

**T.C.
AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ACACETİN MOLEKÜLÜNÜN GEOMETRİK YAPISI VE
TİTREŞİM FREKANSLARININ DENEYSEL VE
TEORİK İNCELENMESİ**

Ökkeş GÖZDAŞ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

KIRŞEHİR 2013

T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ACACETİN MOLEKÜLÜNÜN GEOMETRİK YAPISI VE
TİTREŞİM FREKANSLARININ DENEYSEL VE
TEORİK İNCELENMESİ

Ökkeş GÖZDAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. T. Raci SERTBAKAN

KIRŞEHİR 2013

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

Bu çalışma jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Doç. Dr. Harun ÇİFTÇİ

Üye: Yrd. Doç. Dr. T. Raci SERTBAKAN

Üye: Yrd. Doç. Dr. M. Tahir GÜLLÜOĞLU

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylım.

.../.../2013

Doç Dr. Mahmut YILMAZ
Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada Acacetin molekülünün moleküler yapısı farklı konformasyonlar kullanılarak çalışıldı. Molekülün en kararlı yapısı tayin edildikten sonra, Gaussian 03 paket programında B3LYP yöntemi cc-pVDZ ve cc-pVTZbaz setleri kullanılarak, molekülün titreşim frekansları ve geometrik parametreleri teorik olarak hesaplandı. Daha sonra Acacetin molekülünün titreşimleri deneysel yöntemlerle belirlendi. Bu deneysel yöntemler FT-IR spektroskopisi (4000 –400 cm^{-1} bölgesinde) ve FT-Raman spektroskopisi (3500 – 50 cm^{-1} bölgesinde) olarak verildi. Son olarak elde edilen sonuçlar, deneysel ve teorik olarak karşılaştırılarak tartışıldı.

Anahtar kelimeler

FT-IR ve FT-Raman spektrumu

Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT)

Toplam Enerji Dağılımı (TED)

Acacetin (5,7-dihydroxy-4'-methoxyflavone)

ABSTRACT

In this study, the molecular structure of molecule Acacetin studied using different conformations. After being assigned to the most stable structure of the molecule, Gaussian 03 package program B3LYP method using the cc-pVDZ and cc-pVTZ basis set, the geometric parameters of molecule and the vibrational frequencies of the molecule theoretically calculated. Then acacetin molecule vibrations were determined by experimental tests. These experimental techniques assigned as FT-IR spectroscopy (4000 - 400 cm^{-1} region) and FT-Raman spectroscopy (3500-50 cm^{-1} region). Finally, the results obtained are discussed and compared experimentally and theoretically.

KEYWORDS

FT-IR and FT-Raman spectra,
Density Functional Theory (DFT)
Total Energy Distribution (TED)
Acacetin (5,7-dihydroxy-4'-methoxyflavone)

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında desteğini ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Yrd. Doç.Dr. T.Raci SERTBAKAN 'na sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Çalışmalarım boyunca destek ve yardımlarınızdan dolayı Sayın Doç.Dr. Yusuf ERDOĞDU ve Yrd. Doç.Dr. M.Tahir GÜLLÜOĞLU hocalarıma da teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca Lisans ve Yüksek Lisans sınıf arkadaşım Bilal ESKİOĞLU ve Demet KAHRAMAN arkadaşlarıma, manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan eşime ve kıymetli aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	vi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
KISALTMALAR & AÇIKLAMA	ix
1. GİRİŞ	1
2. MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ	3
2.1. MOLEKÜL TİTREŞİMLERİ	3
2.2. İNFRARED SPEKTROSKOPİSİ	7
2.2.1. Klasik Kuram	8
2.2.2. Kuantum Kuramı	9
2.3. RAMAN SPEKTROSKOPİSİ	11
2.3.1. Klasik Kuram	11
2.3.2. Kuantum Kuramı	15
2.4. İNFRARED ve RAMAN AKTİFLİK	16
2.5. MOLEKÜLER SİMETRİ	17
2.6. ÇOK ATOMLU MOLEKÜLLERİN TİTREŞİMLERİ	18
2.7. MOLEKÜL TİTREŞİM TÜRLERİ	19
3. BİLGİSAYAR HESAPLAMALI MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİSİ	22
3.2. MOLEKÜLER MEKANİK METOTLAR	22
3.3. ELEKTRONİK YAPI METOTLARI	24
3.3.1. Yarı Deneysel Metotlar	25
3.3.2. Ab Initio Metotları	25
3.4. KUANTUM MEKANİKSEL ENERJİ İFADELERİ VE YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ	27
3.4.1. Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi	28
3.4.2. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi	29
3.5. SQM METODU	30
4. MATERYAL METOT	32
4.1. ACACETİN MOLEKÜLÜNÜN İNFRARED (IR) SPEKTRUMLARININ ALINMASI	32
4.1.1. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR) ve Çalışma Prensipleri	32
4.2. RAMAN ŞİDDET TAHMİNLERİ	34
4.3. HOMO ve LUMO	35
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	36
5.1. ACACETİN MOLEKÜLÜ	36
5.2. KONFORMASYONEL ANALİZ	36
5.3. ACACETİN MOLEKÜLÜNÜN GEOMETRİK PARAMETRELERİ	38

5.4. ACACETİN MOLEKÜLÜNÜN FREKANSLARININ İŞARETLENMESİ	45
5.4.1. C=O, C-O ve O-H Titreşimleri	50
5.4.2. C-H Titreşimleri	51
5.4.3. C-C Titreşimleri	52
5.4.4. CH ₃ (Metil) Grubu Titreşimleri	52
5.5. MOLEKÜLER ELEKTROSTATİK POTANSİYEL (MESP)	53
5.6. HOMO-LUMO ANALİZİ	54
6. GENEL SONUÇLAR	55
KAYNAKLAR	56
ÖZGEÇMİŞ	62

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	4
Çizelge 2.2. İnfrared Spektral Bölge.....	7
Çizelge 3.1. Enerji türevlerinden hesaplanabilen fiziksel büyüklükler.....	26
Çizelge 5.1. Acacetin molekülünün konformasyonlarının bağıl enerjileri	38
Çizelge 5.2. Acacetin molekülünün taban seviyesindeki geometrik parametrelerine ait bağ uzunlukları.....	39
Çizelge 5.3. Acacetin molekülünün taban seviyesindeki geometrik parametrelerine ait bağ açıları	40
Çizelge 5.4. Acacetin molekülünün taban seviyesindeki geometrik parametrelerine ait düzlem dışı açı bükülmeleri	42
Çizelge 5.5. Acacetin molekülünün titreşim frekansları.....	45

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 2.1. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri.....	6
Şekil 2.2. Raman olayının kuantum mekaniksel gösterimi.....	16
Şekil 2.3.Moleküler titreşim türleri.....	21
Şekil 4.1. Fourier transform IR spektrofotometresinin şematik gösterimi	33
Şekil 5.1.1. Acacetin molekülünün en kararlı yapıları.....	37
Şekil 5.2. Acacetin molekülünün en kararlı yapısı	37
Şekil 5.3. Acacetin Molekülünün Deneysel Raman Spektrumu	48
Şekil 5.4. Acacetin Molekülünün Deneysel Infrared Spektrumu	48
Şekil 5.5. Acacetin Molekülünün Teorik Raman Spektrumu	49
Şekil 5.6. Acacetin Molekülünün Teorik Infrared Spektrumu.....	49
Şekil 5.7. Acacetin molekülünün MESP haritası.....	53
Şekil 5.8. HOMO ve LUMO'nun üç boyutlu grafiği.....	54

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
B	Dönüşüm matrisi
E	Molekülün toplam enerjisi
E^C	Korelasyon enerjisi
E_{B3LYP}	B3LYP Enerjisi
\hat{H}	Hamiltoniyen işlemcisi
E^X	Değiş-tokuş enerjisi
E^J	Korelasyon enerjisi
Ψ	Dalga fonksiyonu
ν	Frekans
ν	Gerilme titreşimi
δ	Açı bükülme titreşimi
τ	Burulma
m	Orta şiddetli band
w	Zayıf band
vw	Çok zayıf band
s	Şiddetli band
vs	Çok şiddetli band
ρ	Elektron yoğunluğu
Ψ_i	Moleküler orbital
Φ_i	Atomik orbital

KISALTMALAR & AÇIKLAMA

B3LYP	3 parametreleri Becke-Lee-Yang karma metodu
HF	Hartree-Fock metodu
DFT	Yoğunluk Fonksiyon Teorisi
MM	Moleküler Mekanik Metotlar
SCF	Self Consistent Field (Öz uyumlu alan)
SQM	Scaled Quantum Mechanic
TED	Total Energy Distrubution (Toplam enerji dağılımı)
MESP	Moleküler Elektrostatik Potansiyel
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MINDO	Modified Neglect of Diatomic Overlap
AM1	Austin Model 1
PM3	Parametric Model 3
Ab İnito	Temel ilkelere dayanan kuantum kimyasal hesaplamalar

1. GİRİŞ

Flavonoidler bitkilerde doğal olarak meydana gelen bileşikler olarak bilinmektedir [1]. Flavonoidler pek çok özelliklere ve uygulamalara sahiptirler [1]. Flavonoidler çiçekli bitkilerde sarı, turuncu ve kırmızı ton rengini vermek ve bitkinin korunması gelişmesi gibi birçok olaydan sorumludurlar [1].

Flavonoidler büyük bir aile olan polifenolik bileşiklerdendir ve bu bileşikler genellikle meyve, sebze, çayda ve kırmızı şarapta bulunur [2]. Bu bileşikler sitotoksik antianjiyojenik veya antivasküler maddeler olarak, kanser dahil olmak üzere çeşitli hastalıkların tedavisinde farmakolojik özellik gösterirler [2]. Ayrıca birçok Flavonoidler çeşitli kemirgen kanser hücrelerine karşı güçlü bir anti-tümör etkisi gösterir [3]. Bazı Flavonoidlerin anti-tümör özellikleri apoptoz ve hücre döngüsü bitişi ile ilgili araştırmalar yapılmıştır. Flavonoidler tarafından apoptoz moleküler mekanizmaları büyük ölçüde tam olarak bilinmemektedir, ancak birden fazla apoptotik düzenleyici proteinlerin modülasyonu görülebilir [3].

Acacetin (5,7-dihydroxy-4'-methoxyflavone) molekülü ($C_{16}H_{12}O_5$) Flavonid bileşimlerinden biridir. Anti-kanser, anti-inflamatuar ve anti-peroxidative etkileri vardır [4]. Acacetin, bitkilerde doğal olarak bulunan Flavonun bir bileşenidir ve anti-kanser ve anti-enflamatuar aktivitelere sahiptir. Nöroinflamasyon, Parkinson hastalığından (PD) sorumlu en önemli patolojik mekanizmalarından biri olduğu düşünülmektedir ve Parkinson hastalığının (PD) tedavisin geliştirilmesinde öncelikli hedef olmuştur [5]. Acacetin molekülünün bu etkilerinin insan mide kanser hücreleri (AGC) üzerinde uygulanabilirliği incelendi. Acacetin molekülünün hücre çoğalmasını engellediği, bir konsatrasyonun içinde zamana bağlı olarak hücre ölümüne neden olduğu görülmüştür [3]. Acacetin molekülünün biyolojik ve farmakolojik aktiviteleri rapor edilmiş olmasına rağmen, bir mekanizmanın Acacetin nedeniyle hücre ölümü henüz tam olarak bilinmemektedir [3]. Bunların yanı sıra Acacetin molekülünün İnsan akciğer kanserinde (NSCLC A549) [4] ve prostat kanser hücrelerinde (DU – 145) bir inhibitör etkisi özelliğine sahiptir [6].

Bu çalışmada Acacetin molekülünün moleküler yapısı ve titreşimleri teorik olarak tartışıldı. Acacetin molekülünün deneysel yöntemler ile elde edilen sonuçları oluşturuldu. Son olarak Acacetin molekülünün deneysel ve teorik olarak titreşim spektrumları karşılaştırılarak tartışıldı.

Acacetin molekülünün üç boyutlu yaklaşık geometrisi Gaussian View paket programı kullanılarak çizildi ve molekülünün serbest haldeki tüm olası konformasyon durumları bulundu. Konformasyonlar içerisinde en kararlı konformasyon belirlenerek bu konformasyonun geometrik parametreleri ve titreşim frekansları Gaussian 03 kuantum kimyasal yazılımı kullanılarak hesaplandı. Hesaplamalar B3LYP, kullanılarak ana set olarak cc-pVDZ ve cc-pVTZ fonksiyonları ile yapıldı. Temel titreşim modları SQM programı kullanılarak TED analiz temelinde belirlendi. Teorik hesaplamalar sonucu elde edilen titreşim frekansları ve geometrik parametreler deneysel veriler ile karşılaştırıldı.

Acacetin molekülünün FT-IR spektrumları 400-4000 cm^{-1} bölgesinde ve FT-Raman spektrumları 0-3500 cm^{-1} bölgesinde kaydedildi. Spektrumlar incelenerek, moleküle ait olabilecek mümkün geometrik yapılar tartışıldı. Deneysel olarak elde edilen titreşim frekansları teorik değerlerle karşılaştırıldı. Teorik yapılar araştırmasında molekülün geometrik analiz formları B3LYP/cc-pVDZ ve cc-pVTZ tarafından optimize edilerek hesaplanmıştır. Ayrıca Acacetin molekülünün elektron potansiyel yüzey (MESP) haritası çizildi. Son olarak ise kuantum kimyası için önemli bir parametre olan molekülün en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO), en düşük boş moleküler orbital (LUMO) hesaplamaları yapıldı.

2. MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

2.1. MOLEKÜL TİTREŞİMLERİ

Molekül titreşim spektroskopisi, madde ile elektromanyetik dalganın karşılıklı etkileşimini inceler [7]. Elektromanyetik dalgaların, madde ile etkileşimi sonucu titreşim hareketinde değişme meydana gelir. Bu titreşim hareketleri infrared ve Raman spektroskopisi yöntemleri ile incelenebilir. Bu yöntemler ile molekülün yapısal özellikleri olan moleküldeki bağ uzunluğu, bağ açısı ve molekül simetrisi ile ilgili birçok bilgiler elde edilebilir. Ayrıca infrared ve Raman spektroskopisi yöntemleri ile moleküllerin kimyasal ve fiziksel özellikleri olan bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arası kuvvetler, molekülün elektronik dağılımı ile ilgili bilgiler de elde edilebilir [8].

Molekül üzerine gönderilen elektromanyetik dalga soğurulduğunda, molekül ile elektromanyetik dalga arasında bir etkileşme ve bu etkileşme sonucunda, molekülün titreşim enerji düzeyleri arasında geçişler meydana gelir. Bu geçişler, soğurulan elektromanyetik dalganın enerjisine bağlı olarak belli spektrum bölgelerine ayrılır. Bu spektrum bölgeleri sırasıyla aşağıda verilmiştir (Çizelge 2.1.) [8].

$$\Delta E = E'' - E' = h\Delta\nu \quad (2.1)$$

ΔE : İki seviye arasındaki enerji farkı

E'' : Üst titreşim seviyesinin enerji

E' : Alt titreşim seviyesinin enerjisi

$E'' \rightarrow E'$: Işığın yayınım

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

Çizelge 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri

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

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

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

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

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

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

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

Bir molekülün toplam enerjisi; öteleme enerjisi, nükleer dönme enerjisi, dönme enerjisi, titreşim enerjisi ve elektronik enerjisi olmak üzere beş kısımdan oluşur. Bu enerjilerden öteleme enerjisi, sürekli bir enerji olması sebebiyle dikkate alınmaz. Bu durumda çekirdekler arası etkileşim ise nükleer hamiltoniyene dâhil edilir. Nükleer hamiltoniyen dışında kalan kısım elektronik hamiltoniyen (H_e) olarak adlandırılır ve çekirdeğin etkisinde hareket eden elektronlar ile elektronlar arasındaki etkileşimleri göz önüne alır. Protonun kütlesi, elektronun kütlesinden 1840 kat daha büyüktür, bu nedenle elektronun hareketi, çekirdeğin hareketinden çok daha hızlıdır. Bu durumda çekirdeğin kinetik enerjisi elektronun kinetik enerjisi yanında ihmal edilebilir. Bu *Born-Oppenheimer* yaklaşımı olarak bilinmektedir. *Born-Oppenheimer* yaklaşımı kalan terimler yani elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin birbirinden farklı olduklarını vermektedir [9]. Bu enerjiler arasındaki etkileşimler ihmal edilebilir olduğundan, elektronik enerji geçişleri, titreşim ve dönme geçişlerinden ayrı incelenmelidir. Bu durumda bir molekülün toplam enerjisi, elektronik, titreşim ve dönme enerjileri olmak üzere,

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

şeklinde yazılabilir. Bir moleküldeki toplam enerji değişimi,

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

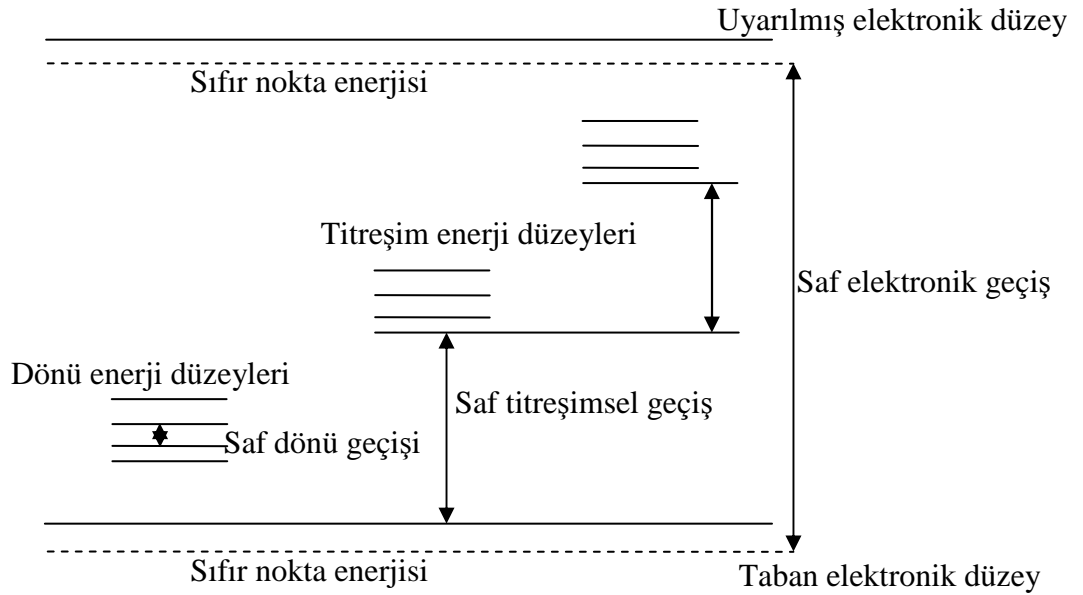
ifadesi ile belirlenir. Bu ifadede toplam enerjiyi oluşturan elektronik, titreşim ve dönü enerjilerinin birbirlerine göre oranları ise,

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

şeklinde verilir [9].

