

**OKSAZOL MOLEKÜLÜNÜN VE ÇİNKO HALOJENÜR BİLEŞİKLERİNİN
TİTREŞİMLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

Lütfiye ÖZKURT

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ŞUBAT 2014
ANKARA**

Lütfiye ÖZKURT tarafından hazırlanan “OKSAZOL MOLEKÜLÜNÜN VE ÇİNKO HALOJENÜR BİLEŞİKLERİNİN TİTREŞİMLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Şenay YURDAKUL

Tez Danışmanı, Fizik Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Semra BİLGİÇ

Kimya Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Prof. Dr. Şenay YURDAKUL

Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Akif ÖZBAY

Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 13 / 02 / 2014

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada aldığım her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Lütfiye ÖZKURT

**OKSAZOL MOLEKÜLÜNÜN VE ÇİNKO HALOJENÜR BİLEŞİKLERİNİN
TİTREŞİMLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Lütfiye ÖZKURT

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Şubat 2014

ÖZET

Bu çalışmada C_3H_8NO genel formülü ile verilen oksazol ligandının IR spektrumu kaydedilip bu liganda ait titreşim frekans ve kipleri saptandı. Ligandın titreşim frekansları için işaretleme önerildi. Gaussian03 bilgisayar programı yardımıyla ligandın teorik titreşim frekans değerleri elde edildi ve bu değerler deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı. Ayrıca ZnX_2L_2 [$X= Cl, Br, I; L = C_3H_3NO$] genel formülü ile verilen bileşikler ilk defa elde edildi. Komplekslerin IR spektrumları kaydedilerek titreşim frekans ve kipleri saptandı; C, H, N analizi sonuçları verildi. Bileşiklerin ligand frekanslarında bileşik oluşumu nedeniyle, ligand molekülüne göre kaymalar gözlemlendi.

Bilim Kodu : 202.1.008

Anahtar Kelimeler : oksazol, kırmızı-altı spektroskopisi, DFT

Sayfa Adedi : 53

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Şenay YURDAKUL

**EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDY ON VIBRATIONS OF
OXAZOLE AND ITS ZINC HALIDE COMPLEXES**

(M. Sc. Thesis)

Lütfiye ÖZKURT

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

February 2014

ABSTRACT

In this study the IR spectrum of oxazole ligand which has a molecular formula of C_3H_3NO was recorded, its vibrational frequencies and modes were determined. Vibrational assignments were proposed for the ligand. Theoretical vibrational frequencies of the ligand were obtained by the aid of Gaussian03 computer software and then those were compared with the experimental data. Besides, general formula of ZnX_2L_2 [$X= Cl, Br, I; L = C_3H_3NO$] with compounds given have been prepared for the first time. The IR spectra of complexes were reported, and vibrational frequencies and mode were obtained. The result of the C, H, N analysis of the complexes were also given. Due to the complexation, frequency shifts with respect to the free ligand were observed.

Science Code : 202.1.008

Key Words : oxazole, infrared spectroscopy, DFT

Page Number : 53

Supervisor : Prof. Dr. Şenay YURDAKUL

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren Sayın Hocam Prof. Dr. Şenay YURDAKUL'a şükranlarımı sunarım.

Kırmızı-altı spektrumlarının kaydedilmesine ve Gaussian programının kullanılmasına yardımcı olan Dr. Serdar BADOĞLU'na, çalışmalarım süresince verdikleri destek ve yardımlarından dolayı Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalı yüksek lisans öğrencisi Ömer SEVGİLİ'ye ve doktora öğrencisi Abdullah ATILGAN'a teşekkür ederim.

Ayrıca maddi ve manevi yardımlarını hiçbir zaman eksik etmeyen aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİ	3
2.1. Spektroskopi Nedir?	3
2.2. Elektromanyetik Spektrum.....	3
2.3. Kırmızı-altı Spektroskopisi	5
2.4. Kırmızı-altı (IR) Spektrometreler.....	9
2.5. Çift ışınlı kırmızı-altı (IR) spektrometresi.....	10
2.5.1. FTIR spektrometresi	10
2.6. Normal Titreşimler ve IR aktiflik.....	12
2.6.1. Klasik teoriye göre IR aktiflik	12
2.6.2. Kuantum teoriye göre IR aktiflik	13
2.7. Molekül Simetrisi ve Titreşim Türleri.....	14
2.7.1. Molekül simetrisi	14
2.7.2. Çok atomlu moleküllerin titreşim türleri	15
2.8. Moleküllerin Titreşim Frekans ve Kiplerinin Tayini	18
2.8.1. Grup frekansları	19
2.8.2. Karşılıklı çakışmama ilkesi.....	20

2.8.3. Çok atomlu moleküllerin titreşimleri.....	20
2.9. Moleküler Modelleme	21
2.9.1. Enerji ifadeleri ve yoğunluk fonksiyonu teorisi.....	21
2.9.2. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi	22
2.9.3. Temel setler.....	23
2.9.4. Geometrik optimizasyon	24
3. DENEYSEL METOT	27
3.1. Kullanılan Teknik ve Cihazlar.....	27
3.2. ZnX_2L_2 [X = Cl, Br, I; L=C ₃ H ₃ NO] Bileşiklerinin Elde Edilişi ve Analizi...	27
4. TEORİK METOT	28
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	29
5.1. Ligandın DFT Yöntemiyle Hesaplanmış Parametreleri	29
5.2. Oksazol Molekülünün Temel Titreşimleri	32
5.3. Teorik Elektronik Özellikler	37
5.4. Çinko Halojenür Bileşikleri.....	38
6. SONUÇ	48
KAYNAKLAR	50
ÖZGEÇMİŞ	53

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri ve ilgili spektroskopi dalı.....	5
Çizelge 2.2. Kırmızı-altı spektrum bölgeleri	6
Çizelge 2.3. Bazı grup frekansları.....	19
Çizelge 3.1. ZnX_2L_2 [X = Cl, Br, I; L = C_3H_3NO] bileşiklerinin kimyasal analiz sonuçları	27
Çizelge 5.1. Oksazol molekülünün optimize geometrik parametreleri.....	30
Çizelge 5.2. C_s nokta grubunun karakter çizelgesi	32
Çizelge 5.3. Oksazol molekülünün teorik ve deneysel titreşimsel frekansları ve PED (%) dağılımı	34
Çizelge 5.4. Oksazol molekülünün atomik yükleri (e) ve dipol momentini (Debye).....	37
Çizelge 5.5. Oksazol molekülünün toplam enerjisi, HOMO, LUMO enerjileri ve enerji bant aralıkları.....	38
Çizelge 5.6. ZnX_2L_2 Bileşiklerinin gözlenen titreşim modları	45

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Elektromanyetik dalganın şematik gösterimi	3
Şekil 2.2. İki atomlu bir molekülün enerji diyagramı	8
Şekil 2.3. Çift Işınlı IR Spektrometrenin blok diyagramı	10
Şekil 2.4. Fourier Transform IR Spektrometrenin şematik gösterimi.....	11
Şekil 2.5. Simetrik gerilme.....	15
Şekil 2.6. Asimetrik gerilme	15
Şekil 2.7. Açık bükülme titreşimleri	16
Şekil 2.8. Makaslama titreşimleri.....	16
Şekil 2.9. Düzlem içi sallanma titreşimleri	17
Şekil 2.10. Düzlem dışı dalgalanma titreşimleri	17
Şekil 2.11. Düzlem dışı kıvrırma titreşimleri	17
Şekil 2.12. Burulma titreşimleri	18
Şekil 2.13. Düzlem dışı açı bükülme	18
Şekil 2.14. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı	25
Şekil 2.15. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi.....	25
Şekil 5.1. Oksazol molekülünün atomlarının numaralandırması.	29
Şekil 5.2. Bağ uzunluklarında çözücü nedeniyle hesaplanan değişimler.....	31
Şekil 5.3. Oksazol molekülünün deneysel FT-IR spektrumu	36
Şekil 5.4. $ZnCl_2L_2$ bileşiğinin önerilen yapısı	39
Şekil 5.5. $ZnCl_2L_2$ bileşiğinin deneysel FT-IR spektrumu	42
Şekil 5.6. $ZnBr_2L_2$ bileşiğinin deneysel FT-IR spektrumu	43

Şekil	Sayfa
Şekil 5.7. ZnI ₂ L ₂ bileşiğinin deneysel FT-IR spektrumu.....	44

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
μ	Elektrik dipol momenti
v_s	Simetrik gerilme
v_{as}	Asimetrik gerilme
δ	Açı bükülmesi
τ	Burulma
E^{XC}	Değiş tokuş enerjisi
ρ	Elektron yoğunluğu
G	Kuvvet sabiti
σ_h	Kağıt düzlemi yansıma elemanı
Kısaltmalar	Açıklama
DFT	Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi
FTIR	Fourier Dönüşümlü IR
HF	Hartree-Fock yöntemi
IR	Kırmızı-altı
PES	Potansiyel Enerji Yüzeyi
PM3	Parametrik Metod 3

1. GİRİŞ

Oksazol kaynama noktası 69-70°C, yoğunluğu 1,050g/cm³ olan sıvı bir maddedir. Molekül formülü C₃H₃NO ve molekül ağırlığı 69,06 g/mol'dür.

Oksazol; beşli halka yapısına sahip organik bir moleküldür. Sarımsı bir sıvı olup piridin gibi kokar. Eter ve alkolde çözünebilir, suda ise az çözünür. Oksazol ve türevleri; pestisitler, boyalar, tekstil yan ürünleri ve plastik ürünler gibi endüstriyel uygulamalarda; ilaçlar ve biyokimyasallarda yapı taşı olarak kullanılır [1].

Oksazol biyolojik aktifliğe sahip önemli bir moleküldür ve moleküler yapının kendisi veya bir parçası olarak karşımıza çıkabilir [2].

Sülfametoksazol, bakteriyel ve antibiyotik olarak geniş ölçüde kullanılır [3]. Oksazol türevleri doğada nadiren bulunur. Bazı türevleri bitkilerden elde edilir veya standart yöntemlerle sentezlenir. Antimon oksitleri ile kalayın varlığında; gaz fazında amonyak, oksijen ve propilenin reaksiyona sokulmasından oksazol ailesi elde edilir. Oksazolün endüstriyel üretimi açısından bu yöntemin verimi çok düşüktür (%5). Buna karşın maliyeti düşüktür ve çıkan ürünlerin birbirinden ayrıştırılması çok kolaydır [4].

Oksazol, N=C-O grubu içeren beş üyeli heterohalkalı bir moleküldür. Oksazol halkası; deniz canlıları, bitkiler (kahve, yer fıstığı, vs.), mantarlar gibi pek çok canlı sistemde doğal olarak bulunur. Son yıllarda, oksazol içeren ve ilginç biyolojik özelliklere sahip olan doğal ürünlerin tam sentezi ile ilgili çalışmaların sayısı artmıştır. Özellikle, farklı deniz canlılarından yalıtılan oksazol içerikli moleküller, giderek artan sayıdaki doğal ürünlerde çeşitli farmakolojik amaçlarla kullanılmaktadır (ateş düşürücü, antibakteriyel, antibiyotik, antiviral, analjezik ve antitümör ilaçlar). Bazı oksazoller sintilatör özellik gösterir ve beyazlatıcı floresan ajan olarak kullanılır, ayrıca boyalara ve pigmentlere katılır. Oksazolün pratikte kullanımı; pestisitler, elektrofotografik malzemelerin üretimi, deterjan katkıları, hidrolik sıvıları ve yağlar gibi diğer endüstriyel alanlara da genişlemiştir [5].

Kırmızı-altı (IR) spektrumu saf sıvı durumunda çekilmiştir. Molekölün C_s nokta grubunda olduğu bilinmektedir.

Bu çalışmada, molekülün IR spektrumu çekildi. Titreşim frekansları ve geometrik parametreleri DFT (B3LYP) teorisinden faydalanarak gaz fazında, kloroform ve etanol içinde teorik olarak hesaplandı, mevcut deneysel verilerle karşılaştırıldı.

Ayrıca ligandın bazı çinko halojenürlü bileşikleri hazırlanmış ve titreşimsel spektrumları incelenmiştir. Hazırlanan bileşikler $ZnCl_2L_2$, $ZnBr_2L_2$ ve ZnI_2L_2 dir (L=ligand). Elde edilen bileşiklerin C, H, N analiz sonuçları verilmiştir.

Hesaplamalar bir kişisel bilgisayarda GAUSSIAN03 paket programı ile yapılmıştır. Deneysel Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü araştırma laboratuvarında yapılmış, örneklerin IR spektrumları Bruker Vertex 80 FT-IR spektrometresinde, ATR aparatı kullanılarak $4000-550\text{ cm}^{-1}$ aralığında kaydedildi ve bileşiklerin elemental analizleri de GmbH varioMICRO CHNS-932 cihazı ile ODTÜ Merkezi Laboratuvar'da yapıldı.

2. TEORİK BİLGİ

2.1. Spektroskopi Nedir?

Spektroskopi olarak adlandırılan fizik dalının konusunu madde ile elektromanyetik dalganın etkileşmesinin incelenmesi oluşturur.

Bu etkileşmeler:

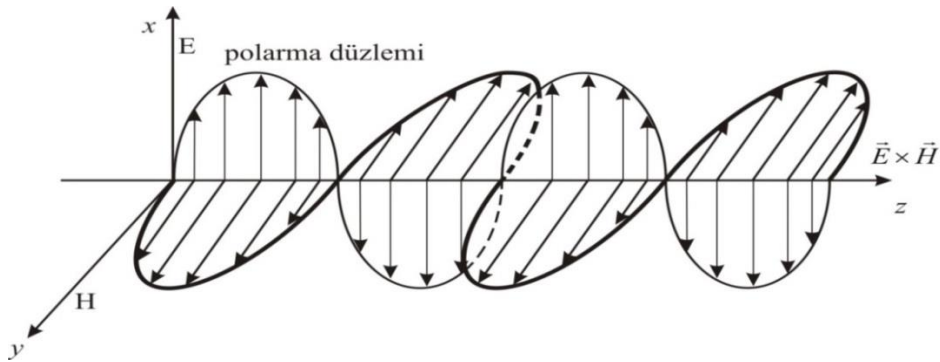
- molekül simetrisi,
- bağ uzunluğu,
- bağ açıları

gibi molekülün yapısı hakkında temel bilgileri verir [6].

2.2. Elektromanyetik Spektrum

Elektromanyetik dalga uzayda titreşen birbirine dik elektrik ve manyetik alan bileşenlerinden meydana gelir. Elektromanyetik dalganın ilerleme doğrultusu bu iki alanın oluşturduğu düzleme dik bir yödedir. Titreşim yönü dalganın ilerleme yönüne diktir.

Örneğin; düzlem bir elektromanyetik dalgada elektrik alan +x eksenine yönünde, manyetik alan +y ekseninde salınım yapıyorsa, dalganın ilerleme yönü bu iki eksene dik olan +z eksenine yönünde olacaktır.



Şekil 2.1. Elektromanyetik dalganın şematik gösterimi

Maddenin elektromanyetik dalga ile etkileşimi maddenin elektrik özelliklerinin (elektrik dipol, elektrik kuadrupol, vb.) elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeniyle ya da maddenin manyetik özelliklerinin (manyetik dipol vb.) elektromanyetik dalganın manyetik alan bileşeni ile olur [7].

Maddenin elektromanyetik dalga ile etkileşmesi sonucunda madde tarafından soğurulan veya salınan enerji

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h \Delta \nu \quad (2.1)$$

eşitliği ile verilmektedir.

Bu eşitlikte:

ΔE : molekülün iki enerji seviyesi arasındaki fark,

h : Planck sabiti,

ν : elektromanyetik ışımının frekansıdır [6].

Moleküler spektroskopi:

- elektronik spektroskopi,
- titreşimsel spektroskopi,
- dönü spektroskopisi,
- nükleer spektroskopi olmak üzere dört ana gruptur. Bu spektroskopi türleri elektromanyetik spektrumun farklı bölgelerinde kullanılırlar.

