

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

**NİKEL İÇEREN AMİNOBENZALDEHİT TİYOSEMİKARBAZON  
MOLEKÜLÜNÜN GEOMETRİK, SPEKTROSKOPİK VE OPTİK  
ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Zeynep ÇALIŞ**

**Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Yusuf ATALAY**

**Aralık 2020**

## BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Zeynep ÇALIŞ

11.12.2020



## ÖNSÖZ

Fizikte ilerlemem konusunda beni destekleyen ve her zaman yol gösteren değerli hocam Prof. Dr. Yusuf ATALAY'a, yüksek lisans öğrenimim boyunca yardımlarını ve desteğini gördüğüm sayın Doç. Dr. Ömer TAMER hocama ve çalışma sürecinde yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşım Sümeyye BÜYÜKKAZAZ'a en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Beni alanımda yükselmem için cesaretlendiren ve her zaman maddi ve manevi olarak destekleyen annem Makbule KOZAN ve babam Güngör KOZAN'a, her türlü sıkıntıyı beraber aştığım canım eşim Hazer ÇALIŞ'a, her zaman yanımda olan dedem Mehmet KOZAN ve desteklerini esirgemeyen abim İbrahim KOZAN ve yengem Merve KOZAN'a sonsuz teşekkürler.

Bu tezi canım babam Güngör KOZAN'a ithaf ediyorum.

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vii
TABLOLAR LİSTESİ .....	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY .....	x
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2.	
CEABTSC'NİN KİMYASAL YAPISI .....	3
BÖLÜM 3.	
NÜKLEER MANYETİK REZONANS (NMR) SPEKTROSKOPİSİ.....	5
3.1. Spektroskopi Olarak Manyetik Rezonans .....	5
3.2. Nükleer Manyetik Rezonansın Temel İlkeleri .....	5
3.2.1. Kimyasal kayma .....	9
3.2.2. Spin-spin çiftlenimi .....	11
BÖLÜM 4.	
MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ.....	13
4.1. Ultraviyole(UV) Işınları .....	13
4.2. Infrared Spektroskopisi .....	14
4.2.1. Yakın infrared bölge.....	15

4.2.2. Orta infrared bölge .....	15
4.2.3. Uzak infrared bölge.....	15
4.3. Klasik Kuram .....	15
4.4. Kuantum Kuramı.....	16
4.5. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri .....	17
4.5.1. Moleküllerde titreşim türleri .....	18
4.5.1.1. Gerilme (esneme) titreşimi .....	18
4.5.1.2. Açık bükülme titreşimleri.....	18
4.5.1.3. Düzlem dışı açı bükülmesi.....	20
4.6. Grup Frekansları.....	20
4.6.1. Grup frekanslarına etkiyen faktörler .....	21
4.6.1.1. Molekül içi etkiler.....	22
4.6.1.2. Molekül dışı etkiler.....	22

## BÖLÜM 5.

HESAPLAMA METOTLARI .....	24
5.1. Kuantum Mekaniğinde Kuramsal Hesaplamalar .....	24
5.1.1. Schrödinger denklemi .....	24
5.1.2. Born-Oppenheimer yaklaşıklığı .....	26
5.2. Moleküler Spektroskopide Kuramsal Hesaplamalar.....	27
5.2.1. Ab-initio moleküler orbital yöntemleri .....	27
5.2.2. Hartree Fock öz uyumlu alan teorisi (HF-SCF).....	28
5.2.3. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory, DFT).....	31
5.2.4. B3LYP karma yoğunluk fonksiyoneli teorisi .....	35
5.2.5. Yarı-deneysel (semi-empirical) moleküler yöntemler .....	36
5.3. Geometrik Optimizasyon ve Enerji Hesabı .....	36
5.4. Lineer Olmayan Optik Analiz (NLO) .....	38

## BÖLÜM 6.

### NİKEL İÇEREN AMİNOBENZALDEHİT TİYOSEMİKARBAZON'UN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK

İNCELENMESİ .....	40
6.1. Nikel İçeren Aminobenzaldehit Tiyosemikarbazon'un Geometrisi....	40
6.2. Yapısal Parametreleri .....	41
6.3. Infrared Spektrumu .....	43
6.4. Kimyasal Kayma Değerleri .....	50
6.5. Elektronik Özellikler .....	52
6.6. Lineer Olmayan Optik Analiz .....	53
6.7. MEP (Moleküler Elektrostatik Potansiyel) Analizi .....	54
6.8. NBO (Natural Bond Orbital) Analizi .....	55

## BÖLÜM 7.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	57
KAYNAKLAR .....	58
ÖZGEÇMİŞ .....	65

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

a.u.	: Atomik birim
B3LYP	: Lee-Yang-Parr korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma Metodu
$\vec{B}_0$	: Dış manyetik alan vektörü
$c_{\mu i}$	: Moleküler orbital açılım katsayısı
DFT	: Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory)
E	: Elektron yükü ( $1e=1,6 \times 10^{-19}C$ )
$\Delta E$	: Enerji farkı
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi
FT-NMR	: Fourier dönüşümlü nükleer manyetik rezonans
GIAO	: Ayar içeren atomik orbital (Gauge Including Atomic Orbital)
Hartree	: Hartree birimi (27,192 eV)
HF	: Hartree-Fock
HF-SCF	: Hartree-Fock öz uyumlu alan teorisi (Hartree-Fock Self Consistent Field)
$\vec{H}$	: Hamiltoniyen operatörü
$H_0$	: Manyetik alan şiddeti
$h$	: Planck sabiti
$\hbar$	: $h$ Planck sabitinin $2\pi$ ' ye bölümü
IR	: Infrared
I	: Çekirdek spini
$\vec{I}$	: Açısal momentum
J	: Spin yarıma sabiti
LMN	: L-metiyoninyum nitrat

NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
Ppm	: Milyonda bir kısım (parts per million)
TMS	: Tetrametilsilan ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ )
T	: Kıvrılma
UV	: Ultraviyole
$V_{\text{çç}}$	: Çekirdek-çekirdek arasındaki itme enerjisi
$V_{\text{çe}}$	: Çekirdek-elektron arasındaki çekim enerjisi
$V_{\text{ee}}$	: Elektron-elektron arasındaki itme enerjisi
$\Delta$	: Açık bükülme titreşimi
Z	: Relative spin polarizasyonu
$\Lambda$	: Dalgaboyu
$\mu$	: Etkin kütle
$\vec{\mu}$	: Manyetik moment vektörü
$\nu$	: Frekans, gerilme titreşimi
$\Omega$	: Larmor frekansı
$\Psi$	: Dalga fonksiyonu
$\Gamma$	: Jiromanyetik oran, Düzlem dışı açı bükülmesi
$\Delta_s$	: Makaslama
$P_r$	: Sallanma
$\Sigma$	: Perdeleme sabiti
T	: Burulma



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. CEABTSC'nin yapısı .....	3
Şekil 3.1. $B_0$ manyetik alanında bir protonun enerji halleri.....	8
Şekil 4.1. (a) Simetrik gerilme titreşimleri (b) Asimetrik gerilme titreşimleri.....	18
Şekil 4.2. Açık bükülme titreşimi .....	18
Şekil 4.3. Makaslanma titreşimi .....	19
Şekil 4.4. Sallanma titreşimi .....	19
Şekil 4.5. Dalgalanma titreşimi.....	19
Şekil 4.6. Kıvrılma titreşimi .....	20
Şekil 4.7. Burulma titreşimi .....	20
Şekil 4.8. Düzlemdışı açı bükülmesi .....	20
Şekil 5.1. Torsiyon açısının fonksiyonu olarak enerjinin değişimi .....	38
Şekil 6.1. Ni(CEABTSC) <sub>2</sub> kompleksinin geometrik yapısı.....	40
Şekil 6.2. Ni(CEABTSC) <sub>2</sub> kompleksinin teorik olarak B3LYP yöntemi ile elde edilen moleküler yapısı .....	41
Şekil 6.3. Ni(CEABTSC) <sub>2</sub> kompleksinin teorik IR spektrumu.....	44
Şekil 6.4. Ni(CEABTSC) <sub>2</sub> kompleksinin deneysel IR Spektrumu .....	45
Şekil 6.5. FT-NMR ile Ni(CEABTSC) <sub>2</sub> kompleksine ait <sup>1</sup> H NMR.....	51
Şekil 6.6. Ni(CEABTSC) <sub>2</sub> kompleksine ait HOMO ve LUMO orbitalleri .....	53
Şekil 6.7. Ni(CEABTSC) <sub>2</sub> kompleksinin B3LYP hesaplamaları ile alınan MEP görüntüsü .....	55

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1. Bazı atom çekirdeklerine ait katsayılar.....	7
Tablo 4.1. Infrared spektral bölgeler.....	14
Tablo 4.2. Bazı grup frekansları.....	21
Tablo 6.1. CEABTSC molekülünün teorik ve deneysel bağ uzunluğu değerleri ..	42
Tablo 6.2. CEABTSC molekülünün teorik ve deneysel bağ açısı değerleri.....	43
Tablo 6.3. Ni(CEABTSC) <sub>2</sub> kompleksinin teorik ve deneysel titreşim frekansları	47
Tablo 6.3. (Devamı) .....	48
Tablo 6.3. (Devamı) .....	49
Tablo 6.4. Ni(CEABTSC) <sub>2</sub> kompleksinin deneysel ve teorik kimyasal kayma değerleri.....	52
Tablo 6.5. Ni(CEABTSC) <sub>2</sub> kompleksinin hesaplanan lineer olmayan optik parametreleri .....	54
Tablo 6.6. Ni(CEABTSC) <sub>2</sub> kompleksi için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri .....	56

## ÖZET

Anahtar Kelimeler: Tiyosemikarbazon, p-[N, N-Bis (2-kloroetil)] aminobenzaldehit tiyosemikarbazon, DFT, IR spektrumu,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR, NLO ve NBO analizleri, HOMO-LUMO enerjileri, PBE1PBE, B3LYP.

Tezde yapılan bütün teorik hesaplamalar Gaussian 09W ve GaussianView 5 paket programları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Aminobenzaldehit tiyosemikarbazon molekülünün taban durumu geometrik yapısı yoğunluk fonksiyonel teorisinin (DFT) B3LYP ve PBE1PBE metotları ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak yapılmıştır. Aminobenzaldehit tiyosemikarbazon molekülüne ait titreşim spektrumu hesaplanarak koordinat işaretleme ile titreşim modları belirlenmiştir. Aynı yöntemler ve baz seti kullanılarak  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR kimyasal kayma değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen teorik sonuçlar deneysel veriler ile karşılaştırıldığında aralarında iyi bir uyum olduğu görülmüştür. Aminobenzaldehit tiyosemikarbazon molekülü için UV-vis spektrumu ve HOMO-LUMO enerjileri hesaplanmıştır. Ek olarak, doğrusal olmayan optik özellikler ve doğal bağ orbital analizi DFT yöntemleri kullanılarak yapılmıştır.

# **THEORETICAL INVESTIGATIONS OF GEOMETRIC, SPECTROSCOPIC AND OPTICAL PROPERTIES OF AMINOBENZALDEHYDE THIOSEMICARBAZONE COMPOUND CONTAINING NICKEL**

## **SUMMARY**

Keywords: Thiosemicarbazone, p-[N, N-Bis(2chloroethyl)] aminobenzaldehyde thiosemicarbazone, DFT, IR spectrum,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR, NLO and NBO analyses, HOMO-LUMO energies, PBE1PBE, B3LYP.

All theoretical calculations in the thesis were performed using Gaussian 09W and GaussianView 5 package programs. The ground state geometric structure of aminobenzaldehyde thiosemicarbazone molecule was made by using B3LYP and PBE1PBE methods of density functional theory (DFT) and 6-311 ++ G (d, p) basic set. The vibration spectrum of the aminobenzaldehyde thiosemicarbazone molecule was calculated and the vibration modes were determined by coordinate marking.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shift values were calculated using the same methods. When the theoretical and experimental results were compared, it was found to be a good agreement between them. UV-vis spectrum and HOMO-LUMO energies for the aminobenzaldehyde thiosemicarbazone molecule were calculated. In addition, nonlinear optical properties and natural bond orbital analysis were performed by using DFT methods.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Tiyosemikarbazonun kimyası, şelatlama yapısı, biyomedikal özellikleri, yapısal çeşitlilikleri, kromojenik renk ve pigmentleri, iyon algılayıcı ve fotoizomerizm yeteneklerinden dolayı büyük ilgi görmektedir [1-5]. Uzun zincirli yapıları nedeniyle çok esnekler ve çeşitli metal iyonları ile bağlantılar oluştururlar [6].

Tiyosemikarbazon  $\{R^1R^2C=N^3-N^2H-C(=S)-NR^3R\}$ , NNS verici atomuna sahiptir ve genellikle sırasıyla dört veya beş üyeli halka oluşturan  $N^2$ , S veya  $N^3$ , S donör atomu yoluyla metale bağlanır. Tiyosemikarbazonlar (TSC) ve metal kompleksleri, birkaç yıldır birçok araştırmacının büyük ilgisini çekmektedir. Çeşitli kimyasal ve yapısal özelliklerinin yanı sıra, bu bileşiklere olan ilgi, geniş biyolojik aktivite yelpazesinden de kaynaklanmaktadır. Biyolojik önemi, çok çeşitli antibakteriyel, antimalaryal, antiviral, antineoplastik ve antileprotik aktivitelerle kanıtlanmıştır [7,8]. Bu tür farmakolojik aktiviteler, bu ligandın Fe, Cu, Ni gibi biyolojik olarak önemli metal iyonları ve bunların indirgeyici kapasiteleri ile güçlü şelatlama kabiliyetinden kaynaklanır [9-14].

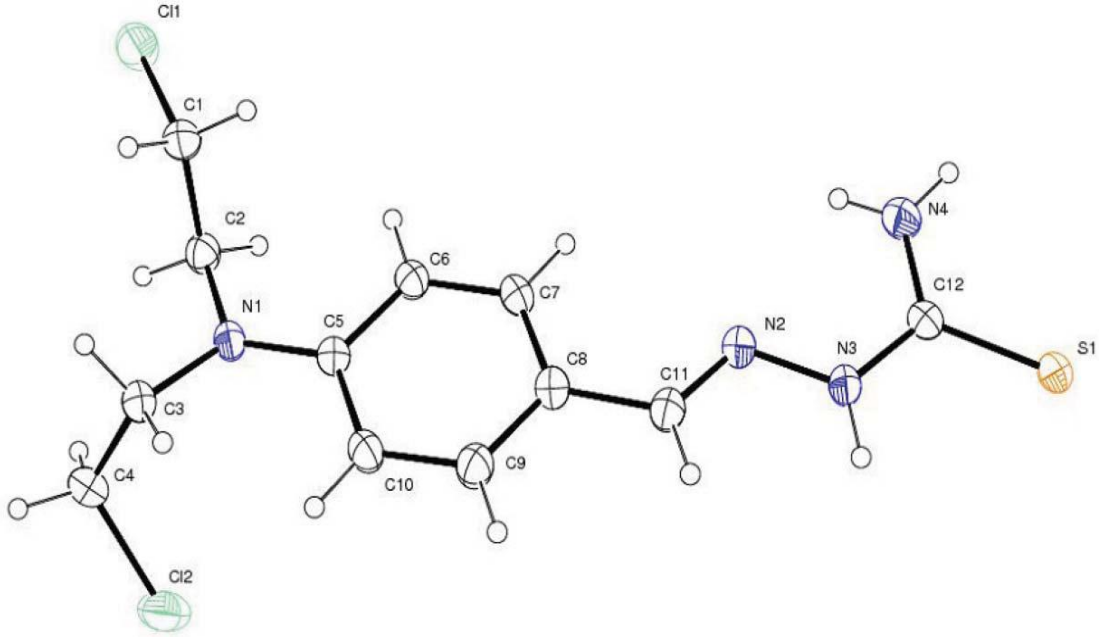
Çok çeşitli biyolojik aktiviteler sergileyen tiyosemikarbazonlar [15-21] bu kabiliyetleri sayesinde, birçok hastalığın tedavisinde ilaç olarak ümit verici olan, biyokimyasal açıdan ilginç bileşiklerdir [22-29]. Bir aldehit veya bir keton arasındaki tiyosemikarbazon oluşumuna neden olan tiyosemikarbazidler yoğunlaşma reaksiyonu basittir ve normalde olarak yüksek ürün verimi verir, ancak ürünün sudaki kısıtlı çözünürlüğü, yani bu reaksiyonların tamamlanmasını sağlayan aynı itici güç, bu moleküler sistemlerin en büyük dezavantajlarından biridir [30,31].

Bu çalışmada, Gaussian 09W [32] ve GaussView 5 [33] paket programları kullanılarak nikel içeren aminobenzaldehit tiyosemikarbazon molekülünün geometrik optimizasyonu ve titreşim frekansları,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR kimyasal kaymaları, infrared titreşim frekans değerleri ve elektronik geçişler B3LYP (Lee-Yang-Parr korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu) [34,35] ve PBE1PBE [36] metotları ile 6-311++G(d,p) [37] temel seti kullanılarak teorik olarak elde edildi.

Titreşim modlarının detaylı adlandırılması koordinat işaretleme yöntemi ile yapıldı. Kimyasal kayma değerleri nükleer manyetik hesaplamalarda yaygın olarak kullanılan GIAO yaklaşımı [38] ile elde edildi. Elde edilen teorik değerler, deneysel verilerle karşılaştırıldı.

## BÖLÜM 2. CEABTSC'NİN KİMYASAL YAPISI

Tiyosemikarbazon (TSC) türevleri antiviral, antineoplastik, antimalariyal, antifungal ve antibakteriyal özelliklerinden dolayı farmakolojide büyük ilgi görmektedir [39]. Bu bileşiklerin biyolojik aktivitelerinin, molekülün iki azot atomu ve bir kükürt atomu ile esansiyel ağır metal iyonları arasında oluşan üç dişli şelat oluşturma yeteneğinden kaynaklanabileceği belirtilmektedir [40]. Bazı araştırmacılar ligandlara göre şelatların daha aktif olduğunu ve aromatik aldehytlerle süstitüe olmuş TSC'ler ve metal komplekslerinin güçlü bir farmakolojik etkiye sahip olduklarını rapor etmektedirler [41].



Şekil 2.1. CEABTSC'nin yapısı

Bu çalışmada ise Ni(CEABTSC)<sub>2</sub> kompleksinin geometrik parametreleri, IR, NMR, Homo-Lumo Enerjileri, NLO, MEP ve NBO zellikleri teorik yöntemler kullanarak incelendi ve deneysel verileri olan çalışma sonuçlarıyla karşılaştırıldı ve sadece teorik olarak yaptığımız çalışmaları yorumlamaya çalıştık.



## BÖLÜM 3. NÜKLEER MANYETİK REZONANS (NMR) SPEKTROSKOPİSİ

### 3.1. Spektroskopi Olarak Manyetik Rezonans

Manyetik Rezonans yönteminde çekirdek ve elektronların spinleriyle manyetik momentleri kullanılarak, moleküler yapının elektronik, dinamik ve reaktiflik açılarından incelenmesi mümkün olabilmektedir. İncelemeler yoğun fazlarda, yani çözelti ya da katı numunelerde gerçekleştirilmektedir [42].

Nükleer manyetik rezonansta çekirdek spini, yapıyı ve etrafındaki elektron bulutlarının dinamiğini, ayrıca komşu çekirdeklere çiftlenim özelliklerini araştırmada kullanılır. 1946 yılından keşfi yapılan bu spektroskopik teknik günümüzdeki birçok moleküler spektroskopik teknik arasında, üst seviyede yerini almış bulunmaktadır. Dinamik süreçlerin çalışılması, hidrojenin yanı sıra başka çekirdeklerin kullanarak rezonans oluşturulması ve iki boyutlu ve uzaysal olarak çözülmüş spektroskopilerle ilgili uygulamalar bu spektroskopik yöntemin geniş uygulamalarına örnekler teşkil etmektedirler [42].

### 3.2. Nükleer Manyetik Rezonansın Temel İlkeleri

Manyetik rezonans, manyetik momentleri ve açısal momentumu olan manyetik sistemlerde bulunan bir olay olarak bilinmektedir. Atomik düzeyde bilgi verme yeteneği olduğu için manyetik rezonansın fizikle kaynaşmasının nedenlerinden biridir. Birçoğu çekirdek spine (I) sahip olduğu için açısal momentuma ( $\vec{I}$ ) ve manyetik momente ( $\vec{\mu}$ ) sahip olur [43].

