

**(Orto-, Meta-, Para- KARBAMOİLFENİL) BORONİK ASİT MOLEKÜLERİN
YAPISI VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ
KONFORMASYONEL ETKİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

**Ali ALTUN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Güventürk UĞURLU**

**HAZİRAN – 2023
KARS**



T.C.
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI



(*Orto-, Meta-, Para-* KARBAMOİLFENİL) BORONİK ASİT
MOLEKÜLERİN YAPISI VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ
ÜZERİNDEKİ KONFORMASYONEL ETKİNİN TEORİK OLARAK
İNCELENMESİ

Ali ALTUN
YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Güventürk UĞURLU

HAZİRAN – 2023
KARS

T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Ali ALTUN'un Dr. Öğr. Üyesi Güventürk UĞURLU danışmanlığında yüksek lisans tezi olarak hazırladığı “(orto-, meta-, para-karbamoilfenil) boronik asit molekülerin yapısı ve elektronik özellikleri üzerindeki konformasyonel etkinin teorik olarak incelenmesi” adlı bu çalışma, yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri üyeleri tarafından Lisansüstü Eğitim Öğretim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy birliği ile kabul edilmiştir.

23 / 06 / 2023

Adı ve Soyadı

İmza

Başkan : Prof. Dr. Engin ATEŞER

Üye : Doc. Dr. Gökhan BİLİR

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Güventürk UĞURLU

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun .. . / . . / 2023 gün ve ... / sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fikret AKDENİZ

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dökümanların akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Ali ALTUN

23/ 06 /2023

ÖZET

(Yüksek Lisans Tezi)

(*Orto-, Meta-, Para-* KARBAMOİLFENİL) BORONİK ASİT
MOLEKÜLERİN YAPISI ve ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ
KONFORMASYONEL ETKİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

Ali ALTUN

Kafkas Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Güventürk UĞURLU

Bu tez çalışmasında (karbamoilfenil) boronik asit türevlerinden oluşan; (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit (**I**), (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit (**II**), (*p*-karbamoilfenil) boronik asit (**III**) molekülerinin serisi üzerinde çalışılmıştır. İncelenen molekülerin potansiyel enerji yüzeyleri DFT/B3LYP/6-31+G(d) yöntemi ile hesaplanmıştır. Her bir molekül için, elde edilen en düşük enerji konformasyonlar hem Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT/B3LYP) hem de ab initio Hartree-Fock (HF) metotları ve 6-311+G(2d,p) temel seti kullanılarak optimize edilmiştir. Çalışılan molekülerin elektronik enerjisi, titreşim frekansı, dipol moment (μ), polarizebilite (α), hiperpolarizebilite (β), en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) değerleri her iki yöntemde hesaplanmıştır. Molekül **I**, **II** ve **III**'ün dipol moment değerleri DFT/B3LYP/6-311+G(2d,p) metot ve temel seti ile sırasıyla 4.32, 3.41 ve 2.56 Debye ve HF/6-311+G(2d,p)'de ise 4.06, 3.61 ve 2.48 Debye olarak hesaplandı. (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit (**I**), (*m*-Karbamoilfenil)

boronik asit (II), (*p*-karbamoilfenil) boronik asit (III) moleküllerinin toplam enerji dağılımları (TED) VEDA 4f programı kullanılarak yapıldı. Teorik olarak hesaplanan yapı parametre değerleri literatürdeki deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Tüm hesaplama çalışmaları GAUSSIAN 09W programı ile yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: (*o*-,*m*-,*p*-Karbamoilfenil) boronik asit, Potansiyel Enerji Yüzeyi (PEY), DFT, HF, HOMO-LUMO.

2023, 108 Sayfa



ABSTRAT

(M. Sc. Thesis)

THEORETICAL INVESTIGATION OF THE CONFORMATIONAL EFFECT ON THE STRUCTURE AND ELECTRONIC PROPERTIES OF (*Orto*-, *Meta*-, *Para*- CARBAMOYLPHENYL) BORONIC ACID MOLECULES

Ali ALTUN

Kafkas University

Graduate School of Applied and Natural Sciences

Department of Physics

Supervisor: Dr. Öğr. Üyesi Güventürk UĞURLU

In this thesis study, (*o*-Carbamoylphenyl) boronic acid (**I**), (*m*-Carbamoylphenyl) boronic acid (**II**), (*p*-carbamoylphenyl) boronic acid (**III**) series consisting of (carbamoylphenyl) boronic acid derivatives were studied. The potential energy surfaces of the studied molecules were calculated by the DFT/B3LYP/6-31+G(d) method. For each molecule, the lowest energy conformations obtained were optimized in both Density Functional Theory (DFT/BFTLYP) and ab initio Hartree-Fock (HF) methods using the 6-311+G(2d,p) basis set. Electronic energy, vibration frequency, dipole moment (μ), polarizability (α) hyperpolarizability (β), highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) values of the studied molecules were calculated in both methods. The dipole moment values of **I**, **II** and **III** molecules were calculated in DFT/B3LYP/6-311+G(2d,p) method as 4.32, 3.41 and 2.56 Debye respectively and in HF/6-311+G(2d,p), it was calculated as 4.06, 3.61 and 2.48 Debye. Total energy distributions (TED) of (*o*-Carbamoylphenyl) boronic acid (**I**), (*m*-Carbamoylphenyl) boronic acid (**II**), (*p*-carbamoylphenyl) boronic acid (**III**) molecules were realized using VEDA 4f program. The theoretically calculated

structural parameters values were determined by the experimental data in the literature. All calculations were made with the GAUSSIAN 09W program.

Key Words: (*o*-, *m*-, *p*- Carbamoylphenyl) boronic acid, Potential Energy Surface (PES), DFT, HF, HOMO-LUMO.

2023, 108 pages



ÖNSÖZ

Bu çalışmada Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim dalında yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır.

Bu çalışmada (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit (**I**), (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit (**II**), (*p*-karbamoilfenil) boronik asit (**III**) molekülerin, GAUSSIAN 09W paket programı, Hartree Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT/B3LYP) metotlarıyla ve 6-311+G(2d,p) temel seti kullanılarak yapılan hesaplamalarda molekülerin sahip olduğu denge durumu molekül yapıları, denge enerjileri, yapısal parametreleri, titreşim spektrumları, elektronik ve lineer olmayan optik özelliklerin teorik olarak incelenmesi amaçlanmıştır.

Tez çalışmamda emeği geçen, bilgi birikimi ve tecrübesiyle bana her zaman destek olan danışmanım ve kıymetli hocam Dr. Öğr. Üyesi Sayın Güventürk UĞURLU 'ya ve bölümümdeki tüm hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında maddi ve manevi destek ve yardımlarını hep hissettiğim kıymetli aileme teşekkürlerimi sunarım.

Ali ALTUN

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRAT.....	iii
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
TABLolar DİZİNİ.....	xi
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Spektroskopi.....	3
1.1.1. Moleküler titreşim spektroskopisi	4
1.1.2. Moleküler spektroskopisi	4
1.1.3. Çok atomlu molekülerin titreşimleri	5
1.1.3.1. Molekülerde gerilme titreşimleri (stretching).....	5
1.1.3.2. Açık bükülme titreşimleri (bending)	6
1.1.3.3. Düzlem dışı açı bükülme titreşimi	7
1.1.4. Infrared (IR) (titreşim) spektroskopisi	8
1.1.5. Raman spektroskopisi	9
1.2. Grup Frekansları.....	10
1.3. Kimyasal Hesaplamalar	11
1.3.1. Moleküler mekanik yöntemleri.....	12
1.3.2. Elektronik yapı yöntemleri	12
1.3.2.1. Ab-İnitio yöntemler.....	12
1.3.2.2. Yarı – deneysel yöntemler	13
1.3.3. Hartree – fock yaklaşımı (HF).....	13
1.3.4. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT).....	15
1.3.5. B3LYP Karma yoğunluk fonksiyonun teorisi	17
1.3.6. Molekül geometrisi ve optimizasyonu	18
1.3.6.1. Potansiyel enerji yüzeyi (PEY).....	19
1.3.6.2. Doğrusal ve doğrusal olmayan optik özellikler (NLO).....	20
1.3.6.3. Polarizebilite ve hiperpolarizebilite	21
1.3.6.4. İndüklenmiş dipol momenti	22

1.3.6.5. Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP)	22
1.3.6.6. HOMO - LUMO enerji farkı	23
2. METOT ve MATERYAL.....	24
2.1. Metot	24
2.2. Materyal	25
3.BULGULAR.....	30
3.1. Potansiyel Enerji Yüzeyleri (PEY).....	30
3.2. Potansiyel Enerji Eğrileri (PEE).....	37
3.3. Yapısal Parametreler	41
3.6. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP)	65
3.7. HOMO – LUMO Enerji Farkları.....	68
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	73
6 - KAYNAKLAR	75
6. EKLER	82

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Molekülerde Gerilme Titreşim Türleri.	6
Şekil 1.2. Molekülerde Titreşim Türleri [41,42]	8
Şekil 1.3 Rayleigh, stokes, anti-stokes saçılması şiddet pikleri grafiği [35]	10
Şekil 1.4. Potansiyel enerji yüzey grafiği,	20
Şekil 2.1 (<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> - Karbamoilfenil) Boronik asit molekül türevlerinin (C5=NH2, C6=NH2, C1=NH2) Kimyasal gösterimi.	25
Şekil 2.2 (<i>o</i> -Karbamoilfenil) boronik asit molekülün konfigürasyonu (trans- trans).	26
Şekil 2.3 (<i>o</i> -Karbamoilfenil) boronik asit molekülün SCAN konfigürasyonu (trans-cis).	26
Şekil 2.4 (<i>m</i> -Karbamoilfenil) boronik asit molekülün konfigürasyonu (trans – trans)...	27
Şekil 2.5 (<i>m</i> -Karbamoilfenil) boronik asit molekülün SCAN konfigürasyonu (trans-cis).	27
Şekil 2.6 (<i>p</i> -Karbamoilfenil) boronik asit molekülün konfigürasyonu (trans – trans)....	28
Şekil 2.7 (<i>p</i> -Karbamoilfenil) boronik asit molekülün SCAN konfigürasyonu (trans-cis).	28
Şekil 3.1 (<i>o</i> -Karbamoilfenil) boronik asit molekülünün Potansiyel Enerji Yüzeyi (PEY).	31
Şekil 3.2 (<i>m</i> -Karbamoilfenil) boronik asit molekülünün Potansiyel Enerji Yüzeyi (PEY).	33
Şekil 3.3 (<i>p</i> -Karbamoilfenil) boronik asit molekülünün Potansiyel Enerji Yüzeyi (PEY).	35
Şekil 3.4 (<i>o</i> -Karbamoilfenil) boronik asit molekülünün DFT Potansiyel Enerji Eğrisi.	38
Şekil 3.5 (<i>o</i> -Karbamoilfenil) boronik asit molekülünün HF Potansiyel Enerji Eğrisi.	39
Şekil 3.6 (<i>m</i> -Karbamoilfenil) boronik asit molekülünün DFT Potansiyel Enerji Eğrisi.	39
Şekil 3.7 (<i>m</i> -Karbamoilfenil) boronik asit molekülünün HF Potansiyel Enerji Eğrisi.	40
Şekil 3.8 (<i>p</i> -Karbamoilfenil) boronik asit molekülünün DFT Potansiyel Enerji Eğrisi.	40
Şekil 3.9 (<i>p</i> -Karbamoilfenil) boronik asit molekülünün HF Potansiyel Enerji Eğrisi.	41
Şekil 3.10 (<i>o</i> -Karbamoilfenil) boronik asit molekülün DFT/6-311+G(2d,p) yöntemiyle hesaplanan Raman spektrumu.....	49
Şekil 3.11 (<i>o</i> -Karbamoilfenil) boronik asit molekülün DFT/6-311+G(2d,p) yöntemiyle hesaplanan IR spektrumu.....	50

Şekil 3.12 (<i>o</i> -Karbamoilfenil) boronik asit molekülün HF/6-311+G(2d.p) yöntemiyle hesaplanan Raman spektrumu.....	50
Şekil 3.13 (<i>o</i> -Karbamoilfenil) boronik asit molekülün HF/6-311+G(2d.p) yöntemiyle hesaplanan IR spektrumu.....	51
Şekil 3.14 (<i>m</i> -Karbamoilfenil) boronik asit molekülün DFT/6-311+G(2d.p) yöntemiyle hesaplanan Raman spektrumu.....	51
Şekil 3.15 (<i>m</i> -Karbamoilfenil) boronik asit molekülün DFT/6-311+G(2d.p) yöntemiyle hesaplanan IR spektrumu.....	52
Şekil 3.16 (<i>m</i> -Karbamoilfenil) boronik asit molekülün HF/6-311+G(2d.p) yöntemiyle hesaplanan Raman spektrumu.....	52
Şekil 3.17 (<i>m</i> -Karbamoilfenil) boronik asit molekülün HF/6-311+G(2d.p) yöntemiyle hesaplanan IR spektrumu.....	53
Şekil 3.18 (<i>p</i> -Karbamoilfenil) boronik asit molekülün DFT/6-311+G(2d.p) yöntemiyle hesaplanan Raman spektrumu.....	53
Şekil 3.19 (<i>p</i> -Karbamoilfenil) boronik asit molekülün DFT/6-311+G(2d.p) yöntemiyle hesaplanan IR spektrumu.....	54
Şekil 3.20 (<i>p</i> -Karbamoilfenil) boronik asit molekülün HF/6-311+G(2d.p) yöntemiyle hesaplanan Raman spektrumu.....	54
Şekil 3.21 (<i>p</i> -Karbamoilfenil) Boronik Asit Molekülün HF/6-311+G(2d.p) Yöntemiyle Hesaplanan IR Spektrumu.	55
Şekil 3.22 (<i>o</i> -karbamoilfenil) boronik asit molekülün DFT ve HF ile 6-311+G(2d,p) metotlarıyla hesaplanan MEP haritaları.	67
Şekil 3.23 (<i>m</i> -karbamoilfenil) boronik asit molekülün DFT ve HF ile 6-311+G(2d,p) metotlarıyla hesaplanan MEP haritaları.	67
Şekil 3.24 (<i>p</i> -karbamoilfenil) boronik asit molekülün DFT ve HF ile 6-311+G(2d,p) metotlarıyla hesaplanan MEP haritaları.	68
Şekil 3.25 (<i>o</i> – Karbamoilfenil) boronik asit molekülünün DFT/6-311+G(2d,p) yöntemleriyle HOMO – LUMO yüzey şekli ve enerji farkı (ΔE_g)	70
Şekil 3.26 (<i>m</i> – Karbamoilfenil) boronik asit molekülünün DFT/6-311+G(2d,p) yöntemleriyle HOMO – LUMO yüzey şekli ve enerji farkı (ΔE_g).	70
Şekil 3.27 (<i>p</i> – Karbamoilfenil) boronik asit molekülünün DFT/6-311+G(2d,p) yöntemleriyle HOMO – LUMO yüzey şekli ve enerji farkı (ΔE_g).	71

Şekil 3.28 (<i>o</i> – Karbamoilfenil) boronik asit molekülünün HF/6-311+G(2d,p) metotlarıyla HOMO – LUMO yüzey şekli ve enerji farkı (ΔE_g).....	71
Şekil 3.29 (<i>m</i> – Karbamoilfenil) boronik asit molekülünün HF/6-311+G(2d,p) metotlarıyla HOMO – LUMO yüzey şekli ve enerji farkı (ΔE_g).....	72
Şekil 3.30 (<i>p</i> – Karbamoilfenil) boronik asit molekülünün HF/6-311+G(2d,p) metotlarıyla HOMO – LUMO yüzey şekli ve enerji farkı (ΔE_g).....	72



TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1 Spektroskopinin Uygulama Alanları [25]	4
Tablo 1.2 Elektromanyetik spektrumda IR bölgeleri [30]	9
Tablo 1.3 Grup Frekanslarının Titreşim Tablosu [48].....	11
Tablo 3.1 Molekülerin denge durumundaki elektronik enerji (a.u) değeri,	42
Tablo 3.2 Molekülerin denge durumunun dipol moment(μ), polarizebilite(α), hiperpolarizebilite(β) parametreleri,.....	43
Tablo 3.3 I,II ve III Molekülerinin DFT/6-311+G(2d,p) yöntemiyle optimize edilmiş geometrik parametreler,.....	46
Tablo 3.4 I,II ve III Molekülerinin HF/6-311+G(2d,p) yöntemiyle optimize edilmiş geometrik parametreler,.....	47
Tablo 3.5 (<i>o</i> -karbamoilfenil) boronik asit molekülün DFT/6-311+G(2d,p) yöntemiyle Toplam Enerji Dağılımı.....	57
Tablo 3.6 (<i>m</i> -karbamoil) fenilboronik asit molekülün DFT/6-311+G(2d,p) yöntemiyle Toplam Enerji Dağılımı.....	58
Tablo 3.7 (<i>p</i> -karbamoilfenil) boronik asit molekülün DFT/6-311+G(2d,p) yöntemiyle Toplam Enerji Dağılımı(TED).....	60
Tablo 3.8 (<i>o</i> -karbamoilfenil) boronik asit molekülün HF/6-311+G(2d,p) yöntemiyle Toplam Enerji Dağılımı.....	61
Tablo 3.9 (<i>m</i> -karbamoilfenil) boronik asit molekülün HF/6-311+G(2d,p) metoduyla Toplam Enerji Dağılımı.....	63
Tablo 3.10 (<i>p</i> -karbamoilfenil) boronik asit molekülün HF/6-311+G(2d,p) metoduyla Toplam Enerji Dağılımı.....	64
Tablo 3.11 (<i>o</i> -Karbamoilfenil) boronik asit (I), (<i>m</i> -Karbamoilfenil) boronik asit (II) ve (<i>p</i> -Karbamoilfenil) (III) boronik asit molekülerin enerji farkı değerleri.....	69
Ek Tablo 3.1 (<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> - Karbamoilfenil) Boronik asit molekülerinin DFT yöntemiyle optimize edilmiş geometrik parametreler. (bağ uzunlukları ve bağ açıları).....	82
Ek Tablo 3.2 (<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -Karbamoilfenil) Boronik asit molekülerinin HF yöntemiyle optimize edilmiş geometrik parametreler. (Bağ açıları ve bağ uzunlukları)	83
Ek Tablo 3.3 (<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -Karbamoilfenil) Boronik asit molekülerinin DFT metoduyla optimize edilmiş geometrik parametreler. (Dihedral açısı)	85

Ek Tablo 3.4 (<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -Karbamoilfenil) Boronik asit molekülerinin HF metoduyla optimize edilmiş geometrik parametreler. (Dihedral açısı)	86
Ek Tablo 3.5. (<i>o</i> -Karbamoilfenil) boronik asit molekülün frekans değerleri (cm ⁻¹).....	87
Ek Tablo 3.6. (<i>m</i> -Karbamoilfenil) boronik asit molekülün frekans değerleri (cm ⁻¹).....	88
Ek Tablo 3.7. (<i>p</i> -Karbamoilfenil) boronik asit molekülün frekans değerleri (cm ⁻¹).....	90



SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

1.SEMBOLLER

E	:	Hamiltonyen işlemcisi özdeğeri
\hat{H}	:	Hamiltonyen işlemcisi
\hat{H}_e	:	Elektronik hamiltonyen işlemcisi
Ψ_e	:	Elektronik dalga fonksiyonu
Ψ	:	Dalga fonksiyonu
λ	:	Dalga boyu (nm)
ν	:	Dalga sayısı (cm^{-1})
Å	:	Angstron
μ	:	Dipol moment
E_{elek}	:	Toplam elektronik enerjisi
E_{HK}	:	Hohenberg-Kohn enerji fonksiyonu
E_{XC}	:	Değiş-dokuş ve kolerasyon enerjisi
E_{J}	:	Elektron- elektron itme enerjisi
E_{V}	:	Potansiyel enerji
E_{T}	:	Kinetik enerji
α_{ij}	:	Polarizebilite tensörü
β_{ijk}	:	Hiperpolarizebilite tensörü
Φ	:	Slater determinatı dalga fonksiyonu
ϕ_{μ}	:	Atomik orbital
ρ	:	Elektron yoğunluğu
E_{B3LYP}	:	B3LYP enerjisi
α	:	Polarizebilite
β	:	Hiperpolarizebilite

2. KISALTMALAR

IR	:	Infrared
B3LYP	:	LYP korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu
AO	:	Atomik Orbital
a.u	:	Atomik Unit
YFT	:	Yoğunluk fonksiyon teoremi
HF	:	Hartree-fock teoremi
MEP	:	Moleküler Elektrostatik Potansiyel
NMR	:	Nükleer Magnetik Rezonans
PEY	:	Potansiyel Enerji Yüzeyi
PEE	:	Potansiyel Enerji Eğrileri
LCAO	:	Atomik Orbitallerin Lineer Kombinasyonu
MO	:	Moleküler Orbital
KS	:	Kohn-Sham Transformasyonu
TED	:	Toplam Enerji Dağılımı
eV	:	Elektron Volt
HOMO	:	En yüksek dolu moleküler orbital
LUMO	:	En düşük boş moleküler orbital
Kcal	:	Kilokalori
LDA	:	Yerel Yoğunluk Fonksiyonu Yaklaşımı
GTO	:	Gaussian Tipi Orbital

1. GİRİŞ

Bor minareller sanayinin birçok alanında hammadde olarak kullanılmaktadır. Dünyada bilim ve teknolojinin gelişmesiyle birlikte bor ürünlerinin 250'den fazla malzemenin imalatında kullanıldığını göstermektedir. Ülkemizin bor kaynakları çok zengin olduğu için önemli bir stratejik kaynak olarak kabul edilmektedir.[1]

Bor, hayatımızın her alanında bulunan çok nadir bir elementtir. Bu da elektronik yapısından kaynaklanmaktadır. Bor elementinin özellikleri bakımından da karbon elementine benzerliğidir. Doğada bor elementin oksijen atomu ile kimyasal bağ yaparak moleküler oluşturur. Bu moleküler bileşiğe boronik asit ve boratlar denir.

Son zamanlarda boronik asit molekülünün bileşiklerine olan ilgi çok arttı. Boronik asitlerin tıbbi kimyasında, Suzuki çapraz bağlama reaksiyonlarında, asimetrik amino asit sentezinde, karboksilik asit reaksiyonlarında, diol korumada, Diels-Alder reaksiyonlarında, aldehit indirgeme ve sentezinde kullanılır.[2,3]

Boronik asitler üzerine kapsamlı araştırmalar 1860'lardan beri yürütülmektedir. Boronik asit molekülünün kararlılık özellikleri birçok alanda kullanılmasını sağlamıştır. Boronik asit ve türevleri, malzeme bilimi, moleküler kimya, biyoloji, tıp, analitik kimya, organik kimya ve katalitik reaksiyonlarda kullanılmaktadır. Organoboronik asit ve moleküler türevleri arasında önemli bir bağlantıdır. Bunun nedeni, boronik asit ve moleküler türevlerinin moleküler olarak güçlü olmaları ve çok düşük toksisiteye sahip olmalarıdır. Ayrıca boronik asit ve moleküler türevleri çevre dostu bileşiklerdir. Bu nedenle boronik asit ve moleküler türevleri "yeşil" bileşikler olarak adlandırılır.[6-9]

Boronik asit ve moleküler türevleri insan sağlığına ve çevreye zararlıdır ancak suda kolay çözünen düşük moleküler ağırlıklı boronik asitler böbrekler yoluyla kolayca atılır. İnsan vücuduna zararlı olması ve çapraz bloke edici özelliği olması nedeniyle farmasötik kimyada birçok ilacın yapısında kullanılmaktadır. Boronik asit, özellikle boronik asidin moleküler türevlerinden yapılan ilk kanser önleyici ilaç olan Valcede'nin kullanımıyla tıp ve kimyada çok önemli bir yer edinmiştir. Bu nedenle, boronik asitlerin hidrojen bağı etkileşimleri, süper moleküler etkileşimlerden daha fazla ilgi görmüştür.[10,11]

Boronik asit ve moleküler türevleri yapısal olarak R-B(OH)₂ (R=alkil-, alkanil-, aril-) olarak ifade edilir. Bor (B) elementi, elementlerin periyodik tablosunda B sembolü ile gösterilir. Atom numarası 5 ve atom kütlesi 10.81 g/mol'dur. Bor, metal ve ametal arasında bir yarı iletken olan Grup 3A'nın ilk ve en hafif elementidir. Bor elementi doğada çoğunlukla borik asit veya borat formunda bulunur. Ancak sentetik olarak elde edilen bu bor bileşikleri çeşitli organik sentezlerde kullanılmaktadır. Ayrıca saf haliyle doğal olarak oluşmaz ve dünya kaynaklarının üçte ikisi ülkemizdedir.[20]

Boronik asit ve türevi moleküler ile ilgili teorik, spektrokobik ve konformasyonel özellikleri ile ilgili çalışmalar literatürde mevcuttur.[28] Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi, bir molekülün çalışma yapısı ve dinamikleri hakkında bilgi sağlar. Bu özellikleri sayesinde eczacılık, kimya ve tıp gibi birçok alanda bir molekülün yapısını belirlemek için kullanılmaktadır. Burada molekülün fiziksel özelliklerini belirlemek için de kullanılır. Ayrıca organik bileşiklerin yapısal özellikleri ve konformasyonel yapıları hakkında bilgi sağlar. [12-14]

Czarnik ve Yoon, boronik asit ve moleküler türevlerini kullanarak ilk floresan bazlı sakarit sensörünü keşfetti. Boronik asit bazlı bir sakarit reseptörünün bir örneği daha sonra Lakowicz ve arkadaşları tarafından rapor edildi. Bu sonuçlar arasında Shinkai ve arkadaşları tarafında antrasen türevi bir flüoresan haberci sistemi keşfedilmiştir [15-17]

Bu çalışmanın temel amacı, boronik asidin özelliklerini ve moleküler yapısını ve türetilmiş moleküler yapısını inceleyerek bor atomu ve bor elementinin oluşturduğu bileşiklerin önemini vurgulamaktır. Boronik asit ve moleküler türevleri, molekülün birçok özelliğinin deney yapılmadan hesaplandığı, günümüzde hala kullanılan teorik bir hesaplama yöntemi kullanılarak elde edildi.[19]

Bu çalışmada (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit (**I**), (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit (**II**), (*p*-karbamoilfenil) boronik asit (**III**), molekülerin üç boyutta yaklaşık geometrileri GAUSSVIEW 5.0 moleküler görüntüleme programında çizimi yapıldı. Çizimi yapılan molekülün en düşük enerjili konformasyon yapıları GAUSSIAN 09W paket programında giriş verileri yapılarak oluşturuldu. Moleküler için elde edilen en düşük enerjili konformasyon yapıları Hatree-fock ve yoğunluk fonksiyon teorisi DFT ile 6-311+G(2d,p) yöntem ve temel seti kullanarak (*o*-,*m*-,*p*- karbamoilfenil) boronik asit molekül türevlerinin yapısal parametreleri olan bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral

açıları, elektronik enerjileri, dipol momentleri, polarizibilite, hiperpolarizibilite, titreşim frekanslarını, Infrared spektrumları, Raman spektrumları ve HOMO – LUMO enerji değerleri hesaplandı. Bu yöntemleri kullanarak potansiyel enerji yüzeyleri (PEY), bağlı enerji ve torsiyon potansiyeli ve moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi (MEP) haritaları hesaplanmıştır.

1.1. Spektroskopi

Elektromanyetik dalgaların madde ile etkileşiminin incelenmesine spektroskopi denir. Moleküler spektroskopide soğurulan, yayılan ve saçılan radyasyonu yorumlayarak ve elektromanyetik dalgalar ile madde molekülerinin etkileşimini inceleyerek moleküler maddenin simetrisi, tipi, bağ açıları ve bağ uzunlukları hakkında bilgi verir. Bu nedenle, spektroskopi moleküler yapıları incelemek için en güçlü araçtır.[21]

Radyasyon, spektroskopinin temelidir. Elektromanyetik ışınlar numuneye nüfuz ettiğinde, ışınla etkileşime girer ve emilir. Bu gibi durumlarda soğurulan ışınlar, düşük enerjili fotonların soğurulmasına yol açar. Spektroskopi, radyasyonun bir numune üzerindeki etkisini inceler. Yayılan ve emilen spektrumlar, malzemeler hakkında bilgi elde etmek için kullanılır. Etkileşim radyasyonun dalga boyuna bağlı olduğundan, birçok spektroskopi türü gözlemlendiği görülür. Elektromanyetik dalgalar, maddesel ortama bağlı olmayan, uzayda ışık hızında yayılan, elektrik ve manyetik alanlarda sapmayan, yüklenmeyen manyetik salınımlardır. Elektromanyetik dalgalar, dalga boyuna göre yedi gruba ayrılır. Bunlar, radyo dalgaları, mikrodalgalar, kızılötesi ışınlar, görünür ışınlar, ultraviyole ışınlar, X ışınları ve γ ışınlarıdır. Elektromanyetik dalga hem bir parçacık hem de bir dalga modelidir ve girişim ve kırınım gibi olaylara neden olur.[23,24] Elektromanyetik spektrum enerji ve frekansa göre bölgeleri tablo 1.1’de verilmiştir.

Tablo 1.1 Spektroskopinin Uygulama Alanları [25]

Spektroskopi Tipi	Dalga Boyu Aralığı	Dalga Boyu Aralığı (cm⁻¹)	Kuantum Geçiş Türü
γ- ışınları	0,005-1,41A ⁰	-	Nükleer Geçişler
X-ışınları	0,1-100A ⁰	-	Elektronik Geçişler
UV-VİS spektroskopisi	180-781nm	50000-13000	Bağ Elektronları
Raman ve IR Spektroskopisi	0,781-300μm	13000-34	Molekülerin dönmesi ve titreşimi
Mikro dalgalar	0,75-3,75mm	13-28	Molekülün dönmesi
Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi	3cm	0,34	Manyetik alan içindeki elektron spinleri
Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi	0,60-10 m	0,018-1000	Manyetik alan içindeki atom çekirdeklerin spinleri

1.1.1. Moleküler titreşim spektroskopisi

Moleküler titreşim spektroskopisi, bir molekülün yapısını belirlemek için kullanılır. Bir maddenin moleküler yapısının incelenmesi sonucunda, moleküler yapının geometrisinden yola çıkılarak; Bağ uzunluklarının fiziksel ve kimyasal yapısı, bağlar arasındaki açı ve molekülün simetrisi hakkında bilgi verir.

Moleküler bir bakış açısından, moleküler titreşim spektroskopisi, atomik absorpsiyon spektroskopisinden daha karmaşıktır ve moleküler atomların dönme ve titreşim hareketlerinin yanı sıra elektronik uyarılar üretir. [18]

1.1.2. Moleküler spektroskopisi

Molekülerin pozitif yüklü çekirdekler ile bir negatif yüklü elektron bulutlarının birleşiminden oluşur. Atomun itici ve çekici kuvvetlerinin elektron ve çekirdek

arasındaki etkisiyle dengelenir. Moleküler spektroskopi, molekülün bir elektromanyetik dalga ile etkileşiminin incelenmesidir. Deneysel spektroskopik veriler, farklı moleküllerin özelliklerini göstermek için kullanılır. Molekülerden yayılan ışınların miktarını ve değişen bant şiddetiyle moleküllerin simetrikleri, bağ uzunlukları, bağ açıları ve atom kararlılıkları gibi özellikleri belirtilmektedir. Moleküllerin elektromanyetik ışınların etkileşmesi sonucunda oluşan bağ şiddetleri incelendiğinde atom molekül simetrisi, bağ uzunluğu, bağ açısı ve molekül kararlılığıyla ilgili bilgiler elde edilmektedir. [26-27]

1.1.3. Çok atomlu moleküllerin titreşimleri

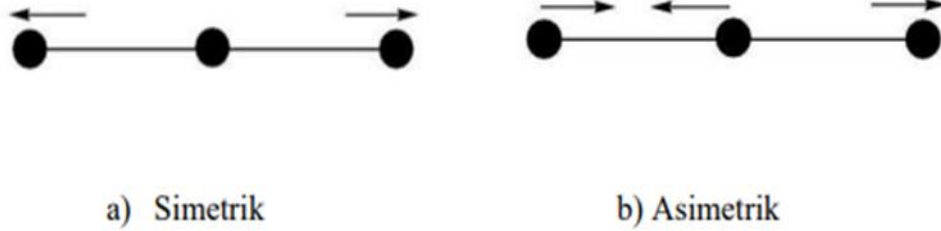
Moleküldeki atomların aynı faz ve frekansta titreşimlerine temel titreşimler denir. N atomlu bir molekül $3N$ serbestlik derecesine sahiptir. Doğrusal olmayan moleküller için üçü x, y, z eksenlerinde salınımlı öteleme hareketleri ve üçü salınımlı dönme hareketleri gerçekleştirir. Serbestlik derecesinden dönme ve öteleme titreşimlerini çıkarırsak $3N-6$ titreşim elde ederiz. Ayrıca N atomlu, kapalı bir ilmeği olmayan bir molekül, N-1 bağ gerilmesine ve $2N-5$ açıda eğilme titreşimlerine neden olur. Burada çok atomlu molekülün gözlenen tüm bantlarına karşılık gelen titreşim hareketi, $3N-6$ 'nın temel titreşimlerinin üst üste binmesi olarak tanımlanır.[36]

Titreşim seviyesinden birinci titreşim bandı seviyesine geçişlerde molekülün kızılötesi (IR) spektrumunda güçlü bantlar gözlenir. Bu geçişlerden kaynaklanan frekanslara temel frekanslar denir. Bazı durumlarda, bu titreşim frekanslarını bir kez aşan frekanslarda harmonik bantlar gözlenir. Birden fazla temel frekansın toplamı fark bantlarını oluşturur. Burada, yüksek perdeli titreşim bantlarının yoğunluğu, temel titreşim bantlarından daha zayıftır. Bu nedenle üst uyarılmış seviyeden başlayan geçişlerde sıcak bantlar gözlenir. Aynı özelliklere sahip temel titreşimle bir üst ton titreşim frekansı birbirine yakınsa oluşan etkileşim olayına rezonans olayı denir. Çok atomlu moleküllerinde titreşim türleri üç guruba ayrılır. [37-38]

1.1.3.1.Moleküllerde gerilme titreşimleri (stretching)

Gerilme salınımları, bir bağ eksenini etrafında periyodik genişleme ve büzölmeye neden olan salınımlardır. Bu titreşimli hareket sadece bağlamaların uzunluğunu değiştirir. Bağ

açılarını değiştirmez. Esneme titreşimleri simetrik ve asimetrik esneme titreşimleri olarak iki gruba ayrılır. Moleküler bir bağın uzamasına veya ksalmasına simetrik gerilme denir. Moleköldeki bir bağın uzayan diğerinin ksalmasına asimetrik esneme denir. [39.40]



şekil 1.1. Molekülerde Gerilme Titreşim Türleri.

1.1.3.2. Açı bükölme titreşimleri (bending)

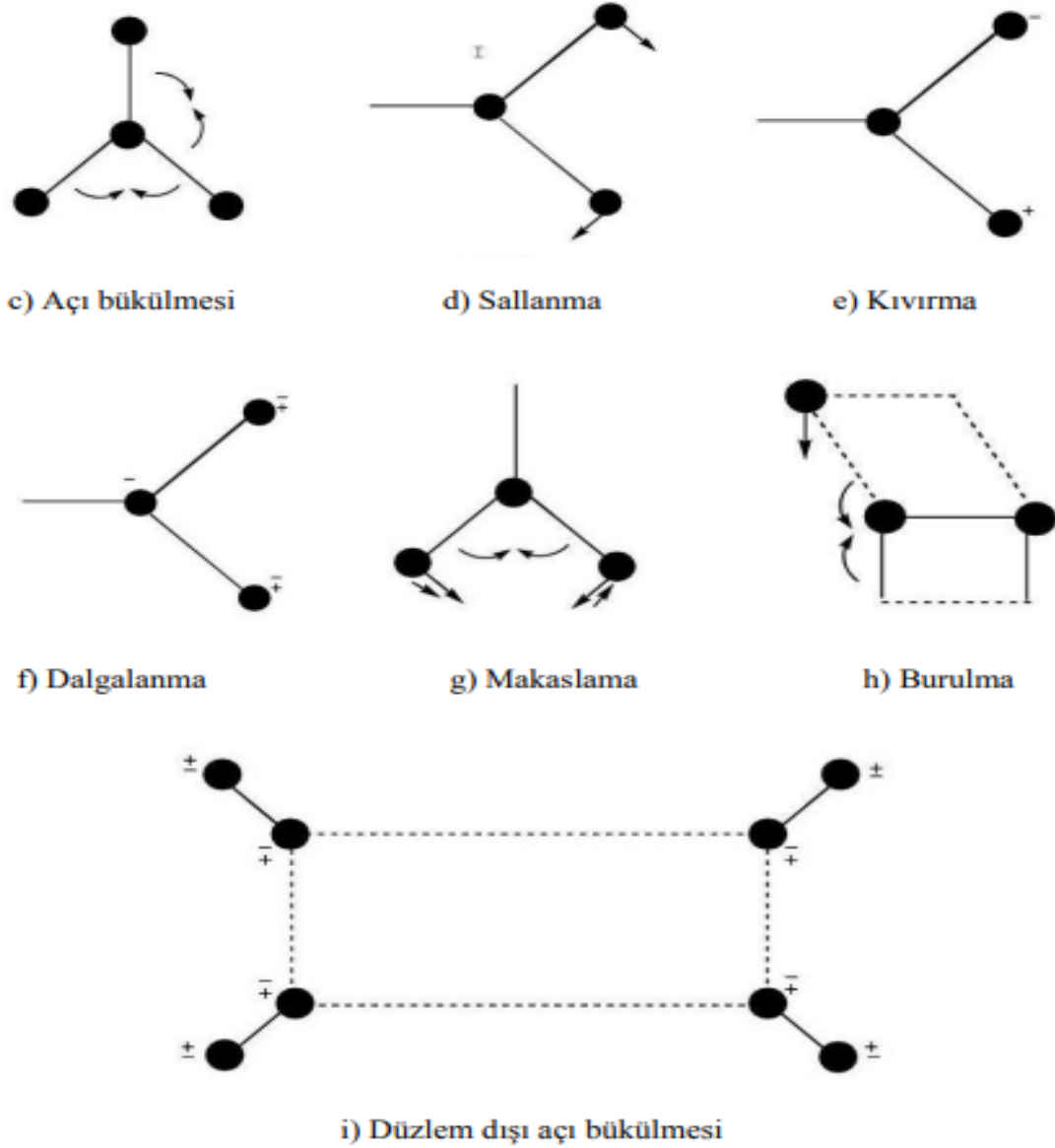
İki bağ arasındaki açıyı periyodik olarak değiştiren bir molekülün hareketidir. Yani Düzlem içi açı bükölmesi; bir merkez atomla ilişkili iki kimyasal bağ üzerinde gerçekteşen bükölme hareketleri şeklinde tanımlanabilmektedir. Atom-molekül titreşim vektörleri ve bağ hareketi birbirine diktir. Atomların titreşimi simetri düzleminin bozulmasına yol açar. Bir moleküler bağ ile temsil edilir. İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişmesine neden olan titreşim hareketidir. Molekül grupları içi açı bükölme titreşimleri beş gruba ayrılır.

