

**3-PİPERİDİNO-PROPİLAMİN MOLEKÜLÜ VE  
BU MOLEKÜLE AİT BAZI BİLEŞİKLERİN  
SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK  
VE DENEYSEL İNCELENMESİ**

Özgür ALVER

Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Ocak-2010

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

**Özgür ALVER'** in “3-Piperidino-propilamin Molekülü ve Bu Moleküle Ait Bazı Bileşiklerin Spektroskopik Özelliklerinin Teorik ve Deneysel İncelenmesi” başlıklı **Fizik** Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 14.01.2010 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	<b>Adı-Soyadı</b>	<b>İmza</b>
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. MUSTAFA ŞENYEL	.....
Üye	: Prof. Dr. KUDRET ÖZDAŞ	.....
Üye	: Doç. Dr. ŞÜKRÜ ŞENTÜRK	.....
Üye	: Yard. Doç. Dr. DENİZ HÜR	.....
Üye	: Yard. Doç. Dr. M. TÜRKAY AYTEKİN	.....

**Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun**  
..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

### Doktora Tezi

### 3-PIPERİDİNO-PROPİLAMİN MOLEKÜLÜ VE BU MOLEKÜLE AIT BAZI BİLEŞİKLERİN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK VE DENEYSEL İNCELENMESİ

Özgür ALVER

Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL  
2010, 84 sayfa

3-piperidino-propilamin (3-pipa) molekülüne ait,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$ , DEPT, COSY, HETCOR, INADEQUATE NMR, FT-IR, Raman ölçümleri ve titreşim işaretlemeleri ilk kez yapılmıştır. 3-pipa ( $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2$ ) molekülü için  $^n\text{J}(\text{C}, \text{H})$  ( $n = 1, 2, 3$ ) çiftlenim sabitleri belirlenmiş olup,  $\text{CDCl}_3$  ve  $\text{DMSO-d}_6$  çözücülerinin kimyasal kayma değerlerine etkileri incelenmiştir. 3-pipa molekülüne ait  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$  NMR kimyasal kayma değerleri ve  $^{1-3}\text{J}(\text{C}, \text{H})$  çiftlenim sabitleri 6-311++G(d,p) baz seti ve B3LYP metodu kullanılarak teorik olarak hesaplanmıştır. Yine 3-pipa molekülüne ait moleküler geometrik tanımlamalar ve titreşim frekanslarının tayini 6-31G(d) baz seti, HF ve DFT (BLYP ve B3LYP) metodları kullanılarak hesaplanmıştır. Son olarak, N-(3-piperidin-1-ylpropil)ferrosenamid (Fc-3pipa) ve [1'-(1H-1,2,3-Benzotriazol-2-yl),1-(3-(piperidin-1-yl) propan-1-amino) dikarbonil ] ferrosen (1'-Bt-1-(3-pipa)-Fc(CO) $_2$ ) moleküllerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bu moleküllerin yapısal özellikleri  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , DEPT, HETCOR, COSY NMR teknikleri, FT-IR ve UV/Vis spektroskopileri yardımıyla aydınlatılmıştır. Ayrıca,  $^{13}\text{C}$  ve  $^1\text{H}$  NMR kimyasal kayma değerleri 6-311++G(d,p) baz seti ve B3LYP metodu kullanılarak teorik olarak hesaplanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** 3-piperidino-propilamin, NMR, IR, Raman, UV/Vis, HF, DFT, Ferrosen türevleri.

**ABSTRACT****PhD Dissertation****THEORETICAL AND EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF  
3-PIPERIDINO-PROPYLAMINE AND SPECTROSCOPIC  
CHARACTERIZATION OF SOME COMPOUNDS OBTAINED WITH  
3-PIPERIDINO-PROPYLAMINE****Özgür ALVER****Anadolu University  
Graduate School of Sciences  
Physics Program****Supervisor: Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL  
2010, 84 pages**

$^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$ , DEPT, COSY, HETCOR, INADEQUATE NMR spectra, FT-IR and Raman spectra and the vibrational spectral assignments of the 3-piperidino-propylamine (3-pipa) have been reported for the first time. Magnitude of  $^n\text{J}(\text{C}, \text{H})$  ( $n = 1, 2, 3$ ) coupling constants of 3-pipa ( $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2$ ) have been determined. Solvent effects on chemical shifts have been investigated using  $\text{CDCl}_3$  and  $\text{DMSO-d}_6$ .  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  and  $^{15}\text{N}$  NMR chemical shifts and  $^{1-3}\text{J}(\text{C}, \text{H})$  coupling constants of 3-pipa have been calculated by means of B3LYP density functional method with 6-311++G(d,p) basis set. The molecular geometry and vibrational frequencies of 3-pipa have been calculated by using the Hartree-Fock and density functional methods (BLYP and B3LYP) with 6-31G(d) basis set. Finally, two novel ferrocene derivatives, N-(3-piperidin-1-ylpropyl)ferrocenamide (Fc-3pipa) and [1'-(1H-1,2,3-Benzotriazol-2-yl),1-(3-(piperidin-1-yl)propan-1-amino)dicarbonyl]ferrocene (1'-Bt-1-(3-pipa)-Fc(CO)<sub>2</sub>) molecules have been prepared. Structural verification has been conducted with  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , DEPT, HETCOR, COSY NMR, FT-IR and UV/Vis spectroscopy.  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  NMR chemical shifts of synthesized compounds have been calculated by means of B3LYP density functional method with 6-311++G(d,p) basis set.

**Keywords:** 3-piperidino-propylamine, NMR, IR, Raman, UV/Vis, HF, DFT, Ferrocene derivatives.

## TEŞEKKÜR

Doktora tezimin hazırlanmasında ve gerekli çalışma koşullarının sağlanmasında bana rehber olan ve her türlü desteği sağlayan tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL'e en içten teşekkürlerimi sunarım. Çalışmam süresince yakın ilgi ve koşulsuz desteklerini hiç bir zaman esirgemeyen Anadolu Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi, Sayın Yrd. Doç. Dr. Deniz HÜR'e ve Dumlupınar Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı Öğretim Üyesi, Sayın Yrd. Doç. Dr. Cemal PARLAK' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım süresince yaşadığım yoğun tempunun işimin gereği olduğunu bilip, manevi desteğini ve anlayışını hiçbir zaman benden esirgemeyen sevgili eşim Burcu'ya çok teşekkür ederim. Ayrıca çalışmam süresince laboratuvar, malzeme ve diğer imkanlarından istifade ettiğim Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi'ne ve Fizik Bölümü'ne teşekkürü bir borç bilirim.

Özgür ALVER

Ocak-2010

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>x</b>
<b>1. GİRİŞ</b>	<b>1</b>
<b>2. NÜKLEER MANYETİK REZONANS SPEKTROSKOPİSİ</b>	<b>3</b>
2.1. Atom Çekirdeğinin Manyetik Özelliği.....	3
2.2. Çekirdeğin Spin Kuantum Sayısı.....	4
2.3. Atom Çekirdeklerinin Manyetik Alanda Davranışı.....	5
2.3.1. Atom çekirdeğinin açısal momentumu ve manyetik kuantum sayısı ile arasındaki bağıntı.....	5
2.3.2. Manyetik bir dipolün manyetik alanda enerjisi.....	6
2.4. Spin-Spin Etkileşmesi.....	8
2.5. Durulma (Rölaksasyon) Olayı.....	8
2.5.1. Spin sistemlerinde durulma.....	15
2.5.2. Durulma mekanizması.....	17
2.5.3. Inversion Recovery Yöntemi.....	18
2.6. Bazı Önemli NMR Tetkikleri .....	19
2.6.1 DEPT deneyleri.....	19
2.6.2. COSY deneyi.....	19
2.6.3. NOESY deneyi.....	20
2.6.4. HETCOR deneyi.....	20
2.6.5. INADEQUATE deneyi.....	21

<b>3. İNFRARED SPEKTROSKOPİSİ</b>	<b>22</b>
3.1. Moleküler Titreşim Türleri.....	22
3.2. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri.....	25
3.3. Moleküler Simetri ve Grup Teori.....	25
3.4. Grup Frekansları.....	27
3.5. Grup Frekanslarını Değiştiren Etkiler.....	28
3.5.1. Çiftlenim.....	29
3.5.2. Komşu bağın kuvvet sabiti etkisi.....	30
3.5.3. Elektronik etki.....	30
3.5.4. Dipolar etkilenme.....	32
3.5.5. Hidrojen bağı ile etkilenme.....	33
3.6. Katıların IR Spektrumunun Alınması .....	33
3.7. Sıvıların IR Spektrumunun Alınması.....	34
3.8. Gazların IR Spektrumunun Alınması.....	34
<b>4. RAMAN SPEKTROSKOPİSİ</b>	<b>35</b>
<b>5. ULTRAVİYOLE VE GÖRÜNÜR ALAN SPEKTROSKOPİSİ</b>	<b>37</b>
5.1. Molekül orbitalleri.....	37
5.2. Elektronik Geçişler.....	37
<b>6. KİMYASAL HESAPLAMALAR</b>	<b>39</b>
6.1. Moleküler Mekanik Yöntemler.....	39
6.2. Elektronik Yapı Yöntemleri.....	40
6.2.1. Yarı-deneysel yöntemler.....	40
6.2.2. Ab-initio yöntemler.....	41
6.2.3. DFT yöntemleri.....	41
6.3. Baz Setleri.....	42
6.3.1. Minimum baz setleri.....	42
6.3.2. Yarılmış valans baz setleri.....	43
6.3.3. Polarize baz setleri.....	43
6.3.4. Difüze baz setleri.....	44

6.3.5. Yüksek açısız momentum baz setleri.....	45
<b>7. TEORİK - DENEYSEL ÇALIŞMA</b>	<b>46</b>
7.1. Teorik Hesaplamalar.....	46
7.2. Fc-3pipa Molekülünün Sentezi.....	46
7.3. 1'-Bt-1-(3-pipa)-Fc(CO) <sub>2</sub> Molekülünün Sentezi.....	47
7.4. NMR Analizleri.....	47
7.5. FT-IR, Raman ve UV/Vis Analizleri.....	48
<b>8. TEORİK - DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA</b>	<b>49</b>
8.1. 3-Pipa Molekülünün Konformasyon Analizleri.....	49
8.2. 3-Pipa Molekülünün Teorik-Deneysel NMR Çalışması.....	49
8.3. 3-Pipa Molekülünün Teorik-Deneysel FT-IR ve Raman Çalışmaları...	56
8.4. Fc-3pipa Molekülünün NMR Çalışması.....	64
8.5. Fc-3pipa Molekülünün FT-IR ve UV/Vis Çalışmaları.....	68
8.6. 1'-Bt-1-(3-pipa)-Fc(CO) <sub>2</sub> Molekülünün NMR Çalışması.....	69
8.7. 1'-Bt-1-(3-pipa)-Fc(CO) <sub>2</sub> Molekülünün FT-IR ve UV/Vis Çalışmaları	74
<b>9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER</b>	<b>76</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>78</b>



## ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. Ferrosen molekülünün iki farklı şekilde gösterimi.....	1
2.1. Protonun manyetik alanda yönelmesi ve farklı enerji seviyelerinin gösterilişi.....	7
2.2. Proton spinlerinin manyetik alanın sıfır ve sıfırdan farklı olduğu durumlardaki davranışı.....	7
2.3. ( $H_a$ ; $H_b$ ) spin sistemi.....	8
2.4. Rezonans ve durulma olaylarının şematik olarak gösterilişi.....	9
2.5. a) Manyetik alan ile paralel yönelmiş bir çekirdeğin presesyon hareketi, b) Manyetik alan ile zıt yönelmiş bir çekirdeğin presesyon hareketi.....	10
2.6. Presesyon hareketi yapan bir çekirdeğin manyetik momentinin koni üzerinde istatistiksel dağılımı.....	11
2.7. Manyetik momentin z ekseninde ve xy düzleminde olan bileşenleri.....	11
2.8. Homojen bir manyetik alan içerisinde çekirdeğin yönelimi.....	12
2.9. Çekirdek RF alan etkileşimi.....	13
2.10. Atom çekirdeğine ait manyetik momentin döner koordinat sisteminde gösterimi.....	13
2.11. Rezonans olayı.....	14
2.12. Rezonans sonrası çekirdeğin manyetik momentini.....	14
2.13. xy düzleminde manyetik moment vektörlerinin dağılımı.....	16
2.14. Inversion Recovery Yöntemi.....	18
3.1. Molekül titreşim türleri .....	24
3.2. Asetaldehit ve asetilklorür moleküllerinde pozitif induktif etki.....	31
3.3. Aseton molekülünde negatif induktif etki.....	31
3.4. 3-buten-2-on molekülünün rezonans durumları.....	32
4.1. Kuantum mekaniksel olarak Raman saçılmasının şematik gösterimi.....	36
5.1. Molekül orbitalleri için enerji seviyeleri arasındaki muhtemel geçişler...	38
6.1. Baz seti genişlemesi.....	43
8.1. 3-Pipa molekülünün optimize edilmiş geometrik yapısı.....	50

### ŞEKİLLER DİZİNİ (Devamı)

8.2. 3-Pipa molekülüne ait (a) $^{13}\text{C}$ , (b) DEPT 135 ve (c) DEPT 45 NMR spektrumları.....	52
8.3. 3-pipa molekülüne ait $^1\text{H}$ NMR spektrumu.....	53
8.4. 3-pipa molekülüne ait (a) HETCOR, (b) COSY ve (c) INADEQUATE NMR spektrumları.....	54
8.5. 3-pipa molekülüne ait $^{13}\text{C}$ NMR spin-örgü durulma grafikleri.....	55
8.6. 3-pipa molekülünün (4000-400) $\text{cm}^{-1}$ aralığında FT-IR spektrumu.....	58
8.7. 3-pipa molekülünün (4000-400) $\text{cm}^{-1}$ aralığında Raman spektrumu.....	58
8.8. Fc-3pipa molekülü için öngörülen yapı.....	64
8.9. Fc-3pipa molekülüne ait $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu, a) $\text{CDCl}_3$ , b) MeOD...	65
8.10. Fc-3pipa molekülüne ait DEPT 45 ve DEPT 135 NMR spektrumları....	65
8.11. Fc-3pipa molekülüne ait $^1\text{H}$ NMR spektrumu.....	66
8.12. Fc-3pipa molekülüne ait (a) HETCOR NMR ve (b) COSY NMR spektrumları.....	67
8.13. Fc-3pipa molekülüne ait FT-IR spektrumu.....	68
8.14. Fc-3pipa molekülüne ait UV/Vis spektrumu.....	69
8.15. 1'-Bt-1-(3-pipa)-Fc(CO) $_2$ molekülü için öngörülen yapı.....	70
8.16. 1'-Bt-1-(3-pipa)-Fc(CO) $_2$ molekülüne ait $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu.....	70
8.17. 1'-Bt-1-(3-pipa)-Fc(CO) $_2$ molekülüne ait DEPT 45-90-135 NMR spektrumları.....	71
8.18. 1'-Bt-1-(3-pipa)-Fc(CO) $_2$ molekülüne ait $^1\text{H}$ NMR spektrumu.....	72
8.19. 1'-Bt-1-(3-pipa)-Fc(CO) $_2$ molekülüne ait (a) COSY NMR ve (b) HETCOR NMR spektrumları.....	73
8.20. 1'-Bt-1-(3-pipa)-Fc(CO) $_2$ molekülüne ait FT-IR spektrumu.....	74
8.21. 1'-Bt-1-(3-pipa)-Fc(CO) $_2$ molekülüne ait UV/Vis spektrumu.....	75

**ÇİZELGELER DİZİNİ**

2.1. Bazı elementlerin jromanyetik sabitleri.....	3
3.1. Simetri elemanları ve işlemleri.....	26
3.2. Bazı grup frekansları.....	28
6.1. Metanolde ve metoksi anyonunda difüze fonksiyonların etkisi.....	45
8.1. 3-pipa molekülü için deneysel ve teorik $^{13}\text{C}$ , $^1\text{H}$ and $^{15}\text{N}$ NMR kimyasal kayma değerleri (ppm).....	50
8.2. 3-pipa molekülü için deneysel ve teorik $^{1-3}\text{J}(\text{C}, \text{H})$ çiftlenim sabitleri ( $\text{CDCl}_3$ , Hz).....	51
8.3. 3-pipa molekülü için HF, BLYP, B3LYP ve 6-31 G(d) seviyesinde elde edilen optimize geometrik parametreler.....	57
8.4. 3-pipa molekülünün piperidin ve propilamin molekülleriyle birlikte IR ve Raman frekansları.....	59
8.5. 3-pipa molekülü için deneysel ve teorik titreşim frekanslarının ( $\text{cm}^{-1}$ ) karşılaştırılması.....	61

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

$\mu$	:	Manyetik moment
$L$	:	Açısal momentum
$\gamma$	:	Jiromanyetik sabit
$I$	:	Spin kuvantum sayısı
$h$	:	Planck sabiti
$m$	:	Manyetik kuvantum sayısı
$H_0$	:	Manyetik alan şiddeti
$T_1$	:	Spin-örgü durulma süresi
$T_2$	:	Spin-spin durulma süresi
$\omega_0$	:	Larmor frekansı
$\tilde{\lambda}$	:	Dalga sayısı
$\lambda$	:	Dalga boyu
$\varepsilon$	:	Dielektrik sabiti
$\delta$	:	Kimyasal kayma

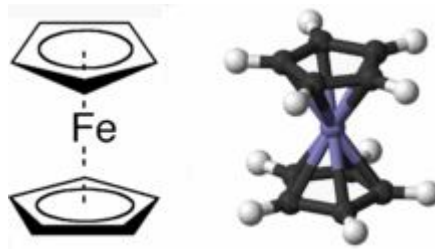
**Kısaltmalar**

NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans
3-pipa	:	3-piperidino-propilamin
DFT	:	Density Functional Theory
Fc-3pipa	:	N-(3-piperidin-1-ylpropil)ferrosenamid
1'-Bt-1-(3-pipa)-Fc(CO) <sub>2</sub>	:	1'-(1H-1,2,3-Benzotriazol-2-yl),1-(3-(piperidin-1-yl) propan-1-amino)dikarbonil] ferrosen
UV/Vis	:	Ultraviolet Visible
E	:	Enerji
M <sub>0</sub>	:	Muknatıslanma
RF	:	Radyo frekansı
IR	:	İnfrared
FT-IR	:	Fourier transform infrared
R	:	Raman
HF	:	Hartree-Fock
DEPT	:	Distortionless Enhanced by Polarization Transfer
COSY	:	Correlation Spectroscopy
NOESY	:	Nuclear Overhauser Spectroscopy
HETCOR	:	Heteronuclear Correlation Spectroscopy
INADEQUATE	:	Incredible Natural Abundance Double Quantum Transfer Experiment

## 1. GİRİŞ

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi yapı aydınlatılması ve molekül dinamiği üzerine sunduğu veriler itibariyle fizikçi ve kimyacıların yanısıra eczacılık ve tıp alanında çalışan araştırmacılar tarafından da yapı tayini ve bazı fiziksel özelliklerin incelenmesinde kullanılmaktadır. NMR spektroskopisi organik bileşiklerin yapısal özellikleri ve konformasyonlarıyla ilgili çok detaylı bilgiler verebilmektedir [1]. Standart tek ve iki boyutlu homo-hetero nükleer NMR teknikleri, yapısal aydınlatmada ve bir molekülü tanımlayıcı tüm bilgileri elde etmede etkin bir biçimde kullanılmaktadır [2-4]. NMR spektroskopisi, infrared, Raman ve ultraviyole ve görünür alan spektroskopileriyle birlikte kullanıldığı zaman incelenen molekülün yapısal özellikleri hakkında oldukça kesin sonuçlara varmak mümkündür.

Ferrosenler  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  genel formülüne sahip aromatik organometalik bileşiklerdir. Birçok kimyasal bileşikte olduğu gibi ilk ferrosen 1951 yılında, Duguesne Üniversitesi'nden Pauson ve Kealy tarafından siklopentadienil ( $\text{C}_p$ ) magnezyum bromür ve demir klorür reaksiyonu çalışmaları sırasında, beklenilenin aksine oldukça kararlı turuncu renge yakın bir madde olarak tesadüfen elde edilmiştir [5]. Ferrosenin yapısı NMR ve X-Ray çalışmaları yapılarak doğrulanmıştır [6, 7].



Şekil 1.1. Ferrosen molekülünün iki farklı şekilde gösterimi

Ferrosen türevleri en önemli kiral ligandlar arasında yer almaktadırlar [8, 9]. Bu bileşikler hava ve su ortamında mükemmel derecede kararlı bir yapıya sahip olup, çok yönlü elektrokimyasal özelliklerinden dolayı da moleküler akseptör ve biyomoleküler işaretleyici olarak kullanılabilirler [7-14]. Konjüge

ferrosenler son yıllarda oldukça yaygın olarak çalışılmaktadır [15, 16]. Elde edilen konjüge yapıların organik substrat yada anyonlu yapılarda elektrokimyasal reseptör kullanımına yönelik incelenmesi yapılmıştır [14-23].

Bu çalışmada 3-piperidino-propilamin (3-pipa) molekülünün yapısal özellikleri, kimyasal kayma değerleri, çiftlenim sabitleri, titreşim frekansları ve titreşim modlarının tanımlanması, NMR, infrared ve Raman spektroskopileri yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Ayrıca 3-pipa molekülünün, ab-initio HF ve DFT yöntemleriyle BLYP ve B3LYP temel setleri kullanılarak teorik olarak bağ uzunlukları ve bağ açıları gibi geometrik parametreleri, kimyasal kayma değerleri, çiftlenim sabitleri ve titreşim frekansları hesaplanmıştır. Son aşamada 3-pipa molekülünden başlanarak, N-(3-piperidin-1-ylpropil)ferrosenamid (Fc-3pipa) ve [1'-(1H-1,2,3-Benzotriazol-2-yl),1-(3-(piperidin-1-yl)propan-1-ino) dikarbonil] ferrosen (1'-Bt-1-(3-pipa)-Fc(CO)<sub>2</sub>) molekülleri elde edilmiştir. Elde edilen bu moleküllerin yapısal olarak tanımlanması başta NMR spektroskopisi olmak üzere, infrared, ultraviyole ve görünür alan spektroskopileri (UV/Vis) yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, elde edilen yapılara ait, <sup>13</sup>C ve <sup>1</sup>H NMR kimyasal kayma değerleri, DFT yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır.

## 2. NÜKLEER MANYETİK REZONANS SPEKTROSKOPİSİ

Bu bölümde Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) olayı, atom çekirdeğine ait temel özellikler olan spin kuvantum sayısı, açısal momentum, manyetik moment, spin-örgü ve spin-spin durulmaları gibi temel kavramlardan yola çıkılarak açıklanmaya çalışılmıştır.

### 2.1. Atom Çekirdeğinin Manyetik Özelliği

Hareketli yükler çevrelerinde manyetik alan oluştururlar. Klasik bir yaklaşımla eksenini etrafında dönen bir atom çekirdeği de, yüklü olması nedeniyle, çevresinde bir manyetik alan meydana getirir. Bu nedenle atom çekirdekleri bir mıknatıs gibi davranırlar. Çekirdeğin oluşturduğu manyetik alanın manyetik momentini ( $\mu$ ) vardır.

Klasik fizikte, eksenini etrafında dönen bir cisim, L gibi bir açısal momentuma sahiptir. Çekirdeğin sahip olduğu iç dinamiksel durum çekirdek spini olarak adlandırılır. Atom çekirdeğinin bu iç dinamiksel durumu yada çekirdek spininin görsel bir imajını oluşturmak mümkün olmamakla beraber pratik bir yaklaşımla çekirdeğin kendi eksenini etrafında dönmesi olarak düşünülebilir. Jiromanyetik sabiti  $\gamma$ , her element için farklı bir değere sahiptir. Bazı elementler için jiromanyetik sabitler Çizelge 2.1' de verilmiştir.

**Çizelge 2.1.** Bazı elementlerin jiromanyetik sabitleri

Element	Jiromanyetik Sabiti
$^1\text{H}$	2.674 $10^8\text{s}^{-1}\text{T}^{-1}$
$^2\text{H}$ (D)	0.410 $10^8\text{s}^{-1}\text{T}^{-1}$
$^{13}\text{C}$	0.672 $10^8\text{s}^{-1}\text{T}^{-1}$
$^{14}\text{N}$	0.913 $10^8\text{s}^{-1}\text{T}^{-1}$
$^{15}\text{N}$	-0.271 $10^8\text{s}^{-1}\text{T}^{-1}$
$^{17}\text{N}$	-3.62 $10^8\text{s}^{-1}\text{T}^{-1}$
$^{19}\text{F}$	2.516 $10^8\text{s}^{-1}\text{T}^{-1}$
$^{31}\text{P}$	1.083 $10^8\text{s}^{-1}\text{T}^{-1}$



## 2.2. Çekirdeğin Spin Kuantum Sayısı

Bir elementin NMR’ da aktif olup olmaması, ilgili çekirdeğin spin kuantum sayısına ( I ) bağlıdır. Elektronda olduğu gibi bir atom çekirdeğinin de spin kuantum sayısı vardır. Bir elementin izotopları farklı spin kuantum sayısına sahiptir. Çekirdekte bulunan proton ve nötronların sayısına göre spin kuantum sayıları belirlenemez. Ancak proton ve nötronların sayısı ile spin kuantum sayısı arasında geçerli olan bazı kurallar vardır. Atom çekirdekleri, içerdikleri proton ve nötron sayılarına göre gruplandırılabilirler.

Çift–çift çekirdekler kütle numarası ve atom numarası çift sayı olan elementlerdir. Bu izotopların proton ve nötron sayıları çifttir. Örneğin  $^{12}\text{C}$  ve  $^{16}\text{O}$  bu gruba dahildirler.  $^{12}\text{C}$  çekirdeğinde 6 proton ve 6 nötron bulunur. Bu gruba dahil olan tüm izotopların spin kuantum sayıları  $I=0$ ’ dır. Bu elementler NMR spektroskopisinde aktif değildirler.

Tek–tek çekirdekler kütle numarası ve atom numarası tek olan elementlerdir. Bu gruba dahil elementlerin proton sayısı tek, nötron sayısı çifttir. Örneğin  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  bu gruba ait olan izotoplardır.  $^1\text{H}$  yalnız tek bir proton içerir, nötronu yoktur.

Tek–çift çekirdekler kütle numarası tek, atom numarası çift olan elementlerdir. Bu gruba ait olan elementlerin proton sayısı çift, nötron sayısı tektir. Örneğin,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{33}\text{S}$  bu gruba giren izotoplardan bazılarıdır.  $^{13}\text{C}$ ’ nin 6 protonu ve 7 nötronu vardır.

Çift–tek çekirdekler kütle numarası çift, atom numarası tek olan elementlerdir. Bu gruba dahil olan izotopların nötron ve proton sayısı tektir. Örneğin  $^2\text{H}$  (D),  $^{10}\text{B}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{18}\text{O}$  bu gruba dahildir.  $^2\text{H}$ ’ nin bir protonu ve bir nötronu vardır.  $^{14}\text{N}$ ’ nin 7 protonu ve 7 nötronu bulunur. Bu grupta bulunan elementlerin spin kuantum sayıları  $I = 1, 2, 3, 4, 5$  gibi tam sayılardan oluşur.  $I > 1/2$  olan bu çekirdekler eksenleri etrafında küresel simetrik olarak dönmeyen fakat hem manyetik momentleri (dipol momentleri) hem de kuvadrupol momentleri olan çekirdeklerdir. Bu sebeplerden ötürü bu gruba dahil olan elementlerin NMR spektrumu yayvan spektrum pikleri vereceğinden yorumlanması zordur.

Eğer bir çekirdekte proton ve nötron sayısı çift ise, bu parçacıkların dönüşümleri birleşir, yani bir nükleon bir yönde dönüyorsa diğer nükleon aksi yönde döner ve çekirdek toplam net dönüşüm göstermez. Bu nedenle bu özellikteki çekirdeklerin spin kuvantum sayıları  $I = 0$ 'dır ve NMR spektrumu vermezler. Sonuç olarak bir elementin NMR spektroskopisinde gözlenebilmesi için o elementin spin kuvantum sayısının  $I > 0$  olması gerekir.

