

**T.C.**  
**PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**FİZİK ANABİLİM DALI**

**İLETKEN POLİMER OLUŞTURABİLECEK ELEKTROAKTİF**  
**MONOMERLERİN MOLEKÜL YAPILARININ VE SPEKTROSKOPİK**  
**ÖZELLİKLERİNİN KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMA**  
**YÖNTEMLERİYLE İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Ebru TANBOĞA KORKMAZ**

**DENİZLİ, MART – 2015**

**T.C.  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI**



**İLETKEN POLİMER OLUŞTURABİLECEK ELEKTROAKTİF  
MONOMERLERİN MOLEKÜL YAPILARININ VE SPEKTROSKOPİK  
ÖZELLİKLERİNİN KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMA  
YÖNTEMLERİYLE İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Ebru TANBOĞA KORKMAZ**

**DENİZLİ, MART - 2015**

## KABUL VE ONAY SAYFASI

Ebru TANBOĞA KORKMAZ tarafından hazırlanan “İletken Polimer Oluşturabilecek Elektroaktif Monomerlerin Molekül Yapılarının Ve Spektroskopik Özelliklerinin Kuantum Kimyasal Hesaplama Yöntemleriyle İncelenmesi” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 20.03.2015 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.


Jüri Üyeleri

İmza

Danışman  
Doç.Dr. Sevgi ÖZDEMİR KART



Üye  
Doç. Dr. Metin AK  
Pamukkale Üniversitesi



Üye  
Doç. Dr. Hasan Hüseyin KART  
Pamukkale Üniversitesi



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
01.06.2015... tarih ve ...12.120... sayılı kararıyla onaylanmıştır.




Prof. Dr. Orhan KARABULUT

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**Bu tez çalışması BAP (Bilimsel Araştırma Programı) tarafından 2013 FBE009 nolu proje ile desteklenmiştir.**

**Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.**

**EBRU TANBOĞA KORKMAZ**



**ÖZET**  
**İLETKEN POLİMER OLUŞTURABİLECEK ELEKTROAKTİF**  
**MONOMERLERİN MOLEKÜL YAPILARININ VE SPEKTROSKOPİK**  
**ÖZELLİKLERİNİN KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMA**  
**YÖNTEMLERİYLE İNCELENMESİ**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**EBRU TANBOĞA KORKMAZ**  
**PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**FİZİK ANABİLİM DALI**

**(TEZ DANIŞMANI: Doç. Dr. SEVGİ ÖZDEMİR KART)**  
**DENİZLİ, MART 2015**

Morfolojik detayların kimyasal ve fiziksel özellikler üzerine etkilerinin doğru anlaşılması için iletken polimerlerin yapı-özellik ilişkilerinin detaylı çalışılması önemlidir. Bu anlayış gerçekçi teorik modellerin oluşturulması için gereklidir. Tiyenil pirollar için özel durumlar tanımlanmıştır. Bu tez çalışmasında, bazı iletken polimerlerin moleküler yapısal özellikleri ve FT-IR ve NMR spektrumlarını belirlemek için 6-31G(d) baz seti kullanılarak Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT)'ye dayalı *ab-initio* hesaplamaları gerçekleştirildi. Ayrıca, titreşim mod belirlemeleri potansiyel enerji dağılımı (PED) bazında yapıldı. Dahası, gözlemlenen ve hesaplanan frekans değerleri arasındaki korelasyon uyum içinde olduğu gibi NMR verilerindeki korelasyon da uyumludur. Deneysel ve teorik hesaplamaların karşılaştırılması, molekül yapı ilişkisi ve özelliklerini doğru belirlemek ve anlamak için önemlidir.

**ANAHTAR KELİMELEER:** İletken polimer, Hartree-Fock, Yoğunluk Fonksiyonel Teori, FT-IR, NMR.

## ABSTRACT

### INVESTIGATION OF MOLECULAR STRUCTURES AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF ELECTROACTIVE MONOMERS FOR CONDUCTING POLYMERS BY USING QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS

MSC THESIS

EBRU TANBOĞA KORKMAZ

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

PHYSICS

(SUPERVISOR: Assoc.Prof. Dr. SEVGİ ÖZDEMİR KART)

DENİZLİ, MARCH 2015

Detailed studies of the structure–property relationships for conductive polymers are important for the proper understanding of the impact of morphological details on chemical and physical properties. This understanding is necessary for the development of realistic theoretical models. The particular cases of thienyl pyrroles are described. In this thesis *ab-initio* methods based on Hartree–Fock (HF) and Density Functional Theory (DFT) calculations with the basis set of 6-31G(d) are performed to determine the molecular structural properties and to calculate FT-IR and NMR spectrums some conducting polymer. Moreover, assignments of the vibrational modes are made on the basis of potential energy distribution (PED). Furthermore, the correlations between the observed and calculated frequencies are found to be in good agreement with each other as well as the correlation of the NMR data. A comparison of the experimental and theoretical calculations can be very useful in making correct assignment and understanding the properties and molecular structure relations.

**KEYWORDS:** Conducting polymer, Hartree-Fock, Density Functional Theory, FT-IR, NMR.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ.....	vi
SEMBO LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ.....	ix
1. GİRİŞ.....	9
2. TEORİK BİLGİLER.....	13
2.1 Elektromanyetik Dalga.....	13
2.2 Elektromanyetik Spektrum ve Bölgeleri.....	13
2.2.1 Radyo Frekans Bölgesi.....	15
2.2.2 Mikrodalga Bölgesi.....	15
2.2.3 Kızılötesi (IR) Bölgesi.....	15
2.2.4 X-Işınları.....	16
2.2.5 $\gamma$ -Işınları.....	17
2.2.6 Görünür Bölge ve Morötesi (UV) Bölgesi.....	17
2.3 Spektroskopi.....	17
2.4 Spektroskopik Yöntemler.....	18
2.4.1 Moleküler Titreşim Spektroskopisi.....	18
2.4.1.1 Molekül Titreşim Türleri.....	20
2.4.1.2 Gerilme Titreşimleri.....	20
2.4.1.3 Açık Bükülme Titreşimleri.....	21
2.4.1.4 Düzlem dışı açı bükülmesi.....	22
2.4.1.5 Burulma.....	22
2.4.2 Kızılötesi Spektroskopisi.....	23
2.4.3 Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi.....	25
2.4.4 Elektron Spin Rezonans (ESR).....	29
2.4.5 X-Işınları Spektroskopisi.....	29
2.4.6 Morötesi ve Görünür Bölge Spektroskopisi.....	30
2.4.7 Mössbauer Spektroskopisi.....	30
3. HESAPLAMA YÖNTEMLERİ.....	31
3.1 Moleküler Mekanik Metotlar.....	31
3.2 Elektronik Yapı Metotları.....	32
3.2.1 Yarı Deneysel Metotlar.....	33
3.2.2 <i>Ab-initio</i> Metotları.....	33
3.3 Çok Cisim Problemi.....	35
3.3.1 Slater Determinantı.....	37
3.3.2 Hartree-Fock Eşitliği.....	39
3.3.3 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi.....	41
3.4 Temel Setler.....	46
4. HESAPLAMA DETAYLARI.....	48
4.1 Çalışmada Ele Alınan Moleküller.....	48
4.2 Çalışmada İzlenen Hesaplama Yöntemleri.....	49
5. BULGULAR.....	53
5.1 HKCN MOLEKÜLÜ.....	53
5.1.1 HKCN Molekülünün Yapısal Özellikleri.....	53
5.1.2 Titreşim Spektroskopi Analizi.....	59
5.1.3 NMR Spektroskopi Analizi.....	70



5.2 RMF MOLEKÜLÜ.....	74
5.2.1 RMF Molekülünün Yapısal Özellikleri.....	74
5.2.2 Titreşim Spektroskopi Tayini.....	78
5.2.3 NMR Spektroskopi Analizi.....	87
5.3 RF MOLEKÜLÜ.....	91
5.3.1 RF Molekülünün Yapısal Özellikleri.....	91
5.3.2 Titreşim Spektroskopi Tayini.....	96
5.3.3 NMR Spektroskopi Analizi.....	106
5.4 SONUÇLAR.....	110
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>111</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>117</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1: Elektromanyetik Dalga.....	13
Şekil 2.2: Elektromanyetik spektrum.....	14
Şekil 2.3: İki atomlu molekül için elektronik, dönme ve titreşim geçişleri .....	19
Şekil 2.4: Molekül titreşim türleri.....	22
Şekil 2.5: Manyetik alanda nükleer Zeeman seviyelerinin yarılması.....	27
Şekil 3.1: DFT teorisinin genel akış şeması.....	46
Şekil 4.1: SNS bazlı iletken monomerlerin sentez şeması: a) HKCN, b) RMF ve c) RF molekülleri.....	48
Şekil 4.2: a) HKCN molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile optimize edilmiş molekül yapısı. b) aşıkında 24 atom numarası ile belirlenmiş N atomunun yerine C atomunun yerleştirilmesi ile oluşturulmuş molekülün optimize edilmiş molekül yapısı.....	51
Şekil 4.3: RMF molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile optimize edilmiş molekül yapısı.....	52
Şekil 4.4: RF molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile optimize edilmiş molekül yapısı.....	52
Şekil 5.1: a) HKCN molekülü için a) deneysel IR, b)DFT/B3LYP/6-31G(d) ve c) HF/6- 31G(d) teorik FT-IR spektrumları.....	60
Şekil 5.2: HKCN molekülü için teorik a) DFT/B3LYP/6-31G(d) ve b) HF/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış dalga sayılarının deneysel değerleri ile korelasyon ilişkisi.....	69
Şekil 5.3: HKCN molekülü için deneysel a) <sup>1</sup> H-NMR ve b) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	71
Şekil 5.4: HKCN molekülü için deneysel ve teorik kimyasal kayma arasındaki korelasyon grafikleri: <sup>1</sup> H NMR için a) DFT/B3LYP, b) HF ve <sup>13</sup> C-NMR için c) DFT/B3LYP, d) HF metodları kullanıldı....	73
Şekil 5.5: a) RMF molekülü için a) deneysel IR, b) DFT/B3LYP/6-31G(d) ve c) HF/6- 31G(d) teorik FT-IR spektrumları.....	80
Şekil 5.6: RMF molekülü için teorik a) DFT/B3LYP/6-31G(d) ve b) HF/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış dalga sayılarının deneysel değerleri ile korelasyon ilişkisi. ....	86
Şekil 5.7: RMF molekülü için deneysel a) <sup>1</sup> H-NMR ve b) <sup>13</sup> C-NMR spektrumları.....	88
Şekil 5.8: RMF molekülü için deneysel ve teorik kimyasal kayma arasındaki korelasyon grafikleri: <sup>1</sup> H-NMR için a) DFT/B3LYP, b) HF ve <sup>13</sup> C-NMR için c) DFT/B3LYP, d) HF metodları kullanıldı.....	90
Şekil 5.9: RF molekülü için a) deneysel IR , b) DFT/B3LYP/6-31G(d) ve c) HF/6-31G(d) metoduyla teorik FT-IR spektrumları.....	98
Şekil 5.10: RF molekülünün deneysel ile a) DFT/B3LYP/6-31G(d) ve b) HF/6-31G(d) ile hesaplanmış IR korelasyon ilişkisi.....	103
Şekil 5.11: RF molekülü için deneysel a) <sup>1</sup> H-NMR ve b) <sup>13</sup> C-NMR spektrumları.....	107
Şekil 5.12: Deneysel ve teorik kimyasal kayma arasındaki korelasyon grafikleri: <sup>1</sup> H-NMR için a) DFT/B3LYP, b) HF ve <sup>13</sup> C-NMR için c) DFT/B3LYP, d) HF metodları kullanıldı.....	109

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

Tablo 2.1: Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	14
Tablo 2.2: Kızılötesi spektral bölgeleri.....	16
Tablo 2.3: Bazı fonksiyonel grupların dalga boyuna bağlı titreşim enerjileri.....	25
Tablo 2.4: Proton ve nötron sayılarına göre atom çekirdekleri.....	29
Tablo 3.1: Hesaplama metodlarının karşılaştırılması.....	34
Tablo 3.2: Enerji türevlerinden hesaplanabilen fiziksel büyüklükler.....	35
Tablo 5.1: 6-31G (d) baz seti kullanılarak, DFT/B3LYP ve HF düzeylerinde belirlenen HKCN molekülünün bağ uzunluğu ( $A^0$ ).....	54
Tablo 5.2: 6-31G(d) baz seti kullanılarak DFT/B3LYP ve HF düzeylerinde belirlenen HKCN molekülünün bağ açıları ( $^0$ ).....	55
Tablo 5.3: 6-31G (d) baz seti kullanılarak, DFT/B3LYP ve HF düzeylerinde belirlenen HKCN molekülünün dihedral açıları ( $^0$ ).....	57
Tablo 5.4: HKCN molekülüne ait deneysel ve 6-31G(d) baz setini kullanarak DFT/B3LYP ve HF metoduyla hesaplanmış teorik FT-IR ( $cm^{-1}$ ), IR şiddetleri (km/mol) ve DFT/B3LYP ile elde edilen titreşim dalga sayılarının PED ile işaretlemeleri.....	63
Tablo 5.5: HKCN molekülü için deneysel ve DFT/B3LYP ve HF metodlarıyla hesaplanan $^1H$ ve $^{13}C$ -NMR'ın TMS'ye göre kimyasal kayma değerleri (ppm).....	72
Tablo 5.6: 6-31G (d) baz seti kullanılarak DFT/B3LYP ve HF düzeylerinde belirlenen RMF molekülünün bağ uzunluğu ( $A^0$ ).....	74
Tablo 5.7: 6-31G (d) baz seti kullanılarak DFT/B3LYP ve HF düzeylerinde belirlenen RMF molekülünün bağ açıları ( $^0$ ).....	75
Tablo 5.8: 6-31G d) baz seti kullanılarak DFT/B3LYP ve HF düzeylerinde belirlenen RMF molekülünün dihedral açıları ( $^0$ ).....	77
Tablo 5.9: RMF molekülüne ait deneysel ve 6-31G(d) baz setini kullanarak DFT/B3LYP ve HF metoduyla hesaplanmış teorik FT-IR ( $cm^{-1}$ ), IR şiddetleri (km/mol) ve DFT/B3LYP ile elde edilen titreşim dalga sayılarının PED ile işaretlemeleri.....	81
Tablo 5.10: RMF molekülü için deneysel ve DFT/B3LYP ve HF metodlarıyla hesaplanan $^1H$ ve $^{13}C$ -NMR'ın TMS'ye göre kimyasal kayma değerleri (ppm).....	89
Tablo 5.11: 6-31G (d) baz seti kullanılarak DFT/B3LYP ve HF düzeylerinde belirlenen RF molekülünün bağ uzunluğu ( $A^0$ ).....	91
Tablo 5.12: 6-31G(d) baz seti kullanılarak DFT/B3LYP ve HF düzeylerinde belirlenen RF molekülünün bağ açıları ( $^0$ ).....	92
Tablo 5.13: 6-31G(d) baz seti kullanılarak DFT/B3LYP ve HF düzeylerinde belirlenen RF molekülünün dihedral açıları ( $^0$ ).....	94
Tablo 5.14: RF molekülüne ait deneysel ve 6-31G(d) baz setini kullanarak DFT/B3LYP ve HF metoduyla hesaplanmış teorik FT-IR ( $cm^{-1}$ ), IR şiddetleri (km/mol) ve DFT/B3LYP ile elde edilen titreşim dalga sayılarının PED ile işaretlemeleri.....	99
Tablo 5.15: RF molekülü için deneysel ve DFT/B3LYP ve HF metodlarıyla hesaplanan $^1H$ ve $^{13}C$ -NMR'ın TMS'ye göre kimyasal kayma değerleri (ppm).....	108

## SEMBOL LİSTESİ

$\nu$	:	Gerilme
$\delta$	:	Düzlem içi sallanma
$\gamma$	:	Düzlem dışı sallanma
$\tau$	:	Burulma
$\rho$	:	Sallanma
$w$	:	Dalgalanma
$t$	:	Kıvrılma
$\rho$	:	Elektron yoğunluğu
$\hat{H}$	:	Hamiltonyen işlemcisi
$\Psi$	:	Dalga fonksiyonu
$E$	:	Molekülün toplam enerjisi
$E^X$	:	Değiş-tokuş enerjisi
$E_{B3LYP}$	:	B3LYP enerjisi
$\lambda$	:	Dalga boyu
$\nu$	:	Frekans
$\bar{\nu}$	:	Dalga sayısı
$X_e$	:	Anharmoniklik sabiti
<b>TMS</b>	:	Tetrametilsilan
$V$	:	Titreşim kuantum sayısı
<b>HF</b>	:	Hartree-Fock (Öz-Uyumlu Alan Teorisi)
<b>DFT</b>	:	Density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyonel Teori)

## ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında her türlü desteğini aldığım, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, değerli danışmanım Doç.Dr. Sevgi ÖZDEMİR KART'a ve yardımlarından dolayı hocam Doç. Dr. H.Hüseyin KART'a teşekkürlerimi sunarım. Maddi, manevi desteklerini esirgemeyen aileme ve değerli eşime teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

## 1. GİRİŞ

Malzemelerin yapı ve özellikleri arasındaki ilişkiyi anlamak, yoğun madde teorisinin temel hedeflerinden birisi olmuştur. Bu amaca ulaşabilmek için kullanılan yöntemlerden birisi olan Moleküler tasarlama, özellikle teknolojik amaçlı kullanıma yönelik özellikli malzemelerin oluşturulmasında önemli bir yere sahiptir. Son yıllarda, teknolojik uygulamalı ve fonksiyonel özelliklerinden dolayı, iletken polimerler birçok bilimsel araştırmanın konusu haline gelmiştir.

İletken polimer kavramı, kendi örgüsü içerisindeki elektronlarla (elektronik) yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayan polimerler için kullanılır. Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için, polimer örgüsünde, elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir. Bu koşulu ana zincirinde (polimerin omurgası), konjuge çift bağlar bulunan polimerler sağlar. Konjugasyonda, karbon atomları arasındaki bağlar birbiri ardı sıra değişen tek ve çift bağlar şeklinde dizilirdirler. Her bir bağ kuvvetli bir kimyasal bağ olan  $\sigma$  bağı içerir. Buna ilave, her çift bağda yaklaşık %30 daha zayıf ve az lokalize olmuş bir  $\pi$  bağı vardır. Bunlara rağmen, konjugasyon yüksek düzeyde iletkenlik için tek başına yeterli değildir. Fakat, konjuge çift bağlı polimerlerin iletkenliği katkılama işlemiyle artırılabilir. Katkılama işlemiyle polimer yapısına iletkenliği sağlayacak olan elektronlar verilerek veya elektronlar alınarak polimer örgüsünde artı yüklü boşluklar oluşturulur. İletken polimerlerde iletkenliğin nasıl sağlandığı çok basit bir yaklaşımla bu boşluklar üzerinden açıklanabilir. Artı yüklü bir boşluğa başka bir yerden atlayan elektron, geldiği yerde de artı yüklü boşluk oluşturacaktır. Bu işlemler ard arda zincir boyunca veya zincirler arasında yinelenerek elektrik iletilir (Saçak 2004).

1977 yılında, Shirakawa ve arkadaşları Ziegler-Natta katalizörü (Nobel 1966 Kimya ödülü) kullanılarak metalik görüntüde ancak yeterince iletken olmayan gümüş renginde poliasetilen filmlerinin klor, brom ve iyot buharlarıyla reaksiyonu sonucu mekanik özelliklerinin iyileştiğini ve ilk hallerinden  $10^9$  kat daha fazla iletken olabildiklerini görmüşlerdir (Chiang ve diğ. 1977). Günümüzde polipirol, polianilin, politiyofen, polifuran, poli(N-vinil karbazol) gibi çok sayıda polimerin iletken olduğu bilinmekle birlikte, bazılarının toz, süspansiyon, film veya levhalar halinde ticari üretimi yapılmaktadır.

Günümüzde iletken polimerler sensör uygulamaları, yapay kaslarda, akıllı camlarda, polimerik veri depolama ve akıllı görüntü cihazlarında kullanımı gibi birçok teknolojiye uygulama alanları bulmaktadır. İletken polimerlerin günümüzde en popüler araştırma konularından birisi de, akıllı camlarda farklı potansiyelerde farklı renkler alabilen elektrokromik malzeme olarak kullanılmasıdır. Elektrokromizm, malzemenin tersinir olarak elektrokimyasal yöntem ile yükseltildiğinde veya indirildiğinde optik özelliklerinde değişim gözlenmesi olarak tanımlanabilir. Elektrokromik malzemelerin geçirgenliklerinin kontrollü ve tersinir bir şekilde değiştirilebilir olması, kromojenik malzemeler içerisinde özel olmasını sağlamıştır. Temel olarak elektrokromik özellik gösteren malzemeler; metaloksit filmler, moleküler boyalar ve organik polimerler olarak sınıflandırılmaktadır. Bunun yanı sıra iletken polimer malzemeler geliştirilerek, elektrokromik gereçlerin yapılmasında kullanılmaya uygun olduğu gözlenmiştir (Beaujuge ve Reynolds 2010; Perepichka ve diğ. 2009).

Genel olarak, iletken polimerler, elektronik cihazlar (Ak ve diğ. 2007; Yağmur ve diğ. 2013), organik fotovoltaiik cihazlar (Apaydın ve diğ. 2013), polimer ışık yayıcı diyotlar (Skabara 2013), lineer olmayan optik cihazlar (Boussouale ve diğ. 2010), gaz sensörleri (Ak ve diğ. 2007), yakıt hücreleri (Memioğlu ve diğ. 2012; Memioğlu ve diğ. 2014) ve organik transistörler (Islam ve diğ. 2014) gibi gelecekteki üretim teknolojilerinde kullanımı için büyük bir potansiyele sahiptirler. Son yıllarda, iletken polimer araştırmaların çoğu, görünür ve yakın-kızılötesi (NIR) spektral bölgesinde optik özellikler üzerinde odaklanmıştır. Bu spektral bölgelerinde hızlı anahtarlama süreleri, yüksek iletkenlik, oldukça iyi istikrar ve yüksek kontrast özelliklerini sergilediklerinden dolayı, Politiyofen türevleri en çok çalışılan polimer malzeme olmuştur (Tarkuc ve diğ. 2008).

İletken polimer yapının seçimi, fiziksel, kimyasal ve optik özelliklerde önemli bir yere sahiptir (Tarkuc ve diğ. 2008; Söyleyici ve diğ. 2013; Icli-Özkut ve diğ. 2013). Bu nedenle, sentezleme çalışmaları bu malzemelerin yapı ve fonksiyonellerini birlikte kontrol üzere odaklanmışlardır. Polimer zincirindeki  $\pi$  yığılımlarının toplanması ve eklemlerin düzlemselleşmesi, malzemenin iyi elektriksel iletkenliği ve kararlılığını sağlamakta, böylece de daha iyi performansta çalışan cihazların üretilmesinde etken olmaktadır. Ayrıca, bu polimerik malzemelerin yapıların düzeni ve düzenin kontrolü elektronik ve fotonik özelliklerinde oldukça

iyileştirme getirmektedir (Roncali 2007). Fakat, bu şartları deneysel ortamda kontrol etmek oldukça zordur. Buna ilave, polimerlerin yapısındaki herhangi bir değişikliğin kimyasal ve fiziksel özelliğini nasıl etkileyeceğini sentez yoluyla önceden kestirmek neredeyse mümkün değildir. Ayrıca, molekülün titreşim modlarının belirlenmesinin yanı sıra gözlenen spektroskopik özellikleri ve moleküler yapısı arasındaki ilişkinin moleküler bazında anlaşılması zordur (Krishnakumar ve Xavier 2005).

*Ab-initio* hesaplama kimyasındaki gelişmeler, bu konudaki problemlere cevap verilmesine yardımcı olmaktadır. Hesaplamalı kuantum kimyası, moleküllerin yapısal özelliklerini ve onların titreşim spektrumunu belirlemek için kullanılan önemli bir araçtır. Son yıllarda, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory, DFT) ve Hartree-Fock (HF) yöntemi bazlı *ab-initio* kuantum hesaplamaları orta ve büyük ölçekli moleküllerin moleküler yapısını ve titreşim spektrumlarını düşük hesaplama maliyetiyle belirlemede yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu hesaplama yöntemleri, elektron korelasyonunu açıklamadaki eksiklikler, harmonik yaklaşımın kullanılması ve sınırlı baz setlerinin tanımlanması nedeniyle genellikle sistematik hatalar vermektedir (Katsyuba ve Vandyukova, 2003). Bu tür sistematik hataların üstesinden gelebilmek için bazı teorik metodlar geliştirilmiştir. Örneğin, hesaplanmış frekans değerleri bazı katsayılar ile çarpılarak, deneysel değerlere uyumluluğu sağlanır. NMR kimyasal kayma değerlerinin doğru hesaplanabilmesi için de geometrik optimizasyonu hassas metodlarla gerçekleştirilir (Casanovas ve diğ. 2001).

Tiyofen ve pirol halkalarının alfa-pozisyonu ile birbirlerine bağlanmasıyla oluşan 2,5-di(2-tiyenil)piroller (SNS), literatürde iletken polimerlerin sentezinde kullanılan monomerlerin önemli bir sınıfını oluşturmaktadırlar. 2,5-di(2-tiyenil) pirolleri, 1,4-di(2-tiyenil)-1,4-bütandion başlangıç bileşiğinin aminlerle reaksiyona girerek Paul-Knorr sentezi yöntemiyle oluşturulur (Tarkuc ve diğ. 2008; Söyleyici ve diğ. 2013). Son yıllarda, 1,4-di(2-tiyenil)-1,4-bütandion bileşiğinin p-aminobenzoil hidrazid ile reaksiyonu sonucunda 2,5-di(2-tiyenil)pirol türevli yeni bir iletken polimerin (HKCN) sentezi gerçekleştirilmiştir (Söyleyici ve diğ. 2013). Amin grubunun yerine hidrazin kullanılması sadece ürünün verimini arttırmakla kalmamış, aynı zamanda polimerin özelliklerini iyileştirdiği gözlemlenmiştir. Ayrıca, HKCN bileşiğinin diğer tiyenil pirol bileşiklerine göre daha üstün özelliklere sahip olduğu bu deneysel çalışma ile gösterilmiştir (Söyleyici ve diğ. 2013).



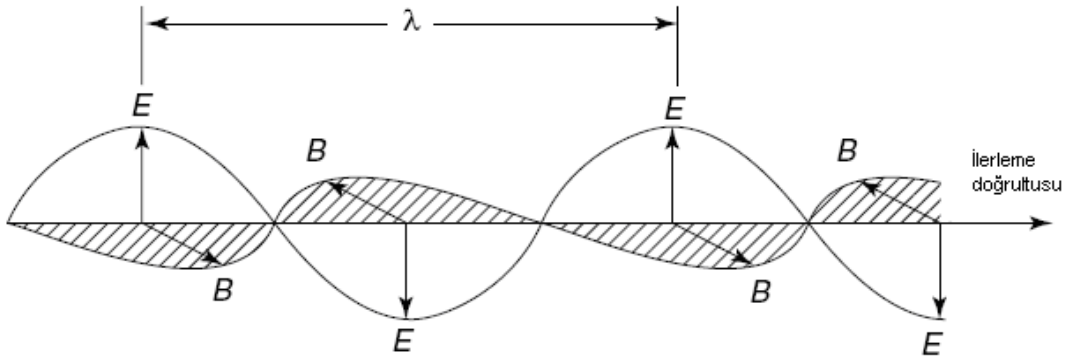
Bu tez çalışmasında, DFT ve HF teorilerine dayalı *ab-initio* hesaplama yöntemi ile Pamukkale Üniversitesi Kimya Bölümünde sentezlenen HKCN (4-amino-N-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)benzamid bileşiğinin (Söyleyici ve diğ. 2013) moleküler yapısı ve teorik karakterizasyonu literatürde ilk defa gerçekleştirildi. Bileşiğin titreşim frekansları hesaplandı. Deneysel verisiyle (Söyleyici ve diğ. 2013) karşılaştırılarak temel titreşim modlarının işaretlemesi gerçekleştirildi. NMR kimyasal kayma verileri hesaplanıp, deney ile uyumluluk denklemleri elde edildi. Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçların deneysel verileri ile karşılaştırılması ve tartışılması, bu bileşiğin doğasını daha iyi bir şekilde anlaşılmasına olanak vermiştir. Sonuç olarak, bu hesaplamalar teknolojik uygulamalara sahip olan yeni polimerlerin tasarımlarına yeni bakış açıları sağlamaktadır. Bu tez çalışmasında, ayrıca diğer SNS türevli iletken monomer olan RMF: (3-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)anilin ve RF: (4-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)anilin) bileşiklerinin yapısal, FT-IR ve NMR spektrum hesaplamaları, HKCN bileşiğinin teorik sonuçlarıyla karşılaştırılmak amacıyla gerçekleştirildi.

Bu tez çalışmasının 2. Bölümü'nde temel bilgiler verilip bazı spektroskopik yöntemler açıklandı. Bölüm 3'de teorik hesaplama yöntemleri olan DFT ve HF teoremleri hakkında detaylı bilgi verildi. Bölüm 4'de bu çalışmada kullanılan malzemelerin moleküler yapısı tanıtıldıktan sonra, takip edilen hesaplama yöntemi anlatıldı. Elde edilen teorik hesaplama verileri Bölüm 5'de verilip, deneysel veriyle karşılaştırıldı ve yorumlar yapıldı. Son olarak, çalışmanın önemi ve elde edilen sonuçlar Bölüm 6'da özetlendi.

## 2. TEORİK BİLGİLER

### 2.1 Elektromanyetik Dalga

Einstein, Planck ve Bohr atom üzerinde yapmış oldukları çalışmaların sonucunda, elektromanyetik dalgayı belli bir enerjiye sahip parçacıkların (quanta) akıntısı olarak tanımlamışlardır (Stuart 2004). Şekil 2.1’de görüldüğü gibi elektromanyetik dalga, elektrik alan çizgileriyle manyetik alan çizgilerine dik ve sinüsoidal bir şekilde ilerleyen ve ortama ihtiyaç duymadan yayılan maddesel dalgalardır.



Şekil 2.1: Elektromanyetik dalga (Banwell ve McCash 1996).

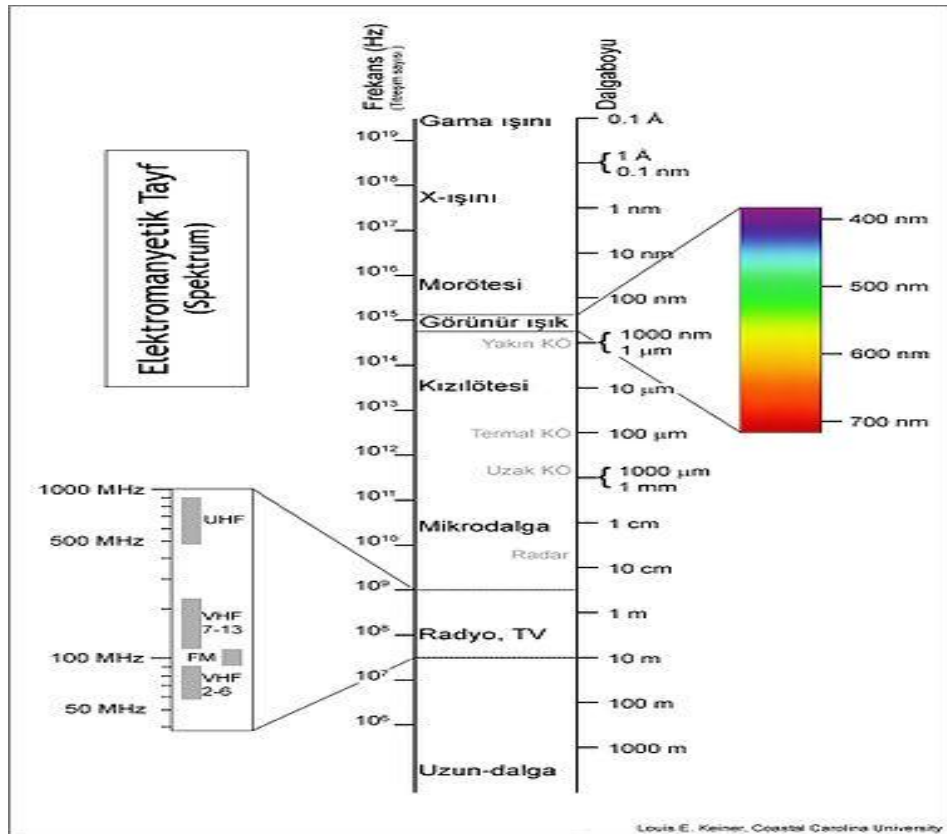
Şekil 2.1’de, E elektrik alan, B manyetik alan,  $\lambda$  ise elektromanyetik dalga boyudur. Elektromanyetik dalgaların veya elektromanyetik ışınımın dalga ve parçacık olarak iki farklı özelliği kabul edilir. Elektromanyetik ışınımın etkileştiği madde atom, iyon veya molekül olabilir. Maddenin üzerine düşen elektromanyetik ışınım soğurma, kırılma ve kırınım yaparak enerji düzeylerinde değişmeye neden olur. Spektroskopik yöntemler ile değişim analizleri yapılarak ilgili malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemek mümkündür.

### 2.2 Elektromanyetik Spektrum ve Bölgeleri

Elektromanyetik dalganın madde ile etkileşmesi sonucu oluşan fiziksel olayları incelemek için kullanılan farklı spektroskopi yöntemleri ve bunlara karşılık gelen dalgaboyları Tablo 2.1’de listelenmiştir. Ayrıca Şekil 2.2’de elektromanyetik spektrum gösterilmiştir.

**Tablo 2.1:** Elektromanyetik spektrum bölgeleri.

BÖLGE	DALGABOYU	SPEKTROSKOPİ TÜRÜ
Radyo dalgaları	10 m-1 m	NMR ve NQR
Mikrodalga	1 cm-100 $\mu$ m	ESR
Kızılötesi	100 $\mu$ - 1 $\mu$ m	Moleküler titreşim spektroskopisi
Görünür ve morötesi	1 $\mu$ m-10 nm	Mor ötesi -Görünür bölge spektroskopisi
X- ışınları	100 nm-100 pm	X- ışınları
$\gamma$ - ışınları	100 pm	Mössbauer spektroskopisi



**Şekil 2.2:** Elektromanyetik spektrum.

### 2.2.1 Radyo Frekans Bölgesi

Radyo dalgaları 1 metreden uzun dalgalardır. TV ve radyo yayın sistemlerinde kullanılır. En uzun dalga boyuna sahip olduklarından en düşük enerjiye ve sıcaklığa da sahiptirler. Enerji değişimi 0,001-10 J/mol mertebesinde ve bu aralık Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) ve Elektron Spin Rezonans (ESR) spektroskopilerinin çalışması için uygundur (Apaydın 1991).

### 2.2.2 Mikrodalga Bölgesi

Dalga boyu bölgesi 1 cm-100  $\mu$  aralığındadır. Kısa dalga boylu bu dalgalar atomik ve moleküler yapının incelenmesine uygun ortam hazırlar. Kalıcı dipol momente sahip moleküllerde dönme geçişleri gözlenebildiği için bu aralık Elektron Spin Rezonans (ESR) ve Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) spektroskopisi çalışması için uygundur. Mikrodalga sistemleri, gıda, metalurji, kimya gibi alanların yanısıra günlük hayatta mikrodalga fırın, kablosuz internet erişimi, cep telefonları, bluetooth kulaklık ve mağaza güvenlik sistemlerinde sıkça kullanılmaktadır (Slichter 1984).

### 2.2.3 Kızılötesi (IR) Bölgesi

Dalga boyu  $10^{-3}$  m ve  $7.8 \times 10^{-7}$  m aralığına sahip ve  $3 \times 10^{11}$  Hz-  $4.10^{14}$  Hz frekans aralığındadır. Madde tarafından soğurulan enerjiyle atomlar yerinden oynadığından madde içinde titreşim ve öteleme hareketleri artar, bu da maddede sıcaklık artışına sebep olur. Isınan cisimler çevreye kızılötesi ışınlar yayar. Ayrıca bu bölgenin dalga boyu görünür bölgeden büyük olduğu için de görünmezdirler. Askeri amaçlı düzenekler ve endüstride bilinmeyen maddelerin tayininde sıkça bu özellikten doğan kullanım alanlarından faydalanılır. Madde ışınla etkileştiğinde atomların titreşmesi ve cihaz tarafından kaydedilerek spektrum oluşur. Ancak bu bölgede spektrumun aktif olması molekülün titreşim esnasında elektrik dipol moment değişimine bağlıdır. Kullanılan bu sistem Kızılötesi Titreşim Spektroskopisi (Infrared Spectroscopy, IR) olarak adlandırılır (Yurdakul 2010). Kızılötesi bölgeyi üç'e ayırabiliriz:

a) Yakın kızılötesi (Yakın IR)

b) Orta kızılötesi (Orta IR)

c) Uzak kızılötesi (Uzak IR)

Bu bölgelerin dalga boyu ve karşılık gelen frekans değerleri Tablo 2.2'de verilmiştir.

**Tablo 2.2:** Kızılötesi spektral bölgeleri

BÖLGE	$\lambda(\mu m)$	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{Hz})$
Yakın IR	0.78-2.5	12800-4000	$3.8 \times 10^{14}$ - $1.2 \times 10^{14}$
Orta IR	2.5-50	4000-200	$1.2 \times 10^{14}$ - $6.0 \times 10^{12}$
Uzak IR	50-100	200-10	$6.0 \times 10^{12}$ - $3.0 \times 10^{11}$

Uzak kızılötesi bölgede ağır atomların titreşimleri ve çoğu kez örgü titreşimleri yer alır. Kristal yapılar için önemlidir. Yakın kızılötesi bölgede, üst tonlar ve kombinasyon bandları bu bölgeye düşer. Tüm moleküllerin temel titreşim bandları orta kırmızı-altı bölgeye düşer. Bu nedenle bu bölgeye sadece kızılötesi denilir. Kızılötesi ışınını soğurabilmesi için bir molekülün titreşim hareketi sonucunda, molekülün dipol momentinde net bir değişme meydana gelmelidir. Sadece bu şartlar altında, ışının değişen elektrik alanı ile molekül etkileşebilir ve moleküldeki titreşim kiplerinin birinin enerjisinde genliğinde bir değişmeye neden olur.