- i. **Makaslama Titreşimi:** İki bağın arasındaki açının değişmesine denir. Bağların başında bulunan atomlar birbirine göre açıyı küçölterek ya da arttırarak zıt yönde titreşim yapmasına denir. şekil 1.2.(g)
- ii. **Sallanma Titreşimleri:** İki bağın arasındaki açının değişmesiyle atom gruplarının arasındaki açı tek bağ hareketinden kaynaklı titreşim hareketine denir. şekil 1.2.(d)
- iii. **Dalgalanma Titreşimleri:** Atom bağlarıyla düzlem arasındaki açının değişmesine denir. şekil 1.2.(f)

- iv. **Kıvrma Titreşimleri:** Hem düzlemsel olmayan hem de doğrusal olmayan atom molekülerinin bağlarının atomlar tarafından bükülmesiyle oluşan titreşim hareketine denir. Şekil 1.2.(e)
- v. **Burulma Titreşimi (Torsion):** İki düzlem arasındaki açı bağını veya açısını bozacak şekilde değiştirmesine sebep olan düzlem dışı titreşim hareketine denir. Şekil 1.2.(h)

1.1.3.3. Düzlem dışı açı bükülme titreşimi

Düzlem dışı açı bükülmesi; bir merkez atoma bağlı üç atomun oluşturacağı düzleme dik doğrultuda dördüncü atomun bükülme hareketinden kaynaklanmaktadır. Bir dış açı düzleminin bükülme titreşimi, maksimum simetri düzlemine dik açının değiştirilmesinden kaynaklanan titreşim hareketidir. Şekil 1.2.(i)'de görüldüğü gibi kapalı halka oluşturan bir molekülde dış açı düzleminin eğilme titreşimleri gözlenir. Bu titreşimsel harekete "şemsiye titreşimi" denir.[43]



Şekil 1.2. Molekülerde Titreşim Türleri [41,42]

1.1.4. Infrared (IR) (titreşim) spektroskopisi

IR (Kızılötesi) spektroskopisi, elektromanyetik dalgaların kızılötesi aralıktaki madde ile etkileşimini inceler. Kızılötesi aralığındaki tüm frekansları içeren elektromanyetik dalgaların incelenmesi sonucunda, elektromanyetik ışınların dalga boyu $0,78\mu\text{m}$ - $1000\mu\text{m}$ arasında ve dalga sayısı 10cm^{-1} - 13000cm^{-1} aralığında olup kızılötesi spektrum olarak adlandırılır. Kızılötesi spektroskopisi, molekülerdeki bağların titreşim frekanslarını ölçer. Burada molekülde farklı karakteristik soğurma frekanslarına sahip fonksiyonel

gruplar hakkında bilgiler bulunmaktadır. Bir molekülün kızılötesi radyasyonu absorbe etmesi için dipol momentumunun değişmesi gerekir. Absorbsiyon, bir atomik molekülün titreşim frekansı kızılötesi radyasyonun frekansı ile eşleştiğinde gerçekleşir. [29]

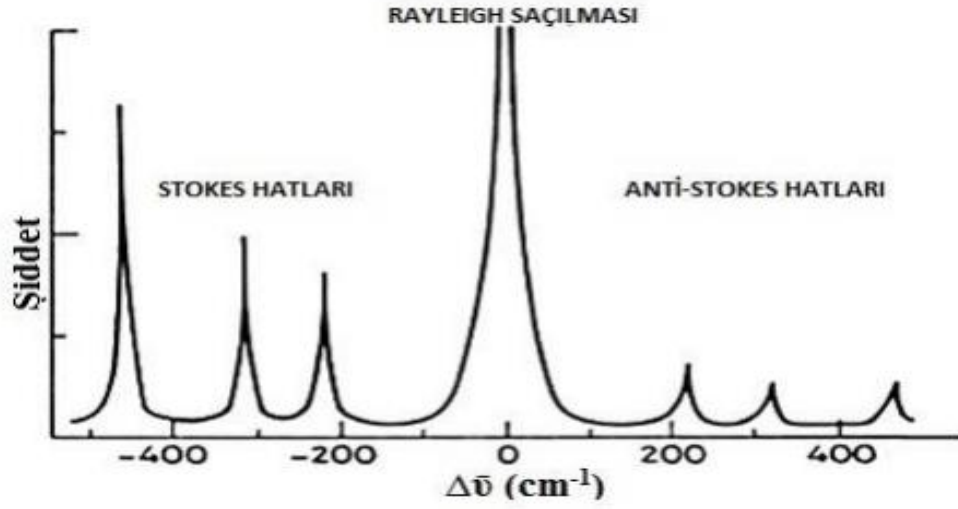
Infrared spektroskopisi uygulama alanı yakın IR, orta IR ve uzak IR ışınları olarak üç bölümde incelenmektedir.

Tablo 1.2 Elektromanyetik spektrumda IR bölgeleri [30]

Bölge	Dalga Boyu Aralığı (μm)	Dalga Sayısı Aralığı (cm^{-1})	Frekans Aralığı (Hz)	Enerji (kcal/mol)
Yakın IR	0,78-2,5	12800-4000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$	10-37
Orta IR	2,5-50	4000-200	$1,2 \times 10^{14}$ - 6×10^{12}	1-10
Uzak IR	50-1000	200-10	6×10^{12} - 3×10^{11}	0,1-1

1.1.5. Raman spektroskopisi

Raman Spektroskopisi tek renkli bir ışık demeti, absorbe edemeyeceği bir frekansta (görünür aralık) maddeye yansıtıldığında, maddenin etrafına gönderilen tek renkli ışına ek olarak sınırlı sayıda başka ışınlar da görünür. Bu farklı ışın türleri Raman ışınları olarak adlandırılır. Gözlenen az sayıdaki ışının tek renkli ışınların frekansından, frekans farklarına Raman kaymaları denir. Bu spektroskopiye Raman spektroskopisi de denir. Raman spektroskopisi saçılma spektroskopisi olarak da adlandırılır. Elektromanyetik dalgaların bir madde parçacığı ile tek frekanslı etkileşimi tarafından saçılan elektromanyetik dalgaların incelenmesine dayanır. Burada maddenin görünür veya ultraviyole aralığında soğurulamaz. Bu spektroskopi ile IR spektroskopisi arasındaki fark, IR (kızılötesi) spektroskopisiye absorpsiyon spektroskopisi adı verilmesidir. Raman spektroskopisine kuantum mekaniksel saçılma denir. Gelen ışın ile saçılan ışının enerjileri arasındaki fark, enerji farkının değerini verir. [31-34]



Şekil 1.3 Rayleigh, stokes, anti-stokes saçılması şiddet pikleri grafiği [35]

1.2. Grup Frekansları

Grup frekansları, çok atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarını yorumlama yöntemlerinden biridir. Bu nedenle gruplarının infrared (IR) ve Raman spektrumlarını incelemek için aynı frekans değerinde absorpsiyon yapılır. [44,45]

Bu titreşimlerde molekül atomlarının aynı frekans ve faza sahip olduğunda görülür. Genliklerinin kütleleriyle ters orantılı olması bakımından birbirlerinden farklıdırlar. Genlik farkı, kalan parçadaki bazı atom gruplarının ayrı ayrı hareket etmesine neden olur. Bu frekanslara grup frekansları denir. [46]

Bir molekülün titreşim frekansını belirlemek için çok fazla grup frekansı kullanılır. Moleküler atomların aynı faz ve frekansta hareket etmesinin nedeni, temel titreşim genliklerinin ve frekanslarının kütle ile ters orantılı olması ve birbirinden farklı değerler almasıdır. Bir moleküldeki atom grubu, diğer molekülerden daha hafif (CH₃, NH₂, NH, OH, CN₂) veya daha ağır (Cl, F, B) atomlar içerdiğinde, bu grupların bağımsız hareket ettiği görülür. Çünkü bu atomların titreşim genlikleri diğer atomların genliklerinden küçük veya büyüktür. İki veya daha fazla bağa sahip molekülerin (C=C, C=N, C≡C, C≡N) gerilme frekansları, sigma bağlarının gerilme frekanslarından daha fazla yüksek görülür. Moleküllerin normal titreşimleri, grup titreşimleri veya iskelet titreşimleri olarak ikiye ayrılır. 1400 ile 700cm⁻¹ dalga sayısı aralığında farklı frekans bantlarının

gözlendiği iskelet titreşimlerinin olduğu bölgelere parmak izi bölgeleri denir. Grup frekanslarının bazıları tablo 1.3'deki gibi organik ve inorganik grup frekansların dalga sayısı aralığı tabloda verilmiştir. [47]

Tablo 1.3 Grup Frekanslarının Titreşim Tablosu [48]

Grup	Gösterim	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)
OH (Gerilme)	vOH	3660-3610
NH (Gerilme)	vNH	3510-3390
CH (Gerilme)	vCH	3110-3010
CH (Gerilme)	vCH	3010-2090
CH ₃ (Gerilme)	vCH ₃	2960-2870
CH ₂ (Gerilme)	vCH ₂	2924-2854
C≡C (Gerilme)	vCC	2250-2110
C≡N (Gerilme)	vCN	2210-2010
C≡O (Gerilme)	vCO	1900-1650
NH ₂ (Bükülme)	δNH ₂	1650-1550
CH ₂ (Bükülme)	δCH ₂	1460-1455
CH ₃ (Bükülme)	δCH ₃	1455-1378
C-CH ₃ (Bükülme)	δCH ₃	1155-853
CH (Düzlem dışı açılı bükülme)	γCH	652-810

1.3. Kimyasal Hesaplamalar

Hesaplamalı kimya, deneysel yöntemler olmaksızın bir molekülün bilgisayar ortamında simüle edildiği bir araştırma yöntemidir. Amaç, kimyasal hesaplamalar yoluyla,

mekanik bir yaklaşımla bir molekülün tepkisi, molekülün özellikleri, enerjisi, yapısal özellikleri ve elektronik özellikleri açısından deneysel değerlere yakın sonuçlar elde etmektir. Kimyasal hesaplamalar sayesinde, sadece kararlı moleküler ara maddeleri değil, aynı zamanda kısa ömürlü kararsız ara maddeleri ve geçiş hallerini de incelemek mümkündür. Burada moleküller ve reaksiyonlar hakkında gözlem yoluyla elde edilemeyecek bilgiler edinilmiş olur. Hesaplamalı kimyanın iki temel yöntemi vardır. Bu yöntemlerden biri moleküler mekanik yöntemi, diğeri ise elektronik yapı yöntemidir. [51-52]

1.3.1. Moleküler mekanik yöntemleri

Moleküler mekanik yöntem birkaç yöntem ayrılır ve moleküllerin yapılarını ve özelliklerini belirlemek için kullanılır. Moleküllerin özelliklerini belirlemek için kuantum mekaniği yerine klasik fizik kullanılır. Bu yöntem moleküllerdeki elektronlarla ilgili değildir, çekirdekler arasındaki etkileşimi hesaba katar ve onlar hakkında hesaplamalar yapar. Moleküler mekanik yöntemi elektronlarla ilgilenmez ve bu nedenle elektronik etkilerle ilgili sorunları inceleyemez. Ancak dolaylı olarak hesaplanan elektronik efekt hesaplamaları ve pratikte elektronik efektlerle ilgili problem olmadığı görülür. [53]

1.3.2. Elektronik yapı yöntemleri

Elektronik tasarım yöntemleri kuantum mekaniğini kullanır. Bu yöntemler, Schrödinger dalga denklemini çözerek bir molekülün enerjisini ve birçok özelliğini belirler. Bununla birlikte, çok büyük moleküller için bazı yaklaşımlar yapılarak Schrödinger dalga denkleminin yaklaşık bir çözümü bulunabilir. Bu yöntemler, yarı deneysel yöntemler ve ab initio yöntemler olarak ikiye ayrılır. Ancak son zamanlarda, yoğunluk fonksiyonel yöntemleri de (YFY) giderek daha popüler hale gelmiştir. [53-55]

1.3.2.1. Ab-Initio yöntemler

Bu yöntemle yapılan hesaplamalar, hazır deneysel parametreler kullanılmadan yapılır. Hesaplamalar sadece kuantum mekaniği yasası, ışık hızı, Planck sabiti, elektronların ve

çekirdeklerin kütlesi ve yükü gibi bazı fiziksel sabitlerin değerlerine göre yapılır. Yarı deneysel yöntemler, ab initio yöntemine göre daha hızlı parametrelere ve daha iyi parametrelere sahip sistemlerde iyi bir arama sağlar. Yarı deneysel yöntemlere göre pahalı olmasına rağmen, ab initio yöntemleri yüksek kaliteli bir yaklaşım sunar ve çok sayıda atomdan oluşan büyük yapıların çok kısa sürede hızlı ve kolay bir şekilde araştırılmasına olanak tanınır. [56]

1.3.2.2. Yarı – deneysel yöntemler

Yarı deneysel yöntemler, büyük moleküllerin optimizasyonu ve özelliklerini karakterize etmek için kullanılır. Bu yöntemde sadece değerlik elektronları ile ilgilenip ve atomların tüm yörüngelerini küresel simetri olarak kabul edilir. Yarı deneysel yöntemler, Hartree-Fock teorisindeki Coulomb ve değişim etkileşimlerini göz ardı eder ve deneysel parametreleri kullanır. Bu yöntemde deneysel çalışma yapılmadan elde edilen bazı parametreler kullanılarak hesaplamalar kolaylaştırılmaktadır. Bu yöntemle uygun deneysel parametreler elde edilirse Schrödinger dalga denkleminin yaklaşık çözümüyle ilgili çok olumlu sonuçlar elde edilir. [57]

1.3.3. Hartree – fock yaklaşımı (HF)

Hartree – Fock (HF) yaklaşım yöntemi çok parçacıklı sistemlerini çözümlerinde başarılı olmuştur. Ancak Hartree'nin dikkate almadığı durumlar vardır. Bu durumlarda, elektronlar fermiyum grubuna aittir. Onun sisteminde dalga fonksiyonu asimetrik bir durumdadır. Dalga fonksiyonunun herhangi iki değişkeni yer değiştirdiğinde dalga fonksiyonu işaret değiştirir.

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_j, \dots, r_k, \dots, r_n) = -\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_j, \dots, r_k, \dots, r_n) \quad (1.1)$$

Sistem dalga fonksiyonunun asimetrik özelliğini Hartree-Fock yaklaşımına eklemek için dalga fonksiyonlarını kendileriyle çarpmak yerine sistem dalga fonksiyonunu Slater determinantı cinsinden yazmak gerekir. Slater determinantı ile elde edilen dalga fonksiyonunun antisimetrik özelliğini verir.

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_2(r_1) & \dots & \phi_n(r_1) \\ \phi_1(r_2) & \phi_2(r_2) & \dots & \phi_n(r_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1(r_n) & \phi_2(r_n) & \dots & \phi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (1.2)$$

M çekirdek ve N elektrondan oluşan bir sistemin Hamiltonyeni, H sisteminin Hamiltonyenini temsil eder;

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Z_i e^2}{|r_i - R_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Z_i Z_j e^2}{|r_i - R_j|} \quad (1.3)$$

(1.3)'deki sistem dalga fonksiyonu için yeni bir denklem yazıp değişimini hesaplırsak, Hartree-Fock denklemini elde edilir.

$$\left[-\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_i \frac{z_i}{|r_i - R_i|} + \sum_j \int \Phi_j(r_j) \frac{1}{|r_i - r_j|} \Phi_j(r_j) dr_j \right] \Phi_i(r_i) - \sum_j \left[\int \Phi_j(r_j) \frac{1}{|r_i - r_j|} \Phi_i(r_j) dr_j \right] \Phi_j(r_i) = \epsilon \Phi_i(r_i) \quad (1.4)$$

Hartree-Fock denkleminin aksine, ikinci parantez içindeki terim bir değişim potansiyeli olarak hesaplanır.

Hartree-Fock yaklaşımının ana dezavantajı, Slater determinantını kullanarak çok parçacıklı dalga fonksiyonlarıyla tek dalga fonksiyonlarını hesaplamasıdır. Bu nedenle, etkili Hartree-Fock potansiyeli, gerçek elektron-elektron itmesini ifade etmek için yetersizdir. Bu yetersiz açık genellikle elektronlar arasındaki korelasyona bağlanır.

Yüksek oranda ilişkili fiziksel Hartree-Fock sistemlerinin elektronik yapıları kesin olarak verilmemiştir. Hartree-Fock yaklaşımı, bant genişliği boşluklarını gerekenden daha büyük aralıklarla hesaplar. Büyük moleküller için yanlış sonuçlar verse de küçük moleküller için çok doğru sonuçlar verir. [58,59]

1.3.4. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT)

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi yaklaşımı, elektron yoğunluk fonksiyonunun ve elektron korelasyon modelinin ilkelerine dayanmaktadır. Bu tür yöntemlerin varlığı, 1964'te keşfedilen Hohenberg-Kohn teorisinden kaynaklanmaktadır. Bu teorem, toprak enerjisinin ve elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olduğunu açıklar.

Yoğunluk fonksiyonel teorisi yöntemi, Hartree-Fock yönteminden daha popülerdir ve deneysel verilere göre daha iyi sonuçlar verir. Bunun nedeni, yoğunluk fonksiyonel teorisi yönteminin elektron korelasyonunu hesaba katmasıdır.

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi yönteminin ana fikri, elektron olasılık yoğunluğunu ρ kullanarak bir elektronik sistemin enerjisini çizmektir. N elektronlu bir sistem için $\rho(r)$, r uzayında belirli bir noktadaki toplam elektron yoğunluğunu temsil eder. Elektronun enerjisi (E), elektronun yoğunluğuna bağlıdır. E(ρ) ile gösterilir.

Kohn ve Sham, bir N-elektron sisteminin toplam enerjisinin (E) aşağıdaki gibi yazılabileceğini göstermiştir.

$$E = E_T + E_V + E_J + E_{XC} \quad (1.5)$$

Yukarıdaki denklemde (E_T), elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerjii, (E_V) çekirdek ile elektron arasındaki çekimi ifade eden potansiyel enerjii, (E_J) elektronun itme terimini ve (E_{XC}) değişim etkileşimleri içerir.

DFT modelinde sistem enerjisi yazılırken toplam enerji teriminin ilk üç terimi aynıdır. Ancak değişim enerjisinin yerini $\rho(r)$ 'nin bir fonksiyonu olan korelasyon enerjisi (ρ) değerini alır.

$$E_{DFT} = E_T + E_V + E_J + E_{XC}(\rho) \quad (1.6)$$

Burada E_T , elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerjidir. E_V , çekirdek ve elektron arasındaki çekici enerjidir. E_J , elektron ve elektron arasındaki itmeden kaynaklanan Coulomb enerjisidir. $E_{XC} = E_X + E_C$ değişim terimidir. (E_X), korelasyon terimi (E_C), elektron-elektron etkileşiminin geri kalanını oluşturur. E_X , aynı dönüşe sahip elektronlar ile farklı dönüşlere sahip elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir.

$$E_T = \frac{3}{10} (6\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho_\alpha^{\frac{5}{3}}(r) dr \quad (1.7)$$

$$E_V = - \sum_\alpha^m Z_\alpha \int \frac{\rho(r)}{|r-R_\alpha|} dr \quad (1.8)$$

$$E_J = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} dr_1 dr_2 \quad (1.9)$$

Dirac, 1930'da enerji değişim denkleminin (1.10) şeklinde yazılabileceğini ifade edilebileceğini göstermiştir.

$$E_{XD30} = - \frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho_\alpha^{\frac{4}{3}}(r) dr \quad (1.10)$$

Ancak değişim enerjisi için yazılan denklem moleküler sistemleri anlatmak için yeterli olmadığı için 1988'de Becke (B88) değişim fonksiyonunu kullanmış ve bunu;

$$E_{XB88} = E_{XD30} - b \int \rho_\alpha^{\frac{4}{3}} \frac{X_\alpha^2}{1+6\beta_{X_\alpha} \sin h^{-1} X_\alpha} dr \quad (1.11)$$

Şeklinde ifade etmiştir. Burada b yarı deneysel bir parametredir ve değeri yaklaşık 0.0042 Hartree'dir.

DFT'nin sistemdeki her noktayı küçük bir bölgede homojen bir elektron gazı varmış gibi ele alır. Burada değişim ve korelasyon enerjileri, toplam elektron yoğunluk fonksiyonunun integral oluşumu ile belirlenebilir.

$$E_{XC}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] dr \quad (1.12)$$

Kohn-Sham yörüngeleri (Ψ_i 'de kullanılan yerel yoğunluk yaklaşım), $\rho(r)$ 'deki elektron yoğunluk matrisini hesaplamak için kullanılır. N elektronlu bir sistem için;

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i|^2 \quad (1.13)$$

olarak ifade edilir.

Buradaki EXC [$\rho(\bar{r})$] terimi, homojen bir elektron gazı halindeki her bir elektron için yoğunluk değişiminin korelasyon enerjisidir. Saf yoğunluk fonksiyonel teorisi yöntemi, korelasyon fonksiyonunu değişim fonksiyonu ile birleştirerek elde edilir. Burada bilinen BLYP yöntemi, bir Lee, Yang ve Parr gradyan düzeltmeli korelasyon fonksiyonundan ve bir çift Becke gradyan düzeltmeli değişim fonksiyonundan oluşur. Yoğunluk fonksiyonel teorisi yöntemleri daha etkilidir ve elektron korelasyon etkilerini hesaba katar. Yoğunluk fonksiyonel teorisi yöntemlerinin sonuçları, deneysel sonuçlara Hartree-Fock yönteminin sonuçlarına göre daha yakındır. [60-61]

1.3.5. B3LYP Karma yoğunluk fonksiyonun teorisi

Bazı verileri hesaplamak için yöntemlerin tek başına yeterli olmadığı görülmüştür. Bu nedenle, tam enerjiyi hesaplamak için karma modeller geliştirilmiştir. Karma modellerle yapılan hesaplamalarda toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonlaşma enerjileri gibi niceliklerin tek yönlü modellere göre daha iyi hesaplanabildiği görülmüştür.

Karma modeller, 1993 yılında Becke tarafından metodik olarak önerildi. Bu modellerle bağ uzunluklarının, toplam enerjilerin, iyonlaşma enerjilerinin ve genliklerin saf modellere göre daha iyi hesaplandığı görülmüştür. [62]

Enerji denklemleri bu karma model ile birleştirilerek yeni enerji denklemi elde edilir. Becke tarafından, XC enerji değişimi ve korelasyon denklemi için aşağıdaki karma modeli bulunmuştur.

$$E_{karma}^X = C_{HF} E_{HF}^X + C_{DFT} E_{DFT}^X \quad (1.14)$$

Bu modelde değişim ve korelasyon enerji denklemi;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + C_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + C_1(\Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C) + C_2(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (1.15)$$

Bu, denklemden meydana gelir. Burada C0, C1 ve C2 katsayıları deneysel değerlerden bulunur ve sırasıyla 0.2, 0.7 ve 0.8'dir. B3LYP modelinde molekülün toplam enerji denklemi;

$$E_{B3LYP} = E_T + E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (1.16)$$

olarak verilir.

Denklemlerde c sabit değildir. Becke tarafından sunulan karma modeller BLYP ve B3LYP'dir.

Bu fonksiyon modelleri, Hartree-Fock teorisi ve yoğunluk fonksiyonunun bir kombinasyonu olarak ifade edilir. Karma modellerde, enerji denklemleri birleştirilerek yeni enerji terimleri elde edilir.

En iyi hesaplama sonucunu veren bu karma modellerden biri; Becke'nin hibrit modeli B3LYP'dir. [63]

1.3.6. Molekül geometrisi ve optimizasyonu

Gauss View ile oluşturulan molekül geometri kararsız bir yapı göstermektedir. Bir moleküldeki atomların konformasyonel yapısı, molekülün geometrik şeklini oluşturur. Molekül geometri optimizasyonu, molekülün bağ uzunluklarını, bağ açılarını ve dihedral açılarını değiştirerek molekül sistemin baz oluşumuna karşılık gelen en düşük enerji değerine sahip olduğu optimizasyon adımıdır. Bir molekülün geometrik optimizasyonunun amacı, molekülün yüzey potansiyel enerjisi (PEY) üzerindeki kararlı noktaları belirlemektir. [64]

Molekül sistemdeki toplam enerjinin birinci "gradient" türevi ve ikinci "Hessian matrix" türevi hesaplanarak sistemin minimum enerji değeri belirlenir. [65]

Bu amaçla öncelikle potansiyel enerji, X_{1m} , X_{2m} , ... minimum enerji değerlerine karşılık gelen konumlar için gradyan vektörüdür.

$$\left[g = \frac{\partial E}{\partial x_1^m}, \frac{\partial E}{\partial x_2^m} \right] \quad (1.17)$$

Bir sonraki adımda, gradyan vektörünü sıfıra ayarlayan noktalar hesaplanır.

$$g(0,0,\dots) \quad (1.18)$$

Amaç, gradyan vektörünün sıfır noktaları için moleküler yapının minimum enerji durumlarını belirlemektir.

1.3.6.1. Potansiyel enerji yüzeyi (PEY)

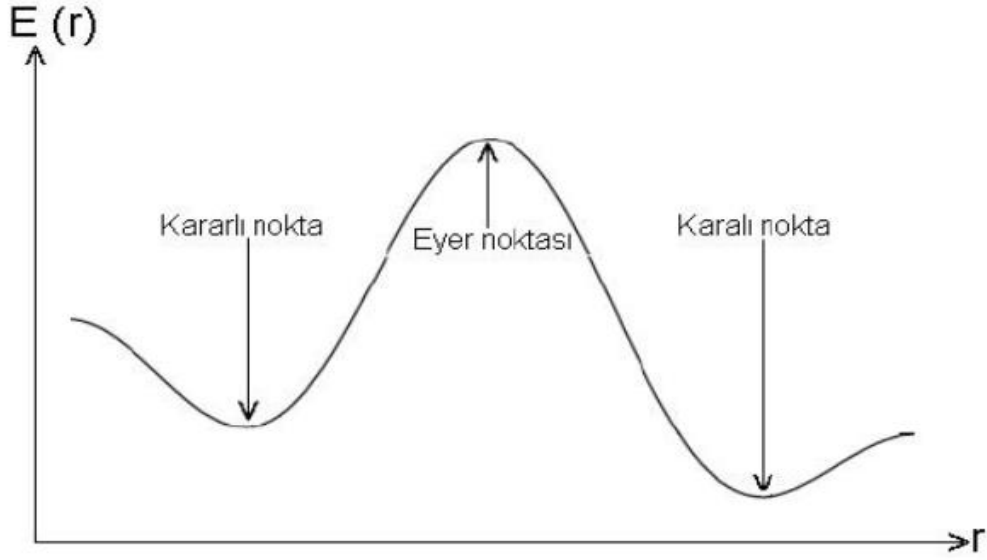
Potansiyel enerji yüzeyi, iç koordinatların (gerilme, bükülme, burulma) bir fonksiyonu olarak ifade edilen parçacıkların enerjisinin enerji yüzeyidir. Potansiyel enerji yüzeyi, moleküler geometrisine dayalı olarak enerji değerini verir. Reaksiyonun aktivasyon enerjileri, süreçler, ara ve nihai ürünler, minimum enerji yapıları, geçiş enerjileri ve sonuçlardan geri kazanılan potansiyel enerji yüzeyi (PEY) olarak belirtilir. [66]

Molekülerin potansiyel enerji ile ilgili iki önemli nokta vardır. Bu noktaların inişleri ve çıkışları var. İnişler minimum olarak adlandırılır. Minimum noktalardaki enerji bile minimum değerine sahiptir. Minimum noktalardan uzaklaştıkça enerji artmaya başlar. En düşük noktalarda molekülün titreşim frekansları (+) ile işaretlenmiştir. Bu zirvelere eyer noktaları veya geçiş noktaları denir. Burada enerji, bir yön dışındaki diğer yönlere göre minimum bir değere sahiptir. Enerji artışının tek yönü, dikkate alınan reaksiyon koordinatının yönüdür. Bu, yönlü titreşim enerjisini azaltır ve tek bir titreşim frekansı (-) ile sonuçlanır.

Burada Şekil 1.4'te de görüldüğü gibi, molekül için farklı maksimum ve minimum değerler görülür.

Potansiyel enerji yüzeyindeki minimum noktalar, sistemin kararlı olduğu yerlerdir. Bir molekül için farklı minimumlar, farklı konformasyonlara veya yapısal izomerlere karşılık gelir. Eğrilerin en alçak noktası yerel bir minimum veya maksimumdur. Bu

noktalara aynı zamanda eyer noktaları da denir. İki denge arasındaki bir geçiş yapısına karşılık gelirler.



Şekil 1.4. Potansiyel enerji yüzey grafiği,

Molekül, makro durumda dinamik ve esnek bir yapıya sahiptir. Başka bir moleküle bağlanarak çevre koşullarına, sıcaklığa ve pH'a tepki olarak şekil değiştirir. Burada mümkün olan deformasyon bir şekillendiriciye karşılık gelir. Bir molekülün kararlı konformasyonel potansiyel enerjisi, moleküler parametrelere karşı potansiyel enerji grafiğindeki en düşük enerji değerlerine karşılık gelir. [67]

1.3.6.2. Doğrusal ve doğrusal olmayan optik özellikler (NLO)

Maddenin optik özellikleri, maddenin yapısındaki elektronların bir elektrik alanına tepkisi olarak ifade edilir. Maddeye yönlendirilen bir ışık demetinin vektörel elektrik alanı, maddenin polarizasyonuna neden olur. Bir atomun veya molekülün polarize edilebilirliği, çekirdeğin ve yörüngesindeki elektronların dengede yer değiştirmesinin bir ölçüsüdür. Lineer polarizasyon ve lineer olmayan hiperpolarizasyon, molekülün lineer olmayan optik (NLO) özelliklerini görselleştirmek için molekülün polarizasyonundan hesaplanır. Molekülün doğrusal olmayan özellikleri, modern iletişim teknolojilerinde, sinyal işlemede ve optik bağlantı malzemelerinin kullanımında önemli bir rol oynamaktadır. [68]

Bir atom veya molekülde kolayca değiş tokuş edilebilen değerlik elektrondur. Değerlik elektronlarının polarizasyona katkısı önemlidir. Bir molekül harici bir elektrik alanına girdiğinde, molekül içindeki yük organize olur. Bu molekülün dipol momentini;

$$\mu_e = \mu_e(\varepsilon = 0) + \left(\frac{1}{2}\right) \alpha \varepsilon + \left(\frac{1}{6}\right) \beta \varepsilon^2 + \dots \quad (19)$$

Burada bir molekülün elektrik alan yokluğundaki dipol moment değeri μ_0 , polarize edilebilirlik, E elektrik alan etkisinin olduğu durumlara moleküler polarizasyon denir. Hiperpolarize edilebilirlik molekülü, ikinci dereceden hiperpolarize edilebilirlik olarak adlandırılır. [69]

Sistemin toplam enerjisinin Taylor serisi açılımı;

$$E(\varepsilon) = E(0) - \mu_i \varepsilon_j - \frac{1}{2} \alpha_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j - \frac{1}{6} \beta_{ijk} \varepsilon_i \varepsilon_j \varepsilon_k + \dots \quad (20)$$

şeklinde olur.