### 2.3. Atom Çekirdeklerinin Manyetik Alanda Davranışı

Manyetik alan içerisinde atomların manyetik momentleri, uygulanan manyetik alanın yönüne göre farklı yönelimler gösterebilmektedirler. Bu yönelim neticesinde açısal momentum ve enerji gibi atoma ait belli başlı ifadeler atoma ait manyetik kuvantum sayıları ile ilişkilendirilebilmektedir.

#### 2.3.1. Atom çekirdeğinin açısal momentumu ve manyetik kuvantum sayısı ile arasındaki bağıntı

Klasik fizikte açısal momentum her değeri alabilir. Kuvantum fiziğinde ise durum tamamen farklı olup, açısal momentum her değeri alamaz. Açısal momentumun alabileceği değerler kuvantumlanmıştır. Kuvantum fiziğinde açısal momentumun z eksenine doğrultusundaki bileşeni,

$$L_z = \hbar.m \quad (1.1)$$

formülü ile ifade edilir. Burada m manyetik kuvantum sayısı,  $\hbar$  ise  $(h/2\pi)$  değerine eşit olup h Planck sabitidir. Bu formülden şu sonuca varılmaktadır: Bir çekirdeğin açısal momentumunun z bileşeni, o çekirdeğin manyetik kuvantum sayısına bağlıdır. O halde çekirdeğin açısal momentumunu hesaplamak için o çekirdeğin manyetik kuvantum sayılarının bilinmesi gerekir. Bir çekirdeğin manyetik kuvantum sayısı ile spin kuvantum sayısı arasındaki ilişki,

$$m = -I, (-I+1), \dots, (I-1), +I \quad (1.2)$$

şeklinde verilir. Spin kuvantum sayısı  $I = 1/2$  olan protonun manyetik kuvantum sayısı  $m = [2.(1/2 + 1)] = 2$ 'dir. Bu değer ( $m=2$ ) manyetik kuvantum sayısının 2 olduğu anlamına gelmez. Bu nedenle bu noktaya dikkat edilmesi gerekir. Bu sayı,

protonun iki farklı manyetik kuvantum sayısına sahip olduğunu gösterir. Ancak iki kuvantum sayısı arasındaki fark  $\Delta m = 1$  olabilir.

### 2.3.2. Manyetik bir dipolün manyetik alanda enerjisi

Manyetik bir dipol, şiddeti  $H_0$  olan bir manyetik alan içerisine getirildiği zaman, dipolün belirli bir potansiyel enerjisi oluşur. Bu enerji, manyetik alanın şiddetine ( $H_0$ ) ve dipolün manyetik momentine ( $\mu$ ) bağlı olup,

$$E = \mu \cdot H_0 \quad (1.3)$$

şeklinde ifade edilir. Manyetik moment, manyetik kuvantum sayısına bağlı olarak,

$$\mu = \gamma \cdot m \cdot \hbar \quad (1.4)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada manyetik momentin (1.4) numaralı formülündeki değeri (1.3) numaralı formülde yerine yazılacak olursa yeni bir enerji formülü elde edilir.

$$E = \gamma \cdot H_0 \cdot m \cdot \hbar \text{ dir.} \quad (1.5)$$

Açısal momentum ve manyetik momentte olduğu gibi, bir dipolün manyetik alan içerisinde alabileceği enerji sayısı kuvantumludur. Başka bir deyimle, manyetik bir dipol manyetik alan içerisine getirildiği zaman, yalnız belirli enerji seviyelerine sahip olabilir. Dipolün sahip olabileceği enerji seviyesi sayısı, manyetik kuvantum sayısına, dolayısıyla spin kuvantum sayısına bağlıdır. Protonun spin kuvantum sayısı  $I = 1/2$  olduğundan, manyetik kuvantum sayıları,  $m_1 = +1/2$  ve  $m_2 = -1/2$  dir. Protonun iki farklı manyetik kuvantum sayısı olduğundan (1.5) numaralı formülde yerine koyulması ile enerji hesaplanır. Bu enerji seviyeleri,

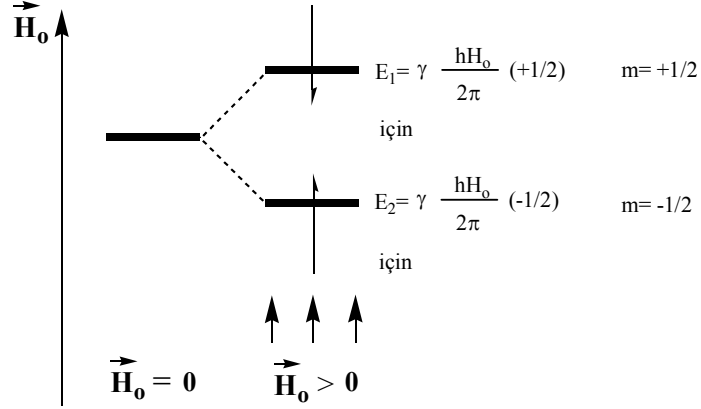
$$E_1 = (\gamma \cdot H_0 \cdot \hbar) \cdot (+1/2) \quad m = +1/2 \text{ için} \quad (1.6)$$

$$E_2 = (\gamma \cdot H_0 \cdot \hbar) \cdot (-1/2) \quad m = -1/2 \text{ için} \quad (1.7)$$

şeklinde ifade edilir. (1.6) ve (1.7) numaralı formüller ile gösterilen enerji değerleri protonun manyetik alanda oluşturduğu enerji seviyeleridir.

Görüldüğü gibi protonun bir manyetik momenti vardır ve bu moment bir vektördür. Proton homojen ve statik bir manyetik alan içerisine getirildiği zaman, manyetik moment gelişigüzel yönlenebilir. Manyetik momentin manyetik alanda yönlenebilmesi kuvantumludur. Uygulanan dış manyetik alanın ( $H_0$ ) belirli bir yönü

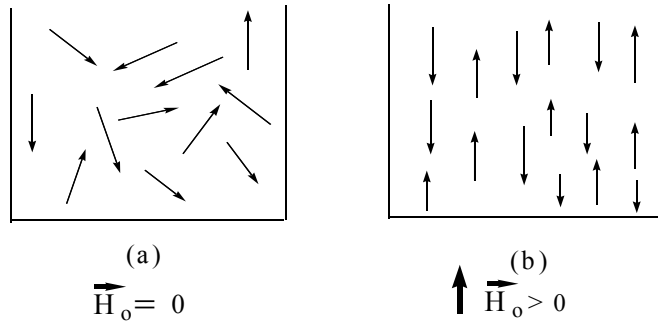
olduğundan, protonun manyetik momenti, manyetik alanın yönü ile paralel veya zıt olarak yönlendirilir (Şekil 2.1). Böylece protonun manyetik alanda iki farklı yönelmesi mümkündür. Bu farklı yönelmelerde (1.6) ve (1.7) numaralı formüllerden de görüleceği gibi, protonun enerji seviyesi değişir. Eğer protonun manyetik momenti, dış manyetik alanla paralel ise, protonun potansiyel enerjisi daha düşüktür.



Şekil 2.1. Protonun manyetik alanda yönelmesi ve farklı enerji seviyelerinin gösterilişi

Manyetik bir alan olmadığı zaman, manyetik moment gelişigüzel her istikamete yönelir (Şekil 2.2). Tüm protonların enerji seviyeleri yozlaşmıştır. Yani protonlar dejenere olmuştur. Proton veya herhangi bir çekirdek ( $I > 0$ ) ancak manyetik alan içerisine getirildiği zaman, farklı enerji seviyelerine yarılmalar olur.

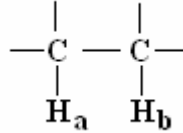
Genel olarak, çekirdeklerin spin kuantum sayısı, dolayısıyla manyetik kuantum sayısı, o çekirdeğin manyetik alan içerisinde kaç farklı enerji seviyesine yarılabileceğini belirler.



Şekil 2.2. Proton spinlerinin manyetik alanın sıfır ve sıfırdan farklı olduğu durumlardaki davranışı

## 2.4. Spin-Spin Etkileşmesi

Çekirdek etrafında bulunan elektron yoğunluğu kimyasal kayma değerlerini etkileyen en önemli faktörlerdendir. Diğer bir faktör ise, çeşitli fonksiyonel grupların manyetik alan içerisinde oluşturduğu manyetik anizotropidir.

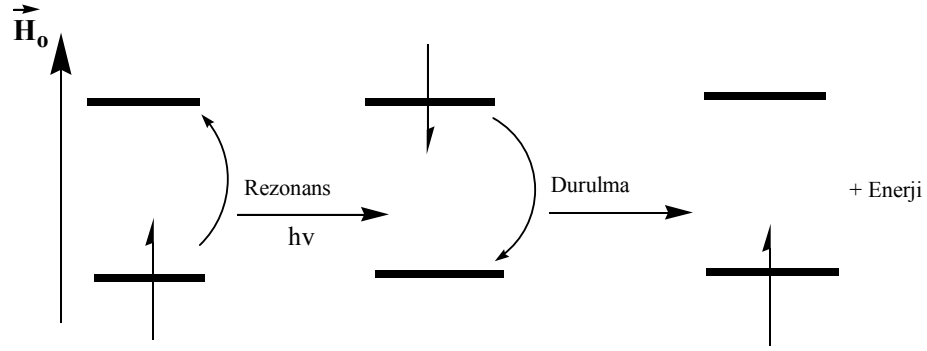


Şekil 2.3. (H<sub>a</sub>; H<sub>b</sub>) spin sistemi

Komşu bir protonun (H<sub>b</sub>), manyetik momentinin dış manyetik alan ile paralel veya antiparalel yönlenmesi H<sub>a</sub> protonuna ait kimyasal kayma değerini doğrudan etkilemektedir. Komşu protonun farklı şekilde yönlenmesi, diğer protona ait olan sinyallerde ince yarılmalar meydana getirir. Böyle bir durumda spektrum bir taraftan artan pik sayısı nedeniyle daha karmaşık bir hal alırken, diğer taraftan spektrumdan elde edilebilecek bilgiler de o oranda artar. Genel olarak singlet de denen tek sinyalden oluşan spektrumları yorumlamak daha zordur. Tek bir sinyal, özdeş protonlardan yada çevresinde komşu proton bulunmayan sistemlerden kaynaklanmaktadır. Spektrumda gözlenen singlet, metil protonlarına, metilen protonlarına yada tersiyer karbon protonuna ait olabilir. Pikleri birden fazla yarılmaya gösteren spektrumları yorumlamak singlet spektrumlarına göre daha kolaydır.

## 2.5. Durulma (Rölaksasyon) Olayı

NMR spektroskopisinde, rezonans olayı, alt enerji seviyesinde bulunan bir protonun enerji soğurarak üst enerji seviyesine geçmesiyle mümkün olmaktadır (Şekil 2.4). Böylece rezonans sonucu, protonlar alt seviyeden üst seviyeye geçtiğinden, enerji seviyelerinin popülasyonu değişmektedir.



Şekil 2.4. Rezonans ve durulma olaylarının şematik olarak gösterilişi

Sistemdeki dengenin tekrar sağlanabilmesi için, üst enerji seviyesine geçmiş protonların, fazla enerjilerini dışarıya vererek tekrar eski konumlarına, alt enerji seviyelerine dönmeleri gerekir. Protonlar eski konumlarına dönmedikleri sürece, aynı numuneden tekrar NMR spektrumu kaydetmek mümkün değildir. Protonların üst seviyede iken fazla enerjilerini dışarıya vererek, tekrar alt seviyeye dönmelerine “durulma” denir. Spin-örgü durulması ( $T_1$ ) ve spin-spin durulması ( $T_2$ ) olmak üzere iki ana durulma mekanizması vardır. Protonun üst seviyeden alt seviyeye geçerken, fazla enerjisini (soğurduğu enerji) ışın halinde dışarıya vermesi söz konusu değildir. Işın yayma olasılığı, yayılan ışının dalga boyu ile doğru orantılı olduğundan, bu olasılık radyo dalgaları bölgesinde olanaksızdır. Çözelti içerisinde bulunan soğurma yapan çekirdek dışında kalan her türlü parçacığa (gaz, sıvı, katı, çözücü molekülleri) örgü denir. Bu moleküller termal hareketler sonucu çeşitli manyetik alanlar meydana getirirler. Bu oluşan alanların bazılarının frekansı, çekirdeğin presesyon hareketinin frekansına uyar ve rezonans koşulu olduğunda, fazla enerji örgüye verilir. Örgüye verilen enerji termal harekete, yani, kinetik enerjiye çevrilir. Spin örgü durulması için geçen zaman  $T_1$ , sıvılarda  $10^{-2}$  ile  $10^2$  saniye arasında değişir. Spinler arasında ikinci bir etkileşim ise, spin-spin durulmasıdır.

Durulma zamanı, NMR spektrumlarında gözlenen piklerin genişliğini etkileyen önemli bir parametredir. Durulma zamanı uzun olduğunda pikler keskin ve dar, durulma zamanları kısa olduğunda ise, pikler daha geniş olarak karşımıza çıkmaktadır. Pik genişliklerinin durulma zamanı ile bağlantısı, Heisenberg belirsizlik prensibi ile gösterilebilir. Heisenberg belirsizlik prensibine göre,

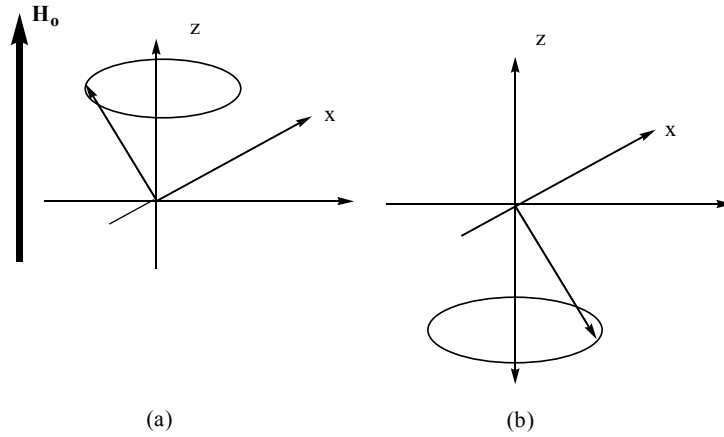
$$\Delta E \cdot \Delta t = h / 2\pi \quad (1.8)$$

olur ve buradan,

$$(\Delta E / h) = 1 / 2\pi \cdot \Delta t \quad (1.9)$$

şeklinde yazılabilir.  $E = h\nu$  olduğundan, enerji değeri (1.8) numaralı formülde yerine konulduğunda  $\Delta\nu = 1 / (2\pi \cdot \Delta t)$  formülü elde edilir.  $\Delta t$  durulma zamanı küçük olursa,  $\Delta\nu$  o kadar büyük olacaktır. Bu da rezonansın geniş bir frekans bölgesine yayıldığını, NMR sinyalinin geniş olacağını, aksi halde ise, frekans bölgesinin küçük, sinyal genişliğinin az olacağını göstermektedir.

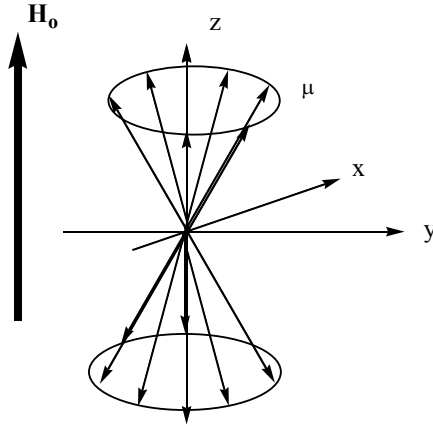
Manyetik bir dipol (atom çekirdekleri) homojen bir manyetik alan içerisine getirildiği zaman, manyetik alan ile çekirdeğin manyetik momenti arasında bir etkileşim meydana gelir (Şekil 2.5). Bu etkileşimde, dış manyetik alan, çekirdeğin manyetik momentini kendisi ile aynı yöne yönlendirmek için bir etki yapar. Çekirdeğin manyetik momenti de buna karşı koymak ister ve dış manyetik alanın yönlendiği eksen etrafında bir presesyon hareketi yapar.



**Şekil 2.5.** a) Manyetik alan ile paralel yönlendirilmiş bir çekirdeğin presesyon hareketi  
b) Manyetik alan ile zıt yönlendirilmiş bir çekirdeğin presesyon hareketi

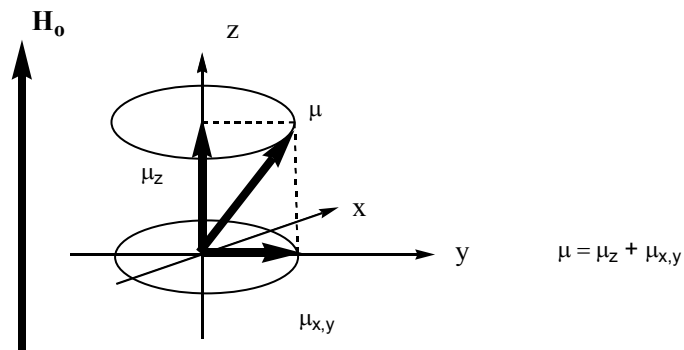
Bir numuneyi incelerken tek bir çekirdeği ele almak doğru değildir. Makroskopik bir numunede tüm çekirdeklerin göz önüne alınması gerekir. Boltzman enerji dağılım yasasına göre, enerji seviyeleri yüksek olan, yani dış manyetik alanla zıt yönelerek presesyon hareketi yapan çekirdeklerin sayısı, paralel yönelenlere göre daha azdır. Aynı yönde yönlendirilmiş olan çekirdeklerin manyetik momentleri Şekil 2.6' da görüldüğü gibi istatistiksel olarak bir koni üzerinde dağılırlar. Çekirdeklerin manyetik momentleri, dış manyetik alan

etrafında belirli bir frekans ile presesyon hareketi yaparlar. Bu frekansa Larmor frekansı denir. Larmor frekansı, rezonans koşulunda olduğu gibi, manyetik alanın şiddetine ve ilgili çekirdeğin jiromanyetik sabitine bağlı olup,  $\omega_0 = \gamma \cdot H_0 / 2\pi$  ifadesiyle verilir. Burada  $\omega_0$  Larmor frekansı,  $H_0$  dış manyetik alanın şiddeti,  $\gamma$  jiromanyetik sabiti ifade etmektedir.



**Şekil 2.6.** Presesyon hareketi yapan bir çekirdeğin manyetik momentinin koni üzerinde istatistiksel dağılımı

Manyetik moment bir vektör olduğundan, bu vektörün z yönünde ve y ekseninde, Şekil 2.7’ de görüldüğü gibi bileşenleri vardır. Makroskopik bir numunede, manyetik momentler bir koni üzerinde istatistiksel bir şekilde dağılmış olduklarından, bunların xy düzleminde bulunan bileşenleri, bu düzlem üzerinde her yönde dağılacığından, bu vektörlerin toplam değeri sıfırdır.

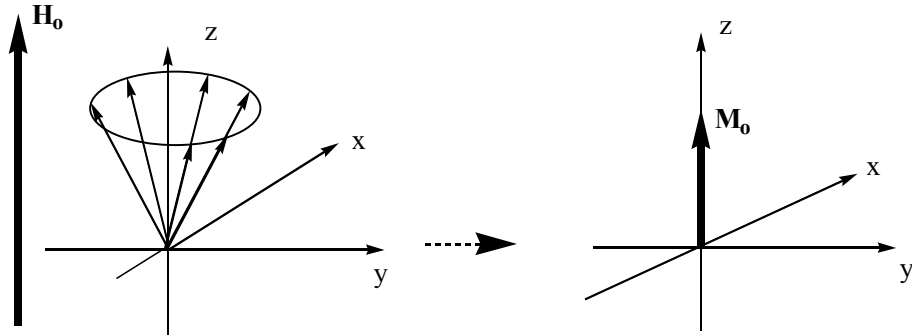


**Şekil 2.7.** Manyetik momentin z ekseninde ve xy düzleminde olan bileşenleri



Başka bir deyimle  $\Sigma\mu_{x,y}=0$  formülünden, manyetik momentin xy düzleminde bileşke bir değeri olmadığı anlaşılır. Yani xy düzleminde bir mıknatıslanma gözlenmez. Diğer taraftan manyetik moment  $\mu'$  nün z yönündeki bileşenlerinin tümü aynı yönde olduğundan vektörler toplanır ve Şekil 2.8' de görüldüğü gibi toplam bir mıknatıslanma  $M_0$  gözlenir.

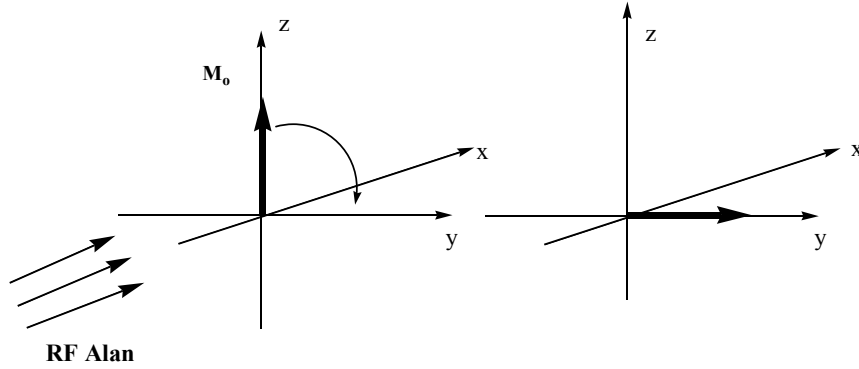
Sonuç olarak çekirdeklerin manyetik alan içerisinde oluşturduğu presesyon hareketleri sonucunda xy düzleminde mıknatıslanma gözlenmez, toplam mıknatıslanma  $M_0$ , z yönündedir. Bu mıknatıslanma zıt yönlenecek çekirdekler için de geçerlidir. Bu kez mıknatıslanma yine z istikametinde fakat zıt yöndedir. Protonların z istikametinde farklı yönlenecekleri sonucu zıt yönlü iki mıknatıslanma meydana gelmektedir. Ancak paralel yönlenecek çekirdekler zıt yönlenecek çekirdeklerin sayısından her zaman için fazla olduğundan, net bir mıknatıslanma yalnız z istikametinde ve dış manyetik alana paralel oluşmaktadır. Bu mıknatıslanmaya boylamsal (longitudinal) mıknatıslanma denir.



Şekil 2.8. Homojen bir manyetik alan içerisinde çekirdeğin yönelimi

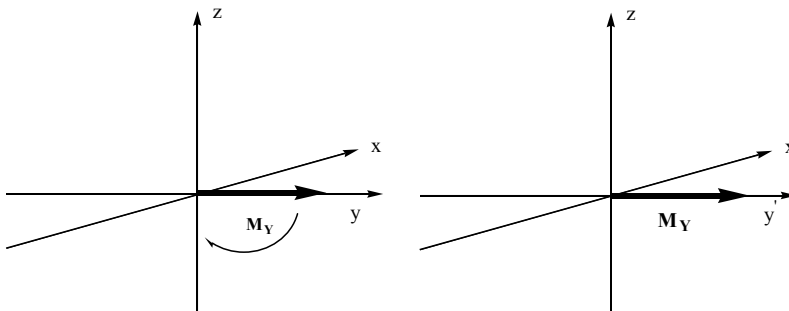
Manyetik alan içerisindeki çekirdeklerde önce boylamsal mıknatıslanma oluşur. Numune üzerine x yönünde genliği düşük bir radyo-frekans alanı gönderilir. Bu radyo-frekans alanının çekirdeklerin manyetik momentleriyle etkileşmesi için xy düzleminde döner bir alan olması ve açısal hızının Larmor frekansı ile aynı olması gerekir. Bunun için sisteme x yönünde lineer polarize radyo frekans alanı gönderilir. Lineer polarize elektromanyetik dalga birbirine zıt yönde hareket eden iki sirküler polarize elektromanyetik dalgadan oluşur. Bu bileşenlerden birisi Larmor frekansı ile aynı yönde olduğundan etkileşme yalnızca bir bileşenle gerçekleşir. Bu şartlar oluştuğunda, yani çekirdeklerin Larmor

frekansları ile döner manyetik alanın açısal hızı eşit olduğunda, radyo frekans alanı ile çekirdeklerin manyetik momentleri arasında bir etkileşim olur ve daha önce z istikametinde yönlenmiş olan mıknatıslanmanın ( $M_0$ ) yönü değişir ve Şekil 2.9' da görüldüğü gibi y yönüne doğru çevrilir. Boylamsal mıknatıslanma vektörü, y eksenine doğru çevirildikten sonra, xy düzleminde Larmor frekansı ile presesyon hareketine devam eder.



Şekil 2.9. Çekirdek RF alan etkileşimi

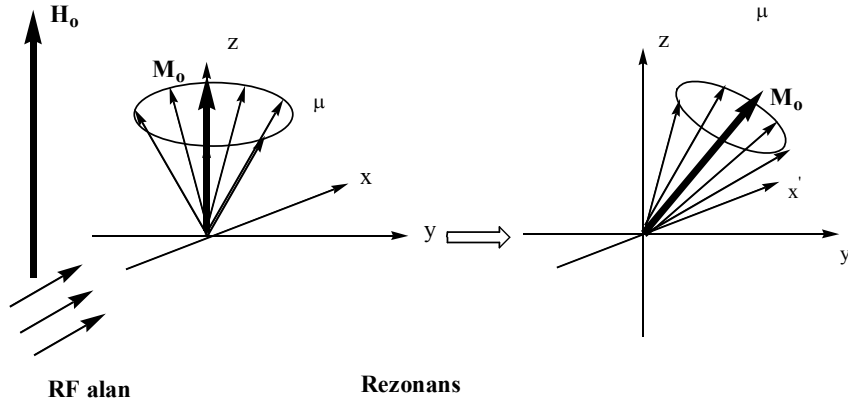
Olayın daha iyi anlaşılabilmesi için Trossey tarafından döner koordinat sistemi geliştirilmiştir. Bu sistemde xy düzlemi z ekseninde Larmor frekansı ile dönmektedir (Şekil 2.10). Bu sisteme ait eksenler z, x', y' ile ifade edilmektedir. Sabit koordinat sisteminde mıknatıslanma vektörü  $M_y$ , xy düzleminde Larmor frekansı ile dönerken, döner koordinat sisteminde y' yönünde sabit kalmaktadır.



Şekil 2.10. Atom çekirdeğine ait manyetik momentin döner koordinat sisteminde gösterimi

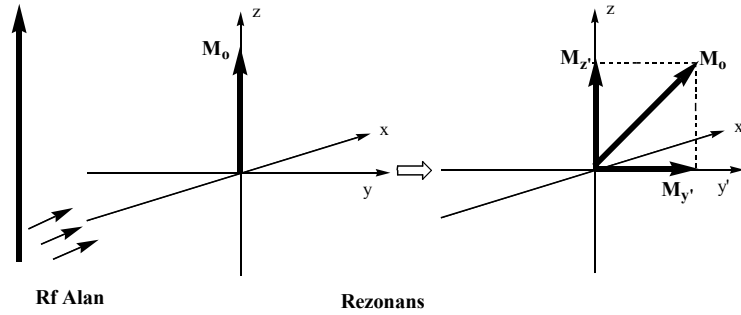
Sabit koordinatlı bir sistemde mıknatıslanma  $M_y$  belli bir hız ile xy düzlemi üzerinde dönmektedir. Mıknatıslanmanın RF alanının etkisi ile y' yönüne

çevrilmesine rezonans denir. Çekirdekler manyetik alanda yönlendiği zaman yalnız z doğrultusunda bir mıknatıslanma oluştururlar. RF alanı makroskopik mıknatıslanma  $M_0$  üzerine etki ederse çekirdeklerin manyetik momentlerinin oluşturduğu koni etki süresine bağlı olarak z ekseninden saparak  $y'$  istikametine yönelir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Rezonans olayı

Makroskopik mıknatıslanma  $M_0$ ' ın  $y'$  eksenine doğru yönelmesi ile daha önce  $y'$  eksenine doğrultusunda bir bileşeni olmayan mıknatıslanma vektörünün şimdi z ve  $y'$  eksenlerinde iki bileşeni vardır. Başka bir deyimle  $M_0$  şimdi  $M_z$  ve  $M_{y'}$  nin bileşenleridir. Bu durumda daha önce  $y'$  ekseninde hiçbir bileşeni olmayan mıknatıslanma vektörünün şimdi  $y'$  doğrultusunda bir bileşeni oluşmuştur. Bu durum Şekil 2.12' de gösterilmiştir.  $y'$  ekseninde bulunan bir RF alıcısı, oluşan mıknatıslanmayı, başka bir deyimle voltajı sinyal olarak kaydeder.

