



T.C.
KIRŞEHİR AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

**4-AMİNO-5,7-DİKLORO-2-METİL KİNOLİN,
4-AMİNO-5,8-DİKLORO-2-METİL KİNOLİN
MOLEKÜLLERİNİN SPEKTROSKOPİK,
ELEKTRONİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Abdul Haseeb SHAHID

YÜKSEK LİSANS

KIRŞEHİR / 2022



T.C.
KIRŞEHİR AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

**4-AMİNO-5,7-DİKLORO-2-METİL KİNOLİN,
4-AMİNO-5,8-DİKLORO-2-METİL KİNOLİN
MOLEKÜLLERİNİN SPEKTROSKOPİK,
ELEKTRONİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

ABDUL HASEEB SHAHID

YÜKSEK LİSANS

DANIŞMAN
Doç. Dr. TEVFİK RACİ SERTBAKAN

II. DANIŞMAN
Doç. Dr. EMİNE BABUR ŞAŞ

KIRŞEHİR / 2022

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Abdul Haseeb SHAHID



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi’nin aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.



ÖNSÖZ

Yüksek Lisansa başlamamda ve yüksek lisans ders sürecinde kendisini tanıdığım günden bu yana gösterdiği sakin ve sabırlı hali ile her zaman bana örnek olmasının yanı sıra bir bilim adamının nasıl çalışması gerektiğini kendisinden öğrendiğim değerli danışmanım Doç. Dr. Tevfik Racı SERTBAKAN'a büyük bir içtenlikle teşekkür ederim.

Tezi yazma sürecimde sorularıma verdikleri cevaplar ile bana destek olan Doç. Dr. Emine BABUR ŞAŞ'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmam süresince maddi ve manevi desteklerini hiç eksik etmeyen canım aileme de en kalbi duygularıyla şükranlarımı sunarım.

Haziran, 2022

ABDUL HASEEB SHAHID

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİL LİSTESİ	viii
TABLO LİSTESİ	x
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xi
ÖZET	xii
SUMMARY	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Elektromanyetik Dalgalar	1
1.2. Elektromanyetik Dalgaların Spektrumu.....	2
1.3. Amaç.....	5
1.4. Önem.....	5
2. GENEL KISIMLAR	6
2.1. Moleküler Spektroskopi.....	6
2.2. Infrared Spektroskopisi.....	7
2.2.1 Yakın Infrared Bölge.....	8
2.2.2 Orta Infrared Bölge	8
2.2.3 Uzak Infrared Bölge	8
2.3. Raman Spektroskopisi.....	8
2.4. Moleküler Titreşimler.....	10
2.5. Temel Titreşim Modları.....	10
2.6. Molekül Gruplarının Titreşim Türleri.....	12
2.6.1. Gerilme Titreşimleri (Stretching).....	13
2.6.2. Açık Bükülme Titreşimi (Bending).....	14
2.6.3. Burulma (Torsiyon).....	15
2.6.4. Düzlem dışı açı bükülme (Out of plane Bending).....	15
2.7. UV Spektroskopisi.....	16
3. MATERYAL VE YÖNTEM	18
3.1. Bilgisayar Hesaplamalı Moleküler Spektroskopi.....	18
3.2. Kuantum Mekaniksel Metotlar	19
3.3. Molekül Mekanik Metotlar.....	20
3.3.1. Gerilme Etkileşimleri.....	21

3.3.2. Açı Bükülme Etkileşmeleri	21
3.3.3. Burulma Etkileşmeleri	21
3.3.4. Van Der Walls Etkileşmeleri	22
3.3.5. Elektrostatik Etkileşmeleri	22
3.4. Elektronik Yapı Metotları.....	23
3.4.1. Ab-initio Meleküler Orbital Yöntemleri.....	23
3.4.2. Yarı Deneysel (Semi Emprical) Metotlar.....	23
3.5. Hesaplamalı Yöntemler.....	24
3.5.1. Hartree-Fork (HF).....	24
3.5.2. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT).....	26
3.5.3. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi.....	27
3.6. Temel Baz Setleri.....	28
3.6.1. STO-3G.....	28
3.6.2. 6-31G (d,p).....	29
3.6.3. 6-311G (d,p).....	29
3.6.4. cc-pVDZ.....	29
3.6.5. cc-pVTZ.....	29
3.7. Veri Toplama Araçları.....	30
3.7.1. Kullanılan Teorik Metotlar.....	30
3.7.2. Gauss View.....	30
3.7.3. Origin Program.....	31
3.7.3.1. Eğri Ve Yüzey Montaj.....	31
3.7.3.2. Pik Analiz.....	31
3.7.3.3. Pik Bulma/Tespiti.....	32
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	33
4.1. Kinolin Türevi Moleküller.....	33
4.2. Moleküllerin Geometrik Parametreleri.....	34
4.3. Moleküllerinin Frekanslarının İşaretlenmesi	44
4.3.1. Halka Titreşimleri.....	45
4.3.2. C-H gerilme Titreşimleri.....	46
4.3.3. Metil Grup Titreşimleri.....	47
4.3.4. N-H Gerilme Titreşimleri	48
4.3.5. C-Cl Titreşimleri.....	49
4.4. UV-vis Analizi.....	62

4.5. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP).....	64
4.6. HOMO-LUMO.....	65
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	68
KAYNAKLAR.....	70
ÖZGEÇMİŞ.....	73



ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 1.1 Elektromanyetik Dalganın Şekli.....	1
Şekil 1.2 Elektromanyetik Dalganın Spektrumu.....	2
Şekil 2.1 Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes Saçılması.....	9
Şekil 2.2 Harmonik ve Harmonik Olmayan Titreşimdeki Enerji Fark Seviyeleri.....	11
Şekil 2.3 Molekülün Simetrik ve Asimetrik Titreşimi.....	13
Şekil 2.4 Molekülün Açık Bükülme Titreşimi.....	14
Şekil 2.5 Molekülün Makaslama Titreşimi.....	14
Şekil 2.6 Molekülün Sallanma Titreşimi.....	14
Şekil 2.7 Molekülün Dalgalanma Titreşimi.....	15
Şekil 2.8 Molekülün Kıvrılma Titreşimi.....	15
Şekil 2.9 Molekülün Burulma Titreşimi.....	15
Şekil 2.10 Molekülün Düzlem Dışı Açık Bükülme Titreşimi.....	16
Şekil 2.11 UV-vis Spektroskopi Çalışma Prensipleri.....	16
Şekil 3.1 Pik Analizi.....	32
Şekil 3.2 Pik Bulma.....	32
Şekil 4.1 4-Amino-5,7-Dikloro-2-Metil Kinolin Molekülünün Geometrik Yapısı.....	33
Şekil 4.2 4-Amino-5,8-Dikloro-2-Metil Kinolin Molekülünün Geometrik Yapısı.....	33
Şekil 4.3 4-Amino-5,7-Dikloro-2-Metil Kinolin Molekülünün IR spektrumları (Deneysel ve Teorik).....	58
Şekil 4.4 4-Amino-5,8-Dikloro-2-Metil Kinolin Molekülünün IR spektrumları (Deneysel ve Teorik).....	59
Şekil 4.5 4-Amino-5,7-Dikloro-2-Metil Kinolin Molekülünün Raman Spektrumları (Deneysel ve Teorik).....	60
Şekil 4.6 4-Amino-5,8-Dikloro-2-Metil Kinolin Molekülünün Raman Spektrumları (Deneysel ve Teorik).....	61
Şekil 4.7 4-Amino-5,7-Dikloro-2-Metil Kinolin Molekülünün UV-vis Spektrumları (Deneysel ve Teorik).....	63

Şekil 4.8	4-Amino-5,8-Dikloro-2-Metil Kinolin Molekülünün UV-vis Spektrumları (Deneysel ve Teorik).....	63
Şekil 4.9	4-Amino-5,7-Dikloro-2-Metil Kinolin Molekülünün MEP Harıtası.....	64
Şekil 4.10	4-Amino-5,8-Dikloro-2-Metil Kinolin Molekülünün MEP Harıtası.....	65
Şekil 4.11	4-Amino-5,7-Dikloro-2-Metil Kinolin Molekülünün HOMO-LUMO Enerji Seviyeleri.....	66
Şekil 4.12	4-Amino-5,8-Dikloro-2-Metil Kinolin Molekülünün HOMO-LUMO Enerji Seviyeleri.....	67



TABLO LİSTESİ

		Sayfa No
Tablo 1.1	Elektromanyetik Dalga Türlerinin Temel Bilgileri.....	5
Tablo 2.1	Yakın, Orta ve Uzak IR Bölgelerinin Dalga Sayısı, Dalga Boyu ve Frekansı değerleri.....	7
Tablo 3.1	Enerji Türevlerine Karşılık Gelen, Hesaplanan Büyüklükler.....	24
Tablo 4.1	4A57D2MQ ve 4A58D2MQ Moleküllerinin Kimyasal Özellikleri.....	34
Tablo 4.2	4A57D2MQ Molekülünün Bağ Uzunlukları.....	35
Tablo 4.3	4A57D2MQ Molekülünün Bağları Arasındaki Açılar.....	36
Tablo 4.4	4A57D2MQ Molekülündeki Dihedral Açılar.....	37
Tablo 4.5	4A58D2MQ Molekülünün Bağ Uzunlukları.....	39
Tablo 4.6	4A58D2MQ Molekülünün Bağları Arasındaki Açılar.....	40
Tablo 4.7	4A58D2MQ Molekülündeki Dihedral Açılar.....	41
Tablo 4.8	4A57D2MQ Molekülünün Teorik ve Deneysel Titreşim Frekansları.....	50
Tablo 4.9	4A58D2MQ Molekülünün Teorik ve Deneysel Titreşim Frekansları.....	54

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
c	: Işık hızı
λ	: Dalga boyu
h	: Planck kuantum sabiti
f	: Frekans
J_s	:Joule-seconds
eV	: Elektron volt
μm	: Mikrometre
nm	: Nanometre
THz	: Terahertz
$\vec{\mu}$: Dipole moment
∇_i^2	: Laplace operatör
δ	: Makaslama
ρ	: Sallanma
ω	: Dalgalanma
t	: Kıvrıma
τ	: Burulma
γ	: Düzlem içi açı bükülme
E	: Elektronik Enerji
\hat{H}	: Hamiltoniyen İşlemcisi
E_0	: Taban Durum Enerjisi
Å	: Angstrom

Kısaltmalar	Açıklama
4A57D2MQ	: 4-amino-5,7-dikloro-2-metil kinolin
4A58D2MQ	: 4-amino-5,7-dikloro-2-metil kinolin
IR	: Infrared spektroskopi
RAMAN	: Raman spektroskopi
UV	: Ultraviyole radyasyon
HOMO	: En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
LUMO	: En düşük boş moleküler orbital
MEP	: Moleküler elektrostatik potansiyel
EM	: Elektromanyetizma
Estr	: Gerilme enerjisi
Ebend	: Açık bükülme enerjisi
Etor	: Burulma (torsiyon) enerjisi
Eel	: Elektrostatik enerjisi
Evdw	: Van der Walls etkileşme enerjisi
HF	: Hartree – Fock
DFT	: Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

4-AMİNO-5,7-DİKLORO-2-METİL KİNOLİN , 4-AMİNO-5,8-DİKLORO-2-METİL KİNOLİN MOLEKÜLLERİNİN SPEKTROSKOPİK, ELEKTRONİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Abdul Haseeb SHAHİD

Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Tefvik Raci SERTBAKAN

II. Danışman: Doç. Dr. Emine BABUR ŞAŞ

Kinolin, iki bitişik karbon atomunda kaynaşmış bir benzen ve bir piridin halkasından oluşan çift halkalı bir yapı ile karakterize edilen aromatik heterosiklik serinin organik bir bileşiğidir. Benzen halkası altı karbon atomu içerirken, piridin halkası beş karbon atomu ve bir azot atomu içerir. Kinolin ailesinin en basit üyesinin moleküler yapısı C_9H_7N şeklindedir. Kinolin ve türevleri, çeşitli kimyasal ve farmakolojik özellikleri nedeniyle hem sentetik hem de biyolojik kimyagerleri her zaman cezbetmiştir. Bu çalışmada, 4-amino-5,7-dikloro-2-metilkinolin (4A57D2MQ) ve 4-amino-5,8-dikloro-2-metilkinolin (4A58D2MQ) molekülleri için, Gaussian09 Paket programı kullanılarak fiziksel nitelendirme gerçekleştirilmiştir. Verilen moleküllerin Gaussian09 Paket programı ile spektroskopik (IR ve RAMAN) ve elektronik özelliklerinin (UV, HOMO-LUMO, MEP) incelemesi yapılmıştır. Gaussian09 programından teorik olarak elde ettiğimiz değerler deneysel verilerle karşılaştırılmıştır.

Haziran 2022, 73 Sayfa

Anahtar Kelimeler: 4-amino-5,7-dikloro-2-metilkinolin, 4-amino-5,8-dikloro-2-metilkinolin, IR, RAMAN, UV, HOMO-LUMO, DFT

ABSTRACT

M.Sc. THESIS

INVESTIGATION OF THE SPECTROSCOPIC, ELECTRONIC AND STRUCTURAL PROPERTIES OF

4-AMINO-5,7-DICHLORO-2-METHYL QUINOLINE, 4-AMINO-5,8-DICHLORO-2-METHYL QUINOLINE MOLECULES

Abdul Haseeb SHAHID

Kırşehir Ahi Evran University

Graduate School of Sciences and Engineering

Physics Department

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Tevfik Raci SERTBAKAN

II. Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Emine BABUR ŞAŞ

Quinoline is aromatic heterocyclic organic compounds that is characterized by a double-ring structure, which is formed with benzene and pyridine rings, these rings are fused at two adjacent carbon atoms. The benzene ring consists of six carbon atoms, while the pyridine ring contains five carbon atoms and a nitrogen atom. The simplest member of the quinoline family is quinoline itself, a compound with molecular structure C_9H_7N , Quinoline and its derivatives have always attracted both synthetic and biological chemist because of its diverse chemical and pharmacological properties. In this study physical characterization of 4-amino-5,7-dichloro-2-methyl quinoline (4A57D2MQ) and 4-amino-5,8-dichloro-2-methyl quinoline (4A58D2MQ) molecules are performed by using Gaussian09 Package programme. With Gaussian09 Package programme we will determine the spectroscopic and electronics examination of given molecules, UV analysis, IR and RAMAN spectrums of given molecules, highest occupied molecular orbital (HOMO), lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and molecular electrostatic potential (MEP). Values that we obtained theoretically from Gaussian09 programme are compared with the literature.

June 2022, 73 Pages

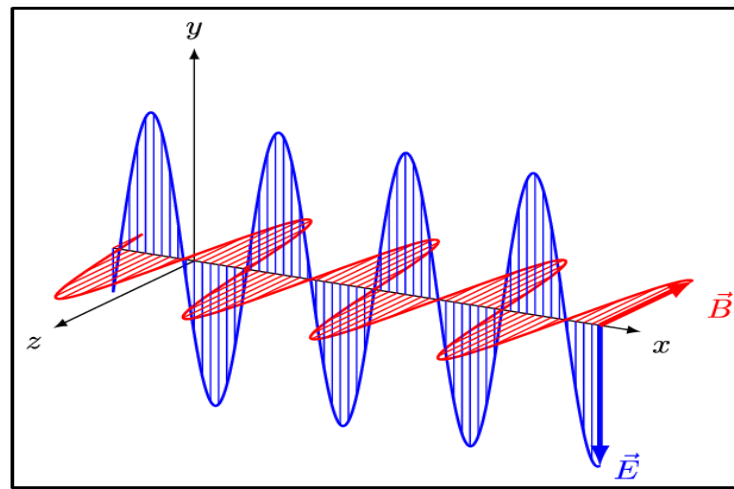
Keywords: 4-amino-5,7-dichloro-2-methylquinoline, 4-amino-5,8-dichloro-2-methylquinoline, IR, RAMAN, UV, HOMO-LUMO, DFT

1. GİRİŞ

1.1. Elektromanyetik dalgalar

Elektromanyetik radyasyon (genellikle EM radyasyon veya EMR olarak kısaltılır) boşlukta veya maddede kendi kendine yayılan dalga formunu alan bir olgudur. Yüklü bir parçacığın ivmeli hareketi sonucunda elektromanyetik dalgalar oluşur. Elektromanyetik dalgaların Elektrik ve Manyetik alan bileşeni birbirine ve ilerleme yönüne diktir. Bu dalgalar yayılmak için ortama ihtiyaç duymazlar. Boşlukta ışık hızı " c " ile yayılan enine dalgalardır. Elektromanyetik dalgalar, frekansına göre değişik tiplerde sınıflandırılmıştır. Bu tipler artan frekansa ve azalan dalga boyuna göre sırasıyla, Radyo dalgaları, Mikrodalgalar, Terahertz radyasyonu, Kızılötesi radyasyonu, Görünür ışık, Morötesi radyasyonu, X-ışınları ve Gama ışınlarıdır [1].

Frekans f , EM dalgalarının fiziksel özelliklerini belirleyen fiziksel değerdir. Bununla birlikte, tarihsel nedenlerden dolayı, dalga boyu λ da genellikle bir EM dalganın karakteristik boyutu olarak kullanılır. $T = f^{-1}$ periyodu ise ışığın kapladığı yayılma uzunluğunu tanımlar. Şekil 1.1 ' de bir EM dalga şematik olarak sunulmuştur [1].

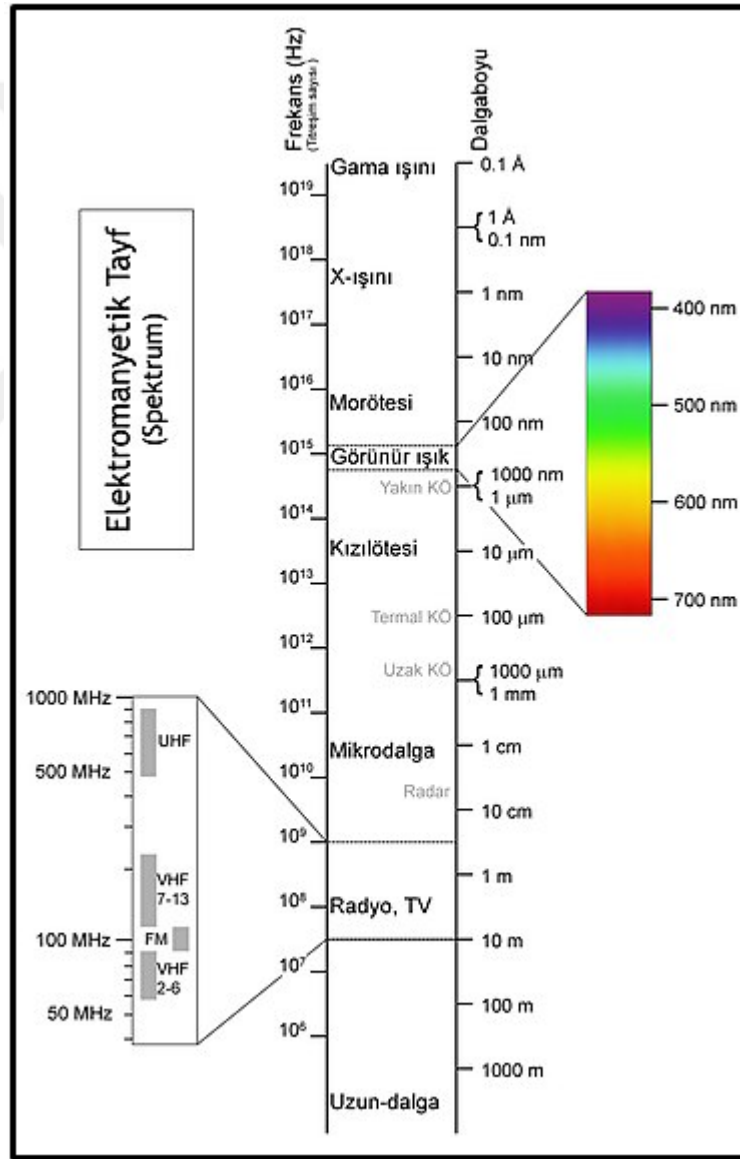


Şekil 1.1. Elektromanyetik Dalganın Şekli

1.2. Elektromanyetik dalgaların spektrumu

Elektromanyetik dalgalarının tipik dalga boyları spektrumu 10^{-15} m (1 fm; kozmik radyasyon) ile 10^7 m (10.000 km; yüksek, orta ve düşük frekanslı alternatif akımlar) arasındadır [1].

İnsan gözü için tüm EM dalgalarının sadece küçük bir kısmı görülebilir ve 450 ile 700 nm arasında bulunur. Genel olarak, 'ışık' ifadesi 300 ile 2000 nm arasındaki dalga boyları için tanımlanır. EM dalgalarının spektrumuna genel bir bakış Şekil 1.2 'de verilmiştir [1].



Şekil 1.2. Elektromanyetik Dalganın Spektrumu

1900 civarında Max Planck, EM radyasyonun sadece klasik dalga olarak değil, aynı zamanda kütsüz parçacık olarak da davrandığı teorisini kurdu. 1904 yılında Albert Einstein, klasik açıklayıcı yaklaşımlarla açıklanamayan fotoğraf etkisinin keşfiyle bu teoriyi doğrulamıştır . Foton adı verilen böyle kütsüz bir "hafif parçacığın" enerjisi, frekansıyla doğrudan ilişkilidir:

$$E = h \cdot f \quad (1.1)$$

Bu denklemde h , Planck kuantum sabitidir [1].

$$h = 6.62607 \cdot 10^{-37} \text{ Js} = 4.13567 \cdot 10^{15} \text{ eVs}$$

Şekil 1.2 de elektromanyetik spektrum aralık değerleri verilmiştir. Radyo dalgalarının veri taşıma özellikleri dalga yüksekliği, frekans ve faz belirli bir bant aralığında modüle edilerek belirlenir. Elektromanyetik spektrumun bu bölümünün kullanımı birçok ülkede çeşitli resmî kuruluşlar tarafından kısıtlanmakta ve denetlenmektedir. Elektromanyetik radyasyon bir iletkene empoze edildiğinde, iletkenin yüzeyindeki atomların elektronlarını daha enerjik kılarak iletken yüzeyinde küçük bir elektrik akımı oluşmasını sağlar. Radyo antenlerinin çalışma ilkesi bu etkiye dayanır [2].

Mikrodalgalar, tipik olarak uygun çap ve şekilde metal dalga kılavuzu tüpler kullanabilecek kadar kısıtlıdır ve magnetron veya klistron tüpler kullanarak istenen faz ve frekansta üretilebilirler. Çeşitli frekanslardaki mikrodalga enerjisi bazı materyaller tarafından emilebilir ve bu süreç sonucunda ısı açığa çıkar. Mikrodalga fırınlar su moleküllerinin bu özelliğini kullanır. Wi-Fi gibi kablosuz sinyal aktarımında da düşük yoğunluklu mikrodalga kullanılır. Mikrodalga fırınlar bu yüzden çalışır durumda ve yeterince yakın mesafede olduklarında cep telefonu ve diğer bazı elektronik cihazları etkileyebilirler [2].

Terahertz (THz) radyasyon, elektromanyetik tayfta uzak kızıl ötesi ile mikrodalgalar arasındaki frekans bandında bulunur. Yakın zamana kadar spektrumun bu bölgesi büyük oranda ihmal edilmişti ancak günümüzde bu milimetre altı bant özellikle haberleşme, doku gösterimi ve savunma teknolojilerinde kullanılmaktadır. Bu bandın askerî amaçlı uygulaması şimdilik düşman askerleri üzerine yansıtılan terahertz ışınımı suretiyle derilerinde yanma hissi yaratarak bu tehditleri etkisizleştirme uygulaması ile sınırlıdır. [2].

Kızıl ötesi radyasyon yaklaşık olarak 300 GHz ile 400 THz frekansları ve 1 mm ile 750 nm arasındaki dalga boylarını kapsar. Üç ana kategoride incelenir: Uzak kızıl ötesi, 300 GHz ($\lambda=1$ mm) ile 30 THz ($\lambda=10$ μm) arasındadır. Bu bandın alt bölümleri için mikrodalga da denilebilir. Bu radyasyon tipik olarak spin yapan gaz molekülleri, sıvılarda moleküler akışkanlık ve katılarda fotonlar tarafından emilir. Dünyanın atmosferindeki yaklaşık %1 su buharı tarafından emilen uzak kızıl ötesi ışınım, atmosferin saydam olmasında büyük rol oynamaktadır. Astronomide 200 μm ile birkaç mm arasındaki dalga boylarına genellikle milimetre altı denir ve "uzak kızıl ötesi" tanımı 200 μm 'nin altındaki dalga boyları tarafından kullanılır. Orta kızıl ötesi, 30 THz ($\lambda=10$ μm) ile 120 THz ($\lambda=2,5$ μm) arasında bulunur. Sıcak cisimler bu sıklıkla bu aralıkta ışınım yayarlar. Orta kızıl ötesi ışınım normal moleküler titreşim tarafından emilebilir. Bu frekans aralığına bazen parmak izi bandı da denir. Yakın kızıl ötesi, 120 THz ($\lambda=2500$ nm) ile 400 THz ($\lambda=750$ nm) arasındadır. Görünür ışığa benzer fiziksel işlemler tarafından üretilir ve benzer optik kurallara tabidir [2].

Görünür ışık, insan gözünün ışık veya renk olarak algıladığı aralığa denk gelen elektromanyetik enerjidir. Beyaz ışık bir prizmadan geçirildiğinde bileşenleri olan diğer dalga boylarına ayrılabilir. Her dalgaboyu farklı bir frekansa sahiptir ve göz tarafından farklı bir renk olarak algılanır [2].

Mor ötesi bölgesindeki ışınların dalga boyu görünür ışıktan daha kısadır. Oldukça enerjik olduğu için mor ötesi (UV) ışınım kimyasal bağları bozup çeşitli molekülleri iyonize edebilir veya katalizör etkisi gösterebilir. Güneş yanıkları mor ötesi radyasyonun insan derisi üzerindeki yıkıcı etkisine örnek olarak verilebilir. UV ışınım ayrıca etkin bir mutajendir ve hücrelerin DNA yapısını bozarak kontrolsüz mutasyona sebep olabilir. Dünya'ya Güneş'ten gelen UV radyasyonunun büyük bir kısmı yüzeye ulaşmadan önce atmosferdeki ozon tabakası tarafından emilir [2].