Birinci türevin dipol momentini, ikinci türevin polarize edilebilirliğini ve üçüncü türevin hiperpolarize edilebilirliğini belirler. E(0), elektrik alanı olmayan sistemin toplam enerjisini ifade eder. Optik özelliklerin doğrusal olmayan değerleri hesaplanırken;

Polarize edilebilirlik denklemi;

$$\alpha_{ort} = \frac{1}{3} (\alpha_{ii} + \alpha_{jj} + \alpha_{kk}) \quad (21)$$

Hiperpolarize edilebilirliğin hesaplama denklemi;

$$\beta_{top} = \left[(\beta_{iii} + \beta_{ijj} + \beta_{ikk})^2 + (\beta_{jjj} + \beta_{jkk} + \beta_{jii})^2 + (\beta_{kkk} + \beta_{kii} + \beta_{kjj})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (22)$$

formülleri kullanılır. [70]

1.3.6.3. Polarizebilite ve hiperpolarizebilite

Polarize edilebilirlik ve hiperpolarize edilebilirlik doğrusal olmayan optik özelliklerdir. Elektromanyetik alanın etkisi doğrusal olmayan optik özellikler oluşturur. Molekülün doğrusal olmayan optik özellikleri, modern iletişim teknolojilerinin, sinyal işlemenin ve

optik bağlantı malzemelerinin yapımında bulunur. Bir molekülün lineer olmayan özellik göstermesi için polarize edilebilirlik, hiperpolarize edilebilirlik ve dipol moment değerlerinin çok yüksek olması gerekir. [71]

1.3.6.4. İndüklenmiş dipol moment

İndüklenmiş dipol moment, uygulanan bir dış elektrik alanı, bir molekülün yük dağılımını kontrol eder. Farklı elektronegatifliğe sahip atom grupları, bir elektrik alanının etkisi altında elektronları paylaşma eğilimindedir. Burada moleküler yapının dengesinin oluşmasını sağlamak istiyor. Bu nedenle, farklı elektronegatifliğe sahip atomlar kovalent bağlar oluşturur ve elektronlarını paylaşır. Daha yüksek elektronegatifliğe sahip bir atom, elektronları daha fazla çeker. Atomun elektronegatifliği yüksek olan bölgesi kısmen negatiftir (S-), atomun elektronegatifliği düşük olan bölgesi pozitifdir (S+) ve bağlarda polarizasyon vardır. Bu nedenle, H ve C atomları arasındaki kovalent bağ daha az polardır. Ayrıca C1 ve F atomlarının moleküler dipol momentleri üzerindeki etkisi çok büyüktür. [72]

1.3.6.5. Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP)

Moleküler elektrostatik potansiyel, bir moleküler sistemdeki bir birim yük ile yük dağılımı arasındaki etkileşim enerjisidir. Moleküler elektrostatik potansiyeli için renk kodlaması yapılır. Elektrostatik potansiyel enerji haritaları üç boyutlu posterler olarak sunulur. Bu haritalar ve posterler molekülerin elektrostatik yük dağılımını göstermektedir. Yük dağılımı hakkında bilgi yükün özelliklerini ve moleküler arasındaki etkileşimleri belirlemek için kullanılır. Burada parçacık boyutlarını ve etkilerini bulunur. Organik kimyada, Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) karmaşık molekülerin davranışını incelemek içinde kullanılır. [74]

Bir atomik molekülün elektron yoğunluk alanı, elektron yoğunluğunun molekül içinde aldığı maksimum mesafeyi ifade eder. Moleküler bir araya geldiğinde atom gruplarının moleküler elektrostatik potansiyelinde önemli bir rol oynar. Moleküler elektrostatik potansiyelin daha negatif olduğu bir atomun alanları daha yüksek elektronegatifliğe sahip bir alan oluşturur. [75]

1.3.6.6. HOMO - LUMO enerji farkı

HOMO, işgal edilen en yüksek enerjili moleküler orbitali temsil eder. Burada HOMO moleküler orbitallerinin elektronları LUMO moleküler orbitallerine elektron verebilme yeteneğini ifade eder. Aslında, bu moleküler orbitallerin elektronları gevşek bir şekilde bağlıdır. HOMO moleküler orbitalleri, kovalent kimyasal bağlar için en uygun biçimde bulunur. Bu moleküler orbitallerin varlığı nükleofilik maddelerin bir özelliğidir ve HOMO enerjisi kadar düşüktür. Bu nedenle elektronlar moleküler orbitallerde kalma eğilimindedir. Çünkü elektronlar önce alt enerji seviyelerini doldurmaya çalışırlar. Bu nedenle işgal edilmiş yörüngeler olarak adlandırılırlar. Çünkü ışığın varlığında elektronik uyarımlar elektronların HOMO'dan LUMO'ya kolay geçişini sağlar. LUMO, en düşük boş moleküler yörünge enerjisi anlamına gelir. Burada LUMO tipi moleküler orbitaller, HOMO tipi orbitallerden elektron kazanma eğilimindedir. Adından da anlaşılacağı gibi bu yörüngeler boştur yani elektron bulunamıyor. Bunun nedeni, bu orbitallerin enerjisinin çok yüksek olması ve elektronların düşük enerji seviyelerine sahip olma eğiliminde olmasıdır. Ek olarak, bu moleküler orbitaller elektrofilik maddelerin bir özelliğidir. Işık enerjisini emerek elektron kolayca HOMO'dan LUMO'ya dönüştürülebilir. Böylece LUMO'nun elektronları kabul edebildiğini görmek kolaydır. HOMO en dolu moleküler orbitali temsil ederken, LUMO terimi en düşük boş moleküler orbitali temsil eder. Bu iki orbital kovalent bağlar için özellikle pi bağlarının oluşumu için önemlidir. HOMO ve LUMO arasındaki temel fark, HOMO'nun elektron verebilme yeteneğine sahipken LUMO'nun elektronları alabilme yeteneğine sahip olmasıdır. HOMO'nun varlığı nükleofilikler için karakteristikken, LUMO'nun varlığı elektrofilikler için karakteristiktir. Moleküler orbital teorisinde bir molekülü oluşturan atomlar için gerekli olan bağ uzunlukları birleşir. Burada bir molekül oluşumuna izin veren atomik orbitalleri oluşur. Molekülün elektronlarının bulunma olasılığı en yüksek olan yer burasıdır. [76] En yüksek dolu enerjili HOMO moleküler orbitalleri ve en düşük enerjili LUMO boş moleküler orbitalleri kimyasal reaksiyonlarda yer alan orbitallerdir. Enerji açığı, HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı kadardır. Ayrıca, maksimum absorpsiyon dalga boyu, iki enerji seviyesi arasındaki enerji farkından oluşur. Bu fark kimyasal kararlılığı gösterir. [77]

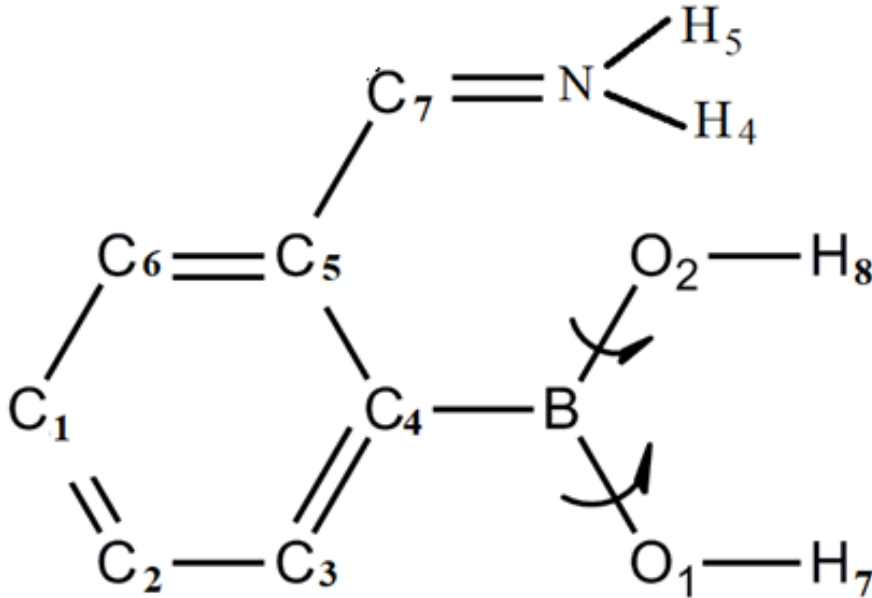
2. METOT ve MATERİYAL

2.1. Metot

Yapılan çalışmalarda, (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit (**I**), (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit (**II**) ve (*p*-karbamoilfenil) boronik asit (**III**) molekülerin en düşük enerjili geometrik yapılarını incelemek için GAUSSVIEW 5.0 [78] programında hazırlanan molekülerin üç boyutlu (3D) yapısı GAUSSIAN 09W [79] görüntüleme paket programında veri girişi yapıldı. Veri girişi yapılan bu yapıların potansiyel enerji yüzeyleri (PEY) oluşturuldu. Bu çalışmada paket programlarında veri girişi yapılarak kullanılan moleküler DFT/B3LYP ve 6-31+G(d) metot ile temel seti kullanılarak hesaplanmalar yapıldı. Potansiyel enerji yüzey (PEY) hesaplamalarında molekülerin C4-B-O1-H7 ve C4-B-O2-H8 dihedral açıları -180° den 180° ye kadar 10° lik aralıklarla 36 adımda değiştirilerek hesaplandı. Daha sonra elde edilen potansiyel enerji yüzeyi (PEY) üzerindeki en düşük enerjili konformasyonların hem DFT/B3LYP/6-311+G(2d,p) hem de HF/6-311+G(2d,p) yöntemleriyle optimizasyonu yapıldı. Her bir molekülün hesaplanan potansiyel enerji yüzeyi (PEY) üzerinde en düşük enerjili konformasyon yapıları üzerinde optimize edilen her iki hesaplama modeliyle molekülerin en düşük denge durum enerjili geometrik yapıları bulundu. Ayrıca molekülerin C3-C4-B-O2 torsiyon açısı C4-B sigma bağı etrafında açıları -180° den $+180^\circ$ ye kadar 10° lik aralıklarla 36 adımda değiştirilerek potansiyel enerji eğrileri (PEE) hesaplandı. Bu çalışmada molekülerin denge durumunun parametreleri, bağ uzunluğu(A^0), bağ açıları($^\circ$), dihedral açıları($^\circ$), elektronik enerji(a.u) değerleri, dipol moment(D) değeri, polarizebilite(a.u) ve hiperpolarizebilite(a.u) parametreleri hesaplandı. Optimizasyon sonrası DFT ve HF hesaplama modellerinde molekülerin elektronik enerji değerlerin en yüksek dolu molekül orbital enerjileri HOMO, en düşük boş molekül orbital enerjileri LUMO hesaplandı. Molekülerin enerji aralıkları ΔE_g incelendi. Bunlara ek olarak moleküler elektrostatik potansiyelleri (MEP), molekülerin infrared (IR) ve Raman spektrum grafikleri DFT ve HF metotlarıyla hesaplandı. Üzerinde çalışma yapılan molekülerin yapısal parametreleri literatürdeki deneysel verilerle karşılaştırılması yapıldı.

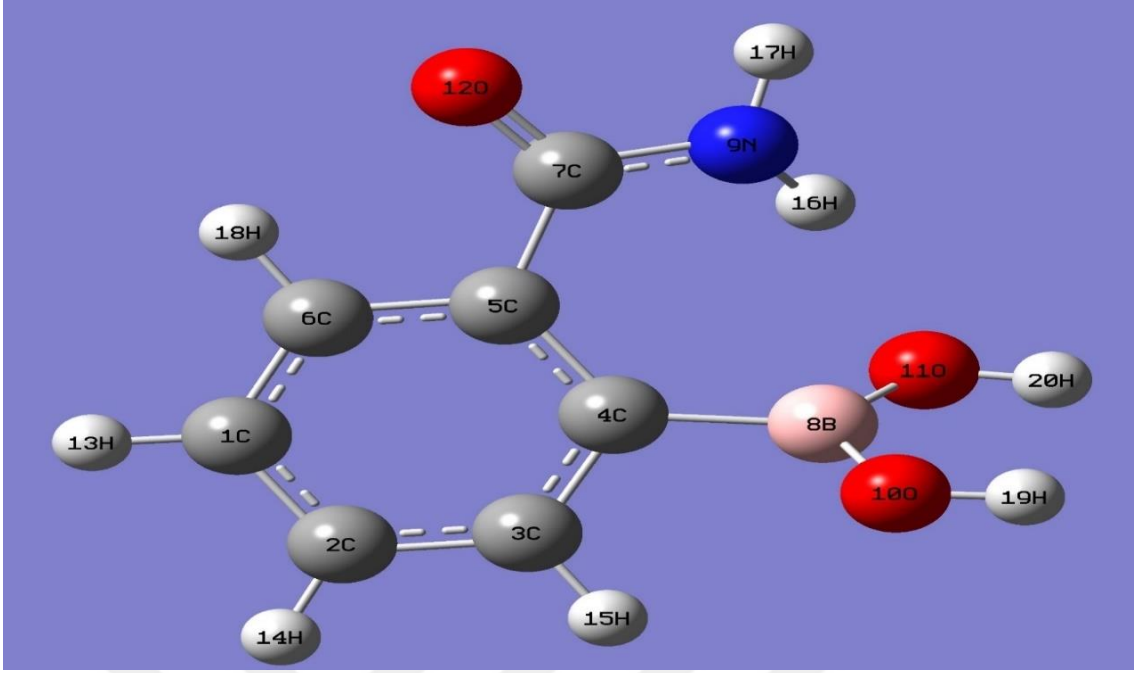
2.2. Materyal

Yapılan çalışmada hesaplanan (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit (**I**), (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit (**II**), (*p*-karbamoilfenil) boronik asit (**III**) molekülerinin kimyasal yapıları şekil 2.1’de çizimi yapıldı. Çizimi yapılan molekülerin optimizasyon sonucunda, molekül **I**, **II** ve **III**’ ün konformasyonlarına ait geometrik yapıların şekilleri elde edildi. Optimizasyon sonucunda molekülerin konformasyonların geometrik şekilleri, şekil 2.2, şekil 2.4 ve şekil 2.6’da verildi. Molekül **I**, **II** ve **III**’ ün scan konfigürasyonları ile ilgili molekülerin optimize geometrik yapıların şekilleri ise şekil 2.3, şekil 2.5 ve şekil 2.7 verildi.

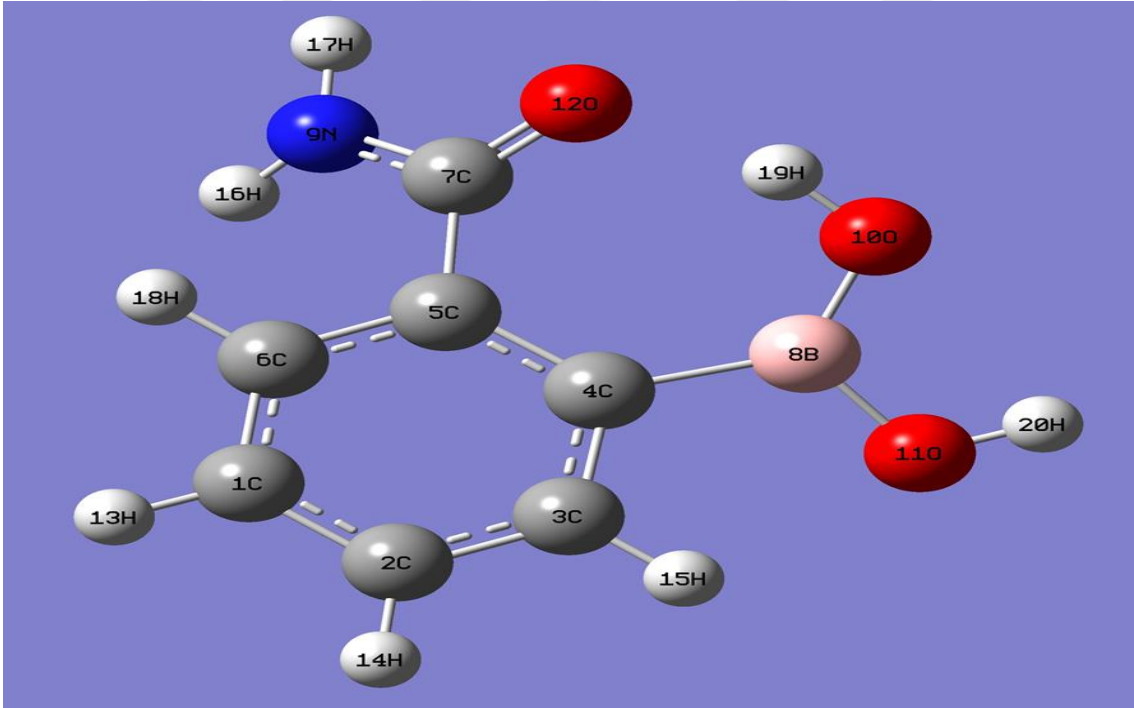


Şekil 2.1 (*o*-,*m*-,*p*- Karbamoilfenil) Boronik asit molekül türevlerinin (C5=NH₂, C6=NH₂, C1=NH₂) Kimyasal gösterimi.

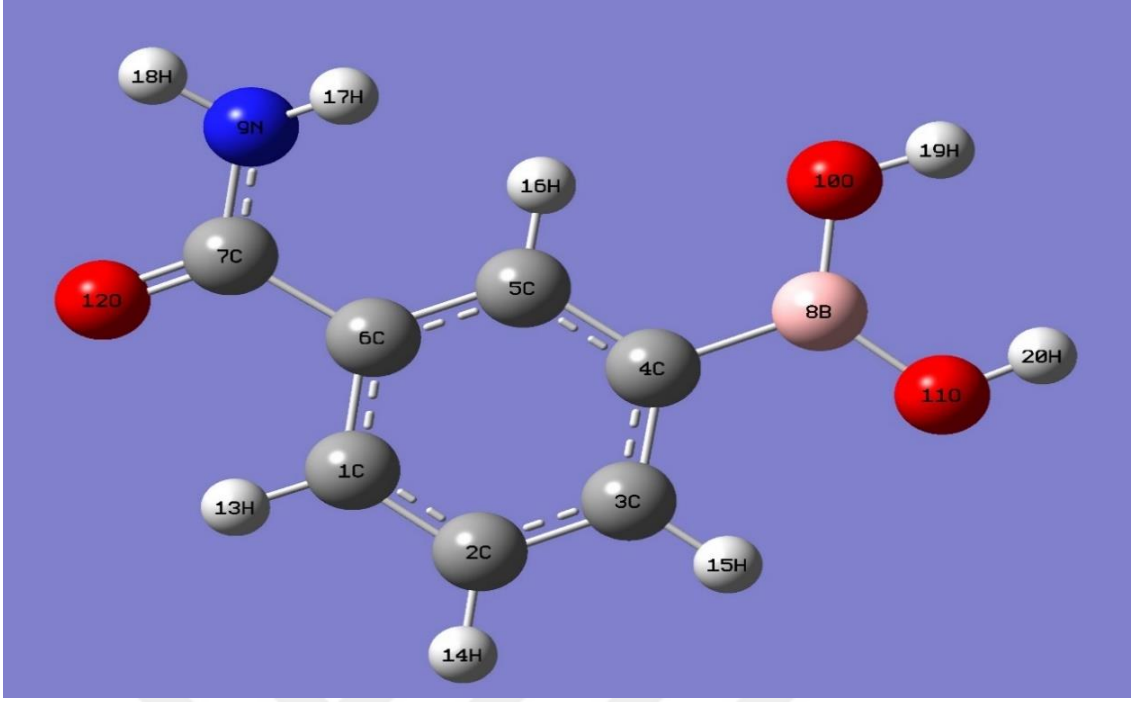
Bu çalışmada, C5=NH₂ molekülün kimyasal gösterimi, (*o*- Karbamoilfenil) Boronik asit molekülünü, C6=NH₂ kimyasal gösterimi, (*m*- Karbamoilfenil) Boronik asit molekülünü ve C1=NH₂ kimyasal gösterimi ise (*p*- Karbamoilfenil) Boronik asit molekülünü gösterir.



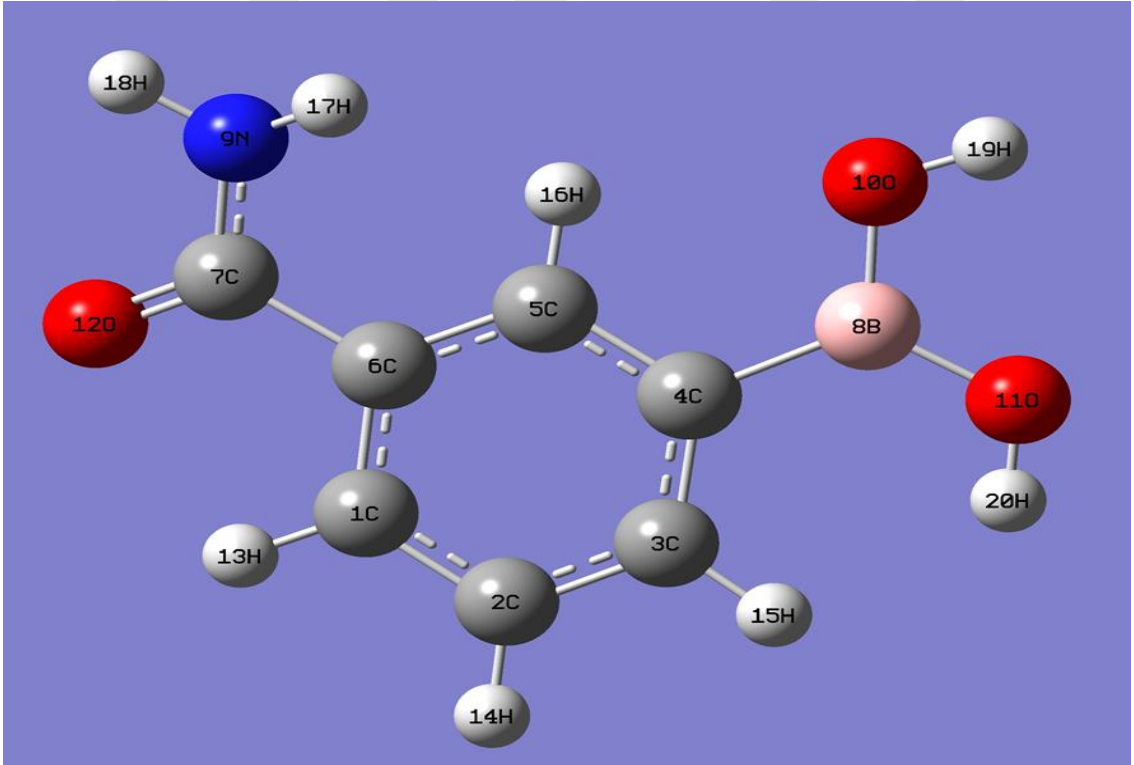
Şekil 2.2 (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit molekülün konfigurasyonu (trans- trans).



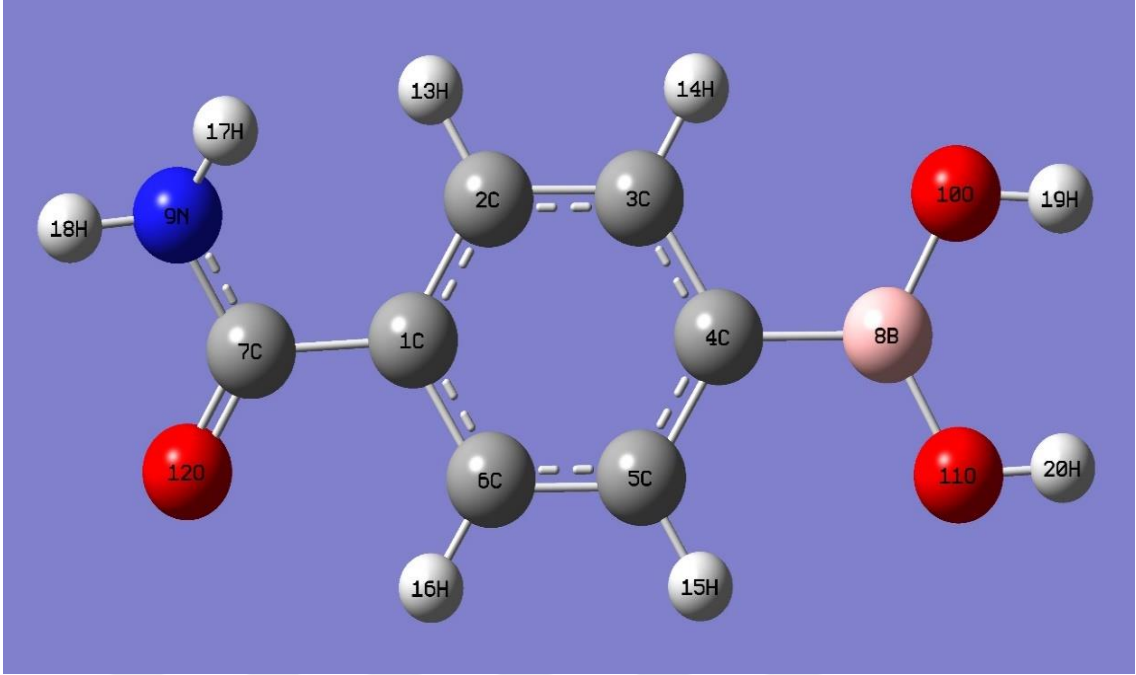
Şekil 2.3 (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit molekülün SCAN konfigurasyonu (trans-cis).



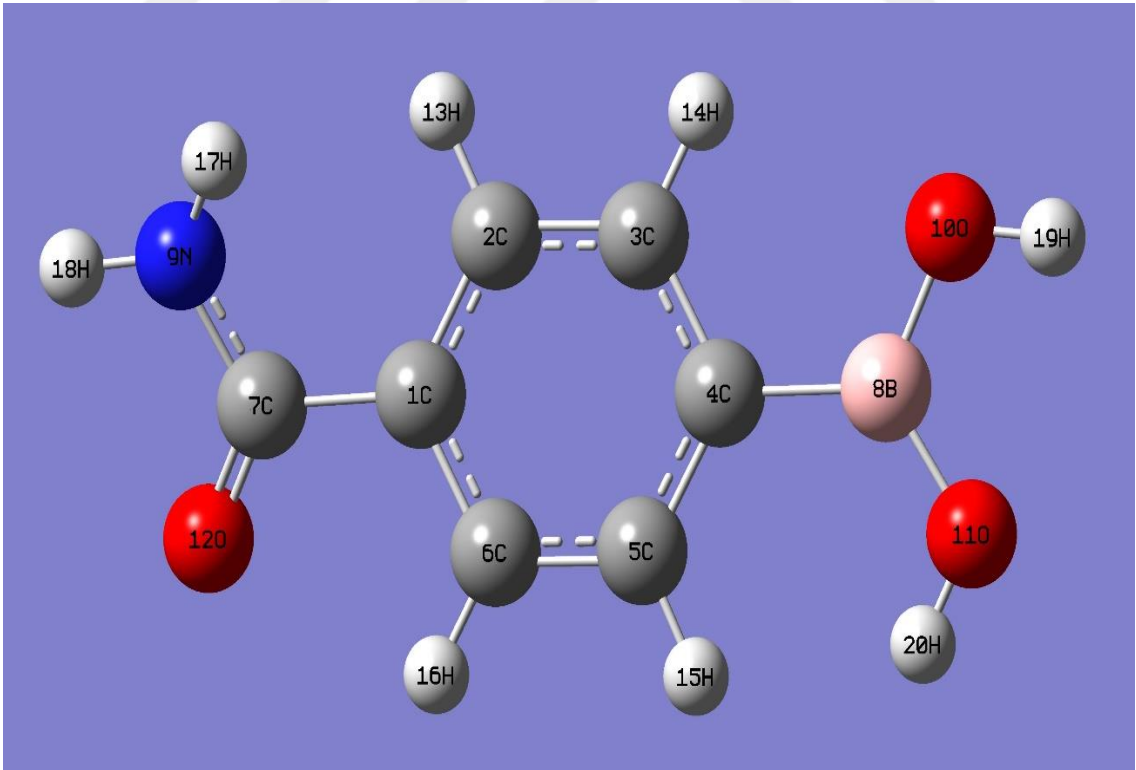
Şekil 2.4 (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit molekülün konfigürasyonu (trans – trans).



Şekil 2.5 (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit molekülün SCAN konfigürasyonu (trans-cis).



Şekil 2.6 (*p*-Karbamoilfenil) boronik asit molekülün konfigürasyonu (trans – trans).



Şekil 2.7 (*p*-Karbamoilfenil) boronik asit molekülün SCAN konfigürasyonu (trans-cis).

Bu çalışmada konfigürasyon şekilleri incelenen (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit (**I**), (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit (**II**) ve (*p*-karbamoilfenil) boronik asit (**III**) molekülerinin optimizasyon hesaplamaları sonucunda moleküler hallerinin cis-trans izomerlerinin yapı durum incelenmesi yapıldı. Burada cis durumu, aynı yönü gösteren durum, trans durumu ise zıt yönü gösteren durum anlamına geldiği görüldü. Bu izomerler durumları, çift bağ içeren bileşiklerin halka yapısında bulunur. Burada halkalı bileşiklerin düz zincirli bileşiklerden ayıran özellikleri karbonil grubunun azot atomuna bağlı hidrojen atomu ile aynı yönde yönelmiş olmasıdır. Bu halkalı molekülü bileşikler cis-cis durum formunda olduğu görüldü. Düz zincirli bileşikler için izomer durumlarının farklı olduğu görüldü. Çünkü düz zincirli bileşikler ise cis-trans durumunda veya trans-trans durumunda moleküler oldukları görüldü.

Burada yapılan çalışmada molekülerin konfigürasyon şekillerine göre (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit (**I**) molekülün konfigürasyonu şekil 2.2’de trans – trans durumunda olduğu, SCAN konfigürasyonun şekil 2.3’te ise trans – cis durumunda olduğu görüldü. Burada en düşük denge enerjili noktanın değeri konformir - **e** (-577.174533462 a.u.) olduğu görüldü. (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit (**II**) molekülün konfigürasyonu şekil 2.4’te trans – trans durumunda olduğu, SCAN konfigürasyonun şekil 2.5’te ise trans – cis durumunda olduğu görüldü. Bu molekül için potansiyel enerji yüzeyinde denge durum enerjisinin minimum olduğu nokta değeri konformir - **g**, (-577,170457207 a.u) görüldü. (*p*-karbamoilfenil) boronik asit (**III**) molekülün konfigürasyonu şekil 2.6’da trans – trans durumunda olduğu, SCAN konfigürasyonun şekil 2.7’de ise trans – cis durumunda olduğu görüldü. Bu molekül için ise denge durum enerjisinin minimum olduğu noktanın değeri konformir - **e**, (-577.16980845 a.u) olduğu görüldü.

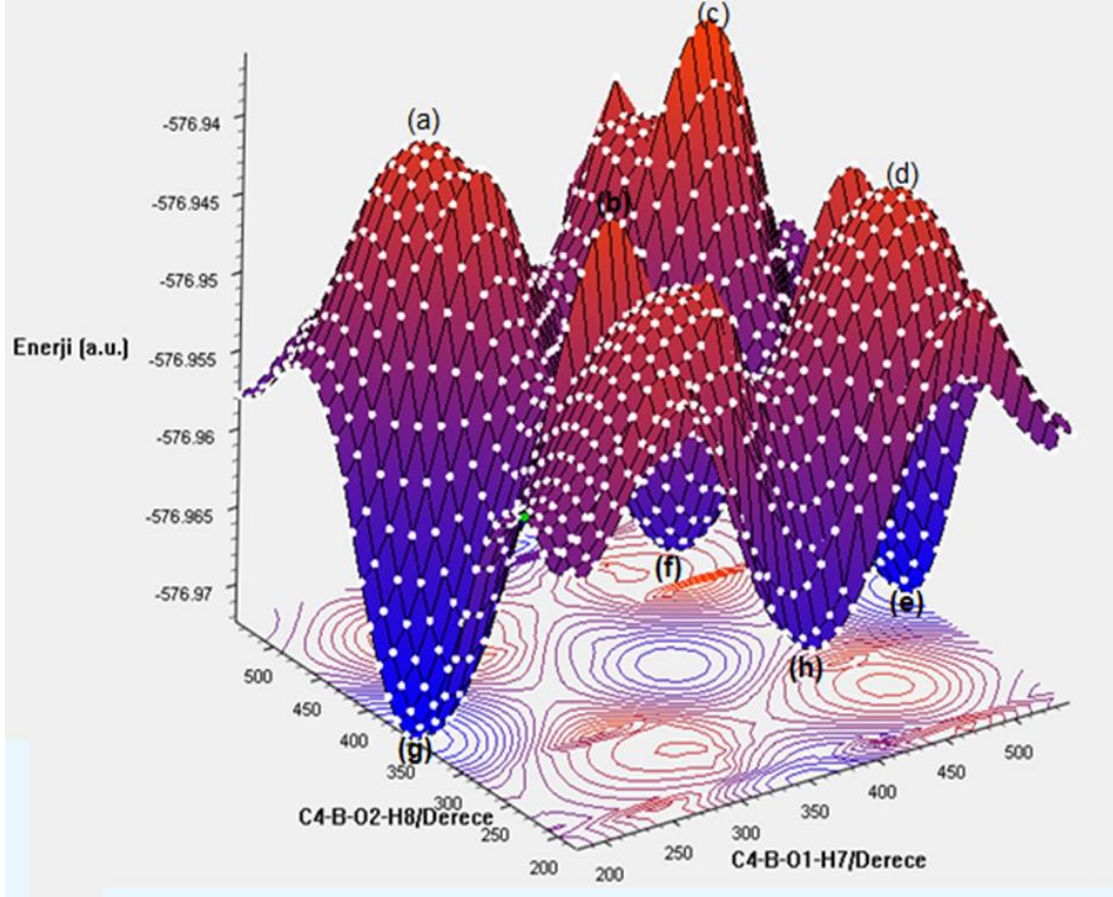
3.BULGULAR

Bu çalışmada her iki yöntem DFT ve HF ile 6-311+G(2d,p) yöntemleriyle hesaplanan molekülün denge durum geometrisi, yapısal parametreleri, potansiyel enerji yüzeyleri (PEY), potansiyel enerji eğrisi (PEE), dipol moment(D) değeri, polarizebilite (a.u) ve hiperpolarizebilite (a.u) değerleri, molekülerin elektronik enerjileri HOMO ve LUMO enerji değerleri, Molekülerin enerji aralıkları ΔE_g değeri, moleküler elektrostatik potansiyelleri (MEP), molekülerin infrared (IR) ve Raman spektrum grafiklerinin hesaplanması yapıldı.

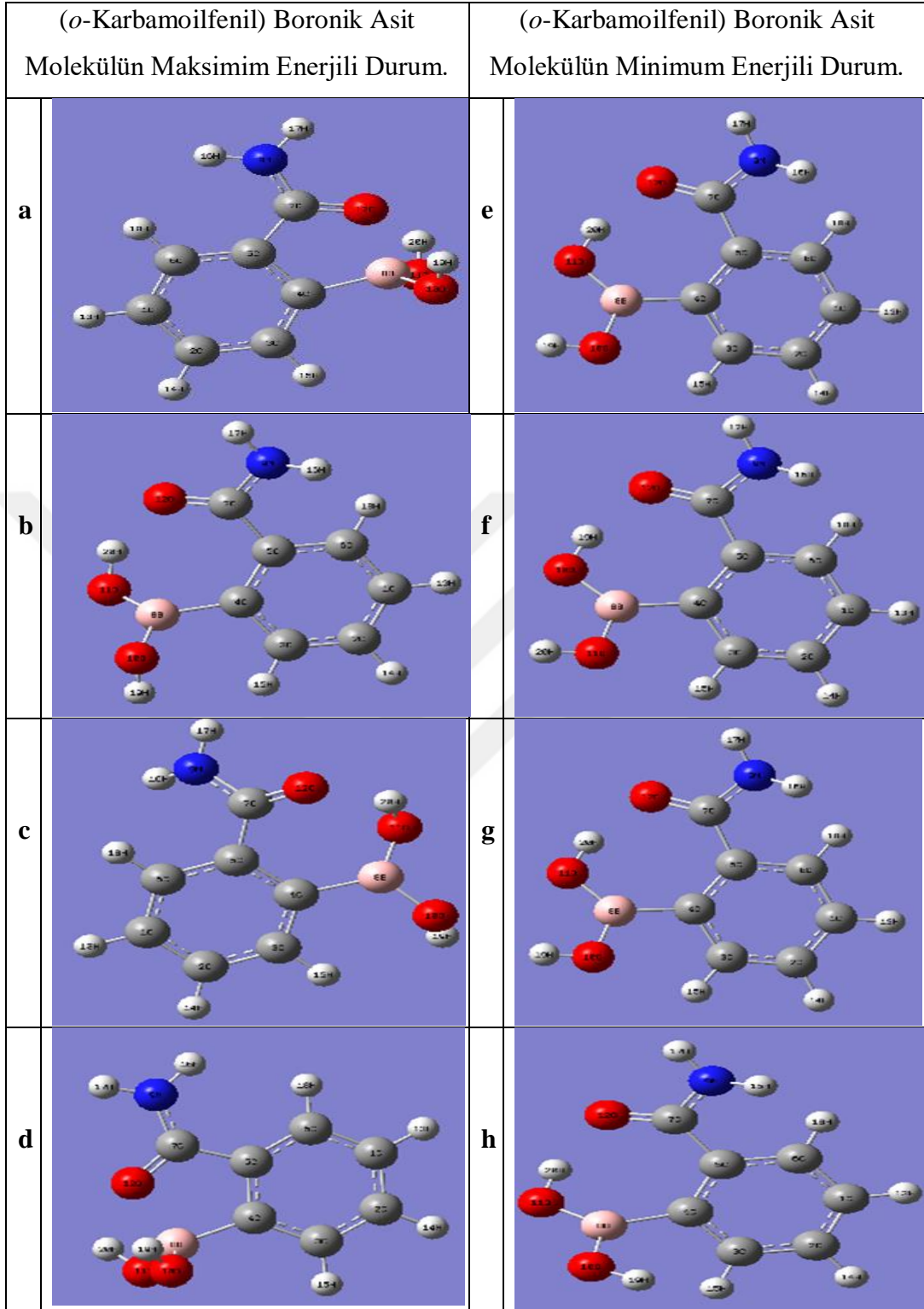
3.1. Potansiyel Enerji Yüzeyleri (PEY)

Yapılan çalışmalarda, (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit (**I**), (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit (**II**) ve (*p*-karbamoilfenil) boronik asit (**III**) molekülerin en düşük enerjili geometrik yapılarını belirlemek için GAUSSVIEW 5.0 programında hazırlanan molekülerin üç boyutlu (3D) yapısı GAUSSIAN 09W görüntüleme paket programında veri girişi yapılarak, incelenen molekülerin DFT/B3LYP/6-31+G(d) yöntem ve temel seti kullanarak hesaplanmaları yapıldı.

Potansiyel enerji yüzeylerin (PEY) hesaplamalarında molekülerin minimum enerjili konformasyon yapılarını hesaplamak için molekülerin C4-B-O1-H7 ve C4-B-O2-H8 dihedral açıları -180° den 180° ye kadar 10° 'lik aralıklarla 36 adımda değiştirilerek potansiyel enerji yüzeyleri (PEY) elde edildi. Molekülerin potansiyel enerji yüzeyinde toplam $36 \times 36 = 1296$ noktada potansiyel enerji yüzey değerleri hesaplandı. Her üç molekülerinde (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit (**I**), (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit (**II**) ve (*p*-karbamoilfenil) boronik asit (**III**) molekülerin potansiyel enerji yüzeylerinde birden fazla maksimum ve minimum enerjili durumlar olduğu görüldü. Bu çalışmalar sonucunda elde edilen moleküler potansiyel enerji yüzeylerinin (PEY) üç boyutlu (3D) enerjilerinin görüntü grafiklerin oluşum şekilleri, şekil 3.1, 3.2 ve şekil 3.3'te verildi.



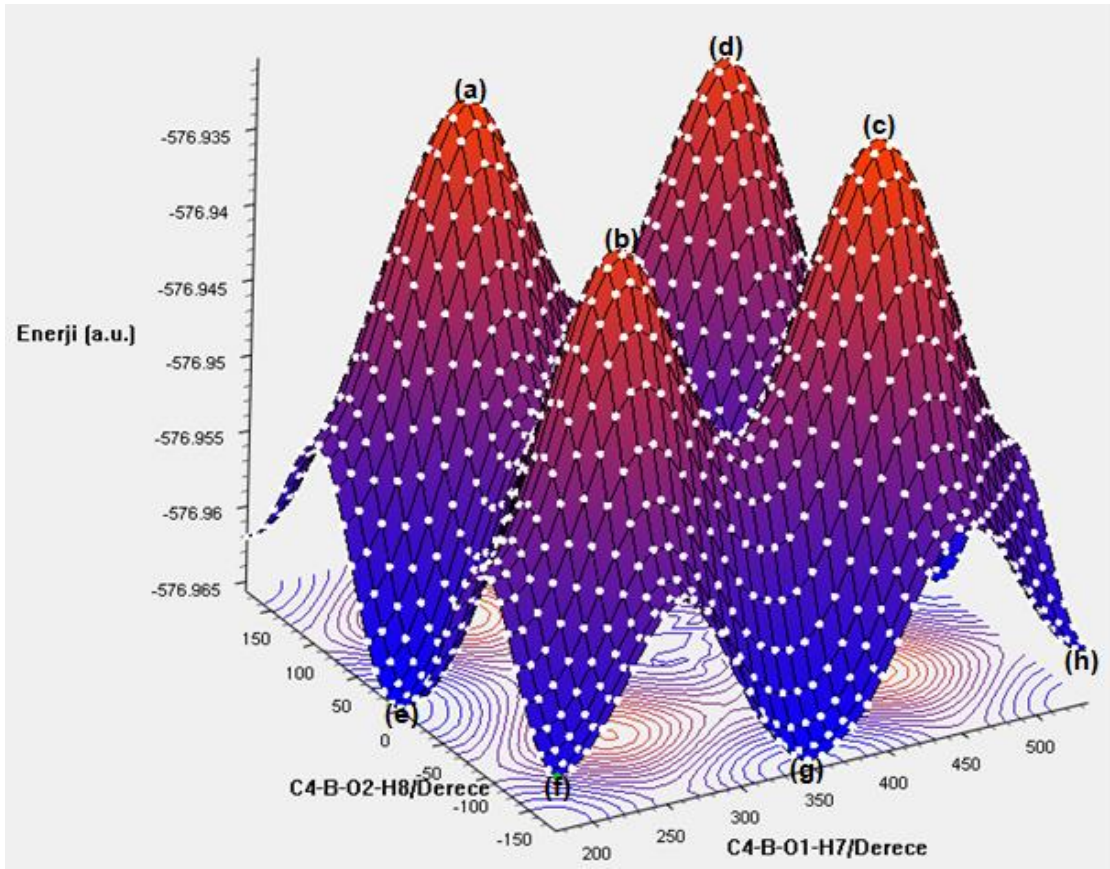
Şekil 3.1 (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit molekülünün Potansiyel Enerji Yüzeyi (PEY).