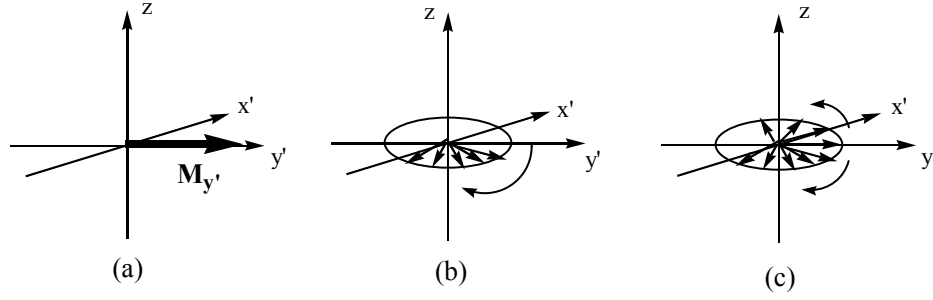


Şekil 2.12. Rezonans sonrası çekirdeğin manyetik momenti

$y'$  eksenine doğrultusunda gözlenen mıknatıslanma ne kadar fazla ise, gözlenen sinyalin şiddeti o oranda fazla olur. RF alanının etki süresi mıknatıslanma  $M_0'$  ın  $y'$  eksenine doğru çevrilme açısını etkiler.

### 2.5.1. Spin sistemlerinde durulma

Rezonans olayı esnasında mıknatıslanma vektörünün  $y'$  istikametine çevrilmesi ile  $y'$  ve  $z$  ekseninde mıknatıslanmanın bileşenleri oluşmaktadır (Şekil 2.11).  $z$  ekseninde daha önce de mıknatıslanma vardır, ancak mıknatıslanma vektörünün  $y'$  eksenine doğru çevrilmesiyle  $z$  ekseninde var olan mıknatıslanma çevrilme açısına bağlı olarak azalmaktadır.  $y'$  doğrultusunda oluşan mıknatıslanmaya enine mıknatıslanma ve enine mıknatıslanmanın kaybolması için geçen süreye spin-spin durulma zamanı ( $T_2$ ) denir.  $y'$  ekseninde oluşan mıknatıslanmanın ( $M_{y'}$ ) azalması veya tamamen ortadan kaybolması mıknatıslanma konisinin tekrar eski haline gelmesi anlamına gelmez. Enine mıknatıslanmanın azalmasını etkileyen iki faktör vardır. Manyetik alan çözücü içerisinde hiçbir zaman tamamen homojen değildir. Manyetik alanın inhomojen oluşundan bazı çekirdeklerin manyetik momenti biraz yavaş, bazı çekirdeklerin ise biraz hızlı dönme hareketi yapması söz konusudur. Tabii ki bu farklı dönme hareketi toplam mıknatıslanma değerini etkilememektedir. Ancak, mıknatıslanma  $M_0$ ,  $xy$  düzlemine doğru çevrilince durum farklı olacaktır. Döner koordinat sisteminde ise mıknatıslanma vektörü  $y'$  doğrultusunda sabit kalmaktadır. Bu durum, bütün çekirdeklerin Larmor frekanslarının aynı olması halinde geçerlidir. Makroskopik mıknatıslanma ( $M_0$ ) bir manyetik moment demeti olduğuna göre, bunların içinde Larmor frekansları hızlı ve yavaş olan çekirdekler vardır. Döner koordinatın ortalama bir Larmor frekansı ile döndüğü düşünülürse, çekirdeklerin Larmor frekansları hızlı ve yavaş olacağından,  $y'$  doğrultusunda çekirdeklerin manyetik momentlerine bakıldığı zaman, bunların bir yelpaze gibi açıldığı görülür (Şekil 2.13).



Şekil 2.13. xy düzleminde manyetik moment vektörlerinin dağılımı

Belirli bir zaman sonra yelpaze gibi açılan bu manyetik momentler eşit bir şekilde  $x'y'$  düzlemi üzerinde dağılacak ve  $x'y'$  düzleminde mıknatıslanmanın değeri kaybolacağından,  $y'$  eksenini doğrultusunda  $M_{y'} = 0$  olacaktır.  $y'$  eksenini doğrultusunda mıknatıslanmanın sıfır olduğu ana kadar geçen süreye spin-spin durulma zamanı ( $T_2$ ) denir. Bu zaman zarfında elbette ki başka olaylar da olmaktadır. Bazı çekirdekler enerjilerini çevreye (örgüye) vererek tekrar eski durumlarına dönmüş olacaklardır. Bazı çekirdeklerin manyetik momentleri de hala  $x'y'$  düzleminde rotasyon hareketlerine devam edecektir.  $y'$  ekseninde manyetik momentlerin bir yelpaze gibi açılması sonucunda ( $M_{y'} = 0$ ) olacağından enine mıknatıslanma tamamen kaybolmuş olmasına rağmen, boyuna mıknatıslanma  $M_z$  henüz eski haline gelmiş değildir. Çekirdeklerin enerjilerini çevreye (örgüye) vererek tekrar eski konumlarına gelmeleri için geçen zamana spin-örgü durulma zamanı ( $T_1$ ) denir. Spin-örgü durulma zamanı her zaman için spin-spin durulma zamanından ( $T_1 > T_2$ ) büyüktür. Bunun aksi kesinlikle olamaz. Çünkü boyuna durulma sona ermiş ise enine durulmanın devam etmesi mümkün değildir. Spin-spin durulması bir entropi olayıdır. Spinlerin dönme hızlarının farklı olmasından ve bunların istatistiksel dağılımından kaynaklanmaktadır. Halbuki spin-örgü durulması bir enerji alış veriş olduğu için tamamen bir entalpi olayıdır. Spin-örgü durulmasında çekirdek soğurmuş olduğu enerjiyi dışarı vererek tekrar eski konumuna dönebilir. Bu enerjiyi elektromanyetik bir dalga olarak dışarıya vermesi mümkün değildir. Çünkü ışın yayma olasılığı, yayılan ışının frekansı ile doğru orantılıdır. Soğurulan enerji radyo dalgaları bölgesinde olduğundan bu enerjinin elektromanyetik dalga olarak tekrar dışarı verilmesi düşünülemez. O halde enerjinin fazlası örgüye verilir. Örgü içerisindeki

moleküller, termal hareketler sonucu çeşitli manyetik alanlar meydana getirirler. Bu yüklü taneciklerin kendilerine özgü dönme hareketleri vardır. Bu oluşan alanların bazılarının frekansı , çekirdeğin presesyon hareketinin frekansına uyar ve enerji etkileşim sonucu örgüye aktarılır. Örgüye verilen enerji termal harekete, yani kinetik enerjiye çevrilir.

### 2.5.2. Durulma mekanizması

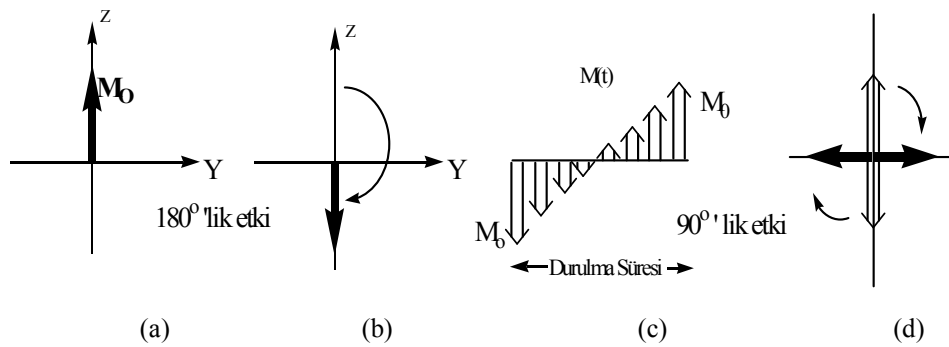
Rezonans olayında elde edilen NMR sinyali, oluşan mıknatıslanma vektörünün zamana göre değişimidir, başka bir ifadeyle uyarılmış çekirdeklerin durulmasıdır. Bir numune üzerine RF alanı (rezonans için gerekli enerji) gönderildiği zaman, pulslar arasında seçilecek olan bekleme süresi ve mıknatıslanmanın çevrilme açısı gibi parametreler çekirdeklerin durulma zamanlarına göre programlanır.

Rezonans halinde olan bir çekirdeğin fazla enerjisini örgüye vererek tekrar eski konumuna gelmesi gerekir. Bunun için çekirdeğin çevresinde çekirdeğin Larmor frekansına eşit olan döner bir manyetik alanın olması gerekir. Çekirdeklerin durulması için gerekli bu döner manyetik alanlar çekirdeğin etrafında mevcuttur. Moleküllerin belirli istikamette ötelenme hareketleri, dönme hareketleri, molekül içinde bazı grupların dönmesi ve bağların titreşimi bir molekülde gözlenebilen dinamik olaylardan bazılarıdır. Bu hareketlerin tümünü yüklü parçacıklar elektronlar ve çekirdekler oluşturduğundan, bu hareketlerin olduğu yerde belirli frekanslarda döner manyetik alanlar oluşur. Örneğin bir bağ titreşiminde elektronların hareketinden dolayı manyetik alanlar meydana gelir. Rezonans olmuş bir çekirdeğin eski konumuna gelebilmesi için, Larmor frekansına uygun frekansa sahip bu tür manyetik alanlardan biri ile etkileşmesi gerekir. Başka bir deyimle bir sistemin enerjisini başka bir sisteme devredebilmesi için her iki sistemin şartlarının (frekanslarının) eşit olması gerekir. Örneğin kırmızı ötesi (IR) titreşimlerin frekansları genelde  $10^{13}$ - $10^{15}$  Hz civarında olup çekirdeklerin durulması için uygun değildir. Çünkü çekirdeklerin Larmor frekansları  $10^7$ - $10^9$  Hz civarındadır. Dönme ve ötelenme hareketleri, genelde frekansları yerine korelasyon zamanları, ( $t_c$ ) ile tanımlanır. Korelasyon zamanı,

ötelenme hareketlerinde iki çarpma arasındaki ortalama süredir. Bir molekül yalnız belli bir yönde hareket etmez. Hareket yönünü, çarpımlar sonucu sürekli olarak değiştirir. Korelasyon zamanı bir molekül için sınırlı değildir. Bu zamanın maksimum ve minimum değerleri vardır. Belirli şartlarda ortalama bir zamandan bahsetmek mümkündür. Bu hareket değişimi ile molekül sürekli değişken manyetik alanlar oluşturmaktadır. Ayrıca oluşan bu manyetik alanların frekansları doğrudan korelasyon zamanlarına bağlıdır. Rotasyon hareketlerinde ise bir radyan rotasyon için gereken ortalama zamana korelasyon zamanı denir. Korelasyon zamanları; sıcaklık, molekülün büyüklüğü, molekülün şekli ve çözeltinin viskozitesi gibi faktörlere bağlıdır. Korelasyon zamanı  $10^{-10}$  s olan bir rotasyon hareketinin frekansı yaklaşık olarak  $10^{10}$  Hz' dir. Bu rotasyon hareketlerinden bazılarının frekansı, çekirdeğin Larmor frekansı ile aynı bölgede olacağından, çekirdek bu manyetik alanlarla etkileşerek fazla enerjisini bu sistemlere (örgüye) verir [1].

### 2.5.3. Inversion Recovery Yöntemi

Şekil 2.14' de görülen Inversion Recovery yönteminde z istikametinde yönlenmiş olan (a) manyetik moment vektörünün  $180^\circ$  lik radyo dalgasıyla etkileşimi sonucu, manyetik moment vektörü  $-z$  doğrultusunda (b) yönlenmiştir. Uygulanan  $180^\circ$  lik radyo dalgasının sistem üzerinden kaldırılmasının hemen ardından manyetik moment vektörü tekrar eski konumuna dönmektedir (c).



Şekil 2.14. Inversion Recovery Yöntemi

Manyetik moment vektörünün tekrar eski konumuna dönmesine kadar geçen süreye durulma süresidir. Inversion Recovery yönteminde bu durulma süresi sisteme  $90^\circ$  lik radyo dalgası uygulanarak tekrar elde edilmektedir.

## 2.6. Bazı Önemli NMR Teknikleri

Bir molekülün yapısal özelliklerinin aydınlatılmasında tek boyutlu rutin ölçümlerle beraber çift boyutlu deneyler de kullanılmaktadır. Bu yöntemlerle homonükleer ve heteronükleer çekirdek grupları arasındaki ilişkiler ve yapıya ait konformasyonel özellikler çok yönlü olarak belirlenebilmektedir. Bu yöntemlerden en sık kullanılanları DEPT, COSY, NOESY, HETCOR deneyleridir. Bununla birlikte INADEQUATE deneyi de yapıyla ilgili önemli bilgiler verebilmekte fakat çok hassas ayarlar gerektirdiğinden ve ölçüm süresinin uzun olmasından ötürü pek yaygın olarak kullanılmamaktadır.

### 2.6.1. DEPT deneyi

DEPT (Distortionless Enhanced by Polarization Transfer) deneylerinde bir karbon spektrumuna ait sinyallerin hangi tür karbon atomlarına ait olduğu kolaylıkla belirlenebilmektedir. Sistem üzerine proton kanalı kullanılarak uygulanan  $\pi/4$ ,  $\pi/2$ ,  $3\pi/4$  lük polarizasyon açılarına sahip puls değerlerine göre üç farklı DEPT deneyi mevcuttur. DEPT 45 deneyinde CH, CH<sub>2</sub> ve CH<sub>3</sub> olmak üzere tüm karbon atomları pozitif yönlü olarak gözlenir. DEPT 90 deneyinde sadece CH gruplarına ait karbon pikleri pozitif yönlü olarak gözlenir. DEPT 135 deneyinde ise CH ve CH<sub>3</sub> gruplarına ait karbonlar pozitif fazlı yönelime sahipken CH<sub>2</sub> karbonları negatif fazlı yönelime sahiptirler. Kuvaterner karbon atomları DEPT deneylerinde herhangi bir pik vermemektedirler.

### 2.6.2. COSY deneyi

COSY (Correlation Spectroscopy) deneyinde homonükleer çekirdekler arasındaki etkileşim söz konusudur. Bu ölçüm yardımıyla iki proton arasında her



hangi bir etkileşim olup olmadığı belirlenebilir. Bir molekülde bulunan protonlar arasında spin-spin etkileşmesi çift rezonans deneyleri kullanılarak incelenebilir. Yapı içerisinde yer alan bütün protonlar tek tek ışınlandırılarak moleküle ait spin-spin etkileşimleri belirlenebilir. Çift rezonans deneylerinin anlaşılabilir olması için etkileşen protonların kimyasal kayma değerleri arasında az da olsa kimyasal kayma farkının olması gerekir. Tüm bu sorunlar COSY spektrumu kullanıldığı takdirde ortadan kalkar. COSY metodu kullanılarak tek bir spektrum yardımıyla molekülde bulunan tüm protonlar arasında var olan spin-spin etkileşimleri belirlenmiş olur. Dolayısıyla COSY deneyi bir molekül üzerinde birbirine bağ üzerinden komşu olan protonların belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır.

### **2.6.3. NOESY deneyi**

NOESY (Nuclear Overhauser Spectroscopy) deneyleri COSY ölçümlerinde olduğu gibi genel olarak protonlar arasındaki spin-spin etkileşimlerini belirleme de kullanılır. Çift ışınlandırma metoduna alternatif olarak düşünülebilir. Hem daha kısa sürede spektrum alınır hem de olası pik çakışması minimuma indirgenmiş olur. NOESY ölçümlerinin COSY ölçümlerinden farklı olan yanı protonlar arasında bağ üzerinden olmayıp uzaysal etkileşimleri ortaya koymasıdır.

### **2.6.4. HETCOR deneyi**

HETCOR (Heteronuclear Correlation) spektroskopisi adından da anlaşılacağı üzere farklı iki tür çekirdek arasındaki etkileşimleri aydınlatmada kullanılmaktadır. Proton ve karbon çekirdekleri göz önüne alınıp örnekleme yapmak gerekirse, bir molekülde karbon atomuna doğrudan bağlı protonları belirlemede oldukça etkili bir yöntemdir. Aslında bu tür bir C-H etkileşimi proton-coupled NMR spektrumu alınarak da belirlenebilmektedir, fakat HETCOR spektrumlarında pik çakışması sorunu en aza indirgenmiş olduğundan daha sağlıklı ve yorumlaması kolay bir yöntemdir.

### 2.6.5. INADEQUATE deneyi

INADEQUATE (Incredible Natural Abundance Double Quantum Transfer Experiment) doğada yaygınlığı çok az olan elementlerin çift kuvant transferi anlamına gelmektedir. Bu ölçüm tekniği tek ve çift boyutlu olmak üzere iki türdür. 2D INADEQUATE deneyi kısaca bağıl bolluğu çok düşük olan çekirdeklerin korelasyonlarını belirlemede kullanılmaktadır. Konuyu karbon çekirdeği üzerinden örneklendirmek gerekirse, bir molekül içerisinde yer alan  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  korelasyonlarını belirlemek demek moleküle ait karbon iskelet yapısının deşifre olması demektir. Bu ise molekülün aydınlatılması adına çok önemli bir bilgidir.  $^{13}\text{C}$  atomunun doğadaki bağıl bolluğu % 1 civarındadır. Dolayısıyla bir molekülde birbirine komşu iki  $^{13}\text{C}$  çekirdeğinin olma olasılığı ise 0.0001 civarındadır. INADEQUATE yönteminin zorluğu bu çok küçük olasılığa dayanmaktadır [24].

### 3. İNFRARED SPEKTROSKOPİSİ

İnfrared (IR) spektroskopisi, maddenin infrared ışınlarını absorplaması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. Homonükleer ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$  gibi) moleküller hariç bütün moleküller infrared ışınlarını absorplarlar ve infrared spektrumu verirler. İnfrared ışınlarının dalga boyları (1000-300000) nm arasında olmasına rağmen infrared spektroskopisinde ışınlar dalga boyları (2500-25000)nm arasında olan ışıklardan yararlanır. İnfrared spektroskopisinde ışınlar dalga boylarıyla değil daha çok dalga sayıları ile verilir. Dalga sayısı  $\tilde{\nu} = 1 / \lambda$  ( $cm^{-1}$ ) ifadesi ile verilir. Buna göre yukarıdaki dalga boyları aralığı (4000-400)  $cm^{-1}$  şeklinde ifade edilebilir. Dalga sayıları  $400cm^{-1}$ ' den daha küçük ışınların enerjileri moleküllerin dönme enerjileri seviyesinde olduklarından, havadaki moleküller tarafından bile kolaylıkla absorbe edilirler.

İnfrared spektroskopisi daha çok yapı analizinde kullanılır ve çoğu kez elektronik ve NMR spektroskopileriyle birlikte uygulanır. Her maddenin kendine özgü bir infrared spektrumu vardır. Bir maddenin infrared spektrumu ultraviyole spektrumuna göre daha karışıktır. Bunun nedeni infrared ışını enerjilerinin moleküllerin titreşim enerjileri seviyelerinde ve molekülde bir çok titreşim merkezlerinin olmasıdır. Molekül içindeki atomların titreşimleri sırasında atomlar arasındaki uzaklık devamlı büyüyüp küçüldüğünden, iki atom arasında titreşim halinde bir elektriksel alan meydana gelir. Bu titreşim infrared ışınının elektriksel alanının titreşimine uyunca ışın absorplanır ve ışını absorplayan molekülün elektriksel yük dağılımı daha da asimetric olur ve dipol momentini büyür. Buna karşılık  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ , gibi moleküllerde dipol momentini değişmesi olmadığından bunlar infrared ışınlarını absorplamazlar.

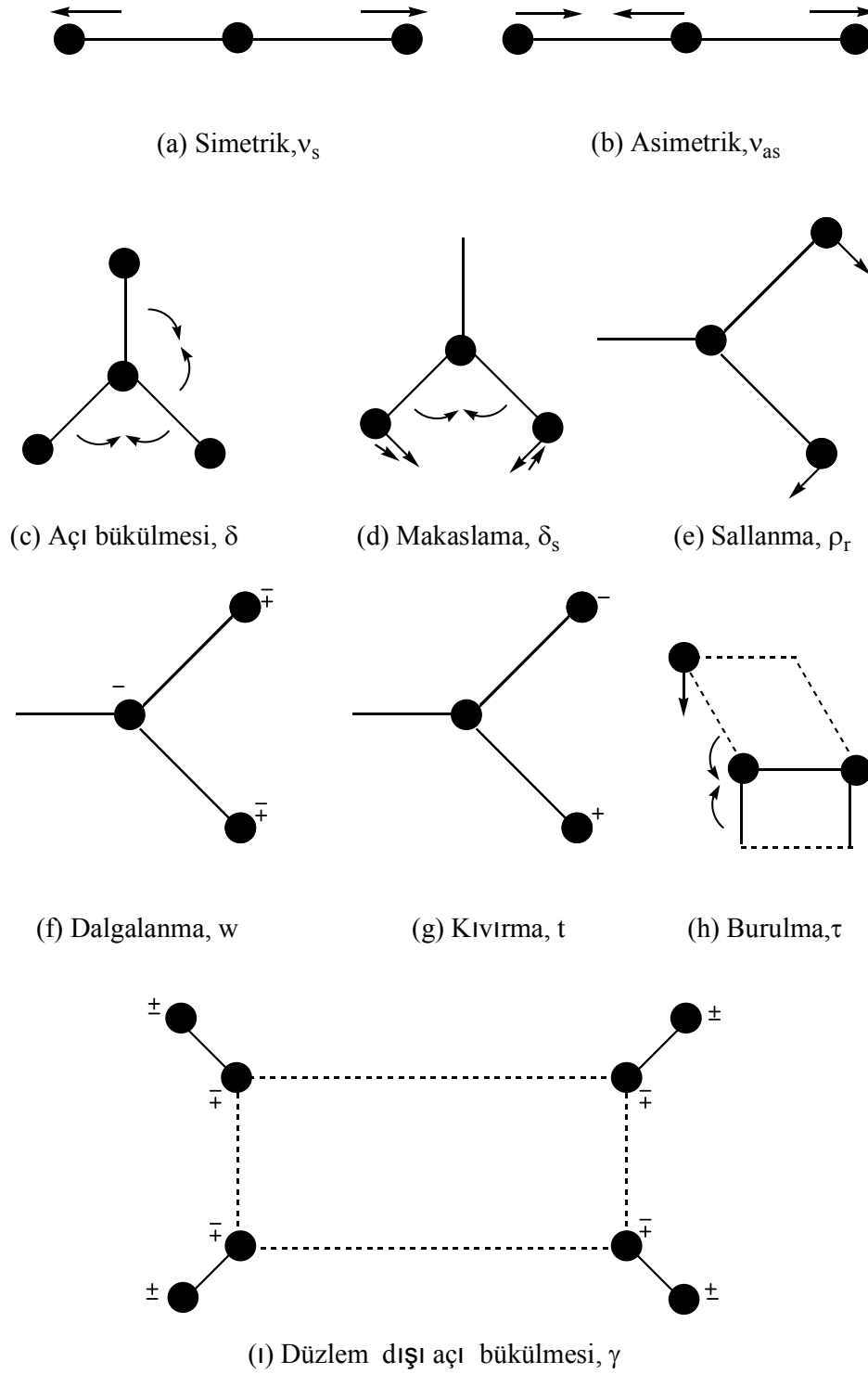
#### 3.1. Moleküler Titreşim Türleri

Bir molekülün yapabileceği titreşim sayısı o molekülü oluşturan atomların sayısına bağlıdır. Atom sayısı  $N$  olan bir molekül  $3N$  serbestlik derecesine sahiptir. Molekülün toplam hareket serbestliğinden üç tanesi  $x$ ,  $y$ ,  $z$  eksenleri boyunca ötelenme hareketini belirler. Diğer üç tanesi de molekülün  $x$ ,  $y$ ,  $z$

eksenleri etrafındaki dönme hareketini belirler. Doğrusal moleküllerde ise molekül eksen etrafındaki dönme, molekülün tümünün yer değiştirmesi açısından bir anlam taşımayacağından sadece diğer iki eksen etrafındaki dönmeler alınır. Dolayısıyla açılı bir molekül ( $3N-6$ ) tane, doğrusal bir molekül ise ( $3N-5$ ) tane çeşitli türde titreşim hareketine sahiptir. Şekil 3.1 ile verilen çok atomlu moleküllerin titreşim hareketleri gerilme, açılı bükülme, düzlem dışı açılı bükülme ve burulma titreşimleri olarak dört grupta incelenebilir.

Gerilme titreşimleri bağın eksenine doğrultusunda periyodik uzama ve kısılma hareketine neden olan titreşimlerdir. Bu tür titreşim hareketleri bağ açısını değiştirmez. Bağ gerilmesi  $v$  ile gösterilir. Bu titreşimler simetrik ve asimetrik gerilme olarak ikiye ayrılır. Simetrik gerilme ( $v_s$ ) moleküldeki tüm bağların uzaması ve kısılması hareketidir. Asimetrik gerilme ise moleküldeki bağların bir veya birkaçının uzarken diğerinin kısılma hareketi yapması olup  $v_{as}$  ile gösterilir.

Açılı bükülme titreşimleri iki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişmesine neden olan titreşimlerdir ve  $\delta$  ile gösterilir. Molekül grupları için açılı bükülmesinin makaslama, sallanma, dalgalanma ve kıvrıma gibi özel şekilleri vardır. Düzlem dışı açılı bükülmesi bir düzleme (genellikle en yüksek simetriye sahip düzlem) dik doğrultudaki açılı değişimine neden olan titreşimlerdir. Atomların hareketi ile bir düzlem yok edilmiş olur. Bu titreşim hareketi  $\gamma$  ile gösterilir. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçiminden dolayı şemsiye titreşimi adını alır. Burulma titreşimleri ise iki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açılıyı deforme edecek şekilde değişimine neden olan titreşimlerdir ve  $\tau$  ile gösterilir.



Şekil 3.1. Molekül titreşim türleri

### 3.2. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

Bir molekülün tüm atomlarının aynı frekans ve fazda basit harmonik hareket yaptıkları titreşimlere temel titreşimler veya normal kipler denir. Boltzmann olasılık dağılımına göre moleküller oda sıcaklığında genellikle taban titreşim enerji düzeyinde, çok az bir kısmı ise birinci uyarılmış titreşim enerji düzeyinde bulunabilir. Bu nedenle, bir molekülün infrared spektrumunda en şiddetli bandlar temel titreşim düzeyinden birinci uyarılmış titreşim düzeyine olan geçişlerde gözlenir.  $v: 0 \rightarrow 1$  şeklinde temsil edilen geçiş temel geçiş olarak bilinir ve bu geçişlerde gözlenen titreşim frekanslarına temel titreşim frekansları denir. Bu titreşimler sırasında molekülün kütle merkezi değişmez.

Temel titreşim frekansları ile oluşan temel titreşim bandlarının dışında üst-ton, birleşim ve fark bandları ile sıcak bandlar da gözlenir. Temel titreşim frekanslarının iki, üç veya daha fazla katlarında oluşan geçişlere üst-ton bandları ve gözlenen titreşim frekanslarına da üst-ton frekansları denir ( $2v, 3v, \dots$ ). İki veya daha fazla temel titreşim frekansının toplamı veya farkı olarak ortaya çıkan bandlara ise kombinasyon (birleşim veya fark) bandları denir. Üst-ton ve kombinasyon bandları temel titreşim bandlarından daha zayıf şiddettedir. Ayrıca, üst uyarılmış titreşim düzeylerinden başlayan geçişlerde ( $1 \rightarrow 2, 1 \rightarrow 3, 2 \rightarrow 3, \dots$ ) ortaya çıkan bandlar da sıcak bandlar olarak adlandırılır.