Atom çekirdekleri manyetik momente sahiptirler:

$$\mu_I = \gamma I \quad (3.1)$$

Burada  $I$  çekirdeğin açısal momentumunu (spinini) ve  $\gamma$  ise jiromanyetik oranı göstermektedir. Nükleer manyetik momentin birimi olarak  $\mu_N$  çekirdek manyetonunu gösterirsek (ki bu  $\mu_B$  bohr manyetonununun elektronun kütesinin protonun kütesine oranı kadar küçüktür), bu durumda şu ifadeye ulaşırız:

$$\mu_I = \frac{eI\mu_N}{\hbar} \quad \mu_N = 0.505 \cdot 10^{-26} \text{ A} \cdot \text{m}^2 \quad (3.2)$$

Bu eşitlik çekirdek  $g$  çarpanını tanımlamaktadır:  $g_I = (\gamma\hbar/\mu_N)$ . Bu, aynı zamanda çekirdeğin manyetik momentini de tanımlamada kullanılacak, boyutsuz bir sayıdır. Elektronik kabuklara ait Lande  $g$ -çarpanının tersine bu  $g_I$  çarpanı kuantum sayılarının kombinasyonundan elde edilmez; aksine sıfırdan farklı  $I$  spinine sahip her bir molekül için deneysel olarak belirlenmek durumundadır.

Çekirdek spin vektörü

$$|I| = \sqrt{I(I+1)}\hbar \quad (3.3)$$

bağıntısına uyar.  $I$  çekirdek spin kuantum sayısı (ki aynı zamanda ‘çekirdek spini’ olarak da anılmaktadır) ya tam ya da yarım tamsayı değerler alabilmektedir. Kararlı çekirdekler için çekirdek taban hali 0 ile 8 arasında değerler alabilmektedir (mesela  $^{178}_{72}\text{Hf}$  yarı kararlı çekirdeği için bu değer 8’dir.).

Spin ve manyetik momentin  $z$ -bileşeni olarak da isimlendirilen bir kuantumlanma eksenini, mesela, bir dış  $B_0$  alanı uygulanmasıyla tanımlanabilmektedir.  $z$ -bileşeni

$$(I)_z = m_I \hbar, \quad m_I = I, I-1, \dots, -1 \quad (3.4)$$

$$(\mu)_z = \gamma \hbar m_I = g_I \mu_N m_I \quad (3.5)$$

şartlarına uyar. Bu yüzden, çekirdek açısal momentum vektörü ve bu kuantumlanma eksenine göre çekirdek manyetik momenti için  $2I+1$  mümkün yönelim söz

konusudur. Basit olması için, çekirdek momenti olarak  $(\mu)_z$ 'nin mümkün en büyük değeri, yani  $\mu_I = g_I I \mu_N$  değeri sıklıkla kullanılmaktadır.

$\mu_I$  manyetik momenti ve  $g_I$  çarpanı pozitif yada negatif işarete sahip olabilir. Pozitif işaretin anlamı  $\mu_I$  ve  $I$ 'nin aynı yönlü olmasıdır ki bu dönen pozitif bir yük için klasik elektrodinamikten bilinen sonuçla da uyum içindedir. Negatif işaret ise, iki vektörün zıt yöneltmelerine işaret etmektedir. 3.1. tablosu nükleer manyetik rezonansa önemli olan bazı çekirdekler için  $I$ ,  $g_I$  ve  $\mu_I$ 'nin değerlerini göstermektedir.

Manyetik momenti sebebiyle  $B_0$  dış manyetik alanındaki bir çekirdek,  $m_I = I, I-1, \dots, -I$  manyetik kuantum sayısını göstermek üzere

$$V = -\mu_I \cdot B_0 = -g_I \mu_N B_0 m_I \quad (3.6)$$

manyetik etkileşme enerjisine sahiptir.

Çekirdek	$I$	$g_I$	$\mu_I$ ( $\mu_N$ biriminden)
$^1\text{H}$	$\frac{1}{2}$	5,5856912	2,7928456
$^2\text{H}$	1	0,8574376	0,8574376
$^{13}\text{C}$	$\frac{1}{2}$	1,40482	0,70241
$^{14}\text{C}$	0	0	0
$^{14}\text{N}$	1	0,4037607	0,4037607
$^{17}\text{O}$	$\frac{5}{2}$	-0,757516	-1,89379
$^{19}\text{F}$	$\frac{1}{2}$	5,257732	2,628866
$^{31}\text{P}$	$\frac{1}{2}$	2,26320	1,1316

Tablo 3.1. Moleküllerin nükleer spin rezonans spektroskopisinde önemli olan bazı atom çekirdeklerine ait katsayılar.

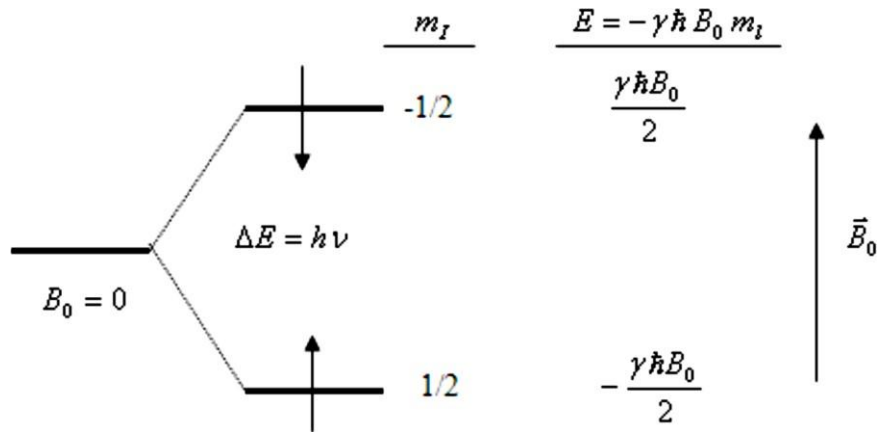
$B_0$  alanındaki manyetik momentlerin komşu, yani  $\Delta m_I = \pm 1$  olan iki yönlenimi arasındaki enerji farkı

$$\Delta E = g_I \mu_N B_0 \quad (3.7)$$

kadardır. Eğer,

$$\nu = \frac{\Delta E}{\hbar} = \frac{g_I \mu_N}{\hbar} B_0 \quad (3.8)$$

frekanslı elektromanyetik radyasyon  $B_0$ 'ın yönüne dik bir yöndeki karşılık gelen çekirdekleri içeren bir numuneye uygulanırsa, bu radyasyon numune tarafından soğurulabilir ve (3.6) ifadesinden de görülebileceği üzere, çekirdek spininin mümkün yönelimleri arasındaki geçişlerde artış sağlayabilir. Bu süreç çekirdek spin rezonansı olarak isimlendirilmektedir (Şekil 3.1. bkz.).



Şekil 3.1.  $B_0$  manyetik alanında bir protonun enerji halleri.

(3.8) eşitliği  $\nu = 42.576$  MHz frekansında 1T (=10 kG) büyüklüğündeki bir alanda protonlar için gerçekleştirilebilir. Bu ise 7 m civarında  $\lambda$  dalga boyuna sahip bir radyasyona karşılık gelir ki bunun  $\Delta E$  enerji kuantumu yaklaşık olarak  $1.8 \cdot 10^{-7}$  eV civarındadır.

Genelde,  $\nu$   $s^{-1}$  ve  $B_0$  Gauss cinsinden yazılmak kaydıyla rezonans şartını

$$\nu = 762.3 \frac{\mu_0}{1} B_0$$

şeklinde yazarız.

Çekirdek (nükleer) spin rezonansı genelde NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) olarak kısaltılmaktadır.

### 3.2.1. Kimyasal kayma

Proton  $\frac{1}{2}$  olan spin değeri nedeniyle manyetik alan içinde tutulduğunda iki spin enerji düzeyi oluşmaktadır. Uygun bir radyo dalgası fotonu ile etkileştiğinde proton manyetik rezonansa gireceğinden, NMR yöntemiyle bir örnekte hidrojen atomu olup olmadığını anlamak ve varsa ne kadar hidrojen atomu olduğunu ölçmek mümkündür. Fakat, yöntemin gücü bu kadarla kısıtlı değildir. Bu zamana kadar çekirdeklerin manyetik rezonansları tartışılırken, gerçeğin tersine bunların atomlarda elektronlarla beraber olduğu dikkate alınmadı. Bu elektronların etkisinde olmayan yalın bir çekirdeğin maruz kaldığı dış manyetik alan değeri ve elektron bulutuyla sarılı bir çekirdeğin hissettiği dış manyetik alan değeri farklıdır. Çekirdeği saran elektron bulutunun dıştan uygulanan manyetik alan içindeki hareketi sonucu bir manyetik alan oluşur ve bu alan dış manyetik alana zıt yönde olup dıştan uygulanan alanın etkisini azaltmaktadır. Bu sebeple, elektronlarla sarılı bir çekirdeğin belli bir radyo dalga fotonu ile rezonansa girebilmesi için dıştan uygulanan alan değerini biraz daha arttırmak gereklidir. Elektronların bu etkisine “perdeleme etkisi” adı verilir. Elektronların çekirdeği dış, manyetik alana karşı ne kadar perdeleyeceği, o çekirdeğin maruz kaldığı elektron yoğunluğuna bağlıdır ve  $\sigma$  ile gösterilen perdeleme sabiti ile verilmektedir [44].

Atom manyetik alana maruz kaldığında atom için elektronları uygulanan manyetik alan yönünde veya ters yönde hareket eder, çekirdek ise manyetik alana zıt yönlenir [44].

$$H_0 - \sigma H_0 = H_0(1 - \sigma) = H \quad (3.8)$$

eşitliğine göre dıştan uygulanan  $H_0$  manyetik alan şiddetinin  $\sigma$  kadar olan bir kesri,

elektron perdelemesi nedeniyle çekirdek tarafından hissedilmez [44].

Oksijen atomu karbon atomuna göre daha elektronegatif olduğu için C-H bağındaki hidrojen atomunun çekirdeği, O-H bağındaki hidrojen atomu çekirdeğine göre daha fazla bir elektron yoğunluğunun etkisinde kalmaktadır. Bu sebepten dolayı  $\delta^{C-H}$  değeri,  $\delta^{O-H}$  değerinden daha büyük olur. C-H protonunun, belli bir frekanstaki radyo dalgası fotonu ile rezonansa girmesi için O-H protonuna göre daha fazla bir manyetik alan gereklidir. Böylelikle, manyetik alan taraması sırasında  $CH_3OH$  gibi bir molekülde O-H ve C-H türü protonlar farklı alan değerlerinde NMR pikleri oluştururlar. Ayrıca  $CH_3OH$  molekülünde üç tane C-H türü ve bir tane O-H türü proton olduğundan, elde edilecek C-H NMR piki, O-H NMR pikine oranla üç kat daha şiddetli gözlenir [44].

Farklı kimyasal çevreye sahip çekirdeklerin uygulanan radyo dalgası fotonu ile farklı manyetik alanlarda rezonansa girmesine “kimyasal kayma” denir. Kimyasal kaymanın hangi ölçüde ortaya çıkacağını, molekülde bulunan  $\pi$  elektronlarının manyetik alan varlığında yaptığı hareketler sonucu oluşan manyetik alanın yönünü de etkilemektedir. Kimyasal kayma, bir protonun rezonans frekansı ile standardın rezonans frekansı arasındaki fark olarak tanımlanmaktadır. Bu fark NMR cihazının alan şiddetine göre değişecektir. Değişim, alan şiddeti ile doğru orantılı olur. Yani manyetik alan gücü ne kadar fazlaysa, bu fark aynı oranda artacaktır. Bu fark, cihazın çalıştığı sabit frekansa bölünürse ve bu değer  $10^6$  ile çarpılırsa tüm cihazlar için geçerli olan, değişmeyen sabit kimyasal kayma formülü elde edilir [44].

$$\delta = (\nu_{num} - \nu_{stan}) \times 10^6 / \nu_{cihaz} \quad (3.9)$$

Burada  $\delta$  kimyasal kayma,  $\nu_{num}$  numunenin rezonans frekansı,  $\nu_{stan}$  standardın rezonans frekansı ve  $\nu_{cihaz}$  cihazın çalıştığı frekans olarak adlandırılmaktadır [44].

Teorik hesaplamalarda kullanılan karşılaştırma maddesi tetrametilsilandır [TMS,  $Si(CH_3)_4$ ]. TMS ile karşılaştırılma yapılırken TMS'nin proton rezonansına ait pikin

kimyasal kayma değeri sıfır kabul edilir ve öteki piklerin kimyasal kayma değerleri TMS'nin kine göre Denklem 3.10'daki bağıntı ile verilir:

$$\delta(\text{ppm}) = \frac{\text{TMS ye göre ölçülen kimyasal kayma (Hz)}}{\text{spektrometre de kullanılan radyodalga frekansı (Hz)}} \times 10^6 \quad (3.10)$$

Karbon-13 ( $^{13}\text{C}$ ) NMR spektroskopisi organik moleküldeki karbonlar hakkında yapısal bilgi vermektedir. Doğada karbon atomlarının %98,9'u; spini olmayan çekirdekler içeren  $^{12}\text{C}$  izotopudur.  $^{13}\text{C}$  karbon atomlarının %1,1'ini oluşturur. Aynı zamanda, bir  $^{12}\text{C}$  çekirdeğinin paralelden antiparalele geçişi düşük enerji geçiştir. Sonuç olarak  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları ancak çok duyarlı spektrometreler ile elde edilmektedir.  $^{13}\text{C}$  çekirdeklerinin düşük bollukta olması, alet tasarımına karmaşıklık getirirken;  $^1\text{H}$  spektrumları ile karşılaştırıldığında,  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarının karmaşıklığı azalmaktadır. Moleküldeki komşu  $^{13}\text{C}$  çekirdeklerinin birbirlerinin sinyallerini yarabilmelerine karşın, birbirlerini bulma şansları oldukça düşüktür. Bu sebeple  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumlarında  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  yarıma örnekleri gözlenmez.  $^{13}\text{C}$ -NMR'da ki kimyasal kaymalar  $^1\text{H}$  NMR'da gözlenenenden daha büyüktür.  $^{13}\text{C}$  soğurması TMS'den düşük alanda 0-200 ppm aralığında gözlenmektedir [45].

### 3.2.2. Spin-spin çiftlenimi

Aktif iki çekirdek, molekül içinde birbirine yeterince yakın ise, birinin spini diğerini etkiler. Bu etkileşme, spin magnetik momentlerinin, bağ elektronlarının hareket yönlerini kısmen polarize ederek, diğer bağ elektronlarını ve sonuçta ikinci çekirdeğin spinini etkilemesi şeklinde olur [46].

Spin-spin etkileşmesi, bağ elektronları vasıtası ile olduğundan, iki çekirdek arasındaki etkileşme derecesi, aradaki bağ sayısı ve bağ açıları ile yakından ilgilidir.

Genellikle, iki proton arasındaki spin spin etkileşmesi (J), en fazla üç bağ öteden hissedilebilir. Dört bağlık mesafeden etkileşme nadirdir ve genellikle, bağlardan en az biri  $\pi$  bağı ise, ölçülebilir büyüklüktedir [46].

Spin  $\frac{1}{2}$  tipi çekirdeklerin spin-spin etkileşmeleri ile ilgili olarak aşağıdaki kurallar genellikle geçerlidir:

- a)  $H_A \leftrightarrow H_B$  etkileşmeleri, genellikle iki veya üç bağ mesafesinde hissedilir. Dört bağ öteden etkileşme nadirdir (Mesela  $HCX=CHY$  sisteminde mümkün...)
- b) Birbirine her bakımdan eşdeğer protonlar arasındaki etkileşme, spektrumlara aksetmez; yani gözlenemez.
- c) n tane eşdeğer çekirdek tarafından etkilenen bir çekirdeğin nmr sinyali, (n+1) taneye yarılr. Her alt sinyalin şiddeti, sırası ile,  $(l+1)^n$  ifadesinin açılımındaki terimlere eşittir (Binom katsayıları....) [46].



## BÖLÜM 4. MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

### 4.1. Ultraviyole (UV) Işınları

Ultraviyole ışınları, görünen ışın ile X-ışınları arasında kalan elektromanyetik radyasyonlardır. Ultraviyole (mor ötesi) ışınların dalga boyları, X-ışınlarından uzun, görünen ışınlarından ise kısadır. Dalga boylarının kısalığı sebebiyle insan gözüyle görülemezler. Fakat bazı böcekler; mesela bal arıları tarafından rahatlıkla görülebilirler [47].

Ultraviyole ışınlarının varlığı, ilk defa 1801 yılında Ritter adındaki bir Alman fizikçisi tarafından tespit edilmiştir. Ritter, X ışığının kimyasal maddelere etkisini incelerken mor ışığın ötesindeki karanlık bantta enerji çıkışının olduğunu fark etmiştir [47].

Elektromanyetik ışınım, dalga boyuna göre çeşitli sınıflara ayrılır. Bunlar, en uzun dalga boyundan en kısasına doğru radyo, mikrodalga, kızılötesi, görünür, morötesi X- ışını ve gama ışınlarıdır [47]. Dalga boyu arttıkça, ışınımın enerjisi de artar.

Morötesi ışınım, dalga boyu 10 ile 400 nm arasındaki ışınımına denir. Gözümüz, 40 ile 70 nm dalga boyları arasına duyarlıdır ve bunun dışındaki ışınımı algılayamaz. Görebildiğimiz en küçük dalga boylu ışınımı mor olarak algıladığımızdan, bundan daha küçük dalga boyuna sahip olan ışınım "morötesi ışınım" adı verilir [47].

Işıktaki gibi, M.Ö. ışımada da, dalga boyu nanometre (nm) olarak tanımlanır. 1 metrenin bir milyarda biridir.

Görünen ışın ile mor ötesi ışınların arasındaki ısınır radyasyonun dalga boyu, 4000 Angstrom (1 Angstrom =  $10^{-8}$  cm) olarak kabul edilir. Ancak bu sınır, yaşa göre değişir. Genç kimseler, mor ötesi bölgesine ait 3130 Angstrom ( $\text{Å}$ )'luk dalga boyulu radyasyonları görebilirler [47].

Bilim insanları ultraviole (mor ötesi) spektrumu üç kısma ayırmaktadırlar. Bunlar, yakın mor ötesi, uzak mor ötesi ve aşırı mor ötesi olarak isimlendirilmiştir. Bu üç bölge, mor ötesi ışığın dalga boyuna ve mor ötesi ışınının frekansına bağlı olarak, bunların enerjileri ile de ifade edilmektedir. NUV olarak kısaltılan yakın mor ötesi, görünür bölgeye yakın olurken, EUV olarak kısaltılan aşırı (ekstrem) mor ötesi, X-ışınlarına yakın bölgelere karşılık gelmektedir ve en enerjik kısımdır. FUV olarak kısaltılan, uzak morötesi bölgede yakın ve aşırı UV bölgeleri arasında kalan kısımdır [47].

## 4.2. Infrared Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisinde; numunenin tüm frekansları içeren infrared bölgedeki elektromanyetik dalga ile soğurularak veya ışınlanarak geçen ışığın incelenmesi yapılır [48]. Görünür bölge ve mikrodalga bölgesi arasında kalan enerjinin, moleküller veya molekül içi gruplar tarafında soğrulmasının ölçümüne dayalı bir yöntemdir.  $\nu$  frekanslı bir molekül bir ışın soğurduğunda,  $\mu$  elektriksel dipol momentinin bileşenlerinden en az biri bu frekansta titreşir ve bu titreşimin spektrumu infrared bölgede gözlenmektedir. Dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre üç bölgede incelenir. Bunlar yakın, orta ve uzak bölgedir. Bunlar Tablo 4.1.'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Infrared spektral bölgeler

Bölge	$\lambda(\mu\text{m})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{Hz})$
Yakın IR	0,78 – 2,5	12800 – 4000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
Orta IR	2,5 – 50	4000 – 200	$1,2 \times 10^{14}$ - $6,0 \times 10^{12}$
Uzak IR	50 – 1000	200 – 10	$6,0 \times 10^{12}$ - $3,0 \times 10^{11}$

#### 4.2.1. Yakın infrared bölge

Dalga sayısının 12800-4000  $\text{cm}^{-1}$  arasında olan bölgedir. Molekül titreşimlerinin üst ton ve harmoniklerin gözlemlendiği bölgedir.

#### 4.2.2. Orta infrared bölge

Dalga sayısının 4000-200  $\text{cm}^{-1}$  arasında bulunan bölgedir. Molekül titreşimlerinin hemen hemen hepsi bu bölgeye düştüğünden en önemli ve en çok kullanılan bölgedir. Bu yüzden infrared bölge olarak tanımlanır.

