

**T.C.  
NEVŞEHİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**4-TOLİLBORONİK ASİT MOLEKÜLÜNÜN  
TİTREŞİMSEL SPEKTRUMLARININ TEORİK VE  
DENEYSEL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

**Tezi Hazırlayan  
Mehmet ŞAHİN**

**Tezi Yöneten  
Doç. Dr. Murat ATİŞ**

**Fizik Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

**Ocak 2013  
NEVŞEHİR**



**T.C.  
NEVŞEHİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**4-TOLİLBORONİK ASİT MOLEKÜLÜNÜN  
TİTREŞİMSEL SPEKTRUMLARININ TEORİK VE  
DENEYSEL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

**Tezi Hazırlayan  
Mehmet ŞAHİN**

**Tezi Yöneten  
Doç. Dr. Murat ATİŞ**

**Fizik Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

**Bu çalışma Nevşehir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi  
tarafından 2011/14 kodlu proje ile desteklenmiştir**

**Ocak 2013  
NEVŞEHİR**

Doç. Dr. Murat ATİŞ danışmanlığında **Mehmet ŞAHİN** tarafından hazırlanan "**4-Tolilboronik Asit Molekülünün Titreşimsel Spektrumlarının Teorik ve Deneysel Yöntemlerle İncelenmesi** " adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Nevşehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

02/01/2013

**JÜRİ:**

Başkan : Doç. Dr. Fatma KARİPCİN

Üye : Doç. Dr. Murat ATİŞ

Üye : Doç. Dr. Sezen AKSÖZ

## ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 11.01.2013 tarih ve 2013/02/05 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

11.01/2013

Doç. Dr. Şahlan ÖZTÜRK  
Enstitü Müdürü



## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans öğrenimim boyunca hiçbir yardım ve desteğini esirgemeyen, bilimsel çalışmaya teşvik eden ve cesaret veren değerli danışman hocam Doç. Dr. Murat ATİŞ'e en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım sırasında benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürler.

**4-TOLİLBORONİK ASİT MOLEKÜLÜNÜN  
TİTREŞİMSSEL SPEKTRUMLARININ TEORİK VE DENEYSEL  
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

**Mehmet ŞAHİN**  
Nevşehir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü  
Yüksek Lisans Tezi, Ocak 2013  
Tez Danışman: Doç. Dr. Murat ATİŞ

**ÖZET**

Bu çalışmamızda 4-Tolilboronik asit molekülünün yapısal ve titreşimsel özellikleri deneysel ve teorik olarak incelenmiştir. Molekülün FT-IR spektrumu  $4000-650\text{ cm}^{-1}$  ; FT-Raman spektrumu  $3500-5\text{ cm}^{-1}$  aralığında kaydedilmiştir. Teorik ve deneysel IR ve Raman spektrumlarının grafikleri çizildi. Gaussian 09 programıyla 6-311++G(d,p) temel setinde B3LYP teori düzeyinde molekülün bağ açıları, bağ uzunlukları, dihedral açıları ve titreşim frekansları hesaplandı ve deneysel değerlerle karşılaştırıldı. Titreşim modlarının işaretlenmesi için toplam enerji dağılımı (TED) VEDA programı kullanılarak hesaplandı. Bu çalışma sonucunda incelediğimiz molekülün geometrik, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin anlaşılmasına kapı açılmıştır. Hesaplanan teorik ve deneysel verilerin birbiri ile uyum içerisinde olduğu gözlemlendi.

**Anahtar Kelimeler:** 4-Tolilboronik asit; DFT; B3LYP; FT-IR; FT-Raman; TED.

**THE THEORETICAL AND EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF  
THE VIBRATIONAL SPECTRA OF 4-TOLYLBORONIC ACID  
MOLECULES**

**Mehmet ŞAHİN**

**Nevşehir University, Graduate School of Natural and Applied Sciences**

**M.Sc Thesis January 2013**

**Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Murat ATİŞ**

**ABSTRACT**

Molecular structure and vibration frequency analysis of 4-Tolyboronic acid were investigated in our study. The molecule was worked an experimentally and theoretically. The FT-IR spectrum of molecule was saved between  $4000\text{ cm}^{-1}$  and  $650\text{ cm}^{-1}$ , the FT-Raman spectrum was saved between  $3500\text{ cm}^{-1}$  and  $5\text{ cm}^{-1}$ . Theoretical and experimental IR and Raman spectra were drawn. Bond lengths, bond angles, dihedral angles and vibration frequencies were calculated on the 6-311++G(d,p) basic set, density function theory and B3LYP theory by Gaussian 09 program and their values were compared with experimental values. Total energy distributions (TED) were calculated to find the vibration modes by using VEDA program. In the end of the study, we gain informations about the geometric, physical and chemical properties of the molecule. The calculated theoretical results are agreed with the experimental datas.

**Keywords:** 4-Tolyboronic acid; TED; DFT; FT-IR; FT-Raman.

**İÇİNDEKİLER**

KABUL VE ONAY.....	i
TEŞEKKÜR.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ .....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	ix
1.BÖLÜM	
GİRİŞ .....	1
2.BÖLÜM	
GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Elektromanyetik Spektrum .....	3
2.2. Kızılötesi (IR) Spektroskopisi.....	5
2.3. Raman Spektroskopisi ve Çalışma İlkesi .....	6
2.4. Molekül Simetrisi ve Titreşim Türleri.....	8
2.4.1. Molekül simetrisi .....	8
2.4.2. Titreşim türleri.....	10
2.4.3. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri .....	11
2.4.4. Moleküllerin Titreşim Frekans ve Kiplerinin Tayini.....	12
2.4.5. Molekül Gruplarında Titreşim Türleri .....	13
2.5. Moleküler Modelleme .....	13
2.5.1. Hartree-Fock yöntemi .....	13
2.5.2. Enerji ifadeleri ve yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT).....	14
2.5.3. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi .....	15



2.6. Temel Setler.....	16
2.7. Geometrik optimizasyon .....	18
2.8. Gaussian 09 ve Gaussian view Programları.....	20
3.BÖLÜM	
MATERYAL VE METOT.....	22
3.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Teknik ve Cihazlar.....	22
3.1.1 Kızılötesi (IR) Spektroskopi .....	22
3.1.2. Fourier Transform Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR) .....	23
3.1.3. Raman Spektroskopisi.....	25
4.BÖLÜM	
DENEYSEL SONUÇLAR.....	26
4.1. Geometrik Parametreler .....	27
4.2. IR ve Raman Spektrumları.....	31
4.3. Titreşim Dalga Sayıları ve İşaretlemeleri.....	34
5.BÖLÜM	
TARTIŞMA VE SONUÇ .....	37
KAYNAKLAR.....	38
ÖZGEÇMİŞ .....	38

**SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ**

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
$\nu$	Frekans
$\lambda$	Dalga boyu
$\psi$	Dalga fonksiyonu
H	Hamiltoniyen işlemcisi
E	Hamiltoniyen işlemcisi özdeğeri
$\rho$	Yük yoğunluğu
E veya I	Özdeşlik elemanı
$\sigma$	Yansıma elemanı
i	Terslenme merkezi
$\beta$	Düzlem içi açı bükülme titreşimi
$\gamma$	Düzlem dışı açı bükülme titreşimi
$\omega$	Dalgalanma titreşimi
r	Sallanma titreşimi
$\tau$	Burulma titreşimi
t	Kıvrıma titreşimi
DFT	Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (Density Functional Theory)
TED	Toplam Enerji Dağılımı (Total Energy Distribution)
HF	Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi

**TABLULAR LİSTESİ**

Tablo 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri ve ilgili spektroskopi dalı.....	3
Tablo 2.2. IR spektral bölgeler.....	5
Tablo 2.3. Grup Frekansları.....	13
Tablo 4.1. Kartezyen koordinatlar.....	28
Tablo 4.2. Bağ uzunlukları.....	28
Tablo 4.3. Bağ açıları.....	30
Tablo 4.4. Dihedral açılar.....	31
Tablo 4.5. Toplam enerji dağılımı.....	35

**ŞEKİLLER LİSTESİ**

Şekil 2.1. İki atomlu bir molekülün enerji diyagramı.....	4
Şekil 2.2. Stokes ve anti-Stokes türü Raman saçılması.....	8
Şekil 2.3. Raman Saçılması.....	9
Şekil 2.4. Temel titreşim türleri.....	12
Şekil 2.5. Temel setlerin isimlendirilmesi.....	17
Şekil 2.6. İki atomlu molekülde elektronik enerjinin atom arası mesafe bağımlılığı.....	18
Şekil 2.7. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi.....	20
Şekil 3.1. Kızılötesi spektrometresinin şematik gösterimi.....	23
Şekil 3.2. FT-IR spektrometresinin şematik anlatımı.....	23
Şekil 3.3. Raman spektrometresi.....	25
Şekil 4.1. 6-311G++(d,p) optimize edilmiş 4-Tolilboronik asit geometrisi.....	27
Şekil 4.2. Bağ uzunlukları korelasyon grafiği.....	29
Şekil 4.3. Bağ açıları korelasyon grafiği.....	29
Şekil 4.4. Teorik ve deneysel IR spektrumu.....	32
Şekil 4.5. Teorik ve deneysel Raman spektrumu.....	33

## 1.BÖLÜM

### GİRİŞ

Biyolojik etki ve ilaç araştırmalarındaki gelişmeler, temel bileşiklerin detaylı incelenmesini de beraberinde getirmiştir. Karbon atomu üzerine kurulu organik kimya dünyasında, basit bileşik yapılar birbirlerine benzer olmasına rağmen birbirlerinden tamamen farklı özellikler gösterirler. Boronik asitlerde de durum aynıdır. Farklı oksidasyon basamaklarından dolayı boronik asit türleri biyolojik uygulamalarda çok kullanılmaktadır. Çünkü 1) Rahatlıkla  $sp^2 - sp^3$  formlarına dönüşebilir. 2) Diol içeren bileşiklerle güçlü etkileşimler yapar. 3) Lewis asitidir. 4) Nötron bombardımanı altında çok iyi bir davranış sergiler.

Literatürde boronik asit türleri enzim inhibitörü, sensörler, membranlarda taşıyıcı olarak, biyolojik bağlanmada ve protein immobilizasyonunda kullanılmaktadır. Boronik asitlerin büyük bir çoğunluğu tıp'ta enzim inhibitörü olarak kullanılmaktadır. Önceleri alkil ya da aril boronik asitler serin proteaz inhibitörleri olarak bilinirdi. Daha sonra birçok boronik asit bileşikleri proteinlere uygun olarak sentezlenerek daha seçici ve güçlü inhibitörler elde edilmiştir. Bugün boronik asitler peptidaz, proteaz, protezom, arginaz, nitrik oksit, sentaz, esteraz ve transpeptidaz gibi enzimleri inhibitörü olarak kullanılmaktadır. İnhibitör olarak kullanılmalarının yanında, kanser tedavisinde boronik asit bileşikleri nötron yakalayıcı madde olarak kullanılmaktadır. Boronik asitler diollerle tersinir etkileşimlere güçlü bir şekilde girdikleri için sakkarit ve glikoz sensör hazırlanmasında kullanılmaktadır [1]. Ayrıca boronolektinler sakkarit hücre yüzeyi üzerindeki biyolojik işaretleyicileri tanırlar.

Boronik asitler fındık, taze ve kuru meyvelerde ve şarapta oldukça yüksek konsantrasyonlarda bulunabilir. Günlük bor alımının 1-7 mg arasında olduğu tahmin edilmektedir. Boronik asitler beklenenin aksine ciddi bir toksik etkiye sahip değildir. Ancak, her yeni farmasotik ajanda olduğu gibi bireysel toksisiteler izlenmelidir.

Boronik asitler ribonükleositler, aminoasitler, katekolemin ve sakkaritlerin membrandan taşınmasında da kullanılmaktadır [2].

Yukarıda sayılan özelliklerinden dolayı boronik asitler detaylı incelemelerin konusu olmuştur. Bu çalışmada, Alfa Aesar firmasından % 98 saflıkta hazır olarak toz halinde satın alınan 4-metilbenzenboronik asit (4-Tolilboronik asit) organik bileşiğinin FT-IR ve FT-Raman spektrumları deneysel olarak ölçülmüş ve teorik olarak Gaussian 09 programı yardımı ile de hesaplanmıştır. Ayrıca titreşim frekanslarının toplam enerji dağılımı (TED), dipol momentleri, bileşiğin enerjisi ve yapısal parametreleri de teorik olarak hesaplanmıştır. Titreşim frekanslarının toplam enerji dağılımını hesaplayabilmek için VEDA4 programı kullanılmıştır. Hesaplanan ve gözlenen parametreler karşılaştırılmış ve teorik yöntemlerin sonuçlarının güvenilirliği tartışılmıştır.