Elektromanyetik dalganın madde ile etkileşmesi dalga boyuna ve moleküllerle etkileşme durumuna bağlı olarak çeşitli bölgelere ayrılmaktadır. Bu bölgeler Çizelge 2.1' de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri ve ilgili spektroskopik dalı [6]

Bölge	Dalga boyu	Spektroskopik türü
Radyo Dalgaları	300m – 3m	NMR ve NQR (çekirdek-spin geçişleri)
Mikrodalga	30m – 0,3m	ESR (elektron-spin geçişleri ve moleküler dönü)
Kırmızı-Altı	300µm-1µm	IR (moleküler dönü ve titreşim)
Görünür-Morötesi	1µm-30nm	UV (dış kabuk elektronik geçişleri)
X-Işınları	10nm-30pm	XRD (iç kabuk elektronik geçişleri)
γ-Işınları	30pm-0,3pm	Nükleer (çekirdek geçişleri, çekirdeğin enerji durumları)

Dönme olayı 10^{-10} s, titreşim hareketi 10^{-12} s sürede tamamlanır. Elektronun bir elektronik seviyeden başka bir elektronik seviyeye geçişi ise yaklaşık olarak 10^{-15} s de gerçekleşir. Bu nedenle elektronik geçişler diğer tür hareketlere göre çok hızlı olur [8]. Elektronik spektrumlar görünür ve mor-üstü bölgede, titreşim spektrumları kırmızı-Altı bölgede, dönü spektrumları kırmızı-Altı ve mikrodalga bölgesinde, nükleer spektrumlar ise radyo frekans ve γ -ışınları bölgesindedir [9].

2.3. Kırmızı-Altı Spektroskopisi

Kırmızı-Altı (IR) spektroskopisi, yeni bir alan değildir. Ünlü fizikçi Sir Isaac Newton'un 1666'da bir prizmadan geçen beyaz ışığın gözle görünür spektrumun renklerine ayrıldığını keşfetmesiyle ortaya çıkan kırmızı-Altı spektroskopisi W. Coblentz tarafından 1905'de sistematik olarak kullanılmaya başlandı [10, 11].

Kırmızı-Altı spektroskopisi organik kimyada özellikle kimyasal bileşiklerin yapılarının incelenmesi aşamasında kullanılan yaygın bir yöntemdir. Maddenin yapısındaki moleküller hakkında bilgi edinmeyi sağlayan; molekülün katı, sıvı ve gaz fazlarındaki yapılarını ve diğer moleküllerle etkileşimlerini inceleyen spektroskopik tekniklerden biridir [12].

Kırmızı-altı spektroskopisinin temeli *elektromanyetik dalganın moleküller ya da fonksiyonel gruplar tarafından soğurulmasına* dayanır [13]. Madde enerjiyi soğurduktan sonra atomlar arasındaki titreşim hareketleri şiddetlenir. Titreşim hareketleri sonucu, molekülde bir dipol değişimi oluşur ve bu değişimi kullanarak spektrum elde edilir [14].

Eş atomlu moleküller (N_2 , O_2 ve Cl_2 vb.) ve asal gazlar dışındaki bütün moleküller kırmızı-altı ışınları soğurur. Yani herhangi bir bileşiğin kırmızı-altı spektrumu (eş atomlu moleküller hariç) kendisine özgü bir çeşit parmak izi gibidir. Kırmızı-altı soğurma yapabilen moleküllere *kırmızı-altı aktiftir* denir. N_2 , O_2 ve Cl_2 gibi moleküllere de *kırmızı-altında aktif olmayan moleküller* denir [11].

Kırmızı-altı bölgesi:

1.Yakın Kırmızı-altı

2.Orta Kırmızı-altı

3.Uzak Kırmızı-altı olmak üzere üç bölgeye ayrılır. Çizelge 2.2’de kırmızı-altı bölgeleri görülmektedir [6].

Çizelge 2.2. Kırmızı-altı spektrum bölgeleri

Bölge	Dalga boyu Aralığı(μm)	Dalga sayısı Aralığı(cm^{-1})	Frekans Aralığı(Hz)
Yakın IR	0,78-2,50	12800-4000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
Orta IR	2,5-50,0	4000-200	$1,2 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{12}$
Uzak IR	50-1000	200-10	$6,0 \times 10^{12}$ - $3,0 \times 10^{11}$

- Yakın IR Bölgesi:* Bu bölgede moleküler titreşim frekanslarının üst ton veya harmoniklerinin gözlemlendiği bölgedir.
- Orta IR Bölgesi:* Bu bölge moleküler temel titreşimlerinin çoğunun gözlemlendiği bölge olduğundan spektroskopide en çok bu bölge kullanılmaktadır.
- Uzak IR Bölgesi:* Bu bölge ise ağır atomların titreşim frekanslarının ve örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir [6]. Düşük frekanslardaki titreşimleri veya

dönmeleri dedekte etmek güç olduğundan uzak kırmızı-altı bölgesi kimyasal spektroskopide nadiren kullanılır [10].

Serbest bir molekülün toplam enerjisi; elektronik enerjisi, titreşim enerjisi, dönme enerjisi, nükleer dönme enerjisi olmak üzere dört kısımda incelenmektedir. Nükleer dönme enerjisi diğer enerjilerin yanında çok küçük olmasından dolayı ihmal edilebilir. Born-Oppenheimer yaklaşımı titreşim, elektronik ve dönme enerjilerinin birbirlerinden çok farklı olduklarını varsaymaktadır [15]. Bu yaklaşıma göre bir molekülün toplam enerjisi:

$$E = E_{elek} + E_{tit} + E_{dön} \quad (2.2)$$

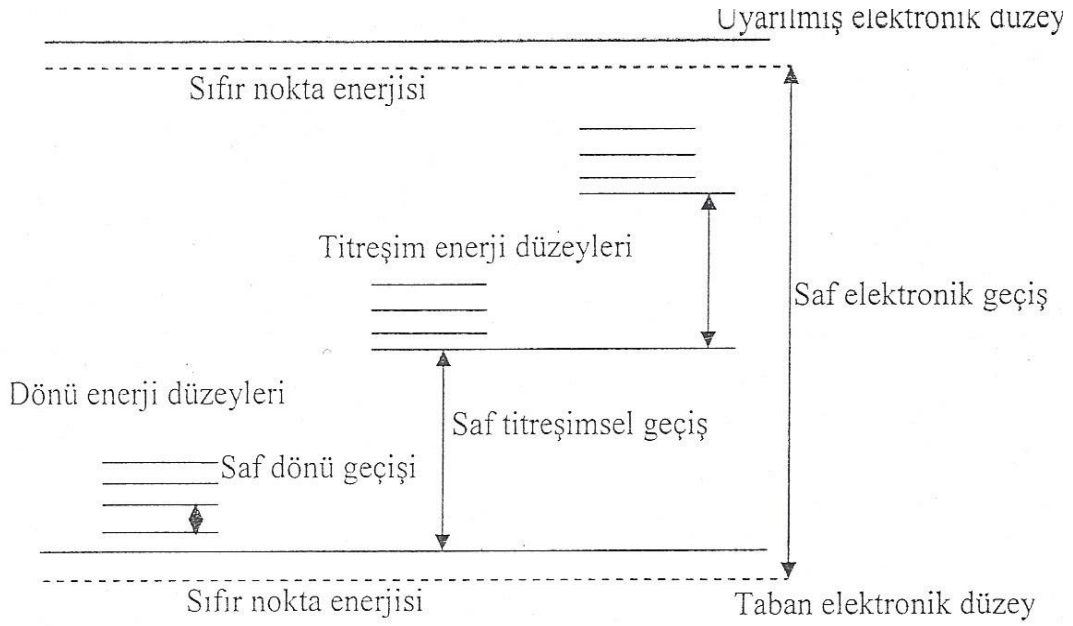
eşitliği ile verilir.

- (a) E_{elek} : moleküldeki elektronların hareketinden kaynaklanan *elektronik enerji*,
- (b) E_{tit} : moleküldeki atomların titreşiminden kaynaklanan *titreşim enerjisi*,
- (c) $E_{dön}$: molekülün dönmesinden kaynaklanan *dönü enerjisi*dir [6].

Şekil 2.2’de iki atomlu bir molekülün enerji seviyeleri diyagramı görülmektedir. Bir moleküldeki toplam enerji değişimlerinin birbirlerine göre oranları:

$$\Delta E_{elek} \approx \Delta E_{tit} \cdot 10^3 \approx \Delta E_{dön} \cdot 10^6 \quad (2.3)$$

olarak yazılır [10]. Bu enerjilerin her birinin incelenmesi için farklı teorik ve deneysel metotlar gerekmektedir. Kırmızı-altı spektroskopisi, moleküllerin titreşim hareketleriyle ilgilenir [6].



Şekil 2.2. İki atomlu bir molekülün enerji diyagramı

Bir molekülün titreşim enerjisi,

$$E_{vib} = \left(v + \frac{1}{2} \right) \bar{\nu} - \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \chi \bar{\nu} \quad \text{cm}^{-1} \quad (2.4)$$

eşitliğiyle verilir.

Burada eşitliğin sağ tarafındaki ilk terim harmonik, ikincisi ise anharmonik katkıya karşılık gelmektedir.

v : titreşimsel kuantum sayısı,

$\bar{\nu}$: dalga sayısı,

χ : anharmoniklik sabitidir.

$v = 0$ durumu taban titreşimsel enerji düzeyine, $v \geq 1$ ise uyarılmış titreşimsel enerji düzeylerine karşılık gelmektedir.

$v : 0 \rightarrow 1$ geçişine ($\Delta v = \pm 1$) *temel geçiş*,

$v : 0 \rightarrow 2, 3, \dots$ ($\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$) geçişlerine ise *üst ton geçişleri* denir. $0 \rightarrow 1$ geçişi en şiddetli geçiştir.

Uyarılmış titreşim seviyelerinden başlayan geçişler ise $v : 1 \rightarrow 2$, $v : 2 \rightarrow 3$ şeklinde olup *sıcak bant* adını alırlar. Sıcak bant geçişleri kuvvetsizdirler ve geçiş olasılıkları azdır.

$v = 0$ durumundaki titreşim enerjisi en küçük titreşim enerjisi olup;

$$E = \frac{1}{2} h \nu \text{ erg veya } E_{\text{it}} = \frac{1}{2} \nu \text{ cm}^{-1} \quad (2.5)$$

dir. Bu enerjiye *sıfır nokta enerjisi* denir. Moleküller mutlak sıfır sıcaklığında bile titreşirler.

Kırmızı-altı spektroskopisi sayesinde molekül simetrisi ve bağ kuvveti gibi özellikler hakkında bilgi edinmek mümkündür [6].

2.4. Kırmızı-altı (IR) Spektrometreler

Günümüzde kırmızı-altı spektrometreleri, teknolojik olarak oldukça geliştirilmiş ve pozitif bilimlerden, tarıma, eczacılığa ve hatta adli tıpta suç delillerini incelemeye kadar uzanan geniş bir uygulama alanına sahiptir [11].

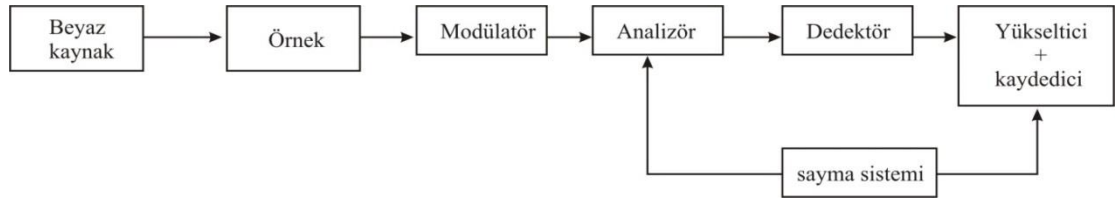
Kırmızı-altı spektroskopisinde örnekten geçen veya soğurulan ışın incelenir. Kırmızı-altı spektrometresini kaynak, monokromatör ve detektör olmak üzere üç kısımda inceleyebiliriz. Birçok spektrometrede kaynaktan çıkan ışınlar aynalar aracılığıyla ikiye bölünerek yarısı numuneden, diğer yarısı ise referanstan geçirilir. Referans ışını ve numuneden çıkan ışın monokromatörde dalga boylarına ayrılır ve detektör üzerine düşürülerek elektrik sinyaline çevrilir.

Monokromatör olarak optik ağlar ve prizma, malzeme olarak da bu bölgedeki frekanslara geçirgen olan bazı kristal tuzlar kullanılmaktadır. Yüksek frekanslarda ise ayırma gücü daha iyi olduğu için optik ağ (grating) kullanılmaktadır. Sinyal tespiti için ise ısı etkisine dayalı termal detektörler veya yarı iletken kristallerden

yapılan foto iletkenliğe dayalı detektörler kullanılmaktadır. Bolometreler, termo çiftler ve Golay hücreleri en çok kullanılan termal detektörlerdir [6].

2.5. Çift Işınlı Kırmızı-altı (IR) Spektrometresi

Çift ışınlı kırmızı-altı spektrometresinin blok diyagramı Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3. Çift Işınlı IR Spektrometrenin blok diyagramı [7]

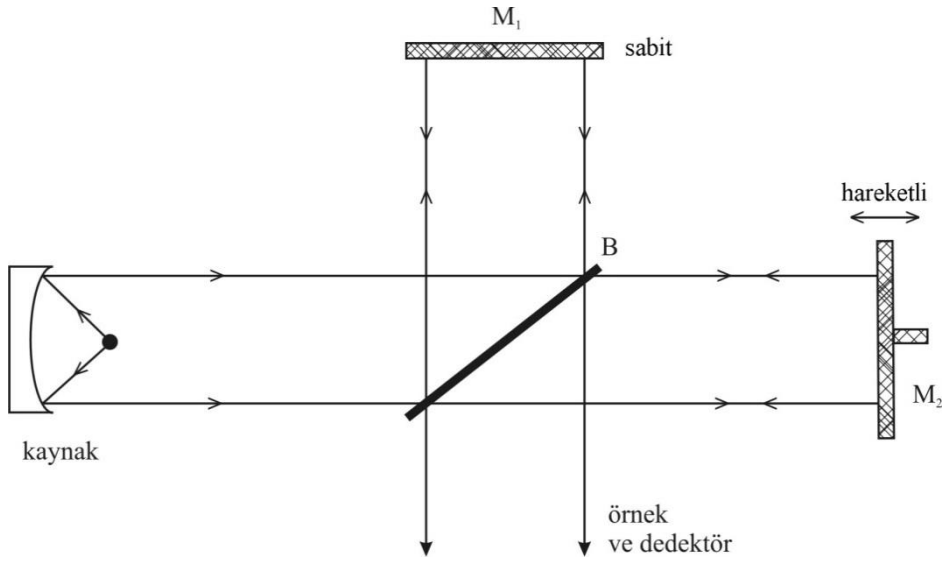
Kırmızı-altı spektroskopisinde, incelenecek örnek bu bölgedeki bütün dalga boylarını içeren beyaz kaynak ile ışınlanmaktadır. Analizöre ihtiyaç vardır çünkü örnekten geçen veya soğurulan ışık incelenir. Analizör optik ağı veya prizma olabilir. Prizma olarak NaCl ve KBr gibi alkali halojenler kullanılmaktadır. Kırmızı-altında kaynak olarak kullanılan maddeler şunlardır:

Nernst Glower: nadir toprak elementleri oksitlerinden oluşmuştur. 1200 – 2200 K arasında akkor haline gelerek ışımaya yarar.

Globar: silikon karbür çubuktur. 1300 – 1500 K civarında akkor haline gelip kırmızı-altı bölgede ışımaya yarar [9].