#### 4.2.3. Uzak infrared bölge

Dalga sayısının 200-10  $\text{cm}^{-1}$  arasında bulunan bölgedir. Bu bölgede ağır atomların ve örgü titreşimleri incelenir. Moleküllerin dönü hareketlerini de mikrodalga bölgesine yakın olduğu için incelenebilmektedir.

### 4.3. Klasik Kuram

Klasik elektrodinamiğe göre, bir sistemin elektriksel dipol momentinde bir değişme varsa, bu sistemde radyasyon yayınlanıyor demektir. Yayınlanan radyasyonun frekansına bakıldığında değişen dipol momentin frekansına eşit, soğurmada ise bunun tam tersi olarak bakabiliriz. Yani, bir sistem yayınlayabildiği frekansa eşdeğer frekansa sahip bir ışını soğurabilir. Molekülün elektrik dipol momentini  $\vec{\mu}$ ; Kartezyen koordinat sisteminde  $\mu_x$ ,  $\mu_y$  ve  $\mu_z$  şeklinde üç bileşene sahip olan bir vektördür. Molekülün denge konumu etrafında  $\vec{\mu}$  dipol momentinin Taylor serisinin açılımı;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \left( \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right) Q_k \right\} + \frac{1}{2} \sum_k \left\{ \frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k^2} Q_k^2 \right\} + \text{yüksek mertebeden terimler} \quad (4.1)$$

Burada k, bütün titreşim koordinatları üzerindeki toplamı gösterir. Küçük genlikli salınımlar için iyi bir yaklaşımla  $Q_k$ 'nin birinci dereceden terimi alınır ve yüksek

mertebeden olan terimler ihmal edilirse,

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \left( \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_n Q_k \right\} \quad (4.2)$$

Denklemleri yazılır. Bir titreşimin aktif olabilmesi için klasik teoriye göre o molekülün bileşenlerinden en az birindeki değişimin sıfırdan farklı olması yani

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial Q_k} \right)_n \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (4.3)$$

olması gerekmektedir [49].

#### 4.4. Kuantum Kuramı

Kuantum mekaniğinde  $\Psi^{(n)}$  ve  $\Psi^{(m)}$  dalga fonksiyonlarıyla belirtilen n. ve m. iki titreşim enerji düzeyi arasında geçiş olabilmesi için, ışınım soğurulma şiddetinin bir ölçüsü olan  $\mu_{nm}$  geçiş dipol momentlerinin veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekmektedir.

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \Psi^{(n)} \vec{\mu} \Psi^{(m)} \partial \tau \neq 0 \quad (4.4)$$

$\Psi^{(n)}$  n. uyarılmış enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu,  $\Psi^{(m)}$  taban enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu,  $\partial \tau$  hacim elemanı,  $\mu$  de elektriksel dipol moment operatörüdür. Eşitlik (4.2), eşitlik (4.1)'de yerine konulduğunda;

$$\mu_{nm} = \mu_0 \int \Psi^{(n)} \vec{\mu} \Psi^{(m)} \partial \tau + \sum_k \left\{ \left( \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_n \int \Psi^{(n)} Q_k \Psi^{(m)} \partial \tau \right\} \quad (4.5)$$

elde edilmektedir.

İlk terimdeki  $\Psi^{(n)}$  ve  $\Psi^{(m)}$  ortogonal olduklarından ( $n \neq m$ ) bu terim sıfır olur. Taban enerji düzeyinden, uyarılmış enerji düzeyine geçiş olasılığı  $|\mu_{nm}|^2$  ile orantılıdır. Bu

sebeple, infrared spektroskopisinde bir molekülün herhangi bir titreşiminin gözlenebilmesi için, söz konusu titreşim sırasında molekülün, elektriksel dipol momentindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekmektedir [50].

#### 4.5. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

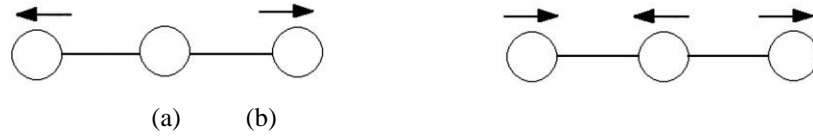
İki ve üç atomlu basit moleküllerde titreşimlerin çeşidini, sayısını ve bu titreşimlerin absorpsiyona neden olup olmayacağını belirlemek çoğunlukla mümkün olmaktadır. Karmaşık moleküllerde ise çok sayıda titreşim söz konusudur. Çünkü çeşitli atomlar ve bağlar bulunabilir. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi genel olarak karmaşıktır. Bu şekilde bir molekülün bütün atomlarının aynı frekans ve aynı fazda basit harmonik hareket yaptıkları titreşimlere temel titreşimler veya normal kipler adı verilir. Çok atomlu bir moleküldeki olası titreşimlerin sayısı şu şekilde hesaplanabilir. Uzayda herhangi bir nokta belirlemek için üç koordinat gereklidir. N tane noktayı belirlemek için ise her biri için üç koordinatlı toplam  $3N$  tane bir koordinat takımı gerekmektedir. Her bir koordinat, çok atomlu bir moleküldeki atomların biri için bir serbestlik derecesine karşılık gelmektedir. Bu nedenle N atomlu bir molekülün serbestlik derecesi  $3N$ 'dir. Bir molekülün hareketi tanımlanırken: Molekülün uzayda bir bütün hareketi yani kütle merkezinin ötelenmesi, kütle merkezi etrafında molekülün bir bütün olarak dönmesi, moleküldeki her bir atomun diğer atomlara göre bağıl hareketi veya diğer bir deyişle moleküldeki atomların bireysel titreşimleri göz önüne alınmaktadır. Moleküldeki bütün atomların uzayda takım halinde hareketinden dolayı, öteleme hareketini tanımlayabilmek için üç koordinat gereklidir. Bu nedenle bu hareketin serbestlik derecesi  $3N$ 'dir. Molekülün bir bütün olarak dönmesinin tanımlamak için de üç serbestlik derecesi daha gerekmektedir. Geri kalan  $3N - 6$  serbestlik derecesi, atomlar arası hareketle ilgilidir. Bu da molekül içindeki olası titreşim sayısını göstermektedir [51]. Bütün atomları tek bir doğrultuda yerleşmiş olan doğrusal bir molekül özel bir durumu ifade etmektedir. Burada bağ eksenini etrafında atomun dönmesi mümkün olmamaktadır. Dönme hareketini tanımlamak için iki serbestlik derecesi yeterlidir. Bu nedenle doğrusal bir molekül için titreşim sayısı  $3N - 5$ 'dir.  $3N - 6$  veya  $3N - 5$  titreşimlerinin her biri normal mod olarak isimlendirilir.

### 4.5.1. Molekül titreşim türleri

N tane atoma sahip olan molekül eğer kapalı bir halka oluşturuyor ise, N-1 tane bağ oluşturur. Bu bağlardan  $3N-6$  titreşimden  $2N-5$  tanesi açı bükülme titreşimini, geriye kalan N-1 tanesi de bağ gerilme titreşimini oluşturmaktadır.  $3N-5$  titreşime sahip olan bir moleküller ise  $2N-4$  tanesi açı bükülmesini, geriye kalan N-1'i de bağ gerilme titreşimini oluşturmaktadır. Çok atomlu moleküllerin titreşimi üçe ayrılmaktadır [52].

#### 4.5.1.1. Gerilme (esneme) titreşimi

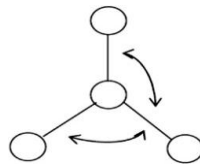
Bağ açısını değiştirmeden molekülün bağ doğrultusunda uzama veya kısalmaya hareketi yapmasıdır. Simetrik ve asimetrik olmak üzere ikiye ayrılır. Şekil 4.1.a simetrik gerilme titreşimi (bağların aynı anda uzaması ve kısalmaya), şekil 4.1.b'de asimetrik titreşimi (bağlardan biri uzarken diğerinin kısalmaya) gösterilmiştir. Asimetrik titreşimin frekansı simetrik titreşimin frekansından büyük olduğu için enerjisi de büyük olur. Bağ gerilme titreşimleri  $\nu$  ile gösterilir.



Şekil 4.1. (a) Simetrik gerilme titreşimleri (b) Asimetrik gerilme titreşimleri

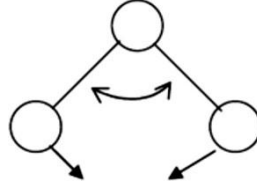
#### 4.5.1.2. Açı bükülme titreşimleri

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Şekil 4.2.'de atomların hareketiyle simetri düzleminin yok edilmesi hareketi olarak tanımlanır ve  $\delta$  ile gösterilir. Açı bükülmenin özel şekilleri ise:



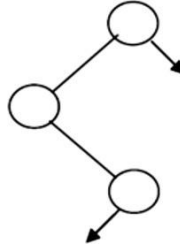
Şekil 4.2. Açı bükülme titreşimi

Makaslanma; bağlar arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir. Şekil 4.3.'te yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve zıt yöndedir.  $\delta_s$  ile gösterilir.



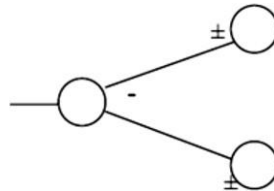
Şekil 4.3. Makaslanma titreşimi

Sallanma; yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. Şekil 4.4.'te bağ uzunluğu ve bağ açısının değeri değişmeden kalır.  $\nu$  ve  $\rho$  ile gösterilmektedir.



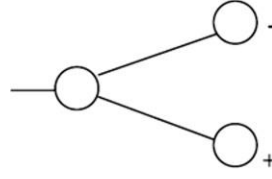
Şekil 4.4.Sallanma titreşimi

Dalgalanma; bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Şekil 4.5.'te molekülün tüm atomları denge durumunda düzlemsel ise, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir.  $\omega$  ile gösterilmektedir.



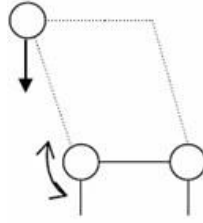
Şekil 4.5. Dalgalanma titreşimi

Kıvrılma; doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesi olarak bilinmektedir. Şekil 4.6.'da yer değiştirme vektörleri, bağ doğrultusuna diktir. Burada bağın deformasyonu söz konusu olmamaktadır.  $\tau$  ile gösterilmektedir.



Şekil 4.6. Kırılma titreşimi

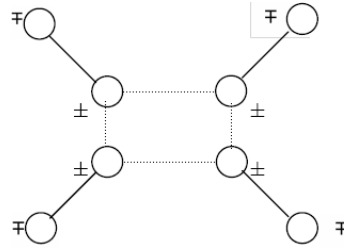
Burulma; Şekil 4.7.'de olduğu gibi iki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme ederek, periyodik olarak değişim hareketidir. Ve  $\tau$  ile gösterilmektedir.



Şekil 4.7. Burulma titreşimi

#### 4.5.1.3. Düzlem dışı açı bükülmesi

Atomların hareketiyle düzlemin (genellikle bir simetri düzlemi) yok edilmesi hareketidir. Şekil 4.8.'de genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülmektedir ve hareketin biçimi şemsiye biçimindedir. Ve  $\gamma$  ile gösterilmektedir.



Şekil 4.8. Düzlem dışı açı bükülmesi

### 4.6. Grup Frekansları

Moleküllerin titreşimsel spektrumlarını yorumlamak için grup frekansları önemlidir. Aynı grubun bulunduğu değişik moleküllerde infrared ve raman spektrumları grubun karakteristik infrared bandının, moleküle ait geri kalan kısmı ne olursa olsun, hemen hemen aynı frekansta soğurma verdikleri gözlenmiştir. Moleküllerin temel



titreşimleri aynı, genlikleri farklı ise; bu fark bazı grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket etmesine sebep olur [53].

Grup frekanslarının sabit olmasının nedeni bağ kuvvetinin sabitleri molekülden moleküle değişmesinden dolayıdır. Karışık bir molekülün karakteristik grup frekanslarından oluşan infrared spektrumunun incelenmesi, infrared spektroskopisinin yapı analizinde önemli bir yöntem olduğunu ortaya koymaktadır. Çevre düzeni, aynı grubun bulunduğu çeşitli moleküllerde farklı olmasından dolayı küçük değişmeler grup frekanslarında mevcuttur. Tablo 4.2.'de bazı grupların grup frekansları verilmiştir.

Tablo 4.2. Bazı grup frekansları

Grup	Gösterim	Titreşim Dalga Sayısı Aralığı (cm <sup>-1</sup> )
-O-H gerilme	$\nu(\text{OH})$	3640-3600
-N-H gerilme	$\nu(\text{NH})$	3500-3380
-C-H gerilme (aromatik halkalarda)	$\nu(\text{CH})$	3100-3000
-C-H gerilme	$\nu(\text{CH})$	3000-2900
-CH <sub>3</sub> gerilme	$\nu(\text{CH}_3)$	2962±10 ve 2872±5
-CH <sub>2</sub> gerilme	$\nu(\text{CH}_2)$	2926±10 ve 2853±10
-C≡C gerilme	$\nu(\text{CC})$	2260-2100
-C≡N gerilme	$\nu(\text{CN})$	2200-2000
-C≡O gerilme	$\nu(\text{CO})$	1800-1600
-NH <sub>2</sub> bükülme	$\delta(\text{NH}_2)$	1600-1540
-CH <sub>2</sub> bükülme	$\delta(\text{CH}_2)$	1465-1450
-CH <sub>3</sub> bükülme	$\delta(\text{CH}_3)$	1450-1375
C-CH <sub>3</sub> bükülme	$\rho r(\text{CH}_3)$	1150-850
-S=O gerilme	$\nu(\text{SO})$	1080-1000
-C=S gerilme	$\nu(\text{CS})$	1200-1050
-C-H düzlem dışı açı bükülme	$\gamma(\text{CH})$	650-800

#### 4.6.1. Grup frekanslarına etkiyen faktörler

Molekül içi ve dışı etkiler şeklinde grup frekanslarını etkileyen faktörler iki kısımda incelenir [54].

#### 4.6.1.1. Molekül içi etkiler

Molekül içi etkileri üç kısımda incelenir. Bunlar titreşimsel çiftlenim, komşu bağ etkisi ve elektronik etkidir.

Titreşimsel çiftlenim; Birbirine yakın frekanslı moleküllerde bir atoma bağlı iki titreşim veya iki titreşim arasında görülür. Örneğin C=O gibi iki atomlu molekülü verilebilir. Bu molekülde teorik olarak gerilme titreşimi  $1871\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenirken, CO<sub>2</sub> molekülüne bakıldığında  $1871\text{ cm}^{-1}$  pik yapmayarak  $1340\text{ cm}^{-1}$  ve  $2350\text{ cm}^{-1}$  olmak üzere iki tane gerilme titreşimi gözlemlenmiştir. Çünkü, CO<sub>2</sub>'deki titreşimler birbirlerini etkilerken aynı zamanda iki C=O bağı olmasıdır. Buna titreşimsel çiftlenim denir.

Komşu bağ etkisi; bağlar arasındaki kuvvet sabiti bu etkide önemlidir. Bağa komşu olan bağın kuvvet sabitinin küçülmesi, o bağın kuvvet sabitinin de küçülmesine neden olduğundan, bağın titreşim frekansında düşer. Buna komşu bağ etkisi adı verilir. Bunun tersi de doğrudur. Örneğin, nitril (R-C=N, R: alkali radikal) bileşiklerinde R yerine halojenler geldiği zaman titreşim frekansının düştüğü görülür.

Elektronik etki; bağdaki elektron yoğunluğundaki değişiklik etkisidir. Bu etkiler indüktif ve rezonans etkisi olmak üzere iki bölümden oluşur. İndüktif etkiye baktığımızda bağın elektron yoğunluğunu artıran pozitif ve azaltan negatif etkilerden oluşmaktadır. Bu etki, diğer gruplardaki elektron dağılımının elektrostatik etkisinin, bir gruba olan etkisi olarak tanımlanabilir. Rezonans etkisinde, yalnızca elektronların yerlerinin birbirinden farklılık gösterdiği yapılar olarak tanımlanabilir. Bu yapılarda yalnız elektronlar hareket eder ve çekirdek sabit kalır [55].

#### 4.6.1.2. Molekül dışı etkiler

Gaz fazında iken bir maddenin spektrumu en iyi alınmaktadır. Çünkü madde moleküller arası uzaklık gaz fazındayken fazla olduğundan, molekül normal titreşimini yapar. Fakat madde sıvı haldeyken molekül yakınında bulunan başka

moleküllerden etkilenebilmektedir. Bu etkilenmeler dipolar (çift kutupsal) etkilenme ve hidrojen bağı ile etkilenmedir.

Dipolar etkileşme; polar bir molekülün pozitif ucuyla başka bir molekülün negatif ucunun birbirlerini çekmesidir. Örnek olarak aseton molekülüne ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C=O) bakarsak gaz halindeyken yaptığı titreşim frekansı 1738 cm<sup>-1</sup> değerindeyken sıvı halde yapmış olduğu titreşimin frekansı ise 1715 cm<sup>-1</sup> değerinde gözlenmiştir [56]. Sebebi dipol olan iki C=O grubunun sıvı halde birbirlerini çekmesidir. Böylece bağların polarlığı biraz daha artar ve karbonil grubunun bağ derecesi düşer. Bu şekilde meydana gelen kaymalar 25 cm<sup>-1</sup> civarındadır. Polar çözücülerde, çözünen ve çözücü arasında etkileşim olmaktadır. Dolayısıyla değişik çözücülerde değişik dalga boylarında bantlar oluşabilir. Hidrojen bağından kaynaklanan kaymalar, dipolar etkilerden kaynaklanan kaymalardan daha büyük olduğu gözlenir. Dipol etkilerden kaynaklanan kaymalar küçüktür [57].

## BÖLÜM 5. HESAPLAMA METOTLARI

### 5.1. Kuantum Mekaniğinde Kuramsal Hesaplamalar

#### 5.1.1. Schrödinger denklemi

De Broglie'nin, ortaya çıkarmış olduğu parçacıkların dalga özelliğiyle ilgili teori birçok bilim adamını etkilemişti. Bu bilim insanlarından biri de Avusturyalı fizikçi Erwin Schrödinger idi ve kendisi bir dalga denklemi ortaya çıkardı. Bu dalga denkleminde De Broglie'nin, bir taneciğin dalga boyu durumunu koyarak bilinen klasik dalga denklemi yerine yazarak ortaya çıkarmıştır. Bu dalga denklemi temel bir ilke olduğu için fiziğin diğer temel ilkelerinden çıkarılamazdı. Bu buluş, büyük bir heyecan meydana getirdi. Denklem; hidrojen atomunun, harmonik osilatörün ve birkaç fiziksel sistemin daha tam çözümünü başarıyla gerçekleştirdi [58].

Klasik yöntemler doğadaki tüm maddeler için yetersiz kaldı. Çünkü maddeler hem parçacık hem de dalga karakteri özelliği gösterir. Bu yüzden Schrödinger denkleminin ve kuantum mekaniğine enerjinin kesikli olması, parçacıkların girişimi veya tünelleme gibi konuların açıklanmasında ihtiyaç duyulur.

Schrödinger denkleminin çözümü dalga fonksiyonunu vermektedir. Schrödinger denkleminin en genel hali;

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (5.1)$$

şeklindedir.

Yukarıda gösterildiği gibi  $\Psi$  dalga fonksiyonu,  $E$  sistemin enerjisi ve  $\hat{H}$  Hamiltoniyen operatörüdür.  $\nabla^2$  Laplace operatörü,  $V$  potansiyel enerji operatörü ve  $\hbar$ ,  $h$  Planck sabitinin  $2\pi$  ye bölümü ( $h/2\pi$ ) olmak üzere Hamiltoniyen operatörü,

$$\hat{H} = \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \quad (5.2)$$

olarak tanımlanmaktadır. Hamiltoniyen operatörü toplam enerjiyi temsil eden bir operatördür. Buna göre  $V$  potansiyeli içerisinde hareket eden ve  $\Psi$  dalga fonksiyonu ile tanımlanan bir parçacık için Schrödinger denklemi;

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(r,t)}{\partial t} = \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} \Psi(r,t) + V\Psi(r,t) \quad (5.3)$$

şeklindedir. Bir parçacık için Schrödinger denklemi (5.3) denkleminde verilmiştir. İzole edilmiş bir molekül için tam hamiltoniyen işlemcisi çekirdeklerin ve elektronların kinetik enerji operatörlerini, bütün yüklü parçacıklar arasındaki etkileşimleri ve çekirdeklerle elektronların spinlerine bağlı bütün manyetik moment etkileşimlerini içermektedir. Bundan dolayı Schrödinger denkleminin tam çözümü sadece bir elektronlu atomlar için mümkündür. Birden fazla elektron içeren bir sistem için Schrödinger denkleminin çözülebilir olması için bazı yaklaşımların yapılması gerekmektedir. Hamiltoniyen işlemcisi, çekirdek ve elektronların kinetik ve potansiyel enerjileri cinsinden şöyle yazılabilir:

$$E_{Top} = T_{\zeta} + T_e + V_{\zeta e} + V_{ee} + V_{\zeta\zeta} \quad (5.4)$$

Burada  $E_{top}$  sistemin toplam enerjisidir.  $T_{\zeta}$  çekirdeğin kinetik enerjisini,  $T_e$  elektronların kinetik enerjisini,  $V_{\zeta e}$  çekirdek-elektronlar arasındaki çekim enerjisini,  $V_{ee}$  elektron-elektronlar arasındaki itme enerjisini gösterir ve  $V_{\zeta\zeta}$  çekirdek-çekirdek arasındaki itme enerjisini göstermektedir.