Aynı simetri türüne sahip bir temel titreşim ile bir üst-ton veya birleşim titreşim frekansı birbirine çok yakın ise aralarında bir etkileşme (rezonans) olur. Bu durumda spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı ile zayıf bir üst-ton veya birleşim bandı yerine, temel titreşim bandı yakınlarında gerçek değerinden sapsmış iki şiddetli titreşim bandı gözlenir. Bu olay ilk kez Fermi tarafından gözlemlendiğinden, bu etkileşme Fermi rezonansı olarak bilinir [25].

### 3.3. Moleküler Simetri ve Grup Teori

Molekül atomlarının uzaydaki geometrik düzeni molekül simetrisini oluşturur. Bir moleküle bazı simetri elemanları uygulandığında, molekül ilk durumuna göre değişmeden kalabiliyorsa molekülün sahip olduğu tüm simetri

elemanları bir grup oluşturur. Simetri elemanlarının uygulanması sonucunda molekülün en az bir noktası (kütle merkezi veya simetri elemanlarının kesiştiği nokta) yer değiştirmeden, bu gruplara nokta gruplar denir [26]. Çizelge 3.1’de simetri elemanları ve işlemleri listelenmiştir. Moleküller bu simetri elemanlarının ve işlemlerinin sayısına ve özelliklerine göre belirli gruplar içinde sınıflandırılmıştır ( $C_v$ ,  $D_{3d}$ ,  $D_{4h}$ ,  $T_d$ , ...).

**Çizelge 3.1.** Simetri elemanları ve işlemleri [26]

Simetri Elemanı	Simge	Simetri İşlemi
Özdeşlik	E	Molekülde hiçbir değişikliğe neden olmaz ( $360^\circ$ dönme)
Dönme eksen	$C_n$	Eksen etrafında $360^\circ / n$ ’ lik dönme
Simetri düzlemi	$\sigma$	Düzlemden yansıma
Simetri merkezi	i	Bir merkeze göre tüm atomların inversiyonu
Dönme-yansıma eksen	$S_n$	Eksen etrafında $360^\circ / n$ ’ lik dönme ve bu dönme eksenine dik düzlemde yansıma veya tersi

Moleküllerin simetri özelliklerinden yararlanılarak karakter tabloları hazırlanmıştır. Grup teorisi yardımı ile karakter tabloları kullanılarak her bir temel titreşimin indirgenemez gösterimlerinden hangisine temel oluşturduğu ve hangi simetri türünde olduğu bulunabilir [26]. Dolayısıyla, titreşen bir molekülün normal titreşimleri belirli simetri özelliği gösterdiğinden karakter tabloları kullanılarak simetrisi bilinen molekülün ( $3N-6$ ) temel titreşiminden hangilerinin infrared, hangilerinin Raman aktif olduğu bulunur. İndirgenemez gösterimden yararlanarak bir molekülün toplam titreşimlerinin hangi simetri türünde oldukları indirgeme formülü kullanılarak bulunabilir [26];

$$n = \frac{1}{h} \sum_s \chi_R \chi_I N \quad (s : \text{bütün sınıflar üzerinden}) \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte,  $n$ ; indirgenebilir gösterimin bileşeni olan bir indirgenemez gösterimin oluşma sayısını,  $h$ ; grubun mertebesini (gruptaki eleman sayısı),  $\chi_R$ ; indirgenebilir gösterimi,  $\chi_I$ ; indirgenemez gösterimi ve  $N$ ; sınıftaki simetri işlemlerinin sayısını temsil etmektedir.

### 3.4. Grup Frekansları

Çok atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarının yorumlanmasında kullanılan yöntemlerden birisi grup frekansları yöntemidir. Grup frekansları temel olarak moleküldeki bir grup atomun titreşiminin molekülün geri kalan kısmına ait titreşimlerden nispeten bağımsız olduğu gerçeğine dayanılarak açıklanır. Temel titreşimlerde molekülün bütün atomları aynı fazda ve aynı frekansta hareket ederler. Genlikler ise kütleler ile ters orantılı olduğundan birbirinden farklıdır. Bu genlik farkı bazı atom gruplarının molekülün geri kalan kısmından bağımsız hareket etmelerine neden olur. Böylece, bazı gruplar molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak oldukça dar bir frekans aralığında soğurma yaparlar. Bu frekanslara grup frekansları denir [27].

Eğer molekül içindeki bir grup moleküldeki diğer atomlara oranla daha hafif (OH, NH, NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>) veya daha ağır atomlar (F, Cl, Br) içeriyorsa bu tip grupların bağımsız olarak hareket ettiği kabul edilir. Çünkü bu grupların harmonik titreşimlerinin genliği molekülün diğer atomlarına oranla daha büyük veya daha küçüktür. Birden fazla bağ içeren grupların (C≡N, C=C) titreşimleri de eğer gruplar konjüge sisteme ait değilse molekülün geri kalan kısmından bağımsız olabilir. Atomların denge pozisyonunda kuvvet sabitinin büyük olması hareketin zorlaşmasına neden olur. Bu nedenle, ikili ve üçlü bağların gerilme frekansları tekli bağlardan daha yüksek olur. Çizelge 3.2’de verildiği gibi bir çok organik ve inorganik grupların frekansları bellidir ve bunlar yapı analizlerinde sık kullanılır. Grup frekansı temel bir frekans olduğundan, aynı grubu içeren farklı moleküllerde grubun karakteristik infrared soğurma bandı hemen hemen aynı frekanstadır. Moleküllerin normal titreşimleri iskelet ve karakteristik grup titreşimleri olarak ikiye ayrılır. İnfrared soğurma bölgesinin (1400-700) cm<sup>-1</sup> iskelet titreşim bölgesindeki bandlar molekülün yapısından çok etkilenir. Bu bölgede bandların tümü incelenen moleküle özgüdür ve bu bölgeye parmak izi bölgesi de denir. Tek bağ soğurma bandlarının çoğu bu bölgede toplanır ve bandların hangi tür titreşimler olduğunu belirlemek daha zorlaşır. Kompleks bir molekülün infrared spektrumu grup frekansları yöntemi ile incelendiğinde molekülün yapısı hakkında önemli bilgiler elde edilir.



**Çizelge 3.2.** Bazı grup frekansları [27, 28-29]

Grup	Gösterim	Dalga sayısı aralığı (cm <sup>-1</sup> )
– O – H gerilme	v(OH)	3650-3400
– N – H gerilme	v(NH)	3500-3300
– C – H gerilme (aromatik)	v(CH)	3100-3000
– C – H gerilme (alifatik)	v(CH)	3000-2900
– CH <sub>3</sub> gerilme	v(CH <sub>3</sub> )	2962 ± 10 - 2972 ± 5
– CH <sub>2</sub> gerilme	v(CH <sub>2</sub> )	2926 ± 10 – 2853 ± 10
– S – H gerilme	v(SH)	2600-2450
– C ≡ N gerilme	v(CN)	2300-2200
– C ≡ C gerilme	v(CC)	2260-2100
– C = O gerilme	v(CO)	1900-1600
– C = N gerilme	v(CN)	1700-1600
– C = C gerilme	v(CC)	1650-1550
– NH <sub>2</sub> bükülme	δ(NH <sub>2</sub> )	1600-1540
– CH <sub>2</sub> bükülme	δ(CH <sub>2</sub> )	1465-1450
– CH <sub>3</sub> bükülme	δ(CH <sub>3</sub> )	1450-1375
C – CH <sub>3</sub> bükülme	ρ <sub>t</sub> (CH <sub>3</sub> )	1150-850
– S = O gerilme	v(SO)	1080-1000
– C = S gerilme	v(CS)	1200-1050
– C – F gerilme	v(CF)	1300-1100
– C – Cl gerilme	v(CCl)	800-700
– C – Br gerilme	v(CBr)	600-500

### 3.5. Grup Frekanslarını Değiştiren Etkiler

Grup frekanslarının grup farklı moleküller içinde olsa da hemen hemen aynı yerde titreşim piki vermesi gerçeği grubun çevresinin farklı moleküllerde de olsa aynı olmasıyla mümkündür. Eğer grup ciddi çevre değişiklikleri altındaysa bu grubun izole haldeki frekans değerinde kaymalar meydana gelir. Grup frekanslarına etki eden faktörler molekül içi ve molekül dışı etkiler olmak üzere ikiye ayrılır [28]. Bir molekülde frekansı birbirine yakın iki titreşim arasında görülen titreşimsel çiftlenme, komşu bağın kuvvet sabiti etkisi ve bir bağın elektron yoğunluğunda değişiklik oluşturan elektronik etki molekül içi etkilerdir. Dipolar etkilenme ve hidrojen bağı ile etkilenme ise molekül dışı etkilerdir. Grup frekanslarını değiştiren bu etkiler aşağıda açıklanmaktadır.

### 3.5.1. Çiftlenim

Çiftlenim bir atoma bağlı iki titreşim arasında veya bir molekülde frekansları birbirine yakın iki titreşim arasında gözlenir ve band ikiye yarılr [27]. Bileşenlerden birisi temel frekanstan düşük, diğeri ise yüksek frekansta gözlenir. Bağ yapısı (X=Y) şeklinde olduğu düşünölen bir molekülün gerilme titreşimi için  $\nu_1$  temel titreşim frekansı bulunmuş olsun. Bu iki atomlu molekülden türetilen (X=Y=X) şeklinde bağ yapısına sahip bir molekülün soğurma bandı incelendiğinde  $\nu_1$  frekansında bir şey görülmez. Ancak,  $\nu_a < \nu_1$  ve  $\nu_b > \nu_1$  frekanslarında gerilme titreşiminin soğurma bandları görülür. Bunun nedeni,  $YX_2$  molekülündeki titreşimlerin birbirini etkileyerek  $\nu_1$  frekanslı titreşimde  $\nu_a$  ve  $\nu_b$  frekanslı iki titreşim meydana gelmesidir. Bu olaya çiftlenim denir. Çiftlenim sonucu meydana gelen soğurma frekanslarından asimetrik olanı  $\nu_1$  frekansından büyük, simetrik olanı ise küçüktür. Bir molekülde çiftlenim sonucu meydana gelen titreşim frekanslarının toplamı düşünölen molekül için hesaplanan frekansın yaklaşık iki katına eşittir ( $2\nu_1 \cong \nu_a + \nu_b$ ).

Çiftlenim çizgisel moleküllerde en fazla, açılı moleküllerde ise açıldaki artışa bağlı olarak azalmaktadır. Dik açılı moleküllerde ise sıfırdır. Çiftlenim  $CO_2$  ve  $SO_2$  molekülleri üzerinde basitçe açıklanabilir. Hipotetik iki atomlu  $C=O$  molekülünde gerilme titreşimi  $1871 \text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.  $CO_2$ 'nin spektrumu alındığında bu bölgede bir titreşim bandı gözlenmez. Ancak, spektrumda  $1350 \text{ cm}^{-1}$ 'de simetrik ve  $2350 \text{ cm}^{-1}$ 'de asimetrik olan iki titreşim bandı gözlenir [28]. Bunun nedeni,  $CO_2$ 'deki titreşim merkezleri arasındaki çiftlenim sonucu iki tane  $1871 \text{ cm}^{-1}$  titreşimi yerine ayrı ayrı iki farklı titreşim meydana gelmesidir. Açılı olan  $SO_2$  molekülünde ise çiftlenim etkisi daha azdır. Hipotetik  $S=O$  molekülü için yapılan hesaplama titreşim bandının  $1260 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözleneceğini ifade eder. Fakat  $SO_2$ 'nin spektrumunda  $1150 \text{ cm}^{-1}$ 'de simetrik,  $1360 \text{ cm}^{-1}$ 'de ise asimetrik titreşim bandları gözlenir [28]. Bu iki örnekteki sayısal değerlere dikkat edilirse  $CO_2$  kaymaları  $SO_2$  kaymalarından çok daha fazladır. Son olarak, titreşim yapan merkezler arasında iki bağ uzunluğundan daha fazla bir uzaklık olduğunda ve titreşim yapan merkezler birbirine çok yakın, fakat titreşim frekansları çok farklı olduğunda ise çiftlenim gözlenmez [29].

### 3.5.2. Komşu bağın kuvvet sabiti etkisi

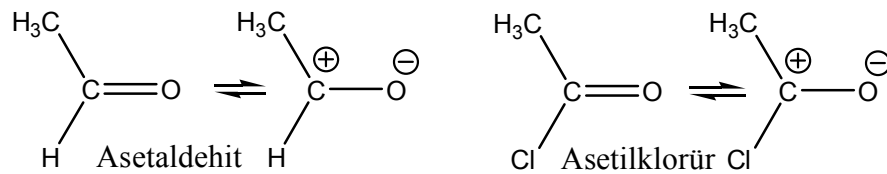
Bir bağa komşu olan bağın kuvvet sabitinin küçülmesi veya büyümesi o bağın da kuvvet sabitinin sırasıyla küçülmesine veya büyümesine neden olur. Böylece, titreşim frekansları düşer veya yükselir. Bu şekilde komşu bağın etkisiyle bir bağın frekansının düşmesine veya yükselmesine komşu bağ etkisi denir [28]. Mesela, nitril ( $R-C\equiv N$ ,  $R =$  alkali radikal) bileşiklerinde R yerine Br, Cl, I gibi halojenler geldiği zaman titreşim frekanslarının düştüğü gözlenir. Bu kaymaları daha önce bahsedilen çiftlenim ile açıklamak mümkün değildir. Çünkü, X halojen olmak üzere X-C frekansı üçlü bağ frekansından çok farklıdır ve küçüktür. Bu kadar farklı frekanslar arasında çiftlenim olmaz. Kaymalar aşağıda incelenecek olan elektronik etki ile de açıklanamaz. Çünkü, kaymalar elektronik etkiden olsaydı halojenlerin tümü benzer elektronik özellikler taşıdıklarından kaymaların aynı yönde olması gerekirdi. Bu kaymalar kütle etkisi nedeniyle de açıklanamaz. Yapılan hesaplamalar C atomu yerine değil bir halojen, çok ağır atomlar geldiği zaman bile frekans kaymasının çok az olacağını göstermektedir. Dolayısıyla, bu kaymaların sebebi komşu bağın kuvvet sabiti etkisidir. Bir frekans kaymasının komşu bağın kuvvet sabiti etkisinden gelip gelmediğini anlamak için en uygun yol söz konusu maddeye çok benzer bir örnek seçmektir.

### 3.5.3. Elektronik etki

Söz konusu bağın elektron yoğunluğunda değişiklik meydana getiren etki elektronik etkidir. Elektronik etki indüktif ve rezonans etki olarak iki kısımda incelenir. İndüktif etki bağ elektronlarının atomlar arasında ortaklaşılmasını zincir boyunca atomdan atoma değiştiren etki olarak tanımlanır, pozitif ve negatif etki olarak ikiye ayrılır. Pozitif ve negatif etki bağın elektron yoğunluğunu sırasıyla arttırır ve azaltır. Bunun sonucunda bağın karakteri artar veya azalır. Böylece, titreşim frekansı artmış veya azalmış olur.

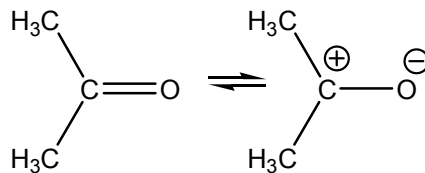
Pozitif indüktif etki Şekil 3.2'de verilen asetaldehit ve asetilklorür molekülleri ile örneklenebilir. Asetaldehit şeklindeki gibi iki rezonans haline sahiptir ve karbonil grubundaki çift bağ karakteri çok fazla güçlü değildir.

Asetaldehitteki H atomu yerine Cl atomu geçerse, Cl atomu bağın elektronlarını kendine çeker. Böylece, C atomu etrafındaki elektron yoğunluğu azalır ve bu atom elektron eksikliğini gidermek için C=O çift bağındaki elektronları aldehitte olduğundan daha fazla kendine doğru çekmeye başlar. Başka bir deyişle, elektronegativitesi artan C atomu çift bağın elektronlarını O ile ortak kullanmaya başlar. Asetilklorürdeki C=O çift bağın karakteri asetaldehittekine göre daha güçlü olur. Asetaldehit ve asetilklorür için karbonil absorpsiyonun  $1730\text{ cm}^{-1}$  ve  $1802\text{ cm}^{-1}$ 'de olduğu görülür. Böylece, asetilklorürde pozitif indüktif etki sonucu karbonil grubunun çift bağ karakteri yükselmiş olur.



Şekil 3.2. Asetaldehit ve asetilklorür moleküllerinde pozitif indüktif etki [28]

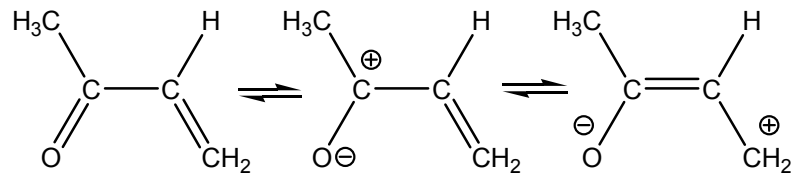
Negatif indüktif etki için ise Şekil 3.3'de gösterilen aseton molekülü incelenebilir. Asetaldehitteki H atomu yerine metil grubu geldiğinde, alkil grupları bağlı oldukları atoma kısmen de olsa elektron verme özelliğine sahip oldukları için karbon atomuna metil grubundan az olsada elektron akışı olur. Böylece, karbonilde kısmen pozitif yüklü olan C atomu elektron eksikliğini bu şekilde karşılar ve O atomu ile arasındaki bağın elektronlarına ilgisiz davranır. Sonuçta, karbonilin çift bağ karakteri zayıflar. Bu nedenle, asetondaki karbonil frekansı asetaldehittekine göre daha düşük bölgede ( $1719\text{ cm}^{-1}$ ) ortaya çıkar.



Şekil 3.3. Aseton molekülünde negatif indüktif etki [28]

Rezonans etki sadece elektronların yerlerinin birbirinden farklılık gösterdiği yapılar olarak tanımlanabilir. Bu yapılarda sadece elektronlar hareket eder,

çekirdek sabit kalır. Rezonans etki, söz konusu bağı zayıflamasına ve titreşimin düşük frekansa kaymasına neden olur. Asetaldehitteki H atomu yerine bir vinil grubu geçerse 3-buten-2-on molekülü elde edilir. Bu molekül Şekil 3.4’de verildiği gibi üç rezonans haline sahiptir. Molekülde karbonil frekans  $1686\text{ cm}^{-1}$ ’de ortaya çıkar. Böyle bir sonuç karbon oksijen bağının asetaldehitteki bağdan bile zayıf olduğunu, çift bağın rezonans nedeniyle büyük ölçüde tek bağa dönüştüğünü ve rezonansın bağı zayıflattığını gösterir.



Şekil 3.4. 3-buten-2-on molekülünün rezonans durumları [28]

#### 3.5.4. Dipolar etkilenme

Bir maddenin en iyi spektrumu gaz fazındaki spektrumudur. Çünkü madde gaz halindeyken, bir molekülün yanında başka bir molekül bulunmaz ve molekül normal titreşimini yapar. Buna karşılık, madde sıvı fazdayken aynı molekül yakınında bulunan başka molekülden etkilenir. Bu etki molekül dışı dipolar etkilenmedir. Polar bir molekülün pozitif ucuyla diğer bir molekülün negatif ucunun birbirlerini çekmeleri dipolar etkileşme olarak bilinir. Dipolar etkilenme de aseton molekülü ile açıklanabilir (Şekil 3.3). Aseton karbonilinin sıvı fazdaki titreşimi  $1719\text{ cm}^{-1}$ , gaz fazdaki titreşimi ise  $1742\text{ cm}^{-1}$ ’dir [29]. Bunun nedeni, aseton karbonilinin karşılaştığı bir başka aseton karbonili ile meydana getireceği dipol - dipol etkileşmesidir. Sıvı fazda bu karşılaşma olasılığı yüksek, gaz fazda daha düşük olduğundan dipolar etkilenme sonucu sıvı halde düşük frekans bölgesine kayma gözlenir. Dipolar etkilenmeyle grup bağlarının polarlığı artar, bağ dereceleri düşer ve meydana gelen kaymalar küçüktür. Böyle meydana gelen kaymalar en çok  $25\text{ cm}^{-1}$  civarındadır. Polar çözücülerde çözünen - çözücü arasında etkileşim olmaktadır. Dolayısıyla, değişik çözücülerde değişik dalga boylarında band oluşabilmektedir.

### 3.5.5. Hidrojen bağı ile etkilenme

Bir diğer molekül dışı etki hidrojen bağı ile etkilenmedir. Dipolar etkilenme sonucu meydana gelen kaymalar düşük olmasına rağmen, hidrojen bağı ile meydana gelen kaymalar büyük değerlerde olabilir. Hidrojen bağı basitçe  $X - H \dots Y$  şeklinde gösterilir. Y atomunun üzerinde ortaklanmamış elektron çifti bulunur. X atomu ise hidrojenden daha elektronegatif bir atom ihtiva eder. Eğer bu etkileşme aynı molekül içinde gerçekleşiyorsa molekül içi hidrojen bağı, moleküller arasında gerçekleşiyorsa moleküller arası hidrojen bağı adını alır. Molekül içi hidrojen bağına klorofenol, moleküller arası hidrojen bağına ise karboksilli asitler örnek verilebilir. Bu bağıın oluşma nedeni  $X - H$ 'da H atomunun kısmen pozitif olması nedeniyle elektron verebilen atom veya molekülleri çekerek 0,1 eV gibi çok düşük mertebelerde olsa bile bir bağ oluşturmasıdır. Bu bağ oluşumu sonucu  $X - H$  gerilme titreşim frekansında düşük frekans bölgesine kayma gözlenirken, aynı grubun bükülme titreşim frekansında ise yüksek frekansa kayma gözlenir [28]. Hidrojen bağı ile meydana gelen frekans kaymalarının büyüklüğü hidrojen bağıının şiddetine bağlıdır.

### 3.6. Katıların IR Spektrumunun Alınması

Bileşiklerin infrared spektrumlarının alınması için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler bileşiğin gaz, sıvı, katı veya çözelti halinde oluşuna göre değişirler. Bileşiğin fiziksel durumuna göre moleküller arası etkileşmeler değişeceğinden dolayı gaz, sıvı, katı veya çözelti halde alınan spektrumlarda frekans kaymaları ve farklı bantlar ortaya çıkar.

Katıların infrared spektrumlarını alınmasında katı numune disk haline getirme tekniği, süspansiyon haline getirme tekniği ve çözelti haline getirme tekniği ile hazırlanır. Bu tekniklerin ilki olan disk haline getirme tekniğinde formül ağırlığı 200 grama kadar olan maddelerden 1 mg alınıp agat bir havanda iyice toz edilir. Bunun üzerine yaklaşık 100 mg suyu alınmış potasyum bromür (KBr) konur ve gene iyice ezilerek ince, homojen bir karışım yapılır. Bu karışımdan uygun miktarda alınarak preste ince şeffaf disk haline getirilir.

Süspansiyon haline getirme tekniğinde (3-5) mg kadar numune agat bir havanda iyice ezilerek büyüklüğü  $2\mu$ ' dan daha küçük parçacıklar haline getirilir.

Bunun üzerine nujol denen saf parafinden 1-2 damla konur ve gene iyice karıştırılır. Bu şekilde hazırlanmış olan süspansiyondan küçük bir damla NaCl veya KBr diskin üzerine damlatılır, üzerine aynı maddeden ikinci bir disk kapatılarak süspansiyonun düzgün bir şekilde yayılması sağlanır. Çözelti haline getirme tekniğinde ise bir çözeltinin spektrumunu almak için en iyi yol onu uygun bir çözücüde çözelti haline getirmektir. Bunun için madenini oldukça derişik bir çözeltisi yapılır (% 0,1-10 gibi). Çözeltileri koymak için kullanılan infrared sellerinin ışın demeti geçen pencereleri infrared ışınlarını geçiren maddelerden yapılır. Su kullanıldığı zaman NaCl, LiF gibi suda çözünen maddelerden yapılan pencereler kullanılmaz.

### **3.7. Sıvıların IR Spektrumunun Alınması**

Sıvı fazdaki numuneler için uygun bir çözücü yoksa bir disk üzerine küçük bir damla alınır ve aynı cinsten iki disk arasında çok ince bir film haline getirilerek ölçüm yapılır.

### **3.8. Gazların IR Spektrumunun Alınması**

Düşük sıcaklıklarda kaynama özelliğine sahip olan maddelerin ve gazların spektrumları özel donanımlı vakuma dayanıklı numune kaplarında alınır. Gazlarda ışın demetinin karşılaştığı absorplayıcı tanecik sayısı çok az olduğundan, ışın demetinin yolu aynalarla uzatılıp etkileşim sayısı arttırılır [28].

#### 4. RAMAN SPEKTROSKOPİSİ

Genellikle Raman ve infrared spektrumlarının bazı kısımları her biri bir moleküldeki farklı bir dizi titreşim modu ile ilişkili olarak birbirlerinin tamamlayıcısıdır. Raman spektroskopisinde molekül üzerine görünür bölgede monokromatik (tek frekanslı) bir elektromagnetik dalga gönderilerek saçılan ışınım incelenir. Bir molekülden ışık saçıldığı zaman frekansta değişme olur. Frekanstaki bu değişme titreşim frekansı ile eşittir. Raman tekniği soğurmaya içermediği için infrared spektroskopisinde yasaklanan geçişler gözlenebilir. Bu nedenle, bu iki metod birbirini tamamlayan karakterdedirler. Her iki metod da moleküllerdeki atomların titreşim frekanslarının belirlenmesinde kullanıldığı halde, temel dayanakları farklıdır. İnfrared spektroskopisi uyarıcı ışınla molekülün dipol momentinin değişmesine, Raman spektroskopisi ise bir ışınım sonucu molekülün kutuplanabilme yatkınlığının (polarizebilitesinin) değişmesine dayanır.

Klasik teoriye göre moleküller üzerine  $\nu$  frekanslı ve elektrik alanı;

$$\vec{E} = E_0 \sin(2\pi\nu t) \quad (4.1)$$

ile verilen bir elektromagnetik dalga gönderildiğinde, elektromagnetik dalganın elektrik alanı ile molekülün pozitif ve negatif yük merkezleri etkileşir. Bu etkileşme sonucunda eğer molekül başlangıçta elektrik dipol momente sahip değilse, etkileşmeden sonra bir elektrik dipol moment kazanır. Oluşan veya değişen bu dipol moment elektromagnetik dalganın elektrik alanı ile orantılıdır;

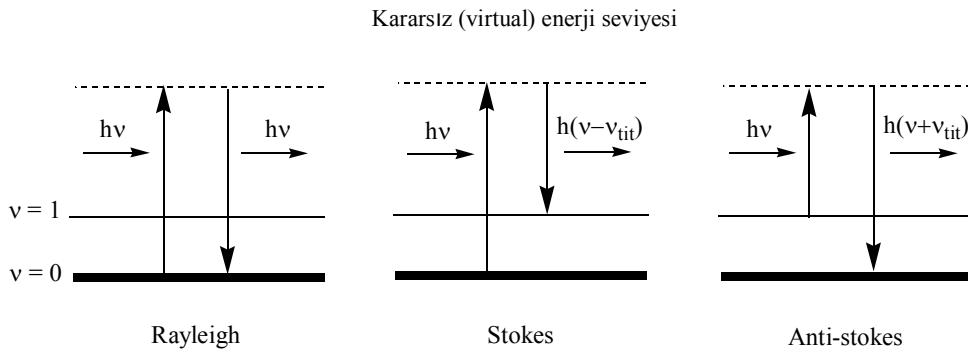
$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (4.2)$$

Burada,  $\vec{\mu}$  indüklenen elektrikselsel dipol moment ve  $\alpha$  katsayısı ise molekülün kutuplanabilme yatkınlığını (polarizebilitesi)'dir.

