



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**“2-, 3- VE 4-ASETİLPİRİDİN VE BENZER
MOLEKÜLLERİN TİTREŞİMSEL SPEKTRUMLARININ
TEORİK VE DENEYSEL YÖNTEMLERLE
İNCELENMESİ”**

Ozan ÜNSALAN

Fizik Anabilim Dalı

Atom ve Molekül Fiziği Programı

Danışman

Doç. Dr. Yasemin AKKAYA

Kasım, 2008

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**“2-, 3- VE 4-ASETİLPİRİDİN VE BENZER
MOLEKÜLLERİN TİTREŞİMSSEL SPEKTRUMLARININ
TEORİK VE DENEYSEL YÖNTEMLERLE
İNCELENMESİ”**

Ozan ÜNSALAN

Fizik Anabilim Dalı

Atom ve Molekül Fiziği Programı

Danışman

Doç. Dr. Yasemin AKKAYA

Kasım, 2008

İSTANBUL

Bu çalışma 12 Kasım 2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı Atom ve Molekül Fiziğı programında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Doç. Dr. Yasemin AKKAYA (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi

Prof. Dr. Sevim AKYÜZ
İstanbul Kültür Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi

Prof. Dr. Galip TEPEHAN
Kadir Has Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi

Prof. Dr. Gönül BAŞAR
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi

Prof. Dr. Çetin ARIKAN
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans ve doktora öğrenimlerim sırasında engin bilgisini esirgemeyen ve her türlü destek ve yardımını gösteren çok değerli hocam Prof. Dr. Sevim AKYÜZ'e en içten dileklerle teşekkür ederim.

Doktora tez çalışmam süresince bana her konuda yardımcı olan danışmanım Doç. Dr. Yasemin AKKAYA'ya çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında başta Yard. Doç. Kubilay BALCI ve Doç. Dr. Elif AKALIN olmak üzere, desteklerini her zaman gördüğüm çalışma arkadaşlarıma ve doktora tez projesi ile çalışmamı destekleyen İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliği'ne teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında en sıkıntılı anlarımda bana hep destek olan anneme, babama ve kardeşlerime teşekkür ederim.

Bugün, kendime dün vaad ettiğim yarındır.

Kasım, 2008

Ozan ÜNSALAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
TABLO LİSTESİ.....	viii
SEMBOL LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xii
SUMMARY.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR.....	4
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	6
3.1. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ	6
3.1.1. Giriş	6
3.1.2. Kırmızı Altı (IR) Spektroskopisi	9
3.1.3. IR Spektrometreleri ve FTIR (Fourier Transform Infra Red) Spektrometresi.....	12
3.1.4. IR Spektrometrelerinde Kullanılan Işık Kaynakları.....	16
3.1.5. IR Spektrometrelerinde Kullanılan Dedektörler	16
3.1.6. Örnek Hazırlama	17
3.1.7. Orta Kırmızı Altı (IR) Spektrum Bölgesi.....	18
3.1.7.1. X-H Gerilme Bölgesi	18
3.1.7.2. Üçlü Bağ Gerilme Bölgesi	18
3.1.7.3. İkili Bağ Gerilme Bölgesi	18
3.1.7.4. Açık Bükülme Bölgesi	19
3.1.7.5. Rocking (Düzlem İçi Sallanma) Bölgesi	19
3.1.7.6. Wagging (Düzlem Dışı Sallanma) Bölgesi.....	19
3.2. MOLEKÜLER TİTREŞİM BANTLARININ SINIFLANDIRILMASI	20
3.2.1. Spektrum Analizini Güçleştiren Bazı Önemli Etkenler	20
3.2.1.1. Üst Ton ve Kombinasyon Bantları	21
3.2.1.2. Fermi Rezonansı	21
3.2.1.3. Hidrojen Bağı	21

3.3.	WILSON GF MATRİS YÖNTEMİ İLE BİR MOLEKÜLÜN NORMAL TİTREŞİM MODLARI VE DALGA SAYILARININ BELİRLENMESİ.....	23
3.3.1.	İç Koordinat Sistemi	23
3.3.2.	İç Koordinat Sistemi'nden Normal Koordinat Sistemine Geçiş İşlemi.....	26
3.4.	MOLEKÜLER TİTREŞİMLER.....	29
3.4.1.	İki Atomlu Bir Molekül için Harmonik Titreşimler	29
3.4.2.	İki Atomlu Bir Molekül için Anharmonik Titreşimler	30
3.5.	BİR MOLEKÜLÜN TOPLAM ENERJİSİ	35
3.5.1.	Born-Oppenheimer Yaklaşıklığı	36
3.6.	BİR MOLEKÜLÜN ELEKTRONİK ENERJİSİ.....	38
3.7.	LCAO-MO (LINEAR COMBINATIONS OF ATOMIC ORBITALS-MOLECULAR ORBITALS) YÖNTEMİ	40
3.8.	BAZ SETLERİ (TEMEL KÜMELER).....	42
3.8.1.	Double-Zeta, Triple Zeta, Quadruple Zeta (İkili Zeta, Üçlü Zeta, Dörtlü Zeta) Baz Kümeleri	44
3.8.2.	Split Valence (Değerlik Elektronları Ayrı Tutulmuş) Baz Kümeleri..	44
3.8.3.	Polarize (Kutuplanmış) Baz Kümeleri	45
3.8.4.	Diffuse Baz Kümeleri (Dağınık-Yayılmış Baz Kümeleri)	45
3.9.	GÜNCEL ELEKTRONİK YAPI HESAPLAMA YÖNTEMLERİ VE GAUSSIAN PROGRAMI İLE ELEKTRONİK YAPI HESAPLAMALARI	46
3.9.1.	Semi- Empirik (Yarı Deneysel) Yöntemler	46
3.9.2.	Ab-initio Yöntemler	47
3.9.2.1.	Hartree-Fock Yöntemi	47
3.9.2.2.	DFT Yöntemi (Density Functional Theory-Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi)	49
3.10.	GAUSSIAN 98 PROGRAMI İLE ELEKTRONİK YAPI HESAPLANMASI.....	51
3.10.1.	Spin Sınırlandırılmış ve Spin Sınırlandırılmamış Elektronik Dalga Fonksiyonu Tanımlamaları.....	51

3.10.2.	Molekülün En Kararlı Durumu İçin Geometrik Parametrelerin Hesaplanması	53
3.10.3.	Molekülün En Kararlı Durumu İçin Titreşimsel Dalga Sayılarının Hesaplanması	54
3.11.	MOLEKÜLER SİMETRİ VE GRUP TEORİ.....	55
4.	BULGULAR	57
4.1.	SERBEST VE SU İLE KOMPLEKS OLUŞTURMUŞ 2-ASETİLPİRİDİN (2AP) MOLEKÜLÜNÜN İNCELENMESİ.....	62
4.2.	SERBEST VE SU İLE KOMPLEKS OLUŞTURMUŞ 3-ASETİLPİRİDİN (3AP) MOLEKÜLÜNÜN İNCELENMESİ.....	69
4.3.	SERBEST VE SU İLE KOMPLEKS OLUŞTURMUŞ 4-ASETİLPİRİDİN (4AP) MOLEKÜLÜNÜN İNCELENMESİ.....	76
4.4.	SERBEST ASETİLPİRAZİN (ACPZ) VE SU İLE KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ.....	84
4.4.1.	A1-C=O KOMPLEKSİ	85
4.4.2.	A1-N1 KOMPLEKSİ	91
4.4.3.	A1-N4 KOMPLEKSİ	97
4.4.4.	A2-N4 KOMPLEKSİ	103
4.4.5.	A1-N1-N4 KOMPLEKSİ.....	110
4.4.6.	A2-N1-N4 KOMPLEKSİ.....	117
5.	TARTIŞMA VE SONUÇ	125
5.1.	SERBEST HALDEKİ 2AP MOLEKÜLÜ.....	125
5.2.	(2AP-SU) KOMPLEKSİ.....	129
5.3.	SERBEST HALDEKİ 3AP MOLEKÜLÜ.....	132
5.4.	(3AP-SU) KOMPLEKSİ.....	135
5.5.	SERBEST HALDEKİ 4AP MOLEKÜLÜ.....	137
5.6.	(4AP-SU) KOMPLEKSİ.....	141
5.7.	SERBEST HALDEKİ ASETİLPİRAZİN (ACPZ) MOLEKÜLÜ	143
5.8.	(ACPZ-SU) KOMPLEKSLERİ	147
5.8.1.	Acpz-Su Kompleksi (A1-C=O)	147
5.8.2.	Acpz-Su Kompleksi (A1-N1)	149
5.8.3.	Acpz-Su Kompleksi (A1-N4)	150
5.8.4.	Acpz-Su Kompleksi (A2-N4)	151

5.8.5	Acpz-Su Kompleksi (A1-N1-N4)	153
5.8.6	Acpz-Su Kompleksi (A2-N1-N4)	155
KAYNAKLAR		157
EKLER		160
ÖZGEÇMİŞ		163

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3.1.1.1	Spektroskopi.....	6
Şekil 3.1.1.2	Elektromanyetik dalga bölgeleri	8
Şekil 3.1.2.1	Kırmızı Altı (IR) bölgesi	9
Şekil 3.1.2.2	Su molekülünün titreşim modları	11
Şekil 3.1.3.1	Dispersif IR spektrometresi	12
Şekil 3.1.3.2	Michelson İnterferometresi	13
Şekil 3.1.3.3	FTIR Spektrometresi için blok diyagramı	13
Şekil 3.1.3.4	İnterferogram	14
Şekil 3.1.3.5	Orta Kırmızı Altı bölgede elde edilmiş tipik bir FTIR spektrumu ..	15
Şekil 3.2.4.1	2-ap ile su molekülü arasındaki moleküller arası hidrojen bağı ...	22
Şekil 3.2.4.2	Hydroxybenzoic asit molekülünde gözlenen molekül içi hidrojen bağı.....	22
Şekil 3.4.1	Harmonik titreşimler için titreşim enerjileri diyagramı	29
Şekil 3.4.2.1	Anharmonik titreşimler için titreşim enerjileri diyagramı	31
Şekil 3.4.2.2	Morse potansiyeli için potansiyel enerji-uzaklık diyagramı	33
Şekil 3.10.1	Elektronların tek elektron molekül orbitallerine yerleşiminde kullanılan spin sınırlandırılmış ve spin sınırlandırılmamış düzenleme	52
Şekil 3.10.1.a	<i>Spin sınırlandırılmış yerleşim</i>	52
Şekil 3.10.1.b	<i>Spin sınırlandırılmamış yerleşim</i>	52
Şekil 4.1	Serbest 2ap molekülü	59
Şekil 4.2	Serbest 2ap* konformeri	59
Şekil 4.3	(2ap-su) kompleksi	59
Şekil 4.4	Serbest 3ap molekülü	59
Şekil 4.5	(3ap*) konformeri	59
Şekil 4.6	(3ap-su) kompleksi	59
Şekil 4.7	Serbest 4ap molekülü	60
Şekil 4.8	(4ap-su) kompleksi	60
Şekil 4.9	Serbest acpz molekülü (A1)	60
Şekil 4.10	Serbest acpz molekülü (A2)	60
Şekil 4.11	(A1-C=O) kompleksi	60
Şekil 4.12	(A1-N1) kompleksi	60
Şekil 4.13	(A1-N4) kompleksi	61
Şekil 4.14	(A2-N4) kompleksi	61
Şekil 4.15	(A1-N1-N4) kompleksi	61
Şekil 4.16	(A2-N1-N4) kompleksi	61
Şekil 4.17	Asetilpirazin molekülünün deneysel IR spektrumu	85

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.11.1	C_s nokta grubu için karakter tablosu	56
Tablo 3.11.2	C_1 nokta grubu için karakter tablosu	56
Tablo 4.1.1	(2ap) molekülünün serbest ve su ile kompleks haldeki geometrik parametrelerinin kullanılan yöntemler ve baz kümelerine göre karşılaştırılması	64
Tablo 4.1.2	(2ap) ve (2ap-su) kompleksi için hesaplanan ve deneysel dalga sayılarının (cm^{-1}) karşılaştırılması	67
Tablo 4.2.1	(3ap) molekülünün serbest ve su ile kompleks haldeki geometrik parametrelerinin kullanılan yöntemler ve baz kümelerine göre karşılaştırılması	71
Tablo 4.2.2	(3ap) ve (3ap-su) kompleksi için hesaplanan ve deneysel dalga sayılarının (cm^{-1}) karşılaştırılması	74
Tablo 4.3.1	(4ap) molekülünün serbest ve su ile kompleks haldeki geometrik parametrelerinin kullanılan yöntemler ve baz kümelerine göre karşılaştırılması	78
Tablo 4.3.2	(4ap) ve (4ap-su) kompleksi için hesaplanan ve deneysel dalga sayılarının (cm^{-1}) karşılaştırılması	81
Tablo 4.4.1	(acpz) molekülünün serbest ve su ile kompleks haldeki (A1-C=O) geometrik parametrelerinin kullanılan yöntemler ve baz kümelerine göre karşılaştırılması	86
Tablo 4.4.2	(acpz) ve (A1-C=O) su kompleksi için hesaplanan ve deneysel dalga sayılarının (cm^{-1}) karşılaştırılması	89
Tablo 4.4.3	(acpz) molekülünün serbest ve su ile kompleks haldeki (A1-N1) geometrik parametrelerinin kullanılan yöntemler ve baz kümelerine göre karşılaştırılması	92
Tablo 4.4.4	(acpz) ve (A1-N1) su kompleksi için hesaplanan ve deneysel dalga sayılarının (cm^{-1}) karşılaştırılması	95
Tablo 4.4.5	(acpz) molekülünün serbest ve su ile kompleks haldeki (A1-N4) geometrik parametrelerinin kullanılan yöntemler ve baz kümelerine göre karşılaştırılması	98
Tablo 4.4.6	(acpz) ve (A1-N4) su kompleksi için hesaplanan ve deneysel dalga sayılarının (cm^{-1}) karşılaştırılması	101
Tablo 4.4.7	(acpz) molekülünün (A2) konformerinin serbest ve su ile kompleks haldeki (A2-N4) geometrik parametrelerinin kullanılan yöntemler ve baz kümelerine göre karşılaştırılması	104
Tablo 4.4.8	(acpz) molekülünün (A2) konformeri için hesaplanan ve deneysel dalga sayılarının (cm^{-1}) karşılaştırılması	107
Tablo 4.4.9	(acpz) molekülünün serbest ve su ile kompleks haldeki (A1-N1-N4) geometrik parametrelerinin kullanılan yöntemler ve baz kümelerine göre karşılaştırılması	111
Tablo 4.4.10	(acpz) ve (A1-N1-N4) su kompleksi için hesaplanan ve deneysel dalga sayılarının (cm^{-1}) karşılaştırılması	114
Tablo 4.4.11	(acpz) molekülünün (A2) konformerinin serbest ve su ile kompleks haldeki (A2-N1-N4) geometrik parametrelerinin kullanılan yöntemler ve baz kümelerine göre karşılaştırılması	118

SEMBOL LİSTESİ

E	: Enerji
ν	: Frekans, Gerilme Titreşimi
ν	: Titreşim kuantum sayısı
$\tilde{\nu}$: Dalga sayısı (cm^{-1} cinsinden)
c	: Işık hızı
\AA	: Dalga Boyu (Angström cinsinden)
R	: Bağ uzunluğu (Angström cinsinden)
A	: Açı ($^{\circ}$ cinsinden)
D	: Dihedral açı ($^{\circ}$ cinsinden)
δ	: Düzlem içi açı bükülmesi
γ	: Düzlem dışı açı bükülmesi
τ	: Burulma
kJ	: kilojoule
FT-IR	: Fourier Transform Infra Red (Fourier Dönüştürülmüş Kırmızı Altı)
p	: Dipol moment (klâsik), momentum
α	: Kutuplanabilme yatkınlığı
k	: Yay sâbiti (Newton/metre cinsinden), Boltzmann Sâbiti
T	: Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$ veya Kelvin cinsinden)
I	: Şiddet, Eylemsizlik momenti
ω	: Öz frekans, dalga sayısı
m	: Kütle
F	: Kuvvet (Newton cinsinden), Kuvvet sâbitleri matrisi
G	: Ters kinetik enerji matrisi
E	: Köşegen birim matris, Özdeşlik işlemi
U	: Potansiyel
q	: Genelleştirilmiş koordinat
μ	: Dipol moment (kuantum)
i	: Terslenme merkezi
σ	: Yansıma düzlemi
c_n	: n katlı dönü eksenini
S_n	: n katlı döndürme ve yansıma işlemi
v	: dikey
h	: yatay, Planck sâbiti
Ψ	: Dalga fonksiyonu, hâl fonksiyonu
H	: Hamilton işlemcisi
N	: Moleküldeki atom sayısı, bir enerji seviyesi için doluluk oranı
B	: Dönü sâbiti
J	: Dönü kuantum sayısı
g	: Dejenerelik katsayısı
χ_e	: Anharmoniklik sâbiti
D_e	: Spektroskopik ayrışım enerjisi

D₀	: Kimyasal ayrışım enerjisi
E₀	: Sıfır noktası enerjisi
x, xc	: Exchange
c, C	: correlation
DFT	: Density Functional Theory
HF	: Hartree-Fock
a.u.	: Atomic Unit
a₀, a_x, a_c	: B3LYP yöntemi için Becke tarafından belirlenmiş 3 empirik parametre
LDA	: Local Density Approximation
GGA	: Generalized Gradient Approximation
ρ	: elektron yoğunluğu

ÖZET

2-, 3- ve 4-ASETİLPİRİDİN VE BENZER MOLEKÜLLERİN TİTREŞİMSEL SPEKTRUMLARININ TEORİK VE DENEYSEL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Bu çalışmada 2-, 3-, 4-asetilpiridin (ap) ve Asetilpirazin (acpz) moleküllerinin, hem serbest halde hem de Hidrojen bağları vasıtasıyla su molekülleri ile oluşturdukları komplekslerin moleküler yapıları ve titreşimsel dalga sayıları **Gaussian 98** programı ile hesaplanmıştır. Titreşim modlarının analiz edilmesini sağlayan Toplam Enerji Dağılımları ise **PQS** programı kullanılarak belirlenmiştir. Hesaplamalarda, “**Ab-initio**” yöntemlerinden “**Hartree-Fock (HF)**” ve “**DFT (Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi)**” yöntemleri ve “**6-31G***” ile “**6-31++G****” baz kümeleri kullanılmıştır. Kullanılan yöntemler ve baz kümelerinin, moleküllerin en kararlı hallerine karşılık gelen geometrileri ve titreşim dalga sayıları üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Asetilpiridin moleküllerinin yalnızca karbonil grubu bölgesinden, asetilpirazin molekülünün ise hem karbonil hem de pirazin halkasının her iki Azot atomu tarafından hidrojen bağları vasıtasıyla su ile oluşturabileceği kompleksler incelenmiştir. Serbest moleküllerin, Hidrojen bağının olduğu bölgedeki gerilme ve açı bükülme dalga sayılarındaki kaymalar incelenmiştir. Asetilpiridin moleküllerinin serbest halleri için literatürde mevcut olan deneysel Kırmızı-Altı (IR) verilerinden yararlanılmıştır. Serbest haldeki acpz için IR spektrumu ilk defa bu çalışmada elde edilmiştir. Deneysel ve teorik sonuçlar karşılaştırılıp kullanılan yöntemler ve teorinin deneysel sonuçlarla oldukça uyum içinde olduğu sonucuna varılmıştır.

SUMMARY

INVESTIGATION OF VIBRATIONAL SPECTRA OF 2-, 3-, AND 4-ACETILPYRIDINE AND RELATED MOLECULES WITH THEORETICAL AND EXPERIMENTAL METHODS

In this study, vibrational wave numbers and molecular structures of 2-, 3-, 4-acetylpyridine (ap) and acetylpyrazine (acpz) were calculated by Gaussian 98 programme in both at free state and complex formation with water molecules via Hydrogen bonding. Vibrational wave numbers and optimized structures of the title compounds were calculated with Gaussian 98 software. Total Energy Distributions were calculated with PQS program which enables us to determine the which vibrational wave number belongs to which mode exactly. In all calculations, “**Ab-initio**” **Hartree-Fock (HF)** and **DFT (Density Functional Theory)** quantum chemical methods used. **6-31G*** and **6-31++G**** basis sets have been chosen for the calculations. Effects of the methods and basis sets used on the vibrational wave numbers and geometries correspond to the most stable states of molecules were investigated. For ap molecules, only Hydrogen bonds formed via carbonyl group were investigated. For acpz, both Hydrogen bonds formed via carbonyl group and Nitrogen atoms’ moiety of Pyrazine ring were investigated. Shifts in the wave numbers of bond stretching and angle bending modes of free molecules were calculated when the Hydrogen bonding exists. IR vibrational data obtained from the literature have been used for the free ap molecules. IR spectrum of free acpz has been recorded for the first time in this study. Results obtained using the theoretical methods and basis sets were compared with those of the experimental ones and have been found that they are in good agreement.

1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasında; sırasıyla fenil halkasına bir ve iki azot atomunun eklenmesiyle oluşan “Piridin” ve “Pirazin” moleküllerine, ayrıca uygun konumlarda “Asetil” (COCH₃) grubunun eklenmesi ile oluşan “2-Asetilpiridin (2ap)”, “3-Asetilpiridin (3ap)” ve “4-Asetilpiridin (4ap)” ile “Asetilpirazin (acpz)” moleküllerinin titreşimsel dalga sayıları ve en düşük enerjili yâni en kararlı hallerine karşılık gelen geometrik yapıları, kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri ve deneysel olarak Kırmızı-Altı spektrosopi yöntemi kullanılarak belirlenmiştir.

2ap, 3ap, 4ap ve acpz moleküllerinin serbest halleri, sırasıyla Şekil 1.1, Şekil 1.2, Şekil 1.3 ve Şekil 1.4’te gösterilmiştir. İncelenen moleküllerde yer alan N atomları, moleküler bağa iştirak etmemiş iki adet ve asetil grubundaki O atomunun moleküler bağa iştirak etmemiş 4 adet elektronu vasıtasıyla molekülün ortam içinde yer alan diğer moleküller ile etkileşebileceği aktif bölgeleri oluştururlar. Karbon atomlarına bağlı olan hidrojen (H) atomları yerine, asetil gruplarının eklenmesi ile elde edilen bu moleküllerin, eklenen grupların yapısı ile ilgili olarak aktiflik özelliklerinin değişmesi sonucunda halka ve asetil grubu üzerindeki etkilerinin incelenmesi önemlidir.

Ayrıca bu moleküller ile su moleküllerinin nasıl etkileştiklerinin belirlenmesi amacıyla su kompleksleri için de kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmıştır. İncelenen moleküllerin gerek serbest halde gerekse su molekülleri ile yaptıkları kompleks haldeki temel titreşimsel bantlarının işâretlenmesi ve mod analizlerinin yapılması için Toplam Enerji Dağılımlarının (T.E.D.) belirlendiği hesaplamalardan yararlanılmıştır.

Yapılan literatür taramaları sonucunda, söz konusu moleküllerin su molekülleri ile oluşturacağı kompleks yapı durumlarında temel titreşimsel dalga sayılarında meydana gelebilecek değişimleri inceleyen deneysel ve teorik bir çalışmaya ise rastlanılamamıştır.

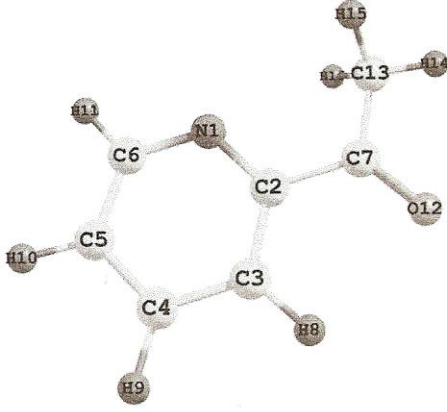
Bu çalışmanın amacı, 2ap, 3ap, 4ap ve acpz moleküllerinin serbest halleri ve su ile kompleks oluşturdıkları halleri için en düşük enerjili durumlarına karşılık gelen geometrik yapıları ile temel titreşim dalga sayılarının deneysel ve teorik yöntemlerle belirlenmesi ve su molekülleri ile kompleks yapıdaki temel titreşim dalga sayılarında gözlenecek değişimlerin araştırılmasıdır.

Tezin “**Genel Kısımlar**” bölümünde incelenen moleküller ile ilgili olarak bugüne kadar yapılmış olan çalışmalar özetlenmiştir.

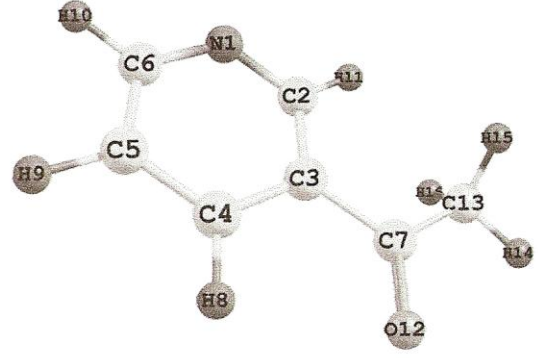
“**Malzeme ve Yöntem**” kısmında çalışmaya temel oluşturan mevcut teoriler geniş bir şekilde açıklanmış, spektroskopi ile ilgili genel bilgiler verilmiş, özel olarak Orta Kırmızı-Altı bölgenin özellikleri ve titreşim hareketlerinin tanımları yapılmış, Kırmızı-Altı (IR) spektrometrelerinin özellikleri belirtilmiş, tipik orta Kırmızı Altı spektrumuna ait bölgeler tanımlanmıştır. Titreşimsel spektroskopi ile ilgili deneysel çalışmalarda kullanılan örnek hazırlama yöntemleri ve spektrumun yorumlanmasını zorlaştıracak etkenler tartışılmıştır. Bir molekülün normal titreşim modlarının ve dalga sayılarının belirlenmesi için kullanılan “**Wilson GF Matris Yöntemi**” tanıtılmıştır. “**İç koordinat sisteminden normal koordinatlara geçiş işlemi**”ne değinilmiştir. “**Harmonik ve anharmonik titreşimler**” hakkında bilgiler verilmiştir. Bir molekülün toplam enerjisi ve elektronik enerjisi “**Born-Oppenheimer Yaklaşıklığı**” çerçevesinde açıklanmıştır. LCAO-MO yöntemi açıklanmış ve baz setlerine değinilmiştir. Hesaplamalarda kullanılan “**ab-initio**” yöntemleri (Hartree-Fock ve DFT) ve “**Yarı-Deneysel Yöntemler**” tanıtılmıştır.

“**Bulgular**” kısmında söz konusu moleküller için, yapılan deneysel çalışmalar ile hesaplamalar sonucunda elde edilen bulgular karşılaştırılmış ve ne derecede uyum içinde oldukları yorumlanmıştır.

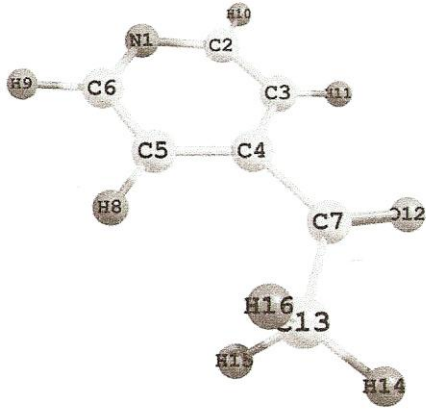
“**Tartışma ve Sonuç**” kısmında çalışma bulguları değerlendirilmiş ve varılan sonuçlar



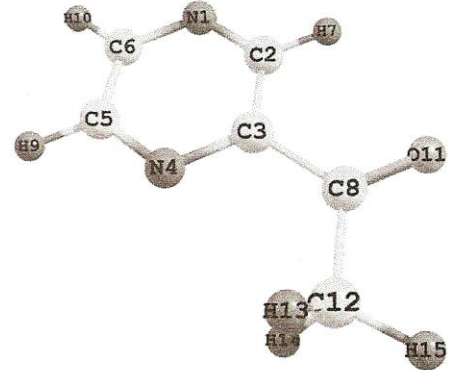
Şekil 1.1 Serbest 2ap molekülü



Şekil 1.2 Serbest 3ap molekülü



Şekil 1.3 Serbest 4ap molekülü



Şekil 1.4 Serbest apz molekülü

2. GENEL KISIMLAR

Bu çalışmada 2-, 3- ve 4-Asetilpiridin (2-, 3- ve 4ap) ve benzer bir molekül olan Asetilpirazin (acpz) moleküllerinin serbest yapıdaki durumları ve su molekülleri ile yapmış oldukları kompleks yapılar, gerek molekül içi gerekse moleküller arası Hidrojen bağları, en düşük enerjili ve böylece en kararlı durumlar kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri ve deneysel IR spektroskopisi ışığında incelenmiştir. Hesaplamalar sonunda elde edilen sonuçların deneysel sonuçlar ile son derece uyum içinde oldukları gözlenmiştir.

Asetilpiridin molekülü için yapılan geniş çaplı literatür taramasına göre; Hideye SHINDO tarafından [1] 1957'de 2ap'nin kloroform çözeltilisinin bazı tipik IR bantları işaretlenmiş olup, KATRITZKY ve GARDNER [2] 1958'de, KATRITZKY ve HANDS 1958'de [3] ve yine KATRITZKY ve arkadaşları [4] 1958'de olmak üzere üç ayrı çalışmada üç ap izomerinin de (2ap, 3ap, 4ap) kloroform çözeltilerinin karakteristik bantlarını tayin etmişlerdir. Piridinlere bazı fonksiyonel grupların eklenmesi sonucu oluşan yeni moleküllerin titreşimsel olarak incelenmesi ise 1965'te MEDHI VE MUKHERJEE [5], 1965 MEDHI K.C. [6] ve 1972'de [7] yine MEDHI K.C. tarafından

geometrisi olarak kullanılmış olup, B.J.M. BORMANS [12] tarafından elde edilmiş elektron kırınımı sonuçları ile de karşılaştırılmıştır. Ayrıca acpz molekülünün iki farklı konformasyonunun su molekülü ile oluşturduğu durumlara ait kuantum kimyasal hesaplamalar yapılarak serbest durumdaki yapılar ile karşılaştırılmış ve sonuçlar yorumlanmıştır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

3.1.1. Giriş

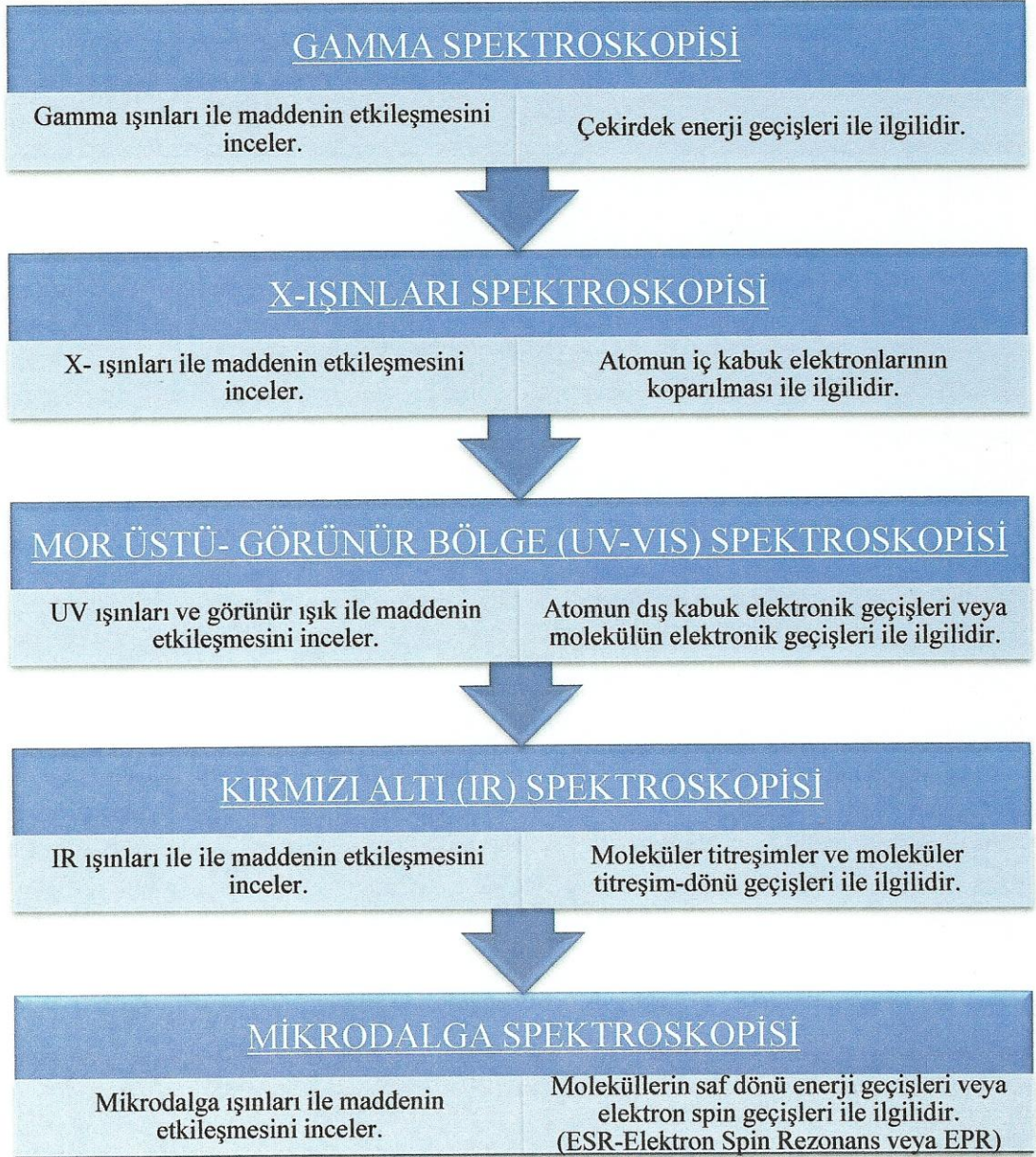
Spektroskopi, madde ile elektromanyetik dalgaların etkileşimlerini ve bu etkileşimler sonucu maddenin atomik veya moleküler özelliklerinde ne gibi değişimler olduğunu inceleyen bilim dalıdır.

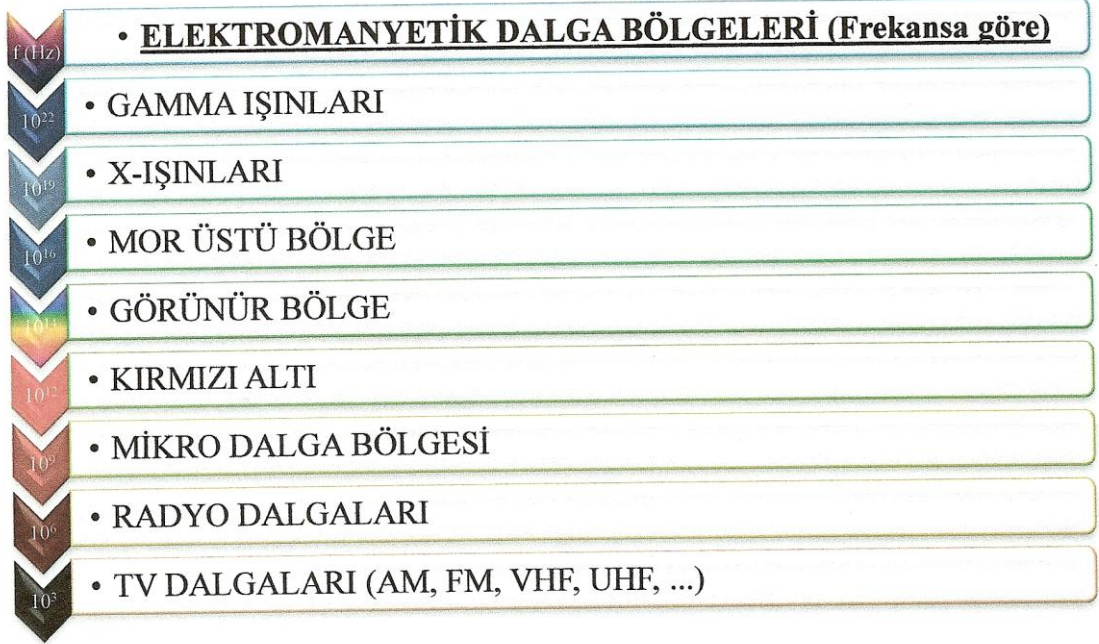


Şekil 3.1.1.1. Spektroskopi

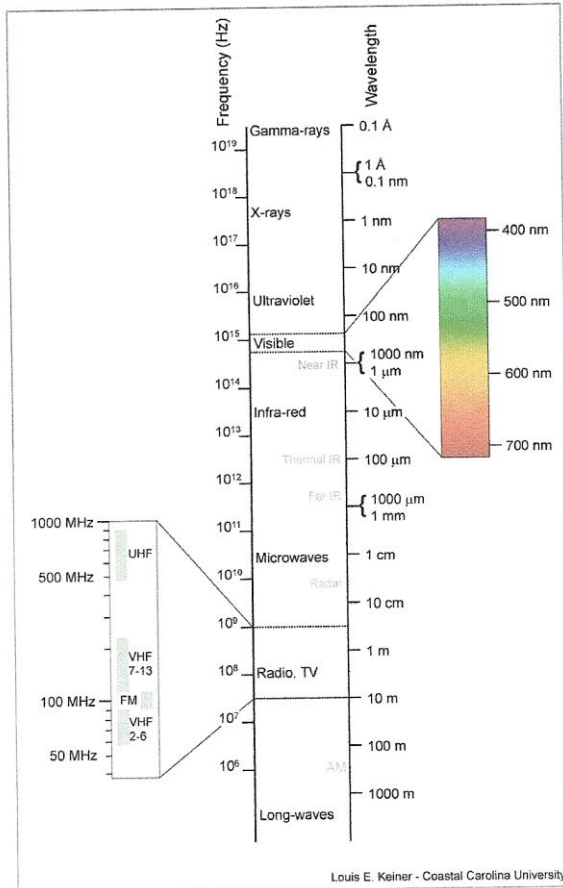
Spektroskopik yöntemler, “Atomik Spektroskopi” ve “Moleküler Spektroskopi” olmak üzere temelde iki gruba ayrılır. Atomik spektroskopi, sadece elektronların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri ile ilgilidir. Bu geçişler sırasında soğurulan veya yayılan ışımın enerjisi, atomun enerjisindeki değişim ile orantılıdır ve $\Delta E = hv$ eşitliği ile verilir. Bir atomun elektronlarının yüksek enerjili düzeylere uyarılmasında soğurulan veya uyarılmış bir atomun temel düzeye dönüşü sırasında yayılan ışımın enerjileri, elektromanyetik spektrumun mor üstü veya görünür bölge sınırları içindedir. Moleküler spektropide ise, elektronik düzeyler arasındaki geçişlere ek olarak dönme ve titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişler de incelenir. Bu geçişler sırasında bir molekülün toplam enerjisi, $E_{\text{toplam}} = E_{\text{elektronik}} + E_{\text{titreşim}} + E_{\text{dönme}}$ eşitliği ile verilir. Bu nedenle moleküllerin spektrumları atom spektrumlarına oranla daha karmaşıktır. İncelenecek olan madde üzerine gelen elektromanyetik dalganın türüne göre, spektroskopi çeşitli isimler alır. Örneğin; maddenin X-ışınları ile etkileşmesini inceleyen spektroskopi dalı “X-Işınları Spektroskopisi”, maddenin Kırmızı Altı ışınları ile etkileşmesini inceleyen spektroskopi dalı, “Kırmızı Altı (IR) Spektroskopisi”, v.b.. olarak adlandırılır. Madde üzerine gönderilen elektromanyetik

dalgaların maddenin iç yapısında oluşturduğu atomik yada moleküler değişiklikler kısaca aşağıdaki şekilde özetlenebilir:





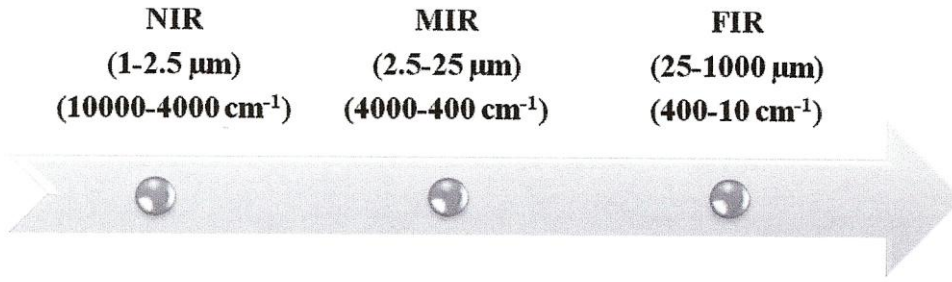
Şekil 3.1.1.2. Elektromanyetik Dalga Bölgeleri



Dalga boyu (λ) ard arda gelen maksimum veya minimumlar arasındaki doğrusal uzaklıktır ve birimi uzaklık birimidir (örneğin; cm, Å). Frekans (ν) ise belirli bir noktadan birim zamanda geçen dalga sayısı olup birimi s^{-1} veya buna eşdeğer olarak **Hertz (Hz)** dir. Frekans, dalga boyu ve ışığın yayılma hızı arasında, $\lambda \nu = V$ bağıntısı vardır. Işının havadaki hızı, c ile verilen ışığın boşluktaki yayılma hızından çok az sapma gösterdiğinden yukarıdaki eşitlik $c = \lambda \nu$ şeklinde yazılabilir. Dalga sayısı cm cinsinden dalga boyunun tersi olup, birimi cm^{-1} dir.

3.1.2. Kırmızı Altı (IR) Spektroskopisi [13, 14]

Elektromanyetik spektrumun dalgaboyu $\sim 1\mu\text{m}$ ile $\sim 1000\mu\text{m}$ arasında kalan bölgeye “**IR Bölgesi**” adı verilir. IR bölgesi, “**Yakın-(NIR)**” ($1\mu\text{m}$ - $2.5\mu\text{m}$), “**Orta (MIR)**” ($2.5\mu\text{m}$ - $25\mu\text{m}$) ve “**Uzak (FIR)**” ($25\mu\text{m}$ - $1000\mu\text{m}$) olarak üçe ayrılabilir:



Şekil 3.1.2.1. Kırmızı-Altı (IR) Bölgesi

Kırmızı Altı soğurma spektroskopisine “**Titreşim Spektroskopisi**” de denebilir. Bunun sebebi IR ışınlarının molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmasıdır. Çünkü IR ışınları, UV ve görünür bölge ışınları gibi elektronik geçişleri sağlayacak kadar yüksek enerjili değildir. Ancak moleküldeki dönme ve titreşim düzeyleri arasındaki geçişleri sağlayabilir.

Bir molekülün IR ışınlarını soğurabilmesi için “**molekülün moleküler eksen boyunca değişen bir elektriksel dipol momentine olması**” gerekmektedir. Molekül üzerine gönderilen IR ışınlarının frekansı, molekülün titreşim frekansına eşit olduğu zaman ancak bir soğurma söz konusu olabilir. Molekülün titreşimi sırasında değişen elektriksel dipol momentine ile elektromanyetik dalganın (emd) elektrik alanı etkileşir. Kuantum mekanik görüşe göre; geçişin olabilmesi için, elektriksel dipol geçiş integralinin değeri sıfırdan farklı olmalıdır.

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \mu \psi_m d\tau \neq 0 \quad (3.1.2.1)$$

Burada μ , “**elektriksel dipol momentine**” dir. Ψ_n ve Ψ_m üst ve alt titreşim enerji seviyelerine karşılık gelen dalga fonksiyonlarıdır. “**Geçiş olasılığı**” ise $|\mu_{nm}^2|$ ile

orantılıdır. $\mu_{nm} \neq 0$ olduğunda geçiş yasaktır. Titreşen iki atomlu bir molekülün dipol momentini denge noktası civarında seriye açılırsa;

$$\mu(r) = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dr}\right)_0 q + \left(\frac{d^2\mu}{dr^2}\right)_0 q^2 + \dots \quad (3.1.2.2)$$

elde edilir. Burada μ_0 ; molekülün başlangıçta sahip olduğu elektriksel dipol momentidir. q ise atomların denge noktasından ayrılma miktarıdır. Harmonik titreşici için $\mu(r)$ ifâdesinin ilk iki terimi alınıp μ_{nm} de yerine koyulduğunda;

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \left(\mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dr}\right) q \right) \psi_m d\tau \quad (3.1.2.3)$$

ve denge noktası civarında $\mu_0 = 0$, $\left(\frac{d\mu}{dr}\right)_0$ sabit ve $\mu_0 \int \psi_n^* \psi_m d\tau = 0$ (diklik şartından) olduğu da göz önünde tutularak;

$$\mu_{nm} = \left(\frac{d\mu}{dr}\right) \int \psi_n^* q \psi_m d\tau \neq 0 \quad (3.1.2.4)$$

ifâdesi elde edilir. Görüldüğü gibi molekülün titreşimi süresince değişen bir elektriksel dipol momentini yoksa geçiş gerçekleşmez ve böylece IR bölgede gözlenmez. Eşit iki atomlu moleküllerin (O_2 , N_2 , Cl_2 v.b.), titreşimleri sırasında elektriksel dipol momentleri değişmeyeceğinden IR bölgede titreşimleri gözlenmez. HCl molekülü incelenecek olursa; Cl elektronegatif bir atom olduğu için H-Cl arasındaki bağ elektronları Cl atomu tarafından çekilecektir. Yâni simetrik bir yük dağılımı olmayacak ve elektronlar Cl atomu etrafında yoğunlaşacaktır. Bu nedenle HCl polardır ve net bir dipol momentten bahsedilebilir.

Moleküllerin hareketleri “titreşim”, “dönme” ve “ötelenme” olarak sınıflanabilir. Titreşim hareketleri; “gerilme”, “açı bükülmesi” ve “burulma” olarak üçe ayrılır. Gerilme titreşimleri iki atom arasındaki bağların simetrik veya antisimetrik gerilmesi sonucunda (bağ uzaması veya kısılması) ortaya çıkar. Açı bükülmeleri 3 atom arasındaki açı değerindeki artış yada azalmaları belirtir. Burulma ise, iki komşu atomun oluşturduğu düzlem ile bu iki atoma komşu diğer komşu iki atomun oluşturduğu düzlemin birbirlerine göre düzlemden yukarı veya aşağı hareketi ile tanımlanır.

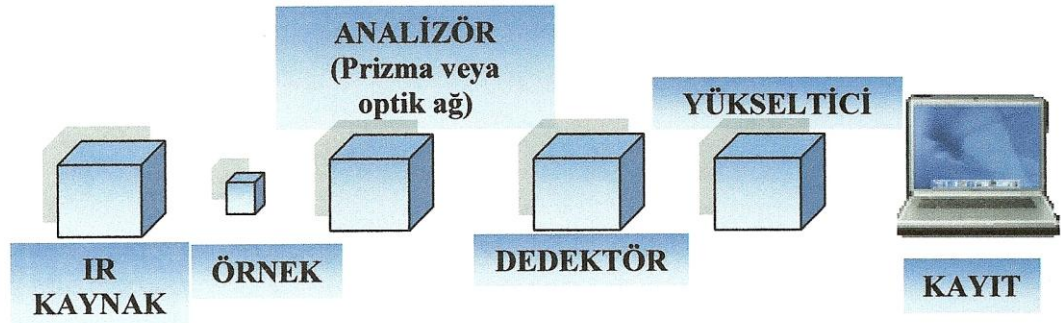
N atomlu bir molekülün toplam $3N$ “Serbestlik Derecesi” vardır. Ötelenme ve dönü hareketleri çıkarıldığında ise $(3N-6)$ adet “titreşim serbestlik derecesi” elde edilir. Doğrusal moleküllerde bütün atomlar bir doğru üzerinde sıralandığı için molekülün bu eksen etrafında dönmesinden söz edilemeyeceği için titreşim hareketi $(3N-5)$ olur. (Ör; $O=C=O$ karbondioksit molekülü). H_2O (su) molekülü 3 atomlu olup, $(3 \times 3 - 6) = 3$ tane titreşim hareketi vardır. Bunlar “simetrik bağ gerilmesi”, “antisimetrik bağ gerilmesi” ve “açı bükülmesi” hareketleridir.



Şekil 3.1.2.2. Su molekülünün titreşim modları

3.1.3. IR Spektrometreleri ve Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi [13]

IR spektrometreleri, kullandıkları analizöre göre ikiye ayırılır. **Birincisi**; gelen emd'yi bileşenlerine göre ayırmak için analizör olarak prizma veya kırınım ağı gibi ayırıcı ortamlardan yararlanan “**Dispersif IR spektrometresi**” (Şekil 3.1.3.1), **ikincisi ise**, analizör olarak “**Michelson İnterferometresi**” (Şekil 3.1.3.2) kullanan “**FTIR Spektrometresi**” dir (Şekil 3.1.3.3).

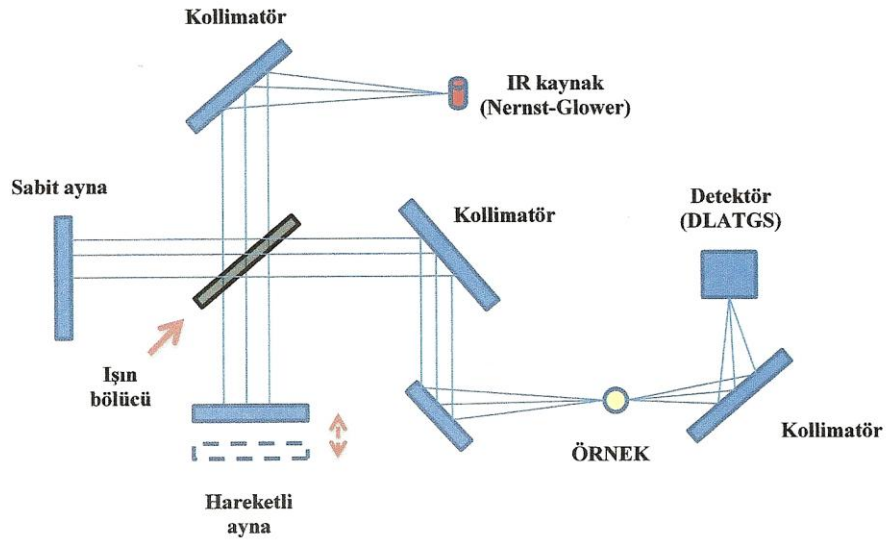


Şekil 3.1.3.1 Dispersif IR spektrometresi

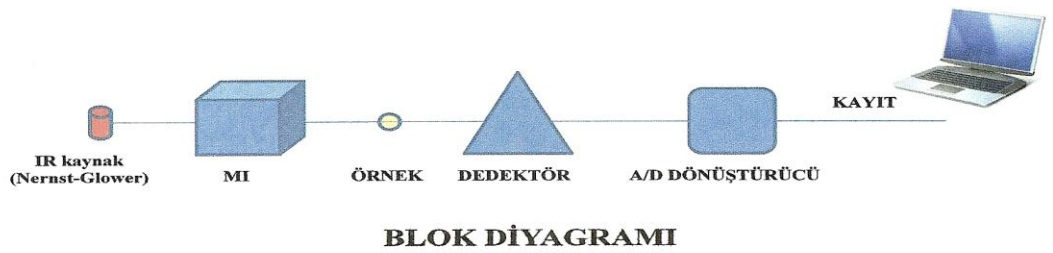
Dispersif spektrometrelerde, örnek üzerine düşürülen iki veya daha fazla bileşenden oluşan bir karmaşık ışınım bileşenlerine ayrılabilir ve uygun bir dedektör ile bu bileşenlerin analiz edilmesi sonucunda numunenin deneysel kırmızı altı spektrumu elde edilebilir. Elde edilen spektrumun kalitesi öncelikle prizmanın veya optik ağın ayırma gücüne bağlıdır. Optik ağların ayırma gücü prizmadan çok daha fazladır. Fakat bunların da ayırma gücü birim alanlarındaki yarık sayısına bağlıdır. Prizma veya optik ağın ayırma gücünü arttırabilmek için giriş yarık genişliği mümkün olduğunca daraltılmak zorundadır. Yarık genişliğinin küçültülmesi prizmaya ve oradan da dedektöre ulaşması beklenen ışık şiddetinin çok büyük oranda azalmasına neden olur. Düşük yarık genişliğinde çok yüksek şiddetli ışık kaynağının kullanılması gerekmektedir. Dispersif spektrometrenin bir diğer kusuruysa, tüm dalga boyları için ayrı ayrı ölçüm alınmasını gerektirmesi ve bunun sonucu olarak da, spektrumun elde edilme süresinin uzun zaman almasıdır. Bunun yanı sıra dispersif ortamının (prizma veya kırınım ağı) soğuruculuk özellikleri de olumsuz etki yapar. Spektroskopik yöntemlerde ışınım şiddeti, frekansın veya dalga boyunun bir fonsiyonu olarak alınırken FTIR'da zamanın bir fonsiyonu

olarak alınır. Yâni elde edilen spektrum zaman tabanlıdır. Işık kaynağından yayılan IR ışınması bir dalgaboyu ayırıcısından geçmeden örnek ile etkileşir. Böylece cihazın spektrum tarama hızında çok büyük bir düşüş olur.

FTIR spektrometrelerinde analizör olarak Michelson İnterferometresi (Şekil 3.1.3.2) kullanılır.



Şekil 3.1.3.2 Michelson İnterferometresi

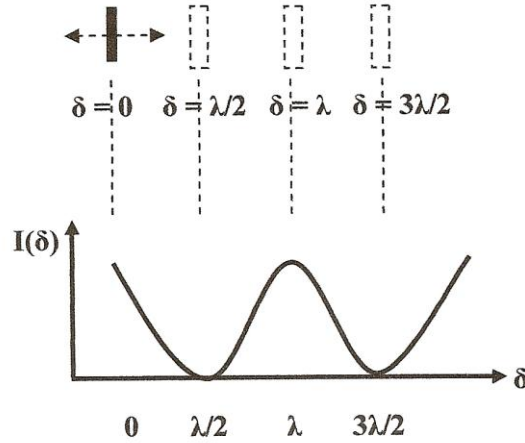


Şekil 3.1.3.3 FTIR Spektrometresi için blok diyagramı

Bu tür spektrometreler spektrum elde ederken iki yol izlerler:

- a) İnterferogram elde etmek,
- b) Matematiksel bir dönüşüm olan “Fourier Dönüşümü” ile interferogramı spektruma dönüştürmek.

a) **İnterferogramın elde edilmesi:** IR kaynaktan gelen ışın yarı geçirgen aynaya yönlendirilir (Şekil 3.1.3.2). Yarı geçirgen ayna gelen ışığın %50 sini yansıtıp %50 sini geçirerek bir hareketli aynaya göndererek iki farklı optik yol oluşturur. Daha sonra bu aynalardan yansıyan ışınlar tekrar birleşerek örnek üzerinden geçirilip dedektöre gönderilirler. Yarı geçirgen aynanın merkezi ile sabit ayna arasındaki mesafe, hareketli aynaya olan mesafeye eşit ise, her iki ışın eşit yollar almış demektir. Hareketli aynanın sürekli hareketi sonucunda iki ışın arasında **“Optik Yol Farkı”** oluşur ve **“ δ ”** ile gösterilir (Şekil 3.1.3.4). Hareketli ayna x uzaklığına yerleştirilirse, optik yol farkı $2x$ olur. $\delta = 0$ olduğunda dedektörde toplanan iki ışın aynı fazda olup birbirini güçlendirecektir ve sinyal maksimum olur. Eğer hareketli ayna, kaynaktan yayınlanan ışının dalga boyunun dörtte birine eşit uzaklıktaysa ($x=\lambda/4$) $\delta = \lambda/2$ olur ve iki ışın birbirini yok ederler. Böylece maksimumlar $\delta = n\lambda$ ($n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$) şartı ve minimumlar ise; $\delta = (n + 1/2)\lambda$ şartı sağlanınca oluşurlar.



Şekil 3.1.3.4 İnterferogram

İnterferogram için aşağıdaki eşitlik yazılabilir:

$$I(\delta) = B(\nu) \cos\left(2\pi \frac{\delta}{\lambda}\right)$$

Burada, $I(\delta)$ **“dedektör sinyalinin şiddeti”** dir ve optik yol farkına bağlıdır. $B(\nu)$ ise kaynağın şiddeti olup frekansın bir fonksiyonudur. Dalga sayısı ($\bar{\nu} = 1/\lambda$) spektroskopide daha kullanışlı olduğundan tercih edilir. Kaynak birden çok frekansta ışınım yapıyorsa tüm frekanslar üzerinden integral alınarak toplam yapılır.

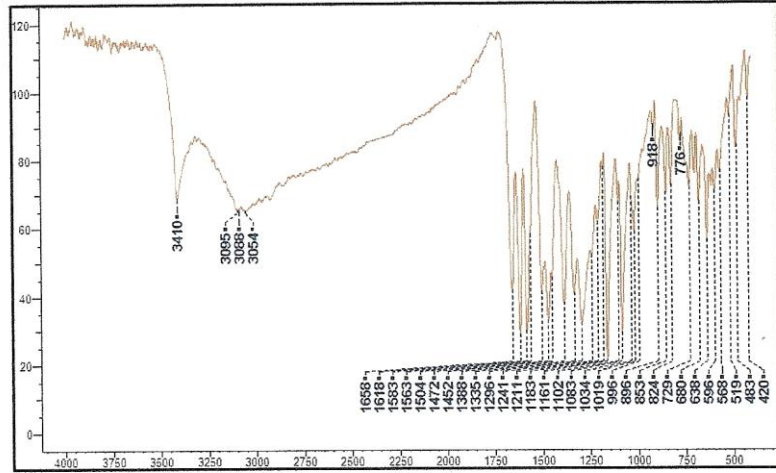
$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} B(\bar{\nu}) \cdot \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) \cdot d\bar{\nu}$$

b) Fourier Dönüşümü ile interferogramın spektruma dönüştürülmesi:

$I(\delta) = \int_0^{+\infty} B(\bar{\nu}) \cdot \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) \cdot d\bar{\nu}$ ifâdesinden yararlanılarak Ters Fourier Dönüşümü gerçekleştirildiğinde ise spektrumu verecek ifâdeye ulaşılır;

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cdot \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) \cdot d\delta$$

Burada $B(\bar{\nu})$ dalga sayısının fonksiyonu olarak ışık şiddetidir.