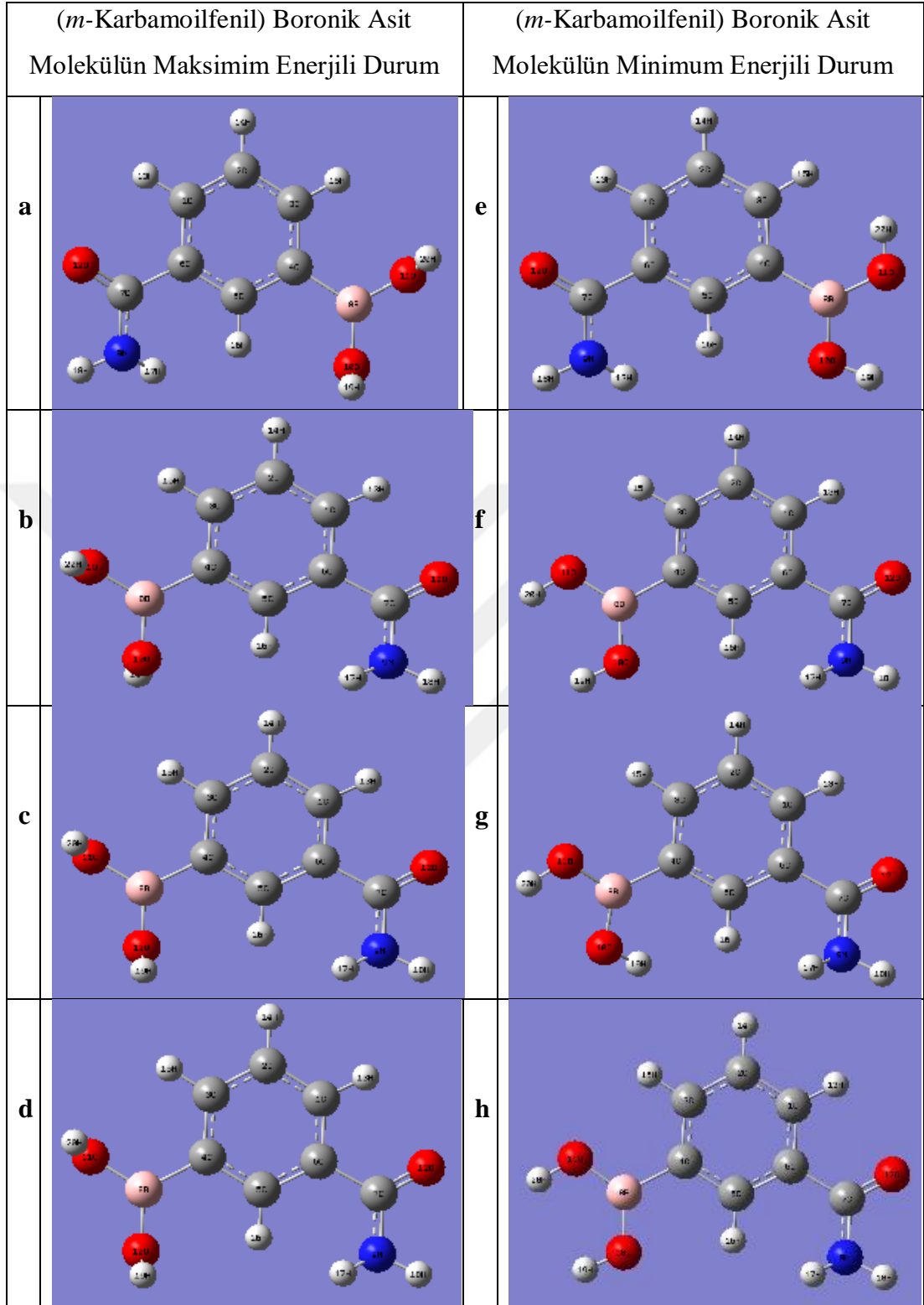
Potansiyel enerji yüzeyleri incelenen molekül için 1296 enerjili nokta bulundu. (*o*-karbamoilfenil) boronik asit (**I**) molekülünde dokuz maksimum enerjili nokta ve sekiz

minimum enerjili nokta bulundu. Burada en düşük noktadaki denge durum enerji değeri konformır - e (-577.174533462 a.u.) olduğu görüldü.

Molekül I'ın şekil konfigürasyonlarında görüldüğü gibi, (*o*-karbamoilfenil) boronik asit molekülünün maksimum enerjili durumuna sahip noktadaki molekülün SCAN konfigürasyonunun cis-cis durumda olduğu görüldü. (*o*-karbamoilfenil) Boronik asit molekülünün minimum enerjili durumuna sahip noktalarda ise molekülün SCAN konfigürasyonunda genellikle trans-cis durumda olduğu gözlemlendi.



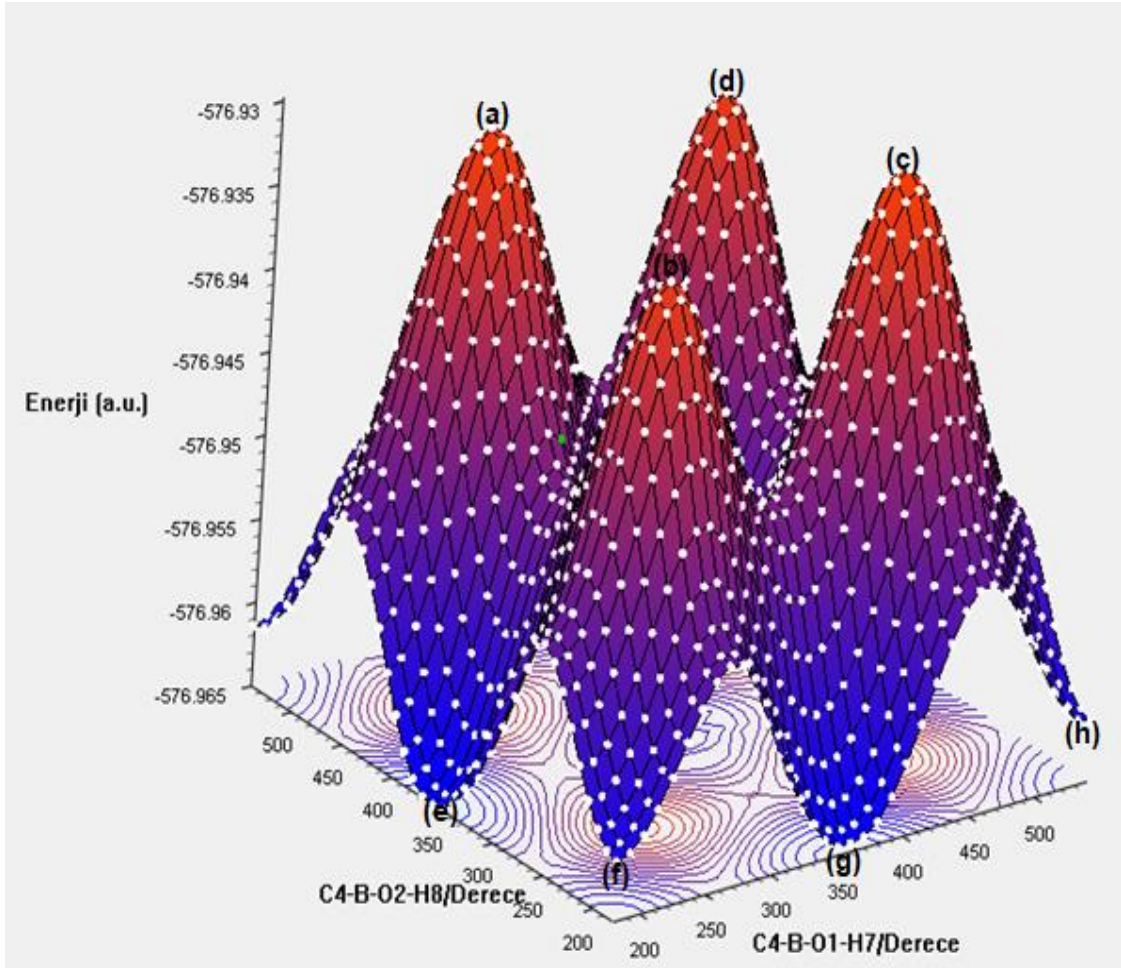
Şekil 3.2 (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit molekülünün Potansiyel Enerji Yüzeyi (PEY).



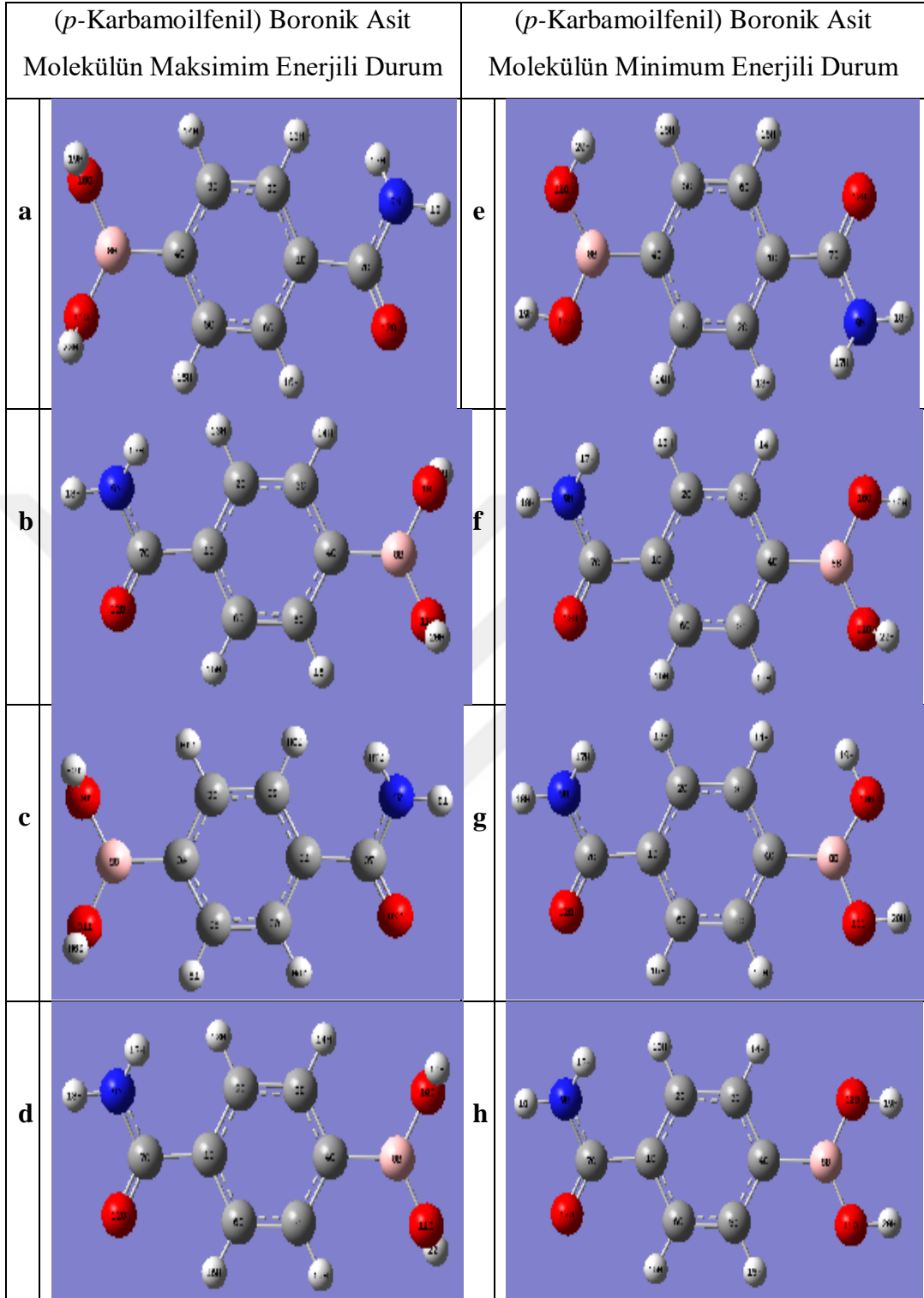
Potansiyel enerji yüzeyleri incelenen moleküler için 1296 noktada potansiyel enerji değerleri elde edildi. (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit (**II**) molekül için potansiyel enerji yüzeyi için yapılan optimizasyon sonucunda dört tane maksimum enerjili nokta

ve dokuz tane minimum enerjili nokta tespiti yapıldı. (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit (**II**) molekül için potansiyel enerji yüzeyinde denge durum enerjisinin minimum olduğu nokta değeri konformir - **g**, (-577,170457207 a.u) görüldü.

Molekül **II**'in şekil konfigürasyonunda görüldüğü gibi (*m*-Karbamoilfenil) Boronik asit molekülün maksimum enerjili durum noktalarında molekülün SCAN konfigürasyonun genellikle cis – cis durumda olduğu görülmüştür. (*m*-Karbamoilfenil) Boronik asit molekülün minimum enerjili durum noktalarında ise molekülün SCAN konfigürasyonun da genellikle trans – cis ve trans – trans durumda olduğu görüldü.



Şekil 3.3 (*p*-Karbamoilfenil) boronik asit molekülünün Potansiyel Enerji Yüzeyi (PEY).



Potansiyel enerji yüzeyi incelenen molekül **III** için 1296 noktada potansiyel enerjili nokta belirlenmiştir. (*p*-karbamoilfenil) boronik asit (**III**) molekülünde dört noktada maksimum enerjili durum ve dokuz noktada da minimum enerjili durum bulundu. (*p*-

karbamoilfenil) boronik asit (III) molekülü için denge enerjisinin minimum olduğu noktanın değeri konformır - e, (-577.16980845 a.u) bulundu.

Molekül II'in şekil konfigürasyonunda görüldüğü gibi (*p*-karbamoilfenil) boronik asit molekülünün en yüksek enerji durumunda molekülün SCAN konfigürasyonu genellikle cis-cis durumda olduğu görüldü. (*p*-Karbamoilfenil) Boronik asit molekülünün minimum enerji durumundaki molekülün SCAN konfigürasyonunda genellikle trans-cis ve trans-trans durumda olduğu gözlemlenmiştir.

3.2. Potansiyel Enerji Eğrileri (PEE)

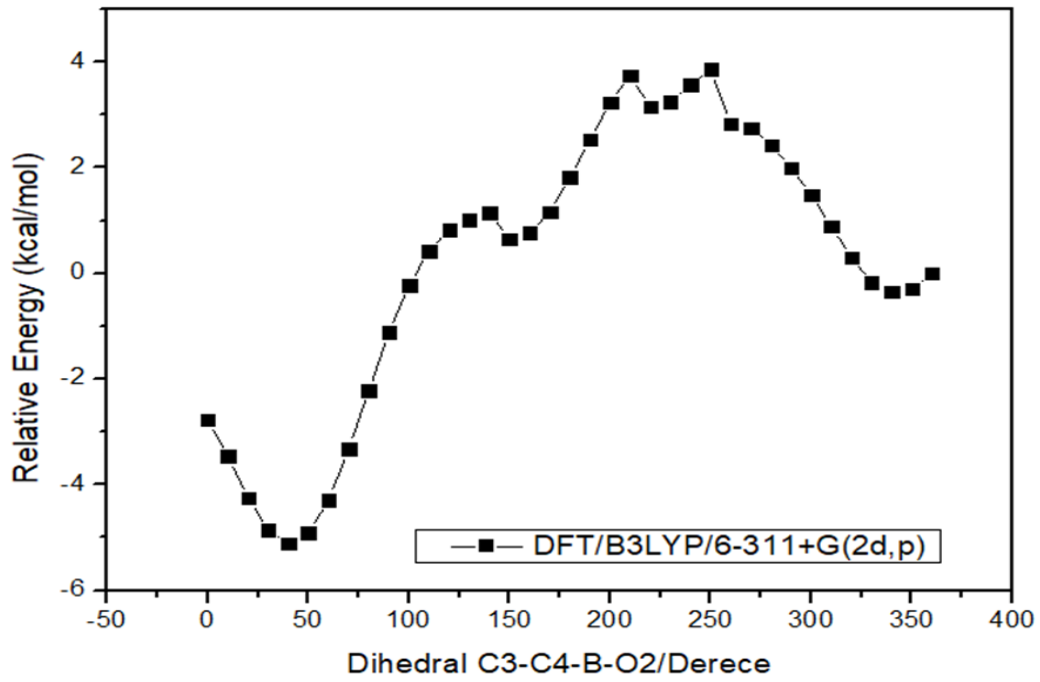
Yapılan çalışmalarda (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit (I), (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit (II) ve (*p*-karbamoilfenil) boronik asit (III) molekülerinin konformasyon analizlerinde, potansiyel enerji eğrileri (PEE), yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT/B3LYP) metodu ile 6-31+G(d) yöntemi kullanılarak hesaplandı. Molekülün C3-C4-B-O2 torsiyon açısı C4-B sigma bağı etrafında açıları -180° den 180° ye kadar 10° 'lik artışlarla 36 adımda değiştirilerek potansiyel enerji eğrileri (PEE) hesaplandı. Molekülerin potansiyel enerji eğrilerinde toplam $36 \times 36 = 1296$ noktada yapılan hesaplamalar sonucunda konformasyon yapıları elde edildi. Burada yapılan hesaplamalar sonucunda molekülerin potansiyel enerji eğrisi (PEE) hesaplamaları yapıldı. Yapılan hesaplamalar sonucunda potansiyel enerji eğrileri (PEE), Şekil 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8 ve şekil 3.9 da verildi.

Bu çalışmada (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit (I) molekülün DFT metodu ile yapılan potansiyel enerji eğrisinin 40° de minimum olduğu görüldü. 210° ile 250° de maksimum olduğu görüldü. 150° , 220° ve 340° de dönüm noktaları olduğu görüldü. Molekülün HF metodu ile yapılan çalışmada ise potansiyel enerji eğrisinin 40° ve 50° de minimum olduğu görüldü. 210° ve 260° de maksimum olduğu görüldü. 150° , 220° ve 340° de dönüm noktaları olduğu görüldü.

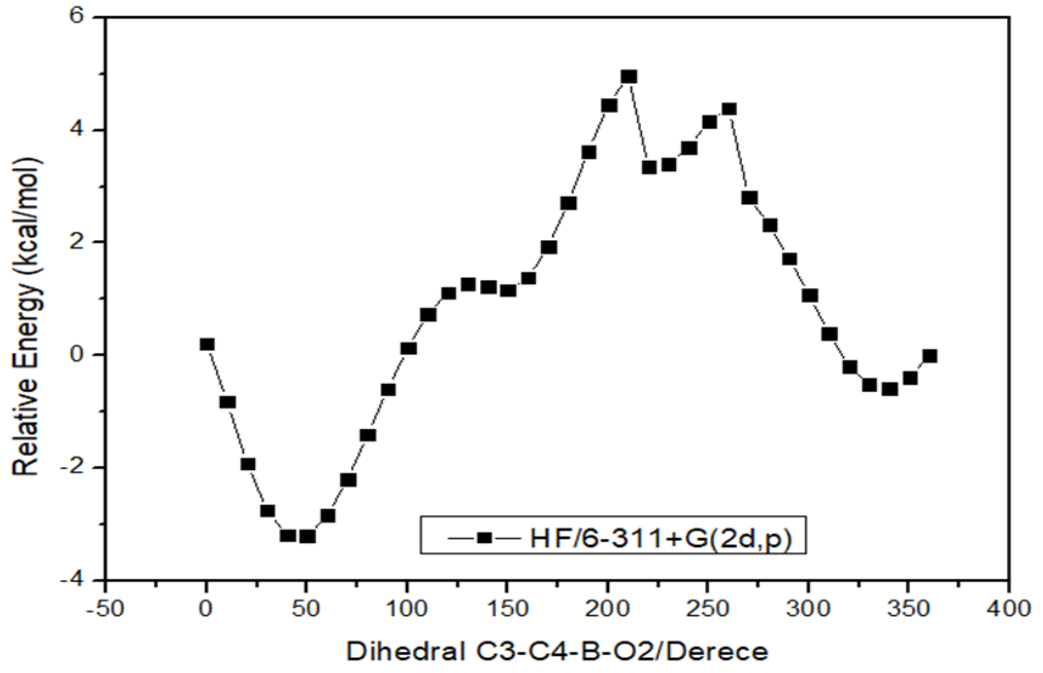
Yapılan çalışmalarda (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit (II) molekülün DFT metoduyla ile yapılan çalışmada potansiyel enerji eğrisinin 0° , 10° ve 360° de minimum olduğu görüldü. 90° ve 270° maksimum olduğu görüldü. 160° ve 170° de ise dönüm noktaları olduğu görüldü. Molekülün HF metodu ile yapılan çalışmada potansiyel enerji eğrisinin

10°, 20°, 340° ve 350° de minimum olduğu görüldü. 90° ve 270° de maksimum olduğu görüldü. 160° ve 200° de ise dönüm noktaları olduğu görüldü.

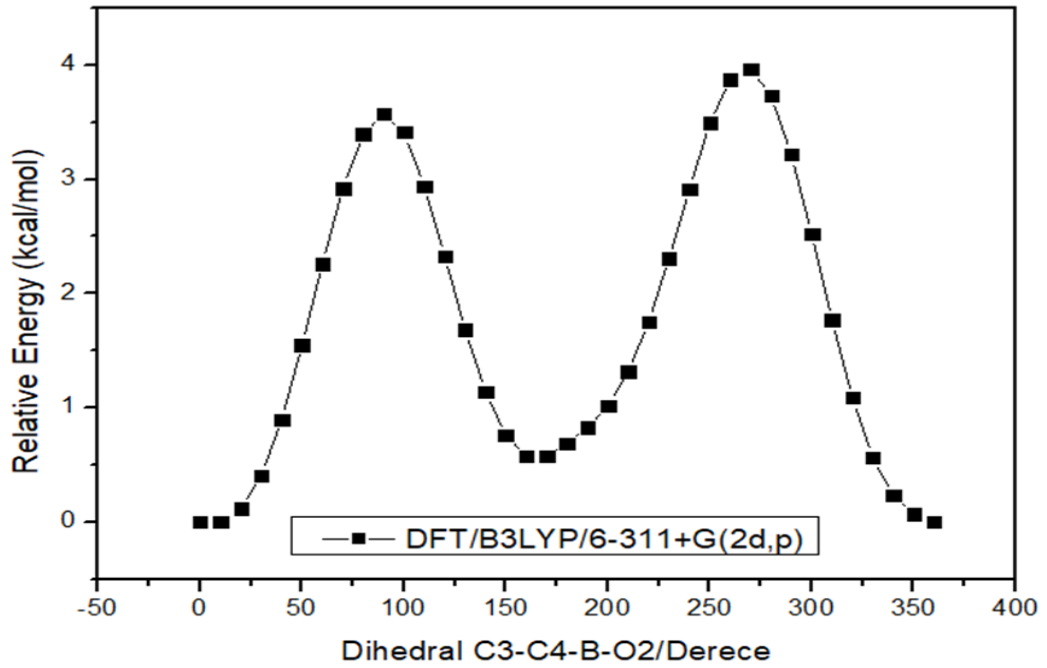
Bu yapılan çalışmalarda (*p*-Karbamoilfenil) boronik asit (**III**) molekülün DFT ve HF metotları ile yapılan çalışmada potansiyel enerji eğrisinin 20° ve 340° de minimum olduğu görüldü. 90° ve 270° de maksimum olduğu görüldü. 160° ve 200° de ise dönüm noktaları olduğu görüldü. Bu nedenle potansiyel enerji eğrisindeki en düşük enerjili değerindeki noktalarda molekül konformasyonlarının düzlemsel şekline yaklaştığı görüldü.



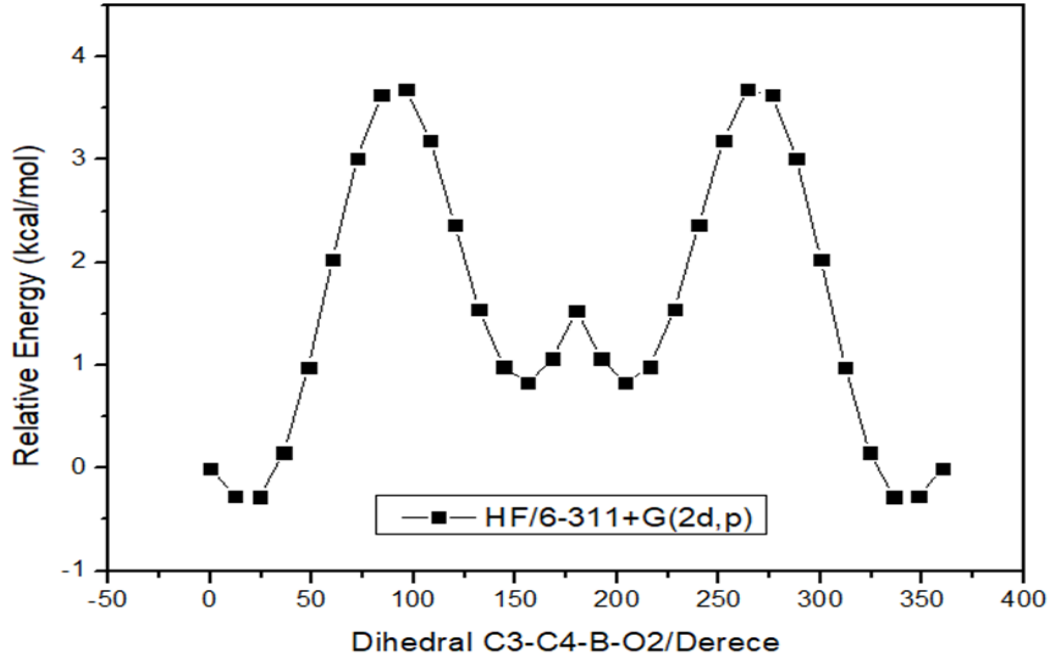
Şekil 3.4 (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit molekülünün DFT Potansiyel Enerji Eğrisi.



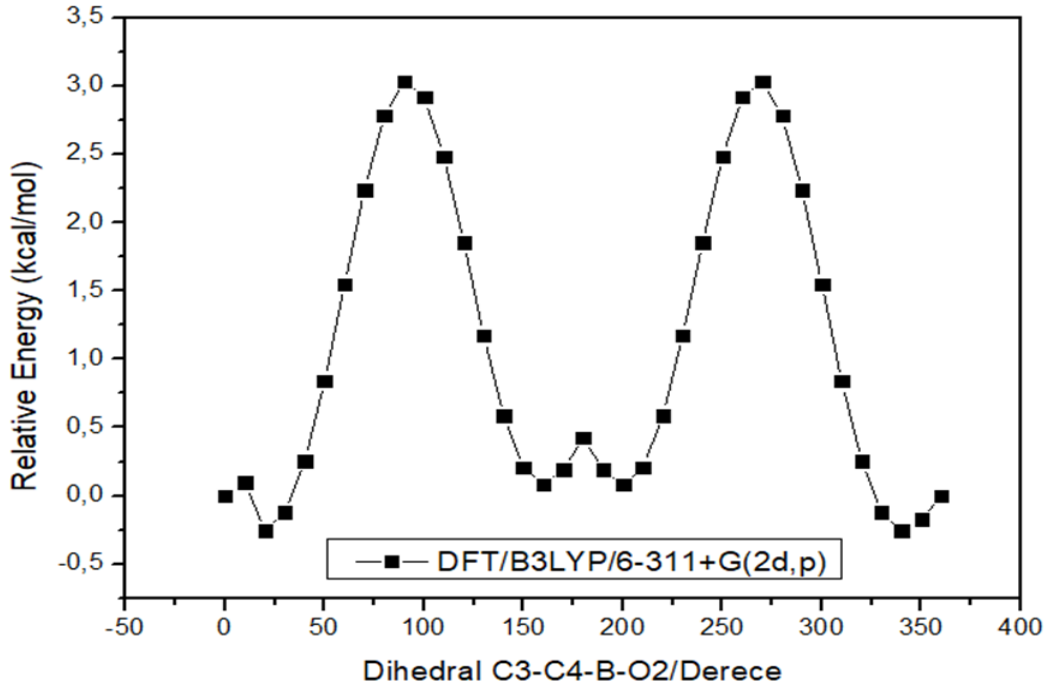
Şekil 3.5 (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit molekülünün HF Potansiyel Enerji Eğrisi.



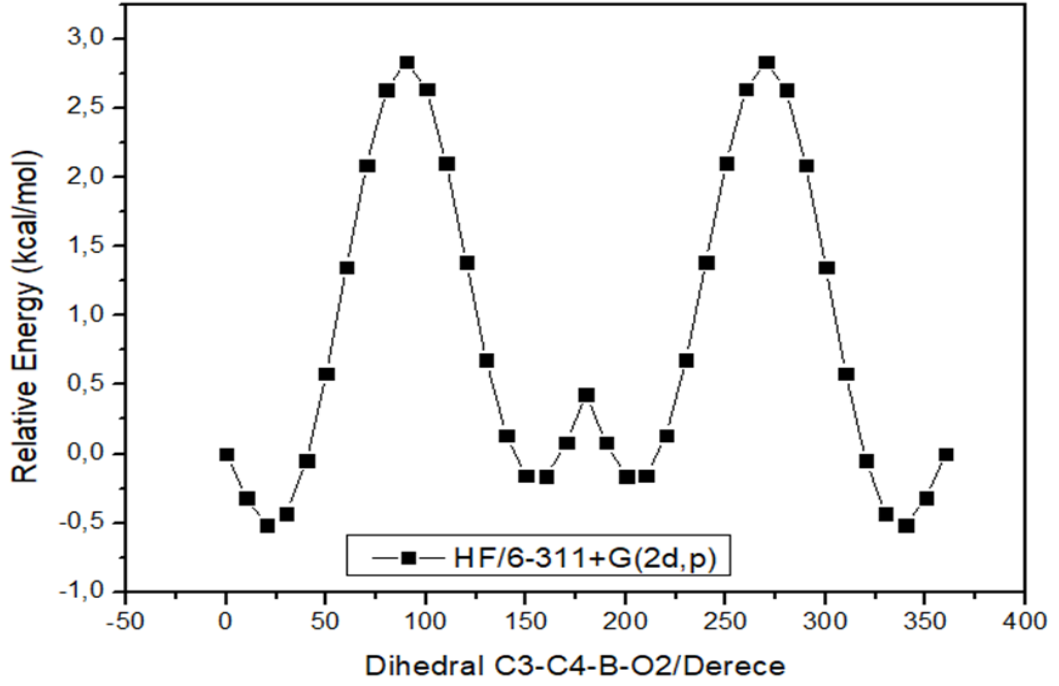
Şekil 3.6 (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit molekülünün DFT Potansiyel Enerji Eğrisi.



Şekil 3.7 (*m*-Karboilfenil) boronik asit molekülünün HF Potansiyel Enerji Eğrisi.



Şekil 3.8 (*p*-Karboilfenil) boronik asit molekülünün DFT Potansiyel Enerji Eğrisi.



Şekil 3.9 (*p*-Karbamoilfenil) boronik asit molekülünün HF Potansiyel Enerji Eğrisi.

3.3. Yapısal Parametreler

Yapılan çalışmada, (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit (**I**), (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit (**II**) ve (*p*-karbamoilfenil) boronik asit (**III**) moleküllerin optimizasyonu yapılarak denge durum noktaları belirlendi. Burada her molekül değeri için bulunan denge durum noktalarından minimum enerjili noktalar belirleyerek molekülün yapısal parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları) bulundu. Ayrıca denge durumunun elektronik enerji(a.u) değerleri, dipol moment(μ) değerleri (Debye), polarizebilite(α), hiperpolarizebilite(β) parametrelerin değerleri DFT ve HF ile 6-311+G(2d,p) yöntem ve temel setleri kullanarak hesaplandı. Moleküllerin denge durumdaki elektronik enerji (a.u) değerleri Tablo 3.1’de verildi. Denge durumundaki dipol moment(D) değerleri, polarizebilite(α) ve hiperpolarizebilite(β) parametrelerin değerleri de Tablo 3.2’de verildi.

Tablo 3.1 Molekülerin denge durumundaki elektronik enerji (a.u) değeri,

Molekül Adı	DFT/6-311+G(2d,p)	HF/6-311+G(2d,p)
(<i>o</i> -karbamoilfenil) boronik asit (I)	-577.174533462	-573.789958038
(<i>m</i> -karbamoilfenil) boronik asit (II)	-577.170457207	-573.789372147
(<i>p</i> -karbamoilfenil) boronik asit (III)	-577.169808451	-573.787448636

Bu çalışmada elektronik enerji değerlerinin, (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit molekülünde hesaplanan denge durum enerjisinin en düşük olduğu noktanın enerjili değeri olan konformır-**e**, DFT için (-577.174533462 a.u) ve HF için (-573.789958038 a.u.) olduğu görüldü. (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit molekülünde denge durum enerjisinin en düşük olduğu noktanın enerjili değeri olan konformır-**g**, DFT için (-577.170457207 a.u) ve HF için (-573.789372147 a.u.) olduğu görüldü. (*p*-karbamoilfenil) boronik asit denge durum enerjisinin en düşük olduğu noktanın değeri konformır-**e**, DFT için (-577.16980845 a.u) ve HF için (-573.787448636 a.u) olduğu görüldü.

Bu yapılan çalışmada hem DFT hem de HF metotlarıyla yapılan elektronik enerji değerlerinin hesaplamasında, **I**. Molekülden **III**. Moleküle doğru gidildikçe elektronik enerji (a.u) değerlerinin arttığını ve büyüklük ilişkisi **III** > **II** > **I** olduğu görüldü. Buradan DFT hesaplama yönteminin Hartree-Fock (HF) hesaplama yöntemine göre daha düşük enerji değerinde sonuçlar verdiği görüldü. (Tablo 3.1)

Tablo 3.2 Molekülerin denge durumunun dipol moment(μ), polarizebilite(α), hiperpolarizebilite(β) parametreleri,

DFT/B3LYP/6-311+G(2d,p)			
Molekül Adı	μ(D)	α(a.u)	β(a.u)
(<i>o</i> -karbamoilfenil) boronik asit (I)	4.32	114.05	152.68
(<i>m</i> -karbamoilfenil) boronik asit (II)	3.41	115.12	88.28
(<i>p</i> -karbamoilfenil) boronik asit (III)	2.56	116.62	87.94
HF/6-311+G(2d,p)			
Molekül Adı	μ(D)	α(a.u)	β(a.u)
(<i>o</i> -karbamoilfenil) boronik asit (I)	4.06	102.53	52.09
(<i>m</i> -karbamoilfenil) boronik asit (II)	3.61	103.25	64.81
(<i>p</i> -karbamoilfenil) boronik asit (III)	2.48	71.19	45.16

I,II ve **III** molekülerin konformasyonlarında hesaplanan dipol moment (D) değerleri hem DFT hem de HF metotlarıyla yapılan hesaplamalarda dipol moment(μ) değerleri **I**. Molekülden **III**. Moleküle doğru gidildikçe azaldığı görüldü. Büyüklük ilişkisi ise **I > II > III** şeklinde sıralanmış olduğu görüldü. (Tablo 3.2)

I, II ve **III** molekülerin konformasyonlarında dipol momenti değerlerinin azalmasına bağlı olarak polarizebilite değerlerinde artışlar meydana geldiği görüldü. Hiperpolarizebilite değerlerinde ise kendi aralarında farklılıklar gözlemlendiği görüldü.

Bu nedenle moleküle bağlı atom gruplarının yerlerinin değiştirilmesiyle moleküle farklı atom gurubun bağlanmasıyla sistemin enerji değerine bağlı olarak dipol moment değerinin değişmesine sebep olduğu görüldü.

Bu çalışmada molekülerin denge durum konformasyonları DFT/6-311+G(2d,p) yöntemiyle ile optimize edildi. Burada geometrik parametreler incelendiğinde bağ uzunlukların molekül deneysel[80] değerlerinin C1-C2, C4-B, C7-N ve B-O1 moleküler için bağ uzunlukları sırasıyla, $1.397(8)A^0$, $1.546(6)A^0$, $1.298(7)A^0$ ve $1.351(8)A^0$ olarak verildiği görüldü. Optimize edilen molekülerin C1-C2, C4-B, C7-N ve B-O1 bağ uzunlukları sırasıyla, **I**. Molekül için $1.388A^0$, $1.591A^0$, $1.359A^0$ ve $1.350A^0$ olduğu görüldü. **II**. Molekül için $1.387A^0$, $1.567A^0$, $1.368A^0$ ve $1.366A^0$ olduğu görüldü. **III**. Molekül için $1.397A^0$, $1.569A^0$, $1.370A^0$ ve $1.365A^0$ olduğu görüldü. Deneysel bağ

uzunlukların değerleri, **I**, **II** ve **III** molekülerin bağ uzunlukların değerleri ile uyumlu oldukları görüldü. Hesaplanan molekülerin parametre değerleri Tablo 3.3 ve Tablo 3.4'te verildi.

(*o*-Karbamoilfenil) boronik asit (**I**), (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit (**II**) ve (*p*-karbamoilfenil) boronik asit (**III**) molekülerin denge durum konformasyonların HF/6-311+G(2d,p) yöntemi ile optimize edildi. Bu yöntem ile geometrik parametreler hesaplandığında bağ uzunlukların molekül deneysel değerleri C1-C2, C4-B, C7-N ve B-O1 moleküler için bağ uzunlukları sırasıyla, 1.397(8)Å⁰, 1.546(6) Å⁰, 1.298(7)Å⁰ ve 1.351(8)Å⁰ olarak verildiği görüldü. Optimize edilen molekülerin C1-C2, C4-B, C7-N ve B-O1 bağ uzunlukları sırasıyla, **I**. Molekül için, 1.377Å⁰, 1.598Å⁰, 1.348Å⁰ ve 1.339Å⁰ olduğu görüldü. **II**. Molekül için, 1.378Å⁰, 1.574Å⁰, 1.358Å⁰ ve 1.352Å⁰ olduğu görüldü. **III**. Molekül için ise, 1.389Å⁰, 1.578Å⁰, 1.360Å⁰ ve 1.353Å⁰ olduğu görüldü.

