

# BİYOLOJİK AKTİF 3-ASETİLPİRİDİN VE 4-ASETİLPİRİDİN MOLEKÜLLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK TİTREŞİMSEL SPEKTROSKOPİ İLE İNCELENMESİ

Abdullah ATILGAN

# DOKTORA TEZİ FİZİK ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OCAK 2022

### ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Abdullah ATILGAN 13/01/2022

### BİYOLOJİK AKTİF 3-ASETİLPİRİDİN VE 4-ASETİLPİRİDİN MOLEKÜLLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK TİTREŞİMSEL SPEKTROSKOPİ İLE İNCELENMESİ (Doktora Tezi)

#### Abdullah ATILGAN

# GAZİ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

### Ocak 2022

### ÖZET

Bu tez çalışmaşında, 4-asetilpiridin molekülünün yapısal, spektroskopik ve elektronik özellikleri teorik ve deneysel yöntemlerle incelenmiştir. Moleküler optimizasyonlar GaussView 5.0 kullanılarak görselleştirilmiş Gaussian 09W kullanılarak hesaplanmıştır. Yapılan optimizasyonlarda DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) temel setleri ile çalışılmıştır. Moleküle ait kırmızı altı spektrumları 3300-550 cm<sup>-1</sup> bölgesinde ve Raman spektrumları 3200-100 cm<sup>-1</sup> bölgesinde kaydedildi, titreşim frekans ve kipleri saptandı. UV-vis spektrumları 190 nm-350 nm arasında kaydedildi, elektronik soğurma spektrumları teorik değerle karşılaştırılarak tartışıldı. Yük dağılımları ve Fukui fonksiyonları, moleküler sınır orbitalleri, moleküler elektrostatik potansiyel enerji yüzeyi ve durum yoğunlukları teorik olarak hesaplandı ve tartışıldı. Ayrıca bu çalışmada; 3-asetilpiridin ve gümüş nitrat molekülleri kullanılarak akua nitrato bis [1-(3-piridinil) etanon] gümüş(I) tek kristali sentezlenerek, yapı çözümü yapıldı. Serbest ligant ve bileşiğe ait kırmızı altı spektrumları 3600-550 cm<sup>-1</sup> aralığında kaydedildi. C, H, N analizi yapılarak teorik değerlerle kıyaslandı. Geometri optimizasyonu C, H, N, O atomları için DFT/B3LYP/6-311++G (d, p) ve Ag atomu için DFT/B3LYP/LANL2DZ temel seti kullanılarak yapıldı. Teorik ve deneysel geometri karşılaştırılarak tartışıldı. Yük dağılımları ve Fukui fonksiyonları, moleküler sınır orbitalleri, moleküler elektrostatik potansiyel enerji yüzeyi ve durum yoğunlukları teorik olarak hesaplandı ve tartışıldı. Son olarak, 4-asetilpiridin molekülünün polar protik bir çözücü olan su ortamında ve DFT B3LYP/6-311++G (d, p) düzeyinde, PCM (Polarize Süreklilik Modeli) metodu kullanılarak çözücü-çözünen etkileşmeleri incelenmiştir. Ligandın su çözeltisinin kırmızı altı ve Raman spektrumları sırasıyla 4000-550 cm<sup>-1</sup> ve 3900-125 cm<sup>-1</sup> bölgesinde kaydedildi. Teorik hesaplamalar ve optimizasyonlar hem örtük hem de hibrid model kullanılarak yapıldı. Geometrik parametreler, titreşim frekansları, dipol moment ve yük dağılımı üzerindeki çözücü etkileri incelenmiştir, deneysel ve teorik sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Bilim Kodu	:	20227
Anahtar Kelimeler	:	4-asetilpiridin, 3-asetilpiridin, gümüş bileşiği, su bileşiği, IR,
		Raman, UV-Vis, DFT, çözücü etkisi, PCM model
Sayfa Adedi	:	89
Danışman	:	Prof. Dr. Şenay YURDAKUL

### INVESTIGATION OF 3-ACETYLPYRIDINE AND 4-ACETYLPYRIDINE ACTIVE MOLECULES BY EXPERIMENTAL AND THEORETICALVIBRATIONAL SPECTROSCOPY

#### (Ph.D. Thesis)

### Abdullah ATILGAN

### GAZİ UNIVERSITY

### GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

#### January 2022

### ABSTRACT

In this thesis, the structural, spectroscopic, and electronic properties of the 4-acetylpyridine molecule were investigated by theoretical and experimental methods. Molecular optimizations were performed and visualized by using Gaussian 09W and Gauss View 5.0 software's, respectively. DFT/B3LYP/6-311++G (d, p) basis sets were used for optimizations. Infrared spectra of the molecule were recorded in the region of 3300-550 cm<sup>-</sup> <sup>1</sup> and Raman spectra were recorded in the region of 3200-100 cm<sup>-1</sup>, vibration frequencies and modes were determined. UV-vis spectra were recorded between 190 nm-350 nm, electronic absorption spectra were discussed by comparing with the theoretical results. Charge distributions, Fukui functions, molecular boundary orbitals, molecular electrostatic energy surface and density of states were calculated theoretically and discussed. In this study, structure solution was made by synthesizing aqua nitrato bis [1-(3-pyridinyl) ethanone] silver(I) single crystal using 3-acetylpyridine and silver nitrate molecules. The infrared spectra of the free ligand and the compound were recorded in the range of 3600-550 cm<sup>-1</sup>. C, H, N analyzes were made and compared with the theoretical values. Geometry optimization was performed using DFT/B3LYP/6-311++G (d, p) for C, H, N, O atoms and DFT/B3LYP/LANL2DZ for Ag atom, respectively. Theoretical and experimental geometry parameters were compared and discussed. Charge distributions and Fukui functions, molecular boundary orbitals, molecular electrostatic energy surface and state densities were calculated theoretically and discussed. Finally, solvent-solute interactions of 4acetylpyridine molecules in water, which is a polar protic solvent, and at the DFT/B3LYP/6-311++G (d, p) level, were investigated using the PCM (Polarized Continuity Model) method. Infrared and Raman spectra of the water and ligand solution were recorded in the region of 4000-550 cm<sup>-1</sup> and 3900-125 cm<sup>-1</sup>, respectively. Theoretical calculations and optimizations were made using both implicit and hybrid models. Solvent effects on geometric parameters, vibration frequencies, dipole moment and charge distribution were investigated, experimental and theoretical results were compared.

Science Code	:	20227
Key Words	:	4-acetylpyridine, 3-acetylpyridine, silver compound, water compound,
		IR, Raman, UV-Vis, DFT, solvent effect, PCM model
Page Number	:	89
Supervisor	:	Prof. Dr. Şenay YURDAKUL

### TEŞEKKÜR

Her şeyden önce, danışmanım Prof. Dr. Şenay YURDAKUL'a çok değerli rehberlik ve destekleri için teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez komite üyelerim, Prof. Dr. Semra BİLGİÇ ve Prof. Dr. M. Mahir BÜLBÜL'e tez çalışmalarım süresince verdikleri kıymetli katkıları için teşekkür ediyorum. Ayrıca Prof. Dr. M. Tahir GÜLLÜOĞLU, Doç. Dr. Yusuf ERDOĞDU ve Dr. Öğr. Üyesi Sibel ÇELİK'e desteklerinden dolayı teşekkürü borç bilirim.

Ayrıca, çalışma arkadaşlarım Meryem ALP, Merve Nurhan GÜNEY ve Ceyhun KÜÇÜK'e arkadaşlıkları için teşekkür ederim.

Sonsuz inancı ve desteği için eşim Esma ATILGAN'a çok özel şükranlarımı sunarım.

Son olarak, Babam Mehmet ATILGAN, Annem Fatma ATILGAN ve sevgili kardeşlerim Latif ATILGAN, Hasan Hüseyin ATILGAN'a sonsuz destek ve fedakarlıkları için şükranlarımı ifade etmek istiyorum. Beni eğitim konusunda yüreklendiren merhum Babaannem Gülsüm ATILGAN'a minnetlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

vii

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	X
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
2. KAVRAMSAL BİLGİ	5
2.1. Elektromanyetik Dalgalar	5
2.1.1. Kırmızı-altı spektroskopisi	8
2.2. Molekül Spektroskopisi	12
2.2.1. Raman spektroskopisi	12
2.2.2. Karşılıklı dışarlama ilkesi	14
2.2.3. Mor ötesi spektroskopisi (UV-Vis)	15
2.1. X-ışını Kırınım Yöntemi	17
2.2. Kuramsal Temeller	20
3. ÇALIŞMA YÖNTEMİ	25
3.1. Deneysel Yöntem	25
3.2. Teorik Yöntem	25
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	27
4.1. 4-asetilpiridin Ligandı	27
4.1.1. Tautomerleşme	27

## Sayfa

4.1.2. Moleküler parametreler	28
4.1.3. Titreşimsel inceleme	29
4.1.4. UV-Vis spektrumu ve HOMO-LUMO analizi	35
4.1.5. Yük analizi, Fukui fonksiyonları, elektrostatik potansiyel enerji yüzeyi ve durum yoğunluğu (DOS)	38
4.2. 3-asetilpridin – Gümüş Nitrat Kompleksi	42
4.2.1. Ag(3AS) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O kristalinin yapı çözümü	43
4.2.2. Geometri optimizasyonu	45
4.2.3. Titreşim spektrumlarının atanması	47
4.2.4. HOMO-LUMO analizi	50
4.2.5. Yük analizi ve Fukui fonksiyonları	52
4.2.6. Moleküler elektrostatik potansiyel haritaları (MEP) ve durum yoğunluğu (DOS)	54
4.3. 4-asetilpridin Molekülünün Çözücü Bileşikleri	56
4.3.1. 4-asetilpridin-su bileşiğinin geometrik parametreleri	58
4.3.2. $4AS^{\dots}$ (H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> bileşiklerinin temel titreşimleri	61
4.3.3. Titreşim spektrumlarının incelenmesi	62
4.3.4. 4AS <sup></sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> (n=1, 2, 9) bileşiklerinin temel titreşimleri	67
5.SONUÇ VE ÖNERİLER	75
KAYNAKLAR	79
ÖZGEÇMİŞ	89

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Elektromanyetik spektrumda IR bölgesi	8
Çizelge 4.1. 4AS molekülüne ait deneysel ve teorik geometrik parametreler	29
Çizelge 4.2. 4AS molekülünün detaylı temel titreşimleri ve TED% dağılımı	31
Çizelge 4.3. 4AS molekülünün teorik elektronik soğurma spektrumu	36
Çizelge 4.4. 4AS molekülü için NBO, Hirshfeld ve APT yüklerinin karşılaştırması	38
Çizelge 4.5. Hirshfeld yüklerinden hesaplanan Yoğunlaştırılmış Fukui fonksiyonu değerleri.	40
Çizelge 4.6. [Ag(3AS) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O] kompleksinin seçilmiş optimize edilmiş geometrik parametreleri	46
Çizelge 4.7. [Ag(3AS) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O] kompleksine ait hidrojen bağlanma (Å, °)	47
Çizelge 4.8. Ag(3-pye) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O bileşiğine ait temel titreşimlerin detaylı işaretlemesi	50
Çizelge 4.9. [Ag(3AS) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O] bileşiklerinin karşılaştırmalı yük tablosu	52
Çizelge 4.10. Yoğunlaştırılmış Fukui fonksiyonları Hirshfeld yükleri üzerinden hesaplandı	54
Çizelge 4.11. 4AS ve sulu bileşiklerinin optimize geometrik parametreleri	59
Çizelge 4.12. Cs nokta grubunun karakter çizelgesi	61
Çizelge 4.13. Su, 4AS ve olası bileşiklere ait teorik kırmızı-altı spektrum frekansları ve işaretlemesi	63
Çizelge 4.14. Su molekülünün siteme katılmasıyla oluşan yeni pikler ve işaretlemesi	65
Çizelge 4.15 Çoklu su bağlanma durumlarına ait etkileşim enerjileri ve bağ uzunlukları	69
Çizelge 4.16. 4AS…(H2O) <sub>n</sub> bileşiğine ait Raman ve kırmızı-altı spektrumları ve işaretlemesi	73
Çizelge 4.17. Olası durumların deneysel frekanslara karşı teorik frekans değerlerinin fit denklemleri	74

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1 Elektromanyetik dalga modeli, <i>E</i> Elektrik alan, <i>B</i> Manyetik alan ve c ışık hızı olup yönü ilerleme yönünü işaret eder	6
Şekil 2.2. Elektromanyetik tayf	7
Şekil 2.3. Harmonik ve Morse potansiyeli yaklaşımlarına göre titreşimsel enerji	9
Şekil 2.4. Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes saçılmaları için enerji seviye diyagramı	14
Şekil 2.5. UV-Vis bölgesine karşılık gelen elektromanyetik spektrum	15
Şekil 2.6. $\pi$ , $\sigma$ ve n elektronlarının muhtemel geçişleri	16
Şekil 2.7. Karakteristik X-ışınları	18
Şekil 2.8. X-ışınlarının bir düzlemden yansıması	19
Şekil 4.1. 4AS ligandının a) numaralandırılması ve b) ve c) olası tautomerleri	27
Şekil 4.2. C <sub>4</sub> -C <sub>11</sub> bağı etrafındaki dönme enerjisi bariyeri	28
Şekil 4.3. Serbest 4AS molekülüne ait a) Deneysel FT-IR spektrumu b) Teorik FT- IR spektrumu	30
Şekil 4.4. Serbest 4AS molekülüne ait a) Deneysel FT-Raman spektrumu b) Teorik FT-Raman spektrumu	30
Şekil 4.5. UV-Vis spekturumu a) deneysel b) teorik	36
Şekil 4.6. 4AS ligandına ait moleküler sınır orbitalleri	37
Şekil 4.7. 4AS molekülü için atomik yük dağılımları	39
Şekil 4.8. 4AS molekülüne ait moleküler elektrostatik enerji yüzeyi	41
Şekil 4.9. 4AS molekülüne durum yoğunluğu diyagramı	42
Şekil 4.10. [Ag(3P) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O] kristalinin yapı çözümü	43
Şekil 4.11. Molekül içi hidrojen bağı ve moleküller arası zayıf hidrojen bağları	44
Şekil 4.12. [Ag(3P) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O] kompleksine ait optimize geometri ve numaralandırma	47

Şekil	Sayfa
Şekil 4.13. a) serbest ligant ve b) Gümüş (I) bileşiği için FT-IR spektrumları	. 49
Şekil 4.14. [Ag(3P) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O] kompleksinin sınır orbitalleri	. 51
Şekil 4.15. [Ag(3P) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O] kompleksinin yük dağılımı	. 53
Şekil 4.16. [Ag(3-pye)2NO <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O] bileşiğine ait moleküler elektrostatik potansiyel yüzey (MEP) haritası	. 55
Şekil 4.17. Ag (I) bileşiğinini DOS Spectrumu	. 56
Şekil 4.18. 4AS molekülünün atom numaralandırması ve aktif uçların etiketlenmesi	. 58
Şekil 4.19. Çözücü etkisiyle bağ uzunluğunda oluşan değişimler	. 60
Şekil 4.20. Su, 4AS ve olası bileşiklere ait teorik kırmızı-altı spektrumları	. 62
Şekil 4.21. Su, 4AS molekülü ve olası bileşiklerine ait orbital diyagramı	. 66
Şekil 4.22. 4AS…H2O olası bağlanmaların etkileşim enerjileri	. 67
Şekil 4.23.a) PCM 4AS, b) 1A, c)1F, d)2AF, e) 9W optimize edilmiş geometrileri	. 68
Şekil 4.24. 4AS, su ve 4AS…(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> bileşiğinin deneysel FT-IR spektrumu	. 70
Şekil 4.25. 4AS, su ve $4AS$ $(H_2O)_n$ bileşiğinin deneysel Raman spektrumu	. 70
Şekil 4.26. Çoklu su bağlanma durumlarına ait olası bileşiklere ait teorik kırmızı-altı spektrumları	. 71
Şekil 4.27. 4AS $\cdots$ (H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> olası bağlanmaların etkileşim enerjileri	. 72
Şekil 4.28. Deneysel ve Teorik spektrumların fitleri	. 74

## SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
δ	Açı bükülmesi
$\chi_{e}$	Anharmoniklik sabiti
A	Asimetrik
Γ	Burulma
VW	Çok Zayıf
λ	Dalga boyu
V <sub>xc</sub>	Değiş-tokuş potansiyel enerjisi
$ec{\mu}$	Dipol momenti
$\rho(r)$	Durum yoğunluğunun
$\vec{E}$	Elektrik alan
e <sup>-</sup>	Elektron
V	Frekans
br	Geniş
δ	Gerilme
$D_e$	Kimyasal ayrışma enerjisi
ε,	Kohn-Sham yörünge enerjisi
S	Kuvvetli
$\vec{B}$	Manyetik alan
sh	Omuz
m	Orta
f	Osilatör kuvveti
Τ	Periyot
h	Planck sabiti
р	Polarize
dp	Polarize değil
$p^+$	Proton

Simgeler	Açıklamalar
D	Spektroskopik avrisma eneriisi
	Titrogim frakonsun
V	Tureşim irekansını Zovuf
w	Zayıı
Kısaltmalar	Açıklamalar
3AS	3-asetilpiridin
4AS	4-asetilpiridin
APT	Atomik polar tensör
DFT	Yoğunluk fonksiyoneli teorisi
DOS	Durum yoğunluğu
EMD	Elektromanyetik dalga
EtOH	Etanol
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızıl-ötesi
FT-Raman	Fourier Dönüşümlü Raman
GGA	Gradyent yaklaşımı
HF	Harttree-Fock
НОМО	En yüksek dolu moleküler orbital
IR	Kızıl-ötesi
LDA	Yerel yoğunluk yaklaşımı
LUMO	En düşük boş moleküler orbital
МеОН	Metanol
MM	Moleküler mekanik
MP	Møller-Plesset pertürbasyon teorisi
NBO	Doğal hibrit orbitalleri
РСМ	Polarize süreklilik modeli
PED	Potansiyel Enerji Dağılımı
PES	Potansiyel enerji yüzeyi
RMDS	Kök ortalama kare sapmaları
TED	Toplam enerji dağlımı

### 1. GİRİŞ

Asetil grubunun bir moleküle katılmasına asetilasyon denir. Biyolojik organizmalarda, asetil grupları genellikle asetil-CoA'dan koenzim A'ya (CoA) aktarılır. Asetil-CoA, hem biyolojik sentezde hem de birçok organik molekülün parçalanmasında bir ara maddedir. Histonlar ve diğer proteinler genellikle asetilasyon ile değiştirilir. Örneğin, DNA düzeyinde, asetil transferleri ile histon asetilasyonu, genetik transkripsiyonun oluşmasına izin veren kromatin mimarisinin genişlemesine neden olur. Bununla birlikte, asetil grubunun histon de asetilazlar (HDAC'ler) tarafından çıkarılması, DNA yapısını yoğunlaştırır, böylece transkripsiyonu önler (Sutendra vd., 2014; Van Rossum vd., 2016) Bu nedenle molekülün asetil türevi biyolojik, kimyasal veya teknolojik anlamda önemlidir. Ayrıca piridin türevlerinin antimikrobiyal (Azab vd., 2003), analjezik (Abdel-Latif vd., 2007; Amr vd., 2005), antikonvülsan (Leonard vd., 2002), antitümöral (Cocco vd., 2007; Onnis vd., 2008), sitotoksik (Willemann vd., 2009), antimalaryal (Bahekar vd., 2007), antidiyabetik (Singh vd., 2006), anti-HIV(Yar vd., 2006), antitüberküler (Chavan vd., 2006; Herzigová vd., 2009) ve reseptör antagonistleri (Büttelmann vd., 2003), herbisidal aktivite (Li vd., 2006) gibi çok sayıda biyolojik aktiviteye sahip olduğu kanıtlanmıştır. 4AS'ın bazı kompleksleri üzerine daha önceki kapsamlı çalışmalar teorik ve deneysel yöntemler kullanılarak incelenmiştir. Medhi (Medhi, 1977), 4-asetilpiridinin IR ve Raman bantlarını belirledi ve ampirik olarak atadı. 4AS'nin bildirdiği metal [II] tetrasiyanonikkelat komplekslerinin titreşimsel spektroskopik incelemeleri Yurdakul ve ark. (Yurdakul vd., 1997) tarafından yapıldı. Çelik ve ark. (Çelik vd., 2012) 4-asetilpiridin ile sakarinat komplekslerinin moleküler yapısını ve EPR spektrumlarını bildirdiler. 4-asetilpiridin nikotinoilhidrazon (4ASNH) ile Mn(II), Cu(II), Fe(III) ve Zn(II) iyonları sentezlendi ve Hosny ve ark. (Hosny ve Shallaby, 2007) tarafından karakterize edildi.

Son yıllarda piridin türevlerinin metal kompleksleri, bu bileşiklerin biyolojik süreçlerde oynadıkları özel roller nedeniyle araştırmacılar tarafından yoğun ilgi görmektedir (Ali vd., 2013; Djokic, 2008; Guo ve Sadler, 1999; Stillman vd., 1994). Yanık yaralarında, açık yaralarda ve kronik ülserlerde görülen enfeksiyonları tedavi etmek için gümüş bileşikleri sıklıkla kullanılmıştır (Ali vd., 2013; Klasen, 2000; Paddock, 2002; Wright vd., 2002; Wu vd., 2012). Gümüş nitrat bileşikleri ayrıca antibakteriyel, antifungal, antikanser, antiviral ve ayrıca antioksidan ajanlar olarak da işlev görür (Klasen, 2000). Birtakım araştırmalar, gümüş nitrat ve türevlerinin yalnızca enfeksiyonlardan kaçınmak için kullanılmadığını iddia

etmketedir (Coyle vd., 2004; Devereux vd., 2004). Aynı zamanda insan immün yetmezlik viral replikasyon ters transkriptazını (HIV-RT) inhibe etme eğiliminde olduğunu varsaymaktadır (Abarca vd., 2012; McCann vd., 2003; Nomiya vd., 2004). Öte yandan, yapılarındaki belirgin zayıf Ag-O ve Ag-N bağları nedeniyle (Abarca vd., 2012; Kasuga vd., 2004; McCann vd., 2003; Nomiya vd., 2004) antibakteriyel deneyler, Ag-O ve Ag-N bağlarına sahip gümüş kompleksleri için ve Ag-S ve Ag-P bağları göre daha geniş antimikrobiyal aktivite spektrumları ortaya çıkarmıştır (Ahmad vd., 2006; Al-Zamil vd., 2007). Gümüş ve organik ligandların kombinasyonunun hem antibakteriyel aktiviteyi genişlettiğinin hem de yara sıvılarında rastgele kimyasal reaksiyon riskini azalttığının altını çizmekte fayda vardır. Antibiyotikli gümüş komplekslerinin serbest antibiyotiklerden daha etkili olduğu ölçülmüştür (Rocha vd., 2011). Serbest ligandlara kıyasla NLO materyal potansiyelleri nedeniyle literatürde Ag(I) organik kompleksleri üzerine nispeten çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu komplekslerin, serbest ligandlara kıyasla daha iyi doğrusal olmayan optik özelliklere sahip olduğu kanıtlanmıştır (Zheng vd., 2014). Rakić (Rakić vd., 2009) 1-(3-piridinil) etanon ile trans dikloridoplatin (II) komplekslerinin sentezini, yapısal karakterizasyonunu ve sitotoksisitesini inceledi ve çeşitli kanser hücre dizileri üzerinde güçlü antiproliferatif aktivite gözlemledi.

Hidrojen bağlama fenomeni, doğada sıklıkla gerçeklesen bir olaydır. Örneğin, hidrojen bağları, proteinlerin ikincil ve üçüncül yapılarını stabilize eder ve moleküler tanıma, bağlanma ve enzimatik katalizde önemli bir rol oynadığı düşünülmektedir (Kirby, 1997). Ribonükleik asit (RNA) ve deoksiribonükleik nükleik asit (DNA) gibi polifosfodiesterlerin baz çiftleri pirimidin ve purin bazları arasındaki hidrojen bağlarıyla stabilize edilir (Hobza ve Šponer, 1999). Kuantum kimyası, genel olarak kimyasal bağların temel yapısının, özellikle de hidrojen bağlarının temel yapısını anlayabilmek için kavramlar sağlar (Gordon ve Jensen, 1996). Yapılar (optimize edilmiş geometriler, etkileşim enerjileri) ve hidrojen bağlanmış komplekslerin titreşim spektrumları (IR ve Raman) elektronik yapı hesaplamaları ile belirlenebilir. Moleküler özellikleri güvenilir bir şekilde tahmin etmek için, elektron korelasyonunun dahil edilmesi gereklidir. Ab-initio yöntemlerinin yanı sıra, Møller-Plesset (MP) teorisi, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), son zamanlarda iyi performansı (bazı iyi belgelenmiş problemlerin yanı sıra) ve makul hesaplamalı çabalar nedeniyle çok popüler hale geldi (Koch ve Holthausen, 2000). Sulu küçük organik moleküller sistemler son zamanlarda çalışılmaya devam etmektedir. (Pudzianowski, 1996; Rablen vd., 1998; Remer ve Jensen, 2000; Simon vd., 2001; Yurdakul vd., 2016). Esteves-López ve ark. piridinin, bir foto-katalitik moleküler sistem olarak hareket edebileceğini, UV-C ışığıyla su kovalent bağını ayırabilecek bir foto-katalitik moleküler sistem olarak hareket edebileceğini göstermektedir (Esteves-López vd., 2016). Bir su molekülü, H<sub>2</sub> üretmek için her yerde bulunur, ancak H-OH kovalent bağı (186 nm, 6.66 eV) foto-ayrıştırma için vakum-UV ışığı gerekir. Kovalent bağı ayırma enerjisini görünür bölgeye çekme çabaları sürmektedir. Diğer yandan, gaz fazındaki piridin-su kompleksinin kızılötesi (IR) spektrumu, Millen ve Madenler tarafından kaydedilmiştir (Millen ve Mines, 1977).

Bu çalışmanın ilk bölümünde serbest 4AS'ın titreşimsel ve elektronik özelliklerini anlamak için FT-IR ve UV-Vis spektrumları kaydedildi ve teorik spektrumları, moleküler yapısı ve elektronik özellikleri hesaplandı. Deneysel verilerle karşılaştırma için moleküler yapı ve titreşim spektrumları elde etmeyi mümkün kılan teorik hesaplamalara yapının en kararlı hali tespit edildi. Yük dağılımları ve Fukui fonksiyonları, moleküler sınır orbitalleri, moleküler elektrostatik enerji yüzeyi ve durum yoğunlukları teorik olarak hesaplandı ve tartışıldı.

İkinci bölümde, 3-asetilpiridin ve gümüş nitrat molekülleri kullanılarak akua nitrato bis [1-(3-piridinil) etanon] gümüş(I) yani [Ag (3AS)<sub>2</sub> NO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O] tek kristali sentezlenerek X-ışını kırınım yöntemini karakterize edildi. Teorik hesaplamalarda kullanılan geometri optimizasyonu C, H, N, O atomları için DFT/B3LYP/6-311++G (d, p) ve Ag atomu için DFT/B3LYP/LANL2DZ temel seti kullanılarak yapıldı. Hirshfeld yüzey analizi, moleküller arası etkileşim doğasını, moleküler yüzey haritası hesaplandı ve görselleştirildi. Çalışma boyunca sentezlenen kompleksi karakterize etmek için deneysel FT-IR (uzak ve orta bölgelerde) spektrumları gibi farklı spektroskopik teknikler kullanıldı. Mevcut çalışma kapsamında yapılan diğer hesaplamalar moleküler orbitallerin enerji diyagramı, sınır moleküler orbitallerin, kontur diyagramı ve komplekse ait moleküler elektrostatik potansiyel haritaları şeklindedir. Ayrıca, kimyasal reaktivite tanımlayıcılarını hesaplamak için [Ag (3AS)<sub>2</sub> NO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O] bileşiğinin katyonik, anyonik ve nötr yüklerini kullanan Fukui fonksiyonları hesaplandı. Son olarak, kompleksin nükleofilik, elektrofilik ve serbest radikal saldıran bölgelerini belirlemek için tüm parametreler analiz edildi.

Son bölümde, 4-asetilpiridin molekülünün polar protik bir çözücü olan su ortamında ve DFT B3LYP/6-311++G (d, p) düzeyinde, PCM (Polarize Süreklilik Modeli) metodu kullanılarak çözücü-çözünen etkileşmeleri incelenmiştir. Teorik hesaplamalar ve optimizasyonlar hem PCM hem de hibrid model kullanılarak yapıldı. Ligandın su çözeltisinin kırmızı altı ve

Raman spektrumları sırasıyla 4000-550 cm<sup>-1</sup> ve 3900-125 cm<sup>-1</sup> bölgesinde kaydedildi. Geometrik parametreler, titreşim frekansları, deneysel ve teorik sonuçlar karşılaştırılmıştır.

