



**T.C.
YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**NAFTİL TÜREVİ RODAMİN BOYAR MADDELERİN SENTEZİ,
DENEYSEL VE DFT YÖNTEMLERLE SPEKTRAL
KARAKTERİZASYONU**

Sabri Alparslan DENİZ

YÜKSEK LİSANS

Danışman: Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI

İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Hatice ARI

HAZİRAN – 2024

YOZGAT

T.C.
YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**NAFTİL TÜREVİ RODAMİN BOYAR MADDELERİN SENTEZİ,
DENEYSEL VE DFT YÖNTEMLERLE SPEKTRAL
KARAKTERİZASYONU**

Sabri Alparslan DENİZ

YÜKSEK LİSANS

Danışman: Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI
İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Hatice ARI

HAZİRAN – 2024

YOZGAT



YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ONAY FORMU

T.C.

YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı Tezli Yüksek Lisans Programı öğrencisi Sabri Alparslan DENİZ'in hazırladığı “Naftil Türevi Rodamin Boyarmaddelerin Sentezi, Deneysel ve DFT Yöntemlerle Spektral Karakterizasyonu” başlıklı tezi ile ilgili tez savunma sınavı, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri gereğince 30/05/2024 perşembe günü saat 10:30'da yapılmış, tezin onayına oy birliği/oy çokluğu ile karar verilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI

(Danışman)

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Zeki BÜYÜKMUMCU

Jüri Üyesi : Prof. Dr. İrfan KOCA

Jüri Üyesi : Dr. Öğr. Üyesi Hatice ARI

(İkinci Danışman)

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih vesayılı Enstitü Yönetim Kurulu Kararı ile onaylanmıştır.

...../...../.....

Prof. Dr. Ümit BUDAK

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Müdürü

TEZ BEYANI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan eder, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Sabri Alparslan DENİZ

30/05/2024

ÖN SÖZ

Tez çalışmalarım süresinde geniş bilgi ve deneyimleriyle her konuda yol gösterici olan, yardımlarını ve desteğini esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI'ya ve Dr. Öğr. Üyesi Hatice ARI'ya teşekkür ederim. Tez yazım sürecinde yardımını esirgemeyen Arş. Gör. Mehmet YAKAN'a teşekkür ederim.

Yoğun çalışmalarım esnasında beni hiçbir şekilde yalnız bırakmayan, sürekli beni destekleyen sevgili eşim Arzu'ya ve biricik kızım Firdevs Nare'ye, benim bu günlere ulaşmamda sayısız emekleri olan sevgili babam Şakir Deniz'e, sevgili annem Firdevs Deniz'e ayrıca ablam Şifa Ülkü, abim Erhan Parlak ve yeğenim Fatma Duru'ya teşekkür ederim.

Sabri Alparslan DENİZ

30/05/2024

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NAFTİL TÜREVİ RODAMİN BOYAR MADDELERİN SENTEZİ, DENEYSEL VE DFT YÖNTEMLERLE SPEKTRAL KARAKTERİZASYONU

Sabri Alparslan DENİZ

**YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

TEZ DANIŞMANI: Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI

İKİNCİ DANIŞMAN: Dr. Öğr. Üyesi Hatice ARI

Çeşitli alanlardaki kullanımları nedeniyle rodamin boyar maddelerin sentezi önem arz etmektedir. Bu çalışmada, rodamin boyar madde türevi olan 9-[2-(etoksikarbonil)fenil]-*N*-etil-6-(etilamino)-2,7-dimetil-3*H*-ksanten-3-iminyum klorür (Rodamin 6G) ile etilendiamin reaksiyonuyla literatürde daha önceden sentezi yapılan 2-(2-aminoetil)-3',6'-bis(etilamino)-2',7'-dimetilspiro(izoinolin-1,9'-ksanten)-3-on (Rh-EN) başlangıç maddesi sentezlenmiştir. Daha sonra Rh-EN bileşiğiyle üç farklı naftaldehit türevi bileşiklerin (1-naftaldehit, 4-metoksi-1-naftaldehit ve 2,3-dimetoksi-1-naftaldehit) uygun koşullar altında reaksiyonları sonucu yeni naftil türevi rodamin boyar maddeler (SAD-1, SAD-2 ve SAD-3) elde edilmiştir. Sentezlenen tüm bileşikler uygun metot kullanılarak saflaştırılmış ve moleküler yapıları HR-MS, IR, Raman ve NMR spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatılmıştır. Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin teorik hesaplamaları Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT) yaklaşımı olan B3LYP metodu ve 6-31G (d,p) taban seti kullanılarak yapılmıştır. Bileşiklerin esnek bağlarının torsiyon açısı taramasıyla konformer analizleri yapılarak en kararlı optimize yapılar elde edilmiş, elektronik özellikleri (HOMO & LUMO, MEP, küresel reaktivite tanımlayıcıları) hesaplanmış ve Potansiyel Enerji Dağılımları (PED) yardımıyla titreşim spektroskopik analizleri gerçekleştirilmiştir. Hesaplanan titreşim spektroskopik veriler deneysel değerleriyle karşılaştırılarak korelasyon grafikleri çizilmiş ve birbirleriyle uyumlu oldukları korelasyon katsayısı (R^2) değerlerinin 0,9999 olarak hesaplanmasıyla ortaya konmuştur.

2024, xiv + 100 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Rodamin, naftaldehit, DFT, IR, Raman, NMR

ABSTRACT

MASTER THESIS

SYNTHESIS OF NAPHTHYL DERIVED RHODAMINE DYES, SPECTRAL CHARACTERIZATION BY EXPERIMENTAL AND DFT METHODS

Sabri Alparslan DENİZ

YOZGAT BOZOK UNIVERSITY
SCHOOL OF GRADUATE STUDIES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

SUPERVISOR: Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI

CO-SUPERVISOR: Asst. Prof. Dr. Hatice ARI

Synthesis of rhodamine dyestuffs is important due to their use in various fields. In this study, rhodamine dye derivative 9-[2-(ethoxycarbonyl)phenyl]-*N*-ethyl-6-(ethylamino)-2,7-dimethyl-3*H*-xanthene-3-iminium chloride (Rhodamine 6G) was used by reaction with ethylenediamine. 2-(2-aminoethyl)-3',6'-bis(ethylamino)-2',7'-dimethylspiro(isoindoline-1,9'-xanthene)-3-one (Rh-EN), which has been synthesized before in the literature. The starting material was synthesized. Then, as a result of the reactions of Rh-EN compound and three different naphthaldehyde derivative compounds (1-naphthaldehyde, 4-methoxy-1-naphthaldehyde and 2,3-dimethoxy-1-naphthaldehyde) under appropriate conditions, new naphthyl-derived rhodamine dyestuffs (SAD-1, SAD-2 and SAD-3) were obtained. All synthesized compounds were purified using the appropriate method and their molecular structures were elucidated using HR-MS, IR, Raman and NMR spectroscopic methods. The theoretical calculations of the synthesized compounds were made using the B3LYP method, which is the Density Functional Theory (DFT) approach, and the 6-31G (d,p) basis set. The most stable optimized structures were obtained by means of conformer analyzes scanning torsion angles by small amounts around flexible bonds of the compounds, their electronic properties (HOMO & LUMO, MEP, global reactivity descriptors) were calculated and vibration spectroscopic analyzes were carried out with the help of Potential Energy Distributions (PED). Calculated vibration spectroscopic data were compared with the experimental values, the correlation graphs were drawn, and their compatibility with each other was demonstrated by calculating the correlation coefficient (R^2) values as 0.9999.

2024, xiv + 100 Pages

KeyWords: Rhodamine, naphthaldehyde, DFT, IR, Raman, NMR

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
TABLolar LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	x
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Rodamin Boyar Maddeler.....	2
2.2. Titreşim Spektroskopisi	5
2.2.1. İnfrared (IR) Spektroskopisi	5
2.2.2. Raman Spektroskopisi.....	5
2.3. Temel Titreşim Türleri.....	6
2.3.1. Tipine Göre Titreşimler.....	6
2.3.2. Simetrisine Göre Titreşimler.....	7
2.4. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi	8
2.5. Kütle Spektrometresi	9
2.6. Hesaplamalı Kimya.....	10
2.5.1. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)	10
3. MATERYAL ve YÖNTEM	11
3.1. Kullanılan Kimyasallar	11
3.2. Kullanılan Cihazlar	11
3.3. Kullanılan Paket Programlar.....	14
3.4. Bileşiklerin Sentezi	15
3.4.1. Rh-EN Bileşiğinin Sentezi	15
3.4.2. SAD-1 Bileşiğinin Sentezi	15

3.4.3. SAD-2 Bileşiminin Sentezi	16
3.4.4 SAD-3 Bileşiminin Sentezi	16
3.4.5. SAD Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması	17
4. BULGULAR	19
4.1. Deneysel Veriler	19
4.1.1. SAD Bileşiklerine Ait HR-MS Spektrumları.....	19
4.1.2. SAD Bileşiklerine Ait NMR Spektrumlar	20
4.1.2.1. SAD-1 ¹ H-NMR Spektrumu	20
4.1.2.2. SAD-2 ¹ H-NMR Spektrumu	21
4.1.2.3. SAD-3 ¹ H NMR Spektrumu.....	22
4.1.2.4. SAD-1 ¹³ C-NMR Spektrumu	23
4.1.2.5. SAD-2 ¹³ C-NMR Spektrumu	24
4.1.2.6. SAD-3 ¹³ C-NMR Spektrum	25
4.1.3. SAD Bileşiklerinin IR ve Raman Spektrumları.....	26
4.2. Teorik Hesaplamalar	28
4.2.1. Dihedral Açılı Taramaları ve Konformerleri.....	29
4.2.1.1. SAD-1 Bileşiminin Dihedral Açılı Taraması ve Konformeri.....	30
4.2.1.2. SAD-2 Bileşiminin Dihedral Açılı Taraması ve Konformeri.....	32
4.2.1.3. SAD-3 Bileşiminin Dihedral Açılı Taraması ve Konformeri.....	35
4.2.2. HOMO-LUMO Analizi.....	39
4.2.3. Küresel Reaktivite Tanımlayıcıları	48
4.2.4. MEP Haritaları	51
4.2.5. SAD Bileşiklerinin Titreşim Spektroskopik Analiz Sonuçları	57
4.2.5.1. SAD-1 Bileşiminin Titreşim Spektroskopik Analiz Sonuçları	57
4.2.5.2. SAD-2 Bileşiminin Titreşim Spektroskopik Analiz Sonuçları	67
4.2.5.3. SAD-3 Bileşiminin Titreşim Spektroskopik Analiz Sonuçları	77
5. TARTIŞMA, Sonuç ve Öneriler.....	92
6. KAYNAKLAR.....	95

TABLULAR LİSTESİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1. Temel titreşim modlarının tipine göre sınıflandırılması.....	6
Tablo 2.1. Temel titreşim modlarının tipine göre sınıflandırılması (Devamı)	7
Tablo 2.2. Temel titreşim modlarının simetrisine göre sınıflandırılması	7
Tablo 4.1. SAD-1 konformerlerinin enerjileri, popülasyonları ve dipol momentleri.....	32
Tablo 4.2. SAD-2 konformerlerinin enerjileri, popülasyonları ve dipol momentleri.....	35
Tablo 4.3. SAD-3konformerlerinin enerjileri, popülasyonları ve dipol momentleri.....	39
Tablo 4.4. SAD-1 konformerlerinin HOMO & LUMO enerjileri (eV) ve global reaktiflik tanımlayıcıları	50
Tablo 4.5. SAD-2 konformerlerinin HOMO & LUMO enerjileri (eV) ve global reaktiflik tanımlayıcıları	50
Tablo 4.6. SAD-3 konformerlerinin HOMO & LUMO enerjileri (eV) ve global reaktiflik tanımlayıcıları	51
Tablo 4.7. SAD-1 için gözlenen, hesaplanan dalga sayıları (cm^{-1}) ve potansiyel enerji dağılımları.....	59
Tablo 4.8. SAD-2 için gözlenen, hesaplanan dalga sayıları (cm^{-1}) ve potansiyel enerji dağılımları.....	68
Tablo 4.9. SAD-3 için gözlenen, hesaplanan dalga sayıları (cm^{-1}) ve potansiyel enerji dağılımları.....	78

ŞEKİLLER LİSTESİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Rodamin boyaların genel yapısı.....	2
Şekil 2.2. m-Aminofenol ve ftalik anhidritin bir Lewis asidi ile reaksiyonu (Noelting vd.,1905).....	2
Şekil 2.3. Doğrudan nükleofilik ikame yoluyla rodaminlerin sentezi (Woodroofe vd.,2005).....	3
Şekil 2.4. Rodamin B ve Rodamin 6G moleküllerinin yapısı.....	3
Şekil 2.5. Kütle spektrometresini oluşturan bileşenler.....	9
Şekil 3.1. IR spektrometre cihazı.....	11
Şekil 3.2. Raman spektrometresi.....	12
Şekil 3.3. Bruker Avance 400 MHz NMR cihazı.....	12
Şekil 3.4. Agilent Technologies 6224 TOF LC/MS Tam kütle analiz cihazı.....	13
Şekil 3.5. Stuart-Melting Point /SMP3 cihazı.....	13
Şekil 3.6. Heidolph model ısıtıcılı magnetik karıştırıcı.....	14
Şekil 3.7. Gaussian paket programı ile başlangıç geometrisi oluşturma.....	14
Şekil 3.8. Rh-EN bileşiğinin reaksiyon şeması.....	15
Şekil 3.9. SAD-1 bileşiğinin reaksiyon şeması.....	16
Şekil 3.10. SAD-2 bileşiğinin reaksiyon şeması.....	16
Şekil 3.11. SAD-3 bileşiğinin reaksiyon şeması.....	17
Şekil 3.12. SAD bileşiklerinin reaksiyon mekanizma şeması.....	18
Şekil 4.1. SAD-1 bileşiğinin HR-MS spektrumu.....	19
Şekil 4.2. SAD-2 bileşiğinin HR-MS spektrumu.....	19
Şekil 4.3. SAD-3 bileşiğinin HR-MS spektrumu.....	20
Şekil 4.4. SAD-1 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	21
Şekil 4.5. SAD-2 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	22
Şekil 4.6. SAD-3 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	23
Şekil 4.7. SAD-1 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	24
Şekil 4.8. SAD-2 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	25
Şekil 4.9. SAD-3 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	26
Şekil 4.10. SAD bileşikleri için IR spektrumları.....	27
Şekil 4.11. SAD bileşikleri için Raman spektrumları.....	28
Şekil 4.12. SAD-1'in moleküler yapısı ve atom numaralandırılması.....	28

Şekil 4.13. SAD-2'in moleküler yapısı ve atom numaralandırılması	29
Şekil 4.14. SAD-3'ün moleküler yapısı ve atom numaralandırılması	29
Şekil 4.15. SAD-1'in dört dihedral açısı etrafındaki dönüşlere karşılık gelen enerji değişimleri	30
Şekil 4.16. SAD-1 bileşiğine ait konformerler.....	31
Şekil 4.16. SAD-1 bileşiğine ait konformerler (Devam).....	32
Şekil 4.17. SAD-2'nin beş dihedral açısı etrafındaki dönüşlere karşılık gelen enerji değişimleri	33
Şekil 4.18. SAD-2 bileşiğine ait konformerler (Devam).....	35
Şekil 4.19. SAD-3'ün altı esnek dihedral açısı etrafındaki dönüşlerle enerji değişimleri ..	36
Şekil 4.20. SAD-3 bileşiğine ait konformerler.....	37
Şekil 4.20. SAD-3 bileşiğine ait konformerler (Devam).....	38
Şekil 4.21. SAD-1 konformerlerinin B3LYP metoduyla hesaplanan HOMO-LUMO şekilleri	41
Şekil 4.21. SAD-1 konformerlerinin B3LYP metoduyla hesaplanan HOMO-LUMO şekilleri (devamı).....	42
Şekil 4.22. SAD-2 konformerlerinin B3LYP metoduyla hesaplanan HOMO-LUMO şekilleri	43
Şekil 4.22. SAD-2 konformerlerinin B3LYP metoduyla hesaplanan HOMO-LUMO şekilleri (devamı).....	44
Şekil 4.23. SAD-3 konformerlerinin B3LYP metoduyla hesaplanan HOMO-LUMO şekilleri	45
Şekil 4.23. SAD-3 konformerlerinin B3LYP metoduyla hesaplanan HOMO-LUMO şekilleri (devamı).....	46
Şekil 4.23. SAD-3 konformerlerinin B3LYP metoduyla hesaplanan HOMO-LUMO şekilleri (devamı).....	47
Şekil 4.24. SAD-1 konformerlerinin B3LYP metoduyla hesaplanan MEP haritaları.....	52
Şekil 4.24. SAD-1 konformerlerinin B3LYP metoduyla hesaplanan MEP haritaları (Devam).....	53
Şekil 4.25. SAD-2 konformerlerinin B3LYP metoduyla hesaplanan MEP haritaları.....	54
Şekil 4.25. SAD-2 konformerlerinin B3LYP metoduyla hesaplanan MEP haritaları (Devam).....	55
Şekil 4.26. SAD-3 konformerlerinin B3LYP metoduyla hesaplanan MEP haritaları.....	55
Şekil 4.26. SAD-3 konformerlerinin B3LYP metoduyla hesaplanan MEP haritaları (Devam).....	56
Şekil 4.26. SAD-3 konformerlerinin B3LYP metoduyla hesaplanan MEP haritaları (Devam).....	57
Şekil 4.27. SAD-1 bileşiği için deneysel ve hesaplanan frekanslar arasındaki korelasyon grafiği.....	89

Şekil 4.28. SAD-2 bileşiği için deneysel ve hesaplanan frekanslar arasındaki korelasyon grafiği.....	89
Şekil 4.29. SAD-3 bileşiği için deneysel ve hesaplanan frekanslar arasındaki korelasyon grafiği.....	90
Şekil 4.30. SAD bileşikleri için hesaplanan IR ve Raman spektrumlarının karşılaştırılması	91



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
°C	: Derece Celcius (Santigrad=yüzde bir derece)
μ	: Kimyasal potansiyel
η	: Kimyasal sertlik
χ	: Elektronegatiflik
ω	: Elektro filisiti indeksi
S	: Kimyasal yumuşaklık
v	: Gerilme titreşimi
δ	: Düzlem içi bükülme titreşimi
γ	: Düzlem dışı bükülme titreşimi
τ	: Torsiyon titreşimi
Hz	: Hertz
J	: Eşleşme sabiti
ppm	: Kimyasal kayma birimi (milyonda bir)
s	: birli (singlet)
d	: ikili (doublet)
t	: üçlü (triplet)
q	: dördü (quartet)
b	: yayvan (broad)
Kısaltmalar	Açıklamalar
¹³ C-NMR	: Karbon Nükleer Manyetik Rezonans
¹ H-NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans

B3LYP	: Becke 3 parametre fonksiyoneli ve Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyoneli
CDCl₃	: Dötorokloroform
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
HOMO	: En yüksek dolu moleküler orbital
HR-MS	: Yüksek çözünürlüklü kütle spektrometrisi
LUMO	: En düşük boş moleküler orbital
MEP	: Moleküler Elektronik Potansiyel
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
Rh-EN	: 2-(2-aminoetil)-3',6'-bis(etilamino)-2',7'-dimetilspiro(izoindolin-1,9'-ksanten)-3-on
Rodamin 6G	: 9-[2-(Etoksikarbonil)fenil]- <i>N</i> -etil-6-(etilamino)-2,7-dimetil-3 <i>H</i> -ksanten-3-iminyum klorür
SAD-1	: (<i>E</i>)-3',6'-bis(etilamino)-2',7'-dimetil-2-(2-((naftalen-1-ilmtilen) amino)etil)spiro(izoindolin-1,9'-ksanten)-3-on
SAD-2	: (<i>E</i>)-3',6'-bis(etilamino)-2-(2-(((4-metoksinaftalen-1-il)metilen) amino)etil)-2',7'-dimetilspiro(izoindolin-1, 9'-ksanten)-3-on
SAD-3	: (<i>E</i>)-2-(2-(((2,3-dimetoksinaftalen-1-il)metilen) amino)etil)-3',6'-bis(etilamino)-2',7'-dimetilspiro(izoindolin-1,9'-ksanten)-3-on
TLC	: İnce tabaka kromatografisi (Thin Layer Chromatography)
TMS	: Tetrametilsilan

1. GİRİŞ

Rodamin boyar maddeler, çeşitli alanlardaki çok yönlü uygulamaları nedeniyle organik kimyacılar tarafından yaygın olarak üzerinde çalışmalar yapılan bileşik sınıflarındandır. Rodamin boya ların proteinler, hücreler ve dokular gibi biyolojik yapıları görselleştirme, hücre popülasyonlarını floresans yoğunluklarına göre ayırt etme ve sayma, kimyasal ve biyolojik sensörler geliştirme, lazer boya (Bossi vd., 2008), iletişim ve malzeme işlenmesi gibi birçok alanda uygulama alanları görülmektedir. Eşsiz özellikleri, tıbbi teşhis, biyosensörler ve optik bilgisayar alanlarında da muazzam bir potansiyele sahip olan rodamin boya larına karşı olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır.

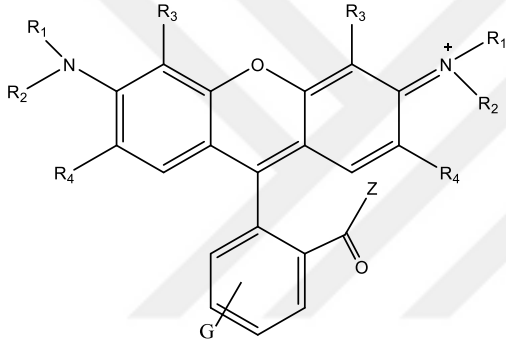
Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonu deneysel yöntemler ile teorik hesaplama yöntemlerinin birlikte değerlendirilmesiyle daha kesin olarak yapılabilmektedir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) gibi hesaplamalı kimya metodları, moleküler yapıların ve özelliklerinin bilgisayar programları kullanılarak elde edilmesini sağlar. Bu yöntemler, deneysel yöntemlerin ulaşamadığı bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları gibi bilgilere erişim sağlayarak moleküler düzeyde bilgiler sunar (Cumming vd., 2013). Yapılan hesaplamalar sonucunda moleküllerin elektron yoğunluğu, elektron dağılımı, reaksiyonların potansiyel enerjileri, titreşim, elektronik, optik spektrumları elde edilebilmektedir (Jhonson ve Pedersen, 1974). Deneysel yöntemler ve teorik hesaplamalar, moleküler yapıların ve özelliklerinin kapsamlı bir şekilde anlaşılmasında birbirini tamamlayan araçlardır.

Bu tez çalışmasında, yeni rodamin boyar maddeler türevleri olan SAD bileşikleri sentezlenmiş ve deneysel olarak spektroskopik ölçümleri alınmıştır. Bileşiklerin tüm hesaplamaları gaz fazında ve DFT/B3LYP metodu ile 6-31G(d,p) taban seti kullanılarak yapılmıştır. Kiritik torsiyon açı taramaları, konformer analizleri, geometri optimizasyonları, HOMO & LUMO ve MEP analizleri, IR ve Raman frekans hesaplamaları Gaussian 09 paket programı (Frisch vd., 2010) kullanılarak TÜBİTAK ULAKBİM Yüksek Başarımlı Bilgi İşlem Merkezi'nde yapılmıştır. Hesaplanan titreşim frekanslarıyla deneysel frekanslar kıyaslanarak yorumlanmış, verilerin aralarında korelasyon grafikleri çizilmiş ve % bağıl hata hesaplamaları yapılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

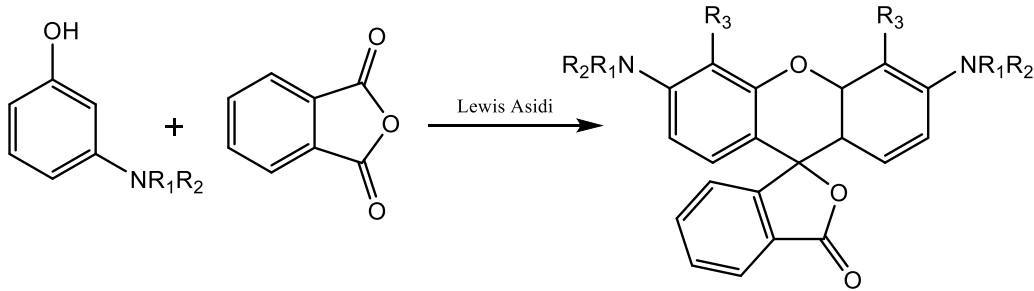
2.1. Rodamin Boyar Maddeler

Rodaminler, mantarları veya mantar sporlarını öldürmek için kullanılan sarı renkli heterosiklik bir organik bileşik olan $C_{13}H_{10}O$ molekül formülüne sahip ksanten ailesine ait ışığın uyarılması üzerine ışığı yeniden yayabilen floresan bir kimyasal bileşiklerdir. Rodamin ve floresan boyalar oldukça tercih edilen ksanten bazlı boyalardır ve yüksek sönüm katsayıları, yüksek floresans kuantum verimi, mükemmel fotostabilite ve nispeten uzun emisyon dalga boyu gibi fotofiziksel özelliklerinden dolayı yoğun ilgi görmektedir (Chen vd.2012). Rodaminlerin genel yapısı Şekil 1.1’de gösterilmiştir (Beija vd., 2009).



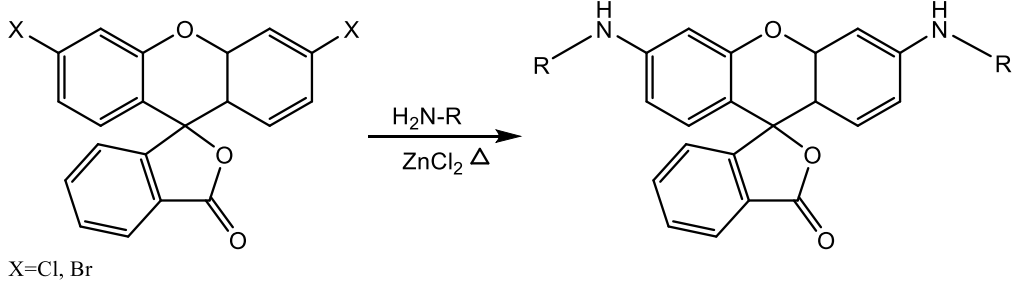
Şekil 2.1. Rodamin boyaların genel yapısı

1905'te Noelling ve Dziewonsky, Şekil 2.2’de görüldüğü gibi ilk olarak m-aminofenol ve ftalik anhidritin bir Lewis asidi ile reaksiyonu yoluyla rodamin sentezledi (Noelling vd.,1905).



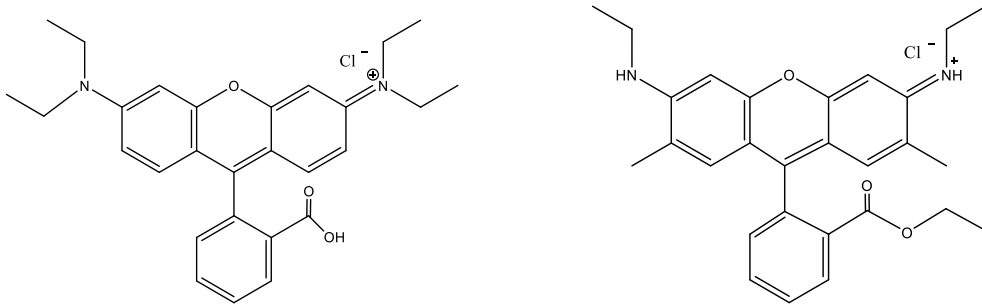
Şekil 2.2. m-Aminofenol ve ftalik anhidritin bir Lewis asidi ile reaksiyonu (Noelling vd.,1905)

Şekil 2.3'de ise rodamin sentezinin başka bir yöntemi olan $ZnCl_2$ varlığında 3',6'-diklorofloreseinin aminlerle doğrudan tepkimeye girmesidir. Bu reaksiyon, yüksek sıcaklık ve zorlu çalışma koşulları gerektirir (Woodroofe vd.,2005).



Şekil 2.3. Doğrudan nükleofilik ikame yoluyla rodaminlerin sentezi (Woodroofe vd.,2005)

Rodamin boyalar genellikle ticari olarak temin edilen boyalardır. Rodamin B ve Rodamin 6G ailenin en ucuz boyalardır. Bu yüzden araştırmalarda en çok kullanılan türleridir. Son zamanlarda Rodamin 6G, düşük maliyet, basit ve sağlam sentez ve yüksek modifikasyon kapsamı dâhil olmak üzere birçok açıdan Rodamin B'den daha fazla avantaj sağlamıştır. Rodamin B ile karşılaştırıldığında, Rodamin 6G'nin emilim özellikleri çözücülerden ve sıcaklıktan çok daha az etkilenir. Rodamin B ve Rodamin 6G molar absorpsiyon katsayıları benzerdir (Zhang vd., 2014). Rodamin B ve Rodamin 6G moleküllerinin yapısı Şekil 2.4'de verilmiştir.



Şekil 2.4. Rodamin B ve Rodamin 6G moleküllerinin yapısı

Rodamin boyalar kimya araştırmalarında ilgi çekmekte sentetik boyalar, lazer boyalar, floresans problemleri ve floresan işaretleyicileri olarak biyolojik uygulama alanlarını içeren birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Yer altı sularında, akış izlemede kaçak tespitinde, septik ve kanalizasyon muayene ve benzeri uygulamalarda izleyici boya olarak

kullanılmaktadır (Richardson vd., 2004). Rodamin bazlı ışığa duyarlı kemosensörler tıbbi teşhis, çevresel izleme ve malzeme bilimi gibi alanlardaki potansiyel ilerlemelerle birlikte geleceği parlak görünmektedir. Rodamin türevlerinin biyo uyumluluğu ve yakın kızılötesi floresansları biyosensör yapımı için mükemmel bir seçim haline getirmektedir. Mani Rajasekar ve ark. rodamin bazlı sensörlerin geçmiş yıllardaki gelişimini, başarılarını özetleyerek sensör tasarımı ve sentezinde hala iyileştirmeler için yer olduğunu bulmuşlardır. (Rajasekar vd., 2024).

Çevresel kirleticileri izlemek ve tespit etmek için tasarlanan floresan bileşikler, çevre dostu olarak kabul edilmeyen reaksiyon koşulları ve reaktifler kullanılarak sentezlenir. Yang tarafından sentezlenen Rodamin türevli iminler, rahatlığı ve çok yönlülüğü ile araştırmacılar tarafından günümüzde sıklıkla kullanılan bir geleneksel yöntemdir (Yang vd.,2002). Bu geleneksel yöntemlerin bazı dezavantajları bulunmaktadır. Fasil Abebe ve arkadaşları rodamin türevlerinin sentezinde mikrodalga desteğini kullanarak 12 farklı rodamin türevli imin sentezlemişlerdir. Mikrodalga destekli sentez ile geleneksel sentez yöntemlerini karşılaştırmışlar ve daha yüksek verim, daha kısa zaman ve daha yeşil kimya olarak mikro dalga destekli sentezin üstünlüğünü ortaya koymuşlardır (Ababe vd., 2018).

Rodamin 6G, üzerine düşen ışığı farklı bir renkte yeniden yayan ışımaya özelliğine sahip organik rodamin boya ailesindedir. Rodamin 6G piyasada R6G, Rh6G, C.I. Pigment Red 81, Rodamin 590 farklı ticari isimler adı altında da satılmaktadır. Kapalı molekül formülü $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$, molekül ağırlığı 479,01g/mol'dur ve diğer boyalar ile karıştırıldığında verimi artırılabilir, aynı zamanda dalga boyu aralığı genişletilebilir (Hara vd., 2006).

Yüksek kuantum floresans verimine ve yüksek sönüm katsayılarına sahiptir. Bu özellikleri nedeniyle Rodamin 6G, ayarlanabilir boya lazerlerinde, tek molekül tespitinde ve diğer çeşitli uygulamalarda aktif ortam olarak kullanılır (Michaels vd.,1999; Šašić vd.,2005). Gaz algılama, doğrusal olmayan optikler, tekstil ve kâğıt boyları, mürekkep püskürtmeli boyalar, biyolojik ve adli örneklerdeki lekeler ve etiketler, floresan pigmentler ve ışığa duyarlılaştırıcılar gibi bu uygulamaların birçoğu güncel ilgi konusudur (Batchelder vd., 1981; Somani ve Radhakrishnan 2022). Adli örneklerde ya da kimlik tespitinde gözeneksiz yüzeylerde ışık kaynağı kullanılarak görünmeyen parmak izlerinin yeri tespit edilir (Hara vd., 2006). Moleküler etiketleme, termometre materyali ve ağır metal iyonlarının tespitinde kemosensör olarak Rodamin 6G türevleri kullanılır (Arbeloa vd., 2001).

Rodamin 6G katkılı organik ince filmler aynı zamanda ışık yayan diyotlar için potansiyel adaydır. Schiffbaz metal kompleksi içeren Rodamin 6G'nin anlaşılması, moleküler mantık

kapıları, UV sensörleri, moleküler termometreler, foto mürekkep vb. gibi yeni fotokromik (Işık uyarımı altında farklı absorpsiyon özelliklerine sahip moleküllerin izomerik dönüşümü) cihazların geliştirilmesine yol açabilir (Mandi vd., 2024).

2.2. Titreşim Spektroskopisi

Atom, iyon veya moleküllerin alt enerji düzeyinden üst enerji düzeyine geçişleri sırasında absorplanan ya da saçılan ışımının ölçülmesine ‘titreşim spektroskopisi’ denir. Bir moleküldeki titreşim frekanslarını madde-ışık etkileşimi temelinde farklı olan IR ve Raman spektroskopik yöntemler kullanılarak incelenebilir. IR’de madde gelen ışını absorbe ederken, Raman’da madde tarafından saçılan ışınlar incelenir. Moleküldeki kimyasal bağların titreşim enerjilerinin uyarılmasıyla fonksiyonlu grupların tanınmasına, yapıyı analiz etmeye yardımcı olur.

2.2.1. İnfrared (IR) Spektroskopisi

Elektromanyetik spektrumun mikrodalga bölgesi ile görünür bölge arasında kalan IR ışınlarının madde tarafından absorplanması esasına dayalı bir yöntemdir. Absorplanan bu ışın moleküldeki kimyasal bağların titreşim enerjilerinin uyarılmasına neden olur. Homonükler olan O₂, Cl₂, N₂, gibi moleküller hariç bütün moleküller IR ışınlarını absorplarlar ve infrared spektrumunda sinyal verirler.

İnfrared spektroskopisinde ışınlar dalga boyu olarak değil genellikle dalga sayıları (cm⁻¹) ile temsil edilirler (Stuart, 1996). İnfrared ışınlarının dalga boyları 10³ nm ile 3x10⁵ nm arasında yer almaktadır. Çalışmalarda genel olarak, 2500 nm ile 25000 nm dalga boyu arasındaki infrared ışınları (dalga sayısı cinsinden 400 cm⁻¹ ile 4000 cm⁻¹ aralığına denk gelir) kullanılmaktadır.

İnfrared spektrumunda 4000-1000 cm⁻¹ aralığındaki dalga sayıları fonksiyonel grup bölgesi, 1000 cm⁻¹ dalga sayısından az olan bölge parmak izi bölgesi olarak tanımlanır. Parmak izi bölgesinde gözlenen bandların tümü incelenen moleküle özgüdür.

2.2.2. Raman Spektroskopisi

Fizik alanında çalışmalar yürüten Hintli fizikçi Chandrashekhara Venkata Raman, moleküllerle etkileşime giren saçılan ışığın dalga boyunun büyük bir kısmının gelen ışıkla aynı dalga boyuna sahip olduğunu, saçılan ışığın dalga boyunun çok küçük bir kısmının

farklı dalga boylarına kaydığını tespit etmiştir. Bu kayma, saçılmanın neden olduğu moleküllerin kimyasal yapısına bağlı olduğunu bulmuştur (Raman ve Krishnan, 1928). Işığın farklı dalga boylarındaki kaymasına ‘Raman saçılması’ adı verilir ve Raman saçılımının fiziksel temeli, ışık ışını oluşturulan parçacıklar ile ortamdaki moleküllerin çarpışması sonucu oluşan elastik olmayan saçılmadır. Genelde IR (kızılötesi) spektroskopi yöntemiyle birlikte kullanılır. Bunun sebebi ise dipol moment değişiminin az olması durumunda IR'de gözlemlenemeyen spektrum piklerinin Raman'da gözlemlenebilmesidir.


2.3. Temel Titreşim Türleri

Bir normal titreşim, genelde molekülünün tek bir bağında yoğunlaşmaz ve birçok atomu kapsar. Normal titreşim modlarının sayısı ve buna bağlı olarak normal koordinatlarının sayısı basit ve klasik yaklaşımla hesaplanabilir. Doğrusal olmayan moleküllerde $3N$ serbestliğinin, üçü molekülün bütününe öteleme hareketine, diğer üçü de aynı molekülün üç temel eksen (x, y, z) etrafında dönme hareketine bağlıdır. Bu altı serbestlik, $3N$ serbestlikten çıkartılırsa, kalan $3N-6$ hareket serbestliği yalnızca titreşim hareketlerinin tanımlanması için kullanılabilir (Özpozan, 1996).

2.3.1. Tipine Göre Titreşimler

Tablo 2.1.’de temel titreşim türlerinden olan tipine göre gerilme (ν), düzlem içi bükülme (δ), düzlem dışı bükülme (γ) ve torsiyon (τ) hareketleri olmak üzere yapılmış oldukları titreşim hareketleri verilmiştir. Verilen dört titreşim frekansları arasında $\nu > \delta > \gamma > \tau$ azalan bir ilişki vardır (Özpozan, 1996).

Tablo 2.1. Temel titreşim modlarının tipine göre sınıflandırılması

Tipine göre	Tanım	Titreşim Hareketi
Gerilme (Stretching) Titreşimi (ν)	Titreşim sırasında bir ya da daha fazla sayıda bağ uzunluğu değişir. En az bir bağ ya da iki atom gereklidir.	

Tablo 2.1. Temel titreşim modlarının tipine göre sınıflandırılması (Devamı)

Tipine göre	Tanım	Titreşim Hareketi
Düzlem Dışı Bükülme (Out of Plane Bending) Titreşimi (γ)	Tek bir atomun komşu en az üç atomun belirlediği düzleme doğru yaptığı salınımdır. En az üç bağ ya da dört atom gereklidir.	
Torsiyon (Torsional) Titreşimi (τ)	Dihedral açısı (bir bağı ortaklaşan iki komşu düzlem arasındaki açı) değişir. En az üç bağ gereklidir.	

2.3.2. Simetrisine Göre Titreşimler

Tablo 2.2.'de temel titreşim türlerinden olan simetrisine göre sınıflandırılması ve yapmış oldukları davranış hareketleri verilmiştir.

Tablo 2.2. Temel titreşim modlarının simetrisine göre sınıflandırılması

Simetrisine Göre	Tanım	Titreşim Hareketi
Simetrik Titreşimler (s indisli)	Molekülde bulunan bütün bağların aynı anda uzaması veya kısılması	
Asimetrik titreşimler (as indisli)	Bağların bir kısmı uzarken diğer kısımları kısıyorsa	
Dejenere (eş enerjili) Titreşimler	Simetrisi yüksek moleküllerde üçüncü tür olarak gözlemlenir. İki ya da daha fazla koordinatları farklı ancak aynı enerjilidir.	

2.4. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi

Atomun yapı taşlarından olan elektronlar kendi etrafında dönerek bir spin hareketi yaparlarken atomların çekirdekleride spin hareketi yaparlar. Nötron ve proton sayıları çift sayı tanecikler birbirlerine ters yönde döndüğü için çekirdeğin spin ve manyetik özellikleri olmaz. He, C, O bu tür atomlara örnek verilebilir. Nötron ve proton sayıları tek sayı ve toplamı çift sayılı ise çekirdeğin net spini tam sayı, toplamı tek ise net spini yarımlı değerler alır. Net spini olan ($I=1/2$ ve katları) çekirdeklerde küresel yük dağılımı gözlenir ve manyetik özellikleri vardır. ^1H ve ^{13}C -NMR spektroskopileri kırmızı ötesi spektroskopi ile beraber organik yapı analizinde en çok kullanılan önemli yöntemlerdir (Karakurt, 2012).

NMR spektrumunda açığa çıkan sinyallerin sayısı, kaç tane farklı proton olduğu, sinyal gruplarının yerleri protonun türünü (aromatik, alifatik) ve sinyallerin şiddeti aynı tip protonlardan kaç tane olduğu gibi bilgiler verir (Balcı, 2007).

NMR spektroskopisinde analizi yapılmak istenen numune çözülerek çözelti haline getirilmelidir. Kullanılacak çözücü madde ile etkileşime girmemeli, proton içermemeli ve düşük kaynama noktasına sahip olmalıdır. Bu özelliklere uygun genellikle protonları döteryum ile değiştirilen, döterokloroform, döterodimetilsülfoksit ve döteroaseton gibi çözücüler kullanılmaktadır.