X-ışınları, mor ötesi ışıklardan daha kısa dalga boyuna, dolayısıyla daha yüksek frekans ve enerjiye sahiptir. Çeşitli materyallerin içinden geçebildikleri için tıpta organ ve kemiklerin görüntülenmesinde sıkça kullanıldığı gibi, ayrıca yüksek enerji fiziği ve gökbilim uygulamalarında da kullanım alanı bulmuştur. X-ışınlarının bir başka adı Röntgen ışınlarıdır.

Gama ışınları 1900 yılında Villiard tarafından bulunmuştur. Bilinen en enerjik elektromanyetik radyasyon türü olan gama ışınları nükleer aktivite ve çeşitli kozmik kaynaklar tarafından üretilirler [2].

Tablo 1.1. Elektromanyetik dalga türlerinin temel bilgiler

Elektromanyetik dalga	Üretim mekanizması	Frekans (Hz)	Dalga boyu
1.Radyo Frekans	NMR, NQR	$3 \times 10^6 - 3 \times 10^8$	10m-100cm
2.Moleküler dönme enerji geçişleri	ESR, Moleküler dönme	$3 \times 10^8 - 3 \times 10^{12}$	100cm-100 μ m
3.Kırmızı-altı	Moleküler dönme, Moleküler titreşim	$3 \times 10^{12} - 3 \times 10^{14}$	100 μ m-1 μ m
4.Görünür ve mor-üstü	Elektronik geçişler (dış kabuktaki elektron)	$3 \times 10^{14} - 3 \times 10^{16}$	1 μ m-10nm
5. X-Işınları	Elektronik geçişler (iç kabuktaki elektron)	$3 \times 10^{16} - 3 \times 10^{18}$	10nm-100pm
6. γ - Işınları	Nükleer geçişler	$3 \times 10^{18} - 3 \times 10^{22}$	100pm-0.1pm

1.3. Amaç

Araştırmanın temel amaçları, eylemi bilgilendirmek, teoriler için kanıt toplamak ve bir çalışma alanında bilgi geliştirmeye katkıda bulunmaktır. Bu tez çalışma öğrenciler ve bilim adamları için çok önem taşımaktadır. Bu tezde araştırılmış olan 4-amino-5,7-dikloro-2-metil kinolin (4A57D2MQ) ve 4-amino-5,8-dikloro-2-metil kinolin (4A58D2MQ) molekülleri çeşitli kimyasal ve farmakolojik özellikleri nedeniyle hem sentetik hem de biyolojik kimyagerler için önemlidir. Çünkü birçok kinolin türevi moleküller ilaç sektöründe işlenmektedir.

1.4. Önem

Araştırma, yeni kavramlar, metodolojiler ve anlayışlar oluşturmak için yeni bilginin yaratılması veya mevcut bilginin yeni ve yaratıcı bir şekilde kullanılması olarak tanımlanır. Bu, yeni ve yaratıcı sonuçlara yol açacağı ölçüde önceki araştırmaların sentezini ve analizini içerebilir. Çalışmamızda daha önce üzerinde hiç çalışma olmayan 4-amino-5,7-dikloro-2-metil kinolin (4A57D2MQ) ve 4-amino-5,8-dikloro-2-metil kinolin (4A58D2MQ) molekülleri farklı yöntemlerle ve programlarla incelenerek bilime katkı sağlanabilmektedir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. Moleküler spektroskopi

Elektromanyetik radyasyonun madde ile etkileşimini ele alan moleküller spektroskopi, moleküllerin dönme, titreşim, öteleme ve elektronik enerji değişimlerini inceler.

Elektromanyetik radyasyon, moleküllerin dönme, titreşim, öteleme ve elektronik enerjileriyle etkileşime girerek moleküler yapısı, elektronik yapısı, titreşim seviyeleri, dönme seviyeleri ve yük dağılımı hakkında bilgi verir. Reaksiyonda yer alan molekülün elektronik yapısı biliniyorsa, diğer moleküllerle olan ilişkisi incelenebilir. Molekülün toplam enerjisi Eşitlik 2.1 ' de verilmiştir [3].

$$E_{Toplam} = E_{Öteleme} + E_{Dönme} + E_{Titreşim} + E_{Elektronik} \quad (2.1)$$

E_{Öteleme}: Öteleme herhangi bir nesnenin belli bir doğrultu ya da yönde bir yerden başka bir yere gerçekleştirdiği kayma hareketidir. Bu hareket ileri ya da geri ile beraber sağa ya da sola doğru gerçekleşebilir. Sonuç olarak molekülün tamamının hareketine sebep olur.

Öteleme enerjisi Spektroskopi de dikkate alınmaz. Çünkü öteleme enerjisi farklı değerler aldığından kuantize değildir. Öteleme enerjisi molekülün toplam enerjisine çok küçük katkı sağlar. Bu sebeple bu enerji molekülün toplam enerjisi ifadesinde yazılmaz [3].

E_{Dönme}: Dönme enerjisi, moleküllerin ağırlık merkezinden geçen bir eksen etrafında dönmesiyle meydana gelir. Dönme enerji kuantize enerji olduğu için molekülün toplam enerjisine kinetik enerji türünde katkı sağlar.

E_{Titreşim}: Bir molekül içerisinde atomların denge durumundan periyodik olarak yer değiştirmesi (salınım hareketi) sonucu oluşan enerjidir türüdür. Moleküldeki bu salınımın hareketi nedeniyle kinetik ve potansiyel enerji değişimi oluşur. Titreşim enerjisi kuantizedir [3].

E_{Elektronik}: Elektronik enerji elektronların sabit hızla yaptıkları hareketleri sonucunda oluşan enerji türüdür. Elektronların uyarılmanın sonucunda oluşan elektronik enerji kuantizedir.

Molekülün toplam enerjisinde, tüm enerji türlerinin büyükten küçüğe doğru dizilimi ise şu şekildedir: $E_{\text{Elektronik}} > E_{\text{Titreşim}} > E_{\text{Dönme}}$.

Enerji seviyelerindeki geçiş hızları ise, $E_{\text{Elektronik}} < E_{\text{Titreşim}} < E_{\text{Dönme}}$ şekilde yazılır.

Bu tez çalışmasında, başlık molekülleri ile IR, Raman ve UV-vis Spektroskopi türleri kullanılarak teorik ve deneysel olarak incelemeler yapılmıştır.

2.2. Infrared Spektroskopisi

Klasik elektrodinamiğe göre, herhangi bir numune ya da sistemin elektriksel dipol momentindeki periyodik bir değişim nedeniyle ışımaya yayar. Yayınlanan ışınımın frekansı dipol titreşimlerinin frekansı ile aynıdır. Soğurmada ise sistem, yayınladığı frekansa eşit olan bir frekansta ışınım soğurur.

Infrared (Kızılötesi) Spektroskopisi, bir molekül ile etkileşime giren kızılötesi ışığın analizidir. Bu etkileşim, soğurma, yayma ve yansıma ölçülerek üç şekilde analiz edilebilir. Bu tekniğin ana kullanımı organik ve inorganik kimyadadır. Infrared spektroskopisi dalga boyuna, dalga sayısına ve frekansa göre, Yakın, Orta ve Uzak IR olmak üzere üç kısma ayrılır [4] (Tablo 2.1). Bir molekül üzerine gelen ν frekanslı bir ışınımı soğurduğunda, molekülün $\vec{\mu}$ elektriksel dipol momenti bu frekansta titreşecektir. Böyle bir titreşim, spektrumun İnfrared bölgesine düşer [3].

Tablo 2.1. Yakın, Orta ve Uzak IR bölgelerinin dalga sayısı, dalga boyu ve frekans değerleri

Bölge	$\lambda(\mu\text{m})$	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{Hz})$
Yakın IR	0,78 – 2,5	12800-4000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
Orta IR	2,5 – 50	4000 - 200	$1,2 \times 10^{14}$ - $6,0 \times 10^{14}$
Uzak IR	50 – 1000	200 - 10	$6,0 \times 10^{14}$ - $3,0 \times 10^{14}$

2.2.1. Yakın İnfared Bölge:

Molekül titreşimlerinin üst ton ve harmoniklerinin gözleendiği bölgedir. Dalga sayısı 12800 – 4000 cm^{-1} arasındadır.

2.2.2. Orta İnfared Bölge:

Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimlerin gözleendiği bölgedir. Dalga sayısı cinsinden 4000 – 200 cm^{-1} değerindedir.

2.2.3. Uzak İnfared Bölge:

Ağır atomların titreşimleri ile örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir. Mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönü hareketleri de incelenebilir. Dalga sayısı ise 200 – 10 cm^{-1} arasındadır [4].

Klasik teoriye göre; bir titreşimin İnfared aktif olabilmesi için, molekülün o titreşiminde $\vec{\mu}$ elektriksel dipol momentindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekir. Kuantum mekaniğine göre dalga fonksiyonları ile belirtilen iki titreşim enerji düzeyi arasında geçiş olabilmesi için, ışınımın soğurulma şiddetini gösteren geçiş dipol momentinin bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekir [3].

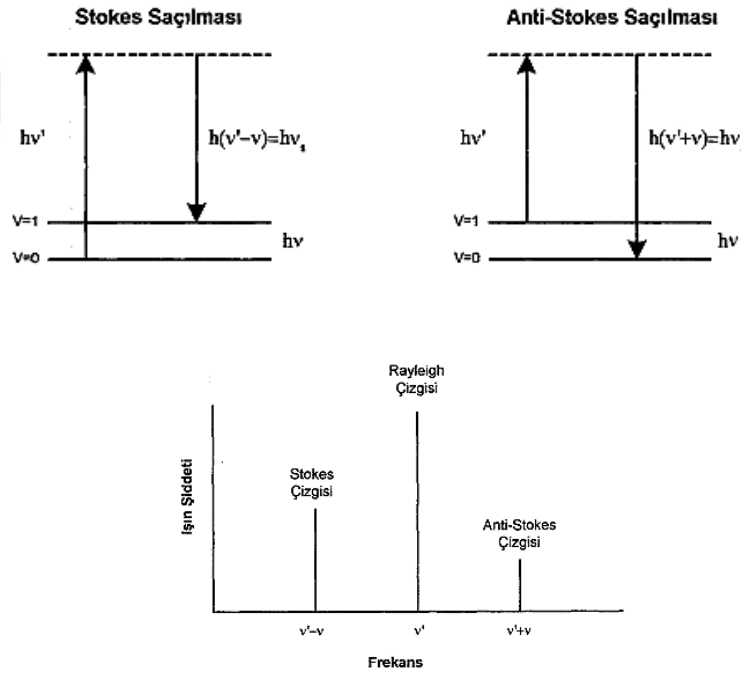
2.3. Raman Spektroskopisi

Bir ışın saydam bir ortamdan geçtiği zaman ışının bir kısmı ortamdaki moleküller tarafından her yönde saçılır. 1928 yılında Hintli fizikçi Chandrasekhara Venkata Raman (C. V. Raman) bazı moleküller tarafından saçılan ışının küçük bir kısmının dalga boyunun gelen ışının dalga boyundan farklı olduğunu ve dalga boyundaki bu kaymalann saçılmaya neden olan moleküllerin kimyasal yapısına bağlı olduğunu keşfetmiştir [5]. Ünlü fizikçi C. V. Raman, bu çalışmasından dolayı 1931 yılında Nobel Fizik ödülünü almıştır.

Raman spektrumları bir numunenin şiddetli bir monokromatik ışık kaynağı ile aydınlatılması sonucu elde edilir. Işık kaynağı olarak genellikle lazer kaynakları kullanılır. Aydınlatma sırasında saçılan ışının spektrumu, görünür bölgede çalışan uygun bir spektrometre ile elde edilir. 1928' de C.V.Raman tarafından keşfedilen Raman olayı saçılan ışın ile gelen ışın arasında net bir enerji değişimi içermeyen bir saçılma olayıdır. Çoğunlukla büyük frekans kaymalarında gözlenen Raman saçılmasına moleküllerdeki titreşim ve dönme geçişleri neden olur [6].

Kuantum mekaniksel görüşe göre Raman olayının sanal seviyeler içerdiği düşünülür. Bu durumda moleküller ya taban durumunda ($v = 0$) ya da en düşük uyarılmış titreşim seviyesinde ($v = 1$) bulunabilirler. hv' enerjili bir fotonun soğutulması ya Rayleigh saçılmasına ya da Stokes ve anti-Stokes Raman saçılmasına neden olur. Bu saçılmalar Şekil 2.1 'de gösterilmiştir [6].

Gelen ışın ile saçılan Raman ışını arasındaki frekans kaymaları titreşim enerji seviyelerine uygundur. Taban durumunda bulunan ($v = 0$) moleküller hv' enerjili fotonu soğurabilir ve daha sonra tekrar $h(v' - v)$ enerjili bir foton yayımlayabilirler. Bunun sonucunda fotonun enerjisinde azalma, molekülün titreşim enerjisinde artma olur. Herhangi bir titreşim seviyesinde bulunan molekül inelastik olarak saçılıp taban durumuna geri dönebilir. Bu durumda fotonun enerjisi $h(v' + v)$ kadardır. Daha düşük frekansa geçmeye Stokes saçılması, daha yüksek frekansa geçmeye ise anti-Stokes saçılması adı verilir. Bir başka deyişle enerjisi azalan fotonlar Raman spektrumunda Stokes çizgilerini, enerjisi artan fotonlar ise anti-Stokes çizgilerini verirler [6].



Şekil 2.1. Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes Saçılması

Moleküllerin hv' enerjili fotonla etkileşmesi sırasında saçılan fotonun enerjisinin gelen fotonun enerjisine eşit olması halinde Rayleigh saçılması meydana gelir. Rayleigh saçılması

sonucu ise Rayleigh çizgileri gözlenir. Bir molekülün bir fotonla Raman türü saçılma etkileşmesine girebilmesi için molekülün titreşimi esnasında etkileştiği fotonun elektrik alanı tarafından eşit zaman aralıklarıyla ve fotonun frekansına eşit frekansta kutuplanabilmesi yani bir dipol momentinin olması gereklidir [7]. Negatif elektron 'bulutu' içindeki pozitif yüklü taneciklerden meydana gelen bir molekül elektriksel olarak kutuplanabilir. Buna göre uygulanan elektrik alan (\vec{E}) molekül içinde bir dipol moment oluşmasına neden olacaktır.

2.4. Moleküler Titreşimler

Titreşim spektroskopisi moleküllerde var olan titreşimler ve bağlanmaları inceler. Sıcaklıklar mutlak sıfırın üzerinde iken molekülün tüm atomları titreşim halindedirler. Titreşimlerin frekanslarına eşit frekanslı bir ışık molekül üzerinde düştüğünde, molekül tarafından soğurulur ve spektrumda bir pik olarak görünür.

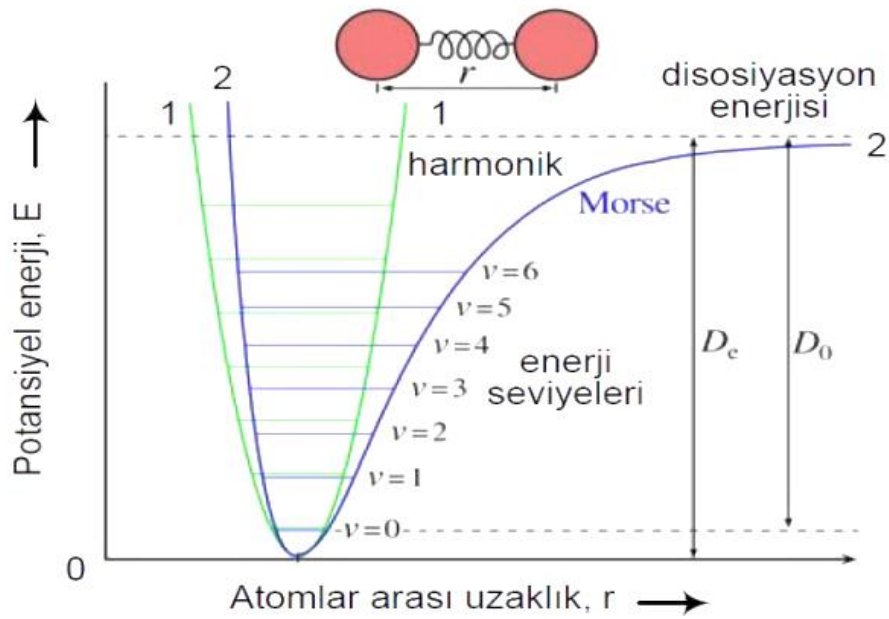
2.5. Temel Titreşim Modları

Temel titreşimler (normal modlar), bir moleküldeki tüm atomların aynı faz ve frekansta basit harmonik hareket yapması olarak tanımlanır. İki ve daha fazla atoma sahip olan moleküllerde titreşim sayısı çok fazladır. Bu titreşimleri soğurmaya sebep olup olmadığını titreşim spektrumları incelenerek bulunabilir. Her atom serbest uzayda üç boyutlu (3D) Kartezyen koordinatlarına (x, y, z) sahiptir. Kartezyen koordinatlarından her biri üç serbestlik derecesine sahiptir. Bu durumda, N tane atoma sahip bir molekül için serbestlik derecesi sayısı $3N$ olur [8].

Molekülün bütünüyle üç eksendeki öteleme hareketi bu serbestlik derecesinden çıkarılmalıdır. Ayrıca yine molekülün bütünüyle üç eksen etrafındaki dönme hareketi de normal titreşim değildir ve bu hareket de serbestlik derecesinden çıkarılmalıdır. Yani lineer olmayan bir molekülde kalan serbestlik derecesi, üç eksendeki toplam 6 hareket çıkarılarak $3N - 6$ sayısına ulaşılır. Bu sayı N atomlu lineer olmayan bir molekül için titreşim sayısına eşittir.

Doğrusal (lineer) moleküllerde bağların ekseni etrafında molekülde dönme olmadığı için iki koordinat, yani iki serbestlik derecesi dönme hareketini belirlemek için kullanılır [8]. Bu durumda lineer bir moleküldeki titreşim sayısı $3N - 5$ tir.

Herhangi bir molekülün toplam dipol momentinde net bir değişim oluşturabilen titreşimlerine IR aktif titreşimler denir. Raman aktif titreşimler ise moleküllerde kutuplanabilirlik değişimleri veren titreşimlerdir. Bazı titreşimler hem IR hem de Raman aktiftirler. Bu titreşim sayılarının bazıları birden fazla titreşim moduna karşılık gelebilir. temel titreşimlerin toplam sayısı, gözlenen soğurulma bantlarının toplam sayısından farklıdır. Böyle bir durum, o titreşim bandının dejenere (yozlaşmış) olduğu anlamına gelir [8]. Normal titreşim modu için, harmonik olmayan osilatördeki kesiksiz çizgi şekline benzer bir potansiyel enerji ilişkisi vardır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Harmonik ve Harmonik Olmayan Titreşimdeki Enerji Fark Seviyeleri

Hooke, iki kütle bir yay sistemi kullanarak dışarıdan uygulanan kuvvet ile yayın esnekliği arasındaki ilişkiyi göstermeye çalıştı. Hooke Yasası olarak bilinen bu çalışmada, bir yayın uzamasının, ona uygulanan kuvvet ile orantılı olduğu sonucuna varıldı. Kuvvet malzemenin elastik sınırını aşmadığı sürece, birçok malzeme bu yasaya uyar (Şekil 2.2). Sisteme uygulanan kuvvet artırdıkça titreşime benzer olan bu hareketin genliği yani yayın yer değiştirme büyüklüğü de artacaktır. Buradan sonuç olarak Hooke Yasası ifadesi Eşitlik 2.2 'de verilmiştir. Buradaki eksi (–) işaret uygulanan kuvvet ile yayın hareket etme isteğinin ters yönlerde olmasını anlatmaktadır.

$$F = -ky \quad (2.2)$$

Burada, F yay tarafından uygulanan geri çağırma kuvvetidir. k yay sabiti, y ise yaydaki yer değiştirme veya yayın gerildiği mesafedir. Hooke Yasasının potansiyel enerji karşılığı ise Eşitlik 2.3 'de verilmiştir [9].

$$V(y) = \frac{1}{2}ky^2 \quad (2.3)$$

Gerçek molekül durumunda, bu hareket harmonik bir hareket değildir. İki atomlu bir molekülü ele aldığımızda, bu molekülü titreşim hareketini yapması için moleküle yeteri kadar enerji vermeliyiz. Bu enerji molekülde titreşime sebep olduğu için titreşim enerjisi adını alır. Bu enerjiyi artırdıkça molekül titreşim genliği artacak şekilde hareket edecektir. Titreşim enerjisini daha artırdığımızda iki atom arasındaki bağ dayanamayıp kopacaktır. İşte bu yüzden gerçek moleküldeki titreşim hareketi anharmonik harekettir; sonucuna varılır. Bu durumda uygulanan kuvvet ile atomların yerlerini belirleyen yer değiştirme parametreleri doğru orantılı değildir. Bu orantı Eşitlik 2.4 'de verilen Morse Potansiyeli ile tanımlanabilir [8].

$$V'(r) = D_e(1 - e^{-a(r-r_e)})^2 \quad (2.4)$$

Burada r atomlar arasındaki mesafedir, r_e denge bağ mesafesi, D_e kuyu derinliğidir (ayrışma atomlara göre tanımlanmıştır) ve a potansiyelin genişliğini kontrol eder (kuyu ne kadar büyükse a değeri azalır).

2.6. Molekül Gruplarının Titreşim Türleri

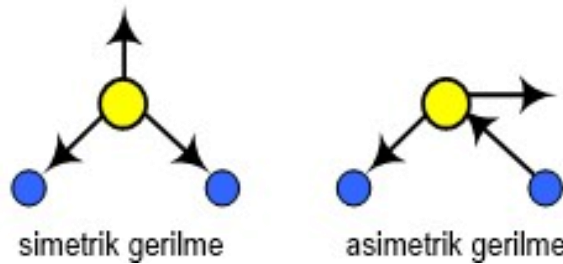
Herhangi bir molekülde titreşimler dört grupta sınıflandırılır. Bunlar. bağ gerilme, açılı bükülme (makaslama, sallanma, dalgalanma, kıvrılma), burulma ve düzlem dışı açılı bükülme

titreşimleridir. Bir molekülde atomlar sürekli hareket halinde olduğu için, atomların birbirine göre yerleşme düzeni sabit değildir. Moleküldeki herhangi bir titreşimde, moleküldeki atomların ağırlık merkezlerinde bir değişim olmayıp, bağ uzunlukları ve bağ açılarında değişimler olmaktadır. Atom sayısı az (iki yada üç atomlu) olan moleküllerde titreşim sonucunda soğurulan enerjiyi hesaplamak kolay olabilir. Ancak, büyük sistemlerde (atom sayısı fazla olan moleküllerde) titreşim sayısı ve soğurulan enerjiyi açıklamak o kadar da kolay değildir. Bunun sebebi, büyük moleküllerde titreşim sayılarının fazla olmasının ek olarak birbiriyle etkileşen çok fazla titreşim merkezleri olmasıdır [9].

En genel halde, moleküllerdeki titreşimleri gerilme ve açı bükülme olarak iki grupta toplayabiliriz [9].

2.6.1. Gerilme Titreşimleri (Stretching)

Gerilme titreşimleri, iki atom arasındaki bağların simetrik (bağ uzaması veya kısılması) veya asimetrik (bir bağ uzarken diğerinin kısılması) gerilmesi sonucunda oluşur. Molekülün tüm bağları uzaması veya kısılması sonucu simetrik titreşimler ortaya çıkar. Bu tür titreşim süresince molekülde bulunan atomların simetrisinde ise bir değişim olmaz. Eğer bir molekülde bağlarından biri veya birden fazlası uzarken diğerlerinde kısılma oluyorsa yada tam tersi hareket ortaya çıkıyorsa bu tür titreşime asimetrik gerilme titreşimi denir (Şekil 2.3). Asimetrik gerilme titreşimde moleküldeki atomların (bir ya da daha fazlasının) simetrisi yok olur [9].

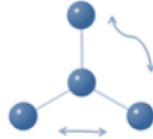


Şekil 2.3. Molekülün Simetrik ve Asimetrik Gerilme Titreşimi

Bir moleküldeki atomların titreşim yapabilmek için bir miktar enerji soğurmaları gerekir. Moleküllerdeki farklı titreşimlere sebep olan bu enerjiler kıyaslandığında gerilme titreşimi için gerekli olan enerji en yüksektir [9].

2.6.2. Açı Bükülme Titreşimleri (Bending)

İki bağ arasındaki açının değişimi hareketi molekülde açı bükülme titreşimi adını alır. " δ " ile gösterilir. Açı bükülmede atomların hareketi ile simetri düzlem yok olur. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Gerilme titreşim kuvvet sabitleri, açı bükülme titreşim sabitlere göre çok büyüktür. Açı bükülme titreşimleri, makaslama, sallama, dalgalanma, ve kıvrıma olmak üzere dört kısımda sınıflandırılır [9].



Şekil 2.4. Molekülün Açı Bükülme Titreşimi

i. *Makaslama (Scissoring)*: İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi hareketidir. Yani yer değiştirme vektörlerinin aynı noktaya doğru hareket etmesi (Şekil 2.5). " ρ_s " ile gösterilir.



Şekil 2.5. Molekülün Makaslama Titreşimi

ii. *Sallanma (Rocking)*: Yer değiştirme vektörlerinin, açı değerini ve bağ uzunluğunu değiştirmeyecek şekilde aynı yönde, yani birbirini takip etmesine sallanma denir. Sallama bir bağ ile bir grup arasında ya da iki bağ arasında açının yer değişmesidir (Şekil 2.6). " ρ_r " ile gösterilir [9].



