4-Clpba için $120,4^\circ$ 'dir [58]. Bu açıların teorik hesaplanan değerleri 2Brpba için B3LYP 6-31G(d), 6-31G(d,p), 6-311G(d), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) setlerinin hepsinde ve HF/6-311++G(d,p) de 128° olarak bulunmuştur. 2Brpba molekülünün, pba molekülünün deneyseli ile arasındaki yaklaşık 6° 'lik fark C atomuna bağlı H yerine 2-Brpba molekülünde Br'un olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Deneysel sonuçlar $-B(OH)_2$ grubu ile fenil halkasının bükülme açılarının penilboronik asit [57] molekülünde 21.4, 1,4 phenylenediboronik asit [63] molekülünde 35.0, Pentafluorophenylboronik asit [59] molekülünde 38.14, 4-Brpba molekülünde 26.9 ve 4Clpba molekülünde $26,3^\circ$ olduğunu [58] göstermektedir.

İlgili hesaplanan değerler bu değerlerden farklıdır. Çünkü halka ve $-B(OH)_2$ grubu aynı düzlemde olduğu için bu değer 0° 'dir. Teorik yaklaşımın bütün seviyeleri ile potansiyel enerji taramasını 2-Brpba'nın C-C-B-O torsional açısını enerjisi minimuma getirecek yapıya ulaştırmak için yerine getirdik. C-C-B-O torsional açısı 10° 'lik adımlarla değiştirildi.

5.2. Titreşimsel Spektrum

2-Brpba molekülünün spektroskopik datalarının deneysel ve teorik analizi yapıldı. Hesaplamalar gaz fazında yapıldı. Deneyler ise katı numune için gerçekleştirildi. Bu nedenle hesaplanan ve gözlenen titreşimsel dalga sayıları arasında bir miktar uyumsuzluk vardır [5].

2-Brpba için titreşimsel dalga sayıları B3LYP metoduyla 6-31G(d), 6-311++G(d,p) temel setleri ve HF metodu 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplandı. Teorik dalgasayıları deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğu görüldü. Tablo 4.6, 4.7 ve 4.8 hesaplanan titreşimsel dalgasayıları ve deneysel değerleri göstermektedir. Teorik hesaplamalara göre çalıştığımız molekül Cs nokta grubu simetrisine sahip olduğu kabul edilir.

42 normal titreşim Cs simetrisine göre $29A'+13A''$ olarak ayrılır ve 42 temel titreşimin hepsi hem IR hem de Raman aktiftir. Cs yapısı tüm seviyelerde en düşük enerjide olanıdır. Hesaplamaların hepsi en büyükten en küçüğe her bir temel dalga sayısı içinde numaralanmıştır. Deneysel IR ve Raman spektrumu ile B3LYP metoduyla hesaplanan dalgasayılarının her birinin arasında birebir ilişki gösterildi. Yeterince detaylı deneysel bilgilerin eksikliğinden dolayı titreşimsel spektrum Gaussian 03 [55] kullanılarak molekül orbital hesaplama yoluyla elde edildi. Bazı modların düşük IR ve Raman şiddetinden dolayı IR ve Raman spektrumunda onları tespit etmek zordur. 2Brpba'nın titreşimsel modları ilgili optimize-enerji geometrisinde yerine getirilen harmonik dalgasayıları hesaplamaları yoluyla incelendi. TED yardımıyla gerçekleştirilen titreşimsel işaretlemeler ilgili moleküller

ve aynı zamanda teorik hesaplamalardan elde edilen sonuçlar ile kıyaslanarak yapıldı. Modların yaklaşık olarak tarifi de bu yolla gerçekleştirildi.