#### 2.2.4 X-Işınları

$3 \times 10^{16}$ Hz -  $3 \times 10^{18}$ Hz frekans ve 10 nm -10 pm dalga boyuna sahip spektrum bölgesidir. Atom veya molekülde iç yörüngelerdeki elektronların seviye atlamasıyla oluşan enerji değişimleri incelenir (Beiser 1987). X-ışınları kristal yapılarının tayin edilmesinde kullanılır. Yüksek enerjiye sahip olduğundan uzun süre maruz kalınması canlı dokularda hasara sebep olur. Ayrıca tıpta teşhis amaçlı ve kanser tedavisi konularında kullanılır.

### 2.2.5 $\gamma$ -Işınları

$3 \times 10^{18}$  Hz-  $3 \times 10^{20}$  Hz frekans ve 100 pm-1 pm dalga boyu olarak en geniş aralıkta çalışan spektrum bölgesidir. Bu bölgedeki elektromanyetik dalgalar radyoaktif özellikteki çekirdeklerin geçirdikleri nükleer tepkimeler sonucu yayılır. Tepkime esnasında çekirdekteki enerji seviye geçişleri bu bölgede incelenir. Zararlı ışınlar olduğu için kurşundan yapılmış soğurucular gibi koruyucu önlemlerin alınması gerekir (Banwell ve McCash 1996).

### 2.2.6 Görünür Bölge ve Morötesi (UV) Bölgesi

$3 \times 10^{14}$ - $3 \times 10^{16}$  Hz frekans aralığında ve 1  $\mu$ m – 10 nm dalga boyu aralığına sahiptir. Değerlik elektronların enerjileri arasındaki fark kadar enerjiye sahip olduğu için bu bölgeye elektronik spektroskopi bölgesi olarak adlandırılır. Sahip olunan bu enerji, dipol moment değişimini ve elektronların hareketini sağlar. Bu olaylar sonucu ise spektrum meydana gelir. Ayrıca bu bölge gözümüzün algılayabildiği özelliklere sahip olduğundan renkleri fark ederiz ve her renk farklı dalga boyuna sahiptir. Bütün renklere karşılık gelen dalgaların üst üste binmesiyle beyaz ışık oluşur (Yurdakul 2010).

## 2.3 Spektroskopi

Madde ile elektromanyetik dalganın etkileşmesini inceleyen bilim dalına Spektroskopi denir (Woodward 1972). Örnek maddede bulunan molekül, atom veya iyonların bir enerji düzeyinden diğerine geçişi esnasında yayılan veya soğurulan elektromanyetik ışımaların değerlendirilmesi olarak da ifade edilebilir. En önemli özellikleri ise dönme, titreşim ve elektronik enerji değişimleridir. Her madde için değişiklik arzeden spektroskopi yöntemi, maddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin tayininde, nicel-nitel çözümler yapmada kullanılır (Skoog ve diğ. 1998). Bu yöntemle, molekülün bağ uzunluğu, bağlararası açı, bağ kuvvetleri, molekül simetrisi ve elektronik dağılımı hakkında bilgi edilir.

## 2.4 Spektroskopik Yöntemler

### 2.4.1 Moleküler Titreşim Spektroskopisi

Madde ile elektromanyetik dalgaların etkileşmesiyle titreşim hareketinde değişme olur. Moleküler titreşim spektroskopisi elektromanyetik dalgayla maddenin etkileşimini inceler (Woodward 1972).

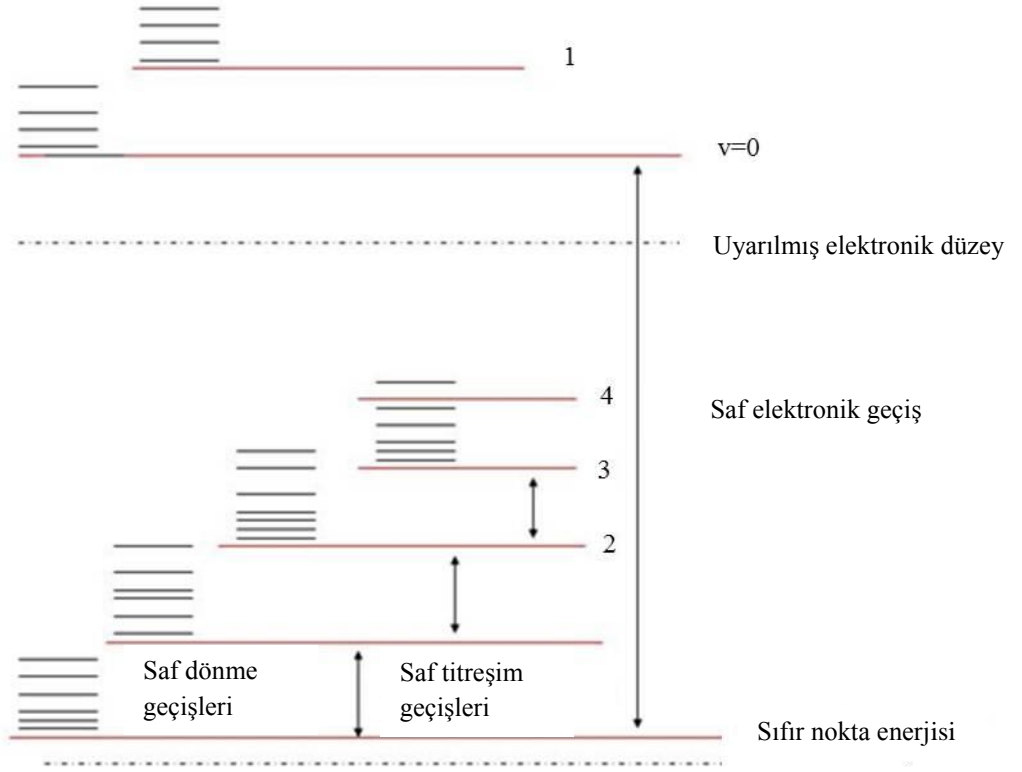
Moleküllerde birden fazla atom ve elektron olduğu için moleküler spektroskopi atomik spektroskopyden çok daha karmaşıktır. Molekül içinde birbirine bağlı atomların titreşim ve dönme hareketlerinin yanı sıra elektronik uyarılmalarda söz konusudur. Bir molekülün sahip olduğu toplam enerji farklı kısımlardan oluşur. Öteleme enerjisi, dönme enerjisi, nükleer dönme enerjisi, elektronik enerji ve titreşim enerjisi toplam enerjiye katkıda bulunur. Ancak nükleer dönme enerjisi diğer enerji katkılarının yanında ihmal edilecek kadar küçüktür. Diğer yandan öteleme enerjisi ortama sabit katkıda bulunduğu için hesaba katılmaz. Diğer enerji türlerinin katkıları, birbirinden farklıdır. Titreşim hareketleri, kızılötesi ve Raman spektroskopisiyle ele alınır. Elde edilen bulgular ise hem fiziksel hem kimyasal özellikler olan molekül içi ve moleküller arası kuvvetler, elektronik dağılım ve bağ kuvvetleridir (Chang 1971).

Madde üzerine uygulanan elektromanyetik dalga soğurulduğunda, molekül ile elektromanyetik dalga arasındaki etkileşmelerden dolayı enerji düzeyleri arasında geçişler meydana gelir:

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

Burada,  $\Delta E$  iki seviye arasındaki enerji farkını temsil ederken,  $E''$  üst titreşim seviye enerjisi,  $E'$  alt enerji seviyesinin enerjisini ifade eder.  $E'' \rightarrow E'$  geçişi ışığın yayınımlı ve  $E' \rightarrow E''$  geçişi ışığın soğurulmasını tanımlar. Moleküler spektrumlar üç çeşit olup, bu spektrum geçişleri Şekil 2.3'de gösterilmiştir:

- a) Dönme Spektrumlar,
- b) Titreşim Spektrumlar,
- c) Elektronik Spektrumlar.



**Şekil 2.3:** İki atomlu molekül için elektronik, dönme ve titreşim geçişleri.

Şekil 2.3’de görülen dönme geçişleri düşük frekanslarda meydana gelir ve birbirlerine çok yakındırlar. Bu dalga aralığı  $1\mu\text{m}$  ile  $1\text{cm}$  arasındadır. Aynı zamanda, uzak kızılötesi spektrum bölgesinde de incelenir. Bu bölgedeki incelemeler ise mikrodalga spektroskopisiyle gerçekleştirilir.

$100\mu\text{m}$  ile  $1\mu\text{m}$  dalga boyu aralığında gerçekleşen titreşim enerji seviyesi arasındaki geçişler kızılötesi ve Raman spektroskopisi ile incelenir. Katı, sıvı, gaz durumunda örnekler incelenebilir. Kızılötesi spektrumlar, moleküllerin bir titreşim veya dönme enerji seviyesinden diğerine geçişiyle sağlanan enerjideki farklı değişimlerden kaynaklanır. Gaz fazında titreşim enerji geçişi sırasında dönme enerjisi de değişebildiği için, titreşim bantları gibi üst üste binmiş dönme ince yapısı da incelenebilir.

Elektronik geçişler ise görünür veya morötesi spektroskopisiyle incelenir. UV bölgesindeki elektromanyetik ışının madde ile etkileşmesi atomların uyarılmasını sağladığından morötesi-görünür bölge spektroskopisi aynı zamanda elektronik spektroskopisi olarak da isimlendirilebilir.



### 2.4.1.1 Molekül Titreşim Türleri

Molekülün titreşim hareketlerinin frekanslarının belirlenmesi işlemine işaretleme denir. Bu titreşim hareketlerinin belirlenmeye çalışılması karmaşık olabilir. O yüzden bu hareketler temel titreşimlere ayrılarak incelenebilir (Gans 1971). Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketleri aşağıdaki gibi gruplara ayrılarak incelenebilir (Alpert ve diğ. 1964), :

1. Gerilme titreşimleri (Stretching);
  - a) Simetrik gerilme
  - b) Asimetrik (anti simetrik) gerilme
2. Açık bükülme titreşimleri (Bending);
  - a) Makaslama (Scissoring)
  - b) Sallanma (Rocking)
  - c) Dalgalanma (Wagging)
  - d) Kıvrılma (Twisting)
3. Düzlem dışı açı bükülmesi (Out of plane bending)
4. Burulma (Torsion).

Molekül titreşim türlerinin şematik görünümü Şekil 2.4'de gösterilmiştir. N atomlu molekül titreşimlerin, lineer olmayan moleküllerde  $3N-6$  serbestlik derecesi vardır. Lineer moleküllerde ise bu sayı  $3N-5$ 'dir (Yurdakul 2010).

### 2.4.1.2 Gerilme Titreşimleri

Molekülün bağları arasındaki bağın eksen doğrultusunda periyodik olarak uzama ve kısalma hareketidir. Bu tür titreşim hareketinde bağ açısında değişiklik görülmez. Bağ uzunluğundaki bu değişmeyi yer değiştirme vektörü sağlar.

Simetrik gerilme ve asimetrik gerilme olarak ikiye ayrılır. Molekülün bütün bağlarının periyodik olarak uzayıp kısalması simetrik gerilme titreşimidir (Şekil 2.4a). Asimetrik gerilme titreşimi ise bağlardan birinin uzarken diğerinin kısalmasına bağlı olarak ortaya çıkar (Şekil 2.4b). Asimetrik gerilme titreşiminin enerjisi, simetrik gerilme titreşim enerjisinden büyüktür. Sembol olarak  $\nu$  ile gösterilir.

### 2.4.1.3 Açı Bükülme Titreşimleri

Molekülün var olduğu düzlemde bağ uzunluğunda herhangi bir değişiklik gözlenmeden bağlar arasındaki açının periyodik olarak değişmesi hareketidir. Bu titreşim hareketinde yer değiştirme vektörleri bağın doğrultusuna dik bulunur (Şekil 2.4c). Açı bükülme titreşim hareketi  $\delta$  sembolü ile ifade edilir. Molekül içerisinde dört özel şekilde görülür.

#### a) Makaslama

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Bağlar arasındaki açı simetrik olarak büyüyüp küçülür. Yer değiştirme vektörleri bağla aynı doğrultuda ve aynı noktaya doğrudur (Şekil 2.4d). Sembolü  $r$  işaretidir.

#### b) Sallanma

Atomlar arasındaki açı değişmeden, iki bağ arasında grubun birlikte öne veya arkaya sallanma hareketidir (Şekil 2.4e). Bu harekette bağ açısında veya bağ uzunluğunda herhangi bir değişiklik meydana gelmez. Sembolü  $\rho$  işaretidir.

#### c) Dalgalanma

Bağ uzunlukları ve bağ açıları değişmeden, molekülün düzlem dışına hareket etmesiyle meydana gelir. Molekül denge durumunda yani düzlemselken, bir atomun düzleme dik hareket etmesiyle oluşur (Şekil 2.4f). Sembolü ise  $\omega$  işaretidir.

#### d) Kıvrılma

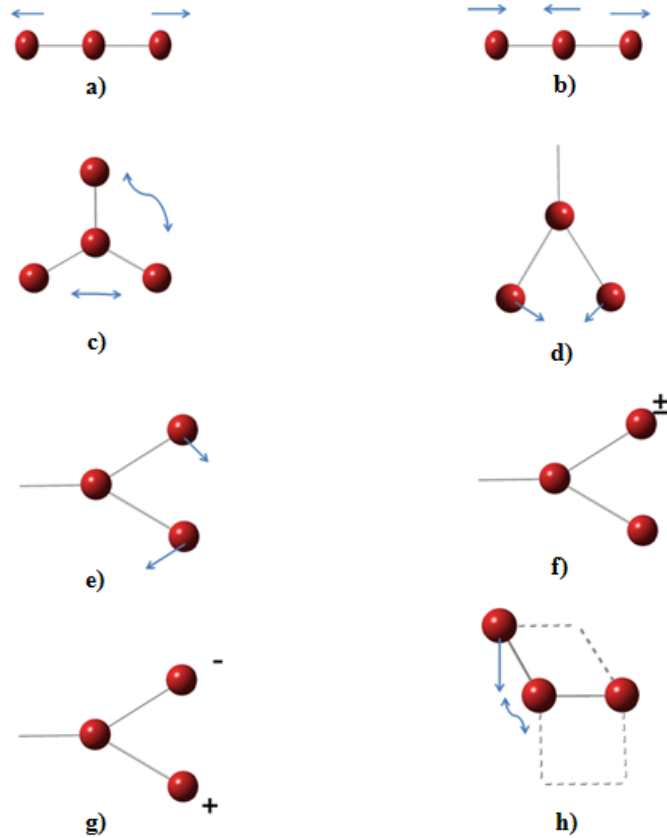
Molekülde düzlem içinde bir nokta sabit kalarak, diğer bağların düzlemin dışına ve birbirlerine göre ters yöndeki hareketidir (Şekil 2.4g). Bu hareket esnasında deformasyon meydana gelmez. Yer değiştirme vektörü bağ doğrultusuna diktir. Sembolü ise  $t$  işaretidir.

#### 2.4.1.4 Düzlem Dışı Açık Bükülmesi

Genellikle kapalı halka oluşturan moleküllerde görülen bir bükülmedir. Atomların hareketi ile bir düzlemin yok edilme hareketidir. Bu titreşim hareketi  $\gamma$  ile gösterilir.

#### 2.4.1.5 Burulma

İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açıyı deforme ederek periyodik olarak değişim hareketi olarak tanımlanır (Şekil 2.4h). Sembolü ise  $\tau$  işaretidir.



**Şekil 2.4:** Molekül titreşim türleri: a) simetrik gerilme, b) asimetrik gerilme, c) açı bükülmesi, d) makaslama, e) sallanma, f) dalgalanma, g) kıvrırma, h) burulma.

## 2.4.2 Kızılötesi Spektroskopisi

Moleküllerde titreşim frekansları, moleküle ve moleküler yapıya göre ayrıca molekül içi, moleküller arası etkileşmelerle değiştiği için madde analizi yapılmasına olanak tanır. Kızılötesi (IR) spektroskopisi ile moleküllerin titreşim enerji geçişleri ele alınır. Kısaca titreşim spektroskopisi olarak da adlandırılır. Maddeye gönderilen kızılötesi ışınının madde tarafından soğurulmasıyla titreşim hareketi meydana gelir. Gönderilen ışının belli bir miktarı soğurulur, belli bir miktarı ise geçer ya da yansır. Soğurulma miktarı maddeye göre değişiklik gösterir; miktara, yapısına ve gönderilen ışının dalga boyuna bağlıdır. Geçen ışığın şiddeti, dalga sayısının fonksiyonu olarak çizilmesiyle kızılötesi spektrumu elde edilir. Kullanılan birim, dalga sayısı ( $\text{cm}^{-1}$ )'dir. Dalga sayısı, birim uzunluk başına düşen dalga sayısı olarak açıklanır. Dalga sayısı ( $\bar{\nu}$ ) ve dalga boyu ( $\lambda$ ) birbirine dönüştürülebilir:

$$\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1/\lambda[\text{cm}] \quad (2.2)$$

Dalga sayısı, hem enerji hem de frekansla doğru orantılı olduğu için IR spektroskopisinde doğrusal bir dalga sayısı ölçeği kullanılmaktadır. Dalga sayısı, dalga boyunun tersidir. Titreşim frekansı sayısal ölçeklemeye uygun olmadığından kullanılmaz, dalga sayısı kullanılması tercih edilir.

Eğer iki atomlu molekülün basit harmonik osilatör gibi davrandığı kabul edilirse titreşim enerjisi, Schrödinger dalga denkleminin çözümünden

$$E_{tit} = (v + 1/2)hv \quad [erg] \quad (2.3)$$

olarak bulunur. Frekans ise

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.4)$$

ile verilir. Burada  $v$  titreşim kuantum sayısı olup sıfırdan itibaren tam sayıları alabilir. Geçiş kuralı  $\Delta v = \pm 1$  'dir. Titreşim enerjisi dalga sayısı cinsinden aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$\bar{E} = \bar{\nu}(v + \frac{1}{2}) \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (2.5)$$

Burada,  $\bar{\nu}$  dalga sayısı olup, aşağıdaki gibidir.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.6)$$

Taban durumunda ( $v=0$ ),  $E_{\text{tit}} = \frac{1}{2} h\nu$  olup, taban durum enerjisini (sıfır nokta enerjisi) vermektedir. Dönme enerjisinin en küçük değeri sıfırdır, fakat en küçük titreşim enerjisi  $\frac{1}{2} h\nu$  olup mutlak sıfırda bile sıfır değildir. Bu Heisenberg belirsizlik ilkesine de uygundur. Molekül tam olarak durdurulup,  $\Delta p$ 'si ve  $\Delta x$ 'i aynı anda kesin olarak belirlenemez. Anharmonik titreşici için enerji,

$$E = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 X_e h\nu \quad [\text{erg}] \quad (2.7)$$

veya

$$\bar{E} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \bar{\nu} - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 X_e \bar{\nu} \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (2.8)$$

ile verilir. Burada  $X_e$ , anharmoniklik sabitidir (birimsiz). Anharmonik titreşici için, geçiş kuralları  $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$  ile verilir.  $v = 0 \rightarrow 1$  geçişinde ( $\Delta v = \pm 1$ ) çıkan bandlara temel bandlar denir.  $v = 0 \rightarrow 2, 0 \rightarrow 3$  geçişlerinde ( $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$ ) çıkan bandlar üst ton (harmonik) olarak adlandırılır (Yurdakul 2010). Kızılötesi ışınların dalga boyu 780 nm ile  $10^6$  nm aralığındadır. En çok kullanılan bölge, 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  bölgesidir. Spektroskopik çalışmalarda, bu bölge ikiye ayrılır: 4000-1500  $\text{cm}^{-1}$  ve 1500- 400  $\text{cm}^{-1}$  aralıklarıdır. Burada, 1500- 400  $\text{cm}^{-1}$  aralığına parmak izi bölgesi denir. Bu bölgedeki spektrumların karmaşık olması ayrıntılı incelemeyi gerektirir. Tablo 2.3'de bazı fonksiyonel grupların hangi dalga boyu aralığında titreşim enerjisine sahip olduklarını göstermektedir.

Organik bileşiklerin yapısında fonksiyonel gruplar bulunur. Bu yüzden bilinmeyen maddenin kızılötesi spektrumunu değerlendirmek ve güvenilirliği fazla olan soğurma bandlarından maddede bulunan fonksiyonlu grupların varlığına karar vermek gerekir. Kızılötesi spektroskopisinin diğer önemli bir özelliği ise iki organik bileşiğin aynı olup olmadığını tespit edilmesidir. Böyle bir durumda, bilinen bir madde ile bilinmeyen bir maddenin kızılötesi spektrumlarının çakıştığı gözlenir.

**Tablo 2.3:** Bazı fonksiyonel grupların dalga boyuna bağlı titreşim enerjileri (Scott 2015).

Fonksiyonel Grup	Moleküler Hareket	Dalga sayısı
Alkanlar	C-H gerilme	2950-2800
	CH <sub>2</sub> eğilme	~1465
	CH <sub>3</sub> eğilme	~1375
	C-C gerilme ve eğilmeler	1360-1470
Aromatikler	C-H gerilme	3020-3000
	C=H gerilme	~1600, ~1475
Alkoller	C-O gerilme	1260-1000
Eterler	C-H aldehit gerilme	~2850, ~2750
Esterler	C=H gerilme	1750-1735
Ketonlar	C=O gerilme	~1715
	C-C gerilme	1300-1100

### 2.4.3 Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi, atom çekirdeklerinin manyetik özelliklerine bağlı bir fiziksel olayları inceleyen bir spektroskopi türüdür. NMR yönteminde bir çekirdeğin spini, uygulanan dış manyetik alan ile değiştirilerek rezonans gerçekleşir. Rezonansı olayı, iki farklı enerji düzeyi arasında, alt enerji düzeyinden üst enerji düzeyine geçiş sağladığında gerçekleşir. Bu rezonans, NMR spektroskopisi ve manyetik rezonans görüntüleme için kullanılır. Bu geçiş için gerekli olan enerjiye rezonans enerjisi denir.

Elektronlar ve protonlar kendi eksenleri etrafında dönen, yani spini olan yüklü tanecikler oldukları için bu dönme hareketi sırasında etraflarında bir elektrik alan oluşur. Bir elektrik alan mutlaka bir manyetik alan oluşturacağı için, her iki

parçacığın da oluşturdukları bu manyetik alanın bir manyetik momenti vardır. Spinleri dolayısıyla manyetik momentleri olan elektron ve çekirdekler bir dış manyetik alanın etkisine girdiklerinde belirli bir potansiyel enerjiye sahip olurlar. Bu potansiyel enerji, parçacığın manyetik momentumuna ve uygulanan manyetik alanın şiddetine bağlı olarak değişir. Protonun spin hareketi dairesel akıma benzer ve böylece bir manyetik alan oluşturur (Yurdakul 2010). Dairesel akımın oluşturduğu manyetik alanı  $\mu_I$  manyetik

dipol momentumuna eşdeğerdir:

$$\mu_I = g_N \frac{e\hbar}{2m_p c} \sqrt{I(I+1)} \quad . \quad (2.9)$$

Burada,  $g_N$  çekirdek (nükleer) çarpanı,  $m_p$  protonun kütlesi,  $e$  elektron yükü,  $c$  ışık hızı ve  $\hbar\sqrt{I(I+1)}$  çekirdek için spin açısal momentum vektörünün büyüklüğüdür.

Proton  $H_0$  şiddetinde homojen bir manyetik alana maruz kaldığında, çekirdek manyetik dipolü alan eksenini etrafında presesyon hareketi yapar. Presesyon hareketinin açısal hızı  $\omega$  Larmor frekansı olarak adlandırılır ve

$$\omega = \gamma H_0 \quad (2.10)$$

ile verilir. Burada,  $\gamma$  'ya jromanyetik oran denir: Manyetik momentumun açısal momentuma oranıdır ve

$$\gamma = \mu_I / [I(I+1)]\hbar \quad (2.11)$$

ile tanımlanır. Bu manyetik etkileşmeye bağlı  $E$  enerjisi aşağıdaki gibidir:

$$E = -\mu_I H_0 \cos \theta \quad . \quad (2.12)$$

Burada,  $\theta$  dipol eksenini ve alan yönü arasındaki açıdır.  $\theta$  herhangi bir değeri alabileceğinden, enerji sürekli değişir. Proton için  $I = \frac{1}{2}$  'dir ve  $\theta$  'nın iki mümkün değeri vardır. Kuantizasyon eksenini üzerinde spin açısal momentum vektörünün izdüşümü  $\frac{1}{2}\hbar$  ve  $-\frac{1}{2}\hbar$  'dir. Eğer  $\mu_H$  ,  $\mu_I$  'nın alan yönündeki bileşeni ise,

$$\cos \theta = \mu_H / \mu_I \quad (2.13)$$

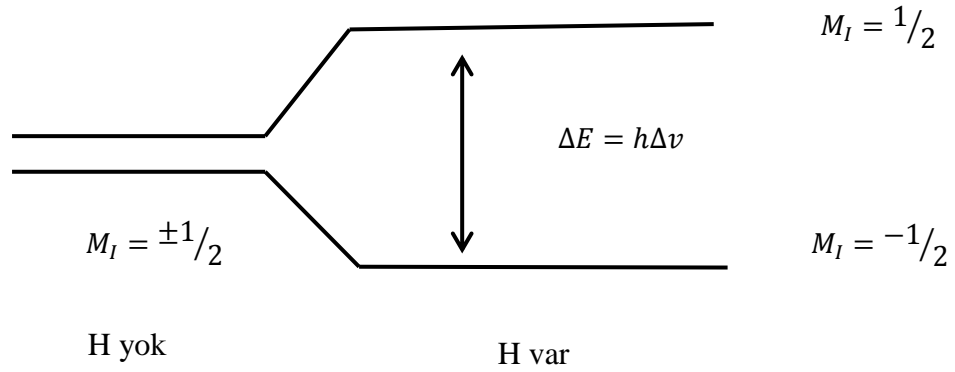
ile verilir. Burada,  $\mu_H$  ifadesi aşağıdaki denklem ile tanımlanır:

$$\mu_H = g_N \beta_N M_I \quad (2.14)$$

$M_I$ ,  $\mu_I$ 'nin H üzerindeki izdüşüm manyetik spin kuantum sayısıdır,  $\beta_N$  ise nükleer magnetondur ( $\beta_N = eh / 2m_p c$ ). Denklem (2.13) ve Denklem (2.14)'ü Denklem (2.12)'de yerine yerleştirilirse,

$$E = -g_N \beta_N M_I \quad (2.15)$$

eşitliği elde edilir. Spin 1/2 için  $\mu_I = \pm 1/2$  ve böylece en düşük enerji seviyesi olarak  $E = -\frac{1}{2} g_N \beta_N H$  elde edilir. En yüksek enerji seviyesi ise  $E = +\frac{1}{2} g_N \beta_N H$ 'dir. Alan yokluğunda bu iki seviye çakışmıştır. Seviyelerin yarılması Şekil 2.5'de gösterilmiştir.



**Şekil 2.5:** Manyetik alanda nükleer Zeeman seviyelerinin yarılması.

Elektromanyetik radyasyonun frekansı  $\nu$  rezonans şartını sağladığında,  $\Delta E$  enerji farkı,

$$\Delta E = h\Delta\nu = g_N \beta_N H_0 \quad (2.16)$$

şeklinde yazılır. Bu durumda, Zeeman seviyeleri arasında geçiş sağlanmış olur. Böylece, en basit nükleer manyetik rezonans durumu elde edilir.



Sistem üzerine dış manyetik alan uygulandığında, küresel yapıdaki elektron dağılımında kutuplanma oluşur. Bunun etkisiyle molekül içinde elektriksel akım doğar, bu akım çekirdeğin bulunduğu yerde, indüksiyon yoluyla bir manyetik alan yaratır. İç manyetik alan olarak isimlendirilen bu alanın yönü  $\vec{H}_\sigma$  dış manyetik alanıyla ters yöndedir. Böylece incelenen çekirdek yalnızca dışarıdan uygulanan  $\vec{H}_\sigma$ 'nın etkisinde değil,  $\vec{H}_I$ 'nin büyüklüğüne bağlı olan  $\vec{H}_I$  alanının da etkisinde kalır. O halde  $\vec{H}_\sigma$ 'dan farklı bir toplam manyetik alan gören çekirdekte rezonans frekansından bir kayma olacaktır. Bu kayma NMR spektrumlarında kimyasal kayma olarak adlandırılır. Büyüklüğü ise çekirdek çevresindeki elektron yoğunluğu ile uygulanan  $\vec{H}_\sigma$  dış manyetik alanın büyüklüğüne bağlıdır. Buna göre çekirdeğin gördüğü etkin alan aşağıdaki gibidir:

$$H = H_\sigma - H_i = H_\sigma(1 - \sigma) \quad . \quad (2.17)$$

Burada,  $\sigma$ 'ya diamagnetik ekranlama katsayısı denir. Genelde çekirdekten çekirdeğe değişmesine rağmen  $10^{-5}$  basamağındadır. Gerçekte  $\sigma$  ikinci dereceden bir tensördür. NMR spektroskopisinde ekranlamadan doğan kayma, genel olarak bir karşılaştırma maddesine göre ölçülür. Yaygın bir şekilde kullanılan tetrametilsilan,  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ 'dir. Tetrametilsilan (TMS), silikonun kuvvetli elektron itici özelliği nedeniyle yüksek derecede korunur. Dolayısıyla, sinyali, diğer pek çok protonların soğurulmasından yeteri kadar uzaktadır. Kimyasal kaymalar  $\delta$  skalası, NMR cihazının manyetik alan kuvvetinden bağımsızdır (Apaydın 1991):

$$\delta = \frac{(\text{TMS'den gözlenen kayma, Hz} \times 10^6)}{\text{Cihazın çalışma frekansı, Hz}} \quad . \quad (2.18)$$

Spin kuantum sayısı sıfırdan büyük olan çekirdekler NMR aktif çekirdeklerdir ve analizleri NMR spektroskopik yöntemi kullanılarak yapılır. Bir çekirdeğin spin kuantum sayısı, çekirdekteki proton ve nötron sayısı ile ilişkilidir. Atom çekirdekleri proton ve nötron sayılarına göre gruplandırıldığında, NMR olarak aktiflikleri Tablo 2.4' de verilmiştir.

**Tablo 2.4:** Proton ve nötron sayılarına göre atom çekirdekleri (Yurdakul 2010).

	NMR Aktif Çekirdekler			NMR Aktif Olmayan Çekirdekler
Kütle no	Çift sayı	Tek sayı	Tek sayı	Çift sayı
Atom no	Tek sayı	Çift sayı	Tek sayı	Çift sayı
Nötron sayısı	Tek sayı	Tek sayı	Çift sayı	Çift sayı
Örnekler	<sup>2</sup> D, <sup>10</sup> B, <sup>14</sup> N	<sup>13</sup> C, <sup>17</sup> N, <sup>33</sup> S	<sup>1</sup> H, <sup>17</sup> N, <sup>33</sup> S	<sup>12</sup> C, <sup>16</sup> O

NMR spektroskopisi ile bir molekülde bulunan fonksiyonel gruplar ve bu grupların birbirleriyle bağlandığı noktalar belirlenebilir. Geliştirilmiş teknikler sayesinde NMR spektroskopisiyle analiz edilen bir bileşiğin molekül formülü belirlenebilir. Günümüzde yaygın olarak, yapı aydınlatılmasında kullanılan NMR analizleri <sup>13</sup>C-NMR ve <sup>1</sup>H-NMR analizleridir.

#### 2.4.4 Elektron Spin Rezonans (ESR)

Elektronların mikrodalga ışınmasını soğurarak rezonans olmasına Elektron Spin Rezonans (ESR) spektroskopisi denir. Bir molekülün ESR ile analiz edilebilmesi için eşlenmemiş serbest elektron veya elektronlarının olması gerekir. ESR spektroskopisiyle genellikle bir veya birden fazla serbest elektron içeren organik veya inorganik serbest radikaller, geçiş metal iyonu içeren inorganik kompleksler, tek sayıda elektron içeren moleküller ve lantanitler incelenirler.

#### 2.4.5 X-Işınları Spektroskopisi

X-ışını spektroskopisi yöntemleri birkaç tiptir ve pek çok yönden optik spektroskopiye benzemektedir. Bu bakımdan, X-ışınlarının yayılımı, soğurulması ve saçılmasına dayanan analiz yöntemlerinin kalitatif ve kantitatif analizlerde geniş bir kullanım sahası bulunmaktadır.

#### **2.4.6 Morötesi ve Görünür Bölge Spektroskopisi**

Mor ötesi ve görünür bölge (UV-VIS) spektroskopisi moleküllerdeki elektronik geçişlerin verdiği spektrumları konu alır ve ikisi birden elektronik spektroskopi olarak adlandırılır. Elektronik spektrum 100-700 nm aralığını kapsar; 100-200 nm aralığı Vakum UV, 200-400 nm aralığı UV (veya yakın UV) ve 400-700 nm aralığı görünür bölgedir. Bir bileşik görünür bölgede soğurma yaparsa renklidir ve soğurduğu rengin tamamlayıcı renginde görünür.

Mor ötesi ve görünür bölge spektrofotometrelerinde cam veya kuvars prizma bulunur ve kullanırken ışığın herhangi bir frekanslı morötesi veya görünür bölgesi seçilir. Işık örnekten (veya örnek çözeltilisinden) geçtikten sonraki soğurganlığı veya geçirgenliği okunur. Morötesi bölgesinde en uygun ışık kaynağı hidrojen deşarj tüpü ve görünür bölgede tungsten lambasıdır. Otomatik spektrofotometreler, frekansı düzgün olarak değiştirir.

#### **2.4.7 Mössbauer Spektroskopisi**

Mössbauer Spektroskopisi Rudolf Mössbauer tarafından 1957 yılında bulunmuştur. Rudolf Mössbauer bu çalışmasıyla 1961 yılında Fizik nobel ödülüne layık görülmüştür. Bu titreşimsel spektroskopi tekniği fizik, kimya, biyoloji ve malzeme bilimi gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Mössbauer spektroskopinin kilit noktası Mössbauer etkisidir. Bu etki uyarılmış bir atom çekirdeğinden gama ışınlarının yayını ve soğurulması ile ilgilidir. Yüklü çekirdeğin elektromanyetik momenti ve çekirdeğin dışında bulunan elektronların oluşturduğu elektromanyetik alan arasındaki etkileşimi inceler. Mössbauer spektroskopisi bütün bir sistem içindeki atomların kendi yerel çevreleri hakkında bilgi sağlar.

### 3. HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

Moleküler spektroskopide kullanılan hesaplama yöntemleri, Moleküler Mekanik Metotlar ve Elektronik Yapı Teorisi Metotları olmak üzere iki gruba ayrılır. Kullanılan her iki yöntem de benzer hesaplamalara dayanır.

#### 3.1 Moleküler Mekanik Metotlar

Sistemdeki atomlar arasındaki etkileşimler klasik mekanik kuralları ile tanımlanır. Bu hesap oldukça hızlıdır ve temel haldeki sistemin enerjisini tam olarak hesaplayabilirler. Klasik mekanikten farklı olarak Coulomb etkileşimlerini içerir. Ancak, bu yöntem elektronları net şekilde değerlendiremediği için elektronik yapıya bağlı olan özellikler elde edilemez. Molekül, yaylarla birbirine bağlanmış kütlelerden oluşan bir sisteme benzer tarzda, harmonik kuvvetlerle etkileşen kütleler topluluğu şeklinde değerlendirir. Bunu yaparken, kütleler elektronların etrafında küresel olarak dağılan atom çekirdeklerini, yaylar ise atomlar arası kimyasal bağları ifade eder. Atomlar arası etkileşimler ise iki şekilde ele alınır:

1- Aralarında kimyasal bağ bulunan atomlar arası etkileşimler: Gerilme, açılı bükülme, burulma, düzlem dışı açılı bükülme etkileşimleri.

2- Aralarında kimyasal bağ bulunmayan atomlar arası etkileşimler: Van der Waals etkileşimleri, elektrostatik etkileşimler.

Van der Waals etkileşimleri,

$$E_{VdW} = \sum_{i \neq j} \frac{A_i}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_i}{r_{ij}^6} \quad (3.1)$$

şeklinde verilmektedir. Burada,  $A_i$  itici terim,  $B_i$  çekici terim ve  $r_{ij}$  atomlar arasındaki uzaklıktır. Elektrostatik etkileşim,

$$E_{Elek.} = \sum_{ij} \frac{1}{\epsilon} \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}} \quad (3.2)$$

şeklinde verilmektedir. Burada,  $\epsilon$  dielektrik sabit,  $Q_i$  ve  $Q_j$  etkileşen atomların yüklerini verir.

Molekülde bulunan bağlar ve açılar birbirleriyle etkileşir. Bu yüzden hareket sonucu oluşan bir gerilme, bükülme veya burulma hareketi komşu bağları ve bağ açılarını etkiler. Meydana gelen etkileşimlerin enerjisi, genelde saf atomların etkileşimlere göre daha küçüktür. Atomlar arası etkileşimlerin herbiri ayrı potansiyel enerji ile tanımlanır. Molekülün toplam potansiyel enerjisi, bu etkileşimlere karşılık gelen potansiyel enerjilerin toplamı şeklinde ortaya çıkar:

$$E_{TOP} = E_{GER.} + E_{BUR.} + E_{VDW} + E_{ELEK.} \quad (3.3)$$

Enerji ifadesini bu temele dayandırılarak oluşturulmuş literatürde bulunan hazır paket programlar bulunmaktadır. Bu programlara örnek olarak; GAUSSIAN, AMBER, CHARM, GROMACS, LAMMPS, NAMD ve HYPERCHEM verilebilir. Kimyasal sistemdeki atomlar arasındaki etkileşimler programların klasik mekanik kuralları kullanarak ifade etmesiyle tanımlanır. Moleküler mekanik yöntemleri ile yapılan hesaplamalarda çekirdek etkileşimleri esas alınırken, moleküler sistemdeki elektronlar hesaba katılmaz. Ancak elektronların etkileri dolaylı olarak kuvvet alanlarında parametre olarak alınır. Bu nedenle bu yöntemde kuvvet alanı yöntemi olarak da ifade edilir. Temel haldeki bir sistemin enerjisini tam olarak hesaplayabilirler. Moleküler mekanik yöntemleri ile yapılan hesaplamalarda elektronik yapıya bağlı olan özellikler hakkında bilgi edinilebilmektedir.