### 2. KAVRAMSAL BİLGİ

#### 2.1. Elektromanyetik Dalgalar

Ortama yapılan uyarmanın ortam boyunca ilerlemesine dalga denir. Dalgalar ortam ihtiyacı ve ilerleme yönüne göre ikiye ayrılır. Eğer yayılan dalga yayılmak için bir ortama ihtiyaç duymuyor ise elektromanyetik dalga (EMD), duyuyor ise mekanik dalga olarak adlandırılır. EMD, dalganın ilerleme yönüne ve birbirine dik titreşen elektrik ( $\vec{E}$ ) ve manyetik ( $\vec{B}$ ) alanlardan oluşur. Ayrıca enine dalga olan EMD enerji ve momentum aktarır: uygulandığı yüzeye basinc yapar; üst üste binme ilkesine uyarak boslukta  $c = (\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0})^{-1} = 2,99792458 \times 10^8$  m/s hızla yayılır. Elektromanyetik dalga tarafından taşınan enerjiye elektromanyetik ışıma denir ve bu ışımanın enerji yoğunluğu,

$$u = \frac{1}{2}\varepsilon_0 E^2 + \frac{1}{2\mu_0} B^2$$
(2.1)

şeklinde ifade edilir. Burada,  $\varepsilon_0$ , boş uzayın elektrik geçirgenlik katsayısı ve  $\mu_0$ , boş uzayın manyetik geçirgenlik katsayısıdır.

EMD hem dalga hem de tanecik özelliği gösterir, buna parçacık ikilemi denir. Dalga özelliği kullanılarak sinüs dalgası modeli yardımıyla dalga boyu ( $\lambda$ ), frekans (v), periyot (T), genlik (A) ve elektrik alan (E) incelenebilirken bu model ışıma enerjisinin soğurulması ve yayımlanması ile ilgili olayların açıklanmasında başarılı değildir. Tam da bu noktada tanecik modeli geliştirilmiştir. Modele göre EMD, foton adı verilen ve enerjileri frekansıyla orantılı olan parçacık paketlerinden oluşmuştur. Dualite ilkesi kullanılarak elektron ( $e^-$ ) ve proton ( $p^+$ ) gibi temel parçacıkların davranışları incelenebilir. EMD, frekans ve dalga boylarına göre sınıflandırıldıklarında bir spektrum meydana getirirler.



Şekil 2.1 Elektromanyetik dalga modeli,  $\overrightarrow{E}$  Elektrik alan,  $\overrightarrow{B}$  Manyetik alan ve c ışık hızı olup yönü ilerleme yönünü işaret eder.

Buna elektromanyetik spektrum ya da tayf denir, Şekil 2.2'de sunulmuştur. Bir EMD olan ışığın hem dalga hem de tanecik özelliği göstermesi birbirini dışlayan kavramlar değil, tamamlayan kavramlar olarak düşünülmelidir. Elektromanyetik ışımanın madde ile etkileşimi,

- Kırınım
- Soğurma
- Saçılma
- Emisyon
- Yansıma

şeklinde olabilir.

Moleküler dönme ve burulma kuantum durumlarını ayıran *mikrodalga fotonlarının enerjisi* 0.00001- 0.001 eV aralığındadır. Mikrodalga fotonların metalik iletkenler dışındaki madde ile etkileşimi molekülleri döndürür ve bu hareketin sonucunda ısı açığa çıkar. İletkenler, mikrodalgaları ve daha düşük frekansları emerek malzemeyi ısıtacak elektrik akımlarına neden olurlar. Kuantum enerjileri, X ışını enerjisinden bir milyon kat daha düşük

olduğundan, iyonlaşma ve iyonlaştırıcı radyasyonla ilişkili karakteristik radyasyon hasarı türlerini üretemezler.



Şekil 2.2. Elektromanyetik tayf

Moleküler titreşimlerin kuantum durumlarını ayıran *Kızılötesi fotonların kuantum enerjisi* 0.001-1.7 eV civarındadır. Kızılötesi mikrodalga fırınlardan daha güçlü, ancak görünür ışıktan daha zayıf bir şekilde emilir. Kızılötesi radyasyonun cilt tarafından emilmesi doku moleküllerindeki titreşimsel aktiviteyi artırır, bu da dokunun ısınmasına neden olur. Kızılötesi radyasyon cilde görünür ışıktan daha fazla nüfuz eder ve böylece deri altı kan damarlarının fotoğrafik görüntülenmesi için kullanılabilir.

*Görünür ışık fotonlarının* frekansı 0.3×10<sup>12</sup>Hz- 3×10<sup>14</sup>Hz ve dalga boyu 10 nm- 1µm aralığındadır. Bu bölge, elektron spektroskopisi bölgesi olarak da adlandırılır ve uyarılmış moleküldeki elektron yüklerinin hareketini içerir. Belli bir dalga boyuna sahip ışımanın elektrik alanı örneğin elektrik dipol momentindeki değişim sonucunda bir spektrum gözlenir. Işığın gözde oluşturduğu renk adı verilen çeşitli duyumlar, elektromanyetik dalganın frekans ve dalga boyuna bağlıdır.

Morötesi (ultraviole, UV) dalgaların frekans değerleri 8×10<sup>14</sup>-3×10<sup>17</sup> Hz aralığında ve dalga boyları 0,38µm-6Å aralığındadır. Bu dalgalar, elektrik deşarjında atomlar ve moleküller tarafından üretilir. Güneş, oldukça güçlü bir morötesi kaynağıdır. Güneş yanığı öncelikle UV'nin bir etkisidir ve iyonlaşma cilt kanseri riskini artırır. Üst atmosferdeki ozon tabakası, insan sağlığı için önemlidir, çünkü dünya yüzeyine ulaşmadan önce güneşten gelen zararlı ultraviyole radyasyonunu büyük bir kısmını soğurur. Ultraviyole ışık, yüksek frekanslardadır ve iyonlaştırıcı radyasyondur. Güneş yanığından cilt kanserine kadar değişen zararlı fizyolojik etkiler oluşturabilir. UV ışığa maruz kalma durumunda sağlık endişeleri çoğunlukla, 290-330 nm dalga boyu aralığındadır. Bu bölge UV-B olarak adlandırılır. Scotto (Scotto vd., 1988) göre, cilt yanıklarının oluşumu için en etkili dalga boyu 297 nm'dir. Araştırmalar, UV-B aralığında biyolojik deformasyon için etkilerin logaritmik olarak arttığını ortaya koyuyor, 330 nm dalga boyuna maruz kalındığındaki etki 297 nm dalga boyundaki ışığının etkisinin sadece%0,1 olduğuna dikkat çekiliyor. Bu nedenle, UV-B bölgesindeki ışığa maruz kalınması engellemek ya da kontrol etmek oldukça önemlidir.

*X-ışını fotonları*  $3 \times 10^{16}$ – $3 \times 10^{18}$  Hz frekans aralığında ve 10 nm – 100 pm dalga boyu bölgesindedir. Bir atom veya molekülün iç kabuktaki elektronlarının geçişleri X-ışınları bölgesinde olur. Başka bir deyişle, X-ışınları atom veya moleküllerin, iç orbital elektronların enerji seviyelerinin değişmesine neden olur. Bu bölgedeki spektroskopi türü "X-ışınları spektroskopisi" adını alır. X-ışınları, bir dalga etkisinden daha çok parçacık etkisi göstermektedir. X-ışınları tıpta bir tanı aracı olup, kanser tedavisinde; kristal yapı incelemelerinde de kullanılır.

### 2.1.1. Kırmızı-altı spektroskopisi

Kırmızı-altı (FT-IR) spektroskopisi, molekülün titreşim ve dönme hareketlerine sebep olan 0,8-1000 µm dalga boyu aralığında elektromanyetik ışımaların maddeyle etkileşimini inceler. Frekans aralıkları Çizelge 2.1'de sunulduğu üzere: yakın, orta ve uzak kırmızı-altı bölge olarak üçe ayırır ve kırmızı altı salma, soğurma ve yansıma spektrometrik yöntemleri kullanılarak analizler yapılır.

Bölge	Dalga Boyu	Dalga Sayısı	Frekans
	(µm)	$(cm^{-1})$	(THz)
Yakın IR	0.8-2.5	12500- 4000	3-100
Orta IR	2.5-25	4000-400	100-215
Uzak IR	25-1000	400-10	215-430
(A + 1 = 2012)			

Cizelge 2.1. Elektromanyetik spektrumda IR bölgesi

(Atılgan, 2013)

Molekülü oluşturan atomlar sürekli titreşim halindedir. Bu titreşimler öteleme, dönme hareketi, bağ açı ve uzunlarının değişim hareketi olarak özetlenebilir (Yıldız vd., 1997). FT-

IR spektrumu 1800 cm<sup>-1</sup> altı parmak izi ve üzeri fonksiyonel bölge olarak ikiye ayrılır. Parmak izi bölgesi moleküldeki her türlü bükülme titreşimini de içerdiği için oldukça karmaşıktır. Bu bölge bileşiği tanımlamak için kullanılır. Fonksiyonel bölge ise daha az karmaşıktır ve O-H, N-H, C-H gibi karakteristik bağları içerir.

Bir molekülün titreşim modalarının kırmızı-altı spektroskopisinde aktif olabilmesi için kutupsal kovalent bağlara sahip olması gerekir. Moleküler bağlar yapı içerisinde homojen olarak dağılmamıştır, gönderilen enerjinin tamamını soğurup enerjiye çeviremez. Bir noktadan sonra uygulanan enerji bağlarda kopmaya sebep olacaktır, bu nedenle harmonik yaklaşım moleküler titreşim hareketi için kalitatif yönden yetersizdir. İki atom birbirlerine ancak bir noktaya kadar yaklaşabilir ya da uzaklaşabilir: yaklaşma durumundaki sınırı Coulomb itme kuvveti; uzaklaşmayı ise moleküler bağın kopması belirler (Skoog vd., 2017; Skoog vd., 2013). Bu sebeple gerçek molekülün titreşim hareketi incelenirken anharmonik yaklaşımda dikkate alınır (Banwell, 1972; Hollas, 2004).



Şekil 2.3. Harmonik ve Morse potansiyeli yaklaşımlarına göre titreşimsel enerji

Harmonik, ve Morse potansiyeli yaklaşımlarına göre titreşimsel enerjinin çekirdekler arası uzaklıkla enerji değişimi Şekil 2.3'de sunulmuştur.  $D_0$  spektroskopik ayrışma enerjisi ve  $D_e$  kimyasal ayrışma enerjisidir. Anharmonik yaklaşımın en yakınsak ifadesi Morse potansiyeli,

$$E_{Morse} = D_e \left[ 1 - e^{-a/(\vec{r} - \vec{r_d})} \right]^2$$
(2.2)

şeklinde ifade edilir. Bu ifade Schrödinger denkleminde yerine yazılırsa anharmonik yaklaşıma göre sistemin enerjisi:

$$\mathcal{E}_{n} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\overline{\nu} - \left(n + \frac{1}{2}\right)^{2}\overline{\nu}\chi_{e} + \left(n + \frac{1}{2}\right)^{3}\overline{\nu}y_{e}$$
(2.3)

olarak ifade edilebilir. Denklem 2.3'de geçen  $\chi_e$  küçük ve pozitif (yaklaşık 0,001 mertebesinde) anharmoniklik sabiti ve  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) titreşim frekansıdır. Anharmonik yaklaşıma göre, titreşim enerji düzeyleri arasındaki seçim kuralı  $\Delta n = \pm 1, \pm 2, \pm 3,...$  olarak verilir(Banwell, 1972; Hollas, 2004). Bir molekülün toplam enerjisi

$$E = E_{elek} + E_{tit} + E_{dönii} \tag{2.4}$$

şeklinde ifade edilir. Bu ifadede  $E_{elek}$  elektronik enerji,  $E_{tit}$  titreşim enerjisi,  $E_{donit}$  ise dönü enerjisidir. Elektronik enerji, elektronların titreşiminden, titreşim enerjisi atomların titreşiminden ve dönü enerjisi molekülün dönmesinden kaynaklanır. Molekül titreşim enerjisi ve frekansı:

$$\overline{E} = \overline{\nu} \left( n + \frac{1}{2} \right) \tag{2.5}$$

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

şeklinde ifade edilir. Bu ifadelerin birimi cm<sup>-1</sup> olup *n* titreşimsel kuantum sayısıdır. Molekülün sıcaklığı mutlak sıfır (0 K) olduğunda dahi molekül titreşimine devam eder, n=0 taban durumuna denk gelen bu durumda enerji değeri  $E_{tir} = \frac{1}{2}\sqrt{v}$ 'dir ve *sıfır nokta enerjisi* olarak adlandırılır. Bu durum Heisenberg belirsizlik ilkesi ile de uyumludur. Molekül tamamen durdurulup  $\Delta p$  ve  $\Delta x$  değerleri aynı anda kesin olarak belirlenemez.

Bir molekülün IR aktif olabilmesi için kutupsal kovalent bağlara sahip olması gerekir. Bu şart sağlandığı taktirde molekülün titreşim sırasında değişen elektrik dipol momenti ile EM ışının elektrik alanı etkileşir, bir enerji alışverişi olur. Kuantum mekaniksel bir bakışla incelendiğinde, iki enerji durumu arasındaki geçişin izinli olabilmesi için, elektrik dipol geçiş integralinin sıfırdan farklı olması gerekir.

$$\left\langle \vec{\mu}_{nm} \right\rangle = \int \psi_n^* \vec{\mu} \psi_m d\tau \tag{2.7}$$

Burada  $\vec{\mu}$  elektrik dipol moment vektörü,  $\psi_n^*$  ve  $\psi_m$  alt ve üst titreşim enerji durumlarına karşılık gelen dalga fonksiyonlarıdır. Denklem 2.6 denge noktası için Taylor serisine açılırsa:

$$\vec{\mu}(\vec{r}) = \mu_0 + \frac{d\vec{\mu}}{d\vec{r}} \left(\vec{r} - \vec{r}_d\right) + \frac{1}{2} \frac{d^2 \vec{\mu}}{d\vec{r}^2} \left(\vec{r} - \vec{r}_d\right)^2 + \dots$$
(2.8)

olur.  $\vec{r} - \vec{r_d}$  titreşim koordinatı ve  $\vec{r_d}$  denge durumundaki bağ uzunluğudur. İlk iki terim Denklem 2.7'da yerine yazılırsa

$$\left\langle \vec{\mu}_{nm} \right\rangle = \int \psi_n^* (\mu_0 + \frac{d\vec{\mu}}{d\vec{r}} (\vec{r} - \vec{r}_d)) \psi_n d\tau$$
(2.9)

şeklinde olacaktır. Bu ifade açılırsa:

$$\left\langle \vec{\mu}_{nm} \right\rangle = \mu_0 \int \psi_n^* \psi_n d\tau + \int \psi_n^* \frac{d\vec{\mu}}{d\vec{r}} (\vec{r} - \vec{r}_d) \psi_n d\tau$$
(2.10)

elde edilir. İlk integral ortogonallik şartından dolayı sıfırdır ve ikinci integral denge konumunda  $\frac{d\vec{\mu}}{d\vec{r}}$  sabit olacaktır.

$$\left\langle \vec{\mu}_{nm} \right\rangle = \frac{d\vec{\mu}}{d\vec{r}} \int \psi_n^* \left( \vec{r} - \vec{r}_d \right) \psi_n d\tau \tag{2.11}$$

Denklem 2.11'deki bu ifade FT-IR'nin aktif olabilmesi için moleküler elektrik dipol momentin değişmesi gerektiğini göstermektedir.

### 2.2. Molekül Spektroskopisi

Spektroskopi, EM ışımanın madde ile etkileşimi inceler. Bu etkileşim yani saçılma, soğrulma ya da yayımlanması sonucunda maddenin elektron geçişleri, titreşim, dönme ve ötelenme gibi enerji düzeyleri arasında bazı değişiklikler meydana gelir. Bu değişiklikler sayesinde incelenen malzemelerin karakterizasyonu ya da kimliklendirilmesi yapılabilir.

Sistemler kuantumlu enerji seviyelerinden meydana gelirler, sistemdeki atom ya da molekülerin her biri bu seviyelerde bulunurlar. EM ışımaya maruz bırakılan bir molekül gönderilen ışını soğurur ya da yayımlar. Enerji seviyeleri arasında enerji farkı  $\Delta E = E_{n+1} - E_n = hv$  şeklinde formüle edilebilir. Burada, h Planck sabiti (6,626×10<sup>-34</sup> J s) olup v frekanstır.

Moleküler spektroskopi, ultraviyole ve görünür bölge moleküler soğurma, moleküler lüminesans, kırmızı altı spektrometri, Raman spektroskopisi, nükleer manyetik rezonans ve moleküler kütle spektrometrisi gibi yöntemlerle incelenir.

### 2.2.1. Raman spektroskopisi

Raman Spektroskopisi, maddenin görünür (532 nm, yeşil lazer) ya da yakın-IR (785 nm, kırmızı lazer) bölgedeki bir lazer ışınına maruz bırakılması sonucunda saçılan ışınların belirli bir açıdan ölçülmesi temeline dayanır. Madde tarafından soğrulmayan bu ışın saçılır ve saçılma sırasında; saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur. Bu esnek saçılma olayını 1871'de Rayleigh keşfetmiştir ve *Rayleigh Saçılması* olarak adlandırılır (Banwell, 1972; Lewis ve Edwards, 2001; Siebert ve Hildebrandt, 2008).

Saçılan ışığın soğurma spektrumunda, Rayleigh çizgilerinin iki yanında ve buna çok yakın frekanslarda fakat çok daha zayıf şiddetlerde çizgi bileşenleri ortaya çıkar. Bu olay moleküler iç serbestlik derecelerinin varlığıyla açıklanır. Titreşim geçişleri hakkında bilgi vermeyen Rayleigh saçılmasından yaklaşık 10<sup>4</sup>-10<sup>5</sup> kat daha zayıf bu saçılmaya *Raman saçılması* denir(Banwell, 1972; Lewis ve Edwards, 2001; Siebert ve Hildebrandt, 2008).

Bu spektroskopi tekniğinde maddeye uygulanan ışık ve saçılan ışık enerji düzeyleri arasında fark oluşturur ve bu fark ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları

kadardır. Bu nedenledir ki Raman spektroskopisi moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi verir. Etkileşen ışık ve saçılan ışık dalga boyları arasında bir fark oluşur ve *Raman kayması* olarak adlandırılır. IR spektroskopisinden farklı olarak Raman spektroskopisi, molekül üzerine gönderilen EM ışımanın molekülün bağlarından saçılması ilkesi dayanır. Molekül üzerine vfrekanslı hv enerjili bir foton gönderilirse esnek ve esnek olmayan çarpışmalar meydana gelir. Esnek çarpışma oluşursa frekans ve enerji değişmez. Söz konusu esnek olmayan çarpışma ise hv enerjili fotonlar, kuantum şartlarına uygun biçimde, iki titreşim düzeyi arasında enerji farkı oluşturur(Chang, 1971; Ertuğrul, 2011; Haken ve Wolf, 2013).

Çarpışmadan önceki ve sonraki (<sup>'</sup>), foton ve molekülün enerjileri enerjinin korunumuna göre

$$E + hv = E' + hv' \tag{2.12}$$

olarak ifade edilir. Çarpışmadan önceki ve sonraki fotonun frekansları arasındaki fark:

$$\Delta v = v - v' = \frac{\left(E' - E\right)}{h} \tag{2.13}$$

ifadesinden faydalanılarak saçılma türleri hakkında bilgi edinmek mümkündür. Rayleigh saçılması esnek çarpışma olduğundan çarpışmadan önceki ve sonraki fotonun frekans ve enerjisi değişmez. Foton tarafından uyarılan molekül, taban titreşim durumlarından daha yüksek bir titreşim düzeyine uyarılır ve daha sonra eski enerji seviyesine geri döner. Molekül, saçılma sırasında fotondan enerji kazanırsa, daha yüksek bir titreşim seviyesine uyarılır, o zaman saçılan foton enerji kaybeder ve dalga boyu artar. Buna Stokes Raman saçılması denir. Tersine, molekül daha düşük bir titreşim seviyesine gevşeyerek enerji kaybederse, saçılan foton karşılık gelen enerjiyi kazanır ve dalga boyu azalır; buna Anti-Stokes Raman saçılması denir. Kuantum mekanik olarak Stokes ve Anti-Stokes eşit derecede olası süreçlerdir. Bununla birlikte, bir molekül topluluğu ile, moleküllerin çoğu yer titreşim seviyesinde olacaktır (Boltzmann dağılımı) ve Stokes saçılması istatistiksel olarak daha olası bir süreçtir. Sonuç olarak, Stokes Raman saçılması her zaman anti-Stokes'tan daha yoğundur ve bu nedenle Raman spektroskopisinde ölçülen neredeyse her zaman Stokes Raman saçılmasıdır.



Şekil 2.4. Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes saçılmaları için enerji seviye diyagramı

Raman saçılmasında seçicilik kuralı, Stokes geçişleri için  $\Delta v = +1$  ve Anti-Stokes için  $\Delta v = -1$  durumlarında gerçekleşir. Maxwell-Boltzmann dağılımına göre normal koşullarda taban enerji seviyesinde bulunan molekül sayısı bir üst enerji seviyesinde bulunan molekül sayısından daha fazladır. Bu nedenle Stokes saçılmaları Anti-Stokes saçılmalarından daha şiddetlidir ve Stokes saçılmalarının gözlenmesi Anti-Stokes saçılmalarına göre daha fazladır.

### 2.2.2. Karşılıklı dışarlama ilkesi

Raman ve IR aktiflik şartları birbirinden farklıdır. Bu nedenle IR spektrumunda gözlenen bir pik Raman spektrumunda gözlenmeyebilir ya da Raman spektrumunda gözlenen IR spektrumunda gözlenmeyebilir. Birtakım pikler her iki spektrumda gözlenebilir ya da gözlenmeyebilir. Eğer molekül *i* simetri merkezine sahipse IR spektrumunda gözlenen titreşimleri Raman spektrumunda, Raman spektrumunda gözlenen modlar IR spektrumunda gözlenmez. Buna *karşılıklı dışarlama ilkesi* denir (Banwell, 1972).

IR ve Raman spektroskopileri, bazen aynı titreşimleri verirler. Bazen de molekülün farklı titreşimlerini verirler ve birbirlerini tamamlarlar. Bu pikler, aynı enerjide olmalarına rağmen şiddet bakımından farklı olabilirler (Nakamoto, 1997).

#### 2.2.3. Mor ötesi spektroskopisi (UV-Vis)

Ultraviyole ve görünür bölgedeki EM ışının enerjisi maddenin bileşimindeki atomların bağ elektronlarının uyarılmasına neden olur, soğurulan ışın sayesinde uyarılan elektronlar mevcut enerji seviyelerinden uyarılmış enerji seviyelerine geçerler. UV-Vis spektroskopisi, bir numunenin ultraviyole (UV) ve görünür (Vis) aralıklarında çeşitli dalga boylarında elektromanyetik ışınlarla aydınlatıldığı bir emilim spektroskopisidir. Maddeye bağlı olarak, UV veya görünür ışık ışınları, numune tarafından kısmen emilir. Kalan ışık, yani iletilen ışık, uygun bir detektör tarafından dalga boyunun bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Sadece bir elektronik geçiş için  $\Delta$ E'ye karşılık gelen dalga boyları kuvvetlice emilir.



Şekil 2.5. UV-Vis bölgesine karşılık gelen elektromanyetik spektrum

Şekil 2.5'te gösterildiği üzere 122-200 nm, uzak-UV; 200-300 nm orta-UV; 300-400 nm, yakın UV ve 400-700 nm aralığıysa görünür bölge olarak adlandırılır. Farklı moleküler orbitallerdeki elektronlar farklı uyarılma enerjilerine sahiptir.

Sigma ( $\sigma$ ) orbitalleri atomik orbitallerin uç uca örtüşmesi sonucunda oluşur, yük yoğunluğu bakımından bağ ekseni çevresinde simetriktir. Organik moleküllerde s-s, p-p veya s-p orbitallerinde meydana gelir. *Pi* ( $\pi$ ) orbitalleri, iki p orbitalinin birbiri ile örtüşmesi sonucunda oluşur. Bu orbitaller bağ ekseni doğrultusunda düğüm düzlemine sahiptir. Yük yoğunluğu, bağ ekseni altında ya da üstünde bulunur. *Bağ yapmayan orbitaller* (n) s orbitali p orbitalinin iki lobu ile örtüşürse toplam örtüşme sıfır olur ve bu da bağ yapmayan orbitali

tanımlar. Çoğu kez, bağ yapmayan orbitalin enerji seviyesi, bağ ve anti bağ orbitallerinin enerji düzeylerinin arasında yer alır.

UV-Vis bölgesindeki geçişler:  $\pi$ ,  $\sigma$  ve n orbitalleri arasındaki geçişler (organik moleküllerde), d ve f orbitalleri arasındaki geçişler (koordinasyon komplekslerde) ve yük aktarım geçişleri (hem organik hem de komplekslerde) olmak üzere üçe ayrılır.



Şekil 2.6.  $\pi$ ,  $\sigma$  ve n elektronlarının muhtemel geçişleri

 $\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişleri,  $\sigma$  orbitalindeki bir elektron gelen ışını soğurarak  $\sigma^*$  orbitaline uyarılır, diğer geçişlere nispeten bu uyarılma için gereken enerji yüksektir.  $n \rightarrow \sigma^*$  geçişleri,  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişlerine nispeten daha az enerji gerektirir ve ortaklanmamış elektron çiftleri içeren bileşiklerde meydana gelir. Soğurma pikleri çoğunlukla 150-250 nm aralığında gözlenir ve polar çözücü varlığında pikler daha küçük dalga boylarına kayma eğilimindedir.  $n \rightarrow \pi^*$  ve  $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri sıklıkla 200-700 nm aralığında gözlenir ve doymamış fonksiyonel grup içeren organik bileşiklerde gözlenirler.  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine ilişkin pikler, genellikle çözücünün artan kutupluluğu daha düşük dalga boylarına kayar. Bu durum, bağ yapmamış elektron çiftinin çözücü etkisiyle n (bağ yapmayan) orbitalin enerji seviyesinin düşmesinden kaynaklanır. Bu çeşit etkilerin en şiddetlisi (300 nm veya daha düşük dalga boylarına kayma), su ya da alkol gibi polar çözücülerde, çözücü protonlarla bağ yapmamış elektron çifti arasındaki hidrojen bağı oluşumu ile ortaya çıkar. Bu durumda *n* orbitallerinin enerjisi, yaklaşık olarak hidrojen bağının enerjisi kadar düşer ve yaklaşık olarak hidrojen bağının enerjisine karşılık gelen bir dalga boyunda gözlenir(Skoog vd., 2017; Skoog vd., 2013). Çözücü yardımıyla proton transfer yöntemi ile çözünen molekül için bir moleküler yüzey tanımlanır ve bu çözücü ile etkileşimi hesaplanır. Hesaplama yapılırken çözücü molekülleri değil çözücünün dielektrik sabiti, yüzey gerilimi ve yoğunluğu gibi özelliklerinin ortalama etkisi göz önüne alınır ve çözücü uç küreleri tanımlanır. Bu küreler çok küçük hayali uçlardır ve çözünenle bu uçların etkileşime girdikleri kabul edilir ve çözünen molekülün elektron yoğunluğu hesaplanır ve çözücü etkisi için sabit parametreler kullanılır.

Etanol ve su polar ve protik çözücüdür. Protik çözücü ortama hidrojen iyonu verebilen, içinde elektronegativitesi yüksek bir atoma bağlı bir hidrojen bulunduran çözücülerdir. Protik çözücüler O-H ve N-H bağlarına, güçlü molekül içi ve moleküller arası kuvvete sahip iken aprotik çözücülerde hidrojen atomu olsa dahi bağlanmada aktif değildir. Polar ve protik çözücülerin moleküller arası proton transferi sürecini kolaylaştırdığı varsayılır. Çizelge 2.2'de diektrik sabitleri ve dipol momentleri verilmiştir(Dalton, 2020; Petty, 2019).

(	Cizel	ge í	2.2	Su ve	EtOH	için	Diel	ektrik	sabitleri	ve di	pol	moment	leri

Çözücü	Açık Formül	Dielektrik sabiti	Dipol momenti
Etanol	H- <mark>O</mark> -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	25	1,70D
Su	н– <mark>о</mark> –н	79	1,64D

### 2.3. X-ışını Kırınım Yöntemi

X-ışınları elektromanyetik spektrumda mor ötesi ışık ile gama radyasyonu arasındaki bölgede (0,1-100 Å) yer alır. X-ışınları hızlandırılmış elektronların metal kaynağa çarpması sonucu oluşurlar ve bakır, demir, krom, kobalt ve molibden gibi kaynaklar kullanılır. Metal kaynağa çarpan elektronlar enerjisinin yaklaşık %2'sini X-ışına dönüştürebilirler, gerisi ısı enerjisine dönüşür. Kristalografide kullanılan X-ışınlarının dalga boyları ise 0,5-2,5 Å aralığındadır.

Anot ve katot arasına yüksek voltaj uygulanır, uygulanan voltajın büyüklüğü X-ışının dalga boyu ve şiddetini belirler. X-ışınları sürekli ve karakteristik olacak şekilde ortaya çıkarlar. Xışının enerjisi:

$$E = \hbar \omega = hv = \frac{hc}{\lambda_1} + \frac{hc}{\lambda_2} + \frac{hc}{\lambda_3} + \dots$$
(2.14)

ile gösterilir. Bir atomdan yayılan X-ışınları hem sürekli hem de karakteristiktir. Hızlı ve yüklü parçacıklar, bir elektrik alan içerisinde ivmeli hareket ederken ani olarak yavaşlatılır veya durdurulursa ışıma yaparlar. Yörüngede hareket eden elektronlardan, elektrik alanını geçecek kadar enerjiye sahip olmayıp, durdurulanlar sürekli X-ışınlarını meydana getirir.

