

**MATRİKS İZOLE KUMARİN VE İZOMERİK TÜREVLERİ
DEWAR KUMARİN VE KONJUGE KETENİN YAPISI
SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ VE
FOTOKİMYASAL REAKTİVİTESİ ÜZERİNDE
DENEYSEL VE TEORİK ÇALIŞMALAR**

Nihal KUŞ

DOKTORA TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Mayıs-2007

Bu çalışma Eskişehir Osmangazi Üniversitesi 200519010 No' lu Araştırma Projesi tarafından desteklenmiştir.

**Experimental And Theoretical Studies On Structure
Spectroscopic Properties And Photochemical Reactivity Of
Matrix Isolated Coumarin And Its Isomeric Derivatives
Dewar Coumarin And Conjugated Ketene**

Nihal Kuş

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Physics

May-2007

This work was funded by Eskisehir Osmangazi University Research Foundation (Research Project Number 200519010).

**MATRİKS İZOLE KUMARİN VE İZOMERİK TÜREVLERİ DEWAR
KUMARİN VE KONJUGE KETENİN YAPISI SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİ VE FOTOKİMYASAL REAKTİVİTESİ ÜZERİNDE
DENEYSEL VE TEORİK ÇALIŞMALAR**

Nihal Kuş

**Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisans Yönetmeliği Uyarınca
Fizik Anabilim Dalı
Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır**

**Danışmanlar: Yard. Doç Dr. Erol TAŞAL
Prof. Dr. Cemil ÖĞRETİR**

Mayıs-2007

Anneciğime
ve
Babacığım

Nihal Kuş' un DOKTORA tezi olarak hazırladığı “**Matriks İzole Kumarin ve İzomerik Türevleri Dewar Kumarin ve Konjuge Ketenin Yapısı Spektroskopik Özellikleri ve Fotokimyasal Reaktivitesi Üzerinde Deneysel ve Teorik Çalışmalar**” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye : Yard. Doç. Dr.Erol TAŞAL

Üye : Prof. Dr. Cemil ÖĞRETİR

Üye : Prof. M. Selami KILIÇKAYA

Üye : Prof. Dr. Gözen BEREKET

Üye : Yard. Doç. Dr. Zeki KARTAL

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Abdurrahman KARAMANCIOĞLU

Enstitü Müdürü

**MATRİKS İZOLE KUMARİN VE İZOMERİK TÜREVLERİ DEWAR
KUMARİN VE KONJUGE KETENİN YAPISI, SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİ VE FOTOKİMYASAL REAKTİVİTESİ ÜZERİNDE
DENEYSEL VE TEORİK ÇALIŞMALAR**

NİHAL KUŞ

ÖZET

Bu çalışmada laser aktif kumarin monomeri ($C_9H_6O_2$; 2*H*-1-benzopyran-2-one) 10K’ de katı argonda matriks izolasyon tekniği ile ayrıştırıldı. Molekülün titreşim frekansları deneysel ve teorik olarak elde edilerek sonuçları yorumlandı. Matriks gazında izole edilen kumarin monomeri uygun dalga boyundaki UV ($\lambda > 200$ nm) uyarılma sonucunda, bileşiğin fotoizomerizasyonu ilk kez açıklandı ve bu uyarılma sonucunda izomerik türevlerinin oluşmasıyla üç ana fotoreaksiyon gözlemlendi. Karakteristik CO bandının gözlenmesi fotoliz işleminin ana ürünlerinden biri olan Norrish I türü açık halka **keten** formunun oluşumunu açıkladı. Oluşan ketenin Z ve E konformasyonlarının spektrumları deneysel olarak gözlemlendi. İkinci ana ürün olarak, dekarbonilasyon sonucu matriks kafesinde oluşan ve kapalı bir halka olan **benzofuran** ile CO molekülü deneysel olarak gözlemlendi. Dewar form olarak açıklanan, çok hızlı bir şekilde meydana gelerek spektrumları kaydedilemeyen, 2-oxatricyclo[4.4.0.0^{1,4}]deca-5,7,9-trien-3-one molekülünün hemen ardından dekarboksilasyonun görülmesiyle üçüncü ana ürün olarak *bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5,7-tetraene (BOT)* ile CO_2 ’ nin ortaya çıktığı belirlendi.

Kumarin monomeri ve fotoliz sonucu ortaya çıkan ürünlerin (keten formu ile I ve II konformasyonları, benzofuran, 2-oxatricyclo[4.4.0.0^{1,4}]deca-5,7,9-trien-3-one, BOT) simetri koordinatlarının bulunmasıyla normal koordinat analiz hesapları yapıldı. DFT ve MP2 hesapları sonuçlarından elde edilen kuvvet sabitleri kullanılarak potansiyel enerji dağılımları (PED) bulundu.

Arı kristal kumarinin 25°C oda sıcaklığından başlamak üzere, 160°C' ye kadar düzenli olarak artan sıcaklıklarda spektrumları kaydedilerek, önemli değişikliklerin olduğu üç farklı sıcaklıktaki spektrumlar birbirleri ile karşılaştırılarak yorumları yapıldı.

Deneyisel verilerin yorumları, DFT/B3LYP fonksiyonu ve 6-311++G(d,p) ve *ab initio* MP2 metodunun 6-31G(d,p) ile 6-311++G(d,p) temel setleri kullanılarak gerçekleştirilen kapsamlı hesaplamalarla desteklendi. Deneyisel veriler ile hesaplanan veriler arasındaki uyum gözlenen spektrumların açıklanmasını kolaylaştırdı.

Anahtar kelimeler: Kumarin, Matriks izolasyon, Kırmızı altı Spektroskopisi, Keten, Benzofuran, Norrish I türü kırılma, Dewar form, DFT ve MP2 hesapları, Dekarbonilasyon, Dekarboksilasyon

**EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDIES ON STRUCTURE
SPECTROSCOPIC PROPERTIES AND PHOTOCHEMICAL REACTIVITY
OF MATRIX ISOLATED COUMARIN AND ITS ISOMERIC DERIVATIVES
DEWAR COUMARIN AND CONJUGATED KETENE**

NİHAL KUŞ

SUMMARY

In this study, laser active monomeric coumarin ($C_9H_6O_2$; 2*H*-1-benzopyran-2-one) has been isolated in solid argon at 14 K by using matrix isolation technique. Its vibrational frequencies obtained both experimentally and theoretically and these results were interpreted. Monomeric coumarin which is isolated in matrix gases is excited by in-situ UV ($\lambda > 215$ nm) and photoisomerization of the compound is reported for the first time. Isomeric derivatives were obtained due to the excitation and three main photoreactions were observed. The formation of the open-ring Norrish I Type **ketene** species that is one of the main product of photolysis is unequivocally demonstrated by the observation of the characteristic CO band. The spectra of Z and E conformations of ketene were experimentally observed. As a second main product, **CO** and closed-ring **benzofuran**, produced in matrix cage by decarbonylation were observed experimentally. Decarboxylation of the compound and formation of **bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5,7-tetraene (BOT)** and **CO₂**, with the Dewar form of molecule was formed as third the major product. The rapid formation of 2-oxatricyclo[4.4.0.0^{1,4}]deca-5,7,9-trien-3-one molecule which is defined as Dewar form made impossible to take the spectrum. But successive decarboxylation of this molecule revealed that **bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5,7-tetraene (BOT)** and **CO₂**.

Symmetry coordinates and results of normal coordinates analysis for the three predicted conformers of the ketene, benzofuran, and before BOT product emergent but invisible 2-oxatricyclo[4.4.0.0^{1,4}]deca-5,7,9-trien-3-one Dewar form and

bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5,7-tetraene (BOT) are calculated. Potential energy distribution (PED) was constructed using the force constants obtained by DFT and MP2 results.

The spectra of pure crystal coumarin were recorded at the temperatures uniformly increased starting from 25 °C to 160 °C and the spectra at three different temperatures are compared with each others.

Interpretation of the experimental data is supported by extensive DFT/B3LYP calculations performed with 6-311++G(d,p) basis set and *ab initio* MP2 method with 6-31G(d,p) and 6-311++G(d,p) basis sets. The excellent agreement between the calculated and experimental data facilitated the assignment of the observed spectrum.

Keywords: Coumarin, Matrix isolation, Infrared Spectroscopy, Keten, Benzofuran, Norrish I Type cleavage, Dewar form, DFT and MP2 calculations, Decarbonylation, Decarboxylation.

TEŞEKKÜR

- Çalışmalarım sırasında bilimsel katkıları ile bana yardımcı olan tez danışmanlarım Sevgili Hocalarım Sayın Prof. Dr. Cemil Öğretir ve Yard. Doç. Dr. Erol TAŞAL' a en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.
- Araştırma süresince büyük yardımlarını gördüğüm, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım yardımcı danışmanım Portekiz Coimbra Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Rui Fausto Martins Ribeiro da Silva Lourenço' ya ve Portekiz Kimya Araştırma Laboratuvarında çalıştığım sürece bana yardımcı olan Susana Breda , Agnieszka Kackor, Igor Reva, Susy Lopez, Susana Jarmelo, Ana Barboa, Andrea Gomez Zavaglia' ya;
- Canım oğullarım Levent ve Cengiz'e ve biricik yeğenim Eray'a;
- Bana maddi ve manevi her türlü desteği veren sevgili Anneciğime, Babacığım, sevgili kardeşim Hülya ve ablalarım Meral ve Müzeyyen' e;
- Bilgilerini paylaşan Anadolu Üniversitesi Kimya Bölümündeki Sevgili Hocamız Yard. Doç. Dr. Halil Berber'e
- Beni her zaman destekledikleri için Anadolu Üniversitesi ve Osmangazi Üniversitesindeki değerli hocalarıma ve arkadaşlarıma;

en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	iv
SUMMARY.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvi
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ.....	8
2.1. Titreşim Spektroskopisi.....	9
2.1.1. Kırmızı Altı Spektroskopisi.....	9
2.2. Moleküler Titreşim.....	10
3. TİTREŞİM ANALİZİNDE TEORİK YÖNTEMLER.....	12
3.1. Simetri ve Nokta Grubu.....	12
3.2. Normal Koordinat Analizi.....	16
3.2.1. İç Koordinatlar.....	20
3.2.2. Simetri Koordinatları.....	23
4. MATRİKS İZOLASYONU.....	26
4.1. Matriks İzolasyon Tekniği.....	27
4.2. Matriks İzolasyon Cihazı.....	29
4.3. Matriks İzolasyon Spektroskopisi.....	32
5. FOTOKİMYASAL OLAYLAR.....	34
5.1. Matriks Fotokimyası.....	38
6. MOLEKÜLER MODELLEME.....	40
6.1. Yarı DeneySEL Hesaplamalar.....	42
6.2. Ab-İnitio Hesaplamaları.....	42

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
6.2.1. Hartree-Fock Teorisi.....	43
6.2.2. Çok Parçalıklı Pertürbasyon Teorisi.....	45
6.3. Yoğunluk Fonksiyon Teori (DFT) Hesaplamaları.....	47
6.3.1. Temel Setler.....	50
6.3.2. Minimal Temel Setler.....	51
6.3.3. Split-Valans Temel Setler.....	52
6.3.4. Polarize temel setler.....	54
6.3.5. Difüz fonksiyonlar.....	54
6.3.6. Açık ve kapalı kabuk seçimi.....	57
7. MATERYAL VE METOD.....	58
7.1. Kırmızı Altı Spektroskopisi.....	58
7.2. Bilgisayarla Hesap Yöntemi.....	60
8. VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA.....	62
8.1. Kumarinin Yapısı ve Düşük Sıcaklıktaki IR spektrumu.....	62
8.2. Fotokimyasal Deneyler.....	82
8.3. Kumarin Fotokimyasının Mekanizması ve İlgili Moleküllerle Olan Benzerlikleri ve Karşılaştırmaları.....	141
8.4. Kumarinin Sıcaklığa Bağlı Spektrumları.....	145
8.4.1. Eriyik ve Kristal Durumdaki Kumarin Molekülünün IR Spektrumunun Yapısal Yorumu	148
9. SONUÇ.....	154
10. KAYNAKLAR DİZİNİ.....	156
ÖZGEÇMİŞ.....	170

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Savfa</u>
1.1 HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) ve LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) enerjileri.....	3
1.2 Uyarılmış tekli ve uyarılmış üçlü geçişler.....	4
1.3 Uyarılmış kumarinin sis-başa-baş ve trans-başa-baş dimer yapısı.....	5
3.1 Benzen molekülüne ait simetri eksenleri.....	13
3.2 Molekülün C_{2v} nokta grubunun simetri işlemlerine ait dönme hareketlerinin vektörel gösterimi.....	14
4.1 Matriks izolasyonu [Konuk molekülün (siyah elips) matriks gazı (beyaz daireler) tarafından tuzaklanması].....	26
4.2 Matriks izolasyon sisteminin şeması.....	30
4.3 Sıvı H_2 ile soğutulmuş matriks izolasyon krayostatı.....	31
4.4 Soğuk krayostat penceresi ve vakum odası.....	32
5.1 Organik moleküllerdeki elektronik geçişler.....	34
5.2 Norrish I türü homolitik kırılma	35
5.3 Asetonun karbon bağlarının kırılması.....	36
5.4 Norrish II türü kırılma.....	36
5.5 Organik keten molekülünün yapısı.....	37
5.6 Sikloheksanın fotoreaksiyonu.....	37

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.1 Yerel yoğunluk yaklaşımının şematik gösterimi.....	48
6.2 Açık kabuk (sınırsız) ve kapalı kabuk (sınırlı) modellerinde elektronların orbitallere yerleşimi.....	57
7.1 Örneğin yerleştirildiği Knudsen hücresi.....	58
7.2 Soğutucu gazın pompalanması.....	58
7.3 Portekiz Coimbra Üniversitesi Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarındaki matriks izolasyon deney seti.....	59
8.1 Kumarin molekülündeki atomların numaralandırılması.....	62
8.2 Eterdeki α -pironun uyarılması sonucu elde edilen fotoürün.....	63
8.3 IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry) tarafından düzenlenenden farklı olarak verilen kumarin molekülünün atom numaraları.....	64
8.4 α -piron (I) ve kumarin (II) molekül yapılarının karşılaştırmalı şeması.....	67
8.5 Kumarin molekülünün uygun kanonikal formları.....	67
8.6 1800-400 cm^{-1} bölgesinde kumarinin deneysel ve teorik spektrumu.....	70
8.7 10K'de argon matriksinde izole edilmiş kumarinin deneysel kırmızı altı spektrumunun karbonil titreşim bölgesi.....	84
8.8 10 K'de argon matriksinde izole edilmiş kumarinin 2370-2080 cm^{-1} bölgesindeki deneysel kırmızı altı spektrumları.....	87

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
8.9 Matrikste izole edilmiş kumarinin UV uyarılması ($\lambda > 200$ nm) sonucunda önerilen fotolitik reaksiyon yolları.....	88
8.10 Kumarinden türemiş açık halka keten konformasyonları.....	90
8.11 10 K'de argon matriksinde izole edilmiş kumarinin UV uyarılması ($\lambda > 200$ nm) sonucunda ortaya çıkan seçilmiş fotoürünlerin zamana bağlı popülasyonu.....	92
8.12 Monomerik kumarinin MP2'de hesaplanan yapısı ve matrikste izole edilmiş kumarinin fotokimyası ile ilgili olan bazı türleri.....	98
8.13 C-H düzlem dışı ve CO ₂ bükülme titreşimleri bölgesindeki fotoürünlerin ve kumarinin deneysel kırmızı altı spektrumları.....	111
8.14 Benzofurana uyarlanmış atom numaraları.....	127
8.15 Bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5,7-tetraene (BOT) molekülüne uyarlanmış atom numaraları	132
8.16 Dewar coumarin (2-oxatricyclo[4.4.0.0 ^{1,4}]deca-5,7,9-trien-3-one) molekülüne uyarlanmış atom numaraları.....	136
8.17 Kumarin ve α -pirondaki C-O α -bağının kırılmasının karşılaştırmalı potansiyel enerji grafiği	143
8.18 Açık halka keten konformasyonu.....	144
8.19 Kumarin molekülün 25°C (üst) ve 160°C (alt) sıcaklıklardaki sektrumları.....	147
8.20 Kumarinin 1800-1675 cm ⁻¹ bölgesinde ve 25, 70 ve 110°C sıcaklıklardaki spektrumu.....	150

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
8.21 Kumarinin 1450-1150 cm ⁻¹ bölgesinde ve 25, 70 ve 110°C sıcaklıklardaki spektrumu.....	151
8.22 Kumarinin 1150-1000 cm ⁻¹ bölgesinde ve 25, 70 ve 110°C sıcaklıklardaki spektrumu.....	152
8.23 Kumarinin 950-725 cm ⁻¹ bölgesinde ve 25, 70 ve 110°C sıcaklıklardaki spektrumu.....	153

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1 Simetri elemanları ve simetri işlemleri.....	13
3.2 Bazı nokta gruplarına ait simetri elemanları.....	15
3.3 C_s nokta grubuna ait karakter çizelgesi.....	16
6.1 Gaussian temel setlerinde kullanılan difüz fonksiyonları ve polarize fonksiyonlarının moleküllere uygulama listesi.....	56
8.1 Kumarin molekülü için deneysel (X-ray (Hsieh, et al., 2005)) ve hesaplanan [B3LYP/6-311++G(d,p) ve MP2/6-31G(d,p)] bağ uzunlukları ve bağ açıları (atom numaraları Şekil 8.3' de verilen) ile α -piron için hesaplanan [B3LYP/6-311++G(d,p)] yapısal parametreler.....	66
8.2 Kumarin için normal mod analizinde kullanılan simetri koordinatları.....	72
8.3 Kumarin molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p)' de hesaplanan frekansları, şiddetleri ve normal koordinat analiz sonuçlarından elde edilen potansiyel enerji dağılımları (PED).....	74
8.4 Kumarin molekülünün MP2/6-31G(d,p)' de hesaplanan frekansları, şiddetleri ve normal koordinat analiz sonuçlarından elde edilen potansiyel enerji dağılımları (PED).....	76
8.5 Monomerik kumarinin B3LYP/6-311++G(d,p) ve MP2/6-31G(d,p) düzeylerinde teorik hesaplanan frekans (cm^{-1}) ve şiddetlerinin (km mol^{-1}), 10 K' de argon matriksinde izole edilen kumarinin gözlenen kırmızı altı spektrumları ile karşılaştırılması.....	79
8.6 Kumarinin enerjileri ve önerilen fotoürünlerinin 1800-2500 cm^{-1} bölgesinde, MP2'de hesaplanan karakteristik spektrumları.....	101

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
8.7 MP2/6-31G(d,p)'de hesaplanan frekanslar ve kumarinin ilgili bazı foto ürünlerinin şiddetleri.....	103
8.8 Kumarinin belirlenen foto ürünleri için gözlenen frekansları (cm^{-1}) ve MP2/6-31G(d,p)'de hesaplanan frekansları (cm^{-1}) ile şiddetleri (km mol^{-1}).....	113
8.9 Kumarinin keten izomeri için normal mod analizinde kullanılan simetri koordinatları.....	117
8.10 Kumarinin keten izomerinin (konform I) B3LYP/6-311++G(d,p)' de hesaplanan frekasları, şiddetleri ve normal koordinat analizinden sonuçlanan potansiyel enerji dağılımları (PED).....	119
8.11 Kumarinin keten izomerinin (konform II) B3LYP/6-311++G(d,p)'de hesaplanan frekasları, şiddetleri ve normal koordinat analizinden sonuçlanan potansiyel enerji dağılımları (PED).....	122
8.12. Kumarinin keten izomerinin (konform III) B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplanan frekansları, şiddetleri ve normal koordinat analizinden sonuçlanan potansiyel enerji dağılımları (PED).....	125
8.13. Benzofuran için normal mod analizinde kullanılan simetri koordinatları	128
8.14. Benzofuranın B3LYP/6-311++G(d,p)' de hesaplanan frekasları, şiddetleri ve normal koordinat analizinden sonuçlanan potansiyel enerji dağılımları (PED).....	130
8.15. Bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5,7-tetraene için normal mod analizinde kullanılan simetri koordinatları	133
8.16. Bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5,7-tetraene (BOT) molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p)' de hesaplanan frekasları, şiddetleri ve normal koordinat analizinden sonuçlanan potansiyel enerji dağılımları (PED).....	135

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
8.17 2-oxatricyclo[4.4.0.0 ^{1,4}]deca-5,7,9-trien-3-one için normal mod analizinde kullanılan simetri koordinatları.....	137
8.18 2-oxatricyclo[4.4.0.0 ^{1,4}]deca-5,7,9-trien-3-one molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p)' de hesaplanan frekasları, şiddetleri ve normal koordinat analizinden sonuçlanan potansiyel enerji dağılımları (PED)	139

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
A	Ana eksene göre simetrik
as	Asimetrik
AM1	Austin Model 1
Ar	Argon
B	Ana eksene göre antisimetrik
B3LYP	Becke tipi 3-parametrelili hibrit fonksiyonun Lee-Yang-Parr korelasyon modeli
BOT	Bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5,7-tetraene
C_n	Simetri ekseni (n katlı dönme)
CHDY	Cyclohexa-1,3-dien-5-yne
DFT	Yoğunluk fonksiyon teorisi (Density Functional Theory)
FTIR	Fourier Transform Infared
GGA	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation)
GTO	Gaussian tipi orbital
HF	Hartree-Fock
HK	Hohenberg-Kohn
HOMA	Harmonik osilatörde aromatikliğin ölçüsü (Harmonic Oscillator Measure of Aromaticity)
HOMO	Dolu olan en yüksek enerjili orbital (Highest Occupied Molecular Orbital)
I	Frekans şiddeti
IR	İnfrared (Kızıl ötesi)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
K	Kelvin
LDA	Yerel yoğunluk yaklaşımı (Local Density Approximation)
LYP	Lee-Yang-Parr
MO	Moleküler orbital
MP2	2. derece Moller-Plesset pertürbasyon
PED	Potansiyel enerji dağılımı
RHF	Sınırlandırılmış Hartree-Fock (Restricted Hartree-Fock)
s	Simetrik
S_n	Yansımali dönme işlemi
S_0	Temel düzey
S_1	En düşük tekli uyarılmış düzey
SCF	Öz uyumlu alan teorisi (Self Consistent Field)
STO	Slater tipi orbital
T_1	En düşük uyarılmış üçlü düzey
UHF	Sınırlandırılmamış Hartree Fock (Unrestricted Hartree Fock)
UV	Ultra-Violet (Mor ötesi)
ZPVE	Sıfır nokta titreşim enerjisi (Zero Point Vibrational Energy)
ψ	Dalga fonksiyonu
λ	Dalga boyu

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
ν	Bağ gerilmesi
δ	Bükülme
γ	Salınım
τ	Burulma
σ	Yansıma işlemi
ζ	Zeta
'	Yatay simetri düzlemine göre simetrik olan
"	Yatay simetri düzlemine göre asimetrik

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Halkasında karbon dışında atomlar olan ve oksijen bileşiklerinden meydana gelen büyük heterosiklik aromatik yapılara Kumarin (Coumarin) adı verilir. Kapalı formülü $C_9H_6O_2$ olan molekülün IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry) adı 2H-1-benzopyran-2-one' dır. Moleküler ağırlığı 146,14 g/mol, erime noktası 69-71 °C ve kaynama noktası 301 °C' dir. Kolay sentezlenebilme, yüksek stabilite ve etkin ışık emisyon özellikleri nedeniyle boya özelliği gösterirler (Smyth, et al., 2006; Bush and Scott, 1981; Maeda, 1984; Kumar, et al., 1995; Raikar, et al., 2006; Christie, 2001). Kumarin molekülünün önemli fizyolojik etkileri olduğundan (pıhtılaşma önleyici, anti-osteopor aktiviteleri, anti-tümör, ritim bozukluğu, zayıf toksin, vb) biyoloji ve tıpta önemli yer tutarlar (O'Reilly, 1967; Kashman, et al., 1992.; Zhao, et al., 1997; Hirsh, et. Al., 2001; Bultink, et al., 2005). Doğal ürünler olan eskuletin, fraksetin, dafnetin ve onlarla ilgili diğer kumarin türevleri anti oksidan aktiviteler kadar iyi bir iltihap baskılayıcı olarak tanınırlar (Fylaktakidou, et al., 2004; Gacche, et al., 2006). Aynı zamanda kumarinler parfüm ve agro-kimyasalların üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (de Paula, et al., 2004).

1930 Yılıının başlarında Spath ve çalışma arkadaşları uzun süren çalışmalar sonucunda *Umbelliferae* ailesine ait bitkilerden elde ettikleri kumarin molekülünün yapısını aydınlattılar ve geniş izolasyon çalışmalarını başarıyla yürüttüler (Spath, et al., 1937; Spath and Keszler, 1937; Spath and Pailer, 1936) Spath' ın bu çalışmalarından sonra 1960 yılına kadar kumarin çalışmaları üzerinde geçici bir durgunluk dönemi yaşandı. 1960 yılının sonuna doğru kumarinin verimli uygulama alanlarının farkına varıldı ve son yıllarda yeniden yoğun araştırma çalışmaları yapılmaya başlandı.

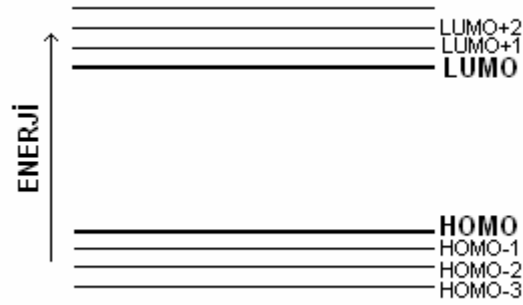
Farklı çözücülerdeki kumarin bileşiğinin kırmızı altı spektrumu Nyquist ve Settineri tarafından elde edilmiş (Nyquist and Settineri, 1990) ve Hsieh ve çalışma arkadaşları bu bileşiklerin spektrumlarını DFT/B3LYP/6-31G* temel setini kullanarak teorik olarak hesaplamışlardır (Hsieh, et al., 2005). Kumarinin, oksijen izotoplu etanol

çözücüsündeki raman spektrumu deneysel olarak Uesugi ve çalışma arkadaşları tarafından elde edilmiş ve bu türler için $1750\text{-}280\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki düzlem içi titreşim spektrumları da *ab initio* HF metodu kullanılarak hesaplanmıştır (Uesugi, et al., 1997). Bundan sonraki çalışmada, zaman ayarlı rezonans Raman spektroskopisi kullanılarak radikal anyon ile birlikte kumarinin en düşük uyarılmış üçlü düzeyi çalışıldı. Kumarinin UV çalışmaları 2005 yılında J. Preat ve çalışma arkadaşları tarafından yapılmış, NMR spektrum çalışmaları ise, 1975 yılında, N. J. Cussans ve T. N. Huckerby tarafından, 1976 yılında ise Ernst tarafından yorumlanmıştır (Cussans and Huckerby, 1975; Ernst, 1976; Preat, et al., 2005).

Bir dizi kumarin molekülünün elektronik yapısı 1993' te McCarthy ve Blanchard tarafından AM1 (Austin Model) ile incelenmiştir (McCarthy and Blanchard 1993). Geometrilere ve farklı değişken yan gruplara bağlı olma durumları ile birlikte temel düzey, ilk uyarılmış üçlü (iki elektronun spinlerinin eşleşmemiş olduğu moleküler elektronik durum) ve ilk uyarılmış tekli düzey (bütün elektron spinlerinin eşleşmiş olduğu moleküler elektronik durum) enerjilerini ve dipol momentlerini hesaplamışlar ve kumarinlerin optik davranışı ile ilgili karmaşıklığı göstermişlerdir. S_1 enerji düzeyine yakın elektronik durumların çokluğu ve üçlü enerji düzeyine geçtiği sistemler arası eğilimi nedeniyle kumarinlerin bir sınıf olarak fotofizik ve dinamik geçiş süreçlerinin araştırılmasında pek de ideal olmadıkları sonucuna varmışlardır.

Bir kaç yıl sonra, 21 kumarin türevinin (birbirlerinin yerine geçemeyen bileşik de dahil olmak üzere) elektronik yapısı ve diğer özellikleri UV fotoelektron spektrumları, UV-görünür spektroskopisi ve yarı deneysel MO teorik hesapları ile birlikte araştırılmış ve kumarinlerin ışıldama (lüminesans) özelliklerini belirleyen uyarılmış elektronik düzeylerinin S_1 düzeyi yakınlarında yüksek yoğunluğa sahip oldukları rapor edilmiştir. S_1 yakınlarındaki yüksek yoğunluk durumlarında bulunan kumarinlerin emisyon bantlarının geniş ve özelliksiz olduğu vurgulanmıştır (Novak and Kovac, 2000; Kovac and Novak, 2002). Ayrıca, asimetrik bantların olduğu 0-0 geçişinin bant şekli (özellikle gaz fazındaki moleküllerin titreşim geçişlerine maruz kaldığında aynı zamanda dönme

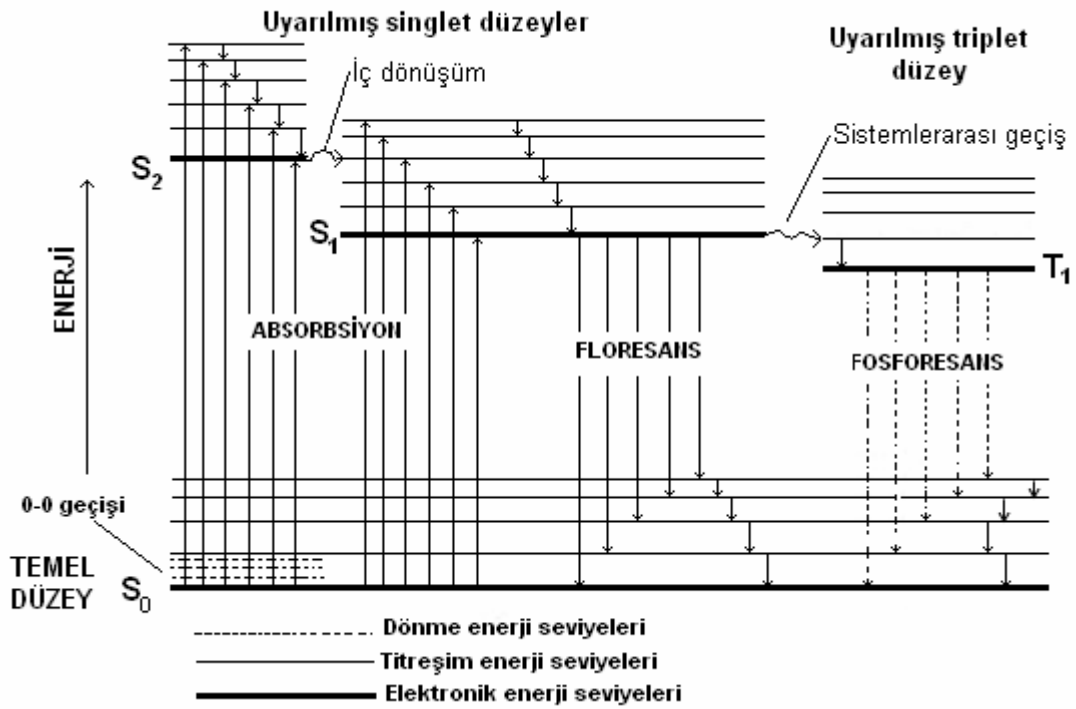
geçişlerine de maruz kaldığı temel düzeyde meydana gelen geçişler-Şekil 1.2) ve şiddet analizlerinden kumarindeki HOMO (dolu olan en yüksek enerjili moleküler orbital - Highest Occupied Molecular Orbital-ilk elektron koparılırken moleküle verilmesi gereken en az iyonlaşma enerjisi) ve HOMO-2' nin (HOMO enerjisinin altındaki ikinci orbital-üçüncü iyonlaşma enerjisi) bağ karakterlerine sahip olduğu belirtilirken, HOMO-1 (HOMO enerjisinin altındaki ilk orbital-2. iyonlaşma enerjisi) ve HOMO-3' te (HOMO enerjisinin altındaki üçüncü orbital-4. iyonlaşma enerjisi; Şekil 1.1) ise bağ karakterlerinin daha zayıf olduğu ifade edilmiştir (Novak and Kovač, 2000).



Şekil 1.1. HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) ve LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) enerjileri

Kumarinin fotofiziksel özellikleri hem deneysel hem de teorik olarak geniş bir şekilde araştırılmıştır (Seixas de Melo, et al., 1994; Harrigan, et al., 1976; Mantulin and Song, 1973; Chou, et al., 1992; Song and Gordon 1970). Deneysel olarak, kumarinin ilk uyarılmış tekli düzey enerjisinin 82 kcal mol^{-1} (28680 cm^{-1}) olduğu bulunmuştur (Hammond, et al., 1964). S_1 düzeyinin $n\pi^*$ karakterinde olduğu ve $S_2(\pi\pi^*)$ düzeyinin altında kaldığı, bu iki düzey arasındaki enerji farkının çözücü polaritesi ile azaldığı gösterilmiştir. İki ve üç süstitüe kumarinlerin $n\pi^*$ ve $\pi\pi^*$ durumlarının sırası değişebildiği açıklanmıştır (Seixas de Melo, et al., 1994). Üçlü katın en düşük üç uyarılmış düzeyinin S_1 düzeyi ile karşılaştırıldığında daha düşük enerjilere sahip olduğu; ilk iki üçlü durumların $\pi\pi^*$ karakterde ve üçüncünün ise $n\pi^*$ karakterde (bağ karakterleri Şekil 5.1' de gösterilmiştir) olduğu gösterilmiştir (Seixas de Melo, et al.,

1994; Harrigan, et al., 1976; Mantulin, et al., 1973; Chou, et al., 1992; Song and Gordon 1970; Hammond, et al., 1964; Graber, et al., 1969). 77 K' de etanol eter katı matriksinde en düşük üçlü enerji düzeyi 458 nm' de (21830 cm^{-1}) 0-0 bantlı fosforesansı arttırdığı yapılan çalışmalarda açıklanmıştır (Graber, et al., 1969). S_1 (Hammond, et al., 1964) ve T_1 (Graber, et al., 1969) düzeylerinin deneysel enerjileri hesaplanan değerler ile uyum içinde olduğu belirtilmiştir. (Seixas de Melo, et al., 1994).



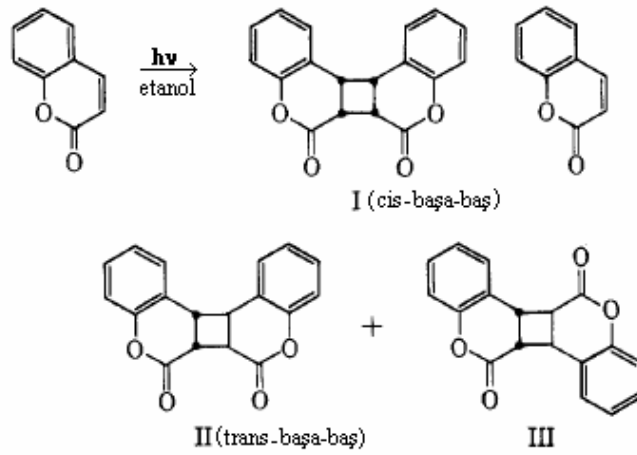
Şekil 1.2. Uyarılmış tekli ve uyarılmış üçlü geçişler

(S_0 temel düzey enerjisi, S_1 ve S_2 birinci ve ikinci elektronik tekli halinin enerjisi, T_1 birinci elektronik üçlü halinin enerjisini gösterir).

Kumarin fotokimyası şimdiye kadar birçok çalışmanın da konusunu oluşturmuştur. Çözücü içindeki kumarinin fotokimyasal dimerizasyonu 1960' lardan beri organik fotokimyada iyi bilinen bir reaksiyondur (D'Auria, et al., 2004 ve içindeki referanslar). Benzen gibi polar olmayan çözücülerde uyarılmış tekli kumarinin temel durumdaki kumarin ile etkileşimi sadece kendiliğinden sönmelenmeye yol açar

(Hammond, et al., 1964). Etanol gibi polar çözücülerde uyarılmış tekli kumarinin temel durumdaki kumarin ile etkileşimi hem kendiliğinden sönümlenmeye hem de *sis*-başa-baş (*cis*-head-to-head) dimer oluşumuna yol açar. Benzofenon gibi üçlü duyarlaştırıcıların varlığında ise *trans*-başa-baş (*trans*-head-to-head) dimer oluşur (Şekil 1.3).

Duyarlaştırılmış reaksiyonlarda uyarılmış üçlü duyarlaştırıcıdan enerji transferi ile üçlü kumarin üretilir. Diğer taraftan, çok seyreltik direkt reaksiyonlarda, kumarindeki sistemlerarası geçişler kendiliğinden sönüm ile yarışabilir ve *trans*-başa-baş dimer duyarlaştırıcı içermeden üretilir (Hammond, et al., 1964).



Şekil 1.3. Uyarılmış kumarinin *sis*-başa-baş ve *trans*-başa-baş dimer yapısı

Yakın zamanlarda zincir reaksiyonunun iki-foton uyarılmış işlem olduğu ve bu işlemin foto-tersinir olduğu gösterilmiştir (Kim, et al., 2003). Gaz haldeki kumarininin ArF (argon fluoride) uyarıcı lazer ($\lambda = 193,3$ nm) tarafından ışınlaması bileşenin dekarbonilasyonu ve benzofuranın ikinci fotoürün olmasıyla sonuçlanır (Yatsushashi and Nakashima, 2000) Üçlü durum, floresans ve kumarinin radikal katyonu geçiş spektrumlarında gözlenmediği gibi azotun etkin olarak eklenmesi, benzofuranın oluşumunu engellemekte ve bu bileşenin yüksek titreşimle uyarılmış durumdaki kumarinden elde edildiğini göstermektedir. Ayrıca, titreşim durumundaki sıcak

kumarinin iki-foton dekarbonilasyon reaksiyonunda bir ara ürün olduğu sonucuna varılmıştır (Yatsushashi and Nakashima, 2000). ArF uyarıcı lazer ışınlaması 1100 K' de flaş vakum pirolizinde gözlemlenen ile benzer bir reaksiyon sonucu vermiştir (Reichen, 1977).

Bu çalışmada kumarin monomerinin yapısı, matriks izolasyon yöntemi ile atomların, moleküllerin veya iyonların soy gazla reaksiyona girmeden çok seyreltik şekilde matriks kafesinin hücre kısımlarına tuzaklanması prensibine dayanarak bir seri deneyler yapılarak aydınlatılmaya çalışılmış ve bunun için aşağıdaki süreçler amaçlanmıştır;

- yeni reaktif türleri çalışmak ve oluşturmak,
- reaktif türlerin yapılarını incelemek,
- kimyasal değişim mekanizmalarını açıklamak ve ara reaksiyonları belirleyerek direk olarak gözlemek,
- ortamının etkisiyle kararlı hale gelebilen moleküllerin özelliklerini araştırmak,
- türler arasındaki zayıf tepkimeleri çalışmak ve moleküler karışımları incelemek,
- molekül konformasyonlarını dondurmak ve incelemek.

Matriks izolasyon yöntemi son zamanlarda sıkça kullanılmaya başlamış ve çalışma gruplarında artış gözlenmiştir. Pek çok araştırmacılar düşük sıcaklıklarda yaptıkları çalışmalarda moleküllerin yapılarını incelemişler ve uyarılma ile yeni fotoürünler elde ederek yeni moleküllerin oluşumunda başarı sağlamışlardır.

Bu çalışma Portekiz-Coimbra Üniversitesi Kimya araştırma laboratuvarında bulunan matriks izolasyon deney setinde yapılmış ve kumarin molekülü çok düşük sıcaklıkta argon matriksinde gaz fazında ilk defa çalışılmıştır. Molekülün titreşimsel özellikleri ile birlikte yapısı aydınlatılmış ve bu deney şartları altında bileşiğin fotokimyası çalışılmıştır. Yapılan deneysel çalışmada, monomerik kumarin 10 K' de

izole edilerek titreşim frekansları gözlenmiş ve yorumlanmıştır. UV içeren ($\lambda > 200$ nm) fotoliz reaksiyon yolları ilk defa araştırılarak yeni fotoürünler elde edilmiştir. Kumarin molekülü, molekülün uyarılmasıyla elde edilen fotoliz ürünleri ve ürün konformasyonlarının titreşim frekansları deneysel olarak bulunmuştur.

Bu çalışmada, düşük sıcaklıkta Ar soygaz matriksinde ayrıştırılmış monomerik kumarinin fotokimyası üzerine yoğunlaşmıştır. Matriks gazında izole edilmiş kumarinin titreşimsel özellikleri, yapısı ve olası fotoürün çeşitleri araştırılarak, deneysel verilerin yorumlanması geniş DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p), MP2/6-31G(d,p) ve MP2/6-311++G(d,p) hesaplarıyla desteklenmiştir.

Kartezyen kuvvet sabitinin uygun molekül simetrisine dönüşümü Schachtschneider (Schachtschneider, 1969) tarafından tanımlanan normal koordinat analizinin hesaplanmasıyla belirlenmiş ve iç koordinatlar bulunmuştur. Bu analizde kullanılan simetri iç koordinatları Pulay ve çalışma arkadaşları tarafından tanımlanmıştır (Pulay, et al., 1979). Potansiyel enerji dağılım (PED) matrisleri (Keresztury and Jalsovszky, 1971) kuvvet sabit matrisleri ile birlikte BALGA programı kullanılarak %10' dan büyük matris elemanları için hesaplanmış ve bu hesaplar yapılırken seçilen simetri koordinatlarına dayanarak tanımlanan farklı titreşimler kullanılmıştır.

2. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

Molekül, iki veya daha fazla atomun bir araya gelerek kararlı bir yapı meydana getirmesi ile oluşur. Elektromanyetik ışınım ile madde arasındaki etkileşmeyi inceleyerek moleküllerin geometrik ve elektronik yapılarını, aralarındaki etkileşmeyi vb. birçok bilgiyi elde etmek için kullanılan bir yöntemdir. Molekül, elektromanyetik dalgayla etkileştiğinde, sahip olduğu enerji miktarı bu dalgayı soğurması ve salması ile değişir. Soğurulan ve salınan elektromanyetik dalganın frekansı ve bant şiddeti, molekülün bağ uzunlukları, bağ kuvvetleri ve kararlılığı gibi önemli bilgilere ulaşmamızı sağlar.

Serbest bir molekülün toplam iç enerjisi, elektron hareketi, dönme hareketi ve titreşim hareketi olarak adlandırılan üç tip harekete karşılık gelen enerjilerin toplamı şeklinde ifade edilebilir. Born-Oppenheimer adı verilen bu yaklaşımın ana hattını oluşturan ifade, elektronların kütesinin çekirdeklerin kütesinden çok daha küçük olmasıdır. Bu nedenle elektronik enerji, çekirdek enerjisine göre çok büyük olduğundan ikisi arasındaki etkileşme ihmal edilir. Sonuçta toplam enerji, çekirdek ve elektron enerjilerinin toplamı şeklindedir. Çekirdek enerjisi de çekirdeklerin titreşim ve molekülün bütününe dönme hareketinden kaynaklanır. Titreşim enerjisi dönme enerjisinden yaklaşık 10^3 kat büyük olduğundan Born-Oppenheimer yaklaşımına göre etkileşme ihmal edilir.

Molekülün saf dönme spektrumu mikrodalga spektroskopisi ile, titreşim ve titreşim-dönme kırmızı altı (IR) spektroskopisi ile, elektronik spektrumu ise görünür ve mor-ötesi (UV) spektroskopisi ile incelenir. Dönme ve titreşim spektroskopileri ayrıca farklı bir teknik olan Raman spektroskopisi ile de incelenebilir.

2.1. Titreşim Spektroskopisi

Titreşim spektroskopisi (IR ve Raman), maddenin kırmızı altı ışınlarını absorblaması veya yayması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. Homo nükleer moleküller (N_2 , O_2 ve Cl_2 gibi) hariç bütün moleküller kırmızı altı ışınlarını absorplar ve kırmızı altı spektrumunu verirken homo nükleer moleküller de Raman' da sinyal verirler.

Moleküller üzerlerine düşen elektromanyetik enerjiyi absorplar. Bu arada bağın gerilmesi sonucu atomlar birbirine yaklaşır veya uzaklaşır. Eğer atom sayısı ikiden fazla ise bağlar arasındaki açı değişir. Moleküldeki bağlar, açılar ve kütleler (atomlar) farklı olduğu için her birinin titreşim enerjisi de farklıdır.

2.1.1. Kırmızı altı spektroskopisi

Kırmızı altı spektroskopisi yöntemi ile kırmızı-altı bölgedeki elektromagnetik dalganın madde ile etkileşimi sonucu soğurulan ışın incelenerek molekülün yapısı hakkında bilgi edinilir. Kırmızı altı spektroskopisi üç bölgede incelenir.

Uzak-kırmızı altı bölgesinde ağır atomların titreşimleri ve örgü titreşimleri incelenir. Bu bölge $200-10\text{ cm}^{-1}$ aralığındadır. Yakın-kırmızı altı bölgede molekül titreşim frekanslarının üsttonları ve harmonikleri $12000-4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında incelenir. Orta-kırmızı altı bölge $4000-200\text{ cm}^{-1}$ aralığındadır. Çoğu moleküllerin titreşimi orta-kırmızı altı bölgesine düşer. Bu nedenle genellikle orta-kırmızı altı bölge söz konusudur. Kırmızı altı spektroskopisinde bir titreşim frekansının gözlenebilmesi için molekülün değişen bir elektrik dipol momentinin olması gereklidir. Molekülün titreşimi sırasında değişen dipol moment ile elektromagnetik dalganın elektrik alan bileşeni

etkileşir ve enerji alışverişi olur. Dolayısıyla enerji seviyeleri arasında geçişler meydana gelir. O halde geçiş olabilmesi için ;

$$\mu_{nm} = \int \Psi_n^* \mu_{nm} \Psi_m d\tau \neq 0 \quad (2.2.1)$$

olmalıdır. Ψ_n ve Ψ_m üst ve alt taban titreşim dalga fonksiyonları , μ elektrik dipol momenti, $d\tau$ ise hacim elemanıdır. Geçiş momenti, geçiş esnasındaki ışımanın şiddetini belirler. Şiddet ise μ_{nm} ' in büyüklüğünün karesiyle orantılıdır. Bu şiddet, klasik düşüncedeki dipol momentin titreşim genliğine karşılık gelmektedir. Benzer şekilde, klasik düşüncede genliğin sıfır olduğu geçiş yasaklanmışsa, kuantum mekaniksel olarak $\mu_{nm} = 0$ ise bu soğurma da yasaklanmıştır.

Günümüzde, kırmızı altı spektrometrelerinin kayıt hızının düşüklüğü, dalga boyu kalibrasyonu ve duyarlılığın azlığı gibi bazı sorunların giderilmesini sağlamak amacıyla, Fourier Dönüştürücü Kırmızı Altı Spektroskopisi kullanılmaktadır (FTIR). Bu spektroskopi cihazında her dalga tek tek taranmadığı için spektrum çok daha hızlı alınabilmekte ve yarık kullanılmadığı için duyarlık değişmeden yüksek ayırmalı bir spektrum elde edilmektedir.

2.2. Moleküler Titreşim

Moleküldeki her bir atomun konumunu ve hareketini tanımlamak için üç kartezyen koordinat kullanılırsa, N atomlu bir molekülü tanımlamak için toplam 3N kartezyen koordinat gerekecektir. Bu koordinatların tümü (3N) sistemin serbestlik derecesini belirtir. Molekülün 3N serbestlik derecesinin üçü tüm sistemin ötelenme hareketlerine, diğer üçü ise dönme hareketlerine bağlı olduğundan için N atomlu molekülün titreşim serbestlik derecesi 3N-6 olarak bulunur. Molekül lineer ise, moleküler dönme hareketi moleküler eksene dik çizilebilen sadece iki eksen etrafında

oluşabilir. Böylece lineer moleküller için 3 tam öteleme ve 2 tam dönme toplam $3N$ serbestlik derecesinden çıkarılır ve $3N-5$ i titreşim serbestlik derecesi kalır.

Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi oldukça karışıktır. Bir molekülün titreşimini “normal titreşim” dediğimiz, molekülün bütün atomlarının aynı fazda ve aynı frekansta yaptıkları titreşim hareketi ile inceleyebiliriz. Bir moleküler sistemde her normal titreşim sonucunda titreşimsel enerji seviyeleri oluşur ve seçim kuralı uygun ise, titreşimsel enerji seviyelerindeki $v=0 \rightarrow v=1$ geçişine karşılık gelen absorpsiyon bandı gözlenir. Bundan başka overton ve kombinasyon bandları da gözlenebilir. Bu bandların şiddetleri, normal titreşim bandlarına göre daha küçüktür. Fakat, zc etkisi ve sıcaklık etkisi gibi durumlarda bu bandların şiddetleri rezonans ile artabilir (Kuş, 1998).

3. TİTREŞİM ANALİZİNDE TEORİK YÖNTEMLER

Moleküllerin yapılarının belirlenmesinde özel önem taşıyan normal titreşim kiplerini ve frekanslarını belirlemede simetri ve normal koordinat analizi olmak üzere iki teorik analiz yöntemi kullanılır (Woodward, 1972; Levine, 1991).

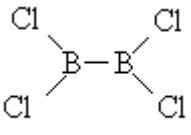
3.1. Simetri ve Nokta Grubu

Spektroskopi, elektronik yapı ve kimyasal reaktivitelerin bir çok alanlarında temel olan simetrinin göz önüne alınması ile molekülün yapı tayininde çok önemli rol oynar. Uzun yıllar, spektroskopi araştırmalarında bulunan araştırmacılar simetri terimlerini kullanarak moleküler titreşimleri tanımlamışlardır. İzole edilen bir molekülün simetrisinin tanımlanması nokta simetrisi olarak adlandırılır ve sistemin genel bir noktası hakkında (genellikle molekülün yerçekimi merkezinden dışarıya doğru) dönüşüm işlemlerini belirtir (Drago, 1992).

Bir moleküle verilen hareketten sonra eşdeğer veya özdeş konum elde ediliyorsa bu harekete simetri işlemi denir. İşlem sonucunda molekülün ağırlık merkezi değişmez, sadece aynı cins atomların yerleri değişir. İki ayırt edilemez durumda bulunan molekül eksen etrafında 180° dönmüştür. Bu dönme simetri işlemi ile ilgilidir ve simetri elemanı dönme eksenini olarak adlandırılır. Simetri elemanları simetri işleminin durumuna göre, çizgi, nokta veya düzlem olabilir.

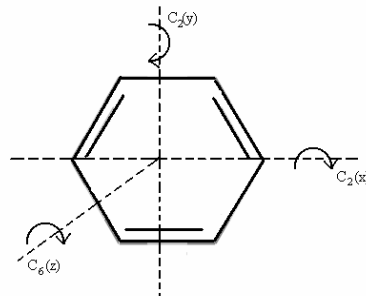
Nokta simetrisi için beş tip simetri elemanı vardır: Simetri merkezi , Özdeşlik , Dönme eksenini , Düzlemden yansıma , Eksen etrafında dönü ve yansıma.

Çizelge 3.1. Simetri elemanları ve simetri işlemleri

Simetri Elemanları		Simetri İşlemleri	Örnekler
Sembol	Tanımlama		
E	Özdeşlik	360 ° dönü	Bütün moleküller
σ	Simetri Düzlemi	Düzlemden yansıma	H ₂ O, BF ₃ (düzlemsel)
$\bar{I}$	Simetri Merkezi	Merkezden Terslenme	
C_n	Simetri Eksen	360/n derece eksen etrafında dönü	NH ₃ , H ₂ O
S_n	Simetrinin dönü-yansıma eksen	360/n derece eksen etrafında dönü ve düzlemden yansıma	Etan, ferrocen (karışık yapılar)

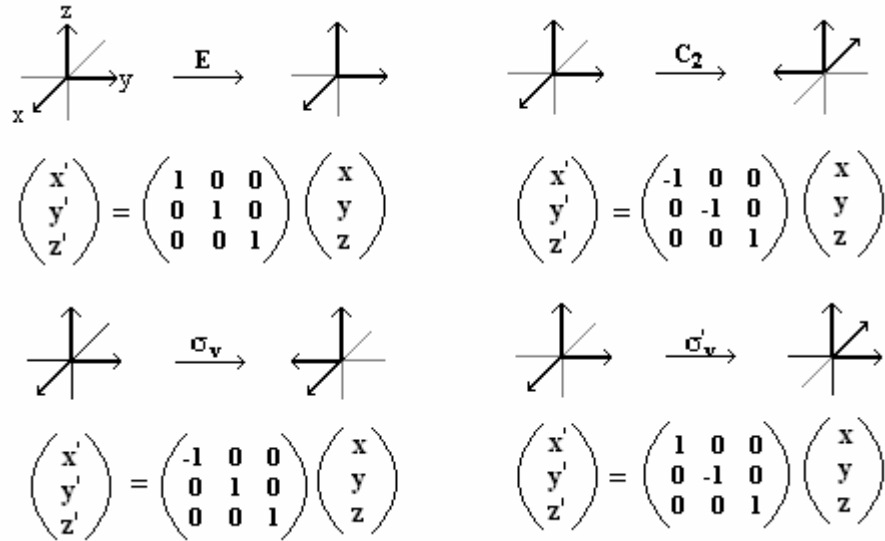
Bir nokta grubu tüm simetri işlemlerinin birleştirilmesiyle oluşur. Nokta grubundaki bir molekül sadece bir simetri elemanına (C_n) ve bir n-katlı dönme eksenine sahiptir. Bir eksen etrafında 360° dönen bir cisim kendisini tekrarlar. Bu durum, C_1 simetri elemanına göre cisim çevirerek bir simetri işleminin yapılmış olduğunu belirtir. Eğer bir cisim belirli bir eksen etrafında 360° dönerken kendisini birden fazla tekrarlıyorsa o cisimde yüksek dereceli bir simetri eksenine vardır. Örneğin, benzen molekülünde 1 tane C_6 , 6 tane C_2 simetri eksenine vardır.

Şekil. 3.1.' de görüldüğü gibi C_6 simetri eksenine z-ekseni ile iki tane C_2 simetri eksenine x ve y eksenleri ile çakışmaktadır. Diğer simetri eksenleri köşegenler ve kenar ortaylarından geçmektedir.



Şekil 3.1. Benzen molekülüne ait simetri eksenleri

Örneğin, C_n dönme ekseninde yatay düzlemde yansıma yapan trans-dikloroetilen C_{nh} (bir tane simetri ekseni ve yatay simetri düzlemi var) nokta grubuna aittir. Su gibi moleküller C_{nv} (Sadece bir tane simetri eksenine sahip ve dikey simetri düzlemleri var) tane nokta grubunu içerirler. Burada v dikey düzlemde yansımayı belirtir. SO_2Cl_2 molekülü sadece bir kez eksen etrafında dönü ve iki σ_v düzlemde dikey yansıma işlemi gerçekleştirir. Bir molekülde bütün simetri elemanlarını içeren nokta grubu tanımlanabilir. Örneğin H_2O molekülü bir C_2 eksenine ve iki dikey düzleme sahiptir. Bu da bize C_2' den başka C_{2v} nokta grubunu da içerdiğini belirtir.



$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

Şekil 3.2. Molekülün C_{2v} nokta grubunun simetri işlemlerine ait dönme hareketlerinin vektörel gösterimi

Şekil 3.2, x , y ve z vektörlerinde yerleşen H_2O molekülünün dönme hareketleri gösterilmiştir. x , y , z' deki simetri işlemlerinin etkileri $+1$ ve -1 olarak verilmiş ve C_{2v} nokta grubunun olası işlemcileri belirtilmiştir.

Çizelge 3.2. Bazı nokta gruplarına ait simetri elemanları

Nokta Grubu	Simetri Elemanı ^a	Örnekler
C_1	Simetrisi yok	SiBrClFI
C_2	Bir C_2 eksen	H_2O_2
C_{nh}	Bir n-katlı eksen, n-katlı eksene paralel olan bir yatay σ_v düzlemi	Trans- $C_2H_2Cl_2$ (C_{2h})
C_{2v}	Bir C_2 eksen, iki σ_v düzlemi	H_2O , SO_2Cl_2 , $SiCl_2Br_2$
C_{3v}	Bir C_3 eksen, üç σ_v düzlemi	NH_3 , CH_3Cl , $POCl_3$
D_{2h}	Hepsi dik üç C_2 eksen, iki σ_v düzlemi, bir σ_h düzlemi	N_2O_4 (düzlemsel)
D_{3h}	Bir C_3 , üç C_2 eksen (C_3 'e dik), üç σ_v düzlemi, bir σ_h düzlemi	BCl_3
D_{2d}	üç C_2 eksen, iki σ_d düzlemi, bir S_4 (bir C_2 ile çakışan)	$H_2C=C=CH_2$
T_d	Hepsi birbirine dik üç C_2 eksen, dört C_3 , altı σ , üç S_4 (C_2 içeren)	CH_4 , $SiCl_4$

^a Bütün nokta grupları E özdeşlik elemanı içerir.

D_n nokta grubu C_n eksenine ek olarak nC_2 paralel eksenini de içerdiğini belirtir. Bu durumdan dolayı D_n nokta grubu C_n nokta grubundan daha büyük bir simetriye sahiptir. Bir D_n molekülü D_{nh} nokta grubuna ait C_n eksen ve paralel yatay düzlemden yansıma işlemine sahiptir (Kettle, 1995).

Çizelge 3.2, bazı yaygın nokta gruplarını içeren simetri elemanlarını ve onları örnekleyen molekülleri göstermektedir. Bu çizelgeden de gördüğümüz gibi C sembolü molekülün sadece bir dönme eksenine sahip olduğunu, D_n sembolü nC_2 eksen ve n-katlı eksene sahip olduğunu, D_4 nokta grubunun ise bir C_4 eksen ve dört C_2 eksen içerdiğini belirtmektedir (Landau and Lifshitz, 1977).

Çizelge 3.3' te C_s nokta grubuna ait indirgenemez karakter gösterimleri yapılmış ve A harfi ile gösterilmiştir. C_s nokta grubu iki işlemten oluşur: E ve σ_h . Burada h iki sayı ile düzenlenir, sınıf sayısı ikidir ve iki tane indirgenemez karakter gösterimi vardır.

Çizelge 3.3. C_s nokta grubuna ait karakter çizelgesi

C_s	E	σ_h	Doğrusal, Dönmeler
A'	1	1	x, y, R_z
A''	1	1	z, R_z, R_y

Optikçe aktif bir bileşikte bulunan tek simetri eksenini C_n ' dir. Bu tür bileşikler simetrik yapıdadır ve $n=1$ olduğu durumda molekül asimetriktir. S_n simetri elemanı içeren moleküller optikçe aktif olamazlar. Simetri işlemi dipol momentin yönünü değiştirmez. Birden fazla simetri içeren moleküllerin dipol momenti olmaz (Simetri eksenini olmaksızın yalnız σ -düzlemi içeren moleküllerin dipol momenti olabilir).