### 3.2 Elektronik Yapı Metotları

Moleküler mekanik metotların aksine elektronik yapı metotları, klâsik fizik yasaları yerine kuantum mekaniksel yasalarını kullanarak işlem yapar. Kuantum mekaniğinde bir moleküle ait enerji ve diğer büyüklükler, Schrödinger denklemi ile belirlenir:

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (3.4)$$

Burada,  $H$  Hamiltonyen operatörü,  $E$  enerji ve  $\psi$  dalga operatörüdür. Schrödinger denklemi ile sadece hidrojen atomunun belirli durumlarının tam çözümü mümkündür. Bu yüzden çok atomlu sistemler için farklı yaklaşım metotları kullanılması gerekir. Bu yaklaşımlardan birisi de elektronik yapı metotlarıdır. Bu metotlar farklı yaklaşık matematiksel metotlar ile oluşturulur. Yarı deneysel metotlar ve *ab-initio* metotlar olmak üzere ikiye ayrılır.

### 3.2.1 Yarı Deneysel Metotlar

Hesaplamalar kuantum mekanik yöntemleri ile gerçekleştirilir. Yarı deneysel metotlar yardımıyla yapılan hesaplamalarda, molekül için çok fazla deneysel veri girdisi kullanmaya ihtiyaç duyulur. Kullanılan veriler hesapları kolaylaştırır. Hesaplama süreleri karşılaştırıldığında, *ab-initio* metotlarından daha kısa olduğu görülür. AM1, MINDO ve PM3 gibi hazır paket programları yarı deneysel metotlarını kullanan programlardır.

### 3.2.2 Ab-initio Metotları

Tepkime mekanizmasının tam olarak modellenemediği ve molekül özelliklerinin kuantum mekaniğine göre hesaplanabildiği nümerik bir hesaplama yöntemidir. Moleküler mekanik yöntemlere göre oldukça hızlı sonuçlar alınır. *Ab-initio* Latince bir terimdir. İngilizce karşılığı 'from the beginning' olmakla birlikte başlangıçtan anlamına gelmektedir.

*Ab-initio* metotları, ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fizik sabitlerini kullanarak hesaplamalar yapar. Deneysel değerlere ihtiyaç duymaz (Jensen 1999). Moleküler Mekanik ile Elektronik Yapı Metotları arasındaki farklılıklar ve benzerlikler Tablo 3.1'de verilmiştir.

Pulay tarafından 1969 yılında klâsik çalışmalar başlatılmıştır (Pulay 1969). Yapılan çalışmalar moleküllerin titreşim spektrumlarının ve kuvvet alanlarının kuantum mekaniğin *ab-initio* yöntemleri ile hesaplanmasına dayanır. Bu konuya Pulay'ın getirdiği en önemli katkı, enerjinin nükleer koordinatlarına göre birinci türevinin (potansiyelin gradyenti) *ab-initio* metotlarda analitik olarak hesaplanmasıdır. Birinci ve ikinci analitik türevleri kullanılarak *ab-initio* metotları ile

spektroskopik büyüklükler 1970'den sonra elde edilmiştir. Hartree-Fock (HF), Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT), Möller-Plesset teorisi (MP2) gibi yöntemler kullanılarak spektroskopik özellikler hesaplanır (Pople ve diğ. 1979; Pulay 1987). Bu yöntemde, birinci türevlerin hesaplanmasıyla geometrik optimizasyon bulunur. Enerjinin ikinci türevi, kuvvet sabitlerini verir. Bu hesaplar yardımıyla titreşim frekansları elde edilir. Kızılötesi ve Raman şiddetlerini elde etmek için dipol momentlerin türevleri kullanılır. Kuantum mekaniksel yöntemleri baz alan literatürde bazı paket programlar bulunmaktadır: GAUSSIAN, GAMES, HONDO, Q-CHEM, HYPERCHEM, CACHE. Bu programların hepsi değişik mertebeden analitik türevler kullanmaktadır. Tablo 3.2'de enerjinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabileceği verilmektedir. Burada  $E_e$  toplam elektronik enerjiye,  $R$  atomik koordinatlara,  $\epsilon$  elektrik alan bileşenine karşılık gelir.

**Tablo 3.1:** Hesaplama metodlarının karşılaştırılması.

METOT	Avantajları	Dezavantajlar
Moleküler Mekanik	<ul style="list-style-type: none"> <li>İçerisinde deneysel parametreleri barındıran kuvvet alanına bağlıdır.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Hassasiyeti çok yüksek değildir.</li> </ul>
Yarı-deneysel	<ul style="list-style-type: none"> <li>Kuantum Fiziğini kullanır.</li> <li>Deneysel parametreleri kullanır.</li> <li>Yaklaşımları geniş ölçüde kullanır.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><i>Ab-initio</i> metodlarına göre daha az kullanılır.</li> <li>Bilgisayarı <i>Ab-initio</i> metodlarına göre daha az, moleküler mekanik metotlara göre daha fazla zorlar.</li> </ul>
<i>Ab-initio</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Kuantum Fiziğini kullanır. Matematiksel açıdan baskın olup deneysel parametreleri kullanmaz.</li> <li>Yaklaşımları geniş ölçüde kullanır.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Geniş çaplı sistemler için kullanışlıdır.</li> <li>Deneysel verilerden bağımsızdır.</li> <li>Bilgisayarı hesaplama noktasında zorlar.</li> </ul>

**Tablo 3.2:** Enerji türevlerinden hesaplanabilen fiziksel büyüklükler.

Enerji türevi	Hesaplanan büyüklükler
$\frac{\partial E_e}{\partial R}$	Atomlara etki eden kuvvetler, moleküllerin geometrisi, kararlı noktalar
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R^2}$	Kuvvet sabitleri, temel titreşim frekansları, IR ve Raman spektrumları, titreşim genlikleri
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial \varepsilon_j}$	Dipol moment türevleri, harmonik yaklaşımda IR şiddetleri
$\frac{\partial^3 E_e}{\partial R_i \partial \varepsilon_j \partial \varepsilon_k}$	Kutuplanabilirlik türevleri, harmonik yaklaşımda Raman şiddeti

### 3.3 Çok Cisim Problemi

Madde hakkında daha detaylı bilgi elde etme çalışmaları esnasında düzensiz bazı olaylar meydana gelmiş ve açıklanmakta zorlanılmıştır. Örneğin, kara cisim ışınması, fotoelektrik olay, kompton saçılması ve atomik yapı ve saçılma gibi bazı fiziksel olayların özelliklerini açıklamada klasik mekaniği yetersiz kalmıştır. Yirminci yüzyılın en etkileyici bilimsel gelişmelerinden olan kuantum mekaniğinin geliştirilmesi ve gözlemlerle doğruluğunun ispatlanması, maddelerin fiziksel davranışının dalga fonksiyonu ile açıklandığını ortaya çıkarmıştır.

Atomlar hakkında merak ettiğimiz en önemli bilgiler ise enerjileri ve konumlarıdır. Atom ve çekirdekler hakkında incelemeye devam ettiğimizde dikkatli olunması gereken nokta atom çekirdeğinin hareketiyle elektronun hareket farkıdır. Bu durumda atomik çekirdeklerin sabit konumları için elektron hareketini tanımlayan denklemlerin çözülmesi problemin ilk kısmını oluştururken, çekirdek topluluğu alanı içinde hareket eden elektron topluluğu için elektronların en düşük enerjiye sahip durumlarını ve konfigürasyonlarını elde etmek ikinci kısımdır. Sistemin  $R_1, \dots, R_k$  konumlarında k-tane çekirdeğe sahip olduğu düşünülürse, taban durumu denilen en düşük enerjili durum enerjisi çekirdek konumlarının fonksiyonu olarak ifade



edilebilir.  $E(R_1 \dots R_k)$  olarak tanımlanan potansiyel enerji yüzeyi hesaplanması, atomlar cinsinden malzemenin enerjisinin değişimi vermektedir (Sholl ve Steckell 2009).

En genel durumda,  $r_j$ , ( $j=1, \dots, N$ ) koordinatlı  $N$  tane elektron  $R_k$ , ( $k=1, \dots, M$ ) koordinatlı ve  $Z_k$  çekirdek yüklü  $M$  tane çekirdeğin Coulomb etkileşimi alanında hareket eder ve birbirlerine Coulomb çekimiyle bağlanmışlardır. Çekirdekler  $R_k$  denge konumlarında sabit olarak alınırlar. Böylece ele alınan molekülde var oldukları düşünülür.  $r_j$  koordinatlı bir elektron için toplam potansiyel aşağıdaki ifade ile tanımlanır:

$$V(r_j) = \sum_k V_k(r_j) \quad . \quad (3.5)$$

Burada, ferdi katkılar  $j$  elektronu ve  $k$  çekirdeği arasındaki Coulomb etkileşme enerjilerini içermektedir:

$$V_k(r_j) = -\frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_k - r_j|} \quad . \quad (3.6)$$

$j$  indisli elektrona ait kinetik ve potansiyel enerjiden oluşan Hamiltonyen denklemi aşağıdaki gibi verilir:

$$H(r_j) \equiv H(j) = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_j^2 + V(r_j) \quad . \quad (3.7)$$

Spin-yörünge etkileşimi de hesaba dahil edilmelidir, ancak işlem kolaylığı açısından bu terim ihmal edilir.  $j$  indisli elektron ile  $l$  indisli bir elektron arasında Coulomb etkileşmesi vardır ve bunun potansiyel enerjisi şöyle ifade edilir;

$$W_{jl} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_j - r_l|} \quad . \quad (3.8)$$

Bütün elektronların etkileşme enerjisi bu durumda

$$H_{iç} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq l} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_j - r_l|} \quad (3.9)$$

şeklinde yazılmalıdır. Formüldeki  $\frac{1}{2}$  çarpanı her bir elektron çifti için Coulomb etkileşmesini toplamda iki kez sayılmasını engellemek için kullanılmıştır. Çarpan olmadığı takdirde  $j$  ve  $l$  indisleri tüm elektronlar için birbirinden bağımsız iki kez sayılma ihtimali olabilir. Tek kısıtlama elektronun kendisiyle etkileşmesi anlamına gelen  $j \neq l$  durumudur. Bütün bu hazırlıklar sonunda Hamiltonyen şu şekilde ifade edilebilir;

$$H = \sum_{j=1}^n H(j) + H_{iç} \quad (3.10)$$

Schrödinger eşitliği bu durumda,

$$H\psi(r_1, \dots, r_N) = E\psi(r_1, \dots, r_N) \quad (3.11)$$

ile tanımlanır. Buradaki  $\Psi$  dalga fonksiyonu bütün elektronik fonksiyonlarla ilişkilidir. Uygun yaklaşımlar ve sayısal yöntemler kullanılarak (3.8) Hamiltonyen denkleminin karşılık gelen tek-elektron Schrödinger eşitliği çözülebilmekle birlikte tüm elektronların etkileşmelerinin hesaba katılarak oluşan Hamiltonyen denklemlerinin çözümü bazı zorluklar içermektedir. Elektronların birbiriyle etkileşmesi problemin analitik çözümünü zorlaştırmaktadır. Uygun yaklaşımlar geliştirilerek çözüme ulaşılmaya çalışılmaktadır. Bu yaklaşımlardan birisi olan Slater determinantıdır.

### 3.3.1 Slater Determinantı

Her elektron bir  $\Psi$  dalga fonksiyonu ile betimlenir; bu dalga fonksiyonları ise  $q$  ile ifade edilen kuantum sayısı takımıyla ayırt edilirler. Elektronun durumu ise  $\alpha$  spin yukarı ya da  $\beta$  spin aşağı durumundan birinde olmalıdır.  $j$  indisli dolun ifadeleri şu şekilde gösterilir;

$$\psi_q(r_j)\alpha(j) \quad , \quad (3.12)$$

ve

$$\psi_q(r_j)\beta(j) \quad . \quad (3.13)$$

Spin aşağı ve yukarı dalga fonksiyonlarını  $S_m$  terimi ile aşağıdaki gibi tanımlanır;

$$s_{1/2} = \alpha \quad (3.14)$$

ve

$$s_{-1/2} = \beta \quad . \quad (3.15)$$

Burada,  $m=1/2$  indisi spin yukarı,  $m=-1/2$  indisi de spin aşağı olan elektronları temsil etmektedir. (3.12) ve (3.13) denklemleri için (3.14) ve (3.15) kullanıldığında genel bir ifade elde edilir;

$$\chi_k(j) = \psi_q(r_j) S_m(j) \quad . \quad (3.16)$$

Burada,  $k$ ,  $q$  ve  $m$  kuantum sayılarını içeren bir kuantum sayısıdır:  $k = (q, m)$ . Burada,  $k$  indisi  $1, \dots, N$  şeklinde ardışık değerler almaktadır.  $X_k$  dalga fonksiyonunu kullanarak Slater determinantı aşağıdaki denklem ile verilir;

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} X_1(1) & X_2(1) & \dots & X_N(1) \\ X_1(2) & X_2(2) & \dots & X_N(2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ X_1(N) & X_2(N) & \dots & X_N(N) \end{vmatrix} \quad . \quad (3.17)$$

Slater determinantı elektronlar arasındaki Coulomb etkileşmesini tanımlar. Her satır indisi tek-parçacık durumlarından birini ifade ederken, her sütun indisi elektronlardan birini gösterir. Böylece aranılan antisimetri özelliği bu dalga fonksiyonunda bulunmaktadır. Her iki elektron yer değiştirdiğinde determinantın iki sütunu yerdeğiştirmiş olur. Böylece determinantın işaretinin değişmesi, bu dalga fonksiyonun antisimetrik özelliğini göstermektedir.

Elde edilen  $\Psi$  dalga fonksiyonu Hamiltonyen ifadesinde yerine konulup gerekli matematiksel ifadelerin çözümüyle enerji hesaplanır. Kuantum mekaniğinin değişim (varyasyon) ilkesi geçerliliğini korumaktadır ve bu enerji hesaplanmış  $E$  enerjisinin gerçek enerjiden daima büyük ya da ona eşit olabileceğini ifade etmektedir. Uygun  $\Psi$  dalga fonksiyonları seçimiyle bu  $E$  enerjisini minimum yapma denemeleri farklı yaklaşımlarla çözülmektedir (Haken ve Wolf 2004).

Bu yaklaşımlardan biri de çekirdek ve atom hareketlerinden kaynaklanan durumdur. Kuantum mekaniksel olarak moleküllerin hareketine bakıldığında,

çekirdeğin hareketi ve elektronların hareketi olarak iki grupta incelenir. Elektronun kütlesi, çekirdeğin kütlesinden çok küçük olduğundan bu iki hareket birbirinden bağımsız düşünülür. Bu şekilde yapılan yaklaşıma *Born-Oppenheimer* yaklaşımı denir (Atkins ve Freidman 1997). Ayrıca bu yaklaşıklık elektron-çekirdek hareketinin birbirinden ayıramadığı durumlarda geçerliliğini yitirmektedir.

### 3.3.2. Hartree-Fock Eşitliği

Bir moleküle ait elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak kapalı formda,

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (3.18)$$

şeklinde ifade edilir. 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.

Değiş-tokuş enerjisi spini aynı yönlü elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir. Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrik olmasından kaynaklanır. Korelasyon enerjisi ise spini farklı elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Schrödinger denklemini çözmek amacıyla kullanılan Slater determinantı değiş-tokuş durumunu ifade etmekte fakat elektron korelasyonu sağlayamamaktadır.

Sistemin enerjisi tek parçacık fonksiyonu haline getirilip yaklaşımlar uygulandığı halde çözümdeki sorunlar giderilememiştir. Bu yaklaşıklıkta korelasyon enerjileri dikkate alınmadığı için uygun sonuca ulaşılamamıştır. Bu yüzden Hartree, öz-uyum (self-consistent) yöntemiyle çözüme ulaşmaya çalışmıştır (Hartree 1928). Hartree-Fock yaklaşımında Schrödinger denklemi,

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(r) + V_H(r) \right] X_j(x) = E_j X_j(x) \quad (3.19)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $V_H(r)$  terimi Hartree potansiyel,  $V(r)$  terimi ise dış potansiyeli temsil eder,

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r'')}{|r-r''|} d^3r'' \quad . \quad (3.20)$$

Burada,  $\rho(r)$   $r$  konumuna yerleşen referans elektronun dışında kalan elektronların yoğunluğudur. (3.20) Denklemi, elektronun diğer elektronlarla olan etkisini elektronların birbirine yaklaşınca oluşan anlık itici kuvvetler yerine ortalama bir itici kuvvet şeklinde ele alır. Hartree-Fock yaklaşımı tam dalga fonksiyonunun tek elektron Slater determinantı kullanılarak elde edilebileceğini varsaymaktadır. Buna göre, tek elektron denkleminin  $N$  tane en düşük spin orbitalleri bulunur. Bu tek elektron spin orbitallerinden oluşan Slater determinantı aracılığı ile toplam dalga fonksiyonu yeniden şekillendirilir. Tek elektron problemini çözüme kavuşturmak için birbirine eklenebilen bir sonlu fonksiyon setiyle spin orbitalleri tanımlanır. Sonlu fonksiyon seti  $\varphi_1(x), \varphi_2(x), \dots, \varphi_K(x)$  olarak ifade edilirse, spin orbitalleri aşağıdaki gibi yazılır;

$$X_j(x) = \sum_{i=1}^K \alpha_{j,i} \varphi_i(x) \quad . \quad (3.21)$$

Denklem (3.21)'deki  $\varphi_1(x), \varphi_2(x), \dots, \varphi_K(x)$  fonksiyonları baz setlerini ifade ederken,  $k$  değerindeki artış hesabın çözümünü zorlaştırırken doğruluğunu artırmaktadır. Baz seti sonsuz büyüklük olarak ele alındığında, yapılan HF hesaplamaları ( $N$  tane elektronun enerjisi) Hartree-Fock limitini oluşturmaktadır. Sonuç olarak, HF yöntemi elektronların birbiriyle olan ilişkilerini tam olarak tanımlayamadığından gerçek elektron dalga fonksiyonunun enerjisine ulaşamaz. Basit sistemlerde bile elektron korelasyonunun ifadesini bulmak çok zordur.

Elektron korelasyon enerjisi, Hartree-Fock limiti ve gerçek taban durum enerjisi arasındaki farktır. Elektronların daha küçük enerjili orbitallerden daha

yüksek enerjili orbitallere uyarıldıklarında ortaya çıkan konfigürasyonların dalga fonksiyonu içine dahil edilmesi olarak ifade edilen enerjiye ‘Korelasyon Enerjisi’ denilir (Sholl ve Steckel 2009). Temelde ölçülen nicelik N tane elektronun belirli koordinat setinde ( $r_1, r_2, \dots, r_N$ ) bulunma ihtimalidir. Bu ihtimal değeri ise,  $\Psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N)$   $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$  şeklinde ifade edilir. Ayrıca diğer bir önemli durum ise malzeme içindeki elektronları ayırt etmenin mümkün olamamasıdır. Bu yüzden N tane elektron seti herhangi bir sırada  $r_1, r_2, \dots, r_N$  koordinatına sahip demektir. Bu durum uzayın belirli bir noktasındaki elektron yoğunluğu ( $\rho$ ) ifadesiyle ilişkilidir. Elektron yoğunluğu bireysel elektron dalga fonksiyonları cinsinden ifade edilir:

$$\rho(r) = 2 \cdot \sum_{i=1}^N \psi_i^*(r) \cdot \psi_i(r) \quad (3.22)$$

(3.22) Denklemindeki toplama, elektronlarca işgal edilen bütün bireysel elektronlar üzerinden alınmaktadır. Her bir bireysel elektron dalga fonksiyonunun farklı spine sahip iki farklı elektron tarafından işgal edilebilmesi Pauli ilkesine göre mümkündür. Kısaca, elektron yoğunluğu fiziksel olarak gözlenebilen bir niceliktir ve  $3N$  tane koordinatın fonksiyonu olan dalga fonksiyonunun sağladığı bilgileri içermektedir.

### 3.3.3 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Sistemin davranışını belirlemek için kullanılan Schrödinger denkleminin çözülmesinde sistemdeki atomların atom numaralarına ihtiyaç duyulur. Çok cisim probleminin nümerik olarak çözülmeye çalışılması, Hohenberg ve Kohn’un (1964) elektron yoğunluğuna dayanan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisini (Density Functional Theory, DFT) geliştirmesiyle başlamıştır. Elektron-elektron etkileşiminin tanımı ve probleme dahil olma şekli en önemli problemdir. DFT, etkileşimli elektron sistemini ele alan verimli bir yöntemdir.

Tek parçacık potansiyeli hesaplamalarında elektron-elektron etkileşimleri Kohn-Sham denklemleri ve değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelleri vasıtasıyla tanımlanmaktadır. Bu denklem ve fonksiyoneller elektron-elektron etkileşimlerindeki kinetik enerjiyi tanımlamayı iyi sağlar. Çok cisim probleminin temeli olan Schrödinger denkleminin değiş-tokuş korelasyon fonksiyonunun kesin

formu bilinemezken, denklemin çözümünde kullanılan yaklaşık fonksiyoneller birçok malzemenin fiziksel özelliklerini ifade etmede oldukça başarılıdır. Yaklaşık fonksiyoneller ve geliştirilen algoritmalar, Kohn-Sham denklemi vasıtasıyla ele alınarak sonuca yaklaşıklık katmıştır. Bu yöntemleri inceleyelim;

1960'larda Hohenberg ve Kohn tarafından ispatlanan iki temel teorem üzerine DFT yöntemi inşa edilmiştir. Hohenberg ve Kohn tarafından öne sürülen birinci teorem, potansiyel veya dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğunun kullanılma fikridir. Buna göre, taban durum enerjisi  $E$ 'nin  $\rho(r)$  elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli ( $E[\rho(r)]$ ) olarak yazılabilir. Hohenberg ve Kohn teoreminin ikincisi ise elektron yoğunluğu fonksiyonelinin önemli bir özelliğini tanımlamaktadır. Buna göre toplam fonksiyonelin enerjisini minimize eden elektron yoğunluğu, Schrödinger denkleminin tam çözümüne karşılık gelen doğru elektron yoğunluğudur. Eğer doğru fonksiyonel formu bulunabilirse, fonksiyonelden elde edilen enerjiyi minimize edene kadar elektron yoğunluğu değiştirilebilir. Böylece, taban durum yoğunluğu sadece yoğunluk içeren varyasyonel metodlar kullanılarak hesaplanabilir. Bu durumda, bir sistemin taban durum enerjisi şeklinde verilir (Hohenberg ve Kohn 1964):

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = E[\rho] \geq E_0 \quad . \quad (3.23)$$

Denklem (3.23)'deki durumda fonksiyonel oluşturulurken, Hohenberg ve Kohn teoremine göre  $\Psi_i(r)$  tek elektron dalga fonksiyonları kullanılmalıdır. Böylece elektron yoğunluğu toplu şekilde ifade edilmiş olur. Enerji fonksiyoneli

$$E \left[ \left\{ \Psi_i \right\} \right] = E_{bilinen}[\{\Psi_i\}] + E_{XC}[\{\Psi_i\}] \quad (3.24)$$

şeklinde iki terimden oluşur. Burada, ilk terim aşağıdaki eşitlikte verildiği gibi dört katlı bir fonksiyondur:

$$E_{bilinen}[\{\Psi_i\}] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \int \Psi_i^* \nabla^2 \Psi_i d^3 r + \int V(r)\rho(r)d^3 r + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3 r d^3 r' + E_{iyon} \quad . \quad (3.25)$$

Denklem (3.25)'daki ilk terim elektronların kinetik enerjilerini, ikincisi elektron-çekirdek arası Coulomb etkileşimini, üçüncüsü ise elektron çiftleri arasındaki Coulomb etkileşimlerini ve dördüncüsü de çekirdek çiftleri arasındaki Coulomb etkileşimini gösterir. Denklem (3.24) de verilen toplam enerji fonksiyonelindeki ikinci terim olan  $E_{XC}[\{\Psi_i\}]$  enerjisi, değiş-tokuş korelasyon ifadesini tanımlar. Bu ifade, bilinen diğer terimlerin içermediği bütün kuantum mekaniksel etkileşimleri kapsamaktadır (Sholl ve Steckel 2009).

Kohn ve Sham, her biri sadece tek elektron içere denklemlerin bir araya gelmesiyle oluşan denklemlerin çözümüyle doğru elektron yoğunluğunun elde edilebileceğini ifade etmişlerdir. Kohn ve Sham denklemleri, Schrödinger denklemine benzer şekilde aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(r) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i(x) \Psi_i(r) \quad . \quad (3.26)$$

Burada,  $V_{KS}(r)$  tek elektrona ait tüm etkileşimleri içeren potansiyel terimidir ve aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$V_{KS}(r) = V(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \quad . \quad (3.27)$$

Burada, birinci terim iyonlarla olan etkileşimi, ikinci terim Hartree potansiyelini yani diğer elektronlarla olan etkileşimi ve üçüncü terim ise korelasyon ve değiş-tokuş katkılarını ifade eder. Denklem (3.27)'deki denklem (3.26)'da yerine konulduğunda aşağıdaki denklem elde edilir:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i(x) \Psi_i(r) \quad . \quad (3.28)$$

Denklem temel olarak elektron ve çekirdekten oluşmuş bir sistemin (spin katkıları hariç) zamandan bağımsız relativistik olmayan Schrödinger denklemine benzemesine rağmen, sadece üç uzaysal koordinata bağlı tek elektron dalga fonksiyonu ( $\Psi_i(r)$ ) içermesi yönüyle farklıdır. Korelasyon değiş tokuş potansiyeli,  $V_{XC}(r)$  değiş-tokuş korelasyon enerjinin fonksiyonel türevidir:

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}(r)}{\delta \rho(r)} \quad . \quad (3.29)$$



Kohn ve Sham denklemlerini çözmek için değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinin,  $E_{xc}[\{\Psi_i\}]$ , belirlenmesi zorunludur. Bu fonksiyonellerin formu bilinmediğinden, yoğunluğun fonksiyoneli olarak yazmak kolay değildir. Bunun için iki temel yaklaşım geliştirilmiştir. Bunlardan ilki, yaklaşık değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinin ifade etmek için sadece yerel yoğunluğu kullanan Yerel Yoğunluk Yaklaşımıdır (Local Density Approximation, LDA) (Ceperley ve Alder 1980; Perdew ve Zunger 1981). Diğer bir yaklaşım olan, yerel elektron yoğunluğunu ve elektron yoğunluğundaki yerel gradyent bilgilerini kullanan Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation, GGA)'dir (Langreth ve Perdew 1980; Perdew ve Wang 1986). LDA yaklaşımı, yalnızca elektron yoğunluğuna bağlıdır. GGA yaklaşımı, hem elektron yoğunluğuna, hem de onun gradyentine bağlıdır. Lokal olmayan fonksiyoneller olarak adlandırılırlar.

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, moleküllerin değiş-tokuş enerjilerinin yanısıra korelasyon enerjileri için de iyi sonuç verir, fakat kinetik enerji hesabında iyi sonuçlar veremez. Buna karşılık HF teorisi korelasyon enerjilerini hesaplayamaz ancak kinetik enerji ifadelerini hesaplayabilir. Bu yüzden tam enerji ifadelerini hesaplamada saf HF veya saf DFT modelleri yerine bu modellerin her ikisinin de enerji ifadelerinin toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılarak karma (hibrit) modeller ortaya çıkmıştır. Bu modeller, toplam enerji, iyonizasyon enerjileri ve bağ uzunlukları gibi bir çok büyüklüğü saf modellere göre daha iyi hesaplamaktadır. Becke yapmış olduğu çalışmada değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi için aşağıdaki karma modelini oluşturmuştur:

$$E_{Karma}^{XC} = c_{HF}E_{HF}^X + c_{DFT}E_{DFT}^X \quad . \quad (3.30)$$

Burada,  $c_{HF}$  ve  $c_{DFT}$  terimleri sabittir. Becke'nin yaptığı çalışmalara göre öne çıkan karma modeller BLYP ve B3LYP olarak bilinir (Becke 1993). Bunlardan en iyi sonuç veren ise LYP korelasyon enerji terimli, üç parametrelili Becke karma metodudur (B3LYP). Bu model değiş tokuş ve korelasyon ifadesini şöyle ifade etmektedir:

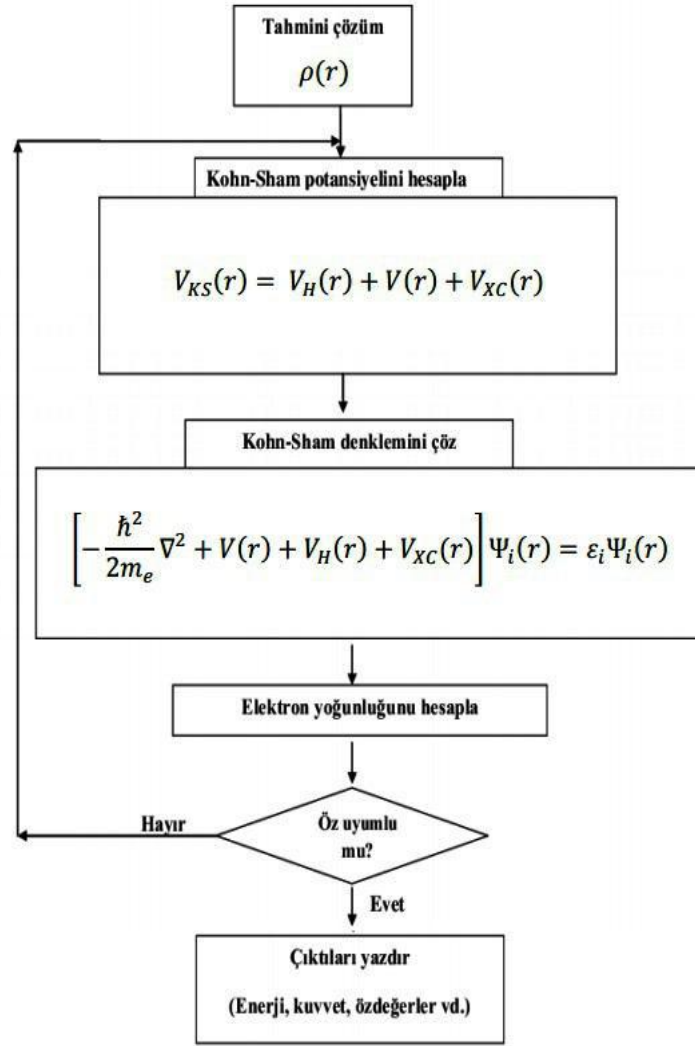
$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1\Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad . \quad (3.31)$$

Bu denklemdaki  $c_0$ ,  $c_1$  ve  $c_2$  deneysel parametrelerdir. Değerleri sırasıyla, 0,2 , 0,7 ve 0,8'dir. Sabitler denklemden işleme alındığında elde edilen moleküle ait toplam elektronik enerji şöyle ifade edilir:

$$E_{B3LYP} = E^T + E^V + E^J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (3.32)$$

B3LYP yaklaşımında homojen yoğunluk limitini sağlamadığından, metal gibi malzemelerde iyi tahminler yapması beklenmez. Kısaca bu yaklaşım değiş-tokuş ve korelasyon enerjileri için ifadeler iyi sonuç verir, ancak tam sonuç değildir. Atomik ve moleküler sistemlerde daha iyi sonuç verecek fonksiyonellerle ilgili çalışmalar yoğun şekilde sürdürülmektedir (Becke 1993).

Genel olarak ifade edilirse, DFT yönteminde, enerji elektron yoğunluğu fonksiyoneller ile ifade edilir. Bu teoride, Schrödinger denklemine benzer denklemler, elektron yoğunluğu değişimini tanımlayan fonksiyoneller kullanılarak çözülür ve buradan çok elektronlu sistemlerin temel özellikleri belirlenir. DFT'ne dayalı yöntemler, yoğun-madde fiziği, hesaplamalı fizik, kimya ve biyoloji gibi bilimin önemli alanlarında etkin bir şekilde kullanılmaktadır (Hohenberg ve Kohn, 1964; Kohn ve Sham, 1965). DFT teorisini daha iyi ifade edebilmek için Kohn-Sham denklemlerinin akış şeması aşağıda verilmiştir:



**Şekil 3.1:** DFT teorisinin genel akış şeması.

### 3.4 Temel Setler

Temel set genel olarak, kısmi bir diferansiyel denklemin çözümünde kullanılan matematiksel fonksiyonun sınıflandırılması şeklinde ifade edilir. Sistemin istenilen kimyasal özelliklerinin oluşturulabilmesi için optimize edilen atomik orbitaller daraltılmış Gaussian tipi toplamıyla temsil edilir. Molekül orbital, atomik orbitallerin lineer kombinasyonu şeklinde ifade edilir. Diğer bir deyişle, temel set (baz seti), moleküler orbitallerin elde edilmesinde kullanılan atomik orbitallerden oluşan fonksiyon setidir (Dorsett ve White 2000).

Bir molekül için kullanılan setlerde Slater tipi orbital (STO) ya da Gaussian tipi orbital (GTO) kullanılır. Atomik orbitallerde kullanılmak üzere bazı temel setler

uygun görülür. Örneğin, minimal temel setler, split valans temel setleri ve polarize baz setleri ve difüz baz setleri. Bunlardan minimal temel setler, her bir atomu tanımlamak için gerekli minimum sayıda atomik orbital baz fonksiyonu barındırır. STO-3G bir minimal set örneğidir. Bu temel sette, Slater tipi orbitallere benzemek için her temel fonksiyon için üç tane Gaussian tipi orbital kullanılır. Minimal temel setler moleküler enerjiler için tutarlı sonuçlar vermemelerine rağmen, kimyasal bağların nitel yönlerini daha iyi açıkladığı için çok kullanılır.

Split valans temel setinde, her valans orbitali farklı büyüklükte temel fonksiyon içerir. Split valans temel setlerine örnek olarak ise 3-21G, 4-31G ve 6-31G setleri verilebilir. Split valans baz seti orbitalin şeklini değiştiremez sadece büyüklüğünü değiştirebilir.

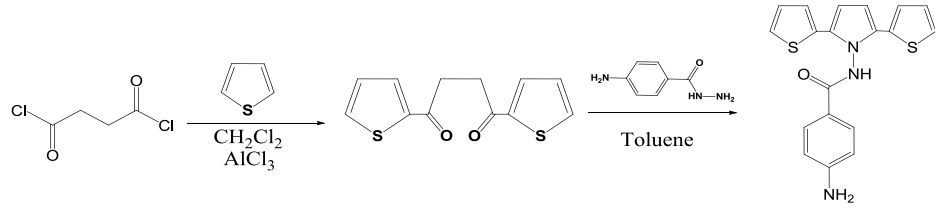
Polarize baz setleri ise atom çekirdeğinden düzensiz yük değişmelerinin uzaklaşmasına ve böylece kimyasal bağın türünün düzeltilmesini sağlayan polarizasyon fonksiyonları eklenmesiyle oluşan baz setidir. Örnek olarak, 4-21G\* (4-21G(d)), 6-31G\* (6-31G(d)) polarize baz setleri karbon atomları için d fonksiyonlarını dikkate alır. 6-31G(d) temel setinde ise iç kabuk temel fonksiyonlar altı GTO'dan oluşmuş olup, iç valans orbitali üç tane GTO ve dış valans orbitali ise bir tane GTO içerir. Son olarak difüz baz seti ise, proton ve elektron ilgileri ve anyonlardaki bağ açıları hesaplamalarında kullanılır. Bu baz seti en ayrıntılı baz setidir. Difüz baz setine örnek olarak, 3-21+G verilebilir.

#### 4. HESAPLAMA DETAYLARI

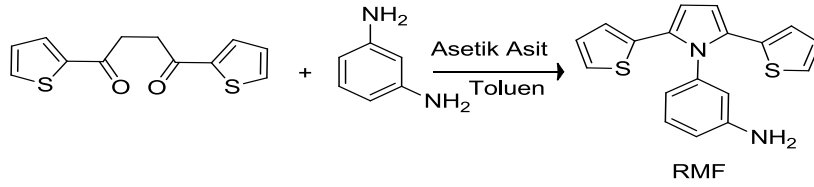
Bu çalışmada üç çeşit SNS türevli iletken polimer oluşturabilecek monomerlerin bazı spektroskopik özellikleri çalışıldı: HKCN (4-amino-N-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)benzamid, RMF (3-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)anilin ve RF (4-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)anilin).

##### 4.1 Çalışmada Ele Alınan Moleküller

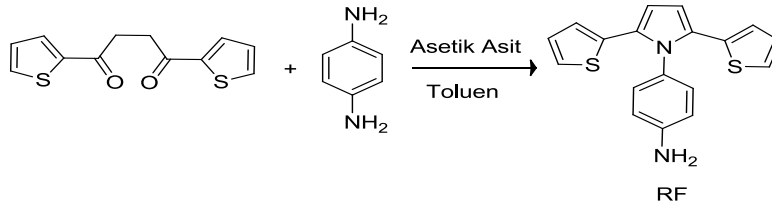
HKCN, RMF ve RF molekülleri için sentezleme şeması sırasıyla Şekil 4.1 (a)-(c) 'de gösterilmiş olup, detayları (Söyleyici ve diğ. 2013) referansında verilmiştir.



a)



b)



c)

**Şekil 4.1:** SNS bazlı iletken monomerlerin sentez şeması: a) HKCN, b) RMF ve c) RF molekülleri.

Şekil 4.1’de gözlendiği üzere, HKCN molekülünün temel olarak yapısı, SNS molekülü ve benzamid moleküllerinin sigma bağıyla bağlanmasından oluşur. Benzamid molekülünde benzen halkasına para konumunda bağlı NH<sub>2</sub> (amin) ve karbonil bulunmaktadır. Benzamidin karbonil grubundaki karbon (C) ile SNS’ nin pirol halkasındaki azot (N) arasında sigma bağı oluşmuş ve benzamid ile SNS bağlanarak HKCN molekülünü oluşturmuştur. Karbon dördü, azot da üçlü bağ yaparak kararlı yapıya ulaşmıştır.

RF molekülünün yapısı, SNS molekülü ve anilin molekülünün birbirine bağlanmasıyla oluşmuş olup, Şekil 4.1 (b)’de verilmiştir. Anilindeki NH<sub>2</sub>’ye meta konumunda bulunan karbon ile SNS’nin pirol halkasındaki azot (N) sigma bağı yaparak RF molekülünü meydana getirmiştir.

