4-Metil 2-Fenil İmidazol Molekülünün Geometrik Yapısı ve Titreşim Frekaslarının Deneysel ve Teorik İncelenmesi

Bilal ESKİOĞLU

AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
2012

ÖZET

4-Metil 2-fenil imidazol (4M2PI) molekülünün FT-IR, FT-Raman ve FT-NMR spektrumu analiz edilerek kaydedildi. Molekülün tautomerik yapısı ve spektrum analizi DFT hesaplamaları kullanılarak yapıldı. Moleküle tautomerik şekilde en kararlı durum olarak bulunduğu için B3LYP setinin 6-311G++ (d,p) baz fonksiyonu kullanılarak hesaplamalar yapıldı. Deneysel olarak seçilen bantlar (TED) toplam enerji dağılımı teorik olarak hesaplanarak karakterize edildi.

Anahtar kelimeler

FT-IR ve FT-Raman spektrumu
DFT,
Toplam Enerji Dağılımı
^{13}C and ^{1}H NMR spektrumu, 4M2PI

Theoretical Investigations on the Molecular Geometric Structure and Vibrational Spectral Analysis of 4-methyl 2-phenylimidazole

Bilal ESKİOĞLU

Ahi Evran University
Department of Physics
2012

ABSTRACT

The FT-IR, FT-Raman and FT-NMR spectra of 4-Methyl-2-phenylimidazole (4M2PI) molecule was recorded and analyzed. The tautomeric, structural and spectroscopic analysis of the title molecule was made by using density functional harmonic calculations. For the title molecule, only one tautomeric form was found most stable structure by using B3LYP level with the 6-311G++(d,p) as basis set. Selected experimental bands were assigned and characterized based on the scaled theoretical wave numbers by their total energy distribution (TED).

KEYWORDS

FT-IR and FT-Raman spectra,
DFT,
Total Energy Distribution,
^{13}C and ^{1}H NMR spectra, 4M2PI

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında desteğini ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Yrd. Doç.Dr. M.Tahir GÜLLÜOĞLU ‘na sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Çalışmalarım boyunca destek ve yardımlarınızdan dolayı Sayın Yrd. Doç.Dr. Yusuf ERDOĞDU ve Yrd. Doç.Dr. T.Raci SERTBAKAN hocalarıma teşekkür ederim.

Ayrıca laboratuvarda görevli arkadaşlarıma, manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan kıymetli aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
İÇİNDEKİLER x
ÇİZELGELERİN LİSTESİ xiv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR xx
1. GİRİŞ 1
2. MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ 2
2.1. Molekül Titreşimleri 2
2.2. İnfrared Spektroskopisi 7
2.2.1. Klasik Kuram 8
2.2.2. Kuantum Kuramı 9
2.3. Raman Spektroskopisi 11
2.3.1. Klasik Kuram 11
2.3.2. Kuantum Kuramı 15
2.4. İnfrared ve Raman Aktiflik 16
2.5. Moleküler Simetri 17
2.6. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri 18
2.7. Molekül Titreşim Türleri 19
3. BİLGİSAYAR HESAPLAMALI MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİSİ 22
3.1. Moleküler Mekanik Metotlar 22
3.2. Elektronik Yapı Metotları 24
3.2.1. Yarı Deneysel Metotlar 25
3.2.2. Ab İnitio Metotları 25
3.3. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi 27
3.3.1. Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi 28
3.3.2. B3LYP karma yoğunluk fonksiyon teorisi 28
3.4. SQM Metodu 29
4. MATERYAL METOT 32
4.1. Raman Şiddet Tahminleri 33
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 34
5.1. 4M2PI Molekülü 34
5.1.1. Tautomerik Analizi 35
5.1.2. Konformasyonel Analiz 37
5.1.3. 4M2PI Molekülünün Frekanslarının İşaretlenmesi 38
5.1.4. 4M2PI Molekülünün Geometrik Parametreleri 46
5.1.5. NMR Analizi 47
5.1.6. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MESP) 49
5.1.7. Homo-Lumo Analizi 50
6. GENEL SONUÇLAR 52
7. KAYNAKLAR 53
ÖZGEÇMİŞ 66

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge Sayfa

Çizelge 2.1. Elektromanyetik Spektrum Bölgeleri 3
Çizelge 2.2. İnfrared Spektral Bölge 7
Çizelge 3.1. Enerji türevlerinden hesaplanabilen fiziksel büyüklükler 26
Çizelge 5.1. 4M2PI molekülünün titreşim frekansları 38
Çizelge 5.2. 4M2PI molekülünün taban seviyesindeki geometrik parametreleri 46
Çizelge 5.3 4M2PI molekülünün ^{13}C ve ^{1}H atomlarının deneysel ve gözlenenen izotropik kimyasal kaymaları 48

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil Sayfa

Şekil 2.1. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri..... 6
Şekil 2.2. Raman olayının kuantum mekaniksel gösterimi..... 16
Şekil 2.3. Moleküler titreşim türleri..... 21
Şekil 5.1. 4M2PI molekülünün tautomerleri..... 36
Şekil 5.2 T_1 ve T_2 formları için dihedral açı – göreli enerji değişimi 37
Şekil 5.3. 4M2PI molekülünün Raman spektrumu (KBr içinde)..... 41
Şekil 5.4. 4M2PI molekülünün Infrared spektrumu..... 42
Şekil 5.5 Hesaplanan ve gözlenen karbon ve hidrojenin NMR spekturumunda kimyasal kaymaların lineer koordinasyon grafikleri..... 49
Şekil 5.6 MESP haritası 50
Şekil 5.7 HOMO ve LUMO'nun üç boyutlu grafiği..... 51

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
$\mathbf{B}$	Dönüşüm matrisi
$\mathbf{E}$	Molekülün toplam enerjisi
$\mathbf{E^C}$	Korelasyon enerjisi
$\mathbf{E_{B3LYP}}$	B3LYP Enerjisi
$\hat{\mathbf{H}}$	Hamiltoniyen işlemcisi
$\mathbf{E^X}$	Değiş-tokuş enerjisi
$\mathbf{E^J}$	Korelasyon enerjisi
$\boldsymbol{\Psi}$	Dalga fonksiyonu
$\boldsymbol{\nu}$	Frekans
v	Gerilme titreşimi
$\boldsymbol{\delta}$	Açı bükülme titreşimi
$\boldsymbol{\tau}$	Burulma
m	orta şiddetli band
w	zayıf band
vw	çok zayıf band
s	Şiddetli band
vs	çok şiddetli band
$\boldsymbol{\rho}$	Elektron yoğunluğu
$\boldsymbol{\Psi_i}$	Moleküler orbital
$\boldsymbol{\Phi_i}$	Atomik orbital

Kısaltmalar Açıklama

B3LYP	LYP korelasyon enerjili 3 parametreleri Becke-Lee-Yang karma metodu
HF	Hartree-Fock metodu
DFT	Yoğunluk fonksiyon teorisi
MM	Moleküler mekanik metotlar
SCF	Self Consistent Field (Öz uyumlu alan)
SQM	scaled quantum mechanic
TED	Total energy distrubution (Toplam enerji dağılımı)
4M2PI	4 metil 2 fenil-imidazol molekülü
2PI	2 fenil imidazol

GİRİŞ

Bu çalışma iki ana kısımdan oluşmaktadır. İlk kısımda ligand 4-metil 2-fenil imidazol (4M2PI) molekülünün moleküler yapısı ve titreşimleri teorik olarak tartışıldı. İkinci kısımda ise 4-metil 2-fenil imidazol (4M2PI) molekülünün deneysel yöntemler ile elde edilen sonuçları oluşturuldu. 4M2PI molekülünün deneysel ve teorik olarak titreşim spektrumları karşılaştırılarak tartışıldı.

4-metil 2-fenil imidazol (4M2PI) molekülünün serbest haldeki tüm olası konformasyon durumları bulundu. Bu konformasyonlar içerisinde en kararlı konformasyon belirlendi. Bu konformasyonun geometrik parametreleri ve titreşim frekansları Gaussian 09 kuantum kimyasal yazılımı kullanılarak hesaplandı. Hesaplamalar B3LYP, kullanılarak ana set olarak 6-311G++(d,p) fonksiyonu ile yapıldı. Temel titreşim modları SQM programı kullanılarak TED analiz temelinde belirlendi. Teorik hesaplamalar sonucu elde edilen titreşim frekansları ve geometrik parametreler deneysel veriler ile karşılaştırıldı.

Çalışmanın ikinci kısmında, 4-metil 2-fenil imidazol (4M2PI) molekülünün FT-IR spektrumları 400-4000 cm^{-1} bölgesinde ve FT-Raman spektrumları 0-3500 cm^{-1} bölgesinde kaydedildi. Spektrumlar incelenerek, moleküle ait olabilecek mümkün geometrik yapılar tartışıldı. Deneysel olarak elde edilen titreşim frekansları teorik değerlerle karşılaştırıldı. Teorik yapılar araştırmasında molekülün tautomerik analiz formları B3LYP/6-311++G(d,p) tarafından optimize edilerek hesaplanmıştır. Molekülün ^{3}C ve ^{1}H atomlarının NMR kimyasal kaymaları GIAO [101] ve B3LYP/6-311++G(d,p) metoduyla hesaplandı. 120-150 ppm aralığında gözlenen NMR spektrum deneysel sonuçları ile hesaplanan sonuçlar karşılaştırılarak tartışıldı. Ayrıca 4-metil 2-fenil imidazol (4M2PI) molekülünün elektron potansiyel yüzey (MESP) haritası çizildi. Son olarak ise kuantum kimyası için önemli bir parametre olan molekülün en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO), en düşük boş moleküler orbital (LUMO) hesaplamaları yapıldı.

.

MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

2.1. Molekül Titreşimleri

Molekül titreşim spektroskopisi, madde ile elektromanyetik dalganın karşılıklı etkileşimini inceler [1]. Elektromanyetik dalgaların, madde ile etkileşimi sonucu titreşim hareketinde değişme meydana gelir. Bu titreşim hareketleri infrared ve Raman spektroskopisi yöntemleri ile incelenebilir. Bu yöntemler ile molekülün yapısal özellikleri olan moleküldeki bağ uzunluğu, bağ açısı ve molekül simetrisi ile ilgili birçok bilgiler elde edilebilir. Ayrıca infrared ve Raman spektroskopi yöntemleri ile moleküllerin kimyasal ve fiziksel özellikleri olan bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arası kuvvetler, molekülün elektronik dağılımı ile ilgili bilgiler de elde edilebilir [2].

Molekül üzerine gönderilen elektromanyetik dalga soğurulduğunda, molekül ile elektromanyetik dalga arasında bir etkileşme ve bu etkileşme sonucunda, molekülün titreşim enerji düzeyleri arasında geçişler meydana gelir. Bu geçişler, soğurulan elektromanyetik dalganın enerjisine bağlı olarak belli spektrum bölgelerine ayrılır. Bu spektrum bölgeleri sırasıyla aşağıda verilmiştir (Çizelge 2.1.) [2].

$$\Delta E = E'' - E' = h\Delta\nu \qquad \textbf{(2.1)}$$

ΔE: İki seviye arasındaki enerji farkı

E'': Üst titreşim seviyesinin enerji

E': Alt titreşim seviyesinin enerjisi

$E'' \rightarrow E'$: Işığın yayınım

$E' \rightarrow E''$: Işığın soğrulması

Çizelge 2.1. Elektromanyetik Spektrum Bölgeleri

BÖLGE	DALGA BOYU	SPEKTROSKOPİ TÜRÜ
Radyodalgaları	10m-1m	NMR ve NQR
Mikrodalga	1cm-100μm	ESR ve Moleküler dönme
Infrared	100μ-1μm	Moleküler dönme ve titreşim
Görünür ve Morötesi	1μm-10nm	Elektronik geçişler
X-ışınları	10nm-100pm	Elektronik geçişler
γ-ışınları	100pm-	Nükleer geçişler

Radyodalgaları Bölgesi: Elektron veya çekirdeğin spininin işaret değiştirmesinden kaynaklanan enerji değişimlerinin spektrumu Radyodalgaları bölgesindedir. Bu bölge, Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) ve Elektron Spin Rezonans (ESR) spektrumlarını içerir.

Mikrodalga Bölgesi: Molekülün dönmesinin incelendiği bölgedir. Dönme enerjileri arasındaki geçişlerin spektrumu, mikrodalga bölgesinde meydana gelir. Bir sistem çiftlenmemiş elektrona sahip ise, sistemin magnetik özelliklerindeki değişmeler bu bölgede incelenir.

İnfrared Bölgesi: Bir molekülün titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede spektrum verir. Bu bölgede bir molekülün titreşim frekansları, İnfrared soğurma ve Raman saçılma spektroskopisi yöntemleri ile incelenir.

Görünür-Morötesi Bölgesi: Bu bölge, atom veya molekülün dış kabuğundaki elektronların çeşitli enerji düzeyleri arasındaki geçişine dayanır. Bundan dolayı bu bölgedeki spektroskopi türü “elektron spektroskopisi” adını alır.

X-ışınları Bölgesi: Bir atom veya molekülün iç kabuktaki elektronlarının geçişleri X-ışınları bölgesinde olur. Başka bir deyişle X-ışınları atom veya moleküllerde, iç orbitaldeki elektronların enerji seviyelerinin değişmesini sağlar. Bu bölgedeki spektroskopi türü "X-ışınları spektroskopisi" adını alır.

γ-ışınları Bölgesi: Çekirdeğin içindeki enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede incelenir. Geçişler sırasında çekirdek çok kısa süre uyarılmış seviyede kaldıktan sonra temel hale döner. Geçişlerin enerjisi oldukça yüksektir. Bu bölgedeki spektroskopi türü ise "Mössbauer spektroskopisi"dir.

Bir molekülün toplam enerjisi; öteleme enerjisi, nükleer dönme enerjisi, dönme enerjisi, titreşim enerjisi ve elektronik enerjisi olmak üzere beş kısımdan oluşur. Bu enerjilerden öteleme enerjisi, sürekli bir enerji olması sebebiyle dikkate alınmaz. Bu durumda çekirdekler arası etkileşim ise nükleer hamiltoniyene dâhil edilir. Nükleer hamiltoniyen dışında kalan kısım elektronik hamiltoniyen (H_e) olarak adlandırılır ve çekirdeğin etkisinde hareket eden elektronlar ile elektronlar arasındaki etkileşimleri göz önüne alır. Protonun kütlesi, elektronun kütlesinden 1840 kat daha büyüktür, bu nedenle elektronun hareketi, çekirdeğin hareketinden çok daha hızlıdır. Bu durumda çekirdeğin kinetik enerjisi elektronun kinetik enerjisi yanında ihmal edilebilir. Bu *Born-Oppenheimer* yaklaşımı olarak bilinmektedir. *Born-Oppenheimer* yaklaşımı kalan terimler yani elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin birbirinden farklı olduklarını vermektedir [3]. Bu enerjiler arasındaki etkileşmeler ihmal edilebilir olduğundan, elektronik enerji geçişleri, titreşim ve dönme geçişlerinden ayrı incelenmelidir. Bu durumda bir molekülün toplam enerjisi, elektronik, titreşim ve dönü enerjileri olmak üzere,

$$E_T = E_{elek} + E_{tit} + E_{dönü} \qquad \textbf{(2.2)}$$

şeklinde yazılabilir. Bir moleküldeki toplam enerji değişimi,

$$\Delta E_{toplam} = \Delta E_{elek} + \Delta E_{tit} + \Delta E_{dönü} \quad \textbf{(2.3)}$$

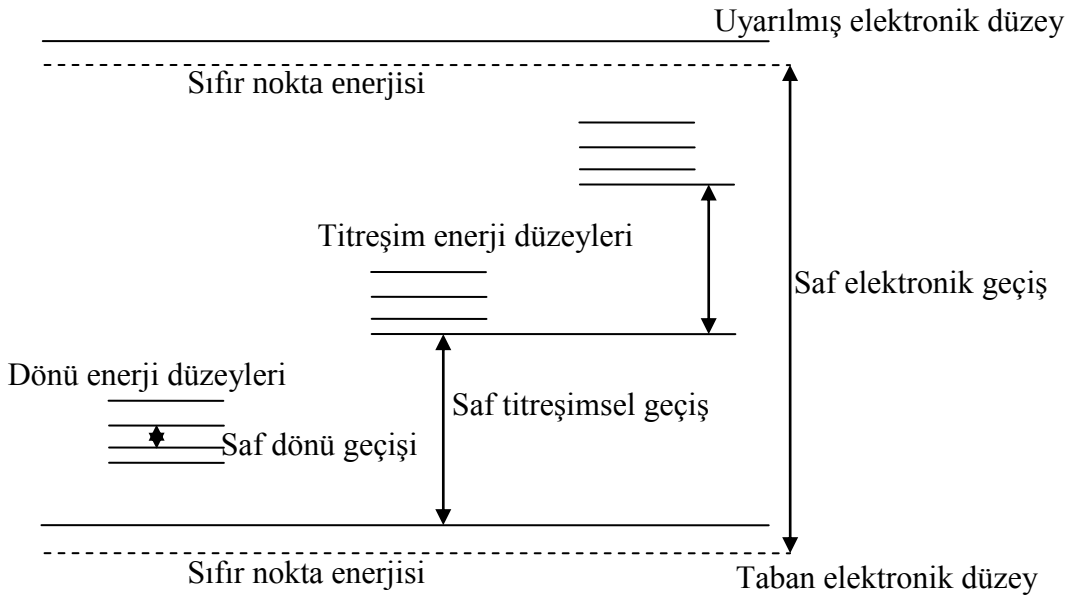
ifadesi ile belirlenir. Bu ifadede toplam enerjiyi oluşturan elektronik, titreşim ve dönü enerjilerinin birbirlerine göre oranları ise,

$$\Delta E_{elek} \cong \Delta E_{tit} \times 10^{3} \cong \Delta E_{dönü} \times 10^{6} \quad \textbf{(2.4)}$$

şeklinde verilir [3].

Yukarıdaki enerji ifadelerinden her biri, birbirinden farklı deneysel ve teorik metotlar ile incelenmektedir. Molekülün dönme enerji seviyeleri birbirine çok yakın olduğu için düşük frekanslarda oluşur. Genel olarak molekülün saf dönme geçişleri, 1cm - 1μm dalga boyu aralığına düşen Mikrodalga spektroskopisi ve uzak infrared spektrum bölgesinde incelenir. Titreşim enerji seviyesi arasındaki geçişler ise 100μm - 1μm dalga boyu aralığında İnfrared ve Raman spektroskopisi ile incelenir.