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

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



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

2.2. İNFRARED SPEKTROSKOPİSİ

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

Çizelge 2.2. İnfrared Spektral Bölge

BÖLGE	$\lambda(\mu\text{m})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{Hz})$
Yakın IR	0,78-2,5	12 800-4000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
Orta IR	2,5-50	4000-200	$1,2 \times 10^{14}$ - $6,0 \times 10^{12}$
Uzak IR	50-1000	200-10	$6,0 \times 10^{12}$ - $3,0 \times 10^{11}$

Molekül ν frekanslı bir ışın soğurduğunda, molekülün elektriksel dipol momenti (veya bileşenlerinden en az biri) bu frekansta titreşecektir. Böyle bir titreşim elektromanyetik spektrumunun İnfrared bölgesine düşer. İnfrared spektroskopisi dalga boyuna bağlı olarak yakın, orta ve uzak İnfrared bölge olmak üzere üç kısımda incelenir [13]. Bunlar Çizelge 2.2.'de verilmiştir.

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

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

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

2.2.1. Klasik Kuram

Klasik elektrodinamiğe göre, bir sistemin elektrik dipol momentinde bir değişme oluyorsa o sistem radyasyon yayınlatabilir. Değişen bu dipol titreşimlerinin frekansı ile yayınlanan radyasyonun frekansı birbirine eşittir. Soğurma ise, yayınlamanın tam tersi olarak düşünölebilir. Yani bir sistem yayınlatabildiği frekansa eşdeğerde frekanslı bir ışını soğurabilir [10, 11].

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

Basit harmonik yaklaşımda, moleköl dipol momentini titreşim genliği, bütün Q titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur. Dipol momentini, molekölün denge konumu civarında Taylor serisine açılırsa;

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

şeklinde olacaktır.

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

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}_0 + \sum_k \left\{ \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial Q_k} \right\}_0 Q_k \quad (2.6)$$

şeklinde yazılabilir.

Klâsik teoriye göre, bir titreşimin aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki (veya bileşenlerinden en az birindeki) değişimin sıfırdan farklı olması gerekir [14]. Yani dipol moment değişimi için aşağıdaki ifade yazılabilir.

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

2.2.2. Kuantum Kuramı

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

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

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

$$\bar{\mu}_{nm} = \mu_0 \int \psi^{(n)} \psi^{(m)} d\tau + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial Q_k} \right) \int \psi^{(n)} Q_k \psi^{(m)} d\tau \right\} \quad (2.9)$$

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

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

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

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

Bu eşitlikler kullanılarak Eş. 2.9 tekrar yazılırsa,

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

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

Sonuç olarak, ν_k frekanslı ışının soğurulması olayında sadece k modunun titreşim kuantum sayısı bir birim kadar değişmeli ve diğerlerinin kuantum sayıları değişmemelidir. Yani Eş. 2.12 harmonik yaklaşımla ifade edilmektedir. Sağ taraftaki ilk terimler $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ ortogonal fonksiyonlar olduğundan sıfırdır. m düzeyinden n düzeyine geçiş olabilmesi için k'lı terimlerin sıfırdan farklı olması gerekmektedir. Bu durum ancak $n-m=1$ ($n=\text{tek}$, $m=\text{çift}$) olması durumunda mümkündür [7].

2.3. RAMAN SPEKTROSKOPİSİ

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

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

2.3.1. Klasik Kuram

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

$$E = E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) \quad (2.13)$$

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

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (2.14)$$

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

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

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

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

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

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

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

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

ifadesi ile verilebilir. İndüklenmiş dipol momentinin x bileşeni ise,

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

şeklinindedir. Bu ifadenin sağ tarafındaki ilk üç terime bakılırsa, α_0 'ın her bileşeni basit bir sabit olurken, Elektriksel alanın her bileşeni gelen ışının ν_0 frekansı ile titreşmektedir. Buna göre dipol momentinin bileşenleri de aynı frekansta titreşecek ve gelen ışının molekül ile etkileşmesi sebebiyle çeşitli titreşimlere karşılık gelen ışınımlar yayınlanacaktır. Yayınlanan ışın, Raman saçılmasını oluştururlar. Eşitliğin

sağ tarafındaki terimler tensörün türevinin her bileşeni için $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k}\right)_0$ basit bir sabittir.

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

$$Q_k = Q_0 \sin(2\pi\nu_{it}t) \quad (2.19)$$

Eş. 2.16 ve Eş. 2.19 kullanarak $\bar{\mu}$ elektriksel dipol momentini

$$\bar{\mu} = \left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 Q_0 \sin(2\pi\nu_{it}t) \right] E_0 \sin(2\pi\nu_0t) \quad (2.20)$$

olarak yazılır. Eşitlik trigonometrik özdeşlikler kullanılarak,

$$\begin{aligned} \bar{\mu} = \alpha_0 E_0 \sin(2\pi\nu_0t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 E_0 Q_0 \\ [\cos 2\pi(\nu_0 - \nu_{it})t - \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_{it})t] \end{aligned} \quad (2.21)$$

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

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

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

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

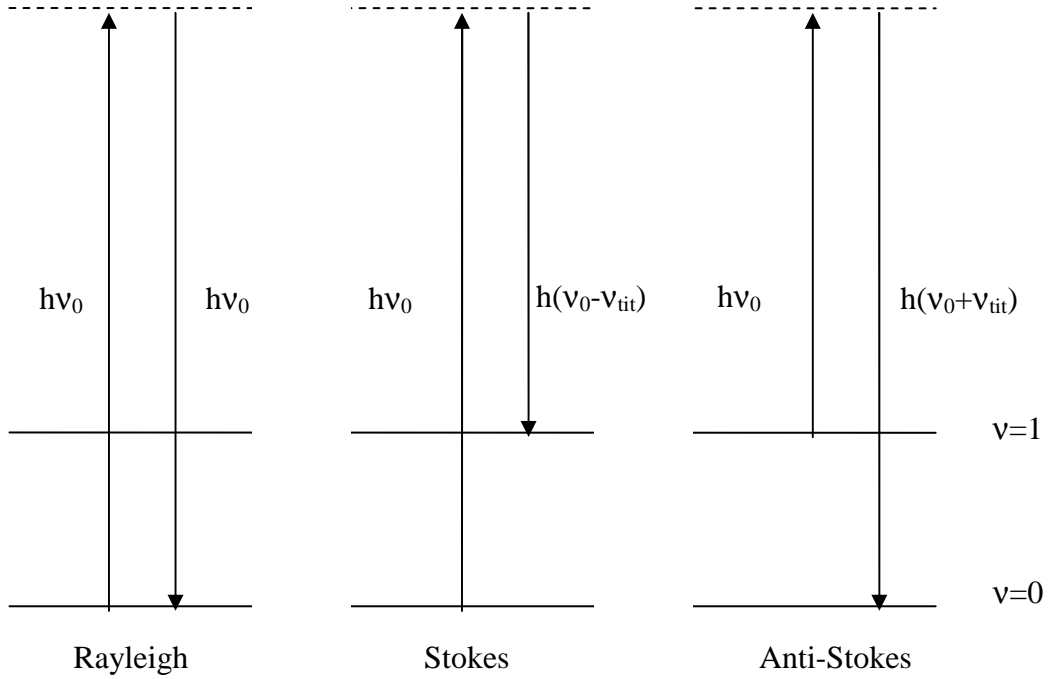
$$\begin{aligned} \int \psi^{(n)} \bar{\mu} \psi^{(m)} d\tau &= \bar{E} \int \psi^{(n)} \alpha \psi^{(m)} d\tau \\ &= \bar{E} \alpha_0 \int \psi^{(n)} \psi^{(m)} d\tau + \bar{E} \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right) \int \psi^{(n)} Q_k \psi^{(m)} d\tau \right\} \end{aligned} \quad (2.23)$$

Dalga fonksiyonlarının ortogonalliğinden dolayı sağ taraftaki ilk integral terimi $\psi^{(n)} = \psi^{(m)}$ olmadığı sürece sıfırdır. Bu ilk terim Rayleigh saçılmasına karşılık gelir. Rayleigh saçılması hiçbir zaman yasaklanmamıştır [7].

2.3.2. Kuantum Kuramı

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

düzeyinde bulunan moleküller durumunda ise, $h\nu_0$ enerjisi olan moleküller daha üst kararsız titreşim enerji düzeylerine uyarılırlar. Uyarılan bu moleküller, $h(\nu_0+\nu_{tit})$ enerjili fotonlar yayınlamaya geçeceklerdir. $(\nu_0+\nu_{tit})$ frekanslı bu saçılmaya ise “Anti Stokes saçılması” denir. Raman spektrumlarında Stokes saçılmaları Anti Stokes saçılmalarından daha şiddetlidir. Çünkü taban titreşim enerji seviyesindeki molekül sayısı, Boltzmann dağılımına göre oda sıcaklığında, birinci uyarılmış titreşim enerji seviyesindeki molekül sayısından fazladır. Raman olayının kuantum mekaniksel açıklaması Şekil 2.2.’de verilmiştir.



Şekil 2.2. Raman olayının kuantum mekaniksel gösterimi

2.4. İNFRARED ve RAMAN AKTİFLİK

Kuantum mekaniğine göre bir titreşimin infrared ve Raman’da aktif olabilmesi için; infrared ve Raman metotlarının geçiş dipol momentlerinin verildiği Eş. 2.24 ve Eş. 2.25 ifadelerinin sıfırdan farklı olması gerekir [7].

$$\bar{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \bar{\mu} \psi^{(m)} d\tau \quad (2.24)$$

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

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

Bir moleküle, sahip olduğu bir simetri işlemi uygulandığında molekül ilk durumuna göre değişmeden kalır. Bundan dolayı Eş. 2.9 ifadesinin ikinci terimine herhangi bir simetri işlemi uygulandığında üçlü çarpım işaret değiştirmemesi gerekir. Eğer üçlü çarpım işaret değiştirirse integral değeri sıfırdır. Taban titreşim dalga fonksiyonu $\{\psi^{(n)}\}$ tüm simetri işlemleri altında değişmez ve tam simetriktir. Üst titreşim dalga fonksiyonu $\{\psi^{(m)}\}$ ise, Q_k ile aynı simetri türündedir. Bir temel geçişin infrared aktif olması için $\bar{\mu}$ dipol moment vektörünün x,y,z bileşenlerinden birinin simetrisi ile normal kiplerinin simetrisi aynı olmalıdır [16]. Aynı şekilde moleküler titreşimlerin Raman'da aktif olabilmesi için ise, α kutuplanma yatkınlığı tensörünün $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}, \alpha_{xz}, \alpha_{yz}$ bileşenlerinden en az biriyle normal kiplerinin simetrisi aynı türden olmalıdır. İnfrared ve Raman aktiflik birbirinden farklı olduğundan, molekülün simetrisine bağlı olarak infrared'de gözlenemeyen bir titreşim frekansı Raman'da gözlenebilir. Bunun tersinin olabildiği gibi, bazı titreşim frekansları her ikisinde de aktif olmayabilir. Eğer bir molekül simetri merkezine sahipse infrared'de gözlenen titreşimler Raman'da gözlenmez. Raman'da gözlenen titreşimler de infrared'de gözlenmez. Bu olaya “karşılıklı dışarlama ilkesi” denilir.

2.5. MOLEKÜLER SİMETRİ

Molekülü oluşturan atomların uzaydaki geometrik düzeni molekülün simetrisini oluşturur. Bir molekülün nokta, eksen ve düzlem gibi simetri elemanları bir grup meydana getirir. Simetri işlemleri sonunda molekülün en az bir noktası yer değiştirmemiş olarak kaldığından bu gruplara “nokta grupları” denir. Çok sayıdaki

molekül, simetri elemanlarının sayısına ve özelliklerine göre sınırlı sayıdaki gruplar içinde sınıflandırılmışlardır.

Moleküllerin simetri özelliklerinden yararlanılarak karakter tabloları hazırlanmıştır. Grup teorisi kullanılarak, karakter tabloları yardımıyla her bir temel titreşimin indirgenemez gösterimlerden hangisine temel oluşturduğu ve hangi simetri türünde olduğu bulunabilir. Böylelikle simetrisi bilinen bir molekülün $3N-6$ tane titreşiminden, hangilerinin infrared aktif olduğu bulunur [15].

2.6. ÇOK ATOMLU MOLEKÜLLERİN TİTREŞİMLERİ

N atomlu bir molekülde her atomun konumu x , y ve z yer koordinatları ile verilir. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi genel olarak oldukça karışıktır. Bir molekülün temel titreşim kipleri (normal mod), bütün atomların aynı fazda ve aynı frekansta yaptıkları titreşim hareketidir. N atomlu bir molekülün $3N$ tane serbestlik derecesi vardır. Lineer olmayan bir molekül için 3 tane eksen boyunca ötelenme ve 3 eksen etrafında dönme (doğrusal moleküllerde iki) titreşimleri, serbestlik derecesinden çıkarılırsa, $3N-6$ tane (molekül lineer ise $3N-5$) temel titreşim elde edilir [16]. (Kapalı halka oluşturmayan N atomlu bir molekülün $N-1$ bağ gerilmesi, $2N-5$ açılı bükülme (lineer ise $2N-4$) titreşimi vardır.) Çok atomlu bir molekülün herhangi bir gözlenen bandına karşılık gelen titreşimi $3N-6$ temel titreşimden bir veya birkaçının üst üste binmesi olarak tanımlanabilir.

Boltzmann olasılık dağılımına göre moleküller oda sıcaklığında taban titreşim enerji düzeyinde, çok az bir kısmı da uyarılmış titreşim enerji düzeyinde bulunabilir. Bu nedenle bir molekülün infrared spektrumunda en şiddetli bandlar temel titreşim düzeyinden kaynaklanan ($v=0 \rightarrow 1$) geçişlerinde gözlenir. Bu geçişlerde gözlenen titreşim frekanslarına “temel titreşim frekansı” denir. Temel titreşim bandları yanında, üst ton, birleşim ve fark bandları ortaya çıkar. Temel titreşim frekansının iki, üç veya daha fazla katlarında ($2v$, $3v$) üst ton geçişleri gözlenir. İki veya daha fazla temel titreşim frekansının toplamı ve farkı olarak ortaya çıkan frekanslarda da birleşim ve fark bandları oluşur. Bu bandların şiddeti, temel titreşim bandlarına göre

oldukça zayıftır. Bu titreşimlerin aktif olması için gerekli şart, daha önce ifade ettiğimiz aktiflik şartı ile aynıdır.

Aynı simetri türünde olan bir titreşim ile bir üst ton ve birleşim frekansı birbirine çok yakın ise aralarında bir etkileşme (rezonans) olur. Bu durumda spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı ile zayıf bir üst ton veya birleşim bandı gözleneceği yerde, temel titreşim bandı civarında gerçek değerlerden sapmış iki kat şiddetli bir band gözlenir. Bu olay ilk kez Fermi tarafından gözleendiğinden “Fermi rezonansı” olarak adlandırılır [7].

