

**α -ACETYL PYRIDINE KETONE'UN VE ARGEROL'LÜ BİLEŞİĞİNİN
TİTREŞİMLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK OLARAK
İNCELENMESİ**

ABDULLAH ATILGAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ŞUBAT 2013
ANKARA**

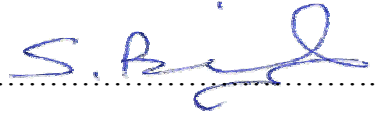
Abdullah ATILGAN tarafından hazırlanan “ α - ACETYLPYRIDINE KETONE’UN VE ARGEROL’LÜ BİLEŞİĞİNİN TİTREŞİMLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Şenay YURDAKUL
Tez Danışmanı, Fizik Anabilim Dalı

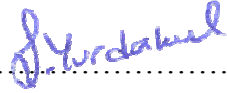


Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

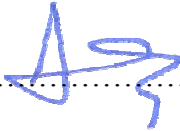
Prof. Dr. Atike Semra BİLGİÇ
Kimya Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi



Prof. Dr. Şenay YURDAKUL
Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi



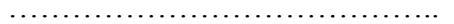
Doç. Dr. Semran SAĞLAM
Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi



Tez Savunma Tarihi: 04/02/2013

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof.Dr. Şeref SAĞIROĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



TEZ BİLDİRİMİ

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

ABDULLAH ATILGAN

**α -ACETYLPIRIDİNE KETONE'ÜN VE ARGEROL'LÜ BİLEŞİĞİNİN
TİTREŞİMLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Abdullah ATILGAN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Şubat 2013

ÖZET

Bu çalışmada C_7H_7NO (α -acetylpyridin ketone) genel formülü ile verilen ligandın ve argerollü bileşiğinin IR spektrumu kaydedilip bu bileşiklerin titreşim frekans ve kipleri saptandı. Ligandın ve bileşiğin titreşim frekanslarına işaretleme yapıldı. Gaussian 09 bilgisayar programı yardımıyla teorik frekans değerleri, geometrik parametreler ve NBO yük dağılımı elde edildi ve bu değerler deneysel sonuçlar ile karşılaştırıldı.

Bilim Kodu : 202.1.008

Anahtar Kelimeler : α -acetylpyridine ketone, argerol bileşiği, IR, Ra, NBO

Sayfa Adedi : 65

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Şenay YURDAKUL

**EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDY ON VIBRATIONS OF
FREE α - ACETILPYRIDINE KETONE AND IT'S ARGEROL COMPLEX**

(M. Sc. Thesis)

Abdullah ATILGAN

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

February 2013

ABSTRACT

In this study the IR spectrum of C_7H_7NO (α - acetylpyridin ketone) ligand and its complex with argerol was recorded, its vibrational frequencies and modes were determined. Vibrational assignments were made for ligand and its complex. Theoretical vibrational frequencies, geometric parameters and NBO charge distribution of the ligand were obtained by the aid of Gaussian 09 computer software and then those were compared with experimental data.

Science Code : 202.1.008

Key Words : α -acetylpyridine ketone, argerol complex, IR, Ra, NBO

Page Number : 65

Adviser : Prof. Dr. Şenay YURDAKUL

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans sürecimin her aşamasında gerek bilimsel gerekse bilim dışı etik konusunda ve daha birçok konuda gelişime katkıda bulunan Hocam Prof. Dr. Şenay YURDAKUL’a şükranlarımı sunarım.

Teorik ve deneysel çalışmalarım boyunca yanımda olan Serdar BADOĞLU (M.Sc.)'na teşekkür ederim.

Ayrıca maddi ve manevi yardımlarını ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen canım aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL BİLGİ	3
2.1. Spektroskopi Nedir?.....	3
2.2. Molekül Spektroskopisi	3
2.3. Kırmızı-altı Spektroskopisi	7
2.4. Klasik kuram.....	8
2.5. Kuantum kuramı	10
3. MOLEKÜL SİMETRİSİ VE TİTREŞİM TÜRLERİ	11
3.1. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri.....	12
3.2. Molekül Titreşim Türleri	13
4. MOLEKÜLLERİN TİTREŞİM FREKANS VE KİPLERİNİN ANALİZİ.....	16
4.1. Grup Frekansları	16

	Sayfa
5. MOLEKÜLER MODELLEME	17
5.1. Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi	19
5.2. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi	21
5.3. Temel Setler ve 6-311G++(d,p) Temel Seti	22
5.4. Geometrik Optimizasyon	22
5.5. SQM Metodu	25
6. LİGANDLARIN TEMEL TİTREŞİMLERİ	27
6.1. α -acetylpyridine ketone Molekülü	27
7. MATERYAL METOT	29
8. DENEYSEL ÇALIŞMA	30
8.1. Kullanılan Teknik ve Cihazlar	30
8.2. $(\text{AgNO}_3)_x\text{L}_y$ [$\text{L} = \alpha\text{py}$] Komplekslerinin Elde Edilişi	30
8.3. $(\text{AgNO}_3)_x\text{L}_y$ [$\text{L} = \alpha\text{py}$] Komplekslerinin Kimyasal Analizi	30
8.4. Spektrometreler	31
8.5. Çift ışınlı IR spektrometresi	32
8.6. FTIR Spektrometresi	33
9. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	35
9.1. Serbest αpy Ligandının DFT Yöntemi ile Hesaplanan Parametreleri	35
9.2. Serbest Ligandın Titreşim Frekanslarının İncelenmesi	37

	Sayfa
9.3. 2ama molekülünün DFT Yöntemi ile Hesaplanan Parametreleri	45
10. SONUÇLAR.....	59
KAYNAKLAR	60
ÖZGEÇMİŞ	65

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Spektroskopik ölçmeler ve bunun için kullanılan fiziksel özellikler.....	5
Çizelge 2.2. Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	6
Çizelge 2.3. Kırmızı-altı spektrum bölgeleri.....	8
Çizelge 4.1. Bazı grup frekansları.....	16
Çizelge 5.1. Enerji türevleri ve hesaplanabilen fiziksel büyüklükler.....	18
Çizelge 6.1. C _s Nokta grubunun karakter çizelgesi.....	28
Çizelge 8.1. (AgNO ₃) _x (αpy) _y kompleksinin elementel analiz sonuçları.....	31
Çizelge 9.1. Serbest ligandın geometrisi.....	36
Çizelge 9.2. Serbest ligandın NBO yük dağılımı.....	37
Çizelge 9.3. Serbest αpy ligandında gözlenen titreşim modları.....	39
Çizelge 9.4. 2ama molekülünün geometrik parametreleri	46
Çizelge 9.5. 2ama bileşiğinin NBO yük dağılımları	47
Çizelge 9.6. 2ama bileşiğinde gözlenen titreşim modları	48

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. İki atomlu bir molekül için titreşim, dönü ve elektronik geçişler.....	7
Şekil 2.2. Elektromanyetik dalganın molekülün dipolü ile etkileşmesi.....	8
Şekil 5.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı.....	23
Şekil 5.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi.....	24
Şekil 6.1. <i>apy</i> molekülünün şematik gösterimi.....	27
Şekil 8.1. Çift Işınlı IR Spektrometrenin blok diyagramı.....	32
Şekil 8.2. FTIR spektrometresinin şematik anlatımı.....	33
Şekil 9.1. Serbest ligandın atomlarının numaralandırması.....	35
Şekil 9.2. <i>apy</i> ligandına ait (a) deneysel IR, (b) teorik IR ve (c) teorik Raman spektrumları.....	43
Şekil 9.3. a)2ama molekülünün önerilen geometrisi ve atomlarının numaralandırması b) Bowmaker'ın deneysel sonucu.....	45
Şekil 9.4. 2ama bileşiğine ait (a) deneysel IR, (b) deneysel uzak IR, (c) deneysel Raman, (d) teorik IR, (e) teorik Raman.....	53
Şekil 9.5. a) 2ama bileşiğine ve b) serbest <i>apy</i> ligandına ait IR spektrumları.....	56

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

μ	Açıklama
μ	Elektrik dipol momenti
V_s	Simetrik gerilme
V_{as}	Asimetrik gerilme
δ	Açı bükülmesi
τ	Burulma
E^{xc}	Değiş tokuş enerjisi
ρ	Elektron yoğunluğu
G	Kuvvet sabiti
σ_h	Kağıt düzlemi yansıma elemanı

Kısaltmalar

α py	Açıklama
α py	α -acetylpyridine ketone
2ama	Gümüş 2acetylpyridine nitrat
Argerol	Gümüş nitrat ($AgNO_3$)
IR	Kırmızı-altı
DFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
HF	Hartree-Fock yöntemi
FTIR	Fourier Dönüşümlü IR
AM1	Austin Model 1
PM3	Parametrik Metod 3
PES	Potansiyel Enerji Yüzeyi

1. GİRİŞ

Serberst α -acetylpyridine ketone (α py)'un kaynama noktası 189 °C, oda sıcaklığındaki yoğunluğu 1,08 g/cm³ olan sıvı bir maddedir. Moleküler formülü C₇H₇NO ve moleküler ağırlığı 121,14 g/mol'dür.

α py molekülü ve türevleri, tıpta kullanılan biyolojik aktif moleküllerdir. α py ve türevleri için yapılan literatür taramasında antimikrobiyal [1], anti-bakteriyel, antifungal [2,3] anti-cüzzam [4], anti-tümör [5], antiviral [6] etkilerinin yanı sıra sıtma hastalığının tedavisinde, neisseria gonorrhoeae denilen bel soğukluğu mikrobi ile savaşta [7], sitomegalovirüs [8] ile mücadele kullanıldığı görülmektedir. Sitomegalovirüs enfeksiyonu adı verilen az duyulmuş ancak oldukça sık görülen bu virüs enfeksiyonunu çoğu insan çocukluk döneminde hiç farkına varmadan geçirir. Gebelik döneminde geçirilen enfeksiyon bebeğe bulaştığında gelişme geriliği, sağırılık, zeka geriliği, geç yürüme, geç öğrenme gibi istenmeyen durumlara yol açabilmektedir. Bu risk özellikle önceden enfeksiyonu geçirmemiş anne adaylarında daha yüksektir [8].

Ligandın titreşimsel spektrumunun daha önce Medhi [9] ve Süzgün [10] tarafından çalışıldığı tespit edilmiştir. Medhi serbest ligandların IR ve Raman spektrumlarını deneysel olarak elde etmiştir. Süzgün ise serbest ligandı deneysel incelemenin yanı sıra Ni, Co, Cu, Cd ve Zn'li bileşiklerini deneysel olarak incelemiştir. Al Abdel Hamid ve ark. [11] tarafından Rutenyum (II)'nin bis (2,2'-bipiridin) komplekslerini α py'li sentezi yapılmış ve yapısal olarak karakterize edilmiştir. Bu çalışmada pyridine (C₅H₄N—) bağlı olan asetil (—COCH₃) grubunun pozisyon değişiminin etkisini ¹H, ¹³C NMR, UV-Vis ve IR spektral tekniklerini kullanarak kompleksler üzerindeki kimyasal değişim ve fotokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Yer değiştiren —COCH₃ grubunun kimyasal ve fotokimyasal özelliklerde güçlü değişmelere sebep olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada C₇H₇NO genel formülü, α -acetylpyridin ketone ve α py olarak etiketlenen ligandın IR spektrumu kaydedildi. Medhi ve Süzgün'ün yaptıkları

Çalışmalardaki verilerle kıyaslandı. Gümüş 2acetylpyridine nitrat (2ama) olarak etiketlenen argerollü bileşğinin IR, uzak IR ve Raman Spektrumları kaydedilip, titreşim frekans ve kipleri saptandı. SQM programı yardımıyla α py ve 2ama titreşim frekanslarına işaretleme önerildi.

Gaussian 09 bilgisayar programı yardımıyla teorik frekans değeri, geometrik parametreler ve NBO yük dağılımı elde edildi. Argerol(AgNO_3)'ün yapıya bir bütün olarak dahil olmasının deneysel ve teorik frekanslar üzerinde etkisi tartışıldı. Geometrik parametrelerdeki değışim kendi arasında buna ek olarak O'Donnell [12] ve Bowmaker [12]'in ürettiğı deneysel verilerle karşılaştırıldı. 2ama'ya ait teorik yük dağılımları ise α py'e ait teorik verilerle kıyaslandı.

2. KURAMSAL BİLGİ

2.1. Spektroskopi Nedir?

Işığın renklerinin dalga boylarına göre dizilişi anlamında kullanılan spektrum (spɛk'trəm) kelimesi Latince'de *bakmak*, *farkına varmak* anlamındaki *speciō* ya da Hint-Avrupa kökenli *görmek* anlamlı **spek-* bununla birlikte antik Yunan'da *düşünmek* anlamındaki *σκέπτομαι* (ské.ftɔ.mɛ) fiilinden türemiştir [13,14]. TDK Kimyasal Terimler sözlüğündeysen “çeşitlilik”, “tayf” anlamıyla geçmekte ve “beyaz ışığın yaydığı ışınların bir prizmadan geçirilmesi ile elde edilen bütün renk ve dalga boylarını içeren çizgiler.” şeklinde tanımlanmaktadır [15].

1686 yılında, Newton'un bir prizmadan geçen güneş ışınlarının renklere ayrıldığını gözlemesiyle bilim diline girmiştir. 1802 yılında Wollaston'un, daha sonra da Fraunhofer'in güneş ışığı spektrumunda bazı karanlık çizgiler gözlenmesi spektroskopinin başlangıcı olarak kabul edilse de bilim halini alması 1859 yılında Gustav R. Kirchhoff'un Fraunhofer çizgilerinin sebebini açıklamasıyla oluşmuştur.

2.2. Molekül Spektroskopisi

Spektroskopi, en temel anlamıyla *madde ile elektromanyetik dalganın karşılıklı etkileşmesinin incelenmesidir* [16]. Uyarıcı olarak seçilen belirli bir enerjiye sahip iyon, atom, molekül nötron, proton, foton, fonon ve hatta ısı maddeyle etkileşecek ya kendi enerjisi değişecek ya da adı geçen parçacıklardan biri yayılacaktır. Gelen ve yayılan taneciklerin cinsine göre spektroskopi çeşitli alt dallara ayrılır. Eğer iyon, atom veya molekül gözleniyorsa iyon, atom, molekül saçılma spektroskopisi veya kütle spektroskopisiyle; elektron gözleniyorsa elektron spektroskopisi ya da mikroskopisi; nötron ya da proton gözleniyorsa proton, nötron saçılma spektroskopisiyle; fonon gözleniyorsa foto-akustik spektroskopisiyle ve foton gözleniyorsa optik spektroskopi ile incelenir.

Işığın madde ile etkileşmesi çeşitli şekillerde olabilir [18]:

- Gelen ışınının doğrultusu yansıma veya kırınım ile değişebilir.
- Gelen ışınım demeti kırınım, çifte kırılma veya saçılma yoluyla başka demetlere ayrılabilir.
- Saçılma halinde ya dalga boyu aynı kalır veya saçılmış ışınının dalga boyu farklı olabilir.
- Eğer gelen ışınım düzlemsel kutuplanmışsa, kutuplaşmışsa, kutuplanma düzlemi çevrilebilir ve kutuplanma derecesi azalabilir.
- Gelen ışınım enerjisinin maddeye ısı veya başka şekillerde aktararak yok olabilir. Soğurma derecesi gelen ışınının kutuplanma düzlemine bağlıysa buna dikoizm, soğurulduktan sonra 10^{-4} saniye mertebesinde başka bir yayılması oluyorsa floresans, daha uzun bir zaman aralığında yayılma oluyorsa fosforesans denilmektedir. Soğurma sonucunda kimyasal olarak reaktif bir madde oluyorsa buna fotoaktivasyon olaya da fotokimyasal reaksiyon adı verilir.
- Isı ve yüksek hızlı elektronlarla bombardıman olduğu gibi, foton dışında bir etki ile uyarılmış maddeler ışınım yapabilmektedir.

Çizelge 2.1'de verilen yöntemlerle molekül simetrisi, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar, bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arası kuvvetler ile elektronik dağılım gibi molekülün fiziksel ve kimyasal özellikleriyle ilgili olan bilgiler spektroskopî yoluyla elde edilebilir [19].

Çizelge 2.1. Spektroskopik ölçmeler ve bunun için kullanılan fiziksel özellikler

Ölçülen Fiziksel Özellik	Bu özelliği ölçmek için kullanılan Yöntem veya Teknik
Işınının soğrulması	Spektroskopi (X-ışını, UV, görünür, IR), kalorimetre, atomik soğurma, NMR, ESR:
Işınının yayılması	Yayma veya salma (emisyon) spektroskopisi (X-ışını, UV, görünür) atomik emisyon spektroskopisi, Floresans (X-ışını, UV, görünür), Radyokimyasal yöntemler.
Işınının saçılması	Türbidimetri, Nedelometri, Raman Spektroskopisi
Işınının kırılması	Refraktometri, Interferometri
Işınının kırınımı	X-ışını, elektron kırınımı
Işınının kutuplanma özelliklerinin değişmesi	Polarimetri, ORD, CD, MORD, MCD.