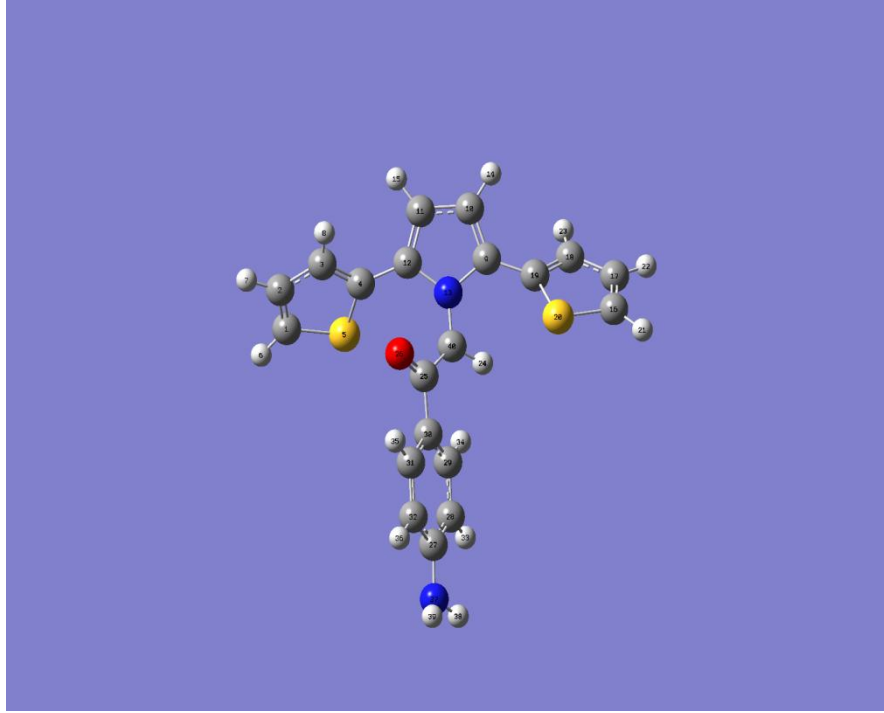
Son olarak, SNS molekülü ve anilin molekülünün birbirine bağlanmasıyla oluşan RMF molekülü, anilindeki NH<sub>2</sub>’ye para konumunda bulunan karbon ile SNS’nin pirol halkasındaki azot (N) sigma bağı yapmaktadır. Şekil 4.1 (c)’de kimyasal şeması verilen RF molekülün kapalı formülü RMF molekülü ile aynı olmasına rağmen, RF molekülünün RMF molekülünden tek farkı SNS’ye NH<sub>2</sub>’nin para konumunda bağlanmasıdır.

## 4.2 Çalışmada İzlenen Hesaplama Yöntemleri

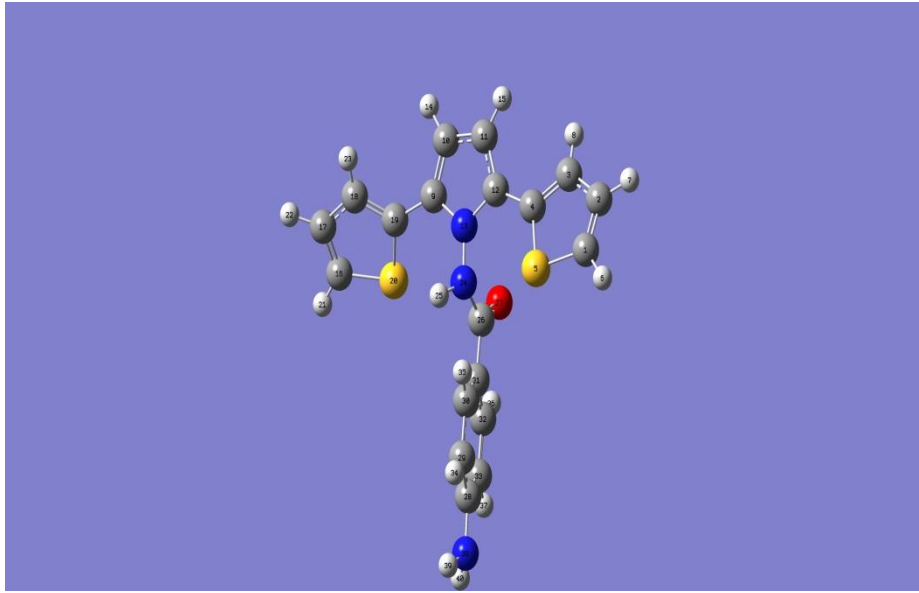
Bu tez çalışmasında, moleküllerin temel titreşim modları ve yapısal özelliklerini karakterize etmek için DFT/B3LYP/6-31G(d) ve HF/6-31G(d) (Foresman ve Frisch 1996; Frisch 2009) bazlı *ab-initio* hesaplamaları gerçekleştirildi. Bu kuantum mekaniksel hesaplamalar GAUSSIAN 09 hazır paket programı kullanılarak elde edildi. C1-simetri (simetri kısıtlaması getirilmeden) dikkate alınarak 6-31G(d) baz setleri ile DFT/B3LYP ve HF bazlı ilk prensip metodlarıyla moleküllerin kararlı yapısını elde etmek için optimize edildi. HKCN ve karşılaştırmak üzere diğer tiyenil pirol bazlı molekülün kararlı geometrik yapıları sırasıyla, Şekil 4.2 (a) ve (b)’de gösterilmiştir. Aynı zamanda, bu çalışmada düşünülen diğer iki molekül olan RMF ve RF bileşiklerinin optimize olmuş geometrik yapıları da sırasıyla Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’de verilmiştir. Daha sonra, bu optimize edilmiş yapıların titreşim spektrumlarını elde etmek için aynı baz seti ve hesaplama yöntemi kullanılmıştır. GIAO-DFT(Gauge-Including Atomic Orbitals) ve

GIAO-HF metodları dimetilsülfoksit (DMSO) ortamında uygulanarak  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR kayma sabitleri elde edildi (Frisch 2009). Polarize süreklilik modelinin (IEFPCM), integral denklem formülü kullanılarak  $^1\text{H}$  kimyasal kayma hesapları gerçekleştirildi. Hesaplanan bütün dalga sayılarının pozitif olması gerektiği kontrol edilerek, optimize olmuş yapıların kararlılıkları sağlandı. VEDA4 (Vibrational Energy Distribution Analysis, Titreşim Enerji Dağılım Analizi) hazır paket programı (Jamroz 2004), titreşim frekanslarının herbiri için Potansiyel Enerji Dağılımını (Potential Energy Distribution, PED) elde etmek için kullanılmıştır. PED hesaplamaları, iç koordinatların molekülün herbir titreşim moduna göre göreceli katkısını gösterir. Böylece, herbir mod karakterinin sayısal olarak belirlenmesi mümkün olur.

Temel titreşim modları deneysel bantların işaretlenmesi için kendi potansiyel enerji diyagramları ile detaylıca karakterize edilir. *Ab-initio* metodları ile elde edilen harmonik frekanslar, deneysel frekanslar ile karşılaştırılabilmesi için uygun düzeltme faktörü ile çarpıldı (Scott ve Radon 1996). *Ab-initio* hesaplamalarında sonlu baz setinin kullanımı ve korelasyonunun uyumsuzluğu bazı sistematik hatalara yol açmaktadır. Bu nedenle, DFT/B3LYP metodu için 0,9614 ve HF metodu için 0,8953 düzeltme faktörleri (Scott ve Radon 1996) molekülün titreşim spektrumunu doğru bir şekilde belirlemek için kullanıldı.



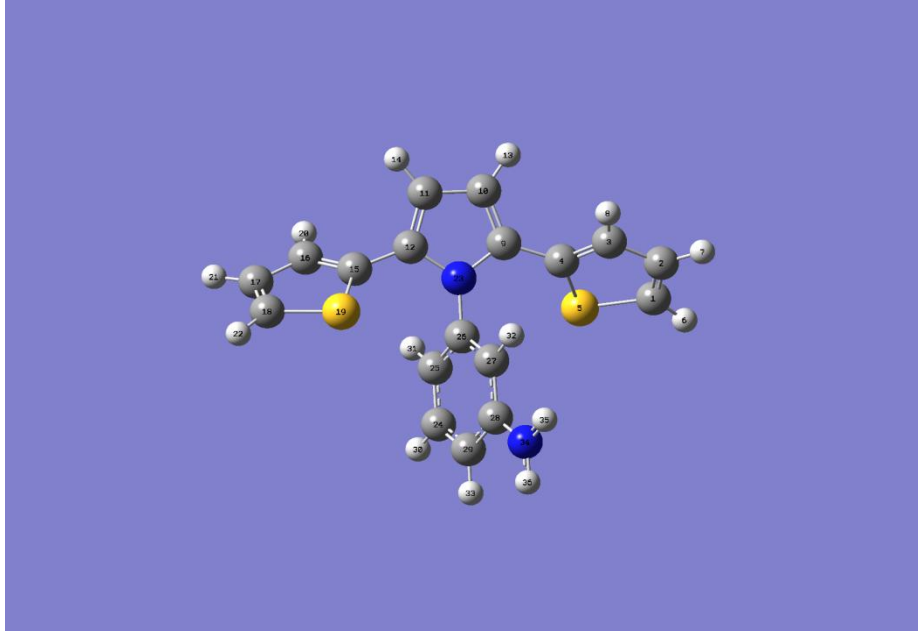
a)



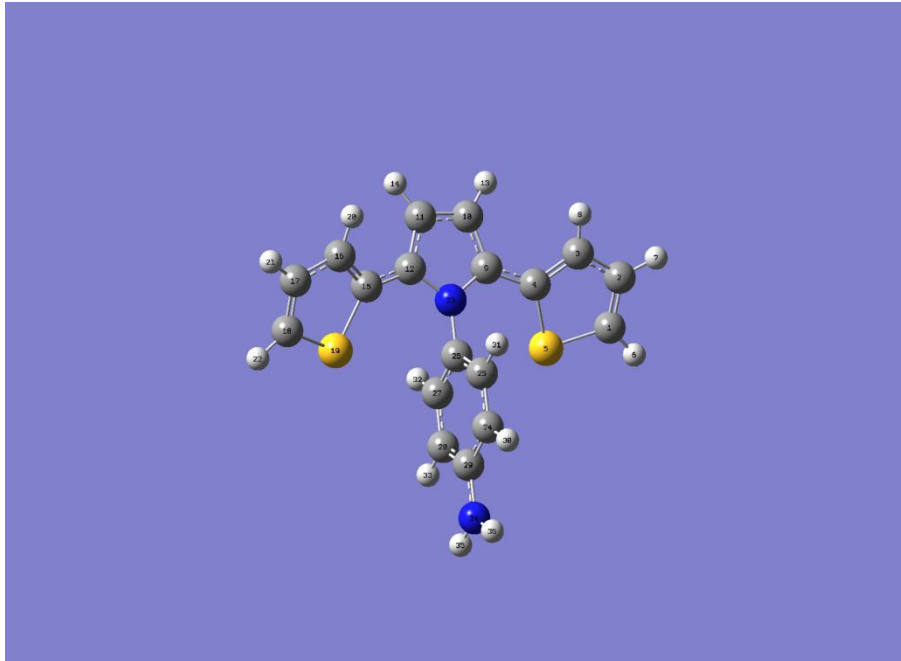
b)

**Şekil 4.2:** a) HKCN molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile optimize edilmiş moleküler yapısı. b) a şıkında 24 atom numarası ile belirlenmiş N atomunun yerine C atomunun yerleştirilmesi ile oluşturulmuş molekülün optimize edilmiş moleküler yapısı.





**Şekil 4.3:** RMF molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile optimize edilmiş moleküler yapısı.



**Şekil 4.4:** RF molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile optimize edilmiş moleküler yapısı.

## 5 . BULGULAR

Bu tez çalışmasının bu bölümünde, kimyasal formülleri Bölüm 4’de verilen HKCN, RMF ve RF bileşiklerin *ab-initio* hesaplama yöntemi ile elde edilen yapısal, FT-IR ve NMR spektrum özelliklerinin sonuçları verilmekte olup, deneysel verilerle karşılaştırıldı ve yorumlar elde edildi.

### 5.1 HKCN MOLEKÜLÜ

#### 5.1.1 HKCN Molekülünün Yapısal Özellikleri

HKCN bileşiğinin geometrik yapısı DFT/B3LYP/6-31G(d) ve HF *ab-initio* metodları ile rahat bırakılıp, optimize edildi ve atom numaraları belirlenmiş bir şekilde şeması Şekil 4.1(a)’de, karşılaştırmak amacı ile de diğer bir tiyenil pirol grubu molekülün geometrik yapısı Şekil 4.1(b)’de verildi. HKCN molekülünün diğer tiyenil pirol monomeri ile yapısındaki temel fark, Şekil 4.1(a) ve 4.1(b)’de görüldüğü gibi, C-N bağının yerine N-N bağının bulunmasıdır. HKCN molekülünün geometrisi C1 nokta grubu simetrisine sahiptir. Bu molekül, 40 atom ve 114 temel titreşim moduna sahiptir. 6-31G(d) baz seti kullanılarak DFT/B3LYP ve HF düzeylerinde belirlenen molekülün bağ açısı, bağ uzunluğu ve dihedral açı gibi optimize edilmiş yapısal parametreleri sırasıyla Tablo 5.1, 5.2 ve 5.3’de sunuldu. Molekülün yapısı 43 bağ uzunluğu, 68 bağ açısı ve 129 dihedral açısı ile tanımlanır.

C atomunun yerine N atomunun yerleştirilmesi, Şekil 4.1’deki benzen halkasının rotasyonuna neden olur. Bu rotasyon aromatik formdan poliaromatik forma geçmek için rezonans enerjisi ihtiyacı doğurur ve aromatik halka içinde  $\pi$ -elektron sınırlandırması eğilimiyle lokalizasyonu önleme eğilimindedir. Bu etki, bu yüzden bant aralığının büyüklüğüne katkı sağlar. Poliaromatik sistemlerinin başka bir kendine özgü özelliği ise interannular tekil bağlar etrafında dönme bozukluğu ile ilgilidir. Birbirini takip eden birimleri arasında bir ortalama dihedral açı böylece konjüge omurgası boyunca  $\pi$ -elektronların delokalizasyonu sınırlamaya ve dolayısıyla bant aralığını arttırmaya katkıda bulunur. Ayrıca, teorik analizden anlaşılacağı gibi, molekülde tiyenilpirol C bağının yerine N bağının varlığı, yapısal düzlemselliğe zorlamıştır. Bu düzlemsel yapı, molekülde interannular tek bağ

etrafında dönme bozukluğu konjüge omurgası boyunca  $\pi$ -elektronların delokalizasyonu sınırlamak için katkı sağlar ve bu yüzden de bant aralığı artar.

**Tablo 5.1:** 6-31G(d) baz seti kullanılarak, DFT/B3LYP ve HF düzeylerinde belirlenen HKCN molekülünün bağ uzunluğu ( $\text{Å}^0$ ) (Özdemir Kart ve diğ. 2015).

	Bağ uzunluğu ( $\text{Å}^0$ )	Sembolik bağ uzunluğu gösterimi	DFT/B3LYP/ 6-31G(d)	HF/ 6-31G(d)
1	R(1,2)	C1-C2	1,367	1,345
2	R(1,5)	C1-S5	1,735	1,723
3	R(1,6)	C1-H6	1,081	1,071
4	R(2,3)	C2-C3	1,422	1,434
5	R(2,7)	C2-H7	1,084	1,073
6	R(3,4)	C3-C4	1,380	1,350
7	R(3,8)	C3-H8	1,084	1,072
8	R(4,5)	C4-S5	1,758	1,739
9	R(4,12)	C4-C12	1,449	1,465
10	R(9,10)	C9-C10	1,385	1,357
11	R(9,13)	C9-N13	1,395	1,378
12	R(9,19)	C9-C19	1,452	1,466
13	R(10,11)	C10-C11	1,410	1,421
14	R(10,14)	C10-H14	1,081	1,070
15	R(11,12)	C11-C12	1,388	1,358
16	R(11,15)	C11-H15	1,080	1,070
17	R(12,13)	C12-N13	1,300	1,377
18	R(13,24)	N13-N24	1,377	1,361
19	R(16,17)	C16-C17	1,368	1,345
20	R(16,20)	C16-S20	1,732	1,722
21	R(16,21)	C16-H21	1,082	1,071
22	R(17,18)	C17-C18	1,423	1,433
23	R(17,22)	C17-H22	1,084	1,073
24	R(18,19)	C18-C19	1,379	1,351
25	R(18,23)	C18-H23	1,084	1,073
26	R(19,20)	C19-S20	1,759	1,741
27	R(24,25)	N24-H25	1,012	0,994
28	R(24,26)	N24-C26	1,405	1,372
29	R(26,27)	C26-O27	1,218	1,196
30	R(26,31)	C26-C31	1,486	1,489
31	R(28,29)	C28-C29	1,407	1,394
32	R(28,33)	C28-C33	1,409	1,396

**Tablo 5.1:** (devamı)

33	R(28,38)	C228-N38	1,387	1,384
34	R(29,30)	C29-C30	1,388	1,380
35	R(29,34)	C29-H34	1,087	1,075
36	R(30,31)	C30-C31	1,404	1,391
37	R(30,35)	C30-H35	1,086	1,075
38	R(31,32)	C31-C32	1,404	1,392
39	R(32,33)	C32-C33	1,385	1,376
40	R(32,36)	C32-H36	1,085	1,073
41	R(33,37)	C33-H37	1,087	1,075
42	R(38,39)	N38-H39	1,011	0,996
43	R(38,40)	N38-H40	1,011	0,996

**Tablo 5.2:** 6-31G(d) baz seti kullanılarak DFT/B3LYP ve HF düzeylerinde belirlenen HKCN molekülünün bağ açıları (<sup>0</sup>) (Özdemir Kart ve diğ. 2015).

	Bağ açıları ( <sup>0</sup> )	Sembolik bağ açısı gösterimi	DFT/B3LYP/ 6-31G(d)	HF/ 6-31G(d)
1	A(2,1,5)	C2-C1-S5	111,6	111,7
2	A(2,1,6)	C2-C1-H6	128,5	127,7
3	A(5,1,6)	S5-C1-H6	119,8	120,4
4	A(1,2,3)	C1-C2-C3	112,8	112,7
5	A(1,2,7)	C1-C2-H7	123,5	123,7
6	A(3,2,7)	C3-C2-H7	123,6	123,5
7	A(2,3,4)	C2-C3-C4	113,8	112,9
8	A(2,3,8)	C2-C3-H8	123,6	123,9
9	A(4,3,8)	C4-C3-H8	122,4	123,0
10	A(3,4,5)	C3-C4-S5	109,7	110,9
11	A(3,4,12)	C3-C4-C12	125,4	129,1
12	A(5,4,12)	S5-C4-C12	124,6	119,9
13	A(1,5,4)	C1-S5-C4	91,8	91,5
14	A(10,9,13)	C10-C9-N13	106,3	107,3
15	A(10,9,19)	C10-C11-C19	128,3	128,4
16	A(13,9,19)	N13-C9-C19	125,1	124,1
17	A(9,10,11)	C9-C10-C11	108,4	107,8
18	A(9,10,14)	C9-C10-H14	124,5	125,1
19	A(11,10,14)	C11-C10-H14	126,9	126,9
20	A(10,11,12)	C10-C11-C12	108,3	107,7
21	A(10,11,15)	C10-C11-H15	126,6	126,8
22	A(12,11,15)	C12-C11-H15	124,9	125,2
23	A(4,12,11)	C4-C12-C11	128,1	129,3
24	A(4,12,13)	C4-C12-N13	125,4	123,2
25	A(11,12,13)	C11-C12-N13	106,4	107,3

**Tablo 5.2:** (devamı)

26	A(9,13,12)	C9-N13-C12	110,4	109,6
27	A(9,13,24)	C9-N13-N24	125,8	124,8
28	A(12,13,24)	C12-N13-N24	123,7	124,4
29	A(17,16,20)	C17-C16-S20	111,8	112,1
30	A(17,16,21)	C17-C16-H21	128,3	127,6
31	A(20,16,21)	S20-C16-H21	119,8	120,1
32	A(16,17,18)	C16-C17-C18	112,6	112,2
33	A(16,17,22)	C16-C17-H22	123,5	123,9
34	A(18,17,22)	C18-C17-H22	123,7	123,7
35	A(17,18,19)	C17-C18-C19	113,8	113,4
36	A(17,18,23)	C17-C18-H23	124,0	123,9
37	A(19,18,23)	C19-C18-H23	122,1	122,6
38	A(9,19,18)	C9-C19-C18	125,6	125,4
39	A(9,19,20)	C9-C19-S20	124,2	123,7
40	A(18,19,20)	C18-C19-S20	109,8	110,6
41	A(16,20,19)	C16-S20-C19	91,7	91,4
42	A(13,24,25)	C13-N24-H25	114,7	115,6
43	A(13,24,26)	C13-N24-C26	119,7	121,4
44	A(25,24,26)	H25-N24-C26	119,2	120,5
45	A(24,26,27)	N24-C26-O27	121,1	121,9
46	A(24,26,31)	N24-C26-C31	114,9	115,1
47	A(27,26,31)	O27-C26-C31	123,8	122,9
48	A(29,28,33)	C29-C28-C33	118,4	118,7
49	A(29,28,38)	C29-C28-N38	120,7	120,6
50	A(33,28,38)	C33-C28-N38	120,7	120,5
51	A(28,29,30)	C28-C29-C30	120,5	120,3
52	A(28,29,34)	C28-C29-H34	119,5	119,7
53	A(30,29,34)	C30-C29-H34	119,8	119,8
54	A(29,30,31)	C29-C30-C31	120,9	121,0
55	A(29,30,35)	C29-C30-H35	118,3	118,3
56	A(31,30,35)	C31-C30-H35	120,6	120,5
57	A(26,31,30)	C26-C32-C30	124,4	123,9
58	A(26,31,32)	C26-C31-C32	117,3	117,7
59	A(30,31,32)	C30-C31-C32	118,2	118,2
60	A(31,32,33)	C31-C32-C33	121,1	121,1
61	A(31,32,36)	C31-C32-H36	118,2	118,7
62	A(33,32,36)	C33-C32-H36	120,5	120,1
63	A(28,33,32)	C28-C33-C32	120,5	120,4
64	A(28,33,37)	C28-C33-H37	119,4	119,6
65	A(32,33,37)	C32-C33-H37	120,0	119,9
66	A(28,38,39)	C28-N38-H39	116,4	115,7
67	A(28,38,40)	C28-N38-H40	116,2	115,6
68	A(39,38,40)	H39-N38-H40	112,7	112,0

**Tablo 5.3:** 6-31G(d) baz seti kullanılarak, DFT/B3LYP ve HF düzeylerinde belirlenen HKCN molekülünün dihedral açıları<sup>(0)</sup> (Özdemir Kart ve diğ. 2015).

	Dihedral açılar ( <sup>0</sup> )	Sembolik dihedral açı gösterimi ( <sup>0</sup> )	DFT/B3LYP/ 6-31G(d)	HF/ 6-31G(d)
1	D(5,1,2,3)	S5-C1-C2-C3	0,2	0,4
2	D(5,1,2,7)	S5-C1-C2-H7	-178,7	179,7
3	D(6,1,2,3)	H6-C1-C2-C3	177,9	-179,2
4	D(6,1,2,7)	H6-C1-C2-H7	-1,0	0,0
5	D(2,1,5,4)	C2-C1-S5-C4	-0,3	-0,4
6	D(6,1,5,4)	H6-C1-S5-C4	-178,3	179,2
7	D(1,2,3,4)	C1-C2-C3-C4	0,0	-0,2
8	D(1,2,3,8)	C1-C2-C3-H8	-178,9	178,2
9	D(7,2,3,4)	H7-C2-C3-C4	179,0	-179,5
10	D(7,2,3,8)	H7-C2-C3-H8	0,0	-1,0
11	D(2,3,4,5)	C2-C3-C4-S5	-0,3	-0,1
12	D(2,3,4,12)	C2-C3-C4-C12	175,6	178,4
13	D(8,3,4,5)	H8-C3-C4-S5	178,6	-178,6
14	D(8,3,4,12)	H8-C3-C4-C12	-5,2	0,0
15	D(3,4,5,1)	C3-C4-S5-C1	0,4	0,3
16	D(12,4,5,1)	C12-C4-S5-C1	-175,6	-178,4
17	D(3,4,12,11)	C3-C4-C12-C11	-17,1	-127,9
18	D(3,4,12,13)	C3-C4-C12-C13	162,6	51,8
19	D(5,4,12,11)	S5-C4-C12-C11	158,2	50,5
20	D(5,4,12,13)	S5-C4-C12-N13	-21,8	-129,6
21	D(13,9,10,11)	N13-C9-C10-C11	0,1	-0,4
22	D(13,9,10,14)	N13-C9-C10-H14	179,1	177,5
23	D(19,9,10,11)	C19-C9-C10-C11	175,8	176,8
24	D(19,9,10,14)	C19-C9-C10-H14	-5,1	-5,2
25	D(10,9,13,12)	C10-C9-N13-C12	-0,2	0,6
26	D(10,9,13,24)	C10-C9-N13-N24	178,0	169,3
27	D(19,9,13,12)	C19-C9-N13-C12	-176,1	-176,7
28	D(19,9,13,24)	C19-C9-N13-N24	2,1	-7,9
29	D(10,9,19,18)	C10-C9-C19-C18	-39,1	-51,2
30	D(10,9,19,20)	C10-C9-C19-S20	135,3	124,0
31	D(13,9,19,18)	N13-C9-C19-C18	135,8	125,6
32	D(13,9,19,20)	N13-C9-C19-S20	-49,6	-59,1
33	D(9,10,11,12)	C9-C10-C11-C12	0,0	0,0
34	D(9,10,11,15)	C9-C10-C11-H15	-179,3	177,6
35	D(14,10,11,12)	H14-C10-C11-C12	-178,9	-177,8
36	D(14,10,11,15)	H14-C10-C11-H15	1,6	-0,2
37	D(10,11,12,4)	C10-C11-C12-N13	179,6	-179,8
38	D(10,11,12,13)	C10-C11-C12-N13	-0,2	0,3
39	D(15,11,12,4)	H15-C11-C12-C4	-0,9	2,5

**Tablo 5.3:** (devami)

40	D(15,11,12,13)	H15-C11-C12-N13	179,1	-177,3
41	D(4,12,13,9)	C4-C12-N13-C9	-179,5	179,5
42	D(4,12,13,24)	C4-C12-N13-N24	2,0	10,7
43	D(11,12,13,9)	C11-C12-N13-C9	0,2	-0,5
73	D(11,12,13,24)	C11-C12-C13-N24	-178,0	-169,4
74	D(9,13,24,25)	C9-N13-N24-H25	65,6	-67,1
75	D(9,13,24,26)	C9-N13-N24-C26	86,3	95,5
76	D(12,13,24,25)	C12-C13-N24-H25	112,4	100,0
77	D(12,13,24,26)	C12-N13-N24-C26	-95,6	-97,3
78	D(20,16,17,18)	S20-C16-C17-C18	-1,1	-0,5
79	D(20,16,17,22)	S20-C16-C17-H22	-179,9	-179,9
80	D(21,16,17,18)	H21-C16-C17-C18	178,3	179,1
81	D(21,16,17,22)	H21-C16-C 17-H22	-0,5	-0,2
82	D(17,16,20,19)	C17-C16-S20-C19	1,3	0,6
83	D(21,16,20,19)	H21-C16-S20-C19	-178,2	-179,0
84	D(16,17,18,19)	C16-C17-C18-C 19	0,2	0,0
85	D(16,17,18,23)	C16-C17-C18-H23	-178,4	-179,5
86	D(22,17,18,19)	H22-C17-C18-C19	179,1	179,5
87	D(22,17,18,23)	H22-C17-C18-H23	0,4	-0,0
88	D(17,18,19,9)	C17-C18-C19-C9	175,9	176,2
89	D(17,18,19,20)	C17-C18-C 19-S20	0,7	0,4
90	D(23,18,19,9)	H23-C18-C19-C9	-5,3	-4,1
91	D(23,18,19,20)	H23-C18-C 19-S20	-179,4	-179,9
92	D(9,19,20,16)	C9-C19-S20-C 16	-176,4	-176,4
93	D(18,19,20,16)	C18-C19-S20-C16	-1,1	-0,5
94	D(13,24,26,27)	N13-N24-C26-O27	4,2	1,7
95	D(13,24,26,31)	N13-N24-C26-C31	-176,3	-178,6
96	D(25,24,26,27)	H25-N24-C26-O27	154,8	163,5
97	D(25,24,26,31)	H25-N24-C26-C31	-25,7	-16,9
98	D(24,26,31,30)	N24-C26-C31-C30	-17,0	-25,4
99	D(24,26,31,32)	N24-C26-C31-C32	163,8	156,3
100	D(27,26,31,30)	O27-C26-C31-C30	162,3	154,0
101	D(27,26,31,32)	O27-C26-C31-C32	-16,7	-24,1
102	D(33,28,29,30)	C33-C28-C29-C30	0,5	0,7
103	D(33,28,29,34)	C33-C28-C29-H34	-178,3	-178,1
104	D(38,28,29,30)	N38-C28-C29-C30	177,6	178,0
105	D(38,28,29,34)	N38-C28-C29-H34	-1,2	-0,8
106	D(29,28,33,32)	C29-C28-C33-C32	-0,3	-0,2
107	D(29,28,33,37)	C29-C28-C33-H37	179,2	179,0
108	D(38,28,33,32)	N38-C28-C33-C32	-177,3	-177,5
109	D(38,28,33,37)	N38-C28-C33-H37	2,1	1,7
110	D(29,28,38,39)	C29-C28-N38-H39	23,6	24,8
111	D(29,28,38,40)	C29-C28-N38-H40	160,3	-158,7
112	D(33,28,38,39)	C33-C28-N38-H40	-159,3	-157,8

**Tablo 5.3:** (devamı)

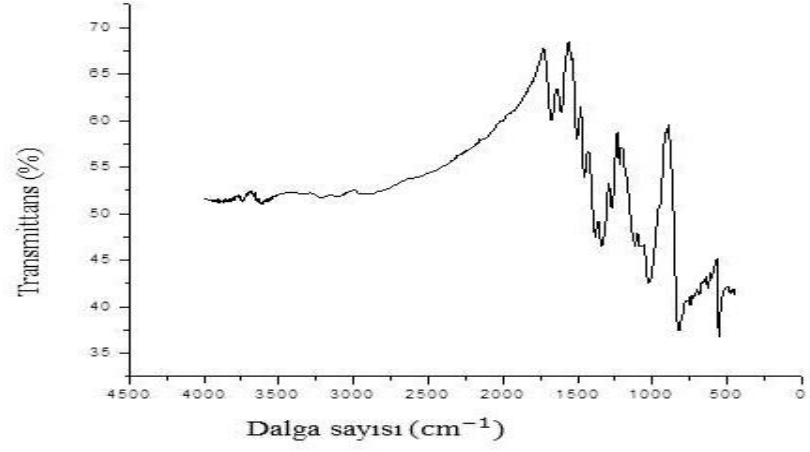
113	D(33,28,38,40)	C33-C28-N38-H40	-22,6	-23,9
114	D(28,29,30,31)	C28-C29-C30-C31	0,1	-0,1
115	D(28,29,30,35)	C28-C29-C30-H35	-177,7	-178,0
116	D(34,29,30,31)	H34-C29-C30-C31	179,0	178,8
117	D(34,29,30,35)	H34-C29-C30-H35	1,2	0,8
118	D(29,30,31,26)	C29-C30-C31-C26	179,8	-179,2
119	D(29,30,31,32)	C29-C30-C31-C32	-1,0	-1,0
120	D(35,30,31,26)	H35-C30-C31-C26	-2,3	-1,3
121	D(35,30,31,32)	H35-C30-C31-C32	-176,7	176,8
122	D(26,31,32,33)	C26-C31-C32-C33	-179,5	179,8
123	D(26,31,32,36)	C26-C31-C32-H36	0,2	-0,3
124	D(30,31,32,33)	C30-C31-C32-C33	1,2	1,5
125	D(30,31,32,36)	C30-C31-C32-H36	-178,9	-178,6
126	D(31,32,33,28)	C31-C32-C33-C28	-0,6	-0,9
127	D(31,32,33,37)	C31-C32-C33-H37	179,8	179,7
128	D(36,32,33,28)	H36-C32-C33-C28	179,5	179,2
129	D(36,32,33,37)	H36-C32-C33-H37	0,0	-0,0

### 5.1.2 Titreşim Spektroskopi Analizi

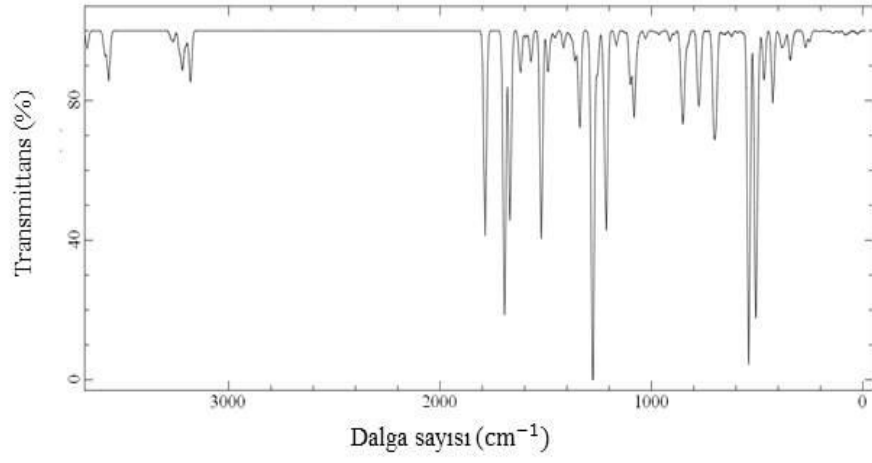
Titreşim spektroskopisi, hem deneysel çalışmalar hem de teorik hesaplamalar açısından kimyasal bileşiklerin karakterizasyonu için en kullanışlı araçlardan biridir. Bu çalışmada, molekülün spektroskopik özelliklerinin belirlenmesi için frekans hesaplama analizi gerçekleştirildi. Bu molekülün 6-31G(d) baz seti kullanılarak DFT/B3LYP ve HF yöntemleri ile hesaplanan teorik FT-IR spektrumları ve deneysel FT-IR spektrumu Şekil 5.1’de gösterildi.

DFT ve HF yöntemleriyle hesaplanan teorik verilerinin bazı belirli ve önemli titreşim modları, temel titreşim modlarının işaretlemeleri ile birlikte Tablo 5.4’de listelendi. Aynı zamanda, deneysel sonuçlar da aynı tabloda verilmiş olup, teorik sonuçları ile karşılaştırıldı. Titreşimlerin 114 normal modlarından 39 modu gerilme titreşimi, 38 tanesi aç bükülme titreşimi ve kalan 37’si burulma titreşimidir. Bu molekül 36 tane C-H titreşim moduna sahiptir. Hesaplanan frekanslar, elektron korelasyon etkileri ve baz set eksikliklerinin kombinasyonundan dolayı deneysel verilerden yüksektir.

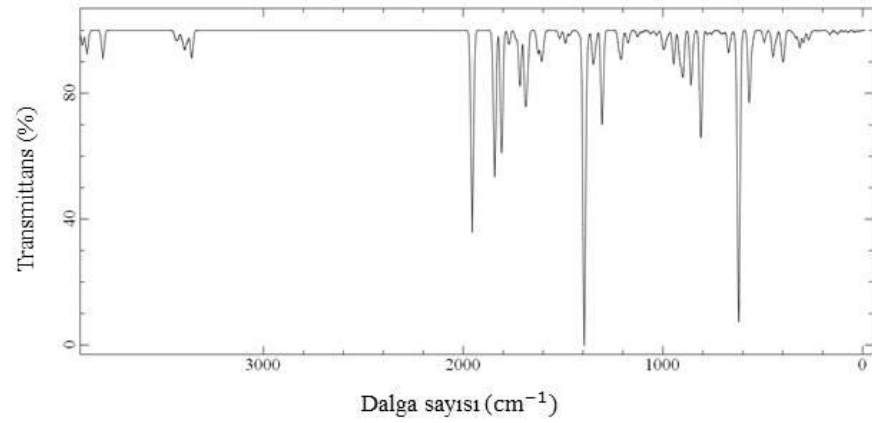




a)



b)



c)

**Şekil 5.1:** a) Deneysel IR, b) DFT/B3LYP/6-31G(d) ve c) HF/6-31G(d) teorik FT-IR spektrumları (Özdemir Kart ve diğ. 2015).

Ölçekleme faktörleri uygulandıktan sonra, teorik hesaplamalar ile deneysel veriler birbiriyle uyumlu olmuştur. Bu çalışmada incelenen malzemenin gözlenen bazı temel titreşim modları ile ilgilenmek önemlidir. Örneğin, N-H titreşimlerin teorik ölçekli değerlerini DFT/B3LYP/6-31G (d) kullanılarak  $3528\text{ cm}^{-1}$ ,  $3447\text{ cm}^{-1}$  ve  $3430\text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplarken, deneysel N-H gerilme titreşimlerinin bantları sırasıyla,  $3876\text{ cm}^{-1}$ ,  $3737\text{ cm}^{-1}$  ve  $3567\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı olarak gözlemlenmektedir. Aynı zamanda, bu bantlar HF/6-31G(d) yöntemi ile  $3498\text{ cm}^{-1}$ ,  $3447\text{ cm}^{-1}$  ve  $3406\text{ cm}^{-1}$  olarak bulundu.

Aromatik ve heteroaromatik yapıların C-H gerilme titreşimleri genelde  $3000\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde bulunur (Bellamy 1956). HKCN molekülü için bu değer,  $2780\text{ cm}^{-1}$  ve  $3067\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmektedir (Söyleyici ve diğ. 2013). Bu değerler, DFT/B3LYP/6-31G(d) ve HF/6-31G(d) yöntemini kullanarak sırasıyla,  $3148\text{--}3059\text{ cm}^{-1}$  ve  $3009\text{--}3083\text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplandı. Tablo 5.4’de verilen teorik olarak hesaplanan ölçeklenmiş C-H gerilme titreşimleri, deneysel olarak gözlemlenen değerleri ile iyi uyum göstermektedir.