3.2. Normal Koordinat Analizi

N atomlu bir molekül $3N-6$ normal titreşime ve bunun sonucunda $3N-6$ normal titreşim frekansına sahiptir. Bir molekülün kinetik ve potansiyel enerji ifadelerini yazarak normal titreşim frekanslarını hesaplamak mümkündür.

Küçük yer değiştirmeler için molekülün titreşim hareketi dönme hareketinden bağımsız olarak incelenebilir. Klasik mekaniğin küçük titreşimler için verdiği çözüm kuantum mekaniği çözümünden daha kolaydır. Harmonik osilatör yaklaşımında moleküler model, ağırlıksız yaylarla bir arada tutulan nokta kütleler grubu olarak kabul edilmektedir. Bu durumda molekülün kinetik enerjisi şu şekilde verilir;

$$2T = \sum_{\alpha=1} m_{\alpha} \left[\left(\frac{d\Delta x_{\alpha}}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta y_{\alpha}}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta z_{\alpha}}{dt} \right)^2 \right] \quad (3.2.1)$$

Burada $\Delta_x, \Delta_y, \Delta_z$ molekülün kartezyen koordinatlardaki yer değiştirmesini gösterir.

$$q_1 = \sqrt{m_1 \Delta x_1}, \quad q_2 = \sqrt{m_2 \Delta y_2}, \quad q_3 = \sqrt{m_3 \Delta z_3}, \quad q_4 = \sqrt{m_4 \Delta x_4}$$

şeklindeki kütle ağırlıklı yer değiştirme koordinatları kullanılırsa, kinetik enerji aşağıdaki basit denklemlerle verilir:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 \quad (3.2.2)$$

Molekülün potansiyel enerjisi yalnız titreşim hareketi ile ilgilidir ve molekülün denge konumundan sapmasının bir fonksiyonudur. Sistemin potansiyel enerjisi küçük yer değiştirmeler için Taylor serisine açıldığında

$$V(q_1, q_2, \dots, q_N) = V_0 + \sum_i^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \dots \quad (3.2.3)$$

elde edilir.

Denge konumunda enerjinin sıfır seçilmesi ile V_0 terimi ortadan kalkar. Denge konumunda atomlar minimum enerjiye sahip olduklarından $\partial V / \partial q_i = 0$ olduğu için ikinci terimde sıfırdır. Titreşimin yeterince küçük genlikleri için yüksek dereceden terimler (kübik, kuadratik vb.) ihmal edilebilir. Bu durumda potansiyel enerji;

$$2V = \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j \quad (3.2.4)$$

olarak yazılabilir. f_{ij} kuvvet sabiti olarak adlandırılır ve

$$f_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \quad (3.2.5)$$

olarak verilir.(3.2.5) eşitliğinden görüldüğü gibi $f_{ij} = f_{ji}$ ' dir. Bu açıklamalar dikkate alınarak sistem için Lagrange hareket denklemi aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} \right) + \frac{\partial V}{\partial q_j} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, 3N \quad (3.2.6)$$

T ve V ifadeleri bu eşitlikte yerine yazılırsa,

$$\sum_{i=1}^{3N} \ddot{q}_{ij} + \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_i = 0 \quad j = 1, 2, 3, \dots, 3N \quad (3.2.7)$$

eşitliği elde edilir. Bu ikinci dereceden $3N$ lineer eşitliğin tek çözümü;

$$q_i = A_i \cos(\lambda^{1/2} t + \varepsilon) \quad i = 1, 2, 3, \dots, 3N \quad (3.2.8)$$

olur. Burada A_i , λ ve ε uygun bir şekilde seçilen sabitlerdir. Bu çözüm (3.2.7) eşitliğinde yerine yazılırsa,

$$\sum_{i=1}^{3N} (f_{ij} - \delta_{ij} \lambda) A_i = 0 \quad j = 1, 2, \dots, 3N \quad (3.2.9)$$

bulunur. Burada δ_{ij} Kronecker sembolüdür. $i = j$ için $\delta_{ij} = 1$ ve $i \neq j$ için $\delta_{ij} = 0$ ' dır. Bunlar dikkate alındığında (3.2.9) denkleminin çözümü aşağıdaki denklemler sisteminden (determinanttın) bulunabilir. Bu determinant “seküler determinant” olarak bilinir.

$$\begin{vmatrix} f_{11} - \lambda & f_{12} & \dots & f_{1,3N} \\ f_{21} & f_{22} - \lambda & \dots & f_{2,3N} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ f_{3N,1} & \dots & \dots & f_{3N,3N} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

Bu matris formunu basit olarak aşağıdaki gibi yazabiliriz:

$$|F - E\lambda| = 0 \quad (3.2.10)$$

F , katsayıları f_{ij} olan kuvvet matrisi, E birim matristir. Bu determinantın çözümü λ değerlerini verir. $\lambda = 4\pi^2\nu^2$ eşitliğinden, molekülün ν ile belirtilen normal titreşim frekansları bulunur.

$3N$ kartezyen koordinatlı molekülün seküler determinantının çözümü ile elde edilen köklerin altısı sıfırdır. Bunlar, molekülün dönme ve ötelenme hareketlerinin sebep olduğu köklerdir. Kuvvet matrisi, köşegen dışı terimleri de içerdiğinden seküler determinantı çözmek zorlaşır. Bu nedenle gerek kinetik enerji gerekse potansiyel enerji ifadelerini sadece değişenin kareleri haline getirebilecek yeni bir koordinat sistemine geçilir ki bu sistemin koordinatlarına Q_k normal koordinatlar denir. Normal koordinatlar,

$$Q_k = \sum_{i=1}^{3N} l_{ki}'' q_i \quad k = 1, 2, \dots, 3N \quad (3.2.11)$$

ile tanımlanır. Burada l_{ki}'' dönüşüm katsayısıdır. l_{ki}'' 'nin uygun seçimi ile kinetik ve potansiyel enerji şu formda yazılır:

$$2T = \sum_{k=1}^{3N} \dot{Q}_k^2 \quad 2V = \sum_{k=1}^{3N} \lambda_k' Q_k^2 \quad (3.2.12)$$

Potansiyel enerji ifadesi, sadece Q 'ların karelerini kapsar, köşegen dışı terimler yoktur. Kinetik enerji ifadesi ise orijinal formunu korur. Normal koordinatlardaki bu ifadeler Lagrange Hareket denkleminde yerine yazılır ise,

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{Q}_k} \right) - \frac{\partial V}{\partial Q_k} = \ddot{Q}_k + \lambda_k' Q_k = 0 \quad k = 1, 2, \dots, 3N \quad (3.2.13)$$

bulunur. Bu denklemin çözümü:

$$Q_k = K_k' \cos(\lambda_k'^{1/2} t + \varepsilon_k') \quad k = 1, 2, \dots, 3N \quad (3.2.14)$$

ile verilir. Burada K_k' ve ε_k' keyfi sabitlerdir ve

$$\nu_k' = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\lambda_k'} \quad (3.2.15)$$

ifadesi normal titreşim frekansıdır.

Molekülün normal titreşim frekanslarını hesaplarken iç koordinat ve simetri koordinat sistemlerinden de faydalanılır. Genel olarak N atomlu molekül için normal titreşimlerin sayısı $3N-6$ 'dır. Çünkü bir bütün olarak molekülün dönme ve ötelemesini belirtmek için üçerden altı koordinat gereklidir.

3.2.1. İç koordinatlar

Molekülün titreşimi ile ilgili problemlerde iç koordinatların belirlenmesi, atomların gerçek yerlerinin tanımlanması için büyük bir avantaj sağlar.

İç koordinatlar atomlar arası uzaklığı, bağlar arası açılarının değişimini ve aynı zamanda molekül atomlarının denge konumundan sapma miktarını belirler. Tanımdan da görüldüğü gibi bu koordinatlar dönme ve ötelenmeden etkilenmez. Bu nedenle molekülün potansiyel enerjisinin yazılmasında bu koordinat sistemi tercih edilir. Kinetik enerji ise kartezyen koordinatlarda daha kolay yazıldığından iki koordinat arasındaki geçiş önemlidir.

N atomlu molekül $3N-6$ titreşim serbestlik derecesine sahip ise, sözünü ettiğimiz koordinatlar arası dönüşüm formülü;

$$R_i = \sum_{k=1}^{3N} B_{ik} X_k \quad i=1,2,\dots, 3N-6 \quad (3.2.16)$$

ifadesi ile verilir. Kartezyen ve iç yerdeğiştirme koordinatları arasındaki geçiş ifadesi, B geçiş matrisi yardımıyla:

$$R = BX \quad (3.2.17)$$

olarak verilir. Burada B iç koordinatlarla kartezyen koordinatlar arasındaki geçiş matrisidir ve molekülün geometrisine bağlıdır. Kartezyen koordinatta yazılan kinetik ve potansiyel enerji bağıntıları matris formunda aşağıdaki gibi yazılır:

$$\begin{aligned} 2T &= \dot{X} M \dot{X} \\ 2V &= \tilde{X} F X \end{aligned} \quad (3.2.18)$$

Burada F kartezyen koordinatlardaki kuvvet sabitleri matrisini (potansiyel enerjinin ikinci dereceden türevleri) M ise kütle matrisini göstermektedir. (3.2.17) dönüşüm bağıntısını kullanarak ifadeyi

$$\begin{aligned} \dot{R} &= B \dot{X} \\ \dot{X} &= B^{-1} \dot{R} \\ \tilde{X} &= \tilde{R} \tilde{B}^{-1} \end{aligned} \quad (3.2.19)$$

olarak yazabiliriz. Bu eşitlikleri (3.2.18) ifadesinde yerine yazarsak,

$$\begin{aligned} 2T &= \dot{R} \tilde{B}^{-1} M B^{-1} \dot{R} \\ 2V &= \tilde{R} G^{-1} \dot{R} \end{aligned} \quad (3.2.20)$$

$$\begin{aligned}
2V &= \tilde{R}\tilde{B}^{-1}fB^{-1}R \\
2V &= \tilde{R}FR
\end{aligned}
\tag{3.2.21}$$

buluruz. Burada G ($G = BM^{-1}\tilde{B}$) atomların kütlelerine ve molekülün geometrisine bağlı matris, F ise iç koordinatlarda kuvvet sabiti matrisidir. Lagrange Denkleminde (3.2.20) ve (3.2.21) kullanılırsa, seküler determinant bulunur. Köşegen terimlerinin kalmasıyla,

$$\begin{aligned}
2T &= \tilde{Q}E\dot{Q} \\
2V &= \tilde{Q}\Lambda Q
\end{aligned}
\tag{3.2.22}$$

yazılır. Burada Q normal koordinattır. İç koordinatlarla normal koordinatlar arasındaki geçiş matrisi L ise,

$$R = LQ \tag{3.2.23}$$

yazılabilir. (3.2.20) eşitliğini kullanarak,

$$\begin{aligned}
\tilde{Q}E\dot{Q} &= \tilde{R}G^{-1}\dot{R} \\
&= \tilde{L}\tilde{Q}G^{-1}L\dot{Q} \\
&= \tilde{Q}\tilde{L}G^{-1}L\dot{Q}
\end{aligned}
\tag{3.2.24}$$

(3.2.24) eşitliği elde edilir. Buradan

$$E = \tilde{L}G^{-1}L \tag{3.2.25}$$

olur. (3.2.21) eşitliğini kullanarak,

$$\begin{aligned}
\tilde{Q}\Lambda Q &= \tilde{R}FR \\
&= \tilde{L}\tilde{Q}FLQ
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \tilde{Q}\tilde{L}FLQ \\
\Lambda &= \tilde{L}FL
\end{aligned} \tag{3.2.26}$$

yazılabilir. Λ köşegen elemanları λ olan, diğer elemanları sıfır olan matristir ve (3.2.25) ve (3.2.26) eşitliklerinden

$$\begin{aligned}
\tilde{L}G^{-1}L &= \tilde{L}G^{-1} = L^{-1} \Rightarrow \tilde{L} = L^{-1}G \Rightarrow L\tilde{L} = G \\
\tilde{L}FL &= \Lambda \Rightarrow L\tilde{L}FL = L\Lambda \Rightarrow GFL = L\Lambda \\
|GF - \Lambda|L &= 0
\end{aligned} \tag{3.2.27}$$

bulunur. Λ 'nın elemanları $\lambda = 4\pi^2\nu^2$ dır ve L öz vektör matrisidir. Matris notasyonuna göre GF matrisi L matrisi ile köşegenleştirilerek Λ matrisi bulunur.

3.2.2. Simetri koordinatları

Normal koordinat analizinde iç yerdeğiştirme koordinatları yerine, simetri koordinatlarından yararlanmak çoğu kez daha uygundur. Çünkü farklı simetri türlerindeki simetri koordinatları arasında etkileşme olmayacağı için G ve F matrisleri simetri koordinatlarına göre yazılırsa, GF matrisi bloklar haline girecektir. Daha sonra herbir blok ayrı ayrı köşegenleştirilerek λ değerleri bulunabilir.

Simetri koordinatlarının avantajı F , G , M matrislerinin farklı simetri türlerindeki elemanlar arasındaki çarpım terimlerinin daima sıfır olmasıdır. Farklı simetri türlerindeki iki simetri koordinatı S_i ve S_j olarak alındığında en az bir simetri işleminde bunlardan biri değişmemiş olarak kalırken diğeri işaret değiştirir ve;

$$\begin{aligned}
S_i &\xrightarrow{R} S_i \\
S_j &\xrightarrow{R} -S_j \\
S_i S_j &\xrightarrow{R} -S_i S_j
\end{aligned}$$

olur. $S_i S_j$ şeklinde “çapraz” terimleri kinetik ve potansiyel enerji ifadelerinde yer almamalıdır. Çünkü bu enerjiler molekülün simetri işlemi sonunda değişmezler. Bu nedenle, seküler determinanttta çapraz terimler yoktur ve bloklara ayrılmıştır. Buna köşegenleştirme adı verilir. Böylece determinant şu formu alır:

$$\begin{vmatrix}
\bullet & o & o & o \\
o & \bullet & o & o \\
o & o & \bullet & o \\
o & o & o & \bullet
\end{vmatrix} = 0$$

Simetri koordinatları molekülün nokta grubunun simetri türlerine bağlı olarak, iç koordinatların lineer eşitliği olarak yazılır.

$$S = UR \quad (3.2.28)$$

Burada S ; elemanları simetri koordinatları olan sütun matrisi, U ; iç koordinatlar ile simetri koordinatları arasındaki ortogonal geçiş matrisi ($U^{-1} = \tilde{U}$), R ; elemanları iç koordinatlar olan sütun matrisidir. Kinetik enerji;

$$2T = \tilde{R} G^{-1} \dot{R} \quad (3.2.29)$$

şeklinde belirtildiğinden $U^{-1}U$ ve UU^{-1} özdeş matrisini kinetik enerji eşitliğinde yazarak, simetri koordinatlarını içeren uygun bir ifade elde edilir.

$$2T = \tilde{R} U^{-1} U G^{-1} U U^{-1} \dot{R} \quad (3.2.30)$$

Burada $S = U\dot{R}$, $\tilde{R}U^{-1} = \tilde{R}\tilde{U} = \tilde{S}$ ve $U^{-1} = \tilde{U}$ eşitlikleri kullanılarak,

$$\begin{aligned} 2T &= \tilde{S}UG^{-1}U^{-1}\dot{S} \\ 2T &= \tilde{S}G_s^{-1}\dot{S} \end{aligned} \quad (3.2.31)$$

yazılabilir. Yukarıdaki eşitlikte $G_s^{-1} = UG^{-1}U^{-1}$ 'dır. Potansiyel enerji;

$$2V = \tilde{R}FR \quad (3.2.32)$$

şeklindedir ve $\tilde{R}$ ve R iç koordinat matrisidir. $S = UR$ ve $U^{-1} = \tilde{U}$ eşitlikleri kullanılarak,

$$\begin{aligned} R &= U^{-1}S = \tilde{U}S \\ \tilde{R}\tilde{U} &= \tilde{R}U^{-1} \\ \tilde{R} &= \tilde{S}U \end{aligned} \quad (3.2.33)$$

yazılır. Bu durumda potansiyel enerji ifadesi ;

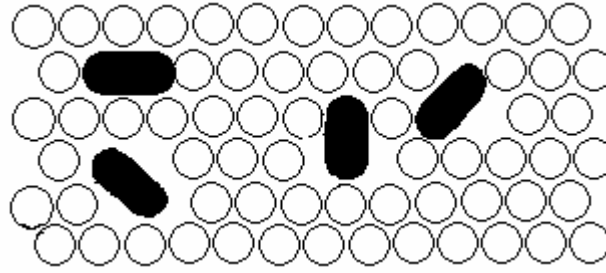
$$\begin{aligned} 2V &= \tilde{S}UF\tilde{U}S \\ 2V &= \tilde{S}F_sS \end{aligned} \quad (3.2.34)$$

ile verilir. $F_s = UF\tilde{U}$ 'dur. $2T$ ve $2V$ eşitliklerinden faydalananarak simetri koordinatlarında seküler determinant oluşturulur $(|GsFs - \Lambda|L = 0)$ ve titreşim frekansları bulunur.

4. MATRİKS İZOLASYONU

Matriks izolasyon metodu, kararsız özellik gösteren ve reaktif spektroskopik çalışmalar için deneysel şartları sağlayan bir metoddur. Bu metodun temeli katı ortam içinde (host) ilgili bileşiğin (guest) tuzaklanması ilkesine dayanır. Konuk bileşiğin çevresi aşırı miktardaki ev sahibi olarak değerlendirilen soygaz tarafından çevrelenir. Bu durum katı çevre içindeki konuk molekülü difüzyondan korur ve bimoleküler reaksiyonların oluşumu önlenmiş olur. Tuzaklanan konuk (guest) molekül konak (host) atomları tarafından sarılarak hapsedilir (Dunkin, 1998).

Matriks izolasyon çalışmaları spektroskopik uygulamalara yeni bir yön vermiştir. Matriks deneyleri yeni moleküller sentezlemek, kimyasal değişim mekanizmalarını açıklamak, matriksde bulunan moleküllerin (fotokimyasal maddeler) özelliklerini keşfetmek ve matriks ortamının etkisiyle kararlı hale gelebilen moleküllerin özelliklerini araştırmak amacıyla yapılır.



Şekil 4.1. Matriks izolasyonu [Konuk molekülün (siyah elips) matriks gazı (beyaz daireler) tarafından tuzaklanması]

Pratikte, deney yapan araştırmacılar genellikle mümkün olan en zayıf konak-konuk etkileşim sistemlerini bulmak için çalışırlar. Böylelikle çalışılan türlerin özellikleri bu etkileşim ile önemli bir değişime uğramaz. Zayıf konak-konuk etkileşimleri sağlamak için neondan ksenona kadar veya azota kadar olan ve nadir gaz

gibi davranan konak soygazlar kullanılır. Azot veya yoğun gazların katılması için düşük sıcaklık gerekir. Bu sıcaklık aralığı 6 K-70 K arasındadır. Bu konak gazların avantajı UV-görünür ve orta-IR bölgede geçirgen olmalarıdır. Aynı zamanda manyetik spektroskopi ve optik spektroskopi de matriks izolasyon tekniği ile kullanılabilir (Dunkin, 1998).

Nadir katı gazlar, yüzey merkezli kübik birim hücre (FCC) ile birlikte kapalı kübik bir yapıya sahiptir. Konuk molekül nadir katı gaz içersinde kafes tarafından tuzaklanır ve tuzaklanan molekülün geometrisi, konak ve konukların geometrisine ve kimyasal doğasına bağlı olarak belirlenen büyüklük ve geometriye bağlıdır. Tuzaklanan atomlar ve moleküller, üç farklı tuzaklama bölümünden birinde bulunurlar. Bunlar yerdeğiştirmeye ait bölümler, çatlağa ait bölümler ve kusur bölümleridir. Yerdeğiştirme ile ilgili olan bölüm, bir veya daha çok konak atomları tuzaklanan bölgeler tarafından yerdeğiştirdikleri zaman oluşurlar. Çatlağa ait tuzaklamada konuklar oktahedral veya tetrahedral olarak yerleşirler. Bu bölümde, hidrojen florid gibi çok küçük moleküller veya oktahedral olarak tuzaklanan tek atomlar birbirlerine çok yakın mesafede olurlar. Katı matrikslerin gelişmesi için, mükemmel veya mükemmel olmayan kristallerin üretilmesinde bu metod yaygın olarak kullanılır. Bununla birlikte, tuzaklanan moleküllerin titreşim bandları keskin olarak görülür. Tipik olarak, sadece çok küçük dönme durumlarında ve düşük sıcaklıklarda (çok küçük moleküller hariç) tuzaklanan bölgelerin büyüklüğü ve geometrisi moleküler dönmeye engel olur.

4.1. Matriks İzolasyon Tekniği

Katılaştırılmış soygazlarda matriks izolasyonu ile ilgili çalışmalar 1954 yılında, George Pimentel ve çalışma arkadaşları ile başlamış ve gelişmeler bugüne kadar hızla devam etmiştir (Whittle et.al., 1954; Baldeschwieler and Pimentel, 1960; Almond and Downs, 1989; Andrew and Moskovits, 1989). Matriks izolasyon tekniğinin gelişimi, kararsız moleküllerin matriks gazında tuzaklanıp incelenmesi ile devam etmiştir (Brown and Pimentel, 1958).

Spektroskopik alandaki ilk düşük sıcaklık çalışmaları, emisyon (ışınım) çalışmaları ile başlamıştır. 1942 yılında başlayan spektroskopik araştırmalar sonucunda düşük sıcaklıkta alınan spektrumların başarılı sonuçlar verdiği gözlenmiştir (Lewis and Lipkin, 1942).

Soy gaz matrikslerinde moleküllerin izolasyon tekniği, çok düşük sıcaklıkların kullanılması ile spektroskopik deneylerin uygulanmasında oldukça güçlü bir tekniktir. Bu şartlar altında, kısa ömürlü olan moleküller (kolaylıkla bir araya gelen moleküllerin monomerik türleri) süresiz şekilde saklanabilir ve kolaylıkla incelenebilir (Teixeira-Dias and Fausto, 1987; Fausto et.al., 1989; Batista de Carvalho et.al., 1990; Teixeira-Dias et.al., 1991; Fausto et.al., 1991; Fausto et al., 1994). Bu araştırmalar sonucunda moleküler yapının spektroskopik özellikleri ortaya konulup molekül içi etkileşimleri analiz edilir, bunun sonucunda molekül içi enerji transferleri bulunabilir ve fotoliz sonucunda yeni ürünler ortaya çıkabilir.

Kuantum kimyasal veya moleküler mekanik hesaplamalar ile elde edilen sonuçların matriks izolasyon spektroskopisiyle karşılaştırılması sonucunda deneysel spektrumlar verimli bir şekilde açıklanır. (Kulbida and Fausto, 1993; Nieminen et.al., 1993; Fausto et.al., 2001; Reva et.al., 2001). Ayrıca, soygazlar geniş bir spektral alanda ışık geçirgen (transparen) olduğundan katı soygaz uygulaması ile tuzaklanmış olan moleküller, spektroskopik olarak incelenerek daha doğru sonuçlar elde edilebilir (Pimentel et.al., 1954; Norman and Porter, 1954). Bu tekniğin atomik, radikal ve moleküler yapılara uygulanmasıyla diğer spektroskopik yöntemlerden daha üstün olduğu görülmüştür.

Kimyasal deneylerde kontrol faktörü olarak çok düşük sıcaklıkların kullanımı oldukça önemlidir. Düşük sıcaklık teknikleri kullanılarak moleküler ayrıştırma yapılmış ve spektral özellikler zenginleştirilmiştir. Reaksiyonlar yavaşlatılarak faz değişiklikleri kararlı duruma getirilmiş ve proton transfer olayı detaylı olarak araştırılmıştır.

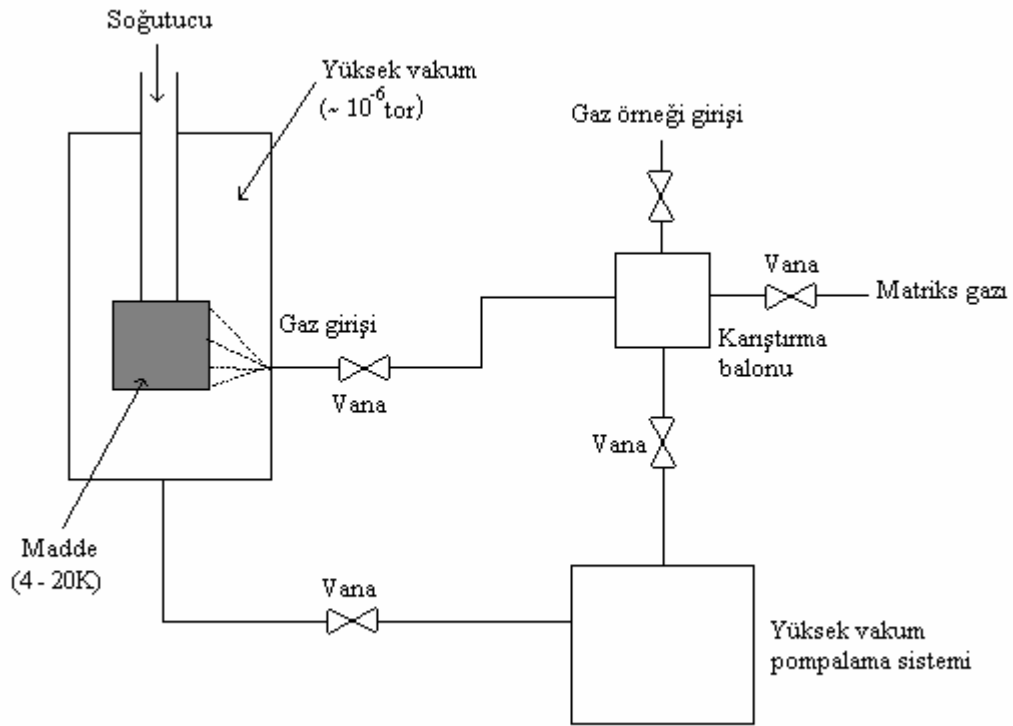
Çalışmada düşük sıcaklığı sağlayan iki farklı soğutucu gaz seçeneği vardır. Bunlar; sıvı hidrojen (kaynama noktası 20 K) ve sıvı helyum gazları olup (kaynama noktası 4,2 K) her ikisi de zararlı gazlardandır. Hidrojenin yanıcı olması ve oksijen ile karıştığında patlayıcı olması, sıvı helyumun da yüksek ısılarda buharlaşması (çok küçük miktardaki ısı girişi ile büyük hacimde gazların oluşumuna sebep olması) ve patlamaya sebep olması, deney yapımında büyük dikkat gerektiğini gösterir.

Matriks izolasyon spektroskopik çalışmalarının en önemli üstünlüğü, matriks-substrat etkileşiminden kaynaklanan tuzaklanmış türlerin meydana getirdiği bozulmaların en aza indirgenmesidir (soy gaz matriksinde izole edilen ve gaz fazında verilen türler için elde edilen titreşim frekansları arasındaki farklılıklar %1' den daha azdır).

4.2. Matriks İzolasyon Cihazı

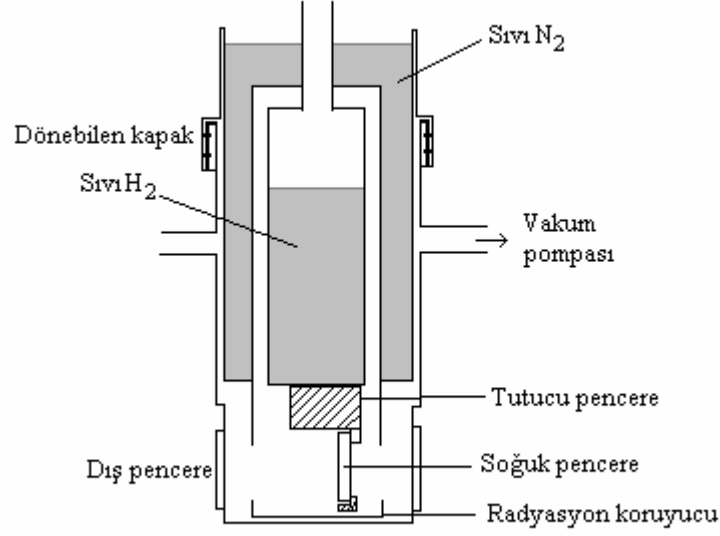
Matriks izolasyon cihazı (Şekil 4.2), soğutucu sistem (kryostat), çelik örnek tutucu, örneğin yerleştirildiği vakum odası, vakum-pompalama sistemi, örneğin sıcaklık kontrolü ve ölçümünü gerçekleştirecek bir araç, gaz tutucu sistem, moleküllerin gerekli özelliklerinin bulunabilmesi için gerekli metodlar (UV ışını verme, ışın bozunma v.b.) ve matrikslerin analizi için gerekli metodlardan (genellikle bir veya daha fazla spektrometre ile) oluşmuştur.

Kryostat, vakum sisteminin içine yerleştirilir ve vakum kırılması olmaksızın 180° dönebilir. 10 K' e kadar soğutulabilen (sıvı helyum soğutucu ile 4 K) küçük pencere (~25 mm-kırmızı altı çalışması için sezyum iyodid, UV/görünür çalışması için safir) vakum odasındaki kryostat içine yerleştirilir. Vakum odasındaki pencere, hazırlanan örneğin spektroskopik ölçümlerin alınmasına olanak sağlar. Gaz girişinden matriks soygazının girmesine izin verilir (IR çalışmaları için genellikle argon; UV / görünür için neon).



Şekil 4.2. Matriks izolasyon sisteminin şeması

Şekil 4.3 matriks izolasyon deneyleri için sıvı hidrojen kryostatın ana parçalarını göstermektedir. Matriksler, soğuk spektroskopik pencere üzerindeki tutucu pencerede yoğunlaşarak gaz fazında depolanır. Sıvı hidrojen ile dolu olan iç kanal tutucu pencere ile ısıl olarak temas halindedir. Sıvı azot içeren kanal ile onu çevreleyen halka şeklindeki hidrojeni aradaki vakum ayırmaktadır. Sıvı azot kanalının altındaki soğuk pencerenin çevresini saran uzantı radyasyon koruyucudur ve çevredeki radyasyon ile sıcaklık etkileşmesini en aza indirir. Bu şekilde kurulan tüm set vakum odası ile kapatılmış ve bu sete vakum pompalama sistemi uyarlanmıştır. Setin hemen dışında spektrometre ışınının geçmesini sağlayan dış pencere bulunmaktadır (Dunkin, 1998).

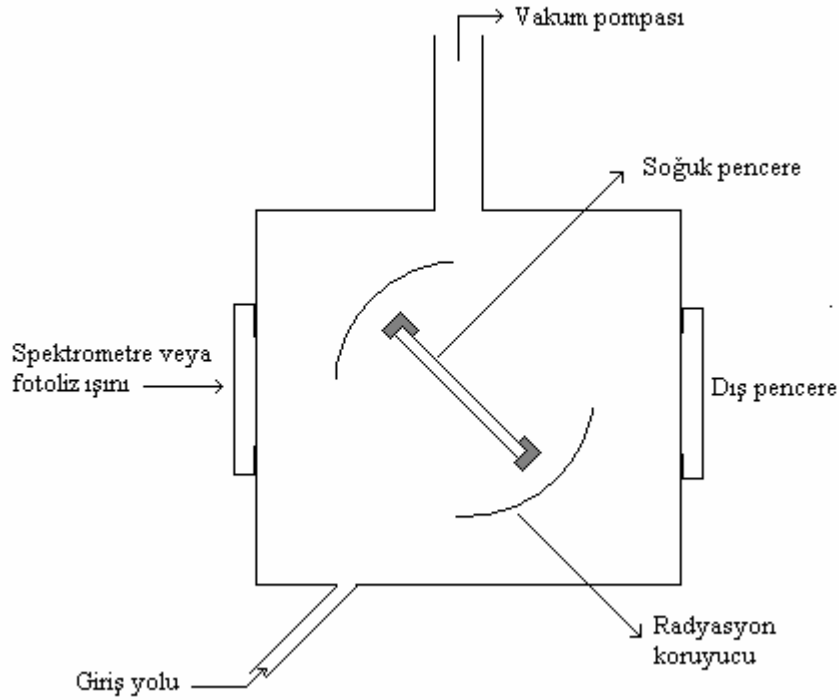


Şekil 4.3. Sıvı H₂ ile soğutulmuş matriks izolasyon krayostatu

Şekil 4.4 matriks gazının depolanma tekniğini ve matriks spektroskopisini tamamlayan bölümleri göstermektedir. Soğuk pencere vakum odasının giriş yoluna doğru dönebilmektedir. Uygun orandaki konak gaz ve konuğun karışımı yaklaşık 20 K civarında soğuk pencerenin içinde depolanmaktadır. Matriks onu çevreleyen vakum tarafından ısı olarak yalıtılmıştır. Soğuk pencerenin sıcaklığının yeteri kadar düşük olması hem konak gaz katılaşmasını hem de ihmal edilebilir buhar basıncının pencereyi terk etmesini sağlar. Konak gaz ile konuk türün uçuculuğuna bağlı olarak depolanan gaz karışımı pencere tutucuda yerleşir (~20 K) ve radyasyon koruyucuda 77 K' de bu uçuculuk gözlenebilir.

Alternatif depolama tekniklerinden biri vuruş depolama tekniğidir. Gaz karışımının bu kadar küçük miktarları matriksde hızlı bir şekilde depolanır. Depolanma boyunca matriksin kalınlığı lazer iletimi ile ölçülebilir. IR ölçümlerinde matriks kalınlığının 0,005 $\approx$ 0,5 mm arasında olması yeterlidir. Depolanma oranı (argon 0,5-5 mmol saat⁻¹) matriks toplamının geometrisine (matriks desteği, pompanın mesafesi), tuzaklanan matriks türleri arasındaki moleküler arası kuvvetlere, büyüklüğüne ve

derişimine bağıdır. Matriksin depolanmasından sonra soğuk pencere dış pencerelerin etrafında dönerek spektroskopik olarak veya UV-ışını ile uyarılarak analiz edilebilir.



Şekil 4.4. Soğuk krayostat penceresi ve vakum odası

20 K' de çalışan kryostatlar ile, hem reaktif hem de soygaz olan Ar, Kr, Xe, N₂, O₂, CH₄, CO gibi konak maddeler hazırlanabilir. Yaklaşık olarak 6 K sıcaklık isteyen katı olmayan neon ve helyum gibi soygazların avantajı sadece istenilen şekilde daha yüksek soğutma gücünü sağlaması ve daha hızlı soğumayı düşüren veya sıcaklığı yükselten özelliğe sahip olmasıdır (Dunkin, 1998).

4.3. Matriks İzolasyon Spektroskopisi

Daha kesin ve detaylı ölçümler için gaz fazındaki çalışmaların yapılması matriks çalışmalarında başarılı sonuçlar vermiştir. Fakat kısa süreli moleküllerin yüksek

kimyasal reaktiviteleri yüzünden gaz fazı kırmızı altı spektrumlarının elde edilmesi oldukça güçtür. Bununla birlikte, ele alınan karmaşık dijital verilerle birleştirilmiş olan ve Fourier dönüşüm kırmızı altı ölçümlerinin en çok bilinen avantajı olan, belli sayıda geçici molekül için gaz fazında incelenen spektrumlardaki kazancın mümkün olmasına izin vermiştir. Kısıtlı ayarlanabilirliğe sahip diyot lazerler ve diğer lazerleri içeren teknikler, bu parçaların özgün geçiş titreşimlerinin yüksek çözünürlükteki spektrumlarının elde edilmesinde kullanılmaktadır.

Kararlı haldeki matriks izolasyon örneğinin uygulamaları ve spektroskopik alandaki çalışmaları son zamanlarda hız kazanmaya başlamıştır (Jacox, 2002). Azot ve nadir gazlar kırmızı altı spektrum bölgesinde geçirgendirler. Bu durum matriks izolasyon ölçümlerinde önemli sonuçlar elde edilmesini sağlamıştır. Matriks çalışmalarında elde edilen kırmızı altı spektrumunda $0,1 \text{ cm}^{-1} - 1 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki bant bölgesinde bir keskinlik gözlenir. Bazı özel durumlarla yapının dönmesi engellenir. Çoklu tuzaklama durumları oluşurken, birkaç maksimum soğurma gözlenir ve genellikle bunlardan bir veya ikisi (birkaç cm^{-1} şiddetinin daha üzerinde) baskın olur.

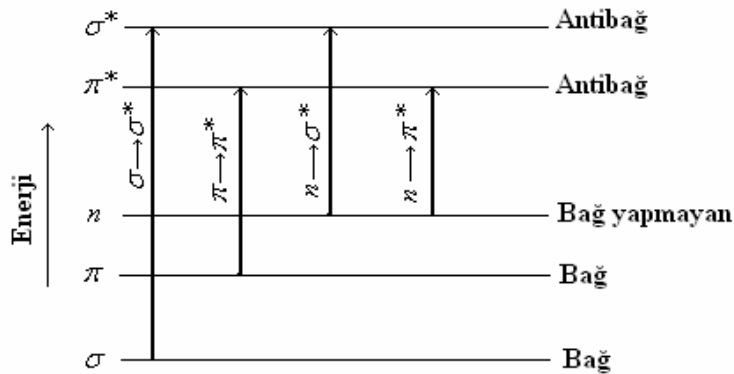
Katı argon veya neon içersinde tuzaklanan moleküllerin kovalent bağlarının matriks değişimleri çok azdır. Azot veya nadir gaz matriksinde gözlenen ikiyüzden fazla iki atomlu moleküllerin temel halindeki temel titreşim durumları, neon matriksinde gözlenen titreşim durumlarından daha küçüktür. Daha ağır olan nadir gazlar ve azot için ard arda gelen daha büyük matriks değişimlerinde bu durum tam tersi olarak gözlenir. Çok zayıf bağlı moleküller hariç ve alkali metal ile IIIA grubu tuzları katı argonda izole edildiğinde matriks değişimi %2' den daha az olur. Büyük moleküllerin temel haldeki temel titreşim durumlarının, argon ve neon matriks değişimleri karşılaştırmalarında da benzer sonuçlar elde edilir. Neon için minimum matriks etkileşimleri ve onların artması nadir gazın kütesinin artmasına neden olur. Bu artış azot için çok önemlidir. Daha fazla olan diğer küçük molekül matrikslerinin büyük moleküllerin deneysel gözlemleri yanında daha uygun sonuçlar verdiği gözlenmiştir.

5. FOTOKİMYASAL OLAYLAR

Kimyasal tepkimelerin çoğunun uygun bir hızda oluşması için, belli bir enerjiye ihtiyaç vardır. Molekül tarafından soğurulan elektromagnetik ışıma moleküler geçişler arasındaki enerjiye karşılık gelen ışıma enerjisine bağlıdır. UV ve görünür ışıma ile verilen enerji yeterli ise moleküldeki elektronlar uyarılır ve temel düzeyden uyarılmış düzeye geçerler. Moleküllerin aldıkları bu enerji çoğu durumda kovalent bağın enerjisine yakındır. 360 nm altındaki UV ışınların çoğu adi cam tarafından soğurulduğu için tepkime kabı olarak cam kullanılmaz. Pyrex cam oldukça iyi geçirgendir. Bununla birlikte kuartz cam çok saydam olduğu için fotoliz olayında en çok kullanılır. Fotokimyasal tepkimeye giren molekül sayısı ve soğurulan foton sayısı arasındaki orantı kuantum verimi olarak bilinir.

$$\phi = \frac{\text{Tepkimeye giren molekül sayısı}}{\text{Soğurulan foton sayısı}}$$

Organik moleküller temel durumda oldukları için elektronlar sigma (σ), pi (π) veya bağ yapmayan n orbitallerinde bulunurlar. Moleküldeki elektronlar uyarıldığında, dolu orbitalden boş orbitale geçerler. Organik moleküllerin fotokimyasında en çok olabilen geçişler n - π^* ve π - π^* geçişleridir (Şekil 5.1) ve π - π^* geçişleri için kuantum verimi daha büyüktür.

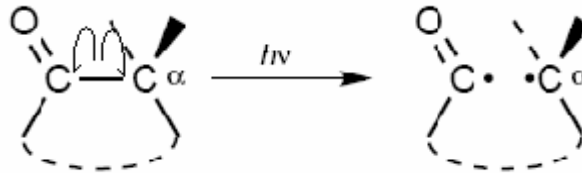


Şekil 5.1. Organik moleküllerdeki elektronik geçişler

Orbitallerdeki elektronların özellikleri araştırılırken kuantum mekanik kuralları da göz önünde bulundurulmalıdır. İki elektron aynı orbitale yerleştirilirken spinleri Pauli dışarlama ilkesine göre ters olmalıdır. İki elektron ayrı orbitallerde bulunuyorsa Hund kuralına göre en düşük enerji düzeyi bu iki elektronun paralel spinli ve çiftlenmemiş olduklarını gösterir.

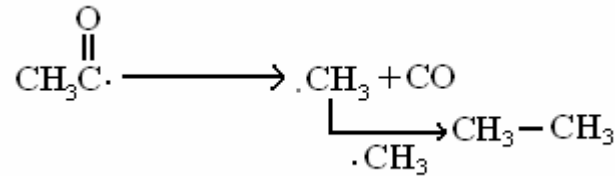
Bir fotokimyasal tepkimede ilk basamak molekülün bir foton soğurarak uyarılmasıdır. Foton uyarma süreçleri moleküler titreşimden daha hızlı olmaktadır. Fotokimyasal tepkimeler genellikle unimoleküler veya bimolekülerdir. Unimoleküler tepkimede, elektronikçe uyarılmış molekül, başka cins moleküllerle etkileşmeksizin kimyasal değişmeye uğrar. Molekül içi yeni düzenlemeler ve fotoliz gibi fotoreaksiyonlar bu tip reaksiyonlardır. Bimoleküler fotoreaksiyonda, uyarılmış düzeydeki bir molekül, temel düzeydeki bir molekülle tepkimeye girer . İki uyarılmış molekülün tepkimesi ise pek gözlenmez. (Hendricson, et al., 1970).

Bir molekülün ışınlı uyarılması genellikle bağların kırılmasına ve serbest radikal ara ürünleri ve onların konformasyonlarının oluşmasına neden olur. Bu olay fotoliz olayı olarak bilinir. Fotoliz deneyinde kullanılan ışının enerjisi, özel bir bağ veya işlevsel bir grupta depolanır. Bu enerji, titreşim olayında, seçici bir kimyasal reaksiyon veya konformasyonel düzenleme meydana getirerek bağın oluşmasına sebep olur ve istenilen ürünü verir. Ketonlar bu amaç için kullanılırlar. Örneğin karbonil grubuna ait alfa konumundaki karbon-karbon bağlarının kırılması ile Norrish I türü olarak bilinen ve Şekil 5.2' de gösterilen mekanizma ortaya çıkar. Bunun sonucunda serbest radikal oluşur.



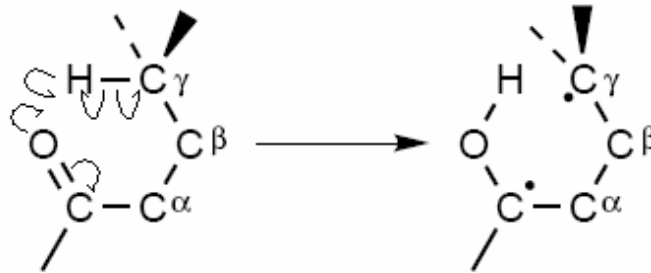
Şekil 5.2. Norrish I türü homolitik kırılma

Tepkime gaz fazında oluşturulursa ilk fotokimyasal olayını dekarbonilasyon izler. Örneğin, Şekil 5.3’ de gösterilen asetonun karbon bağlarının kırılması ile oluşan ürünlerden bir tanesi CO diğeri etandır. (Hendricson, et al., 1970).



Şekil 5.3. Asetonun karbon bağlarının kırılması

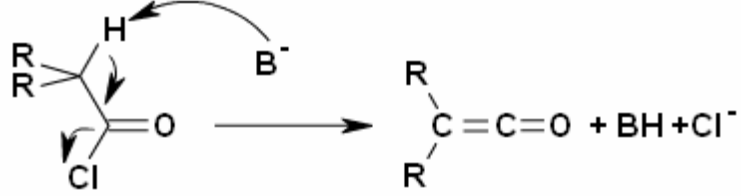
Ketonların diğ er bir fotoliz tepkimesi Norrish II türü kırılma (Şekil 5.4) olarak bilinen fotoeliminazyondur. Ketonlar ile oluşan tepkimede bir hidrojen atomu γ -karbon atomuna yerleşiktir. Fotouyarılmış karbonil grubu ilk fotokimyasal adımdaki γ -hidrojen atomunu alır. Diradikalın ikinci tepkimesi alken ve yeni bir keton verecek şekilde oluşur.



Şekil 5.4. Norrish II türü kırılma

Fotokimyasal reaksiyon sonucu oluşan ürünlerden bir tanesi de keten’ dir. Renksiz ve keskin kokusu olan, açıkta bırakıldığında, göz, burun, boğaz ve ciğerlere zarar verebilen bir bileşiktir. Şekil 5.5’ te verilen keten molekülü organik bir bileşik olup yapısı $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ şeklindedir. Acyl clorid ile hazırlanan keten, HCl’ in eliminesini gerçekleştiren reaksiyon sonucunda ortaya çıkar. Erime noktası $-150,5\text{ }^\circ\text{C}$, kaynama

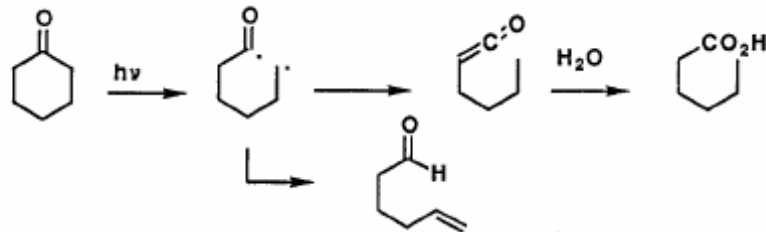
noktası $-56,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' dir. Aynı zamanda keten R' leri hidrojen sınıfından olan özel bir bileşiği de temsil eder.



Şekil 5.5. Organik keten molekülünün yapısı

Şimdiye kadar yüzlerce fotokimyasal reaksiyon çalışılmış olup, bunun sonucunda kimyasal dönüşümler ve yeni fotoürünler başarı ile elde edilmiştir. Örneklerden biri de ditiyookzamid ($\text{NH}_2\text{C}(=\text{S})\text{C}(=\text{S})\text{NH}_2$) ve tiyoasetik asit ($\text{CH}_3\text{C}(=\text{S})\text{OH}$) monomerlerinin düşük sıcaklık matris izolasyon tekniğinde FTIR spektroskopisi ile incelenmesidir (Özkütük, 2005).

Diğer bir örnek, yine Norrish I türü kırılma ile başlayan sikloheksanın Şekil 5.6' da görülen fotoreaksiyonudur (Tokumaru and Coyle, 1992). Radikal merkezin oransızlığı keten formunun oluşumuna yol açmıştır. Keten formuna suyun eklenmesi sonucunda hekzanoik asit kazanılmış ve ikinci ürün olarak doymamış aldehid bileşiğinin oluşumu gözlenmiştir.



Şekil 5.6. Sikloheksanın fotoreaksiyonu

5.1. Matriks Fotokimyası

Matriks izolasyonu, spektroskopik çalışmalar için çok güçlü bir tekniktir. Özellikle, bu teknik uygun bir ışık kaynağı tarafından ışınlama ile izole edilen türlerin fotokimyasal reaktivliğini inceleyerek başarıyla kullanılır. Böylece, konformasyonel ya da tautomerik düzenlemeler ve foto-ayırışma reaksiyonları spektroskopik olarak araştırılabilir. Fotokimyasal olay matriks izolasyonu ile molekülleri düzenli şekilde bir araya toplamak için çok yararlıdır (Clark and Hester, 1976; Ferraro and Basile, 1979; Bonneau and Kelly, 1980; Thrush, 1996).

Matriksde izole edilmiş moleküllerin fotokimyasal çalışmaları elektronik geçişleri içerir ve bu geçişler sonucunda elektronik relaksasyon iç geçişleri ve sistemler arası geçişler meydana gelir (Şekil 1.2). Bu çalışmalar, matriks izolasyon molekülleri için oluşan foto-kimyasal süreçlerin mekanizmasına yeni bir nitel anlayış getirmiştir. Son yıllarda, seçici intramoleküler titreşimden kaynaklanan titreşim fotokimyasına ilgi artmaktadır. Seçimli kimyasal reaksiyonlar yürütmek için lazer kaynaklarının kullanılabilirliği "moleküler mühendislik" veya "moleküler cerrahi" alanında yeni araştırmalar yapılmasına olanak sağlamıştır (Kulbida, et al., 1995; R. Fausto, et al., 1995).

Bir matriksde, reaktif bir molekülün temel elektronik hali ile uyarılmış halinin yapıları dengelenmektedir. Bu nedenle, matriks izolasyonu yapılan fotoaktif bir molekülün foto-izomerizasyon'dan sonraki ve önceki ışınlama birbirini dengelemektedir. Böylelikle, sıvı fazda bulunan doymamış ya da çok kararsız foto-ürünlerin belirlenmesi sağlamaktadır. UV-görünür spektrometre gibi cihazlarla bu ürünler kolaylıkla incelenebilir. Bu tür foto-ayırışma işleminin önemli bir özelliği foto-ürünün seçimli ışınlama tarafından tersine çevrilebilmeleridir. Bu özellik, koordine bir şekilde doymamış foto-ürünlerin oluşumu için analize yönelik bir yöntem olmuştur. Matriksin katılığı ile moleküller yer değiştiremeyeceği için polarize ışıqla spektroskopik olarak belirlenen ürünleri seçmek mümkündür. Bu metod, enerji transferinde fotoaktif

geçişin yönü hakkında çok değerli bilgiler verir. Matriks fotokimyasında reaksiyonlar normal olarak *konuk moleküller* (guest molekül) tarafından sınırlandırılır (Perutz, 1985; Almond and Downs, 1989; Andrews and Moskovits, 1989).

Matrikslerdeki fotokimyasal reaksiyonları ayırt eden önemli özellikler aşağıda özetlenmiştir:

- Foto-izomerizasyondan sonraki ani reaksiyon
- Doymamış molekülün UV ışınıyla tekrar birleşimi,
- Matriks fotokimyasında moleküler çiftlerin hem giren hem de ürün olarak bulunması.

6. MOLEKÜLER MODELLEME

Daha ucuz bilgisayar donanımlarının piyasaya çıkmasıyla bilinen modelleme programlarının gelişimi hızlanmış ve bu gelişim daha gerçekçi moleküler modellemelerin ortaya çıkmasını sağlamıştır. Çok basit modeller, oldukça kompleks sistemlerin simülasyonu için kullanıldığında, moleküler modellemeler titreşimsel ve enerji hesaplamalara dayanan daha odaklı deneylerin yapılmasına yardımcı olmuştur.

Durağan haldeki dalga fonksiyonunun enerji hesaplamalarında zamandan bağımsız Schrödinger denklemi dikkate alınarak aşağıdaki eşitlikle verilir (Bloch, 1997):

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (6.1)$$

Burada E enerji, $\hat{H}$ hamiltonyen Operatörü ve $\psi(\vec{r})$ elektronların ve çekirdeğin durumuna bağlı olan moleküler sistemin dalga fonksiyonudur. Bu fonksiyon bir öz değer eşitliğidir. Buradaki $\psi(\vec{r})$ özfonksiyon olup E enerji değerleri özdeğerlerdir.

Hamiltonyen operatörü aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$H = T + V \quad (6.2)$$

Burada T Kinetik enerji operatörü, V ise Potansiyel enerji operatörüdür.

Parçacıkların kütesine ve koordinatlarına bağlı olan kinetik enerji operatörü T aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$T = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_k \frac{1}{m_k} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (6.3)$$

Potansiyel enerji terimi olan V , elektron-çekirdek çekimi, elektron-elektron itmesi ve çekirdek-çekirdek itmesinin katkısı sonucu ortaya çıkmaktadır.

$$V = -\sum_i \sum_I \left(\frac{Z_I e^2}{\Delta r_{iI}} \right) + \sum_i \sum_{j>i} \left(\frac{e^2}{\Delta r_{ij}} \right) + \sum_I \sum_{J>I} \left(\frac{Z_I Z_J e^2}{\Delta r_{IJ}} \right) \quad (6.4)$$

Eşitlik 6.4' te alt simge olarak belirtilen küçük harfler elektronlarla ilgili, büyük harf alt simgeler ise çekirdeklerle ilgilidir. e , elektron yükü, Z atom sayısı ve Δr iki parçacık arasındaki uzaklıktır. Born-Oppenheimer yaklaşımının molekül modeline göre bu işlemin değişmez olduğu varsayılır. Bu olanaklar doğrultusunda elektronik ve nükleer hareketler birbirlerinden ayrılırlar. Çok küçük kütleler olan elektronlar nükleer durumdaki her bir değişime çok hızlı bir şekilde uyarlar. Born-Oppenheimer yaklaşımı altında, molekülün toplam dalga fonksiyonu, elektronik koordinatların dalga fonksiyonu ve nükleer koordinatların dalga fonksiyonu olmak üzere ikiye ayrılır. Sırasıyla Hamiltonyen, elektronik Hamiltonyen (6.5) ve nükleer Hamiltonyen (6.6) olmak üzere iki bölüme ayrılır:

$$H^{elec} = T^{elec}(\vec{r}) + V^{elec}(\vec{r}) + V^{elec-nuc}(\vec{R}, \vec{R}) \quad (6.5)$$

$$H^{nuc} = T^{nuc}(\vec{R}) + E^{ef}(\vec{R}) \quad (6.6)$$

Burada E^{ef} etkin nükleer potansiyel olan nükleer koordinatların parametreye bağlılığını gösterir ve sistemin potansiyel enerji yüzeyini tanımlar.

Moleküler yapının geometri optimizasyonu, farklı nükleer koordinatların düzenlemeleri için, elektronik Schrödinger denklemlerinin tekrarlanarak çözümlenmesine bağlıdır. Molekülün minimize enerjisi olan nükleer koordinatların düzenlenmesi yapılan denemelerle bulunabilir. Minimum enerji elde edildiğinde, parçacık konformasyonu üzerinde çalışılan sistemin bir çok özellikleri hesaplanabilir.

Diğer taraftan, hesaplanan titreşim spektrumları ile çekirdeğe ait Schrödinger hareket denklemi çözülmüş olur. Bu çözümler de mekanik işlem - kompleks niceliklerin yerine genel klasik yaklaşımların da kullanılmasına ihtiyaç vardır.

6.1. Yarı Deneysel Hesaplamalar

Hesaplamalardaki yarı deneysel metodlar, moleküllerin tüm durumlarındaki atomik orbitallerinden hesaplanmaları yerine, önceden belirlenmiş çizelgeleri kullanır (Irikura and Frurip, 1998). Bu yöntem kimya alanındaki sistemlerde kuantum mekaniği hesaplarını kolaylaştırır. Bunun sonucunda sistemler çok iyi bir şekilde çalışılabilir. Bunun gibi bilgisayar hesap metodları sadece birer örnektir ve eğer sistem, hesapları kolay kontrol edilebilmek için kısaltılmış ise büyük sistemler için Schrödinger denklemini tamamen çözmenin bir avantajı yoktur. Yarı-deneysel metodlar, çoğu zaman çok iyi dengelenmiş olarak düşünülebilir ve verilerin tahminlerinde yeterli derecede kesin sonuçlar verebilir derecede kusursuzdurlar. Çok atomlu sistemleri çalışmak için de oldukça hızlıdır. Yarı-deneysel hesaplar bir çok moleküler yapı için kimya kitaplarında geniş olarak açıklanmaktadır (Van Zee, et al., 2006; Katagi, 2005; Pasha, et al., 2005; Kabanov, et al., 2004). Pratik olarak ab initio methodları ile elde edilen moleküllerin boyutlarından daha büyük moleküller her zaman ilgi odağı oluşturmaya devam edeceğinden, yarı-deneysel molekül orbital (MO) teori düzeylerinin gelişmeye ve uygulanmaya devam edeceği kesindir. Yarı deneysel metodlar, performans geliştirmek üzere ampirik düzeltmelerde kullanılan Hartree-Fock teorisinin basitleştirilmiş versiyonları olarak düşünülebilir.

6.2. Ab-initio Hesaplamaları

Ab initio, üç farklı basamağı içeren hesaplamaları tanımlamada kullanılır.

(i) Sistem için bir Hamilton işlemcisi yazılır.

(ii) Değişken parametreler için dalga fonksiyonu seçilir.

(iii) Enerji minumumlaştırılır.

Ab initio Latince bir terimdir ve Türkçe karşılığı “başlangıçtan itibaren” dir. Ab initio yöntemler, sözü edilen basamakları içeren hesaplamaları incelenen sistemdeki tüm elektronları ve etkileşimleri hesaba katarak gerçekleştirir. Bunu yaparken baştan sona kadar hiç bir ihtimal ve yaklaşım kullanmaz. Bu hesaplamalar, Hartree-Fock hesaplamaları ile başlar ve daha sonra korelasyon olarak bilinen elektron-elektron itmesini hesaba katan düzeltmelerle devam eder.

6.2.1. Hartree-Fock Teorisi

Ab initio yöntemlerinin ve yarı deneysel kuantum mekaniksel yöntemlerin çoğunun başlangıç noktası Hartree-Fock alan yöntemidir (Hartree, 1930). Yöntem ilk olarak D.R. Hartree tarafından ortaya atılmış ve daha sonraları V. Fock ve J.C. Slater tarafından geliştirilmiştir (Atkins and Friedman 1997). Hartree-Fock alan teorisinin dayandığı yaklaşım, moleküldeki bir elektronun, diğer elektronların ve çekirdeklerin etkilerinden doğan enerjinin ortalaması kadar enerjili küresel bir alan içinde hareket ettiğidir. Bu yaklaşım kullanılarak Schrödinger denklemi sadece bu elektron ve ortalama potansiyel enerji için çözülür. Bu çözümde, kürenin içindeki toplam elektrik yükünün elektronun yerine bağlı olduğu, elektron ile çekirdek arasındaki uzaklık değiştikçe bu yükünde değişeceği kabul edilir. Gerçekte bu doğru olmadığından hesaplamalar dalga fonksiyonlarının yaklaşık şekillerinden başlar. Schrödinger denklemi bu elektron için çözülür ve hesaplamalar atom veya moleküldeki tüm elektronlar için tekrarlanır. Elde edilen dalga fonksiyonları kullanılarak ortalama potansiyel enerji hesaplanır. Hesaplamalara, bir aşama sonunda elde edilen geliştirilmiş dalga fonksiyonları aşamanın başlangıcındaki dalga fonksiyonları ile aynı kalıncaya kadar devam edilir.

