

T.C.
CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

3,4-PİRİDİNEKARBOKSİLİK ASİT MOLEKÜLÜNÜN YAPI PARAMETRELERİNİN VE
TİTREŞİMSEL ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sibel BİLGİLİ

ANABİLİM DALI: FİZİK
PROGRAMI :ATOM VE MOLEKÜL FİZİĞİ

MANİSA-2012

3,4-PİRİDİNE DİKARBOKSİLİK ASİT MOLEKÜLÜNÜN YAPI PARAMETRELERİNİN VE
TİTREŞİMSSEL ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sibel BİLGİLİ

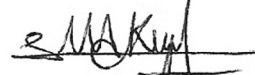
Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 14.5.2012

Tezin Savunulduğu Tarih: 25.5.2012

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ahmet ATAÇ



Diğer Jüri Üyeleri: Doç. Dr. Mehmet KARABACAK



Yrd. Doç. Dr. Mustafa Ali Çipiloğlu



Doç. Dr. Ahmet ATAÇ



Ç İNDEK İLER

Ç İNDEK İLER.....	I
SEMBOLELER.....	III
EKLEMLER.....	IV
ÇİZELGELER.....	V
KISALTMALAR.....	VI
TEŞEKKÜR.....	VII
ÖZET.....	VIII
ABSTRACT.....	IX
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Elektromanyetik İncinim.....	3
2.1.1. Elektromanyetik spektrum ve bölgeleri.....	3
2.2. Spektroskopi.....	5
2.2.1. Infrared Spektroskopisi.....	5
2.2.2. Raman Spektroskopisi.....	7
2.2.3. NMR Spektroskopisi.....	8
2.2.4. UV-Görünür Bölge Spektroskopisi.....	15
2.3. Klasik Kuram.....	17
2.4. Kuantum Kuramı.....	18
2.5. Moleküler Simetri ve Infrared Aktiflik.....	19
2.6. Moleküllerde Titreşim Türleri.....	20
2.7. Grup Frekansları.....	20
2.7.1. Grup Frekanslarına Etkiyen Faktörler.....	21
2.8. İyon ve Ligand Titreşimleri.....	26
2.9. Kuantum Mekaniği ve Moleküler Spektroskopide Kuramsal Hesaplamalar.....	26
2.9.1. Born-Oppenheimer yaklaşımı.....	26
2.9.2. Moleküler Modelleme.....	27
2.9.3. Ab-initio Metodu.....	27
2.9.4. Yarı Deneysel Hesaplama Metotları.....	29
2.9.5. Hartree Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi (SCF).....	29

2.9.6. Yo unluk Fonksiyon Teorisi (DFT)	29
2.9.7. B3LYP Karma Yo unluk Fonksiyonu Teorisi.....	30
2.9.8. Temel Setler	31
2.9.9. Geometrik Optimizasyon	32
2.9.10. Gaussian 09 Programı	34
2.9.11. Gauss View 5.0	34
3. MATERYAL ve METOT	35
3.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Teknik ve Cihazlar	35
3.2. Fourier Dönü ümlü Infrared Spektrometresi (FT-IR)	35
3.2.1. Sıvıların IR spektrumu	38
3.2.2. Katıların IR spektrumu	39
3.3. Raman Spektrometresi.....	39
3.4. NMR Spektrometresi.....	40
3.5. UV Spektrometresi	41
4. BULGULAR	44
4.1. 3,4-PDA Molekülünün Nokta Gurubunun ve Temel Titre imlerinin Belirlenmesi	44
4.2. 3,4-PDA Molekülünün Uygun Geometrisinin Bulunması	44
4.3. 3,4-PDA Molekülünün Infrared ve Raman Spektrumları	47
4.4. 3,4-PDA Molekülünün Geometrik Parametreleri.....	48
4.5. 3,4-PDA Molekülünün Titre im Dalga Sayıları ve aretlemleri	50
4.6. 3,4-PDA Molekülünün NMR Spektrumu	56
4.7. 3,4-PDA Molekülünün UV Spektrumu.....	57
5. TARTI MA ve SONUÇ	59
ÖZGEÇM	63

SEMBOL LİSTESİ

E	Enerji
h	Planck sabiti
k	Kuvvet sabiti
r	Uzaklık
V	Potansiyel
μ	indirgenmi kütle
λ	Dalga boyu
$\bar{\nu}$	Dalga sayısı
ν	Frekans
I	Spin kuantum sayısı
ω	Larmor frekansı
	Dalga fonksiyonu
H	Hamiltonyen i lemcisi
E	Hamiltoniyen i lemcisi özde eri
	Açı bükülme titre imi
	Düzlem dı ı bükülme titre imi
ν	Gerilme titre imi
w	Dalgalanma titre imi
r	Sallanma titre imi
	Burulma titre imi
t	Kıvrırma titre imi

EKLERİN LİSTESİ

ekil 1.1. 3,4 Piridinedikarboksilik Asit Molekülü	1
ekil 2.1. Elektromanyetik dalga	3
ekil 2.2. Elektromanyetik ımanın spektrumu	4
ekil 2.3. Raman saçılmasının molekül enerjisiyle açıklanması	7
ekil 2.4. Raman ve Rayleigh saçılmaları	8
ekil 2.5. Atom çekirdeinin spin hareketi	9
ekil 2.6. Manyetik alan içinde tutulan yüklü tanecikinin Larmor dönme hareketi	10
ekil 2.7. Nükleer spin halleri arasındaki enerji farkları	11
ekil 2.8. Uygulanan manyetik alan sonucunda atom çekirdeinin yönelimi	13
ekil 2.9. NMR spektrumunun pik iddet oranlarını bulmak için Pascal üçgeni	14
ekil 2.10. H ₃ -CH ₂ -OH molekülünün NMR spektrumu	14
ekil 2.11. Atom orbitalleri	16
ekil 2.12. Titreşim ve Açık Bükülme Titreşimleri	25
ekil 2.13. ki atomlu bir molekülde elektronik enerji grafiği	32
ekil 2.14. ki boyutta enerji yüzeyleri	33
ekil 3.1. Michelson interferometresi için matematik gösterim	36
ekil 3.2. Michelson interferometresi içinde sabit ve hareketli aynalar arasındaki yol farkına bağlı olarak sisteme gelen ve detektöre ulaşan dalgaların durumu	37
ekil 3.3. FT-IR spektrometresi	38
ekil 3.4. Raman spektrometresi	40
ekil 3.5. NMR spektrometresi	41
ekil 3.6. Tek ışık yollu spektrometre	42
ekil 3.7. Çift ışık yollu spektrometre	42
ekil 4.1. 3,4-PDA molekülünün mümkün olan geometrileri ve C1 dimer yapısı.	46
ekil 4.2. 3,4-PDA molekülünün teorik ve deneysel FT-IR ve FT-Raman spektrumları	47
ekil 4.3. 3,4-PDA molekülünün deneysel NMR spektrumu	57
ekil 4.4. 3,4-PDA molekülünün teorik ve deneysel UV spektrumu	58

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri	4
Çizelge 2.2. Infrared bölgeleri	6
Çizelge 2.3. Grup frekansları	23
Çizelge 2.4. Enerji türevlerinin fiziksel türevlere göre dağılımı	28
Çizelge 4.1. 3,4-PDA molekülünün temel seti kullanılarak hesaplanan enerji ve enerji farkları	45
Çizelge 4.2. 3,4-PDA'nın C1 ve dimer yapılarının hesaplanan ve deneysel bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	49
Çizelge 4.3. 3,4-PDA molekülünün C1 yapısı için hesaplanan FT-IR ve FT-Raman frekans değerlerinin karşılaştırmaları ve deneysel değerler ile karşılaştırılması	52-53
Çizelge 4.4. 3,4-PDA molekülünün dimer yapısının TED hesabına göre titreşim tayinleri	54-55
Çizelge 4.5. 3,4-PDA molekülünün teorik ve deneysel, ¹ H ve ¹³ C NMR kimyasal kaymalar	56
Çizelge 4.6. 3,4-PDA molekülünün gaz fazında ve etanol çözücüsünde hesaplanan dalga boyları (nm), uyarılma enerjileri(eV) osilatör kuvveti (f), mutlak enerji (Hartree) sınırlı orbital enerjileri (a.u.) ve dipol moment (Debye)	58

KISALTMALAR

DFT	Yo unluk Fonksiyon Teorisi
SQM	Scaled Quantum Mechanics
TED	Toplam Enerji Da ılımı
3,4-PDA	3,4-Piridinedikarboksilik Asit
HF	Hartree-Fock
FT-IR	Fourier Dönü üm Kızılötesi
FT-Raman	Fourier Dönü üm Raman
NMR	Nükleer manyetik rezonans
UV	Ultraviolet
EMD	Elektromanyetik Dalga

TE EKKÜR

Lisans ve Yüksek Lisans öğrenimim boyunca, bu ve diğer bütün çalışmalarım sırasında, bilgi ve tecrübesinden yararlandığım ve ihtiyaç duyduğum her konuda benden desteğini esirgemeyen, şimdi ve sonrası için bana yol gösteren, samimiyeti ve özveriyle her an yanımda olan çok kıymetli hocam Sayın Doç. Dr Ahmet ATAÇ 'a teşekkürü bir borç bilirim.

Her zaman sorularımı bıkmadan cevaplayarak bana sabır gösterip yardımcı olan, deneyimlerini benimle paylasan Arş. Gör. Etem KÖSE'ye teşekkürlerimi sunarım.

UV spektrumlarının kaydedilmesinde emeği geçen Afyon Kocatepe Üniversitesi Fizik bölümü Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. Mehmet KARABACAK'a teşekkür ederim.

Infrared spektrumlarının kaydedilmesinde emeği geçen Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü uzmanlarından Dr. Hükrü KALAYCI'ya teşekkür ederim.

Raman spektrumlarının kaydedilmesinde emeği geçen Koç Üniversitesi Kimya Bölümü Araştırma Görevlisi Ali BA 'a teşekkür ederim.

NMR spektrumlarının kaydedilmesinde emeği geçen Ege Üniversitesi uzmanlarından Salih GÜNNAZ'a teşekkür ederim.

Lisans ve Yüksek Lisans öğrenimimi birlikte yapmaktan mutluluk duyduğum ve ihtiyaç duyduğum her an bana destek olan sevgili arkadaşım Tuğba MAVİ 'e teşekkür ederim.

Hayatım boyunca üzerimde en çok emekleri olan ve benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen kendilerine sahip olduğum için kendimi her zaman çok şanslı gördüğüm sevgili anneme, babama ve yüksek lisans yapmam konusunda beni destekleyen canım kardeşim Emrah BİLGE 'ye en içten duygularıyla teşekkür ederim.

ÖZET

Bu çalı mada, 3,4 Piridinedikarboksilik asit molekülünün yapısal parametreleri ve titre imsel analizleri deneysel teknikler (FT-IR, FT-Raman, NMR ve UV) ve kuantum kimyasal hesaplamalar kullanılarak ara tırıldı. 3,4 Piridinedikarboksilik asit molekülünün katı fazdaki FT-IR ve FT-Raman spektrumları sırasıyla $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ve $4000-50\text{ cm}^{-1}$ bölgede kaydedildi. Geometrik parametreler ve enerjiler, farklı ve olası tüm yapılar için DFT/B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak elde edildi. 3,4 Piridinedikarboksilik asit molekülünün 16 farklı yapısı (C1-C16) vardır ve en kararlı yapısı C1 yapısıdır. Tüm i aretlemler SQM metodu ile hesaplanan titre im modlarının toplam enerji dağılımı (TED) esas alınarak gerçekleştirildi. ^{13}C ve ^1H NMR spektrumları kaydedildi ve kimyasal kaymaları DFT/B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplandı. Çalı ılan molekülün UV so urma spektrumu 190-400 nm aralı ındaki bölgede etanol çözücüsü kullanılarak kaydedildi. Optimize geometrik parametreler bu molekülün komplekslerinden elde edilen X-ray sonuçları ile kıyaslandı.

Anahtar Kelimeler: 3,4 Piridinedikarboksilik asit, FT-İR, FT-Raman, NMR, UV, DFT

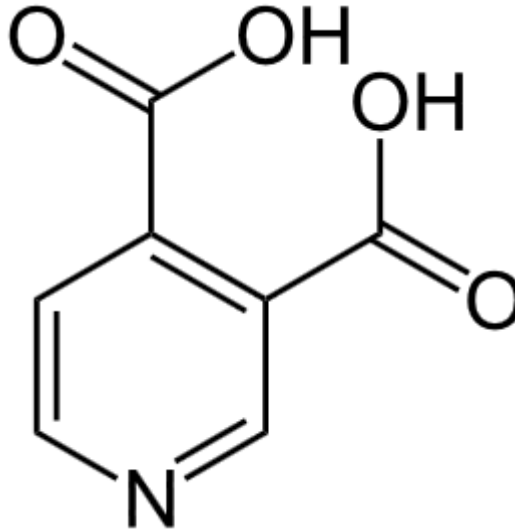
ABSTRACT

In this study, the structural parameters and vibrational analysis of 3,4 Pyridinedicarboxylic acid molecule were investigated using experimental techniques (FT-IR, FT-Raman, NMR, and UV) and quantum chemical calculations. FT-IR and FT-Raman spectra of 3,4 Pyridinedicarboxylic acid in the solid phase were recorded in the region 4000-400 cm^{-1} and 4000-50 cm^{-1} respectively. The geometric parameters and energies were obtained for all different and possible conformers by using DFT/B3LYP method and 6-311++G(d,p) basis set. There are sixteen conformers C1-C16 for 3,4 Pyridinedicarboxylic acid molecule and the most stable conformer is the C1 conformer. The complete assignments were performed on the basis of the total energy distribution (TED) of the vibrational modes calculated with SQM (scaled quantum mechanics) method. ^{13}C and ^1H NMR spectra were recorded and chemical shifts were calculated by using DFT/B3LYP method with 6-311++G(d,p) basis set. The UV absorption spectrum of studied molecule was recorded the range of 190–400 nm by using solvent ethanol. The optimized geometric parameters were compared with the X-ray results derived from complexes of this molecule.

Keywords: , 3,4 Pyridinedicarboxylic Acid, FT-IR, FT-Raman, NMR and UV spectra, DFT

1. G R

Endüstride ve kimya laboratuvarlarında kullanılan bir çözücü olan piridin birçok maddenin başlangıç maddesi olması bakımından oldukça önemlidir. Piridin türevlerinin birçoku ilaç sanayide kullanılmaktadır. Örneğin Niyasin B3 vitamini, Piridoksin ise B6 vitamini olarak kullanılır. 3,4-Piridinedikarboksilik asit molekülü ekil 1.1'de görüldüğü gibi piridin halkasına iki karboksil grubunun bağlanmasıyla oluşur. Bu ligand cinchomeronic acid ya da 3,4-Piridinedikarboksilat olarak da adlandırılır. Piridinedikarboksilik asitler insan organizması için yararlı bileşiklerdir ve vücutta gerekli olan bazı biyokimyasal olaylarda rol oynarlar. Örneğin 3-Piridinekarboksilik asit ligandı organizmada nikotinamid adenin dinükleotide dönüşümünde iki-elektron transferine yardım eder [1]. Piridinedikarboksilik asitler vücutta krom, çinko, mangan, bakır, demir ve molibdenyum gibi eser elementlerde rol alırlar. Fenilalin, alkaloid, triptofan üretiminin yanı sıra kalsiyum miktarının belirlenmesinde kullanılır. Bu ligandın çinkolu hali çinkonun dolaşım sistemine ve mide-bağırsak duvarlarından içeriye doğru geçmesini kolaylaştırır. Piridinedikarboksilik asitler hastalıklardan korunmak için de kullanılırlar. Örneğin Nikotik asit vücutta pelagra hastalığını önlemek için kan damarlarını genişletici olarak görev alır.



ekil 1.1. 3,4 Piridinedikarboksilik Asit

Çok sayıda deneysel ve teorik çalışmada piridin ve türevlerinin yapısı aydınlatılmaya çalışılmıştır. McCann ve arkadaşları 2,6-PDA, 3,5-PDA ve onların kalsiyum ve sodyum tuzlarının titre edilebilirlik modlarını ve teorik hesaplamalarını araştırmışlardır [2]. Koczon ve arkadaşları 2-Piridinekarboksilik asit, 3-Piridinekarboksilik asit ve 4-Piridinekarboksilik asit moleküllerinin

teorik ve deneysel titre im spektrumlarını DFT metodunu kullanarak hesaplamı lardır [3]. Whitfield, arkada ları ve Xu, arkada ları 3,5-PDA molekülünün kompleks kristallerini çalı mı lardır [4,5].

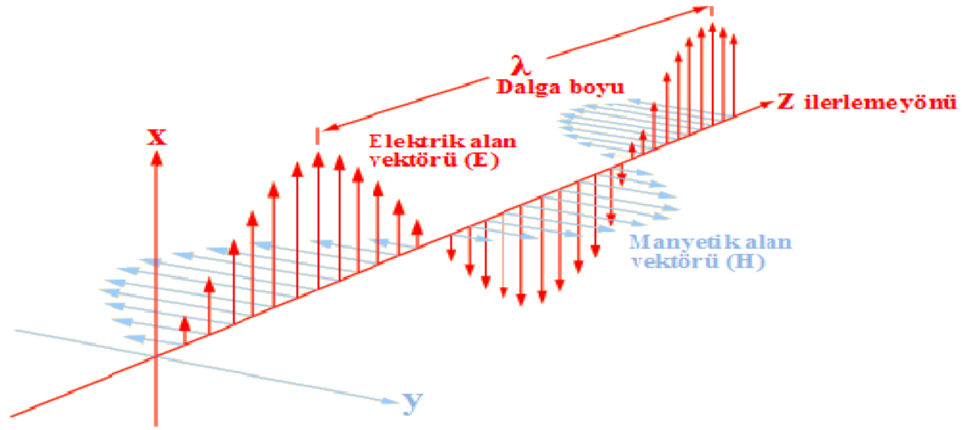
Wang ve arkada ları 3,4-PDA molekülünün kadmiyum kristalini sentezlemi lerdir [6]. Braga ve arkada ları 3,4-PDA molekülünün iki kristal yapısı arasındaki yapısal ili kiyi tek kristal X-ray difraksiyon çalı ması ile ara tırmı ve titre im spektroskopisi ile incelemi lerdir [7].

Yapılan literatür çalı maları 3,4-PDA molekülü ile ilgili teorik bir çalı ma olmadı nı ortaya koymu tur. Bu çalı ma 3,4-PDA molekülünün yapı parametrelerini ve titre im analizlerini içerir. Bunların yanı sıra 3,4-PDA molekülünün NMR ve UV spektrumlarını da içermektedir. Bu çalı ma kapsamında 3,4-PDA molekülünün olası tüm yapıları ara tırıldı ve optimize yapısı, titre im frekansları DFT/B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplandı. Yapılan hesaplamalar sonucunda C1 yapısı en kararlı yapı olarak tespit edildi. Molekülün FT-IR ve FT-Raman spektrumları sırasıyla 4000-400 cm^{-1} ve 4000-50 cm^{-1} bölgede kaydedildi. Molekülün ^{13}C ve ^1H spektrumları kaydedildi ve kimyasal kaymaları teorik olarak DFT/B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplandı. Bunlara ek olarak molekülün UV so urma spektrumu 190-400 nm aralı ındaki bölgede etanolde çözümlenerek kaydedildi ve teorik olarak hesaplandı.

2. GENEL B LG LER

2.1. Elektromanyetik İ nım

Hareketsiz bir elektrik yükü etrafında, her zaman bir elektrik alan vardır. Bu alan herhangi bir elektrik yüküne, itme ya da çekme biçiminde bir kuvvet uygularsa ve elektrik yükü bu kuvvetle hareket ederse etrafında manyetik alan oluşur. Bu elektrik ve oluşan manyetik alanın bileşimi, elektromanyetik alanı oluşturur. Elektrik yükü ivmeli olarak hareket ettiğinde, bir elektromanyetik dalga oluşur ve enerji taşır. Bu taşıyan enerjiye, elektromanyetik ışıma denir. Yükler periyodik olarak titreşim yapıyorlarsa, oluşan elektromanyetik alanın elektrik ve manyetik alan bileşenleri birbirlerine ve dalga'nın ilerleme yönüne dik olarak titreşirler ve bunlar enine dalgadır [8,9].



ekil 2.1. Elektromanyetik dalga

ekil 2.1'de gösterildiği gibi bir elektromanyetik dalga, birbirlerine dik, **E** elektrik alanı ve **H** manyetik alanı bileşenlerinden oluşur. **E** elektriksel alan vektörü ile **H** manyetik alan vektörü aynı fazda ve ışık hızı ile z yönünde ilerler ve enine bir dalgadır [10].

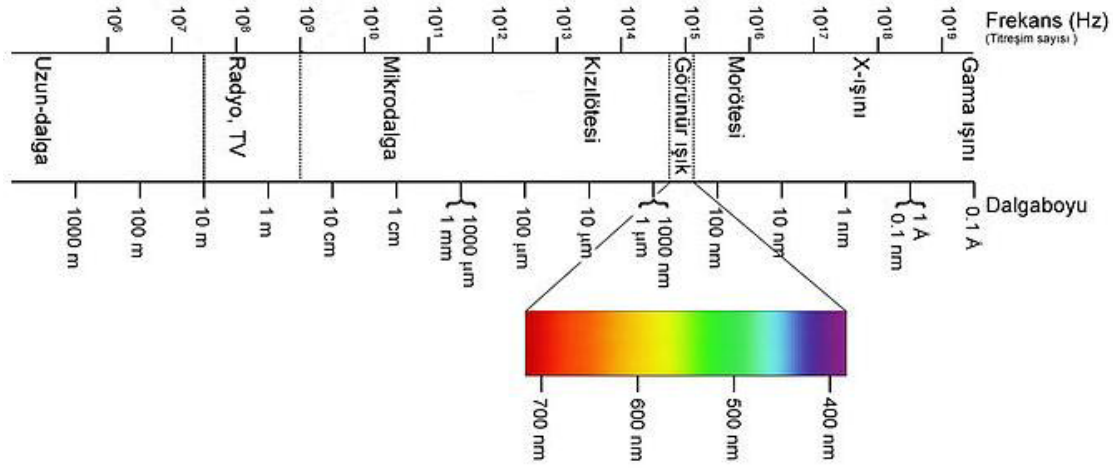
2.1.1. Elektromanyetik spektrum ve bölgeleri

Elektromanyetik dalgalar, sadece dalga boylarına göre değil, aynı zamanda frekans ve enerjilerine göre de tanımlanmaktadır. Bu üç nicelik aşağıda verilen matematiksel ifadelerle birbirlerine bağlıdır.

$$E = h \nu = hc/\lambda \quad (2.1)$$

Elektromanyetik tayf (spektrum), gama ışınlarından radyo dalgalarına kadar bilinen tüm elektromanyetik dalgaları içeren dizilimdir.