2.5.1. FTIR spektrometresi

FTIR spektrometresi, Michelson interferometresi esasına dayanmaktadır. Kaynak olarak lazer kullanılır, bu nedenle monokromatör ihtiyacı yoktur. Tüm frekansların örnekle aynı anda etkileşmesi sağlanır. Tüm frekansları içeren bu bilgilerin zamanla değişimi izlenir [6]. Bu tür uygulamalarda spektrum, frekans ölçeği yerine zaman ölçeğinde elde edilir [7].



Şekil 2.4. Fourier Transform IR Spektrometrenin şematik gösterimi

Şekil 2.4'te görüldüğü gibi, kaynak tarafından yayınlanan monokromatik radyasyon B'de, B'nin M_1 ve M_2 aynalarına olan uzaklıklarına bağlı olarak ya yapıcı, ya da yıkıcı girişim oluşturmaktadır. Yol farkı dalga boyunun tam katları ise B'de yapıcı, yani parlak saçak; yol farkı dalga boyunun yarı katları ise yıkıcı yani yok edici girişim oluşmaktadır. M_2 aynası B'ye yaklaştıkça veya B'den uzaklaştıkça radyasyon şiddetinde olan değişim detektör tarafından algılanır. Kaynağın ν_1 ve ν_2 olan iki farklı monokromatik frekans yaydığı kabul edilsin. M_1 ve M_2 aynaları tarafından gerçekleştirilen girişim olayı ν_1 ve ν_2 'nin farklı olması ile daha karmaşık hale gelir. M_2 hareket ettikçe şiddet dalgalanmaları daha karmaşık hale gelir. Bu ise matematiksel Fourier dönüşümü yapılarak basitleştirilir. Gözlenen dalgalanmalardan ve ν_1 ve ν_2 'nin şiddetlerinden giderek orijinal frekansları hesaplamak mümkündür. Burada aynanın zamana karşı hareketi çok-kanallı bilgisayar ile detektör sinyalini toplamayı sağlar. Zaman ölçeğinde elde edilen bilgiler interferogram olarak adlandırılmaktadır. İnterferogram soğurma spektrumunun Fourier dönüşümüdür. Cihazda bulunan bilgisayar ters Fourier dönüşümü yaparak zaman ölçeğinde alınan bilgileri frekans ölçeğindeki bilgilere dönüştürür. Böylece alışılan türdeki soğurma spektrumu elde edilmiş olur. Bilgisayarın bir başka rolü de zaman ölçeğindeki spektrumu birçok kez elde etmek, bu bilgiyi belleğinde biriktirmek ve böylece toplam sinyalin elektronik gürültüden bağımsız bir şekilde ölçümünü sağlamaktır.

F.T. spektrometrenin büyük avantajı hızıdır. Tüm spektrum interferogramda toplandığından, bilgisayar ile bir saniyede spektrum alınır. Bunun için bu aletlerde hızlı sinyal üreten piezoelektrik detektörler kullanılır [7].

2.6. Normal Titreşimler ve IR aktiflik

Madde üzerine gelen kırmızı-altı ışımının frekansı ile molekülün temel modlarından birinin frekansı aynıysa, atom veya molekül ışımayı soğurur [16]. Böylece atom veya molekül taban titreşimsel enerji durumundan daha yüksek titreşimsel enerji durumuna uyarılmış olur [7]. Böylece molekülün bu modla ilgili titreşim hareketi şiddetlenmiş olur. Bir molekülün kırmızı-altında soğurma yapabilmesi için titreşim sırasında değişen bir dipol momentini olması gerekir. Bu kırmızı-altında *aktiflik şartı* olarak bilinir. Bağ gerildikçe ve sıkışıkça dipol moment değişir [16].

Kırmızı-altı bölgedeki soğurma olayı klasik ve kuantum teoriye göre iki farklı yaklaşımda incelenebilir [17].

2.6.1. Klasik teoriye göre IR aktiflik

Klasik teoriye göre, bir molekülün titreşim bandının kırmızı-altı spektroskopisinde gözlemlenebilmesi için, bu molekülün titreşimi sırasında elektriksel dipol momentindeki veya bileşenlerinden en az birindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekmektedir [8].

Bu aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$(\partial\mu_i / \partial q_k) \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (2. 6)$$

Molekülün elektrik dipol momentini, kartezyen koordinat sisteminde μ_x, μ_y, μ_z şeklinde üç bileşene sahiptir [18].

Molekülün denge konumu civarında μ dipol momentinin Taylor serisine açılımı,

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_0 q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial r^2} \right)_0 q^2 + \dots \quad (2.7)$$

Bu açılımda:

μ_0 : daimi elektriksel dipol moment,

$q \equiv r - r_e$: titreşim koordinatı,

r_e : denge halindeki bağ uzunluğu,

$\left(\frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_0$: dipol moment değişimidir [16].

2.6.2. Kuantum teoriye göre IR aktiflik

Kuantum mekaniğine göre, Ψ_n ve Ψ_m dalga fonksiyonları ile belirtilen n ve m gibi iki titreşim enerji düzeyi arasında geçiş gözlenebilmesi için, ışınım soğurulma şiddetinin bir ölçüsü olan μ_{nm} geçiş dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekmektedir [19].

$$\mu_{nm} = \int \Psi_n^* \mu \Psi_m d\tau \neq 0 \quad (2.8)$$

Burada:

Ψ_n : n. uyarılmış enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu,

Ψ_m : taban enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu,

$d\tau$: hacim elemanı,

μ : elektriksel dipol moment operatörüdür.

Eşitlik 2.7, Eşitlik 2.8'de yerine yazılırsa ve ilk iki terim alınırsa:

$$\mu_{nm} = \int \Psi_n^* \left[\mu_0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_0 q \right] \Psi_m d\tau = \int \Psi_n^* \left(\frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_0 q \Psi_m d\tau \quad (2.9)$$

elde edilir.

Burada ilk terimdeki Ψ_n ve Ψ_m ortogonal olduklarından ($n \neq m$) μ_0 'lı bu terim sıfır olur.

Taban enerji düzeyinden, uyarılmış enerji düzeyine geçiş olasılığı, μ_{nm}^2 ile orantılıdır. Bu nedenle, kırmızı-altı spektroskopisinde bir molekülün herhangi bir titreşiminin gözlemlenebilmesi için, söz konusu titreşim sırasında molekülün, elektriksel dipol momentindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekmektedir [15]. Yani; $\partial\mu/\partial r \neq 0$ ise, o titreşim IR'de gözlenir. Buna kırmızı-altı gözlem (aktiflik) şartı denir [10].

2.7. Molekül Simetrisi ve Titreşim Türleri

2.7.1. Molekül simetrisi

Molekülü oluşturan atomların uzaydaki geometrik düzenine molekül simetrisi denilebilir. Bir molekülün simetri elemanları nokta, eksen ve düzlem gibi geometrik niceliklerin tümü bir grup oluşturur. Simetri elemanlarına (dönü, yansıma ve terslenme gibi) simetri işlemleri uygulandığında molekülün en az bir noktası (kütle merkezi) yer değiştirmeden kalır yani ilk durumu ile özdeş olur bu gruplara '*nokta grupları*' denir [6,13].

Çok sayıda molekül simetri özelliklerine göre bu gruplarda sınıflandırılır [6]. Moleküllerin simetri özelliklerinden faydalanılarak karakter tabloları hazırlanmıştır. Bu tablolarla simetrisi bilinen bir molekülün temel titreşimlerinden hangilerinin kırmızı-altında gözleneceği bulunur.

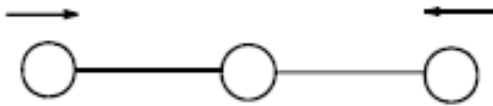
Moleküllerin bütün atomlarının aynı fazda ve frekansta titreştikleri harekete *temel (normal) titreşim* hareketi denir [8]. Serbest uzayda her bir atomun üç boyutlu kartezyen koordinatlarının (x, y, z) her biri için bir serbestlik derecesine sahiptir. Yani atom sayısı N olan bir molekülün toplam serbestlik derecesi 3N tanedir. Bu serbestlik derecesinden 3 tanesi dönmeye ve 3 tanesi ötelemeye aittir [14]. Doğrusal moleküller için; 3 tane eksen boyunca öteleme ve 2 eksen etrafında dönme

titreşimleri, serbestlik derecesinden çıkarıldığında $3N-5$ tane temel titreşim elde edilmektedir. Kapalı halka oluşturmayan N atomlu bir molekül $N-1$ tane bağ gerilmesine ve $2N-4$ tane açı bükülme titreşimine sahiptir. Doğrusal olmayan moleküller için; 3 tane eksen boyunca öteleme ve 3 eksen etrafında dönme titreşimleri serbestlik derecesinden çıkarıldığında $3N-6$ tane temel titreşim elde edilmektedir. Kapalı halka oluşturmayan N atomlu bir molekül $N-1$ tane bağ gerilmesine ve $2N-5$ tane açı bükülme titreşimine sahiptir [10].

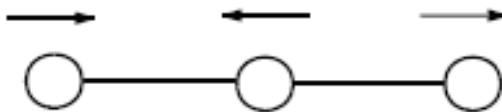
2.7.2. Çok atomlu moleküllerin titreşim türleri

Molekül titreşimleri dört grupta sınıflandırılmaktadır. Bunlar bağ gerilmesi, açı bükülmesi (makaslama, sallanma, dalgalanma, kıvrılma), burulma ve düzlem dışı açı bükülmesidir.

Gerilme Titreşimi (Stretching): Bir bağın kendi eksenini doğrultusundaki uzama ve kısalma hareketidir. Simetrik gerilme (ν_s), bir molekülde tüm bağların uzayıp kısalması hareketidir. Bir de asimetrik gerilme (ν_{as}) vardır ki bu tür gerilmelerde bağların bir veya birkaçının uzarken diğerlerinin kısalma hareketidir. Bağ gerilmesi ν ile gösterilmektedir [18].

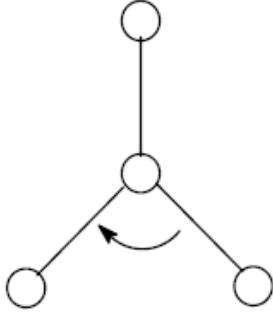


Şekil 2.5. Simetrik gerilme



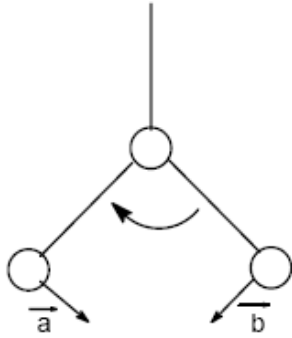
Şekil 2.6. Asimetrik gerilme

Açı Bükülme Titreşimleri (Bending): İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Açı bükülme titreşimleri δ ile gösterilir. Açı bükülmesinin özel durumları aşağıdaki gibidir [13].



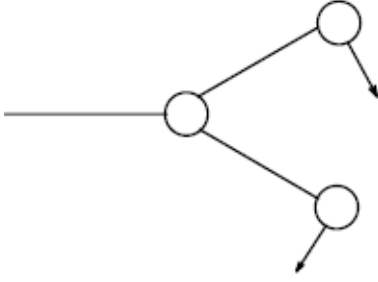
Şekil 2.7. Açı bükülme titreşimleri

Makaslama (Scissoring): İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. ρ_s sembolü ile gösterilir [8].



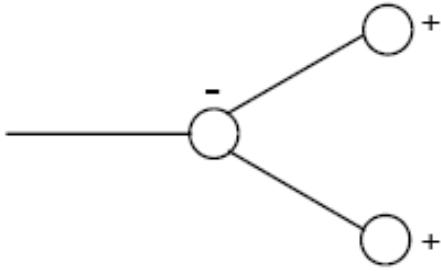
Şekil 2.8. Makaslama titreşimleri

Sallanma (Rocking): Açı bükülmenin özel bir durumudur. Ancak atomların yer değiştirmesi aynı yönde fakat farklı büyüklüklerde olur. İki bağ arasında olabileceği gibi bir bağ ile atom grubu arasında olabilir. ρ_t sembolü ile gösterilir [18].



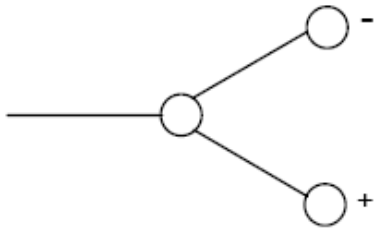
Şekil 2.9. Düzlem içi sallanma titreşimleri

Dalgalanma (Wagging): Bir bağ ile molekül düzlemi arasındaki açının değişim hareketidir [6]. Molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemde iken, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir. Dalgalanma hareketi ρ_w sembolü ile gösterilir [13].



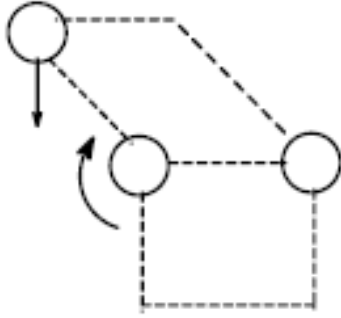
Şekil 2.10. Düzlem dışı dalgalanma titreşimleri

Kıvrılma (Twisting): Bir bağ ile bir düzlem arasındaki açı değişimidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna zıt yöndedir. Kıvrılma hareketinde bağın değişimi söz konusu değildir ve kıvrılma hareketi t sembolü ile gösterilir [8].



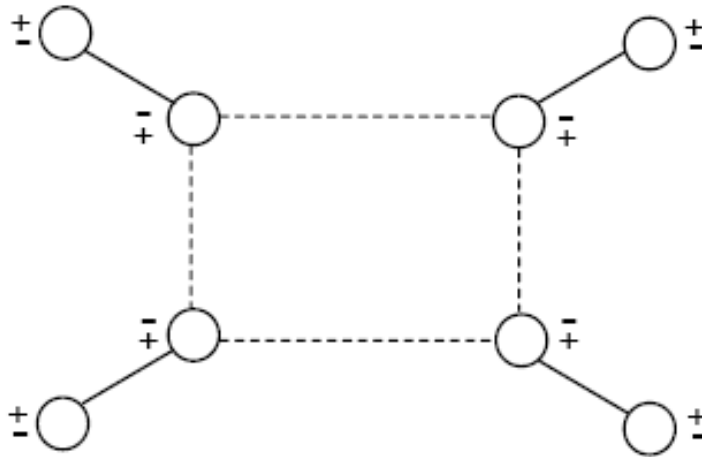
Şekil 2.11. Düzlem dışı kıvrılma titreşimleri

Burulma (Torsion): İki düzlem arasındaki açının periyodik olarak değişmesi durumudur. τ sembolü ile gösterilir [6].



Şekil 2.12. Burulma titreşimleri

Düzlem dışı açılı bükülmesi (Out of plane bending): Molekül düzlemine dik doğrultudaki açı değişimidir [8]. Bütün atomların aynı fazdaki düzlem dışı açılı bükülme hareketine özel olarak “şemsiye” titreşimi denir. π veya γ sembolü ile gösterilir [6].



Şekil 2.13. Düzlem dışı açılı bükülme

2.8. Moleküllerin Titreşim Frekans ve Kiplerinin Tayini

Moleküllerin titreşim frekans ve kiplerinin tayin edilmesinde en çok yararlanılan grup frekanslarıdır.

2.8.1. Grup frekansları

Çok atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarının incelenmesinde en çok kullanılan yöntem grup frekansı yöntemidir [6]. Bir molekülde temel bir titreşim için bir fonksiyonel grubun potansiyel enerjiye katkısı, molekülün geri kalan kısmına göre çok yüksek ise bu gruptaki atomların genliği o kadar büyük olur ki, sanki molekülün geri kalan kısımları değil de bu grup titreşiyormuş gibi görünür. Bu titreşime o gruba ait grup frekansı denir. Bu gruplar molekülün diğer atomlarına oranla hafif (OH, NH, CH₂, NH₂) veya ağır atom (CCl, CBr, Cl gibi) içeren gruplardır [10].