## 2.BÖLÜM

### GENEL BİLGİLER

#### 2.1. Elektromanyetik Spektrum

Elektromanyetik ışımının maddeyle etkileşmesi, spektroskopi adı verilen fizik dalının konusunu oluşturur. Maddenin elektromanyetik ışıma ile etkileşmesi sonucunda madde tarafından soğurulan ve salınan enerji

$$\Delta E = h\Delta\nu = E_1 - E_0 \quad (2.1)$$

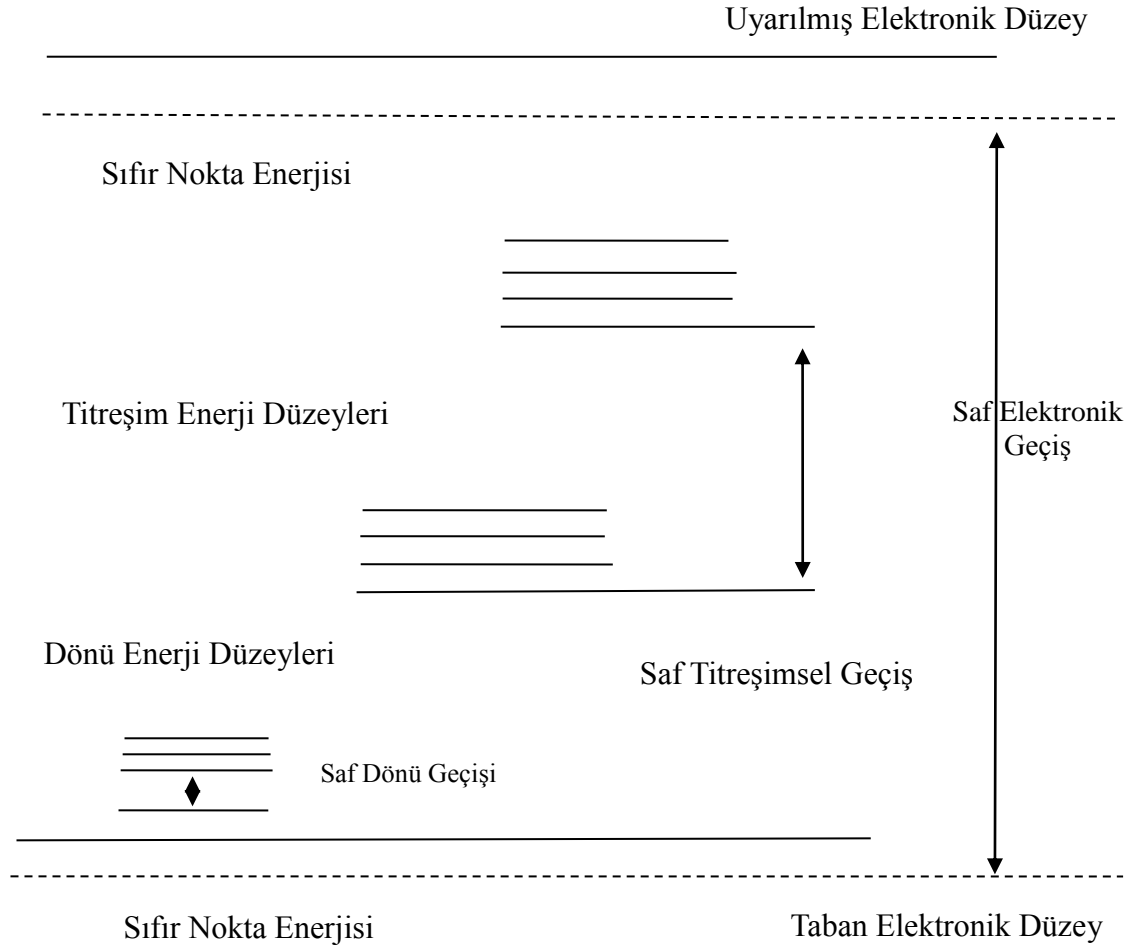
ile verilmektedir. Burada  $\Delta E$  molekülün iki kuantumlanmış enerjisi arasındaki fark,  $h$  Planck sabiti,  $\nu$  elektromanyetik ışımının frekansıdır. Elektromanyetik ışıma, dalga boyuna ve moleküllerle etkileşme durumuna bağlı olarak Tablo 2.1.'de gösterilmiş çeşitli bölgelere ayrılır.

Tablo 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri ve ilgili spektroskopi dalı

Bölge	Dalgaboyu	Spektroskopi Türü (İncelenen Olay)
Radyo Dalgaları	300 m - 3 m	NMR,NQR (Çekirdek-spin geçişleri)
Mikrodalga	30 m – 0,3 m	ESR (Elektro-spin geçişleri ve moleküler dönü)
Kırmızı altı	300 $\mu m$ - 1 $\mu m$	IR (Moleküler dönü ve titreşim )
Görünür -Morötesi	1 $\mu m$ - 30 nm	UV (Dış kabuk elektronik geçişleri)
X-Işınları	10 nm – 30 pm	XRD (İç kabuk elektronik geçişleri )
$\gamma$ -Işınları	30 pm – 0,3 m	Nükleer (Çekirdek geçişleri, çekirdeğin enerji durumları)

Molekülün morötesi ve görünür bölge spektrumu, molekülün dış kabuğundaki bağ

elektronlarından birinin bir üst elektronik enerji seviyesine geçmesiyle açıklanır. Elektronik seviyedeki geçişler sırasında molekülün titreşim ve dönü seviyeleri de değişebileceğinden elektronik spektrum üzerine binmiş titreşim-dönü yapısı da incelenir [3]. Dönme olayı  $10^{-10}$  s, titreşim hareketi ise  $10^{-12}$  s kadar sürede tamamlanırken, elektronun bir elektronik seviyeden başka bir elektronik seviyeye geçişi yaklaşık  $10^{-15}$  s'de gerçekleşir. Bu sebeple elektronik geçişlere göre diğer tür hareketler çok yavaş kalır ve elektronun alt enerji düzeyinden üst enerji düzeyine geçişi sırasında atomlar arası uzaklık değişmez.



Şekil 2.1. İki atomlu bir molekülün enerji diyagramı



## 2.2. Kızılötesi (IR) Spektroskopisi

Elektromanyetik dalgalar moleküllerin temel titreşimlerinde değişmelere sebep olur. Bu değişimleri inceleyen bilim dalına titreşim spektroskopisi denir. Bu değişimler kızılötesi (İnfrared,IR) ve Raman spektroskopileri ile incelenir. İnfrared spektroskopisinin temeli ışığın soğurulmasına dayanır. İnfrared bölgesi yakın, orta, uzak olmak üzere üç kısma ayrılır. Tablo 2.2.'de kızılötesi bölgeleri görülmektedir.

Tablo 2.2. IR spektral bölgeler

<b>Bölge</b>	<b>Dalgaboyu Aralığı (mm)</b>	<b>Dalgasayısı Aralığı (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Frekans Aralığı (Hz)</b>
Yakın IR	0,78 – 2,50	12800 - 4000	$3,8 \times 10^{14} - 1,2 \times 10^{14}$
Orta IR	2,5 – 50	4000 – 200	$1,2 \times 10^{14} - 1,2 \times 10^{12}$
Uzak IR	50 – 1000	200 - 10	$6,0 \times 10^{12} - 3,0 \times 10^{11}$

**Yakın IR Bölgesi:** Moleküler titreşim frekanslarının üst ton veya harmoniklerinin gözlemlendiği bölgedir.

**Orta IR Bölgesi:** Moleküler temel titreşimler genellikle bu bölgeye düştüğü için spektroskopide en çok kullanılan bölgedir.

**Uzak IR Bölgesi:** Ağır atomların titreşim frekanslarının ve örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir [4].

Bir molekülün toplam enerjisi;

(i) Moleküldeki elektronların hareketinden kaynaklanan elektronik enerji

(ii) Moleküldeki atomların titreşiminden kaynaklanan titreşim enerjisi

(iii) Molekülün dönmesinden kaynaklanan dönü enerjisi olmak üzere üç kısma ayrılır. Bu enerjilerin her birinin incelenmesi farklı teorik ve deneysel metotlar ister. İnfrared spektroskopisinde ilgi alanı molekülün titreşim enerjisidir.

Molekülün titreşim enerjisi :

$$E_{\text{tit}} = \left( v + \frac{1}{2} \right) \bar{h} \nu - \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \chi \bar{h} \nu \quad (2.2)$$

İfadesiyle verilir. Burada eşitliğin sağ tarafındaki ilk terim harmonik katkıya, ikincisi ise anharmonik katkıya karşılık gelir.  $v$ : titreşimsel kuantum sayısı,  $\nu$  : dalgasayısı,  $\chi$  : anharmoniklik sabitidir.  $v = 0$  durumu taban titreşimsel enerji düzeyine,  $v \geq 1$  ise uyarılmış titreşimsel enerji düzeylerine karşılık gelir.  $v : 0 \rightarrow 1$  geçişine (  $\Delta v = \pm 1$  ) temel geçiş,  $v : 0 \rightarrow 2, 3, \dots$  (  $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$  ) geçişlerine ise üst ton geçişleri denilir.  $0 \rightarrow 1$  geçişi en şiddetli geçiştir. Uyarılmış titreşim seviyelerinden başlayan geçişler ise  $v : 1 \rightarrow 2, v : 2 \rightarrow 3$  şeklinde olup sıcak band adıyla bilinir. Sıcak band geçişleri kuvvetsizdir ve bu geçişlerin olasılığı azdır [5].

Moleküller mutlak sıfır sıcaklığında dahi titreşirler,  $v = 0$  durumunda titreşim enerjisi

$E_{\text{tit}} = \frac{1}{2} h \nu$  olup en küçük titreşim enerjisidir ve buna sıfır nokta enerjisi denilir.

İnfrared spektroskopisi sayesinde molekül simetrisi, elektron dağılımı, bağ kuvveti gibi özellikler hakkında bilgi edinilebilir.

### 2.3. Raman Spektroskopisi ve Çalışma İlkesi

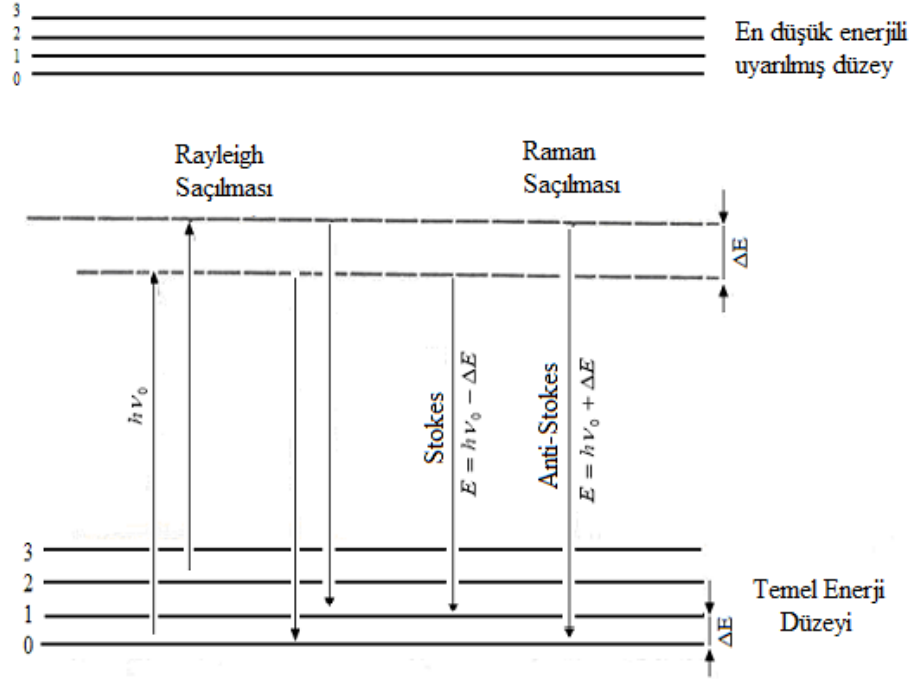
Raman spektroskopisi, kızılötesi spektroskopisi gibi bir titreşim spektroskopisidir. Her iki spektroskopi de molekülün titreşim seviyeleri arasındaki enerji farkına dayanır. Sonsuz sayıda dalga boylarından ibaret olan ışık demeti; katı, sıvı, gaz veya saydam cisimlerden geçirilirse ışığın çok büyük bir kısmı doğrudan geçmekle beraber, küçük bir kesri ise bu ortamlar tarafından saçılmaya uğratılır. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur bu tür elastik saçılma olayına Rayleigh saçılması denir. İlk kez 1871 yılında Lord Rayleigh

tarafından gözlenmiştir. Elastik saçılma olayının yanı sıra, gerçekleşen ve elastik olmayan saçılma olayı ise Raman saçılması adını alır. 1928 yılında, Hintli fizikçi C.V. Raman tarafından saçılan ışığın soğurma tayfında, Rayleigh çizgilerinin iki yanında ve buna çok yakın frekanslarda fakat çok daha zayıf şiddetle çizgi bileşenlerinin ortaya çıktığını göstermiştir. Bu olayı moleküllerin iç serbestlik derecelerinin varlığı ile açıklamıştır ve Nobel Fizik Ödülü'nü (1930) kazanmıştır. Rayleigh saçılması olayında, Raman saçılmasına göre  $10^4 - 10^5$  kez daha şiddetli bir ışık saçılmış olur. Ancak Rayleigh saçılması tek bir pik verir ve titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığına göre oluşan fazlalık veya azlık ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu tür bir spektroskopik yöntem Raman spektroskopisi adını alır. Bu yöntemde molekül ile etkileşen ışığın dalga boyuna göre saçılan ışığın dalga boyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar Raman kayması olarak adlandırılır. Moleküller ile etkileştirilen ışığın kaynağı olarak son yıllarda genellikle lazer türü kaynaklar kullanıldığından bu yöntemde Lazer Raman Spektroskopisi adı da verilir.

Bir grubun Raman kaymasının (pikinin) enerjisi, o grubun IR soğurma bandının pikinin enerjisine eşittir. Ancak, söz konusu grubun Raman ve IR aktif olması gerekir. Her grup Raman ve IR aktif değildir. Maddenin Raman ve IR spektrumlarındaki pikler aynı ve farklı frekansta olabilir veya aynı frekansta olan piklerinin şiddetleri de birbirinden farklı olabilir. IR spektroskopisi, uyarıcı ışınla molekülün dipol momentinin değişmesi üzerine kurulduğu halde, Raman spektroskopisi molekülün polarlığının değişmesi üzerine kurulmuştur [6].