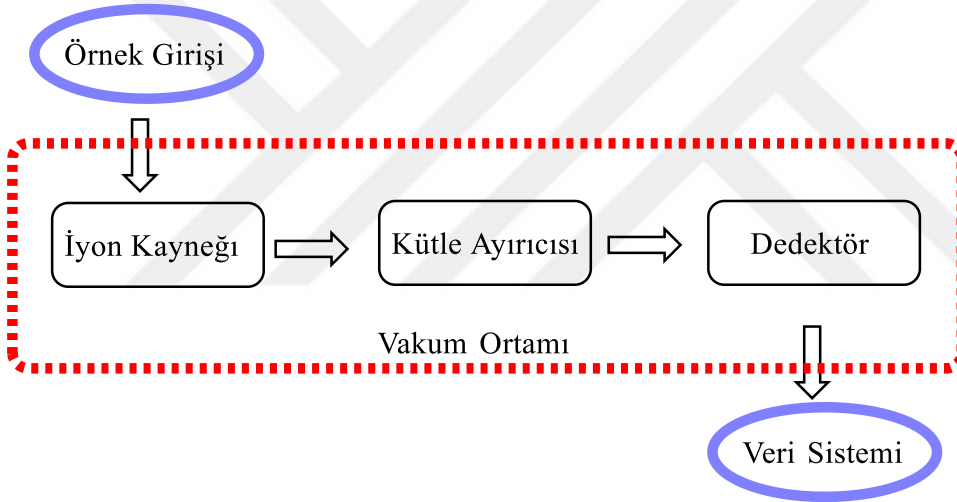
Çekirdeğin etrafındaki elektron yoğunluğundan ve komşu grupların oluşturduğu manyetik alandan ötürü bir kimyasal çevre oluşur. Çevreleri farklı çekirdekler farklı frekanslarda rezonans olurlar ve spektrumda farklı yer ve şekilde sinyal verirler. ^1H (proton) ve ^{13}C -NMR analizlerinde sıfır noktasında sinyal veren Tetrametilsilan (TMS) bileşiği referans olarak kullanılır (Brielle vd.,2018).

MNR spektroskopisi;

- ✓ Organik maddelerin kimyasal yapılarının belirlenmesinde,
- ✓ Kantitatif analizlerde,
- ✓ Proteinlerin araştırılmasında,
- ✓ Tıbbi görüntüleme uygulamalarında sıklıkla kullanılır.

2.5. Kütle Spektrometresi

Vakum ortamında gaz faz iyonları haline dönüştürülmüş moleküllerin ve atomların kütlelerini ve bağıl miktarlarını ölçen bir cihazdır. Oluşan iyonların bağıl miktarlarının (kütle/yük) oranlarına göre kütle spektrumları oluşturulur. Elektriksel ya da manyetik bir alandan geçen yüklü taneciklerin ve ayrıca momentum farklarından yararlanılarak diğer yüklü taneciklerden kütle/yük oranına göre ayrılması prensibi ile çalışır (Özgen, 2012). Tüm analitik yöntemlerin en geniş uygulama alanına sahip ve maddelerin elementel bileşimlerinin aydınlatılmasında, biyolojik, inorganik ve organik moleküllerin yapılarının belirlenmesinde, karmaşık karışımların kantitatif ve kalitatif analizlerinde, numunedeki atomların izotopik oranların bulunmasında kütle spektrometresi oldukça yararlı bir yöntemdir. Kimya, ilaç, fizik, tıp, adli tıp, gıda ve spor gibi birçok alanda kullanımı olan son derece önemli bir analitik teknik haline gelmiştir (Awad vd., 2015).



Şekil 2.5. Kütle spektrometresini oluşturan bileşenler

Şekil 2.5.'de görüldüğü gibi tüm kütle spektrometre cihazlarında vakum sistemi, örnek giriş, iyon kaynağı, kütle ayırıcısı, dedektör ve veri sistemleri kısımları bulunmaktadır. Katı, sıvı ya da gaz analitin örnek giriş sistemine verilmesinden sonra, iyon kaynağında iyonlaştırılması, ardından iyonların kütle ayırıcısı bölgesinde ayrılması ve son olarak dedektörde tayin edilmeleriyle gerçekleştirilir.

2.6. Hesaplamalı Kimya

Temel fizik kanunlarına dayanarak, gelişen bilgisayar teknolojisi ile kimyayı matematiksel yöntemlerle tanımlamak hesaplamalı kimyanın alanıdır. Sentezlenen bileşiğin spektroskopik özelliklerinin deneysel sonuçlarla desteklenmesini ve sentezlenememiş bileşiklerin analizine rehberlik eder. İlk olarak moleküler model oluşturulur ve o molekülün yapısı programa aktarılır. Programda, yapının özellikleri değerlendirilir ve sistemin enerjisinin minimum pozisyona getirilerek geometri optimizasyonu gerçekleştirilir. Sonrasında sentezi yapılan bileşiğin ya da molekülün özelliklerine ulaşılır (Cumming vd., 2013).

Moleküllerin özelliklerinin hesaplanmasında kullanılan yöntemler moleküler mekanik metodlar ve elektronik yapı metodları olarak iki sınıfta toplanır. Bu çalışmada elektronik yapı metodları sınıfında yer alan Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)'ni kullanılmıştır.

2.5.1. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)

Molekülde bulunan elektronların bireysel hareketleriyle değil, birbirleri ile olan etkileşimleri dikkate alan elektronik yapı metodudur. Sistemde kaç elektron olursa olsun, elektron yoğunluğu her zaman üç boyutludur. Bu, DFT'nin çok daha büyük sistemlere, hatta yüzlerce, binlerce atoma sahip biyomoleküllere ve polimerik bileşiklere bile uygulanmasını sağlar. Bu nedenle DFT, yoğun madde fiziğinde en yaygın kullanılan elektronik yapı metodu haline gelmiştir (Gupta, 2016). Bu teori, son zamanlarda bilgisayar gücü açısından daha az maliyetli olması ve diğer metodlarla aynı doğrulukta sonuçlar vermesinden dolayı oldukça popüler olmuştur (Parr ve Yang, 1989). DFT'nin anorganik kimya, organik kimya, yüzey kimyası ve malzeme bilimini birleştirecek uygun ve evrensel bir dile sahip olduğu iddia edilmektedir (Ernzerhof ve Scuseria, 2000).

B3LYP, Becke'nin 1993 yılında tasarladığı 3 parametrelili hibrit fonksiyonelinin LYP (LeeYang-Parr) korelasyon fonksiyonellerine birleştirilmesi ile oluşturduğu bir DFT hesaplama modelidir (Stephens vd.,1994).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

- Rodamin 6G
- Etilen diamin
- 1-Naftaldehit
- 4-metoksi-1-Naftaldehit
- 2,3-dimetoksi-1-naftaldehit
- Etanol
- Metanol
- Dietil eter

3.2. Kullanılan Cihazlar

IR spektrumları Yozgat Bozok Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü laboratuvarında bulunan Perkin Elmer Spectrum Two IR cihazı kullanılarak elde edilmiştir (Şekil 3.1). Ölçümler oda sıcaklığında ve $4000-400\text{ cm}^{-1}$ arası bölgede $0,5\text{ cm}^{-1}$ çözünürlükte alınmıştır. Cihazda DTGS (Deuterated triglycine sulfate) dedektörü ve glober ışın kaynağı vardır.



Şekil 3.1. IR spektrometre cihazı

Raman Yozgat Bozok Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü laboratuvarında bulunan Şekil 3.2'deki Renishaw inVia Raman Spektrometre cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Cihazda peltiyer soğutmalı (-70 °C) yüklemiş dedektör (charge-coupled device,

CCD) ve 785 nm diyod lazer uyarım kaynağı bulunmaktadır. Analizler oda sıcaklığında ve 4000-100 cm^{-1} arası bölgede 0,5 cm^{-1} çözünürlükte alınmıştır.



Şekil 3.2. Raman spektrometresi

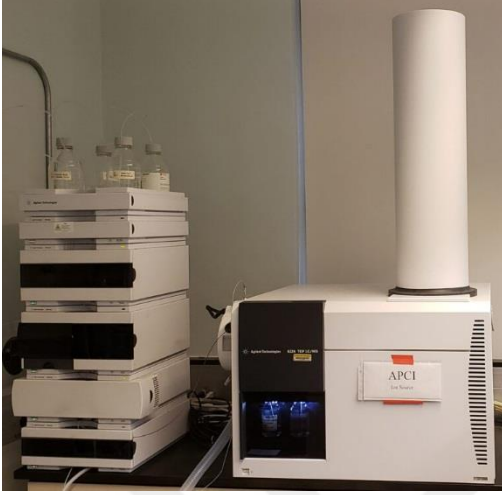
NMR Spektrumları Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan Şekil 3.3'de ki Bruker Avance 400 MHz NMR cihazı kullanılarak elde edilmiştir. ^1H -NMR için 0-14 ppm aralığında, ^{13}C -NMR için 0-220 ppm aralığında 0,005 Hz çözünürlüğünde analizler alınmıştır.



Şekil 3.3. Bruker Avance 400 MHz NMR cihazı

Sentezlenen maddelerin kütle ölçümleri Bilkent Üniversitesi UNAM'da bulunan Agilent Technologies 6224 TOF LC/MS tam kütle analiz cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.4). Cihazda 20.000 m/z kütle aralığına sahip uçuş süresi (TOF) kütle seçici dedektör, diyot dizisi ve çoklu dalga boyu dedektörü (DAD), Dou-ESI iyonizasyon kaynağı, daha az polariteye

sahip geniş bir numune için APCI kaynağı, vakumlu gaz giderici ve ikili pompa bulunmaktadır.



Şekil 3.4. Agilent Technologies 6224 TOF LC/MS Tam kütle analiz cihazı

Sentezlenen maddelerin erime noktası tayininde Şekil 3.5'deki Stuart-Melting Point /SMP3 cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.5. Stuart-Melting Point /SMP3 cihazı

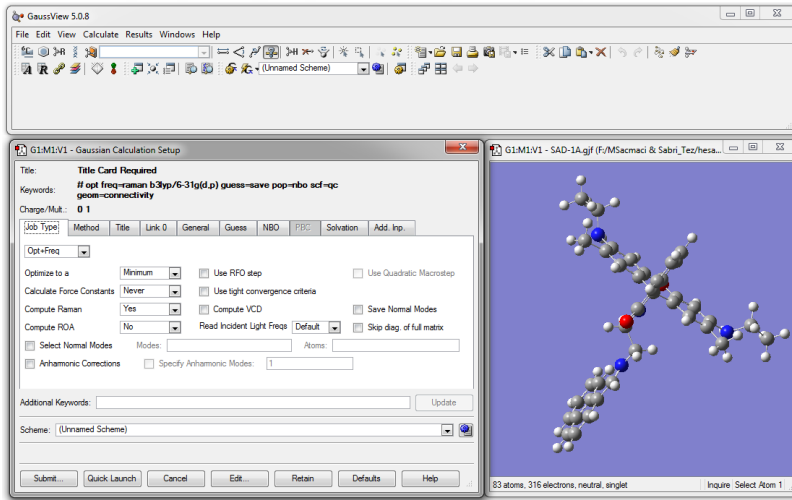
Sentez reaksiyonlarında sıcaklık değerini ve karıştırma hızını ayarlamak için Heidolph model ısıtıcılı magnetik karıştırıcı (Şekil 3.6) kullanılmıştır.



Şekil 3.6. Heidolph model ısıtıcılı magnetik karıştırıcı

3.3. Kullanılan Paket Programlar

Sentezlenen bileşiklerin başlangıç geometrik yapıları Şekil 3.7.'de görüldüğü gibi GaussView 5.0 programı kullanılarak oluşturulmuştur (GaussView, 2008). GaussView, Gaussian 09 ile birlikte kullanılan molekülün üç boyutlu tasarımını yaparak giriş verileri oluşturarak hesaplamaların başlatılmasına, hesaplanan değerler üzerinde değişiklik yapılabilmesine ve molekülün özelliklerinin görsel olarak tanımlanmasına imkân veren bir arayüz giriş programdır.



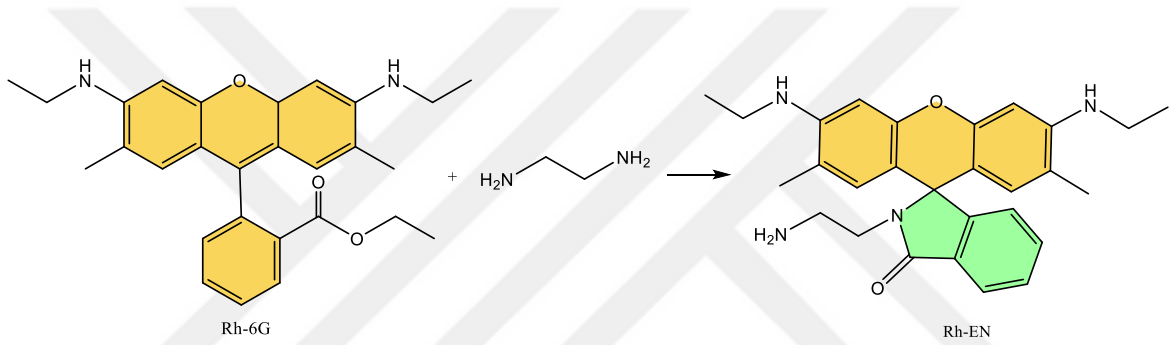
Şekil 3.7. Gaussian paket programı ile başlangıç geometrisi oluşturma

Hesaplanan titreşim modları üzerinden, VEDA programı kullanılarak potansiyel enerji dağılımı (PED) tanımlamaları yapılmıştır (Jamroz, 2013).

3.4. Bileşiklerin Sentezi

3.4.1. Rh-EN Bileşiğinin Sentezi

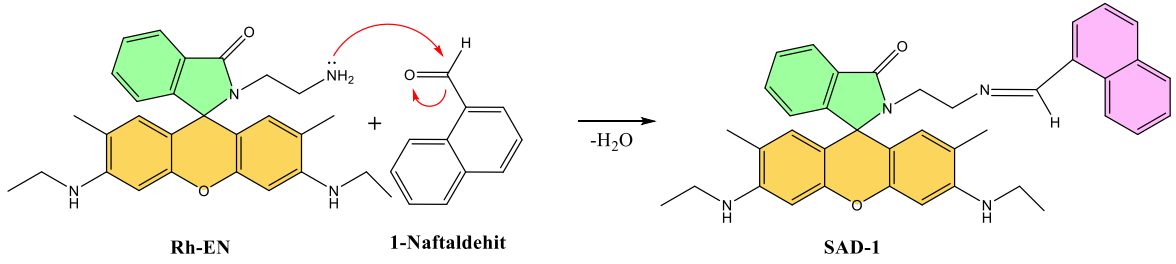
100 mL'lik bir balona 0,444 g (1 mmol) Rodamin 6G tartıldı. Üzerine 20 mL etil alkol eklendi. Isıtıcı özellikli manyetik bir karıştırıcıda çözünme sağlanana kadar karıştırıldı. Daha sonra etilendiamin (1 mL, 2 mmol) eklendi. Geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldıktan sonra içerisindeki etil alkol dönel buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Ortamda oluşan yağimsı kirli beyaz çökeltiye, safsızlıkların giderilmesi için dietileter eklenerek nuçe erleninde vakum altında süzme işlemi yapıldı. Daha sonra çökelti kurutularak Rh-EN bileşiği elde edildi. Bileşiğin reaksiyon şeması Şekil 3.8.'de gösterildiği gibidir (Xu vd., 2014).



Şekil 3.8. Rh-EN bileşiğinin reaksiyon şeması

3.4.2. SAD-1 Bileşiğinin Sentezi

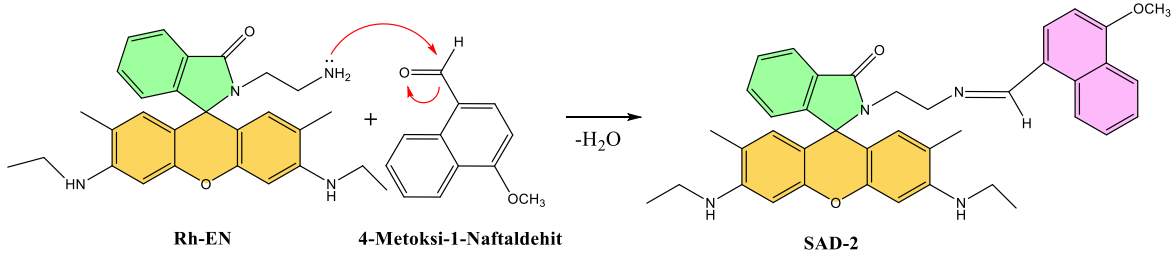
100 mL'lik bir balona 0,456 g (1 mmol) Rh-EN tartıldı ve 30 mL metanol ile 50 °C'de ısıtılarak manyetik karıştırıcıda çözüldü. Üzerine 0,156 g (1 mmol) 1-naftaldehit eklendi. Reaksiyon ısıtıcılı-manyetik bir karıştırıcıda geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda soğumaya bırakılarak çöken ham ürün süzüldü. İnce tabaka kromatografisi (Thin Layer Chromatography, TLC) kullanılarak başlangıç maddelerinden farklı yeni bir bileşik olduğu anlaşıldı. Ham ürün kolon kromatografisi yöntemi ile (etil asetat/hekzan, 3:1) saflaştırıldı ve mutlak eter ile yıkanarak analitik işlemler için hazır hale getirildi. 0,425 g beyaza yakın açık gri renkli ürün elde edildi. Verim %71,56, E.N. 245-246 °C. Elde edilen SAD-1 bileşiğinin reaksiyon şeması Şekil 3.9.'da verilmiştir.



Şekil 3.9. SAD-1 bileşiğinin reaksiyon şeması

3.4.3. SAD-2 Bileşiğinin Sentezi

100 mL'lik bir balona 0,456 g (1 mmol) Rh-EN tartıldı ve 30 mL metanol ile 50 °C'de ısıtılarak manyetik karıştırıcıda çözüldü. Üzerine 0,186 g (1mmol) 4-metoksi-1-naftaldehit eklendi. Reaksiyon ısıtıcılı-manyetik bir karıştırıcıda geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda oda koşullarında soğumaya bırakılarak çöken ham ürün süzüldü. İnce tabaka kromatografisi (TLC) ile yapılan kontrollerde başlangıç maddelerinden farklı yeni bir bileşik olduğu anlaşıldı. Ham ürün kolon kromatografisi yöntemi ile (etil asetat/hekzan, 9:1) saflaştırıldı ve mutlak eter ile yıkanarak analitik işlemler için hazır hale getirildi. 0,480 g beyaza yakın açık gri renkli ürün elde edildi. Verim %74,76, E.N. 238-239 °C. Elde edilen SAD-2 bileşiğinin reaksiyon şeması Şekil 3.10.'da verilmiştir.

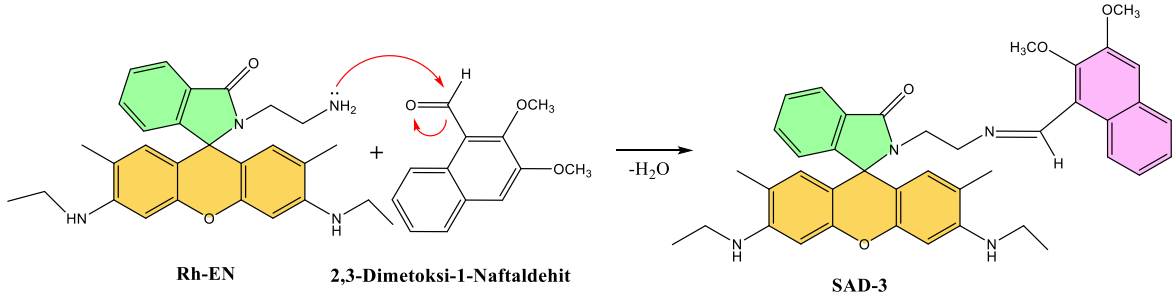


Şekil 3.10. SAD-2 bileşiğinin reaksiyon şeması

3.4.4 SAD-3 Bileşiğinin Sentezi

100 mL'lik bir balona 0,456 g (1mmol) Rh-EN tartıldı ve 30 mL metanol ile 50 °C'de ısıtılarak manyetik karıştırıcıda çözüldü. Üzerine 0,216 g (1mmol) 2,3-dimetoksi-1-naftaldehit eklendi. Reaksiyon 2 saat boyunca ısıtıcılı-manyetik bir karıştırıcıda geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu süre sonunda oda koşullarında soğumaya bırakılarak çöken ham ürün süzüldü. İnce tabaka kromatografisi (TLC) ile yapılan kontrollerde başlangıç maddelerinden farklı yeni bir bileşik olduğu anlaşıldı. Ham ürün kolon kromatografisi

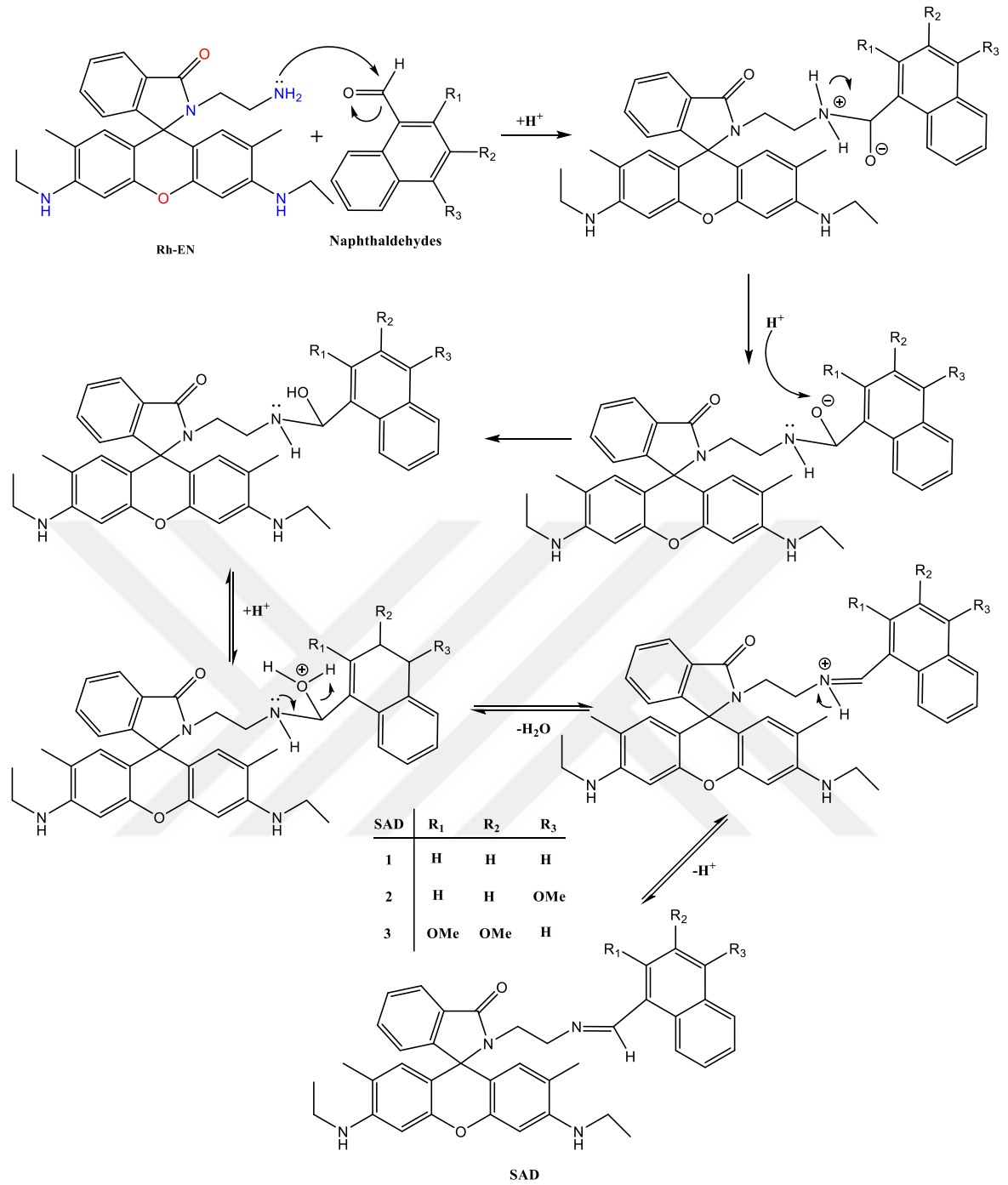
yöntemi ile (etil asetat/hekzan, 9:1) saflaştırıldı ve mutlak eter ile yıkanarak analitik işlemler için hazır hale getirildi. 0,550 g açık gri renkli ürün elde edildi. Verim %84,10, E.N. 256-257 °C. Elde edilen SAD-3 bileşiğinin reaksiyon şeması Şekil 3.11.'de verilmiştir.



Şekil 3.11. SAD-3 bileşiğinin reaksiyon şeması

3.4.5. SAD Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması

Şekil 3.12 'de başlangıç maddesi olan Rh-EN molekülünün naftil türevleri ile elde edilen yeni SAD bileşiklerinin reaksiyon mekanizması verilmiştir.



Şekil 3.12. SAD bileşiklerinin reaksiyon mekanizma şeması.

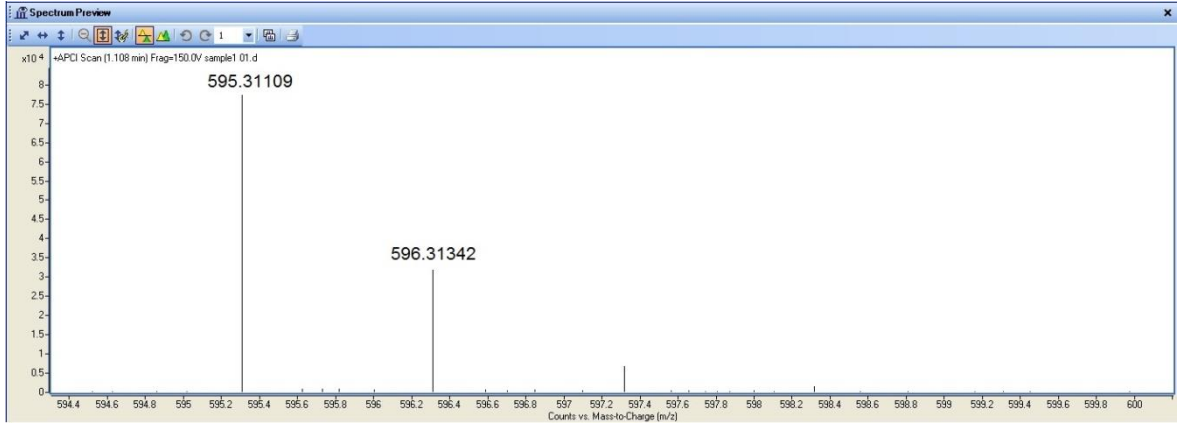
4. BULGULAR

Bulgular bölümünde naftil türevi Rodamin boyarmadde olarak sentezlenen SAD bileşiklerinin deneysel ve DFT yöntemlerle spektral karakterizasyonu verilmiştir.

4.1. Deneysel Veriler

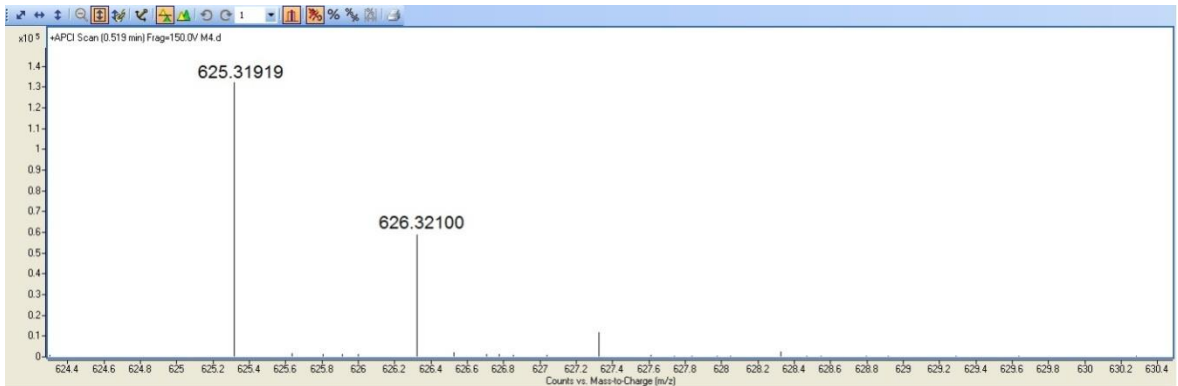
4.1.1. SAD Bileşiklerine Ait HR-MS Spektrumları

Şekil 4.1.'de verilen HR-MS spektrumu, sentezlenen SAD-1 bileşiğinin kapalı formülünü ($M+H^+$ olarak) ortaya koymaktadır [HRMS (ESI) $C_{39}H_{38}N_4O_2$ için hesaplanan m/z : 594,76 (MH^+); bulunan: 595,31].



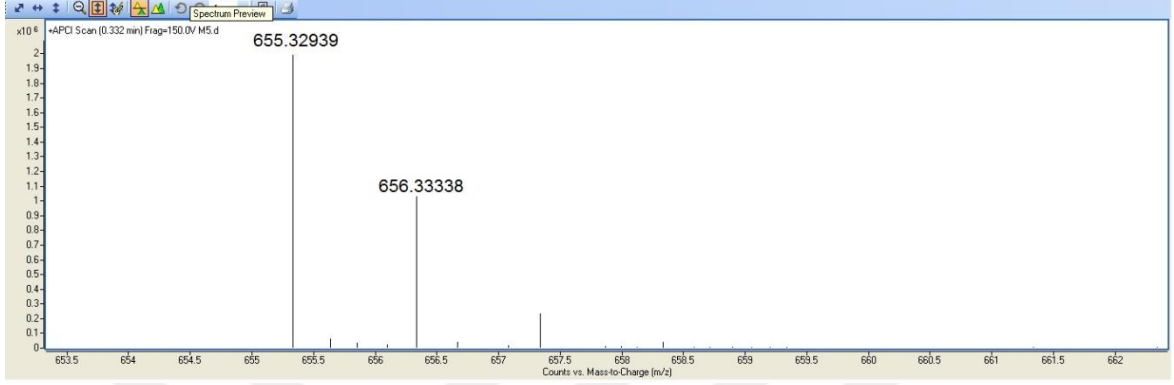
Şekil 4.1. SAD-1 bileşiğinin HR-MS spektrumu

Şekil 4.2.'deki HR-MS spektrumu, sentezlenen SAD-2 bileşiğinin kapalı formülünü ($M+H^+$ olarak) ortaya koymaktadır. [HRMS (ESI) $C_{40}H_{40}N_4O_3$ için hesaplanan m/z : 624,79 (MH^+); bulunan: 625,31].



Şekil 4.2. SAD-2 bileşiğinin HR-MS spektrumu

Şekil 4.3.'deki HR-MS spektrumu, sentezlenen SAD-3 bileşiğinin kapalı formülünü ($M+H^+$ olarak) ortaya koymaktadır. [HRMS (ESI) $C_{41}H_{42}N_4O_4$ için hesaplanan m/z: 654,81 (MH^+); bulunan: 655,32].

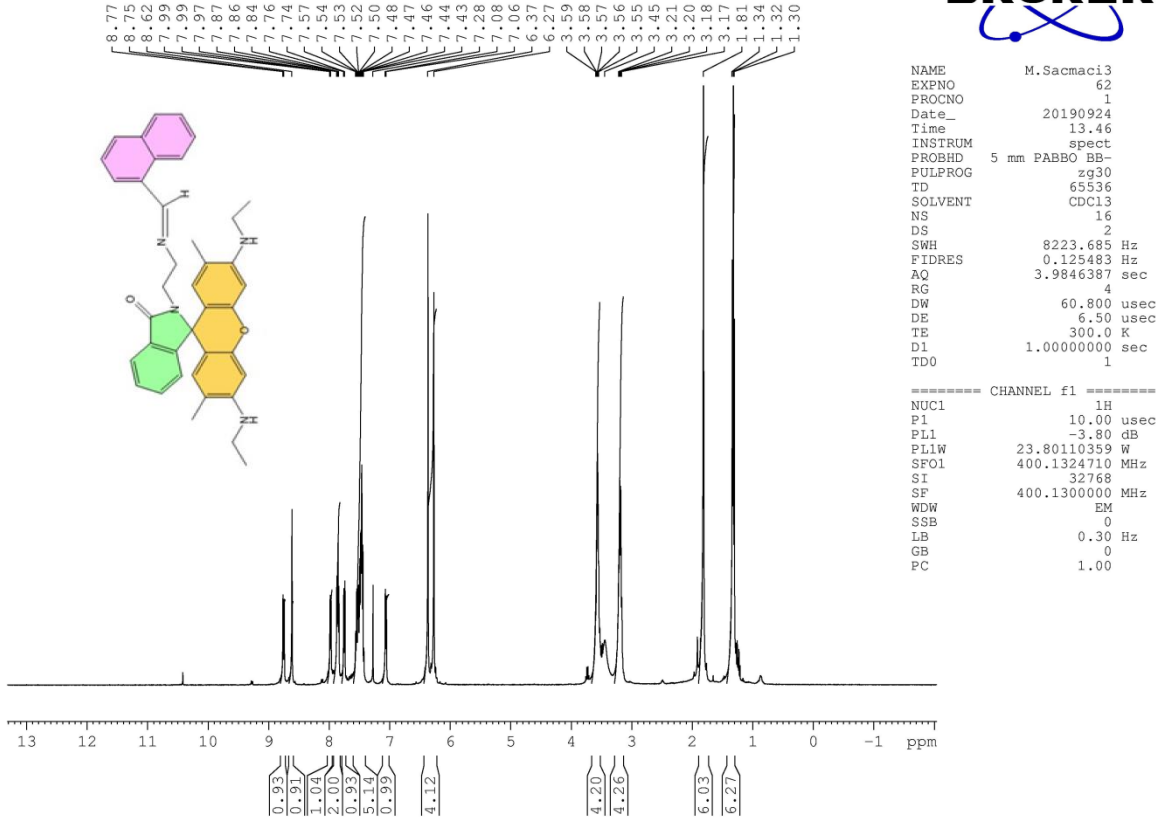


Şekil 4.3. SAD-3 bileşiğinin HR-MS spektrumu

4.1.2. SAD Bileşiklerine Ait NMR Spektrumlar

4.1.2.1. SAD-1 1H -NMR Spektrumu

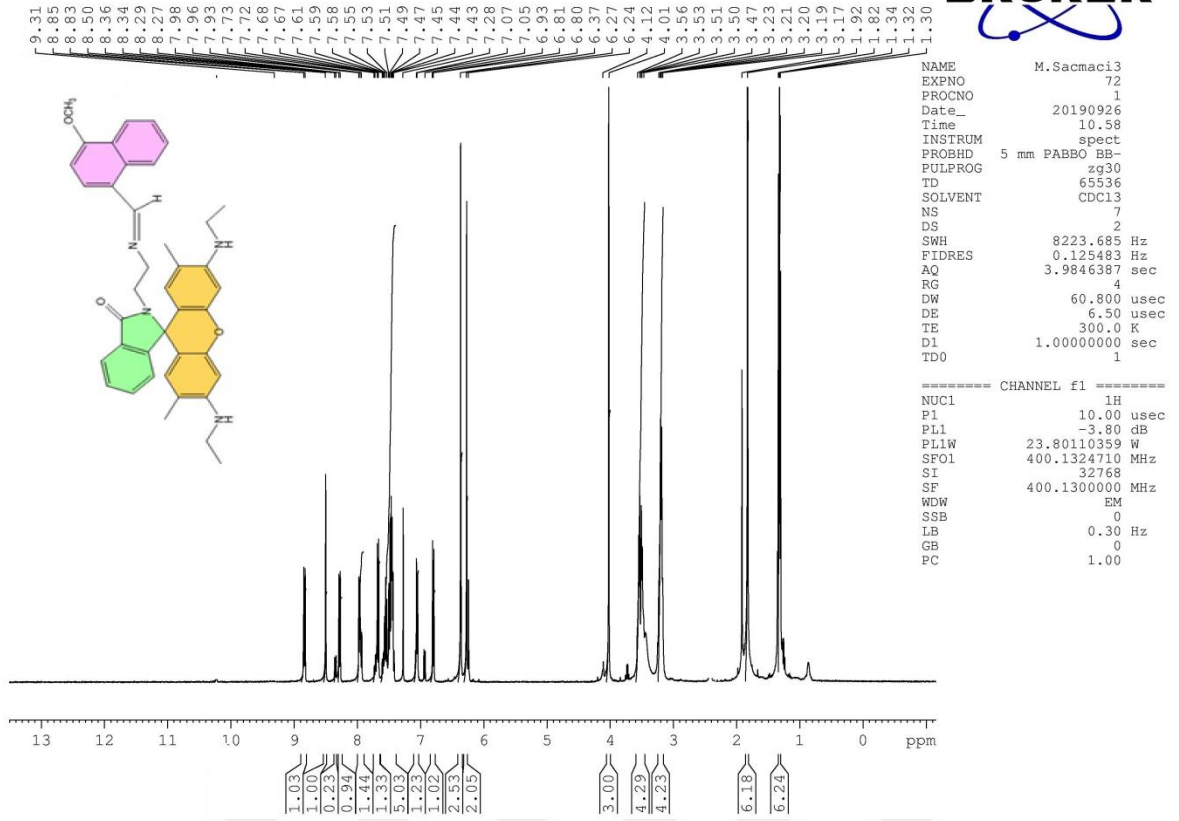
Şekil 4.4.'de SAD-1 bileşiğinin $CDCl_3$ 'te alınan 1H -NMR spektrumu verilmiştir. 7,28 ppm gözlenen pik çözücü olarak kullanılan $CDCl_3$ 'a aittir. Spektrum incelendiğinde; 1,34-1,30 ppm arası gözlenen üçlü pik metilen grubuna bağlı metil protonlarını (t, 6H, Me, J 8 Hz), 1,81 ppm arası gözlenen pikler ksanten halkasına bağlı metil protonlarını (s, 6H, kırsantan Me), 3,21-3,17 ppm arasında gözlenen protonlar metil atomuna bağlı metilen protonlarını (q, 4H, $N-CH_2$ -Me), 3,45 ppm'de geniş pik azota bağlı protonu (b, 2H, NH), 3,59-3,55 ppm arası izoindolin halkasına bağlı metilen protonlarını (m, 4H, $N-CH_2-CH_2$), 8,62 ppm imin protonunu (s, H, $-N=CH$), 8,77-6,27 ppm arasındaki pikler aromatik protonları (m, Ar-H) temsil etmektedir.



Şekil 4.4. SAD-1 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

4.1.2.2. SAD-2 ¹H-NMR Spektrumu

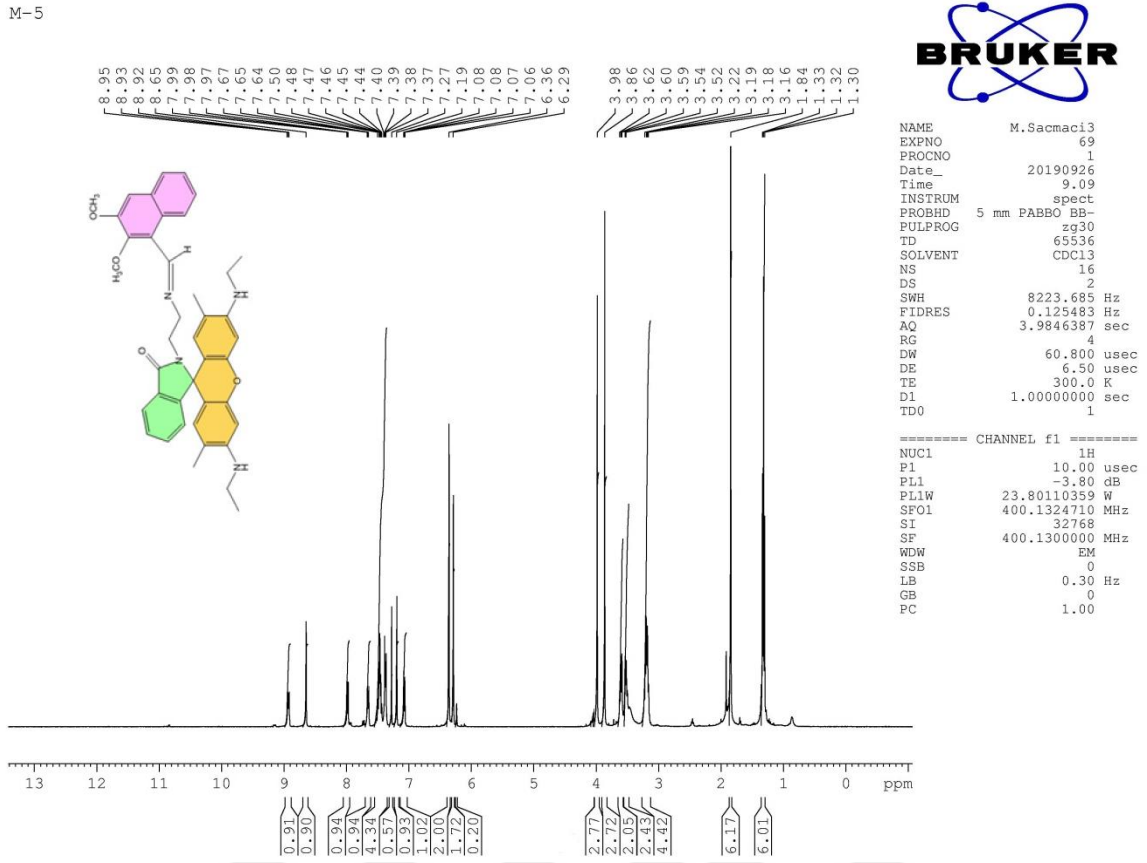
Şekil 4.5.'de SAD-2 bileşiğinin CDCl₃'te alınan ¹H-NMR spektrumu verilmiştir. Görüldüğü üzere 7,28 ppm gözlenen pik çözücü olarak kullanılan CDCl₃'a aittir. Spektrum incelendiğinde; 1,34-1,30 ppm arası gözlenen üçlü pik metilen grubuna bağlı metil protonlarını (t, 6H, Me, *J* 8 Hz), 1,82 ppm arası gözlenen pikler ksanten halkasına bağlı metil protonlarını (s, 6H, ksantenMe), 3,17-3,23 ppm arasında gözlenen protonlar metil atomuna bağlı metilen protonlarını (q, 4H, N-CH₂-Me) temsil etmektedir. 3,47 ppm'de geniş pik azota bağlı protonlarına (b, 2H, NH) aittir. 3,56-3,50 ppm arası izoindolin halkasına bağlı metilen protonlarını (m, 4H, N-CH₂-CH₂), 4,01 ppm metoksi grubu metil protonunu (s, 3H, O-CH₃) 8,50 ppm imin protonunu (s, H, -N=CH), 9,34-6 ppm arasındaki pikler aromatik protonları (m, Ar-H) temsil etmektedir.