Deneysel bağ uzunluklarının değerleri molekül **I**, **II** ve **III**'ün bağ uzunlukları değerleri ile uyumlu olduğu gözlemlendi. Hesaplamalar sonucunda HF motedun bağ uzunlukların değerleri DFT metodun bağ uzunlukların değerlerine göre çok kısa olduğu görüldü. Bunun nedeni, HF yönteminin elektron-elektron etkileşimini içermediğinden DFT yöntemine göre bağ uzunluklarının kısa olarak hesaplandığı görüldü. Burada hesaplanan molekülerin parametre (bağ uzunlukları) değerleri Tablo 3.3 ve Tablo 3.4'te verildi.

Bu çalışmada (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit (**I**), (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit (**II**) ve (*p*-karbamoilfenil) boronik asit (**III**) molekülerin denge durum konformasyonun DFT/B3LYP/6-311+G(2d,p) yöntemi ile optimize edilen molekülerin geometrik parametreleri ele alındığında C2-C1-C6, C3-C4-B, N-C7-O3 ve C4-B-O1 atom gruplarının bağ açıların deneysel değerlerinin sırasıyla, 117.8⁰(5), 119.5⁰(8), 120.8⁰(16) ve 119.4⁰(13) olduğu görüldü. Optimize edilen molekülerin C2-C1-C6, C3-C4-B, N-C7-O3 ve C4-B-O1 bağ açıları sırasıyla, **I**. Molekül için 119.3⁰, 115.3⁰, 120.1⁰ ve 126.1⁰ olduğu görüldü. **II**. Molekül için 120.1⁰, 122.7⁰, 121.5⁰ ve 118.2⁰ olduğu görüldü. **III**. Molekül için ise 119.1⁰, 119.9⁰, 121.6⁰ ve 118.3⁰ olduğu görüldü. Deneysel bağ açıların hesaplanan teorik bağ açılarıyla genellikle uyumlu olduğu görüldü. Burada hesaplanan molekülerin parametre değerleri Tablo 3.3 ve Tablo 3.4 te verildi.

I,II ve **III** molekülerin denge durum konformasyonun HF/6-311+G(2d,p) yöntemi ile optimize edildi. Burada optimize edilen molekülerin geometrik yapıları ele alındığında C2-C1-C6, C3-C4-B, N-C7-O3 ve C4-B-O1 atom gruplarının bağ açılarının deneysel değerlerinin sırasıyla, $117.8^0(5)$, $119.5^0(8)$, $120.8^0(16)$ ve $119.4^0(13)$ olduğu görüldü. Optimize edilen molekülerin C2-C1-C6, C3-C4-B, N-C7-O3 ve C4-B-O1 bağ açıları sırasıyla, **I.** Molekül için 119.3^0 , 115.3^0 , 120.9^0 ve 126.4^0 olduğu görüldü. **II.** Molekül için 120.1^0 , 122.9^0 , 121.6^0 ve 118.2^0 olduğu görüldü. **III.** Molekül için ise 119.3^0 , 119.5^0 , 121.9^0 ve 118.3^0 olduğu görüldü. Deneysel bağ açılarının optimize sonucunda hesaplanan teorik bağ açılarıyla genellikle uyumlu olduğu görüldü. Burada hesaplanan molekülerin yapı değerleri Tablo 3.3 ile Tablo 3.4'te verildi. Bu nedenle elektronegatifliğinin bulunduğu ortam grupların arasındaki etkileşiminden dolayı atomlar ya birbirine yaklaşır ya da birbirinde uzaklaştığı görüldü. Bu yaklaşım ya da uzaklaşmalar atom grupların arasındaki bağ açılarının değişikliğine sebep olduğu görüldü.

Yapılan hesaplamalarda dihedral açıları (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit (**I**), (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit (**II**) ve (*p*-karbamoilfenil) boronik asit (**III**) molekülerin DFT/B3LYP/6-311+G(2d,p) yöntemi ile optimize edildi. Optimizasyonu yapılan molekül **I**, **II** ve **III**'ün geometrik parametrelerin değerleri incelendiğinde, C5-C7-N-H5 ve C4-B-O1-H7 molekülerin dihedral açıları sırasıyla **I.** Molekül için 177.0^0 ve -3.3^0 olduğu görüldü. **II.** Molekül için -173.3^0 ve -178.9^0 olduğu görüldü. **III.** Molekül için ise -172.7^0 ve -179.5^0 olduğu görüldü.

Yapılan çalışmada (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit (**I**), (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit (**II**) ve (*p*-karbamoilfenil) boronik asit (**III**) molekülerin HF/6-311G+(2d,p) yöntemi ile optimize edildi. Optimizesi yapılan molekülerin geometrik yapılar incelendiğinde C5-C7-N-H5 ve C4-B-O1-H7 dihedral açıları sırasıyla **I.** Molekül için -175.7^0 ve -1.1^0 olduğu görüldü. **II.** Molekül için -171.6^0 ve -179.1^0 olduğu görüldü. **III.** Molekül için ise 172.7^0 ve -179.3^0 olduğu görüldü. Bu nedenle dihedral açılarda DFT/B3LYP ve HF metotları ile optimize edilen geometrik parametrelerde **I.** Molekülün dihedral açılarının kendi aralarında uyumlu olduğu görüldü. **II.** Molekülün dihedral açılarının kendi aralarında uyumlu olduğu görüldü. **III.** Molekülerin dihedral açılarının kendi aralarında uyumlu oldukları görüldü. Bu molekülerde atom gruplarının ortalama düzlemsel bir

yapıya yaklaşmış oldukları görüldü. Burada hesaplanan molekülerin parametre değerleri Tablo 3.3 ve Tablo 3.4’te verildi.

Tablo 3.3 I,II ve III Molekülerinin DFT/6-311+G(2d,p) yöntemiyle optimize edilmiş geometrik parametreler,

DFT/6-311+G(2d,p)				
Bağ Uzunluğu (Å)				
Atomlar	Exp^a	I	II	III
C1-C2	1.397(8)	1.388	1.387	1.397
C1-C6	1.388(8)	1.388	1.397	1.395
C2-C3	1.384(8)	1.389	1.391	1.388
C3-C4	1.391(8)	1.403	1.399	1.401
C4-C5	1.391(8)	1.415	1.401	1.402
C4-B	1.546(6)	1.591	1.567	1.569
C5-C6	1.384(8)	1.400	1.394	1.387
C7-N	1.298(7)	1.359	1.368	1.370
C7-O3	1.246(7)	1.229	1.220	1.219
B-O1	1.351(8)	1.351	1.366	1.365
B-O2	1.393(8)	1.374	1.371	1.370
Bağ Açısı (°)				
C2-C1-C6	117.8(5)	119.3	120.2	119.0
C1-C2-C3	121.1((5)	119.7	119.9	120.4
C2-C3-C4	120.8(5)	122.6	121.4	121.3
C3-C4-C5	118.2(5)	116.9	117.6	117.4
C3-C4-B	119.5(8)	115.4	122.7	119.9
C5-C4-B	122.2(8)	127.7	119.7	122.6
C4-C5-C6	120.8(5)	120.3	121.7	121.7
C1-C6-C5	121.2(6)	121.2	119.2	120.2
C5-C7-N	--	115.9	116.8	116.5
C5-C7-O3	--	124.1	121.6	121.8
N-C7-O3	120.8(16)	120.1	121.5	121.6
C4-B-O1	119.4(13)	126.2	118.3	118.3
C4-B-O2	121.6(12)	115.5	124.4	124.3
O1-B-O2	118.9(15)	118.3	117.3	117.4
Dihedral Açısı (°)				
C2-C3-C4-B		177.9	-179.3	179.4
H3-C3-C4-B		-1.9	0.7	1.5
B-C4-C5-C7		0.9	1.4	0.5
C5-C4-B-O1		21.8	4.9	-179.6
C5-C7-N-H4		-14.8	-17.4	-20.2
C5-C7-N-H5		-177.0	-173.3	-172.7
C4-B-O1-H7		-3.3	-179.2	-179.5
C4-B-O2-H8		-177.1	1.7	1.1

Tablo 3.4 I,II ve III Molekülerinin HF/6-311+G(2d,p) yöntemiyle optimize edilmiş geometrik parametreler,

HF/6-311+G(2d,p)				
Bağ Uzunluğu (Å)				
Atomlar	Exp^a	I	II	III
C1-C2	1.397(8)	1.377	1.378	1.389
C1-C6	1.388(8)	1.381	1.387	1.387
C2-C3	1.384(8)	1.382	1.383	1.384
C3-C4	1.391(8)	1.392	1.388	1.393
C4-C5	1.391(8)	1.402	1.392	1.394
C4-B	1.546(6)	1.598	1.574	1.578
C5-C6	1.384(8)	1.386	1.383	1.382
C7-N	1.298(7)	1.348	1.358	1.360
C7-O3	1.246(7)	1.201	1.194	1.194
B-O1	1.351(8)	1.339	1.352	1.353
B-O2	1.393(8)	1.357	1.356	1.358
Bağ Açısı (°)				
C2-C1-C6	117.8(5)	119.3	120.1	119.3
C1-C2-C3	121.1((5)	119.7	119.7	120.2
C2-C3-C4	120.8(5)	122.4	121.4	121.2
C3-C4-C5	118.2(5)	116.8	117.5	117.6
C3-C4-B	119.5(8)	115.3	122.9	119.5
C5-C4-B	122.2(8)	127.7	119.5	122.7
C4-C5-C6	120.8(5)	120.6	121.6	121.5
C1-C6-C5	121.2(6)	120.9	119.3	119.9
C5-C7-N	--	115.7	117.1	116.4
C5-C7-O3	--	123.2	121.3	121.5
N-C7-O3	120.8(16)	120.9	121.6	121.9
C4-B-O1	119.4(13)	126.4	118.2	118.3
C4-B-O2	121.6(12)	115.5	124.2	124.1
O1-B-O2	118.9(15)	117.8	117.4	117.5
Dihedral Açısı (°)				
C2-C3-C4-B		178.3	-179.3	179.4
H3-C3-C4-B		-1.3	0.7	1.2
B-C4-C5-C7		-0.1	1.1	0.4
C5-C4-B-O1		23.3	6.3	-179.5
C5-C7-N-H4		-16.5	-22.4	-22.0
C5-C7-N-H5		-175.7	-171.6	-172.7
C4-B-O1-H7		-1.1	-178.9	-179.3
C4-B-O2-H8		-177.1	2.5	1.7

3.4. Molekülerin İnfrared (IR) ve Raman Spektrumları

Bu çalışmada, titreşim analizinde (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit (**I**), (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit (**II**) ve (*p*-Karbamoilfenil) boronik asit (**III**) molekülerinin

DFT ve HF metotlarıyla titreşim frekansların şiddetleri hesaplandı. Molekül **I**, **II** ve **III**'ün Raman spektrum grafiklerinin titreşim şiddetleri Şekil 3.10, 3.12, 3.14, 3.16, 3.18 ve Şekil 3.20'de verildi. İnfrared spektrum grafiklerinin titreşim şiddetleri ise Şekil 3.11, 3.13, 3.15, 3.17, 3.19 ve şekil 3.21'de verildi. Bu çalışmada Raman ve IR spektrumların 0-4000cm⁻¹ aralığında teorik olarak titreşim yoğunlukların ölçümleri yapıldı.

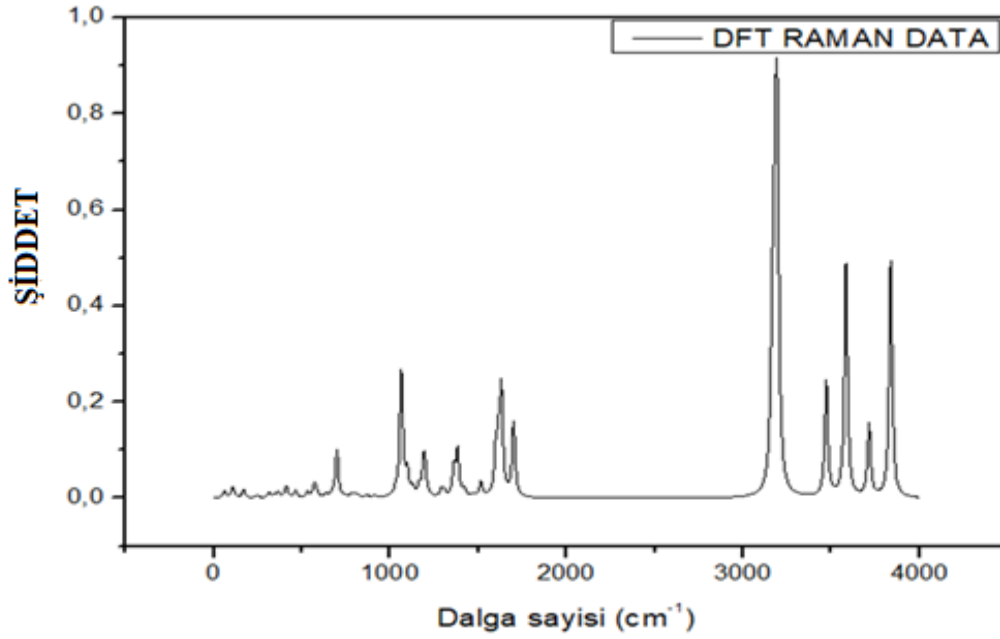
Yapılan çalışmada titreşim frekansların IR ve RAMAN spektrumları kullanılarak 0–4000cm⁻¹ aralığında titreşim frekans şiddetleri ölçülmüştür. Burada ölçülen moleküler titreşimlerin frekansları DFT ve HF ile 6-311+G(2d,p) yöntemleri kullanılarak ölçülmüştür. Bu nedenle ölçümü yapılan titreşim frekansların şiddetleri incelendiğinde IR ve RAMAN spektrumlarının karakteristik durumları elde edildiği görüldü. Bu ölçümlerde elde edilen verilerle aynı dalga sayısı aralıklarında çok benzer karakteristik salınımların (titreşim) meydana geldiği görüldü.

Bu çalışmada (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit (**I**), (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit (**II**) ve (*p*-Karbamoilfenil) boronik asit (**III**) molekülerinin DFT/RAMAN için, titreşimin aktif olduğu bölge aralıklarının, molekül **I** için 3183-3198cm⁻¹ olduğu, molekül **II** için 3173-3186cm⁻¹ olduğu ve molekül **III** için 1643-1653cm⁻¹ olduğu görüldü. Titreşimin zayıf olduğu bölge aralıkların ise molekül **I** için 2100-2763cm⁻¹ olduğu, molekül **II** için 2134-2734cm⁻¹ olduğu ve molekül **III** için 2136-2737cm⁻¹ olduğu görüldü. DFT/IR'da, titreşimin aktif olduğu bölge aralıklarının molekül **I** için 3468-3478cm⁻¹ olduğu, molekül **II** için 1337-1350cm⁻¹ olduğu ve molekül **III** için 1352-1365cm⁻¹ olduğu görüldü. Titreşimin zayıf olduğu bölge aralıkların ise molekül **I** için 2100-2763cm⁻¹ olduğu, molekül **II** için 2134-2734cm⁻¹ olduğu ve molekül **III** için 2136-2737cm⁻¹ olduğu görüldü. Burada çok aktif titreşim piklerin oluştuğu noktalar sırasıyla DFT/ IR' da molekül **I** için 3472 cm⁻¹ olduğu, molekül **II** için 1343 cm⁻¹ olduğu ve molekül **III** için 1358 cm⁻¹ olduğu görüldü. DFT/RAMAN'da molekül **I** için 3191 cm⁻¹ olduğu, molekül **II** için 3178 cm⁻¹ olduğu ve molekül **III** için 1648 cm⁻¹ olduğu tespit edildi.

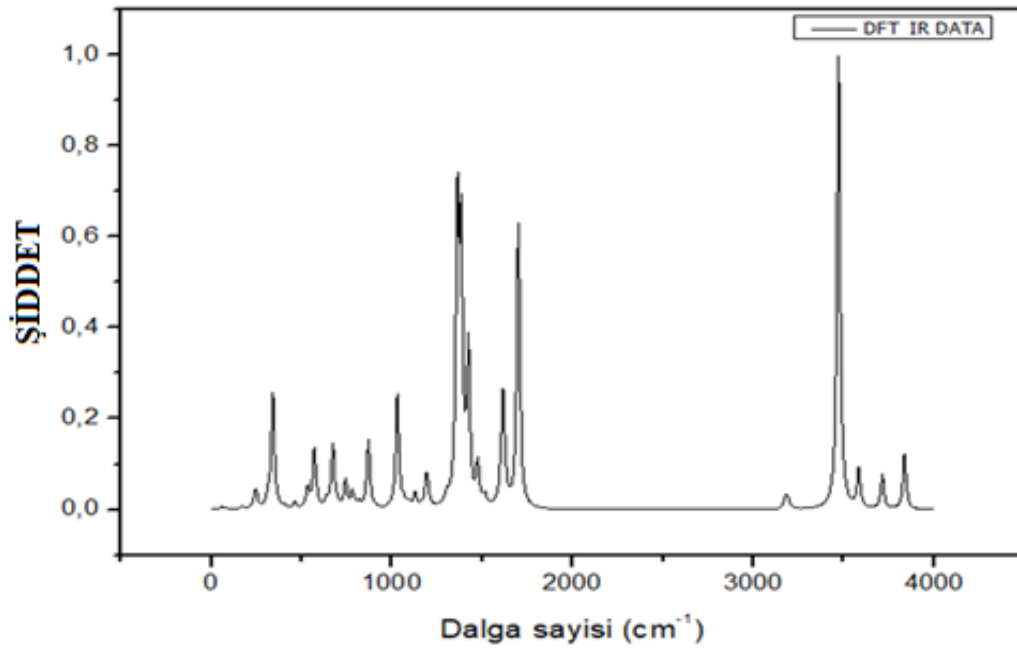
Yapılan çalışmada (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit (**I**), (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit (**II**) ve (*p*-Karbamoilfenil) boronik asit (**III**) molekülerin HF/RAMAN titreşiminin aktif olduğu bölge aralıkları sırasıyla molekül **I** için 3340 - 3364cm⁻¹, molekül **II** için 3331-3346cm⁻¹ ve molekül **III** için 1779-1806 cm⁻¹ olduğu görüldü. Titreşiminin zayıf olduğu

bölge aralıklarının ise molekül **I** için $2284 - 2920\text{cm}^{-1}$, molekül **II** için $2317 - 2900\text{cm}^{-1}$ ve molekül **III** için $2331-2907\text{cm}^{-1}$ olduğu görüldü. HF/IR'da, titreşimin aktif olduğu bölge aralıklarının sırasıyla **I** için $1443-1454\text{cm}^{-1}$, **II** için $1435-1445\text{cm}^{-1}$ ve **III** için $1440-1450\text{cm}^{-1}$ olduğu görüldü. Titreşim sayısının zayıf olduğu bölge aralıklarının ise sırasıyla, **I** için $2284-2921\text{cm}^{-1}$, **II** için $2317-2900\text{cm}^{-1}$ ve **III** için $2331-2907\text{cm}^{-1}$ olduğu görüldü. Bu nedenle çok şiddetli titreşim piklerin olduğu noktalar HF/ IR'da, **I** için 1448cm^{-1} , **II** için 1440cm^{-1} ve **III** için 1445cm^{-1} , HF/RAMAN'da ise, **I** için 3348cm^{-1} , molekül **II** için 3337cm^{-1} ve **III** için 1804cm^{-1} görüldüğü tespiti yapıldı.

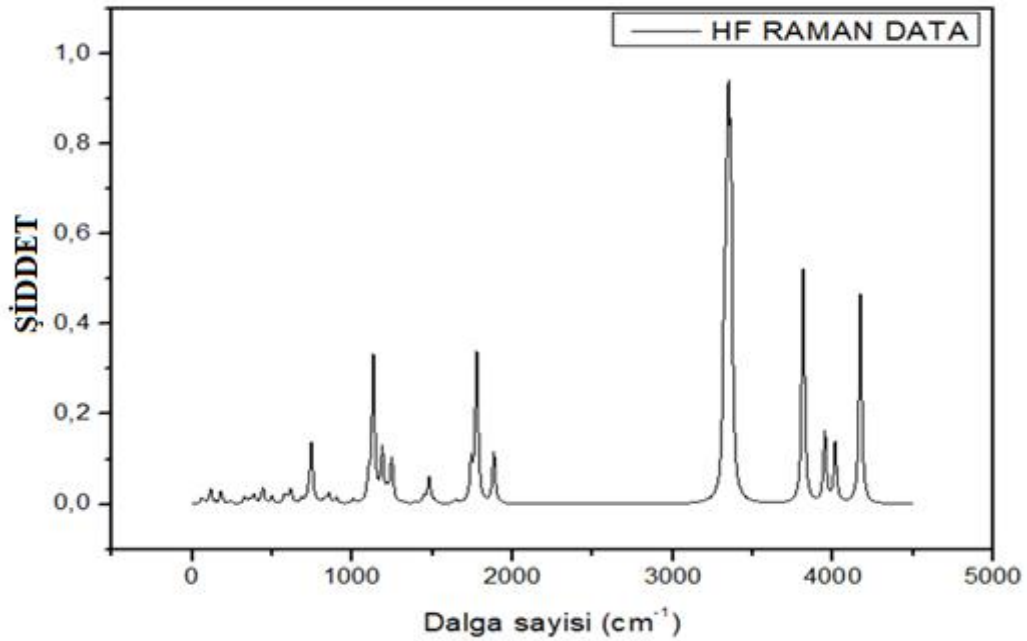
Burada yapılan çalışmada Raman ve IR spektrumlarının $0-4000\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki titreşim şiddetlerinin teorik olarak ölçülen değerlerin grafikleri çizilmiştir. Burada molekülün karakteristik IR ve RAMAN durumları DFT ve HF yöntemlerinde gözlemlendi. Bu gözlem sonucunda aynı dalga sayısı aralıklarında çok benzer titreşimsel özelliklerin meydana geldiği gözlemlendi.



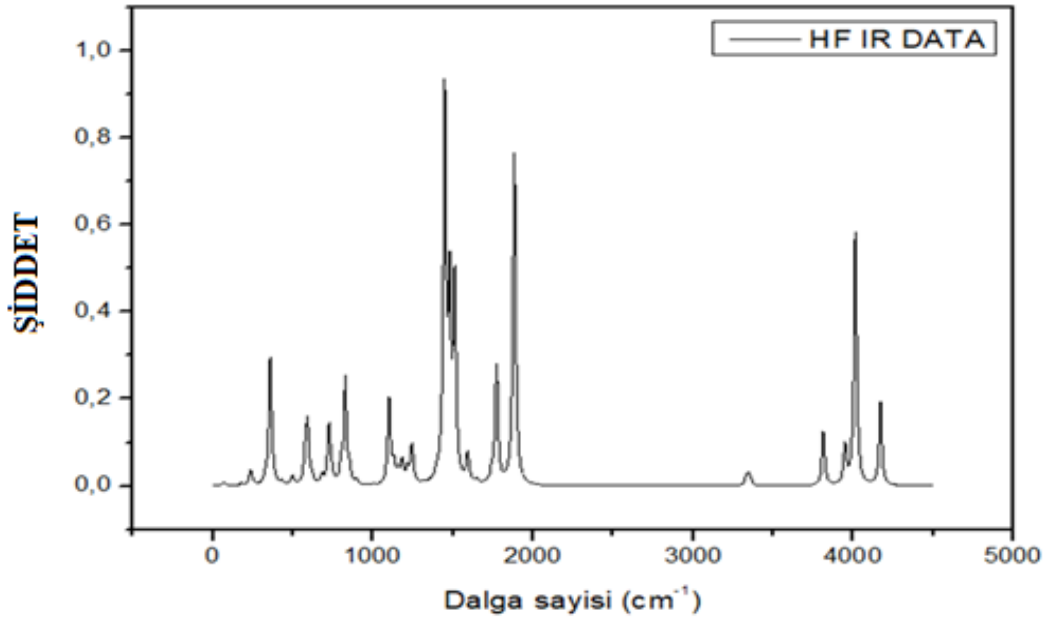
Şekil 3.10 (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit molekülünün DFT/6-311+G(2d,p) yöntemiyle hesaplanan Raman spektrumu.



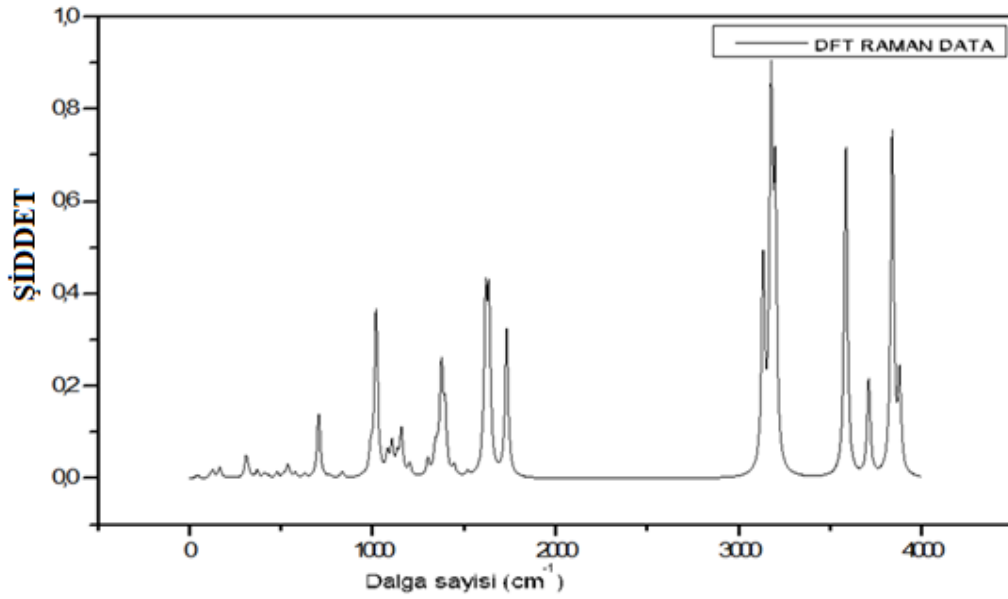
Şekil 3.11 (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit molekülün DFT/6-311+G(2d,p) yöntemiyle hesaplanan IR spektrumu.



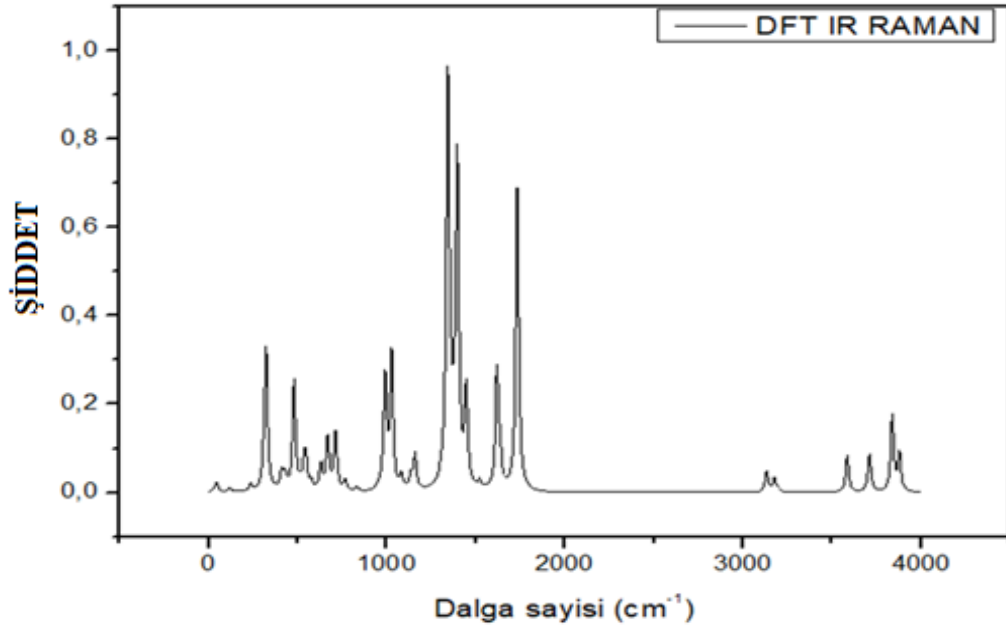
Şekil 3.12 (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit molekülün HF/6-311+G(2d,p) yöntemiyle hesaplanan Raman spektrumu.



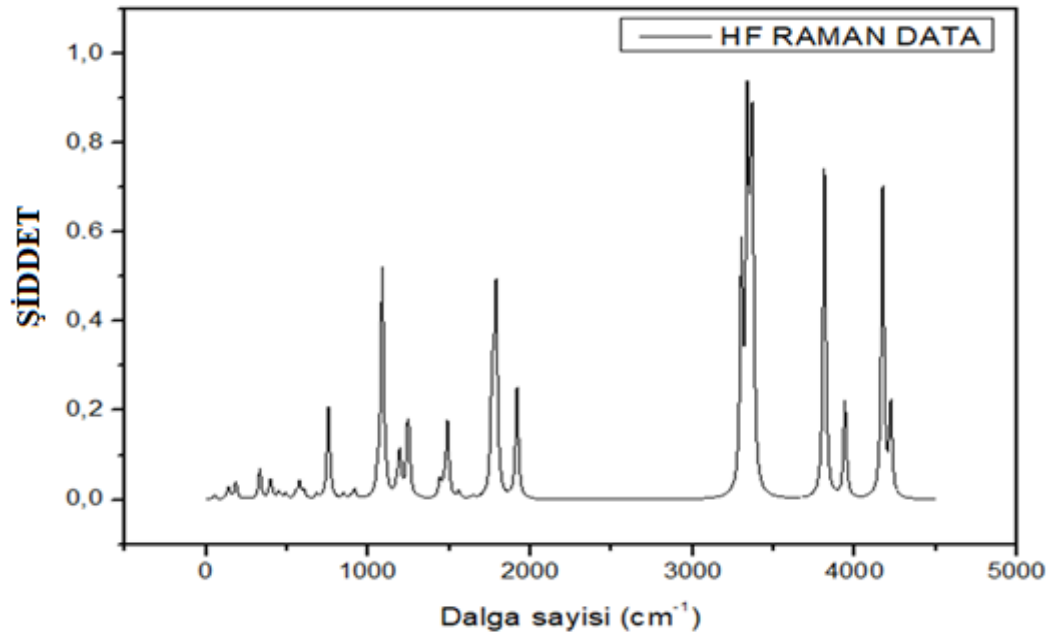
Şekil 3.13 (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit molekülün HF/6-311+G(2d,p) yöntemiyle hesaplanan IR spektrumu.



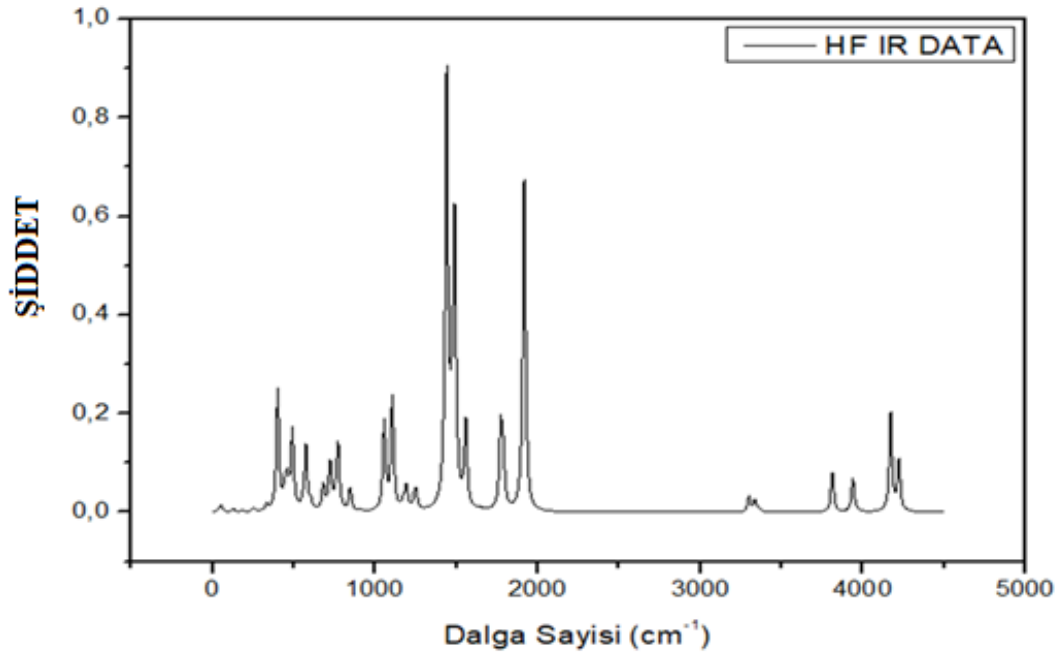
Şekil 3.14 (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit molekülün DFT/6-311+G(2d,p) yöntemiyle hesaplanan Raman spektrumu.



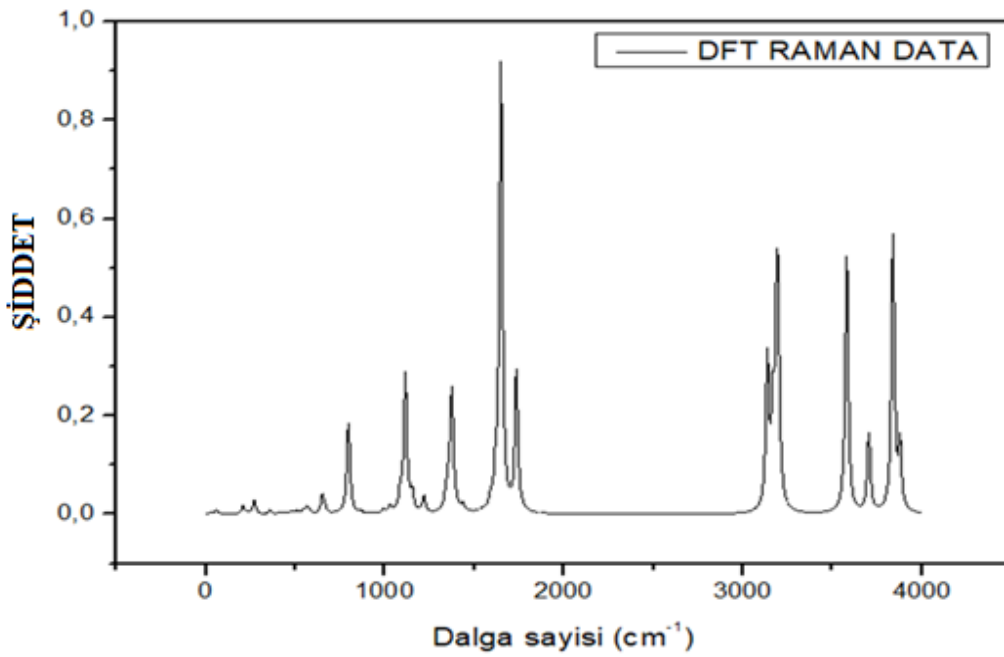
Şekil 3.15 (m-Karbamoilfenil) boronik asit molekülü'nün DFT/6-311+G(2d,p) yöntemiyle hesaplanan IR spektrumu.



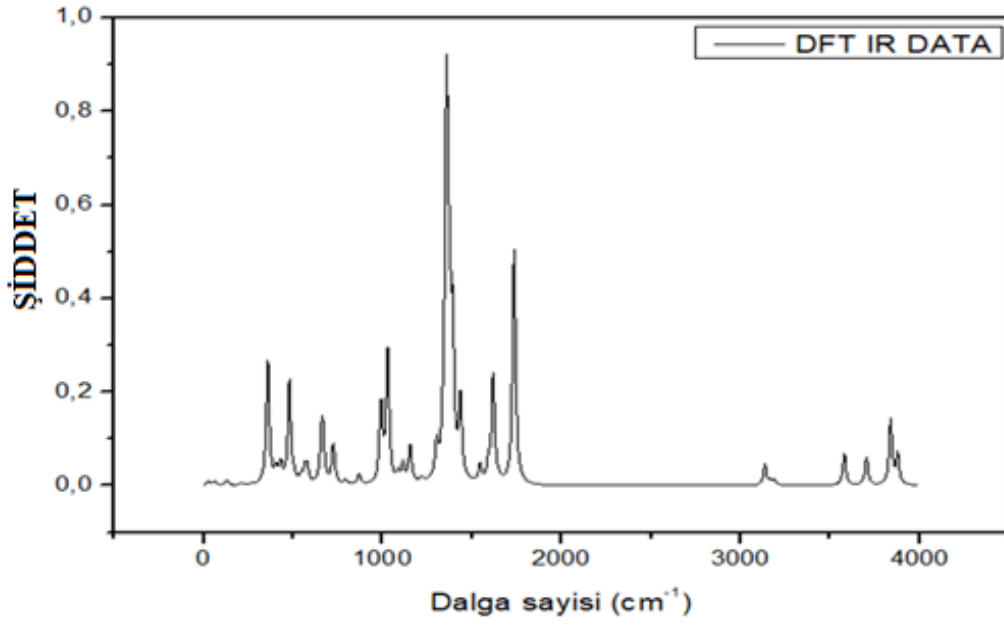
Şekil 3.16 (m-Karbamoilfenil) boronik asit molekülü'nün HF/6-311+G(2d,p) yöntemiyle hesaplanan Raman spektrumu.