### 5.1.2. Born-Oppenheimer yaklaşıklığı

Born-Oppenheimer yaklaşımı, Schrödinger denkleminin çözümünde kullanılan yaklaşımlardan ilkidir ve genel moleküler problemi nükleer ve elektronik hareketleri ayırarak basitleştirmektedir [59].

Bir çekirdeğin kütlesi (protonun kütlesi) ( $1.673 \times 10^{-27}$  kg), bir elektronun kütlesinden ( $9.11 \times 10^{-31}$  kg) 1840 kat daha fazla olması nedeniyle bu yaklaşım yapılmaktadır. Çekirdek elektronlara göre çok yavaş hareket eder ve elektronlar, nükleer konumdaki değişimlere o anda tepki gösterirler. Bu nedenle bir moleküler sistemdeki elektron dağılımı, elektronların hızlarına değil, çekirdeklerin konumuna bağlıdır [59]. Başka bir görüşe göre; çekirdek elektronlara sabitlenmiş gibi görünür ve elektronik hareket, sabit çekirdek alanı içinde meydana geliyormuş gibi ifade edilebilir. Bu yaklaşıma göre moleküler sistem için Hamiltoniyen aşağıdaki gibi yazılmaktadır:

$$\hat{H} = T_{\text{elek}}(\mathbf{r}) + T_{\text{çek}}(\vec{\mathbf{R}}) + V_{\text{çek-elek}}(\vec{\mathbf{R}}, \vec{\mathbf{r}}) + V_{\text{elek}}(\vec{\mathbf{r}}) + V_{\text{çek}}(\vec{\mathbf{R}}) \quad (5.5)$$

Born-Oppenheimer yaklaşımı; problemin iki kısmının birbirinden bağımsız iki çözümüne izin vermektedir. Bu durumda çekirdeğin kinetik enerjisi elektronun kinetik enerjisi yanında ihmal edilebilir. Bu yaklaşımda çekirdekler arası etkileşim nükleer hamiltoniyene dahil edilmektedir. Nükleer hamiltoniyen dışında kalan kısım elektronik hamiltoniyen ( $H_e$ ) olarak isimlendirilir ve çekirdeğin etkisinde hareket eden elektronlar ile elektronlar arasındaki etkileşimler göz önüne alınır. Bu yüzden çekirdekler için kinetik enerji teriminin ihmal edildiği elektronik Hamiltoniyen oluşturulabilir. Bu Hamiltoniyen nükleer hareket için Schrödinger denkleminde kullanılmaktadır ve çekirdeğin öteleme, dönü ve titreşim seviyeleri ifade edilebilir. Nükleer Schrödinger denkleminin çözümü, molekülün titreşim spektrumlarının belirlenmesi için gereklidir. Born-Oppenheimer yaklaşıklığına göre molekülün toplam enerjisi  $E = E_e + E_\nu$  olarak ifade edilir [59].

Molekülün toplam enerjisi, elektronik ve çekirdek kısımları ayrı ayrı yazılarak gösterilmektedir. Molekülün çekirdek enerjisini de öteleme, dönü ve titreşim olarak

üç kısma ayrılır. Öteleme enerjisi kuantumlu değildir, çünkü molekül herhangi bir hızla hareket edebilir. Bu nedenle ihmal edilebilmektedir. Titreşim enerji seviyeleri aralığı, dönü enerji seviyeleri aralığının yaklaşık 1000 katı olması sebebiyle titreşim-dönü enerjileri etkileşmeleri ihmal edilebilir. Böylece molekülün çekirdek enerjisi  $E_{\text{ç}}=E_{\text{tit}}+E_{\text{dönü}}$  şeklinde yazılabilmektedir [59].

Born-Oppenheimer yaklaşıklığına göre molekülün toplam enerjisi ise aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$E_{\text{Top}}=E_{\text{elek}}+E_{\text{tit}}+E_{\text{dönü}} \quad (5.6)$$

## 5.2. Moleküler Spektroskopide Kuramsal Hesaplamalar

Schrödinger denkleminin tam çözümü çok küçük sistemler için kuantum mekaniğine göre pek mümkün değildir. Bundan dolayı simülasyonla yaklaşık çözümler yapılır. Elektronik yapı metotları iki kısma ayrılır. Bunlar yarı deneysel metotlar ve ab- initio metotlardır.

### 5.2.1. Ab-initio moleküler orbital yöntemleri

Bu yöntem kuantum mekaniksel temellere dayanmaktadır. Yapı ve buna bağlı özellikler bu yöntemle hesaplanabilmektedir. Bu yöntemde moleküler mekanik ve yarı deneysel metotlar kullanılmayıp, ilgilenilen molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fiziksel sabitler dışında deneysel değerler kullanmadan Schrödinger dalga denkleminin yaklaşık bir çözümü yapılmaktadır [60].

Ab-initio yöntemi diğer yöntemlerden ayıran en önemli avantajları; geniş aralıklı sistemlerde kullanışlı olması, deneysel verilere dayanmamasıdır ve bozulmuş veya uyarılmış olan durumları hesaplayabilmesidir. Bu hesaplama yöntemi birçok sistem için yüksek kalitede sonuçlar sağlamaktadır ve kullanılan molekül küçüldükçe doğruluk oranını arttırır. Dezavantajları; çok pahalı bir yöntem ayrıca bilgisayarda

fazla miktarda işlem gücü gerektirdiğinden bilgisayarda çok fazla yer kaplıyor olmasıdır. Ayrıca moleküler mekanik yöntemlere göre hesaplama süresi çok daha fazladır. Bu süreyi azaltabilmek için geometrilerde aynı şekilde kullanılan parametrelerde bazı basitleştirmeler yapılabilmektedir; fakat yapılan basitleştirmeler kesin olmayan bulguların elde edilmesine sebep olur. Hesaplama süresi, molekülü veya moleküler sistemi içeren elektron sayısına bağlı olarak değişmektedir.

### 5.2.2. Hartree-Fock öz uyumlu alan teorisi (HF-SCF)

Öz uyumlu alan metodunda hesaplamalar yapılırken, dalga fonksiyonunun temel fonksiyonlarından faydalanarak oluşturulur. Bu sayede, Schrödinger dalga denklemi çözülür ve enerji öz değeri bulunur. Varyasyon yöntemi kullanılarak enerji minimize edilmektedir ve en uygun enerji öz değerleri ile frekansları saptanmaktadır. Bu hesaplamaları Hartree-Fock öz uyumlu alan teorisi yardımıyla gerçekleştirebiliriz [61].

Bu teori ilk başta çok elektronlu atomlar için üretilmiştir ve daha sonra molekülde de uygulanmıştır. Schrödinger denklemi atom içindeki bir elektron için çözülür ve ortalama küresel potansiyel bulunur. Bu yöntem atomdaki tüm elektronlar için tekrarlanır. Hesaplamaların bir döngüsü sonucunda, geliştirilmiş olan dalga fonksiyonlarının bir setine sahip olunmaktadır. Bu geliştirilmiş dalga fonksiyonları da ortalama küresel potansiyel hesabı için kullanılır ve bu çeşit hesaplamalar tekrar tekrar yapılır. Bu döngü, bize minimum enerjiyi verecek dalga fonksiyonu bulunana dek devam eder:

$$H = \sum_{j=1}^N H_j + \sum_{j < k} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{jk}} \quad (5.7)$$

İlk terim N elektronlu sistemin çekirdek hamiltoniyenidir. Çekirdek hamiltoniyeni elektronların kinetik enerjisi ile elektron-çekirdek arasındaki etkileşim potansiyel enerjisinden oluşmaktadır. İkinci terim j ve k elektron çifti arasındaki coulomb etkileşme enerjisidir.  $r_{jk}$ = j ve k elektron çifti arasındaki uzaklıktır [61].



$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (5.8)$$

Çözümünü gerçekleştirebilmek için çok elektron problemini tek elektron problemine dönüştürmemiz gerekir. Tek elektron dalga fonksiyonu;

$$\Psi_{Qk}(R_j) = \Psi_{nklm_k}(r_j)\Phi_{\uparrow}(j) \quad (5.9)$$

şekilde tanımlanır.  $\Psi$  yörünge hareketini,  $\Phi$  spini ifade etmektedir.  $\Psi_{Qk}(R_j)$  hem yörünge hem de spin hareketini ifade eden spin orbitaldir. Bir yük yoğunluk dağılımı tek elektron dalga fonksiyonu ile ifade edilir;

$$\rho(r_j) = e|\Psi_Q(R_j)| \quad (5.10)$$

$r$  konumundaki bir yük ile bu yük dağılımı arasında bir etkileşme enerjisi meydana gelir. Bu enerji Coulomb etkileşme enerjisidir;

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e\rho(r_j)}{|r-r_j|} d\tau_j \quad (5.11)$$

Hartree ve Hartree-Fock yönteminin temel noktası çok elektron problemini tek elektron problemine indirgemektir. Tek bir elektron ele alındığında, bu elektronun yalnızca atomun çekirdek alanında hareket etmekte kalmayıp, aynı zamanda diğer elektronların uyguladığı alanda da hareketini sürdürdüğü görülür [61].

Seçilen bir elektronun dalga fonksiyonunu hesaplamak için hem çekirdeğin Coulomb potansiyelinin hem de diğer tüm elektronların etkileşme enerjilerinin bulunduğu bir Schrödinger eşitliği çözülmelidir.  $k$  indisli  $R_k$  konumundaki elektron için Schrödinger denklemi denklem 5.12'deki gibi yazılmaktadır:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_k^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_k} + V_k^{(0)}(r_k) \right] \Psi_k^{(1)}(R_k) = E \Psi_k^{(1)}(R_k) \quad (5.12)$$

$V_k^{(0)}$  diğer bütün elektronları içerecek şekildeki Coulomb etkileşme enerjisidir [61].

$$V_k(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \frac{e^2 |\Psi_{Q_j}(R_j)|^2}{|r-r_j|} d\tau_j \quad (5.13)$$

$\Psi_{Q_j}$  için  $\Psi_{Q_j}^{(0)}$  dalga fonksiyonunu yerine konulmasıyla  $V_k^{(0)}$  potansiyeli elde edilmektedir. (0) üst indisi döngüyü başlatmak için kullanılan bir dalga fonksiyonunu temsil eder.  $V_k^{(0)}$  potansiyeli Schrödinger eşitliğinde yerine konarak 1. dereceden geliştirilmiş dalga fonksiyonunu  $\Psi^{(1)}$  elde edilmektedir. Bu dalga fonksiyonu kullanılarak geliştirilmiş potansiyel alanını ve 2. dereceden geliştirilmiş dalga fonksiyonu  $\Psi^{(2)}$  elde edilmektedir. Molekülün toplam elektronik dalga fonksiyonu ile ortalama potansiyel birbirini iyileştirecek biçimde bir hesaplama döngüsüne sokulduğunda, döngü geliştirilmiş dalga fonksiyonları arasındaki fark (i. elektronun geliştirilmiş hal fonksiyonu ile aynı elektronun (n+1). mertebeden geliştirilmiş hal fonksiyonu arasındaki fark) ihmal edilecek kadar küçük hale gelene kadar devam edilir:

$$\psi^{(0)} \rightarrow V^{(0)} \rightarrow \psi^{(1)} \rightarrow V^{(1)} \rightarrow \psi^{(2)} \rightarrow \dots \psi^{(j)} \rightarrow \psi \quad (5.14)$$

Bu teori ilk olarak çok elektronlu atomlar için üretilmiş ve daha sonra moleküllerde de uygulanmıştır. Bu yöntemi öncelikle çok elektronlu atomlar için açıklayalım. Çok elektronlu atomun her elektronuna öncelikle sıfıncı yaklaşımda gerçeğe uyumlu bir hal fonksiyonu karşılık getirilir. Böylelikle sıfıncı yaklaşımda N elektronlu sistem için N yaklaşık dalga fonksiyonu kullanılır. Daha sonra gelişigüzel i. elektron haricindeki diğer elektronların ve çekirdeğin, i. elektron üzerinde oluşturduğu ortalama elektriksel alan hesaplanır. Bu alanla i. elektronun içinde hareket ettiği  $V_i$  potansiyel alanı bulunmaktadır. Bu ortalama potansiyel Schrödinger eşitliğinde yerine yerleştirilerek elektron için 1. Mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonu bulunmaktadır. Bu sistem tüm elektronlar için tekrarlanır. Yani i. elektron için geliştirilmiş, diğer elektronlar içinde ilkel fonksiyonlar kullanılarak başka bir elektrona etkiyen ortalama alan hesaplanır ve bu alan Schrödinger denkleminde kullanılarak, bu elektron içinde mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonu bulunur ve önceki basamaklarda bulunan bütün 1. mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonlarının hepsinin katılması ile işlemler tekrarlanır. Böylece atomun bütün elektronları için 1. mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonları bulunmuş olur. İşlem tekrarlanarak

elektronun ilkel fonksiyonu yerine 1. mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonları koyulur.  $V_e$  işlemlere geliştirilmiş dalga fonksiyonları arasındaki fark (yani  $i$ . elektronun  $n$ . mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonu ile aynı elektronun  $(n+1)$ . mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonu arasındaki fark) ihmal edilecek kadar küçük olana kadar devam edilir, başka bir deyişle geliştirme daha fazla yapılamayacak hale gelene dek devam edilir. Molekülün toplam elektronik dalga fonksiyonu ile ortalama potansiyel birbirini iyileştirecek biçimde bir hesaplama döngüsüne sokulduğunda, döngü içinde molekülün temel seviye elektronik enerjisi Hartree-Fock limit değerine ulaştığı zaman döngü sonlandırılır. Döngünün her basamağında ortalama potansiyel alan ve dalga fonksiyonları birbirini düzenlediği için ‘‘Öz Uyumlu’’ sözcüğü de buradan gelir. İşlemlerin son basamağında atom orbitalleri kümesi (her bir elektron için bulunmuş hal fonksiyonları topluluğu) öz uyumlu duruma gelmektedir. Atomun her elektronunun uzay koordinatlarına bağlı dalga fonksiyonları Atomik orbitaller (AO) olarak tanımlanmaktadır. Moleküler Orbitaller (MO), Atomik Orbitallerin lineer kombinasyonlarından (LCAO) tanımlanırlar.

Hartree ve Fock tarafından verilen SCF metodunun en büyük dezavantajı anlık elektron-elektron etkileşmelerini göz ardı etmesidir. Bu nedenle Hartree-Fock SCF teorisi anlık elektron-elektron etkileşmelerinin çok önemli olduğu durumlarda yetersiz kalır. Bu eksiklik çeşitli ab-initio metotlarda ‘‘Elektron Korelasyon Etkisi’’ şeklinde, anlık elektron-elektron etkileşmelerinin SCF hesaplamalarına dahil edilmesiyle çözülmeye çalışılmaktadır [61].

### 5.2.3. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory, DFT)

DFT (yoğunluk fonksiyoneli teorisi), kullanılan geleneksel yaklaşımlardan yarı-deneysel ve ab-initio metotlarına alternatif olarak moleküler sistemin temel hal özelliklerini incelemek için ortaya çıkmıştır. Bu yöntem, 1970’lerde popüler olarak katı hal hesaplamaları için kullanılan bir metottu. Fakat, 1990’lara kadar kuantum kimyasında yeteri kadar doğru bir metot olarak kabul edilmedi. Daha sonra DFT teorisi katı halde ve kuantum kimyasında yaygın olarak kullanılan bir hesap yöntemi

olmuştur. Fakat bu yöntemde molekülün sadece temel özellikleri hesaplandığı için uyarılmış hallerdeki özelliklerini hesaplama yapmamaktadır [62].

Çok atomlu moleküllerde geniş temel setli kesin hesaplamaları yapma zorluğu gibi sınırlamalara sahiptir. Az hesaplama gerektirmesinden dolayı DFT'nin popülaritesini arttırmıştır. d-bloğu metalleri için yapılan DFT hesaplaması, HF hesaplamalarından deneysel verilerle daha uyumlu sonuçlar vermektedir [63].

Yoğunluk fonksiyonu teorisi, 1920'lerde Thomas Fermi Dirac ve 1950'lerde Slater'in yapmış olduğu çalışmalardan ortaya çıkan yöntemlere dayanmaktadır. Geçen kırk yıl üzerinde popülaritesinde büyüme olan HF metodunun alternatifi olan DFT, 1964'te Hohenberg ve Walter Kohn tarafından ileri sürülen teori üzerine kurulduğu bilinmektedir. Bu teoriye göre temel haldeki elektronik enerji, tamamen elektron yoğunluğuyla belirlenebilir. Diğer bir deyişle, sistemin elektron yoğunluğu ve enerjisi arasında bire bir ilişki bulunmaktadır. Dalga fonksiyonu yaklaşımında N tane elektrona sahip bir sistemde her bir elektron için 3 tane olmak üzere (spini de katarsak 4) 3N tane koordinat bulunur. Elektron yoğunluğu ise N +1 tane koordinat üzerinden integrali alınmış dalga fonksiyonunun karesidir. Diğer taraftan yoğunluk sistemdeki elektron sayısından bağımsız olarak yalnızca 3 koordinata bağlı olduğu düşünülebilmektedir [64].

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) moleküler orbitallerdeki elektron gazının yoğunluğunun, elektron korelasyonuna uydurulması için bir yoldur [65]. Sistemin temel haldeki özellikleri yük yoğunluğunun fonksiyonlarıdır. Böylelikle toplam elektronik enerji  $\rho$  elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak yazılabilmektedir. Kohn ve Sham yapmış oldukları çalışmalarında elektronik enerjinin birkaç kısma ayrılabilceğini göstermiştir [66]:

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (5.15)$$

$E^T$ : Elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji terimi

$E^V$ : Çekirdek çiftleri arasındaki itmeyi ve çekirdek-elektron arasındaki çekimi ifade eden potansiyel enerji terimi

$E^J$ : Elektron-elektron itme terimi

$E^{XC}$ : Değişim korelasyon (exchange correlation) terimi

Elektron-elektron itme terimi,

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (5.16)$$

şeklindedir.  $E^T + E^V + E^J$ ,  $\rho$  yük dağılımının klasik enerji ifadesine uymaktadır.  $E^{XC}$  değişim korelasyonu, kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun asimetrik olmasından kaynaklanan değişim enerjisindeki ve tek tek elektron hareketlerindeki dinamik korelasyondan oluşmaktadır. Hohenberg'le Kohn,  $E^{XC}$  "nin  $\rho$  elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak ifade edilebileceğini göstermişlerdir.  $E^{XC}$  sadece spin yoğunluklarının ve bu spinlerin mümkün gradyanlarını içeren bir integral gibi yazılabilmektedir:

$$E^{XC}(\rho) = \int f(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho(\vec{r}), \nabla \rho_\alpha(\vec{r}), \nabla \rho_\beta(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (5.17)$$

$\rho_\alpha$ :  $\alpha$  spin yoğunluğudur,  $\rho_\beta$ :  $\beta$  spin yoğunluğudur ve  $\rho_\alpha + \rho_\beta$ : elektron yoğunluğudur.  $E^{XC}$  genelde iki kısma ayrılır. Bunlar aynı spin etkileşimlerini gösteren değişim ve karşıt spin etkileşimlerini gösteren korelasyon kısımlarını oluşturur:

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (5.18)$$

Buradaki üç terim de  $\rho$  elektron yoğunluğunun fonksiyonlarını ifade eder. Değişim ve korelasyon kısımları da yerel fonksiyonlar ve gradyan-düzeltilmiş fonksiyonlar olmak üzere ikiye ayrılır.