Şekil 4.5. SAD-2 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

4.1.2.3. SAD-3 ^1H NMR Spektrumu

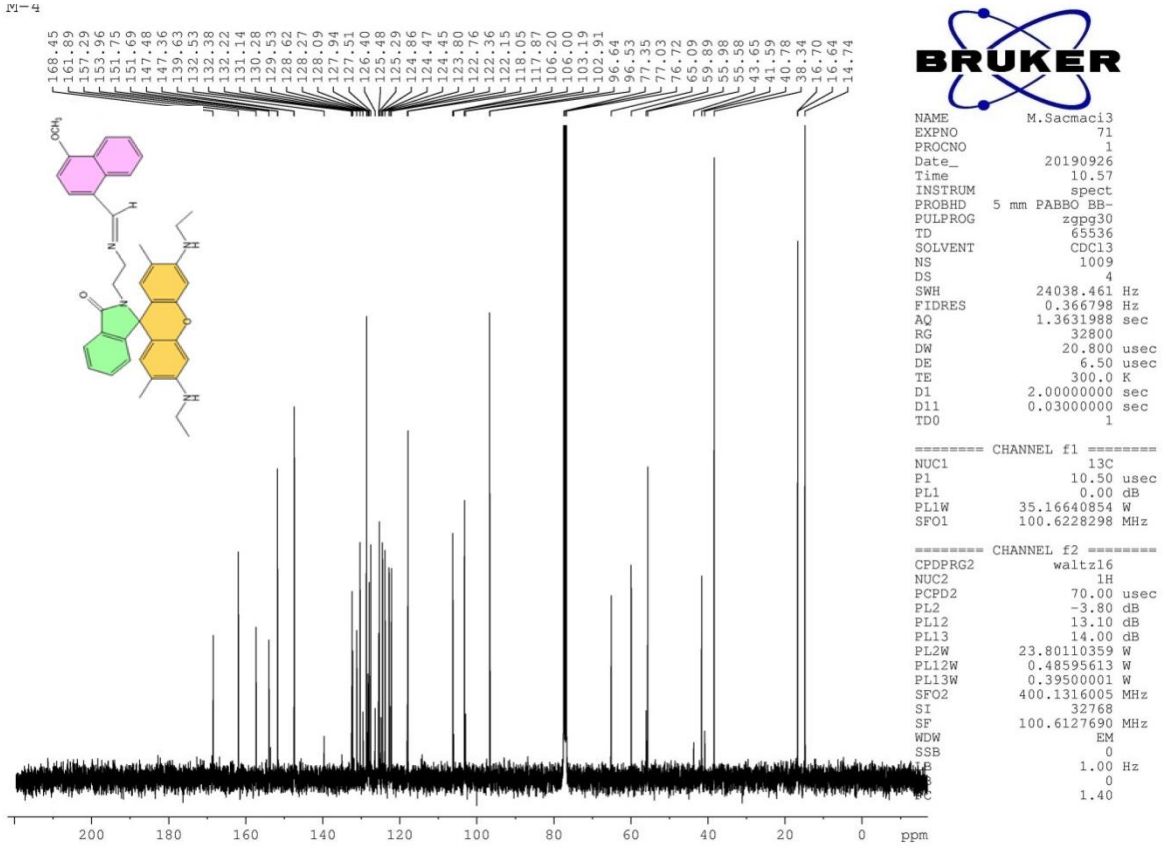
SAD-3 bileşiğinin CDCl_3 'te alınan ^1H -NMR spektrumu Şekil 4.6.'da verilmiştir. Görüldüğü üzere 7,28 ppm gözlenen pik çözücü olarak kullanılan CDCl_3 'a aittir. Spektrum incelendiğinde; 1,33-1,30 ppm arası gözlenen üçlü pik metilen grubuna bağlı metil protonlarına aittir (t, 6H, Me, J 8 Hz). 1,84 ppm arası gözlenen pikler ksanten halkasına bağlı metil protonlarını (s, 6H, Me) temsil etmektedir. 3,21-3,17 ppm aralığında gözlenen protonlar metil atomuna bağlı metilen protonlarına (q, 4H, $\text{N-CH}_2\text{-Me}$), 3,52 ppm'de geniş pik azota bağlı protona (b, 2H, NH) aittir. 3,62-3,54 ppm arası izoindolin halkasına bağlı metilen protonlarını (m, 4H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 3,98 ve 3,86 ppm metoksi grubu metil protonlarını (s, 3H, O-CH_3), 8,65 ppm imin protonunu (s, H, -N=CH), 8,95-6,29 ppm arasındaki pikler aromatik protonları (m, Ar-H) temsil etmektedir.



Şekil 4.6. SAD-3 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

4.1.2.4. SAD-1 ¹³C-NMR Spektrumu

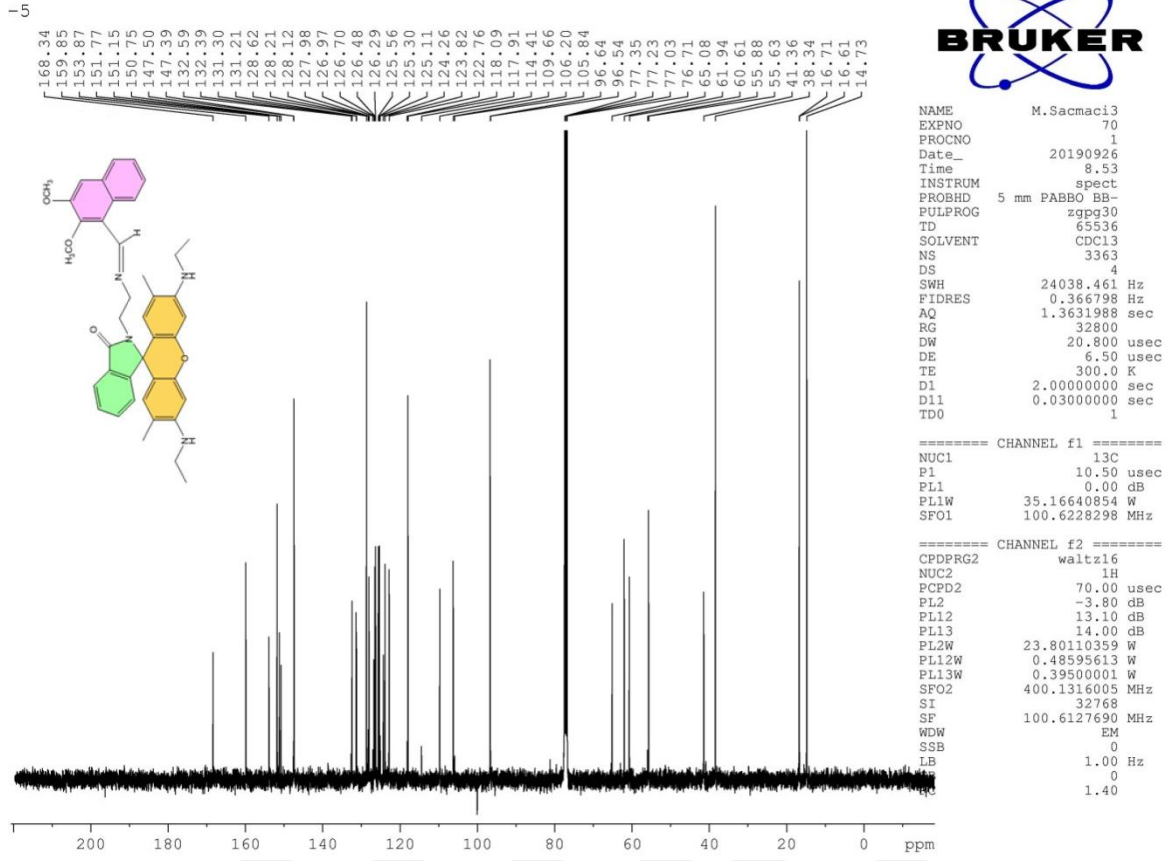
Şekil 4.7’de SAD-1 bileşiğinin CDCl₃ ’te alınan ¹³C-NMR spektrumu yer almaktadır. CDCl₃ çözücüsü 76,73-77,36 ppm aralığındaki piklerdir. 14,74 ppm’deki pik metilen karbonuna bağlı metil grupları karbon atomuna (-NH-CH₂-CH₃), 16,62 ppm’de çıkan pik ksanten halkasına bağlı olan metil grupları karbonuna, 38,34 ppm’de çıkan pik metil grubuna bağlı metilen (CH₂) karbon atomuna aittir. 41,45 ve 59,96 ppm pikleri izoindolin halkasına bağlı metilen karbonuna aittir. 65,10 ppm’de ksanten ve izoindolin arasındaki köprü karbonunu temsil etmektedir. 96,64-153,91 ppm aralığı aromatik ve karbon çift bağ karbonu, 161,86 ppm imin karbonu (C=N), 168,47 ppm karbonil karbonu (C=O) sinyallerine aittir.



Şekil 4.8. SAD-2 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

4.1.2.6. SAD-3 ¹³C-NMR Spektrum

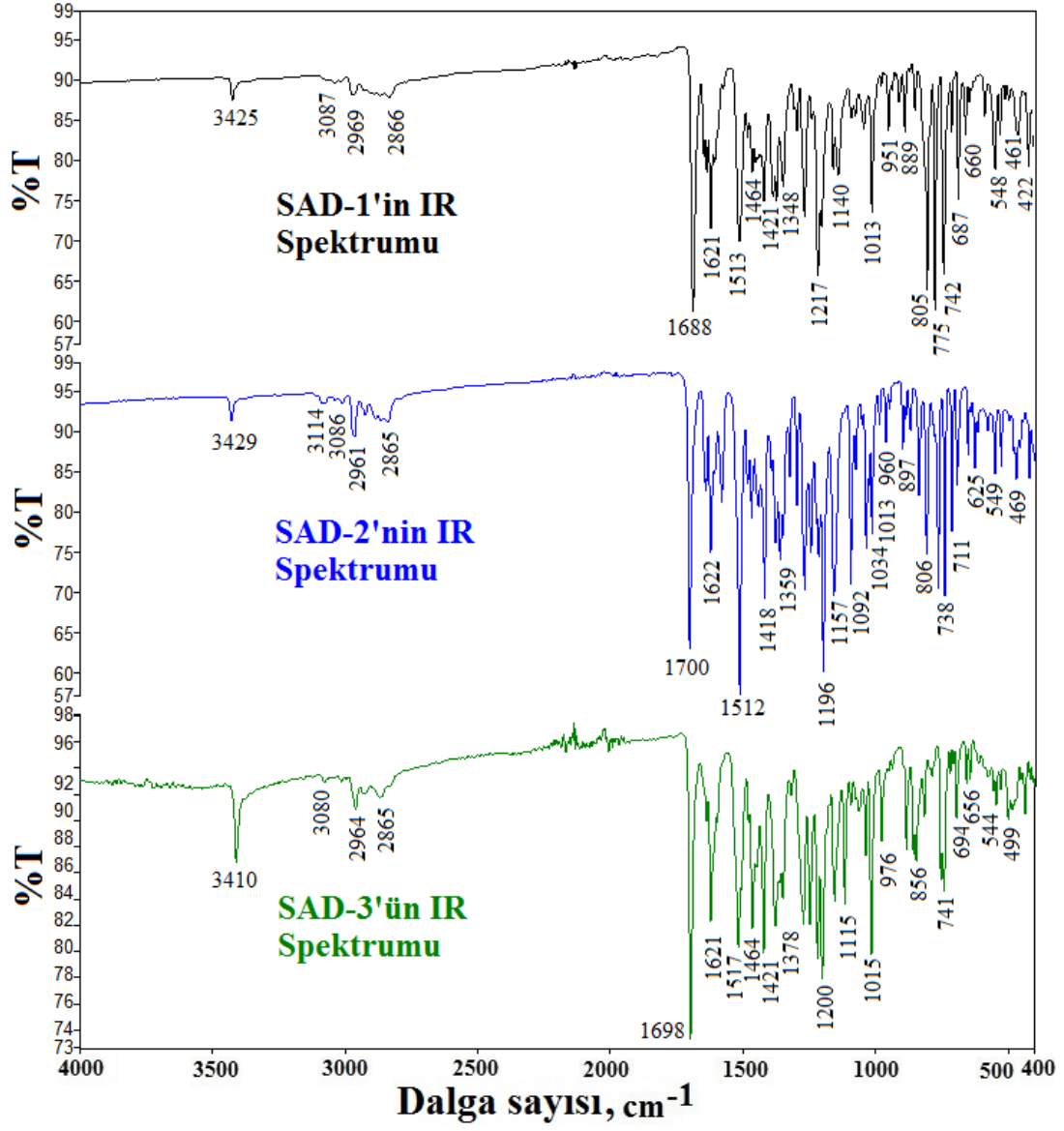
Şekil 4.9'da SAD-3 bileşiğinin CDCl₃ 'te alınan ¹³C-NMR spektrumu verilmiştir. 76,72-77,35 ppm aralığındaki pikler CDCl₃ çözücüsüne ait piklerdir. 14,74 ppm'deki pik metilen karbonuna bağlı metil grupları karbon atomuna (-NH-CH₂-CH₃) 16,64 ve 16,70 ppm'de çıkan pik ksanten halkasına bağlı olan metil grupları karbonuna, 38,34 ppm'de çıkan pik metil grubuna bağlı CH₂ karbon atomlarına aittir. 55,58-55,98 ppm aralığı da metoksi karbonlarını ve 65,08 ppm köprü karbonunu, 159,85 ppm imin karbonu (C=N), 168,34 ppm karbonil karbonunu (C=O), 96,54-153,87 ppm aralığı ise aromatik ve karbon çift bağ atomlarına aittir.



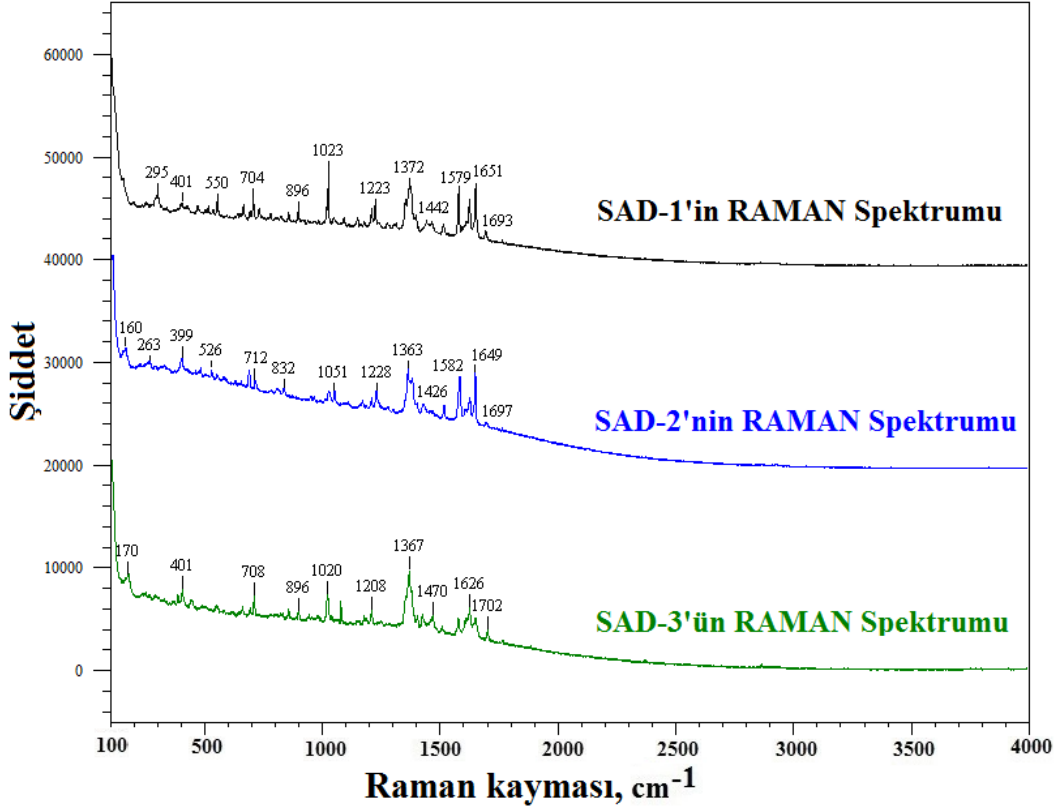
Şekil 4.9. SAD-3 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

4.1.3. SAD Bileşiklerinin IR ve Raman Spektrumları

Deneysel IR ve Raman spektrumları Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de verilmiş olup yorumlamalar “4.2.5. SAD Bileşiklerinin Titreşim Spektroskopik Analiz Sonuçları” kısmında verilmiştir.



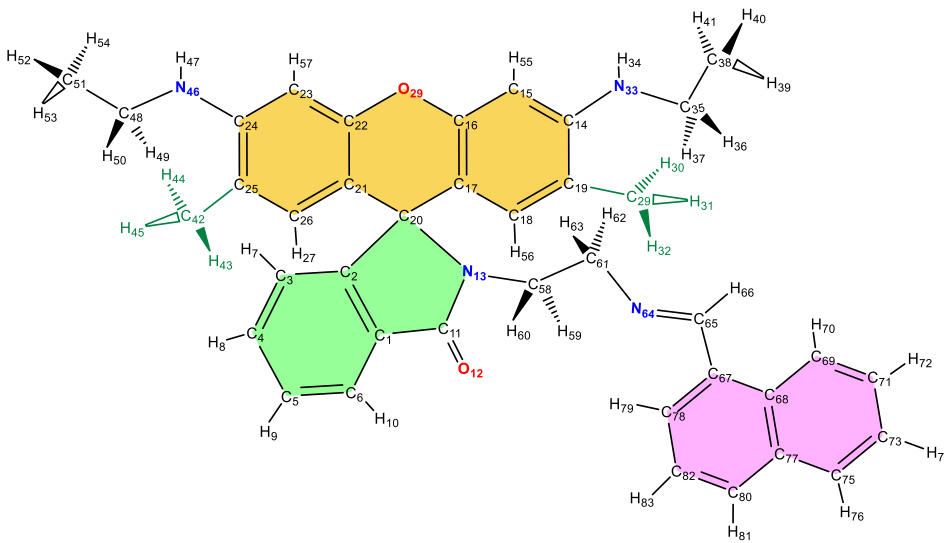
Şekil 4.10. SAD bileşikleri için IR spektrumları



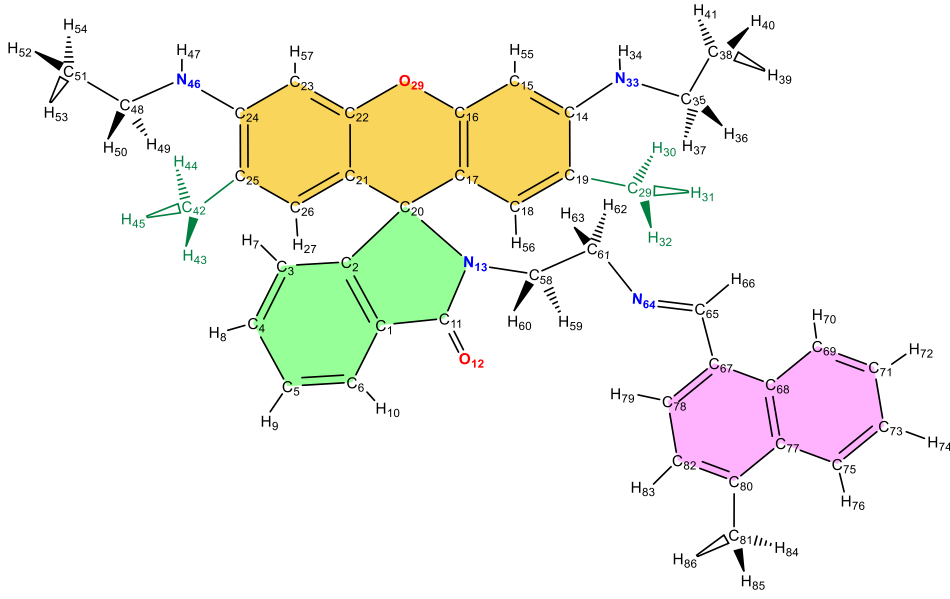
Şekil 4.11. SAD bileşikleri için Raman spektrumları

4.2. Teorik Hesaplamalar

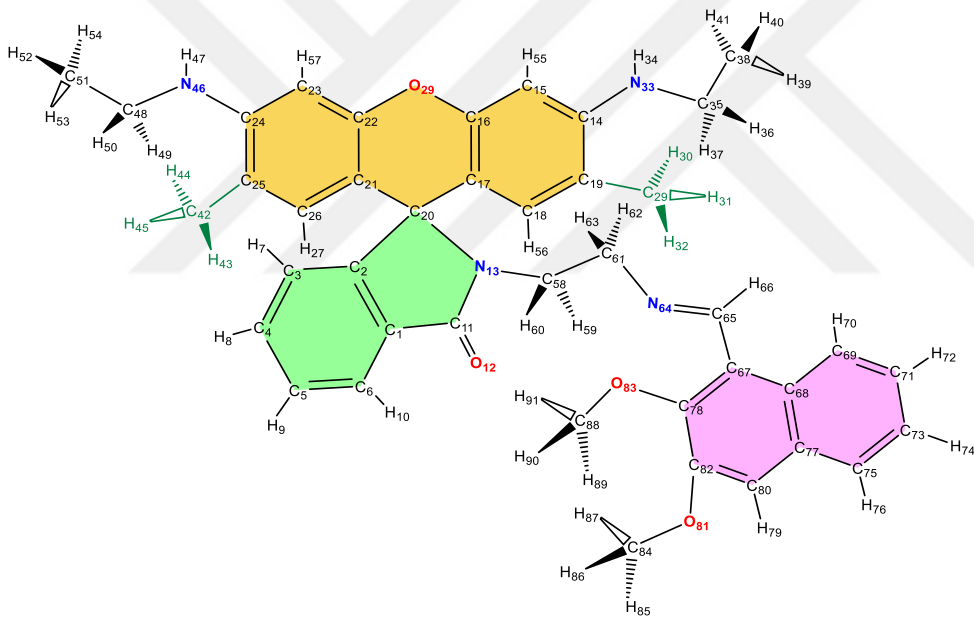
Teorik hesaplamalarda kullanılacak SAD-1, SAD-2 ve SAD-3 bileşiklerinin moleküler yapısı ve atom numaralandırılmış şekilleri aşağıda Şekil 4.12, 4.13 ve 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.12. SAD-1'in moleküler yapısı ve atom numaralandırılması



Şekil 4.13. SAD-2'in moleküler yapısı ve atom numaralandırılması



Şekil 4.14. SAD-3'ün moleküler yapısı ve atom numaralandırılması

4.2.1. Dihedral Açılış Taramaları ve Konformerleri

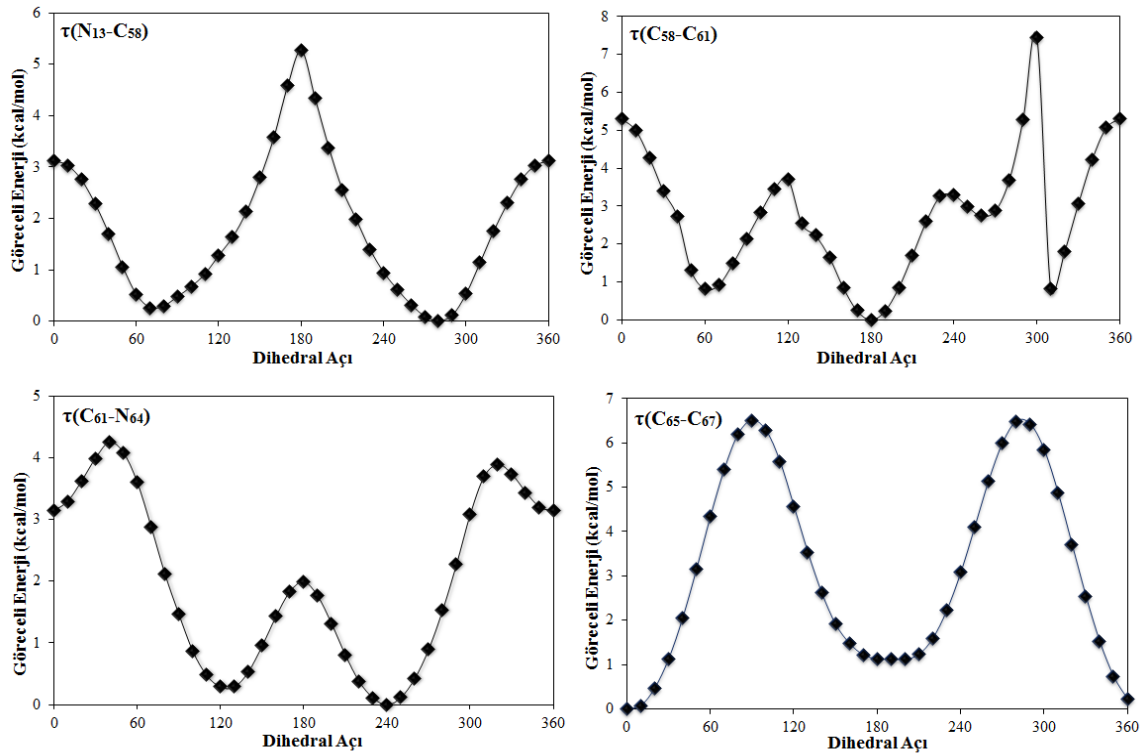
Bir molekül içindeki atomların, tekli bağlar etrafında dönmesi ile birbirine dönüştürülebilen dizilime konformer denir. Konformer analizi ise, enerji yüzeyinde minimum noktalarda bulunan uygun moleküler konformerlerin tanımlanması için yapılan taramalardır. SAD bileşiklerinin tüm esnek bağları belirlenmiş ve bunların etrafında dönmelerine bağlı olarak çizilen grafiklerden elde edilen minimumlardaki yapılar konformasyon analizi için yeniden optimize edilmiştir. Optimizasyon sonucunda elde

edilen konformerler bağıl enerjilerine göre sıralanmış, benzer konformasyona sahip olan konformerler elenmiştir.

Aralarında bağ olan iki atomun birbirlerine olan uzaklıklarıyla yüklerinin çarpımlarına dipol moment denir. Yönü negatif yükten pozitif yüke doğru işaret edilen bir vektörle temsil edilir. Vektörün büyüklüğü qxr 'dir. Birimi Debye'dir. Konformerlerin dipol momentleri ve bağıl enerjileri değerlendirilmiştir. Bileşiklerin potansiyel enerji eğrilerindeki minimumlar ve dönme bariyer enerjileri yorumlanmıştır.

4.2.1.1. SAD-1 Bileşiğinin Dihedral Açısı Taraması ve Konformeri

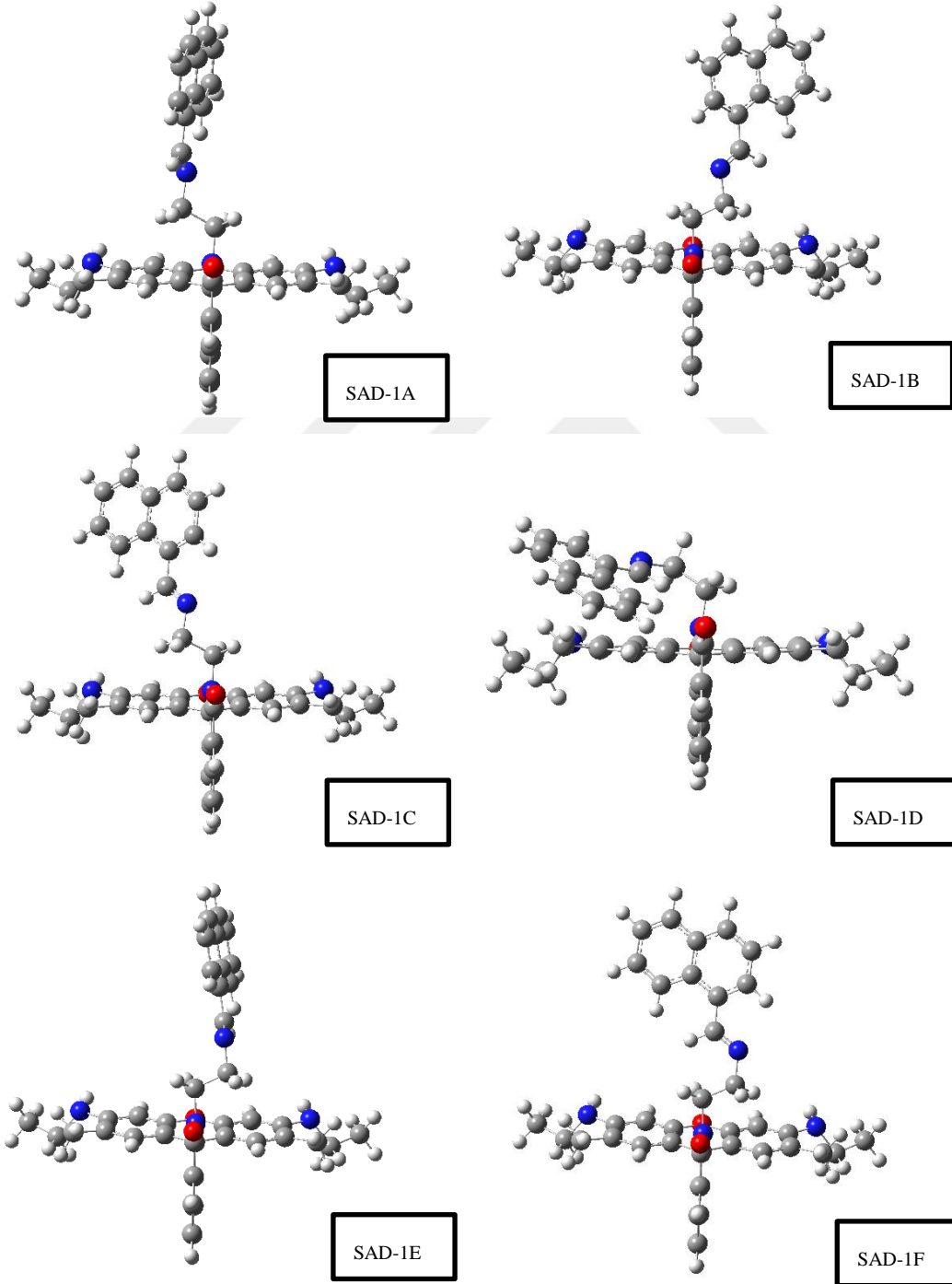
SAD-1 bileşiğinin moleküler yapısına etki edebilecek kritik dihedral açıları $\tau(N_{13}-C_{58})$, $\tau(C_{58}-C_{61})$, $\tau(C_{61}-N_{64})$, $\tau(C_{65}-C_{67})$ olarak belirlenmiştir ve bu dört dihedral açının 360° boyunca enerji değişimi 10° 'lik farklarla hesaplanmış ve göreceli enerji-açı grafikleri Şekil 4.15.'de verilmiştir.



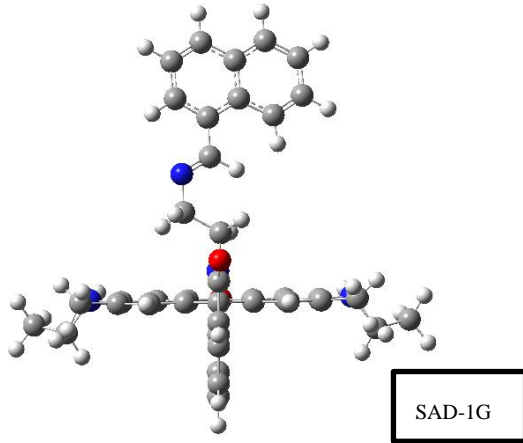
Şekil 4.15. SAD-1'in dört dihedral açısı etrafındaki dönüşlere karşılık gelen enerji değişimleri

$\tau(N_{13}-C_{58})$ dihedral açısı için iki tane minimum (70° ve 280°), $\tau(C_{58}-C_{61})$ dihedral açısı için dört tane minimum (60° , 180° , 260° ve 310°), $\tau(C_{61}-N_{64})$ dihedral açısı için üç tane

minimum (0° , 130° ve 240°) ve $\tau(C_{65}-C_{67})$ dihedral açısı için iki tane minimumu (0° ve 200°) elde edilmiştir. Bu minimumlardan bağl enerjinin en düşük olduğu açılar sırayla $280^\circ, 180^\circ, 240^\circ$ ve 0° 'dir. Elde edilen onbir minimum yapı SAD-1'in konformer analizinde kullanılmak üzere optimize edilmiştir. Aynı yapı ve enerjide olanlar için eleme işlemleri yapıldığında kalan yedi farklı yapı konformer olarak belirlenmiş ve Şekil 4.16.'da verilmiştir.



Şekil 4.16. SAD-1 bileşiğine ait konformerler



Şekil 4.16. SAD-1 bileşiğine ait konformerler (Devam)

Elde edilen en kararlı konformerlerin enerjileri, % popülasyonları ve dipol momentleri Tablo 4.1.'de verilmiştir. SAD-1A konformeri; en düşük göreceli enerjiye, en yüksek popülasyona ve en düşük dipol momente sahiptir.

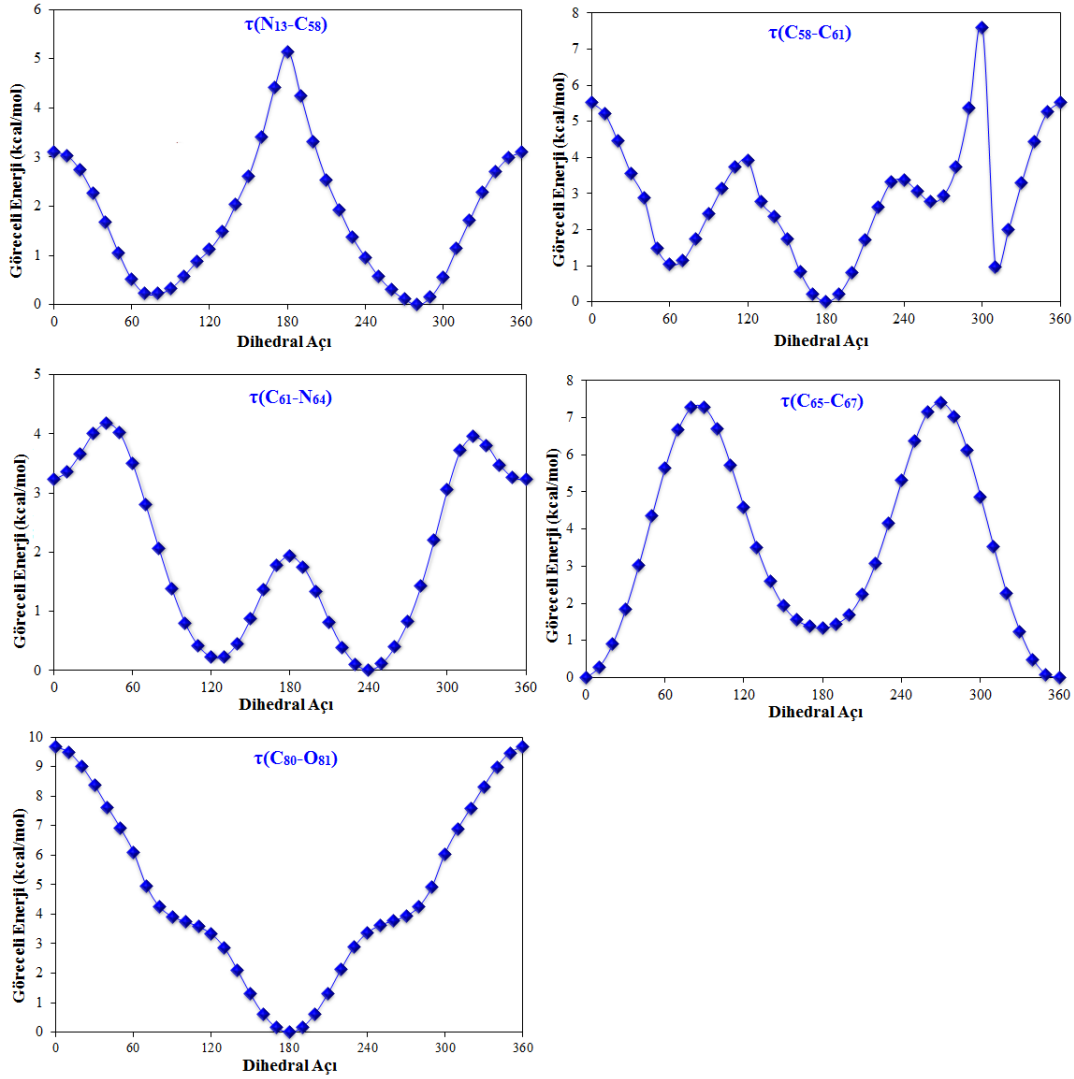
Tablo 4.1. SAD-1 konformerlerinin enerjileri, popülasyonları ve dipol momentleri

Konformer	Enerji (kcal/mol)	Göreceli Enerji (kcal/mol)	%Popülasyon (Boltzmann)	Dipol moment (Debye)
SAD-1A	-1178830,448785	0,000000	80,782629	4,9201
SAD-1B	-1178829,061959	1,386826	7,775185	6,4924
SAD-1C	-1178829,061952	1,386833	7,775102	6,4916
SAD-1D	-1178828,543768	1,905017	3,242300	6,1136
SAD-1E	-1178827,138939	3,309846	0,302725	6,9954
SAD-1F	-1178826,190151	4,258634	0,061030	6,4478
SAD-1G	-1178826,190132	4,258653	0,061028	6,4487

4.2.1.2. SAD-2 Bileşiğinin Dihedral Açılı Taraması ve Konformeri

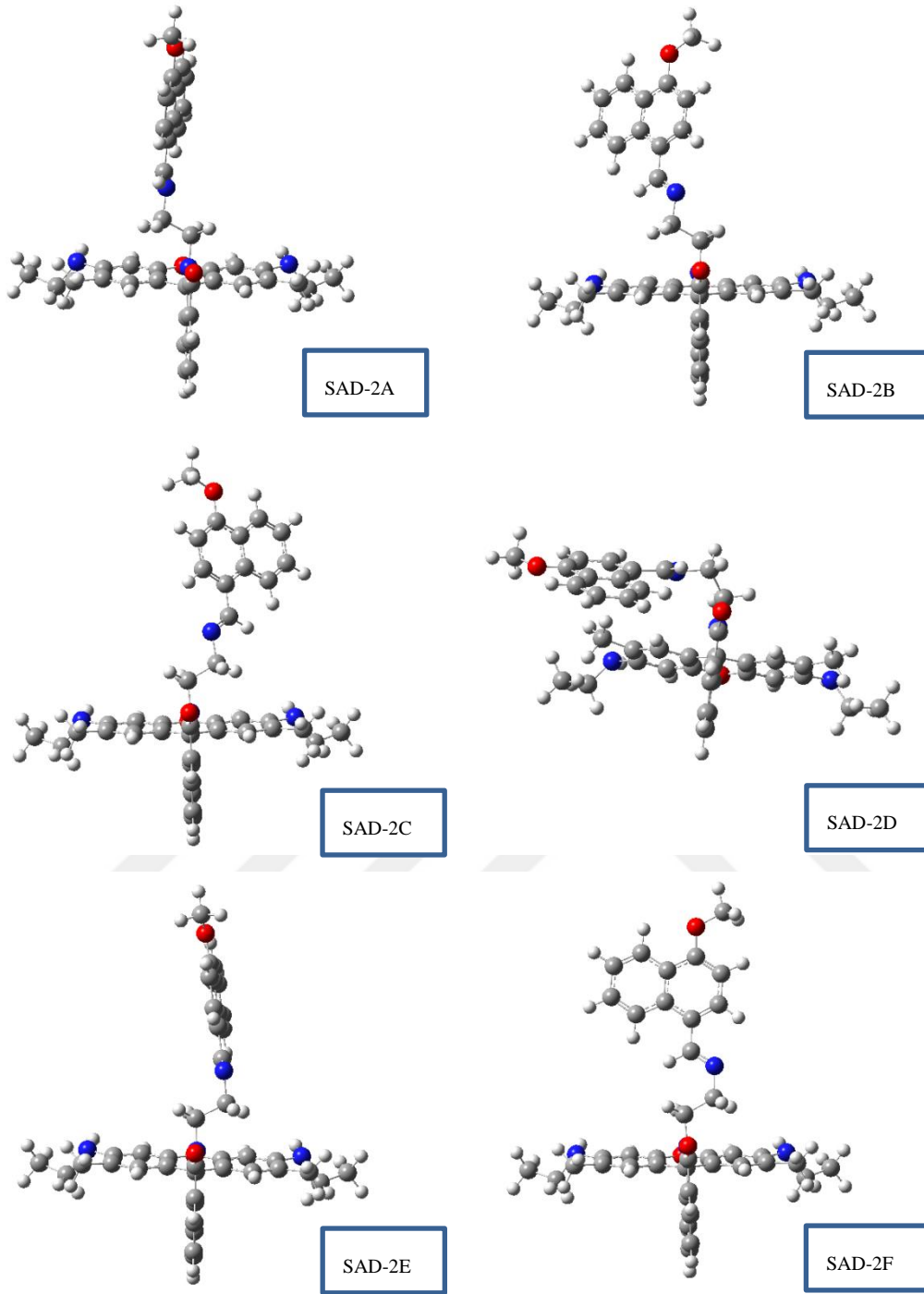
SAD-2'nin konformasyonuna etki edebilecek kritik $\tau(N_{13}-C_{58})$, $\tau(C_{58}-C_{61})$, $\tau(C_{61}-N_{64})$, $\tau(C_{65}-C_{67})$, $\tau(C_{80}-O_{81})$ dihedral açılarının 10° 'lik farklarla 36 kez taramaları yapılarak elde edilen göreceli enerji-açı grafikleri Şekil 4.17.'de verilmiştir. $\tau(N_{13}-C_{58})$ dihedral açısı için 80° ve 280° 'de iki tane minimum, $\tau(C_{58}-C_{61})$ dihedral açısı için 60° , 180° , 260° ve 310° 'de

dört tane minimum, $\tau(C_{61}-N_{64})$ dihedral açısı için 0° , 120° ve 240° 'de üç tane minimum, $\tau(C_{65}-N_{67})$ dihedral açısı için 0° ve 180° 'de iki tane minimum ve $\tau(C_{80}-O_{81})$ dihedral açısı için 180° 'de bir tane minimum yapı elde edilmiştir. Bu minimumlardan bağıl enerjinin en düşük olduğu açılar SAD-1'de olduğu gibi ilk dört dihedral açı için sırayla 280° , 180° , 240° ve 0° 'dir. $\tau(C_{80}-O_{81})$ için ise 180° .