Görünür ışık tayfı, en uzun radyo dalgalarından en kısa dalga boylu gamma ışınlarına kadar uzanan elektromanyetik tayfın bütünü içinde çok küçük bir aralıktır. Tayfın dalga boylarına göre dizilen bölümleri Şekil 2.2'de verilmiştir:



Şekil 2.2. Elektromanyetik ışığın spektrumu

Çizelge 2.1. Elektromanyetik Spektrum Bölgeleri

Bölge	Dalga Boyu (λ)	Spektroskopisi
Radyo Dalgaları	300 m-3 m	NMR ve NQR
Mikrodalga	30 m-0,3 m	ESR ve Moleküler Dönme
infrared	300 μ m-1 μ m	Moleküler Dönme ve Titreşim
Mor Ötesi – Görünür Bölge	1 μ m-300 Å	Dış Kabuk Elektronik Geçişleri
X – I ışınları	100-0,3 Å	Ç Kabuk Elektronik Geçişleri
Gamma ışınları	30 pm-0,3 pm	Nükleer Geçişleri

Radyo Frekans Bölgesi: Proton yüklü bir parçacıktır. Spini olduğundan manyetik dipol oluşturur. Uygun frekansta, EMD'nin manyetik alanı ile spinin oluşturduğu dipol etkileşir. Spinin hareketi ile titreşimi ile enerji değişimleri incelenir.

Mikrodalga Bölgesi: Molekülün dönmesinin incelendiği bölgedir. Dönme enerjileri arasındaki geçişlerin spektrumu mikrodalga bölgesinde meydana gelir. ESR tekniği molekülü bu bölgede inceler. Bir sistem çiftlenmemiş elektrona sahipse sistemin manyetik özelliklerindeki değişimleri bu bölgede incelenir.

Infrared Bölgesi: Moleküldeki titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede incelenir. Yani molekülün titreşim frekansları infrared bölgesinde spektrum verir

Görünür ve Morötesi Bölge: Atom veya moleküllerde dış kabuktaki elektronların uyarılmasıyla ortaya çıkan elektronik geçişlerle ilgili spektroskopidir.

X-İnları Bölgesi: Bir atom veya molekülde iç kabuktaki elektronların kopartılması ve bu bölgeye bir üst kabuktaki elektronlarla doldurulması sonucu bu iki enerji düzeyi farkına eşit foton yayınlanır. Bu enerji geçişleri ile ilgili spektroskopidir.

-İnları Bölgesi: Çekirdek parçacıklarının yeniden düzenlenmesiyle ilgilidir

2.2. Spektroskopi

Spektroskopi, maddenin soğurduğu ya da yayımladığı fotonlar incelenerek madde hakkında bilgi edinmemizi sağlayan ve elektromanyetik ımanın madde ile etkileşmesini konu alan bilim dalıdır [12, 13]. Burada sözü edilen madde atom, molekül, elektron ya da iyon olabilir [14]. Maddenin elektromanyetik ıma ile kendine has bir ilişkisi vardır. Molekülün dönme, titreşim ve elektronik enerjilerindeki değişimler spektroskopinin temelini oluşturur. Uygulanan spektroskopik yöntem ile söz konusu maddenin yapısını, ve kimyasal özelliklerini incelemek ve nicel ya da nitel çözümler yapmak mümkündür. Bazı spektroskopik yöntemler aşağıda verilmiştir:

- Ultraviyole-Görünür Bölge Soğurma Spektroskopisi
- Floresans ve Fosforesans Spektroskopisi
- Atomik Emisyon ve Atomik Floresans Spektroskopisi
- Atomik Soğurma Spektroskopisi
- Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
- Kütle Spektroskopisi
- X-İnları Spektroskopisi
- Gama İnları Spektroskopisi
- Raman Spektroskopisi
- Infrared Spektroskopisi

2.2.1. Infrared Spektroskopisi

Infrared spektroskopisinin temeli ıın soğurulmasına dayanır. Bir molekülün infrared ıın soğurabilmesi için dipol momentinde değişim olmalıdır. Molekül üzerine düşen ıının frekansı, molekülde bulunan bir titreşim hareketinin frekansına uyduysa takdirde soğurma olayı olur.

So urma sonucu ı ının enerjisi moleküle geçer ve titre imin genli i artar. Bunun sonucu da molekülün dipol momentı büyür. Molekülün titre imi sırasında de i en dipol moment ile elektromanyetik dalganın elektrik alanı etkile ir. Böylece molekül ile elektromanyetik dalga arasında bir enerji alı -veri i meydana gelir.

IR spektroskopisinin en önemli özelli i; bile ik yapıların tanımlanmasında ve açıklanmasında etkili oldu u gibi, örne in katı, sıvı ve gaz fazlarının tümünde ölçüm alınabilmesidir. nfrared spektroskopisi tekni i, belirli dalga boylarında örnek hücre sine giren ve çıkan ı ınların iddetlerinin kar ıla tırılması ve dalga boylarına göre grafi e geçirilmesi prensibine dayanır.

Infrared ı ıması, elektromanyetik spektrumda görünür bölge ve mikrodalga bölge arasında bulunur. Elektromanyetik spektrumun dalga sayısı cinsinden $\sim 1300\text{--}10\text{ cm}^{-1}$ ve dalga boyu cinsinden $\sim 0,78\text{--}100\ \mu\text{m}$ oldu u bölgeye kar ılık gelir. Infrared bölgesi yakın, orta ve uzak olmak üzere üç kısma ayrılır (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2. Infrared Bölgeleri

Bölge	Dalga Boyu (μm)	Dalga Sayısı (cm^{-1})	Frekans (Hz)
Yakın IR	0,78–2,5	12800–4000	$3,8 \times 10^{14}$ – $1,2 \times 10^{14}$
Orta IR	2,5–25	4000–200	1.2×10^{14} - 1.2×10^{12}
Uzak IR	25-500	200-10	6.0×10^{12} - 3.0×10^{11}

Yakın Infrared: Yakın IR bölgesi 10.000 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} dalga sayısına ve $0.7\ \mu\text{m}$ ve $2.5\ \mu\text{m}$ arasında dalga boyuna sahip fotonlardan olu an ı ınımları kapsar. Moleküler titre im frekanslarının üst ton veya harmoniklerinin gözlendi i bölgedir.

Orta Infrared: Orta IR bölgesi 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} dalga sayısına ve $2.5\ \mu\text{m}$ – $25\ \mu\text{m}$ arasında dalga boyuna sahip fotonlardan olu an ı ınımları kapsar. Moleküler temel titre imler genellikle bu bölgeye dü tü ü için spektroskopide en çok kullanılan bölgedir.

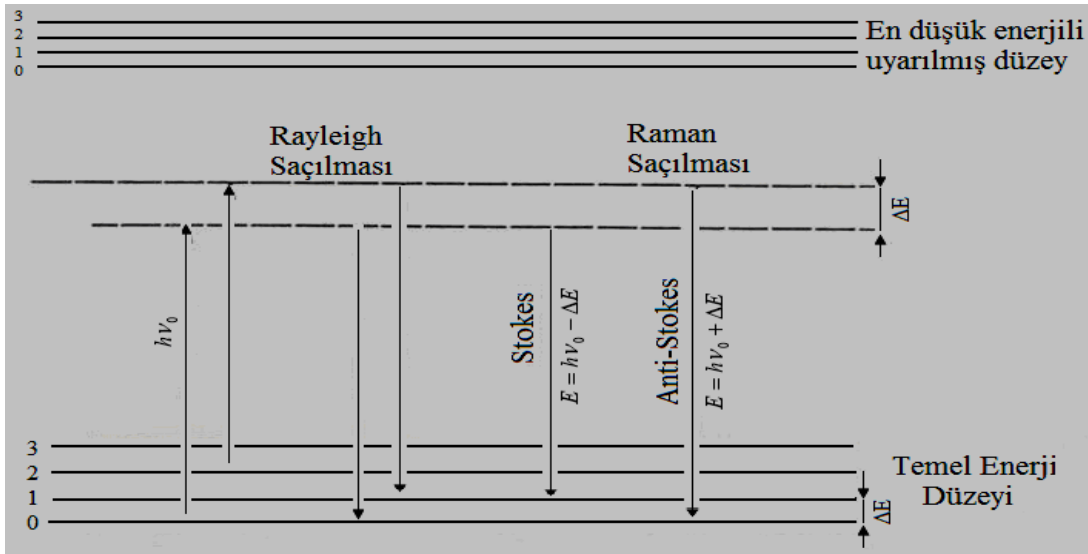
Uzak Infrared: Uzak IR bölgesi 400 cm^{-1} - 10 cm^{-1} dalga sayısına ve $25\ \mu\text{m}$ - $500\ \mu\text{m}$ arasında dalga boyuna sahip fotonlardan olu an ı ınımları kapsar. A ır atomların titre im frekanslarının ve örgü titre imlerinin incelendi i bölgedir.

Infrared ı ımasının enerjisi, moleküldeki ba ları bozmaya yetmez, elektronik uyarma da yapamaz; fakat atomların kütlelerine, ba ların gücüne ve molekül geometrisine ba lı olarak ba ların titre me genliklerini artırır. Infrared so urma bandları olarak görülen titre meler,

molekülde bağların ve atom gruplarının dipol momentlerinde değişime yapabilen titreşimlerdir [15]).

2.2.2. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi, infrared spektroskopisine çok benzer. Infrared spektroskopisinin tamamlayıcısı olan Raman spektroskopisi ile maddenin tek frekanslı ışınım üzerinde oluştuğu saçılmalar incelenir. Bir kap içinde bulunan madde üzerine bir ışın demeti gönderildiği zaman, madde bu ışını soğurmazsa ışık etrafa saçılır. Işık saçılması sırasında saçılan ışının büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışın enerjisine eşit olur. Bu tür elastik saçılma olayına Rayleigh Saçılması denir. Elastik saçılma olayının yanı sıra ışının çok az bir kısmı ise molekül ile etkileşmeye giren ışın enerjisinden daha farklı enerjilerle saçılır. Bu tür elastik olmayan saçılmalara Raman Saçılması, gelen ışının frekansı ile bu ışınların frekansları arasındaki farka da Raman Kayması denir. Başka bir deyişle, Raman Spektroskopisinde önemli olan kullanılan ışın frekansı değil, bu frekansla Raman frekansları arasındaki farklardır. Bu farklar madde için karakteristiktir. Bu özelliklerden yararlanılarak yapılan spektrokopiye Raman Spektroskopisi denir.

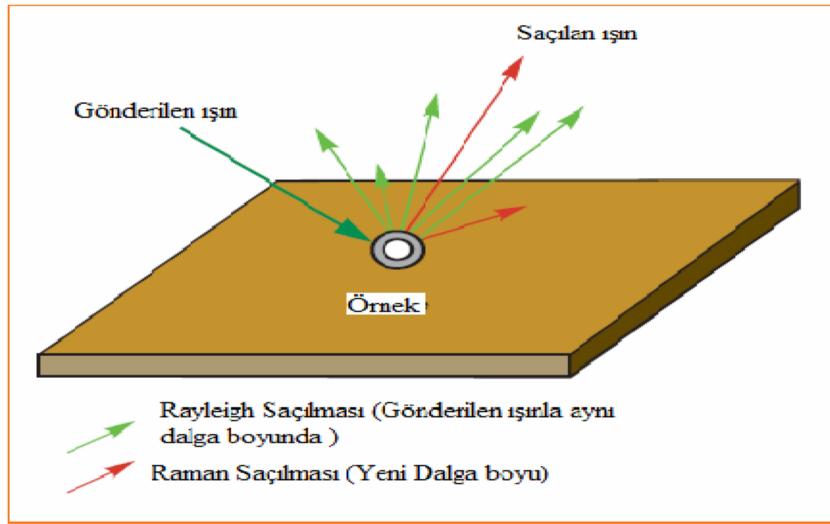


ekil 2.3. Raman saçılmasının molekül enerjisiyle açıklanması

ekil 2.3 de Raman saçılması olayının ortaya çıkmasının molekülün titreşim enerji düzeyleri ile ilgili olarak görülmektedir. $h\nu_0$ enerjili ve molekülün soğurmadığı bir foton molekül ile etkileşiminde saçılmadan önce çok az sayıda foton enerjilerinin bir kısmını moleküllere aktarır veya moleküllerden çok az sayıda fotona bir miktar enerji aktarılır.

Bu enerji aktarımı olayı sonucu moleküller fotonla etkiletikten sonra farklı titreşim enerji düzeylerinde bulunurlar.

Bir molekülün bir fotonla Raman türü saçılma etkileşimine girebilmesi için molekülün titreşimi sırasında etkiletiği fotonun elektrik alanı tarafından periyodik ve fotonun frekansına eşit frekanslı olarak polarlanabilmesi yani periyodik ve geçici bir dipol momentinin oluşması gereklidir. Raman hatlarının şiddeti, titreşen molekülün fotonla etkileşirken oluşan polarlanabilme değeri hızının karesi ile orantılıdır. Şekil 2.4 te Raman ve Rayleigh saçılmaları gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Raman ve Rayleigh saçılmaları

2.2.3. NMR Spektroskopisi

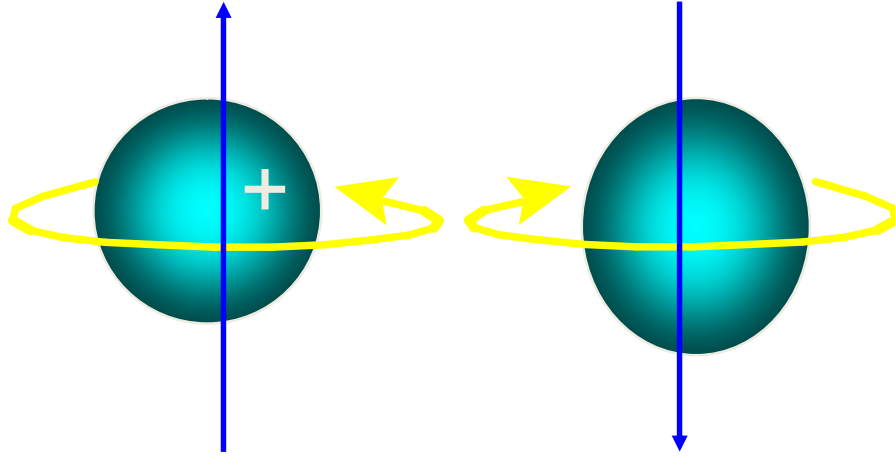
Çekirdeklerin 4-900 MHz (75m -0,33m) aralığındaki Radyo frekansı aralığındaki elektromanyetik dalgaların soğutulmasıyla dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır. NMR spektroskopisi kovalent bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılır.

^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P , ^{19}F vb. NMR'ları vardır.

Bu başlık altında ^1H NMR ı incelenecektir.

Atom çekirdeği ve elektronlar, atomu oluşturan yüklü taneciklerdir. Elektronlar kendi eksenleri etrafında dönerler yani bir "spin" hareketi yaparlar. Atom çekirdeklerinin çoğunda da Şekil 2.5'te görüldüğü gibi spin hareketi yapar. Elektronun ve en basit çekirdek yapıları olan proton ve nötronun spin kuantum sayısı, I, ve spin değerleri 1/2 dir. Atom çekirdeklerinde proton ve nötron sayıları çift sayılı ise (^4He , ^{12}C , ^{16}O çekirdeklerinde olduğu gibi) bu çekirdeklerin net spini

yoktur ($I = 0$). Eğer çekirdekteki nötron ve proton sayıları tek sayılı ise, yani nötron ve proton sayılarının toplamı çift sayılı ise, çekirdeğin net spini tam sayılıdır. Örneğin, ^2H , ^6Li ve ^{14}N gibi çekirdeklerin net spini $I=1$ e, ^{10}B çekirdeğinin net spini 3 e eşittir. Atom çekirdeğinin proton sayısı veya nötron sayısı tek sayılı ise, spini yarımlı değer alır. Buna örnek olarak, spini 1/2 olan ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P , ^{57}Fe , spini 3/2 olan ^7Li , ^{11}B , ^{79}Br , ^{81}Br , ^{35}Cl , ^{37}Cl , ^{23}Na , ^{53}Cr , ^{63}Cu , ^{61}Ni , spini 5/2 olan ^{55}Mn , ^{127}I ve spini 7/2 olan ^{59}Co çekirdekleri verilebilir [nt.Kyn 16].



ekil 2.5. Atom çekirdeğinin spin hareketi

Kuantum mekaniğine göre spin hareketine giren yüklü bir tanecik açısalmomentikuantlanmış olup bu açısalmomentumin belli bir eksen yönünde $(2I+1)$ bileşeni vardır. Bu bileşenler herhangi bir manyetik alanın yokluğunda enerji taşıyan ve enerjili olup, bunların sayısı tam sayılı I değerleri için,

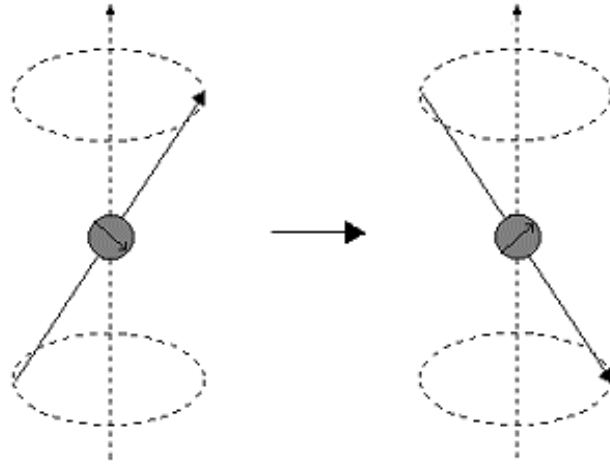
$$I, I-1, \dots, 0, \dots, -(I-1), -I$$

Yarımsayıllı I değerleri için,

$$I, I-1, \dots, 1/2, -1/2, \dots, -(I-1), -I$$

kadardır. Kendi eksenini etrafında dönen yüklü bir parçacık dairesel bir elektrik alanı oluşturduğundan, bu akım bir manyetik alan yaratır. Bu ise, spin hareketi yapan yüklü bir tanecik küçük bir mıknatıs gibi davranacaktır ve dolayısıyla dıştan uygulanan bir manyetik alandan etkileneceği anlamına gelir.

Spin kuantum sayısı 1/2 olan bir çekirdek için manyetik alanda, $2(1/2)+1=2$ enerji düzeyi olur. Bunlardan daha kararlı yani daha düşük enerjili olanı spin hareketi yapan çekirdeğin olduğu duruma karşı gelir. Daha az kararlı, yani daha yüksek enerjili olan ise iki manyetik alanın birbirine ters olduğu duruma karşı gelir. İki düzey arasındaki fark kadar (E_B-E_A) bir enerjiyi soğuran çekirdek, spininin dış manyetik alana ters olduğu yüksek enerjili konuma gelir. Manyetik alan içinde tutulan yüklü bir tanecik için olduğu duruma manyetik dipol, bu alan içinde eğilim gösterildiği gibi *Larmor dönmesi* hareketini yapar. Periyodik türden olan bu hareketin frekansı, (Larmor frekansı) ν , Hz cinsinden aşağıdaki eşitlik ile verilir [nt.Kyn 16].



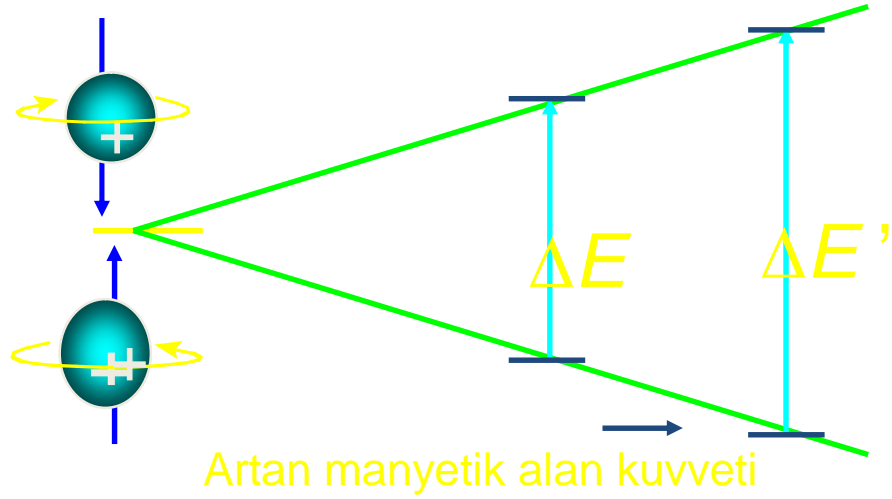
ekil 2.6. Manyetik alan içinde tutulan yüklü tanecik için Larmor dönme hareketi

$$\nu = \frac{\mu}{h} H_0 \quad (2.2)$$

μ ; manyetik moment

β ; tek bir nükleer magneton değeri ($5,0505 \times 10^{-31}$ J/G).

H_0 ; Uygulanan manyetik alanın manyetik akı yoğunluğu (tesla veya gauss) dur.



ekil 2.7. Nükleer spin halleri arasındaki enerji farkları

NMR spektroskopisi yöntemi ile en fazla incelenen çekirdek olan protonun 14092 Gauss'luk (1T= 10 000 Gauss) manyetik alanda temel enerji düzeyinden uyarılmış enerji düzeyine çıkarılabilmesi için absorplaması gereken enerji ve bu enerjiye karşılık gelen frekans kolayca hesaplanabilir. Proton için $\mu = 2,7927$ nükleer magnetondur. (m_{IB}, m_{IA} , sırasıyla yüksek ve düşük enerjili düzeyin manyetik kuantum sayılarıdır.

$$E = \frac{\mu \beta H_0 (m_{IA} - m_{IB})}{I} \quad (2.3)$$

$$\Delta E = \frac{2,7927(5,0505 \times 10^{-31} \text{ J/G})(14092 \text{ G})(1/2 - (-1/2))}{1/2} = 3,98 \times 10^{-26} \text{ J dür}$$

Bu enerjiye karşılık gelen frekans ise $\Delta E = h\nu = 3,98 \times 10^{-26} \text{ J} = (6,6256 \times 10^{-34} \text{ J.s}) \nu = 6,00 \times 10^7 \text{ s}^{-1} = 60,0 \text{ MHz}$

Bu sonuca göre, manyetik akı yoğunluğu yaklaşık 14 kG olan proton NMR spektrofotometrelerinde kullanılması gereken radyo frekans kaynağının 60 MHz'lik ışıma yayması gerekir. Her bir çekirdeğin m_I, I ve μ değerleri farklı olduğundan, değişik çekirdeklerin rezonansa geldikleri frekanslar da farklıdır.

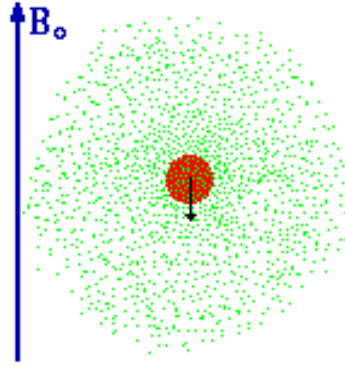
Manyetik alan içinde, ı ik so urma olayı gerçekleşmeden önce yüksek enerji düzeyindeki çekirdeklerin düşük enerji düzeyindeki çekirdeklere oranı Boltzman dağılım yasası ile bulunabilir:

Bu oran, 25°C da ve 14092 G'luk manyetik akı yoğunluğunda hidrojen çekirdekleri için hesaplanırsa, $\mu = 2,7927$ nükleer magneton, $\beta = 5,050510^{-31}$ J/G, $I = 1/2$ ve $k = 1,381 \times 10^{-23}$ J/K değerleri ile;

$$\frac{N_B}{N_A} e^{\mu\beta H/kT} = 0.9999 \quad (2.4)$$

bulunur. Görüldüğü gibi ı ik so urma olayı gerçekleşmeden önce bile iki enerji düzeyindeki dağılım hemen hemen aynıdır. Bu oranın 1,00000 e eşit olması ile sistem doyumlu hale ulaşır ve artık ı ik so urmaz [nt. Kyn 16].