Kuantum mekaniğinde, X-ışınları spektral çizgilerine sebep olan ve elektron geçişlerini düzenleyen  $\Delta n \neq \pm 1$  kriteri vardır, geçişlerdeki ilk ve son kuantum sayıları geçiş kurallarına uyar. Enerji düzeyini belirleyen baş kuantum sayısı n = 1, 2, 3, 4, ... gibi tam sayı değerlerini alabilir. Bu değerlere karşılık gelen yörüngeler sırasıyla K, L, M, N, ... olarak isimlendirilir. Numune üzerine gönderilen elektronlar enerjileriyle uyumlu olacak şekilde atomların yörüngelerinden elektron koparırlar, kopan elektronlardan açılan boşluklara üst seviyelerinde elektronlar yerleşir ve iki enerji seviyesi arasındaki farka eşit X-ışını yayınlarlar. Bu ışın kesikli ve elemente özgü olduğundan karakteristiktir.



Şekil 2.7. Karakteristik X-ışınları

Atomlar arasındaki mesafe  $(d_{hkl})$  mertebesinde dalga boyuna sahip bir X-ışını numune üzerinde gönderildiğinde; numune optik bir ağ gibi davranarak gönderilen ışını kırar.

Böylece X-ışının dalga formunda olduğu ve dalga boyunun  $d_{hkl}$  mertebesinde olduğu ispatlanmış olur, buna Bragg kırınım yasası denir ve kristal yapıların incelenmesi konusunda kritik öneme sahiptir.



Şekil 2.8. X-ışınlarının bir düzlemden yansıması

Kristal yapıya belirli bir açıyla gelen X-ışını, örgüye çarptığında her bir atomdan yansır, yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı  $2d\sin\theta$  kadardır. Kırınıma uğrayan dalgaların aynı fazda olabilmesi için yol farkı,  $\lambda$  dalga boyunun tam katlarını ifade eden Bragg koşulu bağıntısı,

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} \tag{2.15}$$

şeklinde ifade edilir. İncelenen kristalin karakterize edilebilmesi için  $\lambda \leq 2d_{hkl}$  şartını sağlaması gerekir, aynı zamanda bu kural görünür ışığın neden kullanılamayacağını da açıklar.  $d_{hkl}$  değeri bilinen bir kristal üzerine monokromatik X-ışını uygulandığında, kırınım saçakları üzerinden dalgaya ulaşılabilir. X-ışınlarının dalga boyu bulunduktan sonra Bragg yasası yardımıyla yapısı bilinmeyen kristaller rahatlıkla incelenebilir. Sonuç olarak X-ışını kristalografisi yardımıyla moleküler yapısı aydınlatılmış olur.

### 2.4. Kuramsal Temeller

Atomlara nazaran çok daha karmaşık olan moleküller iki veya daha fazla atomun elektronları ortaklaşa kullanması ya da değiş-tokuş yapması sonucunda oluşan kararlı yapılardır. Moleküller yapıların incelenmesi için kuantum mekaniksel yöntemlere başvurulur, bunlar moleküler mekanik (MM), yarı ampirik (deneysel) ve ab-initio olmak üzere üç gruba ayrılabilir. MM hesaplamaları kuvvet alanını oluşturan işlevleri ve parametreleri belirlemek için atom tiplerini kullanır. Atom yükleri, elektrostatik etkileşimleri hesaplamak için kullanılır. Yarı ampirik hesaplamalar, deneysel veriler türetilmiş düzeltmeler kullanılarak Harttree-Fock (HF) teorisinin basitleştirilmiş sürümleridir. Çok atomlu moleküllerin geometri optimizasyonu hesaplamalı kimyada oldukça önemlidir.

Ab-initio yöntemler kullanılarak molekül yapısı, molekülün geometrik parametreleri; FT-IR, FT-Raman titreşim frekansları, şiddetleri; termodinamik özellikleri hesaplanabilir. Yarı ampirik hesaplardan hiçbir deneysel veri kullanmaması yönüyle ayrılır. Kuantum mekanik hesaplamalar kullanılarak molekülün enerjisi ve enerjiden türetilebilen özellikleri Schrödinger denklemi yardımıyla hesaplanabilir ancak çok atomları yapılar için çözümü mümkün değildir. Bu noktada merkezi alan yaklaşımı adı verilen HF hesaplamaları kullanılır. Söz konusu yaklaşım Slater, Gaussian, vb. tipi fonksiyonların kombinasyon kombinasyonu şeklinde yapılır. Bu hesaplamalar çok karmaşıktır, hesaplamalar çok çekirdekli bilgisayarlar yardımıyla yapılabilir(Atkins ve Friedman, 2011; Foresman ve Frish, 1996).

1969 yılında Pulay (Pulay, 1969), kuvvet gardiyanı yöntemi kullanarak moleküllerin titreşim spektrumlarını ve kuvvet alanlarını kuantum mekaniksel olarak hesaplamayı başarmıştır. Bu ab-initio yöntemler yardımıyla atomlara etki eden kuvvetlerin analitik olarak hesaplanabileceğini göstermiştir. Bu yöntemi, HF, DFT, MP2 gibi yöntemler takip etmiş ve enerji ifadesinin birinci ve ikinci türevlerini kullanarak spektroskopi fenomenleri hesaplamak için kullanmıştır (Pulay, 1969; Saebø ve Pulay, 1987). Geometri optimizasyonu yapmak için birinci türev, titreşim frekanslarını hesaplamak için ikinci türev kullanılır. IR şiddetleri ise dipol momentinin türevinden hesaplanır(Bahat, 2000; Gökçe, 2013). Çizelge

2.3'de enerji türevleri ve hesaplanabilen fiziksel büyüklükleri sunulmuştur(Atilgan, 2013;Bahat, 2000).

Türev	Hesaplanabilen fiziksel büyüklükler
$\partial E$	Atomlara etki eden kuvvetler, moleküllerin geometrisi, kararlı
$\partial R$	noktalar
$\partial^2 E$	Kuvvet sabitleri, temel titreşim frekansları, IR ve Raman
$\partial R_i R_j$	spektrumları, titreşim genlikleri
$\partial^2 E$	Dipol moment türevleri, harmonik yaklaşımda IR şiddeti
$\partial R_i \partial \varepsilon_{lpha}$	
$\partial^3 E$	Kutuplanabilirlik türevleri, harmonik yaklaşımda Raman şiddeti
$\partial R_i \partial \varepsilon_{\alpha} \partial \varepsilon_{\beta}$	

Çizelge 2.3. Enerji türevleri ve hesaplanabilen fiziksel büyüklükler

E: elektron enerjisi, R: atomun koordinatları,  $\varepsilon$ : elektrik alan bileşenleri

Bu çalışmada Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (DFT) teorik hesaplamalar için kullanılmıştır. Ayrıca DFT, hesaplamalarda çok daha fazla atomu kullanabilir olması diğer metotlara göre üstünlük sağlar. DFT molekülün dalga fonksiyonları yerine elektron olasılık yoğunluklarını  $(\rho(\mathbf{r}))$  kullanır, bu yaklaşım daha doğru sonuçlar verir. Taban durumda bulunan bir molekülün enerjisinin elektron durum yoğunluğu üzerinden ifade edilebilmesi ve tek elektron denklemlerinin bir setinin türetilmesi mihenk taşı olmuştur. Bu denklem:

$$E(\rho) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} \int \Psi_{i}^{*}(\vec{r_{1}}) \nabla_{1}^{2} \Psi_{i}(\vec{r_{1}}) d\vec{r_{1}} - \sum_{I=1}^{N} \frac{Z_{I}}{r_{I1}} \rho(\vec{r_{1}}) d\vec{r_{1}} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r_{1}})\rho(\vec{r_{2}})}{r_{12}} d\vec{r_{1}} d\vec{r_{2}} + E_{xc}(\rho) \quad (2.16)$$

şeklinde ifade edilir. Tek elektron spin yörünge fonksiyonları ( $\Psi_i(\vec{r_1})$ ) Kohn-Sham yörüngelerini ifade eder. Bu yaklaşım elektronların birbirlerinin hareketlerine tepki vermesini kapsar. İlk terim elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olan ve klasik olmayan elektron-elektron etkileşmelerini, ikinci terim Coulomb etkileşim enerjisi, üçüncü terim elektron-çekirdek çekimini ve son terim elektronların kinetik enerjisini temsil eder.  $E_{XC}(\rho)$ terimi Hohenberg-Kohn kuramından gelir ve net bilinmediğinden varyasyon kullanılarak türetilir (Hohenberg ve Kohn, 1964). Olasılık yoğunluğu ifadesi

$$\rho(\vec{r}_1) = \sum_{I=1}^{N} |\Psi_i|^2$$
(2.17)

elektron bulunan bütün orbitalleri kapsar. N elektrona sahip bir moleküler sistemin Kohn-Sham eşitliği

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla_{1}^{2}-\sum_{A}^{Core}\frac{Z_{A}}{r_{A,1}}+\int\frac{\rho(\vec{r}_{2})}{r_{12}}d\vec{r}_{2}+V_{XC}(r_{1})\right\}\Psi_{i}(\vec{r}_{1})=\varepsilon_{i}\Psi_{i}(\vec{r}_{1})$$
(2.18)

şeklindedir ve  $V_{xc}$  değiş-tokuş potansiyel enerjisi,  $\varepsilon_i$  Kohn-Sham yörünge enerjisidir.

$$V_{xC}(\rho) = \frac{\delta E_{xC}(\rho)}{\delta \rho}$$
(2.19)

Eğer  $E_{xc}$  bilinirse  $V_{xc}$  de hesaplanabilir ve bu  $\rho(r)$  durum yoğunluğunun hesaplanabilmesine izin verir. İlk olarak, Kohn-Sham eşitlikleri sayesinde atom yoğunluklarının süper pozisyonu kullanılarak elektron yoğunluğu tahmin edilir.  $E_{xc}(\rho)$  için başka yaklaşım kullanılır, r'nin bir fonksiyonu olarak  $V_{xc}$  hesaplanır. Son adımdaysa, Kohn-Sham denklemleri seti Kohn-Sham yörüngelerinin başlangıç setinin elde edilmesi için çözülür. Bu işlem yoğunluk ve değiş-tokuş ilgi enerjisi için yakınsama kriteri sağlanıncaya kadar devam ettirilir. Kohn-Sham yörüngeleri sayısal olarak hesaplanabilir ya da baz fonksiyonların bir seti türünden ifade edilebilirler.

DFT'deki temel hata  $E_{XC}$ 'nin yaklaşıklık doğasıdan kaynaklanmaktadır. Değiş-tokuş ilgi enerji fonksiyonelini elde etmek için çok sayıda yaklaşım geliştirilmiştir. Bu fonksiyonel bir değiş-tokuş fonksiyonu ve bir ilgi fonksiyonelinden oluşur. Yerel yoğunluk yaklaşımından (LDA), değiş-tokuş fonksiyoneli,

$$E_{XC}(\rho) = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC} \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$
(2.20)

biçiminde ifade edilir.  $\varepsilon_{xc}\rho(\vec{r})$  terimi, yoğunluğu sabit ve homojen bir elektron gazı için değiş-tokuş ilgi enerjisidir. Bir yaklaşım olmasına rağmen LDA oldukça doğru sonuçlar vermektedir. Değişen elektron yoğunluğu artığında LDA doğruluktan uzaklaşır, homojen olmayan elektron gazı durumunda ise değiş-tokuş-ilgi enerjisine bir düzeltme terimi eklenir. Diğer bir yaklaşım ise genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) olarak bilinen düzeltmeli LDA fonksiyonelidir. Bu fonksiyonelle taban durum bağ uzunluklarını 0,03Å (1,5 pm) ve bağlanma enerjilerini yaklaşık 20 kJ mol<sup>-1</sup> mertebeleri içinde doğrulukla hesaplanabilmektedir (Atkins ve Friedman, 2011; Gökçe, 2013).

Hatree-Fock (HF) kuramı kinetik enerji için, DFT de kullanılan değiş tokuş enerjilerine göre daha iyi sonuçlar vermektedir. Bu sonuç karma modellerin üretilmesi için motivasyon sağlamıştır. Bu modeller, toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri, tek başına bir modelden daha iyi hesaplamaktadır. Bu karma modellerden en sık kullanılan ve iyi sonuç verenlerinden birisi B3LYP olarak bilinen, Lee-Yang-Parr (LYP) korelasyon enerjili 3 parametreli Becke karma modelidir. Bu modelde değiş-tokuş enerjisi,

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^{X} + c_0 \left( E_{HF}^{X} - E_{LDA}^{X} \right) + c_1 \Delta E_{B88}^{X} + E_{VWN3}^{C} + c_2 \left( E_{LYP}^{C} - E_{VWN3}^{C} \right)$$
(2.21)

biçiminde ifade edilir. Burada  $c_0$ ,  $c_1$  ve  $c_2$  katsayıları, deneysel değerlerden sağlanmış sabitlerdir ve değerleri, sırasıyla, 0,2, 0,72 ve 0,81'dir. Buna göre, B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektron enerjisi ifadesi,

$$E_{B3LYP} = E_T + E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC}$$
(2.22)

şeklinde ifade edilir(Bahat, 2000; Beck, 1993; Kurt, 2003).

6-311++G(d,p) pople tipi bir temel settir. Gösterimde kullanılan; 6 rakamı, iç kabuk elektronlarını 6 ilkel Gaussian tipi fonksiyonun çizgisel bileşimi olduğunu ifade eder. 311 ise üçlü bölünmüş değerlik set anlamına gelmektedir. 3 rakamı, değerlik orbitallerinin iç kısımını 3 ilkel Gaussian tipi fonksiyonun çizgisel bileşimi olarak ifade eder. 1 rakamları ise, orbitallerinin dış kısmını 1 ilkel Gaussian tipi fonksiyon ile ifade edildiğini göstermektedir. Gösterimde kullanılan X-YZG Double Zeta temel seti olduğu anlamına gelir. Üçlü ve dörtlü temel setler için gösterim X-YZWG ve X-YZWVG şeklindedir. *d* harfi, hidrojen atomu haricindeki bütün atomlar için *d* orbitallerini hesaba katarken, *p* harfi H atomları içinde *p* orbitallerinin hesaba katılacağı anlamına gelmektedir. Temel set içindeki + yalnızca ağır atomlar için dağılım fonksiyonları, ++ ise hidrojen ve ağır atomlar için dağılım fonksiyonları eklendiğini göstermektedir (Demircioğlu, 2017; Grauso vd., 2019; Levine, 2000).
İkili Zeta, Üçlü Zeta Baz Setleri: Minimum baz setinin içerdiği fonksiyonların iki katını içeren baz seti Double Zeta (DZ) ikili baz setidir. Büyük açısal momentum fonksiyonlarının önemli olduğu elektron korelasyonunu içeren hesaplamalarda kutuplanma fonksiyonları kullanılmalıdır. Kutuplanma fonksiyonlarının bir setinin DZ bazına eklenmesiyle 'Double Zeta Plus Kutuplanma (DZP) tipi baz setleri oluşur. Minumum baz setinin içerdiği fonksiyonlar daha da arttırılmış ve Triple Zeta (TZ), Quadruple Zeta (QZ) tipi bazlar elde edilmiştir. Ayrıca atom numarası 36'dan büyük olan elementler için göreli etkilerin göz önünde bulundurulması gerekir. Kimyasal açıdan önem arz eden değerlik elektronlarını tam olarak tanımlayabilmek için ilgili moleküler orbitallerin çok sayıda baz seti fonksiyonu kullanarak elde etmek gerekir. Bunun için sadece değerlik elektronlarını ele alıp iç tabaka elektronları etkin kor potansiyeli olarak adlandırılan bir fonksiyon yardımıyla modellenir. Bu baz setine örnek olarak LANL2DZ etkin kor potansiyeli ve DZ baz seti verilebilir (Cramer ve Bickelhaupt, 2003; Demircioğlu, 2017). LANL2DZ (Los Alamos National Laboratory 2 Double-Zeta) yaygın olarak kullanılan bir ECP tipi temel seti, metal atomları modellemek için kullanılmıştır.

## 3. ÇALIŞMA YÖNTEMİ

#### 3.1. Deneysel Yöntem

3-asetilpridin (3AS) ve 4-asetilpridin (4AS) Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir ve herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmaksızın kullanılmıştır. Serbest ligandların, hazırlanan çözeltilerinin ve 3AS bileşiğine ait kırmızı-altı spektrumları, Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nde Bruker Vertex 80 spektrometresiyle ve PIKE MIRacle ATR aparatı kullanılarak 4000- 550 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında kaydedilmiştir. 4AS'ın hazırlanan su çözeltisi derişimi 5 mg/mL olarak ayarlanmıştır. 3AS gümüş bileşiğinin Raman spektrumları ise Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuarı'nda, Bruker FRA 106/S spektrometre ile 3500-550 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında kaydedilmiştir. 4AS...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> bileşiğine ait Raman spektrumu 3500 ila 125 cm<sup>-1</sup> arasında 532nm dalga boylu yeşil lazer kullanılarak JASCO NRS4500 Konfokal Raman spektrometresi ile alındı.

#### 3.2. Teorik Yöntem

Çalışmanın teorik bölümü, hesaplama gücü yüksek bir bilgisayarda Gaussian 09 (Foresman ve Frish, 1996) paket programı ile yapılmıştır. Moleküllerin geometrisi öncelikle GaussView (Frisch vd., 2016) programında çizilmiştir. 4AS molekülü ve 4AS  $\cdot$  (H<sub>2</sub>O) kompleksinin ve tautomerik formlarının geometrik optimizasyonu yapılmıştır ve titreşim frekansları B3LYP/DFT metodu ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak gaz fazı için elde edilmiştir. [AgNO<sub>3</sub>(3AS)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O] kompleksi içinse karışıl temel seti kullanılmıştır. B3LYP fonksiyonellinin altında Ag atomu için LANL2DZ ve C, N, O, H atomları için 6-31G (d, p) temel setleri kullanılmıştır. Hesaplanan normal modların işaretlenmesi, VEDA 4 programı (SQM, Scaled Quantum Mechanical Force Field, 2013) kullanılarak elde edilen potansiyel enerji dağılımı (PED) değerleri temel alınarak yapılmıştır. Doğal bağ orbital (NBO) ve öncü moleküler orbital özellikleri aynı hesaplama seviyesi kullanılarak belirlenmiştir. Moleküllerin olabilecek dimer yapıları analiz edilmiştir ve serbest ligandların spektrumlarının yorumlanmasında kullanılmıştır. Çözücü etkilerinin incelenmesi için hesaplamalar B3LYP/6-311++G (d, p) sevivesinde ve polarize sürekli model (PCM) kullanılarak tekrarlanmıştır. Çözücü olarak protik polar bir çözücü olan su (ɛ=78,3553) seçilmiştir.

### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 4.1. 4-asetilpiridin Ligandı

#### 4.1.1. Tautomerleşme

4AS molekülünün atom numaralandırılması ve olası tautomerleri Şekil 4.1'de sunulmuştur. Şekil 4.1.b'de bulunan tautomerin bulunma olasılığı %99,99 iken diğerinin bulunma olasılığı %0,01'dir.



Şekil 4.1. 4AS ligandının a) numaralandırılması ve b) ve c) olası tautomerleri

Asetil grubunu piridin halkasına bağlayan  $C_4$ - $C_{11}$  bağı etrafindaki dönme enerjisi bariyeri, B3LYP tarafından 6-311++ G (d, p) baz seti ile hesaplanmıştır. Dihedral açısı  $C_6$ - $C_5$ - $C_4$ - $C_{11}$ , 0-360° arasında 10 derece adımlarla taranmıştır. Sonuçlar Şekil 4.2'de sunulmuştur. Burulma bariyeri taraması, piridin halkasının ve asetil grubunun düzlemsel geometrisinin enerjik olarak en kararlı geometri olduğunu göstermiştir. Burulma potansiyeli taramasının maksimum rölatif enerji farkı yaklaşık 3,5 kcal·mol<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.2. C<sub>4</sub>-C<sub>11</sub> bağı etrafındaki dönme enerjisi bariyeri

#### 4.1.2. Moleküler parametreler

En kararlı tautomer için X-Ray ışınları verileri ile hesaplanan yapısal parametreler Çizelge 4.1'de kıyaslanmıştır. Serbest 4-asetilpiridin molekülüne ait X-ışını verileri yoktur, bu nedenle, 4-asetilpiridin iyodürün Xu *ve ark*. (Xu ve Fu, 2010) tarafından belirlenen X-ışını verileriyle izole edilmiş 4AS'ın hesaplanmış verileri karşılaştırılmıştır. Deneysel veri ve teorik değerler arasında katı fazda bir kristal örgüsündeki molekül ile gaz fazda izole bir molekül olmasından kaynaklı ufak farklılıklar görülmüştür. Deneysel sonuçlar teorik verilere göre, asetil grubuna ait  $C_{11}=O_{16}$  hariç, daha büyük bağ uzunlukları sergilemiştir. N<sub>1</sub>—C<sub>2</sub>, N<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>—C<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>—C<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>—C<sub>5</sub>, C<sub>5</sub>—C<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>—C<sub>11</sub> ve C<sub>11</sub>—C<sub>12</sub> bağları 0,002 ila 0,046 Å arasında farklı değerler alırken ortalama fark 0,01875 Å şeklinde gözlenmiştir.

Asetil grubu nokta kabul edildiğinde, piridin halkası azot atomu üzerinden geçen  $C_2$  simetri eksenine sahiptir. Ancak halka üzerindeki bulunan bu simetrik bağların uzunlukları arasında

farklılıklar söz konusudur. N<sub>1</sub>—C<sub>2</sub>/N<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>—C<sub>3</sub>/C<sub>5</sub>—C<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>—C<sub>4</sub>/C<sub>4</sub>—C<sub>5</sub> arasındaki farklar sırasıyla 0,004 Å, -0,005 Å ve 0,001 Å olarak gözlemlenmiştir.

Donomotrolo	Bağ	ču(Å)	Donomotuolon	Bağ açı	IS1 (°)	Domonotrolon	Dihedra	aller(°)
Parametrele	Teo.	$\frac{\text{gu}(A)}{\text{XRD}^*}$	Parametreier	Teo.	XRD*	Parametreler	Teo	XRD*
$N_1 - C_2$	1,335	1,332	$N_1 - C_2 - C_3$	123,6	118,8	$N_1 - C_2 - C_3 - C_4$	0,0	0,2
$C_2 - C_3$	1,395	1,363	$C_2 - C_3 - C_4$	118,8	119,8	$C_2 - C_3 - C_4 - C_5$	0,0	1,4
$C_{3} - C_{4}$	1,397	1,383	$C_3 - C_4 - C_5$	117,7	119,8	$C_3 - C_2 - N_1 - C_6$	0,0	-1,3
$C_{4} - C_{5}$	1,398	1,385	$C_2 - N_1 - C_6$	117,3	123,3	$C_6 - N_1 - C_2 - H_7$	180,0	-
$C_{5} - C_{6}$	1,390	1,362	$N_1 - C_2 - H_7$	116,2	120,6	$N_1 - C_2 - C_3 - H_8$	180,0	-
$N_1 - C_6$	1,339	1,327	$C_2 - C_3 - H_8$	119,4	119,8	$C_3 - C_4 - C_5 - H_9$	180,0	-
$C_2 - H_7$	1,086	0,930	$C_4 - C_5 - H_9$	119,7	120,0	$C_2 - N_1 - C_6 - H_{10}$	180,0	-
$C_{3} - H_{8}$	1,083	0,930	$N_1 - C_6 - H_{10}$	116,0	120,3	$C_2 - C_3 - C_4 - C_{11}$	180,0	- 177,8
$C_5 - H_9$	1,083	0,930	$C_3 - C_4 - C_{11}$	123,3	122,1	$C_3 - C_4 - C_{11} - C_{12}$	0,0	27,6
$C_{6} - H_{10}$	1,086	0,930	$C_4 - C_{11} - C_{12}$	118,7	119,5	$C_4 - C_{11} - C_{12} - H_{12}$	<sub>3</sub> -180,0	-
$C_4 - C_{11}$	1,508	1,506	$C_{11} - C_{12} - H_{13}$	108,9	109,5	$C_4 - C_{11} - C_{12} - H_{12}$	<sub>4</sub> 59,6	-
$C_{11} - C_{12}$	1,514	1,468	$C_{11} - C_{12} - H_{14}$	110,8	109,5	$C_4 - C_{11} - C_{12} - H_{12}$	<sub>5</sub> -59,6	-
$C_{12} - H_{13}$	1,089	0,960	$C_{11} - C_{12} - H_{15}$	110,8	109,5	$C_3 - C_4 - C_{11} - O_{16}$	0,0	27,8
$C_{12} - H_{14}$	1,094	0,960	$C_4 - C_{11} - O_{16}$	120,1	117,9			
$C_{12} - H_{15}$	1,094	0,960						
$C_{11} - O_{16}$	1,214	1,228						

Çizelge 4.1. 4AS molekülüne ait deneysel ve teorik geometrik parametreler

\* X-Ray verileri (Xu ve Fu, 2010) dan alınmıştır.

#### 4.1.3. Titreşimsel inceleme

4AS molekülü 16 atomdan oluşur ve 42 normal titreşim modu vardır. C<sub>s</sub> nokta grubuna ait olduğundan, bu normal modların 28'i düzlem içi ve 14üde düzlem dışı titreşimlerden oluşmaktadır. 4-AS için deneysel ve hesaplanmış kızılötesi ve Raman spektrumları, Şekil. 4.3 ve 4.4'te sunulmuştur. Deneysel Raman spektrumu Medhi (Medhi, 1977)'nin çalışmasından alınmıştır. Titreşim bantlarının atanmasına yardımcı olmak için, DFT yaklaşımı kullanılarak elde edilen tahmini kızılötesi ve Raman spektrumları ile karşılaştırılmıştır. Deneysel ve teorik frekanslar ve %TED (Toplam Enerji Dağılımı) değerleriyle birlikte Çizelge 4.2'de sunulmuştur.