Gaz fazındaki örneklerin titreşim enerji geçişleri sırasında, dönme enerjisi de değişebildiğinden titreşim bandları ile üst üste binmiş dönme ince yapısı da gözlenebilir. Görünür veya mor ötesi spektroskopisi ile moleküllerin elektronik geçişleri incelenir. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri Şekil 2.1. de verilmiştir.



Şekil 2.1. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri

2.2. İnfrared Spektroskopisi

Bu spektroskopi dalında, infrared bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik dalga, numune üzerine gönderilerek geçen (soğurulan) ışık incelenir.

Çizelge 2.2. İnfrared Spektral Bölge

BÖLGE	**λ(μm)**	**ν(cm^{-1})**	**ν(Hz)**
Yakın IR	**0,78-2,5**	**12 800-4000**	**$3,8x10^{14}$ -$1,2x10^{14}$**
Orta IR	**2,5-50**	**4000-200**	**$1,2x10^{14}$ -$6,0x10^{12}$**
Uzak IR	**50-1000**	**200-10**	**$6,0x10^{12}$ -$3,0x10^{11}$**

Molekül ν frekanslı bir ışın soğurduğunda, molekülün elektriksel dipol momenti (veya bileşenlerinden en az biri) bu frekansta titreşecektir. Böyle bir titreşim elektromanyetik spektrumunun infrared bölgesine düşer. İnfrared spektroskopisi dalga boyuna bağlı olarak yakın, orta ve uzak infrared bölge olmak üzere üç kısımda incelenir [7]. Bunlar Çizelge 2.2.'de verilmiştir.

Yakın İnfrared: Bu bölgede molekül titreşimlerinin üst ton ve harmonikleri incelenir.

Orta İnfrared: Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimlerinin gözlendiği bölgedir. Yani infrared spektroskopisi denince akla bu bölge gelir.

Uzak İnfrared: Moleküllerin saf dönü hareketiyle ilgilidir. Ağır atomların titreşimlerinin incelendiği bölgedir. Mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönme hareketleri de bu bölgede incelenebilir. 200-10 cm^{-1} arasındadır. Kimyasal spektroskopide nadiren kullanılır. Kristal örgü titreşimlerinin de incelendiği bölge burasıdır.

2.2.1. Klasik Kuram

Klasik elektrodinamiğe göre, bir sistemin elektrik dipol momentinde bir değişme oluyorsa o sistem radyasyon yayınlayabilir. Değişen bu dipol titreşimlerinin frekansı ile yayınlanan radyasyonun frekansı birbirine eşittir. Soğurma ise, yayınlamanın tam tersi olarak düşünülebilir. Yani bir sistem yayınlayabildiği frekansa eşdeğerde frekanslı bir ışını soğurabilir [4, 5].

Molekülün elektrik dipol momenti $\vec{\mu}$, kartezyen koordinat sisteminde $\vec{\mu}_x, \vec{\mu}_y, \vec{\mu}_z$ şeklinde üç bileşene sahiptir. Bir molekül, üzerine düşen ν frekanslı bir ışını soğurduğunda, molekülün $\vec{\mu}$ elektriksel dipol momenti veya bileşenlerinden en az biri, etkileşme sonucunda bu frekansta titreşecektir. Yani genel anlamda, bir molekülün ν frekanslı bir ışını soğurabilmesi veya yayabilmesi için, $\vec{\mu}$ elektrik dipol momentinin bu frekansta bir titreşim yapması gereklidir. Molekülün bu titreşimi, spektrumun infrared bölgesine düşer.

Basit harmonik yaklaşımda, moleküler dipol momentin titreşim genliği, bütün Q titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur. Dipol moment, molekülün denge konumu civarında Taylor serisine açılırsa;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} + \frac{1}{2} \sum_k \left\{ \frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q^2{}_k} Q_k^2 \right\} + \text{yüksek der. terimler} \qquad \textbf{(2.5)}$$

şeklinde olacaktır.

Burada toplamın k üzerinden alınması, dipol momentin, bütün titreşim koordinatları üzerinden olduğunun bir göstergesidir. Küçük genlikli salınımlar için iyi bir yaklaşıkla Q_k 'nın birinci dereceden terimini alıp, daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilir ise elektrik dipol momenti,

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k \left\{ \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right\}_0 Q_k \qquad \textbf{(2.6)}$$

şeklinde yazılabilir.

Klâsik teoriye göre, bir titreşimin aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki (veya bileşenlerinden en az birindeki) değişimin sıfırdan farklı olması gerekir [8]. Yani dipol moment değişimi için aşağıdaki ifade yazılabilir.

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}_i}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i = x, y, z) \qquad \textbf{(2.7)}$$

2.2.2. Kuantum Kuramı

Kuantum mekaniğine göre, $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ile belirtilen n ve m gibi iki titreşim enerji düzeyi arasında geçiş olabilmesi için, ışınımın soğurulma şiddetinin bir ölçüsü olan geçiş dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekir. Geçiş dipol momenti,

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \vec{\mu} \psi^{(m)} d\tau \neq 0 \qquad \textbf{(2.8)}$$

şeklinde yazılabilir. Burada; $\Psi^{(n)}$: n. uyarılmış enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu; $\Psi^{(m)}$: taban enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu, dτ hacim elemanı, $\vec{\mu}$ ise elektriksel dipol moment operatörüdür. Eş. 2.6, Eş. 2.8' de yerine konursa

$$\vec{\mu}_{nm} = \mu_0 \int \psi^{(n)} \psi^{(m)} d\tau + \sum \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right) \int \psi^{(n)} Q_k \psi^{(m)} d\tau \right\} \qquad \textbf{(2.9)}$$

ifadesi elde edilir. Bu ifadede ilk terimdeki $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ fonksiyonları ortogonal fonksiyonlar olduklarından ($n \neq m$) bu terim sıfır olur. Taban enerji düzeyinden, uyarılmış enerji düzeyine geçiş olasılığı, $\left|\mu_{nm}\right|^2$ ile orantılıdır. Bu nedenle infrared spektroskopisinde bir molekülün herhangi bir titreşiminin gözlenebilmesi için, söz konusu titreşim sırasında molekülün elektriksel dipol momentindeki değişiminin sıfırdan farklı olması gerekir.

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

$$\psi^{(n)} = \psi_1^{(n)}(Q_1)\psi_2^{(n)}(Q_2)\cdots\psi_k^{(n)}(Q_k) = \prod_k \psi_k^{(n)} \qquad \textbf{(2.10)}$$

$$\psi^{(m)} = \psi_1^{(m)}(Q_1)\psi_2^{(m)}(Q_2)\cdots\psi_k^{(m)}(Q_k) = \prod_k \psi_k^{(m)} \qquad \textbf{(2.11)}$$

Bu eşitlikler kullanılarak Eş. 2.9 tekrar yazılırsa,

$$\int \left(\pi_k \psi^{(n)}{}_k\right) Q \left(\pi_k \psi^{(m)}{}_k\right) d\tau = \int \psi_1^{(n)}\psi_1^{(m)} dQ_1 \int \psi_2^{(n)}\psi_2^{(m)} dQ_2 \cdots \int \psi_k^{(n)}\psi_k^{(m)} dQ_k \int \psi_{k+1}^{(n)}\psi_{k+1}^{(m)} dQ_{k+1} \qquad \textbf{(2.12)}$$

şeklinde olacaktır. Bu ifadenin sıfırdan farklı olması için; a) k modu hariç bütün modların aynı olması, b) k'ıncı mod için n-m=1 olması gerekir.

Sonuç olarak, ν_k frekanslı ışının soğurulması olayında sadece k modunun titreşim kuantum sayısı bir birim kadar değişmeli ve diğerlerinin kuantum sayıları değişmemelidir. Yani Eş. 6.12 harmonik yaklaşımla ifade edilmektedir. Sağ taraftaki ilk terimler $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ ortogonal fonksiyonlar olduğundan sıfırdır. m düzeyinden n

düzeyine geçiş olabilmesi için k'lı terimlerin sıfırdan farklı olması gerekmektedir. Bu durum ancak n-m=1 (n=tek, m=çift) olması durumunda mümkündür [1].

2.3. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi ile molekülerin titreşimleri incelendiğinden, bu spektroskopi dalı, infrared spektroskopisinin tamamlayıcısıdır. Bu spektroskopi dalında, örnek numune üzerine görünür bölgede monokromatik bir elektromanyetik dalga gönderilerek saçılan ışınım incelenir.

Bir molekül üzerine ν_0 frekanslı bir ışık gönderildiğinde, saçılan ışık ν_0 frekansından farklıdır. Gelen ve saçılan ışıklar arasındaki fark, elektromanyetik spektrum bölgesinde infrared bölgeye karşılık gelir. Raman spektroskopisi tekniği bu frekans farklarına bağlıdır. Bu sebeple bu spektroskopi türünde de molekülün titreşim hareketleri incelenir. Raman spektroskopisi soğurmayı içermediğinden bu spektroskopi türünde infrared spektroskopisindeki yasaklanan geçişler gözlenebilir. Bu yüzden bu iki titreşim spektroskopisi metodu birbirini tamamlayan karakterdedirler. Ancak bu iki metodun aktiflik şartlarında farklılıklar vardır. İnfrared spektroskopisi molekülün değişen $\vec{\mu}$ dipol momenti ile ilgilidir. Raman spektroskopisinde ise dış elektrik alanın etkisinde molekülde indüklenmiş dipol momentine bağlı olarak kutuplanma yatkınlığına bağlıdır. Bu dipol momenti dış elektrik alanla doğrudan orantılı olarak değişir. Raman spektroskopisi değişen kutuplanma yatkınlığına bağlı olarak gözlenir. Raman spektroskopisinde, infrared spektroskopisi tekniği de olduğu gibi klâsik ve kuantum mekaniksel olarak iki şekilde açıklanabilir.

2.3.1. Klasik Kuram

Klasik kurama göre, ν_0 frekansına sahip ve elektrik alan ifadesi,

$$E = E_0 \mathrm{Sin}(2\pi\upsilon_0 t) \qquad \textbf{(2.13)}$$

olan bir elektromanyetik dalga örnek moleküller üzerine gönderildiğinde elektromanyetik dalganın elektrik alanının, molekülün elektron ve çekirdeklerine etki ettirdiği dış kuvvet sebebiyle moleküller değişime uğrar. Bu nedenle molekül başlangıçta bir elektrik dipol momentine sahip olmasa bile molekül üzerinde bir elektriksel dipol momenti oluşur. Molekül başlangıçta bir elektrik dipol moment varsa bu dipol moment değişime uğrar. Oluşan veya değişen dipol moment ile elektromanyetik dalganın elektrik alanı arasında bir etkileşme oluşur. Dipol moment,

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{\mathrm{E}} \qquad \textbf{(2.14)}$$

ile verilen bir orantı ile değişir. Burada; $\vec{\mu}$: indüklenen elektriksel dipol momentini, $\vec{\mathrm{E}}$: uygulanan elektrik alan vektörünü ve α : katsayısı molekülün kutuplanabilme yatkınlığını (polarizabilitesini) göstermektedir. Bu ifade α kutuplanabilme yatkınlığının dokuz elemanlı simetrik bir tensör olduğunu gösterir. Bundan dolayı genellikle $\vec{\mu}$ vektörü, $\vec{\mathrm{E}}$ vektörü ile farklı doğrultudadır. Eş. 2.14 matris formunda aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathrm{E}_x \\ \mathrm{E}_y \\ \mathrm{E}_z \end{bmatrix} \qquad \textbf{(2.15)}$$

Böylece indüklenen $\vec{\mu}$ elektriksel dipol momenti, elektromanyetik dalganın titreşen alanının etkisiyle titreşir. Klâsik görüşe göre gönderilen dalga ile aynı frekansta (ν_0) bir elektromanyetik dalga yayar. Bu yayılım Rayleigh saçılmasının klâsik açıklamasıdır. Molekülün titreşimi veya dönmesi sonucu kutuplanma yatkınlığı değişiyorsa, dipol moment, hem bu değişimin hem de elektrik alandaki değişiminin etkisiyle titreşecektir. Molekülün polarizabilitesi tüm normal titreşim koordinatlarının genel fonksiyonudur. Bu yüzden α kutuplanma yatkınlığı ilgili

koordinatlarda, birinci dereceden daha yüksek olan terimler ihmal edilerek, Taylor serisine açılırsa;

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right) Q_k \right\} \qquad \textbf{(2.16)}$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada; α_0: denge konumu civarındaki kutuplanma yatkınlığı tensörünü, $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0$ ise, k'inci normal mod için titreşim sırasındaki kutuplanma yatkınlığının değişimini gösterir.

Raman spektroskopisinde, molekül görünür bölgede ν_0 frekanslı monokromatik bir ışın ile uyarıldığında oluşan indüklenmiş dipol momenti;

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} = \alpha \vec{E}_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right) Q_k \right\} \vec{E} \qquad \textbf{(2.17)}$$

ifadesi ile verilebilir. İndüklenmiş dipol momentinin x bileşeni ise,

$$\mu_x = (\alpha_{xx})_0 E_x + (\alpha_{xy})_0 E_y + (\alpha_{xz})_0 E_z + \left\{ \left[\left(\frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial Q_k} \right)_0 E_x + \left(\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial Q_k} \right)_0 E_y + \left(\frac{\partial \alpha_{xz}}{\partial Q_k} \right)_0 E_z \right] Q_k \right\} \qquad \textbf{(2.18)}$$

şeklindedir. Bu ifadenin sağ tarafındaki ilk üç terime bakılırsa, α_0'ın her bileşeni basit bir sabit olurken, Elektriksel alanın her bileşeni gelen ışının ν_0 frekansı ile titreşmektedir. Buna göre dipol momentinin bileşenleri de aynı frekansta titreşecek ve gelen ışının molekül ile etkileşmesi sebebiyle çeşitli titreşimlere karşılık gelen ışınımlar yayınlanacaktır. Yayınlanan ışın, Raman saçılmasını oluştururlar. Eşitliğin sağ tarafındaki terimler tensörün türevinin her bileşeni için $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0$ basit bir sabitidir.

Burada Q_k zamana bağlı faktör olan normal koordinatlardır. Bu durumda, elektrik alan E, ν_0 frekansı ile titreşirken, Q_k normal koordinatlar normal titreşim frekansı olan ν_{tit} ile titreşir. Yani normal koordinat için aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$Q_k = Q_0 \mathrm{Sin}(2\pi\nu_{tit} t) \qquad \textbf{(2.19)}$$

Eş. 6.16 ve Eş. 6.19 kullanarak $\vec{\mu}$ elektriksel dipol momenti

$$\vec{\mu} = \left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q_0 \mathrm{Sin}(2\pi\nu_{tit} t)\right] E_0 \mathrm{Sin}(2\pi\nu_0 t) \qquad \textbf{(2.20)}$$

olarak yazılır. Eşitlik trigonometrik özdeşlikler kullanılarak,

$$\vec{\mu} = \alpha_0 E_0 \mathrm{Sin}(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 E_0 Q_0 \left[\mathrm{Cos}2\pi(\nu_0 - \nu_{tit})t - \mathrm{Cos}2\pi(\nu_0 + \nu_{tit})t\right] \qquad \textbf{(2.21)}$$

elde edilir. Burada ilk terim Rayleigh saçılmasına diğer iki terim ise Raman saçılması olarak bilinen Stokes ve Antistokes saçılmasına karşılık gelir.

Bir titreşim frekansının Raman'da gözlenebilmesi için molekülün titreşimi sırasında kutuplanma yatkınlığının değişmesi gerekir. Yani $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)$ türevi sıfırdan farklı olmalıdır. Bu, Raman aktiflik için seçim kuralıdır ve daha genel bir ifade ile şu şekilde verilir:

$$\left(\frac{\partial\alpha_{ij}}{\partial Q_k}\right) \neq 0 \quad (i, j = x, y, x) \qquad \textbf{(2.22)}$$

İnfrared soğurmada olduğu gibi kuantum mekaniksel görüşe göre, $\psi^{(m)}$ ve $\psi^{(n)}$ dalga fonksiyonları ile belirtilen iki titreşim düzeyi arasında Raman geçişi olabilmesi için ışığın saçılma şiddeti ile orantılı olan $\vec{\mu}_{nm}$ geçiş dipol momentinin (veya bileşenlerinden en az birinin) sıfırdan farklı olması gerekir.

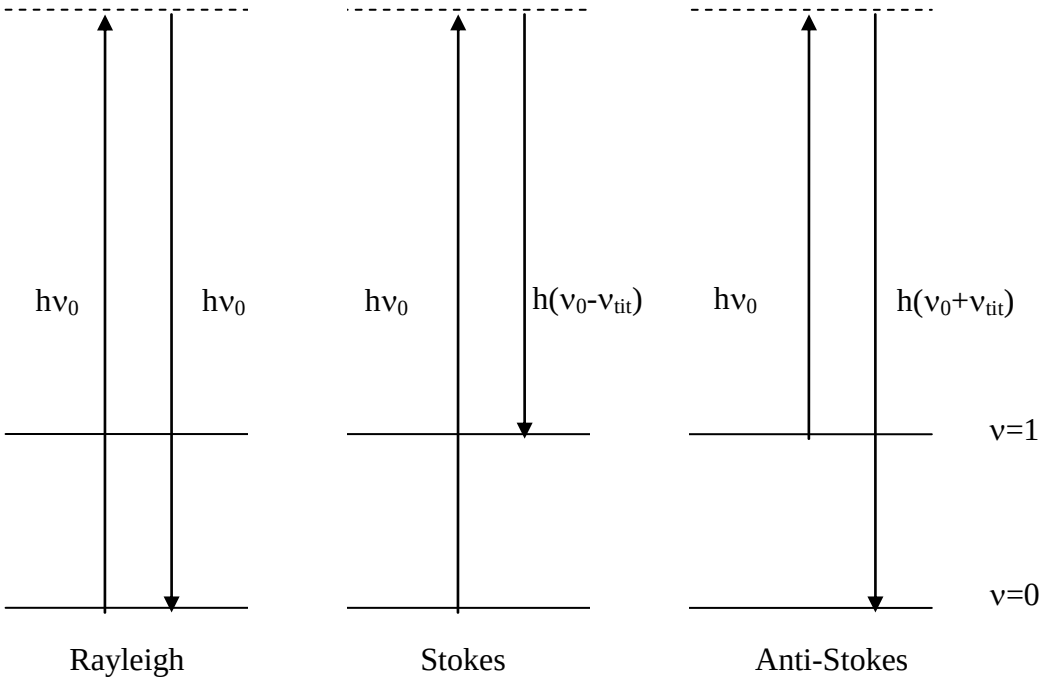
$$\int \psi^{(n)} \vec{\mu} \psi^{(m)} d\tau = \vec{E} \int \psi^{(n)} \alpha \psi^{(m)} d\tau$$
$$= \vec{E} \alpha_0 \int \psi^{(n)} \psi^{(m)} d\tau + \vec{E} \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right) \int \psi^{(n)} Q_k \psi^{(m)} d\tau \right\} \quad \textbf{(2.23)}$$

Dalga fonksiyonlarının ortagonalliğinden dolayı sağ taraftaki ilk integral terimi $\psi^{(n)} = \psi^{(m)}$ olmadığı sürece sıfırdır. Bu ilk terim Rayleigh saçılmasına karşılık gelir. Rayleigh saçılması hiçbir zaman yasaklanmamıştır [1].