Şekil 3.1.3.5. Orta Kırmızı-Altı bölgede elde edilmiş tipik bir FTIR spektrumu

3.1.4. IR spektrometrelerinde Kullanılan Işık Kaynakları [15]

IR spektrometresinde kullanılan ışık kaynağı IR ışıması yayan ve akkor haline ısıtılabilen katı maddelerdir:

- ❖ **Nernst lambası:**Uzunluğu 20mm, çapı 1-2 mm olan nadir toprak metali oksitlerinden yapılmıştır.
- ❖ **Globar çubuğu:** 5-10 mm çapında, 20-50 mm uzunluğunda, elektriksel olarak 1650°C ye kadar ısıtıldıktan sonra akkor hale gelip IR bölgede ışın salan silisyum karbürden yapılmış bir silindir çubuktur. 4-15 mikrometre dalga boyunda ışınım sağlar.
- ❖ **Tungsten-Flaman Lambası:** Dalga boyu 0.78-2.5µm (yakın infrared) arasındaki bölgede ışınım yapan bir ışık kaynağıdır.
- ❖ **Civa-ark lambası:** Uzak infrared (50µm den büyük) bölgesi için kullanılan bir ışık kaynağıdır.
- ❖ **Nikrom Teli:** 80% Nikel 20% Krom'dan oluşur. Akkor haline ısıtılabilir. Bu ışık kaynağı uzun ömürlüdür.

3.1.5. IR spektrometrelerinde Kullanılan Dedektörler [16]

IR dedektörleri IR ışınımıyla etkileşirler. “**Termal**” (Isıl) ve “**Fotonik**” (Işıl) olmak üzere iki çeşittir. Fotonik olanlar düşük bant aralıklı yarı-iletkenlerden yapılmıştır. Böylece gelen IR ışınları tarafından kolaylıkla uyarılabilirler. “**Bolometreler ve Mikrobolometreler**”, direncin değişimi esasına dayanır. “**Termoçiftler**” ise sıcaklıkla birlikte yapılarındaki elektriksel özelliklerin değişimi esasına dayanırlar. “**Fotonik dedektörler**”in yanıt süreleri ve hassasiyetleri oldukça yüksek olabilir fakat termal gürültünün kesilmesi için soğutulmaları gerekmektedir. “**Piroelektrik dedektörler**” ise sıklıkla kullanılmaktadırlar.

Piroelektrik Dedektörler: Yalıtkan Piroelektrik malzemelerin kristalinden yapılmıştır. En çok kullanılan “**Triglisinsülfattır (TGS)**”. Dielektrik malzemeler boyunca bir elektriksel alan uygulandığında, malzemenin dielektrik sabitine bağlı olarak bir elektriksel polarlanma gözlenir. Elektriksel alan ortadan kaldırılınca bu polarlanma kaybolur. Trigilisin sülfat kullanıldığında bu elektriksel alan ortadan kalktığında bile polarlanma devam eder.

Fotoiletken Dedektörler: Kurşun sülfür (PbS), indiyum antimonür gibi yarı iletken maddelerden yapılmıştır. Bu maddelerin IR ışımalarını absorplaması sonucunda iletken olmayan değerlik elektronları iletkenlik bandına uyarılır ve yarıiletkenin elektriksel direncinin azalmasına neden olur.

Termal Dedektörler: Üzerine düşen ışımayı absorplaması sonucunda sıcaklık yükselmesinin ölçülmesi ilkesine dayanır.

3.1.6. Örnek Hazırlama

Eğer **örnek katı ise**, yaklaşık 1 mg örnek, 100 mg civarında Potasyum Bromür (KBr) katık madesi ile karıştırılarak birkaç tonluk basınç altında ince şeffaf bir tablet oluşturularak spektrum alınır. KBr'ün orta IR bölgesinde soğurması olmadığı için bu bölgede kullanılması spektrumda elde edilecek olan piklerin karıştırılmaması açısından uygundur. Kullanılan KBr nem içermemelidir. Çünkü bu durumda IR spektrumunda hatalı bantların gözlenmesine neden olur. **Örnek sıvı halde ise**, örnekten bir damla uygun pencereler arasına bulamaç şeklinde yayılıp sandviç yapılarak spektrum alınır.

Çözeltilerin spektrumunun alınması sırasında dikkat edilmesi gereken en önemli şey, seçilen çözücünün IR bölgesinin her yerinde ışığı geçirebilmesinin gerektiğidir. Bu nedenle en fazla tercih edilen çözücüler karbontetraklorür, kloroform, karbondisülfür, sikloheksan, benzen, tetrakloroetilendir. Bu çözücülerden uygun olan herhangi biri ile örneğin %0,1-10 'lük bir çözelti hazırlanır. Hazırlanan bu çözelti IR hücrelerine koyulur. Ayrıca kullanılan çözücünün hücrenin yapıldığı maddeyi çözmemesine de dikkat edilmelidir. **Örnek gaz halde ise**, havası boşaltılmış hücreler kullanılır.

3.1.7. Orta Kırmızı Altı (IR) Spektrum Bölgesi ($4000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$) [13,14]

Genel olarak, $4000-1500\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bölge; “Grup Frekansları Bölgesi” olarak, $1500-400\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bölge ise, “Parmak İzi Bölgesi” olarak adlandırılır.

3.1.7.1. X-H Gerilme Bölgesi ($4000-2500\text{ cm}^{-1}$)

Bu bölgedeki tüm temel titreşimler X-H gerilme titreşimleri olarak atanabilirler. O-H gerilmesi ortamda bir hidrojen bağı etkisi olmadığı durumda $3700-3600\text{ cm}^{-1}$ değerleri arasında gözlenir. N-H gerilmesi $3400-3300\text{ cm}^{-1}$ değerleri arasında gözlenir ve O-H gerilmesine göre daha keskin ve ayırt edilebilir, C-H gerilme bantları $3000-2850\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenirler ve kısmen geniştirler. Birçok organik molekülde birden fazla orta şiddette C-H bandı gözlenir. Simetrik ve antisimetrik metil (CH_3) gerilmeleri 2880 ve 2965 cm^{-1} değerlerinde gözlenirler. CH_2 gruplarına karşılık gelen soğurma bantları ise, 2930 cm^{-1} ve 2860 cm^{-1} de gözlenirler. Eğer C-H bağı bir çift bağı veya aromatik bir halkaya bağlı ise C-H gerilme titreşimi artar ve 3000 ile 3100 cm^{-1} arasında gözlenir.

3.1.7.2. Üçlü Bağ Gerilme Bölgesi ($2500\text{ cm}^{-1}-2000\text{ cm}^{-1}$)

Büyük kuvvet sabitine sahip kimyasal bağlar oldukları için, üçlü bağlar üzerinde gerçekleşen bağ gerilme titreşim modlarına ait temel titreşimler orta kırmızı altı bölgenin yüksek dalga sayısı bölgesinde yer alırlar. Genel olarak üçlü $\text{C} \equiv \text{C}$ bağları üzerindeki gerilme titreşimleri $2300\text{ cm}^{-1}-2050\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki spektrum bölgesinde yer alırken, üçlü $\text{N} \equiv \text{C}$ gerilme titreşimleri $2300\text{ cm}^{-1}-2200\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki spektrum bölgesinde gözlenir. $\text{C} \equiv \text{C}$ gerilme titreşimleri çok küçük şiddetli spektrum bandları verdikleri için bu iki grup titreşimi kolayca ayırt edilebilir.

3.1.7.3. İkili Bağ Gerilme Bölgesi ($2000\text{ cm}^{-1}-1500\text{ cm}^{-1}$)

Bu bölgede gözlenen temel titreşim bantları $\text{C}=\text{C}$ ve $\text{C}=\text{O}$ gerilmelerine aittir. IR spektrumunda çok zayıf olarak veya hiç gözlenemeyen $\text{C}=\text{C}$ bağ gerilmeleriyle ilişkili bantlar 1650 cm^{-1} civarındaki spektrum bölgesinde gözlenir. Yaklaşık olarak

aynı kuvvet sabiti değerine sahip olan N=C bağ gerilmesi titreşimleri de yine C=C ile aynı spektrum bölgesinde ancak çok şiddetli bantlarla gözlenirler. Amino gruplarına ait bükülme titreşimleri de $1630\text{ cm}^{-1} - 1500\text{ cm}^{-1}$ arasındaki spektral bölgede genel olarak şiddetli bantlar verdiği için bu spektral bölgede gözlenen bantların doğru olarak işaretlemesi için 3000 cm^{-1} civarında gözlenmesi gereken NH bağ gerilmesi bantlarının olup olmadığı kontrol edilmelidir.

3.1.7.4. Açık Bükülme Bölgesi

Bu grup içine giren grup frekansları moleküller için karakteristik özelliklerin yer aldığı parmak izi bölgesinde ($1500\text{ cm}^{-1} - 600\text{ cm}^{-1}$) yer almaktadır. Bu grubun üyeleri çoğunlukla X-H bükülme titreşim frekanslarından oluşmaktadır. Aromatik halka yapılı moleküllerde gözlenen CH düzlem dışı açı bükülme frekansları ($700\text{ cm}^{-1} - 1000\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenmektedir), düzlem içi CH açı bükülme frekansları $1000\text{ cm}^{-1} - 1300\text{ cm}^{-1}$ arasında, NH açı bükülme frekansları $1490\text{ cm}^{-1} - 1650\text{ cm}^{-1}$ arasındaki spektral bölgede ve OH bükülme frekansları da $1450\text{ cm}^{-1} - 1200\text{ cm}^{-1}$ arasındaki spektral bölgede gözlenirler.

3.1.7.5. Rocking (düzlem içi sallanma) Bölgesi

Bu grup içinde yer alan CH rocking frekansları genel olarak $900\text{ cm}^{-1} - 600\text{ cm}^{-1}$ arasında, NH rocking frekansları ise $900\text{ cm}^{-1} - 700\text{ cm}^{-1}$ arasında yer almaktadır. Halka yapılı moleküllerde CH ve NH rocking frekansları biraz daha yüksek dalga sayısı bölgesinde (1050 cm^{-1} civarında) gözlenmektedir.

3.1.7.6. Wagging (düzlem dışı sallanma) Bölgesi

Bu grup içinde yer alan CH ve NH wagging frekansları genel olarak $650\text{ cm}^{-1} - 450\text{ cm}^{-1}$ arasındaki spektral bölgede gözlenmektedir.

3.2. MOLEKÜLER TİTREŞİM BANTLARININ SINIFLANDIRILMASI [13,17]

Çok atomlu bir molekülün kırmızı altı spektral bölgede elde edilen spektrumunda gözlenebilecek olan bant türleri aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır.

Temel bantlar : Temel titreşim enerji düzeyi ($v=0$) ile 1'nci uyarılmış titreşim enerji düzeyi ($v=1$) arasında gerçekleşen geçişlerin sonucu olarak spektrumda gözlenen bantlardır. Üst ton ve sıcak bant geçişlerine kıyasla daha yüksek şiddetlerle spektrumda yer alırlar.

Üst ton bantları : 2'nci ve daha üst uyarılmış titreşim enerji düzeyleri ile temel titreşim enerji düzeyi arasında gerçekleşen geçişlerin sonucu olarak gözlenen bantlardır. Oldukça düşük geçiş olasılıklarına sahip olduklarından spektrumda gözlenebilmeleri ortamın sıcaklığına ve örneğin kalınlığına göre değişir.

Sıcak bantlar : Titreşim kuantum sayıları arasındaki fark bire eşit olan iki uyarılmış titreşim enerji düzeyi arasındaki geçişlerin sonucu olarak gözlenen bantlardır. Üst ton bantlarında olduğu gibi uygun şartlar sağlanırsa, bu bantlar da spektrumda çok zayıf şekilde gözlenebilirler.

Kombinasyon bantları : Spektrumda gözlenebilecek bir diğer bant türü de, temel geçişler ve üst ton geçişlere ait frekansların bir toplamı veya farkı şeklinde gözlenen kombinasyon bantlarıdır. Bu bantlar aynı simetri özelliklerine sahip iki veya daha fazla titreşim modunun temel frekansları arasındaki toplam ve farklar şeklinde olabileceği gibi, temel frekansları ile üst ton frekansları arasındaki toplam ve farklar şeklinde de gözlenebilirler. Spektrumda gözlenemeyen temel geçişler, varlıklarını kombinasyon bantlarına olan katılımlarıyla gösterebilirler.

3.2.1. Spektrum Analizini Güçleştiren Bazı Önemli Etkenler

Kırmızı altı spektral bölgede elde edilen bir deneysel spektrumdan temel titreşim bantlarının işaretlenmesi işlemi çeşitli nedenlerden dolayı zorlaşmaktadır. Doğru işaretlemelerin yapılması için aşağıda sunulan birkaç önemli başlığın göz önünde bulundurulması gereklidir:

3.2.1.1. Üst ton ve kombinasyon bantları[18]

Harmonik titreşici yaklaşımına göre; titreşimler üst tonları ve kombinasyon bantlarını içermediğinden, IR spektrumunda sadece ν_i temel bantları gözlenip (IR aktif olup), $2\nu_i$, $3\nu_i$.. üst tonları ve $\nu_i \pm \nu_k$ gibi kombinasyon bantları gözlenmez. Anharmonik titreşici yaklaşımında ise; $2\nu_i$, $3\nu_i$.. üst tonları ve temel bantlara göre daha düşük genlikli $\nu_i \pm \nu_k$ ve $2\nu_i \pm \nu_k$ gibi kombinasyon bantları da izinli olduğundan IR sektrumunda gözlenebilmekte ve spektrumun analizini güçleştirmektedir.

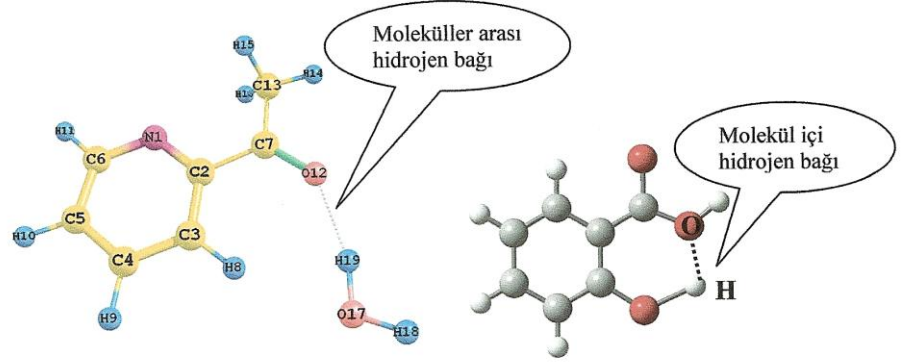
3.2.1.2. Fermi Rezonansı [18]

Çok atomlu bir molekülün aynı simetri türündeki titreşimlerine ait iki titreşim seviyesi (bir temel bant ile bir üst ton veya bir temel bant ile kombinasyon bantı) hemen hemen aynı enerjiye sahip olup birbiriyle etkileşebilir. Bu durum ilk defa Fermi tarafından CO₂ molekülünde gözlenmiştir. Bu iki titreşim arasındaki etkileşmeler sonucunda IR spektrumunda beklenen bir soğurma bandının her iki yanında, şiddetleri birbirine çok yakın olan iki bant daha gözlenir. Bu durum “**Fermi Rezonansı**” olarak adlandırılır. Bandın her iki yanında beliren bu ikiliye ise “**Fermi İkili**” de denir.

3.2.1.3. Hidrojen bağı

Organik moleküllerin çoğu, yapısında hidrojen atomu içerdiğinden ve oluşturdukları hidrojen bağlarının bu moleküllerin kararlılıkları üzerinde önemli rolleri bulunduğundan dolayı bu etkileşme türü oldukça önemlidir. Hidrojen bağı, elektronegatif bir atomla (C, N, O v.b.), başka bir elektronegatif atoma bağlı H atomu arasında oluşur. Bu tür bağ adından da anlaşılacağı gibi daima bir H atomu içerir. Ayrıca, Hidrojenin izotopları olan Döteryum ve Trityum’da da hidrojen bağı gözlenir. Hidrojen bağı “**moleküller arası**” olabileceği gibi tek bir molekülün çeşitli kısımları arasında da “**molekül içi**” nitelik taşıyabilir. Hidrojen bağı van der Waals kuvvetlerinden daha güçlüdür ancak kovalent yada iyonik bağa göre daha zayıftır. Şekil 3.2.4.1 ve Şekil 3.2.4.2’de sırasıyla molekül içi ve moleküller arası hidrojen

bağlarına örnekler verilmiştir. Molekül içi H bağları nükleik asitler ve proteinlerin oluşumunda da rol oynamaktadır.



Şekil 3.2.4.1 2ap ile su molekülü arasındaki “moleküller arası H bağı”

Şekil 3.2.4.2 Hydroxybenzoic acid molekülünde gözlenen “molekül içi H bağı”

Hidrojen bağı etkisi, serbest haldeki bir molekülün elektron dağılımının belirgin biçimde değişimine neden olur. Elektron bulutunda meydana gelen değişim, molekülün elektron dağılımı ile yakından ilişkili olan kimyasal bağlar üzerinde değişim yaratır. Kimyasal bağlarda gözlenen değişim molekülün kuvvet alanının da değişimine neden olur. Molekülün kuvvet alanında meydana gelen bu değişimin sonuçları, değişen kuvvet sabitleri ile ilişkili titreşim modlarına ait dalga sayılarının, artışı veya azalışı şeklinde gözlenir. Hidrojen bağı, bağlanmanın yapıldığı atom ile ilişkili gerilme titreşimlerine ait frekanslarının önemli derecede küçülmesine, bükülme titreşimlerinin ise, nisbeten daha küçük oranda yükselişine neden olmaktadır. Hidrojen bağı, uzunluğuna göre sınıflandırılabilir. Uzunluğu 1,2 Å - 1,5 Å arasında ise “Çok güçlü Hidrojen Bağı”, 1,5 Å - 2,2, Å arasında ise “güçlü hidrojen bağı” ve 2,2 Å - 3 Å arasında ise “zayıf hidrojen bağı” olarak nitelendirilir.

3.3. “WILSON GF MATRİS YÖNTEMİ” İLE BİR MOLEKÜLÜN NORMAL TİTREŞİM MODLARI VE DALGA SAYILARININ BELİRLENMESİ [17, 18, 19, 20]

Bir molekülün çekirdek hareketleri, kütle ağırlıklı kartezyen koordinat sisteminde verilen $3N \times 3N$ boyutunda bir seküler determinantın çözülmesiyle belirlenir. Bu determinant doğrusal molekül için çözülürse, dönü ve ötelenmeden kaynaklanan 5 tane sıfır değerli kök, doğrusal olmayan molekül için ise 6 tane sıfır değerli kök verir. Bu sıfır değerli köklerden kurtulmak (titreşim hareketini dönü ve ötelemeden ayırmak için) ve Hamilton işlemcisinin özdeğer matrisinin köşegenliğini sağlamak için seküler determinantın iç koordinat terimlerinin normal koordinatlara dönüştürülmesi, Wilson tarafından ortaya koyulan bir hesaplama yöntemidir. GF matris yöntemi, titreşim problemini kütle ağırlıklı “**kartezyen koordinat sistemi**”nden, molekülün geometrisi ve molekülü oluşturan atomların kütleleri ile ilişkili olan ve “**iç (internal) koordinatlar**” adı verilen yeni bir koordinat sistemine taşımaktadır. Bu yeni koordinat sistemi moleküle ait atomların keyfi yer değiştirme vektörlerine bağlı olarak Wilson tarafından verilen standart ifadeler ile elde edilir. GF matris yönteminde iç koordinatlar, bağ gerilmesi, açı bükülmesi ve burulma (torsiyon) olmak üzere üç gruba ayrılır.

3.3.1. İç Koordinat Sistemi

Molekülün titreşim hareketleri GF matris yöntemi ile incelenirken, molekülü oluşturan atomların çekirdeklerinin kartezyen koordinatlardaki yerdeğiştirmeleri yerine, daha kullanışlı ve bir fiziksel anlamı olan “iç koordinatlar” adı verilen, molekülün geometrisi ile ilişkili yeni bir koordinat sistemi kullanılır. Bu yöntemde, molekülün sahip olduğu bağların gerilmeleri, aralarındaki açı bükülmeleri ve burulmalar “iç koordinatlar” cinsinden ifade edilir. İç koordinatlar birer yaya benzetilirse her yayın bir kuvvet sabitine sahip olduğu ve bu yayların birbirleri ile etkileşim içinde oldukları düşünülür. İç koordinatlara ait kuvvet sabitleri ve iç koordinat etkileşimlerine ait etkileşme kuvvet sabitlerinin hesaplanması, molekülün genel kuvvet alanının hesaplanmasını sağlar. Eğer molekülün iç koordinatları ile ilişkili genel kuvvet alanı doğru olarak belirlenebilirse, GF matris yöntemi ile gerçekleştirilen iç koordinat-normal koordinat dönüşümü sonrasında elde edilen seküler determinant içinde, bu doğru kuvvet alanı kullanılarak

molekülün titreşim modları ve bu modların dalga sayıları deneysel değerlerine yakın olarak hesaplanabilir.

Wilson yönteminde kinetik ve potansiyel enerji işlemcilerinin iç koordinatlardaki matris ifâdeleri ve daha sonra da, normal koordinatlardaki matris ifâdelerinin tanımlanması gereklidir. S_t terimi açısıl bir molekülde, $3N-6$ adet iç koordinattan “**t ’inci iç koordinatı**” ve X_i , t ’inci iç koordinat üzerinde katkısı olan i’nci atoma ait kartezyen yerdeğiştirme kordinatı olmak üzere, iç koordinatlar ve kartezyen koordinatlar arasındaki ilişki (3.3.1.1) ifâdesi ile verilir.

$$S_t = \sum_{i=1}^{3N} B_{ti} \cdot X_i \quad (t = 1,2,3,4, \dots, 3N-6) \quad (3.3.1.1)$$

Bu ifâde matris gösterimi ile, $S = B X$ şeklinde yazılır. Burada verilen **B** matrisi, iç koordinatları kartezyen koordinatlara bağlayan dönüşüm matrisidir. **S**, $3N-6$ tane S_t iç koordinatından oluşan sütun matrisi ve **X** ise $3N$ tane X_i kartezyen koordinatından oluşan sütun matrisidir. Molekülün kinetik enerjisi kartezyen yerdeğiştirme koordinatlarına bağlı olarak matris formunda (3.3.1.2) bağıntısı ile verilir.

$$T = \frac{1}{2} \cdot \tilde{X} M \dot{X} \quad (3.3.1.2)$$

Bu bağıntıda **M** herbir çekirdeğin kütle bilgilerini içeren kütle matrisini, **X** ise kartezyen koordinatlardaki yer değıştirme vektörlerini içeren matrisidir. Matrisler ile ilgili özelliklere, ve **S** iç koordinat matrisi ile **X** kartezyen koordinat matrisi arasındaki (3.3.1.1) bağıntısı ile verilen ilişkiye bağlı olarak, (3.3.1.3) ile verilen eşitlikler yazılabilir.

$$S = B \cdot X \quad , \quad \dot{S} = B \cdot \dot{X} \quad , \quad \dot{X} = B^{-1} \dot{S} \quad \text{ve} \quad \tilde{X} = \tilde{S} \cdot \tilde{B}^{-1} \quad (3.3.1.3)$$

Bu eşitlikler (3.3.1.2) bağıntısında kullanılarak, (3.3.1.4) bağıntısı elde edilir.

$$T = \frac{1}{2} \cdot \tilde{S} \tilde{B}^{-1} M B^{-1} \dot{S} \quad (3.3.1.4)$$

(3.3.1.4) bağıntısında verilen $\tilde{B}^{-1} \cdot M \cdot B^{-1}$ terimi için G^{-1} tanımı yapılarak, (3.3.1.4) bağıntısı daha sade bir şekilde (3.3.1.5) bağıntısı ile verilir. G^{-1} matrisi incelenen molekülün geometrik parametreleri ve atomik kütleleri ilişkili bir matris olup, titreşim probleminin çözümünde önemli bir yeri vardır. Çeşitli geometrik yapılar için elde edilmiş olan G matris terimleri Wilson tarafından **GF matris yöntemi** çerçevesinde standart olarak verilmektedir.

$$T = \frac{1}{2} \cdot \tilde{S} G^{-1} \dot{S} \quad (3.3.1.5)$$

Molekülün kartezyen koordinat sistemindeki potansiyel enerjisi (3.3.1.6) bağıntısı ile verilmektedir.

$$V = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^{3N} f_{ij} x_i x_j = \tilde{X} f X \quad (3.3.1.6)$$

Bu bağıntıda (3.3.1.3) de verilen kartezyen koordinat-ıç koordinat dönüşüm bağıntılarından yararlanılarak potansiyel enerjinin iç koordinatlardaki ifâdesi (3.3.1.7) bağıntısı ile verilebilir.

$$V = \frac{1}{2} \tilde{S} \tilde{B}^{-1} f B^{-1} S \quad (3.3.1.7)$$

Burada verilen $\tilde{B}^{-1} f B^{-1}$ terimi iç koordinatlarda kuvvet sabitleri matrisini temsil eder ve F ile gösterilir. İç koordinatlarda (3.3.1.7) bağıntısı ile verilen potansiyel enerji ifâdesi daha basit bir form ile (3.3.1.8) bağıntısı ile verilebilir.

$$V = \frac{1}{2} \cdot \tilde{S} F S \quad (3.3.1.8)$$

Kartezyen koordinatlardan iç koordinatlara dönüşüm işlemi, molekülün yaylardan oluşmuş bir sistem biçiminde tanımlanmasını sağlar. Ancak, molekülün Hamilton enerjisi

işlemcisine ait öz değer matrisinin köşegen olması zorunluluğunu iç koordinatlar sağlayamadığından “Normal Koordinatlar” adı verilen ve özdeğer matrisini köşegen yapan yeni bir koordinat sistemine geçiş yapılmalıdır.

3.3.2. İç Koordinat Sisteminden Normal Koordinat Sistemine Geçiş İşlemi

Molekülün i 'nci iç koordinatı normal titreşim modları ile ilişkili normal koordinatlarının bir lineer toplamı biçiminde (3.3.2.1) bağıntısı ile verilebilir

$$S_i = \sum_j^K l_{ij} \cdot Q_j \quad (3.3.2.1)$$

Burada verilen l_{ij} katsayısı, K tane (N atomlu doğrusal moleküller için $K=3N-5$, doğrusal olmayanlar için $K=3N-6$ dır.) normal titreşim koordinatından birisi olan Q_j normal koordinatının, S_i iç koordinatına katkısını temsil etmektedir. Diğer taraftan molekülün bir Q_j normal kordinatı da bağımsız iç koordinatlarının bir lineer toplamı biçiminde (3.3.2.2) bağıntısı ile verilir.

$$Q_j = \sum_i^K l_{ji}^{-1} \cdot S_i \quad (3.3.2.2)$$

(3.3.2.1) ve (3.3.2.2) bağıntıları ile verilen iç koordinatlar ile normal koordinatlar arasındaki dönüşümler, matris formunda (3.3.2.3) eşitlikleri ile verilir.

$$\mathbf{S} = \mathbf{L} \mathbf{Q} \quad , \quad \tilde{\mathbf{S}} = \tilde{\mathbf{Q}} \tilde{\mathbf{L}} \quad , \quad \mathbf{Q} = \mathbf{L}^{-1} \mathbf{S} \quad , \quad \tilde{\mathbf{Q}} = \tilde{\mathbf{L}}^{-1} \tilde{\mathbf{S}} \quad (3.3.2.3)$$

İç koordinat sisteminden normal koordinat sistemine geçiş işlemi, \mathbf{E} , birim matris ve $\mathbf{\Lambda}$, köşegen enerji öz değer matrisi olmak üzere molekülün kinetik enerjisinin ve potansiyel enerjisinin sırasıyla (3.3.2.4) ve (3.3.2.5) formunda yazılabildiğini sağlar.

$$T = \frac{1}{2} \cdot \tilde{\mathbf{Q}} \mathbf{E} \dot{\mathbf{Q}} \quad (3.3.2.4)$$

$$V = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{Q}} \mathbf{\Lambda} \mathbf{Q} \quad (3.3.2.5)$$

Bu durumda \mathbf{E} ve $\mathbf{\Lambda}$ köşegen matrisleri ile iç koordinat sisteminde tanımlanan \mathbf{G}, \mathbf{F} ve \mathbf{L} matrisleri arasındaki ilişkinin belirlenmesi gereklidir. Yukarıda 3.3.2.3 ile verilen eşitlikler (3.3.1.5) bağıntısında kullanılır ve komütatiflik özellikleri dikkate alınrsa, kinetik enerji ifadesi normal koordinat terimleri içinde şu şekilde verilebilir:

$$T = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{Q}} \tilde{\mathbf{L}} \mathbf{G}^{-1} \mathbf{L} \dot{\mathbf{Q}} \quad (3.3.2.6)$$

(3.3.2.6) bağıntısı (3.3.2.4) ile karşılaştırılarak (3.3.2.7) eşitliği elde edilir:

$$E = \tilde{\mathbf{L}} \mathbf{G}^{-1} \mathbf{L} \quad (3.3.2.7)$$

Bu bağıntının her iki tarafı sağ taraftan $\mathbf{L}^{-1} \mathbf{G}$ ve sol taraftan \mathbf{L} matrisi ile çarpılır ise \mathbf{L} matrisini \mathbf{G} matrisine bağlayan ifade (3.3.2.8) bağıntısı ile elde edilir.

$$\mathbf{L} \tilde{\mathbf{L}} = \mathbf{G} \quad (3.3.2.8)$$

(3.3.2.3) ile verilen eşitlikler (3.3.1.8) bağıntısında kullanılır ve komütatiflik özellikleri göz önünde tutulursa, potansiyel enerji ifadesi normal koordinat terimleri içinde (3.3.2.9) bağıntısı ile verilir.

$$V = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{Q}} \tilde{\mathbf{L}} \mathbf{F} \mathbf{L} \mathbf{Q} \quad (3.3.2.9)$$

(3.3.2.9) bağıntısı (3.3.2.5) bağıntısı ile karşılaştırılırsa, (3.3.2.10) eşitliği elde edilir.

$$\mathbf{\Lambda} = \tilde{\mathbf{L}} \mathbf{F} \mathbf{L} \quad (3.3.2.10)$$

Böylece $\mathbf{\Lambda}$ matrisi ile \mathbf{L} ve \mathbf{F} matrisleri arasında ilişki kurulmuş olur. Bu ifadenin her iki tarafı sol taraftan \mathbf{L} matrisi ile çarpılır, $\mathbf{L} \tilde{\mathbf{L}} = \mathbf{G}$ eşitliği ve matrisler arasındaki

komitatiflik özelliği göz önünde tutulur ise, titreşim problemini iç koordinatlarda en sade biçimde ifâde eden seküler denklem (3.3.2.11) bağıntısı ile elde edilir.

$$|G F - \Lambda|L = 0 \quad (3.3.2.11)$$

Bu sonuç denklem seti çözümlenerek Λ 'nın elemanları olan λ_α kökleri elde edilir. λ_α kökleri ile normal titreşim modlarına ait frekans değerleri ν_α arasındaki ilişki (3.3.2.12) bağıntısı ile verilir.

$$\lambda_\alpha = 4\pi^2\nu_\alpha^2 \quad (3.3.2.12)$$

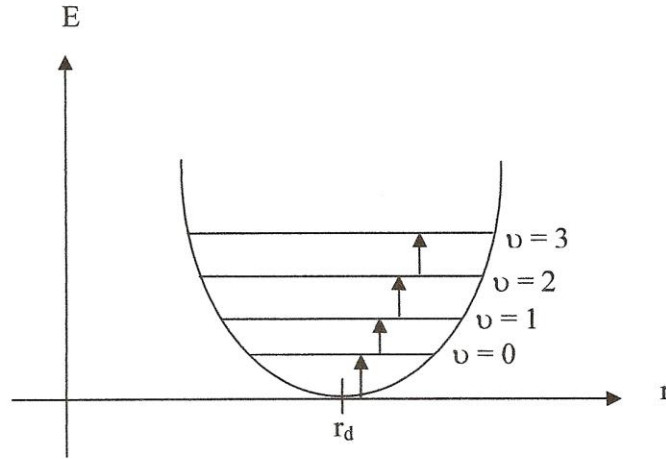
3.4. MOLEKÜLER TİTREŞİMLER [21]

3.4.1. İki Atomlu Bir Molekül için Harmonik Titreşimler

Simetrik olmayan bir XY molekülü göz önüne alındığında, harmonik titreşici yaklaşımı yapıldığı takdirde titreşen molekülün enerji değerleri;

$$E_{\nu} = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h\nu = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) hc\omega \quad (3.4.1.1)$$

şeklinde ifade edilir. Burada ν , “titreşim kuantum sayısı” ($\nu = 1, 2, 3, \dots$ ve $\Delta\nu = \pm 1$) ve ω ; “titreşicinin titreşim frekansı”dır. (3.4.1.1) ifadesine göre enerji, $\left(\frac{1}{2} \right) hc\omega, \left(\frac{3}{2} \right) hc\omega, \left(\frac{5}{2} \right) hc\omega, \dots$ kesikli değerlerini alabilir. $\nu = 0$ için $E_{\nu} = \frac{1}{2} hc\omega$ olduğu görülmektedir. Bu enerjiye “Sıfır Noktası Enerjisi” adı verilir ve “ E_0 ” ile gösterilir. Bu da molekülün, mutlak sıfır sıcaklığında (273 K) bile titreştiği anlamına gelir.



Şekil 3.4.1 Harmonik titreşimler için titreşim enerjileri diyagramı

Diğer yandan; bir molekül için dönü enerjisi klasik olarak “Katı Dönücü Modeli” ne

göre; $E_r = \frac{1}{2} I\omega^2$ ile verilir. (I: Eylemsizlik Momenti)

$$E_r = \frac{1}{2} I\omega^2 = \frac{1}{2} \frac{(I\omega)^2}{I} = \frac{1}{2} \frac{L^2}{I} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) = BhcJ(J+1) \quad (3.4.1.2)$$

Burada; $L = I\omega = \sqrt{J(J+1)}\hbar$ olup “**Açısal Momentum**” u belirtir. “**B**” ise “**Dönü Sâbiti**” dir ve $B = \frac{h}{8\pi^2 I_c}$ ile verilir. J ise “**Dönü Kuantum Sayısı**” dır ($J = 0,1,2,3,\dots$ ve $\Delta J = \pm 1$)

Titreşim ve dönü enerjileri birlikte değerlendirildiklerinde ise;

$$E_{vr} = E_v + E_r = \left(v + \frac{1}{2} \right) hc\omega + BhcJ(J+1) \quad (3.4.1.3)$$

$v' \leftarrow v''$ (v' üst titreşim enerji seviyesi ve v'' de alt enerji seviyesini göstermek üzere) ve $J' \leftarrow J''$ (J' üst dönü enerji seviyesi ve J'' de alt dönü enerji seviyesini göstermek üzere) geçişleri için ΔE enerji farkı şu şekilde yazılabilir:

$$\Delta E = (E_{v'} + E_{r'}) - (E_{v''} + E_{r''}) \quad (3.4.1.4)$$

$$\Delta E (J' \leftarrow J'' \text{ ve } v' \leftarrow v'') = \left(v' + \frac{1}{2} \right) hc\omega + BhcJ'(J'+1) - \left(v'' + \frac{1}{2} \right) hc\omega - BhcJ''(J''+1) \quad (3.4.1.5)$$

Eğer $\Delta J = 0$ ise; $\Delta E = (v' - v'') hc$ olarak bulunur.

3.4.2. İki Atomlu Bir Molekül için Anharmonik Titreşimler

Bu durumda 3.4.1.1 titreşim enerjisi ifâdesi;

$$E_t = \left(v + \frac{1}{2} \right) hc\omega_e - \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 hc\omega_e X_e + \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 hc\omega_e Y_e + \dots \quad (3.4.2.1)$$

şeklinde yazılır. Burada X_e ve Y_e değerleri “**Anharmoniklik Sâbitleri**” dir. ω_e ise; çekirdeklerin denge konumu etrafındaki ihmâl edilebilir genliklerinin titreşim frekansıdır. İzinli geçişler ise; $v = 0,1,2,3,\dots$ ve $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3,\dots$ durumları için geçerlidir. Anharmonik titreşici modeline göre; $2v_i, 3v_i$ ve $4v_i,\dots$ gibi üst tonlar ve $v_i \pm v_k, 2v_i \pm v_k, \dots$

gibi kombinasyon bantlarının da spektrumda gözlenmesi mümkündür. $\nu = 0$ için “Sıfır Noktası Enerjisi” ise şu şekilde yazılır:

$$E_0 = \left(\frac{1}{2}\right)hc\omega_e - \left(\frac{1}{4}\right)hc\omega_e X_e + \left(\frac{1}{8}\right)hc\omega_e Y_e + \dots \quad (3.4.2.2)$$

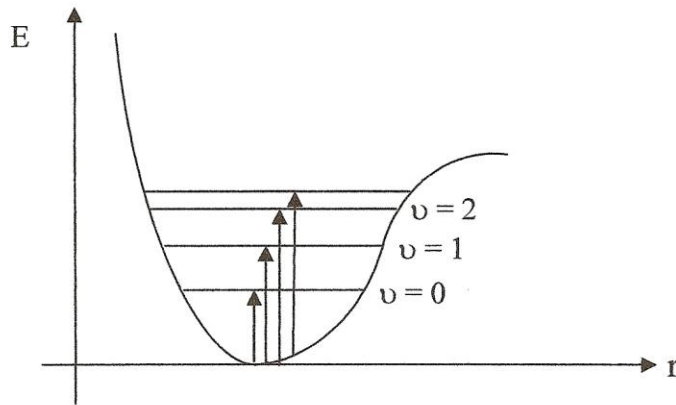
(3.4.2.2) ifâdesinden, enerji aralıklarının harmonik yaklaşımdakinin tersine, giderek sıklaştığı anlaşılmaktadır. (Şekil 3.4.2.1)

Dönü enerjisi ise; (Katı Olmayan Dönücü Modeli’ne göre)

$$E_d = BhcJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \quad (3.4.2.3)$$

şeklinde ifade edilir. Burada; $B = \frac{h}{8\pi^2 I_c}$ ve $D = \frac{h^3}{32\pi^4 I_0^2 k r_0^2 c}$ olmak üzere “**Dönü Sâbitleri**” dir.

$$\begin{aligned} \Delta E (J' \leftarrow J'' \text{ ve } \nu' \leftarrow \nu'') &= (E_{\nu'} + E_{J'}) - (E_{\nu''} + E_{J''}) = \\ &= \left[\left(\nu' + \frac{1}{2} \right) hc\omega_e - \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 hc\omega_e X_e + BhcJ'(J'+1) - DhcJ'^2(J'^2+1) \right] - \\ & \left[\left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) hc\omega_e - \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 hc\omega_e X_e + BhcJ''(J''+1) - DhcJ''^2(J''^2+1) \right] \end{aligned} \quad (3.4.2.10)$$



Şekil 3.4.2.1. Anharmonik titreşimler için titreşim enerjileri diyagramı

Bant şiddetlerinin sıralaması ise şöyledir:

$$1 \leftarrow 0 \gg 2 \leftarrow 0 > 3 \leftarrow 0 > 4 \leftarrow 0 > 5 \leftarrow 0$$

$\nu' \leftarrow \nu''$ geçişleri için anharmonik ve katı olmayan dönücü yaklaşıklıkları ihmâl edilirse;

$$\Delta E = \left(E_{\nu'} - E_{\nu''} \right) = (\nu' - \nu'')hc\omega_e - [\nu'(\nu'+1) - \nu''(\nu''+1)]hc\omega_e X_e = hc\tilde{\nu} \quad (3.4.2.11)$$

ifâdesi elde edilir. $\tilde{\nu}$; ν' ile ν'' arasındaki geçişin dalga sayısıdır. Moleküllerin büyük kısmı oda sıcaklığında ($27^\circ\text{C} = 300\text{K}$) enerji absorblamadan önce $\nu'' = 0$ taban hal enerji seviyesindedirler. Taban hal ($\nu'' = 0$) enerji seviyesindeki moleküllerin sayısı, üst enerji seviyelerindeki moleküllerin sayısından çok daha fazladır. Taban seviyeden üst seviyeye olan bir geçişin şiddeti, geçişin başladığı enerji seviyesindeki moleküllerin sayısına bağlıdır. Herhangi bir i . üst seviyedeki moleküllerin sayısı N_i , j . alt seviyedeki moleküllerin sayısı N_j ile gösterilecek olursa; termal denge durumunda; N_i / N_j oranı “**Boltzmann Enerji Dağılımı Yasası**” ile verilir:

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{g_i}{g_j} \exp(-\Delta E/kT) \quad (3.4.2.12)$$

Burada g_i ve g_j ifâdeleri, sırasıyla, “**i. ve j. seviyelerin dejenerelikleri**” ni belirtir. ΔE , iki enerji seviyesi arasındaki enerji farkıdır. $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ değerine sahip “**Boltzmann Sâbiti**” dir. T ise Kelvin cinsinden sıcaklığı belirtir. 300 K 'de 1. uyarılmış enerji seviyesindeki moleküllerin sayısının, taban enerji seviyesindeki moleküllerin sayısına oranı 9.77×10^{-7} iken; 1000 K sıcaklığında bu oran; $1,57 \times 10^{-2}$ olmuştur.

(3.4.2.11) ifâdesinde, $\nu'' = 0$ yazıldığı taktirde, yâni $\nu' \leftarrow 0$ geçişi için;

$$\tilde{\nu} = \nu'\omega_e - \nu'(\nu'+1)X_e\omega_e \quad (3.4.2.12)$$

elde edilir.

$$1 \leftarrow 0 \text{ için: } \tilde{\nu}_1 = (1-2X_e) \omega_e$$

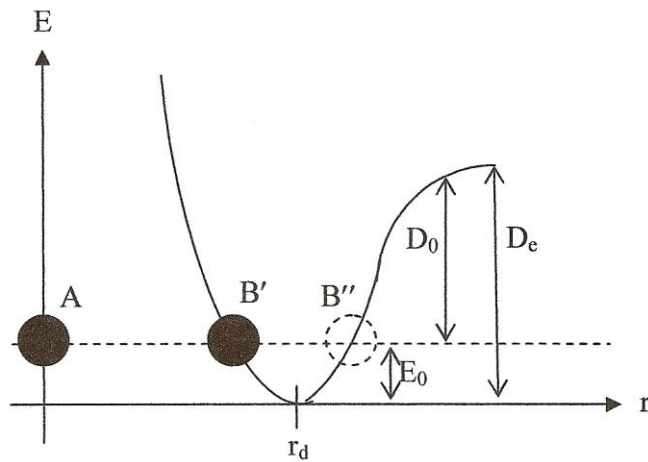
$$2 \leftarrow 0 \text{ için: } \tilde{\nu}_2 = (1-3X_e) 2 \omega_e$$

$$3 \leftarrow 0 \text{ için: } \tilde{\nu}_3 = (1-4X_e) 3 \omega_e$$

X_e çok küçük bir değer ($\cong 0,01$) olduğu için ihmal edilebilir. $\tilde{\nu}_1$, $\tilde{\nu}_2$, $\tilde{\nu}_3$ değerleri 1:2:3 oranlarında giderler. Gerçekten de, HCl molekülünün yakın IR spektrumu incelendiğinde; $\tilde{\nu}_1 : \tilde{\nu}_2 : \tilde{\nu}_3 : \tilde{\nu}_4 : \tilde{\nu}_5 = 2886:5668:8347:10023:13397 \text{ cm}^{-1}$ oldukları gözlenmiştir. Eğer deneysel frekanslar yukarıdaki ifâdelerde yerlerine yazılırsa, X_e ve ω_e değerleri hesaplanabilir. X_e ve ω_e değerlerinin hesaplanması;

- (3.4.2.12) ifâdesindeki enerji değerlerini v titreşim kuantum sayıları cinsinden ifâde edilebilmesi
- Disosiasyon Enerjisi ($D_e \cong \omega_e/4X_e$) için çok yaklaşık bir değer elde edilmesi
- Morse Potansiyeli (Şekil 3.6.1.4) ifâdesindeki (3.6.13) α sâbitinin hesaplanması
- ω_e yardımıyla $k = 4\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu$ ifâdesinden kuvvet sâbitlerinin hesaplanması

için yararlıdır.



Şekil 3.4.2.2 Morse Potansiyeli için potansiyel enerji - uzaklık diyagramı

Morse Potansiyeli;

$$V = D_e \{ 1 - \exp[-\alpha (r-r_e)] \}^2 \quad (3.4.2.13)$$

şeklinde ifade edilir. Burada D_e ; “Spektroskopik Dissosiasyon (Ayrışım) Enerjisi”, D_0 ; “Kimyasal Ayrışım Enerjisi”, α ; “Potansiyel Kuyusunun Derinliği” (her molekül için farklıdır) ve E_0 ise “Sıfır-Noktası Enerjisi” olarak tanımlanırlar. $r = r_d$ için $V = 0$ ve $r \rightarrow \infty$ için $V = D_e$ olduğu görülebilir. Aynı zamanda $D_e = D_0 + E_0$ olur.

3.5. BİR MOLEKÜLÜN TOPLAM ENERJİSİ [22, 23, 24]

Bir moleküle iki veya daha fazla atomun bir araya gelerek oluşturdukları çok elektronlu kuantum mekaniksel bir sistem olarak bakılabilir. Molekülün toplam enerjisinin hesaplanabilmesi için, sistemin içinde yer alan tüm parçacıkların toplam kinetik ve potansiyel enerjilerinin belirlenmesi ve molekülün içinde bulunduğu ortamdaki diğer moleküller ile oluşturacağı tüm etkileşmelere ait potansiyel enerji katkılarının dikkate alınması gereklidir. Bu yaklaşım ile molekülün toplam enerjisini hesaplamak için Hamilton enerji işlemcisi kullanılır:

$$H_{\text{molekül}} = H_{\text{serbest molekül}} + V_{\text{ortam}} \quad 3.5$$

Bu ifâdede verilen $H_{\text{serbest molekül}}$ terimi, içinde bulunduğu ortamla etkileşmeyen bir molekül sisteminin toplam enerjisi için Hamilton enerji işlemcisini temsil eder. V_{ortam} terimi ise molekülün içinde bulunduğu ortamda yer alan atom grupları veya moleküllerle olan etkileşmesini temsil etmektedir. Bir molekülün ortamdaki diğer moleküller ile olan etkileşmeleri çok çeşitlidir ve bu etkileşmeler büyük oranda elektrostatik kaynaklıdır. İyonik etkileşmeler, dipol-dipol etkileşmeleri van der Waals etkileşmeleri, Hidrojen bağı etkileşmeleri, metalik bağlanma, bu etkileşme türlerinden bazılarıdır. Molekül çeşitli durumlarda bu etkileşmelerden bir kısmına veya tümüne sahip olabilir. Ortam ile olan etkileşimi en düşük düzeyde olan veya ortamla hiç etkileşmeyen molekül pratik olarak serbest haldeki molekül olarak tanımlanabilir. Ortam ile olan etkileşimi sonucunda molekülün elektronik enerji düzeyleri ve elektron bulutunun dağılımı değişir, bunun sonucunda molekülün sahip olduğu dipol moment, kutuplanma, kuvvet alanı gibi önemli elektronik özelliklerinde de değişim gözlenir. Maddenin faz durumlarına göre, kendisini oluşturan moleküllerin birbirleriyle olan etkileşimleri de değişir. Katı fazda maddeyi oluşturan moleküllerin birbirleri ile olan etkileşimleri en yüksek düzeydedir. Bu fazda maddeyi oluşturan moleküller kristal yapı formundadır ve yukarıda bahsedilen etkileşmelerin birçoğuna sahip olabilirler. Ötelenme ve dönü hareketleri tamamen engellenmiş olduğundan, bu fazda molekülün çekirdek hareketleri yalnızca titreşimlerden oluşmaktadır. Sıvı fazda moleküller

arasındaki etkileşimler katı fazdakine kıyasla daha az olmakla birlikte dikkate değer düzeydedir. Bu fazda molekül karmaşık bir ötelenme hareketine sahiptir ve, dönü hareketleri kısmen veya tamamen engellenmiş durumdadır. Molekülün ortamdaki diğer moleküller ile en az düzeyde etkileşim içinde olduğu durum gaz fazıdır. Gaz fazdaki bir molekül pratik olarak serbest molekül olarak kabul edilir. Molekül gaz fazında titreşim, dönü ve ötelenme serbestliklerinin tümünü gerçekleştirebilir.

3.5.1. Born-Oppenheimer Yaklaşıklığı

Elektronların çekirdeklere kıyasla çok küçük bir kütle ve buna bağlı olarak da çok daha büyük hızlara sahip olmaları nedeniyle, elektronların hareketine nazaran çekirdekler hareketsiz kabul edilebilir ve çekirdekler arası uzaklık sabit bir parametre şeklinde kullanılarak serbest haldeki molekülün elektronik enerjisi çekirdekler arası uzaklıkların bir fonksiyonu olarak, ancak çekirdeklerin hareketlerinden bağımsız biçimde ifade edilebilir. **Born-Oppenheimer yaklaşıklığı** olarak bilinen bu yaklaşım çekirdeklere ve elektronlara ait enerjilerin birbirinden bağımsız olarak hesaplanabilmesine olanak tanımaktadır. Bu yaklaşım çerçevesinde serbest haldeki bir molekülün toplam enerjisini belirlemek için (3.5.1.1) ifadesi ile verilen Hamilton enerji işlemcisi kullanılabilir.

$$H_{\text{serbest molekül}} = H_{\text{elektronik}} + H_{\text{çekirdek}} \quad (3.5.1.1)$$

Molekülün çekirdek hareketleri dönü, ötelenme ve titreşimlerden oluşmaktadır. Bu hareket modları içinde ötelenme hareketi sürekli enerji değerlerini alabilirken, titreşim ve dönü modlarına ait enerjiler kesikli değerler almaktadır. Çekirdeklerin hareketiyle ilişkili olan Hamilton enerji işlemcisi $H_{\text{çekirdek}}$ titreşim, dönü ve ötelenme modlarına karşılık gelen enerjilerin elde edilmesinde kullanılır. Bir molekül sistemini tanımlayan dalga fonksiyonu, molekülü oluşturan atom çekirdekleri ve elektronların herbirisi için verilen dalga fonksiyonlarını içerecek özellikte olmalıdır. Uygun dalga fonksiyonu, Born-Oppenheimer yaklaşıklığı ile ilişkili olarak (3.5.1.2) ifadesiyle verildiği gibi,

çekirdeklere ve elektronlara ait toplam dalga fonksiyonlarının bir çarpımı biçiminde verilebilir.

$$\Psi_{\text{serbest molekül}} = \Psi_{\text{elektronik}} \Psi_{\text{çekirdek}} \quad (3.5.1.2)$$

Bir molekülün çekirdeklerine ait hareket serbestlikleri dönü, ötelenme ve titreşim modlarından oluşmaktadır. Bu üç ayrı hareket biçimi için birer dalga fonksiyonu verilebilir. Molekülün kütle merkezi hareketini referans olarak sıfır kabul edilerek, çekirdeklere ait toplam dalga fonksiyonu, kuvantize enerji düzeylerine sahip titreşim ve dönü modlarına ait dalga fonksiyonlarının çarpımı biçiminde yazılabilir ve buna bağlı olarak da, molekülün dalga fonksiyonunu en genel biçimiyle (3.5.1.3) ifâdesi ile tanımlanabilir.

$$\Psi_{\text{serbest molekül}} = \Psi_{\text{elektronik}} \Psi_{\text{titreşim}} \Psi_{\text{dönü}} \quad (3.5.1.3)$$

Gerçekte elektronik, titreşim ve dönü modları etkileşim içindedirler, ancak bu modlara ait enerjiler arasında mertebeye oldukça büyük farkların bulunması, aralarındaki etkileşmenin de çok küçük değerlerde olmasına neden olmaktadır. Bu durumda, titreşim ve dönü modları için verilen dalga fonksiyonları bağımsız olarak kabul edilebilir ve molekülün toplam dalga fonksiyonu (3.5.1.3) ifâdesinde olduğu gibi elektronik, titreşim ve dönü dalga fonksiyonlarının çarpımı formunda verilebilir.

Serbest bir molekülün kesikli değerler alabilen toplam enerjisi, sahip olduğu toplam hamilton enerji işlemcisi dalga fonksiyonuna uygulanarak elde edilen, (3.5.1.4) ifâdesi ile verilen Schrödinger dalga denkleminin çözümü ile hesaplanabilir.

$$H_{\text{serbest molekül}} \Psi_{\text{serbest molekül}} = E_{\text{serbest molekül}} \Psi_{\text{serbest molekül}} \quad (3.5.1.4)$$

Bu genel ifâdede (3.5.1.1) ve (3.5.1.3) bağıntıları yerine koyularak, molekül sisteminin toplam enerjisi (3.5.1.5) ifâdesi ile verilebilir.

$$E_{\text{serbest molekül}} = E_{\text{elektronik}} + E_{\text{titreşim}} + E_{\text{dönü}} \quad (3.5.1.5)$$

(3.5.1.5) bağıntısı elektronik, titreşim ve dönü enerjilerinin birbirlerinden bağımsız biçimde, yaklaşık olarak hesaplanabileceğini belirtir. Atom ve molekül sistemleri içindeki elektronların sahip oldukları enerji değerlerinin ve buna bağlı olarak da, molekülün elektronik enerjisinin kuantum mekaniksel görüş altında hesaplanması zorunludur.

3.6.BİR MOLEKÜLÜN ELEKTRONİK ENERJİSİ [22, 23, 24]

Çözümün kolaylaştırılması amacı ile, ince yapı ve aşırı ince yapı etkileşme terimleri ihmal edilerek, bir molekülün elektronik Hamilton enerji işlemcisi (3.6.1) bağıntısıyla verilebilir.

$$H_{\text{elektronik}} = T_e + V_{\text{çe}} + V_{\text{ee}} \quad (3.6.1)$$

Çekirdek hamiltonian
(core hamiltonian)
Elektronlar arası
etkileşme terimi

M.K.S. birim sisteminde, (3.6.1) bağıntısı (3.6.2) bağıntısına dönüşür.

$$H_e(R, r) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_I^N \frac{Z_I \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ii}} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3.6.2)$$

Çekirdek hamiltonian
(core hamiltonian)
Elektronlar arası
Etkileşme terimi

Bu ifâdede n molekülün sahip olduğu toplam elektron sayısını, N moleküldeki çekirdek sayısını, Z_I moleküldeki I 'nci çekirdeğin atom numarasını, e elektronun yükünü, m_e elektronun kütesini temsil etmektedir. Elektronik Hamilton işlemcisini çekirdek Hamilton terimi ve elektronlar arası etkileşme potansiyel enerji terimi olarak iki kısma ayırabiliriz. Çekirdek Hamilton terimi birbirleriyle hiç etkileşmeyen n tane elektrondan oluşmuş olan ideal bir kuantum mekaniksel sistemi tanımlar ve bu sistemde elektron dağılımının şekli tek elektronlu bir sistem olan hidrojen atomundakine benzer biçimde küresel simetriye sahiptir. Bir molekülün sahip olabileceği kuantize elektronik enerji değerleri, (3.6.2) ifâdesi ile verilen elektronik Hamilton enerji işlemcisi, molekülün

elektronik dalga fonksiyonuna uygulanarak elde edilen, (3.6.3) bağıntısıyla verilen zamandan bağımsız Schrödinger dalga denklemi çözülerek hesaplanabilir. Elektronlar arası etkileşme potansiyel enerji teriminin varlığı küresel simetrik yük dağılımının belirli ölçüde bozulmasına neden olur. Bu durum, Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılması durumunda bile, yalnızca tek elektronlu molekül sistemleri için çözümü mümkün olabilen Schrödinger dalga denklemi'nin çok elektronlu sistemlerde çözümü için başka yaklaşımların yapılmasını da gerektirir.

$$H_e(R, r) \Psi_e(R, r) = E_e(R) \cdot \Psi_e(R, r) \quad (3.6.3)$$

Bu ifade içinde verilen $E_e(R)$ terimi çekirdekler arası uzaklığın bir fonksiyonu olarak molekülün elektronik enerjisini temsil etmektedir. Bir molekülün $E_e(R)$ terimi ile verilen elektronik enerji öz değerlerinin gerçek değerlerine yakın olarak hesaplanabilmesi, öncelikle molekülün elektronik dalga fonksiyonunun en doğru biçimde tanımını gerektirmektedir. Bir molekülün elektronik dalga fonksiyonunu tanımlama yönündeki ilk yaklaşım “**Valans band teorisi**” olmuştur. Bu yöntem içindeki yetersizlikler daha sonrasında geliştirilen **LCAO-MO** moleküler orbital yöntemi ile büyük ölçüde giderilmiştir.

3.7. LCAO-MO (LINEAR COMBINATIONS OF ATOMIC ORBITALS-Molecular Orbitals) YÖNTEMİ [22]

Moleküler Orbital Teori (MOT), valens bandı teorisinin geliştirildiği yıllarda (1927) **Friedrich Hund, Robert Mulliken, John C. Slater** ve **John Edwards Lennard-Jones**' un çabalarıyla oluşturulmuştur. MOT' nin asıl adı “**Hund-Mulliken Teorisi**” idi. “**Orbital**” kelimesi Mulliken tarafından 1932’de ortaya atıldı. 1933’te bu teorisin geçerliliği kabul edilmiştir. Alman fizikçi ve fizikokimyacı **Erich Hückel**’e göre MOT nin ilk defa kullanılması Lennard-Jones’un 1929 daki makalesi ile olmuştur. 1938’de Charles Coulson, bir moleküler orbitalin dalga fonksiyonunu H₂ molekülü için hesaplamayı başarmıştır. Bu yöntemde molekül bir bütün olarak düşünülür ve atomik orbitallerin kullanılması ile moleküler orbitaller ve moleküler enerji seviyeleri hesaplanır. Bir molekülde bulunan çekirdekler birbirlerinden çok uzak mesâfelerde iseler, kovalent bağı oluşturan elektronlar atomik orbitallerde bulunurlar. Bu nedenle bu yöntemde molekülün dalga fonksiyonu, kendisini oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının toplamı olarak yazılır (**Atomik Orbitallerin Lineer Kombinasyonu**). ϕ ; atomik orbitalleri ve ψ de; molekül orbitallerini göstermek üzere; atomik orbitallerin lineer kombinasyonları; $\psi = \sum_r c_r \phi_r$ şeklinde yazılırlar.