Raman saçılması kuvantum mekaniği ile de açıklanabilir. Örnek moleküller  $\nu$  frekanslı elektromagnetik dalganın  $h\nu$  enerjili fotonlarıyla etkileştiğinde, esnek veya esnek olmayan çarpışma yapabilirler. Esnek çarpışmada enerji kaybı olmayacağından, moleküller tarafından saçılan fotonun frekansı  $\nu$  olur (Şekil 4.1). Bu tür saçılmaya Rayleigh saçılması denir. Esnek olmayan çarpışmada ise  $h\nu$  enerjisine sahip foton ile örnek moleküller arasında enerji alışverişi olur. Bunun sonucunda örnek moleküllerin enerji düzeyleri değişebilir. Böylece, taban titreşim



enerji düzeyinde bulunan bir molekül  $h\nu$  enerjisini soğurarak üst kararsız (virtual) titreşim enerji seviyesine uyarılır. Molekül  $h(\nu-\nu_{\text{tit}})$  enerjili foton yayınlarken da bu kararsız enerji seviyesinden başka bir uyarılmış titreşim seviyesine geçiş yapar [30].  $(\nu-\nu_{\text{tit}})$  frekansına sahip bu saçılmaya Stokes saçılması denir (Şekil 4.1). Birinci uyarılmış titreşim seviyesinde bulunan moleküller ise  $h\nu$  enerjisini alarak üst kararsız enerji seviyesine uyarılır. Buradan da  $h(\nu+\nu_{\text{tit}})$  enerjili foton yayınlarken taban titreşim seviyesine geçerler [30].  $(\nu+\nu_{\text{tit}})$  frekanslı saçılmaya ise Anti-stokes saçılması denir (Şekil 4.1).



**Şekil 4.1.** Kuantum mekaniksel olarak Raman saçılmasının şematik gösterimi [31]

İnfrared ve Raman aktiflik şartlarının farklı olmasından dolayı, molekülün simetrisine bağlı olarak infrared spektrumunda gözlenmeyen bir titreşim frekansı Raman spektrumunda gözlenebilir. Bunun tersi de söz konusu olabilir. Bazı titreşim frekansları ise her ikisinde de gözlenmeyebilir. Eğer bir molekülün simetri merkezi varsa, infrared spektrumunda gözlenen titreşimler Raman spektrumunda, Raman spektrumunda gözlenen titreşimler de infrared spektrumunda gözlenemez. Bu kural ‘‘karşılıklı dışlama kuralı’’ olarak bilinir [32]. Ayrıca, çok atomlu moleküllerin temel titreşimleri sırasında geçiş momentinin sıfırdan farklı olup olmadığı grup teorisinden yararlanılarak bulunabilir. Grup teorisi kullanılarak temel frekansların sayısı ve dejenerasyon durumları, infrared ve Raman spektrumları için seçim kuralları ve bantların özellikleri hakkında bilgi edinilebilir.

## 5. ULTRAVİYOLE VE GÖRÜNÜR ALAN SPEKTROSKOPİSİ

Bir madde üzerine düşürülen çeşitli dalga boylarından ancak bazılarını absorplar. Ultraviyole ve görünür alan spektroskopisi (UV/Vis) 110-1000 nm dalga boyları arasındaki ışınları kapsar. UV/Vis spektroskopisi elektron geçişlerine dayandığından elektronik spektroskopi olarak da adlandırılır. Elektronik spektroskopide maddenin absorpladığı enerji, yapısında bulunan bir elektronu bir üst enerji seviyesine çıkarır. Bu nedenle UV/Vis spektroskopisine orbitaller arasında elektron geçişini inceleyen spektroskopi dalı da denir. Organik ve inorganik maddeler UV ve görünür alanda absorpsiyon yaparlar. Her iki grup madde için elektron geçişinin temeli aynı olmakla birlikte açıklanma yöntemleri farklıdır. Organik maddelerde absorpsiyon olayı molekül orbital teorisi ile açıklanırken inorganik maddeler de kristal alan teorisi kullanılır.

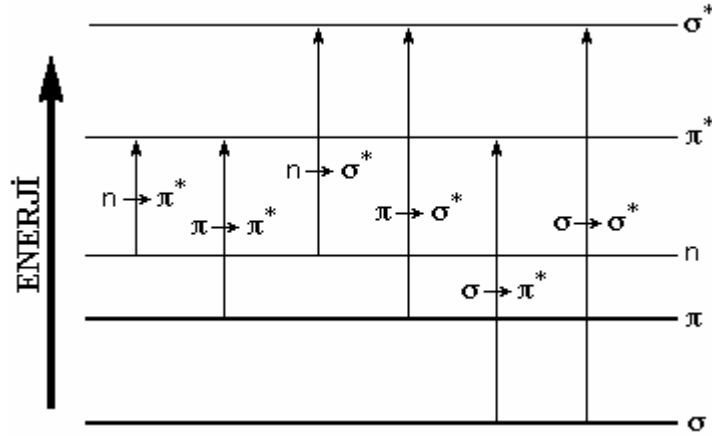
### 5.1. Molekül Orbitalleri

Molekül orbitalleri, atom orbitallerinden meydana gelip bağ ve karşı bağ olmak üzere iki tanedir. Elektronun enerji almadan önce içinde bulunduğu orbitale bağ orbitali enerji aldıktan sonra kısa bir süre içinde bulunduğu orbitale ise karşı bağ orbitali denir. Moleküler bağ orbitallerine kovalent bağ da denir. Moleküler orbitalde veya kovalent bağda, bağı oluşturan elektronlar iki çekirdek arasındaki elektrostatik etkileşimleri minimuma indirmek üzere iki atom arasındaki hacimde hareket ederler. Bir maddenin absorpsiyon yapabilmesi için dipol momentinin ışının elektrik alanıyla etkileşmesi gerekir. Böyle bir etkileşme sonucu maddenin dipol momenti değişir. Buna göre dipol yapıya sahip moleküllerin absorpsiyonları kolaylıkla anlaşılır.  $H_2$ ,  $Cl_2$  gibi dipol yapıda olmayan moleküller için geçici bir dipollük yada dipol momentinden söz edilebilir.

### 5.2. Elektronik Geçişler

Elektronik geçiş olayı bir absorpsiyondur. Bir molekül için Şekil 5.1' de gösterildiği üzere beş farklı molekül orbitali söz konusudur. Bunlar,  $\sigma$ ,  $\sigma^*$ ,  $n$ ,  $\pi$  ve  $\pi^*$  molekül orbitalleridir.  $\sigma$  orbitali  $\sigma$  bağ elektronlarının,  $\pi$  orbitali  $\pi$  bağ

elektronlarının içinde bulunduğu, n orbitali ise ortaklanmamış elektron çiftlerinin içinde bulunduğu orbitaldir. n orbitali haricindeki  $\sigma$  ve  $\pi$  orbitalleri karşı bağ orbitallerine sahiptirler. Hidrojen molekülü  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişi gösterir. Çünkü  $H_2$ ' de sadece sigma bağı mevcuttur. Böyle bir geçişte  $H_2$  molekülünün sigma bağ orbitalinde yer alan elektronlardan birisi gerekli enerjiyi ışın kuvantından alarak karşı bağ orbitaline geçer.



Şekil. 5.1. Molekül orbitalleri için enerji seviyeleri arasındaki muhtemel geçişler

Bu beş molekül orbitalinden elektronları en kuvvetli tutanı  $\sigma$  orbitalidir. Bunu sırasıyla  $\pi$ , n,  $\pi^*$  ve  $\sigma^*$  orbitalleri izler. Ancak  $\sigma$  ile  $\pi$  ve  $\sigma^*$  ile  $\pi^*$  arasında da kesin çizgiler yoktur. Bazı  $\pi$  orbitalleri  $\sigma$  orbitallerinden daha sağlam olabilmektedir. Benzer durum  $\pi^*$  ve  $\sigma^*$  için de söz konusudur. Bir orbitalin sağlam olması, elektronlarını kuvvetle tutması ve enerjisinin düşük olmasıdır. Temel halde bulunan bir molekülde şayet  $\sigma$ , n ve  $\pi$  orbitalleri varsa, bu orbitaller dolu olacağı için geçişler karşı bağ orbitallerine olur ve bu geçişler, ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ), ( $\pi \rightarrow \sigma^*$ ), ( $n \rightarrow \sigma^*$ ), ( $\sigma \rightarrow \pi^*$ ), ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) ve ( $n \rightarrow \pi^*$ ) geçişleridir. ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) ve ( $n \rightarrow \pi^*$ ) geçişleri düşük enerjili geçişler olduklarından en çok rastlanılan geçiş türleridir [28].

## 6. KİMYASAL HESAPLAMALAR

Kimyasal hesaplama, kimyasal problemleri çözmek için matematiksel ve teorik prensiplerin uygulaması olarak tanımlanabilir. Gaussian, Cache, Mopac, Ampac, Hyperchem, Quanta, Alchemy ve benzer birçok yazılımla yapılabilen kimyasal hesaplamalar sonucunda moleküllerin veya reaksiyonların birçok özellikleri teorik olarak belirlenebilmektedir. Bu özelliklerden bazıları; moleküler enerjiler ve yapılar, geçiş durumlarının enerjileri ve bunların yapıları, bağ ve reaksiyon enerjileri, moleküler orbitaller, çok-kutuplu momentler, atomik yükler, elektrostatik potansiyeller, elektronik geçişler (UV-spektrumu), titreşim frekansları (IR/R-spektrumları), magnetik perdeleme etkisi (NMR-spektrumu ve NMR özellikler), kutuplanabilme yatkınlıkları ve termokimyasal özellikler (entropi, entalpi gibi) şeklindedir [33-35].

Kimyasal hesaplamalar için iki ana yöntem vardır. Bu yöntemlerden biri moleküler mekanik yöntemler, diğeri ise kuvantum kimyasal hesaplamalar olarak da ifade edilen elektronik yapı yöntemleridir. Her iki yöntem de benzer temel işlemler üzerine kurulmuştur. Bu temel işlemlerden biri moleküler yapının en düşük enerjili olduğu yeri bulmak için yapılan geometri optimizasyonudur. Geometri optimizasyonları atomik konumlar ile ilgili olarak enerjinin birinci türevine bağlıdır. Bir diğeri işlem molekül içindeki atomların hareketlerini göz önünde tutarak moleküllerin titreşim frekanslarının hesaplanmasıdır. Titreşim frekansları ise atomik yapı ile ilgili olarak enerjinin ikinci türevine bağlıdır ve tüm yöntemlerde frekans hesaplamasını yapmak mümkün değildir [33-35].

### 6.1. Moleküler Mekanik Yöntemler

Moleküler mekanik yöntemler moleküllerin yapılarını ve özelliklerini belirlemek için klasik fizik yasalarını kullanmaktadırlar. Bir çok farklı moleküler mekanik yöntem vardır. Mekanik yöntemler bir moleküler sistemde elektronları göz önüne almazlar. Bunun yerine, çekirdekler arasındaki etkileşimlere dayanan hesaplamaları yaparlar. Elektronik etkiler dolaylı olarak hesaba katılır. Bu yaklaşım mekanik hesaplamaları maliyet (hız ve zaman) olarak daha ucuz hale

getirir ve binlerce atom içeren protein, enzim, polimer gibi çok büyük sistemlerin incelenmesini sağlar. Moleküler mekanik yöntemlerde elektronlar ihmal edildiğinden, elektronik etkilerin baskın olduğu kimyasal problemler bu yöntemlerle incelenemez [33]. Örneğin, bu yöntemler bağ oluşum veya bozulmalarını içeren sistemleri ve ince elektronik detaylara bağlı olan moleküler özellikleri tanımlayamazlar.

## **6.2. Elektronik Yapı Yöntemleri**

Elektronik yapı yöntemleri kuantum mekanik yasalarını kullanmaktadır. Kuantum mekaniği bir molekülün enerjisinin ve diğer bir çok özelliğinin Schrödinger denkleminin çözülmesi ile elde edilebileceği düşüncesi üzerine kurulduğundan, bu yöntemler sistemin ilgili Schrödinger denkleminin çözülmesi üzerine işlemektedir. Ancak Schrödinger denkleminin büyük moleküller için günümüzde kesin ve tam bir çözümü henüz mümkün olmadığından, bu yöntemler bazı yaklaşımlar yaparak bu denklemin yaklaşık çözümünü bulurlar. Elektronik yapı yöntemleri yarı deneysel (semi-empirical) ve ab-initio yöntemler olarak iki gruba ayrılmıştır. Fakat, son zamanlarda yoğunluk fonksiyonel yöntemler (Density functional theory-DFT) elektronik yapı yöntemlerinin üçüncü bir grubu olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Günümüzde en çok tercih edilen yöntemler ise ab-initio ve DFT yöntemlerinin birleştirilmesiyle oluşan hibrit yöntemlerdir [33-35].

### **6.2.1. Yarı-deneysel yöntemler**

Bu yöntemlerde Mopac, Gaussian, Cache gibi benzer bir çok programa yerleştirilmiş MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap), AM1 (Austin Model 1), PM3 (Parametric Model 3), PM5 (Parametric Model 5) ve benzeri yöntemlerle, deneysel çalışmalardan elde edilen bazı parametrelerin kullanılmasıyla hesaplamalar basitleştirilmektedir. Hesaplamalarda kullanılan parametreler incelenen sistem için uygun olduğunda, bu yöntemler ile yapılan hesaplamalarda Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümü ile iyi sonuçlar elde

etmek mümkündür. Bu yöntemler HF teorisindeki Coulomb ve değiş-tokuş integrallerini ihmal eder veya bunların deneysel parametrelerini kullanır. Bununla birlikte, yarı-deneysel hesaplamalar çoğu yönteminde tüm orbitalleri küresel simetrik olarak ele alırlar ve sadece valans elektronlarını göz önünde tutarlar. Yarı-deneysel yöntemler yüzlerce atom içeren büyük moleküllerin optimizasyonları ve incelemeleri için yaygın olarak kullanılmaktadır.

### 6.2.2. Ab-initio yöntemler

Ab-initio temel prensiplerden türetilmiş ve hazır parametreler kullanılmadan yapılan hesaplama uygulamaları demektir. Bu yöntemlerle yapılan hesaplamalarda herhangi bir hazır deneysel parametre kullanılmamaktadır. Bunun yerine, hesaplamalar sadece kuvantum mekanik yasalarına ve bazı fiziksel sabitlerin değerlerine bağımlı olarak yapılır. Bu fiziksel sabitler ışık hızı, Planck sabiti, elektronların ve çekirdeğin kütleleri ve yükleridir. HF teorisi kullanan ab-initio yöntemlerde elektron korelasyonları ihmal edilmeyip, sadece ortalama bir değer olarak hesaba katılmaktadır. Yani, her elektron için ortalama bir elektron yoğunluğu ele alınır. Bu yaklaşım HF hesaplamalarının bazı sistemler için daha az doğrulukla sonuçlanmasına neden olmaktadır.

Yarı- deneysel yöntemler ab-initio yöntemlere göre daha hızlıdır ve iyi parametreleri olan sistemlerde kabul edilebilir düzeyde yaklaşımlar sağlar. Ab-initio yöntemler hesaplama maliyetleri bakımından yarı deneysel yöntemlere göre dezavantajlı olmalarına rağmen, incelenen bir çok sistem için yüksek kaliteli yaklaşımlar sunarlar. Günümüzde kullanılan ab-initio yöntemleri yüzlerce atomdan oluşan çok karmaşık yapıların bile çeşitli özelliklerinin hesaplanmasını, donanımlı bilgisayarlar ile kısa sürede gerçekleştirebilmektedir.

### 6.2.3. DFT yöntemleri

Yöntemin adındaki yoğunluk elektron yoğunluğunu ifade eder. Dolayısıyla, DFT yöntemleri tanımlanabilir her büyüklüğün elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olması gerektiği üzerine işlemektedir [33-35]. DFT yöntemleri

elektron korelasyon etkilerini içerdiğinden caziptirler. Fakat, günümüzde yaygın olarak kullanılan yöntemler ab-initio ve DFT yöntemlerinin birleştirilmesinden yapılan, karma baz setleri taşıyan ve hibrit fonksiyonları kullanan DFT-hibrit yöntemlerdir. Örneğin, B3LYP yöntemi Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonunu ve Becke tipi 3 parametrelili DFT kullanmaktadır [36].

### 6.3. Baz Setleri

Bir baz seti moleküldeki moleküler orbitallerin matematiksel bir temsili olup, her bir elektronun özel bir bölgeye sınırlandırılması olarak açıklanır [33]. Elektronik yapı hesaplamaları için standart baz setleri orbitallerin şekline göre gaussian-tip fonksiyonların lineer kombinasyonlarını kullanırlar. Bir s-tipi kabuk tek, p-tipi kabuk üç, sp-tipi kabuk ise bir tane s ve üç tane p-tipi olmak üzere dört tane baz fonksiyonu içerir. Bu baz fonksiyonları gaussian-tipi fonksiyonların lineer kombinasyonlarından oluşur. Büyük baz setleri büyük ve daha çok baz fonksiyonu içerirler. Dolayısıyla, bu baz setleri daha fazla hesaplama kaynakları gerektirir ve doğru moleküler dalga fonksiyonu için daha iyi bir yaklaşım sağlarlar. Kullanılmakta olan tüm baz setleri aşağıda ayrıntılı bir şekilde açıklanmaktadır.

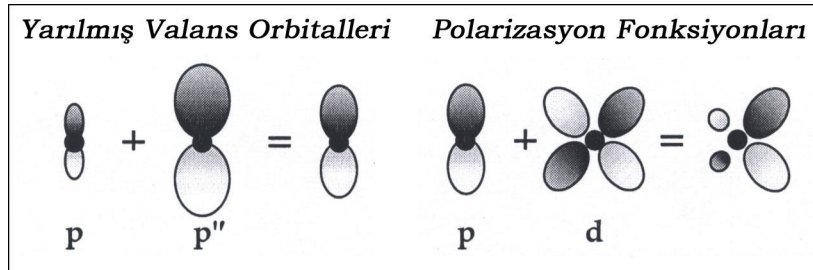
#### 6.3.1. Minimum baz setleri

Minimum baz setleri her bir atom için ihtiyaç duyulan minimum sayıda baz fonksiyonu ve sabit büyüklükte atomik orbital tipini kullanırlar (H ve He için 1s, Li-Ne aralığı için 1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>). STO-3G baz seti minimum bir baz setidir ve her baz fonksiyonuna üç gaussian-tip fonksiyon (3G) kullanan Slater orbitallerinin yaklaşımını ifade etmektedir. Mesela bu baz seti bir karbon atomunda iki kabuk tanımlar. İlki 1s Slater orbitali ile s kabuğu, diğeri 2s ve 2p Slater tipi orbitalleri ile sp kabuğudur. Sonuçta, bu baz seti karbon atomu için 5 fonksiyon kullanır (1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, y, z). Minimum baz setleri moleküler enerjilerin uygun ve doğru tahmini için önerilmemesine rağmen, aşağıda değinilecek olan 3-21G baz setinin bile kullanılmadığı basit yapılarda kimyasal bağların nitel bakışı

için iyi bir imkan sağlarlar. Minimum baz setleri üzerindeki genişlemeler aşağıda verilmekte ve Şekil 6.1’te gösterilmektedir.

### 6.3.2. Yarılmış valans baz setleri

Bir baz setini daha da genişletmenin bir yolu atom başına baz fonksiyonlarının sayısını arttırmaktır. Yarılmış valans baz setlerinde orbitalin büyüklüğü değişir (Şekil 6.1).3-21G, 4-31G, 6-21G, 6-31G ve 6-311G (G; George Peterson) gibi baz setleri yarılmış valans baz setleridir. Yarılmış valans baz setleri valans orbitalleri için ayrılan fonksiyon sayısı ile karakterize edilir. Dunning-Huzinaga baz seti (D95) gibi çift zeta baz setleri tanımlı valans elektronları için iki, 6-311G gibi üçlü zeta valans baz setleri ise üç baz fonksiyonu kullanmaktadır. 3-21G baz seti karbon atomu için 9 fonksiyon kullanmaktadır (1s, 2s, 3s, 2p, 3p). 6-21G baz seti altı basit gaussian fonksiyonundan oluşan bir kısaltılmış gaussian-tip fonksiyon ile bir iç kabuk atomik orbitalini, iki basit gaussian fonksiyonundan oluşan bir kısaltılmış gaussian-tip fonksiyon ile bir iç valans kabuğunu ve bir basit gaussian fonksiyonu ile bir dış valans kabuğunu tanımlar.



Şekil 6.1. Baz seti genişlemesi [35]

### 6.3.3. Polarize baz setleri

Polarize fonksiyonlar yüksek açısal momentum kuvantum sayısına sahip atom orbitallerini tanımlar ve çekirden uzakta bulunan elektronların düzenli olmayan yer değiştirmeleri için kullanılır. Yarılmış valans baz setlerinde orbitallerin büyüklüğü değişebilir, fakat şekilleri değişmez. Polarize baz setleri ise bu sınırlamayı kaldırmaktadır. Örneğin, polarize baz setleri karbon atomlarına d,



geçiş metallerine ise f-tipi fonksiyonlar eklemektedir. Bunun yanında, bazı polarize baz setleri hidrojen atomlarına da p-tipi fonksiyon eklerler. Karbon atomuna d-tipi fonksiyon eklenmesinin nedeni; orbitallerin hibritleşmesidir. Mesela, karbon atomu için  $sp^3$  hibrit orbitalleri 2s ve 2p orbitalleri ile oluşur. Bu konudan sonra görülecek olan difüze baz setlerinde ise benzer şekilde 3s orbitalleri söz konusudur.

6-31G(d) baz seti polarize bir baz setidir. Bu baz seti her ağır atoma eklenen altı d-tipi basit gaussian fonksiyonları ile incelenen 6-31G baz setini ifade eder. Bu baz seti karbon atomu için 15 fonksiyon kullanır (1s, 2s, 3s, 2p, 3p, 3d). 6-31G\* şeklinde de tanımlanan bu baz seti orta büyüklükte sistemler için çok yaygın kullanılmaktadır. Yaygın kullanılan diğer bir polarize baz seti ise 6-31G\*\* olarak ta ifade edilen 6-31G(d,p) baz setidir. Bu baz seti ağır atomlara d, hidrojen atomlarına ise p-tipi fonksiyonlar ekler ve özellikle hidrojen atomunun köprü atom olduğu sistemlerde iyi sonuçlar verir.

#### 6.3.4. Difüze baz setleri

Difüze fonksiyonlar s ve p-tipi fonksiyonların daha geniş büyüklüklü versiyonlarıdır. Bu fonksiyonlar orbitallerin daha geniş bir bölgeyi işgal ettiği durumları ele alırlar. Difüze fonksiyonlu baz setleri elektronların nispeten çekirdekten uzak olduğu sistemler, negatif yüklü iyon yada diğer sistemler, düşük potansiyelli sistemler, uyarılmış durumdaki sistemler ve ortaklanmamış elektron çifti taşıyan sistemler için önemlidir. 6-31G+(d) baz seti ağır atomlara eklenen difüze fonksiyonlarla 6-31G(d) baz setini ifade eder. Karbon atomu için bu baz seti 19 fonksiyon kullanır. 6-31++G(d) baz setinde ise hidrojen atomlarına da difüze fonksiyonlar eklenmiş demektir. Hidrojen atomuna difüze fonksiyon ekleyen baz setleri nadiren önemli farklılıklar gösterirler. Görüldüğü gibi ağır atomlara difüze fonksiyonların eklenmesi +, hem hidrojen hem de ağır atomlara eklenmesi ise ++ işareti ile ifade edilir.

Yapılar üzerinde difüze fonksiyonların etkisini belirlemek için 6-31G(d) ve 6-31+G(d) baz setlerini kullanarak metanol ve metoksi anyonunun geometri optimizasyonları incelenmiştir. Çizelge 6.1'de görüldüğü gibi difüze fonksiyonlar

metanolun yapı optimizasyonunda çok küçük etkilere, metoksi anyonunda ise önemli değişikliklere neden olmuştur.

**Çizelge 6.1.** Metanolde ve metoksi anyonunda difüze fonksiyonların etkisi [33]

<b>Metanol</b>	<b>6-31G(d)</b>	<b>6-31+G(d)</b>	<b>DeneySEL</b>
CO Band	1.3966	1.4019	1.427 ± 0.007
CH Band	1.0873	1.0863	1.096 ± 0.01
COH Açı	109.406	110.346	108.9 ± 2.0
HCH Açı	108.412	108.655	109.3 ± 0.75
<b>Metoksi Anyonu</b>			
CO Band	1.3107	1.3304	1.3223
CH Band	1.1332	1.121	1.1209
HCH Açı	101.571	103.429	103.290
OCH Açı	116.537	114.991	115.109

### 6.3.5. Yüksek açısal momentum baz setleri

Yüksek açısal momentum baz setleri geniş baz setleri olarak da adlandırılır. Bir çok sistem için kullanılmakta olan geniş baz setleri üçlü zeta baz setlerine her atom için katlı polarize fonksiyonların eklenmesiyle oluşmaktadır. Katlı polarize fonksiyonlara sahip baz setleri HF hesaplamaları için gerekmezken, elektron korelasyon yöntemlerinde elektronlar arasındaki etkileşimleri tanımlamak için kullanılırlar. 6-311++G(3df,3pd) baz setinde 311 valans fonksiyonlarının yanında, hem ağır atomlara hem de hidrojen atomlarına difüze fonksiyonlar ve ağır atomlara bir tane f ve üç tane d-tipi, hidrojen atomlarına ise bir tane d ve üç tane p-tipi fonksiyon olmak üzere katlı polarize fonksiyonlar kullanılmıştır. Bunun yanında 6-311+G(2d,p) ve 6-311+G(2df,2p) baz setleri gibi bir çok geniş baz vardır. Bunlardan daha geniş bir baz seti de 6-311G(3df,2df,p) şeklinde olabilir. Bu baz setinde katlı polarize fonksiyonlar  $Z > 11$  olan atomlara üç tane d ve bir tane f-tipi, ilk sıra atomlarına (Li-Ne) iki tane d ve bir tane f-tipi ve hidrojen atomlarına da bir tane p-tipi fonksiyon şeklinde kullanılmıştır [35]. Geniş baz setleri doğruluğu daha yüksek sonuçlar verir, daha çok zaman ve daha fazla disk alanı gerektirir.

## 7. TEORİK - DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu bölümde 3-pipa molekülü ve bu molekül kullanılarak elde edilen ferrosen tabanlı Fc-3pipa ve 1'-Bt-1-(3-pipa)-Fc(CO)<sub>2</sub> moleküllerine ait yapılmış teorik ve deneysel çalışma koşullarına ilişkin detaylar verilmektedir.

### 7.1. Teorik Hesaplamalar

Kimyasal hesaplama türleri ve bunların teorileri, kullanılan baz setleri gibi bir çok bilgi kimyasal hesaplamalar başlığı ile önceki bölümde açıklanmıştır. Çalışmada 3-pipa molekülünün NMR özellikleri, titreşim frekansları ve işaretlemeleri bazı kuvantum kimyasal yöntemlerle belirlenmiştir. Bu hesaplamalarda ab-initio yöntemlerinden HF ve DFT yöntemlerinden BLYP [37, 38] ve B3LYP [36] yöntemleri kullanılmıştır. HF, BLYP ve B3LYP yöntemleri ile yapılan hesaplamalarda 6-31G(d) baz seti uygulanmıştır. Molekülün titreşim işaretlemelerinin belirlenmesi için de GaussView 3.0 bilgisayar programları kullanılmıştır [39, 40]. 3-pipa molekülünden yola çıkılarak eldesi gerçekleştirilen ferrosen türevleri için ise 6-311++G(d,p)//6-31G(d) teori seviyesinde proton ve karbon çekirdekleri için kimyasal kayma değerleri elde edilmiştir.

### 7.2. Fc-3pipa Molekülünün Sentezi

Fc-3pipa molekülünün bu çalışmada belirtilen sentez metodu ilk olarak Ekti ve arkadaşları [41] tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu metoda göre; 1.0 mol 3-piperidino-propilamin ve 1.0 mol 1-(ferrosenkarbonil)-1H-benzotriazol yeni distile edilmiş saf kloroform kullanılarak temiz bir cam balon kap içerisinde çözülmüştür. Daha sonra bu cam balon tek boşluklu ve akı yoğunlaştırıcılı mikrodalga reaktör içerisine konulmuştur. Karışım 30 dakika 90W MW altında bekletilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra benzotriazol 2N NaOH (3x50 mL) kullanılarak ortamdan çekilmiştir. Elde edilen organik tabaka magnezyum sülfat kullanılarak kurutulmuş, çözücü de vakum ortamında uzaklaştırılmıştır.