Elektronik yapı teorisinin temeli parçacık teorisinden bağımsız olan, öz uyumlu alan teorisine dayanır (SCF, self-consistent-field) (Hegre, et al., 1986; Szabo and Ostlund, 1989). Hartree-Fock teorisinin ilginç bir özelliği, bu modelin MO kavramını bir elektronun hareketini diğer tüm elektronların ortalama çekim alanında tanımlayan tek elektron fonksiyonlarının delokalizesi olarak vermesidir.

SCF metodlarında, enerjik bir şekilde “en iyi” tek konfigürasyonlu formun çok elektron fonksiyonunu elde etmek amacıyla, MO’ lar değişken olarak optimize edilmektedir (Denklem 6.2.1).

$$\frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_o \quad (6.2.1)$$

Bir dalga fonksiyon durumundaki Slater determinantın değişim prensibinin uygulaması (parçacıkların fermiyonlar olduğu durumlar) (Atkins and Friedman, 1997) Roothaan-Hall denklemlerini (Gaussian tipi veya Slater tipi olarak tanımlanan ve ortonormal olmayan temel setlerdeki Hartree-Fock denklemi) ortaya çıkarır. Bu eşitlik matris formunda (6.2.2) denklemiyle ifade edilir:

$$FC = SC\varepsilon \quad (6.2.2)$$

Burada F Fock matrisi olarak adlandırılır. C matris katsayısı, S temel fonksiyonların birleşen (overlap) matrisi (n , kullanılan temel fonksiyonların sayısı olmak üzere $n \times n$ matrisi) ve ε , orbital enerjilerinin matrisidir (diyagonal). Bu eşitlik kapalı kabuk molekülleri veya sırasıyla, tüm molekül orbitalleri veya atomik orbitalleri çift olarak işgal edilmiş atomlara uygulanır. Aynı zamanda bu durum sınırlandırılmış Hartree-Fock teorisi (RHF) olarak bilinir. Hartree-Fock metodundan türetilen enerjiler beraberinde her zaman SCF yaklaşık tanımlarından kaynaklanan bir hatayı içerir. Çünkü elektron hareketlerinin anlık korelasyonu ihmal edilir ve metod bu hatayı sadece ortalama bir

şekilde ele alır (Szabo and Ostlund, 1989). Deneysel olarak elde edilemeyen bir miktar olan bu hata, korelasyon enerjisi olarak adlandırılır.

Korelasyon enerjisi (E_{cor}) Hartree-Fock limitindeki (E_{HF}) enerji ile bir sistemin relativistik olmayan kesin enerjisi (E_{NR}) arasındaki fark olarak tanımlanır (6.2.3).

$$E_{cor} = E_{NR} - E_{HF} \quad (6.2.3)$$

Bu enerji her zaman negatif olacaktır. Çünkü, Hartree-Fock enerjisi daha üst seviyedeki kesin enerji ile sınırlanır (değişimsel teori ile garanti edilir).

HF hesaplamalarında elektronik bağıntıyı içermeyen kısım çok bilinen korelasyon edilmiş metodlarda başarılıdır. HF teorisi sıklıkla, pekçok ayrıntılı teorik metodlar için iyi bir başlama noktasını sağlar ki bu elektronik Schrödinger denkleminin daha iyi yaklaşımlarıdır (Örneğin; çok parçacıklı pertürbasyon teorisi (MBPT) ve yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT)).

6.2.2. Çok parçacıklı pertürbasyon teorisi

Fizik ve kimyanın birçok dallarında olduğu gibi, sayısal kuantumsal kimyada da pertürbasyon teorisinin uygun hesaplamaları kullanılır. Pertürbasyon teorisinde özdeğer ve özfonksiyon olarak bilinen, H Hamiltonyeni ve H_o işlemcisi birbirlerinden çok az miktarda farklıdır (Denklem 6.2.4).

$$H = H_o + H' \quad (6.2.4)$$

Bu denklemde H' , pertürbe olmamış H_o hamiltonyenin çok küçük bir değişimidir. Pertürbasyon işlemi, öz fonksiyon uygulamalarının pertürbasyon davranışı

zayıf bir şekilde birleşebilir (ya da hiçbir zaman birleşmez) ve öz fonksiyonlarının, hatta pertürbe olmamış Hamiltonyenin tam bir seti genellikle elde edilemez. Pertürbe edilmemiş dalga fonksiyonundaki atomlar ve moleküllerin pertürbasyon davranışını Hartee-Fock fonksiyonu olarak ileri sürülmesiyle bu durum Möller-Plesset pertürbasyon teorisi olarak bilinir (Möller and Plesset, 1934). Doğru bir Hamiltonyen operatorünün öz fonksiyonları uygun E_i enerjileri ile ψ_i şeklindedir. Sıfırıncı derecedeki Hamiltonyenin öz fonksiyonları E enerjileriyle ψ_i olarak yazılır. Böylece temel haldeki dalga fonksiyonu E enerjisiyle ψ_o şeklindedir. Doğru Hamiltonyen H_o ' ın özdeğerlerini ve özdeğerleri derece derece geliştirme de mümkün olan şemanın tasarlanmasıyla şu şekilde yazılabilir (Moore, 1972):

$$H = H_o + \lambda H' \quad (6.2.5)$$

λ , 0 ile 1 arasında değişen bir parametredir. λ sıfır olduğunda H sıfırıncı düzey Hamiltonyene eşittir. Fakat λ bir olduğunda H gerçek değere eşittir. H 'nin öz fonksiyon (ψ_i) ve özdeğerleri (E_i) λ katsayısına bağlı olarak ifade edilirse:

$$\psi_i = \psi_i^{(o)} + \lambda \psi_i^{(1)} + \lambda^2 \psi_i^{(2)} + \dots = \sum_{n=0} \lambda^n \psi_i^{(n)} \quad (6.2.6)$$

olur.

$$E_i = \sum_{n=0} \lambda^n E_i^n \quad (6.2.7)$$

Bu eşitlik, E_i^1 birinci düzey enerji düzeltmesi, E_i^2 ikinci düzey enerji düzeltmesi şeklindedir. Bu enerjiler özfonksiyonlardan elde edilir :

$$\begin{aligned} E_i^0 &= \int \psi_i^{(o)} H_o \psi_i^{(o)} d\tau \\ E_i^1 &= \int \psi_i^{(o)} H' \psi_i^{(o)} d\tau \\ E_i^2 &= \int \psi_i^{(o)} H' \psi_i^{(1)} d\tau \end{aligned}$$

Enerji düzeltmelerini belirlemek için dalga fonksiyonlarını verilen sırada belirlemek gerektiği bundan dolayıdır. Möller-Plesset pertürbasyon teorisi ikinci dereceden MP2'yi araştırırken, elektron korelasyonunu birleştiren yoğunluk fonksiyon teorisinin (Bkz. Bölüm 6.3) yanında en kolay metodu tanımlar. Genelde geometriler veya enerjilerin tahminiyle ilgili olan hesaplamalar için, MP2 metodu daha iyi bir seçim olarak düşünülür. Diğer yandan; titreşimsel spektrumların tahminiyle ilgili olan, günümüzde genel bir ortak karar vardır ki DFT metodu MP2' den daha iyi sonuçlar sağlar (Miaskiewicz and Smith, 1997; Pérez-Jiménez, et al., 2005; Yoshida, et al., 1997; Umar, et al., 2005; Morzyk-Ociepa, et al., 2004).

6.3. Yoğunluk Fonksiyon Teori (DFT) Hesaplamaları

1980 yıllarından beri gelişimini sürdürmekte olan, kullanımı zevkli, atom ve moleküllerin elektronik yapı yaklaşımları olan yoğunluk fonksiyon teorisi son yıllarda oldukça çok kullanılmaya başlamıştır (Parr and Yang, 1989). Fonksiyonel Yoğunluk Teorisi; Thomas-Fermi modelinde kendi köklerini içermesine rağmen, DFT, Hohenberg-Kohn (HK) teoremleri kadar sağlam bir teorik yapı üzerine kurulu değildir. Bu gösterimlerin ilki temel durumdaki elektron yoğunluğuyla çok parçacıklı sistemin temel hal dalga fonksiyonu arasındaki birebir eşleştirmenin varlığıdır (Hohenberg and Kohn, 1964). İkinci HK teoremi temel hal yoğunluğunun sistemin toplam elektronik enerjisini minimize ettiğini kanıtlar. Genel olarak, fonksiyon yaklaşımları için, elektron yoğunluk (ρ) fonksiyonunun toplam elektronik enerjisi bir kaç terimden oluşur:

$$E(\rho) = E_T(\rho) + E_V(\rho) + E_H(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (6.3.1)$$

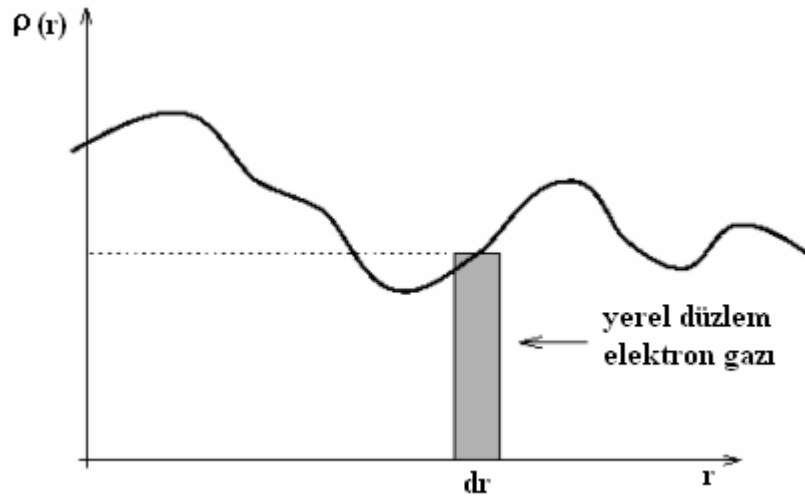
Burada $E_T(\rho)$ kinetik enerji, $E_V(\rho)$ elektron-çekirdek etkileşim terimi, $E_H(\rho)$ elektron-elektron Coulomb enerjisi ve $E_{xc}(\rho)$ elektron-elektron etkileşmelerinin geriye kalan kısmını içeren değiş-tokuş ve korelasyon katkı terimidir.

Sistemin temel durum özelliklerinin yoğunlukla belirtilmesi çok önemli bir sonuçtur. Hatalı bir yoğunluk doğru enerji üstündeki enerjiyi verir.

Değiş-tokuş ve korelasyon enerji yaklaşımları $E_{xc}(\rho)$, Yerel Yoğunluk Yaklaşımları (LDA-Local Density Approximation) ve Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA-Generalized Gradient Approximation) olmak üzere iki genel yaklaşımı kullanır (Langreth and Perdew, 1980; Langreth and Mehl, 1983; Perdew and Wang, 1986). LDA' da $\rho(r)$ düzlem yoğunluğuna sahip homojen elektron gazının çevresine ait değişim-korelasyon enerjisi tanımlanır. Kohn ve Sham'ın açıkladığı gibi, değişim-korelasyon enerjisi, çok parçacıklı bir sistemin değiş-tokuş ve korelasyon özelliklerine göre artar. (6.3.2) eşitliği LDA için verilen bu durumu açıklar (Kohn and Sham, 1965):

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)] \rho(r) dr \quad (6.3.2)$$

Burada $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ homojen elektron gazındaki elektron başına değişim korelasyon enerjisidir. Şekil.6.1' de gösterildiği gibi bu fonksiyon, r ile verilen durumdaki yerel yoğunluğa bağlıdır.



Şekil 6.1. Yerel yoğunluk yaklaşımının şematik gösterimi

Bu method, sistemin $\rho(r)$ yük yoğunluğunun çok yavaş değiştiği yerler için yaygın olarak kullanılır. Fakat, kuvvetli korelasyon sistemlerinde ve model kırılmalarında belirtilen bu tanımlamalar yetersiz kalır.

LDA' nın yetersiz kaldığı, düzgün olmayan yük yoğunluklarının değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi için GGA' da uygulanan yerel yoğunluğu temsil eden gradyent düzeltmeleri içeren $\nabla\rho(r)$ terimi kullanılır. Bu durum, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisinin sadece elektron yoğunluğuna değil aynı zamanda yoğunluğun türevlerine bağlı olduğunu gösterir [eşitlik (6.3.3)].

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{XC}[\rho(r)]\rho(r)dr + \int F_{XC}[\rho(r), \nabla\rho(r)]dr \quad (6.3.3)$$

Burada F_{XC} denklemde düzeltme olarak seçilmiştir ve E_{XC} limitlerinin belirlenmesini sağlar. Hala gelişmesi gereken bu metod çok açık bir method değildir.

Hibrid fonksiyonları LDA ve GGA fonksiyonlarına göre daha fazla gelişmiştir. En iyi bilinen fonksiyonlardan birisi Becke3 (B3) hibrid değişim fonksiyonudur (Becke, 1988). Bu fonksiyon genellikle Lee-Yang-Parr (LYP) korelasyonu ile birlikte kullanılır. Becke, B3LYP fonksiyonundaki bu üç parametre değerlerini, atomizasyon enerjisi, iyonlaşma potansiyeli, proton ilgisi gibi deneysel verilere göre ayarlamıştır. HF değişimleri gibi artan hibrid notasyonları değiş-tokuş ve korelasyon terimlerinden başlayan DFT tanımları ile birleştirilerek, B3LYP için aşağıdaki eşitlik verilir:

$$E_{XC} = a_o E_X^{HF} + (1 - a_o) E_X^{LDA} + a_x \Delta E_X^B + (1 - a_o) E_C^{VWN} + a_c \Delta E_C^{LYP} \quad (6.3.4)$$

Burada değiş-tokuş ve korelasyon parametreleri olan a_o , a_x ve a_c ' nin değerleri sırasıyla, 0,20 , 0,72 ve 0,81 olarak belirlenmiştir. Bu değerler, çeşitli sistemlerin termodinamik ve spektroskopik özelliklerinden türetilmiştir.

Sonuç olarak, başarılı bir konformasyonel analiz birkaç hesaplama tekniği uygulamaları ile her zaman elde edilebilir. Elde edilen teorik enerjilerde MP2 düzeyinde hesaplanan veriler genellikle deneysel verilerden daha fazla uyum gösterirler. Deneysel titreşim spektrumları, daha verimli ve istenen koşullarda olan bilgisayar kaynakları kullanılarak, DFT hesaplamaları ile daha iyi türetilir.

Bu çalışmada teorik hesaplamaların yapılmasında yoğunluk fonksiyon teorisinin (B3LYP) metodu ile 6-311++G(d,p) temel seti ve MP2 methodunun 6-31G(d,p) ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanıldı. Bu bölümde, bu hesaplamaları içeren tanımlamalar verildi ve deneysel olarak elde edilen yapısal ve titreşimsel özelliklerin verileri ve tartışmaları açıklanan bu hesaplama detayları kullanılarak yapıldı.

6.3.1. Temel setler

Moleküler orbitallerin yaklaşık olarak oluşturulabilmesi için moleküldeki her atoma bir grup temel fonksiyonu karşılık getirilerek temel kümeleri oluşturulur.

Teorik bir hesaplama, bir teorik model ve bir temel set kombinasyonundan oluşur. Kullanılan her bir model ve temel set çifti Schrödinger eşitliğinde farklı bir yaklaşımı temsil eder (Foresman and Frisch, 1996).

Elektronik yapı hesaplamalarında temel setler bir moleküldeki moleküler orbitalleri oluşturmak için gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonlarını kullanır. Gaussian programı, içerdikleri fonksiyonların tipi ve sayısına göre sınıflandırılabilen temel setlerin kullanımını sunar. Temel setler, bir molekül içindeki her bir atom için bir grup temel fonksiyonu tanımlar. Bu temel fonksiyonlar, gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonundan oluşmuşlardır. Sıkıştırılmış (contracted) fonksiyonlar, bileşen gaussian fonksiyonlarının primitif fonksiyonları olarak adlandırılır.

6.3.2. Minimal temel setler

Sıkıştırılmış Gaussian-Tipi fonksiyonlar temel fonksiyonlar olarak kullanıldığında, minimal temel bir set hem valans atomik orbital (AO) hem de her bir çekirdek için ayrı ayrı sıkıştırılmış bir fonksiyonu içerir (Hehre, et al., 1986).

STO-3G, hidrojen başına sadece bir temel fonksiyona, Lityumdan Neona kadar olan atomlar için atom başına beş fonksiyon ($1s$, $2s$, $2px$, $2py$, ve $2pz$) ve Na-Ar ($1s$, $2s$, $2px$, $2py$, $2pz$, $3s$, $3px$, $3py$, $3pz$) arası olan ikinci sıra elementler için de dokuz fonksiyona sahiptir. STO-3G temel seti ve diğer minimal temel setleri organik molekül geometrilerinin yeniden düzenlenmesinde genellikle iyi sonuçlar verir.

Minimal temel setler sabit büyüklükte atomik tipi orbitaller kullanır. STO-3G temel seti minimal bir temel settir (Collins, et al., 1976; Hehre, et al., 1969). Temel fonksiyon başına üç gaussian (3G) primitif fonksiyonu kullanır. "STO" ise slater tipi orbital demektir. STO-3G temel seti her bir slater orbitalinin 3 gaussian fonksiyonunun lineer kombinasyonundan oluştuğunu belirtir. Slater tipi orbitaller moleküler orbital hesaplamalarında kullanmak için matematiksel olarak uygun olmadıklarından daha fazla sayıda fonksiyon gerektiren gaussian tipi fonksiyonlar tercih edilir. Minimal temel setlerin pek çok eksiklikleri vardır. Minimal temel setlerin kullanımı özellikle oksijen ve flor gibi periyodun sonundaki atomları içeren bileşikler için problemler yaratır. Böyle atomlar daha çok elektron taşıdıkları halde periyodun başlarındaki atomlarla aynı sayıda temel fonksiyonları ile tanımlanırlar. Minimal temel setlerin diğer bir dezavantajı da elektron dağılımının küresel olmayan yönlerini tanımlayamamasıdır. Minimal bir temel sette karbon gibi ikinci sıra bir element için $2px$, $2py$ ve $2pz$ fonksiyonlarının eşdeğer olması zorunludur. Fakat pek çok bileşik için bu doğru değildir. Minimal bir temel setteki fonksiyonlarını sayısının iki katı alan bir temel set çiftli zeta temel set olarak tanımlanır. Basit gaussian fonksiyonlarının genel formu:

$$\theta_{ijk}(r_1 - r_c) = (x_1 - x_c)^i (y_1 - y_c)^j (z_1 - z_c)^k e^{-\alpha(r_1 - r_c)} \quad (6.3.5)$$

şeklindedir. Burada, i, j, k birer pozitif tamsayı ve α pozitif bir katsayıdır. x_c, y_c, z_c kullanılan koordinat sisteminin merkezinin koordinatlarıdır ve x_1, y_1, z_1 ise elektronun kartezyen koordinatlarıdır.

Eğer;

$i+j+k = 0$ ise kullanılan gaussian fonksiyonu s-tipi,

$i+j+k = 1$ ise p-tipi

$i+j+k = 2$ ise d-tipi

$i+j+k = 3$ ise f-tipi

olarak adlandırılır.

6.3.3. Split valans temel setler

3-21G, 6-31G ve 6-311G temel setleri split-valans temel setlerinde çok yaygın olarak kullanılır (Hehre, et al., 1986). 3-21G, 6-31G ve 6-311G temel setleri, hem enerjiler hem de moleküler özellikler için minimal temel setinden daha kesin sonuçlar verir.

Split valans temel setlerinde her bir AO iç kabuğu (çekirdek) (örneğin, Li-Ne atomları için 1s), K ($n=1$) primitif Gaussianların lineer bir kombinasyonu olan tek bir sıkıştırılmış Gaussian tipi fonksiyon tarafından verilir. Her bir AO valans kabuğu (örneğin, Li – Ne atomları için 2s ve 2p) sırasıyla ($N=0$ olduğu yerde, çiftli zeta (DZ) valans temeli ile sonuçlanan) ya L ($n=2$) ve M ($n=3$) primitif Gaussianlarından oluşan iki temel fonksiyon seti, ya da sırasıyla [üç zeta (TZ) valans temeli ile sonuçlanan] L, M ve N primitif Gaussianlarından oluşan üç temel fonksiyon setleri ile gösterilir.

Çiftli zeta temel yaklaşımı, iç kabuk orbitallerini tek bir fonksiyon ile valans orbitallerini ise fonksiyon sayısının iki katı ile tanımlamaktır. Bu yaklaşımın temel mantığı, iç orbitallerin bir molekülden diğerine pek az değişmesi ve kimyasal özelliklere etki etmemesidir. Örneğin 3-21G temel seti, iç kabuk orbitallerinin üç primitif gaussian

fonksiyonunun kombinasyonundan oluştuğunu, valans orbitallerinin her biri için iki temel fonksiyonunun ve bu temel fonksiyonlarından birinin 2 diğerinin 1 primitif gaussian fonksiyonundan oluştuğunu ifade eder. Benzer şekilde üçlü split valans temel setleri de (6-311G gibi) valans orbitallerinin her biri için üç temel fonksiyonu tanımlar. Böyle temel setler elektron korelasyon metodlarında, elektronlar arasındaki etkileşimlerin tanımlanmasında yararlıdır. Bazı büyük temel setler de atomların periyodik tabloda bulundukları yerlere bağlı olarak farklı polarizasyon fonksiyonları kullanır. Örneğin 6-311G (3df, 2df, p) temel seti, periyodik tabloda ikinci ve daha yüksek sıradaki ağır atomlara 3d fonksiyonu ve 1f fonksiyonu, ilk sıradaki ağır atomlara 1f ve 2d fonksiyonları, hidrojen atomlarına ise 1p fonksiyonu ekler (periyodik tablonun sıralarını numaralarken, kuantum kimyacılar H ve He atomlarını göz ardı ederler).

cc-pVDZ, **cc-pVTZ**, **cc-pVQZ**, **cc-pV5Z** ve **cc-pV6Z** temel setleri, Dunning korelasyonu temel setleridir (sırasıyla, ikili, üçlü, dördü, beşli-zeta ve altılı-zeta). Bu temel setlerden fazla fonksiyonlar çıkartılmış ve bilgisayar hesaplarındaki verimi artırmak için dönüştürülmüştür (Woon and Dunning 1993).

Atomlar	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	cc-pV5Z	cc-pV6Z
H	2s,1p	3s,2p,1d	4s,3p,2d,1f	5s,4p,3d,2f,1g	6s,5p,4d,3f,2g,1h
He	2s,1p	3s,2p,1d	4s,3p,2d,1f	5s,4p,3d,2f,1g	<i>kullanılmaz</i>
B-Ne	3s,2p,1d	4s,3p,2d,1f	5s,4p,3d,2f,1g	6s,5p,4d,3f,2g,1h	7s,6p,5d,4f,3g,2h,1i
Al-Ar	4s,3p,1d	5s,4p,2d,1f	6s,5p,3d,2f,1g	7s,6p,4d,3f,2g,1h	<i>kullanılmaz</i>
Ga-Kr	5s,4p,1d	6s,5p,3d,1f	<i>kullanılmaz</i>	<i>kullanılmaz</i>	<i>kullanılmaz</i>

Bu temel setler, anahtar kelimesine AUG- ön eki getirilerek (+ ve ++ notasyonlarının yerine) difüz fonksiyonlarını artırabilir. Bununla birlikte, He, Mg, Li, Be ve Na elementleri bu temel setlerin difüz fonksiyonları için tanımsızdır.

6.3.4. Polarize temel setler

Polarizasyon fonksiyonları, karbon atomları için “d”, hidrojen atomları için “p” ve geçiş metalleri için “f” isimlerini alırlar. Örnek olarak 6-31G(d) ve 6-31G(d,p) temel kümelerini gösterebiliriz.

Bu temel set ağır atomlara “d” fonksiyonlarını, hidrojen atomlarına ise “p” fonksiyonlarını ekler. Çoklu polarizasyon fonksiyonları içeren temel setler de vardır. Örneğin 6-31G(2d) temel seti her bir ağır atom başına bir yerine iki "d" fonksiyonu ekler. 6-311++G(3df, 3pd) temel seti valans bölge fonksiyonlarının üç setini, hidrojen ve ağır atomlar üzerine difüz fonksiyonlarını ve çoklu polarizasyon fonksiyonlarını (ağır atomlara 3d, 1f fonksiyonu ve hidrojen atomlarına 1d, 3p fonksiyonu) ekler.

6.3.5. Difüz fonksiyonlar

6-31+G(d) temel seti, 6-31G(d) temel setinin ağır atomlarına difüz fonksiyonların eklenmiş halidir. 6-31++G(d), hidrojen atomlarına da difüz fonksiyonların eklendiğini gösterir.

Farklı temel fonksiyonların kullanılması ile farklı enerji değerleri bulunur. Örneğin bir minimal temel setinde, E_1 toplam enerji ise, çiftli zeta temel seti ile SCF (Self Consistent Field) hesaplaması tekrarlandığında bulunan E_2 enerjisi E_1 ’den daha düşük olacaktır. Çiftli-zeta temel setine polarizasyon fonksiyonları eklenerek SCF tekrarlanırsa E_2 ’den daha düşük bir enerji bulunur. Bu enerji elde edilmiş şekilde temel setleri büyüterek her defasında toplam elektronik enerji daha fazla iyileştirilebilir. Temel setin daha fazla iyileştirilmesi enerjiyi değiştirmez.

Moleküler bağda ortaklanmamış elektron çiftleri içeren moleküller (anyonlar), uyarılmış seviyedeki sistem durumlarına difüz fonksiyonların dahil edilmesi ile, yörüngelerin uzayda daha geniş bir bölge işgal etmelerini sağlar. Baz kümelerine “difüz” fonksiyonların dahil edilmesi “+” veya “++” işaretlerin eklenmesi ile temsil edilir. “+” işareti hidrojen atomu dışında kalan diğer ağır atomlar için difüz fonksiyonlarının kümeye dahil edildiğini, “++” işareti ise hem ağır atomların hem de hidrojen atomunun difüz fonksiyonlarının kümeye dahil edildiğini gösterir. Örnek olarak 6-31+G ve 6-1++G temel kümelerini verebiliriz (Atkins and Friedman, 1997; Jensen, 1999).

Çizelge 6.1. Gaussian temel setlerinde kullanılan difüz fonksiyonları ve polarize fonksiyonlarının molekülere uygulama listesi

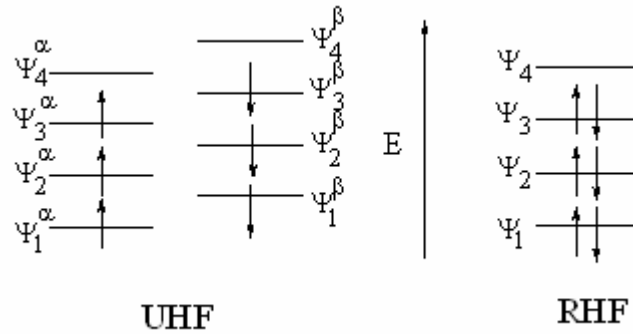
Temel Set	Uygulaması	Polarize Fonksiyonlar	Difüz Fonksiyonları
STO-3G	H-Xe	*	
3-21G	H-Xe	* veya **	+
6-21G	H-Cl	(d)	
4-31G	H-Ne	(d) veya (d,p)	
6-31G	H-Kr	(3df,3pd)	++
6-311G	H-Kr	(3df,3pd)	++
D95	H-Cl <i>Na ve Mg hariç</i>	(3df,3pd)	++
D95V	H-Ne	(d) or (d,p)	++
SHC	H-Cl	*	
CEP-4G	H-Rn	* (sadece Li-Ar)	
CEP-31G	H-Rn	* (sadece Li-Ar)	
CEP-121G	H-Rn	* (sadece Li-Ar)	
LanL2MB	H-Ba, La-Bi		
LanL2DZ	H, Li-Ba, La-Bi		
SDD, SDDAII	<i>Hepsi (Fr ve Ra hariç)</i>		
cc-pV(DTQ5)Z	H-He, B-Ne, Al-Ar, Ga-Kr	<i>Tanımı kapsayan</i>	AUG- ön eki eklenerek
cc-pV6Z	H, B-Ne	<i>Tanımı kapsayan</i>	AUG- ön eki eklenerek
SV	H-Kr		
SVP	H-Kr	<i>Tanımı kapsayan</i>	
TZV and TZVP	H-Kr	<i>Tanımı kapsayan</i>	
MidiX	H, C-F, S-Cl, I, Br	<i>Tanımı kapsayan</i>	
EPR-II, EPR-III	H, B, C, N, O, F	<i>Tanımı kapsayan</i>	
UGBS	H-Lr	UGBS(1,2,3)P	
MTSmall	H-Ar		
DGDZVP	H-Xe		
DGDZVP2	H-F, Al-Ar, Sc-Zn		
DGTZVP	H, C-F, Al-Ar		

6.3.6. Açık ve kapalı kabuk seçimi

Gaussian hesaplamalarında teori düzeyi ve baz kümesi belirlendikten sonra, elektron spininin nasıl ele alınacağını gösteren açık ve kapalı kabuk (open/closed shell) modellerinden birisinin seçilmesi gerekmektedir. Bu iki seçenek sırasıyla, sınırlandırılmamış ve sınırlandırılmış hesaplamalar olarak da bilinirler. Kapalı kabuk sistemindeki elektron sayısı her zaman çifttir ve her orbital bir çift elektronla tamamen dolmuştur. Bu tür sistemler için Hartree-Fock hesaplamaları yapılırken her bir çift elektrondan α spinli (spin yukarı) olanların ve β spinli (spin aşağı) olanların spin-orbital uzay bileşenlerinin aynı olduğu kabul edilir. Bu durumda yapılan hesaplama “sınırlandırılmış Hartree-Fock” (RHF-Restricted Hartree Fock) hesaplamasıdır. Tamamen dolmamış orbitalleri olan sistemlerde ise “sınırlandırılmamış Hartree-Fock”, (UHF-Unrestricted Hartree Fock) hesaplamaları kullanılır (Foresman and Frisch, 1996).

Sınırlandırılmamış hesaplar; uyarılmış seviyeler veya tek sayıda elektronu olan moleküller (örneğin iyonlar) için gereklidir.

Gaussian programında açık kabuk hesapları U harfi ile ve kapalı kabuk hesapları da R harfi ile belirtilir. Örneğin Hartree Fock teori düzeyi kullanılan bir hesapta UHF veya RHF anahtar sözcükleri kabuk seçimini belirler (Leach, 1996).



Şekil 6.2. Açık kabuk (sınırsız) ve kapalı kabuk (sınırlı) modellerinde elektronların orbitallere yerleşimi

7. MATERYAL VE METOD

7.1. Kırmızı Altı Spektroskopisi

% 99 saflık içeren kumarin molekülü Sigma firmasından alındı. Kırmızı altı spektrumları, deuterated triglycine sulfat (DTGS) detektörlü ve KBr ışın bükücülü, $0,5\text{ cm}^{-1}$ spektral çözünürlüklü Mattson (Infinity 60AR Series) Fourier dönüştürücü kırmızı altı spektrometresi kullanılarak elde edildi. Krayostat kafasını yerleştirmek ve kuru azot ile su buharını ve CO_2 ' i uzaklaştırarak aletin temizlenmesini sağlamak için spektrometrenin örnek konulan bölümünde gerekli değişiklikler yapıldı. Katı kumarin örneği ana bileşeni (istendiğinde kapatılabilinen) NUPRO SS-4BMRG iğne valfi olan özel tasarlanmış Knudsen hücresine (Şekil 7.1) yerleştirildi (Reva, et al., 2001).

Örneğin depolanması sırasında hücre oda sıcaklığında ($24\text{ }^{\circ}\text{C}$) tutuldu. Bu sıcaklıkta, katı kumarin üzerindeki doymuş gaz basıncı güvenilir bir depolama sağlamak için yeterli bulundu ve hücrenin ısıtılması uygulanmadı. Matriksi depolamak için, kumarinin buharı, konak matriks gazının büyük bir bölümüyle birlikte krayostat ucunun üstüne yerleştirilmiş soğuk bir CsI penceresinde ($T = 10\text{ K}$) depolandı.

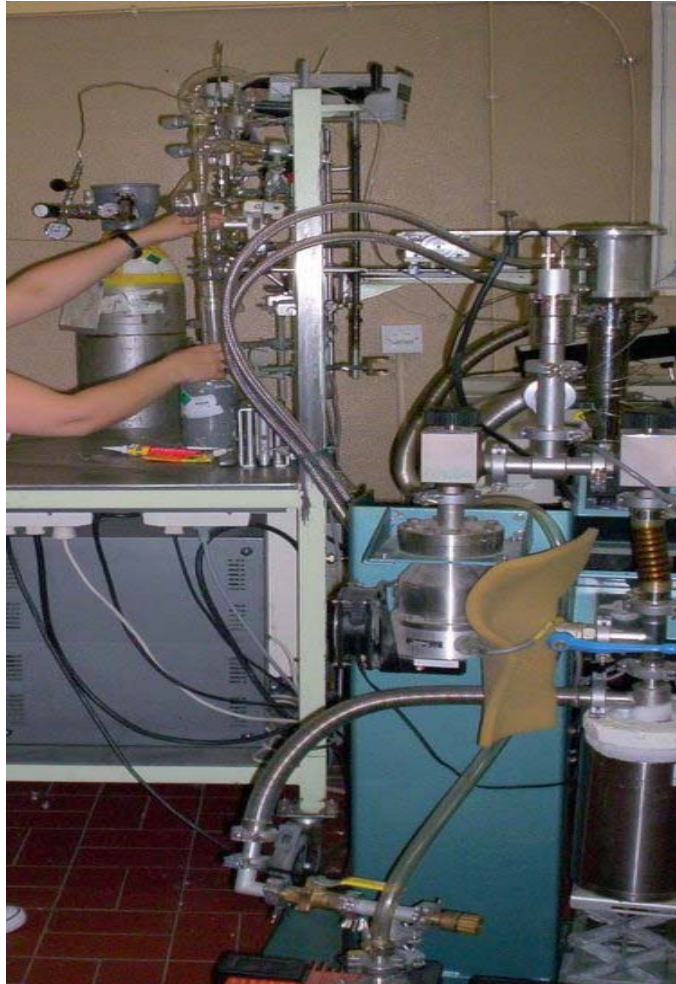


Şekil 7.1. Örneğin yerleştirildiği Knudsen hücresi



Şekil 7.2. Soğutucu gazın pompalanması

Tüm deneyler DE-202A genişleticili APD Kriyojenik kapalı döngü helyum soğutma sistemi esasına dayanarak yapılmıştır (Şekil 7.2). Şekil 7.3 kumarin molekülünün çalışıldığı, Portekiz Coimbra Üniversitesi Kimya Araştırma laboratuvarında bulunan matriks izolasyon deney setini göstermektedir. Matriksler bir seri uzun geçişli optik filtre kullanılarak, 200 W çıkış gücüne 500 W Hg (Xe) lambası kullanılarak, krayostatın dış kuvartz penceresinden geçerek uyarıldı. Lambadan gelen en düşük dalga boyu (200 nm) fotokimyasal uyarmalar için uygun UV enerjilerinin en üst limitini belirledi.



Şekil 7.3. Portekiz Coimbra Üniversitesi Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarındaki matriks izolasyon deney seti (Prof. Dr. Rui Fausto' nun izniyle)

7.2. Bilgisayarla Hesap Yöntemi

Kumarin molekülünü denge geometrileri ve ona ait fotoürünlerinin optimizasyonları DFT 6-311++G(d,p) split valans üçlü zeta temel seti ve *ab initio* MP2 methodunun 6-31G(d,p) ile 6-311++G(d,p) temel setleri kullanılarak hesaplandı. Bu hesaplamalar yapılırken DFT hesaplamalarına ait, Becke' nin gradyent değişim korelasyonu (Becke, 1988) ve Lee, Yang, Parr korelasyonunu (Lee, et al., 1988) içeren üçlü parametre olan B3LYP yoğunluk fonksiyonu başarı ile kullanıldı.

MP2 hesaplamalarının, bağ yapmayan etkileşimler ile sistemin karakterizasyonunda DFT yaklaşımları ile karşılaştırıldığında daha iyi sonuçlar verdiği gözlemlendi. Kumarinin ve fotoürünlerinin potansiyel enerji dağılımları MP2/6-31G(d,p)' de ve DFT 6-311++G(d,p)' de hesaplandı ve tablolar halinde hazırlandı.

MP2 hesaplamaları, kovalent olarak bağlanmamış dimerlerin (örneğin, benzofuran + CO) yapılarının ilgi çekici profillerini ortaya koymasını sağlamak için daha yüksek bir teori düzeyi olan MP2/6-311++G(d,p)' de elde edildi. Olası durumlarda, moleküler simetri (C_s nokta grubu) korundu. Tüm hesaplamalarda Gaussian 98 (Frisch, et al., 1998) ve Gaussian 03 (Frisch, et al., 2003) programları kullanılarak başarılı sonuçlar elde edildi.

Titreşim spektrum verileri DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) ve MP2/6-31G(d,p) teori düzeylerinin yerleşik standart analitik algoritmaları kullanılarak hesaplandı. Kartezyen kuvvet sabitlerinin iç koordinatlara ayarlanan uygun molekül simetrisine dönüşümleri, normal koordinat analizlerinin Schachtschneider (Schachtschneider, 1969) tarafından tanımlandığı şekilde uygulandı. Bu analizin yapılmasında belirlenen simetri iç koordinatları Pulay ve çalışma arkadaşlarının (Pulay, et al., 1979) önerdiği şekilde tanımlandı. Potansiyel enerji dağılım (PED) matrisleri (Keresztury and Jalsovszky, 1971) hesaplanırken seçilen simetri koordinatları terimlerinin belirlenen uygun titreşimleri kullanıldı ve % 10' dan büyük değerler tablolarda belirtildi. Anharmonik

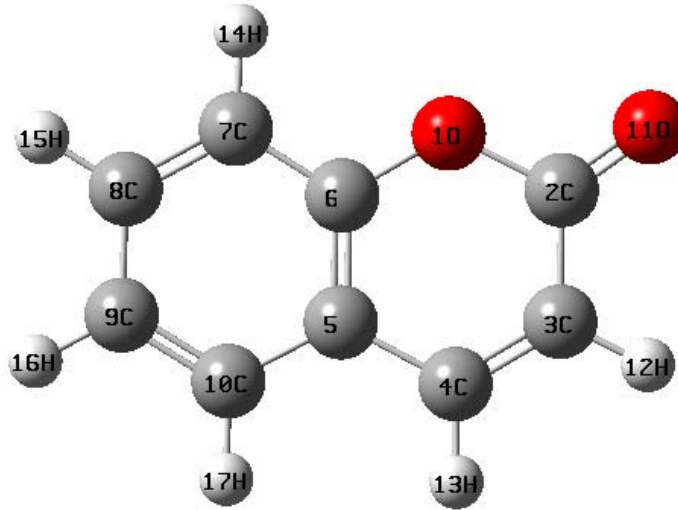
titreşimlerinin doğru sonuçlarına ulaşabilmek için, elektronların birbirleriyle olan etkileşimleri ihmal edildi ve temel setin uçları kesilerek küçültüldü.

Gaussian Programının ayrıntılı sonuç dosyasından (out dosyası) elde edilen veriler kullanılarak moleküllerin frekans analizleri yapıldı. Bu analizin yapılmasında *Scan* programı kullanıldı. Scan programı sonuç dosyasında ilk sütun moleküle ait frekansı içerirken, ikinci sütun frekansın şiddetini belirledi. Scan programından elde edilen frekans değerleri kullanılarak *Synspec* programı yardımıyla spektrumların grafikleri *Orijin 7.5* programında çizildi. Molekülün kuvvet sabitleri bulunarak PED sonuçlarını hesaplamada kullanıldı. Bu hesaplamayı yaparken Schachtschneider tarafından tanımlanan *Balga* programından (Schachtschnider, 1969) yararlanıldı.

8. VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

8.1. Kumarinin Yapısı ve IR spektrumu

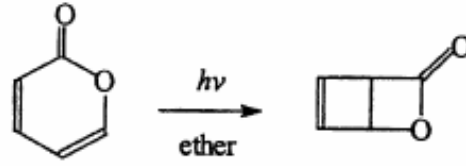
Bu çalışmada kumarin molekülü (2*H*-1-benzopyran-2-one; Şekil 8.1) düşük sıcaklıkta matriks gazında izole edilerek çalışılmıştır. Yapılan çalışmada kolaylık sağlaması açısından atomlar numaralandırılmıştır. Kumarin molekülüne uyarlanmış atom numaraları Şekil 8.1’ de gösterilmiştir.



Şekil 8.1. Kumarin molekülündeki atomların numaralandırılması

Kumarin kristalleri birim hücre başına dört molekülü olan ortorombik ($a=15.4669$, $b= 5.66022$, $c= 7.7448$ Å) yapıda ve $Pca2(1)$ uzay grubundadır (Hsieh, et al., 2005). 90 K’ deki X-ışını kırınımı çalışması zayıf C–H $\cdots$ O ve C–H $\cdots$ π etkileşimlerinin kumarinin kristal örgülerini kararlı hale getirdiğini göstermiştir (Munshi and Row, 2005). Yük yoğunluğu özelliklerindeki değişiklikler ve türetilmiş yerel enerji yoğunlukları molekülerarası etkileşimin olduğu bölgelerde araştırılmıştır. Kristaller üzerindeki B3LYP/6-31G** metodu kullanılarak yapılan teorik yük yoğunluğu

hesapları ile deneysel elde edilen özellikler ve enerji yoğunluklarının uyum içinde olduğunu göstermiştir (Munshi and Row, 2005). Çok düşük sıcaklıkta soygaz matriksinde izole edilen kumarin molekülünün gaz fazındaki çalışmaları bu tezde ilk defa açıklandı ve yorumlandı. α -piron monomerinin argon matriksinde izole edilmiş sonuçları ile kumarin molekülünün benzerliği dikkat çekici olup her iki molekülün fotokimyasının birbirlerine çok benzediği ve yapı araştırmasında benzer sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Corey ve Streith tarafından (Corey and Streith, 1964) $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ de çalışılan eterde çözülen α -pirona uygulanan uyarılma sonucunda molekülün Dewar valans izomeri olan ve Şekil 8.2’ de görülen 2-oxa-3-oxobicyclo[2.2.0]hex-5-ene ürün molekülü elde edildiği görülmüş ve kumarinle yaptığımız çalışmalarda elde edilen fotoürünün benzene ekli bölümü ile aynı sonuç olduğu görülmüştür.



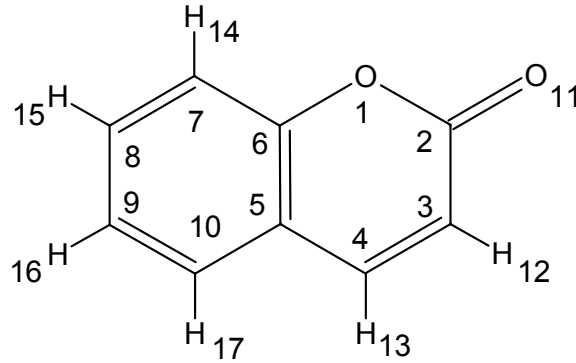
Şekil 8.2. Eterdeki α -pironun uyarılması sonucu elde edilen fotoürün

Guthrie ve çalışma arkadaşları, $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ de 4,6-dimetil-alfa-pironun kalın katı film üzerine yapılan UV-ışınım sonucunda elde edilen IR verilerinden reaktant molekülden fotoürünün elde edilebileceği yorumunu yapmıştır (Guthrie, et al., 1970).

Daha sonra Fausto ve çalışma arkadaşları α -piron molekülünü matriksde izole ederek yaptıkları UV fotoliz sonucunda iki tip fotoreaksiyon gözlediler. Bunlardan biri konjuge ketenin oluşumuyla meydana gelen açık halka reaksiyonu (Norrish I türü) diğeri ise Dewar formunun valans izomerini oluşturan reaksiyondur. Bu çalışmada açık halka keten türlerinin oluşumuna sebep olan Norrish I türü α -kırılması işlemi sonucunda molekülün $n\pi^*$ uyarılmış durumuna çıktığı bulunmuştur (Turro, 1991; Klessinger and Michl, 1995). α -pironlarda olduğu gibi uyarılmış kumarinlerde de $n\pi^*$ elektronik geçişinin S_1 durumuna karşılık geldiği ve özellikle bu tip geçişlerin bu tür

bileşiklerde ortaya çıktığı belirlenmiştir. Bu tür geçişler keten tipi fotoürünlerin oluşumuna yol açar ve her bir süstitüent serbest olarak hareket eder. Dewar izomerlerinin oluşumu ise uyarılmış $\pi\pi^*$ geçişlerinin başlamasıyla görülmüş ve bu durum yerdeğiştirmiş ve yerdeğiştirmemiş moleküllerin reaksiyon yolları izlenerek belirlenmiştir. $\pi\pi^*$ uyarılmış durum ve taban durumu arasındaki enerji aralığı azalırken, $n\pi^*$ durumu ile taban durumu arasındaki enerji aralığının da arttığı sonucu doğmuştur (Seixas de Melo, et al., 2001). Bu sonuca yerdeğiştirmemiş (süstitüe) Dewar izomerinin oluşumuna yol açan α -kırımlarının yol açtığı açıkça belirtilmiştir.

Bu bilgilere dayanarak, argon matriksinde izole edilmiş kumarin monomerinin yapısal ve titreşim özellikleri yorumlanmış ve fotokimyasal özellikleri açıklanmıştır.



Şekil 8.3. IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry) tarafından düzenlenenden farklı olarak verilen kumarin molekülünün atom numaraları (Kumarin ile α -piron arasındaki karşılaştırmayı kolaylaştırmak için)

Kumarin için DFT ve MP2' de hesaplanan denge geometrilerinin, kristal durumdaki bileşiğin X-ışını yapısı ile karşılaştırıldığı durum Çizelge 8.1' de verilmiştir. Hesaplanmış ve deneysel olmak üzere iki veri setinin analizlerinden, vakum içindeki monomer için hesaplanmış geometrinin X-ışını verileriyle mükemmel şekilde uyumlu

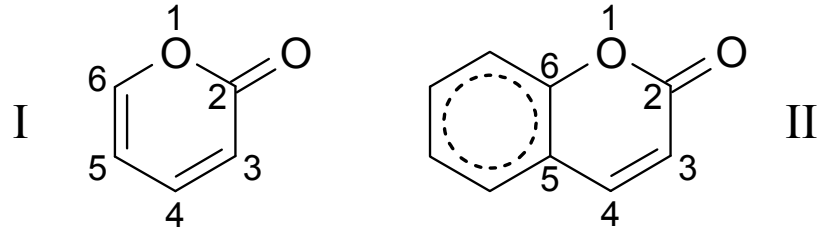
olduğu görülmüştür (Hsieh, et al., 2005). Bu sonuç daha önce çalışılan α - ve γ -piron için gözlemlenen ve yoğun fazlardaki molekülerarası etkileşimlerin moleküllerin yapısını ve titreşimsel özelliklerini çok az etkilediği bulunan eğilimi takip etmektedir. Aynı zamanda Çizelge 8.1' de teorinin DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) düzeyinde α -piron için hesaplanan denge geometrisi de gösterilmektedir (Fausto, et al., 2001). Teorinin aynı düzeyinde iki molekül için elde edilen yapısal parametrelerin (özellikle bağ uzunlukları) karşılaştırılması ile kumarinin fenil halkasının, piron halkasının elektronik özellikleri üzerindeki etkisi aydınlatılmıştır.

Çizelge 8.1. Kumarin molekülü için deneysel (X-ray (Hsieh, et al., 2005)) ve hesaplanan [B3LYP/6-311++G(d,p) ve MP2/6-31G(d,p)] bağ uzunlukları ve bağ açıları (atom numaraları Şekil 8.3' de verilen) ile α -piron için hesaplanan [B3LYP/6-311++G(d,p)] yapısal parametreler ^a

	Kumarin			α -piron (45)
	B3LYP 6- 311++G(d,p)	MP2 6-31G(d,p)	Deneysel X-ışını (19)	B3LYP 6-311++G(d,p)
<i>Bağ uzunlukları(Å)</i>				
O1-C2	1,396	1,396	1,374	1,419
O1-C6	1,365	1,373	1,378	1,344
C2-C3	1,459	1,461	1,454	1,450
C=O	1,202	1,215	1,213	1,201
C3=C4	1,349	1,353	1,347	1,357
C3-H12	1,082	1,080		1,082
C4-C5	1,440	1,441	1,438	1,431
C4-H13	1,086	1,084		1,085
C5-C6	1,405	1,404	1,397	1,350
C5-C10	1,406	1,406	1,405	
C6-C7	1,394	1,396	1,394	
C7-C8	1,389	1,390	1,383	
C7-H14	1,083	1,082		
C8-C9	1,402	1,403	1,397	
C8-H15	1,084	1,082		
C9-C10	1,385	1,388	1,380	
C9-H16	1,083	1,082		
C10-H17	1,085	1,084		
<i>Bağ açıları(derece)</i>				
C2-O1-C6	122,9	122,1	121,9	122,4
O1-C2-C3	115,9	116,2	117,4	114,7
O1-C=O	117,9	118,2	116,8	
C2-C3=C4	121,7	122,0	121,4	121,5
C4=C3-H12	122,8	122,5		122,6
C5-C4-H13	118,7	119,1		119,5
C4-C5-C6	117,4	117,6	118,1	117,8
C4-C5-C10	124,1	123,9	123,6	
O1-C6-C5	121,3	121,8	121,1	123,0
O1-C6-C7	117,5	116,7	116,9	
C6-C7-C8	119,0	119,0	118,4	
C7-C8-C9	120,8	120,6	120,9	
C7-C8-H15	119,4	119,5		
C8-C9-C10	119,8	120,0	120,3	
C8-C9-H16	120,0	119,9		
C5-C10-C9	120,6	120,4	120,2	
C5-C10-H17	118,9	118,9		

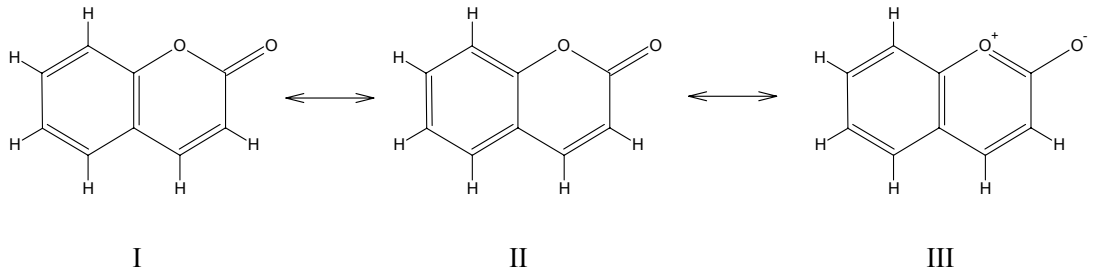
^aHer iki molekül de (kumarin ve α -piron) düzlemsel olduğu için dihedral açıları gösterilmemiştir.

C6=C5 bağ uzunluğu α -pironan kumarine giderken (1,350' den 1,405 Å' e), bu bağın kumarinin fenil halkası ile ilişkili π -delokalizasyonuna bağlılığı sonucu olarak, önemli ölçüde artmaktadır (Şekil 8.4' deki II bileşiği; Şekil 8.5' de kanonik form II).



Şekil 8.4. α -piron (I) ve kumarin (II) molekül yapılarının karşılaştırmalı şeması

Kumarinde, C6-O1, C4-C5 ve C2-C3 bağları α -pirona göre daha uzunken, C2-O1 ve C3=C4 bağları α -pirona göre elde edilen sonuca göre daha kısadır (Şekil 8.5 -kanonik form III).



Şekil 8.5. Kumarin molekülünün uygun kanonik formları

Ayrıca, hesaplanmış karbonil bağ uzunluklarının kumarin ve α -pirona yaklaşık olarak birbirlerine eşittir. Bu eğilimler, α -pirona C3=C4-C5=C6 parçasının, π -elektronları halkasının bu dört karbon atomları üzerinden delokalizasyonu ile sonuçlandığı, doğrusal olarak konjuge olduğu şeklinde açıklanabilir. Diğer taraftan, kumarinde, yukarıda da belirtildiği gibi, C5 ve C6 atomları π -elektron yoğunluklarını

hemen hemen (ideal olarak) aromatik yapıda olan benzen alt-ünitesi ile paylaştığını belirtebiliriz. Bu molekülde, C5 ve C6, kendi π -elektronlarının piron alt-ünitesinin C3 ve C4 atomları ile paylaşmasına katkıda bulunmamaktadır. Ardından, C3=C4 bağı α -pirondaki dengi bağ ile karşılaştırıldığında daha kuvvetli bir çift-bağ karakteri kazanırken, komşu CC bağları ise tek bağa dönüşmektedir (C4-C5 ve C2-C3 bağları daha uzun). Ayrıca, C2-C3 bağının zayıflaması yüzünden komşu C2-O1 bağı kumarinde daha kısa hale gelmektedir. C2-O1 bağına komşu olan C6-O1 bağı aromatik benzen alt-ünitesi ile etkileşimi sonucu zayıfladığı için bu eğilim güçlenmektedir. İki moleküldeki karbonil bağının benzer hesaplanmış değerleriyle uyumlu olarak, yapılan bu açıklama karbonil grubun elektronik yoğunluğunun pratik olarak kumarindeki ilave fenil halkasının varlığından etkilenmediğini göstermektedir. Bir bütün olarak yapısal sonuçlar, kumarinin piron alt-ünitesindeki π -delokalizasyonunun çok sınırlı olduğunu ve hatta α -pirondakinden daha az önemli olduğunu açıkça göstermektedir (Fausto, et al., 2001).

π -elektron delokalizasyon düzeyini hesaplama yollarından biri Kruszewski ve Krygowski tarafından tanımlanan HOMA (Harmonic Oscillator Model of Aromaticity) aromatiklik dizinidir (Kruszewski and Krygowski, 1972; Krygowski, 1993; Krygowski and Cyranski, 1996).

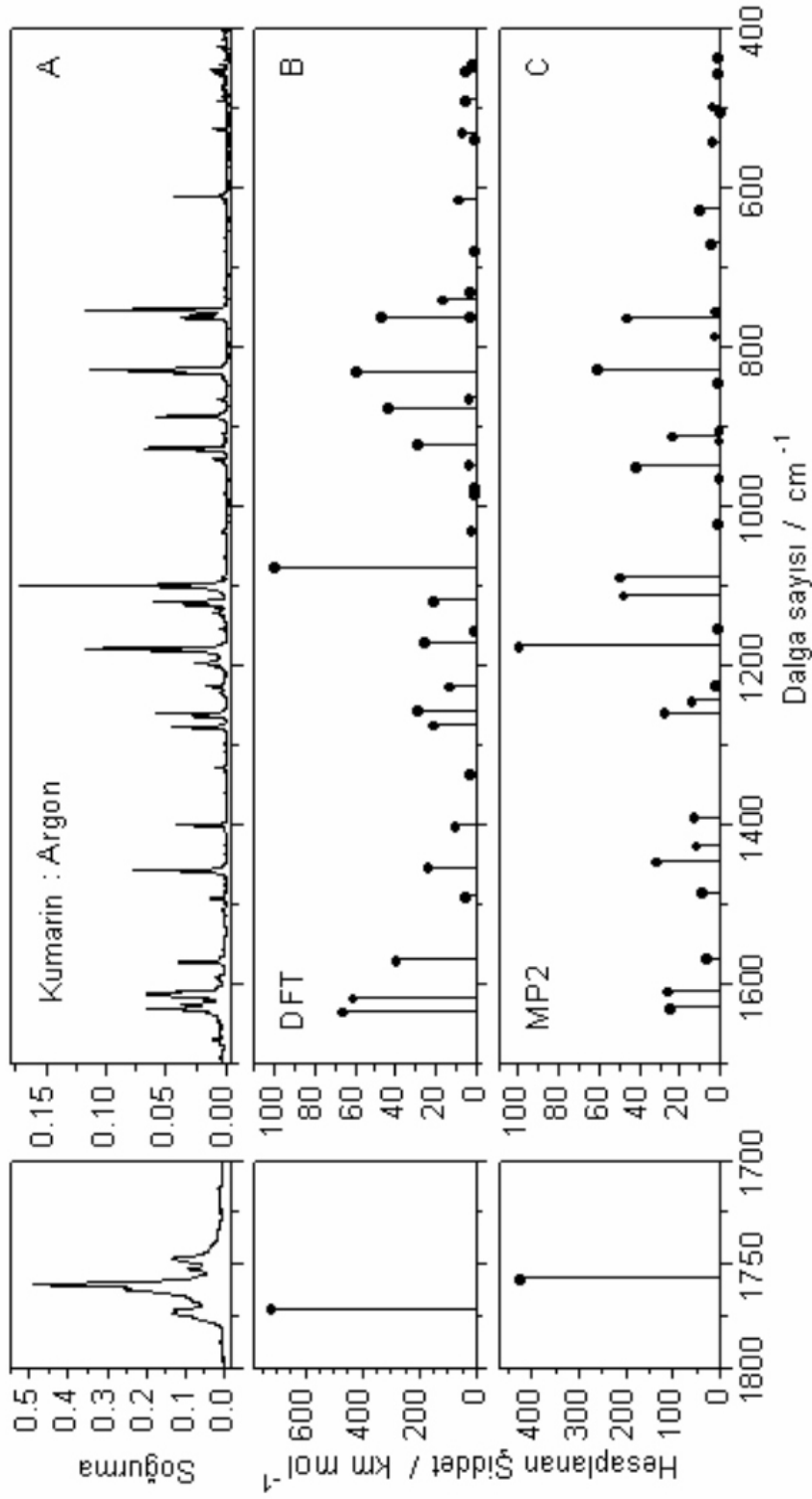
$$HOMA = 1 - \frac{\alpha}{n} \sum_{i=1}^n (R_{opt} - R_i)^2$$

Bu denklemde, n ele alınan bağların sayısını, α aromatik olmayan sistem için HOMA=0 ve tamamen aromatik bir sistemi sağladığı varsayılan, tüm bağları R_{opt} değerine eşit olan bir system için HOMA=1 elde etmek üzere belirlenmiş ampirik bir sabittir (C-C için $\alpha= 257,7$ ve C-N bağları için $\alpha=93,52$). Sonuç olarak, R_i sürekli dolanan bağ uzunluğunu ifade etmektedir. Basitliğine rağmen bu dizin, aromatikliğin en etkin yapısal göstergelerinden biri ve π -elektron delokalizasyonunun iyi bir ölçümü olarak bulunmuştur (Krygowski and Cyranski, 2001; Huertas, et al., 2006).