Moleküldeki her bir elektron için moleküler dalga fonksiyonu (tek elektron spin-orbital fonksiyonu) moleküldeki tüm atomik orbitallerin katkısını ve elektronun spin durumunu içerecek özelliktedir. Molekülün toplam elektronik dalga fonksiyonunu (3.7.1) bağıntısıyla verilen tek elektron spin-orbital moleküler dalga fonksiyonlarından oluşturulur.

$$\phi^\alpha(x, r) = \phi(r) \cdot \alpha(\uparrow) \quad \text{ve} \quad \phi^\beta(x, r) = \phi(r) \cdot \beta(\downarrow) \quad (3.7.1)$$

Bu bağıntıda verilen $\phi(r)$ terimi elektronun yer değiştirme vektörünün bir fonksiyonu olan tek elektron molekül orbital fonksiyonudur. Bir elektronun spin durumu, spin açısal momentum vektörünün yönelimi ile ilişkili olarak yukarı veya aşağı yönelimli biçimde tanımlanır. Yukarı yönelimli spine sahip olan bir elektronun spin hareketi ile ilişkili dalga fonksiyonu $\alpha(\uparrow)$, aşağı yönelimli olanınki ise $\beta(\downarrow)$ ile verilmektedir.

Tek elektron orbital moleküler dalga fonksiyonlarını moleküldeki atomların orbital dalga fonksiyonlarının bir lineer toplamı şeklinde ifade edilmesi (Linear Combination

of Atomic Orbitals) **LCAO-MO** yöntemi olarak tanımlanır. Bu tanım moleküldeki bir elektronun tek elektron orbital moleküler dalga fonksiyonunun, moleküldeki atomların orbital fonksiyonlarının belirli oranda katkılarıyla oluşturulacağı anlamına gelmektedir. Buna göre moleküldeki i numaralı bir elektronun tek elektron moleküler orbital fonksiyonu LCAO-MO yaklaşımı ile (3.7.2) bağıntıyla verilmektedir.

$$\phi_i = \sum_k c_{ik} \psi_k \quad (3.7.2)$$

Bu ifâdede verilen ψ_k terimi k 'inci atomik orbital fonksiyonunu temsil etmektedir. c_{ik} terimi ϕ_i (i 'inci elektronun tek elektron moleküler orbital dalga fonksiyonu) üzerinde ψ_k nin katkısını temsil etmektedir. Tek elektron spin-orbital moleküler dalga fonksiyonlarının iyi bir biçimde tanımlanması molekülün toplam elektronik dalga fonksiyonunun en iyi biçimde tanımlanması açısından çok önemlidir. Bu nedenle öncelikle ψ_k atomik orbital dalga fonksiyonlarının etkili bir biçimde tanımlanması zorunludur. Bu noktada iki tercih bulunmaktadır. Tercihlerden biri, ψ_k fonksiyonlarını Slater tipi atomik orbital (**STO**) fonksiyonlarıyla oluşturmak, diğeri ise, ψ_k primitif Gaussian baz fonksiyonlarının bir lineer toplamı şeklinde oluşturulan Gaussian tipi orbital (**GTO**) fonksiyonları ile oluşturmaktır. Her iki yaklaşımda avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Atomik orbital fonksiyonlarının moleküldeki bir elektrona ait tek elektron molekül orbital dalga fonksiyonuna katkı oranını temsil eden c_{ik} katsayılarını elde etmek için “**Varyasyon Yöntemi**” kullanılır. Molekülün antisimetrik özelliğe sahip olan toplam elektronik dalga fonksiyonu LCAO-MO yaklaşımı ile tanımlanan tek elektron spin-orbital fonksiyonlarının çarpımından oluşmaktadır. N tane elektrona sahip olan bir molekülün toplam elektronik dalga fonksiyonu Slater determinanı formunda (3.7.3) bağıntısı ile verilmektedir.

$$\Psi_e = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1^\alpha(1) & \phi_1^\beta(1) & \phi_2^\alpha(1) & \phi_2^\beta(1) & \dots & \phi_{N/2}^\alpha(1) & \phi_{N/2}^\beta(1) \\ \phi_1^\alpha(2) & \phi_1^\beta(2) & \phi_2^\alpha(2) & \phi_2^\beta(2) & \dots & \phi_{N/2}^\alpha(2) & \phi_{N/2}^\beta(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1^\alpha(N) & \phi_1^\beta(N) & \dots & \dots & \dots & \phi_{N/2}^\alpha(N) & \phi_{N/2}^\beta(N) \end{vmatrix} \quad (3.7.3)$$

Spin-orbital dalga fonksiyonları normalize edilmiştir, ancak aralarında bir diklik bağıntısı yoktur. “N” tek elektron spin-orbital dalga fonksiyonu sayısını veya elektron sayısını gösteriyor. Molekülün sahip olacağı tek elektron orbital fonksiyonu sayısı N/2 tane olacaktır. LCAO-MO yaklaşımı günümüzde molekül sistemleri için kullanılan modern elektronik yapı hesaplama yöntemleri için bir temel oluşturmakta ve bu yaklaşım çerçevesinde molekülün toplam elektronik dalga fonksiyonu üzerinde yapılan iyileştirme çalışmaları, molekül sistemlerinin elektronik enerjilerinin gerçeğe çok daha yakın olarak hesaplanmasına olanak vermektedir.

3.8. BAZ SETLERİ (Temel Kümeler) [22, 23, 24]

Moleküler hesaplamalarda bir molekül için molekül orbitallerinin hesaplanması çok büyük önem taşır. Eğer molekül orbitalleri hesaplanabilirse, molekülün enerjisi, elektron yoğunluğu, elektrostatik potansiyeli ve titreşim dalga sayıları ile ilgili birçok bilgi elde edilebilir. Baz kümesi, bir moleküldeki moleküler yörüngelerin matematiksel bir gösterimidir. Her elektronu belirli bir bölgeye sınırlandırır. Temel kümeler genişledikçe, elektronlar üzerindeki kısıtlamalar azalır, dolayısıyla moleküler orbitaller gerçek değerlerine daha fazla yaklaşırlar. Baz fonksiyonları, Gaussian fonksiyonlarının kombinasyonlarından oluşmuşlardır ve “**Sıkıştırılmış Baz Fonksiyonları**” olarak adlandırılırlar. Bunları oluşturan Gaussian fonksiyonlarına da “**Primitifler (İlkel Fonksiyonlar)**” adı verilmiştir. Eğer baz fonksiyonu tek bir Gaussian fonksiyonundan oluşmuşsa buna da “**Sıkıştırılmış Baz Fonksiyonu**” denilmektedir. Primitif Gaussian fonksiyonlarının genel formu şu şekildedir:

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

Burada; i, j, k birer pozitif tamsayı ve α pozitif bir katsayıdır. (x_c, y_c, z_c) kullanılan koordinat sisteminin merkezinin koordinatlarıdır ve (x_1, y_1, z_1) ise elektronun kartezyen koordinatlarıdır. Eğer $i + j + k = 0$ ise; kullanılan Gaussian fonksiyonu; “**s tipi**”; $i + j + k = 1$ ise “**p tipi**”, bu toplam 3 ise “**f tipi**” olarak adlandırılır.

Temel molekül orbital fonksiyonları **STO (Slater Tipi Orbitaller)** ve **GTO (Gaussian Tipi Orbitaller)** orbitalleridir. STO' ler kullanıldığında hassas sonuçlara yaklaşılr, GTO' ler kullanıldığında ise daha az zamanda daha az hassas sonuçlar elde edilir. Baz kümeleri iki grupta toplanır:

1-) **En düşük seviyeli baz kümeleri**

2-) **Genişletilmiş baz kümeleri**

En düşük seviyeli baz kümeleri molekül orbitallerinin özelliklerini çok basit düzeyde tanımlarlarken, **genişletilmiş baz kümeleri** bu orbitalleri daha detaylı biçimde tanımlarlar. Baz kümeleri ilk olarak **J.C. Slater** tarafından geliştirilmiştir. Bir baz kümesi için genel ifade şu şekildedir:

$$\text{Baz fonksiyonu} = N e^{(-\alpha r)}$$

Burada N, Normalizasyon sâbiti; α , orbital katsayısı ve r' de Å cinsinden yarıçapı tanımlamaktadırlar.

Yukarıdaki ifade STO eşitliği olarak şu şekilde verilir:

$$\text{STO} = \frac{\zeta^3}{\sqrt{\pi}} e^{(-\zeta r)}$$

GTO eşitliği ise şu şekildedir:

$$\text{GTO} = \frac{2\chi}{\pi^{0.75}} e^{-(\chi r^2)}$$

STO-NG şeklindeki tüm baz kümelerinin (N: STO leri oluşturmak üzere kullanılan GTO sayısını belirtir) en düşük seviyeli baz kümeleri oldukları farz edilir. Genişletilmiş baz kümeleri moleküler yük dağılımlarının şeklini ve büyüklüğünü de hesaba katar.

- 1-) Double-Zeta, Triple Zeta, Quadruple Zeta (İkili Zeta, Üçlü Zeta, Dörtlü Zeta)
- 2-) Split-Valence (Değerlik elektronları ayrı tutulmuş)
- 3-) Polarized Sets (Polarize Kümeler)
- 4-) Diffuse Sets (Dağınıklık (Büyüklik-Yayıma) Kümeleri)

3.8.1. Double-Zeta, Triple Zeta, Quadruple Zeta (İkili Zeta, Üçlü Zeta, Dörtlü Zeta) baz kümeleri

Düşük seviyeli baz kümeleri tüm orbitalleri aynı şekilli gibi değerlendirir, fakat bu gerçek değildir. Bu çoklu Zeta baz kümeleri ise her orbitalin ayrı ayrı ele alınmasına imkan verdiği için önemlidir. Böylece her bir orbitalin daha hassas olarak ifade edilebilmesi sağlanır. Bunun için her orbital iki adet STO nun toplamı şeklinde ifade edilir. Bu iki denklemin de ζ dışında formu aynıdır. Burada ζ ; orbitalin büyüklüğünü (yayılmaması-diffuse) belirtir. Örnek olarak 2s orbitali verilebilir: (d: Her bir STO orbitalinden kaçının son orbitale dâhil edileceğini belirten bir sabittir.)

$$\Phi_{2s}(r) = \underbrace{\Phi_{2s}^{STO}(r, \zeta_1)}_{\text{STO 1}} + \underbrace{d\Phi_{2s}^{STO}(r, \zeta_2)}_{\text{Sabit}} + \underbrace{\Phi_{2s}^{STO}(r, \zeta_2)}_{\text{STO 2}}$$

Bu örnekte, her bir STO ζ değerleri farklı olduğundan, farklı büyüklükteki bir orbitali temsil eder. Böylece bu lineer kombinasyon atomik orbitali oluşturur. Üçlü ve dörtlü zeta baz kümeleri de benzer şekilde ele alınırlar.

3.8.2. Split Valence (Değerlik elektronları ayrı tutulmuş) Baz Kümeleri

Her bir orbital için İkili zeta hesaplamak çok zaman gerektirir. Bunun yerine ikil zeta hesapları sadece değerlik orbitalleri için yapılmaktadır. İç kabuk elektronları hesaplamalarda çok hayati olamamalarından dolayı bir tek STO cinsinden tanımlanırlar. Örnekler şu şekildedir: 3-21G, 4-31G ve 6-31G v.b. 3-21G için; “3” sayısı, iç kabuk orbitalin tanımlamak için 3 adet Gaussian fonksiyonunun toplandığını, “2” sayısı, ikili zetanın (değerlik orbitali) ilk STO ini 2 adet Gaussian fonksiyonunun oluşturduğunu ve

“1” sayısı ise ikili zetanın ikinci STO ini 1 adet Gaussian fonksiyonunun oluşturduğunu belirtir. Bu örnekte, iç kabuk orbitali için 3 tane Gaussian, değerlik orbitalinin ilk STO için 2 tane Gaussian ve ikinci STO için 1 tane Gaussian fonksiyonunun kullanıldığını belirtilmektedir.

3.8.3. Polarize (Kutuplanmış) Baz Kümeleri

Atomlar bir araya gelirken yük dağılımları bir kutuplanma etkisine sebep olur ve bunun sonucunda da atomik orbitallerin şekillerinde de bozulmalar oluşur. Baz kümesinin sonundaki “*” işareti p orbitalleri için kutuplaşmanın da hesaba katıldığını belirtir. “**” işareti ise hem p hem de s orbitalleri için kutuplaşmanın hesaplara dâhil edildiği anlamına gelir.

3.8.4. Diffuse baz kümeleri (dağınık-yayılmış baz kümeleri)

Elektronların çekirdekten daha uzakta yer aldığı ve buna bağlı olarak atomik orbitallerin daha geniş bir uzay bölgesini kapladığı sistemlerde yalnızca sıkıştırılmış baz kümelerinin kullanılması yeterli olmamaktadır. Moleküler bağa iştirak etmemiş elektron çiftleri içeren moleküller, anyonlar, büyük negatif yüke sahip olan diğer sistemler, uyarılmış seviyedeki sistemler ve düşük iyonizasyon potansiyeline sahip sistemlerde bu yetersizlik görülmektedir. Böyle durumlarda atomik orbitallerin tanımlanmasında kullanılan sıkıştırılmış yapıdaki baz setine diffuse özelliğe sahip pirimitif Gaussian fonksiyonları ilave edilerek, orbitallerin uzayda daha geniş bölgelere yayılmalarına olanak tanınmaktadır. Baz kümelerine diffuse (dağınıklık) fonksiyonlarının dâhil edilmesi “+” veya “++” işaretleriyle temsil edilir. “+” işareti **hidrojen atomu dışında kalan ağır atomlar için diffuse fonksiyonlarının kümeye dâhil edildiğini (yani p orbitallerinin dâhil edildiğini)**, “++” işareti ise, **hem ağır atomlar için hem de hidrojen atomu için diffuse fonksiyonlarının kümeye dâhil edildiğini (hem s hem de p orbitallerinin dâhil edildiğini)** gösterir. Örnek olarak 6-31+G ve 6-31++G baz kümeleri verilebilir. 6-31++G(d,p), 6-31+G(d)...vb).

3.9.GÜNCEL ELEKTRONİK YAPI HESAPLAMA YÖNTEMLERİ VE GAUSSIAN PROGRAMI İLE ELEKTRONİK YAPI HESAPLAMALARI [25, 26]

Çok elektronlu molekül sistemlerinin yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla kullanılan elektronik yapı hesaplama yöntemlerinin ortak özelliği, LCAO-MO metodunu kullanarak Shrödinger dalga denklemini yaklaşık bir yöntemle çözmeyi amaçlamalarıdır. Çok elektronlu bir molekül sisteminin elektronik enerjisini hesaplama işlemindeki en önemli güçlük, anlık elektron–elektron etkileşmeleri ile ilişkili olan iki elektron integrallerinin hesaplanmasıdır. Günümüzde kullanılan elektronik yapı hesaplama metodlarını birbirlerinden ayıran en önemli farklılık, doğrudan çözümü olanaksız olan iki elektron integrallerini ele alış biçimlerinde gözlenmektedir. İki elektron intagrallerini ele alış şekline göre elektronik yapı yöntemleri Ab-initio ve Semi-empirik yöntemler olarak iki ana gruba ayrılır. Gaussian program paketi güncel ab-initio ve semi empirik yöntemlerin bir çoğunu içeren bir pakettir.

3.9.1. Semi- Empirik (Yarı Deneysel) Yöntemler

Elektronik yapı yöntemlerinden biri olan semi empirik yöntemler, moleküle ait Shrödinger dalga denkleminin çözümünde karşılaşılan en önemli zorluklardan birisi olan elektron–elektron etkileşmelerine ait iki elektron integrallerini hesaplamazlar. Bu integral ifâdeleri için, inceleme konusu olan moleküle benzer elektronik yapıdaki moleküllerden, deneysel olarak elde edilen bilgilerden oluşturulmuş parametreleri kullanırlar. Bir başka deyişle semi-empirik metotlar Shrödinger dalga denklemini deney verilerinden türetilen parametreleri içeren ve çözümü daha kolay olan bir form'a dönüştürerek çözerler. Farklı semi empirik metotlar, büyük ölçüde kullandıkları farklı parametre setleri ile karakterize edilirler. Semi empirik yöntemler içinde en yaygın olarak kullanılanları ZDO, CNDO, CNDO/2, CNDO/S, INDO, AM1, PM3, MNDO, MNDO/3 olarak sıralanabilir. Bu semi empirik hesaplama metotları, özellikle "Ab-initio" hesaplama metotlarının çözüm üretmekte yeterli olmadığı, biyolojik makro moleküller üzerinde yapılacak hesaplamalarda deney verileri ile uyumlu ve oldukça hızlı hesaplamalar gerçekleştirebilmeleri açısından avantajlıdır. Buna karşılık, açık kabuklarında d tipi ve daha üst derecede valans orbitaline sahip olan ağır atomların yer aldığı moleküllerde kullanılamazlar.

3.9.2. Ab-Initio Yöntemler [13, 23, 24, 25]

Ab-initio yöntemler Schrödinger dalga denkleminin herhangi bir deneysel parametre kullanmadan yaklaşık bir çözümünü gerçekleştirirler. Yaklaşım biçimlerine göre ab-initio yöntemleri çeşitlilik kazanırlar. Hartree ve Fock tarafından verilen SCF (**Self Consistent Field-Öz Uyumlu Alan**) teorisi ab-initio yöntemlerinin ilk temsilcisi ve bugün kullanılan çok sayıda ab-initio yöntemine temel oluşturan yöntemdir. Hartree tarafından ortaya atılmıştır. Fakat Hartree elektronların yer değişimini dikkate almamış, Fock bunu da dikkate alarak yöntemi daha da geliştirmiştir. Bu sebepten Fock tarafından geliştirilmiş olan Hartree yöntemi "**Hartree-Fock Yöntemi**" olarak bilinmektedir.

3.9.2.1. *Hartree-Fock Yöntemi*

Bu yöntemde, molekül içindeki her bir elektronun kendisinin dışında kalan diğer elektronlar ve çekirdeklerin oluşturacağı ortalama bir potansiyel alan içinde hareket edeceği kabul edilir. N elektrona sahip bir sistemde her elektronu bağımsız kabul edip; bir elektronun, çekirdek ve durgun sayılan diğer (N-1) elektronun ortalama potansiyel altında hareket ettiği varsayılır. Bu elektronun, içinde bulunduğu ortalama $U(r)$ potansiyel enerjisine "**bağımsız parçacık potansiyel enerjisi**" denir. Her bir elektron özdeş bir $U(r)$ potansiyelini görür. Bu potansiyel enerji bulunarak, $U(r)$ ile Schrödinger denklemi çözülüp her elektronun enerji ve dalga fonksiyonu bulunabilir.

Çok elektronlu atomun dalga fonksiyonu, tek elektronların birbiri ile etkileşmediği kabul edilerek bunların hal fonksiyonlarından oluşturulur. Bu şekilde oluşturulan fonksiyonların yardımı ile **sıfıncı yaklaşımda**, her elektrona etkiyen potansiyel hesaplanır. **Birinci yaklaşımda**; bulunan bu potansiyel bilinen sayılıp, her elektron için Schrödinger denklemi çözülerek bunlar için dalga fonksiyonları bulunur. **Sonraki yaklaşımda** önceki basamakta geliştirilmiş bu hal fonksiyonlarının yardımı ile düzeltilmiş yeni potansiyel bulunur. Bundan sonraki yaklaşımda bulunan son potansiyel bilinen kabul edilerek her elektron için Schrödinger denklemi çözülür ve bunlar için uygun yeni dalga fonksiyonları bulunur. Bu işlemler ardarda devam ettirilir. Hassas çözüme yaklaştıkça ard arda yaklaşımlardan bulunan hal fonksiyonları arasındaki fark giderek azalır ve her basamakta düzelme oluşur. Hassas çözüm bulunduğu sonuncu

3.9.2. Ab-Initio Yöntemler [13, 23, 24, 25]

Ab-initio yöntemler Schrödinger dalga denkleminin herhangi bir deneysel parametre kullanmadan yaklaşık bir çözümünü gerçekleştirirler. Yaklaşım biçimlerine göre ab-initio yöntemleri çeşitlilik kazanırlar. Hartree ve Fock tarafından verilen **SCF (Self Consistent Field-Öz Uyumlu Alan)** teorisi ab-initio yöntemlerinin ilk temsilcisi ve bugün kullanılan çok sayıda ab-initio yöntemine temel oluşturan yöntemdir. Hartree tarafından ortaya atılmıştır. Fakat Hartree elektronların yer değişimini dikkate almamış, Fock bunu da dikkate alarak yöntemi daha da geliştirmiştir. Bu sebepten Fock tarafından geliştirilmiş olan Hartree yöntemi "**Hartree-Fock Yöntemi**" olarak bilinmektedir.

3.9.2.1. *Hartree-Fock Yöntemi*

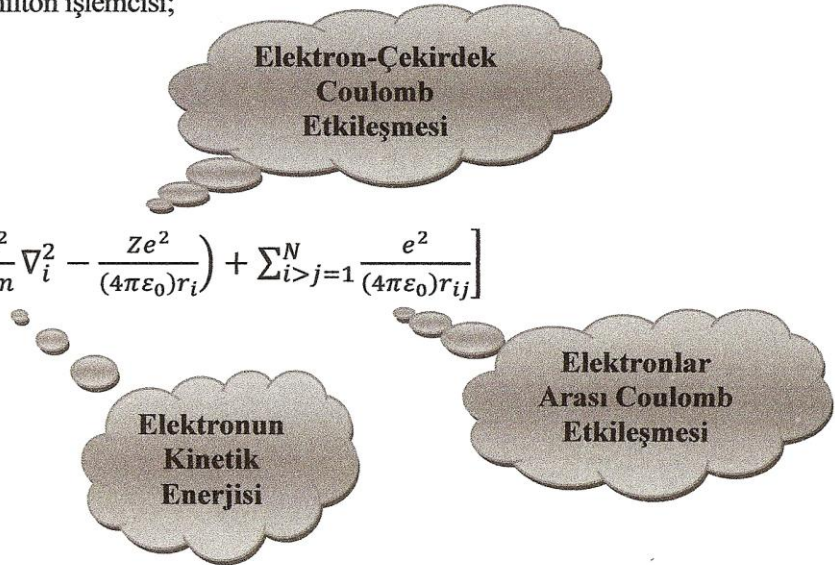
Bu yöntemde, molekül içindeki her bir elektronun kendisinin dışında kalan diğer elektronlar ve çekirdeklerin oluşturacağı ortalama bir potansiyel alan içinde hareket edeceği kabul edilir. N elektrona sahip bir sistemde her elektronu bağımsız kabul edip; bir elektronun, çekirdek ve durgun sayılan diğer (N-1) elektronun ortalama potansiyel altında hareket ettiği varsayılır. Bu elektronun, içinde bulunduğu ortalama $U(r)$ potansiyel enerjisine "**bağımsız parçacık potansiyel enerjisi**" denir. Her bir elektron özdeş bir $U(r)$ potansiyelini görür. Bu potansiyel enerji bulunarak, $U(r)$ ile Schrödinger denklemi çözülüp her elektronun enerji ve dalga fonksiyonu bulunabilir.

Çok elektronlu atomun dalga fonksiyonu, tek elektronların birbiri ile etkileşmediği kabul edilerek bunların hal fonksiyonlarından oluşturulur. Bu şekilde oluşturulan fonksiyonların yardımı ile **sıfıncı yaklaşımda**, her elektrona etkiyen potansiyel hesaplanır. **Birinci yaklaşımda**; bulunan bu potansiyel bilinen sayılıp, her elektron için Schrödinger denklemi çözülerek bunlar için dalga fonksiyonları bulunur. **Sonraki yaklaşımda** önceki basamakta geliştirilmiş bu hal fonksiyonlarının yardımı ile düzeltilmiş yeni potansiyel bulunur. Bundan sonraki yaklaşımda bulunan son potansiyel bilinen kabul edilerek her elektron için Schrödinger denklemi çözülür ve bunlar için uygun yeni dalga fonksiyonları bulunur. Bu işlemler ardarda devam ettirilir. Hassas çözüme yaklaştıkça ard arda yaklaşımlardan bulunan hal fonksiyonları arasındaki fark giderek azalır ve her basamakta düzelme oluşur. Hassas çözüm bulunduğu sonuncu

hal fonksiyonları bundan önceki hal fonksiyonlarıyla sırasıyla üstüste gelir ve bundan sonra yapılan tüm çalışmalar aynı olan fonksiyonları verir. Yaklaşım basamaklarında hal fonksiyonları ve potansiyel enerjinin birbirlerini karşılıklı olarak düzeltmesi dolayısıyla bu yöntem “**Öz Uyumlu Alan Yöntemi**” olarak adlandırılmaktadır. İki veya daha fazla elektron söz konusu olduğunda Schrödinger Denklemi'nin tam çözümü mümkün değildir ve yaklaşık hesaplamalar yapılır. Çok elektronlu atomlar için tüm teorilerin başlangıç noktası “**bağımsız parçacık yaklaşıklığı**”dır.

N elektron için Hamilton işlemcisi;

$$H = \left[\sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_i} \right) + \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{ij}} \right]$$



şeklinde verilir.

N elektronlu atom için dalga fonksiyonu $\psi(q_1, q_2, \dots, q_N)$ ile verilir. Schrödinger denklemi, N elektronlu sistem için aşağıdaki gibidir:

$$H\psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \left[\sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_i} \right) + \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{ij}} \right] \psi(q_1, q_2, \dots, q_N)$$

$$= E\psi(q_1, q_2, \dots, q_N)$$

q_i : Radyal ve açısal kısmı birlikte ifade eder. Bu denklem elektronları birarada ifade eden $1/r_{ij}$ terimi nedeniyle değişkenlerine ayrılamaz. Oysa $U(r_i)$ potansiyeli N tane bir elektron denklemine ayrılabilir. Bu denklemler birbirinden bağımsız değildir. Çünkü i.

elektronun $U(r_i)$ potansiyel enerjisi geriye kalan (N-1) elektronun ve çekirdeğin yarattığı ortalama alana bağlıdır. Bu denklemi tek elektron için çözerken diğer elektronların da durumlarının bilinmesi gerekir. Hartree-Fock iterasyon yöntemi burada devreye girer. Hartree-Fock yönteminin yanısıra, “**Density Functional Theory (DFT)-Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi**”, “Configuration Interaction (CI)”, “Many Body Perturbation Theory (MPn)” ve “Coupled Cluster(CC)” yöntemleri ise elektron korelasyon etkisini de hesaplamalarına dahil eden elektronik yapı hesaplama yöntemlerinden bazılarıdır. Elektron korelasyon enerjisini hesaplamalarına dahil eden SCF yöntemleri “**Post (İleri) SCF yöntemleri**” olarak adlandırılır.

3.9.2.2. DFT Yöntemi (Density Functional Theory-Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi)

DFT yönteminin dayandığı temel fikir, moleküler sisteminin enerjisinin ve dalga fonksiyonun “**elektronların olasılık yoğunluğu**” terimleri cinsinden yazılabileceğidir. DFT yöntemi elektron korelasyon etkisini hesaplama işlemine değiş-tokuş ve korelasyon potansiyel enerji terimleri biçiminde dahil ederler. Değiş-tokuş ve korelasyon potansiyel enerji terimlerinin yazılış biçimlerine göre DFT yöntemleri çeşitlenir. Güncel DFT yöntemlerinden bazıları şunlardır:

BLYP : Becke'nin değiştokuş, Lee, Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyonlarından oluşan DFT hesaplama yöntemidir.

B3LYP : Becke'nin 3 parametrelili hibrit değiştokuş fonksiyonunun, Lee, Yang ve Parr tarafından verilen korelasyon fonksiyonu ile birleştirilmesi ile elde edilen DFT hesaplama yöntemidir.

B3PW91 : Becke nin 3 parametre hibrit değiştokuş fonksiyonu, Perdew ve Wang'ın korelasyon fonksiyonu ile oluşturulan bir DFT yöntemidir.

SVWN5 : Slater , Vosko, Wilk ve Nusair tarafından verilen lokal korelasyon fonksiyonunu içeren DFT yöntemidir.

DFT yönteminde elektronik enerji aşağıdaki Şekilde yazılmaktadır:

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (3.9.2.2.1)$$

E^T = Elektronların hareketinden doğan kinetik enerji terimi

E^V = Çekirdekler arasındaki itmeyi ve çekirdek-elektron arasındaki çekimi ifade eden potansiyel enerji terimi

E^J = Elektron-elektron itme terimini (elektron yoğunluğunun Coulomb etkileşme terimi)

E^{XC} = Geriye kalan elektron-elektron etkileşmelerini içeren terim (**eX**change-**C**orrelation-Değiş-tokuş ve Bağlantı)

Çekirdek-çekirdek itmesi dışındaki diğer terimler ρ elektron yoğunluğu cinsinden yazılmaktadır.

E^{XC} genelde iki kısma ayrılır. Bunlar; aynı spin etkileşmelerini gösteren “**Exchange**” ve zıt spin etkileşmelerini gösteren “**Correlation**” kısımlarıdır:

$$E^{XC} = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (3.9.2.2.2)$$

Bu ifadedeki tüm terimler ρ elektron yoğunluğunun fonksiyonlarıdır. Exchange ve correlation kısımları da ikiye ayrılır:

Local Fonksiyonlar: Yalnızca ρ ya bağlı olan fonksiyonlardır.

Gradient-corrected fonksiyonlar: hem ρ ya hem de $\nabla\rho$ ya bağlı olan fonksiyonlardır.

Bu bilgiler ışığında; DFT yöntemleri, bir korelasyon fonksiyonu ve bir exchange fonksiyonunun birleşmesiyle oluşmaktadır. Örneğin; B3LYP, **Becke**'nin 3 parametrelili (a_0 , a_x ve a_c) **exchange** (değiş-tokuş) fonksiyonunun, Lee, Yang ve Parr tarafından verilen **correlation** (korelasyon) fonksiyonu ile birleştirilmesi ile elde edilen DFT hesaplama yöntemidir:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a_0) E_X^{LDA} + a_0 E_X^{HF} + a_x \Delta E_X^{B88} + E_C^{LDA} + a_c \Delta E_C^{PW91} \quad (3.9.2.2.3)$$

$$\Delta E_X^{B88} = E_X^{GGA} - E_X^{LDA} \text{ (Becke'nin exchange fonksiyonuna gradyent düzeltmesi)}$$

$\Delta E_C^{PW91} = E_C^{GGA} - E_C^{LDA}$ (Perdew-Wang'in korelasyon fonksiyonuna yaptığı gradyent düzeltmesi) olmak üzere yukarıdaki eşitlikteki ilk 3 terim “**exchange**” kısmını ve son iki terim ise “**correlation**” kısmını içermektedir.

Burada $a_0 = 0.2$, $a_x = 0.72$ ve $a_c = 0.81$ bahsedilen **3 empirik parametre** olmak üzere; E_X^{GGA} ve E_C^{GGA} sırasıyla **“Becke'nin exchange fonksiyonu”** ve **“Lee, Yang, Parr'ın korelasyon fonksiyonu”** ve E_C^{LDA} ise Vosko, Wilk ve Nusair tarafından formülize edilmiş **“korelasyon fonksiyonu”** dir. 3. terimdeki parantez içi ΔE_X^{88} DFT yöntemleri kullanılarak yapılan hesaplama sonuçlarının, Hartree-Fock yöntemi ile yapılan hesap sonuçlarına göre deneysel değerlere daha yakın çıkmasının nedeni, burada belirtilen elektron-elektron etkileşmelerinin de hesaba dahil edilmesidir.

3.10. GAUSSIAN 98 PROGRAMI İLE ELEKTRONİK YAPI HESAPLANMASI

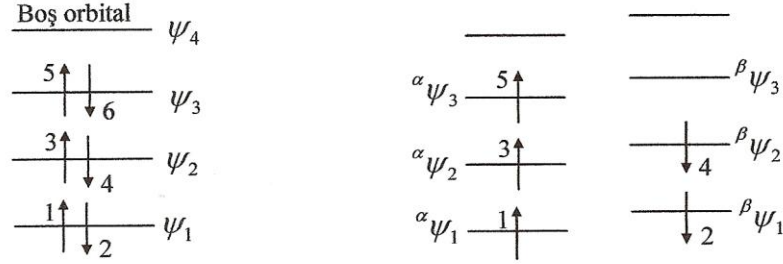
[25]

Gaussian 98 paket programı ile bir molekülün enerjisi, molekülün taban hal ve uyarılmış hallerine karşılık gelen geometrileri, titreşimsel spektrumları, IR ve Raman şiddetleri, manyetik özellikleri, moleküllerin birbirleriyle reaksiyon mekanizmaları modellenmektedir. Hesaplamaları; kullandığı ab initio yöntemler dışında, yarı empirik yöntemler de kullanarak gerçekleştirmektedir. Gaussian 98 ile birlikte hazır olarak programa dahil edilmiş **“Gauss View”** adlı program ise; bir molekülün 3 boyutlu tasarımını yaparak molekülün özelliklerinin görsel olarak tanımlanmasına ve bu değerler üzerinde değişiklik yapılabilmesine ve giriş dataları oluşturarak hesaplamaların başlatılmasına imkan veren bir programdır. Bu program aynı zamanda Gaussian 98 programı ile çalışılmış bir molekül için elde edilen sonuçların görselleştirilmesi ve Gaussian 98'de bir dizi hesaplamalar sonucu elde edilen titreşimsel dalga sayıları ve ilgili modların görsel olarak yorumlanmasında da yararlanılan bir programdır.

3.10.1. Spin Sınırlandırılmış ve Spin Sınırlandırılmamış Elektronik Dalga Fonksiyonu Tanımlamaları

Özellikle de spin özellikleri hesaplama açısından çok önemli bir farklılık yaratır. Toplam spin sayısı sıfır olan sistemler, **“Spin Restricted”** veya Türkçe karşılığı ile **“Spin sınırlandırılmış”** sistemler olarak tanımlanır. Bu sistemlerde elektronlar aynı orbital ile ilişkili yukarı yönlü ve aşağı yönlü spin orbitallerine çiftler halinde yerleşime zorlanırlar. Net spin sayısı sıfırdan büyük değer alan (elektron sayısı tekli değer alan) bir sistem üzerinde yapılacak olan bir elektronik yapı hesaplamasında spin sınırlandırma işlemi ortadan kalkar. İyonlar, anyonlar, uyarılmış durumdaki çok elektronlu sistemler spin sınırlandırılmamış sistemler sınıfında yer alırlar. **“Spin Unrestricted”** yâni **“Spin**

"sınırlandırılmamış" sistemlerde yukarı yönlü spine sahip olan elektronlar ve aşağı yönlü spine sahip olan elektronlar, tamamen iki ayrı grup olarak değerlendirilirler ve farklı orbitallere yerleşimleri izinlidir.



3.10.1.a) Spin sınırlandırılmış yerleşim

3.10.1.b) Spin sınırlandırılmamış yerleşim

Şekil 3.10.1 Elektronların tek elektron molekül orbitallerine yerleşiminde kullanılan spin sınırlandırılmış ve spin sınırlandırılmamış düzenleme.

Spin sınırlandırılmış (Restricted) sistemin alabileceği çokluk değeri 1'e karşılık gelirken, spin sınırlandırılmamış (Unrestricted) sistemin enerji düzeylerinin çokluğu ikili, üçlü veya daha üst çokluk değerlerine sahip olabilir. Spin sınırlandırılmamış sistemin dalga fonksiyonu, sistemin toplam spin açısai momentum işlemcisinin karesini ifade eden S^2 'nin bir öz fonksiyonudur. Spin sınırlandırılmamış tanımlama ile sistemin dalga fonksiyonunu tanımlamanın bazı dezavantajları bulunmaktadır. Bunlardan biri hesaplama sürecinin çok daha uzun olması, kullanılan yöntem üzerinde yeni düzenlemelerin yapılmasını gerektirmesi ve bir diğeri ise, α ve β spin orbitallerinin ayrı ayrı değerlendirilmesidir. Bunun yanında spin sınırlandırılmamış tanımlamanın getirdiği önemli bir avantaj vardır. Spin sınırlandırılmamış tanımlama ile hesaplanan elektronik enerji değeri, spin sınırlandırılmış tanımlama ile elde edilenden daha düşüktür ve daha kararlı bir yapıya işaret eder. Gerçekleştirilecek olan bir elektronik yapı hesaplamasında, hesaplama metodu önüne koyulan "R" harfi sınırlandırılmış, "U" harfi ise sınırlandırılmamış tanımlama biçimine işaret etmektedir. Örneğin bir molekül üzerinde B3LYP ile, spin sınırlandırılmış tanımlama kapsamındaki bir hesaplama **RB3LYP**, spin sınırlandırılmamış tanımlama kapsamındaki bir hesaplama ise **UB3LYP** ifadesi ile programa tanıtılır.

3.10.2. Molekülün En Kararlı Durumu İçin Geometrik Parametrelerin Hesaplanması

Bir molekül sisteminin en kararlı elektronik enerji durumuna karşılık gelen geometrik parametrelerinin belirlenmesi işlemi, Gaussian paket programı ile gerçekleştirilen en temel işlemdir. “**Geometri optimizasyonu**” olarak adlandırılan bu işlemde, molekülün çekirdekleri arasındaki uzaklıkların bir fonksiyonu olarak, kullanılan bir hesaplama metodu ve baz set çerçevesinde potansiyel enerji yüzeyi oluşturulur. Potansiyel enerji yüzeyinin en çukur noktası, molekülün en kararlı çekirdek konfigürasyonuna karşılık gelir. Bu noktaya molekülün “**durağan (stationary)**” noktası veya “**global minimum noktası**” adı verilir. Molekülün potansiyel enerji yüzeyinde başka kararlı noktalar da bulunur ancak bu noktalar molekülün en kararlı durumuna karşılık gelmeyen, “**eyer (saddle point) noktaları**” olarak tanımlanırlar. Bir molekülün seçilen bir konformasyonu için gerçekleştirilen bir geometri optimizasyonu sürecinde, molekülün elektronik enerjisi çekirdekler arası uzaklığın bir fonksiyonu olarak, her adımda hesaplanır. Seçilen konformasyon için en düşük enerji değerine ulaşıldığında döngüsel işlem son bulur. Bir geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen geometrik parametrelerin bir durağan noktaya mı, yoksa bir eyer noktasına mı ait olduğunu anlamamanın en kesin yolu, optimizasyon sonucunda elde edilen geometrik parametreler, kullanılan baz kümesi ve yöntem üzerinden bir titreşimsel dalga sayısı hesaplaması işlemini gerçekleştirmektir.

3.10.3. Molekölün En Kararlı Durumu İçin Titreşimsel Dalga Sayılarının Hesaplanması

Bir molekülün en düşük elektronik enerji durumuna karşılık gelen geometrik parametrelerini elde etmek amacıyla gerçekleştirilen geometri optimizasyonu işlemi, molekül için durağan noktanın belirlenmesini amaçlar. Gerçekleştirilen geometri optimizasyonu her zaman bir durağan noktanın elde edilmesi ile sonuçlanmayabilir. Durağan noktanın elde edildiği durumda, molekül üzerine etki eden tüm kuvvetler ve bu kuvvetlerin molekülün iç koordinatlarına göre 1'nci ve 2'nci dereceden türevleri sıfır değerini almaktadır. Durağan noktaya karşılık gelen geometrik parametreler ve bu geometrik parametrelerin elde edilmesi için kullanılan aynı yöntem ve aynı baz kümesi üzerinden gerçekleştirilen bir frekans hesaplaması işlemi ile molekülün temel titreşimsel dalga sayıları elde edilir. Elde edilen dalga sayılarının tamamı pozitif değer alır. Bir geometri optimizasyonu işlemi sonucunda bir durağan nokta değil de bir eyer noktasına ulaşılmış ise, bu duruma karşılık gelen geometrik parametreler, hesaplama yöntemi ve baz kümesi kullanılarak yapılacak olan bir hesaplama sonucunda temel titreşim dalga sayılarından en az bir tanesi negatif değer alır. Bu durum kullanılan geometrik parametrelerin bir durağan noktaya karşılık gelmediğini, ancak bir eyer noktasına ait olabileceğini gösterir.

3.11. MOLEKÜLER SİMETRİ VE GRUP TEORİ [26]

Bir cisme veya bir moleküle uygulandığında cismin veya molekülün görüntüsünde değişikliğe neden olmayan hareketlere “**Simetri İşlemleri**” denir. Tipik simetri işlemleri “**dönme**”, “**yansıma**” ve “**inversiyon-(bir simetri merkezine göre terslenme)**” dur. Her simetri işlemine karşılık olmak üzere nokta, çizgi ya da düzlem gibi bir “**simetri elemanı**” vardır.

- 1- “**E**” ile gösterilen “**denklik-özdeşlik işlemi**”, hiçbir işlemin yapılmayacağını belirtir. Buna karşılık gelen simetri elemanı cismin tamamıdır.
- 2- Molekülün “**n**” katlı bir eksen etrafında **n-kat dönme işlemi**”, “**C_n**” kadar yâni $360^\circ/n$ kadar dönmeyi ifade eder. Bir molekülün birçok dönme eksenini varsa, bunlardan en büyük **n** değerine sahip olanına “**moleküler eksen-en yüksek katlı dönü eksenini**” denir.
- 3- Molekülün görüntüsünü değiştirmeyen “**yansıma düzlemi (σ)**” temel dönme eksenini içine alabilir veya bu eksene dik olabilir. Yansıma düzlemi moleküler eksene paralel ise “**dikey (vertical)**” olarak adlandırılır ve “ **σ_v** ” ile gösterilir. **Diagonal** ayna düzlemleri dönme eksenlerini keser ancak içine almaz. Simetri düzlemi moleküler eksene dik olduğu durumlarda düzlem; “**yatay ayna düzlemi (horizontal)**” olarak adlandırılır ve “ **σ_h** ” ile gösterilir.
- 4- **İnversiyon (terslenme) (*i*)** işleminde, bir **simetri merkezi** ne göre moleküldeki her bir noktanın bu merkezden geçirilerek, merkeze aynı uzaklıkta ve aynı doğrultuda, ancak ilk konumuna göre merkezin diğer tarafındaki bir noktaya taşındığı kabul edilir. Bu durumda (**x, y, z**) **noktası** (**-x, -y, -z**) **noktasına** taşınmış olur.
- 5- “**n-katlı bir eksen etrafında n-katlı dönme ve yansıma işlemi**” ne karşılık gelen simetri elemanı ise, “**S_n**” olarak gösterilir ve iki ardışık dönüşümü içerir. Birincisi, “**C_n**”, yâni “**360°/n dönme işlemi**”, ikincisi ise “**eksene dik bir ayna düzleminde yansıtma**” işlemidir.

Tez çalışmasında incelenen moleküller için gerçekleştirilen geometri optimizasyonları sonucunda; 2ap, 3ap, 4ap ve acpz moleküllerinin serbest hallerindeyken, “Cs” nokta grubunda, bu moleküllerin su ile kompleks yapıları durumunda simetri özelliklerinin değişmesi sonucu “C₁” nokta grubunda buldukları tespit edilmiştir.

Tablo 3.11.1 C_s nokta grubu için karakter tablosu

C _s	E	σ _h	Lineer fonksiyonlar, Dönüler	Kuadratik fonksiyonlar	Kübik fonksiyonlar
A'	+1	+1	x, y, R _z	x ² , y ² , z ² , xy	xz ² , yz ² , x ² y, xy ² , x ³ , y ³
A''	+1	-1	z, R _x , R _y	yz, xz	x ³ , xyz, y ² z, x ² z

Tablo 3.11.2 C₁ nokta grubu için karakter tablosu

C ₁	E
A	+1

4. BULGULAR

“2-, 3-, 4-asetilpiridin (2-, 3- ve 4ap) molekülleri” ile bu moleküllerin su kompleksleri ve benzer moleküllerden “Asetilpirazin (acpz)” ile bu molekülün iki konformasyonunun su ile oluşturduğu komplekslerin en kararlı hallerinin (en düşük enerjili durumlarının) belirlenmesi amacıyla “optimize geometrileri” ve “titreşim dalga sayıları” deneysel olarak Kırmızı Altı (IR) Spektroskopisi ve teorik olarak Gaussian 98 kuantum kimyasal hesaplama programı [27] yardımıyla, hesaplanmıştır. Ayrıca tüm moleküllerin titreşim modlarının hangi bileşenlerden oluştuğunun belirlenmesi amacıyla “Toplam Enerji Dağılımları (TED)” PQS [28] programı ile hesaplanmıştır. Böylece söz konusu moleküllerin, elde edilen titreşim dalga sayılarına karşılık gelen titreşim modları belirlenmiş ve deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Hesaplamalar sonucu tüm moleküller için elde edilen teorik Kırmızı-altı (IR) spektrumlarının yanı sıra, NIST (National Institute of Standards and Technology) spektral veri tabanından [29] alınmış deneysel spektrumlar ve çalışmamızda acpz molekülü için elde ettiğimiz deneysel IR spektrum sonuçları da karşılaştırılmış ve büyük ölçüde uyum içinde oldukları görülmüştür.

İncelenen moleküllerin sahip oldukları kuvvet alanları, geometrik parametreleri, elektronik dalga fonksiyonları ve bu fonksiyonların belirlenmesinde kullanılan baz kümelerinin, sonuçta belirlenecek olan titreşim dalga sayılarının hesaplanmasında ve bu moleküllerin modellenmesinde son derece önemi vardır.

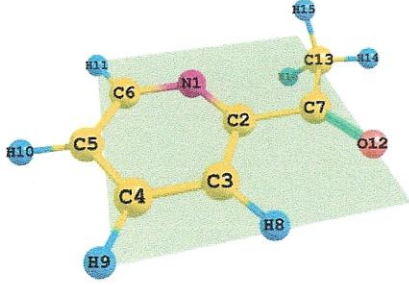
İncelenen moleküllerdeki N atomlarındaki 5 değerlik elektronundan ikisi moleküler bağa iştirak etmemiş olup diğer üçü bağ oluşumuna katılmıştır. Karbonil grubundaki O atomu için ise 6 değerlik elektronundan ikisi moleküler bağa iştirak etmiş diğer dördü ise iki çift halinde açıkta kalmıştır.

Gerek (ap) molekülleri gerekse (acpz) molekülü için, içerdikleri N atomlarındaki moleküler bağa iştirak etmemiş iki elektron çiftinin birbirine yaklaşması, aralarındaki itmeyi artırır. Ayrıca moleküler bağa iştirak etmemiş elektron çiftleri, bağ oluşumuna katılmış çiftlere göre daha çok yer kaplarlar. Atomik orbitallerin üst üste gelmesiyle de iki çekirdek arasındaki elektron yoğunluğu artar ve bu artan yoğunluk pozitif yüklü çekirdekleri çeker ve enerji azalmasına neden olur. Yani bağ yapmış atomların enerjisi, bağ yapmamış duruma göre daha düşüktür. Çekirdekler arası elektron yoğunluğunun

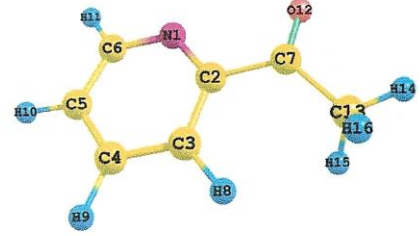
artması kimyasal bağı oluşturur. Ayrıca, elektron bulutlarının birbirini itmesi nedeniyle de bağ açıları olması beklenenden daha küçük olurlar. Orbitaler böylece daha da genişlerler ve daha çok içiçe geçerler. Örneğin; H atomu için 1s orbitalini temsil eden bir fonksiyona polarizasyon fonksiyonu dahil edildiğinde (6-31G* kümesindeki “ * ” işareti bunu belirtir) H atomu içeren molekül orbitallerinin H çekirdeği etrafında daha asimetrik olmalarına olanak verilmiş olur. Bu durum bağ uzunluklarını etkiler, çünkü atomlar birbirlerine bağlandıklarında artık küresel simetri bozulmuş olacaktır. Bağ oluşumu, “iki orbital arasındaki elektron yoğunluğunun artması” yani, “atom çekirdekleri arasındaki bölgede elektronların bulunma olasılığının artması” anlamına gelir. (Orbitalerin örtüşmesi-Üst üste binmesi).

İncelenen tüm moleküller için; iki farklı yöntemle göre (RHF ve B3LYP) tek bir baz kümesinin (6-31G*), ve aynı bir yöntemle göre (B3LYP) farklı iki baz kümesinin (6-31G* ve 6-31++G**) kullanılmasının, titreşim dalga sayılarına olan etkisi ve hesap sonucu elde edilen titreşimsel dalga sayıları ile deneysel sonuçların ne kadar uyum içinde oldukları belirlenmiştir.

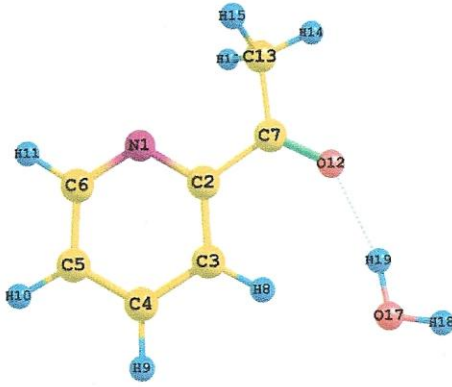
Hesaplanan dalga sayılarının deneysel olarak elde edilenlerle uyumunu sağlamak amacıyla, B3LYP/6-31++G(d,p) için; 3000 cm^{-1} ve üstündeki dalga sayıları 0,96 ölçekleme katsayısı, 1700 cm^{-1} - 400 cm^{-1} arasındaki dalga sayıları 0.965 ölçekleme katsayısı ile ölçeklendirilmiştir [30, 31]. 400 cm^{-1} den düşük değerler ölçeklendirilmemiştir. Yapılan çalışmaların sonuçları aşağıda verilmiştir olup tablolarda kullanılan bazı kısaltmalar şu şekildedir: C_M = Cmetil; C_A = Casetil; d.d.: düzlem dışı; d.i.: düzlem içi; v: gerilme; δ : d.i. bükülme; τ : burulma; γ : d.d. bükülme; s: strong (şiddetli); vs: very strong (çok şiddetli); m : medium (orta şiddetli); w: weak (zayıf); vw: very weak (çok zayıf);sh: shoulder (omuz); p: polarized (kutuplanmış); dp: depolarized (kutuplanmamış). (Bu bölüm içinde adı tekrar eden bazı tablolar ve şekiller aşağıda sıralanmıştır.)



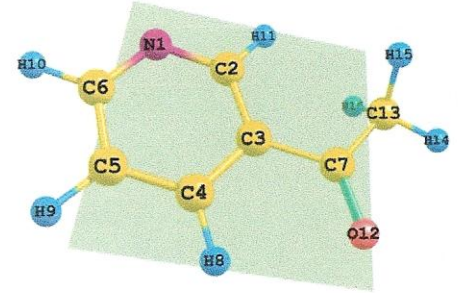
Şekil 4.1 Serbest 2ap molekülü



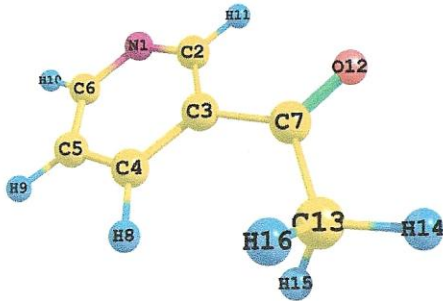
Şekil 4.2 Serbest (2ap*) konformeri



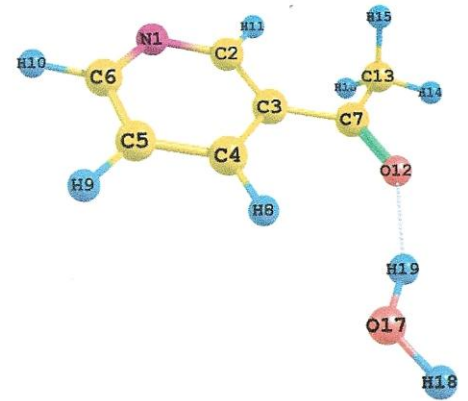
Şekil 4.3 (2ap-su) kompleksi



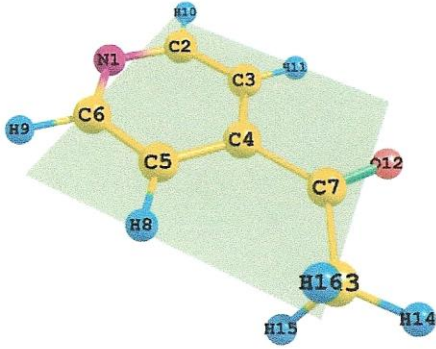
Şekil 4.4 Serbest 3ap molekülü



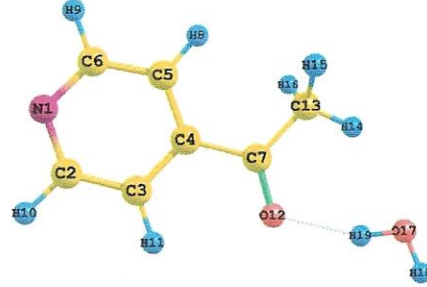
Şekil 4.5 (3ap*) konformeri



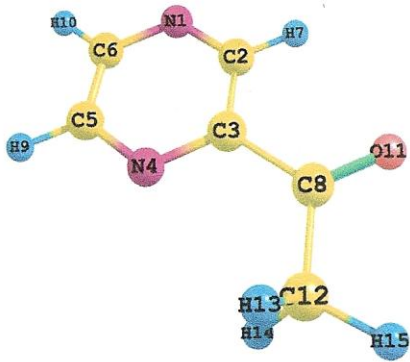
Şekil 4.6 (3ap-su) kompleksi



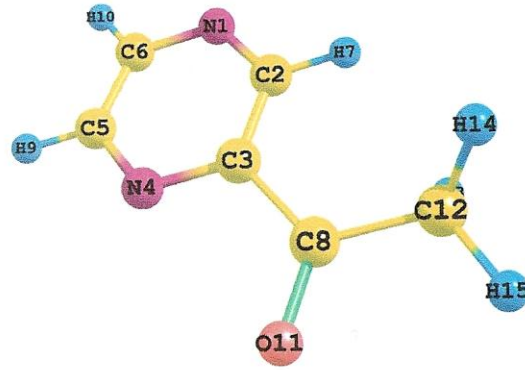
Şekil 4.7 Serbest 4ap molekülü



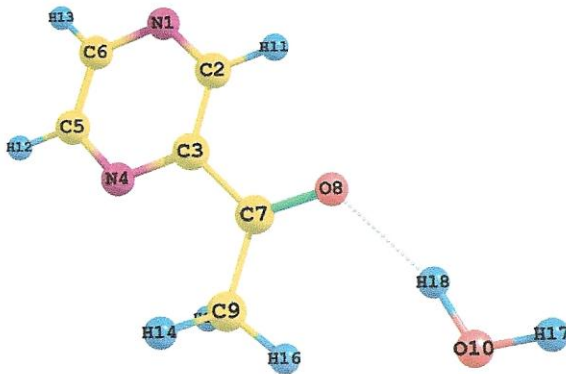
Şekil 4.8 (4ap-su) kompleksi



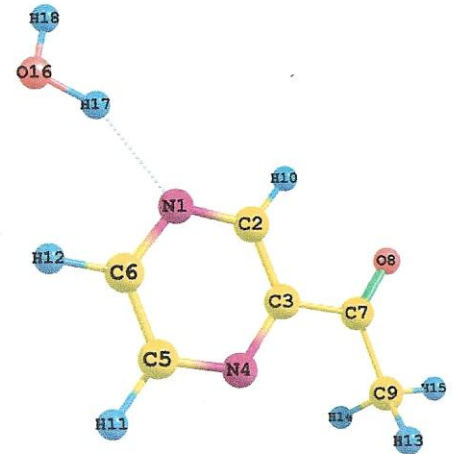
Şekil 4.9 Serbest acpz molekülü (A1)



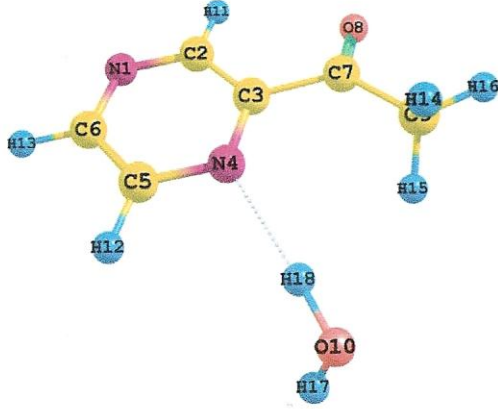
Şekil 4.10 Serbest acpz molekülü (A2)



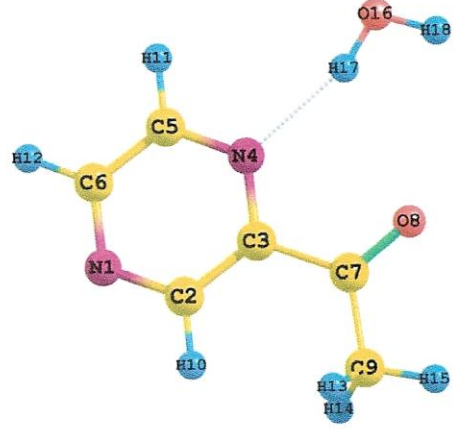
Şekil 4.11 (A1-C=O) kompleksi



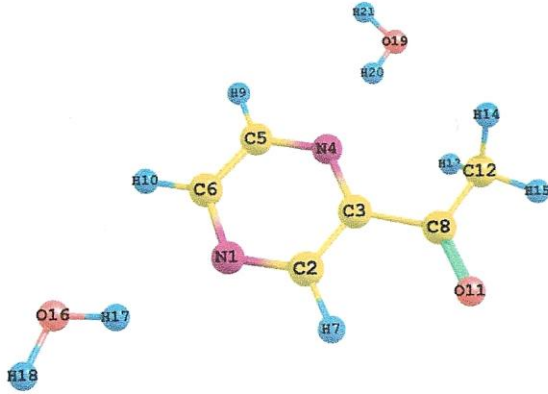
Şekil 4.12 (A1-N1) kompleksi



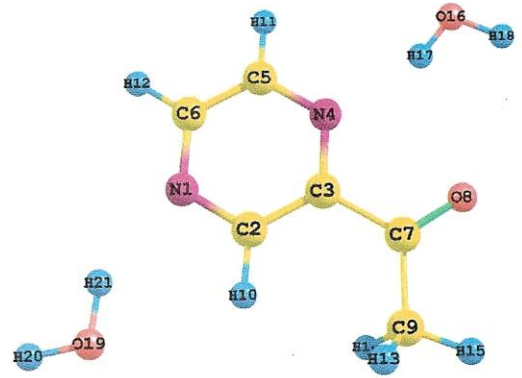
Şekil 4.13 (A1-N4) kompleksi



Şekil 4.14 (A2-N4) kompleksi



Şekil 4.15 (A1-N1-N4) kompleksi



Şekil 4.16 (A2-N1-N4) kompleksi

4.1. SERBEST VE SU İLE KOMPLEKS OLUŞTURMUŞ 2-ASETİLPİRİDİN (2AP) MOLEKÜLÜNÜN İNCELENMESİ

Serbest haldeki 2ap (Şekil 4.1) molekülünün ve su kompleksi yapmış durumda molekülün (Şekil 4.3) geometrik parametreleri **Tablo 4.1.1'** de, titreşim dalga sayısı ise **Tablo 4.1.2'**de karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Ayrıca 2ap molekülü için, asetil grubunun düzlemden 180° lik dönüşü ile elde edilen bir diğer konformeri olan “(2ap*) için de (Şekil 4.2) yapılan geometri optimizasyonu ve titreşim dalga sayıları hesapları göre, serbest 2ap için elde edilen minimum enerji değeri (-400.9615189 Hartree) ik 2ap* için bu değer (-400.9513785 Hartree) olduğu ve böylece enerjisi daha düşük olan serbest 2ap'nin geometrik yapısının serbest 2ap* konformerine göre daha kararlı bir yapı olduğu sonucuna varılmıştır. 2ap-su kompleksi için elde edilen minimum enerji değeri ise (-477.4060636 Hartree) olup, bu değer, 2ap'nin su ile kompleks yaptığı durumda daha da kararlı bir yapı sergilediğini ortaya koymaktadır.