5.2.1. O-H Titreşimleri

O-H bölgesinde bazı boronik asit moleküllerinin spektrumunda oldukça güçlü ve geniş bandlar 3300 cm^{-1} de meydana gelmektedir. O-H gerilme titreşimleri için bu bandların atanması oldukça açıktır. Hidroksil gruplarına bağlı tipik O-H için pba molekülünde [22], pentafluorophenylboronik [24] molekülünde, 3-4 pridineboronik asit [23] molekülünde, n-butylboronik asit [64] molekülünde, 4Clpba ve 4Brpba [5] moleküllerinin spektrumlarında absorpsiyon bandları $3280, 3467, 3410, 3320, 3306, 3276$ ve 3276 cm^{-1} de gözlenmişti. Bu bantların kuvvetli ve genişleyen dalgasayıları boronik asitlerin farklı çevrelerinde meydana gelen molekül içi hidrojen bağıını gösterir. 2Brpba molekülünde ise iki O-H gerilme titreşimi IR spektrumunda 3265 cm^{-1} de gözlenmiştir. Aynı titreşim raman spektrumunda 3206 ve 3154 cm^{-1} de gözlenmiştir. En kararlı ct formu için B3LYP/6-311++G(d,p) metodu yoluyla teorik olarak öngörülen dalga sayılarının 3687 ve 3605 cm^{-1} olarak hesaplandı. B3LYP/6-31G(d) metodu ile 3635 ve 3577 cm^{-1} , HF/6-311++G(d,p) metodu ile 3797 ve 3786 cm^{-1} olarak hesaplandı. Bunun böyle çıkmasının nedeni moleküliçi hidrojen bağlarından dolayı olabilir.

Literatürde tartışıldığı gibi halojen (F, Cl, Br, ..) eklenmesi O-H gerilme titreşimlerini daha yüksek dalgasayılı bölgeye çıkarır [5]. Bu O-H titreşimlerinin halojen ilavesine karşı duyarlı olduğu anlamına geldiği düşünülür. Bu iki mod TED sütunundaki bulgularda görüldüğü gibi saf gerilme modlarıdır. Yani bu moddaki titreşim neredeyse %100 O-H gerilme titreşimidir.

5.2.2. C-H Titreşimleri

Aromatik bileşikler halka C-H titreşiminden dolayı 3100-3000 cm^{-1} bölgesinde genellikle çoklu zayıf bandlar sergilerler. 2Brpba dört saf C-H titreşim bandına sahiptir. 3, 4, 5 ve 6 mod sayılı skala edilmiş titreşimler C1-H, C2-H, C3-H, C5-H birimlerinin gerilme modlarına karşılık gelir. Benzen halkası titreşim modları olan bu modlar B3LYP/6-311++G(d,p) ile 3069-3037 cm^{-1} aralığında, B3LYP/6-31G(d) ile 3111-3076 cm^{-1} aralığında, HF/6-311++G(d,p) ile 3053-3012 cm^{-1} aralığında aromatik C-H titreşimleri bulundu. Bunlara karşılık gelen deneysel Raman değerleri 3100-3046 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir. Buradan teorik ve deneysel değerlerin uyum içinde olduğu gözlenmektedir. Bütün aromatik C-H gerilme bandları orta ve zayıf şiddette bulundu ve bu karbon atomu üzerindeki negatif yükün azalmasıyla ortaya çıkan dipol momentteki bir azalıştan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu azalma halojen atomunun karbon atomu üzerindeki elektronik etkisinden dolayı meydana geldiği düşünülür. Beklendiği gibi bu dört mod saf gerilme modudur.

Aromatik C-H düzlem bükülme titreşimleri 1230-970 cm^{-1} lik bölgede sıralanır. 2Brpba molekülünün IR spektrumunda 1247, 1162 ve 1112 cm^{-1} de, Raman spektrumunda 1243, 1160 ve 1110 cm^{-1} de kaydedilen orta şiddette bantlar C-H düzlem bükülme titreşimlerine atandı. Gözlenen bu değerler teorik değerlerle uyumludur. B3LYP/6-311++G(d,p) metoduyla hesaplanan teorik değerler 1256,1168 ve 1104 cm^{-1} olarak, B3LYP/6-31G(d) metodu ile 1246,1196 ve 1194 cm^{-1} olarak hesaplandı. IR spektrumunda 951, 871 ve 808 cm^{-1} , Raman spektrumunda 973, 851 ve 743 cm^{-1} olarak gözlenen bu titreşimler 2Brpba benzen halkası için C-H düzlem dışı bükülmesi için atandı. Bu değerler aynı zamanda teorik olarak skala edilmiş harmonik frekans değerleri ile uyum içerisindedir. Teorik değerler B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile 964,872 ve 761 cm^{-1} olarak hesaplanırken B3LYP/6-31G(d) metodu ile 942, 865 ve 752 cm^{-1} olarak hesaplandı.