2.3.2. Kuantum Kuramı

Raman saçılması kuantum mekaniğine göre, elektromanyetik dalga ile moleküller arasındaki çarpışmalar ile açıklanabilir. Başka bir deyişle, ν_0 frekanslı elektromanyetik dalganın $h\nu_0$ enerjili fotonları örnek moleküller iki tür çarpışma yapabilir. Bunlar esnek ve esnek olmayan çarpışmalardır. Esnek çarpışma sonucu enerji kaybı olmayacağından molekül tarafından saçılan fotonun frekansı yine ν_0 olacaktır. Bu tür saçılma Rayleigh saçılmasıdır. Esnek olmayan çarpışmada ise, örnek moleküller ile $h\nu_0$ enerjili fotonlar arasında bir enerji alış-verişi olur. Bundan dolayı, kuantum şartlarına uygun olarak örnek moleküllerin enerji düzeyleri değişebilir. Moleküller, taban titreşim enerji seviyesinde iken $h\nu_0$ enerjisini alarak, üst kararsız titreşim enerji düzeyine uyarıldığında, çok kısa bir süre içerisinde $h(\nu_0-\nu_{tit})$ enerjili fotonlar yayınlayıp, birinci titreşim düzeyine geçiş yapacaklardır. $h(\nu_0-\nu_{tit})$ frekanslı bu saçılmaya "Stokes saçılması" denir. Birinci uyarılmış titreşim düzeyinde bulunan moleküller durumunda ise, $h\nu_0$ enerjisi olan moleküller daha üst kararsız titreşim enerji düzeylerine uyarılırlar. Uyarılan bu moleküller, $h(\nu_0+\nu_{tit})$ enerjili fotonlar yayınlayarak taban titreşim düzeyine geçeceklerdir. $(\nu_0+\nu_{tit})$

frekanslı bu saçılmaya ise "Anti Stokes saçılması" denir. Raman spektrumlarında Stokes saçılmaları Anti Stokes saçılmalarından daha şiddetlidir. Çünkü taban titreşim enerji seviyesindeki molekül sayısı, Boltzmann dağılımına göre oda sıcaklığında, birinci uyarılmış titreşim enerji seviyesindeki molekül sayısından fazladır. Raman olayının kuantum mekaniksel açıklaması Şekil 2.2.'de verilmiştir.



Şekil 2.2. Raman olayının kuantum mekaniksel gösterimi

2.4. İnfrared ve Raman Aktiflik

Kuantum mekaniğine göre bir titreşimin infrared ve Raman'da aktif olabilmesi için; infrared ve Raman metotlarının geçiş dipol momentlerinin verildiği Eş. 2.24 ve Eş. 2.25 ifadelerinin sıfırdan farklı olması gerekir [1].

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \vec{\mu} \psi^{(m)} d\tau \qquad \textbf{(2.24)}$$

$$\bar{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \alpha \psi^{(m)} d\tau \qquad \textbf{(2.25)}$$

İki düzey arasındaki geçiş olasılığı, her iki teknikte de geçiş dipol momenti ifadesinin karesi $\left([\vec{\mu}_{nm}]^2\right)$ ile orantılıdır.

Bir moleküle, sahip olduğu bir simetri işlemi uygulandığında molekül ilk durumuna göre değişmeden kalır. Bundan dolayı Eş. 2.9 ifadesinin ikinci terimine herhangi bir simetri işlemi uygulandığında üçlü çarpım işaret değiştirmemesi gerekir. Eğer üçlü çarpım işaret değiştirirse integral değeri sıfırdır. Taban titreşim dalga fonksiyonu $\left\{\psi^{(n)}\right\}$ tüm simetri işlemleri altında değişmez ve tam simetriktir. Üst titreşim dalga fonksiyonu $\left\{\psi^{(m)}\right\}$ ise, Q_k ile aynı simetri türündedir. Bir temel geçişin infrared aktif olması için $\vec{\mu}$ dipol moment vektörünün x,y,z bileşenlerinden birinin simetrisi ile normal kiplerinin simetrileri aynı olmalıdır [10]. Aynı şekilde moleküler titreşimlerin Raman'da aktif olabilmesi için ise, α kutuplanma yatkınlığı tensörünün $\alpha_{xx},\alpha_{yy},\alpha_{zz},\alpha_{xy},\alpha_{xz},\alpha_{yz}$ bileşenlerinden en az biriyle normal kiplerin simetrileri aynı türden olmalıdır. İnfrared ve Raman aktiflik birbirinden farklı olduğundan, molekülün simetrisine bağlı olarak infrared'de gözlenemeyen bir titreşim frekansı Raman'da gözlenebilir. Bunun tersinin olabildiği gibi, bazı titreşim frekansları her ikisinde de aktif olmayabilir. Eğer bir molekül simetri merkezine sahipse infrared'de gözlenen titreşimler Raman'da gözlenmez. Raman'da gözlenen titreşimler de infrared'de gözlenmez. Bu olaya "karşılıklı dışarlama ilkesi" denilir.

2.5. Moleküler Simetri

Molekülü oluşturan atomların uzaydaki geometrik düzeni molekülün simetrisini oluşturur. Bir molekülün nokta, eksen ve düzlem gibi simetri elemanları bir grup meydana getirir. Simetri işlemleri sonunda molekülün en az bir noktası yer değiştirmemiş olarak kaldığından bu gruplara "nokta grupları" denir. Çok sayıdaki molekül, simetri elemanlarının sayısına ve özelliklerine göre sınırlı sayıdaki gruplar içinde sınıflandırılmışlardır.

Moleküllerin simetri özelliklerinden yararlanılarak karakter tabloları hazırlanmıştır. Grup teorisi kullanılarak, karakter tabloları yardımıyla her bir temel titreşimin indirgenemez gösterimlerden hangisine temel oluşturduğu ve hangi simetri türünde olduğu bulunabilir. Böylelikle simetrisi bilinen bir molekülün 3N-6 tane titreşiminden, hangilerinin infrared aktif olduğu bulunur [9].

2.6. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

N atomlu bir molekülde her atomun konumu x, y ve z yer koordinatları ile verilir. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi genel olarak oldukça karışıktır. Bir molekülün temel titreşim kipleri (normal mod), bütün atomların aynı fazda ve aynı frekansta yaptıkları titreşim hareketidir. N atomlu bir molekülün 3N tane serbestlik derecesi vardır. Lineer olmayan bir molekül için 3 tane eksen boyunca ötelenme ve 3 eksen etrafında dönme (doğrusal moleküllerde iki) titreşimleri, serbestlik derecesinden çıkarılırsa, 3N-6 tane (molekül lineer ise 3N-5) temel titreşim elde edilir [10]. (Kapalı halka oluşturmayan N atomlu bir molekülün N-1 bağ gerilmesi, 2N-5 açı bükülme (lineer ise 2N-4) titreşimi vardır.) Çok atomlu bir molekülün herhangi bir gözlenen bandına karşılık gelen titreşimi 3N-6 temel titreşimden bir veya birkaçının üst üste binmesi olarak tanımlanabilir.

Boltzmann olasılık dağılımına göre moleküller oda sıcaklığında taban titreşim enerji düzeyinde, çok az bir kısmı da uyarılmış titreşim enerji düzeyinde bulunabilir. Bu nedenle bir molekülün infrared spektrumunda en şiddetli bandlar temel titreşim düzeyinden kaynaklanan ($\nu=0\rightarrow1$) geçişlerinde gözlenir. Bu geçişlerde gözlenen titreşim frekanslarına "temel titreşim frekansı" denir. Temel titreşim bandları yanında, üst ton, birleşim ve fark bandları ortaya çıkar. Temel titreşim frekansının iki, üç veya daha fazla katlarında (2ν, 3ν) üst ton geçişleri gözlenir. İki veya daha fazla temel titreşim frekansının toplamı ve farkı olarak ortaya çıkan frekanslarda da birleşim ve fark bandları oluşur. Bu bandların şiddeti, temel titreşim bandlarına göre oldukça zayıftır. Bu titreşimlerin aktif olması için gerekli şart, daha önce ifade ettiğimiz aktiflik şartı ile aynıdır.

Aynı simetri türünde olan bir titreşim ile bir üst ton ve birleşim frekansı birbirine çok yakın ise aralarında bir etkileşme (rezonans) olur. Bu durumda spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı ile zayıf bir üst ton veya birleşim bandı gözleneceği yerde, temel titreşim bandı civarında gerçek değerlerden sapmış iki kat şiddetli bir band gözlenir. Bu olay ilk kez Fermi tarafından gözlendiğinden "Fermi rezonansı" olarak adlandırılır [1].

2.7. Molekül Titreşim Türleri

Bir molekülün herhangi bir frekansta; titreşim hareketinin belirlenmesine "işaretleme" adı verilir. Titreşim hareketinin belirlenmesi çok basit olabileceği gibi, çok karmaşık da olabilir. Karmaşık olan titreşim hareketleri, temel titreşimlere ayrılarak incelenebilir [12]. Bir molekülün herhangi bir titreşim hareketi esnasında yapabileceği temel titreşim hareketleri Şekil 2.3.i'te verilmiştir. Bir molekülün yapabileceği temel titreşim hareketleri şunlardır:

Gerilme Titreşimi (Stretching): Bağın eksen doğrultusunda uzaması veya kısalması hareketidir. Yer değiştirme vektörleri, bağ uzunluğundaki değişmeyi verir. Molekülün bütün bağlarının periyodik olarak uzaması veya kısalması "simetrik gerilme titreşimi"dir. Asimetrik gerilme titreşiminde ise bağlardan biri uzarken diğeri kısalır. Asimetrik gerilme titreşiminin enerjisi, genel olarak simetrik gerilme titreşimin enerjisinden büyüktür. Bağ gerilme titreşimleri ν_s, ν_{as} ile gösterilir.

Açı bükülme titreşimleri (Bending): İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişmesi hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Atomların hareketi ile bir düzlemin (bir simetri düzlemi) yok edilmesi hareketi olarak tanımlanır ve δ ile gösterilir.

Açı bükülme titreşiminin özel şekilleri ise şunlardır:

Makaslama (Scissoring): İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve zıt yöndedir. Bu titreşim hareketi δ_s ile gösterilir.

Sallanma (Rocking): Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. Bu açı bükülme türünde bağ uzunluğu ve açının değeri değişmez. Bu titreşim hareketi ρ_r ile gösterilir.

Dalgalanma (Wagging): Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge konumunda bir düzlem içinde bulunurken, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir. Bu titreşim hareketi w ile gösterilir.

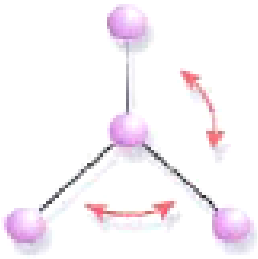
Kıvırma (Twisting): Lineer ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Yer değiştirme vektörleri, bağ doğrultusuna diktir. Burada bağın deformasyonu söz konusu değildir. Bu titreşim hareketi t ile gösterilir.

Burulma (Torsion): İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açıyı deforme ederek, periyodik olarak değişimi hareketidir. Bu titreşim hareketi τ ile gösterilir.

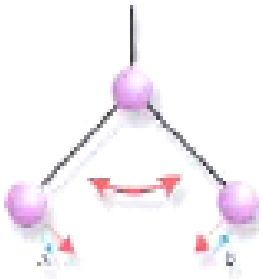
Düzlem dışı açı bükülmesi (out of plane bending): Atomların hareketi ile bir düzlemin yok edilmesi hareketidir. Genelde kapalı halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçiminden dolayı, "şemsiye titreşimi" olarak bilinir. Bu titreşim hareketi γ ile gösterilir.

Simetrik Gerilme (ν_s)

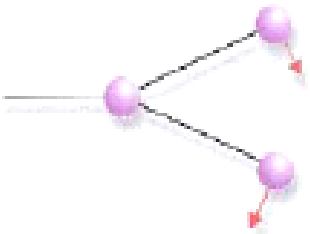
Asimetrik Gerilme (ν_{as})



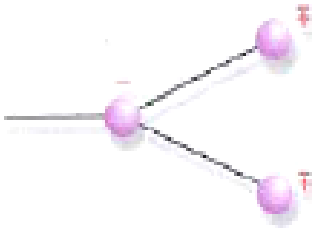
Açı Bükülmesi (δ)



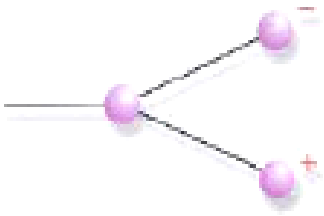
Makaslama (δ_s)



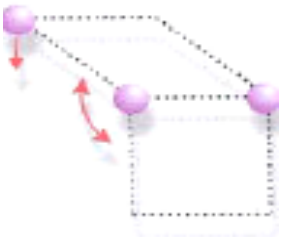
Sallanma (ρ_r)



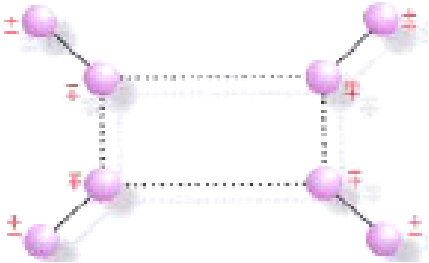
Dalgalanma (w)



Kıvırma (t)



Burulma (τ)



Düzlem dışı açı bükülme (γ)

Şekil 2.3. Moleküler titreşim türleri

BİLGİSAYAR HESAPLAMALI MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİSİ

Bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopi, moleküler yapıyı, kimyasal reaksiyonları ve spektroskopik büyüklükleri hesaplar. Bu hesaplamalarda kullanılan yöntemler Moleküler Mekanik Metotlar ve Elektronik Yapı Teorisi Metotları olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Her iki yöntem de benzer hesaplamalar yapar. Bu hesaplamalar, moleküler yapının enerjisinin hesaplanması, geometrik optimizasyon ve titreşim frekanslarının hesaplanması olarak tanımlanabilir.

3.1. Moleküler Mekanik Metotlar

Moleküler mekanik hesaplamalar, moleküler sistemdeki elektronları açık bir şekilde göz önüne almaz. Bir molekül, yaylarla birbirine bağlanmış kütlelerden oluşan bir sisteme benzer tarzda, harmonik kuvvetlerle etkileşen kütleler topluluğu olarak ele alınır. Burada kütleler, elektronların, etrafında küresel olarak dağıldığı atom çekirdeklerini; yaylar ise atomlar arası kimyasal bağları temsil eder.

Atomlar arası etkileşmeler iki kısma ayrılır [13];

1. Kimyasal bağlarla bağlanmış atomlar arası etkileşmeler

a. Gerilme
b. Açı bükülme
c. Burulma
d. Düzlem dışı açı bükülme

2. Kimyasal bağlarla birbirine bağlanmamış atomlar arası etkileşmeler

a. Van der Waals etkileşmeleri
b. Elektrostatik etkileşmeler

Gerilme etkileşimleri,

$$E_{Gerilme} = \frac{1}{2} k(r - r_o)^2 \quad \textbf{(3.1)}$$

şeklinde verilmektedir. Burada; k: kuvvet sabiti, r_o: denge durumundaki bağ uzunluğu ve r: gerçek bağ uzunluğudur.

Açı bükülme etkileşimleri,

$$E_{Bükülme} = \frac{1}{2} k_o(\theta - \theta_o)^2 \quad \textbf{(3.2)}$$

şeklinde verilmektedir. Burada; k_0: açı bükülme kuvvet sabiti, θ_0: denge durumundaki açı değeri, θ: açının gerçek değeridir.

Burulma etkileşimleri,

$$E_{Burulma} = \frac{1}{2} k_\eta(1 + \cos(n\eta - \eta_0)) \quad \textbf{(3.3)}$$

şeklinde verilmektedir. k_η: kuvvet sabit, η: burulma açısı, η_0: denge burulma açısı ve n: periyodikliği ifade eder.

Van der Walls etkileşimleri,

$$E_{vdw} = \sum \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^{6}} \quad \textbf{(3.4)}$$

şeklinde verilmektedir. Burada; A_{ij}: itici terim, B_{ij}: çekici terim ve r_{ij}: i. ve j. atomlar arasındaki uzaklıktır.

Elektrostatik etkileşme,

$$E_{Elek.} = \frac{1}{\varepsilon}\frac{Q_1 Q_2}{r} \quad \textbf{(3.5)}$$

şeklinde verilmektedir. Burada; ϵ: dielektrik sabit, Q_1 ve Q_2 etkileşen atomların yükleri ve r: atomlar arasındaki uzaklıktır.

Moleküldeki bağlar ve açılar birbirine bağımlıdır. Bundan dolayı oluşan bir gerilme, bükülme veya burulma hareketi komşu bağları ve bağ açılarını etkiler. Bu tür çiftleşme ile oluşan etkileşimlerin enerjisi, genelde saf etkileşimlere göre daha küçüktür. Bu tür çiftleşme ile oluşan etkileşmeler; burulma-bükülme, gerilme-bükülme gibi etkileşimler örnek olarak verilebilir.

Atomlar arası etkileşimlerin her biri potansiyel enerji ile tanımlanır. Molekülün toplam potansiyel enerjisi, bu etkileşimlere karşılık gelen potansiyel enerjilerin toplamıdır.

$$E_{TOP.} = E_{GER.} + E_{BÜK.} + E_{BUR.} + E_{V.D.WAALS} + E_{ELEK.} \quad \textbf{(3.6)}$$

3.2. Elektronik Yapı Metotları

Elektronik yapı metotları, klâsik fizik yasaları yerine kuantum mekaniksel yasaları kullanır. Kuantum mekaniksel olarak bir molekülün enerjisi ve diğer büyüklükleri,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \textbf{(3.7)}$$

Schrödinger denklemi ile belirlenir. Bu denklem ile sadece hidrojen atomunun belirli durumlarının tam çözümü mümkündür. Bu nedenle çok atomlu sistemler için farklı yaklaşım metotları kullanılması gerekir. Bu yaklaşımlardan biri elektronik yapı

metotlarıdır. Bu metotlar değişik yaklaşık matematiksel metotlar ile karakterize edilir ve yarı deneysel metotlar ve ab initio metotlar olmak üzere ikiye ayrılır.