Yerel fonksiyonlar; sadece  $\rho$  elektron yoğunluğuna bağlı olan fonksiyonlardır:

$$E_{LDA}^X = \frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}} d^3\vec{r} \quad (5.19)$$

Buradaki  $\rho$  elektron yoğunluğu  $r$  'nin bir fonksiyonudur. Bu denklem molekül sistemlerinin tanımını yapılmasında yetersiz kalır.

Gradyan-düzeltilmiş fonksiyonlar;  $\rho$  elektron yoğunluğuna ve  $\Delta\rho$  gradyanına bağlı olan fonksiyonlardır. 1988'li yıllarda LDA değişim fonksiyonuna dayandırılmış olan bu (gradient-corrected exchange) fonksiyonu Becke formüllendirmiştir.

$$E_{Becke88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{\frac{4}{3}} x^2}{(1+6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3\vec{r} \quad (5.20)$$

$$x = \rho^{\frac{1}{3}} |\nabla\rho| \quad (5.21)$$

$\gamma$ : soy gaz atomlarının bilinen değişim enerjilerini fit etmek için seçilen bir parametredir. Becke bunun değerini 0.0042 Hartree bulmuştur. (5.20) denkleminde bakıldığında Becke'nin fonksiyonunun, yerel LDA değişim fonksiyonuna bir düzeltme gibi olduğu görülür ve bu fonksiyon yerel LDA fonksiyonun yetersizliğini giderir. Aynı tür fonksiyonları korelasyon fonksiyonları için de verebilmektedir. Perdew ve Wang'ın formülasyonu 1991 korelasyon fonksiyonunun yerel kısmı;

$$E^C = \int \rho \varepsilon_C(r_s(\rho(\vec{r})), \zeta) d^3\vec{r} \quad (5.22)$$

$$r_s = \left[ \frac{3}{4\pi\rho} \right]^{\frac{1}{3}} \zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta} \quad (5.23)$$

$$\varepsilon_C(r, \zeta) = \varepsilon_C(\rho, 0) + \alpha_C(r_s) \frac{f(\zeta)}{f'(0)} (1 - \zeta^4) + [\varepsilon_C(\rho, 1) - \varepsilon_C(\rho, 0)] f(\zeta) \zeta^4 \quad (5.24)$$

şeklinindedir. Burada  $r_s$  yoğunluk parametresi ve  $\zeta$  relative spin polarizasyonudur.  $\zeta=0$   $\alpha$  ve  $\beta$  yoğunluklarına uymaktadır.  $\zeta=1$  bütün  $\alpha$  yoğunluklarına uymaktadır.  $\zeta=-1$  bütün  $\beta$  yoğunluklarına uymaktadır. Saf DFT metotları, bir korelasyon fonksiyonu ile bir değişim fonksiyonunun birleşimiyle oluşmaktadır. Örneğin bilinen BLYP fonksiyonu Lee, Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyonu ile Becke'nin değişim

fonksiyon çifti ile oluşmaktadır. DFT metotları daha etkilidir. Bunun nedeni elektron korelasyon etkilerini içermesidir. DFT metotlarının sonuçları, deneysel sonuçlara Hartree-Fock sonuçlarından daha yakın olduğu görülmüştür.

#### 5.2.4. B3LYP karma yoğunluk fonksiyoneli teorisi

HF teorisi dalga mekaniğine dayandığı için kinetik enerji için uygun bir ifade verirken değişim enerjisi için uygun bir sonuç vermez ve korelasyon enerjilerini de hesaplanamaz hale getirmektedir. DFT modelleri ise değişim ve korelasyon enerjilerini daha iyi hesaplamadığını daha önceden de biliyoruz. Bu yüzden tam enerji ifadesi için HF veya DFT modellerin her birinin yerine karma modeller geliştirilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır [66,67]. Bir karma modelde bu enerji ifadeleri birleştirilerek yeni bir enerji ifadesi elde edilebilmektedir. Becke, değişim ve korelasyon enerjisi XC için aşağıdaki karma modeli ortaya çıkarmıştır.

$$E_{\text{karma}}^X = C_{\text{HF}} E_{\text{HF}}^X + C_{\text{DFT}} E_{\text{DFT}}^X \quad (5.25)$$

Burada C katsayıları deneysel sabitlerdir. BLYP ve B3LYP Becke'nin önerdiği karma modellerdir. LYP korelasyon enerjili üç parametrelilik Becke karma metodu olan B3LYP en iyi sonuç veren karma modellerden biridir. Bu modelde değişim ve korelasyon enerjisi;

$$E_{\text{B3LYP}}^{\text{XC}} = E_{\text{LDA}}^X + c_0 (E_{\text{HF}}^X - E_{\text{LDA}}^X) + c_1 (\Delta E_{\text{B88}}^X + E_{\text{VWN3}}^C) + c_2 (E_{\text{LYP}}^C - E_{\text{VWN3}}^C) \quad (5.26)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada  $c_0$ ,  $c_1$  ve  $c_2$  katsayıları deneysel değerlerden elde edilmiş olup değerleri sırası ile 0.2, 0.7 ve 0.8'dir. B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi;

$$E_{\text{B3LYP}} = E_V + E_I + E_{\text{B3LYP}}^{\text{XC}} \quad (5.27)$$

olarak verilmektedir [66,67].

### 5.2.5. Yarı-deneysel (semi-empirical) moleküler yöntemler

Yarı-deneysel moleküler yöntemler birden fazla yaklaşıklığa dayanan bir yöntemdir. Bu yöntem ile elektron-elektron etkileşmelerine ait iki elektron integrallerini hesaplamamaktadırlar. Bu integral ifadeleri için inceleme konusu olan moleküle benzer elektronik yapıdaki moleküllerden, deneysel olarak elde edilen bilgilerden oluşturulmuş parametreleri kullanmaktadırlar. Yani, yarı-deneysel metotlar Schrödinger dalga denklemini deney verilerinden türetilen parametreleri içeren ve çözümü daha basit olan bir forma dönüştürerek çözerler [68].

Ab-initio ve yarı-deneysel moleküler orbital yöntemlerin her ikisi de orbitalleri hidrojen benzeri orbitaller olarak tanımlamaktadırlar. Dalga fonksiyonlarında Slater ve Gaussian tipi orbitaller kullanılmaktadır [68].

Bir sistemin değişim (variation) yöntemiyle hesaplanması sırasıyla: i) Sistem için bir hamiltoniyen (H) yazılması, ii) Değişken parametreler içeren bir dalga fonksiyonu ( $\Psi$ ) seçilmesi ve iii) Enerji minimumlaştırılması şeklinde yapılmaktadır.

Bu metotlarda ab-initio metotlarına göre daha az veriye ihtiyaç duyulur; ama deneysel verilere veya ab-initio verilerine ihtiyaç duyarlar ve ab-initio metotları kadar kesin sonuçlar vermezler [68]. Yarı-deneysel metotlardan en sık kullanılanları: AM1, PM6, PM3, vb...

### 5.3. Geometrik Optimizasyon ve Enerji Hesabı

Bir molekülün minimum enerjili durumunu bulmak için geometri optimizasyonu yapılmaktadır. Bu durum matematiksel olarak, enerjinin koordinatlara göre birinci türevinin (gradyent) sıfır ve ikinci türevinin (kuvvet sabiti) pozitif olması anlamına gelmektedir. Moleküllerin kararlı durumdaki geometrilerinin hesaplanması, gradyent optimizasyonu veya kuvvet metodu olarak bilinen yöntem sayesinde yapılmaktadır.



Moleküler sistem belirli bir geometriye sahip olduğunda hesaplama yapılmaktadır. Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde değişiklikler meydana getirmektedir [69]. Molekül yapısındaki küçük değişikliklerin enerjii değiştirebilmesi, enerjinin koordinata bağlı olduğunu gösterir ve bu bağımlılık potansiyel enerji yüzeyi (PES) olarak tanımlanmaktadır. Moleküler yapı parametreleri ve enerji arasında matematiksel bir ilişkiyle şekillenen potansiyel enerji yüzeyi, geometrinin bir fonksiyonu olarak molekülün potansiyel enerjisini vermektedir. Molekülün geometrisi potansiyel enerji yüzeyinde bir lokal minimuma kadar ayarlanabilmektedir. Böyle birçok minimumlar var olabilir. Bunların en düşük olanı global minimum olarak adlandırılmaktadır [70]. Bir molekülün potansiyel enerji eğrilerini veya yüzeyini bilmek denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili noktayı bilmek demektir. Hooke yasasına göre potansiyel enerji, harmonik kısma kadar yazılırsa;

$$E = E_m + \frac{1}{2} G(x - x_m)^2 \quad (5.33)$$

ile verilir. Burada G, enerjinin konuma göre ikinci türevidir ve kuvvet sabiti olarak adlandırılmaktadır. Kuvvet sabiti aşağıdaki gibi olmaktadır.

$$\frac{d^2E}{dx^2} = G = k \quad (5.34)$$

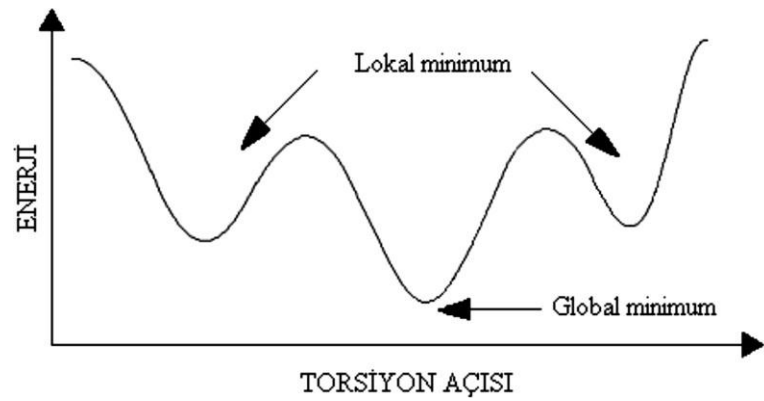
Moleküler geometri optimizasyonu, konumlara karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak anlamına gelir. Bunun için ilk aşamada gradyent vektörü  $g'$  yi bulmak gerekmektedir.

$$\langle g | \equiv g = \left( \frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right) \quad (5.35)$$

Daha sonra ise gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar araştırılır.

$$\langle g | = (0,0,\dots) \quad (5.36)$$

Gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili durumlara karşılık gelir ve molekülün bu durumdaki geometrisi olarak adlandırılır. Herhangi bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi incelendiğinde maksimum ve minimumlar görülür (Şekil 5.1.). Potansiyel enerji yüzeyindeki farklı minimumlar sistemin dengede olduğu yerlerdir ve farklı konformasyonlara ya da yapısal izomerlere karşılık gelir. Eğer noktaları (saddle point) adı verilen noktalar iki denge yapısı arasındaki geçiş yapısına karşılık gelmektedir.



Şekil 5.1. Torsiyon açısının fonksiyonu olarak enerjinin değişimi

Optimizasyon aynı zamanda geçiş yapılarını da araştırır. Minimumlara yapılan optimizasyona ise minimizasyon denir. Potansiyel enerji yüzeyi grafik olarak incelendiğinde karşılaşılan minimumlarda enerjinin birinci türevi (gradyent) sıfırdır. Kuvvet gradyentin negatifi olduğundan bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyent vektörü  $g$ ' nin sıfır olduğu noktalara 'kararlı noktalar' denir [71].

#### 5.4. Lineer Olmayan Optik Analiz (NLO)

Lineer olmayan optik (NLO) lineer olmayan madde ortamda ışığın davranışını inceleyen nispeten birçok temel bilimsel ve teknolojik uygulamalı fiziğin yeni dalıdır [72,73]. Bu lineer olmama tipik olarak sadece lazerler tarafından sağlananlar gibi çok yüksek (elektrik alan değerinin atomlar arası elektrik alanla kıyaslanabilir mertebede) ışık şiddetlerinde gözlenmektedir. Bu lineer olmayan optik etkiler atomik seviyedeki dielektrik maddenin şiddetli bir lazer ışığı alanında verdiği tepki dikkate alınarak

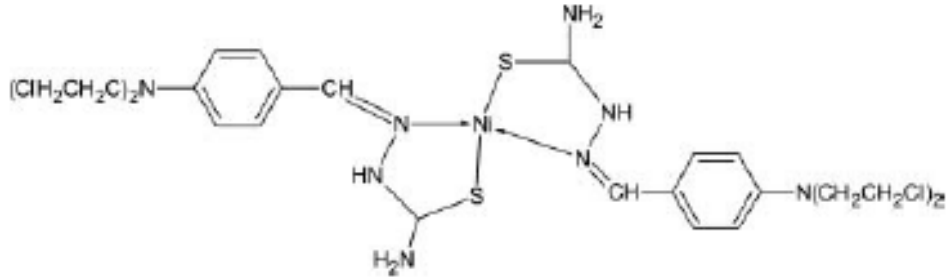
analiz edilmektedir. Bir materyal boyunca bir dalganın yayılması, elektrik yüklerinin elektronların ve atomların elektromanyetik alanda etkileştiği gibi uzaysal ve zamansal yayılımında değişiklikler meydana getirir. Alan tarafından uygulanan kuvvetin yüklü parçacıklara olan temel etkisi normal yörüngelerindeki valans elektronlarını yörüngeden çıkarmaktır. Bu düzensizlik polarizasyonun makroskopik belirtisi olan elektrik dipollerini yaratır. Bu yüzden lineer olmayan optik, şiddetli elektromanyetik alanla maddenin başlangıçtakinden farklı faz, frekans ve genlikte alan üretmek için etkileşiminin çalışmasıdır [74].

Lineer olmayan optik maddeler lineer olmayan optikte, bilgi işlem teknolojisinde ve endüstriyel uygulamalarda önemli bir rol oynar. Ancak bununla birlikte geçen 10 yıl uygulamalı lineer olmayan optik görüşünü de popüler seviyeye taşıdı. Bu popüler olma artan sayıda fotoelektrik maddenin üretiminde yer alan nano maddenin kayda değer biçimde lineer olmayan optik özelliklere sahip olduğunu gösterdi [75].

## BÖLÜM 6. NİKEL İÇEREN AMİNOBENZALDEHİT TİYOSEMİKARBAZON'UN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

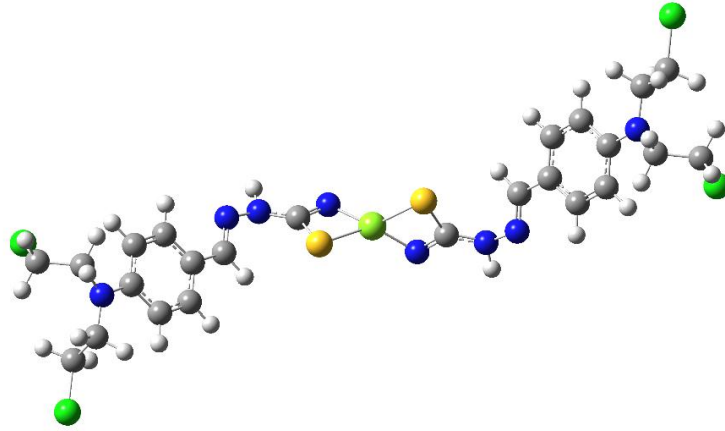
### 6.1. Nikel İçeren Aminobenzaldehit Tiyosemikarbazon'un Geometrisi

Bu çalışmada ele alınan nikel içeren aminobenzaldehit tiyosemikarbazon molekülünün NMR ve IR spektrumları deneysel olarak Anitha Sankaraperumal, A. Nityananda ve J. Karthikeyan tarafından çalışılmıştır [76]. Bu bileşiğin şeması Şekil 6.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 6.1. Ni(CEABTSC)<sub>2</sub> kompleksinin geometrik yapısı

Bu çalışmada, daha önce deneysel olarak çalışılmış olan bu molekül temel alınarak, taban durumunda, PBE1PBE ve B3LYP metotları ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak molekülün kararlı yapısı elde edilmiştir. Moleküllerin kimyasal isimlendirilmesi ve kısaltmaları Şekil 6.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 6.2. Ni(CEABTSC)<sub>2</sub> kompleksinin teorik olarak B3LYP yöntemi ile elde edilen moleküler yapısı

## 6.2. Yapısal Parametreleri

Bileşiğin hiç bir kısıtlama yapılmaksızın PBE1PBE ve B3LYP metotlarıyla 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak optimize edilmiş olan yapısal parametreleri (bağ uzunlukları ve bağ açıları) için hesaplanan sonuçlar Şekil 6.2.'de verilen atom numaralarına uygun olarak Tablo 6.1.'de ve Tablo 6.2.'de listelenmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda B3LYP modeli ile hesaplanan bağ uzunluklarını, diğer modellerle hesapladığımız PBE1PBE modeliyle karşılaştırıldığında, her iki modelin verdiği sonuçların birbirlerine yakın olduğunu görülmektedir. Tablodaki değerlere bakıldığında genel olarak her iki metot ile hesaplanan bağ uzunluklarının literatürdeki [77] verilerle uyumlu olduğu görülmektedir.

Tablo 6.1. CEABTSC molekülünün teorik ve deneysel bağ uzunluğu değerleri

Parametreler	DENEYSEL [12]	B3LYP	PBE1PBE
<b>Bağ Uzunlukları (Å)</b>			
C(1)-C(2)	1,510	1,528	1,530
C(1)-Cl(1)	1,779	1,814	1,811
C(2)-N(1)	1,441	1,457	1,457
C(3)-N(1)	1,454	1,459	1,460
C(3)-C(4)	1,495	1,532	1,535
C(4)-Cl(2)	1,771	1,817	1,813
C(5)-N(1)	1,383	1,399	1,399
C(5)-C(10)	1,395	1,413	1,422
C(5)-C(6)	1,402	1,418	1,425
C(6)-C(7)	1,374	1,385	1,390
C(7)-C(8)	1,379	1,408	1,416
C(8)-C(9)	1,384	1,403	1,412
C(8)-C(11)	1,454	1,457	1,454
C(9)-C(10)	1,381	1,391	1,396
C(10)-H(10)	0,930	1,083	1,092
C(11)-N(2)	1,267	1,291	1,306
C(12)-N(4)	1,318	1,291	1,308
C(12)-N(3)	1,325	1,363	1,370
C(12)-S(1)	1,696	1,774	1,772
N(2)-N(3)	1,385	1,392	1,377
N(3)-H(3)	0,87	1,014	1,021

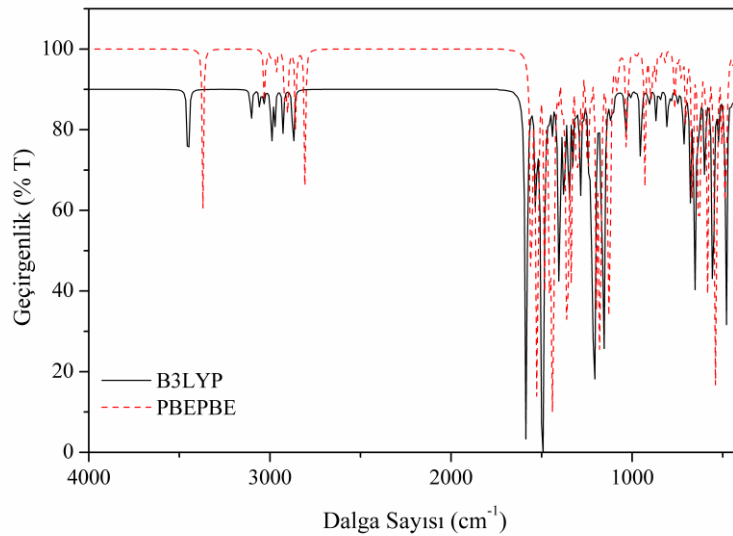
Tablo 6.2. CEABTSC molekülünün teorik ve deneysel bağ açısı değerleri

Parametreler	DENEYSEL [12]	B3LYP	PBE1PBE
<b>Bağ Açıları(°)</b>			
C(2)-C(1)-Cl(1)	109,9	113,0	112,9
Cl(1)-C(1)-H(1A)	109,7	106,4	106,6
N(1)-C(2)-C(1)	112,0	115,6	115,7
N(1)-C(3)-C(4)	115,5	111,7	111,6
C(3)-C(4)-Cl(2)	113,1	110,1	110,1
N(1)-C(5)-C(10)	121,9	121,4	121,1
C(6)-C(7)-C(8)	121,3	121,3	121,4
C(10)-C(9)-C(8)	121,8	121,7	121,8
N(2)-C(11)-C(8)	122,9	121,7	121,1
C(12)-N(3)-N(2)	120,0	126,4	129,2
C(6)-C(5)-N(1)-C(2)	4,2	-23,8	-19,4
C(6)-C(5)-N(1)-C(3)	-165,8	171,3	170,6
C(10)-C(5)-N(1)-C(2)	-174,2	157,2	161,1
C(10)-C(5)-N(1)-C(3)	15,9	-7,8	-8,9
N(4)-C(12)-N(3)-N(2)	3,8	-165,3	-170,0
S(1)-C(12)-N(3)-N(2)	-175,1	13,7	6,9
C(11)-N(2)-N(3)-C(12)	-171,6	-54,6	-41,6