5.2.3. B(OH)₂ Titreşimleri

Phenylboronik asit'in [37] B-O asimetric gerilme bandı infrared spektrumunda 1370 cm⁻¹ de, pba eklemesinde 1375 cm⁻¹ de meydana gelir. Bu bandlar oldukça şiddetlidir, aynı zamanda phenylboronik asit [22] molekülünde 1349 cm⁻¹ ve pentafluorophenylboronik asit [24] 1350 cm⁻¹ de yeralan asimetric gerilme titreşimlerini de içermektedir. Kahraman ve arkadaşları [65] homo ve heteronükleer bor bileşikleri için $\nu(\text{B-O})$ gerilme titreşimlerini 1370 cm⁻¹'civarındaki bandlarda gözlediler.

Benzer bandlar 2Brpba için FT-IR de 1347 cm⁻¹ de çok şiddetli şekilde, FT-Raman da orta şiddette 1358 cm⁻¹ de gözlendi. Bu titreşimler B3LYP/6-311++G(d,p) temel setinde 1371 cm⁻¹ de, B3LYP/6-31G(d) temel setinde 1376 cm⁻¹ de, HF/6-311++G(d,p) temel setinde ise 1341 cm⁻¹ de teorik olarak hesaplandı. Pba'in 2.pozisyonuna Brom atomunu kattığımızda B-O titreşimini FT-IR spektrumunda ~23 cm⁻¹ kadar azaltarak değiştirdi. TED hesaplamaları gösterdi ki B-O gerilme modu saf bir moddur.

B-O-H deformasyon (bükülme) titreşimleri $\delta(\text{B-OH})$ pba'in infrared spektrumunda 1002 cm⁻¹ de gözlenmişti. Bu band borik asit için 1197 cm⁻¹ ve diphenylboronate için 994 cm⁻¹ de gözlenmiştir [22,23]. 2Brpba molekülünün $\delta(\text{B-OH})$ titreşimleri IR spektrumunda 1027 cm⁻¹, Raman spektrumunda ise 1021 cm⁻¹ de gözlendi. Bu titreşim B3LYP/6-311++G(d,p) teori seviyesinde 1036 cm⁻¹ olarak bulundu.

B-C gerilme bandları Santucci ve Gilman tarafından arilboronik asit [21] titreşimleri için 1080 ve 1110 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Bu band Fanniran ve Shurvell tarafından pba [22] için 1089 cm⁻¹ de gözlenmiştir. 2Brpba molekülünün deneysel IR spektrumunda 1347 ile 1247 arasında band gözlenilmedi. 747 cm⁻¹ de oldukça güçlü bir şekilde gözlenen karma band içerisinde B-C gerilme bandı mevcuttur . 2Brpba molekülünün B-C gerilme bandı 333 cm⁻¹ kadar Brom ilavesinden dolayı negatif bir şekilde değiştiği düşünülebilir. Bu olay ile boronik asitteki B-C titreşimlerinin Brom ilavesine karşı duyarlı olduğu anlamı çıkarılabilir.

5.2.4. C-C Titreşimleri

Halka karbon-karbon gerilme titreşimleri $1625-1430\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde meydana gelir. Genellikle bandlar farklı şiddetlerdedir ve bölgedeki 5 band için Varsanyi [66] tarafından verilen dalgasayıları $1625-1590$, $1590-1575$, $1540-1470$, $1460-1430$ ve $1380-1280\text{ cm}^{-1}$ de gözlemlendi. Bu çalışmada C-C gerilme titreşimleri FT-IR spektrumunda 1588 , 1557 , 1271 , 1110 cm^{-1} de gözlemlendi. Simetrik halka-nefes alma modu genellikle benzen halkasına eklenen tek atomda 1000 cm^{-1} civarında bulundu. 2Brpba molekülünün en kararlı formu olan ct formunda teorik olarak 1048 cm^{-1} de bulunan değer FT-IR spektrumunda 1052 cm^{-1} , FT-Raman spektrumunda ise 1048 cm^{-1} de bulundu. Düzlem içi titreşimler düzlem dışı titreşimlerin dalga sayılarından daha yüksektir. Shimanouchi ve arkadaşları [67] farklı benzen türevlerinin bu titreşimleri için dalgasayıları bilgilerini vermiştir.