3.2.1. Yarı Deneysel Metotlar

Yarı deneysel metotlar kullanılarak yapılan hesaplamalarda molekül için oldukça fazla deneysel veri kullanmaya ihtiyaç vardır. MINDO, AM1 ve PM3 hesaplama metotları yarı deneysel metotlardır.

3.2.2. Ab İnitio Metotları

Ab initio metotları, moleküler mekanik ve yarı deneysel metotların tersine hesaplamalar için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fizik sabitlerini kullanır. Deneysel değerlere ihtiyaç duymaz [14].

1969 yılında Pulay tarafından klâsik çalışmalar başlatılmıştır [15]. Bu çalışmalar moleküllerin kuvvet alanlarının ve titreşim spektrumlarının kuantum mekaniksel ab initio yöntemler ile hesaplanmasına dayanır. Bu çalışmalar "kuvvet" veya "gradyent" metotları kullanılarak çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi ve iyi sonuç veren bir yaklaşımdır. Pulay'ın bu konuya getirdiği temel katkı, enerjinin nükleer koordinatlarına göre birinci türevinin (potansiyelin gradyenti) ab initio metotlarda analitik olarak elde edilebileceğini göstermiş olmasıdır. Bu yöntem Hartree-Fock metodu için de geliştirilmiştir. 1970 yılından sonra birinci ve ikinci analitik türevleri kullanılarak ab initio metotları ile spektroskopik büyüklükler hesaplanmıştır. Spektroskopik büyüklükler Hartree-Fock (HF), Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT), Möller-Plesset teorisi (MP2) gibi yöntemler kullanılarak hesaplanır [16,17]. Bu yöntem, birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon yapar. İkinci türevler ise, kuvvet sabitlerini hesaplar. Bu hesaplar kullanılarak titreşim frekansları bulunur. İnfrared ve Raman şiddetlerini bulmak için dipol momentlerin türevlerinden yararlanılır. Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler kullanılarak yapılan hesaplamalar GAUSSIAN, GAMES, HONDO, Q-CHEM gibi paket programları ile yapılmaktadır.

Bu programların tamamı değişik mertebeden analitik türevler kullanmaktadır. Çizelge 3.1.'de enerjinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabileceği verilmektedir.

$$\textbf{Özellik} \approx \frac{\partial E^{n_F+n_B+n_I+n_R}}{\partial F^{n_F}\partial B^{n_B}\partial I^{n_I}\partial R^{n_R}} \qquad \textbf{(3.8)}$$

Çizelge 3.1. Enerji türevlerinden hesaplanabilen fiziksel büyüklükler

n_F	n_B	n_I	n_R	Özellik
0	0	0	0	Enerji
1	0	0	0	Elektrik Dipol Moment
0	1	0	0	Manyetik Dipol Moment
0	0	0	1	Enerjinin Gradyenti
2	0	0	0	Elektrik Polarizebilite
0	0	0	2	Harmonik titreşim frekansları
1	0	0	1	İnfrared soğurganlık yoğunluğu
3	0	0	0	Birinci elektrik hiperpolarizebilite
0	0	0	3	Titreşim frekanslarına anharmonik düzeltme
2	0	0	1	Raman yoğunluğu
1	0	0	2	Üst ton ve Kombinasyon bandlarının infrared yoğunlukları
4	0	0	0	İkinci elektrik hiperpolarizebilite
2	0	0	2	Üst ton ve Kombinasyon bandlarının Raman yoğunlukları

Burada; E: Toplam enerji, F: Dış Elektrik Alan, B: Dış Manyetik Alan, I: Nükleer Manyetik Moment, R: Atomik koordinatlara karşılık gelir.

3.3. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

Moleküllerin hareketi, kuantum mekaniksel olarak incelendiğinde, çekirdeğin hareketi ve elektronların hareketi olmak üzere iki kısma ayrılır. Çekirdeğin kütlesinin, elektronun kütlesinden çok büyük olması nedeniyle bu iki hareket ayrı ayrı düşünülerek bu ayrım yapılabilir. Bu yaklaşıma *Born-Oppenheimer* yaklaşımı denir [18]. Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak kapalı formda,

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \qquad \textbf{(3.9)}$$

şeklinde yazılabilir. Burada; E^T elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, E^V çekirdek-elektron çekimi ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisi, E^J elektron-elektron itme terimi (elektron yoğunluğunun Coulumb öz-etkileşim olarak da tanımlanır), $E^{XC}=E^X+E^C$ ise değiş-tokuş enerjisi (E^X) ve korelasyon enerjisi (E^C) terimlerine karşılık gelir. Bu durum elektron-elektron etkileşmelerinin geri kalan kısmını kapsar. Değiş-Tokuş enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir. Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun anti simetrikliğinden dolayı ortaya çıkar. Korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Bu enerjilerin büyüklükleri hakkında bir fikir edinmek için Neon atomunun enerjilerini örnek olarak verelim. Neon atomunun hesaplanmış enerjileri: E_e= -129,4 E^T=129 E^V= -312 E^J=66 E^C= -0,4 E^X= -12 atomik birim hartree'dir (1 hartree H=27,192 eV dur) [14].

Hartree-Fock (HF) modelinde enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu Ψ'ye bağımlıdır. Bunun yanı sıra bu modelde korelasyon enerjileri dikkate alınmaz.

Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) enerji ifadesi elektron yoğunluğu ρ'ya bağlıdır. Yoğunluk fonksiyon teorisinde kullanılan üç temel kavramın tanımı aşağıda verilmiştir.

Elektron yoğunluğu (ρ(r)): Herhangi bir noktadaki elektronun yoğunluğunu tanımlar.

Homojen elektron gaz modeli: Bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış n tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealize edilmiş bir modeldir. DFT modellerinde enerji ifadeleri, elektron dağılımının V hacimli bir küp içerisinde olduğu ve elektron yoğunluğunun ρ=n/V ile verildiği sistemde n, V→∞ olduğu varsayımı yapılır. Burada ρ sabit kabul edilmiştir.

Fonksiyonel: Fonksiyonel kavramı, DTF'de sıkça kullanılmaktadır. Fonksiyonel; Bağımsız x değişkenine bağımlı değişkene fonksiyon denir ve f(x) ile gösterilir [14, 20]. Bir F fonksiyonu f(x)'e bağımlı ise bu bağımlılığa fonksiyonel denilir ve F[f] ile gösterilir.

3.3.1. Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi değiş-tokuş enerjisi için iyi sonuç vermediği gibi korelasyon enerjilerini de hesaplayamaz; fakat kinetik enerji ifadesi için uygun bir ifade verebilir. DFT modelleri ise, değiş tokuş ve korelasyon enerjilerinde daha iyi sonuç verir; fakat kinetik enerji ifadesi için iyi sonuç veremez. Bu nedenle tam enerji ifadelerinin hesabı için saf HF veya saf DFT modelleri yerine, bu modellerin her ikisinin de enerji ifadelerinin toplam elektronik enerji ifadesinde kullanıldığı karma (melez, hibrit) modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi çoğu büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır [22-27].

3.3.2. B3LYP karma yoğunluk fonksiyon teorisi

Bir karma model yukarda sözü edilen enerji ifadelerini birleştirerek yeni bir enerji ifadesi elde edebilir.

Becke, değiş tokuş fonksiyonu ve korelasyon enerjisi E_{XC} için aşağıdaki karma modeli önermiştir.

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF}E_{HF}^{X} + c_{DFT}E_{DFT}^{X} \quad \textbf{(3.10)}$$

Burada c_{HF} ve c_{DFT}'ler sabitlerdir. Bu karma modeller arasında en iyi sonuç verenler BLYP ve B3LYP karma yoğunluk fonksiyonlarıdır. B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi;

$$E_{B3LYP} = E^{T} + E^{V} + E^{J} + E_{B3LYP}^{XC} \quad \textbf{(3.11)}$$

olarak elde edilmiştir [28].

Bu modeller incelendiğinde, değiş-tokuş ve korelasyon enerjileri için ilgili ifadelerin iyi sonuçlar vermesine rağmen tam sonuçlar vermediği görülebilir. Bu enerjiler ile ilgili olarak DFT modelinde atomik ve moleküler sistemler için daha iyi sonuç verecek fonksiyon çalışmaları literatürde yoğun olarak devam etmektedir [14, 19, 21, 45, 46]

3.4. SQM Metodu

Pulay'ın kuvvet veya gradyent metodu [15]; çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının ab initio modeller ile hesabında en önemli gelişme olarak bilinir. Bu metotda enerjinin koordinata göre birinci türevinin sıfır olduğu durumda molekülün denge durum geometrisi bulunur. Hartree-Fock modeli için birinci analitik türev Pulay tarafından formüle edilmiştir. Enerjinin koordinata göre ikinci türevi ise kuvvet sabitini verir. Kuvvet sabitinden ise, molekülün titreşim frekansları hesaplanabilir. Çok atomlu moleküllerin kuvvet sabitlerinin ilk sistematik hesaplamaları 1970'li yıllarda yapılmıştır. Özellikle HF modeli ile yapılan hesaplamalar, hesap edilen kuvvet sabitleri ve frekanslarla ilgili olarak sistematik ama %10-15 hatalı sonuçlar vermiştir [34].

Hesaplanan kuvvet sabitlerindeki bu hata miktarı, sonuçta titreşim frekanslarını da etkilemektedir. Ölçülen frekans değerleri ile hesaplanan frekans değerleri arasındaki farkı gidermek amacı ile ölçekleme metodu geliştirilmiştir. Bu alandaki ilk ciddi çalışmalar; etilen ve asetilenin kuvvet alanı çalışmalarında Pulay ve Meyer tarafından 1974'te kullanılan basit ölçeklemelerdir [31]. Bu kuvvet sabitlerinin gerçeğinden büyük hesaplanması sistematik olduğu için hesaplanan değerler sabit ölçekleme faktörleri ile çarpılarak gerilmelerde %10, bükülmelerde %20 azaltılmış hale getirilmiştir. Benzer çalışmalar, aynı dönemlerde farklı gruplarca yapılmıştır [32, 33].

Sistematik bir şekilde model olarak ölçekleme, Pulay tarafından geliştirilmiş ve kullanılmıştır [34]. Pulay HF/4-21 G ve HF/4-21 G* için ölçeklemeyi sistematik hale getirmişler ve bu model HF/4-21 G ve HF/4-21 G* tabanlı SQM modeli olarak adlandırılmıştır.

DFT/B3LYP 6-31 G* modeli için SQM metodu P. Pulay ve G. Rauhut tarafından 1995 yılında geliştirilmiştir [35]. 20 tane basit organik molekül (C, H, N, O...içeren) için geometrik optimizasyon DFT/B3LYP 6-31 G* metodu kullanılarak optimize edilmiş ve hesaplanan geometride bu moleküllere ait 347 tane temel titreşim frekansı yine DFT/B3LYP 6-31 G* kullanılarak hesaplanmış ve deneysel değerlerle karşılaştırılarak ölçekleme faktörleri belirlenmiştir.

Genellikle DFT/B3LYP 6-31G* düzeyindeki bir teori ile yapılan hesaplamada frekanslar deneysel değerlerden ortalama %5 daha büyük hesaplanmaktadır. Parmak izi bölgesinde modelin verdiği frekans değerlerinin deneysel değerlerden farkının RMS değeri ≈ 74 cm^{-1} SQM uygulandıktan sonra ise ≈ 13 cm^{-1} kadardır. Bu sonucun temel nedenleri; anharmoniklik, modelin eksikliği, molekül geometrisinde yapılmış hata miktarı olarak sıralanabilmektedir [35].

Bu hesaplamalarda takip edilen yol işlem sırasına göre aşağıda verilmiştir:

1. İncelenecek molekülün yaklaşık geometrisinin veri olarak girilmesi.

2.Geometri optimizasyonun yapılması: Önce hesaplama metodu ve kullanılacak temel set seçilir. Geometrik optimizasyon, seçilen model çerçevesinde enerjinin birinci analitik türevinden hesaplanır. Enerjinin birinci analitik türevi gradyent vektörü g'yi verir. g'nin sıfır olması moleküler sistemin dengede olması demektir. Bu durumda molekülün yapısı hesaplanır.

3. Molekülün titreşim frekansının hesaplanması: Geometrik optimizasyon ile elde edilen geometri veri olarak girilir ve hesaplama modeli seçilir. Seçilen modelde enerjinin ikinci analitik türevi hesaplanır. İkinci türev bize kuvvet sabitlerini verir. Kuvvet sabitlerinden de titreşim frekansları, harmonik yaklaşımda, hesaplanır.

4. Titreşim frekansları uygun ölçekleme faktörleri kullanılarak ölçeklenir.

MATERYAL METOT

Bu tez çalışmasında KBr pelet tekniği kullanılarak yapılan 4000–400 cm^{-1} IFS 66V spektrofotometresinde 4000–400 cm^{-1} aralığında kaydedilen molekülün FT-IR spektrumu şekil 5.3' de gösterilmiştir. 4M2PI'nin FT-Raman spektrumu Nd 1064 nm satırı kullanılarak kaydedildi. FT-Raman modülüyle donatılan Termo Elektron Bileşimi Nexus spektrofotometresi modelinde 670 50-3500 cm^{-1} lik alanda YAG lazer dalgaboyu olarak şekil 9.4' de gösterilmiştir. ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları kloroform çözümlerde alınmıştır. Bütün sinyaller BRUKER DPX-400 FT-NMR Spektrometresi üzerindeki TSM'ye göredir. Tüm NMR spektrumları oda sıcaklığında ölçülmüştür.

Gauss 09 [49] kuantum kimyasal yazılımı tüm hesaplamalarda kullanılmıştır. Optimize edilmiş yapısal parametreler ve 4M2PI molekülünün titreşim dalgasayıları B3LYP kullanılarak ana set olarak 6-311G++(d,p) fonksiyonu ile hesaplanmıştır. Titreşim modları SQM programı kullanılarak TED analiz temelinde ayrılmıştır. Başlık moleküllerinin normal koordinat analizi önemli rol oynayan molekül hareketlerinin tam açıklamasını elde etmek için yapılmıştır. Hesaplanan harmonik titreşim dalgasayıları seviyesi 0.967 faktör (1800 cm^{-1} altındaki dalga sayısı için) ve 0.955 faktör (1800 cm^{-1}üzerinde olanlar için) ana set eksiklikleri, elektron ihmali ve titreşim uyumsuzluğu tarafından kaynaklanan sistematik hataları açıklayan teori seviyesi B3LYP/6-311++G(d,p) için eşit olarak azaltılmıştır.[51-53]

4M2PI molekülünün T_2 bağ eşiz formunun ^{1}H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma hesaplamaları ana set 6-311G++(d,p) ile birlikte fonksiyonel B3LYP kullanılarak yapılmıştır. GIAO (Atomik Orbital Kapsamında Gauge) izotropik nükleer manyetik koruyucu tensörleri hesaplamak için kullanılan en yaygın yaklaşımlardan biridir [50,54] Aynı temel küme boyutu için GIAO yöntemi diğer yaklaşımlarla hesaplanan yöntemlerden daha kesin bir sonuç vermektedir.[55,56] NMR spektrum hesaplamaları Gaussian 09 paket programı ile gerçekleştirilmiştir. Kaydedilen hesaplamalar IEF-PCM modeli kullanılarak kloform çözelitisi içinde yapıldı. Bunun

yanında kloform çözeltisi içinde görülen deneysel kimyasal kaymanın gaz evresindeki uyumuda gözlendi.

4.1. Raman Şiddet Tahminleri

Bilinmelidir ki Gaussian 09 paketi Raman aktivitelerini ölçebilir kapasiteye sahiptir. Raman yoğunluğu Raint programı [57] kullanılarak ifade bakımından Raman şiddetine dönüştürüldü.

$$I_i = 10^{-12} \times (\nu_0 - \nu_i)^4 \times \frac{1}{\nu_i} \times R_{A_i} \qquad \textbf{(4.1)}$$

Ii, Raman yoğunluğu RA_i, Raman saçılma faaliyeti, ν_i, normal modların dalga numarasıdır ve ν_0 ise uyarı lazerinin dalga sayısını ifade eder. [58]

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. 4M2PI Molekülü

İmidazol halkası üzerinde iki azot ve üç karbon atomunun bulunan beşli halkadır. Bu halka üzerinde azot atomları karşılıklı olarak bulunurlar. İmidazol halkası üzerinde, birçok biyolojik aktivitenin oluşumuna izin veren bir mekanizmaya sahiptir. [62, 65]

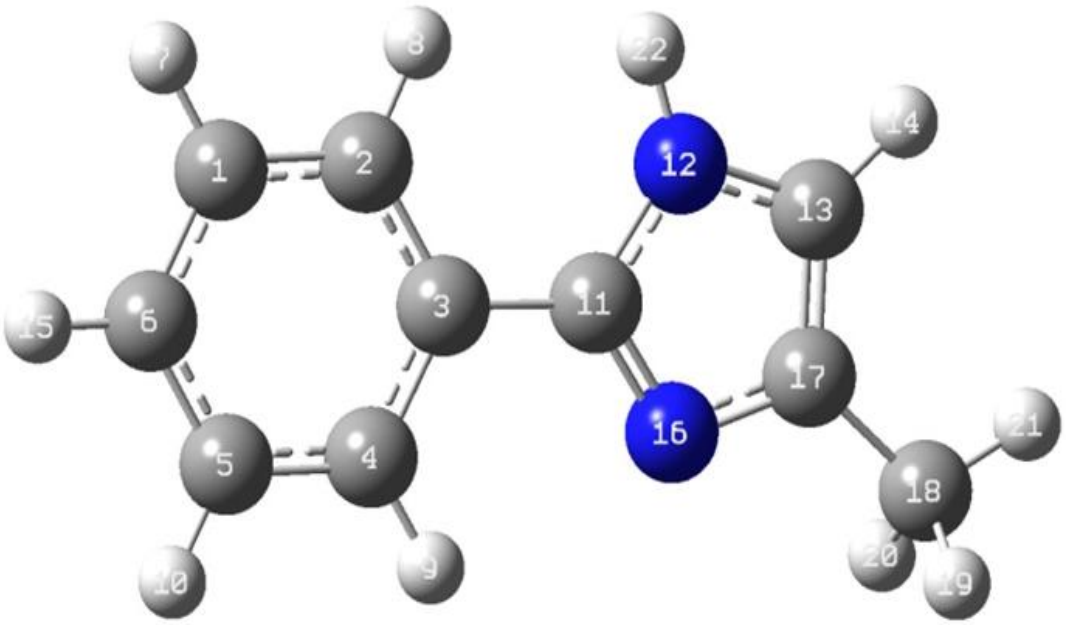
İmidazol ailesinin en küçük üyesi bu beşli halkadır. Kristal halde sarı renkli halde bulunur. Alkol ve suda kullanılır. İmidazol $89^{\circ}C$,'de kaynar $256^{\circ}C$'de buharlaşır. Genellikle suda çözünür; fakat chloroform, problene, glycol, ve polyethoxylated castor yağlarında daha iyi çözünür. İmidazol halkasının (amino asitlerin temelidir.) ve histamin bulunur. Azotlardan bir tanesi hafif asidik, diğeri ise baziktir. İmidazol ve türevleri yaygın olarak corrosion inhibitörü, fotografik kimyasal boyalar, zirai kimyasallar ve farmokoljik organik bileşiklerin sentezinde araform kimyası olarak kullanılır.[66] Bazı imidazol bileşikleri ergo sterollerin biyosentezinde ve mantarlarda hücre duvarlarında gerekli bir bileşiktir. Ayrıca bunlar antibakteriyel, antifungal ve antiprotozoal aktiviteye sahiptirler. Fenil imidazol moleküler yapıları biyolojik aktif moleküllerin fonksiyonel yapılarında öncelikle rol oynar. Bazı fenil imidazollarıda yüzeysel ya da sistemik enfoksiyonlara karşı antifungal ajan olarakta kullanılır.