C₇H₇NO kimyasal formülü ile verilen 2ap molekülü, piridin halkası ve asetil (COCH₃) grubu içermektedir. Piridin halkası, fenil halkasındaki herhangi bir C atomu yerine (Azot) atomu yerleştirilerek elde edilen “Azobenzen” molekül ailesinin bir üyesidir. Asetil grubunun, piridin halkasına 2 no'lu C atomundan bağlanmasından dolayı bu molekül “2-asetilpiridin (2ap)” adını alır. Halka düzlemsel yapıda olup asetil grubunun

$A'' = (1/2) [48 \times 1 \times 1 + 14 \times 1 \times (-1)] = 17$ olarak hesaplanır. Bu durumda;

$\Gamma_{\text{toplam}} = 31 A' + 17 A'' = \text{toplam } 48$ olur.

Titreşim modlarının simetri türlerine dağılımlarını toplamdan ayıklamak için Tablo 4.1'den görülebileceği gibi; A' simetri türü için iki öteleme ve bir dönü hareketi olmak üzere 3 hareket, ve A'' için ise bir öteleme iki de dönü olmak üzere yine 3 hareket çıkarılırsa 2ap molekülü için toplam titreşim modlarının simetri türlerine göre dağılımı da; $\Gamma_{\text{tit}} = 28 A' + 14 A'' = 42$ adet titreşim modu olacak şekilde bulunmuş olur. Burada A' simetri sınıfı "**düzlem içi titreşim hareketlerini**", A'' simetri sınıfı ise "**düzlem dışı titreşim hareketlerini**" temsil etmektedir.

2ap molekülünde halka içindeki azot atomu moleküler bağa iştirak etmemiş bir elektron çiftine, asetil grubundaki O atomu ise moleküler bağa iştirak etmemiş iki elektron çiftine sahiptir. Moleküler bağa iştirak etmemiş elektron çiftlerine sahip bu tür atomların varlığı molekülün dış ortam ile etkileşmesinde (metal bağlanmaları, Hidrojen bağları, kompleks oluşumları v.b.) önemli rol oynar. Molekülün diğer ortamlarla etkileşmesinde bu tür atomlar görev alırlar. Ayrıca, serbest haldeki 2ap molekülü ile su molekülünün, karbonil grubu tarafından Hidrojen bağı vasıtasıyla kompleks oluşturması incelenmiştir (Şekil 4.3). B3LYP/6-31++G(d,p) için **Hidrojen bağı uzunluğunun**, 1.905 Å olduğu hesaplanmış olup bu değer bu bağı "**Güçlü hidrojen bağı**" olduğunu belirtmektedir (1,5Å-2Å). Bu kompleks durumunda 2ap molekülünün simetri özellikleri değişmiştir ve "**C₁ nokta grubu**" nda (Tablo 4.2) yer almıştır. Molekülün su ile etkileşmesi sonucunda 16 atomlu 2ap molekülü 19 atomlu (N=19) başka bir molekül haline gelmiş ve bu etkileşme sonucu toplam serbestlik derecesi 48 den, $3 \times 19 = 57$ ye çıkmıştır. Böylece, su molekülünün bağlanması sonucu 2ap molekülünün titreşim modlarına 9 adet titreşim modu daha eklenmiş olmaktadır. Titreşim serbestlik derecesi ise $3N - 6 = 57 - 6 = 51$ olmuştur.

Tablo 4.1.1 (2ap) moleküllerinin serbest ve su ile kompleks haldeki geometrik parametrelerinin kullanılan yöntemler ve baz kılmelerine göre karşılaştırılması

Parametre	2ap-SERBEST			2ap-SU KOMPLEKSİ			DENEY ^(b)	DENEY ^(c)
	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**		
1,2,19 ^(a)	-	-	-	2,05	1,944	1,905	-	-
1,2	1,323	1,343	1,344	1,325	1,346	1,346	-	1,344
1,6	1,319	1,336	1,337	1,317	1,334	1,335	1,340	-
2,3	1,387	1,400	1,401	1,387	1,401	1,402	-	1,399
2,7	1,508	1,509	1,511	1,506	1,505	1,506	-	-
3,4	1,383	1,392	1,393	1,385	1,394	1,395	-	-
3,8	1,072	1,084	1,084	1,071	1,087	1,084	-	-
4,5	1,384	1,395	1,396	1,382	1,394	1,395	1,400	1,398
4,9	1,075	1,087	1,086	1,075	1,086	1,086	-	1,094
5,6	1,386	1,397	1,398	1,387	1,398	1,399	1,390	-
5,10	1,074	1,086	1,086	1,074	1,086	1,086	-	1,092
6,11	1,076	1,089	1,088	1,076	1,089	1,088	-	1,096
7,12	1,194	1,221	1,223	1,198	1,226	1,228	-	-
7,13	1,508	1,513	1,510	1,508	1,511	1,508	-	-
13,14	1,081	1,092	1,091	1,081	1,091	1,090	-	-
13,15	1,084	1,095	1,095	1,083	1,095	1,095	-	-
13,16	1,084	1,095	1,095	1,083	1,095	1,095	-	-
2,1,6	118,3	117,6	117,8	118,4	117,8	118,0	116,7	116,1
1,2,3	123,2	123,3	123,1	123,2	123,3	123,1	-	-
1,2,7	117,3	117,5	117,3	116,4	116,1	116,1	-	-
3,2,7	119,6	119,3	119,5	120,4	120,6	120,8	-	-
2,3,4	118,2	118,5	118,5	117,9	118,1	118,2	-	-
2,3,8	119,6	119,0	119,1	120,8	120,6	120,8	-	-
4,3,8	122,2	122,5	122,4	121,3	121,3	121,0	-	-
3,4,5	118,8	118,6	118,7	119,0	119,0	119,0	118,6	119,1

Parametre	2ap-SERBEST				2ap-SU KOMPLEKSI				DENEY ^(b)	DENEY ^(c)
	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	RHF 6-31G*	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**			
3,4,9	120.6	120.6	120.6	120.3	120.2	120.2	120.2	-	-	
5,4,9	120.7	120.7	120.7	120.8	120.7	120.8	120.8	-	120.5	
4,5,6	118.4	118.5	118.5	118.4	118.5	118.5	118.5	118.1	117.8	
4,5,10	121.4	121.3	121.3	121.4	121.3	121.3	121.3	121.2	-	
6,5,10	120.3	120.2	120.2	120.2	120.2	120.2	120.2	120.7	119.3	
1,6,5	123.2	123.5	123.3	123.0	123.4	123.2	123.2	124.0	124.6	
1,6,11	116.3	116.1	116.2	116.4	116.2	116.2	116.2	-	115.2	
5,6,11	120.5	120.4	120.5	120.6	120.5	120.6	120.6	-	-	
2,7,12	119.8	119.9	119.8	120.7	121.3	120.9	120.9	-	-	
2,7,13	118.0	117.7	118.0	118.0	117.8	118.1	118.1	-	-	
12,7,13	122.2	122.3	122.2	121.4	121.0	121.0	121.0	-	-	
7,13,14	108.7	109.0	109.0	108.7	109.1	109.0	109.0	-	-	
7,13,15	110.4	110.5	110.4	110.4	110.4	110.3	110.3	-	-	
7,13,16	110.4	110.5	110.4	110.4	110.5	110.3	110.3	-	-	
14,13,15	110.2	110.3	110.5	110.2	110.4	110.5	110.5	-	-	
14,13,16	110.2	110.3	110.4	110.2	110.4	110.5	110.5	-	-	
15,13,16	106.9	106.2	106.2	106.9	106.1	106.0	106.0	-	-	
6,1,2,3	0	0	0	0	0	0	0	-	-	
6,1,2,7	179.9	179.9	179.9	-179.9	-179.9	-179.9	-179.9	-	-	
2,1,6,5	0	0	0	0	0	0	0	-	-	
2,1,6,11	-179.9	179.9	-179.9	-179.9	179.9	179.9	179.9	-	-	
1,2,3,4	0	0	0	0	0	0	0	-	-	
1,2,3,8	179.9	179.9	179.9	-179.9	179.9	179.9	179.9	-	-	
7,2,3,4	-179.9	-179.9	-179.9	179.9	179.9	179.9	179.9	-	-	
7,2,3,8	0	0	0	0	0	0	0	-	-	
1,2,7,12	-179.9	-179.9	-179.9	-179.9	179.3	179.9	179.9	-	-	
1,2,7,13	0	0	0	0	-1.0	0	0	-	-	

(...)	2ap-SERBEST			2ap-SU KOMPLEKSI			DENEY ⁽⁶⁾	DENEY ⁽⁶⁾
	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**		
Parametre								
3,2,7,12	0	0	0	0	-1.0	0	-	-
3,2,7,13	-179.9	179.9	-179.9	-179.9	179.2	179.9	-	-
2,3,4,5	0	0	0	0	0	0	-	-
2,3,4,9	-179.9	-179.9	179.9	-179.9	-179.8	-179.9	-	-
8,3,4,5	-179.9	179.9	-179.9	179.9	179.9	-179.9	-	-
8,3,4,9	0	0	0	0	0	0	-	-
3,4,5,6	0	0	0	0	0	0	-	-
3,4,5,10	179.9	179.9	179.9	179.9	-179.9	-179.9	-	-
9,4,5,6	179.9	179.9	179.9	179.9	179.9	180.0	-	-
9,4,5,10	0	0	0	0	0	0	-	-
4,5,6,1	0	0	0	0	0	0	-	-
4,5,6,11	179.9	179.9	179.9	179.9	179.9	179.9	-	-
10,5,6,1	-179.9	-179.9	-179.9	179.9	179.9	179.9	-	-
10,5,6,11	0	0	0	0	0	0	-	-
2,7,13,14	179.9	179.9	179.9	179.9	-179.7	-179.9	-	-
2,7,13,15	58.97	58.59	58.42	58.96	58.84	58.46	-	-
2,7,13,16	-59.10	-58.66	-58.65	-58.97	-58.20	-58.40	-	-
12,7,13,14	0	0	0	0	0	0	-	-
12,7,13,15	-121.0	-121.4	-121.5	-121.0	-121.2	-121.6	-	-
12,7,13,16	120.9	121.3	121.4	121.0	121.8	121.6	-	-

⁽⁶⁾ (12,19) bağ uzunluğu hesaplama sonucu elde edilen Hidrojen bağının uzunluğudur. ⁽⁶⁾ [9] no'lu referans alınmıştır. ⁽⁶⁾ [10] no'lu referans alınmıştır.

Deneysel değerler ile uyum gösteren parametreler **turuncu** bant ile, su ile kompleks durumunda değişiklik gösteren parametreler ise **yeşil** bant ile işaretlenmiştir. Bağ uzunlukları Ångström (Å), bağ açıları ve diizlem dışı (dihedral) açılar ise derece (°) cinsinden verilmiştir.

Table 4.1.2. (Zap) ve (Zap-su) kompleksleri için hesaplanan ve deneysel dalga sayılarının (cm⁻¹) karşılaştırılması

No	Mod	IR ^(a)	Raman ^(d)	Zap serbest B3LYP 6-31++G (d,p)	Harm. Anh.	Zap-su B3LYP 6-31++G (d,p)	Zap serbest Ölçekli ^(b)	Zap-su Ölçekli ^(b)	eTED (%)
V ₀	OH gerilme (as) ν_{OH}	-	-	-	-	3900	-	3744	ν_{OH} (99)
V ₄	OH gerilme (s) ν_{OH}	-	-	-	-	3678	-	3531	ν_{OH} (99)
V ₁	CH gerilme ν_{CH}	-	-	3229	3074	3238	3100	3108	ν_{CH} (99)
V ₂	CH gerilme ν_{CH}	-	-	3211	3059	3212	3083	3084	ν_{CH} (96)
V ₃	CH gerilme ν_{CH}	-	-	3193	3058	3197	3065	3069	ν_{CH} (99)
V ₄	CH gerilme ν_{CH}	3060 m	3062 p	3174	3047	3175	3047	3046	ν_{CH} (98)
V ₅	CH ₃ (as) gerilme ν_{CH3}	3011 m	3010 p	3166	3016	3168	3039	3041	ν_{CH3} (100)
V ₆	CH ₃ (as) gerilme ν_{CH3}	2982 sh	3010 p	3120	2967	3123	2995	2998	ν_{CH3} (100)
V ₇	CH ₃ (s) gerilme ν_{CH3}	2925 m	2924 p	3058	2940	3060	2936	2938	ν_{CH3} (100)
V ₈	C=O gerilme $\nu_{C=O}$	1702 vs	1697 p	1765	1731	1748	1703	1687	$\nu_{C=O}$ (87)
V ₉	OH bükülme δ_{OH}	-	-	-	-	1632	-	1575	δ_{OH} (98)
V ₉	CC gerilme ν_{Halka}	1568 s	1569 p	1629	1589	1624	1572	1567	ν_{Halka} (67) + δ_{CC} (19)
V ₁₀	CC gerilme ν_{Halka}	1560 m	-	1619	1576	1619	1562	1562	ν_{Halka} (73) + δ_{CC} (11)
V ₁₁	CC gerilme ν_{Halka}	1465 s	-	1502	1468	1503	1449	1450	ν_{Halka} (27) + δ_{CC} (53)
V ₁₂	CH ₃ (as) deformasyon	1437 vs	1437 p	1469	1438	1469	1418	1418	δ_{CH3} (38) + δ_{Halka} (11) + ν_{Halka} (12)
V ₁₃	CH d.i. bükülme δ_{CH}	1421 s	-	1467	1423	1467	1416	1416	δ_{CH} (56) + ν_{Halka} (25)
V ₁₄	CH ₃ (as) deformasyon	-	-	1461	1414	1459	1410	1408	δ_{CH3} (57) + ν_{Halka} (14) + ν_{Halka} (14) + δ_{Halka} (11)
V ₁₅	CH ₃ (s) deformasyon	1357 vs	-	1398	1351	1398	1349	1349	δ_{CH3} (45) + δ_{Halka} (44) + ν_{Halka} (6)
V ₁₆	CC gerilme ν_{Halka}	1296 vs	1296 p	1333	1299	1340	1286	1293	ν_{Halka} (60) + δ_{CC} (12)
V ₁₇	CH d.i. bükülme δ_{CH}	1281 vs	1282 p	1317	1291	1323	1271	1277	δ_{CH} (52) + ν_{Halka} (30)
V ₁₈	CC _a gerilme ν_{CCa}	1238 vs	1238 p	1286	1254	1288	1241	1243	ν_{Halka} (30) + ν_{CCa} (23) + ν_{CCa} (8) + δ_{CC} (8) + δ_{CC} (18)
V ₁₉	CH d.i. bükülme δ_{CH}	1146 m	1150 p	1173	1156	1184	1132	1143	δ_{CH} (77) + ν_{Halka} (18)
V ₂₀	C ₆ H d.i. bükülme δ_{C6H}	1086 m	1086 p	1124	1100	1127	1085	1088	δ_{C6H} (11) + δ_{CH} (22) + ν_{Halka} (30) + δ_{Halka} (5)
V ₂₁	CH d.i. bükülme δ_{CH}	1043 s	1043 p	1106	1084	1118	1067	1079	δ_{CH} (32) + ν_{Halka} (20) + δ_{Halka} (8) + ν_{Halka} (7)
V ₂₂	Halka nefes alma	-	-	1063	1045	1066	1026	1007	δ_{Halka} (52) + ν_{Halka} (18) + ν_{Halka} (13)
V ₂₃	CH ₃ d.d. rocking	1018 m	-	1043	1017	1044	987	996	ν_{CH} (85)
V ₂₄	CH d.d. bükülme γ_{CH}	996 s	995 p	1023	1000	1032	978	977	ν_{Halka} (46) + δ_{Halka} (38)
V ₂₅	d.i. halka deformasyon δ_{Halka}	-	-	1013	999	1012	978	977	ν_{CH} (79) + ν_{Halka} (5)
V ₂₆	CH d.d. bükülme γ_{CH}	954 s	-	989	964	992	954	957	δ_{Halka} (33) + ν_{Halka} (33) + ν_{Halka} (6) + ν_{Halka} (5) + ν_{Halka} (5)
V ₂₇	C ₆ H ₆ H bükülme δ_{Halka}	-	953 p	963	944	968	929	934	ν_{Halka} (5)

(...)	Mod	IR ^(a)	Raman ^(a)	Zap serbest B3LYP 6-31++G (d,p)	Zap-su B3LYP 6-31++G (d,p)	Zap serbest Ölçekli ^(b)	Zap-su Ölçekli ^(b)	^(c) TED (%)
V ₂₈	CH d.d. bükülme γ_{CH}	903 w	-	Harm. Anh. 928	935	896	902	γ_{CH} (95)
V ₂₉	CH d.d. bükülme γ_{CH}	779 vs	783	795	799	767	771	γ_{CH} (66) + $\gamma_{H_{2O}}$ (9)
V ₃₀	d.i. halka deformasyon δ_{halka}	-	750 p	763	766	736	739	γ_{CCM} (19) + δ_{halka} (17) + γ_{CCM} (14) + γ_{CCM} (12) + δ_{CH} (9)
V ₃₁	d.d. halka deformasyon τ_{halka}	740 s	-	756	742	730	732	τ_{halka} (47) + γ_{CH} (43)
V ₃₂	d.i. halka deformasyon δ_{halka}	622 m	622 p	632	626	610	611	δ_{halka} (64) + δ_{CH} (18)
V ₃₃	d.d. C _s bükülme	-	-	603	588	582	590	τ_{CCM} (18) + δ_{CCM} (15) + τ_{CCM} (11) + γ_{CCM} (9) + τ_{halka} (9)
V ₃₄	C _s =O d.i. bükülme δ_{CCM}	590 vs	590 p	598	590	577	584	δ_{CCM} (27) + δ_{CCM} (22) + γ_{CCM} (16) + δ_{halka} (16)
V ₃₆	OH- C=O d.d. bükülme $\tau_{OH-C=O}$	-	-	-	554	-	535	$\tau_{OH-C=O}$ (97)
V ₃₅	C _s C _s d.i. bükülme δ_{CCM}	482 w	492	486	487	469	471	δ_{CCM} (23) + δ_{CCM} (22) + δ_{CCM} (17) + γ_{CCM} (11) + γ_{halka} (5)
V ₃₆	d.d. halka deformasyon τ_{halka}	409 w	-	430	423	415	416	τ_{halka} (48) + γ_{CH} (25) + τ_{CCM} (9)
V ₃₇	d.d. halka deformasyon τ_{halka}	395 sh	-	407	397	393	399	τ_{halka} (50) + γ_{CH} (27)
V ₃₇	d.i. Su - C=O açılı bükülmesi	-	-	-	371	-	371	$\delta_{Su-C=O}$ (97)
V ₃₈	γ_{CCM} + δ_{CCM} + τ_{CCM} deformasyon	362 w	366 p	362	358	362	369	δ_{CCM} (25) + γ_{CCM} (24) + δ_{CCM} (14) + δ_{halka} (12) + δ_{CCM} (9)
V ₃₉	CC _s d.i. bükülme δ_{CCM}	215 w	-	208	207	208	216	δ_{CCM} (60) + δ_{CCM} (21) + δ_{CCM} (12)
V ₄₀	CC _s d.d. bükülme τ_{CCM}	160 w	163 dp	152	148	152	152	τ_{CCM} (50) + γ_{CH} (12) + γ_{halka} (9) + γ_{CCM} (7)
V ₄₈	Su-C=O gerilme	-	-	-	148	-	148	$\gamma_{Su-C=O}$ (96)
V ₄₁	C _s H d.d. bükülme τ_{CCM}	-	-	123	41	123	117	τ_{CCM} (56) + γ_{CCM} (43)
V ₄₉	Su-C=O bükülme	-	-	-	79	-	79	$\delta_{Su-C=O}$ (96)
V ₄₂	C _s C _s d.d. bükülme τ_{CCM}	-	-	62	52	62	61	τ_{CCM} (52) + τ_{CCM} (44)
V ₅₀	Su-OH d.d. bükülme	-	-	-	51	-	51	τ_{Su-OH} (97)
V ₅₁	Su-OH d.d. bükülme	-	-	-	27	-	27	γ_{Su-OH} (97)

^(a) [8] no'lu referanslardan alınmıştır. (Burada: B3LYP/6-31++G(d,p) için 1700 cm⁻¹ ve üstündeki dalga sayıları 0.96 ölçekleme katsayısı, 1700 cm⁻¹ ve 400 cm⁻¹ arasındaki dalga sayıları 0.965 ölçekleme katsayısı ile ölçeklendirilmiştir. 400 cm⁻¹ den düşük değerler ölçeklendirilmemiştir. ^(b)TED hesaplamaları PQS programı [28] yardımıyla gerçekleştirilmiştir. C_s = Cmetil; C_s = Casetil; d.d.: düzlem içi; v: gerilme; δ : d.i. bükülme; τ : burulma; γ : d.d. bükülme; s: strong (şiddetli); vs: very strong (orta şiddetli); w: weak (zayıf); vw: very weak (çok zayıf); sh: shoulder (omuz); p: polarized (kutuplanmış); dp: depolarized (kutuplanmamış); MAVI renkli banlar su moleküllerinden gelen ek titreşimleri, ACIK SARI renkli banlar karıştırmaları, ACIB YESİL renkli banlar ise su molekülleri ile kompleks durumunda değişikliktir gösteren dalga sayılarını göstermektedir.

4.2. SERBEST VE SU İLE KOMPLEKS OLUŞTURMUŞ 3-ASETİLPİRİDİN (3AP) MOLEKÜLÜNÜN İNCELENMESİ

Serbest haldeki 3ap molekülünün ve su kompleksi yapmış durumdaki molekülün (Şekil 4.4) geometrik parametreleri **Tablo 4.2.1'** de, titreşim dalga sayıları ise **Tablo 4.2.2'** de karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Ayrıca 3ap molekülü için, asetil grubunun düzlemde 180° lik dönüşü ile elde edilen bir diğer konformeri olan “(3ap*)” için de (Şekil 4.5) yapılan geometri optimizasyonu ve titreşim dalga sayıları hesaplarına göre, serbest 3ap için elde edilen minimum enerji değerinin (**-400.9582326 Hartree**), 3ap* için bu değer ise daha yüksek değerde olan (**-400.9568621 Hartree**) olduğu görülmüştür. Böylece serbest 3ap'nin geometrik yapısının 3ap* konformerine göre daha kararlı bir yapı olduğu sonucuna varılmıştır. 3ap-su kompleksi için elde edilen minimum enerji değeri ise, (**-477.402353 Hartree**) olup bu değer, gerek serbest 3ap'nin gerekse serbest 3ap*'ın enerjisinden daha düşük olduğundan 3ap'nin su ile kompleks yaptığı durumda daha da kararlı bir yapıya ulaştığı ortaya çıkmaktadır. B3LYP/6-31++G(d,p) için (12-19) **Hidrojen bağı uzunluğu**, 1.915 Å olarak hesaplanmış olup, su molekülünün bu bölgeden Oksijen atomu vasıtasıyla “**güçlü hidrojen bağı**” oluşturduğu görülmektedir.

C₇H₇NO kimyasal formülü ile verilen 3ap molekülü, piridin halkası ve asetil (COCH₃) grubu içermektedir. Asetil grubunun, piridin halkasına 3 no'lu C atomundan bağlanmasından dolayı bu molekül “**3-asetilpiridin (3ap)**” adını alır. 3ap molekülü, denklik işlemi (E) dışında sadece bir (σ) yansıma düzlemine sahip olduğundan, “Cs” simetri grubunda yer almaktadır. Molekülün sahip olduğu simetri elemanları **Tablo 4.1'** de verilmiştir. 16 atomlu (N=16) 3ap molekülünün toplam serbestlik derecesi; 3N = 3x16 = 48'dir. Titreşim modlarının sayısı ise 3N – 6 = 42 tanedir. 3ap molekülünün kartezyen koordinatlardaki indirgenabilir gösterimi Γ_{toplam} olmak üzere, molekülün A' simetri türündeki toplam mod sayısı;

$$n^{(A')} = \frac{1}{2} \sum_{R=1}^2 \Gamma^R \cdot \chi_R^{(A')} \text{ ifadesinden;}$$

$$A' = (1/2) [48 \times 1 \times 1 + 14 \times 1 \times 1] = 31 \text{ ve}$$

A'' simetri türündeki toplam mod sayısı ise,

$\chi^{(A'')} = \frac{1}{2} \sum_{R=1}^2 \Gamma^R \cdot \chi_R^{(A'')}$ ifadesinden;

$A'' = (1/2) [48 \times 1 \times 1 + 14 \times 1 \times (-1)] = 17$ olarak hesaplanır. Bu durumda;

$\Gamma_{\text{toplam}} = 31 A' + 17 A'' = \text{toplam } 48$ olur.

Titreşim modlarının simetri türlerine dağılımları toplamdan ayıklandığında ise; $\Gamma_{\text{tit}} = 28 A' + 14 A'' = 42$ olarak bulunmuş olur.

Ayrıca, serbest haldeki 3ap molekülü ile su molekülünün, karbonil grubu tarafından Hidrojen bağı vasıtasıyla kompleks oluşturması incelenmiştir (Şekil 4.6). Bu kompleks durumunda 3ap molekülünün simetri özellikleri değişmiştir ve C_1 nokta grubunda (Tablo 4.2) yer almıştır. Molekülün su ile etkileşmesi sonucunda 16 atomlu 3ap molekülü 19 atomlu ($N=19$) başka bir molekül haline gelmiş ve bu etkileşme sonucu toplam serbestlik derecesi 48 den, $3 \times 19 = 57$ ye çıkmıştır. Böylece, su molekülünün bağlanması sonucu 3ap molekülünün titreşim modlarına 9 adet titreşim modu daha eklenmiş olmaktadır. Titreşim serbestlik derecesi ise $3N - 6 = 57 - 6 = 51$ olmuştur.

Parametre	3ap-SERBEST				3ap-SU KOMPLEKSI				DENEY ^(b)	DENEY ^(c)
	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++C**	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++C**	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31++C**		
12,19 ^(a)	-	-	-	2,066	1,950	1,915	-	-	-	-
1,2	1,321	1,338	1,339	1,320	1,336	1,337	-	-	1,344	-
1,6	1,319	1,339	1,339	1,320	1,339	1,340	1,340	1,340	-	-
2,3	1,388	1,402	1,404	1,390	1,404	1,406	-	-	1,399	-
2,11	1,075	1,088	1,087	1,075	1,088	1,087	-	-	-	-
3,4	1,392	1,402	1,403	1,394	1,405	1,406	-	-	-	-
3,7	1,498	1,500	1,501	1,493	1,494	1,495	-	-	-	-
4,5	1,378	1,389	1,390	1,379	1,390	1,391	1,400	1,400	1,398	-
4,8	1,073	1,085	1,085	1,073	1,088	1,085	-	-	1,094	-
5,6	1,388	1,398	1,400	1,387	1,397	1,398	1,390	1,390	-	-
5,9	1,074	1,086	1,085	1,074	1,086	1,085	-	-	1,092	-
6,10	1,076	1,089	1,088	1,076	1,089	1,088	-	-	1,096	-
7,12	1,195	1,221	1,223	1,199	1,227	1,229	-	-	-	-
7,13	1,513	1,518	1,517	1,513	1,518	1,515	-	-	-	-
13,14	1,080	1,091	1,090	1,080	1,091	1,090	-	-	-	-
13,15	1,085	1,097	1,096	1,085	1,096	1,096	-	-	-	-
13,16	1,085	1,097	1,096	1,085	1,096	1,096	-	-	-	-
2,1,6	117,7	117,1	117,3	117,6	117,0	117,2	116,7	116,7	116,1	-
1,2,3	123,9	124,1	124,0	124,0	124,2	124,1	-	-	-	-
1,2,11	115,3	115,3	115,3	115,2	115,2	115,1	-	-	-	-
1,6,5	123,7	123,8	123,6	123,7	123,7	123,6	124,0	124,0	124,6	-
1,6,10	116,1	115,9	116,0	116,0	115,8	115,9	-	-	115,2	-
3,2,11	120,8	120,6	120,7	120,8	120,6	120,7	-	-	-	-
2,3,4	117,5	117,6	117,6	117,6	117,7	117,6	-	-	-	-
2,3,7	123,4	123,5	123,1	122,6	122,1	121,9	-	-	-	-
4,3,7	119,1	118,9	119,3	119,9	120,2	120,5	-	-	-	-

(...)	3ap-SERBEST				3ap-SU KOMPLEKSI				DENEY ^(b)	DENEY ^(c)
	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	RHF 6-31G*	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**			
Parametre										
3,4,5	119.0	119.0	119.0	118.8	118.6	118.7	118.6	118.6	119.1	
3,4,8	119.3	118.8	119.0	120.3	120.4	120.6	120.4	-	-	
3,7,12	120.1	120.2	120.1	120.8	121.4	121.1	121.4	-	-	
3,7,13	119.1	118.9	119.1	119.3	119.1	119.3	119.1	-	-	
5,4,8	121.7	122.2	122.1	120.9	121.1	120.7	121.1	-	120.5	
4,5,6	118.2	118.4	118.5	118.4	118.8	118.8	118.8	118.1	117.8	
4,5,9	121.5	121.3	121.3	121.2	120.9	120.8	120.9	121.2	-	
6,5,9	120.4	120.3	120.2	120.4	120.3	120.3	120.3	120.7	119.3	
5,6,10	120.3	120.3	120.4	120.3	120.4	120.5	120.4	-	-	
12,7,13	120.8	120.9	120.8	119.9	119.5	119.5	119.5	-	-	
7,13,14	108.6	108.7	108.7	108.6	108.7	108.7	108.7	-	-	
7,13,15	110.9	111.0	111.0	110.8	110.9	110.9	110.9	-	-	
7,13,16	110.9	111.0	111.0	110.9	111.2	111.0	111.0	-	-	
14,13,15	109.4	109.4	109.4	109.3	109.3	109.4	109.3	-	-	
14,13,16	109.4	109.4	109.4	109.4	109.5	109.4	109.5	-	-	
15,13,16	107.8	107.3	107.4	107.8	107.3	107.4	107.3	-	-	
6,1,2,3	0	0	0	0	0	0	0	-	-	
6,1,2,11	-179.9	-179.9	179.9	-179.95	-179.93	179.9	-179.93	-	-	
2,1,6,5	0	0	0	0	0	0	0	-	-	
2,1,6,10	179.9	179.9	179.9	179.9	179.9	179.9	179.9	-	-	
1,2,3,4	0	0	0	0	0	0	0	-	-	
1,2,3,7	-179.9	-179.9	179.9	-179.9	179.9	-179.9	179.9	-	-	
11,2,3,4	-179.9	179.9	-179.9	179.9	179.9	179.9	179.9	-	-	
11,2,3,7	0	0	0	0	0	0	0	-	-	
2,3,4,5	0	0	0	0	0	0	0	-	-	
2,3,4,8	179.9	-179.9	179.9	179.9	-179.9	179.9	-179.9	-	-	
7,3,4,5	179.9	-179.9	179.9	179.9	179.9	-179.9	179.9	-	-	

(...)	3ap-SERBEST			3ap-SU KOMPLEKSI			DENEY ^(b)	DENEY ^(c)
	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**		
Parametre								
7,3,4,8	0	0	0	0	0	0	-	-
2,3,7,12	-179.9	179.9	-179.9	179.1	179.3	179.9	-	-
2,3,7,13	0	0	0	-0.8	-0.7	0	-	-
4,3,7,12	0	0	0	-0.7	-0.7	-0.2	-	-
4,3,7,13	-179.9	-179.9	-179.9	179.2	179.2	179.8	-	-
3,4,5,6	0	-179.9	0	0	0.0	0.0	-	-
3,4,5,9	-179.9	179.9	-179.9	-179.9	-179.8	179.9	-	-
8,4,5,6	179.9	-179.9	0.01	-179.9	179.9	-179.9	-	-
8,4,5,9	0	0	0	0	0	0	-	-
4,5,6,1	0	0	0	0	0	0	-	-
4,5,6,10	-179.9	-179.9	-179.9	-179.9	-179.9	-179.9	-	-
9,5,6,1	179.9	179.9	179.9	179.9	179.9	179.9	-	-
9,5,6,10	0	0	0	0	0	0	-	-
3,7,13,14	179.9	179.9	179.9	-179.4	-179.3	-179.9	-	-
3,7,13,15	59.85	59.63	59.60	60.48	60.51	59.90	-	-
3,7,13,16	-59.85	-59.64	-59.68	-59.20	-58.77	-59.41	-	-
12,7,13,14	0	0	0	0.5	0.6	0.2	-	-
12,7,13,15	-120.2	-120.4	-120.4	-119.6	-119.6	-120.1	-	-
12,7,13,16	120.2	120.4	-120.3	120.7	121.2	120.6	-	-

^(a) (12,19) bağ uzunluğu hesaplama sonucu elde edilen Hidrojen bağının uzunluğudur. ^(b) [9] no'lu referanstan alınmıştır. ^(c) [10] no'lu referanstan alınmıştır. Deneysel değerler ile uyum gösteren parametreler **turuncu** bant ile, su ile kompleks durumunda değişiklik gösteren parametreler ise **yeşil** bant ile işaretlenmiştir. Bağ uzunlukları Ångström (Å), bağ açıları ve düzlem dışı (dihedral) açılar ise derece (°) cinsinden verilmiştir.

Tablo 4.2.2 (3ap) ve (3ap-su) kompleksi için hesaplanan ve deneysel dalga sayılarının (cm⁻¹) karşılaştırılması

No	Mod	IR ^(a)	Raman ^(a)	3ap serbest B3LYP 6-31++G (d,p)		3ap-su B3LYP 6-31++G (d,p)	3ap serbest Ötektik ^(b)	3ap-su Ötektik ^(b)	©TED (%)
				Harm.	Anh.				
V ₄₃	OH gerilme (as) ν_{OH}	-	-	-	-	3900	-	3744	ν_{OH} (99)
V ₄₄	OH gerilme (s) ν_{OH}	-	-	-	-	3687	-	3539	ν_{OH} (99)
V ₁	CH gerilme (s) ν_{CH}	-	-	3220	3067	3230	3091	3101	ν_{CH} (98)
V ₂	CH gerilme (as) ν_{CH}	-	-	3204	3071	3210	3076	3082	ν_{CH} (99)
V ₃	CH gerilme ν_{CH}	-	-	3184	3069	3187	3057	3060	ν_{CH} (97)
V ₄	CH gerilme (as) ν_{CH}	-	-	3175	3035	3176	3048	3049	ν_{CH} (98)
V ₅	CH ₃ (s) gerilme ν_{CH3}	3011 m	3006	3164	3024	3166	3037	3039	ν_{CH3} (99)
V ₆	CH ₃ (as) gerilme ν_{CH3}	2972 m	2968	3109	2958	3112	2985	2988	ν_{CH3} (100)
V ₇	CH ₃ (s) gerilme ν_{CH3}	2925 m	2921 p	3047	2934	3049	2925	2927	ν_{CH3} (98)
V ₈	C _A =O gerilme $\nu_{C=O}$	1690 vs	1686 p	1756	1725	1738	1695	1677	$\nu_{C=O}$ (86)
V ₉	CC gerilme ν_{halba}	1574 s	1574 sh	1635	1592	1635	1578	1578	ν_{halba} (63) + δ_{CC} (19)
V ₄₅	OH bükülme δ_{OH}	-	-	-	-	1625	-	1568	δ_{OH} (98)
V ₁₀	CC gerilme ν_{halba}	-	-	1613	1573	1610	1557	1554	ν_{halba} (66) + δ_{CC} (16)
V ₁₁	CC gerilme ν_{halba}	1478 m	1480	1514	1479	1516	1461	1463	δ_{CC} (53) + ν_{halba} (26)
V ₁₂	CH ₃ (as) deformasyon	1470 m	-	1484	1432	1483	1432	1431	δ_{CH3} (56) + δ_{CH3} (10) + ν_{CH3} (11) + ν_{CH3} (10)
V ₁₃	CH ₃ (s) deformasyon	-	-	1474	1424	1473	1422	1421	δ_{CH3} (54) + ν_{CH3} (14) + ν_{CH3} (14) + δ_{CH3} (9)
V ₁₄	CH d.i. bükülme δ_{CH}	1420 vs	1417	1453	1426	1453	1402	1402	δ_{CH} (47) + ν_{halba} (33)
V ₁₅	CH ₃ (s) deformasyon	-	-	1397	1352	1397	1348	1348	δ_{CH3} (46) + δ_{CH3} (43) + ν_{CH3} (26)
V ₁₆	CH d.i. bükülme δ_{CH}	-	-	1364	1327	1372	1316	1324	δ_{CH} (84)
V ₁₇	CC gerilme ν_{halba}	-	-	1313	1276	1318	1267	1272	ν_{halba} (85)
V ₁₈	CC _A gerilme ν_{CCA}	-	-	1287	1256	1292	1242	1247	ν_{CCA} (31) + ν_{halba} (13) + ν_{CH3} (10) + δ_{CH} (7) + δ_{CH3} (7) + δ_{CH3} (5)
V ₁₉	CH d.i. bükülme δ_{CH}	1195 s	1195	1228	1211	1232	1185	1189	δ_{CH} (50) + ν_{halba} (38)
V ₂₀	CH d.i. bükülme δ_{CH}	1093 s	1091 sh	1138	1116	1157	1098	1117	δ_{CH} (52) + ν_{halba} (30)
V ₂₁	C _M H d.i. bükülme δ_{C-MH}	1081 sh	1078 p	1103	1074	1108	1064	1069	ν_{halba} (26) + δ_{CH} (16) + δ_{CH3} (13) + δ_{CH3} (5)
V ₂₂	Halka nefes alma	1034 sh	1035 p	1057	1039	1060	1020	1023	ν_{halba} (70)
V ₂₃	CH ₃ d.d. rocking	1023 vs	-	1047	1024	1048	1010	1011	δ_{CH3} (50) + ν_{CH3} (28)
V ₂₄	d.i. halka deformasyon δ_{halba}	-	-	1036	1019	1033	1000	997	δ_{halba} (51) + δ_{CH} (19) + ν_{halba} (13)
V ₂₅	CH d.d. bükülme γ_{CH}	-	-	1018	996	1026	982	990	γ_{CH} (77) + ν_{halba} (6)
V ₂₆	CH d.d. bükülme γ_{CH}	958 vs	-	992	971	997	957	962	γ_{CH} (81)
V ₂₇	C _A C _M gerilme ν_{C-M}	-	-	964	946	967	930	933	ν_{C-M} (32) + δ_{CH3} (32) + ν_{CH3} (5) + ν_{halba} (5)

...	Mod	IR ^(a)	Raman ^(a)	3ap serbest B3LYP 6-31++G (d,p)		3ap-su B3LYP 6-31++G (d,p)	3ap serbest Ölçekli ^(b)	3ap-su Ölçekli ^(b)	e [†] TED (%)
				Harm.	Anh.				
V ₂₈	CH d.d. bükülme γ_{CH}	928 w	-	952	934	952	919	919	γ_{CH} (80)
V ₂₉	CH d.d. bükülme γ_{CH}	-	-	826	815	830	797	801	γ_{CH} (56) + τ_{HCCC} (9) + τ_{Halka} (7)
V ₃₀	d.i. halka deformasyon δ_{Halka}	749 m	751 p	764	754	766	737	739	δ_{Halka} (28) + ν_{CMC} (16) + ν_{Halka} (13) + ν_{CACM} (12) + δ_{CCH} (12)
V ₃₁	d.d. halka deformasyon τ_{Halka}	704 vs	-	716	707	716	691	691	τ_{Halka} (47) + γ_{CH} (46)
V ₃₂	d.i. halka deformasyon δ_{Halka}	623 s	624 p	637	629	637	615	615	δ_{Halka} (56) + δ_{CCH} (10) + δ_{CCAC} (5)
V ₃₃	d.d. C _A -C _M CH burulma τ_{CMCAC}	-	-	609	597	615	588	593	τ_{CMCAC} (19) + δ_{CMCA} (16) + τ_{CCACC} (14) + τ_{CMCAO} (12) + τ_{CMCAC} (8)
V ₃₄	C _M =O d.i. bükülme δ_{CMCA-O}	590 vs	591 p	597	588	603	576	581	δ_{CMCA-O} (25) + δ_{Halka} (23) + δ_{CCAC} (18) + ν_{CMCA} (17)
V ₄₆	OH- C=O d.d. bükülme τ_{OH-C-O}	-	-	-	-	543	-	524	τ_{OH-C-O} (97)
V ₃₅	C _A C _M d.i. bükülme δ_{CACM}	472 w	-	462	458	463	446	447	δ_{CACM} (27) + δ_{CCAC} (17) + δ_{CAC} (14) + ν_{CCA} (10) + ν_{CC} (7)
V ₃₆	d.d. halka deformasyon τ_{Halka}	405 w	-	421	414	424	406	409	τ_{Halka} (47) + γ_{CH} (23) + τ_{CMCAC} (7) + τ_{CCACC} (4)
V ₃₇	d.d. halka deformasyon τ_{Halka}	383 w	-	391	387	388	391	388	τ_{Halka} (48) + γ_{CH} (28) + τ_{CCACC} (7)
V ₃₈	$\nu_{CCA} + \delta_{CMCA-O}$ d.i. deformasyon	366 w	168 p	366	365	373	366	373	ν_{CCA} (24) + δ_{CMCAO} (23) + δ_{CMCAC} (14) + δ_{Halka} (8) + δ_{CCCA} (8)
V ₄₇	d.i. Su - C=O açılı bükülmesi	-	-	-	-	360	-	360	δ_{Su-C-O} (97)
V ₃₉	CC _A d.i. bükülme δ_{CCCA}	221 w	-	214	190	220	214	220	δ_{CCCA} (65) + δ_{CMCAC} (17) + δ_{CCAC} (12)
V ₄₁	CC _A d.d. bükülme τ_{CCCA}	-	-	152	60	150	152	150	τ_{CCCA} (64) + τ_{Halka} (8) + τ_{CCACC} (7)
V ₄₈	Hidrojen bağı gerilmesi	-	-	-	-	147	-	147	$\nu_{Hidrojen}$ (95)
V ₄₀	C _M H d.d. bükülme (CH ₃ burulma) τ_{CCACMH}	162 w	164 dp	154	151	142	154	142	τ_{CCACMH} (57) + τ_{CCACMH} (42)
V ₄₉	3ap-su bükülme	-	-	-	-	78	-	78	δ_{3ap-SU} (95)
V ₄₂	C _A C _M d.d. bükülme τ_{CCACM}	-	-	61	48	57	61	57	τ_{CMCAC} (53) + τ_{CCACC} (45)
V ₅₀	Su-OH d.d. bükülme	-	-	-	-	44	-	44	τ_{Su-OH} (97)
V ₅₁	Su-OH d.d. bükülme	-	-	-	-	23	-	23	γ_{Su-OH} (97)

^(a) [8] no'lu referans alınmıştır. ^(b) [30,31] no'lu referanslardan alınmıştır. (Burada; B3LYP/6-31++G(d,p) için 1700 cm⁻¹ ve üstündeki dalga sayıları 0.96 ölçekleme katsayısı, 1700 cm⁻¹ ve 400 cm⁻¹ arasındaki dalga sayıları 0.965 ölçekleme katsayısı ile ölçeklendirilmiştir. 400 cm⁻¹ den düşük değerler ölçeklendirilmemiştir. CM = Cmetil; CA = Casetil; d.d.: d.d.; d.i.: düzlem içi; v: gerilme; δ : d.i. bükülme; τ : burulma; γ : d.d. bükülme; s: strong (şiddetli); vs: very strong (çok şiddetli); m: medium (orta şiddetli); w: weak (zayıf); vw: very weak (çok zayıf); sh: shoulder (omuz); p: polarized (kutuplanmış); dp: depolarized (kutuplanmamış). ^(c) TED hesaplamaları PQS [28] programı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. **MAVI** renkli bantlar su moleküllerinden gelen ek titreşimleri, **ACIK YESİL** renkli bantlar ise su molekülü ile kompleks durumunda değişiklik gösteren dalga sayılarını göstermektedir.

4.3. SERBEST VE SU İLE KOMPLEKS OLUŞTURMUŞ 4-ASETİLPİRİDİN (4AP) MOLEKÜLÜNÜN İNCELENMESİ

Serbest haldeki 4ap (Şekil 4.7) molekülünün ve su kompleksi yapmış durumdaki molekülün (Şekil 4.8) geometrik parametreleri **Tablo 4.3.1'** de, titreşim dalga sayıları ise **Tablo 4.3.2'**de karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

C_7H_7NO kimyasal formülü ile verilen 4ap molekülü, piridin halkası ve asetil ($COCH_3$) grubu içermektedir. Halka düzlemsel yapıda olup asetil grubunun metil ucundaki H atomları yaklaşık olarak eşit açılarla, biri düzlemin üzerinde diğeri ise altında yer almaktadır. Asetil grubunun, piridin halkasına 4 no'lu C atomundan bağlanmasından dolayı bu molekül "4-asetilpiridin (4ap)" adını alır. 4ap molekülü, denklik işlemi (E) dışında sadece bir (σ) yansıma düzlemine sahip olduğundan, "Cs" simetri grubunda yer almaktadır. Molekülün sahip olduğu simetri elemanları Tablo 4.1'de verilmiştir. 16 atomlu ($N=16$) 4ap molekülünün toplam serbestlik derecesi; $3N = 3 \times 16 = 48$ 'dir. Titreşim modlarının sayısı ise $3N - 6 = 42$ tanedir. 4ap molekülünün kartezyen koordinatlardaki indirgenabilir gösterimini Γ_{toplaml} ile gösterelim. Molekülün A' simetri türündeki toplam mod sayısı;

$$n^{(A')} = \frac{1}{2} \sum_{R=1}^2 \Gamma^R \cdot \chi_R^{(A')} \text{ ifadesinden;}$$

$$A' = (1/2) [48 \times 1 \times 1 + 14 \times 1 \times 1] = 31 \text{ ve}$$

A'' simetri türündeki toplam mod sayısı ise,

$$n^{(A'')} = \frac{1}{2} \sum_{R=1}^2 \Gamma^R \cdot \chi_R^{(A'')} \text{ ifadesinden;}$$

$$A'' = (1/2) [48 \times 1 \times 1 + 14 \times 1 \times (-1)] = 17 \text{ olarak hesaplanır. Bu durumda;}$$

$$\Gamma_{\text{toplaml}} = 31 A' + 17 A'' = \text{toplaml } 48$$

şeklinde olur. 4 ap için toplam titreşim modu

$$\Gamma_{\text{tit}} = 28 A' + 14 A'' = 42 \text{ adet olarak bulunur.}$$

Ayrıca, serbest haldeki 4ap molekülü ile su molekülünün, karbonil grubu tarafından Hidrojen bağı vasıtasıyla kompleks oluşturması incelenmiştir (Şekil 4.8).

B3LYP/6-31++G(d,p) sonucuna göre; **Hidrojen bağı uzunluğunun**, 1.921 Å olduğu ve “**güçlü hidrojen bağı**” olarak değerlendirilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır. Bu kompleks durumunda 4ap molekülünün simetri özellikleri değişmiştir ve C_1 nokta grubunda (Tablo 4.2) yer almıştır. Bu kompleks için hesaplanan minimum enerji değeri (-477.4004059 Hartree) olup serbest 4ap için elde edilen (-400.9565538 Hartree) değeri ile karşılaştırıldığında daha düşük enerjide olduğundan kompleks durumun daha kararlı bir yapıda olduğu sonucuna varılmıştır. Molekülün su ile etkileşmesi sonucunda 16 atomlu 4ap molekülü 19 atomlu (N=19) başka bir molekül haline gelmiş ve bu etkileşme sonucu toplam serbestlik derecesi 48 den, $3 \times 19 = 57$ ye çıkmıştır. Böylece, su molekülünün bağlanması sonucu 4ap molekülünün titreşim modlarına 9 adet titreşim modu daha eklenmiş olmaktadır. Titreşim serbestlik derecesi ise $3N - 6 = 57 - 6 = 51$ olmuştur.

Tablo 4.3.1 (4ap) molekülünün serbest ve su ile kompleks haldeki geometrik parametrelerinin kullanılan yöntemler ve baz kılmalarına göre karşılaştırılması

Parametre	4ap-SERBEST				4ap-SU KOMPLEKSI				DENEY ^(b)	DENEY ^(c)
	RHF/6-31G*	B3LYP/6-31G*	B3LYP/6-31++G**	RHF/6-31G*	B3LYP/6-31G*	B3LYP/6-31++G**	B3LYP/6-31++G**			
12,19 ^(a)	-	-	-	2,083	1,964	1,921	-	-	-	-
1,2	1,323	1,341	1,342	1,322	1,341	1,342	-	-	-	1,344
1,6	1,318	1,338	1,339	1,318	1,338	1,339	-	1,340	-	-
2,3	1,382	1,392	1,394	1,382	1,393	1,394	-	-	-	1,399
2,10	1,075	1,089	1,088	1,075	1,088	1,087	-	-	-	-
3,4	1,388	1,400	1,401	1,388	1,401	1,401	-	-	-	-
3,11	1,072	1,085	1,084	1,072	1,084	1,084	-	-	-	-
4,5	1,386	1,400	1,401	1,386	1,400	1,401	-	1,400	-	1,398
4,7	1,508	1,507	1,508	1,506	1,503	1,504	-	-	-	-
5,6	1,387	1,396	1,398	1,387	1,396	1,397	-	1,390	-	-
5,8	1,073	1,085	1,085	1,073	1,085	1,084	-	-	-	1,092
6,9	1,076	1,089	1,088	1,076	1,089	1,088	-	-	-	1,096
7,12	1,193	1,219	1,222	1,198	1,226	1,228	-	-	-	-
7,13	1,512	1,517	1,516	1,510	1,513	1,512	-	-	-	-
13,14	1,080	1,091	1,090	1,080	1,092	1,090	-	-	-	-
13,15	1,085	1,097	1,096	1,085	1,097	1,096	-	-	-	-
13,16	1,085	1,097	1,096	1,085	1,097	1,096	-	-	-	-
2,1,6	117,8	117,1	117,2	117,9	117,1	117,3	-	116,7	-	116,1
1,2,3	123,5	123,8	123,7	123,5	123,7	123,6	-	-	-	-
1,2,10	116,2	115,9	116,0	116,2	116,0	116,0	-	-	-	-
1,6,5	116,3	123,8	123,7	123,5	123,8	123,6	-	124,0	-	124,6
1,6,9	116,3	116,1	116,1	116,4	116,1	116,1	-	-	-	115,2
3,2,10	120,3	120,3	120,3	120,3	120,3	120,4	-	-	-	-
2,3,4	118,6	118,9	118,9	118,6	118,8	118,8	-	-	-	-
2,3,11	121,2	121,7	121,4	121,1	121,5	121,3	-	-	-	-
4,3,11	120,2	119,5	119,7	120,3	119,7	119,8	-	-	-	-
3,4,5	117,9	117,8	117,8	118,0	117,8	117,8	-	118,6	-	119,1

Tablo 4.3.2 (4ap) ve (4ap-su) kompleksli için hesaplanan ve deneysel dalga sayılarının (cm⁻¹) karşılaştırılması

No	Mod	IR ^(a)	Raman ^(a)	4ap serbest B3LYP 6-31++G(d,p)	Harm.	Anharm.	4ap-su B3LYP 6-31++G(d,p)	4ap serbest Ötekl ^(b)	4ap-su Ötekl ^(b)	(c)TED (%)
V ₄₃	OH gerilime (as) V _{OH}	-	-	-	-	-	3896	-	3740	V _{OH} (99)
V ₄₄	OH gerilime (s) V _{OH}	-	-	-	-	-	3663	-	3516	V _{OH} (99)
V ₁	CH gerilime (s)	-	-	3225	3087	3226	3226	3096	3097	V _{CH} (97)
V ₂	CH gerilime (s)	3152 (w)	-	3213	3077	3218	3218	3084	3089	V _{CH} (99)
V ₃	CH gerilime (as)	-	-	3179	3075	3181	3181	3052	3054	V _{CH} halla (96)
V ₄	CH gerilime (as)	-	-	3175	3049	3177	3177	3048	3050	V _{CH} halla (96)
V ₅	d.i. C _M - H gerilime (as)	3082 (m)	-	3165	3031	3170	3170	3038	3043	V _{CMH} (100)
V ₆	d.i. C _M - H gerilime (as)	3047 (m)	3050 (sh)	3108	2957	3107	3107	2984	2983	V _{CMH} (100)
V ₇	d.i. C _M - H gerilime (s)	2987 (w)	-	3046	2933	3046	3046	2924	2924	V _{CMH} (100)
V ₈	C=O gerilime	1696 (vs)	1694 (3) p	1765	1735	1746	1746	1703	1685	V _{C=O} (88)
V ₉	Halka gerilime	1656 (m)	-	1637	1595	1637	1637	1580	1580	V _{halla} (65) + δ_{halla} (20)
V ₄₅	OHbükülme δ_{OH}	-	-	-	-	-	1628	-	1571	δ_{OH} (98)
V ₁₀	Halka gerilime	1597 (m)	1596 (2)	1606	1567	1605	1605	1550	1549	V _{halla} (76) + δ_{halla} (7)
V ₁₁	Halka bükülme	1494 (m)	1492 (1) p	1525	1490	1525	1525	1472	1472	δ_{halla} (64) + V _{halla} (26)
V ₁₂	HCMH açt bükülmesi	-	-	1483	1430	1485	1485	1431	1433	δ_{HCMH} (58) + τ_{HCMH} (13) + τ_{HCMH} (11) + δ_{HCMH} (10)
V ₁₃	HCMH açt bükülmesi	-	-	1474	1412	1478	1478	1422	1426	δ_{HCMH} (57) + τ_{HCMH} (15) + τ_{HCMH} (15) + δ_{HCMH} (10)
V ₁₄	d.i. CH bükülmesi	1423 (sh)	-	1444	1411	1444	1444	1393	1393	δ_{halla} (58) + V _{halla} (27)
V ₁₅	d.d. HCMH bükülmesi (met. kelebek)	1410 (vs)	-	1396	1354	1403	1403	1347	1354	$\delta_{C_{M}CH}$ (43) + δ_{HCMH} (24) + V _{C_MCH}} (5)
V ₁₆	d.i. CH bükülmesi	1324 (m)	1324 (0)	1353	1322	1354	1354	1306	1307	δ_{halla} (81)
V ₁₇	Halka bükülme	1267 (vs)	1267 (2) p	1299	1257	1300	1300	1254	1255	V _{halla} (91)
V ₁₈	C-C _A gerilime	1253 (s)	-	1277	1247	1286	1286	1232	1241	V _{CC_A} (32) + V _{halla} (17) + V _{C_MCH}} (11) + $\delta_{C_{M}CH}$ (8) + $\delta_{C_{M}CH}$ (5)
V ₁₉	d.i. CH bükülmesi	1220 (m)	1214 (2) p	1243	1220	1244	1244	1199	1200	δ_{halla} (62) + V _{halla} (26)
V ₂₀	d.i. CH bükülmesi	-	-	1115	1089	1118	1118	1076	1079	δ_{halla} (44) + V _{halla} (35)
V ₂₁	Halka nefes alma	1083 (m)	1084 (3) p	1101	1072	1106	1106	1062	1067	V _{halla} (30) + δ_{halla} (16) + $\delta_{C_{M}CH}$ (13) + V _{C_MCH}} (9) + $\delta_{C_{M}CH}$ (5)
V ₂₂	d.i. CH bükülmesi	1063 (s)	1064 (1) p	1088	1067	1088	1088	1050	1050	δ_{halla} (49) + V _{halla} (34)
V ₂₃	d.d. C _M H bükülmesi	1021 (m)	-	1046	1023	1051	1051	1009	1014	τ_{HCMH} (52) + $\tau_{C_{M}CH}$ (17) + τ_{HCMH} (12)

⁽⁶⁾ [8] no'lu referanstan alınmıştır. ⁽⁶⁾ [30,31] no'lu referanslardan alınmıştır. (Burada; B3L.YP/6-31++G(d,p) için 1700 cm^{-1} ve üstündeki dalga sayıları 0,96 ölçekleme katsayısı, 1700 cm^{-1} ve 400 cm^{-1} arasındaki dalga sayıları 0,965 ölçekleme katsayısı ile ölçeklendirilmiştir. 400 cm^{-1} den düşük değerler ölçeklendirilmemiştir. ⁽⁶⁾ TED hesaplamaları PQS [28] programı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. $C_M = C_{\text{metil}}$, $C_A = C_{\text{asetil}}$, d.d.: d.d.; d.i.: düzlem içi; v: gerilme; δ : d.i. bükülme; γ : d.d. bükülme; τ : burulma; ν : s: strong (şiddetli); vs: very strong (çok şiddetli); m: medium (orta şiddetli); w: weak (zayıf); vw: very weak (çok zayıf); sh: shoulder (omuz); p: polarized (kutuplanmış); dp: depolarized (kutuplanmamış); **MAYI** renkli bantlar su molekülünden gelen ek titreşimleri, **ACIK SARI** renkli bantlar karşılaştırmaları, **ACIK YESİL** renkli bantlar ise su molekülü ile kompleks durumunda değişiklik gösteren dalga sayılarını göstermektedir.