2.7. MOLEKÜL TİTREŞİM TÜRLERİ

Bir molekülün herhangi bir frekansta; titreşim hareketinin belirlenmesine “işaretleme” adı verilir. Titreşim hareketinin belirlenmesi çok basit olabileceği gibi, çok karmaşık da olabilir. Karmaşık olan titreşim hareketleri, temel titreşimlere ayrılarak incelenebilir [18]. Bir molekülün herhangi bir titreşim hareketi esnasında yapabileceği temel titreşim

Bir molekülün yapabileceği temel titreşim hareketleri şunlardır:

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

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

Açı bükülme titreşiminin özel şekilleri ise şunlardır:

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

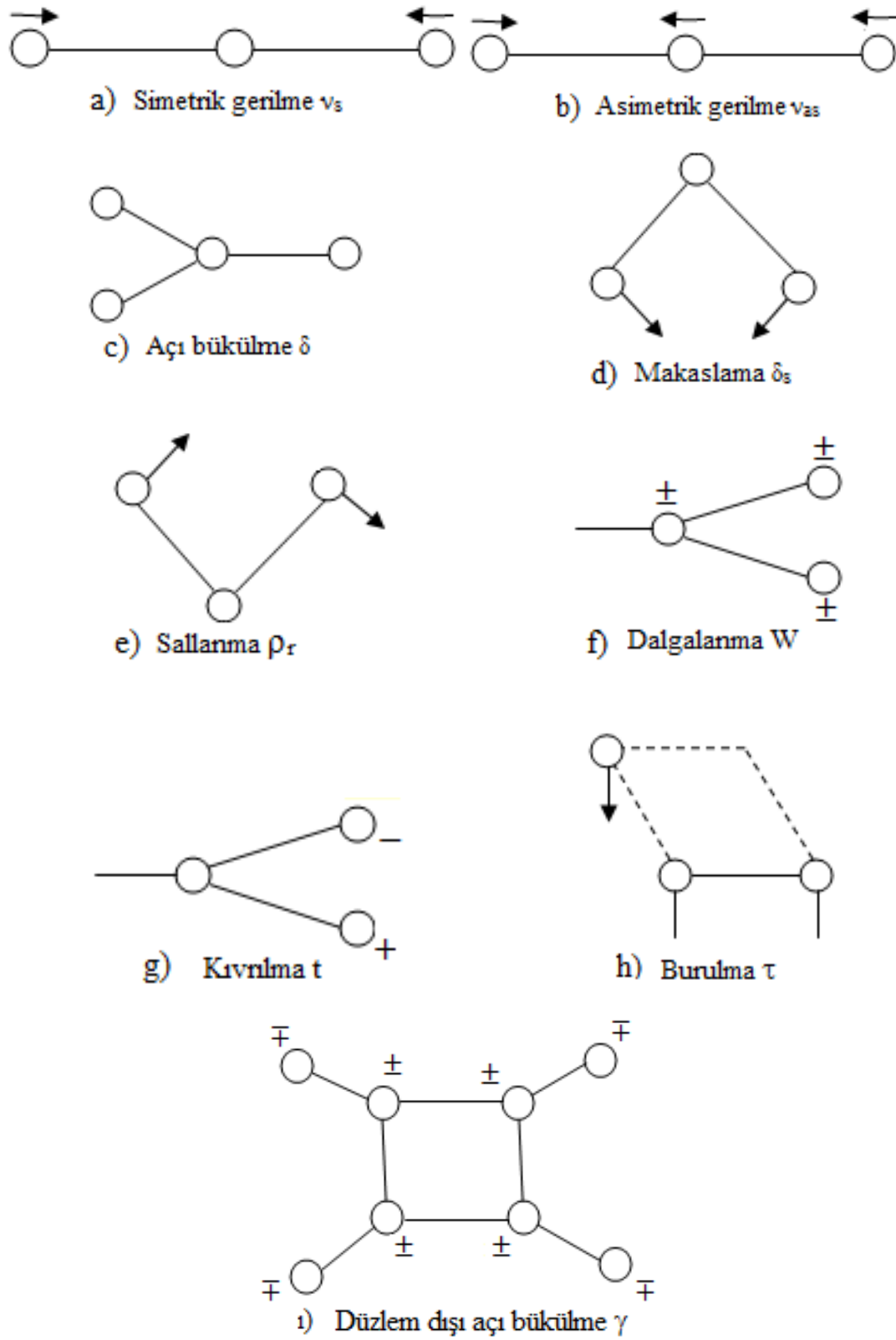
Sallanma (Rocking): Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. Bu açı bükülme türünde bağ uzunluğu ve açının değeri değişmez. Bu titreşim hareketi ρ_r ile gösterilir.

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

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

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

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



Şekil 2.3.Moleküler titreşim türleri

BİLGİSAYAR HESAPLAMALI MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİSİ

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

2.8. MOLEKÜLER MEKANİK METOTLAR

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

Atomlar arası etkileşmeler iki kısma ayrılır [19];

1. Kimyasal bağlarla bağlanmış atomlar arası etkileşmeler

- a. Gerilme
- b. Açık bükülme
- c. Burulma
- d. Düzlem dışı açı bükülme

2. Kimyasal bağlarla birbirine bağlanmamış atomlar arası etkileşmeler

- a. Van der Waals etkileşmeleri
- b. Elektrostatik etkileşmeler

Gerilme etkileşimleri,

$$E_{\text{Gerilme}} = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 \quad (2.26)$$

şeklinde verilmektedir. Burada; k: kuvvet sabiti, r_0 : denge durumundaki bağ uzunluğu ve r: gerçek bağ uzunluğudur.

Açı bükülme etkileşimleri,

$$E_{\text{Bükülme}} = \frac{1}{2}k_0(\theta - \theta_0)^2 \quad (2.27)$$

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

Burulma etkileşimleri,

$$E_{\text{Burulma}} = \frac{1}{2}k_\eta(1 + \cos(n\eta - \eta_0)) \quad (2.28)$$

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

Van der Walls etkileşimleri,

$$E_{vdw} = \sum \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (2.29)$$

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

Elektrostatik etkileşme,

$$E_{\text{Elek.}} = \frac{1}{\epsilon} \frac{Q_1 Q_2}{r} \quad (2.30)$$

şeklinde verilmektedir. Burada; ϵ : dielektrik sabit, Q_1 ve Q_2 etkileşen atomların yükleri ve 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 enerjisi, genelde saf etkileşimlere göre daha küçüktür. Bu tür çiftleşme ile oluşan etkileşmeler; burulma-bükülme, gerilme-bükülme gibi etkileşimler örnek olarak verilebilir.

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

$$E_{\text{TOP}} = E_{\text{GER}} + E_{\text{BÜK}} + E_{\text{BUR}} + E_{\text{V.D. WAALS}} + E_{\text{ELEK}} \quad (2.31)$$

2.9. ELEKTRONİK YAPI METOTLARI

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

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.32)$$

Schrödinger denklemi ile belirlenir. Bu denklem ile sadece hidrojen atomunun belirli durumlarının tam çözümü mümkündür. Bu nedenle çok atomlu sistemler için farklı

yaklaşım metotları kullanılması gerekir. Bu yaklaşımlardan biri elektronik yapı metotlarıdır. Bu metotlar değişik yaklaşık matematiksel metotlar ile karakterize edilir ve yarı deneysel metotlar ve ab initio metotlar olmak üzere ikiye ayrılır.

2.9.1. Yarı Deneysel Metotlar

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

2.9.2. Ab İnitio Metotları

Ab initio metotları, moleküler mekanik ve yarı deneysel metotların tersine hesaplamalar için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fizik sabitlerini kullanır. Deneysel değerlere ihtiyaç duymaz [20].

1969 yılında Pulay tarafından klâsik çalışmalar başlatılmıştır [21]. Bu çalışmalar moleküllerin kuvvet alanlarının ve titreşim spektrumlarının kuantum mekaniksel ab initio yöntemler ile hesaplanmasına dayanır. Bu çalışmalar “kuvvet” veya “gradyent” metotları kullanılarak çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi ve iyi sonuç veren bir yaklaşımdır. Pulay’ın bu konuya getirdiği temel katkı, enerjinin nükleer koordinatlarına göre birinci türevinin (potansiyelin gradyenti) ab initio metotlarda analitik olarak elde edilebileceğini göstermiş olmasıdır. Bu yöntem Hartree-Fock metodu için de geliştirilmiştir. 1970 yılından sonra birinci ve ikinci analitik türevleri kullanılarak ab initio metotları ile spektroskopik büyüklükler hesaplanmıştır. Spektroskopik büyüklükler Hartree-Fock (HF), Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT), Möller-Plesset teorisi (MP2) gibi yöntemler kullanılarak hesaplanır [22,23]. Bu yöntem, birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon yapar. İkinci türevler ise, kuvvet sabitlerini hesaplar. Bu hesaplar kullanılarak titreşim frekansları bulunur. İnfrared ve Raman şiddetlerini bulmak için dipol momentlerin türevlerinden yararlanır.

Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler kullanılarak yapılan hesaplamalar GAUSSIAN, GAMES, HONDO, Q-CHEM gibi paket programları ile yapılmaktadır. Bu programların tamamı değişik mertebeden analitik türevler kullanmaktadır. Çizelge 3.1.'de enerjinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabileceği verilmektedir.

$$\text{Özellik} \approx \frac{\partial E^{n_F+n_B+n_I+n_R}}{\partial F^{n_F} \partial B^{n_B} \partial I^{n_I} \partial R^{n_R}} \quad (2.33)$$

Çizelge 2.3. Enerji türevlerinden hesaplanabilen fiziksel büyüklükler

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

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

2.10. KUANTUM MEKANİKSEL ENERJİ İFADELERİ VE YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ

Moleküllerin hareketi, kuantum mekaniksel olarak incelendiğinde, çekirdeğin hareketi ve elektronların hareketi olmak üzere iki kısma ayrılır. Çekirdeğin kütesinin, elektronun kütesinden çok büyük olması nedeniyle bu iki hareket ayrı ayrı düşünülerek bu ayırım yapılabilir. Bu yaklaşıma *Born-Oppenheimer* yaklaşımı denir [24]. Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak kapalı formda,

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.34)$$

şeklinde yazılabilir. Burada; E^T elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, E^V çekirdek-elektron çekimi ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisi, E^J elektron-elektron itme terimi (elektron yoğunluğunun Coulumb öz-etkileşim olarak da tanımlanır), $E^{XC}=E^X+E^C$ ise değiş-tokuş enerjisi (E^X) ve korelasyon enerjisi (E^C) terimlerine karşılık gelir. Bu durum elektron-elektron etkileşmelerinin geri kalan kısmını kapsar. Değiş-Tokuş enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir. Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun anti simetrikliğinden dolayı ortaya çıkar. Korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Bu enerjilerin büyüklükleri hakkında bir fikir edinmek için Neon atomunun enerjilerini örnek olarak verelim. Neon atomunun hesaplanmış enerjileri: $E_e = -129,4$ $E^T = 129$ $E^V = -312$ $E^J = 66$ $E^C = -0,4$ $E^X = -12$ atomik birim hartree'dir (1 hartree $H = 27,192$ eV dur) [20].

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

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

Elektron yoğunluğu ($\rho(r)$): Herhangi bir noktadaki elektronun yoğunluğunu tanımlar.

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

Fonksiyonel: Fonksiyonel kavramı, DFT'de sıkça kullanılmaktadır. Fonksiyonel; Bağımsız x değişkenine bağımlı değişkene fonksiyon denir ve $f(x)$ ile gösterilir [20, 26]. Bir F fonksiyonu $f(x)$ 'e bağımlı ise bu bağımlılığa fonksiyonel denilir ve $F[f]$ ile gösterilir.

2.10.1. Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi değiş-tokuş enerjisi için iyi sonuç vermediği gibi korelasyon enerjilerini de hesaplayamaz; fakat kinetik enerji ifadesi için uygun bir ifade verebilir. DFT modelleri ise, değiş tokuş ve korelasyon enerjilerinde daha iyi sonuç verir; fakat kinetik enerji ifadesi için iyi sonuç veremez. Bu nedenle tam enerji ifadelerinin hesabı için saf HF veya saf DFT modelleri yerine, bu modellerin her ikisinin de enerji ifadelerinin toplam elektronik enerji ifadesinde kullanıldığı karma (melez, hibrit) modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi çoğu büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır [28-33].

2.10.2. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

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

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

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^X \quad (2.35)$$

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

$$E_{B3LYP} = E^T + E^V + E^J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.36)$$

olarak elde edilmiştir [34].

Bu modeller incelendiğinde, değiş-tokuş ve korelasyon enerjileri için ilgili ifadelerin iyi sonuçlar vermesine rağmen tam sonuçlar vermediği görülebilir. Bu enerjiler ile ilgili olarak DFT modelinde atomik ve moleküler sistemler için daha iyi sonuç verecek fonksiyon çalışmaları literatürde yoğun olarak devam etmektedir [20, 25, 27, 63, 64].

2.11. SQM METODU

Pulay'ın kuvvet veya gradyent metodu [21]; çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının ab initio modeller ile hesabında en önemli gelişme olarak bilinir. Bu metotta enerjinin koordinata göre birinci türevinin sıfır olduğu durumda molekülün denge durum geometrisi bulunur. Hartree-Fock modeli için birinci analitik türev Pulay tarafından formüle edilmiştir. Enerjinin koordinata göre ikinci türevi ise kuvvet sabitini verir. Kuvvet sabitinden ise, molekülün titreşim frekansları hesaplanabilir. Çok atomlu moleküllerin kuvvet sabitlerinin ilk sistematik hesaplamaları 1970'li yıllarda yapılmıştır. Özellikle HF modeli ile yapılan hesaplamalar, hesap edilen kuvvet sabitleri ve frekanslarla ilgili olarak sistematik ama %10-15 hatalı sonuçlar vermiştir [40].

Hesaplanan kuvvet sabitlerindeki bu hata miktarı, sonuçta titreşim frekanslarını da etkilemektedir. Ölçülen frekans değerleri ile hesaplanan frekans değerleri arasındaki farkı gidermek amacı ile ölçekleme metodu geliştirilmiştir. Bu alandaki ilk ciddi çalışmalar; etilen ve asetilenin kuvvet alanı çalışmalarında Pulay ve Meyer tarafından 1974'te kullanılan basit ölçeklemelerdir [37]. Bu kuvvet sabitlerinin gerçeğinden büyük hesaplanması sistematik olduğu için hesaplanan değerler sabit ölçekleme faktörleri ile çarpılarak gerilmelerde %10, bükülmelerde %20 azaltılmış hale getirilmiştir. Benzer çalışmalar, aynı dönemlerde farklı gruplarca yapılmıştır [38, 39].

Sistematik bir şekilde model olarak ölçekleme, Pulay tarafından geliştirilmiş ve kullanılmıştır [40]. Pulay HF/4-21 G ve HF/4-21 G* için ölçeklemeyi sistematik hale getirmişler ve bu model HF/4-21 G ve HF/4-21 G* tabanlı SQM modeli olarak adlandırılmıştır.

DFT/B3LYP 6-31 G* modeli için SQM metodu P. Pulay ve G. Rauhut tarafından 1995 yılında geliştirilmiştir [41]. 20 tane basit organik molekül (C, H, N, O...içeren) için geometrik optimizasyon DFT/B3LYP 6-31 G* metodu kullanılarak

optimize edilmiş ve hesaplanan geometride bu moleküllere ait 347 tane temel titreşim frekansı yine DFT/B3LYP 6-31 G* kullanılarak hesaplanmış ve deneysel değerlerle karşılaştırılarak ölçekleme faktörleri belirlenmiştir.

Genellikle DFT/B3LYP 6-31G* düzeyindeki bir teori ile yapılan hesaplamada frekanslar deneysel değerlerden ortalama %5 daha büyük hesaplanmaktadır. Parmak izi bölgesinde modelin verdiği frekans değerlerinin deneysel değerlerden farkının RMS değeri $\approx 74 \text{ cm}^{-1}$ SQM uygulandıktan sonra ise $\approx 13 \text{ cm}^{-1}$ kadardır. Bu sonucun temel nedenleri; anharmoniklik, modelin eksikliği, molekül geometrisinde yapılmış hata miktarı olarak sıralanabilmektedir [41].

Bu hesaplamalarda takip edilen yol işlem sırasına göre aşağıda verilmiştir:

1. İncelenecek molekülün yaklaşık geometrisinin veri olarak girilmesi.
2. Geometri optimizasyonunun yapılması: Önce hesaplama metodu ve kullanılacak temel set seçilir. Geometrik optimizasyon, seçilen model çerçevesinde enerjinin birinci analitik türevinden hesaplanır. Enerjinin birinci analitik türevi gradyent vektörü g' 'yi verir. g' 'nin sıfır olması moleküler sistemin dengede olması demektir. Bu durumda molekülün yapısı hesaplanır.
3. Molekülün titreşim frekansının hesaplanması: Geometrik optimizasyon ile elde edilen geometri veri olarak girilir ve hesaplama modeli seçilir. Seçilen modelde enerjinin ikinci analitik türevi hesaplanır. İkinci türev bize kuvvet sabitlerini verir. Kuvvet sabitlerinden de titreşim frekansları, harmonik yaklaşımda, hesaplanır.
4. Titreşim frekansları uygun ölçekleme faktörleri kullanılarak ölçeklenir.

3. MATERYAL METOT

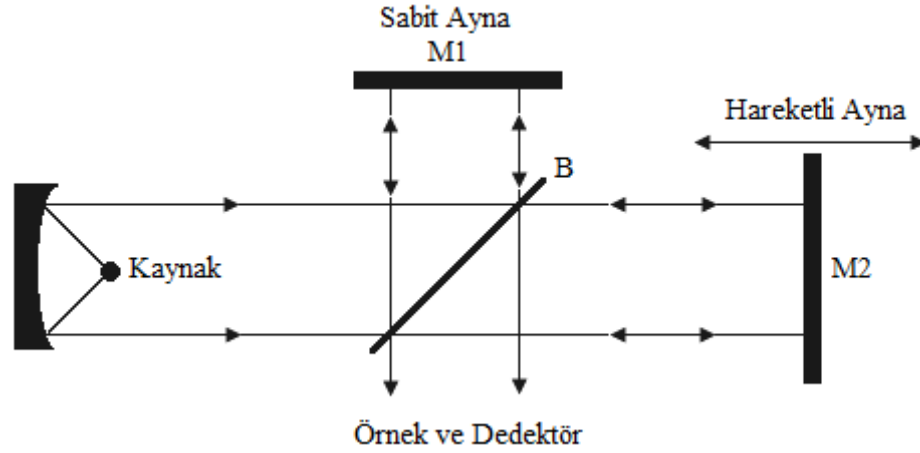
Acacetin molekülünün tüm hesaplamalarında Gauss 03 [42] kuantum kimyasal yazılımı kullanılmıştır. Optimize edilmiş yapısal parametreler ve Acacetin molekülünün titreşim dalgasayıları B3LYP kullanılarak ana set olarak B3LYP/cc-pVDZ ve B3LYP/cc-pVTZ fonksiyonu ile hesaplanmıştır. Titreşim modları SQM programı kullanılarak TED analiz temelinde ayrılmıştır. Başlık moleküllerinin normal koordinat analizi önemli rol oynayan molekül hareketlerinin tam açıklamasını elde etmek için yapılmıştır. Hesaplanan harmonik titreşim dalgasayıları seviyesi B3LYP/cc-pVDZ için 0.970 ve B3LYP/cc-pVTZ dalga sayıları için 0.965 katsayıları kullanılarak ölçeklenmiştir [43,44].