MP2/6-31G(d,p) teori düzeyinde hesaplanan bağ uzunlukları kullanılarak kumarinin her bir halkası ve α -piron için HOMA dizini hesaplandı. MP2/6-31G(d,p) teori düzeyinde optimize edilmiş benzen molekülündeki CC bağ uzunluğuna karşılık gelen R_{opt} referans değeri 1,3963 Å' e eşit alındı. Kumarinin benzen alt-birimi için bulunan 0,987 değeri bu halkanın kayda değer bir aromatik karaktere sahip olduğunu göstermektedir. Kumarinin piron alt-birimi için, HOMA = 0,475 iken, α -piron için HOMA = 0,526' dır. Fenil halkası bağlandığı zaman, piron halkasındaki π -elektron delokalizasyonunun düzeyinde gerçekte bir azalma olduğu görülmektedir.⁽¹⁾

Şekil 8.6' da argon matriksinde izole edilmiş monomerik kumarinin kırmızı altı spektrumu, DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) ve MP2/6-31G(d,p) hesaplanmış spektrumları ile birlikte verilmektedir. Çizelge 8.5' de verilen hesaplanan veriler gözlenen spektrumun işaretlenmesini kolaylaştırdı. Çizelge 8.3 ve Çizelge 8.4 hesaplanmış DFT ve MP2 kuvvet sabitlerine ve optimize edilmiş geometrilerine dayanarak ele alınan normal koordinat analiz sonuçlarını özetlemektedir. Çizelge 8.2 bu hesaplarda kullanılan simetri koordinatlarının tanımını içerirken, Çizelge 8.3 ve Çizelge 8.4 hesaplanmış Potansiyel Enerji Dağılımlarını (PED) vermektedir.

¹ HOMA dizininin sadece C-C ve C-N bağları olan moleküller için tanımlandığına dikkat edilmelidir (Kruszewski and Krygowski, 1972; Krygowski, 1993; Krygowski and Cyranski, 1996; Krygowski and Cyranski, 2001). Bu durum, α -piron ve kumarinin piron alt-birimi için HOMA dizini hesaplarımızda neden sadece dört CC bağının kullanıldığını açıklamaktadır. Elde edilen (0.475 ve 0.526) değerleri sadece bu dört bağ üzerinden hesaplanan ortalama değerlerdir.



(A) Argon matrisinde izole edilmiş kumarinin ($T=10\text{ K}$) deneysel FTIR spektrumu;
 (B) B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde hesaplanan kumarin monomerinin spektrumu Hesaplanan dalga sayıları 2500-1000 cm^{-1} bölgesinde 0,982 faktörü ile 1000 cm^{-1} in altındaki bölgelerde ise 0,989 faktörü ile küçültülmüştür
 (C) MP2/6-31 G(d,p)teori düzeyinde hesaplanan kumarin monomerinin spektrumu Hesaplanan dalga sayıları 2500-1000 cm^{-1} bölgesinde 0,956 faktörü ile 1000 cm^{-1} in altındaki bölgelerde ise 1,014 faktörü ile küçültülmüştür.

Şekil 8.6. 1800-400 cm^{-1} bölgesinde kumarinin deneysel ve teorik spektrumu

Burada iki konunun daha ayrıntılı yorumlanması uygun olacaktır. İlk olarak, matrikste izole edilmiş kumarinin kırmızı altı spektrumu yaygın bant ayrışması göstermektedir. Bu durum özellikle, karşılık gelen çoklu bantın aralıkları 30 cm^{-1} ' den daha fazla olduğu yerlerdeki yoğun karbonil gerilme titreşimi durumunda görülmektedir (Şekil 8.6). Bu çoklu bantın tüm bileşenleri, matriksin yayınımlı sırasında, orantılı olarak azalmakta ve böylece monomerik kumarinin titreşimlerinde meydana gelmektedir. Böyle geniş bir ayrışma yalnız matriks alan-dağılım etkisine bağlanamaz. Büyük bir olasılıkla, C=O gerilim bölgesindeki dağılım, kumarindeki C=O gerilme titreşiminin belirgin uyumsuzluğu ile ilgili olmalıdır. Benzer bir durum, C=O gerilme titreşim bölgesinde çok karmaşık biçimin bantlarını sergileyen matrikste izole edilmiş urasil için deneysel olarak gözlenmiştir (Ivanov, et al., 1995). Daha sonraki durumda, çoklu C=O soğurmalarındaki ara 30 cm^{-1} ' i geçmiş ve Fermi rezonansları ile ilişkilendirilmiştir. C=O gerilme titreşimlerine bağlı olarak, bantların güçlü dağılımına benzer bir spektral davranış matrikste izole edilmiş pirüvik asit için de gözlenmiştir. (Reva, et al., 2001).

İkinci olarak; deneysel veriler ile hem DFT hem de MP2' de hesaplanan spektrumların uyumu çok iyiydi. İki metod değişik spektral bölgelerde farklı olarak yapıldı. DFT metodu $1600\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ spektral bölgesinde daha iyi sonuçlar verirken, MP2 metodu düşük frekans spektral bölgesinde (1000 cm^{-1} in altında) iyi sonuçlar verdi. Bu sonuç, elektronik korelasyon etkilerini hesaba katan iki metodun farklı yolla bulunmuş bir sonucudur. Siklik moleküllerin hesaplamalarında dinamik olmayan elektronik korelasyonu hesaba katmanın konuyla ilgili olabileceği yolundan hareketle ve DFT yaklaşımı ile karşılaştırıldığında özellikle yüksek anharmonikliğin düşük frekans titreşiminde MP2 metodunun daha iyi sonuç verdiği gösterildi (Lapinski, et al., 1994).

Çizelge 8.2. Kumarin için normal mod analizinde kullanılan simetri koordinatları^a (atom numaraları Şekil 8.3’ de gösterilmiştir)

Koordinat	Simetri	Yaklaşık tanımlama
$S_1 = r_{1,2}$	A'	$\nu(\text{O}-\text{C}2)$
$S_2 = r_{2,3}$	A'	$\nu(\text{C}2-\text{C}3)$
$S_3 = r_{3,4}$	A'	$\nu(\text{C}3=\text{C}4)$
$S_4 = r_{4,5}$	A'	$\nu(\text{C}4-\text{C}5)$
$S_5 = r_{5,6}$	A'	$\nu(\text{C}5-\text{C}6)$
$S_6 = r_{6,1}$	A'	$\nu(\text{C}6-\text{O})$
$S_7 = r_{7,6}$	A'	$\nu(\text{C}7-\text{C}6)$
$S_8 = r_{8,7}$	A'	$\nu(\text{C}8-\text{C}7)$
$S_9 = r_{9,8}$	A'	$\nu(\text{C}9-\text{C}8)$
$S_{10} = r_{10,9}$	A'	$\nu(\text{C}10-\text{C}9)$
$S_{11} = r_{10,5}$	A'	$\nu(\text{C}10-\text{C}5)$
$S_{12} = r_{11,2}$	A'	$\nu(\text{C}=\text{O})$
$S_{13} = r_{12,3}$	A'	$\nu(\text{C}3-\text{H})$
$S_{14} = r_{13,4}$	A'	$\nu(\text{C}4-\text{H})$
$S_{15} = r_{14,7}$	A'	$\nu(\text{C}7-\text{H})$
$S_{16} = r_{15,8}$	A'	$\nu(\text{C}8-\text{H})$
$S_{17} = r_{16,9}$	A'	$\nu(\text{C}9-\text{H})$
$S_{18} = r_{17,10}$	A'	$\nu(\text{C}10-\text{H})$
$S_{19} = (6^{-1/2})(\beta_{6,2,1} - \beta_{1,3,2} + \beta_{2,4,3} - \beta_{3,5,4} + \beta_{4,6,5} - \beta_{5,1,6})$	A'	δ halka 1
$S_{20} = (12^{-1/2})(2\beta_{6,2,1} - \beta_{1,3,2} - \beta_{2,4,3} + 2\beta_{3,5,4} - \beta_{4,6,5} - \beta_{5,1,6})$	A'	δ halka 1'
$S_{21} = (1/2)(\beta_{1,3,2} - \beta_{2,4,3} + \beta_{4,6,5} - \beta_{5,1,6})$	A'	δ halka 1''
$S_{22} = (6^{-1/2})(\beta_{8,6,7} - \beta_{7,5,6} + \beta_{6,10,5} - \beta_{5,9,10} + \beta_{10,8,9} - \beta_{9,7,8})$	A'	δ halka 2
$S_{23} = (12^{-1/2})(2\beta_{8,6,7} - \beta_{7,5,6} - \beta_{6,10,5} + 2\beta_{5,9,10} - \beta_{10,8,9} - \beta_{9,7,8})$	A'	δ halka 2'
$S_{24} = (1/2)(\beta_{7,5,6} - \beta_{6,10,5} + \beta_{10,8,9} - \beta_{9,7,8})$	A'	δ halka 2''
$S_{25} = (2^{-1/2})(\beta_{11,3,2} - \beta_{11,1,2})$	A'	$\delta(\text{C}=\text{O})$
$S_{26} = (2^{-1/2})(\beta_{12,4,3} - \beta_{12,2,3})$	A'	$\delta(\text{C}3-\text{H})$
$S_{27} = (2^{-1/2})(\beta_{13,5,4} - \beta_{13,3,4})$	A'	$\delta(\text{C}4-\text{H})$
$S_{28} = (2^{-1/2})(\beta_{14,8,7} - \beta_{14,6,7})$	A'	$\delta(\text{C}7-\text{H})$
$S_{29} = (2^{-1/2})(\beta_{15,9,8} - \beta_{15,7,8})$	A'	$\delta(\text{C}8-\text{H})$
$S_{30} = (2^{-1/2})(\beta_{16,10,9} - \beta_{16,8,9})$	A'	$\delta(\text{C}9-\text{H})$
$S_{31} = (2^{-1/2})(\beta_{17,5,10} - \beta_{17,9,10})$	A'	$\delta(\text{C}10-\text{H})$
$S_{32} = (6^{-1/2})(\tau_{6,1,2,3} - \tau_{1,2,3,4} + \tau_{2,3,4,5} - \tau_{3,4,5,6} + \tau_{4,5,6,1} - \tau_{5,6,1,2})$	A''	τ halka 1
$S_{33} = (1/2)(\tau_{6,1,2,3} - \tau_{2,3,4,5} + \tau_{3,4,5,6} - \tau_{5,6,1,2})$	A''	τ halka 1'
$S_{34} = (12^{-1/2})(-\tau_{6,1,2,3} + 2\tau_{1,2,3,4} - \tau_{2,3,4,5} - \tau_{3,4,5,6} + 2\tau_{4,5,6,1} - \tau_{5,6,1,2})$	A''	τ halka 1''
$S_{35} = (6^{-1/2})(\tau_{8,7,6,5} - \tau_{7,6,5,10} + \tau_{6,5,10,9} - \tau_{5,10,9,8} + \tau_{10,9,8,7} - \tau_{9,8,7,6})$	A''	τ halka 2
$S_{36} = (1/2)(\tau_{8,7,6,5} - \tau_{6,5,10,9} + \tau_{5,10,9,8} - \tau_{9,8,7,6})$	A''	τ halka 2'
$S_{37} = (12^{-1/2})(-\tau_{8,7,6,5} + 2\tau_{7,6,5,10} - \tau_{6,5,10,9} - \tau_{5,10,9,8} + 2\tau_{10,9,8,7} - \tau_{9,8,7,6})$	A''	τ halka 2''
$S_{38} = (2^{-1/2})(\tau_{10,5,6,1} - \tau_{7,6,5,4})$	A''	τ Butterfly
$S_{39} = \gamma_{11,1,2,3}$	A''	$\gamma(\text{C}=\text{O})$

Çizelge 8.2' nin devamı

Koordinat	Simetri	Yaklaşık tanımlama
$S_{40} = \gamma_{12,2,3,4}$	A"	$\gamma(\text{C3-H})$
$S_{41} = \gamma_{13,3,4,5}$	A"	$\gamma(\text{C4-H})$
$S_{42} = \gamma_{14,6,7,8}$	A"	$\gamma(\text{C7-H})$
$S_{43} = \gamma_{15,7,8,9}$	A"	$\gamma(\text{C8-H})$
$S_{44} = \gamma_{16,8,9,10}$	A"	$\gamma(\text{C9-H})$
$S_{45} = \gamma_{17,9,10,5}$	A"	$\gamma(\text{C10-H})$

^a r_{ij} A_i ve A_j atomları arasındaki uzaklık; $\beta_{ij,k}$, $A_k A_i$ ve $A_k A_j$ vektörleri arasındaki açıyı; $\tau_{ij,k,l}$ A_j , A_k , A_i atomları ve A_i , A_j , A_k atomları ile tanımlanan düzlem arasındaki dihedral açıyı $\gamma_{ij,k,l}$ $A_k A_i$ vektörleri ve A_j , A_k , A_l atomları ile tanımlanan düzlem arasındaki açıyı. ν , bağ gerilmesi; δ , bükülme; γ , salınım; τ , burulma. Normalize faktörleri (N), $N_j = \frac{1}{\sqrt{\sum_i C_i^2}}$ eşitliğinden elde

edilebilir. Burada j titreşim koordinatlarını gösterirken, c titreşim koordinatlarına bağlı katsayılardır.

Çizelge 8.3. Kumarin molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p)' de hesaplanan frekansları, şiddetleri ve normal koordinat analiz sonuçlarından elde edilen potansiyel enerji dağılımları (PED)^a

Yaklaşık Tanımlama	Simetri	Hesaplanan Frekans ^b	Şiddet	PED ^c
$\nu(\text{C3-H})$	A'	3099	0,3	$\nu(\text{C3-H})(97)$
$\nu(\text{C7-H})$	A'	3088	3,2	$\nu(\text{C7-H})(74) + \nu(\text{C8-H})(18)$
$\nu(\text{C9-H})$	A'	3079	11,0	$\nu(\text{C9-H})(64) + \nu(\text{C7-H})(18)$
$\nu(\text{C8-H})$	A'	3065	7,0	$\nu(\text{C8-H})(66) + \nu(\text{C10-H})(17)$
$\nu(\text{C10-H})$	A'	3055	5,2	$\nu(\text{C10-H})(64) + \nu(\text{C9-H})(18) + \nu(\text{C4-H})(12)$
$\nu(\text{C4-H})$	A'	3051	4,1	$\nu(\text{C4-H})(85) + \nu(\text{C10-H})(10)$
$\nu(\text{C=O})$	A'	1772	718,0	$\nu(\text{C=O})(85)$
$\nu(\text{C3=C4})$	A'	1633	65,9	$\nu(\text{C3=C4})(49)$
$\nu(\text{C10-C9})$	A'	1616	60,7	$\nu(\text{C10-C9})(24) + \nu(\text{C7-C6})(19)$
$\nu(\text{C8-C7})$	A'	1568	39,3	$\nu(\text{C9-C8})(18) + \nu(\text{C3=C4})(14) + \nu(\text{C5-C6})(14) + \nu(\text{C8-C7})(14) + \delta(\text{C8-H})(12)$
$\delta(\text{C-H})_{ph}$	A'	1489	5,2	$\delta(\text{C10-H})(15) + \delta(\text{C7-H})(14) + \delta(\text{C9-H})(14) + \nu(\text{C5-C6})(12) + \nu(\text{C4-C5})(11)$
$\nu(\text{C7-C6})$	A'	1453	23,4	$\delta(\text{C8-H})(23) + \delta(\text{C9-H})(14) + \nu(\text{C10-C9})(11) + \nu(\text{C7-C6})(11)$
$\delta(\text{C-H})_{py}$	A'	1400	10,1	$\delta(\text{C4-H})(29) + \delta(\text{C3-H})(26)$
$\nu(\text{C5-C6})$	A'	1336	2,7	$\nu(\text{C5-C6})(19) + \nu(\text{C10-C9})(18) + \nu(\text{C8-C7})(17) + \nu(\text{C7-C6})(11) + \nu(\text{C9-C8})(10) + \nu(\text{C10-C5})(10)$
$\delta(\text{C-H})_{ph}$	A'	1273	20,7	$\delta(\text{C7-H})(23) + \delta(\text{C10-H})(21) + \delta(\text{C8-H})(12) + \nu(\text{C7-C6})(10)$
$\nu(\text{C6-O})$	A'	1255	28,6	$\nu(\text{C6-O})(27) + \delta \text{ halka } 2(13) + \delta(\text{C3-H})(11)$
$\nu(\text{C4-C5})$	A'	1225	13,1	$\nu(\text{C4-C5})(24) + \delta(\text{C4-H})(20) + \nu(\text{C10-C5})(11) + \nu(\text{C7-C6})(10)$
$\delta(\text{C-H})_{py}$	A'	1169	25,6	$\delta(\text{C3-H})(26) + \delta(\text{C8-H})(19) + \delta(\text{C7-H})(13)$
$\delta(\text{C-H})_{ph}$	A'	1156	0,9	$\delta(\text{C9-H})(29) + \delta(\text{C10-H})(17) + \delta(\text{C3-H})(11) + \nu(\text{C10-C9})(10)$
$\delta(\text{C-H})_{ph}$	A'	1118	20,5	$\delta(\text{C8-H})(16) + \nu(\text{C10-C9})(14) + \nu(\text{C8=C7})(13) + \delta(\text{C7-H})(12) + \delta \text{ halka } 2(11)$
$\nu(\text{C2-C3})$	A'	1075	99,8	$\nu(\text{C2-C3})(23) + \delta(\text{C4-H})(18) + \nu(\text{O1-C2})(15)$
$\nu(\text{C9-C8})$	A'	1030	2,2	$\nu(\text{C9-C8})(43) + \nu(\text{C8-C7})(14) + \delta(\text{C7-H})(14) + \nu(\text{C10-C9})(12)$
$\gamma(\text{C-H})_{py}$	A''	983	0,5	$\gamma(\text{C4-H})(74) + \gamma(\text{C3-H})(39)$

Çizelge 8.3' ün devamı

Yaklaşık Tanımlama	Simetri	Hesaplanan Frekans ^b	Şiddet	PED ^c
$\gamma(\text{C-H})_{ph}$	A''	948	3,2	$\gamma(\text{C10-H})(45) + \gamma(\text{C7-H})(28) + (\text{C9-H})(21) + \gamma(\text{C8-H})(16)$
$\nu(\text{O-C2})$	A'	922	28,8	δ halka 2(46) + $\nu(\text{O-C2})(12)$
δ halka ph	A'	875	43,3	$\nu(\text{O-C2})(38) + \delta$ halka 1(25)
$\gamma(\text{C-H})_{ph}$	A''	863	3,1	$\gamma(\text{C7-H})(41) + \gamma(\text{C10-H})(27) + \gamma(\text{C9-H})(10)$
$\gamma(\text{C-H})_{py}$	A''	830	59,1	$\gamma(\text{C3-H})(43) + \gamma(\text{C=O})(24) + \gamma(\text{C4-H})(18)$
$\gamma(\text{C-H})_{ph}$	A''	761	46,8	$\gamma(\text{C9-H})(30) + \gamma(\text{C8-H})(25) + \gamma(\text{C10-H})(14) + \gamma(\text{C7-H})(13)$
$\nu(\text{C10-C5})$	A'	761	2,5	δ halka 1(20) + $\nu(\text{C4-C5})(16) + \nu(\text{C10-C5})(15) + \nu(\text{C5-C6})(15)$
τ halka py	A''	740	15,9	τ halka 2(43) + τ halka 1(32) + $\gamma(\text{C=O})(19)$
δ halka ph	A'	731	2,6	$\nu(\text{C2-C3})(19) + \delta$ halka 1(15) + $\nu(\text{C5-C6})(10) + \delta$ halka 2''(10)
$\gamma(\text{C=O})$	A''	678	0,5	τ halka 2(45) + $\gamma(\text{C=O})(29)$
δ halka py	A'	614	8,3	δ halka 2'(43) + δ halka 1'(19) + $\delta(\text{C=O})(16) + \nu(\text{C2-C3})(12)$
τ halka py	A''	538	0,2	τ halka 2''(47) + τ halka 2(21) + τ halka 1(16) + τ halka 1''(12)
δ halka py	A'	530	6,7	δ halka 2''(31) + δ halka 2'(20) + $\delta(\text{C=O})(16) + \nu(\text{C4-C5})(11) + \delta$ halka 1''(10)
$\delta(\text{C=O})$	A'	489	5,4	δ halka 1''(31) + $\delta(\text{C=O})(28) + \delta$ halka 1'(27)
τ Butterfly	A''	454	5,2	τ halka 2'(52) + τ Butterfly(31) + τ halka 1'(12)
δ halka ph	A'	445	1,5	δ halka 1'(33) + δ halka 1''(23)
τ halka ph	A''	369	0,1	τ halka 1'(44) + τ halka 2'(35)
δ halka py	A'	304	0,8	δ halka 2''(30) + $\delta(\text{C=O})(15) + \delta$ halka 1''(15) + $\nu(\text{O-C2})(11)$
τ halka py	A''	253	0,5	τ halka 1(34) + τ halka 2''(26) + τ Butterfly(21) + τ halka 2'(20)
τ halka ph	A''	154	4,6	τ halka 1''(37) + τ Butterfly(24) + τ halka 2''(16) + τ halka 1'(16)
τ halka ph	A''	93	1,4	τ halka 1''(41) + τ halka 1'(38)

^a Frekans değerleri cm^{-1} , hesaplanan şiddetler km mol^{-1} birimindedir. ν , gerilme titreşimi, δ , bükülme, γ , salınım, τ , burulma. ph , fenil halkası; py , piron halkası. Simetri koordinatlarının tanımlamaları için Çizelge 8.3' e, atom numaraları için Şekil 8.3' e bakınız. Titreşimlerin tanımlarının en basit haliyle ve bir çok önemli simetri koordinatlarının denendiği tek bir terimdeki tanımlamanın alındığı yaklaşık tanımlamadır ve detaylı tanımlamalar PED şeklinde verilmiştir.

^b Teorik olarak elde edilen soğurma bantları 4000-2500 cm^{-1} bölgesinde 0,964; 2500-1000 cm^{-1} bölgesinde 0,982; 1000 cm^{-1} in altındaki bölgelerde 0,989 skala faktörü ile küçültüldü.

^c %10' dan düşük PED'ler çizelgeye dahil edilmedi.

Çizelge 8.4. Kumarin molekülünün MP2/6-31G(d,p)' de hesaplanan frekansları, şiddetleri ve normal koordinat analiz sonuçlarından elde edilen potansiyel enerji dağılımları (PED) ^a

Yaklaşık Tanımlama	Simetri	Hesaplanan Frekans ^b	Şiddet	PED ^c
$\nu(\text{C3-H})$	A'	3100	0,5	$\nu(\text{C3-H})(97)$
$\nu(\text{C7-H})$	A'	3087	4,1	$\nu(\text{C7-H})(69) + \nu(\text{C8-H})(21)$
$\nu(\text{C9-H})$	A'	3079	10,6	$\nu(\text{C9-H})(64) + \nu(\text{C7-H})(22)$
$\nu(\text{C8-H})$	A'	3064	5,5	$\nu(\text{C8-H})(68) + \nu(\text{C9-H})(14)$
$\nu(\text{C4-H})$	A'	3052	11,0	$\nu(\text{C4-H})(72) + \nu(\text{C10-H})(21)$
$\nu(\text{C10-H})$	A'	3050	0,9	$\nu(\text{C10-H})(64) + \nu(\text{C4-H})(25)$
$\nu(\text{C=O})$	A'	1757	422,3	$\nu(\text{C=O})(80)$
$\nu(\text{C3=C4})$	A'	1628	24,8	$\nu(\text{C3=C4})(37) + \nu(\text{C10-C5})(11)$
$\nu(\text{C10-C9})$	A'	1608	25,7	$\nu(\text{C10-C9})(22) + \nu(\text{C7-C6})(17) + \nu(\text{C3=C4})(11) + \nu(\text{C5-C6})(11)$
$\nu(\text{C8-C7})$	A'	1566	6,3	$\nu(\text{C3=C4})(17) + \nu(\text{C8-C7})(17) + \nu(\text{C9-C8})(16) + \nu(\text{C5-C6})(15) + \delta(\text{C8-H})(10)$
$\delta(\text{C-H})_{ph}$	A'	1484	8,4	$\delta(\text{C10-H})(15) + \delta(\text{C7-H})(15) + \nu(\text{C4-C5})(11) + \nu(\text{C5-C6})(11) + \delta(\text{C9-H})(10)$
$\nu(\text{C7-C6})$	A'	1445	31,6	$\delta(\text{C8-H})(21) + \delta(\text{C9-H})(17) + \nu(\text{C10-C9})(15) + \nu(\text{C7-C6})(15)$
$\nu(\text{C5-C6})$	A'	1425	11,6	$\nu(\text{C5-C6})(22) + \nu(\text{C8-C7})(15) + \nu(\text{C9-C8})(15) + \nu(\text{C10-C9})(14) + \nu(\text{C10-C5})(14) + \nu(\text{C7-C6})(10)$
$\delta(\text{C-H})_{py}$	A'	1390	12,8	$\delta(\text{C4-H})(26) + \delta(\text{C3-H})(22)$
$\delta(\text{C-H})_{ph}$	A'	1258	27,3	$\delta(\text{C7-H})(25) + \delta(\text{C10-H})(15) + \nu(\text{C6-O})(15) + \delta(\text{C8-H})(15)$
$\nu(\text{C6-O})$	A'	1242	14,0	$\nu(\text{C6-O})(22) + \delta(\text{C3-H})(16) + \delta(\text{C10-H})(12) + \delta \text{ halka } 2(10)$
$\nu(\text{C4-C5})$	A'	1224	2,2	$\delta(\text{C4-H})(24) + \nu(\text{C4-C5})(23) + \nu(\text{C10-C5})(12) + \delta(\text{C10-H})(10)$
$\nu(\text{C2-C3})$	A'	1174	99,5	$\delta(\text{C3-H})(29) + \nu(\text{O-C2})(14) + \nu(\text{C2-C3})(13) + \nu(\text{C6-O})(11)$
$\delta(\text{C-H})_{ph}$	A'	1151	0,9	$\delta(\text{C9-H})(38) + \delta(\text{C8-H})(20) + \delta(\text{C10-H})(14)$
$\delta(\text{C-H})_{ph}$	A'	1111	47,5	$\delta(\text{C8-H})(16) + \nu(\text{C10-C9})(14) + \delta(\text{C7-H})(12) + \nu(\text{C8-C7})(11)$
$\delta(\text{C-H})_{py}$	A'	1088	49,2	$\delta(\text{C4-H})(20) + \delta(\text{C3-H})(16) + \delta \text{ halka } 2(11)$
$\nu(\text{C9-C8})$	A'	1021	1,3	$\nu(\text{C9-C8})(42) + \nu(\text{C8-C7})(15) + \delta(\text{C7-H})(14) + \nu(\text{C10-C9})(13)$
$\gamma(\text{C-H})_{py}$	A''	964	0,5	$\gamma(\text{C4-H})(64) + \gamma(\text{C3-H})(46)$

Çizelge 8.4' ün devamı

Yaklaşık Tanımlama	Simetri	Hesaplanan Frekans ^b	Şiddet	PED ^c
$\nu(\text{O}-\text{C}2)$	A'	949	41,5	δ halka 2(37) + $\nu(\text{O}-\text{C}2)$ (20) + $\nu(\text{C}2-\text{C}3)$ (11)
$\gamma(\text{C}-\text{H})_{ph}$	A''	917	0,3	$\gamma(\text{C}8-\text{H})(66) + \gamma(\text{C}9-\text{H})(25) + \gamma(\text{C}7-\text{H})(19)$
δ halka ph	A'	911	23,5	δ halka 1(31) + $\nu(\text{O}-\text{C}2)$ (23) + δ halka 2(17)
$\gamma(\text{C}-\text{H})_{ph}$	A''	903	0,5	$\gamma(\text{C}9-\text{H})(48) + \gamma(\text{C}10-\text{H})(36) + \gamma(\text{C}7-\text{H})(24)$
$\gamma(\text{C}-\text{H})_{ph}$	A''	843	0,6	$\gamma(\text{C}10-\text{H})(43) + \gamma(\text{C}7-\text{H})(42)$
$\gamma(\text{C}-\text{H})_{py}$	A''	827	61,0	$\gamma(\text{C}3-\text{H})(52) + \gamma(\text{C}4-\text{H})(25) + \gamma(\text{C}=\text{O})(22)$
$\nu(\text{C}10-\text{C}5)$	A'	785	2,6	$\nu(\text{C}5-\text{C}6)(17) + \delta$ halka 1(16,8) + $\nu(\text{C}4-\text{C}5)(16) + \nu(\text{C}10-\text{C}5)(14) + \delta$ halka 2'(11)
$\gamma(\text{C}-\text{H})_{ph}$	A''	763	46,0	$\gamma(\text{C}9-\text{H})(27) + \gamma(\text{C}10-\text{H})(25) + \gamma(\text{C}8-\text{H})(21) + \gamma(\text{C}7-\text{H})(18)$
δ halka ph	A'	754	1,7	δ halka 1(21) + $\nu(\text{C}2-\text{C}3)$ (17) + δ halka 2''(10)
$\gamma(\text{C}=\text{O})$	A''	669	4,2	$\gamma(\text{C}=\text{O})(66) + \gamma(\text{C}4-\text{H})(15) + \tau$ halka 1(14)
δ halka py	A'	626	9,7	δ halka 2'(43) + δ halka 1'(19) + $\delta(\text{C}=\text{O})(17) + \nu(\text{C}2-\text{C}3)$ (11)
δ halka py	A'	542	3,9	δ halka 2''(29) + δ halka 2'(22) + $\delta(\text{C}=\text{O})(13) + \delta$ halka 1''(12) + $\nu(\text{C}4-\text{C}5)$ (11)
τ halka py	A''	503	0,0	τ halka 2''(48) + τ halka 1(22) + τ halka 1''(13) + τ halka 2(12)
$\delta(\text{C}=\text{O})$	A'	497	3,9	$\delta(\text{C}=\text{O})(30) + \delta$ halka 1''(28) + δ halka 1'(28)
δ halka ph	A'	456	0,8	δ halka 1'(34) + δ halka 1''(24)
τ Butterfly	A''	435	1,3	τ halka 2'(44) + τ Butterfly(32) + τ halka 2(13)
τ halka py	A''	355	0,4	τ halka 2'(50) + τ halka 1'(26) + τ halka 2(17)
τ halka ph	A''	327	0,1	τ halka 1(47) + τ halka 2(37) + τ halka 1'(20)
δ halka py	A'	308	1,0	δ halka 2''(31) + δ halka 1''(16) + $\delta(\text{C}=\text{O})(16)$
τ halka py	A''	243	0,3	τ halka 2''(34) + τ halka 2(22) + τ Butterfly(17) + τ halka 1(16) + τ halka 2'(13)
τ halka ph	A''	154	4,5	τ halka 1''(42) + τ Butterfly(27) + τ halka 1'(16) + τ halka 2''(12)

Çizelge 8.4' ün devamı

Yaklaşık Tanımlama	Simetri	Hesaplanan Frekans ^b	Şiddet	PED ^c
τ halka <i>ph</i>	A"	93	1,2	τ halka 1''(41) + τ halka 1'(38) + τ halka 1(10)

^a Frekans değerleri cm^{-1} , hesaplanan şiddetler km mol^{-1} birimindedir. ν , gerilme titreşimi, δ , bükülme, γ , salınım, τ , burulma. *ph*, fenil halkası; *py*, piron halkası. Simetri koordinatlarının tanımlamaları için Çizelge 8.3' e, atom numaraları için Şekil 8.3' e bakınız. Titreşimlerin tanımları, en basit haliyle ve bir çok önemli simetri koordinatlarının denendiği tek bir terimdeki tanımlamanın alındığı yaklaşık tanımlamadır. Ayrıntılı tanımlamalar PED olarak verilmiştir (son kolonda).

^b Soğurma bantlarının teorik kısımları $4000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde 0,938 faktörü, $2500\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde 0,956 faktörü, 1000 cm^{-1} altındaki bölgeler 1,014 faktörü ile küçültülmüştür.

^c Çizelgede %10' dan küçük PED' ler verilmemiştir.

Çizelge 8.5. Monomerik kumarinin B3LYP/6-311++G(d,p) ve MP2/6-31G(d,p) düzeylerinde teorik hesaplanan frekans (cm^{-1}) ve şiddetlerinin (km mol^{-1}), 10 K' de argon matrisinde izole edilen kumarinin gözlenen kırmızı altı spektrumları ile karşılaştırılması^a

Yaklaşık Tanımlamalar ^b	S i m e t r i	DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) hesapları		MP2/6-31G(d,p) hesapları		Gözlenen Spektrumlar Ar (10 K)	
		Frek. ^c	Şiddet	Frek. ^d	Şiddet	Frekans ^c	Şiddet ^e
v(C3-H)	A'	3099	0,3	3100	0,5	-	
v(C7-H)	A'	3088	3,2	3087	4,1	3096	1,0
v(C9-H)	A'	3079	11,0	3079	10,6	3085,3079	1,5
v(C8-H)	A'	3065	7,0	3064	5,5	3059	1,0
v(C10-H)	A'	3055	5,2	3050	0,9	3053	1,1
v(C4-H)	A'	3051	4,1	3052	11,0	3043	0,7
v(C=O)	A'	1772	718,0	1757	422,3	1776,1774,1772,1767 1762,1759,1752 1748,1747	456,6
v(C3=C4)	A'	1633	65,9	1628	24,8	1635,1632,1631,1630	45,0
v(C10-C9)	A'	1616	60,7	1608	25,7	1617,1613,1612,1610	54,1
v(C8-C7)	A'	1568	39,3	1566	6,3	1572,1571	12,7
$\delta(\text{C-H})_{ph}$	A'	1489	5,2	1484	8,4	1492	3,2
v(C7-C6)	A'	1453	23,4	1445	31,6	1459,1458,1455	25,8
$\delta(\text{C-H})_{py}$	A'	1400	10,1	1425	11,6	1399	9,8
v(C5-C6) / $\delta(\text{C-H})_{ph}$	A'	1336	2,7	1390	12,8	1329,1327	1,9
$\delta(\text{C-H})_{ph}$ / v(C5-C6)	A'	1273	20,7	1258	27,3	1278,1276,1275	13,2
v(C6-O)	A'	1255	28,6	1242	14,0	1263,1262,1260,1259	17,6
v(C4-C5)	A'	1225	13,1	1224	2,2	1233,1232,1228,1226 1225	13,8
$\delta(\text{C-H})_{py}$ / v(C2-C3)	A'	1169	25,6	1174	99,5	1202,1197,1196,1194 1181,1178	69,2
$\delta(\text{C-H})_{ph}$	A'	1156	0,9	1151	0,9	1156,1153	1,2
$\delta(\text{C-H})_{ph}$	A'	1118	20,5	1111	47,5	1134,1132,1129,1128 1123,1119,1118	32,6
v(C2-C3) / $\delta(\text{C-H})_{py}$	A'	1075	99,8	1088	49,2	1106,1102,1098,1097	56,1
v(C9-C8)	A'	1030	2,2	1021	1,3	1031,1030	1,0
$\gamma(\text{C-H})_{py}$	A''	983	0,5	964	0,5	984,982	0,2
$\gamma(\text{C-H})_{ph}$	A''	969	0,2	917	0,3	-	
$\gamma(\text{C-H})_{ph}$	A''	948	3,2	903	0,5	945,944,942,940	3,4
v(O-C2) / δ halka ph	A'	922	28,8	911	23,5	929,927,926	19,8

Çizelge 8.5' in devamı

Yaklaşık Tanımlamalar ^b	S i m e t r i	DFT(B3LYP)/ 6-311++G(d,p) hesapları		MP2/6-31G(d,p) hesapları		Gözlenen Spektrumlar Ar (10 K)	
		Frek. ^c	Şiddet	Frek. ^d	Şiddet	Frekans ^e	Şiddet ^e
δ halka <i>ph</i> / $\nu(\text{O}-\text{C}2)$	A'	875	43,3	949	41,5	888,886	21,0
$\gamma(\text{C}-\text{H})$ <i>ph</i>	A"	863	3,1	843	0,6	866,865,864	2,3
$\gamma(\text{C}-\text{H})$ <i>py</i>	A"	830	59,1	827	61,0	832,829,828,827	52,2
$\nu(\text{C}10-\text{C}5)$	A'	761	2,5	785	2,6	} 765,763,762,761	56,2
$\gamma(\text{C}-\text{H})$ <i>ph</i>	A"	761	46,8	763	46,0		
τ halka <i>py</i> ^g	A"	740	15,9			759,753	
δ halka <i>ph</i>	A'	731	2,6	754	1,7	726,725	1,1
$\gamma(\text{C}=\text{O})$	A"	678	0,5	669	4,2	680	0,2
δ halka <i>py</i>	A'	614	8,3	626	9,7	610	7,3
τ halka <i>py</i>	A"	538	0,2	503	0,0	-	
δ halka <i>py</i>	A'	530	6,7	542	3,9	527,526	2,0
$\delta(\text{C}=\text{O})$	A'	489	5,4	497	3,9	490,486(?)	0,6
τ Butterfly	A"	454	5,2	435	1,3	459,452	4,6
δ halka <i>ph</i>	A'	445	1,5	456	0,8	446	0,3
τ halka <i>py</i> ^g	A"			355	0,4		
τ halka <i>ph</i>	A"	369	0,1	327	0,1		
δ halka <i>py</i>	A'	304	0,8	308	1,0	Gözlenemez	
τ halka <i>py</i>	A"	253	0,5	243	0,3		
τ halka <i>ph</i>	A"	154	4,6	154	4,5		
τ halka <i>ph</i>	A"	93	1,4	93	1,2		

^aSimetri koordinatlarının tanımlamaları için Çizelge 8.2' ye, DFT ve MP2 kuvvet sabitleri ve geometrileri kullanılarak hesaplanan PED'ler için Çizelge 8.3 ve Çizelge 8.4' e bakınız.

^bYaklaşık tanımlamalar, titreşim tanımlamalarının basitleştirilmiş olarak bilinir.

Titreşimlerin tanımları, en basit haliyle ve bir çok önemli simetri koordinatlarının denendiği tek bir terimdeki tanımlamanın alındığı yaklaşık tanımlamadır. Detaylı tanımlamalar PED olarak verilmiştir. (Çizelge 8.3 and Çizelge 8.4). ν , gerilme titreşimi, δ , bükülme, γ , salınım, τ , burulma. *ph*, fenil halkası; *py*, piron halkası. İki yaklaşık tanımlama, slash (/) sembolü ile ayrılmış olarak verilmiştir. Sol taraf, DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) düzeyinde hesaplanan PED'lerden alınan yaklaşık tanımlamalara karşı gelen sütundur ve ikinci kısım MP2/6-31G(d,p) hesaplamalarına bağlı olarak elde edilmiştir.

^cTeorik olarak elde edilen Soğurma bandları, 4000-2500 cm^{-1} bölgesinde 0,964 skala faktörü ile 2500-1000 cm^{-1} bölgesinde 0,982 ile, ve 1000 cm^{-1} in altındaki bölgelerde ise 0,989 skala faktörü ile küçültülmüştür.

^dTeorik olarak elde edilen Soğurma bandları, 4000-2500 cm^{-1} bölgesinde 0,938 skala faktörü ile 2500-1000 cm^{-1} bölgesinde 0,956 ile, 1000 cm^{-1} in altındaki bölgelerde ise 1,014 skala faktörü ile küçültülmüştür.

^eGözlenen şiddetler (Int_{exp}) MP2/6-31G(d,p) düzeyinde hesaplanan teorik şiddetler (Int_{calc}) tarafından normalize edilen integral soğurma (A) bandlarına bağlıdır. Bu formül

$\text{Int}_{\text{exp}}^{(i)} = A^{(i)} \cdot \Sigma \text{Int}_{\text{calc}} / \Sigma A$ ile verilir. Buradaki toplam bütün teorik bantları verir.

^gPiron halkasının düşük frekans bölgesindeki bükülme titreşimleri DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) ve MP2/6-31G(d,p) DFT metodları tarafından elde edilen sonuçlar kullanılarak tahmin edildi.

Argon matriksinde izole edilen kumarin molekülünün kırmızı altı spektrumu DFT metoduyla hesaplanan kırmızı altı spektrumu ile karşılaştırılmış ve spektrum sonuçları Şekil 8.6' da belirtilmiştir. Gözlenen spektrumların ayrılmasını kolaylaştıran, hesaplanan ve deneysel veriler arasındaki uyum Çizelge 8.5' de verilmiştir. Çizelge 8.2' de belirtilen geometri optimizasyonu ile DFT ve MP2 hesaplarının sonuçlarından elde edilen kuvvet sabiti değerlerine dayanarak normal koordinat analizleri yapılmış ve Çizelge 8.3 ve Çizelge 8.4' de hesapladığımız potansiyel enerji dağılımları (PED) yapılırken Çizelge 8.2' de belirttiğimiz simetri koordinatları kullanılmıştır. Bulunan simetri koordinatları, molekülün normal koordinat analizleri yazılırken değerlendirilmiştir. Normal koordinat analizi hesapları, Schachtschneider tarafından tanımlanan *Balga* programı ile birlikte optimize edilen geometri ve B3LYP/6-311++G(d,p) ile MP2' de hesaplanan kartezyen koordinatlardaki harmonik kuvvet sabit matrislerinin [(3N-6)x(3N-6)] kullanılmasıyla yapılmıştır. Bu programın sonucunda potansiyel enerji dağılımlarının % 10' dan büyük değerleri bulunan simetri koordinatları kullanılarak yazılmıştır. Elde edilen ürünlerin PED' leri hesaplanırken CO ve CO₂ moleküllerine bağlı olmaksızın DFT metodunda elde edildi (Schachtschnider, 1969). Bu programın uygulanması ile Wilson Metodu olarak bilinen

$$GFL = \Lambda L$$

eşitliği çözülür. Burada L iç koordinatlarla normal koordinatlar arasındaki geçiş matrisidir ve GF matrisinin çözümlenmesiyle Λ matrisi bulunur. Λ , köşegen elemanları λ , diğer elemanları sıfır olan matristir.

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \lambda_1^2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2^2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \lambda_N^2 \end{pmatrix}$$

Λ ' nın elemanları $\lambda = 4\pi^2\nu^2$ ' dir.

8.2. Fotokimyasal Deneyler

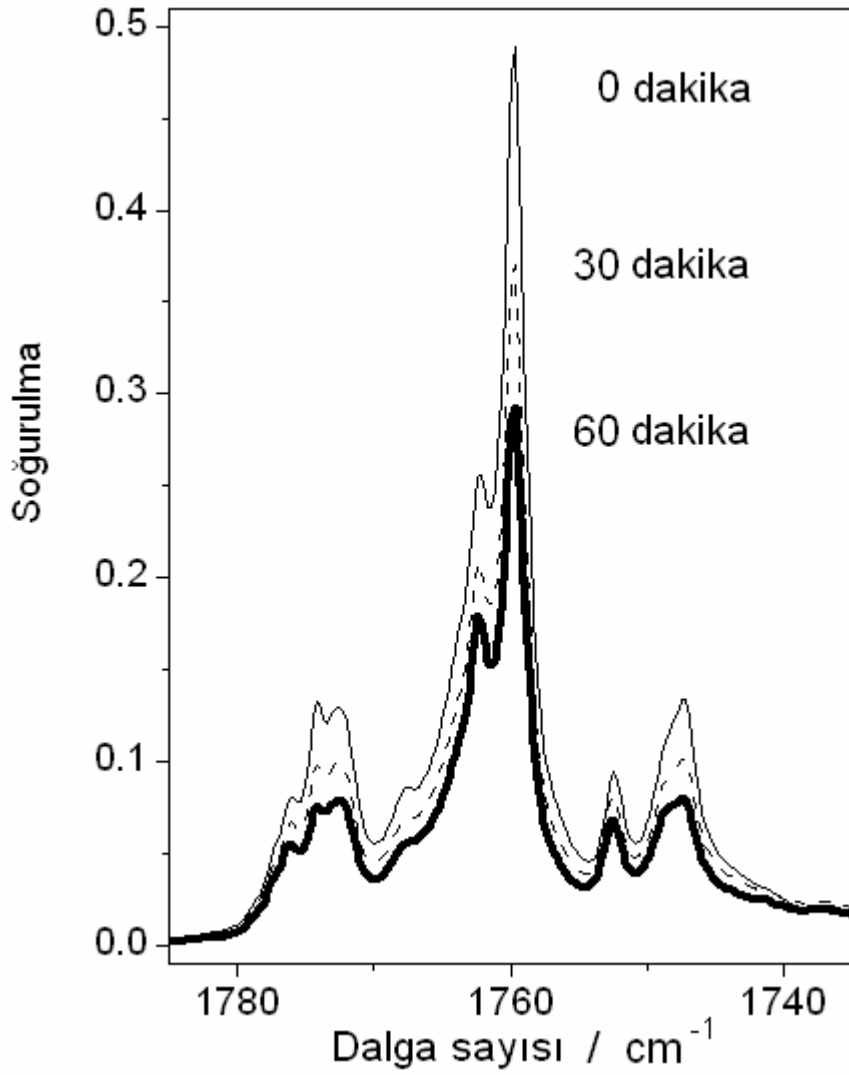
Matriksde izole edilmiş kumarinin spektrumu yorumlandıktan sonra, örneğe uygun UV ışını verildi. α -pirona benzer olarak (Breda, et al., 2004) matriksde izole edilmiş kumarin fotokimyasının UV ışının dalga boyuna bağlı olabileceği beklendi. Bu fikirden hareketle, matriks, α -piron çalışmalarında kullanılabilecek benzer şekilde, gelen ışığın farklı uzun geçiren filtreler tarafından filtre edildiği bir seri uyarılmaya tabi tutuldu. Bununla birlikte, sürpriz bir şekilde, ardışık uyarılmalar ($\lambda > 337$ nm, 315 nm, 285 nm ve $\lambda > 235$ nm.) ışığı geçiren filtreler tarafından örneğe verildiğinde soğurma spektrumunda bir değişim gözlenmedi.

Krayostatın dış kuartz penceresine doğru sadece $\lambda > 200$ nm ile örneği uyardığımızda yavaş bir şekilde fotoreaksiyonun oluşumu başladı. Bileşiğin fotolizi başlangıçta gözlenen spektrum bantlarının şiddetinin azalmasıyla kendini gösterdi. Özellikle, uyarılma boyunca kumarinin karbonil gerilme bölgesindeki soğurulmanın yorumlanması çok önemlidir (Şekil 8.7). Çok katlı banttaki bütün bileşikler uyarılma boyunca düzgün ve orantılı bir şekilde azaldı. C=O gerilme bölgesinde gözlenen doğal yayılma bununla ilişkili olamayacağının belirtisidir. Bunun tersine, matriksde izole edilmiş monomerik türlerde bütün bantlar ortaya çıkmış ve gözlenen yayılmanın kumarinin karbonil gerilme titreşiminin anharmonik türleri ile ilişkilidir. Örneğin, son zamanlarda, kuvvetli kapling ve anharmoniklik arasında C=O, C=C ve C $\equiv$ N gerilme titreşimleri, benzer bir sistem olan 2-siyanokumarin’ de açıklandı (Kurochkin, et al., 2005).

Kumarinin tüketimi ile birlikte uyarılan matriksin spektrumunda yeni bantlar görüldü. Matriksde izole edilmiş kumarinin fotokimyasal bir tepki vermesine ramen, matriksde izole edilmiş α -piron ile karşılaştırıldığında, farklı dalga boylarında meydana geldiği bulundu. Bu durumun, aynı özellikte olan iki bileşiğin fotokimyasal dönüşümlerinden olabileceği düşünülebilir. Son zamanlarda, çözücüdeki α -pironun fotokimyası geniş olarak araştırıldı ve aynı zamanda matriksde izole edilmiş monomer

durumunda da çalışıldı (Breda, et al., 2004; Arnold, et al., 1993; Pong and Shirk, 1973; Pong, et al., 1977; Chapman, et al., 1973; Chapman, et al., 1973; Redington, 1998; Maier, et al., 1976). α -pironun UV ($\lambda > 337$ nm) uyarılması ile, aldehitinin Z konfigürasyonundaki konjüge olmuş açık halka aldehit-ketenin oluşumuna yol açan Norrish I tipi açık halka reaksiyonuna maruz kaldığı ve temel C=C bağı ile ilgili keten gruplarının oluştuğu gösterildi. Yüksek enerji ($\lambda > 285$ nm) ile UV ışınlama sonucunda, aldehit keten daha kararlı olan enerjik E formundan Z formuna dönüştü (Breda, et al., 2004). Bununla birlikte, $\lambda > 285$ nm ışınımı, α -pironun Dewar valans izomerinin fotoürünü olan 2-oxa-3-oxobicyclo[2.2.0]-hex-5-ene molekülünün oluşumuna yol açtı. Daha sonra uygulanan $\lambda > 235$ nm ışınım sonucunda, Dewar izomer, karbondioksit ile siklobütadien kompleksinin oluşumunu veren fotolize maruz kaldı (Breda, et al., 2004). Önemli bir deneysel bulgu, α -piron içindeki farklı fotokimyasal kanalların değişik UV ışınım dalga boylarıyla tetiklenmesidir. Krayojenik soygaz matrislerinde izole edilen birkaç süstitüe α -pironlar aslında süstitüe olmayan α -piron için (dekarboksilasyon'un sonucu olan açık-halka ve kapalı halka) gözlenen iki ana reaksiyon yolu izlediğini gösterdi ve tercih edilen reaksiyon kanalı süstitüenlere oldukça bağlı bulundu (Breda, et al., 2003; Breda, et al., 2004; Breda, et al., 2006).

Dewar izomer oluşumu işleminin başlaması uyarılmış $\pi\pi^*$ durumlarından meydana gelirken (Turro, 1991; Klessinger and Michl, 1995) keten tipi fotoürünlere yol açan α -kırılma işleminin $n\pi^*$ karakter ile uyarılmış durumlardan oluştuğu önerildi ve α -pironlardaki S_1 durumunun $n\pi^*$ karakterinde olduğu belirtildi (Seixas de Melo, et al., 2001). Deneysel fotokimyasal sonuçları matrisde izole edilmiş ve süstitüe edilmiş α -piron için elde edildi (Breda, et al., 2004; Breda, et al., 2003; Breda, et al., 2004; Breda, et al., 2006) ve bu beklentiler tam olarak doğrulandı. Özellikle süstitüe olmayan α -piron durumunda tam olarak oluşan Dewar α -kırılması işlemi oldukça kuvvetli bir üstünlüktür.



Şekil 8.7. 10K’ de argon matriksinde izole edilmiş kumarinin karbonil titreşim bölgesinin deneysel kırmızı altı spektrumları

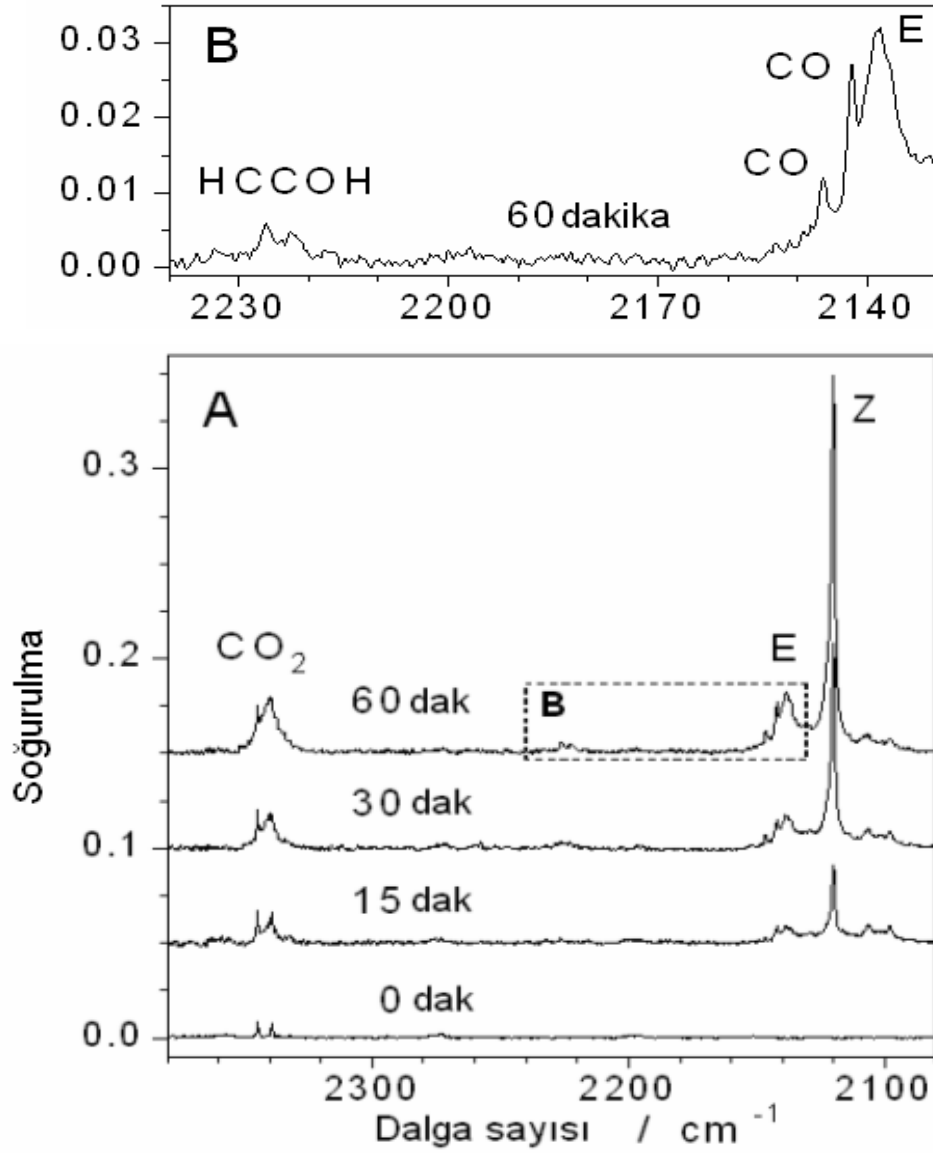
Şekil 8.7’deki en üstteki ince çizgi, depolanmış, uyarılmamış matriks (0 dak.) durumunu; noktasal orta çizgi, Hg(Xe) lambasından ($\lambda > 200$ nm) filtresiz olarak UV-ışını ile 30 dakika uyarıldıktan sonraki durumu; en alt kalın çizgi, 60 dakika uyarıldıktan ($\lambda > 200$ nm) sonra olan durumu göstermektedir. Çoklu soğurmanın

monomerik doğasını gösteren tüm bölgenin üzerindeki spektrumun orantılı olarak azaldığını önemle belirtmek gerekir.

Kumarin molekülü, α -pirona benzer iki fotokanalın ardından (dekarboksilasyon'un sonucu olan açık-halka ve kapalı halka), buna ilave bir fotokimyasal reaksiyon yolunu sergileyebilir. Gaz fazındaki kumarinin fotokimyasal çalışmalarının sonuçlarına göre (Yatsushashi and Nakashima, 2000) molekül benzofuran ve karbonmonoksit oluşumu ile dekarbonilasyona maruz kalabilir. Matrisde izole edilmiş kumarinin uyarılması ile sonuçlanan deneysel spektrumların seçilen bölümleri Şekil 8.8' de verilmiştir. Uyarılmış matrisin deneysel spektrumları Şekil 8.9' da gösterilen [a- dekarboksilasyonun sonucu oluşan kapalı halka (CO_2 soğurması), b- açık halka (Z ve E olarak Şekil 8.9' da gösterilmiş olan keten soğurması), c- dekarbonilasyon (CO soğurması)] ve aşağıda tanımlanan üç farklı fotoreaksiyon kanalı için gerekli verileri sağlar.