Ayrıca, C=C gerilme titreşimine karşılık gelen FT-IR spektrumunda gözlemlenen  $1611\text{ cm}^{-1}$ ’deki bant DFT/B3LYP metodu ile  $1605\text{ cm}^{-1}$  olarak, HF/6-31G(d) metodu ile de  $1618\text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplandı. FT-IR spektrumun  $1679\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenen çok güçlü bir band, O=C gerilme titreşimine katkı sağlamaktadır. Bu banda karşılık gelen ölçeklenmiş hesaplanan değeri  $1750\text{ cm}^{-1}$  (HF/6-31G(d)) ve  $1718\text{ cm}^{-1}$  (DFT/6-31G(d)) olarak bulunmuş olup, bu değerler deneysel verileriyle uyum içindedir.

Gerilme, düzlem içi bükülme, düzlem dışı bükülme ve burulma olarak adlandırılan başlıca karbon-karbon titreşimlerin modları  $1611\text{--}453\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde meydana gelmektedir. 6-31G(d) baz seti ile DFT/B3LYP ve HF yöntemlerini kullanarak hesaplanan bu titreşim verileri, FT-IR’ de gözlenen değerleri ile de yakınlık göstermektedir. HKCN bileşiğinin diğer gözlemlenen titreşim modları da Tablo 5.4’de yer almaktadır. Fakat, titreşim bandlarının karmaşıklığından dolayı tüm bantları deneysel değerleri ile işaretlemek oldukça zordur. Bundan dolayı, sadece karakteristik titreşim bandlarının işaretlemesi bu tabloda listelenmiştir.

HKCN molekülünün her iki metod ile hesaplanmış titreşim frekansları deneysel verilerine göre korelasyon grafikleri Şekil 5.2’de gösterildi. Korelasyon işlemini gerçekleştirebilmek için  $y = A + Bx$  lineer denklemi kullanıldı. Burada, A ve B fit sabitleridir. Şekil 5.2’de görüldüğü gibi, deneysel ve ölçeklenmiş hesaplanan frekanslar arasındaki korelasyon doğrusaldır. Eşitlikler, DFT/B3LYP ve HF yöntemleri için sırasıyla  $y = 18,74 + 1,01x$  ( $R^2 = 0,9944$ ) ve  $y = 6,36 + 1,03x$  ( $R^2 = 0,9949$ ) olarak elde edildi. Her iki yöntemle elde edilen frekans değerleri deneysel değerlerle iyi uyumlu olduğu sonucuna bu korelasyon grafiklerinden ulaşabiliriz. Çünkü, bu grafiklerin eğimi yaklaşık olarak bir ve kesişim noktaları ise sıfır olduğunu Şekil 5.2’de görebiliriz.

**Tablo 5.4:** HKCN molekülüne ait deneysel ve 6-31G(d) baz setini kullanarak DFT/B3LYP ve HF metoduyla hesaplanmış teorik FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ), IR şiddetleri ( $\text{km/mol}$ ) ve DFT/B3LYP ile elde edilen titreşim dalga sayılarının PED ile işaretlemeleri. Parantez içindeki PED % 10'un üzerindeki değerleri kapsamaktadır. Ölçekleme faktörleri DFT/B3LYP ve HF için sırasıyla 0,9614 ve 0,8953 olarak alındı (Özdemir Kart ve diğ. 2015).

Mod	B3LYP/6-31G(d) Frekans		$I^{\text{IR}}$	HF/6-31G(d) Frekans		$I^{\text{R}}$	Deneysel	İşaretleme [PED]>10%
	Ölçeksiz	Ölçekli		Ölçeksiz	Ölçekli			
1	3669,65	3528,00	14,02	3906,90	3497,85	20,23	3875,67	vNH(100)
2	3585,74	3447,33	19,17	3883,71	3477,09	32,55	3736,67	vNH(100)
3	3567,87	3430,15	38,75	3803,95	3405,67	39,00	3567,21	vNH(100)
4	3274,88	3148,47	3,79	3443,26	3082,75	3,28		vCH(99)
5	3268,82	3142,64	1,11	3440,23	3080,04	3,33		vCH(95)
6	3266,33	3140,25	1,42	3438,30	3078,31	4,37		vCH(94)
7	3260,73	3134,87	6,31	3428,52	3069,56	10,69	3066,52	vCH(99)
8	3233,95	3109,12	7,28	3421,66	3063,41	0,21		vCH(96)
9	3233,43	3108,62	6,86	3408,44	3051,58	7,91		vCH(96)
10	3226,82	3102,26	1,88	3408,34	3051,49	1,24		vCH(97)
11	3218,67	3094,43	10,86	3396,38	3040,78	12,66		vCH(95)
12	3218,39	3094,16	18,03	3392,95	3037,71	13,12		vCH(92)
13	3201,80	3078,21	10,95	3380,43	3026,50	12,99		vCH(99)
14	3181,64	3058,83	22,07	3360,60	3008,75	21,14		vCH(97)
15	3180,22	3057,46	18,25	3357,52	3005,98	18,40	2779,73	vCH(99)
16	1786,76	1717,79	161,42	1954,84	1750,17	277,11	1678,85	vOC(85)
17	1695,12	1629,69	223,68	1842,27	1649,38	200,92		$\delta$ HNH(72)

**Tablo 5.4:** (devami)

18	1669,05	1604,62	149,22	1807,48	1618,24	167,02	1610,73	vCC(27) + $\delta$ HNH(12)
19	1623,94	1561,26	9,20	1804,21	1615,31	1,52		vCC(46) + $\delta$ CCC(13)
22	1571,63	1510,97	9,07	1735,56	1553,85	12,04	1540,89	vCC(50)
23	1568,64	1508,09	15,84	1715,47	1535,86	76,59		$\delta$ HCC(48)
24	1528,82	1469,81	5,42	1689,08	1512,24	90,17		vCC(46)
25	1520,88	1462,17	161,22	1678,55	1502,81	50,21	1503,91	$\delta$ HNC(59)
26	1489,72	1432,22	31,49	1625,53	1455,34	30,90	1454,90	vCC(53)
27	1483,54	1426,28	0,35	1608,48	1440,07	35,64		vCC(39) + $\delta$ HCC(26)
28	1476,17	1419,19	3,77	1600,03	1432,51	9,54		vCC(10)
29	1456,18	1399,97	5,30	1596,81	1429,62	6,70	1381,72	vNN(23) + $\delta$ CNC(26)
30	1415,73	1361,08	13,48	1517,49	1358,61	10,95		vCC(20)
31	1396,59	1342,68	1,37	1508,25	1350,34	0,33	1339,69	vCC(11) + $\delta$ HCS(10)
32	1382,33	1328,97	2,80	1488,28	1332,46	17,39		vCC(41) + $\delta$ HNC(14)
33	1375,95	1322,84	3,33	1473,46	1319,19	0,66		vNC(15) + vNN(17) + $\delta$ CCN(12)
34	1361,83	1309,26	22,67	1466,43	1312,90	6,27		vNC(23)
35	1347,79	1295,77	8,35	1418,25	1269,76	6,03	1271,67	vCC(10) + $\delta$ HCC(50)
36	1338,66	1286,99	73,19	1394,10	1248,14	423,45		vNC(45) + $\delta$ HCC(24)
37	1283,96	1234,40	52,46	1387,78	1242,48	13,78		$\delta$ HCC(27)
38	1276,61	1227,33	244,51	1377,43	1233,22	14,76		$\delta$ CCC(35)
39	1269,90	1220,88	5,38	1350,43	1209,04	31,44		$\delta$ HCC(50)
40	1255,38	1206,92	33,79	1346,26	1205,31	14,21		$\delta$ HCC(36)
41	1223,86	1176,62	32,51	1336,65	1196,71	15,84		vCC(20) + $\delta$ HCC(13)

**Tablo 5.4:** (devamı)

42	1213,30	1166,47	148,94	1304,54	1167,96	129,36	1271,67	$\delta\text{HCC}(71)$
44	1124,62	1081,21	1,41	1219,75	1092,05	11,04	1117,84	$\delta\text{HCS}(26) + \delta\text{HCC}(32)$
45	1117,36	1074,23	0,09	1213,23	1086,21	7,86	1083,66	$\delta\text{HCS}(46) + \delta\text{HCC}(32)$
46	1100,40	1057,92	35,88	1207,49	1081,07	30,96		$v\text{CC}(18) + \delta\text{HNC}(29)$
47	1098,37	1055,97	5,52	1182,39	1058,59	6,13		$v\text{CC}(32) + \delta\text{HCS}(25)$
48	1081,81	1040,05	65,67	1172,51	1049,75	15,20		$v\text{CC}(23) + v\text{NC}(17) \delta\text{HNC}(25)$
49	1081,13	1039,40	0,54	1131,43	1012,97	0,86		$v\text{CC}(42)$
50	1068,41	1027,17	10,55	1129,56	1011,29	2,39		$\delta\text{CCN}(13) + \delta\text{HCC}(41)$
51	1056,85	1016,06	1,89	1125,51	1007,67	5,59		$\delta\text{CCC}(12)$
52	1027,70	988,03	6,03	1110,36	994,10	0,43		$\delta\text{CCC}(81)$
53	982,06	944,15	1,11	1106,44	990,60	2,42	1028,20	$\tau\text{HCCC}(70) + \tau\text{CCCC}(16)$
54	963,85	926,65	2,92	1086,09	972,37	0,50		$\delta\text{CCC}(20)$
55	945,82	909,31	0,10	1062,39	951,15	4,82		$\tau\text{HCCC}(77)$
56	913,29	878,04	6,58	1049,74	939,83	0,94		$v\text{NC}(10) + \delta\text{OCN}(19) + \delta\text{NCC}(21)$
57	911,10	875,93	1,16	1031,61	923,60	6,83	825,46	$\tau\text{HCSC}(12) + \tau\text{HCCC}(78)$
58	907,47	872,44	0,30	1001,89	896,99	11,85		$\tau\text{CCCC}(15) + \tau\text{HCSC}(11) + \tau\text{HCCC}(56)$
59	892,78	858,32	2,74	993,65	889,61	18,80		$\delta\text{CCN}(33)$
60	860,08	826,88	21,22	982,91	880,00	7,60		$v\text{SC}(22) + \delta\text{CCC}(17)$
61	854,42	821,44	1,91	973,85	871,89	2,42	825,46	$\tau\text{HCCC}(42) + \tau\text{HCCN}(28)$
62	852,03	819,14	29,38	969,23	867,75	1,94		$v\text{SC}(22) + \delta\text{CCC}(17)$
63	848,96	816,19	33,81	946,09	847,04	45,95		$\tau\text{HCCC}(42) + \tau\text{HCCN}(28)$
64	842,97	810,43	3,12	922,28	825,72	2,00		$v\text{SC}(32) + \delta\text{CCC}(30)$

**Tablo 5.4:** (devamı)

65	839,30	806,90	7,67	919,71	823,42	6,45		$\tau\text{HCCC}(50) + \gamma\text{NCCC}(13)$
67	823,56	791,77	3,05	902,07	807,62	4,90		$\tau\text{HCSC}(12) + \tau\text{HCCC}(74)$
68	778,40	748,35	45,43	899,07	804,94	56,65		$\tau\text{HCSC}(11) + \tau\text{HCCC}(79)$
69	775,56	745,62	2,34	859,45	769,47	73,58	825,46	$\tau\text{HCCC}(85)$
70	768,89	739,21	27,38	848,76	759,90	7,23		$\tau\text{HCCC}(34) + \tau\text{HCCN}(41)$
71	744,97	716,21	0,09	811,22	726,28	70,83	752,01	$v\text{NN}(11)$
72	739,07	710,54	0,47	809,31	724,58	65,99	752,01	$\gamma\text{ONCC}(42) + \gamma\text{NCCC}(11) + \gamma\text{CCCC}(14)$
73	707,06	679,77	28,77	807,51	722,96	6,25	738,22	$v\text{SC}(37) + \delta\text{CCC}(41)$
74	703,54	676,38	41,17	805,42	721,09	9,53		$v\text{SC}(28) + \delta\text{CCC}(40)$
75	693,95	667,16	29,25	777,45	696,05	5,25		$\tau\text{HCSC}(11) + \tau\text{CCCC}(15) + \gamma\text{ONCC}(10)$
76	693,23	666,47	28,27	757,77	678,43	5,16		$\tau\text{HCSC}(54) + \tau\text{HCCC}(12)$
77	665,70	640,00	2,02	740,21	662,71	0,52	664,64	$\tau\text{HCCC}(17)$
78	653,24	628,02	0,70	709,54	635,25	4,05		$\tau\text{HCSC}(54) + \tau\text{HCCC}(10)$
79	649,86	624,78	2,09	700,17	626,86	0,85		$\tau\text{CCNN}(25) + \gamma\text{CNCC}(13)$
80	629,47	605,17	1,07	694,28	621,59	3,34		$\delta\text{CCC}(46)$
81	620,01	596,08	3,84	671,46	601,16	28,87		$\gamma\text{CNCC}(23) + \tau\text{CNCN}(26)$
82	593,90	570,98	1,36	661,17	591,94	5,81	628,69	$\delta\text{SCC}(52)$
83	581,26	558,82	0,35	636,36	569,73	8,62	601,80	$\delta\text{OCN}(18) + \delta\text{CCC}(20)$
84	564,61	542,82	2,09	620,52	555,55	397,53	601,80	$\delta\text{SCC}(11) + \tau\text{CCCC}(34)$
85	539,22	518,41	263,03	610,94	546,97	7,27		$\tau\text{HCCN}(12) + \tau\text{CCCC}(47) + \tau\text{SCCC}(10)$
86	506,65	487,09	206,39	567,61	508,18	98,40	554,66	$\delta\text{SCC}(10) + \delta\text{CNN}(14) + \tau\text{CCCC}(19)$
87	498,68	479,43	37,66	551,86	494,08	16,40	554,66	$\tau\text{HNCC}(41) + \gamma\text{NCCC}(19)$

**Tablo 5.4:** (devamı)

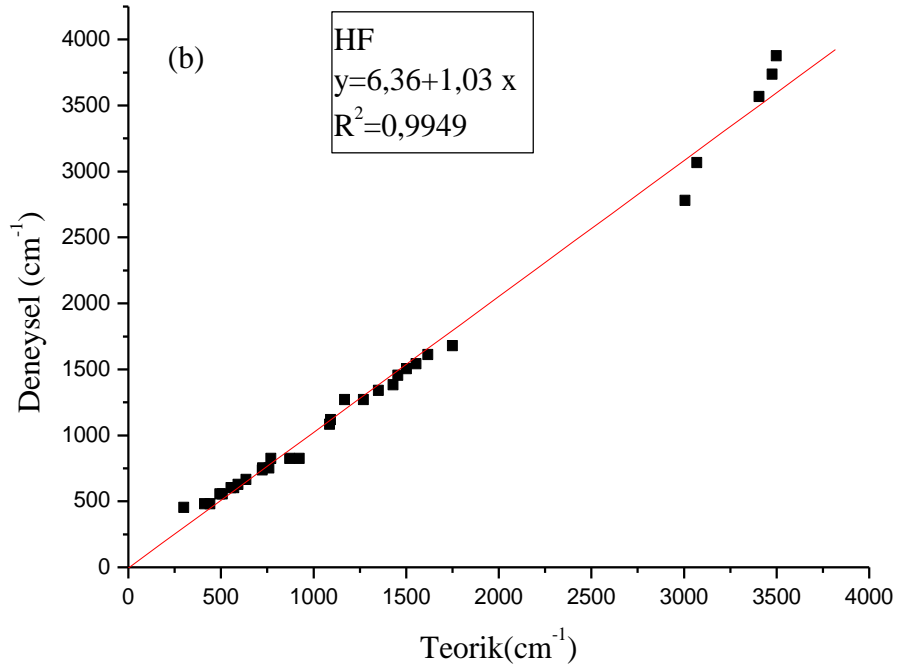
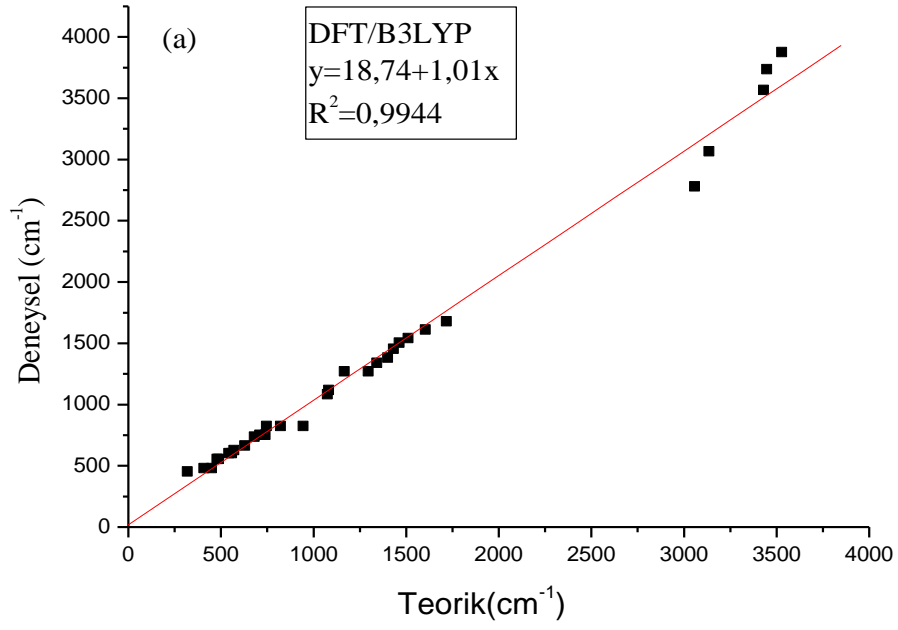
88	494,33	475,25	10,87	538,76	482,35	0,22		$\tau\text{HNCC}(31) + \tau\text{SCCC}(15)$
89	467,03	449,00	38,57	492,64	441,06	17,43	481,98	$\tau\text{SCCC}(48)$
90	425,42	409,00	55,63	460,20	412,01	2,61	481,98	$\tau\text{SCCC}(59)$
91	420,02	403,81	1,48	448,87	401,87	35,51		$\delta\text{NCC}(30) + \delta\text{CCC}(10) + \tau\text{HNCC}(16)$
92	396,02	380,73	1,15	433,95	388,51	11,07		$v\text{NC}(11) + \tau\text{HNCC}(46)$
93	383,58	368,77	11,88	409,25	366,40	1,13		$\tau\text{HCCC}(10) + \tau\text{CCCC}(66)$
94	370,42	356,12	9,20	404,30	361,97	22,29		$v\text{CC}(25) + \delta\text{CCC}(24)$
95	344,32	331,03	20,05	394,91	353,56	33,03		$\delta\text{NNC}(47)$
96	335,55	322,60	6,45	350,52	313,82	2,75		$\delta\text{CCC}(16) + \tau\text{CCNN}(10)$
97	330,71	317,94	0,57	334,57	299,54	10,38	453,41	$\tau\text{HNCC}(91)$
98	327,49	314,85	1,05	315,09	282,10	23,54		$\tau\text{CNCC}(12) + \delta\text{NNC}(14) + \tau\text{CCNN}(27)$
99	271,85	261,36	12,38	294,86	263,99	16,47		$\delta\text{CCC}(21) + \delta\text{CNN}(14)$
100	262,91	252,76	2,09	270,36	242,06	12,85		$\delta\text{CCC}(10) + \tau\text{CCCC}(12)$
101	250,83	241,15	8,05	256,33	229,49	1,96		$\tau\text{CCCC}(13)$
102	205,46	197,53	0,61	222,00	198,76	0,95		$\delta\text{CCC}(13)$
103	163,30	157,00	0,43	164,67	147,43	5,89		$\delta\text{CCC}(12)$
104	143,86	138,31	1,84	145,16	129,96	0,44		$\tau\text{CCCC}(19)$
105	131,00	125,94	0,68	132,51	118,64	1,69		$\delta\text{CCC}(57) + \tau\text{CCCC}(14)$
106	111,96	107,64	1,06	125,03	111,94	3,94		$\delta\text{NCC}(20) + \delta\text{CCC}(21)$
107	83,33	80,11	3,15	96,10	86,04	1,69		$\delta\text{CCC}(10) + \tau\text{CCCC}(17) + \tau\text{CNCC}(29)$
108	71,48	68,72	1,19	73,43	65,74	1,73		$\tau\text{CCCC}(36) + \tau\text{NCCC}(13)$



**Tablo 5.4:** (devamı)

109	63,57	61,12	1,01	71,77	64,25	0,63	$\tau\text{CNNC}(36) + \tau\text{NCCC}(14)$
110	43,46	41,78	0,23	42,44	38,00	0,40	$\delta\text{NNC}(12) + \tau\text{CNNC}(17)$
111	30,10	28,94	0,79	39,65	35,50	0,62	$\delta\text{CCC}(28) + \delta\text{NCC}(10) + \tau\text{CCCC}(10)$
112	26,85	25,81	0,74	37,36	33,44	1,21	$\tau\text{CCCN}(34) + \tau\text{NCCC}(11) + \tau\text{CNCC}(12)$
113	23,15	22,26	0,96	31,12	27,86	0,10	$\tau\text{CCCN}(50) + \tau\text{CNNC}(11) + \tau\text{NCCC}(14)$
114	17,66	16,98	0,48	16,89	15,13	1,27	$\tau\text{CCCN}(32) + \tau\text{CNNC}(10) + \tau\text{NNCC}(16)$

<sup>a</sup> PED: Potansiyel Enerji Dağılımı,  $v$ ; gerilme,  $\delta$ ; düzlem içi bükülme,  $\gamma$ ; düzlem dışı bükülme,  $\tau$ ; burulma.

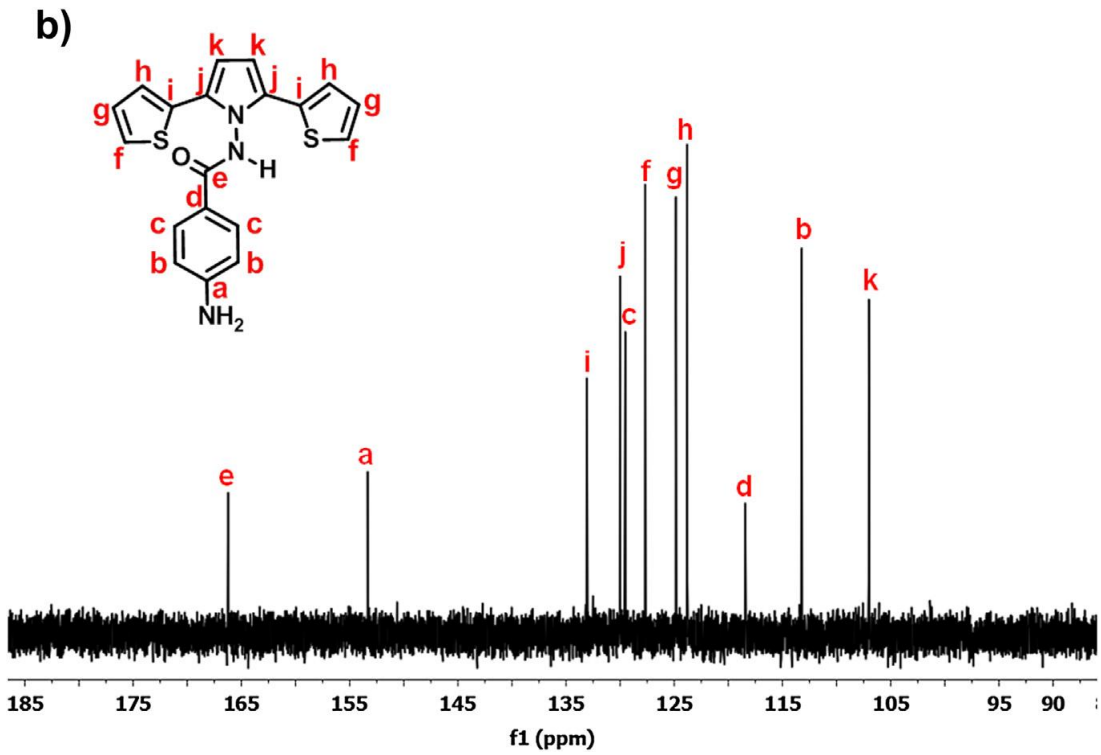
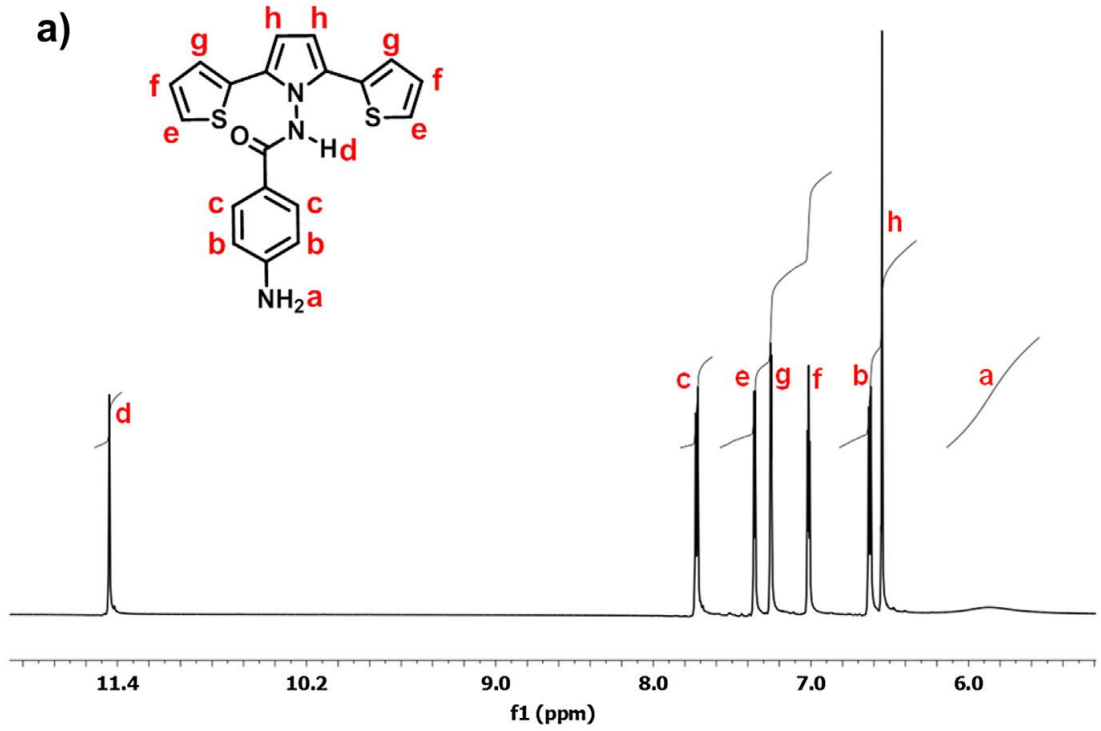


**Şekil 5.2:** HKCN molekülü için teorik a) DFT/B3LYP/6-31G(d) ve b) HF/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış dalga sayılarının deneysel değerleri ile korelasyon ilişkisi (Özdemir Kart ve diğ. 2015).

### 5.1.3 NMR Spektroskopisi Analizi

$^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektroskopilerinin kullanılması ile HKCN molekülünün karakterizasyonu hakkında daha fazla bilgi açığa çıkmış oldu. Molekülün  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları dimetilsülfoksit ortamında (DMSO) kaydedildi ve grafikleri Şekil 5.3'de verildi. HKCN'nin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda NH protonunun rezonansı 11,40 ppm'de tekil olarak görülmektedir. 5,81 ppm'de beliren geniş soğurma piki benzen halkasının  $\text{NH}_2$  protonundan kaynaklanmaktadır. Fenil grubu aromatik atomlarının sinyalleri 6,59 ve 7,69 ppm'de çiftli olarak bulunmaktadır. Tiyenil grubun aromatik atomlarının sinyalleri de 6,50-6,97 ppm aralığında üç pik şeklinde gözlenmektedir. Ayrıca aromatik pirol protonlarının rezonansı 6,50 ppm'de tekli olarak yer almaktadır. HKCN bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR (400Mhz, 25  $^\circ\text{C}$  ve DMSO- $d_6$  çözelti) fenil grubu aromatik C atomlarının dört tane sinyal (a=28, b=29,33, c=30,32, d=31) pirol ve tiyenil gruplarının aromatik karbon atomları 106,61-152,92 ppm aralığında altı sinyal (f=1,16, g=2,17, h=3,18, i=4,19, j=9,12, k=10,11) ve 165,82 ppm'de karbonil grubu tek sinyal gösterdiği Şekil 5.3'de belirtilmektedir (Özdemir Kart ve diğ. 2015).

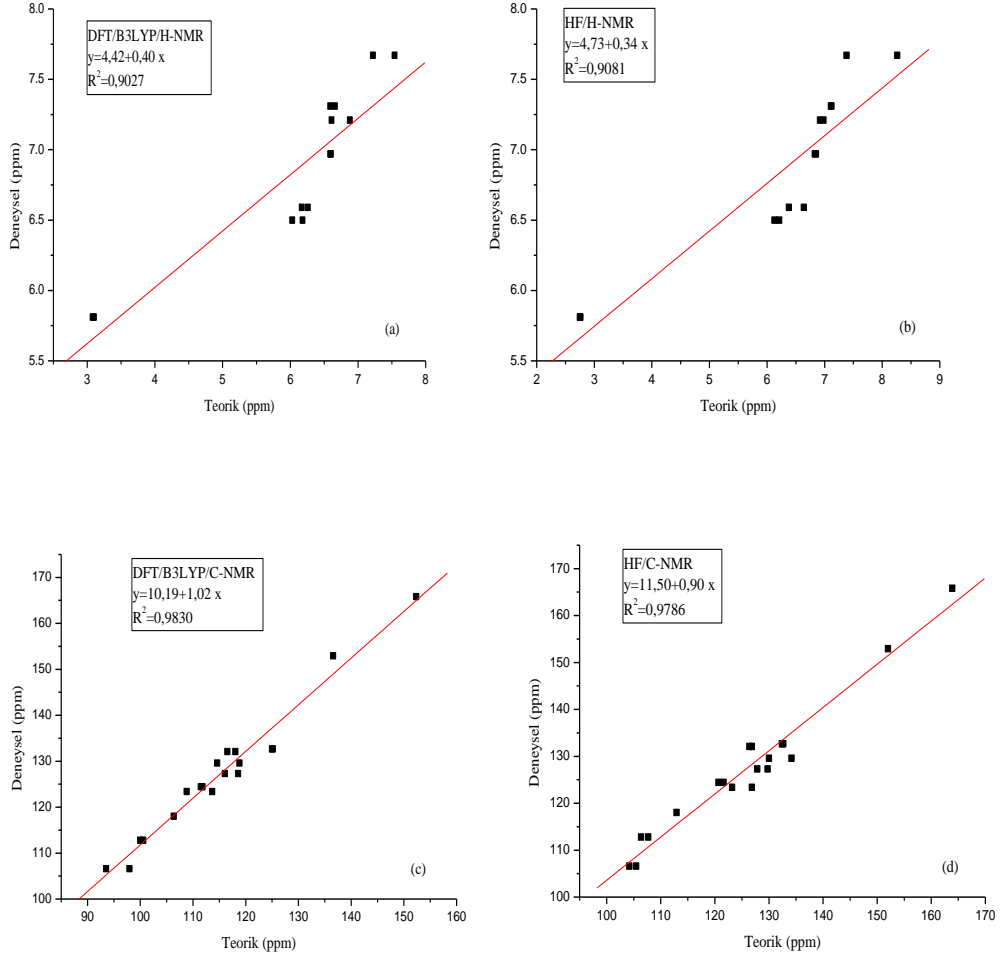
Bu deneysel çalışmalara teorik hesaplamalar ile eşlik etmek için, kararlı yapının DFT/B3LYP ve HF metodlarını kullanarak DMSO çözeltisinde TMS'ye göre GIAO  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  kimyasal kayma hesaplamaları gerçekleştirildi. Bu veriler mevcut deneysel verileriyle Tablo 5.5'de verildi. Hesaplanan NMR verileri deneysel değerleri ile karşılaştırmak için deney ve hesap arasındaki korelasyon araştırıldı. 25-H verisi hariç, deneysel  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR kimyasal kayma değerleri ve DFT/B3LYP ve HF metodları ile elde edilen teorik verileri kullanarak doğrusal korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) elde edildi ve doğrusal korelasyon grafikleri Şekil 5.4'de gösterildi.  $^1\text{H}$ -NMR sonuçları incelendiğinde, HF metodu ( $R^2=0,9081$ ) DFT/B3LYP ( $R^2=0,9027$ ) metoduna göre deneysel değere daha yakın olduğu anlaşılmaktadır. Diğer bir yanda, deney ile DFT/B3LYP'den elde edilen  $^{13}\text{C}$ -NMR kimyasal kayma HF metodu ile elde edilen değerine göre deneysel sonuca daha yakındır. (DFT/B3LYP için  $R^2=0,9830$  ve HF için  $R^2=0,9786$ ). Her bir metod için elde edilen lineer korelasyon denklemleri ve korelasyon katsayıları Şekil 5.4'deki grafikler üzerinde verildi. Sonuçta, DFT/B3LYP ve HF yöntemlerinin her ikisi için de  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR kimyasal kayma değerlerinin deney verileri ile uyumlu olduğu söylenebilir.



Şekil 5.3: HKCN molekülü için deneysel a)  $^1\text{H-NMR}$  ve b)  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu (Özdemir Kart ve diğ. 2015).

**Tablo 5.5:** HKCN molekülü için deneysel ve DFT/B3LYP ve HF metodlarıyla hesaplanan  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR'ın TMS'ye göre kimyasal kayma değerleri (ppm). Kimyasal kayma hesaplamalarındaki işaretleme, Şekil 4.1(a)'deki atom numaralandırılmasına göre yapıldı (Özdemir Kart ve diğ. 2015).

Atom	Deneysel	DFT/B3LYP	HF
H39(a)	5,81	3,10	2,75
H40(a)	5,81	3,08	2,76
H34(b)	6,59	6,17	6,38
H37(b)	6,59	6,26	6,64
H35(c)	7,67	7,22	7,38
H36(c)	7,67	7,54	8,26
H25(d)	11,40	6,44	5,88
H6(e)	7,31	6,59	7,12
H21(e)	7,31	6,66	7,11
H7(f)	6,97	6,59	6,83
H22(f)	6,97	6,60	6,85
H8(g)	7,21	6,88	6,92
H23(g)	7,21	6,61	6,98
H14(h)	6,50	6,03	6,21
H15(h)	6,50	6,18	6,13
C28(a)	152,92	136,59	152,01
C29(b)	112,81	99,98	106,37
C33(b)	112,81	100,57	107,70
C30(c)	129,60	114,60	130,01
C32(c)	129,60	118,82	134,17
C31(d)	118,03	106,36	112,92
C26(e)	165,82	152,36	163,88
C1(f)	127,28	116,05	127,85
C16(f)	127,28	118,56	129,75
C2(g)	124,43	111,47	121,60
C17(g)	124,43	111,81	120,68
C4(i)	132,67	124,98	132,67
C19(i)	132,67	125,15	132,41
C9(j)	132,10	116,54	126,39
C12(j)	132,10	118,05	126,84
C10(k)	106,61	97,95	105,48
C11(k)	106,61	93,53	104,22
C3(h)	123,39	108,79	123,19
C18(h)	123,39	113,66	126,84



**Şekil 5.4:** HKCN molekülü için deneysel ve teorik kimyasal kayma arasındaki korelasyon grafikleri:  $^1\text{H}$ -NMR için a) DFT/B3LYP, b) HF ve  $^{13}\text{C}$ -NMR için c) DFT/B3LYP, d) HF metodları kullanıldı (Özdemir Kart ve diğ. 2015).

## 5.2 RMF MOLEKÜLÜ

### 5.2.1 RMF Molekülünün Yapısal Özellikleri

RMF molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d) ve HF/6-31G(d) *ab-initio* metodlarıyla optimize edilmiş geometrik yapısı Şekil 4.3’de verildi. Bu molekül 36 atoma sahip ve 102 titreşim modu göstermektedir. DFT/B3LYP/6-31G(d) ve HF/6-31G(d) düzeylerinde kararlı yapıya ulaşmış RMF molekülünün, bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açıları sırasıyla Tablo 5.6, 5.7 ve 5.8’de verildi. RMF molekülü 39 bağ uzunluğu, 62 bağ açısı ve 92 dihedral açısı ile karakterize edilmektedir.

**Tablo 5.6:** 6-31G (d) baz seti kullanılarak DFT/B3LYP ve HF düzeylerinde belirlenen RMF molekülünün bağ uzunluğu ( $\text{Å}^0$ ).

	Bağ uzunluğu ( $\text{Å}^0$ )	Sembolik bağ uzunluğu gösterimi	DFT/B3LYP 6-31G(d)	HF/6-31G(d)
R1	R(1,2)	C1-C2	1,364	1,341
R2	R(1,5)	C1-S5	1,799	1,785
R3	R(1,6)	C1-H6	1,078	1,066
R4	R(2,3)	C2-C3	1,432	1,440
R5	R(2,7)	C2-H7	1,083	1,070
R6	R(3,4)	C3-C4	1,375	1,348
R7	R(3,8)	C3-H8	1,083	1,070
R8	R(4,5)	C4-S5	1,830	1,809
R9	R(4,9)	C4-C9	1,448	1,458
R10	R(9,10)	C9-C10	1,395	1,367
R11	R(9,23)	C9-N23	1,403	1,386
R12	R(10,11)	C10-C11	1,412	1,416
R13	R(10,13)	C10-H13	1,079	1,067
R14	R(11,12)	C11-C12	1,395	1,367
R15	R(11,14)	C11-H14	1,079	1,067
R16	R(12,15)	C12-H15	1,448	1,458
R17	R(12,23)	C12-N23	1,403	1,386
R18	R(15,16)	C15-C16	1,375	1,347
R19	R(15,19)	C15-S19	1,830	1,809
R20	R(16,17)	C16-C17	1,432	1,440
R21	R(16,20)	C16-H20	1,083	1,070
R22	R(17,18)	C17-C18	1,364	1,341
R23	R(17,21)	C17-H21	1,083	1,070

**Tablo 5.6:** (devamı)

R24	R(18,19)	C18-C19	1,799	1,785
R25	R(18,22)	C18-H22	1,078	1,066
R26	R(23,26)	N23-C26	1,440	1,430
R27	R(24,25)	C24-H25	1,398	1,386
R28	R(24,29)	C24-C29	1,394	1,382
R29	R(24,30)	C24-H30	1,085	1,072
R30	R(25,26)	H25-C26	1,399	1,385
R31	R(25,31)	H25-H31	1,082	1,070
R32	R(26,27)	C26-C27	1,396	1,384
R33	R(27,28)	C27-C28	1,409	1,395
R34	R(27,32)	C27-H32	1,084	1,072
R35	R(28,29)	C28-C29	1,412	1,397
R36	R(28,34)	C28-N34	1,382	1,378
R37	R(29,33)	C29-H33	1,086	2,07
R38	R(34,35)	N34-H35	1,004	1,073
R39	R(34,36)	N34-H36	1,004	0,988

**Tablo 5.7:** 6-31G (d) baz seti kullanılarak DFT/B3LYP ve HF düzeylerinde belirlenen RMF molekülünün bağ açıları ( $^{\circ}$ ).