Şekil 4.3. Serbest 4AS molekülüne ait a) Deneysel FT-IR spektrumu b) Teorik FT-IR spektrumu



Şekil 4.4. Serbest 4AS molekülüne ait a) Deneysel FT-Raman spektrumu (Medhi, 1977) b) Teorik FT-Raman spektrumu

<del></del>		Teorik			De	neysel		
-	Frek <sup>a</sup>	$\mathrm{I_{RA}}^\mathrm{b}$	$\mathbf{I}_{\mathbf{IR}}^{\mathrm{b}}$	IR	IR°	$\operatorname{Raman}^{\circ}$	IR/Raman <sup>d</sup>	TED (%)
	3061	59,2	1,94	3099sh	3082 m			97 v <sub>GH</sub>
	3051	35,2	1,79	ı	3066 m	3066 p	3066	99 v <sub>CH</sub>
	3015	3,40	0,03	3045 vw	3047 m	3050sh		96 v <sub>CH</sub>
	3011	1,55	3,30	3030vw	3031 m	3031		99 v <sub>CH</sub>
	2953	47,0	0,42	2974vw	2972 w	2972 p		100 v <sub>CH</sub> (A)
	2898	0,34	<0,01	2920vw	2923 m	2922 p		100 v <sub>CH</sub> (S)
	1701	2,86	2,59	1693vs	1696 vs	1694p	1694	86 v <sub>c0</sub>
	1575	13,7	0,49	1593 vw	1597 m	1596 p	1596	$56 v_{cc} + 12 \delta_{ccH}$
	1544	13,2	17,7	1554w	1557 s	1556	1557	$46 v_{\rm CC} + 28 v_{\rm CN}$
	1468	4,38	9,07	1492vw	1494 m		1494	$48  \delta_{CCH} + 18   \delta_{NCH} + 14  \nu_{CN} + 11  \nu_{CC}$
	1422	39,7	0,74	1427sh	1423 sh	1492 p		$57  \delta_{HCH} + 15  \Gamma_{HCCC} + 15  \Gamma_{HCCO}$
	1391	58,5	0,50	1407s	1410 vs		1410	$35  \delta_{NCH} + 22  v_{GC} + 23  \delta_{CCH}$
	1345	0,78	<0,01	1359s	1362 vs			$42  \delta_{HCH} + 40  \delta_{HCC}$
	1305	0,90	20,4	1324vw	1324 m	1324	1324	59 δ <sub>CCH</sub> + 12 δ <sub>NCH</sub>
	1237	0,06	0,90		1267 vs		1267	$46 v_{\rm CC} + 15 v_{\rm CN} + 12  \delta_{\rm CCH} + 11  \delta_{\rm OCC}$
	1227	12,4	11,4	SA 1071	1253 s	170/ b	1253	$45 v_{cc} + 39 v_{cN}$
	1199	0,06	0,19	1218w			1214	$35  \delta_{CCH} + 27  \delta_{NCH} + 22  v_{CN} + 10  v_{CC}$
	1075	0,08	0,21	1168w	1220 m	1214 p		$41  \delta_{\rm CCH} + 24  v_{\rm CC}$

Çizelge 4.2. 4AS molekülünün detaylı temel titreşimleri ve TED% dağılımı

			Teorik			De	neysel		
	MOD	Frek <sup>a</sup>	$\mathrm{I_{RA}}^\mathrm{b}$	$\mathrm{I_{IR}^{b}}$	IR	$\mathrm{IR}^{\mathrm{c}}$	Raman <sup>c</sup>	IR/Raman	d IEU
$\mathbf{v}_{22}$	Α'	1064	100	1,99	1083vw	1083 m	1084p	1084	35 δ <sub>CCH</sub> + 27 ν <sub>CC</sub>
$v_{21}$	Α'	1051	1,11	0,27	1062w	1063 s	1064p	1063	$40 \ \delta_{\rm CCH} + 24 \ v_{\rm CC} + 13 \ v_{\rm CN}$
$\mathbf{v}_{19}$	Α	978	14,5	5,68	991w	993 s	993p	993	$47  \Gamma_{ m HCCH}$ + $17  \Gamma_{ m CCCH}$ + $12  \Gamma_{ m CNCH}$
$v_{16}$	Α	929	49,3	1,53	040m		962 p		39 ν <sub>cc</sub> + 32 δ <sub>ccH</sub>
$v_{12}$	Α	720	1,92	0,06	MUUK			736	$49 v_{CC} + 22 \delta_{CNC}$
$\mathbf{v}_{11}$	Α	658	26,6	4,32	665vw	664 w	666dp		$31\delta_{\text{CCN}}+27\delta_{\text{CCC}}+18\delta_{\text{CCH}}$
V9	Α	575	48,8	77,1	501	590 vs	5005	589	51 $\delta_{0CC}$ + 21 $v_{CC}$
$v_8$	Α	447	20,7	19,4	20405	465 v w	deoc		$48\delta_{\rm CCC}+18\nu_{\rm CC}+14\delta_{\rm OCC}$
$v_5$	Α	347	4,69	2,22		358w	2615	358	$31\delta_{CCC} + 28 v_{CC} + 20 \delta_{OCC}$
V <sub>4</sub>	Α	207	3,97	25,9		219w	d+0c	219	$81  \delta_{\text{CCC}} +  12  \delta_{\text{OCC}}$
V <sub>38</sub>	Α"	3004	2,07	16,7	3006	3000 ***	2010 ch		100 v <sub>CH</sub> (A)
V <sub>31</sub>	Α"	1430	8,59	6,50	WYDDUC				$57  \delta_{HCH} +  12  \Gamma_{HCCC} + 11  \Gamma_{HCCO} + 10  \delta_{CCH}$
$\mathbf{V}_{20}$	Α"	1011	13,6	6,92	1000	1001			$48\delta_{\rm CCH} + 16\Gamma_{\rm HCCO} + 15\Gamma_{\rm CCCH}$
$v_{18}$	Α"	975	6,29	1,71	M0701	111 1701			34 v <sub>cc</sub> + 34 v <sub>cN</sub>
$v_{17}$	Α"	950	4,98	13,4				963	$49\Gamma_{\rm HCCH}+15\Gamma_{\rm HCCC}+12\Gamma_{\rm CNCH}$
V <sub>15</sub>	Α"	866	72,7	1,81	877vw	875 w		875	$62 \Gamma_{ m CcCH} + 15 \Gamma_{ m HCCN} + 14 \Gamma_{ m CNCH}$
$V_{14}$	Α"	802	59,7	100	813vs	817 vs		817	$55 \Gamma_{CCCH} + 20 \Gamma_{HCCN} + 12 \Gamma_{CNCH}$
V <sub>13</sub>	Α"	726	51,7	1, 14	738vw	736 w	739p		$25  \Gamma_{\text{CNCC}} + 22  \Gamma_{\text{CCCN}} + 16  \Gamma_{\text{CCCC}} + 13  \Gamma_{\text{HCCN}}$

Çizelge 4.2. (Devamı) 4AS molkülünün detaylı temel titreşimleri ve TED% dağılımı

		_	Teoril	<u></u>		Dei	neysel		
	MOM	ı Frek <sup>a</sup>	$\mathrm{I_{RA}}^\mathrm{b}$	$\mathbf{I}_{\mathrm{IR}}^{\mathrm{b}}$	IR	$\mathrm{IR}^\circ$	Raman'	BR/Ram	TED
$\mathbf{v}_{10}$	Α"	589	14,7	3,35	597s	601 vs	603		$29  \Gamma_{HCCC} + 16  \delta_{HCC} + 15  \Gamma_{CCCC} + 12  \Gamma_{OCCC}$
$\mathbf{v}_7$	Α"	423	26,6	5,14		417w		417	$28 \Gamma_{\text{CCCC}} + 18 \Gamma_{\text{CNCC}} + 17 \Gamma_{\text{CCCH}} + 11 \Gamma_{\text{CNCH}} + 11 \Gamma_{\text{OCCC}}$
$v_6$	Α"	371	34,2	12,6					$41\Gamma_{\rm CCCN}+17\Gamma_{\rm CCCC}+15\Gamma_{\rm CCCH}+14\Gamma_{\rm HCCN}+10\Gamma_{\rm CNCC}$
V <sub>3</sub>	Α"	152	39,6	5,39		158w	160dp	158	$51  \Gamma_{HCCO} + 49  \Gamma_{HCCC}$
$\mathbf{v}_2$	Α"	146	29,7	3,61					$58 \Gamma_{cccc} + 18 \Gamma_{cccH}$
$v_1$	Α"	51	26,7	1,88					$53 \Gamma_{cccc} + 45 \Gamma_{occc}$
v—geril A—asin <sup>a</sup> Frekan <sup>b</sup> Raman Gözlene <sup>f</sup> Toplam	me, δ- netrik, slar B; t soğu n spel- t enerj	—açı bük , S—simel 3L YP/6-3 rma pikler tıral verilk i dağılımı	ülmesi, ttrik. 11++G ri en şic sr °Mec B3LY	Γ—burul i(d, p) tem idetli pike fhi(Medhi P 6-311G	ma, s—kı lel seti ku ; göre nor i, 1977), <sup>d</sup> ++(d, p) s	uvvetli, m llanılarak malize edi Colthup((	—orta, w hesaplanc ildi. Colthup v le hesaplaı	-zayıf, v lı 1800 cn d., 1990), ıdı ve %1	—çok, sh—omuz, p— polarize, dp—polarize değil, br—geniş; 1 <sup>-1</sup> üzeri için 0,955 ve altı için 0,967 düzeltme çarpanı uygulandı. e Zhai(Zhai vd., 2015)' den alındı. 0' dan düşük olanlar ihmal edildi.

Çizelge 4.2. (Devamı) 4AS molkülünün detaylı temel titreşimleri ve TED% dağılımı

33

Hetero-aromatik yapı, C-H gerilme titreşimlerinin tanımlanması için karakteristik bölge olan 3100-3000 cm<sup>-1</sup> bölgesindeki C-H gerilme titreşimlerinin varlığını gösterir (Sett vd., 2000; Zhai vd., 2015). Piridin halkası, dört C-H germe titreşimine sahiptir. 3099 cm<sup>-1</sup>, 3103 cm<sup>-1</sup>, 3141 cm<sup>-1</sup> ve 3151 cm<sup>-1</sup> pikler, C-H titreşimlerinin DFT hesaplaması ile tahmin edilmiştir. PED sonuçlarına göre, PED katkıları neredeyse saf modları olarak hesaplanmıştır. FT-IR spektrumunda, 3030 cm<sup>-1</sup>, 3045 cm<sup>-1</sup> ve 3099 cm<sup>-1</sup>'de piridin halkasının titreşim gerilmeleri gözlemlenmiştir. Medhi (Medhi, 1977), FT-IR / FT-Raman spektrumlarında 3031/3031 cm<sup>-1</sup>, 3047/3050 cm<sup>-1</sup>, 3066/3066 cm<sup>-1</sup> ve 3082/- cm<sup>-1</sup> seviyelerinde piridin halkasının C-H gerilme titreşimlerinin gözlemlendiği bildirilmiştir. Deneysel olarak, düzlem içi CH bükme modları 1492 cm<sup>-1</sup>, 1407 cm<sup>-1</sup>, 1324 cm<sup>-1</sup>, 1218 cm<sup>-1</sup> ve 1168 cm<sup>-1</sup>'de ölçülürken, düzlemde hesaplanan C-H eğme modları 1492 cm<sup>-1</sup>'de bulunmuştur. Ek olarak, FT-IR spektrumunda 877 cm<sup>-1</sup> ve 813 cm<sup>-1</sup>'de düzlem bükme C-H modları gözlenmiştir. Medhi(Medhi, 1977)'ye göre, FT-IR spektrumunda düzlem dışı C-H bükme titreşimlerine 875 cm<sup>-1</sup> ve 817 cm<sup>-1</sup> pikler verilmiştir.

Karbonil germe titreşimlerinin 1750–1650 cm<sup>-1</sup> bölgesinde meydana gelmesi beklenmektedir. FT-IR spektrumunda 1693 cm<sup>-1</sup>'deki çok güçlü bantlar 4-asetilpiridinin C = O germe moduna atfedilir. Bu pozisyon hesaplanan değere (1729 cm<sup>-1</sup>) çok benzerdir. Medhi, FT-IR ve FT-Raman spektrumlarında 1696 cm<sup>-1</sup> ve 1694 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlediğini bildirmiştir. Tahmin edilen dalga boyu ve kızılötesi yoğunluk değerleri, DFT hesaplamasında sırasıyla 1729 cm<sup>-1</sup> ve 100'dür. PED sonucuna göre, bu pikin PED katkısı %86 olarak belirlenmiştir. Asetil grubu C = O deformasyon bandına sahiptir. Medhi, FT-IR spektrumunda 219 cm<sup>-1</sup>'de olduğunu ölçmüşlerdir. Bu deneysel çalışmada, FT-IR spektrumda pikler 1593 cm<sup>-1</sup> vw ve 1554 w cm<sup>-1</sup>'deki IR bantları, halka CC germe modlarına tespit edilememiştir. Bu pozisyonlar normal sınırlarındadır ve Sett ve ark. tarafından bildirilen sonuçlarla tutarlıdır(Sett vd., 2000). Raman spektrumunda, bu iki bant Medhi tarafından benzer pozisyonda tespit edilmiştir(Medhi, 1977).

Asetil grubunda, CH<sub>3</sub> fonksiyonel gruplar iki asimetrik, bir simetrik CH<sub>3</sub> germe titreşimine sahiptir (Raja vd., 2015; Silverstein ve Bassler, 1962). Genel olarak, metil grubunun esneme titreşimleri, piridin halkasına göre biraz daha düşüktür. Simetrik CH<sub>3</sub> titreşimi, B3LYP teorisi tarafından 2982 cm<sup>-1</sup>'de tahmin edilmiştir. Bu pik, FT-IR spektrumunda 2920 cm<sup>-1</sup>'de tespit edilmiştir. Medhi, FT-IR ve FT-Raman spektrumlarında 2923 cm<sup>-1</sup>, 2922 cm<sup>-1</sup>'de simetrik CH<sub>3</sub> germe titreşimleri,

FT-IR / FT-Raman spektrumları ile 2972/2972 cm<sup>-1</sup> ve 3009/3010 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. FT-IR spektrumundaki CH<sub>3</sub> gerdirme titreşimlerine 2974 cm<sup>-1</sup>, 3006 cm<sup>-1</sup> tahsis edilmiştir. PED sonuçlarında, bu modların PED katkıları saf CH<sub>3</sub> germe titreşimleri olarak tahmin edilmiştir.

Deneysel FT-IR spektrumunda,  $\delta_{\text{HCH}}$  bandı 1427 cm<sup>-1</sup>'de görülmektedir ve 4-AS asetil grubunun CH<sub>3</sub> asimetrik deformasyon titreşimine karşılık gelmektedir. Teorik bant 1446 cm<sup>-1</sup>'de tahmin edilmiştir ve Medhi de FT-IR spektrumunda 1423 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlemiştir. 1359 cm<sup>-1</sup>'deki bant, simetrik CH<sub>3</sub> deformasyon deneysel titreşimlerine atfedilirken, karşılık gelen teorik bantlar 1367 cm<sup>-1</sup>'de tahmin edilmektedir, ancak bu mod ayrıca piridin halkasının  $\delta_{\text{HCH}}$ 'sinin katkısı ile de karıştırılmaktadır. Medhi, 4-AS'nin deneysel FT-IR spektrumunda, 1253 cm<sup>-1</sup>'de  $\Gamma_{\text{C-CH3}}$  gerdirme titreşimini gözlemlemiştir. Teorik olarak 1247 cm<sup>-1</sup>'de B3LYP/6-311++G (d, p) teorisi ile tahmin edilmiştir. Ancak, FT-IR spektrumunda tespit edilememiştir. Deneysel spektrumda, Medhi ve arkadaşları tarafından 219 cm<sup>-1</sup>'de ölçülen bir bant teorik bandın DFT hesaplamasıyla 210 cm<sup>-1</sup>'de tahmin edilirken, asetil grubunda C-CH<sub>3</sub> düzlem dışı deformasyon moduna getirilmiştir. FT-IR spektrumunda, 1020 cm<sup>-1</sup> ve 960 cm<sup>-1</sup>'deki deneysel bantlar 1027 cm<sup>-1</sup> ve 945 cm<sup>-1</sup>'de tahmin edilmektedir. Bununla birlikte, bu modlar Medhi tarafından 1021 cm<sup>-1</sup> (FT-IR) ve 962 cm<sup>-1</sup>'de (FT-Raman) ölçülmüştür.

#### 4.1.4. UV-Vis spektrumu ve HOMO-LUMO analizi

4-asetilpiridin ultraviyole spektrum analizi teorik ve deneysel olarak incelenmiştir. 50  $\mu$ L/mL değerinde seyreltilmiş 4AS ligandı etanolde çözülerek UV-Vis spektrumu kaydedilmiştir. Teorik UV-Vis spektrumu 0-700 nm aralığında DFT teorisi ile hesaplanmıştır. Tamamen optimize edilmiş geometri üzerinde B3LYP/DFT/6-311++G (d, p) metot, fonksiyonel ve baz-seti kombinasyonu kullanılarak hesaplamalar EtOH çözücüsü içinde PCM modeli kullanılarak hesaplanmıştır. 4AS ligandına ait uyarılmış durumları belirlemek için kullanılmaktadır. 4AS ligandının teorik ve deneysel UV-Vis spektrumları, *Şekil 4.5'*te gösterilmiştir.



Şekil 4.5. UV-Vis spekturumu a) deneysel b) teorik

4AS'nin elektronik soğurma özelliklerini araştırmak için zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi (TD-DFT) hesaplaması yapılmıştır. Elektron mevcudiyetinin fonksiyonu olan hesaplanmış görünür soğurma maksimum dalga boyları ( $\lambda_{max}$ )(Kumar vd., 2014), teorik ve deneysel elektronik uyarım enerjileri ve osilatör kuvveti Çizelge 4.3'te gösterilmektedir. 4AS molekülü için hesaplanan  $\lambda_{max}$  değerleri 163, 177, 195, 198, 242 ve 284 nm şeklinde sıralanabilir.

Çizelge 4.3. 4AS molekülünün teorik elektronik soğurma spektrumu

Dolgo horm	Uyarılm	a	Osilatör
Daiga boyu	Enerjile	ri Uyarılmış Durumlar	Kuvveti
$\lambda$ (nm)	(eV)		(f)
284	4,3601	$(H_{-3} \to L_{+1})(\mathbf{H}_{-1} \to \mathbf{L})$	0,0927
242 (278 <sup>a</sup> )	5,1130	$(H_{-3} \rightarrow L)(H_{-1} \rightarrow L_{+1})$	0, 4377
198 (221 <sup>a</sup> )	6,2683	$(H_{-3} \rightarrow L)(H_{-3} \rightarrow L_{+1})(H_{-3} \rightarrow L_{+3})(\mathbf{H}_{-1} \rightarrow \mathbf{L}_{+1})(\mathbf{H}_{-1} \rightarrow L_{+3})$	0, 5350
195	6,3663	$(H_{-3} \rightarrow L_{+1})(H_{-1} \rightarrow L)(H_{-1} \rightarrow L_{+1})(H_{-1} \rightarrow L_{+3})$	0,0886
177(200 <sup>a</sup> )	6,9853	$(\mathbf{H}_{-4} \rightarrow \mathbf{L})(H_{-3} \rightarrow \mathbf{L}_{+1})(H_{-3} \rightarrow \mathbf{L}_{+3})(\mathbf{H}_{-1} \rightarrow \mathbf{L}_{+3})(\mathbf{H}_{-1} \rightarrow \mathbf{L}_{+7})$	0, 5654
163	7,6183	$(H_{-7} \rightarrow L)(H_{-4} \rightarrow L)(H_{-3} \rightarrow L_{+3})(H_{-2} \rightarrow L_{+4})$	0,1435
<sup>a</sup> deneysel d	lalga boy	'U	

H: HOMO L: LUMO

Moleküler orbitaller olarak bilinen *en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO)* ve *en düşük boş moleküler orbital (LUMO)* kuantum kimyası için önemli parametrelerdir. LUMO, elektronları kabul etmek için serbest yerler içeren en doğal orbital olarak kabul edilebilir ve elektron kabul etme yeteneğini tanımlar. HOMO, en dıştaki orbital içeren elektronlar olarak düşünülebilir ve elektron verme yeteneğini karakterize eder. Moleküllerin reaktivitesini açıklamak için çok faydalıdırlar. 4AS için HOMO, HOMO-1, HOMO-2 ve LUMO, LUMO+1, LUMO+2 moleküler orbitallerinin grafikleri Şekil 4.6'da verilmiştir. MO'nın çiziminin mavi renkleri en güçlü çekimi gösterirken; onun kırmızı renkleri en güçlü itişi temsil etmektedir.



Şekil 4.6. 4AS ligandına ait moleküler sınır orbitalleri

## 4.1.5. Yük analizi, Fukui fonksiyonları, elektrostatik potansiyel enerji yüzeyi ve durum yoğunluğu (DOS)

Bir molekülün bağlanma kapasitesi atomlar üzerindeki elektronik yüke bağlıdır. Atomik yük değerleri NBO, Hirshfeld ve APT yöntemleri kullanılarak elde edilmiştir. NBO, Hirshfeld ve APT, her bir atomun 6-311G ++ (d, p) temel seti ile tanımlanan elektron popülasyonunun belirlenmesiyle hesaplanmıştır.

Atoms	APT	Hirshfeld	NBO	Atoms	APT	Hirshfeld	NBO
N <sub>1</sub>	-0,362	-0,184	-0,433	$H_9$	0,086	0,057	0,236
$C_2$	0,169	0,030	0,054	$H_{10}$	0,022	0,055	0,191
$C_3$	-0,109	-0,042	-0,219	<i>C</i> <sub>11</sub>	0,954	0,173	0,559
$C_4$	-0,119	-0,003	-0,116	<i>C</i> <sub>12</sub>	-0,130	-0,098	-0,671
$C_5$	-0,119	-0,032	-0,195	<i>H</i> <sub>13</sub>	0,025	0,054	0,232
$C_6$	0,181	0,033	0,054	$H_{14}$	0,025	0,052	0,223
$H_7$	0,020	0,054	0,189	$H_{15}$	0,025	0,052	0,223
$H_8$	0,053	0,053	0,214	$0_{16}$	-0,721	-0,254	-0,540

Çizelge 4.4. 4AS molekülü için NBO, Hirshfeld ve APT yüklerinin karşılaştırması

Hesaplanan yük değerleri Çizelge 4.4'te gösterilmektedir. Elde edilen sonuçların grafik şekilleri Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Karbon atomik yükün büyüklüğünün pozitif ve negatif olduğu bulunmuştur. Elektronegatif atomlara bağlanan karbon atomlarının (C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub> ve C<sub>11</sub>) tüm yükleri, elektronegatif oksijen ve nitrojen atomlarına bağlandıklarından dolayı pozitiftir. 4AS için atomik yüklerin büyüklüğünün C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>11</sub>, H<sub>7</sub>, H<sub>8</sub>, H<sub>9</sub>, H<sub>10</sub>, H<sub>13</sub>, H<sub>14</sub> ve H<sub>15</sub> için yüksek pozitif olduğu bulunmuştur. N<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>12</sub> ve O<sub>16</sub> atomları ise negatif yük değerlerine sahiptir.



Şekil 4.7. 4AS molekülü için atomik yük dağılımları

Yoğunlaştırılmış Fukui fonksiyonu, kantitatif yapı-aktivite ilişkilerinde bir tanımlayıcı olarak kullanılmaktadır. Fukui fonksiyonları aşağıdaki denklemlerle hesaplanır:

$$f_k^+ = q_k(N+1) - q_k(N)$$
(4.1)

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N-1)$$
(4.2)

$$f_k^0 = \frac{1}{2} \left[ q_k (N+1) - q_k (N-1) \right]$$
(4.3)

Bu denklemlerde, q<sub>k</sub> atomik bölgedeki atomik yüktür, nötr (N), anyonik (N + 1), katyonik (N-1) kimyasal türdür(Savithiri vd., 2016; Yang ve Mortier, 1986). Hesaplamalarımız yoğunlaştırılmış Fukui fonksiyonunu göstermektedir. Özellikle, moleküldeki protonasyona yönelik seçiciliğin elektrofilik tarafından doğru bir şekilde değerlendirilebileceği gösterilmiştir. Roy ve ark.(Roy vd., 1998),  $f_k^+/f_k^-$ oranının en yüksek değeri ve  $f_k^-/f_k^+$  oranın en yüksek değeri olarak nispi nükleofilisite olarak göreceli elektrofilisiteyi ortaya koymuşlardır. Elektrofilik reaktivite tanımlayıcılarının maksimum değeri N<sub>1</sub> atomlarında belirlenirken, atomlardaki nükleofilik reaktivite tanımlayıcılarının maksimum değeri C<sub>11</sub>

ve nükleofilik atağa yatkındır. Çizelge 4.5'de toplanan değerlerden 4AS molekülündeki  $f_k^+/f_k^-$ oranı, N<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub> için  $f_k^-/f_k^+$  oranından daha büyük olduğu kestirilmiştir. Benzer şekilde, 4AS molekülündeki  $\binom{f_k^-}{f_k^+}$ oranı, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>11</sub>, H<sub>13</sub>, H<sub>14</sub> için daha büyük  $\binom{f_k^+}{f_k^-}$ oranını belirlemiştir. Yani, molekülün reaksiyonu sırasında nükleofilik (C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>11</sub>, H<sub>13</sub>, H<sub>14</sub>, H<sub>15</sub> ve O<sub>16</sub>) ve elektrofilik (N<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>, H<sub>7</sub>, H<sub>8</sub>, H<sub>9</sub>, H<sub>10</sub> ve C<sub>12</sub>) gibi davranışlar; molekülün lokal davranışıdır.

Atomlar	$f^+$	$f^-$	$f^0$	$f^{+}/f^{-}$	$f^{-}/f^{+}$
$N_1$	0,205	0,105	0,155	1,952	0,512
$H_7$	0,065	0,043	0,054	1,512	0,662
$H_{10}$	0,064	0,043	0,054	1,488	0,672
$H_9$	0,041	0,037	0,039	1,108	0,902
<i>C</i> <sub>12</sub>	0,035	0,032	0,034	1,094	0,914
$C_2$	0,073	0,068	0,071	1,074	0,932
$H_8$	0,039	0,037	0,038	1,054	0,949
$C_6$	0,071	0,069	0,070	1,029	0,972
$C_3$	0,057	0,061	0,059	0,934	1,070
<i>C</i> <sub>5</sub>	0,056	0,060	0,058	0,933	1,071
$H_{13}$	0,030	0,036	0,033	0,833	1,200
<i>0</i> <sub>16</sub>	0,125	0,157	0,141	0,796	1,256
$C_4$	0,041	0,056	0,048	0,732	1,366
$H_{14}$	0,024	0,036	0,030	0,667	1,500
$H_{15}$	0,024	0,036	0,030	0,667	1,500
<i>C</i> <sub>11</sub>	0,048	0,123	0,085	0,390	2,563

Çizelge 4.5. Hirshfeld yüklerinden hesaplanan Yoğunlaştırılmış Fukui fonksiyonu değerleri.

4AS'nin moleküler elektrostatik potansiyelinin (MEP) 3D çizimi, Şekil 4.8'de sunulmuştur. Molekülün reaktif bölgeleri, MEP diyagramı yardımı ile kolaylıkla tanımlanabilmektedir. Kırmızı ve mavi bölge elektron açısından zengin ve elektron zayıf bölgesini ifade ederken, hafif elektron zengini bölge sarı bölgeyle ve elektron zayıf bölgeleri ile açık mavi gösterilmektedir. Asetil grubunun oksijen atomu etrafındaki bölgenin elektron bakımından zengindir. Nitrojen atomunun etrafındaki bölge elektron eksikliği (sarı) olarak bulunmuştur çünkü elektronegatif nitrojen atomu, hidrojen atomlarındaki elektronları kendi üzerine çekmektedir. Piridin halkasının azot atomunun etrafındaki bölge elektron bakımından zengin



Şekil 4.8. 4AS molekülüne ait moleküler elektrostatik enerji yüzeyi

Durum yoğunluğu (DOS) grafikleri genellikle bant yapısını hesaplamak için kullanılmaktadır (Srivastava vd., 2016). Çok sayıda nokta hesaplanarak çok iyi grafikler elde edilebilmektedir. DOS çizimi, belirli enerji seviyesinde bulunan orbitallerin sayısını hesaplamak için kullanılmaktadır. DOS spektrumu Şekil 4.9'da gösterilmiştir. GaussSum 3.0 programı(Asath vd., 2017), moleküler orbitallere (HOMO ve LUMO) grup katkılarını hesaplamak ve Şekil 4.10'da gösterildiği gibi durumların (DOS) spektrumunun yoğunluğunu hazırlamak için kullanılmıştır. DOS spektrumu moleküler yörüngesel bilgiyi Gauss eğrileri birim boyuna çevirerek oluşturulmuştur. DOS spektrumundaki yeşil ve mavi çizgiler HOMO ve LUMO enerji seviyelerini göstermektedir(O'boyle vd., 2008; Rao vd., 2016). 4AS'de hem HOMO hem de LUMO esas olarak tüm molekül üzerinde lokalize edilmektedir. HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı değeri 4-AS için 4,947 eV'dir.



Şekil 4.9. 4AS molekülüne durum yoğunluğu diyagramı

#### 4.2. 3-asetilpridin – Gümüş Nitrat Kompleksi

Gümüş nitrat ve 1- (3-piridinil) etanon, Sigma-Aldrich'ten alınmıştır ve daha fazla saflaştırılmadan kullanılmıştır. Gümüş nitrat (0,5 mmol) ve 1- (3-piridinil) etanon (1 mmol), sıcak etanol içinde ayrı ayrı beherde çözülmüştür ve 30 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra iki çözelti karıştırılmıştır. Nihai karışım 1 saat  $\sim$  70 ° C'de karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına konulmuştur. Berrak açık sarımsı çözelti süzülmüştür ve ışıktan korumak için alüminyum folyo ile paketlenmiştir ve son olarak + 4 ° C'de kristallenme için bırakılmıştır. Yavaş kristalleşme daha büyük kristal boyutlarına ve dolayısıyla daha yüksek kristal kalitesine yol açmaktadır.

ATR ekipmanlı Bruker FT-IR spektrometre üzerinde [Ag(3AS)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O] ve ligandın kızılötesi spektrumları 4000 cm<sup>-1</sup> ile 550 cm<sup>-1</sup> arasında gözlenmiştir. Far-IR spektrumu JASCO FTIR-6800 Serisi sisteminde 600 ile 100 cm<sup>-1</sup> arasında kaydedilmiştir. Kimyasal kompleksin element analizi, Elementarvario MICRO CHNS analizöründe yapılmıştır. C, H ve N analizleri için hesaplanan ve bulunan değerler aşağıda sunulmuştur.

Hesaplanan: C, %38,91; H, %4,20; N, %9,72.

Bulunan: C, %38,07; H, %3,52; N, %9,65.

#### 4.2.1. Ag(3AS)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O kristalinin yapı çözümü

Şekil 4.10'da sentezlenen tek kristalin geometrisi verilmiştir. Yapı, yüksek düzensizlikte NO<sub>3</sub> grubu içerir. Bu nedenle kristal çözümüne eklenmemiştir.



Şekil 4.10. [Ag(3P)2NO3.H2O] kristalinin yapı çözümü

Ag (I) kompleksinin yoğunluk verileri, grafit-monokromatlı MoKa radyasyonu ( $\lambda = 0,71073$  A) kullanılarak oda sıcaklığında (296 K) bir STOE IPDS-II difraktometre üzerinde toplanmıştır. Veri toplama ve hücre iyileştirmesi X-AREA(Stoe ve Cie, 2002a, 2002b) kullanılarak gerçekleştirilirken veri azaltma X-RED32 (Stoe ve Cie, 2002a, 2002b) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ag (I) kompleksi SHELXT-2014(Sheldrick, 2015a, 2015b) kullanılarak doğrudan yöntemlerle çözülmüştür ve WinGX (Farrugia, 2012) program takımında uygulanan SHELXL-2015(Sheldrick, 2015a, 2015b) kullanılarak F2'de tam matris en küçük kareler hesaplamalarıyla rafine edilmiştir. Tüm H atomları idealleştirilmiş pozisyonlara yerleştirilmiştir ve başlık bileşiği için bir sürme modeli kullanılarak işlenmiştir. O<sub>1</sub>-H<sub>8</sub>, 0,02 e.s.d ve 0,82Å'ye sabitlenmiştir. Kristalografik veriler, Cambridge Crystallographic Data Center'a 1985107 kristal numarası ile kaydedilmiştir. Veri toplama ve yapı çözümünün ayrıntıları Çizelge 4.6'da listelenmiştir.