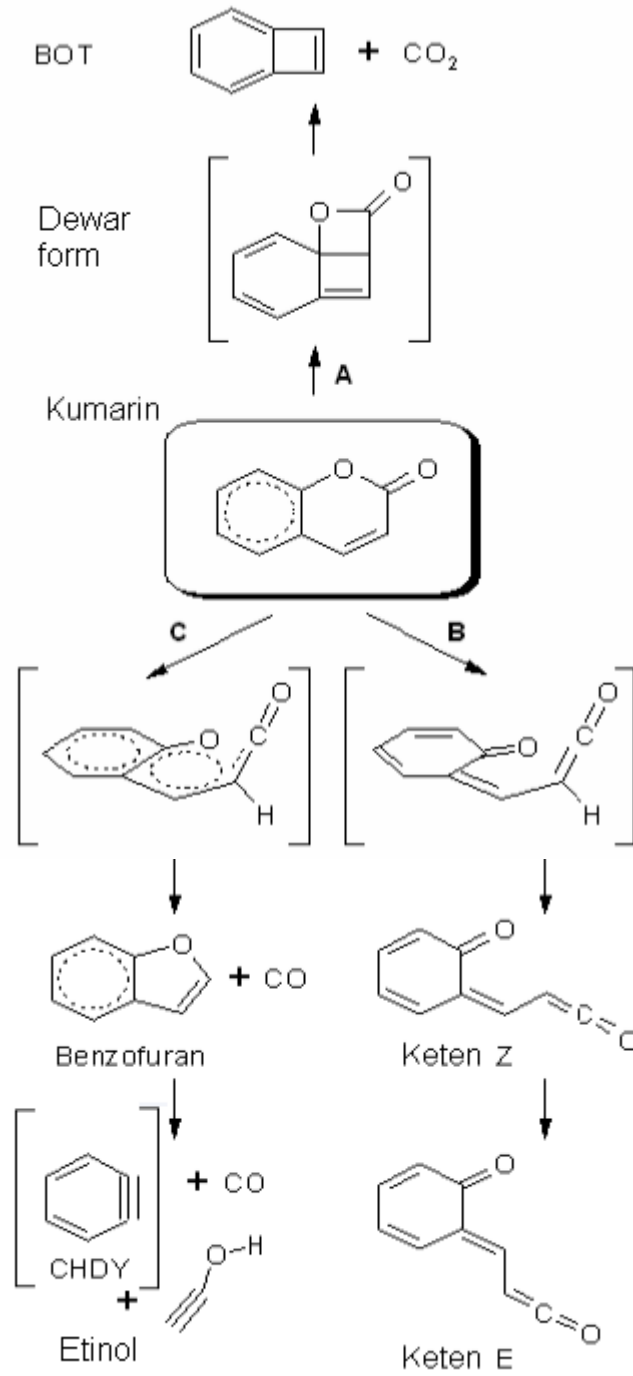
Bu çalışmada, yapılara ve matrisin UV ışınımında görülen türlerin enerjilerine ışık tutması amacı ile, unimoleküler fotokimyasal reaksiyonlardan sonuçlanan mümkün ürünlerin teorik simülasyonuna büyük ölçüde yer verildi. MP2 hesaplamaları, fotoliz uygulanarak aynı matris kafesinde üretilen moleküller arasında oluşan kompleksler için kararlı yapıların tahmininde başarılı olurken, DFT hesaplamaları başarısız kaldı. İlgili yapılar Şekil 8.11' de gösterilirken, MP2/6-31G(d,p) düzeyinde hesaplanan mümkün fotoürünlerin enerjileri de Çizelge 8.6' da özetlendi. Çizelgeden de görüldüğü gibi, kumarinin mümkün fotoürünleri arasında tercih edilen en fazla enerjik türler Şekil 8.11'de A' dan K' ya kadar belirtilen dimerlerdir ve bunlar bileşiğin dekarbonilasyon sonucu oluşmuştur (kanal C). Hesaplarda birçok kararlı dimer yapıları bulundu. Fakat mümkün olan dimerlerin olası sayıları çok fazla idi. Konformasyonel araştırmada, sadece benzofuranın oksijen atomu yakınlarında CO molekül bölünmesinin olduğu, yani geometrileri bileşiğin başlangıçtaki oluşumu durumunda CO molekülünün minimum yerdeğişimini belirten konformasyonel durumlarında, yapı durumları araştırıldı. Dimerin [$\text{benzofuran} + \text{CO}$] potansiyel enerji hiper yüzeyi yerel mimuma

eklenmesi ihtimali de vardır. Seçilen [MP2/6-31G(d,p)] teori düzeyinde optimize edilen yapıların 62 ile 68 kJ mol⁻¹ arasındaki elektronik enerjileri karşılaştırılmıştır. Sıfır nokta titreşim enerjisi için yapılan hesaplardan sonra dimerler daha fazla kararlı duruma gelmiş ve bağıl enerjileri 50 ile 56 kJ mol⁻¹ arasında olmuştur. Bütün dimerlerin hesaplanan titreşim spektrumlarında negatif enerjiye rastlanmamıştır. Bu yapılar sistemin potansiyel enerji yüzeyi üzerindeki doğru minumumlardır. Bütün hesaplanan dimerler arasında en çok kararlı olan yapılar, yaklaşık 3,1 Å uzakta, benzofuranın alt birimi olan furan üzerinde kalan CO molekülünün bulunduğu geometrilere meydana gelmiştir. Seçilen yapıların optimizasyonu bütün atomlara difüz fonksiyonlarının eklenmesi ile [MP2/6-311++G(d,p)] MP2 düzeyinde tekrarlandı ve çiftli- ζ temel seti yerine üçlü- ζ temel seti kullanıldı. Bu hesaplama bize çalışılan sistemdeki uzun menzilli etkileşimlerin daha iyi teorik tanımlarına olanak verdi. Split valans üçlü- ζ temel seti ile yapılan MP2 hesaplamaları, kumarin ile ilgili dimerlerin daha fazla kararlı difüz fonksiyon sonuçları ile artırıldı.



Şekil 8.8. 10K’ de argon matriksinde izole edilmiş kumarinin 2370-2080 cm^{-1} bölgesindeki deneysel kızılötesi altı spektrumları

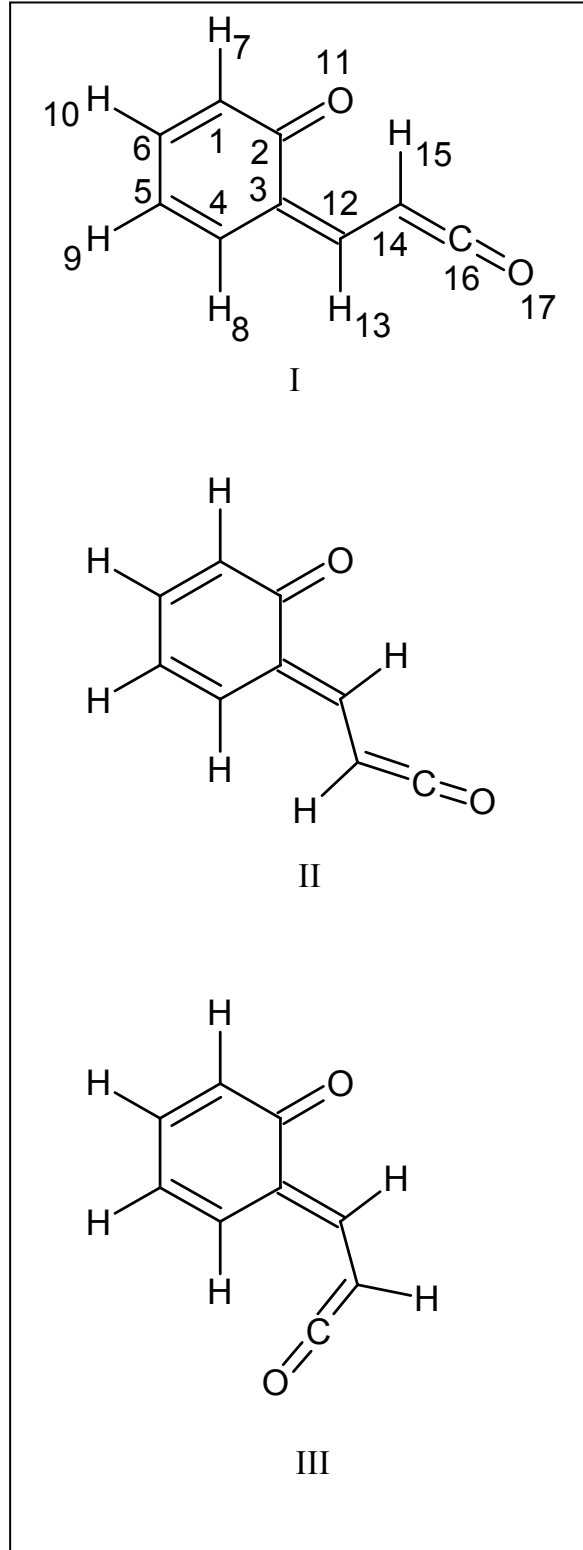
[A ile belirtilen şekildeki en alt çizgi depolanmış ve uyarılmamış (0 dak.) matriks durumunu göstermektedir. 2345/2339 cm^{-1} ’deki çift zayıf spektrum kumarinden izole edilmiş CO_2 monomerine bağlıdır. Diğer üç spektrum, farklı uyarılma ($\lambda > 200 \text{ nm}$) zamanlarındaki spektrumları göstermektedir (toplam 15, 30 ve 60 dakika). B ile belirtilen şekil (A’ daki bölümde gösterilen kısım) fotoürünlere bağlı bantları içermektedir. Z ve E olarak belirtilmiş kısaltmalar, sırasıyla keten I ve II izomerinin açık halka reaksiyonunu göstermektedir. A’ daki spektrumlar daha iyi açıklanabilmesi için ordinata doğru kaydırıldı].



Şekil 8.9. Matrikste izole edilmiş kumarinin UV uyarılması ($\lambda > 200$ nm) sonucunda önerilen fotolitik reaksiyon yolları (Köşeli parantezdeki yapılar detekte edilmemiş geçiş durumlarını göstermektedir). Kısaltmalar: BOT- bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5,7-tetraene; CHDY - cyclohexa-1,3-dien-5-yne (benzin).

Bileşiklerin (CO ve benzofuran) düzgün olarak dizilmiş oryantasyonu ile birlikte A ve B dimerlerinin bağıl enerjileri (sadece elektronik), temel setin artması ile yaklaşık 62 kJ mol^{-1} ' den 47 kJ mol^{-1} ' e azaldı (kararlı durumda yaklaşık 15 kJ mol^{-1}). Düzlem C ve D dimerlerinin stabilizasyonu yaklaşık 10 kJ mol^{-1} olarak bulundu (Çizelge 8.6). Yapılan denemeler sonucunda, titreşim spektrumlarının hesapları MP2/6-311++G(d,p) düzeyinde yapılması mümkün olmadı. Bununla birlikte, her iki düzeyde optimize edilen geometriler aynı kaldı ve bu durum CO ve benzofuran arasındaki ayrılmanın yaklaşık yine $3,1 \text{ Å}$ değerinde olduğunu verdi. Bu öneriler dimerlerin yapılarının uygun minuma karşılık geldiğini gösterir. İki enerji düzeyinde sıfır nokta enerjisinin eşit olduğunu farzederek, en fazla kararlı [benzofuran + CO] olan dimerlerin (A ve B olarak dizilmiş dimerler) enerjileri, kumarine bağlı olarak yaklaşık 35 kJ mol^{-1} olarak tahmin edilebilir. Buna ek bir etken ise matriksde üretilen dimerlerin stabilizasyona katkıda bulunmasıdır. Gaz fazından farklı olarak, matriksde izole edilmiş bileşik için ayrılan ürünler genellikle aynı matriks boşluğuna hapsedilir. Böyle bir uzaysal sınırlama, kumarinden üretilen dimerler için ek bir stabilizasyon faktörü gibi olabilir

Kumarinin mümkün fotoürünleri ile ilgili diğer bir durum, α -pironon üretilen tüm fotokimyasallar ile (eklenen bir fenil halkası ile piron alt birimi fotokimyasal dönüşümünün artan kısmına bağlanması ile) doğrudan bir benzerliğe sahip olmasıdır. Burada, dekarboksilasyon (A kanalı), bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5,7-tetraene (BOT) ile birlikte karbondioksit bir dimerin oluşmasına yol açar. Dimerler oluşurken mümkün olarak gözüken kumarinin Dewar benzeşimleri düşünülmüştür (Şekil 8.11). Gözlenen sonuçlardan, keten açık halkasının kararlı yapıda olduğu üç farklı izomerizasyonu (B kanalı) bulundu (Şekil 8.10).



Şekil 8.10. Kumarinden türemiş açık halka keten konformasyonları (atom numaraları uyarlanmış olarak)

Keten oluşumu için geçiş durumlarının geometrileri dekarboksilasyon hesaplarındaki kadar iyi sonuçlandı. Çok yüksek bağlı enerjilere sahip olan bütün bu yapılar Şekil 8.11' de gösterildi (160 kJ mol⁻¹ den başlayarak 300 kJ mol⁻¹ e kadar yükselen; Çizelge 8.6).

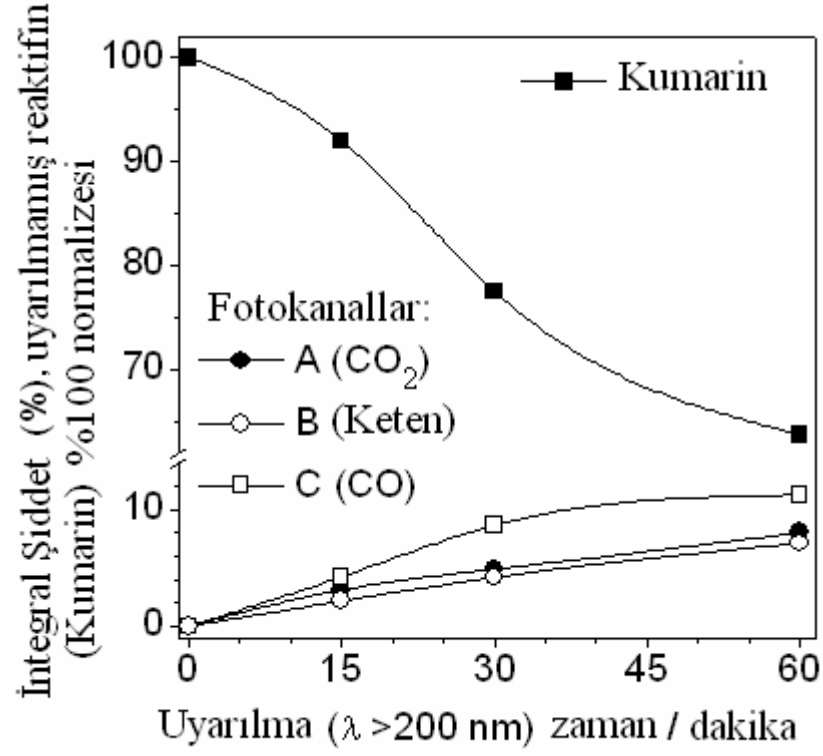
Farklı fotokanalların verimini değerlendirmek için mümkün olan tüm fotoürünlerin hesaplanan spektrumları ile deneysel veriler arasında sistematik bir karşılaştırma yapıldı. A-K (benzofuran + CO) ve P-R (BOT + CO₂) dimerleri için, kararlı yapıların tahmininde başarısız olan DFT hesaplamalarından sonra yapılan çözümler, MP2 düzeyinde hesaplanan ve işaretlemeleri de çok doğru bir şekilde gösteren 1800-2500 cm⁻¹ bölgesindeki teorik spektrumlara bağlı oldu. Belirli fotoürünlerin yeni spektral özelliklerinin işaretlemelerinden sonra, onların miktarlarının tahmini hakkında nicel bir çalışma yapıldı. Uyarılmamış örneğin şiddeti bu tahminlerde referans olarak seçildi. Çok şiddetli ve karakteristik kumarin bandının (C=O gerilmesi) deneysel integral şiddeti, teorik banda karşılık gelen şiddetin hesaplanmasıyla azaltıldı (422,3 km mol⁻¹, Çizelge 8.5 ve 8.6). Azaltılan değerlerin sonuçları bir bütün olarak normalize edildi (veya %100). Bu işlemde elde edilen K_n normalizasyon kat sayısı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı.

$$K_n = 100 (I_{\text{calc}}^C / I_{\text{exp}}^C)$$

Buradaki C üs simgesi kumarin için belirtilmiştir. Bu kat sayısı, uyarılmış örnekteki farklı fotoürünlerin çokluğunun (%A) tahmininde kullanıldı. Fotoürüne bağlı olarak ortaya çıkan yeni bantların deneysel integral şiddetleri, titreşimleri karşılayan hesapların şiddetleri ile azaltıldı ve sonuçta K_n ile normalize edildi.

$$\%A = K_n (I_{\text{exp}}^P / I_{\text{calc}}^P)$$

Burada, P üs simgesi bir fotoürün için belirtilmiştir. Elde edilen kinetikler Şekil 8.11' de gösterilmiştir.

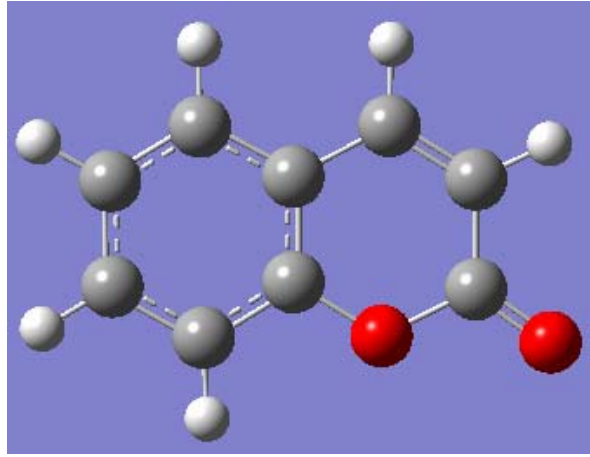


Şekil 8.11. 10 K’ de argon matrisinde izole edilmiş kumarinin UV uyarılma ($\lambda > 200$ nm) sonucunda ortaya çıkan seçilmiş fotoürünlerin zamana bağlı popülasyonu (Deneysel integral şiddetler, hesaplanmış ve normalize olmuş şiddetler kullanılarak azaltılmıştır. Üç fotokanal düşünülmüştür: (A) dekarboksilasyon (CO_2 ve BOT oluşumu); (B) izomerleşme (açık halka keten oluşumu); (C) dekarbonilasyon (CO ve benzofuran oluşumu). Bu tahmin, $\text{C}=\text{O}$ veya $\text{C}=\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşimlerine bağlı bantlara dayanır. B ve C fotokanal sonuçları iki soğurma piki üzerindeki artan şiddeti içerir (Şekil 8.8). Normalizasyon, kararlı durumdaki iki fotoürün için hesaplanan şiddetlerin ortalaması kullanılarak başarılı bir şekilde yapıldı (y ekseninin önemli olmayan kısmı kesilmiştir).

Seçilen türler ek yorumların olması gereken yerlerin tahmininde kullanıldı. Dimerik fotoürünler için (A-K ve P-R) en fazla enerjik kararlı yapının matrislerde şekillendiği varsayıldı. Bu varsayım, onların benzeri olan CO ve CO_2 moleküllerinin yerini alan, çok düşük kuvvetlere sahip CO^- ve CO_2^- içeren dimerler (sırasıyla benzofuran ve BOT) olarak açıklanan işlemin optimizasyonuna bağlı olarak değerlendirildi. Matrislerde, zayıf engellerin kolaylıkla üstesinden gelinebilir ve

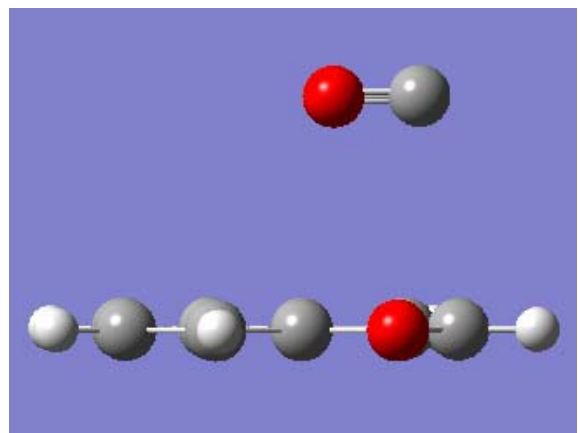
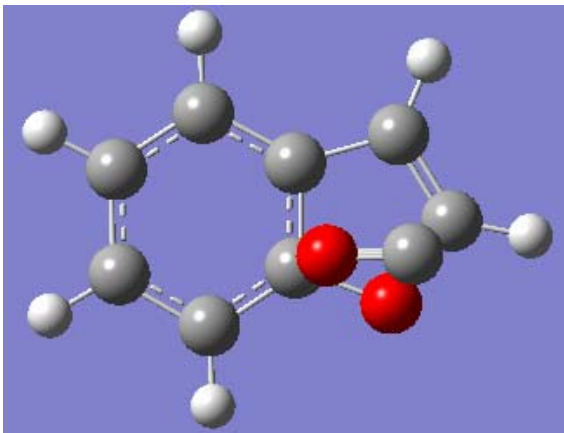
dimerlerin düşük sıcaklık ortam şartlarında, en kararlı geometride oldukları kabul edilebilir. CO₂- içeren en kararlı fotoürünler, CO₂, BOT ve kompleksler arasında (P ve Q dimerleri, Şekil 8.12) düzenli olarak yerleşirler.

BOT molekülü ile ilgili olarak CO₂ ' in dönmesi ile kompleksin enerjisinde önemli bir değişme görülmez ve çoklu yönelmeler mümkün olabilir. Belki de bu nedenden dolayı, matriksde izole edilen CO₂ fotoürünü ile ilgili soğurma bandının genişlediği söylenebilir. (Şekil 8.8-A).

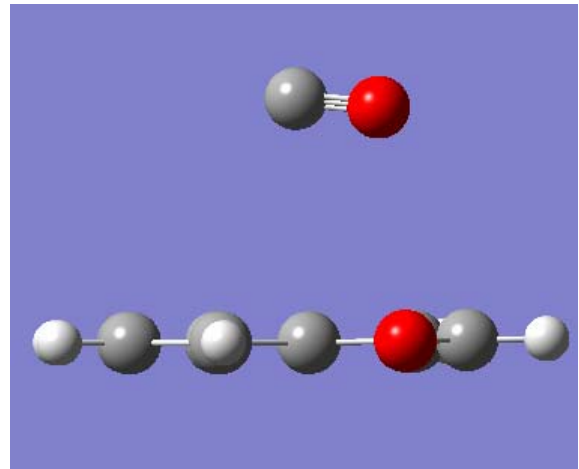
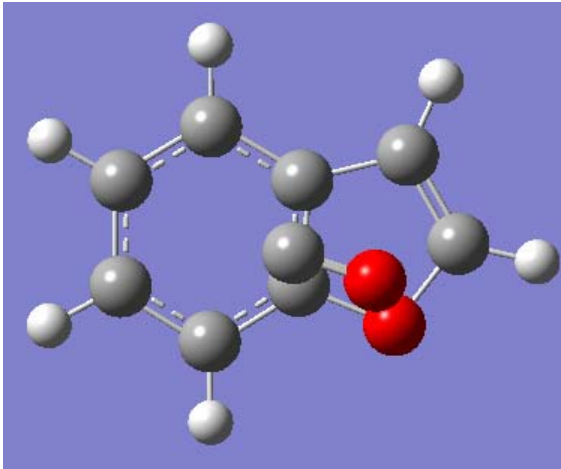


Kumarin

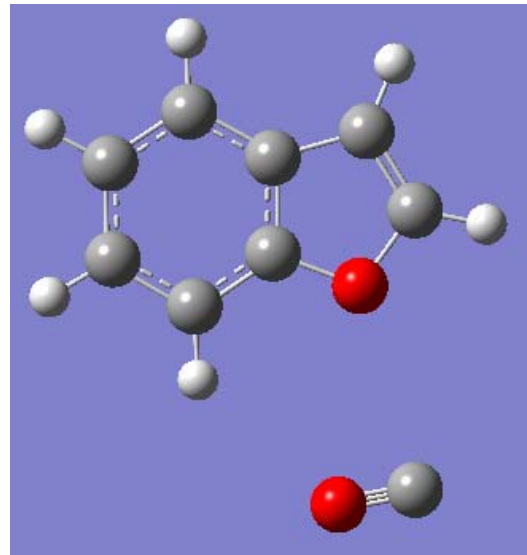
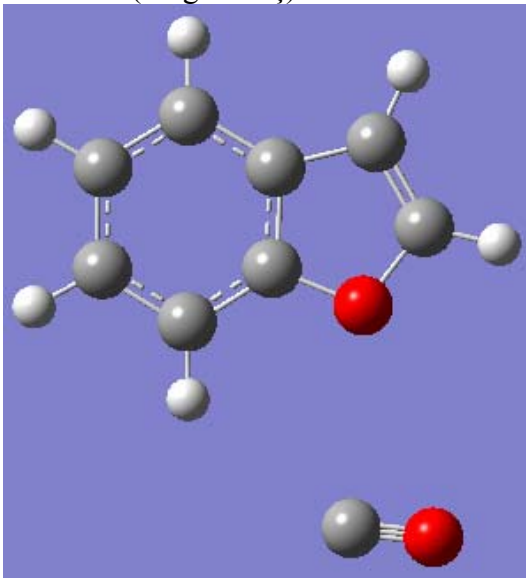
Dimerler [Benzofuran + CO] (Dimerler A-K)



Dimer A (iki görünüş)

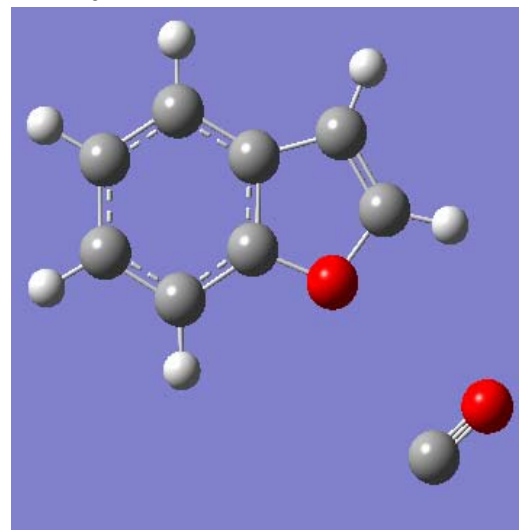
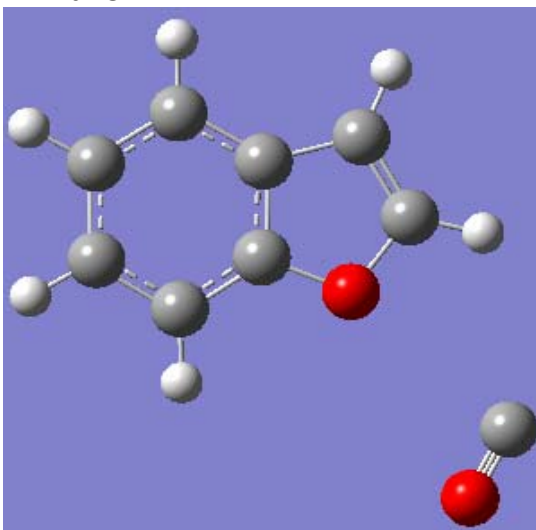


Dimer B (iki görünüş)



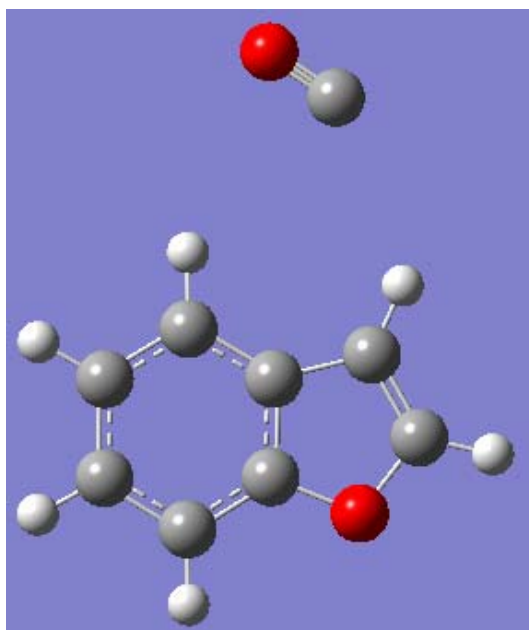
Dimer C

Dimer D

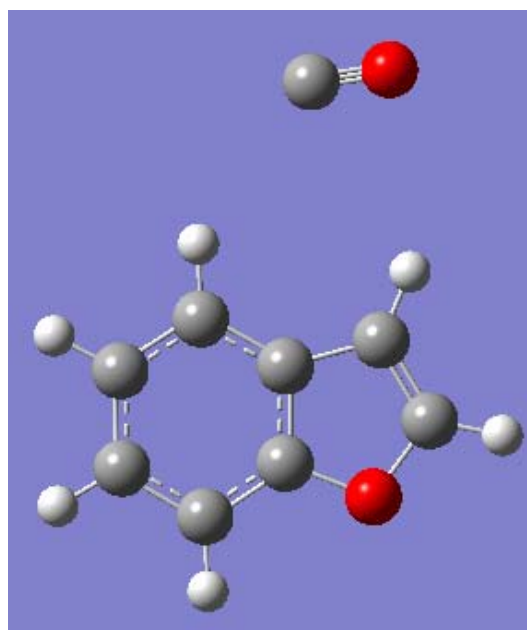


Dimer E

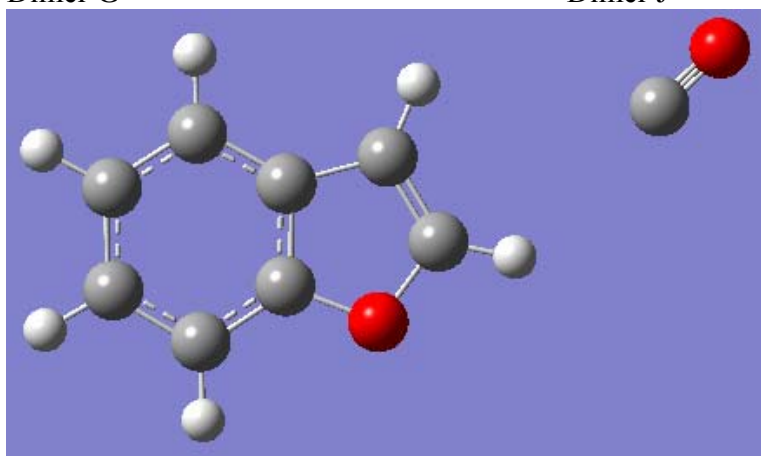
Dimer F



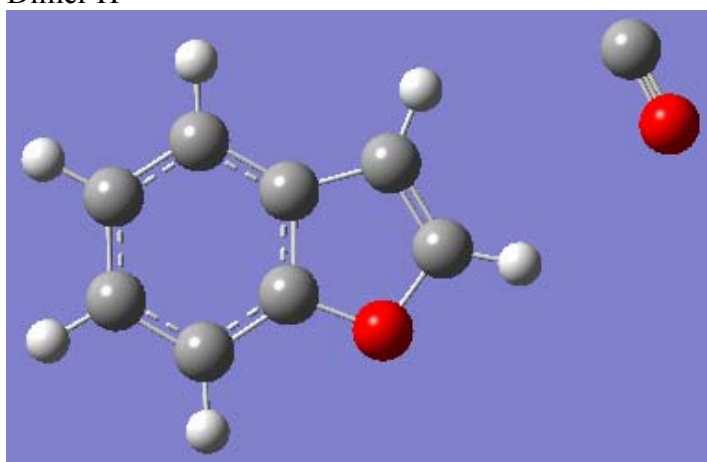
Dimer G



Dimer J

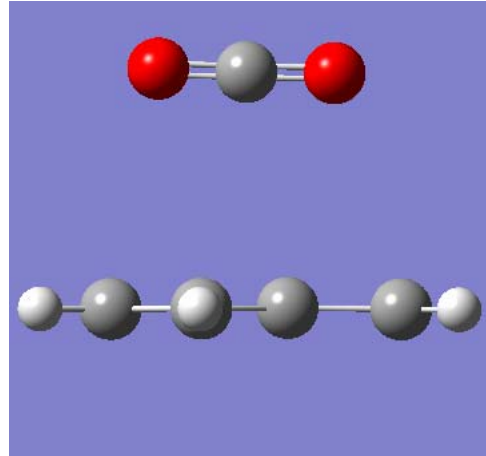
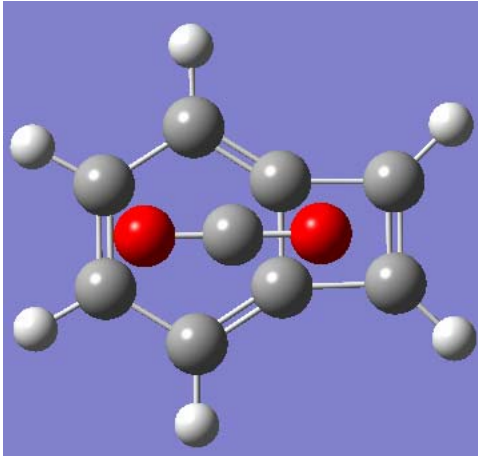


Dimer H

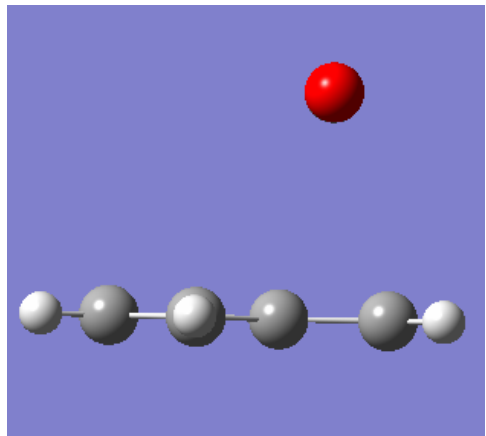
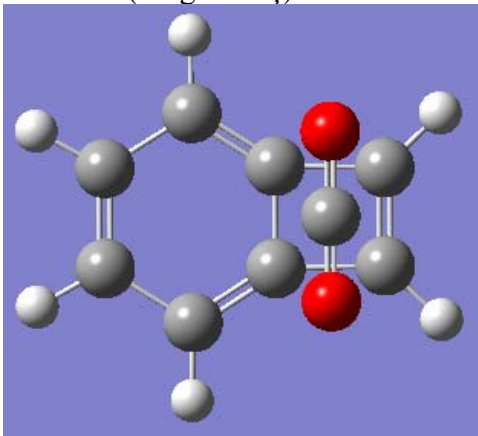


Dimer K

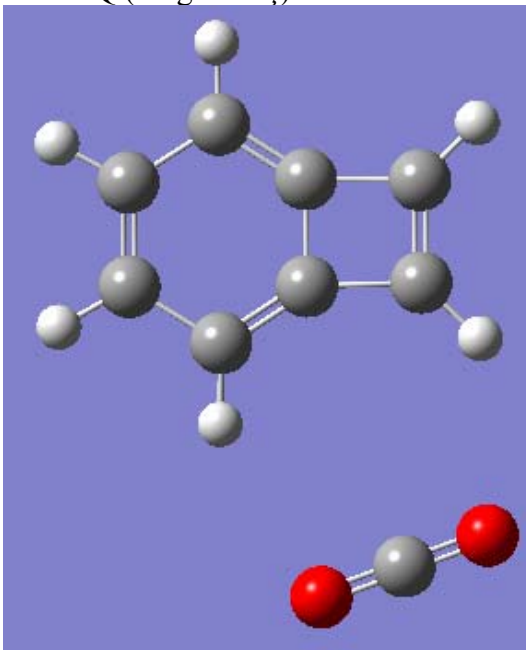
Dimerler [bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5,7-tetraene (BOT) + CO₂] (Dimerler P-R)



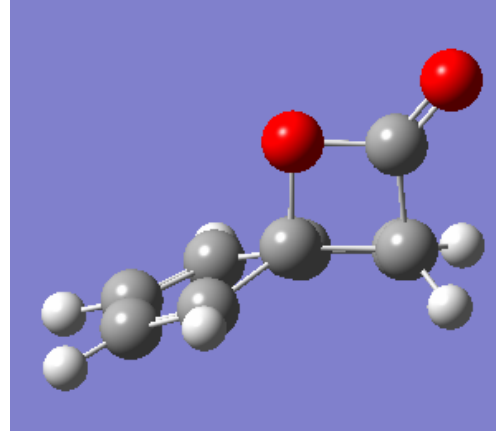
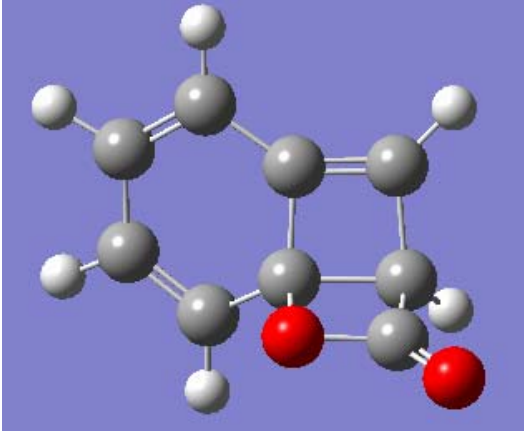
Dimer P (iki görünüş)



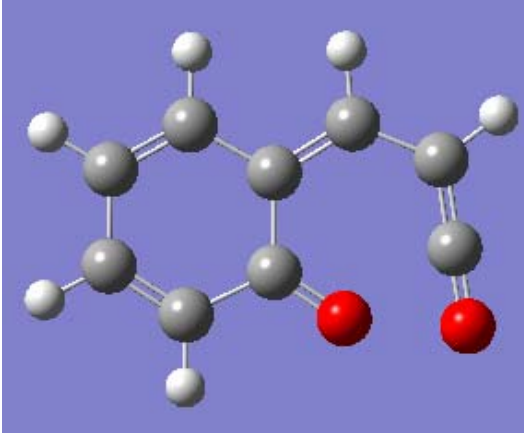
Dimer Q (iki görünüş)



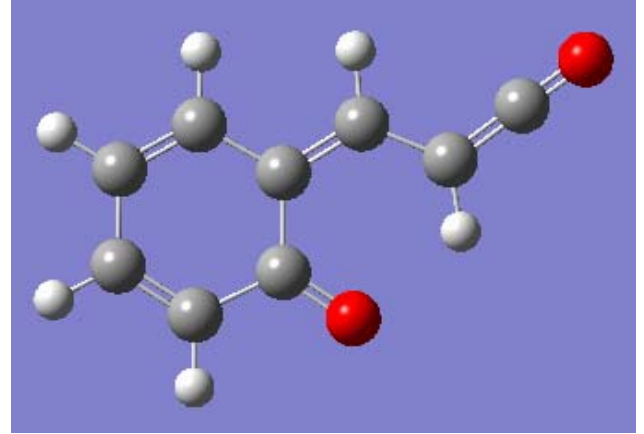
Dimer R



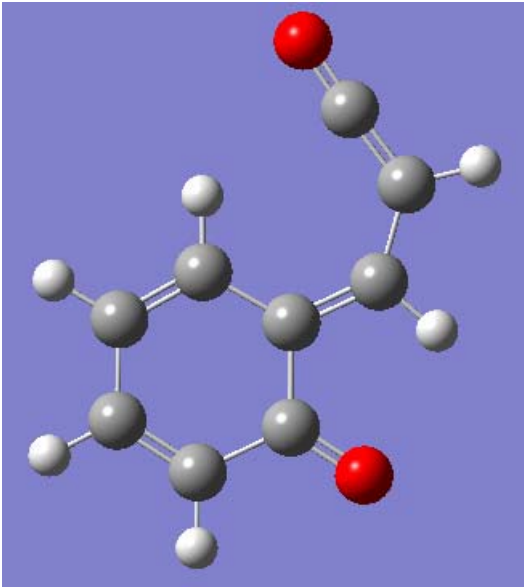
Benzodewar (iki görünüş)



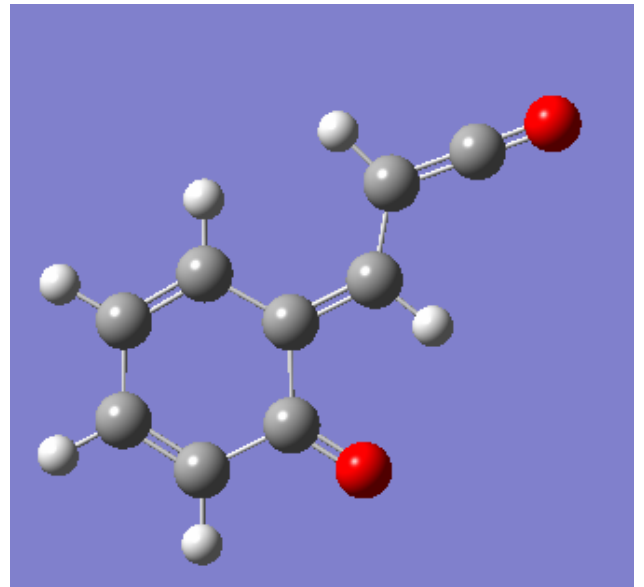
Keten 0 (hipotetik, minimum değil)



Keten 1 (Z)

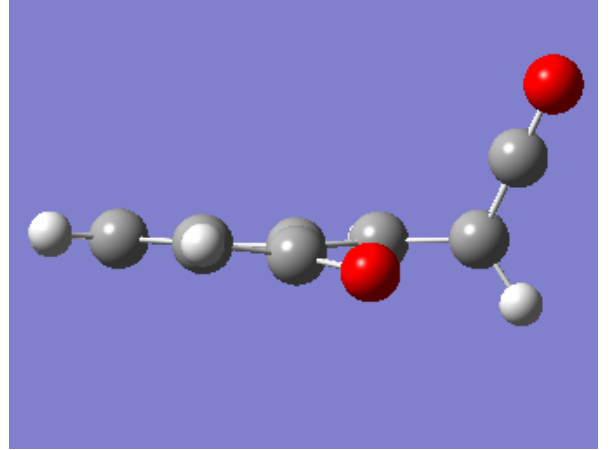
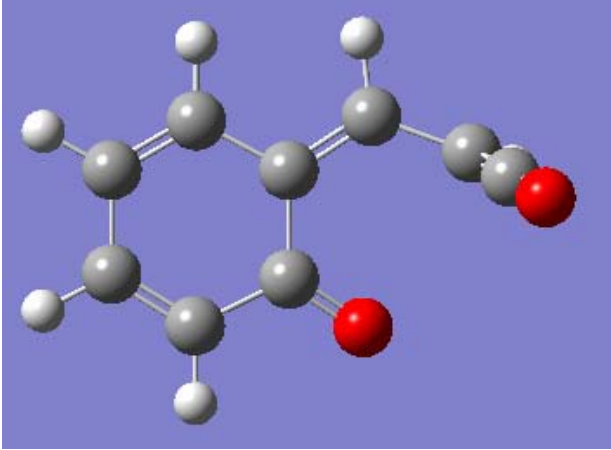


Keten2 (E)

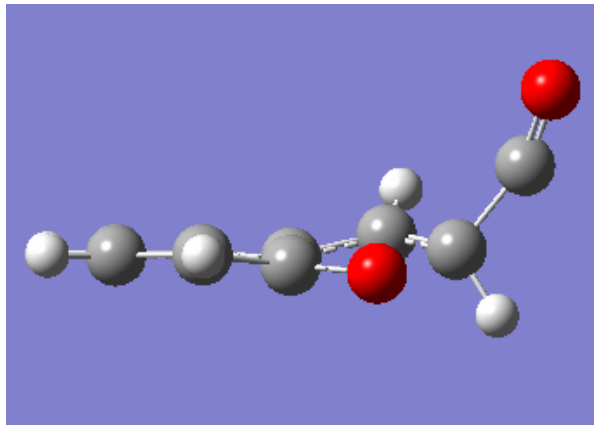
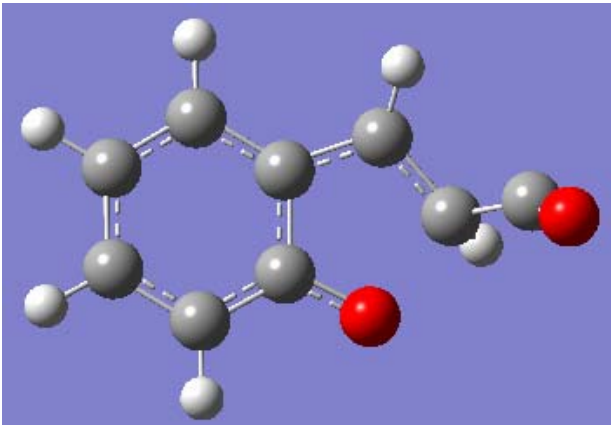


Keten3 (E)

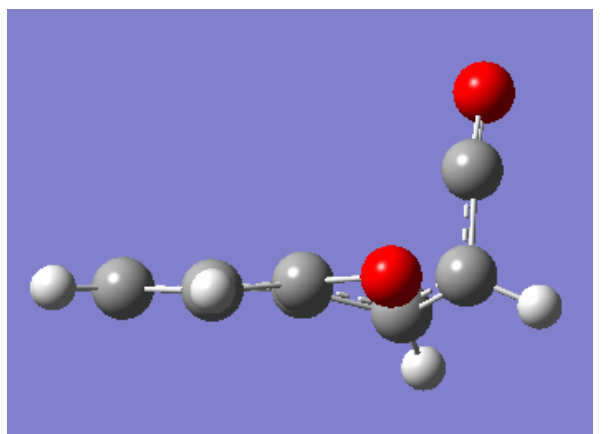
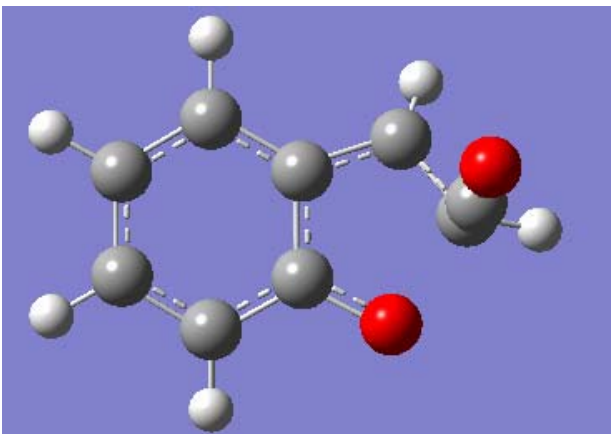
Geçiş durumları



TS1 Kumarin ve keten 1 arasındaki geçiş durumu (iki görünüş)



TS2 dekarbonilasyon (iki görünüş)



TS3 dekarbonilasyon (iki görünüş)

Şekil 8.12. Monomerik kumarinin MP2’de hesaplanan yapısı ve matrikste izole edilmiş kumarinin fotokimyası ile ilgili olan bazı türleri. Bağlı enerjilerin Çizelge 8.6’da gösterilen türlerin bazı spektral özellikleri

[Benzofuran + CO] dimerine gelince, yapılan hesaplamalarda iki düşük enerji yapı düzeninin (A ve B dimerleri) hemen hemen eşenerjik olduğu tahmin edildi. Bu türler, sadece benzofuran ile ilgili olan CO molekülünün yönelmesi ile farklılık göstermektedir. 2146 ve 2142 cm^{-1} ' de deneysel olarak gözlenen bantlar bu durumu açıklamak için çok iyi bir seçimdir (Şekil 8.8-B). Bu frekanslarda CO soğurmalarının gözlenmesi CO moleküllerinin benzofuran ve kompleks şekli ile aynı matriks kafesinde bulunmasının bir belirtisidir. Bunlar CO kompleksi için mümkün olan frekanslardır (Dubost and Abouaf-Marguin, 1972; Lopes, et al., 2005). Burada dikkat edilmesi gereken durum, 2138 cm^{-1} ' de yerleşen bandın CO soğurmasına bağlı olmadığıdır. Kırmızı altı spektrumunda CO soğurma şiddeti çok zayıf olur (Çizelge 8.6' dan da görüldüğü gibi, bütün dimerler için hesaplanan ortalama şiddet yaklaşık 22 km mol^{-1} ' dir) ve 2138 cm^{-1} ' deki soğurma bandının altındaki tüm alanların CO' e ait olması, fotoüretilen CO moleküllerin miktarlarının kumarinin azalan miktarından üç kat daha fazla olmasını gerektirir. Diğer yandan, 2150-2100 cm^{-1} bölgesinde gözlenen tüm soğurmalar tamamen keten türlerine bağlı değildir. Gerçekten de, CO' in aksine keten, son derece kuvvetli bir kırmızı altı soğurma şiddeti verir (1000 km mol^{-1} üstünde). Bu durumda, ketenin soğurma bölgesi olan 2150-2100 cm^{-1} ' e bağlı olarak, yok olan kumarin miktarı ile fotoüretilen türlerin toplam miktarı karşılaştırılınca çok az olduğu söylenebilir. Bazı durumları göz önüne alırsak, CO ve keten türlerinin her ikisi de 2150-2100 cm^{-1} bölgesindeki soğurmaya katkıda bulunduğunu belirtebiliriz. Bununla birlikte, bu türlerin yapmış olduğu her iki katkının nasıl ayrıldıkları da çok açık değildir. CO soğurması 2146 ve 2142 cm^{-1} ' e yerleşen zayıf bantlara katkıda bulunduğu bu durumla ilgili oldukça iyi bir sonuç elde edildi (Şekil 8.8-B' de gösterildiği gibi) ve geride bulunan 2138 cm^{-1} ve 2120 cm^{-1} ' deki kuvvetli soğurmalar açık halka ketenlere işaretlendi (Şekil 8.8-A' daki Z ve E). Bu şartlar altında, azalan bölgenin normalize edilmiş miktarı, fotoürün türlerinin normalize edilmiş miktarına karşılık geldiğini söyleyebiliriz.

Kumarinden üretilen keten fotoürününün üç kararlı konformasyonda olduğu bulundu (Şekil 8.10). Keten formunun en kararlı hali (Şekil 8.10' daki I. form), ortadaki $\text{C3}=\text{C12}$ bağı ile ilgili olarak Z yönelmesi sonucu oluşmuştur. Z izomeri, altı-üyelili bir halka oluşmasıyla, bir $\text{C-H}\cdots\text{O}=\text{}$ molekül içi hidrojen bağı gösterir. Temel elektronik

durumda, bu durumun diğ er iki konformasyonun ( ekil 8.10' da II. ve III. form.) sırasıyla 12,9 ve 23,4 kJ mol⁻¹ değerinden daha kararlı olduğu yapılan DFT hesaplamaları ile tahmin edildi. Enerjideki bu farklılıklar MP2 düzeyinde sırasıyla 11,0 ve 19,3 kJ mol⁻¹ olarak hesaplandı ( izelge 8.6).

Çizelge 8.6. Kumarinin enerjileri ve önerilen fotoürünlerinin, 1800-2500 cm^{-1} bölgesinde, MP2' de hesaplanan karakteristik spektrumları

Yapı ^a	Bağıl enerji ^b		C=O gerilmesi ^c		Bağıl enerji ^f
	Elektronik	E+ZPVE	Frekans ^d	Şiddet ^e	
Kumarin	0,0	0,0	1837,5	422,3	0,0
Dimer A	62,5	50,8	2113,3	17,3	47,6
Dimer B	62,7	50,9	2113,0	18,0	47,3
Dimer C	64,0	52,5	2123,7	23,7	54,4
Dimer D	64,3	52,6	2118,5	23,5	54,4
Dimer E	64,2	52,7	2123,9	22,1	
Dimer F	65,1	53,2	2118,1	23,3	
Dimer G	66,6	54,8	2119,6	21,7	
Dimer H	67,1	55,0	2123,8	32,3	
Dimer J	67,0	55,1	2117,2	22,7	
Dimer K	67,9	55,8	2116,6	22,2	
Dimer P	176,0	161,4	2442,8	291,8	154,7
Dimer Q	176,9	162,0	2444,8	312,4	155,0
Dimer R	182,4	167,6	2441,9	360,8	166,5
Keten I	187,6	179,3	2206,2	1670,2	
Keten II	198,9	190,3	2212,3	1389,5	
Keten III	207,5	198,6	2199,6	933,4	
Dewar	298,9	297,4	1902,9	435,6	
TS1	255,6	244,4			
TS2	358,6	348,4			
TS3	373,7	361,3			

^a Bütün yapılar şekil 8.12' de gösterilmiştir. A-K arası belirtilen dimerler [benzofuran + CO] kompleksleridir. P-R arası belirtilen kompleksler [bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5,7-tetraene (BOT) + CO₂]'dır. TS1, kumarin ve keten I arası izomerizasyon için bir geçiş durumudur. TS2 ve TS3 dekarbonilasyon için geçiş durumlarıdır.

^b MP2/6-31G(d,p) düzeyi. Bütün enerjiler kJ mol^{-1} olarak verilmiştir. Kumarin için mutlak hesaplanan değer $-495,569534 E_h$ (sadece elektronik) ve $-495,442307 E_h$ ye (Elektronik + sıfır-nokta titreşim enerjisi) eşittir.

^c Listedeki tüm türler 1800-2500 cm^{-1} bölgesinde sadece bir titreşime sahiptir. (a) C=O kumarin ve onun Dewar izomerleri için gerilmeleri ve A-K arası dimerlerin gerilmeleri; (b) O=C=O gerilmesinin P-Q arası dimerleri için antisimetrik durumunu; (c) C=C=O gerilmesi ise I-III arası ketenlerin antisimetrik gerilmesi olarak tanımlanmıştır.

^d Frekanslar cm^{-1} olarak verilmiş ve küçültülmemiştir.

^e Şiddetler km mol^{-1} dir.

^f MP2/6-311++G(d,p) düzeyi. Bütün enerjiler kJ mol^{-1} olarak verilmiştir; kumarin için mutlak hesaplanan değer $-495,766206 E_h$ ye (sadece elektronik) eşittir.

Ketenin iki konformasyonuna baēlı soēurma spektrumlarındaki bu durum, karbonil ve keten gruplarının yerleşimine baēlı olarak Z ve E izomerlerinin her ikisinin de uyarılan matriksde belli bir düzende yerleştiēini belirtmektedir.

Bu gözlemler daha önce çalışılan, Z ve E fotoürünlerinin oluşumunun deneysel olarak gözlemlendiēi matriks izole α -piron (Breda, et al., 2004) ve sülfür bileşenleri (Breda, et al., 2006) ile uyum içinde olduēu görüldü. 2150-2100 cm^{-1} spektrum bölgesindeki Z ve E izomerleri ile ilgili bantların işaretlemeleri iki soēurmanın baēlı durumlarına baēlı oldu [ketene I (Z) ve keten II; Şekil 8.8' de E ve Çizelge 8.7].