Şekil 2.3.'de Raman saçılması olayının ortaya çıkışının molekülün titreşim enerji düzeyleri ile ilişkisi ve Şekil 2.4.'de Raman saçılmasının prensibi görülmektedir.  $h\nu = 0$  enerjili ve molekülün soğurmadığı bir foton molekül ile etkileştiğinde saçılmadan önce çok az sayıda foton enerjilerinin bir kısmını moleküllere aktarır veya moleküllerden çok az sayıda fotona bir miktar enerji aktarılır. Bu enerji aktarımı olayı sonucu moleküller fotonla etkileştikten sonra farklı titreşim enerji düzeylerinde bulunurlar. Stokes türü saçılma hatları Rayleigh hattına göre daha negatif  $\Delta\nu$  değerlerinde, anti-Stokes türü

saçılma hatları ise pozitif  $\Delta\nu$  değerlerinde gözlenir. Bir molekülde gözlenen Raman hatlarının mutlak  $\Delta\nu$  değerleri hattın Stokes veya anti-Stokes türü olmasına bağlı olmayıp her iki durumda da aynıdır.



Şekil 2.2. Stokes ve anti-Stokes türü Raman saçılması

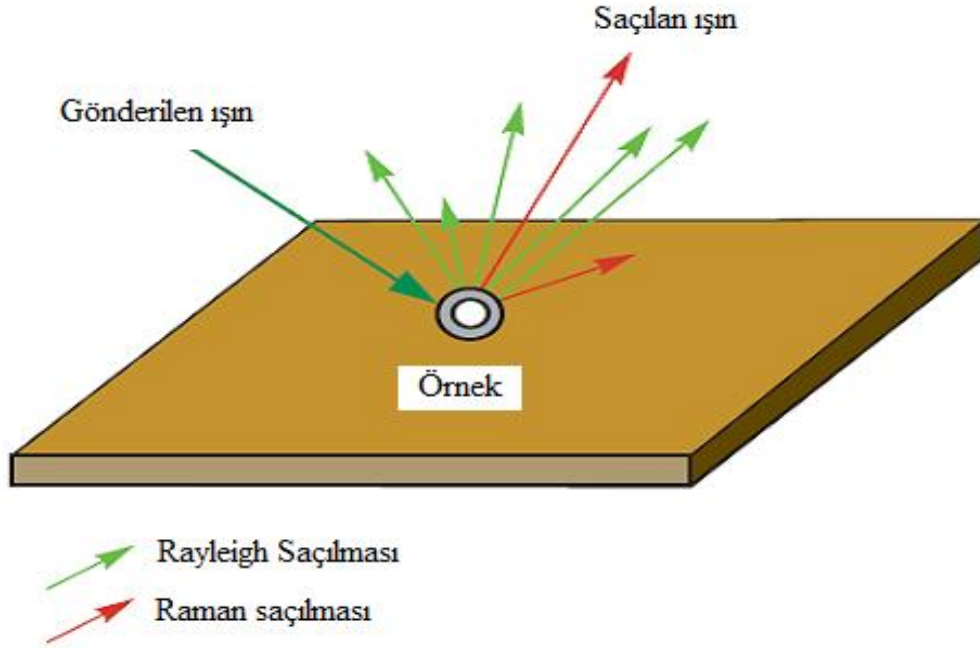
Bir molekülün bir fotonla Raman türü saçılma etkileşmesine girebilmesi için molekülün titreşimi sırasında etkileştiği fotonun elektrik alanı tarafından periyodik ve fotonun frekansına eşit frekanslı olarak polarlanabilmesi yani periyodik ve geçici bir dipol momentinin oluşması gereklidir. Raman hatlarının şiddeti, titreşen molekülün fotonla etkileşirken oluşan polarlanabilme değişim hızının karesi ile orantılıdır.

## 2.4. Molekül Simetrisi ve Titreşim Türleri

### 2.4.1. Molekül simetrisi

Moleküldeki atomların geometrik düzenlenişine molekül simetrisi denilebilir. Nokta, eksen veya düzlem gibi geometrik nicelikler de simetri elemanları olurlar. Bu elemanların tamamı bir grup oluşturur. Bundan başka; simetri elemanlarına tersleme,

yansıma ve dönü gibi simetri işlemleri uygulandığında molekülün en az bir noktası ( kütle merkezi ) yer değiştirmediğinden bu gruplara nokta grupları denir [7].



Şekil 2.3. Raman Saçılması

Simetri özelliklerine göre çok sayıda moleküller, sınırlı sayıdaki bu gruplarda sınıflandırılırlar. Simetri özelliklerinden yararlanılarak karakter tabloları hazırlanmıştır. Bu tabloları kullanarak simetrisi bilinen bir molekülün kızılötesi aktif titreşimlerini bulmak mümkündür.  $N$  atomlu bir molekül için  $3N$  serbestlik derecesinden bahsedilir. Lineer olmayan bir molekülün 3 eksen boyunca öteleme ve 3 eksen etrafında dönü serbestlik dereceleri vardır. Bu molekülün titreşim serbestlik dereceleri sayısı ise  $3N-6$ 'dır. Molekülün lineer olması halinde ise titreşim serbestlik dereceleri sayısı  $3N-5$ 'dir.  $N$  atomlu kapalı halka oluşturmayan bir molekülde  $N-1$  adet bağ olur. Böyle bir molekülün  $3N-6$  adet normal titreşimlerinden  $N-1$  tanesi bağ gerilmesi,  $2N-5$  tanesi ise açılı bükülmesidir. Lineer moleküllerde açılı bükülmelerinin sayısı  $2N-4$ 'dür. Aynı simetri türünde olan bir titreşim ile bir üst ton ve birleşim frekansı birbirine çok yakın ise aralarında bir etkileşme (rezonans) olur. Bu durumda; spektrumda çok şiddetli bir temel titreşim bandı ile zayıf bir üst ton veya birleşim bandı gözleneceği yerde, temel titreşim

bandı civarında gerçek değerlerden sapmış iki şiddetli band gözlenir. Bu olay ilk kez Fermi tarafında gözleendiği için Fermi rezonansı olarak adlandırılır. [8].

### 2.4.2. Titreşim türleri

Molekül titreşimleri; bağ gerilmesi, açı bükülmesi (makaslama, sallanma, dalgalanma, kıvrılma), burulma ve düzlem dışı açı bükülmesi olmak üzere dört grupta sınıflandırılmaktadır.

#### 1) Gerilme Titreşimi ( Stretching )

Bağ eksenini doğrultusunda uzama ve kısalma hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ uzunluğundaki değişimi verir. Molekülün bütün bağlarının uzaması veya kısalması hareketine simetrik gerilme ( $v_s$ ); bağların bir veya bir kaçının uzarken diğerlerinin kısalması hareketine ise asimetric gerilme ( $v_{as}$ ) titreşimi denir (Şekil 2.4.a.).

#### 2) Açı Bükülme Titreşimleri ( Bending )

İki bağ arasındaki açının değişimidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Atomların hareketi ile bir simetri düzlemi yok olur.  $\delta$  ile gösterilir. Açı bükülmesinin özel şekilleri Şekil 2.4.b.'deki gibidir.

##### a) Makaslama ( Scissoring )

İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve zıt yöndedir.  $\rho_s$  ile gösterilir (Şekil 2.4.c.)

##### b) Sallanma ( Rocking )

İki bağ arasındaki açı ya da bir bağ ile bir atom arasındaki açı değişimidir. Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir.  $\rho_t$  ile gösterilir (Şekil 2.4.d.).

##### c) Dalgalanma ( Wagging )

Bir bağ ile düzlem arasındaki açı değişim hareketidir. Dalgalanma  $w$  sembolüyle gösterilir (Şekil 2.4.e.).

#### d) Kıvrılma ( Twisting )

Düzlemsel ve doğrusal olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir.  $t$  sembolü ile gösterilir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir (Şekil 2.4.f.).

#### e) Burulma ( Torsion )

İki düzlem arasındaki açının periyodik olarak değişmesi hareketidir.  $\tau$  sembolü ile gösterilir (Şekil 2.4.g.).

#### f) Düzlem dışı açılı bükülmesi ( Out of plane bending )

Bir atomun hareketi ile bir düzlemin ortadan kalkmasıdır. Bütün atomların aynı fazdaki düzlem dışı açılı bükülme hareketine özel olarak “şemsiye” titreşimi denir.  $\pi$  veya  $\gamma$  sembolü ile gösterilir (Şekil 2.4.h.) [9].

### 2.4.3. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

Nokta grubu bilinen bir molekül için temel titreşimlerin hangi simetri türlerinde olduğu bulunabilir. Bunun için molekülün titreşim + dönme + öteleme hareketleri (3N) ile ilgili “indirgenebilir karakterler” oluşturulur. İndirgenme formülü kullanılarak indirgenemez karakterlere ait simetri türleri tayin edilebilir. İndirgenme formülü aşağıdaki gibidir.

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_{\mathbf{R}} n_r X_i(\mathbf{R})^{X(\mathbf{R})} \quad (2.3)$$

$a_i$  = i simetri türündeki titreşim kipi sayısı

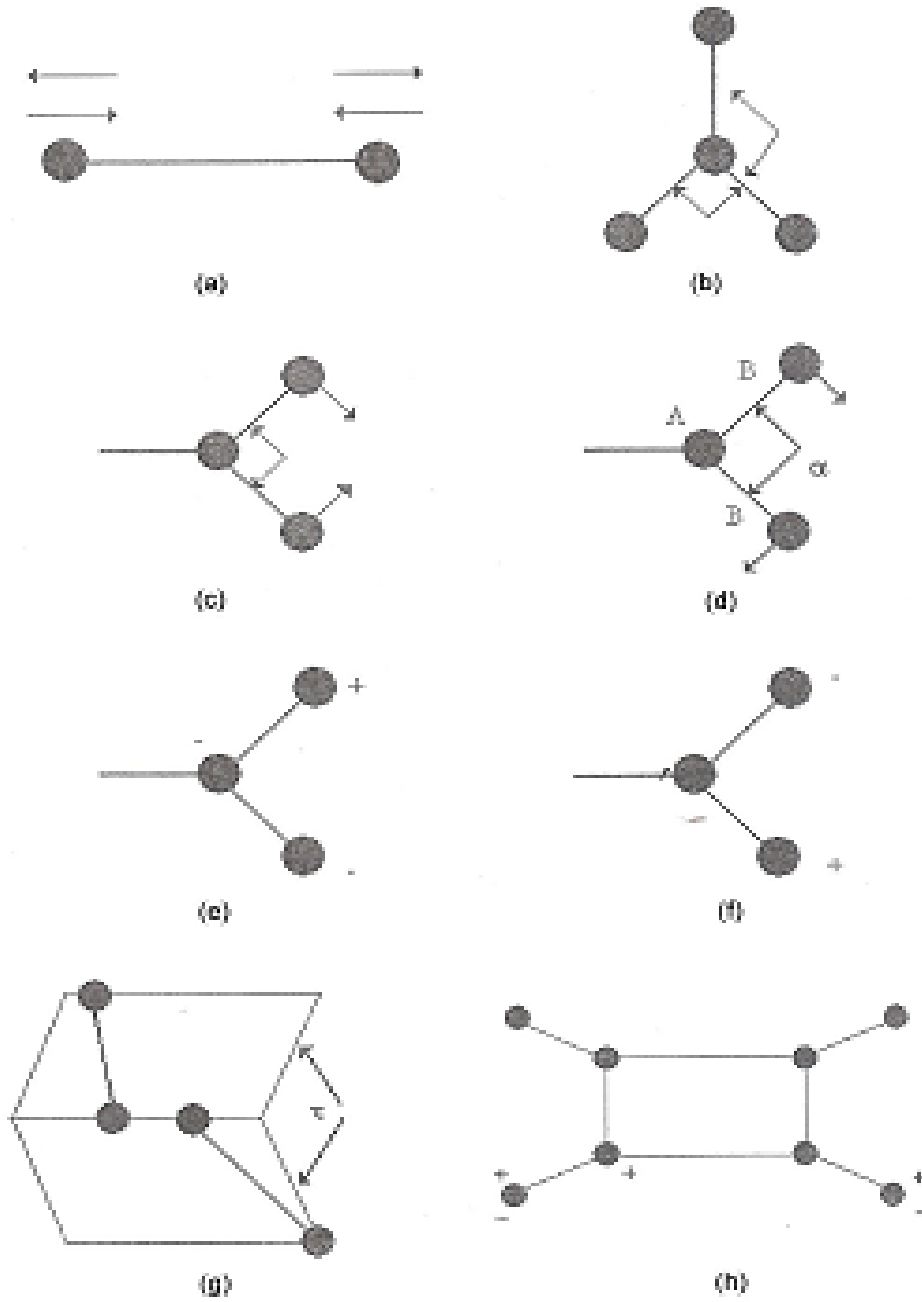
$h$  = grubun derecesi

$n_r$  = sınıftaki simetri işlem sayısı

$X_i(\mathbf{R})$  = i simetri türündeki indirgenemeyen gösterim

$X(\mathbf{R})$  = indirgenebilen gösterim

Elde edilen simetri türlerinden öteleme ve dönme hareketlerinin simetri türleri çıkartılarak temel titreşim simetri türleri bulunur [10].



Şekil 2.4. Temel titreşim türleri

#### 2.4.4. Moleküllerin Titreşim Frekans ve Kiplerinin Tayini

Moleküllerin titreşim frekans ve kiplerinin belirlenmesinde en çok grup frekanslarından yararlanır. İzotopik yer değiştirme faydalanılan başka bir yoldur.