### 6.3. Infrared Spektrumu

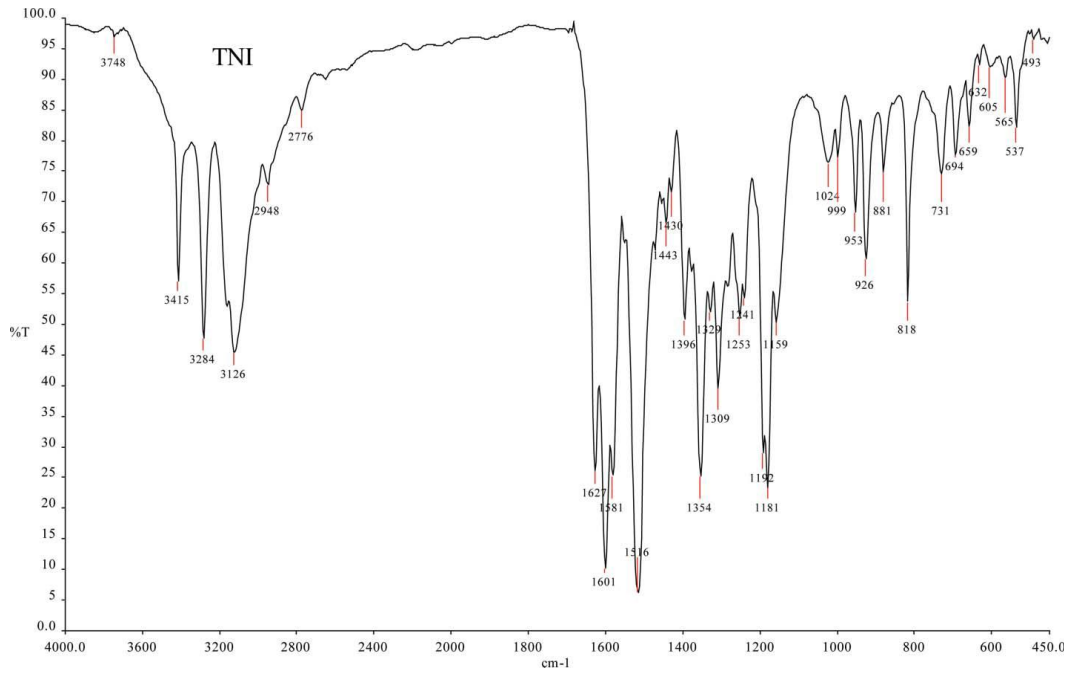
Kimyasal bileşiklerin titreşim spektrumlarının incelenmesi bileşiğin yapısının saptanması ve tanımlanmasında önemli bir rol oynar. Infrared spektroskopisinin en çok kullanıldığı bileşiklerin tanımlanmasıdır. Bu maddelerin spektrumlarında çok sayıda absorpsiyon bandları bulunur ve bu spektrumlar maddelerin birbirleriyle kıyaslanmasına olanak sağlar. Ni(CEABTSC)<sub>2</sub> kompleksinin titreşim spektrumu daha önce deneysel olarak 4000-400 cm<sup>-1</sup> orta IR bölgesinde incelenmiş olmasına rağmen bu bileşik için literatürde teorik olarak elde edilmiş titreşim frekansına rastlanmamıştır. PBE1PBE/6311++G(d,p) ve B3LYP/6311++G(d,p) metotları kullanılarak Ni(CEABTSC)<sub>2</sub> molekülünün titreşim spektrumu 4000-400 cm<sup>-1</sup>

aralığında hesaplanmıştır ve deneysel spectrum ile karşılaştırılmıştır. Moküllerin titreşim spektrumlarının hesaplanması için kuantum mekaniksel yöntemler kullanılmıştır. Bunun sebebi; kuantum mekanik hesaplamalarda, molekülün elektronik yapısı hiçbir deneysel veriye ihtiyaç duyulmadan kuantum mekanik kurallar kullanılarak ve Schrödinger eşitliğinin çözümü ele alınarak sağlanmasıdır. İlk olarak titreşim spektrumlarının simülasyonları ile titreşim modları ayırt edilmiştir. Daha sonra, bu titreşim modlarının detaylı adlandırılması koordinat işaretleme yöntemiyle yapılmıştır. Elde edilen teorik spektrumlar ile A. Sankaraperumal ve arkadaşları tarafından kaydedilen IR spektrumu karşılaştırıldığında [76] DFT yöntemlerinin titreşim dalga sayılarını daha büyük hesapladığı görülmektedir. Bunun başlıca sebepleri, elektron korelasyon etkisi, baz seti eksikliği ve anharmoniklik etkisi olarak sıralanabilir. Ayrıca, yapılan deneysel çalışmalar, molekül içi ve moleküler arası etkileşmelerin aktif olduğu katı halde yapılırken, teorik hesaplamaların bu etkileşmelerden izole edilmiş olan gaz fazında yapılması da küçük farklar olmasına neden olur. Bu yüzden deneysel verilen bazı değerlere yaklaşması için skala faktörü 0.9614 [78] ile çarpılmıştır. Böylece skala faktörünün baz setinin eksikliklerini gidermek, elektron korelasyonunun ihmalini düzeltmek için ve titreşimsel anharmonikliğin düzeltilmesi için kullanıldığı görülür. Şekil 6.3.'te Ni(CEABTSC)<sub>2</sub> için teorik PBE1PBE/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) modellerinde teorik IR spektrumlarını görülmektedir.



Şekil 6.3. Ni(CEABTSC)<sub>2</sub> kompleksinin teorik IR spektrumu





Şekil 6.4. Ni(CEABTSC)<sub>2</sub> kompleksinin deneysel IR Spektrumu

Serbest halde CEABTSC bileşiği, 35 atom içeren bir bileşiktir ve koordinat eksenleri boyunca öteleme ve dönme hareketleri çıkartıldığında, 99 tane temel titreşim hareketi vardır. X-ışınları ve grup teorisi yardımıyla bu titreşimlerin hangi simetri türlerinde olduğu bulunabilir. Ni(CEABTSC)<sub>2</sub> kompleksi için yapılan işaretlemeler, titreşim dalga sayıları, IR ve Raman şiddetleri Tablo 6.3.'te verilmiştir.

C-H pikinin literatürde 3000-2850 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenir [79]. Bu çalışmada ise C-H gerilme titreşimleri B3LYP yöntemi ile 3013 ve 2910 cm<sup>-1</sup> aralığında hesaplanırken, PBE1PBE yöntemi ile 3039 ve 2924 cm<sup>-1</sup> aralığında bulunmuştur. Deneysel olarak bu değer 2970 cm<sup>-1</sup> değerinde rapor edilmiştir.

N-H pikinin literatürde 3300 ve 3500 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlendiği bilinmektedir [80]. N-H pikleri teorik olarak yaptığımız hesaplamalarda B3LYP metodu ile 3451 ve 3452 cm<sup>-1</sup> değerlerinde görülürken, PBE1PBE ile bu pik 3368 cm<sup>-1</sup> değerlerinde gözlenmiştir. Koordinat işaretlemeyle N-H pikinin gerilme titreşimlerinin %100'lük bir katkıyla varlığı görülmektedir.

C-N titreşimlerinin belirlenmesi çok zor bir iştir. Bunun nedeni, bu modların aynı bölgedeki belli sayıda pikten meydana gelmektedir. Azometin bileşiklerinde C=N gerilim titreşimleri 1622-1595  $\text{cm}^{-1}$  değerlerinde gözlemlenir. Deneysel olarak bu pik 1516  $\text{cm}^{-1}$  değerlerinde gözlenirken [76]; bizim çalışmamızda B3LYP ile 1587, 1585 ve 1497  $\text{cm}^{-1}$  ve PBE1PBE ile 1527, 1524 ve 1437  $\text{cm}^{-1}$  değerlerinde gözlenmiştir.

Ni(CEABTSC)<sub>2</sub> kompleksinde bulunan C-Cl gerilme titreşimleri, deneysel olarak 990  $\text{cm}^{-1}$  değerinde verilirken; bu değer B3LYP yöntemi ile 716, 680 ve 634  $\text{cm}^{-1}$  ve PBE1PBE yönteminde 703, 636, 635, 625 ve 624  $\text{cm}^{-1}$  olarak elde edilmiştir.

Ni(CEABTSC)<sub>2</sub> kompleksinde bulunan C-S gerilme titreşimleri, deneysel olarak 712  $\text{cm}^{-1}$  değerinde verilirken; bu değer B3LYP ile 651 ve 555  $\text{cm}^{-1}$  ve PBE1PBE ile de 572, 554 ve 540  $\text{cm}^{-1}$  değerinde hesaplanmıştır.

Tablo 6.3. Ni(CEABTSC)<sub>2</sub> kompleksinin teorik ve deneysel titreşim frekansları

B3LYP			PBE1PBE			Deneysel
İşaretlemeler (Koordinat işaretleme ile)	frekans <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub> <sup>b</sup>	İşaretlemeler (Koordinat işaretleme ile)	frekans <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub> <sup>b</sup>	
ν (NH) % 100	3452	34,64	ν (NH) %100	3368	35,11	2970
ν (NH) % 100	3451	161,37	ν (NH) %100	3368	176,99	
ν (CH) %95	3106	6,94	ν (CH) %95	3032	5,74	
ν (CH) %95	3106	18,53	ν (CH) %92	3032	30,42	
ν (CH) %96	3101	4,14	ν (CH) %94	3029	3,58	
ν (CH) %96	3101	28,64	ν (CH) %94	3029	31,92	
ν (CH) %85	3087	0,88	ν (CH) %91	3017	1,56	
ν (CH) %85	3087	2,44	ν (CH) %91	3017	4,70	
ν (CH) %96	3058	6,21	ν (CH) %87	2994	8,98	2970
ν (CH) %96	3058	11,29	ν (CH) %87	2994	5,53	2970
ν (CH) %86	3054	5,90	ν (CH) %97	2982	3,61	
ν (CH) %86	3054	6,84	ν (CH) %97	2982	5,65	
ν (CH) %86	3035	11,99	ν (CH) %81	2965	7,45	
ν (CH) %86	3035	13,84	ν (CH) %81	2965	20,62	
ν (CH) %97	3020	0,91	ν (CH) %96	2950	0,75	
ν (CH) %97	3020	1,09	ν (CH) %96	2950	0,85	
ν (CH) %94	2993	12,97	ν (CH) %92	2921	15,99	
ν (CH) %94	2993	13,14	ν (CH) %92	2921	11,64	
ν (CH) %98	2993	19,82	ν (CH) %92	2918	7,16	
ν (CH) %98	2993	26,72	ν (CH) %92	2918	18,23	
ν (CH) %90	2988	16,49	ν (CH) %96	2913	19,35	
ν (CH) %90	2988	19,70	ν (CH) %96	2913	18,40	
ν (CH) %98	2973	29,82	ν (CH) %99	2902	37,03	
ν (CH) %98	2973	23,78	ν (CH) %99	2902	35,28	
ν (CH) %99	2927	33,27	ν (CH) %94	2858	52,73	
ν (CH) %99	2927	34,08	ν (CH) %94	2858	50,18	
ν (CH) %90	2872	96,61	ν (CH) %97	2806	120,06	
ν (CH) %90	2872	42,49	ν (CH) %97	2806	68,30	
ν (CC) %48	1607	3,91	ν (CC) %27	1557	138,65	
ν (CC) %46	1607	3,33	ν (CC) %27	1557	474,40	
ν (NC) %21	1587	290,43	ν (NC) %44	1527	120,85	1516
ν (NC) %10	1585	1000,34	ν (NC) %42	1524	974,03	1516
ν (CC) %43	1533	47,10	ν (CC) %32	1485	31,34	
ν (CC) %43	1532	222,00	ν (CC) %30	1484	362,08	
ν (NC) %53	1513	21,90	ν (NC) %44	1449	0,28	1516
ν (NC) %48	1497	85,13	ν (NC) %68	1437	1331,27	1516
β (HCC) %47	1497	77,93	β (HCC)	-	-	
β (HNN) %39	1405	39,28	β (HNN) %68	1437	1331,27	
β (HCH) %72	1459	18,71	β (HCH) %70	1407	8,43	
β (HCH) %72	1459	5,24	β (HCH) %70	1407	8,43	
β (HCH) %69	1441	10,97	β (HCH) %46	1390	9,54	
β (HCH) %69	1441	38,54	β (HCH) %46	1390	14,67	
β (HCH) %69	1439	0,94	β (HCH) %52	1386	5,67	
β (HCH) %68	1439	0,67	β (HCH) %52	1386	18,05	
β (HCH) %78	1426	2,66	β (HCH) %25	1376	0,20	
β (HCH) %78	1426	5,23	β (HCH) %25	1376	29,99	
β (HCH)	-	-	β (HCH) %57	1373	1,71	
β (HCH)	-	-	β (HCH) %57	1373	24,07	
β (HNN) %39	1403	535,10	β (HNN) %46	1361	51,25	
ν (NC) %60	1496	2403,51	ν (NC) %62	1358	842,07	1516
β (HNN) %60	1496	2403,51	β (HNN) %62	1358	842,07	2970

Tablo 6.3. (Devamı)

B3LYP			PBE1PBE			Deneysel
İşaretlemeler (Koordinat işaretleme ile)	frekans <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub> <sup>b</sup>	İşaretlemeler (Koordinat işaretleme ile)	frekans <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub> <sup>b</sup>	
ν (CC) %10	1414	0,71	ν (CC) %10	1307	15,97	
γ (HCNC) %22	1376	85,79	γ (HCNC) %33	1297	29,75	
γ (HCNC) %54	1348	229,51	γ (HCNC) %33	1297	142,61	
β (HCN) %40	1339	1,66	β (HCN) %20	1287	2,27	
β (HCC) %10	1326	22,02	β (HCC) %45	1253	7,75	
β (HCC) %10	1326	98,36	β (HCC) %45	1252	107,49	
β (HCC) %45	1296	17,23	β (HCC) %36	1228	0,36	
β (HCC) %20	1296	18,44	β (HCC) %36	1228	65,69	
β (HCN) %48	1338	2,81	β (HCN) %20	1199	17,51	
β (HCN) %27	1218	117,14	β (HCN) %20	1198	352,12	
γ (HCCN) %23	1285	0,92	γ (HCCN) %49	1197	27,15	
γ (HCCN) %23	1285	162,61	γ (HCCN) %53	1197	6,28	
β (HCN) %27	1217	235,95	β (HCN) %28	1183	70,94	
β (HCC) %40	1270	3,27	β (HCC) %26	1183	146,93	
ν (NC) %48	1230	4,75	ν (NC) %36	1179	0,002	1516
ν (NC) %48	1214	0,13	ν (NC) %36	1178	555,10	1516
γ (HCCN) %45	1241	33,16	γ (HCCN) %10	1170	3,87	
γ (HCCN) %48	1241	33,16	γ (HCCN)	-	-	
γ (HCCN) %45	1240	56,46	γ (HCCN)	-	-	
γ (HCCN) %48	1240	56,46	γ (HCCN)	-	-	
β (HCC) %24	1218	117,14	β (HCC) %28	1134	21,05	
ν (NC) %48	1209	920,67	ν (NC)	-	-	1516
β (HCC) %45	1170	21,54	β (HCC) %24	1134	153,26	
ν (NC) %24	1107	31,29	ν (NC)	-	-	1516
ν (NC) %25	1107	22,81	ν (NC)	-	-	1516
ν (NN) %51	1036	84,77	ν (NN) %50	1031	77,52	
ν (NN) %51	1036	10,29	ν (NN) %51	1031	77,52	
ν (CC) %36	1308	17,13	ν (CC) %79	986	0,94	
ν (CC) %30	1308	9,38	ν (CC) %79	986	0,85	
ν (CC) %42	1296	17,23	ν (CC) %23	977	6,47	
γ (CC) %76	1007	1,90	γ (CC) %23	977	1,30	
β (HCCI) %21	1007	4,34	β (HCCI)	-	-	
γ (HCCN) %48	1007	4,34	γ (HCCN)	-	-	
ν (CC) %76	1005	1,96	ν (CC)	-	-	
ν (CC) %75	1005	2,79	ν (CC)	-	-	
β (CCC) %65	982	1,49	β (CCC) %48	950	0,19	
β (CCC) %33	982	0,59	β (CCC) %48	950	0,57	
ν (NC) %24	1202	27,73	ν (NC) %22	930	49,59	1516
ν (NC) %25	1202	27,73	ν (NC) %22	930	125,52	1516
γ (HCCC)	-	-	γ (HCCC) %66	903,716	2,87	
γ (HCCN) %23	1202	16,97	γ (HCCN) %68	904	18,37	
γ (HCNN) %75	954	7,83	γ (HCNN) %74	896	8,12	
γ (HCCC)	-	-	γ (HCCC) %74	896	45,24	
ν(CH)	-	-	ν(CH) %35	884	12,29	
ν(CC) %36	907	11,63	ν(CC) %35	884	12,55	
γ (HCNN) %77	946	1,87	γ (HCNN) %64	870	0,39	
γ (HCCC) %57	946	2,55	γ (HCCC) %64	870	32,61	
γ (HCCN) %70	946	1,87	γ (HCCN) %64	870	32,61	
ν(CC) %42	869	0,14	ν(CC) %30	846	9,34	
γ (HCNN) %77	914	2,14	γ (HCNN)	-	-	
γ (CCCC) %41	914	2,73	γ (CCCC)	-	-	
γ (CCCC) %19	914	2,73	γ (CCCC)	-	-	

Tablo 6.3. (Devamı)

B3LYP			PBE1PBE			Deneysel
İşaretlemeler (Koordinat işaretleme ile)	frekans <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub> <sup>b</sup>	İşaretlemeler (Koordinat işaretleme ile)	frekans <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub> <sup>b</sup>	
γ (NCCC) %40	849	11,05	γ (NCCC)	-	-	
γ (HCCN) %19	846	9,81	γ (HCCN) %22	820	8,38	
γ (HCCC) %63	914	2,14	γ (HCCC) %74	767	35,81	
γ (HCCC) %64	914	2,14	γ (HCCC) %43	767	41,31	
γ (HCCN) %69	914	2,14	γ (HCCN) %70	767	41,31	
γ (HCCC) %57	806	39,03	γ (HCCC) %76	750	1,82	
γ (HCCC) %63	806	37,82	γ (HCCC) %49	750	9,38	
γ (HCCN) %70	806	37,82	γ (HCCN) %70	750	9,38	
β (CCC) %31	752	5,91	β (CCC)	-	-	
β (CCC) %28	752	6,20	β (CCC)	-	-	
β (HCCI) %21	747	6,00	β (HCCI) %12	723	12,97	
γ (HCCN) %45	747	5,71	γ (HCCN) %42	723	1,66	
υ (CIC) %50	716	108,91	υ (CIC) %45	703	101,99	990
γ (CCCC) %44	707	0,69	γ (CCCC) %42	681	2,58	
γ (CCCC) %41	707	0,69	γ (CCCC) %34	681	0,15	
γ (NCCC) %55	707	5,08	γ (NCCC) %51	681	2,58	
γ (HCCC) %63	785	9,81	γ (HCCC)	-	-	
γ (HCCC) %57	785	11,70	γ (HCCC)	-	-	
γ (HCCN) %69	785	9,81	γ (HCCN)	-	-	
γ (NCCC)	-	-	γ (NCCC) %33	681	0,15	
υ (CIC)	-	-	υ (CIC) %40	636	36,45	990
γ (HNNC) %58	661	78,96	γ (HNNC) %40	636	36,45	
υ (CIC) %50	680	180,12	υ (CIC) %35	635	176,88	990
υ (CIC) %48	680	180,12	υ (CIC) %53	625	96,42	990
υ (CIC) %66	634	24,03	υ (CIC) %38	624	130,25	990
β (CCC) %20	625	3,53	β (CCC) %49	604	1,91	
β (CCC) %65	625	3,53	β (CCC) %48	603	12,22	
υ (NiN) %11	590	3,56	υ (NiN) %24	584	382,35	
υ (SC) %50	651	422,70	υ (SC) %52	572	0,02	712
υ (NiN)	-	-	υ (NiN) %52	572	0,02	
υ (SC) %50	651	422,70	υ (SC) %52	554	28,25	712
γ (HNNC) %58	651	422,70	γ (HNNC) %52	554	27,25	
υ (SC) %50	568	12,42	υ (SC) %26	540	739,82	712
υ (SC) %50	555	483,53	υ (SC)	-	-	712
γ (SNNC) %29	555	483,53	γ (SNNC) %32	531	102,15	
γ (SNNC) %29	551	5,93	γ (SNNC) %40	528	0,46	
γ (NCCC) %55	525	22,98	γ (NCCC) %35	505	14,69	
γ (CCCC) %32	525	59,92	γ (CCCC) %35	505	14,69	
γ (NCCC) %40	525	22,98	γ (NCCC) %35	504	89,87	
γ (CCCC) %14	525	59,92	γ (CCCC) %35	504	89,87	
υ (NH) %100	568	12,42	υ (NH) %27	486	3,85	
γ (HNNC) %58	485	1,07	γ (HNNC) %27	486	3,85	
γ (HNNC) %58	481	520,12	γ (HNNC) %50	485	317,99	
γ (SNNC)	-	-	γ (SNNC) %50	485	317,99	
β (HCH)	-	-	β (HCH) %32	425	15,52	
β (CNC) %38	435	17,30	β (CNC) %32	425	15,52	
β (CNC) %38	433	0,55	β (CNC) %36	423	0,006	
γ (CCCC) %27	412	2,40	γ (CCCC) %24	396	0,92	
γ (CCCC) %45	391	30,38	γ (CCCC) %26	396	3,34	

(v: gerilme titreşimi, β: açt bükölme titreşimi, τ: burulma titreşimi, <sup>a</sup>:frekans, <sup>b</sup>:IR şiddeti, <sup>c</sup>:Raman şiddeti)

#### 6.4. Kimyasal Kayma Değerleri

Son dönemlerde, kuantum kimyasal metotlar kullanılarak moleküler yapıların NMR spektrumlarının hesaplanması üzerine çok sayıda çalışma yapılmaktadır [81,82]. Bu çalışmalar, moleküler geometrik optimizasyonunun NMR kimyasal kayma değerleri için önemli bir faktör olduğunu göstermektedirler. Hatta NMR Spektroskopisinin büyük biyomoleküllerin yapısını aydınlatmak için olağanüstü bir araç olduğu kanıtlanmıştır. Bu durumlar göz önüne alınarak, incelenen bileşik için NMR kimyasal kayma değerleri  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  hesaplanarak atomların kimyasal çevreleri hakkında bilgi sahibi olundu.