2Brpba molekülünün FT-IR spektrumunda 983 , 747 ve 636 ve FT-Raman spektrumunda bandlar 969 , 773 , 524 ve 424 cm^{-1} Phenyl halkanın C-C-C deformasyonu olarak belirlendi. Teorik olarak hesaplanan C-C-C düzlem dışı ve düzlem içi bükülme titreşim modları spektral bilgilerle uyumlu olduğu bulundu. Bu hesaplamaların TED değerleri saf modda değildir. Bu da Tablo 4.7 den görülebilir.

5.2.5 C-Br Titreşimleri

Moleküler simetrisinin düşük olması ve moleküldeki ağır atomların varlığından dolayı karma titreşimler oluşur. Halka ve halojen atomlarının titreşimleri arasındaki burada tartışıldı. Mooney [68,69] C-X grubunun (X=Br, Cl, F, I) titreşimlerini $1129-480\text{ cm}^{-1}$ aralığında bulmuştur. C-Br gerilme titreşimleri FT-Raman spektrumunda orta şiddette bir band olarak 299 cm^{-1} de gözlemlendi. TED hesaplamalarında C-Br titreşimleri 37 no'lu modda C-C-C düzlem bükülme titreşimi, O-B-C bükülme titreşimi ile birlikte görülmektedir. Bu titreşimin teorik dalgasayıları ise B3LYP/6-311++G(d,p) temel seti ile 271 cm^{-1} , B3LYP/6-31G(d) temel seti ile 270 cm^{-1} , HF/6-311++G(d,p) temel seti ile 270 cm^{-1} hesaplandı. C-Br düzlem ve düzlem dışı

bükülme titreşimleri daha düşük olması beklenir. C-Br bükülme titreşimleri FT-Raman spektrumunda 257 cm^{-1} de zayıf şiddette gözlenirken 170 ve 147 cm^{-1} de güçlü şiddette gözlenmiştir. Teorik değerleri ise B3LYP/6-311++G(d,p) temel setinde 247 ve 169 cm^{-1} , B3LYP/6-31G(d) temel seti için 243 cm^{-1} ve 163 cm^{-1} , HF/6-311++G(d,p) için 245 ve 160 cm^{-1} olarak bulundu. Deneysel ve teorik değerlerin birbiriyle uyumlu olduğu gözlemlendi.

5.3. SONUÇ

2-Brpba molekülünün FT-IR ve FT-Raman spektroskopi çalışması ilk kez gerçekleştirildi. Gözlenen ve temel setlerde skala edilen dalgasayıları arasındaki fark oldukça küçüktür. Fakat temel olarak O-H grubunun gözlenen ve skala edilen dalgasayıları arasındaki fark katı fazdaki molekül içi hidrojen bağlarının varlığından dolayı büyük olduğu düşünülmektedir.

DFT dataları genellikle deneysel datalarla iyi uyum sağladığından hesaplamalar DFT fonksiyoneli ile yapıldı. Kıyaslama yapmak için sadece 6-311++G(d,p) setinde HF kullanıldı ve görüldü ki DFT deneysel sonuçlara göre frekans hesabını HF'dan daha iyi bir yaklaşıklıkla vermektedir. Teorik FT-IR ve FT-Raman spektrumunun şekilleri 6-31G(d), 6-31G(d,p), 6-311G(d), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerinde çizildi. Ayrıca kıyaslama yapabilmek için alt kısmına deneysel şekilleri çizildi. Teorik FT-IR ve FT-Raman spektrumu ile deneysel FT-IR ve FT-Raman spektrumu pik değerlerinin aynı noktalarda bulunduğu görüldü.