Elektromanyetik dalganın maddeyi oluşturan moleküllerle etkileşmesi, molekülün değişik enerji düzeyleri arasında geçişe sebep olur. Bu geçişler, gelen elektromanyetik dalganın enerjisine bağlı olarak değişik spektrum bölgelerine ayrılır. Çizelge 2.2'de elektromanyetik spektrum bölgeleri gösterilmektedir [20]. Serbest bir molekülün toplam enerjisi, Born – Oppenheimer yaklaşımına göre elektronik, titreşim ve dönü enerjilerinin toplamı olarak

$$E = E_{\text{elektronik}} + E_{\text{titreşim}} + E_{\text{dönü}} \quad (2.1)$$

yazılabilir [20]. Denklem 2.2'de belirtildiği gibi elektronik, titreşim ve dönme enerjileri birbirinden farklı büyüklükte ve aralarındaki etkileşmeler ihmal edilebilir olup, elektronik enerji geçişlerini titreşim ve dönme geçişlerinden farklı incelenebilir. Aralarındaki fark, her bir enerjideki değişimler dikkate alındığında yaklaşık olarak

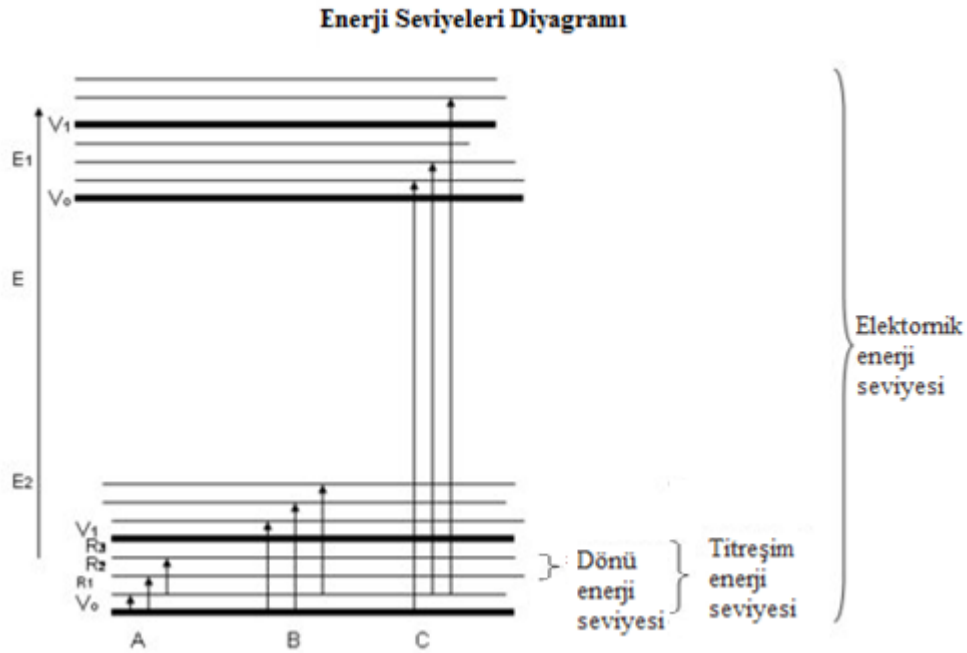
$$\Delta E_{\text{elektronik}} \approx \Delta E_{\text{titreşim}} \cdot 10^3 \approx \Delta E_{\text{dönü}} \cdot 10^6 \quad (2.2)$$

ile verilir [21].

Çizelge 2.2. Elektromanyetik spektrum bölgeleri

Bölge	Dalga boyu	Spektroskopi türü
Radyo Dalgaları	300m – 3m	NMR ve NQR
Mikrodalga	30m – 0,3m	ESR ve Moleküler dönme
İnfrared	300 μ m-1 μ m	Moleküler dönme ve titreşim
Görünür-Morötesi	1 μ m-30nm	Elektronik geçişler (dış e^-)
X-Işınları	10nm-30pm	Elektronik geçişler (iç e^-)
γ -Işınları	30pm-0,3pm	Nükleer geçişler

Öteleme enerjisi sürekli bir enerji olduğu için (2.1) ifadesinde göz önüne alınmamıştır [22]. Molekülün dönü enerji seviyeleri arasındaki geçişler dönme spektrumunu verir. Dönü enerji seviyelerinin, titreşim ve elektronik enerji düzeylerine göre, birbirine çok yakın olması nedeniyle, bu seviyeler arasındaki geçişler daha düşük frekanslarda olur. Moleküllerin saf dönü geçişleri mikrodalga spektroskopisiyle incelenir. Bu bölge, dalga sayısı olarak, $3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} - 3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenir. Titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler ise daha yüksek frekanslarda $10 - 1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlenir. Bu geçişler kırmızı- altı ve Raman spektroskopileri ile incelenir. Gaz fazındaki örneklerde, titreşim enerji geçişleri sırasında dönü enerjisi de değişebileceğinden, titreşim bandlarının üstüne binmiş dönü ince yapısı da gözlenebilir. Gaz fazından sıvı veya katı faza geçince moleküllerin serbest dönü hareketleri kısmen veya tamamen engellendiğinden titreşim spektrumlarında dönü ince yapısı genellikle gözlenmez.



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

Moleküllerin elektronik enerji seviyeleri arasındaki geçişler ise görünür veya morötesi spektroskopisiyle incelenir. Elektronik geçiş sırasında molekülün titreşim ve dönü enerji seviyeleri de değişebileceğinden, spektrometrenin ayırma gücü yeterince iyi ise, elektronik spektrum üstüne binmiş titreşim - dönü ince yapısı da incelenebilir. Şekil 2.1’de iki atomlu bir molekül için titreşim, dönü ve elektronik geçişler şematik olarak gösterilmiştir [23].

2.3. Kırmızı-altı Spektroskopisi

Kırmızı-altı spektroskopisi, görünür ve mikrodalga bölgeleri arasındaki kırmızı-altı bölgede, elektromanyetik dalganın moleküller ya da kimyasal gruplar tarafından soğurulmasını inceler. Bu yöntemle, bir organik bileşiğin yapısının buna bağlı olarak, kimyasal özelliklerinin aydınlatılması, yapı tayini, bağ titreşimleri ve ayrıca hidrojen bağlarının bulunması, bağ uzunlukları ve bağ açılarının bulunması mümkündür. Kırmızı-altı spektroskopisi tekniği, belirli dalga boylarında örnek hücresine giren ve çıkan ışınların şiddetlerinin karşılaştırılması ve dalga boylarına göre grafiğe geçirilmesi prensibine dayanır [24]. Kırmızı-altı bölge Çizelge 2.2’de verildiği gibi üç

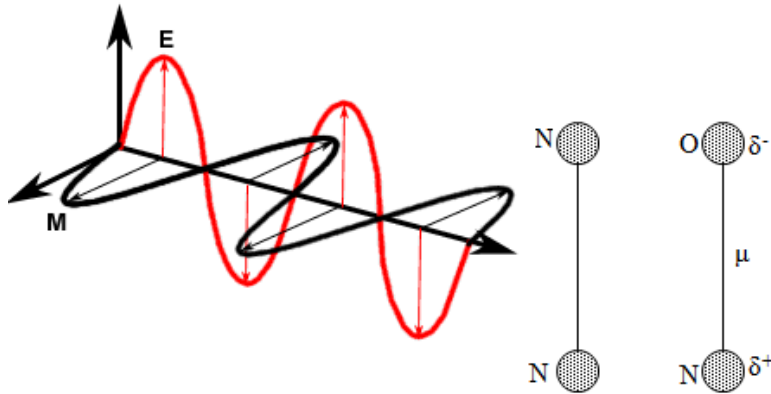
bölgeye ayrılır [25,26].

Çizelge 2.3. Kırmızı-altı spektrum bölgeleri

Bölge	Dalgaboyu Aralığı(μm)	Dalgasayısı Aralığı(cm^{-1})	Frekans Aralığı(Hz)
Yakın IR	0,78-2,50	12800-4000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
Orta IR	2,5-50,0	4000-200	$1,2 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{12}$
Uzak IR	50-1000	200-10	$6,0 \times 10^{12}$ - $3,0 \times 10^{11}$
En çok kullanılan [25]	2,5-15	4000-200	$1,2 \times 10^{14}$ - $2,0 \times 10^{13}$

2.4. Klasik kuram

Kırmızı-altı spektroskopisinde, örnek moleküller kırmızı-altı radyasyonla ışınlanır. Klasik elektrodinamiğe göre, bir sistemin elektrik dipol momentinde bir değişme oluyorsa, o sistem radyasyon yayınlatabilir. Değişen bu dipol titreşimlerinin frekansı ile yayınlanan radyasyonun frekansı birbirine eşittir. Soğurma ise yayınlamanın tersidir. Yani bir sistem yayınlatabildiği frekansa eşdeğer frekanslı bir ışını soğurabilir. Kırmızı-altı spektroskopisinde örneğe gelen radyasyonun soğrulması incelenir. Bir elektromanyetik dalganın bir molekülün dipol momentini ile etkileşimi Şekil 2.2’de gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Elektromanyetik dalganın molekülün dipolü ile etkileşmesi

Bir molekülün elektriksel dipol moment μ vektörel bir nicelik. Dolayısı ile kartezyen koordinatlarda μ_x , μ_y ve μ_z olmak üzere üç bileşeni vardır. Bir molekül ν frekanslı bir radyasyon ile ışınladığında, molekülün elektriksel dipol moment μ veya bileşenlerinden en az biri bu frekansta titreşecektir. Böylece titreşen bir molekülün dipol moment,

$$\mu = \mu_0 + \sum \left(\frac{\partial \mu}{\partial q_k} \right) q_k + \frac{1}{2} \sum \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial q_k^2} \right) q_k^2 + \dots \quad (2.3)$$

olarak yazılabilir. Burada μ_0 daimi elektrik dipol moment, ve q_k titreşim koordinatıdır.

Normal titreşimin genliği çok küçük olduğu için yüksek dereceli terimler ihmal edilirse, dipol moment ifadesi,

$$\mu = \mu_0 + \sum \left(\frac{\partial \mu}{\partial q_k} \right) q_k \quad (2.4)$$

olarak yazılabilir. Eşitlik 2.4'e göre bir molekülün bir titreşim modunun kırmızı-altı aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki veya elektriksel dipol moment bileşenlerinden en az birindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekir. Yani,

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial q_k} \right) \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (2.5)$$

olmalıdır.

2.5. Kuantum kuramı

Kuantum mekaniğine göre elektriksel geçiş dipol moment integrali,

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \mu \psi_m d\tau \quad (2.6)$$

ile verilir. Burada Ψ_n ve Ψ_m sırası ile üst ve alt enerji düzeylerini karakterize eden dalga fonksiyonlarıdır.

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \left[\mu_0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial q_k} \right) qk \right] \psi_m d\tau = \int \psi_n^* \left(\frac{\partial \mu}{\partial q_k} \right) qk \psi_m d\tau \quad (2.7)$$

yazılabilir.

Dalga fonksiyonları ortogonal oldukları için ilk terim sıfırdır. Dolayısı ile alt titreşimsel enerji düzeyinden üst titreşimsel enerji düzeyine geçiş şartı;

$$\mu_{nm} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial q_k} \right) \int \psi_n^* q \psi_m d\tau \quad (2.8)$$

ile verilir.

3. MOLEKÜL SİMETRİSİ VE TİTREŞİM TÜRLERİ

Molekül simetrisi, bir molekülü oluşturan atomların uzaydaki geometrik düzenidir. Molekülün nokta, eksen ve düzlem gibi geometrik nicelikli bütün simetri elemanları bir grup meydana getirir. Yansıma, dönü ve terslenme gibi simetri işlemleri simetri elemanlarına uygulandığında molekül ilk durumu ile özdeş olur. Simetri elemanlarının uygulanması sonucunda molekülün en az bir noktası (kütle merkezi) yer değiştirmedeği için bu gruplara ‘nokta grupları’ denir. Moleküllerin simetri özelliğinden yararlanarak karakter tabloları hazırlanmıştır.

Her bir normal mod, moleküler nokta gruplarının indirgenemez gösterimlerinden birine temel oluşturur. Dolayısı ile titreşen bir molekülün normal modları belirli simetri özellikleri gösterdiğinden, karakter tabloları kullanılarak simetrisi bilinen bir molekülün temel titreşimlerinden hangilerinin kırmızı-altı hangilerinin Raman aktif olduğu bulunabilir.

Bir titreşimin IR aktiflik şartı,

$$\mu_{nm} = \int_0 \psi_n^* \mu \psi_m d\tau \neq 0 \quad (3.1)$$

ile verilir.

Çok atomlu moleküllerin temel titreşimleri sırasında geçiş momentinin sıfırdan farklı olup olmadığı grup teorisi yardımı ile belirlenebilir. Normal modların titreşim dalga fonksiyonları ile simetrileri, nokta grubunun aynı indirgenemez gösterimine temel oluşturduklarından (3.1) integrallerinin değerini bulabilmek için dalga fonksiyonları yerine simetrileri kullanılabilir. Dipol moment vektörel bir büyüklüktür ve μ_x, μ_y ile μ_z bileşenleri vardır. Bir temel geçişin IR aktif olabilmesi için dipol momentin bileşenlerinden birinin simetrisi ile normal modların simetrisi aynı olmalıdır. Temel geçişin Raman aktif olabilmesi için ise α kutuplanabilirlik tensörünün $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ $\alpha_{xy}, \alpha_{yz}, \alpha_{xz}$ bileşenlerinden en az biri ile normal modların simetrileri aynı olmalıdır.

Örneğin α_{xx} ile α_{xy} aynı simetri özelliklerine sahip olmalıdır.

IR ve Raman aktiflik şartları farklı fiziksel kavramlara bağlı olduklarından IR’de gözlenemeyen bir titreşim kipi Raman’da gözlenebilir veya tersi de olabilir. Bazı titreşimler ise hem IR’de hem de Raman’da gözlenebilir, tersi de olabilir. Eğer bir molekülün i simetri merkezi varsa IR’de gözlenen titreşimler Raman’da; Raman’da gözlenen titreşimler IR’de gözlenemez. Buna *Karşılıklı Dışarlama İlkesi* denir. IR ve Raman’da aktiflik şartlarını veren (3.1) numaralı ifadeden elde edilen bilgiler şu şekilde özetlenebilir. Basit harmonik salınıcı kabulünde (3.1) numaralı ifadeden temel geçişler için seçim kuralı olarak $\Delta v = \pm 1$ olarak bulunur. Daha öncede belirtildiği gibi gerçekte moleküller anharmonik salınıcı kabulüne uyarlar. Bu durumda (3.1) numaralı ifade ile verilen geçiş dipol momentlerinde üst terimler ihmal edilemez, bu durumda seçim kuralları $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ olur. Fakat

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_0 \gg \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2} \right)_0 \gg \left(\frac{\partial^3 \mu}{\partial q^3} \right)_0 \dots \quad (3.2)$$

olduğu için, üst ton bandlarının şiddeti temel bandlar ile karşılaştırıldığında oldukça zayıftır. Moleküler titreşimler birbirinden bağımsız da olmayabilir. İki veya daha fazla modu aynı anda $(v_1 + v_2)$, $(2v_1 + v_2)$, $(v_1 - v_2)$, ... kombinasyon bandları verecek şekilde görmek mümkündür [22,27].

3.1. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

Bir molekülün tüm atomlarının aynı frekans ve aynı fazda (genlikler farklı olabilir) yaptıkları titreşimlere *Temel Titreşimler* veya *Normal Modlar* denir. N atom sayısı olmak üzere bir molekülün 3N serbestlik derecesi vardır. Üç eksen etrafında dönme ve üç eksen boyunca öteleme serbestlik dereceleri çıkarılırsa, lineer olmayan moleküllerde 3N-6, lineer moleküllerde 3N-5 temel titreşim serbestlik derecesi kalır [27]. Kapalı bir halka teşkil etmeyen N atomlu bir molekülün N-1 bağ gerilmesi, 2N-5 açılı bükülme (lineer ise 2N-4) titreşimi vardır. Çok atomlu moleküllerin herhangi bir titreşim hareketi, 3N-6 temel titreşiminden bir veya birkaçının üst üste binmesi

şeklinde tanımlanabilir [28]. Moleküller oda sıcaklığında Boltzmann olasılık dağılımına göre genellikle taban titreşim enerji düzeyinde bulunur [22]. Bu nedenle bir molekülün kırmızı-altı spektrumunda en şiddetli bandlar titreşim enerji seviyesi olan ($v = 0 \rightarrow 1$) geçişlerinde gözlenir. Bu geçişlerde gözlenen titreşim frekanslarına *Temel Titreşim Frekansları* denir. Temel titreşim bandlarının yanı sıra üst ton (overtone), birleşim (combination) ve fark (difference) bandları da gözlenir. Temel titreşim frekansının iki veya daha fazla katlarında ($2v, 3v, \dots$) üst ton geçişleri, iki veya daha fazla temel titreşim frekansının toplamı veya farkı olarak da birleşim veya fark bandları ortaya çıkar [22]. Üst ton, birleşim ve fark bandlarının şiddetleri temel titreşim bandlarına göre oldukça zayıftır. Aynı simetri türüne sahip bir temel titreşim ile bir üst ton veya birleşim frekansı birbirine yakın ise aralarında bir etkileşme (rezonans) oluşur. Bu durumda spektrumda bir şiddetli temel frekans ile bir zayıf üst ton veya birleşim bandı gözleneceği yerde, gerçek yerlerinden sapmış temel titreşim bandı civarında iki şiddetli band gözlenir. Bu olay ilk defa Fermi tarafından CO_2 molekülünün frekanslarının incelenmesinde gözlemlendiği için '*Fermi Rezonansı*' olarak adlandırılır [22].

3.2. Molekül Titreşim Türleri

Çok atomlu moleküllerin titreşimleri dört temel titreşim türüne ayrılabilir [29].

1. *Gerilme Titreşimleri (stretching)* : Bağıın eksenı doğrultusunda periyodik olarak tüm bağların uzaması veya kısalması hareketine *Simetrik Gerilme Titreşimi*, bağların bir veya birkaçının uzarken diğerlerinin kısalması hareketine de *Asimetrik Gerilme Titreşimi* denir. Gerilme titreşimleri v ile gösterilir (Şekil 3.1.a).
2. *Açı Bükülme Titreşimleri (bending)* : İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Açı bükülme titreşimleri δ ile gösterilir (Şekil 3.1.b).
 - a) *Sallanma (rocking)* : Açı bükülmesinin özel bir şeklidir. Atomlar

arasındaki açı değişmeden bir grup atomla bir bağ arasındaki veya iki bağ arasındaki açının bükülmesidir. Sallanma hareketi ρ_t ile gösterilir (Şekil 3.1.c).