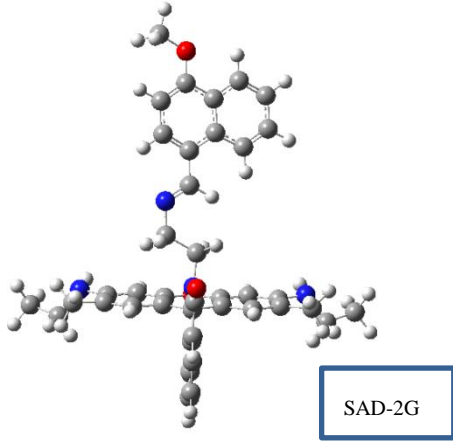


Şekil 4.17. SAD-2'nin beş dihedral açısı etrafındaki dönüşlere karşılık gelen enerji değişimleri

Elde edilen 12 minimum yapı yeniden optimize edilmiş, benzer konformasyona sahip olanlar elenmiş ve Şekil 4.18.'de yedi farklı yapı konformer olarak belirlenmiştir. Tablo 4.2.'de verilen hesaplama sonuçlarına bakıldığında SAD-2A konformerinin en düşük enerjiye, dipol momente ve en yüksek popülasyona sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.18. SAD-2 bileşiğine ait konformerler



Şekil 4.18. SAD-2 bileşiğine ait konformerler (Devam).

Tablo 4.2. SAD-2 konformerlerinin enerjileri, popülasyonları ve dipol momentleri

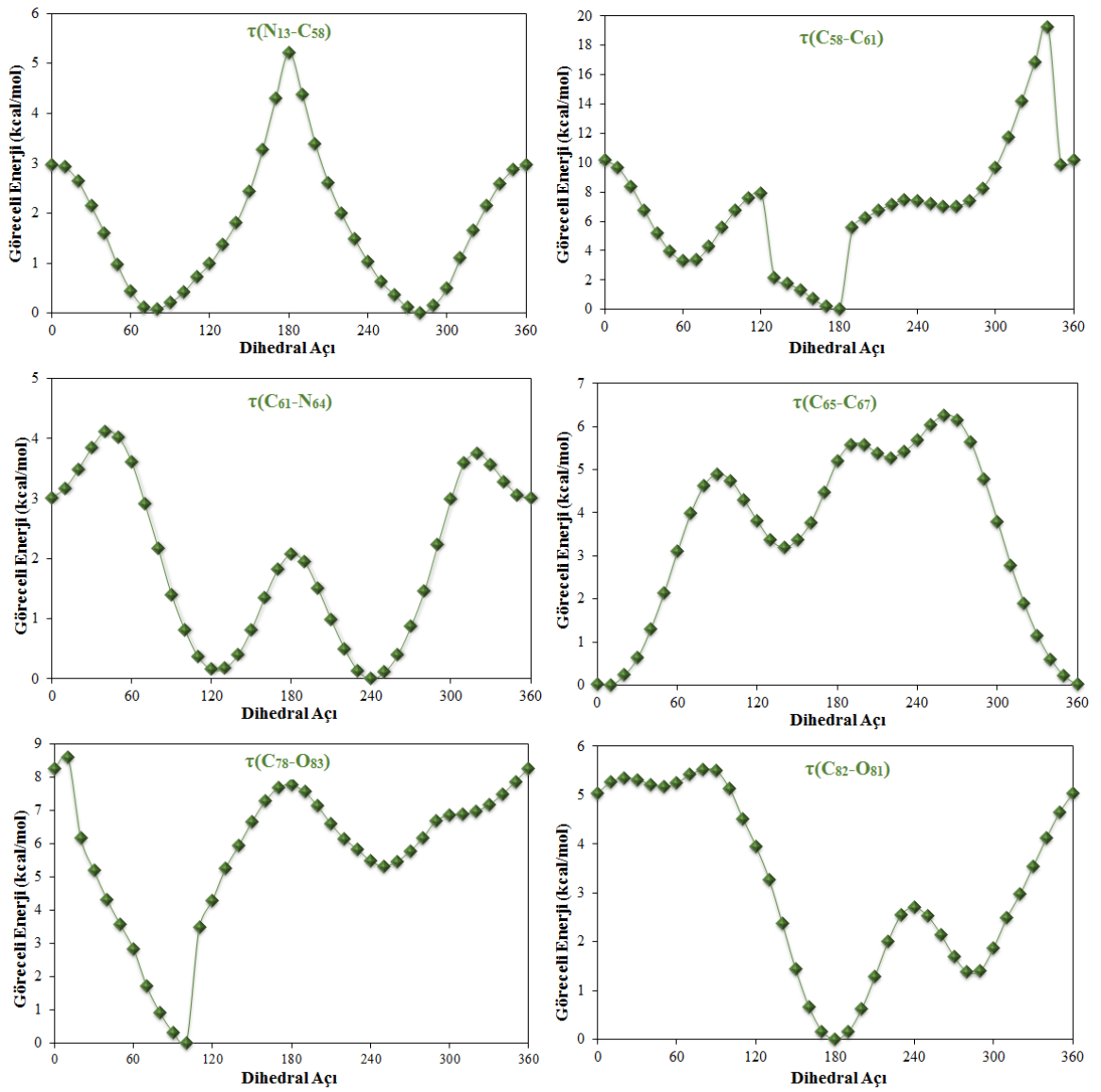
Konformer	Enerji (kcal/mol)	Göreceli Enerji (kcal/mol)	%Popülasyon (Boltzmann)	Dipol moment (Debye)
SAD-2A	-1250697,104621	0,000000	83,758929	3,0975
SAD-2B	-1250695,556048	1,548573	6,135586	5,4357
SAD-2C	-1250695,555979	1,548642	6,134872	5,4334
SAD-2D	-1250695,265630	1,838990	3,758087	4,7412
SAD-2E	-1250693,304897	3,799724	0,137296	5,5666
SAD-2F	-1250692,541947	4,562674	0,037878	5,8381
SAD-2G	-1250692,533670	4,570951	0,037352	5,4587

4.2.1.3. SAD-3 Bileşiğinin Dihedral Açılı Taraması ve Konformeri

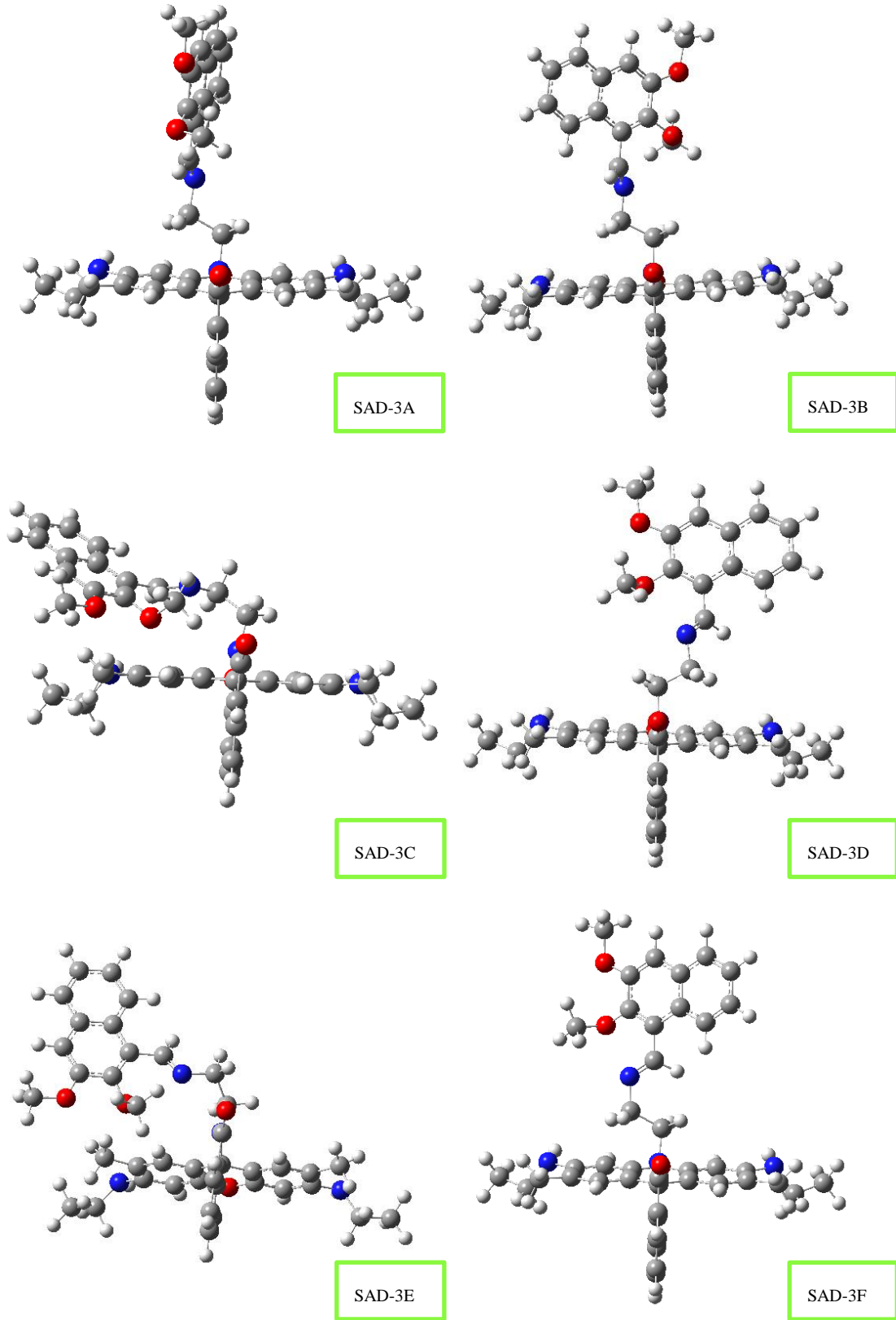
SAD-3'ün konformerlerini belirlemek için $\tau(N_{13}-C_{58})$, $\tau(C_{58}-C_{61})$, $\tau(C_{61}-N_{64})$, $\tau(C_{65}-C_{67})$, $\tau(C_{78}-O_{83})$ ve $\tau(C_{82}-O_{81})$ kritik dihedral açılar belirlenmiştir. Bu altı dihedral açılıların 360° boyunca enerji değişimi 10° 'lik farklarla hesaplanmış ve çizilen göreceli enerji-açılı grafikleri Şekil 4.19.'da verilmiştir.

$\tau(N_{13}-C_{58})$ dihedral açılı için minimum bağılı enerjili yapıları oluşturan kritik dihedral açılılar 80° ve 280° 'dir. Elde edilen iki tane minimumdan bağılı enerjinin en düşük olduğu açılı 280° 'dir. $\tau(C_{58}-C_{61})$ dihedral açılı için ise dört tane minimum (60° , 180° , 260° ve 350°) elde edilmiş, bu minimumlardan bağılı enerjinin en düşük olduğu açılı 180° 'dir. $\tau(C_{61}-N_{64})$ dihedral açılı için üç tane minimum elde edilmiştir. Bu minimum yapıları denk gelen

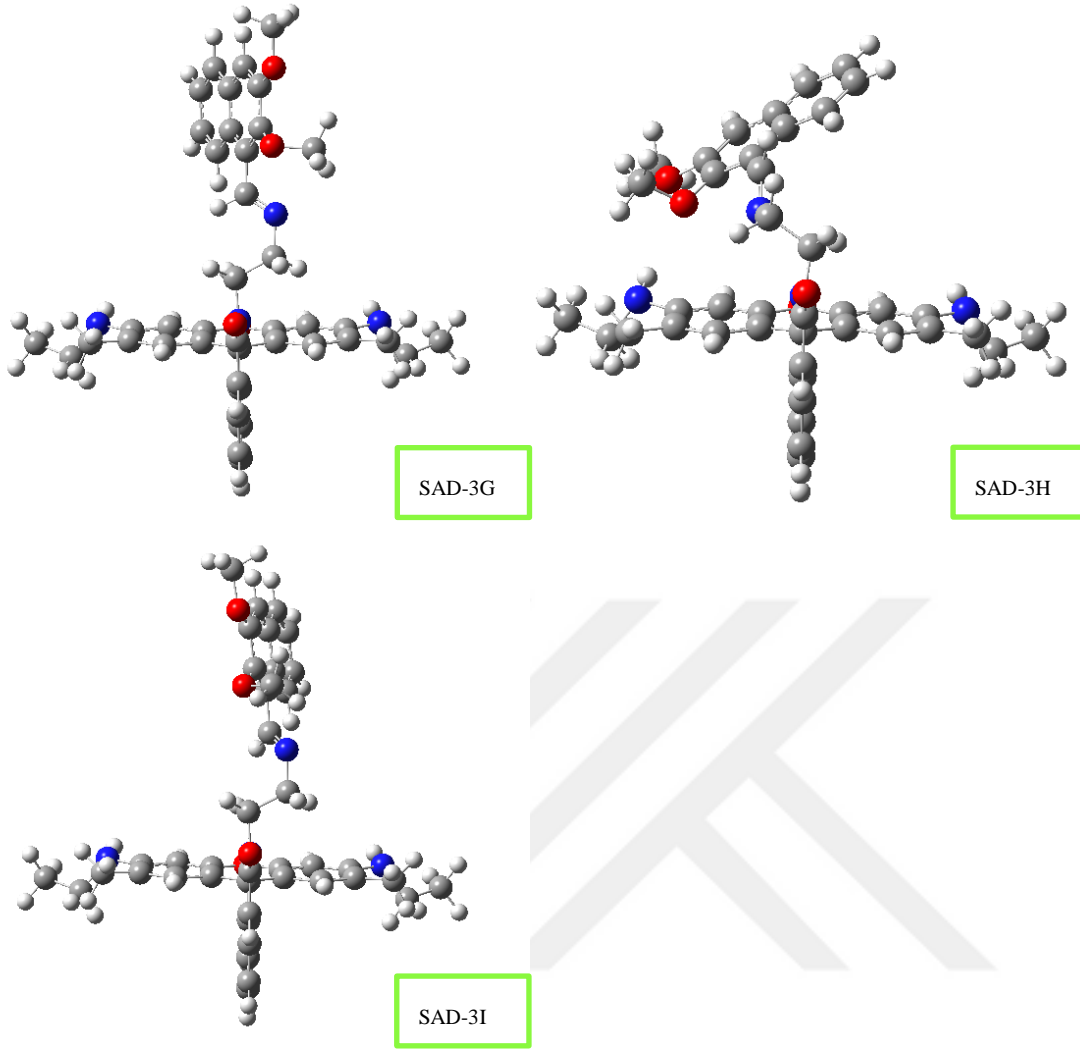
kritik dihedral açıları ise 0° , 120° ve 240° 'dir. Bu minimumlardan 240° 'de bağıl enerji en düşüktür. $\tau(C_{65}-N_{67})$ dihedral açısı için 10° , 140° ve 220° açılarında üç tane minimum vardır ve bunlar arasında bağıl enerjinin en düşük olduğu açı ise 10° 'dir. $\tau(C_{78}-O_{83})$ dihedral açısı için iki tane minimum, bağıl enerjinin en düşük olduğu açı olan 100° 'de ve 250° 'de elde edilmiştir. $\tau(C_{82}-O_{81})$ dihedral açısı için 50° , 180° ve 280° 'de üç tane minimumu vardır (bu minimumlardan bağıl enerjinin en düşük olduğu açı ise 180° 'dir). SAD-3 için elde edilen 17 minimum yapı arasından 9 farklı konformer elde edilmiş ve Şekil 4.20.'de verilmiştir. Tablo 4.3'de verilen hesaplama sonuçlarına bakıldığında %99 popülasyona sahip olan SAD-3A en kararlı konformerdir. En düşük enerjiye ve dipol momente sahiptir.



Şekil 4.19. SAD-3'ün altı esnek dihedral açısı etrafındaki dönüşlerle enerji değişimleri



Şekil 4.20. SAD-3 bileşiğine ait konformerler



Şekil 4.20. SAD-3 bileşiğine ait konformerler (Devam)

Tablo 4.3. SAD-3konformerlerinin enerjileri, popülasyonları ve dipol momentleri

Konformer	Enerji (kcal/mol)	Göreceli Enerji (kcal/mol)	%Popülasyon (Boltzmann)	Dipol moment (Debye)
SAD-3A	-322555,859949	0,000000	98,748060	3,1896
SAD-3B	-322552,645666	3,214283	0,434822	5,4326
SAD-3C	-322552,623126	3,236823	0,418590	4,7987
SAD-3D	-322552,574607	3,285342	0,385675	5,4377
SAD-3E	-322550,206263	5,653687	0,007081	4,0596
SAD-3F	-322549,637677	6,222273	0,002712	5,3784
SAD-3G	-322549,419209	6,440740	0,001876	5,8798
SAD-3H	-322548,863105	6,996845	0,000734	6,5085
SAD-3I	-322548,572637	7,287312	0,000449	5,6595

4.2.2. HOMO-LUMO Analizi

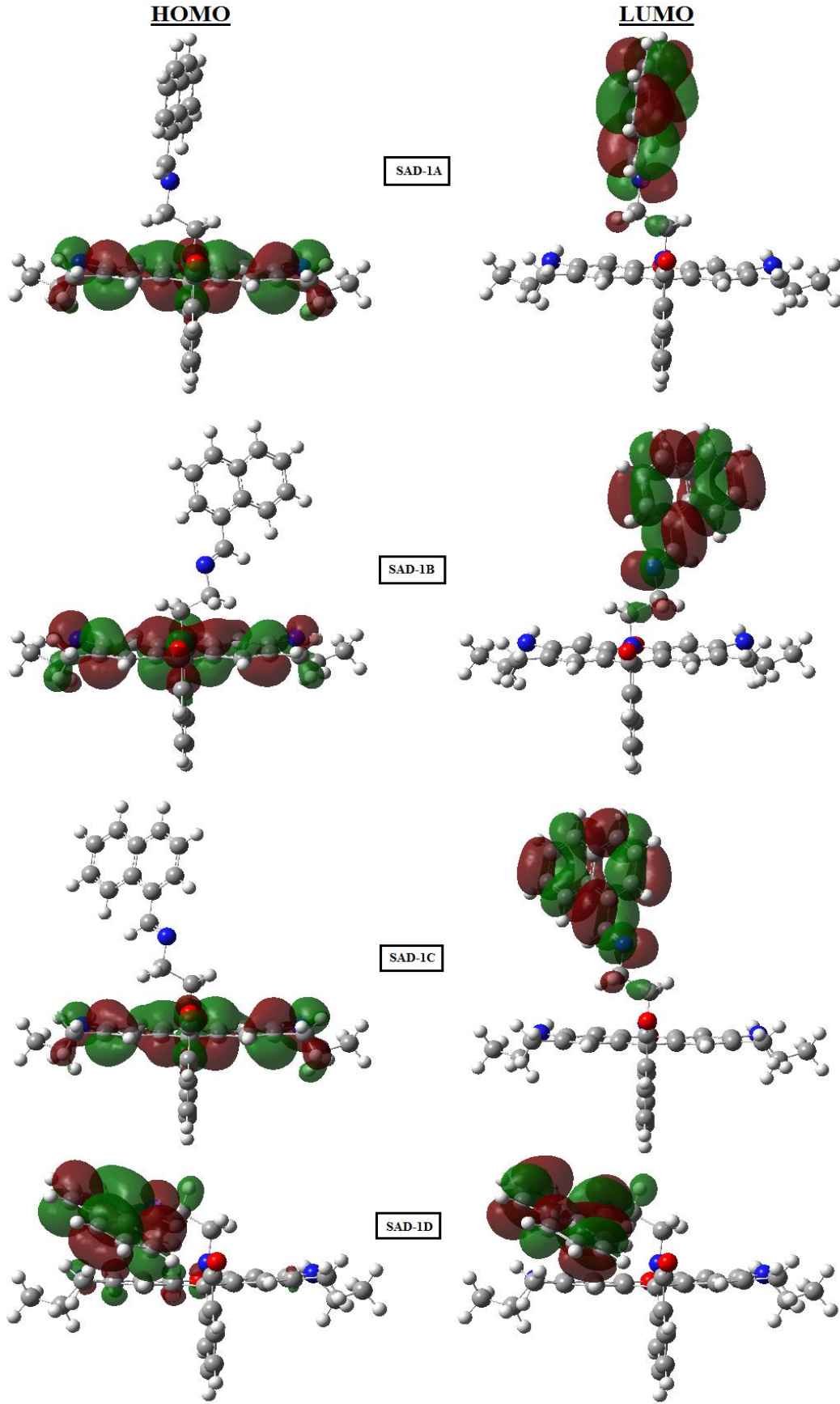
Kimyasal reaksiyonların gerçekleştirildiği ana orbitaller HOMO ve LUMO orbitalleridir. Elektronların yer aldığı dolu ve en yüksek enerjili orbital HOMO, elektronlarca doldurulmamış boş ve en düşük enerjili orbital LUMO olarak adlandırılır. HOMO elektron verici, LUMO elektron alıcı olarak da tanımlanabilir. HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkına HOMO-LUMO enerji boşluğu ($\Delta E_{LUMO-HOMO}$) adı verilir. Bu boşluk bir molekülün kinetik kararlılığını, kimyasal reaktivitesini, optik polarize edilebilirliğini ve kimyasal sertliğini/yumuşaklığını belirlemeye yardımcı olur. Enerji boşluğu büyük olan moleküllerin elektron dağılımı daha az olduğundan, kutuplanma düşük olur ve iyi bir kimyasal stabilite gösterirler. Bu tür moleküllere sert moleküller de denir. Enerji boşluğu küçük olan moleküller de yumuşak moleküller olarak kabul edilir. Bu tür moleküllerin etkileşimi ve reaksiyonu kolay olur. LUMO enerjisi azaldıkça molekülün elektron alması kolaylaşır ve molekülün reaktivitesi artar (Özbek vd., 2017). Genellikle yüksek bir kimyasal reaktiviteye sahiptirler. Pozitif faz kırmızı ile gösterilirken yeşil renk negatif fazı temsil eder.

SAD-1 bileşiğinin B3LYP metoduyla Şekil 4.21'de HOMO-LUMO orbitallerine ait moleküler orbital yüzeyleri incelendiğinde HOMO orbitalleri yoğunluğu ksanten halkası ve izoindolin halkası üzerinde bulunurken SAD-1D konformerinde naftil halkasının

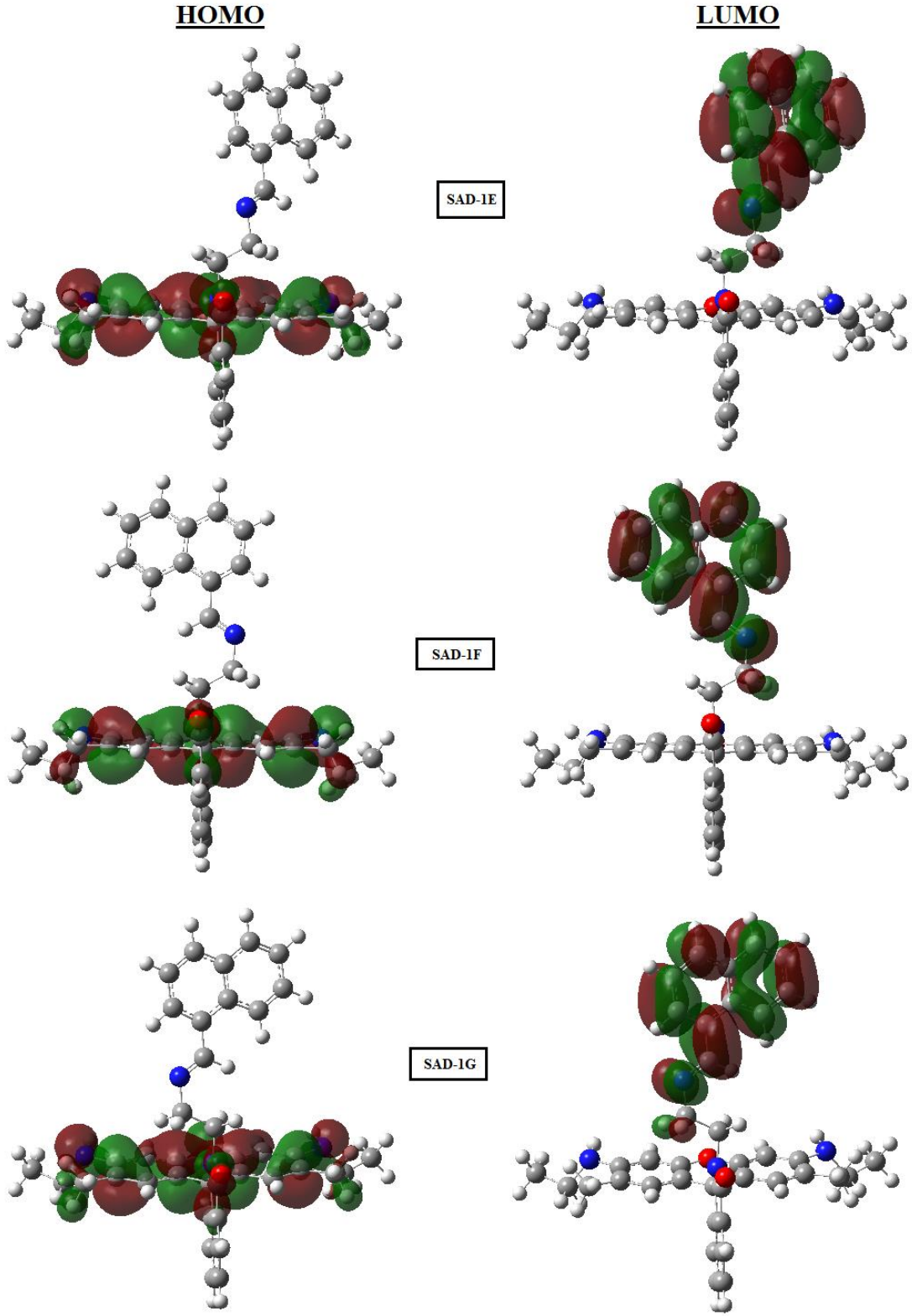
ksanten halkasına yaklaşması ile HOMO orbitalleri naftil halkasında yoğunlaşmaktadır. LUMO orbitalleri ise konformer yapıların tamamında naftil halkası ve imin bölgesi (C=N) üzerinde yer almaktadır.

Şekil 4.22’de SAD-2 konformerlerinin B3LYP metoduyla hesaplanan HOMO-LUMO orbitallerine ait moleküler orbital yüzeyleri incelendiğinde HOMO ve LUMO orbitallerinin molekül üzerinde yoğun bir şekilde naftil halkası ve imin bölgesi (C=N) üzerinde yer aldığı görülmektedir.

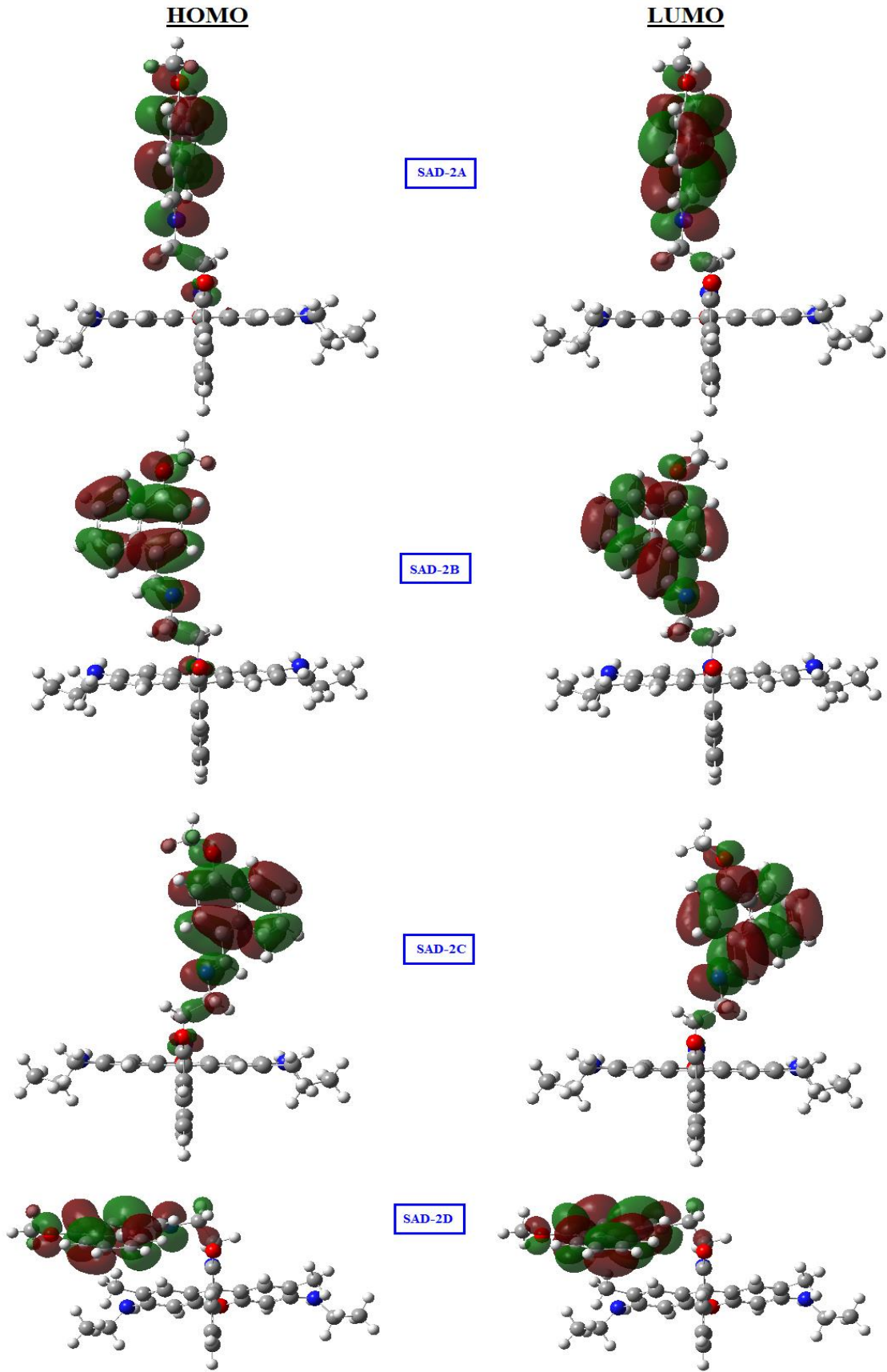




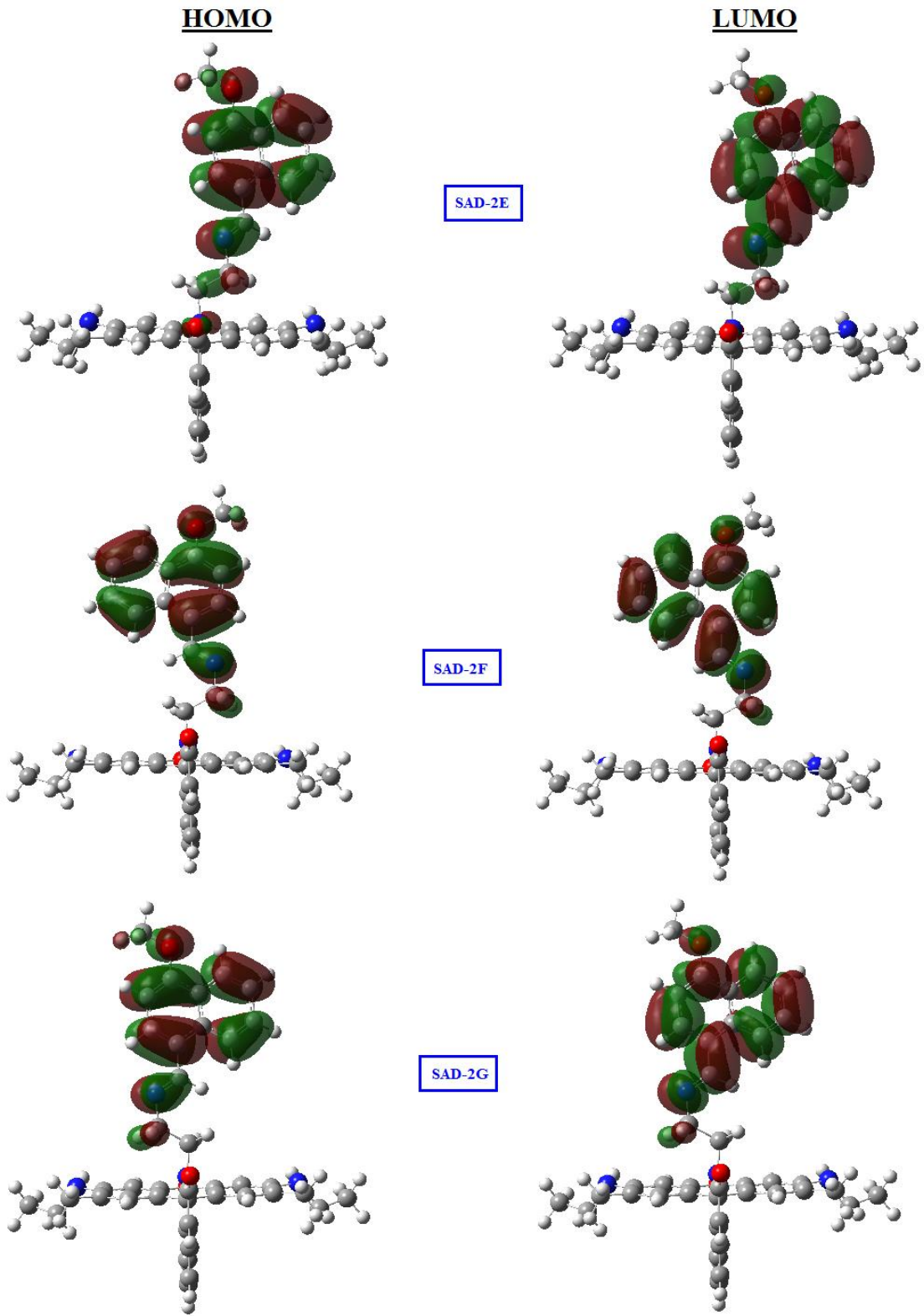
Şekil 4.21. SAD-1 konformerlerinin B3LYP metoduyla hesaplanan HOMO-LUMO şekilleri



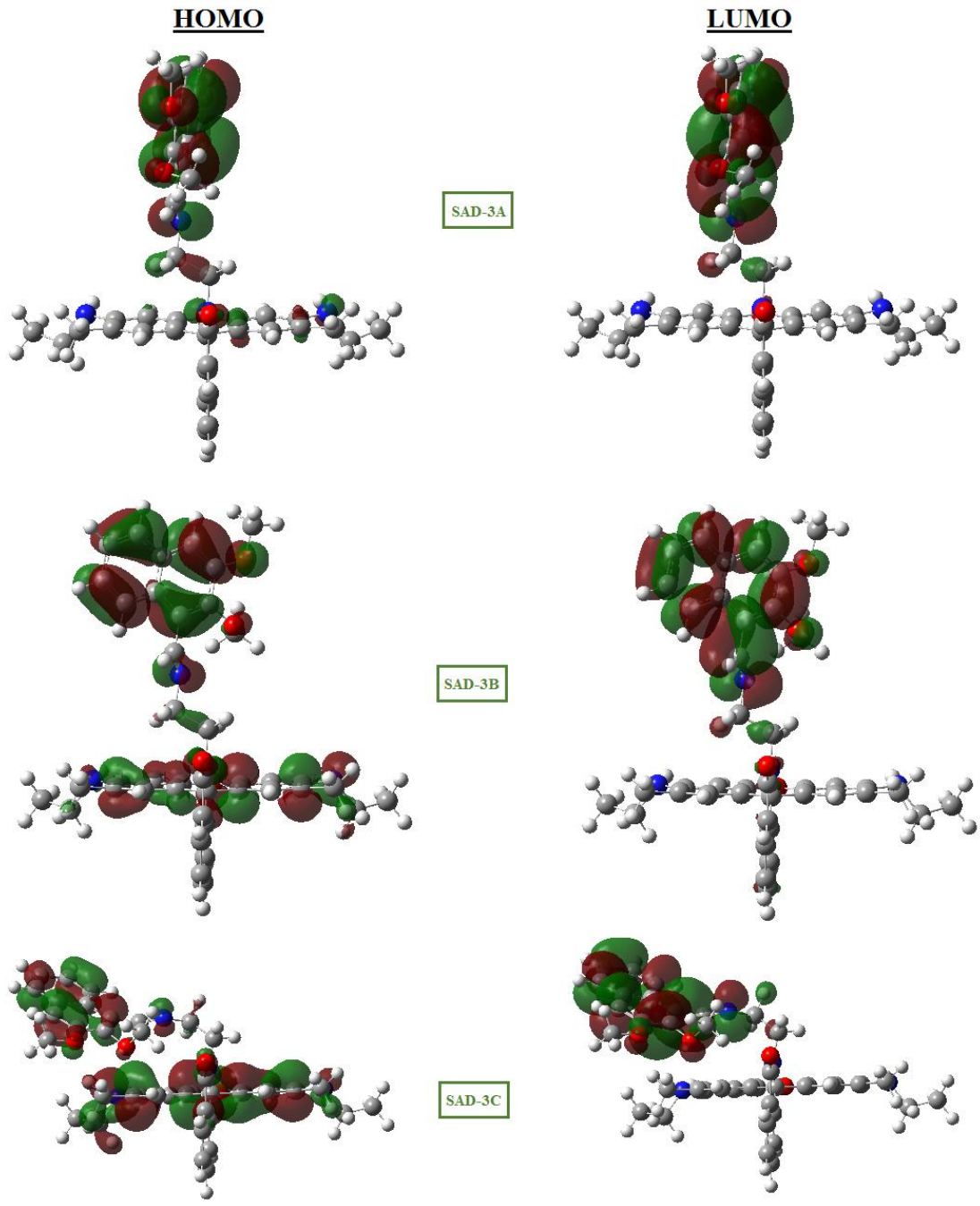
Şekil 4.21. SAD-1 konformerlerinin B3LYP metoduyla hesaplanan HOMO-LUMO şekilleri (devamı)



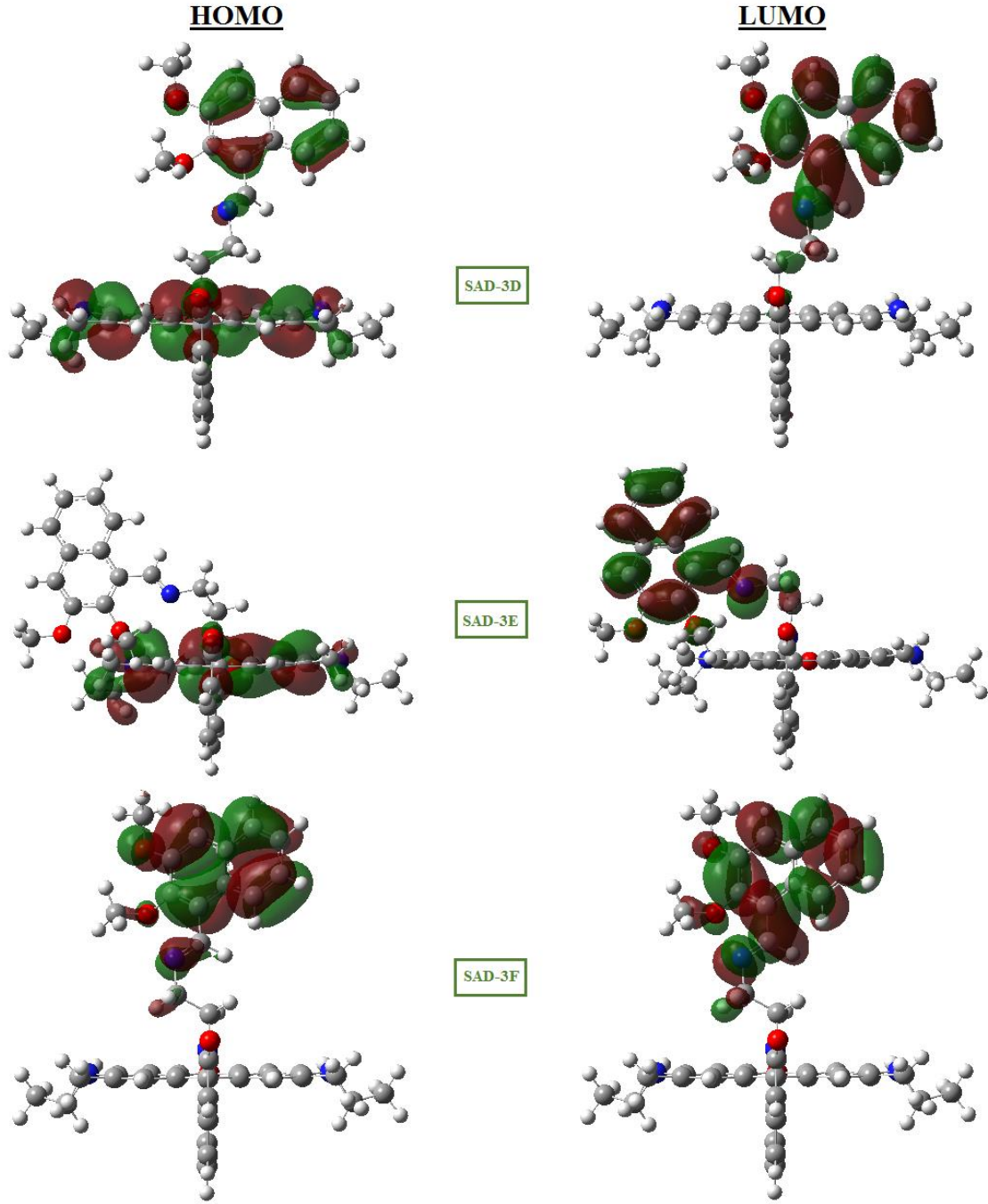
Şekil 4.22. SAD-2 konformerlerinin B3LYP metoduyla hesaplanan HOMO-LUMO şekilleri