Harmonik titreşicinin frekansı;

$$\nu = (1/2\pi)\sqrt{k/\mu} \quad (2.10)$$

ifadesi ile verilir.

Burada:

k: kuvvet sabiti,

μ : indirgenmiş kütedir.

Kuvvet sabitinin büyük olması atomların denge pozisyonunda hareketin zorlanmasına sebep olacağından ikili ve üçlü bağların (C=C, C=N, C≡C, C≡N) gerilme frekansları tekli bağların gerilme frekanslarından daha yüksektir [10].

Çizelge 2.3. Bazı grup frekansları

Grup	Gösterim	Titreşim dalga sayısı aralığı
-O-H gerilme	$\nu(\text{OH})$	3640-3600 cm ⁻¹
-N-H gerilme	$\nu(\text{NH})$	3500-3380 cm ⁻¹
-C-H gerilme (aromatik)	$\nu(\text{CH})$	3100-3000 cm ⁻¹
-C-H gerilme (alifatik)	$\nu(\text{CH})$	3000-2900 cm ⁻¹
-C=N gerilme	$\nu(\text{CN})$	2200-2000 cm ⁻¹
-CH ₃ gerilme	$\nu(\text{CH}_3)$	2962± 10 ve 2872±5 cm ⁻¹

1800-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında çok farklı frekanslarda bantların gözleendiği iskelet titreşim bölgesine *parmak izi bölgesi* denir.

2.8.2. Karşılıklı çakışmama ilkesi

Bir molekül simetri merkezine (*i* terslenme merkezine) sahipse kırmızı-altı spektroskopisinde gözlenen titreşim kipleri Raman spektroskopisinde, Raman spektroskopisinde gözlenen titreşim kipleri ise kırmızı-altı spektroskopisinde gözlenmez [6].

Molekülün kırmızı-altı ve Raman spektrumları incelenerek; simetri, dönme, titreşim enerji seviyeleri ve etkileşimleri hakkında bilgi edinmek mümkündür [8].

2.8.3. Çok atomlu moleküllerin titreşimleri

Nokta grubu bilinen bir molekül için temel titreşimlerin hangi simetri türlerinde olduğu bulunabilir. Bunun için molekülün titreşim + dönme + öteleme hareketleri (3N) ile ilgili “indirgenebilir karakterler” oluşturulur. İndirgenme formülü kullanılarak indirgenemez karakterlere ait simetri türleri tayin edilebilir. İndirgenme formülü aşağıdaki gibidir.

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R n_r X_i(R) X(R) \quad (2.11)$$

a_i = *i* simetri türündeki titreşim kipi sayısı

h = grubun derecesi

n_r = sınıftaki simetri işlem sayısı

$X_i(R)$ = *i* simetri türündeki indirgenemeyen gösterim

$X(R)$ = indirgenebilen gösterim

Elde edilen simetri türlerinden öteleme ve dönme hareketlerinin simetri türleri çıkartılarak temel titreşim simetri türleri bulunur [7].

2.9. Moleküler Modelleme

Moleküler modelleme; fizik yasalarına dayanarak moleküllerin titreşim frekanslarının, yük dağılımlarının, enerjilerinin, elektrik ve manyetik momentlerinin ve fiziksel özelliklerinin hesaplanmasıdır [13]. Kullanılan yöntemler matematiksel olarak ifade edilmektedir. Ancak analitik olarak moleküle uygulanmaları çok zor ve zaman alıcı olduğundan bilgisayar programı olarak kodlanmıştır. Gereken hesaplamaların yapılabilmesi için sistemin enerji ifadesinin bilinmesi gerekir [6].

2.9.1. Enerji ifadeleri ve yoğunluk fonksiyonu teorisi

Bir molekülün enerjisi veya diğer fiziksel büyüklükleri (kuantum mekaniğinin dalga fonksiyonu gösteriminde) Schrödinger denkleminin çözülmesi ile elde edilir. Schrödinger denklemi

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.12)$$

ile verilir. Burada \hat{H} moleküldeki etkileşimleri tanımlayan Hamiltonyen operatörü, Ψ molekül dalga fonksiyonu, E ise molekül sistemin farklı kararlı durumlarına karşılık gelen enerjilerdir.

Moleküller kuantum mekaniksel olarak incelenirken moleküler hareket; çekirdeğin hareketi ve elektron hareketi olmak üzere iki kısma ayrılır. Çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinden çok büyük olduğu için bu iki hareket ayrı ayrı incelenebilir. Bu yaklaşıma *Born-Oppenheimer yaklaşımı* adı verilir. Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak kapalı formda,

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.13)$$

yazılabilir. Burada:

E^T : elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji,

E^V : çekirdek–elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisi,
 E^J : elektron–elektron itme terimi (elektron yoğunluğu Coulomb öz-etkileşimi olarak da tanımlanır), $E^{XC}=E^X+E^C$: değiş tokuş (E^X) ve korelasyon (E^C) terimidir ve elektron-elektron etkileşimlerinin geri kalan kısmını kapsar. Daha doğrusu, değiş tokuş enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir. Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrikliğinden dolayı ortaya çıkar. Korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir.[20]

Yoğunluk fonksiyonu teorisinde sıkça kullanılan üç temel kavramın tanımı aşağıdaki gibi verilmektedir:

- (1) Elektron yoğunluğu $\rho=\rho(r)$: Herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğudur.
- (2) Tekdüze elektron gazı modeli: Bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış n tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealize edilmiş bir modeldir. Klasik DFT modellerinde enerji ifadeleri elde edilirken elektron dağılımının V hacimli bir küp içinde olduğu ve elektron yoğunluğunun $\rho =n/V$ ile verildiği ve sistemde $n, V \rightarrow \infty$ olduğu varsayımı yapılmıştır yani ρ sabit kabul edilmiştir.
- (3) Fonksiyonel: Bağımsız x değişkenine bağımlı değişkene fonksiyon denilir ve $f(x)$ ile gösterilir. Bir F fonksiyonu $f(x)$ 'e bağımlı ise bu bağımlılığa fonksiyonel denilir ve $F(f)$ ile gösterilir. Fonksiyonel kavramı DFT'de sıkça kullanılan bir kavramdır [21].

2.9.2. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisinin değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermemesi ve korelasyon enerjilerini hesaplayamaması ancak kinetik enerji için uygun bir ifade vermesi, saf DFT modellerinin ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi vermesi nedeni ile tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT modelleri yerine bu modellerin her ikisinin de enerji ifadelerinin toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu karma (melez, hibrit) modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonlaşma enerjileri vb. çoğu büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır.

Literatürde sıkça kullanılan enerji fonksiyonlarının birçoğu aşağıda verilmiştir.

Kinetik enerji fonksiyonları: H28, TF27, ...

Değiş tokuş enerjisi fonksiyonları: F30, D30, B88, ...

Korelasyon enerjileri fonksiyonları: LYP, VWN, ...

Bir karma model bu enerji ifadelerinin birleştirilerek yeni bir enerji XC için aşağıdaki karma modeli önermiştir.

$$E_{\text{karma}}^{\text{XC}} = C_{\text{HF}} E_{\text{HF}} + C_{\text{DFT}} E_{\text{DFT}}^{\text{XC}} \quad (2.14)$$

Diğer terimler ise bütün elektronik yapı metodlarında hemen hemen aynıdır [20].

2.9.3. Temel setler

Temel set atomik orbitallerin matematiksel tanımıdır. Bir moleküler orbital: (i) moleküllerin atomlardan oluşması, (ii) aynı cins atomların farklı cins moleküllerde benzer özellikler göstermeleri nedeni ile atomik orbitallerin çizgisel toplamları olarak yazılabilir. Ψ_i moleküler orbitali ile ϕ_μ atomik orbitalleri arasındaki bağıntı,

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \Phi_\mu \quad (2.15)$$

ifadesi ile verilir. Burada $c_{\mu i}$ *moleküler orbital açılım katsayıları* olarak, Φ_μ atomik orbitalleri ise temel fonksiyonlar olarak adlandırılırlar.

Atomik orbitaller için birçok temel set önerilmiştir. Bunları kısaca görelim. *Minimal temel setler* herhangi bir atom için gerektiği sayıda temel fonksiyon içerir. Örneğin,

H:1s

C:1s,2s,2px,2py,2pz

Split valans temel setleri ise her bir valans orbitali için farklı büyüklükte (α) iki veya daha çok temel fonksiyon içerirler. Örneğin,

H: 1s, 1s'

C: 1s, 2s, 2s', 2p_x, 2p_y, 2p_z, 2p_x', 2p_y', 2p_z'

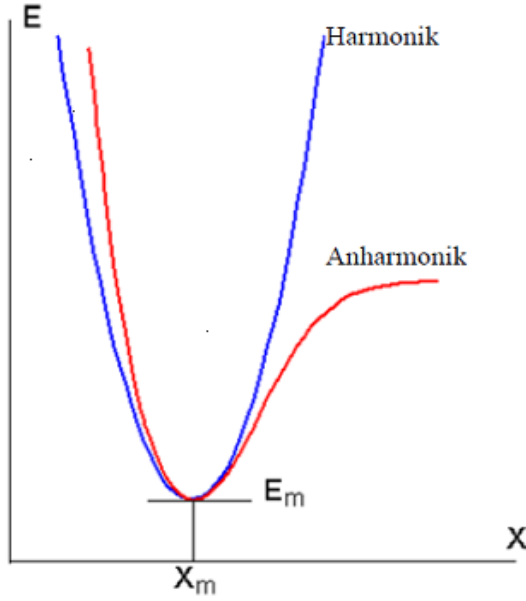
Burada ' işaretli ve işaretsiz orbitallerin büyüklükleri farklıdır. 3-21G, 4-21G, 6-31G temel setleri minimal setlerdir. Split valans temel setleri orbitallerin büyüklüğünü değiştirir fakat şeklini değiştirmez. *Polarize temel setler* ise bir atomun taban durumunu tanımlamak için gerekenden daha fazla açıl momentumu orbitallere ekleyerek orbitallerin şeklini de değiştirir. Örneğin polarize temel setler karbon atomları için d fonksiyonlarını (orbitalini) da göz önüne alır: 4-21G*(4-21G(d)), 6-31G*(6-31G(d)) gibi. Hidrojen atomunda p orbitali de göz önüne alınmış ise bu durumda temel setler 6-31G** (6-31G(d,p)) olarak gösterilir [20].

2.9.4. Geometrik optimizasyon

Hesaplamalar moleküler sistem belirli bir geometride iken yapılıdır. Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde değişiklikler oluşturur. Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucu oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı ' potansiyel enerji yüzeyi (PES) olarak tanımlanır. Potansiyel enerji yüzeyi moleküler yapı ile sonuç enerji arasındaki ilişkidir.

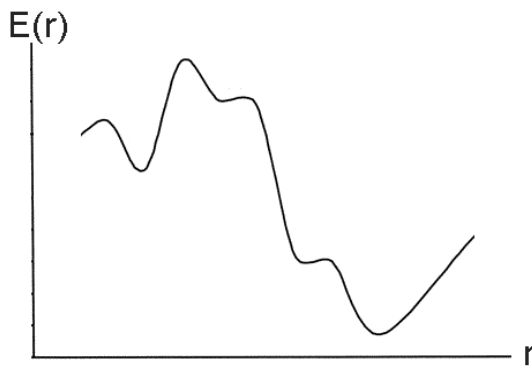
Bir molekül için potansiyel enerji eğrilerini veya yüzeyini bilirse denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilir. İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 2.14'deki gibi verilebilir. Şekilde minimum enerjili nokta E_m ve X_m ile gösterilmektedir.

Bir molekül için potansiyel enerji yüzeyinde birçok maksimum ve minimumlar görülür (Şekil 2.15). Maksimumların ve minimumların özelliklerini ve anlamlarını inceleyelim.



Şekil 2.14. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası uzaklığa bağımlılığı

Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar sistemin dengede olduğu yerdir. Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı konformasyonlara veya yapısal izomere karşılık gelir. Sırtlardaki düşük nokta bir yönde yerel minimum diğer yönden bir maksimumdur. Bu tür noktalara "*eyer noktaları*" adı verilir. Eyer noktaları iki denge yapısı arasındaki geçiş yapısına karşılık gelir.



Şekil 2.15. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi

Geometri optimizasyonları genellikle potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırır, bu münasebetle moleküler sistemlerin denge yapılarını tahmin eder. Optimizasyon aynı zamanda geçiş yapılarını da araştırır. Biz minimumlara

optimizasyonu göz önüne alacağız. Minimumlara optimizasyona, minimizasyon denilir. Bundan böyle optimizasyon dediğimizde minimizasyondan bahsediyor olacağız.

Minimumlarda ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi yani gradyent sıfırdır. Kuvvet gradyentin negatifidir, bu nedenle bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyent vektörü g 'nin sıfır olduğu noktaya "*kararlı noktalar*" denilir. Başarılı geometri optimizasyonlarının tümü kararlı noktaları bulmayı hedefler.

Geometri optimizasyonu giriş geometrisindeki moleküler yapıda başlar ve potansiyel enerji yüzeyini dolaşır. Bu noktada enerji ve gradyenti hesaplar ve hangi yöne doğru ne kadar gidileceğine karar verir. Gradyent eğimin dikliğini verdiği kadar, yüzey boyunca mevcut noktadan enerjinin çok hızlı düştüğü noktayı da verir. Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Optimizasyon algoritmalarının çoğu kuvvet sabitleri matrisi olarak bilinen Hessian'ı da hesaplar veya tahmin eder. Kuvvet sabitleri bu noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlar ki bir sonraki aşamanın belirlenmesinde ek bilgi verir. Optimizasyon yakınsadığında tamamlanmış olur. Yani hesaplanan geometride g vektörü sıfır ve bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir bir değerde ise optimizasyon tamamlanmış olur [20].

3. DENEYSEL METOT

3.1. Kullanılan Teknik ve Cihazlar

Ligandın ve hazırlanan bileşiklerinin kırmızı-altı spektrumları, Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü araştırma laboratuvarında Bruker Vertex 80 FT-IR spektrometresinde ATR aparatı kullanılarak $4000-550\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında kaydedildi.