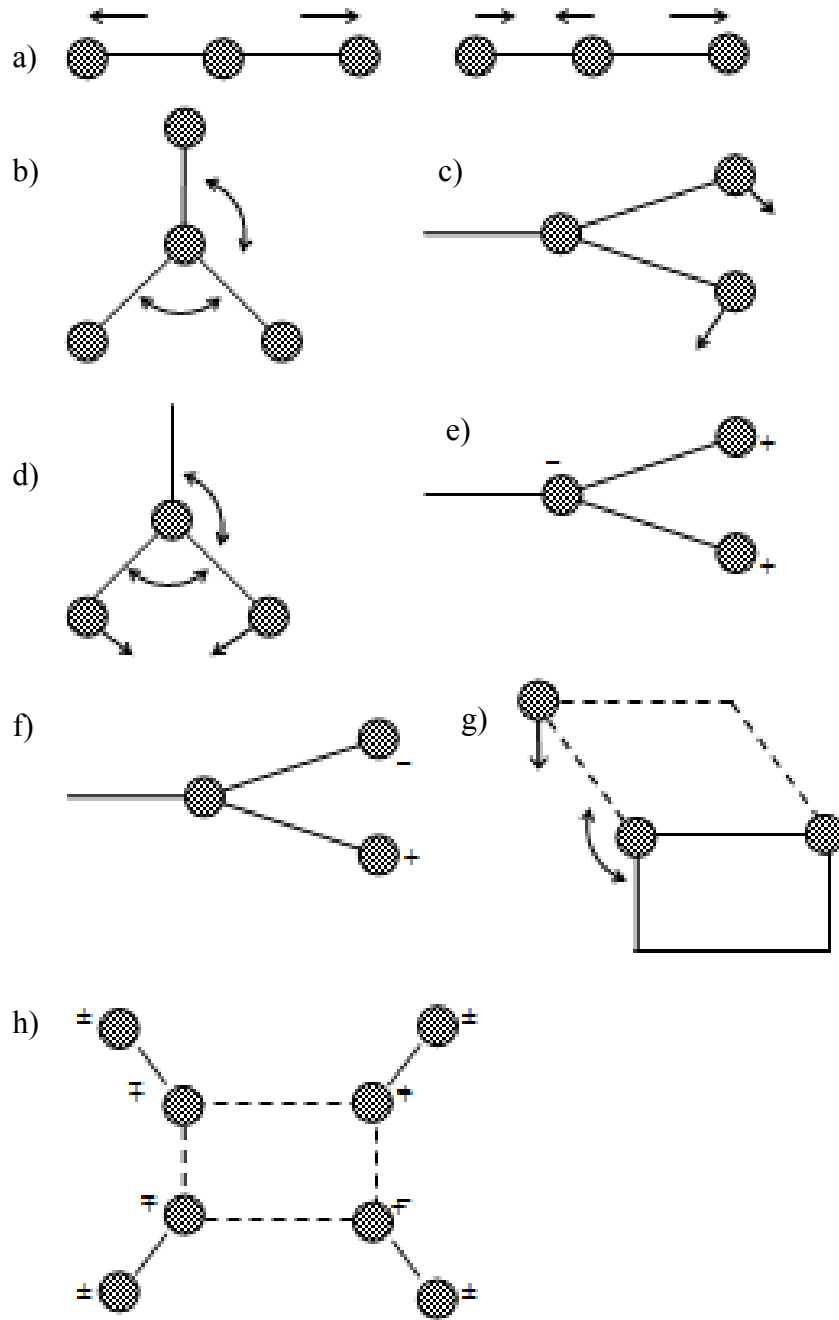
b) *Makaslama (scissoring)* : Şekilde görüldüğü gibi a ve b yer değiştirme vektörlerinin sayfa düzleminde birbirlerine doğru olan hareketleridir. Açı bükülmesinin bir başka şekli olduğundan δ_s ile gösterilir (Şekil 3.1.d).

c) *Dalgalanma (wagging)* : Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemde iken, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir. Dalgalanma hareketi ρ_w ile gösterilir (Şekil 3.1.e).

d) *Kıvrırma (twisting)* : Bir bağ ile bir düzlem arasındaki açı değişimidir. Kıvrırma hareketi t ile gösterilir (Şekil 3.1.f).

3. *Burulma (torsion)* : İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı bozarak, periyodik olarak değişim hareketidir. Düzlem dışı olan burulma hareketi τ ile gösterilir (Şekil 3.1.g).

4. *Düzlem Dış Açı Bükülmesi (out of plane bending)* : En yüksek simetriye sahip bir düzleme dik doğrultudaki açı değişimidir. Düzlem dışı açı bükülmesi hareketi γ ile gösterilir (Şekil 3.1.h).



Şekil 3.1. Molekül titreşim türleri

4. MOLEKÜLLERİN TİTREŞİM FREKANS VE KİPLERİNİN ANALİZİ

4.1. Grup Frekansları

Moleküllerin kırmızı-altı ve Raman spektrumları incelenirken bazı grupların molekülün geri kalan kısmı ne olursa olsun yaklaşık aynı frekansta titreştikleri saptanmıştır. Böyle gruplar, molekülün diğer atomlarına kıyasla hafif (OH, NH, CH₂, NH₂) veya ağır atomlar (CCl, Cl, CBr) içeren gruplardır. Bazı grup frekansları Çizelge 4.1’de gösterilmiştir [29].

Çizelge 4.1. Bazı grup frekansları

Grup	Gösterim	Titreşim dalgasayısı aralığı
-O-H gerilme	$\nu(\text{OH})$	3640-3600 cm^{-1}
-N-H gerilme	$\nu(\text{NH})$	3500-3380 cm^{-1}
-C-H gerilme (aromatik)	$\nu(\text{CH})$	3100-3000 cm^{-1}
-C-H gerilme (alifatik)	$\nu(\text{CH})$	3000-2900 cm^{-1}
-C=N gerilme	$\nu(\text{CN})$	2200-2000 cm^{-1}
-CH ₃ gerilme	$\nu(\text{CH}_3)$	2962± 10 ve 2872±5 cm^{-1}

Bir molekülün kırmızı-altı ve Raman spektrumlarının analizinde grup frekanslarından büyük ölçüde yararlanılmaktadır [18, 30,].

5. MOLEKÜLER MODELLEME

Moleküler modelleme; fizik yasalarına dayanarak enerjilerin, momentin, frekanslarının, yük dağılımlarının ve fiziksel özelliklerinin hesaplanmasıdır. Kullanılan yöntemler matematiksel olarak ifade edilmiştir. Fakat analitik olarak moleküle uygulanmaları çok zor ve zaman alıcı olduğundan bilgisayar programı olarak kodlanmıştır. Gereken hesaplamaların yapılabilmesi için sistemin enerji ifadesinin bilinmesi gerekmektedir. Serbest bir molekülün toplam enerjisi (E_T),

$$E_T = E_e + E_t + E_d \quad (5.1)$$

Burada; E_e moleküldeki elektronların hareketinden kaynaklanan elektronik enerji, E_t moleküldeki atomların titreşiminden kaynaklanan titreşim enerjisi, E_d ise molekülün dönmesinden kaynaklanan dönü enerjisidir. Bu enerji terimleri büyüklük olarak farklı mertebelerde olup aralarındaki ilişki kabaca

$$E_e \approx 10^3 E_t \approx 10^6 E_d \quad (5.2)$$

şeklindedir.

Bir molekül için enerji ifadesi yazılabildikten sonra onun türevleri kullanılarak molekülün diğer özellikleri hesaplanabilir. Bu hesaplanabilirlik durumu Çizelge 5.1’de gösterilmektedir [31].

Çizelge 5.1. Enerji türevleri ve hesaplanabilen fiziksel büyüklükler

Türev	Hesaplanabilen Fiziksel Büyüklükler
$\frac{dE}{dR}$	Atomlara etki eden kuvvetler, moleküllerin geometrisi, kararlı noktalar
$\frac{d^2 E}{dR_i dR_j}$	Kuvvet sabitleri, temel titreşim frekansları, IR ve Raman spektrumları, titreşim genlikleri
$\frac{d^2 E}{dR_i d\epsilon_\alpha}$	Dipol moment türevleri, harmonik yaklaşımda IR şiddeti
$\frac{d^3 E}{dR_i d\epsilon_\alpha d\epsilon_\beta}$	Kutuplanabilirlik türevleri, harmonik yaklaşımda Raman şiddeti

Burada E toplam elektronik enerji, R atomik koordinatlar, ϵ elektrik alan bileşenidir.

Moleküler modelleme metotlarında, moleküler yapı ve benzer özellikleri inceleyen iki alan vardır. Bunlar, moleküler mekanik ve elektronik yapı metotlarıdır. Elektronik yapı metotları içerisinde yarı deneysel (semiempirical) moleküler orbital yöntemleri ve ab initio yöntemler yer alır. Her iki metot da aynı temel hesaplamaları yapar. Moleküler mekanik metotlar, klasik fizik yasalarına dayalı hesap yapar. Buna karşın elektronik yapı metotları, hesaplamalarda kuantum mekanik yasalarına dayanır.

Elektronik yapı metotlarında kuantum mekaniksel yasalar kullanılır. Kuantum mekaniğine göre bir molekülün enerjisi Schrödinger denklemi ile verilir. Çok küçük sistemler hariç Schrödinger denkleminin tam çözümü mümkün değildir. Bu yüzden simülasyonla yaklaşık çözümler yapılır.

Ab initio moleküler orbital yöntemleri kuantum mekaniksel yöntemlere dayanır ve bu yöntemler ile elektronik yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Hesaplama süresi (computational cost) oldukça fazladır. Hesaplama süresini azaltmada bazı basitleştirmeler yapılabilir.

Ab initio metotlarda, moleküler mekanik ve yarı deneysel metotların aksine, hesaplanan molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fiziksel büyüklükler hariç deneysel değerler kullanılmaz [32,33].

Moleküllerin titreşim spektrumlarının ve kuvvet alanlarının kuantum mekaniksel ab initio yöntemlerle hesaplanması P. Pulay'ın 1969'daki klasik çalışmasına [34] dayanır. Bu çalışmada; kuvvet veya gradyent metodu denilen metot önerilmiştir. Pulay'ın bu çalışmasında atomlara etki eden kuvvetlerin ab initio metotlarla analitik olarak elde edilebileceği gösterilmiş ve Hartree-Fock metodu elde edilmiştir. İkinci ve daha üst mertebeden analitik türevlerin elde edilmesi kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri için büyük bir gelişme olmuştur. Enerji ifadesinde birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon yapılır. İkinci türevler bize kuvvet sabitini dolayısıyla titreşim frekanslarını verir. IR şiddetleri ise hesaplama zamanı açısından fazla maliyetli olmaması için dipol momentlerin türevlerinden bulunur. Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler ile hesaplama yapan Gaussian XX, Gamess, QChem gibi paket programların tamamında değişik mertebelerden analitik türevler kullanılır.

5.1. Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Bir molekülün enerjisi ve fiziksel büyüklükleri Schrödinger denkleminin çözülmesiyle elde edilmektedir. Schrödinger denklemi,

$$H \Psi = E \Psi \quad (5.3)$$

ile verilir. Burada H moleküldeki etkileşimleri tanımlayan bir operatör, Ψ moleküler dalga fonksiyonu, E ise moleküler sistemin farklı kararlı durumlarına karşılık gelen enerjilerdir.

Moleküller kuantum mekaniksel olarak incelenirken, moleküler hareket çekirdeğin hareketi ve elektronların hareketi olmak üzere iki kısma ayrılır. Çekirdeğin kütlesi

elektronun kütlesine göre çok büyük olduğu için bu iki hareket ayrı ayrı incelenebilir. Bu yaklaşıma *Born-Oppenheimer yaklaşımı* adı verilir.

Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (5.4)$$

yazılabilir. Burada E^T elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, E^V çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisidir. E^J elektron itme terimi, $E^{XC} = E^X + E^C$ ise değiş tokuş (E^X) ve korelasyon (E^C) terimi olup elektron etkileşmelerinin geri kalan kısmını kapsar. Değiş tokuş enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisi olup kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrikliğinden ortaya çıkar. Korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir.

Enerjinin açık ifadesi Ψ 'ye bağlı ise bu Hartree-Fock (HF) modeli olarak bilinir. HF modeli korelasyon yani elektronlar arası etkileşim enerjilerini dikkate almaz. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu ρ 'ya bağlı ise bu Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory / DFT) olarak bilinir

Yoğunluk fonksiyoneli teorisinde sık kullanılan iki kavram vardır. Bunlar; (1) Elektron yoğunluğu, $\rho = \rho(r)$: herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu; (2) Tekdüze elektron gazı modeli: bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış n tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealize edilmiş bir model. Klasik DFT modellerinde enerji ifadeleri elde edilirken elektron dağılımının V hacimli bir küp içinde olduğu ve elektron yoğunluğunun $\rho = n / V$ ile verildiği ve sistemde $n, V \rightarrow \infty$ olduğu varsayımı yapılmıştır, yani ρ sabit kabul edilmiştir. Ayrıca fonksiyonel kavramı da DFT'de çok sık kullanılan bir kavram olup bir F fonksiyonunun $f(x)$ 'e bağımlılığını ifade eder ve $F[f]$ ile gösterilir [31].

5.2. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermez ve bu metotla korelasyon enerjileri hesaplanamaz. Fakat kinetik enerji için uygun bir ifade verir. DFT modelleri ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi verir ve böylece tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT modelleri yerine, bu modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin, toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu, karma modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadırlar.

Literatürde,

Kinetik enerji fonksiyoneli: H28, TF27

Değiş tokuş enerji fonksiyoneli: F30, D30

Korelasyon enerji fonksiyonelleri: LYP, VWN, ...

gibi enerji fonksiyonelleri sıkça karşılaşılan fonksiyonellerdir.

Bir karma modelde, bu enerji ifadeleri birleştirilerek yeni bir enerji ifadesi elde edilebilir. Becke, değiş tokuş ve korelasyon enerjisi XC için aşağıdaki karma modeli ortaya koymuştur.

$$E_{\text{karma}}^{\text{XC}} = c_{\text{HF}} E_{\text{HF}}^{\text{X}} + c_{\text{DFT}} E_{\text{DFT}}^{\text{XC}} \quad (5.5)$$

Burada c'ler sabitlerdir. Becke'nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP'dir. Bu karma modellerin en iyi sonuç verenlerinden biri; LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma metodu B3LYP'dir. Bu modelde değiş tokuş ve korelasyon enerjisi;

$$E_{\text{B3LYP}}^{\text{XC}} = E_{\text{LDA}}^{\text{X}} + c_0(E_{\text{HF}}^{\text{X}} - E_{\text{LDA}}^{\text{X}}) + c_1 \Delta E_{\text{B88}}^{\text{X}} + E_{\text{VWN3}}^{\text{C}} + c_2(E_{\text{LYP}}^{\text{C}} - E_{\text{VWN3}}^{\text{C}}) \quad (5.6)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada c_0 , c_1 ve c_2 katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir. Dolayısıyla B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi;

$$E_{\text{B3LYP}} = E_{\text{V}} + E_{\text{J}} + E_{\text{XC}}^{\text{B3LYP}} \quad (5.7)$$

olarak elde edilir [34, 35].

5.3. Temel Setler ve 6-311G++(d,p) Temel Seti

Temel set, atomik orbitallerin matematiksel olarak tanımlanmasıdır. Bir moleküler orbital; (i) moleküllerin atomlardan oluşması, (ii) aynı cins atomların farklı cins moleküllerde benzer özellikler göstermeleri nedeniyle atomik orbitallerin toplamı olarak yazılabilir. Ψ_i moleküler orbitali ile Φ_μ atomik orbitalleri arasındaki bağıntı,

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \Phi_\mu \quad (5.8)$$

ifadesi ile verilir. Burada Φ_μ atomik orbitalleri temel setler olarak adlandırılmaktadır.

Atomik orbitaller için birçok temel set önerilmiştir. Bunlardan minimal temel setler, herhangi bir atom için gerektiği sayıda temel fonksiyon içerirler.

Örneğin,

H: 1s

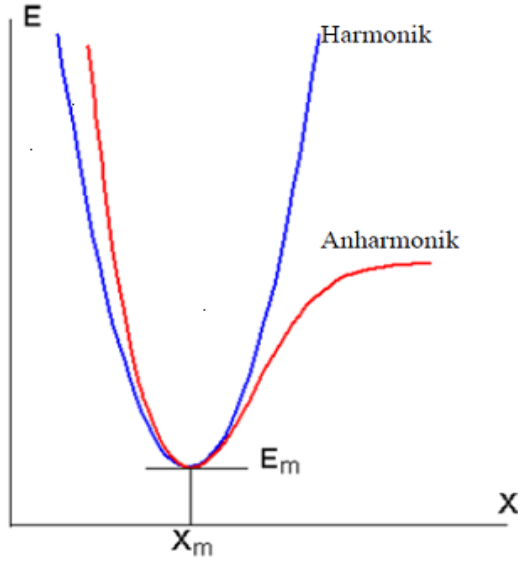
C: 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z

3-21G, 4-21G, 6-31G setleri temel minimal setlerdir. Polarize temel setler ise bir atomun taban durumunu tanımlayabilmek için daha fazla terim içerir. Örneğin polarize temel setler karbon atomları için d fonksiyonlarını (orbitalini) da göz önüne alır: 6-31G* (veya 6-31G(d)) gibi [35, 36].

5.4. Geometrik Optimizasyon

İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 5.1'deki gibi verilebilir. Şekilde minimum enerjili nokta E_m ve x_m ile

gösterilmektedir.



Şekil 5.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı

$$H \Psi = E \Psi \quad (5.9)$$

Potansiyel enerjinin harmonik kısmı Hooke Yasası ile verilir.

$$E = E_m + \frac{1}{2} G (x - x_m)^2 \quad (5.10)$$

Burada G enerjinin konuma (x) göre ikinci türevidir ve kuvvet sabiti olarak adlandırılır. Yani kuvvet sabiti,

$$\frac{d^2 E}{d x^2} = G \equiv k \quad (5.11)$$

ifadesi ile verilir. Gradyent vektörü,

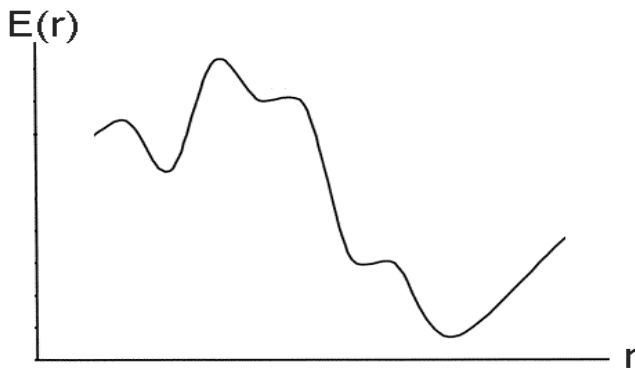
$$\langle g | \equiv g = \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2} \right) \quad (5.12)$$

ile verilir. Burada E enerjiyi; x_1 , x_2 de konumu ifade etmektedir.

Moleküler geometri optimizasyonu bu konumlara karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak demektir. Bu da ilk aşamada yukarıda verilen gradyent vektörünü bulmak, daha sonra da bu vektörü sıfır yapan noktaları bulmaktır. Gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili duruma karşılık gelir ve molekülün bu durumdaki geometrisine de denge durumu geometrisi denir.

Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde değişiklikler oluşturur. Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucu oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı *potansiyel enerji yüzeyi* (PES) olarak tanımlanır. Bir molekülün potansiyel enerji eğrileri veya yüzeyi bilindiği zaman denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilir.

Şekil 5.2’de görüldüğü gibi bir molekül için potansiyel enerji yüzeyinde birçok maksimum ve minimumlar görülür. Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar sistemin dengede olduğu yerdir. Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı konformasyonlara veya yapısal izomerlere karşılık gelir. Sırtlardaki düşük nokta bir yönde yerel minimum, diğer yönden bir maksimumdur. Bu tür noktalara eyer noktaları (saddle point) denir. Bunlar iki denge yapısı arasındaki geçiş yapısına karşılık gelir.