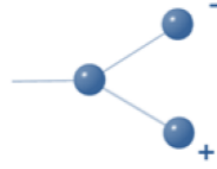
Şekil 2.6. Molekülün Sallanma Titreşimi

iii. *Dalgalanma (Wagging)*: Bir bağ ile bir düzlem arasındaki açının değişimine neden olan titreşim hareketidir. " ρ_w " ile gösterilir. Moleküldeki tüm atomların bir düzlemde iken herhangi bir atomun düzleme dik hareket etmesine dalgalanma denir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Molekülün Dalgalanma Titreşimi

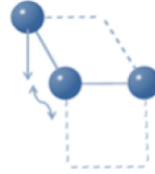
iv. *Kıvrırma (Twisting)*: Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Bir bağ ile bağ düzlem arasındaki açının değişmesidir (Şekil 2.8). Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna dik ve zıt yöndedir. " δ_t " ile gösterilir [9].



Şekil 2.8. Molekülün Kıvrırma Titreşimi

2.6.3. Burulma (Torsiyon):

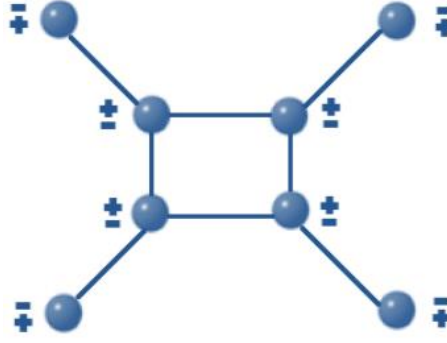
İki düzlem arasındaki açının, bir bağ veya açıyı deforme ederek periyodik olarak değişim hareketidir (Şekil 2.9). τ ile gösterilir [10].



Şekil 2.9. Molekülün Burulma Titreşimi

2.6.4. Düzlem Dışı Açılı Bükülme (Out of plane Bending);

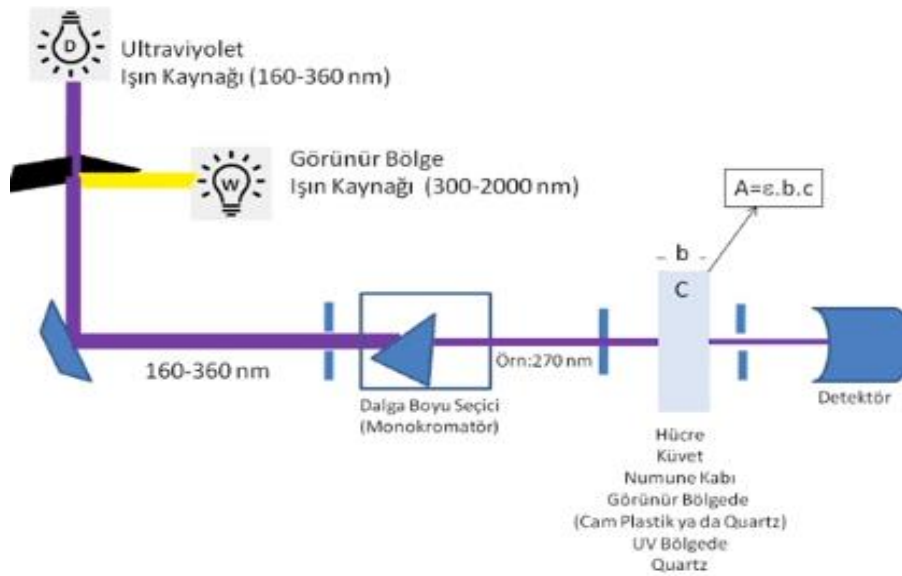
Atomların hareketi ile bir düzlemin (genellikle bir simetri düzlemi) yok edilmesi hareketidir. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçimi şemsiye şeklindedir ve γ ile gösterilir [11]. (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Molekülün Düzlem Dışı Açıkükülme Titreşimi

2.7. UV Spektroskopisi

UV spektroskopisi veya UV-görünür spektroskopisi (UV-Vis veya UV/Vis), ucuz ve kolay uygulanabilen bir yöntem olup, çeşitli temel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Tek gereksinim, numunenin UV-vis bölgesinde soğurma yapmasıdır. Çoğu molekül ve iyon, ultraviyole veya görünür aralıktaki enerjiyi soğurur. Yani bunlar kromoforlardır. Soğurulan foton, kromofordaki bir elektronu daha yüksek enerjili moleküler orbitallere uyararak uyarılmış bir duruma yol açar. Bir numune, molekül içindeki olası bir elektronik geçiş arasındaki enerji farkına uyan ışık enerjisine maruz kaldığında, ışık enerjisinin bir kısmı molekül tarafından soğurulacak ve elektronlar daha yüksek enerjili yörüngeye yükselecektir[12].



Şekil 2.11. UV-Vis Spektroskopisi Çalışma Prensipleri

UV-görünür spektrometre, farklı dalga boylarında bir numune tarafından absorpsiyon derecesini kaydeder ve sonuçta ortaya çıkan absorpsiyon ile dalga boyu (λ) arasındaki grafik spektrum olarak sonuç verir [12].

UV/Vis spektroskopisi, geçiş metal iyonları, yüksek oranda konjuge organik bileşikler ve biyolojik makromoleküller gibi çeşitli analitlerin veya numunelerin kantitatif ve kimyada analitik inceleme için kullanılır. Spektroskopik analiz genellikle çözeltilerde yapılır [12].



3. MALZEME VE YÖNTEM

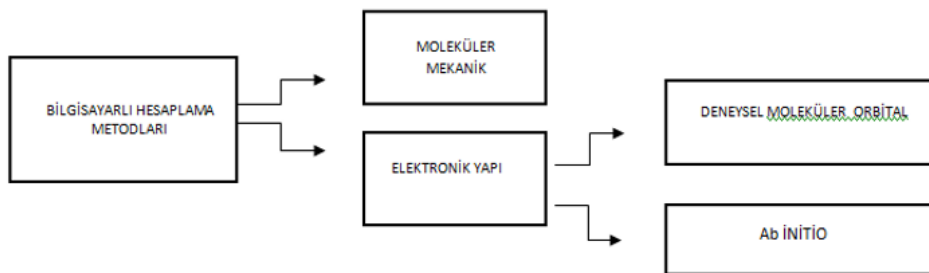
3.1. Bilgisayar Hesaplamalı Moleküler Spektroskopi

Bilgisayar Hesaplamalı Moleküler Spektroskopi hesaplamaları fiziğin temel yasalarını dikkate alarak, moleküller için kimyasal reaksiyon, moleküler yapı ve spektroskopik büyüklükleri ölçer. Elektronik yapı metotları ve moleküler mekanik metotları olmak üzere iki gruba ayrılır. Bu hesaplamalar moleküler yapının enerjisinin atomik koordinatlara göre birinci ve ikinci türevleri alınarak yapılır [13].

“Moleküler mekanik metotlar” ve “Kuantum mekaniksel metotlar” molekülün yapısını incelemek için kullanılır. Bu metotlarda temel işlemler geometri optimizasyon ve frekans hesabıdır.

Geometri optimizasyon bir molekülün en kararlı yani en düşük enerjili yapısını bulmak demektir. Molekülün en kararlı yapının enerjisi atomik koordinatlara göre birinci türevine yani gradyentine dayanmaktadır.

Moleküldeki atomların hareketlerini takip ederek moleküllerin titreşim frekanslarının hesaplanmasıdır. Frekans hesabı enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevine bağlıdır [13].



Bilgisayar Hesaplama Metotlarının Alanları

Newton mekaniği ile tanımlanan atomların arasındaki etkileşimler göz önüne alındığında, atomların bir küre olarak bağların ise yay olarak düşünüldüğü sistemler moleküler mekanik

metotlarla incelenir. Bu metotlarda moleküler sistemdeki elektronlar hesaba katılmazken çekirdek etkileşimleri esas alınır. Ancak kuvvet alanı metodu atomlar arasındaki ve moleküller arasındaki kuvvetleri tahmin etmek üzere kurulu dolaylı olarak elektron etkilerini kullanan bir hesaplama yöntemidir [13-14].

Bağ yapan atomlar arasındaki etkileşimler şu şekilde sıralanır:

1. Bağ gerilme (Stretch) – E_{str}
2. Açık bükülme (Bending) – E_{bend}
3. Torsiyon açıları (Torsion) – E_{tor}
4. Çapraz etkileşimler (Cross) – E_{cross}

Bağ yapmayan atomlar arasındaki etkileşimler ise şunlardır.

1. Elektrostatik etkileşim – E_{el}
2. Van der Waals etkileşimler – E_{vdw}

Bu etkileşimlere göre moleküler mekanik metotlarda sistemin toplam enerjisi, E_t

$$E_t = E_{str} + E_{bend} + E_{tor} + E_{cross} + E_{el} + E_{vdw} \quad (3.1)$$

şeklindedir. Bir sistemdeki atomların konumlarından kaynaklanan konformasyon enerjisi verilen enerji ifadesi ile bulunur. Bu ifade ile büyük moleküllerin, polimerlerin, enzimlerin, ve proteinlerin enerjisi hesaplanabilir. Yukarıda verilen enerji ifadesi elektronları hesaba katmadığından elektronik etkileşimleri tam olarak hesaplayamazken, en kararlı durumdaki enerjiyi hesaplayabilir. Moleküler mekanik hesaplamalarda teorik verileri bulabilmek için kullanılan bazı bilgisayar programları, AMBER, HYPERCHEM, CHARMM, QUANTA, SYBYL, ve MMx olarak bilinir [13-14].

3.2. Kuantum Mekaniksel Metotlar

Matematiksel ifadeler kullanarak elektronların davranışlarını kuantum mekaniksel olarak açıklayan metottur. Tek atomlu sistemler için molekülün özellikleri kesin olarak elde edilebilirken bunun dışındaki sistemlerde pertürbasyon ve varyasyon gibi bazı yaklaşımlara ihtiyaç duyar. Kuantum mekaniksel metotlarda hesaplama süresi diğer metotlara göre daha uzundur. Bu hesaplamalar için genellikle HYPERCHEM , GAMES, ve GAUSSIAN gibi paket gibi programlar kullanılır [9].

Kuantum mekaniksel hesaplamalarda;

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.2)$$

Schrödinger'in eşitliği kullanılır. Bu eşitlikte E; Enerji, Ψ ; Dalga fonksiyonu, H; Hamilton operatörü olarak tanımlanır.

Hamilton operatörü sistemin kinetik ve potansiyel enerji ifadelerini içerir ve aşağıdaki şekilde yazılır.

$$H = - \sum_i^{\text{tanecik}} \frac{\nabla_i^2}{2m_i} + \sum_{i<j}^{\text{tanecik}} \sum \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (3.3)$$

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (3.4)$$

Burada;

∇_i^2 ; taneciğini temsil eden Laplace operatörü

m_i ; i taneciğinin kütlesi

q_i ve q_j ; i ve j taneciklerinin yükleri

r_{ij} ; i ve j tanecikleri arasındaki mesafeyi ifade etmektedir.

Hamilton operatöründeki birinci terim taneciklerin kinetik enerjisini ikinci terim ise tanecikler arasında etkileşimleri (itme ve çekme) olarak adlandırabileceğimiz Coulomb potansiyeline ifade etmektedir[9].

3.3. Moleküler Mekanik Metotlar

Zamandan bağımsız göreceli olmayan Schrödinger denklemi, Hamilton operatörüne Ψ dalga fonksiyonun eklenmesiyle elde edilir. Schrödinger dalga denklemi çok elektronlu sistemlerde hesaplama yapamadığı için, Hamilton operatörü tam olarak kullanılamamaktadır. Hamilton operatörün yerine en çok kullanılan yaklaşım Born-Oppenheimer yaklaşımıdır. Bu yaklaşım moleküllerdeki elektronik hareket ve nükleer

hareketin ayrılabilirliği varsayımıdır. Elektron pozisyonları ve nükleer pozisyonlar açısından moleküler bir dalga fonksiyonunu yorumlar[9].

3.3.1. Gerilme Etkileşmeleri,

$$E_{str} = \frac{1}{2}k(b - b_0)^2 \quad (3.5)$$

şeklinde verilmektedir. Burada ,

k : kuvvet sabiti,

b_0 : denge durumundaki bağ uzunluğu,

b : gerçek bağ uzunluğudur.

3.3.2. Açı Bükülme Etkileşmeleri,

$$E_{bend} = \frac{1}{2}k_0(\theta - \theta_0)^2 \quad (3.6)$$

şeklinde verilmektedir. Burada,

k_0 : açı bükülme kuvvet sabiti,

θ_0 : denge durumundaki açı değeri,

θ : açının gerçek değeridir.

3.3.3. Burulma Etkileşimleri,

$$E_{tors} = \frac{1}{2}k_\varphi(1 + \cos(n\varphi - \varphi_0)) \quad (3.7)$$

şeklinde verilmektedir. Burada ,

k_φ : kuvvet sabiti,

φ : burulma açısı,

φ_0 : denge burulma açısı ,

n : periyodiklik olarak tanımlanır.

3.3.4. Van Der Walls Etkileşmeleri,

$$E_{vdw} = \sum \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (3.8)$$

şeklinde verilmektedir. Burada,

A_{ij} : itici terim,

B_{ij} : çekici terim,

r_{ij} : i. ve j. Atomlar arasındaki uzaklıktır.

3.3.5. Elektrostatik Etkileşmeleri,

$$E_{elec} = \frac{1}{\epsilon} \frac{Q_1 Q_2}{r} \quad (3.9)$$

şeklinde verilmektedir. Burada,

ϵ : dielektrik sabiti,

Q_1 ve Q_2 : etkileşen atomların yükleri,

r : atomlar arasındaki uzaklıktır.

Moleküldeki bağlar ve açılar birbirine bağlıdır. Bundan dolayı oluşan bir gerilme, bükülme veya burulma hareketi komşu bağları ve bağ açılarını etkiler. Bu tür çiftleşme ile oluşan etkileşimlerin (burulma-bükülme, gerilme-bükülme gibi) enerjisi genelde saf etkileşimlere göre daha küçük gözlenir [15,16].

Atomlar arası etkileşimlerin her biri potansiyel enerji ile tanımlanır. Molekülün toplam potansiyel enerjisi bu etkileşmelere karşılık gelen potansiyel enerjilerinin toplamıdır.

$$E_{toplamlam} = E_{str} + E_{bend} + E_{tors} + E_{vdw} + E_{elec} \quad (3.10)$$

Burada ;

E_{str} : gerilme enerjisi,

E_{bend} : açı buklme enerjisi,

E_{tors} : burulma (torsiyon) enerjisi,

E_{vdw} : Van der Walls enerjisi,

E_{elec} : elektrostatik enerji olarak verilir [15,16].

Moleküler mekanik hesaplamaları, moleküler yapının basit klasik-mekanik modelinin oluşturulmasına dayanır. Bu modelin bazı moleküllere uygulanması başarılı sonuçlar vermiştir [17]. Moleküler mekanik hesaplamaları yapan programlar bir kimyasal sistemdeki atomlar arasındaki etkileşmeleri klasik mekanik kuralları ile tanımlar. Bu programlar oldukça hızlıdırlar ve temel haldeki bir sistemin enerjisini kolaylıkla hesaplayabilirler. Ancak moleküler mekanik metotların verdiği kolaylıkların yanı sıra zorlukları da vardır. En önemli zorluklarından birisi moleküler sistemin elektronik yapıya bağlı olan özellikleri ya da diğer bir ifadeyle elektronik yapı hakkında bilgi verememesidir [18].

3.4 Elektronik Yapı Metotları

Bir molekülün enerjisi Schrödinger denklemi ile verilir. Ancak büyük sistemler için Schrödinger denklemi tam olarak zm vermediği için simülasyon yaklaşımlar kullanılır. Elektronik yapı metotları kuantum mekaniksel yasalardan yararlanarak hesaplama yapar.

3.4.1. Ab-initio Moleküler Orbital Yöntemleri:

Hesaplanma süresi uzun olan Ab-initio moleküler yöntemler molekülün elektronik yapı ve elektronik yapıya bağlı özelliklerini hesaplar. Hesaplama süresini azaltmak için bazı yöntemler kullanılabilir ama bu kullanılan yöntemler molekülün elektronik yapı bilgilerinde çok az da olsa farklılık gösterebilir [19].

3.4.2. Yarı Deneysel (Semi Empirical) Metotlar:

Yarı deneysel metotlarda hesaplama süresi Ab-initio metot ile karşılaştırılmayacak kadar kısadır. Hem büyük hemde çok kk sistemler için yarı deneysel metotlar kullanılabilir.

CNDO, MINDO/3, INDO, NDDO ve PM3 yarı deneysel metotta kullanılan bazı yöntemlerdir. Yarı deneysel metotların en önemli özelliği deneysel verilerden elde edilen parametreler kullanılarak hesaplamaları kolaylaştırılmasıdır. Bu parametreler elektronun yükü, elektronun kütlesi, Planck sabiti ve ışık hızıdır [20,21].

Enerji ifadesinin 1. ve 2. analitik türevleri, Ab-initio metotlardan yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT), Hartree-Fock (HF) ve Möller Plesset teorisi (MP2) ile geometrik parametreler ve kuvvet sabiti hesabı için kullanılmaktadır [15,16]. Enerjinin türevlerinden hangi verilerin hesaplanabileceği Tablo 3.1 verilmektedir.

Tablo 3.1. Enerji türevlerinin fiziksel büyüklüklere göre dağılımı

Enerji Türevi	Hesaplanan Büyüklükler
$\frac{\partial E_e}{\partial R}$	Atomlara etki eden kuvvetler, moleküllerin geometrisi, kararlı noktalar
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial R_j}$	Kuvvet sabitleri, temel titreşim frekansları, infrared ve raman spektrumları, titreşim genlikleri
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial \epsilon_\alpha}$	Dipol moment türevleri, harmonik yaklaşımda infrared şiddetleri
$\frac{\partial^3 E_e}{\partial R_i \partial \epsilon_\alpha \partial \epsilon_\beta}$	Kutuplanabilirlik türevleri, harmonik yaklaşımda Raman şiddeti

Bu tabloya göre, R atomik koordinatları, E_e toplam elektronik enerjiyi, ϵ elektrik alan bileşenini karşılık gelir [18].

3.5. Hesaplamalı yöntemler

3.5.1. Hartree – Fock (HF)

Öz uyumlu alan yaklaşıklığı olarak da bilinen hartree-fock metodu, elektronların yer değişimi dikkate alınmadan Hartree tarafından ortaya atılmış daha sonra Fock tarafından bu eksiklik dikkate alınıp metot geliştirilmiş ve ab-initio metodlarına temel olmuştur [22,23].

Hartree-Fock hesaplamalarında merkezi alan yaklaşıklığı kullanılmaktadır. Merkezi alan yaklaşıklığında Coulomb elektron-elektron itme potansiyeli başlangıçta hesaba katılmaz. Daha sonra düzeltme olarak bu itme potansiyelinin net etkisi hesaba katılır. Bu metot çok elektronlu atomlar için üretilmiş ve daha sonra moleküle uygulanmıştır. Hartree-fock metodunda molekül içindeki her bir elektronun kendisinin dışında kalan diğer elektronlar ve çekirdeklerin oluşturduğu ortalama bir potansiyel alan içinde hareket edeceği kabul edilmiştir [22,23].

Molekülün dalga fonksiyonu Hartree-Fock hesaplamalarında baz fonksiyonlarından yararlanılarak oluşturulur. Sonra Schrödinger dalga denklemi çözülerek enerji özdeğerleri bulunur. Daha sonra varyasyon yöntemi kullanılarak enerji minimize edilip en uygun enerji özdeğerleri ve frekansları saptanır.

Çok elektronlu sistemlerde, atom içindeki bir elektron için Schrödinger denklemi çözülür ve ortalama küresel potansiyel hesaplanır. Atomdaki tüm elektronlar için bu yöntem tekrarlanır. Hesaplamaların döngüsü sonucunda geliştirilmiş dalga fonksiyonlarının bir grubuna sahip olunur. Bu geliştirilmiş dalga fonksiyonları da, ortalama küresel potansiyel hesabı için kullanılır ve bu hesaplamalar tekrar tekrar yapılır. Bu döngü, en düşük enerjiyi verecek dalga fonksiyonu bulununcaya kadar sürer. Bu modele göre her elektron, çekirdeğin çekici alanı ve öteki elektronların varlığı nedeniyle oluşan itme etkileşmelerinin ortalama etkisini hesaba katan bir etkin potansiyelde hareket eder. Buna göre, çok elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonu, Hartree-Fock yaklaşımında tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılır [22,23].

Elektronlardan oluşan sistemin dalga fonksiyonu, Pauli dışarlama ilkesine göre sistemdeki iki elektronun yer değiştirmesi göz önünde bulundurulduğunda antisimetrik olmalıdır. Bu nedenle Hartree-Fock yaklaşımında sistemin dalga fonksiyonu, antisimetri özelliğini de sağlayacak şekilde seçilmektedir. İki elektronlu antisimetrik dalga fonksiyonunu yazmak kolaydır. Ancak elektron sayısı arttıkça dalga fonksiyonunu yazmak zorlaşır. Bunun için 1930 yılında Slater tarafından elektron sayısı N olan bir sistemin toplam antisimetrik dalga fonksiyonu için kullanılabilen Slater determinant Eşitlik 3.11 ile ifade edilmiştir [22,24].

$$\Psi(1,2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \dots & \psi_N(1) \\ \psi_1(1) & \psi_2(1) & \dots & \psi_N(1) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (3.11)$$

Slater determinantının temel özellikleri şunlardır: 1. Bir elektronun farklı orbitallerde bulunma olasılığını satırlar gösterir. 2. Bir orbitalde farklı elektronların bulunma olasılığını sütunlar gösterir. 3. Determinanttaki iki satırın yer değiştirmesi durumunda determinantın işareti değişir. Bu durum dalga fonksiyonunun antisimetrikliğini gösterir. 4. İki tane özdeş sütun varsa determinantın değeri sıfır olur. Bu durum Pauli dışarlama ilkesine karşılık gelir. 5. Çoğu uygulamada işlemi basitleştirmek için Slater determinantının sol üst köşesinden sağ alt köşesine uzanan köşegen elamanları kullanılmaktadır. Bu Slater determinantının kısaltılmış şeklidir [14].

3.5.2. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT)

Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT), fizik, kimya ve malzeme biliminde çok cisimli sistemlerin, özellikle atomların, moleküllerin elektronik yapısını (veya nükleer yapısını) araştırmak için kullanılan hesaplamalı bir kuantum mekanik modelleme yöntemidir. Bu teoriyi kullanarak, çok elektronlu bir sistemin özellikleri, fonksiyoneller, yani başka bir fonksiyonun fonksiyonları kullanılarak belirlenebilir. DFT durumunda, bunlar uzaysal olarak bağımlı elektron yoğunluğunun fonksiyonelleridir. DFT, yoğun madde fiziği, hesaplamalı fizik ve hesaplamalı kimyada mevcut olan en popüler ve çok yönlü yöntemler arasındadır [25].

DFT, 1970'lerden beri katı hal fiziğinde hesaplamalar için çok popüler olmuştur. Bununla birlikte, DFT, teoride kullanılan yaklaşımların değişim ve korelasyon etkileşimlerini daha iyi modellemek için büyük ölçüde rafine edildiği 1990'lara kadar kuantum kimyasındaki hesaplamalar için yeterince doğru kabul edilmedi. Hesaplama maliyetleri, yalnızca Hartree-Fock teorisini ve elektron korelasyonunu içeren değiş tokuş etmek gibi geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında nispeten düşüktür.

Son gelişmelere rağmen, yoğunluk fonksiyon teorisini moleküller arası etkileşimler, van der Waals kuvvetleri (dağılım), yük transfer uyarıları, geçiş durumları, küresel potansiyel enerji

yüzeyleri, dopant etkileşimleri, bazı güçlü ilişkili sistemler, yarı iletkenlerde bant aralığı ve ferromanyetizma hesaplamalarında uygun şekilde tanımlamak hala zorluklar içermektedir [25].

Dispersiyonun eksik tedavisi, dispersiyonun baskın olduğu sistemlerin tedavisinde DFT'nin doğruluğunu olumsuz etkileyebilir [26].

DFT metodunda elektronik enerji Eşitlik 3.12 ' teki gibi yazılmaktadır.

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (3.12)$$

Burada;

E^T ; kinetik enerji terimi (elektronların hareketinden)

E^V ; potansiyel enerji terimini (çekirdek-elektron arasındaki çekim ve çekirdek-çekirdek arasındaki itme)

E^J ; elektron-elektron itme terimini

$E^{XC} = E^X + E^C$; korelasyon ve değiş tokuş terimini tanımlamaktadır.

Hesap kolaylığı, dalga fonksiyonun daha kolay ifade edebilmesi, manyetik özellik gösteren katılara da spin polarize etki hesabının yapılabilmesi ve çok atomlu periyodik olmayan sistemlerin de hesaplanabilmesi yoğunluk fonksiyon teorisini diğer teorilerden ayıran özelliklerden bazılarıdır [26].

3.5.3. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

Kinetik enerji ifadesini tümüyle tanımlayan HF ve değiş tokuş ve korelasyon enerjisini daha iyi hesaplayan DFT modelleri birleştirilerek toplam elektronik enerji ifadesini bulabilmek için Becke'nin BLYP ve B3LYP karma modelleri önerilmiştir. Karma modeller bağ uzunlukları, bağ açıları ve iyonizasyon enerjileri gibi pek çok değeri daha iyi hesaplar.

Değiş tokuş ve korelasyon enerjisi Eşitlik 3.13 ' de verilmiştir [27].

$$E_{karma}^{XC} = C_{HF}E_{HF}^X + C_{DFT}E_{DFT}^{XC} \quad (3.13)$$

3.13 eşitliğinde, C sabittir. Karma modeller arasında en iyi sonuç veren LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma (B3LYP) modelidir. Bu modelde kullanılan molekülün toplam elektronik enerjisi Eşitlik 3.14 ' te verilmiştir [28,29].

$$E_{B3LYP} = E^T + E^V + E^J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (3.14)$$

Yoğunluk-fonksiyonel teorisinin (DFT) sonuçlarını Hartree-Fock (HF) sonuçları ile kıyaslandığında DFT ' nin deneysel değerlere daha yakın olduğu sonucu çıkarılır. Bunun sebebi, Hartree-Fock metodunda elektron-elektron etkileşmesi hesaba katılmaz iken DFT ' de bu etkileşme hesaba katılır [28,29].