Reaksiyon karışımı EtOAc heksan kullanılarak kolon kromatografisi yardımıyla saflaştırılmıştır. Fc-3pipa molekülü %97 verimle elde edilmiştir.

### 7.3. 1'-Bt-1-(3-pipa)-Fc(CO)<sub>2</sub> Molekülünün Sentezi

1.0 mol 3-piperidino-propilamin ve 1.0 mol 1,1'-Bis[(1H-1,2,3-Benzotriazol-1-yl)carbonil]ferrosen (1 eq.) yeni distile edilmiş saf kloroform kullanılarak temiz bir cam balon kap içerisinde çözülmüştür. Daha sonra bu cam balon tek boşluklu ve akı yoğunlaştırıcılı mikrodalga reaktör içerisine konulmuştur. Karışım 30 dakika 90W MW altında bekletilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra benzotriazol 2N NaOH (3x50 mL) kullanılarak ortandan çekilmiştir. Elde edilen organik tabaka magnezyum sülfat kullanılarak kurutulmuş, çözücü de vakum ortamında uzaklaştırılmıştır. Reaksiyon karışımı EtOAc heksan kullanılarak kolon kromatografisi yardımıyla saflaştırılmıştır. 1'-Bt-1-(3-pipa)-Fc(CO) %93 verimle elde edilmiştir.

### 7.4. NMR Analizleri

3-pipa (CDCl<sub>3</sub> ve DMSO-d<sub>6</sub>), Fc-3pipa (CDCl<sub>3</sub> ve MeOD) ve 1'-Bt-1-(3-pipa)-Fc(CO)<sub>2</sub> (CDCl<sub>3</sub>) moleküllerinin tek ve iki boyutlu NMR analizleri oda sıcaklığında BRUKER AVANCE 500 NMR sistemi kullanılarak yapılmıştır. Bu sistem 11.7 T' lik bir manyetik alan şiddetine sahip olup proton için 500.13 MHz, karbon için 125,75 MHz ve azot için 50.66 MHz' lik rezonans değerlerine sahiptir. Tüm ölçümler 5mm' lik BBO prob kullanılarak alınmıştır. Proton ve karbon çekirdekleri dahili TMS (0 ppm) referansı, azot çekirdekleri ise harici dimetilformamid (112 ppm) referansı kullanılarak kaydedilmiştir. Karbon çekirdeklerine ait spin-örgü durulma süreleri inversion-recovery yöntemi kullanılarak (180°-τ-90°) yapılmıştır. Ölçümler 0.10 sn<τ<50 sn aralığında 9 farklı akümülyasyon yapılarak ve D1=50 sn alınarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada proton, karbon ve azot çekirdekleri için kullanılan D1 değerleri sırasıyla 1 s, 2 s ve 30 s' dir.

### 7.5. FT-IR, Raman ve UV/Vis Analizleri

3-pipa, Fc-3pipa ve 1'-Bt-1-(3-pipa)-Fc(CO)<sub>2</sub> molekülleri için (4000-400)cm<sup>-1</sup> aralığında Perkin-Elmer Spectrum 2000 FT-IR cihazı yardımıyla ölçümler yapılmıştır. 3-pipa molekülünün infrared spektrumu hazır KBr diskler arasına damlatılıp ince film haline getirilmek suretiyle alınırken, Fc-3pipa ve 1'-Bt-1-(3-pipa)-Fc(CO)<sub>2</sub> molekülleri için KBr disk hazırlama tekniği kullanılmıştır. 3-pipa molekülünün Raman spektrumu (4000-400) cm<sup>-1</sup> aralığında 532 nm dalgaboylu 3B diyot lazere sahip Bruker Senterra Dispersive Raman Microscope yardımıyla alınmıştır. Fc-3pipa ve 1'-Bt-1-(3-pipa)-Fc(CO)<sub>2</sub> moleküllerinin UV/Vis spektrumu ise CHCl<sub>3</sub> içerisinde Shimadzu UV-2401 PC marka spektrofotometre kullanılarak elde edilmiştir.

## 8. TEORİK–DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde 3-pipa molekülünün konformasyonel özellikleri, teorik–deneysel kimyasal kayma değerleri, çiftlenim sabitleri, titreşim bandları ele alınmıştır. Ayrıca bu molekülden yararlanılarak kimyasal yollardan ilk defa elde edilen Fc-3-pipa ve 1'-Bt-1-(3-pipa)-Fc(CO)<sub>2</sub> moleküllerinin NMR, FT-IR ve UV/Vis çalışmaları incelenmiş olup, proton ve karbon çekirdeklerine ait kimyasal kayma değerlerinin teorik verileri üzerinde durulmuştur.

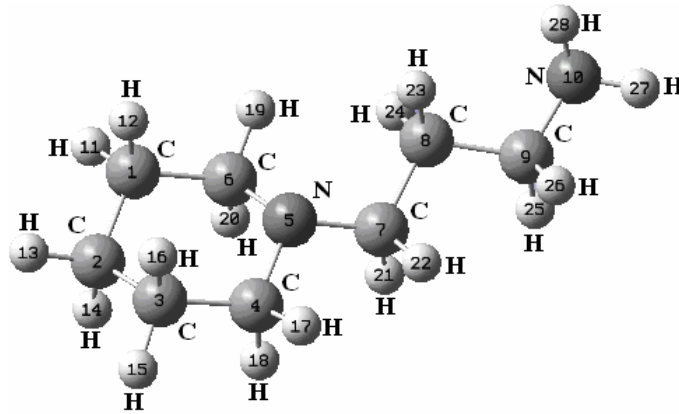
### 8.1. 3-Pipa Molekülünün Konformasyon Analizleri

Piperidin ve propilamin alt moleküler gruplarından oluşan 3-pipa molekülü için en kararlı yapı yine bu bileşenlerin minimum enerjili halleri göz önüne alınarak belirlenmiştir. Piperidin moleküne ait yapılan çalışmalar ışığında bu molekülün büyük çoğunlukla sandalye formunu tercih ettiği ve azot atomuna bağlı hidrojen atomunun aksiyal ve ekvatoryal olmak üzere iki farklı konformasyonda olduğu anlaşılmıştır [42]. Propilamin molekülü için ise TT, TG, GT, GG<sub>1</sub> ve GG<sub>2</sub> olmak üzere beş farklı konfigürasyon önerilmiştir [43]. Burada T trans, G ise gauge hallerini temsil etmektedir. Oda sıcaklığı koşullarında propilamin molekülü hemen hemen eşit minimum enerjili seviyeler olan TT ve GT hallerini tercih etmektedir [43]. Bu bilgilerden yola çıkılarak 3-pipa molekülü için bu çalışmada Ek-TT, Ek-TG, Ek-GT, Ek-GG<sub>1</sub>, Ek-GG<sub>2</sub>, Ak.-TT, Ak.-TG, Ak.-GT, Ak.-GG<sub>1</sub> ve Ak.-GG<sub>2</sub> olmak üzere 10 farklı konformasyon göz önüne alınmıştır.

### 8.2. 3-Pipa Molekülünün Teorik-Deneysel NMR Çalışması

3-piperidino-propilamin, piperidin (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N) ve propilamin (C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>N) moleküllerinden meydana gelmiştir. 4-[N-(3-aminopropil)aminometil]piperidin ve N-(3-aminopropil)-4-aminometilpiperidin gibi bazı aminopropil türevlerinin biyosentezi Shirata ve arkadaşları [44] tarafından gerçekleştirilmiştir. Bunlara ilaveten iki basamaklı aminopiperidin sentezi ise Russo ve arkadaşları [45]

tarafından gerçekleştirilmiştir. 3-pipa molekülünün optimize geometrik yapısı Şekil 8.1' de verilmiştir.



Şekil 8.1. 3-pipa molekülünün optimize edilmiş geometrik yapısı

NMR hesaplamaları için 3-pipa molekülü öncelikle B3LYP/6-31G(d) seviyesinde kloroform ( $\epsilon=4.9$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) ve dimetilsülfoksit ( $\epsilon=46.7$ ,  $\text{DMSO-d}_6$ ) çözücülerinde IEFPCM metodu kullanılarak optimize edilmiştir [46, 47]. Optimizasyondan sonra  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  NMR kimyasal kayma değerleri ( $\delta_{\text{H}}$ ,  $\delta_{\text{C}}$  and  $\delta_{\text{N}}$ ) ve  $^{1-3}\text{J}(\text{C}, \text{H})$  çiftlenim sabitleri GIAO metodu kullanılarak  $\text{CDCl}_3$  ve  $\text{DMSO-d}_6$  içerisinde, B3LYP/6-311++G(d,p)//6-31G(d) seviyesinde nmr=spinspin anahtar sözcüğü kullanılarak hesaplanılmıştır [48-51]. Deneysel ve teorik kimyasal kayma değerleri ve çiftlenim sabitleri Çizelge 8.1 ve Çizelge 8.2' de verilmiştir.

Çizelge 8.1. 3-pipa molekülü için deneysel ve teorik  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  and  $^{15}\text{N}$  NMR kimyasal kayma değerleri (ppm)

Çekirdek	Deneyssel	B3LYP	Deneyssel	B3LYP
	(CDCl <sub>3</sub> )		(DMSO)	
C-2	23.91	28.54	24.38	29.91
C-1,C-3	25.42	29.84	25.79	30.12
C-8	30.34	33.71	30.75	34.77
C-9	40.41	43.22	40.35	44.71
C-4, C-6	54.11	56.59	54.32	57.31
C-7	56.72	60.44	56.75	61.22
H13-14, H27-28	1.42	1.39	1.59	1.48
H11-12, H15-16	1.57	1.60	1.69	1.63
H23-24	1.62	1.64	1.69	1.66
H21-22	2.33	2.29	2.46	2.37
H17-18, H19-20	2.33-2.37	2.36	-*	2.41
H25-26	2.72	2.77	2.76	2.73
N-5	55.08	64.21	55.06	62.72
N-10	20.68	25.12	22.04	21.94

\* DMSO piki ile çakışmaktadır

Elde edilen kimyasal kayma değerleri  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  çekirdekleri için tetrametilsilan (TMS),  $^{15}\text{N}$  çekirdeği için formamid referansları kullanılarak skalalanmıştır.

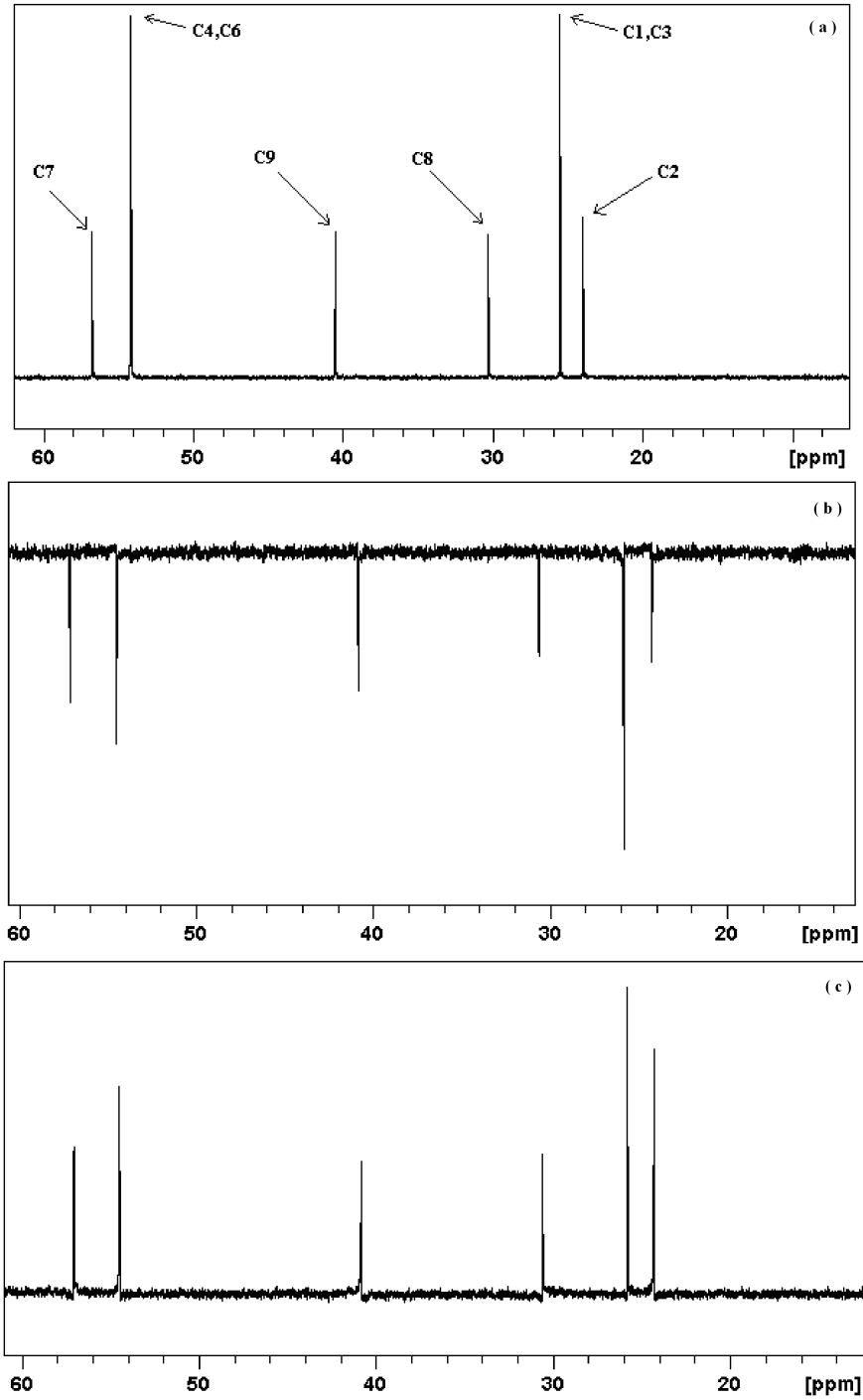
**Çizelge 8.2.** 3-pipa molekülü için deneysel ve teorik  $^{1-3}\text{J}(\text{C}, \text{H})$  çiftlenim sabitleri ( $\text{CDCl}_3$ , Hz)

$^{1-3}\text{J}(\text{C}, \text{H})$	Deneysel	B3LYP
$^1\text{J}(\text{C1-3}, \text{H11-12}, \text{H15-16})$	125.1	121.4
$^1\text{J}(\text{C2}, \text{H13-14})$	123.0	120.9
$^1\text{J}(\text{C4-6}, \text{H17-18}, \text{H19-20})$	131.3	125.1
$^1\text{J}(\text{C7}, \text{H21-22})$	130.0	122.4
$^1\text{J}(\text{C8}, \text{H23-24})$	125.2	120.8
$^1\text{J}(\text{C9}, \text{H25-26})$	133.5	124.2
$^2\text{J}(\text{C1}, \text{H13-14}, \text{H19-20})$	2.5	2.8
$^2\text{J}(\text{C2}, \text{H15-16}, \text{H11-12})$	2.1	2.7
$^2\text{J}(\text{C4-6}, \text{H15-16}, \text{H11-12})$	-	2.6
$^2\text{J}(\text{C7}, \text{H23-24})$	2.3	3.4
$^2\text{J}(\text{C8}, \text{H21-22}, \text{H25-26})$	3.0	2.6
$^2\text{J}(\text{C9}, \text{H23-24}, \text{H27-28})$	4.2	3.9
$^3\text{J}(\text{C1-3}, \text{H11-12}, \text{H15-16})$	5.0	4.7
$^3\text{J}(\text{C2}, \text{H17-18}, \text{H19-20})$	4.2	5.0
$^3\text{J}(\text{C4-6}, \text{H13-14})$	4.8	4.8

Tüm hesaplamalar GaussView moleküler gösterim programı ve Gaussian 03 program paketi kullanılarak elde edilmiştir [39, 40]. Çiftlenim sabitleri proton çiftlenimli  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu ve teorik veriler birlikte kullanılarak elde edilmiştir. Çiftlenim sabitleri atomların elektronegativitelerinden etkilenmektedir [52]. Bu doğrultuda, elektronegativitesi yüksek olan N10 ve N5 atomları  $^1\text{J}(\text{C7}, \text{H21-22})$  ve  $^1\text{J}(\text{C9}, \text{H25-26})$  çiftlenim sabitlerinde,  $^1\text{J}(\text{C8}, \text{H23-24})$  çiftlenim sabitine kıyasla bir artışa neden olmaktadır (Çizelge 8.2).

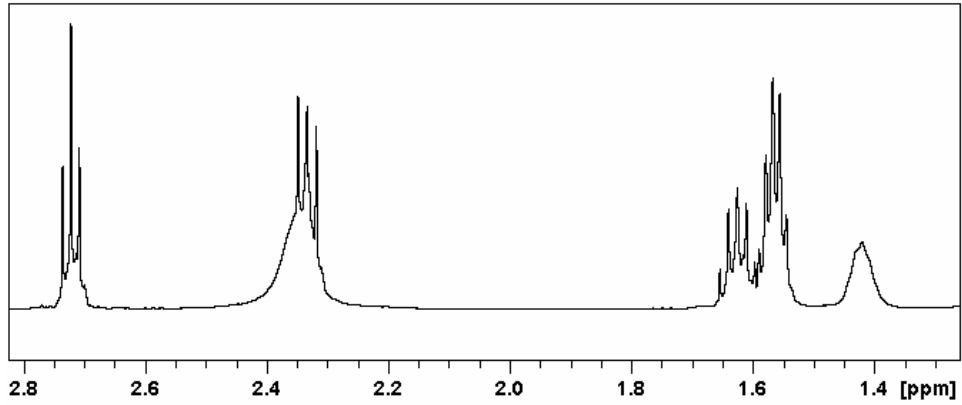
3-pipa molekülüne ait  $^{13}\text{C}$ , DEPT 135 ve DEPT 45 NMR spektrumları ( $\text{CDCl}_3$ ) Şekil 8.2' de verilmektedir. 3-pipa için moleküler simetriye uygun olarak altı farklı karbon atomu gözlemlenmiştir. DEPT 145 spektrumlarında aşağı yönde, DEPT 45 spektrumlarında ise yukarı yönde yükselen pikler  $\text{CH}_2$  gruplarına aittir (Şekil 8.2). 3-pipa molekülündeki tüm karbonlar  $\text{CH}_2$  gruplarından oluşurlar. Dolayısıyla DEPT 135 ve DEPT 45 spektrumları birbirlerini destekler niteliktedir. DEPT 90 spektrumları yapıya bağlı CH gruplarını tesbit etmede kullanılmaktadır. 3-pipa molekül için CH grupları söz konusu olmadığından DEPT 90 tekniğine burada yer verilmemiştir.





Şekil 8.2. 3-pipa molekülüne ait (a)  $^{13}\text{C}$ , (b) DEPT 135 ve (c) DEPT 45 NMR spektrumları

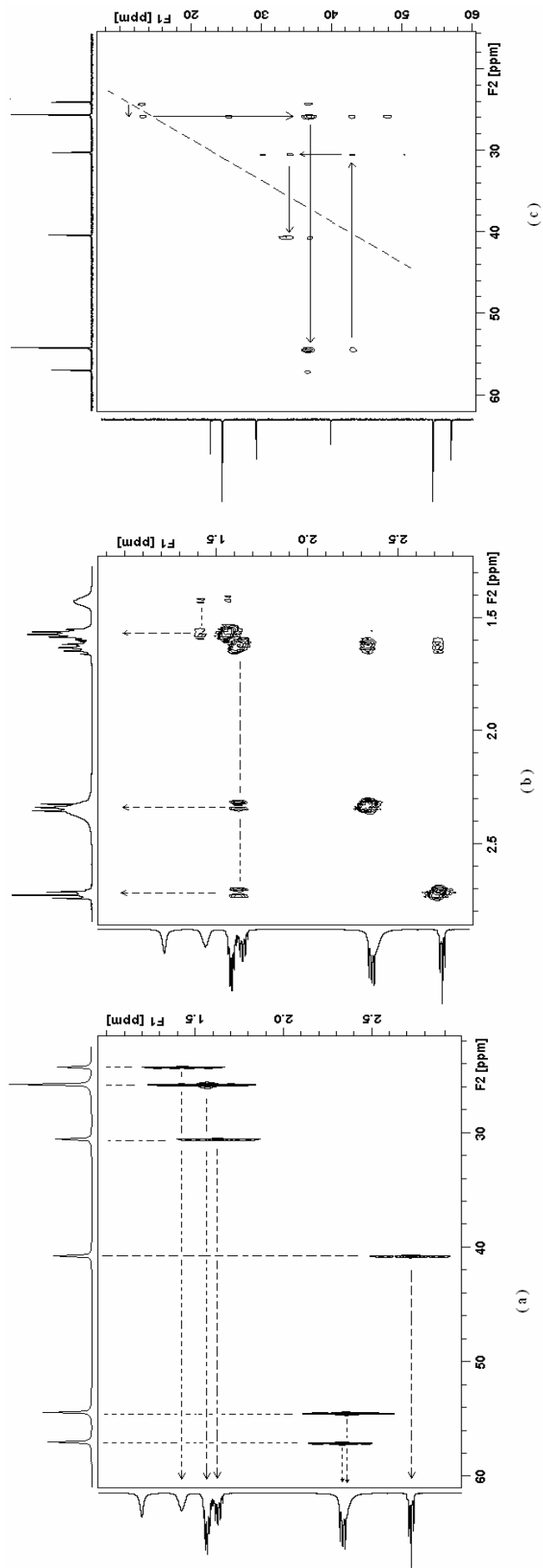
3-pipa için  $^1\text{H}$  NMR spektrumu Şekil 8.3' te verilmektedir. Burada 2.35 ppm civarında beliren H17-18 ve H19-20 protonları sinyal genişlemesi göstermektedir. Bu durum potansiyel bariyer enerjisi çok düşük olan halka üzerindeki azot atomunda meydana gelen inverziyona bağlanabilir.



Şekil 8.3. 3-pipa molekülüne ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

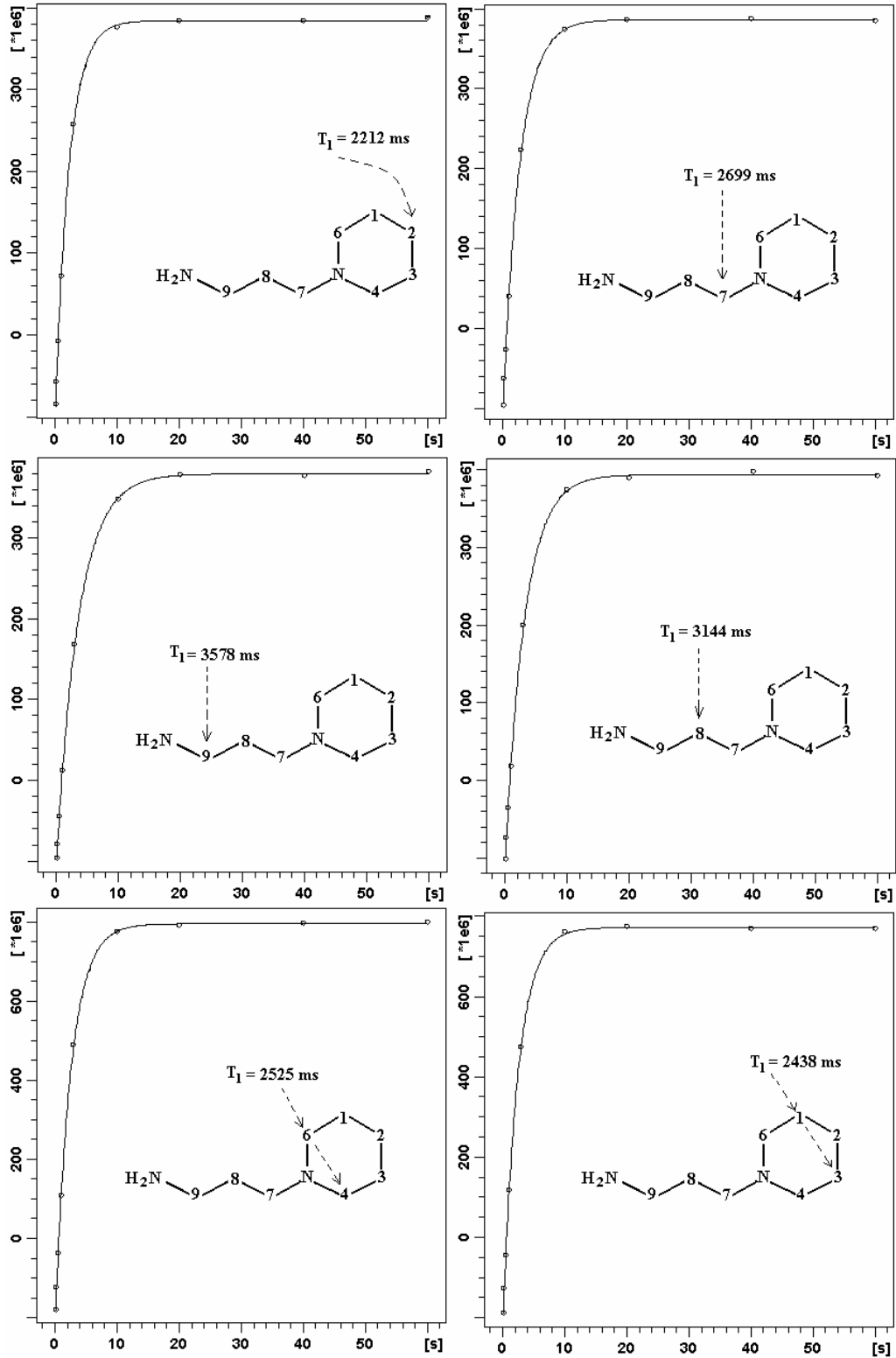
COSY NMR spektrumuna (Şekil 8.4) bakıldığında, 3-pipa üzerinde birbirlerine komşu protonlar arasındaki korelasyonlar, HETCOR (Şekil 8.4) spektrumunda ise C1-H11-12, C3-H15-16, C2-H13-14, C4-H17-18, C6-H19-20, C7-H21-22, C8-H23-24 ve C9-H25-26 etkileşimleri açıkça görülmektedir. INADEQUATE spektrumu incelendiğinde (Şekil 8.4), moleküle ait karbon iskelet yapı açıkça görülmektedir.

Spin-örgü durulma süreleri moleküllerin segmental hareketleri hakkında önemli bilgiler verebilmektedir. Burada 3-pipa molekülünün segmental hareketleri  $^{13}\text{C}$  NMR spin-örgü durulma süreleri elde edilerek incelenmiştir. Elde edilen spin-örgü durulma grafikleri Şekil 8.5' de verilmiştir. C9 karbon atomu en hızlı, C1 ve C3 karbon atomları ise sistem içerisinde en yavaş moleküler harekete sahip



Şekil 8.4. 3-pipa molekülüne ait (a) HETCOR, (b) COSY ve (c) INADEQUATE NMR spektrumları

olan karbon atomlarıdır. Diğer karbon atomlarına ait  $T_1$  süreleri Şekil 8.5' de verilmektedir.



Şekil 8.5. 3-pipa molekülüne ait  $^{13}\text{C}$  NMR spin-örgü durulma grafikleri

### 8.3. 3-Pipa Molekülünün Teorik-Deneysel FT-IR ve Raman Çalışmaları

Titreşim hesaplamaları için 3-pipa molekülü HF, BLYP, B3LYP ve 6-31G(d) seviyelerinde, N(5)-C(7) ekvatoryal ve propilamin TG konumunda olacak şekilde optimize edilmiştir. Hesaplamalar sonucunda elde edilen titreşim değerleri 0.8929 (HF) [33, 53-57], 0.9940 (BLYP) [33, 55] ve 0.9613 (B3LYP) [33, 56-57] değerleri kullanılarak skalalanmıştır. Optimize geometrik yapı, 3-pipa molekülüne ait tüm parametrelerin hesaplanılmasında kullanılmıştır. Tüm hesaplamalar GaussView moleküler gösterim programı ve Gaussian 03 program paketi kullanılarak yapılmıştır [39, 40].