KAYNAKLAR

- [1] MIYAURA, N., SUZUKI, A., Stereoselective synthesis of arylated (E)-alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalyst. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 19, pp 866-867, 1979.
- [2] MIYAURA, N., SUZUKI, A., Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds. *Chemical reviews.* 95, 7, pp 2457-2483, 1995.
- [3] LARSEN, R. D., KING, A. O., CHEN, C. Y., CORLEY, E. G., FOSTER, B. S., Roberts, F. E., Yang, C., LIEBERMAN, D. R., REAMER, R. A., Efficient synthesis of Losartan, a nonpeptide angiotensin II receptor antagonist. *J. Org. Chem.* 59, 21, pp 6391–6394, 1994.
- [4] MIYAURA, N., YANAGI, T., SUZUKI, A., The Palladium-catalyzed cross-coupling reaction of phenylboronic acid with haloarenes in the presence of bases. *Synth. Commun.* 11, 7, pp 513–519, 1981.
- [5] KURT, M., DFT simulations and vibrational spectra of 4-chloro and 4-bromophenylboronic acid molecules. *Journal of Raman Spectroscopy*, 40,1, pp 67-75, 2009.
- [6] HALL, D. G., *Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis and Medicine*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2005.
- [7] CUTHBERTSON, E., *Boronic Acids: Properties and applications*, Alfa Aesar, Heysham, 2006.
- [8] KHAN, S., KHAN, A., MORRIS, J. H., HARMAN, M., HURSTHOUSE, M. B., Substituted monocarbon carboranes involving thiol, disulfide or dimethyl sulfide ligands. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, pp 119-126, 1992.
- [9] MORRIS, J.H., Boron neutron-capture therapy. *Chemistry in Britain*, 27, 4, pp 331-334, 1991.
- [10] SOLOWAY, A. H., TJARKS, W., BARNUM, B. A., RONG, F. G., BARTH, R. F., CODOGNI, I. M., WILSON, J. G., *The Chemistry of neutron capture therapy*. *Chem. Rev.* , 98, 4, pp 1515–1562, 1998.

- [11] KUMAR, S. K., HAGER, E., PETTIT, C., GURULINGAPPA, H., DAVIDSON, N. E., KHAN, S. R., Design, synthesis, and evaluation of novel boronic-chalcone derivatives as antitumor agents. *J. Med. Chem.*, 46, 14, pp 2813–2815, 2003.
- [12] YANG, W., GAO, X., WANG, B., Boronic acid compounds as potential pharmaceutical agents. *Medicinal Research Reviews*, 23, 3, pp 346–368, 2003.
- [13] MATTHEWS, D. A., ALDEN, R. A., BIRKTOFT, J. J., FREER, S. T., KRAUT, J., X-ray crystallographic study of boronic acid adducts with subtilisin BPN' (Novo). A model for the catalytic transition state. *J. Biol. Chem.*, 250, 18, 7120, 1975.
- [14] KINDER, D. H., FRANK, S. K., AMES, M. M., Analogs of carbamyl aspartate as inhibitors of dihydroorotase: preparation of boronic acid transition-state analogs and a zinc chelator carbamylhomocysteine *J. Med. Chem.* 33, 2, 819, 1990.
- [15] CHEN, X., LIANG, G., WHITMIRE D., BOWEN, J. P., Ab initio and molecular mechanics (MM3) calculations on alkyl- and arylboronic acids *J. Phys. Org. Chem.* 11, 378, 1988.
- [16] KUIVILA, H. G., KEOUGH, A. H., SOBOCZENSKI, E. J., Areneboronates from diols and polyols. *J. Org. Chem.* 19, 780, 1954.
- [17] JAMES, T. D., SHINKAI, S., Artificial receptors as chemosensors for carbohydrates, *Top. Curr. Chem.* 218, 159, 2002.
- [18] MALY, K. E., MALEK, N., FOURNIER, J.-H., RODRIGUEZ-CUAMATZI, P., MARIS, T., WUEST, J. D., Engineering crystals built from molecules containing boron. *Pure Appl. Chem.*, 78, 7, pp. 1305-1321, 2006
- [19] SPORZYŃSKI, A., MIOEKIEWICZ, A., GIERCZYK, B., PANKIEWICZ, R., SCHROEDER, G., BRZEZINSKI, B., Polyoxaalkyl esters of phenylboronic acids as new podands, *J. Mol. Struct.* 791, 1-3, pp 111-116, 2006.
- [20] LEE, H. S., MA, Z. F., YANG, X. Q., SUN, X., MCBREEN, J., Synthesis of a series of fluorinated boronate compounds and their use as additives in lithium battery electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* 151, 9, pp. A1429-A1435, 2004.