4.4. SERBEST ASETİLPİRAZİN (ACPZ) VE SU İLE KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

$C_6H_6N_2O$ kimyasal formülü ile verilen serbest acpz molekülü, pirazin halkası ve asetil ($COCH_3$) grubu içermektedir. Halka düzlemsel yapıda olup asetil grubunun metil ucundaki H atomları yaklaşık olarak eşit açılarla, biri düzlemin üzerinde diğeri ise altında yer almaktadır. Pirazin halkası, fenil halkasındaki herhangi karşılıklı iki C atomu yerine iki N (Azot) atomu yerleştirilerek (**Diazin**) elde edilen “**Azobenzen**” molekül ailesinin bir üyesidir. Asetil grubunun, pirazin halkasına, halkadaki iki N atomu arasındaki herhangi bir C atomundan bağlanmasından dolayı bu molekül “**asetilpirazin (acpz)**” adını alır. Asetil grubunun halkaya bağlandığı konum, pirazin halkasının simetrisi nedeniyle önemli değildir. Gerçekleştirilen hesaplamalara göre, serbest acpz (**A1**) için elde edilen minimum enerji değerinin (**-416.9904582 Hartree**) iken **A2** konfomerinin enerjisinin, bu değerden daha yüksek değerde olan (**-416.9818115 Hartree**) olduğu ve böylece acpz'nin **A1 konformerine** karşılık gelen geometrik yapısının daha kararlı olduğu sonucuna varılmıştır. Serbest A1 için optimize geometrik parametreler Tablo 4.4.1'de, serbest A2 için optimize geometrik parametreler ve titreşim dalga sayıları ise sırasıyla Tablo 4.4.7 ve Tablo 4.4.8'de verilmiştir. Acpz molekülünün deneysel IR spektrumu ise Şekil 4.17'de verilmiştir. Acpz molekülü, denklik işlemi (E) dışında sadece bir (σ) yansıma düzlemine sahip olduğundan, “**Cs**” simetri grubunda yer almaktadır. Molekülün sahip olduğu simetri elemanları Tablo 4.1'de verilmiştir. 15 atomlu ($N=15$) acpz molekülünün toplam serbestlik derecesi; $3N = 3 \times 15 = 45$ 'tir. Titreşim modlarının sayısı ise $3N - 6 = 39$ tanedir. Acpz molekülünün kartezyen koordinatlardaki indirgenebilir gösterimini Γ_{toplam} ile gösterelim. Molekülün A' simetri türündeki toplam mod sayısı;

$$n^{(A')} = \frac{1}{2} \sum_{R=1}^2 \Gamma^R \cdot \chi_R^{(A')} \text{ ifadesinden;}$$

$$A' = (1/2) [45 \times 1 \times 1 + 13 \times 1 \times 1] = 29 \text{ ve}$$

A'' simetri türündeki toplam mod sayısı ise,

$$n^{(A'')} = \frac{1}{2} \sum_{R=1}^2 \Gamma^R \cdot \chi_R^{(A'')} \text{ ifadesinden;}$$

$$A'' = (1/2) [45 \times 1 \times 1 + 13 \times 1 \times (-1)] = 16 \text{ olarak hesaplanır. Bu durumda;}$$

$\Gamma_{\text{toplam}} = 29 A' + 16 A'' = \text{toplam } 45 \text{ olur. } \Gamma_{\text{tit}} = 26 A' + 13 A'' = 39 \text{ titreşim modu}$
bulunur.

4.4.1. A1-C=O kompleksi

(Şekil 4.11) (Acpz molekülünün A1 konformerinin karbonil grubu tarafından su molekülü ile oluşturduğu kompleks) için hesaplamalar sonucu elde edilen geometrik parametreler **Tablo 4.4.1**'de ve titreşim dalga sayıları **Tablo 4.4.2**'de verilmiştir. Burada, serbest haldeki acpz molekülü ile su molekülünün, karbonil grubu (C=O) tarafından Hidrojen bağı vasıtasıyla kompleks oluşturması incelenmiştir. Bu kompleks durumunda acpz molekülünün simetri özellikleri değişmiştir ve C_1 nokta grubunda (Tablo 4.2) yer almıştır. Molekülün su ile etkileşmesi sonucunda 15 atomlu acpz molekülü 18 atomlu ($N=18$) başka bir molekül haline gelmiş ve bu etkileşme sonucu toplam serbestlik derecesi 45' ten, $3 \times 18 = 54$ 'e çıkmıştır. Böylece, su molekülünün bağlanması sonucu acpz molekülünün titreşim modlarına 9 adet titreşim modu daha eklenmiş olmaktadır. Titreşim serbestlik derecesi ise; $3N - 6 = 54 - 6 = 48$ olmuştur. Yapılan hesaplamalar sonucunda bu kompleks için minimum enerji değeri (-493.4339529 Hartree) olarak hesaplanmıştır. Serbest acpz (A1) için elde edilen minimum enerji değerinin (-416.9904582 Hartree) olduğu da dikkate alınarak A1-C=O kompleksinin serbest hale nazaran daha kararlı yapıda olduğu sonucuna varılmıştır. **Hidrojen bağı uzunluğu**, B3LYP/6-31++G(d,p) yöntem ve baz kümesi dikkate alınarak 1.926 Å olduğu tespit edilmiş olup, bu hidrojen bağı “**güçlü hidrojen bağı**” sınıfındadır.

Tablo 4.4.1 (acpz) moleküllerin serbest ve su ile kompleks haldeki (A1-C=O) geometrik parametrelerinin kullanım yöntemleri ve baz kılmelerine göre karşılaştırılması

Parametre	acpz-SERBEST (A1)				A1-C=O				DENEY		
	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	DENEY ^(b)	DENEY ^(c)	DENEY ^(d)
8,18 ^(e)	-	-	-	2,082	1,969	1,926	-	-	-	-	-
1,2	1,318	1,336	1,337	1,319	1,337	1,337	1,319	1,337	-	1,338	-
1,6	1,319	1,339	1,339	1,318	1,338	1,338	1,318	1,338	1,334	-	1,339
2,3	1,391	1,403	1,405	1,390	1,403	1,404	1,390	1,404	-	-	-
2,7	1,072	1,086	1,086	1,072	1,086	1,085	1,072	1,085	-	-	-
3,4	1,320	1,342	1,342	1,321	1,342	1,342	1,321	1,342	-	-	-
3,8	1,504	1,507	1,509	1,502	1,504	1,506	1,502	1,506	-	-	-
4,5	1,317	1,335	1,336	1,315	1,334	1,335	1,315	1,335	-	-	-
5,6	1,386	1,398	1,399	1,388	1,399	1,400	1,388	1,400	1,378	-	1,403
5,9	1,074	1,088	1,087	1,074	1,088	1,087	1,074	1,087	-	1,083	-
6,10	1,075	1,088	1,087	1,075	1,088	1,087	1,075	1,087	1,050	-	1,115
8,11	1,194	1,220	1,222	1,199	1,227	1,228	1,199	1,228	-	-	-
8,12	1,508	1,512	1,509	1,506	1,507	1,505	1,506	1,505	-	-	-
12,13	1,084	1,096	1,095	1,084	1,096	1,095	1,084	1,095	-	-	-
12,14	1,084	1,096	1,095	1,084	1,096	1,095	1,084	1,095	-	-	-
12,15	1,081	1,092	1,091	1,080	1,092	1,095	1,080	1,095	-	-	-
2,1,6	116,8	116,0	116,2	116,8	116,0	116,2	116,8	116,2	115,1	-	115,6
1,2,3	121,6	122,1	122,0	121,5	122,1	121,9	121,5	121,9	-	-	-
1,2,7	118,0	117,9	117,9	117,9	117,8	117,9	117,9	117,9	-	-	-
1,6,5	121,9	122,2	122,1	121,9	122,2	122,1	121,9	122,1	122,4	-	122,1
1,6,10	117,3	117,0	117,1	117,3	117,0	117,1	117,3	117,1	118,7	-	113,9
3,2,7	120,4	120,0	120,1	120,6	120,2	120,2	120,6	120,2	-	-	-
2,3,4	121,3	121,5	121,4	121,3	121,6	121,5	121,3	121,5	-	122,1	-
2,3,8	120,3	120,0	120,2	120,4	120,3	120,4	120,4	120,4	-	-	-
4,3,8	118,5	118,5	118,4	118,3	118,1	118,1	118,3	118,1	-	-	-
3,4,5	117,2	116,4	116,6	117,2	116,4	116,5	117,2	116,5	-	115,6	-

Parametre	acpz-SERBEST (A1)			A1-C=O			DENEY		
	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	DENEY ^(b)	DENEY ^(c)	DENEY ^(d)
3,8,11	119.6	119.7	119.5	119.1	118.8	118.8	-	-	-
3,8,12	117.9	117.6	117.9	118.2	118.2	118.4	-	-	-
4,5,6	121.3	121.8	121.7	121.2	121.8	121.7	-	-	-
4,5,9	117.6	117.2	117.2	117.6	117.2	117.3	-	-	-
6,5,9	121.2	121.0	121.0	121.2	121.0	121.0	-	-	-
5,6,10	120.8	120.8	120.9	120.8	120.8	120.8	-	-	-
11,8,12	122.5	122.7	122.6	122.7	122.9	122.8	-	-	-
8,12,13	110.5	110.5	110.4	110.1	110.0	110.0	-	-	-
8,12,14	110.5	110.5	110.4	110.2	110.2	109.9	-	-	-
8,12,15	108.7	109.0	109.0	109.2	109.3	109.9	-	-	-
13,12,14	107.0	106.3	106.3	106.9	106.0	106.0	-	-	-
13,12,15	110.1	110.2	110.4	110.2	110.3	110.5	-	-	-
14,12,15	110.1	110.2	110.4	110.3	111.0	110.5	-	-	-
6,1,2,3	0	0	0	0	0	0	-	-	-
6,1,2,7	-180	180	180	-180	-180	-180	-	-	-
2,1,6,5	0	0	0	0	0	0	-	-	-
2,1,6,10	180	180	180	180	-180	-180	-	-	-
1,2,3,4	0	0	0	0	0	0	-	-	-
1,2,38	180	180	180	-180	180	-180	-	-	-
7,2,3,4	180	180	180	180	180	180	-	-	-
7,2,3,8	0	0	0	0	0	0	-	-	-
2,3,4,5	0	0	0	0	0	0	-	-	-
8,3,4,5	180	180	180	180	180	180	-	-	-
2,3,8,11	0	0	0	-0.5	-0.6	0	-	-	-
2,3,8,12	180	180	180	179.4	179.3	180	-	-	-
4,3,8,11	180	180	180	179.5	179.4	180	-	-	-
4,3,8,12	0	0	0	-0.5	-0.7	0	-	-	-

Parametre	acpz-SERBEST (A1)			A1-C-O			DENEY		
	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	DENEY ^(b)	DENEY ^(c)	DENEY ^(d)
3,4,5,6	0	0	0	0	0	0	-	-	-
3,4,5,9	180	180	180	-180	-180	180	-	-	-
4,5,6,1	0	0	0	0	0	0	-	-	-
4,5,6,10	180	180	180	180	180	-180	-	-	-
9,5,6,1	-180	-180	180	180	180	-180	-	-	-
9,5,6,10	0	0	0	0	0	0	-	-	-
3,8,12,13	-59.1	-58.67	-58.59	-59.57	-60.15	-58.07	-	-	-
3,8,12,14	59.1	58.67	58.59	58.04	56.35	58.28	-	-	-
3,8,12,15	180	180	180	179.4	179.6	-180	-	-	-
11,8,12,13	120.9	121.3	121.4	120.4	119.8	121.9	-	-	-
11,8,12,14	-120.9	-121.3	-121.4	-121.9	-123.7	-121.7	-	-	-
11,8,12,15	0	0	0	-0.6	-1.5	0	-	-	-

^(a) (8,18) bağ uzunluğu hesaplama sonucu elde edilen Hidrojen bağının uzunluğudur. ^(b) [11] no'lu referanstan alınmıştır. ^(c) [32] no'lu referanstan alınmıştır. ^(d) [12] no'lu referanstan alınmıştır.

Deneysel değerler ile uyum gösteren parametreler **kurumcu** bant ile, su ile kompleks durumunda değişiklik gösteren parametreler ise **güçlü** bant ile işaretlenmiştir. Bağ uzunlukları Ångström (Å), bağ açıları ve düzlem dışı (dihedral) açılar ise derece (°) cinsinden verilmiştir.

Tablo 4.4.2 (acpz) ve (A1-C=O) su kompleksi için hesaplanan ve deneysel dalga sayılarının (cm⁻¹) karşılaştırılması

Mod	IR ^(a)	IR ^(b)	acpz serbest B3LYP 6-31++G (d,p)	acpz-su B3LYP 6-31++G (d,p)	acpz serbest ölçekli ^(c)	acpz-su ölçekli ^(c)	^(d) TED (%)
V ₄₀	-	-	Harm.	3895	-	3739	V _{OH} (99)
V ₄₁	-	-	-	3667	-	3520	V _{OH} (99)
V ₁	-	-	3215	3048	3086	3088	V _{CH} (99)
V ₂	3067	3072(m)	3194	3048	3066	3067	V _{CH} (98)
V ₃	-	-	3177	3033	3050	3052	V _{CH} (99)
V ₄	-	-	3166	3011	3030	3048	V _{CNH} (100)
V ₅	-	2925 (s)	3118	2968	2993	2991	V _{CNH} (100)
V ₆	-	2852 (w)	3055	2939	2933	2934	V _{CNH} (100)
V ₇	1723	1693 (vs)	1770	1737	1708	1689	V _{CAO} (85)
V ₈	-	-	-	1630	-	1573	δ_{OH} (98)
V ₈	1564	1574(m)	1613	1566	1557	1555	V _{halin} (59) + δ_{halin} (21)
V ₉	-	1523 (w)	1586	1542	1530	1531	V _{halin} (82)
V ₁₀	-	1472(w)	1502	1469	1449	1449	δ_{halin} (58) + V _{halin} (27)
V ₁₁	-	-	1468	1418	1417	1420	δ_{CNH} (55) + δ_{CNH} (12) + δ_{CNH} (11) + δ_{CNH} (10)
V ₁₂	1400	1404(w)	1461	1420	1410	1414	δ_{CNH} (57) + δ_{CNH} (14) + δ_{CNH} (14)
V ₁₃	-	1362(m)	1435	1404	1385	1387	δ_{halin} (45) + V _{halin} (36) + V _{CAO} (6)
V ₁₄	1364	1309(m)	1396	1362	1347	1352	δ_{CNH} (48) + δ_{CNH} (43)
V ₁₅	1279	1286(m)	1317	1297	1271	1272	δ_{CH} (67) + V _{halin} (22)
V ₁₆	-	-	1302	1276	1256	1264	V _{CAO} (29) + V _{halin} (10) + δ_{halin} (10) + V _{CAO} (8)
V ₁₇	-	1188(w)	1253	1217	1209	1211	V _{halin} (95)
V ₁₈	1157	1166(m)	1198	1165	1156	1157	δ_{CH} (41) + δ_{halin} (37)
V ₁₉	1103	1104(m)	1125	1100	1086	1092	V _{halin} (22) + δ_{CNH} (17) + δ_{halin} (15) + V _{CAO} (12) + δ_{CAO} (7)
V ₂₀	1022	1045(vs)	1069	1051	1032	1033	V _{halin} (67) + δ_{halin} (8)
V ₂₁	1011	1019(vs)	1041	1020	1005	1008	δ_{CNH} (52) + δ_{CNH} (18) + δ_{CNH} (13)
V ₂₂	-	-	1034	1015	998	998	δ_{halin} (63) + V _{halin} (32)
V ₂₃	-	-	996	981	961	962	γ_{CH} (85)
V ₂₃	949	952(m)	980	963	946	943	V _{halin} (66)
V ₂₅	-	-	961	940	927	934	V _{CAO} (34) + δ_{CNH} (32) + V _{CAO} (5) + V _{halin} (5)
V ₂₆	845	860(w)	869	854	839	840	γ_{CH} (80)

Mod	IR ^(a)	IR ^(b)	acpz serbest B3LYP 6-31++G (d,p)	acpz-su B3LYP 6-31++G (d,p)	acpz serbest ölçekli ^(c)	acpz-su ölçekli ^(c)	^(d) TED (%)
			Harm.	Anharm.			
V27	-	781(vw)	795	785	767	769	$\delta_{\text{Halka}}(51) + \nu_{\text{Halka}}(15) + \nu_{\text{C-C}}(14) + \nu_{\text{C-OM}}(10)$
V28	-	754(vw)	769	760	742	742	$\nu_{\text{Halka}}(89)$
V29	-	626(m)	635	627	613	615	$\delta_{\text{Halka}}(76) + \nu_{\text{Halka}}(6) + \nu_{\text{C-OM}}(6)$
V30	588	593(s)	608	600	587	589	$\delta_{\text{HCMA}}(17) + \nu_{\text{HCMA}}(16) + \nu_{\text{CACC}}(12) + \nu_{\text{CCA}}(10) + \nu_{\text{CMA}}(9) + \nu_{\text{Halka}}(8) + \nu_{\text{HCMA}}(6)$
V31	-	-	598	591	577	587	$\delta_{\text{C-OM}}(29) + \delta_{\text{Halka}}(24) + \delta_{\text{C-OM}}(19) + \nu_{\text{C-OM}}(15)$
V43	-	-	-	-	-	547	$\nu_{\text{OH-C-O}}(97)$
V32	-	489(vw)	488	478	471	481	$\delta_{\text{CMA}}(21) + \delta_{\text{C-OM}}(19) + \delta_{\text{NCCA}}(17) + \nu_{\text{CCA}}(13) + \delta_{\text{C-OM}}(8)$
V33	-	422(m)	441	434	426	426	$\nu_{\text{Halka}}(78) + \nu_{\text{C-OM}}(7)$
V44	-	-	-	-	-	382	$\delta_{\text{Ri-C-O}}(97)$
V34	-	-	374	368	374	372	$\nu_{\text{Halka}}(70) + \nu_{\text{CCA}}(14)$
V35	-	-	358	354	358	370	$\delta_{\text{C-OM}}(25) + \nu_{\text{CCA}}(24) + \delta_{\text{CMA}}(15) + \delta_{\text{Halka}}(11) + \delta_{\text{CACC}}(8)$
V36	-	-	204	205	204	223	$\delta_{\text{CCA}}(60) + \delta_{\text{CMA}}(21) + \delta_{\text{C-OM}}(13)$
V37	-	-	150	148	150	152	$\nu_{\text{CCA}}(50) + \nu_{\text{Halka}}(14) + \nu_{\text{CACC}}(12) + \nu_{\text{HCMA}}(12) + \nu_{\text{CMA}}(6)$
V45	-	-	-	-	-	131	$\nu_{\text{Ri-C-O}}(96)$
V38	-	-	118	116	118	117	$\nu_{\text{HCMA}}(59) + \nu_{\text{HCMA}}(39)$
V46	-	-	-	-	-	83	$\nu_{\text{Ri-OH}}(97)$
V47	-	-	-	-	-	58	$\delta_{\text{Ri-C-O}}(96)$
V39	-	-	56	51	56	53	$\delta_{\text{CACC}}(27) + \nu_{\text{CMA}}(26) + \nu_{\text{CACC}}(23) + \nu_{\text{CMA}}(22)$
V48	-	-	-	-	-	31	$\nu_{\text{Ri-OH}}(97)$

^(a) [29] no'lu referansian alınmıştır. ^(b) Bu çalışmada elde edilen sonuçlar. ^(c) [30,31] no'lu referanslardan alınmıştır. (Burada; B3LYP/6-31++G(d,p) için 1700 cm⁻¹ ve üstündeki dalga sayıları 0,96 ölçekleme katsayısı, 1700 cm⁻¹ ve 400 cm⁻¹ arasındaki dalga sayıları 0,965 ölçekleme katsayısı ile ölçeklendirilmiştir. 400 cm⁻¹ den düşük değerler ölçeklendirilmemiştir.) ^(d) TED hesaplamaları PQS programı [28] yardımıyla gerçekleştirilmiştir. C_M = Cmetil; C_A = Casetil; d.d.; d.d.; d.i.: düzlem içi; v: gerilme; δ : d.i. bükülme; ν : burulma; γ : d.d. bükülme; s: strong (şiddetli); vs: very strong (çok şiddetli); m: medium (orta şiddetli); w: weak (zayıf); vw: very weak (çok zayıf); sh: shoulder (omuz); p: polarized (kutuplanmış); dp: depolarized (kutuplanmamış); MAVI renkli bantlar su moleküllerinden gelen ek titreşimleri, ACIK SARI renkli bantlar karşılaştırmaları, ACIK YEŞİL renkli bantlar ise su moleküllü ile kompleks durumunda değişiklik gösteren dalga sayılarını göstermektedir.

4.4.2. A1-N1 kompleksi

(Şekil 4.12) (Acpz molekülünün A1 konformerinin pirazin halkasının N1 atomu tarafından su molekülü ile oluşturduğu kompleks) için hesaplamalar sonucu elde edilen geometrik parametreler **Tablo 4.4.3'**de ve titreşim dalga sayıları **Tablo 4.4.4'**de verilmiştir. Burada, serbest haldeki acpz molekülü ile su molekülünün, N1 atomu tarafından Hidrojen bağı vasıtasıyla kompleks oluşturması incelenmiştir. **(1-17) Hidrojen bağı uzunluğu** B3LYP/6-31++G(d,p) sonucuna göre; 1.994 Å olarak hesaplanmıştır. Bu kompleksin, belirtilen bölgeden su molekülü ile **“güçlü Hidrojen bağı”** yaptığı anlaşılmaktadır. Bu kompleks için yapılan hesaplamadan elde edilen minimum enerji değeri **(-493.4337716 Hartree)** olup serbest A1'e göre **(-416.9904582 Hartree)** daha düşük enerjide olduğundan daha kararlı bir yapıdadır. Bu molekülün C₁ nokta grubunda olduğu (Tablo 4.2) tespit edilmiştir. Molekülün su ile etkileşmesi sonucunda 15 atomlu acpz molekülü 18 atomlu (N=18) başka bir molekül haline gelmiş ve bu etkileşme sonucu toplam serbestlik derecesi 45' ten, $3 \times 18 = 54$ 'e çıkmıştır. Böylece, su molekülünün bağlanması sonucu acpz molekülünün titreşim modlarına 9 adet titreşim modu daha eklenmiş olmaktadır. Titreşim serbestlik derecesi ise $3N - 6 = 54 - 6 = 48$ olmuştur.

Parametre	acpZ-SERBEST (A1)				A1-N1				DENEY		
	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	DENEY ^(b)	DENEY ^(c)	DENEY ^(d)	DENEY ^(e)	DENEY ^(f)
1,17 ^(a)	-	-	-	2.202	2.046	1.994	-	-	-	-	-
1,2	1.318	1.336	1.337	1.319	1.336	1.337	-	-	1.338	-	-
1,6	1.319	1.339	1.339	1.320	1.341	1.341	1.334	-	-	1.339	-
2,3	1.391	1.403	1.405	1.390	1.402	1.404	-	-	-	-	-
2,7	1.072	1.086	1.086	1.072	1.086	1.085	-	-	-	-	-
3,4	1.320	1.342	1.342	1.321	1.341	1.341	-	-	-	-	-
3,8	1.504	1.507	1.509	1.505	1.508	1.510	-	-	-	-	-
4,5	1.317	1.335	1.336	1.316	1.335	1.336	-	-	-	-	-
5,6	1.386	1.398	1.399	1.387	1.397	1.398	1.378	-	-	1.403	-
5,9	1.074	1.088	1.087	1.074	1.088	1.087	-	-	1.083	-	-
6,10	1.075	1.088	1.087	1.074	1.087	1.087	1.050	-	-	1.115	-
8,11	1.194	1.220	1.222	1.194	1.220	1.222	-	-	-	-	-
8,12	1.508	1.512	1.509	1.508	1.511	1.509	-	-	-	-	-
12,13	1.084	1.096	1.095	1.084	1.096	1.095	-	-	-	-	-
12,14	1.084	1.096	1.095	1.084	1.096	1.095	-	-	-	-	-
12,15	1.081	1.092	1.091	1.081	1.091	1.090	-	-	-	-	-
2,1,6	116.8	116.0	116.2	117.2	116.7	116.9	115.1	-	-	115.6	-
1,2,3	121.6	122.1	122.0	121.4	121.7	121.6	-	-	-	-	-
1,2,7	118.0	117.9	117.9	118.1	118.1	118.2	-	-	-	-	-
1,6,5	121.9	122.2	122.1	121.5	121.6	121.5	122.4	-	-	122.1	-
1,6,10	117.3	117.0	117.1	117.0	116.0	116.8	118.7	-	-	113.9	-
3,2,7	120.4	120.0	120.1	120.5	120.2	120.3	-	-	-	-	-
2,3,4	121.3	121.5	121.4	121.2	121.6	121.5	-	-	122.1	-	-
2,3,8	120.3	120.0	120.2	120.2	119.9	120.1	-	-	-	-	-
4,3,8	118.5	118.5	118.4	118.6	118.6	118.5	-	-	-	-	-
3,4,5	117.2	116.4	116.6	117.4	116.5	116.7	-	-	115.6	-	-

Tablo 4.4.3 (acpZ) molekülünün serbest ve su ile kompleks haldeki (A1-N1) geometrik parametrelerinin kullanılan yöntemler ve baz kümelerine göre karşılaştırılması

Paramètre	acpz-SERBEST (AI)				AI-NI				DENEY		
	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	B3LYP 6-31G**	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	DENEY ^(b)	DENEY ^(c)	DENEY ^(d)	
3,8,11	119.6	119.7	119.5	119.5	119.5	119.5	119.3	-	-	-	
3,8,12	117.9	117.6	117.9	117.9	117.9	117.7	118.0	-	-	-	
4,5,6	121.3	121.8	121.7	121.4	121.4	122.0	121.8	-	-	-	
4,5,9	117.6	117.2	117.2	117.6	117.6	117.2	117.3	-	-	-	
6,5,9	121.2	121.0	121.0	121.0	121.0	120.9	120.9	-	-	-	
5,6,10	120.8	120.8	120.9	121.6	121.6	122.4	121.7	118.9	-	-	
11,8,12	122.5	122.7	122.6	122.6	122.6	122.9	122.7	-	-	-	
8,12,13	110.5	110.5	110.4	110.5	110.5	110.5	110.4	-	-	-	
8,12,14	110.5	110.5	110.4	110.4	110.4	110.5	110.4	-	-	-	
8,12,15	108.7	109.0	109.0	108.7	108.7	109.0	109.0	-	-	-	
13,12,14	107.0	106.3	106.3	107.0	107.0	106.3	106.2	-	-	-	
13,12,15	110.1	110.2	110.4	110.1	110.1	110.2	110.4	-	-	-	
14,12,15	110.1	110.2	110.4	110.1	110.1	110.2	110.4	-	-	-	
6,1,2,3	0	0	0	0	0.1	0.15	0	-	-	-	
6,1,2,7	-180	180	180	-180	-180	-180	-180	-	-	-	
2,1,6,5	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-	
2,1,6,10	180	180	180	180	180	180	-180	-	-	-	
1,2,3,4	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-	
1,2,3,8	180	180	180	180	180	180	-180	-	-	-	
7,2,3,4	180	180	180	180	180	180	-180	-	-	-	
7,2,3,8	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-	
2,3,4,5	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-	
8,3,4,5	180	180	180	-180	-180	-180	180	-	-	-	
2,3,8,11	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-	
2,3,8,12	180	180	180	179.5	179.5	179.6	180	-	-	-	
4,3,8,11	180	180	180	179.5	179.5	179.6	180	-	-	-	
4,3,8,12	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-	

(...)	acpz-SERBEST (A1)			A1-N1			DENEY		
	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	DENEY ^(b)	DENEY ^(c)	DENEY ^(d)
Parametre									
3,4,5,6	0	0	0	0	0	0	-	-	-
3,4,5,9	180	180	180	-180	-179.5	180	-	-	-
4,5,6,1	0	0	0	0	0	0	-	-	-
4,5,6,10	180	180	180	-180	-180	180	-	-	-
9,5,6,1	-180	-180	180	0	180	-180	-	-	-
9,5,6,10	0	0	0	0	0	0	-	-	-
3,8,12,13	-59.1	-58.67	-58.59	-58.96	-58.84	-58.58	-	-	-
3,8,12,14	59.1	58.67	58.59	59.25	58.51	58.58	-	-	-
3,8,12,15	180	180	180	-180	180	-180	-	-	-
11,8,12,13	120.9	121.3	121.4	121.05	121.17	121.4	-	-	-
11,8,12,14	-120.9	-121.3	-121.4	-120.73	-121.46	-121.4	-	-	-
11,8,12,15	0	0	0	0	0	0	-	-	-

^(b) (1,17) bağ uzunluğu hesaplama sonucu elde edilen Hidrojen bağının uzunluğudur. ^(c) [11] no'lu referans alınmıştır. ^(d) [32] no'lu referans alınmıştır. ^(e) [12] no'lu referans alınmıştır. Deneysel değerler ile uyum gösteren parametreler **turuncu** bant ile, su ile kompleks durumunda değişiklik gösteren parametreler ise **açık yeşil** bant ile işaretlenmiştir. Bağ uzunlukları Angström (Å), bağ açıları ve düzlem dışı (dihedral) açılar ise derece (°) cinsinden verilmiştir.

Tablo 4.4.4 (acpz) ve (AL-N1) su kompleksi için hesaplanan ve deneysel dalga sayılarının (cm⁻¹) karşılaştırılması

Mod	IR ^(a)	IR ^(b)	acpz serbest B3LYP 6-31++G (d,p)		acpz su B3LYP 6-31++G (d,p)	acpz serbest ölçekli ^(c)	acpz-su ölçekli ^(c)	ω ^(d) TED (%)
			Harm.	Anharm.				
V ₄₀ OH gerilme (as) ν _{OH}	-	-	-	-	3893	-	3737	ν _{OH} (99)
V ₄₁ OH gerilme (s) ν _{OH}	-	-	-	-	3630	-	3485	ν _{OH} (99)
V ₁ CH gerilme	-	-	3215	3048	3221	3086	3092	ν _{CH} (99)
V ₂ CH gerilme (s)	3067	3072(m)	3194	3048	3205	3066	3077	ν _{CH} (98)
V ₃ CH gerilme (as)	-	-	3177	3033	3187	3050	3060	ν _{CH} (99)
V ₄ C _{sp} -H gerilme (as)	-	-	3166	3011	3169	3039	3042	ν _{C_{sp}-H} (100)
V ₅ C _{sp} -H gerilme (as)	-	2925(e)	3118	2968	3118	2993	2993	ν _{C_{sp}-H} (100)
V ₆ C _{sp} -H gerilme (s)	-	2852(w)	3055	2939	3056	2933	2934	ν _{C_{sp}-H} (100)
V ₇ C=O gerilme	1723	1693(vs)	1770	1737	1770	1708	1708	ν _{C=O} (85)
V ₈ OH bükülme δ _{OH}	-	-	-	-	1632	-	1575	δ _{OH} (98)
V ₈ Halka bükülme	1564	1574(m)	1613	1566	1620	1557	1563	ν _{Halka} (59) + δ _{Halka} (21)
V ₉ Halka gerilme	-	1523(w)	1586	1542	1586	1530	1530	ν _{Halka} (82)
V ₁₀ Halka bükülme	-	1472(w)	1502	1469	1502	1449	1449	δ _{Halka} (58) + ν _{Halka} (27)
V ₁₁ HC _{sp} 2H bükülme	-	-	1468	1418	1469	1417	1418	δ _{HC_{sp}2H} (55) + ν _{HC_{sp}2H} (12) + δ _{HC_{sp}2H} (11) + ν _{HC_{sp}2H} (10)
V ₁₂ HC _{sp} 2H bükülme	1400	1404(w)	1461	1420	1461	1410	1410	δ _{HC_{sp}2H} (57) + ν _{HC_{sp}2H} (14) + ν _{HC_{sp}2H} (14)
V ₁₃ Halka bükülme	-	1362(m)	1435	1404	1439	1385	1389	δ _{Halka} (45) + ν _{Halka} (36) + ν _{C=C} (6)
V ₁₄ Metil kelebek	1364	1309(m)	1396	1362	1396	1347	1347	δ _{HC_{sp}2H} (48) + ν _{HC_{sp}2H} (43)
V ₁₅ d.i. CH bükülme	1279	1286(m)	1317	1297	1317	1271	1271	δ _{CH} (67) + ν _{Halka} (22)
V ₁₆ C _s -C gerilme	-	-	1302	1276	1302	1256	1256	ν _{C_s-C} (29) + ν _{Halka} (10) + δ _{Halka} (10) + ν _{C_{sp}-C} (8)
V ₁₇ Halka gerilme	-	1188(w)	1253	1217	1254	1209	1210	ν _{Halka} (95)
V ₁₈ d.i. CH bükülme	1157	1166(m)	1198	1165	1198	1156	1156	δ _{CH} (41) + δ _{Halka} (37)
V ₁₉ Halka gerilme	1103	1104(m)	1125	1100	1126	1086	1087	ν _{Halka} (22) + δ _{HC_{sp}2H} (17) + δ _{Halka} (15) + ν _{C_{sp}-C} (12) + δ _{HC_{sp}2H} (7)
V ₂₀ Halka gerilme	1022	1045(vs)	1069	1051	1073	1032	1035	ν _{Halka} (67) + δ _{Halka} (8)
V ₂₁ d.d. C _{sp} 2H bükülmesi	1011	1019(vs)	1041	1020	1041	1005	1005	δ _{HC_{sp}2H} (52) + ν _{HC_{sp}2H} (18) + ν _{HC_{sp}2H} (13)
V ₂₂ Halka bükülme	-	-	1034	1075	1035	998	999	δ _{Halka} (63) + ν _{Halka} (32)
V ₂₃ d.d. CH bükülme	-	-	996	981	1001	961	966	γ _{CH} (85)
V ₂₄ d.d. CH bükülme	949	952(m)	980	963	977	946	943	ν _{Halka} (66)
V ₂₅ C _{sp} -C _s gerilme	-	-	961	940	963	927	929	ν _{C_{sp}-C} (34) + δ _{HC_{sp}2H} (32) + ν _{C_{sp}-C} (5) + ν _{Halka} (5)
V ₂₆ d.d. CH bükülme	845	860(w)	869	854	874	839	843	γ _{CH} (80)
V ₂₇ Halka bükülme	-	781(vw)	795	785	795	767	767	δ _{Halka} (51) + ν _{Halka} (15) + ν _{C_{sp}-C} (14) + ν _{C_{sp}-C} (10)

Mod	IR ^(a)	IR ^(b)	acpz serbest B3LYP 6-31++G (d,p)	acpz-su B3LYP 6-31++G (d,p)	acpz serbest ölçektif ^(c)	acpz-su ölçektif ^(c)	^(d) TED (%)
			Harm.	Anharm.			
V ₂₈	-	754(vv)	769	760	742	740	τ_{Halka} (89)
V ₂₉	-	626(m)	635	627	613	622	δ_{Halka} (76) + ν_{Halka} (6) + $\nu_{\text{C-OM}}$ (6)
V ₃₀	588	593(s)	608	600	587	593	$\delta_{\text{HCMA}}(17) + \tau_{\text{HCMA}}(16) + \tau_{\text{OCACC}}(12) + \gamma_{\text{CCA}}(10) + \tau_{\text{OCMA}}(9) + \tau_{\text{Halka}}$ (8) + τ_{HCMAO} (6)
V ₃₁	-	-	598	591	577	578	δ_{Halka} (29) + δ_{OCAM} (24) + δ_{OCAC} (19) + $\nu_{\text{C-OM}}$ (15)
V ₄₃	-	-	-	-	-	556	$\tau_{\text{OH-C-O}}$ (97)
V ₅₂	-	489(vv)	488	478	471	472	$\delta_{\text{OCMA}}(21) + \delta_{\text{OCAC}}$ (19) + δ_{NCCA} (17) + ν_{CCA} (13) + δ_{CAC} (8)
V ₅₃	-	422(m)	441	434	426	421	τ_{Halka} (78) + τ_{OCACN} (7)
V ₄₄	-	-	-	-	-	397	$\delta_{\text{Su-C-O}}$ (97)
V ₅₄	-	-	374	368	374	377	τ_{Halka} (70) + γ_{CCA} (14)
V ₅₅	-	-	358	354	358	360	δ_{OCAM} (25) + ν_{CCA} (24) + $\delta_{\text{OCMA}}(15) + \delta_{\text{Halka}}$ (11) + δ_{ACC} (8)
V ₅₆	-	-	204	205	204	205	δ_{CCA} (60) + $\delta_{\text{OCMA}}(21) + \delta_{\text{OCAC}}$ (13)
V ₅₇	-	-	150	148	150	152	γ_{CCA} (50) + τ_{Halka} (14) + τ_{OACCH} (12) + τ_{HCMAO} (12) + τ_{OCACN} (6)
V ₄₅	-	-	-	-	-	134	$\nu_{\text{Su-C-O}}$ (96)
V ₃₈	-	-	118	116	118	118	$\tau_{\text{HCMA}}(59) + \tau_{\text{HCMAO}}$ (39)
V ₃₉	-	-	56	-	56	62	τ_{OCACC} (27) + $\tau_{\text{OCMA}}(26) + \tau_{\text{OCACC}}$ (23) + τ_{OCACN} (22)
V ₄₆	-	-	-	-	-	43	$\gamma_{\text{Su-OH}}$ (97)
V ₄₇	-	-	-	51	-	32	$\delta_{\text{Su-C-O}}$ (96)
V ₄₈	-	-	-	-	-	13	$\gamma_{\text{Su-OH}}$ (97)

^(a) [29] no'lu referans alınmıştır. ^(b) Bu çalışmada elde edilen sonuçlar. ^(c) [30,31] no'lu referanslardan alınmıştır. (Burada; B3LYP/6-31++G(d,p) için 1700 cm⁻¹ ve üstündeki dalga sayıları 0,96 ölçekleme katsayısı, 1700 cm⁻¹ ve 400 cm⁻¹ arasındaki dalga sayıları 0,965 ölçekleme katsayısı ile ölçeklendirilmiştir. 400 cm⁻¹ den düşük değerler ölçeklendirilmemiştir.). ^(d) TED hesaplamaları PQS programı [28] yardımıyla gerçekleştirilmiştir. C_M = Cmetil; C_A = Casetil; d.d.: d.d.; d.i.: düzlem içi; v: gerilme; δ : d.i. bükülme; τ : burulma; γ : d.d. bükülme; s: strong (şiddetli); vs: very strong (çok şiddetli); m: medium (orta şiddetli); w: weak (zayıf); vw: very weak (çok zayıf); sh: shoulder (omuz); p: polarized (kutuplanmış); dp: depolarized (kutuplanmamış). **MAYI** renkli banlar su moleküllerinde değişiklik gösteren dalga sayılarını göstermektedir. **MAYI** renkli banlar su moleküllerinde değişiklik gösteren dalga sayılarını göstermektedir. **ACIK SARI** renkli banlar karşılaştırmaları, **ACIK YESİL** renkli banlar ise su moleküllerinin kompleks durumunda değişiklik gösteren dalga sayılarını göstermektedir.

4.4.3. A1-N4 kompleksi

(Şekil 4.13) için (Acpz molekülünün A1 konformerinin pirazin halkasının N4 atomu tarafından su molekülü ile oluşturduğu kompleks) hesaplamalar sonucu elde edilen geometrik parametreler **Tablo 4.4.5**'de ve titreşim dalga sayıları **Tablo 4.4.6**'de verilmiştir. Burada, serbest haldeki acpz molekülü ile su molekülünün, N4 atomu tarafından Hidrojen bağı vasıtasıyla kompleks oluşturması incelenmiştir (Şekil 4.10). **Hidrojen bağının uzunluğu**, B3LYP/6-31++G(d,p) hesaplama sonucunda 1.999 Å olarak hesaplanmış olup **“güçlü Hidrojen bağı”** olarak değerlendirilebilir. Elde edilen minimum enerji değeri (**-493.4318001 Hartree**) olup serbest A1'e göre (**-416.9904582 Hartree**) daha düşük enerjide olduğundan daha kararlı bir yapı sergilemektedir. Hesaplamalar sonucunda bu kompleksin C₁ nokta grubunda (Tablo 4.2) yer aldığı tespit edilmiştir. Molekülün su ile etkileşmesi sonucunda 15 atomlu acpz molekülü 18 atomlu (N=18) başka bir molekül haline gelmiş ve bu etkileşme sonucu toplam serbestlik derecesi 45' ten, $3 \times 18 = 54$ 'e çıkmıştır. Böylece, su molekülünün bağlanması sonucu acpz molekülünün titreşim modlarına 9 adet titreşim modu daha eklenmiştir. Titreşim serbestlik derecesi ise $3N - 6 = 54 - 6 = 48$ olmuştur.

Tablo 4.4.5 (acpz) molekülünün serbest ve su ile kompleks haldaki (A1-N4) geometrik parametrelerinin kullanılan yöntemler ve baz kümelerine göre karşılaştırılması

Parametre	acpz-SERBEST (A1)			A1-N4			DENEY		
	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	DENEY ^(b)	DENEY ^(c)	DENEY ^(d)
4,18 ^(a)	-	-	-	2,203	2,014	1,999	-	-	-
1,2	1,318	1,336	1,337	1,319	1,336	1,336	-	1,338	-
1,6	1,319	1,339	1,339	1,318	1,338	1,338	1,334	-	1,339
2,3	1,391	1,403	1,405	1,389	1,403	1,405	-	-	-
2,7	1,072	1,086	1,086	1,072	1,086	1,085	-	-	-
3,4	1,320	1,342	1,342	1,322	1,343	1,343	-	-	-
3,8	1,504	1,507	1,509	1,505	1,513	1,513	-	-	-
4,5	1,317	1,335	1,336	1,317	1,337	1,338	-	-	-
5,6	1,386	1,398	1,399	1,387	1,397	1,398	1,378	-	1,403
5,9	1,074	1,088	1,087	1,074	1,087	1,087	-	1,083	-
6,10	1,075	1,088	1,087	1,075	1,088	1,087	1,050	-	1,115
8,11	1,194	1,220	1,222	1,193	1,220	1,222	-	-	-
8,12	1,508	1,512	1,509	1,508	1,509	1,507	-	-	-
12,13	1,084	1,096	1,095	1,084	1,098	1,096	-	-	-
12,14	1,084	1,096	1,095	1,085	1,095	1,095	-	-	-
12,15	1,081	1,092	1,091	1,081	1,091	1,090	-	-	-
2,1,6	1,16,8	1,16,0	1,16,2	1,16,9	1,16,1	1,16,3	1,15,1	-	1,15,6
1,2,3	1,21,6	1,22,1	1,22,0	1,21,6	1,22,4	1,22,2	-	-	-
1,2,7	1,18,0	1,17,9	1,17,9	1,18,0	1,17,9	1,18,0	-	-	-
1,6,5	1,21,9	1,22,2	1,22,1	1,21,9	1,22,1	1,22,0	1,22,4	-	1,22,1
1,6,10	1,17,3	1,17,0	1,17,1	1,17,4	1,17,1	1,17,2	1,18,7	-	1,13,9
3,2,7	1,20,4	1,20,0	1,20,1	1,20,4	1,19,7	1,19,8	-	-	-
2,3,4	1,21,3	1,21,5	1,21,4	1,21,0	1,20,9	1,20,9	-	1,22,1	-
2,3,8	1,20,3	1,20,0	1,20,2	1,20,2	1,19,5	1,19,6	-	-	-
4,3,8	1,18,5	1,18,5	1,18,4	1,18,8	1,19,7	1,19,4	-	-	-
3,4,5	1,17,2	1,16,4	1,16,6	1,17,6	1,16,9	1,16,9	-	1,15,6	-

Parametre	acpz-SERBEST (A1)			A1-N4			DENEY		
	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	DENEY ^(b)	DENEY ^(c)	DENEY ^(d)
3,8,11	119.6	119.7	119.5	119.5	118.6	118.6	-	-	-
3,8,12	117.9	117.6	117.9	118.1	118.6	118.7	-	-	-
4,5,6	121.3	121.8	121.7	121.0	121.6	121.6	-	-	-
4,5,9	117.6	117.2	117.2	117.3	117.1	117.2	-	-	-
6,5,9	121.2	121.0	121.0	121.7	121.4	121.2	-	-	-
5,6,10	120.8	120.8	120.9	120.7	120.8	120.8	118.9	-	-
11,8,12	122.5	122.7	122.6	122.4	122.8	122.6	-	-	-
8,12,13	110.5	110.5	110.4	110.7	109.4	110.6	-	-	-
8,12,14	110.5	110.5	110.4	110.4	112.6	111.4	-	-	-
8,12,15	108.7	109.0	109.0	108.7	108.8	108.8	-	-	-
13,12,14	107.0	106.3	106.3	107.4	106.0	106.0	-	-	-
13,12,15	110.1	110.2	110.4	109.9	109.2	110.1	-	-	-
14,12,15	110.1	110.2	110.4	109.7	110.8	110.0	-	-	-
6,1,2,3	0	0	0	0	0	0	-	-	-
6,1,2,7	-180	180	180	-180	180	-180	-	-	-
2,1,6,5	0	0	0	-0.1	-0.2	0	-	-	-
2,1,6,10	180	180	180	180	180	180	-	-	-
1,2,3,4	0	0	0	0	0.6	0	-	-	-
1,2,3,8	180	180	180	-180	-179.2	-178.9	-	-	-
7,2,3,4	180	180	180	-180	-179.6	-180	-	-	-
7,2,3,8	0	0	0	0	0.6	0.9	-	-	-
2,3,4,5	0	0	0	0	0	0	-	-	-
8,3,4,5	180	180	180	179.7	179.6	179.1	-	-	-
2,3,8,11	0	0	0	-0.5	-10.0	-8.1	-	-	-
2,3,8,12	180	180	180	179.5	168.4	170.9	-	-	-
4,3,8,11	180	180	180	179.6	170.1	172.6	-	-	-

Parametre	acpç-SERBEST (A1)			A1-N4			DENEY		
	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	B3LYP 6-31++G**	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	DENEY ^(b)	DENEY ^(c)	DENEY ^(d)
4,3,8,12	0	0	0	0	-11.4	-8.4	-	-	-
3,4,5,6	0	0	0	0	0	0	-	-	-
3,4,5,9	180	180	180	-179.7	179.6	-180	-	-	-
4,5,6,1	0	0	0	0	0.6	0	-	-	-
4,5,6,10	180	180	180	-180	-179.6	-179.7	-	-	-
9,5,6,1	-180	-180	180	180	-179.3	-180	-	-	-
9,5,6,10	0	0	0	-0.2	0.5	0	-	-	-
3,8,12,13	-59.1	-58.67	-58.59	-58.48	-66.74	-56.93	-	-	-
3,8,12,14	59.1	58.67	58.59	60.32	50.83	60.66	-	-	-
3,8,12,15	180	180	180	-179.3	174.0	-177.9	-	-	-
11,8,12,13	120.9	121.3	121.4	121.5	111.6	122.1	-	-	-
11,8,12,14	-120.9	-121.3	-121.4	-119.7	-130.8	-120.3	-	-	-
11,8,12,15	0	0	0	0.8	-7.6	1.1	-	-	-

^(a) (4,18) bağ uzunluğu hesaplama sonucu elde edilen Hidrojen bağının uzunluğudur. ^(b) [11] no'lu referanstan alınmıştır. ^(c) [12] no'lu referanstan alınmıştır. ^(d) [12] no'lu referanstan alınmıştır. Deneysel değerler ile uyum gösteren parametreler **tıruncu** bant ile, su ile kompleks durumunda değişiklik gösteren parametreler ise **açık yeşil** bant ile işaretlenmiştir. Bağ uzunlukları Angström (Å), bağ açıları ve düzlem dışı (dihedral) açılar ise derece (°) cinsinden verilmiştir.

Tablo 4.4.6 (acpz) ve (A1-N4) su kompleksleri için hesaplanan ve deneysel dalga sayılarının (cm⁻¹) karşılaştırılması

Mod	IR ^(e)	IR ^(b)	acpz serbest B3LYP 6-31++G (d,p)		acpz-su B3LYP 6-31++G (d,p)	acpz serbest ölçekli ^(c)	acpz-su ölçekli ^(c)	ωTED (%)
			Harm.	Anharm.				
V ₁₀	-	-	-	-	3887	-	3732	V _{OH} (99)
V ₄₁	-	-	-	-	3624	-	3479	V _{OH} (99)
V ₁	-	-	3215	3048	3221	3086	3092	V _{CH} (99)
V ₂	3067	3072(m)	3194	3048	3198	3066	3070	V _{CH} (98)
V ₃	-	-	3177	3033	3182	3050	3055	V _{CH} (99)
V ₄	-	-	3166	3011	3169	3039	3042	V _{OH} (100)
V ₅	-	2925(s)	3118	2968	3118	2993	2993	V _{OH} (100)
V ₆	-	2852(w)	3055	2939	3056	2933	2934	V _{OH} (100)
V ₇	1723	1693(vs)	1770	1737	1769	1708	1707	V _{C=O} (85)
V ₁₂	-	-	-	-	1624	-	1567	δ _{OH} (98)
V ₈	1564	1574(m)	1613	1566	1617	1557	1560	ν _{halca} (59) + δ _{halca} (21)
V ₉	-	1523(w)	1586	1542	1585	1530	1530	ν _{halca} (82)
V ₁₀	-	1472(w)	1502	1469	1505	1449	1452	δ _{halca} (58) + ν _{halca} (27)
V ₁₁	-	-	1468	1418	1475	1417	1423	δ _{OH} (55) + ν _{OH} (12) + δ _{OH} (11) + ν _{OH} (10)
V ₁₂	1400	1404(w)	1461	1420	1464	1410	1413	δ _{OH} (57) + ν _{OH} (14) + ν _{OH} (14)
V ₁₃	-	1362(m)	1435	1404	1435	1385	1385	δ _{halca} (45) + ν _{halca} (36) + ν _{C=C} (6)
V ₁₄	1364	1309(m)	1396	1362	1398	1347	1349	δ _{OH} (48) + δ _{OH} (43)
V ₁₅	1279	1286(m)	1317	1297	1318	1271	1272	δ _{CH} (67) + ν _{halca} (22)
V ₁₆	-	-	1302	1276	1300	1256	1255	ν _{C=C} (29) + ν _{halca} (10) + δ _{halca} (10) + ν _{OH} (8)
V ₁₇	-	1188(w)	1253	1217	1253	1209	1209	ν _{halca} (95)
V ₁₈	1157	1166(m)	1198	1165	1199	1156	1157	δ _{CH} (41) + δ _{halca} (37)
V ₁₉	1103	1104(m)	1125	1100	1127	1086	1088	ν _{halca} (22) + δ _{OH} (17) + δ _{halca} (15) + ν _{OH} (15) + ν _{OH} (12) + δ _{OH} (7)
V ₂₀	1022	1045(vs)	1069	1051	1072	1032	1034	ν _{halca} (67) + δ _{halca} (8)
V ₂₁	1011	1019(vs)	1041	1020	1041	1005	1005	δ _{OH} (52) + ν _{OH} (18) + ν _{OH} (13)
V ₂₂	-	-	1034	1075	1037	998	1001	δ _{halca} (63) + ν _{halca} (32)
V ₂₃	-	-	996	981	997	961	962	γ _{CH} (85)
V ₂₄	949	952(m)	980	963	978	946	944	ν _{halca} (66)
V ₂₅	-	-	961	940	966	927	932	ν _{OH} (34) + δ _{OH} (32) + ν _{OH} (5) + ν _{halca} (5)
V ₂₆	845	860(w)	869	854	868	839	838	γ _{CH} (80)
V ₂₇	-	781(vw)	795	785	793	767	765	δ _{halca} (51) + ν _{halca} (15) + ν _{OH} (14) + ν _{OH} (10)

(*)	Mod	IR ^(a)	IR ^(b)	acpз serbest B3LYP 6-31++G (d,p)	acpз-su B3LYP 6-31++G (d,p)	acpз serbest ölçekli ^(c)	acpз-su ölçekli ^(c)	^(d) TED (%)
V ₂₈	Halka burulma	-	754(vw)	Harm. 769	Anharm. 769	742	742	T _{halka} (89)
V ₃₃	OH-C-O d.d. bükülme τ _{OH-C-O}	-	-	-	627	-	640	τ _{OH-C-O} (97)
V ₂₉	Halka bükülme	-	626(m)	635	600	613	616	δ _{halka} (76) + ν _{halka} (6) + γ _{OH-C-O} (6)
V ₃₀	HC ₂ C ₂ bükülme	588	593(f)	608	591	587	586	δ _{HCCAC} (17) + τ _{HCCAC} (16) + τ _{OH-C-O} (12) + γ _{CCA} (10) + τ _{HCCACN} (9) + T _{halka} (8) + τ _{HCCACAO} (6)
V ₃₁	Halka bükülme	-	-	598	-	577	578	δ _{halka} (29) + δ _{OH-C-O} (24) + δ _{OH-C} (19) + γ _{OH-C-O} (15)
V ₃₂	C ₂ C ₂ CC burulma	-	489(vw)	488	478	471	469	δ _{HCCAC} (21) + δ _{OH-C} (19) + δ _{HCCAC} (17) + γ _{CCA} (13) + δ _{OH-C} (8)
V ₃₃	Halka burulma	-	422(m)	441	434	426	430	T _{halka} (78) + τ _{OH-C-O} (7)
V ₃₄	Halka burulma	-	-	374	-	374	381	T _{halka} (70) + γ _{CCA} (14)
V ₃₅	Halka bükülme	-	-	358	368	358	358	δ _{OH-C-O} (25) + γ _{CCA} (24) + δ _{HCCAC} (15) + δ _{halka} (11) + δ _{OH-C} (8)
V ₄₄	d.i. Su-C-O ağı bükülmesi	-	-	-	354	-	345	δ _{OH-C-O} (97)
V ₃₆	d.i. Halka-asetil bükülme	-	-	204	205	204	214	δ _{CCA} (60) + δ _{HCCAC} (21) + δ _{OH-C} (13)
V ₃₇	d.d. Halka-asetil bükülme	-	-	150	148	150	153	γ _{CCA} (50) + T _{halka} (14) + τ _{OH-C} (12) + τ _{HCCACAO} (12) + τ _{OH-C} (6)
V ₃₈	Metil burulma	-	-	118	-	118	151	τ _{HCCAC} (59) + τ _{HCCACAO} (39)
V ₄₆	Su-C-O gerilme	-	-	-	116	-	144	ν _{Su-C-O} (96)
V ₄₉	Su-OH d.d. bükülme	-	-	-	-	-	130	γ _{Su-OH} (97)
V ₄₉	Halka-asetil burulma	-	-	56	-	56	57	τ _{HCCAC} (27) + τ _{OH-C} (26) + τ _{OH-C} (23) + τ _{OH-C} (22)
V ₄₇	(d.i.) Su-acpз bükülme	-	-	-	51	-	46	δ _{OH-C-O} (96)
V ₄₈	(d.d.) Su-acpз bükülme	-	-	-	-	-	10	γ _{Su-OH} (97)

^(a) [29] no'lu referansın elde edilen sonuçlar. ^(b) [30,31] no'lu referanslardan alınmıştır. (Burada B3LYP/6-31++G(d,p) için 1700 cm⁻¹ ve üstündeki dalga sayıları 0,96 ölçekleme katsayısı, 1700 cm⁻¹ ve 400 cm⁻¹ arasındaki dalga sayıları 0,965 ölçekleme katsayısı ile ölçeklendirilmiştir. 400 cm⁻¹ den düşük değerler ölçeklendirilmemiştir.). ^(c) TED hesaplamaları PQS programı [28] yardımıyla gerçekleştirilmiştir. C₂H₄ = Cisetil; C₂H₂ = Casetil; d.d.: d.d.; d.i.: diizlem içi; v: gerilme; δ: d.i. bükülme; τ: burulma; γ: d.d. bükülme; s: strong (şiddetli); vs: very strong (çok şiddetli); w: weak (zayıf); vw: very weak (çok zayıf); sh: shoulder (omuz); p: polarized (kutuplanmış); dp: depolarized (kutuplanmamış). **MAVI** renkli banlar su moleküllerinden gelen ek titreşimleri, **ACIK SARI** renkli banlar karşılaştırmaları, **ACIK YEŞİL** renkli banlar ise su moleküllü ile kompleks durumunda değişiklik gösteren dalga sayılarını göstermektedir.

4.4.4. A2-N4 kompleksi

(Şekil 4.14) için (Acpz molekülünün A2 konformerinin pirazin halkasının N4 atomu tarafından su molekülü ile oluşturduğu kompleks) hesaplamalar sonucu elde edilen geometrik parametreler **Tablo 4.4.7**'de ve titreşim dalga sayıları **Tablo 4.4.8**'de verilmiştir. Serbest haldeki acpz molekülü ile su molekülünün, hem N4 atomu hem de karbonil grubu (C=O) ile hidrojen bağı vasıtasıyla nasıl etkileştiği belirlenmiştir. **Hidrojen bağının uzunluğu**, B3LYP/6-31++G(d,p) yöntem ve baz kümesi dikkate alınarak 2.031 Å olarak hesaplanmıştır (güçlü Hidrojen bağı). Bu kompleks durumunda acpz molekülünün simetri özellikleri değişmiştir ve C₁ nokta grubunda (Tablo 4.2) yer almıştır. Molekülün su ile etkileşmesi sonucunda 15 atomlu acpz molekülü 18 atomlu (N=18) başka bir molekül haline gelmiş ve bu etkileşme sonucu toplam serbestlik derecesi 45' ten, $3 \times 18 = 54$ 'e çıkmıştır. Böylece, su molekülünün bağlanması sonucu acpz molekülünün titreşim modlarına 9 adet titreşim modu daha eklenmiş olmaktadır. Titreşim serbestlik derecesi ise; $3N - 6 = 54 - 6 = 48$ olmuştur. Elde edilen minimum enerji değeri (-493.4279294 Hartree) olup serbest A2'ye göre (-416.9818115 Hartree) daha düşük enerjide olduğundan daha kararlı bir yapı sergilemektedir.