4.1. ACACETİN MOLEKÜLÜNÜN İNFRARED (IR) SPEKTRUMLARININ ALINMASI

Bu tez çalışmasında Acacetin molekülünün IR(titreşim) spektrumları, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında bulunan ve ayırma gücü $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ olan IFS/66S spektrofotometresi ile $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ ve $40\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ bölgelerinde kaydedildi. Kaydedilen molekülün FT-IR spektrumu Şekil 5.3' de gösterilmiştir.

4.1.1. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR) ve Çalışma Prensipleri.

Bu spektrofotometrede monokromatör kullanılmaz ve ışık kaynağından gelen tüm frekansların örnek ile aynı anda etkileşmesi sağlanır ve tüm frekansları içeren bilgilerin zamanla değişimi incelenir. Bu tür uygulamalarda, spektrum, frekans ölçeği yerine zaman ölçeğinde elde edilir. Bu spektrometre, Michelson interferometre esasına dayanır.



Şekil 3.1. Fourier transform IR spektrofotometresinin şematik gösterimi

Şekil 4.1 de görüldüğü gibi, kaynak tarafından yayınlanan monokromatik ışın, B'nin M1 ve M2 aynalarına olan uzaklıklara bağlı olarak ya yapıcı ya da yıkıcı girişim oluşturur. Yol farkı dalga boyunun tam katları ise B' de yapıcı, yani parlak saçak; yol farkı dalga boyunun katları değilse yıkıcı yani yok edici girişim oluşur. Hareketli olan M2 aynası B'den uzaklaştıkça veya B' ye yaklaştıkça ışının şiddetindeki değişim dedektör tarafından algılanır. Eğer kaynak ν_1 ve ν_2 frekanslı olan iki farklı monokromatik ışın yayarsa, M1 ve M2 aynaları tarafından gerçekleştirilen girişim olayı ν_1 ve ν_2 nin farklı olması ile daha karmaşık hale gelir. Bu ise matematiksel Fourier dönüşüm yapılarak basitleştirilir. Gözlenen dalgalanmalardan ve ν_1 ve ν_2 nin ışın şiddetlerinden yola çıkarak orijinal frekansları hesaplamak mümkündür. Burada aynanın zamana karşı hareketi çok-kanallı bilgisayar ile dedektörden gelen sinyalleri toplar. Zaman ölçeğinde elde edilen bilgiler interferogram adını alır. İnterferogram soğurma spektrumunun Fourier dönüşümüdür. Alette bulunan bilgisayar ters Fourier dönüşümü yaparak zaman ölçeğinde alınan bilgileri frekans ölçeğindeki bilgilere dönüştürür. Bilgisayarın diğer bir rolü de zaman ölçeğindeki spektrumu birçok kez elde edip hafızasında toplar. Böylece topladığı sinyalleri gürültü sinyallerinden bağımsız olarak elde eder.

Fourier Transform spektrofotometrelerin en önemli avantajlarından birisi hızlı olmasıdır. Dolayısıyla bu tip spektrofotometrelerde hızlı sinyal üreten piezo elektrik dedektörler kullanılır.

İnfrared bölgesinde incelenecek örnek, bu bölgedeki bütün dalga boylarını içeren bir ışın kaynağı kullanılarak örnekten geçen veya soğurulan ışın incelenir [68].

Işık kaynağı olarak;

Nerst Glower: Nadir toprak elementlerinden yapılmış olup 1800°C ye kadar ısıtıldığında akkor hale gelir ve Planck'ın siyah cisim ışımasına uygun EM ışınım yayar.

Globar: SiC₂ den yapılmış 1200- 1800°C arasında ısıtıldığında akkor haline gelip infrared bölgede Maxwell dağılımına uygun bir EM ışınım yayar.

4.2. RAMAN ŞİDDET TAHMİNLERİ

Bilinmelidir ki Gaussian 03 paketi Raman aktivitelerini ölçebilir kapasiteye sahiptir. Raman yoğunluğu Raint programı [46] kullanılarak ifade bakımından Raman şiddetine dönüştürüldü.

$$I_i = 10^{-12} \times (v_0 - v_i)^4 \times \frac{1}{v_i} \times R_{A_i} \quad (3.1)$$

I_i , Raman yoğunluğu RA_i , Raman saçılma faaliyeti, v_i , normal modların dalga numarasıdır ve v_0 ise uyarı lazerinin dalga sayısını ifade eder [47].

4.3. HOMO ve LUMO

HOMO ve LUMO kısaltmalarının açılımları sırasıyla, Highest Occupied Molecular Orbitali, Lowest Unoccupied Molecular Orbitali şeklindedir. Kovalent bağlı bileşiklerde elektronların, atom orbitallerinin oluşturduğu moleküler orbitallerde bulunduğu düşünülmektedir. Bu orbitallerin de her birinin değişik enerjileri vardır. Atom orbitallerinde olduğu gibi bazı orbitaller dolu, bazıları da boştur. Aslında moleküllerde hidrojen atomunun 2s, 3s, 3p gibi atom orbitallerinin hepsi mevcuttur; sadece dolu değildir. Buna benzer olarak, moleküler orbitallerde de boş olan en düşük enerjili moleküler orbitaller, LUMO, dolu olan en yüksek enerjili orbitale de HOMO adını almaktadır. Bir molekül elektron alıyorsa ilk olarak bu elektron LUMO`yu doldurur. Tepkimelerde daha çok en yüksek enerjili elektronlar yani HOMO elektronları işin içinde olduğundan oldukça sık kullanılırlar [61].

,

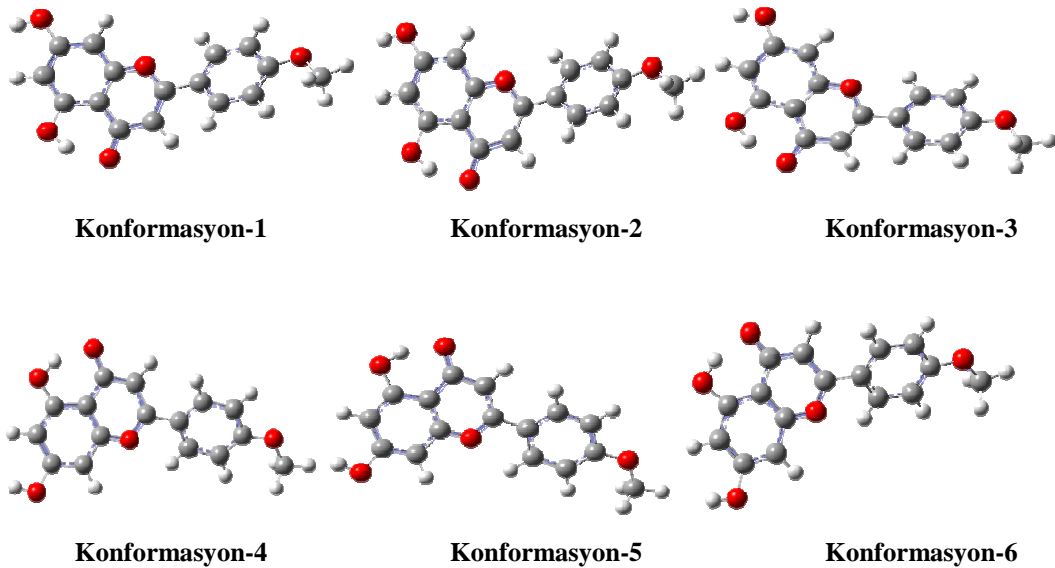
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

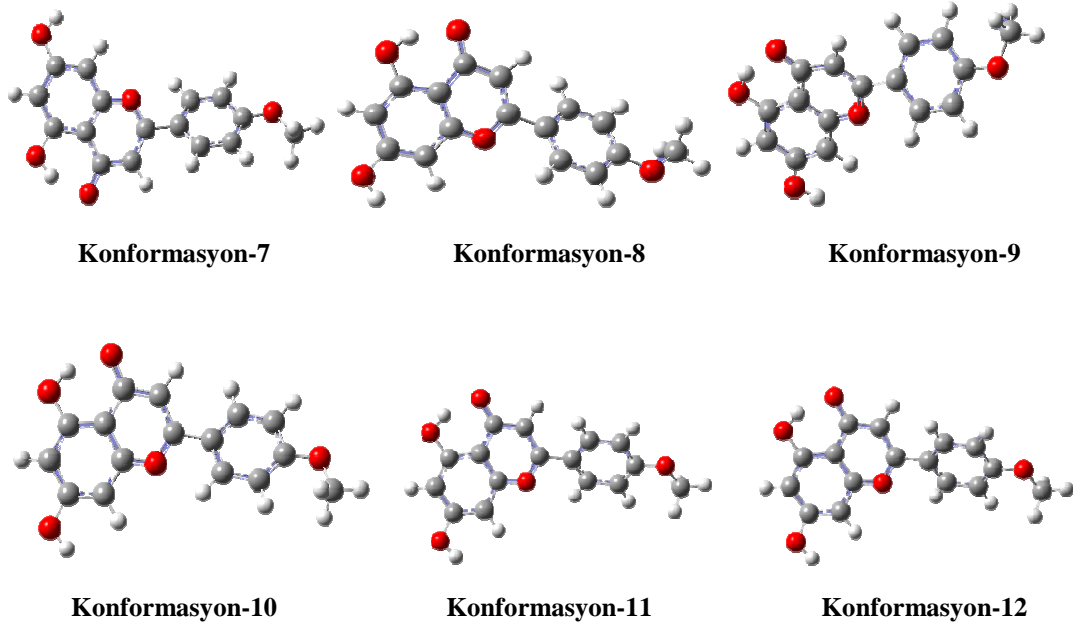
5.1. ACACETİN MOLEKÜLÜ

Acacetin molekülünün literatürde 5,7-dihydroxy-4'-methoxyflavone olarak da bilinir. Bu molekül, büyük bir grup olarak bilinen Flavon iskelet yapısına farklı grupların bağlanmasıyla oluşmuş bir yapıdır. Bu nedenle Flavon iskelet yapısı ile büyük bir benzerliğe sahiptir.

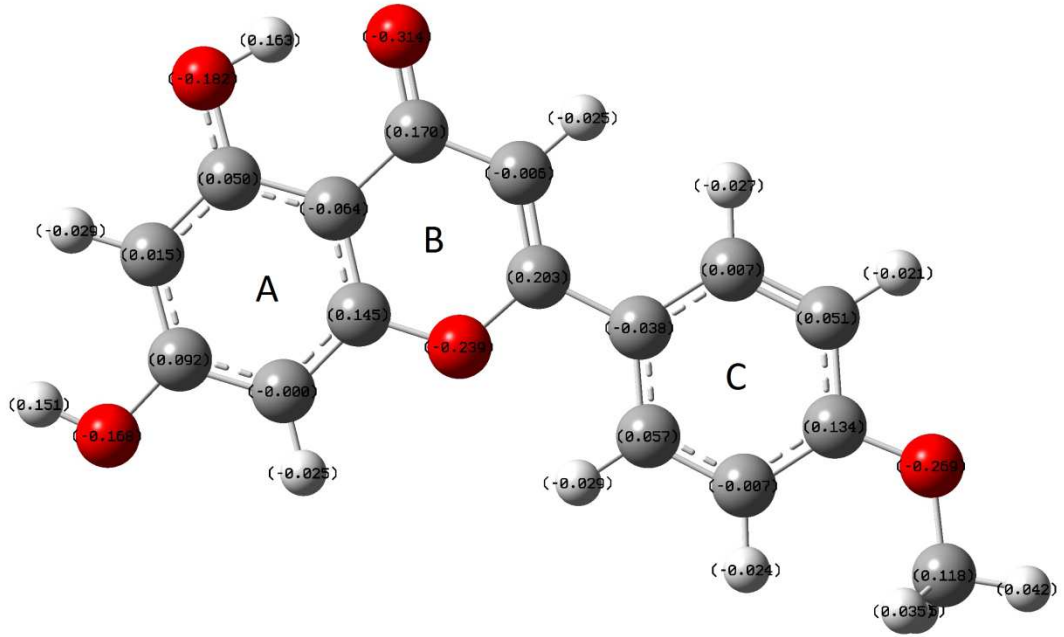
5.2. KONFORMASYONEL ANALİZ

Acacetin molekülünün tüm konformasyonları, Spartan14 programı kullanılarak ortaya çıkarıldı. Elde edilen bu konformasyonlar, Gaussian 03 paket programı/B3LYP/6-31G(d,p) hesaplama metodu ile optimize edildi. Optimize edilen kararlı durumların 12 farklı konformasyon Şekil 5.1 de verilmiştir. Bu konformasyonlar içindeki en kararlı yapıyı belirlemek için Acacetin molekülünün konformasyonlarının bağıl enerjileri hesaplanmıştır. En kararlı yapı olarak konformasyon-4 yapısı olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 5.1.). En kararlı yapı Şekil 5.2. verilmiştir.





Şekil 4.1.1. Acasetin molekülünün en kararlı yapıları



Şekil 4.2. Acasetin molekülünün en kararlı yapısı

Çizelge 4.1. Acacetin molekülünün konformasyonlarının bağıl enerjileri

Konformasyon	Temel Durum Enerjileri	Enerji (Hartree)	Sıfır-Nokta Enerjileri
1	-993,072924685	-623162,6944402	- 992,822791
2	-993,072924692	-623162,6944370	- 992,822791
3	- 993,072924694	-623162,6944376	- 992,822791
4	- 993,073025510	-623162,7577006	- 992,822905
5	- 993,073025507	-623162,7576994	- 992,822905
6	- 993,073025502	-623162,7576962	- 992,822905
7	- 993,072003371	-623162,1162987	- 992,821902
8	- 993,072003398	-623162,1163163	- 992,821902
9	- 993,072003382	-623162,1163056	- 992,821902
10	-993,072924692	-623162,6944370	- 992,822791
11	- 993,071997796	-623162,1128010	- 992,821932
12	- 993,071997797	-623162,1128016	- 992,821932

5.3. ACACETİN MOLEKÜLÜNÜN GEOMETRİK PARAMETRELERİ

Acacetin molekülünün bağ uzunluk, bağ açıları ve düzlem dışı açı bükülmeleri B3LYP/ cc-PVDZ ve cc-PVTZ metodu kullanılarak optimize edilmiş ve Çizelge 5.2., Çizelge 5.3. ve Çizelge 5.4.'te toplanmıştır. Acacetin molekülünün kendine ait X-ışını verileri literatürde bulunmamaktadır. Ancak Acacetin molekülünün iskelet yapısına çok benzeyen Flavon molekülünün X-ışını verilerini kullanarak bu karşılaştırmalar yapılmıştır. Bağ uzunluklarına ait 16 tane C-C bağ gerilmesinin 13 tanesi uyum içinde iken 3 tanesi deneysel değerlerden biraz uzaklaştığı tespit edilmiştir. C₂₄-C₂₆ bağ uzunluklarına Flavon molekülünde hidrojen bağlı iken Acacetin molekülünde C₂₆ atomuna O-CH₃ grubu bağlıdır. Ortaya çıkan farklılığın bu grubun etkisi olduğunu düşünmekteyiz. O-H grubunun etkisi ile diğer iki bağ uzunluğundaki değişme; Flavon molekülünde C₁-C₂ ve C₅-C₆ bağ uzunluklarını oluşturan C atomlarına H (hidrojen) bağlı iken Acacetin molekülünde C₂ ve C₆ atomlarında O-H grubu bağlı olduğu için bu sapmanın buradan kaynaklandığını düşünmekteyiz. Orta iskelet yapıda bulunan O-H bağ uzunlukları Flavon molekülündeki bağ uzunluklarıyla çok uyumlu sonuçlar vermiştir [48]. Büyük İskelet yapıyı (A ve B) küçük iskelet yapıya (C) bağlayan C₁₀-C₁₉ bağ

uzunluğu B3LYP-ccpVDZ ve B3LYP-ccpVTZ baz setleri tarafından 1,4721 ve 1,4665 \AA olarak hesaplanmıştır. Bu bağ uzunluğu Flavon molekülü için 1475 \AA deneysel ve teorik olarak aynı sonuç verilmiştir. B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti ile yapılan başka bir çalışmada bu bağ uzunluğu ortalama 1,395, 1,422 ve 1,396 \AA olarak verilmiştir [49]. 6-methylflavone molekülü için bu uzunluk 1,394 ve 1,383 \AA aralığında hesaplanmıştır [50]. Bizim hesaplamalarımız da bu çalışmalarla uyum içerisindedir.

Bu bağ uzunluklarına karşılık gelen $C_1-C_2-C_3$, $C_1-C_6-C_5$ ve $C_{22}-C_{26}-C_{24}$ bağ açıları deneysel değerlerle tam bir uyum içinde olduğu de görülmektedir (Çizelge 5.2.). Ancak iki iskelet yapıyı birbirine bağlayan $C_{20}-C_{19}-C_{21}$ ve $C_{11}-C_{10}-O_{18}$ bağ açılarından $C_{20}-C_{19}-C_{21}$ küçük iskelet yapıya ait açının deneysel değerlerden uzaklaştığını fakat büyük iskelet yapıda bulunan $C_{11}-C_{10}-O_{18}$ daha uygun olduğu da görülmektedir. Bu değişimin sebebinin, küçük iskelet yapıya bağlı $O-CH_3$ grubu olduğunu düşünmekteyiz.