3.6. Temel Baz Setleri

3.6.1. STO 3G

Miminal temel setinin temel fikri, serbest atomu tanımlamak için gerekli olan her atomik orbital için bir temel fonksiyon seçmemizdir. Ancak tüm alt kabukları tamamlıyoruz. Böylece hidrojen için minimum temel set sadece bir 1s orbitalidir. Karbon için minimum temel set 1s, 2s ve üç 2p orbitallerinin tam setlerinden oluşur [30].

Metan molekülü için minimum temel seti, hidrojen atomu başına bir tane olmak üzere 4 tane 1s orbitalinden ve yukarıda açıklandığı şekliyle karbon için 1s, 2s ve 2p setinden oluşur. Bu molekül için toplam temel set 9 temel fonksiyondan oluşur.

Birkaç minimal temel set yaygın olarak kullanılmaktadır. En yaygın olanları STO-nG temel setleridir. Bunlardan içindeki en çok kullanılanı ise, üç GTO'nun doğrusal bir kombinasyonunun bir STO'ya takıldığı STO-3G'dir. Tek tek GTO ' lara ilkel orbitaller, birleşik işlevlere ise sözleşmeli işlevler denir. Metan için STO-3G temel seti, 27 ilkel

işlevden oluşturulmuş toplam 9 sözleşmeli işlevden oluşur. Yaygın olarak kullanılan diğer STO-nG temel setleri, her bir STO'nun sırasıyla 4 ve 6 GTO'ya takıldığı STO-4G ve STO-6G'dir [30].

3.6.2. 6-31G(d,p)

6-31G* temel seti hidrojenden çinkoya kadar olan atomlar için tanımlanmıştır. Bu set, Li'den Ca'ya kadar olan atomların her biri üzerinde beş d-tipi Kartezyen-Gauss polarizasyon fonksiyonu olan bir değerlik çift zeta polarize temel settir. Ayrıca Sc'den Zn'ye kadar olan atomların her biri üzerinde on adet f-tipi Kartezyen Gauss polarizasyon fonksiyonu mevcuttur [30].

3.6.3. 6-311G(d,p)

6-31G serisi için LACVP temel seti kullanılır. 6-311G temel setleri ile geçiş metalleriindeki f-polarizasyonunun kaldırılmasıyla Def2-TZVP temel setini eklenir. LANL2DZ temeli, Ne'den büyük tüm atomlar için etkin çekirdek kullanır. Potasyumdan [K] daha ağır atomlar için bu temel set LACVP ile aynıdır [30].

3.6.4. cc-pVDZ

Dunning'in korelasyon tutarlı temel setleri [Dunning89, Kendall92, Woon93, Peterson94, Wilson96] (sırasıyla ikili, üçlü, dördü, beşli-zeta ve altılı-zeta). Bu temel kümeler, hesaplama verimliliğini artırmak için fazlalık işlevleri kaldırmış ve döndürülmüştür [Davidson96]. cc-pVDZ - çift-zeta korelasyonudur. Bu temel setler tanım gereği polarizasyon fonksiyonlarını içerir. Baz setlerinde 'cc-p', ifadesi 'korelasyon tutarlı polarize' anlamına gelir ve 'V', bunların yalnızca değerlik temel setleri olduğunu gösterir.

3.6.5. cc-pVTZ

Dunning'in korelasyon tutarlı temel setleri cc-pVTZ - üçlü-zeta korelasyonudur. Bu temel setler tanım gereği polarizasyon fonksiyonlarını içerir. Baz setlerinde 'cc-p', ifadesi 'korelasyon tutarlı polarize' anlamına gelir ve 'V', bunların yalnızca değerlik temel setleri olduğunu gösterir [30].

3.7. Veri Toplama Araçları

3.7.1. Kullanılan Teorik Metotlar

Gaussian09 simülasyon paket program teorik hesaplamalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Gaussian program yardımıyla infrared şiddeti, kuvvet alanı geometri ve farklı spektroskopik özellikler kuantum kimyasal olarak hesaplanır [30].

Gaussian09 simülasyon paket programı enerjileri, moleküler yapıları, spektroskopik verileri (NMR, IR, UV, vb.) ve çok daha gelişmiş hesaplamaları tahmin etmek için kuantum mekaniğinin temel yasalarını kullanır. Gaussian09 paket programı sürümü, Gauss programlarının en çok kullanılan paket program sürümüdür. Elektronik yapı modelleme için son teknoloji yetenekler sağlar. Gaussian09, çok çeşitli bilgisayar sistemleri için lisanslanmıştır.

Gaussian09, daha geniş bir gerçek dünya koşulları yelpazesi altında, artan boyuttaki moleküler sistemleri daha doğru bir şekilde modellemenizi sağlayacak yeni özellikler ve performans geliştirmeleri sunar [30].

Spektrumları Tahmin Etme ve Yorumlama

Gaussian09, IR ve Raman, NMR, UV/Görünür, Titreşimsel dairesel dikroizm (VCD), Raman optik aktivite (ROA), Elektronik dairesel dikroizm (ECD), Optik döner dağılım (ORD), Hiperince spektrum (mikrodalga) dahil olmak üzere çeşitli spektrumları tahmin edebilir.

Çeşitli Kimyasal Alanları Keşfedin

Gaussian09, termokimyasal miktarları, Fotokimyayı ve diğer Uyarılmış Durum Süreçlerini tahmin etmek için çok çeşitli çok doğru enerji yöntemleri sunar ve yapıları optimize ederken ve moleküler özelliklerin çoğunu tahmin ederken Çözücü Etkilerini dikkate alır [30].

3.7.2. GaussView

GaussView, Gauss'a gönderilmek üzere girdi hazırlanmasına ve Gauss'un ürettiği çıktının grafiksel olarak incelemesine yardımcı olmak için tasarlanmış bir grafik kullanıcı arabirimidir. Yapılan hesaplama modülü ile entegre değildir, bunun yerine Gauss kullanımına yardımcı olmak için bir ön uç/arka uç işlemcidir. GaussView, Gauss kullanıcılarına üç ana fayda sağlar.

- 1). Gelişmiş bir görselleştirme imkanı sunar.
- 2). Birçok Gauss hesaplaması türünü ayarlamayı kolaylaştırır.
- 3). Farklı temel grafik tekniklerle Gauss hesaplamalarının sonuçlarını incelemeye yardımcı olur [30].

3.7.3. Origin programı

Origin, dünya çapında ticari endüstrilerde, akademide ve devlet laboratuvarlarında çalışan yarım milyondan fazla bilim insanı ve mühendisin tercih ettiği veri analizi ve grafik yazılımıdır. Origin, yeni başlayanlar için kullanımı kolay bir arayüz ve uygulamaya daha aşina hale geldikçe gelişmiş özelleştirme yapma yeteneği sunar.

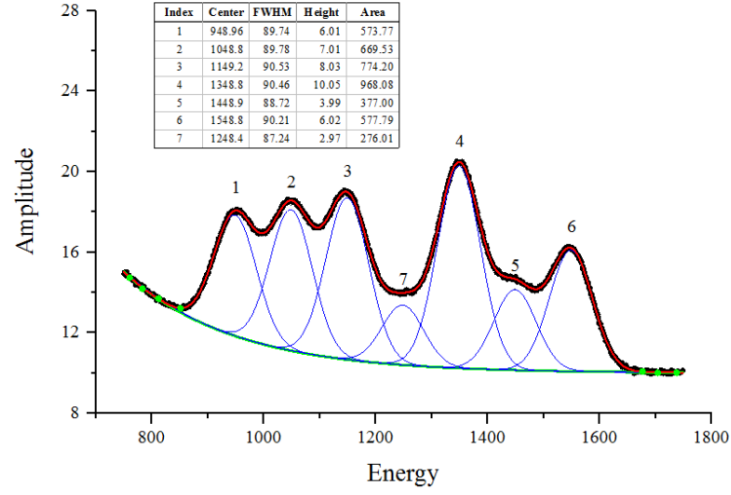
Orijin grafikleri ve analiz sonuçları, veri veya parametre değişikliğinde otomatik olarak güncellenebilir; bu da programlamaya gerek kalmadan tekrarlayan görevler için şablonlar oluşturulmasına veya kullanıcı arayüzünden toplu işlemler gerçekleştirilmesine imkan sağlar [31].

3.7.3.1. Eğri ve Yüzey Montajı

Origin, doğrusal, polinom ve doğrusal olmayan eğri ve yüzey uydurma için çeşitli araçlar sağlar. Uydurma rutinleri en gelişmiş algoritmaları kullanır. Aşağıdaki bölümler, temel özelliklerin bir özetidir [31].

3.7.3.2. Pik Analizi

Origin, temel düzeltme, tepe noktası tespiti, tepe noktası entegrasyonu ve tepe noktası uydurma için Peak Analyzer, Quick Peaks Gadget, Integration Gadget vb. gibi güçlü ve çok yönlü araçlar sağlar [31].

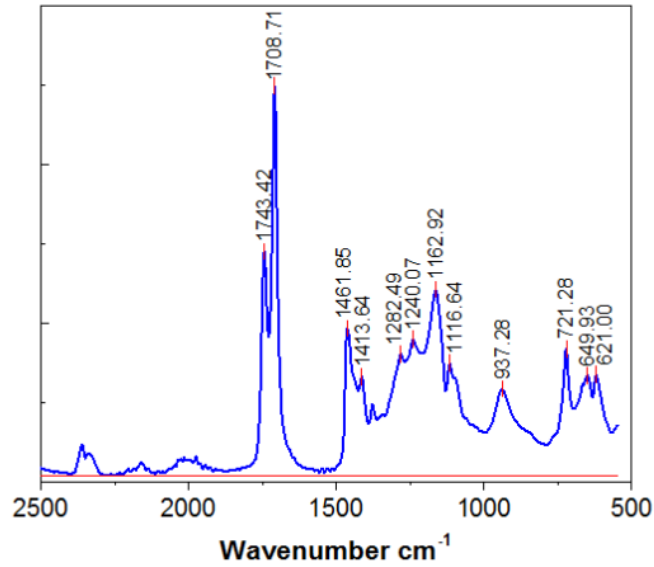


Şekil 3.1. Pik Analizi

3.7.3.3. Pik Bulma/Tespiti

Origin, gizli ("kıvrılmış") zirveler dahil olmak üzere zirveleri aramaya ve istenmeyen zirveleri filtrelemeye veya zirveleri manuel olarak ekleyip çıkarmaya imkan sağlar.

Zirve bulmadan önce spektrumda Savitzky-Golay yumuşatma zirveleri bulmak için 6 yöntem: 1-Yerel 2-Maksimum 3-Pencere Arama 4-İlk Türev 5-İkinci Türev (gizli tepeler için) 6-Türevden sonra kalan (gizli tepeler için) Matematik kısmı. Basit sütun hesaplamalarından interpolasyon, analiz ve entegrasyona kadar Origin, çalışma sayfası ve matris verilerinin matematiksel analizi için çok çeşitli araçlar sunar. [31].

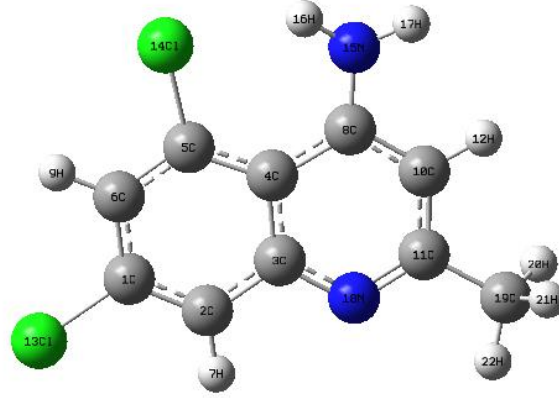


Şekil 3.2. Pik Bulma

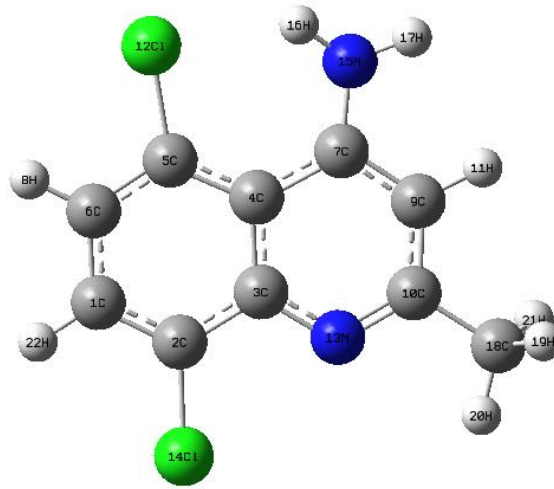
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Kinolin Türevi Moleküller

Bu moleküller aşındırıcı yani çürütücü ve toksik moleküllerdir. Ciddi göz hasarına neden olabilir ve yutulması halinde zararlıdır [32]. Bu çalışmada kullanılan moleküllerin kimyasal özellikleri Tablo 4.1 'de verilmiştir. Ayrıca bu moleküllerin yapıları Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 'de sırasıyla verilmiştir.



Şekil 4.1. 4-Amino-5,7-Dikloro-2-Metil Kinolin Molekülü



Şekil 4.2. 4-Amino-5,8-Dikloro-2-Metil Kinolin Molekülü

Tablo 4.1. 4A57D2MQ ve 4A58D2MQ moleküllerinin kimyasal özellikleri

Molekül	4-amino-5,7-dikloro-2-metil kinolin	4-amino-5,8-dikloro-2-metil kinolin
Ampirik formülü	C ₁₀ H ₈ Cl ₂ N ₂	C ₁₀ H ₈ Cl ₂ N ₂
Molekül ağırlığı	227.09 g/mol	227.09 g/mol
Fiziksel hali	Katı	Katı

4.2. Moleküllerinin Geometrik Parametreleri

4-amino-5,7-dikloro-2-metil kinolin ve 4-amino-5,8-dikloro-2-metil kinolin molekülleri düzlem bir yapıya sahiptirler. Ancak metil grubun eklenmesi bu düzlem yapılar değişmektedir. Kinolin molekül bir benzen (6 karbon atomu) ve bir piridin (5 karbon atomu) halkalarının iki komşu karbon atomlarından birleşimiyle oluşturulan, aromatik bir bileşiktir. Moleküllerin geometrik parametreleri moleküllerin en kararlı yapısı dikkate alınarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda 4-amino-5,7-dikloro-2-metil kinolin ve 4-amino-5,8-dikloro-2-metil kinolin molekülleri için B3LYP metodunda STO-3G, 6-31G (d,p), 6-311G (d,p), cc-pVDZ ve cc-pVTZ baz setleri kullanılmıştır. Geometrik parametrelerin teorik değerleri Tablo 4.2 - 4.7 'de sunulmuştur.

Tablo 4.2. 4A57D2MQ molekülünün bağ uzunlukları

	Parametre	B3LYP metodundaki çalışılan baz setleri				
		Bağ uzunluğu	STO-3G	6-31G(d,p)	6-311G(d,p)	cc-pVDZ
1	C1-C2	1.3869	1.3697	1.3658	1.3725	1.3634
2	C1-C6	1.4311	1.4074	1.4046	1.4095	1.4016
3	C1-C13	1.8064	1.7554	1.7561	1.7562	1.749
4	C2-C3	1.4453	1.4198	1.418	1.4219	1.4146
5	C2-H7	1.098	1.0825	1.0806	1.0887	1.0786
6	C3-C4	1.4564	1.4441	1.4417	1.4453	1.4386
7	C3-N18	1.4198	1.361	1.3584	1.3625	1.3565
8	C4-C5	1.4464	1.4265	1.4247	1.4287	1.4216
9	C4-C8	1.4658	1.4475	1.446	1.4493	1.4423
10	C5-C6	1.3926	1.3782	1.3744	1.3807	1.3717
11	C5-C14	1.8303	1.7786	1.7794	1.7806	1.772
12	C6-H9	1.0971	1.0821	1.0801	1.0881	1.0781
13	C8-C10	1.4071	1.3923	1.3902	1.3949	1.3863
14	C8-N15	1.407	1.3675	1.3655	1.3679	1.364
15	C10-C11	1.4224	1.4052	1.403	1.4076	1.3999
16	C10-H12	1.0964	1.0869	1.0852	1.0933	1.083
17	C11-N18	1.3747	1.3238	1.3205	1.3249	1.3175
18	C11-C19	1.5426	1.5084	1.5075	1.5079	1.5043
19	N15-H16	1.0433	1.0052	1.0039	1.0097	1.002
20	N15-H17	1.0413	1.0074	1.0061	1.0117	1.0039
21	C19-H20	1.1026	1.0959	1.0944	1.103	1.0921
22	C19-H21	1.1027	1.0959	1.0944	1.103	1.0919
23	C19-H22	1.0995	1.0906	1.0889	1.0973	1.0867

Tablo 4.3. 4A57D2MQ molekülünün bağları arasındaki açılar

Parametre	B3LYP metodundaki çalışılan baz setleri					
	Bağ Açılar	STO 3G	6-31G(d,p)	6-311G(d,p)	cc-pVDZ	cc-pVTZ
1	C2-C1-C6	121.4667	121.1473	121.2229	121.0624	121.1374
2	C2-C1-Cl13	120.3884	120.4952	120.4367	120.5545	120.5224
3	C6-C1-Cl13	118.1409	118.3574	118.3403	118.3829	118.34
4	C1-C2-C3	120.2839	120.268	120.2609	120.3449	120.2919
5	C1-C2-H7	121.7114	122.2704	122.365	122.322	122.1145
6	C3-C2-H7	118.0042	117.4616	117.3741	117.3331	117.5936
7	C2-C3-C4	119.9736	120.4516	120.3867	120.4003	120.3884
8	C2-C3-N18	114.3661	115.1375	115.3174	115.1702	115.4494
9	C4-C3-N18	125.6597	124.4109	124.2959	124.4294	124.1622
10	C3-C4-C5	116.2954	115.894	115.9023	115.9545	115.9402
11	C3-C4-C8	116.4871	115.925	115.952	116.0427	115.9817
12	C5-C4-C8	127.2134	128.1809	128.1457	128.0028	128.0781
13	C4-C5-C6	123.4414	123.0922	123.0877	123.0674	123.004
14	C4-C5-Cl14	122.1365	123.1398	123.223	123.1575	123.301
15	C6-C5-Cl14	114.398	113.7674	113.6884	113.7736	113.6933
16	C1-C6-C5	118.5028	119.1456	119.1374	119.1682	119.2355
17	C1-C6-H9	120.6012	120.4607	120.4587	120.463	120.3983
18	C5-C6-H9	120.8939	120.3936	120.4037	120.3687	120.366
19	C4-C8-C10	117.5682	117.4146	117.3757	117.2751	117.4214
20	C4-C8-N15	122.3672	123.8181	123.8001	123.6889	123.7695
21	C10-C8-N15	119.9441	118.7389	118.7974	119.0028	118.78
22	C8-C10-C11	121.3928	121.6093	121.6391	121.6126	121.6813
23	C8-C10-H12	119.0223	118.8897	118.8943	118.8421	118.8871
24	C11-C10-H12	119.5764	119.4995	119.4646	119.5436	119.4295
25	C10-C11-N18	124.8719	122.736	122.6452	122.8042	122.5389
26	C10-C11-C19	119.5086	120.0913	120.1153	120.0496	120.0407
27	N18-C11-C19	115.6171	117.1727	117.2394	117.1462	117.4203
28	C8-N15-H16	116.259	120.7325	120.9701	120.1388	120.7773
29	C8-N15-H17	115.6539	117.2609	117.6651	117.1326	117.5164
30	H16-N15-H17	115.9239	116.8454	117.1648	116.7645	117.0919

Tablo 4.3. (Devamı)

31	C3-N18-C11	113.9612	117.9019	118.0884	117.8305	118.2093
32	C11-C19-H20	110.59	111.0281	110.9500	110.9675	110.8901
33	C11-C19-H21	110.5802	111.0699	110.9974	110.9966	110.9944
34	C11-C19-H22	109.4406	109.6283	109.4894	109.6857	109.7514
35	H20-C19-H21	108.0231	107.1861	107.3566	107.1128	107.2220
36	H20-C19-H22	109.092	108.9134	108.9717	108.9918	108.8937
37	H21-C19-H22	109.077	108.9449	109.0167	109.0186	109.0205

Tablo 4.4. 4A57D2MQ molekülündeki dihedral açılar

	Parametre Dihedral Açılar	B3LYP metodundaki çalışılan baz setleri				
		STO-3G	6-31G(d,p)	6-311G(d,p)	cc-pVDZ	cc-pVTZ
1	C6-C1-C2-C3	-0.7371	-0.1672	-0.1986	-0.213	-0.2326
2	C6-C1-C2-H7	179.0034	179.8365	179.7885	179.7603	179.7501
3	Cl13-C1-C2-C3	-179.9889	179.964	179.9489	179.9589	179.9447
4	Cl13-C1-C2-H7	-0.2484	-0.0323	-0.0641	-0.0678	-0.0726
5	C2-C1-C6-C5	1.0248	0.1396	0.1896	0.2254	0.2361
6	C2-C1-C6-H9	-178.4579	-179.7427	-179.6754	-179.6262	-179.5921
7	Cl13-C1-C6-C5	-179.7072	-179.9888	-179.9549	-179.9428	-179.9375
8	Cl13-C1-C6-H9	0.8101	0.1288	0.1801	0.2056	0.2343
9	C1-C2-C3-C4	-0.8649	-0.0966	-0.1484	-0.165	-0.161
10	C1-C2-C3-N18	178.8661	179.8875	179.8294	179.795	179.8097
11	H7-C2-C3-C4	179.3852	179.8998	179.8639	179.8604	179.8555
12	H7-C2-C3-N18	-0.8838	-0.116	-0.1583	-0.1797	-0.1737
13	C2-C3-C4-C5	2.0561	0.365	0.4748	0.5003	0.5195
14	C2-C3-C4-C8	-178.62	-179.7475	-179.628	-179.5871	-179.5331
15	N18-C3-C4-C5	-177.6423	-179.6175	-179.5009	-179.4557	-179.4486
16	N18-C3-C4-C8	1.6761	0.2699	0.3963	0.4569	0.4989
17	C2-C3-N18-C11	-179.3386	-179.9123	-179.9048	-179.8523	-179.9084
18	C4-C3-N18-C11	0.3746	0.0712	0.072	0.1058	0.0611
19	C3-C4-C5-C6	-1.8191	-0.4024	-0.496	-0.4997	-0.5284

Tablo 4.4. (Devamı)

20	C3-C4-C5-Cl14	176.2951	179.302	179.1497	179.0222	178.9688
21	C8-C4-C5-C6	178.9469	179.7264	179.6215	179.6	179.5316
22	C8-C4-C5-Cl14	-2.939	-0.5692	-0.7327	-0.8781	-0.9711
23	C3-C4-C8-C10	-2.7126	-0.5436	-0.6917	-0.8427	-0.8246
24	C3-C4-C8-N15	173.2897	177.487	177.3991	177.0368	177.185
25	C5-C4-C8-C10	176.5201	179.3276	179.1907	179.0575	179.1153
26	C5-C4-C8-N15	-7.4775	-2.6418	-2.7185	-3.063	-2.875
27	C4-C5-C6-C1	0.3156	0.1604	0.1765	0.1495	0.1645
28	C4-C5-C6-H9	179.7967	-179.9572	-179.9584	180.0013	179.9928
29	Cl14-C5-C6-C1	-177.931	-179.5692	-179.4999	-179.4131	-179.3766
30	Cl14-C5-C6-H9	1.5501	0.3132	0.3652	0.4387	0.4517
31	C4-C8-C10-C11	1.8928	0.5214	0.5807	0.7401	0.6649
32	C4-C8-C10-H12	-179.1701	-179.9299	-179.9248	-179.7459	-179.8747
33	N15-C8-C10-C11	-174.2106	-177.6126	-177.609	-177.2426	-177.4474
34	N15-C8-C10-H12	4.7265	1.9361	1.8855	2.2715	2.013
35	C4-C8-N15-H16	19.8277	15.7048	13.9735	16.417	14.6222
36	C4-C8-N15-H17	160.8809	169.5171	170.2946	168.3776	169.8447
37	C10-C8-N15-H16	-164.2622	-166.289	-167.9611	-165.738	-167.3935
38	C10-C8-N15-H17	-23.2089	-12.4767	-11.64	-13.7774	-12.171
39	C8-C10-C11-N18	0.2906	-0.1800	-0.105	-0.1721	-0.0939
40	C8-C10-C11-C19	179.7001	179.8439	179.8371	179.8076	179.7598
41	H12-C10-C11-N18	-178.6408	-179.726	-179.5967	-179.6828	-179.5515
42	H12-C10-C11-C19	0.7687	0.2979	0.3454	0.2969	0.3022
43	C10-C11-N18-C3	-1.4161	-0.1281	-0.233	-0.2663	-0.2822
44	C19-C11-N18-C3	179.1539	179.8486	179.8233	179.7535	179.8605
45	C10-C11-C19-H20	-59.1224	-60.1309	-60.2525	-59.8993	-61.058
46	C10-C11-C19-H21	60.4882	59.0353	59.0291	59.0875	58.0137
47	C10-C11-C19-H22	-179.3295	179.4852	179.4314	179.6201	178.5905
48	N18-C11-C19-H20	120.3403	119.8917	119.6927	120.0815	118.8031
49	N18-C11-C19-H21	-120.049	-120.9421	-121.0258	-120.9317	-122.1252
50	N18-C11-C19-H22	0.1332	-0.4922	-0.6234	-0.3991	-1.5485