Organik lüminesan malzemeler organik ışık yayan diyotlarlarda [71], seramikte [70], floresan biyolojik etiketlerde [72], fotovoltaik gözcük [73] ve optik sensörlerlerdeki potansiyel uygulamaları nedeniyle son zamanlarda çok fazla dikkat çekmektedir.[74] Büyük sayıda organik lüminesan materyal sentezlenerek incelenmiştir, örneğin, son zamanlarda daha iyi mavi ışık yayan malzemeler, kuantum verimi yaklaşık 1.7 olan pyrazoloquinoline kromoforlar temin edildi [75,76]. Ancak, organik ışık yayan malzemelerin hala istikrar sorunları mevcut ve yapısı ve floresan verimliliği arasındaki ilişki bu alanda en zorlu sorun olarak varlığını sürdürmektedir.

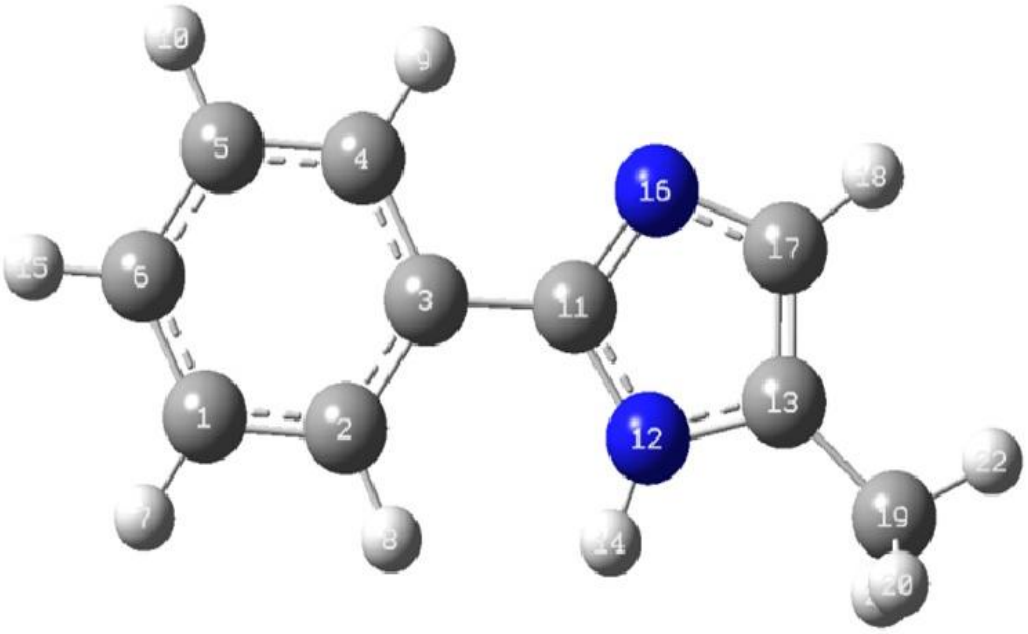
4M2PI molekülünün titreşim modlarıyla ilgili detaylı bir teorik hesaplama ya da deneysel bir çalışma yapılmamıştır. 4M2PI molekülünün geometrik yapısına ait bir literatür çalışması olmadığı için benzer moleküler yapılar incelenerek olası durumlar araştırıldı.

5.1.1. Tautomerik Analizi

4M2PI molekülüne ait olası tautomerik analiz formları B3LYP/6-311++G(d,p) baz setinde optimize edilerek hesaplanmıştır. İmidazol halkasının azot atomları arasındaki olası proton transferlerini gösteren iki sabit tautomerik form şekil 5.1'de verilmiştir. 4M2PI molekülünün farklı tautomerik formlarının toplam enerjileri ve göreli enerjileri şekil 5.2'te sunulmuştur. Bu molekülün tautomerik denge yapısını araştırmaları; 3 kJ mol^{-1} için AM1 ve PM3 hesaplamaları Ogretir ve Yarligan gore T_2'nin , T_1' den daha sabit ve kararlı olduğu belirlenmiştir. [77] Maye and Venanzi 4-PI'nın tautomerik formlarının hem T_1 hem de T_2 enerjilerini ve rostasyonel sınırını hesaplamıştır.[78] Enerjideki farklılığın T_2'ye karşılık T_1'in 7.5 kJ mol^{-1} olduğunu bildirmişlerdir. Mevcut çalışmada T_2 tautomerinin en düşük enerjide ve en sabit ve kararlı formda olduğu anlaşılmıştır. T_1 ve T_2 arasındaki enerji farkı (teori seviyesinde B3LYP/6-311G++(d,p))6.70 kJ/moldür. Bu durum 4M2PI molekülünün gaz evresinde sabit ve kararlı tautomerik olduğu gösterilmiştir. 4M2PI molekülünün tautomerik denge yapıları Güllüoğlu ve arkadaşları tarafından incelenmiştir.[79] Teori seviyesi B3LYP/6-311G(d,p)için 5.27 kJ/mol de T_2'nin T_1 'den daha sabit ve kararlı olduğu belirlenmiştir. Bu yüzden son olarak T_2 tautomerik formu, 4M2PI molekülünün titreşim, NMR spektrumu gibi konularda ileriki hesaplamalarda kullanılmıştır.



Tautomer 2 'nin optimize edilmiş enerjisi = -496.73153114 au
Optimize edilmiş göreli enerji = 0.00 kj (mol)



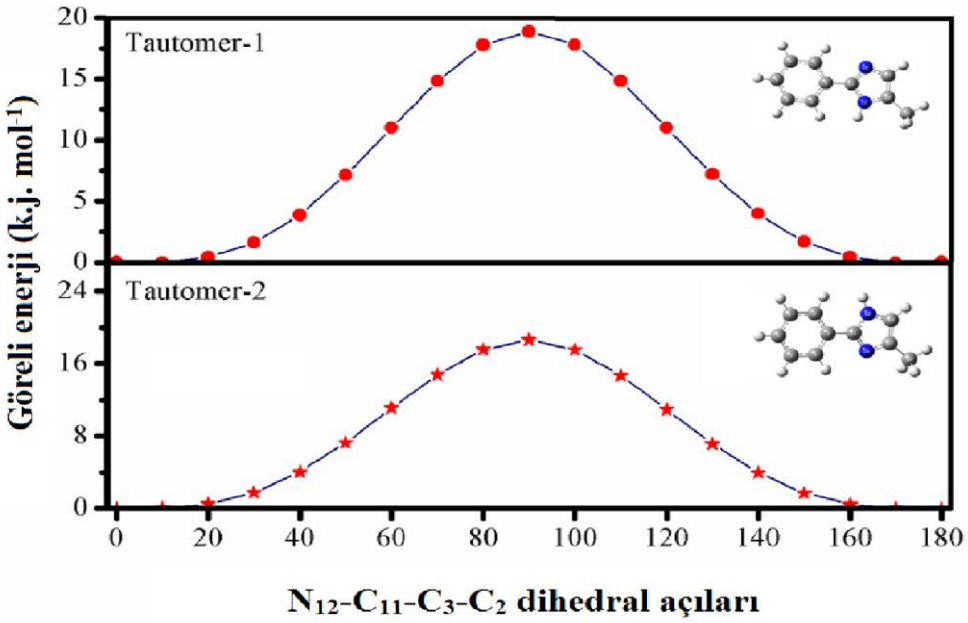
Tautomer 1 'in optimize edilmiş enerjisi = - 496.73079735 au

Optimize edilmiş göreli enerji = 6.50 kj (mol)

Şekil 5.1. 4M2PI molekülünün tautomerleri

5.1.2. Konformasyonel Analiz

4M2PI'molekülünün bütün olası konformasyonlarını ortaya çıkarmak için N_{16}-C_{11}-C_3-C_4 dihedral açısında potansiyel enerji yüzey tarama (PES) yapılmıştır. Tarama dihedral bağ açısı üzerinde 180° lik bir rotasyon için her 10° lik burulma açısını değiştirerek bütün potansiyel geometrik parametreleri minimize ederek gerçekleştirilmiştir. Dihedral açısının bir fonksiyonu olarak potansiyel enerji yüzeyinin şekli Şekil 5.2'te belirtilmiştir. Şekil 5.2'te belirtildiği gibi T_1 tautomerik formu düzlemseldir, (N-C-C-C dihedral açı 0°için) T_2 tautomerik formu ise burkulmuştur. (N-C-C-C dihedral açı 30° için).



Şekil 5.2 T_1 ve T_2 formları için dihedral açı – göreli enerji değişimi

5.1.3. 4M2PI Molekülünün Frekanslarının İşaretlenmesi

4M2PI molekülü 22 atoma sahip ve $3N-6=3.(22)-6=60$ titreşim modu varıdır. 4M2PI molekülünün tüm titreşim frekanslarının işaretlenmesi Paralel Quantum Solution (PQS-SQM) paket programı ve Gauss-view programının animasyon seçeneği kullanılarak yapılmıştır. Molekül C_1 simetri grubuna sahip olduğu için molekülün tüm piklerinde hem IR aktif hemde Raman aktiftir. Deneysel FT-IR ve FT-Raman spektrumları şekil 5.3 ve şekil 5.4'de gösterilmiştir. çizelge 5.1 'de IR ve Raman şiddetleri, ölçeklenmiş dalga sayıları ve TED sonuçları ile birlikte verilmiştir.

Çizelge 5.1. 4M2PI molekülünün titreşim frekansları

Mod No	Frek.	I^b_{IR}	I^c_{Raman}	Deneysel IR	Deneysel Raman	TED (%)
ν_1	2	7.659	58.76			$T_{CCCN}(68)+T_{CCCC}(25)$ F-I
ν_2	90	0.231	2.500		90	$T_{CCCC}(22)$P+$T_{NCCH}(10)$F+$T_{NCCC}(14)$F I
ν_3	122	0.309	0.820		124	$T_{CCCH}(13)+T_{NCCH}(67)$ I-M
ν_4	125	4.679	1.746			$\delta_{CCC}(38)$ P+ $\delta_{NCC}(45)$ I
ν_5	199	0.025	0.598			$T_{CCCC}(25)+T_{CCNC}(20)$ I-M
ν_6	284	1.088	5.162			$\delta_{CCC}(39)+\delta_{CCN}(24)$ I-M
ν_7	302	0.054	6.051		293	$T_{CNCC}(32)+T_{NCCC}(17)$ I
ν_8	338	0.806	1.425		336	$\delta_{CCC}(24)$P+$\delta_{NCC}(11)$I
ν_9	392	1.340	0.049		405	$T_{CCCC}(63)+T_{CCCH}(35)$F
ν_{10}	458	8.251	1.477	440		$T_{CNCC}(10)+T_{CCNH}(21)+\gamma_{NCH}(11)$ F-I
ν_{11}	466	36.21	0.707	456	462	$\delta_{CCC}(25)+\gamma_{CCN}(35)+T_{CCNH}(11)$
ν_{12}	502	73.23	0.452	492		$T_{CCCC}(16)+T_{CCCH}(18)$F+ $\gamma_{CNH}(13)$I
ν_{13}	612	0.262	3.123	605		$\delta_{CCC}(57)+\delta_{CCH}(18)$ F
ν_{14}	618	18.75	0.444			$T_{NCCN}(19)+\gamma_{NCH}(23)$ I
ν_{15}	633	8.455	1.294	641	640	$\nu_{C\text{-}CH3}(30)$I-M+$\delta_{CCC}(15)$ F

ν_{16}	677	95.56	0.028		671	γ_{CCH}(84) F
ν_{17}	692	21.05	0.002	690		γ_{CCH}(11)F+T_{CCCN}(15)+T_{CNCN}(25) I
ν_{18}	692	6.891	2.697	709	708	$\nu_{C\text{-}CH3}$(14)I-M+ν_{CC}(15)F-I+δ_{CCC}(15)F
ν_{19}	756	46.21	1.135	768	773	γ_{NCH}(10)+T_{CCCH}(51) I
ν_{20}	813	45.00	0.161	812	810	γ_{CCH}(48) F+γ_{NCC}(23) I
ν_{21}	816	0.096	0.006	829		γ_{CCH}(89) F
ν_{22}	889	5.030	0.012			γ_{CCH}(79) F
ν_{23}	933	14.45	10.29	914	917	ν_{NC}(10)+δ_{NCC}(11)+δ_{CNC}(30)+δ_{NCN}(14)I
ν_{24}	945	0.671	0.056		951	γ_{CCH}(79) F
ν_{25}	963	3.673	9.715			ν_{NC}(14) I +δ_{CCH}(49) M
ν_{26}	972	0.523	0.117	968	972	γ_{CCH}(90) F
ν_{27}	981	1.091	25.18			ν_{CC}(14)+δ_{NCC}(11)+δ_{CCH}(10) I
ν_{28}	1003	17.67	12.48		1000	ν_{CC}(11)+ν_{CN}(15)+δ_{CCC}(26) F-I
ν_{29}	1013	6.520	0.255	1022	1016	ν_{CC}(53)+δ_{CCH}(24) F
ν_{30}	1025	1.018	0.060		1040	δ_{CCH}(66)+T_{NCCH}(13)+T_{CCCH}(15) M
ν_{31}	1053	4.434	0.284			ν_{CC}(15)+δ_{CCH}(41)F+δ_{NCH}(10) I
ν_{32}	1068	18.05	2.487	1072	1075	ν_{NC}(30)+δ_{NCH}(20)+δ_{CCH}(13) I
ν_{33}	1143	0.250	2.324			δ_{CCH}(14)F+ δ_{CNH}(11)+ν_{CN}(31)I
ν_{34}	1149	7.722	26.12	1139	1158	ν_{CC}(15)+δ_{CCH}(77) F
ν_{35}	1164	0.135	8.109	1165	1169	ν_{CC}(19)+δ_{CCH}(74) F
ν_{36}	1197	54.48	26.57	1221		ν_{NC}(34)+δ_{NCH}(19)I
ν_{37}	1253	6.176	5.898	1243	1247	ν_{NC}(51)+ν_{CC}(16) I
ν_{38}	1277	2.772	0.910	1278	1284	ν_{CC}(61)+δ_{CCH}(15)F
ν_{39}	1309	3.004	1.183	1312	1315	ν_{CC}(27)+δ_{CCH}(59)F
ν_{40}	1345	13.39	0.648	1332	1336	ν_{CC}(14)F+ν_{NC}(33)+δ_{CNH}(12) I
ν_{41}	1371	2.561	3.080			δ_{CCH}(13)+δ_{HCH}(68) M
ν_{42}	1381	35.77	0.250		1381	ν_{NC}(44)+δ_{CNH}(13) I+δ_{CCH}(14)F
ν_{43}	1430	24.61	59.71	1410	1415	δ_{CCH}(13)+δ_{HCH}(58) M
ν_{44}	1433	13.53	1.827			ν_{CC}(20)+δ_{CCH}(48) F

ν_{45}	1441	34.48	27.48			$\delta_{HCH}(30)+\delta_{CCH}(22)+T_{CCCH}(11)$ M
ν_{46}	1459	9.422	20.93	1463	1455	$\delta_{CCH}(42)+\nu_{CC}(12)$F+$\nu_{NC}(13)$ I
ν_{47}	1494	52.51	100		1476	$\nu_{CC}(18)$F-I+$\nu_{CC}(15)+\nu_{NC}(14)$ I
ν_{48}	1557	47.11	3.383	1517	1522	$\nu_{CC}(47)+\nu_{CN}(10)$I
ν_{49}	1572	36.62	0.597	1578		$\nu_{CC}(52)+\delta_{CCH}(15)$F
ν_{50}	1591	19.22	77.28	1594	1598	$\nu_{CC}(70)+\delta_{CCH}(11)$F
ν_{51}	2877	100	11.55	2867	2860	ν_{CH3} (100) M Symm.
ν_{52}	2917	33.16	3.547	2921	2923	ν_{CH3} (100) M Asymm.
ν_{53}	2971	17.63	2.413		2977	ν_{CH3} (100) M Asymm.
ν_{54}	3011	25.57	0.706	3009	3011	$\nu_{CH}(97)$ F
ν_{55}	3023	0.243	2.251			$\nu_{CH}(99)$ F
ν_{56}	3033	41.96	2.349			$\nu_{CH}(97)$F
ν_{57}	3046	31.44	6.307			$\nu_{CH}(99)$ F
ν_{58}	3060	4.929	2.422	3068	3059	$\nu_{CH}(99)$ F
ν_{59}	3088	22.06	3.244	3107	3108	$\nu_{CH}(99)$ IMI
ν_{60}	3488	58.90	0.785			$\nu_{NH}(99)$