3.2. ZnX_2L_2 [X = Cl, Br, I; L=C₃H₃NO] Bileşiklerinin Elde Edilişi ve Analizi

Bileşikler $\text{ZnX}_2 + \text{L}_2 \rightarrow \text{ZnX}_2\text{L}_2$ reaksiyonuna göre hazırlandı. 2 mmol ligand ile 1 mmol ZnX_2 (çinko halojenür) etil alkolde çözülerek manyetik karıştırıcıda 2 gün karıştırıldı. Sonuçta çökme oldu. Elde edilen çökelti etil alkolle 2-3 defa yıkanarak oda sıcaklığında bekletilmek suretiyle kurutuldu. Bu işlemler sonucunda ZnX_2L_2 bileşikleri elde edildi. İlk defa hazırlanmış olan çinko halojenür bileşiklerinin C, H, N analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvarında GmbH varioMICRO CHNS-932 cihazı ile yapıldı. C, H, N analiz sonuçları ve hesaplanan teorik değerler Çizelge 3.1'de verilmiştir. Deneysel sonuçlar ile hesaplama sonuçları birbirleriyle uyumludur. Deneysel ve teorik sonuçlar sayesinde ligandın değeri n=2 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.1. ZnX_2L_2 [X = Cl, Br, I; L = C₃H₃NO] bileşiklerinin kimyasal analiz sonuçları

Bileşik	ZnCl_2L_2	ZnBr_2L_2	ZnI_2L_2
% C (deneysel)	25,13	20,42	15,86
% C (hesaplanan)	26,26	19,83	15,76
% H (deneysel)	2,67	2,01	1,56
% H (hesaplanan)	2,20	1,66	1,32
% N (deneysel)	9,55	7,72	5,98
% N (hesaplanan)	10,21	7,71	6,13

4. TEORİK METOT

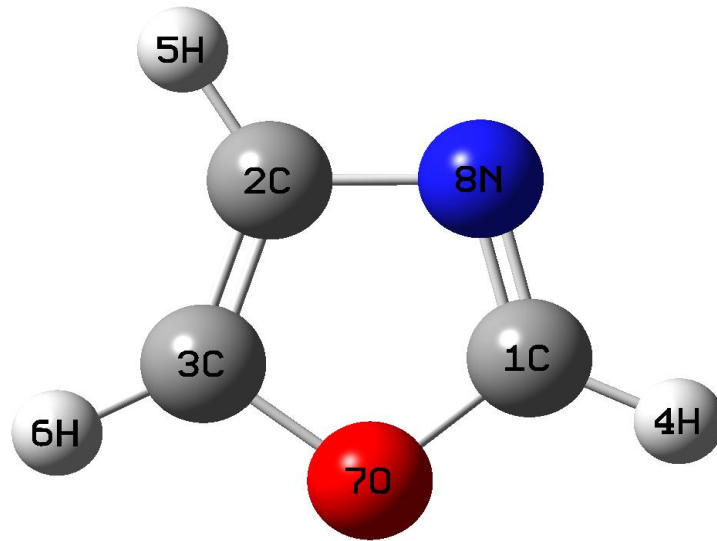
Molekül, DFT (B3LYP) metoduyla, 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak optimize edilmiştir. Bu seviyedeki teorik hesaplamalardan elde edilen titreşim frekansları B3LYP için 0,9803 ölçekleme faktörleriyle çarpılarak düzeltildi. Hesaplanan modların işaretlenmesi, VEDA 4 programı kullanılarak elde edilen Potansiyel Enerji Dağılımı (PED) değerleri temel alınarak yapıldı. Optimizasyon sonucunda serbest ligandın bağ uzunlukları, bağ açıları, titreşim frekans ve kipleri teorik olarak belirlenmiştir. Bu ligandın X-ışınları kırınımı metotlarıyla elde edilmiş olan geometrik parametreleri literatür de vardır. Çözücü olarak kloroform ($\epsilon= 4,9$) ve etanol ($\epsilon= 24,852$) kullanıldı.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada oksazol molekülünün ve çinko halojenürlü (halojen: klor, brom, iyot) üç adet bileşiğinin kırmızı-altı spektrumları kaydedildi. Serbest ligandın bağ uzunlukları, bağ açıları, titreşim frekansları, yük dağılımı teorik olarak elde edildi. Çinko klorürlü bileşiğinin titreşimsel frekansları teorik olarak da belirlendi. Kaydedilen deneysel spektrumların işaretlemesi, teorik hesaplama sonuçlarına göre yapıldı. Ayrıca etanol ve kloroform çözücülerinde serbest molekülün geometrik parametrelerinin ve titreşim frekanslarının nasıl etkilendiği de teorik olarak incelendi. Bunun için DFT (B3LYP) metodu kullanıldı, çözücü etkisiyle ilgili hesaplamalara PCM metodu da katıldı.

5.1. Ligandın DFT Yöntemiyle Hesaplanmış Parametreleri

Oksazol molekülünün atomlarının numaralandırılması Şekil 5.1’de görülmektedir. Oksazol molekülünün gaz fazında ve çözücü içindeki bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri Çizelge 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.1. Oksazol molekülünün atomlarının numaralandırması

Bu molekülün bir türevinin X-ışınları tek kristal çalışması Heinemann ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [22]. Deneysel sonuçlar ve gaz fazında teorik hesaplama sonuçları karşılaştırıldığında elde edilen verilerin uyumlu olduğu saptandı. Örneğin; kristal yapının çözümünde uzunluğu 1,357 Å olarak gözlenmiş olan 1C–7O bağı için gaz fazındaki uzunluk 1,357 Å olarak hesaplandı. 2C–3C bağının uzunluğu ise kristal yapının çözümünde 1,344 Å olarak belirlenmiş ve çalışmamızda 1,353 Å olarak hesaplanmıştır. Bununla birlikte 1C–8N bağ uzunluğu kristal yapının çözümünde 1,354 Å olarak gözlenmiş fakat gaz fazı hesabında 1,290 Å olarak belirlenmiştir. 2C–8N bağ uzunluğunun literatürdeki değeri 1,407 Å olup teorik hesaplama sonucunda 1,392 Å olarak hesaplanmıştır. Deneysel verilerle teorik sonuçlar arasında ortaya çıkan bu bazı uyumsuzluklar; hesaplama sonuçlarının gaz fazındaki izole moleküle ait olması fakat deney sonuçlarının katı fazda çok sayıda molekülün birbiriyle etkileştiği duruma ait olmasından kaynaklanabilir. Ayrıca, Heinemann ve arkadaşlarının çalışmasında yapısı çözülmüş olan molekülde oksazol halkası yalnız olmayıp azot ve karbon uçlarına bağlı fonksiyonel gruplar vardır.

Çizelge 5.1. Oksazol molekülünün optimize geometrik parametreleri*

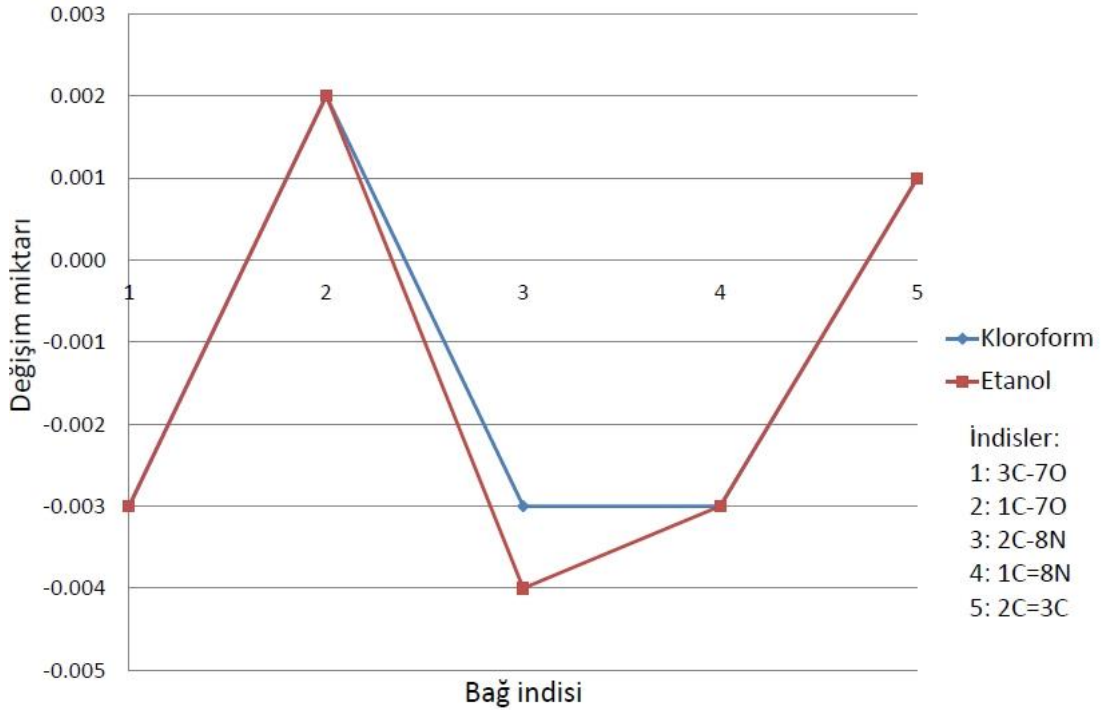
Bağlar	Deneysel**	Gaz	Kloroform	Etanol
3C–7O	1,384	1,370	1,373	1,373
1C–7O	1,357	1,357	1,355	1,355
2C–8N	1,407	1,392	1,395	1,396
1C–8N	1,354	1,290	1,293	1,293
2C–3C	1,344	1,353	1,352	1,352
3C–7O–1C	108,6	104,3	104,6	104,8
2C–8N–1C	109,7	104,3	104,6	104,6
7O–3C–2C	109,1	107,8	107,7	107,6
8N–2C–3C	105,6	109,1	108,9	108,9
7O–1C–8N	106,8	114,5	114,1	114,0

*Uzunluklar Å, açılar derece cinsindedir.

** Heinemann ve arkadaşları [22].

Gaz fazında hesaplanan bağ açıları genellikle deneysel sonuçlara yakındır. 7O–3C–2C bağ açısı kristal yapının çözümünde $109,1^\circ$ olarak gözlenmiş ve gaz fazında teorik hesaplama sonucunda $107,8^\circ$ olarak hesaplanmış, 8N–2C–3C bağ açısı literatürde $105,6^\circ$ olarak gözlenmiş ve gaz fazında teorik hesaplama sonucunda $108,9^\circ$ olarak hesaplanmıştır. En büyük sapma 7O–1C–8N açısında görüldü. Deneysel verilerde $106,8^\circ$ olan bu açı değeri gaz fazında teorik hesaplamada $114,5^\circ$ olarak hesaplandı.

Çözücü içindeki optimize geometrik parametrelerin gaz fazındaki teorik hesaplamalara yakın olduğu belirlendi. Saptanan en büyük farklılık 0.004 \AA kadardı. Bağ uzunluklarının çözücülerden nasıl etkilendiği Şekil 5.2’de verildi. 2C–8N bağının çözücülerden en fazla etkilenen bağ olduğu saptandı. Ayrıca, diğer bağların kloroform ve etanol çözücülerinden etkilenme derecesi aynı iken 2C–8N bağı çözücülerden farklı miktarda etkilendi.



Şekil 5.2. Bağ uzunluklarında çözücü nedeniyle hesaplanan değişimler

5.2. Oksazol Molekülünün Temel Titreşimleri

Oksazol molekülü (C_3H_3NO) 8 atomlu olup düzlemsel yapıya sahiptir. Lineer olmayan bir molekül olduğundan $3N-6=18$ tane temel titreşimi vardır. Herhangi bir simetri türündeki titreşim kip sayısını bulmak için Kesim 2.8.3'te verilen Eşitlik 2.11'den yararlanılır. Bu molekülün simetri elemanları $[E, \sigma_h]$ olduğu için C_s nokta grubundadır. Bu nokta grubunun karakter çizelgesi Çizelge 5.2'de verilmiştir. (E: Özdeşlik (hiçbir şey yapmama simetri elemanı), σ_h : kağıt düzlemi yansıma elemanı) [6].

$$\begin{aligned}
 h &= 2 \\
 n_{A'} &= \frac{1}{2}(3 \times 8 \times 1 \times 1 + 8 \times 1 \times 1) = \frac{32}{2} = 16 A' \\
 n_{A''} &= \frac{1}{2}(3 \times 8 \times 1 \times 1 - 8 \times 1 \times 1) = \frac{16}{2} = 8 A'' \\
 \Gamma_{3N} &= 16 A' + 8 A'' \\
 \Gamma_{dönü} &= 2 A' + A'' \\
 \Gamma_{öteleme} &= A' + 2 A'' \\
 \Gamma_{titreşim} &= \Gamma_{3N} - (\Gamma_{öteleme} + \Gamma_{dönü}) \\
 \Gamma_{3N-6} &= 13 A' (\text{düzlem içi}) + 5 A'' (\text{düzlem dışı})
 \end{aligned}$$

Bu titreşimlerin 13 tanesi düzlem içi, 5 tanesi düzlem dışı titreşim kipleridir. Oksazol molekülünün Eşitlik 2.11 kullanılarak titreşim kiplerinin, hesaplanan simetri türlerine dağılımı aşağıda verilmiştir. Γ_{3N} değerleri aşağıda verilmiştir.

Çizelge 5.2. C_s nokta grubunun karakter çizelgesi

C_s	E	σ_h	IR	Raman
A'	1	1	T_x, T_y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	-1	T_z, R_x, R_y	yz, zx

A' simetri türünde (T_x, T_y) iki öteleme hareketi, (R_z) bir dönme hareketi vardır. A'' simetri türünde (T_z) bir öteleme hareketi, (R_x, R_y) iki dönme hareketi vardır. Çizelge 5.2'den yararlanarak Γ_{3N} ifadesinden $\Gamma_{öteleme} + \Gamma_{dönü} = 3A' + 3A''$ çıkarıldığında toplam titreşim sayısı Γ_{tit} elde edilir. Böylece molekülün titreşim kiplerinin 13 A' , 5 A'' şeklinde olduğu gösterilir [13].

Bu çalışmada ilk önce oksazol molekülünün saf sıvı fazında ve 4000-550 cm^{-1} aralığında kırmızı-altı spektrumu kaydedildi. Oksazol molekülünün bu spektrumu Şekil 5.3'te verilmiştir. Ligandın spektrumu için işaretleme yapıldı. Ligandın hesaplanan titreşim mod ve frekansları deneysel verilerle birlikte Çizelge 5.3'te verilmiştir. İşaretleme yapılırken, VEDA 4 programından elde edilen %PED sonuçları esas alınmıştır.

CCOC, NCOC, HCOC ve HCNC burulması olarak işaretlenen bantlar deneysel spektrumda sırasıyla 609 cm^{-1} de kuvvetli, 645 cm^{-1} de çok kuvvetli, 755 cm^{-1} de kuvvetli ve 837 cm^{-1} de orta şiddetli olarak gözlemlendi. Bu bantlar gaz fazında sırasıyla 610 (622), 648 (661), 747 (762) ve 820 (836) cm^{-1} olarak, kloroform içinde sırasıyla 619, 657, 764 ve 843 cm^{-1} olarak ve etanol içinde sırasıyla 618, 658, 764, 845 cm^{-1} olarak hesaplandılar. CCO, COC, HCN ve HCN bükülmesi olarak işaretlenen bantlar deneysel spektrumda sırasıyla 900 cm^{-1} de kuvvetli, 907 cm^{-1} de omuz, 1259 cm^{-1} de çok zayıf, 1327 cm^{-1} de orta şiddetli olarak gözlemlendi. Bu bantlar gaz fazında sırasıyla 899 (917), 911 (929), 1247 (1272) ve 1328 (1355) cm^{-1} olarak, kloroform içinde sırasıyla 914, 929, 1268 ve 1347 cm^{-1} olarak ve etanol içinde sırasıyla 913, 929, 1266 ve 1344 cm^{-1} olarak saptandılar.

OC gerilmesi olarak işaretlenen bantlar deneysel spektrumda 1142 cm^{-1} orta şiddetli, 1044 ve 1081 cm^{-1} kuvvetli olarak gözlemlendi. Bu bantlar gaz fazında sırasıyla 1136 (1159), 1047 (1068) ve 1069 (1091) cm^{-1} olarak, kloroform içinde sırasıyla 1154, 1052 ve 1087 cm^{-1} olarak ve etanol içinde sırasıyla 1152, 1047 ve 1085 cm^{-1} dalga sayısında hesaplandılar. CC ve NC gerilmeleri olarak işaretlenen bantlar deneysel spektrumda sırasıyla 1500 cm^{-1} ve 1540 cm^{-1} da orta şiddetli olarak gözlemlendiler. Bu bantlar gaz fazında 1493 (1523) ve 1543 (1573) cm^{-1} olarak, kloroform içinde sırasıyla 1516 ve 1569 cm^{-1} olarak ve etanol içinde sırasıyla 1512 ve 1566 cm^{-1} dalga sayısında belirlendiler.

CH gerilmesi olarak işaretlenen iki bant deneysel spektrumda 3134 cm^{-1} orta şiddetli ve 3160 cm^{-1} zayıf olarak gözlemlendi. Bu modlar gaz fazında 3195 (3258), 3208 (3272) ve 3232 (3296) cm^{-1} olarak üç bant halinde hesaplandılar. Çözelti için ise; kloroform

içinde sırasıyla 3207, 3209 ve 3238 cm^{-1} ve etanol içinde sırasıyla 3179, 3187 ve 3212 cm^{-1} dalga sayısında saptandılar.