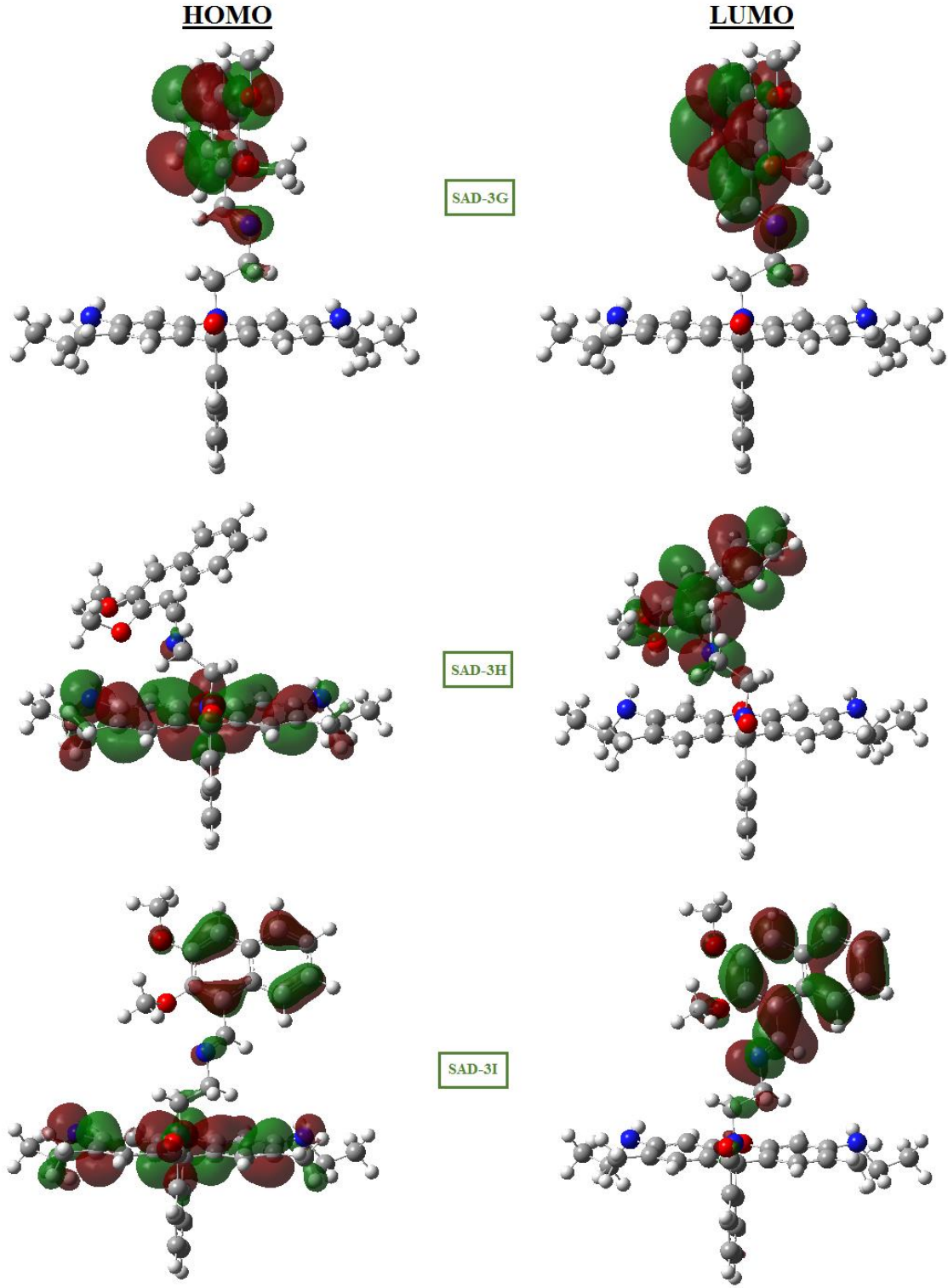
Şekil 4.22. SAD-2 konformerlerinin B3LYP metoduyla hesaplanan HOMO-LUMO şekilleri (devamı)



Şekil 4.23. SAD-3 konformerlerinin B3LYP metoduyla hesaplanan HOMO-LUMO şekilleri



Şekil 4.23. SAD-3 konformerlerinin B3LYP metoduyla hesaplanan HOMO-LUMO şekilleri (devamı)



Şekil 4.23. SAD-3 konformerlerinin B3LYP metoduyla hesaplanan HOMO-LUMO şekilleri (devamı)

Şekil 4.23’de SAD-3 konformerlerinin B3LYP metoduyla hesaplanan HOMO-LUMO orbitallerine ait moleküler orbital yüzeyleri incelendiğinde HOMO orbitallerinin SAD-3A/F/G konformerlerinde çoğunlukla naftil halkasında, SAD-3E/H konformerlerinde

ksanten halkasında iken SAD-3B/C/D/I konformerlerinde imin, ksanten ve naftil halkaları üzerinde dağılım göstermektedir. LUMO orbitallerinin ise naftil halkası ve imin bölgesi üzerinde yoğunlaştığı gözlenmektedir.

4.2.3. Küresel Reaktivite Tanımlayıcıları

HOMO ve LUMO enerjileri iyonlaşma potansiyeli (IP), elektron ilgisi (A), elektronegatiflik (χ), kimyasal potansiyel (μ), global sertlik (η), global yumuşaklık (S) ve global elektro filisiti indeksi (ω) gibi global reaktivite tanımlayıcıları değerleri kalıcılık ve kimyasal reaktivitenin belirlenmesinde oldukça kullanışlıdır. Ölçülebilir yapı-aktivite/toksosite analizlerinde aromatiklik ve sertlik ilişkisi ile birlikte kullanılmaktadır (Buvaneswari, 2021; Erdoğan 2021).

İyonlaşma potansiyeli (IP), izole edilmiş bir gaz atomunun en gevşek şekilde bağlanmış elektronunu çıkarmak için gereken enerji miktarıdır. En yüksek dolu moleküler orbital enerjisinin negatifine ($-E_{\text{HOMO}}$) karşılık gelmektedir (Koopmans, 1934).

$$\text{IP} = -E_{\text{HOMO}} \quad (4.1)$$

Elektron ilgisi (A), gaz halindeki bir atomun bir elektron alması sırasında oluşan ısı değişimidir ve en düşük boş orbital enerjisinin negatifine ($-E_{\text{LUMO}}$) karşılık gelmektedir.

$$A = -E_{\text{LUMO}} \quad (4.2)$$

Bir molekülün elektron bulutu yoğunluğunu değiştirmeye karşı gösterdiği dirence kimyasal sertlik (η) denir. Bir atomun yük transferine karşı direncinin bir ölçüsüdür.

$$\eta = 0,5 (E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}}) \quad (4.3)$$

Elektronegatiflik (χ) ise, moleküldeki atomların bağ elektronlarını kendine doğru çekme eğiliminin göstergesi olarak kabul edilir.

$$\chi = -\eta = -0,5 (E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}}) \quad (4.4)$$

Bir atom grubunun elektronları alabilme kapasitesine kimyasal yumşaklık (S) denir.

$$S = 1 / \eta \quad (4.5)$$

Elektro filisiti indeksi (ω), bir molekülün elektron kabul etme eğiliminin göstergesidir.

$$w = \mu^2 / 2\eta \quad (4.6)$$

SAD-1 konformerlerin HOMO-LUMO enerjileri ve global reaktiflik tanımlayıcılarına ait değerler Tablo 4.4'de verilmiştir. Bant genişliği fazla olan iyonlaşma enerji (IP) değerleri birbirlerine oldukça yakın değerlere sahiptir. SAD-1F ve SAD-1G konformer yapıları 5,56 eV ile en yüksek iyonlaşma enerji değerine sahiptir. Elektron ilgisi (A) tüm konformerlerde birbirine yakın değerlerde olduğu, SAD-1B, SAD-1C ve SAD-1E konformer yapıları 1,42 eV ile en yüksek elektron ilgisi değerine sahip olduğu görülmektedir. 3,47 eV değeri ile elektronegatifliği en yüksek olan konformer yapılar ise SAD1-B/C/E'dir.

Tablo 4.4. SAD-1 konformerlerinin HOMO & LUMO enerjileri (eV) ve global reaktivlik tanımlayıcıları

Konformer	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$	IP	A	χ	μ	η	S	Ω
SAD-1A	-5,51	-1,41	4,10	5,51	1,41	3,46	-3,46	2,05	0,24	2,92
SAD-1B	-5,53	-1,42	4,11	5,53	1,42	3,47	-3,47	2,06	0,24	2,93
SAD-1C	-5,53	-1,42	4,11	5,53	1,42	3,47	-3,47	2,06	0,24	2,93
SAD-1D	-5,37	-1,15	4,22	5,37	1,15	3,26	-3,26	2,11	0,24	2,52
SAD-1E	-5,53	-1,42	4,11	5,53	1,42	3,47	-3,47	2,06	0,24	2,93
SAD-1F	-5,56	-1,33	4,23	5,56	1,33	3,44	-3,44	2,11	0,24	2,80
SAD-1G	-5,56	-1,33	4,23	5,56	1,33	3,44	-3,44	2,11	0,24	2,80

IP: iyonlaşma potansiyeli (nükleofilik indeksi) A: elektron ilgisi, χ : elektronegatiflik, μ : kimyasal potansiyel, η : global sertlik, S: global yumuşaklık, ω : elektro filisiti indeksi

SAD-2 konformerlerin HOMO-LUMO enerjileri ve global reaktivlik tanımlayıcılarına ait değerler Tablo 4.5’de verilmiştir. İyonlaşma enerji (IP) değerleri birbirlerine oldukça yakın değerlere sahiptir. SAD-2A konformeri 5,30 eV ile en yüksek iyonlaşma enerji değerine sahiptir. Elektron ilgisi (A) tüm konformerlerde birbirine yakın değerlerde olduğu, SAD-2B, SAD-2C ve SAD-2E konformer yapıları 1,16 ile en yüksek elektron ilgisi değerine sahip olduğu görülmektedir. 3,22 eV değeri ile elektronegatifliği en yüksek olan konformer yapı ise SAD-2A’dır.

Tablo 4.5. SAD-2 konformerlerinin HOMO & LUMO enerjileri (eV) ve global reaktivlik tanımlayıcıları

Konformer	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$	IP	A	χ	μ	η	S	Ω
SAD-2A	-5,30	-1,14	4,17	5,30	1,14	3,22	-3,22	2,08	0,24	2,49
SAD-2B	-5,26	-1,16	4,10	5,26	1,16	3,21	-3,21	2,05	0,24	2,51
SAD-2C	-5,26	-1,16	4,10	5,26	1,16	3,21	-3,21	2,05	0,24	2,51
SAD-2D	-5,25	-1,05	4,19	5,25	1,05	3,15	-3,15	2,10	0,24	2,37
SAD-2E	-5,26	-1,16	4,10	5,26	1,16	3,21	-3,21	2,05	0,24	2,51
SAD-2F	-5,21	-1,08	4,14	5,21	1,08	3,14	-3,14	2,07	0,24	2,39
SAD-2G	-5,21	-1,07	4,14	5,21	1,07	3,14	-3,14	2,07	0,24	2,39

IP: iyonlaşma potansiyeli (nükleofilik indeksi) A: elektron ilgisi, χ : elektronegatiflik, μ : kimyasal potansiyel, η : global sertlik, S: global yumuşaklık, ω : elektro filisiti indeksi

SAD-3 konformerlerin HOMO-LUMO enerjileri ve global reaktivlik tanımlayıcılarına ait değerler Tablo 4.6’da verilmiştir. İyonlaşma enerji (IP) değerleri diğer bileşiklerde olduğu gibi birbirlerine yakın değerlere sahiptir. SAD-3D ve SAD-3I konformerleri 5,48 eV ile en

yüksek iyonlaşma enerji değerine sahiptir. Elektron ilgisi (A) SAD-3E konformer yapısında 1,24 eV ile en yüksek elektron ilgisi değerine sahip olduğu görülmektedir. 3,32 eV değeri ile elektronegatifliği en yüksek olan konformer yapı ise SAD3-A'dır.

Tablo 4.6. SAD-3 konformerlerinin HOMO & LUMO enerjileri (eV) ve global reaktivite tanımlayıcıları

Konformer	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$	IP	A	χ	μ	η	S	ω
SAD-3A	-5,42	-1,23	4,18	5,42	1,23	3,32	-3,32	2,09	0,24	2,64
SAD-3B	-5,47	-1,06	4,41	5,47	1,06	3,27	-3,27	2,20	0,23	2,42
SAD-3C	-5,42	-1,00	4,42	5,42	1,00	3,21	-3,21	2,21	0,23	2,33
SAD-3D	-5,48	-1,09	4,40	5,48	1,09	3,29	-3,29	2,20	0,23	2,45
SAD-3E	-5,32	-1,24	4,08	5,32	1,24	3,28	-3,28	2,04	0,25	2,64
SAD-3F	-5,45	-0,98	4,47	5,45	0,98	3,22	-3,22	2,24	0,22	2,31
SAD-3G	-5,46	-0,98	4,48	5,46	0,98	3,22	-3,22	2,24	0,22	2,31
SAD-3H	-5,21	-1,16	4,05	5,21	1,16	3,18	-3,18	2,02	0,25	2,50
SAD-3I	-5,48	-1,09	4,40	5,48	1,09	3,29	-3,29	2,20	0,23	2,46

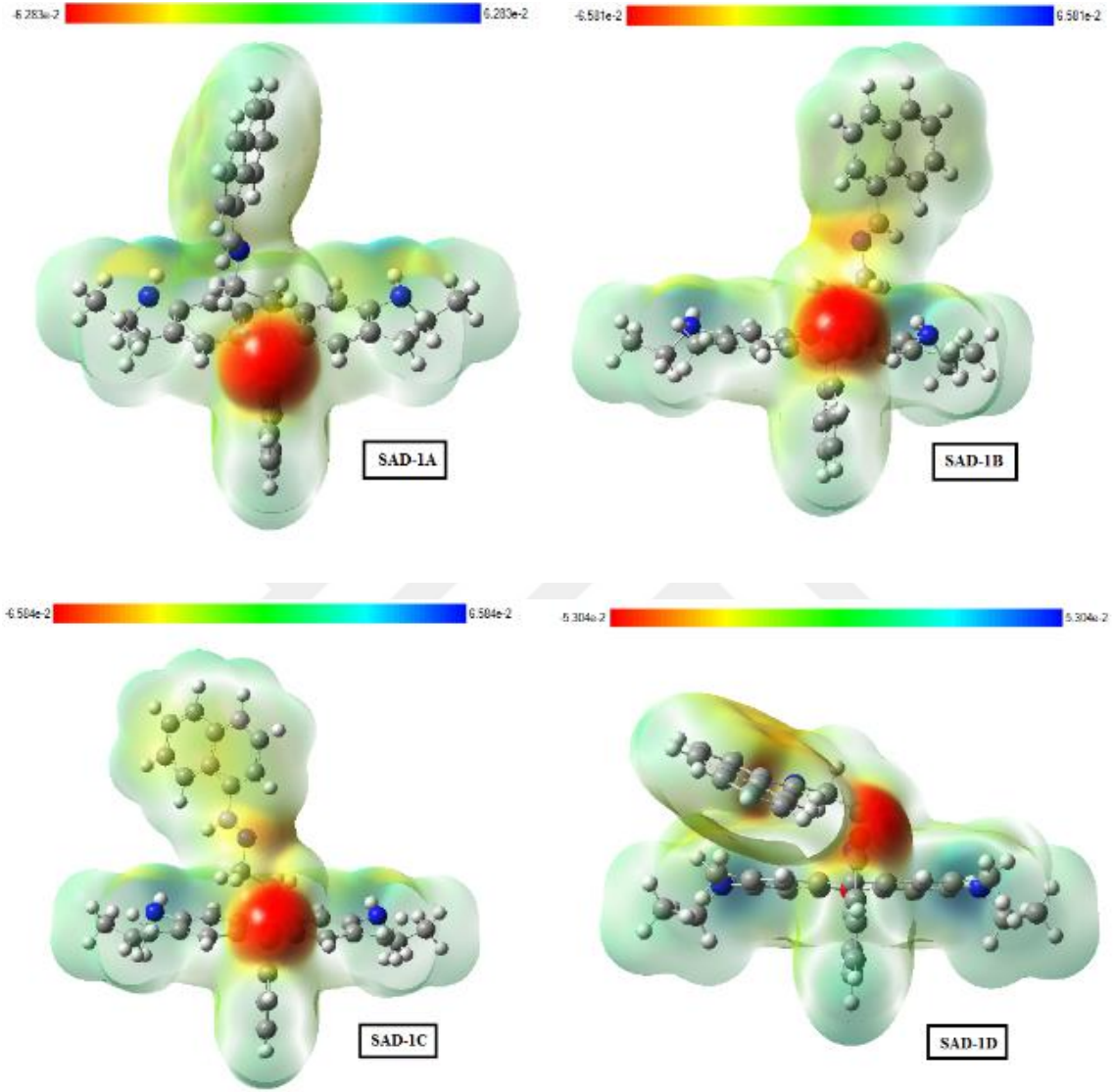
IP: iyonlaşma potansiyeli (nükleofilite indeksi) A: elektron ilgisi, χ : elektronegatiflik, μ : kimyasal potansiyel, η : global sertlik, S: global yumuşaklık, ω : elektro filisite indeksi

4.2.4. MEP Haritaları

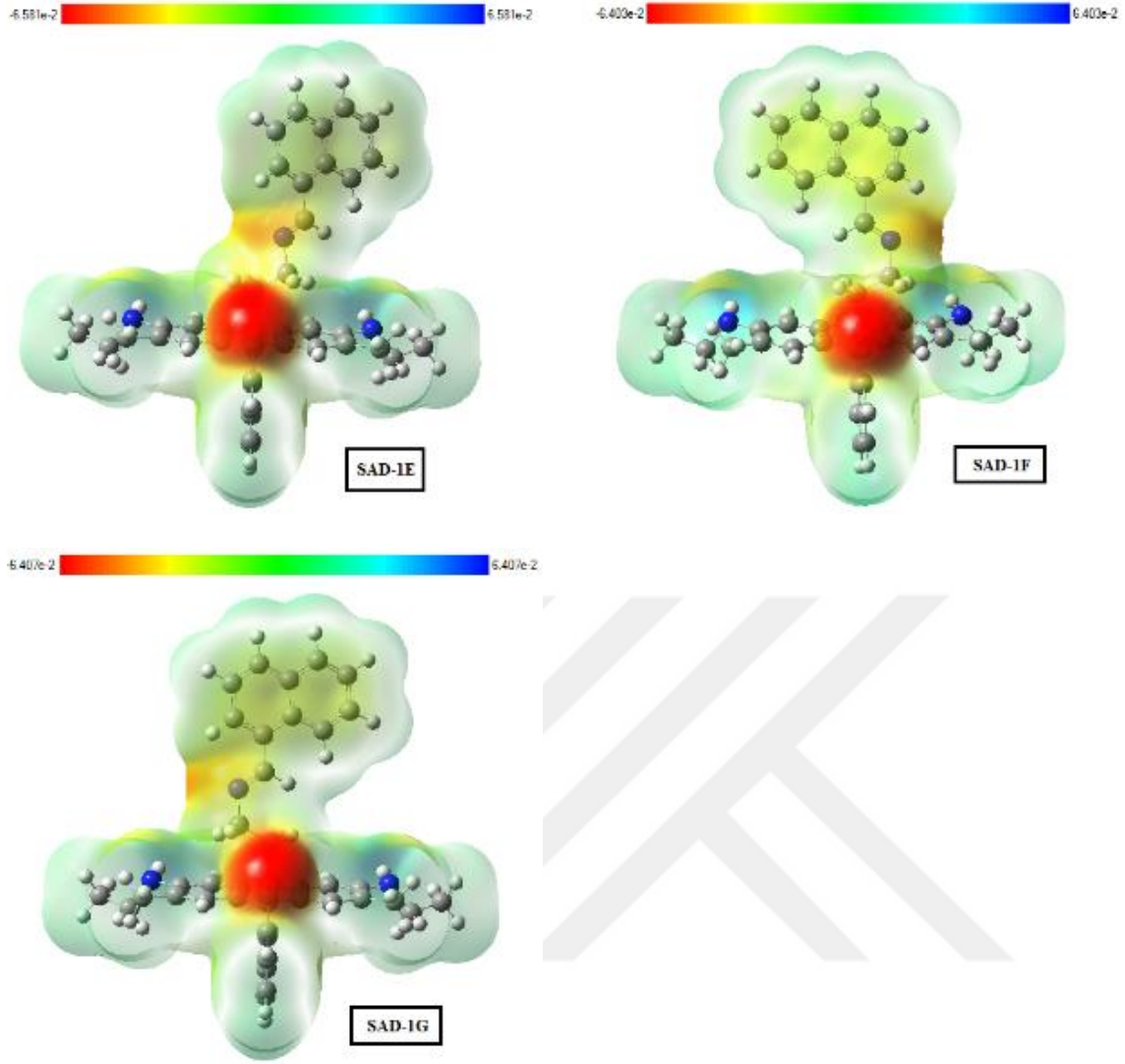
Elektron yoğunluklarının belirlenmesine katkı sağlayan bir yöntemdir. Elektrofilite ve nükleofilite reaksiyonların bölgelerini anlamada çok kullanışlıdır (Scrocco ve Tomasi, 1978, Luque vd., 2000). Yüzeydeki elektrostatik potansiyelin farklı değerleri farklı renklerle belirtilir. MEP görüntüsünde yer alan, yeşil-sarı renkli olan bölgeler ise bileşiklerin üzerindeki elektronegatifliğin düşük olduğu ara potansiyel bölgelerini göstermektedir. Moleküllerin birbirine yaklaşması durumunda moleküllerin MEP'in, molekül etkileşimlerinde önemli bir etkiye sahip olduğu göz önüne alınırsa, negatifliğin en fazla olduğu bölgeler elektrofilite, pozitifliğinin en fazla olduğu bölgeler de nükleofilite bölge olarak tanımlanabilir (Öztürk vd., 2019). Mavi bölgeler en güçlü çekmeyi ve kırmızı ise en güçlü itmeyi gösterir (Kobinyi vd.,1998; Moro vd., 2005).

Şekil 4.24.'de SAD-1 konformerlerinin B3LYP metoduyla hesaplanan MEP haritaları incelendiğinde kırmızı renkli elektronegatif bölgelerin yoğunlukla izoindolin yapısında bulunan karbonil oksijen atomu ve SAD-1A konformeri hariç diğer tüm konformerlerin imin (C=N) yapısında yer alan azot atomu etrafında lokalize olduğu görülmektedir. SAD-1C/F/G konformerlerinde naftil halkasındaki aromatik bölgelerinin çoğunluğu sarı renkli

hafif elektron zengini bölge denebilir. Hidrojen ve karbon atomlarından dolayı pozitif yüke sahip gri ve açık gri bölgeler ksanten, izoindolin ve naftil halkaları etrafında lokalize olduğu görülmektedir.

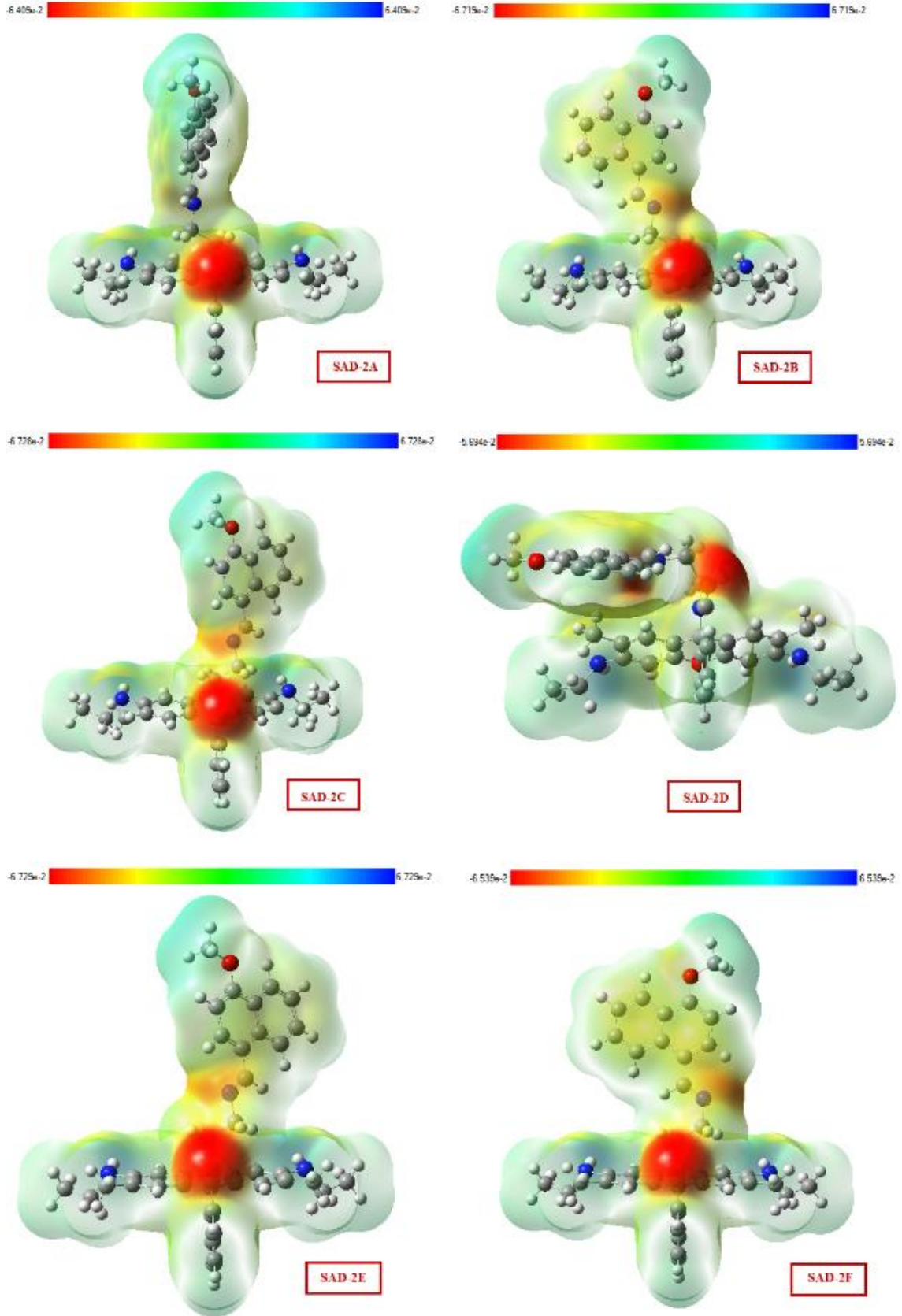


Şekil 4.24. SAD-1 konformerlerinin B3LYP metoduyla hesaplanan MEP haritaları

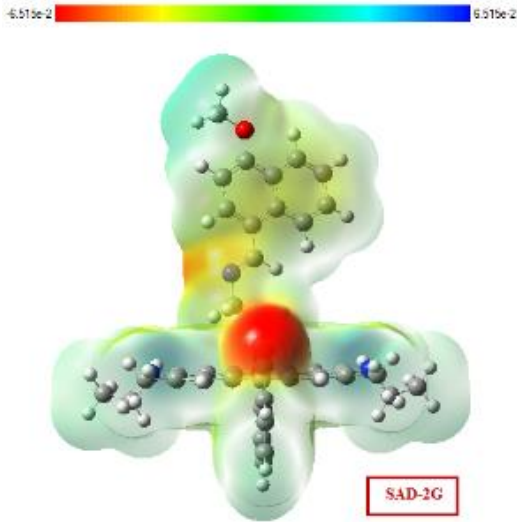


Şekil 4.24. SAD-1 konformerlerinin B3LYP metoduyla hesaplanan MEP haritaları (Devam)

Şekil 4.25.'de SAD-2 konformerlerinin B3LYP metoduyla hesaplanan MEP haritaları incelendiğinde en negatif bölgeler sırasıyla izoindol yapısındaki karbonil oksijen atomu, imin (C=N) yapısında yer alan azot atomu etrafında lokalize olduğu görülmektedir. SAD-2B/D/F/G konformerlerinde naftil halkasındaki aromatik bölgelerin sarı renkli, hafif elektron zengini bölge denebilir ve bu bölgeler bir elektrofilik saldırı için en uygun yerler olarak kabul edilebilir. Naftil gurubuna bağlı metoksi yapısındaki metil hidrojenleri, ksanten, izoindol ve naftil halkalarındaki hidrojen ve karbon atomlarından dolayı pozitif yüke sahip gri ve açık mavi bölgeler ile yoğunlukla ksanten halkasına bağlı -NH grubu nükleofilik bölge olarak kabul edilebilir.

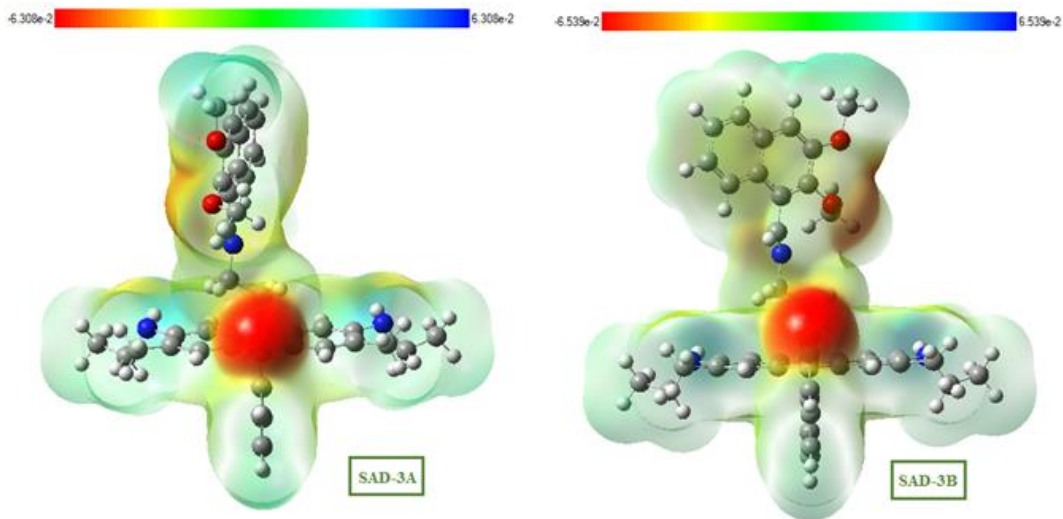


Şekil 4.25. SAD-2 konformerlerinin B3LYP metoduyla hesaplanan MEP haritaları

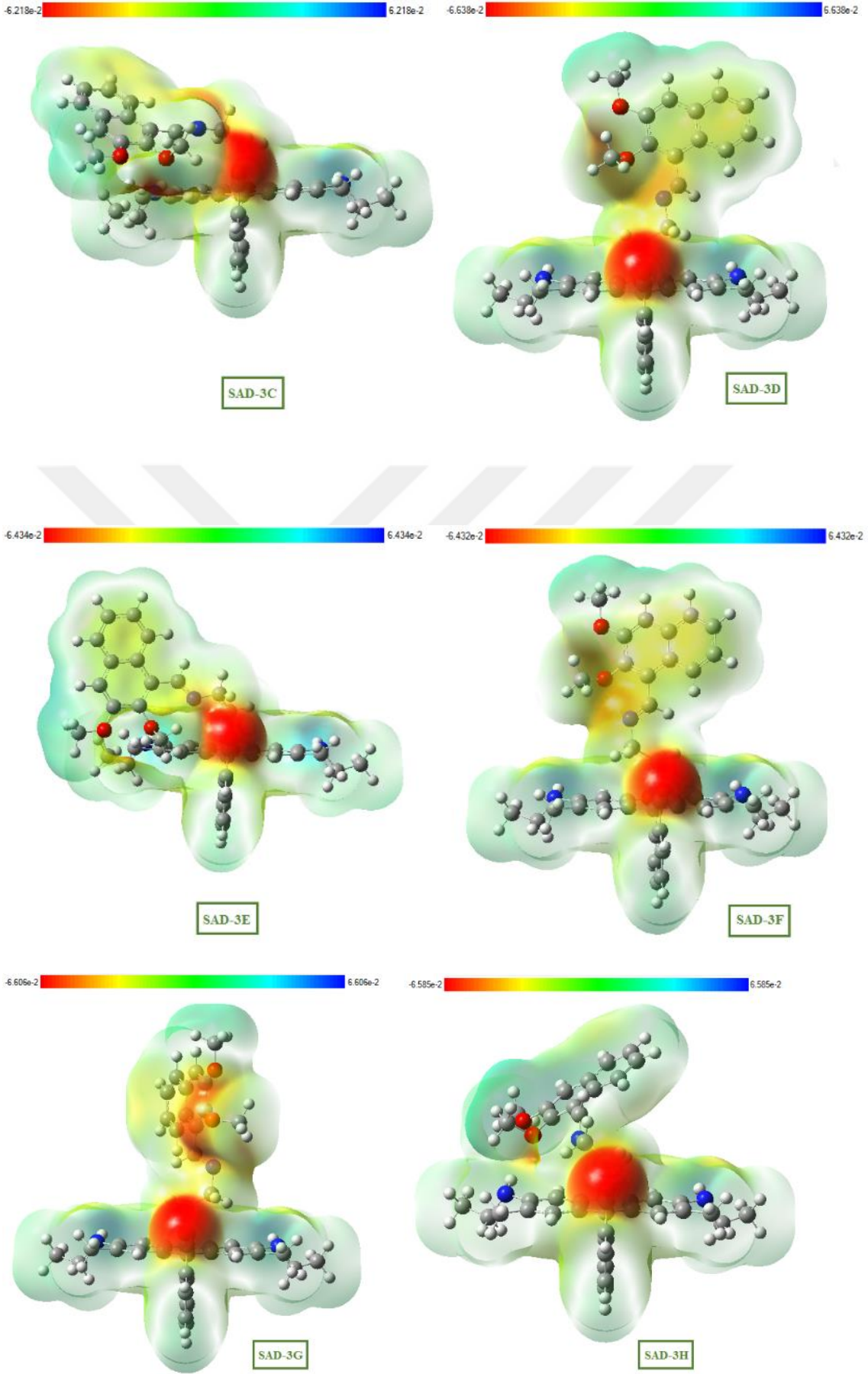


Şekil 4.25. SAD-2 konformerlerinin B3LYP metoduyla hesaplanan MEP haritaları (Devam)

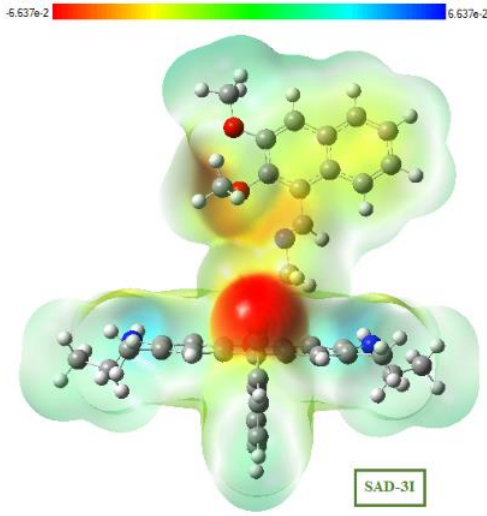
Şekil 4.26.'da SAD-3 konformerlerinin B3LYP metoduyla hesaplanan MEP haritaları incelendiğinde en negatif bölgeler sırasıyla izoindol yapısındaki karbonil oksijen atomu ve metoksi yapısında yer alan oksijen atomları etrafında lokalize olduğu görülmektedir. SAD-3D/E/F/G/I konformerlerinde naftil halkasındaki aromatik bölgelerin sarı renkli, hafif elektron zengini bölge denebilir ve bu bölgeler bir elektrofilik saldırı için en uygun yerler olarak kabul edilebilir. Naftil grubuna bağlı metoksi yapılarındaki metil hidrojenleri, ksanten, izoindol ve naftil halkalarındaki hidrojen ve karbon atomlarından dolayı pozitif yüke sahip gri ve açık mavi bölgeler ile yoğunlukla ksanten halkasına bağlı –NH grubu nükleofilik bölge olarak kabul edilebilir.



Şekil 4.26. SAD-3 konformerlerinin B3LYP metoduyla hesaplanan MEP haritaları



Şekil 4.26. SAD-3 konformerlerinin B3LYP metoduyla hesaplanan MEP haritaları (Devam)



Şekil 4.26. SAD-3 konformerlerinin B3LYP metoduyla hesaplanan MEP haritaları (Devam)

4.2.5. SAD Bileşiklerinin Titreşim Spektroskopik Analiz Sonuçları

4.2.5.1. SAD-1 Bileşiğinin Titreşim Spektroskopik Analiz Sonuçları

SAD-1 bileşiğinde ($C_{39}H_{38}N_4O_2$) toplam 83 adet atom bulunmaktadır. 3N-6 kuralına göre 243 tane titreşim hareket serbestliği vardır. SAD-1 bileşiğine ait her normal titreşim modunun potansiyel enerji dağılımları (PED) Tablo 4.7.'de verilmiştir.

SAD-1 bileşiğindeki ksanten halkasına bağlı olan N-H gerilme titreşimleri deneysel IR'de 3425 cm^{-1} ve 3362 cm^{-1} dalga sayılarında gözlenmiştir. DFT/B3LYP metodu ile hesaplanan N-H titreşimleri 3402 cm^{-1} ve 3401 cm^{-1} dalga sayılarında hesaplanmıştır.

Aromatik C-H titreşimleri $2800\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ 'de tanımlanmalıdır (Xavier vd., 2015). Deneysel olarak aromatik C-H gerilme titreşimleri $3038\text{-}3087\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlenirken, B3LYP metodunda C-H gerilme titreşimleri $3055\text{-}3122\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlenmiştir. Alifatik C-H gerilme titreşimleri simetrik ve asimetrik olarak iki şekilde görülür. Asimetrik C-H gerilme titreşimleri, simetrik C-H gerilme titreşimlerine göre daha yüksek dalga sayısında gözlenmiştir.

IR spektrumunda alifatik C-H gerilme titreşimleri $2866\text{-}3017\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlenmiştir. B3LYP metodunda ise alifatik C-H gerilme titreşimleri $2862\text{-}3016\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında hesaplanmıştır.

Karbonil (C=O) gerilme titreşimleri spektrumda tanınması en kolay absorpsiyon bandlarından biridir. Deneysel spektrum IR'de 1688 cm^{-1} dalga sayısında, Ramanda 1693

cm^{-1} dalga sayısında gözlenmiş olup, B3LYP metodunda 1722 cm^{-1} dalga sayısında hesaplanmıştır.

IR spektrumunda (C=N) imin gerilme titreşimleri $1624\text{-}1689 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralıklarında gözlenmekte olup (Özyol, 2016), sentezlenen bileşikde deneysel olarak IR 'de 1647 cm^{-1} dalga sayısında ve Raman'da 1651 cm^{-1} dalga sayısında elde edilmiştir. B3LYP metodunda imin gerilme titreşimi 1659 cm^{-1} dalga sayısında hesaplanmıştır.