Şekil 5.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi

Geometrik optimizasyon, potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırır ve bu

şekilde moleküler sistemin denge yapılarını tahmin eder. Optimizasyon aynı zamanda geçiş yapılarını da araştırır.

Minimumlarda ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi yani gradyent sıfırdır. Kuvvet, gradyentin negatiftir ve o da sıfırdır. Böyle noktalar *kararlı noktalar* olarak adlandırılır. Tüm başarılı geometri optimizasyonları bu kararlı noktaları bulmayı hedefler.

Optimizasyon belli bir giriş geometrisi ile başlar ve potansiyel enerji yüzeyini dolaşır. Her noktada enerji ve gradyent hesaplanır. Hesaplanan geometride gradyent vektörü sıfır ise ve bu aşamada hesaplanan değerlerle bir sonraki aşamada hesaplananlar arasındaki fark ihmal edilebilir bir değerde ise optimizasyon tamamlanmış olur [31,33].

5.5. SQM Metodu

Pulay'ın kuvvet veya gradyent metodu ile enerjinin koordinata göre birinci türevinin sıfır olduğu durumda molekülün denge durum geometrisi bulunur. Enerjinin koordinata göre ikinci türevi ise kuvvet sabitini verir. Kuvvet sabitinden ise molekülün titreşim frekansları hesaplanabilir. Çok atomlu moleküllerin kuvvet sabitlerinin ilk sistematik hesaplamaları 1970'li yıllarda yapılmıştır. Hesaplanan kuvvet sabitlerindeki hata miktarı, sonuçta titreşim frekanslarını da etkilemektedir. Ölçülen frekans değerleri ile hesaplanan frekans değerleri arasındaki farkı gidermek amacı ile ölçekleme metodu geliştirilmiştir. Bu alandaki ilk ciddi çalışmalar; Pulay ve Meyer tarafından 1974'te kullanılan basit ölçeklemelerdir [37]. Kuvvet sabitlerinin gerçeğinden büyük hesaplanması sistematik olduğu için hesaplanan değerler sabit ölçekleme faktörleri ile çarpılarak gerilme titreşimleri için %10, bükülme titreşimleri için %20 azaltılmış hale getirilmiştir. Benzer çalışmalar aynı dönemlerde farklı gruplarca yapılmıştır [38].

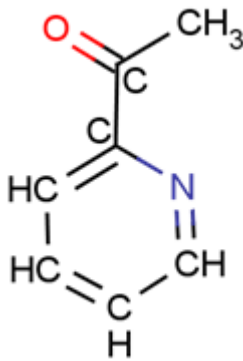
DFT/B3LYP 6-31G(d) modeli için SQM metodu P. Pulay ve G.Rauhut tarafından 1995 yılında geliştirilmiştir [40]. 20 adet basit organik molekül (C, H, N, O... içeren)

için geometrik optimizasyon DFT/B3LYP 6-31G(d) metodu kullanılarak optimize edilmiş, hesaplanan geometride bu moleküllere ait 347 adet temel titreşim frekansı yine DFT/B3LYP 6-31G(d) kullanılarak hesaplanmış ve deneysel değerlerle karşılaştırılarak ölçekleme faktörleri belirlenmiştir.

6. LİGANDLARIN TEMEL TİTREŞİMLERİ

6.1. α -acetylpyridine ketone Molekülü

Kapalı formülü C_7H_7NO ve molekül ağırlığı 121,14 g/mol olan α -acetylpyridine ketone (*apy*) molekülü 16 atoma sahiptir. Lineer olmayan bir yapıda olup, $3N-6 = 42$ tane serbest titreşim frekansı mevcuttur. *apy* molekülü $-C_2H_3O$ grubu bir nokta olarak kabul edilirse, $[E, \sigma_h]$ elemanlarına sahip olduğu için C_s nokta grubundadır. E: özdeşlik ya da hiçbir şey yapmama simetri elemanı ve σ_h : sayfa düzlemi yansıma simetri elemanıdır [38]. Bu nokta grubunun karakter tablosu Çizelge 6.1'de verilmiştir. *apy* molekülünün şematik gösterimi Şekil 6.1'de verilmiştir.



Şekil 6.1. *apy* molekülünün şematik gösterimi

Herhangi bir simetri türündeki titreşim kip sayısını bulmak için;

$$n_i = \frac{1}{h} \sum n_R \chi(R) \chi_i(R) \quad (6.1)$$

eşitliğinden faydalanılır. [38]. Denklemdaki n_i : i simetri türündeki titreşim mod sayısı, h: grubun derecesi (simetri eleman sayısı), n_R : R sınıftaki işlem sayısı, $\chi_i(R)$: i. simetri türündeki R simetri elemanına ait indirgenemez temsilin karakteri, $\chi(R)$: R simetri elemanına ait indirgenebilen temsilin karakteri ve Γ molekülün indirgenebilen gösterim sayısıdır.

$$n_{A'} = \frac{1}{2} [48 \cdot 1 \cdot 1 + 16 \cdot 1 \cdot 1] = \frac{64}{2} = 32 A'$$

$$n_{A''} = \frac{1}{2} [48 \cdot 1 \cdot 1 + 16 \cdot (-1) \cdot 1] = \frac{32}{2} = 16 A''$$

$$\Gamma_{3N} = 32 A' + 16 A''$$

$$\Gamma_{\text{dönü}} = 2 A' + A''$$

$$\Gamma_{\text{öteleme}} = A' + 2 A''$$

$$\Gamma_{\text{titreşim}} = \Gamma_{3N} - (\Gamma_{\text{öteleme}} + \Gamma_{\text{dönü}})$$

$$\Gamma_{3N-6} = (32 A' + 16 A'') - 2 A' - A''$$

$$\Gamma_{3N-6} = 29 A' (\text{düzlem içi}) + 13 A'' (\text{düzlem dışı})$$

Molekölün 42 adet titreşim kipi vardır, bunların tümü IR ve Raman aktiftir.

Çizelge 6.1. C_s Nokta grubunun karakter çizelgesi

C _s	E	σ _h	IR	Raman
A'	1	1	T _x , T _y , R _z	x ² , y ² , z ² , xy
A''	1	-1	T _z , R _x , R _y	yz, zx
Γ _{3N}	48	16		

7. MATERYAL METOT

Bu tez çalışmasında incelenen α -acetylpyridine molekülü sıvı halde olup, molekülün kırmızı-altı spektrumu Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nde bulunan Vertex 70 spektrometresi ile $3500\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ (4 cm^{-1} çözünürlükte) aralığında kaydedildi. Bu çalışmanın teorik kısmında Gaussian 09W [41] ve Gaussview 5.0 [42] programları kullanıldı. Serbest haldeki molekülün hesaplamalarında DFT metodu ile B3LYP/6-311++G(d,p) temel setleri kullanıldı. Hesaplanan frekans değerleri 0,9679 [43], 0,9982 [44] ve 0,983 [45] ölçekleme faktörleriyle çarpıldı; deneysel sonuçlara en iyi uyum gösteren değer 0,983 oldu. Tablolarda bu değer kullanıldı. Ayrıca Gaussian 09W programı Raman şiddeti (I_{RA}) yerine Raman saçılma aktivitesini (A_{RA}) vermektedir. İlgili dönüşümü yapmak için

$$I_i^R = \frac{C(\nu_0 - \nu_i)^4}{\nu_i [1 - \exp(\frac{h\nu_i c}{kT})]} A_i^R \quad (7.1)$$

(7.1) denklemi kullanıldı. Burada ν_i normal modun hesaplanmış olan frekansı, A_i^R bu modun saçılma aktivitesi, C değeri 10^{-12} olan bir sabittir. Denkelemde h, k, c ve T sırasıyla Planck ve Boltzmann sabitleri, ışık hızı ve Kelvin cinsinden sıcaklıktır. ν_0 deneyde kullanılan laserin uyarılma frekansı (bu çalışmada $\nu_0 = 9398,5\text{ cm}^{-1}$ olup Nd:YAG laserin 1064 nm dalgaboyuna karşılık gelir.) olup I_i^R rasgele birimler cinsindendir. Bu işlemin ardından en büyük I_i^R değerini 100 kabul edip diğer değerleri bu değere göre derecelendirip bağıl değeri bulundu [45]. Toplam enerji dağılımı ise Paralel Kuantum Çözüm Programı (PQS) içerisinde yer alan SQM programı yardımı ile hesaplandı [47].

8. DENEYSEL ÇALIŞMA

8.1. Kullanılan Teknik ve Cihazlar

Elde edilen örneklerin kırmızı-altı spektrumları, Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümündeki Vertex 70 spektrometresi kullanılarak ATR aparatı eşliğinde $3500\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında çekildi. Elde edilen örneklerin kırmızı-altı spektrumlarının kaydedildiği spektrometreler; ışık kaynağı, detektör, monokromatör ve yazıcıdan oluşan sistemlerdir. Gümüş α -acetylpyridine ketone nitrat (2ama) bileşiğini ait Raman spektrumu Bruker FRA 106/S spektrometresinde $3500\text{-}50\text{ cm}^{-1}$ aralığında, uzak-IR spektrumu ise Bruker IFS/66S spektrometresinde $700\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ aralığında kaydedilmiştir.

8.2. $(\text{AgNO}_3)_x\text{L}_y$ [$\text{L} = \alpha\text{py}$] Komplekslerinin Elde Edilişi

Kompleksler $\text{AgNO}_3 + \text{L} \rightarrow \text{AgNO}_3\text{L}$ reaksiyonuna göre hazırlandı. 1 mmol ligand ile 1 mmol AgNO_3 metil alkolde çözülerek manyetik karıştırıcıda tamamen çözülene kadar karıştırıldı. Sonuçta çökelme olmadı. Elde edilen madde $\sim 4^\circ\text{C}$ sıcaklığında bekletilmek suretiyle kurutuldu. Bu işlemler sonucunda $(\text{AgNO}_3)_x\alpha\text{py}_y$ kompleksi elde edildi.

8.3. $(\text{AgNO}_3)_x\text{L}_y$ [$\text{L} = \alpha\text{py}$] Komplekslerinin Kimyasal Analizi

Hazırlanan $(\text{AgNO}_3)_x\alpha\text{py}_y$ bileşiğinin C, H, N analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvarı bünyesinde Leco CHNS-932 cihazı ile yapıldı. C, H, N analiz sonuçları ve hesaplanan teorik değerler Çizelge 8.1’de görülmektedir.

Çizelge 8.1. $(\text{AgNO}_3)_x(\alpha\text{py})_y$ kompleksinin elementel analiz sonuçları

Bileşik	$\text{AgNO}_x(\alpha\text{py})_y$
% C (deneysel)	28,95
% C (hesaplanan)	28,89
% H (deneysel)	2,49
% H (hesaplanan)	2,43
% N (deneysel)	9,58
% N (hesaplanan)	9,63

Sonuç olarak elde edilen bileşiğin $(\text{AgNO}_3)\alpha\text{py}$ yapısında olduğu saptandı ve bu bileşik için 2ama kısaltması kullanıldı.

8.4. Spektrometreler

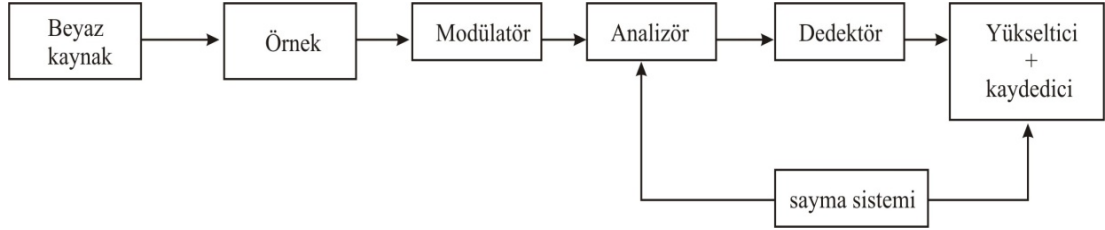
İnfrared spektroskopisinde örnekten geçen veya soğurulan ışın incelenmektedir. Bir kırmızı-altı spektrometresini üç kısımda incelemek mümkündür: kaynak, monokromatör ve dedektör.

Çoğu spektrometrede kaynaktan çıkan ışınlar aynalar yardımıyla ikiye bölünerek yarısı numuneden, diğer yarısı ise referanstan geçirilmektedir. Referans ışını ve numuneden çıkan ışın monokromatörde dalgalıboylarına ayrılmakta ve dedektör üzerine düşüp elektrik sinyaline çevrilmektedir.

Monokromatör olarak hem prizma hem de optik ağlar kullanılmaktadır. Malzeme olarak bu bölgedeki frekanslara geçirgen olan bazı kristal tuzlar kullanılır. Yüksek frekanslarda ayırma gücü daha iyi olduğundan optik ağ (grating) kullanımı tercih edilmektedir.

Sinyal tespiti için ise ısı etkisine dayalı termal dedektörler veya yarı iletken kristallerden yapılan fotoiletkenliğe dayalı dedektörler gerekir. En çok kullanılan termal dedektörler; termo çiftler, bolometreler, ve Golay hücreleridir [48].

8.5. Çift ışınlı IR spektrometresi



Şekil 8.1. Çift Işınlı IR Spektrometrenin blok diyagramı

Çift ışınlı kırmızı-altı spektrometresinin blok diyagramı Şekil 8.1’de görülmektedir. İncelenecek örnek bu bölgedeki bütün dalga boylarını içeren bir kaynak ile ışınlanır. Bu yüzden beyaz kaynak kullanılır. Örnekten geçen veya soğurulan ışık incelenir. Bu nedenle analizöre gerek vardır. Analizör optik ağ veya prizma olabilir. Prizma olarak NaCl, KBr, CsI gibi alkali halojenler kullanılır.

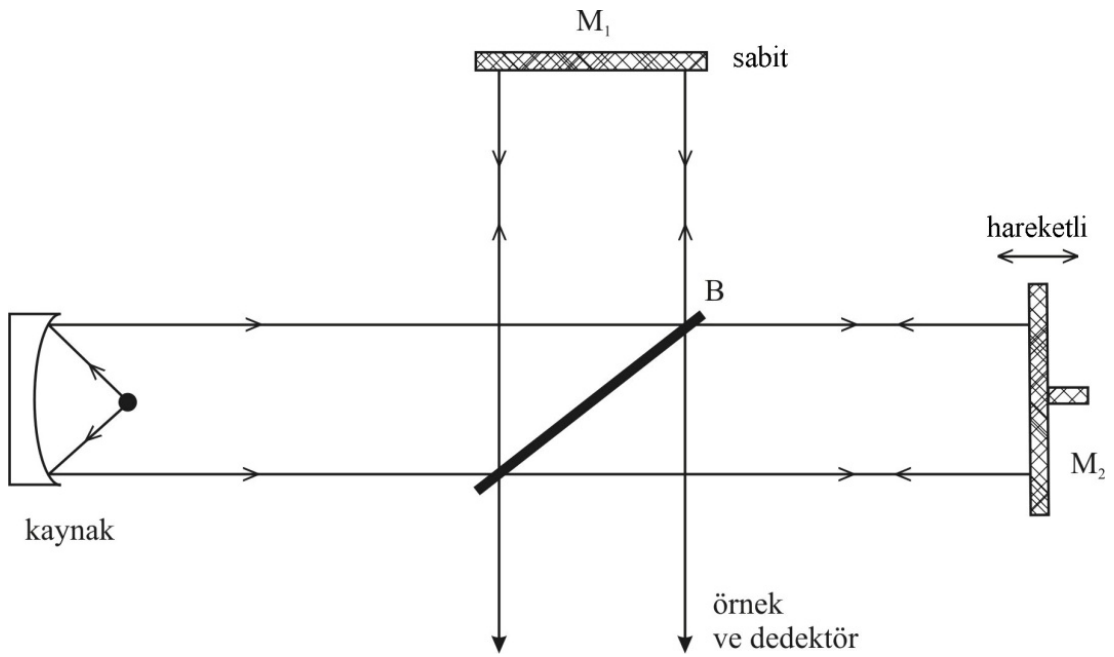
Bu tip spektrometrelerde iki tip kaynak kullanılmaktadır: a) Nernst Glower: Nadir toprak element oksitlerinden yapılmıştır. 1800°C’ye ısıtıldığında akkor hale gelir. %90 zirkonyum oksit, %7 yitrium oksit ve %3 erbium oksitten oluşur; b) Globar: Karborundumdan (SiC₂) yapılmıştır. Işıma yapması için 1200-1800°C’ye ısıtılır.

Modülatör; örnekten çıkan ışınları saniyede belli kereler keserek, dedektörde alternatif sinyal oluşturur. Mekanik veya elektriksel bir devre kesicidir. 10 ile 1000 Hz arasında değişen belli bir frekansta çalışır.

Örnekten çıkan dalga analizöre gönderilir. İstenilen dalga boyu ayarlaması, dönen bir tabla üzerinde bulunan prizma veya optik ağ ile yapılır. Prizmanın tek bir konumunda, tek bir frekans değerinin dedektöre gelmesi sağlanır. Dedektör olarak termočiftler kullanılır [48].

8.6. FTIR Spektrometresi

FTIR spektrometresi, Michelson interferometresi esasına dayanmaktadır. Kaynak olarak lazer kullanılır, bu nedenle monokromatör ihtiyacı yoktur. Tüm frekansların örnekle aynı anda etkileşmesi sağlanır. Tüm frekansları içeren bu bilgilerin zamanla değişimi izlenir.