	Bağ açıları( $^{\circ}$ )	Sembolik bağ açısı gösterimi	DFT/B3LYP /6-31G(d)	HF/6-31G(d)
A1	A(2,1,5)	C2-C1-S5	111,7	111,8
A2	A(2,1,6)	C2-C1-H6	129,2	128,4
A3	A(5,1,6)	S5-C1-H6	119,0	119,7
A4	A(1,2,3)	C1-C2-C3	113,8	113,5
A5	A(1,2,7)	C1-C2-H7	123,0	123,3
A6	A(3,2,7)	C3-C2-H7	123,1	123,1
A7	A(2,3,4)	C2-C3-C4	114,8	114,6
A8	A(2,3,8)	C2-C3-H8	123,3	123,2
A9	A(4,3,8)	C4-C3-H8	121,8	122,1
A10	A(3,4,5)	C3-C4-S5	109,7	110,2
A11	A(3,4,9)	C3-C4-C9	126,3	126,4
A12	A(5,4,9)	S5-C4-C9	123,6	123,0
A13	A(1,5,4)	C1-S5-C4	89,8	89,7
A14	A(4,9,10)	C4-C9-C10	126,8	127,1
A15	A(4,9,23)	C4-C9-N23	125,8	124,9
A16	A(10,9,23)	C10-C9-N23	107,2	107,9
A17	A(9,10,11)	C9-C10-C11	108,2	107,7
A18	A(9,10,13)	C9-C10-H13	124,7	125,2
A19	A(11,10,13)	C11-C10-H13	126,9	126,9
A20	A(10,11,12)	C10-C11-C12	108,2	107,7
A21	A(10,11,14)	C10-C11-H14	126,9	126,9



**Tablo 5.7:** (devami)

A22	A(12,11,14)	C12-C11-H14	124,7	125,2
A23	A(11,12,15)	C11-C12-C15	126,9	127,2
A24	A(11,12,23)	C11-C12-N23	107,2	107,9
A25	A(15,12,23)	C15-C12-N23	125,8	124,8
A26	A(12,15,16)	C12-C15-C16	126,3	126,5
A27	A(12,15,19)	C12-C15-S19	123,6	122,9
A28	A(16,15,19)	C16-C15-S19	109,7	110,2
A29	A(15,16,17)	C15-C16-C17	114,8	114,6
A30	A(15,16,20)	C15-C16-H20	121,8	122,1
A31	A(17,16,20)	C17-C16-H20	123,2	123,2
A32	A(16,17,18)	C16-C17-C18	113,8	113,5
A33	A(16,17,21)	C16-C17-H21	123,1	123,0
A34	A(18,17,21)	C18-C17-H21	123,0	123,3
A35	A(17,18,19)	C17-C18-C19	111,7	111,8
A36	A(17,18,22)	C17-C18-H22	129,2	128,4
A37	A(19,18,22)	C19-C18-H22	119,0	119,7
A38	A(15,19,18)	C15-C19-C18	89,8	89,7
A39	A(9,23,12)	C9-N23-C12	109,0	108,5
A40	A(9,23,26)	C9-N23-C26	125,5	125,7
A41	A(12,23,26)	C12-N23-C26	125,4	125,6
A42	A(25,24,29)	C25-C24-C29	121,0	121,0
A43	A(25,24,30)	C25-C24-H30	119,6	119,5
A44	A(29,24,30)	C29-C24-H30	119,3	119,3
A45	A(24,25,26)	C24-C26-C26	118,4	118,5
A46	A(24,25,31)	C24-C25-H31	121,5	121,3
A47	A(26,25,31)	C26-C25-H31	120,0	120,1
A48	A(23,26,25)	N23-C26-C25	119,6	119,7
A49	A(23,26,27)	N23-C26-C27	118,9	119,0
A50	A(25,26,27)	C25-C26-C27	121,3	121,2
A51	A(26,27,28)	C26-C27-C28	120,1	120,2
A52	A(26,27,32)	C26-C27-H32	119,4	119,4
A53	A(28,27,32)	C28-C27-H32	120,4	120,3
A54	A(27,28,29)	C27-C28-C29	118,5	118,6
A55	A(27,28,34)	C27-C28-N34	120,6	120,5
A56	A(29,28,34)	C29-C28-N34	120,8	96,3
A57	A(24,29,28)	C24-C29-C28	120,4	120,7
A58	A(24,29,33)	C24-H31-H33	120,0	144,9
A59	A(28,29,33)	C28-C29-H33	119,4	120,3
A60	A(28,34,35)	C28-N34-H35	121,0	120,0
A61	A(28,34,36)	C28-N34-H36	120,9	119,5
A62	A(35,34,36)	H35-N34-H36	117,9	121,0

---

**Tablo 5.8:** 6-31G d) baz seti kullanılarak DFT/B3LYP ve HF düzeylerinde belirlenen RMF molekülünün dihedral açıları ( $^{\circ}$ ).

	Dihedral Açıları( $^{\circ}$ )	Sembolik dihedral açı gösterimi	DFT/B3LYP/6-31G(d)	HF/6-31G(d)
D1	D(5,1,2,3)	S5-C1-C2-C3	0,3	0,2
D2	D(5,1,2,7)	S5-C1-C2-H7	179,3	179,7
D3	D(6,1,2,3)	H6-C1-C2-C3	-177,9	-178,8
D4	D(6,1,2,7)	H6-C1-C2-H7	1,0	0,5
D5	D(2,1,5,4)	C2-C1-S5-C4	-0,3	-0,3
D6	D(6,1,5,4)	H6-C1-S5-C4	178,0	178,8
D7	D(1,2,3,4)	C1-C2-C3-C4	-0,1	0,0
D8	D(1,2,3,8)	C1-C2-C3-H8	178,7	179,5
D9	D(7,2,3,4)	H7-C2-C3-C4	-179,0	-179,4
D10	D(7,2,3,8)	H7-C2-C3-H8	-0,2	0,0
D11	D(2,3,4,5)	C2-C3-C4-S5	-0,1	-0,3
D12	D(2,3,4,9)	C2-C3-C4-C9	-173,5	-174,8
D13	D(8,3,4,5)	H8-C3-C4-S5	-179,0	-179,8
D14	D(8,3,4,9)	H8-C3-C4-C9	7,5	5,6
D15	D(3,4,5,1)	C3-C4-S5-C1	0,2	0,4
D16	D(9,4,5,1)	C9-C4-S5-C1	173,9	175,1
D17	D(3,4,9,10)	C3-C4-C9-C10	35,3	51,2
D18	D(3,4,9,23)	C3-C4-C9-N23	-145,1	-129,3
D19	D(5,4,9,10)	S5-C4-C9-C10	-137,1	-122,6
D20	D(5,4,9,23)	S5-C4-C9-N23	42,3	56,7
D21	D(4,9,10,11)	C4-C9-C10-C11	179,9	179,7
D22	D(4,9,10,13)	C4-C9-C10-H13	1,4	1,0
D23	D(23,9,10,11)	N23-C9-C10-C11	0,3	0,2
D24	D(23,9,10,13)	N23-C9-C10-H13	-178,0	-178,3
D25	D(4,9,23,12)	C4-C9-N23-C12	-179,6	-179,5
D26	D(4,9,23,26)	C4-C9-N23-C26	0,2	0,1
D27	D(10,9,23,12)	C10-C9-N23-C12	-0,1	0,0
D28	D(10,9,23,26)	C10-C9-N23-C26	179,7	179,6
D29	D(9,10,11,12)	C9-C10-C11-C12	-0,5	-0,3
D30	D(9,10,11,14)	C9-C10-C11-H14	178,0	178,3
D31	D(13,10,11,12)	H13-C10-C11-C12	177,9	178,2
D32	D(13,10,11,14)	H13-C10-C11-H14	-3,5	-3,0
D33	D(10,11,12,15)	C10-C11-C12-C15	-179,9	179,7
D34	D(10,11,12,23)	C10-C11-C12-N23	0,4	0,3
D35	D(14,11,12,15)	H14-C11-C12-C15	1,4	1,0
D36	D(14,11,12,23)	H14-C11-C12-N23	-178,1	-178,4
D37	D(11,12,15,16)	C11-C12-C15-C16	35,4	51,9
D38	D(11,12,15,19)	C11-C12-C15-S19	-137,1	-121,9
D39	D(23,12,15,16)	N23-C12-C15-C16	-145,0	-128,6

**Tablo 5.8:** (devami)

D40	D(23,12,15,19)	N23-C12-C15-S19	42,3	57,3
D41	D(11,12,23,9)	C11-C12-N23-C9	-0,1	-0,1
D42	D(11,12,23,26)	C11-C12-N23-C26	179,9	-179,8
D43	D(15,12,23,9)	C15-C12-N23-C9	-179,7	-179,6
D44	D(15,12,23,26)	C15-C12-N23-C26	0,3	0,7
D45	D(12,15,16,17)	C12-C15-C16-C17	-173,6	-174,9
D46	D(12,15,16,20)	C12-C15-C16-H20	7,5	5,6
D47	D(19,15,16,17)	S19-C15-C16-C17	-0,1	-0,3
D48	D(19,15,16,20)	S19-C15-C16-H20	-178,9	-179,7
D49	D(12,15,19,18)	C12-C15-S19-C18	173,9	175,2
D50	D(16,15,19,18)	C16-C15-S19-C18	0,2	0,4
D51	D(15,16,17,18)	C15-C16-C17-C18	0,0	0,0
D52	D(15,16,17,21)	C15-C16-C17-H21	-178,9	-179,3
D53	D(20,16,17,18)	H20-C16-C17-C18	178,7	179,4
D54	D(20,16,17,21)	H20-C16-C17-H21	-0,2	0,0
D55	D(16,17,18,19)	C16-C17-C18-S19	0,2	0,2
D56	D(16,17,18,22)	C16-C17-C18-H22	-177,7	-178,8
D57	D(21,17,18,19)	H21-C17-C18-S19	179,2	179,6
D58	D(21,17,18,22)	H21-C17-C18-H22	1,1	0,5
D59	D(17,18,19,15)	C17-C18-C19-C15	-0,3	-0,3
D60	D(22,18,19,15)	H22-C18-C19-C15	177,9	178,8
D61	D(9,23,26,25)	C9-N23-C26-C25	-108,0	-111,4
D62	D(9,23,26,27)	C9-N23-C26-C27	72,1	68,6
D63	D(12,23,26,25)	C12-N23-C26-C25	71,8	68,2
D64	D(12,23,26,27)	C12-N23-C26-C27	-107,9	-111,7
D65	D(29,24,25,26)	C29-C24-C25-C26	-0,4	-0,5
D66	D(29,24,25,31)	C29-C24-C25-H31	179,7	179,4
D67	D(30,24,25,26)	H30-C24-C25-C26	179,8	179,8
D68	D(30,24,25,31)	H30-C24-C25-H31	0,0	-0,1
D69	D(25,24,29,28)	C25-C24-C29-C28	0,1	0,2
D70	D(25,24,29,33)	C25-C24-C29-H33	-179,7	-179,6
D71	D(30,24,29,28)	H30-C24-C29-C28	179,9	179,8
D72	D(30,24,29,33)	H30-C24-C29-H33	0,0	0,0
D73	D(24,25,26,23)	C24-C25-C26-N23	-179,7	-179,7
D74	D(24,25,26,27)	C24-C25-C26-C27	0,1	0,1
D75	D(31,25,26,23)	H31-C25-C26-N23	0,1	0,2
D76	D(31,25,26,27)	H31-C25-C26-C27	-180,0	-179,7
D77	D(23,26,27,28)	N23-C26-C27-C28	-179,7	-179,6
D78	D(23,26,27,32)	N23-C26-C27-H32	0,0	0,3
D79	D(25,26,27,28)	C25-C26-C27-C28	0,4	0,4
D80	D(25,26,27,32)	C25-C26-C27-H32	-179,7	-179,5
D81	D(26,27,28,29)	C26-C27-C28-C29	-0,6	-0,6
D82	D(26,27,28,34)	C26-C27-C28-N34	179,6	179,6
D83	D(32,27,28,29)	H32-C27-C28-C29	179,5	179,3

**Tablo 5.8 :** (devamı)

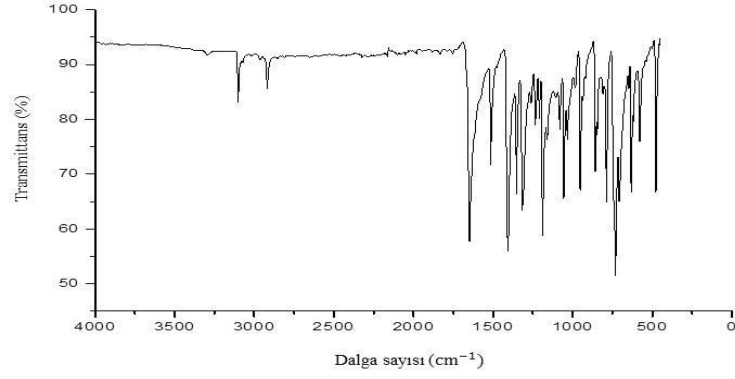
D84	D(32,27,28,34)	H32-C27-C28-N34	-0,1	179,3
D85	D(27,28,29,24)	C27-C28-C29-C24	0,3	-0,3
D86	D(27,28,29,33)	C27-C28-C29-H33	-179,7	-0,6
D87	D(34,28,29,24)	N34-C28-C29-C24	-179,9	0,3
D88	D(34,28,29,33)	N34-C28-C29-H33	0,0	-179,7
D89	D(27,28,34,35)	C27-C28-N34-H35	-0,8	179,9
D90	D(27,28,34,36)	C27-C28-N34-H36	179,6	0,0
D91	D(29,28,34,35)	C29-C28-N34-H35	179,4	-179,7
D92	D(29,28,34,36)	C29-C28-N34-H36	0,0	0,1

### 5.2.1 Titreşim Spektroskopi Tayini

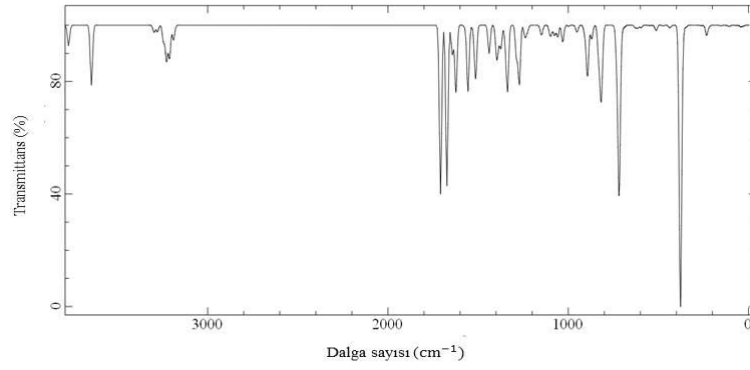
Molekülün deneysel ve DFT/B3LYP/6-31G(d) ve HF/6-31G(d) yöntemleri ile hesaplanan teorik FT-IR spektrumları Şekil 5.5’de gösterildi. DFT ve HF yöntemleri kullanılarak elde edilen titreşim modları ve temel titreşim modlarının işaretlemeleri Tablo 5.9’da verildi. Moleküle ait 102 temel titreşim modu bulunmaktadır. Bu modlardan 33 tanesi gerilme titreşimi, 34 tanesi bükülme titreşimi, 30 tanesi burulma titreşimi ve kalan 5 tanesi düzlem dışı bükülmedir. Ölçekleme faktörlerinin uygulanmasının ardından deneysel veriler ile teorik hesaplamalar yakınlık göstermiştir. DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemiyle elde edilen N-H titreşim değerleri  $3504,22\text{ cm}^{-1}$ ,  $3626,21\text{ cm}^{-1}$  iken HF/6-31G(d) yöntemiyle  $3103,42\text{ cm}^{-1}$ ,  $3586,96\text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplandı. Bu değerlere karşılık deneysel veriler ise  $3646,88\text{ cm}^{-1}$  ve  $3745,88\text{ cm}^{-1}$  olarak elde edilmiştir. RMF molekülü için  $2812,03\text{ cm}^{-1}$ ,  $3018,48\text{ cm}^{-1}$  olarak gözlemlenen C-H titreşimleri, DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemiyle  $3089,45\text{ cm}^{-1}$  ve  $3115,09\text{ cm}^{-1}$ , HF/6-31G(d)  $3025,12\text{ cm}^{-1}$  ve  $3047,28\text{ cm}^{-1}$  olarak kaydedildi. Ayrıca, FT-IR spektrumunda elde edilen C=C gerilme titreşimi  $1544,12\text{ cm}^{-1}$  iken DFT/B3LYP/6-31G(d) ile  $1579,10\text{ cm}^{-1}$  ve HF/6-31G(d) yöntemi ile de  $1609,91\text{ cm}^{-1}$  olarak gözlemlenirken, hesaplanmış olup sonuçlar birbiriyle yakınlık içindedir. RMF bileşiğinin elde edilen diğer titreşim modları Tablo 5.9’de verildi.

RMF molekülüne ait DFT ve HF metodlarıyla hesaplanan verilerin, deneysel verilere göre korelasyon ilişkisi Şekil 5.6’de verilmiştir. Grafiklerden de gözlemlendiği üzere, DFT/B3LYP ve HF yöntemleri için elde edilen korelasyon eşitlikleri sırasıyla  $y = 14,85 + 0,98x$  ve  $y = -47,72 + 1,02x$  olarak elde edildi. Elde edilen deneysel veriler ile hesaplanan değerlerin birbirleriyle çok yakın olduğu

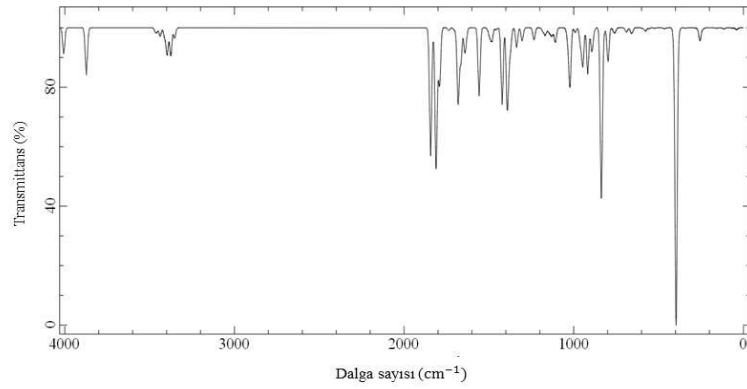
korelasyon grafikleriyle gözlenmiştir. Korelasyon grafikleri çizildiğinde elde edilen eşitlikler sırasıyla DFT için: ( $R^2=0,9949$ ) , HF için: ( $R^2=0,9929$ ) olarak elde edildi. Elde edilen deneysel veriler ile hesaplanan değerlerin birbirleriyle çok yakın olduğu bu eşitliklerden anlaşılmaktadır.



a)



b)



c)

**Şekil 5.5:** a)Deneysel IR, b) DFT/B3LYP/6-31G(d) ve c) HF/6-31G(d) teorik FT-IR spektrumları.

**Tablo 5.9:** RMF molekülüne ait deneysel ve 6-31G(d) baz setini kullanarak DFT/B3LYP ve HF metoduyla hesaplanmış teorik FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ), IR şiddetleri ( $\text{km/mol}$ ) ve DFT/B3LYP ile elde edilen titreşim dalga sayılarının PED ile işaretlemeleri. Parantez içindeki PED % 10'un üzerindeki değerleri kapsamaktadır. Ölçekleme faktörleri DFT/B3LYP ve HF için sırasıyla 0,9614 ve 0,8953 olarak alınmıştır.

Mod	B3LYP/6-31G(d) Frekans			HF/6-31G(d) Frekans			Deneysel	İşaretlenen [PED]>10%
	Ölçeksiz	Ölçekli	$I^{\text{IR}}$	Ölçeksiz	Ölçekli	$I^{\text{IR}}$		
1	25,15	24,18	0,35	32,21	28,84	0,43		$\tau\text{CCCN}(68) + \tau\text{CCCN}(12)$
2	31,43	30,22	0,46	33,86	30,31	0,29		$\tau\text{CCCN}(64)$
3	40,61	39,04	0,65	39,74	35,58	0,59		$\tau\text{CCCN}(61)$
4	42,68	41,03	0,97	42,23	37,81	1,38		$\tau\text{CCCC}(61)$
5	58,42	56,16	0,15	59,16	52,97	0,15		$\delta\text{CCC}(31) + \tau\text{CNCC}(22)$
6	69,78	67,09	0,20	68,52	61,35	0,41		$\delta\text{CCC}(43) + \tau\text{CCCC}(37)$
7	106,54	102,43	1,23	114,35	102,38	1,52		$\delta\text{NCC}(17) + \gamma\text{CCCN}(58)$
8	126,66	121,77	0,17	133,70	119,70	0,18		$\delta\text{CCC}(14) + \tau\text{CCCC}(14) + \tau\text{CCCN}(40)$
9	152,84	146,94	0,57	158,59	141,99	0,61		$\delta\text{CCC}(10) + \tau\text{CCCC}(48)$
10	219,30	210,84	1,42	238,37	213,41	1,66		$\nu\text{NC}(11) + \tau\text{NCCC}(12)$
11	232,06	223,10	9,25	254,85	228,17	14,30		$\tau\text{CNCC}(13) + \tau\text{CNCC}(47)$
12	239,21	229,98	0,47	261,61	234,22	2,86		
13	258,45	248,47	0,21	274,87	246,09	0,21		$\nu\text{CC}(10) + \tau\text{CCCC}(10)$
14	262,92	252,77	0,38	282,44	252,87	0,27		$\delta\text{CCC}(10) + \tau\text{CNCC}(13) + \tau\text{CNCC}(12)$

**Tablo 5.9:** (devami)

15	345,39	332,06	1,83	340,79	305,11	0,81		$\tau$ HNCC(96)
16	358,89	345,04	1,44	379,77	340,01	4,71		$\delta$ NCC(12) + $\gamma$ CCCN(11)
17	369,52	355,26	30,96	396,15	354,67	367,32		$\tau$ HNCC(89)
18	377,45	362,88	238,9	406,66	364,08	11,62		$\delta$ CCC(11)
19	383,02	368,24	29,16	407,68	365,00	4,08		$\nu$ CC(12) + $\delta$ CCC(17)
20	423,48	407,13	0,21	451,72	404,42	0,13		
21	436,76	419,90	2,58	466,60	417,75	1,43		$\delta$ NCC(27)
22	473,22	454,95	0,70	522,83	468,09	0,71		$\tau$ HCCC(16) + $\tau$ CCCC(51)
23	512,51	492,73	4,36	558,03	499,60	1,21	499,92	$\delta$ NCC(15) + $\tau$ CCCS(20)
24	514,60	494,74	0,92	576,98	516,57	4,29	506,30	$\tau$ CCCC(14) + $\tau$ CCCS(39)
25	538,68	517,89	0,23	594,46	532,22	0,83	525,75	$\delta$ CCC(42)
26	552,73	531,39	0,26	598,77	536,08	0,00	525,75	$\delta$ CCS(11) + $\tau$ CCCS(14)
27	592,77	569,89	0,22	653,39	584,98	2,73	579,35	$\delta$ CCS(12) + $\tau$ CCCC(44)
28	596,26	573,24	2,28	659,61	590,55	4,82	579,35	$\delta$ CCS(13) + $\tau$ CCCC(43) + $\tau$ CCCS(10)
29	614,26	590,55	2,70	667,73	597,82	1,27	620,49	$\nu$ SC(17) + $\delta$ CCS(34) + $\tau$ CCCC(10)
30	628,16	603,91	2,37	688,91	616,78	5,46	632,81	$\nu$ SC(17) + $\delta$ CCS(25) + $\tau$ CCCC(15)
31	680,19	653,93	0,13	749,62	671,13	0,62	647,55	$\nu$ SC(27) + $\tau$ CNCC(10)
32	686,28	659,79	1,03	755,39	676,30	2,85	658,51	$\gamma$ NCCC(42)
33	694,28	667,48	0,96	762,18	682,38	1,36	700,19	$\nu$ SC(12) + $\delta$ CCC(15)
34	701,65	674,57	3,73	762,58	682,74	1,36	700,19	$\nu$ SC(43) + $\delta$ CCS(10) + $\delta$ CCC(14)
35	711,92	684,44	8,77	770,93	690,21	0,45	700,19	$\nu$ SC(17) + $\delta$ CCC(31)
36	715,26	687,65	41,54	797,68	714,16	41,99	704,56	$\tau$ HCCN(11) + $\gamma$ NCCC(16) + $\tau$ CCCC(24)
37	717,99	690,28	43,57	819,55	733,74	4,10	704,56	$\tau$ CNCC(22) + $\tau$ CCNC(30)
38	718,76	691,02	73,92	836,69	749,09	104,85	704,56	$\tau$ HCSC(81)

**Tablo 5.9:** (devamı)

39	730,43	702,24	32,62	837,23	749,57	107,85	732,22	$\tau$ HCCC(10) + $\tau$ HCSC(77)
40	810,89	779,59	19,85	883,27	790,79	5,52	742,10	$\nu$ SC(11) + $\delta$ CCC(34)
41	817,67	786,11	52,03	893,21	799,69	28,15	742,10	$\nu$ SC(11) + $\delta$ CCC(39)
42	822,54	790,79	12,16	917,38	821,33	57,49	761,46	$\tau$ HCCN(72)
43	831,71	799,61	26,55	946,19	847,12	46,88	787,74	$\tau$ HCCC(58) + $\tau$ CCNC(15)
44	868,34	834,82	7,74	960,03	859,51	20,70	825,95	$\nu$ CC(12) + $\delta$ CCC(13)
45	871,49	837,85	5,84	991,28	887,49	6,02	845,55	$\nu$ NC(10) + $\delta$ CCN(44) + $\delta$ CCC(12)
46	890,96	856,57	18,03	1018,31	911,69	4,44	858,52	$\tau$ HCCN(11) + $\tau$ HCCC(11)
47	893,82	859,32	30,45	1022,19	915,17	67,72	858,52	$\tau$ HCCN(62) + $\tau$ CCCC(12)
48	900,37	865,62	0,82	1032,64	924,52	3,09	877,09	$\tau$ HCCC(16) + $\tau$ HCCN(51)
49	904,76	869,84	6,69	1033,32	925,13	6,01	877,09	$\tau$ HCCC(40)
50	910,06	874,93	3,15	1035,31	926,91	6,84	891,26	$\tau$ HCCS(10) + $\tau$ HCCN(49)
51	946,76	910,22	0,32	1044,90	935,50	1,41	921,10	$\tau$ HCCN(64) + $\tau$ CNCC(10)
52	947,63	911,05	2,10	1107,39	991,45	16,95	936,12	$\nu$ CC(44) + $\delta$ CCC(42)
53	953,19	916,40	4,80	1116,44	999,55	1,78	953,76	$\tau$ HCCC(72) + $\tau$ CCCS(11)
54	996,43	957,97	1,01	1116,76	999,84	1,75	983,30	$\tau$ HCCS(60) + $\tau$ CCCS(11)
55	1030,30	990,53	16,03	1129,01	1010,80	3,23	997,69	$\nu$ CC(45) + $\delta$ HCC(28)
56	1056,76	1015,97	5,22	1129,77	1011,48	6,18	997,69	$\nu$ CC(37) + $\delta$ HCC(18)
57	1059,13	1018,25	6,12	1141,68	1022,15	5,10	997,69	$\delta$ HNC(40)
58	1076,03	1034,50	9,62	1149,92	1029,52	2,09	997,69	$\tau$ HCCC(58) + $\gamma$ NCCC(10)
59	1089,97	1047,90	1,08	1153,80	1033,00	1,04	997,69	$\delta$ HNC(41) + $\delta$ HCC(26)
60	1094,73	1052,47	5,95	1167,87	1045,59	9,49	1033,32	$\nu$ NC(13) + $\nu$ CC(18)
61	1101,67	1059,15	6,10	1182,42	1058,62	4,51	1033,32	$\nu$ CC(12) + $\delta$ HCC(13)
62	1138,70	1094,75	0,34	1229,92	1101,15	1,81	1056,70	$\delta$ HCS(48)



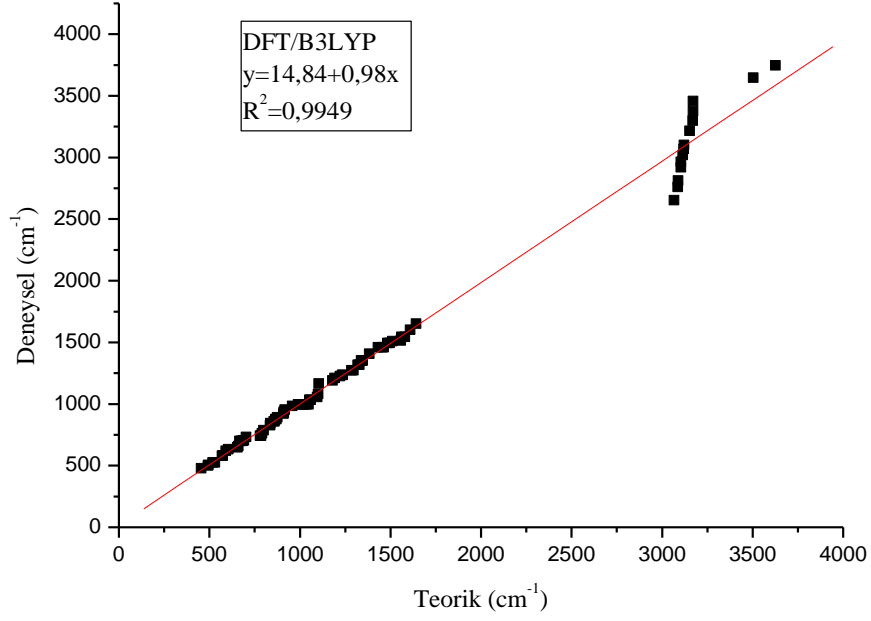
**Tablo 5.9:** (devami)

63	1144,18	1100,01	2,47	1233,91	1104,72	10,83	1081,86	vCC(22) + $\delta$ HCS(26) + $\delta$ HCC(11)
64	1149,29	1104,93	7,47	1236,98	1107,47	2,91	1164,80	$\delta$ HCS(60)
65	1226,84	1179,48	6,35	1303,99	1167,46	16,29	1189,86	vCC(23) + $\delta$ HCC(49)
66	1239,51	1191,66	11,20	1336,35	1196,43	24,52	1209,91	vNC(15) +vCC(39)
67	1270,91	1221,85	55,88	1371,90	1228,26	21,40	1226,26	vCC(36) + $\delta$ HCC(16)
68	1282,57	1233,06	3,46	1381,88	1237,20	24,29	1235,37	$\delta$ HCC(68)
69	1287,06	1237,38	27,80	1389,51	1244,03	30,99	1235,37	vCC(10) + $\delta$ HCC(50)
70	1336,17	1284,59	61,22	1392,84	1247,01	67,28	1272,98	vNC(13) + $\delta$ HCC(34)
71	1347,54	1295,52	16,44	1421,96	1273,08	95,56	1272,98	vNC(32) + $\delta$ HCC(10)
72	1372,49	1319,51	19,54	1458,55	1305,84	2,71	1317,55	vNC(28) + $\delta$ HCC(14) + $\delta$ CCN(12)
73	1381,70	1328,37	7,34	1482,34	1327,14	15,73	1317,55	vNC(14)
74	1391,40	1337,69	16,04	1493,33	1336,98	7,18	1352,30	$\delta$ HCC(65)
75	1397,51	1343,57	18,35	1498,86	1341,93	4,58	1352,30	$\delta$ HCC(53)
76	1400,87	1346,80	3,65	1505,51	1347,88	0,50	1352,30	vCC(10) + $\delta$ HCC(48)
77	1438,46	1382,94	27,30	1557,71	1394,62	84,92	1408,45	vNC(17) + $\delta$ CNC(24)
78	1489,50	1432,01	0,00	1631,93	1461,07	7,98	1460,00	vCC(66)
79	1512,70	1454,31	47,58	1641,71	1469,82	28,90	1460,00	vCC(25) + $\delta$ HCC(26)
80	1521,30	1462,58	9,89	1664,80	1490,50	42,29	1460,00	vCC(68)
81	1542,88	1483,32	1,64	1681,27	1505,24	94,27	1495,66	$\delta$ HCC(39) + $\delta$ CCC(14)
82	1555,84	1495,78	63,74	1701,15	1523,04	3,50	1495,66	vCC(68)
83	1572,21	1511,52	2,50	1735,43	1553,73	3,09	1508,49	vCC(64)
84	1619,95	1557,42	7,43	1789,54	1602,18	58,50	1515,20	vCC(33)+ $\delta$ NCC(26)
85	1622,93	1560,28	58,11	1793,73	1605,93	6,32	1544,12	vCC(69)
86	1642,50	1579,10	27,82	1798,18	1609,91	18,68	1544,12	vCC(52)

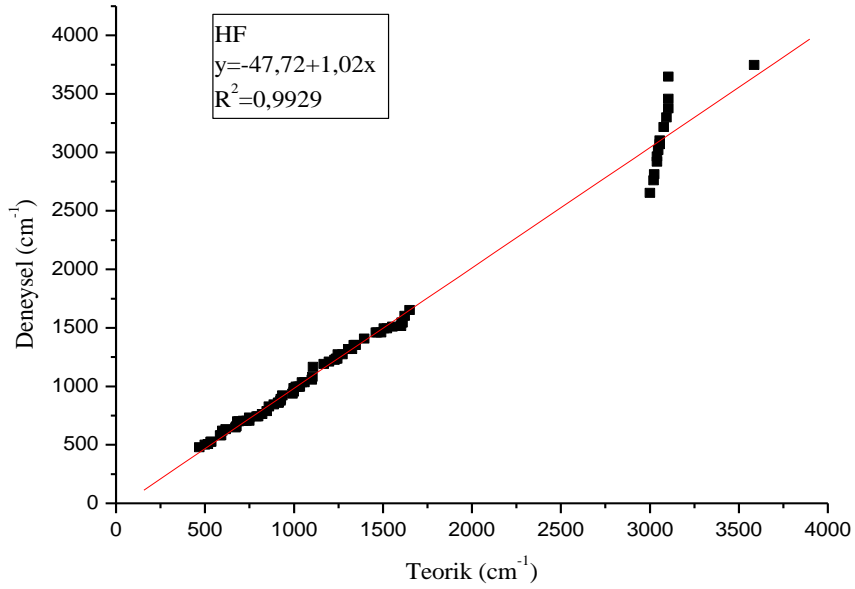
**Tablo 5.9 :** (devamı)

87	1672,80	1608,23	155,83	1811,63	1621,95	173,22	1601,64	vCC(48)+ $\delta$ HCC(11)
88	1708,00	1642,07	163,67	1843,52	1650,50	159,64	1650,96	$\delta$ HNH(97)
89	3189,43	3066,32	14,41	3352,61	3001,59	12,93	2651,92	vCH(92)
90	3211,22	3087,27	27,73	3374,90	3021,55	32,03	2761,18	vCC(93)
91	3213,49	3089,45	3,96	3378,89	3025,12	3,41	2812,03	vCH(96)
92	3228,12	3103,51	20,40	3395,94	3040,39	17,88	2919,69	vCH(96)
93	3228,62	3104,00	13,14	3396,59	3040,97	13,15	2965,26	vCH(96)
94	3240,16	3115,09	3,47	3403,64	3047,28	4,78	3018,48	vCH(86)
95	3245,42	3120,15	6,83	3412,87	3055,54	4,98	3068,02	vCH(95)
96	3246,01	3120,71	6,43	3413,51	3056,12	4,68	3102,56	vCH(95)
97	3278,20	3151,66	6,35	3437,89	3077,94	10,50	3215,01	vCH(99)
98	3296,27	3169,03	4,53	3456,31	3094,43	4,12	3299,04	vCH(99)
99	3299,31	3171,96	1,28	3466,34	3103,41	3,16	3376,02	vCH(89)
100	3299,39	3172,03	1,12	3466,35	3103,42	1,41	3458,81	vCH(88)
101	3644,91	3504,22	57,94	3466,35	3103,42	58,84	3646,88	vNH(100)
102	3771,80	3626,21	19,97	4006,43	3586,96	32,55	3745,88	vNH(100)

<sup>a</sup> PED: Potansiyel Enerji Dağılımı: v; gerilme,  $\delta$ ; düzlem içi bükülme,  $\gamma$ ; düzlem dışı bükülme,  $\tau$ ; burulma.



a)



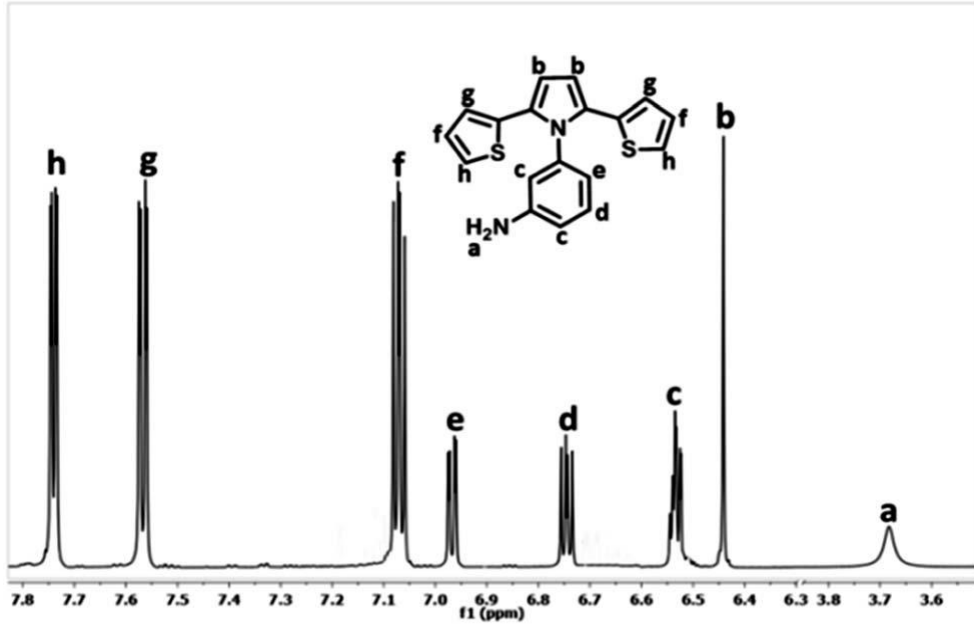
b)

**Şekil 5.6:** RMF molekülü için teorik a) DFT/B3LYP/6-31G(d) ve b) HF/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış dalga sayılarının deneysel değerleri ile korelasyon ilişkisi.