Çizelge 5.3. Oksazol molekülünün teorik* ve deneysel titreşimsel frekansları ve PED (%) dağılımı

Mod	Gaz Faz	Kloroform**	Etanol**	Deneysel	PED(%)
1	610 (622)	619	618	609 s	$\Gamma\text{CCOC}(72) + \Gamma\text{NCOC}(15) + \Gamma\text{HCOC}(10)$
2	648 (661)	657	658	645 vs	$\Gamma\text{NCOC}(62) + \Gamma\text{HCNC}(18) + \Gamma\text{CCOC}(11)$
3	747 (762)	764	764	755 s	$\Gamma\text{HCOC}(82)$
4	820 (836)	843	845	837 m	$\Gamma\text{HCNC}(70) + \Gamma\text{NCOC}(21)$
5	859 (876)	876	875		$\Gamma\text{HCNC}(79)$
6	899 (917)	914	913	900 s	$\delta\text{CCO}(34) + \delta\text{NOC}(26) + \delta\text{COC}(25)$
7	911 (929)	929	929	907 sh	$\delta\text{COC}(53) + \delta\text{NOC}(21) + \nu\text{OC}(11)$
8	1047 (1068)	1052	1047	1044 s	$\nu\text{OC}(39) + \delta\text{HCN}(16) + \delta\text{CCO}(15)$
9	1069 (1091)	1087	1085	1081 s	$\nu\text{OC}(38) + \delta\text{HCO}(16) + \delta\text{NCO}(14) + \nu\text{CC}(11)$
10	1097 (1119)	1104	1099		$\nu\text{OC}(42) + \delta\text{NCO}(21) + \delta\text{CCO}(19)$
11	1136 (1159)	1154	1152	1142 m	$\nu\text{OC}(31) + \delta\text{HCO}(23) + \delta\text{HCN}(19) + \nu\text{CC}(14)$
12	1247 (1272)	1268	1266	1259 vw	$\delta\text{HCN}(79) + \delta\text{HCO}(15)$
13	1328 (1355)	1347	1344	1327 m	$\delta\text{HCN}(30) + \nu\text{CN}(23) + \delta\text{HCO}(14) + \delta\text{NCO}(13)$
14	1493 (1523)	1516	1512	1500 m	$\nu\text{CC}(33) + \nu\text{CN}(28) + \delta\text{HCO}(15) + \delta\text{COC}(11)$
15	1543 (1573)	1569	1566	1540 m	$\nu\text{NC}(41) + \nu\text{CC}(37) + \delta\text{HCN}(15)$
16	3195 (3258)	3207	3179	3134 m	$\nu\text{CH}(91)$
17	3208 (3272)	3209	3187		$\nu\text{CH}(98)$
18	3232 (3296)	3238	3212	3160 w	$\nu\text{CH}(89)$

* Ölçekleme çarpanı 0,9803 olup ölçeklenmemiş değer parantez içinde verilmiştir.

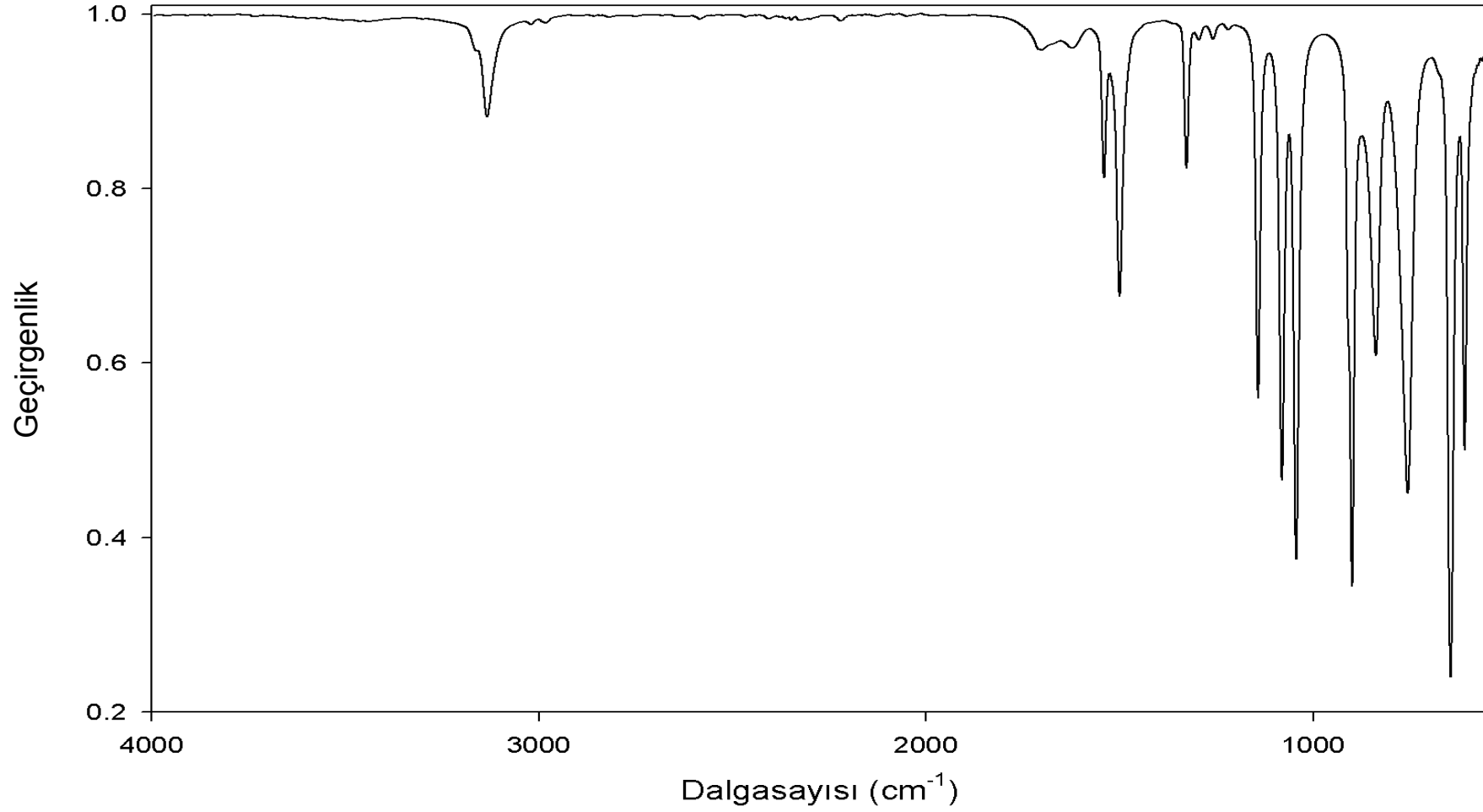
** Ölçeklenmemiştir. ϵ (kloroform) = 4,9, ϵ (etanol) = 24,55

ν : gerilme, δ : bükülme, Γ : burulma, vw: çok zayıf, w: zayıf, m: orta, sh: omuz, s: kuvvetli, vs: çok kuvvetli

Çoğu titreşim frekanslarında gerek şiddet ve gerek dalga sayısı olarak uyum olduğu gözlenmektedir. Bununla birlikte, C–H gerilme titreşimlerinin gözlendiği 3000-3200 cm^{-1} bölgesinde, beklenenden farklı olarak üç yerine iki adet bant gözlenmiştir. Bu

bantlar 3134 ve 3160 cm^{-1} dir. Şiddetleri zayıf olan çoğu C–H gerilme bantlarından bazılarının gözlenmemesinin nedenleri:

- (i) Aynı cins titreşime ait başka bir bantla çakışmış olması,
- (ii) Cihazın ayırma gücünün zayıf olması olabilir.



Şekil 5.3. Oksazol molekülünün deneysel FT-IR spektrumu

5.3. Teorik Elektronik Özellikler

Oksazol molekülünün gaz fazında ve çözücü içinde yük dağılımları ve dipol moment değerleri hesaplandı.

Bir molekülün atomik yük dağılımının bilinmesi, bir kimyasal bağ oluşumu sırasında molekülün hangi uçlarından bağ yapacağını anlamaya yardımcı olur. Oksazol molekülü için, Çizelge 5.4'te görülen hesaplama sonuçlarına göre negatif yükçe en zengin olan atomlar 8N ve 7O'dur. Bu nedenle bağ yapma olasılığı en yüksek olan 8N ve 7O atomlarıdır. Oksazolün bu atomlardan metale bağlanması beklenmektedir.

Çizelge 5.4. Oksazol molekülünün atomik yükleri (e) ve dipol momentleri (Debye)

Atomlar	Gaz	Çözücü içinde*	
	fazı	Kloroform	Etanol
1C	0,354	0,356	0,356
2C	-0,098	-0,108	-0,112
3C	0,080	0,078	0,078
4H	0,189	0,209	0,217
5H	0,211	0,226	0,232
6H	0,205	0,224	0,232
7O	-0,459	-0,465	-0,466
8N	-0,483	-0,522	-0,536
μ	1,5667	1,9739	2,1393

* ϵ (kloroform) = 4,9 , ϵ (etanol) = 24,55

Dipol moment değerleri ise gaz fazında 1,5667 D, kloroform içinde 1,9739 D ve etanol içinde 2,1393 D olarak elde edildi. Molekülün dipol moment değerlerinin, ortamın dielektrikliğine duyarlı olduğu saptandı.

Dolu olan en yüksek moleküler orbitalin (HOMO) enerjisi molekülün elektron verebilme karakterini, boş olan en alçak moleküler orbitalin (LUMO) enerjisi molekülün elektron alabilme karakterini, bu ikisi arasındaki enerji aralığı ise molekülün kimyasal kararlılığını ifade eder. Ayrıca öncü moleküler orbitaller (HOMO ve LUMO), yarıiletken malzemelerin değerlik bandına ve iletkenlik bandına

benzer. Bu orbitaller, moleküllerin reaktiflikleri hakkında yararlı bilgiler verir [23]. Çalışmada gaz fazında, kloroform ve etanol içinde HOMO, LUMO enerjileri ve enerji bant aralıkları hesaplandı. Sonuçlar Çizelge 5.5'te verilmiştir.

Çizelge 5.5. Oksazol molekülünün toplam enerjisi, HOMO, LUMO enerjileri ve enerji bant aralıkları

	Çözücü içinde		
	Gaz faz	Kloroform	Etanol
E_{toplam} (au)	-246,1409	-246,1482	-246,1508
E_{HOMO} (au)	-0,26666	-0,26491	-0,26467
E_{LUMO} (au)	-0,02268	-0,02117	-0,02118
$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	6,64	6,63	6,63

Oksazol molekülünün toplam enerji değerleri gaz fazında $-246,1409$, kloroform içinde $-246,1482$ ve etanol içinde $-246,1508$ au olarak hesaplandı. Ortamın dielektrik sabiti arttıkça molekülün daha kararlı olduğu görüldü.

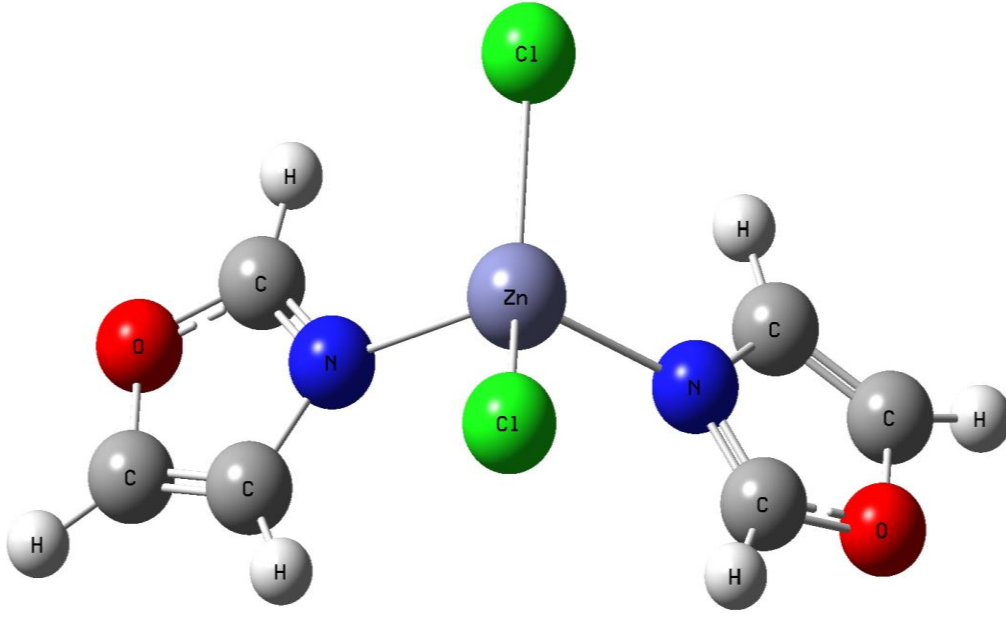
HOMO enerjileri gaz fazında $-0,26666$ au, kloroform içinde $-0,26491$ au ve etanol içinde $-0,26467$ au olarak bulundu. LUMO enerjileri ise gaz fazında $-0,02268$ au, kloroform içinde $-0,02117$ au ve etanol içinde $-0,02118$ au olarak hesaplandı. HOMO–LUMO enerji aralığı ($\Delta E_{\text{L-H}}$) gaz fazında $6,64\text{eV}$, kloroform içinde $6,63\text{ eV}$ ve etanol içinde $6,63\text{ eV}$ olarak belirlendi. HOMO–LUMO enerji aralığının çözücüye bağlı olarak etkilenmediği saptandı.

5.4. Çinko Halojenür Bileşikleri

Bu çalışmada ligandın çinko halojenürlü üç adet yeni bileşiği hazırlanıp kırmızı-altı spektrumları $4000\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ aralığında kaydedildi. Bileşikler; ZnX_2L_2 [$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{L} = \text{C}_3\text{H}_3\text{ON}$] genel formülü ile verilmiştir.

ZnCl_2L_2 , ZnBr_2L_2 , ZnI_2L_2 bileşiklerinin deneysel kırmızı-altı spektrumları sırasıyla Şekil 5.5, 5.6 ve 5.7'de görülmektedir. ZnX_2L_2 bileşiklerinin spektrumlarında benzer

bant şekli verdiği gözlemlendi. Deneysel titreşim frekanslarının işaretlenmesi amacıyla $ZnCl_2L_2$ bileşiği için bir yapı önerildi ve bu yapı B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde optimize edilerek teorik frekansları elde edildi. Bu bileşik için önerilen yapı Şekil 5.4'te görülmektedir. Deneysel gözlenen benzer bant yapısına dayanarak, çinko klorürlü bileşik için elde edilen teorik sonuçlar, bromürlü ve iyodürlü bileşiklere de uyarlanabilir. Bileşiklerin deneysel ve $ZnCl_2L_2$ bileşiğinin teorik titreşim frekans değerleri, serbest ligandın deneysel titreşim frekans değerleri ile birlikte Çizelge 5.6'da sunuldu. Bu çizelgede $ZnCl_2L_2$ bileşiğinin teorik hesaplama sonuçlarından elde edilen %PED değerleri de verildi.



Şekil 5.4. $ZnCl_2L_2$ bileşiğinin önerilen yapısı

Çizelge ve şekiller incelendiğinde oksazol molekülünün titreşim frekans ve kiplerinin, ligandın iç titreşimleri ile metal-ligand bağı titreşimleri arasındaki mekanik çiftlenme nedeniyle kaydığı gözlemlendi. Bu kaymalar halojene bağlı olarak farklılık göstermiştir. Bileşiklerimizde ligand molekülüne ait titreşim frekanslarının ligand molekülünün titreşim frekanslarına göre kayması, oksazol molekülünün bileşiklerde serbest halde olmayıp doğrudan metale bağlı olduğunu göstermektedir.

Benzer yapı gösteren aynı metalli bileşiklerde gözlenen kaymaların halojene bağlı olup $Cl > Br > I$ sıralamasına uygun olarak ortaya çıkması beklenir. Ancak çalışmamızda kayma gösteren titreşim modlarının hepsinin bu beklentiye uygun kaymadığı belirlendi.