Şekil 4.11. Molekül içi hidrojen bağı ve moleküller arası zayıf hidrojen bağları

Kimyasal Formül	$C_{14}H_{16}N_3O_6Ag_1$
Renk/ Şekil	Renksiz/Çubuk
Formül Ağırlığı (a. k. b.)	430,2
Kristal boyutları (mm)	0,800× 0,397×0,130
X–ışını ve Dalga Boyu (Å)	MoK <sub><i>α</i></sub> , $\lambda$ = 0,71073
Sıcaklık (K)	296
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Birim Hücre Parametreleri	
<i>a, b, c</i> (Å)	5,1852(4); 16,8332(17); 18,8375(14)
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	90, 91,241(6), 90
Hacim (Å <sup>3</sup> )	1643,8(2)
Ζ	4
Hes. Yoğunluğu (gm <sup>-3</sup> )	1,803
Soğurma Katsayısı μ (mm <sup>-1</sup> )	1,262
$T_{\min}, T_{\max}$	0,4616; 0,8533
Toplam yansıma sayısı	5144
Bağımsız/Gözlenen [I>2□(I)] yansıma say.	1701/1361
R <sub>int</sub>	0,096
S( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0,980
$\Delta \rho_{\rm max}, \ \Delta \rho_{\rm min} \ ({\rm e}/{\rm \AA}^3)$	0,573; -0,437

Çizelge 4.6. Ag(I) kompleksi için kristal verileri ve yapı iyileştirme parametreleri.

#### 4.2.2. Geometri optimizasyonu

[Ag(3AS)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O] kompleksinin optimize edilmiş geometrik yapısı ve atomik numaralandırması Şekil 4.12'da sunulmuştur. Geometri B3LYP foksiyoneli ile optimize edilmiştir: Bu hesaplamalara ek olarak, gümüş atomu için LANL2DZ ve karbon, oksijen, nitrojen ve hidrojen atomları için 6-31G (d, p) temel setleri içeren karışık temel seti uygulanmıştır. Hesaplanan bağ uzunluk ve açıları deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Kare kök ortalama sapmaları (RMSD) hesaplanmıştır. Karşılık gelen RMSD ile geometrik parametreler Çizelge 4.6'de verilmiştir. Kompleks için teorik sonuçlar elde edilmiştir, ancak DFT sonuçları deneysel olarak belirlenen X-ışını yapısı ile iyi bir uyum göstermiştir. RMSD değerleri, bağ uzunlukları için 0,105, bağ açıları içinse 3,045 olarak hesaplanmıştır.

Bağ Uzunluğu (Å)	Hesap	XRD	Bağ Açısı (°)	Hesap	XRD	Bağ Açısı (°)	Hesap	XRD
$C_1 - C_2$	1,395	1,369(7)	$C_2 - C_1 - N_1$	122,3	122,4(4)	$C_{1^{i}} - N_{1^{i}} - C_{5^{i}}$	118,7	117,5(4)
$C_1 - N_1$	1,345	1,336(6)	$C_1 - C_2 - C_3$	118,9	119,8(4)	$O_4 - N_2 - O_{4^i}$	117,8	120,5
$C_{2} - C_{3}$	1,390	1,371(7)	$H_2 - C_2 - C_3$	118,8	120,1	$Ag_1 - N_1 - C_1$	125,9	121,0(3)
$C_{3} - C_{4}$	1,401	1,371(6)	$C_2 - C_3 - C_4$	119,2	118,9(5)	$\mathrm{Ag}_1-\mathrm{N}_{1^i}-\mathrm{C}_{5^i}$	114,7	121,0(3)
$C_{4} - C_{5}$	1,397	1,382(6)	$H_3 - C_3 - C_4$	118,5	120,5	$\mathrm{Ag}_1 - \mathrm{O}_4 - \mathrm{N}_2$	95,4	107,5
$C_4 - C_6$	1,506	1,497(6)	$C_3 - C_4 - C_5$	118,2	118,4(4)	$\mathrm{N_{1^i}}-\mathrm{Ag_1}-\mathrm{O_{4^i}}$	87,9	95,15(4)
$C_5 - N_1$	1,346	1,345(5)	$C_3 - C_4 - C_6$	119,1	119,8(4)	$\mathrm{Ag}_1-\mathrm{N}_{1^i}-\mathrm{C}_{1^i}$	126,2	121,0(3)
$C_{6} - C_{7}$	1,513	1,474(7)	$C_{5} - C_{4} - C_{6}$	122,7	121,8(4)			
$N_1 - Ag_1$	2,289	2,179(4)	$\rm H_4-\rm C_5-\rm N_1$	114,8	114,5(5)			
$\mathrm{Ag}_1-\mathrm{N}_{1^i}$	2,300	2,179(4)	$C_4 - C_6 - C_7$	118,8	119,4(5)			
$C_{1^i}-C_{2^i}$	1,395	1,369(7)	$C_4 - C_6 - O_2$	119,4	119,2(4)			
$C_{1^i}-N_{1^i}\\$	1,345	1,336(6)	$C_7 - C_6 - O_2$	121,8	121,5(4)			
$C_{2^i}-C_{3^i}$	1,390	1,371(7)	$C_1 - N_1 - C_5$	118,9	117,5(4)			
$\mathrm{C}_{4^{i}}-\mathrm{C}_{5^{i}}$	1,397	1,382(6)	$\mathbf{C_{4^i}} - \mathbf{C_{5^i}} - \mathbf{N_{1^i}}$	122,6	122,9			
$\mathbf{C}_{4^{i}}-\mathbf{C}_{6^{i}}$	1,506	1,497(6)	$C_{2^i}-C_{1^i}-N_{1^i}$	122,4	122,4(4)			
$C_{5^i}-N_{1^i}$	1,347	1,345(5)	$C_{1^i}-C_{2^i}-C_{3^i}$	118,8	119,8(4)			
$C_{6^i} - C_{7^i}$	1,513	1,474(7)	$\mathbf{H}_{2^{i}}-\mathbf{C}_{2^{i}}-\mathbf{C}_{3^{i}}$	121,7	120,1			
$C_{6^{i}} - O_{2^{i}}$	1,220	1,204(5)	$C_{2^i}-C_{3^i}-C_{4^i}$	118,8	118,9(4)			
$Ag_1 - O_4$	2,520	2,858(4)	$C_{3^{i}} - C_{4^{i}} - C_{5^{i}}$	118,2	118,4(4)			
$Ag_1 - O_{4^i}$	2,524	2,858(4)	$C_{3^{i}} - C_{4^{i}} - C_{6^{i}}$	119,1	119,8(4)			
			$C_{5^{i}} - C_{4^{i}} - C_{6^{i}}$	122,7	121,8(4)			
			$C_{4^{i}} - C_{6^{i}} - C_{7^{i}}$	118,8	119,3(4)			
			$C_{4^{i}} - C_{6^{i}} - O_{2^{i}}$	119,3	119,2(4)			
RMSD	0,105		$C_{7^i} - C_{6^i} - O_{2^i}$	121,9	121,5(4)	RMSD	3,045	

Çizelge 4.6. [Ag(3AS)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O] kompleksinin seçilmiş optimize edilmiş geometrik parametreleri.

\* Geometrik parametreler gümüş atomu için DFT/B3LYP/LANL2DZ ve diğerlar için 6-31G(d,p) temel setleri kullanılarak hesaplanmıştır.

Kuşkusuz, gümüş (I) iyonu çeşitli koordinasyon sayıları ve geometrileri oluşturabilmektedir (Soliman, 2013). Mevcut hesaplamalar, gümüş iyonunun ligand 3AS'den ikisi, bir su molekülü ve bir nitrat grubuna koordine edildiğini göstermiştir. DFT yöntemi, Ag-N ve Ag-O bağ mesafelerinin sırasıyla 2,24 Å ve 2,62 Å aralığında olduğunu, hesaplanan N-Ag-N ve N-Ag-O bağ açılarının 147,3 ve 127,7, 84,1° olduğunu göstermiştir. [Ag(3AS)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O] 'nun X-ışını yapısına kıyasla, Ag-O (2,86 Å) bağ mesafeleri yaklaşık 0,24 Å kadar fazla tahmin edilmiştir. Bunun tersine, Ag – N bağ mesafelerinin hesaplanandan daha kısa olduğu (0,06 Å) görülmüştür.

D-H…A	D-H	Н…А	D…A	D-H···A
O <sub>1</sub> -H <sub>8</sub> O <sub>3b</sub>	0,84(2)	2,04(6)	2,750(13)	143(8)
$C_1$ - $H_1$ $O_{3b}$	0,93	2,49	3,2421(3)	138
$C_3\text{-}H_3\dots O_2{}^{ii}$	0,93	2,57	3,3683(3)	144
$C_6$ - $O_2$ $Cg_2^{ii}$	1,204(5)	3,7380(4)	3,9322(4)	90,26(1)

Cizelge 4.7. [Ag(3AS)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O] kompleksine ait hidrojen bağlanma (Å, °)

D: donör; A: akseptör; Cg<sub>2</sub>: (N<sub>1</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>); simetri kodları: (i): -1/2+x,1/2+y, z; (ii):1-x,1-y, -z.

Kristal su molekülü doğrudan gümüş iyonuna bağlanırken, gümüş iyonu ile su molekülünün oksijen atomu ile arasında bazı zayıf bağlar gözlemlenmiştir. Ayrıca nitrat grubunun su protonları ile oksijen atomu arasında ortam O-H…O etkileşimleri gözlenmiştir. Moleküler arası C-H bağları 0,84 Å ile 0,93 Å arasında çıkarken H…O zayıf bağları 2,04 Å ile 2,57 Å arasında gözlenmiştir.





#### 4.2.3. Titreşim spektrumlarının atanması

Ag atomu için B3LYP/LANL2DZ; C, H, N, O atomları içinse B3LYP/6-31G(d, p) temel setleri kullanılarak daha yüksek doğruluğa sahip sonuçlar elde edilmiştir. Seçilmiş titreşim modları ve bu modlara ait dağılımlar Çizelge 4.9'da sunulmuştur. DFT hesaplamalarından türetilen TED'e dayalı başlık kompleksinin normal modlarının ayrıntılı bir açıklaması

Çizelge 4.9'te tablo haline getirilmiştir.  $[Ag(3AS)_2NO_3.H_2O]$  bileşiği kırk atomdan oluşur ve 114 titreşim moduna sahiptir, bu nedenle seçilen modlar Çizelge 4.9'da listelenmiştir. 3AS serbest ligandına ve  $[Ag(3AS)_2NO_3.H_2O]$  bileşiğine ait deneysel spektrumları Şekil 4.13'de sunulmuştur.

[Ag(3AS)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O] bileşiği, 3242–3207cm<sup>-1</sup> aralığında hesaplanan halka ile ilişkili germe titreşimlerine maruz kalmasına yol açan sekiz aromatik C-H bağına sahiptir. Bu germe modlarının TED katkısı, bunların oldukça saf modlar olduğuna işaret etmiştir. [Ag(3AS)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O] kompleksi iki metil grubuna sahip olduğundan, altı C-H germe titreşimi beklenmektedir. Aromatik C-H halka titreşimlerine kıyasla, bu esneme titreşimleri daha düşük frekanslarda gözlenmiştir. Asimetrik germe modu, genellikle simetrik germe moduna kıyasla daha yüksek frekansta gözlemlenir. Bu çalışmada, bu asimetrik ve simetrik C-H germe modları sırasıyla 3185 cm<sup>-1</sup>, 3128 cm<sup>-1</sup> ve 3052c m<sup>-1</sup> aralığında etiketlenmiştir.

3AS ligandı için, B3LYP/6-311G++(d,p) hesaplamaları (Celik vd., 2020) 3092cm<sup>-1</sup>, 3144 cm<sup>-1</sup> aralığında asimetrik CH germe modlarını ve 3034cm<sup>-1</sup> aralığında simetrik CH germe modlarını tahmin etmiştir. Öte yandan, bileşik için asimetrik ve simetrik C-H germe modları sırasıyla 3185, 3128 ve 3052cm<sup>-1</sup> aralığında hesaplanmıştır. Metil grubunun asimetrik deformasyon titreşimleri kompleks durumunda 1427 cm<sup>-1</sup> (orta) aralığında gözlenirken, bu deformasyon modları 1411 cm<sup>-1</sup> aralığında hesaplanmıştır. Deneysel FT-IR spektrumunda, 3AS molekülünde CO germe titreşimleri 1684 cm<sup>-1</sup>'de (çok güçlü) gözlenirken [Ag(3AS)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O] kompleksi için bu iki mod sırasıyla 1726 cm<sup>-1</sup> (orta) ve 1687 cm<sup>-1</sup> (çok kuvvetli) olarak gözlenmiştir.

Ag (I) kompleksi O-N germe titreşimleri 1366cm<sup>-1</sup>'de B3LYP fonksiyonu kullanılarak belirlenmiştir ve 1318 cm<sup>-1</sup>'de (güçlü) gözlenmiştir. O-N-O bükme modları ve O-N-O-H burulma modları 629 olarak hesaplanmıştır ve 643 cm<sup>-1</sup> (güçlü) olarak izlenmiştir.

Ag-N ve Ag-O germe titreşimlerinin konumuna özellikle dikkat edilmiştir. Bileşik, metal ve ligantlar arasında iki Ag-N bağı içermektedir. Böylece 643 cm<sup>-1</sup> ve 195 cm<sup>-1</sup>'de iki Ag-N germe modu hesaplanmıştır. Literatürde bu modlar 450-350 cm<sup>-1</sup>'de ölçülmüştür (Bilkan vd., 2016). Daha düşük frekansta hesaplanan bu düzlem içi ve düzlem dışı bükülme titreşimleri çok düşük yoğunluktaydı.



Şekil 4.13. a) serbest ligant ve b) Gümüş (I) bileşiği için FT-IR spektrumları

Literatür ile mevcut çalışma arasındaki farklar, Ag (I) bileşiğinin moleküler yapısının büyüklüğü ve birçok moleküller arası ve molekül içi etkileşimin varlığı ile açıklanabilmektedir. Özellikle yukarıda bahsedilen hidrojen bağı bu titreşimleri etkilemiştir ve tepe noktalarında kaymalara neden olmuştur. Nitratın titreşim özellikleri arasında gümüş ve nitrat etkileşimi ile ilgili ilginç bir durum vardır. Gümüş atomu, nitratın azot atomu ile bir gerilme titreşimi üretmektedir. Bu durumda, Ag-N'nin gerilme titreşimi var gibi görünmektedir. Ayrıca, bu mod aynı zamanda, nitratın oksijen atomlarının ligandların hidrojen atomları ile hidrojen bağları kurması nedeniyle O-H germe titreşimine sahiptir. Ag-O esneme modları ise 648, 638, 195, 163, 119 ve 40 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. Gümüş-oksijen titreşimleri ayrıca IR spektrumunda 643cm<sup>-1</sup>'de güçlü bantlar şeklinde tespit edilmiştir.

Nitrat grubuna ait titreșim modları 705 cm<sup>-1</sup>, 719 cm<sup>-1</sup>, 823 cm<sup>-1</sup>, 1066 cm<sup>-1</sup>, 1069 cm<sup>-1</sup>, 1330 cm<sup>-1</sup> ve 1571 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. Su molekülüne ait titreșimler 400-430 cm<sup>-1</sup> ve 1600-1700

50

cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. Gümüş atomunun kütlesi diğerlerine nazaran daha büyük olduğu için uzak IR bölgesinde 184 cm<sup>-1</sup>'in altına titreşim modlarına düşük olaranda katkı verir.

Modlar	Frek (B3LYP /Karışık)	$I_{IR}$	Kompleks	(3AS)	TED%
v <sub>112</sub>	3095	1,27	3364w	-	54 v <sub>CH</sub>
$v_{100}$	2932	0,07	3069w	3048vw	90 v <sub>cH</sub>
V99	2932	0,35	2960vw	-	90 v <sub>CH</sub>
$v_{98}$	1717	9,12	1726m	-	$17 v_{co}$
V97	1716	57,69	1687vs	1684vs	15 v <sub>co</sub>
V93	1563	4,65	1595m	-	56 $\delta_{HCC}$
V92	1508	100	1573m	1583s	15 $\delta_{HOH}$ +40 $Γ_{CCOH}$ + 14 $Γ_{NCOH}$
$\nu_{84}$	1413	6,13	-	1473w	$11  \delta_{HCC}$
$v_{83}$	1411	6,72	1427m	1417s	$30  \delta_{CCH} + 30  \delta_{HCH}$
$v_{79}$	1318	3,75	1366s	1359s	12 v <sub>on</sub>
$v_{77}$	1261	2,51	1318s	1304vw	11 v <sub>cc</sub>
$v_{76}$	1261	3,45			15 v <sub>cc</sub>
V75	1242	33,84	1268vs	1268vs	11 v <sub>cc</sub>
$v_{72}$	1187	8,34	1195s	1194m	$21 v_{ON} + 15 \Gamma_{ONOH}$
$\nu_{69}$	1067	1,30	1118s	1118m	$11  \delta_{CCH}$
$v_{63}$	1014	0,12	1074m	1093m	10 Г <sub>нссн</sub>
$\nu_{60}$	998	0,77	1043m	-	10 Г <sub>НССС</sub>
$v_{56}$	969	0,66	1027m	1021s	11 Г <sub>сссн</sub>
$v_{52}$	808	3,77	963m	955s	11 Г <sub>нссс</sub>
$v_{51}$	804	3,65	814s	806s	11 Г <sub>нссс</sub>
$v_{49}$	743	0,71	760w	750m	11 Г <sub>снон</sub>
$\nu_{48}$	743	0,74	692s	701vs	12 Г <sub>ССNС</sub>
$v_{43}$	629	4,01	643s	624s	11 $v_{Ago}$ + 11 $\delta_{ONO}$ +18 $\Gamma_{ONOH}$
V <sub>39</sub>	578	2,87	588s	589vs	$15  \delta_{CCO}$
$\nu_{38}$	578	4,07	563s	-	$12 \delta_{cco}$
$v_{36}$	450	0,39	471m	465m	$10 \delta_{CCC}$
V <sub>33</sub>	399	0,01	414m	405m	10 Г <sub>нсон</sub>
$v_{31}$	351	0,97	394w	-	10 v <sub>OH</sub>
$v_{30}$	350	0,38	371w	367m	$11  \delta_{cco}$
$v_{29}$	257	30,68	245s	-	38 $\delta_{HOH}$ +30 $\Gamma_{CCOH}$ + 30 $\Gamma_{NCOH}$
$v_{25}$	172	4,03	-	219s	18 $\delta_{HOH}$ + 14 $\Gamma_{CCOH}$ + 12 $\Gamma_{NCOH}$
$v_{20}$	148	0,06	-	156m	37 Г <sub>сссн</sub> + 32 Г <sub>оссн</sub>
$v_{19}$	125	1,42	-	135vw	$45 \Gamma_{CCCH} + 47 \Gamma_{OCCH}$

Çizelge 4.8. [Ag(3-pye)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O] bileşiğine ait temel titreşimlerin detaylı işaretlemesi

v—gerilme, δ—açı bükülmesi, Γ—burulma, s—güçlü, m—orta, w—zayıf, v—çok

<sup>a</sup> Absorsiyon şiddetleri maksimum değeri 100'e eşit olacak şekilde normalize edildi.

<sup>b</sup> Toplam enerji dağılımı için %10'dan küçük olanlar çizelgede gösterilmedi.

#### 4.2.4. HOMO-LUMO analizi

Kimyasal bileşiklerin HOMO ve LUMO enerjileri önemli kuantum mekaniksel parametrelerdir (Gece ve Bilgiç, 2010; Yurdakul vd., 2015). LUMO, elektronları kabul etmek için boş yerler içeren en iç yörünge olarak düşünülebilir. Teorik sonuçlar, gümüş bileşiğinin en düşük HOMO enerjisine ( $E_{HOMO} = 6,110 \text{ eV}$ ) ve en yüksek LUMO enerjisine ( $E_{LUMO} = 2,442 \text{ eV}$ ) sahip olduğunu göstermiştir. Enerji açığı ( $E_{HOMO} - E_{LUMO} = 3,48 \text{ eV}$ ), molekülün bir elektronu HOMO seviyesinden LUMO seviyesine kolayca transfer



edebileceğine işaret etmektedir. Ayrıca, elde edilen küçük ∆E değerleri, bileşiğimizin kimyasal yarı iletken bir malzeme gibi davrandığını göstermektedir (Selmi vd., 2018).

Şekil 4.14. [Ag(3AS)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O] kompleksinin sınır orbitalleri

Bileşik için HOMO, HOMO<sub>-1</sub>, LUMO ve LUMO<sub>+1</sub> moleküler orbitallerinin grafikleri Şekil 4.14'de sunulmuştur. MO'nun grafiğinin mavi renkleri en güçlü çekiciliği gösterirken, kırmızı renkler en güçlü itişi temsil etmektedir. HOMO gümüş nitratın üzerine yerleştirilirken, LUMO elektron yoğunluğu piridin halkasında lokalize edilmiştir. HOMO → LUMO geçişleri, elektron yoğunluğunun nitrat grubundan piridin halkasına aktarılacağını göstermektedir. Geçiş enerjisi değeri 3,48 eV olarak hesaplanmıştır.

#### 4.2.5. Yük analizi ve Fukui fonksiyonları

Molekülün elektrik yükleri bağlanma kabiliyeti hakkında bilgi vermektedir. Yük değerleri, üç farklı yaklaşımla (NBO, APT ve Hirshfeld) hesaplanmıştır. NBO analizinde, orbitaller ortogonalleştirilmektedir ve bir veya iki merkez orbital oluşturmak için lokalize edilmektedir. Bu orbitaller çekirdek orbitaller olarak sınıflandırılmaktadır. Hirshfeld atomik yük analizi elektron yoğunluğuna göre; her atomun yükü, elektron yoğunluğunun hacmine entegre edilmesiyle elde edilmektedir.

Çizelge 4.9. [Ag(3AS)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O] bileşiklerinin karşılaştırmalı yük tablosu

Atom	APT	NBO	Hirshfeld	Atom	APT	NBO	Hirshfeld
$C_1$	0,128	0,093	0,035	$H_2{}^i$	0,045	0,232	0,060
$H_1$	0,145	0,239	0,042	$C_3{}^i$	0,087	-0,131	-0,004
$C_2$	-0,167	-0,249	-0,044	$H_3{}^i$	0,101	0,251	0,068
$H_2$	0,045	0,232	0,060	$C_4{}^i$	-0,316	-0,166	-0,023
<b>C</b> <sub>3</sub>	0,087	-0,131	-0,004	$C_5^i$	0,092	0,112	0,046
$H_3$	0,101	0,251	0,068	$H_4{}^i$	0,203	0,256	0,050
$C_4$	-0,316	-0,166	-0,023	$C_6{}^i$	0,906	0,577	0,162
$C_5$	0,092	0,113	0,046	$C_7^i$	-0,144	-0,722	-0,082
$H_4$	0,203	0,256	0,050	${ m H_5}^{ m i}$	0,028	0,250	0,053
$C_6$	0,906	0,577	0,162	${\rm H_6}^{\rm i}$	0,057	0,250	0,060
$C_7$	-0,144	-0,722	-0,082	$\mathrm{H_{7}^{i}}$	0,050	0,248	0,058
$H_5$	0,028	0,250	0,053	$\mathbf{N}_{1}^{i}$	-0,416	-0,591	-0,133
$H_6$	0,058	0,250	0,060	$O_2^i$	-0,699	-0,568	-0,264
$H_7$	0,050	0,248	0,058	$O_1$	-0,628	-0,981	-0,273
$N_1$	-0,415	-0,591	-0,133	$H_8$	0,298	0,500	0,186
$O_2$	-0,699	-0,568	-0,264	H9	0,298	0,500	0,186
$Ag_1$	0,812	0,671	0,408	$N_2$	1,362	0,694	0,244
$C_1{}^i$	0,128	0,093	0,035	<b>O</b> <sub>3</sub>	-0,678	-0,410	-0,276
$H_1{}^i$	0,145	0,239	0,042	$O_4$	-0,833	-0,568	-0,322
${\rm C_2}^{ m i}$	-0,167	-0,249	-0,044	$\mathbf{O}_4{}^{\mathrm{i}}$	-0,834	-0,569	-0,322

APT analizi, bir molekülün dipol momentinin atomik polar tensörü kullanılarak tanımlanmaktadır (Langner vd., 2016). Hesaplanan yük değerleri Çizelge 4.9'da gösterilmiş ve Şekil 4.15'de sunulmuştur. C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>7</sub>, N<sub>1</sub>, O<sub>2</sub>, C<sub>2i</sub>, C<sub>3b</sub>, C<sub>4i</sub>, C<sub>7i</sub>, N<sub>1i</sub>, O<sub>2i</sub>, O<sub>1</sub>, O<sub>3a</sub>'da

gözlemlenen negatif yük değerleri,  $O_4$  ve  $O_{4i}$  en negatif atomlar, oksijenler ve kompleksin piridin halkasına ait azotudur. Bu, bir reaksiyon sırasında bu atomların bağlanma için tercih edileceğini göstermektedir.



Şekil 4.15. [Ag(3AS)2NO3.H2O] kompleksinin yük dağılımı

Fukui fonksiyonları, optimize edilmiş moleküler geometrinin nötr, katyonik ve anyonik yük değerleri için molekül için sonlu fark (FD) metodolojisine dayalı olarak değerlendirilmektedir. Fukui fonksiyonlarının verileri Çizelge 4.10'de listelenmiştir. Elektrofilik reaktivitenin en yüksek değeri N<sub>2</sub> atomunda ve nükleofilik reaktivitede C<sub>5</sub> atomunda gözlenmiştir. Molekül nükleofilik etki yönünden baskındır, NO<sub>3</sub> grubu ve Ag atomuysa elektrofilik aktivite gösterme eğilimindedir.

Atoms	f +	<i>f</i> -	f0	f +/f -	<i>f</i> -/ <i>f</i> +
$C_5$	0,001	0,021	0,011	0,063	15,877
$\mathbf{N}_1$	0,002	0,021	0,012	0,111	9,043
$C_1$	0,015	0,057	0,036	0,267	3,746
$H_6$	0,004	0,013	0,009	0,319	3,136
$\mathrm{C}_4$	0,012	0,033	0,022	0,351	2,849
$H_7$	0,005	0,014	0,009	0,355	2,813
$C_6$	0,021	0,053	0,037	0,394	2,541
$C_3$	0,021	0,051	0,036	0,424	2,358
$H_1$	0,008	0,019	0,013	0,432	2,313
$H_3$	0,014	0,023	0,018	0,595	1,68
$C_2$	0,023	0,03	0,027	0,763	1,31
$H_2$	0,016	0,02	0,018	0,801	1,249
$C_7$	0,013	0,015	0,014	0,821	1,217
$H_5$	0,014	0,017	0,015	0,86	1,163
H <sub>9</sub>	0,006	0,007	0,006	0,879	1,138
$O_2$	0,073	0,073	0,073	0,998	1,002
$O_1$	-0,003	-0,003	-0,003	1,048	0,954
$Ag_1$	0,108	0,024	0,066	4,46	0,224
O <sub>3</sub>	0,135	0,03	0,083	4,524	0,221
$N_2$	0,034	0,005	0,02	7,465	0,134

Çizelge 4.10. Yoğunlaştırılmış Fukui fonksiyonları Hirshfeld yükleri üzerinden hesaplandı.

# 4.2.6. Moleküler elektrostatik potansiyel haritaları (MEP) ve durum yoğunluğu (DOS)

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP), molekülün elektronik yoğunluk dağılımını açıklamaktadır ve elektrofilik, nükleofilik saldırı ve hidrojen bağı etkileşimleri ile ilgili bilgileri sunmaktadır (Afzali vd., 2018; Devi vd., 2018). Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP), çeşitli atomik bölgelerde moleküller arası ve moleküller arası etkileşimlerin varlığını tespit etmek için verimli bir şekilde kullanmaktadır (Soliman, 2013). Negatif elektrostatik potansiyel, moleküldeki kümelenmiş elektron yoğunluğu (kırmızı tonlar) tarafından

protonun bir çekimiyle ilişkilendirilirken, pozitif elektrostatik potansiyel, protonun atomik çekirdekler (mavinin tonu) tarafından itilmesi ile ilişkilidir. MEP'in negatif (kırmızı ve sarı) bölgeleri elektrofilik reaktiviteye ve pozitif bölgeler (mavi) nükleofilik reaktiviteye bağlanmıştır (Kecel-Gunduz vd., 2017; Rocha vd., 2015).



Şekil 4.16. [Ag(3AS)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O] bileşiğine ait moleküler elektrostatik potansiyel yüzey (MEP) haritası

Şekil 4.14, [Ag(3AS)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O] kompleksinin moleküler elektrostatik potansiyellerini (MEP) göstermektedir. Negatif potansiyellerin çoğu (kırmızı renk) nitrat grubu ve C = O üzerinde dağılmış gibi görünürken, pozitif potansiyeller (mavi renk) su üzerinde toplanmıştır. Gümüş iyonunun piridin halkası ile N-atomu aracılığıyla koordinasyonu elektrostatik potansiyeli daha pozitif değerlere kaydırmaktadır. Öte yandan, C-H … O etkileşimleri elektrostatik potansiyeli daha negatif değerlere çıkarmıştır. MEP ve kompleksin elektron yoğunlukları sırasıyla  $-9,278 \times 10^{-2}$  ve  $+9,278 \times 10^{-2}$  aralığında belirlenmiştir. Elektrofilik ve nükleofilik ataklar için en çok tercih edilen bölgenin sırasıyla nitrat ve karboksil grupları çevresinde incelendiği tahmin edilmektedir.