Kimyasal Kayma: Her bir çekirdek için ayrı bir rezonans frekansının kullanılması gereklidir. Bu yüzden NMR spektrometreleri bir veya birkaç çekirdeğin incelenmesi için tasarlanmıştır. Kimyada kullanılan maddelerin çok büyük bir kısmında hidrojen atomu bulunduğundan yöntemin önce protonlar için incelenmesi uygun olur. Protonun 1/2 olan spin değeri nedeniyle manyetik alan içinde tutulduğunda iki spin enerji düzeyi oluşur. Uygun bir radyo dalgası fotonu ile etkiletiğinde proton manyetik rezonansa gireceğinden, NMR yöntemiyle bir örnekte hidrojen atomu olup olmadığını anlamak ve varsa ne kadar hidrojen atomu olduğunu ölçmek mümkündür. Ancak, yöntemin gücü bu kadarla sınırlı değildir. Buraya kadar çekirdeklerin manyetik rezonansları tartışılırken, bunların atomlarda elektronlarla beraber olduğunu düşünülmedi. Bu elektronların etkisinde olmayan yalnız bir çekirdeğin maruz kaldığı manyetik alan değeri ile elektron bulutuyla sarılı bir çekirdeğin hissettiği manyetik alan değeri farklıdır. Çekirdeği saran elektron bulutunun dıştan uygulanan manyetik alan içindeki hareketi sonucu bir manyetik alan oluşur ve bu alan dış manyetik alana ters yönde olup dıştan uygulanan alanın etkisini azaltır. Bu nedenle, elektronlarla sarılı bir çekirdeğin belli bir radyo dalga fotonu ile rezonansa girebilmesi için dıştan uygulanan alan değerini biraz daha arttırmak gereklidir. Elektronların bu etkisine *perdeleme etkisi* denir. Elektronların çekirdeğinden, manyetik alana karşı ne kadar perdeleyeceği, o çekirdeğin maruz kaldığı elektron yoğunluğuna bağlıdır ve (σ ile gösterilen perdeleme sabiti ile verilir [nt.Kyn.16].



ekil 2.8. Uygulanan manyetik alan sonucunda atom çekirdeğinin yönelimi

Atom manyetik alana maruz kaldığında ekil 2.8'de gösterildiği gibi elektronlar uygulanan manyetik alan yönünde veya ters yönde hareket eder, çekirdek ise manyetik alana zıt yönelir.

$$H_0 - \sigma H_0 = H_0(1 - \sigma) = H \quad (2.5)$$

Ekil 2.8'e göre dışarıya uygulanan H_0 manyetik alan şiddetinin σ kadar olan bir kesri, elektron perdelmesi nedeniyle çekirdek tarafından hissedilmemektedir. Oksijen atomu karbon atomuna göre daha elektronegatif olduğu için C-H bağındaki hidrojen atomunun çekirdeğe, O-H bağındaki hidrojen atomu çekirdeğe göre daha fazla bir elektron yoğunluğunun etkisinde kalır. Bu nedenle σ_{C-H} değerleri, σ_{O-H} değerlerinden daha büyük olur. C-H protonunun, belli bir frekanstaki radyo dalgası fotonu ile rezonansa girmesi için O-H protonuna göre daha fazla bir manyetik alan uygulanmalıdır. Böylece, manyetik alan taraması sırasında CH_3OH gibi bir molekülde O-H ve C-H türü protonlar farklı alan değerlerinde NMR pikleri oluştururlar. Ayrıca CH_3OH molekülünde üç tane C-H türü ve bir tane O-H türü proton olduğundan, elde edilecek C-H NMR piki, O-H NMR pikine oranla üç kat daha şiddetli olarak gözlenir.

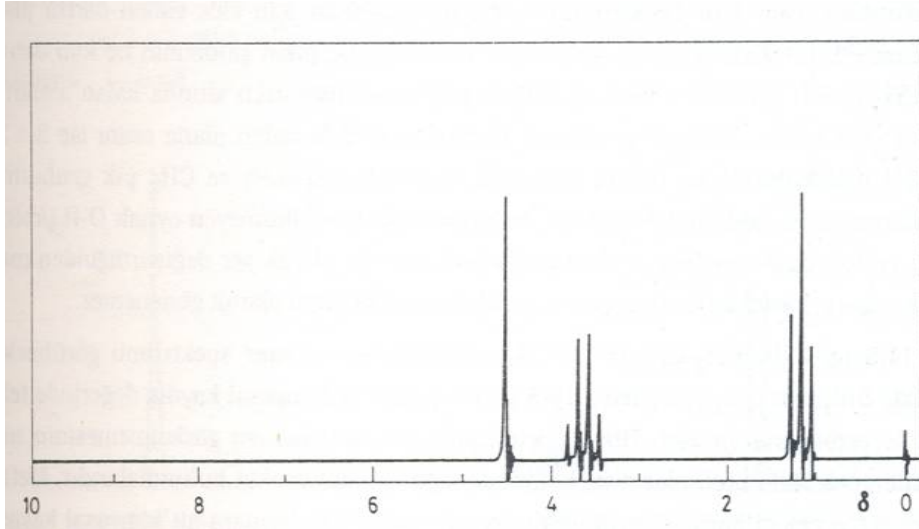
Farklı kimyasal çevreye sahip çekirdeklerin uygulanan radyo dalgası fotonu ile farklı manyetik alanlarda rezonansa girmesine *kimyasal kayma* adı verilir. Kimyasal kaymanın hangi ölçüde ortaya çıkacağını, molekülde bulunan π elektronlarının manyetik alan varlığında yaptığı hareketler sonucu oluşan manyetik alanın yönünü de etkiler.

$$\delta = (\nu - \nu_{REF}) \times 10^6 / \nu_{spektr} \quad (2.6)$$

<u>n (I = 1/2)</u>	<u>Bağıl pik şiddetleri</u>								
0				1					
1			1		1				
2			1	2		1			
3			1	3	3		1		
4			1	4	6	4	1		
5			1	5	10	10	5	1	
6			1	6	15	20	15	6	1

ekil 2.9. NMR spektrumunun pik şiddet oranlarını bulmak için Pascal üçgeni

n: kom u H sayısı



ekil 2.10. H₃-CH₂-OH molekülünün NMR spektrumu

Spin-spin Etkilemesi: Çekirdeklerin spin enerji düzeyleri bu çekirdeklere kom u ve spini olan ba ka çekirdekler tarafından de i ikli e u ratılır. Manyetik ve kimyasal çevre yönünden e de er çekirdekler birbirinin NMR hatlarını etkilemez. Spin-spin etkilemesi sonucu belli bir çekirde in NMR hattı, I spin de erine sahip n tane kom u(en fazla 3 ba uzaklıktaki) çekirdek tarafından (2nI + 1) kısma ayrılır ve bu hat yarılmasına *spin-spin yarılması* denir. OH ba ındaki H çekirde i hareketli oldu u için kom u çekirdeklerden etkilenmez. ki kom u e de er H arasında kalan H ler, kom u H sayılarının toplamının 1 fazlasına ayrılır. Kom u H ler e de er

de ilse kom u H sayısı toplamının 2 katına yarıdır. Buna göre piklerin iddet oranları ekil 2.9'da görülen Pascal üçgeninden bulunabilir.

2.2.4. UV-Görünür Bölge Spektroskopisi

Görünür bölge ve mor ötesi (UV-VIS) spektroskopisi moleküllerdeki elektronik geçi lerin verdi i spektrumları konu alır ve ikisi birden elektronik spektroskopi olarak adlandırılır. Elektronik spektrum 100-700 nm aralı ını kapsar; 100-200 nm aralı ı Vakum UV, 200-400nm aralı ı UV (veya yakın UV) ve 400-700nm aralı ı görünür bölgedir. Bir bile ik görünür bölgede so urma yaparsa renklidir ve so urdu u rengin tamamlayıcı renginde görünür. Örne in, ultraviyolede so urma yapan bir bile ik ye ildir.

UV/GB bölgesindeki geçi ler:

- π , σ ve n orbitalleri arasındaki geçi ler (organik moleküllerde)
- d ve f orbitalleri arasındaki geçi ler (koordinasyon komplekslerinde)
- Yük aktarım geçi leri (hem organik moleküller ve hem de komplekslerde)

π , σ ve n orbitalleri arasındaki geçi ler

Organik bile iklerde 185nm den daha dü ük dalga boylu ı ınları so uran geçi leri incelemek zordur, çünkü vakum UV bölgesine dü er. Bir organik molekülde so urmaya neden olan elektronlar unlardır;ba elektronları (π ve σ ba orbitallerindeki elektronlar)

Oksijen, kükürt, azot, halojenler gibi atomların çevresinde bulunan ortaklanmamı elektron çiftleri (n ba yapmayan orbitaldeki elektronlar)

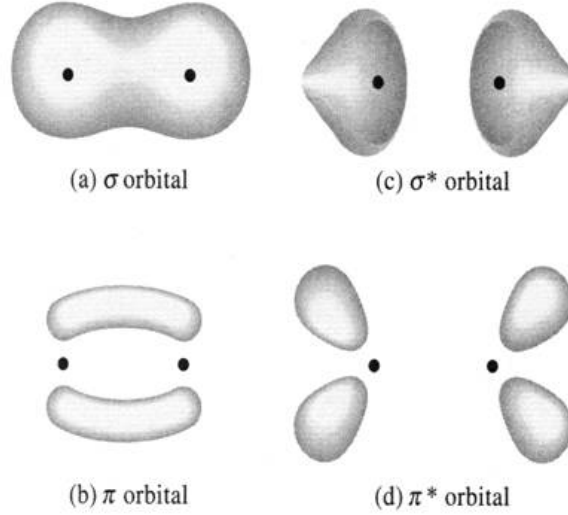
ki atom orbitalinin do rusal bile imi ile (Lineer Combination of Atomic Orbitals) iki tane molekül orbitali meydana gelir; AO lerinden daha dü ük enerjili ba molekül orbitali ve daha yüksek enerjili anti ba (veya kar ı ba) molekül orbitali.

Orbital türleri unlardır;

sigma (σ) orbitalleri; AO lerinin “uç uca” örtü mesi, di er bir de i le tek lop örtü mesi ile olu ur. ekil 2.11.'de gösterildi i gibi, bir sigma orbitalinin yük yo unlu u ba ekseni çevresinde simetriktir. Organik moleküllerde daha çok s-s, p-p veya s-p orbitalleri arasında meydana gelir.

Pi (π) orbitalleri; iki tane p AO lerinin “yan yana” örtü mesi ile olu urlar. ki lop örtü mesi ile meydana gelirler. Bu orbitaller ba ekseni do rultusunda dü üm düzlemine sahiptir. Yük yo unlukları ba eksenin altında ve üstünde bulunur.

Ba yapmayan orbitaller (n); s orbitali p orbitalinin iki lobu ile örtüürse toplam örtü me sıfır olur.



ekil 2.11. Atom orbitalleri

Ço u kez, ba yapmayan orbitalin enerji seviyesi, ba ve antiba (kar ıba) orbitallerinin enerji düzeylerinin arasında yer alır. ekil 2.11'de gösterildi i gibi, organik moleküllerde dört tür elektronik geçi olasıdır:

$\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, ve $\pi \rightarrow \pi^*$.

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ Geçi leri: Bir molekülde σ ba orbitalindeki bir elektron, Vakum UV bölgesindeki bir ı ını so urarak anti ba orbitaline uyarılır, bu durumda $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçi i meydana gelmi olur. Di er elektronik geçi lere kıyasla $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçi leri için gereken enerji oldukça yüksektir. Örne in, sadece C-H ba ları içeren ve dolayısıyla sadece $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçi leri gösterebilen metan (CH_4)'in 124nm'de bir so urma maksimumu vardır. Etan (C_2H_6)'in so urma piki ise 135 nm'de görülür, bu geçi C-C ba elektronlarından kaynaklanır, C-C ba ının kuvveti C-H ba ınınkinden daha az oldu undan, bunun uyarılması daha az enerji ister.

$n \rightarrow \sigma^*$ Geçi leri: Bu geçi ler ortaklanmamı elektron çiftleri içeren bile iklerde (ba yapmayan orbitalde bulunan elektronlar) gözlenir. Genelde bu geçi ler $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçi lerinden daha az enerji gerektirir ve so urma piklerinin ço u 150-250 nm aralı ındaki bölgede yer alır. Çizelgede, bazı tipik $n \rightarrow \sigma^*$ geçi lerine ait so urma verileri görölmektedir. Bu tip so urmaya özgü molar

absorptivite ler dü ük veya orta iddetlidir ve ço unlukla 100-3000 L.cm⁻¹.mol⁻¹ aralı nda yer alır.

n→σ* geçi lerine ait so urma maksimumları, su ve etanol gibi polar çözücüler varlı nda daha dü ük dalga boylarına kayma e ilimindedir. ultraviyole bölgede yer alan n→σ* pikleri veren organik fonksiyonel grupların sayısı nispeten azdır.

2.3. Klasik Kuram

Klasik elektrodinami e göre, bir sistemin elektriksel dipol momentinde bir de i me oluyorsa, o sistem radyasyon yayınlıyor demektir. Yayınlanan radyasyonun frekansı de i en dipol momentin frekansına e ittir. So urma ise yayınlamanın tam tersi olarak dü ünülebilir. Yani bir sistem yayınlayabildi i frekansa e de er frekansa sahip bir ı nı so urabilir.

Molekülün elektrik dipol moment i μ , Kartezyen kordinant sisteminde μ_x , μ_y ve μ_z ekinde üç bile eni olan bir vektördür. Bir molekül, üzerine dü en frekanslı bir ı ı so urdu unda, molekülün μ elektriksel dipol moment i veya bile enlerden en az biri, bu frekansta titre ir ve bu titre imin spektrumu infrared bölgesine dü er.

Basit harmonik yakla ımda moleküler dipol momentin titre im genli i bütün Q titre im kordinantlarının bir fonksiyonudur. Molekülün denge konumu civarında μ dipol momentinin Taylor serisinin açılımı;

$$\mu = \mu_0 + [(\partial\mu/\partial Q_k)_0 Q_k] + 1/2 [(\partial^2\mu/\partial Q_k^2)_0 Q_k^2] + \text{yüksek mertebeden terimler} \quad (2.7)$$

Burada k bütün titre im kordinantları üzerinde toplamı göstermektedir. Küçük genlikli salınımlar için iyi bir yakla ıkla Q_k nın birinci dereceden terimini alıp, daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilirse; molekülün elektriksel dipol moment i,

$$\mu = \mu_0 + (\partial\mu/\partial Q_k)_0 Q_k \quad (2.8)$$

eklinde yazılabilir.

Klasik teoriye göre, bir titre imin aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki (veya bile enlerinden en az birindeki) de i imin sıfırdan farklı olması yani

$$(\partial\mu_i/\partial Q_k)_0 \neq 0 \quad (i=x,y,z) \quad (2.9)$$

olması gerekir [17,18].

2.4. Kuantum Kuramı

Kuantum mekaniğine göre (n) ve (m) dalga fonksiyonları ile belirtilen $n.$ ve $m.$ iki titreim enerji düzeyi arasında geçi olabilmeleri için, n ve m arasındaki enerji farkının bir ölçüsü olan μ_{nm} geçi dipol momentleri veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekir.

$$\mu_{nm} = \int \Psi^{(n)*} \mu \Psi^{(m)} d\tau \quad (2.10)$$

Burada $\Psi^{(n)}$; $n.$ uyarılmış enerji seviyesindeki molekülün titreim dalga fonksiyonu, $\Psi^{(m)}$; taban enerji seviyesindeki molekülün titreim dalga fonksiyonu, $d\tau$ hacim elemanı, μ ise elektriksel dipol moment operatörüdür. Eşitlik (2.8), eşitlik (2.7) de yerine konulursa;

$$\mu_{nm} = \int \Psi^{(n)*} \mu / \Psi^{(m)} d\tau + \left[\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_k} \right)_o \int \Psi^{(n)*} Q_k \Psi^{(m)} d\tau \right] \quad (2.11)$$

elde edilir. Burada ilk terimdeki (n) ve (m) ortogonal olduklarından $(n \neq m)$ bu terim sıfır olur. Taban enerji düzeyinden, uyarılmış enerji düzeyine geçi olasılığı $|\mu_{nm}|^2$ ile orantılıdır. Bu nedenle, infrared spektroskopisinde bir molekülün herhangi bir titreiminin gözlenebilmesi için, söz konusu titreim sırasında molekülün, elektriksel dipol momentindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekir [19,20].

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

$$\Psi^{(n)} = \psi_1^{(n)}(Q_1) \psi_2^{(n)}(Q_2) \dots \psi_k^{(n)}(Q_k) = \psi_k^{(n)} \quad (2.12)$$

$$\Psi^{(m)} = \psi_1^{(m)}(Q_1) \psi_2^{(m)}(Q_2) \dots \psi_k^{(m)}(Q_k) = \psi_k^{(m)} \quad (2.13)$$

Bu eşitlikler kullanılarak (2.8) eşitliği tekrar yazılırsa,

$$\left(\psi_k^{(n)*} \psi_k^{(m)} \right) Q_k d\tau = \int \psi_1^{(n)*} \psi_1^{(m)} dQ_1 \int \psi_2^{(n)*} \psi_2^{(m)} dQ_2 \dots \int \psi_k^{(n)*} \psi_k^{(m)} dQ_k \int \psi_{k+1}^{(n)*} \psi_{k+1}^{(m)} dQ_{k+1} \dots \quad (2.14)$$

eklinde olacaktır.

Bu ifadenin sıfırdan farklı olması için

- k modu hariç bütün modların aynı olması,
- k 'ninci mod için $n-m=1$ olması gerekir.

Sonuç olarak, ν_k frekanslı titreşimin sönmesi olayında sadece k modunun titreşim kuantum sayısı bir birim kadar değişimi ve diğerlerinin kuantum sayıları değişmemesidir. Yani (2.11) eşitliği harmonik yaklaşımla ifade edilmektedir. Sağ taraftaki ilk terimler $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ ortogonal fonksiyonlar olduğundan sıfırdır. M düzeyinden n düzeyine geçişi olabilmesi için k'lı terimlerin sıfırdan farklı olması gerekmektedir. Bu durum ancak n-m=1 (n=tek, m=çift) olması durumunda mümkündür.

2.5. Moleküler Simetri ve Infrared Aktiflik

Moleküllerin atomların uzaydaki geometrik düzeni molekülün simetrisini oluşturur. Bir molekülün nokta, eksen ve düzlem gibi simetri elemanları bir grup meydana getirir. Simetri elemanları sonunda molekülün en az bir noktası yer değiştirmemesi olarak kaldığında bu gruplara nokta grupları denir. Çok sayıda molekül, simetri elemanlarının sayısına ve özelliklerine göre sınırlı sayıda gruplar içinde sınıflandırılmaktadır.

Moleküllerin simetri özelliklerinden yararlanılarak karakter tabloları hazırlanmaktadır. Grup teorisi kullanılarak, karakter tabloları yardımıyla her bir temel titreşimin indirgenemez gösterimlerden hangisine temel oluşturduğunu ve hangi simetri türünde olduğunu bulunabilir. Böylelikle simetrisi bilinen bir molekülün 3N-6 tane titreşiminden hangilerinin infrared aktif olduğunu bulunur.

Kuantum mekaniğine göre bir titreşimin infrared aktif olabilmesi için;

$$\mu_{nm} = \int \psi^{(n)} \mu \psi^{(m)} d\tau \quad (2.15)$$

ifadesinin (veya bileşenlerinden en az birinin) sıfırdan farklı olması gerekir. ki düzey arasındaki geçiş olasılığı infrared de $[\mu_{nm}]$ büyüklüğünün karesi ile orantılıdır.

Bir moleküle sahip olduğu simetri elemanları uygulandığında molekül ilk durumuna göre değişmez kalır. Bu yüzden yukarıdaki integral terimine bir simetri elemanı uygulandığında değişmemesi gerekir. Yani integral içindeki üç terimin her biri bir indirgenemez temsile karşılık gelir ve bu üç indirgenemez temsilin direkt çarpımı tamamen simetrik olan indirgenemez temsile karşılık gelmeli ya da onu içermelidir. Taban titreşim enerjisi düzeyine ait dalga fonksiyonu $\psi^{(0)}$ tüm simetri elemanları altında değişmez ve tam simetriktir. Üst titreşim enerjisi düzeyine ait dalga fonksiyonu $\psi^{(m)}$ ise Q_k ile aynı simetri türünde olduğu zaman üçlü direkt çarpımı tamamen simetrik olan taban titreşim dalga fonksiyonu ile aynı olur ve bu durumda infrared aktiflik söz konusudur. Bir temel geçişin infrared aktif olabilmesi için μ dipol moment vektörünün x, y, z bileşenlerinden birinin simetrisi ile normal modların simetrisi aynı olmalıdır.

2.6. Moleküllerde Titre im Türleri

Çok atomlu moleküllerin titre imleri karmaşık olduğu için, bu karmaşıklık "temel titre imlere" ayrılarak giderilebilir. Bir molekülün bütün atomlarının aynı faz ve frekansta basit harmonik hareket yaptıkları titre imlere temel titre imler denir. Nokta grubu bilinen bir molekül için temel titre imlerin hangi simetri üzerinde olduğu bulunabilir. N atoma sahip bir molekülümüz olsun. Her bir atomun konumu x, y, z koordinatlarıyla verilir. Böylece koordinat değerlerinin toplam sayısı $3N$ 'dir. Kısaca N atomlu bir molekülün $3N$ serbestlik derecesi vardır. $3N$ koordinatın hepsi sabitlenirse molekülün bağ uzunlukları ve bağ açıları da sabitlenir.

Lineer olmayan bir molekül için 3 eksen boyunca öteleme ve 3 eksen etrafında dönme (doğrusal moleküllerde iki) titre imleri, serbestlik derecesinden çıkarılırsa, $3N-6$ tane (molekül lineer ise $3N-5$) temel titre im elde edilir. (Kapalı halka oluşturmayan N atomlu bir molekülün $N-1$ bağ gerilmesi, $2N-5$ açılı bükülme (lineer ise $2N-4$) titre imi vardır.). Çok atomlu bir molekülün herhangi bir gözlenen bandına karşılık gelen titre imi $3N-6$ temel titre imden bir veya birkaçının üst üste binmesi olarak tanımlanabilir.

Boltzman olasılık dağılımına göre moleküller oda sıcaklığında genellikle taban titre im enerjisi düzeyinde, çok az bir kısmı da uyarılmış titre im enerjisi düzeyinde bulunabilir. Bir molekülün infrared spektrumunda en şiddetli bantlar, en fazla geçiş olasılığına sahip taban titre im seviyesinden birinci titre im seviyesine olan ($\nu=0 \rightarrow 1$) geçişlerde gözlenir. Bu geçişlerin olduğu frekanslara temel titre im frekansları denir. Temel titre im bantları yanında üst ton, birleşim ve fark bantları ortaya çıkar. Temel titre im frekansının iki, üç veya daha fazla katlarında ($2\nu, 3\nu, \dots$) üst ton geçişleri gözlenir. İkinci veya daha fazla temel titre im frekansının toplamı ve farkı olarak ortaya çıkan frekanslarda da birleşim ve fark bantları olur. Bu bantların şiddetleri, temel titre im bantlarına oranla oldukça düşüktür.