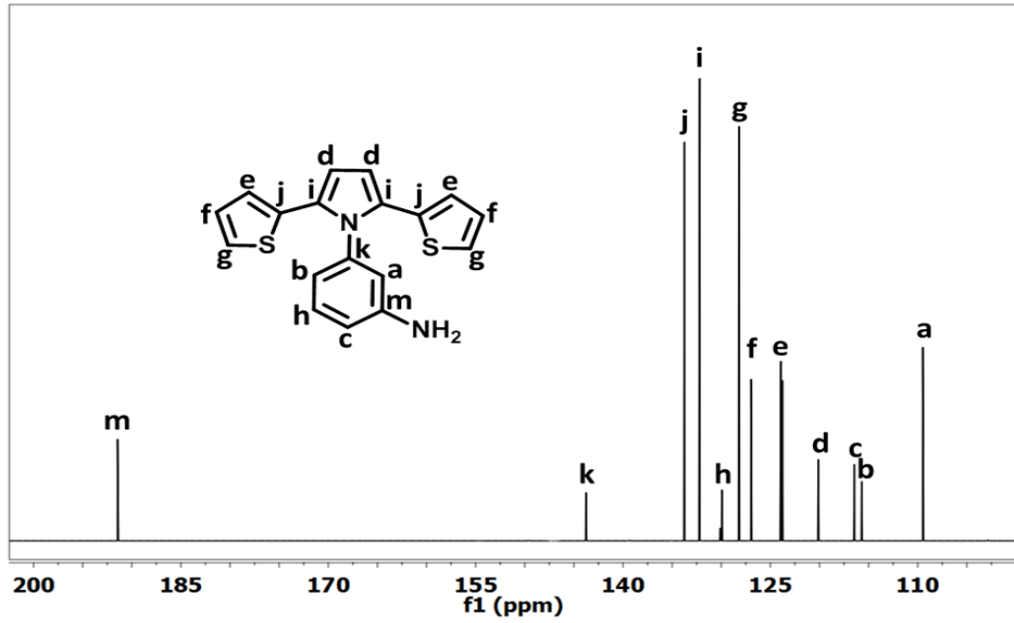
### 5.2.3 NMR Spektroskopisi Analizi

RMF molekülünün  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları DMSO ortamında elde edilmiş olup, grafikleri Şekil 5.7'de gösterilmiştir. RMF molekülü  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda CH protonunun rezonansı 3,68 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Molekülün 6,44, 6,74, 6,97, 7,57 ve 7,74 ppm olmak üzere 5 adet dublet piki bulunmaktadır. Geri kalan 6,53 ve 7,07 ppm pikleri ise çoklu olarak gözlenmiştir. Ayrıca RMF molekülünün  $^{13}\text{C}$ -NMR (400Mhz ve  $\text{CDCl}_3$ ) sinyalleri de Şekil 5.7'de gösterilmiştir. Elde edilen sinyaller: 191,46, 143,77, 133,74, 132,18, 129,94, 128,20, 126,97, 123,79, 120,11, 116,43, 115,70 ve 109,48 ppm'dir.

Elde edilen deneysel veriler ile teorik hesaplamaları karşılaştırmak için DMSO çözeltisinde TMS'ye göre GIAO  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  kimyasal kayma değerleri DFT/B3LYP ve HF yöntemleri kullanılarak hesaplandı. Elde edilen sonuçlar deneysel değerleri ile birlikte Tablo 5.10'da listelendi. Bu verilerin birbirleriyle uyumunu gözlemek için korelasyon analizi yapıldı. Gözlemlenen kimyasal kayma değerlerinin hesaplanan verileriyle doğrusal korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) elde edildi ve bu değerlerin korelasyon ilişkisi Şekil 5.8'de gösterildi. 25-C, 26-C ve 28-C atom verileri hariç,  $^{13}\text{C}$ -NMR kimyasal kayma değerlerine bakıldığında, DFT/B3LYP metodu ( $R^2=0,8328$ ) HF metoduna ( $R^2=0,7775$ ) göre daha uyumlu sonuçlar vermiştir.  $^1\text{H}$ -NMR kimyasal kayma değerleri incelendiğinde ise DFT/B3LYP metodu ( $R^2=0,9819$ ) ile edilen korelasyon katsayısı HF ( $R^2=0,9796$ ) metoduyla elde edilen değerine göre bir değerine daha yakındır.



a)

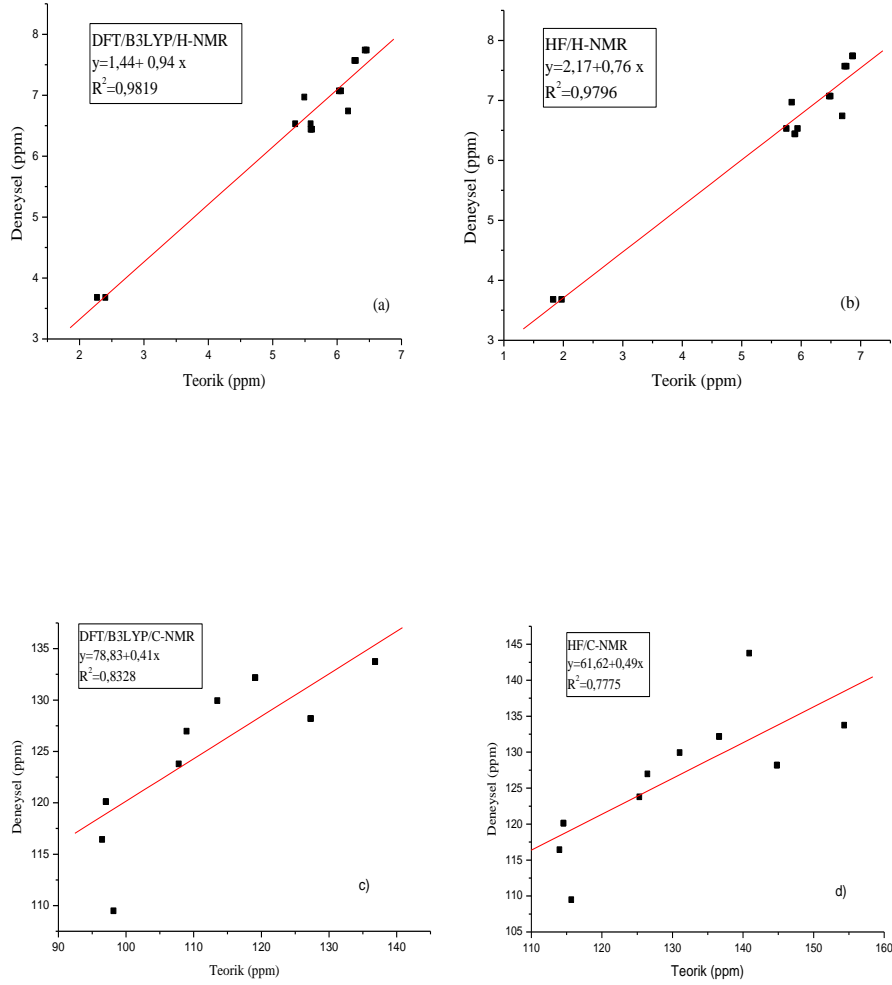


b)

Şekil 5.7: RMF molekülü için deneysel a)  $^1\text{H}$ -NMR ve b)  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları (Oyman ve diğ. 2014).

**Tablo 5.10:** RMF molekülü için deneysel ve DFT/B3LYP ve HF metodlarıyla hesaplanan  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR'ın TMS'ye göre kimyasal kayma değerleri (ppm). Kimyasal kayma hesaplamalarındaki işaretleme, Şekil 4.3'deki atom numaralandırılmasına göre yapıldı (Oyman ve diğ. 2014).

Atom	Deneysel	DFT	HF
H35(a)	3,68	2,27	1,83
H36(a)	3,68	2,40	1,97
H13(b)	6,44	5,61	5,90
H14(b)	6,44	5,59	5,89
H32(c)	6,53	5,35	5,75
H33(c)	6,53	5,59	5,94
H30(d)	6,74	6,17	6,69
H31(e)	6,97	5,49	5,84
H7(f)	7,07	6,06	6,49
H21(f)	7,07	6,03	6,47
H8(g)	7,57	6,29	6,76
H20(g)	7,57	6,27	6,73
H6(h)	7,74	6,46	6,87
H22(h)	7,74	6,43	6,86
C27(a)	109,48	98,14	115,66
C25(b)	115,70	101,96	119,48
C29(c)	116,43	96,47	113,99
C10(d)	120,11	97,04	114,56
C11(d)	120,11	97,02	114,54
C3(e)	123,79	107,80	125,32
C16(e)	123,79	107,79	125,31
C2(f)	126,97	108,94	126,46
C17(f)	126,97	108,95	126,46
C1(g)	128,20	127,32	144,84
C18(g)	128,20	127,25	144,77
C24(h)	129,94	113,50	131,02
C9(i)	132,18	119,07	136,59
C12(i)	132,18	119,11	136,63
C4(j)	133,74	136,82	154,34
C15(j)	133,74	136,81	154,33
C26(k)	143,77	123,36	140,88
C28(m)	191,46	127,90	145,42



**Şekil 5.8:** RMF molekülü için deneysel ve teorik kimyasal kayma arasındaki korelasyon grafikleri:  $^1\text{H}$ -NMR için a) DFT/B3LYP, b) HF ve  $^{13}\text{C}$ -NMR için c) DFT/B3LYP, d) HF metodları kullanıldı.

## 5.3 RF MOLEKÜLÜ

### 5.3.1 RF Molekülünün Yapısal Özellikleri

Bu çalışmada ayrıca, RF molekülünün en düşük enerjiye sahip olduğu geometriye karşılık gelen yapısal parametreleri Gaussian 09 paket programıyla hem DFT hemde HF metoduyla 6-31G(d) baz seti kullanılarak teorik olarak hesaplandı. Hesaplama sonucu elde edilen optimize yapı Şekil 4.4'de verildi. Yapımızda 36 adet atom bulunmaktadır. 6-31G(d) temel seti kullanılarak DFT/B3LYP ve HF düzeylerinde belirlenen molekülün bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açı gibi optimize edilmiş yapısal parametreler sırasıyla Tablo 11, 12 ve 13'de sunuldu. Molekülün yapısını tanımlamak için 39 bağ uzunluğu, 62 bağ açısı ve 92 dihedral açıları gereklidir.

RF molekülü, 36 atoma ve 102 temel titreşim moduna sahiptir. RF molekülüne ait literatürde yapılarını tayin eden herhangi bir deneysel çalışmaya rastlanmamıştır. Bundan dolayı DFT/6-31G (d) ve HF /6-31G(d) baz setleriyle yapılmış olan teorik çalışma ile elde edilen RF molekülünün yapısal parametreleri literatürde ilk olup, deneysel çalışmalara yön verecektir.

**Tablo 5.11.** 6-31G (d) baz seti kullanılarak DFT/B3LYP ve HF düzeylerinde belirlenen RF molekülünün bağ uzunluğu ( $\text{Å}^0$ ).

	Bağ uzunluğu ( $\text{Å}^0$ )	Sembolik bağ uzunluğu gösterimi	DFT/B3LYP/ 6-31G(d)	HF/6-31G(d)
R1	R(1,2)	C1-C2	1,364	1,341
R2	R(1,5)	C1-S5	1,799	1,785
R3	R(1,6)	C1-H6	1,078	1,066
R4	R(2,3)	C2-C3	1,431	1,440
R5	R(2,7)	C2-H7	1,083	1,070
R6	R(3,4)	C3-C4	1,377	1,347
R7	R(3,8)	C3-H8	1,083	1,070
R8	R(4,5)	C4-S5	1,829	1,809
R9	R(4,9)	C4-C9	1,446	1,458
R10	R(9,10)	C9-C10	1,396	1,367
R11	R(9,23)	C9-N23	1,405	1,386
R12	R(10,11)	C10-C11	1,409	1,416
R13	R(10,13)	C10-H13	1,078	1,067



**Tablo 5.11:** (devamı)

R14	R(11,12)	C11-C12	1,396	1,367
R15	R(11,14)	C11-H14	1,078	1,067
R16	R(12,15)	C12-C15	1,447	1,458
R17	R(12,23)	C12-N23	1,405	1,386
R18	R(15,16)	C15-C16	1,377	1,347
R19	R(15,19)	C15-S19	1,829	1,809
R20	R(16,17)	C16-H20	1,431	1,440
R21	R(16,20)	C16-H21	1,083	1,070
R22	R(17,18)	C17-C18	1,364	1,341
R23	R(17,21)	C17-H21	1,083	1,070
R24	R(18,19)	C18-S19	1,799	1,785
R25	R(18,22)	C18-H22	1,078	1,066
R26	R(23,26)	N23-C26	1,439	1,431
R27	R(24,25)	C24-C25	1,391	1,382
R28	R(24,29)	C24-C29	1,412	1,397
R29	R(24,30)	C24-H30	1,086	1,073
R30	R(25,26)	C25-C26	1,401	1,387
R31	R(25,31)	C25-C31	1,084	1,072
R32	R(26,27)	C26-C27	1,401	1,386
R33	R(27,28)	C27-C28	1,392	1,381
R34	R(27,32)	C27-H32	1,084	1,072
R35	R(28,29)	C28-C29	1,412	1,397
R36	R(28,33)	C28-C33	1,085	1,073
R37	R(29,34)	C29-N34	1,381	1,376
R38	R(34,35)	N34-H35	1,005	2,069
R39	R(34,36)	N34-H36	1,005	0,989

**Tablo 5.12:** 6-31G(d) baz seti kullanılarak DFT/B3LYP ve HF düzeylerinde belirlenen RF molekülünün bağ açıları ( $^{\circ}$ ).

	Bağ Açıları ( $^{\circ}$ )	Sembolik bağ açısı gösterimi ( $^{\circ}$ )	DFT/B3LYP/6-31G(d)	HF/6-31G(d)
A1	A(2,1,5)	C2-C1-S5	111,6	111,7
A2	A(2,1,6)	C2-C1-H6	129,3	128,4
A3	A(5,1,6)	S5-C1-H6	118,9	119,7
A4	A(1,2,3)	C1-C2-C3	113,8	113,5
A5	A(1,2,7)	C1-C2-H7	123,0	123,3
A6	A(3,2,7)	C3-C2-H7	123,0	123,1
A7	A(2,3,4)	C2-C3-C4	114,9	114,6
A8	A(2,3,8)	C2-C3-H8	123,1	123,2

**Tablo 5.12:** (devamı)

A9	A(4,3,8)	C4-C3-H8	121,8	122,1
A10	A(3,4,5)	C3-C4-S5	109,5	110,1
A11	A(3,4,9)	C3-C4-C9	125,6	126,4
A12	A(5,4,9)	S5-C4-C9	124,6	123,1
A13	A(1,5,4)	C1-S5-C4	89,9	89,8
A14	A(4,9,10)	C4-C9-C10	126,2	127,0
A15	A(4,9,23)	C4-C9-N23	126,4	124,8
A16	A(10,9,23)	C10-C9-N23	107,2	108,0
A17	A(9,10,11)	C9-C10-C11	108,2	107,7
A18	A(9,10,13)	C9-C10-H13	124,8	125,2
A19	A(11,10,13)	C11-C10-H13	126,7	126,9
A20	A(10,11,12)	C10-C11-C12	108,2	107,7
A21	A(10,11,14)	C10-C11-H14	126,7	126,9
A22	A(12,11,14)	C12-C11-H14	124,8	125,2
A23	A(11,12,15)	C11-C12-C15	126,2	127,0
A24	A(11,12,23)	C11-C12-N23	107,2	108,0
A25	A(15,12,23)	C15-C12-N23	126,4	124,8
A26	A(12,15,16)	C12-C15-C16	125,6	126,4
A27	A(12,15,19)	C12-C15-S19	124,6	123,1
A28	A(16,15,19)	C16-C15-S19	109,5	110,1
A29	A(15,16,17)	C15-C16-C17	114,9	114,6
A30	A(15,16,20)	C15-C16-H20	121,8	122,1
A31	A(17,16,20)	C17-C16-H20	123,1	123,2
A32	A(16,17,18)	C16-C17-C18	113,8	113,5
A33	A(16,17,21)	C16-C17-H21	123,0	123,1
A34	A(18,17,21)	C18-C17-H21	123,0	123,3
A35	A(17,18,19)	C17-C18-C19	111,6	111,7
A36	A(17,18,22)	C17-C18-H22	129,3	128,4
A37	A(19,18,22)	C19-C18-H22	118,9	119,7
A38	A(15,19,18)	C15-C19-C18	89,9	89,8
A39	A(9,23,12)	C9-N23-C12	108,9	108,3
A40	A(9,23,26)	C9-N23-C26	125,4	125,5
A41	A(12,23,26)	C12-N23-C26	125,4	125,5
A42	A(25,24,29)	C25-C24-C29	120,5	120,4
A43	A(25,24,30)	C25-C24-H30	119,8	119,8
A44	A(29,24,30)	C29-C24-H30	119,5	119,6
A45	A(24,25,26)	C24-C26-C27	120,4	120,7
A46	A(24,25,31)	C24-C25-H31	120,1	119,9
A47	A(26,25,31)	C26-C25-H31	119,3	119,3
A48	A(23,26,25)	C29-C26-C25	120,2	120,0
A49	A(23,26,27)	N23-C26-C27	120,3	120,8
A50	A(25,26,27)	C25-C26-C27	119,3	119,0
A51	A(26,27,28)	C26-C27-H30	120,5	120,6
A52	A(26,27,32)	C26-C27-H32	119,4	119,4

**Tablo 5.12:** (devamı)

A53	A(28,27,32)	C28-C27-H32	120,0	119,8
A54	A(27,28,29)	C27-C28-C29	120,5	120,5
A55	A(27,28,33)	C27-C28-H33	119,8	119,7
A56	A(29,28,33)	C29-C28-H33	119,6	119,6
A57	A(24,29,28)	C24-C29-C28	118,5	118,5
A58	A(24,29,34)	C24-H31-H32	120,6	120,7
A59	A(28,29,34)	C28-C29-N34	120,7	96,5
A60	A(29,34,35)	C29-N34-H35	121,0	120,7
A61	A(29,34,36)	C29-H32-H36	121,0	144,8
A62	A(35,34,36)	H35-N34-H36	117,9	121,0

**Tablo 5.13:** 6-31G(d) baz seti kullanılarak DFT/B3LYP ve HF düzeylerinde belirlenen RF molekülünün dihedral açıları ( $^{\circ}$ ).

	Dihedral açıları( $^{\circ}$ )	Sembolik dihedral açı gösterimi ( $^{\circ}$ )	DFT/B3LYP/6-31G(d)	HF/6-31G(d)
D1	D(5,1,2,3)	S5-C1-C2-C3	0,1	0,2
D2	D(5,1,2,7)	S5-C1-C2-H7	179,0	179,6
D3	D(6,1,2,3)	H6-C1-C2-C3	-177,7	-178,9
D4	D(6,1,2,7)	H6-C1-C2-H7	1,1	0,5
D5	D(2,1,5,4)	C2-C1-S5-C4	0,0	-0,3
D6	D(6,1,5,4)	H6-C1-S5-C4	178,2	178,8
D7	D(1,2,3,4)	C1-C2-C3-C4	-0,3	0,1
D8	D(1,2,3,8)	C1-C2-C3-H8	178,4	179,6
D9	D(7,2,3,4)	H7-C2-C3-C4	-179,2	-179,3
D10	D(7,2,3,8)	H7-C2-C3-H8	-0,4	0,1
D11	D(2,3,4,5)	C2-C3-C4-S5	0,3	-0,4
D12	D(2,3,4,9)	C2-C3-C4-C9	-174,6	-174,9
D13	D(8,3,4,5)	H8-C3-C4-S5	-178,4	-179,9
D14	D(8,3,4,9)	H8-C3-C4-C9	6,5	5,5
D15	D(3,4,5,1)	C3-C4-S5-C1	-0,1	0,4
D16	D(9,4,5,1)	C9-C4-S5-C1	174,8	175,1
D17	D(3,4,9,10)	C3-C4-C9-C10	26,8	52,8
D18	D(3,4,9,23)	C3-C4-C9-N23	-150,6	-125,2
D19	D(5,4,9,10)	S5-C4-C9-C10	-147,3	-121,0
D20	D(5,4,9,23)	S5-C4-C9-N23	35,9	60,8
D21	D(4,9,10,11)	C4-C9-C10-C11	-177,3	-178,0
D22	D(4,9,10,13)	C4-C9-C10-H13	5,1	3,7
D23	D(23,9,10,11)	N23-C9-C10-C11	0,5	0,3
D24	D(23,9,10,13)	N23-C9-C10-H13	-176,9	-177,8

**Tablo 5.13:** (devamı)

D25	D(4,9,23,12)	C4-C9-N33-C12	177,0	177,9
D26	D(4,9,23,26)	C4-C9-N23-C26	1,2	6,1
D27	D(10,9,23,12)	C10-C9-N23-C12	-0,8	-0,4
D28	D(10,9,23,26)	C10-C9-N23-C26	-176,6	-172,3
D29	D(9,10,11,12)	C9-C10-C11-C12	0,0	0,0
D30	D(9,10,11,14)	C9-C10-C11-H14	-177,3	-178,1
D31	D(13,10,11,12)	H13-C10-C11-C12	177,3	178,1
D32	D(13,10,11,14)	H13-C10-C11-H14	-0,0	-0,0
D33	D(10,11,12,15)	C10-C11-C12-C15	177,4	178,0
D34	D(10,11,12,23)	C10-C11-C12-N23	-0,5	-0,3
D35	D(14,11,12,15)	H14-C11-C12-C15	-5,1	-3,7
D36	D(14,11,12,23)	H14-C11-C12-N23	176,9	177,8
D37	D(11,12,15,16)	C11-C12-C15-C16	-26,7	-52,8
D38	D(11,12,15,19)	C11-C12-C15-S19	147,5	120,9
D39	D(23,12,15,16)	N23-C12-C15-C16	150,7	125,2
D40	D(23,12,15,19)	N23-C12-C15-S19	-34,9	-60,8
D41	D(11,12,23,9)	C11-C12-N23-C9	0,8	0,4
D42	D(11,12,23,26)	C11-C12-N23-C26	176,6	172,3
D43	D(15,12,23,9)	C15-C12-N23-C9	-177,0	-177,9
D44	D(15,12,23,26)	C15-C12-N23-C26	-1,2	-6,1
D45	D(12,15,16,17)	C12-C15-C16-C17	174,6	174,9
D46	D(12,15,16,20)	C12-C15-C16-H20	-6,5	-5,5
D47	D(19,15,16,17)	S19-C15-C16-C17	-0,3	0,4
D48	D(19,15,16,20)	S19-C15-C16-H20	178,4	179,9
D49	D(12,15,19,18)	C12-C15-S19-C18	-174,8	-175,1
D50	D(16,15,19,18)	C16-C15-S19-C18	0,2	-0,4
D51	D(15,16,17,18)	C15-C16-C17-C18	0,3	-0,1
D52	D(15,16,17,21)	C15-C16-C17-H21	179,2	179,3
D53	D(20,16,17,18)	H20-C16-C17-C18	-178,4	-179,6
D54	D(20,16,17,21)	H20-C16-C17-H21	0,4	-0,1
D55	D(16,17,18,19)	C16-C17-C18-S 19	-0,1	-0,2
D56	D(16,17,18,22)	C16-C17-C18-H22	177,8	178,9
D57	D(21,17,18,19)	H21-C17-C18-S19	-179,0	-179,6
D58	D(21,17,18,22)	H21-C17-C18-H22	-1,1	-0,5
D59	D(17,18,19,15)	C17-C18-C19-C15	-0,0	0,3
D60	D(22,18,19,15)	H22-C18-C 19C15	-178,2	-178,8
D61	D(9,23,26,25)	C9-N23-C26-C25	87,5	85,2
D62	D(9,23,26,27)	C9-N23-C26-C27	-92,4	-94,7
D63	D(12,23,26,25)	C12-N23-C26-C25	-87,5	-85,2
D64	D(12,23,26,27)	C12-N23-C26-C27	92,4	94,7
D65	D(29,24,25,26)	C29-C24-C25-C26	-0,0	-0,0
D66	D(29,24,25,31)	C29-C24-C25-H31	179,9	179,9

**Tablo 5.13:** (devamı)

D67	D(30,24,25,26)	H30-C24-C25-C26	179,9	179,9
D68	D(30,24,25,31)	H30-C24-C25-H31	-0,0	-0,0
D69	D(25,24,29,28)	C25-C24-C29-C28	0,0	0,0
D70	D(25,24,29,34)	C25-C24-C29-N34	179,9	-179,9
D71	D(30,24,29,28)	H30-C24-C29-C28	-179,9	-179,9
D72	D(30,24,29,34)	H30-C24-C29-N34	-0,0	-179,9
D73	D(24,25,26,23)	C24-C25-C26-N23	-179,9	0,0
D74	D(24,25,26,27)	C24-C25-C26-C27	-0,0	0,0
D75	D(31,25,26,23)	H31-C25-C26-N23	0,0	-180,0
D76	D(31,25,26,27)	H31-C25-C26-C27	-180,0	-0,0
D77	D(23,26,27,28)	N23-C26-C27-C28	179,9	-0,0
D78	D(23,26,27,32)	N23-C26-C27-H32	-0,0	-180,0
D79	D(25,26,27,28)	C25-C26-C27-C28	0,0	-179,9
D80	D(25,26,27,32)	C25-C26-C27-H32	180,0	0,0
D81	D(26,27,28,29)	C26-C27-C28-C29	-0,0	0,0
D82	D(26,27,28,33)	C26-C27-C28-H33	179,9	-179,9
D83	D(32,27,28,29)	H32-C27-C28-C29	179,9	-0,0
D84	D(32,27,28,33)	H32-C27-C28-H33	0,0	-180,0
D85	D(27,28,29,24)	C27-C28-C29-C24	0,0	179,9
D86	D(27,28,29,34)	C27-C28-C29-N34	-179,9	-0,0
D87	D(33,28,29,24)	H33-C28-C29-C24	-180,0	-0,0
D88	D(33,28,29,34)	H33-C28-C29-N34	0,0	179,9
D89	D(24,29,34,35)	C24-C29-N34-H35	179,9	179,9
D90	D(24,29,34,36)	C24-C29-N34-H36	0,0	179,9
D91	D(28,29,34,35)	C28-C29-N34-H35	-0,0	-0,0
D92	D(28,29,34,36)	C28-C29-N34-H36	-179,9	-179,9

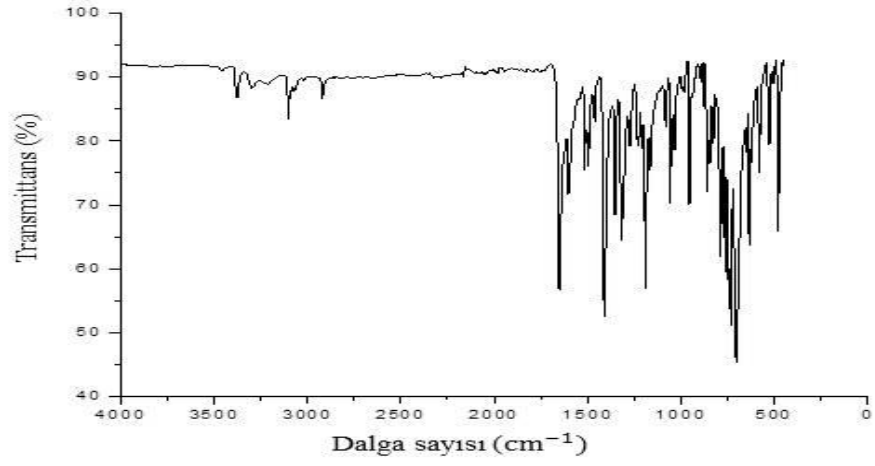
### 5.3.2 Titreşim Spektroskopi Tayini

RF molekülüne ait spektroskopik özelliklerinin belirleyebilmek için titreşim frekans hesabı yapıldı. Moleküle ait deneysel ve DFT/B3LYP ve HF yöntemleriyle hesaplanan teorik FT-IR spektrumları Şekil 5.9'de sunuldu. Elde edilen teorik frekans değerleri deneysel değerleri ile birlikte Tablo 5.14'de listelendi. Ayrıca, tabloda işaretlemeleri yapıldı. Moleküle ait 36 atom ve 102 titreşim modu bulunmaktadır. Bu titreşimlerin 34'ü gerilme, 37'si bükülme ve 26 tanesi de burulma titreşimidir.

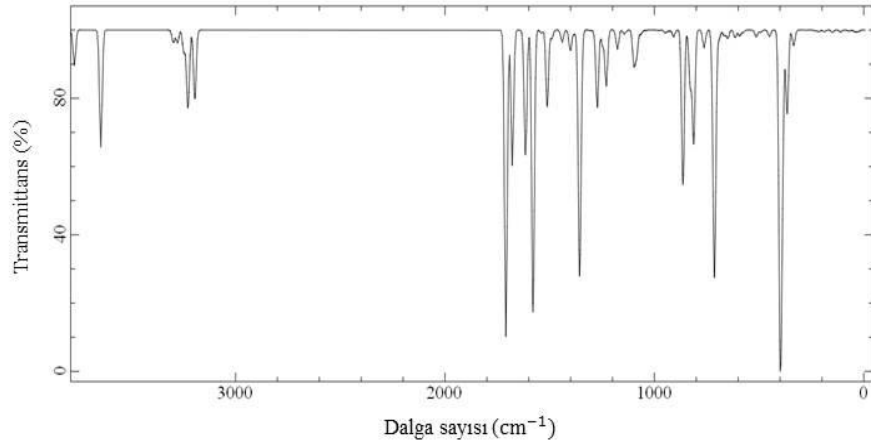
Hesaplanan değerlere ölçekleme faktörleri uygulandıktan sonra teorik veriler ile deneysel veriler uyumlu hale gelmiştir. RF molekülünün N-H titreşimlerinin

DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemiyle  $3502,54 \text{ cm}^{-1}$  ve  $3624,13 \text{ cm}^{-1}$ , HF/6-31G(d) yöntemiyle  $3465,92 \text{ cm}^{-1}$  ve  $3584,86 \text{ cm}^{-1}$  olarak elde edilmesine karşın deneysel veriler  $3745,49 \text{ cm}^{-1}$  ve  $3823,13 \text{ cm}^{-1}$  olarak gözlenmiştir (Yildiz ve diğ. 2007). Daha önce de ifade edildiği gibi, genelde  $3000\text{-}3100 \text{ cm}^{-1}$  aralığında bulunan C-H titreşimleri RF molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d) metoduyla  $3168,20 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3172,40 \text{ cm}^{-1}$  olarak, HF/6-31G(d) metoduyla  $3093,30 \text{ cm}^{-1}$  ve  $3103,49 \text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmış olup, ölçülen verileri ise  $3101,84 \text{ cm}^{-1}$  ve  $3293,99 \text{ cm}^{-1}$ 'dir. Ayrıca, FT-IR spektrumunda gözlemlenen C=C titreşimleri ise DFT/B3LYP/6-31G(d) metoduyla  $1548,68 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1552,96 \text{ cm}^{-1}$ , HF/6-31G(d) metoduyla  $1588,77 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1606,67 \text{ cm}^{-1}$  olarak bulunmuş, deneysel olarak da bu titreşimler  $1509,02 \text{ cm}^{-1}$  olarak elde edilmiştir. Bileşiğe ait diğer tüm titreşim spektrumları Tablo 5.14'de verildi.

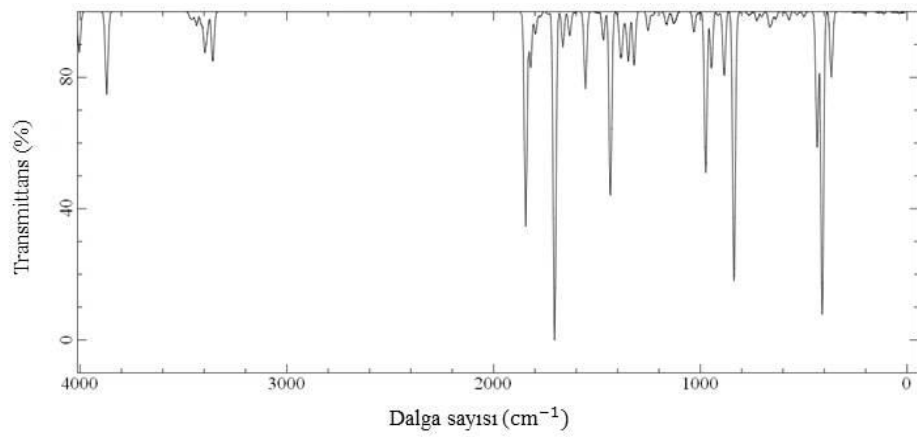
Hesaplanan titreşim frekansların deneysel değerleri ile uyumluluğunu inceleyebilmek için korelasyon analizi gerçekleştirildi. RF molekülü için ilgili grafikler Şekil 5.10'da gösterildi. Lineer denklem kullanılarak gerçekleştirilen korelasyon hesabı DFT/B3LYP ve HF yöntemleri için sırasıyla  $y = 0,98 + 1,00x$  ( $R^2=0,9983$ ) ve  $y = 55,31 + 1,03x$  ( $R^2=0,9979$ ) olarak yapıldı. Görüldüğü üzere her iki yöntem de deneysel verilerle oldukça uyum içindedir.



a)



b)



c)

**Şekil 5.9:** RF molekülü için a) deneysel IR , b) DFT/B3LYP/6-31G(d) ve c) HF/6-31G(d) metoduyla teorik FT-IR spektrumları.

**Tablo 5.14:** RF molekülüne ait deneysel ve 6-31G(d) baz setini kullanarak DFT/B3LYP ve HF metoduyla hesaplanmış teorik FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ), IR şiddetleri ( $\text{km/mol}$ ) ve DFT/B3LYP ile elde edilen titreşim dalga sayılarının PED ile işaretlemeleri. Parantez içindeki PED % 10'un üzerindeki değerleri kapsamaktadır. Ölçekleme faktörleri DFT/B3LYP ve HF için sırasıyla 0,9614 ve 0,8953 olarak alınmıştır.