Şekil 4.17. [Ag(3AS)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O] bileşiğinini DOS Spectrumu

GaussSum 3.0 programı (O'boyle vd., 2008) kullanılarak elde edilen başlık bileşiğinin durum yoğunluğu (DOS) diyagramı Şekil 4.17'de verilmiştir. Durumların yoğunluğu, molekülün farklı enerjilerindeki moleküler orbitallerin mevcut durumlarının sayısını belirtmek için kullanmaktadır. DOS spektrumu Mulliken yük analizi(Asath vd., 2017) ile hesaplanmıştır. Spektrum, işgal edilmiş ve sanal yörüngeleri sırasıyla (yeşil ve mavi çizgiler) daha fazla görmemizi sağlamaktadır.

#### 4.3.4-asetilpridin Molekülünün Çözücü Bileşikleri

Sulu küçük organik moleküller ve diğer bazı sistemler son zamanlarda incelenmiştir (Pudzianowski, 1996; Rablen vd., 1998; Remer ve Jensen, 2000; Simon vd., 2001; Tuma vd., 1999; Yurdakul vd., 2016). Piridin ve su etkileşimi, sürdürülebilir enerji araştırmalarında çeşitli konuların temelini oluşturur (Mackenzie vd., 2017). Örneğin, piridin–H<sub>2</sub>O kompleksi, suyun foto-indüklenmiş bağ bölünmesindeki olası rolü için araştırılmıştır ve hem piridin hem de piridinyum, CO<sub>2</sub> indirgemesi için fotoelektrokimyasal mekanizmalar üzerine yapılan çalışmalarda öne çıkmaktadır(Liu vd., 2014). Esteves-López ve ark. piridinin, bir foto-katalitik moleküler sistem olarak hareket edebileceğini, UV-C ışığıyla su kovalent bağını ayırabilecek bir foto-katalitik moleküler sistem olarak hareket

edebileceğini göstermektedir(Esteves-López vd., 2016). Bir su molekülü, H<sub>2</sub> üretmek için her yerde bulunur, ancak H-OH kovalent bağı (186 nm, 6.66 eV) foto-ayrıştırma için vakum-UV ışığı gerekir. Foto-ayrıştırma işlemi için gereksinim duyulan ışığın dalga boyunu görünür bölgeye çekebilmek gerekir. Diğer yandan, gaz fazındaki piridin-su kompleksinin kızılötesi (IR) spektrumu, Millen ve Madenler tarafından kaydedildi (Millen ve Mines, 1977). Çözücü-çözünen etkileşimleri, piridin çözeltilerinin fotofiziği (White vd., 2015) ve hesaplamalar,  $n-\pi^*$  uyarısının piridin–H<sub>2</sub>O kompleksinin önemli yapısal yeniden düzenlenmesini indüklediğini gösterir (Reimers ve Cai, 2012). Piridin-su etkileşimi hakkında ayrıntılı bilgi, çeşitli çevre dostu fotokimyasal süreçleri anlamamızın değerli bir parçası olmalıdır (Mackenzie vd., 2017). Piridin türevleri konusunda su etkileşim çalışmasına literatürde rastlanmamıştır.

Enerji araştırmaları dışında çözücü etkileri, ilaçların organizma içindeki salınımına yardımcı olarak değişikliklere yol açması nedeniyle ilaçların geliştirme ve formülasyon çalışmaları için önem arz eder (Bolukbasi-Yalcinkaya vd., 2020). Çözünen-çözücü etkileşimlerini araştırmak için yaygın olarak kullanılan titreşim spektroskopisi oldukça hassas bir araçtır. Ayrıca, incelenen molekül ve çözücünün soğurma bandındaki kayma genellikle solvatokromizm olarak tanımlanır ve molekülün ve çözücü moleküllerinin elektronik yapısına bağlıdır(Bolukbasi-Yalcinkaya vd., 2020).

Çalışmanın bu bölümünde bir piridin türevi olan 4-asetilpiridin bileşiği suya eklenerek kırmızı-altı ve Raman spektrumları kaydedilmiştir. Teorik çalışmalar için PCM modeli kullanıldı. Hesap ortamı vakum yerine su olarak tanımlandı Azot ve oksijen ucuna su molekülüne ait hidrojen üzerinden, hidrojen uçlarına su molekülünün oksijeni bağlanarak hazırlanan geometriler optimize edilmiştir. Optimize geometrisi elde edilen yapıların bağ uzunluk değişimi, enerjileri,  $\Delta_{inter}$  ve teorik frekans değişimleri incelenmiştir. Su molekülü ile etkileştirilen uçlar ve isimlendirilmesi Şekil 4.18'de sunulmuştur.



Şekil 4.18. 4AS molekülünün atom numaralandırması ve aktif uçların etiketlenmesi

İkinci aşamada en düşük enerjili bağlanmanın sırasıyla piridin halkasında bulunan azot, asetil grubuna ait oksijen, piridin halkasının hidrojenleri ve asetil grubunun hidrojenleri olduğu tespit edilmiştir. Hidrojen atomları arasındaki farkın D ve I ucu hariç neredeyse aynı olduğu görülmüştür. Bir bileşik oluşumu sırasında en düşük enerjili seviyeden başlayarak bağlanma olacağından bir, iki ve dokuz su molekülünün etkileşimi incelenmiştir. Optimize geometrisi elde edilen yapıların bağ uzunlukları değişimi, enerji ve frekans değişimleri incelenmiştir. Teorik spektrumlar deneysel kırmızı-altı ve Raman spektrumları ile karşılaştırılmış ve teorik spektrumların frekans değerleri göre belirlenmiştir.

### 4.3.1. 4-asetilpridin-su bileşiğinin geometrik parametreleri

4AS molekülünün atomlarının numaralandırılması ve aktif uçların etiketlenmesi Şekil 4.18'de verilmiştir. Aktif uçlara N…H-O, N…H-O ve H…OH şeklinde bağların 4AS geometrisi ve serbest su molekülüne göre değişimleri Çizelge 4.11'de sunulmuştur. PCM modeli, çözücünün optimize geometriye eklenen moleküller yerine polarize edilebilir bir süreklilik olarak modellenmesi, ab initio hesaplamayı mümkün kılar. Aksi taktirde optimize edilmek istenen geometride yüzlerce atomdan ve molekülden oluşacaktır. Bu durum hesaplama maliyetinde aşırı derecede bir atışa sebep olacaktır. Çizelge 4.11 izole 4AS, PCM modeli kullanılarak optimize edilmiş 4AS ve aktif uçlarla etkileştirilmiş moleküler yapıların geometrik parametrelerinden oluşur. PCM modeli ve gaz fazına ait geometrik parametreler arasında bir fark yoktur.

Bağlar	Vakum	PCM	А	В	С	D	Е	F	G	Н	Ι
Piridin Halkası											
$N_1$ - $C_2$	1.335	1.335	1.338	1.339	1.338	1.338	1.337	1.337	1.337	1.337	1.337
$N_1$ - $C_6$	1.339	1.339	1.341	1.341	1.341	1.341	1.343	1.341	1.341	1.341	1.341
$C_2-C_3$	1.395	1.395	1.393	1.395	1.395	1.394	1.394	1.394	1.394	1.394	1.394
$C_3-C_4$	1.397	1.397	1.397	1.397	1.398	1.398	1.397	1.397	1.397	1.397	1.397
$C_4$ - $C_5$	1.398	1.398	1.398	1.398	1.398	1.399	1.398	1.398	1.398	1.398	1.398
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1.390	1.390	1.389	1.390	1.390	1.391	1.391	1.390	1.390	1.390	1.390
$C_2$ - $H_7$	1.086	1.086	1.085	1.086	1.086	1.086	1.086	1.085	1.086	1.086	1.086
$C_3$ - $H_8$	1.083	1.083	1.082	1.082	1.084	1.082	1.082	1.082	1.082	1.082	1.082
C5-H9	1.083	1.083	1.082	1.082	1.082	1.083	1.082	1.082	1.082	1.082	1.082
C <sub>6</sub> -H <sub>10</sub>	1.086	1.086	1.085	1.086	1.086	1.086	1.086	1.085	1.086	1.086	1.086
Asetil grubu											
$C_{11}$ - $C_{12}$	1.514	1.514	1.508	1.508	1.508	1.509	1.508	1.505	1.506	1.506	1.507
$C_{11}\!=\!O_{16}$	1.214	1.214	1.219	1.220	1.220	1.220	1.220	1.223	1.220	1.220	1.220
$C_4-C_{11}$	1.508	1.508	1.509	1.507	1.507	1.507	1.507	1.504	1.508	1.508	1.508
C <sub>12</sub> -H <sub>13</sub>	1.089	1.089	1.088	1.094	1.093	1.094	1.094	1.088	1.095	1.095	1.094
$C_{12}$ - $H_{14}$	1.094	1.094	1.094	1.094	1.094	1.094	1.094	1.094	1.094	1.094	1.094
$C_{12}$ - $H_{15}$	1.094	1.094	1.094	1.089	1.089	1.089	1.089	1.094	1.089	1.089	1.089
Su molekülü											
O <sub>18</sub> -H <sub>17</sub>	0.962	0.962	0.963	0.964	0.964	0.964	0.964	0.963	0.964	0.964	0.964
O <sub>18</sub> -H <sub>19</sub>	0.962	0.962	0.984	0.964	0.964	0.964	0.964	0.974	0.964	0.964	0.964

Çizelge 4.11. 4AS ve sulu bileşiklerinin optimize geometrik parametreleri

\*Uzunluklar Å, açılar derece cinsindendir.

Aktif uçlarla su molekülünün etkileşimi N···H-OH, O···H-OH ve H···OH<sub>2</sub> şeklinde olmuştur ve geometride 0-0.003Å değişimlere neden olmuştur. Örneğin piridin halkasında N<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> ve N<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> bağları PCM modelinde 1.335Å ve 1.339 Å uzunluk değerleri gösterirken etkileşim modeliyle sırasıyla 1.337-1.339Å ve 1.341-1.343 Å arasında değişen değerler almaktadır. Bununla birlikte, piridin halkasındaki diğer bir bağ olan C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> bağıda B ve C uçlarıyla olan etkileşimde değişmezken diğer bütün uçlarla olan etkileşimlerde azalma eğilimindedir. Etkileşen su molekülüne ait OH bağları tüm sonuçlar için azalma eğilimindedir.


Şekil 4.19. Çözücü etkisiyle bağ uzunluğunda oluşan değişimler

Suyun 4AS molekülüyle etkileşimi ile piridin halkasında bulunan N–C, asetil grubunda bulunan C–O bağ uzunluklarında azalma gözlenmiştir.  $C_{11}$ — $C_{12}$  atomları arsındaki bağda bir rahatlama tespit edilmiştir. Serbest su molekülünün O atomu üzerinden yaptığı etkileşimlerde nispeten daha küçük değişimler gözlenmektedir. Piridin halkasına ait CH ve CC bağları asetil grubuna ait CO, CC ve CH bağlarına göre daha kararlılık göstermiştir ve daha düşük bir değişim sergilemiştir. 4AS ligandına ait en büyük bağ uzunluğu değişimi C<sub>11</sub>-CH<sub>3</sub> ve C<sub>11</sub>-O<sub>16</sub> arasında sırasıyla kısalma ve uzama şeklinde asetil grubunun oksijenin etkileşiminde gözlenmiştir.

#### 4.3.2. 4AS… (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> bileşiklerinin temel titreşimleri

4AS molekülü (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>NO) 16 atomdan, H<sub>2</sub>O molekülü 3 atomdan oluşmaktadır ve sistemin toplam atom sayısı 19'dur. Lineer olmayan moleküller için temel titreşim sayısı 3N-6 formülü ile hesaplanmaktadır ve N atom sayısını ifade etmektedir. 4AS… (H<sub>2</sub>O) bileşiği C<sub>s</sub> nokta grubundadır ve simetri elemanları E ve  $\sigma_h$ 'dir. E simetri elemanı özdeşik ve  $\sigma_h$  kâğıt düzlemine göre yansıma elemanıdır.

$$h=2; n_{A'} = \frac{1}{2} (3 \times 19 \times 1 \times 1 + 19 \times 1 \times 1)$$
 (4.4)

$$n_{A''} = \frac{1}{2} (3 \times 19 \times 1 \times 1 - 19 \times 1 \times 1)$$
(4.5)

$$\Gamma_{3N} = n_{A'} + n_{A''} = 38A' + 19A'' \tag{4.6}$$

$$\Gamma_{Donii} = 2A' + A'' \tag{4.7}$$

$$\Gamma_{\ddot{O}teleme} = A' + 2A'' \tag{4.8}$$

$$\Gamma_{Titresim} = \Gamma_{3N} - (\Gamma_{Dönii} + \Gamma_{Öteleme})$$
(4.9)

$$\Gamma_{3N-6} = 35A' + 16A'' \tag{4.10}$$

Bu titreşimlerden 35 tanesi düzlem içi ve 16 tanesi düzlem dışıdır. *A'* simetri türünde (T<sub>X</sub>, T<sub>Y</sub>) iki öteleme hareketi, (R<sub>Z</sub>) bir dönme hareketi vardır. *A''* simetri türünde (T<sub>Z</sub>) bir öteleme hareketi, (R<sub>X</sub>, R<sub>Y</sub>) iki dönme hareketi vardır. Çizelge 4.12'den yararlanarak  $\Gamma_{3N}$  ifadesinden  $\Gamma_{\text{öteleme}} + \Gamma_{\text{dönü}} = 3A' + 3A''$  çıkarıldığında toplam titreşim sayısı  $\Gamma_{\text{tit}}$  elde edilmektedir. Böylece molekülün titreşim kiplerinin 35 A', 16 A'' şeklinde olduğu gösterilmektedir.

Çizelge 4.12. Cs nokta grubunun karakter çizelgesi

Cs	Е	σh	IR	Raman
<i>A</i> ′	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

Ayrıca molekül ile iki adet su molekülü etkileşime geçerse 41 tanesi düzlem içi ve 19 tanesi düzlem dışı olmak üzere toplam titreşim kipi sayısı 60 olur. Eğer bütün uçlara birer su bağlanırsa toplam atom sayısı 43 olacaktır. Düzlem içi titreşim kipleri 83 ve düzlem dışı titreşim kip sayısı 40 olmak üzere 123 kipten oluşacaktır.

#### 4.3.3. Titreşim spektrumlarının incelenmesi

Serbest ligant ve bir adet su molekülünün etkileşimlerinden oluşan bileşiklere ait teorik spektrumlar Şekil 4.20'de verilmiştir. Su, ligant ve olası bileşiklerine ait teorik titreşim mod, frekans ve işaretlemeleri Çizelge 4.13'te verilmiştir. İşaretlemeler, VEDA 4 programı ile elde edilen %PED sonuçları kullanılarak elde edilmiştir.



Şekil 4.20. Su, 4AS ve olası bileşiklere ait teorik kırmızı-altı spektrumları

4AS ve su molekülü sisteme bozulmadan dahil olduğu için kendi karakteristik IR spektrumunu korurken etkileşim ve bağ kaynaklı birtakım kaymalara ve yeni pikler gözlenmesine sebep olmuştur. Su molekülü 3 titreşim moduna sahiptir ve bu modlar 3200-3650 cm<sup>-1</sup> OH gerilmesi ve 1610-1635 cm<sup>-1</sup> aralığında HOH açık bükülmesi şeklinde 4AS<sup>...</sup>(H<sub>2</sub>O) bileşiğinin olası spektrumlarında gözlenmiştir. Etkileşimlerden kaynaklı yeni pikler 20-200 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenmiştir.

	Reakt.	А	В	С	D	Е	F	G	Н	Ι	%PED
Mod	Frek.	ΔFrekans							-		
51 <sup>¢</sup>	3747	63	31	31	31	31	58	31	31	31	99Ն <sub>ОН</sub>
50 <sup>₡</sup>	3647	420	16	16	17	17	193	17	17	18	97υ <sub>ΟΗ</sub>
49	3061	-8	-3	-2	-5	-3	-7	-5	-5	-4	97υ <sub>CH</sub>
48	3051	-18	-12	3	0	-12	-14	-13	-13	-13	95 <i>v<sub>CH</sub></i>
47	3016	-17	-5	-6	-7	-5	-9	-8	-8	-7	97 <i>v</i> <sub>CH</sub>
46	3011	-19	-7	-7	-7	-6	-10	-9	-9	-8	97 <i>v<sub>CH</sub></i>
45	3003	-1	0	0	0	-1	-4	5	5	4	85 <i>v<sub>CH</sub></i>
44	2953	-3	-5	-7	-5	-6	-9	4	4	1	99 <i>v<sub>CH</sub></i>
43	2897	-3	-5	-7	-5	-5	-8	9	9	1	99 <i>v<sub>CH</sub></i>
42	1701	29	34	34	32	33	45	35	35	34	$88v_{OC}$
41	1574	-10	-3	-3	-2	-3	-3	-3	-3	-3	31v <sub>CC</sub>
40 <sup>⊄</sup>	1549	-29	-11	-12	-9	-10	-28	-9	-9	-7	84δ <sub>HOH</sub>
39	1544	2	3	4	4	4	4	4	4	4	$28v_{CC} + 26v_{NC} + 13\delta_{HOH}$
38	1468	-4	-7	-5	-5	-7	-2	-2	-2	-2	$44\delta_{HCN} + 25\delta_{HCC}$
37	1430	15	15	15	15	14	16	5	5	4	$17\Gamma_{HCCC} + 78\delta_{HCH}$
36	1422	11	10	12	10	9	9	5	5	4	$81\delta_{HCH}$
35	1392	-1	-4	2	1	-3	2	1	1	1	$33v_{CC} + 53\delta_{HCN}$
34	1345	3	5	5	8	4	2	-3	-3	0	$84\delta_{HCH}$
33	1305	0	-4	-6	-4	-6	-1	-1	-1	-2	$31\delta_{HCN} + 42\delta_{HCC}$
32	1237	1	7	6	5	5	1	5	5	5	$35v + 32v_{CC}$
31	1227	2	0	1	3	2	-2	1	1	1	$40\nu_{CC}$
30	1199	6	0	1	-1	0	4	4	4	3	$25v + 35\delta_{HCN} + 25\delta_{HCC}$
29	1075	-6	-4	-11	-10	-8	-3	-5	-5	-6	$28v_{CC} + 29\delta_{HCC}$
28	1064	-2	-1	-1	-4	-1	-4	-2	-2	-3	$15v_{CC} + 12\delta_{HCC} + 11\delta_{CNC}$
27	1051	5	6	4	3	6	4	5	5	3	$23\delta_{CCN} + 20\delta_{HCC}$
26	1011	0	1	1	1	0	0	-4	-4	-3	$20\delta_{HCH} + 43T\Gamma_{HCCC} + 27\Gamma_{OCCC}$
25	978	-12	-20	-7	-12	-23	0	-1	-1	-1	$41v_{NC} + 16\delta_{CCN} + 13\delta_{CNC}$
24	976	1	-3	-2	-3	-3	0	1	1	0	$24\Gamma_{HCCN} + 59\Gamma_{HCNC} + 12\Gamma_{CCNC}$
23	951	-4	-16	-17	-10	-9	-7	-5	-5	-6	$52\Gamma_{HCNC} + 31\Gamma_{HCCN}$
22	929	-6	-4	-5	-3	-5	-8	-11	-11	-8	$30v_{CC} + 28\Gamma_{HCCC}$
21	866	5	-1	-13	-11	-7	4	4	4	2	$66\Gamma_{HCCN} + 25\Gamma_{HCNC}$
20	802	-4	-13	-14	-8	-10	-3	-3	-3	-3	$30\Gamma_{HCNC} + 44\Gamma_{HCCN} + 12\Gamma_{CCCC}$
19	726	-9	0	-4	-2	-1	-1	1	1	0	$34\Gamma_{\rm CCNC} + 49\Gamma_{\rm CCCN}$
18	720	-9	-4	-4	-3	-4	-5	-4	-4	-4	$37v_{CC} + 36\delta_{CNC}$
17	659	-68	5	4	5	5	4	4	4	3	$64\delta_{CCN} + 11\delta_{CCC}$
16	589	-67	-3	-3	-1	-4	0	-5	-5	-4	$24\Gamma_{HCCC} + 29\Gamma_{OCCC} + 13\Gamma_{CCCC}$
15	575	-14	0	-1	0	-1	-6	-1	-1	-2	$20v_{cc} + 52\delta_{occ}$
14	447	-136	0	-4	-1	-2	-85	-3	-3	-3	$11v_{cc} + 54\delta_{ccc}$
13	424	-28	-1	-3	-2	-2	-37	-1	-1	-2	$39\Gamma_{CCNC} + 25\Gamma_{OCCC} + 14\Gamma_{CCCC}$
12	371	-67	-5	-4	-4	-4	-54	-1	-1	-2	$58\Gamma_{CCNC} + 15\Gamma_{CCCN}$
11	347	-50	-1	-1	-2	-2	-26	-2	-2	-3	$26v_{cc} + 22\delta_{acc} + 18\delta_{ccc}$
10	207	-172	0	-2	-2	-2	-162	-4	-4	-7	88δςςς
9	153	-208	4	3	-2	1	-190	-51	-51	-33	90 <i>Г</i> <sub>нссс</sub>
8	146	-60	3	4	0	-1	-73	-2	-2	-1	$29\Gamma_{CCNC} + 15\Gamma_{CCCN} + 48\Gamma_{CCCC}$
4	51	9	4	14	12	16	45	26	26	1	$91\Gamma_{CCCC}$

Çizelge 4.13. Su, 4AS ve olası bileşiklere ait teorik kırmızı-altı spektrum frekansları ve işaretlemesi

<sup>*«*</sup> Su molekülüne ait titreşim modları

Çizelge 4.13'te reaksiyona giren su ve 4AS moleküllerine ait frekanslar ve olası ürünlerdeki frekans değişimi verilmiştir. Akif uçlara bağlanma ihtimalleri göz önünde bulundurularak frekanslar hesaplanmış ve her bir frekans için PED dağılımı yapılmıştır. Veri karmaşasını engellemek için frekans kaymaları verilmiştir. Seçilmiş yeni oluşan modlar Çizelge 4.13'de sunulmuştur. Aktif A ucunda bağlanma durumunda 1521 cm<sup>-1</sup>'de su molekülüne ait açı bükülmesi ve HO–H…N arasındaki hidrojen bağının açı bükülmesi gözlenmiştir. 717 cm<sup>-1</sup>'de OH…NC ve HOH…N burulması ve H…NC açık bükülmesi gözlemlenmiştir. 397ve 315 cm<sup>-1</sup>'de OH…N açı bükülmesi, 156 cm<sup>-1</sup>'de OH…NC, HOH…N burulmaları ve 31 cm<sup>-1</sup>'de H…NCC burulması PED dağılımıyla işaretlenmiştir. 155 cm<sup>-1</sup>'de N–H bağ gerilmesi işaretlenmiştir. 36 cm<sup>-1</sup>'de HOH…N burulması ve HNC açı bükülmesi gözlemlenmiştir.

Aktif B, C, D ve E uçlarına piridin halkasının H atomları su molekülünün O atomuyla bağ yapmaktadır. Bu bağlanma durumundaysa 1558-1560 cm<sup>-1</sup>'de HO…H açı bükülmesi gözlemlenmiştir. 207-209 cm<sup>-1</sup>'de HO…HC burulması şeklinde işaretlenmiştir. 146-154 cm<sup>-1</sup> aralığında HO…H açı bükülmesi olarak gözlenmiştir. CH…OH<sub>2</sub> bağında O–H gerilmesi 55-62 cm<sup>-1</sup> aralığında işaretlenmiştir. 28-44 cm<sup>-1</sup> aralığındaysa O…HCC burulması belirlenmiştir. 22-25 cm<sup>-1</sup> aralığındaysa O…HC açı bükülmesi gözlemlenmiştir.

Aktif F ucundaysa asetil grubunun O atomu su molekülünün H atomuyla bağ yapmaktadır. 388 cm<sup>-1</sup>'de H…OCC, OH…OC ve HOH…O burulmalarının toplamı olarak işaretlenmiştir. 322 ve 319 cm<sup>-1</sup> OHO açık bükülmesi gözlemlenmiştir. O…HOH burulması 136 ve 42 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. O…H gerilmesi 127 cm<sup>-1</sup> %79 katkıyla işaretlenmiştir. 322 cm<sup>-1</sup> OH…O açı bükülmesi, 25 cm<sup>-1</sup> H…OCC burulması gözlemlenmiştir. Son olarak, 42 cm<sup>-1</sup>'de hesaplanan mod %95 oranında OH…OC açı bükülmesini içerir.

Aktif uçlardan G, H ve I –CH<sub>3</sub>'ün H atomları ve su molekülünün O atomu bağlanmaktadır. HCHO burulması 1342 ve 1427 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenmiştir. 1008 cm<sup>-1</sup>'de OH açı bükülmesi OHCC ve HCHO burulmaları gözlenmiştir. 200 cm<sup>-1</sup>'de saf HOHC burulması olarak işaretlenmiştir. HOH açı bükülmesi 56 cm<sup>-1</sup> ve 123 cm<sup>-1</sup> gözlenmiştir. Saf –OH gerilimi 127 cm<sup>-1</sup>'de %79 gözlenirken, 39 cm<sup>-1</sup>'de %13, 26 cm<sup>-1</sup>'de %81 ve 23 cm<sup>-1</sup>'de % %13 arasında gözlemlenmiştir. Son olarak OHC açı bükülmesi 16-25 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. Şekil 4.20'den anlaşıldığı üzere, kırmızı-altı spektrumlarına bakarak hangi bağın daha olası olduğuna karar vermek kolay değildir. Ancak N-HO, O-HO ve CH-O etkileşimlerinin fonksiyonel bölgede gösterdiği pikler göze çarpmaktadır.

Mod	Α	В	С	D	Ε	F	GveH	Ι
7*	156	147	141	138	138	156	123	100
	33 <i>Г<sub>онис</sub></i>	$44\Gamma_{cccc}$	$44\Gamma_{cccc}$	39 <i>Г<sub>сссс</sub></i>	29 <i>Г<sub>сссс</sub></i>	36Г <sub>сссс</sub>	19 <i>Г<sub>нссс</sub></i>	13Г <sub>онсс</sub>
	62 <i>Г<sub>нонм</sub></i>	12 <i>Г<sub>ссси</sub></i>	10 <i>Г<sub>оссс</sub></i>	11Госсс	13Госсс	15 <i>Г<sub>ссси</sub></i>	11 <i>Г<sub>НОНС</sub></i>	$11v_{CH}$
		14 <i>Г<sub>ССNС</sub></i>	11 <i>Г<sub>ссси</sub></i>	15 <i>Г<sub>ссси</sub></i>	12 <i>Г<sub>ссси</sub></i>	10 <i>Г<sub>ССNС</sub></i>	19 <i>б<sub>онс</sub></i>	41 <i>Г<sub>нонс</sub></i>
		11 <i>Г<sub>ССNС</sub></i>	13 <i>Г<sub>сспс</sub></i>	11 <i>Г<sub>сспс</sub></i>		12 <i>Г<sub>сспс</sub></i>	26δ <sub>нон</sub>	$12\delta_{OHC}$
			$12v_{CH}$	$12v_{CH}$				$13\delta_{HOH}$
6*	155	220	108	127	108	136	91	88
	$85v_{NH}$	85 <i>Г<sub>нссс</sub></i>	49 <i>Г<sub>нссс</sub></i>	78Г <sub>нссс</sub>	29 <i>Г<sub>нссс</sub></i>	39 <i>Г<sub>нссс</sub></i>	45 <i>Г<sub>сссс</sub></i>	43 <i>Г<sub>сссс</sub></i>
			13 <i>Г<sub>нонс</sub></i>	12 <i>Г<sub>сссс</sub></i>	28 <i>Г<sub>сссс</sub></i>	34 <i>Г<sub>ноно</sub></i>	10 <i>Г<sub>оссс</sub></i>	16 <i>Г<sub>ссси</sub></i>
					11 <i>Г<sub>ССNС</sub></i>		15 <i>Г<sub>ссси</sub></i>	26 <i>Г<sub>сспс</sub></i>
							14 <i>Г<sub>сспс</sub></i>	
5*	132	74	75	76	70	127	86	56
	37 <i>Г<sub>сссс</sub></i>	63 <i>Г<sub>нонс</sub></i>	22 <i>Г<sub>нссс</sub></i>	85 <i>Г<sub>нонс</sub></i>	61 <i>Г<sub>нонс</sub></i>	79v <sub>0Н</sub>	87 <i>Г<sub>нонс</sub></i>	59 <i>Г<sub>нонс</sub></i>
	11 <i>Г<sub>оссс</sub></i>	18δ <sub>нон</sub>	53 <i>Г<sub>нонс</sub></i>		19δ <sub>нон</sub>			$13\delta_{HOH}$
	23 <i>Г<sub>ССNС</sub></i>							
3*	39	46	48	43	43	56	39	26
	88 <i>Г<sub>сссс</sub></i>	61 <i>Г<sub>сссс</sub></i>	51 <i>Г<sub>сссс</sub></i>	24 <i>Г<sub>сссс</sub></i>	56 <i>Г<sub>сссс</sub></i>	73Г <sub>оссс</sub>	64 <i>Г<sub>сссс</sub></i>	81v <sub>он</sub>
		23Г <sub>онсс</sub>	31 <i>Г<sub>онсс</sub></i>	14 <i>Г<sub>онсс</sub></i>	10 <i>Г<sub>онсс</sub></i>		17 <i>v<sub>он</sub></i>	
				48v <sub>он</sub>	11 <i>Г<sub>нонс</sub></i>			
2*	36	29	33	30	23	42	25	25
	16Г <sub>нонм</sub>	27 <i>Г<sub>сссс</sub></i>	29 <i>Г<sub>сссс</sub></i>	32 <i>Г<sub>сссс</sub></i>	35 <i>Г<sub>сссс</sub></i>	95 <i>б<sub>нос</sub></i>	24 <i>Г<sub>сссс</sub></i>	16 <i>Г<sub>нссс</sub></i>
	$76\delta_{HNC}$	45 <i>Г<sub>онсс</sub></i>	27 <i>Г<sub>онсс</sub></i>	43 <i>Г<sub>онсс</sub></i>	31 <i>Г<sub>онсс</sub></i>		20 <i>Г<sub>нссс</sub></i>	59 <i>δ<sub>онс</sub></i>
			31 <i>б<sub>онс</sub></i>				32 <i>б<sub>онс</sub></i>	
1*	31	26	14	23	22	25	17	23
	85 <i>Г<sub>нмсс</sub></i>	93 <i>б<sub>онс</sub></i>	61 $\delta_{OHC}$	78 $\delta_{OHC}$	78 $\delta_{OHC}$	76Г <sub>носс</sub>	30 <i>б<sub>онс</sub></i>	13v <sub>он</sub>
			18Г <sub>онсс</sub>			14 <i>Г<sub>оссс</sub></i>	28 <i>Г<sub>нссс</sub></i>	38 <i>Г<sub>онсс</sub></i>
			10 <i>Г<sub>сссс</sub></i>				10 <i>Г<sub>нонс</sub></i>	23v <sub>CH</sub>

Çizelge 4.14. Su molekülünün siteme katılmasıyla oluşan yeni pikler ve işaretlemesi

\* 4AS molekülü ve suyun etkileşmesi sonucunda ortaya çıkan modlar

4AS molekülünün su ile etkileşmesi sonucunda ortaya çıkan modlar Çizelge 4.14'te sunulmuştur. Azot ucu etkileşmesi sonucunda NH bağ gerilmesi 155 cm<sup>-1</sup>'de, HNC bağ gerilmesi 36 cm<sup>-1</sup>'de ve OHN ya da HNC katkılı burulma titreşimleri 156 cm<sup>-1</sup> ve 31 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. Asetil grubuna ait oksijen molekülü üzerinden gerçekleşen etkileşimlerde OH bağ gerilmesi 127 cm<sup>-1</sup>, HOC açı bükülmesi 42 cm<sup>-1</sup> ve OHO ya da HOC merkezli

burulma hareketleri sırasıyla 136 cm<sup>-1</sup> ve 25 cm<sup>-1</sup>'de hesaplanmıştır. Bu piklerin birçoğu FT-IR ve Raman'ın belirleyemeyeceği aralıktadır.