### 2.4.5. Molekül Gruplarında Titreşim Türleri

Bir molekülün titreşim hareketinin belirlenmesi basit olabileceği gibi çok karmaşık da olabilir. Karmaşık olan titreşim hareketleri temel titreşimlere ayrılarak incelenir. Bir molekülün herhangi bir titreşim hareketi esnasında yapabileceği temel titreşim hareketleri “grup frekansı” yöntemine göre kısımlara ayrılır [11].

Tablo 2.3. Grup Frekansları [12]

Grup	Gösterim	Titreşim Dalga Sayısı Aralığı( $\text{cm}^{-1}$ )
-O-H gerilme	$\nu(\text{OH})$	3640-3600
-N-H gerilme	$\nu(\text{NH})$	3500-3380
-C-H gerilme(aromatik)	$\nu(\text{CH})$	3100-3000
-C-H gerilme	$\nu(\text{CH})$	3000-2900
-CH <sub>3</sub> gerilme	$\nu(\text{CH}_3)$	2962-2872
-CH <sub>2</sub> gerilme	$\nu(\text{CH}_2)$	2926-2853
-C $\equiv$ C gerilme	$\nu(\text{CC})$	2260-2100
-C $\equiv$ N gerilme	$\nu(\text{CN})$	2200-2000
-C $\equiv$ O gerilme	$\nu(\text{CO})$	1800-1600
-NH <sub>2</sub> bükülme	$\delta(\text{NH}_2)$	1600-1540
-CH <sub>2</sub> bükülme	$\delta(\text{CH}_2)$	1465-1450
-CH <sub>3</sub> bükülme	$\delta(\text{CH}_3)$	1450-1375
C-CH <sub>3</sub> bükülme	$\rho(\text{CH}_3)$	1150-850
-S=O gerilme	$\nu(\text{SO})$	1080-1000
-C=S gerilme	$\nu(\text{CS})$	1200-1050
-C-H düzlem dışı	$\gamma(\text{CH})$	650-800

## 2.5. Moleküler Modelleme

### 2.5.1. Hartree-Fock yöntemi

Hartree-Fock (HF) metodu, çok elektronlu atom ve iyonların özelliklerinin çoğunu hassas olarak tanımlar. 1928’de Hartree tarafından formüle edilen bu yaklaşımın çıkış noktası zamandan bağımsız parçacık modelidir. Bu modele göre her elektron, çekirdeğin çekici alanı ve diğer elektronların itme etkileşmelerinin ortalama etkisini hesaba katan bir etkin potansiyelde hareket eder. Bu yüzden, çok elektronlu sistemdeki her elektron, kendi dalga fonksiyonu ile tanımlanır. Hartree, bireysel elektron dalga fonksiyonlarının

denklemlerini yazabildi. Hartree ayrıca, denklemleri çözmek amacıyla orijinal bir tekrarlama süreci önerdi. Atom (iyon) için Hartree toplam dalga fonksiyonu, elektron koordinatlarına göre antisimetrik değildir. Pauli'nin dışarlama ilkesi ile getirilen bu antisimetri gereğini dikkate alan genelleştirme 1930'larda Fock ve Slater tarafından yapılmıştır. HF yaklaşımında, bağımsız parçacık yaklaşıklığı ve Pauli'nin dışarlama ilkesine uygun olarak, N elektronlu dalga fonksiyonunun bir  $\Phi$  Slater determinantı veya başka bir deyişle bireysel elektron-spin yörüngemsilerinin antisimetrik bir çarpımı olduğu varsayılır. Sonra "en iyi" elektron-spin yörüngemsilerini bulmak için, Slater determinantının en iyi biçimi varyasyonel yöntem kullanılarak elde edilir. N elektronlu atomun, Schrödinger denkleminin çözümü olan  $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N)$  dalga fonksiyonunun Slater determinantının sadece bir sonsuz toplamı ile temsil edilebildiğini belirtelim. HF yöntemi atomsal dalga fonksiyonları ve enerjilerinin bulunmasında bir ilk adım gibidir. HF yönteminin uygulanması atomlarla sınırlı olmayıp bir molekül veya katıdaki elektronlar gibi başka sistemlere de uygulanabilir [13].

### 2.5.2. Enerji ifadeleri ve yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT)

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

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.4)$$

ile verilir. Burada H moleküldeki etkileşmeleri tanımlayan bir operatör,  $\psi$  moleküler dalga fonksiyonu, E ise moleküler sistemin farklı kararlı durumlarına karşılık gelen enerjilerdir. Moleküller kuantum mekaniksel olarak incelenirken moleküler hareket, çekirdeğin hareketi ve elektronların hareketi olmak üzere iki kısma ayrılır. Çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesine göre çok büyük olduğu için bu iki hareket ayrı ayrı incelenebilir. Bu yaklaşıma Born-Oppenheimer yaklaşımı adı verilir. Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{xc} \quad (2.5)$$

yazılabilir. Burada  $E^T$  elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji,  $E^V$  çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisidir.  $E^J$

elektron itme terimi,  $E^{XC} = E^X + E^C$  ise değiş tokuş ( $E^X$ ) ve korelasyon ( $E^C$ ) terimi olup elektron etkileşmelerinin geri kalan kısmını kapsar. Değiş tokuş enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisi olup kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetriğinden ortaya çıkar. Korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Enerjinin açık ifadesi  $\psi$ 'ye bağlı ise bu Hartree-Fock (HF) modeli olarak bilinir. HF modeli korelasyon yani elektronlar arası etkileşim enerjilerini dikkate almaz. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu  $\rho$ 'ya bağlı ise bu Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (Density Functional Theory / DFT) olarak bilinir. Yoğunluk fonksiyonu teorisinde sık kullanılan iki kavram vardır. Bunlar; Elektron yoğunluğu,  $\rho = \rho(\mathbf{r})$ : herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu; Tekdüze elektron gazı modeli: bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış  $n$  tane elektron ve sistemi nötrale edecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealize edilmiş bir model. Klasik DFT modellerinde enerji ifadeleri elde edilirken elektron dağılımının  $V$  hacimli bir küp içinde olduğu ve elektron yoğunluğunun  $\rho = n / V$  ile verildiği ve sistemde  $n, V \rightarrow \infty$  olduğu varsayımı yapılmıştır, yani  $\rho$  sabit kabul edilmiştir. Ayrıca fonksiyonel kavramı da DFT'de çok sık kullanılan bir kavram olup bir  $F$  fonksiyonunun  $f(x)$ 'e bağımlılığını ifade eder ve  $F[f]$  ile gösterilir [14].

### 2.5.3. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi

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

Kinetik enerji fonksiyoneli: H28, TF27

Değiş tokuş enerji fonksiyoneli: F30, D30

Korelasyon enerji fonksiyonelleri: LYP, VWN, ...

gibi enerji fonksiyonelleri sıkça karşılaşılan fonksiyonellerdir.

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

$$E_{karma}^{XC} = C_{HF} E_{HF}^X + C_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (2.6)$$

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

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0 (E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2 (E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (2.7)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada  $c_0$ ,  $c_1$  ve  $c_2$  katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitler olup değerleri sırası ile 0.2, 0.7 ve 0.8 dir. Dolayısı ile B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi;

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.8)$$

olarak elde edilir [15].

## 2.6. Temel Setler

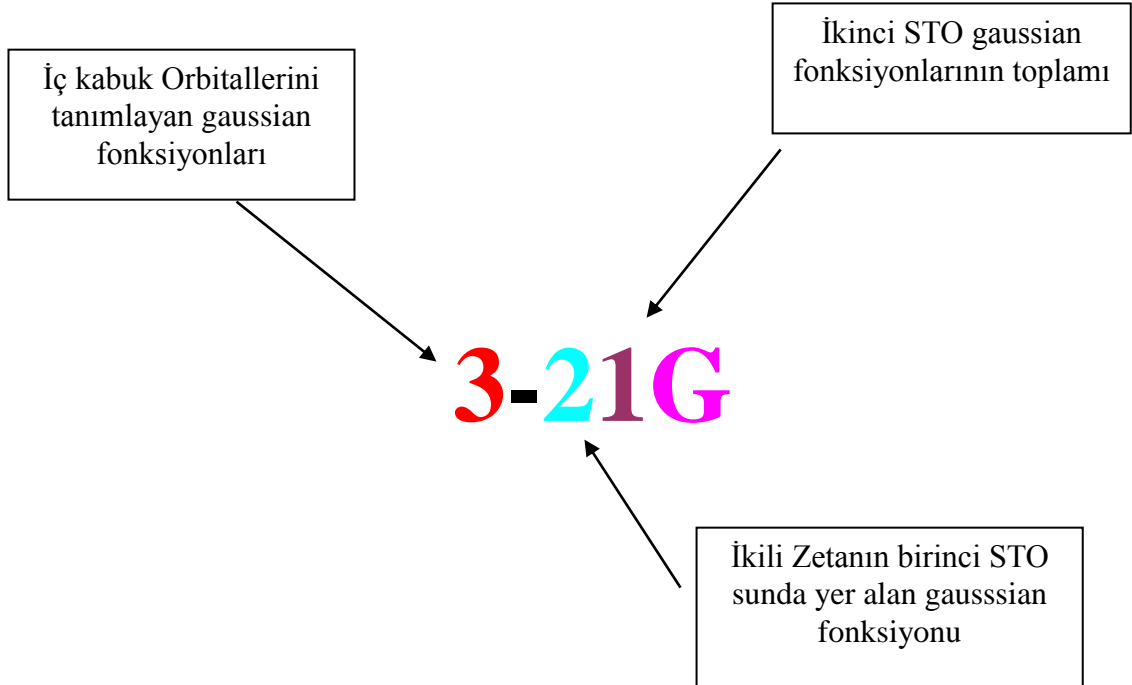
Kuramsal hesaplamaların amacı moleküllerin özelliklerini matematiksel olarak açıklamaktır. Bu özelliklerin en önemlilerinden birisi moleküler orbitallerdir. Bu orbitallere yaklaşımlar için temel setler kullanılır. Temel setlerde iki genel kategori vardır. Minimal Temel Setler: Orbitallerin en temel durumlarını tanımlarlar. Genişletilmiş Temel Setler: Orbitalleri çok daha detaylı bir şekilde tanımlarlar. Genel bir ifadeyle temel setler; elektronların bulunabileceği yerleri matematiksel olarak hesaplayan sayılar tablosudur. Temel fonksiyonun genel ifadesi;

$$\text{Temel Fonksiyon} = N * e^{(-\alpha * r)}$$

olarak verilir ve burada  $N$ ; normalizasyon katsayısı,  $\alpha$ ; orbital ve  $r$ ; Angstrom cinsinden yarıçaptır.

Her bir temel setin nasıl okunacağını anlamak önemlidir. Örneğin 6-311G\* temel setini ele alalım. Burada 6, gaussian primitifinin s-kabuğunu hesaplamak için kullanıldığını, 3, her bir sp kabuğu için GTO sayısını ve her bir 1, diğer iki sp kabukları için GTO'ların sayısını ve \* d kabuğunun göz önünde bulundurulduğunu gösterir. Diğer standart temel setler; STO-3G, 3-21G, 3-21G\*, 4-31G, 6-31G, 6-31G\*, 6-311G ve 6-311G\*'dır. Şekil 2.5.'de 3-21G temel setinin isimlendirilmesi verilmiştir.

Eğer anyonlar ile ilgileniliyorsa diffuse fonksiyonunun kullanılması tavsiye edilir. Daha önce belirtildiği gibi diffuse fonksiyonun dâhil edilmesi temel set göstergesine bir + işareti ilave edilerek gösterilir. 6-31G+ veya 6-31+G gibi. İkinci bir + işareti, 6-31++G gibi, hidrojenlere diffuse fonksiyonunun dahil edildiğini gösterir. Çift diffuse fonksiyonlu temel setler (++) özellikle hibridler ile çalışılıyorsa kullanışlıdır.



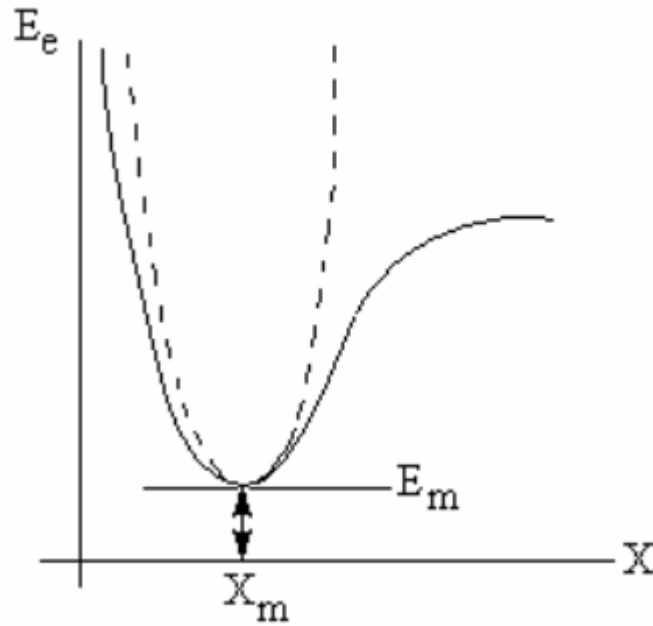
Şekil 2.5. Temel setlerin isimlendirilmesi

## 2.7. Geometrik optimizasyon

İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 2.6.'daki gibi verilebilir. Şekilde minimum enerjili nokta  $E_m$  ve  $X_m$  ile gösterilmektedir. Potansiyelin harmonik kısmı Hooke yasası ile verilir.

$$E = E_m + \frac{1}{2} G(x - x_m)^2 \quad (2.9)$$

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



Şekil 2.6. İki atomlu molekülde elektronik enerjinin atom arası mesafe bağımlılığı

Yani kuvvet sabiti,

$$\frac{d^2 E}{d x^2} = G \equiv k \quad (2.10)$$

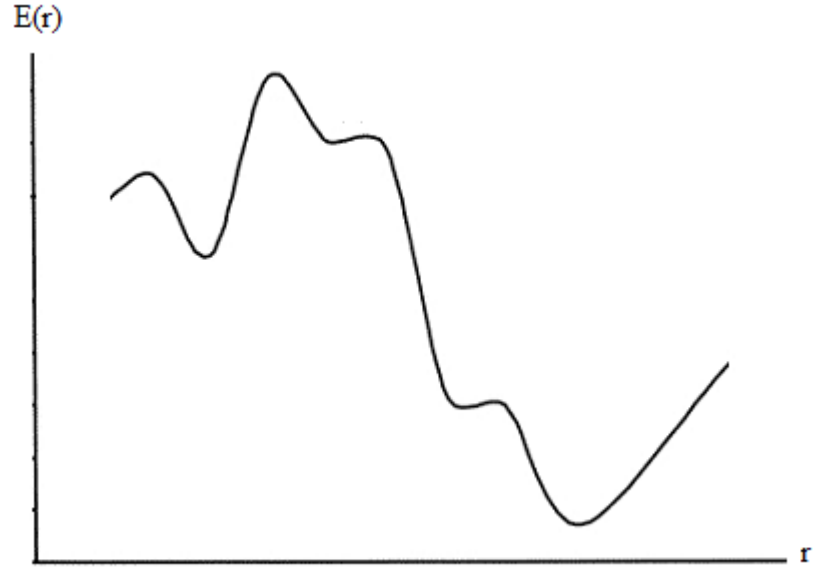
ifadesi ile verilir.