HF, BLYP, B3LYP ve 6-31G(d) seviyesi kullanılarak elde edilen bağ uzunlukları ve bağ açıları gibi optimize edilmiş geometrik parametreler Çizelge 8.3' de verilmiştir. Piperidin molekülüne ait bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılar Vayner ve Ball [58] tarafından incelenmiştir. N-propilamin molekülünün beş farklı konformasyonu için optimize edilmiş geometrik parametreleri Durig ve arkadaşları [43] tarafından çalışılmıştır. Propilamin için en sık rastlanılan konformasyon türü TT ve TG' dir. Çizelge 8.3' de 3-pipa, piperidin ve propilamin moleküllerine ait geometrik parametreler karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Elde edilen veriler ışığında, 3-pipa yapısı içerisinde yer alan piperidin molekülüne ait geometrik parametrelerin, serbest halde bulunan piperidin molekülünden fazla farklılık göstermediği söylenebilir. 3-pipa molekülü için birçok konformasyon söz konusudur. Bu çalışmada piperidin ekvatoryal, propilamin ise TG konumunda alınmıştır. Bu iki konumlanma serbest halde her iki molekül için de en sık rastlanılan konformasyon yada başka bir deyişle en düşük enerjili durumlarıdır.

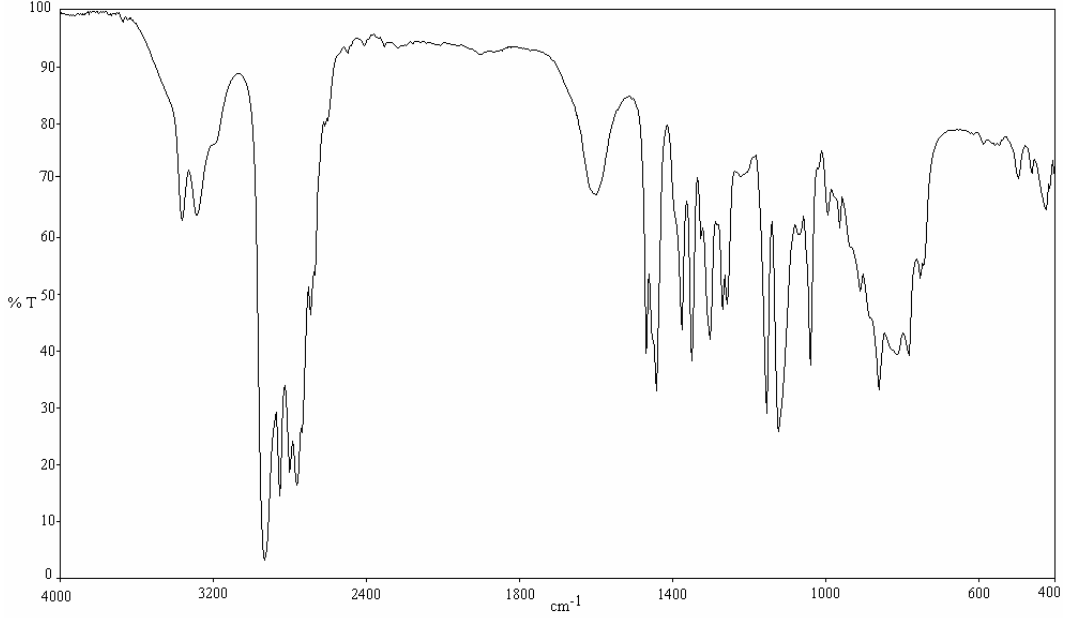
3-pipa için elde edilen teorik verilerin, hem bu moleküle ait deneysel verilerle hem de molekülün bileşenleri olan piperidin ve propilamin verileriyle uyumlu olduğu görülmektedir. Buradan yola çıkılarak 3-pipa için piperin ekvatoryal ve propilamin TG konumlarında iken uygun optimizasyon koşullarının sağlanmış olduğu sonucuna varılabilmektedir.

**Çizelge 8.3.** 3-pipa molekülü için HF, BLYP, B3LYP ve 6-31 G(d) seviyesinde elde edilen optimize geometrik parametreler

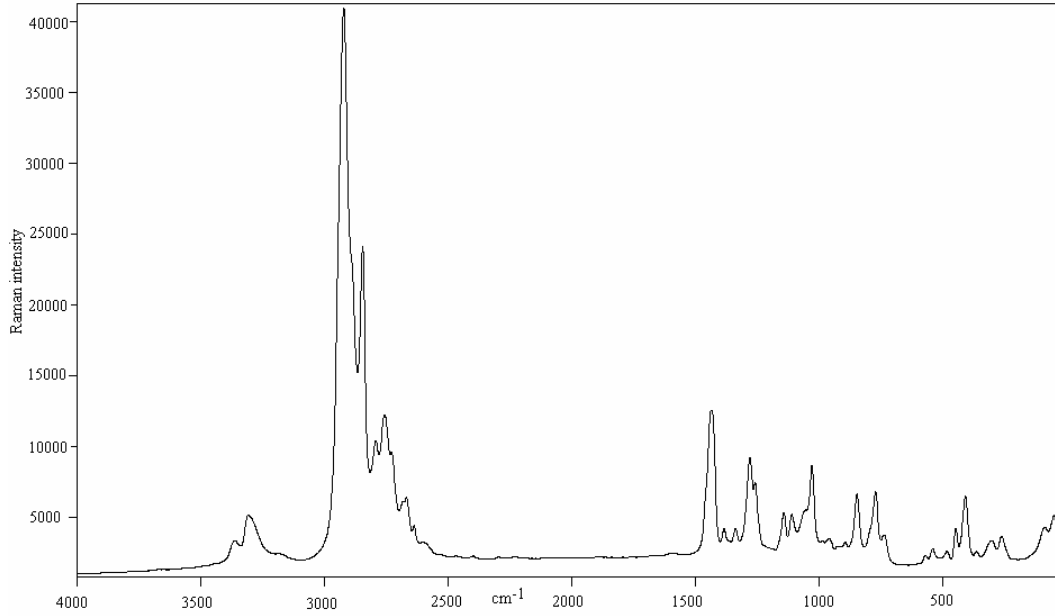
Parametreler	<sup>a</sup> Den. Pip.	<sup>b</sup> Teo. Pip.	<sup>c</sup> Teo. Prop.	HF 6-31G(d)	BLYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31G(d)
<b>Bağ Uzunluğu (Å)</b>						
N5-C4	1.469	1.464		1.457	1.483	1.468
N5-C6				1.457	1.483	1.468
C4-C3	1.530	1.532		1.526	1.544	1.532
C6-C1				1.527	1.544	1.532
C1-C2	1.530	1.536		1.528	1.545	1.533
N5-C7				1.455	1.481	1.466
C7-C8			1.528	1.528	1.545	1.533
C8-C9			1.525	1.526	1.542	1.531
C9-N10			1.456	1.458	1.486	1.471
C7-H21				1.095	1.118	1.110
C7-H22			1.085	1.086	1.106	1.098
C8-H23			1.089	1.088	1.107	1.099
C8-H24				1.084	1.104	1.096
C9-H25			1.086	1.086	1.106	1.099
C9-H26			1.093	1.092	1.114	1.106
N10-H27			1.002	1.005	1.032	1.022
N10-H28			1.002	1.005	1.033	1.023
∠C-H (halka)	1.098	1.100		1.089*	1,108*	1.100*
C4-H17				1.085	1.105	1.097
C4-H18				1.097	1.119	1.111
C3-H15				1.087	1.105	1.098
C3-H16				1.087	1.106	1.098
C2-H13				1.087	1.105	1.097
C2-H14				1.089	1.108	1.100
C1-H11				1.087	1.105	1.098
C1-H12				1.087	1.106	1.098
C6-H19				1.082	1.108	1.094
C6-H20				1.097	1.120	1.111
<b>Bağ Açısı (°)</b>						
∠H-C-H (halka)	110.0	107.1		106.8**	106.6**	106.7**
H17-C4-H18				106.9	106.8	106.8
H15-C3-H16				107.3	107.3	107.3
H13-C2-H14				106.9	106.8	106.8
H11-C1-H12				107.3	107.3	107.3
H19-C6-H20				106.9	106.9	106.9
H21-C7-H22				106.4	106.3	106.3
H23-C8-H24				107.0	106.9	106.9
H25-C9-H26				106.7	106.4	106.4
H27-N10-H28				106.1	104.5	105.2
C4-N5-C6	110.7	112.0		110.9	110.4	110.6
C4-C3-C2	109.6	110.6		111.0	110.9	110.9
C6-C1-C2				111.1	111.0	111.0
C1-C2-C3	111.1	110.7		109.8	110.0	109.9
N5-C4-C3	110.5	109.5		111.4	111.4	111.5
N5-C6-C1				111.4	111.4	111.4
C7-C8-C9			112.9	112.1	112.4	112.3
C8-C9-N10			110.7	110.6	110.6	110.7
<b>Dihedral Açısı</b>						
C7-C8-C9-N10			181.5	177.7	176.4	176.5
C8-C9-N10-H28			-66.0	65.8	67.3	66.4
C8-C9-N10-H27			175.9	-177.7	-180.0	-179.3
Optimize enerji (au)		-251.904	-172.323	-422.312	-424.932	-425.188

<sup>a</sup>, <sup>b</sup>, <sup>c</sup> [60], [59] ve [43]' den alınmıştır. \* : Ortalama C-H bağ uzunluğu, \*\* : Ortalama H-C-H bağ açısı, Pip: Piperidin, Prop: Propilamin, Den: Deneysel, Teo: Teorik

3-pipa molekülü  $C_s$  nokta grubuna ait olup 78 titreşim moduna sahiptir. Moleküle ait FT-IR ve Raman spektrumları Şekil 8.6 ve Şekil 8.7’ de verilmektedir.



Şekil 8.6. 3-pipa molekülünün (4000-400) $cm^{-1}$  aralığında FT-IR spektrumu



Şekil 8.7. 3-pipa molekülünün (4000-400) $cm^{-1}$  aralığında Raman spektrumu

3-pipa molekülüne ait deneysel infarered ve Raman işaretlemeleri, piperidin ve propilamin moleküllerine ait verilerle birlikte Çizelge 8.4’ de verilmektedir.

Çizelge 8.4. 3-pipa molekülünün piperidin ve propilamin molekülleriyle birlikte IR ve Raman frekansları

<sup>a</sup> İşr.	Piperidin		<sup>c</sup> Ass	<sup>c</sup> Propilamin		3-pipa	
	<sup>a</sup> IR	<sup>b</sup> Raman		IR	Raman	IR	Raman
A'	3341 s, br	3317 w	NH <sub>2</sub> a-str	3316 vs 3255 s	3308 vs 3248 m, br	3364 s, br	3363 w
A'	3309 s, br	3284 w	NH <sub>2</sub> s-str	3192 s	3186 m	3287 s, br	3308 m
A'	2931 s, br	2962 sh	CH <sub>2</sub> a-str	2929 vs	2930 s, sh	2933 vs	2922 vs
		2946 m					
A'+ A''	2850 vs	2915 vw	CH <sub>2</sub> a-str	2897 s, sh	2899 vs	2853 vs	2846 s
A''	2803 vs	2804 w	CH <sub>2</sub> s-str	2854 s, sh	-	2801 s	2792 w
A'	2730 s	2790 vw	CH <sub>2</sub> s-str	2832 m, sh	-	2762 s	2757 m
						2736 vw	2729 vw
-	-	-	NH <sub>2</sub> def	1616 vs 1605 vs	-	1600 s, br	-
A''	1468 s	1461 vw	CH <sub>2</sub> def	1473 vs	1470 s	1468 s	-
A'	1444 s, sh	-	CH <sub>2</sub> def	1421 w	1421 s	1442 vs	1438 s
A'	1386 m	-	CH <sub>2</sub> wag	1366 s	1368 w, br	1376 vs	1385 w
A'	1365 m	-	CH <sub>2</sub> twist+ CH <sub>2</sub> wag	1357 m 1349 w	-	1350 vs	-
A'	1346 m, sh	1345 vw	-	-	-	1325 w	1339 w
A''	1332 s 1318 s	1312 vw 1298 vw	-	-	-	1302 vs	-
-	-	-	CH <sub>2</sub> twist	1294 vs	1293 m	1270 s	1281 s
A''	1258 m	-	-	-	-	1258 s	1260 w
A''	1191 m	1178 vw	-	-	-	1190 vw	-
A'/ A''	1164 m / 1146 s	-	-	-	-	1154 vs	1144 w
A''	1115 vs	1113 vw 1103 vw	-	-	-	1124 vs	1112 vw
-	-	-	CN str	1075 m, sh	1075 w	1070 m	1056 vw
A'	1035 s	-	CCC a-str	1022 vs	1026 m	1040 vs	1030 m
A'	1006 m	-	-	-	-	995 m	-
A''	964 m	-	-	-	-	963 m	961 vw
-	917 w, br	-	-	-	-	909 w	-
-	-	-	CCC s-str	877 s	-	884 s, sh	-
A'	859 s	865 w	CH <sub>2</sub> rock	858 m 854 m	860 m 856 m	861 s	848 m
A'/ A''	822 m / 810 m,sh	820 vw	-	-	-	815 m	-
-	-	-	NH <sub>2</sub> wag	765 vs	-	782 m	773 m
A'	743 vs	-	CH <sub>2</sub> rock	747 vs	-	753 m	739 w
A'	546 s	-	-	-	-	588 w	572 w
-	-	-	CCN bend	473 vs 455 s, sh 447 vs	476 m 451 w	497 m 461 w	484 vw 449 w
A'	432 m	423 vw	-	-	-	424 m 415 vw	410 m
A'	404 w	-	-	-	-	403 w	-

<sup>a, b, c</sup> [60], [61] ve [43]' den alınmıştır. vs: çok güçlü, s: güçlü, m: orta, w: zayıf, vw: çok zayıf, br: yayvan, sh: omuz, İşr: işaretleme.



Moleküle ait titreşim modları GaussView paket programı kullanılarak B3LYP//6-31G(d) seviyesinde elde edilen sonuçlara göre belirlenmiştir. GaussView paketinde yer alan animasyonlar kullanılarak moleküle ait titreşim hareketleri tanımlanmıştır.

NH<sub>2</sub> asimetrik ve simetrik titreşim modları sırasıyla 3364 cm<sup>-1</sup> (IR), 3363 cm<sup>-1</sup> (R) ve 3287 cm<sup>-1</sup> (IR), 3308 cm<sup>-1</sup> (R) dalgaboylarında gözlemlenmiştir (Çizelge 8.5 ). HF, BLYP ve B3LYP yöntemleri için hesaplanan asimetrik ve simetrik NH<sub>2</sub> titreşim modları sırasıyla 3342 cm<sup>-1</sup>, 3324 cm<sup>-1</sup>, 3341 cm<sup>-1</sup> ve 3274 cm<sup>-1</sup>, 3247 cm<sup>-1</sup>, 3268 cm<sup>-1</sup>' dir. Bu değerler NH<sub>2</sub> titreşimleri için beklenen değerlerdir. Kurt ve arkadaşlarının [62] daha önce belirttiği gibi bu çalışmada da yüksek frekans bölgesinde HF sonuçları B3LYP ve BLYP' ye oranla daha iyidir. CH<sub>2</sub> asimetrik ve simetrik titreşimleri sırasıyla 2933 cm<sup>-1</sup> (IR), 2922 cm<sup>-1</sup> (R) ve 2853 cm<sup>-1</sup> (IR), 2846 cm<sup>-1</sup> (R) dalga boylarında gözlemlenmiştir. Bu titreşim türüne ait teorik olarak hesaplanan asimetrik ve simetrik titreşim değerleri ise sırasıyla 2895 cm<sup>-1</sup>, 2977 cm<sup>-1</sup>, 2962 cm<sup>-1</sup> ve 2881 cm<sup>-1</sup>, 2959 cm<sup>-1</sup>, 2945 cm<sup>-1</sup> (HF, BLYP ve B3LYP) olarak elde edilmiştir. CH<sub>2</sub> molekülü için temel titreşim türleri makaslama, dalgalanma ve sallanmadır. Bu titreşimler (1600-800) cm<sup>-1</sup> aralığında [60] beklenildiği gibi gözlemlenmiştir. Bu çalışma için (1600-400) cm<sup>-1</sup> aralığında gözlemlenen titreşim türleri, CH<sub>2</sub> dalgalanma, CH<sub>2</sub> kıvrırma, CH<sub>2</sub> sallanma, NH<sub>2</sub> dalgalanma, C-C-C gerilme ve C-C-N bükülme titreşimleridir. Deneysel NH<sub>2</sub> deformasyon titreşimi 1600 cm<sup>-1</sup> gözlemlenmiştir ve bu titreşim türü Raman aktif değildir yada başka bir deyişle Raman inaktiftir. Bu titreşime ait HF, BLYP ve B3LYP yöntemleriyle teorik olarak hesaplanan değerler ise sırasıyla 1620 cm<sup>-1</sup>, 1621 cm<sup>-1</sup> ve 1611 cm<sup>-1</sup>' dir. Deneysel ve teorik verileri karşılaştırmak için standart sapma hesabı yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 8.5' de en son satırda verilmiştir. Elde edilen sonuçlar içerisinde en iyi RMS değeri 18.46' dır. Teorik ve deneysel veriler arasındaki korelasyon değerleri HF, BLYP ve B3LYP yöntemleriyle elde edilen sonuçlara göre sırasıyla 0.99950, 0.99951 ve 0.99955' tir. B3LYP, BLYP ve HF yöntemleriyle elde edilen sonuçlar birbirlerine oldukça yakındır fakat B3LYP yöntemi diğer yöntemlere göre biraz daha iyi sonuç vermiştir. Buna karşın HF yöntemi yüksek frekans bölgesinde diğer iki yöntemle kıyasla daha iyi sonuçlar vermiştir.

Çizelge 8.5. 3-pipa molekülü için deneysel ve teorik titreşim frekanslarının ( $\text{cm}^{-1}$ ) karşılaştırılması

Mod	°Den. IR			°Den. R			HF/6-31G(d)			BLYP/6-31G(d)			B3LYP/6-31G(d)		
	Skl.	Hes. I <sub>g</sub>	Hes. I <sub>e</sub>	Skl.	Hes. I <sub>g</sub>	Hes. I <sub>e</sub>	Skl.	Hes. I <sub>g</sub>	Hes. I <sub>e</sub>	Skl.	Hes. I <sub>g</sub>	Hes. I <sub>e</sub>	Skl.	Hes. I <sub>g</sub>	Hes. I <sub>e</sub>
V78		3364 s,br	3363 w	3344	6.3	131.7	3348	0.1	178.2	3342	1.3	158.6			
V77		3287 s,br	3308 m	3274	3.9	188.8	3263	0.6	275.0	3268	0.4	238.9			
V76				2930	77.7	187.0	2996	68.7	204.0	2981	62.5	186.4			
V75				2907	123.2	23.3	2983	72.8	44.3	2968	70.9	43.7			
V74				2895	82.8	205.8	2977	99.7	159.1	2962	89.4	150			
V73				2892	108.3	276.3	2972	36.8	156.7	2957	34.9	145.4			
V72		2933 vs	2922 vs	2890	62.5	110.3	2951	65.9	405.8	2950	60.6	361.6			
V71				2886	105.5	241.0	2948	90.5	212.8	2945	84.0	206.3			
V70		2853 vs	2846 s	2884	3.6	61.3	2940	65.8	54.6	2930	60.0	66.2			
V69				2874	70.8	122.1	2936	13.8	127.5	2918	13.8	119.4			
V68				2856	22.1	193.6	2933	31.4	217.6	2917	29.2	216.2			
V67				2854	24.8	290.8	2932	31.0	113.9	2915	29.4	107.3			
V66				2853	50.1	80.4	2930	15.0	213.8	2912	17.3	197			
V65				2840	42.0	156.8	2918	35.3	223.5	2903	34.4	210.3			
V64				2800	108.1	151.7	2806	113.3	197.8	2832	104.6	183.8			
V63		2801 s	2792 w	2775	207.0	296.7	2799	240.7	354.6	2796	332.2	0.2			
V62		2762 s	2757 m	2763	56.5	81.4	2785	67.3	93.6	2784	60.4	87.3			
V61				2757	22.8	17.2	2779	39.1	45.7	2779	35.1	37.1			
V60		1600 s,br	-	1620	48.0	11.7	1614	28.1	21.0	1611	35.7	17.0			
V59				1490	1.8	17.8	1498	0.8	13.4	1486	1.4	15.4			
V58				1486	1.9	4.1	1489	2.9	5.4	1478	3.4	3.8			
V57		1468 s	-	1478	1.0	7.0	1478	1.1	6.1	1467	1.3	3.3			
V56				1471	1.5	19.6	1472	1.1	67.3	1461	0.5	51.2			
V55		1442 vs	1438 s	1465	5.0	9.3	1470	3.9	14.5	1459	5.4	17.3			
V54				1460	1.1	33.0	1462	3.1	24.6	1453	3.2	24.0			
V53				1457	4.3	23.7	1451	5.3	23.2	1444	6.3	22.6			
V52				1448	0.7	35.3	1454	0.8	31.6	1443	1.3	32.0			
V51				1424	23.4	4.6	1397	4.8	7.7	1396	13.7	7.4			
V50				1411	35.4	7.2	1393	31.0	9.2	1388	26.4	8.2			

C(8)C(9)N(10) a. g. + NH<sub>2</sub> k. + C(4;6;7;8;9)-H<sub>2</sub> dal.

Çizelge 8.5 (Devamı)

Mod	<sup>a</sup> Yaklaşık mod tanımlaması	<sup>b</sup> Den. IR			<sup>b</sup> Den. R			HF/6-31G(d)			BLYP/6-31G(d)			B3LYP/6-31G(d)		
		Skl.	Hes.	I <sub>gr</sub>	Skl.	Hes.	I <sub>gr</sub>	Skl.	Hes.	I <sub>gr</sub>	Skl.	Hes.	I <sub>gr</sub>	Skl.	Hes.	I <sub>gr</sub>
V49	C(6;7;8;9)-H <sub>3</sub> dal. + C(8)C(7)N(5) a. g.	1376 vs	1385 w	1400	16.8	1.4	1374	19.3	6.5	1373	17.7	4.1				
V48	C(4;6)-H <sub>2</sub> k. + C(1;3)-H <sub>2</sub> dal. + C(1)C(2)C(3) s. g.	1350 vs	-	1369	14.0	3.9	1353	6.8	10.8	1351	3.2	7.7				
V47	C(2;4;6;7)-H <sub>3</sub> dal. + h. g.	1325 w	1339 w	1367	4.9	1.0	1348	21.3	14.8	1348	20.1	8.4				
V46	CCH b. (h) + h. G.	1302 vs	-	1363	1.7	2.7	1346	7.1	8.0	1345	4.6	5.6				
V45	CH <sub>3</sub> dal. (h)	1325 w	1339 w	1332	1.4	0.7	1324	3.8	2.5	1319	2.5	1.5				
V44	C(7;8;9)-H <sub>2</sub> k. + NH <sub>3</sub> k.	1302 vs	-	1325	18.2	0.7	1315	4.0	6.4	1310	8.9	3.7				
V43	C(7;8;9)-H <sub>2</sub> k. + C(4)-H <sub>2</sub> k. + NH <sub>3</sub> k.	1270 s	1281 s	1306	8.2	17.0	1296	11.1	32.0	1293	11.0	19.7				
V42	CH <sub>3</sub> k. (h+zs)	1258 s	1260 w	1292	5.2	68.9	1286	3.8	63.0	1282	3.8	72.0				
V41	C(7;8;9)-H <sub>3</sub> k. + NH <sub>3</sub> k.	1190 w	-	1280	8.5	4.5	1274	7.1	4.2	1270	6.0	3.0				
V40	C(2;4;6)-H <sub>3</sub> k.	1154 vs	1144 w	1267	13.2	6.7	1263	12.8	32.5	1258	13.1	30.7				
V39	C(1;3;8)-H <sub>3</sub> k. + NH <sub>3</sub> k.	1124 vs	1112 vw	1262	2.4	29.0	1256	9.6	9.1	1253	5.5	7.1				
V38	C(1;3;4;8)-H <sub>3</sub> k. + NH <sub>3</sub> k.	1070 m	1056 vw	1249	12.5	10.1	1250	7.9	7.5	1245	11.6	8.3				
V37	C(1;2;3)-H <sub>3</sub> k. + h. G. + C(7;8)-H <sub>2</sub> dal.	1040 vs	1030 m	1209	30.8	5.7	1199	20.8	3.4	1199	23.1	3.2				
V36	C(7;8;9)-H <sub>3</sub> k. + NH <sub>3</sub> k. + dd. h. b.	995 m	-	1165	13.3	10.0	1161	7.3	9.1	1158	8.7	8.3				
V35	dd. h. b. + CH <sub>3</sub> k. (h)	963 m	961 vw	1151	27.4	11.0	1146	4.6	9.5	1141	4.4	7.4				
V34	C(5)N(7)-g+h. b.+NH <sub>2</sub> -k	1070 m	1056 vw	1144	5.8	5.2	1138	15.6	5.4	1139	26.1	8.6				
V33	h. g + C(7)C(8)C(9) s. g. + CH <sub>2</sub> k. (h)	1040 vs	1030 m	1128	36.0	7.4	1117	18.0	2.9	1116	22.9	3.1				
V32	N(5)C(7) g. + h. Def.	995 m	-	1110	36.0	9.0	1087	42.3	12.8	1100	31.2	9.5				
V31	N(5)C(7) g. + h. G. + C(7)-H <sub>2</sub> k.	963 m	961 vw	1082	13.2	7.5	1059	23.2	3.1	1074	23.2	5.2				
V30	C(8)C(9)N(10) a. g. + C(7)C(8)C(9) a. g. + h. g.	909 w	-	1046	19.1	24.7	1046	9.1	24.5	1047	9.7	22.5				
V29	C(9)N(10) g. + h. g.	884 s,sh	-	1031	1.1	8.0	1028	3.4	4.9	1034	0.4	4.8				
V28	h. g.	861 s	848 m	1014	12.5	17.8	1012	12.8	13.2	1013	11.3	12.3				
V27	C(7)C(8) g. + h. T.	909 w	-	1006	3.9	5.3	1007	1.2	4.1	1012	3.2	5.2				
V26	C(5)N(7) g. + h. G. + NH <sub>3</sub> k.	963 m	961 vw	966	7.4	1.7	967	11.0	0.9	966	9.4	1.0				
V25	N(10)-H <sub>2</sub> k. + C(8)C(9)N(10) s. g. + dd. h. b.	909 w	-	948	1.3	1.7	955	1.2	1.7	952	6.7	9.5				
V24	dd. h. b. + C(8)C(9) g. + NH <sub>3</sub> k.	884 s,sh	-	944	16.7	14.0	946	7.3	11.7	949	1.9	4.0				
V23	NH <sub>3</sub> dal. + C(8;9) k. + h. g.	861 s	848 m	906	136.8	1.1	906	121.9	2.4	906	117.5	2.0				
V22	NH <sub>3</sub> dal. + h. g. + C(7)C(8)C(9) s. g.	909 w	-	871	18.4	3.4	877	28.2	4.6	879	29.1	4.5				
V21	C(2;4;9)-H <sub>3</sub> s. + H <sub>2</sub> dal. + h. b.	861 s	848 m	850	23.4	0.6	852	19.4	0.9	851	27.7	1.0				

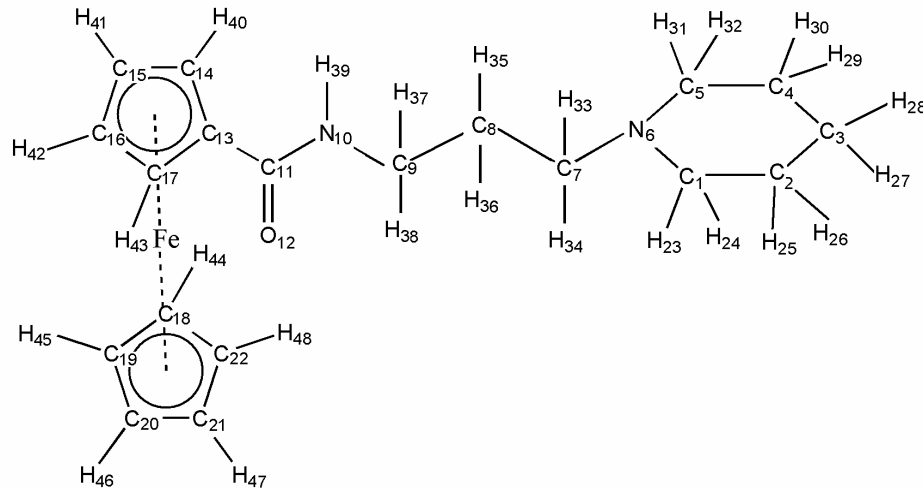
Çizelge 8.5 (Devamı)