- [21] SANTUCI, L., GILMAN, H., Some Bromine-containing and Sulfur-containing aromatic bornic acids, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1, pp 193–196, 1958.
- [22] FANIRAN, J. A., SHURVELL, H. F., Infrared spectra of phenylboronic acid (normal and deuterated) and diphenyl phenylboronate, *Can. J. Chem.*, 46, 12, pp 2089-2095, 1968.
- [23] KURT, M., SERTBAKAN, T.R., ÖZDURAN, M., An experimental and theoretical study of molecular structure and vibrational spectra of 3- and 4-pyridineboronic acid molecules by density functional theory calculations” *Spectrochimica Acta Part A*, 70, 3, pp 664-673, 2008.
- [24] KURT, M, An experimental and theoretical study of molecular structure and vibrational spectra of pentafluorophenylboronic acid molecule by density functional theory and ab initio hartree fock calculations, *Journal of Molecular Structure*, 874, 1-3, pp 159-169, 2008.
- [25] ERDOGDU, Y., GULLUOGLU, M. T., KURT, M., Dft, ft-raman, ft-ir and nmr studies of 2-fluorophenylboronic acid, *Journal of Raman Spectroscopy*, 40, 11, pp 1615-1623, 2009.
- [26] AYYAPHAN, S., SUNDARAGANESAN, N., KURT, M., SERTBAKAN, T.R., ÖZDURAN, M., Molecular structure,vibrational spectroscopic studies and nbo analysis of 3,5-dichlorophenylboronic acid molecule by density functional methods, *Journal of Raman Spectroscopy*, 41, pp1379-1387, 2010.
- [27] ISTANBUL, U., www.istanbul.edu.tr/fen/notlar
- [28] BANWELL, C.N., MCCASH, E.M., *Fundamentals of molecular spectroscopy*. Tata McGraw-Hill Pub.Corn.Lmt., New Delhi, 1995.
- [29] GAZI, U., http://w3.gazi.edu.tr/web/nkaracan/inorganik/simetri_ismlemleri
- [30] OMU, U., gozlemevi.omu.edu.tr/depo/elektromanyetik_spektrum.pdf
- [31] KÖKSAL, F., KÖSEOĞLU, R., *Spektroskopi ve lazerlere giriş*, Nobel yayıncılık, pp. 3,8-10, Ankara, Mart 2010.
- [32] SARIKAYA, Y., *Fizikokimya*, Gazi Kit., pp 1149, Ankara, 2000.
- [33] BALCI, K., *Primidin ve aminopridin moleküllerinin serbest halde ve kompleks yapıdaki titreşim frekanslarının hesaplanması*, Doktora, 8-9, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 2003.
- [34] KARACAN, M.S., *Spektroskopi notları*, Gazi Üniversitesi, www.gazi.edu.tr/mkaracan/enstrumental