2.7. Grup Frekansları

Grup frekansı yöntemi, çok atomlu moleküllerin titre im spektrumlarının yorumlanmasında en çok kullanılan yöntemlerden birisidir. Molekülün bütün atomlarının aynı faz ve frekansta hareket etmesi anlamına gelen temel titre imlerin genlikleri, titre im frekanslarının kütle ile ters orantılı olmalarından dolayı birbirinden farklıdır.

Molekül içindeki bir grup, moleküldeki diğer atomlara oranla daha hafif (OH, NH, NH₂, CN₂ gibi) veya daha ağır atomlar içeriyorsa (CCl, CBr, Cl gibi), bu tip grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket ettiği kabul edilir. Bunun nedeni bu grupların harmonik titre im genliğinin (ya da hızının) molekülün diğer atomlara oranla daha büyük veya daha küçük

olmasıdır. Yani bir moleküldeki bir grup titre irken, bunun titre im potansiyeline katkısı ile molekülün geri kalan kısmında olan titre imlerin potansiyele olan katkısı oldukça farklıdır. Bundan dolayı molekülde titre en grup, molekülün geri kalan kısmından ba ımsız titre iyormu gibi dü ünülebilir.

Harmonik titre icinin frekansı,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.16)$$

ifadesi ile verilir. Burada; k: kuvvet sabiti, μ : indirgenmi kütledir. Kuvvet sabitinin büyük olması atomların denge pozisyonunda hareketin zorlanmasına sebep olacaktır ve üçlü bağların (C=C, C=O, C=N, C-C, C-N gibi) gerilme frekansları tekli bağlardan daha yüksektir. Grup frekanslarının bazıları Çizelge 2.3.'de verilmiştir. Birçok inorganik ve organik grupların frekansları belirli olup bunlar yapı analizinde kullanılır [21]. Moleküllerin normal titre imlerini iskelet ve grup titre imleri olarak iki gruba ayırabiliriz. 1400–700 cm^{-1} dalga sayısı aralığında çok farklı frekanslarda bantların gözlenmesi iskelet titre im bölgesine parmak izi bölgesi de denir.

2.7.1. Grup Frekanslarına Etkiyen Faktörler

Grup frekanslarına etkiyen faktörler molekül içi ve molekül dışı olmak üzere iki kısımda incelenir [14].

Molekül İçi Etkiler Titre imsel çiftlenim (coupling), kom u ba etkisi ve elektronik etki olmak üzere üç kısma ayrılır.

Titre imsel Çiftlenim (Coupling) : Bir molekülde frekansı birbirine yakın iki titre im veya bir atoma bağlı iki titre im arasında görülür. Buna örnek olarak iki atomlu C=O molekülü verilebilir. Bu molekülde gerilme titre imi teorik olarak 1871 cm^{-1} de gözlenmesi gerekirken (Bu hesap CO₂ den elde edilen kuvvet sabiti kullanılarak yapılmıştır), CO₂ molekülünün infrared spektrumuna baktığımızda 1871 cm^{-1} de bir pik gözlenmeyip 1340 cm^{-1} ve 2350 cm^{-1} olmak üzere iki gerilme titre im gözlenmektedir. Bunun nedeni, CO₂ molekülündeki titre imlerin birbirlerini etkilemeleri ve iki C–O ba ı olmasıdır. Bu olaya titre imsel çiftlenim denir.

Kom u Ba Etkisi: Bu etkide önemli olan bağlar arasındaki kuvvet sabitidir. Bir bağa kom u olan bağın kuvvet sabitinin küçülmesi, o bağın kuvvet sabitinin de küçülmesine sebep olduğundan, bağın titre im frekansı da düşer. Buna kom u ba etkisi denir. Bunun tersi de doğrudur. Örneğin, nitril (R–C=N, R: alkali radikal) bileşiklerinde R yerine halojenler geldiği zaman titre im frekansının düşmesi görülmektedir.

Elektronik Etki: Ba ın elektron yo unlu unda de i iklik meydana getiren etkilerdir. Bunlar indüktif ve rezonans etkisi olmak üzere iki kısımda incelenebilir. ndüktif etki ba ın elektron yo unlu unu artıran pozitif ve azaltan negatif etkiden olu ur. Bu etki, di er gruplardaki elektron da ılımının elektrostatik etkisinin, bir gruba olan etkisi olarak tanımlanabilir. Rezonans etkisi ise, sadece elektronların yerlerinin birbirinden farklılık gösterdi i yapılar olarak tanımlanabilir. Bu yapılarda yalnız elektronlar hareket etmekte, çekirdek sabit kalmaktadır [22].

Molekül Dı ı Etkiler:

Bir maddenin spektrumu en iyi gaz fazında iken alınır. Bunun nedeni madde gaz halinde iken moleküller arası uzaklık fazla oldu undan, molekül normal titre imini yapar. Ancak madde sıvı halde iken molekül yakınında bulunan ba ka moleküllerden etkilenebilir. Bu etkilenme dipolar etkilenme ve hidrojen ba ı ile etkilenme olmak üzere iki çe ittir.

Dipolar (çift kutupsal) etkilenme: Polar bir molekülün pozitif ucuyla di er bir molekülün negatif ucunun birbirlerini çekmeleri dipolar etkile medir. Örne in aseton molekülünün $(\text{CH}_3)_2\text{-C=O}$ gaz halindeki titre im frekansı 1738 cm^{-1} , sıvı haldeki aynı titre imin frekansı 1715 cm^{-1} de gözlenmiştir [23]. Bunun nedeni sıvı haldeyken dipol olan iki C=O grubunun birbirlerini çekmeleridir. Böylece ba ların polarlı ı daha da artar ve karbonil grubunun ba derecesi dü er. Bu halde meydana gelen kaymalar 25 cm^{-1} civarındadır.

Polar çözücülerde, çözünen ve çözücü arasında etkile im olmaktadır. Dolayısıyla de i ik çözücülerde de i ik dalga boylarında bantlar olu abilmektedir [23].

Hidrojen ba ı ile etkilenme: Hidrojen ba ından ileri gelen kaymalar, dipolar etkilerden ileri gelen kaymalardan daha büyüktür.

Bir molekülün A-H molekülü ile di er molekülün donörü olan ve üzerinde ortaklanmamı elektron çifti bulunan B atomu arasındaki etkile me olarak tanımlanır. (A-H...B). A; hidrojenen daha elektronegatif bir atom ihtiva eder. Burada H...B ba ı, normal kovalent ba a göre çok zayıf oldu undan infrared bölgede 300 cm^{-1} in altında gözlenir. Buna örnek olarak karboksilli asitler verilebilir. Bunlar polar olmayan çözücüler ile deri ik çözeltilerinde assosiyasyon (dimer) moleküllerden olurlar. Bu dimerle menin nedeni iki molekül arasında iki hidrojen ba ının meydana gelmesidir. Bu tür hidrojen ba ları O-H ba ının titre im dalga sayısını, $3560\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ den $3000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ e yakla ık 1000 cm^{-1} kadar dü ürür. Hidrojen ba ı sonucu aynı zamanda O-H ba ının so urma bandında da geni leme gözlenebilir.

Hidrojen atomu etrafındaki kuvvet alanı A-H...B ba ının olu umu sonucunda de i ti inden, A-H titre im bantları da de i ebilir. Hidrojen ba ı A-H ba ını da zayıflatt ı için gerilme titre im frekansı da dü er. Buna kar ılık H...B ba ı nedeniyle bükülme frekansı yükselir. Örne in primer amidlerde (R-NH₂ C=O) C=O gerilme titre imleri ve NH bükülme titre imlerinin frekansları hidrojen ba ına imkan sa layan bir ortamda çalı ıldı ı zaman yakla ık 40 cm⁻¹ dü er. C=O gerilme titre imleri çok seyreltik çözeltilerde 1690 cm⁻¹ de, parafin ve KBr içinde ise 1650 cm⁻¹ gözlenmektedir. Çünkü bu ortamda amid molekülleri arasında hidrojen ba ı meydana gelir. Buna kar ılık seyreltik çözeltilerde 1620–1590 cm⁻¹ de gözlenen N-H gerilme titre imleri 1650-1620 cm⁻¹'e yükselebilmektedir [24].

Çizelge 2.3. Grup Frekansları [25]

Grup	Gösterim	Titre im Dalga Sayısı Aralı ı (cm ⁻¹)
-O-H gerilme	v(OH)	3640–3600
-N-H gerilme	v(NH)	3500–3380
-C-H gerilme (aromatik halkalarda)	v(CH)	3100–3000
-C-H gerilme	v(CH)	3000–2900
-CH ₃ gerilme	v(CH ₃)	2962±10 ve 2872±5
-CH ₂ gerilme	v(CH ₂)	2926±10 ve 2853±10
-C C gerilme	v(CC)	2260–2100
-C N gerilme	v(CN)	2200–2000
-C O gerilme	v(CO)	1800–1600
-NH ₂ bükülme	(NH ₂)	1600–1540
-CH ₂ bükülme	(CH ₂)	1465–1450
-CH ₃ bükülme	(CH ₃)	1450–1375
C-CH ₃ bükülme	r(CH ₃)	1150–850
-S=O gerilme	v(SO)	1080–1000
-C=S gerilme	v(CS)	1200–1050
-C-H düzlem dı ı aç ı bükülme	(CH)	650–800

Molekül Gruplarında Titre im Türleri: Bir molekülün titre im hareketinin belirlenmesi basit olabilece i gibi çok karma ık da olabilir. Karma ık olan titre im hareketleri temel titre imlere ayrılarak incelenir. Bir molekülün herhangi bir titre im hareketi esnasında yapabilece i temel titre im hareketleri “grup frekansı” kavramı bakımından üçe ayrılır [26].

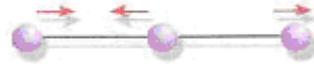
Gerilme Titre imi: Ba ekseni do rultusunda bulunan atom, molekül veya molekül gruplarının ba do rultusunda yer de i tirmesidir. Bu yer de i tirme vektörleri ba uzunlu undaki de i meyi verir. Molekülün tüm ba larının aynı anda uzayıp ksalması hareketi (simetrik gerilme) olabildi i gibi, ba ların biri veya birkaç ı uzarken di erlerinin ksalması (asimetrik gerilme) ya da bunun tam tersi hareket yapabilir. Asimetrik titre imin frekansı simetrik titre im frekansından daha büyük oldu undan enerjisi de büyüktür. Gerilme titre imleri v ile gösterilir.

Açı Bükülme Titre İmi: ki ba arasındaki açının periyodik olarak de i im hareketidir. Yer de i tirme vektörleri ba do rultusuna diktir. Atomların hareketi ile bir düzlemin (simetri düzleminin) yok edilmesi hareketi olarak tanımlanabilir. Açı bükülme titre imleri δ ile gösterilir.

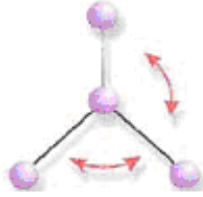
Düzlem Dı ı Açı Bükülme: Atomların hareketi ile bir düzlemin yok edilmesi hareketidir. Genelde kapalı bir halka olu turan moleküllerde gözlenir. Hareketin biçiminden dolayı emsiye titre imi de denir. ile gösterilir.



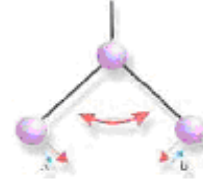
a) Simetrik gerilme (v)



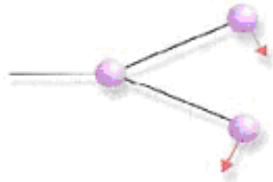
b) Antisimetrik gerilme (v_{as})



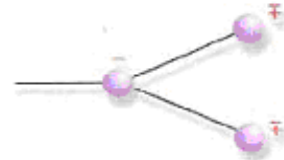
c) Açı bükülmesi (δ)



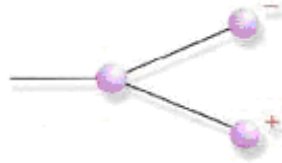
d) Makaslama (δ_s)



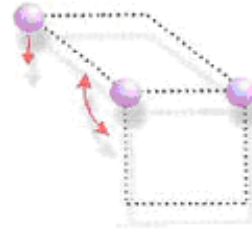
e) Sallanma (ρ_r)



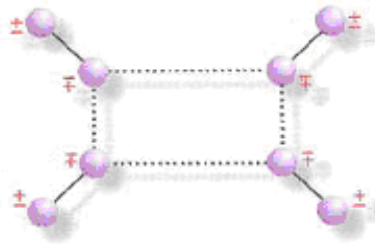
f) Dalgalanma (w)



g) Kıvrırma (t)



h) Burulma (τ)



i) Düzlem dışı bükülme (γ)

ekil 2.12. Titre im Türleri

2.8. Symmetry and Ligand Titration

A molecule's symmetry, the spatial arrangement of its atoms, and its geometry are related. The molecule's symmetry, axes, and planes are geometric elements that form a group and are used to determine the symmetry of the molecule.

The fundamental vibrational modes of a molecule are determined by its symmetry and the type of vibration. This can be determined using group theory and character tables. This is done by reducing the representation of the molecule's symmetry to the irreducible representations of the symmetry group [27].

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_s n_r \chi(R) \chi_i(R) \quad (2.17)$$

Here

n_i = number of vibrational modes of symmetry i

h = order of the symmetry group (number of symmetry elements)

n_r = number of symmetry elements in the class R

$\chi(R)$ = character of the reducible representation of the symmetry elements in the class R

$\chi_i(R)$ = character of the irreducible representation of the symmetry elements in the class R

In a molecule with N atoms, there are $3N$ fundamental vibrational modes. These modes are determined by the molecule's symmetry and the type of vibration. This is done by reducing the representation of the molecule's symmetry to the irreducible representations of the symmetry group. This is done by reducing the representation of the molecule's symmetry to the irreducible representations of the symmetry group. This is done by reducing the representation of the molecule's symmetry to the irreducible representations of the symmetry group. This is done by reducing the representation of the molecule's symmetry to the irreducible representations of the symmetry group.

2.9. Quantum Mechanics and Molecular Spectroscopy: Theoretical Calculations

2.9.1. Born-Oppenheimer Approximation

The Schrödinger equation is solved using the Born-Oppenheimer approximation. This approximation separates the nuclear and electronic motions. The nuclei are treated as fixed, and the electrons are treated as moving in the field of the nuclei. This approximation is valid because the nuclei are much heavier than the electrons and move much more slowly.

A multi-atom molecule's Hamiltonian operator can be written as follows:

$$H = T_e + T_n + V_{en} + V_{nn} + V_{ee} \quad (2.18)$$

Burada T_e elektronların kinetik enerjisini, T_n çekirdeklerin kinetik enerjisini, V_{en} bütün elektronların bütün çekirdeklerle elektrostatik çekme etkilemesini, V_{nn} çekirdeklerin birbiri ile etkileşimini gösterir.

Born-Oppenheimer yaklaşımı; problemin iki kısmının birbirinden bağımsız iki çözümüne izin verir. Böylece çekirdeklerin kinetik enerjisini ve çekirdeklerin birbirleri ile etkileşimini ihmal edebiliriz.

$$H_{e,n} = E_{e,n} \quad (2.19)$$

ψ_e , çekirdek ve elektronun yerleşim fonksiyonudur. Elektronik öz fonksiyon ve buna karşılık gelen E_e özdeğerleri çekirdekler arası uzaklığa göre değişir. Çekirdeğin hareketini tanımlayan dalga fonksiyonu ψ_n ,

$$H_{n,e} = E_{n,e} \quad (2.20)$$

olarak yazılır ve burada ψ_N sadece çekirdeğin yerleşim fonksiyonudur. Her durgun durumdan sonra tanımlanır. Bu fonksiyonun E özdeğerleri H 'nin özdeğerleridir. H 'nin özfonksiyonları bu yaklaşıma göre aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$H_{e,n} = E_{e,n} \quad (2.21)$$

Born-Oppenheimer yaklaşımına göre ψ_e ve ψ_N birbirinden bağımsız olarak tanımlanabilir.

Born-Oppenheimer yaklaşımdan doğan hatalar, ilk üç periyottaki atomlar için göz ardı edilebilir ($Z < 36$) ancak dördüncü ve beşinci periyotlar ile geçi metalleri için önemli hale gelir.

2.9.2. Moleküler Modelleme

Moleküler modelleme; fizik yasalarına dayanarak moleküler sistemin fiziksel özelliklerinin hesaplanmasıdır. Kullanılan yöntemler matematiksel olarak ifade edilmiştir. Fakat analitik olarak moleküler uygulamaları çok zor ve zaman alıcı olduğundan bilgisayar programı olarak kodlanmıştır.

2.9.3. Ab-initio Metodu

Ab initio moleküler orbital yöntemleri kuantum mekaniksel yöntemlere dayanır ve bu yöntemler ile elektronik yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Ab initio metodları; moleküler metodlar ve yarı deneysel metodların aksine ilgilenilen molekül için iletkenlik hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fiziksel sabitler hariç deneysel değerler kullanmaz. Hesaplama süresi oldukça

fazladır. Hesaplama süresini azaltmada bazı basitle tirmeler yapılabilir. Hesaplama süresi, molekül ya da moleküler sistemin içerdi i elektron sayısına ba lıdır.

Moleküllerin titre im spektrumlarının ve kuvvet alanlarının kuantum mekaniksel ab initio yöntemler ile hesaplanması, P. Pulay'ın 1969 yılındaki klasik çalı masına dayanır. Bu çalı mada; “kuvvet metodu” yada “gradyent metodu” denilen metot önerilmi tir. Bu metot çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi bir yakla ımdır. Pulay bu çalı masında enerjinin nükleer koordinatlara göre birinci türevinin (potansiyelin gradyentinin) ab initio metotları ile analitik olarak elde edilebilece ini göstermi tir. Ab initio metotlarından Hartree-Fock (HF), yo unluk fonksiyonu teorisi (DFT) için 1970-1980'li yıllarda enerji ifadesinin 1. ve 2. analitik türevleri alınarak spektroskopik büyüklüklerin hesabı için kullanılmı tır [28]. Enerji ifadesinde birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon yapılır. kinci türevler bize kuvvet sabitini dolayısıyla titre im frekanslarını verir.

IR iddetleri ise hesaplama zamanı açısından fazla maliyetli olmaması için dipol momentlerin türevlerinden bulunur. Çizelge 2.4'te enerjinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabilece i verilmektedir.

Çizelge 2.4 Enerji türevlerinin fiziksel türevlere göre da ılımı

Türev	Hesaplanabilen Parametreler
$\frac{\partial E_r}{\partial R}$	Atomlara etki eden kuvvetler, moleküllerin geometrisi, kararlı noktalar
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial R_j}$	Kuvvet sabitleri, temel titre im frekansları, nfrared ve Raman spektrumları, titre im genlikleri
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial \varepsilon_\alpha}$	Dipol moment türevleri, harmonik yakla ımda nfrared iddetleri
$\frac{\partial^3 E_e}{\partial R_i \partial \varepsilon_\alpha \partial \varepsilon_\beta}$	Kutuplanabilirlik türevleri, harmonik yakla ımda Raman iddetleri

Burada E toplam elektronik enerji, R atomik koordinatlar, \square elektrik alan bile enidir. Ab initio hesaplamalarının avantajı, geni aralıklı sistemler için kullanı lıdır, bozulmu ya da uyarılmı

durumları hesaplar. Birçok sistem için yüksek kalitede sonuçlar sağlar. Dezavantajları ise pahalı bir yöntemdir. Bilgisayarda çok büyük hafıza kaplar.

2.9.4. Yarı Deneysel Hesaplama Metotları

Bu metotta moleküler özelliklerin deneysel değerlere yakın sonuçlar verecek parametreler mevcuttur. Etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplama süresi ab initio yöntemlerin hesaplama süresi ile karşılaştırılmayacak kadar azdır.

Ab initio ve yarı deneysel moleküler orbital yöntemlerin her ikisi de orbitalleri hidrojen benzeri orbitaller olarak tanımlar. Dalga fonksiyonlarında Slater ve Gaussian tipi orbitaller kullanılır.

Bir sistemin deneysel yöntemi ile incelenmesi yapılırken aşağıdaki işlem basamakları takip edilir:

- a) Sistem için bir hamiltoniyen (H) yazılır,
- b) Deneysel parametreler içeren bir dalga fonksiyonu (ψ) seçilir,
- c) Enerji minimumlaştırılır.

2.9.5. Hartree Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi (SCF)

Hartree Fock hesaplamalarında Schrödinger dalga denklemi çözülür ve enerji özdeğeri bulunur. Varyasyon yöntemi kullanılarak enerji minimize edilir. En uygun enerji özdeğeri ve frekansları saptanır. Bu hesaplamaları Hartree Fock SCF (Self Consistent Field) teorisi yardımıyla gerçekleştirebiliriz. "Öz Uyumlu Alan Teorisi" anlamına gelir. Hartree Fock hesaplamalarında merkezi alan yaklaşımı kullanılır. Merkezi alan yaklaşımında Coulomb elektron-elektron itmesi ilk başta hesaplara dahil edilmez. Bu itmenin net etkisi daha sonra düzeltme olarak hesaba katılır. Bu metottaki varsayım; herhangi bir elektronun, kendisi dışındaki tüm elektronların ve çekirdeğin ortalaması küresel potansiyel alanı içinde hareket edeceği kabulüdür.

2.9.6. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT)

Kuantum mekaniği araştırmalarının yoğunlaşmasından sonra kuantum mekanik metot olarak yoğunluk fonksiyon teorisi günümüzde kullanılmaya başlanmıştır. Bu metot elektron korelasyonu modeline dayanır ve elektron yoğunluğunun genel fonksiyonları ile elektron korelasyonunu hesaplar. Burada elektronik enerji her biri ayrı hesaplanan farklı bileşenlere ayrılır. Örneğin; Coulomb itmesi, kinetik enerji, elektron-çekirdek etkileşimi, elektron-elektron itmesi gibi...

DFT metodları daha iyi sonuçlar verir. Çünkü modellerinde elektron korelasyonunun etkilerini de içine alır. Elektron korelasyonu bir molekül sistemdeki elektronların birbirlerinin hareketine tepki vermediği bir elektronun yönünden uzak durmalarını sağlar. Aynı zamanda zıt spinli elektron çiftlerinin anlık etkilemelerini hesaplar. DFT metodu, Hartree-Fock teorisi ile aynı miktarda hesaplama kaynakları gerektirir. Fakat sonuçları deneysel sonuçlara Hartree-Fock sonuçlarından daha yakındır.

2.9.7. B3LYP Karma Yo unluk Fonksiyonu Teorisi

Dalga mekani ine dayanan HF teorisinin de i toku enerjisi için iyi sonuç vermemesi ve korelasyon enerjilerini hesaplayamaması ancak kinetik enerji için uygun bir ifade vermesi, saf DFT modellerinin ise de i toku 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 (hibrit) modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, ba uzunlukları, iyonizasyon enerjileri v.b. çö u büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır.

Literatürde sıkça kullanılan enerji fonksiyonlarının bir ço u a a ıda verilmiştir.

- Kinetik enerji fonksiyonları: H28, TF27, ...
- De i toku enerji fonksiyonları: F30, D30, B88, ...
- Korelasyon enerji fonksiyonları: LYP, VWN, ...
- Bir karma model bu enerji ifadelerini birle tirerek yeni bir enerji ifadesi elde edebilir.