Parametre	acpz-SERBEST (A2)				A2-N4				DENEY		
	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	DENEY ^(b)	DENEY ^(c)	DENEY ^(c)		
4,17 ^(a)	-	-	-	2.236	2.090	2.031	-	-	-		
1,2	1.323	1.339	1.340	1.325	1.339	1.340	-	1.338	-		
1,6	1.312	1.335	1.335	1.311	1.334	1.335	1.334	-	1.339		
2,3	1.386	1.402	1.404	1.384	1.401	1.402	-	-	-		
2,7	1.073	1.087	1.086	1.073	1.087	1.086	-	-	-		
3,4	1.326	1.344	1.343	1.327	1.344	1.344	-	-	-		
3,8	1.512	1.516	1.518	1.510	1.515	1.516	-	-	-		
4,5	1.309	1.330	1.331	1.308	1.330	1.330	-	-	-		
5,6	1.393	1.401	1.402	1.394	1.401	1.403	1.378	-	1.403		
5,9	1.075	1.089	1.088	1.074	1.088	1.087	-	1.083	-		
6,10	1.075	1.088	1.087	1.075	1.088	1.087	1.050	-	1.115		
8,11	1.189	1.214	1.216	1.190	1.216	1.218	-	-	-		
8,12	1.514	1.520	1.518	1.512	1.517	1.515	-	-	-		
12,13	1.085	1.097	1.096	1.085	1.097	1.096	-	-	-		
12,14	1.085	1.097	1.096	1.085	1.097	1.096	-	-	-		
12,15	1.080	1.091	1.090	1.080	1.091	1.090	-	-	-		
2,1,6	116.7	115.9	116.1	116.9	116.1	116.3	115.1	-	115.6		
1,2,3	122.1	122.6	122.5	122.0	122.6	122.4	-	-	-		
1,2,7	116.2	115.9	116.0	116.2	116.1	116.1	-	-	-		
1,6,5	121.6	121.9	121.8	121.6	121.9	121.9	122.4	-	122.1		
1,6,10	117.5	117.1	117.2	117.5	117.1	117.2	118.7	-	113.9		
3,2,7	121.7	121.4	121.5	121.8	121.4	121.5	-	-	-		
2,3,4	120.6	120.8	120.8	120.5	120.5	120.5	-	122.1	-		
2,3,8	122.7	122.7	122.4	123.2	123.1	123.1	-	-	-		

Parametre	acpz-SERBEST (A2)				A2-N4			DENEY		
	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	RHF 6-31G*	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	DENEY ^(b)	DENEY ^(c)	DENEY ^(d)
4,3,8	116.7	116.5	116.8	116.3	116.3	116.4	116.4	-	-	-
3,4,5	117.5	116.7	116.8	117.8	117.8	117.2	117.4	-	115.6	-
3,8,11	120.4	120.4	120.4	120.0	120.0	120.2	119.9	-	-	-
3,8,12	118.4	118.1	118.3	118.6	118.6	118.3	118.5	-	-	-
4,5,6	121.5	122.1	122.0	121.2	121.2	121.6	121.5	-	-	-
4,5,9	117.5	117.1	117.1	117.6	117.6	117.1	117.1	-	-	-
6,5,9	120.9	120.8	120.8	121.2	121.2	121.3	121.4	-	-	-
5,6,10	121.0	121.0	121.0	120.9	120.9	120.9	120.9	118.9	-	-
11,8,12	121.2	121.5	121.3	121.4	121.4	121.5	121.6	-	-	-
8,12,13	111.1	111.2	111.2	110.9	110.9	111.1	111.0	-	-	-
8,12,14	111.1	111.2	111.2	111.0	111.0	111.1	111.0	-	-	-
8,12,15	108.4	108.5	108.5	108.5	108.5	108.6	108.7	-	-	-
13,12,14	107.8	107.3	107.4	107.9	107.9	107.4	107.5	-	-	-
13,12,15	109.2	109.2	109.3	109.3	109.3	109.3	109.3	-	-	-
14,12,15	109.2	109.2	109.3	109.3	109.3	109.3	109.3	-	-	-
6,1,2,3	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-
6,1,2,7	180	180	180	-180	-180	-180	-180	-	-	-
2,1,6,5	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-
2,1,6,10	180	180	180	180	180	180	-180	-	-	-
1,2,3,4	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-
1,2,3,8	180	180	180	180	180	-180	-180	-	-	-
7,2,3,4	180	180	180	180	180	-180	180	-	-	-
7,2,3,8	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-
2,3,4,5	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-
8,3,4,5	180	180	180	-180	-180	180	180	-	-	-

Parametre	acpz-SERBEST (A2)				A2-N4				DENEY			
	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	DENEY ^(b)	DENEY ^(c)	DENEY ^(d)			
2,3,8,11	180	180	180	-180	180	-180	-	-	-			
2,3,8,12	0	0	0	0	0	0	-	-	-			
4,3,8,11	0	0	0	0	0	0	-	-	-			
4,3,8,12	180	180	-180	-180	180	-180	-	-	-			
3,4,5,6	0	0	0	0	0	0	-	-	-			
3,4,5,9	180	180	180	-180	-180	-180	-	-	-			
4,5,6,1	0	0	0	0	0	0	-	-	-			
4,5,6,10	180	180	180	180	-180	-180	-	-	-			
9,5,6,1	180	180	180	-180	-180	180	-	-	-			
9,5,6,10	0	0	0	0	0	0	-	-	-			
3,8,12,13	-59.98	-59.78	-59.81	-59.97	-59.79	-59.72	-	-	-			
3,8,12,14	59.98	59.78	59.81	59.92	59.73	59.75	-	-	-			
3,8,12,15	180	180	180	180	180	-180	-	-	-			
11,8,12,13	120.0	120.2	120.2	120.0	120.2	120.3	-	-	-			
11,8,12,14	-120.0	-120.2	-120.2	-120.1	-120.3	-120.2	-	-	-			
11,8,12,15	0	0	0	0	0	0	-	-	-			

^(a) (4,17) bağ uzunluğu hesaplama sonucu elde edilen Hidrojen bağının uzunluğudur. ^(b) [11] no'lu referanstan alınmıştır. ^(c) [32] no'lu referanstan alınmıştır. ^(d) [12] no'lu referanstan alınmıştır. Deneysel değerler ile uyum gösteren parametreler **furuocu** bant ile, su ile kompleks durumunda değişiklik gösteren parametreler ise **acik vesil** bant ile işaretlenmiştir. Bağ uzunlukları Ångström (Å), bağ açıları ve dihedral açıları ise derece (°) cinsinden verilmiştir.

Tablo 4.4.8 (acpz) molekülünün (A2) konformeri için hesaplanan ve deneysel dalga sayılarının (cm ⁻¹) karşılaştırılması									
Mod	IR ^(a)	IR ^(b)	acpz serbest B3LYP 6-31++G (d,p)		acpz-su B3LYP 6-31++G (d,p)	acpz serbest B3LYP 6-31++G (d,p)	acpz-su B3LYP 6-31++G (d,p)	acpz-su B3LYP 6-31++G (d,p)	δTED (%)
			Harm	Anharm.					
V ₁₀	-	-	-	-	3888	-	-	3732	V _{OH} (99)
V ₁₁	-	-	-	-	3669	-	-	3522	V _{OH} (99)
V ₁	-	-	3200	3028	3202	3072	3074	3074	V _{CH} (99)
V ₂	3067	3072(m)	3191	3052	3199	3063	3071	3071	V _{CH} (98)
V ₃	-	-	3174	3041	3185	3047	3058	3058	V _{CH} (99)
V ₄	-	-	3164	3013	3167	3037	3040	3040	V _{CMH} (100)
V ₅	-	2925(s)	3106	2959	3108	2982	2984	2984	V _{CMH} (100)
V ₆	-	2852(w)	3043	2963	3045	2921	2923	2923	V _{CMH} (100)
V ₇	1723	1693(vs)	1786	1750	1782	1715	1720	1720	V _{CAO} (85)
V ₁₂	-	-	-	-	1641	-	-	1584	δ _{OH} (98)
V ₈	1564	1574(m)	1610	1554	1614	1554	1558	1558	V _{halta} (59) + δ _{halta} (21)
V ₉	-	1523(w)	1590	1545	1592	1540	1536	1536	V _{halta} (82)
V ₁₀	-	1472(w)	1503	1471	1505	1450	1452	1452	δ _{halta} (58) + V _{halta} (27)
V ₁₁	-	-	1484	1446	1483	1432	1431	1431	δ _{CMH} (55) + δ _{CMCA} (12) + δ _{CMCA} (11) + δ _{CMCA} (10)
V ₁₂	1400	1404(w)	1473	1456	1474	1421	1422	1422	δ _{CMH} (57) + δ _{CMCA} (14) + δ _{CMCA} (14)
V ₁₃	-	1362(m)	1432	1399	1433	1382	1383	1383	δ _{halta} (45) + V _{halta} (36) + V _{CAO} (6)
V ₁₄	1364	1309(m)	1393	1366	1396	1344	1347	1347	δ _{CMH} (48) + δ _{CMCA} (43)
V ₁₅	1279	1286(m)	1335	1312	1336	1288	1289	1289	δ _{CH} (67) + V _{halta} (22)
V ₁₆	-	-	1280	1252	1285	1235	1240	1240	V _{CAO} (29) + V _{halta} (10) + δ _{halta} (10) + V _{CMCA} (8)
V ₁₇	-	1188(w)	1251	1209	1253	1207	1209	1209	V _{halta} (95)
V ₁₈	1157	1166(m)	1202	1171	1202	1160	1160	1160	δ _{CH} (41) + δ _{halta} (37)
V ₁₉	1103	1104(m)	1133	1112	1136	1093	1096	1096	V _{halta} (22) + δ _{CMCA} (17) + δ _{halta} (15) + V _{CMCA} (12) + δ _{CMCA} (7)
V ₂₀	1022	1045(vs)	1066	1048	1066	1029	1029	1029	V _{halta} (67) + δ _{halta} (8)
V ₂₁	1011	1019(vs)	1041	1025	1041	1005	1005	1005	δ _{CMCA} (52) + δ _{CMCA} (18) + δ _{CMCA} (13)
V ₂₂	-	-	1030	1014	1038	994	1002	1002	δ _{halta} (63) + V _{halta} (32)

	Mod	IR ⁽⁶⁾	IR ⁽⁶⁾	acpз serbest B3LYP 6-31++G (d,p) Harm / Anharm.	acpз-su B3LYP 6-31++G (d,p)	acpз serbest öfleklil ⁽⁶⁾	acpз-su öfleklil ⁽⁶⁾	ӨTEД (%)
V23	d.d. CH бүктіліме	-	-	996	999	961	964	γ _{CH} (85)
V24	d.d. CH бүктіліме	949	952(m)	966	968	932	934	ν _{halqa} (66)
V25	C _{sp} -C _{sp} gerilme	-	-	963	963	929	929	ν _{C_{sp}-C_{sp}} (34) + δ _{H₂O} (32) + ν _{C_{sp}-O} (5) + ν _{halqa} (5)
V26	d.d. CH бүктіліме	845	860(w)	867	869	837	839	γ _{CH} (80)
V27	Halka бүктіліме	-	-	789	789	761	761	δ _{halqa} (51) + ν _{halqa} (15) + ν _{C_{sp}-C} (14) + ν _{C_{sp}-CM} (10)
V28	Halka burulma	-	-	770	768	743	741	ν _{halqa} (89)
V43	OH-C=O d.d. бүктіліме τ _{OH-C-O}	-	-	-	641	-	619	τ _{OH-C-O} (97)
V29	Halka бүктіліме	-	-	636	622	614	600	δ _{halqa} (76) + ν _{halqa} (6) + ν _{C_{sp}-CM} (6)
V30	HC _M C _A бүктіліме	588	593(s)	608	607	587	586	δ _{H₂O} (17) + τ _{H₂O} (16) + τ _{CCACC} (12) + γ _{CCA} (10) + τ _{CCACC} (9) + ν _{halqa} (8) + τ _{H₂O} (8)
V31	Halka бүктіліме	-	-	602	606	581	585	δ _{halqa} (29) + δ _{CCACC} (24) + δ _{CCACC} (19) + ν _{C_{sp}-CM} (15)
V32	C _M C _{CC} burulma	-	-	455	460	439	444	δ _{CCACC} (21) + δ _{CCACC} (19) + δ _{νCCA} (17) + ν _{CCA} (13) + δ _{CCACC} (8)
V33	Halka burulma	-	-	434	431	419	416	ν _{halqa} (78) + τ _{CCACC} (7)
V34	Halka burulma	-	-	378	380	378	380	ν _{halqa} (70) + γ _{CCA} (14)
V35	OC _A C _M бүктіліме	-	-	370	378	370	378	δ _{CCACC} (25) + ν _{CCA} (24) + δ _{CCACC} (15) + δ _{halqa} (11) + δ _{CCACC} (8)
V44	d.i. Su - C=O aяı бүктіліме	-	-	-	306	-	306	δ _{Su-C-O} (97)
V56	d.i. Halka-asetil бүктіліме	-	-	215	212	215	212	δ _{CCA} (60) + δ _{CCACC} (21) + δ _{CCACC} (13)
V49	Su-C=O gerilme	-	-	-	208	-	208	δ _{Su-C-O} (97)
V37	d.d. Halka-asetil бүктіліме	-	-	156	141	156	141	γ _{CCA} (50) + ν _{halqa} (14) + τ _{CCACC} (12) + τ _{H₂O} (12) + τ _{CCACC} (6)
V38	Metil burulma	-	-	139	159	139	159	τ _{H₂O} (59) + τ _{H₂O} (39)
V46	Su-OH d.d. бүктіліме	-	-	-	133	-	133	γ _{Su-OH} (97)
V39	Halka-asetil burulma	-	-	30	49	30	49	τ _{CCACC} (27) + τ _{CCACC} (26) + τ _{CCACC} (23) + τ _{CCACC} (22)
V47	(d.i.) Su-acpз бүктіліме	-	-	-	45	-	45	δ _{Su-C-O} (96)
V48	(d.d.) Su-acpз бүктіліме	-	-	-	31	-	31	γ _{Su-OH} (97)

^(a) [29] no'lu referans alınmıştır. ^(b) Bu çalışmada elde edilen sonuçlar. ^(c) [30,31] no'lu referanslardan alınmıştır. (Burada; B3LYP/6-31++G(d,p) için 1700 cm^{-1} ve üstündeki dalga sayıları 0,96 ölçekleme katsayısı, 1700 cm^{-1} ve 400 cm^{-1} arasındaki dalga sayıları 0,965 ölçekleme katsayısı ile ölçeklendirilmiştir. 400 cm^{-1} den düşük değerler ölçeklendirilmemiştir.) ^(d) TED hesaplamaları PQS programı [28] yardımıyla gerçekleştirilmiştir. $C_M = C_{\text{netli}}$; $C_A = C_{\text{aseti}}$; d.d.: d.d.; d.i.: düzlem içi; v: gerilme; δ : d.i. bükülme; τ : burulma; γ : d.d. bükülme; s: strong (şiddetli); vs: very strong (çok şiddetli); m: medium (orta şiddetli); w: weak (zayıf); vw: very weak (çok zayıf); sh: shoulder (omuz); p: polarized (kutuplanmış); dp: depolarized (kutuplanmamış). **MAYI** renkli bantlar su molekülünden gelen ek titreşimleri, **ACIK SARI** renkli bantlar karşılaştırmaları, **ACIK YERŞİ** renkli bantlar ise su molekülü ile kompleks durumunda değişiklik gösteren dalga sayılarını göstermektedir.

4.4.5. A1-N1-N4 kompleksi

(Şekil 4.15) (Acpz molekülünün A1 konformerinin pirazin halkasının hem N1 hem de N4 atomu tarafından su molekülü ile oluşturduğu kompleks) için hesaplamalar sonucu elde edilen geometrik parametreler **Tablo 4.4.9**'da ve titreşim dalga sayıları **Tablo 4.4.10**'da verilmiştir. A1 için minimum enerji değeri (**-416.9904582 Hartree**) iken bu kompleks durumda elde edilen (**-569.8746638 Hartree**) değeri bu kompleksin serbest A1'e göre daha kararlı bir yapıda olduğunu göstermektedir. **Hidrojen bağlarından (1-17) bağ uzunluğu 2.02 Å ve (4-20) bağ uzunluğu ise 2.027 Å** olarak hesaplanmış olup bu değerler "**Güçlü hidrojen bağı**" sayılabilecek sınırlar içindedir. Serbest ve kompleks durumda incelenen tüm moleküllerin minimum enerji değerleri karşılaştırıldığında "**en kararlı yapının A1-N1-N4 kompleks durumundaki yapı olduğu sonucuna varılmıştır.**"

Parametre	acpž-SERBEST (A1)				A1-N1-N4				DENEY		
	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	DENEY ^(b)	DENEY ^(c)	DENEY ^(d)		
1,17 ^(e)	-	-	-	2.227	2.066	2.019	-	-	-		
4,20 ^(e)	-	-	-	2.234	2.011	2.027	-	-	-		
1,2	1.318	1.336	1.337	1.318	1.335	1.336	-	1.338	-		
1,6	1.319	1.339	1.339	1.320	1.340	1.340	1.334	-	1.339		
2,3	1.391	1.403	1.405	1.390	1.402	1.405	-	-	-		
2,7	1.072	1.086	1.086	1.072	1.085	1.085	-	-	-		
3,4	1.320	1.342	1.342	1.322	1.343	1.343	-	-	-		
3,8	1.504	1.507	1.509	1.508	1.512	1.515	-	-	-		
4,5	1.317	1.335	1.336	1.317	1.337	1.338	-	-	-		
5,6	1.386	1.398	1.399	1.386	1.396	1.397	1.378	-	1.403		
5,9	1.074	1.088	1.087	1.074	1.087	1.087	-	1.083	-		
6,10	1.075	1.088	1.087	1.074	1.087	1.087	1.050	-	1.115		
8,11	1.194	1.220	1.222	1.194	1.219	1.222	-	-	-		
8,12	1.508	1.512	1.509	1.506	1.509	1.505	-	-	-		
12,13	1.084	1.096	1.095	1.084	1.098	1.095	-	-	-		
12,14	1.084	1.096	1.095	1.084	1.096	1.095	-	-	-		
12,15	1.081	1.092	1.091	1.081	1.091	1.090	-	-	-		
2,1,6	116,8	116,0	116,2	117,2	116,8	116,9	115,1	-	115,6		
1,2,3	121,6	122,1	122,0	121,6	122,0	121,9	-	-	-		
1,2,7	118,0	117,9	117,9	118,1	118,2	118,2	-	-	-		
1,6,5	121,9	122,2	122,1	121,3	121,5	121,4	122,4	-	122,1		
1,6,10	117,3	117,0	117,1	117,1	116,1	116,9	118,7	-	113,9		
3,2,7	120,4	120,0	120,1	120,3	119,9	119,9	-	-	-		
2,3,4	121,3	121,5	121,4	120,9	120,9	120,9	-	122,1	-		
2,3,8	120,3	120,0	120,2	119,6	119,3	119,3	-	-	-		
4,3,8	118,5	118,5	118,4	119,5	119,7	119,8	-	-	-		

(...)	acpz-SERBEST (A1)			A1-N1-N4			DENEY		
	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	DENEY ^(b)	DENEY ^(c)	DENEY ^(d)
Parametre									
3,4,5	117.2	116.4	116.6	117.5	117.1	117.0	-	115.6	-
3,8,11	119.6	119.7	119.5	118.7	118.6	118.3	-	-	-
3,8,12	117.9	117.6	117.9	118.6	118.5	118.9	-	-	-
4,5,6	121.3	121.8	121.7	121.5	121.7	121.9	-	-	-
4,5,9	117.6	117.2	117.2	117.7	117.1	117.4	-	-	-
6,5,9	121.2	121.0	121.0	120.8	121.2	120.8	-	-	-
5,6,10	120.8	120.8	120.9	121.6	122.4	121.7	118.9	-	-
11,8,12	122.5	122.7	122.6	122.7	122.9	122.8	-	-	-
8,12,13	110.5	110.5	110.4	110.9	109.5	111.1	-	-	-
8,12,14	110.5	110.5	110.4	111.0	112.0	111.1	-	-	-
8,12,15	108.7	109.0	109.0	108.4	108.7	108.7	-	-	-
13,12,14	107.0	106.3	106.3	106.9	106.6	105.9	-	-	-
13,12,15	110.1	110.2	110.4	109.8	109.3	110.1	-	-	-
14,12,15	110.1	110.2	110.4	109.8	110.7	110.0	-	-	-
6,1,2,3	0	0	0	0	0	0	-	-	-
6,1,2,7	-180	180	180	180	180	180	-	-	-
2,1,6,5	0	0	0	0	0	0	-	-	-
2,1,6,10	180	180	180	180	-180	180	-	-	-
1,2,3,4	0	0	0	0	0	0	-	-	-
1,2,3,8	180	180	180	180	-180	-180	-	-	-
7,2,3,4	180	180	180	180	-180	-180	-	-	-
7,2,3,8	0	0	0	0	0	0	-	-	-
2,3,4,5	0	0	0	0	0	0	-	-	-
8,3,4,5	180	180	180	180	-179.7	180	-	-	-
2,3,8,11	0	0	0	0	-6.8	0	-	-	-
2,3,8,12	180	180	180	180	172.1	179.1	-	-	-
4,3,8,11	180	180	180	180	173.2	179.3	-	-	-

(...)	acpz-SERBEST (A1)				A1-N1-N4				DENEY		
	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	DENEY ^(b)	DENEY ^(c)	DENEY ^(d)		
4,2,8,12	0	0	0	0	-7.9	0	-	-	-		
3,4,5,6	0	0	0	0	-0.5	0	-	-	-		
3,4,5,9	180	180	180	180	179.2	-180	-	-	-		
4,5,6,1	0	0	0	0	0.4	0	-	-	-		
4,5,6,10	180	180	180	180	-179.6	-180	-	-	-		
9,5,6,1	-180	-180	180	180	-179.3	180	-	-	-		
9,5,6,10	0	0	0	0	0.7	0	-	-	-		
3,8,12,13	-59.1	-58.67	-58.59	-59.7	-65.16	-57.99	-	-	-		
3,8,12,14	59.1	58.67	58.59	58.9	52.91	59.61	-	-	-		
3,8,12,15	180	180	180	179.6	175.5	-179.2	-	-	-		
11,8,12,13	120.9	121.3	121.4	120.2	113.7	121.9	-	-	-		
11,8,12,14	-120.9	-121.3	-121.4	-121.1	-128.3	-120.5	-	-	-		
11,8,12,15	0	0	0	0	-5.6	0.7	-	-	-		

^(a) (1,17) ve (4,21) bağ uzunlukları hesaplamalar sonucu elde edilen Hidrojen bağlarının uzunluklarıdır. ^(b) [11] no'lu referanstan alınmıştır. ^(c) [32] no'lu referanstan alınmıştır. ^(d) [12] no'lu referanstan alınmıştır. Deneysel değerler ile uyum gösteren parametreler **kuruncu** bant ile, su ile kompleks durumunda değişiklik gösteren parametreler ise **açık yeşil** bant ile işaretlenmiştir. Bağ uzunlukları Angström (Å), bağ açıları ve düzlem dışı (dihedral) açılar ise derece (°) cinsinden verilmiştir.

Tablo 4.4.10 (acpz) ve (A1-NI-N4) su kompleksi için hesaplanan ve deneysel dalga sayılarının (cm⁻¹) karşılaştırılması

Mod	IR ^(a)	IR ^(b)	acpz serbest B3LYP 6-31++G (d,p)		acpz-su serbest ölçekli ^(c)	acpz-su ölçekli ^(c)	φTED (%)
			Harm.	Anharm.			
V ₄₀	-	-	-	3896	-	3740	ν _{OH} (99)
V ₄₁	-	-	-	3891	-	3735	ν _{OH} (99)
V ₄₂	-	-	-	3654	-	3508	ν _{OH} (99)
V ₄₃	-	-	-	3638	-	3483	ν _{OH} (99)
V ₁	-	-	3215	3048	3086	3096	ν _{CH} (99)
V ₂	3067	3072(m)	3194	3048	3066	3081	ν _{CH} (98)
V ₃	-	-	3177	3033	3050	3060	ν _{CH} (99)
V ₄	-	-	3166	3011	3039	3042	ν _{CH} (100)
V ₅	-	2925(s)	3118	2968	2993	2995	ν _{CH} (100)
V ₆	-	2852(w)	3055	2939	2933	2936	ν _{CH} (100)
V ₇	1723	1693(vs)	1770	1737	1708	1706	ν _{COO} (85)
V ₄₄	-	-	-	1636	-	1579	δ _{OH} (98)
V ₄₅	-	-	-	1627	-	1570	δ _{OH} (98)
V ₈	1564	1574(m)	1613	1566	1557	1565	ν _{halca} (59) + ν _{halca} (21)
V ₉	-	1523(w)	1586	1542	1530	1528	ν _{halca} (82)
V ₁₀	-	1472(w)	1502	1469	1449	1453	δ _{halca} (58) + ν _{halca} (27)
V ₁₁	-	-	1468	1418	1417	1423	δ _{CH} (55) + δ _{CH} (12) + δ _{CH} (11) + δ _{CH} (10)
V ₁₂	1400	1404(w)	1461	1420	1410	1412	δ _{CH} (57) + δ _{CH} (14) + δ _{CH} (14)
V ₁₃	-	1362(m)	1439	1404	1385	1389	δ _{halca} (45) + ν _{halca} (36) + ν _{COO} (6)
V ₁₄	1364	1309(m)	1396	1362	1347	1347	δ _{CH} (48) + δ _{CH} (43)
V ₁₅	1279	1286(m)	1317	1297	1271	1272	δ _{CH} (67) + ν _{halca} (22)
V ₁₆	-	-	1302	1276	1256	1255	ν _{COO} (29) + ν _{halca} (10) + δ _{halca} (10) + ν _{CH} (8)
V ₁₇	-	1188(w)	1253	1217	1209	1209	ν _{halca} (95)
V ₁₈	1157	1166(m)	1198	1165	1156	1158	δ _{CH} (41) + δ _{halca} (37)
V ₁₉	1103	1104(m)	1128	1100	1086	1089	ν _{halca} (22) + δ _{CH} (17) + δ _{halca} (15) + ν _{CH} (12) + δ _{CH} (7)
V ₂₀	1022	1045(vs)	1069	1051	1032	1038	ν _{halca} (67) + δ _{halca} (8)
V ₂₁	1011	1019(vs)	1041	1020	1005	1005	δ _{CH} (52) + δ _{CH} (18) + δ _{CH} (13)
V ₂₂	-	-	1034	1075	998	998	δ _{halca} (63) + ν _{halca} (32)

(...)	Mod	IR ⁽⁶⁾	IR ⁽⁶⁾	IR ⁽⁶⁾	acpž serbest B3LYP 6-31++G (d,p)	acpž-su B3LYP 6-31++G (d,p)	acpž serbest ölçekli ⁽⁶⁾	acpž-su ölçekli ⁽⁶⁾	⁽⁶⁾ TED (%)
V ₂₃	d.d. CH bükülme	-	-	Harm. 996	Anharm. 981	1003	961	968	γ_{CH} (85)
V ₂₄	d.d. CH bükülme	949	952(m)	980	963	975	946	941	τ_{Halka} (66)
V ₂₅	C _M -C _A gerilme	-	-	961	940	969	927	935	ν_{C-M-C} (34) + δ_{H-C-M} (32) + ν_{C-O} (5) + ν_{Halka} (5)
V ₂₆	d.d. CH bükülme	845	860(w)	869	854	871	839	841	γ_{CH} (80)
V ₂₇	Halka bükülme	-	781(vw)	795	785	792	767	764	δ_{Halka} (51) + ν_{Halka} (15) + ν_{C-A-C} (14) + ν_{C-M} (10)
V ₂₈	Halka burulma	-	754(vw)	769	760	768	742	741	τ_{Halka} (89)
V ₂₉	d.i. Halka bükülme	-	626(m)	635	627	649	613	626	δ_{Halka} (76) + ν_{Halka} (6) + ν_{C-M} (6)
V ₃₀	HC _M C _A bükülme	588	593(s)	608	600	603	587	582	$\delta_{H-C-M}(17)$ + $\tau_{H-C-M}(16)$ + $\tau_{C-M-C}(12)$ + $\gamma_{C-A}(10)$ + $\tau_{C-M-C}(9)$ + $\tau_{Halka}(8)$ + $\tau_{H-C-M}(6)$
V ₄₆	d.d. OH bükülme	-	-	-	-	575	-	555	γ_{OH} (95)
V ₄₇	d.d. OH bükülme	-	-	-	-	549	-	530	γ_{OH} (96)
V ₅₁	Halka bükülme	-	-	598	591	-	577	-	δ_{Halka} (29) + δ_{C-M-C} (24) + δ_{O-C-A} (19) + ν_{C-A-M} (15)
V ₅₂	C _M C _A CC burulma	-	489(vw)	488	478	490	471	473	δ_{C-M-C} (21) + δ_{O-C-A} (19) + δ_{H-C-A} (17) + ν_{C-A} (13) + δ_{C-A-C} (8)
V ₅₃	Halka burulma	-	422(m)	441	434	430	426	415	τ_{Halka} (78) + τ_{O-C-A} (7)
V ₄₈	d.i. OH bükülme	-	-	-	-	408	-	394	δ_{OH} (96)
V ₄₉	d.i. OH bükülme	-	-	-	-	398	-	398	δ_{OH} (96)
V ₅₄	Halka burulma	-	-	374	368	380	374	380	τ_{Halka} (70) + γ_{C-A} (14)
V ₅₅	OC _A C _M bükülme	-	-	358	354	362	358	362	δ_{O-C-M} (25) + ν_{C-A} (24) + δ_{C-M-C} (15) + δ_{Halka} (11) + δ_{C-A-C} (8)
V ₅₆	d.i. Halka-asetil bükülme	-	-	204	205	214	204	214	δ_{C-A} (60) + δ_{C-M-C} (21) + δ_{O-C-A} (13)
V ₅₇	d.d. Halka-asetil bükülme	-	-	150	148	156	150	156	γ_{C-A} (50) + τ_{Halka} (14) + τ_{C-A-C} (12) + $\tau_{H-C-M}(12)$ + τ_{O-C-A} (6)
V ₅₉	Hidrojen bağı gerilme (s)	-	-	-	-	137	-	137	$\nu_{Hidrojen}$ (94)
V ₅₁	Hidrojen bağı gerilme (s)	-	-	-	-	123	-	123	$\nu_{Hidrojen}$ (94)
V ₅₈	Metil burulma	-	-	118	115	177	118	-	τ_{H-C-M} (59) + $\tau_{H-C-M}(39)$
V ₅₂	Halka-su d.i. bükülme	-	-	-	-	83	-	83	$\delta_{Halka-su}$ (93)
V ₅₃	d.d. OH bükülme	-	-	-	-	74	-	74	γ_{OH} (96)
V ₅₉	Halka-asetil burulma	-	-	56	51	68	56	68	$\tau_{H-C-M}(27)$ + $\tau_{H-C-M}(26)$ + τ_{O-C-A} (23) + τ_{O-C-A} (22)
V ₅₄	d.d. OH bükülme	-	-	-	-	42	-	42	γ_{OH} (94)
V ₅₅	Halka-su d.i. bükülme	-	-	-	-	36	-	36	$\delta_{Halka-su}$ (93)

(...)	Mod	IR ^(a)	IR ^(b)	acpz serbest B3LYP 6-31++G (d,p)	acpz-su B3LYP 6-31++G (d,p)	acpz serbest ölçekli ^(c)	acpz-su ölçekli ^(c)	^(d) TED (%)
V ₃₆	Haika-su d.d. bükülme	-	-	Harm.	28	-	28	7 halka-su (93)
V ₃₇	d.d. OH bükülme + d.d. asetil bük.	-	-	-	-34	-	-34	7OH (90) + 7asetil (5)

^(a) [29] no'lu referansın alınmıştır. ^(b) Bu çalışmada elde edilen sonuçlar. ^(c) [30,31] no'lu referanslardan alınmıştır. (Burada; B3LYP/6-31++G(d,p) için 1700 cm⁻¹ ve üstündeki dalga sayıları 0.96 ölçekleme katsayısı, 1700 cm⁻¹ ve 400 cm⁻¹ arasındaki dalga sayıları 0.965 ölçekleme katsayısı ile ölçeklendirilmiştir. 400 cm⁻¹ den düşük değerler ölçeklendirilmemiştir. ^(d) TED hesaplamaları PQS programı [28] yardımıyla gerçekleştirilmiştir. C_M = Cmetil; C_A = Casetil; d.d.; d.d.; d.i.: düzlem içi; v: gerilme; δ: d.i. bükülme; τ: burulma; γ: d.d. bükülme; s: strong (şiddetli); m: medium (orta şiddetli); w: weak (zayıf); vw: very weak (çok zayıf); sh: shoulder (omuz); p: polarized (kutuplanmış); dp: depolarized (kutuplanmamış). MAXI renkli bantlar su molekülünden gelen ek titreşimleri, MAXI renkli bantlar karşılaştırmaları, ACIK YESİL renkli bantlar ise su molekülü ile kompleks durumunda değişiklik gösteren dalga sayılarını göstermektedir. KRALLI renkli bant ise molekülün "uyarılış bir halde olduğunu" yani kararı bir halde olmadığını temsil etmektedir.

4.4.6. A2-N1-N4 kompleksi

(Şekil 4.16) (Acpz molekülünün A2 konformerinin pirazin halkasının hem N1 hem de N4 atomu tarafından su molekülü ile oluşturduğu kompleks) için hesaplamalar sonucu elde edilen geometrik parametreler **Tablo 4.4.11**'de ve titreşim dalga sayıları **Tablo 4.4.12**'de verilmiştir. Bu kompleks için elde edilen minimum enerji değeri **(-569.8711938 Hartree)** olup serbest A2'ye göre **(-416.9818115Hartree)** daha düşük enerjide olduğundan daha kararlı bir yapı sergilemektedir. Hidrojen bağlarının uzunlukları (1-21) için 2.033 Å ve (4-17) için 2.036 Å olarak hesaplanmıştır. **(Güçlü Hidrojen Bağı)**. Yine serbest ve kompleks durumda incelenen tüm moleküllerin minimum enerji değerleri karşılaştırıldığında **“en kararlı ikinci yapının A2-N1-N4 kompleksi olduğu” sonucuna varılmıştır.**

Parametre	acpz-SERBEST (A2)			A2-N1-N4			DENEY		
	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	DENEY ^(b)	DENEY ^(c)	DENEY ^(d)
1,21 ^(e)	-	-	-	2,235	2,068	2,033	-	-	-
4,17 ^(e)	-	-	-	2,243	2,092	2,036	-	-	-
1,2	1,323	1,339	1,340	1,326	1,342	1,342	-	1,338	-
1,6	1,312	1,335	1,335	1,312	1,334	1,335	1,334	-	1,339
2,3	1,386	1,402	1,404	1,384	1,400	1,401	-	-	-
2,7	1,073	1,087	1,086	1,072	1,086	1,085	-	-	-
3,4	1,326	1,344	1,343	1,326	1,344	1,343	-	-	-
3,8	1,512	1,516	1,518	1,511	1,516	1,518	-	-	-
4,5	1,509	1,330	1,331	1,508	1,330	1,330	-	-	-
5,6	1,393	1,401	1,402	1,393	1,401	1,402	1,378	-	1,403
5,9	1,075	1,089	1,088	1,074	1,087	1,087	-	1,083	-
6,10	1,075	1,088	1,087	1,075	1,087	1,087	1,050	-	1,115
8,11	1,189	1,214	1,216	1,190	1,216	1,218	-	-	-
8,12	1,514	1,520	1,518	1,511	1,515	1,514	-	-	-
12,13	1,085	1,097	1,096	1,085	1,097	1,096	-	-	-
12,14	1,085	1,097	1,096	1,085	1,097	1,096	-	-	-
12,15	1,080	1,091	1,090	1,080	1,091	1,090	-	-	-
2,1,6	116,7	115,9	116,1	117,2	116,8	116,9	115,1	-	115,6
1,2,3	122,1	122,6	122,5	121,6	122,0	121,8	-	-	-
1,2,7	116,2	115,9	116,0	115,9	115,1	115,8	-	-	-
1,6,5	121,6	121,9	121,8	121,5	121,5	121,5	122,4	-	122,1
1,6,10	117,5	117,1	117,2	117,6	117,3	117,4	118,7	-	113,9
3,2,7	121,7	121,4	121,5	122,5	122,9	122,4	-	-	-
2,3,4	120,6	120,8	120,8	120,6	120,7	120,7	-	122,1	-
2,3,8	122,7	122,7	122,4	123,0	122,9	122,9	-	-	-
4,3,8	116,7	116,5	116,8	116,3	116,4	116,4	-	-	-

Tablo 4.4.11 (acpz) molekülünün (A2) konformerinin serbest ve su ile kompleks haldeki (A2-N1-N4) geometrik parametrelerinin kullanılan yöntemler ve baz kümelerine göre karşılaştırılması

Parametre	acp/z-SERBEST (A2)			A2-N1-N4			DENEY		
	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	DENEY ^(b)	DENEY ^(c)	DENEY ^(d)
3,4,5	117.5	116.7	116.8	118.0	117.4	117.6	-	115.6	-
3,8,11	120.4	120.4	120.4	119.8	120.0	119.7	-	-	-
3,8,12	118.4	118.1	118.3	118.6	118.2	118.5	-	-	-
4,5,6	121.5	122.1	122.0	121.1	121.6	121.5	-	-	-
4,5,9	117.5	117.1	117.1	117.6	117.1	117.1	-	-	-
6,5,9	120.9	120.8	120.8	121.3	121.3	121.4	-	-	-
5,6,10	121.0	121.0	121.0	120.9	121.1	121.1	118.9	-	-
11,8,12	121.2	121.5	121.3	121.6	121.8	121.9	-	-	-
8,12,13	111.1	111.2	111.2	110.9	111.1	111.0	-	-	-
8,12,14	111.1	111.2	111.2	111.0	111.1	111.0	-	-	-
8,12,15	108.4	108.5	108.5	108.5	108.7	108.7	-	-	-
13,12,14	107.8	107.3	107.4	107.7	107.2	107.3	-	-	-
13,12,15	109.2	109.2	109.3	109.3	109.3	109.4	-	-	-
14,12,15	109.2	109.2	109.3	109.4	109.4	109.4	-	-	-
6,1,2,3	0	0	0	0	0	0	-	-	-
6,1,2,7	180	180	180	-180	-180	-180	-	-	-
2,1,6,5	0	0	0	0	0	0	-	-	-
2,1,6,10	180	180	180	180	180	-180	-	-	-
1,2,3,4	0	0	0	0	0	0	-	-	-
1,2,3,8	180	180	180	-180	-180	180	-	-	-
7,2,3,4	180	180	180	180	-180	180	-	-	-
7,2,3,8	0	0	0	0	0	0	-	-	-
2,3,4,5	0	0	0	0	0	0	-	-	-
8,3,4,5	180	180	180	180	180	-180	-	-	-
2,3,8,11	180	180	180	-179.2	-178.9	-180	-	-	-
2,3,8,12	0	0	0	1.0	1.1	0	-	-	-
4,3,8,11	0	0	0	1.0	1.1	0	-	-	-

Parametre	acpz-SERBEST (A2)				A2-N1-N4				DENEY			
	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31++C**	B3LYP 6-31++C**	RHF 6-31G*	B3LYP 6-31G*	B3LYP 6-31++G**	DENEY ^(b)	DENEY ^(c)	DENEY ^(d)	DENEY ^(e)	DENEY ^(f)	DENEY ^(g)
4,3,8,12	180	180	-180	-179.2	-178.8	-180	-	-	-	-	-	-
3,4,5,6	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-
3,4,5,9	180	180	180	-180	180	180	-	-	-	-	-	-
4,5,6,1	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-
4,5,6,10	180	180	180	-180	-180	180	-	-	-	-	-	-
9,5,6,1	180	180	180	-180	-180	180	-	-	-	-	-	-
9,5,6,10	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-
3,8,12,13	-59.9	-59.79	-59.81	-60.44	-60.21	-59.58	-	-	-	-	-	-
3,8,12,14	59.9	59.79	59.81	59.29	59.04	59.68	-	-	-	-	-	-
3,8,12,15	180	180	180	179.5	179.5	-180	-	-	-	-	-	-
11,8,12,13	120.0	120.2	120.2	119.6	119.9	120.4	-	-	-	-	-	-
11,8,12,14	-120.0	-120.2	-120.2	-120.7	-120.9	-120.3	-	-	-	-	-	-
11,8,12,15	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-

^(a) (1,21) ve (4,17) bağ uzunlukları hesaplama sonucu elde edilen Hidrojen bağlarının uzunluklarıdır. ^(b) [11] no'lu referanstan alınmıştır. ^(c) [32] no'lu referanstan alınmıştır. ^(d) [12] no'lu referanstan alınmıştır. Deneysel değerler ile uyum gösteren parametreler **tıruncu** bant ile, su ile kompleks durumunda değişiklik gösteren parametreler ise **yeşil** bant ile işaretlenmiştir. Bağ uzunlukları Ångström (Å), bağ açıları ve dihedral dışı (dihedral) açılar ise derece (°) cinsinden verilmiştir.

Tablo 4.4.12 (aepz) (A2-N1-N4) su kompleksi için hesaplanan ve deneysel dalga sayılarının (cm⁻¹) karşılaştırılması

Mod	IR ^(a)	IR ^(b)	aepz serbest B3LYP 6-31++G (d,p)	aepz-su B3LYP 6-31++G (d,p)	aepz serbest ölçekli ^(c)	aepz-su ölçekli ^(c)	^(b) TED (%)
			Harm.	Anharm.			
V ₄₀ OH gerilme (as) ν _{OH}	-	-	-	3899	-	3743	ν _{OH} (99)
V ₄₁ OH gerilme (as) ν _{OH}	-	-	-	3887	-	3732	ν _{OH} (99)
V ₄₂ OH gerilme (s) ν _{OH}	-	-	-	3675	-	3528	ν _{OH} (99)
V ₄₃ OH gerilme (s) ν _{OH}	-	-	-	3659	-	3513	ν _{OH} (99)
V ₁ CH gerilme	-	-	3200	3215	3072	3086	ν _{CH} (99)
V ₂ CH gerilme (s)	3067	3072(m)	3191	3052	3063	3075	ν _{CH} (98)
V ₃ CH gerilme (as)	-	-	3174	3041	3047	3060	ν _{CH} (99)
V ₄ C _M -H gerilme (as)	-	-	3164	3013	3037	3040	ν _{CMH} (100)
V ₅ C _M -H gerilme (as)	-	2925(s)	3106	2959	2982	2984	ν _{CMH} (100)
V ₆ C _M -H gerilme (s)	-	2852(w)	3043	2963	2921	2924	ν _{CMH} (100)
V ₇ C=O gerilme	1723	1693(vs)	1786	1750	1783	1721	ν _{COO} (85)
V ₄₄ OH bükülme δ _{OH}	-	-	-	1638	-	1581	δ _{OH} (98)
V ₄₅ OH bükülme δ _{OH}	-	-	-	1624	-	1567	δ _{OH} (98)
V ₈ Halka bükülme	1564	1574(m)	1610	1545	1554	1565	ν _{halka} (59) + ν _{halka} (21)
V ₉ Halka gerilme	-	1523(w)	1590	1554	1534	1536	ν _{halka} (82)
V ₁₀ Halka bükülme	-	1472(w)	1503	1471	1450	1453	δ _{halka} (56) + ν _{halka} (27)
V ₁₁ HC _M H bükülme	-	-	1484	1446	1432	1429	δ _{HCMMH} (55) + ν _{HCMMH} (12) + ν _{HCMMH} (11) + ν _{HCMMH} (10)
V ₁₂ HC _M H bükülme	1400	1404(w)	1473	1456	1421	1420	δ _{HCMMH} (57) + ν _{HCMMH} (14) + ν _{HCMMH} (14)
V ₁₃ Halka bükülme	-	1362(m)	1432	1399	1382	1386	δ _{halka} (45) + ν _{halka} (36) + ν _{COO} (6)
V ₁₄ Metil kelebek	1364	1309(m)	1393	1366	1344	1348	δ _{HCMMH} (48) + δ _{HCMMH} (43)
V ₁₅ d.i. CH bükülme	1279	1286(m)	1335	1312	1288	1290	δ _{CH} (67) + ν _{halka} (22)
V ₁₆ C _A -C gerilme	-	-	1280	1252	1235	1243	ν _{CA-C} (29) + ν _{halka} (10) + δ _{halka} (10) + ν _{CA-C} (8)
V ₁₇ Halka gerilme	-	1188(w)	1251	1209	1207	1209	ν _{halka} (95)
V ₁₈ d.i. CH bükülme	1157	1166(m)	1202	1171	1160	1158	δ _{CH} (41) + δ _{halka} (37)
V ₁₉ Halka gerilme	1103	1104(m)	1133	1112	1093	1099	ν _{halka} (22) + ν _{HCMMH} (17) + δ _{halka} (15) + ν _{CA-C} (12) + δ _{HCMMH} (7)
V ₂₀ Halka gerilme	1022	1045(vs)	1066	1049	1029	1033	ν _{halka} (67) + δ _{halka} (8)
V ₂₁ d.d. C _M H bükülmesi	1011	1019(vs)	1041	1025	1005	1006	δ _{HCMMH} (52) + ν _{HCMMH} (18) + ν _{HCMMH} (13)
V ₂₂ Halka bükülme	-	-	1030	1014	994	1004	δ _{halka} (63) + ν _{halka} (32)
V ₂₃ d.d. CH bükülme	-	-	996	980	961	962	γ _{CH} (85)
V ₂₄ d.d. CH bükülme	949	952(m)	966	951	932	938	ν _{halka} (66)
V ₂₅ C _M -C _A gerilme	-	-	963	936	929	936	ν _{CA-C} (34) + δ _{HCMMH} (32) + ν _{COO} (5) + ν _{halka} (5)

	Mod	IR ^(a)	IR ^(b)	acpz serbest B3LYP 6-31++G (d,p) Harm.	acpz serbest B3LYP 6-31++G (d,p) Anharm.	acpz-su B3LYP 6-31++G (d,p)	acpz serbest ölçekli ^(c)	acpz-su ölçekli ^(c)	^(d) TED (%)
V ₂₆	d.d. CH bükülme	845	860(w)	867	851	872	837	841	γ _{CH} (80)
V ₂₇	Halka bükülme	-	781(vw)	789	779	792	761	764	δ _{Halka} (51) + ν _{Halka} (15) + ν _{CA-C} (14) + ν _{CA-OM} (10)
V ₂₈	Halka burulma	-	754(vw)	770	758	769	743	742	τ _{Halka} (89)
V ₂₉	Halka bükülme	-	626(m)	636	631	645	614	622	δ _{Halka} (76) + ν _{Halka} (6) + ν _{CA-OM} (6)
V ₄₆	d.d. OH bükülme	-	-	-	-	621	-	599	γ _{OH} (95)
V ₃₀	HC _N CA bükülme	588	593(s)	608	607	611	587	589	δ _{Halka} (17) + ν _{Halka} (16) + τ _{OCACC} (12) + γ _{CCA} (10) + ν _{Halka} (9) + ν _{Halka} (8) + τ _{OCMAO} (6)
V ₄₇	d.d. OH bükülme	-	-	-	-	539	-	520	γ _{OH} (96)
V ₃₁	Halka bükülme	-	-	602	597	609	581	588	δ _{Halka} (29) + δ _{OCAM} (24) + δ _{OCAC} (19) + ν _{CA-OM} (15)
V ₃₂	C _M CA _{CC} burulma	-	-	455	461	466	439	450	δ _{OCAC} (21) + δ _{OCAC} (19) + δ _{NCCA} (17) + ν _{CCA} (13) + δ _{OCAC} (8)
V ₃₃	Halka burulma	-	422(m)	434	426	428	419	413	τ _{Halka} (78) + τ _{OCACN} (7)
V ₄₈	d.i. OH bükülme	-	-	-	-	398	-	398	δ _{OH} (96)
V ₃₄	Halka burulma	-	-	378	370	388	378	388	τ _{Halka} (70) + γ _{CCA} (14)
V ₃₅	OC _N CA _M bükülme	-	-	370	371	377	370	377	δ _{OCAM} (25) + ν _{CCA} (24) + δ _{OCAC} (15) + δ _{Halka} (11) + δ _{OCAC} (8)
V ₄₉	d.i. OH bükülme	-	-	-	-	300	-	300	δ _{OH} (95)
V ₅₆	d.i. Halka-asetil bükülme	-	-	215	218	214	215	214	δ _{CCA} (60) + δ _{OCAC} (21) + δ _{OCAC} (13)
V ₅₀	d.d. OH bükülme	-	-	-	-	203	-	203	γ _{OH} (96)
V ₅₁	Hidrojen bağı gerilme (as)	-	-	-	-	150	-	150	ν _{Hidrojen} (94)
V ₃₇	d.d. Halka-asetil bükülme	-	-	156	165	146	156	146	γ _{CCA} (50) + ν _{Halka} (14) + ν _{OCCH} (12) + ν _{Halka} (12) + τ _{OCACN} (6)
V ₃₈	Metil burulma	-	-	139	138	138	139	138	ν _{Halka} (59) + ν _{Halka} (39)
V ₅₂	Hidrojen bağı gerilme (s)	-	-	-	-	127	-	127	ν _{Hidrojen} (93)
V ₅₃	d.d. OH bükülme	-	-	-	-	73	-	73	γ _{OH} (97)
V ₃₉	Halka-asetil burulma	-	-	30	21	62	30	62	τ _{OCAC} (27) + ν _{Halka} (26) + τ _{OCACC} (23) + τ _{OCACN} (22)
V ₅₄	Halka-su d.i. bükülme	-	-	-	-	48	-	48	δ _{Halka-su} (93)
V ₅₅	Halka-su d.d. bükülme	-	-	-	-	38	-	38	γ _{Halka-su} (93)
V ₅₆	Halka-su d.i. bükülme	-	-	-	-	36	-	36	δ _{Halka-su} (94)
V ₅₇	Halka-su d.d. bükülme	-	-	-	-	25	-	25	δ _{Halka-su} (96)

(a) [29] no'lu referansın alınmıştır. (b) Bu çalışmada elde edilen sonuçlar. (c) [30,31] no'lu referanslardan alınmıştır. (Burada; B3LYP/6-31++G(d,p) için 1700 cm^{-1} ve üstündeki dalga sayıları 0.96 ölçekleme katsayısı, 1700 cm^{-1} ve 400 cm^{-1} arasındaki dalga sayıları 0.965 ölçekleme katsayısı ile ölçeklendirilmiştir. (d) TED hesaplamaları PQS programı [28] yardımıyla gerçekleştirilmiştir. $C_M = \text{Cmetil}$; $C_A = \text{Casetil}$; $d.d.$: d.d.; d.i.: düzlem içi; v: gerilme; δ : d.i. bükülme; γ : burulma; τ : burulma; ν : d.d. bükülme; s: strong (şiddetli); vs: very strong (çok şiddetli); m: medium (orta şiddetli); w: weak (zayıf); vw: very weak (çok zayıf); sh: shoulder (omuz); p: polarized (kutulanmış); dp: depolarized (kutulanmamış); **MAYI** renkli bantlar su moleküllerinden gelen ek titreşimleri, **ACIKSARI** renkli bantlar karşılaştırmaları, **ACIK YESİL** renkli bantlar ise su moleküllü ile kompleks durumunda değişiklik gösteren dalga sayılarını göstermektedir.

Hesaplamalar sonucunda serbest moleküller için elde edilen deneysel ve hesaplama sonuçları için % fark değerleri EK-A'da Tablo 4.4.13 ve 4.4.14'te, incelenen moleküllerin en kararlı konformerlerine karşılık gelen hesaplanan enerji değerlerinin karşılaştırmaları ise yine Tablo 4.4.15'te verilmiştir. (1 Hartree = 627,5 kcal/mol)

Tablo 4.4.13 ve Tablo 4.4.14'e göre, harmonik hesaplama sonuçlarının deneysel sonuçlar ile ne derecede uyumlu olduklarının belirlenmesi amacıyla 6-31++G(d,p) baz kümesi için 1700 cm^{-1} ve üzeri dalga sayıları, bu baz kümesi için literatürde verilen 0,96 ölçek çarpanı ile, 1700 cm^{-1} ve altındaki dalga sayıları ise 0,965 ölçek çarpanı ile çarpılmıştır. Bu ölçekleme işlemi sonucunda deneysel değerlerin, hesaplama sonuçları ile; 2ap için en fazla %5, 3ap için %5.51, 4ap için %4.59 ve acpz için ise %3.68 lik farklarla uyum içinde oldukları görülmüştür.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. SERBEST HALDEKİ 2AP MOLEKÜLÜ

2ap molekülünün (Şekil 4.1) optimize olmuş geometrik parametreleri, iki farklı yöntem (RHF ve B3LYP) ve iki farklı baz kümesi (6-31G* ve 6-31++G**) kullanılarak yapılan hesaplardan elde edilmiş olup Tablo 4.1.1’de verilmiştir. Hesaplamalar sonucu elde edilen titreşim dalga sayıları ise deneysel veriler ile karşılaştırmalı olarak Tablo 4.1.2’de verilmiştir. Çalışma süresince yapılan literatür taramasında 2ap için yapı aydınlatması (X-ışınları kırınımı, elektron kırınımı ve mikrodalga spektroskopisi) çalışmasına rastlanılmadığından, 2ap molekülünün piridin halkası için daha önceden mevcut olan deneysel [9,10] geometrik veriler kullanılmıştır. 2ap molekülü, denklik işlemi (E) dışında sadece bir (σ) yansıma düzlemine sahip olduğundan, “Cs” simetri grubunda yer almaktadır. Ayrıca 2ap molekülü için, asetil grubunun düzlemden 180° lik dönüşü ile elde edilen bir diğer konformeri olan “(2ap*)” için de (Şekil 4.2) yukarıda belirtilen hesaplamalar yapılmıştır. Bu hesaplara göre, 2ap için elde edilen minimum enerji değerinin (-400.9513785 a.u.) iken 2ap* için bu değerden daha düşük değerde olan (-400.9615189 a.u.) olduğu ve böylece serbest 2ap’nin geometrik yapısının serbest 2ap* konformerine göre daha kararlı yapıda olduğu sonucuna varılmıştır.

Hesaplamalar sonucu elde edilen geometrik parametrelerin incelenmesi sonucunda (Tablo 4.1.1), **CN bağ uzunluklarının**, HF ve B3LYP hesapları sonuçlarına göre; 1.319 Å ile 1.344 Å arasında değerler aldığı bulunmuştur. Herzberg [9] bu bağ uzunluğunun 1.340 Å, Pyckhout [10] ise 1.344 Å olduğunu deneysel olarak tespit etmişlerdir. CN bağı için deneysel değerler ile en uyumlu sonuçların, elektron-elektron etkileşmelerini de hesaba katan B3LYP yöntemi ve 6-31++G(d,p) baz kümesi kullanılarak yapılan hesaplamalardan elde edilenler sonuçlar olduğu anlaşılmıştır. Piridin halkasındaki **CC bağ uzunluklarının**, 1.383 Å ile 1.401 Å arasında değerler aldığı belirlenmiştir. Pyckhout [10] bu bağ uzunluklarının 1.398 Å ve 1.399 Å, Herzberg [9] ise 1.400 Å olduğunu deneysel olarak tespit etmişlerdir. CC bağ uzunlukları için deneysel değerler ile en uyumlu sonuçların, B3LYP/6-31++G(d,p) hesaplamasından elde edilen sonuçlar olduğu anlaşılmıştır. Piridin halkasındaki **CH bağ uzunluklarının**, 1.072 Å ile 1.089 Å arasında değerler aldığı bulunmuştur. Pyckhout [10] bu bağ uzunluklarının 1.092 Å ile 1.096 Å arasında değerler aldığı deneysel olarak tespit etmiştir. CH bağı için deneysel değerler ile en uyumlu sonuçların yine

B3LYP/6-31G(d) hesaplamasından elde edilenler sonuçlar olduğu anlaşılmıştır. Asetil grubu ile piridin halkasını ayıran (2-7) CC_{asetil} **bağ uzunluğunun**, 1.508 Å ile 1.511 Å arasında değerler aldığı hesaplanmış olup, bu bağ uzunluğuna karşılık gelen deneysel veri tespit edilememiştir. B3LYP/6-31++G(d,p) hesaplaması sonucu elde edilen 1.511 Å değeri bu bağ uzunluğu için tarafımızca uygun görülmüştür. (7-12) $C=O$ **bağ uzunluğunun**, 1.194 Å ile 1.223 Å arasında değerler aldığı hesaplanmıştır. Bu bağ uzunluğuna karşılık gelen deneysel veri tespit edilememiştir. Bu bağ için en uygun olduğunu düşündüğümüz sonuç **B3LYP/6-31++G(d,p)** için bulunan, 1.223 Å değeridir. **Metil grubundaki (13-14, 13-15, 13-16) CH bağ uzunluklarının** 1.081 Å ile 1.095 Å arasında değerler aldığı bulunmuştur. B3LYP/6-31++G(d,p) için, düzlemde yer alan CH bağının uzunluğu 1.091 Å, yaklaşık olarak eşit açılarla düzlemin her iki yanında yer alan CH bağlarının uzunlukları ise 1.095 Å olarak hesaplanmıştır. **Halka içindeki (2-16) CNC açısının**, 117.6° ile 118.3° arasında değerler aldığı bulunmuştur. Herzberg [9] bu açığı 116,7°, Pyckhout [10] ise 116.1° olduğunu deneysel olarak belirtmişlerdir. CNC açısı için deneysel değerler ile en uyumlu sonuçların, **B3LYP/6-31G(d)** baz kümesi kullanılarak yapılan hesaplamalardan elde edilenler sonuçlar olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuçlara göre CNC açısı; 117.6° olarak hesaplanmıştır. **Halka içindeki iki adet NCC açısından (1,6,5) no'lu olanı için**, gerek HF gerekse B3LYP hesapları elde edilen hesap sonuçları maksimum 0.5° farkla, Herzberg ve Pyckhout'un verdiği deneysel sonuçlar ile uyum içerisindedir. Herzberg [9] bu açının 124.0°, Pyckhout [10] ise 124.6° olduğunu deneysel olarak belirtmişlerdir. **(2,1,6) no'lu diğer NCC açısı için** ise deneysel değerler ile hesap sonuçları arasında minimum 0.9° ve maksimum 1.1° lik farklar görülmüştür. **Halka içindeki CCC açısının**, 118.2° ile 118.8° arasında değerler aldığı bulunmuştur. Herzberg [9] bu açığı 118.1° ve 118.6° olarak, Pyckhout [10] ise 117.8° ve 119.1° olarak tespit etmişlerdir. CCC açısı için deneysel değerler ile en uyumlu sonuçların, B3LYP yöntemi ve 6-31G(d) ile 6-31++G(d,p) baz kümeleri kullanılarak yapılan hesaplamalardan elde edilenler sonuçlar olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuçlara göre CCC açısı; 118.6° olarak hesaplanmıştır. **(1-2-7) NCC_{asetil} açısı ise; B3LYP/6-31++G(d,p) sonucuna göre; 117.3° olarak hesaplanmıştır. Düzlem dışı açı değerleri incelendiğinde; B3LYP/6-31++G(d,p) hesap sonuçlarına göre, piridin halkasının düzlemsel, metil grubuna ait iki Hidrojen atomunun birinin konumunun düzlemden yukarıda 58.42°, diğerinin ise düzlemden 58.65° aşağıda oldukları hesaplanmıştır. Oksijen atomu ile metil grubunun düzlemin üstünde kalan**

Hidrojeni arasındaki burulma açısı 121.5° , düzlemin altında kalan Hidrojeni ile arasındaki açı ise 121.4° hesaplanmıştır. Özetle; 2ap molekülünün geometrik parametrelerinin belirlenmesinde kullanılan elektronik yapı yöntemleri ile baz kümelerinin etkilerini belirlemek amacıyla, HF ve B3LYP yöntemleri ve 6-31G(d) ve 6-31++G(d,p) baz kümelerini kullanarak gerçekleştirilen geometri optimizasyonu **hesaplamalarından elde edilen sonuçların tümü, deneysel sonuçlarla uyumludur.** Hesaplama sonuçları karşılaştırıldığında, 2ap molekülü için geometrik parametrelerin belirlenmesinde B3LYP/6-31++G(d,p) hesabının deneysel sonuçlar ile daha uyumlu olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, B3LYP yönteminde hesaplamalara elektron korelasyon etkisinin dâhil edilmesidir. Kutuplanma (polarizasyon) ve dağınkılık (diffuse) etkilerinin de hesaplamalara dâhil edilmesiyle moleküler orbitallerin uzayda daha geniş olarak dağılmalarına imkan verilmekte ve molekülün geometrisinin farklılaşmasına olanak tanınmaktadır.