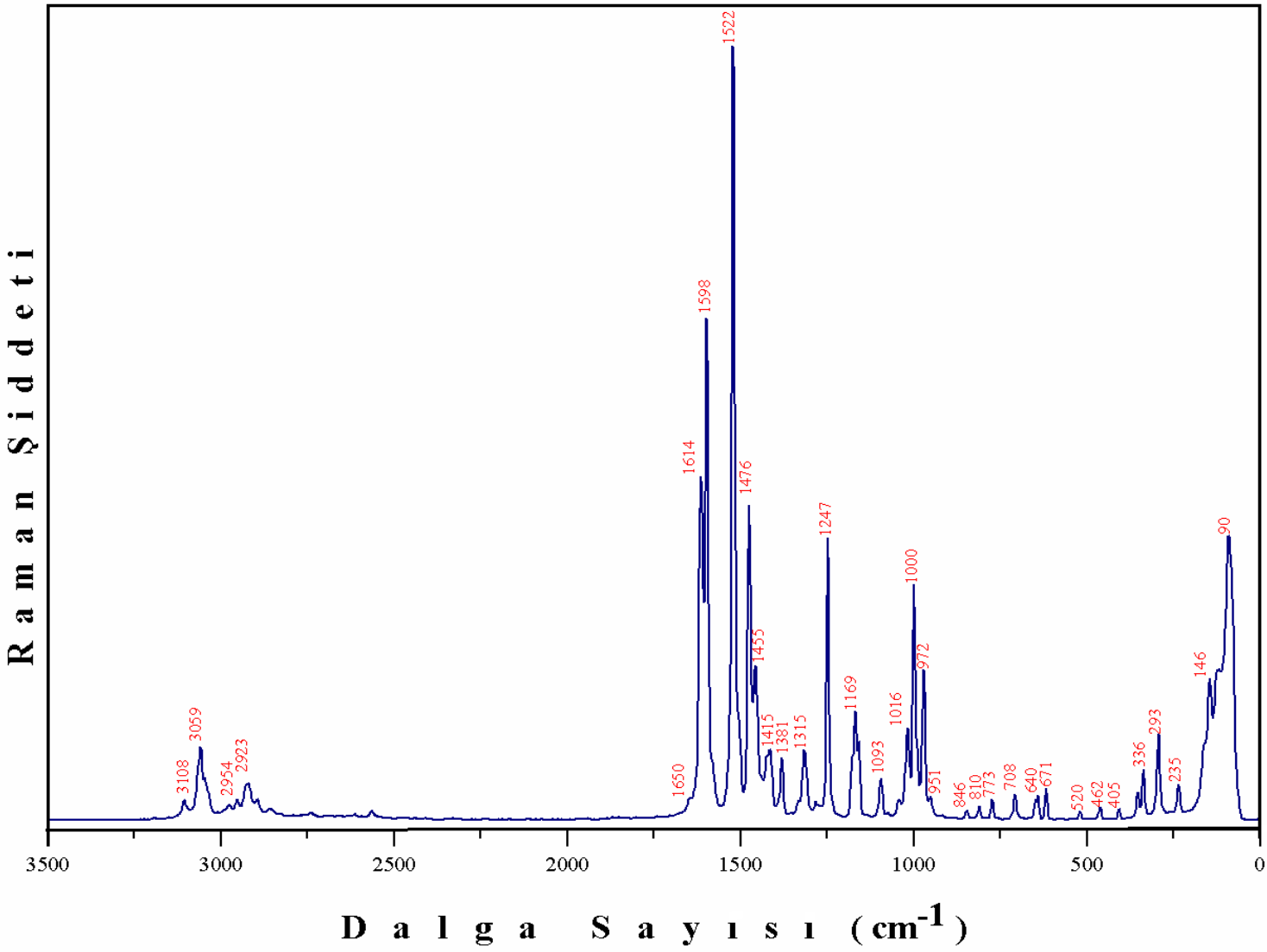
1800 cm^{-1} altındaki dalga sayıları için 0.967 katsayısı ile 1800 cm^{-1} üstündeki dalga sayıları için 0.955 katsayısı kullanılarak ölçeklenmiştir.

Hesaplamalar B3LYP/6-311++G(d,p) kullanarak yapıldı.

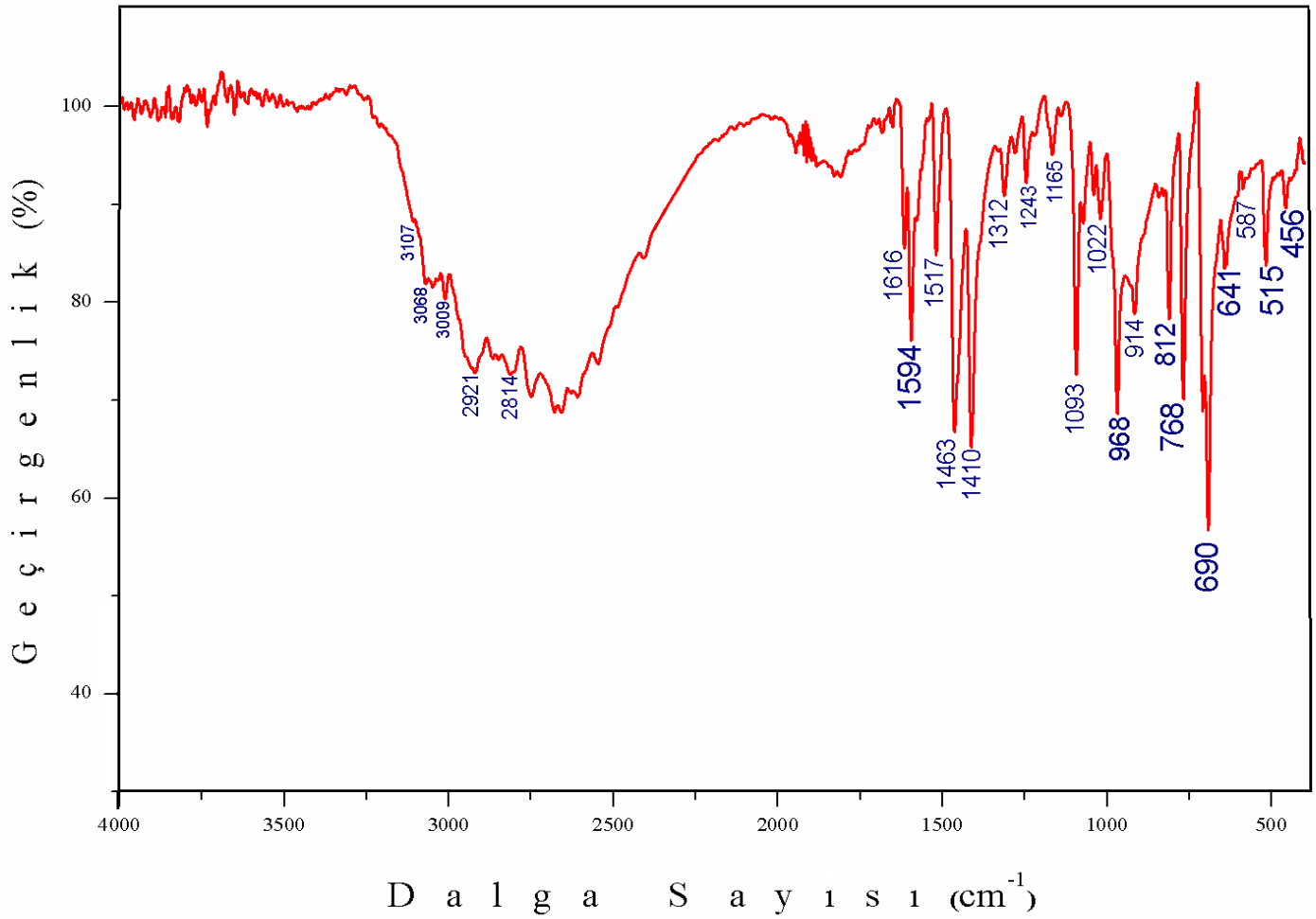
Göreli soğurma şiddetleri en yüksek değeri 100 eşitlenerek normalize edildi.

Göreli Raman şiddetleri Raint program kullanılarak hesaplandı ve en yüksek değeri 100 eşitlenerek normalize edildi.

Toplam enerji dağılımı B3LYP/6-311++G(d,p) kullanarak yapıldı ve %10'dan küçük TED değerleri tabloya alınmadı.



Şekil 5.3. 4M2PI molekülünün Raman spektrumu



Şekil 5.4. 4M2PI molekülünün Infrared spektrumu

Fenil Grup Titreşimleri

Fenil grup titreşimleri aromatik bileşiklerde C-H gerilme titreşimleri normal olarak 3100-3000 cm^{-1} bölgesinde gözlenir. [27] Sunulan çalışmada, 4M2PI molekülün FT-IR spektrumunda C-H gerilme titreşimleri 3009 ve 3068 cm^{-1} 'de gözlendi. Bu titreşimler FT-Raman spektrumunda ise sırasıyla 3011 ve 3059 cm^{-1}'de gözlendi. Bu pikler B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplama metoduyla 3011-3060 bölgesinde hesaplanmıştır.

Fenil grubunun düzlem içi ν_{C-H} bükülme titreşimi 1300-1000 cm^{-1} aralıklarında gözlenir. Bu grubun spektrumunda 2 tane dejenere (1178-1340) ve 2 tane dejenere olmayan (1152-1340) titreşimlerinin ν_{C-H} düzlem içi bükülme titreşim şeklinde gözlenir. [24] 4M2PI molekülünde 1139, 1165 ve 1312 cm^{-1} pikleri FT-IR spekturumunda düzlem içi ν_{C-H} bükülme titreşimi olarak işaretlendi. Bu pikler FT-Raman spektrumunda 1158-1169 ve 1315 cm^{-1}'de pik olarak gözlendi. Düzlem dışı ν_{C-H} bükülme titreşimleri genelikle 600-1000 cm^{-1} bölgesinde [28-31] ortaya çıkar. Fenil grubunda bu pikleri 985, 970, 850 ve 671 cm^{-1}'de gözlenir.[27] 4M2P molekülünü ν_{C-H} düzlem dışı bükülme titreşimleri şiddetli bantlar olarak FT-IR 'de 829 ve 968 cm^{-1}'de gözlendi. Bu pikler FT-Raman 'da 671 cm^{-1}, 951 cm^{-1} ve 972 cm^{-1}'de gözlendi. Sonuç olarak C-H titreşimleri (gerilme, düzlem içi, düzlem dışı, bükülme titreşimleri) fenil grubunun literatürdeki titreşimleri ile oldukça uyumludur. [27-31] Deney bulgularımızın teorik sonuçlarla uyum içinde olduğu Çizelge 5.1.'de görülmektedir. Ayrıca fenil grubunun iki tane dejenere C-C gerilme modları vardır; bunlar 1485-1596 cm^{-1}'dir. Ayrıca iki tane dejenere olmayan titreşim modu vardır. Bunlar 995-1310 cm^{-1} olarak belirlenmiştir. [27]

Çalışmamızda fenil grubunun C-C gerilme titreşimleri 1022, 1278, 1578 cm^{-1} FT-IR 'de gözlendi. Bu pikler FT-Raman 'da sırasıyla 1016, 1284, 1598 cm^{-1}'de

gözlendi. Tüm teorik ve deneysel değerlerin uyum içinde olduğu Çizelge 5.1.'de verilmiştir.

Imidazol Grup titreşimleri

N-H grubu içeren hetero aromatik moleküllerde N-H gerilme titreşimi 3220-3500 cm^{-1} bölgesinde gözlenir. Bu bölgede piklerin gözlenmesi hidrojenin bağlanma durumuna göre değişir. Bu pikleri gözlenmesi numunenin fiziksel durumunun (katı, sıvı, gaz) ya da çözeltilerin polaritelerine bağlı olarak değişir. Sunulan çalışmada N-H gerilme titreşimi teorik olarak 3488 cm^{-1} olarak hesaplandı. Ancak deneysel olarak IR ve Raman 'da gözlenemedi.

İmidazol grubunun C-H gerilme titreşimleri FT Ra'da 3108 cm^{-1}'de şiddetli bant olarak, FT-IR 3107 cm^{-1}'de zayıf bant olarak gözlendi. C-H gerilme titreşimleri 3088 cm^{-1}'de hesaplanmıştır. TED 'e göre bu titreşim % 99 oranında saf bir moddur.

Güllüoğlu ve arkadaşlarına göre C-N gerilme titreşimleri 4PI molekülü için 1395 cm^{-1}'de gözlenmiştir. [12] 4M2PI molekülünde bu bantlar FT-IR 'de 1463, 1410, 1132, 1243, 1221, 1072 cm^{-1} ve FT-Raman 'da 1455, 1415, 1381, 1136, 1247 ve 1075 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Ayrıca imidazol grubunun C-C gerilme titreşimi FT-IR 'de 1517 FT-Raman 'da 1522 cm^{-1}'de gözlenmiştir.

Metil Grup Titreşimleri

Genel olarak metil grubuna ait titreşimler CH_3 gerilme titreşimleri 3000-2900 cm^{-1} bölgesinde, asimetrik bükülme titreşimleri 1500-1420 cm^{-1} bölgesinde, simetrik bükülme titreşimleri 1370-1420 cm^{-1} bölgesinde gözlenir. Sallanma modları 1040-990 cm^{-1} bölgesinde, C-CH_3 gerilme titreşimleri 1150-1208 ve 947-958 cm^{-1}'de, dalgalanma titreşimleri 400 cm^{-1} 275-256 cm^{-1}'de ve burulma titreşimleri de 90-200 cm^{-1} aralığında gözlenir. [103]

Metil grubunun C-H gerilme titreşimleri aromatik halkaların C-H frekanslarında daha düşük bölgede gözlenir. Metil grubu için asimetrik gerilme titreşimleri FT-IR ‘de 2921 cm^{-1} ve simetrik gerilme titreşimleri 2867 cm^{-1}’de gözlendi. İlgili modların FT-Raman spekturumunda ise 2860, 2923 ve 2977 cm^{-1}’de gözlendi. Bu pikler DFT hesaplamalarında 2877, 2917 ve 2971 cm^{-1} olarak hesaplandı.

(1410 (FT-IR), 1415(FT-Raman) 1430 (DFT) piki) Metil grubunun simetrik bükülme titreşimi olarak işaretlenmiştir. Metil grubunun CH_3 sallanma titreşimleri Raman spektrumunda 1040 cm^{-1}’de gözlendi (çizelge 5.1). Genellikle C-CH_3 gerilme titreşimleri 1150-1208 ve 947-958 cm^{-1}’de bölgesinde gözlenir. Sunulan çalışmada iki tane C-CH_3 titreşimlerinden bir tanesi FT-IR spektrumunda 641 cm^{-1}’de FT-Raman spekturumu 640 cm^{-1}’de gözlendi. Diğer C-CH_3 gerilme titreşimleri 709 (FT-IR), 708 (FT-Raman), 692 (DFT) olarak belirlendi. Raman spekturumunda 124 cm^{-1} olarak gözlenen pik CH_3 burulma titreşimi olarak işaretlendi. Asimetrik bükülme titreşimlerinde ne IR ne de Raman spektrumunda gözlenmemiştir.

Metil grubunun titreşimleri çizelge 5.1’deki sonuçlara bakıldığında teorik ve deneysel verilerin oldukça uyumlu olduğu görülmektedir.

5.1.4. 4M2PI Molekülünün Geometrik Parametreleri

4M2PI molekülünün T_2 tautomerik formunun bağ uzunluk ve bağ açıları B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak optimize edilmiş ve çizelge 5.2 'de toplanmıştır. 4-fenil imidazol'ün optimize edilmiş geometrik parametreleri 4-fenil imidazol molekülünün X-ışını verileri parametreleriyle karşılaştırıldı. [26]

Çizelge 5.2. 4M2PI molekülünün taban seviyesindeki geometrik parametreleri

Bağ Uzunlukları (Å)			Bağ Açıları (°)			Dihedral Açılar (°)		
Parametreler	B3LYP	X-Ray*	Parametreler	B3LYP	X-Ray*	Parametreler	B3LYP	X-Ray*
C_1-C_2	1.392	1.388	C_2-C_1-C_6	120.2	121.0	C_6-C_1-C_2-C_3	-0.129	-0.720
C_1-C_6	1.393	1.367	C_2-C_1-H_7	119.6	120.3	C_6-C_1-C_2-H_8	179.5	171.8
C_1-H_7	1.084	1.017	C_6-C_1-H_7	120.1	115.5	H_7-C_1-C_2-C_3	-179.9	178.7
C_2-C_3	1.402	1.394	C_1-C_2-C_3	120.7	119.3	H_7-C_1-C_2-H_8	-0.336	7.630
C_2-H_8	1.085	1.017	C_1-C_2-H_8	118.5	121.0	C_2-C_1-C_6-C_5	-0.033	-0.040
C_3-C_4	1.403	1.385	C_3-C_2-H_8	120.7	118.3	C_2-C_1-C_6-H_{15}	-179.9	-167.0
C_3-C_{11}	1.465	1.470	C_2-C_3-C_4	118.5	118.4	H_7-C_1-C_6-C_5	179.8	-179.4
C_4-C_5	1.389	1.378	C_2-C_3-C_{11}	122.4	121.5	H_7-C_1-C_6-H_{15}	-0.123	13.54
C_4-H_9	1.082	1.017	C_4-C_3-C_{11}	119.0	120.0	C_1-C_2-C_3-C_4	0.216	1.380
C_5-C_6	1.395	1.388	C_3-C_4-C_5	120.5	121.3	C_1-C_2-C_3-C_{11}	-179.8	-176.5
C_5-H_{10}	1.084	1.017	C_3-C_4-H_9	118.4	120.5	H_8-C_2-C_3-C_4	-179.4	172.7
C_6-H_{15}	1.084	1.017	C_5-C_4-H_9	121.0	118.2	H_8-C_2-C_3-C_{11}	0.556	-5.220
C_{11}-N_{12}	1.370	1.370	C_4-C_5-C_6	120.4	119.9	C_2-C_3-C_4-C_5	-0.143	-1.340
C_{11}-N_{16}	1.322	1.336	C_4-C_5-H_{10}	119.5	115.1	C_2-C_3-C_4-H_9	179.8	179.8
N_{12}-C_{13}	1.380	1.384	C_6-C_5-H_{10}	119.9	121.8	C_{11}-C_3-C_4-C_5	179.8	176.5
N_{12}-H_{22}	1.006	1.069	C_1-C_6-C_5	119.4	119.3	C_{11}-C_3-C_4-H_9	-0.084	-2.280
C_{13}-H_{14}	1.077	1.017	C_1-C_6-H_{15}	120.2	118.2	C_2-C_3-C_{11}-N_{12}	3.716	40.40
C_{13}-C_{17}	1.374	1.373	C_5-C_6-H_{15}	120.3	120.0	C_2-C_3-C_{11}-N_{16}	-176.3	-143.6
N_{16}-C_{17}	1.374	1.306	C_3-C_{11}-N_{12}	124.3	127.9	C_4-C_3-C_{11}-N_{12}	-176.3	-137.4
C_{17}-C_{18}	1.494	-	C_3-C_{11}-N_{16}	125.4	122.9	C_4-C_3-C_{11}-N_{16}	3.583	38.40
C_{18}-H_{19}	1.093	-	N_{12}-C_{11}-N_{16}	110.1	114.1	C_3-C_4-C_5-C_6	-0.016	0.600
C_{18}-H_{20}	1.093	-	C_{11}-N_{12}-C_{13}	107.6	105.5	C_3-C_4-C_5-H_{10}	-179.9	-176.5
C_{18}-H_{21}	1.092	-	C_{11}-N_{12}-H_{22}	126.7	125.4	H_9-C_4-C_5-C_6	179.9	179.4
			C_{13}-N_{12}-H_{22}	125.6	123.7	H_9-C_4-C_5-H_{10}	0.012	2.310
			N_{12}-C_{13}-H_{14}	122.1	116.0	C_4-C_5-C_6-C_1	0.106	0.100
			N_{12}-C_{13}-C_{17}	105.6	105.7	C_4-C_5-C_6-H_{15}	-179.9	166.9
			H_{14}-C_{13}-C_{17}	132.1	128.7	H_{10}-C_5-C_6-C_1	-179.9	177.0
			C_{11}-N_{16}-C_{17}	106.8	104.4	H_{10}-C_5-C_6-H_{15}	-0.019	-16.150
			C_{13}-C_{17}-N_{16}	109.6	105.6	C_3-C_{11}-N_{12}-C_{13}	179.8	176.2
			C_{13}-C_{17}-C_{18}	128.7	-	C_3-C_{11}-N_{12}-H_{22}	1.002	-8.87
			N_{16}-C_{17}-C_{18}	121.6	-	N_{16}-C_{11}-N_{12}-C_{13}	-0.074	-0.13