Tablo 4.7. SAD-1 için gözlenen, hesaplanan dalga sayıları (cm^{-1}) ve potansiyel enerji dağılımları

DeneySEL Frek.		Hesaplanan Frek. (B3LYP) ^a	PED ($K_s > \%10$) ^b	Yorumlar
IR	Raman			
3425	-	3402	100 K(N-H)	ν NH
3362	-	3401	100 K(N-H)	ν NH
-	-	3122	98 K(C-H) _n	ν_s CH
3087	-	3092	84 K(C-H) _i	ν_s CH
3087	-	3084	92 K(C-H) _n	ν_s CH
3087	-	3084	94 K(C-H) _i	ν_a CH
3087	-	3082	88 K(C-H) _n	ν_s CH
3076	-	3075	90 K(C-H) _i	ν_a CH
3076	-	3075	93 K(C-H) _k	ν_s CH
3076	-	3075	94 K(C-H) _k	ν_a CH
3055	-	3066	92 K(C-H) _n	ν_a CH
3055	-	3065	97 K(C-H) _k	ν_s CH
3055	-	3063	91 K(C-H) _i	ν_a CH
3055	-	3063	97 K(C-H) _k	ν_a CH
3055	-	3062	87 K(C-H) _n	ν_a CH
3038	-	3058	95 K(C-H) _n	ν_a CH
3038	-	3055	82 K(C-H) _n	ν_a CH
3017	-	3016	94 K(C-H ₃) _{m1}	ν_a CH
3017	-	3016	94 K(C-H ₃) _{m1}	ν_a CH
3017	-	3012	96 K(C-H ₃) _{m2}	ν_a CH
3017	-	3012	96 K(C-H ₃) _{m2}	ν_a CH
3017	-	3010	92 K(C-H ₂) _{e2} + 10 K(C-H ₂) _{e3}	ν_a CH
3017	-	3005	77 K(C-H ₂) _{e1} + 20 K(C-H ₃) _{m1}	ν_a CH
3017	-	3005	78 K(C-H ₂) _{e1} + 20 K(C-H ₃) _{m1}	ν_a CH
2969	-	2986	74 K(C-H ₃) _{m1} + 20 K(C-H ₂) _{e1}	ν_a CH
2969	-	2985	74 K(C-H ₃) _{m1} + 20 K(C-H ₂) _{e1}	ν_a CH
2969	-	2979	97 K(C-H ₃) _{m2}	ν_a CH
2969	-	2978	98 K(C-H ₃) _{m2}	ν_a CH
2969	-	2951	82 K(C-H ₂) _{e2} + 10 K(C-H ₂) _{e3}	ν_s CH
2928	-	2929	97 K(C-H ₃) _{m1}	ν_s CH
2928	-	2929	97 K(C-H ₃) _{m1}	ν_s CH
2908	-	2919	95 K(C-H ₃) _{m2}	ν_s CH
2908	-	2919	95 K(C-H ₃) _{m2}	ν_s CH
2892	-	2888	98 K(C-H ₂) _{e3}	ν_s CH
2892	-	2874	99 K(C _N -H)	ν CH
2866	-	2862	96 K(C-H ₂) _{e1}	ν_a CH
2866	-	2862	96 K(C-H ₂) _{e1}	ν_a CH
1688	1693	1722	82 K(C=O)	ν C=O
1647	1651	1659	76 K(C=N)	ν C=N
1636	-	1619	60 K(C=C) _k + 10 H(CCH) _k	ν C=C
1621	1625	1612	52 K(C=C) _n + 14 H(CCH) _n	ν C=C
1607	1608	1603	68 K(C=C) _i + 12 H(CCH) _i	ν C=C
1607	1608	1602	60 K(C=C) _k + 13H(CCH) _k	ν C=C

Tablo 4.7. SAD-1 için gözlenen, hesaplanan dalga sayıları (cm⁻¹) ve potansiyel enerji dağılımları (Devamı)

Deneysel Frek.		Hesaplanan Frek. (B3LYP) ^a	PED (Ks> %10) ^b	Yorumlar
IR	Raman			
1597	1596	1588	72 K(C=C) _i +11 H(CCH) _i	v C=C
1597	1596	1586	60 K(C=C) _n +10 H(CCH) _n	v C=C
1597	1596	1585	57 K(C=C) _k +10 H(CNH) _k	v C=C
1575	1579	1566	67 K(C=C) _n +12 H(CCH) _n	v C=C
1575	1579	1558	64 K(C=C) _k +11 H(CNH) _k	v C=C
1513	1514	1502	48 K(C=C) _n +23 H(CCH) _n	δ CCH
1513	1514	1500	34 H(CCH) _k +26 K(C=C) _k +10 H(CNH) _k	δ CCH
1483	1488	1484	43 H(HCH) _{e1} +15 H(CCH) _k	δ HCH, makas
1483	1488	1482	62 H(HCH) _{e1} +13 H(HCH) _{m2}	δ HCH, makas
1483	1488	1480	44 H(HCH) _{e1} +12 H(HCH) _{m1} +10 H(HCH) _{m2}	δ HCH, makas
1465	1464	1466	42 H(HCH) _{m2} +12 H(CNH) _k +10 H(HCH) _{m1}	δ HCH
1465	1464	1463	30 H(CNH) +11 H(HCH) _{m2} +10 H(HCH) _{e1}	δ CNH
1465	1464	1459	65 H(HCH) _{m1} +11 H(HCH) _{m2}	δ HCH
1465	1464	1458	66 H(HCH) _{e3} +15 H(HCH) _{e2}	δ HCH, makas
1465	1464	1458	58 H(HCH) _{m1} +13 H(HCH) _{e1}	δ HCH
1452	1451	1453	42 H(CCH) _i +18 K(C=C) _i	δ CCH
1452	1451	1452	59 H(HCH) _{m1} +11 H(HCH) _{m2} +10 H(CCH) _i	δ HCH
1452	1451	1451	45 H(CCH) _i +10 K(C=C) _i	δ CCH
1452	1451	1451	30 H(HCH) _{m2} +12 H(HCH) _{m1}	δ HCH
1452	1451	1447	37 H(CCH) _n +17 K(C=C) _n	δ CCH
1444	1442	1444	76 H(HCH) _{m2} +11 H(HCH) _{m1}	δ HCH
1444	1442	1442	55 H(HCH) _{m2} +10 H(HCH) _{m1}	δ HCH
1444	1442	1439	45 H(C _{e1} NH) +14 H(HCH) _{m2} +10 H(HCH) _{m1}	δ CNH
1444	1442	1438	43 H(C _{e1} NH) +12 H(HCH) _{m1} +10 H(HCH) _{m2}	δ CNH
1421	1422	1432	65 H(HCH) _{e2} +11 H(HCH) _{e3} +11 H(HCH) _n	δ HCH, makas
1421	1422	1431	53 H(HCH) _{e2} +17 H(HCH) _{e3} +10 H(HCH) _n	δ HCH, makas
1394	1397	1394	62 H(N=CH) +18 H(CC _N H) +10 H(HCH) _n	δ NCH
1394	1397	1391	38 K(C=C) _k +16 K(C _{e1} -C _{m1}) +12 H(CCH) _{e1}	v C=C

Tablo 4.7. SAD-1 için gözlenen, hesaplanan dalga sayıları (cm⁻¹) ve potansiyel enerji dağılımları (Devamı)

Deneysel Frek.		Hesaplanan Frek. (B3LYP) ^a	PED (Ks> %10) ^b	Yorumlar
IR	Raman			
1386	1385	1387	32 K(C=C) _k + 10 K(C _{e1} -C _{m1}) + 10 H(CCH) _{e1}	v C=C
1386	1385	1381	44 H(CCH) _n + 28 K(C=C) _n	δ CCH
1373	1374	1376	64 H(CCH) _{m1} + 14 H(CCH) _{m2}	δ CCH, şems.
1373	1374	1376	65 H(CCH) _{m1} + 12 H(CCH) _{m2}	δ CCH, şems
1373	1374	1370	57 H(CCH) _{m2} + 13 H(CCH) _{m1}	δ CCH, şems
1373	1374	1368	50 H(CCH) _{m2} + 10 H(CCH) _{m1}	δ CCH, şems.
1356	1351	1356	46 H(CCH) _{e2} + 10 H(CCH) _{e3} + 10 K(C _{e2} -C _{e3})	δ CCH, dal.
1356	1351	1351	60 K(C=C) _n + 12 H(N=CH) + 10 H(CCH) _{e2}	v C=C
1348	1349	1342	38 K(C _O -N) + 15 K(C _{e2} -N) + 10 H(N _i CH)	v C-N
1333	1339	1335	40 H(CCH) _{e1} + 10 H(NC _{e1} H) + 10 K(C=C) _k	δ CCH, dal.
1333	1339	1334	50 H(CCH) _{e1} + 13 H(NC _{e1} H) + 10 K(C=C) _k	δ CCH, dal.
1333	1339	1331	55 K(C=C) _i + 10 H(CCH) _i + 10 K(C=C) _n	v C=C
1333	1339	1329	48 K(C=C) _n + 16 H(CCH) _n + 10 K(C=C) _i	v C=C
1306	1312	1309	45 K(C=C) _k + 28 K(C-O) _k + 10 H(CNH) _k	v C=C + v C-O
1297	1302	1303	33 H(CCH) _{e2} + 10 H(CCH) _{e3} + 10 K(C=C) _k	δ CCH, adım
1297	1302	1302	25 H(CCH) _{e2} + 21 H(CCH) _{e3} + 10 K(C=C) _k	δ CCH, adım
1278	1273	1280	41 K(C _k -N) + 15 K(C-O) _k + 10 K(C=C) _k + 10 H(CCH) _k	v C-N
1278	1273	1278	29 H(CCC) _k + 16 H(CCH) _k + 10 H(NC _{e1} H)	δ CCC
1278	1273	1278	63 H(CCH) _{e2} + 21 H(CCH) _{e3}	δ CCH, dal.
1267	1262	1254	57 H(CCH) _i + 11 H(CCC) _i	δ CCH
1267	1262	1253	49 H(CCH) _n + 16 H(CCC) _n	δ CCH
1267	1262	1252	40 H(CCH) _{e1} + 10 H(CCH) _{m1} + 10 H(CCC) _k	δ CCH, adım
1267	1262	1251	29 H(CCH) _{e1} + 17 H(CCH) _{m1} + 10 H(CCC) _k	δ CCH, adım

Tablo 4.7. SAD-1 için gözlenen, hesaplanan dalga sayıları (cm⁻¹) ve potansiyel enerji dağılımları (Devamı)

Deneysel Frek.		Hesaplanan Frek. (B3LYP) ^a	PED (K _s > %10) ^b	Yorumlar
IR	Raman			
1240	1241	1244	47 H(CCH) _k + 13 H(CCH) _{e1} + 10 H(CCH) _{m1}	δ CCH
1240	1241	1240	48 H(CCH) _k + 14 H(CCH) _{e1} + 10 H(CCH) _{m1}	δ CCH
1217	1222	1231	49 H(N _i CH) + 10 H(CCH) _{e2} + 10 H(CCH) _{e3}	δ NCH
1203	1206	1209	40 H(CCH) _n + 27 H(CCC) _n	δ CCH + δ CCC
1203	1206	1206	31 K(C=C) _k + 10 H(CCC) _k + 10 H(CCH) _k	ν C=C
1203	1206	1200	34 H(CCH) _n + 31 H(CCC) _n	δ CCH + δ CCC
1170	1177	1183	51 H(CCC) _i + 11 H(CCH) _i + 10 K(C _{e2} -Ni)	δ CCC
1170	1177	1181	44 K(C=C) _k + 10 H(CCC) _k + 10 H(CCH) _k	ν C=C
1170	1177	1179	25 H(CCH) _k + 12 K(C-O) _k + 12 K(C _k -N)	δ CCH
1160	1161	1164	35 H(CCH) _k + 10 H(CCH) _n + 10 H(CCH) _i	δ CCH
1160	1161	1159	47 H(CCH) _n + 10 K(C _n -C _N)	δ CCH
1140	1145	1150	28 H(CCH) _i + 10 H(CCH) _k	δ CCH
1140	1145	1147	72 H(CCH) _n	δ CCH
1140	1145	1143	33 H(CCH) _{e2} + 12 H(CCH) _{e3} + 10 H(CCH) _n + 10 H(CCH) _i	δ CCH
1131	1127	1135	63 H(CCH) _i	δ CCH
1131	1127	1132	46 K(C _k -C _i) + 17 K(C _k -C _{m2}) + 10 H(CCC) _k	ν C-C
1131	1127	1130	71 H(CCH) _n	δ CCH
1112	1115	1123	52 H(C _{e1} NH) + 10 H(CCH) _{e1} + 10 H(CCH) _{m1} + 10 H(CCH) _k	δ CNH + δ CCH
1112	1115	1121	49 H(C _{e1} NH) + 10 H(CCH) _{e1} + 10 H(CCH) _{m1} + 10 H(CCH) _k	δ CNH + δ CCH
-	1104	1101	21 K(C-N) + 10 H(CCH) _{m1}	ν C-N
1089	1090	1095	51 H(CCH) _{m1} + 13 H(CCH) _{e1}	δ CCH
1089	1090	1087	33 H(CCH) _i + 10 H(CCH) _{m1} + 10 H(CCH) _{e1}	δ CCH
1075	1076	1075	49 K(C=C) _n + 16 H(CCH) _n	ν C=C
1075	1076	1065	30 H(CCC) _i + 11 H(CCH) _i + 10 H(CCC) _k	δ CCC + ν C-C
1044	1048	1046	40 H(CCC) _n + 22 K(C _N -C _n) + 11 H(CCH) _n	δ CCC

Tablo 4.7. SAD-1 için gözlenen, hesaplanan dalga sayıları (cm⁻¹) ve potansiyel enerji dağılımları (Devamı)

Deneyisel Frek.		Hesaplanan Frek. (B3LYP) ^a	PED (Ks > %10) ^b	Yorumlar
IR	Raman			
1033	1033	1028	51 H(CCH) _{m2} +18 K(C _{e1} -C _{m1}) +10 K(C _{e2} -C _{e3})	δ CCH
1033	1033	1027	28 H(CCH) _{m2} +11 K(C _{e1} -C _{m1})	δ CCH
1033	1033	1026	25 K(C _{e1} -C _{m1}) +15 H(CCH) _{m2} +12 K(C _{e2} -C _{e3})	v C-C
1033	1033	1025	41 K(C _{e2} -C _{e3}) +19 K(C _{e2} -N) +15 H(CCH) _{m2} +10 K(C _{e1} -N)	v C-C + v C-N
1033	1033	1022	32 K(C _{e3} -N) +28 K(C _{e2} -C _{e3}) +10 H(C _n C _N H)	v C-N + v C-C
1013	1015	1016	45 K(C _{e1} -N) +14 K(C _{e1} -C _{m1}) +10 (C _{e3} -N)	v C-N
1013	1015	1015	61 K(C=C) _n +17 H(CCH) _n	v C=C
1013	1015	1006	57 K(C=C) _i +20 H(CCH) _i	v C=C
1000	1003	999	26 H(CCH) _{m2} +12 H(CCH) _k	δ CCH
1000	1003	994	47 K(C _{e2} -C _{e3}) +12 K(C _{e3} -N)	v C-C
979	982	988	27 H(CCH) _{m2}	δ CCH
979	982	980	89 P(C) _n	γ C
967	962	964	42 P(C _N) +10 P(C) _n +10 K(C _{e2} -C _{e3})	γ C
967	962	960	93 P(C) _i	γ C
951	-	948	83 P(C) _n	γ C
938	939	942	29 K(C _{e2} -N) +13 P(C _N) +13 H(CCC) _i +11 P(C) _n	v C-N
938	939	938	22 K(C-C) _k +18 H(CCH) _{m2} +10 P(C) _i +10 H(CCH) _k	v C-C + δ CCH
938	939	935	78 P(C) _n	γ C
924	923	925	74 P(C) _i	γ C
911	915	917	28 P(C) _k +12 K(C _{e1} -C _{m1})	γ C
889	894	896	36 P(C) _k +16 K(C _{e1} -C _{m1})	γ C
889	894	890	37 K(C _{e1} -C _{m1}) +16 H(CCH) _{m1} +10 H(CNH)	v C-C
889	894	890	74 P(C) _n	γ C
871	877	878	74 P(C) _k	γ C
871	877	875	60 H(CCC) _n +17 H(C _{e3} NC _N)	δ CCC
851	854	868	45 P(C) _k	γ C
851	854	863	83 P(C) _i	γ C
851	854	860	87 P(C) _n	γ C
820	822	830	56 P(C) _k +17 H(CCH) _{e2} +10 H(CCH) _{e3}	γ C
820	822	826	85 P(C) _k	γ C
820	822	821	43 P(C) _k +15 H(CCH) _{e2} +11 H(CCH) _{e3}	γ C
805	808	805	38 H(CNH) +12 H(CCH) _{e1} +10 H(CCH) _{m1}	δ CNH + δ CCH

Tablo 4.7. SAD-1 için gözlenen, hesaplanan dalga sayıları (cm⁻¹) ve potansiyel enerji dağılımları (Devamı)

Deneyisel Frek.		Hesaplanan Frek. (B3LYP) ^a	PED (K _s > %10) ^b	Yorumlar
IR	Raman			
793	792	794	40 H(CNH) +11 H(CCH) _{e1} +10 H(CCH) _{m1}	δ CNH + δ CCH
793	792	793	83 P(C) _n	γ C
775	776	779	62 H(CCC) _n +11 H(C _{e3} NC _N)	δ CCC
775	776	777	29 P(C) _i +12 H(CCH) _{e1} +12 H(CCH) _{m1}	γ C + δ CCH
775	776	770	49 P(C) _i +10 H(CCH) _{e1} +10 H(CCH) _{m1}	γ C + δ CCH
775	776	765	28 H(NC _{e1} H) +11 H(C _{e1} NH) +10 H(CCH) _{m1}	δ NCH
775	776	764	80 P(C) _n	γ C
742	740	757	43 H(C _{e1} NH) + 14 P(C) _i	δ CNH
742	740	756	40 H(CCC) _k +10 H(CCH) _{e2} +10 H(CCH) _{e3}	δ CCC
742	740	751	37 H(CCH) _{e2} +10 H(CCH) _{e3} +10 H(CCC) _i	δ CCH
742	740	739	35 H(C _{e1} NH) +15 K(C _{e1} -N)	δ CNH
726	729	729	30 H(CCC) _k +16 P(C) _i	γ C
726	729	727	88 P(C) _n	γ C
713	714	719	29 H(C _{e1} NH) +10 H(CCC) _k	δ CNH
713	714	714	43 H(CCC) _n +17 H(C _{e3} NC _N)	δ CCC
701	704	709	38 H(CCC) _i +10 P(C) _k +10 H(NC _{e2} H)	δ CCC
701	704	700	72 P(C) _k	γ C
687	689	687	24 H(CCC) _i +14 P(C) _k	δ CCC
687	689	682	39 H(CCC) _i +10 P(C) _k	δ CCC
687	689	678	63 P(C) _i +10 P(C) _k	γ C
660	663	658	67 P(C) _k +10 P(C) _i	γ C
647	648	646	57 H(COC) _k +10 H(CCC) _k +10 H(CCC) _n	δ COC
638	636	637	43 H(CCC) _k +10 H(CCC) _n +10 H(CCC) _i	δ CCC
638	636	630	56 H(CCC) _n +10 H(CCC) _i +10 H(CCC) _k	δ CCC
638	636	627	76 P(C) _n	γ C
610	-	607	35 H(CCN) _k +10 H(CCC) _k	δ CCN
610	-	601	51 H(CCC) _k +10 H(C _{m1} C _{e1} N)	δ CCC
588	-	572	52 H(CCC) _i +10 H(CCC) _n +10 H(C _{e3} NC _N)	δ CCC
548	550	549	73 P(C) _n	γ C
548	550	542	65 H(COC) _k +10 H(CCN) _k +10 H(C _k NH)	δ COC
530	531	535	51 H(CCC) _n +19 H(CCC) _i	δ CCC

Tablo 4.7. SAD-1 için gözlenen, hesaplanan dalga sayıları (cm⁻¹) ve potansiyel enerji dağılımları (Devamı)

Deneysel Frek.		Hesaplanan Frek. (B3LYP) ^a	PED (Ks > %10) ^b	Yorumlar
IR	Raman			
530	531	522	14 H(CCC) _i +10 H(CCC) _n +10 H(C _{e3} C _{e2} N)	δ CCC
511	512	518	53 P(C) _i	γ C
497	497	501	72 H(CCC) _n +10 H(C _{e3} NC _N)	δ CCC
497	497	496	43 H(CCC) _k	δ CCC
461	465	469	59 P(C) _k +12 P(C) _i +10 P(C) _n	γ C
461	465	468	71 P(C) _k +10 P(C) _n	γ C
461	465	466	75 P(C) _n +10 P(C) _k	γ C
461	465	450	52 H(CCC) _n +29 H(C _{e3} NC _N)	δ CCC + δ CNC
438	434	441	62 H(CCC) _k +10 H(C _{m1} C _{e1} N)	δ CCC
422	425	429	61 P(C) _i +10 P(C) _n +10 P(C) _k	γ C
422	425	422	78 P(C) _n +10 P(C) _i	γ C
-	401	405	30 P(C) _k	γ C
-	401	403	52 P(C) _i +10 P(C) _k	γ C
-	392	392	35 P(N) _i +10 H(C _{e2} C _{e3} N)	γ N
-	378	379	29 T(CC) _k +12 P(C) _k +10 H(NC _{e1} C _{m1})	τ CC
-	378	373	37 H(C _{e2} C _{e3} N)+10 H(CCC) _n	δ CCN
-	-	351	31 H(C _{e2} C _{e3} N)+10 H(CCC) _n	δ CCN
-	-	320	38 T(C _{e2} C _{e3})+16 H(CCC) _n	τ CC
-	-	311	15 T(C _k N)+13 H(CCC) _n +11 H(CCC) _i	Isk. Def.
-	303	306	41 P(C) _k	γ C
-	303	304	52 H(C _k C _k C _{m2})+11 H(C _k C _k N)	δ CCC
-	295	296	20 P(C) _n +10 T(CC) _n	γ C
-	283	288	31 T(C _{e3} N)+10 T(C _{e2} N)	τ CN
-	274	279	15 H(C _k C _k C _{m2})+12 H(C _{m1} C _{e1} N)	δ CCC + δ CCN
-	267	269	34 H(C _k C _k C _{m2})+10 H(C _k NC _{e1})	δ CCC
-	262	263	13 T(C _N C _N)	τ CC
-	256	258	38 T(C _{e1} C _{m1})+17 T(CC) _k	τ CC
-	256	255	65 T(C _{e1} C _{m1})	τ CC
-	243	247	56 T(C _{e1} C _{m1})	τ CC
-	230	235	36 P(C) _i	i-ind kelebek
-	230	231	40 H(C _k C _k C _{m2})+15H(C _{m1} C _{e1} N)	δ CCC + δ CCN
-	230	226	23 T(C _k C _{m2})+10 T(C _{e2} N)	τ CC
-	209	214	54 T(C _k C _{m2})	τ CC
-	209	208	20 T(C _{e1} C _{m1})+10 T(C _k C _{m2})	τ CC
-	195	198	13 T(C _k C _{m2})+10 T(C _{e1} C _{m1})	τ CC
-	195	194	36 T(C _k C _{m2})	τ CC

Tablo 4.7. SAD-1 için gözlenen, hesaplanan dalga sayıları (cm⁻¹) ve potansiyel enerji dağılımları (Devamı)

Deneysel Frek.		Hesaplanan Frek. (B3LYP) ^a	PED (Ks > %10) ^b	Yorumlar
IR	Raman			
-	-	178	64 P(C) _n	naftil kelebek
-	-	176	41 T(C _k C _{m2}) +10 T(C _{e1} C _{m1})	τ CC
-	-	174	54 P(C) _n +16 T(C _k C _{m2})	γ C
-	146	151	28 P(C) _n +10 T(N _i C)	γ C
-	146	145	48 P(C) _k +10 P(C) _i	γ C
-	142	138	59 P(C) _i +10 T(C _k N) +10 T(C _k C _{m2})	γ C
-	-	130	33 T(C _k N) + 11 T(C _{e3} N)	τ CN
-	-	116	25 T(C _{e3} N) +11 T(C _k N)	τ CN
-	-	99	25 T(C _{e3} N) +13 T(C _{e2} N)	τ CN
-	-	81	37 T(C _{e1} N) + 13 T(C _{e3} N)	τ CN
-	-	72	28 T(C _{e1} N) +10 T(C _{e3} N)	τ CN
-	-	68	66 T(C _{e1} N)	τ CN
-	-	63	49 T(C _k N) +17 P(C) _k	τ CN
-	-	57	44 T(C _{e1} C _{m1})	τ CC
-	-	51	45 T(C _{e2} C _{e3}) +13 T(C _{e1} N)	τ CC
-	-	49	34 T(C _{e1} N) +15 T(C _{e2} C _{e3})	τ CN
-	-	46	44 T(C _{e1} N)	τ CN
-	-	41	32 T(C _{e2} N _i) +11 T(C _{e1} N)	τ CN
-	-	35	27 P(C) _n +20 P(C) _k +10 P(C) _i	Isk.Def.
-	-	29	47 T(C _{e2} C _{e3}) +12 H(C _k NC _{e1}) +10 T(C _{e1} N)	τ CC
-	-	21	69 P(C) _k	ksanten kelebek
-	-	13	17 T(C _{e3} N) +12 T(C _{e2} C _{e3})	τ CN + τ CC
-	-	11	43 T(CC) _k +10 T(C _{e3} N)	τ CC
-	-	9	29 T(C _N C _n)	τ CC

Kısaltmalar: k: ksanten, i: izoindolinon, n: naftal halkalarını; m₁: C₃₈-H₃₉₋₄₁ ve C₅₁-H₅₂₋₅₄ m₂: C₂₉-H₃₀₋₃₂ ve C₄₂-H₄₃₋₄₅, e₁: C₃₅-H₃₆₋₃₇ ve C₄₈-H₄₉₋₅₀, e₂: C₅₈-H₅₉₋₆₀ ve e₃: C₆₁-H₆₂₋₆₃ gruplarını; s: simetrik, as: asimetrik, v: gerilme (K), δ: düzlem içi bükülme (H), γ: düzlem dışı bükülme (P), t: torsiyon (T), mak.: makaslama (scissoring), dal.: dalgalanma (wagging), şem.: şemsiye (umbrella), adm: adımlama (twisting) hareketleridir. ^a B3LYP/6-31G(d,p) için hesaplanan ölçeklendirilmiş faktör 0,9627'dir. ^b kuvvet sabiti %10'dan fazla olanlar alınmıştır.

C=C gerilme titreşimleri deneysel IR'de 1636-1013cm⁻¹ dalga sayısı aralığında ve Raman'da 1625-1015 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında gözlemlenmiş olup, B3LYP metodunda 1619-1006 cm⁻¹ dalga sayıları aralığında hesaplanmıştır. C-N gerilme titreşimleri deneysel IR'de 1348-938 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında, Raman'da 1349-939 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında gözlenmiştir. B3LYP metodunda 1342-942 cm⁻¹ dalga sayı aralıklarında hesaplanmıştır. Deneysel ve teorik hesaplamalar birbirlerine uygunluğu görülmektedir.

CNH bükülme titreşimleri IR' de 1465-713 cm^{-1} dalga sayısı aralığında, Raman' da 1464-714 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlenmiştir. B3LYP metodunda CNH bükülmeleri 1463-719 cm^{-1} dalga sayısı aralığında hesaplanmıştır. CCH düzlem içi bükülme titreşimleri (δ CCH) IR'de 1513-742 cm^{-1} dalga sayısı aralığında, Raman'da 1514-740 cm^{-1} dalga sayısı aralığında ve B3LYP metodunda 1500-756 cm^{-1} dalga sayısı aralığında hesaplanmıştır. Düzlem dışı bükülme titreşimleri (γ C) IR, Raman ve B3LYP metodunda 982-401 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlenmiştir.

4.2.5.2. SAD-2 Bileşiğinin Titreşim Spektroskopik Analiz Sonuçları

SAD-2 bileşiğinde ($\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_3$) toplam 87 adet atom bulunmaktadır. 3N-6 kuralına göre 255 tane titreşim hareket serbestliği vardır. SAD-2 bileşiğine ait her normal titreşim modunun potansiyel enerji dağılımları (PED) Tablo 4.8.'de verilmiştir.

SAD-2 bileşiğindeki ksanten halkasına bağlı olan N-H titreşimleri DFT/B3LYP metodunda 3402 cm^{-1} ve 3401 cm^{-1} dalga sayısı aralığında hesaplanmış ve deneysel olarak IR' de 3429 cm^{-1} ve 3375 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlenmiştir. Deneysel olarak aromatik C-H gerilme titreşimleri IR'de 3114-3055 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlenirken, B3LYP metodunda C-H gerilme titreşimleri 3119-3060 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlenmiştir.

Alifatik C-H gerilme titreşimleri simetrik ve asimetric olarak iki şekilde görülür. IR spektrumunda alifatik C-H gerilme titreşimleri 3038-2865 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlenmiştir. B3LYP metodunda alifatik C-H gerilme titreşimleri 3035-2861 cm^{-1} dalga sayısı aralığında hesaplanmıştır.

Karbonil C=O gerilme titreşimleri deneysel spektrum Ramanda 1697 cm^{-1} , IR'de 1701 cm^{-1} dalga sayısında gözlenmiş olup, B3LYP metodunda 1721 cm^{-1} dalga sayısında hesaplanmıştır.

B3LYP metodunda 1657 cm^{-1} dalga sayısında hesaplanan imin (C=N) gerilme titreşimleri deneysel IR 'de 1644 cm^{-1} , Raman'da 1649 cm^{-1} dalga sayısında gözlenmiştir.

C=C gerilme titreşimleri deneysel IR'de 1639-1013 cm^{-1} dalga sayısı aralığında ve Raman'da 1675-1009 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlemlenmiş olup, B3LYP metodunda 1609-1006 cm^{-1} dalga sayısı aralığında hesaplanmıştır.

Tablo 4.8. SAD-2 için gözlenen, hesaplanan dalga sayıları (cm⁻¹) ve potansiyel enerji dağılımları

Deneysel Frek.		Hesaplanan Frek. (B3LYP) ^a	PED (Ks > %10) ^b	Yorumlar
IR	Raman			
3429	-	3402	100 K(N-H)	v NH
3375	-	3401	100 K(N-H)	v NH
3114	-	3119	98 K(C-H) _n	v _s CH
3114	-	3110	96 K(C-H) _n	v _s CH
3114	-	3108	93 K(C-H) _n	v _s CH
3086	-	3092	83 K(C-H) _i	v _s CH
3086	-	3084	94 K(C-H) _i	v _a CH
3075	-	3077	95 K(C-H) _n	v _a CH
3075	-	3075	90 K(C-H) _i	v _a CH
3075	-	3075	99 K(C-H) _k	v _s CH
3075	-	3074	99 K(C-H) _k	v _a CH
3055	-	3065	97 K(C-H) _k	v _s CH
3055	-	3063	91 K(C-H) _k	v _a CH
3055	-	3063	86 K(C-H) _i	v _a CH
3055	-	3060	94 K(C-H) _n	v _a CH
3055	-	3060	94 K(C-H) _n	v _a CH
3038	-	3035	91 K(C-H ₃) _p	v _a CH
3011	-	3016	94 K(C-H ₃) _{m1}	v _a CH
3011	-	3016	94 K(C-H ₃) _{m1}	v _a CH
3011	-	3012	95 K(C-H ₃) _{m2}	v _a CH
3011	-	3012	96 K(C-H ₃) _{m2}	v _a CH
3011	-	3011	88 K(C-H ₂) _{e2} + 10 K(C-H ₂) _{e3}	v _a CH
3011	-	3007	87 K(C-H ₂) _{e1} + 10 K(C-H ₃) _{m1}	v _a CH
3011	-	3005	88 K(C-H ₂) _{e1} + 10 K(C-H ₃) _{m1}	v _a CH
2964	-	2987	84 K(C-H ₃) _{m1} + 10 K(C-H ₂) _{e1}	v _a CH
2964	-	2985	84 K(C-H ₃) _{m1} + 10 K(C-H ₂) _{e1}	v _a CH
2964	-	2979	97 K(C-H ₃) _{m2}	v _a CH
2964	-	2978	97 K(C-H ₃) _{m2}	v _a CH
2964	-	2972	100 K(C-H ₃) _p	v _a CH
2964	-	2961	90 K(C-H ₂) _{e2} + 10 K(C-H ₂) _{e3}	v _a CH
2935	-	2949	85 K(C-H ₂) _{e3} + 11 K(C-H ₂) _{e2}	v _a CH
2924	-	2929	97 K(C-H ₃) _{m1}	v _s CH
2924	-	2929	97 K(C-H ₃) _{m1}	v _s CH
2924	-	2919	97 K(C-H ₃) _{m2}	v _s CH
2924	-	2919	97 K(C-H ₃) _{m2}	v _s CH
2924	-	2909	91 K(C-H ₃) _p	v _s CH
2886	-	2884	88 K(C-H ₂) _{e3}	v _s CH

Tablo 4.8. SAD-2 için gözlenen, hesaplanan dalga sayıları (cm⁻¹) ve potansiyel enerji dağılımları (Devamı)

Deneysel Frek.		Hesaplanan Frek. (B3LYP) ^a	PED (Ks > %10) ^b	Yorumlar
IR	Raman			
2865	-	2868	99 K(C _N -H)	v CH
2865	-	2862	97 K(C-H ₂) _{e1}	v _a CH
2865		2861	97 K(C-H ₂) _{e1}	v _a CH
1701	1697	1721	83 K(C=O)	v C=O
1644	1649	1657	77 K(C=N)	v C=N
1639	-	1620	60 K(C=C) _k +10 H(CCH) _k	v C=C
1622	1627	1609	59 K(C=C) _n +12 H(CCH) _n	v C=C
1607	1606	1603	61 K(C=C) _k +10 H(CCH) _k	v C=C
1607	1606	1602	58 K(C=C) _i +10 H(CCH) _i	v C=C
1589	-	1589	67 K(C=C) _i +11 H(CCH) _i	v C=C
1589	-	1585	59 K(C=C) _k +15 H(CNH) _k	v C=C
1589	-	1580	55 K(C=C) _n +10 H(CCH) _n	v C=C
1580	1582	1569	61 K(C=C) _n +11 H(CCH) _n	v C=C
1580	1582	1558	60 K(C=C) _k +13 H(CNH) _k	v C=C
1512	1516	1506	43 K(C=C) _n +20 H(CCH) _n	v C=C
1512	1516	1501	28 H(CCH) _k +22 K(C=C) _k +10 H(CNH) _k	δ CCH
1482	1482	1484	36 H(HCH) _{e1} +13 H(CCH) _k	δ HCH, makas
1482	1482	1482	60 H(HCH) _{e1} +11 H(HCH) _{m2}	δ HCH, makas
1482	1482	1480	40 H(HCH) _{e1} +10 H(HCH) _{m1} +10 H(HCH) _{m2}	δ HCH, makas
1467	1468	1465	51 H(HCH) _{m2} +10 H(CNH) _k +10 H(HCH) _{m1}	δ HCH
1467	1468	1463	57 H(CNH) +11 H(HCH) _{m2} +10 H(HCH) _{e1}	δ CNH
1467	1468	1462	82 H(HCH) _p	δ HCH
1467	1468	1459	43 H(HCH) _{m1} +13 H(HCH) _{m2}	δ HCH
1467	1468	1458	80 H(HCH) _{e3} +11 H(HCH) _{e2}	δ HCH, makas
1467	1468	1458	73 H(HCH) _{m1} +12 H(HCH) _{m2}	δ HCH
1449	1449	1453	46 H(CCH) _i +19 K(C=C) _i	δ CCH
1449	1449	1452	38 K(CO) _p +22 H(HCH) _p +12 H(CCH) _n +10 K(C=C) _n	v C-O + δ HCH
1449	1449	1452	66 H(HCH) _{m1} +10 H(HCH) _{m2} +10 H(CCH) _i	δ HCH
1449	1449	1451	31 H(HCH) _{m2} +10 H(HCH) _{m1}	δ HCH
1449	1449	1451	48 H(CCH) _i +11 K(C=C) _i	δ CCH

Tablo 4.8. SAD-2 için gözlenen, hesaplanan dalga sayıları (cm⁻¹) ve potansiyel enerji dağılımları (Devamı)

Deneysel Frek.		Hesaplanan Frek. (B3LYP) ^a	PED (Ks > %10) ^b	Yorumlar
IR	Raman			
1449	1449	1448	84 H(HCH) _p + 13 H(OCH) _p	δ HCH
1442	1439	1444	75 H(HCH) _{m2} + 10 H(HCH) _{m1}	δ HCH
1442	1439	1442	75 H(HCH) _{m2} + 11 H(HCH) _{m1}	δ HCH
1442	1439	1439	59 H(C _{e1} NH) + 15 H(HCH) _{m2} + 14 H(HCH) _{m1}	δ CNH
1442	1439	1438	63 H(C _{e1} NH) + 11 H(HCH) _{m1} + 10 H(HCH) _{m2}	δ CNH
1428	1426	1433	59 H(HCH) _p + 21 H(HCH) _{e2} + 11 H(CCH) _n	δ HCH, şem.
1428	1426	1432	64 H(HCH) _{e2} + 14 H(HCH) _{e3} + 10 H(HCH) _p	δ HCH, makas
1418	-	1421	53 H(HCH) _p + 12 H(CCH) _n + 10 H(N=CH)	δ HCH, şem.
1393	1394	1396	55 H(N=CH) + 18 H(CC _N H) + 10 H(HCH) _n	δ NCH
1393	1394	1391	26 K(C=C) _k + 20 K(C _{e1} -C _{m1}) + 12 H(CCH) _{e1}	ν C=C
1382	1384	1386	25 K(C=C) _k + 13 K(C _{e1} -C _{m1}) + 10 H(CCH) _{e1}	ν C=C
1382	1384	1377	38 H(CCH) _n + 18 K(C=C) _n + 10 H(CC _N H) + 10 H(OCH) _p	δ CCH
1377	1380	1376	65 H(CCH) _{m1} + 15 H(CCH) _{m2}	δ CCH, şem.
1377	1380	1374	63 H(CCH) _{m1} + 12 H(CCH) _{m2}	δ CCH, şems
1377	1380	1370	42 H(CCH) _{m2} + 10 H(CCH) _{m1}	δ CCH, şems.
1377	1380	1367	64 H(CCH) _{m2} + 11 H(CCH) _{m1}	δ CCH, şems.
1359	1363	1359	31 H(CCH) _{e2} + 10 H(CCH) _{e3} + 10 K(C _{e2} -C _{e3})	δ CCH, dal.
1359	1363	1355	28 K(C=C) _n + 10 H(N=CH) + 10 H(CCH) _{e2}	ν C=C
1348	1349	1342	41 K(C _O -N) + 14 K(C _{e2} -N) + 11 H(N _i CH)	ν C-N
1323	1326	1334	30 H(CCH) _{e1} + 10 H(NC _{e1} H) + 10 K(C=C) _k	δ CCH, dal.
1323	1326	1333	49 H(CCH) _{e1} + 11 H(NC _{e1} H) + 10 K(C=C) _k	δ CCH, dal.
1323	1326	1331	65 K(C=C) _i + 10 H(CCH) _i	ν C=C
1323	1326	1317	45 K(C=C) _n + 25 K(C _n -O) + 10 H(CCH) _n	ν C=C + ν C-O

Tablo 4.8. SAD-2 için gözlenen, hesaplanan dalga sayıları (cm⁻¹) ve potansiyel enerji dağılımları (Devamı)

Deneysel Frek.		Hesaplanan Frek. (B3LYP) ^a	PED (Ks > %10) ^b	Yorumlar
IR	Raman			
-	1316	1309	58 K(C=C) _k + 30 K(C-O) _k + 10 H(CNH) _k	ν C=C + ν C-O
1296	1297	1303	26 H(CCH) _{e2} + 10 H(CCH) _{e3} + 10 K(C=C) _k	δ CCH, adım
1296	1297	1302	26 H(CCH) _{e2} + 12 H(CCH) _{e3} + 10 K(C=C) _k	δ CCH, adım
1275	1271	1280	52 K(C _k -N) + 14 K(C-O) _k + 11 K(C=C) _k + 10 H(CCH) _k	ν C-N
1275	1271	1278	29 H(CCC) _k + 10 H(CCH) _k + 10 H(NC _{e2} H)	δ CCC
1275	1271	1278	42 H(CCH) _{e2} + 19 H(CCH) _{e3}	δ CCH, dal.
1267	1266	1261	45 H(CCH) _n + 17 H(CCC) _n	δ CCH
1267	1266	1254	54 H(CCH) _i + 10 H(CCC) _i	δ CCH
1267	1266	1252	39 H(CCH) _{e1} + 16 H(CCH) _{m1} + 10 H(CCC) _k	δ CCH, adım
1267	1266	1251	32 H(CCH) _{e1} + 16 H(CCH) _{m1} + 11 H(CCC) _k	δ CCH, adım
1243	1243	1244	56 H(CCH) _k + 16 H(CCH) _{e1} + 10 H(CCH) _{m1}	δ CCH
1243	1243	1240	36 H(CCH) _k + 15 H(CCH) _{e1} + 10 H(CCH) _{m1}	δ CCH
1224	1228	1239	32 H(CCH) _n + 12 H(OCH) _p + 10 H(CCH) _k	δ CCH
1214	1207	1231	46 H(N _i CH) + 16 H(CCH) _{e2} + 10 H(CCH) _{e3}	δ NCH
1214	1207	1212	30 H(CCH) _n + 22 H(CCC) _n	δ CCH + δ CCC
1214	1207	1206	38 K(C=C) _k + 11 H(CCC) _k + 10 H(CCH) _k	ν C=C
1196	-	1183	57 H(CCC) _i + 11 H(CCH) _i + 10 K(C _{e2} -Ni)	δ CCC
1196	-	1181	39 H(OCH) _p + 11 H(CCH) _n + 10 H(CCC) _k	δ OCH
1196	-	1181	34 K(C=C) _k + 12 H(CCC) _k + 10 H(CCH) _k	ν C=C
1196	-	1179	49 H(CCH) _k + 14 K(C-O) _k + 12 K(C _k -N)	δ CCH
1157	1157	1163	36 H(CCH) _k + 16 H(CCH) _n + 10 H(CCH) _i	δ CCH
1157	1157	1156	47 H(CCH) _n + 10 K(C _n -C _N) + 10 H(OCH) _p	δ CCH

Tablo 4.8. SAD-2 için gözlenen, hesaplanan dalga sayıları (cm⁻¹) ve potansiyel enerji dağılımları (Devamı)