Gradyent vektörü,

$$\left\langle \mathbf{g} \right| = \mathbf{g} = \left( \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial \mathbf{x}_1}, \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial \mathbf{x}_2}, \dots \right) \quad (2.11)$$

ile verilir. Burada E enerji;  $x_1$ ,  $x_2$  konumu ifade etmektedir.

Moleküler geometri optimizasyonu bu konumlara karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak demektir. Bunun için ilk aşamada yukarıda verilen gradyent vektörünü bulmak, daha sonra da bu vektörü sıfır yapan noktaları bulmak gerekir. Gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili duruma karşılık gelir ve molekülün bu durumdaki geometrisine de denge durumu geometrisi denir. Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde değişiklikler oluşturur. Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucu oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı potansiyel enerji yüzeyi (PES) olarak tanımlanır. Bir molekülün potansiyel enerji eğrileri veya yüzeyi bilindiği zaman denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilir. Şekil 2.7.'de görüldüğü gibi bir molekül için potansiyel enerji yüzeyinde birçok maksimum ve minimumlar görülür. Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar sistemin dengede olduğu yerdir. Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı konformasyonlara veya yapısal izomerlere karşılık gelir. Sırtlardaki düşük nokta bir yönde yerel minimum, diğer yönden bir maksimumdur. Bu tür noktalara eyer noktaları (saddle point) denir. Bunlar iki denge yapısı arasındaki geçiş yapısına karşılık gelir.



Şekil 2.7. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi

Geometrik optimizasyon, potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırır ve bu şekilde moleküler sistemin denge yapılarını tahmin eder. Optimizasyon aynı zamanda geçiş yapılarını da araştırır. Minimumlarda ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi yani gradyent sıfırdır. Böyle noktalar kararlı noktalar olarak adlandırılır. Tüm başarılı geometri optimizasyonları bu kararlı noktaları bulmayı hedefler. Optimizasyon belli bir giriş geometrisi ile başlar ve potansiyel enerji yüzeyini dolaşır. Her noktada enerji ve gradyent hesaplanır. Hesaplanan geometride gradyent vektörü sıfır ise ve bu aşamada hesaplanan değerlerle bir sonraki aşamada hesaplananlar arasındaki fark ihmal edilebilir bir değerde ise optimizasyon tamamlanmış olur [14,16,17].

## 2.8. Gaussian 09 ve Gaussian view Programları

Gaussian 09 paket programı, bir molekül ile ilgili olan moleküler geometri, kuvvet alanları, IR şiddetleri gibi değerleri kuantum kimyasal olarak hesaplamaya yarayan bir paket programdır. Programda, ab-initio metotlar, ampirik ve yarı ampirik metotlar vardır ve bu metotlar kullanılarak hesaplamalar yapılmaktadır.

Bir molekülün 3 boyutlu tasarımını yaparak molekülün özelliklerinin görsel olarak tanımlanmasına ve bu değerler üzerinde değişiklik yapılabilmesine ve giriş verileri



oluşturarak hesaplamaların başlatılmasına imkân veren 'GaussView' programı da bu programla beraber kullanılmaktadır.

Gaussview programı, Gaussian programında çalışılmış bir moleköl için hesaplanmış olan sonuçları görselleştirir ve hesaplamalar sonucu elde edilen dalga sayıları ve kiplerin grselleşmesinde yararlanılan bir programdır. Program kullanmadan önce molekölün yapısına göre bir teori düzeyi belirlemek gerekmektedir. Gaussian 09 programında pek çok teori düzeyi bulunmaktadır.

## 3.BÖLÜM

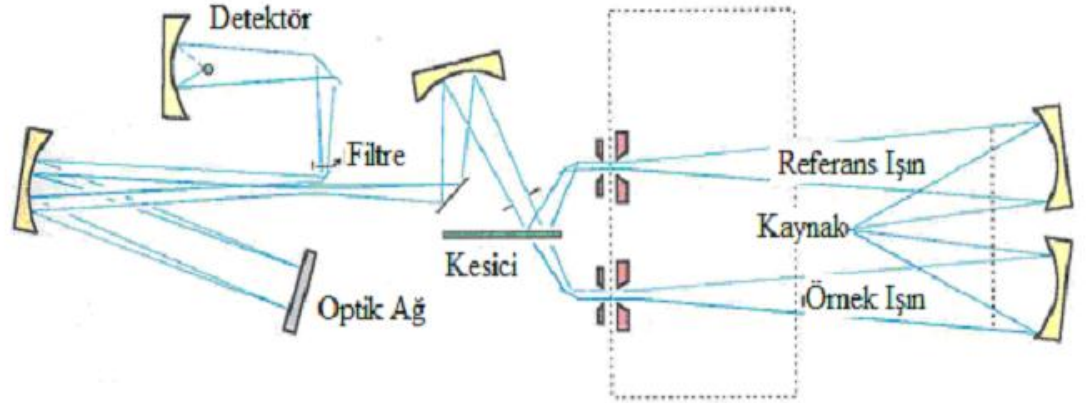
### MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Teknik ve Cihazlar

Çalışmamızda kullanılmak üzere 4-Tolilboronik asit molekülü Alfa Aesar firmasından % 98 saflıkta toz halinde temin edildi. Bu molekülün deneysel ölçümleri her hangi bir işleme tabi tutulmadan yapılmıştır. Molekülün IR spektrumları Nevşehir Üniversitesi Kimya bölümü laboratuvarında; Perkin Elmer ATR FT-IR Spektrum 100 Spektrometresi kullanılarak  $4000-650\text{ cm}^{-1}$  aralığında kaydedildi. Molekülün Raman spektrumları ise Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarlarında, FRA 106/S spektrometresi kullanılarak  $3500-5\text{ cm}^{-1}$  aralığında kaydedildi. Molekül ile elde edilen spektrum sonuçları bulgular bölümünde verilmiştir.

##### 3.1.1 Kızılötesi (IR) Spektroskopi

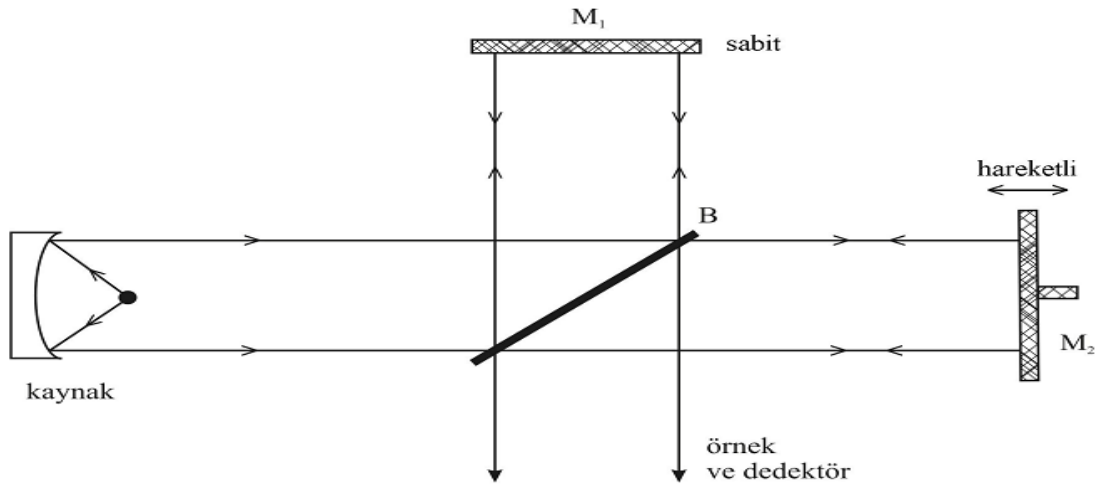
Titreşim spektroskopisi maddenin kırmızı ötesi ışınlarını saçması veya soğurması üzerine çalışan bir spektroskopi dalıdır. Soğurma için kızılötesi spektrometreleri kullanılmakta, saçılma için ise Raman spektrometreleri kullanılmaktadır. Titreşim spektroskopisinde ışınlar dalga boyları ile belirlenir.  $780\text{ nm} - 2500\text{ nm}$  aralığında dalga boyları yakın kızılötesi,  $2500\text{ nm} - 50000\text{ nm}$  arası orta kızılötesi,  $50000 - 1000000\text{ nm}$  dalga boyları ise uzak kızılötesi bölgesidir. Dalga sayısı hem enerji hemde frekansla doğru orantılı olduğundan dalga sayısı ölçeği kullanılmaktadır. Genellikle dalga sayısı aralığı  $4000 - 650\text{ cm}^{-1}$  olan orta kızılötesi bölgesi kullanılır. Çalışmamızda IR ölçümleri orta kızılötesi aralığındadır. Kızılötesi spektrometreleri; ışık kaynağı, monokromatör ve dedektörler olmak üzere üç kısımdan meydana gelmektedir. Şekil 3.1.'de Spektrometrenin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.1. Kızılötesi spektrometresinin şematik gösterimi

### 3.1.2. Fourier Transform Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR)

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

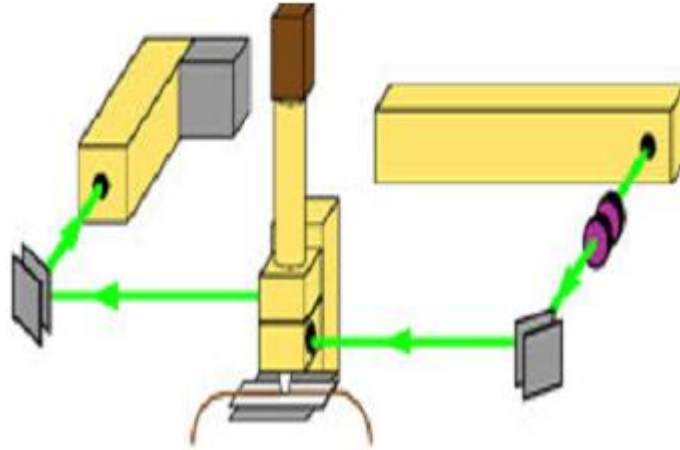


Şekil 3.2. FT-IR spektrometresinin şematik anlatımı

Şekil 3.2.'de gösterildiği gibi, ışın demeti bu düzeneğin ortasına yerleştirilen yarı geçirgen bir yüzey yardımıyla şiddetleri birbirine eşit olan iki demete ayrılır. Bu ışınlardan birisi M1 ile gösterilen sabit aynaya kadar yol alır ve buradan yansiyarak örneğe ulaşır. Işığın diğer kısmı, belli bir frekansla titreşen ve yerini periyodik olarak değiştiren hareketli bir M2 aynasından yansiyarak örnekle etkileşir. Böylece örneğe ulaşmadan önce ışığın M1 aynasından yansıyan demeti sabit bir yol, M2 aynasından yansıyan demeti ise değişken bir yol almış olur. M1 ve M2 aynalarından yansiyarak örneğe ulaşan iki ışın demetinin aldıkları yollar birbirine eşit ise, iki ışın arasında yapıcı girişim olur ve dalga kuvvetlenir. Bu iki demetin yol farkı  $\lambda/2$  ise yani M2 ilk konumuna göre  $\lambda/4$  kadar öteye gitmişse, aralarında yıkıcı girişim olur ve dalga tamamen söner. M2 aynasının ilk konumundan  $\lambda/2$  kadar öteye gitmesi ise iki ışının yol farkının  $\lambda$  kadar farklı olmasını sağlar ve bu durumda da yapıcı girişim olur ve ışık kuvvetlenir. Michelson interferometresi ışığı dedektöre  $2\vartheta\bar{\nu}$  frekansı ile ulaştırır. Bu frekansa interferogram frekansı  $f$  denir.  $f$ , kızılötesi ışınının dalga sayısı  $\bar{\nu}$  ile orantılıdır. Burada  $\vartheta$  hareketli aynanın hızı (cm/s),  $\bar{\nu}$  ise dalga sayısıdır. 0,01 cm/s ile 10 cm/s arasında bir hızla hareket ettirilen M2 aynasının her bir konumu için belli bir dalga sayısına sahip kızılötesi ışını, bu eşitliği saptayarak ve yapıcı bir girişim yaparak örneğe ulaşır. Örnek, herhangi bir veya birkaç dalga boyundaki ışığı soğuruyorsa o dalga sayılarındaki ışığın şiddeti azalır. Bu bilgi birbiriyle örtüşen bir dizi dalga içinde saklı kalır. Ancak ters Fourier işleminden sonra ışığın şiddetinin azaldığı dalga sayısı, yani soğurma spektrumu ortaya çıkar. Tipik bir interferometre için yukarıdaki eşitlikte verilen modülasyon frekansı birkaç yüz hertz olduğundan, Fourier dönüşümlü aletlerde hızlı kızılötesi dedektörlerinin kullanılması gerekir. İnterferometrik spektrum ölçümlerinin alışıla gelmiş spektroskopik ölçümlere göre önemli üstünlükleri vardır. Her şeyden önce bu tür aletlerde, ışık kaynağından gelen tüm dalga boyları birbiri peşine değil aynı anda birlikte kullanılmadığı gibi, ışık herhangi bir aralıktan da geçirilmez. Bu nedenle interferometrik ölçümlerde hem duyarlılık daha fazladır, hem de ayırma gücü çok daha büyüktür. Ayrıca ölçüm süresi daha kısa olduğundan sonuçlar daha hızlı üretilir. FT-IR spektrometrelerinde elde edilen duyarlılık, bazı çevre kirlenici sıcak gazların yaydıkları kızılötesi ışınları birkaç yüz metre uzaktan ölçme olanağını yaratmıştır. Böylece endüstriyel baca gazlarının uzaktan izlenmesi ve nicel analizi mümkün olmuştur [16].