Tablo 4.5. 4A58D2MQ molekülünün bağ uzunlukları

	Parametre	B3LYP metodundaki çalışılan baz setleri				
		Bağ uzunluğu	STO-3G	6-31G(d,p)	6-311G(d,p)	cc-pVDZ
1	C1-C2	1.3893	1.3732	1.3695	1.3758	1.3667
2	C1-C6	1.4256	1.4046	1.4025	1.4068	1.3994
3	C1-H22	1.0979	1.0838	1.0819	1.09	1.0798
4	C2-C3	1.4541	1.4302	1.4283	1.4325	1.4255
5	C2-Cl14	1.8028	1.7476	1.7476	1.7495	1.7411
6	C3-C4	1.4576	1.4479	1.4458	1.4489	1.4428
7	C3-N13	1.4147	1.354	1.3511	1.356	1.3489
8	C4-C5	1.4465	1.4265	1.4246	1.4289	1.4218
9	C4-C7	1.4673	1.4497	1.4481	1.4514	1.444
10	C5-C6	1.3925	1.3772	1.3733	1.3797	1.3706
11	C5-Cl12	1.8307	1.7804	1.7815	1.7824	1.774
12	C6-H8	1.0974	1.0833	1.0814	1.0895	1.0793
13	C7-C9	1.4071	1.3919	1.3898	1.3944	1.3864
14	C7-N15	1.4066	1.3673	1.3653	1.3677	1.3634
15	C9-C10	1.4212	1.4032	1.401	1.4058	1.3974
16	C9-H11	1.0964	1.0869	1.0853	1.0933	1.0829
17	C10-N13	1.3749	1.3232	1.3199	1.3244	1.3174
18	C10-C18	1.5422	1.5082	1.5073	1.5078	1.5041
19	C15-H16	1.0434	1.0052	1.0039	1.0097	1.002
20	C15-H17	1.0412	1.0073	1.006	1.0116	1.0038
21	C18-H19	1.1027	1.096	1.0945	1.1031	1.093
22	C18-H20	1.0996	1.0905	1.0888	1.0972	1.0869
23	C18-H21	1.1026	1.096	1.0944	1.103	1.0907

Tablo 4.6. 4A58D2MQ molekülünün bağları arasındaki açılar

	Parametre Bağ Açılar	B3LYP metodundaki çalışılan baz setleri				
		STO-3G	6-31G(d,p)	6-311G(d,p)	cc-pVDZ	cc-pVTZ
1	C2-C1-C6	119.2194	119.7175	119.7657	119.7415	119.8375
2	C2-C1-H22	120.6696	120.2272	120.2387	120.1221	120.1375
3	C6-C1-H22	120.1069	120.0551	119.9952	120.136	120.0245
4	C1-C2-C3	122.6743	121.8346	121.8562	121.8477	121.7361
5	C1-C2-Cl14	118.8246	118.8069	118.8389	118.8312	118.8082
6	C3-C2-Cl14	118.5007	119.3586	119.3049	119.3211	119.4558
7	C2-C3-C4	118.1522	118.7177	118.6362	118.6637	118.697
8	C2-C3-N13	116.0254	117.0419	117.1969	116.9887	117.265
9	C4-C3-N13	125.8218	124.2404	124.1668	124.3475	124.038
10	C3-C4-C5	116.8642	116.9387	116.956	117.0329	116.9911
11	C3-C4-C7	116.1393	115.5488	115.5689	115.6466	115.5972
12	C5-C4-C7	126.993	127.5125	127.4751	127.3205	127.4116
13	C4-C5-C6	123.1639	122.4259	122.4384	122.4025	122.3458
14	C4-C5-Cl12	122.2111	123.5425	123.6275	123.553	123.6931
15	C6-C5-Cl12	114.6004	114.0306	113.9327	114.0423	113.9584
16	C1-C6-C5	119.8868	120.3634	120.3439	120.3079	120.388
17	C1-C6-H8	120.103	119.976	119.9423	120.0555	119.9518
18	C5-C6-H8	120.0087	119.6605	119.7137	119.6365	119.6599
19	C4-C7-C9	117.772	117.7695	117.7074	117.6075	117.7527
20	C4-C7-N15	122.2785	123.7084	123.6934	123.584	123.687
21	C9-C7-N15	119.8292	118.4938	118.5718	118.775	118.5291
22	C7-C9-C10	121.3091	121.4166	121.4569	121.4409	121.4981
23	C7-C9-H11	119.0375	118.9188	118.9137	118.8564	118.8909
24	C10-C9-H11	119.6448	119.6628	119.6271	119.7006	119.6078
25	C9-C10-N13	124.7543	122.5373	122.4764	122.645	122.3639
26	C9-C10-C18	119.7493	120.3386	120.3197	120.2419	120.3709
27	N13-C10-C18	115.4939	117.1242	117.204	117.1131	117.2611
28	C3-N13-C10	114.139	118.4838	118.6173	118.3045	118.7396
29	C7-N15-H16	116.3159	120.8635	121.0739	120.2339	120.9243
30	C7-N15-H17	115.6598	117.2419	117.618	117.0814	117.5422

Tablo 4.6. (Devamı)

31	H16-N15-H17	116.0134	116.9379	117.2319	116.8362	117.2435
32	C10-C18-H19	110.5762	111.0642	110.9691	110.986	110.3801
33	C10-C18-H20	109.3365	109.5578	109.4519	109.6493	109.7732
34	C10-C18-H21	110.5969	111.0358	110.9671	110.9775	111.4965
35	H19-C18-H20	109.1052	108.9708	109.0179	109.0244	108.1789
36	H19-C18-H21	108.049	107.1901	107.3536	107.1084	107.407
37	H20-C18-H21	109.1422	108.9555	109.0243	109.0293	109.5198

Tablo 4.7. 4A58D2MQ molekülündeki dihedral açılar

	Parametre Dihedral açılar	B3LYP metodundaki çalışılan baz setleri				
		STO-3G	6-31G(d,p)	6-311G(d,p)	cc-pVDZ	cc-pVTZ
1	C6-C1-C2-C3	-0.6536	-0.1949	-0.2416	-0.2359	-0.2164
2	C6-C1-C2-Cl14	179.100	179.80	179.7476	179.7357	179.726
3	H22-C1-C2-C3	-179.913	179.96	179.9566	179.9733	-179.989
4	H22-C1-C2-Cl14	-0.1595	-0.0419	-0.0542	-0.0551	-0.0466
5	C2-C1-C6-C5	1.0063	0.1778	0.2463	0.2673	0.2854
6	C2-C1-C6-H8	-178.554	-179.69	-179.6121	-179.5796	-179.5273
7	H22-C1-C6-C5	-179.729	-179.97	-179.9514	-179.9419	-179.9418
8	H22-C1-C6-H8	0.7093	0.1434	0.1902	0.2111	0.2455
9	C1-C2-C3-C4	-0.9766	-0.1426	-0.2054	-0.2308	-0.3034
10	C1-C2-C3-N13	178.7653	179.852	179.7845	179.7466	179.755
11	Cl14-C2-C3-C4	179.2685	179.86	179.8054	179.7978	179.7546
12	Cl14-C2-C3-N13	-0.9895	-0.1437	-0.2046	-0.2248	-0.187
13	C2-C3-C4-C5	2.164	0.4781	0.6237	0.6423	0.7286
14	C2-C3-C4-C7	-178.462	-179.58	-179.4124	-179.3947	-179.17
15	N13-C3-C4-C5	-177.55	-179.51	-179.3655	-179.3333	-179.334
16	N13-C3-C4-C7	1.8235	0.4169	0.5984	0.6297	0.7674
17	C2-C3-N13-C10	-179.405	-179.95	-179.9586	-179.9038	-179.9453
18	C4-C3-N13-C10	0.3142	0.04	0.0307	0.0721	0.1165
19	C3-C4-C5-C6	-1.9044	-0.5113	-0.6407	-0.6328	-0.6851
20	C3-C4-C5-Cl12	176.193	179.1261	178.897	178.8063	178.6809
21	C7-C4-C5-C6	178.7998	179.5649	179.4002	179.4091	179.1997

Tablo 4.7. (Devamı)

22	C7-C4-C5-CI12	-3.1027	-0.7976	-1.0621	-1.1518	-1.4343
23	C3-C4-C7-C9	-2.834	-0.7047	-0.9102	-1.035	-1.1131
24	C3-C4-C7-N15	173.168	177.3272	177.1567	176.8269	176.8254
25	C5-C4-C7-C9	176.466	179.22	179.0493	178.9233	179.0007
26	C5-C4-C7-N15	-7.5314	-2.7482	-2.8837	-3.214	-3.0608
27	C4-C5-C6-C1	0.3093	0.1882	0.2111	0.1824	0.183
28	C4-C5-C6-H8	179.871	-179.9338	-179.9301	-179.97	179.9963
29	CI12-C5-C6-C1	-177.920	-179.4809	-179.3677	-179.305	-179.2397
30	CI12-C5-C6-H8	1.6412	0.397	0.491	0.5418	0.5735
31	C4-C7-C9-C10	1.9172	0.596	0.6759	0.8318	0.6807
32	C4-C7-C9-H11	-179.150	-179.8961	-179.8748	-179.6985	-179.9704
33	N15-C7-C9-C10	-174.186	-177.5412	-177.4928	-177.1364	-177.3669
34	N15-C7-C9-H11	4.745	1.9667	1.9565	2.3333	1.982
35	C4-C7-N15-H16	19.7381	15.4341	13.8196	16.3106	14.1157
36	C4-C7-N15-H17	161.037	169.7623	170.49	168.5447	170.215
37	C9-C7-N15-H16	-164.339	-166.5474	-168.1291	-165.8508	-167.9608
38	C9-C7-N15-H17	-23.0405	-12.2192	-11.4587	-13.6167	-11.8616
39	C7-C9-C10-N13	0.3703	-0.1287	-0.026	-0.1124	0.2426
40	C7-C9-C10-C18	179.764	179.8701	179.9115	179.8556	-179.0033
41	H11-C9-C10-N13	-178.555	-179.633	-179.4714	-179.577	-179.1017
42	H11-C9-C10-C18	0.8394	0.3658	0.466	0.3903	1.6523
43	C9-C10-N13-C3	-1.4773	-0.2015	-0.3399	-0.3557	-0.6477
44	18-C10-N13-C3	179.104	179.7996	179.7208	179.6753	178.6205
45	C9-C10-C18-H19	60.842	59.2928	59.7173	59.4342	76.982
46	C9-C10-C18-H20	-179.009	179.7251	-179.9214	179.9434	-163.8598
47	C9-C10-C18-H21	-58.802	-59.8798	-59.5533	-59.5467	-42.3129
48	N13-C10-C18-H19	-119.708	-120.7084	-120.3421	-120.596	-102.3016
49	N13-C10-C18-H20	0.4399	-0.276	0.0193	-0.0868	16.8567
50	N13-C10-C18-H21	120.6468	120.1191	120.3873	120.4231	138.4036

4-amino-5,7-dikloro-2-metil kinolin molekülünde (4A57D2MQ) C1-C2 atomları arasındaki bağ uzunluğu baz setlerine göre, STO-3G 1.3869 Å, 6-31G(d,p) 1.3697 Å, 6-311G(d,p) 1.3658 Å, cc-pVDZ 1.3725 Å, cc-pVTZ 1.3634 Å olarak hesaplanmıştır (Tablo 4.2). Hesaplar sonucunda C1-C2 atomları arasındaki bu uzunluklar, 4-amino-5,8-dikloro-2-metil kinolin molekülünde STO-3G 1.3893 Å, 6-31G(d,p) 1.3732 Å, 6-311G(d,p) 1.3695 Å, cc-pVDZ 1.3758 Å, cc-pVTZ 1.3667 Å dur (Tablo 4.5).

Moleküllerdeki C3-C4 atomları arasındaki bağ uzunluğu 4A57D2MQ molekülü için baz setlerine göre, STO-3G 1.4564 Å, 6-31G(d,p) 1.4441 Å, 6-311G(d,p) 1.4417 Å, cc-pVDZ 1.4453 Å, cc-pVTZ 1.4386 Å olarak hesaplanmışken (Tablo 4.2) , 4A58D2MQ molekülü için ise STO-3G 1.4465 Å, 6-31G(d,p) 1.4265 Å, 6-311G(d,p) 1.4246 Å, B3LYP/cc-pVDZ 1.4289 Å, B3LYP/cc-pVTZ 1.4218 Å sonuçları bulunmuştur (Tablo 4.5).

C11-C19 atomları arasındaki bağ uzunlukları ise, 4A57D2MQ molekülü için, STO-3G 1.5426 Å, 6-31G(d,p) 1.5084 Å, 6-311G(d,p) 1.5075 Å, cc-pVDZ 1.5079 Å, cc-pVTZ 1.5043 Å, değerlerine ulaşılmıştır (Tablo 4.2). Aynı bağ uzunluğu için, 4A58D2MQ molekülünde STO-3G 1.5422 Å, 6-31G(d,p) 1.5082 Å, 6-311G(d,p) 1.5073 Å, cc-pVDZ 1.5078 Å, cc-pVTZ 1.5041 Å sonuçları hesaplanmıştır. C10-C18 atomları arasındaki bağ uzunlukları için sonuçlar da her iki molekül için benzerdir (Tablo 4.5).

Ayrıca bu moleküllerde benzer olan C-H bağları da mevcuttur. 4A57D2MQ molekülünde C6-H9 (C10-H12) atomları arasındaki bağ uzunluğu, baz setlerine göre STO-3G 1.0971 Å, 6-31G (d,p) 1.0821 Å, 6-311G(d,p) 1.0801 Å, cc-pVDZ 1.0881 Å, cc-pVTZ 1.0781 Å olarak hesaplanmıştır (Tablo 4.2). 4A58D2MQ molekülünde C6-H8 ve C9-H11 atomlar arası bu uzunluklar için STO-3G 1.0974 Å, 6-31G(d,p) 1.0833 Å, 6-311G(d,p) 1.0814 Å, B3LYP/cc-pVDZ 1.0895 Å, B3LYP/cc-pVTZ 1.0793 Å sonuçlar bulunmuştur. Yapılan teorik hesaplamalar sonucunda tüm baz setleri için hemen hemen aynı değerler görülmüştür (Tablo 4.5).

Bu moleküllerde metil gruplarındaki C-H bağları da mevcuttur ve bu bağların uzunlukları, benzen halkasındaki mevcut olan C-H bağlarının uzunluklarına hemen hemen eşit oldukları görülmüştür.

4A57D2MQ ve 4A58D2MQ moleküllerinde benzer olan N-H bağları da mevcuttur, 4A57D2MQ molekülünde, N15-H16 ve N15-H17 atomları arasındaki bağ uzunluğu, baz setlerine göre STO-3G 1.0433 Å, 6-31G(d,p) 1.0052 Å, 6-311G(d,p) 1.0039 Å, cc-pVDZ 1.0097 Å, cc-pVTZ 1.002 Å (Tablo 4.2). olarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda bu uzunluk N15-H16 ve N15-H17 atomlar arası olmak üzere 4A58D2MQ molekülünde, STO-3G 1.0434 Å, 6-31G (d,p) 1.0052 Å, 6-311G(d,p) 1.0039 Å, cc-pVDZ 1.0097 Å, cc-pVTZ 1.002 Å bulunmuştur (Tablo 4.5).

Başlık moleküllerinde C-Cl bağları da mevcuttur. 4A57D2MQ molekülü için C1-Cl13 ve C5-Cl14 atomları, 4A58D2MQ molekülü için de C2-Cl14 ve C5-Cl12 arasındaki bağ uzunlukları değerleri de birbirine yakın olarak hesaplanmıştır (Tablo 4.2 ve 4.5).

Çalışmamızdaki iki molekül karşılaştırıldığında, ortak noktaları Cl atomuna, N atomuna, CH₃ grubuna ve NH₂ grubuna sahip olmalarıdır. Teorik hesaplamalar tüm gruplarda bağ uzunluklarının kendi içinde tutarlı olduğu göstermektedir.

4A57D2MQ molekülünde C2-C1-C6 (C3-C4-C5) atomları arasındaki açı değerleri baz setlerine göre, STO-3G 121⁰.4667, 6-31G (d,p) 121⁰.1473, 6-311G(d,p) 121⁰.2229, cc-pVDZ 121⁰.0624, cc-pVTZ 121⁰.1374 (Tablo 4.3), 4A58D2MQ molekülünde ise C2-C1-C6 (C3-C4-C5) atomlarına karşılık gelen açı değerleri STO-3G 119⁰.2194, 6-31G(d,p) 119⁰.7175, 6-311G(d,p) 119⁰.7657, cc-pVDZ 119⁰.7415, cc-pVTZ 119⁰.8375 şeklinde bulunmuştur (Tablo 4.6).

C-C-C atomlar için bağların açı değerleri her iki molekül dikkate aldığımızda birbirine çok yakın olduğunu görülebilir (Tablo 4.3- 4.6).

4.3. Moleküllerinin Frekanslarının İşaretlenmesi

Çalışılan 4A57D2MQ ve 4A58D2MQ molekülleri toplam 22 atoma sahiptirler. Bu moleküllerdeki toplam titreşim sayısı ($3N - 6$) ise 60 tır. Bu titreşimler için gözlenen (deneysel) ve hesaplanan (teorik) frekansları ve bu frekanslar ile ilgili çeşitli bilgiler Tablo 4.8- 4.9 ' de verilmiştir. Tablolarda görüldüğü gibi, titreşimlerin numaralandırılması yapılmıştır. Her bir titreşim için toplam beş baz setinde teorik olarak hesaplanan Infrared ve Raman frekans değerleri, bu frekans değerlerinin Infrared ve Raman şiddetleri, deneysel Infrared ve Raman titreşim frekansları ve bu titreşimlerin işaretlemeleri verilmiştir (Tablo

4.8 ve Tablo 4.9). Infrared ve Ramanın Deneysel ve teorik spektrumları ise Şekil 4.3, 4.4, 4.5, ve 4.6 da verilmiştir.

Teorik olarak hesaplanan frekans değerleri deneysel uyum açısından baz setlerinin değerlerine göre skala faktörleri ile çarpılıp aynı Tablolarda verilmiştir. Bunun sonucunda deney – teori uyumu gözlenmiştir diyebiliriz.

Tek tek olası tüm frekansları aşağıda tartışılmıştır.

4.3.1 Halka Titreşimleri

Halka gerilme titreşimleri, aromatik bileşiklerin spektrumunda çok önemlidir. Benzen halkası ve türevlerinde bulunan C-C gerilme titreşimleri genellikle $1430-1650\text{ cm}^{-1}$ ' de gözlenir [33].

C-C-C düzlem içi ve düzlem dışı açı bükülme titreşimleri, gerilme titreşimlerine oranla daha küçük kuvvet sabitleri sebebiyle daha düşük frekanslarda gözlenir.

Düzlem içi deformasyon titreşimi, düzlem dışı titreşimlerden daha yüksek frekanslardadır. C-C-C bağ titreşimleri benzendeki simetriden dolayı birçoğu IR de inaktiftir.

Çalışmamızda, 4A57D2MQ molekülündeki C-C gerilme titreşimlerinin frekansları baz setlerine göre şu şekilde hesaplanmıştır (Tablo 4.8) :

STO-3G baz setinde $1484-1553\text{ cm}^{-1}$ aralığında,
6-31G(d,p) baz setinde $1482-1602\text{ cm}^{-1}$ aralığında,
6-311G(d,p) baz setinde $1479-1604\text{ cm}^{-1}$ aralığında,
cc-pVDZ baz setinde $1489-1600\text{ cm}^{-1}$ aralığında
cc-pVTZ baz setinde $1476-1598\text{ cm}^{-1}$ aralığında.

Deneysel olarak ise bu titreşimler FT-IR de $1477-1644\text{ cm}^{-1}$ ve FT-Raman da $1483-1603\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenmiştir (mod: 48, 49, 50, 51, 52).

4A58D2MQ molekülünde C-C gerilme titreşimleri baz setlerine göre şu şekilde hesaplanmıştır (Tablo 4.9):

STO-3G baz setinde $1483-1553\text{ cm}^{-1}$ aralığında
6-31G(d,p) baz setinde $1489-1602\text{ cm}^{-1}$ aralığında
6-311G(d,p) baz setinde $1485-1603\text{ cm}^{-1}$ aralığında
cc-pVDZ baz setinde $1496-1599\text{ cm}^{-1}$ aralığında

cc-pVTZ baz setinde 1483-1596 cm^{-1} aralığında

Deneysel olarak ise bu titreşimler FT-IR de 1487-1632 cm^{-1} ve FT-Raman da 1487-1599 cm^{-1} bölgesinde gözlenmiştir (mod: 48, 49, 50, 51, 52).

Çalışmamızda kullandığımız moleküllerdeki C-C gerilme titreşimleri ile 2,6-DBrN molekülündeki [34] C-C gerilme titreşimleri ile karşılaştığımızda frekans değerleri olarak tüm baz setleri için uyumlu bir sonuç elde edilebilir. 2,6-DBrN molekülü, C-C gerilme titreşimleri aşağıdaki gibi temel setlere göre hesaplanmıştır:

cc-pVDZ baz setinde 1304–1614 cm^{-1} aralığında,

cc-pVTZ baz setinde 1312–1594 cm^{-1} aralığında,

6-31G (d,p) baz setinde 1311-1605 cm^{-1} aralığında,

6-311G(d,p) baz setinde 1300-1587 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir.

4.3.2 C-H Gerilme Titreşimler:

Hetero aromatik bileşikler ve türevleri yapısal olarak benzene molekülüne çok benzer. Bu gruplardaki C-H asimetric gerilme titreşimlerinin frekans bölgesi 3100-3000 cm^{-1} ve C-H simetric gerilme titreşimlerinin frekans bölgesi ise 2990-2900 cm^{-1} dir. Ayrıca bu bölgedeki bandlar doğaları ve konumlarından dolayı çok etkilenmemektedir. Heterosiklik bileşiklerde C-H titreşimi soğurma bandları genellikle zayıftır ve birçok spektrumda gözlenmemektedir [35].

Çalışmamızdaki 4A57D2MQ molekülünde C-H gerilme titreşimleri baz setlerine göre şu şekilde hesaplanmıştır:

STO-3G baz setinde 2948-3118 cm^{-1} aralığında,

6-31G(d,p) baz setinde 2926-3117 cm^{-1} aralığında,

6-311G(d,p) baz setinde 2929-3118 cm^{-1} aralığında,

cc-pVDZ baz setinde 2940-3138 cm^{-1} aralığında

ve cc-pVTZ baz setinde 2924-3111 cm^{-1} aralığında.

Deneysel olarak ise bu titreşimlerin frekansları FT-IR de 2930-3123 cm^{-1} ve FT-Raman da 2919-3122 cm^{-1} bölgesinde gözlenmiştir (mod: 53, 54, 55, 56, 57, 58) (Tablo 4.8).

4A58D2MQ molekülünde ise aynı titreşimler için frekans değerlerine baktığımızda:

STO-3G baz setinde 2948-3118 cm^{-1} aralığında,

6-31G(d,p) baz setinde 2926-3105 cm^{-1} aralığında,

6-311G(d,p) baz setinde 2928-3107 cm^{-1} aralığında,

cc-pVDZ baz setinde 2940-3127 cm^{-1} aralığında

ve cc-pVTZ baz setinde 2923-3101 cm^{-1} aralığında hesaplanmıştır.

Deneysel olarak ise bu titreşimlerin frekansları FT-IR de 2934-3099 cm^{-1} ve FT-Raman da 2929-3111 cm^{-1} bölgesinde gözlenmiştir (mod: 53, 54, 55, 56, 57, 58) (Tablo 4.9).

4.3.3. Metil Grubu Titreşimleri

CH_3 gruplarının C-H asimetric gerilme titreşimlerinin 2950-3050 cm^{-1} aralığında, simetric gerilme titreşimlerinin ise 2900-2950 cm^{-1} aralığında olması beklenir. [36]. Simetric ve asimetric eğilme titreşimi, C-H bağlarının düzlem içi ve düzlem dışı bükülmesini içerir. Metil grubundaki C-H gerilme titreşimleri, halkadaki C-H gerilme titreşimlerinden daha düşük frekans bölgesinde gözlenir[36].

4A57D2MQ molekülü için yapılan teorik çalışma sonunda, C-H gerilme titreşimlerinin frekansları baz setlerine göre şu şekilde bulunmuştur:

STO-3G baz setinde 2948-3085 cm^{-1} aralığında,

6-31G(d,p) baz setinde 2926-3038 cm^{-1} aralığında,

6-311G(d,p) baz setinde 2929-3034 cm^{-1} aralığında,

cc-pVDZ baz setinde 2940-3056 cm^{-1} aralığında

ve cc-pVTZ baz setinde 2924-3025 cm^{-1} aralığında.

Deneysel olarak ise bu titreşimlerin frekansları FT-IR de 2930-3032 cm^{-1} ve FT-Raman da 2919-3037 cm^{-1} bölgesinde gözlenmiştir (mod: 53, 54, 55) (Tablo 4.8).

4A58D2MQ molekülünde ise baz setlerine göre C-H gerilme titreşim frekansları şu şekilde hesaplanmıştır:

STO-3G baz setinde 2948-3085 cm^{-1} aralığında,
6-31G(d,p) baz setinde 2926-3040 cm^{-1} aralığında,
6-311G(d,p) baz setinde 2928-3035 cm^{-1} aralığında,
cc-pVDZ baz setinde 2940-3056 cm^{-1} aralığında
ve cc-pVTZ baz setinde 2923-3024 cm^{-1} aralığında.

Deneysel olarak ise bu titreşimlerin frekansları FT-IR de 2934-3038 cm^{-1} ve FT-Raman da 2929-3037 cm^{-1} bölgesinde gözlenmiştir (mod: 53, 54, 55) (Tablo 4.9).

4.3.4. N-H Gerilme Titreşimleri

Hetero aromatik moleküllerde ler N-H grubunu gerilme titreşimleri 3500-3220 cm^{-1} bölgesinde gözlenmektedir. Bu bölgede soğurma pozisyonu hidrojen bağının derecesine bağlıdır. Birincil aminler seyreltik çözeltide incelendiğinde iki zayıf soğurma bandlarından biri 3500 cm^{-1} ve diğeri ise 3400 cm^{-1} ' dedir [37].