Çizelge 4.2. Acacetin molekülünün taban seviyesindeki geometrik parametrelerine ait bağ uzunlukları

Parametreler	cc-PVDZ	cc-PVTZ	X – Ray [48]
Bağ Uzunlukları (\AA)			
C_1-C_2	1,3974	1,3886	1,3740
C_1-C_6	1,4033	1,3951	1,3970
C_1-H_7	1,0924	1,0821	
C_2-C_3	1,4246	1,4175	1,4050
C_2-O_{15}	1,3354	1,3346	
C_3-C_4	1,4059	1,3987	1,3930
C_3-C_8	1,4537	1,4492	1,4750
C_4-C_5	1,3905	1,3833	1,3950
C_4-O_{18}	1,3726	1,3681	1,3740
C_5-C_6	1,4025	1,3928	1,3790
C_5-H_9	1,0886	1,0785	

C ₆ -O ₁₃	1,3593	1,3591	
C ₈ -C ₁₁	1,4485	1,4423	1,4480
C ₈ -O ₁₇	1,2532	1,2471	1,2320
C ₁₀ -C ₁₁	1,3645	1,3552	1,3540
C ₁₀ -O ₁₈	1,3647	1,3595	1,3670
C ₁₀ -C ₁₉	1,4721	1,4665	1,4750
C ₁₁ -H ₁₂	1,0876	1,0777	
O ₁₃ -H ₁₄	0,9689	0,9628	
O ₁₅ -H ₁₆	1,0067	0,9969	
H ₁₆ -O ₁₇	1,6456	1,6730	
C ₁₉ -C ₂₀	1,4048	1,3965	1,4000
C ₁₉ -C ₂₁	1,4124	1,4043	1,3990
C ₂₀ -C ₂₂	1,3959	1,3883	1,3910
C ₂₀ -H ₂₃	1,0890	1,0793	
C ₂₁ -C ₂₄	1,3851	1,3774	1,3850
C ₂₁ -H ₂₅	1,0903	1,0803	
C ₂₂ -C ₂₆	1,4024	1,3946	1,3930
C ₂₂ -H ₂₇	1,0893	1,0790	
C ₂₄ -C ₂₆	1,4079	1,4000	1,3800
C ₂₄ -H ₂₈	1,0910	1,0807	
C ₂₆ -O ₂₉	1,3574	1,3545	
O ₂₉ -C ₃₀	1,4216	1,4213	
C ₃₀ -H ₃₁	1,1042	1,0925	
C ₃₀ -H ₃₂	1,0974	1,0862	
C ₃₀ -H ₃₃	1,1042	1,0925	

Çizelge 4.3. Acacetin molekülünün taban seviyesindeki geometrik parametrelerine ait bağ açıları

Parametreler	cc-PVDZ	cc-PVTZ	X – Ray [48]
Bağ Açıları (°)			
C ₂ -C ₁ -C ₆	119,7864	119,6775	120,1
C ₂ -C ₁ -H ₇	118,8626	119,0883	
C ₆ -C ₁ -H ₇	121,351	121,2342	

C ₁ -C ₂ -C ₃	119,6675	119,9011	120,2
C ₁ -C ₂ -O ₁₅	120,2911	119,9591	
C ₃ -C ₂ -O ₁₅	120,0414	120,1398	
C ₂ -C ₃ -C ₄	118,5151	118,2289	118,5
C ₂ -C ₃ -C ₈	121,053	121,5337	121,8
C ₄ -C ₃ -C ₈	120,4319	120,2366	119,6
C ₃ -C ₄ -C ₅	122,5816	122,6801	121,6
C ₃ -C ₄ -O ₁₈	120,4738	120,4942	122,3
C ₅ -C ₄ -O ₁₈	116,9447	116,8251	115,9
C ₄ -C ₅ -C ₆	117,6807	117,6753	118,4
C ₄ -C ₅ -H ₉	121,5449	121,4446	
C ₆ -C ₅ -H ₉	120,7744	120,8798	
C ₁ -C ₆ -C ₅	121,7687	121,8371	120,9
C ₁ -C ₆ -O ₁₃	121,6861	121,5072	
C ₅ -C ₆ -O ₁₃	116,5452	116,6557	
C ₃ -C ₈ -C ₁₁	115,0704	115,1854	114,1
C ₃ -C ₈ -O ₁₇	122,0939	122,0958	122,3
C ₁₁ -C ₈ -O ₁₇	122,8357	122,7174	123,5
C ₁₁ -C ₁₀ -O ₁₈	121,5027	121,4398	122,2
C ₁₁ -C ₁₀ -C ₁₉	126,4194	126,1877	125,8
O ₁₈ -C ₁₀ -C ₁₉	112,0778	112,37	111,9
C ₈ -C ₁₁ -C ₁₀	121,6812	121,7338	122,4
C ₈ -C ₁₁ -H ₁₂	117,2966	117,5957	
C ₁₀ -C ₁₁ -H ₁₂	121,0222	120,6633	
C ₆ -O ₁₃ -H ₁₄	108,7832	109,5471	
C ₂ -O ₁₅ -H ₁₆	105,4472	106,2102	
C ₄ -O ₁₈ -C ₁₀	120,84	120,9036	119,1
C ₁₀ -C ₁₉ -C ₂₀	120,8161	120,9441	121,1
C ₁₀ -C ₁₉ -C ₂₁	121,3986	121,1949	119,3
C ₂₀ -C ₁₉ -C ₂₁	117,7853	117,8604	119,4
C ₁₉ -C ₂₀ -C ₂₂	121,5935	121,505	120,0
C ₁₉ -C ₂₀ -H ₂₃	119,3396	119,4956	
C ₂₂ -C ₂₀ -H ₂₃	119,0669	118,9979	
C ₁₉ -C ₂₁ -C ₂₄	121,1249	121,1745	119,6

C ₁₉ -C ₂₁ -H ₂₅	120,3517	120,1247	
C ₂₄ -C ₂₁ -H ₂₅	118,5235	118,692	
C ₂₀ -C ₂₂ -C ₂₆	119,8052	119,7983	120,1
C ₂₀ -C ₂₂ -H ₂₇	119,0798	119,174	
C ₂₆ -C ₂₂ -H ₂₇	121,1151	121,0277	
C ₂₁ -C ₂₄ -C ₂₆	120,461	120,3228	121,2
C ₂₁ -C ₂₄ -H ₂₈	121,1709	121,0604	
C ₂₆ -C ₂₄ -H ₂₈	118,3681	118,6151	
C ₂₂ -C ₂₆ -C ₂₄	119,2301	119,3361	119,5
C ₂₂ -C ₂₆ -O ₂₉	125,0439	124,7499	
C ₂₄ -C ₂₆ -O ₂₉	115,726	115,9136	
C ₂₆ -O ₂₉ -C ₃₀	118,5209	118,8136	
O ₂₉ -C ₃₀ -H ₃₁	111,5768	111,3416	
O ₂₉ -C ₃₀ -H ₃₂	105,8789	105,8925	
O ₂₉ -C ₃₀ -H ₃₃	111,5773	111,351	
H ₃₁ -C ₃₀ -H ₃₂	109,2621	109,3552	
H ₃₁ -C ₃₀ -H ₃₃	109,1977	109,4607	
H ₃₂ -C ₃₀ -H ₃₃	109,2633	109,3563	

Çizelge 4.4. Acacetin molekülünün taban seviyesindeki geometrik parametrelerine ait düzlem dışı açı bükülmeleri

Parametreler	cc-PVDZ	cc-PVTZ
Düzlem Dışı Açı bükülmeleri(°)		
C ₆ -C ₁ -C ₂ -C ₃	-0,0008	-0,0336
C ₆ -C ₁ -C ₂ -O ₁₅	-179,9991	179,937
H ₇ -C ₁ -C ₂ -C ₃	179,9988	179,9567
H ₇ -C ₁ -C ₂ -O ₁₅	0,0005	-0,0727
C ₂ -C ₁ -C ₆ -C ₅	-0,0004	-0,0096
C ₂ -C ₁ -C ₆ -O ₁₃	179,9994	179,9718
H ₇ -C ₁ -C ₆ -C ₅	-180	-179,9997
H ₇ -C ₁ -C ₆ -O ₁₃	-0,0002	-0,0183
C ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄	0,0014	0,0881

C ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₈	179,9995	179,767
O ₁₅ -C ₂ -C ₃ -C ₄	179,9997	-179,8824
O ₁₅ -C ₂ -C ₃ -C ₈	-0,0023	-0,2034
C ₁ -C ₂ -O ₁₅ -H ₁₆	-179,9997	-179,8543
C ₃ -C ₂ -O ₁₅ -H ₁₆	0,0021	0,1162
C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₅	-0,0009	-0,1047
C ₂ -C ₃ -C ₄ -O ₁₈	179,9998	-179,8349
C ₈ -C ₃ -C ₄ -C ₅	-179,9989	-179,7879
C ₈ -C ₃ -C ₄ -O ₁₈	0,0018	0,4818
C ₂ -C ₃ -C ₈ -C ₁₁	-179,9988	-179,4795
C ₂ -C ₃ -C ₈ -O ₁₇	-0,0002	0,1065
C ₄ -C ₃ -C ₈ -C ₁₁	-0,0008	0,1931
C ₄ -C ₃ -C ₈ -O ₁₇	179,9978	179,7791
C ₃ -C ₄ -C ₅ -C ₆	-0,0003	0,0626
C ₃ -C ₄ -C ₅ -H ₉	-179,999	-179,7482
O ₁₈ -C ₄ -C ₅ -C ₆	179,999	179,8022
O ₁₈ -C ₄ -C ₅ -H ₉	0,0004	-0,0087
C ₃ -C ₄ -O ₁₈ -C ₁₀	-0,0031	-0,5999
C ₅ -C ₄ -O ₁₈ -C ₁₀	179,9976	179,6545
C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₁	0,001	-0,0038
C ₄ -C ₅ -C ₆ -O ₁₃	-179,9988	-179,986
H ₉ -C ₅ -C ₆ -C ₁	179,9996	179,8082
H ₉ -C ₅ -C ₆ -O ₁₃	-0,0002	-0,1741
C ₁ -C ₆ -O ₁₃ -H ₁₄	0,0026	-0,0306
C ₅ -C ₆ -O ₁₃ -H ₁₄	-179,9976	179,9517
C ₃ -C ₈ -C ₁₁ -C ₁₀	0,0012	-0,7936
C ₃ -C ₈ -C ₁₁ -H ₁₂	-179,999	178,2301
O ₁₇ -C ₈ -C ₁₁ -C ₁₀	-179,9974	179,6233
O ₁₇ -C ₈ -C ₁₁ -H ₁₂	0,0024	-1,353
O ₁₈ -C ₁₀ -C ₁₁ -C ₈	-0,0025	0,729
C ₁₈ -C ₁₀ -C ₁₁ -H ₁₂	179,9976	-178,2651
C ₁₉ -C ₁₀ -C ₁₁ -C ₈	-179,9954	-179,8961
C ₁₉ -C ₁₀ -C ₁₁ -H ₁₂	0,0047	1,1098
C ₁₁ -C ₁₀ -O ₁₈ -C ₄	0,0034	-0,0066

C ₁₉ -C ₁₀ -O ₁₈ -C ₄	179,9973	-179,461
C ₁₁ -C ₁₀ -C ₁₉ -C ₂₀	-179,9795	-165,1674
C ₁₁ -C ₁₀ -C ₁₉ -C ₂₁	0,0217	14,5391
O ₁₈ -C ₁₀ -C ₁₉ -C ₂₀	0,0271	14,2559
O ₁₈ -C ₁₀ -C ₁₉ -C ₂₁	-179,9718	-166,0376
C ₁₀ -C ₁₉ -C ₂₀ -C ₂₂	-179,9992	179,0961
C ₁₀ -C ₁₉ -C ₂₀ -H ₂₃	0,0032	-0,4459
C ₂₁ -C ₁₉ -C ₂₀ -C ₂₂	-0,0003	-0,6199
C ₂₁ -C ₁₉ -C ₂₀ -H ₂₃	-179,9979	179,8381
C ₁₀ -C ₁₉ -C ₂₁ -C ₂₄	179,9979	-179,2329
C ₁₀ -C ₁₉ -O ₂₁ -H ₂₅	-0,0013	1,8553
C ₂₀ -C ₁₉ -C ₂₁ -C ₂₄	-0,001	0,4824
C ₂₀ -C ₁₉ -C ₂₁ -H ₂₅	179,9998	-178,4294
C ₁₉ -C ₂₀ -C ₂₂ -C ₂₆	0,0032	0,312
C ₁₉ -C ₂₀ -C ₂₂ -H ₂₇	-179,9941	-179,6337
H ₂₃ -C ₂₀ -C ₂₂ -C ₂₆	-179,9992	179,8563
H ₂₃ -C ₂₀ -C ₂₂ -H ₂₇	0,0035	-0,0894
C ₁₉ -C ₂₁ -C ₂₄ -C ₂₆	-0,0006	0,0393
C ₁₉ -C ₂₁ -C ₂₄ -H ₂₈	-179,9991	-179,5554
H ₂₅ -C ₂₁ -C ₂₄ -C ₂₆	179,9986	178,8877
H ₂₅ -C ₂₁ -C ₂₄ -H ₂₈	0,0001	-0,6284
C ₂₀ -C ₂₂ -C ₂₆ -C ₂₄	-0,0047	0,1481
C ₂₀ -C ₂₂ -C ₂₆ -O ₂₉	-179,9982	179,8856
H ₂₇ -C ₂₂ -C ₂₆ -C ₂₄	179,9926	-179,9073
H ₂₇ -C ₂₂ -C ₂₆ -O ₂₉	-0,0009	-0,1698
C ₂₁ -C ₂₄ -C ₂₆ -C ₂₂	0,0034	-0,2823
C ₂₁ -C ₂₄ -C ₂₆ -O ₂₉	179,9975	179,9575
H ₂₈ -C ₂₄ -C ₂₆ -C ₂₂	-179,998	179,2455
H ₂₈ -C ₂₄ -C ₂₆ -O ₂₉	-0,0039	-0,5147
C ₂₂ -C ₂₆ -O ₂₉ -C ₃₀	-0,0484	-0,0141
C ₂₄ -C ₂₆ -O ₂₉ -C ₃₀	179,9579	179,7315
C ₂₆ -O ₂₉ -C ₃₀ -H ₃₁	61,2837	61,2405
C ₂₆ -O ₂₉ -C ₃₀ -H ₃₂	-179,945	-179,9951
C ₂₆ -O ₂₉ -C ₃₀ -H ₃₃	-61,1721	-61,2244

5.4. ACACETİN MOLEKÜLÜNÜN FREKANSLARININ İŞARETLENMESİ

Acacetin molekülü 33 atoma bulunduğundan $3N - 6 = 3 \cdot (33) - 6 = 93$ titreşim modu vardır. Bu molekülün simetri grubu C_1 nokta grubunda yer aldığı için tüm titreşimleri A simetri türünde hem FT-IR hemde FT-Raman aktifliğe sahiptir. Acacetin molekülünün titreşim frekanslarının işaretlenmesi Paralel Quantum Solution (PQS-SQM) paket programı ve Gauss-View programının animasyon seçeneği kullanılarak yapılmıştır. DFT metodu kullanılarak B3LYP/cc-pVDZ ve B3LYP/ccpVZT baz setlerinde tüm frekanslar hesaplandı. Elde edilen sonuçlar 0,970 ve 0,965 katsayılarıyla çarpılarak ölçeklendirildi.

Deneysel FT-IR ve FT-Raman spektrumları Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'de teorik hesaplamalar sonucu elde edilen FT-IR ve FT-Raman spektrumları da Şekil 5.5 ve Şekil 5.6'de gösterilmiştir. Çizelge 5.5. 'de IR ve Raman şiddetleri, ölçeklenmiş dalga sayıları ve TED sonuçları ile birlikte verilmiştir.