Becke, de i toku fonksiyonu ve korelasyon enerjisi EXC için a a ıdaki karma modeli önermiştir;

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^X \quad (2.22)$$

Burada c'ler sabitlerdir. Bu karma modeller arasında en iyi sonuç verenler BLYP ve B3LYP karma yo unluk fonksiyonlarıdır. B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi;

$$E_{B3LYP} = E^T + E^V + E^J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.23)$$

olarak elde edilir [29]. Bu modeller incelendi inde de i -toku ve korelasyon enerjileri için ilgili ifadeler iyi sonuçlar vermesine rağmen sonuçlar tam değildir. Bu enerjiler ile ilgili olarak DFT modelinde atomik ve moleküler sistemler için daha iyi sonuç verecek fonksiyon çalı maları literatürde yo un olarak devam etmektedir [30].

2.9.8. Temel Setler

Temel set, atomik orbitallerin matematiksel tanımıdır. Bir molekül aynı veya ayrı cins atomların bir araya gelmesi ile oluşur. Bu oluşum anı molekül orbitallerinde farklı cins atomlar moleküler yapıda benzer özellikler gösterir. Bu nedenle moleküler orbitaller atomik orbitallerin çizgisel toplamı olarak yazılabilir. Bu toplamı mümkün kılan iki durum ise;

(i) moleküllerin atomlardan oluşması, (ii) aynı cins atomların farklı cins moleküllerde benzer özellik göstermeleri olarak açıklanabilir. ψ_i moleküler orbital ile Φ_μ atomik orbitali arasındaki bağıntı;

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \Phi_\mu \quad (2.24)$$

Burada ψ_i : moleküler orbital, $c_{\mu i}$: moleküler orbital açılım katsayıları ve Φ_μ : atomik orbitallerin temel fonksiyonları olarak adlandırılır. Φ_μ atomik orbitali Hartree-Fock yöntemi için tek elektron için çözümdür yani tek elektron dalga fonksiyonudur. Tek elektronlu H atomu için Φ_{100} atom orbitali küresel koordinat sisteminde *radyal fonksiyon* ve *küresel harmonik fonksiyon* olmak üzere ikiye ayrılır. Küresel harmonik terim Y_{lm} ve Θ_{lm} açılarına bağlı iki kısma ayrılabilir.

$$\begin{aligned} \Phi_{nlm} &= R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \phi) \\ Y_{lm}(\theta, \phi) &= \Theta_{lm}(\theta) \cdot \Phi(\phi) \end{aligned} \quad (2.25)$$

Radyal terim çekirdekten ortalama uzaklığı gösterir ve orbitalin enerjisini belirler. Küresel harmonik terim ise sabitler verir ve orbitalin eğilimini belirler. Hesaplamalarda önemli olan orbitalin enerjisi olduğu için çoğu zaman radyal fonksiyon $R_{nl}(r)$ ifadesi orbital olarak adlandırılır.

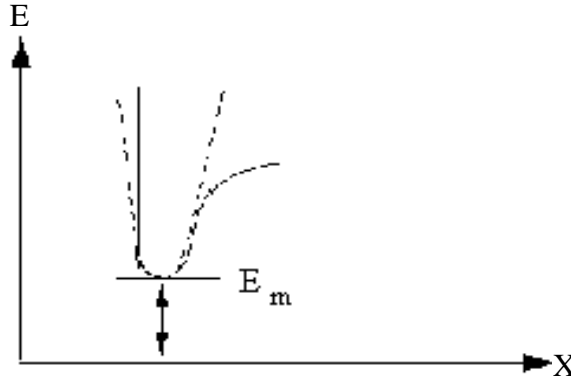
Atom orbitallerini tanımlamak için birçok temel set önerilmiştir; Minimal temel setler, Split değerlik temel setleri, Polarize temel setler, Difüz fonksiyonları v.b. gibi.

- 1) **Minimal temel setler;** (STO-nG), burada **n** bir tane STO oluşumunu için kullanılan "ilkel gaussian" sayısıdır.
- 2) **Split valans temel setleri:** Bu temel set Pople tipi temel set olarak da bilinir. $k-nlmG$ genel yapısına sahiptirler. Burada, k iç orbitalleri temsil eden kaç tane G kullanıldığını belirtir, nlm değerlik (valans) orbitallerinin kaç tane temel fonksiyona ayrıldığını ve bunları temsil eden kaç tane G'nin kullanıldığını gösterir. 6-311G temel setinde, iç orbitaller 6 tane G'nin daraltılmasından oluşur, değerlik orbitalleri üç fonksiyona ayrılır ve 3, 1, 1 G içerir..
- 3) **Polarize temel setler:** Bir atomun temel halini tanımlamak için gerekli olandan daha fazla açısal momentumu orbitallere ekleyerek onların eğilimini de iletir.

2.9.9. Geometrik Optimizasyon

Moleküllerde minimum enerji durumunu ve molekülün geometrisini belirlemek için iyi bir başlangıç geometrisinin elde edilmesi gerekir. Bunun için; Gradyent metodu (kuvvet metodu) kullanılır. Hesaplamalar, moleküle ait belirli bir geometri olarak yapılır. Bir koordinat sistemindeki atomlar arasındaki yer değişimleri, molekülün enerjisiyle birlikte diğer bir çok özelliklerinde değişimlere neden olur. Molekülün yapısındaki değişiklikler sonucunda enerjinin koordinata bağlılığı sonucuna ulaşılır. Bu bağımlılık moleküler yapı ile molekülün enerjisi arasındaki ilişkidir. Bu ilişki “potansiyel enerji yüzeyi” olarak adlandırılır.

ki atomlu bir molekülde başlangıç gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği ekil 2.13'teki gibi verilebilir. Grafikte minimum enerjili nokta E_m ve x ile gösterilmektedir.



ekil 2.13. ki atomlu bir molekülde elektronik enerji grafiği

Bir molekül için önce potansiyel enerji yüzeyi doğru tanımlanır ve bu tanımdan yararlanılarak denge geometrisine karşılık gelen minimum enerjili noktası hesaplanır. Hesaplamalarda önce gradyent vektörü g hesaplanır.

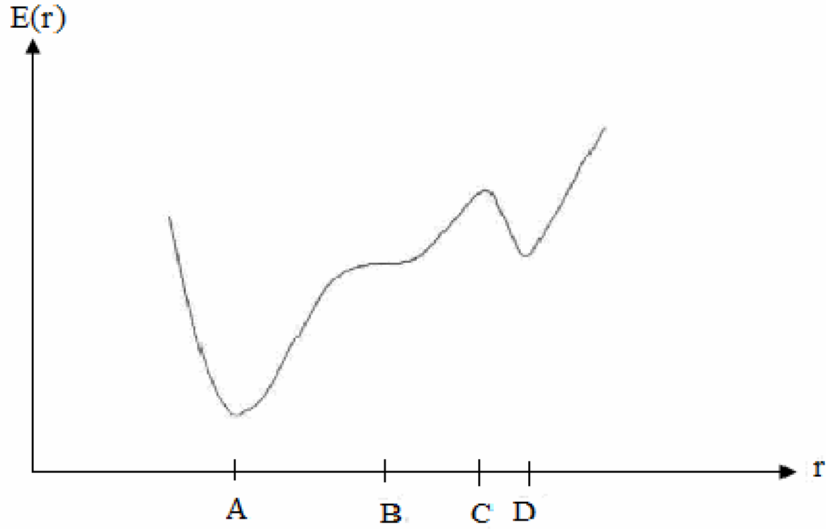
$$\langle g | \equiv g = \left(\frac{\partial E}{\partial X_1}, \frac{\partial E}{\partial X_2}, \dots \right) \quad (2.26)$$

Daha sonra gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar hesaplanır.

$$\langle g | = (0, 0, \dots) \quad (2.27)$$

Çünkü Gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili duruma karşılık gelir. Bu geometri molekülün minimum enerji geometrisi olarak tanımlanır. Bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi bir çok maksimum ve minimum bölgeler içerir. Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar sistemin dengede olduğu yerleri gösterir. Bir molekül için birçok farklı minimumlar bulunabilir ve bu minimumlar molekülün farklı konfigürasyonları ile açıklanabilir. Bu hesaplamalar yapılırken bazen bir sırt bölgesinde bir yönde yerel minimum, diğer yönde bir

maksimuma karılıklı gelir. Bu tür noktalar “eyer noktaları” olarak tanımlanır. Bu noktalar iki denge yapısı arasındaki geçişlere karılıklı gelir (ekil 2.14).



ekil 2.14 ki boyutta enerji yüzeyleri

Minimumlarda ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi yani gradyent sıfırdır. Kuvvet, gradyentin negatifidir ve o da sıfırdır. Böyle noktalar *kararlı noktalar* olarak adlandırılır. Tüm bağımlı geometri optimizasyonları bu kararlı noktaları bulmayı hedefler. Enerjinin atomik koordinatlarına göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Minimumlarda tüm kuvvet sabitleri pozitiftir, eyer noktaları ve maksimumlar bir veya daha fazla negatif iaretli kuvvet sabitine sahiptir. Bunlardan bir tane negatif kuvvet sabiti içerenler önemlidir çünkü birinci dereceden eyer noktalarıdır ve iki minimum arasındaki geçiş halini gösterir.

Kullanılan paket programlarda optimizasyon için molekülün bağımlı geometrisi kartezyen koordinat veya iç koordinat (z-matrisi) cinsinden girilir, hesaplama için temel set seçilir ve optimizasyon başlatılır. Optimizasyon algoritmalarının çoğu kuvvet sabitleri matrisi olarak bilinen Hessian matrisini de hesaplar veya tahmin eder. Program potansiyel enerji yüzeyini dolaır, enerji ve gradiyenti hesaplar ve hangi yöne ne kadar gidileceğine karar verir. Gradyent yüzey boyunca mevcut noktaların enerjimini belirler. Her bir çevrimde gradiyentin büyüklüğüne bağımlı olarak geometri değiştirir ve bu hesaplamalar minimum bir dengeye ulaşmaya kadar tekrarlanır. Yani hesaplanan geometride gradyent vektörü sıfır ve bir sonraki adımda hesaplanan geometrik parametrelerin değişimleri ile hesaplanan değişimler arasındaki fark ihmal edilebilir bir dengeye ulaşmış olur [31].

2.9.10. Gaussian 09 Programı

Gaussian 09 paket programı yarı-denel ve ab initio yöntemleri içeren oldukça kapsamlı bir programdır. Her iki yöntem için de çok sayıda teori ve temel set seçeneğine sahiptir. Gaussian 09 programı ile atom ve moleküllerin enerjileri hesaplanabilir, geometrik optimizasyonları yapılabilir ve enerjiye bağlı olan titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri hesaplanabilir. Program potansiyel enerji yüzeyinde dolaşarak minimumlar, geçiş halleri ve tepkime güzergahını tarayabilir. Molekül dalga fonksiyonunun kararlılığını test edebilir. Ayrıca IR ve Raman spektrumları, termokimyasal özellikleri, bağ ve tepkime enerjileri, molekül orbitalleri, atom yükleri, çok kutuplu momentler, NMR ve manyetik duyarlılık titreşimsel şiddetleri, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanma, elektrostatik potansiyel ve elektron yoğunluğu gibi pek çok özelliğin atomlar ve moleküller için hesaplanmasına olanak tanır.

Gaussian programı tarafından hesaplanan sonuçları grafiksel olarak incelememize olanak sağlar. Bu sonuçlar; optimize edilmiş moleküler yapılar, moleküler orbitaller, elektrostatik potansiyel yüzeyi, atomik yükler, IR, Raman, NMR, VCD spektrumları, titreşim frekanslarına bağlı normal mod animasyonları gibi sıralanabilir. Program kullanılırken öncelikle bir teori düzeyi belirlemek gerekmektedir. Gaussian 09 programında pek çok teori düzeyi bulunmaktadır. Bir sonraki adım ise bir baz kümesi belirlemektir [30].

2.9.11. Gauss View 5.0

Gaussian 05 ile birlikte, bir molekülün 3 boyutlu tasarımını yaparak molekülün özelliklerinin görsel olarak tanımlanmasına ve bu değerler üzerinde derinlik yapılabilmesine ve giriş verilerini tutarak hesaplamaların yapılmasına olanak veren 'GaussView' programı da bu programa dâhil edilmiştir. Gauss View 5.0, Gaussian paket programları için giriş dosyaları hazırlamak ve Gaussian çıktılarını görselleştirmek için hazırlanmış bir grafik arayüzüdür. Gauss view molekülleri görsel hale getirir ve onları istediğimiz gibi döndürmemize, hareket ettirmemize ve moleküllerde derinlik yapmamıza imkan sağlar. Ayrıca karmaşık hesaplamalar için dahi kolaylıkla giriş dosyaları hazırlamamızı sağlar.

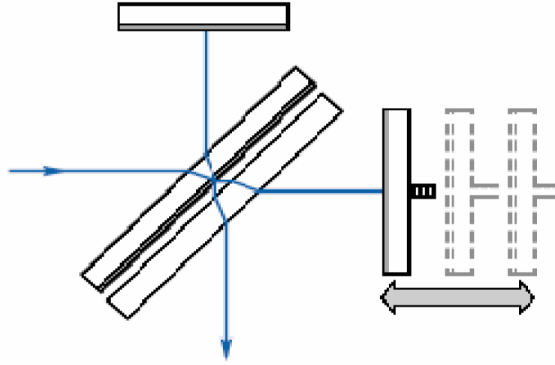
3. MATERYAL ve METOT

3.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Teknik ve Cihazlar

Yapılan çalışmada kullanılan 3,4-Piridinedikarboksilik asit molekülü Merck Company firmasından alınıp herhangi bir arıtma işlemine tabi tutulmaksızın kullanıldı. Molekülün FT-IR spektrumu KBr disk tekniği ile Perkin Elmer FT-IR System Spectrum BX spektrometresi ile 4000-400 cm^{-1} aralığında kaydedildi. FT-Raman spektrumu da 4000-50 cm^{-1} aralığında FRA 106/S spektrometresi kullanılarak kaydedildi. Molekülün NMR spektrumu Varian Infinity Plus spektrometresi ile gerçekleştirildi. Spektrumu almak için molekül dimetilsülfoksit (DMSO) çözücüsünde çözüldü. ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları için kimyasal kaymalar tetrametilsilanoya (TMS) göre rapor edildi. ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları ^{13}C için 75 MHz ve ^1H için ise 300 MHz bir temel frekansta elde edildi. Molekülün UV spektrumu ise 190-400 nm'de ve Shimadzu UV-1700 PC kullanılarak UV-VIS spektrometresi ile elde edilmiştir. Molekülün UV spektrumunu almak için çözücü olarak etanol kullanılmıştır. Molekülün deneysel FT-IR spektrumu Gazi Üniversitesi'nin Kimya Bölümü'nün ara tırma laboratuvarında, FT-Raman spektrumu Koç Üniversitesi'nin Kimya Bölümü laboratuvarında, NMR spektrumu Ege Üniversitesi'nin Kimya Bölümü laboratuvarında ve UV spektrumu ise Afyon Kocatepe Üniversitesi'nin Kimya Bölümü laboratuvarında kaydedilmiştir.

3.2. Fourier Dönümlü Infrared Spektrometresi (FT-IR)

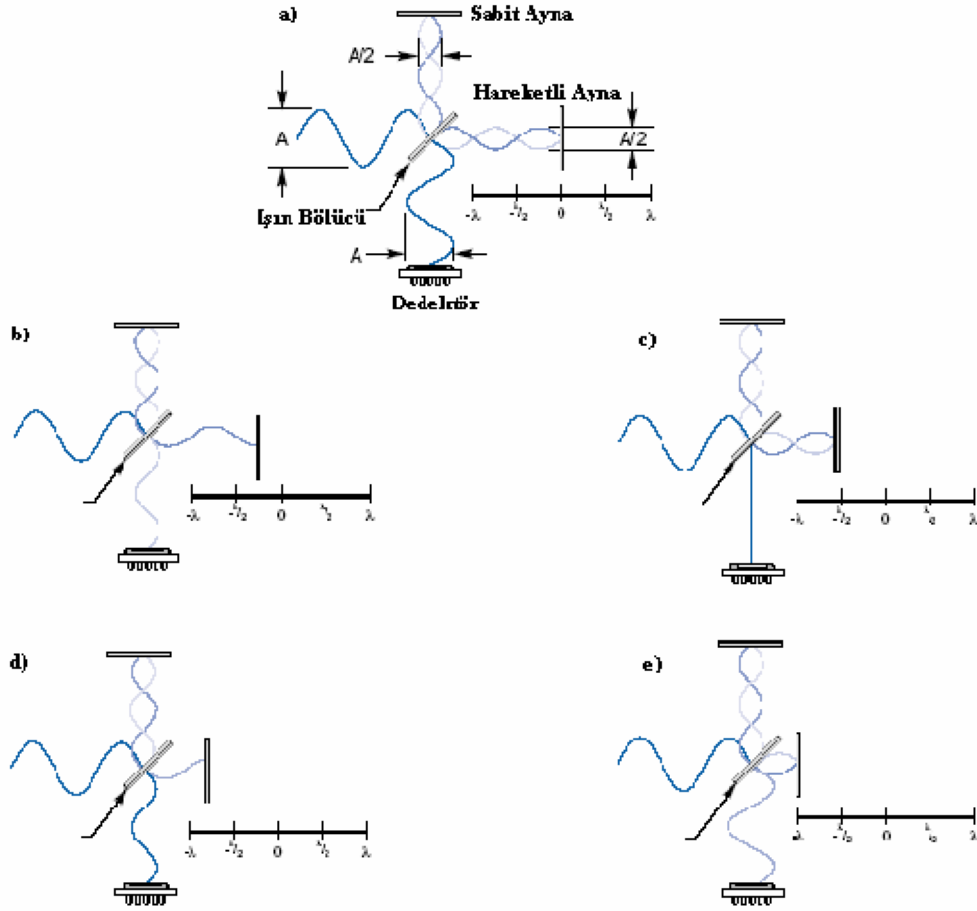
FT-IR spektrometreleri yakın IR bölgesinden uzak IR bölgesine kadar geniş bir bölgede ölçümler yapabilen bir cihazdır. FT-IR spektrometreler dağınık cihazlar gibi bir ızgara monokromatör ya da spektrografik gibi değildir. IR radyasyonlarının tüm dalga boylarını eş zamanlı olarak toplar ve kaydeder. Spektrometrede elde edilen bu bilgiler interferogram olarak adlandırılır. Bu interferogram sayısal verilere dönüştürülür ve bu bilgilerin Fourier dönüşümü elde edilerek spektrum gösterilir. FT-IR spektrometresi temel olarak 3.1'de örneği görülmekte olan bir Michelson interferometresini temel alır. Bu interferometre bir ışık bölücü, bir durgun ve bir de çok seri bir şekilde ileri geri hareket edebilen bir hareketli aynaya sahiptir. Işık bölücü, üzerine düşen radyasyonun yarısını geçiren yarısını da yansıtan özel maddelerden yapılmıştır.



ekil 3.1. Michelson nterferometresi için tematik gösterim

Kaynaktan çıkıp ışın bölücüye çarpan radyasyon ikiye ayrılır. Birinci ışın durgun aynaya ikinci ışında hareketli aynaya çarparlar. Durgun ve hareketli aynalar radyasyonu ışın bölücünün arkasına tekrar yansıtırlar. İkinci ışın gibi yansıyan radyasyonunda yarısı geçer yarısı da ışın bölücüden geri yansır. Sonuçta birinci ışın detektörden geçer ikinci ışın kaynağa geri döner. nterferometre içinde dolayarak detektöre gelen ışınlar arasında bir yol farkı olur, bu yol farkı aynı zamanda hareketli aynanın fiziksel ilerlemesinden de kaynaklanır. Kullanılan yansıtıcı elemanların sayısı, hareketli aynanın kayması ve ortamın kırılma indisine bağlı olarak oluşan, detektöre gelen dalgalar arasındaki farka optik yol farkı ve $OYF=2 \cdot n$ ile ifade edilir.

FT-IR hareketli ve durgun aynalar ışın bölücüden aynı uzaklıkta iken bir referans noktası olarak kabul edilir. Bu durum sıfır yol farkı (SYF) olarak adlandırılır. Hareketli aynanın kaymalarıyla SYF dan bağılı olarak farklı OYF ları için sisteme gelen ve detektöre ulaşan dalgaların durumları görülmektedir.

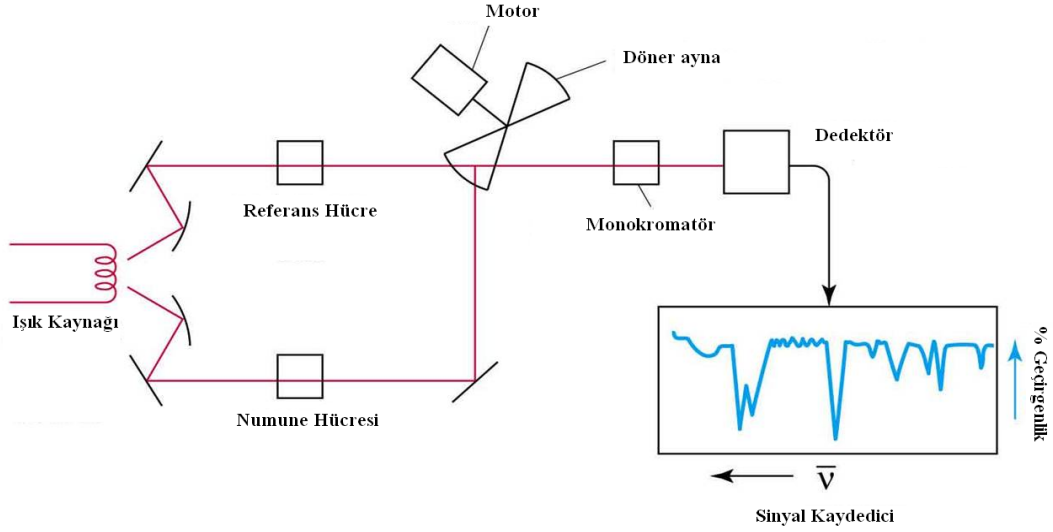


ekil 3.2. Michelson interferometresi içinde sabit ve hareketli aynalar arasındaki yol farkına bağlı olarak sisteme gelen ve detektöre ulaşan dalgaların durumu

nterferogram: FT-IR spektrometre tarafından elde edilen sinyallerin sekline interferogram denir. Gerçekte bir tek sinüzoidal dalgadan çok daha kompleks bir yapıya sahiptir. ki dalga boylu kaynaktan çıkan radyasyonla sistemdeki yansımalar sonucu oluşacak girişim sonucu elde edilen ekle interferogram denir. nterferogramın merkezindeki sivri yükseliş geniş bant kaynağının içinde belirlenmesi gereken gerçek büyüklüktür. Bu merkez yükselişinin orjin çizgisi tüm dalga boylarının SYF'ye aynı fazda olanına karşılık gelir. Bu yüzden SYF'ye yakın fazlı olan girişimlerin katkısı detektörde iddetli bir pik olacaktır. Kaynaktan istenen bölge için tüm dalga boyları aynı anda gönderilerek bir interferogram oluşturulur.