C_{17}-C_{18}-H_{19}	110.7	-	N_{16}-C_{11}-N_{12}-H_{22}	-178.9	174.7
C_{17}-C_{18}-H_{20}	110.8	-	C_3-C_{11}-N_{16}-C_{17}	-179.8	-176.7
C_{17}-C_{18}-H_{21}	111.1	-	N_{12}-C_{11}-N_{16}-C_{17}	0.037	-0.110
H_{19}-C_{18}-H_{20}	107.3	-	C_{11}-N_{12}-C_{13}-H_{14}	-179.9	-175.6
H_{19}-C_{18}-H_{21}	108.3	-	C_{11}-N_{12}-C_{13}-C_{17}	0.079	0.310
H_{20}-C_{18}-H_{21}	108.3	-	H_{22}-N_{12}-C_{13}-H_{14}	-1.055	8.230
			H_{22}-N_{12}-C_{13}-C_{17}	178.9	175.8
			N_{12}-C_{13}-C_{17}-N_{16}	-0.059	-0.410
			N_{12}-C_{13}-C_{17}-C_{18}	179.8	-
			H_{14}-C_{13}-C_{17}-N_{16}	179.9	175.3
			H_{14}-C_{13}-C_{17}-C_{18}	-0.181	-
			C_{11}-N_{16}-C_{17}-C_{13}	0.014	0.220
			C_{11}-N_{16}-C_{17}-C_{18}	-179.8	-
			C_{13}-C_{17}-C_{18}-H_{19}	120.9	-
			C_{13}-C_{17}-C_{18}-H_{20}	-119.9	-
			C_{13}-C_{17}-C_{18}-H_{21}	0.498	-
			N_{16}-C_{17}-C_{18}-H_{19}	-59.13	-
			N_{16}-C_{17}-C_{18}-H_{20}	59.89	-
			N_{16}-C_{17}-C_{18}-H_{21}	-179.6	-

5.1.5. NMR Analizi.

4-metil 2-fenil imidazol molekülünde karbon atomuna bağlı hidrojenler, metil grubunda üç hidrojen atomu, imidazol halkalarında iki hidrojen atomu fenil grubunun beş tane hidrojen atomu vardır. Ayrıca imidazol halkası içinde azot atomuna bağlı bir tane hidrojen atomu vardır. Aromatik atomların NMR sinyalleri 2.192- 7.836 ppm'de gözlenmiştir.

Azot atomu komşu karbon atomundan daha elektronegatiflik özelliğe sahiptir. Karbon atomları içindeki bağ elektron dağılımları kutuplaştırıldığında molekülün elektron yoğunluğu azalır. ^{22}H kimyasal kayma değerleri fenil ve imidazol halkalarındaki karbon atomlarından daha büyük olarak gözlenir.

Metil grubunun hidrojen için hesaplanan ve elde elde edilen kimyasal kayma değerleri düşük bölgededir. Tüm değerler 2.5 ppm'in altındadır. Metil grubundaki tüm hidrojen atomlarına kimyasal kayma değerleri 2.5 ppm'den küçük gözlenmiştir.

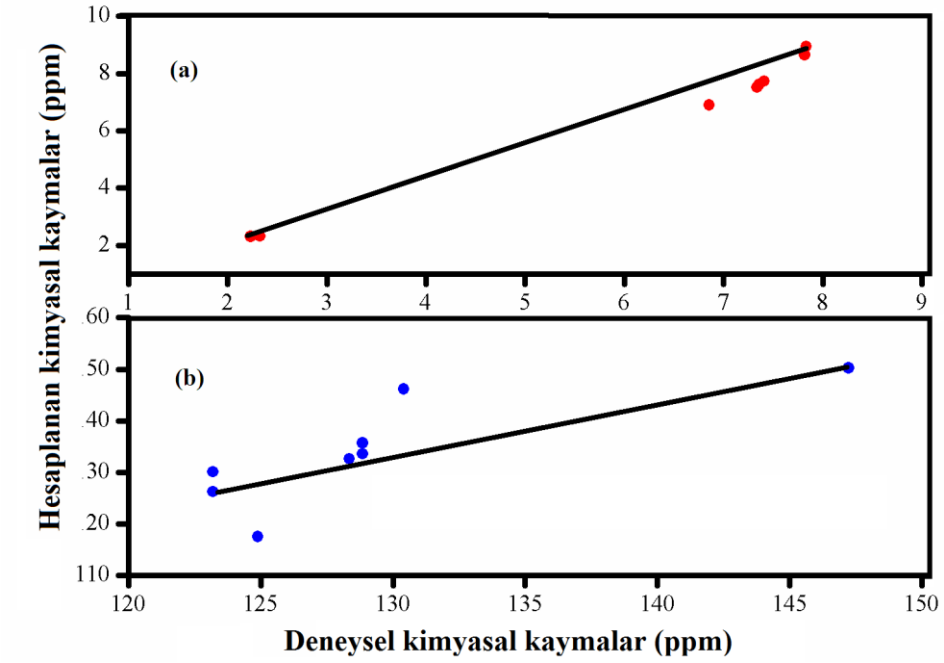
[102]. Bu pikler 2.327, 2.231 ve 2.152 ppm'dir. Sunulan çalışmada karbon atomu için NMR sinyalleri 147-124 ppm aralığında gözlenmiştir.

C_{11} ve C_{17} daha elektropozitif atomlardır. Onlar daha fazla pozitif yük taşıdıklarından kimyasal kayma değerleri yüksektir. C_{11} için 147.229 ppm ve C_{17} için 130.414 ppm olarak gözlenmiştir. Çizelge 5,3'deki sonuçlar tipik bir organik molekülün C_{13} NMR kimyasal kayma değerlerinin 100 ppm'den büyük olduğunu göstermektedir. 4M2PI molekülü için metil grubunun C atomları litaratürde beklenen aralıkta gözlenmiştir. Sunulan çalışmada C_{18} 'in NMR kimyasal kayma değeri 14.42 ppm'dir. C_{13} NMR spekturumunda beklenen piklere ilaveten ekstra sinyallerde gözlenmiştir. NMR solvent çözücüsüne ait eksta pikler 77.33, 77.02, 77.70 ppm'dir. 13C ve 1H NMR kimyasal kaymaları GIAO yöntemi B3LYP/6-311++G(d,p) baz setleri kullanılarak hesaplandı.

Hesaplanan ve gözlenen karbon ve hidrojenin NMR spekturumunda lineer koordinasyon grafikleri şekil 5.5.'de gösterilmiştir. C_{13} ve H_1 NMR spektrumlarının korelasyon katsayıları 0.633 ve 0.984 ppm olarak bulunmuştur. Gözlenen ve hesaplanan değerler arasında oldukça iyi uyum olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 5.3 4M2PI molekülünün ^{13}C ve ^{1}H atomlarının deneysel ve gözlenenen izotropik kimyasal kaymaları

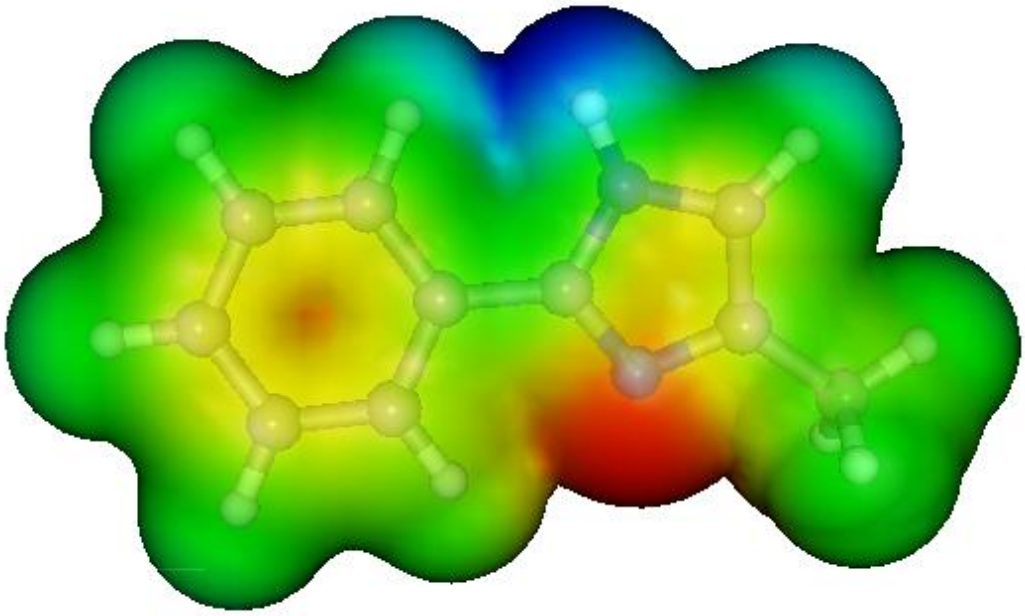
Atomlar	Deneysel	B3LYP	Atomlar	Deneysel	B3LYP
C_{11}	147.229	150.25	H_{22}	7.836	8.95
C_{17}	130.414	146.15	H_9	7.818	8.65
C_3	128.861	135.72	H_8	7.411	7.74
C_5	128.857	133.58	H_7	7.361	7.63
C_1	128.857	133.57	H_{10}	7.358	7.60
C_6	128.351	132.64	H_{15}	7.339	7.52
C_4	123.201	130.08	H_{14}	6.856	6.90
C_2	123.201	126.23	H_{20}	2.327	2.32
C_{13}	124.891	117.54	H_{19}	2.231	2.31
C_{18}		14.42	H_{21}	2.192	2.19



Şekil 5.5 Hesaplanan ve gözlenen karbon ve hidrojenin NMR spekturumunda kimyasal kaymaların lineer koordinasyon grafikleri

5.1.6. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MESP)

DFT modeli kullanılarak 4M2PI molekülünün elektron potansiyel yüzeyleri molekülün şekil, boyut ve elektrostatik potansiyel değerleri ile molekülün izoelektron yoğunluk yüzeyinin üç boyutlu bir potansiyel haritası çizildi. [104-107] 4M2PI molekülünün MESP haritası şekil 5.6'da görüntülendi. 4M2PI molekülünün renkli haritasında; kırmızı bölgelerde elektron fazlalığı negatif yüklüdür. Mavi bölgelerde ise elektron eksikliği vardır ve pozitif yüklüdür. Elektronun azaldığı bölgelerde renk yavaşca maviye doğru kayar ya da elektron alan bölgeler kırmızıya doğru kayar. 4M2PI molekülünün MESP 'i açıkca imidazol halkalarının elektronca zengin olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.6 MESP haritası

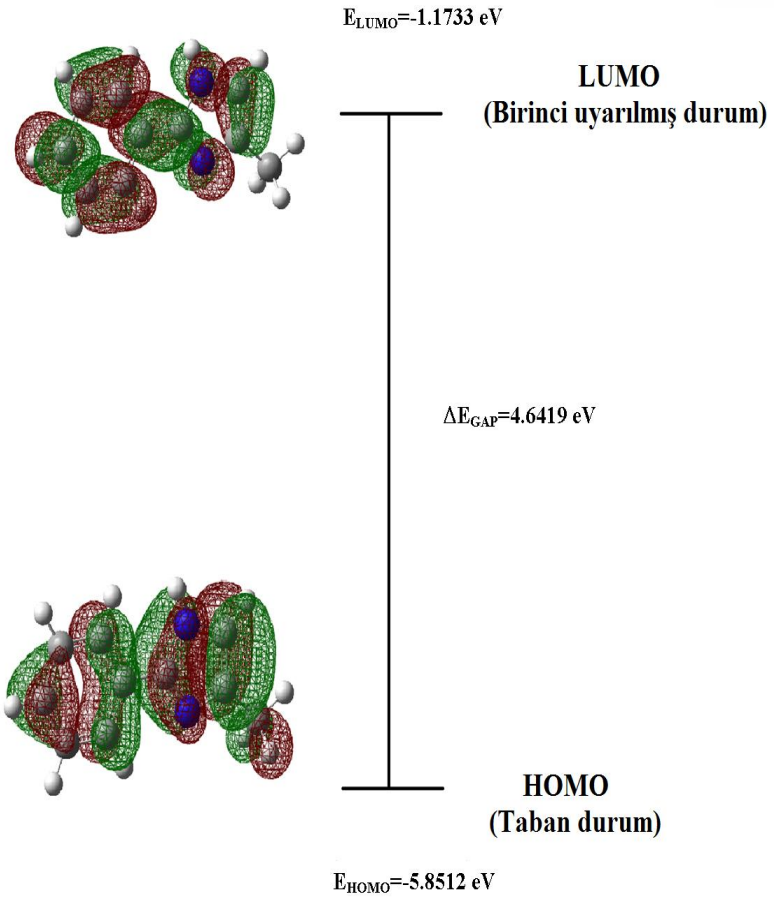
5.1.7. Homo-Lumo Analizi

En yüksek dolu moleküler orbital (HOMO), en düşük boş moleküler orbital (LUMO) kuantum kimyası için çok önemli parametredir. Bir molekülün diğer moleküllerle etkileşiminin bu yollarla belirleriz. Bu orbitallere öncelikli orbitaller denir.

Molekülün en dıştaki elektron içeren orbital HOMO elektronları verme eğilimindedir. Diğer taraftan en içteki elektronu olmayan orbital LUMO elektron alma eğilimindedir.[108]

HOMO-LUMO arasındaki etkileşimlerden dolayı moleküler orbital teoriye göre geçiş durumlarında π-π*geçişleri gözlenir. [109] HOMO enerjisi iyonizasyon potansiyeli ile ilgili iken LUMO enerjisi elektron aktifleşmesi ile ilgilidir. HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı enerji bant boşluğu olarak isimlendirilir. Yapıların kararlılığı için önemli bir parametredir. Ek olarak HOMO ve LUMO'nun üç boyutlu

grafiği şekil 5.7'da gösterilmiştir. 4M2PI molekülünün HOMO ve LUMO enerji değerleri B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplamalarına göre molekülün enerji bant boşluğu 4.6419 eV civarındadır. [110] En yüksek dolu moleküler orbitaller genelikle tüm gruplar üzerine yerelleşmiştir. Diğer taraftan en düşük boş moleküler orbitaller ise metal grubu hariç diğer gruplar üzerine yerellemiştir.



Şekil 5.7 HOMO ve LUMO'nun üç boyutlu grafiği

GENEL SONUÇLAR

Serbest 4M2PI molekülünün geometrik yapısı ve titreşim modları detaylı bir şekilde teorik ve deneysel olarak incelendi. Bu çalışmada moleküllerin olası bütün konformasyon durumları belirlenerek moleküllere ait konformasyonlar B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplama metodu ile optimize edildi. Bu optimizasyon sonucunda en kararlı konformasyon belirlenerek en kararlı konformasyonun titreşim frekansları ve geometrik parametreleri Gaussian 09 paket programı kullanılarak hesaplandı. Hesaplamalar Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplandı. Serbest 4M2PI molekülünün deneysel yollarla FT-IR ve FT-Ra spektrumları kaydedildi. Teorik olarak elde edilen titreşim frekansları ve geometrik parametreler deneysel veriler ile karşılaştırıldı. Teorik olarak elde edilen verilerin deneysel veriler ile oldukça uyumlu olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Woodward, L. A., "Introduction to the theory and molecular vibration spectroscopy", Longman, Oxford, 21-77 (1972).

2. Chang, R., "Basic Principles of Spectroscopy", Mc Graw-Hill, New York, 1-100 (1971).

3. Whiffen, D. H., "Spectroscopy 2nd ed. ", Longman, London, 50-60 (1971).

4. Kurt, M., "Bazı metal(II) benzimidazol bileşiklerinin yapılarının kırmızı altı spektroskopisi yöntemiyle araştırılması ve 1,2-bis(4-pyridyl) ethan molekülünün titreşim spektrumunun teorik olarak incelenmesi ", Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 30-86 (2003).

5. Güllüoğlu, M. T., " Bazı metal (II) bileşiklerin yapılarının titreşimsel spektroskopi ile araştırılması", Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 50-126 (2000).

6. Banwell, C. N., "Fundamentals of Molecular Spectroscopy, 3.ed. ", Mc.Graw Hill, London, 60-81 (1983).

7. Atkins, P. W., "Quanta" Oxford University Clarenden press, Oxford, 25-70 (1985).

8. Bransden, B. H., Joachim, C. J., "Physics of Atom and Molecules", Longman, London, 5-82 (1983).

9. Cotton, F.A., "Chemical Applications of Group Theory, 2nd ed." Wiley, London, 27-64 (1971).

10. Wilson, E. B., Decius, J. C. and Cross, P. C., "Molecular Vibrations the Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra", Mc Graw Hill, NewYork, 2-92 (1955).

11. Rao, C., "Chemical Application of Infrared Spectroscopy", Academic Press Inc., NewYork, 50-85 (1963).

12. Gans, P., "Vibrating Molecules", Chapman and Hall, London, 18-59 (1971).

13. Çelik, İ., Akkurt, M., İde, S., Tutar, A., Çakmak, O., "$C_7H_8Br_4$ molekülünün konformasyon analizi ve kuantum mekanik yöntemlerle optimizasyonu, elde edilen elektronik ve yapısal parametrelerin x-ışınları yapı analiz sonuçları ile karşılaştırılması", Gazi University Journal of Science, 16(1): 27-35 (2003).