Şekil 8.2. FTIR spektrometresinin şematik anlatımı

Şekil 8.2’de gösterildiği gibi, ışın demeti bu düzeneğin ortasına yerleştirilen yarı geçirgen bir yüzey yardımıyla şiddetleri birbirine eşit olan iki demete ayrılır. Bu ışıklardan birisi M₁ ile gösterilen sabit aynaya kadar yol alır ve buradan yansıyarak örneğe ulaşır. Işığın diğer kısmı, belli bir frekansla titreşen ve yerini periyodik olarak değiştiren hareketli bir M₂ aynasından yansıyarak örnekle etkileşir. Böylece örneğe ulaşmadan önce ışığın M₁ aynasından yansıyan demeti sabit bir yol, M₂ aynasından yansıyan demeti ise değişken bir yol almış olur. M₁ ve M₂ aynalarından yansıyarak örneğe ulaşan iki ışın demetinin aldıkları yollar birbirine eşit ise, iki ışın arasında yapıcı girişim olur ve dalga kuvvetlenir. Bu iki demetin yol farkı $\lambda/2$ ise yani M₂ ilk konumuna göre $\lambda/4$ kadar öteye gitmişse, aralarında yıkıcı girişim olur ve dalga

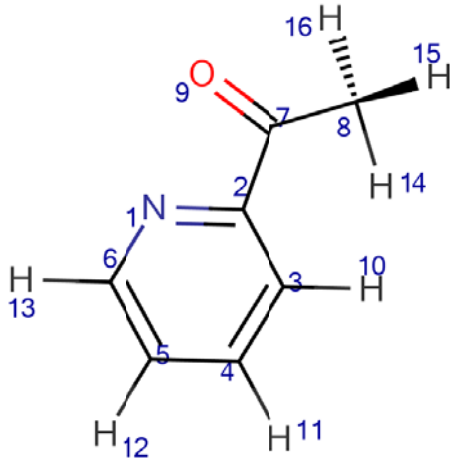
tamamen söner. M2 aynasının ilk konumundan $\lambda/2$ kadar öteye gitmesi ise iki ışının yol farkının λ kadar farklı olmasını sağlar ve bu durumda da yapıcı girişim olur ve ışık kuvvetlenir. Michelson interferometresi ışığı dedektöre $2\mathcal{G}\bar{\nu}$ frekansı ile ulaştırır. Bu frekansa interferogram frekansı f denir. f , kırmızı-altı ışınının dalgasayısı $\bar{\nu}$ ile orantılıdır. Burada $\mathcal{G}$ hareketli aynanın hızı (cm/s), $\bar{\nu}$ ise dalgasayıdır. 0,01 cm/s ile 10 cm/s arasında bir hızla hareket ettirilen M2 aynasının her bir konumu için belli bir dalgasayısına sahip kırmızı-altı ışını, bu eşitliği saptayarak ve yapıcı bir girişim yaparak örneğe ulaşır. Örnek, herhangi bir veya birkaç dalgaboyundaki ışığı soğuruyorsa o dalgasayılarındaki ışığın şiddeti azalır. Bu bilgi birbiriyle örtüşen bir dizi dalga içinde saklı kalır. Ancak ters Fourier işleminden sonra ışığın şiddetinin azaldığı dalgasayısı, yani soğurma spektrumu ortaya çıkar. Tipik bir interferometre için yukarıdaki eşitlikte verilen modülasyon frekansı birkaç yüz Hertz olduğundan, Fourier dönüşümlü aletlerde hızlı dedektörlerin kullanılması gerekir. Bu bakımdan Fourier dönüşümlü spektrofotometrelerde hızlı sinyal üreten piezoelektrik dedektörler kullanılır.

İnterferometrik spektrum ölçümlerinin alışıla gelmiş spektroskopik ölçümlere göre önemli üstünlükleri vardır. Her şeyden önce bu tür aletlerde, ışık kaynağından gelen tüm dalgaboyları birbiri peşine değil aynı anda birlikte kullanılmadığı gibi, ışık herhangi bir aralıktan da geçirilmez. Bu nedenle interferometrik ölçümlerde hem duyarlık daha fazladır, hem de ayırma gücü çok daha büyüktür. Ayrıca ölçüm süresi daha kısa olduğundan sonuçlar daha hızlı üretilir. Tüm spektrum bir saniyeden daha kısa bir sürede elde edilebilir. FTIR spektrometrelerinde elde edilen duyarlılık, bazı çevre kirletici sıcak gazların yaydıkları kırmızı-altı ışınları birkaç yüz metre uzaktan ölçme olanağını yaratmıştır. Böylece endüstriyel baca gazlarının uzaktan izlenmesi ve nicel analizi mümkün olmuştur [48].

9. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

9.1. Serbest α py Ligandının DFT Yöntemi ile Hesaplanan Parametreleri

Serbest α py molekülünün atomlarının numaralandırılması Şekil 9.1’de, teorik ve deneysel kırmızı-altı ve Raman spektrumları ise Şekil 9.2’de verilmektedir.



Şekil 9.1. Serbest ligandın atomlarının numaralandırması

Molekül, Gaussian 09W [41] programının GaussView5.0 [42] çizim bölümünde üç boyutlu çizildikten sonra bu yapı ana programa giriş verisi olarak kullanıldı. DFT (B3LYP) metoduyla, 6-311G ++(d,p) temel seti kullanılarak optimize edildi. Bu seviyedeki teorik hesaplamalardan elde edilen titreşim frekansları 0,9830 ölçekleme faktörleriyle çarpılarak elde edildi. Serbest ligand için geometrik parametreler Çizelge 9.1’de, NBO yük dağılımları ise Çizelge 9.2 verildi. Serbest ligandın titreşim modları, teorik Raman şiddetlerinin bağlı değerleri, Medhi [9] ve Süzgün [10] tarafından elde edilen deneysel veriler, serbest ligandın ve Gümüş 2 acetylpyridine nitrat (2AMA) bileşiğinin kırmızı-altı titreşim dalgasayları Çizelge 9.3 karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

Çizelge 9.1.Serbest ligandın geometrisi

Bağ uzunlukları (Å)	Açıları (°)	Dihedral (°)
N1—C2 1,340	N1—C2—C3 122,3	N1—C2—C3—C4 0,0
C2—C3 1,400	C2—C3—C4 119,0	N1—C2—C3—C5 0,0
C3—C4 1,393	C3—C4—C5 118,8	C5—C2—N1—C6 0,0
C3—C5 1,389	C2—N1—C6 118,3	C3—C5—C2—C7 -180,0
N1—C6 1,329	C5—C2—C7 121,8	C5—C2—C7—C8 0,0
C2—C7 1,520	C2—C7—C8 118,1	C5—C2—C7—O9 180,0
C7—C8 1,520	C2—C7—O9 120,9	C4—C3—C5—H10 180,0
C7—O9 1,209	C3—C5—H10 120,0	C6—C4—C3—H11 180,0
C5—H10 1,082	C4—C3—H11 120,9	N1—C6—C4—H12 -180,0
C3—H11 1,084	C6—C4—H12 120,4	C2—N1—C6—H13 -180,0
C4—H12 1,084	N1—C6—H13 116,1	C2—C7—C8—H14 -180,0
C6—H13 1,087	C7—C8—H14 108,5	C2—C7—C8—H15 59,9
C8—H14 1,089	C7—C8—H15 111,1	C2—C7—C8—H16 -59,9
C8—H15 1,094	C7—C8—H16 111,1	
C8—H16 1,094		

Serbest ligandın geometrisi Çizelge 9.1'de verilmiştir. C2—C7 ve C7—C8 bağları halka içindeki en uzun CC bağlarını oluştururken, en kısa CC bağı ise 1,389 Å ile C3—C5 atomları arasındadır. N1—C2 bağı 1,340 Å ve C7—O9 bağı 1,209 Å'luk uzunluklarıyla diğer önemli bağlardır.

Halka içindeki en geniş açı N1—C2—C3 atomları arasında 122,3°, en dar açıysa C2—C3—C5 atomları arasında 118,8° olarak gözlemlendi. —CH₃'ün H15 ve H16 olarak adlandırılan iki hidrojeninden biri sayfa düzleminden dışarı diğer içeri yöndedir. C7—C8—H16 ve C7—C8—H15 açıları simetrik olup 111,1°'dir. O9 atomun etkisi altında kalan hidrojenin oluşturduğu C7—C8—H14 açısı ise 108,5° olarak hesaplandı.

Çizelge 9.2. Serbest ligandın NBO yük dağılımı

Atom	Yük (e)	Atom	Yük (e)
N1	-0,407	O9	-0,512
C2	0,104	H10	0,214
C3	-0,217	H11	0,211
C4	-0,168	H12	0,214
C5	-0,223	H13	0,189
C6	0,062	H14	0,213
C7	0,538	H15	0,218
C8	-0,674	H16	0,218

Liganda ait yük dağılımı Çizelge 9.2'de görüldüğü gibidir. Elektronegatifliği ve bağ yapma olasılığı en yüksek olan N1 ve O9 atomlarıdır. Argerol'ün N1 ve O9'dan bağlanması beklenmektedir.

9.2. Serbest Ligandın Titreşim Frekanslarının İncelenmesi

Serbest liganda ait titreşim frekansları Medhi [9] ve Süzgün [10] tarafından üretilen verilerle kıyaslandı. Frekanslar oldukça uyumlu olmasına rağmen şiddetler konusunda bazı farklılıklar gözlemlendi.

Medhi [9] tarafında 740 cm^{-1} 'de gözlenen ve kuvvetli olarak gözlenen bant Süzgün [10]'ün çalışmasında 747 cm^{-1} olarak gözlemlendi ve orta şiddetli olarak saptandı. $\Gamma(\text{CCCC})$, $\Gamma(\text{CCCH})$, $\Gamma(\text{CCCN})$, $\Gamma(\text{CNCH})$ gibi torsiyonların bir araya gelerek oluşturdukları bu pik 741 cm^{-1} 'de gözlenmiş ve orta şiddetli olarak gözlemlendi. Medhi [9] tarafında 996 cm^{-1} (s), Süzgün tarafında 994 cm^{-1} (m), 'de gözlenen pik bu çalışmada 992 cm^{-1} (w) olarak hesaplandı ve deneysel olarak da 995 cm^{-1} 'de(w) gözlemlendi ve HCCH düzlem dışı bükülme olarak işaretlendi.

Medhi [9] tarafından 1043 cm^{-1} gözlenen ve kuvvetli olarak işaretlenen piki Süzgün [10]'ün çalışmasında 1047 cm^{-1} 'de ve orta şiddetli olarak gözlenmiştir. Deneysel çalışmamızda 1043 cm^{-1} 'de ve düşük şiddetli olarak saptandı; bununla uyumlu olarak hesaplarımızda 1045 cm^{-1} olarak gözlenmiş ve HCC açısı bükülmesi olarak işaretlendi.

α -acetylpyridine molekülünün yapılan titreşimsel işaretlemesi Gaussian 09 programıyla gerçekleştirilen teorik çalışmamızın sonuçlarına dayanmaktadır. Bu molekülün Medhi [9] ve Süzgün[10] tarafından önerilen işaretlemesi ile bu çalışmada önerdiğimiz işaretleme bir takım farklılıklar göstermektedir. Örneğin, Medhi [9]'nin 1084 cm^{-1} 'de orta şiddetli olarak gözlemlediği ve piridin halkasının deformasyonu olarak işaretledikleri değer bu çalışmada 1086 cm^{-1} 'de omuz olarak görüldü.

Çizelge 9.3. Serbest α py ligandında gözlenen titreşim modları

Mod	Teorik					Deneysel					%TED
	Frekans	I _{IR}	A _{RA}	Bağıl	Ölç.	IR[9]	IR[10]	Ra[9]	I _{Ra} [9]	IR	
1	25	1,2557	0,3199	100	25						53Γ(CCCC) +45Γ(OCCC)
2	143	0,4747	2,2625	27	141						31Γ(CCCC) +10Γ(CCCH) +9Γ(HCCC) +13Γ(HCCO) +26Γ(NCCC) +7Γ(OCCC) 55Γ(HCCC) +43Γ(HCCO)
3	166	0,0525	0,086	1	163						
4	219	2,9514	0,3973	2	215						82δ(CCC) +13δ(OCC)
5	369	0,2349	4,0145	10	363						30δ(CCC) +22δ(OCC) +30ν(CC) 19Γ(CCCC) +8Γ(CCCH) +17Γ(CCCN) +9Γ(CNCC) +11Γ(HCCC) +4Γ(HCCN) +14Γ(NCCC)
6	406	2,5221	0,2805	1	399	409 w	419 m				
7	425	13092	0,0195	0	418						25Γ(CCCC) +10Γ(CCCH) +22Γ(CNCC) +9Γ(CNCH) +7Γ(HCCC) +3Γ(HCCN) +3Γ(NCCC) +9Γ(OCCC)
8	459	0,2388	1,2642	2	451	482 vw	495 vw	492	0		46δ(CCC) +16δ(OCC) +21ν(CC)
9	600	8,993	0,4711	1	590					561 vw	4δ(CCC) +4δ(HCC) +50δ(OCC) +21ν(CC)
10	604	26,0684	4,2235	5	594	590 vs	592 s	590	0	586 vs	13Γ(CCCC) +3Γ(CNCC) +22Γ(HCCC) +12Γ(HCCO) +4Γ(NCCC) +13Γ(OCCC) +18δ(HCC)
11	634	5,6136	3,7278	4	623	622 m	630 m	622	2	621 vw	28δ(CCC) +5δ(CCH) +21δ(CNC) +11δ(HCC) +14δ(NCC) +6ν(CC) 11Γ(CCCC) +16Γ(CCCH) +9Γ(CCCN) +20Γ(CNCC) +18Γ(CNCH) +13Γ(HCCC) +7Γ(NCCC)
12	755	0,1868	11,1995	10	742	740 s	747 m	750	3	741 m	

Çizelge 9.3. (Devam) Serbest apy ligandında gözlenen titreşim modları

Mod	Teorik					Deneysel					%TED
	Frekans	I _{IR}	A _{RA}	Bağıl	Ölç.	IR[9]	IR[10]	Ra[9]	I _{Ra} [9]	IR	
13	755	21,6371	0,0808	0	743						12δ(CCC) +10δ(CCH) +18δ(CCN) +4δ(NCH) +41ν(CC)
14	794	32,6172	0,4703	0	780	779 vs	784 s	783	0	777 vs	44Γ(CCC) +3Γ(CNCC) +4Γ(CNCH) +4Γ(HCCC) +22Γ(HCCN) +4Γ(NCCC)
15	914	0,0765	0,0922	0	898	903 w	906 vw			906 vw	30δ(HCC) +4δ(OCC) +40ν(CC) +5ν(OC)
16	959	31,7323	4,6218	3	943	954 s	958 m	953	1	953 m	25Γ(CCC) +3Γ(CNCC) +12Γ(CNCH) +30Γ(HCCC) +23Γ(HCCH)
17	983	0,3501	0,1063	0	966						10Γ(CCC) +10Γ(CNCH) +21Γ(HCCC) +28Γ(HCCH) +6Γ(HCCN) +7δ(HCC)
18	1009	59994	29,0311	17	992	996 s	994m	995	10	995 w	9Γ(CCC) +4Γ(CCCN) +20Γ(CNCH) +15Γ(HCCC) +39Γ(HCCH)
19	1015	0,0112	0,172	0	997						8δ(CCC) +5δ(CCH) +4δ(CNC) +18δ(HCC) +5δ(NCC) +27ν(CC) +25ν(NC)
20	1041	0,4113	0,4764	0	1023	1018 m	1022 w			1020 vw	9δ(CCC) +4δ(CCH) +6δ(CCN) +11δ(CNC) +5δ(HCC) +5δ(NCC) +45ν(CC)
21	1063	4063	28,1642	15	1045	1043 s	1047 m	1044	5	1043 w	5Γ(CCCC) +17Γ(HCCC) +15Γ(HCCO) +5Γ(OCCC) +48δ(HCC)
22	1111	11,1667	4,7710	2	1092	1086 m		1086	1	1084 sh	5δ(CCC) +5δ(CCH) +4δ(CCN) +22δ(HCC) +6δ(OCC) +27ν(CC)
23	1131	22,8219	2,9328	1	1112	1100 vs	1105 s	1101	1	1099 m	28δ(CCH) +21δ(HCC) +3δ(NCC) +3δ(NCH) +25ν(CC) +10ν(NC)
24	1178	2,6124	3,7408	2	1158	1146 m	1150 m	1150	0	1150 vw	14δ(CCH) +14δ(HCC) +25δ(NCH) +10ν(CC) +25ν(NC)

Çizelge 9.3. (Devam) Serbest apy ligandında gözlenen titreşim modları

Mod	Teorik					Deneysel						%TED
	Frekans	I _{IR}	A _{RA}	Bağıl	Ölç.	IR[9]	IR[10]	Ra[9]	I _{Ra} [9]	IR		
25	1251	109,6491	30,4881	13	1229	1238 vs	1240 s	1238	2	1236 s	1244 vs	15δ(HCC) +11δ(OCC) +45ν(CC) +3ν(NC)
26	1301	2,3707	1,1001	0	1279	1281 vs	1285 s	1282	2	1281 s	1269 vs	3δ(CCH) +3δ(HCC) +38ν(CC) +46ν(NC)
27	1331	17,9684	4,8275	2	1308	1296 vs	1304 sp	1296	2	1296 m	1312 w	20δ(CCH) +30δ(HCC) +24δ(NCH)
28	1388	44,9297	1,8865	1	1364		1357 vs	1362 s			1356 s	41δ(HCC) +40δ(HCH) +4δ(NCH) +5ν(CC)
29							1421 s	1425 sp			1418 w	
30	1459	17,6001	2,7009	1	1435		1437 vs	1440 s	1437	2(p)	1437 w	3δ(CCC) +17δ(CCH) +3δ(HCC) +21δ(NCH) +21ν(CC) +19ν(NC)
31	1472	10,3067	5,6131	2	1447							16Γ(HCCC) +16Γ(HCCO) +9δ(HCC) +57δ(HCH)
32	1481	12,5106	8,2674	3	1456		1465 s	1471 m			1464 vw	12Γ(HCCC) +11Γ(HCCO) +9δ(HCC) +57δ(HCH)
33	1496	0,3379	3,9615	1	1470							22δ(CCH) +12δ(CCH) +29δ(HCC) +9δ(NCH) +14ν(CC) +11ν(NC)
34							1560 m	1561 sp				
35							1568 s		1569	1(p)	1568 w	
36	1613	24,4709	4,1811	1	1585		1585 vs	1587 s			1583 w	9δ(CCH) +4δ(HCC) +7δ(NCH) +52ν(CC) +10ν(NC)
37	1618	1,8167	81,1742	22	1590		1619 w	1626 vw			1616 vw	3δ(CCC) +8δ(CCH) +10δ(HCC) +43ν(CC) +20ν(NC)
38							1659 vw	1651 sh			1660sh	

Çizelge 9.3. (Devam) Serbest apy ligandında gözlenen titreşim modları

Mod	Teorik					Deneysel					
	Frekans	I _{IR}	A _{RA}	Bağıl	Ölç.	IR[9]	IR[10]	Ra[9]	I _{RA} [9]	IR	%TED
39	1778	189,7091	66,1253	15	1748	1702 vs	1703 vs	1697	5	1695 vs	85v(OC)
40	3032	3,5425	146,8398	9	2980	2925 m	2928 w	2924	2	2922 vw	99v(HC)
41	3089	8,5883	44,3458	3	3037	2982 sh	3010	1	2971 sh	99v(HC)	
42	3143	10,9080	89,8556	5	3090	3011 m	3012 m	2	3007 m	99v(HC)	
43	3147	18,1150	117,32	7	3094	3060 m	3057w	3062	0	3057 vw	99v(HC)
44	3174	5,1866	84,9199	5	3120	3136 m		3138	0	3088 sh	98v(HC)
45						3166 m		3168	0		
46	3192	15,0490	150,3772	8	3138		3095 w			3132 vw	97v(HC)
47	3203	4,7209	143,3902	8	3149					3379 vw	98v(HC)