Çizelge 8.7. MP2/6-31G(d,p)'de hesaplanan frekanslar ve kumarinin ilgili bazı fotoürünlerinin şiddetleri (Frekanslar, 4000-2500 cm^{-1} bölgesinde 0,938 faktörü ile, 2500-1000 cm^{-1} bölgesinde 0,956 faktörü ile ve 1000 cm^{-1} in altındaki bölgelerde 1,014 faktörü ile küçültülmüştür ve cm^{-1} birimindedir. Hesaplanan şiddetler ise km mol^{-1} olarak verilmiştir. Şekil 8.11 ve Şekil 8.9' daki yapılar)

Kumarin İzomerik Keten

Konform I (Z)

Simetri	Frekans	Şiddet	Simetri	Frekans	Şiddet
A'	3079	14,6	A''	954	0,1
A'	3074	13,5	A'	925	0,9
A'	3055	48,4	A''	917	27,7
A'	3048	14,9	A''	901	1,6
A'	3033	8,2	A''	831	3,6
A'	3010	8,9	A'	777	6,9
A'	2109	1670,2	A''	744	65,8
A'	1651	215,5	A''	715	18,1
A'	1594	71,6	A'	643	41,1
A'	1559	308,6	A'	601	2,3
A'	1541	288,1	A''	597	2,7
A'	1439	25,2	A'	560	6,9
A'	1403	3,9	A''	525	16,9
A'	1354	6,3	A'	452	0,3
A'	1303	48,0	A''	416	1,8
A'	1233	90,6	A''	399	1,6
A'	1190	26,2	A'	366	8,7
A'	1157	0,0	A''	300	1,1
A'	1129	37,9	A'	251	1,4
A'	1093	0,3	A''	184	0,2
A'	1044	6,3	A''	119	3,3
A'	981	3,1	A'	101	2,0
			A''	56	0,8

Konform II (E)

Simetri	Frekans	Şiddet	Simetri	Frekans	Şiddet
A'	3090	7,5	A''	957	0,7
A'	3079	13,2	A''	956	6,5
A'	3073	17,3	A'	904	0,8
A'	3049	15,3	A''	898	0,1
A'	3042	3,5	A''	831	11,0
A'	3029	1,7	A'	810	14,3
A'	2115	1389,5	A''	732	58,3
A'	1663	125,5	A'	635	30,8
A'	1601	86,9	A''	624	41,4

Çizelge 8.7' nin devamı

Simetri	Frekans	Şiddet	Simetri	Frekans	Şiddet
A'	1571	454,1	A"	602	1,4
A'	1544	78,9	A'	586	13,5
A'	1448	26,2	A'	554	4,0
A'	1396	3,4	A"	512	16,2
A'	1337	3,0	A'	503	11,2
A'	1320	9,1	A"	425	1,4
A'	1235	50,0	A"	390	0,1
A'	1186	13,4	A'	337	2,1
A'	1173	63,2	A"	262	0,6
A'	1138	22,3	A'	228	3,6
A'	1092	3,4	A"	166	0,0
A'	1040	19,9	A"	98	2,3
A'	975	1,8	A'	94	0,3
			A"	50	0,6

Konform III (E)			Simetri	Frekans	Şiddet
Simetri	Frekans	Şiddet			
A'	3080	7,5	A"	958	0,7
A'	3075	13,2	A"	949	6,5
A'	3071	17,3	A"	893	0,8
A'	3058	15,3	A'	877	0,1
A'	3048	3,5	A"	829	11,0
A'	3041	1,7	A'	809	14,3
A'	2103	1389,5	A"	726	58,3
A'	1661	125,5	A'	723	30,8
A'	1601	86,9	A"	606	41,4
A'	1562	454,1	A'	581	1,4
A'	1542	78,9	A"	554	13,5
A'	1446	26,2	A'	545	4,0
A'	1397	3,4	A"	519	16,2
A'	1378	3,0	A'	498	11,2
A'	1328	9,1	A"	452	1,4
A'	1262	50,0	A"	389	0,1
A'	1185	13,4	A'	364	2,1
A'	1141	63,2	A"	302	0,6
A'	1139	22,3	A'	204	3,6
A'	1081	3,4	A"	183	0,0
A'	985	19,9	A'	122	2,3
A'	968	1,8	A"	63	0,3
			A"	5	0,6

Çizelge 8.7' nin devamı

Dimer [Benzofuran + CO]

Dimer A

Simetri	Frekans	Şiddet	Simetri	Frekans	Şiddet
A	3152	0,5	A	926	2,1
A	3126	1,0	A	910	0,0
A	3085	5,8	A	889	12,5
A	3074	17,1	A	887	0,1
A	3063	9,0	A	833	0,3
A	3054	0,3	A	801	0,1
A	2020	17,3	A	794	5,4
A	1617	0,7	A	754	70,2
A	1588	0,1	A	746	43,8
A	1526	5,8	A	628	0,9
A	1468	3,8	A	590	4,4
A	1453	14,7	A	557	0,3
A	1432	24,2	A	531	0,7
A	1339	11,7	A	410	4,4
A	1261	31,8	A	399	2,8
A	1251	1,3	A	363	0,1
A	1172	28,7	A	239	0,4
A	1146	0,2	A	221	3,8
A	1130	12,9	A	103	0,1
A	1090	9,1	A	74	0,2
A	1034	10,0	A	43	0,1
A	1000	3,1	A	39	0,2
			A	29	0,1

Dimer B

Simetri	Frekans	Şiddet	Simetri	Frekans	Şiddet
A	3151	0,9	A	926	2,1
A	3126	0,8	A	908	0,0
A	3085	6,0	A	890	12,3
A	3074	16,3	A	886	0,1
A	3063	8,6	A	833	0,2
A	3054	0,3	A	803	0,0
A	2020	18,0	A	794	4,9
A	1617	0,8	A	755	62,3
A	1587	0,1	A	745	48,3
A	1529	6,0	A	628	1,0
A	1468	3,9	A	590	3,5
A	1453	15,4	A	557	0,3
A	1432	23,8	A	530	0,6
A	1339	11,9	A	410	4,3
A	1262	30,8	A	397	2,8

Çizelge 8.7' nin devamı

Simetri	Frekans	Şiddet	Simetri	Frekans	Şiddet
A	1251	1,6	A	355	0,1
A	1172	28,8	A	236	0,3
A	1146	0,2	A	221	4,6
A	1130	13,0	A	80	0,1
A	1091	8,5	A	76	0,3
A	1034	9,9	A	48	0,1
A	1000	2,8	A	36	0,1
			A	21	0,0

Dimer [bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5,7-tetraene (BOT) + CO₂]**Dimer P**

Simetri	Frekans	Şiddet	Simetri	Frekans	Şiddet
A	3118	9,1	A	897	0,0
A	3091	1,5	A	886	0,3
A	3076	14,9	A	876	0,0
A	3067	23,5	A	858	4,3
A	3060	5,0	A	838	0,4
A	3052	0,6	A	798	0,0
A	2335	291,8	A	743	71,4
A	1644	1,4	A	683	34,9
A	1597	0,4	A	664	1,7
A	1498	0,8	A	643	16,0
A	1473	0,8	A	631	41,7
A	1427	4,0	A	558	0,1
A	1404	10,7	A	502	0,0
A	1273	0,1	A	428	3,1
A	1271	4,1	A	327	0,1
A	1220	13,6	A	292	0,0
A	1157	0,2	A	268	0,0
A	1093	0,3	A	214	11,6
A	1080	1,0	A	93	0,4
A	1044	0,4	A	82	0,1
A	1013	2,2	A	48	0,2
A	969	2,0	A	42	0,0
			A	22	0,0

Dimer Q

Simetri	Frekans	Şiddet	Simetri	Frekans	Şiddet
A	3117	8,8	A	900	0,0
A	3090	1,0	A	885	0,2
A	3076	13,9	A	875	0,1
A	3069	21,8	A	859	3,2

Çizelge 8.7' nin devamı

Simetri	Frekans	Şiddet	Simetri	Frekans	Şiddet
A	3062	8,7	A	837	0,4
A	3051	0	A	799	0,0
A	2337	312,4	A	745	71,4
A	1645	1,1	A	682	35,6
A	1599	0,5	A	665	1,1
A	1495	1,2	A	642	18,4
A	1472	1,9	A	639	44,0
A	1429	4,3	A	558	0,1
A	1405	9,4	A	503	0,0
A	1275	0,0	A	428	2,9
A	1271	3,5	A	326	0,1
A	1219	13,9	A	293	0,0
A	1157	0,1	A	245	0,0
A	1094	0,2	A	209	9,2
A	1081	1,0	A	85	0,1
A	1043	0,3	A	79	0,3
A	1012	2,2	A	48	0,0
A	970	2,4	A	33	0,0
			A	14	0,1

Dewar kumarin (benzodewar)

Simetri	Frekans	Şiddet	Simetri	Frekans	Şiddet
A	3084	5,3	A	988	0,9
A	3078	15,5	A	981	0,8
A	3073	14,5	A	975	16,5
A	3061	2,0	A	949	0,3
A	3050	3,8	A	903	49,6
A	3024	4,5	A	888	22,6
A	1819	435,6	A	842	18,4
A	1623	3,5	A	808	9,1
A	1573	0,5	A	792	95,0
A	1520	3,2	A	753	10,5
A	1413	14,1	A	722	13,6
A	1361	1,6	A	711	5,6
A	1308	11,5	A	667	10,0
A	1227	5,4	A	592	7,2
A	1175	5,2	A	532	1,5
A	1174	8,5	A	486	13,3
A	1159	2,9	A	467	2,0
A	1128	0,1	A	399	1,9
A	1116	80,5	A	358	2,7
A	1071	6,3	A	310	2,9

Çizelge 8.7' nin devamı

Simetri	Frekans	Şiddet	Simetri	Frekans	Şiddet
A	1045	9,2	A	217	0,4
A	1003	16,5	A	140	1,0
			A	104	1,3

Etinol

Simetri	Frekans	Şiddet	Simetri	Frekans	Şiddet
A'	3625	105,1	A'	1030	76,5
A'	3349	80,3	A'	583	44,8
A'	2156	89,2	A''	523	32,7
A'	1211	103,6	A'	334	10,0
			A''	315	22,1

Cyclohexa-1,3-dien-5-yne (CHDY)

Simetri	Frekans	Şiddet	Simetri	Frekans	Şiddet
A ₁	3083	5,5	A ₁	1036	18,7
B ₂	3080	21,9	A ₁	976	2,1
A ₁	3063	3,5	A ₂	917	0,0
B ₂	3049	0,3	B ₁	900	0,6
A ₁	1870	3,4	B ₂	892	9,8
B ₂	1460	0,5	A ₂	872	0,0
A ₁	1457	0,4	B ₁	759	66,2
B ₂	1382	12,6	A ₁	622	0,1
A ₁	1346	0,7	B ₂	600	9,8
B ₂	1237	0,1	A ₂	550	0,0
A ₁	1141	0,1	A ₂	474	0,0
B ₂	1088	0,5	B ₁	390	4,0

Bantların zamana bağlı değişimleri, gözlenen reaksiyonun farklı yollarında gözlenen fotoürünlerin sonuçlarıyla (tüm ürünler birlikte görüldüler) ve uyarılmanın her bir adımında gelişen, yaklaşık eşit olasılıklar ile birlikte açıklandı. Şekil 8.8' de gösterildiği gibi, CO içeren türler (fotokanal C), fotokanal A ve B' de oluşarlardan çok

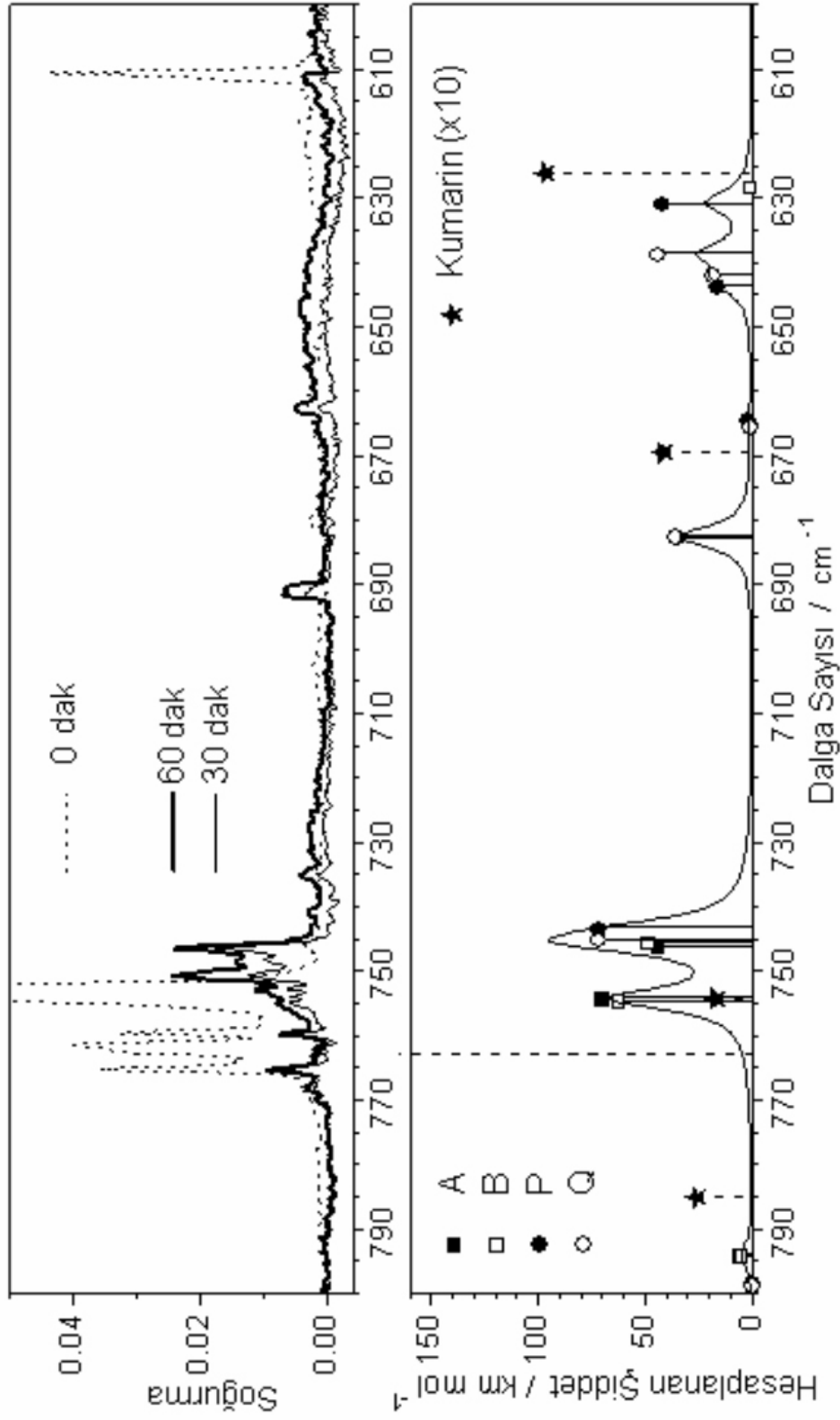
az miktarda daha fazla olduğu sonucuna varıldı. Foto kanal C durumunda gözlenen bu fazlalık deneysel bir hatadır ve iki faktöre bağlıdır.

Bunlar:

- (i) CO soğurmasının çok düşük gerçek şiddeti,
- (ii) Şiddeti azaltılan baz çizgisinin (baseline) seçimindeki kesinlik ve integrasyon sonuçlarındaki bir ek hatanın ortaya çıkabileceği sonucundan doğduğu düşünülen, CO soğurmasının keten E ile birlikte (Şekil 8.8-B) üst üste binmesidir (overlap) .

Özet olarak, matriksde izole edilmiş kumarinin fotolizinin önerilen mekanizmasının gerçekte üç ana reaksiyon yolunu oluşturduğunu söyleyebiliriz (Şekil 8.9). Bunlardan iki tanesi (A ve B) α -piron (Breda, et al., 2004) ve α -piron türevleri (Breda, et al., 2003; Breda, et al., 2004) için daha önce gözlenen sonuçlarla aynıdır. Bileşik, sonraki dekarboksilasyon ve bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5,7-tetraene (BOT) oluşumu ile Dewar form izomerizasyonuna (2-oxatricyclo[4.4.0.0^{1,4}]deca-5,7,9-trien-3-one) ve izomerik konjüge ketene (kanal B) yol açan karbondioksit (A kanalı) veya açık halka reaksiyonuna maruz kaldı. Üçüncü yol (kanal C), karbonmonoksit ve benzofuranın oluşumuna yol açan dekarbonilasyona bağlıdır. Bu konu ile ilgili olarak daha önce bahsedildiği gibi, Yatsushashi ve Nakashima 2000 yılında daha başka UV uyarılmalarına maruz kalan fotokimyasal olarak üretilen benzofuranla ilgili çalışmalar yapmışlardır (Yatsushashi and Nakashima, 2000). Bununla birlikte bu çalışmayı yapanlar, ayrılma sonucunda oluşan son ürünleri açıkça belirtmemişlerdir. Fakat bu çalışmada, beş üyeli halka olan benzofuranın ayrışmaya maruz kaldığını ve bu ayrılma sonucunda, benzin (CHDY - cyclohexa-1,3-dien-5-yne) ve etinolun (H-C $\equiv$ C-O-H) oluştuğu da açıklandı. Yapılan deneyde, etinolun C $\equiv$ C gerilme titreşimi 2230 and 2220 cm⁻¹ arasında zayıf ikili (doublet) olarak gözlemlendi (Şekil 8.8-B). Yapılan DFT hesaplarında, bu bantın 2228 cm⁻¹ de olduğu tahmin edildi ve deneysel olarak bulunan sonuçla mükemmel bir uyum içinde olduğu görüldü. Bununla birlikte bu bant, oluşan ikinci fotoreaksiyonun son derece zayıf olduğunu gösteriyor.

Matriksin fotolizindeki birkaç farklı fotoürünün oluşu diğer spektral bölgelerden de açıklanabilir. Çizelge 8.8’ de, belirlenen fotoürünlere bağlı bantların önerilen işaretlemeleri görülmektedir. Tüm fotoürünlerin hesaplanan spektrumları çok kuvvetli bantlar olarak parmak izi bölgesindeki ($1500-400\text{cm}^{-1}$ bölgesi) 750 cm^{-1} yakınlarında bulundu. Bu bölgedeki titreşimler küçük gruplardan çok molekülün büyük bölümlerinin ve molekülü oluşturan atom iskeletinin titreşmesi sonucu oluşmaktadır (Erdik, 1993). Bu durum, tüm fotoürünlerin 6-üyelı aromatik bir halkayı ve ona eklenmiş dört C-H grubunu içerdiği şeklinde açıklanabilir. Bu gibi bölünmüş moleküler parçacıklar, tüm $\gamma\text{C-H}$ mod fazlarına karşılık gelen kuvvetli bir kırmızı altı spektroskopisinde karakteristik titreşim verirler. Kumarin molekülü aynı zamanda benzer spektral durumda $\gamma\text{C-H}$ titreşimine sahiptir. (Şekil 8.21’ de sıcaklığa bağlı olarak gözlenen spektrumlarda da bu kanıtlanmaktadır). Bu titreşim, fotoürünlerin spektrumları ile karşılaştırmak için iyi bir referans noktasıdır. Fotoürünlerin spektrumlarının temel bileşiklerin soğurması ile birbirleriyle örtüşümü (overlap) görüldü ve bu durum uyarılmış matrislerin spektrumlarından genişletilerek açıklandı. Bunu yapmak amacı ile, uyarılmamış matriksin spektrumu, yani kumarinin spektrumu uyarılmış kumarinin spektrumundan çıkarıldı ve tasarlandı. Uyarılmanın farklı durumlarında kullanılan skala faktör farklı idi ve bu faktör, fotoürünlerin soğurmalarının serbest spektral bölgelerinde, kumarinin soğurulmasını etkisizleştirmek için seçildi. Matriksde izole edilmiş kumarinin 30 ve 60 dakika uyarılma sonrasındaki durumu (sürekli çizgi), kumarinin spektrumu ile birlikte (kesikli çizgi) Şekil 8.13’ te gösterildi.



Şekil 8.13 C-H düzlem dışı ve CO_2 bükülme titreşimleri bölgesindeki fototürünlerin ve kumarinin deneysel ve teorik IR spektrumları

Farklı spektrumlar, uyarılmış örneklerin spektrumlarından uyarılmamış matriksin skala edilen spektrumları ayrılarak elde edildi. Şekil 8.13’ deki alt spektrumda kumarinin teorik spektrumları ve seçilen fotoürünler MP2/6-31G(d,p) teori düzeyinde hesaplanmıştır. Şekilde en kararlı iki dimer olan A ve B durumu (benzofuran + CO) ile P ve Q durumu (BOT + CO₂) verilmiştir. DFT hesaplamaları, bu dimerlerin birbirlerine yaklaşmasında başarısız olmuştur. Bu bölgede hesaplanan tüm frekanslar 1,014 skala faktörü ile ölçeklendirilmiştir. Kumarinin hesaplanan şiddetleri (kesikli çizgi) 10 faktörü ile çarpılmıştır. Kalın çizgi ile gösterilen spektrum A, B, P, Q spektrumlarının üst üste konmasıyla oluşturulmuştur (eşit miktarlarda). Bu, hesaplanan frekanslarda ve 4 cm⁻¹’ e eşit yarı yükseklikteki band genişliği ve hesaplanan frekansta ortalanan Lorentzian fonksiyonları kullanılarak simule edilmiştir.

Çizelge 8.9’ da elde edilen fotoürünlerden BOT ve Benzofuran ürünlerinin hesaplanan frekansları CO₂ ve CO bileşiklerinden ayrı olarak DFT metodu ile yapıldı. MP2’ de ise bu hesaplar BOT + CO₂ ve benzofuran + CO birleşik durumunda yapılmıştır. Çünkü UV uyarılma sonucunda CO₂ ve CO’ dan ayrı olarak elde edilen BOT ve benzofuran ürünleri matriks kafesi içinde birlikte bulunmaktadır. Bu durum yapılan bu hesapların birlikte olması gerektiğini açıkça göstermektedir. Fakat yine şunu açıkça söyleyebiliriz ki Çizelge 8.6’ da belirttiğimiz 2138 cm⁻¹’ deki frekansın CO’ ya ait olmadığıdır. Sadece 2142 ve 2146 cm⁻¹’ de gözlenen frekanslar benzofuran ürünü ile birleşik durumda bulunan CO’ ya aittir. Bu durumda 2138cm⁻¹’ de CO’ ya ait olarak açıklanan bandın keten (E-II) ürününe ait bir frekans olduğunu söyleyebiliriz. MP2’ de yapılan hesaplarda düşük frekans bölgelerindeki verilerin (1000cm⁻¹’ den düşük) deneysel sonuçlarla daha iyi uyum içinde olduğu görülmüştür. Bu durumda MP2’ de hesaplanan ürünlere ait titreşimler (Çizelge 8.8), DFT’ de elde edilen ürünlere ait titreşim frekanslarının bazı bölgelerine göre daha doğru sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Bu durumda ürünlere ait elde edilen frekans açıklamaları yapılırken, ürünlerin izole durumu değil birleşik durumda düşünülmesi daha doğru sonuçlar vereceğinin açık bir kanıtıdır.

Çizelge 8.8. Kumarinin belirlenen fotoürünleri için gözlenen frekansları (cm^{-1}) ve MP2/6-31G(d,p)' de hesaplanan frekansları (cm^{-1}) ile şiddetleri (km mol^{-1}).^a

Foto-ürün	Hesaplanan Frekans ^b	Hesaplanan Şiddet	Gözlenen Frekans ^c
Keten			
II	2115	1389,5	2138
I	2109	1670,2	2122,2120,2114,2108
I	1609	155,4	1604
II	1555	187,4	1563
I	1549	31,6	1557
II	1530	666,6	~1514
I	1513	657,3	1505
II	1455	15,9	1460
I	1447	19,5	1456
I	1362	8,6	1360(?)
II	1235	50	1262
I	1233	90,6	1253
II	1173	63,2	1181
I	1129	37,9	1123
I/II	1044/1040	6,3/19,9	1032
I	917	27,7	889 (?)
I	744	65,8	770-745
II	732	58,3	728
I	643	41,1	650-620
II	635	30,8	
II	624	41,4	
[Benzofuran + CO] ^d			
	2020	17,3	2146/2142
	1453	14,7	1460
	1432	24,2	1420
	1261	31,8	1278
	1172	28,7	1181
	1130	12,9	1123
	1090	9,1	1098
	1034	10,0	1032
	889	12,3	861
	754	70,2	770-745
	746	43,8	
[BOT + CO ₂] ^e			
	2335	291,8	2341
	743	71,4	770-745
	683	34,9	690
	643	16,0	650-620
	631	41,7	
Etinol			
	2156	89,2	2225/2223

^a Tüm fotoürünlerin hesaplanan spektrumları için Çizelge 8.2' ye bakınız.

^b Absorbsiyon bantlarının teorik kısımları 4000–2500 cm^{-1} bölgesinde 0,938 skala faktörü ile 2500–1000 cm^{-1} bölgesinde 0,956 ile 1000 cm^{-1} , in altındaki bölgelerde ise 1,014 skala faktörü ile küçültülmüştür.

^c *İtalik* olarak yazılmış bantlar birden fazla fotoürün için işaretlendi. 2065 cm^{-1} ' de gözlenen band, keten moleküllerinin doğal ^{13}C oluşumunun $\text{C}=\text{C}=\text{O}$ antisimetrik gerilmesine işaretlenmiştir

^d 861 cm^{-1} ' deki bandın dışındaki tüm bantlar A ve B dimerlerinin her ikisi için de işaretlenebilir. Bu yüzden dolayı sadece Dimer B için elde edilenlere karşılık gelen değerlerin gösterildiği yerler hariç, dimer A için hesaplanan frekanslar ve şiddetler çizelgede gösterilmiştir.

^e Tüm bantların P ve Q dimerlerinin her ikisine de işaretlenmesi mümkündür. Bundan dolayı, sadece, P dimeri için hesaplanan frekanslar ve şiddetler çizelgede gösterildi.

Şekil 8.13' deki farklı spektrumlar, belirgin olmamakla birlikte, kumarine bağlı soğurma ile çok az bir şekilde üst üste binmiş fotoürünlere bağlı olan bantları göstermektedir. Bundan başka, bütün bu tartışmalar deneysel gözlemlere çok iyi bir şekilde karşılık gelen MP2 hesaplarının sonuçlarına dayandırıldı. DFT hesaplamaları hem frekansların doğru bir şekilde tahmin edilmesinde hem de spektral bölgelerdeki titreşim durumlarında MP2' den daha düşük başarıda elde edildi. Örneğin, benzofuran ve BOT fotoürünlerinin her ikisinde benzene ait alt birime bağlı dört hidrojen atomu vardır. Diğer H atomları ise herbiri dört üyeli veya beş üyeli olan ikinci halkaya bağlanmıştır. DFT hesaplarında, bu moleküllerdeki tüm altı hidrojen atomunun düzlem dışı titreşimleri çok kuvvetli bir şekilde karışmıştır (genellikle tüm faz içi titreşimlerde) ve 750 cm^{-1} çevresinde bulunan diğer titreşim modlarına katkıda bulunmuştur. Diğer taraftan, MP2 hesaplamalarında, hidrojenin düzlem dışı CH titreşimleri karışıklık olmadan farklı halkalara eklendi. Benzofuran'da (CO ile birlikte), soğurma bandının oldukça karakteristik çift yapısıyla sonuçlanan yaklaşık 8-9 cm^{-1} mod aralığındaki frekanslardaki fark, fotoürünün CH düzlem dışı titreşimi nedeniyledir. Tüm çift durumlar, kumarinin titreşimleri ile karşılaştırıldığı düşük frekanslarda, hem deneysel hem de MP2 hesaplamalarında çok az değişmiştir (Şekil 8.13).

Dimerin [BOT + CO₂] hesaplanan spektrumunda çok ilginç bir durum gözlenmiş ve bu durum özel bir tanımlamayı gerektirmiştir: İlk olarak, dört CH grubunun 743-745 cm^{-1} ' deki düzlem dışı titreşimlerinin karakteristik frekansları benzen halkasına

bağlandı (Çizelge 8.7 ve Çizelge 8.8) ve benzofuranın çok yakınında olduğu görüldü. Bunlar aynı zamanda fotoürünlerin gittikçe artan ikili bantlarına katkıda bulundu (Şekil 8.13' te düz çizgi olarak gösterilen spektrum).

İkincisi düşük bir tahmin olarak, yaklaşık 683 cm^{-1} ' deki iki CH grubunun düzlem dışı titreşimlerinin frekanslarının dört atomlu halkaya bağlı olduğu ve aynı zamanda önemli ölçüde kırmızı altı şiddeti ile alakalı olduğu sonucuna varıldı. İki titreşim ayrılma değeri 70 cm^{-1} ' e yakın bir değerdedir (fenil CH-dörtlüsü ve piron CH-ikilisi ile ilgili). 56 cm^{-1} ' de deneysel olarak gözlenen bu ayrılma gayet iyi bir sonuçtur ve DFT hesaplarından tahmin edilemeyen bu durum, 690 cm^{-1} 'deki bantın fotoürünlerinin spektrumlarında görülmesiyle açıklandı. Gerçektende, yaklaşık 680 cm^{-1} ' deki kumarinin pikini paylaşan bu bantın bağlı durumu hem deneysel hem de MP2 hesaplarında uyum içinde olduğu görüldü.

Özellikle son belirtilen sonuç hem deneysel hem de teorik olarak çok önemlidir. Çünkü bu sonuç açık bir şekilde, kumarinin dekarboksilasyon'u ile ilgili olarak, fotokanal A'nın oluşumunu doğrulamaktadır. 690 cm^{-1} ' e yakın frekanslardaki soğurmada başka fotoürünler gözlenmedi. Buna ek olarak, bu frekansın dimerdeki CO_2 molekülünün yerleşimi ile hemen hemen etkili olmadığını ve böylece tüm dimer türlerinin kuvvetli tek bir soğurmaya katkıda bulunduğunu söyleyebiliriz.

Bundan başka, dekarboksilasyon kanalının açıklanması, dimerdeki CO_2 molekülünün soğurulmasından elde edilebilir. CO_2 monomerinin yüksek simetrisi ($D_{\infty h}$), bileşiğin ayrılmasını sağladığında ve bir ikilinin (doublet) oluşumundaki OCO bükülme titreşim sonuçlarından dejenerelik kaldırıldığında yok edildi. Bu kesin olarak dimer $[\text{BOT} + \text{CO}_2]$ durumunun başarısıdır ve iki durumda düşünülen $[\text{BOT} + \text{CO}_2]$ dimerler (P ve Q) ve dört OCO bükülme titreşimleri (iki tane iki atomlu), yaklaşık 631, 639, 642 ve 643 cm^{-1} değerindeki dört farklı frekansta tahmin edildi. Bu tipteki dimerler için farklı ilave geometri olasılıkları düşünüldüğünde, CO_2 bükülme titreşimlerinin sebep olduğu soğurmanın homojen olmayan band genişlemeleri etkisinin yol açtığı

geniş frekans dizisiyle parçalanabileceğini tahmin etmek kolay oldu. Dikkate değer bir başka durum da, kumarinin Dewar benzeri olan bu türlerin elimine edilmesi yoluyla CO₂ üretimi için ortaya atılmış bu mekanizmanın, önceden piron ve diğer piron türevleri (pironun yerini tutan) için gözlemlenmiş olanla aynı olduğudur. Dewar izomerleri deneysel olarak ve spektroskopik olarak izlenen reaksiyon işlemleri şeklinde karakterize edilebilir (Breda, et al.,2004 a; Breda, et al., 2003; Breda, et al., 2004 b).

Ayrıca fotoürünlere ait potansiyel enerji dağılımları yapılırken normal koordinat analizi sonuçlarından elde edilen tanımlamalar kullanıldı. Bu hesaplar, ürünlerin DFT metodu sonucunda elde edilen frekansları kullanılarak yapılmıştır. Kumarinin Benzofuran ve BOT ürünlerine ait PED hesapları, sadece ana ürünler düşünülerek yapıldı ve elde edilen sonuçlar çizelgeler halinde verildi.

Çizelge 8.9’ da kumarinin keten ürününe ait simetri analizi belirtildi ve üç farklı konformasyonunun (Şekil 8.10’ da atom numaraları belirtilmiştir) normal mod analizi bu çizelgede elde edilen yaklaşık tanımlamalara göre yapıldı.

Çizelge 8.9. Kumarinin keten izomeri için normal mod analizinde kullanılan simetri koordinatları (Şekil 8.10' da atom numaralandırılması verilmiştir)^a

Koordinat	Simetri	Yaklaşık Tanımlama
$S_1 = r_{1,2}$	A'	$\nu(\text{C1-C2})$
$S_2 = r_{2,3}$	A'	$\nu(\text{C2-C3})$
$S_3 = r_{3,4}$	A'	$\nu(\text{C3-C4})$
$S_4 = r_{4,5}$	A'	$\nu(\text{C4=C5})$
$S_5 = r_{5,6}$	A'	$\nu(\text{C5-C6})$
$S_6 = r_{6,1}$	A'	$\nu(\text{C6=C1})$
$S_7 = r_{7,1}$	A'	$\nu(\text{C1-H})$
$S_8 = r_{8,4}$	A'	$\nu(\text{C4-H})$
$S_9 = r_{9,5}$	A'	$\nu(\text{C5-H})$
$S_{10} = r_{10,6}$	A'	$\nu(\text{C6-H})$
$S_{11} = r_{11,2}$	A'	$\nu(\text{C2=O})$
$S_{12} = r_{12,3}$	A'	$\nu(\text{C3=C12})$
$S_{13} = r_{13,12}$	A'	$\nu(\text{C12-H})$
$S_{14} = r_{14,12}$	A'	$\nu(\text{C14-C12})$
$S_{15} = r_{15,14}$	A'	$\nu(\text{C14-H})$
$S_{16} = r_{16,14}$	A'	$\nu(\text{C14=C16})$
$S_{17} = r_{17,16}$	A'	$\nu(\text{C16=O})$
$S_{18} = (6^{-1/2})(\beta_{6,2,1} - \beta_{1,3,2} + \beta_{2,4,3} - \beta_{3,5,4} + \beta_{4,6,5} - \beta_{5,1,6})$	A'	δ halka 1
$S_{19} = (12^{-1/2})(2\beta_{6,2,1} - \beta_{1,3,2} - \beta_{2,4,3} + 2\beta_{3,5,4} - \beta_{4,6,5} - \beta_{5,1,6})$	A'	δ halka 1'
$S_{20} = (1/2)(\beta_{1,3,2} - \beta_{2,4,3} + \beta_{4,6,5} - \beta_{5,1,6})$	A'	δ halka 1''
$S_{21} = (2^{-1/2})(\beta_{7,6,1} - \beta_{7,2,1})$	A'	$\delta(\text{C1-H})$
$S_{22} = (2^{-1/2})(\beta_{8,3,4} - \beta_{8,5,4})$	A'	$\delta(\text{C4-H})$
$S_{23} = (2^{-1/2})(\beta_{9,4,5} - \beta_{9,6,5})$	A'	$\delta(\text{C5-H})$
$S_{24} = (2^{-1/2})(\beta_{10,5,6} - \beta_{10,1,6})$	A'	$\delta(\text{C6-H})$
$S_{25} = (2^{-1/2})(\beta_{11,1,2} - \beta_{11,3,2})$	A'	$\delta(\text{C2=O})$
$S_{26} = (2^{-1/2})(\beta_{12,2,3} - \beta_{12,4,3})$	A'	$\delta(\text{C3=C12})$
$S_{27} = (6^{-1/2})(2\beta_{3,14,12} - \beta_{3,13,12} - \beta_{14,13,12})$	A'	$\delta(\text{C3=C12-C14})$
$S_{28} = (2^{-1/2})(2\beta_{3,13,12} - \beta_{14,13,12})$	A'	$\delta(\text{C12-H})$
$S_{29} = (6^{-1/2})(2\beta_{12,16,14} - \beta_{12,15,14} - \beta_{16,15,14})$	A'	$\delta(\text{C12-C14=C16})$
$S_{30} = (2^{-1/2})(2\beta_{12,15,14} - \beta_{16,15,14})$	A'	$\delta(\text{C15-H})$
$S_{31} = \beta_{17,12,16}$	A'	$\delta(\text{C16=O})$
$S_{32} = (6^{-1/2})(\tau_{6,1,2,3} - \tau_{1,2,3,4} + \tau_{2,3,4,5} - \tau_{3,4,5,6} + \tau_{4,5,6,1} - \tau_{5,6,1,2})$	A''	τ halka 1
$S_{33} = (1/2)(\tau_{6,1,2,3} - \tau_{2,3,4,5} + \tau_{3,4,5,6} - \tau_{5,6,1,2})$	A''	τ halka 1'
$S_{34} = (12^{-1/2})(-\tau_{6,1,2,3} + 2\tau_{1,2,3,4} - \tau_{2,3,4,5} - \tau_{3,4,5,6} + 2\tau_{4,5,6,1} - \tau_{5,6,1,2})$	A''	τ halka 1''

Çizelge 8.9' un devamı

Koordinat	Simetri	Yaklaşık Tanımlama
$S_{35} = \tau_{2,3,12,14}$	A"	$\tau(C3=C12)$
$S_{36} = \tau_{3,12,14,16}$	A"	$\tau(C12-C14)$
$S_{37} = \gamma_{17,12,16}$	A"	$\gamma(C16=O)$
$S_{38} = \gamma_{7,6,1,2}$	A"	$\gamma(C1-H)$
$S_{39} = \gamma_{8,3,4,5}$	A"	$\gamma(C4-H)$
$S_{40} = \gamma_{9,4,5,6}$	A"	$\gamma(C5-H)$
$S_{41} = \gamma_{10,5,6,1}$	A"	$\gamma(C6-H)$
$S_{42} = \gamma_{11,1,2,3}$	A"	$\gamma(C2=O)$
$S_{43} = \gamma_{12,2,3,4}$	A"	$\gamma(C3=C12)$
$S_{44} = \gamma_{13,3,12,4}$	A"	$\gamma(C12-H)$
$S_{45} = \gamma_{15,12,14,16}$	A"	$\gamma(C14-H)$

^a r_{ij} A_i ve A_j atomları arasındaki uzaklık; $\beta_{i,j,k}$, $A_k A_i$ ve $A_k A_j$ vektörleri arasındaki açıyı; $\tau_{i,j,k,l}$ A_j , A_k , A_i atomları ve A_i , A_j , A_k atomları ile tanımlanan düzlem arasındaki dihedral açıyı $\gamma_{i,j,k,l}$ $A_k A_i$ vektörleri ve A_j , A_k , A_l atomları ile tanımlanan düzlem arasındaki açıyı. ν , bağ gerilmesi; δ , bükülme; γ , salınım; τ , burulma. Normalize faktörleri (N), $N_j = \frac{1}{\sqrt{\sum_i C_i^2}}$

eşitliğinden elde edilebilir. Burada j titreşim koordinatlarını gösterirken, c titreşim koordinatlarına bağlı katsayılarıdır.

Çizelge 8.10. Kumarinin keten izomerinin (konform I) B3LYP/6-311++G(d,p)' de hesaplanan frekasları, şiddetleri ve normal koordinat analizinden sonuçlanan potansiyel enerji dağılımları (PED) ^a

Yaklaşık ^b Tanımlama	Simetri	Hesaplanan Frekans ^c	Şiddet	PED ^d
v(C1-H)	A'	3124	10,3	v(C1-H)(60) + v(C5-H)(27) + v(C6-H)(11)
v(C5-H)	A'	3119	14,6	v(C5-H)(63) + v(C1-H)(33)
v(C6-H)	A'	3089	14,5	v(C6-H)(82) + v(C4-H)(10)
v(C4-H)	A'	3082	7,8	v(C4-H)(80)
v(C12-H)	A'	3074	1,8	v(C12-H)(94)
v(C14-H)	A'	3014	77,6	v(C14-H)(99)
v(C16=O)	A'	2155	2175,2	v(C16=O)(76) + v(C14=C16)(24)
v(C2=O)	A'	1643	340,2	v(C2=O)(20) + v(C6=C1)(17) + v(C4=C5)(17) + δ halka 1''(10)
v(C4=C5)	A'	1602	155,4	v(C2=O)(29) + v(C4=C5)(18) + v(C6=C1)(14) + v(C3=C12)(11)
v(C6=C1)	A'	1543	31,6	v(C6=C1)(20) + v(C2=O)(18) + v(C4=C5)(14) + v(C5-C6)(12) + v(C3=C12)(10)
v(C3=C12)	A'	1507	647,3	v(C3=C12)(18) + v(C2=O)(15) + v(C6=C1)(13) + v(C4=C5)(13)
δ (C4-H)	A'	1441	19,5	δ (C5-H)(23) + δ (C4-H)(22) + v(C5-C6)(12) + v(C3-C4)(10)
δ (C1-H)	A'	1393	4,2	δ (C6-H)(21) + δ (C1-H)(11) + v(C1-C2)(10)
v(C3-C4)	A'	1357	8,6	δ (C12-H)(15) + δ (C6-H)(15) + δ (C5-H)(12) + v(C3=C12)(12) + δ (C1-H)(11) + v(C3-C4)(10)
v(C14=C16)	A'	1319	30,4	δ (C12-H)(22) + v(C14=C16)(20) + v(C14-C12)(13) + δ (C4-H)(12)
δ (C12-H)	A'	1221	105,3	δ (C12-H)(29) + v(C3-C4)(17) + v(C14-C12)(12) + δ (C4-H)(11)
v(C1-C2)	A'	1193	17,5	δ (C1-H)(34) + v(C1-C2)(22) + δ (C4-H)(15)
δ (C5-H)	A'	1164	1,9	δ (C5-H)(33) + δ (C4-H)(20) + δ (C14-H)(10)
δ (C6-H)	A'	1133	26,4	δ (C6-H)(35) + v(C1-C2)(11) + δ (C1-H)(10)
v(C14-C12)	A''	1095	0,4	δ (C14-H)(25) + v(C3-C4)(18) + v(C14-C12)(16) + δ (C5-H)(10)

Çizelge 8.10'un devamı

Yaklaşık ^b Tanımlama	Simetri	Hesaplanan Frekans ^c	Şiddet	PED ^d
δ(C14-H)	A''	1044	12,6	δ(C14-H)(35) + ν(C14=C16)(30) + δ(C12-C14=C16)(11)
ν(C5-C6)	A'	983	5,1	ν(C5-C6)(62)
γ(C6-H)	A''	981	0,4	γ(C6-H)(75) + γ(C1-H)(39)
γ(C4-H)	A''	949	3,3	γ(C4-H)(59) + γ(C5-H)(41) + γ(C12-H)(13)
γ(C12-H)	A''	913	16,4	γ(C12-H)(90) + γ(C5-H)(13)
δ halka 1	A'	894	5,3	δ halka 1(74)
γ(C1-H)	A''	847	16,5	γ(C1-H)(40) + γ(C2=O)(29) + γ(C6-H)(13) + γ(C4-H)(13)
γ(C2=O)	A''	771	48,8	γ(C14-H)(47) + γ(C2=O)(18) + γ(C5-H)(11)
γ(C14-H)	A''	742	0,2	γ(C14-H)(55) + γ(C5-H)(16) + γ(C4-H)(12) + γ(C2=O)(11) + τ halka 1(11)
ν(C2-C3)	A'	737	1,4	ν(C2-C3)(34) + ν(C1-C2)(24) + δ(C12-C14=C16)(13)
γ(C5-H)	A''	726	47,0	τ halka 1(29) + γ(C1-H)(17) + γ(C6-H)(14) + γ(C5-H)(14) + γ(C4-H)(10)
δ(C16=O)	A'	624	47,9	δ(C16=O)(24) + δ halka 1'(20) + δ(C12-C14=C16)(20) + ν(C2-C3)(13)
δ halka 1'	A'	582	1,4	δ halka 1'(26) + δ(C2=O)(17) + ν(C1-C2)(13) + δ(C3=C12- C14)(12) + δ(C16=O)(11)
γ(C16=O)	A'	544	6,6	γ(C16=O)(63) + τ(C12-C14)(32)
δ halka 1''	A'	538	7,7	δ halka 1''(31) + δ halka 1'(31) + ν(C3-C4)(16)
τ halka 1	A''	496	5,3	τ halka 1 (38) + γ(C2=O)(19) + τ halka 1''(17) + τ halka 1'(17)
δ(C2=O)	A'	446	0,7	δ(C2=O)(53) + δ halka 1''(13,0)
τ halka 1'	A''	433	3,1	τ halka 1'(36) + γ(C3=C12)(20) + τ halka 1''(20) + τ(C3=C12)(18)
δ(C3=C12)	A'	355	10,0	δ(C3=C12)(32) + δ halka 1''(26)
τ(C3=C12)	A''	312	0,5	τ(C3=C12)(68) + τ halka 1'(25) + γ(C2=O)(16)
δ(C3=C12-C14)	A'	247	2,4	δ(C3=C12)(27) + δ(C3=C12-C14)(24) + δ(C16=O)(17) + δ(C12-C14=C16)(11)

Çizelge 8.10'un devamı

Yaklaşık ^b Tanımlama	Simetri	Hesaplanan Frekans ^c	Şiddet	PED ^d
$\gamma(\text{C3}=\text{C12})$	A"	196	0,2	τ halka 1'(34) + $\tau(\text{C3}=\text{C12})(26)$ + $\gamma(\text{C3}=\text{C12})(24)$
τ halka 1''	A"	128	4,5	τ halka 1''(39) + $\tau(\text{C12}-\text{C14})(36)$ + $\gamma(\text{C16}=\text{O})(14)$ + τ halka 1(14)
$\delta(\text{C12}-\text{C14}=\text{C16})$	A"	95	3,1	$\delta(\text{C12}-\text{C14}=\text{C16})(37)$ + $\delta(\text{C16}=\text{O})(27)$ + $\delta(\text{C3}=\text{C12}-\text{C14})(25)$ + $\delta(\text{C3}=\text{C12})(11)$
$\tau(\text{C12}-\text{C14})$	A"	61	0,6	$\tau(\text{C12}-\text{C14})(33)$ + $\gamma(\text{C3}=\text{C12})(29)$ + τ halka 1''(22) + τ halka 1(10)

^a Frekans değerleri cm^{-1} , hesaplanan şiddetler km mol^{-1} birimindedir. ν , gerilme titreşimi, δ , bükülme, γ , salınım, τ , burulma. Simetri koordinatlarının tanımlamaları için Çizelge 8.3' e, atom numaraları için Şekil 8.3' e bakınız.

^b Titreşimlerin tanımları, en basit haliyle ve bir çok önemli simetri koordinatlarının denendiği tek bir terimdeki tanımlamanın alındığı yaklaşık tanımlamadır. Detaylı tanımlamalar PED olarak verilmiştir (Çizelgenin son kolonu).

^c Soğurulan bantların teorik kısımları 0,978 skala faktörü ile küçültülmüştür.

^d %10' dan küçük PED'ler alınmamıştır.

Çizelge 8.11. Kumarinin keten izomerinin (konform II) B3LYP/6-311++G(d,p)' de hesaplanan frekasları, şiddetleri ve normal koordinat analizinden sonuçlanan potansiyel enerji dağılımları (PED) ^a

Yaklaşık ^b Tanımlama	Simetri	Hesaplanan Frekans ^c	Şiddet	PED ^d
v(C1-H)	A'	3124	9,4	v(C1-H)(73) + v(C6-H)(14) + v(C10-H)(11)
v(C6-H)	A'	3118	16,2	v(C6-H)(71) + v(C1-H)(20)
v(C14-H)	A'	3107	10,1	v(C14-H)(92)
v(C10-H)	A'	3090	14,8	v(C10-H)(58) + v(C5-H)(35)
v(C5-H)	A'	3086	4,68	v(C5-H)(39) + v(C10-H)(27) + v(C12-H)(19) + v(C6-H)(12)
v(C12-H)	A'	3085	0,3	v(C12-H)(72) + v(C5-H)(15)
v(C16=O)	A'	2162	1921,3	v(C16=O)(76) + v(C14=C16)(24)
v(C2=O)	A'	1661	262,5	v(C2=O)(44) + v(C3=C12)(10)
v(C6=C1)	A'	1614	40,8	v(C6=C1)(28) + v(C2=O)(26)
v(C3=C12)	A'	1548	188,3	v(C3=C12)(26) + v(C4=C5)(18) + v(C2=O)(11) + v(C6=C1)(10)
v(C4=C5)	A'	1523	666,0	v(C6=C1)(21) + v(C4=C5)(18) + v(C3=C12)(16)
v(C3-C4)	A'	1449	15,8	δ(C5-H)(22) + δ(C4-H)(18) + v(C3-C4)(16) + δ(C12-H)(12)
δ(C1-H)	A'	1395	10,4	v(C4=C5)(30) + δ(C1-H)(18)
δ(C15-H)	A'	1348	0,5	δ(C15-H)(18) + v(C14=C16)(14) + δ(C5-H)(11) + v(C3=C12)(11) + δ(C6-H)(10)
δ(C12-H)	A'	1317	40,5	δ(C12-H)(30) + δ(C4-H)(18) + v(C3-C4)(11)
v(C2-C3)	A'	1226	14,8	δ(C12-H)(23) + v(C2-C3)(13) + δ(C1-H)(11) + v(C1-C2)(10)
δ(C4-H)	A'	1189	14,7	δ(C1-H)(23,0) + δ(C4-H)(23) + v(C1-C2)(13)
δ(C5-H)	A'	1175	62,4	v(C14-C12)(29) + δ(C15-H)(24,6) + δ(C5-H)(16)
δ(C6-H)	A'	1140	30,0	δ(C6-H)(38) + δ(C1-H)(17) + δ(C5-H)(12)
v(C14=C16)	A'	1102	1,4	δ(C15-H)(29) + v(C14=C16)(22)
v(C14-C12)	A'	1046	22,5	δ halka 1(19) + v(C14-C12)(17) + v(C14=C16)(15)
γ(C6-H)	A''	984	<0,1	γ(C6-H)(74) + γ(C1-H)(41)
v(C5-C6)	A'	976	2,8	v(C5-C6)(65)

Çizelge 8.11'in devamı

Yaklaşık ^b Tanımlama	Simetri	Hesaplanan Frekans ^c	Şiddet	PED ^d
$\gamma(\text{C12-H})$	A"	950	4,8	$\gamma(\text{C12-H})(102)$
$\gamma(\text{C4-H})$	A"	942	0,1	$\gamma(\text{C5-H})(58) + \gamma(\text{C4-H})(54)$
δ halka 1	A'	871	1,7	δ halka 1(60)
$\gamma(\text{C1-H})$	A"	842	13,3	$\gamma(\text{C1-H})(38) + \gamma(\text{C2=O})(26) +$ $\gamma(\text{C4-H})(15) + \gamma(\text{C6-H})(13)$
$\nu(\text{C1-C2})$	A'	768	13,0	$\nu(\text{C2-C3})(26) + \nu(\text{C1-C2})(20) +$ $\nu(\text{C3-C4})(16)$
$\gamma(\text{C5-H})$	A"	747	16,5	$\gamma(\text{C2=O})(33) + \tau$ halka 1(28) + $\gamma(\text{C5-H})(17) + \gamma(\text{C4-H})(17)$
$\gamma(\text{C3=C12})$	A"	742	32,8	τ halka 1(19) + $\gamma(\text{C3=C12})(17) +$ $\gamma(\text{C1-H})(16) + \gamma(\text{C5-H})(15) +$ $\gamma(\text{C6-H})(14) + \gamma(\text{C4-H})(12)$
$\gamma(\text{C14-H})$	A"	663	65,4	$\gamma(\text{C14-H})(88)$
$\delta(\text{C12-C14=C16})$	A'	619	34,9	$\delta(\text{C16=O})(32) +$ $\delta(\text{C12-C14=C16})(25)$
δ halka 1'	A'	566	17,8	δ halka 1'(65)
$\delta(\text{C2=O})$	A'	534	0,7	$\delta(\text{C2=O})(54,3) + \nu(\text{C1-C2})(18)$
$\gamma(\text{C16=O})$	A"	529	2,1	$\gamma(\text{C16=O})(68) + \tau(\text{C12-C14})(32)$
δ halka 1''	A'	488	11,2	δ halka 1''(58) + $\delta(\text{C3=C12-C14})(11)$
$\gamma(\text{C2=O})$	A"	487	3,7	τ halka 1(29) + $\gamma(\text{C2=O})(22) +$ τ halka 1'(18) + τ halka 1''(14)
τ halka 1'	A"	427	1,9	$\gamma(\text{C3=C12})(38) + \tau$ halka 1''(30) + τ halka 1'(19) + τ halka 1(14)
$\delta(\text{C3=C12})$	A'	319	1,9	$\delta(\text{C2=O})(19) + \delta(\text{C3=C12})(18) +$ δ halka 1''(11) + $\nu(\text{C2-C3})(11) +$ $\delta(\text{C3=C12-C14})(10)$
τ halka 1	A"	265	0,2	τ halka 1(60) + $\tau(\text{C3=C12})(21) +$ $\gamma(\text{C3=C12})(19)$
$\delta(\text{C16=O})$	A'	222	4,1	$\delta(\text{C3=C12})(27) + \delta(\text{C16=O})(24) +$ $\delta(\text{C3=C12-C14})(19) +$ $\delta(\text{C12-C14=C16})(15)$
$\tau(\text{C3=C12})$	A"	174	0,0	$\tau(\text{C3=C12})(69) + \gamma(\text{C2=O})(12)$
$\tau(\text{C12-C14})$	A"	110	3,5	$\tau(\text{C12-C14})(40) + \tau$ halka 1''(31) + $\gamma(\text{C16=O})(17) + \tau$ halka 1(10)
$\delta(\text{C12-C14=C16})$	A'	91	0,4	$\delta(\text{C12-C14=C16})(32) +$ $\delta(\text{C3=C12-C14})(27) +$ $\delta(\text{C16=O})(21) + \delta(\text{C3=C12})(18)$
τ halka 1''	A"	55	0,4	τ halka 1''(30) + $\tau(\text{C12-C14})(28) +$ $\gamma(\text{C3=C12})(18) + \tau$ halka 1(14)

^a Frekans değerleri cm^{-1} , hesaplanan şiddetler km mol^{-1} birimindedir. ν , gerilme titreşimi, δ , bükölme, γ , salınım, τ , burulma. Simetri koordinatların tanımlamaları için Çizelge 8.3' e, atom numaraları için Şekil 8.3' e bakınız.

^b Titreşimlerin tanımları, en basit haliyle ve bir çok önemli simetri koordinatlarının denendiği tek bir terimdeki tanımlamanın alındığı yaklaşık tanımlamadır. Detaylı tanımlamalar PED olarak verilmiştir (Çizelgenin son kolonu).

^c Soğurulan bantların teorik kısımları 0,978 skala faktörü ile küçültölmüştür.

^d %10' dan küçük PED'ler alınmamıştır.

Çizelge 8.12. Kumarinin keten izomerinin (konform III) B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplanan frekansları, şiddetleri ve normal koordinat analizinden sonuçlanan potansiyel enerji dağılımları (PED) ^a

Yaklaşık ^b Tanımlama	Simetri	Hesaplanan Frekans ^c	Şiddet	PED ^d
$\nu(\text{C1-H})$	A'	3124	8,2	$\nu(\text{C1-H})(56) + \nu(\text{C6-H})(26) + \nu(\text{C10-H})(11)$
$\nu(\text{C6-H})$	A'	3119	15,0	$\nu(\text{C6-H})(51) + \nu(\text{C1-H})(36) + \nu(\text{C5-H})(13)$
$\nu(\text{C5-H})$	A'	3098	3,7	$\nu(\text{C5-H})(76) + \nu(\text{C6-H})(13)$
$\nu(\text{C12-H})$	A'	3095	6,2	$\nu(\text{C12-H})(80) + \nu(\text{C14-H})(18)$
$\nu(\text{C10-H})$	A'	3089	11,3	$\nu(\text{C10-H})(80)$
$\nu(\text{C14-H})$	A'	3083	9,6	$\nu(\text{C14-H})(82) + \nu(\text{C12-H})(18)$
$\nu(\text{C16=O})$	A'	2146	1273,2	$\nu(\text{C16=O})(76) + \nu(\text{C14=C16})(24)$
$\nu(\text{C2=O})$	A'	1661	208,7	$\nu(\text{C2=O})(45) + \nu(\text{C3=C12})(10)$
$\nu(\text{C6=C1})$	A'	1615	51,7	$\nu(\text{C6=C1})(29) + \nu(\text{C2=O})(26) + \nu(\text{C4=C5})(21)$
$\nu(\text{C3=C12})$	A'	1545	141,7	$\nu(\text{C3=C12})(29) + \nu(\text{C4=C5})(22) + \nu(\text{C5-C6})(10) + \nu(\text{C2=O})(10) + \nu(\text{C6=C1})(10)$
$\nu(\text{C6=C1})$	A'	1524	528,6	$\nu(\text{C6=C1})(20) + \nu(\text{C3=C12})(19) + \nu(\text{C4=C5})(16)$
$\delta(\text{C5-H})$	A'	1447	28,9	$\delta(\text{C5-H})(22) + \delta(\text{C4-H})(20) + \nu(\text{C3-C4})(15) + \delta(\text{C12-H})(11)$
$\nu(\text{C4=C5})$	A'	1406	94,9	$\delta(\text{C15-H})(29) + \nu(\text{C14-C12})(21) + \nu(\text{C14=C16})(21)$
$\delta(\text{C6-H})$	A'	1384	42,6	$\delta(\text{C6-H})(33) + \delta(\text{C1-H})(18,2) + \delta(\text{C12-H})(14,8)$
$\delta(\text{C12-H})$	A'	1330	22,1	$\delta(\text{C12-H})(31) + \delta(\text{C4-H})(22) + \delta(\text{C5-H})(12) + \nu(\text{C3=C12})(11)$
$\nu(\text{C2-C3})$	A'	1245	3,1	$\nu(\text{C2-C3})(23) + \delta(\text{C1-H})(13) + \nu(\text{C1-C2})(11)$
$\delta(\text{C4-H})$	A'	1190	7,2	$\delta(\text{C4-H})(31) + \delta(\text{C5-H})(18) + \delta(\text{C1-H})(17)$
$\delta(\text{C15-H})$	A'	1153	2,0	$\delta(\text{C15-H})(52) + \nu(\text{C14=C16})(10)$
$\delta(\text{C1-H})$	A'	1142	33,8	$\delta(\text{C6-H})(36) + \delta(\text{C1-H})(21) + \delta(\text{C5-H})(16)$
$\nu(\text{C1-C2})$	A'	1092	4,1	δ halka 1(20) + $\nu(\text{C1-C2})(16)$
$\nu(\text{C5-C6})$	A'	986	8,2	$\nu(\text{C5-C6})(31) + \nu(\text{C14=C16})(13) + \nu(\text{C14-C12})(13)$

Çizelge 8.12'nin devamı

Yaklaşık ^b Tanımlama	Simetri	Hesaplanan Frekans ^c	Şiddet	PED ^d
$\nu(\text{C14}=\text{C16})$	A'	972	9,3	$\nu(\text{C5}-\text{C6})(35) + \nu(\text{C14}=\text{C16})(13) + \nu(\text{C14}-\text{C12})(12)$
$\gamma(\text{C12}-\text{H})$	A''	956	1,3	$\gamma(\text{C12}-\text{H})(105)$
$\gamma(\text{C4}-\text{H})$	A''	939	0,0	$\gamma(\text{C5}-\text{H})(62) + \gamma(\text{C4}-\text{H})(51)$
δ halka 1	A'	841	2,9	δ halka 1(52) + $\nu(\text{C1}-\text{C2})(13)$
$\gamma(\text{C1}-\text{H})$	A''	841	11,8	$\gamma(\text{C1}-\text{H})(38) + \gamma(\text{C2}=\text{O})(27) + \gamma(\text{C4}-\text{H})(16) + \gamma(\text{C6}-\text{H})(14)$
$\nu(\text{C3}-\text{C4})$	A'	775	37,5	$\delta(\text{C3}=\text{C12}-\text{C14})(23) + \nu(\text{C3}-\text{C4})(20) + \delta(\text{C12}-\text{C14}=\text{C16})(20) + \delta(\text{C3}=\text{C12})(11)$
$\gamma(\text{C5}-\text{H})$	A''	744	14,7	$\gamma(\text{C2}=\text{O})(32) + \tau$ halka 1(25) + $\gamma(\text{C4}-\text{H})(19) + \gamma(\text{C5}-\text{H})(18)$
τ halka 1	A''	738	32,5	τ halka 1(23) + $\gamma(\text{C3}=\text{C12})(18) + \gamma(\text{C1}-\text{H})(16) + \gamma(\text{C6}-\text{H})(15) + \gamma(\text{C5}-\text{H})(14) + \tau$ halka 1'(12)
$\delta(\text{C16}=\text{O})$	A''	692	9,5	$\nu(\text{C2}-\text{C3})(32) + \delta(\text{C12}-\text{C14}=\text{C16})(17) + \delta(\text{C16}=\text{O})(13) + \nu(\text{C1}-\text{C2})(11)$
$\gamma(\text{C14}-\text{H})$	A'	606	68,0	$\gamma(\text{C14}-\text{H})(86)$
δ halka 1'	A'	561	21,5	δ halka 1'(71)
$\delta(\text{C2}=\text{O})$	A'	526	6,8	$\delta(\text{C2}=\text{O})(51) + \nu(\text{C1}-\text{C2})(13)$
$\tau(\text{C12}-\text{C14})$	A''	523	0,7	$\tau(\text{C12}-\text{C14})(40) + \gamma(\text{C16}=\text{O})(34)$
$\gamma(\text{C16}=\text{O})$	A'	491	5,7	$\gamma(\text{C2}=\text{O})(18) + \gamma(\text{C16}=\text{O})(17) + \tau$ halka 1(17) + τ halka 1'(15) + $\gamma(\text{C3}=\text{C12})(12) + \tau$ halka 1''(10)
δ halka 1''	A''	485	13,0	δ halka 1''(61) + $\delta(\text{C16}=\text{O})(11) + \delta(\text{C3}=\text{C12}-\text{C14})(10)$
$\gamma(\text{C3}=\text{C12})$	A''	438	3,0	$\gamma(\text{C3}=\text{C12})(31) + \tau$ halka 1''(30) + τ halka 1(26) + $\gamma(\text{C16}=\text{O})(13)$
$\delta(\text{C16}=\text{O})$	A'	348	6,0	δ halka 1''(20) + $\delta(\text{C16}=\text{O})(18) + \delta(\text{C2}=\text{O})(17) + \delta(\text{C3}=\text{C12}-\text{C14})(13)$
τ halka 1'	A''	309	0,8	τ halka 1'(55) + $\tau(\text{C3}=\text{C12})(38) + \tau(\text{C12}-\text{C14})(10)$
$\delta(\text{C3}=\text{C12})$	A'	196	0,8	$\delta(\text{C3}=\text{C12})(47) + \delta(\text{C16}=\text{O})(20) + \delta(\text{C12}-\text{C14}=\text{C16})(17)$
$\tau(\text{C3}=\text{C12})$	A''	194	0,1	τ halka 1'(30) + $\tau(\text{C3}=\text{C12})(23) + \gamma(\text{C3}=\text{C12})(19) + \gamma(\text{C2}=\text{O})(14)$
$\delta(\text{C3}=\text{C12}-\text{C14})$	A''	109	1,6	$\delta(\text{C3}=\text{C12}-\text{C14})(36) + \delta(\text{C12}-\text{C14}=\text{C16})(30) + \delta(\text{C16}=\text{O})(19) + \delta(\text{C3}=\text{C12})(14)$

Çizelge 8.12'nin devamı

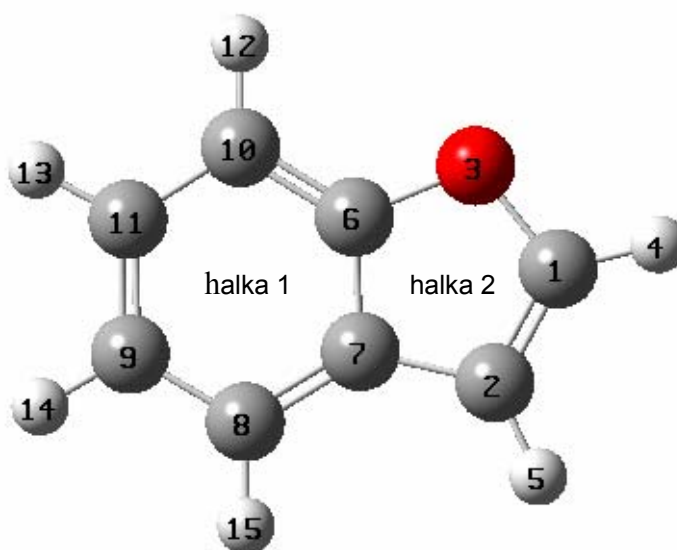
Yaklaşık ^b Tanımlama	Simetri	Hesaplanan Frekans ^c	Şiddet	PED ^d
τ halka 1''	A'	76	6,3	τ halka 1''(57) + τ halka 1(25) + γ (C3=C12)(14)
τ (C12-C14)	A''	34	2,9	τ (C12-C14)(50) + τ (C3=C12)(32) + γ (C16=O)(15)

^a Frekans değerleri cm^{-1} , hesaplanan şiddetler km mol^{-1} birimindedir. ν , gerilme titreşimi, δ , bükülme, γ , salınım, τ , burulma. Simetri koordinatlarının tanımlamaları için Çizelge 8.3' e atom numaraları için Şekil 8.3' e bakınız.