### 3.1.3. Raman Spektroskopisi

Raman saçılma sinyali Rayleigh saçılma sinyalinden zayıf olduğundan spektrometrenin iyi olması gerekir. Raman spektroskopisi kızılötesi spektroskopisinin tamamlayıcısı olup kızılötesi spektroskopisinde gözlenmeyen zayıf titreşimler burada gözlenir. Ayrıca kullanılan malzeme açısından sınırlama olmayışı, UV, Görünür ve yakın IR ışınların kullanılabilmesi, optik olarak ölçüm kolaylığının olması, sulu ortamda rahatlıkla çalışılabilmesi, dipol moment değişimine gerek duyulmaksızın yani simetrik gerilmelerin raman aktif olması gibi, IR'ye göre bir takım avantajları vardır [18].



Şekil 3.3. Raman spektrometresi

Raman spektrometresi ışık kaynağı, numune ve aydınlatma sistemi olmak üzere üç bölümden oluşur. Işık kaynağı olarak lazerler kullanılmaktadır ve ışık kaynağının çok şiddetli olması gerekir. Bunun için düşük basınçlı ve yüksek akımla civa ark lambaları kullanılır. Numune üzerine düşen ışığın şiddetini dahada arttırmak için civa ark lambası, yay (helis) şeklinde yapılıdır. Böylece numunenin emisyonu artırılır. Bu koşullarda çalışan cihazın fazla ısınmaması için lamba kısmı suyla soğutulur. Raman spektrometrelerinde monokromatör olarak optik ağırlar veya prizmalar kullanılır. Prensip olarak sulu çözeltilerin, tek kristallerin ve polimerlerin incelenmesinde kullanılır. Dedektör olarak, foto çoğaltıcı tüp veya CCD (Yük-eşleşmiş) dedektör kullanılır.

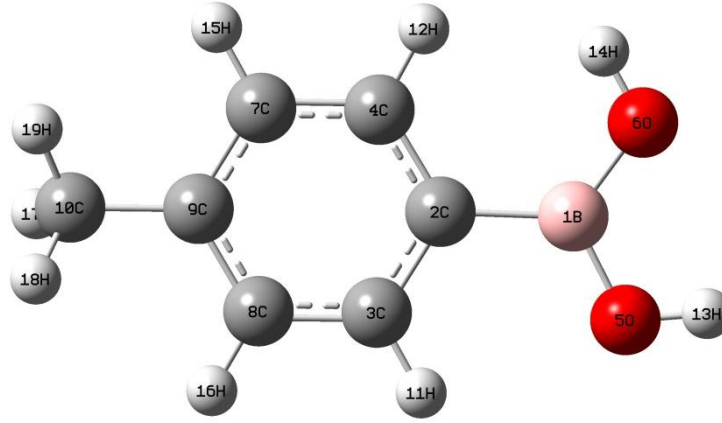
## 4.BÖLÜM

### DENEYSEL SONUÇLAR

Bu bölümde teorik ve deneysel olarak elde edilen sonuçlar sunulacaktır. Alfa Aesar firmasından % 98 saflıkta toz halinde satın alınan 4-Tolilboronik asit (4-metilbenzeneboronik asit) organik bileşiğin FT-IR ve FT-Raman spektrumları deneysel olarak ölçülmüş ve teorik olarak Gaussian 09 programı yardımı ile hesaplanmıştır. Ayrıca titreşim frekanslarının toplam enerji dağılımı, dipol momenti, bileşiğin enerjisi ve yapısal parametreleri teorik olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan ve gözlenen sonuçlar karşılaştırılmış ve teorik yöntemlerin güvenilirliği tartışılmıştır.

4-Tolilboronik asit molekülünün kapalı formülü  $C_7H_9BO_2$ 'dir. Formülde görüldüğü gibi molekül 19 atoma sahiptir. Bu molekül düzlemsel bir yapıda olup  $3N-6=51$  tane serbest titreşimi vardır.

Molekülün başlangıç yapısı internetten bulunmuştur. Herhangi bir hesaplama tabi tutulmamış olan bu başlangıç yapının en düşük enerjili şekilleniminin bulunması için konformasyon taraması yapılmıştır. Konformasyon taraması sırasında atomların düzlemsel açılarının farklı değerleri için yapılar DFT/3-21G metodu kullanılarak optimize edilmiş ve en düşük enerjili olan yapı seçilmiştir. Bu tarama sonucunda elde edilen en düşük enerjili yapının kartezyen koordinatları atom sembolleri ile birlikte Tablo 4.1.'de verilmiştir. Molekülümüzün başlangıç yapısı düzlemsel yapıya ve C1 nokta simetrisine sahiptir. Konformasyon sonucunda bulunan en düşük enerjili yapı daha hassas metodlarla (B3LYP/6-311++G(d,p)) optimize edildi. Yapılan analiz sonucunda hesaplanan frekanslar içerisinde negatif frekansa rastlanmamıştır. Bu sonuç elde ettiğimiz yapının kararlı bir yapı olduğunu göstermektedir. Negatif frekans bulunması yapının kararsız bir yapı veya bir geçiş yapısı olduğunu gösterir. Yapılan hesaplamalar sonucu molekülümüzün enerjisi -447.72352991 a.u. olarak hesaplanmış dipol momenti ise 1.6680 Debye olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.1. 6-311G++(d,p) optimize edilmiş 4-Tolilboronik asit geometrisi

#### 4.1. Geometrik Parametreler

4-Tolilboronik asit molekülünün yapısı Zheng ve arkadaşları tarafından [19] X-ray kristaloğrafi metodu ile aydınlatılmıştır. Bu molekülün DFT (B3LYP), 6-311++G(d,p) metodu ile optimize edilerek elde edilen bağ uzunlukları Tablo 4.2.'de verilmiştir. Zheng ve arkadaşları tarafından [19] rapor edilen bağ uzunluklarından tespit edilenler de uygun teorik verilerin yanına eklenmiştir.

Yapılan teorik hesaplamaların deneysel verilerle uyumlu olup olmadığını bulmak için geometrik parametrelere ait korelasyon grafiği Şekil 4.2. 'de verilmiştir. Ayrıca elde edilen her bir parametre için rms (Root Mean Square  $\sigma$ ) değerleri hesaplanarak ilgili tabloların altında verilmiştir. Rms değerleri aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır.

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum (X_{den} - X_{teo})^2}{N}} \quad (3.1)$$

Burada X bağ uzunluğu veya bağ açısıdır.

Tablo 4.1. Kartezyen koordinatlar

No	Sembol	X	Y	Z
1	B	-2,232	-0,0075	0,003
2	C	-0,6685	0,0168	-0,0006
3	C	0,0554	-1,1878	-0,0025
4	C	0,0742	1,2068	-0,006
5	O	-2,8713	-1,2177	0,0006
6	O	-3,0275	1,1147	0,0077
7	C	1,4666	1,2002	-0,0113
8	C	1,4456	-1,1985	-0,0074
9	C	2,1771	-0,0042	-0,0089
10	C	3,6856	-0,02	0,0145
11	H	-0,4878	-2,126	-0,003
12	H	-0,4279	2,1715	-0,0099
13	H	-3,8299	-1,1235	0,0036
14	H	-2,549	1,9472	0,0101
15	H	2,0089	2,1405	-0,0195
16	H	1,9746	-2,1467	-0,0123
17	H	4,0581	-0,1817	1,0321
18	H	4,0852	-0,824	-0,6085
19	H	4,1011	0,9252	-0,3411

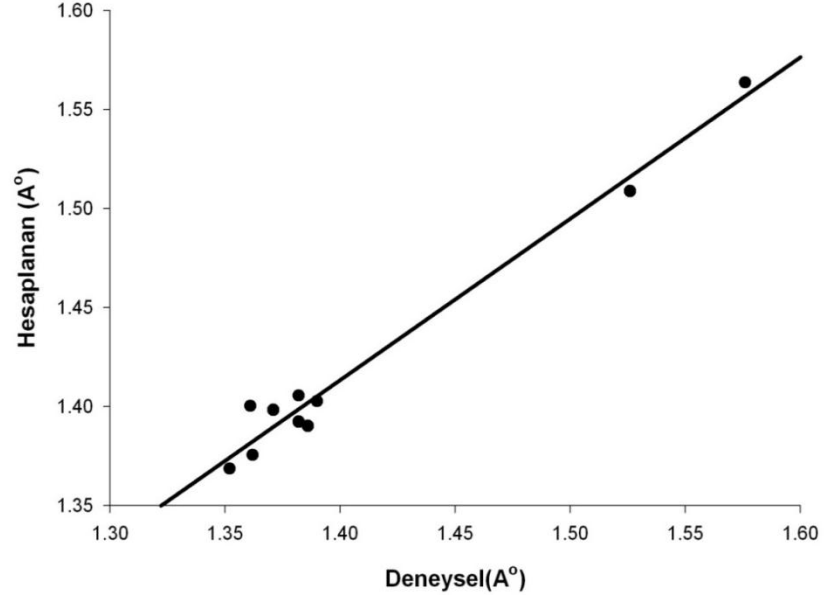
Tablo 4.2. Bağ uzunlukları

Bağ Uzunlukları	Deneysel [19]	Hesaplanan	Bağ Uzunlukları	Deneysel [19]	Hesaplanan
B1-C2	1,576	1,563	O6-H14		0,960
B1-O5	1,352	1,368	C7-C9	1,371	1,398
B1-O6	1,362	1,375	C7-H15		1,085
C2-C3	1,382	1,405	C8-C9	1,361	1400
C2-C4	1,390	1,402	C8-H16		1,085
C3-C8	1,386	1,390	C9-C10	1,526	1,508
C3-H11		1,084	C10-H17		1,095
C4-C7	1,382	1,392	C10-H18		1,092
C4-H12		1,087	C10-H19		1,092
O5-H13		0,963	$\sigma(rms)$		0,020154



$$y=0,8153x+0,2721$$

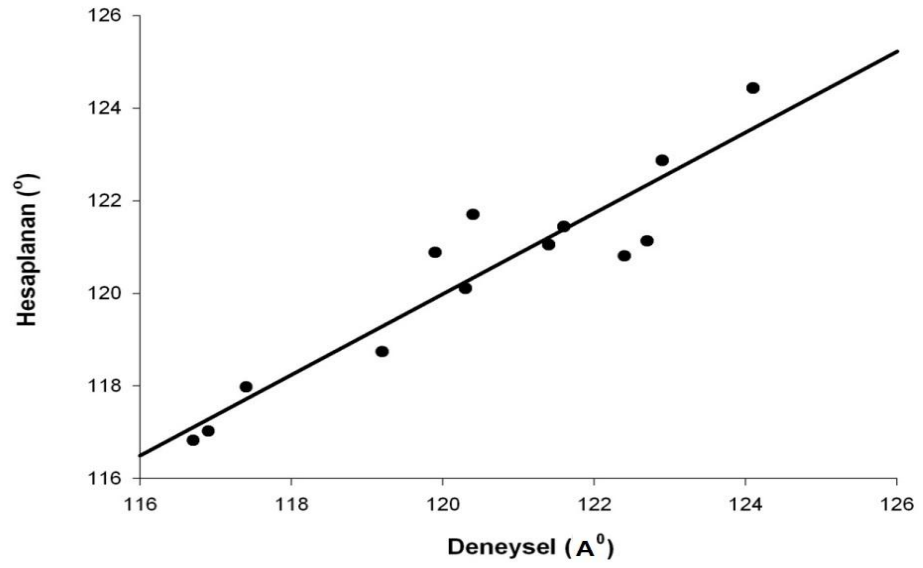
$$R^2=0,9769$$



Şekil 4.2. Bağ uzunlukları korelasyon grafiği

$$y=0,8725x+15,2936$$

$$R^2=0,8759$$



Şekil 4.3. Bağ açıları korelasyon grafiği

Tablo 4.3. Bağ açılıarı

Bağ Açılıarı	Deneysel[19]	Hesaplanan	Bağ Açılıarı	Deneysel[19]	Hesaplanan
C2-B1-O5	119,2	118,7	C4-C7-C9	122,4	120,8
C2-B1-O6	124,1	124,4	C4-C7-H15		119,7
O5-B1-O6	116,7	116,8	C9-C7-H15		119,4
B1-C2-C3	120,3	120,1	C3-C8-C9	121,4	121,0
B1-C2-C4	122,9	122,9	C3-C8-H16		119,5
C3-C2-C4	116,9	117,0	C9-C8-H16		119,3
C2-C3-C8	121,6	121,4	C7-C9-C8	117,4	117,9
C2-C3-H11		118,9	C7-C9-C10	122,7	121,1
C8-C3-H11		119,6	C8-C9-C10	119,9	120,8
C2-C4-C7	120,4	121,7	C9-C10-H17		110,8
C2-C4-H12		120,5	C9-C10-H18		111,3
C7-C4-H12		117,7	C9-C10-H19		111,4
B1-O5-H13		112,2	H17-C10-H18		107,2
B1-O6-H14		114,7	H18-C10-B19		108,1
H17-C10-B19		107,5	$\sigma(rms)$		0,810247