Mod	B3LYP/6-31G(d) Frekans			HF/6_31G(d) Frekans			İşaretlenen [PED]>10% <sup>a</sup>
	Ölçeksiz	Ölçekli	$I^{\text{R}}$	Ölçeksiz	Ölçekli	Deneysel	
1	23,59	22,68	0,66	14,19	12,70		$\tau\text{CCCC}(34) + \tau\text{CCNC}(22) + \tau\text{CNCC}(15)$
2	28,33	27,24	0,24	21,34	19,11		$\tau\text{CCNC}(19) + \tau\text{CCCC}(17) + \tau\text{CNCC}(13)$
3	36,98	35,55	0,62	36,37	32,56		$\delta\text{CNC}(22) + \text{CNCC}(30) + \gamma\text{NCCC}(20)$
4	43,89	42,20	0,73	40,02	35,83		$\tau\text{CCCC}(15) + \tau\text{CCNC}(21) + \gamma\text{CNCC}(21)$
5	67,26	64,66	0,42	61,11	54,71		$\tau\text{CNCC}(50) + \gamma\text{NCCC}(18)$
6	75,62	72,70	0,36	71,10	63,66		$\delta\text{CCC}(43) + \tau\text{CCCC}(36)$
7	110,80	106,52	1,23	113,12	101,28		$\tau\text{CCCC}(20) + \gamma\text{CCCN}(50) + \gamma\text{CNCC}(17)$
8	130,58	125,54	0,01	134,09	120,05		$\tau\text{CCCC}(20) + \gamma\text{CNCC}(33)$
9	149,97	144,18	1,42	141,30	126,51		$\delta\text{CCC}(18) + \tau\text{CCCC}(41)$
10	187,75	180,50	0,93	205,41	183,90		$\delta\text{CNC}(10) + \tau\text{CCCC}(27)$
11	213,81	205,56	1,00	229,02	205,04		$\nu\text{CC}(21) + \delta\text{CCC}(21)$
12	230,18	221,30	0,52	253,65	227,09		$\delta\text{CCC}(10) + \tau\text{CCCC}(34)$



**Tablo 5.14:** (devamı)

13	278,69	267,93	0,08	292,55	261,92		$v_{NC}(10) + v_{CC}(17) + \delta_{NCC}(13)$
14	334,91	321,98	9,35	359,64	321,99		$\tau_{HNCC}(98)$
15	361,98	348,01	0,04	366,20	327,86		$\tau_{HNCC}(15) + \gamma_{NCCC}(10)$
16	365,78	351,66	50,16	401,22	359,21		$\delta_{CCC}(15) + \delta_{CNC}(35)$
17	382,83	368,05	1,21	407,56	364,89		$v_{CC}(17) + \delta_{CCC}(51)$
18	389,32	374,29	79,11	410,29	367,33		$\tau_{HNCC}(58)$
19	399,30	383,89	180,81	411,76	368,65		$v_{NC}(12) + \delta_{CCC}(12)$
20	399,81	384,38	1,00	434,82	389,29		$\tau_{HNCC}(24)$
21	437,11	420,24	0,00	481,95	431,49		$\delta_{CCC}(70)$
22	450,52	433,13	3,84	498,95	446,71		$\delta_{NCC}(36)$
23	493,34	474,30	1,37	531,91	476,22	477,85	
24	513,29	493,48	4,03	571,49	511,65	500,23	$\tau_{SCCC}(42)$
25	525,31	505,03	0,10	592,23	530,22	538,86	$\tau_{SCCC}(22) + \tau_{CCCN}(10)$
26	577,60	555,30	1,45	634,71	568,26	578,46	$\gamma_{CCCN}(11) + \gamma_{NCCC}(11)$
27	593,25	570,35	1,66	652,25	583,96	620,22	$\tau_{CCCC}(11) + \tau_{CCNC}(21)$
28	593,62	570,71	1,97	656,67	587,92	620,22	$\delta_{SCC}(30) + \tau_{CCCC}(12)$
29	614,77	591,04	4,58	665,96	596,23	632,42	$v_{SC}(25) + \delta_{SCC}(50)$
30	649,22	624,16	4,89	703,33	629,69	632,42	$v_{NC}(14) + \delta_{CCC}(14)$
31	664,27	638,63	1,85	726,06	650,04	632,42	
32	668,16	642,37	1,70	726,95	650,84	648,40	$\delta_{CCC}(55)$
33	690,38	663,73	5,28	758,80	679,35	648,40	$v_{SC}(52)$

**Tablo 5.14:** (devamı)

34	701,38	674,31	0,65	760,75	681,10	707,54	vSC(50)
35	702,91	675,78	1,25	768,62	688,15	707,54	$\delta$ CCC(10) + $\gamma$ CNCC(15)
36	712,07	684,58	104,03	820,11	734,24	707,54	$\tau$ CCNC(11) + $\tau$ CNCC(20)
37	712,77	685,26	28,09	835,56	748,08	707,54	$\tau$ HCSC(45) + $\tau$ HCCC(47)
38	719,25	691,49	27,80	836,81	749,20	707,54	$\tau$ HCSC(44) + $\tau$ HCCC(46)
39	762,59	733,15	10,79	840,88	752,84	731,64	$\gamma$ CCCN(26) + $\gamma$ NCCC(18)
40	811,98	780,64	67,18	884,36	791,77	787,90	$\delta$ CCC(34)
41	827,42	795,48	21,83	893,46	799,91	787,90	$\delta$ CCC(17)
42	830,88	798,81	11,68	913,78	818,11	787,90	vCC(14) + $\delta$ CCC(39)
43	839,29	806,89	0,68	945,91	846,87	811,00	$\tau$ HCSC(37)+ $\tau$ HCCN(31)+ $\gamma$ CNCC(10)
44	854,99	821,99	0,40	947,65	848,43	846,97	$\tau$ HCCN(96)
45	862,51	829,22	65,59	973,76	871,81	846,97	$\tau$ HCCN(73) + $\tau$ CCCC(10)
46	864,85	831,47	15,90	989,52	885,92	846,97	$\delta$ CCN(45) + $\delta$ CCC(10)
47	865,98	832,55	13,23	1007,50	902,01	846,97	$\delta$ CCC(16)
48	900,53	865,77	0,00	1029,33	921,56	857,69	$\tau$ HCSC(36) + $\tau$ HCCC(38)
49	907,97	872,92	4,08	1030,80	922,88	920,68	$\tau$ HCSC(34) + $\tau$ HCCC(40)
50	929,73	893,84	0,69	1043,79	934,51	935,76	$\tau$ HCSC(30) + $\tau$ HCCN(31)
51	946,92	910,37	0,99	1116,11	999,25	935,76	$\tau$ HCSC(27) + $\tau$ HCCC(38)
52	947,03	910,47	0,66	1116,16	999,30	935,76	$\tau$ HCSC(27) + $\tau$ HCCC(34)
53	979,40	941,60	0,19	1121,15	1003,77	953,21	$\tau$ HCCN(55)
54	982,38	944,46	0,01	1125,44	1007,61	983,23	$\delta$ CCC(45)

**Tablo 5.14:** (devami)

55	1042,33	1002,10	0,31	1130,06	1011,74	1032,78	vCC(36) + $\delta$ HCC(22)
56	1058,46	1017,60	0,22	1130,29	1011,95	1032,78	vCC(43) + $\delta$ HCC(10)
57	1063,97	1022,90	0,47	1135,35	1016,48	1032,78	$\tau$ HCCN(71)
58	1065,20	1024,08	2,05	1142,11	1022,53	1032,78	$\delta$ CCN(24) + $\delta$ HCC(10)
59	1084,62	1042,75	14,65	1148,77	1028,49	1056,32	$\delta$ HNC(55)
60	1097,56	1055,19	16,53	1162,71	1040,97	1056,32	$\delta$ HCC(18) + $\delta$ CNC(10)
61	1098,38	1055,98	3,63	1172,74	1049,95	1081,72	vCC(17) + $\tau$ HCCN(12)
62	1138,44	1094,50	0,40	1231,05	1102,16	1107,00	$\delta$ HCC(46) + $\delta$ HCS(24)
63	1143,90	1099,75	1,99	1236,64	1107,16	1161,04	$\delta$ HCC(33) + $\delta$ HCS(21)
64	1176,17	1130,77	11,65	1252,49	1121,35	1189,12	vCC(29) + $\delta$ HCC(50)
65	1229,51	1182,05	33,37	1320,31	1182,07	1189,12	$\delta$ HCC(79)
66	1246,73	1198,61	9,21	1348,09	1206,94	1209,98	vCC(12) +vNC(18)
67	1272,38	1223,27	46,08	1362,15	1219,53	1209,98	vCC(31) + $\delta$ HNC(15)
68	1283,27	1233,74	2,09	1379,70	1235,25	1235,22	$\delta$ HCC(50)
69	1306,40	1255,97	0,35	1388,17	1242,83	1235,22	$\delta$ HCC(51)
70	1348,52	1296,47	12,70	1404,70	1257,63	1235,22	$\delta$ HCC(44)
71	1357,05	1304,67	140,77	1434,77	1284,55	1261,85	vCC(13) +vNC(48) + $\delta$ HCC(13)
72	1362,01	1309,44	2,60	1460,06	1307,19	1261,85	vNC(30) + $\delta$ CCN(15)
73	1377,92	1324,73	1,97	1468,99	1315,19	1317,05	vNC(18) + $\delta$ CCN(21) + $\delta$ HCC(11)
74	1388,01	1334,43	1,10	1491,21	1335,08	1317,05	$\delta$ HCC(81)
75	1399,12	1345,11	7,05	1497,62	1340,82	1317,05	$\delta$ HCC(32) + $\delta$ HCS(24)

**Tablo 5.14:** (devamı)

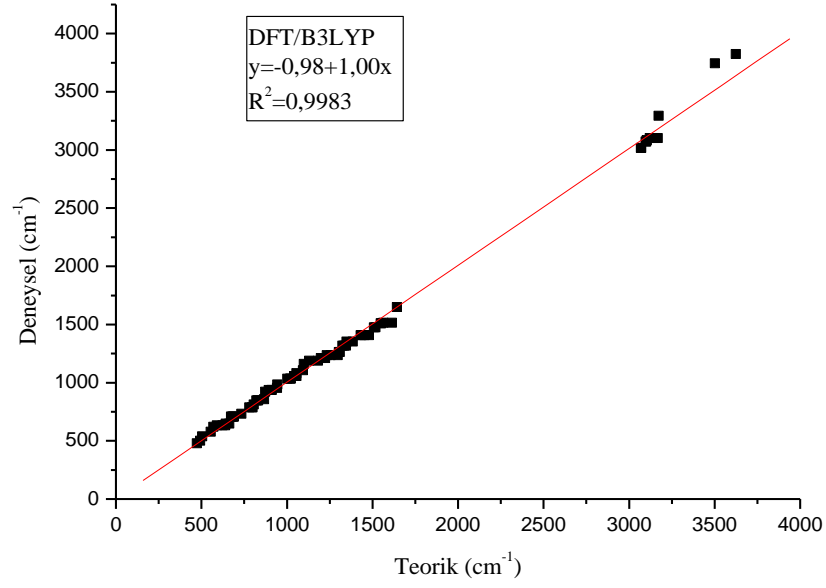
76	1403,78	1349,59	5,97	1504,31	1346,81	1351,99	vCC(10) + $\delta$ HCS(22) + $\delta$ HCC(17)
77	1440,09	1384,50	7,55	1555,55	1392,68	1351,99	vNC(19) + $\delta$ HCC(10) + $\delta$ CNC(27)
78	1489,37	1431,88	5,32	1609,22	1440,73	1407,05	vCC(22) + $\delta$ HCC(33)
79	1493,55	1435,90	0,01	1631,60	1460,77	1407,05	vCC(46) + $\delta$ CCN(12)
80	1511,58	1453,23	45,95	1664,60	1490,32	1407,05	vCC(54)
81	1539,90	1480,46	1,99	1700,94	1522,85	1407,05	vCC(61)
82	1570,16	1509,55	0,05	1705,38	1526,83	1475,40	$\delta$ HCC(37)
83	1579,26	1518,30	169,33	1735,08	1553,42	1475,40	$\delta$ CCC(48) + $\delta$ HCC(11)
84	1610,86	1548,68	5,61	1774,57	1588,77	1509,02	vCC(20)
85	1615,31	1552,96	70,36	1794,56	1606,67	1509,02	vCC(55)
86	1627,87	1565,03	1,31	1798,19	1609,92	1514,92	$\delta$ CCC(42)
87	1678,29	1613,51	81,44	1820,89	1630,24	1514,92	$\delta$ CCC(51)+
88	1708,86	1642,90	184,13	1844,55	1651,43	1649,64	$\delta$ HNH(96)
89	3193,14	3069,88	14,98	3356,24	3004,84	3015,82	vCH(87)
90	3194,62	3071,31	26,55	3359,66	3007,90	3015,82	vCH(86)
91	3221,66	3097,30	11,14	3383,68	3029,41	3072,82	vCH(98)
92	3224,70	3100,23	0,48	3389,01	3034,18	3072,82	vCH(97)
93	3228,34	3103,73	39,08	3396,64	3041,01	3083,81	vCH(97)
94	3228,49	3103,87	0,21	3396,76	3041,12	3083,81	vCH(97)
95	3246,57	3121,25	1,93	3413,96	3056,52	3101,84	vCH(95)
96	3246,63	3121,31	11,18	3413,98	3056,54	3101,84	vCH(95)

**Tablo 5.14:** (devamı)

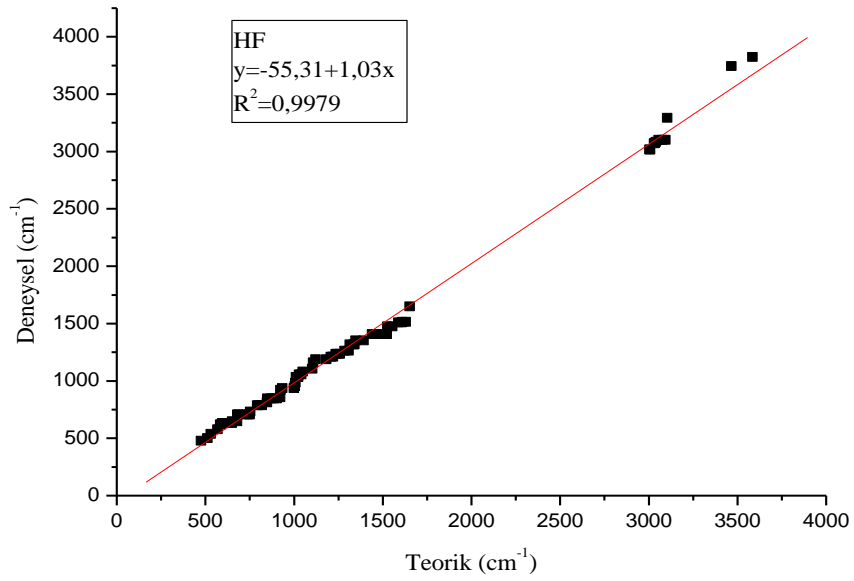
97	3277,11	3150,61	7,58	3436,55	3076,74	3101,84	vCH(76)
98	3295,40	3168,20	5,56	3455,04	3093,30	3101,84	vCH(63)
99	3299,77	3172,40	1,32	3466,42	3103,49	3293,99	vCH(83)
100	3299,82	3172,45	0,98	3466,43	3103,49	3293,99	vCH(83)
101	3643,17	3502,54	70,24	3871,24	3465,92	3745,49	vNH(100)
102	3769,64	3624,13	21,26	4004,09	3584,86	3823,13	vNH(100)

---

<sup>a</sup> PED: Potansiyel Enerji Dağılımı; v; gerilme,  $\delta$ ; düzlem içi bükülme,  $\gamma$ ; düzlem dışı bükülme,  $\tau$ ; burulma.



a)



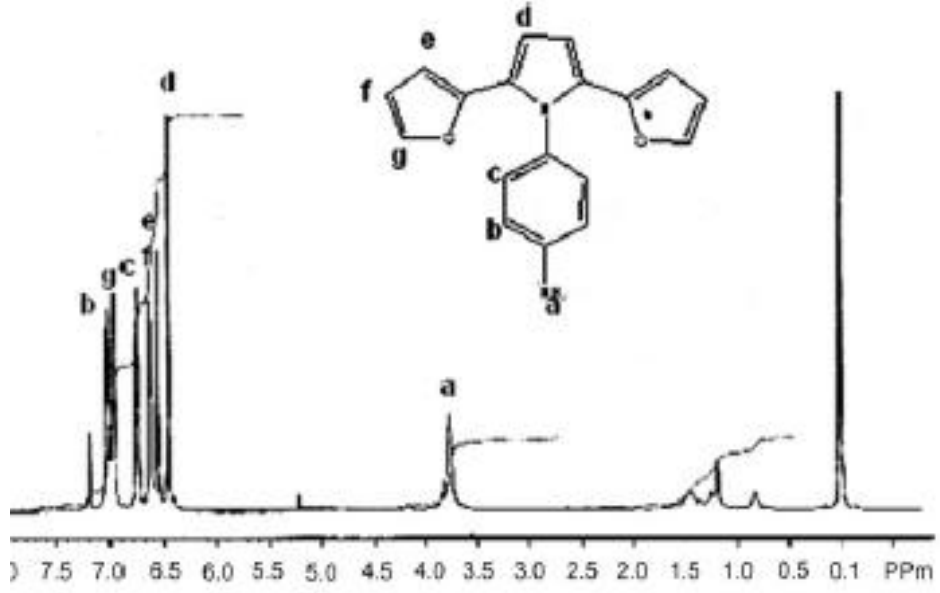
b)

**Şekil 5.10:** RF molekülünün deneysel ile a) DFT/B3LYP/6-31G(d) ve b) HF/6-31G(d) ile hesaplanmış IR korelasyon ilişkisi.

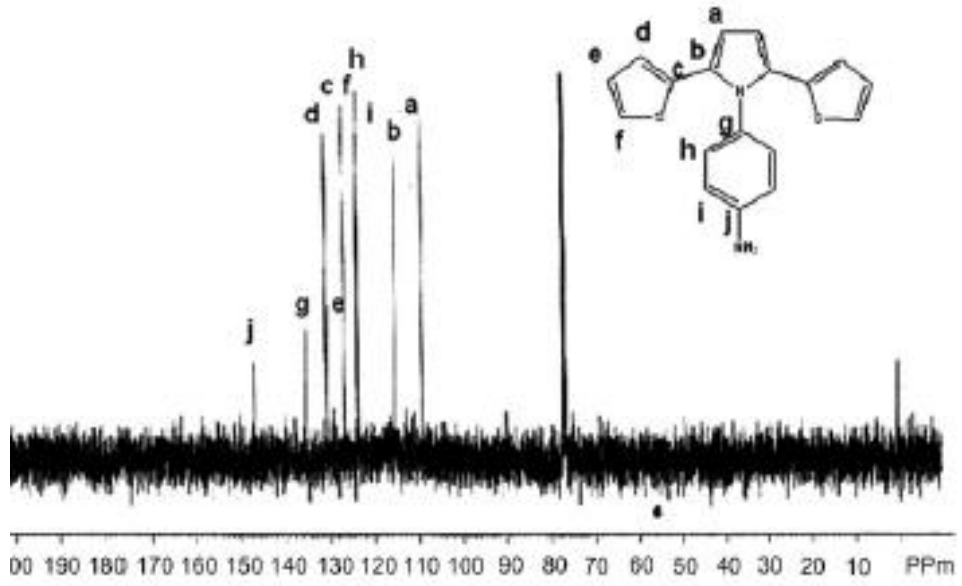
### 5.3.3. NMR Spektroskopi Analizi

RF molekülünün karakterizasyonu ile ilgili daha kapsamlı bilgiye ulaşmak için  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektroskopi analizi gerçekleştirildi. Moleküle ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları dimetilsülfoksit ortamında elde edildi ve ilgili NMR spektrumları Şekil 5.11'de gösterildi. RF molekülünün  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde, 3,75 ppm ve 6,58 ppm'de singlet olarak pik verdiği geri kalan 6,46, 6,73, 6,80 ve 6,97 ppm piklerinin ise dublet olduğu gözlenmektedir.  $^{13}\text{C}$ -NMR pikleri ise 109,5, 115,1, 124,2, 124,4, 124,5, 127,0, 129,1, 130,3, 135,7 ve 146,5 ppm olarak kaydedilmektedir (Yildiz ve diğ. 2007).

Bu molekül için de kimyasal kayma değerleri hesaplandı. Tahmin edilen değerler, deneysel verileri ile karşılaştırılmak üzere Tablo 5.15'de sunuldu. Bu değerlerin birbiriyle uyumunu gösterebilmek için aralarında korelasyon hesapları yapıldı. Hesaplanan doğrusal korelasyon katsayıları ve korelasyon ilişkileri Şekil 5.12'de gösterildi.  $^1\text{H}$ -NMR sonuçlarına bakıldığında her iki teorik yöntemin de hemen hemen aynı yaklaşıklık içinde olduğu gözlenmiş, ancak  $^{13}\text{C}$ -NMR değerlerinde HF metodunun ( $R^2=0,6891$ ), DFT metoduna ( $R^2=0,5094$ ) göre daha uyumlu olduğu saptanmıştır.



a)



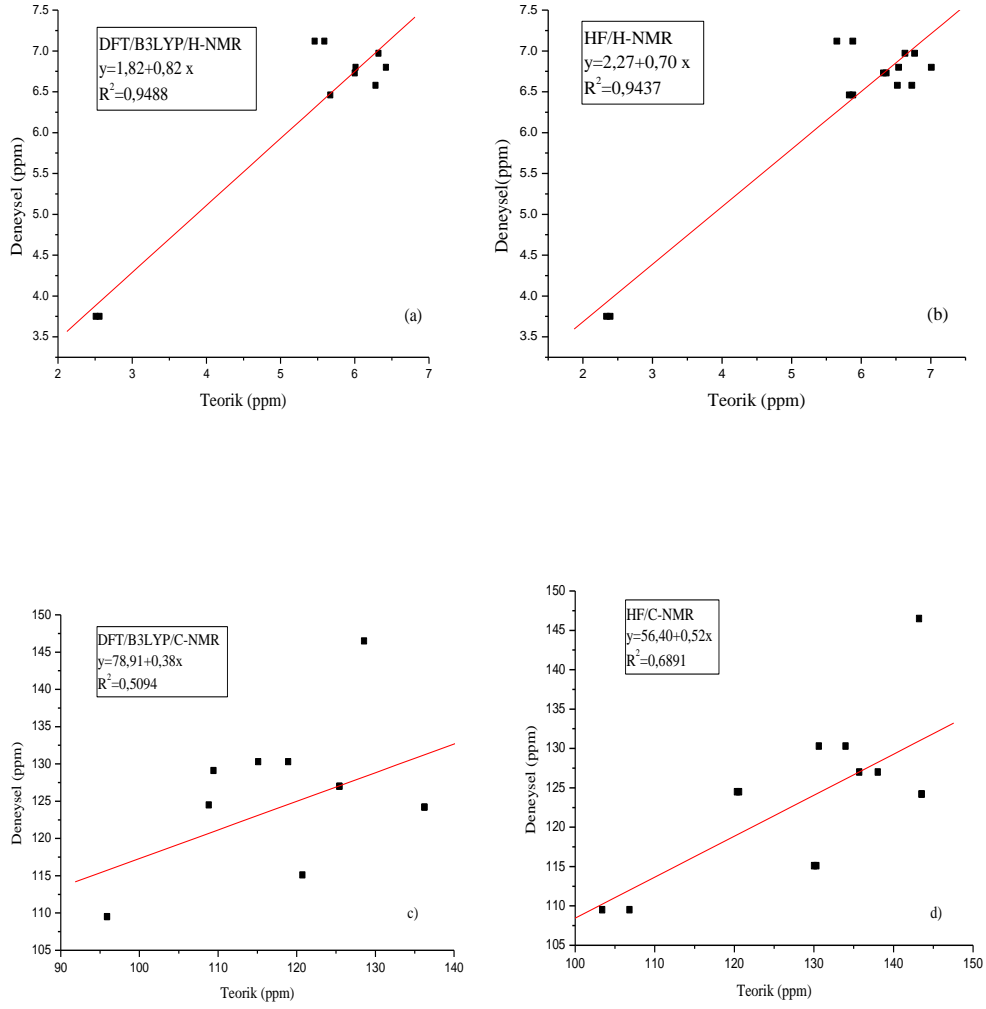
b)

**Şekil 5.11:** RF molekülü için deneysel a)  $^1\text{H}$ -NMR ve b)  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları (Yıldız ve diğ. 2007).



**Tablo 5.15:** RF molekülü için deneysel ve DFT/B3LYP ve HF metodlarıyla hesaplanan  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR'ın TMS'ye göre kimyasal kayma değerleri (ppm). Kimyasal kayma hesaplamalarındaki işaretleme, Şekil 4.4'deki atom numaralandırılmasına göre yapıldı (Yildiz ve diğ. 2007).

Atom	Deneysel	DFT/B3LYP	HF
H32(c)	6,80	6,42	7,01
H6(g)	6,97	6,32	6,63
H22(g)	6,97	6,32	6,77
H20(e)	6,58	6,28	6,52
H8(e)	6,58	6,28	6,73
H31(c)	6,80	6,01	6,54
H21(f)	6,73	6,00	6,32
H7(f)	6,73	6,00	6,36
H14(d)	6,46	5,67	5,83
H13(d)	6,46	5,67	5,88
H33(b)	7,12	5,59	5,88
H30(b)	7,12	5,46	5,65
H35(a)	3,75	2,56	2,39
H36(a)	3,75	2,51	2,34
C10(a)	109,50	95,89	103,41
C11(a)	109,50	95,87	106,82
C9(b)	115,10	120,72	130,32
C12(b)	115,10	120,72	130,01
C4(c)	124,20	136,25	143,51
C15(c)	124,20	136,23	143,56
C3(d)	124,40	106,96	119,42
C16(d)	124,40	106,95	122,65
C2(e)	124,50	108,83	120,60
C17(e)	124,50	108,83	120,33
C1(f)	127,00	125,44	135,70
C18(f)	127,00	125,42	138,02
C26(g)	129,10	109,42	117,27
C25(h)	130,30	115,10	130,61
C27(h)	130,30	118,91	133,98
C24(i)	135,70	96,22	103,36
C28(i)	135,70	94,62	102,67
C29(j)	146,50	128,56	143,22



**Şekil 5.12:** Deneysel ve teorik kimyasal kayma arasındaki korelasyon grafikleri:  $^1\text{H}$ -NMR için a) DFT/B3LYP, b) HF ve  $^{13}\text{C}$ -NMR için c) DFT/B3LYP, d) HF metodları kullanıldı.

## 5.4 SONUÇLAR

Bu çalışmada, SNS türevli iletken polimerler olarak çalışılan HKCN (4-amino-N-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)benzamid, RMF (3-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)anilin ve RF (4-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)anilin) moleküllerinin DFT/B3LYP/ ve HF spektroskopik hesaplamaları literatürde ilk kez sunulmuştur. Bu moleküllerin geometrileri 6-31G(d) temel seti kullanılarak optimize edildi. Kararlı yapıları elde edilen moleküllerin bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları hesaplandı. Bu moleküllerin geometrik yapıları ile ilgili deneysel veriler bulunmadığı için, hesaplanan bu geometrik parametreler literatüre kazandırılmıştır. Daha sonra, aynı 6-31G(d) baz seti kullanılarak temel titreşim frekansları hesaplanıp mod işaretlemeleri yapıldı. FT-IR spektrum hesaplamalar deneysel verileri ile karşılaştırılarak, korelasyon davranışları incelendi. DFT/B3LYP ve HF kullanarak elde edilen FT-IR korelasyon katsayıları sırasıyla, HKCN molekülü için  $R^2=0,9944$  ve  $R^2=0,9949$ ; RMF molekülü için  $R^2=0,9949$  ve  $R^2=0,9929$ ; RF molekülü için  $R^2=0,9983$  ve  $R^2=0,9979$  olarak elde edildi. Anlaşıldığı üzere, her iki metodla hesaplanan FT-IR titreşim frekansları deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, DFT/B3LYP/6-31G(d) ve HF/6-31G(d) yöntemleriyle DMSO çözücüsünde  $^{13}\text{C}$  ve  $^1\text{H}$ -NMR değerleri hesaplandı ve deneysel verileri ile korelasyon ilişkisi araştırıldı.  $^{13}\text{C}$ -NMR korelasyon katsayısı, DFT/B3LYP ve HF metodlarına göre sırasıyla, HKCN molekülü için  $R^2=0,9830$  ve  $R^2=0,9756$ ; RMF molekülü için  $R^2=0,8328$  ve  $R^2=0,7775$ ; RF molekülü için  $R^2=0,5094$  ve  $R^2=0,6891$  olarak elde edilmiştir. HKCN molekülüne ait  $^{13}\text{C}$ -NMR değerleri diğer iki molekülün değerlerine göre deneysel sonuçlara bakıldığında daha yakın sonuçlar göstermiş olup, DFT/B3LYP daha başarılıdır. Aynı şekilde, DFT/B3LYP ve HF metodları ile hesaplanan  $^1\text{H}$ -NMR korelasyon katsayıları sırasıyla, HKCN molekülü için  $R^2=0,9027$  ve  $R^2=0,9081$ ; RMF molekülü için  $R^2=0,9816$  ve  $R^2=0,9796$ ; RF molekülü için  $R^2=0,9488$  ve  $R^2=0,9437$  olarak hesaplanmış olup, her iki metod da hemen hemen aynı yaklaşıkla deney ile uyumludur. Genel olarak, NMR spektrum korelasyon katsayıları değerlendirildiğinde, RF molekülünün  $^{13}\text{C}$ -NMR değerleri hariç, her iki metod ile elde edilen sonuçlar deney ile uyumluluk göstermiştir.

## KAYNAKLAR

Ak, M., Ak, M.S., Güllü, M., Toppare, L., “Optoelectrochemical properties of poly(5,12-dihydrothieno [3',4':2,3] [1,4] dioxocino [6,7-b] quinoxaline-co-2,2' bithiophene) and its electrochromic device application”, *Smart Mat. Struct.*, 16, 2621–2626, (2007).

Alpert, N. L., Keiser, W. E., Szymanski, H. A., *IR Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*, New York: Plenum Press, 370, (1964).

Apaydın, F., *Magnetik Rezonans*, Ankara: Hacettepe Üniversitesi Ders Kitapları, (1991).

Apaydın, D. H., Yildiz, D. E., Cirpan, Toppare, L., “Optimizing the organic solar cell efficiency: Role of the active layer thickness”, *Sol. Cells.*, 113, 100-105, (2013).

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

Banwell, C. N., McCash, E. M., Tata, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, New Delhi: Mc Graw Hill, 305, (1994).

Beaujuge, P.M., Reynolds, J.R., “Color Control in pi-Conjugated Organic Polymers for Use in Electrochromic Devices”, *Chem. Rev.* 110, 268-320, (2010).

Becke, A. D., “Density Functional Thermochemistry III, The Role of Exact Exchange”, *J Chem Phys*, 98 (7), 5648-5652, (1993).

Beiser, A., *Modern Fiziğin Kavramları*, (Çev: Prof. Dr. G.Önengüt), İstanbul: Akademi Yayınları, (1997).

Bellamy, L.J., *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, New York: John Wiley, (1956).

Boussouale, M., King, R.C.Y., Brun, J. –F., Duponchel, B., Ismaili, M., Roussel, F., “Electro-optic and dielectric properties of optical switching devices based on liquid crystal dispersions and driven by conducting polymer [poly(3,4-ethylene dioxythiophene):polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS)]-coated electrodes”, *J. Appl. Phys.*, 108, (11), 113526, (2010).

Casanovas, J., Namba, A.M., Leon, S., Aquino, G.L.B., D.V.J. da Silva, C. Aleman, “Calculated and Experimental NMR Chemical Shifts of *p*-Menthane-3,9-diols. A Combination of Molecular Dynamics and Quantum Mechanics to Determine the Structure and the Solvent Effects”, *J. Org. Chem.* 66, (11), 3775–3782, (2001).

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

Dorsett, H., White, A., *Overview of Molecular Modelling and Ab initio Molecular Orbital Methods Suitable for Use with Energetic Materials*, Australia: Defence Science and Technology Organisation, 36p, (2000).

Frisch, M.J et al., Gaussian 09, Revision A.1, Gaussian Inc., Wallingford CT, (2009).

Foresman, J.B., Frisch, A.E., *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 2757-2762, (1996).

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

Gill, P. M. W., *DFT, HF and Selfconsistent Field*, *Encyclopedia of Computational Chemistry*, New York: John Wiley&Sons, 80-105, (1996).

Haken, H. and Wolf. H. 2004, *Molekül Fiziği ve Kuantum Kimyası*, (Çev: Prof. Dr. İ.Okur), Sakarya: Değişim Yayınları, (2008).

Hartree, D.R., *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods*. Proc. Cambridge Phil. Soc., 24, 89-110, (1928).

Hohenberg, P. and Kohn, W., “Inhomogeneous Electron Gas”, *Phys. Rev.* 136, 864, (1964).

Icli-Özkut, M., İpek, H., Karabay, B., Cihaner, A., Önal, A.M., “Furan and benzochalcogenodiazole based multichromic polymers *via* a donor–acceptor approach”, *Polym. Chem.*, 4, 2457–2463, (2013).

Islam, S.M., Banerji, P., Banerjee, S., “Electrical bistability, negative differential resistance and carrier transport in flexible organic memory device based on polymer bilayer structure”, *Org. Electron.*, 15, (1), 144–149, (2014).

- Jamroz M.H., *Vibrational Energy Distribution Analysis: VEDA 4 Program*, Warsaw, (2004).
- Jensen, F., *“Introduction to Computational Chemistry”*, John Wiley and Sons Inc., New York, 5-67, (1999).
- Katsyuba, S., Vandyukova, E., “Scaled quantum mechanical computations of vibrational spectra of organoelement molecules, containing the atoms P, S, and Cl”, *Chem. Phys. Lett.*, 377, 5-6, 658–662, (2003).
- Krishnakumar, V., Xavier, R.J., Chithambarathanu, T., “Density functional theory study of vibrational spectra, and assignment of fundamental vibrational modes of succinimide and *N*-bromosuccinimide”, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 62, (4-5), 931–939, (2005).
- Koch, W., Holthausen, M. C., *A Chemist’s Guide to Density Functional Theory*, Amsterdam: Wiley-VCH, 40-90, (2000).
- Kohn, W., Sham, L. J., ”Self-consistent equations including exchange and correlation effects”, *Phys. Rev.*, 140, (1965).
- Köksal, F., *Spektroskopî ve Lazerlere Giriş*, Ankara: Nobel Yayıncılık, (2010).
- Memioğlu, F., Bayrakçeken, A., Öznülür, T., Ak, M., “Synthesis and characterization of polypyrrole/carbon composite as a catalyst support for fuel cell applications”, *Int. J. Energy Res.*, 37, 16673–16679, (2012).
- Memioğlu, F., Bayrakçeken, A., Öznülür, T., Ak, M., “Conducting carbon/polymer composites as a catalyst support for proton exchange membrane fuel cells”, *Int. J. Energy Res.*, 38, 10, 1278-1287, (2014).
- 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).
- Oyman, G., Geyik, C., Ayrancı, R., Ak, M., Odacı Demirkol, D., Timur, S. and Coskunol, H., “Peptide-modified conducting polymer as a biofunctional surface: monitoring of cell adhesion and poliferation”, *RSC Adv*, 53411-53418, (2014).
- Özdemir Kart, S., Tanboğa, A. E., Söyleyici, H. C. Ak, M. and Kart, H. H., “Theoretical study of the structure-properties relationship in new class of 2,5-

di(2-thienyl)pyrrole compounds”, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.*, 137, 1174-1183, (2015).

Parr, R.G. and Yang, W., *Density Functional Theory*, England: Oxford University Press, 60-101, (1989).

Perdew, J.P., and Wang, Y., “Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation”, *Phys. Rev. B*, 33, 8800-8802, (1986).

Perepichka I.F., Perepichka D.F., Meng H., Wudl F., *Handbook of Thiophene-based materials*, Canada: John Wiley&Sons, 419, (2009).

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

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

Pulay, P., *Analytical derivative methods in Quantum chemistry, Ab-initio methods in Quantum chemistry*, John Wiley & Sons, 118-143, (1987).

Roncali, J., “Molecular Engineering of the Band Gap of  $\pi$ -Conjugated Systems: Facing Technological Applications”, *Macromol. Rapid Commun.*, 28, (17), 1761–1775, (2007).

Saçak, M., *Polimer Kimyası*, Ankara: Gazi Büro Kitapevi, (2004).

Scott, A. P., Radon, L., “Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree–Fock, Møller–Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors”, *J. Phys. Chem.*, 100, 41, 16502-16513, (1996).

Scott, R. P.W., *Analytical Spectroscopy*, (1 Mart 2015), <http://www.analyticalspectroscopy.net/ap3-11.htm>.

Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K. and Heeger, A.J., “Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,  $(\text{CH})_x$ ”, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 474, 578-580, (1977).

Sholl D. S., Steckel J.A., *Density Functional Theory, A Practical Introduction*, Kanada: John Wiley & Sons, Inc, 15, 217, (2009).

Skabara, P.J., “A brief perspective on the evolution of plastic electronics – from highly conducting polymers to conjugated organic semiconductors”, *Chem. Commun.*, 49, 9242–9244, (2013).

Skoog, D. A. Holler, F. J. and Nieman, T.A. 1998, *Enstrümental analizin ilkeleri*. (Çev E.Kılıç, F. Köseoglu, H. Yılmaz), İstanbul: Bilim Yayıncılık, 846, (2004).

Slichter, C.P., *Katılal Fiziğinden Örneklele: Magnetik Rezonansın İlkeleri*, (Çev: Dr. F. Köksal, Dr. H.Yüksel), Ankara: Ankara Üniversitesi Ders Kitapları, (1984).

Söyleyici, H.C., Ak, M., Sahin, Y., Demirkol, D.O. and Timur, S., “New class of 2,5- Di(2-thienyl)pyrrole compounds and novel optical properties of its conducting polymer”, *Mat. Chem. Phys*, 303-310, (2013).

Stuart, B., *Infrared Spectroscopy Fundamentals and Applications*, New York: John Wiley and Sons, Inc., (2004).

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

Tarkuc, S., Ak, M., Onurhan, E., Toppare. L., “Electrochromic Properties of ‘Trimeric’ Thiophene-pyrrole-thiophene Derivative Grown from Electrodeposited 6-(2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl)hexan-1-amine and its Copolymer”, *Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, 45 (2), 164–171, (2008).

Turkaslan, O., Ak, M., Tanyeli C., Akhmedov, I.M., and Toppare L., “Enhancing Electrochromic Properties of Conducting Polymers via Copolymerization: Copolymer of 1-(4-fluorophenyl)-2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-Pyrrole with 3,4-Ethylene dioxythiophene”, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 45 (19), 4496-4503, (2007).

Woodward, L.A., “*Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spectroscopy*”, Oxford., 252-270 (1972).

Yağmur, I., Ak, M., Bayrakçeken, A., “Fabricating multicolored electrochromic devices using conducting copolymers”, *Smart Mater. Struct.*, 22, 115022, (2013).

Yildiz, E., Camurlu, P., Tanyeli, C., Akhmedov, I., Toppare, L., ”A soluble conducting polymer of 4-(2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl) benzenamine



and its multichromic copolymer with EDOT”, *J. Electroanal. Chem.*, 612, 247-256, (2007).

Yurdakul, Ş., *Spektroskopi ve Grup Teorisinin Temelleri*, Ankara: Gazi Kitabevi, (2010).

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : EBRU TANBOĞA KORKMAZ  
Doğum Yeri ve Tarihi : GEDİZ, 02.04.1988  
Lisans Üniversitesi : PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ  
Elektronik posta : ebruysk9@hotmail.com  
İletişim Adresi :Ergenekon Mah. 430. Sok. Songür Sitesi

GEDİZ/KÜTAHYA

**Yayın listesi** : Özdemir Kart, S., Tanboğa A. E., Söyleyici H.C., Ak, M. and Kart, H., H., “Theoretical study of the structure-properties relationship in new class of 2,5-di(2-thienyl)pyrrole compounds“, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137, 1174-1183, (2015).

**Konferans listesi** :

- A. Ebru Tanboğa, Sevgi Özdemir Kart, Metin Ak, H. Hüseyin Kart 'Structural, Vibrational, UV and NMR Spectral Analysis of RMF2 by using *ab-initio* calculations' 30.Türk Fizik Derneği Uluslararası Fizik Kongresi, 2013 (İstanbul Üniversitesi).
- A. Ebru Tanboğa, Sevgi Özdemir Kart, Metin Ak, H. Hüseyin Kart ' FT-IR, NMR, UV and structural investigation of 4-(2,5-di(thiophen-2-yl)-1h-pyrrol-1-yl)aniline by using *ab-initio* calculations' TURCMOS (Uluslararası Türk Moleküler Spektroskopi Kongresi), Eylül 2013 (İstanbul).
- A. Ebru Tanboğa, Sevgi Özdemir Kart, Metin Ak, H. Hüseyin Kart 'İletken polimer oluşturabilecek elektroaktif monomer 4-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-

pirol-1-yl)bütan-1-amin (HKCN), molekül yapısının ve spektr Sokopik özelliklerinin kuantum kimyasal hesaplamalı yöntemleriyle incelenmesi' 13.Ulusal Spektroskopi Kongresi, 2013 (M. Akif Ersoy Üniversitesi).

- Erzincan Üniversitesi Spektroskopi Lisansüstü Yaz Okulu, Erzincan, 16-21 Haziran 2014.
- A. Ebru Tanboğa, Grafen Bazlı Nanokompozit Malzemeler Hakkında Türk-Alman İşbirliği Oluşturma Çalıştayı, 2014 (Gazi Üniversitesi).
- Sevgi Özdemir Kart, A.Ebru Tanboğa, Metin Ak, H.Hüseyin Kart, 'Theoretical Study of the Structure-Properties Relationship in new class of 2,5-di(2-thienyl)pyrrole compounds', Introduction to Gaussian: Theory and Practice, July 28-August 1, 2014 (Ulm, Germany).