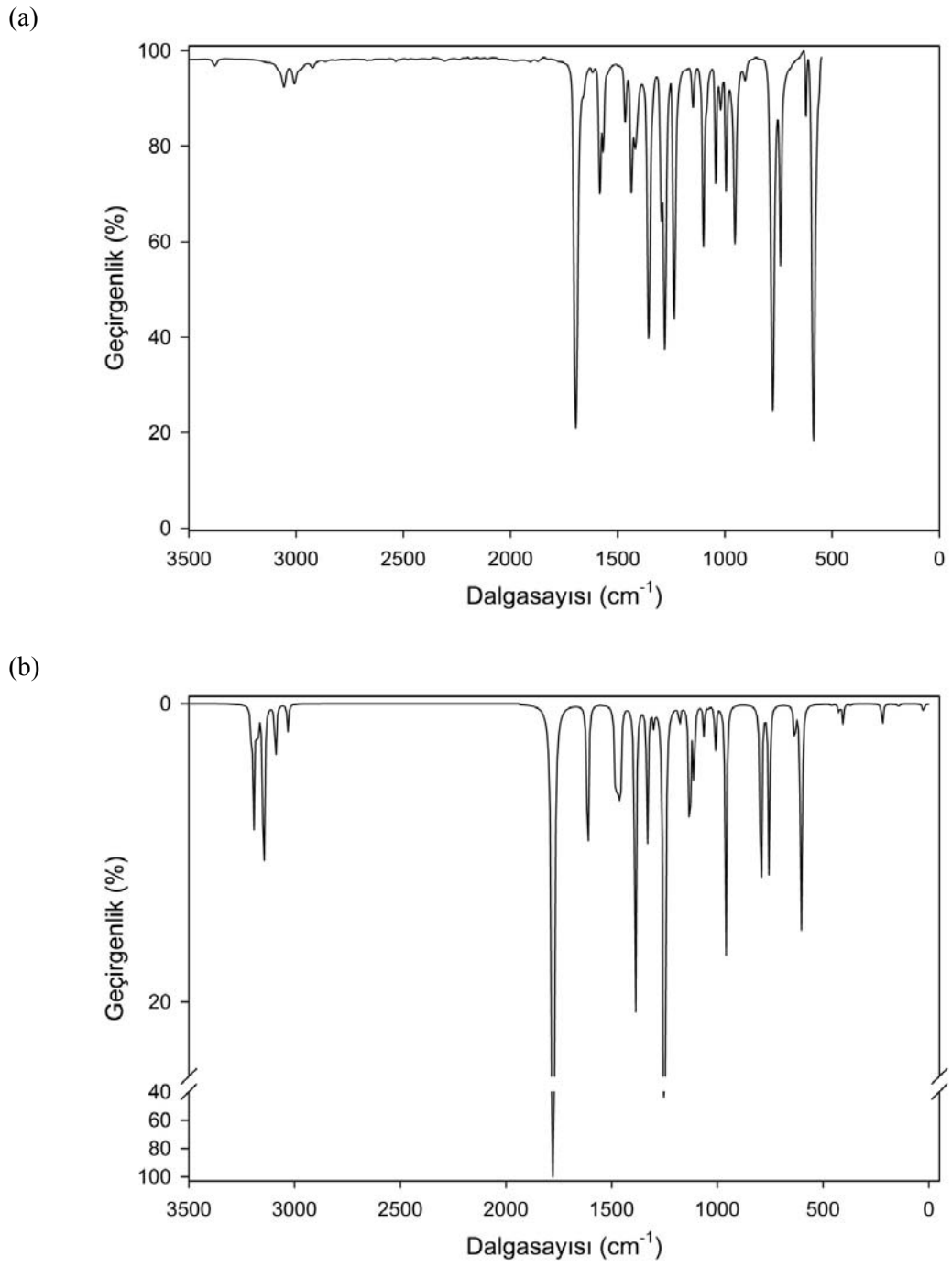
vs= çok kuvvetli, s= kuvvetli, m=orta, w=zayıf, vw=çok zayıf, sh=omuz, sp=yarılma, p=polarize, dp=depolarize

v : gerilme, δ: bükülme, Γ: burulma

I_{IR}: Kırmızı-altı şiddeti, A_{RA}: Raman saçılma aktivitesi, I_{RA}: Raman şiddeti

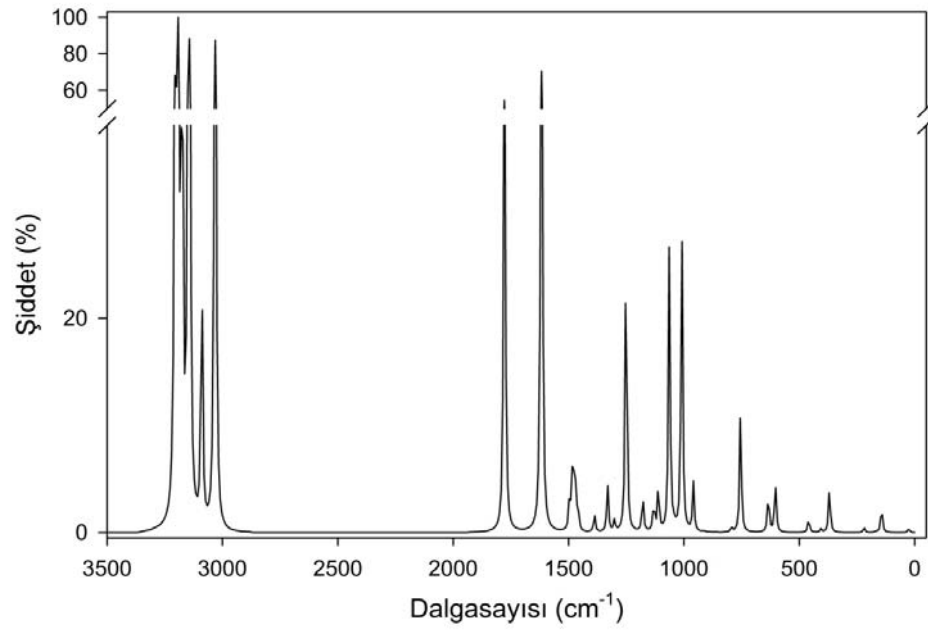
[9] : Medhi'den alınmıştır.

[10] : Süzgün'den alınmıştır.



Şekil 9.2. α py ligandına ait (a) deneysel IR, (b) teorik IR ve (c) teorik Raman spektrumları

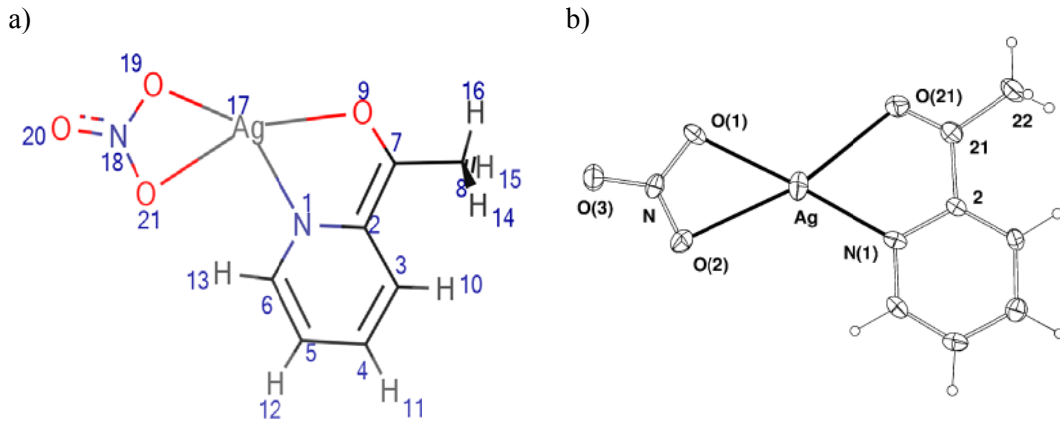
(c)



Şekil 9.2. (Devam) α py ligandına ait (a) deneysel IR, (b) teorik IR ve (c) teorik Raman spektrumları (devamı)

9.3. 2ama molekülünün DFT Yöntemi ile Hesaplanan Parametreleri

Çizelge 8.1’de verilen elementel analiz sonuçlarına uygun olarak önerdiğimiz 2ama bileşiğinin atomlarının numaralandırılması Şekil 9.3’te; bileşiğe ait deneysel kırmızı-altı, Raman ve teorik spektrumları Şekil 9.4’te verildi. Serbest α py ligandı ve 2ama bileşiğinin karşılaştırmalı kırmızı-altı spektrumları Şekil 9.5’te sunuldu.



Şekil 9.3. a)2ama molekülünün önerilen geometrisi ve atomlarının numaralandırması b) Bowmaker’ın deneysel sonucu

Molekül, Gaussian 09W [41] programının GaussView5.0 [42] çizim bölümünde üç boyutlu çizildikten sonra bu yapı ana programa giriş verisi olarak kullanıldı. DFT (B3LYP) metoduyla, LANL2DZ temel seti kullanılarak optimize edildi. Bu seviyedeki teorik hesaplamalardan elde edilen titreşim frekansları 0,9830 ölçekleme faktörleriyle çarpılarak elde edildi. Bileşiğe ait geometrik parametreler ve NBO yük dağılımları sırasıyla Çizelge 9.4 ve Çizelge 9.5’de verilmiştir. Geometrik parametreler Bowmaker ve ark. [12] ve O'Donnell [12] ve ark.’nın elde ettiği kristal verileriyle kıyaslandı. Bileşiğin titreşim modları, teorik Raman şiddetlerinin bağlı değerleri, Medhi [9] ve Süzgün [10] tarafından yapılan deneysel veriler, serbest ligandın ve Gümüş 2 acetylpyridine nitrat (2AMA) bileşiğinin kırmızı-altı titreşim dalgasayıları Çizelge 9.6’da karşılıklı olarak sunuldu.

Çizelge 9.4. 2ama molekülünün geometrik parametreleri

Bağ uzunlukları (Å)	B3LYP/ LANL2DZ	Deneysel	Bağ açıları (°)	B3LYP/ LANL2DZ	Deneysel
N1—C2	1,363	1,348 ^a	N1—C2—C3	121,3	121,7 ^a
C2—C3	1,408	1,385 ^a	C2—C3—C4	118,9	119,2 ^a
C3—C4	1,409	1,391 ^a	C3—C4—C5	119,2	119,3 ^a
C4—C5	1,405	1,372 ^a	C2—N1—C6	120,2	118,1 ^a
N1—C6	1,352	1,340 ^a	N1—C2—C7	115,5	116,3 ^a
C2—C7	1,511	1,511 ^a	C2—C7—C8	119,3	119,0 ^a
C7—C8	1,515	1,482 ^a	C2—C7—O9	119,9	120,4 ^a
C7—O9	1,255	1,215 ^a	C2—C3—H10	120,8	120,4 ^a
C3—H10	1,084	0,950 ^a	C3—C4—H11	120,2	120,4 ^a
C4—H11	1,086	0,950 ^a	C4—C5—H12	121,4	120,7 ^a
C5—H12	1,085	0,950 ^a	N1—C6—H13	116,0	118,5 ^a
C6—H13	1,086	0,951 ^a	C7—C8—H14	111,0	109,4 ^a
C8—H14	1,098	0,980 ^a	C7—C8—H15	111,0	109,4 ^a
C8—H15	1,098	0,980 ^a	C7—C8—H16	109,1	109,5 ^a
C8—H16	1,092	0,980 ^a	C6—N1—Ag17	118,1	120,5 ^a
N1—Ag17	2,331	2,196 ^b	N1—Ag17—O19	142,1	125,3 ^b
N18—O19	1,355	1,220 ^b	O19—Ag17—O21	54,1	51,7 ^b
N18—O20	1,270	1,210 ^b	O9—Ag17—O21	150,3	114,3 ^b
N18—O21	1,314	1,290 ^b	O19—N18—O21	117,3	116,6 ^b

^a O'Donnell ve ark. [12]^b Bowmaker ve ark. [12]

2ama bileşiğine ait geometrik parametreler Çizelge 9.4'de verilmiştir. Yapıya AgNO₃'ün bozulmadan katılmasıyla geometride değişim oldu. Serbest liganda kıyasla bağ uzunluklarında saptanan en belirgin değişimler C2—C7(-0,029 Å), C7—C8 (-0,025 Å), C7—O9 (0,027 Å), C8—H14 (0,028 Å), C8—H15 (0,028 Å), C8—H16 (0,022 Å) bağlarında oldu. Bağ açılarındaki belirgin değişimler ise N1—C2—C3 (-2,2°), C2—N1—C6 (3,0°), C2—C7—C8 (3,7°), C2—C7—O9(-2,3°), C7—C8—H14 (1,5°), C7—C8—H15 (1,5°) şeklinde görüldü. X-ışını kırınımı deneysel verileri ile molekülün hesaplanmış bağ uzunlukları karşılaştırıldığında veriler arasında farklılık olduğu görülmektedir. Bu farklılıkların nedeni ölçümlerin katı fazda yapılmış olmasına karşın hesaplamaların gaz fazındaki izole bir molekül için

yapılmış olmasıdır.

Çizelge 9.5. 2ama bileşiğinin NBO yük dağılımları

αpy		2ama	
Atom	Yük (e)	Atom	Yük (e)
N1	-0,407	N1	-0,170
C2	0,104	C2	0,108
C3	-0,217	C3	-0,244
C4	-0,168	C4	-0,176
C5	-0,223	C5	-0,148
C6	0,062	C6	-0,216
C7	0,538	C7	-0,275
C8	-0,674	C8	-0,724
O9	-0,512	O9	-0,238
H10	0,214	H10	0,255
H11	0,211	H11	0,253
H12	0,214	H12	0,255
H13	0,189	H13	0,268
H14	0,213	H14	0,265
H15	0,218	H15	0,234
H16	0,218	H16	0,233
		Ag17	0,409
		N18	0,237
		O19	-0,312
		O20	-0,236
		O21	-0,321

Serbest liganda ve bileşiğine ait yük dağılımları karşılaştırmalı olarak Çizelge 9.5’de verilmiştir. Bağ yapma olasılığının en yüksek olduğu N1 ve O9 atomları en büyük değişimi göstermiştir. N1 atomu ligandda -0,407 e yüke sahip iken bileşikte -0,170 e yüke sahip olarak hesaplandı. O9 atomu ise serbest αpy’de -0,512 e iken bileşikte -0,238 e olarak hesaplandı. Bileşik oluşurken Ag atomunun N1 ve O9’dan elektron aldığı yorumu yapıldı. Çizelge 9.5’te diğer bir dikkat çekici değişim ise C6 atomunda belirlendi. Bu atom, serbest ligandda 0,062 e yüke sahipken bileşikte -0,216 e yüke sahiptir.

Çizelge 9.6. 2ama bileşiğinde gözlenen titreşim modları

Mod	Teorik					Deneysel		
	Frekans	I _{inf}	A _{RA}	Bağıl	Ölç.	Ra	IR	%TED
1	29	1,0022	0,1	7	29			5δ(OAgN) +105Γ(NOAgN)
2	49	0,2211	0,5	16	49			4δ(OAgN) +9Γ(AgNCC) +3Γ(AgNCH) +79Γ(OAgNC)
3	54	6,7215	0,5	13	54		57 (s)	65δ(OAgN) +18Γ(AgONO) +4Γ(NOAgN) +5Γ(OAgNC)
4	70	1,7331	1,6	26	69		65 (vs)	4δ(OAgN) +22Γ(CCCC) +23Γ(CCCN) +6Γ(NOAgN) +18Γ(OCCC) +19Γ(OCCN)
5	86	3,0398	9,3	100	86		80 (s)	3v(OAg) +48Γ(AgNCC) +8Γ(AgNCH) +3Γ(CNCC) +25Γ(OAgNC) +3Γ(OCCC)
6	91	1,9243	0,2	2	91		91 (s)	60δ(AgNC) +28v(AgN)
7	128	5,5689	0,4	2	128	127 (vs)	125 (s)	19δ(AgNC) +11δ(AgON) +45v(AgN) +12Γ(AgONO)
8	129	4,7119	0,3	1	129			46δ(AgON) +8δ(OAgN) +3δ(ONO) +42Γ(AgONO)Γ
9	144	5,6951	0,4	2	143			10δ(AgNC) +26δ(AgON) +11δ(OAgN) +4v(AgN) +11v(OAg) +26Γ(AgONO)
10	156	0,4523	2,0	7	156			53Γ(HCCC) +41Γ(HCCO)
11	160	2,2274	1,5	5	159	182 (v)	182 (vw)	9Γ(AgNCC) +4Γ(AgNCH) +21Γ(CCCC) +9Γ(CCCCH) +5Γ(CCCN) +14Γ(CNCC) +16Γ(HCCO) +4Γ(NCCC) +6Γ(OAgNC) +5Γ(OCCC)
12	243	3,8673	0,7	1	243		228 (m)	5δ(AgON) +18δ(CCC) +7δ(CCN) +3δ(OCC) +3v(AgN) +58v(OAg)
13	265	32,1664	0,7	1	264		258 (vw)	9δ(AgNC) +31δ(CCC) +14δ(CCN) +8δ(OCC) +6v(AgN) +24v(OAg)
14	388	0,6857	5,6	5	387		386 (vw)	8δ(CCC) +12δ(CCN) +6δ(NCC) +22δ(OCC) +28v(CC) +3v(NC)