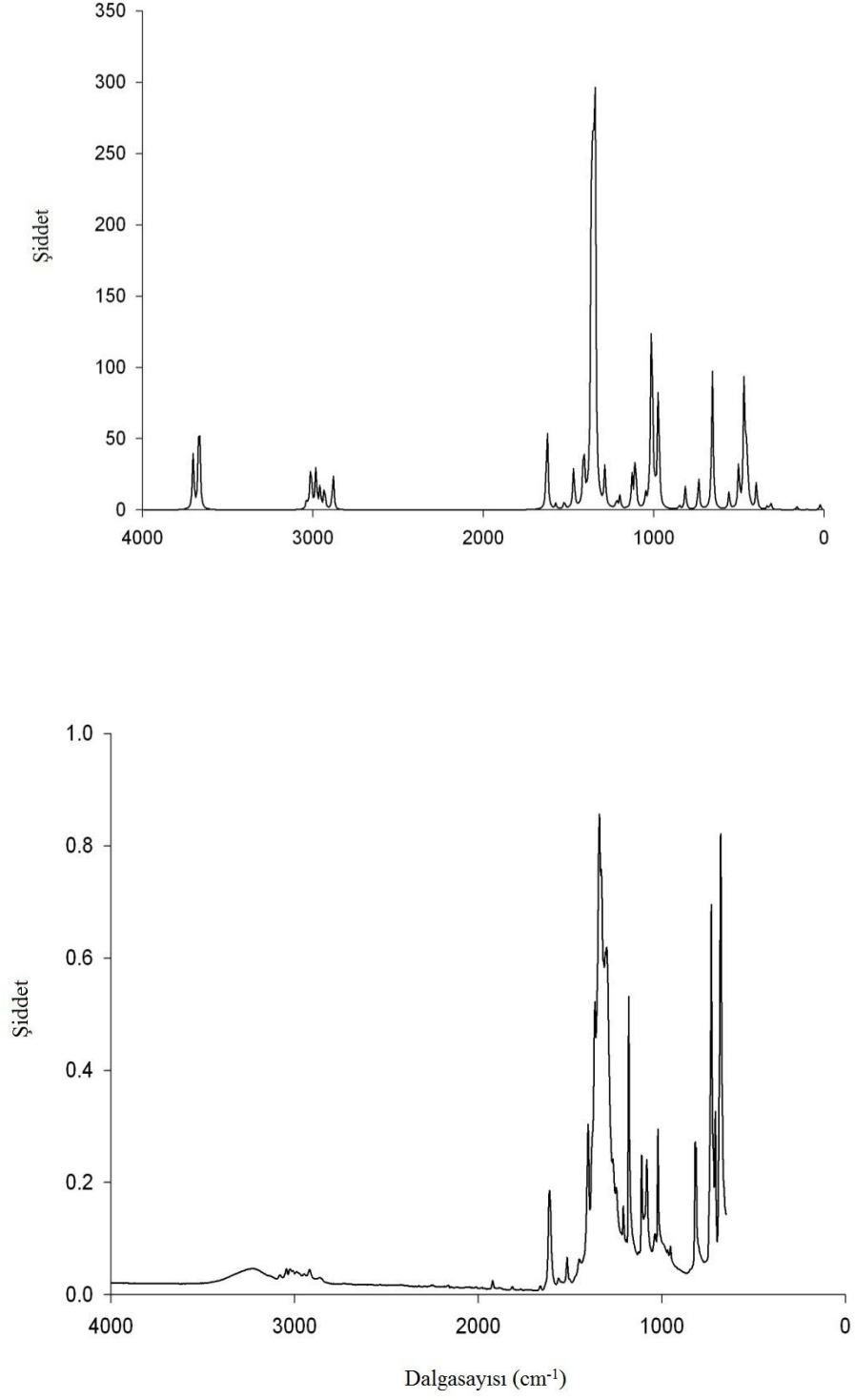
4-Tolilboronik asit molekülünün deneysel ve teorik bağ açılıarı ise tablo 4.3. de korelasyon grafiği ise Şekil 4.3.'de verilmiştir. Bağ açılıarı için verilen tablodan ve korelasyon grafiğinden grldği gibi teorik hesaplamalarımızla Zheng ve arkadaşlarının [19] deneysel sonuçlarının çoğunlukla uyumlu olduğu grlmŐtir. C-C-C bağ açılıarında ufak sapmalar olduğu grlmŐtir. Tablo 4.4. ise hesaplanan dihedral açılıarını iğermektedir. Bu molekül için literatrde rapor edilen dihedral açılıarı bulunamadığından tabloda verilmemiŐtir.

Tablo 4.4. Dihedral açılar

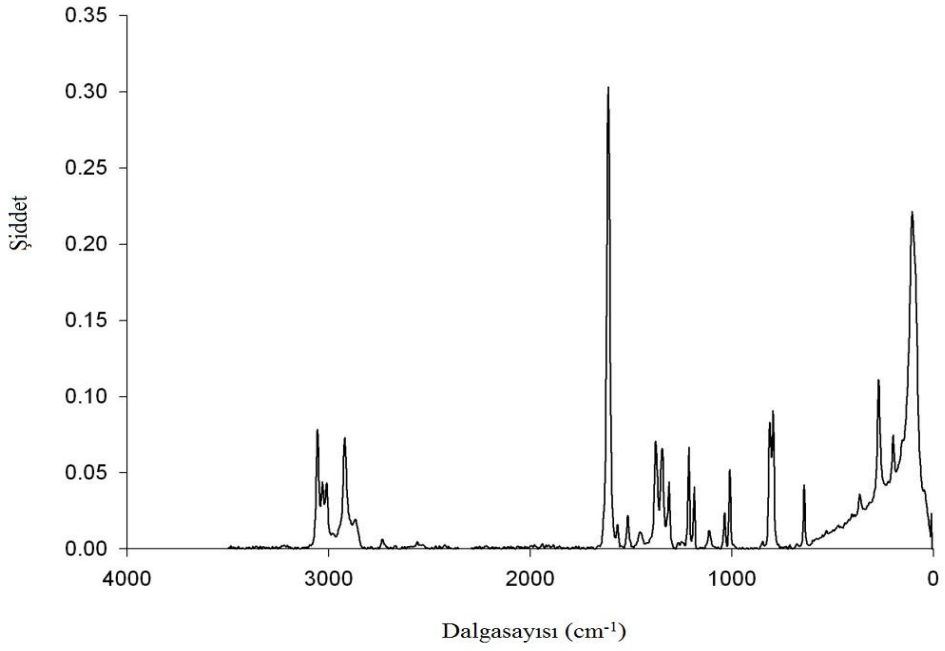
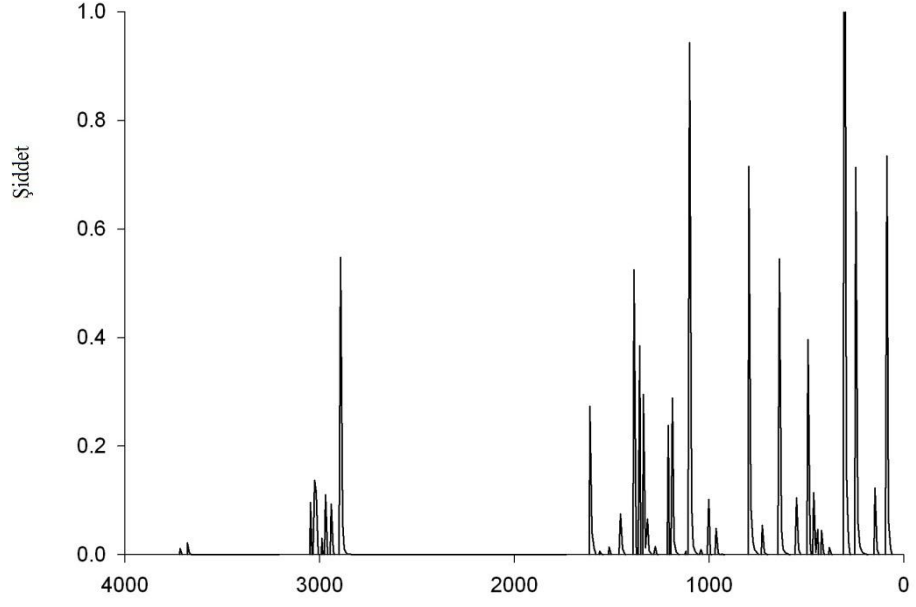
Dihedral Açılar		Dihedral Açılar	
O5-B1-C2-C3	-0,17	H11-C3-C8-H16	0,04
O5-B1-C2-C4	179,64	C2-C4-C7-C9	-0,11
O6-B1-C2-C3	179,86	C2-C4-C7-H15	179,74
O6-B1-C2-C4	-0,31	H12-C4-C7-C9	-179,89
C2-B1-O5-H13	179,97	H12-C4-C7-H15	-0,02
O6-B1-O5-H13	-0,05	C4-C7-C9-C8	0,28
C2-B1-O6-H14	-0,09	C4-C7-C9-C10	-178,70
O5-B1-O6-H14	179,94	H15-C7-C9-C8	-179,57
B1-C2-C3-C8	179,92	H15-C7-C9-C10	1,43
B1-C2-C3-H11	0,09	C3-C8-C9-C7	-0,27
C4-C2-C3-C8	0,09	C3-C8-C9-C10	178,72
C4-C2-C3-H11	-179,73	H16-C8-C9-C7	179,58
B1-C2-C4-C7	-179,89	H16-C8-C9-C10	-1,41
B1-C2-C4-H12	-0,13	C7-C9-C10-H17	98,44
C3-C2-C4-C7	-0,07	C7-C9-C10-H18	-142,22
C3-C2-C4-H12	179,69	C7-C9-C10-B19	-21,29
C2-C3-C8-C9	0,08	C8-C9-C10-H17	-80,52
C2-C3-C8-H16	-179,78	C8-C9-C10-H18	38,81
H11-C3-C8-C9	179,90	C8-C9-C10-B19	159,74

#### 4.2. IR ve Raman Spektrumları

4-Tolilboronik asit molekülüne ait  $4000-650 \text{ cm}^{-1}$  aralığındaki teorik ve deneysel IR spektrumu Şekil 4.4.' de verilmiştir. Teorik ve deneysel Raman Spektrumu Şekil 4.5.'de  $4000-0 \text{ cm}^{-1}$  aralığı için verilmiştir. Aslında deneysel Raman aralığı  $3500-5 \text{ cm}^{-1}$  aralığındadır. Bununla birlikte teorik sonuçları kapsamaları için grafiğimiz bu aralıkta çizilmiştir.



Şekil 4.4. Teorik ve deneysel IR spektrumu



Şekil 4.5. Teorik ve deneysel Raman spektrumu

### 4.3. Titreşim Dalga Sayıları ve İşaretlemeleri

Bu bölümde 4-Tolilboronik asit molekülünün 6-311++G (d,p) temel setlerinde DFT (B3LYP) metodu kullanılarak elde edilen titreşim frekansları, bunların deneysel frekans değerleri ile karşılaştırılması ve VEDA programı yardımıyla belirlenen işaretlemeleri yer almaktadır. 4-Tolilboronik asit molekülünün IR ve Raman spektrumları bir önceki bölümde grafikler şeklinde verilmiştir. Bu grafiklere karşı gelen teorik ve deneysel frekans değerleri, IR spektrumunun hesaplanmış şiddetleri, hesaplanmış Raman aktiviteleri ve toplam enerji dağılımı Tablo 4.5.'de verilmiştir.

$\nu_{CH}$ ,  $\beta_{CH}$  ve  $\gamma_{CH}$  modları sırasıyla 3000–3100, 1000–1300 ve 750–1000  $\text{cm}^{-1}$ , aralıklarında beklenmektedir [20].  $\nu_{CH}$  titreşimi genelde C-C titreşimi ile beraber görülen karışık modlardır [20,21].

Varsanyi [22] tarafından yapılan çalışmada C-C titreşimlerinin 1625–1590, 1590–1575, 1540–1470, 1460–1430 ve 1380–1280  $\text{cm}^{-1}$  aralıklarında beklenmesi gerektiği belirtilmiştir.