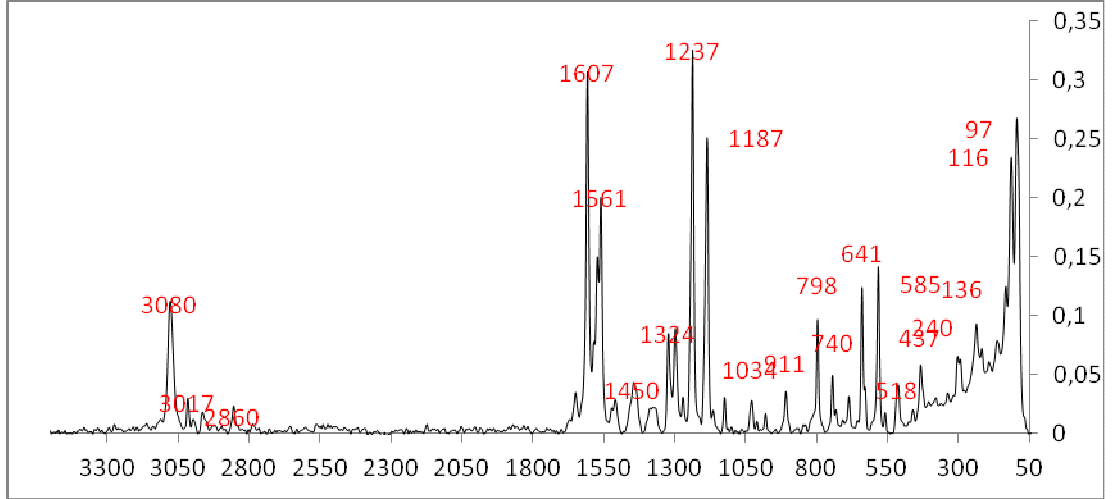
Çizelge 4.5. Acacetin molekülünün titreşim frekansları

Normal Mod..	Teorik (B3LYP)			Deneysel		TED ^d %
	cc-PVDZ	cc-PVTZ		IR	Raman	
	Freq ^a	I_{IR}^b	I_{Raman}^b	Freq ^a		
v ₁	11	0,013	0,111	24		$\tau_{CCCC}(34) + \tau_{CCCO}(34) + \tau_{HCCC}(12)$
v ₂	37	0,023	0,043	37		$\tau_{CCCC}(29) + \tau_{CCOC}(19) + \tau_{CCCO}(18) + \tau_{CCCH}(15)$
v ₃	75	0,017	0,154	70		$\delta_{CCC}(36) + \delta_{CCO}(21) + \nu_{CC}(12) + \nu_{OH}(10)$
v ₄	84	0,042	0,082	86	96 vs	$\tau_{CCOC}(26) + \tau_{CCCC}(23) + \tau_{CCCO}(15) + \tau_{COCH}(15)$
v ₅	101	0,020	0,021	102	114 s	$\tau_{CCCC}(33) + \tau_{CCCO}(31) + \tau_{CCOC}(12)$
v ₆	126	0,793	0,070	124	134 m	$\tau_{CCCC}(26) + \tau_{CCOC}(24) + \tau_{CCCO}(17) + \tau_{CCCH}(12) + \tau_{COCH}(11)$
v ₇	171	0,019	0,019	169	165 m	$\tau_{CCCC}(31) + \tau_{CCCO}(30) + \tau_{CCCH}(11) + \tau_{CCOC}(11)$
v ₈	203	0,027	0,138	201		$\delta_{CCC}(24) + \delta_{CCO}(24) + \nu_{CC}(15) + \nu_{OH}(15)$
v ₉	217	0,020	0,012	212		$\tau_{CCCO}(29) + \tau_{CCCC}(20) + \tau_{COCH}(15) + \tau_{CCOC}(10)$
v ₁₀	219	0,212	0,122	218	219 m	$\delta_{CCC}(28) + \delta_{CCO}(24) + \nu_{CC}(16)$
v ₁₁	232	0,031	0,191	226	238 m	$\tau_{COCH}(27) + \tau_{CCCO}(23) + \tau_{CCCC}(22)$
v ₁₂	247	0,006	0,062	246		$\tau_{CCCC}(27) + \tau_{CCCO}(20) + \tau_{COCH}(18) + \tau_{CCOC}(14)$
v ₁₃	281	0,174	0,069	281		$\tau_{CCCO}(31) + \tau_{CCCC}(30) + \tau_{CCCH}(10)$

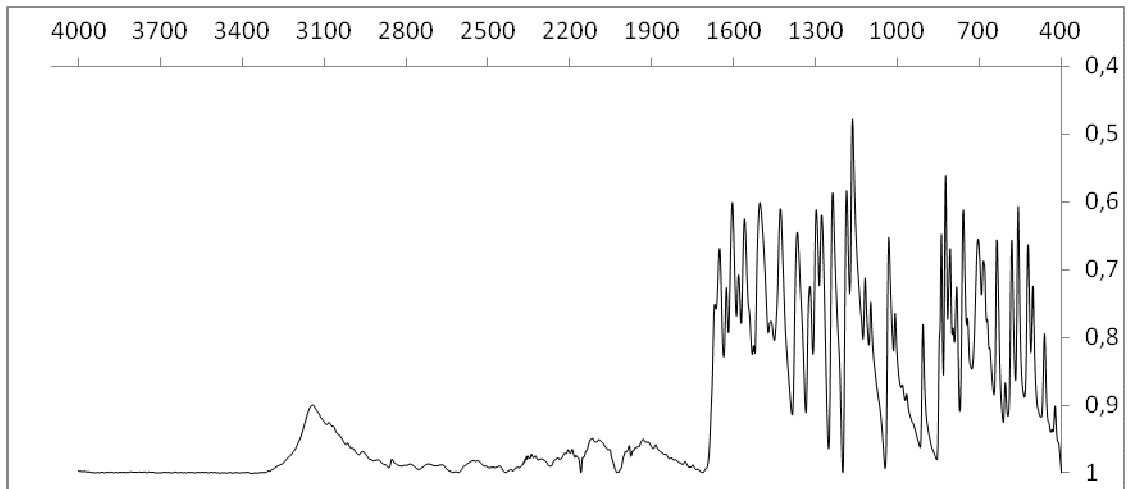
V ₁₄	284	2,601	0,211	282		294 m	$\delta_{CCO}(23) + \delta_{CCC}(22) + v_{OH}(22)$
V ₁₅	336	0,069	0,107	333			$\tau_{CCCC}(26) + \tau_{CCCO}(22) + \tau_{CCOC}(13) + \tau_{COCH}(11)$
V ₁₆	345	0,994	0,173	344		337 w	$v_{OH}(31) + \delta_{CCO}(24) + \delta_{CCC}(20) + v_{CC}(10)$
V ₁₇	363	0,802	0,170	362			$\delta_{CCC}(27) + \delta_{CCO}(21) + v_{CC}(15) + v_{OH}(14)$
V ₁₈	398	13,621	0,217	383			$\tau_{CCOH}(63) + \tau_{CCCH}(10)$
V ₁₉	410	0,001	0,007	411	410 w,sh		$\tau_{CCCC}(43) + \tau_{CCCH}(30) + \tau_{CCCO}(12)$
V ₂₀	416	0,758	0,347	414	422 w	435 m	$\delta_{CCC}(31) + \delta_{CCO}(19) + v_{OH}(13) + v_{CC}(12)$
V ₂₁	446	0,234	0,181	417	461 m	458 w	$\delta_{CCC}(26) + \delta_{CCO}(21) + \delta_{CCH}(12) + v_{CC}(10)$
V ₂₂	498	0,342	0,595	497			$\delta_{CCC}(38) + \delta_{CCO}(21) + \delta_{CCH}(11)$
V ₂₃	505	0,396	0,090	502	503 s		$\delta_{CCC}(30) + \delta_{CCO}(28) + \delta_{CCH}(12)$
V ₂₄	506	0,956	0,032	508	521 s	514 w	$\tau_{CCCH}(33) + \tau_{CCCC}(32) + \tau_{CCCO}(12)$
V ₂₅	552	2,526	0,236	552	557 vs	560 w	$\delta_{CCC}(34) + \delta_{CCO}(28) + \delta_{CCH}(15)$
V ₂₆	569	6,797	1,624	569	580 s	583 vs	$\delta_{CCC}(25) + \delta_{CCO}(19) + \delta_{CCH}(15) + v_{CC}(12) + v_{CO}(11)$
V ₂₇	608	0,158	0,054	605	606 w		$\tau_{CCCC}(26) + \tau_{CCCO}(24) + \tau_{CCCH}(19)$
V ₂₈	621	2,820	1,348	619			$\delta_{CCC}(28) + \delta_{CCO}(25) + \delta_{CCH}(14) + v_{CC}(12)$
V ₂₉	628	0,363	1,000	624		629 w,sh	$\delta_{CCC}(34) + \delta_{CCH}(25) + \delta_{CCO}(11) + v_{CC}(14)$
V ₃₀	629	0,631	0,046	629			$\tau_{CCCC}(25) + \tau_{CCCO}(20) + \tau_{CCCH}(20) + \tau_{COCH}(14)$
V ₃₁	650	0,130	0,065	650	636 s	641 s	$\tau_{CCCC}(35) + \tau_{CCCH}(24) + \tau_{CCCO}(17)$
V ₃₂	661	0,928	0,117	662	660 m,sh	659 w	$\tau_{CCCC}(41) + \tau_{CCCH}(20) + \tau_{CCCO}(14)$
V ₃₃	668	0,420	0,661	668	684 s	688 m	$\delta_{CCC}(27) + \delta_{CCO}(19) + v_{CC}(15)$
V ₃₄	726	0,488	0,394	722	703 s	709 vw	$\delta_{CCO}(24) + \delta_{CCC}(23) + v_{CC}(20) + \delta_{CCH}(16)$
V ₃₅	734	0,079	0,165	730	712 w,sh	732 vw	$\tau_{CCCC}(32) + \tau_{CCCH}(27) + \tau_{CCCO}(14)$
V ₃₆	755	0,882	0,002	761	757 vs	747 m	$\tau_{CCCH}(23) + \tau_{CCCC}(21) + \tau_{CCCO}(21)$
V ₃₇	789	1,032	2,251	786			$\delta_{CCC}(30) + v_{CC}(18) + \delta_{CCH}(14) + v_{CO}(11)$
V ₃₈	792	3,570	0,069	798			$\tau_{OCCH}(31) + \tau_{CCCC}(17) + \tau_{CCCH}(13)$
V ₃₉	801	0,077	0,187	800	783 s	797 s	$\tau_{CCCH}(58) + \tau_{OCCH}(20)$
V ₄₀	806	3,562	0,190	810	806 s		$\tau_{CCCH}(33) + \tau_{OCCH}(28) + \tau_{CCCC}(19)$
V ₄₁	834	7,613	0,196	831	823 vs		$\tau_{CCCH}(38) + \tau_{OCCH}(21) + \tau_{CCCC}(12)$
V ₄₂	843	0,002	0,119	843	839 s	840 w	$\tau_{CCCH}(36) + \tau_{OCCH}(21) + \tau_{CCCC}(20)$
V ₄₃	890	1,629	0,964	879		865 w	$v_{CC}(24) + \delta_{CCC}(22) + \delta_{CCO}(20) + \delta_{CCH}(14)$
V ₄₄	898	12,694	0,067	889	906 m	909 m	$\tau_{CCOH}(46) + \tau_{CCCO}(17) + \tau_{CCCC}(16)$
V ₄₅	949	0,0001	0,159	943			$\tau_{CCCH}(44) + \tau_{HCCH}(19) + \tau_{CCCC}(18)$
V ₄₆	952	0,005	0,022	952			$\tau_{CCCH}(48) + \tau_{HCCH}(21) + \tau_{CCCC}(12)$
V ₄₇	963	0,380	0,371	960	959 w,sh	944 w	$\delta_{CCC}(26) + v_{CC}(22) + \delta_{CCH}(21) + v_{CO}(12) + \delta_{CCO}(10)$
V ₄₈	990	0,500	0,087	993		981 w	$\delta_{CCC}(31) + \delta_{CCH}(31) + v_{CC}(20)$
V ₄₉	1010	1,952	0,357	1011	1009 m		$\delta_{CCH}(37) + v_{CC}(19) + \delta_{CCC}(13) + v_{CO}(12)$
V ₅₀	1037	11,580	0,183	1023	1032 s	1029 w	$v_{CO}(23) + \delta_{CCH}(22) + \delta_{CCC}(15) + v_{CC}(13)$
V ₅₁	1088	7,241	0,293	1080	1063 w,sh		$\delta_{CCC}(22) + \delta_{CCO}(17) + v_{CC}(16) + v_{CO}(16) + \delta_{CCH}(12)$
V ₅₂	1094	3,773	1,744	1094	1097 m		$\delta_{CCH}(42) + v_{CC}(19) + \delta_{CCC}(17) + \delta_{CCO}(11)$
V ₅₃	1105	1,293	0,381	1108			$\delta_{CCH}(46) + v_{CC}(16) + \delta_{CCC}(13)$

V ₅₄	1123	0,115	0,145	1132		1125 w	$\delta_{\text{OCH}}(40) + \tau_{\text{COCH}}(28) + \delta_{\text{HCH}}(13) + \tau_{\text{CCOC}}(10)$
V ₅₅	1130	33,177	0,727	1133	1119 m		$\delta_{\text{CCH}}(53) + v_{\text{CC}}(13) + v_{\text{CO}}(12)$
V ₅₆	1157	22,984	11,523	1161	1145 s,sh		$\delta_{\text{CCH}}(62) + v_{\text{CC}}(13)$
V ₅₇	1160	0,390	0,226	1162	1165 vs	1170 w	$\delta_{\text{OCH}}(31) + \tau_{\text{COCH}}(18) + \delta_{\text{CCH}}(18) + \delta_{\text{HCH}}(11)$
V ₅₈	1163	5,694	0,404	1166	1186 vs	1187 s	$\delta_{\text{CCH}}(37) + v_{\text{CO}}(16) + v_{\text{CC}}(12) + \delta_{\text{CCC}}(11)$
V ₅₉	1218	17,560	15,641	1210	1211 m,sh		$\delta_{\text{CCH}}(35) + v_{\text{CC}}(20) + \delta_{\text{CCC}}(12) + v_{\text{CO}}(10) + \delta_{\text{COH}}(10)$
V ₆₀	1229	14,190	14,459	1226	1217 m,sh		$\delta_{\text{CCH}}(37) + v_{\text{CC}}(19) + v_{\text{CO}}(12) + \delta_{\text{CCC}}(10)$
V ₆₁	1256	22,256	3,856	1244	1236 vs	1237 s	$\delta_{\text{CCH}}(26) + v_{\text{CC}}(20) + \delta_{\text{CCC}}(16) + v_{\text{CO}}(12)$
V ₆₂	1269	25,458	7,989	1253	1277 s	1272 m	$v_{\text{CC}}(24) + \delta_{\text{CCH}}(19) + v_{\text{CO}}(14)$
V ₆₃	1281	2,749	0,068	1282			$\delta_{\text{CCH}}(59) + v_{\text{CC}}(12)$
V ₆₄	1305	48,745	13,139	1297	1298 s	1299 s	$v_{\text{CC}}(31) + \delta_{\text{CCH}}(20) + \delta_{\text{CCO}}(11) + v_{\text{CO}}(10)$
V ₆₅	1324	3,428	2,918	1300	1321 m	1322 s	$v_{\text{CC}}(36) + \delta_{\text{CCH}}(15) + \delta_{\text{CCC}}(12)$
V ₆₆	1359	30,299	6,245	1336	1352 m		$v_{\text{CC}}(29) + \delta_{\text{CCC}}(19) + \delta_{\text{CCH}}(17) + v_{\text{CO}}(15) + \delta_{\text{CCO}}(10)$
V ₆₇	1391	11,267	5,347	1368	1367 s	1378 m	$v_{\text{CC}}(35) + \delta_{\text{CCH}}(16) + \delta_{\text{CCC}}(12) + \delta_{\text{CCO}}(12)$
V ₆₈	1413	17,950	8,768	1405	1403 w,sh		$\delta_{\text{CCH}}(35) + v_{\text{CC}}(16) + \delta_{\text{CCC}}(12) + \delta_{\text{HCH}}(10)$
V ₆₉	1416	1,743	0,421	1413			$\delta_{\text{HCH}}(29) + \delta_{\text{OCH}}(29) + \delta_{\text{CCH}}(19)$
V ₇₀	1419	0,935	1,632	1428			$\delta_{\text{HCH}}(47) + \tau_{\text{COCH}}(34) + \delta_{\text{OCH}}(11)$
V ₇₁	1431	2,498	1,218	1439			$\delta_{\text{HCH}}(25) + \tau_{\text{COCH}}(13) + v_{\text{CC}}(11) + \delta_{\text{CCH}}(10)$
V ₇₂	1436	3,966	3,690	1444	1429 vs	1443 m	$v_{\text{CC}}(16) + \delta_{\text{CCH}}(14) + \delta_{\text{CCC}}(14) + \delta_{\text{HCH}}(11)$
V ₇₃	1455	23,544	2,837	1454	1455 m,sh		$\delta_{\text{CCH}}(22) + v_{\text{CC}}(21) + \delta_{\text{CCC}}(13) + v_{\text{CO}}(13) + \delta_{\text{CCO}}(13)$
V ₇₄	1498	43,282	0,150	1490	1473 m,sh		$\delta_{\text{CCH}}(43) + v_{\text{CC}}(20)$
V ₇₅	1508	25,583	15,790	1497	1504 s	1515 m	$\delta_{\text{CCH}}(31) + v_{\text{CC}}(21) + \delta_{\text{CCC}}(16) + \delta_{\text{CCO}}(11)$
V ₇₆	1561	12,899	32,959	1544	1541 s,sh	1523 m	$v_{\text{CC}}(36) + \delta_{\text{CCH}}(29) + \delta_{\text{CCC}}(17)$
V ₇₇	1583	9,635	34,517	1563	1560 s	1561 s	$v_{\text{CC}}(33) + \delta_{\text{CCH}}(20) + \delta_{\text{CCC}}(16) + \delta_{\text{CCO}}(13)$
V ₇₈	1595	3,062	3,088	1577	1581 m	1573 m	$v_{\text{CC}}(30) + \delta_{\text{CCC}}(16) + \delta_{\text{CCO}}(13) + \delta_{\text{CCH}}(12) + v_{\text{CO}}(10)$
V ₇₉	1610	100,000	100,000	1591	1605 vs	1608 vs	$v_{\text{CC}}(31) + \delta_{\text{CCH}}(28) + \delta_{\text{CCC}}(21)$
V ₈₀	1622	34,472	0,218	1602	1626 m		$v_{\text{CC}}(28) + \delta_{\text{CCH}}(24) + \delta_{\text{CCC}}(17)$
V ₈₁	1662	68,375	26,388	1640	1651 s	1650 m	$v_{\text{CC}}(28) + \delta_{\text{CCC}}(16) + \delta_{\text{CCO}}(14) + \delta_{\text{CCH}}(14)$
V ₈₂	2918	9,450	10,630	2906	2902 w	2927vw	$v_{\text{CH}}(88)$
V ₈₃	2963	72,321	10,067	2963	2960 w	2963 vw	$v_{\text{OH}}(86)$
V ₈₄	2985	4,827	4,512	3026	2991 w,sh	2996 vw	$v_{\text{CH}}(81)$
V ₈₅	3051	2,836	11,709	3042	3061 m,sh	3015 w	$v_{\text{CH}}(81)$
V ₈₆	3090	1,142	12,547	3067	3082 m	3077 m	$v_{\text{CH}}(74)$
V ₈₇	3103	0,718	5,027	3077			$v_{\text{CH}}(79)$
V ₈₈	3118	0,990	3,994	3091			$v_{\text{CH}}(80)$
V ₈₉	3118	0,651	6,425	3091			$v_{\text{CH}}(81)$
V ₉₀	3134	0,426	4,222	3105			$v_{\text{CH}}(81)$
V ₉₁	3134	0,008	4,685	3109			$v_{\text{CH}}(72)$
V ₉₂	3144	0,315	6,125	3116	3142 m		$v_{\text{CH}}(75)$
V ₉₃	3663	13,423	13,131	3680			$v_{\text{OH}}(91)$