Serbest ligandın $609 (s) \text{ cm}^{-1}$ 'de CCOC, $645 (vs) \text{ cm}^{-1}$ 'de NCOC, $755 (s) \text{ cm}^{-1}$ 'de HCOC ve $837 (m) \text{ cm}^{-1}$ 'de HCNC burulmaları olarak belirlenen bantları; $ZnCl_2L_2$ bileşiğinde sırasıyla $608 (vs) \text{ cm}^{-1}$ 'de CCOC, $640 (vs) \text{ cm}^{-1}$ 'de COCN, $764 (s) \text{ cm}^{-1}$ HCOC ve $858 (m) \text{ cm}^{-1}$ 'de HCOC burulmaları olarak işaretlendiler. Bu bantlar $ZnBr_2L_2$ bileşiğinde sırasıyla $604 (s) \text{ cm}^{-1}$, $634(vs) \text{ cm}^{-1}$, $758(vs) \text{ cm}^{-1}$, $851(m) \text{ cm}^{-1}$ olarak, ZnI_2L_2 bileşiğinde $606 (vs) \text{ cm}^{-1}$, $636 (vs) \text{ cm}^{-1}$, $756 (vs) \text{ cm}^{-1}$ ve $850 (s) \text{ cm}^{-1}$ olarak gözlemlendiler.

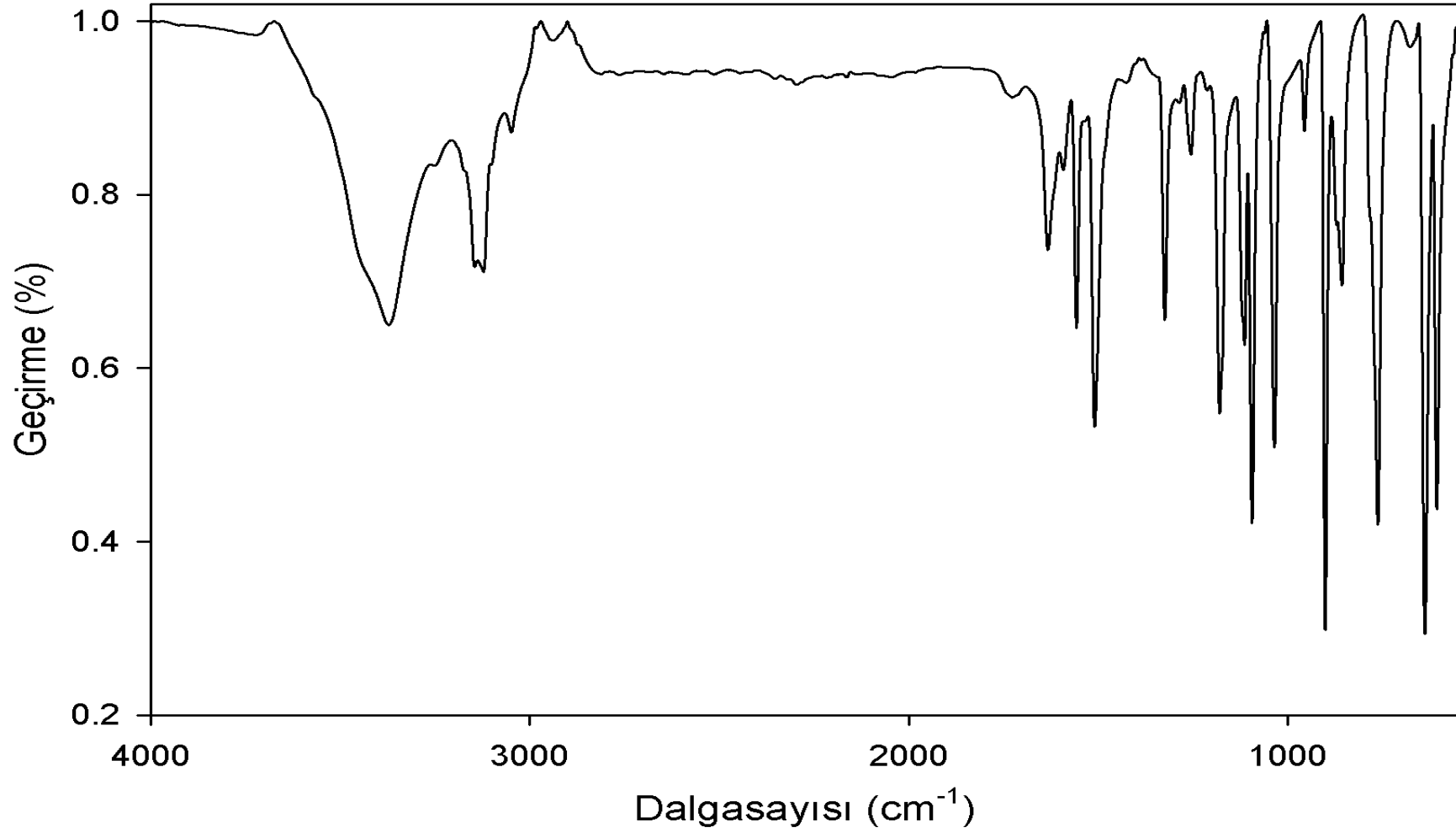
Serbest ligandın $1259 (vw) \text{ cm}^{-1}$ 'de ve $1327 (m) \text{ cm}^{-1}$ 'de HCN bükülmeleri olarak belirlenen bantları; $ZnCl_2L_2$ bileşiğinde sırasıyla $1256 (vw) \text{ cm}^{-1}$ HCO ve $1326 (m) \text{ cm}^{-1}$ 'de HCC bükülmeleri olarak belirlendiler. Bu bantlar $ZnBr_2L_2$ bileşiğinde sırasıyla $1254 (w) \text{ cm}^{-1}$, $1325 (s) \text{ cm}^{-1}$ olarak, ZnI_2L_2 bileşiğinde $1258 (w) \text{ cm}^{-1}$ ve $1325 (m) \text{ cm}^{-1}$ olarak gözlemlendiler.

Serbest ligandın $1044 (s) \text{ cm}^{-1}$ 'de ve $1081 (s) \text{ cm}^{-1}$ 'de OC gerilmeleri olarak işaretlenen bantları; $ZnCl_2L_2$ bileşiğinde sırasıyla $1037 (m) \text{ cm}^{-1}$ 'de OC gerilmesi, $1115 (m) \text{ cm}^{-1}$ 'de HCC bükülmesi olarak saptandılar. Bu bantlar $ZnBr_2L_2$ bileşiğinde sırasıyla $1033 (vs) \text{ cm}^{-1}$ ve $1116 (vs) \text{ cm}^{-1}$ olarak, ZnI_2L_2 bileşiğinde $1036 (s) \text{ cm}^{-1}$ ve $1119 (m) \text{ cm}^{-1}$ olarak gözlemlendiler.

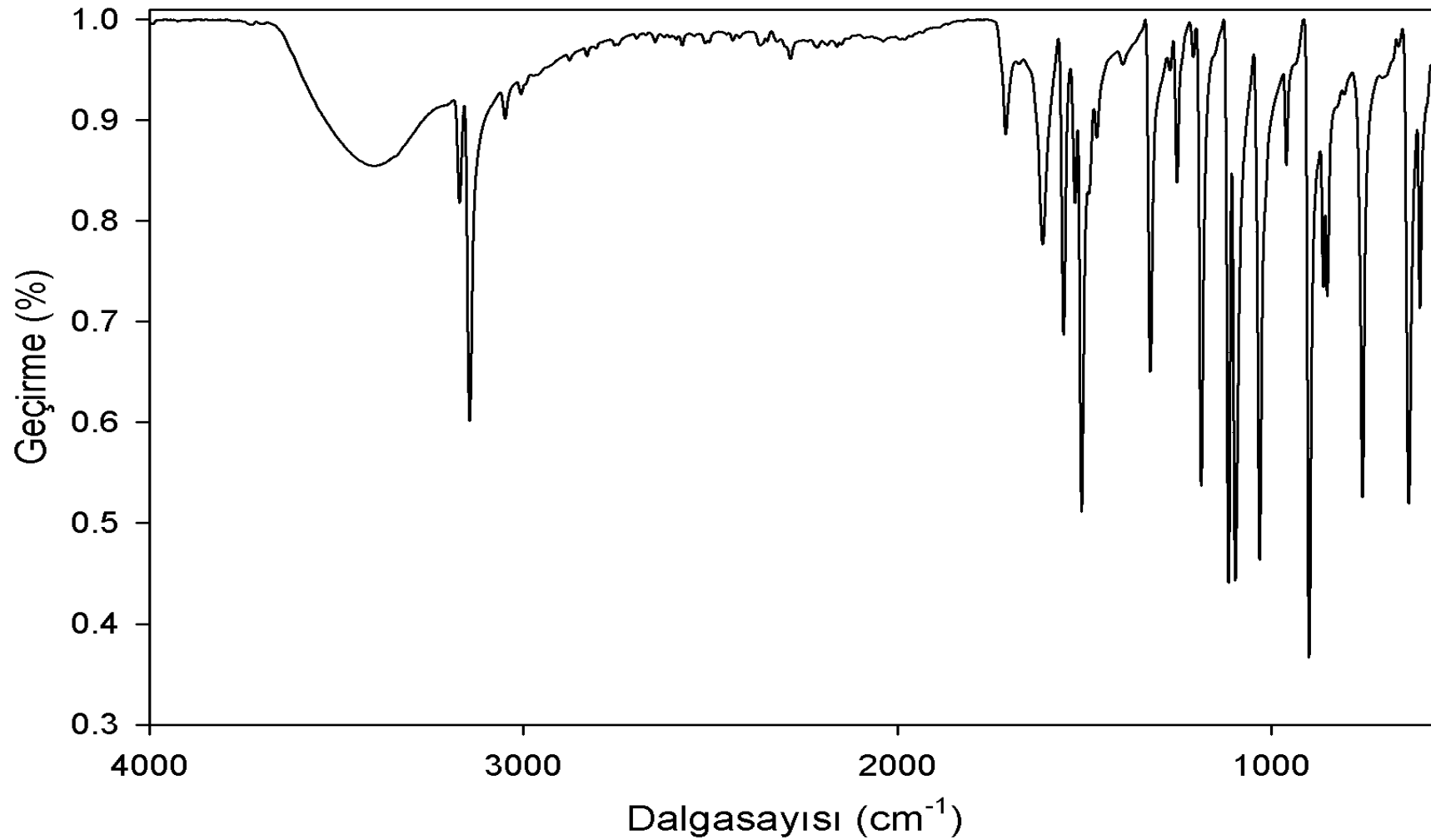
Serbest ligandın $1500 (m) \text{ cm}^{-1}$ 'de CC ve $1540 (m) \text{ cm}^{-1}$ 'de NC gerilmeleri olarak işaretlenen bantları; $ZnCl_2L_2$ bileşiğinde sırasıyla $1512 (m) \text{ cm}^{-1}$ 'de NC ve $1560 (m) \text{ cm}^{-1}$ 'de CC gerilmeleri olarak işaretlendiler. Bu bantlar $ZnBr_2L_2$ bileşiğinde sırasıyla $1508 (vs) \text{ cm}^{-1}$ ve $1557 (m) \text{ cm}^{-1}$ olarak, ZnI_2L_2 bileşiğinde $1510 (s) \text{ cm}^{-1}$ ve $1558 (m) \text{ cm}^{-1}$ olarak gözlemlendiler.

Serbest ligandın 3134 (m) cm^{-1} 'de ve 3160 (w) cm^{-1} 'de CH gerilmeleri olarak işaretlenen bantları; ZnCl_2L_2 bileşiğinde sırasıyla 3148 (w) cm^{-1} 'de ve 3176 (vw) cm^{-1} 'de, ZnBr_2L_2 bileşiğinde sırasıyla 3145 (s) cm^{-1} ve 3172 (w) cm^{-1} olarak, ZnI_2L_2 bileşiğinde 3135 (m) cm^{-1} ve 3164 (vw) cm^{-1} olarak gözlemlendiler. ZnCl_2L_2 , ZnBr_2L_2 ve ZnI_2L_2 bileşiklerinde sırasıyla 3050 (vw) cm^{-1} , 3050 (vw) cm^{-1} ve 3049 (vw) cm^{-1} 'de gözlenen bant ise serbest ligandın spektrumunda gözlenmemiştir.

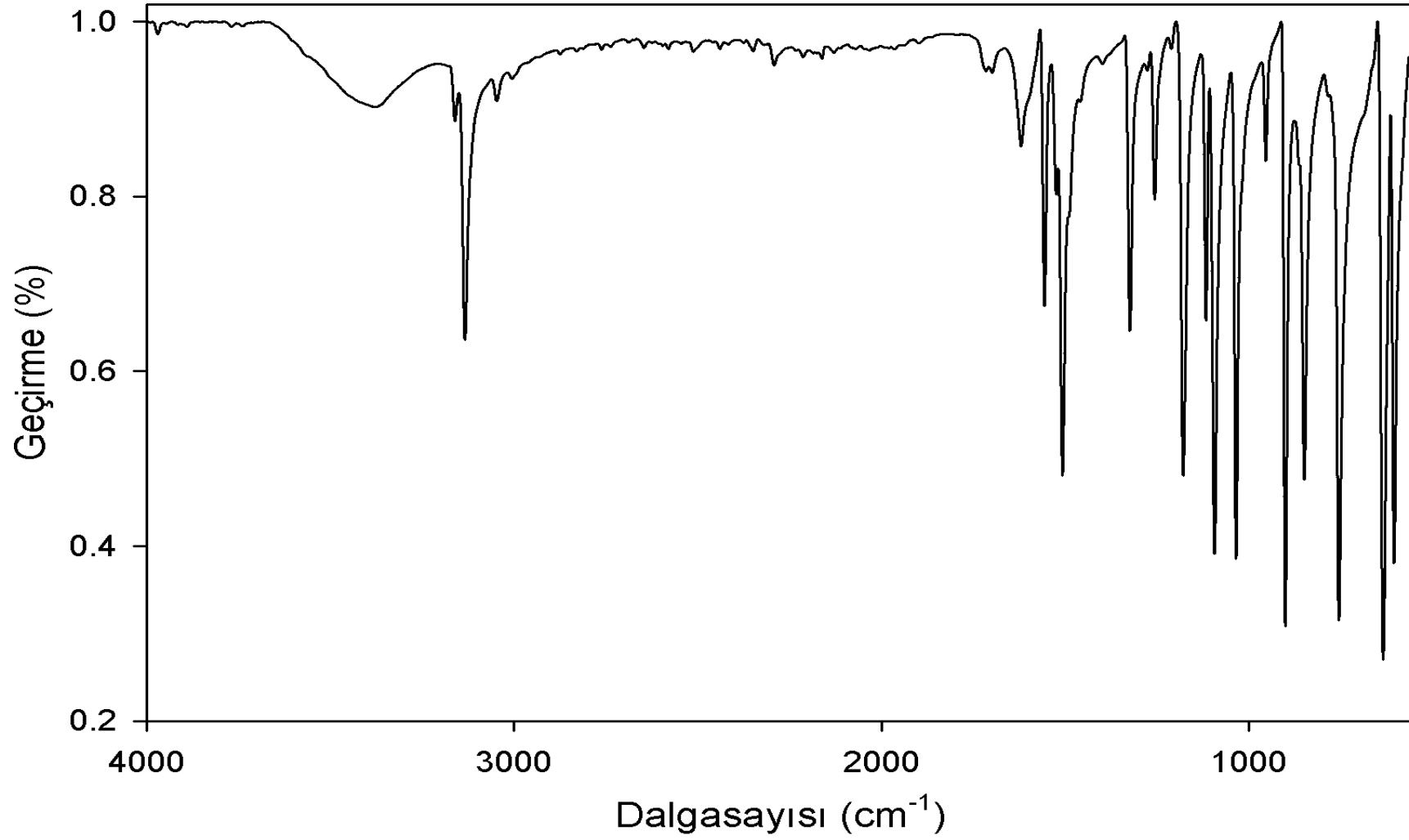
Teorik hesaplamalarda, ZnCl_2L_2 bileşiğinin ZnN gerilme modları 201 ve 227 cm^{-1} 'de, ZnCl gerilme titreşimlerinin ise 281 ve 341 cm^{-1} 'de belirlendi. ZnCl_2L_2 bileşiğinde CCOC, COCN, HCOC ve HCOC burulmaları titreşimlerinin frekansları sırasıyla 616, 616; 649, 652; 752, 753 ve 857, 858 cm^{-1} dalga sayısı değerlerinde bulundu. Bu titreşimler deneysel spektrumda 608, 640, 764 ve 858 cm^{-1} dalga sayılarında gözlemlendi. 904, 904; 1111, 1111 ve 1347, 1348 cm^{-1} değerlerinde hesaplanan bantlar, deneysel spektrumda 903, 1115 ve 1326 cm^{-1} değerlerinde gözlemlenmiş ve COC, HCC ve HCC bükülmesi olarak işaretlendi. OC, NC ve CC gerilmeleri sırasıyla 1193, 1194; 1517, 1519; 1577, 1578 cm^{-1} değerlerinde hesaplandı. Bu modlar, deneyde 1180, 1512 ve 1560 cm^{-1} dalga sayılarında gözlemlendi. CH gerilme bantları altı tane hesaplanmış olup bunlar çift çift saptandı (3243, 3243; 3253, 3253; 3272, 3272 cm^{-1}). Deneysel spektrumda 3050, 3148, 3176 cm^{-1} 'de üç adet CH piki gözlemlendi.