Fourier transform algoritmasının kullanılması ve bir bilgisayar yardımıyla aynı anda her frekanstaki IR ışınları gönderilerek elde edilen zaman eksenli spektrum, çok kısa bir sürede frekans eksenli duruma getirilir. Bilgisayar aynı ölçümü defalarca alıp hataları en aza indirebilir.

İ ışık kaynağından gelen tüm dalga boylarındaki ışıklar aynı anda kullanıldığında ve spektrum cihazı içinde birçok kez alınıp ortalaması alındığında alet hem duyarlı hem de ayırma gücü çok yüksek olup ölçüm süresi de çok kısadır.



ekil 3.3. FT-IR spektrometresi

3.2.1. Sıvıların IR spektrumu

Sıvı bileşiklerin IR spektrumları, sıvının uygun bir çözücü içindeki çözeltisinden ya da sıvının doğrudan kendisi üzerinden alınabilir. Genelde çözelti soğutucularının kaçamaklarından dolayı bazı engellenmeler mümkün olabileceğinden dolayı daha çok saf sıvıdan spektrum almak gerekir. Saf sıvıların IR spektrumunu almak için NaCl, KBr ya da AgCl'den yapılmış disklerden biri üstüne incelenecek sıvıdan bir damla sıvı damlatılır ilk diskin ikinci bir disk yerleştirilerek sıvının tabakalar arasında iyice yayılması sağlanır ve dayanıklı biçimde diskler sıkıştırılır ve spektrum almak için bu şekilde kullanılır.

Numunenin bir çözeltisinin IR spektrumunu almak için önce karbondioksit, karbonsülfid ve kloroform gibi uygun bir çözücüde ~0,2 M'lık bir çözelti oluşturulur. Çözeltinin IR spektrumu ya tuz tabakaları arasında çözeltiyi yayarak ince bir film oluşturularak ya da bir sıvı IR hücresiyle alınır. Eğer bir IR hücresi kullanılıyorsa hücreye ait bantlarla saf çözeltinin bantları ayrı tutularak spektrometrenin referans ısınları olarak kabul edilir. Böylece çözeltinin IR bantları elde edilir. Eğer bir referans hücresi kullanılmıyorsa çözelti bantları spektrum sonuçlarının yorumlanmasında önemsenmemelidir [32].

3.2.2. Katıların IR spektrumu

Mull Metodu: Bu metotta katı örnek Mull olarak adlandırılan koyu yeşil bir haldeki buharla mayan sıvıdan az bir miktar alınarak, katı örnekle beraber havanın içerisinde bir bilyeyle dövülür. Oluşan macun bir NaCl tuz tabakası üzerine yayılır ve diğer benzer bir tabakayla örtülür. Numunenin ince tabakaların bastırılıp döndürülmesi suretiyle fazla maddeyi dışarı atarak ayarlanır. Oluşturulan plakanın spektrumu kaydedilir.

KBr Pellet Metodu : Bu metotta katı örnek kuru KBr ile birlikte saf haliyle toz halinde karıştırılır. Karışım saydam bir pellet halini alacak şekilde hidrolik pres altında sıkıştırılır ve pelletin spektrumu alınır. Pelletler genelde nem sebebiyle oluşacak hava bollaşımını almak için havası boşaltılabilir özel bir kalıpta preslenir. Bu metodun açık bir üstünlüğü KBr'nin 250 cm^{-1} in üstünde IR soğurma bandının olmamasıdır. Koordinasyon bileşikleri için bir dezavantajı KBr'ün sık sık bileşiklerde ligandın yerine geçmesidir.

KBr pellet hazırlama basamakları:

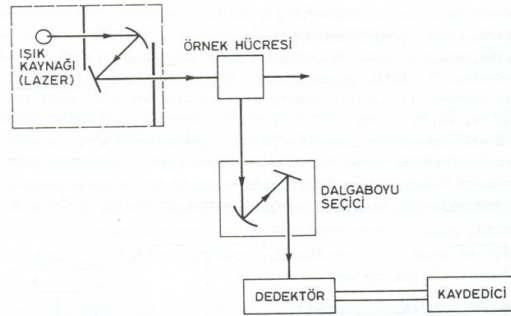
- Bir miktar KBr spatula ile akik havanın içine konular ve ince toz haline gelinceye kadar dövülür.
- Bir miktar bileşik eklenir ve homojen bir karışım ortaya çıkana kadar KBr ile dövülür.
- Kurutucudan KBr kalıp alınarak karışım kalıp içine yerleştirilir.
- Bir vakum pompası ile kalıbın havası boşaltılır.
- Kalıp pres altına yerleştirilir. ~10 tonluk bir basınç altında sıkıştırılır. 10 saniye pres altında tutulup bırakılır.
- Pellet kalıptan alınarak pellet kalıbı içinde spektrometreye yerleştirilir ve hazırlanan bu diskin spektrumu alınır [32].

3.3. Raman Spektrometresi

Raman saçılma sinyali Rayleigh saçılma sinyalinden zayıf olduğundan spektrometrenin iyi olması gerekir. Raman infraredin tamamlayıcısı olup infraredde gözlenmeyen zayıf titreşimler burada gözlenir. Ayrıca kullanılan malzeme açısından sınırlama olmayışı UV, Görünür ve yakın IR ışınlarının kullanılabilmesi, optik olarak ölçüm kolaylığının olması, sulu ortamlarda rahatlıkla çalıştırılabilmesi, dipol moment değişimine gerek duyulmaksızın yani simetrik gerilmelerin Raman aktif olması gibi IR'ye göre bir takım avantajları vardır.

Raman spektroskopisinde kullanılan alet floresans spektroskopisinde kullanılanlara çok benzer. Bunların aralarındaki en önemli fark ışık kaynağıdır. Raman spektroskopisinde ışık kaynağı olarak genellikle lazerler kullanılmaktadır.

Raman spektroskopisi üç ana bileşenden oluşur (Şekil 3.4.) Bir (ı) lazer kaynağı, bir numune aydınlatma sistemi ve uygun bir detektör. (ı) kaynağının çok güçlü olması gerekir. Bunun için düşük basınçlı ve yüksek akımla civa ark lambaları kullanılır. Numune üzerine düşen (ı) güçlü ışığının iddetini daha da arttırmak için civa ark lambası, yay (heliks) şeklinde yapılır. Böylece numunenin emisyonu artırılır. Bu koşullarda çalıştırılan cihazın fazla ısınmaması için lanba kısmı suyla soğutulur. Son zamanlarda civa ark lambasının yerine daha güçlü ışık veren Helyum Neon lambası kullanılmaya başlanmıştır. Bu lambanın civa lambasına göre kullanılan numunenin yaklaşık 0.1 ml olması, daha uzun dalga boylu (ı) kullanıldığında numunedeki moleküllerin parçalanmaması ve numunenin floresans (ı) yaymaması gibi avantajları vardır. Raman spektrometrelerinde monokromatör olarak optik aynalar veya prizmalar kullanılır. Prensipte olarak sulu çözeltilerin, tek kristallerin ve polimerlerin incelenmesinde kullanılır. Detektör olarak Fotoğrafik tüp veya CCD (Yük-elektromer) detektör kullanılır. (nt.Kyn.6, nt.Kyn.7). Çalışmamızda kullanılan cihaz 1064 nm line of Nd:YAG laser kaynaklı 0-4000 cm^{-1} aralığında ölçüm yapabilen Bruker RFS 100/S FT-Raman cihazıdır. Bu işlem Koç üniversitesinde kimya bölümünde gerçekleştirilmiştir. 3,4-PDA molekülünün Raman spektrumları bulgular bölümünde verilmiştir.

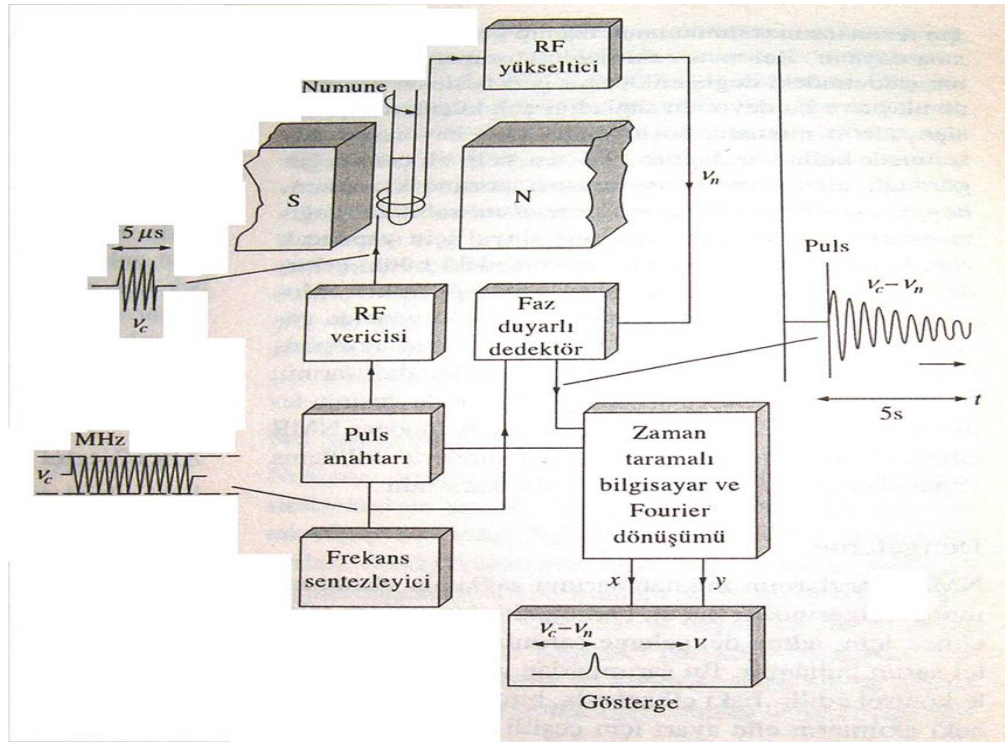


Şekil 3.4. Raman spektrometresi

3.4. NMR Spektrometresi

NMR spektrometresinde kullanılan mıknatıs elektromıknatıs veya sürekli mıknatıs olabilir. Elektromıknatısın manyetik alan derinliği daha kolay değiştirilebildiğinden hem manyetik alan taraması hem de birkaç çekirdeğin aynı spektrometre ile incelenebilmesi mümkün olur. Ancak elektromıknatısın açığa çıkan ısı nedeniyle çok iyi soğutulması gerekir. Ayrıca elektromıknatısın kararlılığı kolayca sağlanamaz. 220 MHz ve daha büyük derinlikleri uygulayan aletlerde süperiletken mıknatıslar kullanılır ve bunların sıvı helyum sıcaklığında (4K) çalıştırılması gerekir. Mıknatısın kutupları arasında 2-3 cm'lik bir uzaklık bulunur. Işık kaynağı olarak bir radyo frekans jeneratörü kullanılır. Radyo frekans (ı) örneğe manyetik alan yönüne dik olacak biçimde uygulanır. Normal uygulamalarda radyo frekans jeneratörünün yaydığı frekansının sabit kalması

sa lanır ve manyetik alan de eri uygun bir elektronik devre yardımı ile de i tirilir. Çift rezonans yönteminin uygulandı ı durumlarda ise manyetik alan de eri sabit tutulur ve ana radyo frekans kayna ının yaydı ı ının frekansı taranır. Bu sırada ikinci radyo frekans kayna ı ise seçilen belli bir çekirde i ı ınlamakta kullanılır. Spektrometrenin detektörü olarak bir radyo frekans detektörü kullanılır. Rezonans oldu u zaman detektör bu olayı bir gerilim dü mesi olarak algılar. NMR spektrometrelerinde ayrıca piklerin altındaki alanları ölçebilmek için pik alanlarını entegre edecek elektronik bir devre yerle tirilmi tir. ekil 3.5'te ematize edilmi bir NMR spektrometresi görülmektedir.



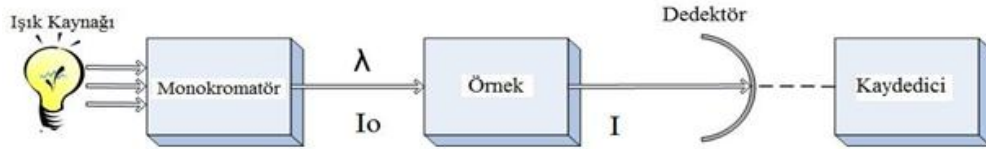
ekil 3.5.NMR spektrometresi

3.5. UV Spektrometresi

Görünür bölge ve mor ötesi (UV-VIS) spektroskopisi moleküllerdeki elektronik geçi lerin verdi i spektrumları konu alır ve ikisi birden elektronik spektroskopi olarak adlandırılır. Elektronik spektrum 100-700 nm aralı ını kapsar; 100-200 nm aralı ı Vakum UV, 200-400 nm aralı ı UV (veya yakın UV) ve 400-700 nm aralı ı görünür bölgedir. Bir bile ik görünür bölgede absorbsiyon yaparsa renklidir ve absorbladı ı rengin tamamlayıcı renginde görünür. Örne in, viyolede so urma yapan bir bile ik ye ildir.

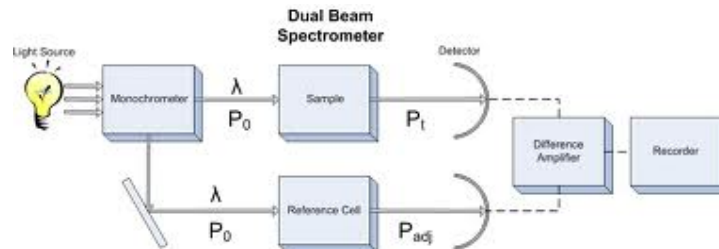
Mor ötesi ve görünür bölge spektrofotometrelerinde cam veya kuvars prizma bulunur ve kullanılırken ı ı in herhangi bir frekanslı UV veya görünür bölgesi seçilir. I ık örnekten (veya örnek çözeltisinden) geçtikten sonraki absorpsiyonu (so ırganlı ı) veya geçirgenli i okunur. UV bölgesinde en uygun ı ık kayna ı hidrojen de arj tüpü ve görünür bölgede tungsten lambasıdır. Otomatik spektrofotometreler, frekansı düzgün olarak de i tirir.

Tek ı ık yollu spektrofotometrelerde (ekil 3.6), bile enlerin tümü aynı ı ık yoluna yerle tirilmi tir. Bu aletin ba lıca üç ayar dü mesi vardır: Bunlardan biri, alette kullanılan optik a veya prizmayı mekanik olarak döndürmeyi sa layan dü medir. kinci dü me, ı ık yolunu tamamen kapatarak galvanometre “sıfır” geçirgenlik ayarını yapmak içindir. Üçüncü dü me, ı ı in geçti i aralı ın enini de i tirir. Ölçümün yapılaca ı dalga boyu birinci dü me ile ayarlandıktan sonra ı ık yolu kapatılarak ikinci dü me ile “sıfır” ayarı yapılır. Daha sonra üçüncü dü me ile ı ı in geçti i aralı ın eni de i tirilerek ve örnek kabında sadece çözücü kullanılarak galvanometre 100 de erine getirilir. Sıfır ve 100 ayarları her dalga boyunda yeniden yapılmalıdır.



ekil 3.6.Tek ı ık Yollu Spektrometre

Çift ı ık yollu spektrofotometrelerde, monokromatörden çıkan ı ık, e it iddette iki demete bölünerek biri örne e di eri sadece çözücünün bulundu u kaba gönderilir. kiye ayrılan ı ık, iki ayrı detektörle algılanır ve detektörlerde olu an sinyallerin oranı ölçülür. Böylece örnekteki geçirgenlik de eri sürekli olarak çözücününki ile kar ıla tırılmı olur. Burada iki detektörün tam uyumlu olması, yani e it iddetteki ı ık ile aynı sinyali olu turması gerekir.



ekil 3.7.Çift ı ık Yollu Spektrometre

Çift ı ık yollu spektrofotometrelerde (ekil 3.7), tek dedektör kullanılarak da ölçüm yapmak mümkündür. Örnekten ve çözücünden geçen ı ık demetleri dedektör üzerine art arda gelir ve alternatif türden sinyal olur. I ık iddetleri e it ise dedektörde herhangi bir sinyal olmaz; örnek bölmesinden gelen ı ık iddeti so urma nedeniyle azaldı ı zaman dedektöre gelen sinyal alternatif sinyal olarak algılanır.

Çift ı ık yollu spektrofotometrelerin bir ba ka türü çift dalga boylu spektrofotometrelerdir. Çift dalga boylu spektrofotometrelerde iki farklı monokromatör vardır; iki farklı dalga boyundaki ı ık, dönen bir ı ık bölücü yardımıyla örnekle art arda etkile tirilir. Bulanık çözeltilerde dalga boylarından biri çözeltideki maddenin absorplayaca ı, di eri ise absorplamayaca ı de erlere ayarlanır. Bulanıklıktan dolayı her iki dalga boyunda aynı miktarda ı ık kaybı olaca ından iki dalga boyunda yapılan ölçümlerin farkı, sadece örne in absorpsansı ile ili kilidir.

4. BULGULAR

Bu bölümde deneysel çalışmaları ve teorik hesaplamaların sonuçları tablo, şekil ve grafikler ile verildi. Gerekli karşılaştırmalar ve yorumlar bunların üzerinden yapıldı.

4.1. 3,4-PDA Molekülünün Nokta Gurubunun ve Temel Titre İmlerinin Belirlenmesi

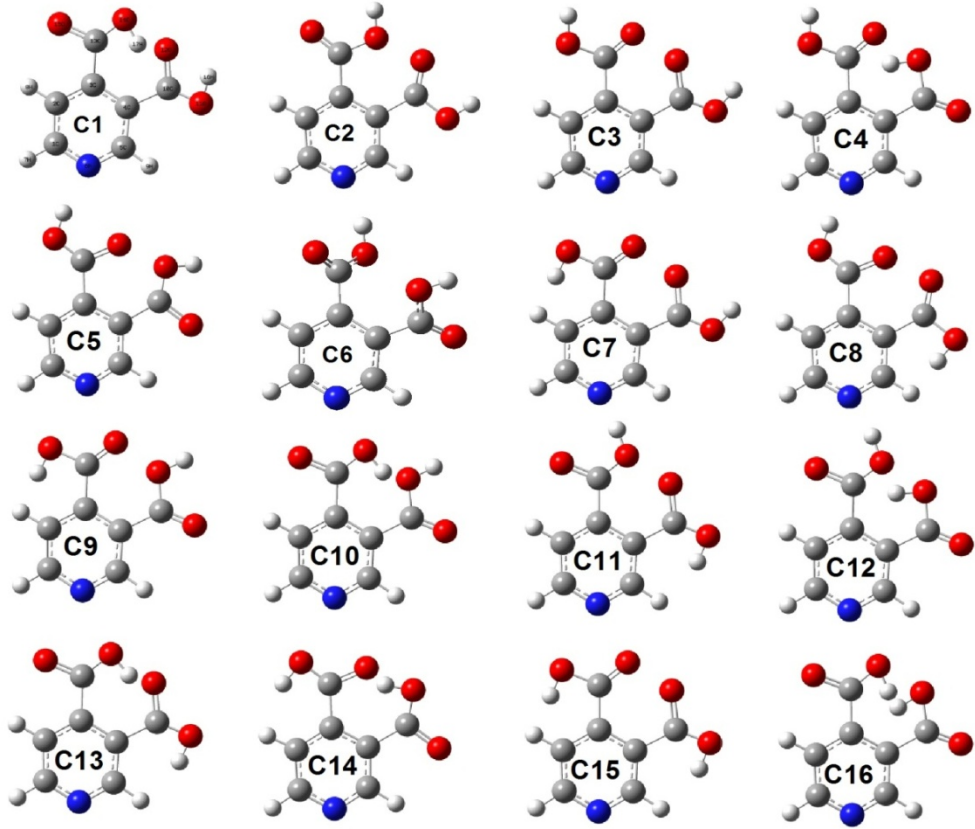
Bir molekülde atomların uzaydaki geometrik dağılımları molekülün simetrisini oluşturur. Molekülün simetrisindeki nokta, eksen ve düzlem gibi geometrik elemanları bir grup oluşturur. Simetri elemanlarına simetri işlemleri (yansıma, döndürme, terslenme, ...) uygulanarak moleküle ait nokta grubu bulunur. Her nokta grubu için ayrı ayrı karakter tabloları vardır. Bu tablolar yardımıyla molekülün titre imleri hakkında bilgi edinilebilir. Örneğin bu tablolar yardımıyla molekülün titre imlerinin hangilerinin IR aktif ve hangilerinin Raman aktif olduğu bulunabilir. 3,4-PDA molekülünün kapalı formülü $C_7H_5NO_4$ olup toplam 17 atomu bulunmaktadır. Bu molekül lineer bir yapıda olmadığı için $3N-6=45$ tane serbest titre imi vardır. Molekülün karboksil gruplarını tek bir kütle noktası olarak alırsak molekülün nokta grubu C_1 olur. N atomlu bir molekül için titre imlerin $2N-3$ tanesi düzlem içi ve $N-3$ tanesi de düzlem dışıdır. Buradan hareketle molekülün 31 düzlem içi (A) ve 14 düzlem dışı (A) titre imi bulunmaktadır.

4.2. 3,4-PDA Molekülünün Uygun Geometrisinin Bulunması

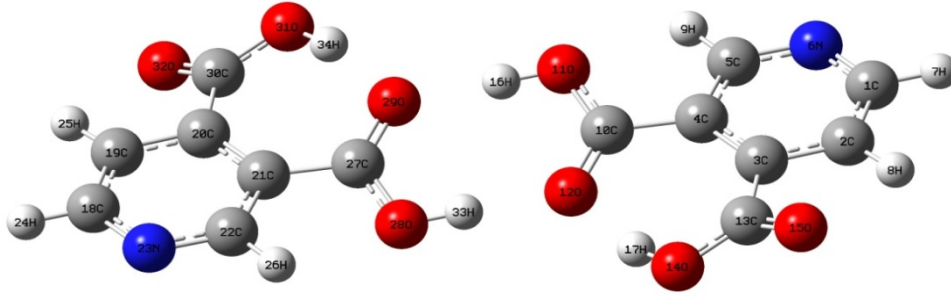
3,4-PDA molekülünün her biri için ayrı ayrı C1, C2, C3,...C16 ve dimer C1 yapılarının Gaussian 09 programında DFT metodu ile B3LYP 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak optimize geometrisi elde edildi. C1, C2, C3,...C16 yapılarındaki temel fark H atomlarının moleküldeki O atomlarına bağlanma yerinin farklı olması şeklinde tasarlandı ve hesaplamalar buna göre yapıldı. Dimer C1 için ise durum, her bir molekülün çiftli ve karışık olacak şekilde tasarlanarak parametrelerin hesaplanması şeklindedir. 3,4-PDA molekülü için bu 16 yapı ve C1 dimer şekil 4.1.'de gösterildi. Çizelge 4.1.'de molekülün B3LYP teori düzeyinde 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanmış enerji ve enerji farkları görülmektedir. Bu çizelgedeki sonuçlardan yola çıkarak C1 yapısının diğer yapılara göre en kararlı yapı olduğu tespit edildi.