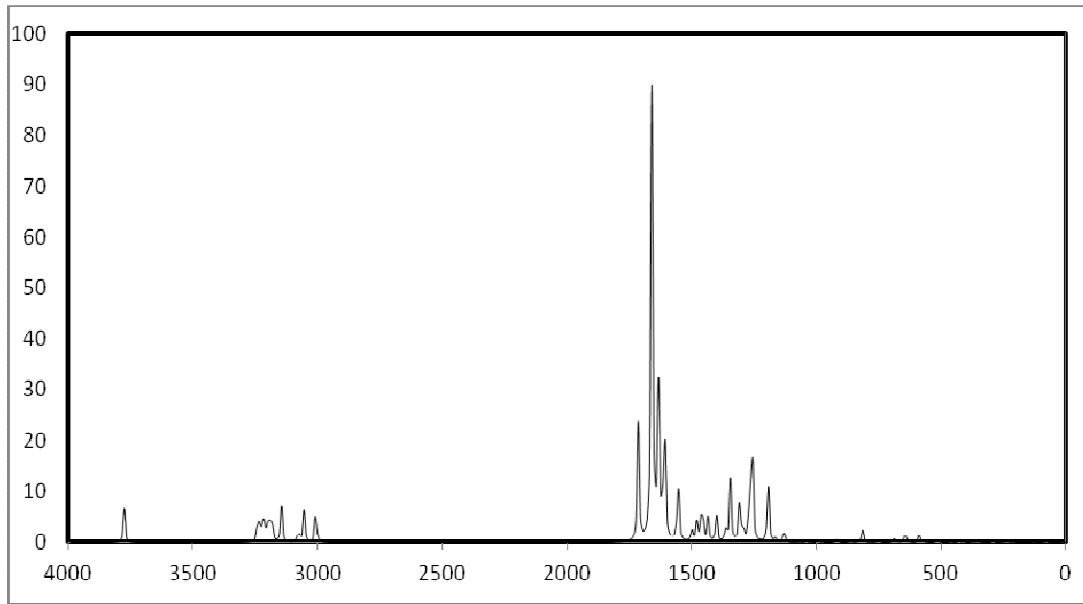
Hesaplamalar B3LYP/cc-pVDZ ve cc-pVTZ kullanarak yapıldı. B3LYP/cc-pVDZ dalga sayıları için 0.970 ve B3LYP/cc-pVTZ dalga sayıları için 0.965 katsayıları kullanılarak ölçeklenmiştir. IR ve Raman şiddetleri en yüksek değeri 100 eşitlenerek normalize edildi.



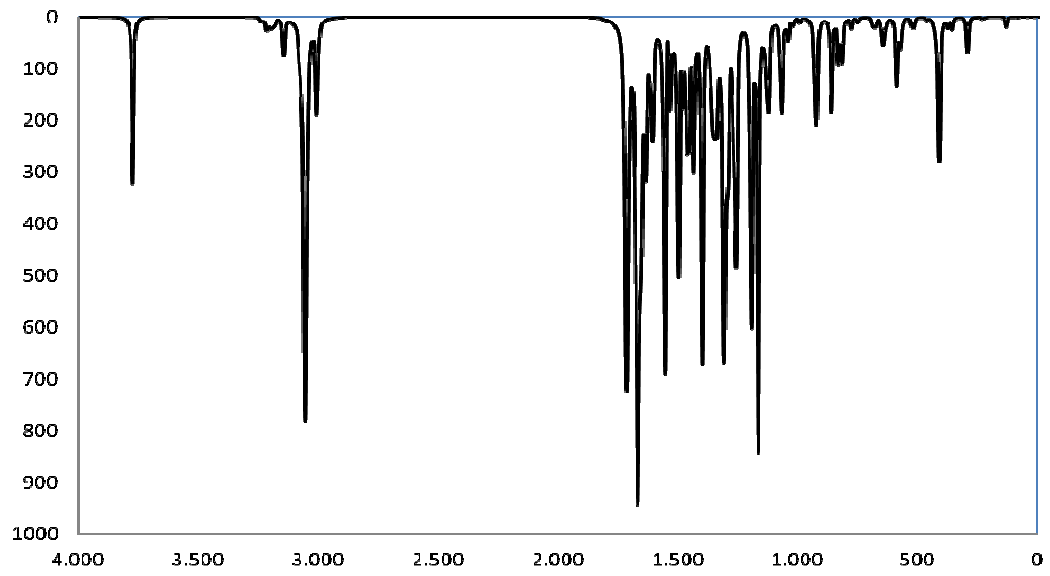
Şekil 4.3. Acacetin Molekülünün Deneysel Raman Spektrumu



Şekil 4.4. Acacetin Molekülünün Deneysel Infrared Spektrumu



Şekil 4.5. Acacetin Molekülünün Teorik Raman Spektrumu



Şekil 4.6. Acacetin Molekülünün Teorik Infrared Spektrumu

5.4.1. C=O, C-O ve O-H Titreşimleri

C=O gerilme titreşimleri aromatik bileşiklerde düzlem içi iskelet yapı titreşimleri olarak Karboksil grubunda ve Piron halhalarında $1400-1600\text{ cm}^{-1}$ aralığında karakteristik olarak gözlenir [51]. Bu karakteristik C=O gerilme titreşiminde 1595 cm^{-1} (cc-pVDZ) ve 1577 cm^{-1} (cc-pVTZ) olarak hesaplandı. Deneysel olarak 1581 cm^{-1} orta şiddetli bir pik olarak FT-IR ve 1573 cm^{-1} orta şiddetli bir pik olarak FT-Raman olarak gözlemlendi. Bu titreşim piki 1671 cm^{-1} B3LYP de hesaplanmış ve 1663 cm^{-1} (IR- 1665 cm^{-1} için 6,8-dcf), 1642 cm^{-1} (Ra- 1644 cm^{-1} için 6,8-dcf) için 6,8-dbf Y. Erdoğan ve arkadaşları tarafından tespit edilmiş. 1600 cm^{-1} kayma nedeni olarak yapıdaki Cl atomunun neden olduğunu söylemişlerdir [45]. Çalışmamızda da C=O gerilme titreşimi $1550-1600\text{ cm}^{-1}$ aralığı içinde yer aldığından diğer çalışmalarla da uyum içinde olduğu görülmüştür.

Düzlem içi C-O gerilme titreşimleri ve düzlem içi açılı bükülme titreşimleri $1100-1300\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde; 58-62 titreşim modları arasında $1163, 1218, 1229, 1256$ ve 1269 cm^{-1} (cc-pVDZ), $1166, 1210, 1226, 1244$ ve 1253 cm^{-1} (cc-pVTZ) olarak hesaplandı. Deneysel olarak $1186, 1211, 1217, 1236$ ve 1277 cm^{-1} (FT-IR) ve $1187, 1237$ ve 1272 cm^{-1} (FT-Raman) olarak gözlemlendi. Aynı zamanda düzlem içi C-O gerilme titreşimleri ve düzlem içi açılı bükülme titreşimleri $1500-1700\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde; 73-80 titreşim modları arasında $1455, 1508$ ve 1622 cm^{-1} (cc-pVDZ), $1454, 1497$ ve 1160 cm^{-1} (cc-pVTZ) olarak hesaplandı. Deneysel olarak $1455, 1504$ ve 1626 cm^{-1} (FT-IR) ve 1515 cm^{-1} (FT-Raman) olarak gözlemlendi.

O-H düzlem içi gerilme titreşimi 3663 cm^{-1} (cc-pVDZ) ve 3680 cm^{-1} (cc-pVTZ) olarak hesaplandı. O-H düzlem dışı gerilme titreşimi 398 cm^{-1} (cc-pVDZ) ve 383 cm^{-1} (cc-pVTZ) olarak hesaplandı. Ancak düzlem içi ve düzlem dışı O-H pikleri deneysel (FT-IR ve FT-Raman) olarak gözlenilemedi.

5.4.2. C-H Titreşimleri

Genel olarak heteroaromatic bileşiklerde C-H gerilme titreşimleri 3000-3100 cm^{-1} bölgesinde, bulunmaktadır. Düzlem içi C-H gerilme titreşimleri 1000-1300 cm^{-1} bölgesinde gözlenirken düzlem dışı C-H gerilme titreşimleri 750-1000 cm^{-1} bölgesinden gözlenmektedir [48].

Acacetin molekülünün A,B ve C iskelet yapısına ait C-H gerilme titreşimleri 3051-3150 cm^{-1} aralığında; 3061, 3082 ve 3142 cm^{-1} piklerde orta şiddetli olarak FT-IR aynı zamanda 3015 ve 3077 cm^{-1} pikleri FT-Raman olarak gözlenmiştir.

C-H gerilme titreşimleri düzlem içi olarak 1119 cm^{-1} , 1145 cm^{-1} , 1186 cm^{-1} , 1211 cm^{-1} , 1217 cm^{-1} , 1236 cm^{-1} , 1277 cm^{-1} , 1298 cm^{-1} FT-IR bandı olarak ve 1187 cm^{-1} , 1237 cm^{-1} , 1272 cm^{-1} , 1299 cm^{-1} FT-Raman bandı olarak spektrumunda gözlemlendi. C-H düzlem içi gerilme titreşimleri 1100-1300 cm^{-1} bölge aralığında gözlenerek literatürle tam bir uyum içinde olduğu görülmüştür.

Yine C-H düzlem dışı gerilme titreşimleri 712 cm^{-1} (732 cm^{-1} FT-Raman spektrum ve 734 cm^{-1} DFT ile teorik olarak hesaplandı), 757 cm^{-1} (747 cm^{-1} in FT-Raman spektrum ve 755 cm^{-1} DFT ile teorik olarak hesaplandı), 783 cm^{-1} (797 cm^{-1} in FT-Raman spektrum ve 801 cm^{-1} DFT ile teorik olarak hesaplandı) ve sonuçların literatürle uyum içinde olduğu anlaşılmıştır.

C-H düzlem dışı gerilme titreşimleri 806 cm^{-1} (806 cm^{-1} DFT ile teorik olarak hesaplandı), 823 cm^{-1} (834 cm^{-1} DFT ile teorik olarak hesaplandı), 839 cm^{-1} (840 cm^{-1} in FT-Raman spektrum ve 843 cm^{-1} DFT ile teorik olarak hesaplandı), 906 cm^{-1} (909 cm^{-1} in FT-Raman spektrum ve 898 cm^{-1} DFT ile teorik olarak hesaplandı) FT-IR bandı. Bu C-H düzlem dışı gerilme titreşimleri 710-910 cm^{-1} bölge aralığında yer alarak uyum içinde olduğu görülmüştür.

5.4.3. C-C Titreşimleri

Aromatik bileşiklerdeki C-C gerilme titreşimleri pikleri 1430-1650 cm^{-1} bölgesinde gözlenmektedir. Çalışmamızda bu C-C gerilme titreşimleri FT-IR ve FT-Raman olarak şu şekilde gözlenmiştir; 1605 cm^{-1} (1608 cm^{-1} FT-Raman), 1560 cm^{-1} (1561 cm^{-1} FT-Raman), 1504 cm^{-1} (1518 cm^{-1} FT-Raman), 1367 cm^{-1} (1378 cm^{-1} FT-Raman) ve 1298 cm^{-1} (1299 cm^{-1} FT-Raman). Hesaplama sonuçlarımız ise 1610 cm^{-1} , 1583 cm^{-1} , 1508 cm^{-1} ve 1391 cm^{-1} bulunmuştur. Tüm teorik ve deneysel değerlerin uyum içinde olduğu Çizelge 5.1.'de verilmiştir.

5.4.4. CH₃ (Metil) Grubu Titreşimleri

Metil grubu genel olarak aromatik halka sistematiği içinde elektron verici olarak adlandırılır. R-CH₃ metil grubuna ait temel titreşimler; simetrik gerilme, iki tane asimetrik gerilme, deformasyon modları, simetrik deforme, asimetrik deforme, düzlem içi sallanma, düzlem dışı sallanma, burulma ve dalgalanma olarak toplam dokuz temel titreşim moduna sahiptir [52].

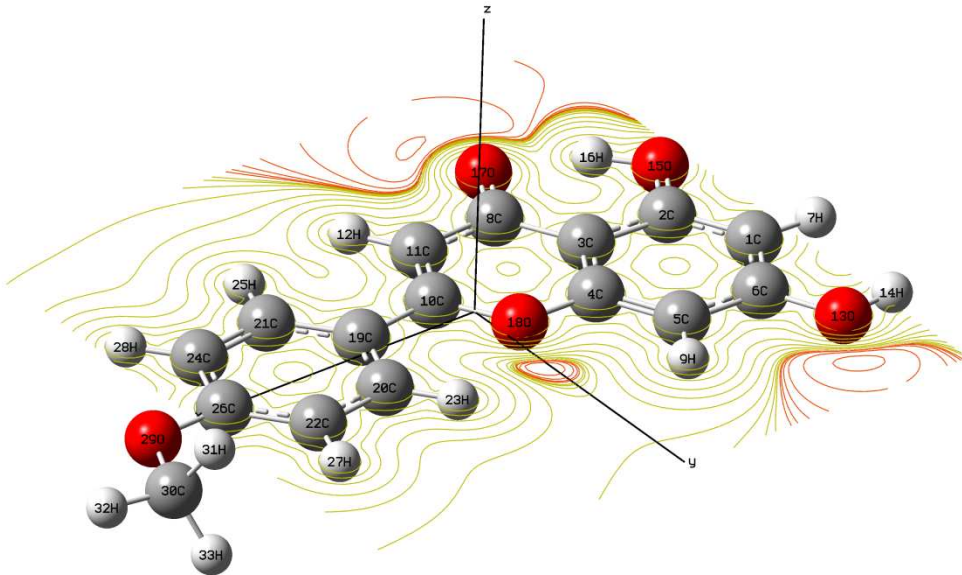
CH₃ grubunun simetrik ve asimetrik geril titreşimleri genel olarak 2800–3000 cm^{-1} bölgesinde gözlenmektedir [53,54]. Metil grubuna ait simetrik gerilme titreşimleri; 2918 cm^{-1} (cc-pVDZ), 2906 cm^{-1} (cc-pVTZ), olarak hesaplandı. 2902 cm^{-1} (FT-IR), 2927 cm^{-1} (FT-Raman) zayıf pik şeklinde gözlemlendi. Metil grubunun asimetrik gerilme titreşimleri; 2963 cm^{-1} (cc-pVDZ, cc-pVTZ) olarak hesaplandı. 2960 cm^{-1} (FT-IR), 2963 cm^{-1} (FT-Raman) ve 3051 cm^{-1} (cc-pVDZ), 3042 cm^{-1} (cc-pVTZ) olarak hesaplandı. 3061 cm^{-1} (FT-IR), 3015 cm^{-1} (FT-Raman) iki pik şeklinde gözlemlendi.

Metil grubunun açılı bükülme titreşimleri; 1413, 1416, 1419, 1431, 1436 cm^{-1} (cc-pVDZ), 1405, 1413, 1428, 1439, 1444 cm^{-1} (cc-pVTZ) olarak hesaplandı. 1403, 1429 cm^{-1} (FT-IR), 1443 cm^{-1} (FT-Raman) pikler şeklinde gözlemlendi.

Metil grubunun sallanma titreşimleri; 1037, 1105, 1160 cm^{-1} (cc-pVDZ), 1023, 1108, 1162 cm^{-1} (cc-pVTZ) olarak hesaplandı. 1032, 1165 cm^{-1} (FT-IR), 1029, 1170 cm^{-1} (FT-Raman) pikler şeklinde gözlemlendi.

5.5. MOLEKÜLER ELEKTROSTATİK POTANSİYEL (MESP)

DFT modeli kullanılarak Acacetin molekülünün elektron potansiyel yüzeyleri molekülün şekil, boyut ve elektrostatik potansiyel değerleri ile molekülün izoelektron yoğunluk yüzeyinin üç boyutlu bir potansiyel haritası çizildi [55-56]. Acacetin molekülünün MESP haritası Şekil 5.6'da görüntülendi. Acacetin molekülünün renkli haritasında; kırmızı bölgelerde elektron fazlalığı negatif yüklüdür. Diğer bölgelerde ise elektron eksikliği vardır ve pozitif yüklüdür. Elektron alan bölgeler kırmızıya doğru kayar. Acacetin molekülünün MESP 'i açıkça benzen halkalarının elektronca zengin olduğunu göstermektedir.