Çizelge 9.6. (Devam) 2ama bileşiğinde gözlenen titreşim modları

Mod	Teorik					Deneyssel		
	Frekans	I _{inf}	A _{RA}	Bağıl	Ölç.	Ra	IR	%TED
15						398 (vw)	395 (w)	
16							407 (s)	
17	425	2,3858	0,3	0	425		415 (w)	4Γ(AgNCC) + 8Γ(CCCC) + 4Γ(CCCH) + 12Γ(CCCN) + 12Γ(CNCC) + 4Γ(HCCC) + 5Γ(HCCN) + 12Γ(NCCC) + 5Γ(NCCH) + 9Γ(OCCC)
18	440	2,018	0,0	0	439		437 (vw)	28Γ(CCCC) + 12Γ(CCCH) + 4Γ(CCCN) + 15Γ(CNCC) + 4Γ(CNCH) + 5Γ(HCCC) + 4Γ(OAgNC)
19	475	0,6274	1,9	1	474		586 (vs)	40δ(CCC) + 4δ(CCN) + 4δ(NCC) + 14δ(OCC) + 16ν(CC)
20	607	30,0876	5,0	2	606		604 (vs)	3δ(CCC) + 3δ(HCC) + 4δ(NCC) + 47δ(OCC) + 20ν(CC)
21	612	10,2441	1,0	0	611			12δ(HCC) + 15Γ(CCCC) + 5Γ(CCCH) + 5Γ(CCCN) + 4Γ(CNCC) + 19Γ(HCCC) + 10Γ(HCCO) + 11Γ(OCCN)
22	636	0,7002	3,4	1	635		636 (w)	72δ(ONO) + 25ν(ON)
23	651	8,864	6,6	3	649		684 (vw)	5δ(AgNC) + 30δ(CCC) + 10δ(CCH) + 11δ(CCN) + 12δ(CNC) + 6δ(HCC) + 3ν(AgN)
24	667	3,6429	3,2	1	666		694 (vw)	84δ(ONO) + 4ν(OAg) + 11ν(ON)
25								
26	711	9,3673	0,3	0	709		706 (vw)	100Γ(AgONO)
27	760	0,2856	15,1	5	759	749 (w)	744 (w)	18δ(CCC) + 5δ(CCH) + 7δ(CCN) + 4δ(HCC) + 4δ(NCC) + 35ν(CC) + 7ν(NC)

Çizelge 9.6. (Devam) 2ama bileşiğinde gözlenen titreşim modları

Mod	Teorik					Deneysel		
	Frekans	I _{inf.}	A _{RA}	Bağıl	Ölç.	Ra	IR	%TED
28	774	11,446	0,5	0	772		789 (vs)	10Γ(CCCC) +15Γ(CCCH) +7Γ(CCCN) +19Γ(CNCC) +10Γ(HCCN) +7Γ(NCCC) +11Γ(NCCH)
29	818	66,2779	0,9	0	816		814 (m)	23Γ(CCCH) +3Γ(CNCC) +8Γ(CNCH) +27Γ(HCCC) +9Γ(HCCN) +4Γ(NCCC)
30	942	53,3719	36,5	8	941		926 (w)	98v(ON)
31	953	0,0022	0,3	0	951		964 (w)	8Γ(AgNCH) +41Γ(CCCH) +7Γ(CNCH) +19Γ(HCCH) +6Γ(HCCN) +10Γ(NCCH)
32	989	10,8757	0,4	0	988		991 (w)	24δ(HCC) +32v(CC) +19v(NC) +7v(OC)
33	1018	13,9077	53,6	11	1016		1014 (s)	8δ(CCC) +3δ(CCN) +6δ(HCC) +38v(CC) +14v(NC)
34	1036	2,7223	0,4	0	1034	1024 (s)	1022 (m)	9Γ(AgNCH) +13Γ(CCCH) +8Γ(CNCH) +6Γ(HCCC) +43Γ(HCCH)
35	1062	0,4995	0,5	0	1060	1058 (w)	1053 (w)	4δ(AgNC) +9δ(CCC) +16δ(CCH) +5δ(CCN) +7δ(CNC) +7δ(HCC) +42v(CC) +4v(NC)
36	1063	19,0381	21,3	4	1061	1098 (vw)	1094 (m)	53δ(HCC) +4Γ(CCCC) +11Γ(HCCC) +15Γ(HCCO) +3Γ(OCCN)
37	1069	1,5114	1,8	0	1067			4Γ(CCCC) +4Γ(CCCH) +10Γ(HCCC) +62Γ(HCCH) +3Γ(HCCN)
38	1120	5,187	7,7	1	1118		1117 (w)	8δ(CCC) +26δ(CCH) +5δ(CCN) +13δ(HCC) +24v(CC) +6v(NC)
39	1149	8,0564	0,7	0	1147			5δ(CCN) +22δ(HCC) +9δ(HCC) +5δ(NCC) +8δ(OCC) +29v(CC) +6v(NC)
40	1173	304,46	8,3	1	1171		1167 (m)	4δ(AgON) +22δ(ONO) +72v(ON)
41	1209	2,5136	5,6	1	1207		1219 (m)	27δ(CCH) +50δ(HCC) +15v(CC)
42							1244 (vs)	
43							1269 (vs)	

Çizelge 9.6. (Devam) 2ama bileşiğinde gözlenen titreşim modları

Mod	Teorik					Deneysel		
	Frekans	I _{inf}	A _{RA}	Bağıl	Ölç.	Ra	IR	%TED
44	1293	143,974	32,4	5	1290	1287 (w)	1312 (w)	16δ(CCH) +4δ(HCC) +4δ(OCC) +41v(CC) +9v(CC) +17v(NC) +
45	1342	8,5388	6,2	1	1340			5δ(HCC) +42v(CC) +37v(NC)
46	1351	41,1695	13,6	2	1348		1362 (m)	3δ(CCC) +27δ(CCH) +23δ(HCN) +12v(CC) +16v(NC) +
47	1408	449,677	12,8	2	1406			7δ(ONO) +86v(ON)
48	1429	49,6732	4,0	0	1427	1434 (vw)	1435 (vs)	47δ(HCC) +50δ(HCH)
49	1462	17,428	1,3	0	1459			26δ(CCH) +39δ(HCC) +12v(CC) +6v(NC)
50	1494	28,1867	8,2	1	1492		1487 (vw)	8δ(HCC) +54δ(HCH) +15Γ(HCCC) +15Γ(HCCO)
51	1504	0,237	15,3	2	1501			34δ(CCH) +3δ(HCC) +18δ(HCN) +15v(CC) +12v(NC)
52	1506	23,7143	14,9	2	1503			9δ(HCC) +57δ(HCH) +12Γ(HCCC) +15Γ(HCCO)
53	1606	33,7257	64,0	6	1603	1574 (w)	1570 (vw)	17δ(HCC) +42v(CC) +17v(NC) +8v(OC)
54	1621	20,0682	41,6	4	1618	1596 (w)	1591 (w)	17δ(CCH) +3δ(HCN) +55v(CC) +7v(NC)
55							1645 (vw)	
56	1658	99,3256	53,0	5	1655	1685 (s)	1680 (s)	3δ(CCC) +4v(CC) +69v(OC)
57	3053	2,457	149,3	3	3047	2928 (m)	2924 (vw)	100v(HC)
58	3131	9,1339	49,5	1	3125	2974 (vw)		100v(HC)
59	3190	9,3889	70,4	1	3184			100v(HC)
60	3221	8,2413	64,6	1	3215	3023 (vw)	3022 (vw)	100v(HC)
61	3231	11,6331	62,5	1	3225		3051 (vw)	100v(HC)

Çizelge 9.6. (Devam) 2ama bileşiğinde gözlenen titreşim modları

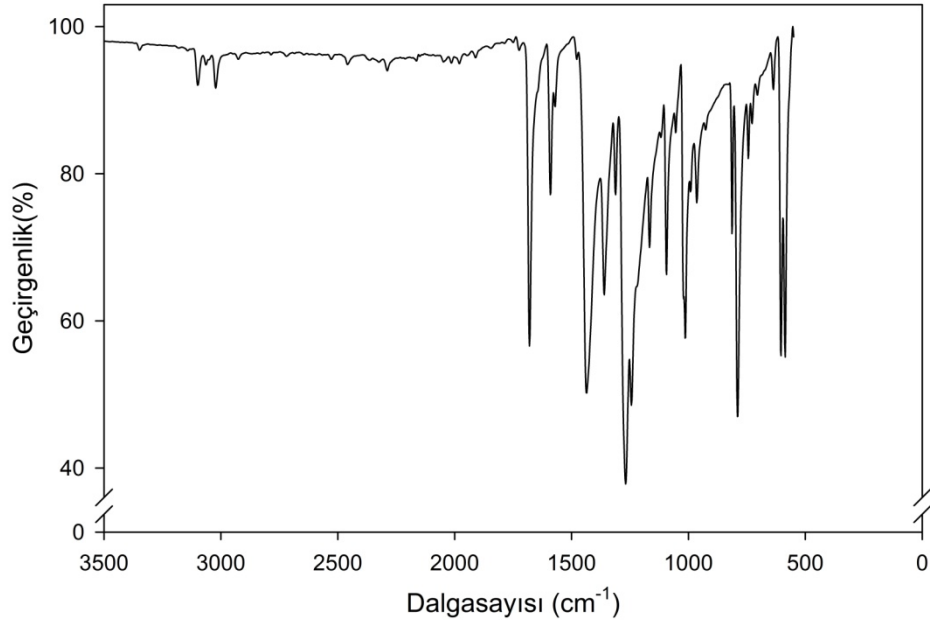
Teorik						Deneyssel		
Mod	Frekans	I_{inf}	A_{RA}	Bağıl	Ölç.	Ra	IR	%TED
62	3246	3,8731	29,5	1	3240	3068 (s)	3065 (vw)	97v(HC)
63	3255	12,7168	247,5	5	3250	3098 (vw)	3099 (vw)	99v(HC)

vs= çok kuvvetli, s= kuvvetli, m=orta, w=zayıf, vw=çok zayıf, sh=omuz

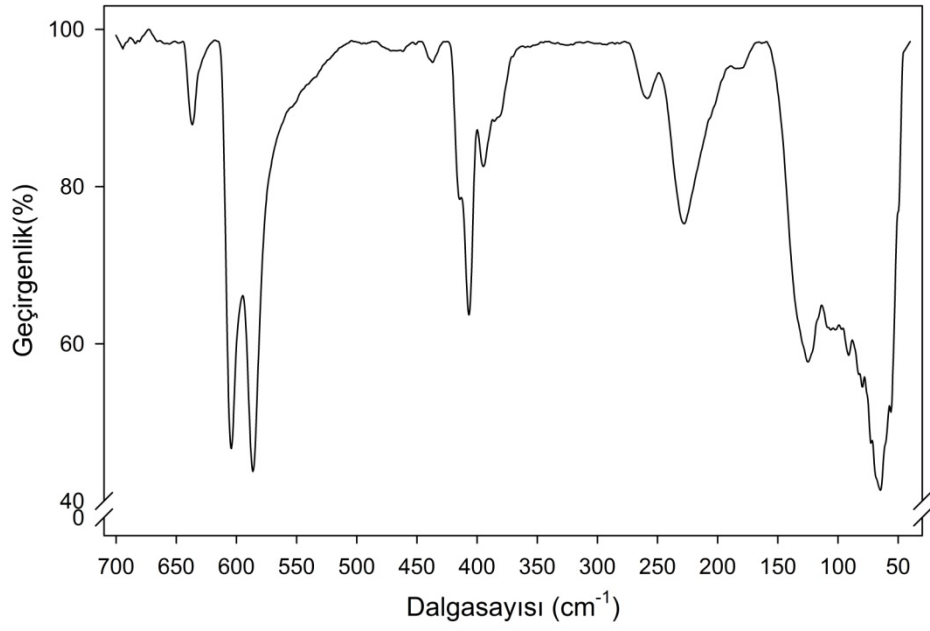
ν : gerilme, δ : bükülme, Γ : burulma

I_{inf} : Kırmızı-altı şiddeti, A_{RA} : Raman saçılma aktivitesi

(a)

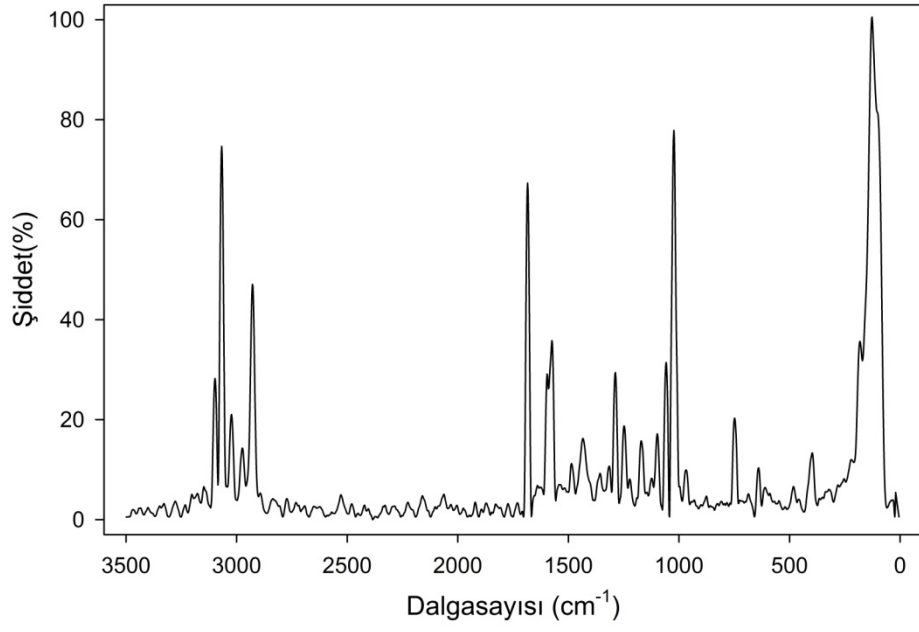


(b)

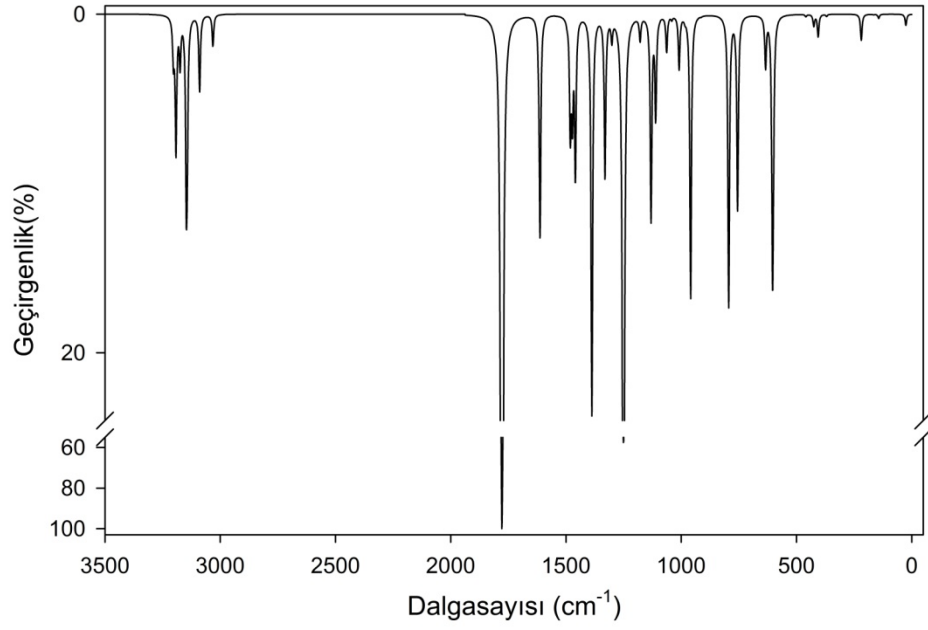


Şekil 9.4. 2ama bileşiğine ait (a) deneysel IR, (b) deneysel uzak IR, (c) deneysel Raman, (d) teorik IR, (e) teorik Raman

(c)

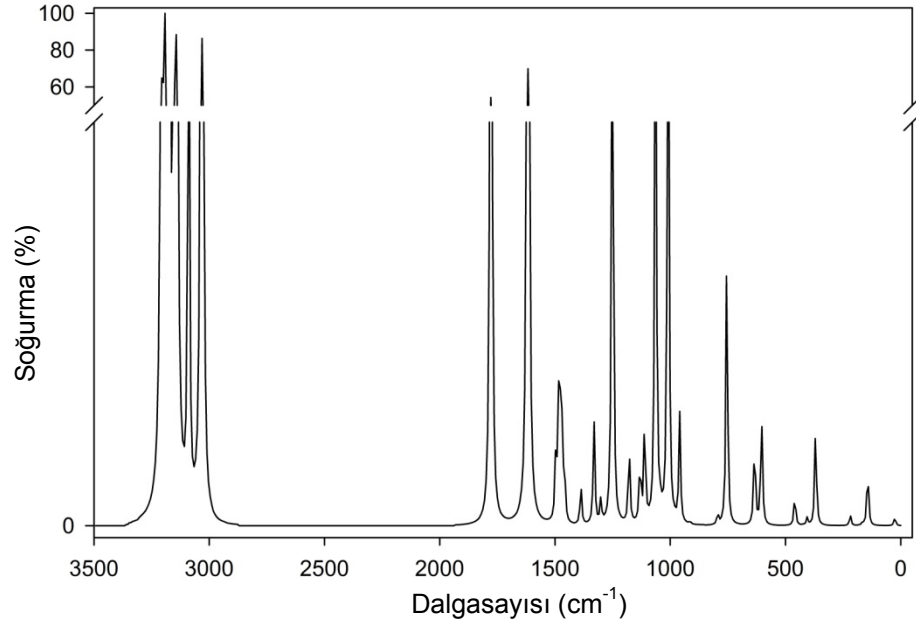


(d)