Çizelge 4.1.3,4-PDA molekülünün 16 farklı yapısı için DFT/B3LYP 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan enerji ve enerji farkları

Yapılar	Enerji		Enerji farkları	
	(Hartree)	(kcal/mol)	(Hartree)	(kcal/mol)
C1	-625.62441906	-392585.2664	0.0000	0.0000
C2	-625.62398534	-392584.9942	0.0004	0.2722
C3	-625.62398521	-392584.9941	0.0004	0.2722
C4	-625.62355669	-392584.7252	0.0009	0.5411
C5	-625.62298346	-392584.3655	0.0014	0.9009
C6	-625.62295918	-392584.3503	0.0015	0.9161
C7	-625.62063130	-392582.8895	0.0038	2.3769
C8	-625.61932609	-392582.0705	0.0051	3.1959
C9	-625.61933095	-392582.0736	0.0051	3.1928
C10	-625.61835281	-392581.4598	0.0061	3.8066
C11	-625.61822808	-392581.3815	0.0062	3.8849
C12	-625.61811438	-392581.3101	0.0063	3.9562
C13	-625.61792592	-392581.1919	0.0065	4.0745
C14	-625.61765780	-392581.0236	0.0068	4.2428
C15	-625.61262955	-392577.8684	0.0118	7.3980
C16	-625.60743300	-392574.6075	0.0170	10.6589



(a)



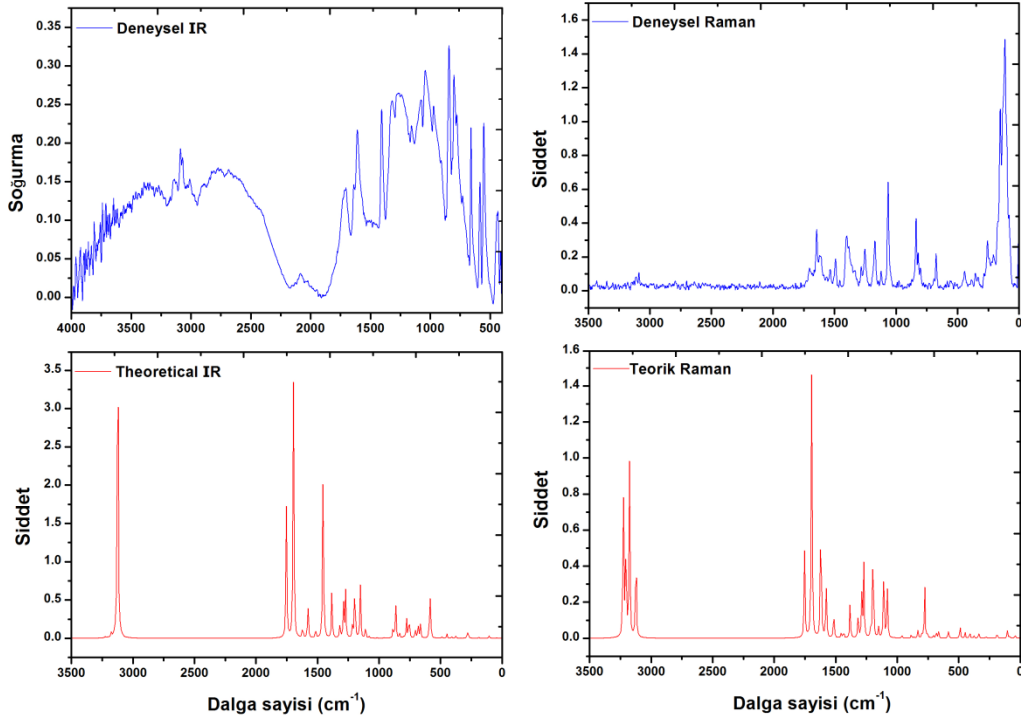
(b)

ekil 4.1. (a) 3,4-PDA molekülü için mümkün olan geometriler (b) 3,4-PDA molekülü için C1 dimer yapısı.

4.3. 3,4-PDA Molekülünün Infrared ve Raman Spektrumları

Bu bölümde 3,4-PDA molekülünün deneysel ve teorik FT-IR ve FT-Raman spektrumları grafik halinde ekil 4.2.'de sırasıyla verildi. Deneysel FT-IR spektrumu 4000-400 cm^{-1} aralı ında, FT-Raman spektrumu ise 4000-50 cm^{-1} aralı ında kaydedildi.

Çalı mamızda FT-IR spektrumu için kullandı ımız cihaz Perkin-Elmer FT-IR System Spectrum BX spektrometresi, FT-Raman spektrumu için kullanılan cihaz ise 1064 nm line of Nd: YAG lazer kaynaklı 50-4000 cm^{-1} aralı ında ölçüm yapabilen Bruker FRA 106/S FT-Raman cihazıdır. Deneysel spektrumlar ile DFT/B3LYP düzeyinde 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak elde edilen teorik IR ve Raman spektrumları ekil 4.2.'de verildi. Spektrumların deneysel ve teorik sonuçlarına bakıldı ında teorik hesaplamalardan elde edilen spektrumlarla deneysel spektrumların uyum içinde oldu u söyleyebiliriz.



ekil 4.2. 3,4-PDA molekülünün teorik ve deneysel FT-IR ve FT-Raman spektrumları

4.4. 3,4-PDA Molekülünün Geometrik Parametreleri

Moleküle ait 16 farklı yapıdan en kararlı olanı yani en düşük enerjili olanı tespit edildi ve bu tespit sonucunda bu kararlı yapının C1 yapısı olduğu anlaşıldı. Bu amaçla amadan sonra geometrik parametreler için (ba uzunluğu, ba açısı) C1 yapısı dikkate alındı. DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak hesaplanan C1 ve C1 dimer yapısına ait geometrik parametreler Çizelge 4.2.'de deneysel sonuçlarla birlikte verildi ve kıyaslama da bu sonuçlara göre yapıldı. Deneysel sonuçlarla kıyaslama yapılırken benzer moleküller de kullanıldı.

Teorik olarak hesaplanan ba uzunluklarının deneysel olarak bulunan ba uzunluklarından biraz büyük olduğu görülmeye başlandı. Ancak buhar fazındaki molekül geometrisinin katı fazdaki yapıdan farklı olabileceğini hesaba katarsak eğer, hesaplanan ve deneysel olarak bulunan geometrik parametreler arasında uyum olduğu söylenebilir.

Optimize yapının piridin halkasının CC ba uzunluğu deneysel sonuçlarla uyum içindedir. Örneğin, hesaplanan C(2)-C(3) ba uzunluğu 1.395 Å ve deneysel değer ise 1.394 Å olarak bulundu. Piridin halkasındaki C(1)-N(6) arasındaki ba uzunluğu da 1.336 Å olarak hesaplandı ve bu ba uzunluğu deneysel olarak 1.347 Å olarak bulundu. Piridin halkasındaki diğer ba uzunlukları da deneysel sonuçlarla genelde uyum içindedir.

Piridin halkasının hesaplanan CCC ve CNC ba açıları deneysel değerlerle oldukça uyumludur. Örneğin, C(2)-C(1)-N(6), C(5)-C(4)-C(10), C(4)-C(5)-N(6), C(1)-N(6)-C(5) açıları sırasıyla 123.2°, 116.4°, 123.4° ve 124.6° olarak hesaplandı. Hesaplanan bu açılar deneysel olarak 122.4°, 120.2°, 123.1° ve 117.5° olarak bulundu. Ancak 3,4-PDA molekülünün karboksilik grubunun teorik ba açısı deneysel sonuçlarla çok uyumlu değildir. Bu uyumsuzluğun nedeni ise deneysel olarak kullanılan verilerin kompleks yapılardan alınmış olması olarak değerlendirildi.

Çizelge 4.2. 3,4-PDA'nın C1 ve dimer yapıları için DFT/B3LYP 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan ve deneysel ba uzunlukları (Å) ve ba açıları (°)

Ba Uzunlukları (Å)	X-Ray^a	B3LYP	Dimer	Ba Açıları (°)	X-Ray^a	B3LYP	Dimer
C1-C2	1.384(3)	1.390	1.390	C2-C3-C13		113.6	113.1
C1-N6	1.340(3)	1.336	1.335	C4-C3-C13		129.7	130.3
C1-H7	0.930	1.085	1.086	C3-C4-C5		117.8	117.9
C2-C3	1.394(3)	1.395	1.396	C3-C4-C10		125.8	126.2
C2-H8	0.930	1.081	1.081	C5-C4-C10	120.2(1)	116.4	115.8
C3-C4	1.406(3)	1.417	1.417	C4-C5-N6	123.1(1)	124.6	124.8
C3-C13	1.523(3)	1.530	1.536	C4-C5-H9		119.0	119.0
C4-C5	1.386(3)	1.406	1.409	N6-C5-H9		116.3	116.2
C4-C10	1.514(3)	1.489	1.485	C1-N6-C5	117.5(2)	117.0	116.8
C5-N6	1.340(3)	1.331	1.328	C4-C10-O11		113.3	114.4
C5-H9	0.930	1.083	1.083	C4-C10-O12	119.9(1)	125.5	124.0
C10-O11	1.257(3)	1.330	1.314	O11-C10-O12	121.0(1)	121.2	121.5
C10-O12	1.250(3)	1.224	1.240	C10-O11-H16		108.9	110.6
O11-H16		0.971	0.995	C10-O12-H17		111.0	111.5
C13-O14	1.252(3)	1.323	1.329	C3-C13-O14		120.0	119.6
C13-O15	1.240(3)	1.213	1.205	C3-C13-O15		119.4	119.0
O14-H17		0.997	0.983	O14-C13-O15		120.5	121.3
Ba Açıları (°)				C13-O14-H17		112.2	111.8
C2-C1-N6	122.4	123.2	123.4	O12-H17-O14		164.7	160.9
C2-C1-H7		120.1	120.3	Moleküller arası H ba uzunlukları ve açıları			
N6-C1-H7		116.7	116.3	H16...O29	-	-	1.703 Å
C1-C2-C3		120.5	120.5	O12...H33	-	-	1.703 Å
C1-C2-H8		120.2	120.8	H16...O30	-	-	178.6 °
C3-C2-H8		119.3	118.7	O12...H34	-	-	178.6 °
C2-C3-C4		116.7	116.5				

^aRef.[3-6]

4.5. 3,4-PDA Molekülünün Titre im Dalga Sayıları ve Aretlemeleri

Bu bölümde 3,4-PDA molekülünün C1 ve C1 dimer yapıları için DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak elde edilen titre im frekansları, bunların deneysel frekans de erleri ile kar ıla tırılması ve i aretlemeleri verildi. Toplam enerji da ılımını (%TED) hesaplamak için SQM programından yararlanıldı. Moleküle ait deneysel FT-IR ve FT-Raman spektrumları ve DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak elde edilen titre im spektrumları ekil 4.2.'de verildi. Deneysel frekans de erleri, C1 ve C1 dimer için hesaplanan teorik de erler ile birlikte Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4.'te verildi. Normal modlar için detaylı tanımlama son sütunda Toplam Enerji Da ılımına (TED) dayanılarak verildi. Ayrıca frekans tablosunda iki ayrı sütunda frekans de erleri ham de erleri ve ölçeklendirme faktörü ile çarpılan de erleridir. Ölçeklendirme faktörü deneysel de erlere yakınlı tırmak için kullanılan bir çarpım faktörüdür ve 4000'den 1700 cm^{-1} 'ye kadar 0.958, 1700 cm^{-1} 'den dü ük frekanslar için de 0.983 katsayısı kullanıldı [33].

O-H Titre imleri

Karboksilik gruptaki OH titre imleri hidrojen ba ı olu umuna oldukça duyarlıdır. OH gerilme titre imi 3400 cm^{-1} civarında ortaya çıkan karakteristik bir banttır [34]. Bu bant 3,4-PDA için teorik olarak 3578 cm^{-1} de hesaplandı. Aynı bant FT-Raman spektrumunda 3432 cm^{-1} 'de gözlemlenirken FT-IR spektrumunda gözlemlenmedi. Bu frekans dimer yapı için ise 3142, 3281 ve 3280 cm^{-1} de hesaplandı. Bu farklılı ın nedeni moleküller arası etkile imden dolayı dimer yapıdaki OH gerilme titre iminde bir frekans kaymasına neden olması ekinde yorumlandı.

C-H Titre imleri

Piridin CH titre imleri benzen ile benzerdir. Piridin 3070-3020 cm^{-1} aralı ında CH so urma gösterir [35-38]. 3,4-PDA'nın halkasında üç tane hidrojen atomu bulundu undan dolayı üç tane C-H gerilme titre imi, üç tane düzlem içi CH bükülmesi ve üç tane düzlem dı ı CH bükülmesi meydana gelir. Teorik olarak CH gerilme titre imleri 3090, 3070 ve 3042 cm^{-1} olarak hesaplandı. Teorik olarak hesaplanan bu titre imler FT-IR spektrumunda sırasıyla 3087, 3070 ve 3010 cm^{-1} de gözlemlendi. FT-Raman spektrumunda ise sadece 3089 cm^{-1} 'de bir band gözlemlendi.

Aromatik bile iklerde, düzlem içi CH bükülme frekansı 1000-1300 cm^{-1} aralı ında, düzlem dı ı CH bükülme frekansı ise 750-1000 cm^{-1} aralı ında ortaya çıkar [39, 40]. 3,4-PDA için düzlem içi ve düzlem dı ı CH bükülme frekansları sırasıyla 1133, 1266, 1296 cm^{-1} ve 743, 945, 999 cm^{-1} olarak hesaplandı. 1133 cm^{-1} dı ındaki düzlem içi CH bükülme frekansları FT-IR spektrumunda 1268 ve 1317 cm^{-1} ve 945 cm^{-1} dı ındaki düzlem dı ı CH bükülme frekansları 729 ve 971 cm^{-1}

de gözlemlendi. 1266 cm^{-1} di indaki düzlem içi CH bükülme frekansları FT-Raman spektrumunda 1124 ve 1284 cm^{-1} de ve 743 cm^{-1} di nda hesaplanan di er düzlem di i CH bükülme frekansları 975 ve 990 cm^{-1} de gözlemlendi.

C=O Titre imleri

Karboksilik gurupların en karakteristik özelli i $1700-1800\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde genellikle tek bir band gözlenmesidir [41] ve bu band C=O gerilme titre imidir. Bu C=O gerilme titre imi C1 yapısı için DFT/B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak 1679 ve 1667 cm^{-1} de teorik olarak hesaplandı. Bu titre im 1704 cm^{-1} de FT-IR spektrumunda, 1702 ve 1646 cm^{-1} de FT-Raman spektrumunda deneysel olarak gözlemlendi. 1667 cm^{-1} hesaplanan C=O gerilme titre imi FT-IR spektrumunda deneysel olarak gözlenmedi. Ancak bu band FT-Raman spektrumunda negatifte kaymı olarak gözlemlendi. Dimer yapısında ise karboksilik grupta meydana gelen hidrojen ba ı etkile iminden dolayı C=O gerilme titre imi 1621 , 1666 , 1726 ve 1727 cm^{-1} de hesaplandı.

Halka Titre imleri

Halka gerilme titre imleri piridin ve türevlerinin spektrumunda çok önemlidir ve aromatik halkalar için karakteristiktir. Koczon ve arkada ları halkadaki CC gerilme titre imlerini $1430-1625\text{ cm}^{-1}$ aralı nda bulmu tur [3]. 3,4-PDA için C=C gerilme titre imleri 1593 ve 1551 cm^{-1} de teorik olarak hesaplandı. 1593 cm^{-1} de hesaplanan band FT-IR spektrumunda deneysel olarak gözlenmedi. Teorik olarak hesaplanan bu titre imler FT-Raman spektrumunda 1617 ve 1536 cm^{-1} de gözlemlendi. Di er C-C gerilme titre imleri teorik olarak 1296 , 1266 , 1177 , 1090 ve 1062 cm^{-1} de hesaplandı ve bu bandlar FT-IR spektrumunda sırasıyla 1317 , 1268 , 1156 , 1074 ve 1040 cm^{-1} de deneysel olarak gözlemlendi. Molekülün FT-Raman spektrumunda bu titre imler 1284 , 1172 ve 1063 cm^{-1} de gözlemlendi.

Çizelge 4.3.3,4-PDA molekülünün C1 yapısı için DFT/B3LYP/6311++G(d,p) baz seti ile hesaplanan FT-IR ve FT-Raman frekans değerlerinin iaretlemeleri ve deneysel değerler ile karşılaştırılması.

Modlar	FT-IR	FT-Raman	Unscaled	Scaled	TED ^b (100%)
v1		3432-3351	3735	3578	vOH (100)
v2	3087	3089	3226	3090	vCH (98)
v3	3070		3205	3070	vCH (99)
v4	3010		3176	3042	vCH (98)
v5			3124	2992	vCH (99)
v6	1704	1702	1753	1679	vC=O (84) + δCOH (24)
v7		1646	1695	1667	vC=O (81)
v8	1609	1617	1621	1593	vCC (52)ring + vCN (14) + δCCH (10) + δCNH (10)
v9		1536	1578	1551	vCC (40)ring + vCN (31)
v10		1492	1515	1490	δCCH (45) + vCC (23) + vCN (11)
v11		1457	1455	1430	δCOH (74)
v12	1405	1401	1436	1411	δCNH (38) + δCCH (20) + vCN (13) + vCC (10)
v13		1383-1335	1383	1360	vCO (28) + δCOH (28) + vC-Cring (14)
v14	1317	1284	1318	1296	δCCH (36) + vCC (22)
v15	1268		1288	1266	vC-O (26) + vCC(28) + vCN (13)
v16		1251	1271	1250	vCC (44) + vCN(30) + vC-O (13)
v17			1216	1195	vCN (23) + δCNH (18) + δCOH (10) + vCC (10) + vCO(10)
v18	1156	1172	1197	1177	δCOH (33) + δCC (32) + δCCH (12)
v19		1124	1152	1133	vC-O (36) + vCC(29) + δCCH (17)
v20	1074		1109	1090	vC-O (21) + vCC(20) + δCCN (17) + δCCC (15)
v21	1040	1063	1081	1062	vCC (29) + vCN (28) + δCCH (11)
v22	971	990	1016	999	CH[τCCNH (60) + τCCCH (19)]
v23		975	962	945	CH[τCCCH (54) + τCCNH (21)]
v24			885	870	CH[τCCCH (54) + τCCNH (27)]
v25	842	836	865	850	τCCOO (52) + OH[τCCOH (29)]
v26		819	832	818	δCCN (29) + vCC (23)
v27	801	800	798	784	τCCCO (43) + OH[τCCOH (13) + τCOOH (10)]
v28			777	764	δCOH(20) + vCC (18) + δCCO(12) + δCCO (12)
v29	729		755	743	τCCCO (45) + OH[τCOOH (16)]
v30		692	706	694	τCCCN (29) + CH[τCCCH (17)] + τCCCO (11)
v31		674	682	670	δCCO(18) + δCCN (16) + δCCO (14) + δCCC (12)
v32	659		663	652	δCCO(35) + δCCN (16) + δCCO (11) + δCCC (10)
v33	584	582	587	577	OH[τCCOH (39) + τCOOH (26)]
v34	552	553	583	573	δCCO(29) + OH[τCCOH (15) + τCOOH (10)] + δCCC (10)
v35			490	482	δCCO (40) + vCC (25)
v36	437	441	449	441	τCCCO (21) + τCCCC (15) + τCCCN (14)
v37			411	404	vCC (35) + δCCO (18)

Çizelge 4.3. devamı

v38	357	377	370	τ CCCN (29) + δ CCO (21) + CH[τ CCCH(11)]
v39	333	338	332	ν C-COOH (35) + δ CCC (33)
v40	283	282	278	δ CCC (80)
v41	258	272	267	δ CCC (62) + δ CCO(34)
v42		188	185	τ CCCC (31) + τ CCCN (17) + τ CCCO (14)
v43	112	104	102	τ CCCC (32) + τ CCCO (20)
v44	82	85	83	τ CCCO (74) + τ CCCC (14)
v45		43	42	τ CCCO (95)

^aÖlçeklendirme katsayısı 4000 den 1700 cm^{-1} ye kadar 0.958 ile 1700 cm^{-1} den düşük frekanslarda 0.983 ile çarpıldı.

^bTED: Toplam Enerji Dağılımları, ν ; gerilme, δ ; düzlem içi eyleme, τ ; düzlem dışı eyleme, τ ; burulma.

Çizelge 4.4.. 3,4-PDA molekülünün dimer yapısının TED hesabına göre titre im tayinleri.

Modlar	Unscaled	Scaled freq. ^a	TED ^b (100%)
v1	3425	3281	vOH (93)
v2	3424	3280	vOH (99)
v3	3280	3142	vOH (87)
v4	3219	3084	vCH (97)
v5	3219	3084	vCH (98)
v6	3211	3076	vOH (100)
v7	3198	3064	vCH (99)
v8	3198	3063	vCH(96)
v9	3167	3034	vCH (98)
v10	3167	3034	vCH (98)
v11	1802	1727	vC=O (83)
v12	1801	1726	vC=O (82)
v13	1695	1666	vC=O (67)
v14	1649	1621	vC=O (62)+ δ COH (12)
v15	1618	1590	vCC(52) ring + vCN (16)
v16	1618	1590	vCC(52)ring + vCN (16)
v17	1577	1551	vCC(35)ring + vCN (31)
v18	1575	1549	vCC(34)ring + vCN (31)
v19	1514	1488	δ CCH (17)+vCC(10)
v21	1480	1454	δ COH (24)+vC-O (18) + vC=O (15)
v22	1465	1440	δ COH (30)+vC-O (16)
v23	1442	1417	δ COH (47)
v24	1434	1409	CNH(34)+ CCH(13)+vCN(11)
v25	1427	1403	COH(34)+ CNH(24)+ CCH(10)
v26	1418	1394	COH(63)
v27	1328	1305	vC-O(18)+ COH(14)+vCC(10)
v28	1319	1297	vC-O(24)+vCC(11)
v29	1316	1293	CCH (12) + CNH (11)+vCC(10)ring
v30	1313	1291	τ CCCN (29) + τ CCCH (17) + τ CCCO (11)
v31	1280	1258	vCC(20)ring+vCN(18)+vC-O(16)
v32	1278	1256	vCC(18)ring+vCN(16)+vC-O(15)
v33	1267	1245	vCC(25)ring+vC-O(20)+vCC(13)+vCN(12)
v34	1266	1245	vCC(25)ring+vC-O(20)+vCC(12)+vCN(12)
v35	1210	1189	vCN(29)+vC-O(14)+ δ CNH(13)+ CCH (10)
v36	1210	1190	vCN(28)+vC-O(14)+ δ CNH(13)+ CCH (10)
v37	1171	1151	vCC (24)ring + δ CCH(23)+vC-O(16)
v38	1170	1150	vCC (32)ring + δ CCH(23)+vC-O(14)
v39	1112	1093	vC-O(16)
v40	1110	1091	vC-O(15)
v41	1083	1065	vCN(29)+vCC(22)ring + δ CCH(12)
v42	1083	1064	vCN(29)+vCC(22)ring + δ CCH(12)
v43	1016	999	CH[τ HCCH (43) + τ CCNH (14)]
v44	1016	999	CH[τ HCCH (43) + τ CCNH (14)]
v45	968	952	CH[τ CCCH (28)+ CCNH(19)+ CCCH(19)ring]
v46	968	951	CH[τ CCCH (28)+ CCNH(19)+ CCCH(19)ring]
v47	958	942	OH[COOH(21)]+ CCOH(10)+ H...OCO(10)
v48	911	895	OH[COOH(20)]+ CC=OH(16)
v49	887	872	CH[CCCH(31)ring]+ CCNH(30)+ CCCH(19)
v50	886	871	CCCH(31)ring+ CCNH(30)+ CCCH(19)
v51	847	832	CCN(23)+vCC(18)+ H...OC(11)

Çizelge 4.4'ün devamı

v52	842	827	CCN(23)+vCC(18)+ H...OC(11)
v53	823	809	COOH(27)+ O=CCC(17)+ O-CCC(14)
v54	822	808	OH[COOH(27)]+ O=CCC(17)+ O-CCC(14)
v56	789	776	OH[COOH(17)]+ COO(11)
v57	781	768	OH[COOH(30)+ CCOH(20)]
v58	778	765	OH[COOH(19)+ CCOH(19)]
v59	757	744	OH[CCOH(12)]+ O=CCC(11)
v60	756	743	CCOH(17)+ O=CCC(11)
v63	701	689	γ OH [CCOH(14)]
v64	694	682	COO(12)+ CCOH(11)
v65	666	655	CCN(24)+ COO(23)+ CCC(14)ring
v66	666	655	CCN(24)+ COO(23)+ CCC(14)ring
v67	599	588	O-CC(20)+ O=CC(17)
v68	591	581	O-CC(21)+ O=CC(16)
v69	508	500	O-CC(24)+ O=CC(14)
v70	504	496	O-CC(21)+ O=CC(14)+vCC(10)
v73	426	419	vCC(19)+ O=CC(11)
v74	418	411	vCC(32)+ O=CC(10)
v75	389	383	CH[CCCH(29) + CCCH(29)]
v77	351	345	vCC(29)+ CCC(21)ring
v78	338	333	vCC(31)+ CCC(22)ring+ O-CC(10)
v79	307	302	CCC(60)+ H...OC(13)
v80	302	297	CCC(52)+vH...O(12)
v81	275	271	CCC(74)+ O-CC(11)+ O=CC(10)
v82	275	271	CCC(74)+ O-CC(11)+ O=CC(10)
v83	202	199	CCCC(20)+ CCCN(16)
v84	195	192	CCCC(20)+ CCCN(16)
v85	122	120	CCCC(24)+ H...OC(13)
v87	102	100	vH...O(72)+ H...OC(10)
v88	93	92	CO...OC(34)+ O=CCC(15)
v89	88	86	O-CCC(16)+ H...OC(15)
v90	79	78	O-CCC(27)+ H...OC(12)+ H...OCC(11)
v91	55	54	O-CCC(47)+ O=CCC(31)
v92	51	50	O=CCC(33)+ H...OCC(21)
v93	47	46	vH...O(37)+ O-CC(11)+ O=CC(11)
v94	43	42	O-CCC(40)+ O=CCC(30)
v95	18	17	H...OCC(26)+ CCOH(13)
v96	13	12	CO...OC(28)+ O=CCC(27)+ O-CCC(21)

^aÖlçeklendirme katsayısı 4000 den 1700 cm^{-1} ye kadar 0.958 ile 1700 cm^{-1} den düşük frekanslarda 0.983 ile çarpıldı.