14. Jensen, F., "Introduction to Computational Chemistry", John Wiley and Sons Inc., NewYork, 5-67 (1999).

15. Pulay, P., "Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules", Molecular Physic, 17(2): 197-204 (1969).

16. Pople, J. A., Krishan, R., Schlegel, H. B., Binkley, J. S., International Journal of Quantum Chemistry Symposium, 13: 225 (1979)

17. Pulay, P., "Analitical derivative methods in Quantum chemistry, Ab initio methods in Quantum chemistry", by K. P. Lawley 11nd ed., John Wiley &Sons Ltd, 118-143 (1987).

18. Atkins, P. W., Freidman, R. S., "Molecular Quantum Mechanics", Oxford University Press, New York, 240-254 (1997).

19. Gill, P. M. W., "DFT, HF and selfconsistent field, Encyclopedia of Computational Chemistry", John Wiley&Sons Ltd, New York, 80-105 (1996).

20. Koch, W., Holthausen, M. C., “A Chemist’s Guide to Density Functional Theory”, Wiley-VCH, Amsterdam, 40-90 (2000).

21. Parr, R.G., Yang, W., “Density Functional Theory”, Oxford University Press, England, 60-101 (1989).

22. Hohenberg, P., Kohn, W., “Inhomogeneous electron gas”, Physical Review, 136 (3B): 864-871 (1964).

23. Kohn, W., Sham, L. J., “Self Consistent Equations Including Exchange and Correlation affects”, Physical Review, 140 (4A): 1113 -1138 (1965).

24. Becke, A. D., “Density Functional Exchange Energy Approximation with Correct Asymtotic Behavior”, Physical Review A, 38(6): 3098-3100 (1988).

25. Vosko, S. H., Wilk, L., Nusair, M., “Accurate spin dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis”, Canadian Journal of Physics, 58(8): 1200-1211 (1980).

26. Claramunt, R. M.; Maria, M. D. S.; Infantes, L.; Cano, F. H.; Elguero, J. The annular tautomerism of 4(5)-phenylimidazole. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions. 2002, 2, 564–568.

27. Miehlich, B., Savin A., Stoll, H., Preuss. H., “Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr”, Chemical Physics Letter, 157(3): 200-206 (1989).

28. Becke, A. D., “Density functional thermochemistry III, The role of exact exchange”, Journal of Chemical Physics, 98(7): 5648-5652 (1993).

29. Hehre, W. J., Radom, L., Schleyer, P. V., Pople, J., “Ab initio molecular orbital theory”, Wiley-Interscience, New York, 55-80 (1986).

30. Pulay, P., Fogarasi, G., Pang, F., Bogs, J. E., “Systematic ab initio gradient calculation of molecular geometries, force constants and dipole moment derivatives”, Journal of the American Chemical Society, 101(10): 2550-2560 (1979).

31. Pulay, P., Meyer, W., “Comparasion of the ab initio force constant of ethane, ethylene and acetylene”, Molecular Physics, 27(2): 473-490 (1974).

32. Botschvina, P., Bleicher, W., “Quantum chemical calculations of formyl radicals”, Molecular Physics, 30(4): 1029-1036 (1975).

33. Blom, C. E., Altona, C.,” Geometry of the substituted cyclohexane ring : X-ray structure determinations and empirical valence-force calculations”, Molecular Physics, 31(5): 1377-1391 (1976).

34. Pulay, P., Fogarasi, G., Pongor, G., Boggs, J. E., Vargha, A., “Combinational and Theoretical ab initio and experimental information to obtain reliable harmonic force constants scaled quantum mechanical (SQM) force fields for glyoxal, acrolein, butadiene, formaldehyde and ethylene”, Journal of the American Chemical Society, 105(24): 7037-7047 (1983).

35. Rauhut, G., Pulay, P., “Trasferable scaling factors for density functional derived vibrational force fields”, Journal of Physical Chemistry, 99(10): 3094 (1995).

36. Malmström, E., Hult, A., “Hyperbranched polymers” Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry C, 37(3): 555(1997)

37. Kim, Y.H., “Hyperbranched polymers 10 years after” Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 36(11): 1685-1698 (1998).

38. Voit, B., “New developments in hyperbranched polymers” Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 38(14): 2505-2525 (2000).

39. Inoue, K., “Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers”, Progress in Polymer Science, 25(4): 453-571 (2000).

40. Gau, C., Yan, D., Tang,W., “Comparison of coply(sulfone-amine)s containing piperazine and 4,4’-Trimethylenedipiperidine units”, Macromolecular Chemistry and Physics, 202 (15): 3035-3042 (2001).

41. Kawai, Y., Kanbara, Hasegawa, T. K., “ Preparation of polythioamides from dialdehydes and 4,4’-trimethylenedipiperidine with sulfur by the Willgerodt-Kindler reaction”, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 37(12): 1737-1740 (1999).

42. Akyüz, S., Davies, J. E. D., Holmes, K. T., “Solid-state vibrational spectroscopy : Part VI. An infrared and raman spectroscopic study of transition metal(II) 4-methylpyridine complexes”, Journal of Molecular Structure, 42: 59-69 (1977).

43. Yurdakul, Ş., Akyüz, S., Davies, J. E. D., “Fourier Transform Infrared and Raman Spectra of Metal Halide Complexes of 3,5-Lutedine in Relation to Their Structures”, Spectroscopy Letter, 29(1): 175-183 (1996).

44. Niu, Y., Hou, H., Zhu, Y., “Self-Assembly of d^{10} Metal Adduct Polymers Bridged by Bipyridyl-Based Ligands”, Journal of Cluster Science, 14 (4): 483-493 (2003).

45. Atkins, P. W., Freidman, R. S., “Molecular Quantum Mechanics”, Oxford University pres, Oxford, 25-80 (1997).

46. Szabo, A., Ostlund, N. S., “Modern Quantum Chemistry”, Dover Publications, New York, 10-45 (1996).

47. Atkins, P. W., Freidman, R. S., "Molecular Quantum Mechanics", Oxford University pres, Oxford, 25-80 (1997).

48. Szabo, A., Ostlund, N. S., "Modern Quantum Chemistry", Dover Publications, New York, 10-45 (1996).

49. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A.; Peralta, Jr., J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

50. Ditchfield, R. Molecular Orbital Theory of Magnetic Shielding and Magnetic Susceptibility, 1972, 56, 5688.

51. Erdogdu, Y.; Unsalan O.; Güllüoğlu, M. T. FT-Raman, FT-IR spectral and DFT studies on 6, 8-Dichloroflavone and 6, 8-Dibromoflavone. Journal of Raman Spectroscopy, 2010, 41, 820-828.

52. Erdogdu, Y.; Unsalan, O.; Amalanathan, M.; Hubert Joe I. Infrared and Raman Spectra, Conformational Stability, Vibrational Assignment, NBO Analysis and

DFT Calculations of 6-Aminoflavone. Journal of Molecular Structure, 2010, 980, 24-30.

53. Erdogdu, Y.; Ünsalan, O.; Sajan D.; Güllüoğlu, M. T. Structural Conformations and Vibrational Spectral Study of Chloroflavone with Density Functional Theoretical Simulations. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2010, 76, 130–136.

54. Wolinski, K.; Hinton, J. F.; Pulay, P. Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations. J Journal of American Chemical Society. 112, 1990, 8251-8260

55. Azizi, N.; Rostami, A. A.; Godarzian, A. ^{29}Si NMR Chemical Shift Calculation for Silicate Species by Gaussian Software, Journal of Physical Society of Japan. 2005, 74, 1609-1620

56. Rohlfing, M.; Leland, C.; Allen, C.; Ditchfield, R. Proton and carbon-13 chemical shifts: Comparison between theory and experiment. Chemical Physics. 1984, 87, 9-15

57. Michalska, D. Raint Program, Wroclaw University of Technology, 2003.

58. Michalska, D. Wysokinski, R. The prediction of Raman spectra of platinum(II) anticancer drugs by density functional theory. Chemical Physics Letters. 2005, 403, 211-217

59. Bellina, F.; Cauteruccio, S.; Rossi, R. Synthesis and biological activity of vicinal diaryl-substituted 1H-imidazoles. Tetrahedron. 2007;63,4571.

60. Park, S.; Kwon, O. H.; Kim. S.; Park, S.; Choi, M. G.; Cha, M. Imidazole-based excited-state intramolecular proton-transfer materials: synthesis and amplified spontaneous emission from a large single crystal. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127, 10070-10074.

61. Sun, Y.F.; Cui, Y.P. The synthesis, structure and spectroscopic properties of novel oxazolone-, pyrazolone- and pyrazoline-containing heterocycle chromophores. Dyes and Pigments. 2009, 81, 27-34.

62. Chebanov,A.V., Desenko,S.M., Gurley,T.W. Azaheterocycles Basedon a,b-Unsaturated Carbonyls; Springer: Berlin Heidelberg, 2008.

63. Jin, Z. Muscarine, imidazole, oxazole and thiazole alkaloids. Natural Product Reports. 2009, 26, 382-445.

64. Grimmet, M. R.; Imidazoles In Comprehensive Heterocyclic Chemistry II ; Katritzky, A.R., Rees, C.W., Scriven, E. F. W., Eds.; Pergamon: Oxford, 1996.

65. De Luca, L. Current Medicinal Chemistry. 2006, 13, 1-23.

66. Ahuja, I. S.; Prasad, Inorganic and Nuclear Chemistry Letters. 1976, 12, 777-784

67. Ucucu, U.; Karaburun, N.G.; Isikdag, I. Synthesis and analgesic activity of some 1-benzyl-2-substituted-4,5-diphenyl-1H-imidazole derivatives. II Farmaco, 2001, 56, 285–290.

68. Kamidate, T.; Yamaguchi, K.; Segawa, T.; Watanabe H. Lophine Chemiluminescence for Determination of Chromium(VI) by Continuous Flow Method. Analytical Sciences, 1989, 5, 429–433.

69. Zhao, L.; Li, S. B.; Wen, G. A.; Peng, B.; Huang, W. Imidazole derivatives: Thermally stable organic luminescence materials. Materials Chemistry and Physics, 2006, 100, 460-463.

70. Xiang, Q. F.; JEvans, . R. G.; Edirisinghe, M. J.; Blazdell P. F. Solid freeforming of ceramics using a drop-on-demand jet printer. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture, 1997, 211,211-214

71. Zhang, G.; Guo, H.; Chuai, Y.; Zou, D. Synthesis and luminescence of a new phosphorescent iridium(III) pyrazine complex. Materials Letters, 2005, 59, 3002-3006.

72. Louis, C.; Bazzi, R.; Marquette, C. A.; Bridot, J.L.; Roux, S.; Ledoux, G.; Mercier, B.; Blum, L.; Perriat, P.; Tillement O. Nanosized Hybrid Particles with Double Luminescence for Biological Labeling. Chemistry of Materials, 2005, 17, 1673-1682.

73. Adams, W.A.; Bakker, M.G.; Quickenden, T.I. Photovoltaic properties of ordered mesoporous silica thin film electrodes encapsulating titanium dioxide particles. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2006, 181, 166-173.

74. Lee, C.C.; Wang, J.C.; Hu, A.T. Microwave-assisted synthesis of photochromic spirooxazine dyes under solvent-free condition.Materials Letters. 2004, 58, 535-538.

75. Gondek, E.; Kityk, I.V.; Danel, A.; Wisla, A.; Sanetra J. Blue electroluminescence in 1H-pyrazoloquinoline derivatives. Synthetic Metals. 2006, 156, 1348-1354

76. Gondek, E.; Kityk, I.V.; Sanetra, J.; Szlachcic, P.; Armatys, P.; Wisla, A.; Danel, A. New-synthesized pyrazoloquinoline as promising luminescent materials. Optics & Laser Technology. 2006, 38, 487-492.

77. Ogretir, C.; Yarligan, S. AM1 and PM3 study of the protonation tautomerization and valence tautomerization of some 4-substituted imidazoles. Journal of Molecular Structure (THEOCHEM), 1998, 425, 249-254

78. Maye, P. V.; Venanzi, C. A. An ab initio study of the geometry and rotational barrier of 4-phenylimidazole. Structural Chemistry. 1990, 1, 517-521

79. Güllüoğlu, M. T.; Erdogdu, Y.; Karpagam, J.; Sundaraganesan, N.; Yurdakul, S. Theoretical (DFT) and Experimental (FT-Raman, FT-IR and FT-NMR)

80. Vibrational Spectroscopic Studies and NBO analysis of 4-Phenylimidazole. Journal of Molecular Structure. 2011, 990, 14-20.

81. Socrates, G.Infrared Characteristic Group Frequencies, Wiley, New York, 1980

82. Varsanyi, G. Vibrational Spectra of Benzene Derivatives, Academic Press, New York, 1969.

83. Silverstein, M.; Basseler, G.C.; Morill, C. Spectrometric Identification of Organic Compounds, Wiley, New York, 1981

84. Subramanian, M.K.; Anbarasan, P.M.; Ilangovan, V.; Sundaraganesan, N. FT-IR, FT-Raman spectra and DFT vibrational analysis of 2-aminobiphenyl. Molecular Simulation. 2008, 34, 277–287

85. Güllüoğlu, M. T.; Erdogdu, Y.; Karpagam, J.; Sundaraganesan, N.; Yurdakul, S. Theoretical (DFT) and Experimental (FT-Raman, FT-IR and FT-NMR) Vibrational Spectroscopic Studies and NBO analysis of 4-Phenylimidazole. Journal of Molecular Structure. 2011, 990, 14-20.

86. Gunasekaran, S.; Thilak Kumar, R.; Ponnusamy, S. Vibrational spectra and normal coordinate analysis of diazepam, phenytoin and phenobarbitone.

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2006, 65, 1041–1052.

87. Castillo, R.I.; Montalvo, L.A.R.; Rivera, S.P.H. Theoretical DFT, vibrational and NMR studies of benzimidazole and alkyl derivatives. Journal of Molecular Structure. 2007, 877, 10–19.

88. James, C.; Ravikumar, C.; Jayakumar, V.S.; Hubert Joe, I. Vibrational spectra and potential energy distributions for 1-benzyl-1H-imidazole by normal coordinate analysis. Journal of Raman Spectroscopy. 2009, 40, 537–545

89. Pinchas, S.; Samuel, D.; Weiss-Broday, M. The infrared absorption of ^{18}O-labelled benzamide. Journal of the Chemical Society. 1961,1, 1688–1692.

90. Xavier, T.S. Rashid, N.; Hubert Joe I.Vibrational spectra and DFT study of anticancer active molecule 2-(4-Bromophenyl)-1H-benzimidazole by normal coordinate analysis. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 2011, 78,319-326

91. Socrates, G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2001.

92. Ramalingam, S.; Anbusrinivasan, P.; Periandy, S. FT-IR and FT-Raman spectral investigation, computed IR intensity and Raman activity analysis and frequency estimation analysis on 4-chloro-2-bromoacetophenone using HF and DFT calculations. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2011, 78, 826–834

93. Rastogi, K.; Palafox, M.A.; Tanwar, R.P.; Mittal, L. 3,5-Difluorobenzonitrile: ab initio calculations, FTIR and Raman spectra. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2002, 58, 1989–1997.

94. George, W.O.; Mclntyre, P.S.; Mowthorpe, D.J. Infrared Spectroscopy, 1st ed., John Wiley, 1987.

95. Palafox, M. A.; Rastogi, V.K.; Mittal, L. Benzonitriles: Survey of their importance and scaling of their vibrational frequencies. International Journal of Quantum Chemistry. 2003, 94, 189–204.

96. Lee, C., Yang, W., Parr, R. G., "Development of the colle-salvetti correlation energy formula in to a functional of the electron density", Physical Review, B 37(2): 785-789 (1988).

97. Kalinowski, H.O.; Berger, S.; Braun, S. C-13 NMR Spectroscopy, John Wiley & Sons, Chichester, 1988.

98. Pihlaja, K.; Kleinpeter, E. Carbon-13 Chemical Shifts in Structural and Stereo Chemical Analysis, VCH Publishers, Deerfield Beach, FL, 1994.

99. Fleming, I. Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions, John Wiley and Sons, New York, 1976.

100. Murray, J. S.; Sen, K. Molecular Electrostatic Potentials, Concepts and Applications, Elsevier, Amsterdam, 1996.

101. Ditchfield, R. Molecular Orbital Theory of Magnetic Shielding and Magnetic Susceptibility, 1972, 56,5688.

102. Karaback, M.; Cinar, M.; Unal Z.; Kurt, M., Journal of Molecular Structure. 2010, 982, 22-27

103. Wandas, M.; Lorenc, J.; Kucharska, E.; Maczka M.; Hanuza, J., Journal of Raman Spectroscopy. 2008, 39, 832–841

104. Fleming, I. Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions, John Wiley and Sons, New York, 1976.

105. Murray, J. S.; Sen, K. Molecular Electrostatic Potentials, Concepts and Applications, Elsevier, Amsterdam, 1996.

106. Seminario, J. M.; Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory, Vol.4, Elsevier, 1999, 800–806.

107. Yesilkaynak, T.; Binzet, G.; Mehmet Emen, F.; Florke, U.; Kulcu, N.; Arslan, H., Europan Journal of Chemistry. 2010, 1, 1.

108. Gece, G. The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. Corrosion Science. 2008, 50, 2981-2992.

109. Fukui, K. Theory of Orientation and Stereo Selection. Springer-Verlag, Berlin, 1975.

110. Lewis, D.F.V.; Ioannides, C.; Parke, D.V., Xenobiotica. 1994, 24,401-408.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ESKİOĞLU, Bilal
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 02/06/1985 ANKARA
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (506) 718 45 97
e-posta : beskioglu@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Tarih
Yüksek lisans	Ahi Evran Üniversitesi/Fizik Bölümü	2009-
Lisans	Gazi Üniversitesi Kırşehir Fef./ Fizik Bölümü	2004-2008
Lise	Ankara Etlik Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi	1999-2003

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2008-2011	Ankara Kültür Dershaneleri	matematik öğretmenliği
2012-…	Ankara Polis Koleji	polis memuru

Yayınlar (SCI)

Y. Erdogdu**,** **B. Eskioglu** and M. T. Güllüoglu , Theoretical Investigations on the Molecular structure and Vibrational spectral analysis of 4-methyl 2-phenylimidazole, Optics and Spectroscopy, Accepted.

Uluslar arası Kongre

Y. Erdoğdu, **B. Eskioglu** M. T. Güllüoğlu and Ö. Dereli, "Molecular Structure and Vibrational Spectroscopic Studies of 4-Piperidinecarboxylic Acid by FT-IR, FT-Raman and DFT Calculation", POLCMOS-2011 Kudowa Zdroj, 17-21 Eylül 2011, POLONYA