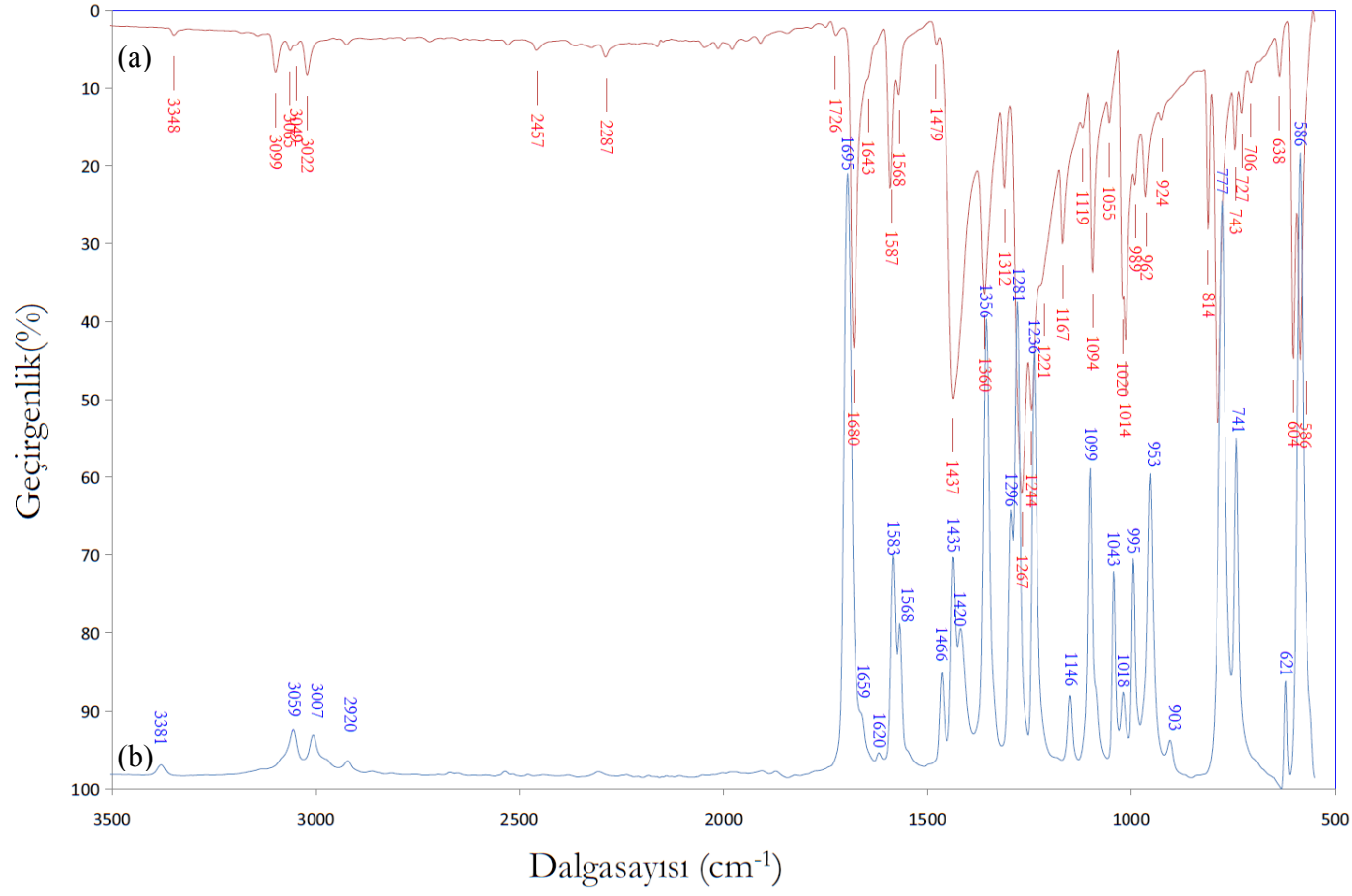


Şekil 9.4. (Devam) 2ama bileşiğine ait (a) deneysel IR, (b) deneysel uzak IR, (c) deneysel Raman, (d) teorik IR, (e) teorik Raman

(e)



Şekil 9.4. (Devam) 2ama bileşiğine ait (a) deneysel IR, (b) deneysel uzak IR, (c) deneysel Raman, (d) teorik IR, (e) teorik Raman



Şekil 9.5. a) 2ama bileşiğine ve b) serbest α py ligandına ait IR spektrumları

Serbest ligandın yük dağılımı incelendiğinde N1 (-0,407 e) ve O9 (-0,512 e) atomlarının negatif yüklü olduğu ve bu noktalardan argerol'ün yapıya katılabileceği yorumlandı. Bağ uzunluklarındaki en belirgin değişimler, bileşik oluşturmak için koordine olan atomla ve onun komşularıyla ilgili olan bağlarda gözlenir. N1 ve O9 doğrudan gümüşle bağ yaptı. Bu bağlardaki değişim serbert ligand ve bileşik için sırasıyla N1—C2 bağı için 1,340 Å → 1,363 Å olarak, N1—C6 bağı için 1,329 Å → 1,352 Å olarak ve C7—O9 bağı 1,209 Å → 1,255 Å şeklinde gözlemlendi.

2ama bileşiğinin uzak IR spektrumunda gözlenen 57 cm⁻¹ (s) piki OAgN açılı bükülmesi, 80 cm⁻¹ (s) piki AgNCC burulma, 91 cm⁻¹ (s) piki AgNC açılı bükülmesi, 125 cm⁻¹ (s) piki AgN bağ gerilmesi ve 228 cm⁻¹ (m) piki OAg bağ gerilmesi olarak işaretlendi. Bu pikler argerolün O9 ve N1 uçlarına bağlandığına işaret eder. Serbest ligandda gözlenmeyen ancak bileşikte gözlenen 636 cm⁻¹ (w) ve 694 cm⁻¹ (vw) ONO açılı bükülmesi olarak işaretlendi. 706 cm⁻¹ (vw) AgONO burulması argereolün iç titreşimidir.

apy'nin ve 2ama bileşiğinin spektrumları özellikle parmak izi bölgesinde uyumlu olmasına karşın bileşik oluşumundan kaynaklanan kaymalar oldu. Piridin ve piridin türevi ligandların komplekslerinde gözlenen kayma miktarlarının az olduğu bilinmektedir [49]. Bizim çalışmamızda da gözlenen kayma miktarları genellikle düşüktür. Kayma miktarı çoğu band için ±10 cm⁻¹ ve daha küçüktür. Bağlanmanın gerçekleştiği uçlarda bulunan atomların ilgili bağ titreşimlerinde kaymalar çok daha büyüktür. Sırasıyla apy ligandında 777 cm⁻¹, 906 cm⁻¹, 953 cm⁻¹, 1150 cm⁻¹, 1281 cm⁻¹ de gözlenen pikler 2ama bileşiğinde 789 cm⁻¹, 926 cm⁻¹, 964 cm⁻¹, 1167 cm⁻¹, 1269 cm⁻¹ olarak gözlemlendi.

apy'de 561 cm⁻¹ de çok zayıf olarak gözlenen pik 2ama bileşiğinde 604 cm⁻¹ de çok şiddetli olarak saptanan OCC açılı bükülmesidir. Serbest ligandın karbonil (C=O) bandı bileşik oluşumu nedeniyle 1695 cm⁻¹ den 1680 cm⁻¹ e kaydı.

Bu kaymaların, ligandın iç titreşimleri ile metal-ligand bağı titreşimleri arasındaki mekanik çiftlenim nedeniyle ortaya çıktığını düşünmekteyiz. Bileşiğimizde ligand

molekölüne ait titreşim frekanslarının serbest ligand molekülünün titreşim frekanslarına göre yükseğe kayması, α py molekülünün bileşikte serbest halde olmayıp doğrudan metale bağlı olduğunu göstermektedir.

10. SONUÇLAR

Bu çalışmada α py ve 2ama molekülleri teorik ve deneysel titreşimsel spektroskopi metotları ile incelendi. 2ama bileşiğinin infrared ve Raman spektrumları kaydedildi. Serbest ligand ve bileşiğe ait spektrumlar karşılaştırıldı. Ligandın teorik olarak incelenmesi B3LYP/6-311++G(d,p), bileşiğin teorik olarak incelenmesi B3LYP/LANL2DZ metot ve temel setleri kullanılarak yapıldı. Literatürden alınan bileşiğe ait deneysel bağ açısı ve bağ uzunluğu değerleri, hesaplama sonuçları ve serbest ligandın verileri ile karşılaştırıldı. Karşılaştırma sonucu hesaplarımızın deneyle uyduğu görüldü. Yapılan hesaplamaların sonuçları kullanılarak TED dağılımları elde edildi ve bu dağılımlar kullanılarak ligandın tam bir titreşimsel işaretlemesi yapıldı. Bileşiğin yük dağılımları serbest ligandla kıyaslandı.. Hesaplamalardan elde edilen titreşim frekansları deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı.

Serbest ligandda gözlenmeyen ancak bileşikte gözlenen pikler argerolün yapıya doğrudan katılması nedeniyle ortaya çıktı. Bu pikler Ag—N ve Ag—O titreşimlerinden kaynaklanmakta olup sırasıyla 91 cm^{-1} (s), 228 cm^{-1} (m)'de saptandı. Serbest ligandda gözlenmeyen ancak bileşikte gözlenen 706 cm^{-1} (vw) piki argereolün iç titreşimi olarak yorumlandı. Serbest ligandda gözlenen 777 cm^{-1} piki piridin halkasının azot ucuyla ilgili titreşimdir. Bu pik bileşikte 789 cm^{-1} 'e kaydı. Serbest ligandın karbonil (C=O) bandı bileşik oluşumu nedeniyle 1695 cm^{-1} 'den 1680 cm^{-1} 'e kaydı. Serbest ligandın diğer iç titreşimlerinde de kayma gözlemlendi. Saptanan bu değişimler argerolün doğrudan bileşiğe katıldığı ve ligandın azot ve oksijen uçlarına bağlandığı şeklinde yorumlandı. Literatürdeki çalışmada (Bowmaker) yapısı çözülen kristalle benzer geometridir.

Çalışmamızda varılan sonuçların, biyolojik aktif olan bu molekülün farmasötik etkilerinin araştırılmasında katkıda bulunması beklenmektedir.

KAYNAKLAR

1. Tătuću, M., Rotaru, P., Rău, I., Spînu, C., Kriza, A., “Synthesis, structural and biological studies of Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with 2-pyridyl-ketones.”, *Rev Chim Bucharest.*, 60:269–73, (2009).
2. Offiong, O.E., Martelli S., “Antifungal and antibacterial activity of 2-acetylpyridine-(4-phenylthiosemicarbazone) and its metal (II) complexes”, *Farmaco*, 47(12):1543-1554 (1992).
3. Offiong, O.E., Martelli S., “Synthesis, antibacterial and antifungal activity of metal (II) complexes of 2-acetylpyridine thiosemicarbazones”, *Farmaco*, 48(6):777-793 (1993).
4. Morrison, N.E., Collins F.M., “The 2-acetylpyridine Thiosemicarbazones - a new series of compounds with anti-leprosy activity”, *International Journal Of Leprosy And Other Mycobacterial Diseases*, 48(4):497-498 (1980).
5. Hall, I.H., Peaty NJ, Henry J.R, Easmon J, Heinisch G, Pürstinger G., “Investigations on the mechanism of action of the novel antitumor agents 2-benzothiazolyl, 2-benzoxazolyl, and 2-benzimidazolyl hydrazones derived from 2-acetylpyridine”, *Archiv Der Pharmazie*, 332(4):115-123 (1999).
6. Shipman, C.Jr, Smith S.H., Drach J.C., Klayman D.L., “Anti-viral activity of 2-acetylpyridine thiosemicarbazones against herpes-simplex virus”, *Antimicrobial Agents And Chemotherapy* 19(4):682-685 (1981).
7. Christenson, B., Rodríguez J.R, Gorbea H.F, Ramírez-Rond C.H., “Invitro susceptibility of neisseria-gonorrhoeae to 2-acetylpyridine thiosemicarbazones”, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 27 (4):570-573 (1985).
8. Hamzeh, F.M., Spector T, Lietman PS., “2-acetylpyridine 5-[(dimethylamino)thiocarbonyl]-thiocarbonohydrazone (1110u81) potently inhibits human cytomegalovirus replication and potentiates the antiviral effects of ganciclovir, *Antimicrobial Agents And Chemotherapy*, 37 (3):602-604 (1993).
9. Medhi, K.C., “The vibration spectra of 2-,3-and 4-acetylpyridine”, *Indian J. Phys.*, 51A:399-413 (1977).
10. Süzgün, E.Ö., “Bazı metal 2-asetilpridin bileşiklerinin infrared spektroskopisi yöntemi ile incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 11-27 (2006).
11. Amer, A.G. Al Abdel Hamid, “Properties of 2-, 3-, and 4- acetylpyridine

- substituted ruthenium(II) bis(bipyridine) complexes: substituent effect on the electronic structure, spectra, and photochemistry of the complex”, *Journal of Coordination Chemistry*, 65(3):420–430 (2012).
12. O'Donnell, Michael A., Steel, Peter J., “Bis(2-acetylpyridine-j2N,O)silver(I) tetrafluoridoborate: a complex with silver in a seesaw coordination geometry, *Acta Cryst.*, E66:m1630 (2010).
 13. Bowmaker, G.A., Effendy, Nitiatmodjo, M., Skelton, B.W., White, A.H., “Syntheses and structures of some adducts of silver(I) oxyanion salts with some 2-N,O-donor-substituted pyridine bases, *Inorganica Chimica Acta*, 358:4327–4341 (2005).
 14. İnternet : Houghton Mifflin Company “The American Heritage Dictionary of the English Language”, <http://ahdictionary.com/word/search.html?q=spectroscopy&submit.x=39&submit.y=31> (17 Mart 2012).
 15. İnternet : Encyclopædia Britannica Online “The Random House Dictionary.” <http://dictionary.reference.com/browse/spectroscopy?s=t> (17 Mart. 2012).
 16. İnternet : TDK “Kimya Terimleri Sözlüğü (II)” http://www.tdk.gov.tr/index.php?option=com_gts&arama=gts&guid=TDK.GTS.512f44ec329c75.19880879 (17 Mart. 2012).
 17. Yurdakul, Ş., “Spektroskopi ve Grup Teorisinin Temelleri Ders Notları”, *Gazi Kitapevi*, Ankara, 21 (2010).
 18. Pamuk, H. Ö., Pamuk F., Özden S., “Moleküler spektroskopi”, Spektroskopi 88 Yaz Okulu Seminerleri (5-16 Eylül 1988 : Trabzon, Türkiye), *Karadeniz Teknik Üniversitesi*, 10-120 (1988).
 19. Chang, R., “Basic Principles of Spectroscopy”, *Mc Graw Hill*, New York, 1-100 (1971).
 20. Kuştan, F., “Bazı metal (II) 2,2' bikiolin bileşiklerinin infrared spektroskopisi yöntemi ile incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 3 (2004).
 21. Bransden, B.H., Joachain, C.J., “Physics of Atom Molecules”, *Longman*, London, 386-387 (1983).
 22. Banwell, C.N., “Fundamentals of Molecular Spectroscopy 3rd ed.” *Mc Graw Hill*, London, 72:124-128 (1983).
 23. Whiffen, D.H., “Spectroscopy 2nd ed.”, *Longman*, London, 86 (1971).

24. Turnell, G., “ Infrared and Raman Spectra of Crystals” ,*Academic Press*, New York, 75 (1972).
25. Pamuk, H. Ö., Pamuk F, “Molekül yapı ve konformasyon tayininde yeni yöntemler: II. ışınımın yapısı ve spektroskopisinde temel kavramlar”, Doğa, Spektroskopi 88 Yaz Okulu Seminerleri (5-16 Eylül 1988 : Trabzon, Türkiye), *Karadeniz Teknik Üniversitesi*, 10-50 (1988).
26. Cotton,F.A., “Chemical Aplications of Group Theory”, *2nd edition. Wiley*, London, 27-64 (1971).
27. Wilson, E.B., Decius, J.C., Cross, C.P., “Molecular Vibrations”, *Mc Graw Hill*, New York, 388 (1995).
28. Borrow, G.M., “Molecular Spectroscopy”, *Mc Graw-Hill*, Tokyo, 172 (1982).
29. Yasa, D., “Bazı metal (II) halojenür kinazolin bileşiklerinin titreşimsel spektroskopi ile incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 13-14 (2004).
30. Bardakçı, C., “Bazı metal (II) phthalazine tetraşiyanonik el bileşiklerinin titreşimsel spektroskopisi ile incelenmesi”, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 4-5 (2001).
31. Bahat, M., “Kinazolin molekülünün kuvvet alanının DFT B3LYP / 6-31G* tabanlı SQM metodu ile hesabı ve bazı Hofmann tipi komplekslerin titreşimsel spektroskopi ile incelenmesi”, Doktora tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 9-78 (2000).
32. Ayaslan, M., “Bazı metal (II) phthalazine bileşiklerinin infrared spektroskopi yöntemiyle araştırılması ve phthalazine molekülünün titreşim spektrumunun teorik olarak incelenmesi”, Yüksek lisans tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 27-28 (2003).
33. Jensen, F., “Introduction to computational chemistry”, *John Wiley & Sons*, New York, 440-462 (1999).
34. Pulay P., “Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules”, *Molecular Physics*, 18(4): 197-204 (1969).
35. Leach, A.R., “Molecular modelling: principles and applications”, *Prentice Hall*, Harlow, 88-92 (2001).
36. Foresman, J.B., “Exploring chemistry with electronic structure methods”, Gaussian Inc., *Pittsburgh*, 39-43 (1996).

37. Pulay P., Meyer W., "Comparison of the ab initio force constant of ethane, ethylene and acetylene", *Molecular Physics*, 27(2):473-490 (1974).
38. Botschvina P., Bleicher W., "Quantum chemical calculations of formyl radicals", *Molecular Physics*, 30(4):1029-1036 (1975).
39. Blom C. E., Altona C., "Application of self-consistent-field *ab initio* calculations to organic molecules", *Molecular Physics*, 31(5):1377-1391 (1976).
40. Rauhut G., Pulay P., "Transferable scaling factors for density functional derived vibrational force fields", *Journal of Physical Chemistry*, 99(10):3093-3100 (1995).
41. Gaussian 09, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT, (2010).
42. Frisch, A., Nielsen, A.B., Holder, A.J., "Gaussview users manual", *Gaussian Inc.*, (2000).
43. Sharma A., Gupta V., Tandon P., Rawat P., Maeda S., Kunimoto K.K., "Experimental (FT-IR, FT-Raman, NMR) and theoretical spectroscopic properties of intermolecular hydrogen bonded 1-acetyl-2-thiohydantoin polymorphs", *Spectrochimica Acta Part A* 90:141– 151, (2012).
44. Watanabe, H., Hayazawa, N., Inouye, Y., Kawata S., "DFT vibrational calculations of rhodamine 6G adsorbed on silver: analysis of tip-enhanced Raman spectroscopy", *J. Phys. Chem. B*, 109:5012-5020, (2005).
45. Qiu, S., Liu, L., Jin, X., Zhang, A., Wu, K., Wang, L., "Vibrational spectroscopic investigation and DFT studies on 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 77(3):572–578, (2010).

46. Michalska, D., Wysokiński, R., “The prediction of Raman spectra of platinum(II) anticancer drugs by density functional theory”, *Chemical Physics Letters*, 403: 211–217, (2005).
47. Pulay, P., Baker J., Wolinski K., “Parallel DFT gradients using the Fourier Transform Coulomb method”, *Journal of Computational Chemistry*, 28(16):2581-2588 (2007).
48. Badoğlu, S, “Serbest imidazo(1,2-a)piridin titreşimlerinin deneysel ve teorik olarak incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 33-37, (2008).
49. Nakamoto, K., “Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds”, *John Wiley & Sons*, New York, 1-5, (1997).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ATILGAN, Abdullah
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 06.10.1985, ANKARA
Medeni hali : Bekar
Telefon : 05447303664
e-mail : aatilgan@gazi.edu.tr, bdlhltn@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Bölüm	Mezuniyet tarihi
Lisans	Anadolu Üniversitesi	İşletme	2014
Lisans	Gazi Üniversitesi	Fizik	2010
Lisans	Başkent Üniversitesi	Endüstri Müh.	Bitirmedi
Lise	Ayaş ÇPL		2002

Yabancı Dil

İngilizce