^b Titreşimlerin tanımları, en basit haliyle ve bir çok önemli simetri koordinatlarının denendiği tek bir terimdeki tanımlamanın alındığı yaklaşık tanımlamadır. Detaylı tanımlamalar PED olarak verilmiştir (Çizelgenin son kolonu).

^c Soğurulan bantların teorik kısımları 0,978 skala faktörü ile küçültülmüştür.

^d %10' dan küçük PED'ler alınmamıştır.



Şekil 8.14. Benzofurana uyarlanmış atom numaraları

Çizelge 8.13. Benzofuran için normal mod analizinde kullanılan simetri koordinatları
(Şekil 8.14' te atomlar numaralandırılmıştır)^a

Koordinat	Simetri	Yaklaşık tanımlama
$S_1 = r_{1,2}$	A'	$\nu(\text{C1}=\text{C2})$
$S_2 = r_{2,7}$	A'	$\nu(\text{C2}-\text{C7})$
$S_3 = r_{7,6}$	A'	$\nu(\text{C7}-\text{C6})$
$S_4 = r_{6,3}$	A'	$\nu(\text{C6}-\text{O})$
$S_5 = r_{3,1}$	A'	$\nu(\text{C1}-\text{O})$
$S_6 = r_{1,4}$	A'	$\nu(\text{C1}-\text{H})$
$S_7 = r_{2,5}$	A'	$\nu(\text{C2}-\text{H})$
$S_8 = r_{7,8}$	A'	$\nu(\text{C7}=\text{C8})$
$S_9 = r_{8,9}$	A'	$\nu(\text{C8}-\text{C9})$
$S_{10} = r_{9,11}$	A'	$\nu(\text{C9}=\text{C11})$
$S_{11} = r_{11,10}$	A'	$\nu(\text{C11}-\text{C10})$
$S_{12} = r_{10,6}$	A'	$\nu(\text{C10}=\text{C6})$
$S_{13} = r_{8,15}$	A'	$\nu(\text{C8}-\text{H})$
$S_{14} = r_{9,14}$	A'	$\nu(\text{C9}-\text{H})$
$S_{15} = r_{11,13}$	A'	$\nu(\text{C11}-\text{H})$
$S_{16} = r_{10,12}$	A'	$\nu(\text{C10}-\text{H})$
$S_{17} = 6^{-1/2}(\beta_{6,8,7} - \beta_{7,9,8} + \beta_{8,11,9} - \beta_{9,10,11} + \beta_{11,6,10} - \beta_{10,7,6})$	A'	δ halka 1
$S_{18} = 12^{-1/2}(2\beta_{6,8,7} - \beta_{7,9,8} - \beta_{8,11,9} + 2\beta_{9,10,11} - \beta_{11,6,10} - \beta_{10,7,6})$	A'	δ halka 1'
$S_{19} = (1/2)(\beta_{7,9,8} - \beta_{8,11,9} + \beta_{11,6,10} - \beta_{10,7,6})$	A'	δ halka 1''
$S_{20} = (5/2)^{-1/2}(\beta_{6,2,7} - 0.809\beta_{7,1,2} - 0.809\beta_{7,3,6} + 0.309\beta_{2,3,1} + 0.309\beta_{1,6,3})$	A'	δ halka 2
$S_{21} = 2^{-1/2}(\beta_{12,11,10} - \beta_{12,6,10})$	A'	$\delta(\text{C10}-\text{H})$
$S_{22} = 2^{-1/2}(\beta_{15,9,8} - \beta_{15,7,8})$	A'	$\delta(\text{C8}-\text{H})$
$S_{23} = 2^{-1/2}(\beta_{13,9,11} - \beta_{13,10,11})$	A'	$\delta(\text{C11}-\text{H})$
$S_{24} = 2^{-1/2}(\beta_{14,11,9} - \beta_{14,8,9})$	A'	$\delta(\text{C9}-\text{H})$
$S_{25} = (1/3)(-1.118\beta_{7,1,2} + 1.118\beta_{7,3,6} - 1.809\beta_{2,3,1} + 1.809\beta_{1,6,3})$	A'	δ halka 2'
$S_{26} = 2^{-1/2}(\beta_{5,7,2} - \beta_{5,1,2})$	A'	$\delta(\text{C2}-\text{H})$
$S_{27} = 2^{-1/2}(\beta_{4,3,1} - \beta_{4,2,1})$	A'	$\delta(\text{C1}-\text{H})$
$S_{28} = 6^{-1/2}(\tau_{6,10,11,9} - \tau_{10,11,9,8} + \tau_{11,9,8,7} - \tau_{9,8,7,6} + \tau_{8,7,6,10} - \tau_{7,6,10,11})$	A''	τ halka 1
$S_{29} = (1/2)(\tau_{6,10,11,9} - \tau_{11,9,8,7} + \tau_{9,8,7,6} - \tau_{7,6,10,11})$	A''	τ halka 1'
$S_{30} = 12^{-1/2}(-\tau_{6,10,11,9} + 2\tau_{10,11,9,8} - \tau_{11,9,8,7} - \tau_{9,8,7,6} + 2\tau_{8,7,6,10} - \tau_{7,6,10,11})$	A''	τ halka 1''
$S_{31} = 2^{-1/2}(\tau_{10,6,7,2} - \tau_{8,7,6,3})$	A''	τ Butterfly
$S_{32} = (5/2)^{-1/2}(0.309\tau_{7,2,1,3} + 0.309\tau_{6,7,2,1} - 0.809\tau_{2,1,3,6} + 0.809\tau_{3,6,7,2} + \tau_{1,3,5,7})$	A''	τ halka 2
$S_{33} = (1/3)(-1.118\tau_{3,6,7,2} + 1.118\tau_{2,3,1,6} - 1.809\tau_{6,7,2,1} + 1.809\tau_{7,2,1,3})$	A''	τ halka 2'
$S_{34} = \gamma_{12,11,10,6}$	A''	$\gamma(\text{C10}-\text{H})$
$S_{35} = \gamma_{13,9,11,10}$	A''	$\gamma(\text{C11}-\text{H})$
$S_{36} = \gamma_{14,8,9,11}$	A''	$\gamma(\text{C9}-\text{H})$
$S_{37} = \gamma_{15,7,8,9}$	A''	$\gamma(\text{C8}-\text{H})$
$S_{38} = \gamma_{5,7,2,1}$	A''	$\gamma(\text{C2}-\text{H})$
$S_{39} = \gamma_{4,2,1,3}$	A''	$\gamma(\text{C1}-\text{H})$

^a r_{ij} A_i ve A_j atomları arasındaki uzaklık; $\beta_{i,j,k}$, $A_k A_i$ ve $A_k A_j$ vektörleri arasındaki açıyı; $\tau_{i,j,k,l}$ A_j , A_k , A_i atomları ve A_i , A_j , A_k atomları ile tanımlanan düzlem arasındaki dihedral açıyı $\gamma_{i,j,k,l}$ $A_k A_i$ vektörleri ve A_j , A_k , A_l atomları ile tanımlanan düzlem arasındaki açıyı. v , bağ gerilmesi; δ , bükülme; γ , salınım; τ , burulma. Normalize faktörleri (N), $N_j = \frac{1}{\sqrt{\sum_i C_i^2}}$ eşitliğinden elde edilebilir. Burada j titreşim koordinatlarını gösterirken, c titreşim koordinatlarına bağlı katsayılarıdır.

Çizelge 8.14. Benzofuranın B3LYP/6-311++G(d,p)' de hesaplanan frekasları, şiddetleri ve normal koordinat analizinden sonuçlanan potansiyel enerji dağılımları PED^a

Yaklaşık ^b Tanımlama	Simetri	Hesaplanan Frekans ^c	Şiddet	PED ^d
v(C1-H)	A'	3201	0,4	v(C1-H)(85) + v(C2-H)(14)
v(C2-H)	A'	3172	1,7	v(C2-H)(86) + v(C11-H)(14)
v(C10-H)	A'	3131	5,3	v(C10-H)(79) + v(C11-H)(16)
v(C8-H)	A'	3119	17,6	v(C9-H)(46) + v(C8-H)(30) + v(C10-H)(13) + v(C11-H)(12)
v(C11-H)	A'	3109	9,8	v(C11-H)(48) + v(C8-H)(45)
v(C9-H)	A'	3098	0,8	v(C9-H)(51) + v(C8-H)(24) + v(C11-H)(24)
v(C10=C6)	A'	1616	0,5	v(C10=C6)(30) + (C8-C9)(17)
v(C7=C8)	A'	1589	0,2	v(C7=C8)(20) + v(C7-C6)(20) + v(C9=C11)(15) + v(C11-C10)(12)
v(C1=C2)	A'	1536	13,1	v(C1=C2)(53) + δ(C1-H)(10)
δ(C9-H)	A'	1471	4,4	δ(C9-H)(27) + v(C11-C10)(16) + δ(C11-H)(13) + v(C7=C8)(10)
δ(C10-H)	A'	1444	32,6	δ(C10-H)(20) + v(C7-C6)(19) + δ(C8-H)(18)
v(C9=C11)	A'	1356	1,4	v(C9=C11)(13) + δ(C9-H)(13) + v(C10=C6)(13) + v(C2-C7)(13) + v(C11-C10)(10)
δ(C1-H)	A'	1328	3,9	δ(C1-H)(19) + δ(C11-H)(15) + (C7-C6)(10)
δ(C8-H)	A'	1263	0,2	δ(C8-H)(29) + δ(C10-H)(13) + δ(C1-H)(13) + v(C7=C8)(11) + δ halka 2(10)
v(C2-C7)	A'	1242	35,7	v(C6-O)(24) + v(C2-C7)(18) + v(C11=C10)(11)
v(C6-O)	A'	1165	21,8	v(C6-O)(16) + δ halka 1(16) + δ(C2-H)(15)
δ(C11-H)	A'	1149	0,9	δ(C11-H)(26) + δ(C9-H)(22) + δ(C10-H)(15) + v(C9=C11)(11)
δ(C2-H)	A'	1123	20,6	v(C1-O)(27) + δ(C1-H)(20) + (C2-H)(16)
v(C8-C9)	A'	1099	16,1	δ halka 1(23) + v(C8-C9)(11) + δ(C10-H)(11) + δ(C11-H)(11)
v(C1-O)	A'	1030	19,8	v(C1-O)(50) + δ(C2-H)(31) + v(C1=C2)(10)
v(C11-C10)	A'	1006	6,3	v(C9=C11)(42) + v(C11-C10)(16) + v(C8-C9)(14) + δ(C10-H)(13)

Çizelge 8.14' ün devamı

Yaklaşık ^b Tanımlama	Simetri	Hesaplanan Frekans ^c	Şiddet	PED ^d
$\gamma(\text{C9-H})$	A''	952	<0,1	$\gamma(\text{C9-H})(52) + \gamma(\text{C11-H})(39) +$ $\gamma(\text{C8-H})(22) + \gamma(\text{C10-H})(11)$
$\gamma(\text{C8-H})$	A''	922	3,1	$\gamma(\text{C10-H})(38) + \gamma(\text{C8-H})(34) +$ $\gamma(\text{C11-H})(27) + \gamma(\text{C9-H})(11)$
δ halka 2'	A'	893	3,2	δ halka 2'(45) + δ halka 1(13) + δ halka 2(12) + $\nu(\text{C2-C7})(10)$
$\gamma(\text{C1-H})$	A''	856	0,8	$\gamma(\text{C1-H})(52) + \gamma(\text{C2-H})(51)$
δ halka 1	A'	851	9,3	δ halka 1(34) + δ halka 2'(33)
$\gamma(\text{C10-H})$	A''	843	0,3	$\gamma(\text{C10-H})(38) + \gamma(\text{C8-H})(34) +$ $\gamma(\text{C9-H})(13)$
$\nu(\text{C7-C6})$	A'	762	5,8	$\nu(\text{C7-C6})(17) + \delta$ halka 1''(15) + $\nu(\text{C6-O})(14) + \nu(\text{C10=C6})(13) +$ $\nu(\text{C7=C8})(11) + \delta$ halka 2'(11)
τ halka 2	A''	761	27,9	τ halka 1(33) + $\gamma(\text{C1-H})(24) +$ τ halka 2(18) + $\gamma(\text{C2-H})(10)$
$\gamma(\text{C11-H})$	A''	741	104,3	$\gamma(\text{C9-H})(29) + \gamma(\text{C11-H})(24) +$ $\gamma(\text{C8-H})(13) + \gamma(\text{C10-H})(11)$
$\gamma(\text{C2-H})$	A''	726	2,3	$\gamma(\text{C2-H})(28) + \tau$ halka 1(27) + $\gamma(\text{C1-H})(21) + \tau$ halka 2'(17)
δ halka 2	A'	609	1,3	δ halka 2(43) + δ halka 1'(27) + $\nu(\text{C7=C8})(10) + \nu(\text{C10=C6})(10)$
τ halka 2'	A''	582	0,1	τ halka 2(44) + τ halka 2'(42)
τ halka 1	A''	565	0,2	τ halka 1''(43) + τ halka 1(39) + τ halka 1'(13)
δ halka 1''	A'	536	0,6	δ halka 1''(54) + δ halka 1'(14) + $\nu(\text{C6-O})(11)$
τ halka 1'	A''	420	7,5	τ halka 1'(92) + τ Butterfly (12)
δ halka 1'	A'	400	5,7	δ halka 1'(38) + δ halka 2(13) + δ halka 1''(11)
τ halka 1''	A''	245	0,3	τ halka 1''(59) + τ halka 2'(27) + τ halka 2(11)
τ Butterfly	A''	210	6,0	τ Butterfly (70) + τ halka 1'(20)

^a Frekans değerleri cm^{-1} , hesaplanan şiddetler km mol^{-1} birimindedir. ν , gerilme titreşimi, δ , bükülme, γ , salınım, τ , burulma. Simetri koordinatlarının tanımlamaları için Çizelge 8.13' e atom numaraları için Şekil 8.14' e bakınız.

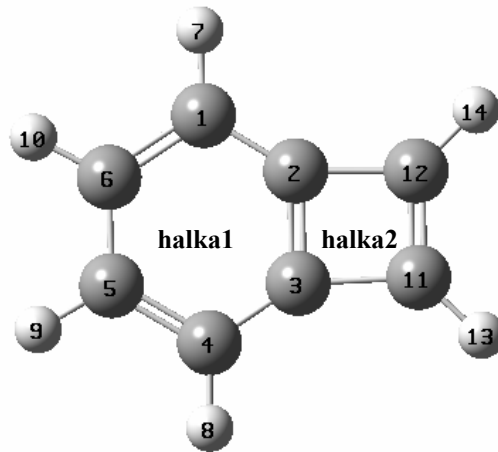
^b Titreşimlerin tanımları, en basit haliyle ve bir çok önemli simetri koordinatlarının denendiği tek bir terimdeki tanımlamanın alındığı yaklaşık tanımlamadır. Detaylı tanımlamalar PED olarak verilmiştir (Çizelgenin son kolonu).

^c Soğurulan bantların teorik kısımları 0,978 skala faktörü ile küçültülmüştür.

^d %10' dan küçük PED'ler alınmamıştır.

Önerilen ikinci reaksiyon olayının deneysel kanıtı daha az kuvvetlidir. [4.2.0]octa-1,3,5,7-tetraene (BOT) molekülünün deneysel tanımlanması bantların artan sayılarının gözlenmesine bağlı oldu. Bu molekül düşük şiddetli bantların şiddetlerinin artmasıyla tahmin edildi. Çizelge 8.15 ve Çizelge 8.18, bu iki molekülün normal koordinat analizi sonuçlarını göstermektedir. Frekans şiddeti yaklaşık 125 km mol^{-1} ve uyarılmış matriks spektrumlarında gözlenen frekans 732 cm^{-1} olan B_2 simetrisinin simetrik olmayan $\gamma(\text{CH})''$ modu bu duruma istisna bir durumdur.

Kumarinden ayrılan CO_2 molekülü BOT molekülü ile birlikte düzenlenmesi gerektiği düşünüldü. Bu durumda elde edilen veriler doğru sonuçlar verdi. Uyarılmış matriks de 2340 cm^{-1} dolaylarında CO_2 ' in simetrik olmayan gerilmeye ait karakteristik kırmızı altı bantları ve $660\text{-}670 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gerilme bantları gözlenerek ispat edildi. Kumarinin Dewar benzeri türlerinin eliminesi ile CO_2 ' in üretimi için önerilen mekanizma önceden gözlenen α -piron ve diğer α -piron türevleri için aynıdır. Uygun Dewar izomerler deneysel olarak karakterize edilebilir ve reaksiyonun gelişmesi spektroskopik olarak izlenebilir (Breda, et al., 2004; Breda, et al., 2003; Breda, et al., 2004; Breda, et al., 2006).



Şekil 8.15. Bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5,7-tetraene (BOT) molekülüne uyarlanmış atom numaraları

Çizelge 8.15. Bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5,7-tetraene için normal mod analizinde kullanılan simetri koordinatları (BOT; Şekil 8.15' te atomlar numaralandırılmıştır).^a

Koordinat	Simetri	Yaklaşık Tanımlama
$S_1 = 2^{-1/2}(r_{1,6} + r_{5,4})$	A ₁	$\nu(\text{C}=\text{C})_s$
$S_2 = 2^{-1/2}(r_{1,6} - r_{5,4})$	B ₁	$\nu(\text{C}=\text{C})_{as}$
$S_3 = r_{6,5}$	A ₁	$\nu(\text{C}-\text{C})$
$S_4 = 2^{-1/2}(r_{4,3} + r_{2,1})$	A ₁	$\nu(\text{C}-\text{C})'_s$
$S_5 = 2^{-1/2}(r_{4,3} - r_{2,1})$	B ₁	$\nu(\text{C}-\text{C})'_{as}$
$S_6 = r_{3,2}$	A ₁	$\nu(\text{C}3=\text{C}2)$
$S_7 = 2^{-1/2}(r_{11,3} + r_{2,12})$	A ₁	$\nu(\text{C}3-\text{C}2)_s$
$S_8 = 2^{-1/2}(r_{11,3} - r_{2,12})$	B ₁	$\nu(\text{C}3-\text{C}2)_{as}$
$S_9 = r_{12,11}$	A ₁	$\nu(\text{C}12=\text{C}11)$
$S_{10} = 2^{-1/2}(r_{1,7} + r_{4,8})$	A ₁	$\nu(\text{CH})'_s$
$S_{11} = 2^{-1/2}(r_{1,7} - r_{4,8})$	B ₁	$\nu(\text{CH})'_{as}$
$S_{12} = 2^{-1/2}(r_{6,10} + r_{5,9})$	A ₁	$\nu(\text{CH})''_s$
$S_{13} = 2^{-1/2}(r_{6,10} - r_{5,9})$	B ₁	$\nu(\text{CH})''_{as}$
$S_{14} = 2^{-1/2}(r_{11,13} + r_{12,14})$	A ₁	$\nu(\text{CH})_s$
$S_{15} = 2^{-1/2}(r_{11,13} - r_{12,14})$	B ₁	$\nu(\text{CH})_{as}$
$S_{16} = (6^{-1/2})(\beta_{2,6,1} - \beta_{1,5,6} + \beta_{6,4,5} - \beta_{5,3,4} + \beta_{4,2,3} - \beta_{3,1,2})$	B ₁	δ halka 1
$S_{17} = (12^{-1/2})(2\beta_{2,6,1} - \beta_{1,5,6} - \beta_{6,4,5} + 2\beta_{5,3,4} - \beta_{4,2,3} - \beta_{3,1,2})$	A ₁	δ halka 1'
$S_{18} = (1/2)(\beta_{1,5,6} - \beta_{6,4,5} + \beta_{4,2,3} - \beta_{3,1,2})$	B ₁	δ halka 1''
$S_{19} = (1/2)(\beta_{2,11,3} - \beta_{3,12,11} + \beta_{11,2,12} - \beta_{12,3,2})$	B ₁	δ halka 2
$S_{20} = (1/2)(\beta_{7,6,1} - \beta_{7,2,1} + \beta_{8,5,4} - \beta_{8,3,4})$	A ₁	$\delta(\text{CH})'_s$
$S_{21} = (1/2)(\beta_{7,6,1} - \beta_{7,2,1} - \beta_{8,5,4} + \beta_{8,3,4})$	B ₁	$\delta(\text{CH})'_{as}$
$S_{22} = (1/2)(\beta_{10,5,6} - \beta_{10,1,6} + \beta_{9,6,5} - \beta_{9,4,5})$	A ₁	$\delta(\text{CH})''_s$
$S_{23} = (1/2)(\beta_{10,5,6} - \beta_{10,1,6} - \beta_{9,6,5} + \beta_{9,4,5})$	B ₁	$\delta(\text{CH})''_{as}$
$S_{24} = (1/2)(\beta_{13,3,11} - \beta_{13,12,11} + \beta_{14,2,12} - \beta_{14,11,12})$	A ₁	$\delta(\text{CH})_s$
$S_{25} = (1/2)(\beta_{13,3,11} - \beta_{13,12,11} - \beta_{14,2,12} + \beta_{14,11,12})$	B ₁	$\delta(\text{CH})_{as}$
$S_{26} = (6^{-1/2})(\tau_{2,1,6,5} - \tau_{1,6,5,4} + \tau_{6,5,4,3} - \tau_{5,4,3,2} + \tau_{4,3,2,1} - \tau_{3,2,1,6})$	A ₂	τ halka 1
$S_{27} = (1/2)(\tau_{2,1,6,5} - \tau_{6,5,4,3} + \tau_{5,4,3,2} - \tau_{3,2,1,6})$	B ₂	τ halka 1'
$S_{28} = (12^{-1/2})(-\tau_{2,1,6,5} + 2\tau_{1,6,5,4} - \tau_{6,5,4,3} - \tau_{5,4,3,2} + 2\tau_{4,3,2,1} - \tau_{3,2,1,6})$	A ₂	τ halka 1''
$S_{29} = (2^{-1/2})(\tau_{1,2,3,11} - \tau_{12,2,3,4})$	B ₂	τ Butterfly
$S_{30} = (1/2)(\tau_{3,11,12,2} - \tau_{11,12,2,3} + \tau_{12,2,3,11} - \tau_{2,3,11,12})$	A ₂	τ halka 2
$S_{31} = (2^{-1/2})(\gamma_{7,6,1,2} + \gamma_{8,5,4,3})$	A ₂	$\gamma(\text{CH})'_s$
$S_{32} = (2^{-1/2})(\gamma_{7,6,1,2} - \gamma_{8,5,4,3})$	B ₂	$\gamma(\text{CH})'_{as}$
$S_{33} = (2^{-1/2})(\gamma_{10,5,6,1} + \gamma_{9,6,5,4})$	A ₂	$\gamma(\text{CH})''_s$
$S_{34} = (2^{-1/2})(\gamma_{10,5,6,1} - \gamma_{9,6,5,4})$	B ₂	$\gamma(\text{CH})''_{as}$
$S_{35} = (2^{-1/2})(\gamma_{13,12,11,3} + \gamma_{14,12,11,2})$	A ₂	$\gamma(\text{CH})_s$
$S_{36} = (2^{-1/2})(\gamma_{13,12,11,3} - \gamma_{14,12,11,2})$	B ₂	$\gamma(\text{CH})_{as}$

^a r_{ij} A_i ve A_j atomları arasındaki uzaklık; $\beta_{i,j,k}$, $A_k A_i$ ve $A_k A_j$ vektörleri arasındaki açıyı; $\tau_{i,j,k,l}$ A_j , A_k , A_i atomları ve A_i , A_j , A_k atomları ile tanımlanan düzlem arasındaki dihedral açıyı $\gamma_{i,j,k,l}$ $A_k A_i$ vektörleri ve A_j , A_k , A_l atomları ile tanımlanan düzlem arasındaki açıyı. ν , bağ gerilmesi; δ , bükülme; γ , salınım; τ , burulma. Normalize faktörleri (N), $N_j = \frac{1}{\sqrt{\sum_i C_i^2}}$

eşitliğinden elde edilebilir. Burada j titreşim koordinatlarını gösterirken, c titreşim koordinatlarına bağlı katsayılarıdır.

Çizelge 8.16. Bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5,7-tetraene (BOT) molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p)' de hesaplanan frekasları, şiddetleri ve normal koordinat analizinden sonuçlanan potansiyel enerji dağılımları (PED) ^a

Yaklaşık Tanımlama ^b	Simetri	Hesaplanan Frekans ^c	Şiddet	PED ^d
$\nu(\text{CH})_s$	A ₁	3164	8,7	$\nu(\text{CH})_s(98)$
$\nu(\text{CH})_{as}$	B ₁	3135	1,7	$\nu(\text{CH})_{as}(100)$
$\nu(\text{CH})''_s$	A ₁	3119	14,6	$\nu(\text{CH})''_s(68) + \nu(\text{CH})'_s(31)$
$\nu(\text{CH})'_{as}$	B ₁	3111	29,5	$\nu(\text{CH})'_{as}(80) + \nu(\text{CH})''_{as}(19)$
$\nu(\text{CH})'_s$	A ₁	3103	8,2	$\nu(\text{CH})'_s(69) + \nu(\text{CH})''_s(31)$
$\nu(\text{CH})''_{as}$	B ₁	3093	<0,1	$\nu(\text{CH})''_{as}(81) + \nu(\text{CH})'_{as}(19)$
$\nu(\text{C-C})'_s$	A ₁	1654	1,8	$\nu(\text{C-C})'_s(45) + \nu(\text{C-C})(16) + \nu(\text{C}=\text{C})(14)$
$\nu(\text{C-C})'_{as}$	B ₁	1607	0,2	$\nu(\text{C-C})'_{as}(67) + \delta(\text{CH})'_{as}(10)$
$\nu(\text{C}12=\text{C}11)$	A ₁	1528	4,1	$\nu(\text{C}12=\text{C}11)(84) + \delta(\text{CH})_s(12)$
$\nu(\text{C-C})$	A ₁	1456	3,3	$\nu(\text{C-C})(35) + \nu(\text{C-C})'_s(21) + \nu(\text{C}3-\text{C}2)(16) + \nu(\text{C}=\text{C})_s(12) + \delta(\text{CH})''_s(10)$
$\delta(\text{CH})''_{as}$	B ₁	1425	3,5	$\delta(\text{CH})''_{as}(66) + \nu(\text{C}=\text{C})_{as}(26)$
$\delta(\text{CH})'_s$	A ₁	1404	9,2	$\delta(\text{CH})'_s(46) + \nu(\text{C}3=\text{C}2)(29)$
$\delta(\text{CH})'_{as}$	B ₁	1275	3,5	$\delta(\text{CH})'_{as}(57) + \delta(\text{CH})_{as}(13) + \delta(\text{CH})''_{as}(12)$
$\delta(\text{CH})_{as}$	B ₁	1223	12,7	$\delta(\text{CH})_{as}(67) + \delta(\text{CH})'_{as}(11)$
$\delta(\text{CH})''_s$	A ₁	1162	<0,1	$\delta(\text{CH})''_s(72) + \nu(\text{C-C})(17)$
$\nu(\text{C}3=\text{C}2)$	A ₁	1072	<0,1	$\nu(\text{C}3=\text{C}2)(37) + \delta(\text{CH})'_s(31) + \nu(\text{C}3-\text{C}2)_s(15) + \nu(\text{C-C})(13)$
$\nu(\text{C}=\text{C})_{as}$	B ₁	1069	3,0	$\nu(\text{C}=\text{C})_{as}(48) + \delta(\text{CH})''_{as}(18) + \delta(\text{CH})'_{as}(15)$
$\delta(\text{CH})_s$	A ₁	1039	0,8	$\delta(\text{CH})_s(83) + \nu(\text{C}12=\text{C}11)(10)$
$\nu(\text{C}3-\text{C}2)_{as}$	B ₁	1029	0,5	δ halka 1(66) + $\nu(\text{C}=\text{C})_{as}(10) + \nu(\text{C}3-\text{C}2)_{as}(10)$
$\nu(\text{C}=\text{C})_s$	A ₁	953	5,7	$\nu(\text{C}=\text{C})_s(74) + \nu(\text{C-C})(11)$
$\gamma(\text{CH})''_s$	A ₂	947	0,0	$\gamma(\text{CH})''_s(103) + \gamma(\text{CH})'_s(19)$
$\gamma(\text{CH})_s$	A ₂	902	0,0	$\gamma(\text{CH})_s(87) + \gamma(\text{CH})'_s(12)$
$\gamma(\text{CH})'_{as}$	B ₂	898	9,3	$\gamma(\text{CH})'_{as}(87) + \gamma(\text{CH})'_{as}(21)$
$\gamma(\text{CH})'_s$	A ₂	861	0,0	$\gamma(\text{CH})'_s(76) + \gamma(\text{CH})''_s(17) + \gamma(\text{CH})'_s(10)$
δ halka 2	B ₁	854	0,5	δ halka 2(44) + $\nu(\text{C}3-\text{C}2)_{as}(25) + \delta$ halka 1(14)
$\nu(\text{C}3-\text{C}2)_s$	A ₁	796	0,3	$\nu(\text{C}3-\text{C}2)_s(37) + \nu(\text{C-C})'_s(23) + \delta$ halka 1'(16) + $\nu(\text{C}3=\text{C}2)(14)$

Çizelge 8.16' nın devamı

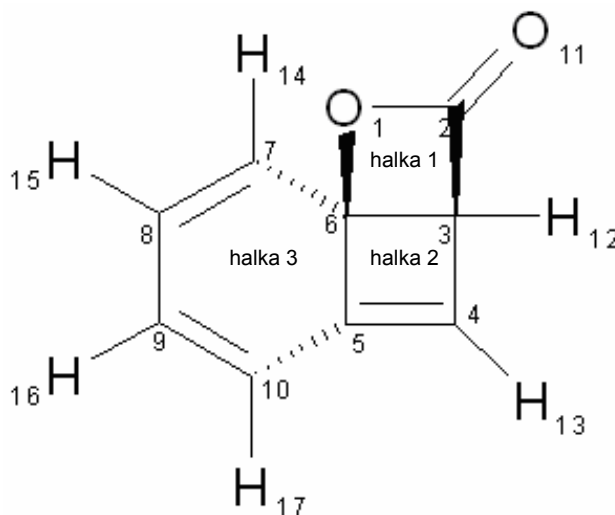
Yaklaşık Tanımlama ^b	Simetri	Hesaplanan Frekans ^c	Şiddet	PED ^d
τ halka 1	A ₂	763	0,0	τ halka 1(67) + τ halka 2 (36)
$\gamma(\text{CH})''_{\text{as}}$	B ₂	732	124,6	$\gamma(\text{CH})''_{\text{as}}(59) + \gamma(\text{CH})_{\text{as}}(25) + \gamma(\text{CH})'_{\text{as}}(12)$
$\gamma(\text{CH})_{\text{as}}$	B ₂	700	2,5	$\gamma(\text{CH})_{\text{as}}(71) + \gamma(\text{CH})''_{\text{as}}(20)$
δ halka 1''	B ₁	642	0,7	δ halka 1''(49) + δ halka 2(29) + $\nu(\text{C-C})'_{\text{as}}(14)$
τ halka 1''	A ₂	569	0,0	τ halka 1''(46) + τ halka 1(44) + τ halka2(27)
δ halka 1'	A ₁	536	0,2	δ halka 1'(71) + $\nu(\text{C3-C2})_{\text{s}}(17)$
δ halka 1	B ₁	409	4,4	$\nu(\text{C3-C2})_{\text{as}}(36) + \delta$ halka 1''(35)
τ halka 1'	B ₂	355	3,1	τ halka 1'(114)
τ halka 2	A ₂	290	0,0	τ halka 1''(57) + τ halka 2(41)
τ Butterfly	B ₂	224	12,6	τ Butterfly(98)

^aFrekanslar cm⁻¹, hesaplanan şiddetler km mol⁻¹ birimindedir. ν , bağ gerilmesi; δ , bükülme; γ , salınım; τ , burulma. Simetri koordinatlarının tanımlamaları için Çizelge 8.15' e, atom numaraları için Şekil 8.15' e bakınız.

^bTitreşimlerin tanımları, en basit haliyle ve bir çok önemli simetri koordinatlarının denendiği tek bir terimdeki tanımlamanın alındığı yaklaşık tanımlamadır. Detaylı tanımlamalar PED olarak verilmiştir (Çizelgenin son kolonu).

^cSoğurulan bantlar 0,978 skala faktörü ile küçültülmüştür.

^dÇizelgede %10' dan küçük PED'ler gösterilmemiştir.



Şekil 8.16. Dewar kumarin (2-oxatricyclo[4.4.0.0^{1,4}]deca-5,7,9-trien-3-one) molekülüne uyarlanmış atom numaraları

Çizelge 8.17. 2-oxatricyclo[4.4.0.0^{1,4}]deca-5,7,9-trien-3-one için normal mod analizinde kullanılan simetri koordinatları (Şekil 8.16' da atomlar numaralandırılmıştır).^a

Koordinat	Simetri	Yaklaşık Tanımlama
$S_1 = r_{1,2}$	A'	$\nu(\text{O-C2})$
$S_2 = r_{2,3}$	A'	$\nu(\text{C2-C3})$
$S_3 = r_{3,4}$	A'	$\nu(\text{C3-C4})$
$S_4 = r_{4,5}$	A'	$\nu(\text{C4=C5})$
$S_5 = r_{5,6}$	A'	$\nu(\text{C5-C6})$
$S_6 = r_{6,1}$	A'	$\nu(\text{C6-O})$
$S_7 = r_{6,3}$	A'	$\nu(\text{C6-C3})$
$S_8 = r_{7,6}$	A'	$\nu(\text{C7-C6})$
$S_9 = r_{8,7}$	A'	$\nu(\text{C8=C7})$
$S_{10} = r_{9,8}$	A'	$\nu(\text{C9-C8})$
$S_{11} = r_{10,9}$	A'	$\nu(\text{C10=C9})$
$S_{12} = r_{10,5}$	A'	$\nu(\text{C10-C5})$
$S_{13} = r_{11,2}$	A'	$\nu(\text{C=O})$
$S_{14} = r_{12,3}$	A'	$\nu(\text{C3-H})$
$S_{15} = r_{13,4}$	A'	$\nu(\text{C4-H})$
$S_{16} = (1/2)(r_{14,7} + r_{15,8} + r_{16,9} + r_{17,10})$	A'	$\nu(\text{C-H})$
$S_{17} = (1/2)(r_{14,7} - r_{15,8} + r_{16,9} - r_{17,10})$	A'	$\nu(\text{C-H})'$
$S_{18} = (1/2)(r_{14,7} - r_{15,8} - r_{16,9} + r_{17,10})$	A'	$\nu(\text{C-H})''$
$S_{19} = (1/2)(r_{14,7} + r_{15,8} - r_{16,9} - r_{17,10})$	A'	$\nu(\text{C-H})'''$
$S_{20} = (1/2)(\beta_{6,2,1} - \beta_{1,3,2} + \beta_{2,4,3} - \beta_{3,1,6})$	A'	δ halka 1
$S_{21} = (1/2)(\beta_{5,3,6} - \beta_{6,4,3} + \beta_{3,5,4} - \beta_{4,6,5})$	A'	δ halka 2
$S_{22} = (6^{-1/2})(\beta_{8,6,7} - \beta_{7,5,6} + \beta_{6,10,5} - \beta_{5,9,10} + \beta_{10,8,9} - \beta_{9,7,8})$	A'	δ halka 3
$S_{23} = (12^{-1/2})(2\beta_{8,6,7} - \beta_{7,5,6} - \beta_{6,10,5} + 2\beta_{5,9,10} - \beta_{10,8,9} - \beta_{9,7,8})$	A'	δ halka 3'
$S_{24} = (1/2)(\beta_{7,5,6} - \beta_{6,10,5} + \beta_{10,8,9} - \beta_{9,7,8})$	A'	δ halka 3''
$S_{25} = (2^{-1/2})(\beta_{11,3,2} - \beta_{11,1,2})$	A'	$\delta(\text{C=O})$
$S_{26} = \beta_{12,6,3}$	A'	$\delta(\text{C3-H})$
$S_{27} = (2^{-1/2})(\beta_{13,5,4} - \beta_{13,3,4})$	A'	$\delta(\text{C4-H})$
$S_{28} = (8^{-1/2})(\beta_{14,8,7} - \beta_{14,6,7} + \beta_{15,9,8} - \beta_{15,7,8} + \beta_{16,10,9} - \beta_{16,8,9} + \beta_{17,5,10} - \beta_{17,9,10})$	A'	$\delta(\text{C-H})$
$S_{29} = (8^{-1/2})(\beta_{14,8,7} - \beta_{14,6,7} + \beta_{15,9,8} - \beta_{15,7,8} - \beta_{16,10,9} + \beta_{16,8,9} - \beta_{17,5,10} + \beta_{17,9,10})$	A'	$\delta(\text{C-H})'$
$S_{30} = (8^{-1/2})(\beta_{14,8,7} - \beta_{14,6,7} - \beta_{15,9,8} + \beta_{15,7,8} + \beta_{16,10,9} - \beta_{16,8,9} - \beta_{17,5,10} + \beta_{17,9,10})$	A'	$\delta(\text{C-H})''$
$S_{31} = (8^{-1/2})(\beta_{14,8,7} - \beta_{14,6,7} - \beta_{15,9,8} + \beta_{15,7,8} - \beta_{16,10,9} + \beta_{16,8,9} + \beta_{17,5,10} - \beta_{17,9,10})$	A''	$\delta(\text{C-H})'''$
$S_{32} = (1/2)(\tau_{6,1,2,3} - \tau_{1,2,3,4} + \tau_{2,3,6,1} - \tau_{3,6,1,2})$	A''	τ halka 1
$S_{33} = (1/2)(\tau_{3,4,5,6} - \tau_{4,5,6,3} + \tau_{5,6,3,4} - \tau_{6,3,4,5})$	A''	τ halka 2
$S_{34} = (6^{-1/2})(\tau_{8,7,6,5} - \tau_{7,6,5,10} + \tau_{6,5,10,9} - \tau_{5,10,9,8} + \tau_{10,9,8,7} - \tau_{9,8,7,6})$	A''	τ halka 3
$S_{35} = (1/2)(\tau_{8,7,6,5} - \tau_{6,5,10,9} + \tau_{5,10,9,8} - \tau_{9,8,7,6})$	A''	τ halka 3'
$S_{36} = (12^{-1/2})(-\tau_{8,7,6,5} + 2\tau_{7,6,5,10} - \tau_{6,5,10,9} - \tau_{5,10,9,8} + 2\tau_{10,9,8,7} - \tau_{9,8,7,6})$	A''	τ halka 3''
$S_{37} = (2^{-1/2})(\tau_{2,3,6,5} - \tau_{4,3,6,1})$	A''	τ Butterfly 1

Çizelge 8.17' nin devamı

Koordinat	Simetri	Yaklaşık Tanımlama
$S_{38} = (2^{-1/2})(\tau_{10,5,6,3} - \tau_{7,6,5,4})$	A''	τ Butterfly 2
$S_{39} = \gamma_{11,1,2,3}$	A''	$\gamma(\text{C=O})$
$S_{40} = \gamma_{12,2,3,4}$	A''	$\gamma(\text{C3-H})$
$S_{41} = \gamma_{13,3,4,5}$	A''	$\gamma(\text{C4-H})$
$S_{42} = \gamma_{14,6,7,8} + \gamma_{15,7,8,9} + \gamma_{16,8,9,10} + \gamma_{17,9,10,5}$	A''	$\gamma(\text{C-H})$
$S_{43} = \gamma_{14,6,7,8} + \gamma_{15,7,8,9} - \gamma_{16,8,9,10} - \gamma_{17,9,10,5}$	A''	$\gamma(\text{C-H})'$
$S_{44} = \gamma_{14,6,7,8} - \gamma_{15,7,8,9} + \gamma_{16,8,9,10} - \gamma_{17,9,10,5}$	A''	$\gamma(\text{C-H})''$
$S_{45} = \gamma_{14,6,7,8} - \gamma_{15,7,8,9} - \gamma_{16,8,9,10} + \gamma_{17,9,10,5}$	A''	$\gamma(\text{C-H})'''$

^a r_{ij} A_i ve A_j atomları arasındaki uzaklık; $\beta_{ij,k}$, $A_k A_i$ ve $A_k A_j$ vektörleri arasındaki açıyı; $\tau_{ij,k,l}$ A_j , A_k , A_i atomları ve A_i , A_j , A_k atomları ile tanımlanan düzlem arasındaki dihedral açıyı $\gamma_{ij,k,l}$ $A_k A_i$ vektörleri ve A_j , A_k , A_l atomları ile tanımlanan düzlem arasındaki açıyı. v , bağ gerilmesi; δ , bükülme; γ , salınım; τ , burulma. Normalize faktörleri (N), $N_j = \frac{1}{\sqrt{\sum_i C_i^2}}$ eşitliğinden elde

edilebilir. Burada j titreşim koordinatlarını gösterirken, c titreşim koordinatlarına bağlı katsayılardır.

Çizelge 8.18. 2-oxatricyclo[4.4.0.0^{1,4}]deca-5,7,9-trien-3-one molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p)' de hesaplanan frekansları, şiddetleri ve normal koordinat analizinden sonuçlanan potansiyel enerji dağılımları (PED) ^a

Yaklaşık Tanımlama ^b	Hesaplanan Frekans ^c	Şiddet	PED ^d
$\nu(\text{C4-H})$	3134	4,2	$\nu(\text{C4-H})(98,9)$
$\nu(\text{C-H})$	3121	13,1	$\nu(\text{C-H})(90,2)$
$\nu(\text{C-H})'''$	3115	13,6	$\nu(\text{C-H})'''(78,3) + \nu(\text{C-H})'(12,1)$
$\nu(\text{C-H})''$	3104	1,2	$\nu(\text{C-H})''(88,7) + \nu(\text{C-H})'(11,2)$
$\nu(\text{C-H})'$	3092	3,9	$\nu(\text{C-H})'(76,7) + \nu(\text{C-H})'''(11,9) + \nu(\text{C-H})''(10,0)$
$\nu(\text{C3-H})$	3067	6,5	$\nu(\text{C3-H})(98,5)$
$\nu(\text{C=O})$	1844	664,1	$\nu(\text{C=O})(87,9)$
$\nu(\text{C4=C5})$	1642	3,6	$\nu(\text{C4=C5})(33,3) + \nu(\text{C8=C7})(18,9) + \nu(\text{C10=C5})(14,8) + \nu(\text{C10=C9})(10,1)$
$\nu(\text{C8=C7})$	1599	0,3	$\nu(\text{C4=C5})(31,9) + \nu(\text{C8=C7})(27,8) + \nu(\text{C10=C9})(11,8) + \delta(\text{C-H})'''(10,7)$
$\nu(\text{C10=C9})$	1531	5,1	$\nu(\text{C10=C9})(48,7) + \nu(\text{C8=C7})(25,5) + \nu(\text{C9-C8})(10,4)$
$\delta(\text{C-H})'$	1409	14,1	$\delta(\text{C-H})'(56,9) + \nu(\text{C7-C6})(14,1)$
$\delta(\text{C-H})$	1364	2,9	$\delta(\text{C-H})(62,3) + \delta(\text{C-H})'(10,9)$
$\nu(\text{C5-C6})$	1303	10,8	$\nu(\text{C5-C6})(34,7) + \delta(\text{C-H})'(10,9) + \nu(\text{C7-C6})(10,3)$
$\delta(\text{C4-H})$	1222	7,0	$\delta(\text{C4-H})(26,5) + \nu(\text{C6-C3})(23,1) + \delta(\text{C-H})''(11,7)$
$\delta(\text{C-H})'''$	1174	2,6	$\delta(\text{C-H})'''(36,6) + \nu(\text{C10-C5})(13,7) + \delta(\text{C-H})(12,4)$
$\nu(\text{C3-C4})$	1165	3,1	$\nu(\text{C3-C4})(47,1) + \delta(\text{C-H})''(23,7) + \gamma(\text{C3-H})(23,3) + \delta(\text{C4-H})(11,6) + \delta \text{ halka } 2(11,0)$
$\delta(\text{C3-H})$	1164	7,3	$\delta(\text{C3-H})(43,0) + \gamma(\text{C3-H})(39,6) + \delta(\text{C4-H})(15,9) + \tau \text{ halka } 2(10,1)$
$\delta(\text{C-H})''$	1135	0,2	$\delta(\text{C-H})''(29,5) + \delta(\text{C-H})'''(22,9) + \delta \text{ halka } 2(12,7) + \nu(\text{C10=C9})(10,4)$
$\nu(\text{O-C2})$	1118	80,5	$\nu(\text{O-C2})(51,3) + \gamma(\text{C3-H})(22,4) + \nu(\text{C2-C3})(16,9) + \delta(\text{C=O})(16,3)$
$\nu(\text{C6-C3})$	1076	4,9	$\delta(\text{C3-H})(47,0) + \nu(\text{C6-C3})(34,2) + \delta \text{ halka } 3(13,2) + \nu(\text{C5-C6})(12,5) + \delta \text{ halka } 2(11,4)$
$\delta \text{ halka } 3$	1050	13,2	$\delta(\text{C3-H})(83,6) + \delta \text{ halka } 3(22,3)$
$\gamma(\text{C-H})''$	983	0,6	$\gamma(\text{C-H})''(100,0)$
$\gamma(\text{C-H})'''$	962	1,6	$\gamma(\text{C-H})'''(97,3)$

Çizelge 8.18' in devamı

Yaklaşık Tanımlama ^b	Hesaplanan Frekans ^c	Şiddet	PED ^d
δ halka 1	949	26,3	δ halka 1(58,6) + γ(C3-H)(25,6) + ν(C2-C3)(22,9) + ν(C6-C3)(15,1)
ν(C9-C8)	925	0,5	ν(C9-C8)(66,2) + δ(C-H)'(12,9)
γ(C3-H)	920	1,5	γ(C3-H)(53,4) + ν(C3-C4)(13,2) + δ(C4-H)(10,4)
ν(C2-C3)	860	11,8	δ halka 3(28,4) + δ(C3-H)(13,8) + ν(C2-C3)(13,7)
γ(C4-H)	850	55,8	γ(C4-H)(45,1)
ν(C7-C6)	829	2,5	γ(C-H)'(48,7) + ν(C7-C6)(10,0)
γ(C-H)'	780	5,2	γ(C-H)'(36,6) + τ halka 3(11,0)
τ halka 3	742	103,1	τ halka 3(32,0) + ν(C6-O)(21,7) + ν(O-C2)(15,2) + τ halka 2(10,4)
γ(C=O)	732	15,4	γ(C-H)(33,0) + γ(C=O)(20,3) + δ(C=O)(10,2)
γ(C-H)	705	35,6	γ(C-H)(25,7) + γ(C4-H)(13,2)
ν(C10-C5)	691	2,3	δ(C3-H)(16,5) + γ(C=O)(14,4) + ν(C5-C6)(13,3) + γ(C-H)(12,5) + ν(C10-C5)(10,5)
ν(C6-O)	635	26,7	ν(C6-O)(21,8) + δ halka 3''(15,4) + δ halka 3'(15,1)
δ halka 2	573	10,9	δ halka 2(18,1) + τ halka 3(16,1) + δ halka 3''(13,0) + δ halka 3'(12,2) + ν(C7-C6)(10,6)
δ halka 3'	516	2,6	δ halka 3'(33,4) + τ halka 3(15,6) + δ halka 3''(10,9) + ν(C6-O)(10,8)
δ(C=O)	471	15,5	δ(C=O)(19,6) + τ Butterfly 2(16,7) + τ Butterfly 1(13,0)
τ halka 2	463	2,7	τ halka 2(16,4) + τ halka 3(13,6) + τ halka 3''(14,1) + δ(C=O)(11,5) + γ(C=O)(10,0)
δ halka 3''	385	2,9	δ halka 3''(18,6) + ν(C6-C3)(11,9) + τ Butterfly 2(11,3) + τ halka 3'(10,9)
τ halka 3'	350	6,4	τ halka 3'(38,0) + ν(C6-O)(21,9) + δ halka 3''(10,7) + τ halka 3''(10,7)
τ Butterfly 1	304	3,0	τ Butterfly 1(49,6) + τ halka 2(21,0)
τ halka 3''	213	0,4	τ halka 3''(53,0) + τ Butterfly 2(11,8) + τ halka 2(10,7)
τ Butterfly 2	143	1,3	τ halka 1(27,9) + τ Butterfly 2(27,8) + τ halka 3'(21,9)
τ halka 1	106	1,6	τ halka 1(22,6) + τ Butterfly 2(18,0) + τ halka 2(16,1) + τ Butterfly 1(10,8)

^aFrekanslar cm^{-1} , hesaplanan şiddetler km mol^{-1} birimindedir. ν , bağ gerilmesi, δ , bükülme, γ salınım, τ , bükülme. Simetri koordinatların tanımlamaları için Çizelge 8.17' ye, atom numaraları için Şekil 8.16' ya bakınız.

^bTitreşimlerin tanımları, en basit haliyle ve bir çok önemli simetri koordinatlarının denendiği tek bir terimdeki tanımlamanın alındığı yaklaşık tanımlamadır. Detaylı tanımlamalar PED olarak verilmiştir (Çizelgenin son kolonu).

^c Soğurulan bantların teorik kısımları 0,978 skala faktörü ile küçültülmüştür.

^d %10' dan küçük PED'ler alınmamıştır.

8.3. Kumarin Fotokimyasının Mekanizması ve İlgili Moleküllerle Olan Benzerlikleri ve Farklılıkları

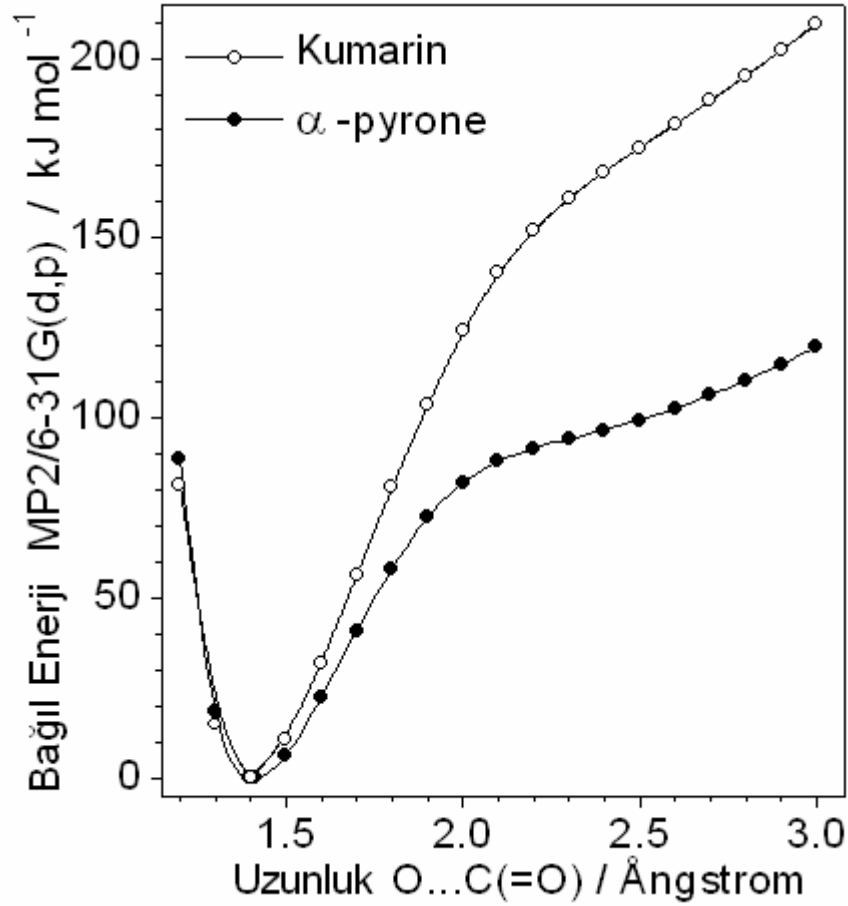
Matriks izole kumarin ve ilgili molekülleri kadar matriks izole gaz kumarinlerin fotokimyasaları arasında bazı ilgi çekici karşılaştırmalar yapılabilir. Yukarıda bahsedildiği gibi matriks izole α -piron ve matriks izole kumarinde UV uyarılma yöntemleri arasında benzerlikler vardır. Diğer taraftan, göze çarpan bir fark şudurki; kumarinin fotokimyasal bölünmesi yalnızca $\lambda > 200$ nm dalga boylu UV uyarmanın üzerinde deneysel olarak başarılı olunabilir. Halbuki, α -pirona açık halka reaksiyonu $\lambda > 337$ nm uyarımla başlar. Bu fark, iki bileşikte en düşük uyarılmış durum ve elektronik taban düzeyi arasındaki enerji aralığı farkı ile açıklanabilir. Kumarinde, iki en düşük tekli durumlar $29100 (\text{n}, \pi^*) \text{ cm}^{-1}$ ve $32800 (\pi, \pi^*) \text{ cm}^{-1}$ (Seixas de Melo, et al., 1994) deki enerjilerde bulunmuştur. α -pirona ilgili bu enerjiler $30200 (\text{n}, \pi^*) \text{ cm}^{-1}$ and $35000 (\pi, \pi^*) \text{ cm}^{-1}$ olarak bulunmuş ve karşılaştırıldığında oldukça yüksek olduğu görülmüştür (Seixas de Melo, et al., 2001). Kumarin molekülünün kırılmaya başladığı $\lambda > 200$ nm enerjisi için ve oda sıcaklığındaki kumarinin UV soğurma spektrumu ile ilgili olarak (Song and Gordon 1970) bu durumun, elektronik uyarılma hedefin yaklaşık 210 nm' de (etonolde) bulunan bantla ilişkili olduğunu söyleyebiliriz. Bu enerji Seixas de Melo ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada da yaklaşık olarak 47600 cm^{-1} , e eşit olduğu ve S_5 enerji düzeyi kadar yüksek olduğu belirtilmiştir (Seixas de Melo, et al., 1994). Böyle yüksek bir uyarılma matriksdeki fotokimyasal işlemlerle başarılı olabilir. Dörtlü tekli durumlar ve beş üçlü durumlar bu seviyenin aşağısındadır. Belirtilen bu durum şu şekilde açıklanabilir:

(i) Ek bir fenil halkası piron alt birimine eklendiğinde S_1 ve S_2 'nin (α -pironla ilgili) çevresindeki kumarinin elektronik durumların yoğunluğunun artışına sebep olur. Kumarinde $S_1(n,\pi^*)$ durumu $T_3(n,\pi^*)$ durumu ile hemen hemen izoenerjiktir (Sırasıyla $29100\pm500\text{ cm}^{-1}$ ve $28000\pm300\text{ cm}^{-1}$; Seixas de Melo, et al., 1994). Bu yakınlık T_2 yolu ile T_1 'e ($22000\pm300\text{ cm}^{-1}$) çok etkin bir sistem içi geçişe ve daha sonrada sönümlere yol açar. En düşük triplet durum, en düşük enerji seviyesi olan ve muhtemelen halka kırılmasını içeren düzeydir.

(ii) Kumarindeki atomların sayısındaki artış α -piron sonuçları ile karşılaştırıldığında, enerjinin ışımsal olmayan dağılma işlemi için yardımcı olan molekül içi titreşim serbestlik derecesinin artışına sebep olur.

(iii) Sterik engeller de halka kırılması reaksiyonun etkinliğini azaltabilir. Ayrıca, Kumarindeki O1-C2 bandının kırılması için potansiyel enerji hesaplandı ve elde edilen sonuç grafiğini Şekil 8.17' de gösterildi. Reaksiyon koordinatı 2 Å ' a yaklaştığında, kumarinin reaktif enerjisi çok daha hızlı artmaya başlar. Bu durum, kumarinin iki komşu hidrojen atomunun (H13 ve H17), O1-C2 uzaklığındaki artışla güçlü bir itici etkileşime girmesi gerçeği ile ilgili olabilir.

(iv) Her iki sistemdeki π -elektron delakolizasyon etkileri farklıdır. α -piron molekülünde, açık halka reaksiyonu, moleküler π -sistemi açısından dengeleyici bir katkı olarak düşünülen çift bağ sayılarının artması ile sonuçlanır. Diğer taraftan, kumarindeki piron alt birim halkasının açılması komşu fenil halkasının π -elektronik sistemini etkiler ve genel olarak kararlı durumu bozan bir etmen olarak ele alınan aromatikliğini kısmen bozar. Aslında kapalı halkaya karşılık gelenlere göreceli olarak iki aynı açık halka türlerinin (keten I) enerjileri, α -piron için 75 kJ mol^{-1} ' e eşit iken (Breda, et al., 2004) kumarinde bu enerji 140 kJ mol^{-1} ' e eşittir.

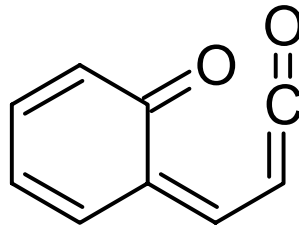


Şekil 8.17. Kumarin ve α -pirondaki C–O α -bağının kırılmasının karşılaştırmalı potansiyel enerji grafiği (Diğer bağ uzunlukları ve valans açıları optimize edilirken, C–O bağ uzunluğu artarak değişti. Basitleştirmek için, iki molekül üzerine düzlemsellik uygulandı. y-ekseni seçilerek her iki kapalı halka türlerinin bağıl enerjileri sıfıra eşitlendi.)

(v) Kumarinde rekabetçi fotoliz işlemler daha kuvvetlidir. Gerçekte, mevcut deneysel veriler, açık halka reaksiyonu (izomerizasyon) ile birlikte, dekarboksilasyon ve dekarbonilasyon reaksiyonlarının da meydana geldiğini göstermektedir. α -pironda açık halka reaksiyonu dekarboksilasyonu oluşturan enerjiden daha düşük uyarılma enerjisinde olduğundan, bu gibi rekabetçi mekanizmalar etkin değildir. Kumarinde

gözlenen üç fotokimyasal kanalın indüksiyonu, farklı işlem türlerini başlatacak yeterli enerjiyi sağlamak amacıyla, molekülün S_5 kadar yüksek bir duruma uyarılmasını gerektirir. α -pirona verilen uyarılma enerjisinin artırılması ile, hem açık halka hem de dekarboksilasyon reaksiyonlarının aynı anda oluşumu ile sonuçlandığına dikkat ediniz (Breda, et al., 2004).