Şekil 4.21. Su, 4AS molekülü ve olası bileşiklerine ait orbital diyagramı

Şekil 4.21'de orbital diyagramları sunulmuştur. Vakum ortamında hesaplanan yasak enerji aralığı 4.95 eV'dur. PCM modeli ile hesaplandığında bu değer büyümüştür, LUMO sabit kalırken HOMO değeri negatif yönde kaymıştır. İyonlaşma potansiyelinin yükseldiğini gösterir. Bununla birlikte bağlanma eğer azot ya da oksijenden gerçekleşirse HOMO ve LUMO negatif yönde kaymaya uğrar, iyonlaşma potansiyeli düşerken kimyasal ilgi de azalır. 4AS molekülün hidrojenleri ile suyun etkileşmesi sonucunda  $\Delta E$  azalırken HOMO ve LUMO pozitif yönde kayar.



Şekil 4.22. 4AS…H2O olası bağlanmaların etkileşim enerjileri

 $4AS \cdots (H_2O)_n$  bileşiklerine ait etkileşim enerjileri

$$\Delta E_{inter} = E_{bilesik} - (E_{4AS} + nE_{H,O}) \tag{4.11}$$

denklemi kullanılarak hesaplanmıştır.  $E_{bileşik}$ ,  $E_{4AS}$  ve  $nE_{H2O}$  dimer ortalamalı bas seti (DCBS) ayrı moleküllerinin optimize enerjileridir. Enerji değerinin düşük olması yapının daha kararlı olduğu şeklinde yorumlanmaktadır. Şekil 4.22'de 4AS molekülüne suyun bağlanma durumlarındaki etkileşim enerjileri verilmiştir. En olası bağlanma durumları A>F>B, C, E, G, H, ~D, ~I şeklinde sıralanmaktadır. Başka bir deyişle su molekülünün bağlanmak için en düşük ucu tercih edeceği öngörülmektedir. Yani su molekülü etkileşirken önce azot ucunu sonra oksijen ucunu ve son olarak hidrojen uçlarını tercih edecektir.

### 4.3.4. 4AS… (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=1, 2, 9) bileşiklerinin temel titreşimleri

4AS molekülü birden çok su molekülü ile etkileşmesi durumlarına ait optimize geometriler ve etkileşim enerji değerleri sırasıyla Şekil 4.23 ve Çizelge 4.15'te sunulmuştur. A ve F uçları ile etkileşimin sırasıyla N…H, O…H şeklinde olması beklenmektedir. Diğer uçlarda ise molekülün hidrojenleri ve suyun oksijeni etkileşecektir.



Şekil 4.23.a) PCM 4AS, b) 1A, c)1F, d)2AF, e) 9W optimize edilmiş geometrileri

Su molekülü azot etkileşimi sonucunda N…H bağ uzunlukları 1A, 2AF ve 9W için sırasıyla 1,874 Å, 1,877 Å, 1,855 Å olarak hesaplanmıştır. Bağ uzunluğu su molekülünün asetil grubundaki oksijenle etkileşmesi sonucu bir miktar büyümüş suyun hidrojen atomları üzerinden etkileşmesi sonucu yaklaşık 0,2 Å değerinde azalmıştır. 4AS molekülüne ait oksijen ve suyun etkileşmesi sonucunda bağlanan su sayısı arttıkça bağ uzunluğu artmıştır. Etkileşen su molekülü sayısı arttıkça etkileşimden oluşan hidrojen bağlarının uzunlukları artmaktadır. Etkileşim enerjisi ise düşmektedir. Enerjileri düşükten yükseğe doğru 9W, 2AF, 1A ve 1F şeklinde sıralanmaktadır. Su molekülünün oksijeni ve 4AS molekülünün hidrojenleri arasındaki etkileşim sonucunda bağ uzunlukları 2,387 Å ile 2,594 Å arasında değişen değerler alır. Bu bağ uzunlukları azot ve oksijenin bağ uzunluklarına nispeten daha büyüktür. Hidrojenler üzerinden gerçekleşen etkileşim azot ve oksijen ucundan gerçekleşen etkileşime göre çok daha zayıftır.

	<b>E</b> (kcal mol <sup>-1</sup> )	ΔE (eV)	H…N	Н…О	C <sub>py</sub> -H…O	Cac-H…O	$\Delta E$ inter	
H <sub>2</sub> O	-76,45853077							
4AP	-401,03945172							
1A	-477,52392877		1,874				-16,282	
1F	-477,52117034	0,0751		1,886			-14,551	
2AF	-553,99606002		1,877	1,889			-24,816	
9W	-1089,27815769		1,855	1,917			-70,236	
					2,387			$C_2\text{-}H_7\cdots O_{26}$
					2,450			$C_3$ - $H_8$ ···O_{25}
					2,448			$C_5$ - $H_9$ ···O <sub>24</sub>
					2,393			$C_6\text{-}H_{10}\cdots O_{23}$
						3,578		$C_{12}$ - $H_{13}$ ··· $O_{39}$
						2,594		$C_{12}\text{-}H_{14}\cdots O_{37}$
						2,455		$C_{12}\text{-}H_{15}\cdots O_{35}$

Çizelge 4.15 Çoklu su bağlanma durumlarına ait etkileşim enerjileri ve bağ uzunlukları

Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'te serbest liganda, su ve bileşiğe ait kırmızı-altı ve Raman spektrumları verilmiştir. Su molekülü temel modları ~3250 cm<sup>-1</sup> (simetrik bağ gerilmesi), ~3500 cm<sup>-1</sup> (asimetrik bağ gerilmesi) ve 1650 cm<sup>-1</sup> (açı bükülmesi) şeklindedir. Su molekülü ve serbest bileşik yaptığı taktirde reaktantlar kendi titreşim kiplerini koruyacak ancak etkileşimden doğan yeni pikler ve/veya mevcut piklerde kaymalar gözlenecektir. Şekil 4.24'de sunulan 4AS<sup>...</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> bileşiğine ait spektrumda fonksiyonel bölgede suyun simetrik ve asimetrik titreşimlerinin ayrıştığı gözlenmiştir. Ayrıca 4AS ligandına ait 550-700 cm<sup>-1</sup> aralığında bunulan piridin halkası simetrik ve asetil grubu makaslama hareketlerine ve etan grubu sallanma hareketlerini ayrıştığı gözlenmiştir. Serbest ligand ve su molekülüne ait piklerdeki değişim bağ yapmadığı fikrini güçlendirmektedir. Bileşiğe ait Raman spektrumuna ise 1100 cm<sup>-1</sup> civarında bulunan pikte genişleme gözlenmiştir. Bu pik piridin halkasına ait HCC, NCC açı bükülmeleri ve NC gerilme temel titreşimlerinden karşılık gelir. Ayrıca 400 600 cm<sup>-1</sup> aralığında yeni gözlenen pikler su ait oksijen üzerinden ligandın hidrojenlerinin etkileşmesi sonucunda oluşan torsiyon titreşimlerine işaret eder.



Şekil 4.24. 4AS, su ve 4AS…(H2O)n bileşiğinin deneysel FT-IR spektrumu



Şekil 4.25. 4AS, su ve 4AS... $(H_2O)_n$  bileşiğinin deneysel Raman spektrumu



Şekil 4.26. Çoklu su bağlanma durumlarına ait olası bileşiklere ait teorik kırmızı-altı spektrumları

Şekil 4.26'da çoklu su bağlanma durumuna ait teorik spektrumlar verilmiştir. Çizelge 4.16'da olası  $4AS\cdots(H_2O)_n$  bileşiğine ait frekans eşleşmesi ve işaretleme sunulmuştur. Deneysel spektrumların için en uygun aralık seçilmiştir. Deneysel FT-IR spektrumunda OH gerilme titreşimleri 3354 cm<sup>-1</sup>, 3389 cm<sup>-1</sup>, 3447 cm<sup>-1</sup>, 3803 cm<sup>-1</sup>, 3854 cm<sup>-1</sup> (çok zayıf) gözlenmiştir. Raman spektrumunda bu pikler 3232 cm<sup>-1</sup> (orta), 3324 cm<sup>-1</sup>, 3416 cm<sup>-1</sup> ve 3440 cm<sup>-1</sup> (şiddetli) olarak ölçülmüştür. Serbest su molekülünün açı bükülme titreşimi 1635 (zayıf) olarak gözlendi, ancak teorik spektrumda karışlığı bileşikte 1630 cm<sup>-1</sup> ve 1642 cm<sup>-1</sup>'de sırasıyla %10 ve %12 katkıyla hesaplandı.

C=O gerilme titreşimi serbest liganda kırımızı altı spektrumunda 1696 cm<sup>-1</sup> (çok şiddetli), Raman spektrumunda 1697 cm<sup>-1</sup> (şiddetli) gözlenirken, bileşiğe ait kırımızı altı spektrumunda 1691 cm<sup>-1</sup> ve Raman spektrumunda 1692 cm<sup>-1</sup> (zayıf) olarak işaretlenmiştir.

Bileşiğe ait Raman ve kırmızı altı spektrumunda sırasıyla 966 cm<sup>-1</sup> (çok zayıf) ve 950 cm<sup>-1</sup> (çok zayıf) şeklinde gözlenen pikler 9W'ye ait teorik spektrumda 978 cm<sup>-1</sup> olarak

gözlenmiştir. Deneysel piklerdeki kayma OH etkileşmesi sonucunda katkı eden torsiyon titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Deneysel FT-IR spektrumunda 565 cm<sup>-1</sup> ve 636 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenen piklerde su molekülünün katkısıyla oluşan torsiyon, açı bükülmesi titreşimleri gözlenmiştir. 565 cm<sup>-1</sup> (şiddetli, FT-IR) ve 557 cm<sup>-1</sup> (orta, Raman) gözlen pikler PED dağılımına göre OHOC, HOHO torsiyon titreşimlerine atfedilir. FT-IR/Raman spektrumlarında 615 cm<sup>-1</sup>/- ve 636 cm<sup>-1</sup>/- olarak gözlenen piklerse OHO/HOH açı bükülmesi ve OHOH torsiyon titreşim olarak işaretlenmiştir. Bu titreşimler asetil grubunun su ile etkileşimine atfedilebilir.



Şekil 4.27. 4AS…(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> olası bağlanmaların etkileşim enerjileri

Şekil 4.27'de olası çoklu su bağlanma durumları için etkileşim enerjileri sunulmuştur. A ucundan bağlanma durumunda hesaplanan etkileşim enerjisi-16,282 kcal.mol<sup>-1</sup> ve F ucu için etkileşim enerjisi -15,551 kcal.mol<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. A ve F ucundan bağlanma durumunda ise enerji değeri -24,816 kcal.mol<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Daha düşük etkileşim enerjisine sahip yapılar daha olasıdır. Bununla birlikte en düşük etkileşim enerjisi -70,236 kcal.mol<sup>-1</sup> değeri ile 9W'de gözlenmiştir. En olası bağlanma durumu 9W> 2AF>1A>1F şeklinde sıralanabilir.

S	Serbes	st Reaktar	Reaktantlar 4AS…(H2O)n bileşiği								
Teo	rik	Den	eysel	Frek	Frek	Frek	Frek	Frek	Den	eysel	PED%
Frek	$\mathrm{I}_{\mathrm{IR}^{a}}$	IR	Raman	PCM	1A	1F	2W	9W	IR	Raman	-
						548	544	528	565s	557m	$32\Gamma_{OHOC} + 42\Gamma_{HOHO}$
575	77	590vs	587vw	593	598			605	588vs		$18\nu_{cc} + 44\delta_{occ} + 10\delta_{ccc}$
589	3.4	601vs				601	603	608	615w		$26\delta_{OHO} + 24\Gamma_{OHOH}$
								623	623vw		$21\Gamma_{occc} + 15\Gamma_{cccc}$
								625	636vw		$27\delta_{HOH} + 69\Gamma_{OHOH}$
658	4.3	664w	667w	678	676	677	676	673	673w	660w	69δ <sub>CCN</sub>
726	1.1	736w	740s	746	749		749	758	743w	742vw	$35\Gamma_{CCNC} + 25\Gamma_{CCCN}$
				/50	/54	/50	/56	/60	/56vw	772	$33v_{cc} + 30\delta_{cNc}$
		917 <sub>110</sub>	<b>9</b> 21 mm		760	/32	/3/	//0	// 3VW 820m	// 3VW 810	$63I_{OCNH} + 13V_{NC}$
		01/05	840ww	835	833	833	836		879ww	871 yw	
			897vw	896	891	892	892	879	905vw	897vw	566
929	1.5		924vw	070	071	072	072	937	922vw	926vw	78 <i>Fucce</i>
050	12	002-	0(2	0(0	0(7	070	071	079	0((	050	$27\nu_{NC} + 10\Gamma_{HCHO}$
950	15	9938	963W	960	967	969	9/1	9/8	900VW	950vw	$+ 11\Gamma_{OHCC}$
978	5.7		995s	990	987	989	989		1003vw	1001m	21
		1021m		1013	1023	1012	1023	1022	1022vw		$31v_{NC} + 32o_{CCN}$ + $17\delta_{CNC}$
1051	0.3			1044	1045	1045	1046	1050			$10\Gamma_{HCCC} + 29\Gamma_{CCCN}$
1064	2	1063s	1068vw					1057	1065vw	1064m	$\frac{10\Gamma_{HCCC} + 21\Gamma_{CCCC}}{+ 12\Gamma_{OCCC}}$
1075	0.2	1083m	1086s	1086	1082	1083	1084	1083	1090vw	1089vs	$12\delta_{HCC} + 12\delta_{CCN} + 12\nu_{NC}$
				1116	1118	1115	1124	1112	1123vw		$12\delta_{CNC} + 12\delta_{HCC}$
1199	0.2							1135			$42\nu_{CC} + 11\delta_{HCC}$
1227	11	1220m	1218m	1239	1234	1236	1238	1253	1223vw	1219vw	$10\nu_{NC} + 14\delta_{HCH} \\ + 27\delta_{HCC}$
1237	0.9	1267vs	1269s	1265	1267	1271	1274	1272	1273s	1272 vw	$34\nu_{NC} + 35\nu_{CC}$
1305	20	1324m	1329vw	1280	1278	1278	1279	1280	1327vw		$42v_{NC}$
1345	0	1362vs	1360w	1353	1350	1351	1354	1368	1366w	1364vw	$57\delta_{HCC}$
1391	0.5	1410vs		1385	1388	1389	1388	1400	1414m		$78\delta_{HCH}$
1422	0.7	1423sh	1419w	1440	1440	1437	1441	1453		1424vw	$27\delta_{HCH} + 23\delta_{HCC}$ + 10 $\gamma_{ec}$
1468	9.1			1463	1460	1462	1462	1469			$80\delta_{HCH}$
		1494m	1495w	1465	1463	1462	1465	1473	1497vw	1497vw	$82\delta_{HCH}$
1544	18	1557s	1598s	1523	1523	1520	1525	1538	1556vw	1554vw	$15\delta_{HCH} + 51\delta_{HCC}$
1575	0.5	1597m		1597	1595	1593	1595	1594	1603vw	1602w	$36\nu_{NC} + 24\nu_{CC} + 12\delta_{CCC}$
			1635w+								99δ <sub>HOH</sub>
				1632	1631	1630	1630	1636			$81\delta_{CCC} + 12\delta_{NHO}$
					1638	1631	1631	1638			$66\delta_{CCH} + 12\delta_{HOH}$
								1642			$10\delta_{HOH} + 52\Gamma_{HOHC}$
1701	2.6	1696vs	1697s	1753	1729	1714	1717	1710	1691m	1692w	$82\nu_{O=C}$
2898	0	2923m	2919s	3035	3037	3043	3043	3024	2935w	2923w	99v <sub>CH</sub>
2953	0.4	2972w	2971w	3093	3094	3100	3101	3087	2984w	2973w	98v <sub>CH</sub>
3004	17	3009m	3007w	3144	3146	3150	3151	3141	2995w		85 <i>v<sub>cH</sub></i>
3011	3.3	3031m	3028w	3155	3172	3163	3174	3163	3013w		97 <i>v<sub>CH</sub></i>
3015	0	3047m		3159	3175	3167	3177	3165	3038w	3072m	96ν <sub>CH</sub>
3051	1.8	3066m	3064s	3201	3212	3209	3214	3194			96ν <sub>CH</sub>
3061	1.9	3082m		3205	3213	3212	3214	3198			97v <sub>CH</sub>
			3244s+							3232m	96v <sub>OH</sub>
									3354vw	3324s	96 <i>v<sub>0H</sub></i>
			$3401s^{+}$		3399		3406	3351	3389vw	3416s	$100\nu_{OH}$
						3626	3630	3631	3447vw	3440s	98v <sub>OH</sub>
					3861	••••	3861	3860	3803vw		100 <i>v</i> <sub>OH</sub>
						3866	3867	3865	3854vw		$100\nu_{OH}$

Çizelge 4.16. 4AS···(H2O)<sub>n</sub> bileşiğine ait Raman ve kırmızı-altı spektrumları ve işaretlemesi



Şekil 4.28. Deneysel ve Teorik spektrumların fitleri

Şekil 4.28 ve Çizelge 4.17'de sunulan değerler ve denklemler önerilen yapıların uygunluk derecesini işaret etmektedir. Denklemde x'in çarpanı olan sayı yani eğim değeri ve R<sup>2</sup> değerinin bire yakın olması en iyi sonucu işaret etmektedir. Moleküler arası enerji değerlerine paralel olarak 9W bileşiğinin baskın olduğu tespit edilmiştir. Diğer yandan, PCM'den başlayarak her bir ihtimal sonraki ihtimal tarafından kapsanır R<sup>2</sup>'deki gelişim bunu ispatlar ölçüdedir. Sonuç olarak Raman ve IR spektrumları çekildiği anda su ve ligand etkileşiminin en uygun olduğu senaryo 9W'dir.

Çizelge 4.17. Olası durumların deneysel frekanslara karşı teorik frekans değerlerinin fit denklemleri

	Fit denklemi	Artık kareler	
Kompleks	y=ax+b	toplamı	$\mathbb{R}^2$
PCM	y = 0,99482x + 8,9156	13559	0,99918
1A	y = 0,99833x + 4,6669	12720	0,99949
1F	y = 0,99921x + 0,5940	12353	0,99951
2AF	y = 0,99798x + 4,5727	13829	0,99957
9W	y = 0,99741x - 1,3292	11279	0,99974

# 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, asetilpiridin ligandları ve bileşikleri çalışılmıştır ve bu ligand ve bileşikler biyolojik, kimyasal uygulamalar açıdan önemli roller oynar Ek olarak piridin ve türevlerinin antimikrobiyal, analjezik, antikonvülsan, antitümöral, sitotoksik, antimalaryal, antidiyabetik, anti-HIV, antitüberküler, ve reseptör antagonistleri, herbisidal aktivite gibi çok sayıda biyolojik aktiviteye sahip olduğu bilimsel çalışmalarla kanıtlanmıştır. Metaloorganik bileşiklerini mevcut biyolojik aktiviteyi artırdığı literatürde birçok çalışmayla vurgulanmıştır.

Serbest haldeki 4-asetilpiridin molekülü titreşim dalga sayıları ve ab-initio metotlardan DFT (Yoğunluk Fonksiyon teorisi) düzeyinde ve B3LYP/6-311++G (d, p) temel setleri kullanılarak hesaplandı. Molekülün titreşim modları, toplam enerji dağılımları (TED) SQM ve potansiyel enerji dağılımları (PED) VEDA programı kullanılarak hesaplandı. Moleküle ait orta ve uzak kırmızı altı spektrumları sırasıyla Bruker Vertex 80, Bruker IFS 66/S spektrometreleri ile kaydedildi. Deneysel spektrumlar kullanılarak titreşim frekansları ve modları belirlendi. Deneysel ve teorik spektrumunlar, toplam enerji dağılımları ile Çizelge 4.3'te sunuldu. Serbest liganda ait en kararlı fazı bulmak için olası tautomerleri bulundu ve enerjileri hesapladı. İki yapı arasında 3,5 kcal·mol<sup>-1</sup> bir enerji farkı gözlemlendi. Bu tautomerleşmenin çok olası olmadığını gösterdi. Daha kararlı yapıda bulunan asetil grubu 360° döndürülerek en düşük enerjili durumu belirlendi. Bütün optimizasyonlar bu yapı üzerinden hesaplandı. Optimize edilen geometriler Xu ve ark.(Xu ve Fu, 2010) tarafından tek kristali elde edilen bizim yapımızdan sadece bir iyot atomu fazla olan 4-asetilpiridin iyodür ile kıyaslandı. Kristal geometrisi ile arasındaki en büyük fark C11 merkezli bağlanmalarda gözlendi. Hesaplanan frekans değerlerine fonksiyonel grup ve parmak izi bölgesi için sırasıyla 0.955 ve 0.967 düzeltme çarpanları uygulandı. UV-vis spektrumu etanol ortamında kaybedildi ve PCM modelinden elde edilen spektrum ile kıyaslandı. Şiddetli soğurmaların teorik (deneysel) olmak kaydıyla 242 (278), 198 (221) ve 177 (200) nm mertebesinde olduğu geçişlerin  $(H_{-1} \rightarrow L_{+1}), (H_{-1} \rightarrow L_{+1})$  ve  $(H_{-1} \rightarrow L_{+3})$ aralığında olduğu tahmin edildi.  $H \rightarrow L$  ve  $H_{-1} \rightarrow L_{+1}$  değerleri arasındaki enerji farkının sırasıyla 4.947 eV 6,641 eV olduğu hesaplandı. Yük dağılımları ve Fukui fonksiyonları hesaplanarak elektrofilik ve nükleofilik tarafları hesaplandı. Buna göre elektron alma eğiliminde olan bölüm azot ve oksijen atomunun olduğu uçlardır. Durum yoğunluğu (DOS) spektrumu çizildi ve bant yapısı incelendi.

Çalışmanın ikinci bölümünde; 3-asetilpiridin ve gümüş nitrat molekülleri kullanılarak akua nitrato bis [1-(3-piridinil) etanon] gümüş(I) tek kristali sentezlendi, kristalografik yapı çözümü yapıldı. İçerisinde çok kararsız bir nitrat gurubu olduğu için yapıdaki NO<sub>3</sub> eklenmeksizin yapı çözümü yapıldı. Ancak optimizasyon nitrat grubu eklenerek yapıldı. ATR ekipmanlı Bruker FT-IR spektrometre üzerinde [Ag(3AS)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O] ve ligandın kızılötesi spektrumları 4000 cm<sup>-1</sup> ile 550 cm<sup>-1</sup> arasında gözlenmiştir. Far-IR spektrumu JASCO FTIR-6800 Serisi sisteminde 600 ile 100 cm<sup>-1</sup> arasında kaydedilmiştir. Kimyasal kompleksin element analizi, Elementarvario MICRO CHNS analizöründe yapılmıştır. Teorik hesaplamalarda karışık temel set kullanılmıştır. Kristal çözümünden direkt alınan yapıya nitrat eklenerek Ag atomu için DFT/B3LYP/LANL2DZ ve C, H, O, N atomları için B3LYP/6-311++G (d, p) temel seti kullanıldı. Optimizasyon sonucunda elde edilen geometrik parametreler kristal sonuçları ile kıyaslandı. Bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 4.6'da sunulmuştur. Molekül içi ve moleküler arası hidrojen bağları deneysel olarak Çizelge 4.7'de sunulmuştur. Moleküler arası hidrojen bağları oksijen ve hidrojen arasında oluşmuş, 2,04 ve 2,57 Å aralığındadır. Serbest ligand ve ürüne ait IR spektrumları Çizelge 4.8'de sunulmuştur. Piklerde çeşitli ölçülerde kayma görülmüştür ve en fazla kaymanın görüldüğü gurup AgO gerilmeleridir. AgO gerilmesi için serbest liganda 624 (şiddetli) cm<sup>-1</sup> olarak gözlemlenirken bileşikte 643 (şiddetli) cm<sup>-1</sup> olarak gözlemlenmiştir. Teorik olaraksa 629 cm<sup>-1</sup>'de saptanmıştır. Bileşiğe ait  $H \rightarrow L$  ve  $H_{-1} \rightarrow L_{+1}$  değerleri arasındaki enerji farkı 3,48 eV ve 4.29 eV olarak hesaplanmıştır. Yük dağılımı ve Fukui fonksiyonları hesaplandığında kristal verisi ile örtüşür şekilde bağlanmaların moleküller arası koordinasyon su ve asetil grubundaki oksijenler tarafından sağlanabilir. Elektrofilik reaktivitenin en yüksek değeri N2 atomunda ve nükleofilik reaktivitede C5 atomunda gözlenmiştir. Molekül nükleofilik etki yönünden baskındır, NO<sub>3</sub> grubu ve Ag atomuysa elektrofilik aktivite gösterme eğilimindedir. Durum yoğunluğu spektrumuna bakıldığında boş moleküler orbitallerin LUMO seviyesine yakın yerleşmişlerdir. Sentezlenen Ag (I) bileşin serbest liganda göre kimyasal reaksiyona girme eğilimimin çok daha yüksek olduğu gözlenmektedir.

Son olarak, 4-asetilpiridin molekülünün polar protik bir çözücü olan su ortamında ve DFT B3LYP/6-311++G (d, p) düzeyinde, PCM (Polarize Süreklilik Modeli) metodu kullanılarak çözücü-çözünen etkileşmeleri incelenmiştir. Ligandın su çözeltisinin kırmızı altı ve Raman spektrumları sırasıyla 4000-550 cm<sup>-1</sup> ve 3900-125 cm<sup>-1</sup> bölgesinde kaydedildi. Teorik hesaplamalar ve optimizasyonlar hem örtük hem de hibrid model kullanılarak yapıldı.