Benzen halkasında CC gerilme titreşimleri ( $\nu_{CC}$ ) ise 4-Tolilboronik asit molekülünde 1622, 1571, 1520, 1407, 1282, 1213, 1122, 1103, 804, 652  $\text{cm}^{-1}$  değerlerinde hesaplanmıştır. 1000  $\text{cm}^{-1}$  civarında beklenen CCC üçlü eğilmesi 1021  $\text{cm}^{-1}$  hesaplanmıştır. Düzlem içi  $\beta_{CCC}$  eğilmesi teorik olarak 1571, 1520, 1021, 804, 652, 495, 429, 307  $\text{cm}^{-1}$  değerlerinde hesaplanmıştır. Deneysel olarak da 1566, 1516, 1022, 795, 680  $\text{cm}^{-1}$  olarak gözlenmiştir.

4-Tolilboronik asit molekülünün CH gerilmesi 3051  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç Raman'ın deneysel değeri 3056  $\text{cm}^{-1}$  ile 5  $\text{cm}^{-1}$  'lik bir sapma göstermekte, FT-IR deneysel değerinden ise 6  $\text{cm}^{-1}$  kadar fazladır. Simetrik CC, düzlem içi eğilme CCC ve CH gerilmelerinin deneysel ve teorik olarak değerlerinin birbirine uyumlu ve yakın değerler olduğu gözlenmiştir. 4-Tolilboronik asit molekülünün OH gerilmesi 3686  $\text{cm}^{-1}$  teorik değeri elde edilmiş ve deneysel olarak 3232  $\text{cm}^{-1}$  değeri ile gerilme titreşimleri arasında belirgin bir fark olduğu görülmüştür. 4-Tolilboronik asit molekülünün OB gerilmesi teorik olarak 1359, 1342, 1007, 967  $\text{cm}^{-1}$  değerlerinde elde edilmiş, deneysel olarak da 1365, 1344, 854  $\text{cm}^{-1}$  değerlerinde gözlenmiştir. Deneysel değerlerin teorik

sonuçlarla uyum içinde olduğu görülmüştür. 4-Tolilboronik asit molekülünün CB gerilmesi teorik olarak 1359, 1342, 652  $\text{cm}^{-1}$  değerlerinde elde edilmiş, deneysel olarak da 1365, 1344, 680  $\text{cm}^{-1}$  değerlerinde gözlenmiştir. Deneysel değerlerin teorik sonuçlarla uyumlu olduğu görülmüştür.

Tablo 4.5. Toplam enerji dağılımı

	Teorik FT-IR Ölçeksiz	Teorik FT-IR Ölçekli	Deneysel IR	Deneysel Raman	$I_{\text{IR}}$	$S_{\text{Raman}}$	TED
1	3885	3722			39,00	46,61	$\nu$ OH(100)
2	3848	3686	3232		83,44	188,31	$\nu$ OH(100)
3	3185	3051	3045	3056	6,58	122,19	$\nu$ CH(91)
4	3163	3030		3031	21,91	130,83	$\nu$ CH(90)
5	3154	3022		3011	13,94	87,88	$\nu$ CH(91)
6	3128	2996			29,85	75,14	$\nu$ CH(91)
7	3102	2972			16,25	66,45	$\nu$ CH(99)
8	3075	2946	2919	2921	17,95	96,19	$\nu$ CH(100)
9	3022	2895		2734	26,95	306,92	$\nu$ CH(100)
10	1650	1622	1612	1612	66,44	105,90	$\nu$ CC(39)
11	1598	1571		1566	3,99	1,35	$\nu$ CC(48) + $\beta$ CCC(10)
12	1547	1520	1516	1516	5,43	1,99	$\nu$ CC(10)+ $\beta$ HCC(59)+ $\beta$ CCC(10)
13	1492	1467			20,63	10,15	$\beta$ HCH(71)+ $\beta$ HCCC(11)
14	1489	1463		1453	10,32	11,80	$\beta$ HCH(78) + $\tau$ HCCC(12)
15	1431	1407	1402		49,81	0,29	$\nu$ CC(33) + $\nu$ HCC(24)
16	1414	1390		1378	2,58	25,36	$\beta$ HCH(93)
17	1382	1359	1365		338,74	15,90	$\nu$ OB(49) + $\nu$ CB(11)
18	1365	1342		1344	400,54	19,84	$\nu$ OB(39) + $\nu$ CB(18) + $\beta$ HOB(12)
19	1343	1320	1302	1312	0,15	2,11	$\beta$ HCC(69)
20	1304	1282			27,91	0,61	$\nu$ CC(60)
21	1234	1213	1211	1213	6,22	11,04	$\nu$ CC(58) + $\beta$ HCC(23)
22	1215	1194	1181	1186	9,07	12,39	$\beta$ HCC(63)
23	1142	1122	1111	1113	22,73	0,99	$\nu$ CC(18) + $\beta$ HCC(55)
24	1122	1103	1082		42,98	23,10	$\nu$ CC(19) + $\beta$ HOB(12)
25	1060	1042	1037	1035	9,10	0,61	$\beta$ HCH(16) + $\tau$ HCCC(47)

Tablo 4.5. Toplam enerji dağılımı (devamı)

	Teorik FT-IR Ölçeksiz	Teorik FT-IR Ölçekli	Deneysel IR	Deneysel Raman	$I_{IR}$	$S_{Raman}$	TED
26	1038	1021	1022	1010	6,14	1,01	$\beta$ CCC(65)
27	1024	1007			165,54	2,88	$\nu$ OB(17) + $\beta$ HOB(73)
28	1006	989			10,48	0,17	$\beta$ HCH(11) + $\tau$ HCCC(51)
29	996	980			0,21	0,08	$\tau$ HCCC(52) + $\tau$ HCCC(30)
30	984	967	954		97,05	1,22	$\nu$ OB(22) + $\beta$ HOB(53)
31	955	939			0,10	0,05	$\tau$ HCCC(69) + $\tau$ CCCC(18)
32	858	843			2,69	0,16	$\tau$ HCCC(87)
33	824	810	819	812	15,39	4,21	$\tau$ HCCC(50) + $\tau$ CCCC(10)
34	818	804		795	1,86	33,77	$\nu$ CC(55) + $\beta$ CCC(12)
35	744	731	731		23,32	0,73	$\tau$ HCCC(25) + $\tau$ CCCC(34) + $\gamma$ COB(10)
36	663	652	680		14,65	1,57	$\nu$ CC(17) + $\nu$ CB(23) + $\beta$ CCC(21)
37	661	650			85,62	0,15	$\tau$ CCCC(16) + $\gamma$ OCOB(51)
38	562	552			11,92	0,79	$\tau$ HOBC(68)
39	504	495			32,13	3,15	$\beta$ CCC(10) + $\beta$ OBO(49)
40	471	463			108,41	1,4	$\tau$ HOBC(34) + $\tau$ CCCC(31)
41	454	446			46,06	0,33	$\tau$ HOBC(50) + $\tau$ CCCC(12) + $\gamma$ CCCC(21)
42	436	429			3,65	0,56	$\beta$ OBC(40) + $\beta$ CCC(12) + $\beta$ BCC(24)
43	398	391			20,12	0,24	$\tau$ HOBC(23) + $\tau$ CCCC(58)
44	333	327		365	2,54	0,14	$\beta$ OBC(20) + $\beta$ CCC(65)
45	312	307			4,98	5,09	$\nu$ CB(28) + $\beta$ CCC(14) $\beta$ OBO(34)
46	254	250		272	0,22	2,5	$\tau$ CCCC(11) + $\gamma$ BCCC(33) + $\gamma$ CCCC(29)
47	154	151		199	2,37	0,22	$\beta$ OBC(27) + $\beta$ BCC(61)
48	94	92		106	0,56	0,73	$\tau$ CCCC(41) + $\gamma$ BCCC(41)
49	23	23			0,34	0,88	$\tau$ HCCC(95)
50	17	17		10	3,53	0,8	$\tau$ OBCC(93)

Ölçeklendirme katsayısı 4000 den 1700  $\text{cm}^{-1}$  ye kadar 0.958, 1700  $\text{cm}^{-1}$  den düşük frekanslarda 0.983 ile çarpıldı. TED; toplam enerji dağılımları,  $\nu$ ; gerilme,  $\beta$ ; düzlem içi eğilme,  $\gamma$ ; düzlem dışı eğilme,  $\tau$ ; burulma, t; bükülme/kıvrılma sym; simetrik, asym; asimetrik.



## 5.BÖLÜM

### TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada kullandığımız  $C_7H_9BO_2$  formülüne sahip 4-Tolilboronik asit molekülünün yapısal parametreleri ve titreşim frekansları incelenmiştir. Molekül üzerinde yapılan teorik hesaplamalar Gaussian 09 programında B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak yapılmıştır. Hesaplamaların yapılması için öncelikle en uygun bağ açılarının bulunması gerekmektedir. Bunun için konformasyon analizi yapılmıştır. Bu şekilde en düşük enerjiyi yani en kararlı yapıyı veren açılara sahip yapı elde edilmiştir. Elde edilen bu yapı başlangıç yapısı olarak alınmış, daha büyük bir temel setle yeniden optimize edilmiş ve titreşim frekansları hesaplanmıştır. Bu şekilde en düşük enerjili yapı için IR ve Raman frekans değerleri, bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları bulunmuştur. Frekans tablolarında TED işaretlemeleri yapılmıştır. Bu bize deneysel olarak elde edilen frekans değerlerinin hangi titreşim türlerinden dolayı oluştuğunu ve hangi atomlar arasındaki etkileşmelerin katkıları olduğunu detaylı olarak vermiştir. FT-IR ve FT-Raman deneysel ölçümleri ise tarafımızdan yaptırılmıştır. Çalıştığımız elementle ilgili literatür taraması sonucu bu elemente ait X-Ray kristaloğrafi sonuçlarının Zheng ve arkadaşları [19] tarafından rapor edildiği görülmüştür. Böylece molekülümüzün deneysel bağ uzunlukları ve bağ açıları elde edilmiş oldu ve teorik sonuçlarla karşılaştırıldı. DFT teori düzeyinde B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesapladığımız teorik sonuçların deneysel sonuçlara yakın değerler olduğu gözlenmiştir.

Bu çalışma sonucunda, 4-Tolilboronik asit molekülünün geometrik parametreleri ve frekans işaretlemeleri literatüre kazandırılmıştır. Buradan yola çıkarak, kullandığımız DFT teori düzeyinde B3LYP/6-311++G(d,p) temel setinin 4-Tolilboronik asit ve türevlerinin moleküler yapısını ve titreşim frekanslarını belirlemek için kullanılabilir güvenilir bir yöntem olduğu tespit edilmiştir.

**KAYNAKLAR**

1. Matteson, D.S., Michnick, T.J., Willett, R.D., and Patterson, C.D. *Organometallics*, 8, 726–729, 1989.
2. Knapp, D.M., Gillis, E.P., and Burke, M.D. *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 6961–6963, 2009.
3. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, 1-5, 1997.
4. Türker, R., Hasdemir, E., Yıldırım, Y., *Enstrümental Analiz Laboratuvarı*, G.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi, Ankara, 163, 1994.
5. Banwell, C.N., *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill, London, 77-80, 97, 1983.
6. Gündüz T., *Enstrümental Analiz*, A.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü p.122,154,158, 1999.
7. Barrow, G.M., *Introduction to Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill, Tokyo, 172, 1982.
8. Banwell, C.N., *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill, London, 77-80, 97, 1983.
9. Demirkapı, Z., *Bazı Metal (II) Halojenür 3-Acetylpyridine Bileşiklerinin Titreşimsel Spektroskopi ile İncelenmesi*, Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 15 2007.
10. Vincent, A., *Molecular Symmetry and Group Theory*, John Wiley & Sons, London, 55, 1977.
11. Gans, P., *Vibrating Molecules*, Chapman and Hall, London, 1971.
12. Rao, C., *Chemical Application of Infrared Spectroscopy*, Academic Press Inc., 1963.

13. Leach, A.R., *Molecular Modelling: Principles and Applications*, Prentice Hall, Harlow, 88-92, 2001.
14. Bahat, M., 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, 9, 10, 78, 2000.
15. Becke A.D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* Vol. 98 pp. 5648, 1993.
16. Ayaslan, M., Bazı Metal (II) Phthalazine Bileşiklerinin İnfrared Spektroskopi Yöntemiyle Araştırılması ve Phthalazine Molekülünün Titreşim Spektrumunun Teorik Olarak İncelenmesi, Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 27, 2003.
17. Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 440-462, 1999.
18. Çınar M., Yüksek lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniv. Fen Bilimleri Enst., Afyonkarahisar, 2007.
19. Zheng, Chong, Spielvogel, Bernard F., Hosmane, Narayan S. *Zeitschrift fuer Kristallographie - New Crystal Structures*, 216, (3), 341-342. Publisher: R. Oldenbourg Verlag, CODEN:ZKNSFT ISSN:1433-7266, 2001.
20. S. Subashchandrabose, H. Saleem, Y. Erdogan, G. Rajarajanc, V. Thanikachalam, *Spectrochim. Acta A* 82, 260-269, 2011.
21. K. Druzicki, E. Mikuli, M.D. Ossowska-Chrusciel, *Vib. Spectrosc.* 52, 54-62, 2010.
22. Varsanyi G., Szöke S., *Vibrational Specktra of Benzene Derivatives*, Acedemic Press Budapest, 1969.

## ÖZGEÇMİŞ

Mehmet ŞAHİN 1974 yılında Nevşehir’de doğdu. İlk ve orta ve lise eğitimini Nevşehir’de tamamladı. 1991 yılında Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi Fizik öğretmenliği bölümünü 1996 yılında tamamladı. 1998 yılında Nevşehir’de M.E.B bünyesinde Fizik öğretmenliğine başladı. Evli ve 2 çocuğu olup halen öğretmenliğe devam etmektedir

Adres : Cumhuriyet orta okulu NEVŞEHİR

Telefon : 0 505 297 31 72

e-posta : agabarak@gmail.com