- [35] GÖREN, Y., Fenezopridin molekülünün konformasyon analizi ve ab-initio dft yöntemleri ile titreşim frekans ve kiplerinin incelenmesi, Y.Lisans, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mayıs 2009.
- [36] SERT, Y., Hatree-fock ve yoğunluk fonksiyon teori metotlarıyla 2-,3- ve 4-triflorometilbenzaldehit moleküllerinin titreşimsel yapıları, Y.Lisans, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta 2008.
- [37] KUTLU, N., 4-Amino-1h-benzo[4,5] imidazo [1,2-a] primidin-2-one bileşiğinin koordinasyon modları ve titreşim frekanslarının Gaussian 03 İle İncelenmesi, Yüksek Lisans , Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- [38] DURMUŞ, U., Yarı iletken kristallerinin optiksel özelliklerinin incelenmesi, Y.Lisans, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, 2009.
- [39] SKOOG, D.A., HOLLER, F.J., NİEMAN, T.A., Enstrumental Analiz, Bilim Yay., Ankara, p 931, 2001.
- [40] ERDİK, E., Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Kit., Ankara, 572, 1998-2001.
- [41] Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi (w3.gazi.edu.tr.) Raman Spektroskopisi p.p.t. Hook
- [42] KÜÇÜK, V., Kantil ve metil türevleri, hidroksi nitropiridin ve hidroksimetil nitropiridin moleküllerinin hartree-fock ve yoğunluk fonksiyon teori metodlarıyla titreşim analizleri ve moleküler yapıları, Doktora, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta 2009.
- [43] ÇELİK, İ., Akkurt, M., İde, S., Tutar, A., Çakmak, O., Optimization by quantum mechanical methods, comparing the electronic and structural parameters obtained with the results of X-ray structure analysis. journal of science, 16, 1, 27, 2003
- [44] AKKUŞ, H., SbSI Kristalinin Elektronik ve Optik Özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin Uygulanması , 113, Adana, 2007.
- [45] KOÇ, H., Sb₂S₃ ve SbI₃ kristallerinin enerji band yapısı ve optik özellikleri ab-initio hesaplamaları, Doktora T., Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2010.
- [46] HARTREE, D.R., The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field: parts I, II, III, Proc.Cambridge Phil. Soc., 24-89, 111, 426, 1928.

- [47] FOCK, V., Näherungsmethode zur Lösung des quanten-mechanischen Mehrkörperprobleme, Z. Phys, 61, 126-148, 1930.
- [48] BORN, M., OPPENHEIMER, R., Zur quantentheorie der molekeln. Ann.Phys.84, 20, 457, 1927.
- [49] ÇELİK, G., SrTiO₃ ve SrZrO₃ kristallerinin enerji band yapısı ve optik özelliklerinin incelenmesi ab-initio hesaplamaları, Yüksek L., Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2010.
- [50] PULAY, P., Analytical derivative methods in quantum chemistry, Ab Initio Methods in Quantum Chemistry-11. Ed. By K.P. Lawley, John Wiley and Sons Inc., New York, 1987.
- [51] BECKE, A. D., Density funtional thermochemistry III. The role of exact exchange, J.Chem. Phys., 98, 5648, 1993.
- [52] GILL, P.M.W., DFT, HF and self consistend field, Enc. of Comp. Chemistry, John Wiley and Sons Inc., New York, 1998.
- [53] BECKE, A. D., Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, J. Chem. Phys., 98, 7, 5648, 1993
- [54] WILSON, E. B., Decius, J. C., Cross P. C., Molecular Vibrations, Dover Pub. Inc., New York, 1980.
- [55] FRISCH, M. J., TRUCKS, G. W., SCHLEGEL, H. B., G. E. SCUSERIA, ROBB, M. A., CHEESEMAN, J. R., MONTGOMERY, J. A. Jr, VREVEN, T., KUDIN, K. N., BURANT, J. C., MILLAM, J. M., IYENGAR, S. S., TOMASI, J., BARONE, V., MENNUCCI, B., COSSI, M., SCALMANI, G., REGA, N., PETERSSON, G. A., NAKATSUJI, H., HADA, M., EHARA, M., TOYOTA, K., FUKUDA, R., HASEGAWA, J., ISHIDA, M., NAKAJIMA, T., HONDA, Y., KITAO, O., NAKAI, H., KLENE, M., LI, X., KNOX, J. E., HRATCHIAN, H. P., CROSS, J. B., ADAMO, C., JARAMILLO, J., GOMPERS, R., STRATMANN, R. E., YAZYEV, O., AUSTIN, A. J., CAMMI, R., POMELLI, C., OCHTERSKI, J. W., AYALA, P. Y., MOROKUMA, K., VOTH, G. A., SALVADOR, P., DANNENBERG, J. J., ZAKRZEWSKI, V. G., DAPPRICH, S., DANIELS, A. D., STRAIN, M. C., FARKAS, O., MALICK, D. K., RABUCK, A. D., RAGHAVACHARI, K., FORESMAN, J. B., ORTIZ, J. V., CUI, Q., BABOUL, A. G., CLIFFORD, S., CIOSLOWSKI, J., STEFANOV, B. B., LIU, G., LIASHENKO, A., PISKORZ, P., KOMAROMI, I., MARTIN, R. L., FOX, D. J., KEITH, T., AL-LAHAM, M. A., PENG, C. Y., NANAYAKKARA, A., CHALLACOMBE, M., GILL, P. M. W., JOHNSON, B., CHEN, W., WONG, M. W., GONZALEZ, C., POPLE, J. A., Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.