Manyetik tensörleri hesaplamak için GIAO (Gauge independent atomic orbital) metodu kullanılmıştır. Optimize edilmiş yapı temel alınıp B3LYP ve PBE1PBE metotları ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak  $^{13}\text{C}$  ve  $^1\text{H}$  NMR değerleri hesaplanmıştır. Şekil 6.5.'te Ni(CEABTSC)<sub>2</sub> kompleksi için A. Sankaraperumal ve arkadaşları tarafından kaydedilen NMR değerleri verilmiştir. Tablo 6.4.'te ise Ni(CEABTSC)<sub>2</sub> kompleksi için kaydedilen deneysel [76] ve hesaplanan NMR kimyasal kayma değerleri karşılaştırılmalı olarak sunulmuştur.

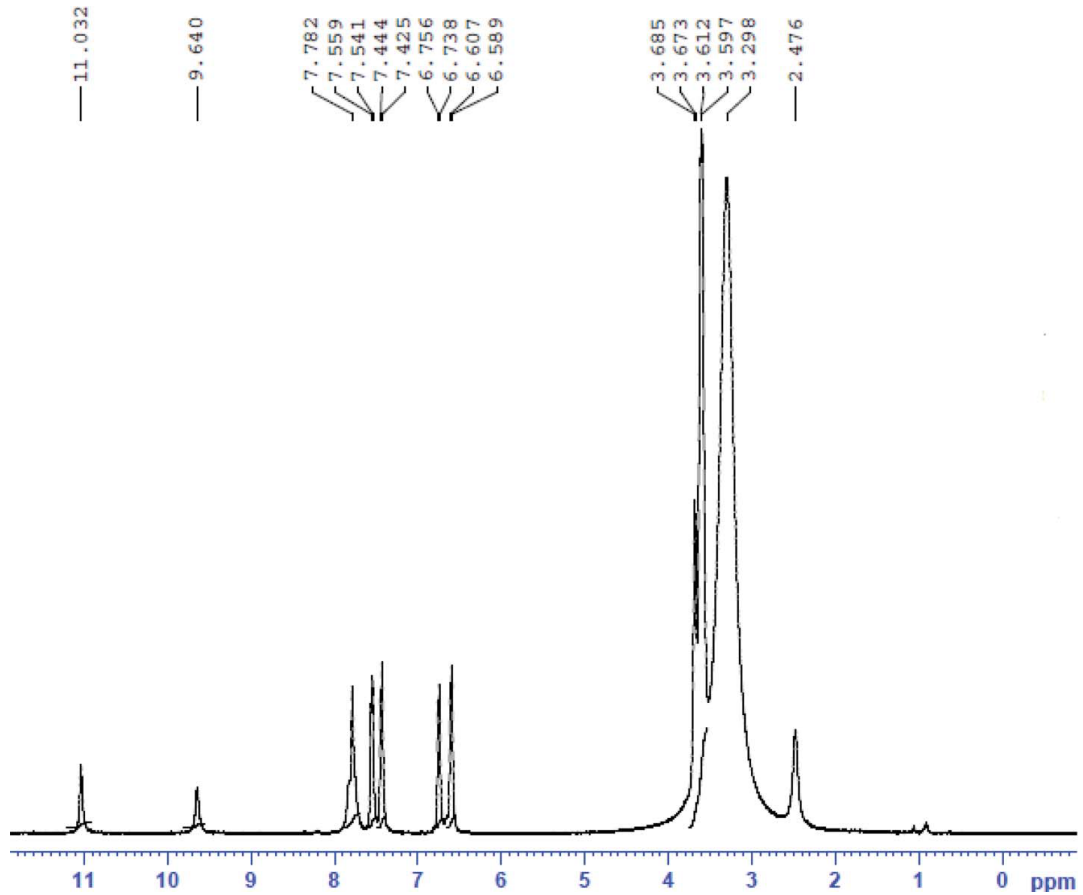
Tekli hidrazid N-H grubu PBE1PBE metodu ile yapılan hesaplamalarda 8,10 ppm değerinde pik vermiştir. Deneysel olarak 11,22 ppm değerinde pik vermiştir [76]. Bulunan değer deneysel sonucun alt alanında kalmıştır.

Azometin -CH=N- protonları deneysel olarak 7,78 ppm değerinde pike sahipken, PBE1PBE metodu ile yapılan hesaplamalarda 9,57 ppm değerinde pik vermiştir [76].

Bileşiğin fenil protonları deneysel olarak 6,58-7,55 ppm değer aralığında pike sahipken, PBE1PBE metodu ile yapılan hesaplamalarda 7,95-9,29 ppm değer aralığında pik vermiştir [76].

-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- protonları PBE1PBE metodu ile yapılan hesaplamalarda 4,21-5,45 ppm değer aralığında pik vermiştir. Deneysel olarak ise 3,59-3,68 ppm değer aralığında pik vermiştir [76].

Karbon için deneysel sonuç bulunmayıp, yapılan hesaplamalarla PBE1PBE yöntemiyle sonuçlar bulunmuştur [76]. Literatürde doymamış karbonlar 100-200 ppm aralığında pik vermekteler [83]. Buna göre -S-C=N- protonlarının vermiş olduğu pik 155,02 ppm olarak ölçülmüştür. Azometin -CH=N- protonları 139,35 ppm değerinde, bileşiğin fenil protonları 101,83-136,42 ppm değer aralığında ve -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- protonları 40,03-50,47 ppm değer aralığında pik vermişlerdir [76]. Sadece -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- protonları literatürdeki değer aralığının alt alanında kalmıştır.



Şekil 6.5. FT-NMR ile Ni(CEABTSC)<sub>2</sub> kompleksine ait <sup>1</sup>H NMR

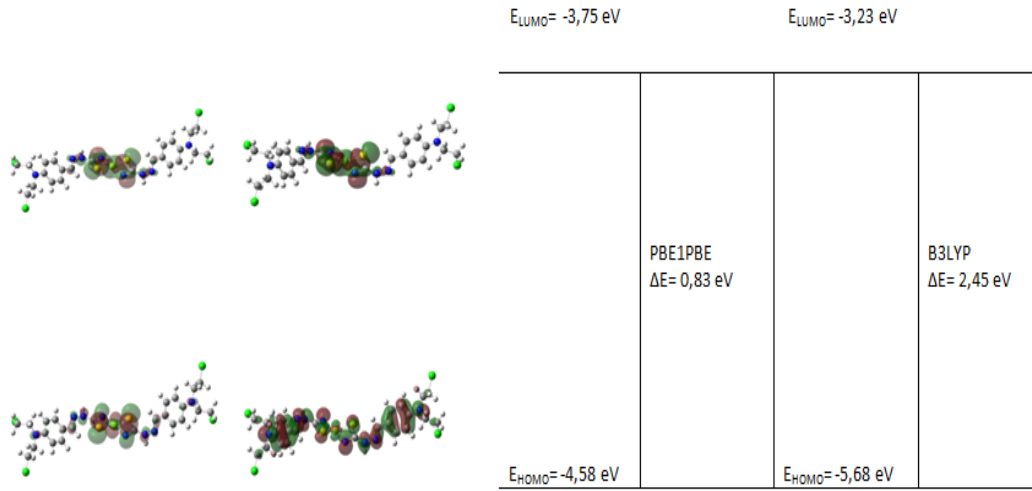
Tablo 6.4. Ni(CEABTSC)<sub>2</sub> kompleksinin deneysel ve teorik kimyasal kayma değerleri

Kimyasal Kayma Değerleri (ppm)							
Atom	Deneysel [14]	B3LYP	PBE1PBE	Atom	Deneysel [14]	B3LYP	PBE1PBE
<b><sup>1</sup>H</b>				<b><sup>13</sup>C</b>			
N-H	11,22		8,10	-S-C=N-			155,02
-CH=N-	7,78		9,57	-CH=N-			139,35
Phenly	6,58-7,55		7,95-9,29	Phenly			101,83-136,42
-CH2-CH2-	3,59-3,68		4,21-5,45	-CH2-CH2-			40,03-50,47

### 6.5. Elektronik Özellikler

HOMO olarak adlandırılan en yüksek dolu orbital ve LUMO olarak adlandırılan en düşük boş orbital Frontier moleküler orbitalleri (FMOs) olarak adlandırılan önemli orbitallerdir. FMOs kuantum kimyasının yanında elektrik, elektronik ve optik özelliklerin belirlenmesinde önemli bir role sahiptir [84]. FMOs değerleri arasındaki enerji farkı bir molekülün kimyasal reaktivitesini, kimyasal sertliğini ve yumuşaklığını, optik polarizabilitesini ve kinetik stabilizesini belirlemektedir [85]. HOMO ve LUMO enerjileri Şekil 6.6.'da görüldüğü gibi B3LYP kullanılarak -5,68 ve -3,23 eV olarak bulunurken, PBE1PBE ile -4,58 ve -3,75 eV olarak hesaplanmıştır. 2,45 eV ve 0,83 eV olarak bulunan enerji farkı değerleri CEABTSC bileşiminde enerji transferi olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda bilindiği gibi bu enerji değeri bileşimin kararlı yapısı hakkında bilgi vermektedir. HOMO ve LUMO arasındaki enerji aralığı büyük ise molekül kararlı yapıda, küçük ise daha reaktif molekül olduğunu temsil eder. FMOs değerleri intramoleküler enerji transferinden gelen biyoaktiviteyi belirlemede kullanılır [86,87].





Şekil 6.6. Ni(CEABTSC)<sub>2</sub> kompleksinin HOMO ve LUMO orbitalleri

## 6.6. Lineer Olmayan Optik Analiz

Dipol moment molekül boyunca enerji hareketinin bir göstergesi olarak kullanılır. Bu nedenle, bir molekülde dipol moment önemli bir özelliktir. Dipol momentin yönü pozitif ve negatif enerji merkezlerine bağlıdır.

Bir molekülün lineer olmayan optik özelliği olan hiperpolarizabilite birim hacim başına düşen ikinci derece elektrik duyarlılığını ifade etmektedir. Polarizabilitenin etkinliği ve molekül sisteminin ilk hiperpolarizabilitesi intramoleküler enerji transferini belirlemede önemli bir rol oynayan itici ve çekici gruplar arasındaki enerji transferine bağlıdır. Ni(CEABTSC)<sub>2</sub> kompleksinin toplam statik dipol moment statik dipol moment ( $\mu$ , Debye mertebesindedir), ortalama kutuplanabilirlik ( $\langle \alpha \rangle$ ,  $10^{-24}$  esu mertebesindedir), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ( $\Delta \alpha$ ,  $10^{-24}$  esu mertebesindedir) B3LYP ve PBE1PBE yöntemleri ile 6-311++G(d,p) baz setiyde hesaplanıp Tablo 6.5.'de gösterilmiştir [88,89].

Tablo 6.5. Ni(CEABTSC)<sub>2</sub> kompleksinin hesaplanan lineer olmayan optik parametreleri

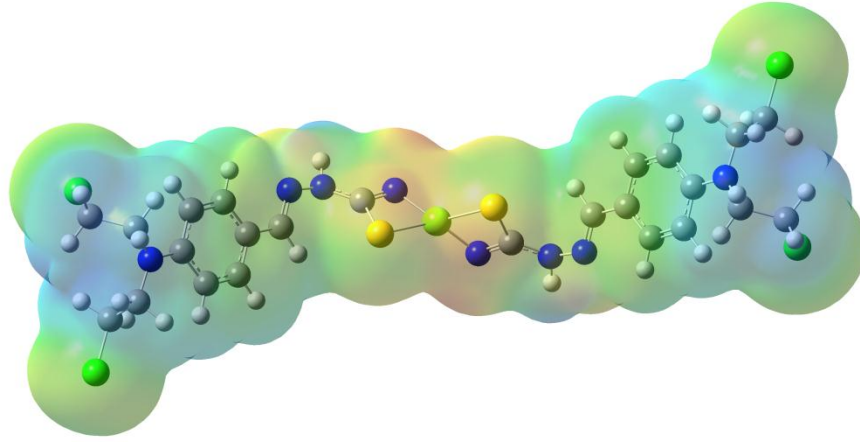
Parametre	B3LYP	PBE1PBE
$\mu$ (Debye, D)	7,50	7,36
$\langle\alpha\rangle$ ( $10^{-24}$ esu)	93,6	116
$\Delta\alpha$ ( $10^{-24}$ esu)	86,1	145

Tablo 6.5.'de gösterildiği gibi aminobenzaldehit tiyosemikarbazon için toplam statik dipol momenti 7,50 ve 7,36 Debye olarak hesaplanmıştır.  $\alpha$  değeri B3LYP ile  $9,6 \times 10^{-24}$  esu ve PBE1PBE ile de  $116 \times 10^{-24}$  esu olarak hesaplanmıştır.

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

Yaygın şekilde kullanılan moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) molekülün büyüklüğü, şekli ve elektrostatik potansiyel değerleri hakkında bilgi veren bir araçtır. Dahası, kimyasal reaksiyonlardaki reaktif kısımları, hidrojen bağı etkileşimlerini göstermek için biyolojik süreçlerin adlandırılmasında ve moleküler modelleme çalışmalarında kullanılmaktadır [90].

Yüzeydeki elektrostatik potansiyellerin farklı değerleri farklı renklerle ifade edilir. Potansiyellerin renk sıralaması kırmızı<turuncu< sarı< yeşil< mavi şeklindedir. MEP yüzeyi üzerindeki kırmızı ve sarı ile belirtilen bölgeler negatif yüklü ve elektron yoğunluğunun fazla olduğu bölgeyi temsil eder. Mavi ile belirtilen bölgeler pozitif yüklerin olduğu bölgelerdir. Yeşil ile belirtilen bölgeler ise potansiyelin olmadığı nötr olduğu bölgeleri temsil eder [91]. Şekil 6.7.'de Ni(CEABTSC)<sub>2</sub> kompleksi için DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) metodundan yararlanılarak elde edilen MEP görüntüsü verilmiştir. Kısmen negatif yüklü elektron zengini bölümler kırmızı, kısmen pozitif yüklü elektron fakiri bölge için mavi renk kullanılmaktadır. Biraz elektron eksikli bölge için açık mavi, biraz elektron zengini bölge için sarı, nötr olan yerler için yeşil görünmektedir.



Şekil 6.7. Ni(CEABTSC)<sub>2</sub> kompleksinin B3LYP hesaplamaları ile alınan MEP görüntüsü

### 6.8. NBO (Natural Bond Orbital) Analizi

Doğal bağ (NBO) analizi moleküller arası yerelliğin bozulması olarak adlandırılan bir alt sistemin dolu orbitalleri ile bir diğer alt sistemin boş orbitalleri arasındaki çeşitli ikincil etkileşimleri anlamak için uygulanmaktadır. Ayrıca NBO analizi, molekül için ve molekül dışı etkilerin analizini arttırabilen hem dolu hem de boş orbital alanlarının bilgisini vermektedir [92]. NBO analizi, molekül içi ve moleküler arası bağ ve bağlar arasındaki etkileşimin araştırılması için etkili bir metottur. Bir moleküler sistemde yük transferi veya konjugatif etkileşmenin temelini oluşturmaktadır. Ni(CEABTSC)<sub>2</sub>'nin NBO analizi, bileşiğin elektron yoğunluğunun yerelliğinin bozulması ve hibritleşmesini açıklamak için B3LYP ve PBE1PBE metotları ile 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplanmıştır. Tablo 6.6.'da, bu hesaplamalar sonucunda elde edilen veriler gösterilmiştir.