(vi) Farklı fotokanallardaki bu rekabet edilebilirlik farklı bir noktadan da görülebilir. Kumarinin halka açılımı ve dekarbonilasyonu için bir seri potansiyel enerji taramaları yapıldı. Açık halka işlemleri için elde edilen sonuçlar önceden tahmin edilebilir şekildeydi ve α -pironda elde edilen sonuçlara benzerdi. Şekil 8.18' de keten konformasyonun çevresindeki her bir açık halka geometrisi için hiç bir minimum olmadığından, (potansiyel enerji profili için Şekil 8.17' ye de bakınız), kapalı halka kumarin ve açık halka keten I arasındaki geçiş durumu, $O=C=C-H$ grubunun, molekülün gerisi dikkate alındığında, dikey düzlemde yerleşmiş olduğu bir geometriyi gösterir (bkz. Şekil 8.12' deki TS1).



Şekil 8.18. Açık halka keten konformasyonu (Yapı minimum enerjide değil ve molekülün kumarine çok yakın benzerlikte olduğu kabul edilebilir.)

Şaşırtıcı bir şekilde, dekarbonilasyon için bulunan iki geçiş durumu (Şekil 8.12' deki TS2 ve TS3) keten kısmının yerleşimi açısından TS1' e çok benzemektedir. TS1 ile arasındaki önemli farklılıklardan biri, bir yandan TS2 ve TS3' e zıt olarak, diğer yandan ise, molekülün fenil alt biriminin aromatikliğinde yatmaktadır. Ancak, söz konusu geçiş durumları için moleküler geometrilerinin potansiyel enerji düzeyindeki

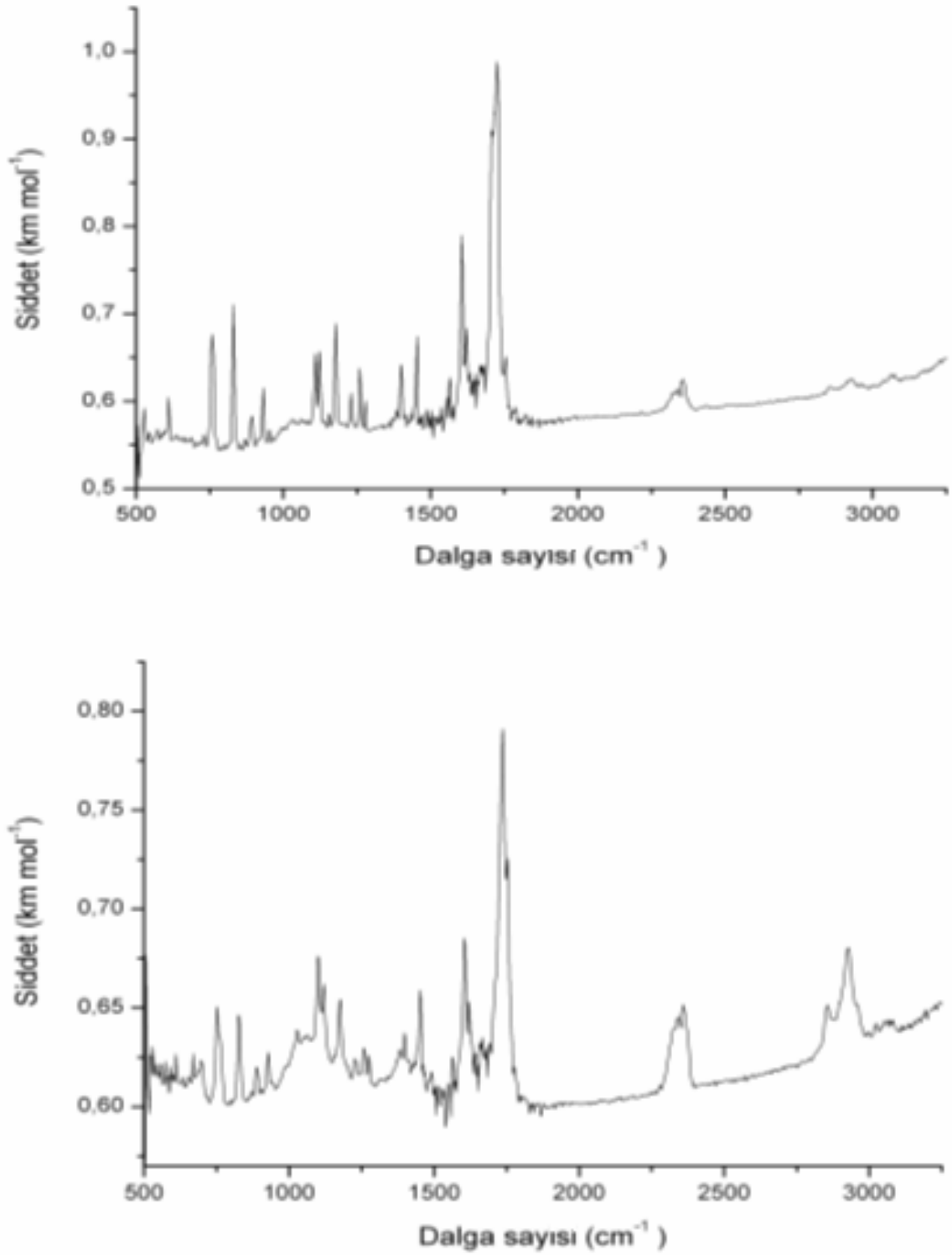
yakınlık, izomerizasyon ve dekarbonilasyon fotokanallarının çevresinde etkin bir “kesişme”nin varlığını ifade etmektedir. Şunu da belirtmek gerekir ki, geçiş durumlarının optimizasyonları elektronik temel durumlarda yapılmıştır. Bununla birlikte, kumarin için bulunan geçiş durumlarının geometrileri, psoralenin alt birimi olan kumarinin S_0 ve S_1 ’ in potansiyel enerji hiper yüzeylerinin konikal kesişimleri olarak bulunan açık halka geometrisine çok yakındır (Tatchen and Marian, 2006). Daha da ilginç, yazarlar Tatchen ve Marian, zamana bağlı DFT yaklaşımlarını kullanarak bu geometrinin optimizasyonundaki zorlukları rapor ettiler. Bu durumda psoralende de, farklı uyarılmış durumların ve farklı ürünlere yol açan geometrik olarak benzer geçiş durumlarının arasında yakınlık olması mümkündür.

vii) Matriks gazı ile çarpışma etkisizleştirmesinin etkileri. Kumarin fotokimyasının gaz fazındaki çalışmalarında (Yatsushashi and Nakashima, 2000) lazer titreşimleri ile oluşan başlangıç orta seviye 570 Torr azotun varlığında hemen etkisizleştirildi. Azotun ilave edilmesi hem benzofuranın oluşumunu ve hem de kumarinin tüketimini etkin olarak önledi. Matriks izolasyon tekniğine bu gözlemi uygularsak, matriks çevresinin UV indükliyen fotokimyasal işlemler için, çok bereketli ve etkin bir sönümleyici olduğu açıkça ortaya çıkar. Ancak, bu sönümleyicilerin bulunmasına rağmen, gaz halindeki kumarinin tersine, matriks izole kumarin fotokimyasal kırılmaya eğilim gösterir. Bu nedenle, yalnız kumarin için değil, genelde, gaz fazının ve matriks izole fotokimyasının daha ayrıntılı karşılaştırmalı analizleri çok ilgi çekici bir çalışma olarak görülmektedir.

8.4. Kumarinin Sıcaklığa Bağlı Spektrumları

Kumarin molekülünün sıcaklığa bağlı IR spektrumları, Portekiz Coimbra Üniversitesi’nde, BOMEM MB-40 FTIR Spektrometresinde ince ve transparen KBr pelletleri hazırlanarak kaydedildi. KBr atmosferdeki suyu absorblaması durumunda iyi bir peletin preslenmesi zorlaştırdığı için bu işlem, hızlı bir şekilde gerçekleştirildi.

Kumarin molekülünün erime sıcaklığı 69-73 °C' dir. Yapılan deneyde kristal haldeki molekülün spektrumları oda sıcaklığından (25 °C' de) başlamak üzere 160 °C' ye kadar (her adımda 10 °C olmak üzere) artırılarak alındı. Kristal haldeki kumarinin ilk spektrumu oda sıcaklığı olan 25 °C' de alındı. Daha sonra önemli değişikliklerin gözlendiği sırasıyla 70 °C (kısmen eriyik halin başladığı durum) ve 110 °C (molekülün sıvı hale geçtiği faz) deki spektrumları verildi. Molekül 160 °C' ye kadar ısıtıldığında, yaklaşık 2340 cm⁻¹ bölgesinde görünen CO₂' e bağlı bantların ortaya çıkmasından dolayı maddenin bozulmaya başladığı görüldü (Şekil 8.19).



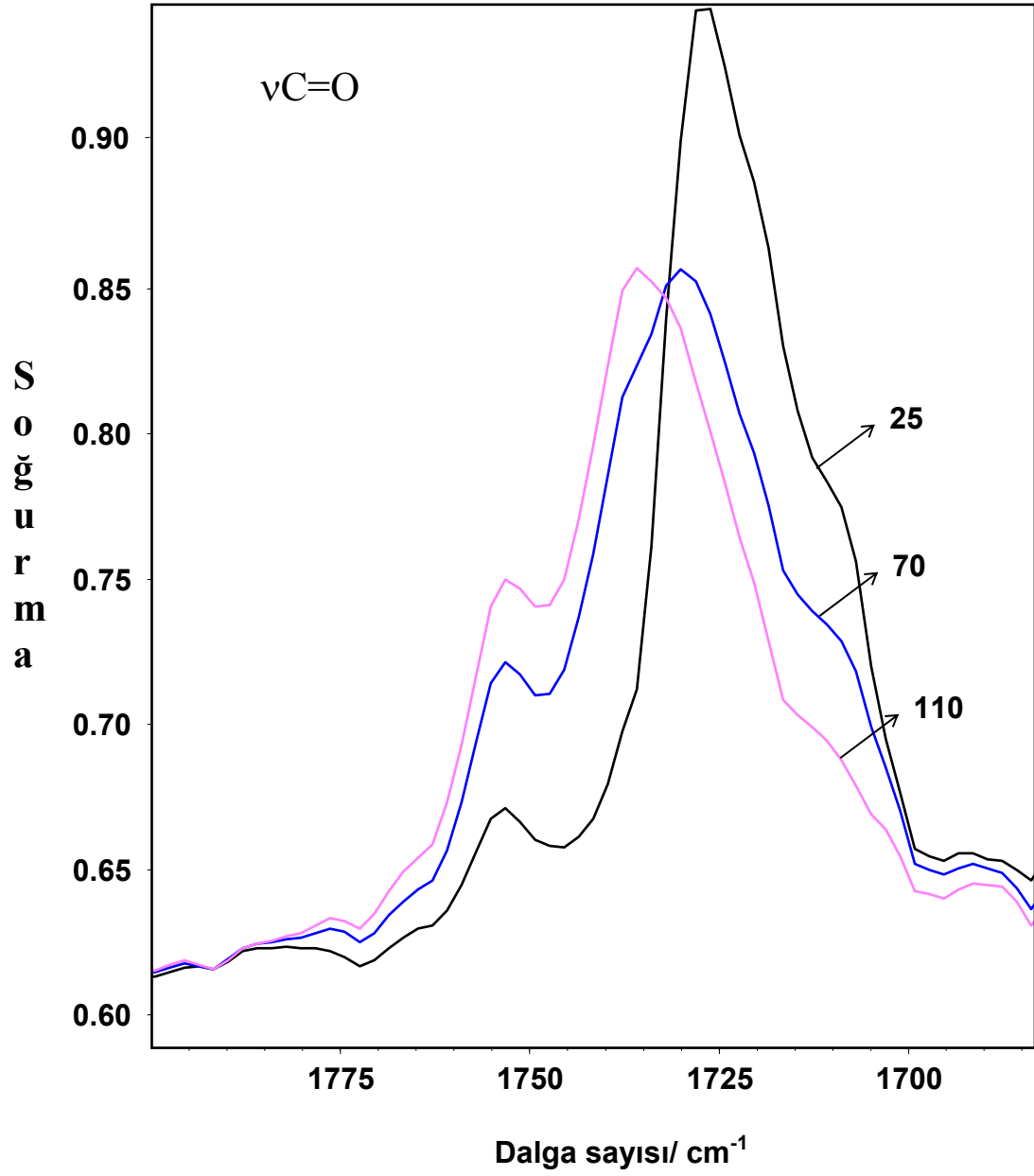
Şekil 8.19. Kumarin molekülün 25 °C (üst spektrum) ve 160 °C (alt spektrum) sıcaklıklardaki spektrumları

8.4.1. Eriyik ve kristal durumdaki kumarin molekülünün IR spektrumunun yapısal yorumu

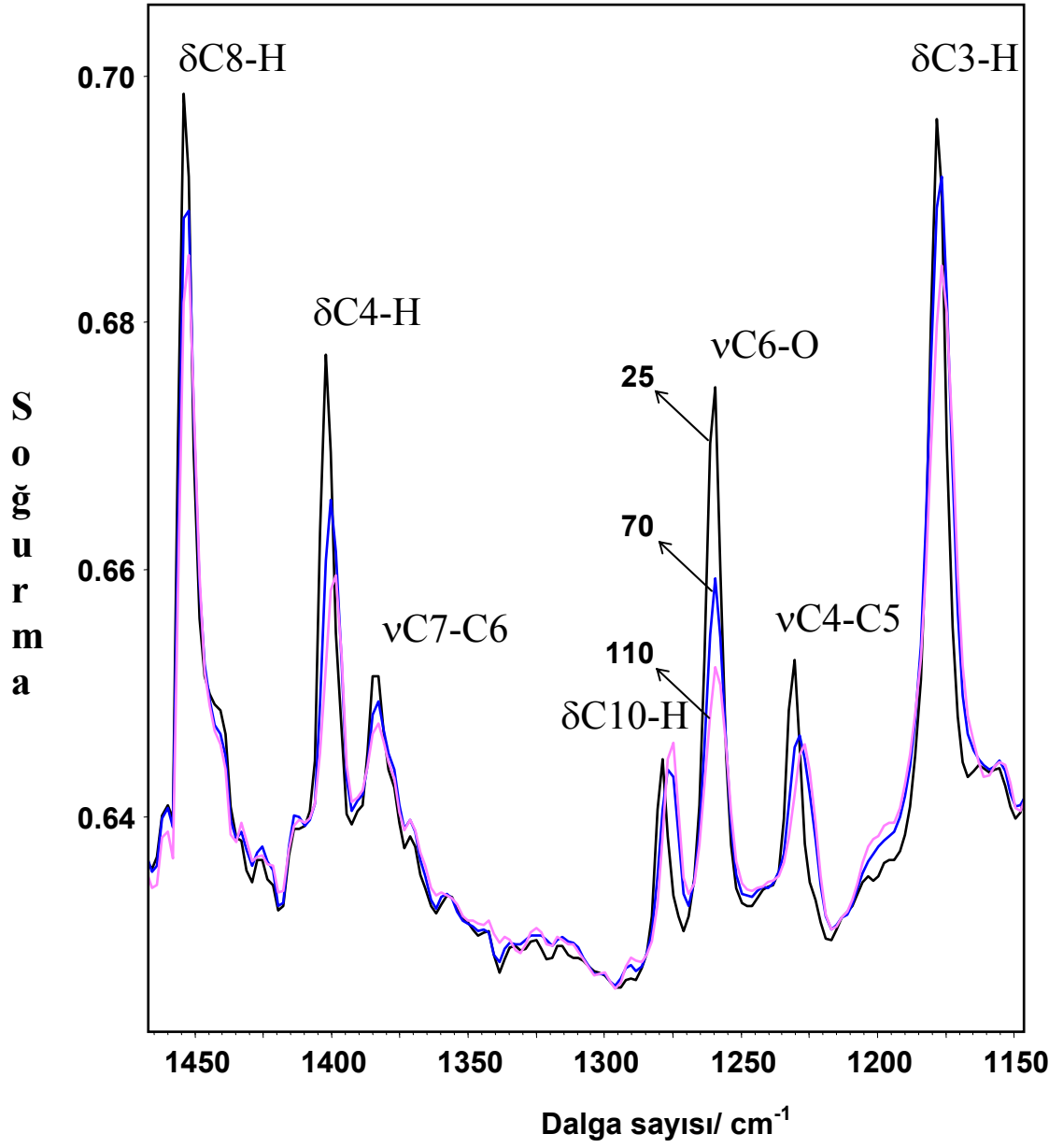
Kumarin kristalinin önemli spektrum değişikliklerinin olduğu sıcaklıklar maddenin 25, 70 ve 110 °C' ye kadar ısıtılması durumunda gözlemlendi. Bu sıcaklıklarda farklı spektral bölgelerdeki önemli spektrum değişikliklerinin gözlemlendiği grafikler Şekil 8.19-22' de verilerek ait olduğu titreşimler belirtildi. Aşağıdaki grafiklerde farklı spektral bölgelerdeki, sıcaklığa bağlı olarak molekülün kristal halden eriyik duruma geçmesiyle meydana gelen spektrum değişimleri şu şekilde açıklanabilir:

- A- Kristal durumunda karbonil gerilme bandının oldukça kırmızıya kaydığını (red shift-batokromik etki) söyleyebiliriz. Bu belirtiler karbonil bağı ve onun çifte bağ karakterinin arttığını gösterir(Şekil 8.20).
- B- Genellikle, başlıca fenil halkasına yerleşen titreşimler yüzünden, bantlar değişen faz ile sadece çok küçük değişimler gösterirler. Bu noktalar faz geçişleri üzerindeki bu parçaların elektronik yapılarındaki küçük değişim noktalarıdır. Şekilde gösterilen $\delta C8-H$ ve $\nu C7-C6$ bant işaretlemeleri bu duruma karşılık gelmektedir (Şekil 8.21).
- C- Kristallenme sırasında $\delta C7-H$ ve $\delta C10-H$ olarak tanımlanan bantların frekansını artıran istisnai bir durum mevcuttur. Hesaplanan PED' lere göre, her iki durum $\delta C7-H$ koordinatından önemli katkılar sağlar. Hidrojen O1 ile, C7 (H14)' e yakın bir şekilde bağlanmıştır. Aşağıda da açıklandığı gibi O1' in elektronik yoğunluğu kristallenme durumundan etkilenir. Sırasıyla, bazı değişimler (H14 ve O1 arasındaki etkileşim değişimleri) $\delta C7-H$ koordinatından gelen büyük katkılar ile iki titreşim modunun frekansında gözlenen değişimlerin orijininde başlar (Şekil 8.22).
- D- İstisna bir durum olmak üzere, önemli bir değişim göstermeyen $\nu C6-O$ bant tanımlaması hariç, diğer bütün bantlar kristalleşme ile değişen piron halkasında

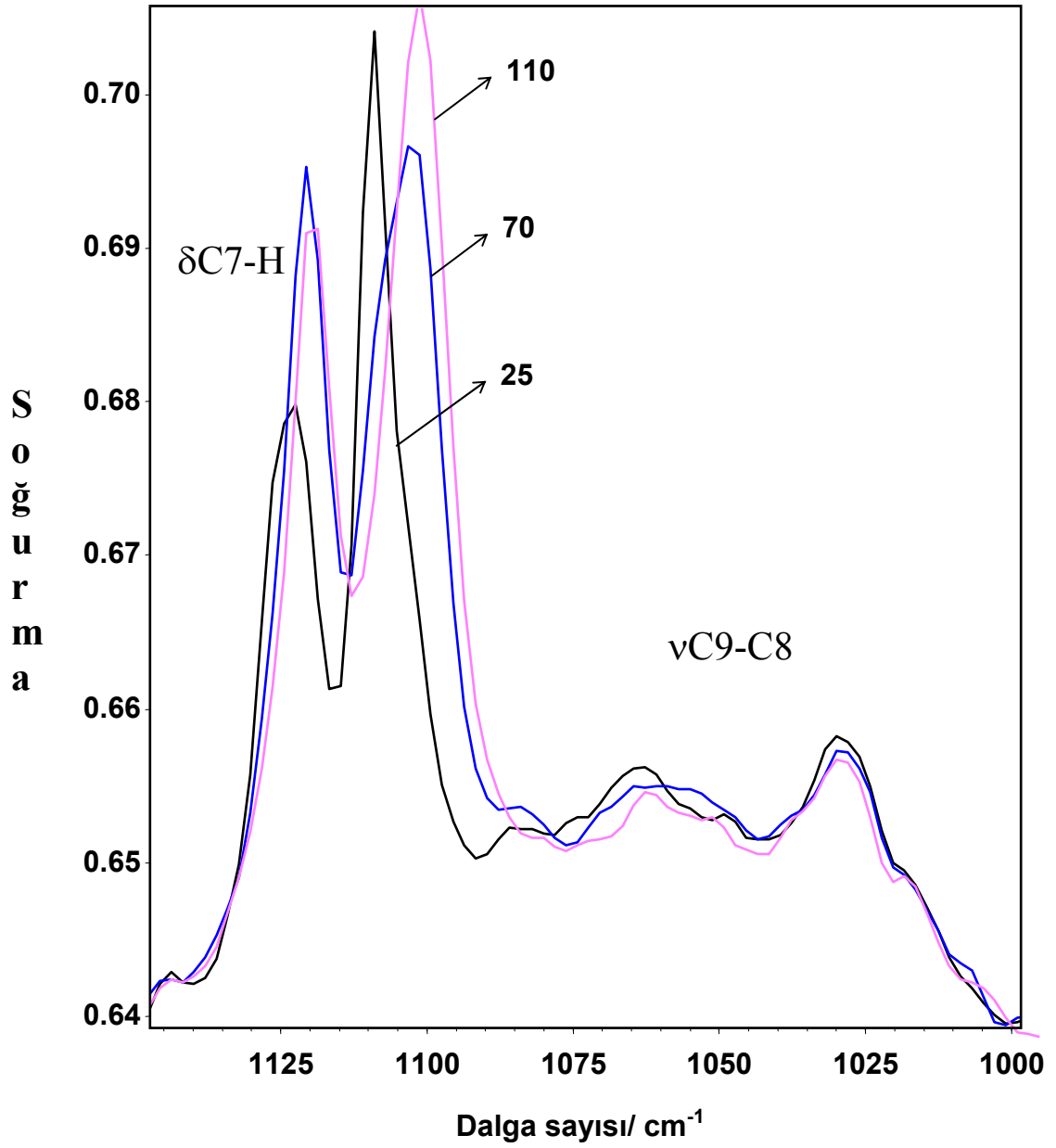
yerleşmişlerdir. Gözlenen değişimler, Şekil 8.5' de gösterildiği gibi, molekülün kanonik form II ve III' ün elektronik tanımına çok önemli katkıları ile uyum içindedir. Bundan dolayı: (i) Hesaplanan PED' lere göre, her ikiside çok büyük katkıya sahip olan ν_{O-C2} ve δ_{Halka2} bantlarının kristalleşmede ν_{O-C2} koordinatından dolayı oldukça maviye kayması (blue shift; hipsokromik etki-kanonik durum II' de belirtilen durum) bu fazın eriyik bileşiktekinden çok daha fazla önemli olduğunu belirtmektedir; (ii) ν_{C2-C3} ' e bağlı bant kristalleşme altında maviye kayar ve bu durumun, kanonik form III aşamasında önemli bir şekilde arttığı görülür; (iii) Kristal durumdaki bileşiğin elektronik yapısındaki bu kanonik form III' ün önemli artışı aynı zamanda $C5-C4(H)-C3-H$ parçasının yapısında da değişikliklere yol açar. Bu parçalardan gelen yüksek derecedeki katkılar, bantlardaki frekans değişimlerinin gözlenmesini doğrulamaktadır (δ_{C4-H} , δ_{C3-H} , ν_{C4-C5} , γ_{C3-H} , Şekil 8. 23) .



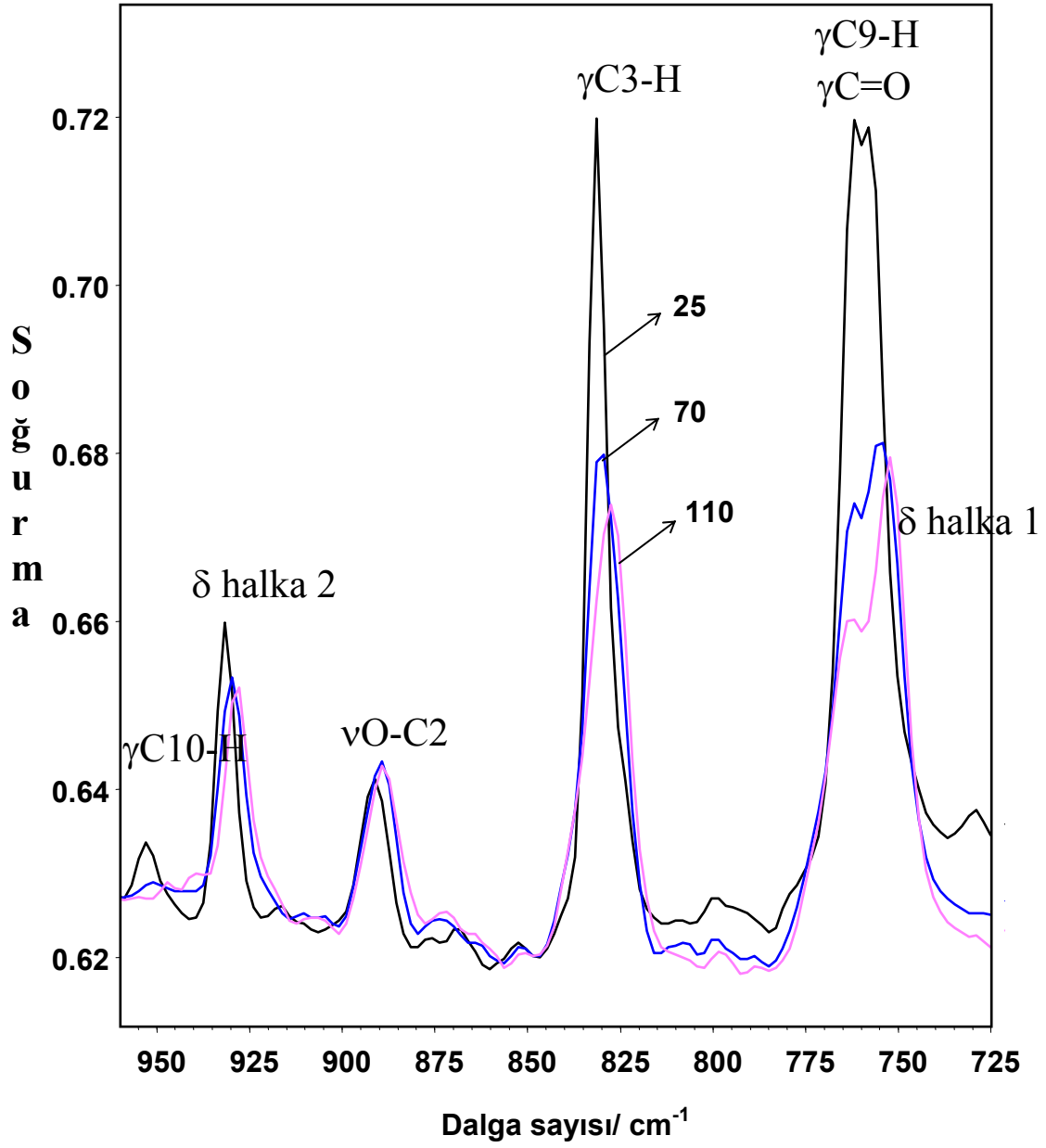
Şekil 8.20. Kumarinin 1800-1675 cm⁻¹ bölgesinde ve 25, 70 ve 110 °C sıcaklıklardaki spektrumu



Şekil 8.21. Kumarinin 1450-1150 cm^{-1} bölgesinde ve 25, 70 ve 110 °C sıcaklıklardaki spektrumu



Şekil 8.22. Kumarinin 1150-1000 cm^{-1} bölgesinde ve 25, 70 ve 110 °C sıcaklıklardaki spektrumu



Şekil 8.23. Kumarinin 950-725 cm^{-1} bölgesinde ve 25, 70 ve 110 °C sıcaklıklardaki spektrumu

9. SONUÇ

Bu çalışmada, 10K' de katı argonda izole edilen kumarin monomerinin ve izomerik türevlerinin yapısı, kırmızı altı spektrumu ve fotokimyası çalışıldı. Bileşiğin kırmızı altı spektrumunun tüm işaretlemeleri başarı ile gerçekleştirildi. Uygun UV ($\lambda > 200$ nm) ışını ile uyarılan molekülün üç ana fotoreaksiyonu içerdiği bulundu. Bunlar;

(a) Dekarboksilasyon ile matriksde kompleks şekilde baskın olarak bulunan bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5,7-tetraene ve CO₂' nin oluşumunu izleyen, Dewar kumarin halka kapaması;

(b) E ve Z formlarında üretilen ve izomerik konjüge ketenin oluşumuna yol açan halka açılması;

(c) [benzofuran + CO] kompleksinin oluşumuna yol açan dedekarbonilasyon ve benzofuranın daha sonraki ayrışmasında elde edilen etinol + benzinin oluşumu olarak belirtilebilir.

(a) ve (b) fotokanallarının, matriks izole α -piron ve onun sülfür bileşikleri için gözlenen sonuçlar ile uyum içinde olduğu görüldü (Breda, et al., 2004; Breda, et al., 2003; Breda, et al., 2004; Breda, et al., 2006). (c) yolu ise UV içeren gaz fazındaki kumarinin fotokimyası ile aynıdır (Yatsushashi and Nakashima, 2000).

Deneysel verilerin yorumları, B3LYP/6-311++G(d,p), MP2/6-31G(d,p) ve MP2/6-311++G(d,p) düzeylerde geniş bir şekilde yapılan hesaplarla desteklendi. Deneysel ve teorik olarak elde edilen sonuçlar, sistematik bir şekilde benzer bileşiklerin (özellikle α -piron) uygun verileri ile karşılaştırıldı. Elde edilen veriler sonucunda, kumarinin piron halkasının, α -pirona göre daha küçük bir π -delokalizasyon gösterdiği ve bu sonucun pirona yapışık fenil halkasından kaynaklandığı bulundu. Kumarin ve α -piron bileşiklerinin Yapısal parametrelerindeki sonuçlar kullanılarak (özellikle bağ

uzunlukları) bu türlerin HOMA indeksleri hesaplandı. Hesaplanan sonuçlar ışığında yapının aromatiklik derecesi hakkında bilgiler verildi.

DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) ve MP2/6-31G(d,p) [bazı durumlarda MP2/6-311++G(d,p)] metodları kullanılarak kumarinin ve fotoürünlerinin yapıları ve titreşim spektrumları hesaplandı. Bu hesapların sonuçlarından;

(i) Matrikste izole edilen kumarinin fotolizi altında, matriks kafesinde oluşan moleküller ile kompleks yapılarının tahmininde MP2 metodu DFT metoduna göre daha başarılı bulundu.

(ii) MP2 metodunun, kumarinin ve fotoürünlerinin düşük frekans bölgelerindeki (1000 cm^{-1} 'in altında) kırmızı altı spektrumları sonuçları, DFT metodunda elde edilen sonuçlardan daha başarılı bulunurken, DFT metodunda ise yüksek frekanslardaki sonuçlar kırmızı altı spektrumlarını belirledi.

Kumarinin Sıcaklığa bağlı olarak KBr' da alınan spektrumlarına ait frekanslar, teorik olarak elde edilen frekanslarının yaklaşık tahmin edilen işaretlemeleri ile benzer sonuçlar verdi.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Almond, M. J. and Downs, A. J., 1989, Adv. Spect., 17, 1-511.
- Andrews, L. and Moskovits, M., 1989, Chemistry and physics of Matrix Isolated Species, North Holland, Amsterdam.
- Arnold, B. R., Brown, C. E. and Luszyk, J., 1993 Solution Photochemistry of 2*H*-Pyran-2-One - Laser Flash-Photolysis with Infrared Detection of Transients, Journal of the American Chemical Society, 115, 1576-1577.
- Atkins, P.W. and Friedman, R.S., 1997, Molecular Quantum Mechanics, Third Edition, Oxford University Press, Malta.
- Baldeschwieler, J.D. and Pimentel, G.C., 1960, J. Chem. Phys., 33, 1008.
- Becke, A. D., 1988, Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic-Behavior, Physical Review A, 38, 3098-3100.
- Bloch, S.C., 1997, Classical and Quantum Harmonic Oscillators, John Wiley and sons, inc, New york.
- Bonneau, R. and Kelly, J. M., 1980, American Chem. Soc., 102, 1220.
- Breda, S., Lapinski, L., Fausto, R. and Nowak, M. J., 2003, Photoisomerization reactions of 4-methoxy- and 4-hydroxy-6-methyl- α -pyrones: An experimental matrix isolation and theoretical density functional theory study, Physical Chemistry Chemical Physics, 5, 4527-4532.
- Breda, S., Lapinski, L., Reva, I. and Fausto, R., 2004, 4,6-dimethyl- α -pyrone: a matrix isolation study of the photochemical generation of conjugated ketene, Dewar valence isomer and 1,3-dimethyl-cyclobutadiene, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 162, 139-151.
- Breda, S., Reva, I., Lapinski, L. and Fausto, R., 2004, Matrix isolation FTIR and theoretical study of α -pyrone photochemistry, Physical Chemistry Chemical Physics, 6, 929-937.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Breda, S., Reva, I., Lapinski, L., Cristiano, M. L. S., Frija, L. and Fausto, R., 2006, Photochemical ring-opening and intramolecular hydrogen shift reactions in sulfur analogues of α -pyrone, *Journal of Physical Chemistry A*, 110, 6415-6425.
- Brown, H. W. , Pimentel, G. C. , 1958, *Journal of Chemical Physics*, 29, 883.
- Bultink, I. E. M., Lems, W. F., Kostense, P. J., Dijkmans, B. A. C. and Voskuyl, A. E., 2005, Prevalence of and risk factors for low bone mineral density and vertebral fractures in patients with systemic lupus erythematosus, *Arthritis and Rheumatism*, 52, 2044-2050.
- Bush, T. E. and Scott, G. W., 1981, Fluorescence of Distyrylbenzenes, *Journal of Physical Chemistry*, 85, 144-146.
- Chapman, O. L., McIntosh, C. L. and Pacansky, J., 1973, Photochemical Transformations. 47. Photochemistry of α -Pyrone in Argon at 8 Degrees K, *Journal of the American Chemical Society*, 95, 244-246.
- Chapman, O. L., McIntosh, C. L. and Pacansky, J., 1973, Photochemical Transformations. 48. Cyclobutadiene, *Journal of the American Chemical Society*, 95, 614-617.
- Chou, P. T., Martinez, M. L. and Studer, S. L., 1992, Studies of $T_2 \rightarrow S_1$ Intersystem Crossing for Coumarins, *Chemical Physics Letters*, 188, 49-53.
- Christie, R. M., 2001, *Colour Chemistry*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.
- Clark, R. J. H. and Hester, R. E, 1976, In *Advances in IR and Raman Spect.*, vol. 12, Chapter 4, John Wiley & Sons, New York.
- Collins, J.B., Schleyer, P.v.R., Binkley, J.S. and Pople, J.A., 1976, *Journal of Chemical Physics*, 64, 5142.
- Corey, E.J., Streith, J., 1964, *Journal American Chemical Society*, 86 (5), 950.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Cussans, N. J. and Huckerby, T. N., 1975, Carbon-13 NMR Spectroscopy of Heterocyclic Compounds. II. A 20 MHz Study of Chemical Shifts and Carbon-Proton Coupling Constants for Coumarin and Some Bromocoumarins, *Tetrahedron*, 31, 2587-2590.
- D'Auria, M. and Racioppi, R., 2004, The photodimerisation of coumarin, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163, 557-559.
- Drago, R.S., 1992, *Physical Methods for Chemists*, 2nd. Edition, Saunders College Publishing.
- Dubost, H. and Abouaf-Marguin, L., 1972, Infrared Spectra of Carbon Monoxide Trapped in Solid Argon. Double-Doping Experiments with H₂O, NH₃ and N₂. *Chemical Physics Letters* 17, 269-273.
- Dunkin, R. I., 1998, *Matrix isolation Techniques*, Oxford University Press.
- Ernst, L., 1976, ¹³C NMR Spectroscopy of Polycyclic Aromatics. VI. Coumarin and Methylcoumarins, *Journal of Magnetic Resonance*, 21, 241-246.
- Erdik, E., 1993, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Büro Kitabevi.
- Fausto, R., 1987, Ph.D. Thesis, The University Chemical Department, P-3049, Coimbra.
- Fausto, R., Teixeira-Dias J.J.C., Carey P.R., 1989, *Journal of Molecular Structure*, 212, 61.
- Fausto, R., Batista de Carvalho L.A.E., Teixeira-Dias J.J.C., Ramos M.N., 1989, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 85, 1945
- Fausto, R., Teixeira-Dias J.J.C., Carey, P.R., 1991, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 2471.
- Fausto, R., Teixeira-Dias, J.J.C., Tonge, P.J., Carey, P.R., 1994, *Journal of Molecular Structure.*, 324, 113.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Fausto, R., Martins, A.G., TeixeiraDias, J.J.C., Tonge, P.J., Carey, P.R., 1994, Journal of Molecular Structure, 323, 59.
- Fausto, R., Martins, A.G., TeixeiraDias J.J.C., Tonge, P.J., Carey, P.R., 1994, J. Phys. Chem., 98 , 3592.
- Fausto, R., Martins, A.G., TeixeiraDias, J.J.C., Tonge, P.J., Carey, P.R., 1994, J.Mol.Struct., 323, 59.
- Fausto, R., Kulbida, A., Schrems, O., 1995, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 91, 3755.
- Fausto, R., 1996, NATO ASI Series, Low Temperature Molecular Spectroscopy, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht.
- Fausto, R., Quinteiro, G.and Breda, S., 2001, Vibrational spectroscopy and ab initio MO study of the molecular structure and vibrational spectra of α - and γ -pyrones, Journal of Molecular Structure, 598, 287-303.
- Ferraro, J. R. and Basile, L. J., 1979, In Fourier Transform Infrared Spect., Vol. 2., Academic Press, New York.
- Foresman, J. B.and Frish, E. M., 1996, Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods, Second Edition, Gaussian Inc., U.S.A.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E, Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Zakrzewski, V. G., Montgomery, Jr. J. A., Stratmann, R. E., Burant, J. C., Dapprich, S., Millam, J. M., Daniels, A. D., Kudin, K. N., Strain, M. C., Farkas, O., Tomasi, J., Barone, V., Cossi, M., Cami, R., Mennucci, B., Pomelli, C., Adamo, C., Clifford, S., Ochterski, J., Petersson, G. A., Ayala, P. Y., Cui, Q., Morokuma, K., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Cioslowski, J., Ortiz, J. V., Baboul, A. G., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Gomperts, R., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Andres, J. L., Gonzalez, C., Head-Gordon, M., Replogle, E. S. and Pople, J. A., 1998, Gaussian 98 and Gaussian 03, Gaussian, Inc., 2003, Pittsburgh, PA.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Fylaktakidou, K. C., Hadjipavlou-Litina, D. J., Litinas, K. E. and Nicolaides, D. N., 2004, Natural and synthetic coumarin derivatives with anti-inflammatory / antioxidant activities, *Current Pharmaceutical Design*, 10, 3813-3833.
- Gacche, R. N., Gond, D. S., Dhole, N. A. and Dawane, B. S., 2006, Coumarin Schiff-bases: As antioxidant and possibly anti-inflammatory agents, *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 21, 157-161.
- Graber, D. R., Grimes, M. W. and Haug, A., 1969, Electron Paramagnetic Resonance Studies of the Triplet State of Coumarin and Related Compounds, *Journal of Chemical Physics*, 50, 1623-1626.
- Guthrie, J.P., Mc Intosh, C.L., de Mayo, P., 1970, *Can. J. Chem.* 48(2), 237.
- Hammond, G. S., Stout, C. A. and Lamola, A. A., 1964, Mechanisms of Photochemical Reactions in Solution. XXV. The Photodimerization of Coumarin, *Journal of American Chemical Society*, 86, 3103-3106.
- Harrigan, E. T., Chakrabarti, A. and Hirota, N., 1976, Single Crystal EPR, Zero-Field ODMR, and Phosphorescence Studies of the T₁ State of Coumarin, *Journal of the American Chemical Society*, 98, 3460-3465.
- Hartree, D.R., 1930, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24 (1928) 328. V.A. Fock, *Z. Phys.*, 15, 126.
- Hehre, W.J., Stewart, R.F. and Pople, J.A., 1969, *J. Chem. Phys.*, 51, 2657.
- Hehre, W.J., Radom, L., Schleyer, P.v.R. and Pople, J.A., 1986, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York.
- Hendricson, J. B., Cram, D.J., Hammond, G. S., 1970, *Organic Chemistry*, Third Edition, Mc Graw Hill Kogakusha Ltd.
- Hirsh, J., Dalen, J. E., Anderson, D. R., Poller, L., Bussey, H., Ansell, J. and Deykin, D., 2001, Oral anticoagulants: Mechanism of action, clinical effectiveness, and optimal therapeutic range, *Chest*, 119, 8-21.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hohenberg, P. Kohn, W. 1964, Phys Rev., 136, 3864-71.
- Hsieh, T. J., Su, C. C., Chen, C. Y., Liou C. H. and Lu, L. H., 2005, Using experimental studies and theoretical calculations to analyze the molecular mechanism of coumarin, *p*-hydroxybenzoic acid, and cinnamic acid, Journal of Molecular Structure, 741, 193-199.
- Huertas, O., Poater J., Fuentes-Cabrera, M., Orozco, M., Solà, M. and Luque, F. J., 2006, Local Aromaticity in Natural Nucleobases and Their Size-Expanded Benzo-Fused Derivatives, Journal of Physical Chemistry, A 110, 12249-12258.
- Irikura, K.K. and Frurip, D.J., 1998, Computational Thermochemistry: Prediction and Estimation of Molecular Thermodynamics (ACS Symposium Series 677), American Chemical Society, Washington, DC, 142-161.
- Ivanov, A. Y., Plokhotnichenko, A. M., Radchenko, E. D., Sheina, G. G. and Blagoi, Y. P., 1995, FTIR spectroscopy of uracil derivatives isolated in Kr, Ar and Ne matrices: matrix effect and Fermi resonance. Journal of Molecular Structure, 372, 91-100.
- Jacox, M.E. , 2002, The Spectroscopy of Molecular Reaction Intermediates Trapped in the Solid Rare Gases, Chem. Soc. Rev., 31, 108-115.
- Jensen F., 1999, Introduction to Computational Chemistry, John Willey & Sons, England.
- Kabanov, A.V., Komarov, V.M., Yakushevich, L.V. and Teplukhin, A.V., 2004, Low-frequency intra- and intermolecular vibration modes of H-bonded nucleobases in oligonucleotide double helices and hydrated nucleotide duplex: Application of the PM3 method, Int. J. Quant. Chem., 100, 595-609.
- Kashman, Y., Gustafson, K. R., Fuller, R. W., Cardellina, J. H., McMahon, J. B., Currens, M. J., Buckheit, R. W., Hughes, S. H., Cragg, G. M. and Boyd, M. R., 1992, HIV Inhibitory Natural-Products. 7. The Calanolides, a Novel HIV-Inhibitory Class of Coumarin Derivatives from the Tropical Rainforest Tree, *Calophyllum-Lanigerum*, Journal of Medicinal Chemistry, 35, 2735-2743.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Katagi, T., 2005, Semi-empirical AM1 and PM3 calculations of five- and six-coordinate oxo iron (IV) porphyrin complexes, *Journal of Molecular Structure (THEOCHEM)*, 728, 49-56.
- Keresztury, G. and Jalsovszky, G., 1971, An alternative Calculation of the Vibrational Potential Energy Distribution, *Journal of Molecular Structure*, 10, 304-305.
- Kettle, S.F.A., 1995, *Symmetry and Structure*, JohnWiley and Sons, England.
- Kim, H.-C., Kreiling S., Greiner A. and Hampp N., 2003, Two-photon-induced cycloreversion reaction of coumarin photodimers, *Chemical Physics Letters*, 372, 899-903.
- Klessinger, M., Michl, J., 1995, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH, New York, Chapter 7.2.1, p. 380
- Kohn ,W, Sham, L.J. 1965, *Phys. Rev.*, 140 A, 1133.
- Kovac, B. and Novak, I., 2002, Electronic structure of coumarins, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 58, 1483-1488.
- Kruszewski, J. and Krygowski, T. M., 1972, Definition of Aromaticity Basing on the Harmonic Oscillator Model, *Tetrahedron Letters*, 13, 3839-3842.
- Krygowski, T. M., 1993, Crystallographic Studies of Intermolecular and Intramolecular Interactions Reflected in Aromatic Character of π -Electron Systems, *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 33, 70-78.
- Krygowski, T. M. and Cyranski, M., 1996, Separation of the energetic and geometric contributions to the aromaticity of π -electron carbocyclics, *Tetrahedron*, 52, 1713-1722.
- Krygowski, T. M. and. Cyranski, M. K., 2001, Structural aspects of aromaticity, *Chemical Reviews*, 101, 1385-1419.
- Kulbida, A., Ramos, M. N., Rasanen, M., Nieminen, J., Schrems, O., Fausto, R., 1995, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91, 1571.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kumar, S., Giri, R., Mishra, S. C. and Machwe, M. K., 1995, Photophysical Characteristics of the Laser-Dye 7-Dimethylamino Cyclopenta[c]Coumarin, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 51, 1459-1467.
- Kurita, N. and Sekino, H., 2001, *Chem. Phys. Letter.*, 348, 139.
- Kurochkin, D. V., Naraharisetty, S. R. G. and Rubtsov, I. V., 2005, Dual-frequency 2D IR on interaction of weak and strong IR modes, *Journal of Physical Chemistry A*, 109, 10799-10802.
- Kuş N., 1998, Hoffman Diam Tipi Klatratların İnfrared Spektroskopisinde İncelenmesi, Yüksek lisans Tezi.
- Langreth, D. C. and Perdew, 1980, *J. P. Phys. Rev.*, B 21, 5469.
- Langreth, D. C. and Mehl, M. J., 1983, *Phys. Rev.*, B 28, 1809.
- Landau, L. D. and Lifshitz, E.M., 1977, *Quantum Mechanics Pergamon Press*, Third Edition.
- Lapinski, L., Nowak, M. J., Les, A. and Adamowicz, L., 1994, *Ab Initio* Calculations of IR Spectra in Identification of Products of Matrix Isolation Photochemistry: Dewar Form of 4(3*H*)-Pyrimidinone, *Journal of American Chemical Society*, 116, 1461-1467.
- Leach, R. A., 1996, *Molecular Modeling*, Longman.
- Lee, C. T., Yang, W. T. and Parr, R. G., 1988, Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron-Density, *Physical Review B*, 37, 785-789.
- Levine, I. N., 1991, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey.
- Lewis, G. N., Lipkin D., Magel, T. T., 1942, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 3005.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lopes, S., Gomez-Zavaglia, A., Lapinski, L. and Fausto, R., 2005, Conformational flexibility, UV-induced decarbonylation, and FTIR spectra of 1-phenyl-1,2 propanedione in solid xenon and in the low temperature amorphous phase, *Journal of Physical Chemistry A*, 109, 5560-5570.
- Lozynski, M., Rusinska-Roszak, D. and Mack, H. G., 1997, *J. Phys. Chem.*, 101A, 1542.
- Maeda, M., 1984, *Laser Dyes*. Academic Press, New York.
- Maier, G., Hartan, H. G. and Sayrac, T., 1976, Small Rings .18. Cyclobutadiene - Square Singlet Molecule, *Angewandte Chemie-International Edition in English* 15, 226-228.
- Mantulin, W. W. and Song, P. S., 1973, Excited-States of Skin-Sensitizing Coumarins and Psoralens. Spectroscopic Studies, *Journal of the American Chemical Society*, 95, 5122-5129.
- Meier, R. J. and Koglin, E., 2002, *Chem. Phys. Letter.*, 353, 239.
- Meier, R. J., 2003, *Comput. Mater. Sci.*, 27, 219.
- McCarthy, P. K. and Blanchard, G. J., 1993, AM1 Study of the Electronic Structure of Coumarins, *Journal of Physical Chemistry*, 97, 12205-12209.
- Miaskiewicz, K. and Smith, D. A., 1997, *Chem. Phys. Letter.*, 270, 376.
- Moore, W. J., 1972, *Physical Chemistry*, Longman, Fifth edition.
- Morzyk-Ociepa, B., Nowak, M. J. and Michalska, D., 2004, Vibrational spectra of 1-methylthymine: matrix isolation, solid state and theoretical studies, *Spectrochim. Acta*, 60A, 2113-2123.
- Möller, C. and Plesset, M. S., 1934, *Phys. Rev.*, 46, 618.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Munshi, P. and Row, T. N. G., 2005, Exploring the lower limit in hydrogen bonds: Analysis of weak C-H ... O and C-H ... π , interactions in substituted coumarins from charge density analysis, *Journal of Physical Chemistry A*, 109, 659-672.
- Nieminen, J., Pettersson M., Rasanen M., 1993, *J.Phys. Chem.*, 97, 10925
- Niño, A., Muñoz-Caro, C. and Senent, M. L., 2000, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 530, 291.
- Norman, I. and Porter G., 1954, *Nature*, 174, 508.
- Novak, I. and Kovac, B., 2000, UV photoelectron spectroscopy of coumarins, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 113, 9-13.
- Nyquist, R. A. and Settineri, S. E., 1990, Infrared Study of Coumarin in Different Solvent Systems, *Applied Spectroscopy*, 44, 791-796.
- O'Reilly, R. A., 1967, Studies on Coumarin Anticoagulant Drugs - Interaction of Human Plasma Albumin and Warfarin Sodium, *Journal of Clinical Investigation*, 46, 829-837.
- Özkütük, Y. M., 2005, Biyolojik Aktivlik Gösteren Ditiyookzamid ve Tiyoasetik Asitin Düşük Sıcaklıkta Matriks İzolasyonu, IR spektroskopisi ve Fotokimyasının Deneysel ve Teorik İncelenmesi, Doktora Tezi.
- Pasha, F. A., Srivastava, H. K. and Singh, P.P., 2005, QSAR study of estrogens with the help of PM3-based descriptors, *Int. J. Quant. Chem.*, 104, 87.
- Parr, R. G. and Yang, W., 1989, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford.
- de Paula, R., da Hora Machado, A. E. and de Miranda, J. A., 2004, 3-Benzoxazol-2-yl-7-(N,N-diethylamino)-chromen-2-one as a fluorescence probe for the investigation of micellar microenvironments, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 165, 109-114.
- Perdew, J. P. and Wang, Y. , 1986, *Phys. Rev.*, B 33, 8800-8822.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Pérez-Jiménez, A. J., Sancho-García, J. C. and Pérez-Jordá, J.M., 2005, Conformational Analysis of 2,2'-bifuran: Correlated High-level Ab initio and DFT Results, *J. Chem. Phys.*, 123, 134309.
- Perutz, R. N., 1985, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C. Phys. Chem.* 82, 157-191.
- Pimentel G. C., Whittle E., Dows D. A., 1954, *J. Chem. Physics*, 22, 1943.
- Pong, R. G. S. and Shirk, J. S., 1973, Photochemistry of α -Pyrone in Solid Argon, *Journal of the American Chemical Society*, 95, 248-249.
- Pong, R. G. S., Huang, B. S., Lauren, J. and Krantz, A., 1977, Cyclobutadiene. 3. Photolysis of Matrix-Isolated ^{13}C -Labeled Bicyclopentanones. *Journal of the American Chemical Society* 99, 4153-4154.
- Preat, J., Jacquemin, D., Perpète, E.A., 2005, *Chem. Phys. Lett.*, 415, 20.
- Pulay, P., Fogarasi, G., Pang, F. and Boggs, J. E., 1979, Systematic ab initio Gradient Calculation of Molecular Geometries, Force Constants, and Dipole Moment Derivatives, *Journal of the American Chemical Society*, 101, 2550-2560.
- Raika, U. S., Renuka, C. G., Nadaf, Y. F. and Mulimani, B. G., 2006, Steady-state, time-resolved fluorescence polarization behaviour and determination of dipole moments of coumarin laser dye, *Journal of Molecular Structure*, 787, 127-130.
- Rappé, A. K. and Bernstein, E. R., 2000, *J. Phys. Chem.*, 104A, 6117.
- Sirois, S., Proynov, E.I., Nguyen, D. T. and Salahub, D. R., 1997, *J. Chem. Phys.*, 107, 6770.
- Redington, R. L., 1998, State-specific vibrational anharmonicities in cyclobutadiene and evidence for fast automerization by $^{12}\text{C}_4\text{H}_4$, *Journal of Chemical Physics*, 109, 10781-10794.
- Reichen, W., 1977, Thermal Benzoxazinone-Benzoxazole Conversion, a Re-Execution of a Mass-Spectrometric Decay by Thermolysis, *Helvetica Chimica Acta*, 60, 186-190.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Reva, I. D., Stepanian, S. G., Adamowicz, L. and Fausto, R., 2001, Combined FTIR matrix isolation and ab initio studies of pyruvic acid: Proof for existence of the second conformer, *Journal of Physical Chemistry A*, 105, 4773-4780.
- Sancho-García, J. C. and Karpfen, A., 2005, *Chem. Phys. Letter.*, 411, 321.
- Schachtschneider, J. H., 1969, Technical Report, Shell Development Co., Emeryville, CA.
- Seixas de Melo, J. S., Becker, R. S. and Maçanita, A. L., 1994, Photophysical Behavior of Coumarins as a Function of Substitution and Solvent: Experimental Evidence for the Existence of a Lowest Lying $^1(n,\pi^*)$ State, *Journal of Physical Chemistry*, 98, 6054-6058.
- Seixas de Melo, J. S., Quinteiro, G., Pina, J., Breda, S. and Fausto, R., 2001, Spectroscopic characterization of α - and γ -pyrones and their substituted 4-hydroxy and 4-methoxy derivatives: an integrated infrared, photophysical and theoretical study, *Journal of Molecular Structure*, 565, 59-67.
- Smyth, W. F., Ramachandran, V. N., Hack, C. J., Joyce, C. and O'Kane, E., 2006, A study of the analytical behaviour of selected synthetic and naturally occurring coumarins using liquid chromatography, ion trap mass spectrometry, gas chromatography and polarography and the construction of an appropriate database for coumarin characterisation, *Analytica Chimica Acta*, 564, 201-210.
- Song, P. S. and Gordon, III W. H., 1970, A Spectroscopic Study of the Excited States of Coumarin, *Journal of Physical Chemistry*, 74, 4234-4240.
- Spath, E. and Pailer, M., 1936, Synthese des Xanthotoxins (XVII. Mitteil. über natürliche Cumarine). *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 69B, 767-770.
- Spath, E. and Keszler, F., 1937, Zur Konstitution des Ammoresinols (XXXIII. Mitteil. über natürliche Cumarine), *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 70B, 1679-1680.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Spath, E., Wessely, F. and Kubiczek, G., 1937, Synthese des Bergaptens (XXIV. Mitteil. über natürliche Cumarine). Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 70B, 478-479.
- Szabo, A. and Ostlund, N. S., 1989, Modern Quantum Chemistry, McGraw-Hill, New York.
- Tatchen, J. and Marian, C. M., 2006, Vibronic absorption, fluorescence, and phosphorescence spectra of psoralen: a quantum chemical investigation, Physical Chemistry Chemical Physics, 8, 2133-2144.
- Teixeira Dias, J. J. C. and Fausto, R., 1987, Rev.Port.Quim., 29 47.
- Teixeira Dias, J. J. C., Batista de Carvalho L. A. E., Fausto, R., 1991, J.Comput.Chem., 12, 1047.
- Thrush, B. A., 1981, Acc. Chem. Res., 116, 116.
- Tokumaru, K. and Coyle, J. D., 1992, A Collection Of Experiments For Teaching Photochemistry, Technical Report, 1365.
- Turro, N. J., 1991, Modern Molecular Chemistry, University Science Book, Sausalito, California, , Chapter 13, 526.
- Uesugi, Y., Mizuno, M., Shimojima, A. and Takahashi, H., 1997, Transient resonance Raman and *ab initio* MO calculation studies of the structures and vibrational assignments of the T₁ state and the anion radical of coumarin and its isotopically substituted analogues, Journal of Physical Chemistry A, 101, 268-274.
- Umar, Y., Jimoh, T. and Morsy, M. A., 2005, J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 725, 157.
- van Mourik, T., Karamertzanis, P. G. and Price, S. L., 2006, J. Phys. Chem., 110A, 8.
- van Zee, L., Skillman, E. D. and Haynes, M. P., 2006, Oxygen and Nitrogen in Leo A and GR 8, Astrophys. J., 637, 269-282.
- Whittle, E., Dows, D. A. and Pimentel, G. C., 1954, J. Chem. Phys., 22, 1943.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Woodward, L. A., 1972, Introduction to the theory of molecular vibrations and vibrational spectroscopy, Oxford at the Clarendon Press.
- Yatsushashi, T. and Nakashima, N., 2000, Hot molecule as an intermediate in multiphoton reaction: Two-photon decarbonylation of coumarin, *Journal of Physical Chemistry A*, 104, 1095-1099.
- Yoshida, H., Harada, T. and Matsuura, H., 1997, Infrared spectroscopic evidence for an attractive intramolecular 1,5-CH $\cdots$ O interaction in 1-methoxy-2 (methylthio)ethane, *J. Mol. Struct.*, 413, 217.
- Zhao, H., Neamati, N., Hong, H., Mazumder, A., Wang, S. M., Sunder, S., Milne, G. W. A., Pommier, Y. and Burke, T. R., 1997, Coumarin-based inhibitors of HIV integrase, *Journal of Medicinal Chemistry*, 40, 242-249.

NİHAL KUŞ

1965 yılında Eskişehir’ de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Eskişehir’ de tamamladı. Anadolu Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde lisans eğitimini tamamladıktan sonra 1995 yılında Anadolu Üniversitesi Bilecik Meslek Yüksek Okulunda Öğretim Görevlisi olarak iş hayatına başladı ve aynı sene Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Atom ve Molekül Fiziği Dalında Yüksek Lisansa Başladı. 1998 yılında yüksek lisansını bitirdikten sonra Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünde görevine devam etti. Halen Anadolu Üniversitesi Fizik Bölümünde öğretim görevlisi olup, Levent ve Cengiz adında iki oğlu vardır.