- [56] KURT, M., Bazı metal(I I) benzimidazol bileşiklerin yapılarının kırmızı altı spektroskopisi yöntemiyle araştırılması ve 1,2-bis(4-piridyl) etan molekülünün titreşim spektrumunun teorik olarak incelenmesi, G.Ü. Fen Bilimleri E., Doktora T., 112, Ankara 2003.
- [57] RETTIG, S. J., TROTTER, J., XRD crystal structure of phenylboronic acid molecule, *Can. J. Chem.*, 55, 3071, 1977.
- [58] SHIMPI, M. R., SEETHALEKSMI, N., PEDIRETTI, V. R., Crystal geometry of 4-halophenylboronic acid molecules, *Cryst. Growth Des.*, 7, 10, 1958, 2007.
- [59] HORTON, P. N., HURSTHOUSE, M. B., BECKET, M. A., HANKEY, M. P. R., *Acta Crystallogr., Sect. E, Struct. Rep.*, E60, 2204, 2004.
- [60] WU, Y. M., DONG, C. C., LIU, S., ZHU, H. J., WU, Y. Z., *Acta Crystallogr., Sect. E, Struct. Rep.*, E62, 4236, 2006.
- [61] BHUVANESH, N. S. P., REIBENSPIES, J. H., ZHANG, Y., LEE, P. L., *J. Appl. Crystallogr.*, 38, 632, 2005.
- [62] CHEN, X., LIANG, G., WHITMIRE, D., BOWEN, J. P., *J. Phys. Org. Chem.* 11, 378, 1988.
- [63] RODRIQUEZ, P., VARGAS, C. G., MARRIS, T., WUEST, C. D., HOPFL, H., *Acta Crystallogr.*, E60, 1316, 2004.
- [64] CYRANSKY, M. K., JEZIERSKA, A., KLIMENTOWSKA, P., PANEK, J. J., ZUKOWSKA, G. L., SPORZYNSKI, J. *Chem. Phys.*, 128, 124512, 2008.
- [65] KAHRAMAN, G., BESKARSCLES, O., RZAVE, Z. M., PİSKİN, E., *Polymer*, 45, 5813, 2004.
- [66] VARSANYI, G., Assignments for vibrational spectra of seven hundred benzene derivatives, *Academic Kiado, Budapest*, 1, 2, 1973.
- [67] SHIMANOUCI, T., KAKIUTI, Y., GAMO, I., *J. Chem. Phys.*, 25, 1245, 1956.
- [68] MOONEY, E. F., *Spectrochim. Acta*, 20, 1021, 1964.
- [69] MOONEY, E. F., *Spectrochim. Acta*, 19, 877, 1963.
- [70] FRISCH, A., NIELSEN, A. B., HOLDER, A. J., *Gaussview users manual* Gaussian inc., Pittsburg.

ÖZGEÇMİŞ

Yemliha Altıntaş 1982 yılında Dörtöyol'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Dörtöyol'da tamamladı. 1999 yılında Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü kazandı. 2003 de Fizik Bölümünden 1. olarak mezun oldu. 2003 yılında Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Tezsiz yüksek lisans'a başladı. 2005 yılında tezsiz yüksek lisansı tamamladı. 2009 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisans'a başladı. 2003-2011 yılları arasında Milli Eğitime bağlı Özel Öğretim Kurumlarında Fizik öğretmenliği yaptı. 2011 yılında Erciyes Üniversitesinde Araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. Evli ve bir çocuk babasıdır.