Çalışmamızdaki 4A57D2MQ molekülünde N-H gerilme titreşim frekansları baz setlerine göre hesaplanmış:

STO-3G baz setinde 3246-3440 cm^{-1} aralığında,
6-31G(d,p) baz setinde 3473-3595 cm^{-1} aralığında,
6-311G(d,p) baz setinde 3486-3600 cm^{-1} aralığında,
cc-pVDZ baz setinde 3469-3590 cm^{-1} aralığında
ve cc-pVTZ baz setinde 3471-3585 cm^{-1} aralığında sonuçlar bulunmuştur.

Deneysel olarak ise bu titreşimlerin frekansları FT-IR de 3491-3597 cm^{-1} ve FT-Raman da 3473-3593 cm^{-1} bölgesinde gözlenmiştir (mod: 59, 60) (Tablo 4.8).

N-H gerilme titreşim frekansları 4A58D2MQ molekülü için yapılan hesaplardan sonra baz setlerine göre şu sonuçlar bulunmuştur:

STO-3G baz setinde 3245-3440 cm^{-1} aralığında,
6-31G(d,p) baz setinde 3473-3594 cm^{-1} aralığında,
6-311G(d,p) baz setinde 3485-3599 cm^{-1} aralığında,

cc-pVDZ baz setinde 3468-3589 cm^{-1} aralığında

ve cc-pVTZ baz setinde 3470-3585 cm^{-1} aralığında.

Deneysel olarak ise bu titreşimlerin frekansları FT-IR de 3476-3593 cm^{-1} ve FT-Raman da 3473-3593 cm^{-1} bölgesinde gözlenmiştir (mod: 59, 60) (Tablo 4.9).

4.3.5. C-Cl Titreşimleri

Alkil halojenürler C–X bağ içeren bileşiklerdir; burada X bir halojendir (X:Brom (Br), klor (Cl), flor (F) veya iyot (I)) Genellikle, C–X titreşim frekansları 850-515 cm^{-1} bölgesinde, bazen tipik IR cihazlarının menziline dışında görünür. C–Cl gerilme hareketlerinin frekansları 850–550 cm^{-1} arasındadır [38].

Benzen halkasında hidrojen atomları yerine C-Cl bağları oluşur. Çalışmadaki moleküller iki klor atomuna sahiptir.

4A57D2MQ) molekülünde C-Cl gerilme titreşim frekansları baz setlerine göre şu şekilde hesaplanmıştır :

STO-3G baz setinde 609, 793, 871 cm^{-1} değerlerinde, 6-31G(d,p) baz setinde 637, 797, 915 cm^{-1} değerlerinde, 6-311G(d,p) baz setinde 637, 797, 918 cm^{-1} değerlerinde, cc-pVDZ baz setinde 642, 803, 921 cm^{-1} değerlerinde, cc-pVTZ baz setinde 639, 799, 919 cm^{-1} değerlerinde.

Deneysel olarak ise bu titreşim frekansları FT-IR de 639, 797, 910 cm^{-1} ve FT-Raman da 638, 800, 916 cm^{-1} değerlerinde gözlenmiştir (mod: 23, 26, 30) (Tablo 4.8).

Çalışılan ikinci molekül olan 4A58D2MQ molekülünde C-Cl gerilme titreşimleri baz setlerine göre hesaplanarak aşağıdaki frekans değerleri elde edilmiştir. STO-3G baz setinde 555, 801 cm^{-1} , 6-31G(d,p) baz setinde 597, 824 cm^{-1} , 6-311G(d,p) baz setinde 600, 825, cm^{-1} , cc-pVDZ baz setinde 600, 829 cm^{-1} , cc-pVTZ baz setinde 599, 830 cm^{-1} .

Deneysel olarak ise bu titreşimlerin frekansları FT-IR ' de 600, 825 cm^{-1} ve FT-Raman ' da 600, 827 cm^{-1} değerlerinde gözlenmiştir (mod: 23, 26, 30) (Tablo 4.9).

Tablo 4.8. 4A57D2MQ molekülünün teorik ve deneysel titreşim frekansları

Teorik (B3LYP)													Deneysel				TED (%)
6-311G (d,p)					STO 3G		6-31G(d,p)		cc-pVDZ		cc-pVTZ		IR		Raman		
Mod no	Freq ^a	S,F	I _{IR} ^c	I _{Raman} ^c	Freq ^a	S,F	Freq ^a	S,F	Freq ^a	S,F	Freq ^a	S,F		Deneysel		Deneysel	
v1	41	40	0,20	0,46	58	52	44	42	46	45	30	29					τ CCCH(33,9) +τ HCCN(34)
v2	46	44	1,41	0,21	81	72	50	48	64	62	45	43					τ CCCH(37,9) +τ NCCH (39,1)
v3	97	94	1,19	0,61	99	88	98	94	99	96	97	94					τ CCCC(19,8) +τ CCCN (11,4) +τ HCCN (21) +τ CCCH (22,8)
v4	166	161	0,45	1,55	171	153	169	162	168	163	167	161					τ CCCCC(23,7) +τ CCCC (21,8) +τ CCCH (13,4) +τ CCCN (13,5)
v5	178	172	0,13	0,26	173	154	180	173	179	174	180	174					τ CCCC (24,7) +τ NCCC (23,5) +τ NCCH (11)
v6	180	174	0,21	2,33	190	169	180	173	181	176	181	175					v CC (13,1) + δ CCC (16,4) + δ CCCL (29,2) +δ CCN (11,5)
v7	220	213	1,20	4,17	225	201	220	211	220	213	220	212					δ CCCL (15,5) + δ CCC (14,9) + δ CCN (12,7) +τ CCNH (23,6)
v8	263	254	230,88	2,63	278	248	278	267	277	269	277	267					τ CCNH (61,2)
v9	276	267	3,54	0,35	302	269	295	283	293	284	289	279					τ CCCC (18,5) +τ CCCCC (11,4) +τ CCCN (10,8) +τ HCCC (11,7) +τ CCNC (12) +τ CCNH (15,2)
v10	307	297	2,89	3,39	313	279	307	295	307	298	308	297					δ CCC (16,4) +τ CCNH (14,3)
v11	312	302	0,06	0,30	329	293	313	301	314	305	314	303					τ CCCH (15,4) +τ CCCC (22,4) +τ CCCN (14,7) +τ CCNH (12,4)
v12	323	312	10,24	5,31	376	335	324	311	323	313	325	314					δ CCC (12,4) +τ CCCH (9,4) +τ CCCC (15,1)
v13	372	360	3,24	13,52	411	367	373	358	373	362	373	360					v CC(12,9) +v CCL (16) +δ CCC(16,4) +δ CCN(13,3) +τ CCNH (13,7)

Tablo 4.8. (Devamı)

v14	432	418	4,61	1,71	430	384	431	414	430	417	431	416		415	0,4028	δ CCC(22,2) + δ CCCI (16,7) + δ CCN (14,2)	
v15	435	421	9,03	0,75	473	422	438	421	444	431	447	431		430 m	0,4239	τ CCCC(10,6) + τ CCNH (58,8)	
v16	477	461	1,67	2,50	521	465	477	458	475	461	478	461		461	0,3350	δ CCC(28,1) + δ CCH(11,2) + δ CCN (14,5)	
v17	541	523	0,51	2,11	538	480	541	520	547	531	551	532		526	0,2242	τ CCCC (32,3)+ τ CCCH(17,9) + τ CCCCC (13,3)	
v18	556	538	1,05	6,44	553	493	557	535	555	538	557	538		550 w	0,2946	ν CC (15,5) + δ CCC (21,4) + δ CCH (10,8) + δ CCN (15,3)	
v19	574	555	6,70	0,78	561	500	573	551	575	558	579	559	555	0,9973	557	0,2611	τ CCCC(21,8) + τ CCCH (22,8)+ τ CCCCC(10,3) + τ CCN (15) + τ HCCN (11,7)
v20	578	559	0,09	8,56	583	520	577	554	579	562	583	563	568 w	0,9358	580 m	0,4223	δ CCC (20,4) + δ CCCI(10,3) + δ CCH(10,9) + δ CCN (19,2)
v21	646	625	1,52	1,50	615	549	644	619	652	632	653	630	621	0,9749	627	0,2386	τ CCCC(35,3) + τ CCCH (23,1) + τ NCCC(11,8) + τ CCNH (11,2)
v22	649	628	5,59	0,25	647	577	648	623	655	635	658	635	627	0,9697	631	0,2427	τ CCCC(18,6) + τ CCCH (16,6) + τ CCN(17,7) + τ HCCN(13,3) + τ CCNC(12,3)
v23	659	637	21,56	13,26	683	609	663	637	662	642	662	639	639 w	0,9033	638	0,2538	ν CCI (12) + ν CC (16,6) + δ CCC(18,8) + δ CCN (11,6)
v24	700	677	1,16	0,63	712	635	700	673	700	679	701	676	691 m	0,8753	661 w	0,3521	ν CC(17) + δ CCC (21,9) + δ CCH(11,8) + δ CCN (13,3)
v25	794	768	2,23	0,19	791	706	783	752	810	786	811	783	758	0,9506	773	0,2105	τ CCCC (28,8) + τ CCCH (16,2) + τ CCCCC(10) + τ CCN (15,2)
v26	824	797	76,07	6,01	889	793	829	797	828	803	828	799	797	0,9202	800	0,1914	ν CC (14,9) + ν CCI (16,3) + δ CCC(25,2) + δ CCH (11,8)
v27	843	815	16,10	0,50	896	799	846	813	846	821	855	825	818	0,8310	820	0,1806	τ CCCH (29,6) + τ CCCC(13,6) + τ NCCH (23,6)
v28	857	829	21,07	0,73	907	809	858	825	876	850	882	851	832 vs	0,6310	835 w	0,2189	τ CCCC(17,1) + τ CCCH (31) + τ CICCCH (35,7)
v29	913	883	12,81	0,18	945	843	908	873	925	897	928	895	879	0,9205	885	0,1222	τ CCCC (17,4) + τ CCCH (28) + τ HCCN (14,4)
v30	949	918	91,19	0,21	976	871	952	915	949	921	952	919	910	0,9977	916	0,0813	ν CCI (10,6) + δ CCC (21) + δ CCH (17,7)
v31	996	963	5,26	0,18	1028	917	1000	961	992	962	999	964	945 s	0,7230	962	0,0455	ν CC (13,1) + δ CCC(15,7) + δ CCH (21,3)
v32	1024	990	25,96	1,50	1076	960	1028	988	1022	991	1025	989	988 m	0,8614	989	0,0706	δ CCC (16,7) + δ CCH(23,4)
v33	1057	1022	2,49	0,04	1136	1013	1059	1018	1042	1011	1058	1021	1013 m	0,8873	1020	0,0898	δ CCH (21,2) + τ CCCH (26,4) + τ NCCH (12,8)

Tablo 4.8. (Devamı)

v34	1092	1056	0,23	2,03	1139	1016	1097	1054	1092	1059	1093	1055	1049	0,9983	1055	0,1015	v CC (16,5) + δ CCC (13,5) + δ CCH (21,8) + δ CNH (15,2)
v35	1107	1070	6,00	23,20	1168	1042	1115	1072	1107	1074	1110	1071	1065	0,9866	1074	0,1220	v CC(25) + δ CCC (11,8) + δ CCH (25,9) + δ CNH (13,4)
v36	1141	1103	30,92	3,68	1183	1055	1146	1101	1140	1106	1143	1103	1095	0,9346	1105	0,1549	v CC(20,6) + δ CCC(14) + δ CCH (25) + δ CNH(11,4)
v37	1196	1157	22,58	4,76	1250	1115	1203	1156	1195	1159	1198	1156	1149	0,9707	1155	0,1368	v CC (25) + δ CCC (16,3) + δ CCH (24,4)
v38	1228	1187	13,03	1,35	1266	1129	1233	1185	1218	1181	1231	1188	1181 m	0,8798	1181 vw	0,1908	v CC (17,2) + δ CCC(10,1) + δ CCH(39,1)
v39	1259	1217	2,86	10,08	1279	1141	1271	1221	1261	1223	1261	1217	1206 m	0,8924	1221	0,1491	v CC (24) + v CN(10,2) + δ CCH (29,2)
v40	1348	1304	61,54	87,17	1381	1232	1363	1310	1355	1314	1349	1302	1306	0,8531	1309	0,2294	v CC (24,4) + δ CCH (26)
v41	1353	1308	2,93	162,18	1399	1248	1367	1314	1368	1327	1354	1307	1316 s	0,7737	1313	0,2667	v CC (29,8) + δ CCC (11,4) + δ CCH (24,6)
v42	1397	1351	14,16	4,99	1481	1321	1408	1353	1378	1337	1400	1351	1348	0,9401	1336 vs	1,0000	δ CCH (34,4) + δ HCH (30,3)
v43	1416	1369	38,25	26,81	1494	1333	1425	1369	1413	1371	1419	1369	1371	0,9064	1367	0,1777	v CC (21) + δ CCC(10,6) + δ CCH(30,3)
v44	1437	1390	21,60	6,12	1509	1346	1449	1392	1433	1390	1434	1384	1387	0,9110	1390	0,1772	v CC(17,3) + v CN(10,2) + δ CCH(10) + δ CCC (12) + δ HCH (11,6)
v45	1452	1404	28,57	65,76	1552	1384	1462	1405	1451	1407	1452	1401	1402	0,8951	1406	0,1813	v CC (16,2) + δ CCC (12,1) + δ CCH(17,8) + δ HCH (11,7)
v46	1485	1436	12,57	6,48	1597	1425	1496	1438	1455	1411	1485	1433	1418 m	0,8051	1417 w	0,2081	δ CCH(13,9) + δ HCH(25) + τ CCCH (13,6) + τ NCCH (13,6)
v47	1487	1438	8,07	14,05	1620	1445	1499	1441	1471	1427	1487	1435	1433	0,9282	1433	0,1422	δ HCH (34,4) + τ CCCH(23,8) + τ NCCH (23,9)
v48	1529	1479	4,95	14,77	1664	1484	1542	1482	1535	1489	1530	1476	1477	0,9267	1483	0,1152	v CC (29,1) + δ CCC (11,7) + δ CCH (25,4)
v49	1592	1539	200,17	32,53	1671	1491	1604	1541	1600	1552	1590	1534	1537	0,7814	1541	0,1434	v CC(26,3) + δ CCC (15,4) + δ CCH(17,2)
v50	1624	1570	257,09	8,65	1694	1511	1636	1572	1624	1575	1625	1568	1555 vs	0,6503	1555 vw	0,1965	v CC (22,9) + v CN (10) + δ CCC (14,8) + δ CCH (18,5)
v51	1631	1577	155,83	13,13	1708	1524	1643	1579	1638	1589	1630	1573	1579 vs	0,5714	1579	0,1635	v CC (28,1) + δ CCC(14,9) + δ CCH (21)
v52	1659	1604	212,35	15,88	1741	1553	1667	1602	1649	1600	1656	1598	1644 s	0,7427	1603	0,1295	v CC (10,8) + δ CNH(21,4) + δ HNH(22,1) + τ CCNH (13,5)
v53	3029	2929	21,47	311,61	3305	2948	3045	2926	3031	2940	3030	2924	2930	0,9550	2919 vw	0,0765	v CH (88,8)

Tablo 4.8. (Devamı)

v54	3078	2976	17,03	122,77	3458	3085	3101	2980	3090	2997	3077	2969	2976	0,9418	2983	0,0222	v CH (76,6)
v55	3138	3034	7,50	66,98	3459	3085	3161	3038	3150	3056	3135	3025	3032	0,9116	3037	0,0374	v CH (77,9)
v56	3160	3056	16,73	135,31	3479	3103	3178	3054	3168	3073	3161	3050	3053	0,9049	3057	0,0306	v CH (73,5)
v57	3223	3117	2,18	68,53	3485	3109	3242	3116	3233	3136	3223	3110	3119	0,9157	3118	0,0174	v CH (76,2)
v58	3224	3118	0,56	73,70	3495	3118	3243	3117	3235	3138	3224	3111	3123	0,9192	3122	0,0181	v CH (76,6)
v59	3605	3486	72,69	164,49	3639	3246	3614	3473	3576	3469	3597	3471	3491 m	0,8474	3473	0,0568	v NH(86,6)
v60	3723	3600	76,54	41,30	3857	3440	3741	3595	3701	3590	3715	3585	3597	1,0000	3593	0,6360	v NH(85,4)

vw (very weak) : çok zayıf , w (weak) : zayıf , m (medium) : orta şiddetli , s (strong) : şiddetli , vs (very strong) : çok şiddetli

v: gerilme, t: kıvrırma , δ : düzlem içi açılı bükülme

Sadece $\geq 10\%$ olan değerler tabloya işlendi.

Tablo 4.9. 4A58D2MQ molekülünün teorik ve deneysel titreşim frekansları

Teorik (B3LYP)													Deneysel			TED (%)	
6-311G (d,p)					STO 3G		6-31G(d,p)		cc-pVDZ		cc-pVTZ		IR		Raman		
Mod no.	Freqa	S,F	f_{IR}	f_{Raman}^c	Freqa	S,F	Freqa	S,F	Freqa	S,F	Freqa	S,F		Deneysel			Deneysel
v1	21	20	0,21	0,25	58	52	32	31	45	44	22	21					τ HCCC(44,7) + τ NCCH (45,9)
v2	43	42	1,11	0,27	77	68	46	44	63	61	44	42					τ CCCCI(11) + τ CCCC (17,5) + τ CCCH (19,6) + τ CCCN (15) + τ NCCH (21,3)
v3	84	81	0,29	1,78	91	81	87	84	87	84	86	83					τ CCCC (25) + τ CCCCCI (27,6) + τ HCCC (12,9)
v4	152	147	6,91	0,26	150	134	153	147	153	148	151	146		145	0,4434		τ CCCC (21,9) + τ HCCC (23,5) + τ CCNC (14,8) + τ NCCH (13,3)
v5	175	169	0,12	0,61	172	153	177	170	178	173	177	171		172	0,4892		τ CCCC (28,4) τ + τ CCCN (27,9) + τ NCCH (11,4)
v6	183	176	1,26	2,51	188	168	183	176	182	177	183	177		192 m	0,5845		δ CCC(23,6) + δ CCCI(18,2) + δ CCN(16,1)
v7	236	228	2,77	2,57	240	214	236	227	235	228	236	228		230	0,5016		δ CCCI(19,1) + τ CCNH (32,4)
v8	268	259	228	2,49	290	259	293	282	293	284	284	274		276	0,4750		τ CCNH (68,7)
v9	292	282	0,33	0,21	314	280	295	283	300	291	294	284		284	0,4763		τ CCCC (20) + τ CCCCCI (17) + τ HCCC (12,8) + τ CCCN (13,6)
v10	317	307	2,96	4,25	329	293	317	305	317	307	318	307		307	0,4825		δ CCC(22,3) + δ CCH(10,1) + τ CCNH (12,2)
v11	323	312	0,95	6,32	337	301	324	311	323	313	324	313		311	0,4870		ν CCI(13,3) + δ CCC(27,5) + δ CCH(11) + δ CCN(11,4)
v12	334	323	0,20	0,22	346	309	337	324	337	327	337	325		325 s	0,6730		τ CCCC(22) + τ CCCCCI (16,3) + τ HCCC(15,2) + τ CCCN (13,4)
v13	350	338	8,47	5,71	420	375	351	337	350	340	352	340		357 m	0,5620		δ CCC(13,7) + δ CCN(13,4) + τ CCNH (17,6)
v14	435	421	7,28	0,87	439	392	436	419	441	428	444	428		426	0,3773		τ CCNH (59)

Tablo 4.9. (Devami)

v15	445	430	3,81	4,34	489	436	445	428	445	432	450	434		442 m	0,4147	δ CCC(20,4) + δ CCCI(11,4) + δ CCN(11,1) + τ CCNH (18,5)	
v16	497	481	0,72	1,41	512	457	499	480	503	488	503	485		484	0,2714	τ CCCC(27,2) + τ CCCCC (10) + τ HCCC(21)) + τ CCCN (14,2)	
v17	512	495	4,00	8,65	532	475	513	493	511	496	513	495		505 w	0,3062	v CC(15,3) + δ CCC(15,1) + δ CCCI(10,3) + δ CCN(15,6)	
v18	566	547	0,97	19,43	557	497	568	546	567	550	567	547	550	1,0000	546	0,1416	v CC(22,6) + δ CCC(21,7) + δ CCN(12,1)
v19	570	551	18,80	3,88	572	510	571	549	570	553	572	552	552	0,9952	550	0,1467	δ CCC(19) + δ CCN(10) + τ CCCC(10)
v20	573	554	4,64	1,98	589	525	572	550	577	560	580	560	555	1,0000	562 w	0,2443	τ HCCC(22,6) + τ CCCC(26,1) + τ NCCC (10)
v21	620	600	6,32	6,77	622	555	621	597	619	600	621	599	600	0,9405	600	0,1871	v CCI(10,5) + δ CCC(20) + δ CCCI(10,7) + δ CCN(21,7)
v22	647	626	1,88	0,02	631	563	645	620	649	630	654	631	636 m	0,8619	622 w	0,2908	τ CCCC(22,5) + τ CCCH(17,1)) + τ CCCN(16,1) + τ CCNC(12,3)
v23	681	659	7,60	0,22	671	599	680	653	691	670	690	666	658	0,8969	662	0,2070	τ CCCC(29,4) + τ HCCC(15,5) + τ NCCC(14,5) + τ CCNH(12,5)
v24	699	676	17,26	1,05	719	641	700	673	699	678	702	677	673 s	0,7872	677	0,2112	v CC(15,8) + δ CCC(25,5) + δ CCH(11,6) + δ CCN(12,7)
v25	804	777	1,07	0,41	793	707	793	762	817	792	822	793	781	0,9024	781	0,2050	τ CCCC(31,4) + τ HCCC(10,1) + τ CCCN(14,9) + τ CCNC(10,9)
v26	827	800	25,43	0,02	868	774	828	796	836	811	842	813	801 s	0,6970	804	0,1945	τ CCCC(13,8) + τ HCCC(42,5) + τ HCCCI(24,2)
v27	849	821	23,87	0,74	897	800	850	817	851	825	856	826	822	0,9637	824	0,1672	τ CCCC(15,6) + τ HCCC(27,4) + τ NCCH(23,6)
v28	853	825	15,09	1,77	898	801	857	824	855	829	860	830	825	0,9589	827	0,1629	v CC(12,3) + v CCI(10) + δ CCC(20) + δ CCH(12,7)
v29	921	891	85,20	3,12	960	856	924	888	922	894	923	891	891	0,9212	893	0,1030	v CC(11) + δ CCC(23,1) + δ CCH(16,1)
v30	945	914	0,24	0,35	991	884	941	904	956	927	961	927	918 vs	0,6150	916	0,0628	τ CCCC(12,1) + τ HCCC(33,1) + τ HCCCI(20,2) + τ HCCH(19,8)
v31	1006	973	20,82	0,14	1032	921	1011	972	1000	970	1010	975	970	0,9513	974	0,0735	δ CCC(14,3) + δ CCH(21,8)
v32	1018	984	21,94	0,20	1080	963	1021	981	1018	987	1020	984	994 s	0,7351	986	0,0837	v CC(12,8) + δ CCC(14) + δ CCH(21,4)
v33	1058	1023	2,55	0,07	1137	1014	1059	1018	1043	1012	1058	1021	1018	0,9948	1020	0,0958	δ CCH(21,3) + τ CCNC(11,8) + τ CCCH(26,9) + τ NCCH(12,9)
v34	1095	1059	4,21	0,51	1154	1029	1100	1057	1097	1064	1097	1059	1061	0,9853	1059	0,1321	v CC(15,3) + δ CCC(11,3) + δ CCH(21,8) + δ CNH(20)