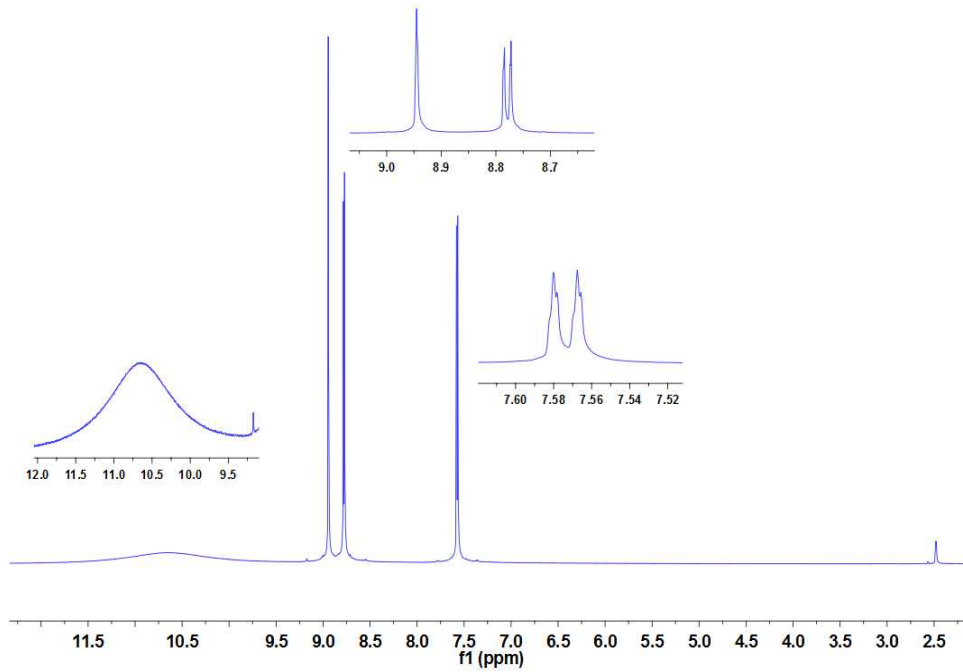
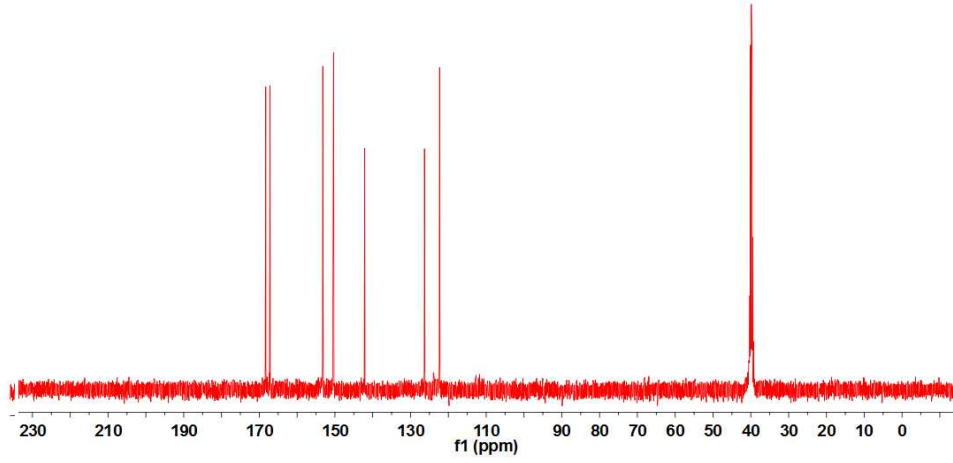
^bTED: Toplam Enerji Dağılımları, ν ; gerilme, δ ; düzlem içi eyleme, δ ; düzlem dışı eyleme, τ ; burulma.

4.6. 3,4-PDA Molekülünün NMR Spektrumu

zotropik kimyasal kaymalar reaktif iyonik türlerin belirlenmesinde sıklıkla kullanılır. 3,4-PDA' nın NMR hesaplamaları dimetilsülfoksit (DMSO) çözücüsü ile gerçekleştirildi. Spektral veriler farklı çözeltilerden elde edildi inden dolayı çözücü etkilerini dikkate almak gerekir. zotropik perdeleme(shielding) de erleri tetrametilsilanoya (TMS) göre izotropik kimyasal kaymaları hesaplamak için kullanıldı ($\delta_{iso} = \delta_{TMS} - \delta_{iso}$). 1H , ^{13}C NMR spektroskopisi ara tırılan bile ik için gereken yapısal verileri sa lar [42,43]. Çözeltide hesaplanan ^{13}C ve 1H kimyasal kaymaları deneysel verilerle birlikte Çizelge 4.5.'te verildi. Atomların pozisyonları ekil 4.1.'de numaralandırılmı olarak verildi. Teorik ve deneysel NMR kimyasal kaymalar arasındaki fark bile iklerin kimyasal yapısı ve olu umu üzerine pratik bilgiler sa lar. Tipik organik bir molekül için ^{13}C NMR kimyasal kaymaların aralı nın genellikle >100ppm oldu unun hesaba katarsak ekil 4.1.'de görüldü ü gibi bile i in molekül yapısı piridin halkası içerir ve bu halka elektronegatif özellik gösteren azot atomu içerir. Di er yandan oksijen atomu da elektronegatif özellik gösterir. Bu yüzden C10, C13, C1 ve C5 in kimyasal kayma de erleri 168.280 ppm (C=O), 167.150 ppm (C=O), 153.210 ve 150.350 ppm (CN) olarak gözlemlendi. Bu de erler TMS'ye göre ve DFT metodu kullanılarak sırasıyla 178.135 ppm, 171.607 ppm, 163.387 ve 160.897 ppm olarak hesaplandı. Benzer ekilde di er karbon pikleri 142.120, 126.320 ve 122.230 ppm de gözlemlendi ve bu de erler sırasıyla 146.470, 132.545 ve 125.102 ppm olarak hesaplandı. Karbon atomlarının kimyasal kaymaları 2.782'den 10.547 ppm'e kaydedildi. Tüm bu de erler Çizelge 4.5' te verildi. Grafikler ise ekil 4.3'te verildi. Bu çalı mada, piridin halkasının hidrojen atomları için hesaplanan 1H de erleri deneysel de erlerden daha yüksektir. Ayrıca karboksil grubun hesaplanan 1H de erleri deneysel sonuçlarla oldukça uyumludur. Çizelge 4.5'ten de görüldü ü gibi 1H için hesaplanan kimyasal kaymalar ^{13}C ile kıyaslandı nda daha hassastır. Son olarak molekülün deneysel ve teorik kimyasal kayma sonuçları arasında uyum söz konusudur.

Çizelge 4.5.3,4-PDA molekülünün DFT (B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile hesaplanan teorik ve deneysel 1H ve ^{13}C NMR kimyasal kaymalar (TMS'e göre)

Karbon	Exp.	B3LYP	Hidrojen	Exp.	B3LYP
C(1)	153.21	163.39	H(7)	8.78	9.25
C(2)	126.32	132.54	H(8)	7.58	8.42
C(3)	142.12	146.47	H(9)	8.95	9.72
C(4)	122.32	125.1	H(16)	7.26	7.28
C(5)	150.35	160.9	H(17)	14.27	14.28
C(10)	168.28	178.13			
C(13)	167.15	171.61			



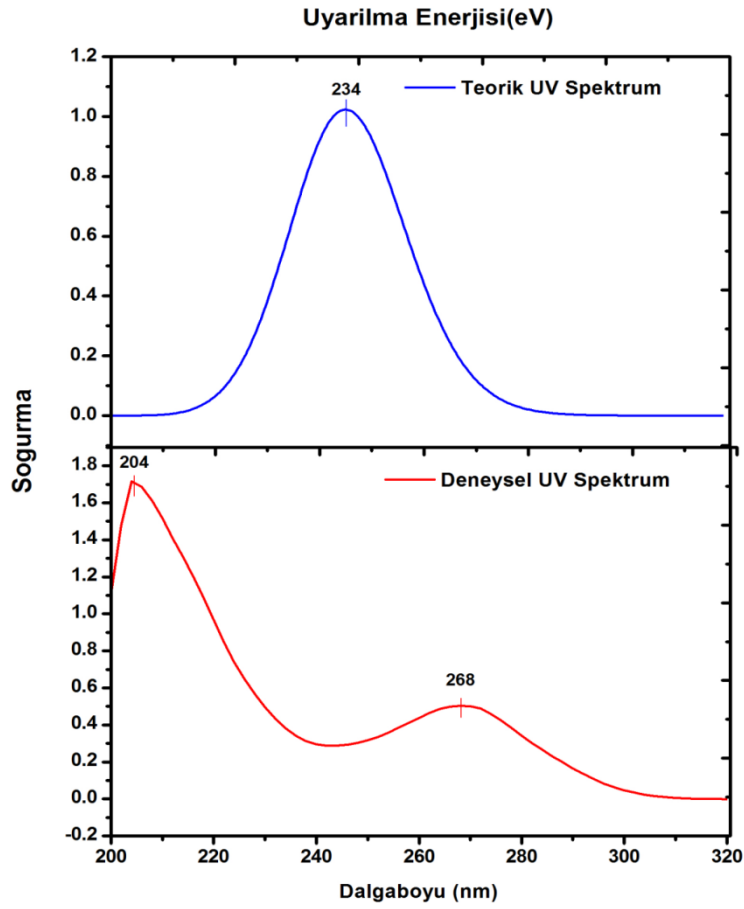
ekil 4.3.3,4-PDA molekülünün deneysel NMR spektrumu

4.7. 3,4-PDA Molekülünün UV Spektrumu

3,4-PDA'nın teorik ve deneysel UV spektrumları ekil 4.4'te gösterildi ve tahmin edilen UV spektrum sonuçları Çizelge 4.6'da verildi. Molekülün UV so urma spektrumu 190-400 nm aralı ındaki bölgede etanolde çözümlere kaydedildi Molekülün deneysel so urma bandı 268 nm'de kaydedildi teorik de er ise 234 nm olarak hesaplandı.

Çizelge 4.6. 3,4-PDA molekülünün gaz fazında ve etanol çözücüsünde hesaplanan dalgalırları (nm), uyarılma enerjileri (eV) osilatör kuvveti (f), mutlak enerji (Hartree) sınır orbital enerjileri (a.u.) ve dipol moment (Debye)

Etanol		Gaz		
(nm)	E(eV)	(nm)	E(eV)	f
204.59	6.06	234.54	5.2863	0.2393
268.51	4.61	219.18	5.6557	0.0281
		213.87	5.7971	0.0042



ekil 4.4. 3,4-PDA molekülünün teorik ve deneysel UV spektrumu

5. TARTI MA ve SONUÇ

3,4-PDA molekülü bir piridin türevidir ve piridin halkasına ba lı iki tane karboksil grup içerir. Piridinedikarboksilik asitler insan organizması için yararlı bile iklerdir ve vücutta gerekli olan bazı biyokimyasal olu umlarda rol oynarlar. PDA'ların bu yararları ve yapılan literatür çalı malarında 3,4-PDA ile ilgili teorik bir çalı ma olmaması nedeniyle bu çalı ma gerçekte tirildi.

Bu çalı mada 3,4-PDA molekülünün moleküler yapısı, titre im frekans analizleri (FT-IR, FT-Raman), NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) ve UV (Ultraviyole) spektroskopileri yardımıyla yapıldı. Teorik hesaplamaları ise Gaussian 09 paket programı ile gerçekte tirildi. Molekülün ilk olarak geometrik optimizasyonunu elde etmek adına olası 16 yapı için hesaplamalar yapıldı. Öngörülen 16 yapı için yapılan hesaplamalar sonucunda C1 yapısının minimum enerjiye sahip oldu u görüldü. Bu nedenle kararlı yapının C1 yapısı oldu na karar verildi ve tartı malar da bu yapı için gerçekte tirildi. Ayrıca molekülün dimer yapısı olu turulup bu yapı için de DFT/B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak geometrik parametreler ve titre im analizleri hesaplandı. C1 yapısı için hesapladı mız geometrik parametreler (ba uzunlu u, ba açısı,..) çalı ılan molekülün komplekslerinden elde edilen deneysel verilerle kıyaslandı. Kıyaslama sonucunda hesapladı mız de erlerin deneysel parametrelerle genellikle uyum içinde oldu u görüldü. Deneysel parametrelerle bazı de erlerin uyumsuz çıkmasının nedeninin kullandı mız deneysel parametrelerin çalı ılan molekülün komplekslerine ait olmasından kaynaklandı nı söyleyebiliriz.

Çalı manın devamında, C1 yapısı için titre im analizleri hem deneysel hem de teorik olarak gerçekte tirildi. Deneysel verilerimizi Perkin Elmer FT-IR System Spectrum BX spektrometresi ve FRA 106/S spektrometresi kullanılarak kaydedildi. Titre im hesaplamaları DFT/B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplandı. Titre im analizlerini kolayla tırmak için TED(Toplam Enerji Da ılımı) hesabı yapılp titre im türleri belirlendi. Ayrıca GaussView programından görsel olarak yararlanıldı. Hesaplanan ve deneysel olarak elde edilen sonuçları daha iyi görebilmek adına çizelge ve ekillere yer verildi. Hesaplanan titre im frekanslarının hem deneysel hem de literatürdeki karakteristik frekanslarla uyum içinde oldukları tespit edildi.

Son olarak molekülün ¹H ve ¹³C kimyasal kayma analizleri ve elektronik analizleri DFT/B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplandı. Elde edilen teorik sonuçlar deneysel parametreler ile kıyaslandı

KAYNAKLAR

- [1] J.L. York, in: T.M. Delvin (Ed.), Textbook of Biochem. with Clinical Correlations, Wiley, New York, 1992, p. 135.
- [2] K. McCann, J. Laane, J. Mol. Struct. 890 (2008) 346–358
- [3] P. Koczon, J. Cz. Dobrowolski, W. Lewandowski and A.P. Mazurek. J. Mol. Struct. 655 (2003), pp. 89-95
- [4] T. Whitfield, L. Zheng, X. Wang, A.J. Jacobson Solid State Sciences 3, 2001, 829-835
- [5] H.Xu, N. Zheng, H.Xu, Y., Wu, R. Yang, E. Ye and X. Jin, J. Mol. Struct. 606, 2002. 117-122
- [6] H-S. Wang, W. Shi, B. Zhai, J-G. Ma, J. Xia, P. Cheng, J. Mol. Struct. 833 (2007) 102–107
- [7] D. Braga, L. Maini, C. Fagnano, P. Taddei, M. R. Chierotti, R. Gobetto, Chem. A European Journal.
- [8] Nasuho lu, R., Tokmakçio lu, E., 1969. Modern Üniversite Fizi i, Ankara Üniversitesi, Ankara, s.169.
- [9] Erdik, E., 1998. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. Gazi Büro Kitapevi yayını, Ankara, s.531.
- [10] Hollas, M. J., 2002. Basic Atomic and Molecular Spectroscopy. The Royal Society of Chemistry, 184, UK.
- [11] <http://www.astro.virginia.edu.tr> (Eri im tarihi: Temmuz 2011).
- [12] Erdik, E., 1998. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. 531s. Gazi Büro Kitapevi yayını, Ankara.
- [13] Banwell, C.N., McCash, E.M., 1996. Fundamentals of Molecular Spectroscopy. 308p. Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, New Delhi.
- [14] Skoog. D. A., Holler, F. J. and Nieman, T.A., 1998, Enstrümental analizin ilkeleri.(Çev E.Kılıç, F. Köseoglu, H. Yılmaz). 846s. Bilim Yayıncılık, stanbul
- [15] Can, A.,Yüksek Lisans Tezi, stanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, stanbul
- [16] <http://w3.gazi.edu.tr/web/mkaracan/enstrumental/NMR%20spektroskopisi>

- [17] Bransden, B. H., and Joachim, C. J., 1983. Physics of Atom and Molecules. *Logman*, London.
- [18] Kutlu, N., "4-Amino-1H-Benzo[4,5]imidazo[1,2-c]pyrimidin-2-one bile i nin koordinasyon modları ve titre im frekanslarının Gaussian 03 ile incelenmesi." Yüksek Lisans Tezi, S.D.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- [19] Kaya, N., "Hofmann-benzoil klorür ve hofmann-sikloheksanon türü klatratların kırmızıaltı spektroskopisi ile incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009.
- [20] Woodward, L. A., 1972. „ Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spectroscopy, Oxford Uniyersty Press
- [21] Nakamoto, K., 1997, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 5th ed., Wiley, New York.
- [22] Davies, M., 1963, Infrared Spectroscopy and Molecular Structure, Elsevier, London.
- [23] Albert., N.L. , Keiser., W.E. and Szymanski., H.A. , 1970 , IR theory and practica of infrared spectroscopy. 2nd ed., Plenum press, NewYork.
- [24] Colthup, N.B. , Daly, L.H. , Wiberley, S.E. , 1964 , Introduction to Infrared and Raman spectroscopy , Academic press , NewYork
- [25] Rao , C. , 1963, Chemical Application of Infrared Spec., Academic Press Inc. NewYork.
- [26] Atkins, P.W., "Molecular Quantum Mechanics", 1997
- [27] Gans, P., 1971. Vibrating Molecules. *Chapman and Hall*, London
- [28] Ozdemir U., Karacan N., "Schiff Bases of Methanesulfanylhidrazin", 1999.
- [29] Çınar M., Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.
- [30] Karadeniz, S., Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [31] Süzgün, E.Ö., Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Üniversitesi, Ankara.
- [32] R.W. Hannan, J.S. Swinehart, Experiments in Techniques of Infrared Spectroscopy, Perkin-Elmer, 1974.
- [33] N. Sundaraganesan, S. Ilakiamani, H. Saleem, P.M. Wojciechowski, D. Michalska, Spectrochim. Acta. A 61 (2005) 2995.

- [34] D. Lin-Vein, N.B. Colthup, W.G. Fateley, J.G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, San Diego, 1991.
- [35] C. H. Kline and J. Turkevitch, *J. Chem. Phys.*, 1944,12, 300-310.
- [36] S. Roberts and M. Szwarc, *J. Chem. Phys.*, 1948, 16, 981-984.
- [37] Marion, Ramsay and Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, 73, 305.
- [38] E. A. Coulson, J. L. Hales and E. F. G. Herington, *J. Chem. Soc.*, 1951, 2125.
- [39] M. Silverstein, G. Clayton Basseler, C. Morill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Wiley, New York,1981.
- [40] Y. P. Singh, R. Das and R. A. Singh, *African J. Biochem*
- [41] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, John Wiley, New York, 2001 *Res.*, 1(2), 19, 2007.
- [42] K.L. Jayalakshmi, B.T. Gowda, *Z. Naturforsch.* 59A (2004) 491–500.
- [43] B.T. Gowda, S. Foro, H. Fuess, *Acta Cryst.* E63 (2007) 2338.

ÖZGEÇM

Adı Soyadı :Sibel B LG L

Do um Tarihi: 11.11.1984

Do um Yeri: OLTU/ERZURUM

E T M

Lise : Açıkö retim Lisesi (2003-2006)

Lisans : Celal Bayar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü-Manisa (2006-2010)

Yüksek Lisans : Celal Bayar Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü-Atom ve Molekül Fizi i
Manisa (2010-..)

B L MSEL FAAL YETLER

S. B LG L , A. ATAÇ, T. MAV , M. KARABACAK,"Synthesis, Spectroscopic and Theoretical Study on Some Metal (II) Halide Complexes of 3,4-Pyridinedicarboxylic Acid , 28th international Physics Congress, Bodrum, Mu la

A. ATAÇ, S. B LG L , T. MAV , M. KURT, "Synthesis and Vibrational Spectroscopic Study on Metal(II) Halide Complexes of 3,4 Pyridinedicarboxylic Acid" *Advavances n Applied Physics & Meterials Science Congress*, Kemer, Antalya

T. MAV , A. ATAÇ, S. B LG L M. KARABACAK," Synthesis, Experimental And Theoretical Ft-Ir Spectroscopic Analysis Of Nicotinic Acid N-Oxide Metal(II) Halide Complexes, 28th international Physics Congress, Bodrum, Mu la

A. ATAÇ, T. MAV , S. B LG L , M. KURT, "Synthesis and Vibrational Spectroscopic Study On Metal(II) Halide Complexes Ofnicotinic Acid N-Oxide" *Advavances n Applied Physics & Meterials Science Congress*, Kemer, Antalya