Şekil 5.5. ZnCl₂L₂ bileşiğinin deneysel FT-IR spektrumu



Şekil 5.6. ZnBr₂L₂ bileşiğinin deneysel FT-IR spektrumu



Şekil 5.7. ZnI₂L₂ bileşiğinin deneysel FT-IR spektrumu

Çizelge 5.6. ZnX₂L₂ Bileşiklerinin gözlenen titreşim modları

Mod	Oksazol	ZnCl ₂ L ₂		ZnBr ₂ L ₂	ZnI ₂ L ₂	PED (%) *
		Teorik	Deneysel	Den.	Den.	
1		28				δ(NZnN) 64 + Γ (OCNzn) 30
2		41				Γ (CNZnN) 88
3		52				Γ (CNZnN) 90
4		60				Γ (NZnClN) 54+δ(CNzn) 32
5		73				δ(NZnCl) 73 + δ (ClZnCl) 12
6		87				Γ (OCNzn) 80
7		96				δ (ClZnCl) 70
8		145				Γ (OCNzn) 82
9		151				Γ (OCNzn) 35+v (ZnN) 28 + δ (NZnN) 19
10		171				δ (CNzn) 86
11		201				v(ZnN) 61 + δ (NZnN) 10 + Γ (OCNzn) 10
12		203				δ (CNzn) 58 + Γ (NZnClN) 31
13		227				v (ZnN) 88
14		281				v (ZnCl) 96
15		341				v (ZnCl) 95
16	609 s	616	608 vs	604 s	606 vs	Γ (CCOC) 69 + Γ (COCN) 15
17		616				Γ (COCN) 15+Γ (HCOC) 14
18	645 vs	649	640 vs	634 vs	636 vs	Γ (COCN) 65+ Γ (COCC) 16 + Γ (HCOC) 14
19		652				Γ (COCN) 66+ Γ (CCOC) 16 + Γ (HCOC) 13
20		752				Γ (HCOC) 93

Çizelge 5.6. (Devam) ZnX₂L₂ Bileşiklerinin gözlenen titreşim modları

Mod	Oksazol	ZnCl ₂ L ₂		ZnBr ₂ L ₂	ZnI ₂ L ₂	PED (%) *
		Teorik	Deneysel	Den.	Den.	
21	755 s	753	764 s	758 vs	756 vs	Γ (HCOC) 92
22	837 m	857	858 m	851 m	850 s	Γ (HCOC) 73 + Γ (COCN) 16
23		858				Γ (HCOC) 78 + Γ (COCN) 16
24		867		862 m		Γ (HCCO) 79 + Γ (OCNzn) 10
25		868	872 w			Γ (HCCO) 74 + Γ (COCC) 11
26	900 s	904	903 vs	900 vs		δ (COC) 78
27	907 sh	904				δ (COC) 79
28		950				δ (NCO) 59+δ (HCC) 12
29		952	957 vw		955 w	δ (NCO) 57 + δ (HCC) 13
30	1044 s	1048	1037 m	1033 vs	1036 s	v (OC) 49 + δ (HCC) 19 + δ (NCO) 15
31		1050				v (OC) 53 + δ (HCC) 19 + δ (NCO) 13
32	1081 s	1111	1115 m	1116 vs	1119 m	δ (HCC) 44+ δ (NCO) 18 + v (OC) 13
33		1111				v (OC) 25 + δ (NCO) 16+ δ (HCC) 14
34	1142 m	1126	1121 w			v (OC) 24+ δ (HCC) 14 + δ (NCO) 34
35		1127				δ (NCO) 36+v (OC) 26+ δ (HCC) 14
36		1193	1180 m	1189 s	1180 s	v (OC) 63 + δ (HCC) 19
37		1194				v (OC) 62+ δ (HCC) 19
38		1248				δ (HCO) 92
39	1259 vw	1249	1256 vw	1254 w	1258 w	δ (HCO) 91
40		1347				δ (HCC) 36 + δ (NCO) 27+ v (NC) 23

Çizelge 5.6. (Devam) ZnX_2L_2 Bileşiklerinin gözlenen titreşim modları

Mod	Oksazol	$ZnCl_2L_2$		$ZnBr_2L_2$	ZnI_2L_2	PED (%) *
		Teorik	Deneysel	Den.	Den.	
41	1327 m	1348	1326 m	1325 s	1325 m	δ (HCC) 35 + δ (NCO) 28 +v (NC) 23
42	1500 m	1517	1512 m	1508 vs	1510 s	v (NC) 62 + δ (HCC) 21
43		1519				v (NC) 62+ δ (HCC) 21
44	1540 m	1577	1560 m	1557 m	1558 m	v (CC) 81+ δ (HCC) 11
45		1578				v (CC) 81 + δ (HCC) 11
46		3243	3050 vw	3050 vw	3049 vw	v (CH) 99
47		3243				v (CH) 99
48	3134 m	3253	3148 w	3145 s	3135 m	v (CH) 97
49		3253				v (CH) 97
50	3160 w	3272	3176 vw	3172 w	3164vw	v (CH) 97
51		3272				v (CH) 97

* PED (%) değerleri $ZnCl_2L_2$ bileşiği için verilmiştir.

v: gerilme, δ : bükülme, Γ : burulma, vw: çok zayıf, w: zayıf, m: orta, sh: omuz, s: kuvvetli, vs: çok kuvvetli

6. SONUÇ

Bu çalışmada oksazol molekülünün kırmızı-altı spektrumu kaydedildi. Oksazol molekülün bağ uzunlukları, bağ açıları, titreşim frekansları ve yük dağılımı teorik olarak hesaplandı. Etanol ve kloroform çözücüleri içerisinde molekülün geometrik parametrelerinin ve titreşim frekanslarının nasıl etkilendiği de teorik olarak incelendi.

Gaz fazında hesaplanan bağ uzunlukları ve bağ açıları genellikle deneysel sonuçlara yakın olarak saptandı. Bağ uzunluğundaki en büyük sapma 1C-8N gerilmesinde (0,064 Å) ve bağ açısındaki en büyük sapma ise 7O-1C-8N açısında (7,7°) görülmüştür.

Çözücü içinde hesaplanan optimize geometrik parametrelerin gaz fazındaki teorik hesaplamalara yakın olduğu bulundu. Saptanan en büyük farklılık 0,004 Å kadardı. 2C-8N bağının çözücünden en fazla etkilenen bağ olduğu saptandı. Ayrıca, diğer bağların kloroform ve etanol çözücülerinden etkilenme derecesi aynı iken 2C-8N bağı çözücülerden farklı miktarda etkilendi.

Çalışmada ayrıca oksazol molekülünün üç adet çinko halojenürlü bileşikleri hazırlandı. Hazırlanan bu bileşiklerin genel formülleri, elemental analiz sonuçlarına dayanarak ZnX_2L_2 [X = Cl, Br, I; L = oksazol] olarak verildi. Hazırlanan bu çinko halojenürlü bileşiklerin kırmızı-altı spektrumları 4000-550 cm^{-1} aralığında kaydedildi. Bu spektrumlar incelendiğinde, bileşiklerin benzer bant şekli verdiği görüldü. Bileşiklerden çinko klorürlü olanı için teorik titreşim frekansları hesaplandı. Çinko klorürlü bileşik için elde edilen bu teorik sonuçlar, deneyde gözlenen benzer bant deseninden dolayı diğer bileşiklere de uyarlanabilir. Kaydedilen deneysel spektrumların işaretlemesi, teorik hesaplama sonuçlarına göre yapıldı.

Bileşiklerin kırmızı-altı spektrumları incelendiğinde titreşim frekans ve kiplerinin, oksazol molekülünün iç titreşimleri ile metal-ligand bağı titreşimleri arasındaki mekanik çiftlenme nedeniyle kaydığı gözlemlendi. Bileşiklerde ligand molekülüne ait

titreşim frekanslarının ligand molekülünün titreşim frekanslarına göre kayması, oksazol molekülünün bileşiklerde serbest halde olmayıp doğrudan metale bağlı olduğu şeklinde yorumlandı.

Benzer yapı gösteren aynı metalli bileşiklerde gözlenen kaymaların halojene bağlı olup $Cl > Br > I$ sıralamasına uygun olarak ortaya çıkması beklendi. Ancak, bu çalışmada kayma gösteren titreşim modlarının hepsinin bu sıralamaya uygun şekilde kaymadığı belirlendi.

KAYNAKLAR

1. İnternet: Chemicalland21 “Oxazole”
<http://www.chemicalland21.com/industrialchem/organic/oxazole.htm> (2013)
2. Mehicic M., Pesa F. A., Graselli J. G., “Spectroscopic Investigation of Structure and Bonding in Dichlorobis(oxazole) platinum(II) Complexes, cis-[PtCl₂(oxa)₂] and trans-[PtCl₂(oxa)₂]”, *Journal of Physical Chemistry*, 88: 581-586 (1984).
3. Prabhu A. A. M., Venkatesh G., Rajendiran N., “Spectral Characteristics of Sulfa Drugs: Effect of Solvent, Ph AND β-Cyclodextrin”, *Journal of Solution Chemistry* 39: 1061-1086 (2010).
4. Turchi I. J., “Oxazoles”, Chemistry of Heterocyclic Compounds Vol.45, Turchi I. J., *John Wiley & Sons*, 33, 109 (1986).
5. Lopes S., Nunes C. M., Gómez-Zavaglia A., Pinho e Melo T. M. V. D., Fausto R., “Conformational Space and Vibrational Spectra of Methyl 4-Chloro-5-phenyl-1,3-oxazole-2-carboxylate”, *Journal of Physical Chemistry A*, 114: 9074-9082 (2010).
6. Badoğlu, S., “Serbest İmidazo(1,2-a)Piridin Titreşimlerinin Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi”, Yüksek lisans tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 2-8,10-16,25,26,33-35 (2008).
7. Yurdakul, Ş., “Spektroskopi ve Grup Teorisinin Temelleri Ders Notları”, *Gazi Kitapevi*, Ankara, 21, 28, 68-70, 220 (2010).
8. Demirkapı, Z., “Bazı Metal (II) Halojenür 3-Acetylpyridine Bileşiklerinin Titreşimsel Spektroskopi ile İncelenmesi”, Yüksek lisans tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 3, 6, 13-18 (2007).
9. Akgün, M., “Aminoprimidin Moleküllerinin Dimerik Yapılarının ab initio DFT Yöntemi ile İncelenerek Titreşim Frekanslarının Hesaplanması”, Yüksek lisans tezi, *T.C İstanbul Kültür Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 3, 9 (2013).
10. Ertuğrul, R., “Ab initio ve DFT Metodlarını Kullanarak Tıpta Önemli Bazı Moleküllerin Yapı ve Titreşimlerinin İncelenmesi”, Yüksek lisans tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 5, 6, 8, 12, 16 (2011).
11. Bardakçı, B., “Delikli Ortamlarda Adsorbe Edilmiş Maddelerin Fourier Dönüşümlü Kırmızı Altı Spektroskopisi ile İncelenmesi”, Doktora tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, 2, 3, 7 (2004).

12. Selcik, G., “4-(imidazol-1-yl) Phenol Titreşimlerinin Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi”, Yüksek lisans tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 17 (2012).
13. Atılğan, A., “ α -Acetylpyridine Ketone’un ve Argerol’lü Bileşiğinin Titreşimlerinin Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi”, Yüksek lisans tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 7, 11,13,14,17,28 (2013).
14. Karakaya, M., “Yoğunluk Fonksiyon Teori (DFT) Metodu ile Kolin Bileşiklerinin Titreşim Analizleri, Optimize Molekül Yapıları, ^1H ve ^{13}C NMR Kimyasal Kaymaları”, Doktora tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, 41 (2012).
15. Kurt, M., “Bazı metal(II) Benzimidazol Bileşiklerinin Yapılarının Kırmızı Altı Spektroskopisi Yöntemiyle Araştırılması ve 1,2-bis (4-pyridyl) Ethane Molekülünün titreşim spektrumunun teorik olarak incelenmesi”, Doktora tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 4, 5, 8, 9 (2003).
16. Badoğlu, S., “Karboksilik Asit İçeren Kinolin ve Kinoksalin Ligandlarının Titreşimsel Spektroskopik Özelliklerinin Teorik ve Deneysel Çalışması”, Doktora tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 9,10 (2013).
17. Süzgül E. Ö., “Bazı Metal 2-Asetilpridin Bileşiklerinin İnfrared Spektroskopisi Yöntemi ile İncelenmesi”, Yüksek lisans tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 7 (2006).
18. Küçük, H., “Bazı Metal 2,2’- Dipirydiyl’in Halojen Bileşiklerinin İnfrared Spektroskopisi ile İncelenmesi”, Yüksek lisans tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 5, 6, 10 (2007).
19. Purtaş, S., “Bazı İmin Bileşiklerinin Teorik ve Deneysel Kristal Yapı ve FT-IR Titreşim Sonuçlarının ab initio ve DFT Metodları ile Analiz Edilmesi” Yüksek lisans tezi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kahramanmaraş, 6 (2011).
20. Bahat, M., “Kinazolin Molekülünün Kuvvet Alanının DFT B3LYP/6-31G* Tabanlı SQM Metodu ile Hesabı ve Bazı Hofmann Tipi Komplekslerin Titreşimsel Spektroskopi ile İncelenmesi”, Doktora tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 10, 11, 18-22, 25-29 (2000).
21. Karakaş, M. D., “Titanyum, Mangan ve Krom Katkılı Bor Atom Topaklarının Elektronik ve Yapısal Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) ile incelenmesi”, Yüksek lisans tezi, *Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kırşehir, 11 (2013).

22. Heinemann, F. W., Dölling, W., Gildenast, T., Hartung, H., “Crystal structure of ethyl 4-methylthio-3-phenyl-2-thioxo-2,3-dihydro-1,3-oxazole-5-carboxylate” *Journal of Chemical Crystallography* 25: 237-240 (1995).
23. Fukui, K., “Role of frontier molecular orbitals in chemical reactions”, *Science*, 218: 747-754 (1987).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÖZKURT, Lütfiye
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 05.01.1988, ANKARA
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (553) 276 96 44
e-mail : lutfiyeozkurt06@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi	2011
Lise	Ömer SEYFETTİN Lisesi	2005

Yabancı Dil

İngilizce