Hesaplamalar sonucu elde edilen titreşim dalga sayıları ve bunların deneysel sonuçlarla karşılaştırılması (Tablo 4.1.2) de verilmiştir. Burada harmonik hesaplar sonucu elde edilen dalga sayılarının deneysel verilerle uyumunu sağlamak amacıyla, 1700 cm^{-1} ve üzerindeki dalga sayıları 0,96 ölçeklendirme çarpanı [30,31] ile, $1700\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$ arasındaki dalga sayıları da 0,965 ölçeklendirme çarpanı [30,31] ile çarpılmıştır. Serbest 2ap molekülü için deneysel çalışmalar (IR ve Raman) Medhi [8] tarafından 1977 yılında yapılmıştır. Tablo 4.1.2'deki verilere göre; **Piridin halkasına ait CH bağ gerilmeleri** için harmonik hesaplamalar sonucu elde edilen ölçeklenmiş dalga sayıları sırasıyla; 3100 cm^{-1} , (anharmonik (ah) olarak 3074 cm^{-1}), 3083 cm^{-1} (ah- 3059 cm^{-1}), 3065 cm^{-1} (ah- 3058 cm^{-1}) ve 3047 cm^{-1} (ah- 3047 cm^{-1}) olarak işaretlenmiştir. Hem harmonik hem de anharmonik olarak 3047 cm^{-1} de işaretlenen CH gerilme modlarından birisi Medhi tarafından IR spektrumunda 3060 cm^{-1} de orta şiddette, Raman spektrumunda ise 3062 cm^{-1} de işaretlenmiştir. Asetil grubunun metil ucundaki **antsimetrik CH gerilmelerinden biri**, harmonik olarak 3039 cm^{-1} de ve anharmonik olarak 3016 cm^{-1} de hesaplanmış olup Medhi [8] tarafından IR için orta şiddette 3011 cm^{-1} ve Raman için 3010 cm^{-1} de işaretlenmiştir. Metil grubuna ait diğer antisimetrik CH gerilme modu ise, harmonik olarak 2995 cm^{-1} de ve anharmonik olarak 2967 cm^{-1} de hesaplanmış olup, Medhi tarafından IR spektrumunda 2982 cm^{-1} de omuz olarak ve Raman için 3010 cm^{-1} de işaretlenmiştir. Bu durumda harmonik hesap sonucunun deneysel sonuçla uyumlu

olduğu belirlenmiştir. Asetil grubunun metil ucundaki **simetrik CH gerilmesi**, harmonik olarak 2936 cm^{-1} , anharmonik olarak 2940 cm^{-1} , Medhi tarafından IR spektrumunda orta şiddette 2925 cm^{-1} de ve Raman spektrumunda 2924 cm^{-1} de işaretlenmiştir. Bu sonuçlardan da görüleceği gibi; CH bağ gerilme titreşimleri diğer titreşim modlarına göre daha yüksek genliklere sahip olduğundan, daha fazla anharmonik karakter içerirler ve bu durum harmonik titreşici modeli temel alınarak yapılan hesaplamalardan elde edilen sonuçların, deneysel değerlerden uzak ($10\text{-}20\text{cm}^{-1}$) çıkmasını beraberinde getirir. Karakteristik bir bant olan **C=O gerilmesi**, harmonik olarak 1703 cm^{-1} de, anharmonik olarak 1731 cm^{-1} de hesaplanmış ve Medhi [8] tarafından IR'de çok şiddetli olarak 1702 cm^{-1} de ve Raman'da 1697 cm^{-1} de işaretlenmiştir. Bu bant için harmonik hesaplamadan elde edilen sonucun, deneysel sonuç ile oldukça uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Halka içindeki **CC bağ gerilmeleri** sırasıyla; 1572 cm^{-1} (IR- 1568 cm^{-1} şiddetli, Raman- 1569 cm^{-1} ve ah- 1589 cm^{-1}), 1562 cm^{-1} (IR- 1560 cm^{-1} orta şiddette ve ah- 1576 cm^{-1}), 1449 cm^{-1} (IR- 1465 cm^{-1} şiddetli ve ah- 1468 cm^{-1}) ve 1286 cm^{-1} (IR- 1296 cm^{-1} çok şiddetli, Raman 1296 cm^{-1} ve ah- 1299 cm^{-1}) de gözlenmiştir. CC bağ gerilmeleri için harmonik hesaplama sonuçları deneysel verilerle uyum içindedir. **Metil grubunun antisimetrik deformasyonu**, 1410 cm^{-1} (ah- 1414 cm^{-1}) de, **simetrik deformasyonu** ise 1349 cm^{-1} de (IR- 1357 cm^{-1} çok şiddetli, ah- 1351 cm^{-1}) işaretlenmiştir. **Metil grubunun Düzlem içi CH bükülmeleri**, 1416 cm^{-1} (IR- 1421 cm^{-1} şiddetli, ah- 1423 cm^{-1}), 1271 cm^{-1} (IR- 1281 cm^{-1} çok şiddetli, Ra- 1282 cm^{-1} ve ah- 1291 cm^{-1}) ve 1132 cm^{-1} (IR- 1146 cm^{-1} orta şiddette, Ra- 1150 cm^{-1} ve ah- 1156 cm^{-1}) ve 1067 cm^{-1} (IR- 1043 cm^{-1} şiddetli, Ra- 1043 cm^{-1} ve ah- 1084 cm^{-1}) değerlerine işaretlenmiştir. **Metil grubu için sallanma (rocking) modu**, 1006 cm^{-1} de (IR- 1018 cm^{-1} orta şiddette ve ah- 1017 cm^{-1}) işaretlenmiştir. Böylece, metil grubuna ait titreşim modlarının harmonik hesaplamadan elde edilen dalga sayılarının deneysel verilerle uyum içinde olduğu tespit edilmiştir. **Düzlem dışı CH bükülmeleri sırasıyla**, 987 cm^{-1} (IR- 996 cm^{-1} şiddetli, Ra- 995 cm^{-1} ve ah- 1000 cm^{-1}), 954 cm^{-1} (IR- 954 cm^{-1} şiddetli ve ah- 964 cm^{-1}), 896 cm^{-1} (IR- 903 cm^{-1} zayıf şiddetli ve ah- 908 cm^{-1}) ve 767 cm^{-1} (IR- 779 cm^{-1} çok şiddetli, Ra- 783 cm^{-1} ve ah- 780 cm^{-1}) değerlerinde işaretlenmiştir. Bu verilere göre harmonik hesaplama sonuçları deneysel verilerle uyum içindedir. **Düzlem içi halka deformasyonları sırasıyla**, 736 cm^{-1} (Raman- 750 cm^{-1} ve ah- 751 cm^{-1} de) ve 610 cm^{-1} (IR- 622 cm^{-1} orta şiddette, Ra- 622 cm^{-1} ve ah- 626 cm^{-1}) değerlerinde işaretlenmiştir. **Düzlem dışı halka deformasyonları sırasıyla**, 730 cm^{-1}

(IR-740 cm^{-1} çok şiddetli ve ah-742 cm^{-1}), 415 cm^{-1} (IR-409 cm^{-1} zayıf şiddetli ve ah-423 cm^{-1}) ve 393 cm^{-1} (IR-395 cm^{-1} omuz ve ah-397 cm^{-1}) değerlerinde işaretlenmiştir. **C=O bükülmesi**, IR’de, Raman’da ve anharmonik hesaplama sonucunda 590 cm^{-1} de işaretlenmiştir. Tüm hesaplamalar içinde yalnızca bu modun deney ve anharmonik hesaplama sonucu ile birebir eşleştiği görülmüştür. C-C_{asetil}=O bükülmesi 362 cm^{-1} (IR-362 cm^{-1} zayıf, Ra-366 cm^{-1} ve ah-358 cm^{-1}), C-Casetil düzlem içi bükülmesi 208 cm^{-1} (IR-215 cm^{-1} zayıf ve ah-207 cm^{-1}), C-Casetil düzlem dışı bükülmesi ise 152 cm^{-1} (IR-160 cm^{-1} zayıf şiddette, Ra-163 cm^{-1} ve ah-148 cm^{-1}) değerlerinde gözlenmişlerdir. Metil grubunun burulma titreşimi ise 123 cm^{-1} de işaretlenmiştir. Özetle; serbest yapıdaki 2ap molekülünün titreşim dalga sayılarının belirlenmesinde kullanılan elektronik yapı yöntemleri ile baz kümelerinin etkilerini ölçmek amacıyla, HF ve B3LYP yöntemleri ile 6-31G(d) ve 6-31++G(d,p) baz kümeleri kullanarak gerçekleştirilen titreşim dalga sayıları hesaplamalarından elde edilen sonuçlardan anharmonik hesaplama sonucu, deneysel sonuçlarla oldukça uyumludur. Diğer yandan ölçeklendirilmiş harmonik hesaplama sonuçlarının da deneysel sonuçlara oldukça yakın değerler verdiği belirlenmiştir.

5.2. (2AP-SU) KOMPLEKSİ

2ap molekülünün su molekülü ile karbonil grubu bölgesinden oluşturduğu kompleks yapının, (Şekil 4.3) serbest molekülün kuvvet alanında ve bunun sonucu olarak da temel titreşim dalga sayılarında meydana getirdiği değişimler, HF ve B3LYP hesaplama yöntemleri ve bahsedilen baz kümeleri kullanılarak yapılan hesaplamalar ile incelenmiştir. 2ap-su kompleksinin optimize olmuş geometrik parametreleri, iki farklı yöntem (RHF ve B3LYP) ve iki farklı baz kümesi (6-31G* ve 6-31++G**) kullanılarak elde edilmiş olup Çalışma süresince yapılan literatür taramasında 2ap-su kompleksi için yapı aydınlatması (X-ray, elektron kırınımı ve mikrodalga spektroskopisi) çalışmasına rastlanılmadığından, 2ap molekülü için, piridin halkası için daha önceden mevcut olan deneysel [9,10] geometrik veriler kullanılmıştır. 2ap-su kompleksi sadece (E) özdeşlik işlemine sahip olduğundan “C₁” simetri grubunda yer almaktadır.

B3LYP/6-31++G(d,p) hesaplaması sonucunda 2ap-su için **Hidrojen bağı uzunluğu**, 1.905 Å olduğu tespit edilmiş olup bu değer Hidrojen bağının “Güçlü” kabul edilebilecek sınırları içindedir (1,5Å-2Å). Tablo 4.1.1. incelendiğinde, su molekülünün serbest 2ap molekülü ile düzlemsel bir geometri oluşturacak şekilde bir araya geldiği

anlaşılmasıdır. Su molekülüne ait **HOH açısı** 2ap ile kompleks halde iken, 106.6° olarak hesaplanmıştır. Piridin halkasındaki bağ uzunluklarındaki maksimum değişimin 0.01 \AA değerinde kaldığı tespit edilmiştir. (1-2) atomları arasındaki **CN bağının** 1.344 \AA dan 1.346 \AA a, (1-6) atomları arasındaki ise 1.337 \AA dan 1.335 \AA e düştüğü görülmüştür. Bu küçük değişimlerden de anlaşılacağı gibi karbonil bölgesinden su molekülünün bağlanmasıyla 2ap molekülünün CN bağ uzunluklarının çok etkilenmediği anlaşılmaktadır. **CH bağlarından** (3-8), (4-9), (5-10) ve (6-11) uzunluklarında maksimum 0.03 \AA lük azalma görülmüştür. Bu azalmalar, piridin halkasının bağ uzunluklarının, molekülün su kompleksi durumundan etkilenmediğini göstermektedir. Piridin halkasının dihedral açı değerleri incelendiğinde, halkanın düzlemsel geometrisini de koruduğu görülmektedir. (2-7) **C-C_{asetil} bağ uzunluğu**, 1.511 \AA den 1.506 \AA değerine düşmüş olup, bu bağ için titreşim dalga sayısında da B3LYP/6-31++G(d,p) hesap sonucuna göre 1241 cm^{-1} den 1243 cm^{-1} e 2 cm^{-1} lik çok küçük bir değişiklik gözlenmiştir. Böylece C-Casetil bağının gerek uzunluğunun gerekse titreşim dalga sayısının, su molekülünün bağlanmasından etkilenmediği görülmektedir. **C=O bağ uzunluğu ise**, 1.223 \AA den, 1.228 \AA değerine çıkmakla beraber bu moda ait titreşim dalga sayısı ise 1703 cm^{-1} ten 1687 cm^{-1} e düşmüş olup, su molekülünün karbonil grubunun Oksijen atomu ile yaptığı Hidrojen bağının bu modun dalga sayısı üzerindeki güçlü etkisi ortaya çıkmıştır. Ayrıca, su molekülünün bu bölgeden hidrojen bağı vasıtasıyla 2ap ile etkileştiği de böylece doğrulanmıştır. Diğer yandan halkanın açı parametrelerinde maksimum 1.7° lik bir artış su bağlanmasında belirleyici rol oynayabilecek olan (2-3-8) CCH açısı için gözlenmiştir. Bu açı serbest halde 119.1° iken, 1.7° lik bir artışla kompleks halde 120.8° ye çıkmıştır. Bu düzlem içi CH bükülmesine karşılık gelen modun titreşim dalga sayısı da 1067 cm^{-1} den 1079 cm^{-1} değerine bir artış gösterdiğinden, hidrojen bağının etkisini de doğrulamaktadır. Asetil grubu ile piridin halkası arasındaki açıyı belirleyen komşu CCH (3-2-7) açısı ise serbest halde 119.5° iken, 1.3° lik bir artışla kompleks halde 120.8° ye çıkmıştır. Buradan anlaşılmaktadır ki, bu açı değerleri beklenildiği gibi hidrojen bağından etkilenmiştir. Yine halka-asetil geometrisini belirleyen komşu NCH (1-2-7) açısının ise 117.3° iken, 1.2° lik azalmayla 116.1° ye düşmesi de (3-2-7) açısının artmasının bir sonucudur. **Metil grubundaki CH bağ uzunluklarında**, kayda değer bir değişiklik gözlenmemiştir. **Düzlem dışı açı değerlerinden;** piridin halkasının düzlemsel, metil grubuna ait iki Hidrojen atomunun birinin düzlemden yukarıda 58.42°

den 58.46° ye, diğzerinin ise aşağıda 58.65° den 58.40° ye k¼¼¼¼ oranlarda değiştiği hesaplanmıştır.

B3LYP/6-31++G(d,p) hesap sonuçlarına g¼re, 3744 cm^{-1} de su molek¼l¼ne ait antisimetrik OH gerilmesi, 3531 cm^{-1} de simetrik OH gerilmesi tespit edilmiştir. Halka içi CH gerilmelerinde belirgin bir değişiklik g¼zlenmemiřtir. 1575 cm^{-1} de su molek¼l¼ne ait d¼zlem içi OH b¼k¼lmesi g¼r¼lmektedir. Su molek¼l¼ne ait d¼zlem dışı OH b¼k¼lme modları ise sırasıyla 51 cm^{-1} ve 27 cm^{-1} değerlerinde hesaplanmışlardır. D¼zlem içi OH b¼k¼lmesi ile beraber, halka gerilme modu için dalga sayısında 1572 cm^{-1} den 1567 cm^{-1} e bir d¼ř¼ř g¼zlenmektedir. Bu durum su molek¼l¼n¼n OH b¼k¼lmesinin, halka gerilme titreşimini de belirli oranda etkilediğine işaretir. 1286 cm^{-1} de g¼zlenen halka gerilmesi moduna ait titreşim dalga sayısı 1293 cm^{-1} değerine çıkmıştır. Benzer şekilde, 1271 cm^{-1} de g¼zlenen d¼zlem içi CH b¼k¼lme titreşimine ait dalga sayısı 1277 cm^{-1} değerine, 1132 cm^{-1} de g¼zlenen d¼zlem içi CH b¼k¼lme titreşimi 1143 cm^{-1} değerine ve 1067 cm^{-1} de g¼zlenen d¼zlem içi CH b¼k¼lme titreşimi ise 1079 cm^{-1} değerine çıkmıştır. 987 cm^{-1} deki d¼zlem dışı CH b¼k¼lmesi 996 cm^{-1} e, 896 cm^{-1} deki d¼zlem dışı CH b¼k¼lmesi ise 902 cm^{-1} e y¼kselmiřlerdir. D¼zlem içi C=O b¼k¼lmesi 577 cm^{-1} den 584 cm^{-1} e kaymıştır. Burulma hareketlerinde ise ¼nemli ¼l¼de bir değişiklik g¼ze arpmamıştır. Elde edilen bu sonuçlara g¼re; 2ap molek¼l¼ne su bağlanmasıyla en çok etkilenen titreşim hareketlerinin, 16 cm^{-1} lik azalma ile 1703 cm^{-1} den 1687 cm^{-1} e **d¼ř¼n C=O gerilme titreşimi** ve 577 cm^{-1} den 584 cm^{-1} e **y¼kselen C=O d¼zlem içi b¼k¼lme titreşimi** olduğu bulunmuştur. Bu durum su molek¼l¼n¼n 2ap molek¼l¼ne karbonil grubu tarafından yaklaştığının ve bir hidrojen bağı oluştuğunun da bir kanıtıdır. Hidrojen bağının; oluştuğu b¼lgedeki bağ gerilme modlarının titreşim dalga sayıları k¼¼lmekte, karşılık gelen aı b¼k¼lme dalga sayıları ise artış g¼stermektedirler.

5.3. SERBEST HALDEKİ 3AP MOLEKÜLÜ

3ap molekülünün (Şekil 4.4) optimize olmuş geometrik parametreleri, iki farklı yöntem (RHF ve B3LYP) ve iki farklı baz kümesi (6-31G* ve 6-31++G**) kullanılarak elde edilmiş olup Tablo 4.2.1’de verilmiştir. Hesaplamalar sonucu elde edilen titreşim dalga sayıları ise deneysel veriler ile karşılaştırmalı olarak Tablo 4.2.2’de verilmiştir. Çalışma süresince yapılan literatür taramasında 3ap için yapı aydınlatması (X-ray, elektron kırınımı ve mikrodalga spektroskopisi) çalışmasına rastlanılmadığından, 3ap molekülü için, piridin halkası için daha önceden mevcut olan deneysel [9,10] geometrik veriler kullanılmıştır. 3ap molekülü, denklik işlemi (E) dışında sadece bir (σ) yansıma düzlemine sahip olduğundan, “Cs” simetri grubunda yer almaktadır. Ayrıca 3ap molekülü için, asetil grubunun düzlemden 180° lik dönüşü ile elde edilen bir diğer konformeri olan “(3ap*)” için de (Şekil 4.5) yukarıda belirtilen hesaplamalar yapılmıştır. Bu hesaplara göre, 3ap için elde edilen minimum enerji değerinin (-400.9582326 a.u.) iken 3ap* için bu enerjinin daha yüksek değerinde olan (-400.9568621 a.u.) olduğu ve böylece 3ap’nin geometrik yapısının daha kararlı olduğu sonucuna varılmıştır.

CN bağ uzunluklarının, 1.319 Å ile 1.339 Å arasında değerler aldığı bulunmuştur. Herzberg [9] bu bağ uzunluğunun 1.340 Å, Pyckhout [10] ise 1.344 Å olduğunu deneysel olarak tespit etmişlerdir. CN bağı için deneysel değerler ile en uyumlu sonuçların, B3LYP yöntemi ve 6-31++G(d,p) baz kümesi kullanılarak yapılan hesaplamalardan elde edilenler sonuçlar olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuçlara göre CN bağ uzunlukları; 1.339 Å olarak hesaplanmıştır. Piridin halkasındaki **CC bağ uzunluklarının**, 1.378 Å ile 1.404 Å arasında değerler aldığı bulunmuştur. Pyckhout [10] bu bağ uzunluklarının 1.398 Å ve 1.399 Å, Herzberg [9] ise 1.390 Å ve 1.400 Å olduğunu deneysel olarak tespit etmişlerdir. CC bağ uzunlukları için deneysel değerler ile en uyumlu sonuçların, B3LYP yöntemi ve 6-31++G(d,p) baz kümesi kullanılarak yapılan hesaplamalardan elde edilenler sonuçlar olduğu anlaşılmıştır. Piridin halkasındaki **CH bağ uzunluklarının**, 1.073 Å ile 1.089 Å arasında değerler aldığı bulunmuştur. Pyckhout [10] bu bağ uzunluklarının 1.092 Å ile 1.096 Å arasında değerler aldığını deneysel olarak tespit etmiştir. CH bağı için deneysel değerler ile en uyumlu sonuçların, B3LYP yöntemi ve 6-31G(d) baz kümesi kullanılarak yapılan hesaplamalardan elde edilen sonuçlar olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuçlara göre CH bağ

uzunlukları; 1.089 Å olarak hesaplanmıştır. **(3-7) CC_{asetil} bağ uzunluğunun**, 1.498 Å ile 1.501 Å arasında değerler aldığı bulunmuştur. Bu bağ uzunluğuna karşılık gelen deneysel veri tespit edilememiştir. B3LYP/6-31++G(d,p) için sonuç, 1.501 Å dır. **(7-12) C=O bağ uzunluğunun**, 1.195 Å ile 1.223 Å arasında değerler aldığı bulunmuştur. Bu bağ uzunluğuna karşılık gelen deneysel veri tespit edilememiştir. B3LYP/6-31++G(d,p) için sonuç, 1.223 Å dır. **Metil grubundaki CH bağ uzunluklarının**, 1.080 Å ile 1.097 Å arasında değerler aldığı bulunmuştur. B3LYP/6-31++G(d,p) için, düzlemde yer alan CH bağının uzunluğu 1.090 Å, yaklaşık olarak eşit açılarla düzlemin her iki yanında yer alan CH bağlarının uzunlukları ise 1.096 Å bulunmuştur. **Halka içindeki (2-1-6) CNC açısının**, 117.1° ile 117.7° arasında değerler aldığı bulunmuştur. Herzberg [9] bu açıyı 116,7°, Pyckhout [10] ise 116.1° olduğunu deneysel olarak tespit etmişlerdir. Bu açı için deneysel değerler ile en uyumlu sonuçların, B3LYP/6-31++G(d,p) yöntem ve baz kümesi kullanılarak yapılan hesaplamalardan elde edilenler sonuçlar olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuçlara göre CNC açısı; 117.3° olarak hesaplanmıştır. **Halka içindeki (1-6-5) NCC açısının**, 123.6° ile 124.1° arasında değerler aldığı bulunmuştur. Herzberg [9] bu açıyı 124.0°, Pyckhout ise [10] 124.6° olduğunu deneysel olarak tespit etmişlerdir. NCC açısı için deneysel değerler ile en uyumlu sonuçların, B3LYP/6-31G(d) yöntem ve baz kümesi kullanılarak yapılan hesaplamalardan elde edilenler sonuçlar olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuçlara göre NCC açısı; 124.0° olarak hesaplanmıştır. **Halka içindeki CCC açılarının**, 118.2° ile 119.0° arasında değerler aldığı bulunmuştur. Herzberg [9] bu açıyı 118.1° ve 118.6° olarak, Pyckhout [10] ise 117.8° ve 119.1° olarak tespit etmişlerdir. CCC açısı için deneysel değerler ile en uyumlu sonuçların, RHF/6-31G(d) yöntem ve baz kümesi kullanılarak yapılan hesaplamalardan elde edilenler sonuçlar olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuçlara göre CCC açısı; 118.5° olarak, **CCC_{asetil} açısı ise**; 123.1° olarak hesaplanmıştır. **Düzlem dışı açı değerlerinden**; piridin halkasının düzlemsel, metil grubuna ait iki Hidrojen atomunun birinin düzlemden yukarıda 59.60°, diğerinin ise aşağıda 59,68° oldukları hesaplanmıştır. Oksijen atomu ile yukarıdaki Hidrojen atomu arasındaki düzlem dışı açı 120.4°, aşağıdaki H ile arasındaki açı ise 120.3° hesaplanmıştır. Özetle; 3ap molekülünün geometrik parametrelerinin belirlenmesinde kullanılan elektronik yapı yöntemleri ile baz kümelerinin etkilerini ölçmek amacıyla, HF ve B3LYP yöntemleri ve 6-31G(d) ve 6-31++G(d,p) baz kümelerini kullanarak gerçekleştirilen geometri optimizasyonu hesaplamalarından **elde edilen sonuçların**

tümü, deneysel sonuçlarla uyumludur. Hesaplama sonuçları karşılaştırıldığında, bağ uzunluklarının belirlenmesinde B3LYP/6-31++G(d,p) yöntem ve baz kümesinin deneysel sonuçlar ile daha uyumlu olduğu, bağ açılarının belirlenmesinde ise B3LYP/6-31G(d) yöntem ve baz kümesinin etkili olduğu fakat HF yönteminin ise belirleyici olmadığı görülmektedir. Bunun nedeni, B3LYP yönteminde hesaplamalara elektron korelasyon etkisinin dâhil edilmesidir. Polarizasyon ve dağınıklık (diffuse) etkilerinin de hesaplamalara dâhil edilmesiyle moleküler orbitallerin uzayda daha geniş olarak dağılmalarına imkan verilmekte ve molekülün geometrisinin farklılaşmasına olanak tanınmaktadır.

Serbest 3ap molekülü için deneysel çalışmalar (IR ve Raman) Medhi [8] tarafından 1977 yılında yapılmıştır. Tablo 4.2.2'deki verilere göre; Piridin halkasına ait CH bağ gerilmeleri için; harmonik hesaplamalar sonucu elde edilen dalga sayıları sırasıyla; 3091 cm^{-1} (aharmonik (ah) olarak 3067 cm^{-1}), 3076 cm^{-1} (ah-3071 cm^{-1}), 3057 cm^{-1} (ah-3069 cm^{-1}) ve 3048 cm^{-1} (ah-3035 cm^{-1}) değerlerinde belirlenmiştir. Asetil grubunun metil ucundaki **antisimetrik CH gerilmeleri**, 3037 cm^{-1} (IR-3011 cm^{-1} -orta şiddette, Ra-3006 cm^{-1} ve ah-3024 cm^{-1}) ve 2985 cm^{-1} (IR-2972 cm^{-1} -orta şiddette, Ra-2968 cm^{-1} ve ah-2958 cm^{-1}) de gözlenmişlerdir. Asetil grubunun metil ucundaki **simetrik CH gerilmesi**, harmonik olarak 2925 cm^{-1} de hesaplanmış olup (ah-2934 cm^{-1}), IR değeri olan orta şiddetli 2925 cm^{-1} değeri ile tam uyum içindedir. Bu bant için Raman spektrumunda ise Medhi tarafından 2921 cm^{-1} değeri verilmiştir. Karakteristik bir bant olan **C=O gerilmesi**, 1695 cm^{-1} (IR-1690 cm^{-1} -çok şiddetli, Ra-1686 cm^{-1} ve ah-1725 cm^{-1}) de işaretlenmiştir. Bu bant Mehdi'nin verdiği IR değeri ile oldukça uyum içerisindedir. Halka içindeki **CC bağ gerilmeleri** sırasıyla; 1578 cm^{-1} (IR-1574 cm^{-1} -şiddetli, Ra-1574 cm^{-1} ve ah-1592 cm^{-1}) de, 1557 cm^{-1} (ah-1576 cm^{-1}) de, 1461 cm^{-1} (IR-1478 cm^{-1} -orta şiddetli, Ra-1480 cm^{-1} ve ah-1479 cm^{-1}) de ve 1267 cm^{-1} (ah-1276 cm^{-1}) de gözlenmiştir. CC bağ gerilmeleri için harmonik hesaplama sonuçları deneysel verilerle uyum içindedir. **Metil grubunun antisimetrik deformasyonu**, 1432 cm^{-1} de (IR-1470 cm^{-1} - orta şiddette, ah-1432 cm^{-1}) işaretlenmiştir. **Metil grubunun simetrik deformasyonu**, 1348 cm^{-1} de işaretlenmiş olup bu değer anharmonik olarak 1352 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Bu bant için deneysel veri tespit edilememiştir. **Düzlem içi CH bükülmeleri**, 1402 cm^{-1} (IR-1420 cm^{-1} -çok şiddetli, Ra-1417 ve ah-1426 cm^{-1}), 1316 cm^{-1} (anharmonik olarak 1327 cm^{-1}), 1185 cm^{-1} (IR-1195 cm^{-1} - şiddetli, Ra-1195 cm^{-1}

ve $ah-1211\text{ cm}^{-1}$) ve 1098 cm^{-1} ($IR-1093\text{ cm}^{-1}$ -şiddetli, $Ra-1091\text{ cm}^{-1}$ -omuz ve $ah-1116\text{ cm}^{-1}$) değerlerine işaretlenmişlerdir. **Metil grubu için sallanma (rocking) modu**, 1010 cm^{-1} de (1023 cm^{-1} -orta şiddette, 1024 cm^{-1}) işaretlenmiştir. **Düzlem dışı CH bükülmeleri sırasıyla**, 982 cm^{-1} ($ah-996\text{ cm}^{-1}$), 957 cm^{-1} ($IR-958\text{ cm}^{-1}$ - çok şiddetli, $ah-971\text{ cm}^{-1}$), 919 cm^{-1} ($IR-928\text{ cm}^{-1}$ -zayıf, $ah-934\text{ cm}^{-1}$) ve 797 cm^{-1} ($ah-815\text{ cm}^{-1}$) değerlerinde işaretlenmiştir. **Düzlem içi halka deformasyonları sırasıyla**, 1000 cm^{-1} ($ah-1019\text{ cm}^{-1}$), 737 cm^{-1} ($IR-749\text{ cm}^{-1}$ -orta şiddette, $Ra-751\text{ cm}^{-1}$ ve $ah-754\text{ cm}^{-1}$) ve 615 cm^{-1} ($IR-623\text{ cm}^{-1}$ -şiddetli, $Ra-624\text{ cm}^{-1}$ ve $ah-629\text{ cm}^{-1}$) değerlerinde ve **düzlem dışı halka deformasyonları ise sırasıyla**, 691 cm^{-1} ($IR-704\text{ cm}^{-1}$ -çok şiddetli, $ah-707\text{ cm}^{-1}$), 406 cm^{-1} ($IR-405\text{ cm}^{-1}$ -zayıf, $ah-414\text{ cm}^{-1}$) ve 391 cm^{-1} ($IR-383\text{ cm}^{-1}$ -zayıf, $ah-387\text{ cm}^{-1}$) değerlerinde işaretlenmişlerdir. **C=O bükülmesi**, Medhi tarafından IR spektrumunda 590 cm^{-1} de çok şiddetli bir bant ve Raman spektrumunda 591 cm^{-1} de işaretlenmiş olup, hesaplarımıza göre harmonik olarak 576 cm^{-1} de, anharmonik olarak ise 588 cm^{-1} değerlerine atanmışlardır. C-C_{asetil} düzlem dışı bükülme titreşimi 152 cm^{-1} de, metil burulma hareketi ise 154 cm^{-1} ($IR-162\text{ cm}^{-1}$ -zayıf, $Ra-164\text{ cm}^{-1}$ ve $ah-151\text{ cm}^{-1}$) ve C_{asetil}C_{metil} düzlem dışı bükülme titreşimi ise 61 cm^{-1} ($ah-48\text{ cm}^{-1}$) değerlerinde gözlenmiştir. Özetle; 3ap molekülünün titreşim dalga sayılarının belirlenmesinde kullanılan elektronik yapı yöntemleri ile baz kümelerinin etkilerini ölçmek amacıyla, HF ve B3LYP yöntemleri ve 6-31G(d) ve 6-31++G(d,p) baz kümelerini kullanarak gerçekleştirilen titreşim dalga sayıları hesaplamalarından **elde edilen sonuçlardan anharmonik hesaplama sonucu, deneysel sonuçlarla uyumludur. Diğer yandan ölçeklendirilmiş harmonik hesaplama sonucu da deneysel sonuçlarla uyumlu değerler vermiştir.**

5.4. (3AP-SU) KOMPLEKSİ

3ap-su kompleksinin (Şekil 4.6) optimize olmuş geometrik parametreleri, iki farklı yöntem (RHF ve B3LYP) ve iki farklı baz kümesi (6-31G* ve 6-31++G**) kullanılarak elde edilmiş olup Tablo 4.2.1'de, titreşim dalga sayıları ise deneysel veriler ile karşılaştırmalı olarak Tablo 4.2.2'de verilmiştir. Serbest 3ap için elde edilen minimum enerji değerinin (**-400.9582326 a.u.**), 3ap* için bu değer ise daha yüksek değerde olan (**-400.9568621 a.u.**) olduğu görülmüştür. Böylece serbest 3ap'nin geometrik yapısının 3ap* konformerine göre daha kararlı bir yapı olduğu sonucuna varılmıştır. 3ap-su kompleksi için elde edilen minimum enerji değeri ise, (**-477.402353 a.u.**) olup, bu

değer, 3ap'nin su ile kompleks yaptığı durumda daha da kararlı bir yapı sergilediğini ortaya koymaktadır.

Çalışma süresince yapılan literatür taramasında 3ap-su kompleksi için yapı aydınlatması (X-ray, elektron kırınımı ve mikrodalga spektroskopisi) çalışmasına rastlanılmadığından, 3ap molekülü için, piridin halkası için daha önceden mevcut olan deneysel [9,10] geometrik veriler kullanılmıştır. 3ap-su kompleksi sadece (E) özdeşlik işlemine sahip olduğundan “C₁” simetri grubunda yer almaktadır. (12-19) **Hidrojen bağı uzunluğu**, 1.915 Å olduğu tespit edilmiş olup, su molekülünün bu bölgeden Oksijen atomu vasıtasıyla “güçlü hidrojen bağı” oluşturduğu görülmektedir. Su molekülüne ait **HOH açısı** 3ap ile kompleks halde iken, 106.7° olarak hesaplanmıştır. Piridin halkasındaki bağ uzunluklarındaki maksimum değişimin 0.01 Å değerinde kaldığı tespit edilmiştir. (1-2) atomları arasındaki **CN bağı**nın 0.002 Å lük bir azalma ile, 1.339 Å den 1.337 Å' e, (1-6) atomları arasındaki ise 0.001 Å lük bir azalmayla 1.339 Å den 1.340 Å' e değiştiği bulunmuştur. **CH bağlarından** (4-8), (5,9), (6-10) ve (2-11) uzunluklarında ise **hiçbir değişiklik görülmemiştir**. Piridin halkasının düzlemsel geometrisini koruduğu görülmektedir. (3-7) **C-C_{asetil} bağ uzunluğu**, 1.501 Å den 1.495 Å değerine düşmüş olup bu bağı karakterize eden gerime titreşimi dalga sayısı 5 cm⁻¹ lik bir artışla 1242 cm⁻¹ den 1247 cm⁻¹ e yükselmiştir. Böylece gerek bu bağı uzunluğundaki değişmeden gerekse karşılık gelen titreşim dalga sayısındaki artıştan, hidrojen bağı'nın varlığı anlaşılmaktadır. (7-12) **C=O bağ uzunluğu**, 1.223 Å den, 1.229 Å değerine çıkmış olup **C=O gerilme titreşiminin dalga sayısı ise** 1695 cm⁻¹ den 1677 cm⁻¹ e **düşmüştür**. C=O gerilme titreşim dalga sayısındaki bu 18cm⁻¹ lik bu büyük azalma, Hidrojen bağı'nın bu titreşim hareketini ne kadar etkilediğini açıklamaktadır. Ayrıca; **düzlem içi C=O bükülmesi** ise, 576 cm⁻¹ den 581 cm⁻¹ e yükselerek su molekülünün karbonil grubu tarafından bir Hidrojen bağı'nın varlığını ortaya koymaktadır. Halka içindeki açı parametrelerindeki maksimum değişme 0.2° iken, halka dışı parametrelerden, su bağlanmasında belirleyici rol oynayabilecek olan (2-3-7) açısı (CCC_{asetil}) 123.1° den, 121.9° ye 1.2° lik bir azalmayla değişmiştir. Bu açının komşusu olan bir diğer CCC_{asetil} açısının (4-3-7) ise, 119.3° den, 120.5° ye 1.2° lik bir artışla değişmesi ise komşu açı olması dolayısıyla beklenen bir sonuçtur. **Metil grubundaki CH bağ uzunluklarında**, hiçbir değişiklik olmamıştır. **Düzlem dışı açı değerlerinden**; piridin halkasının düzlemsel, metil grubuna ait iki Hidrojen atomunun

birinin düzlemden yukarıda 59.60° den 59.90° ye, diğerinin ise aşağıda 59.68° den 59.41° ye değiştiği hesaplanmıştır.

B3LYP/6-31++G(d,p) hesaplama sonucuna göre, 3744 cm^{-1} de su molekülüne ait antisimetrik OH gerilmesi, 3539 cm^{-1} de simetrik OH gerilmesi tespit edilmiştir. 2ap-su kompleksinin aksine bazı halka içi CH gerilmelerine ait dalga sayısı değerlerinde artış gözlenmiştir. Örneğin; 3091 cm^{-1} deki simetrik CH gerilmesi 3101 cm^{-1} e, 3076 cm^{-1} deki antisimetrik CH gerilmesi 3082 cm^{-1} e yükselmiştir. Bu $6-10\text{ cm}^{-1}$ lik artışlar, su molekülünün bu gerilme titreşimlerini belirli oranda değiştirdiğinin bir belirtisidir. Metil grubuna ait gerek simetrik gerekse antisimetrik bağ gerilmelerinde önemli ölçüde değişiklik olmadığı görülmüştür. 3ap-su kompleksinde de metil grubuna ait titreşimlerin su molekülünün bağlanmasından etkilenmediği açıkça görülmektedir. 1568 cm^{-1} de su molekülüne ait düzlem içi OH bükülme titreşimi görülmektedir. Metil grubuna ait simetrik ve antisimetrik deformasyonların da yine bu bağlanmadan etkilenmedikleri görülmektedir. Düzlem içi CH bükülmelerinden biri, 1316 cm^{-1} den 1324 cm^{-1} e (8 cm^{-1} lik artış), diğeri 1098 cm^{-1} den 1117 cm^{-1} e (19 cm^{-1} lik bir artış), benzer şekilde, düzlem dışı CH bükülmelerinden biri, 982 cm^{-1} den 990 cm^{-1} e, diğeri ise, 957 cm^{-1} den 962 cm^{-1} e çıkmıştır. Burulma hareketlerinde ise önemli ölçüde bir değişiklik göze çarpmamıştır. Su molekülüne ait OH-C=O düzlem dışı bükülme titreşimi 524 cm^{-1} de, düzlem içi su-C=O birlikte açılı bükülmesi 360 cm^{-1} de, hidrojen bağı gerilmesi 147 cm^{-1} de, 3ap-su bükülmesi 78 cm^{-1} de, su molekülünün OH düzlem dışı bükülmeleri ise 44 cm^{-1} ve 23 cm^{-1} değerlerinde hesaplanmıştır.

5.5. SERBEST HALDEKİ 4AP MOLEKÜLÜ

Serbest haldeki 4ap molekülünün (Şekil 4.7) optimize olmuş geometrik parametreleri, iki farklı yöntem (RHF ve B3LYP) ve iki farklı baz kümesi (6-31G* ve 6-31++G**) kullanılarak elde edilmiş olup Tablo 4.3.1’de verilmiştir. Hesaplamalar sonucu elde edilen titreşim dalga sayıları ise deneysel veriler ile karşılaştırmalı olarak Tablo 4.3.2’de verilmiştir. Çalışma süresince yapılan literatür taramasında 4ap için yapı aydınlatması (X-ray, elektron kırınımı ve mikrodalga spektroskopisi) çalışmasına rastlanılmadığından, 2ap molekülü için, piridin halkası için daha önceden mevcut olan deneysel geometrik veriler kullanılmıştır. 4ap molekülü, denklik işlemi (E) dışında sadece bir (σ) yansıma düzlemine sahip olduğundan, “Cs” simetri grubunda yer almaktadır. 4ap molekülü için asetil grubu ile ilgili bir başka konformasyon

olmadığından, (asetil grubunun, düzlemden 180° lik açıyla döndürülmesi halinde molekülün şekli aynen korunmakta olduğundan) molekül için elde edilen geometrinin en kararlı hal olduğu kabul edilmiş ve herhangi bir konformasyon için hesap yapılmamıştır.

CN bağ uzunluklarının, 1.318 Å ile 1.342 Å arasında değerler aldığı bulunmuştur. Herzberg [9] bu bağ uzunluğunun 1.340 Å, Pyckhout [10] ise 1.344 Å olduğunu deneysel olarak tespit etmişlerdir. CN bağı için deneysel değerler ile en uyumlu sonuçların, B3LYP yöntemi ve 6-31++G(d,p) baz kümesi kullanılarak yapılan hesaplamalardan elde edilenler sonuçlar olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuçlara göre CN bağ uzunlukları; (1-2) için 1.342 Å ve (1-6) 1.339 Å olarak hesaplanmıştır. Piridin halkasındaki **CC bağ uzunluklarının**, 1.382 Å ile 1.401 Å arasında değerler aldığı bulunmuştur. Pyckhout bu bağ uzunluklarının 1.398 Å ve 1.399 Å, Herzberg ise 1.400 Å olduğunu deneysel olarak tespit etmişlerdir. CC bağ uzunlukları için deneysel değerler ile en uyumlu sonuçların, B3LYP yöntemi ve 6-31++G(d,p) baz kümesi kullanılarak yapılan hesaplamalardan elde edilenler sonuçlar olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuçlara göre CC bağ uzunlukları; 1.401 Å olarak hesaplanmıştır. Piridin halkasındaki **CH bağ uzunluklarının**, 1.072 Å ile 1.089 Å arasında değerler aldığı bulunmuştur. Pyckhout [10] bu bağ uzunluklarının 1.092 Å ile 1.096 Å arasında değerler aldığı deneysel olarak tespit etmiştir. CH bağı için deneysel değerler ile en uyumlu sonuçların, B3LYP hesaplamalarından (her iki baz kümesi için de) elde edilenler sonuçlar olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuçlara göre CH bağ uzunlukları; 1.089 Å olarak hesaplanmıştır. **(4-7) CC_{asetil} bağ uzunluğunun**, 1.507 Å ve 1.508 Å değerlerini aldığı hesaplanmıştır. Bu bağ uzunluğuna karşılık gelen deneysel veri mevcut değildir. B3LYP/6-31++G(d,p) için sonuç, 1.508 Å dır. **(7-12) C=O bağ uzunluğunun**, 1.194 Å ile 1.222 Å arasında değerler aldığı bulunmuştur. B3LYP/6-31++G(d,p) için sonuç, 1.222 Å dır. **Metil grubundaki CH bağ uzunluklarının**, 1.080 Å ile 1.097 Å arasında değerler aldığı bulunmuştur. B3LYP/6-31++G(d,p) için, düzlemde yer alan CH bağının uzunluğu 1.090 Å, yaklaşık olarak eşit açılarla düzlemin her iki yanında yer alan CH bağlarının uzunlukları ise 1.096 Å bulunmuştur. **Halka içindeki CNC açısının**, 117.1° ile 117.8° arasında değerler aldığı bulunmuştur. Herzberg [9] bu açığı 116.7°, Pyckhout [10] ise 116.1° olduğunu deneysel olarak tespit etmişlerdir. CNC açısı için deneysel değerler ile en uyumlu sonuçların, B3LYP/6-31++G(d,p) yöntem ve baz kümesi kullanılarak

yapılan hesaplamalardan elde edilen sonuçlar olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuçlara göre CNC açısı; 117.2° olarak hesaplanmıştır. **Halka içindeki NCC açısının**, 116.3° ile 123.8° arasında değerler aldığı bulunmuştur. Herzberg [9] bu açığı 124.0°, Pyckhout [10] ise 124.6° olduğunu deneysel olarak tespit etmişlerdir. (1-6-5) NCC açısı için deneysel değerler ile en uyumlu sonuçların, B3LYP/6-31G(d) yöntem ve baz kümesi kullanılarak yapılan hesaplamalardan elde edilenler sonuçlar olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuçlara göre NCC açısı; 123.8° olarak hesaplanmıştır. **Halka içindeki CCC açılarının**, 117.8° ile 118.9° arasında değerler aldığı bulunmuştur. Herzberg [9] bu açığı 118.1° ve 118.6° olarak, Pyckhout [10] ise 117.8° ve 119.1° olarak tespit etmişlerdir. CCC açısı için deneysel değerler ile en uyumlu sonuçların, B3LYP yöntemi ve her iki baz kümesi kullanılarak yapılan hesaplamalardan elde edilenler sonuçlar olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuçlara göre CCC açısı; 117.8° olarak hesaplanmıştır. **CCC_{asetil} açısı ise; B3LYP/6-31++G(d,p) hesap sonucuna göre; 119.1° olarak hesaplanmıştır. Düzlem dışı açı değerlerinden;** piridin halkasının düzlemsel, metil grubuna ait iki Hidrojen atomunun birinin düzlemden yukarıda 59.66°, diğerinin ise aşağıda 59.54° oldukları hesaplanmıştır. Oksijen atomu ile yukarıdaki Hidrojen atomu arasındaki düzlem dışı açı 121.5°, aşağıdaki H ile arasındaki açı ise 121.4° hesaplanmıştır. Özetle; 4ap molekülünün geometrik parametrelerinin belirlenmesinde kullanılan elektronik yapı yöntemleri ile baz kümelerinin etkilerini ölçmek amacıyla, HF ve B3LYP yöntemleri ve 6-31G(d) ve 6-31++G(d,p) baz kümelerini kullanarak gerçekleştirilen geometri optimizasyonu hesaplamalarından **elde edilen sonuçların tümü, deneysel sonuçlarla uyumludur.** Hesaplama sonuçları karşılaştırıldığında, bağ uzunluklarının belirlenmesinde B3LYP/6-31++G(d,p) yöntem ve baz kümesinin deneysel sonuçlar ile daha uyumlu olduğu, bağ açılarının belirlenmesinde ise B3LYP/6-31G(d) yöntem ve baz kümesinin etkili olduğu fakat HF yönteminin ise belirleyici olmadığı görülmektedir. Bunun nedeni, B3LYP yönteminde hesaplamalara elektron korelasyon etkisinin dâhil edilmesidir.

Serbest 4ap molekülü için deneysel çalışmalar (IR ve Raman) Medhi [8] tarafından 1977 yılında yapılmıştır. Tablo 4.3.2'deki verilere göre; Piridin halkasına ait simetrik CH bağ gerilmeleri sırasıyla; 3096 cm⁻¹ (ah-3087 cm⁻¹) ve 3084 cm⁻¹ (IR-3152 cm⁻¹-zayıf şiddette ve ah-3077 cm⁻¹) olarak belirlenmiştir. Antisimetrik CH gerilmeleri ise; 3052 cm⁻¹ (ah-3075 cm⁻¹) ve 3048 cm⁻¹ (ah-3049 cm⁻¹) olarak işaretlenmişlerdir. Asetil

grubunun metil ucundaki **antisimetrik CH gerilmeleri**, 3038 cm^{-1} (IR-3082 cm^{-1} -orta şiddette ve ah-3031 cm^{-1}) ve 2984 cm^{-1} (IR-3047 cm^{-1} -orta şiddette, Ra-3050 cm^{-1} -omuz ve ah-2957 cm^{-1}) de; gözlenmiştir. Asetil grubunun metil ucundaki **simetrik CH gerilmesi**, 2924 cm^{-1} (IR-2987 cm^{-1} -zayıf şiddetli, ah-2933 cm^{-1}) de işaretlenmiştir. Karakteristik bir bant olan **C=O gerilmesi**, harmonik olarak 1703 cm^{-1} de hesaplanmış olup Medhi [8] tarafından IR spektrumunda 1696 cm^{-1} de çok şiddetli bir bant olarak ve Raman spektrumunda ise 1694 cm^{-1} de işaretlenmiştir. Bu bant anharmonik hesaplama sonucuna göre tarafımızdan 1735 cm^{-1} de işaretlenmiştir. Bu bant için harmonik hesaplamadan elde edilen sonuç, deneysel sonuç ile oldukça uyum içerisindedir. Halka nefes alma modu Medhi [8] tarafından IR spektrumunda 1083 cm^{-1} te orta şiddette ve Raman spektrumunda ise 1084 cm^{-1} de işaretlenmiş olup harmonik olarak 1062 cm^{-1} de ve anharmonik olarak ise 1072 cm^{-1} de hesaplanmışlardır. Halka içindeki **CC bağ gerilmeleri** sırasıyla; 1580 cm^{-1} (IR-1656 cm^{-1} -orta şiddette ve ah-1595 cm^{-1}) de, 1550 cm^{-1} (IR-1597 cm^{-1} -orta şiddette, Ra-1596 cm^{-1} ve ah-1567 cm^{-1}) de ve 976 cm^{-1} (993 cm^{-1} -şiddetli, 995 cm^{-1}) de gözlenmişlerdir. **CC bağ gerilmeleri için anharmonik hesaplama sonuçları deneysel verilerle uyum içindedir. Metil grubunun deformasyonları**, 1431 cm^{-1} (ah-1483 cm^{-1} de işaretlenmiş olup deneysel veri mevcut değildir), 1422 cm^{-1} (ah-1474 cm^{-1}), “kelebek hareketi” 1347 cm^{-1} , (IR-1410 cm^{-1} -çok şiddetli ve ah-1354 cm^{-1}) ve 1009 cm^{-1} (IR-1021 cm^{-1} -orta şiddette ve ah-1023 cm^{-1}) değerlerinde işaretlenmiştir. **Düzlem içi CH bükülmeleri**, 1393 cm^{-1} (IR-1423 cm^{-1} -omuz, ah-1411 cm^{-1}), 1306 cm^{-1} (IR-1324 cm^{-1} - orta şiddette, Ra-1324 cm^{-1} ve ah-1322 cm^{-1}), 1199 cm^{-1} (IR-1220 cm^{-1} -orta şiddette, Ra-1214 cm^{-1} ve ah-1220 cm^{-1}) ve 1076 cm^{-1} (ah-1089 cm^{-1}) değerlerine işaretlenmişlerdir. **Düzlem dışı CH bükülmeleri sırasıyla**, 974 cm^{-1} (ah-992 cm^{-1}), 951 cm^{-1} (IR-963 cm^{-1} -şiddetli ve ah-972 cm^{-1}), 867 cm^{-1} (IR-875 cm^{-1} -zayıf şiddette ve ah-882 cm^{-1}) ve 801 cm^{-1} (IR-817 cm^{-1} -çok şiddetli ve ah-823 cm^{-1}) değerlerinde işaretlenmiştir. Bu verilere göre anharmonik hesaplama sonuçları deneysel verilerle uyum içindedir. **Düzlem içi halka deformasyonları sırasıyla**, 719 cm^{-1} (ah-732 cm^{-1}) ve 656 cm^{-1} (IR-664 cm^{-1} -zayıf şiddette, Ra-664 cm^{-1} ve ah-673 cm^{-1}) değerlerinde işaretlenmiştir. **Düzlem dışı halka deformasyonları sırasıyla**, 724 cm^{-1} (736 cm^{-1} -zayıf, Ra-739 cm^{-1} ve ah-743 cm^{-1}), 424 cm^{-1} (IR-417 cm^{-1} -zayıf ve ah-435 cm^{-1}) ve 386 cm^{-1} (ah-382 cm^{-1}) değerlerinde işaretlenmiştir. **C=O bükülmesi**, 572 cm^{-1} de (IR-590 cm^{-1} -çok şiddetli, Ra-589 cm^{-1} ve ah-584 cm^{-1}) gözlenmiştir. **C_mC_aC bükülmesi**; 447 cm^{-1} (IR-465 cm^{-1} -çok zayıf ve ah-455 cm^{-1}), C-

C_{asetil} gerilmesi 359 cm^{-1} (358 cm^{-1} -zayıf, Ra-364 cm^{-1} ve ah-359 cm^{-1}), düzlem içi CCC_{metil} bükülmesi 214 cm^{-1} ($IR-219 \text{ cm}^{-1}$ -zayıf ve ah-201 cm^{-1}) ve $C_{\text{metil}}C_{\text{asetil}}$ bağı üzerindeki burulma ise 160 cm^{-1} ($IR-158 \text{ cm}^{-1}$ -zayıf, Ra-160 cm^{-1} ve ah-63 cm^{-1}) değerlerinde gözlenmiştir. Özetle; 4ap molekülünün titreşim dalga sayılarının belirlenmesinde kullanılan elektronik yapı yöntemleri ile baz kümelerinin etkilerini ölçmek amacıyla, HF ve B3LYP yöntemleri ve 6-31G(d) ve 6-31++G(d,p) baz kümelerini kullanarak gerçekleştirilen hesaplamalardan elde edilen sonuçlardan anharmonik hesaplama sonucu, deneysel sonuçlarla uyumludur. Diğer yandan ölçeklendirilmiş harmonik hesaplama sonucu da deneysel sonuçlara yakın değerler vermiştir.

5.6. (4AP-SU) KOMPLEKSİ

4ap-su kompleksinin (Şekil 4.8) optimize olmuş geometrik parametreleri, iki farklı yöntem (RHF ve B3LYP) ve iki farklı baz kümesi (6-31G* ve 6-31++G**) kullanılarak elde edilmiş olup Tablo 4.3.1'de, titreşim dalga sayıları ise deneysel veriler ile karşılaştırmalı olarak Tablo 4.3.2'de verilmiştir. Çalışma süresince yapılan literatür taramasında 2ap-su kompleksi için yapı aydınlatması (X-ray, elektron kırınımı ve mikrodalga spektroskopisi) çalışmasına rastlanılmadığından, 4ap molekülü için, piridin halkası için daha önceden mevcut olan deneysel [9,10] geometrik veriler kullanılmıştır. 4ap-su kompleksi sadece (E) özdeşlik işlemine sahip olduğundan " C_1 " simetri grubunda yer almaktadır.

(12-19) Hidrojen bağı uzunluğunun, 1.921 \AA olduğu ve "**güçlü hidrojen bağı**" sınıfında olduğu sonucuna varılmıştır. Su molekülü serbest 4ap molekülü ile düzlemsel bir geometri oluşturacak şekilde bir araya gelmiştir. Su molekülüne ait **HOH açısı** 4ap ile kompleks halde iken, 106.6° olarak hesaplanmıştır. Piridin halkasındaki bağ uzunluklarındaki maksimum değişimin 0.006 \AA değerinde kaldığı tespit edilmiştir. (1-2) atomları arasındaki **CN bağ uzunluklarının** ve **CC bağ uzunluklarının** değişmediği, görülmüştür. Bu durum, piridin halkasının bağ uzunluklarının, hidrojen bağından etkilenmediğini göstermektedir. Piridin halkası düzlemsel geometrisini de korumaktadır. **(4-17) C-C_{asetil} bağ uzunluğu**, 1.508 \AA den 1.504 \AA değerine düşmüştür. **(7-12) C=O bağ uzunluğu**, 1.222 \AA den, 1.228 \AA değerine çıkmıştır. Diğer yandan halkanın açı parametrelerinde maksimum 0.7° lik artış gözlenmiştir. Asetil grubu ile piridin halkası arasındaki açıyı belirleyen (3-4-7) CCC_{asetil} açısı serbest halde 119.1°

iken, 0.2° lik bir artışla kompleks halde 119.3° ye çıkmıştır. Bu küçük değişimden yola çıkılarak hidrojen bağının varlığı anlaşılamamaktadır. **Düzlem içi (4-7-13) CCC_{Metil}** titreşim dalga sayısındaki değişiklik incelendiğinde ise 214 cm^{-1} den 233 cm^{-1} e 19 cm^{-1} lik büyük bir değişim hemen göze çarpmaktadır. Böylece bu moda ait dalga sayısındaki bu değişimden hidrojen bağının varlığı anlaşılmaktadır. Yine halka-asetil geometrisini belirleyen (5-4-7) açısı ise 123.1° iken, 0.2° lik azalmayla 122.9° ye düşmüştür. **Metil grubundaki CH bağ uzunluklarında**, en fazla 1.1° lik bir değişiklik gözlenmiştir. **Düzlem dışı açı değerlerinden;** piridin halkasının düzlemsel, metil grubuna ait iki Hidrojen atomunun birinin düzlemden yukarıda 59.54° den 59.23° ye, diğerinin ise aşağıda 59.66° den 59.16° ye değiştiği hesaplanmıştır. 3740 cm^{-1} de su molekülüne ait antisimetrik OH gerilmesi, 3516 cm^{-1} de simetrik OH gerilmesi tespit edilmiştir. Serbest haldeyken 3084 cm^{-1} de gözlenen halka içi CH gerilmesi kompleks halde 3089 cm^{-1} e ve metil grubuna ait 3038 cm^{-1} deki antisimetrik CH bağ gerilmesi ise 3043 cm^{-1} e yükselmiştir. 1571 cm^{-1} de su molekülüne ait düzlem içi OH bükülme titreşimi görülmektedir. Metil grubuna ait simetrik ve antisimetrik deformasyonların bu bağlanmadan etkilenmedikleri görülmektedir. Metil grubunun düzlem dışı CH bükülmelerinden biri, 1347 cm^{-1} den 1354 cm^{-1} e, diğeri ise 1009 cm^{-1} den 1014 cm^{-1} e çıkmıştır. Diğer yandan, **C=O bağ gerilme** moduna ait titreşim dalga sayısı 1703 cm^{-1} den 1685 cm^{-1} e düşmüş, **düzlem içi C=O bükülme** modunun dalga sayısı ise 572 cm^{-1} den 583 cm^{-1} e yükselmiş olup bu değişiklikler de hidrojen bağının bu bölgedeki varlığını destekler niteliktedir. **Düzlem içi C-C_{asetil} bükülmesi** 359 cm^{-1} den 371 cm^{-1} e yükselmiştir. Bu artış, bu bükülme titreşiminin su molekülünün etkisiyle değişim gösterdiğini belirtmektedir. Su molekülüne ait diğer kalan titreşimler ise sırasıyla; düzlem içi OH-C=O bükülmesi 552 cm^{-1} , düzlem içi su-C=O bükülmesi 390 cm^{-1} , Hidrojen bağı gerilmesi 135 cm^{-1} , düzlem içi OH bükülmesi 84 cm^{-1} , düzlem içi 4ap-su bükülmesi 65 cm^{-1} ve düzlem dışı 4ap-su bükülmesi 31 cm^{-1} değerlerinde görülmektedir. Halka-asetil burulma hareketi 57 cm^{-1} den, 49 cm^{-1} e inmiştir.