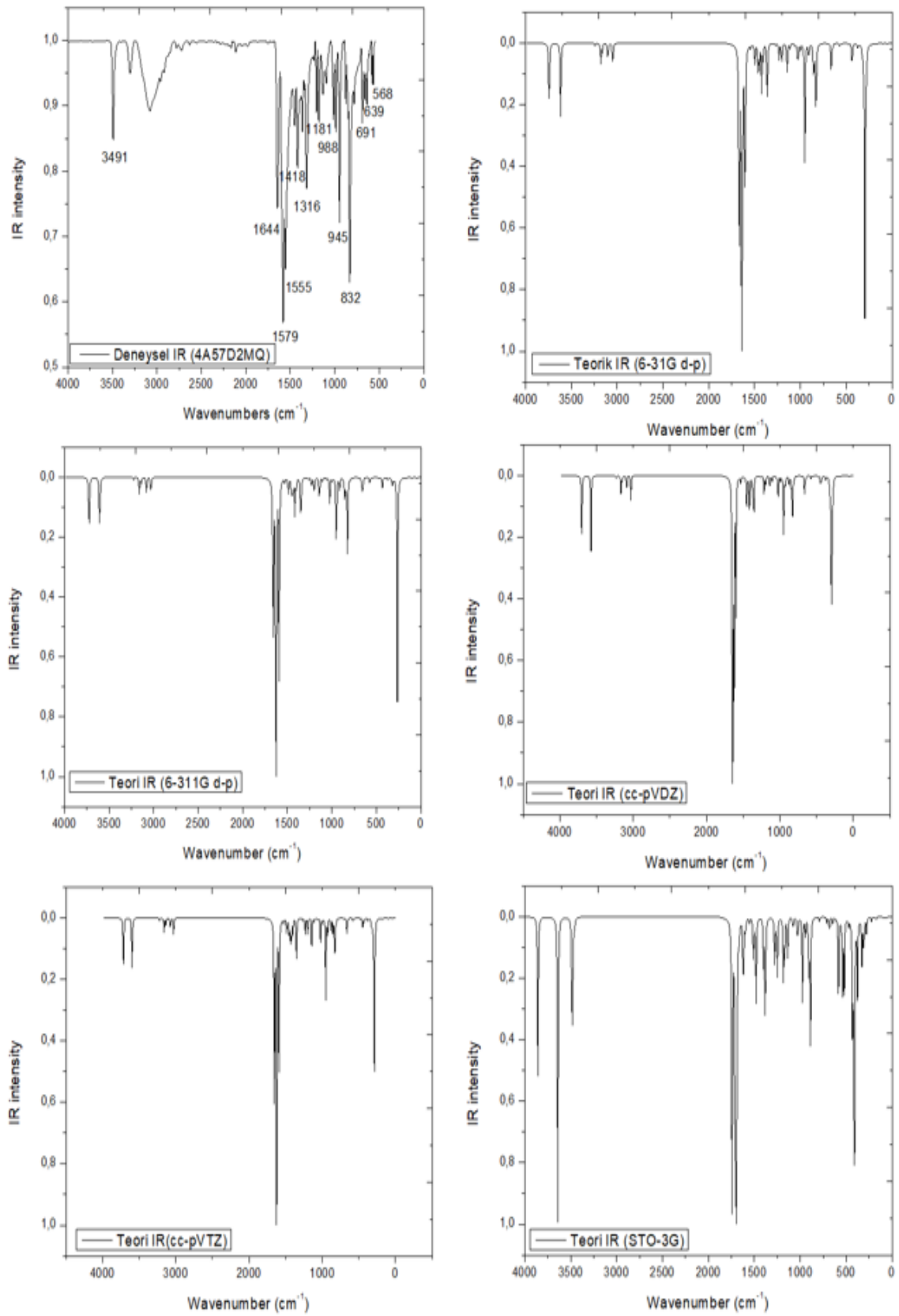
Tablo 4.9. (Devami)

v35	1130	1093	24,62	11,80	1183	1055	1137	1093	1132	1098	1131	1091	1096	0,9669	1094	0,1609	v CC(25) + δ CCC(16) + δ CCH(18,7)
v36	1148	1110	34,20	3,21	1209	1078	1153	1108	1146	1112	1150	1110	1132 s	0,7966	1109	0,1929	v CC(20,6) + δ CCC(17,7) + δ CCH(21,8)
v37	1201	1161	26,00	1,35	1245	1111	1207	1160	1197	1161	1203	1161	1161	0,9312	1163	0,1585	v CC(21,1) + δ CCH(31,3) + δ CCC(11,7)
v38	1231	1190	19,49	0,77	1274	1136	1236	1188	1222	1185	1235	1192	1188	0,9717	1190	0,1694	v CC(14,1) + δ CCH(39,1)
v39	1269	1227	1,45	38,01	1286	1147	1279	1229	1275	1237	1270	1226	1229	0,9802	1229	0,1829	v CC(26,9) + δ CCC(10) + δ CCH(22,7) + δ CCN(10,1)
v40	1316	1273	51,91	13,09	1352	1206	1332	1280	1331	1291	1314	1268	1289 s	0,6931	1289 w	0,2774	v CC(31,2) + v CN(10,1) + δ CCH(12,4)
v41	1353	1308	9,29	178,11	1390	1240	1365	1312	1363	1322	1353	1306	1312	0,9898	1313	0,2318	v CC(28,2) + δ CCC(13,1) + δ CCH(25)
v42	1400	1354	21,93	6,93	1464	1306	1410	1355	1381	1340	1403	1354	1350	0,9257	1327 vs	1,000	δ CCH(34,6) + δ HCH(28,9)
v43	1404	1358	9,57	65,82	1505	1342	1413	1358	1402	1360	1407	1358	1356	0,8834	1366 w	0,3484	v CC(21,7) + δ CCH(28,6)
v44	1437	1390	33,01	12,14	1520	1356	1450	1393	1434	1391	1434	1384	1387	0,9417	1391	0,1817	v CN(10) + v CC(15,9) + δ CCH(11,5) + δ CCC(11,7) + δ HCH(11,3)
v45	1463	1415	76,87	48,18	1553	1385	1474	1417	1453	1409	1465	1414	1412	0,8279	1414	0,1834	v CC(10) + δ CCH(18,5) + δ HCH(18,9) + τ CCCH(11,2) + τ NCCH(11,6)
v46	1487	1438	8,05	13,00	1606	1433	1499	1441	1456	1412	1488	1436	1433 s	0,6768	1434 vw	0,1903	δ HCH(34,8) + τ CCCH(24,9) + τ NCCH(25)
v47	1490	1441	4,61	5,61	1621	1446	1501	1442	1484	1439	1491	1439	1443	0,8499	1441	0,1647	v CC(12,9) + δ CCH(23) + δ HCH(18,8)
v48	1536	1485	44,35	22,03	1663	1483	1549	1489	1542	1496	1537	1483	1487	0,9043	1487	0,1596	v CC(26,4) + δ CCH(29,5)
v49	1591	1538	89,95	70,59	1670	1490	1604	1541	1600	1552	1588	1532	1549 s	0,7080	1541	0,1913	v CC(24,7) + δ CCC (15) + δ CCH(21,1)
v50	1625	1571	170,84	11,55	1694	1511	1637	1573	1624	1575	1624	1567	1568	0,7073	1572	0,1725	v CC(27,1) + δ CCC (16) + δ CCH(16,2)
v51	1629	1575	114,36	2,11	1711	1526	1641	1577	1636	1587	1628	1571	1582 vs	0,4846	1586 w	0,2159	v CC(29,4) + δ CCC (15,2) + δ CCH(26,8)
v52	1658	1603	219,90	17,08	1741	1553	1667	1602	1648	1599	1654	1596	1632 s	0,6659	1599	0,1583	v CC(10,9) + δ CNH (22,4) + δ HNH(23) + τ CCNH(13,8)
v53	3028	2928	20,68	293,50	3305	2948	3045	2926	3031	2940	3029	2923	2934	0,9948	2929	0,0418	v CH(88,7)
v54	3078	2976	17,12	119,61	3459	3085	3100	2979	3090	2997	3081	2973	2982	0,9901	2980	0,0489	v CH(77)

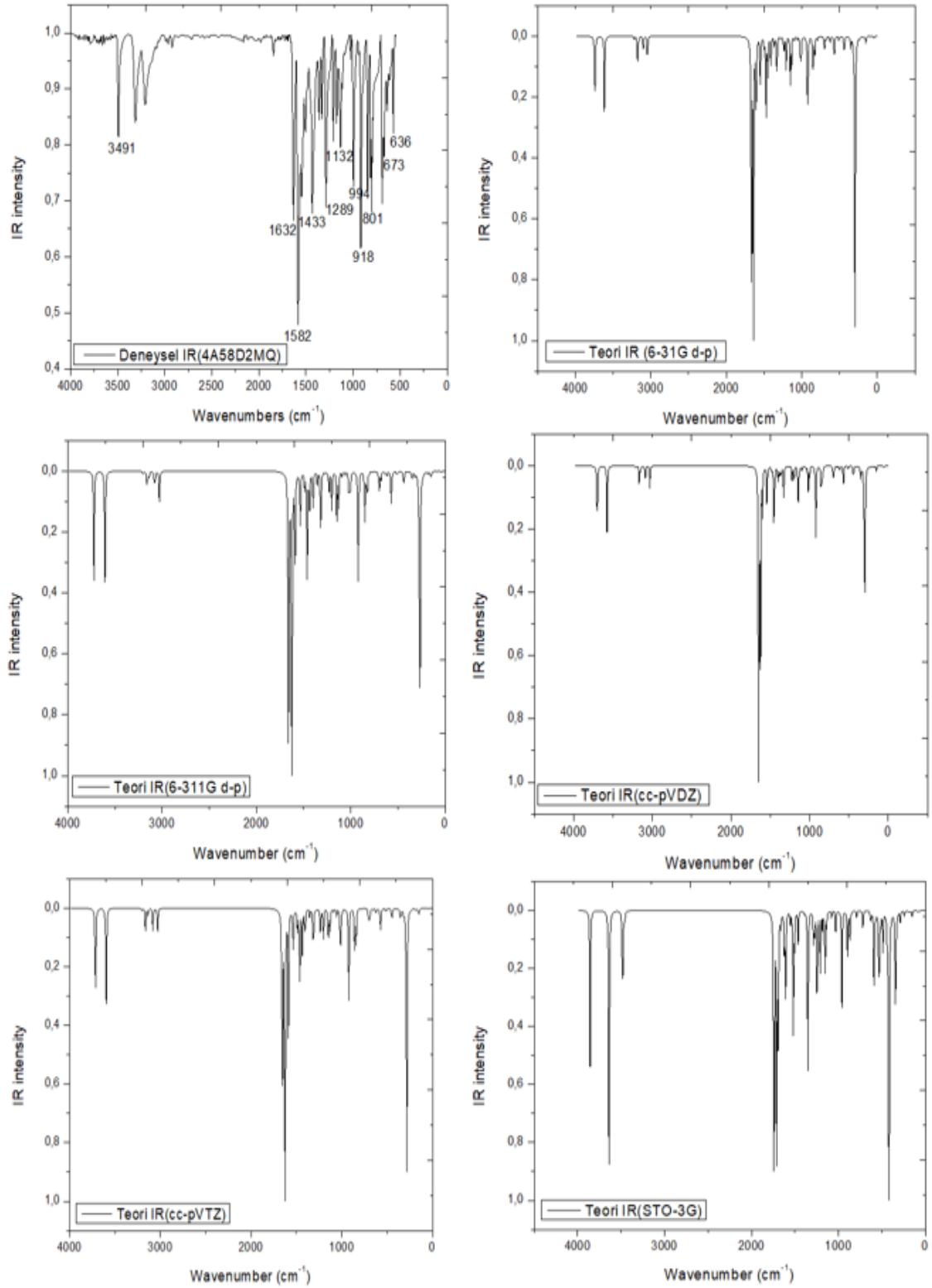
Tablo 4.9. (Devamı)

v55	3139	3035	6,09	59,26	3459	3085	3163	3040	3151	3056	3134	3024	3038	0,9977	3037	0,0435	v CH(77,8)
v56	3159	3054	17,57	131,50	3471	3096	3177	3053	3167	3072	3162	3051	3057	0,9884	3057	0,0338	v CH(73,3)
v57	3200	3094	1,95	64,75	3483	3107	3218	3092	3210	3114	3200	3088	3097	0,9780	3095	0,0361	v CH(78,5)
v58	3213	3107	0,36	182,47	3496	3118	3231	3105	3224	3127	3213	3101	3099	0,9777	3111	0,0420	v CH(83,7)
v59	3604	3485	76,95	165,81	3638	3245	3614	3473	3575	3468	3596	3470	3491	0,8141	3473	0,0557	v NH(86,5)
v60	3722	3599	78,72	40,79	3856	3440	3740	3594	3700	3589	3715	3585	3593	0,9941	3593	0,0573	v NH(85,4)

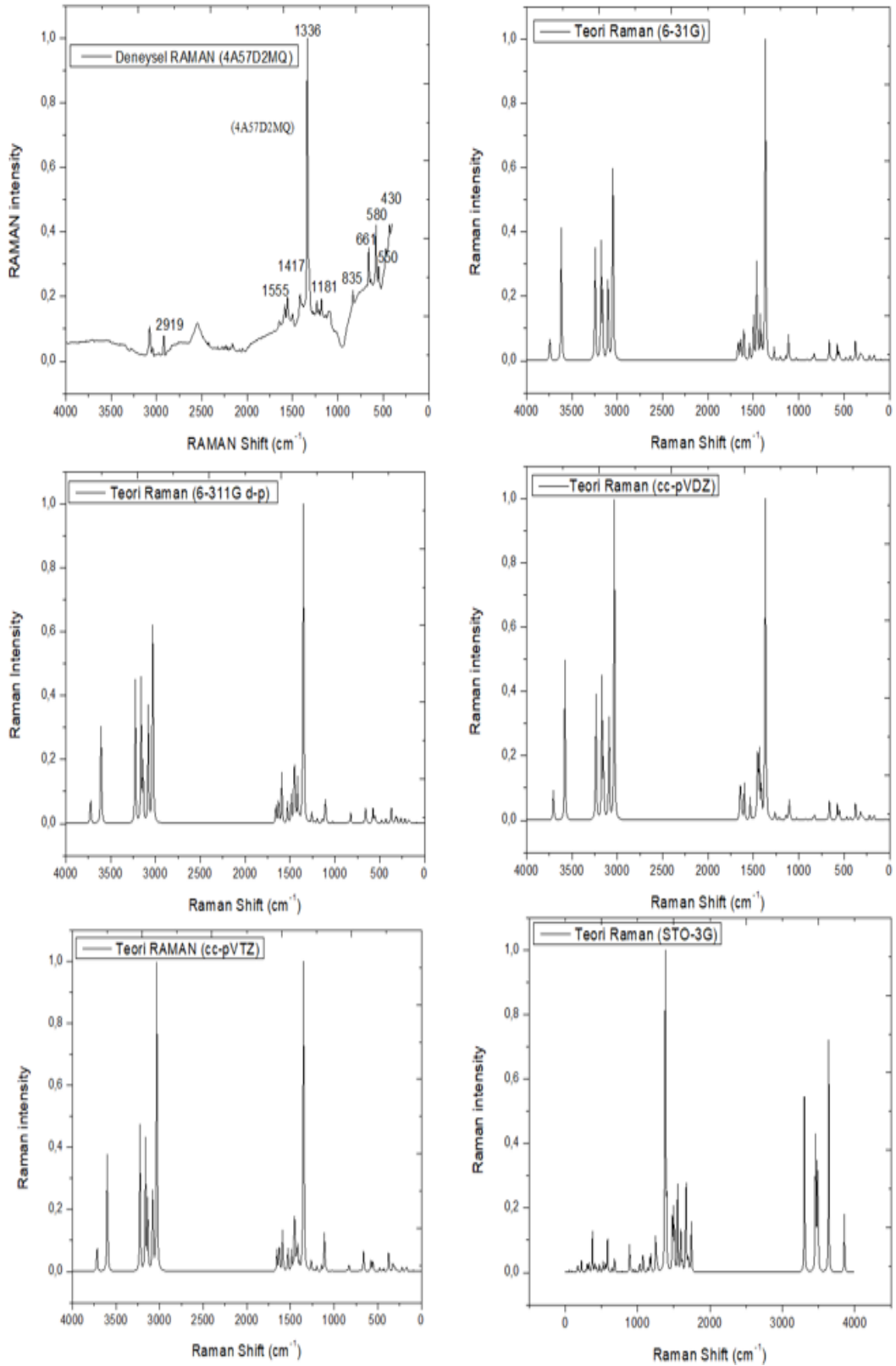
vw (very weak) : çok zayıf , w (weak) : zayıf , m (medium) : orta şiddetli , s (strong) : şiddetli , vs (very strong) : çok şiddetli
v: gerilme, t: kıvrıma , δ : düzlem içi açılış bükülme
Sadece $\geq 10\%$ olan değerler tabloya işlendi.



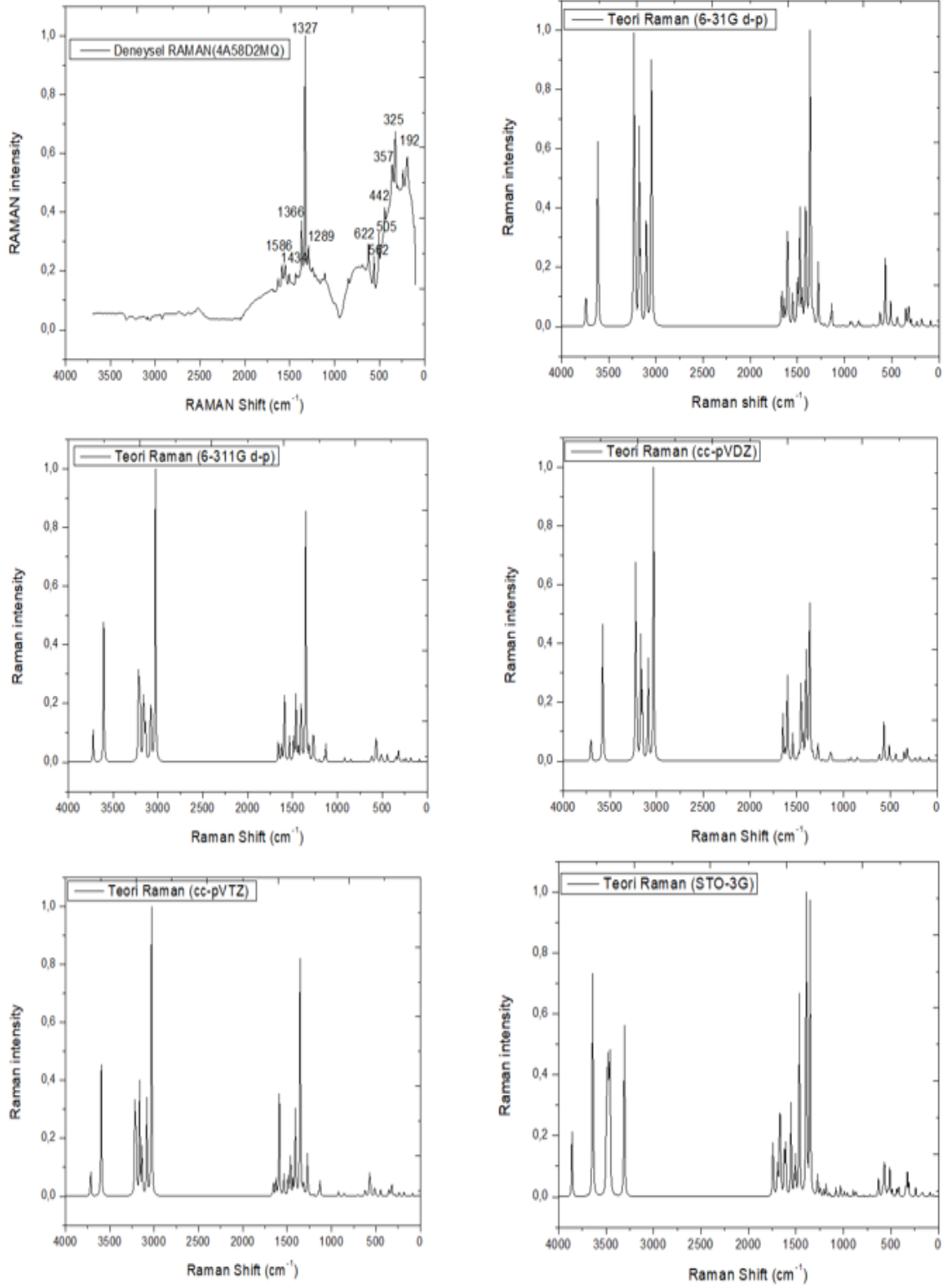
Şekil 4.3. 4-Amino-5,7-Dikloro-2-Metil Kinolin Molekülünün IR Spektrumları
(Deneysel ve Teorik)



Şekil 4.4. 4-Amino-5,8-Dikloro-2-Metil Kinolin Molekülünün IR Spektrumları
(Deneysel ve Teorik)



Şekil 4.5. 4-Amino-5,7-Dikloro-2-Metil Kinolin Molekülünün Raman Spektrumları (Deneysel ve Teorik)



Şekil 4.6. 4-Amino-5,8-Dikloro-2-Metil Kinolin Molekülünün Raman Spektrumları
(Deneysel ve Teorik)

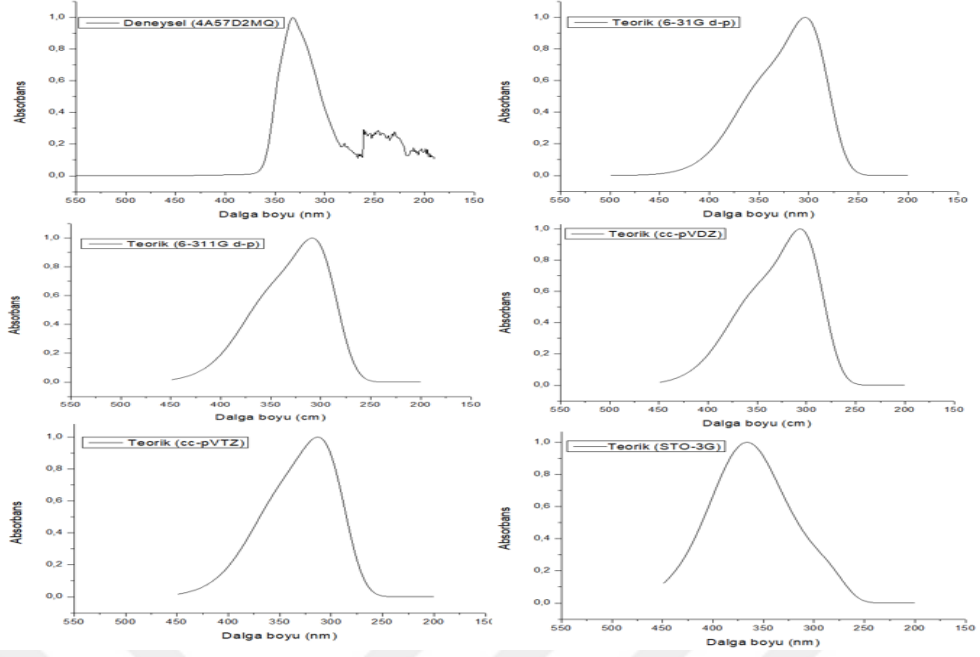
4.4. UV Analizi

UV-Vis Spektroskopisi bir kimyasal maddenin ışığı ne kadar soğurduğunu ölçmek için kullanılan nicel bir tekniktir. Bu teknik, boşluktan geçen ışığın yoğunluğuna göre bir numuneden geçen ışığın yoğunluğunun ölçülmesiyle yapılır. Sıvılar, katılar, ince filmler ve cam dahil olmak üzere çoklu numune türleri için kullanılabilir. UV-Vis olarak adlandırılmasına rağmen, tipik olarak kullanılan dalga boyu aralığı 190 nm ila 1100 nm arasındadır bu dalga boyu aralığı kızılötesinde bölgesine yakındır [39].

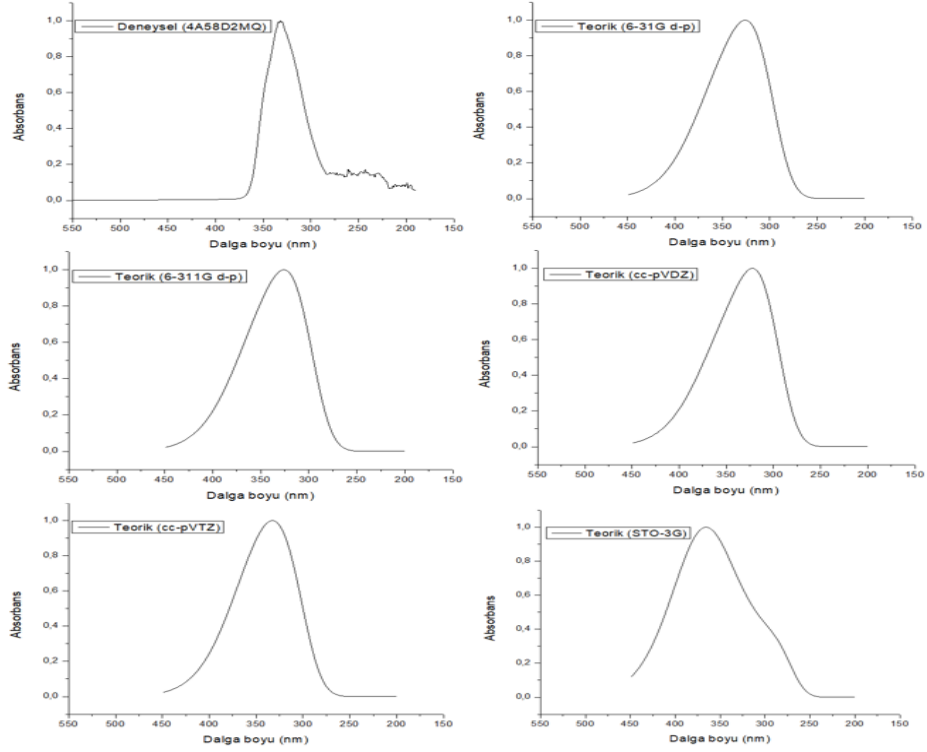
Çalışılan moleküllerin UV-vis spektrumları deneysel olarak ethanol çözücüsünde kaydedildi. Teorik olarak ise farklı baz setlerinde aynı çözücüde hesaplanmıştır. 4A57D2MQ molekülünün deneysel ve teorik UV-vis soğurma spektrumu Şekil 4.7 'de verilmiştir. UV-vis maksimum dalga boyu (λ_{max}) farklı baz setlerinde hesaplanıp aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. STO-3G baz setinde 366 nm, 6-31G(d,p) baz setinde 304 nm, 6-311G(d,p) baz setinde 309 nm, cc-pVDZ baz setinde 307 nm, cc-pVTZ baz setinde 313 nm değerlerinde görülmüştür. Deneysel UV-vis spektrumunda ise molekülün soğurma yaptığı maksimum dalga boyu (λ_{max}) 332 nm olarak gözlenmiştir. Bu moleküllerin spektrumları deneysel olarak 190 ile 1100 nm dalga boyu aralığında kaydedilmiştir.

İkinci molekülümüz 4A58D2MQ'nın deneysel ve teorik UV-vis soğurma spektrumu ise Şekil 4.8 'de verilmiştir. Deneysel olarak bu molekülün soğurma yaptığı maksimum dalga boyu (λ_{max}) 332 nm değerinde gözlenmiştir. Teorik olarak maksimum soğurma dalga boyu farklı baz setlerinde hesaplanmıştır. STO-3G baz setinde 366 nm, 6-31G(d,p) baz setinde 326 nm, 6-311G(d,p) baz setinde 326 nm, cc-pVDZ baz setinde 322 nm ve cc-pVTZ baz setinde 333 nm değerlerinde oldukları görülmüştür. Bu moleküllerin UV-vis spektrumları deneysel ve teorik olarak 150 ile 550 nm dalga boyu aralığında çizilmiştir.

Çalışılan her iki molekülün deneysel ve teorik UV-vis soğurma bandları karşılaştırılırsa, deney – teori uyumu gerçekleşmiştir; sonucuna varılabilir.