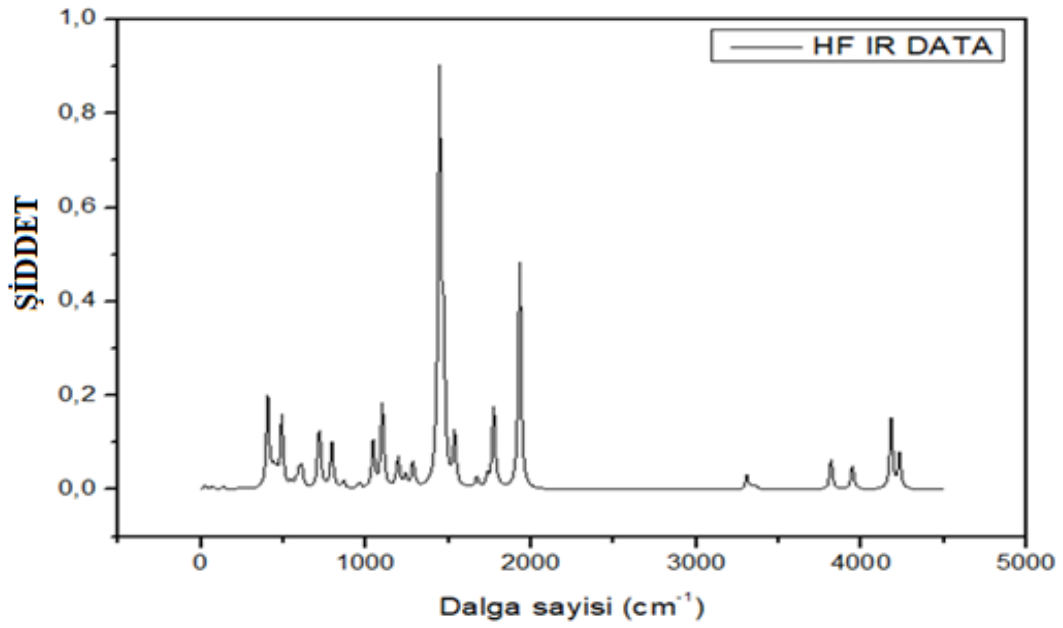
Şekil 3.17 (m-Karbamoilfenil) boronik asit molekülü HF/6-311+G(2d,p) yöntemiyle hesaplanan IR spektrumu.



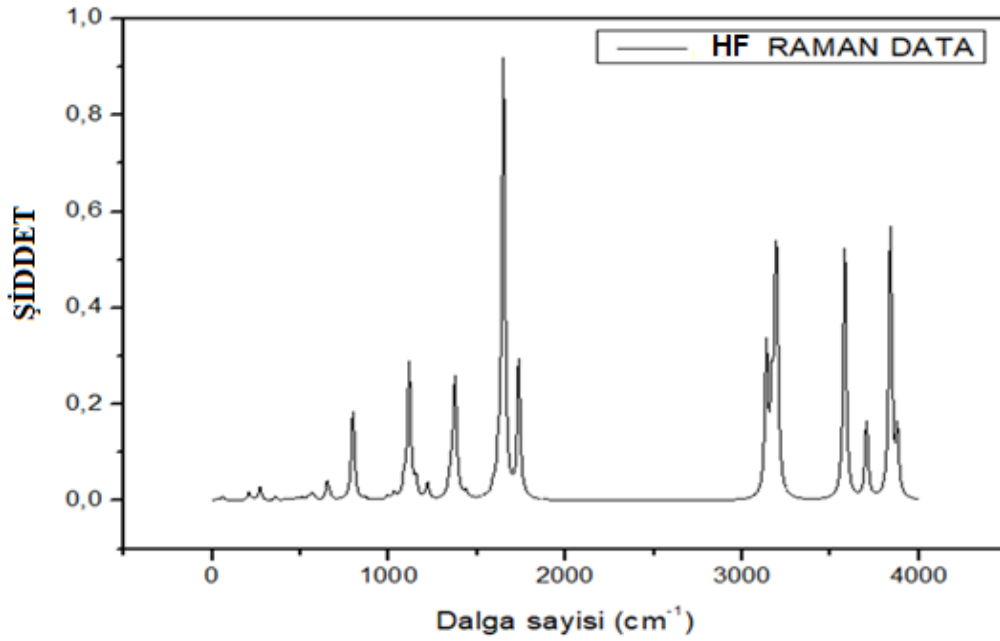
Şekil 3.18 (p-Karbamoilfenil) boronik asit molekülü DFT/6-311+G(2d,p) yöntemiyle hesaplanan Raman spektrumu.



Şekil 3.19 (p-Karbamoilfenil) boronik asit molekülün DFT/6-311+G(2d,p) yöntemiyle hesaplanan IR spektrumu.



Şekil 3.20 (p-Karbamoilfenil) boronik asit molekülün HF/6-311+G(2d,p) yöntemiyle hesaplanan Raman spektrumu.



Şekil 3.21 (*p*-Karbamoilfenil) Boronik Asit Molekülün HF/6-311+G(2d,p) Yöntemiyle Hesaplanan IR Spektrumu.

3.5. Molekülerin Titreşim Dalga Sayıları ve İşaretlemeleri

Molekülerin titreşim dalga sayıları ve işaretlemeleri için yapılan çalışmada (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit (**I**), (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit (**II**) ve (*p*-karbamoilfenil) boronik asit (**III**) molekülleri DFT ve HF metotları kullanarak hesaplanan titreşim frekansların değerleri ile deneysel frekans değerlerinin karşılaştırma yapılarak toplam enerji dağılımı yöntemiyle işaretleme yapıldı. Bu çalışma ile ilgili IR ve Raman spektrumların grafiklerinin sırasıyla molekülerin Raman spektrum grafiklerinin Şekil 3.10, 3.12, 3.14, 3.16, 3.18 ve Şekil 3.20’de verildi. İnfrared spektrum grafiklerinin ise Şekil 3.11, 3.13, 3.15, 3.17, 3.19 ve Şekil 3.21’ de değerleriyle beraber verildi.

Bu çalışmada (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit (**I**), (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit (**II**), (*p*-karbamoilfenil) boronik asit (**III**) moleküllerinin, OH gerilme titreşimleri sırasıyla $3336 - 3473\text{cm}^{-1}$, $3688 - 3839\text{cm}^{-1}$, $3728 - 3880\text{cm}^{-1}$, de çok güçlü bant hareketlerinin oluşturmasına rağmen çok zayıf şiddetli titreşim pikleri gözlemlenmiş olup işaretlenmesi yapılmıştır.

Molekül **I**, **II** ve **III** için NH gerilme titreşimleri sırasıyla $3444 - 3584\text{cm}^{-1}$, $3569 - 3715\text{cm}^{-1}$ ve $3794 - 3949\text{cm}^{-1}$ 'de güçlü titreşimler olarak gözlenmiş olup işaretlenme yapılmıştır.

Molekül **I**, **II** ve **III** için CH gerilme titreşimleri ise $3040 - 3164\text{cm}^{-1}$, $3049 - 3175\text{cm}^{-1}$ ve $3070 - 3196\text{cm}^{-1}$ 'de hem zayıf gerilme titreşimler hem de güçlü gerilme titreşimler olarak hesaplanmış olup ve işaretlenmesi yapıldı.

Bu çalışmada (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit (**I**), (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit (**II**) ve (*p*-karbamoilfenil) boronik asit (**III**) molekülerin OH gerilme titreşim aralıkları, NH gerilme titreşim aralıkları ve CH gerilme titreşim aralıklarının titreşim değerleri beklenen titreşim değer aralıklarına çok yakın değerlerde oldukları görüldü.

Tablo 3.5 (*o*-karbamoilfenil) boronik asit molekülün DFT/6-311+G(2d.p) yöntemiyle Toplam Enerji Dağılımı.

DFT/6-311+G(2d.p)		
Skala Edilen (cm ⁻¹)	Dalga (cm ⁻¹)	TED İşaretleme (%)
3687,8	3838,2	νO1H7(49) νO2H8(51)
3569,3	3715,0	νNH4(99)
3443,7	3584,2	νNH5(98)
3336,7	3472,9	νO1H7(50) νO2H8(49)
3070,9	3196,2	νC2H2(24) νC6H6(62)
3061,1	3186,0	νC1H1(17) νC2H2(42) νC6H6(35)
3049,7	3174,1	νC1H1(75) νC2H2(24)
3040,0	3164,0	νC2H2(10) νC3H3(86)
1633,1	1699,7	νO3C7(69) γH5NH4(11)
1566,1	1630,0	νC2C1(28) νC5C6(18) γH1C1C6(11) γC4C3C2(12)
1551,7	1615,0	νO3C7(11) γH4NH4(70)
1537,1	1599,8	νC1C6(16) νC2C1(26) νC3C2(11) γC3C2C1(10)
1455,2	1514,5	γC2C1C6(20) γH2C2C3(28) γH3C3C4(17)
1417,2	1475,0	νC1C6(15) νO1B(10) γH2C2C3(15) γH3C3C4(30)
1366,2	1422,0	νO1B(63)
1328,6	1382,8	νNC7(12) νO2B(11) γH7O1B(23)
1308,8	1362,2	νNC7(25) νC7C5(13) γH7O1B(13)
1253,1	1304,2	νC3C2(13) νC5C6(37) γH1C1C6(25)
1238,7	1289,2	νC3C2(36) γH1C1C6(11) γH6C6C1(27)
1150,6	1197,5	νC3C2(12) γH8O2B(14) γH2C2C3(14) γH6C6C1(17)
1142,7	1189,3	γH8O2B(16) γH1C1C6(20) γH6C6C1(17)
1118,4	1164,0	νC1C6(19) νC2C1(13) γH3C3C4(19)
1083,6	1127,8	νC1C6(12) γH8O2B(14) γH4NC7(13) γH2C2C3(17)
1053,5	1096,5	νNC7(18) γH4NC7(50)
1040,8	1083,3	γH8O2B(14) γC5C6C1(43)
1021,5	1063,2	νC4C3(64)
989,0	1029,4	νO2B(44) γH7O1B(27) γH8O2B(15)
972,5	1012,2	βH2C2C1C6(65) βH6C6C1C2(12) βC5C6C1C2(12)
944,0	982,5	βH6C6C1C2(65) βC3C2C1C6(20)
874,0	909,6	βH3C3C4C5(81)
835,2	869,3	βH7O1BC4(48) βH8O2BC4(41)
785,8	817,9	βH1C1C6C5(14) βO3NC5C7(34) βC7C4C6C5(20)
766,2	797,4	νC7C5(17) γC5C6C1(30)
749,0	779,6	βH1C1C6C5(46) βC5C6C1C2(17) βO2C4O1B(10) βBC3C5C4(10)
713,4	742,5	βH1C1C6C5(20) βC5C6C1C2(15) βO3NC5C7(35)
670,9	698,2	γC2C1C6(12) γC3C2C1(38)
645,8	672,2	βC5C6C1C2(14) βO2C4O1B(48)
612,2	637,2	γO3C7N(35) γC3C2C1(17)
561,1	584,0	βH5NC7C5(79)

Tablo 3.5 (Devamı)

551,0	573,5	γ NC7C5(12)
546,7	569,0	β H7O1BC4(30) β H8O2BC4(37)
511,9	532,8	γ NC7C5(12) γ O2BO1(34)
444,7	462,8	γ O1BC4(27)
395,5	411,6	β C3C2C1C6(31)
387,2	402,9	NC7C5(11) γ O2BO1(10) β C4C3C2C1(39)
349,1	363,4	γ C2C1C6(11) γ NC7C5(19) γ O2BO1(13)
326,4	339,7	β H4NC7C5(81)
301,5	313,8	ν C7C5(10) ν C4B(18) γ C4C3C2(24)
236,6	246,3	γ NC7C5(14) γ C7C5C6(52)
225,4	234,6	γ O1BC4(23) γ BC4C3(56)
161,9	168,5	β BC3C5C4(129) β C7C4C6C5(34)
104,0	108,3	β C3C2C1C6(12) β C4C3C2C1(13) β NC7C5C4(22) β BC3C5C4(19)
78,1	81,3	β NC7C5C4(19) β O1BC4C3(42)
57,6	59,9	β NC7C5C4(45) β O1BC4C3(39)
v: bağ uzunluğu titreşimi, γ :açı titreşimi, β : dihedral açı titreşimi		

Tablo 3.6 (*m*-karbamoil) fenilboronik asit molekülün DFT/6-311+G(2d.p) yöntemiyle Toplam Enerji Dağılımı.

DFT/6-311+G(2d.p)		
Skala Edilen (cm^{-1})	Dalga (cm^{-1})	TED İşaretleme (%)
3728,0	3880,1	ν O1H7(52) ν O2H8(48)
3689,4	3839,9	ν O1H7(48) ν O2H8(52)
3565,9	3711,4	ν NH5(99)
3445,7	3586,3	ν NH6(99)
3075,3	3200,7	ν C1H1(35) ν C2H2(10) ν C3H3(12) ν C5H4(42)
3055,9	3180,6	ν C1H1(21) ν C2H2(13) ν C3H3(34) ν C5H4(32)
3051,9	3176,4	ν C1H1(10) ν C2H2(62) ν C3H3(17) ν C5H4(11)
3011,5	3134,3	ν C1H1(33) ν C2H2(14) ν C3H3(37) ν C5H4(15)
1665,4	1733,3	ν O3C7(76)
1572,4	1636,6	ν C3C2(39) γ H3C3C4(16) γ C5C6C1(11)
1555,8	1619,2	γ H6NH5(70)
1554,9	1618,4	ν C1C6(24) ν C2C1(10) ν C4C3(23) γ H1C1C2(10) γ H2C2C3(10)
1461,1	1520,7	ν C3C2(18) γ H1C1C2(20) γ H2C2C3(20) γ H4C5C6(13)
1389,4	1446,1	ν O1B(12) γ H1C1C2(17) γ C5C6C1(21)
1341,9	1396,6	ν O1B(34) ν O2B(13) ν C4B(12)
1323,1	1377,1	ν C2C1(11) ν O1B(27)
1302,6	1355,8	ν C2C1(10) γ H4C5C6(65)
1290,1	1342,8	ν NC7(17) ν O2B(10) γ H2C2C3(11)
1251,8	1302,8	ν C2C1(30) ν C4C3(27) γ H4C5C6(10)
1156,6	1203,8	ν C3C2(10) γ H3C3C4(62)
1113,2	1158,6	ν C5C6(12) γ C4C3C2(14)

Tablo 3.6 (Devamı)

1091,1	1135,6	γ H5NC7(13) γ H2C2C3(28) γ C5C6C1(15)
1063,5	1106,9	ν C1C6(38) γ H1C1C2(24)
1039,1	1081,5	ν NC7(29) γ H5NC7(44)
986,2	1026,5	ν O2B(14) γ H8O2B(69)
979,5	1019,4	ν C5C6(43) γ C4C3C2(50)
965,3	1004,7	β H2C2C1C6(57) β H3C3C4C5(22)
951,6	990,5	ν O2B(24) γ H7O1B(45) γ H8O2B(21)
915,4	952,7	β H2C2C1C6(26) β H3C3C4C5(40)
903,6	940,5	β H4C5C6C7(71) β C5C6C1C2(12)
804,1	836,9	ν O2B(10) ν C7C6(17) ν C4B(11) γ C3C2C1(22)
798,9	831,5	β H1C1C6C5(25) β H3C3C4C5(19) β C5C6C1C2(14) β O3NC6C7(13) β C7C5C1C6(10)
735,9	765,9	β O3NC6C7(53)
685,0	713,0	β H1C1C6C5(43) β C5C6C1C2(20)
678,8	706,5	γ C2C1C6(25) γ C4C3C2(13)
641,9	668,1	C5C6C1C2(21) O2C4O1B(51)
604,4	629,0	γ O3C7N(46) γ C3C2C1(14)
554,5	577,1	β H7O1BC4(59) β H6NC7C6(12)
525,9	547,4	β H7O1BC4(11) β H6NC7C6(61)
515,9	537,0	γ C2C1C6(20) γ O2BO1(38)
494,5	514,7	γ NC7C6(26) γ C7C6C1(10)
460,6	479,4	β H7O1BC4(12) β H8O2BC4(80)
413,5	430,3	γ O1BC4(26) γ BC4C5(10)
402,7	419,1	γ NC7C6(13) γ O1BC4(10) β C4C3C2C1(26)
393,1	409,1	γ NC7C6(10) β C3C2C1C6(53)
355,8	370,3	ν C7C6(21) γ O3C7N(14) γ C3C2C1(18)
308,5	321,1	β H5NC7C6(83)
297,6	309,8	ν C4B(22) γ C2C1C6(14) γ O1BO1(32)
225,2	234,4	γ NC7C6(16) γ O1BC4(20) γ C7C6C1(34) γ BC4C5(13)
159,5	166,0	β C4C3C2C1(31) β BC3C5C4(19) β C7C5C1C6(23)
122,9	128,0	β BC3C5C4(37) β C7C5C1C6(17)
111,9	116,5	γ O1BC4(12) γ C7C6C1(23) γ BC4C5(41)
42,8	44,5	β NC7C6C5(89)
26,2	27,2	β O1BC4C3(92)
v: bağ uzunluğu titreşimi, γ :açı titreşimi, β : dihedral açı titreşimi		

Tablo 3.7 (*p*-karbamoilfenil) boronik asit molekülün DFT/6-311+G(2d,p) yöntemiyle Toplam Enerji Dağılımı(TED)

DFT/6-311+G(2d,p)		
Skala Edilen (cm ⁻¹)	Dalga (cm ⁻¹)	TED İşaretleme (%)
3727,2	3879,3	νO1H7(52) νO2H8(48)
3689,3	3839,8	νO1H7(48) νO2H8(52)
3559,5	3704,7	νNH5(99)
3440,5	3580,9	νNH6(99)
3073,1	3198,5	νC2H1(26) νC3H2(17) νC5H3(20) νC6H4(36)
3063,5	3188,5	νC2H1(47) νC6H4(39)
3043,1	3167,2	νC3H2(42) νC5H3(44)
3014,5	3137,5	νC2H1(20) νC3H2(32) νC5H3(30) νC6H4(17)
1667,5	1735,6	νO3C7(77)
1583,5	1648,1	νC1C6(51) γH3C5C6(21)
1554,5	1618,0	γH6NH5(76)
1529,1	1591,5	νC2C1(27) νC3C2(12) νC4C3(18) γH4C6C1(13) γC5C6C1(13)
1484,5	1545,1	γH1C2C3(59)
1378,7	1435,0	νC2C1(19) νO1B(16) γH2C3C4(32)
1337,7	1392,3	νC3C2(13) νO1B(50) γH2C3C4(13)
1320,0	1373,9	νO2B(20) νC4B(21) γH7O1B(11)
1304,1	1357,4	νNC7(22) νC7C1(14) γO3C7N(10)
1288,4	1341,0	γH4C6C1(68)
1251,0	1302,0	νC3C2(38) νC4C3(35)
1170,2	1217,9	νC1C6(21) γH3C5C6(72)
1108,6	1153,8	γH1C2C3(13) γH2C3C4(12)
1092,2	1136,8	νC3C2(11) γH2C3C4(36) γC3C2C1(11)
1070,6	1114,3	νC5C6(40) γH7O1B(14)
1043,2	1085,8	νNC7(28) γH5NC7(50)
999,6	1040,4	γH1C2C3(13) γC3C2C1(49) γC5C6C1(14)
986,8	1027,1	νO2B(12) γH8O2B(69)
956,2	995,3	βH1C2C1C6(33) βH3C5C6C1(11) βH4C6C1C2(42)
952,9	991,8	νO2B(24) γH7O1B(33) γH8O2B(12)
950,0	988,8	γH7O1B(10) βH2C3C4C5(24) βH3C5C6C1(21) βC5C6C1C2(12)
835,5	869,6	βH2C3C4C5(30) βC4C3C2C1(10) βO3NC1C7(14) βC7C2C6C1(13)
826,8	860,6	βH1C2C1C6(25) βH2C3C4C5(12) βH3C5C6C1(25) βH4C6C1C2(35)
765,4	796,6	νC5C6(19) νC7C1(11) γC2C1C6(16) γC4C3C2(10)
758,3	789,3	βH1C2C1C6(10) βC5C6C1C2(22) βO3NC1C7(24)
696,4	724,9	βH2C3C4C5(11) βH4C6C1C2(10) βC5C6C1C2(16) βO3NC1C7(40)
641,0	667,1	νC4B(10) γO3C7N(25) βO2C4O1B(10)
633,6	659,4	βC5C6C1C2(17) βO2C4O1B(47)
625,8	651,3	γC2C1C6(16) γC4C3C2(47) γC5C6C1(12)
556,2	578,9	βH7O1BC4(48)
543,1	565,2	γO3C7N(19) γO2BO1(16) βH7O1BC4(15)

Tablo 3.7 (Devamı)

522,0	543,3	β H6NC7C1(66)
486,3	506,1	γ NC7C1(35) γ C7C1C6(10)
459,9	478,6	β H7O1BC4(14) β H8O2BC4(76)
416,8	433,9	γ O1BC4(27) γ BC4C5(14) ρ C4C3C2C1(15)
411,7	428,5	ν C7C1(17) γ O3C7N(16) γ O2BO1(33)
389,9	405,8	γ NC7C1(18) γ O1BC4(18) ρ C3C2C1C6(12)
387,4	403,3	β C3C2C1C6(62)
343,9	357,9	β H5NC7C1(79) β H6NC7C1(11)
259,5	270,1	ν C7C1(13) ν C4B(21) γ C2C1C6(21) γ O2BO1(20)
225,2	234,4	γ NC7C1(12) γ O1BC4(16) γ C7C1C6(37) γ BC4C5(10)
199,3	207,5	β BC3C5C4(32) β C7C2C6C1(30)
123,5	128,5	γ O1BC4(16) γ C7C1C6(22) γ BC4C5(47)
67,4	70,2	β C4C3C2C1(39) β C3C5C4(31) β C7C2C6C1(20)
55,7	58,0	β NC7C1C2(92)
22,8	23,7	β BC4C3(94)
v:bağ uzunluğu titreşimi, γ :açı titreşimi, β : dihedral açı titreşimi		

Tablo 3.8 (o-karbamoilfenil) boronik asit molekülün HF/6-311+G(2d,p) yöntemiyle Toplam Enerji Dağılımı.

HF/6-311+G(2d,p)		
Skala Edilen (cm ⁻¹)	Dalga (cm ⁻¹)	TED İşaretleme (%)
4007,3	4170,8	ν O1H7(48) ν O2H8(52)
3856,0	4013,4	ν O1H7(52) ν O2H8(48)
3794,2	3949,0	ν NH4(98)
3664,3	3813,8	ν NO5(98)
3231,1	3362,9	ν C2H2(28) ν C3H3(11) ν C6H6(52)
3216,3	3347,5	ν C2H2(40) ν C6H6(47)
3203,6	3334,3	ν C1H1(83) ν C2H2(16)
3190,2	3320,3	ν C2H2(16) ν C3H3(82)
1809,3	1883,1	ν O3C7(76)
1706,5	1776,1	ν C1C6(39) ν C4C3(14) γ C2C1C6(11) γ H1C1C6(12)
1702,0	1771,5	γ H5NH4(71)
1673,2	1741,5	ν C1C6(14) ν C2C1(24) γ C3C2C1(11) γ C5C6C1(10)
1580,9	1645,4	γ H2C2C3(26) γ H3C6C1(20) γ C5C6C1(20)
1529,7	1592,1	ν C2C1(15) γ H2C2C3(22) γ H3C6C1(29)
1450,8	1510,0	ν O1B(67)
1420,9	1478,9	ν NC7(34) ν C7C5(15) γ O3C7N(13)
1391,3	1448,0	ν O2B(22) ν C4B(16) γ H7O1B(28)
1341,5	1396,2	ν C4C3(12) γ H1C1C6(36) γ H6C6C1(22)
1265,1	1316,7	ν C4C3(11) γ H1C1C6(17) γ H2C2C3(11) γ H6C6C1(35)

Tablo 3.8 (Devamı)

1198,2	1247,1	$\nu\text{C2C1}(23)$ $\gamma\text{H3C6C1}(21)$
1194,8	1243,6	$\nu\text{C1C6}(16)$ $\gamma\text{H7O1B}(16)$ $\gamma\text{H8O2B}(10)$ $\gamma\text{H2C2C3}(13)$
1169,2	1216,9	$\gamma\text{H4NC7}(46)$
1140,3	1186,8	$\nu\text{C3C2}(44)$ $\nu\text{NC7}(10)$ $\gamma\text{H4NC7}(14)$
1133,0	1179,2	$\nu\text{C3C2}(11)$ $\nu\text{C4C3}(13)$ $\gamma\text{H8O2B}(20)$ $\gamma\text{H2C2C3}(11)$ $\gamma\text{C4C3C2}(10)$
1110,4	1155,7	$\gamma\text{H8O2B}(34)$ $\gamma\text{C4C3C2}(33)$
1086,0	1130,4	$\nu\text{C5C6}(51)$
1075,8	1119,6	$\beta\text{H2C2C1C6}(67)$ $\beta\text{C5C6C1C2}(11)$
1058,1	1101,2	$\nu\text{C5C6}(10)$ $\nu\text{O2B}(47)$ $\gamma\text{H7O1B}(25)$
1047,1	1089,9	$\beta\text{H6C6C1C2}(72)$ $\beta\text{C4C3C2C1}(18)$
964,7	1004,0	$\beta\text{H3C3C4C5}(83)$
863,5	898,7	$\beta\text{H1C1C6C5}(15)$ $\beta\text{O3NC5C7}(47)$ $\beta\text{C7C4C6C5}(12)$
821,4	854,9	$\beta\text{H1C1C6C5}(47)$
817,7	851,1	$\nu\text{C7C5}(14)$ $\gamma\text{C4C3C2}(25)$
794,5	826,9	$\beta\text{H7O1BC4}(24)$ $\beta\text{H8O2BC4}(18)$ $\beta\text{H1C1C6C5}(14)$ $\beta\text{O3NC5C7}(13)$
768,9	800,3	$\beta\text{H7O1BC4}(23)$ $\beta\text{H8O2BC4}(19)$ $\beta\text{C5C5C1C2}(19)$
715,4	744,6	$\gamma\text{C3C2C1}(35)$ $\gamma\text{C5C6C1}(12)$
697,4	725,9	$\beta\text{C5C6C1C2}(12)$ $\beta\text{O2C4O1B}(48)$
655,6	682,4	$\gamma\text{O3C7N}(36)$ $\gamma\text{C3C2C1}(19)$
596,3	620,6	$\gamma\text{H5NH4}(71)$ $\beta\text{H5NC7C5}(51)$
590,0	614,1	$\beta\text{H5NC7C5}(29)$
567,7	590,8	$\beta\text{H7O1BC4}(35)$ $\beta\text{H8O2BC4}(47)$
552,9	575,4	$\gamma\text{O2BO1}(39)$
478,4	497,9	$\gamma\text{O1BC4}(26)$ $\beta\text{C4C3C2C1}(10)$
424,5	441,8	$\beta\text{C4C3C2C1}(27)$
411,3	428,1	$\gamma\text{NC7C5}(13)$ $\beta\text{C3C2C1C6}(34)$
369,1	384,2	$\gamma\text{C5C6C1}(12)$ $\gamma\text{NC7C5}(17)$ $\gamma\text{O2BO1}(14)$
344,4	358,5	$\beta\text{H4NC7C5}(85)$
315,4	328,3	$\nu\text{C7C5}(11)$ $\nu\text{C4B}(20)$ $\gamma\text{C2C1C6}(24)$ $\gamma\text{O2BO1}(10)$
237,8	247,6	$\gamma\text{NC7C5}(11)$ $\gamma\text{O1BC4}(18)$ $\gamma\text{C7C5C6}(45)$
225,5	234,7	$\gamma\text{C7C5C6}(13)$ $\gamma\text{BC4C3}(52)$
172,5	179,5	$\beta\text{BC3C5C4}(28)$ $\beta\text{C7C4C6C5}(35)$
110,9	115,4	$\beta\text{BC3C5C4}(25)$ $\beta\text{C7C4C6C5}(13)$
67,5	70,2	$\beta\text{NC7C5C4}(41)$ $\beta\text{O1BC4C3}(32)$
58,1	60,5	$\beta\text{NC7C5C4}(30)$ $\beta\text{O1BC4C3}(54)$
v:bağ uzunluğu titreşimi, γ :açı titreşimi, β : dihedral açı titreşimi		

Tablo 3.9 (*m*-karbamoilfenil) boronik asit molekülün HF/6-311+G(2d,p) metoduyla Toplam Enerji Dağılımı.

HF/6-311+G(2d,p)		
Skala Edilen (cm ⁻¹)	Dalga (cm ⁻¹)	TED İşaretleme (%)
4056,6	4222,1	νO1H7(49) νO2H8(51)
4008,2	4171,7	νO1H7(51) νO2H8(49)
3784,8	3939,3	νNH5(98)
3663,1	3812,5	νNH6(98)
3236,7	3368,7	νC1H1(34) νC2H2(12) νC3H3(14) νC5H4(40)
3224,5	3356,0	νC1H1(25) νC2H2(22) νC3H3(27) νC5H4(26)
3205,8	3336,6	νC2H2(56) νC3H3(18) νC5H4(21)
3171,4	3300,8	νC1H1(36) νC2H2(10) νC3H3(41) νC5H4(12)
1841,4	1916,5	νO3C7(79)
1717,8	1787,9	νC1C6(13) νC2C1(28) γH6NH5(10) γH3C3C4(17) γC5C6C1(12)
1703,2	1772,7	νC2C1(10) γH6NH5(61)
1692,9	1762,0	νC1C6(23) νC4C3(24) γH1C1C2(11) γH2C2C3(12)
1579,6	1644,1	νC2C1(19) γH1C1C2(19) γH2C2C3(20) γH4C5C6(14)
1495,3	1556,4	γH1C1C2(17) γH2C2C3(11) γC5C6C1(23)
1430,5	1488,9	νNC7(20) νO2B(16) νC4B(10)
1414,8	1472,6	νO1B(52) γH4C5C6(15)
1399,8	1456,9	γH4C5C6(62)
1383,4	1439,9	νO2B(19) νC4B(16) γH7O1B(13) γH2C2C3(11)
1265,0	1316,6	νC2C1(13) γH3C3C4(56)
1202,1	1251,1	νC4C3(20) γH7O1B(11) γH2C2C3(12)
1193,1	1241,8	νC5C6(13) γH5NC7(30) γH3C3C4(10)
1149,6	1196,6	νC3C2(37) γH2C2C3(14)
1141,4	1188,0	νC1C6(14) νNC7(15) γH5NC7(16) γH1C1C2(14)
1125,2	1171,1	νC1C6(20) νC5C6(11) νNC7(17) γH5NC7(12) γH1C1C2(10)
1071,6	1115,3	βH2C2C1C6(64) βH3C1C4C5(16)
1062,3	1105,7	νO2B(16) γH7O1B(10) γH8O2B(66)
1043,8	1086,3	νC5C6(43) γC4C3C2(48)
1024,5	1066,3	βH2C2C1C6(18) βH3C3C4C5(46)
1014,4	1055,8	νO2B(22) γH7O1B(39) γH8O2B(23)
1008,9	1050,0	βH4C5C6C7(71) βC5C6C1C2(13)
857,2	892,1	νO1B(10) νO2B(18) νC4B(10) γC3C2C1(22)
740,9	771,1	βH1C1C6C5(39) βC5C6C1C2(19) βO2C4O1B(17)
724,7	754,3	βCC2C1C6(24) γC4C3C2(12)
693,8	722,1	βC5C6C1C2(26) βO2C4O1B(45)
653,8	680,5	γO3C7N(45) γC3C2C1(15)
579,3	602,9	βH7O1BC4(38) βH6NC7C6(18)
553,4	576,0	γC2C1C6(19) γO2BO1(39)
550,7	573,2	βH7O1BC4(24) βH6NC7C6(38)
532,0	553,7	γNC7C6(24) γC7C6C1(10)

Tablo 3.9 (Devamı)

471,7	490,9	β H7O1BC4(15) β H8O2BC4(70)
443,0	461,1	γ O1BC4(23)
438,1	456,0	β C3C2C1C6(20) β C4C3C2C1(29)
426,1	443,5	γ NC7C6(20) γ O1BC4(13) β C3C2C1C6(32)
385,0	400,7	β H5NC7C6(71) β H6NC7C6(16)
378,9	394,4	ν O2B(21) γ O3C7N(13) γ C3C2C1(19)
318,3	331,2	ν C4B(25) γ C2C1C6(14) γ O2BO1(31)
242,8	252,7	γ NC7C6(16) γ O1BC4(21) γ C7C6C1(36) γ BC4C5(13)
175,4	182,5	β C4C3C2C1(30) β BC3C5C4(18) β C7C5C1C6(24)
133,1	138,5	β BC3C5C4(40) β C7C5C1C6(18)
121,2	126,2	γ O1BC4(12) γ C7C6C1(23) γ BC4C5(42)
66,6	69,3	β H1C1C6C5(26) β H3C3C4C5(18) β C5C6C1C2(11) β O3NC6C7(19) β C7C5C1C6(11)
50,8	52,9	β NC7C6C5(87)
29,1	30,3	β O1BC4C3(92)
0,1	0,1	β H1C1C6C5(13) β O3NC6C7(51)
v:bağ uzunluğu titreşimi, γ :açı titreşimi, β : dihedral açı titreşimi		

Tablo 3.10 (*p*-karbamoilfenil) boronik asit molekülün HF/6-311+G(2d,p) metoduyla Toplam Enerji Dağılımı.