5.7. SERBEST HALDEKİ ASETİLPİRAZİN (ACPZ) MOLEKÜLÜ

Acpz molekülünün optimize olmuş geometrik parametreleri, iki farklı yöntem (RHF ve B3LYP) ve iki farklı baz kümesi (6-31G* ve 6-31++G**) kullanılarak elde edilmiş olup Tablo 4.4.1’de verilmiştir. Hesaplamalar sonucu elde edilen titreşim dalga sayıları ise deneysel veriler ile karşılaştırmalı olarak Tablo 4.4.2’de verilmiştir. Çalışma süresince yapılan literatür taramasında acpz için yapı aydınlatması (X-ray, elektron kırınımı ve mikrodalga spektroskopisi) çalışmasına rastlanılmadığından, acpz molekülü için, **“pirazin halkası için”** WHEATLY [11] tarafından verilen deneysel geometrik veriler kullanılmıştır. Acpz molekülü, denklik işlemi (E) dışında sadece bir (σ) yansıma düzlemine sahip olduğundan, “Cs” simetri grubunda yer almaktadır. Gerçekleştirilen hesaplamalara göre, serbest acpz (A1) için (Şekil 4.9) elde edilen minimum enerji değerinin **-416.9904582 a.u.** iken A2 konformasyonunun (Şekil 4.10), A1’den daha yüksek değerde olan **-416.9818115 a.u.** olduğu ve böylece **acpz’nin A1 konformerine karşılık gelen geometrik yapısının daha kararlı olduğu sonucuna varılmıştır.**

CN bağ uzunluklarından, (1-2) bağ uzunluğu 1.337 Å olarak hesaplanmış olup bu uzunluk KUCHITSU [32] tarafından deneysel olarak 1.338 Å olarak tespit edilmiştir. (1-6) CN bağ uzunluğu ise 1.339 Å olarak hesaplanmış olup, WHEATLY [11] tarafından deneysel olarak 1.334 Å olarak, BORMANS [12] tarafından da 1.339 Å olarak tespit edilmiştir. (3-4) ve (4-5) CN bağ uzunlukları B3LYP/6-31++G(d,p) hesap sonucuna göre sırasıyla; 1.342 Å ve 1.336 Å olarak hesaplanmışlardır. Pirazin halkasındaki **CC bağ uzunluklarından,** (2-3) uzunluğu 1.405 Å olarak hesaplanmıştır. (5-6) uzunluğu ise B3LYP/6-31++G(d,p) yöntemi ve baz kümesi kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda 1.399 Å olarak bulunmuş olup bu değer WHEATLY [11] tarafından deneysel olarak 1.378 Å bulunmuştur. BORMANS [12] tarafından ise 1.403 Å olarak belirlenen değerle daha çok uyum içindedir. CC bağ uzunlukları için deneysel değerler ile en uyumlu sonuçların, B3LYP/6-31++G(d,p) yöntemi ve baz kümesi kullanılarak yapılan hesaplamalardan elde edilenler sonuçlar olduğu anlaşılmıştır. Pirazin halkasındaki **CH bağ uzunluklarından,** (5-9) CH bağının uzunluğu 1.087 Å olarak hesaplanmış olup, KUCHITSU [32] bu değeri 1.083 Å olarak vermektedir. (6-10) CH bağının ise, RHF/6-31G(d) yöntemi ve baz kümesi kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda, WHEATLY’nin tespit ettiği 1.050 Å lük değeri ile daha uyumlu olan 1.075 Å, B3LYP/6-31++G(d,p) baz kümesi kullanılarak yapılan hesaplama göre ise

BORMANS [12]'in belirlediği 1.115 Å ile daha uyumlu olan 1.087 Å olduğu görülmüştür. **(3-8) CC_{asetil} bağ uzunluğunun**, 1.504 Å ile 1.509 Å arasında değerler aldığı hesaplanmıştır. B3LYP/6-31++G(d,p) için sonuç, 1.506 Å dır. Bu bağın gerilmesine karşılık gelen dalga sayısı ise 1256 cm⁻¹ dir. **C=O bağ uzunluğunun**, 1.194 Å ile 1.222 Å arasında değerler aldığı bulunmuştur. B3LYP/6-31++G(d,p) için sonuç, 1.222 Å dır. C=O bağ gerilmesine karşılık gelen titreşim dalga sayısının ise 1708 cm⁻¹ den 1689 cm⁻¹ e düşmüş olması Hidrojen bağının bu bölgedeki varlığının delilidir. Bu C=O gerilme titreşimi ise NIST veri tabanında 1723 cm⁻¹ değerinde işaretlenmiş olup tarafımızdan çok şiddetli soğurma bandı olarak 1693 cm⁻¹ de işaretlenmiştir. Gerçekleştirdiğimiz anharmonik hesap [B3LYP/6-31++G(d,p)] sonucunda ise bu mod 1737 cm⁻¹ de işaretlenmiştir. **Metil grubundaki CH bağ uzunluklarının**, 1.081 Å ile 1.096 Å arasında değerler aldığı bulunmuştur. Metil grubunun kelebek hareketi ise 927 cm⁻¹ de işaretlenmiştir. B3LYP/6-31++G(d,p) için, metil grubunda düzlemde yer alan CH bağının uzunluğu 1.091 Å, yaklaşık olarak eşit açılarla düzlemin her iki yanında yer alan CH bağlarının uzunlukları ise 1.095 Å bulunmuştur. **Halka içindeki iki adet CNC açısının**, 116.0° ile 117.2° arasında değerler aldığı bulunmuştur. (2-1-6) CNC açısı için deneysel değer BORMANS [12] tarafından 115.6°, B3LYP/6-31++G(d,p) hesaplama sonucu 116.0° ve (3-4-5) CNC açısı için deneysel değer KUCHITSU [32] tarafından 115.6°, hesaplama sonucu 116.4° olarak bulunmuş olup; CNC açısı için deneysel değerler ile en uyumlu sonuçların, B3LYP/6-31G(d) yöntem ve baz kümesi kullanılarak yapılan hesaplamalardan elde edilenler sonuçlar olduğu anlaşılmıştır. **Halka içindeki 4 adet NCC açısından**, (1-2-3) için hesap sonucu 122.0° dir. (1-6-5) için B3LYP/6-31++G(d,p) hesap sonucu 122.1° olup BORMANS [12]' in verdi değerle tam uyuşmaktadır. (2-3-4) açısı ise KUCHITSU [32] tarafından 122.1° verilmiş olup buna en uyumlu değer olarak B3LYP/6-31G(d) için elde edilen 121.5° değeri saptanmıştır. (4-5-6) açısı için deneysel veri mevcut değildir. NCC açısı için deneysel değerler ile en uyumlu sonuçların, B3LYP/6-31G(d) yöntem ve baz kümesi kullanılarak yapılan hesaplamalardan elde edilenler sonuçlar olduğu anlaşılmıştır. **NCC_{asetil} açısı ise**; 118.4° olarak hesaplanmıştır. **Düzlem dışı açı değerlerinden**; pirazin halkasının düzlemsel, metil grubuna ait iki Hidrojen atomunun birinin düzlemden yukarıda 58.59°, diğerinin ise aşağıda 58.59° oldukları hesaplanmıştır. Oksijen atomu ile yukarıdaki Hidrojen atomu arasındaki düzlem dışı açı 121.4°, aşağıdaki H ile arasındaki açı ise yine 121.4° hesaplanmıştır. Özetle; acpz molekülünün

geometrik parametrelerinin belirlenmesinde kullanılan elektronik yapı yöntemleri ile baz kümelerinin etkilerini ölçmek amacıyla, HF ve B3LYP yöntemleri ve 6-31G(d) ve 6-31++G(d,p) baz kümelerini kullanarak gerçekleştirilen geometri optimizasyonu hesaplamalarından **elde edilen sonuçların tümü, deneysel sonuçlarla uyumludur.** Hesaplama sonuçları karşılaştırıldığında, bağ uzunluklarının belirlenmesinde B3LYP yöntemi ve 6-31G++(d,p) baz kümesinin deneysel sonuçlar ile daha uyumlu olduğu, bağ açılarının belirlenmesinde ise B3LYP/6-31G(d) yöntem ve baz kümesinin etkili olduğu fakat HF yönteminin ise belirleyici olmadığı görülmektedir. Bunun nedeni, B3LYP yönteminde hesaplamalara elektron korelasyon etkisinin dâhil edilmesidir. Polarizasyon ve dağınıklık (diffuse) etkilerinin de hesaplamalara dâhil edilmesiyle moleküler orbitallerin uzayda daha geniş olarak dağılımlarına imkân verilmekte ve molekülün geometrisinin farklılaşmasına olanak tanınmaktadır.

Serbest acpz molekülü için çalışmamız boyunca elde ettiğimiz spektrum ve NIST [29] veri tabanından aldığımız spektrum sonuçları karşılaştırılmalı olarak Tablo 4.4.2'deki verilmiştir. Tablo 4.4.2' deki verilere göre; **Pirazin halkasına ait CH bağ gerilmeleri** sırasıyla; harmonik olarak 3086 cm^{-1} , anharmonik olarak 3048 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Harmonik olarak 3066 cm^{-1} de ve anharmonik olarak 3048 cm^{-1} de hesaplanan simetrik CH bağ gerilmesi ise tarafımızdan IR spektrumunda orta şiddette 3072 cm^{-1} de ve NIST'e göre de 3067 cm^{-1} değerlerinde işaretlenmiştir. Halkaya ait olan antisimetrik CH gerilmesi ise harmonik hesap sonucuna göre 3050 cm^{-1} anharmonik olarak ise 3033 cm^{-1} de işaretlenmiştir. Asetil grubunun metil ucundaki **antisimetrik CH gerilmelerinden ilki**, 3039 cm^{-1} de (ah- 3011 cm^{-1}) ve ikincisi 2993 cm^{-1} (ah- 2968 cm^{-1}) de hesaplanmış olup, ikinci gerilme tarafımızdan IR spektrumunda 2925 cm^{-1} de şiddetli bir bant olarak işaretlenmiştir. **Simetrik CH gerilmesi** ise harmonik olarak 2933 cm^{-1} de ve anharmonik olarak 2939 cm^{-1} de hesaplanmış olup, tarafımızdan zayıf şiddetli olarak, 2852 cm^{-1} de işaretlenmiştir. **Karakteristik C=O gerilmesi** tarafımızdan 1693 cm^{-1} de çok şiddetli bir soğurma bandı olarak atanmıştır (harmonik- 1708 cm^{-1} ve anharmonik 1737 cm^{-1}). Bu bandın NIST veri tabanındaki karşılığı 1723 cm^{-1} olarak belirlenmiştir. Halka içindeki **CC bağ gerilmeleri** sırasıyla; tarafımızdan zayıf şiddette 1523 cm^{-1} (NIST- 1564 cm^{-1} , harmonik(h)- 1530 cm^{-1} ve ah- 1542 cm^{-1}), zayıf şiddette 1188 cm^{-1} (ah- 1217 cm^{-1} , h- 1209 cm^{-1}), orta şiddette- 1104 cm^{-1} (NIST- 1103 cm^{-1} , ah- 1100 cm^{-1} , h- 1086 cm^{-1}) ve çok şiddetli pik olarak 1045 cm^{-1} (NIST- 1022 cm^{-1} , ah- 1051 cm^{-1} ve h-

1032 cm^{-1}) değerlerinde işaretlenmiştir. **Metil grubunun deformasyonları**, harmonik olarak 1417 cm^{-1} (ah-1418 cm^{-1}), tarafımızdan zayıf şiddetli olarak 1404 cm^{-1} (ah-1420 cm^{-1} , NIST-1400 cm^{-1}) de işaretlenmiştir. Kelebek hareketi tarafımızdan orta şiddette 1309 cm^{-1} (NIST-1364 cm^{-1} , ah-1362 cm^{-1} ve h-1347 cm^{-1}) değerlerinde işaretlenmiştir. **Halka bükülme titreşimleri**, tarafımızdan deneysel olarak 1574 cm^{-1} de orta şiddette (NIST-1564 cm^{-1} , ah-1566 cm^{-1} , h-1557 cm^{-1}), 1472 cm^{-1} de zayıf şiddetli (ah-1469 cm^{-1} , h-1449 cm^{-1}) ve yine tarafımızdan 1362 cm^{-1} de orta şiddetli (ah-1404 cm^{-1} , h-1385 cm^{-1}) bantlar olarak işaretlenmiştir. **Düzlem içi CH bükülmeleri**, tarafımızdan orta şiddette 1286 cm^{-1} (NIST-1279 cm^{-1} , ah-1297 cm^{-1} ve h-1271 cm^{-1}), 1166 cm^{-1} de orta şiddette (NIST-1157 cm^{-1} , ah-1165 cm^{-1} , h-1156 cm^{-1}) bantlar olarak işaretlenmişlerdir. Bu bölgede gerek harmonik hesaplama sonucu gerekse anharmonik hesaplama sonucu deneysel verilerle uyum içindedir. **Düzlem dışı CH bükülmeleri sırasıyla**, harmonik olarak 961 cm^{-1} (ah-981 cm^{-1}), tarafımızdan orta şiddette 952 cm^{-1} (NIST-949 cm^{-1} , ah-963, h-946 cm^{-1}) ve yine tarafımızdan zayıf şiddette 860 cm^{-1} (NIST-845 cm^{-1} , ah-854 cm^{-1} ve h-839 cm^{-1}) değerlerinde işaretlenmiştir. Bu verilere göre anharmonik hesaplama sonuçları deneysel verilerle uyum içindedir. **Düzlem içi halka deformasyonları sırasıyla**, harmonik olarak 998 cm^{-1} de (ah-1075 cm^{-1}), tarafımızdan çok zayıf şiddette bir pik olarak 781 cm^{-1} de (ah-785 cm^{-1} , h-767 cm^{-1}), orta şiddetli bir pik olarak 626 cm^{-1} de (ah-627 cm^{-1} , h-613 cm^{-1}) ve harmonik olarak 577 cm^{-1} (ah-591 cm^{-1}) değerlerinde belirlenmiştir. **Düzlem dışı halka deformasyonları sırasıyla**, bu çalışmamızda zayıf şiddette bir pik olarak 754 cm^{-1} de (ah-760 cm^{-1} , h-742 cm^{-1}), tarafımızdan orta şiddette 422 cm^{-1} de (ah-434 cm^{-1} , h-426 cm^{-1}) ve h-374 cm^{-1} (ah-368 cm^{-1}) değerlerinde işaretlenmiştir. **C=O bükülmesi**, harmonik olarak 358 cm^{-1} de, anharmonik olarak ise 354 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Düzlem içi halka-asetil bükülmesi 204 cm^{-1} de (ah-205 cm^{-1}), düzlem dışı halka-asetil bükülmesi 150 cm^{-1} de (ah-148 cm^{-1}), metil burulma titreşimi 118 cm^{-1} de (ah-116 cm^{-1}) ve halka-asetil burulma titreşimi ise 56 cm^{-1} (ah-51 cm^{-1}) değerlerinde hesaplanmışlardır. Özetle; acpz molekülünün titreşim dalga sayılarının belirlenmesinde kullanılan elektronik yapı yöntemleri ile baz kümelerinin etkilerini ölçmek amacıyla, HF ve B3LYP yöntemleri ve 6-31G(d) ve 6-31++G(d,p) baz kümelerini kullanarak gerçekleştirilen titreşim dalga sayıları hesaplamalarından elde edilen sonuçlardan anharmonik hesaplama sonucu, deneysel sonuçlarla uyumludur. Diğer yandan

ölçeklendirilmiş harmonik hesaplama sonucu da deneysel sonuçlara yakın değerler vermiştir.

5.8. (ACPZ-SU) KOMPLEKSLERİ

Acpz-su kompleksinin optimize olmuş geometrik parametreleri, iki farklı yöntem (RHF ve B3LYP) ve iki farklı baz kümesi (6-31G* ve 6-31++G**) kullanılarak elde edilmiş olup Tablo 4.4.1’de, titreşim dalga sayıları ise deneysel veriler ile karşılaştırmalı olarak Tablo 4.4.2’de verilmiştir. Çalışma süresince yapılan literatür taramasında acpz-su kompleksi için yapı aydınlatması (X-ray, elektron kırınımı ve mikrodalga spektroskopisi) çalışmasına rastlanılmadığından, acpz molekülü için, pirazin halkası için daha önceden mevcut olan WHEATLY [11] tarafından verilen deneysel geometrik veriler kullanılmıştır. acpz-su kompleksleri sadece (E) özdeşlik işlemine sahip olduğundan “C₁” simetri grubunda yer almaktadırlar.

5.8.1. Acpz-Su Kompleksi (A1-C=O)

Su molekülünün karbonil oksijeni tarafından bağlanmasıyla elde edilen yeni acpz-su kompleksi “A1-C=O” olarak adlandırılacaktır. (Şekil 4.11). Bu kompleksin optimize olmuş geometrik parametreleri Tablo 4.4.1’de, titreşim dalga sayıları ise deneysel veriler ile karşılaştırmalı olarak Tablo 4.4.2’de verilmiştir. **(8-18) Hidrojen bağı uzunluğu**, B3LYP/6-31++G(d,p) yöntem ve baz kümesi dikkate alınarak 1.926 Å olduğu tespit edilmiş olup “**güçlü hidrojen bağı**” sınıfındadır. Su molekülü serbest acpz molekülü ile düzlemsel bir geometri oluşturacak şekilde bir araya gelmiştir. Su molekülüne ait **HOH açısı** acpz ile kompleks halde iken, 106.5° olarak hesaplanmıştır. Pirazin halkasındaki bağı uzunluklarındaki maksimum değişimin 0.003 Å değerinde kaldığı tespit edilmiştir. (1-2) atomları arasındaki **CN bağı uzunluklarının** ve **CC bağı uzunluklarının** önemli ölçüde değişmediği görülmüştür. Bu durum, pirazin halkasının bağı uzunluklarının, acpz-su kompleksi durumundan etkilenmediğini göstermektedir. Pirazin halkası düzlemsel geometrisini de korumaktadır. **C-C_{asetil} bağı uzunluğu**, 1.509 Å den 1.506 Å değerine düşmüştür. Metil grubuna ait (12-15) CH bağı uzunluğu ise 1.091 Å den, 1.095 Å değerine çıkmıştır. Diğer yandan halkanın açı parametrelerinde maksimum 0.1° lik değişme (artış yönünde) gözlenmiştir. Asetil grubu ile pirazin halkası arasındaki açıyı belirleyen (4-3-8) açısı serbest halde 118.4° iken, 0.3 ° lik bir azalma ile kompleks halde 118.1° ye inmiştir. Halka-asetil geometrisini belirleyen

(2-3-8) açısı ise (4-3-8) açısının komşu açısı olması nedeniyle 120.2° iken, 0.2° lik artışla 120.4° ye çıkmıştır. Karbonil grubu ile halka arasındaki açıyı belirleyen (3-8-11) açısı 119.5° den 118.8° ye inmiş olup bu değişiklikler hidrojen bağının varlığını göstermektedir. Komşu açı olması sebebiyle karbonil grubuyla metil grubu arasındaki (3-8-12) açısı da 117.9° den 118.4° ye çıkmıştır. **Düzlem dışı açı değerlerinden;** pirazin halkasının düzlemsel, metil grubuna ait iki Hidrojen atomunun birinin düzlemden yukarıda 58.59° den 58.07° ye, diğerinin ise aşağıda 58.59° den 58.28° ye değiştiği hesaplanmıştır. Metil grubu düzlemden yaklaşık 0.5° daha yukarı dönmüştür. **Metil grubundaki $C_{asetil}C_{metil}H$ açılarından,** bir tanesi 109.0° den, 109.9° ye bir artış göstermiştir.

Su molekülüne ait olan antisimetrik OH gerilmesi harmonik olarak 3739 cm^{-1} de, simetrik OH gerilmesi ise 3520 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Düzlem içi OH bükülme titreşimi 1573 cm^{-1} , düzlem dışı OH bükülme titreşimi 547 cm^{-1} , su-C=O açılı bükülmesi 382 cm^{-1} , su-C=O gerilme titreşimi 131 cm^{-1} , düzlem dışı su-OH bükülmesi 83 cm^{-1} , düzlem içi su-acpz bükülme titreşimi 58 cm^{-1} ve düzlem dışı su-acpz bükülme titreşimi ise 31 cm^{-1} değerlerinde gözlenmişlerdir. Halkaya ait 3 adet CH gerilme titreşiminde önemli bir değişiklik göze çarpmamıştır. Fakat **metil grubunun** simetrik CH gerilme titreşiminin dalga sayısı, hidrojen bağının etkisiyle 3039 cm^{-1} den 3048 cm^{-1} e kaymıştır. Metil grubunun kelebek hareketi 1347 cm^{-1} den 1352 cm^{-1} e, **C-C_{asetil} gerilmesi** 1256 cm^{-1} den 1264 cm^{-1} e kaymıştır. Bu iki moda ait dalga sayılarının, hidrojen bağı etkisiyle artış gösterdikleri anlaşılmaktadır. Halka gerilme modu 1086 cm^{-1} den 1092 cm^{-1} e kaymış olup, hidrojen bağının etkisiyle **C_{metil}-C_{asetil} gerilme modu** ise 927 cm^{-1} den 934 cm^{-1} e kaymışlardır. **Karakteristik C=O gerilme modunun** dalga sayısı hidrojen bağı etkisiyle 1708 cm^{-1} den 1689 cm^{-1} e düşmüş olup **düzlem içi C=O bükülme modunun** dalga sayısı ise beklenildiği gibi 577 cm^{-1} den 587 cm^{-1} e artış göstermiştir. **OC_{asetil}C_{metil} bükülme titreşimi** de 358 cm^{-1} den 370 cm^{-1} e kaymıştır. Bu durum, su molekülünün karbonil bölgesinden bağlanması sebebiyle beklenen bir durumdur. Düzlem içi Halka-asetil bükülme hareketi de 204 cm^{-1} den 223 cm^{-1} değerine çıkmıştır.

5.8.2. Acpz-Su Kompleksi (A1-N1)

Su molekülünün 1 no'lu azot atomu tarafından bağlanmasıyla elde edilen yeni acpz-su kompleksi “A1-N1” olarak adlandırılacaktır. A1-N1 için (Şekil 4.12), optimize olmuş geometrik parametreler, iki farklı yöntem (RHF ve B3LYP) ve iki farklı baz kümesi (6-31G* ve 6-31++G**) kullanılarak elde edilmiş olup Tablo 4.4.3'te, titreşim dalga sayıları ise deneysel veriler ile karşılaştırmalı olarak Tablo 4.4.4'te verilmiştir. A1-N1 sadece (E) özdeşlik işlemine sahip olduğundan “C₁” simetri grubunda yer almaktadır.

Tablo 4.4.3 incelendiğinde, **B3LYP/6-31++G(d,p) hesap sonucuna göre; (1-17) Hidrojen bağı uzunluğu** 1.994 Å olarak hesaplanmıştır. A1 için sadece, (1-6) CN bağı uzunluğunun 1.339 Å den 1.341 Å e çıktığı, (2-1-6) CNC açısının 116.2° den 116.9° ye arttığı, (1-2-3) NCC açısının 122.0° den 121.6° ye, (1-6-10) NCH açısının 117.1° den 116.8° ye azaldıkları ve (5-6-10) CCH açısının da 120.9° den 121.7° ye arttığı tespit edilmiştir. Buradaki en büyük değişim bağı uzunlukları için 0.002 Å ve açılar için ise 0.8° dir. Diğer bağı uzunlukları ve açı değerlerinin çok küçük değişimler gösterdikleri görülmüştür. Hidrojen bağının uzunluğu, B3LYP/6-31++G(d,p) yöntem ve baz kümesi dikkate alınarak 1.994 Å olarak hesaplanmıştır. **Bu durumdan da anlaşılacağı gibi, acpz molekülünün, A1-N1 kompleksi durumunda da, geometrisini çok büyük ölçüde koruduğu anlaşılmaktadır.**

Su molekülüne ait olan antisimetrik OH gerilmesi harmonik olarak 3737 cm⁻¹ de, simetrik OH gerilmesi ise 3485 cm⁻¹ de hesaplanmıştır. Düzlem içi OH bükülme titreşimi 1575 cm⁻¹, düzlem dışı OH bükülme titreşimi 556 cm⁻¹, düzlem içi su-C=O açılı bükülmesi 397 cm⁻¹, su-C=O gerilme titreşimi 134 cm⁻¹, düzlem dışı su-OH bükülmesi 43 cm⁻¹, düzlem içi su-acpz bükülme titreşimi 32 cm⁻¹ ve düzlem dışı su-acpz bükülme titreşimi 13 cm⁻¹ değerlerinde hesaplanmışlardır. Halkaya ait 3 adet CH gerilme titreşiminde, beklenildiği gibi hidrojen bağının da etkisiyle önemli ölçüde artışlar göze çarpmıştır. İlk simetrik CH gerilme modunun titreşim dalga sayısı 3086 cm⁻¹ den 3092 cm⁻¹ e, tarafımızdan 3072 cm⁻¹ de orta şiddetli bir bant olarak işaretlenen ikinci simetrik CH gerilme modunun titreşim dalga sayısı harmonik B3LYP/6-31++G(d,p) hesap

dalga sayısı 1557 cm^{-1} den 1563 cm^{-1} e, diğeri ise 613 cm^{-1} den 622 cm^{-1} e yükselmişlerdir. Su molekülünün, halka bükülme modlarının hareketini sınırlandırması beklenen bir durumdur. Tarafımızdan 1693 cm^{-1} de çok şiddetli bir soğurma bandı olarak işaretlenen **karakteristik C=O gerilme modunun** titreşim dalga sayısının değişmemesi doğal olarak karbonil grubunun tarafından su molekülünün hidrojen bağı yapmadığını belirtmektedir. Düzlem dışı CH bükülme titreşim dalga sayılarından bir tanesi 961 cm^{-1} den 966 cm^{-1} e küçük bir artış göstermiştir. $\text{HC}_{\text{metil}}\text{C}_{\text{asetil}}$ bükülme modu 587 cm^{-1} den 593 cm^{-1} e artmış olup, Halk-asetil burulma titreşiminin dalga sayısı 56 cm^{-1} den 62 cm^{-1} e artmıştır. Tüm bu sonuçlar acpz molekülünün belirli titreşim modları (8 adet) dışında çoğu titreşim modunun su molekülünün N1 atomu tarafından bağlanmasından etkilenmediğini ortaya koymuştur.

5.8.3 Acpz-Su Kompleksi (A1-N4)

Su molekülünün 4 no'lu azot atomu tarafından bağlanmasıyla elde edilen yeni acpz-su kompleksi "A1-N4" olarak adlandırılacaktır. (Şekil 4.13). Bu kompleks için optimize olmuş geometrik parametreler, iki farklı yöntem (RHF ve B3LYP) ve iki farklı baz kümesi (6-31G* ve 6-31++G**) kullanılarak elde edilmiş olup Tablo 4.4.5'te, titreşim dalga sayıları ise deneysel veriler ile karşılaştırmalı olarak Tablo 4.4.6'da verilmiştir. A1-N4 sadece (E) özdeşlik işlemine sahip olduğundan "C₁" simetri grubunda yer almaktadır. **Hidrojen bağının uzunluğu**, B3LYP/6-31++G(d,p) yöntem ve baz kümesi dikkate alınarak yapılan hesaplama sonucunda 1.999 Å olarak hesaplanmıştır. Pirazin halkasına ait geometrik parametrelerde kayda değer değişiklik saptanmamıştır. C-C_{asetil} uzunluğu 1.509 Å den 1.513 Å e çıkmıştır. Bu bağın uzamış olması Hidrojen bağının etkisiyle açıklanabilir. NCC açısı su bağlanmasının etkisiyle, 121.4° den 120.9° ye çıkmıştır. Bunun sonucu olarak ta komşu açılardan NCC_{asetil} açısı 118.4° den 119.4° ye artmış, diğer komşu açı CCC_{asetil} açısı ise 120.2° den 119.6° ye düşmüştür. (3-8-11) CCO açısı 119.5° den 118.6° ye düşmüştür. **Tablo 4.4.5 teki (2-3-8-11) ve (2-3-8-12) dihedral açı değerleri incelendiğinde göze çarpan en belirgin değişiklik asetil grubunun su bağlanması etkisiyle 8.1° kadar düzlemden aşağı yönelmesidir.** Yine dihedral açı değerlerine bakarak metil grubu atomlarından serbest haldeyken düzleminde kalan Hidrojen atomlarının, buldukları düzlemden en fazla $2-3^\circ$ yukarı yada aşağı hareket ettikleri tespit edilmiştir.

Su molekülüne ait olan antisimetrik OH gerilmesi 3732 cm^{-1} de, simetrik OH gerilmesi ise 3479 cm^{-1} de gözlenmiştir. Düzlem içi OH bükülme titreşimi 1567 cm^{-1} , düzlem dışı OH bükülme titreşimi 640 cm^{-1} , su-C=O açılı bükülmesi 345 cm^{-1} , su-C=O gerilme titreşimi 144 cm^{-1} , düzlem dışı su-OH bükülmesi 130 cm^{-1} , düzlem içi su-acpz bükülme titreşimi 46 cm^{-1} ve düzlem dışı su-acpz bükülme titreşimi 10 cm^{-1} değerlerinde gözlenmişlerdir. Halkaya ait 3 adet CH gerilme titreşiminde $5\text{-}6\text{ cm}^{-1}$ lik artışlar göze çarpmıştır. İlk simetrik CH gerilme modu 3086 cm^{-1} den 3092 cm^{-1} e, ikinci simetrik CH gerilme modu 3066 cm^{-1} den 3070 cm^{-1} e ve antisimetrik CH gerilme modu ise 3050 cm^{-1} den 3055 cm^{-1} e artmışlardır. Metil grubundaki CH bükülmesi Hidrojen bağının etkisiyle 1417 cm^{-1} den 1423 cm^{-1} e yükselmiştir. Göze çarpan bir diğer artış ta $C_{\text{asetil}}\text{-}C_{\text{metil}}$ gerilme modundadır. Bu gerilme 927 cm^{-1} den 932 cm^{-1} e yükselmiştir. Halka burulma modlarından birisi 374 cm^{-1} den 381 cm^{-1} e yükselmiştir. Düzlem içi Halka-Asetil bükülmesi 204 cm^{-1} den 214 cm^{-1} e ve Metil burulma titreşim dalga sayısı 118 cm^{-1} den 151 cm^{-1} e yükselmiştir. Bu sonuca göre, A4 kompleksi oluştuğunda en çok Metil burulma hareketinin etkilendiği anlaşılmaktadır.

5.8.4 Acpz-Su Kompleksi (A2-N4)

Acpz molekülündeki asetil grubunun 180° dönüşü ile 4 no'lu azot atomu ile karşılıklı gelen karbonil oksijeninin bölgesinden su molekülünün bağlanmasıyla elde edilen yeni acpz-su kompleksi "A2-N4" olarak adlandırılacaktır (Şekil 4.14). A2 konformasyonu için yapılan hesaplamalar sonucunda molekülün minimize olmuş enerjisinin -416.9818115 a.u. olduğu ve bu değer, -416.9904582 a.u. lik minimum enerji değerine sahip A1'e göre daha yüksek enerjili (daha az kararlı) olduğu bulunmuştur. A1 konformerinin, bu molekül için en kararlı hal olduğuna karar verilmiştir. Tablo 4.4.7 incelendiğinde, B3LYP/6-31++G(d,p) baz kümesi kullanılarak elde edilen sonuçlara göre; molekülün serbest halindeki geometrik parametreleri ile su kompleksi durumundaki optimize olmuş geometrik parametrelerinde, bağ uzunlukları için kayda değer bir değişiklik göze çarpmamakla beraber, açı değerlerinde ise en fazla 1.5° lik değişim ile (4-5-6) NCH açısında olduğu görülmüştür. Bu durum, molekülün geometrik parametrelerinin su molekülü ile kompleks durumunda etkilenmediği anlaşılmıştır. **Hidrojen bağının uzunluğu**, B3LYP/6-31++G(d,p) yöntem ve baz kümesi dikkate alınarak 2.031 \AA olarak hesaplanmıştır. C-C_{asetil} uzunluğu 1.510 \AA den 1.516 \AA e çıkmıştır. C_{asetil}C_{metil} uzunluğu 1.518 \AA den 1.516 \AA düşmüştür.

Tablo 4.4.8'e göre; su molekülüne ait olan antisimetrik OH gerilmesi 3732 cm^{-1} de, simetrik OH gerilmesi ise 3522 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Düzlem içi OH bükülme titreşimi 1584 cm^{-1} , düzlem dışı OH bükülme titreşimi 619 cm^{-1} , su-C=O açılı bükülmesi 306 cm^{-1} , su-C=O gerilme titreşimi 208 cm^{-1} , düzlem dışı su-OH bükülmesi 133 cm^{-1} , düzlem içi su-acpz bükülme titreşimi 45 cm^{-1} ve düzlem dışı su-acpz bükülme titreşimi 31 cm^{-1} değerlerinde hesaplanmışlardır. Anharmonik olarak 3052 cm^{-1} de hesaplanan ve tarafımızdan IR spektrumunda 3072 cm^{-1} de orta şiddette bir bant olarak işaretlenen (NIST- 3067 cm^{-1}), halkaya ait simetrik CH gerilme modunun titreşim dalga sayısı 3063 cm^{-1} den 3071 cm^{-1} e, antisimetrik CH gerilme modununki ise 3047 cm^{-1} den 3058 cm^{-1} e artmışlardır. **C=O gerilme modunun** dalga sayısının 1715 cm^{-1} den 1720 cm^{-1} e yükselmiş olduğu ve bu bağlanmadan pek etkilenmediği görülmüştür. Bu moda ait dalga sayısının çok şiddetli soğurma bndı olarak 1693 cm^{-1} değerine işaretlenmesi tarafımızca uygun görülmüştür. Bu değer NIST veri tabanındaki karşılığı ise 1723 cm^{-1} dir. **C_A-C_M gerilme** titreşimi 1235 cm^{-1} den 1240 cm^{-1} e artmıştır. Bu titreşimin dalga sayısı anharmonik olarak 1252 cm^{-1} de hesaplanmıştır. 1014 cm^{-1} de anharmonik olarak hesaplanan halkaya ait bükülme modunun dalga sayısı 994 cm^{-1} den 1002 cm^{-1} e yükselmiş, bir diğer halka bükülme modununki ise 614 cm^{-1} den 600 cm^{-1} e düşmüştür. Halka burulma modları ise sırasıyla; 439 cm^{-1} den 444 cm^{-1} e ve 378 cm^{-1} den 380 cm^{-1} e artmışlardır. Halkaya ait titreşim dalga sayılarındaki bu değişimlerin tümü, pirazin halkasının titreşim dalga sayılarının N4 Azot atomu tarafından hidrojen bağı kurulması yoluyla önemli ölçüde etkilendiğini göstermektedir. Düzlem dışı Halka-Asetil bükülmesi 156 cm^{-1} den 141 cm^{-1} e düşmüştür. Düzlem içi Halka-Asetil bükülmesi 215 cm^{-1} den 212 cm^{-1} e düşüş ve Metil burulma titreşim dalga sayısı 139 cm^{-1} den 159 cm^{-1} e yükselmiştir. B3LYP/6-31++G(d,p) hesap sonucuna göre, A2 için 20 cm^{-1} lik değişim ile en çok Metil burulma hareketinin etkilendiği anlaşılmaktadır.

5.8.5 Acpz-Su Kompleksi (A1-N1-N4)

İki su molekülünün acpz molekülüne hem N4 hem de N1 atomları vasıtasıyla bağlandığı yeni kompleks “A1-N1-N4” olarak adlandırılacaktır (Şekil 4.15). A1-N1-N4 için optimize olmuş geometrik parametreler, iki farklı yöntem (RHF ve B3LYP) ve iki farklı baz kümesi (6-31G* ve 6-31++G**) kullanılarak elde edilmiş olup Tablo 4.4.9’da, titreşim dalga sayıları ise deneysel veriler ile karşılaştırmalı olarak Tablo 4.4.10’de verilmiştir.

B3LYP/6-31++G(d,p) yöntem ve baz kümesi dikkate alınarak yapılan hesaplamalar sonucunda, **Hidrojen bağlarından (1-17) bağ uzunluğu 2.019 Å ve (4-20) bağ uzunluğu ise 2.029 Å** olarak hesaplanmıştır. Halka geometrisinde önemli ölçüde göze çarpan bir değişiklik olmamıştır. C-C_{asetil} uzunluğu, hidrojen bağının etkisini doğrulayacak şekilde 1.509 Å den 1.515 Å e çıkmıştır. C_{asetil}C_{metil} uzunluğu 1.509 Å den 1.505 Å a azalmıştır. CNC açısı (2-1-6) su bağlanmasının etkisiyle, 116.2° den 116.9° ye çıkmıştır. Halkaya ait diğer açılarda (CCH-CCN-CNC) da acpz molekülünün su ile etkileşiminden beklenildiği gibi değişiklikler görülmüştür. Tablo 4.4.9 incelendiğinde acpz-su kompleksi için B3LYP/6-31G* baz kümesi kullanıldığında, hem ağır atomlar hem de Hidrojen atomları için bu hesaplara “++” diffuse (dağınıklık) fonksiyonlarının dâhil edilmemesi sonucunda (2-3-8-11) CCC=O, (2-3-8-12) CCCC_{metil}, (4-3-8-11) NCC=O, (4-3-8-12) NCCC_{metil} ve asetil grubundaki C, O ve C_{metil} atomlarının içinde olduğu dihedral açılar yaklaşık 7-8° farkla hesaplandıkları sonucuna varılmıştır. Bu durum hesaplamalarda kullanılacak olan yöntem ve baz kümelerinin sonuçlar üzerindeki etkisini göz önüne sermektedir. Su molekülüne ait olan antisimetrik OH gerilmeleri 3740 cm⁻¹ ve 3735 cm⁻¹ de, simetrik OH gerilmeleri ise 3508 cm⁻¹ ve 3483 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Düzlem içi OH bükülme titreşimleri 1579 cm⁻¹ ve 1570 cm⁻¹ de, düzlem dışı OH bükülme titreşimleri 555 cm⁻¹ e 530 cm⁻¹ de, d.i. OH bükülmeleri 394 cm⁻¹ ve 398 cm⁻¹ de, Hidrojen bağına içeren gerilme titreşimleri antisimetrik titreşim için 137 cm⁻¹ ve simetrik titreşim için 123 cm⁻¹ de, halka-su düzlem içi bükülme titreşimleri 83 cm⁻¹ ve 36 cm⁻¹ de, düzlem dışı OH bükülme titreşimleri, 74 cm⁻¹ ve 42 cm⁻¹ de, düzlem dışı halka-su bükülme titreşimi 28 cm⁻¹ de ve son olarak düzlem dışı OH bükülme titreşimi de (-34 cm⁻¹) değerlerinde gözlenmişlerdir. Bu kompleks için mevcut verilere dayanarak en düşük enerjili bir hal bulunamamış olup dalga sayısı olarak bir tane negatif değer olan (-34 cm⁻¹) değerinin bulunmuş olması A1-N1-N4

kompleksinin uyarılmış bir hâline (bir geçiş hâli- transition state) karşılık gelen bir durumun elde edildiğinin bir göstergesidir. Yani molekül kararlı durumda değildir. Bu durumdaki geometrik parametreler ile kararlı bir duruma karşılık gelen geometrik parametreler arasında fark olacaktır. Böylece, bu geçiş hâlinin bulunmuş olmasının, geometrik parametrelerdeki 7-8° lik değişimi de açıklayabildiğini düşünmekteyiz. Halkaya ait 3 adet CH gerilme titreşiminde beklenildiği gibi önemli ölçüde artışlar göze çarpmıştır. İlk simetrik CH gerilme modunun dalga sayısı 3086 cm^{-1} den 3096 cm^{-1} e, tarafımızdan IR spektrumunda 3072 cm^{-1} de orta şiddetli bir bant olarak işaretlenen ikinci simetrik CH gerilme modunun ise 3066 cm^{-1} den 3081 cm^{-1} e ve antisimetrik CH gerilme moduna karşılık gelen dalga sayısı ise 3050 cm^{-1} den 3060 cm^{-1} e artmışlardır. Metil grubundaki gerilmelerde ve karakteristik C=O gerilme modunda önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. İki adet halka bükülme modundan biri 1557 cm^{-1} den 1565 cm^{-1} e, tarafımızdan IR spektrumunda 1472 cm^{-1} de zayıf bir bant olarak işaretlenen ve anharmonik olarak 1469 cm^{-1} de hesaplanan diğeri ise 1449 cm^{-1} den 1453 cm^{-1} e yükselmiştir. Metil grubundaki CH bükülmesinden biri 1417 cm^{-1} (ah-1418 cm^{-1}) den 1423 cm^{-1} e yükselmiştir. Metil grubuna ait diğer CH bükülme titreşimi önemli bir kayma göstermemiştir. Tarafımızdan IR spektrumunda 1045 cm^{-1} de çok şiddetli bir bant olarak işaretlenen ve anharmonik olarak 1056 cm^{-1} de hesaplanan halka gerilme modlarından biri 1032 cm^{-1} den 1038 cm^{-1} e yükselmiştir. 2 adet düzlem dışı CH bükülme modundan biri 961 cm^{-1} den 968 cm^{-1} e yükselmiştir. Göze çarpan bir diğer artış ta anharmonik olarak 940 cm^{-1} de hesaplanan C_{asetil}-C_{metil} gerilme modundadır. Bu gerilme 927 cm^{-1} den 935 cm^{-1} e çıkmıştır. Tarafımızdan serbest hal için IR spektrumunda 626 cm^{-1} de orta şiddetli bir bant olarak işaretlenen düzlem içi halka bükülme modu kompleks durumunda 613 cm^{-1} den 626 cm^{-1} e çıkmıştır. Halka burulma modlarından birisi 426 cm^{-1} den 415 cm^{-1} e inmiş, diğeri ise 374 cm^{-1} den 380 cm^{-1} e çıkmıştır. Düzlem dışı Halka-Asetil bükülmesi 150 cm^{-1} den 156 cm^{-1} e çıkmış olup, düzlem içi Halka-Asetil bükülmesi ise 204 cm^{-1} den 214 cm^{-1} e çıkmıştır. Halka-asetil burulma modu ise 56 cm^{-1} den 68 cm^{-1} e yükselmiştir.

5.8.6 Acpz-Su Kompleksi (A2-N1-N4)

A2-N1-N4 kompleksinin (Şekil 4.16) optimize olmuş geometrik parametreleri, iki farklı yöntem (RHF ve B3LYP) ve iki farklı baz kümesi (6-31G* ve 6-31++G**) kullanılarak elde edilmiş olup Tablo 4.4.11'de, titreşim dalga sayıları ise deneysel veriler ile karşılaştırmalı olarak Tablo 4.4.12'de verilmiştir. B3LYP/6-31++G** için, **Hidrojen bağlarının uzunlukları 2.033 Å ve 2.036 Å olarak hesaplanmıştır.** Bu konformasyon için yapılan tüm hesaplamalardan elde edilen sonuçlara göre, kompleks durumunda serbest hâle nazaran bağ uzunluklarında önemli bir değişiklik olmamıştır. (2-1-6) no'lu CNC açısı su bağlanmasının etkisiyle, 116.1° den 116.9° ye çıkmıştır. Diğer CNC açısı (3-4-5) ise 116.8° den 117.6° ye çıkmıştır. (3-2-7) CCH açısı da 121.5° den 122.4° ye artmıştır. (11-8-12) OC_{asetil}C_{metil} açısı 121.3° den 121.9° ye artmıştır. (6-5-9) CCH açısı ise 120.8° den 121.4° ye çıkmıştır. Su molekülüne ait olan **antisimetrik OH gerilmeleri** 3743 cm⁻¹ ve 3732 cm⁻¹ de, **simetrik OH gerilmeleri** ise 3528 cm⁻¹ ve 3513 cm⁻¹ de hesaplanmıştır. **Düzlem içi OH bükülme titreşimleri** 1581 cm⁻¹ ve 1567 cm⁻¹ de, 398 cm⁻¹ ve 300 cm⁻¹ de, **düzlem dışı OH bükülme titreşimleri** 599 cm⁻¹, 520 cm⁻¹, 203 cm⁻¹ ve 73 cm⁻¹ de hesaplanmıştır. Hidrojen bağı gerilme titreşimleri antisimetrik titreşim için 150 cm⁻¹ ve simetrik titreşim için 127 cm⁻¹ de, halka-su düzlem içi bükülme titreşimleri 48 cm⁻¹ ve 36 cm⁻¹ de, düzlem dışı halka-su bükülme titreşimleri 38 cm⁻¹ ve 25 cm⁻¹ değerlerinde gözlenmişlerdir. Halkaya ait 3 adet CH gerilme titreşimlerinin dalga sayıları 12-16 cm⁻¹ arasında kaymışlardır. CH gerilmesi 3072 cm⁻¹ den 3086 cm⁻¹ e, tarafımızdan 3072 cm⁻¹ de orta şiddette bir soğurma bandı olarak işaretlenen **simetrik CH gerilmesi** 3063 cm⁻¹ den 3075 cm⁻¹ e ve **antisimetrik CH gerilmesi** ise 3047 cm⁻¹ den 3060 cm⁻¹ e artmıştır. Gerilme titreşimlerinde gözlenen bu artışlar hidrojen bağının bu bölgedeki etkisini açıkça ortaya koymaktadır. Buna karşın, tarafımızdan IR spektrumunda 1693 cm⁻¹ de çok şiddetli bir bant olarak işaretlenen karakteristik **C=O bağ gerilmesi** 1715 cm⁻¹ den 1721 cm⁻¹ e kaymıştır. Tablo 4.4.12 incelendiğinde su molekülünün her iki azot atomu tarafından acpz ile kompleks oluşturduğunda en çok halkaya ait titreşim modlarının dalga sayılarının etkilendiği görülmüştür. Örneğin, tarafımızdan 1574 cm⁻¹ de atanan halka bükülme modunun dalga sayısı 1554 cm⁻¹ den 1565 cm⁻¹ e, diğerleri ise 994 cm⁻¹ den 1004 cm⁻¹ e, 614 cm⁻¹ den 622 cm⁻¹ e ve 581 cm⁻¹ den 588 cm⁻¹ e yükselmişlerdir. **Halka gerilme modlarından** bir tanesinin dalga sayısı 1093 cm⁻¹ den 1099 cm⁻¹ e yükselmiştir. Metil

grubundaki CH titreşim hareketlerinin bu bağlanmadan etkilenmemiş oldukları görülmektedir. $C_{\text{asetil}}-C$ gerilme moduna karşılık gelen dalga sayısı 1235 cm^{-1} den 1243 cm^{-1} e artmıştır. Düzlem dışı CH bükülmesi, 932 cm^{-1} den 938 cm^{-1} e çıkmıştır. $C_{\text{metil}}C_{\text{asetil}}$ gerilme titreşimi 929 cm^{-1} den 936 cm^{-1} e çıkmıştır. Tarafımızdan 422 cm^{-1} de orta şiddette bir bant olarak atanan halka burulma modlarından birisi 419 cm^{-1} den 413 cm^{-1} e inmiş, diğeri ise 378 cm^{-1} den 388 cm^{-1} e çıkmıştır. $OC_{\text{asetil}}C_{\text{metil}}$ bükülme hareketi ise 370 cm^{-1} den 377 cm^{-1} e yükselmiştir. Düzlem dışı Halka-Asetil bükülmesinde önemli bir değişiklik görülmemiştir. Halka-asetil burulma modu ise 30 cm^{-1} den 62 cm^{-1} e yükselmiştir. Burada, anharmonik hesap sonucuna göre; gerek metil grubunun gerekse pirazin halkasına ait CH gerilme modlarına ait titreşim dalga sayıları $50-60 \text{ cm}^{-1}$ civarında bir sapma göstermişlerdir.

KAYNAKLAR

1. SHINDO, H., 1957, Studies on the infrared spectra of heterocyclic compounds. IV. Infrared spectra of monosubstituted pyridine derivatives, *Pharm Bull. Javan.*, Oct 5(5), 472-484
2. KATRITZKY A.R. ve GARDNER J.N., 1958, N-Oxides and Related Compounds. Part 13. Infrared Spectra of 4-Substituted Pyridine 1-Oxides, *Journal of the Chemical Society*, 2192-2195
3. KATRITZKY A.R. ve HANDS A.R., 1958, Infrared Studies of Heterocyclic Compounds. Part II. 2-Monosubstituted Pyridines, *Journal of the Chemical Society*, 2202-2204
4. KATRITZKY A.R., HANDS A.R. ve JONES R.A., 1958, Infrared Studies of Heterocyclic Compounds. Part III. 3-Monosubstituted Pyridines, *Journal of the Chemical Society*, 3165-3167
5. MEDHI, K.C. ve MUKHERJEE, D.K., 1965, Vibrational spectra and assignments for 2,6- and 2,4-lutidine, *Spectrochimica Acta*, 5, Mayıs, 895-902
6. MEDHI, K.C, 1965
7. MEDHI, K.C, 1972
8. MEDHI, K.C, 1977, The vibrational spectra of 2-, 3- and 4-acetylpyridine, *Indian Journal of Physics*, 51A, 399-413
9. HERZBERG, G., 1966, *Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules*, Van Nostrand, New York
10. PYCKHOUT, W., HOREMANS, N., Van ALSENOY, C., GEISE, H.J., RANKIN, D.W.H., 1987, The molecular structure of pyridine in the gas phase determined from electron diffraction, microwave and infrared data and ab-initio force-field calculations, *J. Mol. Struct.*, 156, 3-4, 315-329
11. WHEATLY, P.J., 1957, Crystal structure and charge distribution of Pyrazine, *Acta Crystallogr. Camb.*, 10, 182-187

12. BORMANS, B.J.M., DeWITH, G., MIJLHOFF, F.C., 1977, *J. Mol. Struct.*, 42, 121
13. GEORGE W.O., McINTYRE P.S., 1990, *Infrared Spectroscopy*, John Wiley and Sons, London, England, ISBN: 0471913820
14. KENDAL D.N., 1966, *Applied Infrared Spectroscopy*, Reinhold Publishing Co., New York
15. *InfraredSources*, [online] <http://images.google.com.tr/images?gbv=2&hl=tr&q=IR+sources> [Ziyaret Tarihi : 27/2/2008]
16. *Infrared detector types*, [online], http://en.wikipedia.org/Infrared_detector [Ziyaret Tarihi : 27/2/2008]
17. GANS P., 1971, "Vibrating Molecules", "Chapman And Hall Ltd.", London, ISBN: 412 102900
18. HERZBERG G., 1945, "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", D. Van Nostrand Company, Inc., New York
19. WILSON E.B., JR., DECIUS J.C. AND C. CROSS P., *Molecular Vibrations, The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, Dover Publications, INC., 180 Varick Street, New York, N.Y., U.S.A., ISBN: 0-486-63941-X
20. NAKAMOTO K., 1986, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 4. baskı, John Wiley & Sons, New-York
21. STRAUGHAN B.P. and WALKER S., 1976, *Spectroscopy*, Cilt 2, Chapman and Hall Ltd., London, England, ISBN: 0470150327
22. ATKINS P.W., FRIEDMAN R.S., 1997, "Molecular Quantum Mechanics", 3. baskı, Oxford University Press Inc., New York-U.S.A., ISBN: 0 19 855948 8
23. SZABO A., OSTLUND N.S., 1989, "Modern Quantum Chemistry", Dover Publications Inc., New-York, ISBN: 0-486-69186-1
24. HINCHLIFFE A., 1996, "Modeling Molecular Structure", John Wiley & Sons, New York, ISBN: 0-471-95921-9
25. FRISCH A., FRISH M.J., 1994, "Gaussian 98 User's Reference", 2. baskı, Gaussian Inc., Pittsburgh-U.S.A

26. CHANG.R., 1971, *Basic Principles of Spectroscopy, International Student Edition*, Mc-Graw-Hill Inc., Kogakusha Ltd., Library of Congress Catalog Card Number: 74-132340
27. Gaussian 98, Revision A.6, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
28. PULAY P., BAKER J., WOLINSKI K., PQS Parallel Quantum Solutions Software, 2013 Green Acres Road, Suite Fayetteville, Arkansas 72703, USA.
29. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=acetylpyrazine&Units=SI&cIR=0>
 [Ziyaret Tarihi : 11/2/2007]
30. ALLOUCHE A., POURCIN J., 1993, "Ab initio calculation of vibrational force fields: Determination of non-redundant symmetry coordinates by least-square component analysis", *Spectrochimica Acta (A)*, 49,571-580
31. CHEN P., FUJISAWA K., SOLOMON E.I.,2000, "Spectroscopic and Theoretical studies of Mononuclear Cooper (II) Alkyl-and Hhydroperoxo Complexes : Electronic Structure Contributions to Reactivity", *J.Am.Chem.Soc.*, 122,10177-10193
32. KUCHITSU, L.B., 1992, *Group II:Atomic and Molecular Physics Volume 21:Structure Data of Free Polyatomic Molecules*, Springer-Verlag, Berlin

EKLER/EK-A

Tablo 4.4.13 2-, 3- ve 4ap molekülleri için harmonik hesaplama ve deneysel sonuçlar arasındaki % farklar

2ap		[(d-t)/d]*100	3ap		[(d-t)/d]*100	4ap		[(d-t)/d]*100
Deney	Hesap	% fark*	Deney	Hesap	% fark*	Deney	Hesap	% fark*
3060	3047	0.42	3011	3037	-0.86	3152	3084	2.16
3011	3039	-0.93	2972	2985	-0.44	3082	3038	1.43
2982	2995	-0.44	2925	2925	0.00	3047	2984	2.07
2925	2936	-0.38	1690	1695	-0.30	2987	2924	2.11
1702	1703	-0.06	1574	1578	-0.25	1696	1703	-0.41
1568	1572	-0.26	1478	1461	1.15	1656	1580	4.59
1560	1562	-0.13	1470	1432	2.59	1597	1550	2.94
1465	1449	1.09	1420	1402	1.27	1494	1472	1.47
1437	1418	1.32	1195	1185	0.84	1423	1393	2.11
1421	1416	0.35	1093	1098	-0.46	1410	1347	4.47
1357	1349	0.59	1081	1064	1.57	1324	1306	1.36
1296	1286	0.77	1034	1020	1.35	1267	1254	1.03
1281	1271	0.78	1023	1010	1.27	1253	1232	1.68
1238	1241	-0.24	958	957	0.10	1220	1199	1.72
1146	1132	1.22	928	919	0.97	1083	1062	1.94
1086	1085	0.09	749	737	1.60	1063	1050	1.22
1043	1067	-2.30	704	691	1.85	1021	1009	1.18
1018	1006	1.18	623	615	1.28	993	976	1.71
996	987	0.90	590	576	2.37	963	951	1.25
954	954	0.00	472	446	5.51	875	867	0.91
903	896	0.78	405	406	-0.25	817	801	1.96
779	767	1.54	383	391	-2.09	736	724	1.63
740	730	1.35	366	366	0.00	664	656	1.20
622	610	1.93	221	214	3.17	601	588	2.16
590	577	2.20	162	154	4.94	590	572	3.05
482	469	2.70				465	447	3.87
409	415	-1.47				417	424	-1.68
395	393	0.51				358	359	-0.28
362	362	0.00				219	214	2.28
215	208	3.26				158	160	-1.27
160	152	5.00						

Burada % farkların hesabında kullanılan [(d-t)/d]*100 ifadesinde "t": "teorik hesaplamayı" (harmonik) belirtmektedir.

Tablo 4.4.14 acpz molekülü için harmonik hesaplama ve deneysel sonuçlar arasındaki % farklar

acpz		[(d-t)/d]*100
deney	hesap	% fark*
3072	3066	0.20
2925	2993	-2.32
2852	2933	-2.84
1693	1708	-0.89
1574	1557	1.08
1523	1530	-0.46
1472	1449	1.56
1404	1410	-0.43
1362	1385	-1.69
1309	1347	-2.90
1286	1271	1.17
1188	1209	-1.77
1166	1156	0.86
1104	1086	1.63
1045	1032	1.24
1019	1005	1.37
952	946	0.63
860	839	2.44
781	767	1.79
754	742	1.59
626	613	2.08
593	587	1.01
489	471	3.68
422	426	-0.95

Burada % farkların hesabında kullanılan [(d-t)/d]*100 ifâdesinde “t”: “teorik hesaplamayı” (harmonik) belirtmektedir.

Tablo 4.4.15 İncelenen moleküllerin en kararlı konformerlerine ait hesaplanan enerji değerlerinin karşılaştırılması

Molekül	E[B3LYP/6-31++G(d,p)] (Hartree)	ΔE (kcal/mol*)
2ap-serbest	-400.9615189	-6.75
Su-serbest	-76.43377780	
2ap-su	-477.4060600	
3ap-serbest	-400.9582326	-6.48
Su-serbest	-76.43377780	
3ap-su	-477.4023500	
4ap-serbest	-400.9565538	-6.32
Su-serbest	-76.43377780	
4ap-su	-477.4004000	
A1-serbest	-416.9904582	-6.09
A1-C=O	-493.43395	
A1-N1	-493.43377	-5.98
A1-N4	-493.43180	-4.75
A2-N1-N4	-569.87119	-10.45
A1-N1-N4	-569.87466	-13.69

* (1 Hartree = 627.5 kcal/mol) Burada konformerler arasındaki enerji değerleri arasındaki ΔE farkı " $\Delta E = E_{\text{kompleks}} - E_{(\text{serbest} + \text{su})}$ " ifadesinden hesaplanmıştır.

ÖZGEÇMİŞ

28.07.1977 İstanbul doğumluyum. İlk öğrenimimi sırasıyla; Çapa İlköğretim Okulu, Merter Ahmet Merter İlkokulu ve Yeşilyurt H.S. Tanrıöver İlkokulları'nda, Orta öğrenimimi Yeşilyurt M.Adil Binal Ortaokulu'nda, Lise öğrenimimi ise, 1990-1993 yılları arasında Yeşilköy 50. Yıl Lisesi'nde tamamladım. Lisans öğrenimimi 1993-1998 yılları arasında İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nde tamamladım. Yüksek lisans öğrenimimi 1999-2003 yılları arasında, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Atom ve Molekül Fiziği Programı'nda tamamladım. 2003 yılında, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Atom ve Molekül Fiziği Programı'nda doktora öğrenimime başladım. 2000 yılından itibaren İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünde Araştırma görevlisi olarak görev yapmaktayım.