Şekil 4.7. 4-Amino-5,7-Dikloro-2-Metil Kinolin Molekülünün UV-Vis Spektrumları
(Deneysel ve Teorik)

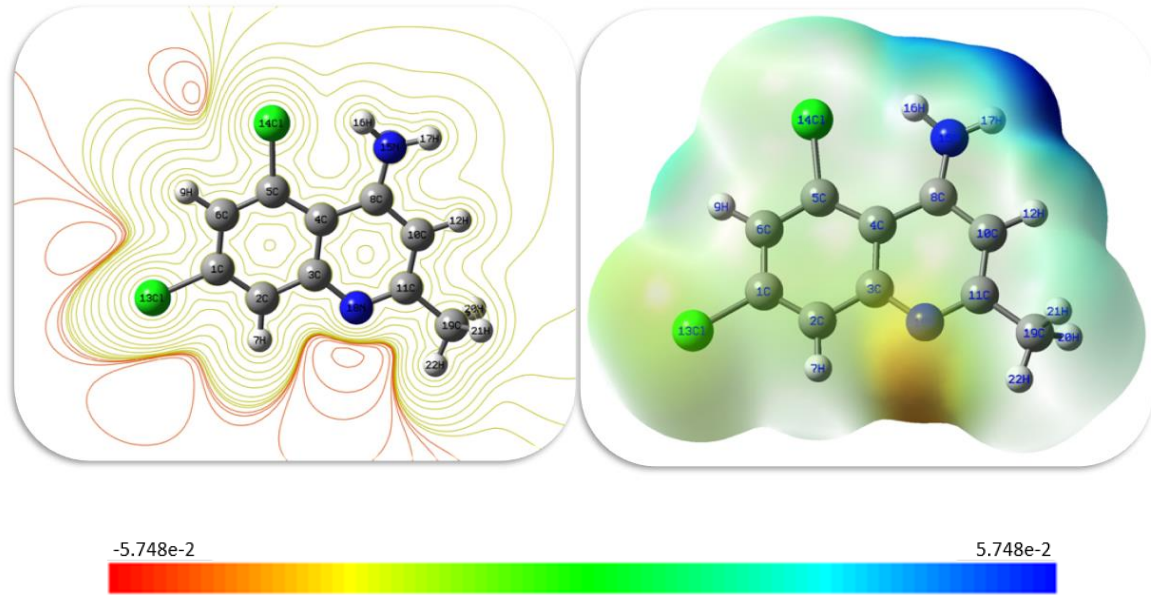


Şekil 4.8. 4-Amino-5,8-Dikloro-2-Metil Kinolin Molekülünün UV-Vis Spektrumları
(Deneysel ve Teorik)

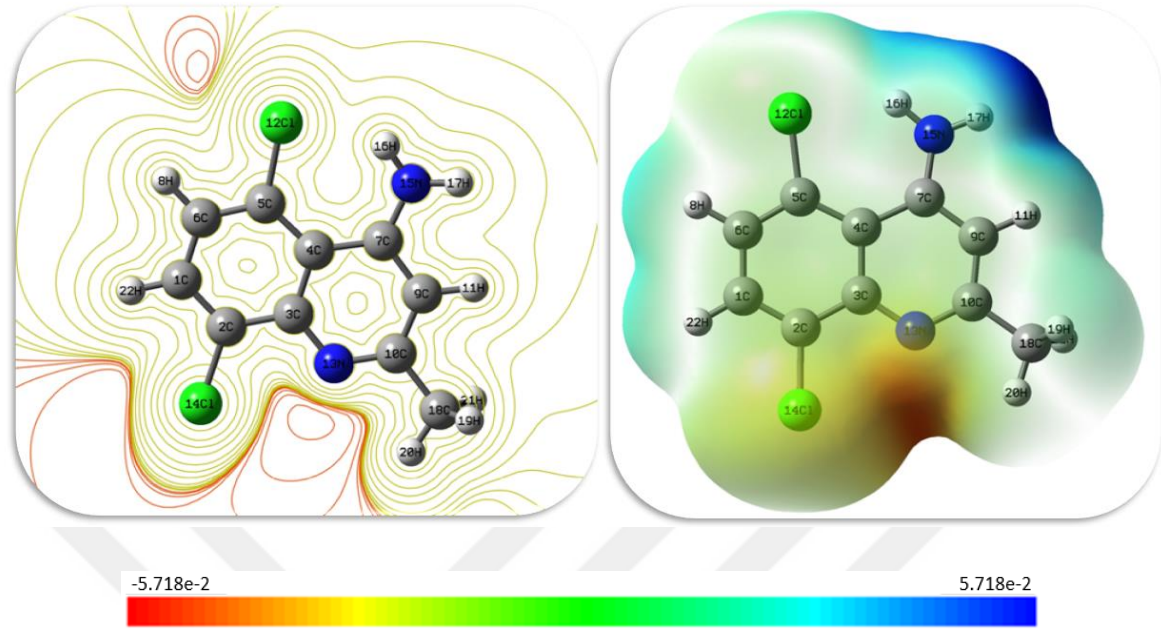
4.5. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP)

Elektrostatik potansiyel enerji haritaları veya moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyler olarak da bilinen elektrostatik potansiyel haritaları, moleküllerin üç boyutlu yük dağılımları ve bir molekülün değişken yüklü bölgelerini görmemizi sağlar. Moleküllerin birbirleriyle nasıl etkileştiğini belirlemek için yük dağılımları bilgisi verir. Elektrostatik potansiyel haritalarında daha yüksek potansiyel enerji değeri, negatif yüklerin olmadığını gösterir. Bu bölgede daha az elektron mevcuttur. Tam tersine daha düşük potansiyel enerji değeri, negatif yüklerin varlığını gösterir, Yani bu bölgede daha fazla elektron mevcuttur. Böylece yüksek bir elektrostatik potansiyel olan bölgeler elektronların görece yokluğu, düşük elektrostatik potansiyel olan bölgeler, elektron bolluğunu gösterir. Elektrostatik potansiyel enerji verilerinin yorumlanmasını kolaylaştırmak için, en düşük elektrostatik potansiyel enerji değeri olan bölgeler kırmızı ve en yüksek elektrostatik potansiyel enerji değeri olan bölgeler ise mavi renk tayfı olduğu yorumu yapılır [40].

Çalışılan moleküllerin elektrofilik ve nükleofilik reaktif bölgelerini tahmin etmek için MEP haritaları hem 4A57D2MQ molekülü için (Şekil 4.9) hem de 4A58D2MQ molekülü için (Şekil 4.9) B3LYP/6-311G(d,p) baz setinde çizilmiştir. Bu haritalarda mavi renk ile gösterilen bölgeler nükleofilik reaktif bölgeleri, kırmızı renk ile gösterilen bölgeler ise elektrofilik reaktif bölgeler olarak bilinmektedir. Çalışılan moleküller farklı moleküllerle reaksiyona girdiğinde elektrofilik reaktif bölgedeki atomlarla bağ yapması düşünülür.



Şekil 4.9. 4-Amino-5,7-Dikloro-2-Metil Kinolin (4A57D2MQ) MEP Haritası



Şekil 4.10. 4-Amino-5,8-Dikloro-2-Metil Kinolin (4A58D2MQ) MEP Haritası

MEP yüzey analizinde moleküllerin yük dağılımları Şekil 4.9 ve 4.10 de gösterilmiştir. Bu tez çalışmasında kullanılan moleküllerin MEP yüzeylerini dikkate aldığımızda 4A57D2MQ molekülünün daha elektronegatif olduğu görülmüştür.

4.6. HOMO-LUMO Analizi

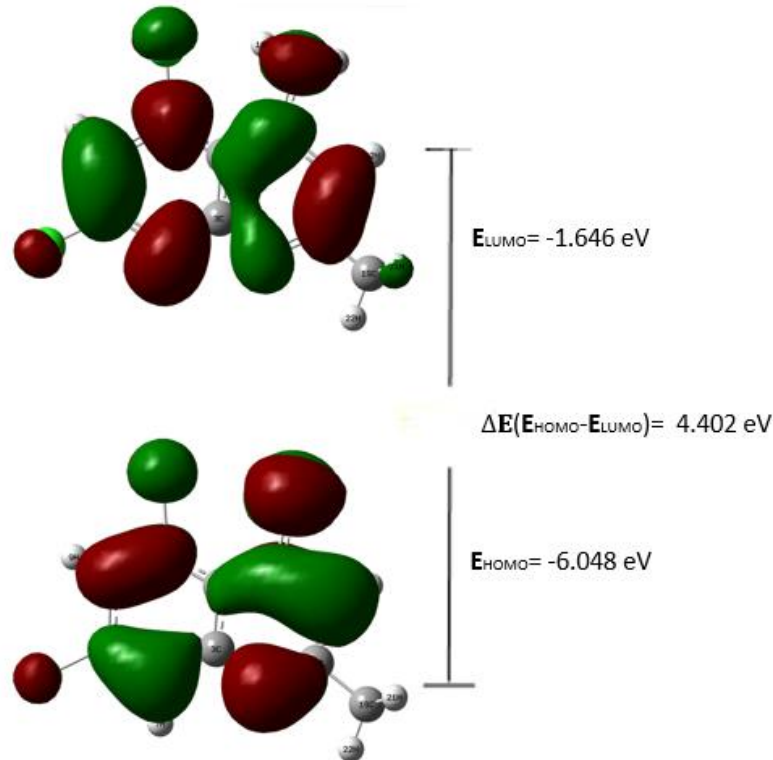
HOMO ve LUMO moleküler orbital türleridir. HOMO (Highest occupied molecular orbital) LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), kısaltmaları sırasıyla en yüksek dolu moleküler orbital ve en düşük boş moleküler orbital anlamına gelir. HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı, HOMO-LUMO boşluğu olarak adlandırılır. HOMO ve LUMO bazen toplu olarak sınır moleküler orbital teorisinde olduğu gibi sınır orbitalleri olarak adlandırılır. Bu iki sınır orbitali arasındaki enerji farkı, geçiş metali komplekslerinin sağlamlığı ve kararlılığının yanı sıra çözültide ürettikleri renkleri tahmin etmek için kullanılabilir [41].

HOMO-LUMO orbitalleri kuantum kimyası için oldukça önemli kavramlar arasında yer almaktadır. HOMO-LUMO aralığı moleküler sistemde mümkün olan en düşük enerjili elektronik uyarma olarak tanımlanabilir. Bu enerji aralığı moleküler sistemin hangi dalga

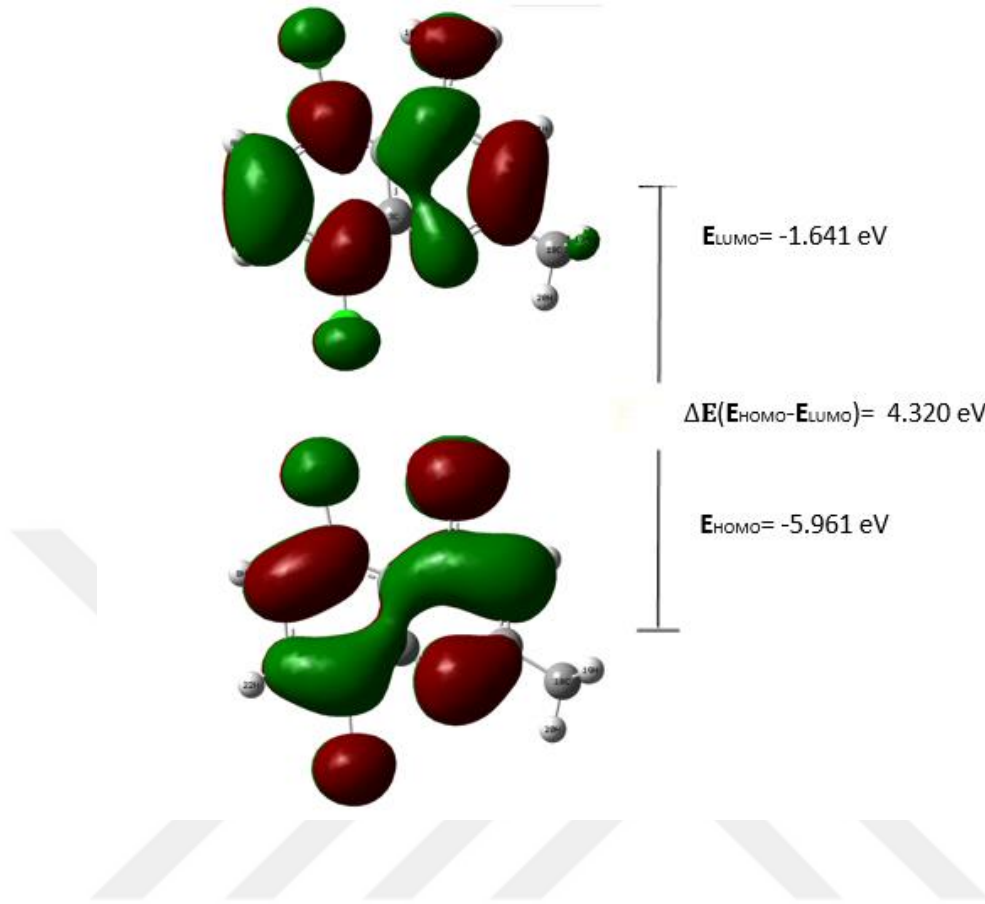
boylarını soğurabileceği hakkında bilgi vermektedir. Ayrıca HOMO-LUMO, π elektron sistemlerinde en reaktif pozisyonun tahmin edilmesi ve konjuge sistemlerde farklı türdeki reaksiyon tiplerinin açıklanmasında kullanılmaktadır. HOMO-LUMO enerji farkı moleküllerin sert ya da yumuşak yapıda olup olmadığını anlamamıza da yardımcı olmaktadır. Sert moleküllerin HOMOLUMO aralığı büyük, yumuşak moleküllerin ise küçüktür [42].

Çalışılan 4A57D2MQ ve 4A58D2MQ moleküllerinin üç boyutlu HOMO-LUMO enerji değerleri ve bu enerji seviyeleri arasındaki farklar Şekil 4.11 ve Şekil 4.12 'de verilmiştir.

Çalışılan bu kinolin türevi moleküllerin HOMO ve LUMO enerji değerleri B3LYP metodunun 6-311G(d,p) baz setinde hesaplanmıştır. Hesaplamalara göre 4A57D2MQ molekülünün HOMO ve LUMO seviyeleri arasındaki enerji band boşluğu 4.40 eV civarındadır. 4A58D2MQ molekülü için bu seviyeler arasındaki enerji farkı 4.32 eV civarındadır.



Şekil 4.11. 4-Amino-5,7-Dikloro-2-Metil Kinolin Molekülünün HOMO-LUMO Enerji Seviyeleri.



Şekil 4.12. 4-Amino-5,8-Dikloro-2-Metil Kinolin Molekülünün HOMO-LUMO Enerji Seviyeleri.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada 4-amino-5,7-dikloro-2-metil kinolin (4A57D2MQ) ve 4-amino-5,8-dikloro-2-metil kinolin (4A58D2MQ) moleküllerinin en kararlı durumunu incelemek için farklı baz setleri kullanılmıştır. 4A57D2MQ molekülünün en kararlı durumunun B3LYP/cc-PVTZ baz setinde, 4A58D2MQ molekülünün en kararlı durumunun ise B3LYP/6-311G(d,p) baz setlerinde görülmüştür. En kararlı durum geometrik parametreleri bütün baz setlerini içerecek şekilde Tablo 4.2-4.7 de verilmiştir. İncelenen moleküller birbirine bitişik pridin ve benzen halkasının oluşturduğu kinolin türevidir ve geometrik yapıları birbirine benzemektedir. Kinolin yapısında bulunan C-C, C-N ve C-H bağ uzunlukları incelendiğinde her iki molekül için de geometrik parametreler birbirine oldukça yakındır. Örneğin C-N ve C=N bağ uzunlukları sırasıyla 4A57D2MQ molekülü için 1,3584 Å ve 1,3205 Å, 4A58D2MQ molekülü için 1,3511 Å ve 1,3199 Å olarak bulunmuştur.

4A57D2MQ ve 4A58D2MQ moleküllerinde C2-C3 bağ uzunluğu sırasıyla 1.4180 Å ve 1.4283 Å olarak hesaplanmıştır. Bu bağ uzunlukları arasındaki minimum farkın C2 atomuna bağlı olan, C114 atomundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

4A57D2MQ ve 4A58D2MQ molekülleri için IR ve Raman spektrumlarının teorik ve deneysel frekans değerleri Tablo 4.8 ve 4.9 de verilmiştir. Teorik değerler yani temel titreşim değerleri Gaussian09 paket programdan simülasyon ile elde edilmiştir.

4A57D2MQ molekülünün deneysel IR spektrumu ile tüm baz setleri için teorik IR spektrumlarla kıyasladığımızda deneysel IR de en şiddetli pik 1579 cm^{-1} de görülmektedir. Bu band Tablo 4.8 de C=C titreşim olarak atanmıştır. Bu titreşim hesaplanan baz setlerinde sırasıyla 1577, 1524, 1579, 1589 ve 1573 cm^{-1} de bulunmuştur. Aynı molekül için kaydedilen RAMAN spektrumunda en şiddetli pik 1336 cm^{-1} de görülmektedir. Bu band Tablo 4.8 de metil grup simetrik grup titreşimi olarak atanmıştır. Tabloda verilen baz setleri için hesaplanan titreşim sırasıyla 1351, 1321, 1353, 1337 ve 1351 cm^{-1} de bulunmuştur.

4A58D2MQ molekülü için deneysel IR ve Raman spektrumlarında en şiddetli pik sırasıyla 1582 cm^{-1} ve 1327 cm^{-1} de gözlenmiştir.

4A58D2MQ molekülünün en şiddetli pik atamaları, 4A57D2MQ molekül ile aynıdır ve teorik hesaplamalarda bulunan değerler deneysel değerlere yakındır. (Tablo 4.9)

UV analizi, MEP yüzey haritası ve HOMO-LUMO analizi moleküllerin elektronik özelliklerini incelemek için ele alınmıştır. Elektronların bir seviyeden bir üst seviyeye geçişini incelemek için UV-vis analizi kullanılır.

4A57D2MQ molekülünün maksimum soğurma dalga boyu değeri (λ_{max}) 332 nm ve 4A58D2MQ molekülünün bu değeri ise (λ_{max}) 332 nm olarak gözlenmiştir.

HOMO-LUMO analizinde seviyeler arası geçiş için seviyeler arası enerji farkı önemlidir. HOMO-LUMO taban ve uyarılmış durum enerji farkı 4A57D2MQ ve 4A58D2MQ molekülleri için sırasıyla 4.402 eV ve 4.320 eV olarak hesaplanmıştır.

MEP yüzey analizinde moleküllerin yük dağılımları Şekil 4.9 ve 4.10 de gösterilmiştir. Bu tez çalışmasında kullanılan moleküllerin MEP yüzeylerini dikkate aldığımızda 4A57D2MQ molekülünün daha elektronegatif olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1]. <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/electromagnetic-wave>.
- [2]. https://tr.wikipedia.org/wiki/Elektromanyetik_spektrum (Elert Gleen 2003).
- [3]. Zafer, N. 2006, 1,8-DİAMİNOOKTAN Molekülünün Titreşim Spektrumunun Teorik Olarak İncelenmesi. Ankara: Gazi Üniversitesi.
- [4]. Akar, İ. 2011, Teorik ve Deneysel Titreşim Spektroskopisi Yardımıyla 5-Kloro-8-Hidroksikinolin ve Zn ve Mn komplekslerinin İncelenmesi . Kilis: Kilis 7 Aralık Üniversitesi.
- [5]. SKOOG, D.A., LEARY, J.J. 1993, Principles of Instrumental Analysis. CRC, USA.
- [6]. INGLE, J.D., CROUCH, S.R. ,1988, Spectrochemical Analysis. Pmtice-Hall, USA.
- [7]. WOODW ARD, L.A. 1972, Introduction to the Theory of Malecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy. Oxford, Great Britain.
- [8]. <https://www.springsfast.com/resources/blog/hookes-law-and-the-science-behind-springs>.
- [9]. Üçhöyük, T.A. 2013, M-Tolik Asit Molekülünün Yapısının Titreşim Spektroskopisi Yöntemiyle Deneysel Ve Teorik Olarak İncelenmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 59 s.
- [10]. Demirkapı, Z. 2007, Bazı Metal (II) Halojenür 3-Acetylpyridine Bileşiklerinin Titreşimsel Spektroskopi ile İncelenmesi, Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [11]. Akar, İ. 2011. Teorik ve Deneysel Titreşim Spektroskopisi Yardımıyla 5-Kloro-8-Hidroksikinolin ve Zn ve Mn komplekslerinin İncelenmesi . Kilis: Kilis 7 Aralık Üniversitesi.
- [12]. Metha, Akul 13 Aralık 2011, "Principle". PharmaXChange.info.
- [13]. Kecel, S. 2005, Kinaldin (quinaldine) molekülünün titreşimsel spektrumunun, kuantum kimyasal hesaplama yöntemleriyle yorumlanması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [14]. Özdemir, M. 2007. Benzensülfonikasit Hidrazit'in Konformasyon Analizi, Titreşim ve Kimyasal Kayma Değerlerinin DFT Metodu ile Hesaplanması, Yüksek Lisans Tezi Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [15]. Tonguç, E. 2006, 1,6-Diamino Hekzan Molekülünün Titreşim Spektromunun Teorik Yöntemler ile İncelenmesi. Gazi Üniverstesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [16]. Jensen, F. 1999, Introduction to Computational Chemistry. New York: John-Wiley and Sons Inc.
- [17]. Bahat, M. 2000, Doktora Tezi. Ankara: Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

- [18]. Pulay, P. 1987, Analytical Derivate Methods in Quantum Chemistry, Ab-initio Methods in Quantum Chemistry-II. New York: Ed. By K. P. Lawley, John Wilg and Sons Inc.
- [19]. Höltje, H., Sippl, W., Rognan, D., & Folkers, G. 2003, Molecular Modelling. Wiley-VCH.
- [20]. Leach, A. 1999, Molecular Modelling Principles and Applications . Paerson Education Limited.
- [21]. Cook, D. 1999, Ab-initio Valence Calculations in Chemistry. New York: John-Wiley and Sons Inc.
- [22]. Levine, I. N., 2000, Quantum Chemistry. Prentice Hall, New jersey 5. basin, s. 739.
- [23]. McQuarrie, D. A., 1983, Quantum Chemistry. University Science Books, Oxford University Press, Oxford. s. 518.
- [24]. Atkins, P. W., Friedman R. S., 1996, Molecular Quantum Mechanics. Oxford. 3. basin, s. 562.
- [25]. Assadi, M. H. N.; et al. 2013, "Theoretical study on copper's energetics and magnetism in TiO₂ polymorphs". Journal of Applied Physics. s. 113.
- [26]. Van Mourik, Tanja; Gdanitz, Robert J. 2002, "A critical note on density functional theory studies on rare-gas dimers". Journal of Chemical Physics. s. 116.
- [27]. Becke Axel D. 1993, "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange" Journal of Chemical Physics 98 s.7
- [28]. Stephens, P. J., Devlin, F. J. 1994, Chabalowski C. F., Frisch, M. J., "Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields." Journal of Physical Chemistry, 98 s. 45.
- [29]. Stephens P. J., Devlin F. J., Ashvar C. S., Bak K. L., Taylor P. R., Frisch M. J. 1996, "Comparison of local, nonlocal, and hybrid density functionals using vibrational absorption and circular dichroism spectroscopy." ACS Symposium Series 629 (Chemical Applications of Density-Functional Theory), s. 105-113.
- [30]. <https://guides.libraries.uc.edu/c.php?g=222784&p=1473460>.
- [31]. <https://www.originlab.com/index.aspx?go=Products/Origin#Data Analysis and Statistics>.
- [32]. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/17039647#section=Related-Compounds-with-Annotation>
- [33]. J. Trotter 1961, The crystal structure of 1,4-dibromonaphthalene, Can. J. Chem. 39 s. 1574–1578.
- [34]. Sertbakan T. R., Özçelik F., 2022, Molecular structure, quantum chemical and spectroscopic properties of 2,6–dibromonaphthalene by density functional theory calculations, J. Mol. Struct., Vol. 1250, part 2., 131834.
- [35]. Gunasekaran S, Natarajan R K, Rathikha R, & Syamala D 2005, Indian J Pure & Appl. Phys. s. 509.
- [36]. Subashchandrabose S. , Saleem H. Erdogdu Y. , Dereli Ö. , Thanikachalam V. , Jayabharathi J. 2012, Spectrochimica Acta Part A s. 231-241
- [37]. S. Mohan and V. Ilangovan, Indian J, 1993. Pure and Appl. Phys. s. 750.
- [38]. <https://orgchemboulder.com/Spectroscopy/irtutor/alkhalidesir.shtml>.
- [39]. <https://www.edinst.com/techniques/uv-vis-spectroscopy>.

- [40]. <https://batch.libretexts.org/print/url>
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical and Theoretical Chemistry Textbook Maps/Supplemental Modules \(Physical and Theoretical Chemistry\) / Chemical Bonding/Fundamentals of Chemical Bonding/Electrostatic Potential maps.pdf](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Chemical_Bonding/Fundamentals_of_Chemical_Bonding/Electrostatic_Potential_maps.pdf).
- [41]. Griffith, J.S. and L.E. Orgel, 1957, "Ligand Field Theory". Q. Rev. Chem. Soc. s. 381-383.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	ABDUL HASEEB SHAHID
Doğum Yeri	
Doğum Tarihi	
Uyruğu	<input type="checkbox"/> T.C. <input checked="" type="checkbox"/> Diğer:

Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	KIRŞEHİR AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ
Fakülte	EĞİTİM FAKÜLTESİ
Bölümü	FEN BİLGİSİ ÖĞRETMENLİĞİ
Mezuniyet Yılı	2019

Yüksek Lisans	
Üniversite	KIRŞEHİR AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ
Enstitü Adı	FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Anabilim Dalı	FİZİK
Programı	FİZİK
Mezuniyet Tarihi	

Doktora	
Üniversite	-
Enstitü Adı	-
Anabilim Dalı	-
Programı	-
Mezuniyet Tarihi	-

Makale ve Bildiriler	
Abdul Haseeb SHAHID, Tevfik Raci SERTBAKAN, Emine Babur ŞAŞ, Nonlinear optical and thermodynamics properties of 4-amino-5,7-dichloro-2-methylequinoline molecule, 9 th International Congress on Engineering, Architecture and design, May 14-16, Istanbul.	