HF/6-311+G(2d,p)		
Skala Edilen (cm ⁻¹)	Dalga (cm ⁻¹)	TED İşaretleme (%)
4065,2	4231,0	ν O1H7(49) ν O2H8(51)
4017,6	4181,5	ν O1H7(51) ν O2H8(49)
3791,8	3946,5	ν NH5(98)
3667,9	3817,5	ν NH6(98)
3236,9	3369,0	ν C2H1(28) ν C3H2(16) ν C5H3(19) ν C6H4(37)
3227,1	3358,8	ν C2H1(49) ν C6H4(41)
3205,9	3336,7	ν C3H2(44) ν C5H3(47)
3177,7	3307,3	ν C2H1(18) ν C3H2(34) ν C5H3(31) ν C6H4(16)
1855,2	1930,8	ν O3C7(80)
1732,9	1803,6	ν C3C2(49) γ H3C5C6(20)
1703,7	1773,2	γ H6NH5(74)
1667,4	1735,4	ν C1C6(29) ν C2C1(11) ν C4C3(18) γ H4C6C1(13) γ C5C6C1(13)
1605,9	1671,4	γ H1C2C3(59)
1475,7	1535,9	ν C1C6(20) γ H2C3C4(38)
1418,4	1476,3	ν NC7(28) ν C7C1(18) γ O3C7N(12)
1409,8	1467,4	ν O1B(61) γ H4C6C1(12)
1388,3	1445,0	ν O2B(22) ν C4B(21) γ H7O1B(14)
1382,6	1439,0	ν O1B(10) γ H4C6C1(60)
1253,5	1304,6	ν C3C2(22) γ H3C5C6(72)
1233,4	1283,8	ν C2C1(19) ν C4C3(29) γ H2C3C4(21)
1189,5	1238,0	ν C5C6(12) ν C7C1(10) γ C2C1C6(13) γ H5NC7(17) γ H1C2C3(15)

Tablo 3.10 (Devamı)

1148,6	1195,5	$\nu\text{C5C6(12)} \nu\text{C7C1(10)} \gamma\text{C2C1C6(13)} \gamma\text{H5NC7(17)}$
1135,6	1182,0	$\nu\text{C5C6(12)} \nu\text{C7C1(10)} \gamma\text{C2C1C6(13)} \gamma\text{H5NC7(17)} \gamma\text{H2C3C4(18)}$
1132,4	1178,6	$\nu\text{C5C6(12)} \nu\text{C7C1(10)} \gamma\text{C2C1C6(13)} \gamma\text{H5NC7(17)}$
1069,8	1113,4	$\beta\text{H1C2C1C6(26)} \beta\text{H3C5C6C1(13)} \beta\text{H4C6C1C2(35)} \beta\text{C3C2C1C6(11)}$
1065,3	1108,8	$\gamma\text{C2C1C6(46)} \gamma\text{H8O2B(12)} \gamma\text{H1C2C3(10)} \gamma\text{C5C6C1(11)}$
1054,9	1097,9	$\nu\text{O2B(14)} \gamma\text{C2C1C6(10)} \gamma\text{H8O2B(58)}$
1049,3	1092,1	$\beta\text{H1C2C1C6(15)} \beta\text{H2C3C4C5(26)} \beta\text{H3C5C6C1(24)} \beta\text{C4C3C2C1(10)}$
1002,2	1043,1	$\nu\text{O2B(30)} \gamma\text{H7O1B(38)} \gamma\text{H8O2B(22)}$
924,5	962,2	$\beta\text{H2C3C4C5(41)} \beta\text{H3C5C6C1(19)} \beta\text{O3BC1C7(10)} \beta\text{C7C2C6C1(10)}$
914,0	951,3	$\beta\text{H1C2C1C6(32)} \beta\text{H3C5C6C1(13)} \beta\text{H4C6C1C2(40)}$
830,8	864,7	$\beta\text{H1C2C1C6(10)} \beta\text{C5C6C1C2(18)} \beta\text{O3BC1C7(33)}$
814,0	847,2	$\nu\text{C5C6(21)} \nu\text{C7C1(12)} \gamma\text{C3C2C1(10)} \gamma\text{C4C3C2(16)}$
761,7	792,7	$\beta\text{H2C3C4C5(12)} \beta\text{H4C6C1C2(12)} \beta\text{C5C6C1C2(17)} \beta\text{O3NC1C7(28)}$ $\beta\text{O2C4O1B1(12)}$
691,4	719,6	$\gamma\text{O3C7N(13)} \beta\text{C5C6C1C2(13)} \beta\text{O2C4O1B(32)}$
683,7	711,6	$\gamma\text{O3C7N(18)} \beta\text{C5C6C1C2(14)} \beta\text{O2C4O1B(20)}$
664,7	691,8	$\gamma\text{C3C2C1(49)} \gamma\text{C4C3C2(16)} \gamma\text{C5C6C1(11)}$
586,9	610,8	$\nu\text{O2BO1(11)} \beta\text{H7O1BC4(12)}$
572,4	595,7	$\gamma\text{O3C7N(10)} \gamma\text{O2BO1(10)} \beta\text{H7O1BC4(22)} \beta\text{H6NC7C1(14)}$
552,4	575,0	$\beta\text{H7O1BC4(23)} \beta\text{H6NC7C1(50)}$
523,4	544,8	$\gamma\text{NC7C1(31)}$
470,8	490,0	$\beta\text{H7O1BC4(16)} \beta\text{H8O2BC4(65)}$
447,7	466,0	$\gamma\text{O1BC4(17)} \gamma\text{BC4C5(12)}$
438,9	456,8	$\nu\text{C7C1(16)} \gamma\text{O3C7N(15)} \gamma\text{O1BC4(10)} \gamma\text{O2BO1(29)}$
424,4	441,7	$\beta\text{H8O2BC4(11)} \beta\text{C3C2C1C6(51)}$
411,3	428,1	$\gamma\text{NC7C1(21)} \gamma\text{O1BC4(25)}$
388,7	404,6	$\beta\text{H5NC7C1(74)} \beta\text{H6NC7C1(15)}$
274,4	285,6	$\nu\text{C7C1(13)} \nu\text{C4B(22)} \gamma\text{C4C3C2(21)} \gamma\text{O2BO1(19)}$
242,4	252,3	$\gamma\text{O1BC4(14)} \gamma\text{C7C1C6(36)}$
215,7	224,5	$\gamma\text{NC7C1(11)} \beta\text{BC3C5C4(29)} \beta\text{C7C2C6C1(28)}$
131,8	137,2	$\gamma\text{O1BC4(16)} \gamma\text{C7C1C6(22)} \gamma\text{BC4C5(47)}$
74,5	77,5	$\beta\text{C4C3C2C1(32)} \beta\text{BC3C5C4(34)} \beta\text{C7C2C6C1(22)}$
64,7	67,4	$\beta\text{C5C6C1C2(11)}$
23,2	24,1	$\beta\text{O1BC4C3(91)}$

ν : gerilme titreşimi, γ : açılı gerilme titreşimi, β :dihedral açılı gerilme titreşimi

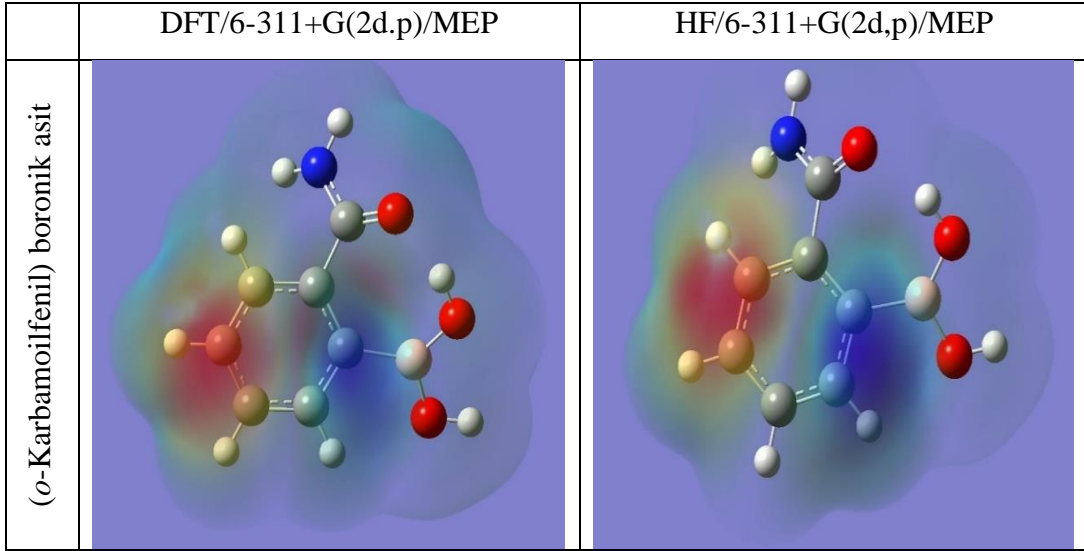
3.6. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP)

Bu çalışmadaki enerji haritalarıyla atom ve atom grupları ya da moleküler yapı üzerindeki elektron yoğunluğu olduğu bölgeleri tespiti için, (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit (**I**), (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit (**II**) ve (*p*-Karbamoilfenil) boronik asit (**III**) molekülerin DFT ve HF metotlarıyla enerji hesaplamaları yapıldı. Burada MEP haritaların üç boyutlu (3D) posterleri elde edildi. Bu üç boyutlu posterli molekülerin

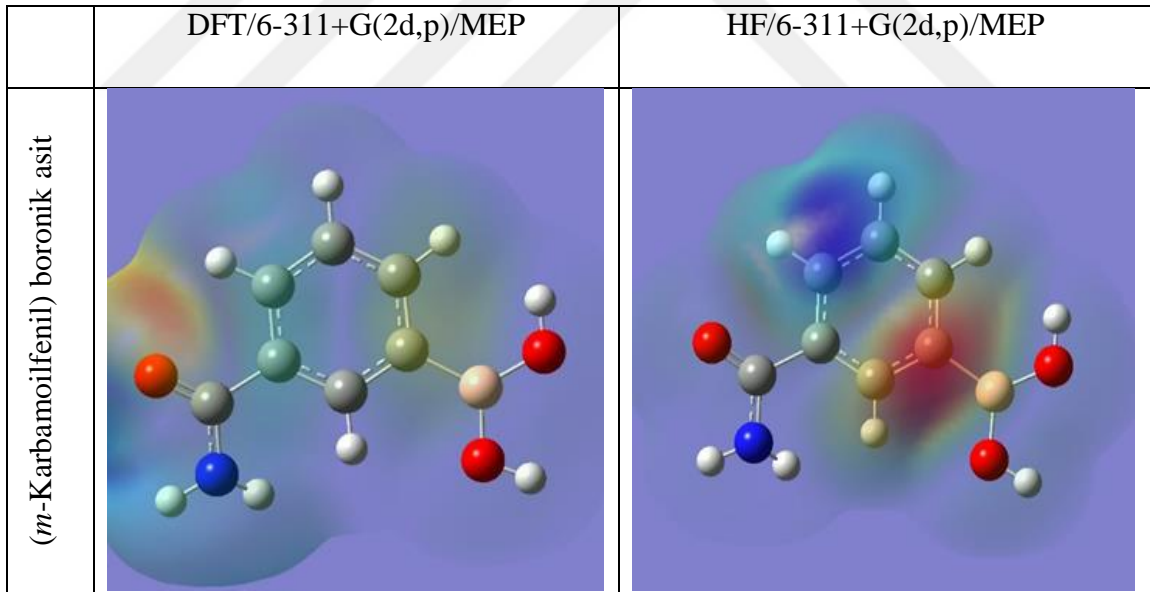
büyükliğini, yük dağılımını ve elektron yoğunluğunu gösteren haritalardır. Elektron yoğunluğu ise yüzenin renkli kodlanmış harita posterini gösteren bölgelerdir. Renklerle kodlanmış elektrostatik potansiyel yüzey haritası, bir molekülün hesaplanmış elektron yoğunluğu yüzeyidir. Bu yüzey alanı, alan olarak adlandırılır ve elektron sayısının yaklaşık olarak alabileceği maksimum mesafe olarak ifade edildi. Bu alan aynı zamanda Van der Waals alanı olarak da adlandırılır. MEP, bir molekülün elektrofilik ve nükleofilik reaksiyonların gerçekleştiği alanlarını belirlemek için kullanılır. Ayrıca molekül içi hidrojen bağlarının oluşumu hakkında bilgi de vermektedir. Bu haritalarda, molekül dışındaki elektronların diğer molekül elektronlarını çok güçlü bir kuvvetle ittiği alanlar kırmızı renkte olup ve çok düşük potansiyel enerjiye sahiptir. Bu bölge elektronegatif potansiyele sahip olduğunu gösterir. Molekül dışında elektronların büyük bir kuvvetle çekildiği alanlar mavi bölgeler olup ve çok yüksek potansiyel enerjilere sahiptirler. Bu bölgeler pozitif yüklü hale gelir.

Bu çalışmada, MEP haritalarında, yüksek kırmızı yoğunluklu bölgeler, elektron bakımından çok zengin atomik kümelerde oluşan nükleofilik bölgelerdir. Mavi rengin yoğunluğu çok fazla olduğu bölgelerde de elektron yoğunluğunun çok düşük olduğu atomik gruplarda oluşan elektrofilik bölgeler olduğu görüldü.[81]

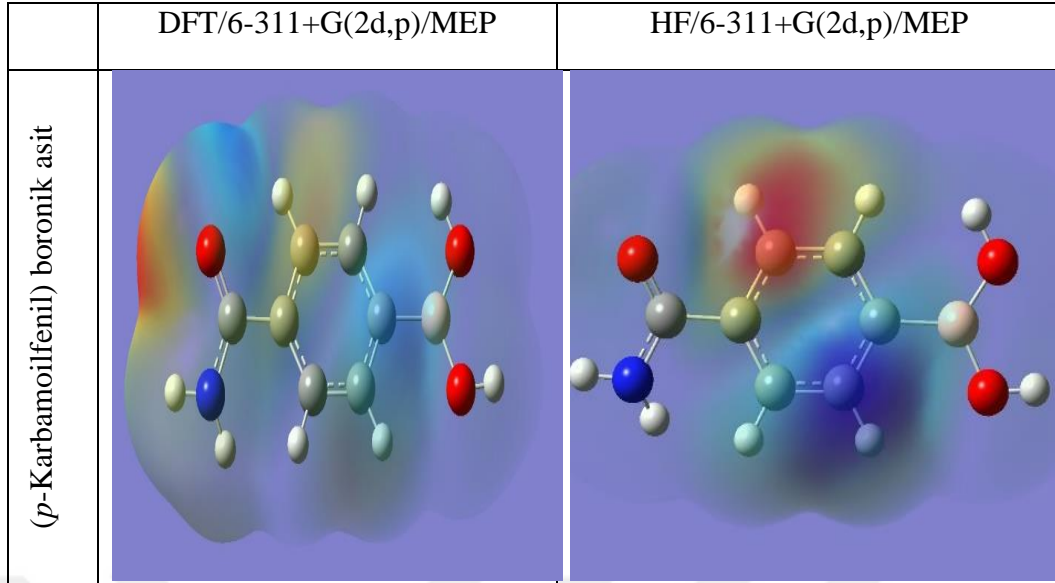
Yapılan çalışmada hesaplanan moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları Şekil 3.22, 3.23 ve şekil 3.24'te verilmiştir. (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit (**I**), (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit (**II**) ve (*p*-Karbamoilfenil) boronik asit (**III**) moleküler incelendiğinde elektron sayısının çok fazla olan bölgeler, oksijen (O) atomun etrafında olduğu görülür. Elektron sayısının çok az olan bölgelerin ise genellikle azot (N) ya da hidrojen (H) atomların etrafında olduğu görülmektedir.



Şekil 3.22 (*o*-karbamoilfenil) boronik asit molekülün DFT ve HF ile 6-311+G(2d,p) metotlarıyla hesaplanan MEP haritaları.



Şekil 3.23 (*m*-karbamoilfenil) boronik asit molekülün DFT ve HF ile 6-311+G(2d,p) metotlarıyla hesaplanan MEP haritaları.



Şekil 3.24 (*p*-karbamoilfenil) boronik asit molekülün DFT ve HF ile 6-311+G(2d,p) metotlarıyla hesaplanan MEP haritaları.

3.7. HOMO – LUMO Enerji Farkları

Bu yapılan çalışmada HOMO, en dolu moleküler orbital olarak tanımlanır. LUMO, en düşük moleküler yörünge olarak tanımlanır. Bir molekülün diğer molekül türleriyle etkileşimini incelemek için kullanılan yöntemlerden biridir. Bu enerjiler ayrıca sınır molekülünün yörüngeleri olarak tanımlanır. Böylece, her molekülün enerjileri en dıştaki elektron yörüngesini işgal eder. HOMO, bir molekülün elektron verme isteğini ifade eder. Öte yandan LUMO, bir molekülün elektron alabilme isteğini ifade eder. Bu reaksiyonların doğasını açıklamak için HOMO ve LUMO enerjileri kullanıldı. [82-85]

Burada yapılan çalışmada (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit (**I**), (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit (**II**) ve (*p*-Karbamoilfenil) boronik asit (**III**) molekülerinin DFT ve HF ile 6-311+G(2d,p) yöntemleriyle enerji hesaplamaları yapıldı. **I,II** ve **III** molekülerin elektronik enerjisi, en yüksek dolu orbital (E_{HOMO}) enerjisi, en düşük boş orbital (E_{LUMO}) enerjinin değerleri Tablo 3.11’ de verildi. Bu tabloda enerji değerlerinin arasındaki fark ΔE_g molekülerin kimyasal kararlı bir yapıda olduğunu görüldü.

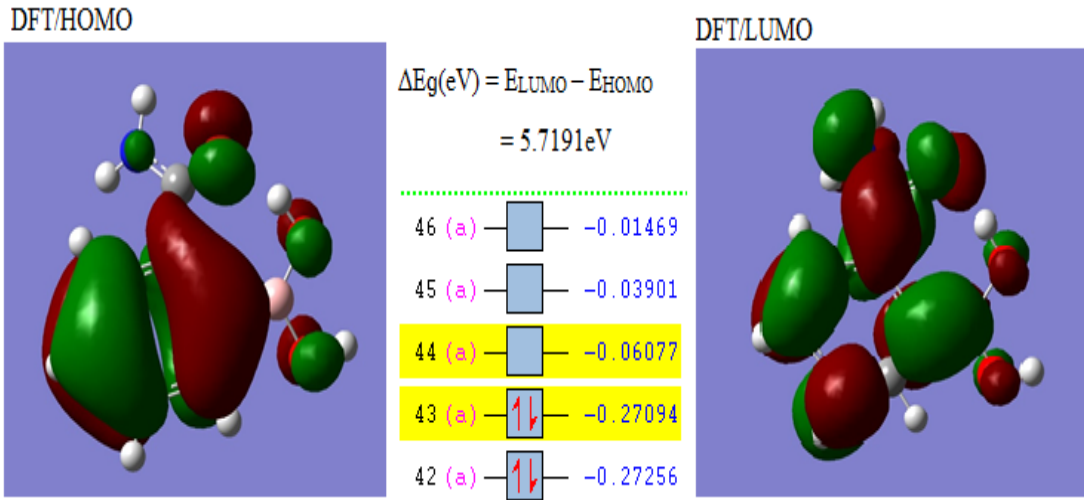
Buradaki kararlılık molekülerin elektron alıp ya da elektron verebilme şekillerine göre, HOMO enerjisine sahip molekülerin elektron veren, LUMO enerjisine sahip molekülerin elektron alınan kısım olarak bilinmektedir.

Bu çalışmada (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit (**I**), (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit (**II**) ve (*p*-Karbamoilfenil) (**III**) boronik asit molekülerin orbitaller arası enerji farkı ΔE_g (eV) tablo 3.11’de verildi. Enerji farkları molekül **I**, **II** ve **III**’e göre hem DFT hem de HF’da **I** > **II** > **III** şeklinde olduğu görüldü. Bu çalışmada molekül **III** orbitallerindeki elektron transferinin hem DFT hem de HF yöntemlerinde çok yüksek olduğu görülür. Burada DFT ve HF yöntemleri kullanılarak yapılan hesaplamaların sonuçlarından HF yöntemi kullanılarak hesaplanan enerji farkının çok büyük olduğu görüldü. Bunun nedeni, HF yönteminin elektrom – elektron etkileşimini dikkate alınmamasından kaynaklandığı görüldü.

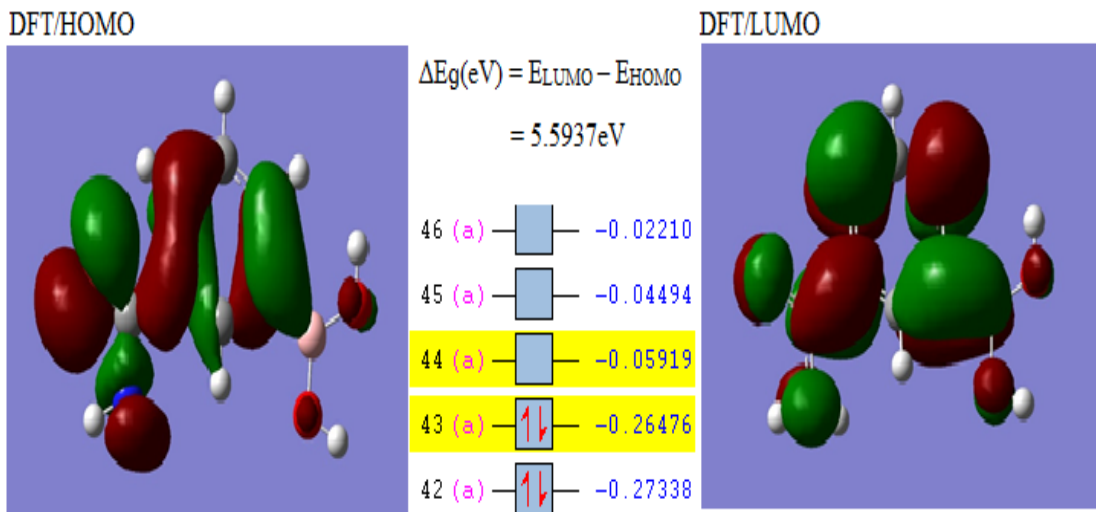
Tablo 3.11 (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit (**I**), (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit (**II**) ve (*p*-Karbamoilfenil) (**III**) boronik asit molekülerin enerji farkı değerleri.

DFT/6-311+G(2d,p)			
Moleküler	E_{HOMO}(a.u)	E_{LUMO}(a.u)	ΔE_g(eV)
I	-0.27	-0.06	5.72
II	-0.26	-0.06	5.59
III	-0.26	-0.07	5.36
HF/6-311+G(2d,p)			
Moleküler	E_{HOMO}(a.u)	E_{LUMO}(a.u)	ΔE_g(eV)
I	-0.35	0.05	10.92
II	-0.35	0.04	10.69
III	-0.32	0.04	9.59

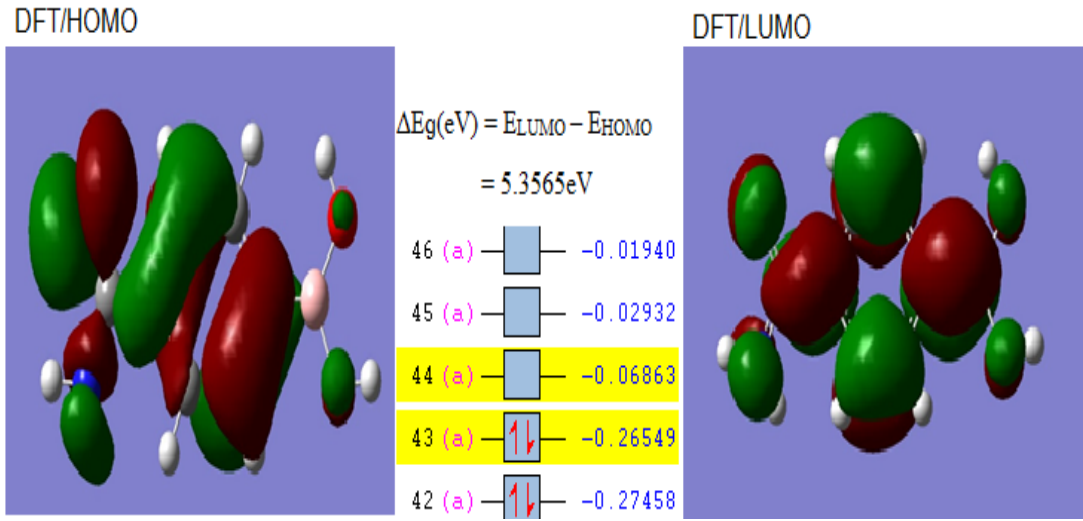
Bu çalışmada (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit (**I**), (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit (**II**) ve (*p*-Karbamoilfenil) (**III**) boronik asit molekülerin en yüksek dolu ve en düşük boş orbitallerinin analizleri sonucu elde edilen üç boyutlu (3D) orbital diyagramları Şekil 3.25, 3.26, 3.27, 3.28, 3.29 ve Şekil 3.30’da verilmiştir.



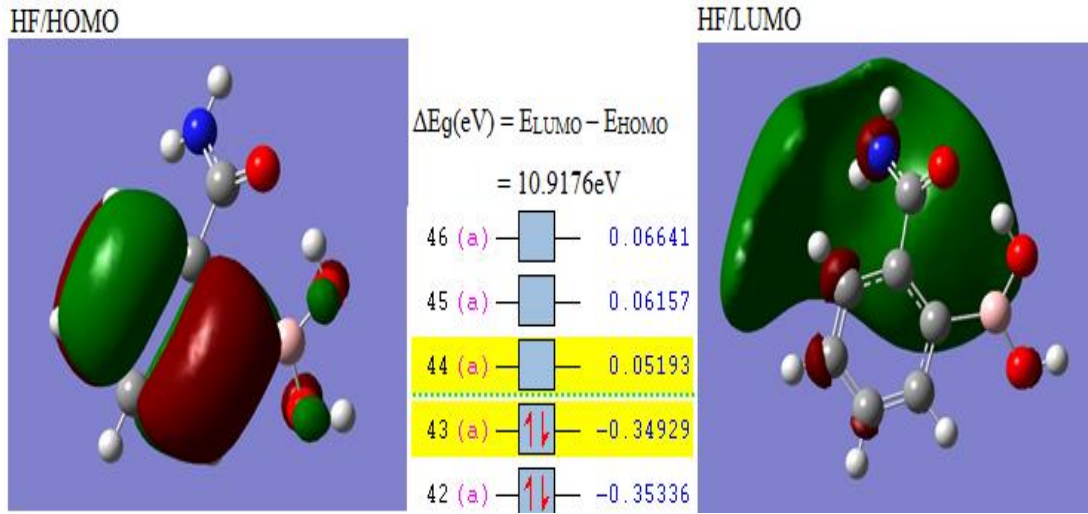
Şekil 3.25 (*o* – Karbamoilfenil) boronik asit molekülünün DFT/6-311+G(2d,p) yöntemleriyle HOMO – LUMO yüzey şekli ve enerji farkı (ΔE_g)



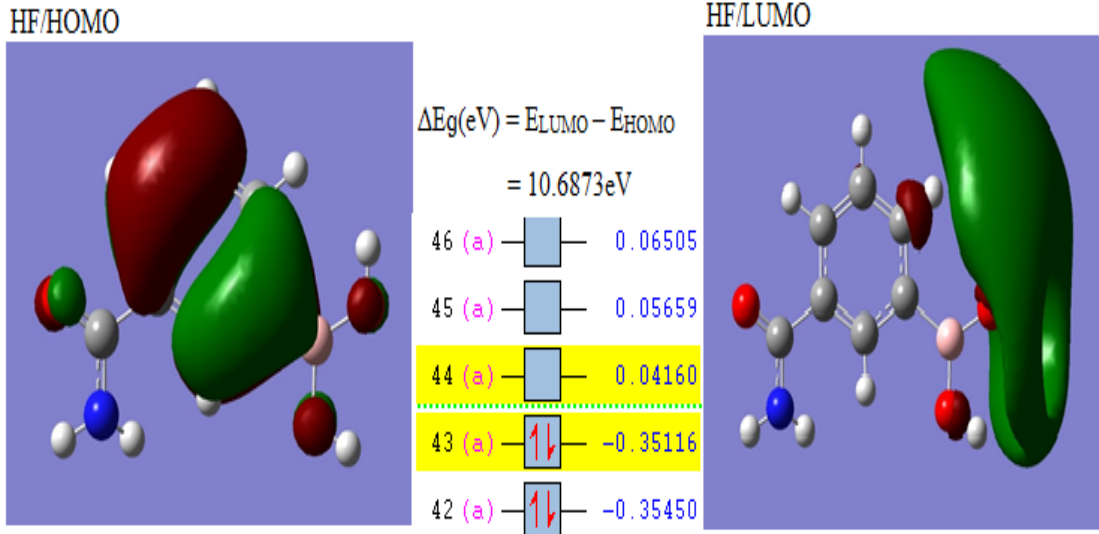
Şekil 3.26 (*m* – Karbamoilfenil) boronik asit molekülünün DFT/6-311+G(2d,p) yöntemleriyle HOMO – LUMO yüzey şekli ve enerji farkı (ΔE_g).



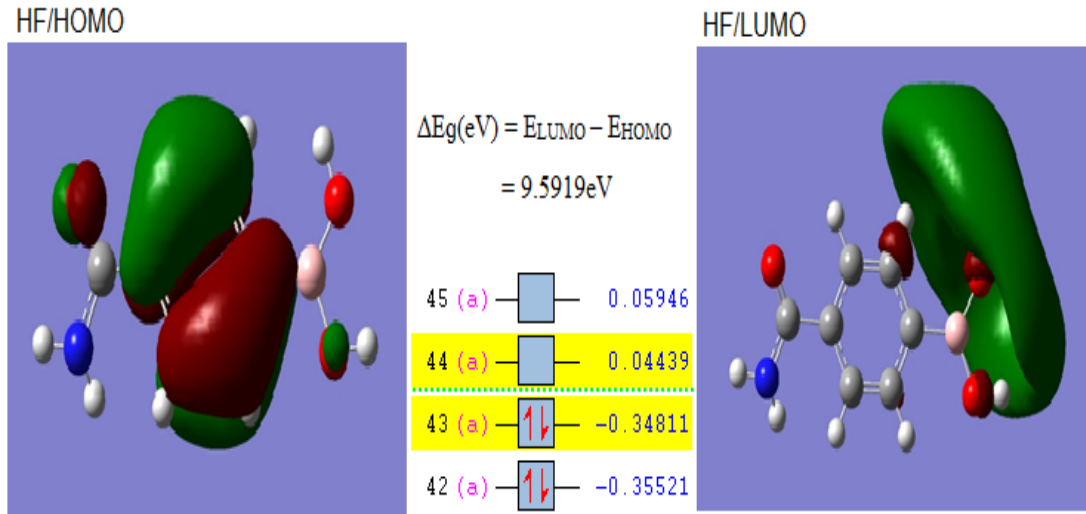
Şekil 3.27 (*p* – Karboilfenil) boronik asit molekülünün DFT/6-311+G(2d,p) yöntemleriyle HOMO – LUMO yüzey şekli ve enerji farkı (ΔE_g).



Şekil 3.28 (*o* – Karboilfenil) boronik asit molekülünün HF/6-311+G(2d,p) metotlarıyla HOMO – LUMO yüzey şekli ve enerji farkı (ΔE_g).



Şekil 3.29 (*m* – Karbooilfenil) boronik asit molekülünün HF/6-311+G(2d,p) metotlarıyla HOMO – LUMO yüzey şekli ve enerji farkı (ΔE_g).



Şekil 3.30 (*p* – Karbooilfenil) boronik asit molekülünün HF/6-311+G(2d,p) metotlarıyla HOMO – LUMO yüzey şekli ve enerji farkı (ΔE_g).

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit (**I**), (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit (**II**) ve (*p*-Karbamoilfenil) boronik asit (**III**) molekülerin GAUSSiAN 09W paket programıyla DFT/6-31+G(d) yöntemi kullanıldı. Molekülün optimizasyon hesaplamaları da hem DFT/6-311+G(2d,p) hemde HF/6-311+G(2d,p) yöntemleri ile yapıldı. Optimizasyon sonucunda elde edilen en düşük enerji konformasyonları hesaplandı. Ayrıca bu çalışmada (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit (**I**), (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit (**II**), (*p*-karbamoilfenil) boronik asit (**III**) molekülerin optimizasyonunda C4-B-O1-H7 ve C4-B-O2-H8 dihedral açıları -180° den 180° ye kadar 10° lik aralıklarla 36 adımda değiştirilerek potansiyel enerji yüzeyleri (PEY) elde edildi. Ayrıca yapılan analizlerde potansiyel enerji eğrileri (PEE) DFT/6-31+G(d) yöntemi kullanarak hesaplandı. Molekülün potansiyel enerji eğrisi (PEE), C3-C4-B-O2 molekülün C4-B sigma bağları etrafındaki bükülme (torsiyon) açılarının 10° lük aralıklarla 36 adımda -180° den 180° ye kadar değiştirilmesiyle hesaplandı. Burada molekülün denge durum enerjilerinin, molekül yapılarının, titreşim frekanslarının, elektronik enerji değerlerinin ve doğrusal olmayan optik durumlarının teorik değerleri hesaplandı. Akabinde molekülün elektron enerjisi, dipol momenti, HOMO-LUMO enerji farkları, polarizebilitelik ve hiperpolarizebilitelik parametreleri, potansiyel enerji yüzey (PEY) değerleri ve moleküler elektrostatik potansiyelin (MEP) yüzey haritaları hesaplanmıştır.

Bu çalışmada, molekülün potansiyel enerji eğrisi üzerinde minimum enerji durumlarında, C3-C4-B-O2 molekülün dihedral açısı molekül **I**'den molekül **III**'e gidildikçe düzlemselliğe yaklaştığı görüldü. Bu çalışmada molekülerin DFT ve HF metotları ile yapılan optimizasyon hesaplama sonuçlarında (*o*-,*m*-,*p*- karbamoilfenil) boronik asit molekülü C3-C4-B-O2 dihedral açıların DFT metoduyla yapılan optimizasyonunda sırasıyla 19.6° , 4.7° ve -179.9° olarak hesaplandı. Aynı dihedral açı HF metodu ile yapılan optimizasyonda ise -158.5° , -173.7° ve 0.4° olarak hesaplandı. Bu hesaplamalar sonucunda görüldüğü gibi molekül **I** değerlerinde molekül **III** değerlerine doğru gidildikçe C3-C4-B-O2'nin dihedral açısının düzlemselliğe doğru yaklaştığı görülmektedir.

I,II ve III molekülerin konformasyonlarında dipol moment(D) değerleri DFT ve HF ile 6-311+G(2d,p) yöntemlerinden **I**. Molekülün değerlerinde **III**. Molekülün değerlerine doğru gidildikçe azaldığını ve büyüklük ilişkisi **I > II > III** şeklinde olduğu görülmüştür. Aynı zamanda **I**. Molekülden **III**. Moleküle doğru gidildikçe elektronik enerji (a.u) değerlerinin ise arttığını ve büyüklük ilişkisi **III > II > I** olduğu görüldü.

Hesaplama sonuçlarında (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit (**I**), (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit (**II**) ve (*p*-Karbamoilfenil) boronik asit (**III**) molekülerin dipol moment değerlerinde sırasıyla azalma olduğu görülürken, polarizebilitelik değerlerinin ise arttığı görülür. Bu durum literatürdeki bilgilerle uyumlu olduğu görülmüştür. Yani dipol momenti ile polarizebilitelik değer artışının arasında ters bir orantı olduğu görülmüştür.[86]

Molekülerin IR ve RAMAN spektrumu 0-4000 cm⁻¹ aralıklarında hesaplamaları yapıldı. Yapılan hesaplamalar sonucunda molekülerin DFT ve HF'da IR ve RAMAN karakteristik durumları gözlemlendiğinde dalgaların aynı değer aralığında çok benzer titreşimler yaptıkları gözlemlendi. Bu titreşim spektrumları tek bağlı atomlar arasında çok zayıf şiddetli piklerin oluştuğu görüldü. Ayrıca iki ya da üç bağlı atomların arasında çok şiddetli piklerin oluştuğu görüldü. Yapılan titreşim hesaplamaları sonucunda her üç molekülünde hem IR hemde Ramanın aktif olduğu görüldü.

Yapılan çalışmada elde edilen moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaların çizimi yapılmıştır. Burada (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit (**I**), (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit (**II**) ve (*p*-Karbamoilfenil) boronik asit (**III**) molekülleri incelendiğinde negatif elektrostatik potansiyel bölgelerinin oksijen (O) atomların etrafında oluştuğu görüldü.

Molekülerin elektronik enerjinin farkları (ΔE_g) DFT metodunda HF metoduna oranla düşük olduğu görüldü. Bu nedenle polarizebilite parametreleri ile ΔE_g (enerji farkı) ters orantı olduğu görüldü. Bu nedenle LUMO – HOMO enerji farkının (ΔE_g) çok az çıkması sonucunda çok kolay elektron alabilme ya da verebilme özelliğinin oluştuğu görüldü. Bu nedenle polarlanma yüksek oluşur. Aynı zamanda ΔE_g (enerji farkı) değeri büyük çıkarsa molekülün elektron alması ya da verme durumunda çok zorlaştığı görülür. Bunun için de polarlanma çok düşük çıktığı görüldü.

6 - KAYNAKLAR

- [1.] TÜBİTAK (2003). Bor Raporu.
- [2.] Yuji, K., Ryuhei N. and Tony D. J. (2015). Hierarchical supramolecules and organization using boronic acid building blocks. *Chem. Commun.*, 51, 2005-2020.
- [3.] Wenqian Y., Xingming G., Binghe W. (2003). Boronic Acid Compounds as Potential Pharmaceutical Agents. *Medicinal Research Reviews*, 23 (3), 346-368.
- [4.] Boronic Acids: Preparation, Applications in Organic Synthesis and Medicine”, Edited by Hall, G., Wiley, 2005.
- [5.] Kitano, S., Koyama, Y., Kataoka, K., Okano, T., Sakurai, Y. (1992). A novel drug delivery system utilizing a glucose responsive polymer complex between. Poly (vinyl alcohol) and poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) with a phenylboronic acid moiety, *J. Control. Release*, 19, 162-170.
- [6.] Yamamoto, Y. (1991). Molecular design and synthesis of B-10 carriers of neutron therapy. *Pure Appl. Chem.*, 63, 423-426.
- [7.] Miyaura, N., Suzuki, A. (1995). Palladium catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds. *Chem. Rev.*, 95, 2457-2483.
- [8.] Ferrier, R.J. (1978). Carbohydrate boronates. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 35, 31-80.
- [9.] Myung, J., Kim, K.B., Crew, C.M. (2001). The ubiquitin proteasome pathway and proteasome inhibitors. *Med. Res. Rev.*, 21, 245-273.
- [10.] Becke AD, 1988. Density-functional Exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A.*, 38:3098-3100.
- [11.] Zhong, Z., Anslyn E.V. (1992). A colorimetric Sensing Ensemble for Heparin. *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 5874-5875.
- [12.] Karabacak, M., Sinha, L., Prasad, O., Asiri, A.M., Cinar, M. (2013). An experimental and theoretical investigation of Acenaphthene-5-boronic acid: Conformational study, NBO and NLO analysis, molecular structure and FTIR, FT-Raman, NMR and UV spectra. *Spectrochim. Acta A*, 115, 753-766.
- [13.] Contreras, R.H. ve Peralta, J.E. (2000). Angular dependence of spin-spin coupling constants. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 37,321-425.

- [14.] Dodziuk, H., Demchuk, O.M., Schilf, W. ve Dolgonos, G. J. (2004). Synthesis And NMR study of a first generation dendrimer having four branches involving four glycine and one carbomoyl-(3,7-dimethoxy-2-naphthalene) groups and attempts to complex it with α -, β - or γ -cyclodextrins. *J. Mol. Struct.*, 693,145-151, 2004.
- [15.] Juyonung, Y. And Anthony, W. C. (1992). Fluorescent Chemosensors of Carbohydrates. A Means of Chemically Communicating the Binding of Polyols in Water Based on Chelation-Enhanced Quenching. *J. Am. Chem. SOC.*, 114, 5874-5815.
- [16.] Nicolas D. and Joseph R. L. (2001). Spectral Properties of Fluorophores Combining the Boronic Acid Group with Electron Donor or Withdrawing Groups. Implication in the Development of Fluorescence Probes for Saccharides. *J. Phys. Chem. A.*, 105, 6834-6840.
- [17.] Tony D. J., K. R. A. Samankumara, S., Ritsuko, I., and Seiji, S. (1995). Novel Saccharide-Photoinduced Electron Transfer Sensors Based on the Interaction of Boronic Acid and Amine. *J. Am. Chem. SOC.*, 117, 8982-8987.
- [18.] Woodward, L. A., "Infrared Absorption and Raman Scattering-Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spectroscopy", Oxford, 252-270 (1972).
- [19.] Günay, N., Pir, H., ve Atalay, Y.(2011-1). "L-Asparaginyum pikrat molekülünün Spektroskopik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi", SAU Fen Edebiyat Dergisi.
- [20.] <http://www.boren.gov.tr/bor-elementi.html>.(mart-2009).
- [21.] Barrow, G.M., 1962, Introduction to molecular Spectroscopy, International Student Edition, McGraw-Hill Book Company Inc., Kogakusha Company Ltd., Tokyo, ISBN: 978-0070038707.
- [22.] Kuli-Zade, C.M. (1995). Atom spektroskopisinin temelleri. İ. Ü. Fen Fakültesi Yayınları, 3855, 237, İstanbul, Türkiye.
- [23.] Beiser, A. (1997). Modern Fiziğin Kavramları. İstanbul, Türkiye.
- [24.] Özpozan, T. (1996). Titreşim spektroskopisi (IR-Raman) teori ve uygulamaları. Erciyes Üniversitesi Yayınları, 96, Kayseri, Türkiye, 1996.
- [25.] Chang, R. (1971). Basic Principles of Spectroscopy. Mc Graw-Hill, New York, USA.