Deneysel Frek.		Hesaplanan Frek. (B3LYP) ^a	PED (K _s > %10) ^b	Yorumlar
IR	Raman			
1157	1157	1150	25 H(CCH) _i + 15 H(CCH) _k	δ CCH
1157	1157	1148	42 H(CCH) _n + 28 H(OCH) _p	δ CCH + δ OCH
1157	1157	1145	45 H(CCH) _n + 15 H(CCH) _{e2} + 12 H(CCH) _{e3} + 10 H(CCH) _i	δ CCH
1157	1157	1141	39 H(CCH) _{e2} + 14 H(CCH) _{e3} + 14 H(CCH) _n + 10 H(OCH) _p	δ CCH
1131	1132	1135	62 H(CCH) _i	δ CCH
1131	1132	1134	80 H(OCH) _p + 15 H(HCH) _p	δ OCH
1131	1132	1131	44 K(C _k -C _i) + 15 K(C _k -C _{m2}) + 10 H(CCC) _k	ν C-C
1119	1121	1123	56 H(C _{e1} NH) + 13 H(CCH) _{e1} + 10 H(CCH) _{m1} + 10 H(CCH) _k	δ CNH + δ CCH
1119	1121	1120	51 H(C _{e1} NH) + 11 H(CCH) _{e1} + 10 H(CCH) _{m1} + 10 H(CCH) _k	δ CNH + δ CCH
-	1104	1100	30 K(C-N) + 19 H(CCH) _{m1}	ν C-N
1093	1090	1094	48 H(CCH) _{m1} + 14 H(CCH) _{e1}	δ CCH
1093	1090	1090	51 K(C=C) _n + 17 K(C _n -O) + 10 H(CCH) _n	ν C=C
1074	1072	1087	21 H(CCH) _i + 18 H(CCH) _{m1} + 10 H(CCH) _{e1}	δ CCH
1074	1072	1065	34 H(CCC) _i + 14 H(CCH) _i + 10 H(CCC) _k	δ CCC
1050	1051	1050	29 H(CCC) _n + 25 K(C _N -C _n) + 11 H(CCH) _n	δ CCC + ν C-C
1035	1034	1027	36 H(CCH) _{m2} + 16 K(C _{e2} -C _{e3}) + 14 K(C _{e1} -C _{m1})	δ CCH + ν C-C
1035	1034	1027	48 H(CCH) _{m2} + 17 K(C _{e1} -C _{m1})	δ CCH
1035	1034	1026	21 K(C _{e2} -C _{e3}) + 15 K(C _{e3} -N) + 11 H(CCH) _{m2}	ν C-C + ν C-N
1035	1034	1025	36 K(C _{e1} -C _{m1}) + 24 K(C _{e1} -N) + 10 H(CCH) _{m2}	ν C-C + ν C-N
1035	1034	1024	32 K(C _{e3} -N) + 24 K(C _{e2} -C _{e3}) + 11 H(C _n C _N H)	ν C-N + ν C-C
1025	1026	1021	68 K(C=C) _n + 10 K(C _n -O) + 10 H(CCH) _n	ν C=C
1013	1009	1016	55 K(C _{e1} -N) + 12 K(C _{e1} -C _{m1}) + 12 (C _{e3} - N)	ν C-N
1013	1009	1006	59 K(C=C) _i + 22 H(CCH) _i	ν C=C
985	986	999	29 H(CCH) _{m2} + 11 H(CCH) _k	δ CCH
985	986	995	44 K(C _{e2} -C _{e3}) + 13 K(C _{e3} -N)	ν C-C
985	986	988	52 H(CCH) _{m2}	δ CCH

Tablo 4.8. SAD-2 için gözlenen, hesaplanan dalga sayıları (cm⁻¹) ve potansiyel enerji dağılımları (Devamı)

Deneysel Frek.		Hesaplanan Frek. (B3LYP) ^a	PED (K _s > %10) ^b	Yorumlar
IR	Raman			
985	986	980	57 P(C) _n + 10 P(C _N)	γ C
985	986	977	51 K(C _p -O) + 21 K(C=C) _n	ν C-O
960	963	961	54 P(C _N) + 10 P(C) _n + 10 K(C _{e2} -C _{e3})	γ C
960	963	959	88 P(C) _i	γ C
945	950	943	27 K(C _{e2} -N) + 18 P(C _N) + 11 H(CCC) _i + 10 P(C) _n	ν C-N
945	950	942	89 P(C) _n	γ C
932	933	938	21 K(C-C) _k + 20 H(CCH) _{m2} + 14 P(C) _i + 10 H(CCH) _k	ν C-C + δ CCH
932	933	925	66 P(C) _i	γ C
918	913	917	22 P(C) _k + 11 K(C _{e1} -C _{m1})	γ C
897	896	896	39 P(C) _n + 16 P(C) _k	γ C
897	896	895	36 P(C) _k + 12 K(C _{e1} -C _{m1}) + 10 P(C) _n	γ C
886	884	890	29 K(C _{e1} -C _{m1}) + 12 H(CCH) _{m1} + 10 H(CNH)	ν C-C
886	884	877	75 P(C) _k	γ C
867	866	868	49 P(C) _k	γ C
867	866	866	82 P(C) _n	γ C
867	866	863	84 P(C) _i	γ C
836	832	831	24 P(C) _k + 14 H(CCH) _{e2} + 10 H(CCH) _{e3}	γ C + δ CCH
836	832	825	81 P(C) _k	γ C
836	832	821	45 P(C) _k + 11 H(CCH) _{e2} + 11 H(CCH) _{e3}	γ C
807	809	804	46 H(CNH) + 19 H(CCH) _{e1} + 14 H(CCH) _{m1}	δ CNH + δ CCH
783	782	797	84 P(C) _n	γ C
783	782	793	41 H(CNH) + 17 H(CCH) _{e1} + 12 H(CCH) _{m1}	δ CNH + δ CCH
783	782	784	62 H(CCC) _n + 12 H(C _{e3} NC _N) + 11 K(C _n -O _p)	δ CCC
777	775	777	41 P(C) _i + 18 H(CCH) _{e1} + 13 H(CCH) _{m1}	γ C + δ CCH
777	775	771	36 H(CCC) _n + 14 H(C _{e3} NC _N) + 10 K(C _n -O _p)	δ CCC
763	-	769	27 P(C) _i + 14 H(CCH) _{e1} + 10 H(CCH) _{m1}	γ C + δ CCH
763	-	768	65 P(C) _n	γ C
763	-	764	29 H(NC _{e1} H) + 17 H(C _{e1} NH) + 10 H(CCH) _{m1}	δ NCH
763	-	758	85 P(C) _n	γ C
763	-	757	50 H(C _{e1} NH) + 14 P(C) _i	δ CNH

Tablo 4.8. SAD-2 için gözlenen, hesaplanan dalga sayıları (cm⁻¹) ve potansiyel enerji dağılımları (Devamı)

Deneysel Frek.		Hesaplanan Frek. (B3LYP) ^a	PED (Ks > %10) ^b	Yorumlar
IR	Raman			
763	-	755	38 H(CCC) _k +11 H(CCH) _{e2} +10 H(CCH) _{e3}	δ CCC
738	731	748	36 H(CCH) _{e2} +10 H(CCH) _{e3} +10 H(CCC) _i	δ CCH
738	731	739	22 H(C _{e1} NH) +13 K(C _{e1} -N)	δ CNH
721	725	729	29 H(CCC) _k +17 P(C) _i	γ C
711	712	719	26 H(C _{e1} NH) +11 H(CCC) _k	δ CNH
711	712	709	29 H(CCC) _i +10 P(C) _k +10 H(NC _{e2} H)	δ CCC
692	685	700	46 H(CCC) _n +14 K(C-O) +10 H(C _{e3} NC _N)	δ CCC
692	685	699	70 P(C) _k	γ C
692	685	687	21 H(CCC) _i + 10 P(C) _k	δ CCC
692	685	683	34 H(CCC) _i + 10 P(C) _k	δ CCC
692	685	678	56 P(C) _i +10 P(C) _k	γ C
650	652	658	57 P(C) _k +10 P(C) _i	γ C
641	638	644	53 H(COC) _k +10 H(CCC) _k +10 H(CCC) _i	δ COC
641	638	635	28 H(CCC) _k +12 H(CCC) _i +10 H(CCC) _n	δ CCC
641	638	632	82 P(C) _n	γ C
625	627	624	52 H(CCC) _n +12 H(CCO) _n +10 H(COC) _n	δ CCC
613	-	607	60 P(C) _n	γ C
613	-	607	30 H(CCN) _k +12 H(CCC) _k	δ CCN
598	-	601	41 H(CCC) _k +10 H(C _{m1} C _{e1} N)	δ CCC
576	578	576	49 H(CCC) _i +10 H(CCC) _n +10 H(C _{e3} NC _N)	δ CCC
549	549	543	59 H(COC) _k +11 H(CCN) _k +10 H(C _k NH)	δ COC
549	549	541	48 H(CCC) _n +18 H(CCC) _i	δ CCC
525	526	528	37 H(CCC) _n +10 H(CCC) _i +10 H(C _{e3} NC _N)	δ CCC
525	526	522	16 H(CCC) _i +10 H(CCC) _n +10 H(C _{e3} C _{e2} N)	δ CCC
525	526	518	46 P(C) _i	γ C
494	494	496	32 H(CCC) _k	δ CCC
469	466	469	59 P(C) _k +12 P(C) _n +10 P(C) _i	γ C
469	466	468	60 P(C) _k +10 P(C) _n	γ C
469	466	467	55 P(C) _n +10 P(C) _k	γ C

Tablo 4.8. SAD-2 için gözlenen, hesaplanan dalga sayıları (cm⁻¹) ve potansiyel enerji dağılımları (Devamı)

DeneySEL Frek.		Hesaplanan Frek. (B3LYP) ^a	PED (Ks > %10) ^b	Yorumlar
IR	Raman			
454	454	463	52 H(CCC) _n +17 H(C _{e3} NC _N) +15 H(C _n OC _p)	δ CCC + δ CNC
443	441	441	62 H(CCC) _k +10 H(C _{m1} C _{e1} N)	δ CCC
428	424	430	53 P(C) _i +10 P(C) _n +10 P(C) _k	γ C
419	420	421	77 P(C) _n +10 P(C) _i	γ C
419	420	413	60 P(C) _n	γ C
407	405	404	28 P(C) _k	γ C
407	405	402	56 P(C) _i +10 P(C) _k	γ C
-	398	399	48 H(C _n OC _p) +10 H(CCC) _n +10 H(C _{e3} NC _N)	δ COC
-	381	386	33 P(N) _i +10 H(C _{e2} C _{e3} N)	γ N
-	381	378	30 T(CC) _k +12 P(C) _k +10 H(NC _{e1} C _{m1})	τ CC
-	-	357	45 H(C _{e2} C _{e3} N) +10 H(CCC) _n	δ CCN
-	-	335	52 H(C _n OC _p) +10 H(C _{e2} C _{e3} N) +10 H(CCC) _n	δ COC
-	-	316	33 T(C _{e2} C _{e3}) +10 H(CCC) _n	τ CC
-	302	306	40 T(C _k N) +13 H(CCC) _n +11 H(CCC) _i	Isk. Def.
-	302	305	46 P(C) _k	γ C
-	302	303	51 H(C _k C _k C _{m2}) +11 H(C _k C _k N)	δ CCC
-	287	288	31 T(C _{e3} N) +15 T(C _{e2} N)	τ CN
-	287	279	53 H(C _k C _k C _{m2}) +10 H(C _k C _k N)	δ CCC
-	-	271	23 H(C _k C _k C _{m2}) +10 H(C _k NC _{e1})	δ CCC
-	263	266	13 T(C _N C _n)	τ CC
-	256	258	30 T(C _{e1} C _{m1}) +20 T(CC) _k	τ CC
-	256	256	57 T(C _{e1} C _{m1})	τ CC
-	248	248	63 T(CO) _p	τ CO
-	248	247	58 T(C _{e1} C _{m1})	τ CC
-	230	234	26 P(C) _i	i-ind kelebek
-	230	231	16 H(C _k C _k C _{m2}) +11 H(C _{m1} C _{e1} N)	δ CCC + δ CCN
-	230	226	20 T(C _k C _{m2}) +10 T(C _{e2} N)	τ CC
-	214	217	36 T(CO) _p +10 T(CC) _n +10 T(C _k C _{m2})	τ CO
-	214	211	43 T(C _k C _{m2}) +22 T(CO) _p	τ CC
-	214	209	44 T(C _{e1} C _{m1})	τ CC
-	214	205	29 T(C _k C _{m2}) +12 T(CO) _p	τ CC
-	198	196	36 T(C _k C _{m2}) +18 T(C _{e1} C _{m1})	τ CC

Tablo 4.8. SAD-2 için gözlenen, hesaplanan dalga sayıları (cm⁻¹) ve potansiyel enerji dağılımları (Devamı)

Deneysel Frek.		Hesaplanan Frek. (B3LYP) ^a	PED (Ks > %10) ^b	Yorumlar
IR	Raman			
-	198	190	29 T(C _k C _{m2}) +13 T(C _N C _n)	τ CC
-	-	177	56 P(C) _n	naftil kelebek
-	160	175	46 T(C _k C _{m2}) +10 T(C _{e1} C _{m1})	τ CC
-	147	149	54 P(C) _n +16 T(N _i C)	γ C
-	147	145	55 P(C) _k +10 P(C) _i	γ C
-	-	139	54 P(C) _i +10 T(C _k N) +10 T(C _k C _{m2})	γ C
-	-	135	53 T(CO) _p +10 T(CC) _n	τ CO
-	127	129	21 T(C _k N) + 11 T(C _{e3} N)	τ CN
-	-	116	20 T(C _{e3} N) +14 T(C _k N)	τ CN
-	-	99	33 T(C _{e3} N) +10 T(C _{e2} N)	τ CN
-	-	89	49 T(CO) _p	τ CO
-	-	80	39 T(C _{e1} N) + 14 T(C _{e3} N)	τ CN
-	-	70	47 T(C _{e1} N)	τ CN
-	-	65	26 T(C _{e1} N) +10 T(C _{e3} N)	τ CN
-	-	63	41 T(C _k N) +17 P(C) _k	τ CN
-	-	59	48 T(C _{e1} C _{m1})	τ CC
-	-	50	28 T(C _{e2} C _{e3}) +11 T(C _{e1} N)	τ CC
-	-	48	50 T(C _{e1} N) +15 T(C _{e2} C _{e3})	τ CN
-	-	43	30 T(C _{e1} N)	τ CN
-	-	41	15 T(C _{e2} N _i) +15 T(C _{e1} N)	τ CN
-	-	32	29 P(C) _n +18 P(C) _k +11 P(C) _i	Isk.Def.
-	-	27	33 T(C _{e2} C _{e3}) +10 H(C _k NC _{e1}) +10 T(C _{e1} N)	τ CC
-	-	22	62 P(C) _k	ksanten kelebek
-	-	13	27 T(C _{e3} N) +11 T(C _{e2} C _{e3})	τ CN + τ CC
-	-	11	28 T(CC) _k +12 T(C _{e3} N)	τ CC
-	-	10	45 T(C _N C _n)	τ CC

Kısaltmalar: k: ksanten, i: izoindolinon, n: naftal halkalarını; m₁: C₃₈-H₃₉₋₄₁ ve C₅₁-H₅₂₋₅₄ m₂: C₂₉-H₃₀₋₃₂ ve C₄₂-H₄₃₋₄₅, e₁: C₃₅-H₃₆₋₃₇ ve C₄₈-H₄₉₋₅₀, e₂: C₅₈-H₅₉₋₆₀, e₃: C₆₁-H₆₂₋₆₃ ve p: para-metoksi gruplarını; s: simetrik, as: asimetrik, v: gerilme (K), δ: düzlem içi bükülme (H), γ: düzlem dışı bükülme (P), t: torsiyon (T), mak.: makaslama (scissoring), dal.; dalgalanma (wagging), şem.; şemsiye (umbrella), adm; adımlama (twisting) hareketleridir. ^a B3LYP/6-31G(d,p) için hesaplanan ölçeklendirilmiş faktör 0,9627'dir. ^b kuvvet sabiti %10'dan fazla olanlar alınmıştır.

C-N gerilme titreşimleri deneysel IR'de 1275-945 cm^{-1} dalga sayısı aralığında, Raman'da 1271-950 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlenmiştir. B3LYP metodunda 1280-943 cm^{-1} dalga sayısı aralığında hesaplanmıştır.

CNH bükülme titreşimleri IR' de 1467-711 cm^{-1} dalga sayısı aralığında, Raman' da 1468-712 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlenmiştir. B3LYP metodunda CNH bükülmeleri 1463-719 cm^{-1} dalga sayısı aralığında hesaplanmıştır.

CCH düzlem içi bükülme titreşimleri (δ CCH) IR'de 1512-738 cm^{-1} dalga sayı aralığında, Raman'da 1516-731 cm^{-1} dalga sayısı aralığında ve B3LYP metodunda 1501-739 cm^{-1} dalga sayı aralığında hesaplanmıştır.

Düzlem dışı bükülme titreşimleri (γ C) IR, Raman ve B3LYP metodunda 986-402 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlenmiştir. Naftil halkası para konumunda bulunan metoksi molekülü kaynaklı C-O gerilme titreşimi gözlenmiştir. (C-O)_p gerilme titreşimi IR ve Raman' da 1449 cm^{-1} , B3LYP metodunda 1452 cm^{-1} dalga sayısında hesaplanmıştır.

Naftil halkasına bağlı para konumunda yer alan metoksi molekülü kaynaklı gözlemlenen diğer yeni bir pik ise OCH bükülme titreşimidir. (OCH)_p bükülme titreşimi IR'de 1196-1131 cm^{-1} Raman'da 1157-1132 cm^{-1} dalga dalga sayısı aralığında gözlenmiştir. B3LYP metodunda 1181-1134 cm^{-1} dalga sayısı aralığında hesaplanmıştır.

4.2.5.3. SAD-3 Bileşiğinin Titreşim Spektroskopik Analiz Sonuçları

SAD-3 bileşiğinde ($\text{C}_{41}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_4$) toplam 91 adet atom bulunmaktadır. 3N-6 kuralına göre 267 tane titreşim hareket serbestliği vardır. SAD-3 bileşiğine ait her normal titreşim modunun potansiyel enerji dağılımları (PED) Tablo 4.9.'da verilmiştir.

SAD-3 bileşiğindeki ksanten halkasına bağlı olan N-H gerilme titreşimleri deneysel olarak IR' de 3429 cm^{-1} ve 3375 cm^{-1} dalga sayısında gözlenmiştir. DFT/B3LYP metodu ile hesaplanan N-H titreşimleri ise 3402 cm^{-1} ve 3401 cm^{-1} dalga sayısında hesaplanmıştır. Aromatik C-H gerilme titreşimleri B3LYP metodunda 3125-3053 cm^{-1} dalga sayısında hesaplanmıştır. IR'de 3123-3048 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlenmiştir

Tablo 4.9. SAD-3 için gözlenen, hesaplanan dalga sayıları (cm⁻¹) ve potansiyel enerji dağılımları

Deneysel Frek.		Hesaplanan Frek. (B3LYP) ^a	PED (Ks > %10) ^b	Yorumlar
IR	Raman			
3411	-	3402	100 K(N-H)	v NH
3380	-	3401	100 K(N-H)	v NH
3123	-	3125	98 K(C-H) _n	v _s CH
3088	-	3092	99 K(C-H) _n	v _s CH
3088	-	3092	86 K(C-H) _i	v _s CH
3078	-	3084	92 K(C-H) _i	v _a CH
3078	-	3080	98 K(C-H) _n	v _s CH
3069	-	3075	90 K(C-H) _i +10 K(C-H) _k	v _a CH
3069	-	3075	90 K(C-H) _k +10 K(C-H) _i	v _s CH
3069	-	3074	96 K(C-H) _k	v _a CH
3058	-	3065	94 K(C-H) _k	v _s CH
3058	-	3064	98 K(C-H) _n	v _a CH
3058	-	3064	94 K(C-H) _k	v _a CH
3058	-	3063	90 K(C-H) _i	v _a CH
3048	-	3053	89 K(C-H) _n	v _a CH
3041	-	3035	87 K(C-H ₃) _o	v _a CH
3041	-	3034	90 K(C-H ₃) _m	v _a CH
3013	-	3016	94 K(C-H ₃) _{m1}	v _a CH
3013	-	3015	95 K(C-H ₃) _{m1}	v _a CH
3013	-	3012	96 K(C-H ₃) _{m2}	v _a CH
3013	-	3012	96 K(C-H ₃) _{m2}	v _a CH
3013	-	3011	91 K(C-H ₂) _{e2} +10 K(C-H ₂) _{e3}	v _a CH
3013	-	3006	88 K(C-H ₂) _{e1} +10 K(C-H ₃) _{m1}	v _a CH
3013	-	3004	88 K(C-H ₂) _{e1} +10 K(C-H ₃) _{m1}	v _a CH
2997	-	2997	89 K(C-H ₃) _o	v _a CH
2961	-	2987	84 K(C-H ₃) _{m1} +10 K(C-H ₂) _{e1}	v _a CH
2961	-	2985	90 K(C-H ₃) _{m1} +10 K(C-H ₂) _{e1}	v _a CH
2961	-	2979	94 K(C-H ₃) _{m2}	v _a CH
2961	-	2978	97 K(C-H ₃) _{m2}	v _a CH
2961	-	2965	100 K(C-H ₃) _m	v _a CH
2961	-	2961	85 K(C-H ₂) _{e2} +11 K(C-H ₂) _{e3}	v _a CH
2935	-	2956	98 K(C _N -H)	v CH
2935	-	2950	85 K(C-H ₂) _{e3} +11 K(C-H ₂) _{e2}	v _a CH
2924	-	2929	97 K(C-H ₃) _{m1}	v _s CH
2924	-	2929	97 K(C-H ₃) _{m1}	v _s CH

Tablo 4.9. SAD-3 için gözlenen, hesaplanan dalga sayıları (cm⁻¹) ve potansiyel enerji dağılımları (Devamı)

Deneysel Frek.		Hesaplanan Frek. (B3LYP) ^a	PED (K _s > %10) ^b	Yorumlar
IR	Raman			
2924	-	2919	98 K(C-H ₃) _{m2}	v _s CH
2924	-	2919	97 K(C-H ₃) _{m2}	v _s CH
2913	-	2910	98 K(C-H ₃) _o	v _s CH
2913	-	2904	91 K(C-H ₃) _m	v _s CH
2898	-	2887	95 K(C-H ₂) _{e3}	v _s CH
2865	2867	2861	98 K(C-H ₂) _{e1}	v _a CH
2865	2867	2861	98 K(C-H ₂) _{e1}	v _a CH
1698	1702	1721	83 K(C=O)	v C=O
1648	1652	1650	78 K(C=N)	v C=N
1636	1638	1619	66 K(C=C) _k +10 H(CCH) _k	v C=C
1621	1626	1608	65 K(C=C) _n +12 H(CCH) _n	v C=C
1608	1610	1602	65 K(C=C) _i +10 H(CCH) _i	v C=C
1608	1610	1602	56 K(C=C) _k +10 H(CCH) _k	v C=C
1597	1595	1589	56 K(C=C) _n +10 H(CCH) _n	v C=C
1597	1595	1588	60 K(C=C) _i +11 H(CCH) _i	v C=C
1597	1595	1585	58 K(C=C) _k +13 H(CNH) _k	v C=C
1572	1577	1558	65 K(C=C) _k +12 H(CNH) _k	v C=C
1572	1577	1556	63 K(C=C) _n +10 H(CCH) _n	v C=C
1517	1513	1501	33 H(CCH) _k +18 K(C=C) _k +10 H(CNH) _k	δ CCH
1506	1508	1493	46 K(C=C) _n +22 H(CCH) _n	v C=C
1478	1470	1484	32 H(HCH) _{e1} +10 H(CCH) _k	δ HCH, makas
1478	1470	1482	61 H(HCH) _{e1} +13 H(HCH) _{m2}	δ HCH, makas
1478	1470	1480	47 H(HCH) _{e1} +12 H(HCH) _{m1} +11 H(HCH) _{m2}	δ HCH, makas
1465	1464	1466	50 H(HCH) _{m2} +12 H(CNH) _k +12 H(HCH) _{m1}	δ HCH
1465	1464	1464	64 H(HCH) _m	δ HCH
1465	1464	1464	66 H(CNH) +10 H(HCH) _{m2} +10 H(HCH) _{e1}	δ CNH
1465	1464	1462	86 H(HCH) _o +10 H(HCH) _p	δ HCH
1465	1464	1459	20 H(HCH) _{m1} +10 H(HCH) _{m2}	δ HCH
1465	1464	1458	71 H(HCH) _{m1} +10 H(HCH) _{m2}	δ HCH
1465	1464	1458	62 H(HCH) _{e3} +10 H(HCH) _{e2}	δ HCH, makas

Tablo 4.9. SAD-3 için gözlenen, hesaplanan dalga sayıları (cm⁻¹) ve potansiyel enerji dağılımları (Devamı)

Deneysel Frek.		Hesaplanan Frek. (B3LYP) ^a	PED (K _s > %10) ^b	Yorumlar
IR	Raman			
1449	1450	1453	22 K(CO) _m + 20 K(CO) _o + 18 H(HCH) _m + 14 H(HCH) _o + 10 K(C=C) _n + 10 H(CCH) _n	ν C-O + δ HCH
1449	1450	1452	50 H(CCH) _i + 10 K(C=C) _i	δ CCH
1449	1450	1452	61 H(HCH) _{m1} + 10 H(HCH) _{m2} + 10 H(CCH) _i	δ HCH
1449	1450	1451	65 H(HCH) _{m2} + 10 H(HCH) _{m1}	δ HCH
1449	1450	1451	47 H(CCH) _i + 11 K(C=C) _i	δ CCH
1449	1450	1447	89 H(HCH) _m + 13 H(OCH) _p	δ HCH
1449	1450	1445	16 K(CO) _o + 14 K(CO) _m + 10 H(HCH) _o + 10 H(HCH) _m + 10 K(C=C) _n + 10 H(HCH) _n	ν C-O + δ HCH
1449	1450	1444	71 H(HCH) _{m2} + 10 H(HCH) _{m1}	δ HCH
1449	1450	1442	56 H(HCH) _{m2} + 11 H(HCH) _{m1}	δ HCH
1449	1450	1442	77 H(HCH) _o + 10 H(HCH) _m	δ HCH
1421	1425	1439	48 H(C _{e1} NH) + 13 H(HCH) _{m2} + 11 H(HCH) _{m1}	δ CNH
1421	1425	1438	62 H(C _{e1} NH) + 11 H(HCH) _{m1} + 10 H(HCH) _{m2}	δ CNH
1421	1425	1432	74 H(HCH) _{e2} + 11 H(HCH) _{e3}	δ HCH, makas
-	1404	1419	43 H(HCH) _m + 10 H(HCH) _o + 10 H(CCH) _n	δ HCH, şems.
-	1404	1412	42 H(HCH) _o + 10 H(HCH) _m + 10 H(HCH) _n + 10 H(N=CH)	δ HCH, şems.
1392	1389	1392	22 K(C=C) _k + 16 K(C _{e1} -C _{m1}) + 12 H(CCH) _{e1}	ν C=C
1392	1389	1389	48 H(N=CH) + 20 H(CC _N H) + 10 H(HCH) _n	δ NCH
1392	1389	1387	25 K(C=C) _k + 12 K(C _{e1} -C _{m1}) + 12 H(CCH) _{e1}	ν C=C
1378	1376	1376	65 H(CCH) _{m1} + 10 H(CCH) _{m2}	δ CCH, şems.
1378	1376	1374	76 H(CCH) _{m1} + 10 H(CCH) _{m2}	δ CCH, şems.
1361	1367	1369	79 H(CCH) _{m2} + 12 H(CCH) _{m1}	δ CCH, şems.
1361	1367	1366	61 H(CCH) _{m2} + 11 H(CCH) _{m1}	δ CCH, şems.
1361	1367	1364	27 H(CCH) _{e2} + 20 H(CCH) _{e3} + 10 K(C _{e2} -C _{e3})	δ CCH, dal.

Tablo 4.9. SAD-3 için gözlenen, hesaplanan dalga sayıları (cm⁻¹) ve potansiyel enerji dağılımları (Devamı)

Deneyisel Frek.		Hesaplanan Frek. (B3LYP) ^a	PED (Ks > %10) ^b	Yorumlar
IR	Raman			
1349	1352	1355	30 H(N=CH) +10 H(CCH) _{e2} +10 H(CCH) _{e3}	δ NCH + δ CCH
1349	1352	1348	63 K(C=C) _n +10 H(N=CH)	v C=C
1349	1352	1342	34 K(C _o -N) +18 K(C _{e2} -N) +10 H(N _i CH)	v C-N
1349	1352	1334	30 H(CCH) _{e1} +10 H(NC _{e1} H) +10 K(C=C) _k	δ CCH, dal.
1349	1352	1332	46 H(CCH) _{e1} +10 H(NC _{e1} H) +10 K(C=C) _k	δ CCH, dal.
1349	1352	1331	70 K(C=C) _i +10 H(CCH) _i	v C=C
1316	1318	1326	45 K(C=C) _n +29 K(C _n -O) +12 H(CCH) _n	v C=C+ v C-O
1296	1298	1309	39 K(C=C) _k +21 K(C-O) _k +10 H(CNH) _k	v C=C+ v C-O
1296	1298	1305	39 H(CCH) _{e2} +10 H(CCH) _{e3} +10 K(C=C) _k	δ CCH, adım
1287	1283	1302	55 H(CCH) _{e2} +14 H(CCH) _{e3} +11 K(C=C) _k	δ CCH, adım
1279	1278	1282	15 H(CCH) _{e2} +10 H(CCH) _{e3}	δ CCH, dal.
1279	1278	1280	55 K(C _k -N) + 13 K(C-O) _k + 11 K(C=C) _k + 10 H(CCH) _k	v C-N
1279	1278	1278	39 H(CCC) _k +15 H(CCH) _k +10 H(NC _{e2} H)	δ CCC
1271	1273	1273	34 H(CCH) _{e2} +19 H(CCH) _{e3} +12 K(CO) _m +10 H(CCH) _n	δ CCH
1271	1273	1254	71 H(CCH) _i +12 H(CCC) _i	δ CCH
1271	1273	1252	21 H(CCH) _{e1} +16 H(CCH) _{m1} +10 H(CCC) _k	δ CCH, adım
1247	1247	1251	42 H(CCH) _{e1} +17 H(CCH) _{m1} +11 H(CCC) _k	δ CCH, adım
1247	1247	1243	21 H(CCH) _k +10 H(CCH) _{e1} +10 H(CCH) _{m1}	δ CCH
1247	1247	1238	58 H(CCH) _k +12 H(CCH) _{e1} +10 H(CCH) _{m1}	δ CCH
1247	1247	1235	53 H(CCH) _n +30 H(CCC) _n	δ CCH +δ CCC
1218	-	1232	26 H(N _i CH) +10 H(CCH) _{e2} +10 H(CCH) _{e3}	δ NCH +δ CCH
1201	1208	1209	37 H(CCH) _n +18 H(CCC) _n	δ CCH +δ CCC
1201	1208	1205	38 K(C=C) _k +12 H(CCC) _k +12 H(CCH) _k	v C=C

Tablo 4.9. SAD-3 için gözlenen, hesaplanan dalga sayıları (cm⁻¹) ve potansiyel enerji dağılımları (Devamı)

Deneyisel Frek.		Hesaplanan Frek. (B3LYP) ^a	PED (Ks > %10) ^b	Yorumlar
IR	Raman			
1183	1185	1184	44 H(OCH) _m +10 H(OCH) _o +10 H(CCH) _n	δ OCH
1172	1176	1183	58 H(CCC) _i +16 H(CCH) _i +10 K(C _{e2} -Ni)	δ CCC
1172	1176	1181	41 K(C=C) _k +11 H(CCC) _k +10 H(CCH) _k	ν C=C
1172	1176	1179	46 H(CCH) _k +21 K(C-O) _k +11 K(C _k -N)	δ CCH
1172	1176	1168	51 H(OCH) _o +13 H(OCH) _m +10 H(CCH) _n	δ OCH
1160	1157	1163	28 H(CCH) _k +10 H(CCH) _n +10 H(CCH) _i	δ CCH
1160	1157	1159	48 H(CCH) _n +15 K(C _n -C _N) +13 H(OCH) _o +13 H(OCH) _m	δ CCH
1153	1150	1150	26 H(CCH) _i +14 H(CCH) _k	δ CCH
1153	1150	1146	31 H(CCH) _{e2} +16 H(CCH) _{e3} +15 H(CCH) _i +10 H(CCH) _n	δ CCH
1144	1143	1141	44 H(CCH) _n +18 H(OCH) _o +12 H(OCH) _m	δ CCH +δ OCH
1144	1143	1136	88 H(OCH) _m +10 H(HCH) _m	δ OCH
1144	1143	1135	59 H(CCH) _i	δ CCH
1144	1143	1131	50 K(C _k -C _i) +13 K(C _k -C _{m2}) +10 H(CCC) _k	ν C-C
1144	1143	1130	79 H(OCH) _o +10 H(HCH) _o	δ OCH
1115	1115	1123	45 H(C _{e1} NH) +17 H(CCH) _{e1} +12 H(CCH) _{m1} +10 H(CCH) _k	δ CNH +δ CCH
1115	1115	1120	44 H(C _{e1} NH) +14 H(CCH) _{e1} +11 H(CCH) _{m1} +11 H(CCH) _k	δ CNH +δ CCH
1115	1115	1113	37 K(C=C) _n +14 K(C _n -O) +10 H(CCH) _n	ν C=C
-	1105	1101	28 K(C-N) +11 H(CCH) _{m1}	ν C-N
1092	1094	1095	41 H(CCH) _{m1} +11 H(CCH) _{e1}	δ CCH
1076	1077	1087	25 H(CCH) _i +17 H(CCH) _{m1} +12 H(CCH) _{e1}	δ CCH
1062	1061	1065	27 H(CCC) _i +16 H(CCH) _i +14 H(CCC) _k +14 H(CCC) _n	δ CCC
1062	1061	1065	44 H(CCC) _i +18 H(CCC) _n +14 H(CCH) _i +10 H(CCC) _k	δ CCC
1036	1038	1047	28 H(CCC) _n +20 K(C _N -C _n) +15 H(CCH) _n	δ CCC +ν C-C
1036	1038	1030	29 K(C _{e3} -N) +24 K(C _{e2} -C _{e3}) +11 H(C _n C _N H)	ν C-N +ν C-C

Tablo 4.9. SAD-3 için gözlenen, hesaplanan dalga sayıları (cm⁻¹) ve potansiyel enerji dağılımları (Devamı)

Deneysel Frek.		Hesaplanan Frek. (B3LYP) ^a	PED (Ks > %10) ^b	Yorumlar
IR	Raman			
1036	1038	1028	51 K(C _{e1} -C _{m1}) +17 H(CCH) _{m2}	v C-C
1036	1038	1027	29 H(CCH) _{m2} +18 K(C _{e1} -C _{m1})	δ CCH +v C-C
1036	1038	1026	47 H(CCH) _{m2} +19 K(C _{e1} -C _{m1})	δ CCH
1036	1038	1025	49 K(C _{e3} -N) +17 K(C _{e2} -C _{e3}) +13 K(C _{e1} -C _{m1}) +11 K(C _{e1} -N)	v C-C +v C-N
1015	1020	1019	67 K(C=C) _n +15 K(C _n -O) +10 H(CCH) _n	v C=C
1015	1020	1017	41 K(C _{e1} -N) +15 K(C _{e1} -C _{m1}) +10 (C _{e3} -N)	v C-N
1015	1020	1006	56 K(C=C) _i +10 H(CCH) _i	v C=C
1015	1020	1000	20 H(CCH) _{m2} +10 H(CCH) _k	δ CCH
994	995	998	39 K(C _{e2} -C _{e3}) +13 K(C _{e3} -N) +10 H(CCH) _{m2}	v C-C
976	978	988	51 H(CCH) _{m2}	δ CCH
976	978	976	33 P(C) _n +20 P(C _N)	γ C
976	978	974	49 P(C) _n +17 P(C _N)	γ C
966	965	968	34 P(C _N) +10 K(C _{e2} -C _{e3}) +10 K(C _n -O)	γ C
951	954	959	85 P(C) _i	γ C
937	939	943	30 K(C _{e2} -N) +16 P(C _N) +19 H(CCC) _i	v C-N
937	939	938	33 K(C-C) _k +14 P(C) _i +10 H(CCH) _{m2} +10 H(CCH) _k	v C-C + δ CCH
937	939	932	88 P(C) _n	γ C
-	928	924	71 P(C) _i	γ C
-	910	917	28 P(C) _k +12 K(C _{e1} -C _{m1})	γ C
894	896	896	22 P(C) _k +21 K(C _{e1} -C _{m1})	γ C + v C-C
883	885	890	36 K(C _{e1} -C _{m1}) +12 H(CCH) _{m1} +10 H(CNH)	v C-C
878	876	877	83 P(C) _k	γ C
878	876	875	49 H(CCC) _n +13 H(C _{e3} NC _N) +11 K(C _n -O _p)	δ CCC
856	860	867	51 P(C) _k	γ C
856	854	861	85 P(C) _i	γ C
856	854	857	90 P(C) _n	γ C
846	848	841	43 H(CCC) _n +15 H(C _{e3} NC _N)+15 K(C _n -O _p)	δ CCC
835	836	830	59 P(C) _k +12 H(CCH) _{e2} +12 H(CCH) _{e3}	γ C
815	822	825	46 P(C) _k	γ C

Tablo 4.9. SAD-3 için gözlenen, hesaplanan dalga sayıları (cm⁻¹) ve potansiyel enerji dağılımları (Devamı)

Deneyisel Frek.		Hesaplanan Frek. (B3LYP) ^a	PED (Ks > %10) ^b	Yorumlar
IR	Raman			
815	822	825	84 P(C) _n	γ C
815	822	821	26 P(C) _k +11 H(CCH) _{e2} +10 H(CCH) _{e3}	γ C + δ CCH
798	800	804	41 H(CNH) +20 H(CCH) _{e1} +12 H(CCH) _{m1}	δ CNH + δ CCH
787	785	793	56 H(CNH) +12 H(CCH) _{e1} +10 H(CCH) _{m1}	δ CNH + δ CCH
779	778	776	45 P(C) _i +18 H(CCH) _{e1} +12 H(CCH) _{m1}	γ C + δ CCH
779	778	769	21 P(C) _i +10 H(CCH) _{e1} +10 H(CCH) _{m1}	γ C + δ CCH
779	778	765	37 H(NC _{e1} H) +11 H(C _{e1} NH) +10 H(CCH) _{m1}	δ NCH
753	750	757	38 H(C _{e1} NH) +18 P(C) _i	δ CNH
753	750	757	33 H(CCC) _k +10 H(CCH) _{e2} +10 H(CCH) _{e3}	δ CCC + δ CCH
753	750	752	44 H(CCC) _k +12 H(CCH) _{e2} +10 H(CCH) _{e3} +10 P(C) _n	δ CCC
753	750	750	28 H(CCH) _{e2} +10 H(CCH) _{e3} +10 H(CCC) _i +10 P(C) _n	δ CCH
741	742	740	31 H(C _{e1} NH) +15 K(C _{e1} -N)	δ CNH
741	742	739	86 P(C) _n	γ C
729	728	729	31 H(CCC) _k +17 P(C) _i	γ C
729	728	726	85 P(C) _n	γ C
718	720	719	38 H(C _{e1} NH) +10 H(CCC) _k	δ CNH
718	720	714	32 H(CCC) _n +14 H(C _{e3} NC _N)	δ CCC
706	708	708	44 H(CCC) _i +22 P(C) _k +15 H(NC _{e2} H)	δ CCC
706	708	699	70 P(C) _k	γ C
694	689	686	25 H(CCC) _i +15 P(C) _k	δ CCC
694	689	682	42 H(CCC) _i +16 P(C) _k	δ CCC
694	689	677	64 P(C) _i +10 P(C) _k	γ C
694	689	674	52 H(CCO) _n +20 H(COC) _n +10 H(CCC) _n	δ CCO
656	658	658	63 P(C) _k +12 P(C) _i	γ C
643	644	642	56 H(COC) _k +10 H(CCC) _k +10 H(CCC) _i	δ COC
643	644	632	26 H(CCC) _k +12 H(CCC) _i +10 H(CCC) _n	δ CCC
626	622	628	53 H(CCC) _n +18 H(CCO) _n +12 H(COC) _n	δ CCC

Tablo 4.9. SAD-3 için gözlenen, hesaplanan dalga sayıları (cm⁻¹) ve potansiyel enerji dağılımları (Devamı)

Deneyisel Frek.		Hesaplanan Frek. (B3LYP) ^a	PED (Ks > %10) ^b	Yorumlar
IR	Raman			
610	611	607	36 H(CCN) _k +11 H(CCC) _k	δ CCN
610	611	602	51 H(CCC) _n +19 H(CCC) _k +10 H(CCC) _i	δ CCC
591	592	599	52 H(CCC) _k +10 H(C _{m1} C _{e1} N)	δ CCC
591	592	584	65 P(C) _n	γ C
555	556	561	48 H(CCC) _i +14 H(CCC) _n +11 H(C _{e3} NC _N)	δ CCC
544	547	542	71 H(COC) _k +13 H(CCN) _k +13 H(C _k NH)	δ COC
528	529	529	53 P(C) _n	γ C
528	529	527	22 H(CCC) _i +12 P(C) _n +12 H(C _{e3} C _{e2} N)	δ CCC
528	529	518	53 P(C) _i	γ C
499	498	497	43 H(CCC) _k	δ CCC
485	486	488	54 P(C) _n	γ C
476	473	470	65 P(C) _k +15 P(C) _n +11 P(C) _i	γ C
469	466	468	59 P(C) _k +10 P(C) _n	γ C
452	437	464	34 H(CCC) _n +10 H(C _{e3} NC _N) +10 H(C _n OC _m)	δ CCC + δ CNC
442	443	440	66 H(CCC) _k +10 H(C _{m1} C _{e1} N)	δ CCC
435	437	435	24 P(C) _n +11 P(C) _i +11 P(C) _k	γ C
418	419	426	51 P(C) _i +10 P(C) _n	τ CC
407	401	406	25 P(C) _k	γ C
407	401	402	59 P(C) _i +10 P(C) _k	γ C
407	401	400	43 H(C _n OC _o) +13 H(CCC) _n +10 H(C _{e3} NC _N)	δ COC
-	392	397	33 H(C _n OC _m) +15 H(CCC) _n +11 H(C _{e3} NC _N)	δ COC
-	383	384	37 P(N) _i +13 H(C _{e2} C _{e3} N)	γ N
-	-	378	20 T(CC) _k +10 P(C) _k +10 H(NC _{e1} C _{m1})	τ CC
-	365	365	38 H(C _{e2} C _{e3} N) +18 H(CCC) _n	δ CCN
-	-	343	66 H(C _n OC _m) +10 H(C _{e2} C _{e3} N) +10 H(CCC) _n	δ COC
-	334	338	41 H(C _n OC _o) +11 H(C _{e2} C _{e3} N) +10 H(CCC) _n	δ COC
-	-	321	30 H(C _n OC _m) +22 H(C _n OC _o) +10 H(C _{e3} NC _N)	δ COC
-	319	312	42 T(C _{e2} C _{e3}) +14 H(CCC) _n	τ CC
-	-	308	39 T(C _k N) +15 H(CCC) _n +12 H(CCC) _i	Isk. Def.