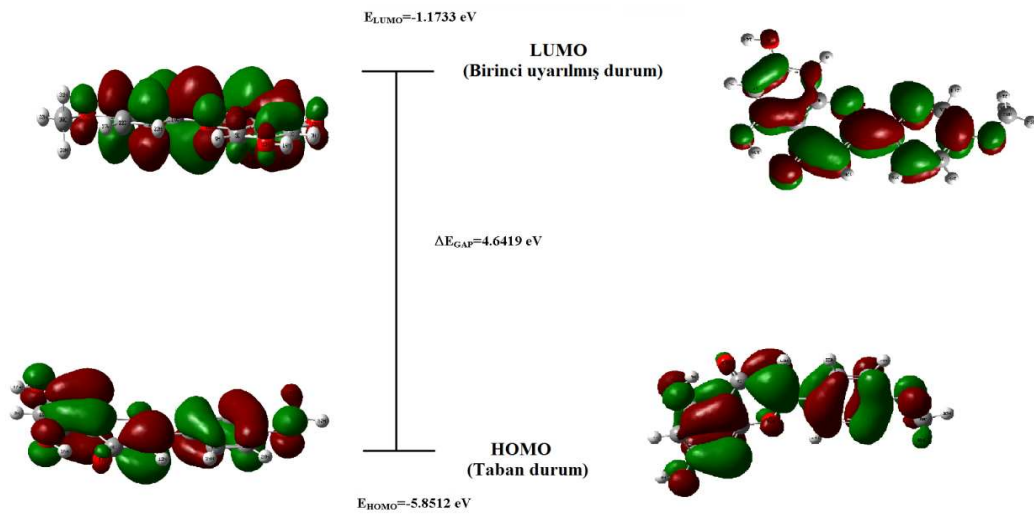
Şekil 4.7. Acacetin molekülünün MESP haritası

5.6. HOMO-LUMO ANALİZİ

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

Molekülün en dıştaki elektron içeren orbital HOMO elektronları verme eğilimindedir. Diğer taraftan en içteki elektronu olmayan orbital LUMO elektron alma eğilimindedir [57].

HOMO-LUMO arasındaki etkileşimlerden dolayı moleküler orbital teoriye göre geçiş durumlarında $\pi-\pi^*$ geçişleri gözlenir [58]. HOMO enerjisi iyonizasyon potansiyeli ile ilgili iken LUMO enerjisi elektron aktifleşmesi ile ilgilidir. HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı enerji bant boşluğu olarak isimlendirilir. Yapıların kararlılığı için önemli bir parametredir. Ek olarak HOMO ve LUMO'nun üç boyutlu grafiği Şekil 5.8'da gösterilmiştir. Acacetin molekülünün HOMO ve LUMO enerji değerleri B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplamalarına göre molekülün enerji bant boşluğu 4.6419 eV civarındadır [61]. En yüksek dolu moleküler orbitaller genellikle tüm gruplar üzerine yerleşmiştir. Diğer taraftan en düşük boş moleküler orbitaller ise metal grubu hariç diğer gruplar üzerine yerleşmiştir.



Şekil 4.8. HOMO ve LUMO'nun üç boyutlu grafiği

6. GENEL SONUÇLAR

Acacetin molekülünün geometrik yapısı ve titreşim modları detaylı bir şekilde teorik ve deneysel olarak incelendi. Çalışmamızda Acacetin molekülü Spartan14 programı kullanılarak olası tüm konformasyonları ortaya çıkarıldı. Bu elde edilen konformasyonlar Gaussian 03 paket programı/B3LYP/6-31G(d,p) hesaplama metodu ile optimize edildi. Optimizasyon sonucunda en kararlı konformasyon belirlenerek en kararlı konformasyonun titreşim frekansları ve geometrik parametreleri Gaussian 03 paket programı kullanılarak hesaplandı. Hesaplamalar B3LYPcc-pVDZ, cc-pVTZ temel baz setleri kullanılarak hesaplandı. Acacetin molekülünün deneysel FT-IR ve FT-Ra spektrumları, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında bulunan IFS/66S spektrofotometresi ile kaydedildi. Teorik olarak elde edilen titreşim frekansları ve geometrik parametreler deneysel veriler ile karşılaştırıldı. Acacetin molekülünün kendine ait X-ışını verileri literatürde bulunmamaktadır. Ancak Acacetin molekülünün iskelet yapısına çok benzeyen Flavon molekülünün X-ışını verilerini kullanarak bu karşılaştırmalar yapılmıştır. Bağ uzunluklarına ait 16 tane C-C bağ gerilmesinin 13 tanesi uyum içinde iken 3 tanesi deneysel değerlerden biraz uzaklaştığı tespit edilmiştir. C₂₄-C₂₆ bağ uzunluklarına Flavon molekülünde hidrojen bağlı iken Acacetin molekülünde C₂₆ atomuna O-CH₃ grubu bağlıdır. Ortaya çıkan farklılığın bu grubun etkisi olduğunu düşünmekteyiz. O-H grubunun etkisi ile diğer iki bağ uzunluğundaki değişme; Flavon molekülünde C₁-C₂ ve C₅-C₆ bağ uzunluklarını oluşturan C atomlarına H (hidrojen) bağlı iken Acacetin molekülünde C₂ ve C₆ atomlarında O-H grubu bağlı olduğu için bu sapmanın buradan kaynaklandığını düşünmekteyiz. Orta iskelet yapıda bulunan O-H bağ uzunlukları Flavon molekülündeki bağ uzunluklarıyla çok uyumlu sonuçlar vermiştir. Acacetin molekülü için, teorik olarak elde edilen verilerin deneysel veriler ile oldukça uyumlu olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Madeira, P.J.; Borges, C.M. and Florêncio, M.H., *Electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometric and semi-empirical calculations study of five isoflavone aglycones*. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 24, 23, 3432-3440. (2010).
2. Touil Y. S.; Fellous A.; Scherman D. and Chabot G. G., *Flavonoid-induced morphological modifications of endothelial cells through microtubule stabilization*, Nutrition and Cancer, 61(3) 310 – 321 (2009).
3. Pan MH; Lai CS; Hsu PC; Wang YJ., *Acacetin induces apoptosis in human gastric carcinoma cells accompanied by activation of caspase cascades and production of reactive oxygen species*. J Agric Food Chem, 53: 620-630 (2005)
4. Shang-Tao Chien, Su-Shun Lin, Cheng-Kun Wang, Yuan-Bin Lee, Kun-Shiang Chen, Yao Fong, Yuan-Wei Shih, *Acacetin inhibits the invasion and migration of human non-small cell lung cancer A549 cells by suppressing the p38a MAPK signaling pathway*, Mol Cell Biochem, 350 135–148 (2011).
5. Kim HG, Ju MS, Ha SK, Lee H, Lee H, Kim SY, Oh MS. , *Acacetin protects dopaminergic cells against 1-methyl-4-phenyl-1,2,3,6-tetrahydropyridine-induced neuroinflammation in vitro and in vivo*. Biol Pharm Bull. 35(8) 1287-94 (2012).
6. Kun-Hung Shen; Shun-Hsing Hung; Li-Te Yin; Chun-Shui Huang; Chang-Hung Chao; Chein-Liang Liu; Yuan-Wei Shih, *Acacetin, a flavonoid, inhibits the invasion and migration of human prostate cancer DU145 cells via inactivation of the p38 MAPK signaling pathway* Mol Cell Biochem 333, 279–291, (2010).
7. Woodward, L. A., *Introduction to the theory and molecular vibration spectroscopy*, Longman, Oxford, 21-77 (1972).
8. Chang, R., *Basic Principles of Spectroscopy*, Mc Graw-Hill, New York, 1-100 (1971).
9. Whiffen, D. H., *Spectroscopy 2nd ed.* , Longman, London, 50-60 (1971).
10. Kurt, M., *Bazı metal(II) benzimidazol bileşiklerinin yapılarının kırmızı altı spektroskopisi yöntemiyle araştırılması ve 1,2-bis(4-pyridyl) ethan molekülünün*

titreşim spektrumunun teorik olarak incelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 30-86 (2003).

11. Güllüoğlu, M. T., *Bazı metal (II) bileşiklerin yapılarının titreşimsel spektroskopi ile araştırılması*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 50-126 (2000).
12. Banwell, C. N., *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, 3.ed. , Mc.Graw Hill, London, 60-81 (1983).
13. Atkins, P. W., *Quanta* Oxford University Clarendon press, Oxford, 25-70 (1985).
14. Bransden, B. H.; Joachim, C. J., *Physics of Atom and Molecules*, Longman, London, 5-82 (1983).
15. Cotton, F.A., *Chemical Applications of Group Theory*, 2nd ed. Wiley, London, 27-64 (1971).
16. Wilson, E. B.; Decius, J. C. and Cross, P. C., *Molecular Vibrations the Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, Mc Graw Hill, NewYork, 2-92 (1955).
17. Rao, C., *Chemical Application of Infrared Spectroscopy*, Academic Press Inc., NewYork, 50-85 (1963).
18. Gans, P., *Vibrating Molecules*, Chapman and Hall, London, 18-59 (1971).
19. Çelik, İ.; Akkurt, M.; İde, S.; Tutar, A.; Çakmak, O., *C₇H₈Br₄ molekülünün konformasyon analizi ve kuantum mekanik yöntemlerle optimizasyonu, elde edilen elektronik ve yapısal parametrelerin x-ışınları yapı analiz sonuçları ile karşılaştırılması*, Gazi University Journal of Science, 16(1): 27-35 (2003).
20. Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley and Sons Inc., NewYork, 5-67 (1999).
21. Pulay, P., *Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules* Molecular Physic, 17(2): 197-204 (1969).
22. Pople, J. A.; Krishan, R.; Schlegel, H. B.; Binkley, J. S., *Derivative Studies In Hartree-Fock and Møller-Plesset Theories*, International Journal of Quantum Chemistry Symposium, 13: 225 (1979)

23. Pulay, P., *Analytical derivative methods in Quantum chemistry, Ab initio methods in Quantum chemistry*, by K. P. Lawley 11nd ed., John Wiley & Sons Ltd, 118-143 (1987).
24. Atkins, P. W.; Freidman, R. S., *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, New York, 240-254 (1997).
25. Gill, P. M. W., *DFT, HF and selfconsistent field*, *Encyclopedia of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, New York, 80-105 (1996).
26. Koch, W.; Holthausen, M. C., *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Amsterdam, 40-90 (2000).
27. Parr, R.G.; Yang, W., *Density Functional Theory*, Oxford University Press, England, 60-101 (1989).
28. Hohenberg, P.; Kohn, W., *Inhomogeneous Electron Gas*, *Physical Review*, 136 (3B): 864-871 (1964).
29. Kohn, W.; Sham, L. J., *Self Consistent Equations Including Exchange and Correlation Affects*, *Physical Review*, 140 (4A): 1113 -1138 (1965).
30. Becke, A. D., *Density Functional Exchange Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior*, *Physical Review A*, 38(6): 3098-3100 (1988).
31. Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M., *Accurate Spin Dependent Electron Liquid Correlation Energies For Local Spin Density Calculations: A Critical Analysis*, *Canadian Journal of Physics*, 58(8): 1200-1211 (1980).
32. Claramunt, R. M.; Maria, M. D. S.; Infantes, L.; Cano, F. H.; Elguero, J., *The annular tautomerism of 4(5)-phenylimidazole*. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, 2, 564-568 (2002).
33. Miehlich, B.; Savin A.; Stoll, H.; Preuss. H., *Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr*, *Chemical Physics Letter*, 157(3): 200-206 (1989).
34. Becke, A. D., *Density Functional Thermochemistry Ii, The Role Of Exact Exchange*, *Journal of Chemical Physics*, 98(7): 5648-5652 (1993).
35. Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. V.; Pople, J., *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley-Interscience, New York, 55-80 (1986).

36. Pulay, P.; Fogarasi, G.; Pang, F.; Bogs, J. E., *Systematic Ab Initio Gradient Calculation Of Molecular Geometries, Force Constants and Dipole Moment Derivatives*, Journal of the American Chemical Society, 101(10): 2550-2560 (1979).
37. Pulay, P.; Meyer, W., *Comparasion Of The Ab Initio Force Constant Of Ethane, Ethylene and Acetylene*, Molecular Physics, 27(2): 473-490 (1974).
38. Botschvina, P.; Bleicher, W., *Quantum Chemical Calculations Of Formyl Radicals*, Molecular Physics, 30(4): 1029-1036 (1975).
39. Blom, C. E.; Altona, C., *Geometry Of The Substituted Cyclohexane Ring : X-Ray Structure Determinations and Empirical Valence-Force Calculations*, Molecular Physics, 31(5): 1377-1391 (1976).
40. Pulay, P.; Fogarasi, G.; Pongor, G.; Boggs, J. E.; Vargha, A., *Combinational And Theoretical Ab Initio and Experimental Information To Obtain Reliable Harmonic Force Constants Scaled Quantum Mechanical (Sqm) Force Fields For Glyoxal, Acrolein, Butadiene, Formaldehyde and Ethylene*, Journal of the American Chemical Society, 105(24): 7037-7047 (1983).
41. Rauhut, G.; Pulay, P., *Trasferable Scaling Factors For Density Functional Derived Vibrational Force Fields*, Journal of Physical Chemistry, 99(10): 3094 (1995).
42. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A.; Peralta, Jr., J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).

43. Ditchfield, R. *Molecular Orbital Theory of Magnetic Shielding and Magnetic Susceptibility*, Journal of Physical Chemistry, 56, 5688, (1972).
44. Erdogdu, Y.; Unsalan O.; Güllüoğlu, M. T. *FT-Raman, FT-IR spectral and DFT studies on 6, 8-Dichloroflavone and 6, 8-Dibromoflavone*. Journal of Raman Spectroscopy, 41, 820-828, (2010).
45. Erdogdu, Y.; Ünsalan, O.; Sajan D.; Güllüoğlu, M. T. *Structural Conformations and Vibrational Spectral Study of Chloroflavone with Density Functional Theoretical Simulations*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 76, 130–136, (2010).
46. Michalska, D., Raint Program, Wroclaw University of Technology, (2003).
47. Michalska, D.; Wysokinski, R., *The Prediction of Raman Spectra Of Platinum(Iv) Anticancer Drugs by Density Functional Theory*. Chemical Physics Letters, 403, 211-217, (2005).
48. Erdoğan Y. ; Ünsalan O. and Güllüoğlu M. T., *Vibrational Analysis of Flavone*. Turk J. Phys., 33, 249-259, (2009).
49. Schlegel H. G. ; J. Comput. Chem., 3, 214-218, (1982).
50. Waller M. P., Hibbs D. E., Overgaard J., Hanrahan J. R. and Hambley T. W., *Acta Crystallographica Section E*, 59, 767, (2003).
51. Teslova T.; Corredor C.; Livingstone R.; Spataru T.; Birke R. L.; Lombardi J.R; Canameres M. V. and Leona M, *Raman and surface-enhanced Raman spectra of flavone and several hydroxy derivatives*, J.Raman Spect., 38, 802, (2007).
52. Balachandran V.; Mahalakshmi G.; Lakshmi A.; Janaki A.; *DFT, FT-Raman, FT-IR, HOMO–LUMO and NBO studies of 4-Methylmorpholine*, 1101-1110, (2012)
53. Dollish F.R.; Fateley W.G.; Bentley F.F.; *Characteristic Raman Frequencies on Organic Compounds*, John Wiley, New York, (1997).

54. Silverstein R.M.; Clayton Bassler G.; Morrill T.C., *Spectroscopic Identification of Organic Compounds*, John Wiley, New York, (1991).
55. Fleming, I., *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, John Wiley and Sons, New York, (1976).
56. Yesilkaynak, T.; Binzet, G.; Mehmet Emen, F.; Florke, U.; Kulcu, N.; Arslan, H., *European Journal of Chemistry*, 1, 1.(2010)
57. Gece, G., *The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies*. *Corrosion Science*., 50, 2981-2992. (2008)
58. Fukui, K., *Theory of Orientation and Stereo Selection*. Springer-Verlag, Berlin, (1975).
59. Lewis, D.F.V.; Ioannides, C.; Parke, D.V., *Interaction of A Series of Nitriles With The Alcohol-Inducible Isoform Of P450 - Computer-Analysis of Structure-Activity-Relationships*, *Xenobiotica*, 24,401-408 (1994).
60. Atkins, P. W.; Freidman, R. S., *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University press, Oxford, 25-80 (1997).
61. <http://www.kimyasanal.com/konugoster.php?yazi=4mjzp0qkui>
62. Yıldız, A.; Genç, Ö.; ve Bektaş, S., *Enstrümental Analiz*. Hacettepe Üniversitesi yayınları. (1997)
63. Atkins, P. W.; Freidman, R. S., *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University press, Oxford, 25-80 (1997).
64. Szabo, A.; Ostlund, N. S., *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, New York, 10-45 (1996).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : GÖZDAŞ, Ökkeş
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 25/09/1985 KAHRAMANMARAŞ
Medeni hali : Evli
Telefon : 0 (544) 553 18 93
e-posta : o.gozdas@gmail.com

Eğitim

DereceEğitim BirimiTarih

Yüksek lisans	Ahi Evran Üniversitesi/Fizik Bölümü	2009-
Lisans	Gazi Üniversitesi Kırşehir FEF/ Fizik Bölümü	2004-2008
Lise	Fatih Lisesi	1999-2002

İş Deneyimi

YılYer Görev

2010-...	Şişli İlçe Emniyet Müdürlüğü	Polis Memuru
----------	------------------------------	--------------