Tablo 6.6. Ni(CEABTSC)<sub>2</sub> kompleksi için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri

B3LYP					PBEPBE				
Donor	ED(i)(e)	Acceptor	ED(i)(e)	E <sup>(2)</sup> (kcal/mol)	Donor	ED(i)(e)	Acceptor	ED(i)(e)	E <sup>(2)</sup> (kcal/mol)
σ (S1-Ni67)	1.78186	σ*(N18-Ni67)	0.30367	29.17	σ (S1-Ni67)	1.78444	σ*(N18-Ni67)	0.33730	23.27
π (C5- C6)	1.63450	π*(N2-C3)	0.19406	22.73	π (C5- C6)	1.61840	π*(N2-C3)	0.24651	20.24
π (C5- C6)	1.63450	π*(C7-C10)	0.28057	21.18	π (C5- C6)	1.61840	π*(C7-C10)	0.28027	15.83
π (C5- C6)	1.63450	π*(C8-C12)	0.41585	17.31	π (C5- C6)	1.61840	π*(C8-C12)	0.43583	13.62
π (C7- C10)	1.71956	π*(C5-C6)	0.40006	15.20	π (C7- C10)	1.72740	π*(C5-C6)	0.41351	11.51
π (C7- C10)	1.71956	π*(C8-C12)	0.41585	21.21	π (C7- C10)	1.72740	π*(C8-C12)	0.43583	15.77
π (C8- C12)	1.62926	π*(C5-C6)	0.40006	24.40	π (C8- C12)	1.62327	π*(C5-C6)	0.41351	16.98
π (C8- C12)	1.62926	π*(C7-C10)	0.28057	14.32	π (C8- C12)	1.62327	π*(C7-C10)	0.28027	10.89
σ (N18-Ni67)	1.70947	σ*(S1-Ni67)	0.25895	46.86	σ (N18-Ni67)	1.70946	σ*(S1-Ni67)	0.27959	37.21
σ ( N18-Ni67)	1.70947	σ*(N15-C17)	0.08218	17.94	σ ( N18-Ni67)	1.70946	σ*(N15-C17)	0.09107	16.21
σ (S34-Ni67)	1.78174	σ*(N51-Ni67)	0.30377	29.25	σ (S34-Ni67)	1.78443	σ*(N51-Ni67)	0.33730	23.27
π (C38-C39)	1.63449	π*(N35-C36)	0.19403	22.73	π (C38-C39)	1.61840	π*(N35-C36)	0.24649	20.24
π (C38-C39)	1.63449	π*(C40- C43)	0.28054	21.17	π (C38-C39)	1.61840	π*(C40- C43)	0.28027	15.83
π (C38-C39)	1.63449	π*(C41-C45)	0.41584	17.31	π (C38-C39)	1.61840	π*(C41-C45)	0.43583	13.62
π (C40-C43)	1.71955	π*(C38-C39)	0.40007	15.20	π (C40-C43)	1.72740	π*(C38-C39)	0.41351	11.51
π (C40-C43)	1.71955	π*(C41-C45)	0.41584	21.21	π (C40-C43)	1.72740	π*(C41-C45)	0.43583	15.77
π (C41-C45)	1.62924	π*(C38-C39)	0.40007	24.40	π (C41-C45)	1.62327	π*(C38-C39)	0.41351	16.98
π (C41-C45)	1.62924	π*(C40- C43)	0.28054	14.32	π (C41-C45)	1.62327	π*(C40- C43)	0.28027	10.89
σ (N51-Ni67)	1.70920	σ*(S34-Ni67)	0.25876	46.77	σ (N51-Ni67)	1.70944	σ*(S34-Ni67)	0.27958	37.21
σ (N51-Ni67)	1.70920	σ*(N48-C50)	0.08219	17.95	σ (N51-Ni67)	1.70944	σ*(N48-C50)	0.09107	16.21
LP(2) S1	1.85438	π*(C17-N18)	0.36107	25.33	LP(2) S1	1.83210	π*(C17-N18)	0.39761	22.34
LP(1) N15	1.68337	π*(N2-C3)	0.19406	14.18	LP(1) N15	1.62188	π*(N2-C3)	0.24651	17.97
LP(1) N15	1.68337	π*(C17-N18)	0.36107	49.29	LP(1) N15	1.62188	π*(C17-N18)	0.39761	41.36
LP(1) N18	1.83608	LP*(4) Ni67	0.16117	26.15	LP(1) N18	1.82722	LP*(4) Ni67	0.17495	24.11
LP(1) N18	1.83608	LP*(5) Ni67	0.14141	19.58	LP(1) N18	1.82722	LP*(5) Ni67	0.15196	16.33
LP(1) N18	1.83608	σ*(N18-Ni67)	0.30367	11.34	LP(1) N18	1.82722	σ*(N18-Ni67)	0.33730	12.48
LP(1) N19	1.73795	π*(C8-C12)	0.41585	37.16	LP(1) N19	1.70004	π*(C8-C12)	0.43583	34.06
LP(2) S34	1.85440	π*(C50-N51)	0.36125	25.35	LP(2) S34	1.83210	π*(C50-N51)	0.39762	22.34
LP(1) N48	1.68324	π*(N35-C36)	0.19403	14.16	LP(1) N48	1.62189	π*(N35-C36)	0.24649	17.97
LP(1) N48	1.68324	π*(C50-N51)	0.36125	49.30	LP(1) N48	1.62189	π*(C50-N51)	0.39762	41.36
LP(1) N51	1.83598	LP*(4) Ni67	0.16117	26.09	LP(1) N51	1.82722	LP*(4) Ni67	0.17495	24.11
LP(1) N51	1.83598	LP*(5) Ni67	0.14141	19.58	LP(1) N51	1.82722	LP*(5) Ni67	0.15196	16.33
LP(1) N51	1.83598	σ*(N51-Ni67)	0.30377	11.40	LP(1) N51	1.82722	σ*(N51-Ni67)	0.33730	12.49
LP(1) N52	1.73794	π*(C41-C45)	0.41584	37.16	LP(1) N52	1.70003	π*(C41-C45)	0.43583	34.06

<sup>a</sup>E<sup>(2)</sup> İkinci Dereceden Pertürbasyon Enerjisi. <sup>b</sup>Verici (i) ve Alıcı (j) NBO orbitalleri arasındaki enerji farkları. <sup>c</sup>F(i, j) i ve j NBO orbitalleri arasındaki Fock matris elemanı. LP (1), LP (2) (Serbest Elektronlar).

## BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında Ni(CEABTSC)<sub>2</sub> kompleksinin yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılarak geometrik, optik ve spektroskopik özellikleri incelendi. Ele alınan bileşiğin geometrik yapısı Gaussian 09 paket programında DFT/B3LYP ve DFT/PBE1PBE metotları ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak optimize edildi. Öncelikle CEABTSC bileşiği için teorik olarak yapısal parametreler (bağ uzunluğu ve bağ açıları) elde edilmiştir ve deneysel geometrik parametrelerle karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Aynı yöntemlerde elde edilen Ni(CEABTSC)<sub>2</sub> kompleksinin teorik yapısı CEABTSC molekülünün deneysel sonuçlarıyla karşılaştırıldı. Ni(CEABTSC)<sub>2</sub> kompleksi için NMR (kimyasal kayma değerleri) DFT/B3LYP ve DFT/PBE1PBE metotları ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak teorik olarak hesaplandı ve deneysel olarak verilmiş olan sonuçlarla karşılaştırıldı. Daha sonra bileşik için titreşim frekansları B3LYP/6-311++G(d,p) ve PBE1PBE/6-311++G(d,p) metotlarıyla hesaplanmıştır ve deneysel olarak elde edilen verilerle karşılaştırılmıştır.

Genel olarak, DFT metotları deneysel sonuçlarla daha uyumlu olduğu bilinmektedir. Bu durum bu tez çalışmasında da doğrulanmıştır.

## KAYNAKLAR

- [1] Al-Awadi, N.A., Shuaib, N.A., Abbas, A., EI-Sherif, A.A., EI-Dissouky, A. & Al-Saleh, E. (2008). *Bioinorg. Chem. Appl.*, doi:10.1155/2008/479897.
- [2] Amoedo, A., Adrio, L.A., Antelo, J.M., Martinez, J., Pereira, M.T., Fernandez, A., Vila, J.M., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3016 (2006).
- [3] Mirsha, D., Nasker, S., Drew, M.G.B., Chattopadhyay, S.K., *Inorg. Chim. Acta*, 359, 585-587 (2006).
- [4] Prabhakaran, R., Renukadev, S.V., Karvembu, R., Huang, R., Mautz, J., Huttner, G., Subashkumar, R., Natarajan, K., *Eur. J. Medicinal Chem.*, 43, 268-272 (2008).
- [5] Pandye, S., Kauffman, G.B., et al., *Coord. Chem. Rev.*, 63, 127 (1985).
- [6] Sangeetika, S. Chandra, Rathi, A., et al., *J. Saudi Chem. Soc.*, 5, 175 (2001).
- [7] Bauer (Ed.), D.G., *International Encyclopedia of Pharmacology*, vol. 1, Pergamon
- [8] Williams, D.R., *Chem. Rev.* 72 (1972) 203.
- [9] Sorkin, E., Roth, W., Erlenmeyer, H., *Helv. Chim. Acta* 35 (1952) 1736.
- [10] Cymerman, J.C., Wills, D., Rubbo, S.D., Edgar, J., *Nature* 176 (1955) 34.
- [11] Padhye, S., Kaufman, G.B., *Coord. Chem. Rev.* 63 (1985) 127.
- [12] Cambell, M.J.M., *Coord. Chem. Rev.* 15 (1975) 279.
- [13] Chattopadhyay, S.K., Hossain, M., Guha, A.K., Ghosh, S., *Transition Met. Chem.* 15 (1990) 473.
- [14] Palenik, G.J., Rendle, D.F., Carter, W.S., *Acta Crystallogr. Sect. B* 30 (1974) 2390.
- [15] Xu, J., Liu, J., Zhu, X., Yu, Y., Cao, S., *Food Chem.* 221 (2017) 1530–1538.

- [16] Basha, M.T., Bordini, J., Richardson, D.R., Martinez, M., Bernhardt, P.V., *Inorg. J., Biochem.* 162 (2016) 326–333.
- [17] Stacy, A.E., Palanimuthu, D., Bernhardt, P.V., Kalinowski, D.S., Jansson, P.J., Richardson, D.R., *J. Med. Chem.* 59 (2016) 4965–4984.
- [18] Wilson, J.T., Jiang, X., McGill, B.C., Lisic, E.C., Deweese, J.E., *Chem. Res. Toxicol.* 29 (2016) 649–658.
- [19] Degola, F., Morcia, C., Bisceglie, F., Mussi, F., Tumino, G., Ghizzoni, R., Pelosi, G., Terzi, V., Buschini, A., Restivo, F.M., Lodi, T., *Int. J. Food Microbiol.* 200 (2015) 104–111.
- [20] Bisceglie, F., Musiari, A., Pinelli, S., Alinovi, R., Menozzi, I., Polverini, E., Tarasconi, P., Tavone, M., Pelosi, G., *J. Inorg. Biochem.* 152 (2015) 10–19.
- [21] Degola, F., Bisceglie, F., Pioli, M., Palmano, S., Elviri, L., Pelosi, G., Lodi, T., Restivo, F.M., *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 101 (2017) 6683–6696.
- [22] Pelivan, K., Miklos, W., Schoonhoven, S. Yan., Koellensperger, G., Gille, L., Berger, W., Heffeter, P., Kowol, C.R., Keppler, B.K., *J. Inorg. Biochem.* 160 (2016) 61–69.
- [23] Silva, B.V., Silva, B.N.M., *Med. Chem.* 13 (2017) 110–126.
- [24] Huuskonen, M.T., Tuo, Q.Z., Loppi, S., Dhungana, H., Korhonen, P., McInnes, L.E., Donnelly, P.S., Grubman, A., Wojciechowski, S., Lejavova, K., Pomeschik, Y., Periviita, L., Kosonen, L., Giordano, M., Walker, F.R., Liu, R., Bush, A.I., Koistinaho, J., Malm, T., White, A.R., Lei, P., Kanninen, K.M., *Neurotherapeutics* 14 (2017) 519–532.
- [25] Espíndola, J.W., Cardoso, M.V., Filho, G.B., Oliveira, D.A., Silva, E., Moreira, D.R., Bastos, T.M., Simone, C.A., Soares, M.B., Villela, F.S., Ferreira, R.S., Castro, M.C., Pereira, V.R., Murta, S.M., Sales Junior, P.A., Romanha, A.J., Leite, A.C., *Eur. J. Med. Chem.* 101 (2015) 818–835.
- [26] Kalinowski, D.S., Quach, P., Richardson, D.R., *Future Med. Chem.* 1 (2009) 1143–1151.
- [27] Moorthy, N.S.H.N., Cerqueira, N.M.F.S.A., Ramos, M.J., Fernandes, P.A., *Mini-Rev. Org. Chem.* 13 (2013) 10
- [28] Pelosi, G., Bisceglie, F., Bignami, F., Ronzi, P., Schiavone, P., Re, M.C., Casoli, C., Pilotti, E., *J. Med. Chem.* 53 (2010) 8765–8769.
- [29] Pelosi, G., *Open crystallography, Journal* 3 (2010) 12.

- [30] Glisoni, R.J., Chiappetta, D.A., Moglioni, A.G., Sosnik, A., *Pharm. Res.* 29 (2012) 739–755.
- [31] Bacher, F., Enyedy, E., Nagy, N.V., Rockenbauer, A., Bognár, G.M., Trondl, R., Novak, M.S., Klapproth, E., Kiss, T., Arion, V.B., *Inorg. Chem.* 52 (2013) 8895–8908.
- [32] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J.A., Peralta, Jr., J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Kobayashi, R., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, O., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J., Fox, D.J.: *Gaussian 09*, Rev D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- [33] Dennington, R., Keith, T., Millam, J.: *Semichem Inc.*, Shawnee Mission, KS, *GaussView*, Version 5, 2009.
- [34] Becke A.D., Density-functional thermochemistry. III. the role of exact exchange *J. Chem. Phys.* 98, 5648–5652, 1993.
- [35] Lee C., Yang W., Parr R.G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* 37, 785–789, 1988.
- [36] Heyd J., Scuseria, G., Efficient hybrid density functional calculations in solids, *J. Chem. Phys.* 121, 1187–1192, 2004.
- [37] Frisch M.J., Pople J.A., Binkley J.S., Reliability of Ab initio Time-Dependent density functional theory calculations of electronic circular dichroism, *J. Chem. Phys.* 80, 3265–3269, 1984.
- [38] Ditchfield R., Jamroz M.H., The spectroscopic and quantum chemical studies of 3,4-difluoroaniline, *J. Chem. Phys.* 56, 5688–5691, 1972.
- [39] Liberta, A.E. and West, D.X., (1992). Antifungal and Antitumour Activity of Heterocyclic Thiosemicarbazones and Their Metal Complexes, *Biometals*, 5, 121-126.



- [40] Demertzi, D.K., Domopoulou, A., Demertzis, M.A., Valle, G., and Papageorgiou, A., (1997). Palladium (II) Complexes of 2-Acetylpyridine N(4)-Methyl, N(4)-Ethyl and N(4)-Phenyl -Thiosemicarbazones. Crystal Structure of Chloro (2-Acetylpyridine N(4)-Methylthiosemicarbazono) Palladium (II). Synthesis, Spectral Studies, In Vitro and In Vivo Antitumour Activity, *J. Of Inorg. Biochem.*, 68, 147-155.
- [41] Offing, O.E. and Martelli, S., (1994). Antibacterial Activity of Metal Complexes of Benzyl and Benzoin Thiosemicarbazones, *IL Farmaco*, 49 (7,8), 513-518.
- [42] Apaydın, F., *Magnetik Rezonans*, Hacettepe Üniversitesi, 1991.
- [43] Slichter, C.P., *Manyetik Rezonansın İlkeleri*, Ankara Üniversitesi Basımevi, 292, 1984.
- [44] Balcı, M. *Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi*, Metu Press, 452, 2000.
- [45] Uyar T. *Organik Kimya*, ed. Uyar T., Gunes Basım, Ankara, 405, 1992.
- [46] *Spektroskopi 88*, Düzenleme Kurulu Başkanı Prof. Dr. Seçkin ÖZDEN, KTÜ Basım, Trabzon, 1988
- [47] [www.gizliliimler.tr.org](http://www.gizliliimler.tr.org), Erişim Tarihi 10.12.2019.
- [48] Atkins, P. W. *Quanta*. Oxford University Clarendon Press, Oxford, 1985.
- [49] Bransden, B. H. and Joachim, C. J. *Physics of Atom and Molecules*. Logman, London, 1983.
- [50] Woodward, L. A. *Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spectroscopy*. Oxford University Press, UK, 1972.
- [51] Cotton, F. A. *Chemical Applications of Group Theory*. 2nd ed Wiley, London, 1971.
- [52] Gans, P. *Vibrating Molecules*. Chapman and Hall, London, 1971.
- [53] Herzberg, G. "Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", VRN Company, 35, 190-241.
- [54] Colthup, N. B., Daly, L. H., Wiberley, S., E., "Introduction to Infrared and Raman", Academic Press Inc., 1964.
- [55] Davies, M. "Infrared Spectroscopy and Molecular Structure", Elsevier, 1963.

- [56] Albert. N., L., Keiser., W., E. and Szymanski., H., A., "IR theory and practical of infrared spectroscopy", Second edition, Plenum press, 1970.
- [57] Rao, C. "Chemical Application of Infrared Spectroscopy", Academic Press Inc., 50-85, 1963.
- [58] Türkpençe, D. "Kuantum Mekaniğine Felsefi Bakış", Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilimdalı, Yüksek Lisans Semineri, Samsun, 94, 2006.
- [59] Donald, A. Quantum chemistry. Solutions manual to accompany "Quantum chemistry" 281, 1984.
- [60] Jensen, F. "Introduction to Computational Chemistry", John Wiley & Sons Ltd., 26-38, 1999.
- [61] Haken, H. And Wolf, H. C. "Atom ve Kuantum Fiziği", çeviri: Okur, I., Değişim yayınları, 345-350, 2000.
- [62] Piecuch, P, Kucharski, S. and Bartlett, R. J. J. Chem. Phys. 110, 6103, 1999.
- [63] Hohenberg, P. Kohn, W. "Inhomogeneous electron gas". Physical Review, 136 (3B), B864–B871, 1964.
- [64] Parr R. G. and Yang W. "Density Functional Theory", Oxford University Press, 1989.
- [65] Kohn, W. and Sham, L., J., "Self-consistent equations including exchange and correlation effects", Phys. Rev. A, 140(4), 1133–1138, 1965.
- [66] Becke, A., D., "Density functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange", J. Chem. Phys., 98, 5648-5652, 1993.
- [67] Cramer, J., C., "Essential of computational chemistry: theories and models", Second edition, John Wiley & Sons, Ltd., 266-267, 2004.
- [68] Leininger, M. L., Allen, W. D., Schaefer, H. F., Sherrill, C. D., "Is Moller–Plesset perturbation theory a convergent ab initio method". J. Chem. Phys. 112 (21), 9213–9222, 2000.
- [69] Jensen, F., 'Introduction to Computational Chemistry', John Wiley and Sons Ltd., New York, 147-156, 1999.
- [70] Allinger N. L. Molecular Structure: Understanding Steric and Electronic Effects from molecular mechanics, press Willey, 2010.

- [71] Pulay P. 'Analytical derivative methods in quantum chemistry, ab initio methods in quantum Chemistry-II', John Wiley and Sons Ltd., New York, 225- 268, 1987.
- [72] Zyss J., Elsevier Publishers, Molecular Nonlinear Optics -Materials, Physics and Devices, 1993.
- [73] Prasad P.N., and Williams D.J., Wiley Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Optical Materials, -Interscience,1991.
- [74] Boyd R.W., Nonlinear Optics Academic press, 2002.
- [75] Prasad P.N., Nanophotonics Wiley Blackwell, 2004.
- [76] Sankaraperumal, Anita, Shetty, A. Nityananda, Karthikeyan, J., Synthesis, Structural Characterization, and Biological Application of p-[N, N-bis(2-chloroethyl) Aminobenzaldehyde Thiosemicarbazone and Its Nickel (II) Complex, Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, 45:9, 1318-1326, 2015.
- [77] Babur B., Seferoğlu N., Aktan E., Hokelek T., Şahin E., Seferoğlu Z., Dyes Pigments 103, 62–70, 2014.
- [78] Socrates G., Infrared and Raman Characteristic Group Wave Numbers–Tables and Charts, third ed., John Wiley and sons, New York,2001.
- [79] <http://www.bayar.edu.tr>, Erişim Tarihi: 10.12.2019.
- [80] Tamer Ö., Avcı D., Atalay Y., Quantum chemical characterization of N-(2-hydroxy benzylidene) acetohydrazide (HBAH): A detailed vibration and NLO analysis, Spectrochimica Acta Part A, Volume:117, Pages:78-86,2014.
- [81] Helgaker, T., Jaszunski, M. and Ruud, K., "Ab Initio methods for the calculation of NMR shielding and indirect spin-spin coupling constants", Chem. Rev., 99, 293-352, 1999.
- [82] Casanovas, J., Namba, A., M., Leon, S., Aquino, G., K., B., Dasilva, G., V., J. and Aleman, C., "Calculated and experimental NMR chemical shifts of p-menthane-3,9-diols. A combination of molecular dynamics and quantum mechanics to determine the structure and the solvent effects", J. Org. Chem., 66, 3775-3782, 2001.
- [83] <http://www.bayar.edu.tr>, Erişim Tarihi: 10.12.2019.
- [84] Pir H., Günay N., Avcı D., Atalay Y., Spectrochim. Acta A 96, 916–924, 2012.

- [85] Fleming, I., *Frontier orbitals and organic chemical reactions*, (ed); John Wiley. Sons, London/ New York/ Sydney/ Toronto, pp. 249, 1976.
- [86] Padmaja L., Kumar C. R., Sajan D., Joe I.H., Jayakumar V.S., Pettit G.R., *J. Raman Spectrosc.* 40, 419–428, 2009.
- [87] Sagdınc S., Pir H., *Spectrochim. Acta A* 73, 181–187, 2009.
- [88] Tamer Ö., Avcı D., Atalay Y., *Spectrochim. Acta Part A* 117, 78–86, 2014.
- [89] Kunduracıoğlu A., Tamer Ö., Avcı D., Kanı I., Atalay Y., Çetinkaya B., *Spectrochim. Acta Part A* 121, 35–45, 2014.
- [90] Politzer P., Truhlar D.G. (Eds.), Plenum, New York, 1981.
- [91] Luque, F.J., Orozco, M., Bhadane, P.K., Gadre, S.R., SCRF calculation of the effect of water on the topology of the molecular electrostatic potential, *J. Phys. Chem.*, 97:9380- 9384, 1993.
- [92] Weinhold F., Landis C.R., *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor– Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, Cambridge, 2005.

## **ÖZGEÇMİŞ**

1987 yılında Ankara Keçiören de doğdu. İlkokulun bir kısmını Edirne de bir kısmını Hakkâri'de, orta ve lise eğitimini İzmit'te tamamladı. Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde lisans eğitimini 2010 yılında tamamladı. Altı yıllık bir öğretmenlik deneyiminin ardından, 2017 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans Programına kayıt oldu. Halen aynı bölümde yüksek lisans öğrenimini sürdürmektedir.