- [26.] Barrow, G. M., 1962, Introduction to molecular spectroscopy, New York: Mc Graw-Hill.
- [27.] Balcı, K.,2003, Pirimidin ve aminopirimidin moleküllerinin serbest halde ve kompleks yapıdaki titreşim frekanslarının hesaplanması, Doktora, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [28.] Uğurlu G., Necefoğlu H. (2017), 4-Fenilboronik Asitin Moleküler Yapısı, Uygunluk ve Deneysel Analizine ilişkin Teorik Bilgiler.
- [29.] Ito A., Miyajima H., Yoshizawak., Takana, K., Yamabe, T., 1997, “Ab-İnito MO Study of m-phenylenediamine and 2,4-diamino-1,3,5-triazine Dication Diradicals”., Synthetic Metals, Vol. 85, 1777.
- [30.] Palancıgiller B., 2-3-ve 4-aminobenzenesulfanamide moleküllerinin yapılarının titreşim spektroskopisi yöntemiyle deneysel ve teorik olarak incelenmesi, Erciyes Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans Tezi, s.4-5, Kayseri, 2012.
- [31.] Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T.A., Principles of instrumental analysis 6th ed.I, Thomson Brooks/Cole., s.431, Belmont, 2006.
- [32.] Levine, I.N., 1975, Molecular Spectroscopy, John Wiley & Sons Ltd., New York, ISBN: 978-0471531289.
- [33.] Davies, M., 1963, Infra-Red Spectroscopy and Molecular Structure: an Outline of the Principles, Elsevier Publishing Company, Amsterdam.
- [34.] Bernath, P.F., 1995, Spectra of Atoms and Molecules, Oxford University Press Inc., New York, ISBN: 0-19-507598-6.
- [35.] Levine. N.I, Quantum Chemistry, Fifth Edition, New York ISBN: 0-13-685512-1.
- [36.] Palancıgiller B., (2012) Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi,S.4-5, Kayseri.
- [37.] Barrow, G. M., Introduction to Molecular Spectroscopy, Mc Graw Hill, s.60-90, London, 1962.
- [38.] Woodward, L. A., Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spectroscopy, Oxford University Press, s.32-33, New York, 1972.
- [39.] Whiffen, D.H. (1971).Spectroscopy. Second Edition, Longman, London.

- [40.] Banwell, C.N. (1983). Fundamentals of Molecular Spectroscopy. 3rd. Ed., Mc Graw-Hill, London.
- [41.] Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. (1992). Principles Instrumental Analysis. 15nd edition.
- [42.] Nakamoto, K. (1986). Kızıl ötesi and Raman Spectroscopy of Inorganic and Coordination Compounds. 4th edition, Wiley, New York.
- [43.] Alpert, N.L., Keiser, W.E., and Szymanski, H.A., (1994) "IR Theory and Practice of Infrared Spectroscopy". Plenum Pres, s.279, New York.
- [44.] Aker, İ.(2011), "Teorik ve Denysel Titreşim spektroskopisi yardımıyla 5-Kloro-8 Hidroksikinolin ve Zn ve Mn komplekslerinin incelenmesi", Kilis.
- [45.] Gans P., (1971). " Vibrating molecules", chopman and Hall, London.
- [46.] Colthup, M.B., Daly L.H. and Wiberlays, E. "introduction to Infrared and Raman spectroscopy". Academic pres, New York, 1964.
- [47.] Aslantatar, E., (2013) "Biss (2-izobutirilamidofenil) Amin bileşiğinin titreşiminin spektrum incelenmesi", Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Mersin.
- [48.] Skong, D.A., Holler F.J., and Nieman T.A.(1998) "Enstrümantal analizin ilkleri." (Çev. Kılıç, E., Köseoğlu, H., Yılmaz, H.) Bilim Yayıncılık İstanbul.
- [49.] Kutlu, N., (2007). "4-Amino-1H-Benzo[4,5] imidazo [1,2 α] pramidin-2-one bileşiğinin koordinasyon modları ve titreşim frekanslarının Gaussion 03 ile incelenmesi." Yüksek Lisans Tezi, SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [50.] Rao, C., (1963). "Chemial Application of Infrared spectroscopy." Academic Press Inc., New York.
- [51.] Parlak, C. (2009)., 1-Fenilpiperazin Molekülünün Titreşim Bantlarının Kuantum Kimyasal Hesaplamalarla Belirlenmesi ve Bu Moleküle Ait Hofmann Tipi Kompleks ve Klatratların Titreşim Spektroskopisiyle güncellenmesi (Anadolu Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü/Fizik Anabilim Dalı.
- [52.] Hagiwara, Y., Tateno, M., "Recent advances in jointed quantum mechanics and molecular mechanics calculations of biological macromolecules: schemes and applications coupled to ab initio calculations", Journal of Physics: Condensed Matter, 22 (41): 413101-413107 (2010).

- [53.] Foresman J.B. ve Frisch A. (1996). Exploring chemistry with electronic Structure Methods. Second edition, Gaussian, Inc., Pittsburgh.
- [54.] Gaussian 03 User's Reference, Gaussian, Inc., Pittsburgh, 2003.
- [55.] Dorsett H.E. ve White A. (2000). Overview of molecular modelling and ab-initio molecular orbital methods suitable for use with energetic materials. DSTO technical report, Australia.
- [56.] Young, D., (2004)., Computational chemistry: a practical guide for applying techniques to real world problems, John Wiley & Sons, p.19.
- [57.] Bayrakdar, A., (2015)., Yeni Floresan Esaslı Azokaliks 4-Arenlerin Sentezi Ve Ab-İnitio Yöntemi ile Özelliklerinin güncellenmesi, Pamukkale Üniversitesi. Fen Bil. Ens. Fizik Ana. Dalı.
- [58.] Veszpremi, T., Feher, M., Quantum Chemistry: Fundamentals to Applications, Kluwer Academic, New York, 76-195 (1999).
- [59.] Hartree D.R., "The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field", Proc. Camb. Phil. Soc., 24, 111, 1928.
- [60.] P. M. W. Gill, Density-Functional Theory (DFT), Hartree - Fock (HF), and the Self- consistent Field, J. Chem. Phys (1994) 678-689.
- [61.] J. B. Foresman, E. Frisch, Exploring chemistry with electronic structure methods, Gaussian, Pittsburgh, 1995. p. 261-275.
- [62.] Kohn, W., Becke, A. D., Parr, R. G., "Density functional theory of electronic structure", Journal of Physical Chemistry, 100 (31): 12974–12980 (1996).
- [63.] Becke, A., D., "Density functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange", J. Chem. Phys., 98, 5648-5652, 1993.
- [64.] Cramer, J., C., "Essential of computational chemistry: theories and models", Second edition, John Wiley & Sons, Ltd., 266-267, 2004.
- [65.] Hohenberg, P., Kohn, W., Inhomogeneous Electron Gas, Physics Review, 136 (3B), 864, 1964.
- [66.] Schlegel, H. B., "Exploring potential energy surfaces for chemical reactions: An overview of some practical methods", Journal of Computational Chemistry, 24 (12): 1514–1527 (2003).

- [67.] Öztürk, T. (2009). —2-Fenilfuran Molekülü ile Klorlu ve Florlu Türevlerinin Yapısal Parametreleri, Elektronik ve Lineer Olmayan Optik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi., Kafkas Üniversitesi. Fen Bil. Ens. Fizik Ana. Dalı.
- [68.] D. Sajan, J. Hubert, VS. Jayakumar, J. Zaleski, J Mol Struct 785:43. (2006).
- [69.] Leszczynski, J., (2006). —Non-Linear Optical Properties of Matter. Springer, Dordrecht, The Netherlands, 676 s.
- [70.] Dadakdeniz, F. (2007).— Halotiyofen Moleküllerinin Elektronik ve Çizgisel Olmayan Optik Özelliklerinin Teorik incelenmesi., Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [71.] YILMAZ M. “Kiral Simetrik Schiff Bazlarının Lineer Olmayan Optik Özelliklerinin Teorik Olarak Hesaplanması”, Yüksek Lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2013.
- [72.] Liu, Y., Ma, H., Xu, H., Sun, J., Han, K., (2005). —Study of the Molecular Configuration and the Dipole Moment in Fluorinated Liquid Crystals, Inter. J. Quant. Chem., 102: 415-421.
- [73.] Uğurlu, G., (2006). —3-Feniltiyofen Molekülü Ve Florlu Türevlerinin Yapısal Parametreleri, Elektronik ve Lineer Olmayan Optik Özelliklerinin Teorik Olarak incelenmesi., Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara, 35-42.
- [74.] Levine, I.N. (2000). Many-electron Atoms., Quantum chemistry. Prentice-Hall Inc, New Jersey,739s.
- [75.] Politzer P., Truhlar D.G. (Eds.), Plenum, New York, 1981.
- [76.] <http://www.kimyasanal.com/konugoster.php?yazi=4mjzp0qkui>.
- [77.] Graham, S., Craig, F. (2002)., Organik Kimya, ISBN:975-8431-87-0, Literatür Yayıncılık.
- [78.] Chumakov Y M, Starikova Z A, Antosyak B Y, Tzapkov V I, Samus N M, Gulya A (2005) Crystal structure of benzoic acid 4-nitrobenzylidenhydrazide. Journal of Structural Chemistry March 2005, Volume 46, Issue 2, pp 371–375.
- [79.] Dennington R., Keith T., Millam J. (2009). —Semicem Inc., GaussView, Version 5, Shawnee Mission KS.
- [80.] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li

X, Hratchina HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery JA, Vreven TJ, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin N, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli CJ, Ochterski W, Martin LR, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas O, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJ. (2010). —Gaussian Inc., (Wallingford, CT).

- [81.] Bayraktar A.(2015). “Yeni Floresan Esaslı Azokaliks[4]Arenlerin Sentezi Ve Ab-initio Yöntemi ile Özelliklerinin incelenmesi” Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. ISSN:1302-6178.
- [82.] Rajesh P., Gunasekaran S., Gnanasambandan T., Seshadri S. (2015). Experimental and Theoretical study of Ornidazole. *Spectrochim. ActaA*, 137,1184-1193.
- [83.] Almandoz M.C., Sancho M.I., Duchowicz P.R., Blanco S.E. (2014). UV-Vis spectroscopic study and DFT calculation on the solvent effect of trimethoprim in neat solvents and aqueous mixtures. *Spectrochim. Acta A*, 129, 52-60.
- [84.] Sas E.B., Kose E., Kurt M., Karabacak M. (2015). FT-IR, FT-Raman, NMR and UV-vis spectra and DFT calculations of 5-bromo-2-ethoxyphenylboronic acid (monomer and dimer structures). *Spectrochim. Acta A*, 137,1315-1333.
- [85.] [85] Sachan A.K., Pathak S.K., Sinha L., Prasad O., Karabacak M., Asiri A.M. (2014). A combined experimental and theoretical investigation of 2-Thienylboronic acid: Conformational search, molecular structure, NBO, NLO and FT-IR, FT-Raman, NMR and UV spectral analysis. *J. Mol.Struct.*, 1076, 639-650.
- [86.] UĞURLU G. “ 3-Feniltiyofen Molekülü Ve Florlu Türevlerinin Yapısal Parametreleri, Elektronik Ve Lineer Olmayan Optik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi” ,Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.

6. EKLER

Ek Tablo 3.1 (*o*-,*m*-,*p*- Karbamoilfenil) Boronik asit molekülerinin DFT yöntemiyle optimize edilmiş geometrik parametreler. (bağ uzunlukları ve bağ açıları)

Atomlar	Bağ Uzunluğu (Å)			
	B3LYP/6-311/+G(2d,p)			
	Exp ^a	Orto	Meta	Para
C1-C2	1.397(8)	1.388	1.387	1.397
C1-C6	1.388(8)	1.388	1.397	1.395
C1-H1		1.084	1.082	1.502
C2-C3	1.384(8)	1.389	1.391	1.388
C2-H2		1.084	1.083	1.084
C3-C4	1.391(8)	1.403	1.400	1.401
C3-H3		1.082	1.086	1.083
C4-C5	1.391(8)	1.415	1.401	1.402
C4-B	1.546(6)	1.591	1.567	1.569
C5-C6	1.384(8)	1.400	1.394	1.387
C5-C7		1.503	1.083	1.086
C6-H6		1.083	1.503	1.082
C7-N	1.298(7)	1.360	1.368	1.370
C7-O3	1.246(7)	1.230	1.220	1.219
B-O1	1.351(8)	1.351	1.366	1.365
B-O2	1.393(8)	1.374	1.371	1.370
N-H4		1.006	1.006	1.006
N-H5		1.008	1.008	1.009
O1-H7		0.981	0.964	0.964
O2-H8		0.964	0.961	0.961
O3-H7		1.696	-	-
Bağ Açısı (°)				
C2-C1-C6		119.3	120.2	119.0
C2-C1-H1		120.7	121.4	123.4
C6-C1-H1		120.0	118.4	117.6
C1-C2-C3	121.1((5))	119.7	119.9	120.4
C1-C2-H2		120.3	120.0	120.5
C3-C2-H2		120.0	120.1	119.1
C2-C3-C4	120.8(5)	122.6	121.4	121.3
C2-C3-H3		119.3	118.2	119.6
C4-C5-H3		118.1	120.4	119.0
C3-C4-C5	118.2(5)	116.9	117.6	117.4
C3-C4-B	119.5(8)	115.4	122.7	119.9
C5-C4-B	122.2(8)	127.7	119.7	122.6
C4-C5-C6	120.8(5)	120.3	121.7	121.7
C4-C5-C7		122.7	117.7	120.5
C6-C5-C7		117.0	120.5	117.9
C1-C6-C5	121.2(6)	121.2	119.2	120.2
C1-C6-H6		119.2	117.3	118.5

Ek Tablo 3.1 (Devamı)

C5-C6-H6		119.6	123.5	121.3
C5-C7-N		115.9	116.8	116.5
C5-C7-O3		124.1	121.7	121.8
N-C7-O3	120.8(16)	120.0	121.5	121.6
C4-B-O1	119.4(13)	119.3	120.2	119.0
C4-B-O2	121.6(12)	120.7	121.4	123.4
O1-B-O2	118.9(15)	120.0	118.4	117.6
C7-N-H4		119.7	119.9	120.4
C7-N-H5		120.3	120.0	120.5
H4-N-H5		120.0	120.1	119.1
B-O1-H7		122.6	121.4	121.3
B-O2-H8		119.3	118.2	119.6

Ek Tablo 3.2 (*o*-,*m*-,*p*-Karbamoilfenil) Boronik asit molekülerinin HF yöntemiyle optimize edilmiş geometrik parametreler. (Bağ açıları ve bağ uzunlukları)

Atomlar	Bağ Uzunluğu (Å)			
	Exp ^a	HF/6-311/+G(2d,p)		
		Orto	Meta	Para
C1-C2	1.397(8)	1.378	1.378	1.389
C1-C6	1.388(8)	1.381	1.388	1.388
C1-H1		1.074	1.072	1.504
C2-C3	1.384(8)	1.382	1.383	1.384
C2-H2		1.075	1.074	1.075
C3-C4	1.391(8)	1.393	1.389	1.394
C3-H3		1.072	1.077	1.074
C4-C5	1.391(8)	1.402	1.393	1.395
C4-B	1.546(6)	1.598	1.575	1.578
C5-C6	1.384(8)	1.387	1.383	1.382
C5-C7		1.503	1.073	1.077
C6-H6		1.074	1.501	1.073
C7-N	1.298(7)	1.349	1.359	1.361
C7-O3	1.246(7)	1.202	1.195	1.194
B-O1	1.351(8)	1.340	1.353	1.353
B-O2	1.393(8)	1.358	1.357	1.359
N-H4		0.991	0.991	0.992
N-H5		0.994	0.994	0.995
O1-H7		0.949	0.943	0.942
O2-H8		0.943	0.939	0.939
O3-H7		1.825	-	-
	Bağ Açısı (°)			
C2-C1-C6		119.4	120.1	119.3
C2-C1-H1		120.7	121.0	122.9
C6-C1-H1		120.0	118.9	117.8

Ek Tablo 3.2 (Devamı)

C1-C2-C3	121.1((5))	119.7	119.8	120.2
C1-C2-H2		120.3	120.0	120.6
C3-C2-H2		119.9	120.2	119.2
C2-C3-C4	120.8(5)	122.4	121.5	121.2
C2-C3-H3		119.1	118.0	119.5
C4-C5-H3		118.5	120.5	119.3
C3-C4-C5	118.2(5)	116.9	117.6	117.7
C3-C4-B	119.5(8)	115.4	122.9	119.6
C5-C4-B	122.2(8)	127.8	119.5	122.7
C4-C5-C6	120.8(5)	120.7	121.6	121.6
C4-C5-C7		122.5	118.0	120.6
C6-C5-C7		116.8	120.3	117.8
C1-C6-C5	121.2(6)	120.9	119.3	120.0
C1-C6-H6		119.3	117.5	119.1
C5-C6-H6		119.7	123.1	120.9
C5-C7-N		115.8	117.0	116.5
C5-C7-O3		123.3	121.4	121.6
N-C7-O3	120.8(16)	120.9	121.6	122.0
C4-B-O1	119.4(13)	126.5	118.3	118.3
C4-B-O2	121.6(12)	115.6	124.3	124.1
O1-B-O2	118.9(15)	117.9	117.4	117.5
C7-N-H4		121.0	120.4	120.5
C7-N-H5		117.1	115.4	115.9
H4-N-H5		118.6	116.9	117.0
B-O1-H7		114.5	113.3	113.4
B-O2-H8		112.1	116.5	116.6

Ek Tablo 3.3 (*o*-,*m*-,*p*-Karbamoilfenil) Boronik asit molekülerinin DFT metoduyla optimize edilmiş geometrik parametreler. (Dihedral açısı)

Atomlar	Dihedral Açısı (°)			
	Exp ^a	B3LYP/6-311/+G(2d,p)		
		Orto	Meta	Para
C6-C1-C2-C3		0.8	-0.6	-0.5
C6-C1-C2-H2		-179.3	179.5	177.4
H1-C1-C2-C3		-179.0	179.3	-179.6
H1-C1-C2-H2		0.8	-0.6	-1.7
C2-C1-C6-C5		-1.3	0.9	0.9
C2-C1-C6-H6		-179.0	-179.8	-179.0
H1-C1-C6-C5		178.6	-179.0	-180.0
H1-C1-C6-H6		0.9	0.3	0.2
C1-C2-C3-C4		0.8	-0.2	-19.5
C1-C2-C3-H3		-179.4	179.7	159.4
H2-C2-C3-C4		-179.0	179.8	161.4
H2-C2-C3-H3		0.8	-0.3	-19.7
C2-C3-C4-C5		-2.0	0.6	-0.2
C2-C3-C4-B		177.9	-179.3	179.4
H3-C3-C4-C5		178.2	-179.3	-178.1
H3-C3-C4-B		-1.9	0.8	1.5
C3-C4-C5-C6		1.6	-0.3	0.4
C3-C4-C5-C7		-179.1	-178.5	-179.9
B-C4-C5-C6		-178.3	179.6	-179.2
B-C4-C5-C7		1.0	1.4	0.5
C3-C4-B-O1		-158.1	-175.2	0.0
C3-C4-B-O2		19.6	4.7	-179.9
C5-C4-B-O1		21.8	4.9	-179.6
C5-C4-B-O2		-160.5	-175.2	0.4
C4-C5-C6-C1		0.0	-0.4	3.2
C4-C5-C6-H6		177.7	-179.7	-176.8
C7-C5-C6-C1		-179.3	177.7	-177.2
C7-C5-C6-H6		-1.6	-1.5	2.8
C4-C5-C7-N		141.7	165.2	-0.7
C4-C5-C7-O3		-40.5	-15.8	179.2
C6-C5-C7-N		-39.0	-15.5	179.3
C6-C5-C7-O3		138.8	163.5	-0.8
C5-C7-N-H4		-14.8	-17.4	-20.2
C5-C7-N-H5		-177.0	-173.3	-172.7
O3-C7-N-H4		167.3	163.6	161.0
O3-C7-N-H5		5.1	7.7	8.4
C4-B-O1-H7		-3.3	-179.2	-179.5
O2-B-O1-H7		179.0	0.9	0.4
C4-B-O2-H8		-177.2	1.7	1.1
O1-B-O2-H8		0.7	-178.3	-178.9

Ek Tablo 3.4 (*o*-,*m*-,*p*-Karbamoilfenil) Boronik asit molekülerinin HF metoduyla optimize edilmiş geometrik parametreler. (Dihedral açısı)

Atomlar	Dihedral Açısı (°)			
	Exp ^a	HF/6-311/+G(2d,p)		
		Orto	Meta	Para
C6-C1-C2-C3		0.6	-0.8	-0.6
C6-C1-C2-H2		-179.3	179.4	177.6
H1-C1-C2-C3		-179.5	179.2	-179.6
H1-C1-C2-H2		0.6	-0.7	-1.4
C2-C1-C6-C5		-1.5	0.9	1.0
C2-C1-C6-H6		-179.8	-179.9	-178.9
H1-C1-C6-C5		178.6	-179.0	-179.9
H1-C1-C6-H6		0.3	0.1	0.2
C1-C2-C3-C4		1.3	0.0	-23.6
C1-C2-C3-H3		-179.0	179.9	155.5
H2-C2-C3-C4		-178.8	179.9	157.4
H2-C2-C3-H3		0.9	-0.3	-23.5
C2-C3-C4-C5		-2.1	0.6	-0.1
C2-C3-C4-B		178.4	-179.4	179.5
H3-C3-C4-C5		178.2	-179.2	-178.4
H3-C3-C4-B		-1.4	0.8	1.3
C3-C4-C5-C6		1.1	-0.5	0.4
C3-C4-C5-C7		-179.6	-178.8	-180.0
B-C4-C5-C6		-179.4	179.5	-179.3
B-C4-C5-C7		-0.1	1.1	0.4
C3-C4-B-O1		-157.1	-173.7	0.1
C3-C4-B-O2		21.0	6.3	-179.9
C5-C4-B-O1		23.4	6.3	-179.6
C5-C4-B-O2		-158.5	-173.7	0.4
C4-C5-C6-C1		0.7	-0.3	4.2
C4-C5-C6-H6		178.9	-179.4	-175.7
C7-C5-C6-C1		-178.6	178.0	-176.1
C7-C5-C6-H6		-0.4	-1.1	4.0
C4-C5-C7-N		135.5	162.6	-0.8
C4-C5-C7-O3		-46.7	-18.4	179.1
C6-C5-C7-N		-45.1	-18.3	179.2
C6-C5-C7-O3		132.7	160.7	-0.9
C5-C7-N-H4		-16.5	-22.4	-22.0
C5-C7-N-H5		-175.7	-171.6	-172.7
O3-C7-N-H4		165.6	158.6	158.8
O3-C7-N-H5		6.5	9.4	8.2
C4-B-O1-H7		-1.2	-179.0	-179.4
O2-B-O1-H7		-179.2	1.0	0.6
C4-B-O2-H8		-177.1	2.5	1.7
O1-B-O2-H8		1.1	-177.5	-178.2

Ek Tablo 3.5. (*o*-Karbamoilfenil) boronik asit molekülün frekans değerleri (cm⁻¹)

	(o-Karbamoilfenil) boronik asit/DFT				(o-Karbamoilfenil) boronik asit/HF			
	SE. Frekans	Frekans	IR	Raman	SE. Frekans	Frekans	IR	Raman
1	57,92	59,90	3,22	1,95	58,47	60,46	2,36	1,07
2	78,62	81,31	1,96	0,31	67,91	70,23	3,75	0,36
3	104,71	108,29	0,33	3,17	111,60	115,41	0,65	3,15
4	162,93	168,49	3,59	2,56	173,58	179,50	3,91	2,69
5	226,89	234,63	6,04	0,12	226,99	234,74	21,12	0,46
6	238,14	246,27	22,51	0,80	239,38	247,55	2,71	0,20
7	303,44	313,80	14,58	1,75	317,48	328,31	8,44	1,58
8	328,49	339,70	152,18	0,61	346,65	358,48	194,03	0,83
9	351,37	363,36	2,51	1,85	371,48	384,15	2,85	2,11
10	389,65	402,95	2,84	0,89	413,97	428,09	5,25	0,69
11	398,05	411,64	0,66	3,04	427,26	441,85	0,30	3,48
12	447,57	462,85	8,39	2,21	481,44	497,87	13,14	1,77
13	515,24	532,82	26,77	1,98	556,43	575,41	40,99	1,86
14	550,25	569,03	61,95	2,18	571,35	590,85	90,78	1,23
15	554,58	573,50	18,41	2,63	593,86	614,12	1,15	2,71
16	564,72	583,99	2,62	1,05	600,13	620,61	10,49	0,64
17	616,17	637,20	11,17	1,30	659,88	682,40	12,70	1,24
18	649,97	672,16	84,37	1,29	701,95	725,90	90,52	1,91
19	675,20	698,24	4,82	16,19	720,06	744,63	10,63	14,79
20	718,02	742,52	36,79	0,35	773,86	800,27	29,33	0,41
21	753,87	779,59	20,91	1,16	799,60	826,88	160,52	1,15
22	771,12	797,43	3,58	1,18	823,00	851,09	3,06	1,16
23	790,91	817,90	7,29	0,78	826,69	854,90	14,63	1,55
24	840,58	869,27	90,39	0,96	869,06	898,72	6,35	1,39
25	879,60	909,62	1,53	0,72	970,91	1004,04	1,30	1,07
26	950,08	982,50	1,13	0,30	1053,90	1089,86	2,06	0,23
27	978,76	1012,16	2,10	0,08	1064,90	1101,24	128,21	5,28
28	995,43	1029,40	150,38	1,74	1082,70	1119,65	0,89	0,56
29	1028,07	1063,15	7,92	45,97	1093,05	1130,36	27,25	38,98
30	1047,55	1083,30	4,67	0,68	1117,53	1155,67	18,47	0,33
31	1060,32	1096,50	4,02	8,31	1140,33	1179,24	17,61	2,07
32	1090,57	1127,79	19,09	3,21	1147,65	1186,82	20,40	12,60
33	1125,59	1164,01	2,38	3,58	1176,72	1216,88	21,52	2,86
34	1150,05	1189,29	28,48	9,60	1202,52	1243,55	51,05	4,92
35	1157,99	1197,50	24,25	10,32	1205,93	1247,08	7,77	7,17
36	1246,68	1289,23	1,63	2,47	1273,25	1316,70	1,70	0,24
37	1261,19	1304,23	11,40	2,54	1350,14	1396,22	9,02	0,46
38	1317,24	1362,19	375,35	10,90	1400,25	1448,03	582,51	2,18
39	1337,16	1382,80	331,68	18,20	1430,06	1478,87	271,20	7,81
40	1375,06	1421,99	201,23	2,74	1460,18	1510,01	293,16	0,79
41	1426,30	1474,97	54,02	1,08	1539,52	1592,06	42,36	0,06
42	1464,54	1514,52	12,60	5,99	1591,10	1645,40	5,78	1,16

Ek Tablo 3.5 (Devamı)

43	1547,05	1599,84	22,18	18,23	1684,00	1741,47	16,78	11,75
44	1561,67	1614,96	143,92	15,10	1713,03	1771,48	153,21	6,00
45	1576,25	1630,05	11,17	42,64	1717,52	1776,13	29,07	41,39
46	1643,65	1699,75	376,19	31,21	1820,96	1883,10	502,40	16,14
47	3059,57	3163,98	0,34	52,11	3210,78	3320,35	1,00	52,66
48	3069,34	3174,08	9,27	81,15	3224,29	3334,33	12,92	74,63
49	3080,90	3186,04	11,83	134,47	3237,06	3347,52	14,39	123,64
50	3090,75	3196,23	7,68	170,99	3251,96	3362,93	6,87	125,03
51	3358,27	3472,88	601,28	75,97	3687,96	3813,81	80,86	121,28
52	3465,90	3584,18	51,98	158,09	3818,72	3949,03	57,51	37,51
53	3592,37	3714,96	44,37	51,03	3880,93	4013,37	382,21	33,07
54	3711,57	3838,23	73,87	171,69	4033,13	4170,76	125,73	119,64

Ek Tablo 3.6. (*m*-Karbamoilfenil) boronik asit molekülün frekans değerleri (cm⁻¹)

	(m-Karbamoilfenil) boronik asit/DFT				(m-Karbamoilfenil) boronik asit/HF			
	SE. Frekans	Frekans	IR	Raman	SE. Frekans	Frekans	IR	Raman
1	26,32	27,22	1,84	0,07	0,08	0,08	15,16	0,09
2	43,08	44,55	11,06	0,70	29,26	30,25	2,55	0,07
3	112,63	116,47	4,46	0,51	51,17	52,92	10,38	0,56
4	123,73	127,95	0,37	1,48	67,00	69,29	15,39	95,71
5	160,57	166,05	1,60	2,34	121,99	126,15	3,95	0,33
6	226,70	234,44	8,17	0,27	133,97	138,54	0,27	1,61
7	299,53	309,76	8,48	4,36	176,52	182,55	2,19	2,56
8	310,47	321,07	163,00	1,43	244,35	252,69	5,64	0,12
9	358,08	370,30	1,01	1,60	320,31	331,24	9,36	4,54
10	395,60	409,10	19,26	0,83	381,37	394,38	2,28	1,69
11	405,28	419,11	4,20	0,27	387,46	400,68	174,71	1,56
12	416,12	430,32	14,14	0,47	428,90	443,53	26,10	1,02
13	463,58	479,40	125,91	1,28	440,92	455,96	1,98	0,12
14	497,73	514,72	6,29	0,65	445,89	461,10	40,39	0,25
15	519,27	536,99	33,00	2,89	474,71	490,91	116,57	0,90
16	529,34	547,40	23,47	0,39	535,45	553,72	6,91	0,96
17	558,07	577,11	8,86	1,29	554,29	573,21	68,38	0,61
18	608,27	629,03	28,88	1,00	556,98	575,99	27,63	2,18
19	646,03	668,07	60,73	0,02	583,04	602,94	10,82	1,34
20	683,14	706,45	11,03	14,84	658,01	680,46	37,25	0,82
21	689,46	712,99	59,09	0,45	698,30	722,13	69,29	0,08
22	740,66	765,94	12,29	0,47	698,30	722,13	754,28	771,12
23	804,06	831,50	4,79	0,75	729,39	754,28	15,39	15,16
24	809,24	836,86	0,32	0,72	745,67	771,12	95,71	0,09
25	909,43	940,46	0,96	0,25	1015,38	1050,04	0,69	0,49
26	921,29	952,73	2,73	0,17	1020,91	1055,75	124,96	2,09
27	957,77	990,45	127,89	6,00	1031,10	1066,28	8,41	2,11
28	971,55	1004,71	2,02	0,06	1050,49	1086,33	0,53	40,17

Ek Tablo 3.6. (Devamı)

29	985,79	1019,43	0,61	40,44	1069,20	1105,69	164,03	1,49
30	992,61	1026,48	155,54	2,37	1078,48	1115,29	1,41	0,07
31	1045,82	1081,51	15,42	5,26	1132,46	1171,11	10,03	1,36
32	1070,37	1106,90	0,81	8,04	1148,78	1187,99	23,81	3,65
33	1098,12	1135,60	14,92	4,62	1157,07	1196,55	16,31	5,94
34	1120,41	1158,64	40,77	12,06	1200,83	1241,81	13,79	9,90
35	1164,07	1203,79	0,25	3,30	1209,85	1251,14	23,20	7,20
36	1259,85	1302,85	6,16	4,34	1273,12	1316,57	0,35	0,27
37	1298,47	1342,78	453,69	6,44	1392,35	1439,87	627,13	3,27
38	1311,03	1355,77	45,69	3,54	1408,84	1456,92	20,02	0,94
39	1331,68	1377,12	43,76	28,56	1423,96	1472,55	78,44	2,44
40	1350,51	1396,60	368,01	16,08	1439,78	1488,91	403,40	14,41
41	1398,37	1446,09	109,11	2,66	1505,00	1556,36	124,63	1,43
42	1470,54	1520,72	8,00	1,30	1589,81	1644,07	2,06	0,55
43	1564,98	1618,39	23,15	41,66	1703,84	1761,98	3,29	16,50
44	1565,80	1619,23	110,95	5,08	1714,20	1772,70	115,35	13,63
45	1582,55	1636,56	32,45	46,40	1728,91	1787,91	70,94	39,53
46	1676,12	1733,32	348,25	44,04	1853,26	1916,51	488,81	23,94
47	3030,91	3134,34	24,05	85,81	3191,84	3300,77	23,41	68,79
48	3071,62	3176,44	14,36	96,00	3226,49	3336,60	17,41	105,29
49	3075,66	3180,62	1,86	66,33	3245,27	3356,02	2,70	45,34
50	3095,10	3200,72	3,61	112,61	3257,56	3368,73	2,84	93,11
51	3467,92	3586,26	41,65	156,33	3686,71	3812,52	58,38	114,93
52	3588,95	3711,43	42,87	46,99	3809,26	3939,25	50,09	34,64
53	3713,22	3839,94	87,10	173,07	4034,07	4171,74	144,00	118,85
54	3752,02	3880,07	43,55	47,93	4082,77	4222,10	73,62	34,24

Ek Tablo 3.7. (*p*-Karbamoilfenil) boronik asit molekülün frekans değerleri (cm⁻¹)

	<i>(p</i> -Karbamoilfenil) boronik asit/DFT				<i>(p</i> -Karbamoilfenil) boronik asit/HF			
	SE. Frekans	Frekans	IR	Raman	SE. Frekans	Frekans	IR	Raman
1	22,90	23,69	6,00	0,45	23,30	24,10	7,50	0,40
2	56,08	57,99	5,62	1,06	23,30	24,10	7,50	0,40
3	67,87	70,19	0,95	0,12	65,13	67,35	4,87	1,03
4	124,30	128,54	6,67	0,10	65,13	67,35	4,87	1,03
5	200,62	207,46	2,40	2,41	74,99	77,55	1,50	0,09
6	226,63	234,37	1,37	0,47	74,99	77,55	1,50	0,09
7	261,18	270,10	1,22	4,11	276,21	285,63	1,35	4,18
8	346,10	357,92	172,33	1,27	391,25	404,60	198,00	1,83
9	389,95	403,25	7,70	0,11	413,93	428,05	14,49	0,08
10	392,42	405,81	11,99	0,07	427,14	441,72	27,20	0,17
11	414,31	428,45	18,92	0,32	441,75	456,82	21,77	0,48
12	419,54	433,85	7,23	0,36	450,64	466,02	7,33	0,31
13	462,85	478,65	144,17	0,97	473,79	489,96	152,92	0,86
14	489,43	506,13	7,31	1,00	526,80	544,77	13,30	1,26
15	525,39	543,32	9,53	1,32	556,01	574,98	14,83	1,62
16	546,56	565,21	20,76	1,90	576,07	595,73	33,11	0,39
17	559,76	578,87	21,59	1,01	576,07	595,73	33,11	0,39
18	629,79	651,29	3,00	5,98	590,65	610,81	39,36	0,84
19	637,69	659,45	59,34	0,19	590,65	610,81	39,36	0,84
20	645,10	667,12	47,18	1,11	668,74	691,56	1,28	7,05
21	700,93	724,86	55,05	0,41	668,74	691,56	1,28	7,05
22	763,24	789,28	4,09	2,14	819,22	847,17	3,82	31,47
23	770,30	796,58	2,20	29,38	836,14	864,67	14,98	1,82
24	832,16	860,56	1,32	0,74	919,91	951,30	4,07	0,79
25	840,90	869,60	13,46	0,21	930,48	962,23	10,08	0,84
26	956,12	988,75	26,69	0,27	1008,69	1043,11	102,07	1,15
27	959,04	991,76	79,98	1,03	1056,09	1092,13	0,64	0,16
28	962,42	995,26	1,62	0,05	1061,66	1097,89	172,96	1,53
29	993,20	1027,09	181,49	2,36	1072,19	1108,78	14,81	0,53
30	1006,02	1040,35	5,26	0,56	1076,68	1113,43	0,12	0,02
31	1049,93	1085,76	12,63	7,02	1139,75	1178,64	4,56	13,79
32	1077,52	1114,29	26,02	50,42	1142,97	1181,97	4,37	0,45
33	1099,30	1136,81	0,28	1,43	1156,05	1195,50	64,39	23,39
34	1115,73	1153,81	52,10	6,35	1197,17	1238,02	27,90	8,39
35	1177,71	1217,90	6,60	6,13	1241,41	1283,77	53,84	0,11
36	1259,06	1302,03	44,70	0,22	1261,55	1304,60	5,35	4,60
37	1296,73	1340,98	34,50	5,47	1391,54	1439,03	65,33	2,30
38	1312,57	1357,36	525,11	9,40	1397,31	1444,99	817,84	1,91
39	1328,52	1373,86	177,46	45,22	1418,94	1467,36	258,50	0,44
40	1346,36	1392,30	186,68	3,48	1427,57	1476,29	59,21	15,61
41	1387,60	1434,95	107,78	2,88	1485,23	1535,91	111,97	1,35
42	1494,07	1545,05	23,02	0,55	1616,22	1671,38	23,18	0,03
43	1538,98	1591,50	26,22	3,81	1678,16	1735,43	24,39	1,69
44	1564,58	1617,97	148,29	10,76	1714,67	1773,18	172,94	2,88

Ek Tablo 3.7 (Devamı)

45	1593,72	1648,10	3,07	184,62	1744,12	1803,64	7,19	123,72
46	1678,30	1735,58	326,95	58,69	1867,13	1930,85	487,81	33,18
47	3033,98	3137,52	29,36	87,57	3198,18	3307,32	30,55	73,40
48	3062,72	3167,23	5,49	50,81	3226,63	3336,74	5,05	45,96
49	3083,24	3188,46	6,20	95,31	3247,94	3358,78	7,69	90,87
50	3092,94	3198,49	1,67	92,61	3257,83	3369,01	1,88	84,54
51	3462,70	3580,87	44,43	171,31	3691,54	3817,52	64,34	123,61
52	3582,48	3704,73	38,66	53,52	3816,26	3946,50	50,40	38,88
53	3713,09	3839,80	90,46	196,85	4043,48	4181,47	151,39	128,93
54	3751,28	3879,30	42,63	46,03	4091,39	4231,02	74,47	32,04