Etkileşme ihtimali olan dokuz uç önce birer birer PCM ortamında su molekülü ile bağlanıp optimize edildi. Bağ uzunlukları arasındaki değişim incelendi. En ciddi değişim piridin halkasında bulunan azot atomunun çevre atomlarda yapığı bağda ve asetil grubunda bulunan oksijen atomunda oldu. C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub> atomları arasındaki bağda uzama görüldü. Hesaplanan enerji değerlerine göre serbest liganda bağ yapma ihtimali olanlar yüksek olasılıktan düşüğe doğru azot, oksijen, piridin halkasının hidrojenleri ve asetil grubunun hidrojenleri şeklinde sıralanabilir. Çoklu su bağlanma durumları ise 1A, 1F, 2AF ve 9 olmak üzere 4 olasılığa indirgenmiştir. Deneysel spektrum teorik spektrumdaki modlara göre fit edildi. Fit değerleri arasındaki uyum hesaplandı. Artık kareler toplamı daha düşük ve R<sup>2</sup> değeri daha yüksek olan 9W yapısının en makul yapı olduğu gözlendi.

## KAYNAKLAR

- Abarca, R., Gomez, G., Velasquez, C., Paez, M. A., Gulppi, M., Arrieta, A., and Azocar, M. I. (2012). Antibacterial Behavior of Pyridinecarboxylatesilver(I) Complexes. *Chinese Journal of Chemistry*, 30(7), 1631-1635.
- Abdel-Latif, N. A., Sabry, N. M., Mohamed, A. M., and Abdulla, M. M. (2007). Synthesis, analgesic, and antiparkinsonian profiles of some pyridine, pyrazoline, and thiopyrimidine derivatives. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 138(7), 715-724.
- Afzali, R., Vakili, M., Boluri, E., Tayyari, S. F., Nekoei, A.-R., Hakimi-Tabar, M., and Darugar, V. (2018). Structure, isomerism, and vibrational assignment of aluminumtrifluoroacetylacetonate. An experimental and theoretical study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 190, 15-22.
- Ahmad, S., Isab, A. A., Ali, S., and Al-Arfaj, A. R. (2006). Perspectives in bioinorganic chemistry of some metal based therapeutic agents. *Polyhedron*, 25(7), 1633-1645.
- Al-Zamil, N. O., Al-Sadhan, K. A., Isab, A. A., Wazeer, M. I., and Al-Arfaj, A. R. A. (2007). Silver (I) complexes of imidazolidine-2-thione and triphenylphosphines: Solid-state, solution NMR and antimicrobial activity studies. *Spectroscopy*, 21(1), 61-67.
- Ali, K. A., Abd-Elzaher, M. M., and Mahmoud, K. (2013). Synthesis and anticancer properties of silver (I) complexes containing 2, 6-Bis (substituted) pyridine derivatives. *International journal of medicinal chemistry*, 2013, 1-7.
- Amr, A. E. G. E., Sayed, H. H., and Abdulla, M. M. (2005). Synthesis and reactions of some new substituted pyridine and pyrimidine derivatives as analgesic, anticonvulsant and antiparkinsonian agents. Archiv der Pharmazie: An International Journal Pharmaceutical and Medicinal Chemistry, 338(9), 433-440.
- Asath, R. M., Premkumar, S., Mathavan, T., and Benial, A. M. F. (2017). Vibrational spectroscopic, molecular docking and quantum chemical studies on 6aminonicotinamide. *Journal of Molecular Structure*, 1134, 143-156.
- Atilgan, A. (2013). α-acetylpyrıdıne ketone'un ve argerol'lü bileşiğinin titreşimlerinin deneysel ve teorik olarak incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniviversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 8-34.
- Atkins, P. W., and Friedman, R. S. (2011). *Molecular quantum mechanics* (5th ed.). New York, Oxford University Press Inc., 295-.381.
- Azab ME, El-Hag Ali GA, Abd El-Wahab AH (2003). Studies on thiazolopyridines--a novel synthesis of bis-thiazolopyridines as promising antimicrobial agents. *Acta pharmaceutica (Zagreb, Croatia)*, 53(3), 213-221.
- Bahat, M. (2000). Kinazolin Molekülünün Kuvvet Alanının DFT B3LYP/6-31G\* Tabanlı SQM Metodu ile Hesabı ve Bazı Hofmann-Tipi Komplekslerin Titreşimsel

Spektroskopi ile İncelenmesi. Doktora tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 20- 50.

- Bahekar, R. H., Jain, M. R., Jadav, P. A., Prajapati, V. M., Patel, D. N., Gupta, A. A., Sharma, A., Tom, R., Bandyopadhya, D., and Modi, H. (2007). Synthesis and antidiabetic activity of 2, 5-disubstituted-3-imidazol-2-yl-pyrrolo [2, 3-b] pyridines and thieno [2, 3-b] pyridines. *Bioorganic and medicinal chemistry*, *15*(21), 6782-6795.
- Banwell, C. N. (1972). *Fundamentals of molecular spectroscopy*. London, New York, McGraw-Hill, 81-143.
- Beck, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. J. *Chem. Phys*, 98(7), 5648-5646.
- Bilkan, M. T., Yurdakul, Ş., Demircioğlu, Z., and Büyükgüngör, O. (2016). Crystal structure, FT-IR, FT-Raman and DFT studies on a novel compound [C10H9N3] 4AgNO3. *Journal of Organometallic Chemistry*, 805, 108-116.
- Bolukbasi-Yalcinkaya, O., Yilmaz, A., and Ceylan, B. I. (2020). Solvent effects on UV–Vis and FT-IR spectra of indapamide combined with DFT calculations. *Chemical Papers*, 74(4), 1103-1111.
- Büttelmann, B., Alanine, A., Bourson, A., Gill, R., Heitz, M.-P., Mutel, V., Pinard, E., Trube, G., and Wyler, R. (2003). 2-(3, 4-Dihydro-1H-isoquinolin-2yl)-pyridines as a novel class of NR1/2B subtype selective NMDA receptor antagonists. *Bioorganic and medicinal chemistry letters*, 13(5), 829-832.
- Celik, S., Alp, M., and Yurdakul, S. (2020). A combined experimental and theoretical study on vibrational spectra of 3-pyridyl methyl ketone. *Spectroscopy Letters*, *53*(4), 234-248.
- Chang, R. (1971). Basic principles of spectroscopy. New York, McGraw-Hill Co. 10-300.
- Chavan, V., Sonawane, S., Shingare, M., and Karale, B. (2006). Synthesis, characterization, and biological activities of some 3, 5, 6-trichloropyridine derivatives. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 42(5), 625-630.
- Cocco, M. T., Congiu, C., Lilliu, V., and Onnis, V. (2007). Synthesis and in vitro antitumoral activity of new 3, 5-dicyanopyridine derivatives. *Bioorganic and medicinal chemistry*, 15(4), 1859-1867.
- Colthup, N., Daly, L., and Wiberly, S. (1990). *Introduction to IR and Raman Spectroscopy*. (3<sup>rd</sup> Ed.), Boston, Academic Press, 1-289.
- Coyle, B., McCann, M., Kavanagh, K., Devereux, M., McKee, V., Kayal, N., Egan, D., Deegan, C., and Finn, G. J. (2004). Synthesis, X-ray crystal structure, anti-fungal and anti-cancer activity of [Ag2 (NH3) 2 (salH) 2](salH2= salicylic acid). *Journal of inorganic biochemistry*, 98(8), 1361-1366.

- Cramer, C. J., and Bickelhaupt, F. (2003). Essentials of computational chemistry. *Angewandte Chemie-International Edition In English-*, 42(4), 381-381.
- Çelik, Y., Bozkurt, E., Uçar, İ., and Karabulut, B. (2012). Molecular structure and EPR spectra studies of saccharinate complexes with 4-acetylpyridine. *Journal of Physics* and Chemistry of Solids, 73(8), 1010-1016.
- Dalton, D. R. (2020). Foundations of organic chemistry: unity and diversity of structures, pathways, and reactions. John Wiley and Sons.
- Demircioğlu, Z. (2017). 2-Hidroksi-6-Metoksibenzaldehit Schiff Bazlarının Yapılarının X-Işını, Ir Ve Uv İle Aydınlatılması Ve Kuramsal Olarak İncelenmesi, Doktora Tezi, On Dokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun. 7-49.
- Devereux, M., McCann, M., Shea, D. O., Kelly, R., Egan, D., Deegan, C., Kavanagh, K., McKee, V., and Finn, G. (2004). Synthesis, antimicrobial activity and chemotherapeutic potential of inorganic derivatives of 2-(4'-thiazolyl) benzimidazole {thiabendazole}: X-ray crystal structures of [Cu (TBZH) 2Cl] Cl· H2O· EtOH and TBZH2NO3 (TBZH= thiabendazole). *Journal of inorganic biochemistry*, *98*(6), 1023-1031.
- Devi, P., Fatma, S., Bishnoi, A., Srivastava, K., Shukla, S., and Kumar, R. (2018). Synthesis, spectroscopic and DFT studies of novel 4-(morpholinomethyl)-5-oxo-1-phenylpyrrolidine-3-carboxylic acid. *Journal of Molecular Structure*, *1157*, 551-559.
- Djokic, S. (2008). Treatment of various surfaces with silver and its compounds for topical wound dressings, catheter and other biomedical applications. *ECS transactions*, 11(21), 1.
- Ertuğrul, R. (2011). AB INITIO ve DFT Metodlarını Kullanarak Tıpta Önemli Bazı Moleküllerin Yapı ve Titreşimlerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2-24.
- Esteves-López, N., Coussan, S., Dedonder-Lardeux, C., and Jouvet, C. (2016). Photoinduced water splitting in pyridine water clusters. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(36), 25637-25644.
- Farrugia, L. J. (2012). WinGX and ORTEP for Windows: an update. *Journal of Applied Crystallography*, 45(4), 849-854.

Foresman, J., and Frish, E. (1996). Exploring chemistry. Gaussian Inc., Pittsburg, USA.

Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A.V.; Bloino, J., Janesko, B.G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H.P., Ortiz, J.V., Izmaylov, A.F., Sonnenberg, J.L., Williams-Young, D., Ding, F., Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe, D., Zakrzewski, V.G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, W., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery Jr., J.A., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M.J., Heyd, J.J., Brothers, E.N., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Keith, T.A., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A.P., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam, J.M., Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Farkas, O., Foresman, J.B., Fox, D.J. Gaussian, Inc., Wallingford CT (2016) GaussView 5.0. Wallingford, E.U.A.

- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R.;
  Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.;
  Marenich, A.V.; Bloino, J., Janesko, B.G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian,
  H.P., Ortiz, J.V., Izmaylov, A.F., Sonnenberg, J.L., Williams-Young, D., Ding, F.,
  Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe,
  D., Zakrzewski, V.G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, W., Hada, M., Ehara, M.,
  Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao,
  O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery Jr., J.A., Peralta, J.E., Ogliaro,
  F., Bearpark, M.J., Heyd, J.J., Brothers, E.N., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Keith,
  T.A., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A.P., Burant, J.C.,
  Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam, J.M., Klene, M., Adamo, C., Cammi,
  R., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Farkas, O., Foresman, J.B., Fox,
  D.J. Gaussian, Inc., Wallingford CT (2016) Gaussian 09, Revision C.01, Wallingford
  F.U.A.
- Gece, G., and Bilgiç, S. (2010). A theoretical study on the inhibition efficiencies of some amino acids as corrosion inhibitors of nickel. *Corrosion Science*, 52(10), 3435-3443.
- Gordon, M. S., and Jensen, J. H. (1996). Understanding the hydrogen bond using quantum chemistry. *Accounts of chemical research*, 29(11), 536-543.
- Gökçe, H. (2013). Antioksidanların ve çeşitli bileşenelerinin kuramsal ve deneysel kırmızılatı ve mikro-raman spektroskopik ve kuantum kimyasal incelemeleri, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 8- 61.
- Grauso, L., Teta, R., Esposito, G., Menna, M., and Mangoni, A. (2019). Computational prediction of chiroptical properties in structure elucidation of natural products. *Natural product reports*, *36*(7), 1005-1030.
- Guo, Z., and Sadler, P. J. (1999). Metals in medicine. *Angewandte Chemie International Edition*, 38(11), 1512-1531.
- Haken, H., and Wolf, H. C. (2013). *Molecular physics and elements of quantum chemistry: introduction to experiments and theory*. Berlin, Heidelberg, Springer Science and Business Media. 193-294.
- Herzigová, P., Klimešová, V., Palát, K., Kaustová, J., Dahse, H. M., and Möllmann, U. (2009). Preparation and in-vitro Evaluation of 4-Benzylsulfanylpyridine-2carbohydrazides as Potential Antituberculosis Agents. Archiv der Pharmazie: An International Journal Pharmaceutical and Medicinal Chemistry, 342(7), 394-404.
- Hobza, P., and Šponer, J. (1999). Structure, energetics, and dynamics of the nucleic acid base pairs: nonempirical ab initio calculations. *Chemical Reviews*, 99(11), 3247-3276.

- Hohenberg, P., and Kohn, W. (1964). Density functional theory (DFT). Phys. Rev, 136, B864.
- Hollas, J. M. (2004). *Modern spectroscopy*.(4<sup>th</sup> Ed.). Chichester, England, John Wiley & Sons, 137-199.
- Hosny, N. M., and Shallaby, A.-H. M. (2007). Spectroscopic characterization of some metal complexes derived from 4-acetylpyridine nicotinoylhydrazone. *Transition Metal Chemistry*, 32(8), 1085-1090.
- Kasuga, N. C., Sugie, A., and Nomiya, K. (2004). Syntheses, structures and antimicrobial activities of water-soluble silver (I)–oxygen bonding complexes with chiral and racemic camphanic acid (Hca) ligands. *Dalton Transactions*(21), 3732-3740.
- Kecel-Gunduz, S., Bicak, B., Celik, S., Akyuz, S., and Ozel, A. E. (2017). Structural and spectroscopic investigation on antioxidant dipeptide, 1-Methionyl-1-Serine: A combined experimental and DFT study. *Journal of Molecular Structure*, 1137, 756-770.
- Kirby, A. J. (1997). Efficiency of proton transfer catalysis in models and enzymes. *Accounts of chemical research*, *30*(7), 290-296.
- Klasen, H. (2000). A historical review of the use of silver in the treatment of burns. II. Renewed interest for silver. *Burns*, 26(2), 131-138.
- Koch, W., and Holthausen, M. (2000). A Chemist's Guide to Density Functional Theory. WILEYVCH, Verlag GmbH. In: Weinheim, 15.
- Kumar, C. S. C., Parlak, C., Fun, H.-K., Tursun, M., Keşan, G., Chandraju, S., and Quah, C. K. (2014). Experimental and theoretical FT-IR, Raman and XRD study of 2-acetyl-5-chlorothiophene. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 127, 67-73.
- Kurt, M. (2003). Bazı Metan (II) Benzimidazol Bileşiklerinin Yapılarının Kırmızıaltı Spektroskoposi Yöntemiyle Araştırılması ve 1,2-Bis(4-pyridyl)ethane Molekülünün Titreşim Spektrumunun Teorik Olarak İncelenmesi, Doktora Tezi, Ankara, 1-48.
- Langner, K. M., Beker, W. L., Dyguda-Kazimierowicz, E., and Sokalski, W. A. (2016). Tracking molecular charge distribution along reaction paths with atomic multipole moments. *Structural Chemistry*, 27(2), 429-438.
- Leonard, J. T., Anbalagan, N., Kumar, S. S., Gnanasam, S. K., and Sridhar, S. K. (2002). Synthesis and Pharmacological Activities of 2-(3'-substituted-2'hydroxypropylamino) pyridines. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 25(2), 215-217.
- Levine, I. N. (2000). Quantum chemistry. (7th ), Boston, Pearson Education, Inc. 60-501.
- Lewis, I. R., and Edwards, H. G. M. (2001). *Handbook of Raman Spectroscopy*.(1<sup>st</sup> Ed.) New York, Marcel Dekker, Inc. TaylorveFrancis Group, LLC. 1-144.

- Li, G., Qian, X., Cui, J., Huang, Q., Cui, D., Zhang, R., and Liu, F. (2006). Synthesis and herbicidal activities of fluorine-containing 3-pyridylmethyl-2-phenyliminothiazolidine derivatives. *Journal of fluorine chemistry*, *127*(2), 182-186.
- Liu, X., Sobolewski, A. L., and Domcke, W. (2014). Photoinduced Oxidation of Water in the Pyridine–Water Complex: Comparison of the Singlet and Triplet Photochemistries. *The Journal of Physical Chemistry A*, *118*(36), 7788-7795.
- Mackenzie, R. B., Dewberry, C. T., Cornelius, R. D., Smith, C., and Leopold, K. R. (2017). Multidimensional Large Amplitude Dynamics in the Pyridine–Water Complex. *The Journal of Physical Chemistry A*, 121(4), 855-860.
- McCann, M., Coyle, B., Briody, J., Bass, F., O'Gorman, N., Devereux, M., Kavanagh, K., and McKee, V. (2003). Synthesis and antimicrobial activity of (Z)-3-(1H-imidazol-1-yl)-2-phenylpropenenitrile and its metal complexes: X-ray crystal structures of the Zn (II) and Ag (I) complexes. *Polyhedron*, 22(12), 1595-1601.
- Medhi, K. (1977). The vibrational spectra of 2-, 3-and 4-acetylpyridine. *Indian Journal of Physics*, *51*, 399-413.
- Millen, D. J., and Mines, G. W. (1977). Hydrogen bonding in the gas phase. Part 5.—Infrared spectroscopic investigation of O—H… N complexes formed by water: ammonia monohydrate and amine and pyridine monohydrates. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 73(3), 369-377.
- Nakamoto, K. (1997). Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds (5th ed.).Hoboken, New Jersey, Wiley Inc. 51 -179.
- Nomiya, K., Yoshizawa, A., Tsukagoshi, K., Kasuga, N. C., Hirakawa, S., and Watanabe, J. (2004). Synthesis and structural characterization of silver (I), aluminium (III) and cobalt (II) complexes with 4-isopropyltropolone (hinokitiol) showing noteworthy biological activities. Action of silver (I)-oxygen bonding complexes on the antimicrobial activities. *Journal of inorganic biochemistry*, 98(1), 46-60.
- O'boyle, N. M., Tenderholt, A. L., and Langner, K. M. (2008). Cclib: a library for packageindependent computational chemistry algorithms. *Journal of computational chemistry*, 29(5), 839-845.
- Onnis, V., Cocco, M. T., Lilliu, V., and Congiu, C. (2008). Synthesis and evaluation of antitumoral activity of ester and amide derivatives of 2-arylamino-6-trifluoromethyl-3-pyridinecarboxylic acids. *Bioorganic and medicinal chemistry*, 16(5), 2367-2378.
- Paddock, H. (2002). Clinical assessment of silver-coated antimicrobial dressing on MMPs and cytokine levels in non-healing wounds. *Wound Rep Reg*, 10, A45.
- Petty, M. C. (2019). *Organic and Molecular Electronics: From Principles to Practice*. (2<sup>nd</sup> Ed.). Hoboken, New Jersey, John Wiley and Sons. 63- 120.

- Pudzianowski, A. T. (1996). A systematic appraisal of density functional methodologies for hydrogen bonding in binary ionic complexes. *The Journal of Physical Chemistry*, *100*(12), 4781-4789.
- Pulay, P. (1969). Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules: I. Theory. *Molecular Physics*, 17(2), 197-204.
- Rablen, P. R., Lockman, J. W., and Jorgensen, W. L. (1998). Ab initio study of hydrogenbonded complexes of small organic molecules with water. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(21), 3782-3797.
- Raja, B., Balachandran, V., and Revathi, B. (2015). Structural study, NCA, FT-IR, FT-Raman spectral investigations, NBO analysis, thermodynamic functions of N-acetyll-phenylalanine. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 138, 283-295.
- Rakić, G. M., Grgurić-Šipka, S., Kaluđerović, G. N., Gómez-Ruiz, S., Bjelogrlić, S. K., Radulović, S. S., and Tešić, Ž. L. (2009). Novel trans-dichloridoplatinum (II) complexes with 3-and 4-acetylpyridine: Synthesis, characterization, DFT calculations and cytotoxicity. *European journal of medicinal chemistry*, 44(5), 1921-1925.
- Rao, Y. S., Prasad, M., Sri, N. U., and Veeraiah, V. (2016). Vibrational (FT-IR, FT-Raman) and UV–Visible spectroscopic studies, HOMO–LUMO, NBO, NLO and MEP analysis of Benzyl (imino (1H-pyrazol-1-yl) methyl) carbamate using DFT calculaions. *Journal of Molecular Structure*, 1108, 567-582.
- Reimers, J. R., and Cai, Z.-L. (2012). Hydrogen bonding and reactivity of water to azines in their S 1 (n,  $\pi^*$ ) electronic excited states in the gas phase and in solution. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(25), 8791-8802.
- Remer, L. C., and Jensen, J. H. (2000). Toward a General Theory of Hydrogen Bonding: The Short, Strong Hydrogen Bond [HOH…OH]. *The Journal of Physical Chemistry A*, *104*(40), 9266-9275.
- Rocha, D. P., Pinto, G. F., Ruggiero, R., Oliveira, C. A. d., Guerra, W., Fontes, A. P. S., Tavares, T. T., Marzano, I. M., and Pereira-Maia, E. C. (2011). Coordination of metals to antibiotics as a strategy to combat bacterial resistance. *Química Nova*, 34(1), 111-118.
- Rocha, M., Di Santo, A., Arias, J. M., Gil, D. M., and Altabef, A. B. (2015). Ab-initio and DFT calculations on molecular structure, NBO, HOMO–LUMO study and a new vibrational analysis of 4-(dimethylamino) benzaldehyde. *Spectrochimica Acta Part* A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 136, 635-643.
- Roy, R. K., Krishnamurti, S., Geerlings, P., and Pal, S. (1998). Local softness and hardness based reactivity descriptors for predicting intra-and intermolecular reactivity sequences: carbonyl compounds. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(21), 3746-3755.

- Saebø, S., and Pulay, P. (1987). Fourth-order Mo/ller–Plessett perturbation theory in the local correlation treatment. I. Method. *The Journal of chemical physics*, 86(2), 914-922.
- Savithiri, S., Rajarajan, G., and Thanikachalam, V. (2016). Molecular structure, vibrational spectral assignments (FT-IR and FT-Raman), UV-Vis, NMR, NBO, HOMO-LUMO and NLO properties of 3t-pentyl-2r, 6c-diphenylpiperidin-4-one picrate based on DFT calculations. *Journal of Molecular Structure*, 1105, 225-237.
- Scotto, J., Cotton, G., Urbach, F., Berger, D., and Fears, T. (1988). Biologically effective ultraviolet radiation: surface measurements in the United States, 1974 to 1985. *Science*, 239(4841), 762-764.
- Selmi, W., Abdelhak, J., Marchivie, M., and Zid, M. F. (2018). A comparative structural, spectroscopic, optical and photoluminescence studies by DFT of Fe (II) difluoro (oxalato) borate complex. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 352, 43-54.
- Sett, P., Chattopadhyay, S., and Mallick, P. (2000). Normal coordinate analyses of three isomeric acetylpyridines and acetophenone. *Journal of Raman Spectroscopy*, *31*(3), 177-184.
- Sheldrick, G. M. (2015a). Crystal structure refinement with SHELXL. Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry, 71(1), 3-8.
- Sheldrick, G. M. (2015b). SHELXT–Integrated space-group and crystal-structure determination. Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances, 71(1), 3-8.
- Siebert, F., and Hildebrandt, P. (2008). *Vibrational spectroscopy in life science*. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 11-61.
- Silverstein, R. M., and Bassler, G. C. (1962). Spectrometric identification of organic compounds. *Journal of Chemical Education*, 39(11), 546.
- Simon, S., Bertran, J., and Sodupe, M. (2001). Effect of counterpoise correction on the geometries and vibrational frequencies of hydrogen bonded systems. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(17), 4359-4364.
- Singh, T., Sharma, S., Srivastava, V., and Kumar, A. (2006). Synthesis and pesticidal activities of some substituted pyridine derivatives. *Indian Journal of Chemistry*, 45B, 1557-1563.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., and Crouch, S. R. (2017). *Principles of instrumental analysis*. (7<sup>th</sup> Ed.) Boston: Cengage learning, 303-571.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., and Crouch, S. R. (2013). Fundamentals of analytical chemistry.(9<sup>th</sup> Ed.), Boston: Cengage learning. 175-196.

- Soliman, S. M. (2013). Molecular structure, spectroscopic properties, NLO and NBO analysis of 3, 4-Lutidine and [Ag (3, 4-Lutidine) 2NO3] complex. *Journal of Molecular Structure*, 1048, 308-320.
- SQM, Scaled Quantum Mechanical Force Field. In. (2013). (Version 1.0)
- Srivastava, S., Gupta, P., Sethi, A., and Singh, R. P. (2016). One pot synthesis of Curcumin-NSAIDs prodrug, spectroscopic characterization, conformational analysis, chemical reactivity, intramolecular interactions and first order hyperpolarizability by DFT method. *Journal of Molecular Structure*, 1117, 173-180.
- Stillman, M. J., Presta, A., Gui, Z., and Jiang, D.-T. (1994). Spectroscopic studies of copper, silver and gold-metallothioneins. *Metal-Based Drugs*, 1(5-6), 375-394.
- Stoe, & Cie, X. GmbH (2002a). Area Software (Version 1.18), Darmstadt, Germany
- Stoe, & Cie, X. GmbH (2002b). X-Red32 Software (Version 1.04), Darmstadt, German
- Sutendra, G., Kinnaird, A., Dromparis, P., Paulin, R., Stenson, T. H., Haromy, A., Hashimoto, K., Zhang, N., Flaim, E., and Michelakis, E. D. (2014). A nuclear pyruvate dehydrogenase complex is important for the generation of acetyl-CoA and histone acetylation. *Cell*, 158(1), 84-97.
- Tuma, C., Boese, A. D., and Handy, N. C. (1999). Predicting the binding energies of Hbonded complexes: A comparative DFT study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1(17), 3939-3947.
- Van Rossum, H. M., Kozak, B. U., Pronk, J. T., and van Maris, A. J. (2016). Engineering cytosolic acetyl-coenzyme A supply in Saccharomyces cerevisiae: pathway stoichiometry, free-energy conservation and redox-cofactor balancing. *Metabolic* engineering, 36, 99-115.
- White, J. L., Baruch, M. F., Pander III, J. E., Hu, Y., Fortmeyer, I. C., Park, J. E., Zhang, T., Liao, K., Gu, J., and Yan, Y. (2015). Light-driven heterogeneous reduction of carbon dioxide: photocatalysts and photoelectrodes. *Chemical Reviews*, 115(23), 12888-12935.
- Willemann, C., Grünert, R., Bednarski, P., and Troschütz, R. (2009). Synthesis and cytotoxic activity of 5, 6-heteroaromatically annulated pyridine-2, 4-diamines. *Bioorganic and medicinal chemistry*, 17(13), 4406-4419.
- Wright, J. B., Lam, K., Buret, A. G., Olson, M. E., and Burrell, R. E. (2002). Early healing events in a porcine model of contaminated wounds: effects of nanocrystalline silver on matrix metalloproteinases, cell apoptosis, and healing. *Wound Repair and Regeneration*, 10(3), 141-151.
- Wu, H., Yuan, J., Bai, Y., Pan, G., Wang, H., Kong, J., Fan, X., and Liu, H. (2012). Synthesis, structure, DNA-binding properties and antioxidant activity of silver (I) complexes containing V-shaped bis-benzimidazole ligands. *Dalton Transactions*, 41(29), 8829-8838.

- Xu, J., and Fu, X.-q. (2010). 4-Acetylpyridinium iodide. *Acta Crystallographica Section E*, 66(7), 01628.
- Yang, W., and Mortier, W. J. (1986). The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines. *Journal of the American Chemical Society*, 108(19), 5708-5711.
- Yar, M. S., Alia, M. A., Sriram, D., and Yogeeswari, P. (2006). Synthesis and antimicrobial activity of 3-(4'-hydroxy-3'-methylphenyl)-5-[(substuted) phenyl]-4, 5-dihydro-1h-1-pyrazolyl-4-pyridylmethanone derivatives. Acta Poloniae Pharmaceutica - Drug Research, 63(6), 491-496.
- Yıldız, A., Genç, Ö., ve Bektaş, S. (1997). *Enstrümental Analiz Yöntemleri*. Ankara: Hacettepe Üniversitesi Yayınları. 1-99.
- Yurdakul, Ş., Badoğlu, S., and Güleşci, Y. (2015). Experimental and theoretical study on free 5-nitroquinoline, 5-nitroisoquinoline, and their zinc (II) halide complexes. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 137, 945-956.
- Yurdakul, Ş., Badoğlu, S., and Özkurt, L. (2016). An experimental and theoretical investigation of free Oxazole in conjunction with the DFT analysis of Oxazole…(H2O) n complexes. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 162, 48-60.
- Yurdakul, Ş., Güllüoğlu, M., Küçükgüldal, D., and Taşdelen, M. (1997). Vibrational spectroscopic investigation of metal [II] tetracyanonickelate complexes of 4acetylpyridine and acridine. *Journal of Molecular Structure*, 408, 319-324.
- Zhai, C., Cui, F., and Liu, X. (2015). A combined experimental and theoretical study on vibrational spectra of 2-acetylpyridine. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 134, 90-95.
- Zheng, Z., Yu, Z.-P., Yang, M.-D., Jin, F., Ye, L.-N., Fang, M., Zhou, H.-P., Wu, J.-Y., and Tian, Y.-P. (2014). Silver (I) supramolecular complexes generated from isophoronebased ligands: crystal structures and enhanced nonlinear optical properties through metal complexation. *Dalton Transactions*, 43(3), 1139-1150.



GAZİ GELECEKTİR...