Tablo 4.9. SAD-3 için gözlenen, hesaplanan dalga sayıları (cm⁻¹) ve potansiyel enerji dağılımları (Devamı)

Deneysel Frek.		Hesaplanan Frek. (B3LYP) ^a	PED (Ks > %10) ^b	Yorumlar
IR	Raman			
-	-	304	62 P(C) _k	γ C
-	-	297	27 H(C _k C _k C _{m2}) +10 H(C _k C _k N)	δ CCC
-	285	287	32 T(C _{e3} N) +11 T(C _{e2} N)	τ CN
-	285	281	41 H(C _k C _k C _{m2}) +13 H(C _k C _k N)	δ CCC
-	-	277	17 T(C _N C _n)	τ CC
-	-	268	26 H(C _k C _k C _{m2}) +14 H(C _k NC _{e1})	δ CCC
-	258	257	32 T(C _{e1} C _{m1}) +20 T(CC) _k	τ CC
-	258	255	70 T(C _{e1} C _{m1})	τ CC
-	246	246	65 T(C _{e1} C _{m1})	τ CC
-	246	241	46 T(CO) _m	τ CO
-	235	236	23 T(CO) _o	τ CO
-	235	234	28 P(C) _i	i-ind kelebek
-	235	231	26 H(C _k C _k C _{m2}) +10 H(C _{m1} C _{e1} N)	δ CCC+ δ CCN
-	224	224	21 T(C _k C _{m2}) +10 T(C _{e2} N)	τ CC
-	-	211	33 T(C _k C _{m2})	τ CC
-	-	207	39 T(C _{e1} C _{m1})	τ CC
-	-	205	50 T(C _k C _{m2})	τ CC
-	190	197	21 T(C _k C _{m2}) +10 T(C _{e1} C _{m1})	τ CC
-	190	190	27 T(C _k C _{m2}) +10 T(C _N C _n)	τ CC
-	190	186	46 P(C) _n	naftil kelebek
-	170	175	49 T(C _k C _{m2}) +14 T(C _{e1} C _{m1})	τ CC
-	159	154	52 P(C) _n +12 T(N _i C)	γ C
-	143	145	58 P(C) _k +17 P(C) _i	γ C
-	143	142	28 T(CO) _o +11 T(CC) _n	τ CO
-	-	137	46 P(C) _i +13 T(C _k N) +10 T(C _k C _{m2})	γ C
-	-	135	39 T(CO) _m +13 T(CO) _o	τ CO
-	-	130	26 T(C _k N) + 12 T(C _{e3} N)	τ CN
-	-	116	23 T(C _{e3} N) +10 T(C _k N)	τ CN
-	-	101	51 T(CO) _o +16 T(CO) _m	τ CO
-	-	96	32 T(C _{e3} N) +12 T(C _{e2} N)	τ CN
-	-	86	40 T(C _{e3} N) +14 T(CO) _o +13 T(CC) _n	τ CN
-	-	78	69 T(CO) _o +14 T(CO) _m	τ CO
-	-	77	38 T(C _{e1} N) + 19 T(C _{e3} N)	τ CN
-	-	68	54 T(C _{e1} N)	τ CN
-	-	62	30 T(C _k N) +19 P(C) _k	τ CN
-	-	60	24 T(C _{e1} N) +11 T(C _{e3} N)	τ CN

Tablo 4.9. SAD-3 için gözlenen, hesaplanan dalga sayıları (cm⁻¹) ve potansiyel enerji dağılımları (Devamı)

Deneysel Frek.		Hesaplanan Frek. (B3LYP) ^a	PED (Ks > %10) ^b	Yorumlar
IR	Raman			
-	-	54	45 T(C _{e1} C _{m1})	τ CC
-	-	47	35 T(C _{e2} C _{e3}) +10 T(C _{e1} N)	τ CC
-	-	43	38 T(C _{e1} N) +13 T(C _{e2} C _{e3})	τ CN
-	-	40	48 T(C _{e1} N)	τ CN
-	-	37	18 T(C _{e2} N _i) +16 T(C _{e1} N)	τ CN
-	-	31	46 P(C) _n +17 P(C) _k +12 P(C) _i	Isk.Def.
-	-	24	44 T(C _{e2} C _{e3}) +12 H(C _k NC _{e1}) +12 T(C _{e1} N)	τ CC
-	-	19	42 P(C) _k	ksanten kelebek
-	-	11	22 T(C _{e3} N) +19 T(C _{e2} C _{e3})	τ CN + τ CC
-	-	10	29 T(CC) _k +11 T(C _{e3} N)	τ CC
-	-	8	49 T(C _N C _n)	τ CC

Kısaltmalar: k: ksanten, i: izoindolinon, n: naftal halkalarını; m₁: C₃₈-H₃₉₋₄₁ ve C₅₁-H₅₂₋₅₄ m₂: C₂₉-H₃₀₋₃₂ ve C₄₂-H₄₃₋₄₅, e₁: C₃₅-H₃₆₋₃₇ ve C₄₈-H₄₉₋₅₀, e₂: C₅₈-H₅₉₋₆₀, e₃: C₆₁-H₆₂₋₆₃, o: orto-metoksi ve m: meta-metoksi gruplarını; s: simetrik, as: asimetrik, v: gerilme (K), δ: düzlem içi bükülme (H), γ: düzlem dışı bükülme (P), t: torsiyon (T), mak.; makaslama (scissoring), dal.; dalgalanma (wagging), şem.; şemsiye (umbrella), adm; adımlama (twisting) hareketleridir. ^a B3LYP/6-31G(d,p) için hesaplanan ölçeklendirilmiş faktör 0,9627'dir. ^b kuvvet sabiti %10'dan fazla olanlar alınmıştır.

Alifatik C-H gerilme titreşimleri simetrik ve asimetrik olarak iki şekilde görülür. Asimetrik gerilmeler daha yüksek frekanslarda olduğu görülmektedir. IR spektrumunda alifatik C-H gerilme titreşimleri 3041-2865 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında gözlenmiştir. B3LYP metodunda alifatik C-H gerilme titreşimleri 3035-2861 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında hesaplanmıştır.

Karbonil (C=O) gerilme titreşimleri deneysel spektrum IR'de 1698 cm⁻¹ dalga sayısında, Ramanda 1702 cm⁻¹ dalga sayısında gözlenmiş olup, B3LYP metodunda 1721 cm⁻¹ dalga sayısında hesaplanmıştır.

İmin (C=N) grubuna ait IR bantları ise 1650-1600 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında karbonil bandına nispeten daha yumuşak ancak belirgin keskinlikte pikler şeklindedir (Anacona vd., 2018). İmin gerilme titreşimleri literatüre uygun olarak deneysel IR 'de 1648 cm⁻¹, Raman'da 1652 cm⁻¹ dalga sayısında gözlenmiştir ve B3LYP metodunda 1650 cm⁻¹ dalga sayısında hesaplanmıştır.

IR'de 1636-1015 cm^{-1} dalga sayı aralıklarındaki C=C gerilme titreşimleri Raman'da 1638-1020 cm^{-1} dalga sayısı aralığında deneysel olarak gözlemlenmiş olup, B3LYP metodunda 1619-1006 cm^{-1} dalga sayıları aralığında hesaplanmıştır.

B3LYP metodunda 1342-943 cm^{-1} dalga sayı aralıklarında hesaplaması yapılan C-N gerilme titreşimleri, deneysel IR'de 1349-937 cm^{-1} dalga sayısı, Raman'da 1352-939 cm^{-1} dalga sayısı aralıklarında gözlenmiştir.

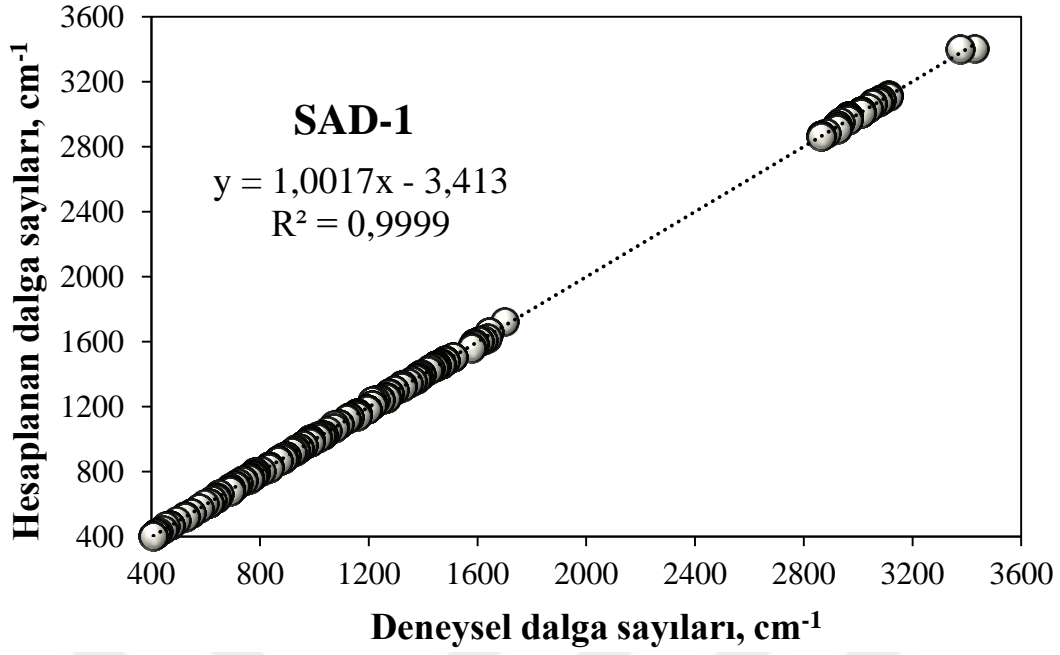
Raman'da 1464-720 cm^{-1} dalga sayı aralığında CNH bükülme titreşimleri IR'de 1465-718 cm^{-1} dalga sayı aralığında gözlenirken B3LYP metodunda 1464-719 cm^{-1} dalga sayı aralığında hesaplanmıştır.

CCH düzlem içi bükülme titreşimleri (δ CCH) IR'de 1517-753 cm^{-1} dalga sayı aralığında, Raman'da 1513-750 cm^{-1} dalga sayı aralığında ve B3LYP metodunda 1501-750 cm^{-1} dalga sayı aralığında hesaplanmıştır.

Düzlem dışı bükülme titreşimleri (γ C) IR, Raman ve B3LYP metodunda 978-402 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlenmiştir.

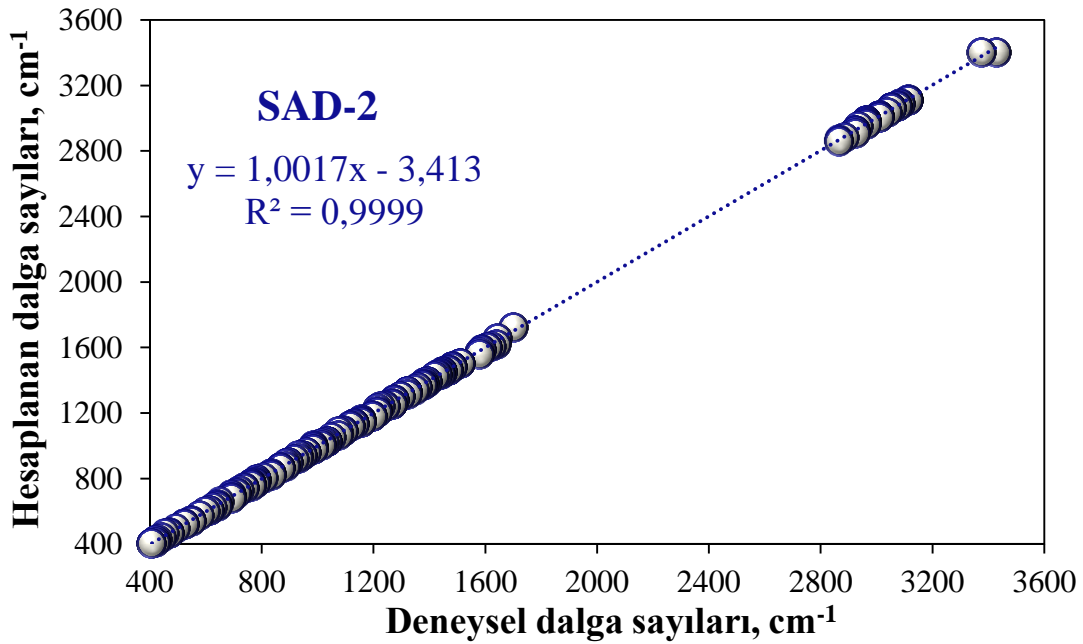
Meta ve orto konumunda naftil halkasına bağlanan metoksi moleküllerinden dolayı C-O gerilme titreşimi gözlenmiştir. B3LYP metodunda 1445 cm^{-1} dalga sayısında hesaplanan (C-O)_o gerilme titreşimi, IR'de 1449 cm^{-1} , Raman'da 1450 cm^{-1} dalga sayısında gözlenmiştir. B3LYP metodunda 1453 cm^{-1} dalga sayısında hesaplanan (C-O)_m gerilme titreşimi ise IR'de 1449 cm^{-1} , Raman'da 1450 cm^{-1} dalga sayısında gözlenmiştir.

Şekil 4.27.'de görüldüğü gibi SAD-1 bileşiği için deneysel ve hesaplanan frekanslar arasındaki korelasyon lineer olup $y = 1,0017x - 3,413$ doğru denklemi elde edilmiştir ve R^2 değeri de 0,9999'dur. SAD-1 için hesaplanan % bağıl hata 0,53'dür.



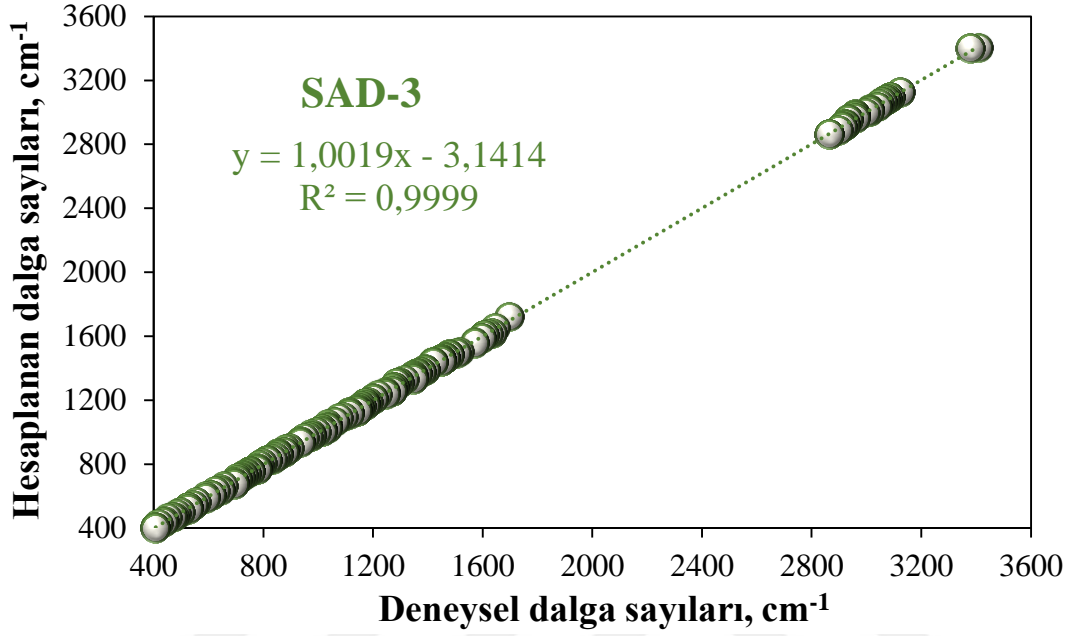
Şekil 4.27. SAD-1 bileşiği için deneysel ve hesaplanan frekanslar arasındaki korelasyon grafiği

Şekil 4.28.'de SAD-2 bileşiği için deneysel ve hesaplanan frekanslar arasındaki korelasyon lineer olup $y = 1,0017x - 3,413$ doğru denklemi elde edilmiştir ve R^2 değeri de 0,9999'dur. SAD-2 için hesaplanan % bağıl hata 0,53'tür.



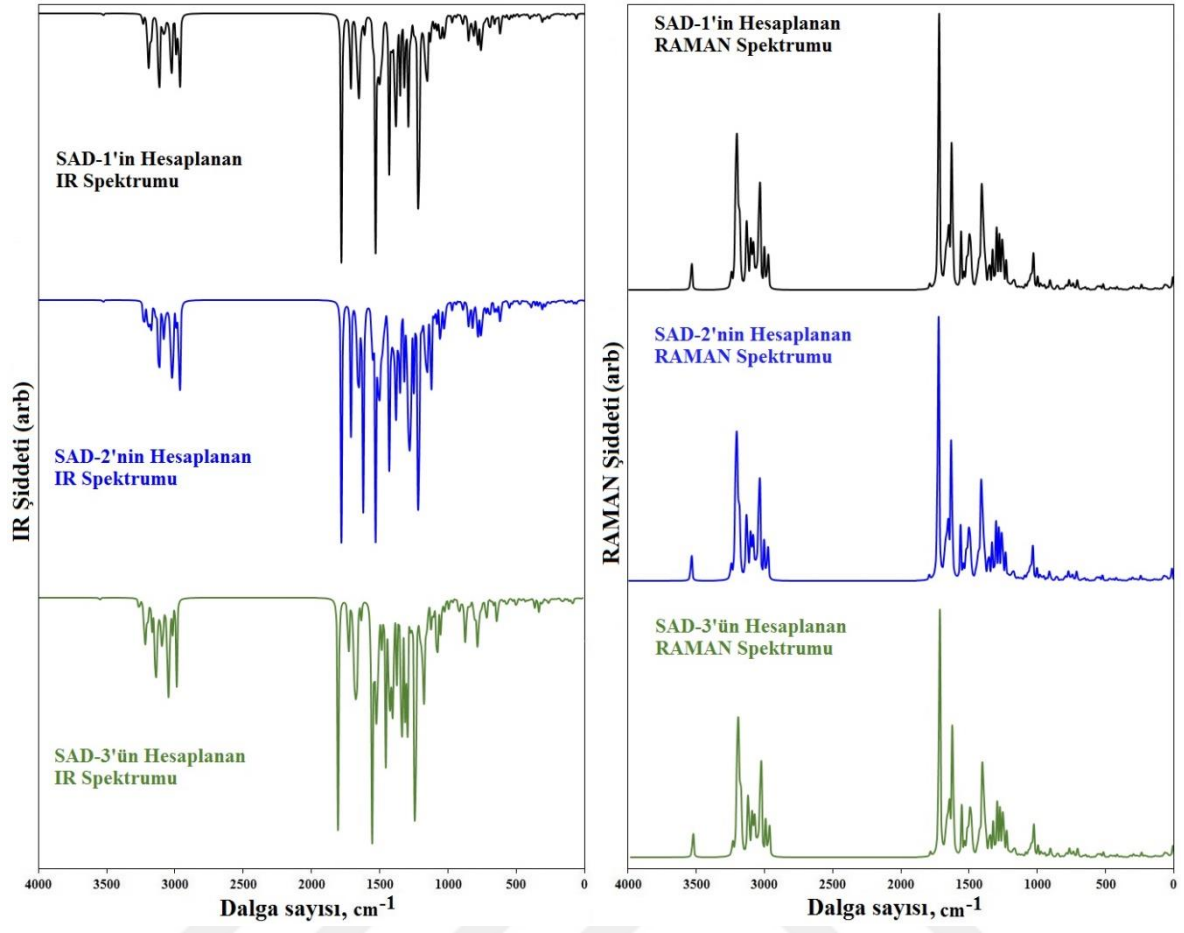
Şekil 4.28. SAD-2 bileşiği için deneysel ve hesaplanan frekanslar arasındaki korelasyon grafiği

Şekil 4.29.'de SAD-3 bileşiği için deneysel ve hesaplanan frekanslar arasında ki korelasyon lineer olup $y = 1,0019x - 3,1414$ doğru denklemi elde edilmiştir ve R^2 değeride 0,9999'dur. SAD-3 için hesaplanan % bağıl hata 0,57'dir.



Şekil 4.29. SAD-3 bileşiği için deneysel ve hesaplanan frekanslar arasındaki korelasyon grafiği

Şekil 4.30.'de teorik olarak hesaplanan SAD-1, SAD-2 ve SAD-3 bileşiklerinin IR ve Raman spektrumları karşılaştırma amacıyla verilmiştir.



Şekil 4.30. SAD bileşikleri için hesaplanan IR ve Raman spektrumlarının karşılaştırılması

5. TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, Rodamin 6G türevi başlangıç maddesi (Rh-EN) ve naftaldehit türevleri olan 1-naftaldehit, 4-metoksi-1-naftaldehit ve 2,3-dimetoksi-1-naftaldehit ile reaksiyonu sonucu 3 adet yeni bileşik (SAD-1/2/3) oluşturulmuştur. SAD-1 bileşiği %71,56, SAD-2 bileşiği %74,76 ve SAD-3 bileşiği %84,10 verim ile elde edilmiştir. Sentezlenen bileşikler DFT/B3LYP/6-311G(d,p) metoduyla optimize edilerek en düşük enerjili yapıları elde edilmiş ve MEP, PED, HOMO-LUMO analizleri yapılmış ve bazı elektronik parametreleri hesaplanmıştır. Bileşiklere ait deneysel spektrumlar alınmış olup teorik olarak hesaplanan değerlerle karşılaştırılması yapılarak aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Kütle spektrumları incelendiğinde sentezlenen bileşiklerin kapalı formül kütleleri ile hesaplanan kütleler birbirleri ile uyumlu çıkmıştır.

¹H-NMR spektrumu'nda azota bağlı hidrojen pikleri SAD-1 bileşiğinde 3,45 ppm, SAD-2 bileşiğinde 3,47 ppm, SAD-3 bileşiğinde 3,52 ppm'de geniş pik olarak elde edilmiştir. Shepelenko ve arkadaşları 3,50 ppm'de azota bağlı proton piklerini gözlemişlerdir (Shepelenko vd., 2023). Ksanten halkasına bağlı metil protonları 1,81 ppm, 1,82 ppm, ve 1,84 ppm'de gözlenmiş olup, Atmaca rodamin boyarmadde sentez çalışmasında 1,85 ppm'de aromatik halkaya bağlı metil protonlarına ait pikleri elde etmiştir (Atmaca, 2017). Özyol'un Rodamin 6G ile yapmış olduğu sentez çalışmalarında köprü karbonunu 65,50-65,90 ppm arasında elde etmiştir (Özyol, 2016). Sentezi gerçekleştirilen SAD-1/2/3 bileşiklerinin ¹³C-NMR spektrumunda izoindolin ve ksanten halkasını birbirine bağlayan köprü karbona ait pikler sırası ile 65,10 ppm, 65,09 ppm ve 65,08 ppm'de gözlenmiştir. Floresans ışık yayan rodamin türevi schiff bazı bileşikleri ile yapılan çalışmada karbonil karbonunu 167 ppm'de gözlenmiş olup (Nazlı, 2020), sentezi gerçekleşen SAD bileşiklerinde karbonil karbonu (C=O) 168,34, 168,45 ve 168,47 ppm'de gözlenmiştir. İmin (C=N) karbonuna ait pikler, karbonil (C=O) piklerine yakın bölgede gözlenmektedir. 161,86, 161,89 ve 159,85 ppm imin karbonlarına ait piklerdir.

Konformerleri verilen tüm bileşiklerde en kararlı yapılar A konformerleri olarak hesaplanmıştır. Gaz fazında hesaplanan en kararlı yapıların bant aralıkları ve global reaktivite tanımlayıcıları karşılaştırılmıştır. SAD-1A, SAD-2A ve SAD-3A bileşiklerinin LUMO-HOMO enerji aralığı (eV) sırasıyla 4,10, 4,17 ve 4,18 eV olarak hesaplanmıştır. HOMO-LUMO enerji farkı incelendiğinde SAD-1A<SAD-2A<SAD-3A, molekül reaktivitesi ise SAD-1A>SAD-2A>SAD-3A şeklinde belirlenmiştir. B3LYP metoduyla

hesaplanan HOMO-LUMO bölgelerinde SAD-1 ve SAD-3 de genellikle ayrı bölgelerde yer alırken SAD-2 molekülünde HOMO ve LUMO yapının tüm alanına dağıldığı gözlenmiştir. SAD-1A, SAD-2A ve SAD-3A bileşiklerinin elektro filisiti indeksi sırasıyla 2,92, 2,49 ve 2,69 eV hesaplanmıştır.

SAD konformerlerinin B3LYP metoduyla hesaplanan MEP haritaları incelendiğinde ksanten halkasına bağlı NH grubu bileşiklerin tamamında nükleofilik bölge olduğu görülmektedir. Bileşiklerde karbonil grubunun yer aldığı alan ise elektrofilik bölge olarak görülmektedir. Bileşiklerde en reaktif bölgeler karbonil grubunun olduğu alan denebilir.

Teorik ve deneysel çalışmalara ait IR ve Raman spektrumlarının aynı bölgelerde pikler verdiği gözlemlenmektedir. Bu durum deneysel sonuçlarla teorik sonuçların uyumlu olduğunu göstermektedir.

Molekülün titreşim frekansları B3LYP/6-311G(d,p) hesaplanmış ve VEDA4 ile GausView 5.08 programları kullanılarak titreşim frekanslarına ait PED tablosu oluşturulmuştur. Hesaplanan frekanslara karşılık deneysel frekanslar karşılaştırılmış ve deneysel frekansları PED yardımıyla yorumlanmıştır.

SAD bileşiklerine ait N-H gerilme titreşimleri deneysel $3429-3362\text{ cm}^{-1}$ ve teorik olarak $3402-3401\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralıklarında hesaplanmıştır. Nazlı'nın rodamin türevi schiff bazı çalışmasında sentezlediği bileşiklerin IR spektrumunda N-H gerilme titreşimleri $3359-3545\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında elde edilmiştir (Nazlı, 2020) ve bulunan değerlerin literatüre uygun olduğu gözlenmiştir.

Rodamin türevi boyarmaddelerin sentezinde karbonil gerilme frekanslarını $\nu(\text{C}=\text{O})$ $1686-1739\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında elde etmiştir (Özyol, 2016). SAD-1/2/3 bileşiklerine ait C=O gerilme frekansları sırası ile IR' de $1688, 1698$ ve 1701 cm^{-1} ; Raman' da $1693, 1697$ ve 1702 cm^{-1} deneysel olarak gözlenmiş olup, $1722, 1721$ ve 1721 cm^{-1} teorik olarak hesaplanmıştır.

SAD-1/2/3 bileşiklerine ait C=N gerilme frekansları sırası ile IR' de $1647, 1644$ ve 1648 cm^{-1} ; Raman' da $1651, 1649$ ve 1652 cm^{-1} deneysel olarak gözlenmiş olup, $1659, 1657, 1650\text{ cm}^{-1}$ teorik olarak hesaplanmıştır.

Naftil halkasında ki C=C gerilim modları deneysel ve teorik olarak $1627-1013\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında yer almaktadır. p-o-m konumlarına bağlanan metoksiler $\nu(\text{C}=\text{C})_n$ titreşim frekansında bir değişiklik meydana getirmemiştir.

$\nu(\text{C-O})_p$, $\nu(\text{C-O})_o$ ve $\nu(\text{C-O})_m$ titreşim frekansları benzerlik göstermektedir. Deneysel ve teorik olarak $1453\text{-}1149\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlenmiştir.

Moleküllerdeki metoksi sayısının artması ve farklı konumlarda bulunması naftil halkasındaki CCH bükülme titreşim frekanslarında azalma eğilimi göstermiş ve frekanslarda $\text{SAD-1}(\text{CCH})_n > \text{SAD-2}(\text{CCH})_n > \text{SAD-3}(\text{CCH})_n$ ilişkisi gözlenmiştir.

Tüm yapılarda CCH düzlem içi bükülme titreşim frekansları spektrumlarında, δ CCH şemsiye $>$ δ CCH dalgalanma $>$ δ CCH adımlama sıralaması gözlenmiştir.

SAD bileşiklerinin tamamında düzlem dışı bükülme titreşimleri (γ C) IR, Raman ve B3LYP metodunda $986\text{-}401\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlenmiştir.

SAD bileşiğinin en kararlı konformeri kullanılmış ve bağlı hataları SAD-1 bileşiğinde %0,53, SAD-2 bileşiğinde %0,54 ve SAD-3 bileşiğinde %0,57 olarak hesaplanmıştır.

6. KAYNAKLAR

- Anacona, J. R., Mago, K., & Camus, J. (2018). Antibacterial activity of transition metal complexes with a tridentate NNO amoxicillin derived Schiff base. Synthesis and characterization. *Applied Organometallic Chemistry*, 32(7), e4374. <https://doi.org/10.1002/aoc.4374>
- Arbeloa, F. L., Arbeloa, T. L., & Arbeloa, I. L. (2001). Photophysical properties of laser dyes: correlations with the lasing characteristics. In *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices* (pp. 209-245). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-012513745-4/50061-5>
- Atmaca, A., (2017). *Bazı Rodamin Türevi Boyar Maddelerin Sentez Ve Karakterizasyonu* (483453). [Yüksek lisans tezi, Bozok Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü]. <https://tez.yok.gov.tr>
- Awad, H., Khamis, M. M., & El-Aneed, A. (2015). Mass spectrometry, review of the basics: ionization. *Applied Spectroscopy Reviews*, 50(2), 158-175. <https://doi.org/10.1080/05704928.2014.954046>
- Balcı, M., (2007) *Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi*. ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık.
- Batchelder, J. S., Zewail, A. H., & Cole, T. (1981). Luminescent solar concentrators. 2: Experimental and theoretical analysis of their possible efficiencies. *Applied Optics*, 20(21), 3733-3754.
- Beija, M., Afonso, C. A., & Martinho, J. M. (2009). Synthesis and applications of Rhodamine derivatives as fluorescent probes. *Chemical Society Reviews*, 38(8), 2410-2433. <https://doi.org/10.1039/B901612K>
- Bossi, M., Folling, J., Belov, V. N., Boyarskiy, V. P., Medda, R., Egner, A., ... & Hell, S. W. (2008). Multicolor far-field fluorescence nanoscopy through isolated detection of distinct molecular species. *Nano letters*, 8(8), 2463-2468. <https://doi.org/10.1021/nl801471d>
- Brielle, E. S., & Arkin, I. T. (2018). Site-specific hydrogen exchange in a membrane environment analyzed by infrared spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(14), 4059-4065. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b01675>

- Buvaneswari, M., Santhakumari, R., Usha, C., Jayasree, R., & Sagadevan, S. (2021). Synthesis, growth, structural, spectroscopic, optical, thermal, DFT, HOMO–LUMO, MEP, NBO analysis and thermodynamic properties of vanillin isonicotinic hydrazide single crystal. *Journal of Molecular Structure*, *1243*, 130856. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130856>
- Chen, X., Pradhan, T., Wang, F., Kim, J. S., & Yoon, J. (2012). Fluorescent chemosensors based on spiroring-opening of xanthenes and related derivatives. *Chemical reviews*, *112*(3), 1910-1956. <https://doi.org/10.1021/cr200201z>
- Cumming, J. G., Davis, A. M., Muresan, S., Haerberlein, M., & Chen, H. (2013). Chemical predictive modelling to improve compound quality. *Nature reviews Drug discovery*, *12*(12), 948-962.
- Erdoğan, M. (2021). A novel dibenzosuberone bridged DA- π -A type dye: Photophysical and photovoltaic investigations. *Journal of Molecular Structure*, *1232*, 130056. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130056>
- Ernzerhof, M., & Scuseria, G. E. (2000). Perspective on “Inhomogeneous electron gas” Hohenberg P, Kohn W (1964) Phys Rev 136: B864. *Theoretical Chemistry Accounts*, *103*, 259-262.
- 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, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, R.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., 531 Ortiz, J.V., Cioslowski, J., Fox, D.J., (2010). *Gaussian 09*, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- GaussView 5.08, (2008). Gaussian Inc., Carnegie Office Park, Pittsburg, USA. and A. Miyawaki, *Brain Cell Biology*, *35*, 229–237.

- Gupta, V.P., (2016). Chapter 5- Density Functional Theory (DFT) and Time Dependent DFT (TDDFT), in *Principles and Applications of Quantum Chemistry*, V.P. Gupta, Editor., Academic Press: Boston. 155-194.
- Hara, C., Tateyama, K., Akamatsu, N., Imabayashi, H., Karaki, K., Nomura, N., ... & Miyawaki, A. (2006). A practical device for pinpoint delivery of molecules into multiple neurons in culture. *Brain cell biology*, 35, 229-237. <https://doi.org/10.1007/s11068-008-9021-z>
- Jamróz, M. H. (2013). Vibrational energy distribution analysis (VEDA): scopes and limitations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 114, 220-230. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.05.096>
- Karakurt, T., (2012). *Bazı Endoperoksit, Triazin ve Schiff Bazı Gruplarını İçeren Bileşiklerin Kristal ve Moleküler Yapılarının Deneysel ve Teorik Yöntemlerle İncelenmesi* (316333). [Doktora tezi, OMÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü]. <https://tez.yok.gov.tr>
- Kobinyi, H., Folkers, G., & Martin, Y. C. (1998). 3D QSAR in drug design, Recent Advances, vol. 3.
- Koopmans, T. (1934). Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms. *physica*, 1(1-6), 104-113.
- Luque, F. J., López, J. M., & Orozco, M. (2000). Perspective on “Electrostatic interactions of a solute with a continuum. A direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects” Miertus S, Scrocco E, Tomasi J (1981) Chem Phys 55: 117. *Theoretical Chemistry Accounts*, 103, 343-345. <https://doi.org/10.1007/s002149900013>
- Mandı, A., Bar, N., Biswas, D., Ray, A., Ghosh, K., Mondal, D., ... & Chowdhury, P. (2024). Rhodamine 6G salicylaldehyde hydrazone-Zn complex: Synthesis, characterization, photochromism, understanding, and application. *Journal of Luminescence*, 271, 120611. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2024.120611>
- Michaels, A. M., Nirmal, M., & Brus, L. E. (1999). Surface enhanced Raman spectroscopy of individual rhodamine 6G molecules on large Ag nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 121(43), 9932-9939. <https://doi.org/10.1021/ja992128q>
- Moro, S., Bacilieri, M., Ferrari, C., & Spalluto, G. (2005). Autocorrelation of molecular electrostatic potential surface properties combined with partial least squares analysis

- as alternative attractive tool to generate ligand-based 3D-QSARs. *Current drug discovery technologies*, 2(1), 13-21. <https://doi.org/10.2174/1570163053175439>
- Nazlı, M.E., (2020). *Floresans ışık yayan rodamin türevi schiff bazı bileşiklerinin sentez ve karakterizasyonu* (620546). [Yüksek lisans tezi, Bozok Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü]. <https://tez.yok.gov.tr>
- Noelting, E., & Dziewoński, K. (1905). Zur kenntniss der rhodamine. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 38(3), 3516-3527.
- Özbek, N., Alyar, S., Memmi, B. K., Gündüzalp, A. B., Bahçeci, Z., & Alyar, H. (2017). Synthesis, characterization, computational studies, antimicrobial activities and carbonic anhydrase inhibitor effects of 2-hydroxy acetophenone-N-methyl p-toluenesulfonylhydrazone and its Co (II), Pd (II), Pt (II) complexes. *Journal of Molecular Structure*, 1127, 437-448. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.07.122>
- Özgen, A., (2012). *Kovalent Olmayan Komplekslerin Sitokiyometri ve Kararlılıklarının Kütle Spektrometresi ile İncelenmesi* (305880). [Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü]. <https://tez.yok.gov.tr>
- Özpozan, T., (1996). *Titreşim Spektroskopisi (IR & RAMAN) Teori ve Uygulamalar*. Erciyes Üniversitesi Yayınları, Yayın No:96, Kayseri, 72.
- Öztürk, E., Irak, Z. T., & Gümüş, S. (2019). (E)-2-((Fenilimino) metil) Fenol Molekülünün Teorik Olarak İncelenmesi. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 9(1), 407-414.
- Özyol, E., (2016). *Rodamin türevi boyar maddelerin sentezi gıda ve çevre örneklerindeki bazı ağır metallerin florimetrik yöntemle tayini* (442481). [Yüksek lisans tezi, Bozok Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü]. <https://tez.yok.gov.tr>
- Parr, R.G., Yang, W., (1989). *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford Science Publication, Newyork, 193.
- Rajasekar, M., Baskaran, P., Mary, J., Meenambigai, S., & Selvam, M. (2024). Review of current developments in rhodamine derivatives-based photoresponsive chemosensors for ion detection. *Inorganic Chemistry Communications*, 112143.
- Raman, C. V., & Krishnan, K. S. (1928). A new type of secondary radiation. *Nature*, 121(3048), 501-502.

- Richardson, S. D., Willson, C. S., & Rusch, K. A. (2004). Use of rhodamine water tracer in the marshland upwelling system. *Groundwater*, 42(5), 678-688.
- Šašić, S., Itoh, T., & Ozaki, Y. (2005). Detailed analysis of single-molecule surface-enhanced resonance Raman scattering spectra of Rhodamine 6G obtained from isolated nano-aggregates of colloidal silver. *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering*, 36(6-7), 593-599. <https://doi.org/10.1002/jrs.1329>
- Scrocco, E., & Tomasi, J. (1978). Electronic molecular structure, reactivity and intermolecular forces: an euristic interpretation by means of electrostatic molecular potentials. In *Advances in quantum chemistry* (Vol. 11, pp. 115-193). Academic Press. [https://doi.org/10.1016/S0065-3276\(08\)60236-1](https://doi.org/10.1016/S0065-3276(08)60236-1)
- Somani, P. R., & Radhakrishnan, S. (2002). Sensitization effect in conducting polyaniline by rhodamine 6G. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 13, 735-741. <https://doi.org/10.1023/A:1021577308155>
- Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski, C. F., & Frisch, M. J. (1994). Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *The Journal of physical chemistry*, 98(45), 11623-11627. <https://doi.org/10.1021/j100096a001>
- Shepelenko, E. N., Podshibyakin, V. A., Dubonosova, I. V., Karlutova, O. Y., Dubonosov, A. D., & Bren, V. A. (2023). Rhodamine 6G-Based Molecular Ion-Active Switches of Optical and Fluorescent Properties. *Russian Journal of General Chemistry*, 93(8), 1989-1997. <https://doi.org/10.1134/S1070363223100298>
- Stuart, B., (1996). *Modern Infrared Spectroscopy*, John Wiley and Sons, Chichester, UK.
- Yang, X. F., Guo, X. Q., & Zhao, Y. B. (2002). Development of a novel rhodamine-type fluorescent probe to determine peroxyxynitrite. *Talanta*, 57(5), 883-890. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00120-0](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00120-0)
- Zhang, X. F., Zhang, Y., & Liu, L. (2014). Fluorescence lifetimes and quantum yields of ten rhodamine derivatives: Structural effect on emission mechanism in different solvents. *Journal of luminescence*, 145, 448-453. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.07.066>

- Woodrooffe, C. C., Lim, M. H., Bu, W., & Lippard, S. J. (2005). Synthesis of isomerically pure carboxylate- and sulfonate-substituted xanthene fluorophores. *Tetrahedron*, *61*(12), 3097-3105. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2005.01.024>
- Xavier, T. S., Kenny, P. T., Manimaran, D., & Joe, I. H. (2015). FT-IR and Raman spectroscopic and DFT studies of anti-cancer active molecule N-{(meta-ferrocenyl) Benzoyl}-l-Alanine-Glycine ethyl ester. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *145*, 523-530. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.02.087>
- Xu, L., Wang, S., Lv, Y., Son, Y. A., & Cao, D. (2014). A highly selective and sensitive photoswitchable fluorescent probe for Hg²⁺ based on bithienylethene-rhodamine 6G dyad and for live cells imaging. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *128*, 567-574. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.03.001>

Sabri Alparslan Deniz Yüksek Lisans Tezi

YOZGAT 2024



T.C.
YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