Mod	<sup>a</sup> Yaklaşıklık mod tanımlaması	<sup>b</sup> Den. IR		HF/ 6-31G(d)		BLYP/ 6-31G(d)		B3LYP/ 6-31G(d)	
		Sk. Fr.	Hes. I <sub>IR</sub>	Sk. Fr.	Hes. I <sub>IR</sub>	Sk. Fr.	Hes. I <sub>IR</sub>	Sk. Fr.	Hes. I <sub>IR</sub>
V <sub>20</sub>	h. g. + C(2)-H <sub>3</sub> s.	832	18.1	7.0	28.0	4.9	837	9.8	7.4
V <sub>19</sub>	CH <sub>2</sub> s. (h) + C(8)-H <sub>2</sub> k. + NH <sub>2</sub> dal.	822	26.9	5.9	7.0	7.6	824	31.7	4.1
V <sub>18</sub>	dd. h. b. + CH <sub>2</sub> s. (h)	795	0.4	2.2	0.6	1.2	793	0.4	1.3
V <sub>17</sub>	h. sol. + C(7)N(5) g.	758	13.0	30.2	773	3.4	759	15.2	17.7
V <sub>16</sub>	C(7;8;9) s.	729	3.1	0.6	747	18.7	743	4.9	0.6
V <sub>15</sub>	h. t.	552	0.5	1.2	565	0.7	562	0.5	0.9
V <sub>14</sub>	C(8)C(7)N(5) b. + C(8)C(9)N(10) b.	474	11.2	1.5	476	11.2	476	11.1	2.2
V <sub>13</sub>	h. b. + C(2)H <sub>3</sub> s.	448	0.7	0.8	454	0.6	452	0.6	1.1
V <sub>12</sub>	h. t.	446	2.4	2.5	428	2.7	436	2.6	2.1
V <sub>11</sub>	h. b.	391	9.5	1.2	402	8.4	398	8.6	1.7
G		19.12			19.08				

I<sub>IR</sub> ve I<sub>K</sub>: İnfrared intensitesi ve Raman saçılma aktiviteleleri, Den.: Deneysel, Fr.: Frekans, Hes.: Hesaplanan, Skl.: skalalanmış, v: çok, s: güçlü, m: orta, w: zayıf, vw: çok zayıf, sh: omuz, br: yayvan, g.: gerilme, b.: bükülme, dal.: dalgalanma, k.: kıvrıma, dal.: dalgalanma, s.: simetrik, a.: asimetrik, dd.: düzlem dışı. <sup>a</sup> Bu çalışmada DFT hesaplamalarından elde edilen frekans işaretlemeleri. <sup>b</sup> Bu çalışmada elde edilen deneysel IR ve Raman frekansları. Skala faktörleri = 0.8929 [33, 53-57], 0.9940 [33, 55] ve 0.9613 [33, 56-57] (HF, BLYP ve B3LYP için, 6-31G(d) baz seti kullanılarak)

#### 8.4. Fc-3pipa Molekülünün NMR Çalışması

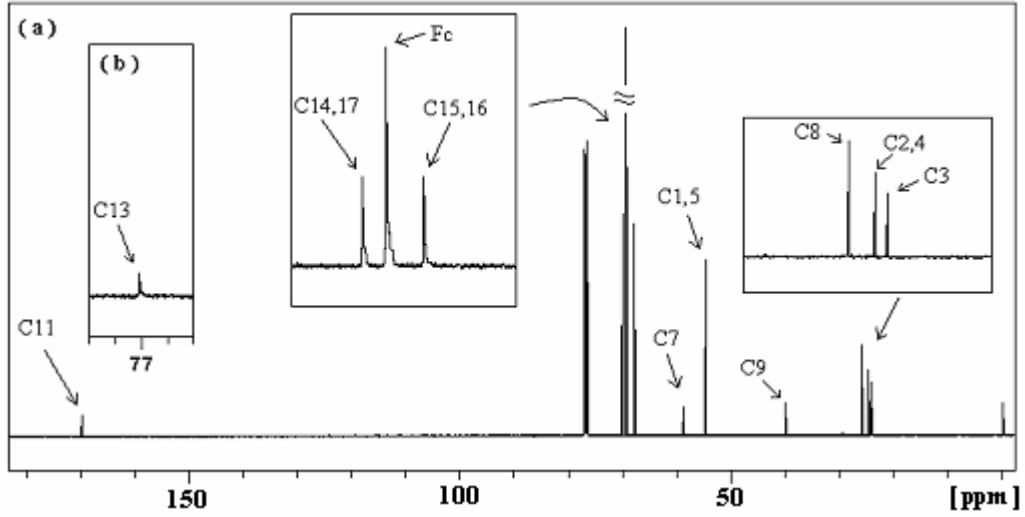
Fc-3pipa molekülüne (Şekil 8.8) ait deneysel-teorik kimyasal kayma değerleri  $^{13}\text{C}$  çekirdeği için, ( $\text{CDCl}_3$ ): 170.00-175.39 ppm (C11), 77.74-84.53 ppm (C13, MeOD), 70.18- 75.43 ppm (C14,17), 69.73-75.19 ppm (Fc karbonları), 69.18-75.49 ppm (C15,16), 59.00-60.69 ppm (C7), 55.00-58.76 ppm (C1,5), 40.18-40.10 ppm (C9), 26.07-34.40 ppm (C8), 25.00-29.48 ppm (C2,4), 24.34-28.35 ppm (C3) ve  $^1\text{H}$  çekirdeği için, ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.48-5.82 ppm (H39), 4.74-3.96 ppm (H41,42), 4.35-4.21 ppm (H40,43), 4.23-3.74 ppm (serbest Cp protonları), 3.50-3.48 ppm (H37,38), 2.50/2.48-2.36 ppm (H23,24,31,32,33,34), 1.77-1.70 ppm (H35,36), 1.70-1.65 ppm (H25,26,29,30), 1.54-1.51 ppm (H27,28) olarak bulunmuştur. Şekil 8.8’ de görüldüğü gibi, Fc-3pipa molekülü kimyasal çevre bakımından onbir farklı karbon atomuna sahiptir. Bu durum moleküler simetri açısından elde edilen karbon piklerinin sayısı ile uyumludur.



Şekil 8.8. Fc-3pipa molekülü için öngörülen yapı

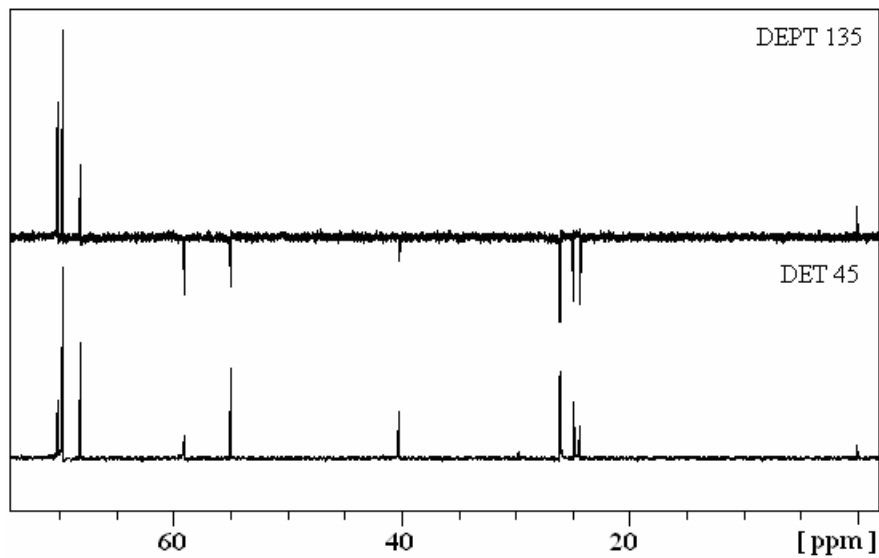
$\text{CDCl}_3$  çözücü olarak kullanıldığında C13 atomuna ait pik çözücüden gelen pik ile çakışmaktadır. Dolayısıyla C13 numaralı karbon atomu MeOD çözücüsü kullanılarak yapılan ölçüm sonucunda tesbit edilebilmiştir (Şekil 8.9b). Elektronegativitesi yüksek olan oksijen atomundan dolayı, C11 atomu en düşük manyetik alan bölgesinde rezonans olmuştur. İntensitesi en yüksek olan ve

69.73 ppm de görülen pik, serbest halde bulunan siklopentadienil halkasına ait karbon atomlarından kaynaklanmaktadır.



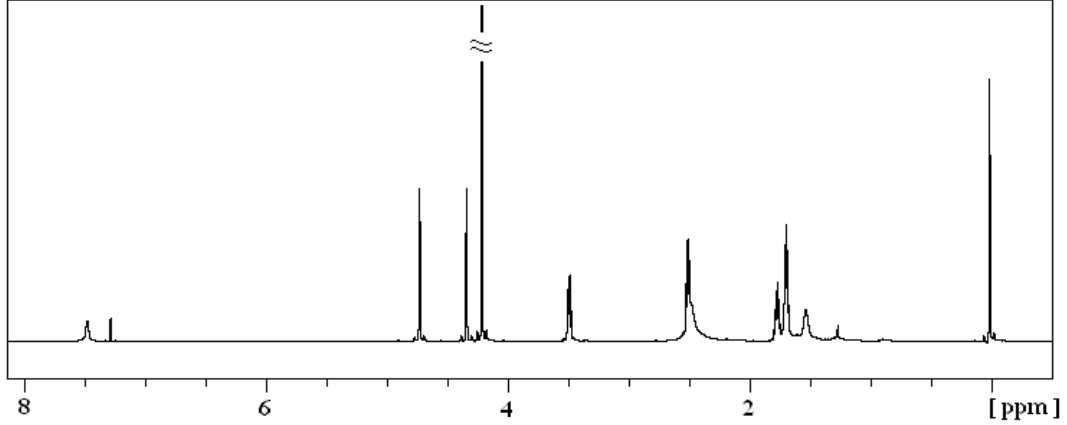
Şekil 8.9. Fc-3pipa molekülüne ait  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu, a)  $\text{CDCl}_3$ , b) MeOD

$^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda 170.00 ppm' de gözlenen pik, DEPT 45-135 spektrumlarında (Şekil 8.10) gözlenemez. Bu durum söz konusu pikin kvaterner C11 karbon atomuna ait olduğu sonucunu doğrulamaktadır. DEPT 135 spektrumunda,  $\text{CH}_2$  pikleri negatif fazlı olarak belirlemiştir. DEPT 45 spektrumunda ise CH ve  $\text{CH}_2$  pikleri pozitif fazlı olarak belirlemiştir. Dolayısıyla, ferrosone ait protonlar yapı içerisindeki diğer protonlardan kolaylıkla ayırt edilebilmektedir.



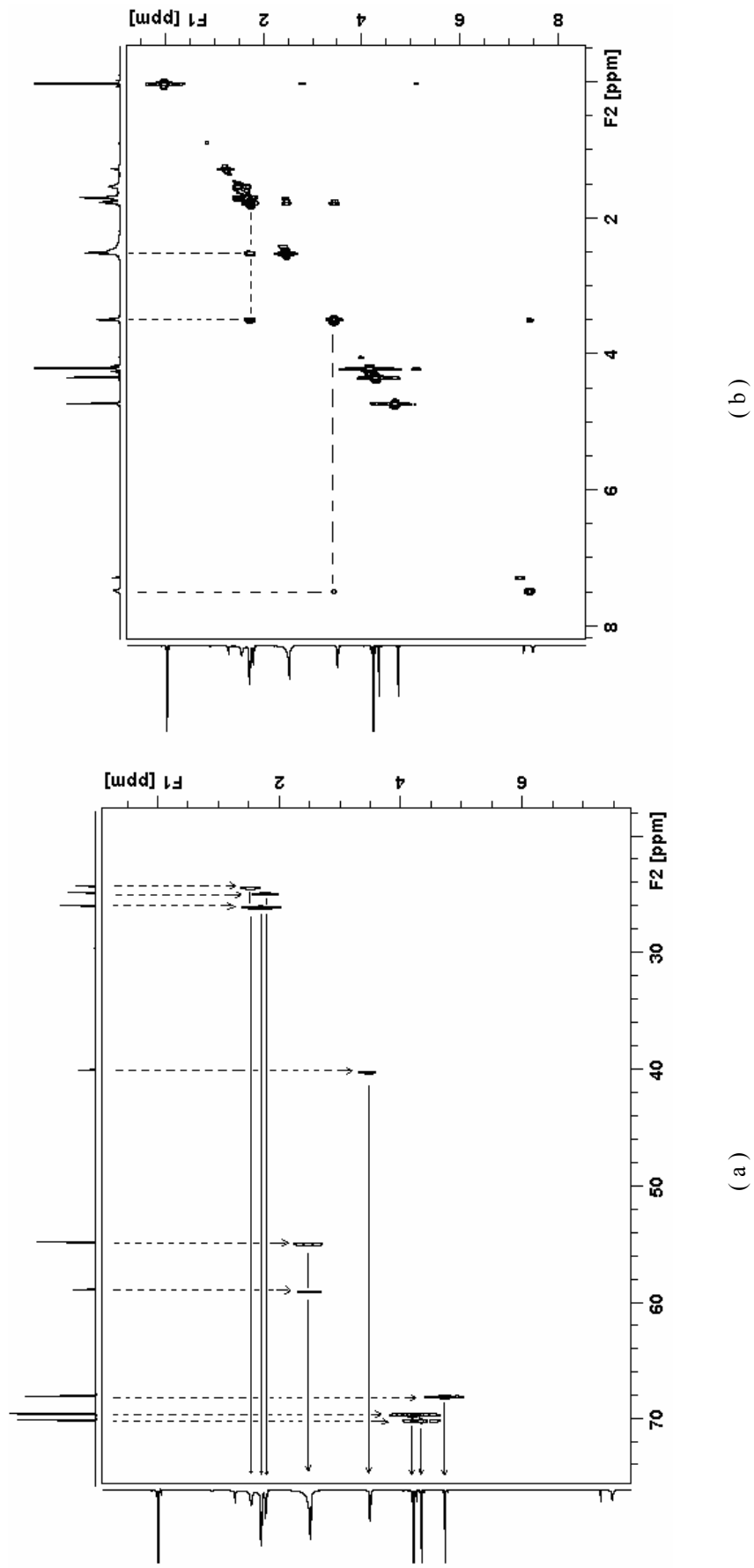
Şekil 8.10. Fc-3pipa molekülüne ait DEPT 45 ve DEPT 135 NMR spektrumları

Moleküle ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu Şekil 8.11’de verilmektedir. Ferromanyetik demir atomu ve paramanyetik safsızlıklar molekülün durulma mekanizmasına etki etmekte ve spin örgü durulma sürelerini kısaltmaktadır. Bunun sonucunda  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda yer yer yayvan pikler gözlemlenmektedir.



Şekil 8.11. Fc-3pipa molekülüne ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

$^1\text{H}$  NMR spektrumunda 7.48 ppm’ de en düşük manyetik alan bölgesinde beliren pik ( $-\text{NH}-$ ) amid grubuna aittir. Bu pikin diğer piklere nazaran daha yayvan olmasının sebebi azot atomlarının sahip olduğu ortaklanmamış elektronların protonun spin örgü durulma süresine etkiyip hızlandırmasına yada benzer özelliğe sahip ferromanyetik demir atomuna bağlanabilmektedir. Yine söz konusu amid grubuna bağlı olan bu proton HETCOR spektrumunda (Şekil 8.12a) herhangi bir etkileşime sahip değildir. Bunlara ilaveten, C1-H23,24, C5-H31,32, C2-H25,26, C4-H29,30, C3-H27,28, C7-H33,34, C8-H35,36, C9-H37,38, C14-H40, C15-H41, C16-H42, C17-H43 ve CH (serbest siklopentadienil halkası) atom grupları arasındaki ilişki de HETCOR spektrumunda rahatlıkla görülebilmektedir. Moleküle ait 2D COSY NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 8.12b), H35,36-H33,34, H35,36-H37,38 ve H37,38-H39 protonları arasındaki korelasyon kolaylıkla görülebilmektedir. Tek ve iki boyutlu deneylere ait sonuçlar bir arada yorumlandığında moleküle ait Şekil 8.8’ de öngörülen yapının doğru olduğu anlaşılmaktadır.

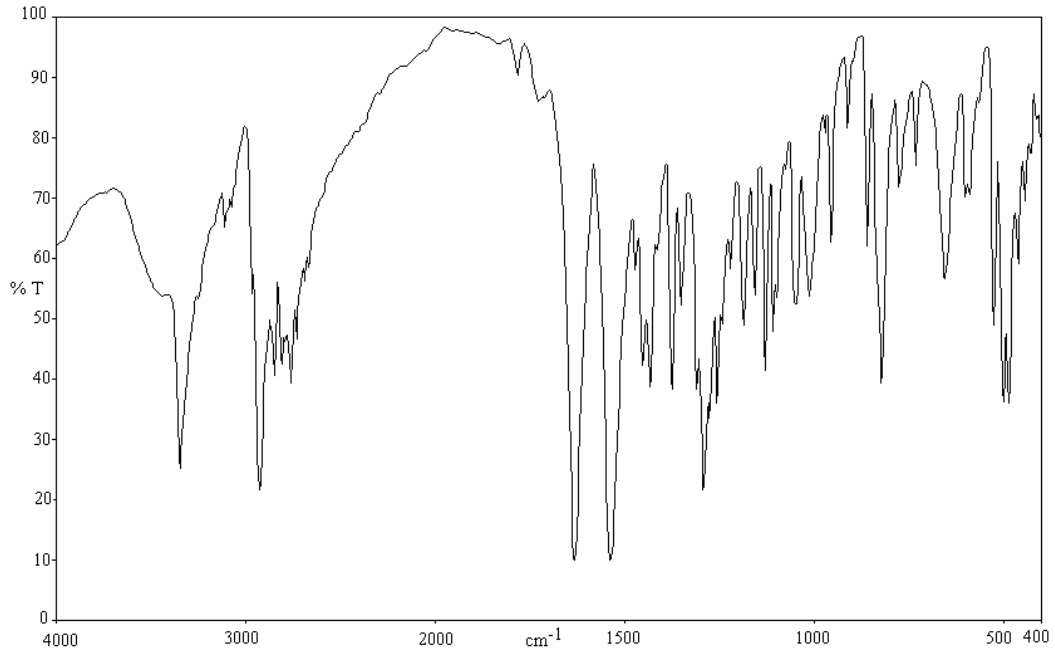


Şekil 8.12. Fc-3-pipa molekülüne ait (a) HETCOR NMR ve (b) COSY NMR spektrumları



### 8.5. Fc-3pipa Molekülünün FT-IR ve UV/Vis Çalışmaları

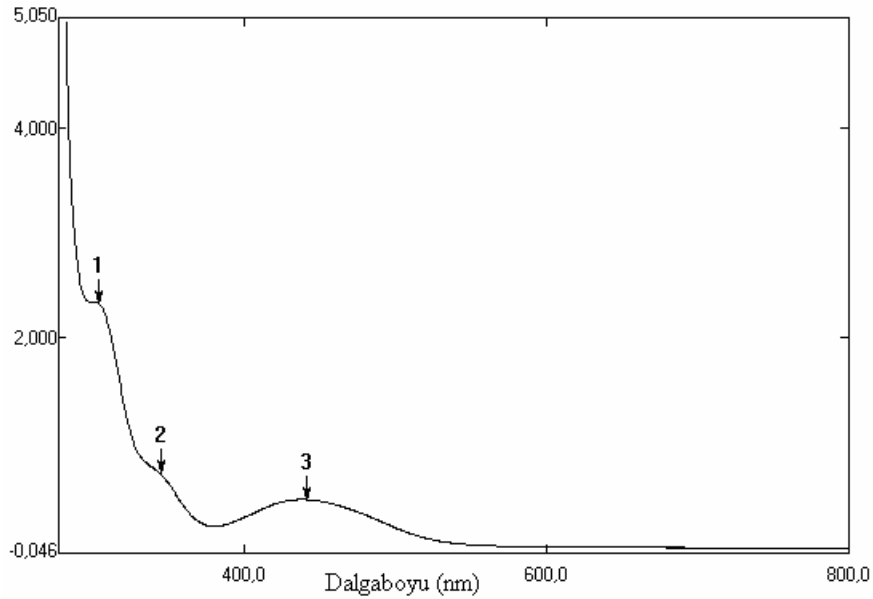
Fc-3pipa molekülüne ait titreşim frekanslarının işaretlenmesi ya da tanımlanması mid-infrared olarak tanımlanan ( $4000-400$ )  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde gerçekleştirilmiştir. Moleküle ait infrared spektrumu Şekil 8.13.' de verilmiştir. Şekil 8.13' den görüldüğü üzere N-H titreşim bandları,  $3348 \text{ cm}^{-1}$ ' de güçlü yavan bir band olarak belirmişlerdir. Bu titreşim molekül içerisinde yer alan amid grubundan kaynaklanmaktadır. Orta ve zayıf şiddette C-H titreşimleri ( $3110-3075$ )  $\text{cm}^{-1}$  aralığında ortaya çıkmaktadır. ( $2965-2733$ )  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde moleküle ait farklı intensitelere sahip olan bandlar,  $\text{CH}_2$  asimetrik ve simetrik titreşim badlarıdır ve bu titreşim bandları piperidin halkası ve propilamin zinciri üzerinde yer alan  $\text{CH}_2$  gruplarından kaynaklanmaktadır.



Şekil 8.13. Fc-3pipa molekülüne ait FT-IR spektrumu

C=O karbonil grubuna ait, titreşim bandı çok güçlü bir band olarak  $1631 \text{ cm}^{-1}$  ortaya çıkmaktadır. Fc-3pipa molekülü için gözlemlenen diğer önemli titreşim bandları şunlardır:  $1536 \text{ cm}^{-1}$  (vs, CNH kombinasyon [ $\nu_{\text{CN}} + \delta_{\text{NH}}$ ], amid),  $1469 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1450 \text{ cm}^{-1}$  (m/s,  $\text{CH}_2$  deformasyon),  $1430 \text{ cm}^{-1}$  (s,  $\delta_{\text{NH}}$ , amid),  $1373 \text{ cm}^{-1}$  (s,  $\nu_{\text{CN}}$ , amid),  $1350 \text{ cm}^{-1}$  (s,  $\text{CH}_2$  kıvrılma yada dalgalanma),  $1290 \text{ cm}^{-1}$

(s, CNH kombinasyon [ $\nu_{\text{CN}}+\delta_{\text{NH}}$ ], amid) ve  $774 \text{ cm}^{-1}$  (m, NH deformasyon). Fc-3pipa molekülü için UV/Vis spektrumu Şekil 8.14' de verilmiştir.



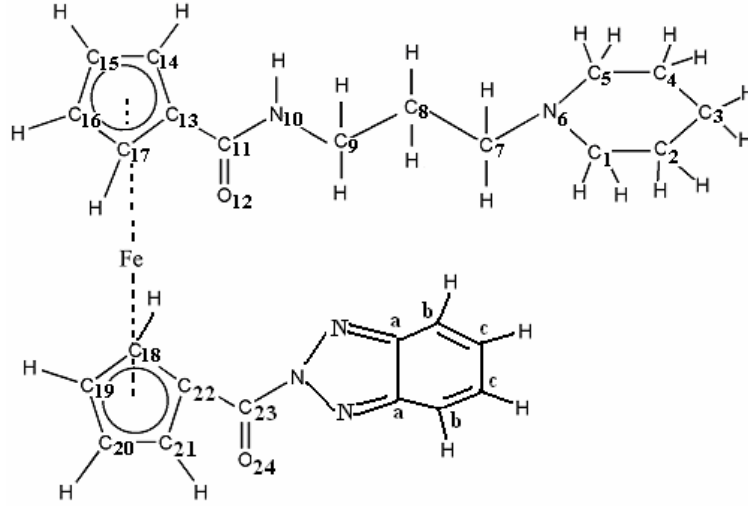
Şekil 8.14. Fc-3pipa molekülüne ait UV/Vis spektrumu

Ferrosen molekülü ve bazı konjüge ferrosen türevlerine ait UV/Vis çalışmaları Tarr ve Wiles [63] tarafından yayınlanmıştır. Bu çalışmada elde edilen UV/Vis spektrumuna ait  $\lambda_{\text{max}}$  değerleri muhtemel bir metal-halka yük transferi sonucunda oluşmaktadır. Bu değerler molar absorptiveleri parantez içerisinde verilmek suretiyle,  $443 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 232$ ),  $346 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 342$ ) ve  $304 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 1175$ ) olarak bulunmuştur.

### 8.6. 1'-Bt-1-(3-pipa)-Fc(CO)<sub>2</sub> Molekülünün NMR Çalışması

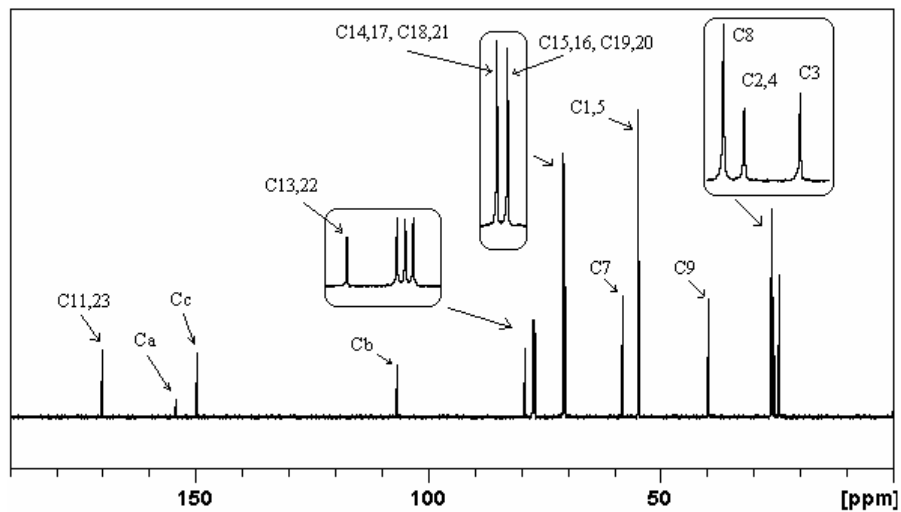
1'-Bt-1-(3-pipa)-Fc(CO)<sub>2</sub> molekülüne (Şekil 8.15) ait deneysel / teorik kimyasal kayma değerleri <sup>13</sup>C çekirdeği için, (CDCl<sub>3</sub>): 170.10 ppm / 174.82 ppm (C11,23), 154.20 ppm / 153.49 ppm (Ca), 149.70 / 139.76 ppm (Cc), 107.10 ppm / 120.11 ppm (Cb), 79.03 ppm / 83.69 ppm (C13,22), 70.85 ppm / 78.84 ppm (C14,17, C18,21), 70.52 ppm / 77.35 ppm (C15,16, C19,20), 58.51 ppm / 61.10 ppm (C7), 54.70 ppm / 59.56 ppm (C1,5), 39.62 ppm / 40.49 ppm (C9), 26.02.04 ppm / 35.70 ppm (C8), 25.54 ppm / 31.90 ppm (C2,4), 24.34 ppm / 29.90 ppm (C3) ve <sup>1</sup>H çekirdeği için, (CDCl<sub>3</sub>): 8.16 ppm / 7.97 ppm (Hc), 8.00

ppm / 5.71 ppm (H10), 6.45 ppm / 7.95 ppm (Hb), 4.51 ppm / 5.14 ppm (H14,18, H18,21), 4.29 ppm / 4.26 ppm (H15,16, H19,20), 3.40 ppm / 3.04 ppm (H9), 2.42 ppm / 2.70 ppm (H1,5,7), 1.76 ppm / 2.27 ppm (H8), 1.53 ppm / 1.69 ppm (H2,4), 1.40 ppm / 1.55 ppm (H3) olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuç moleküler simetri açısından elde edilen karbon piklerinin sayısı ile uyumludur.



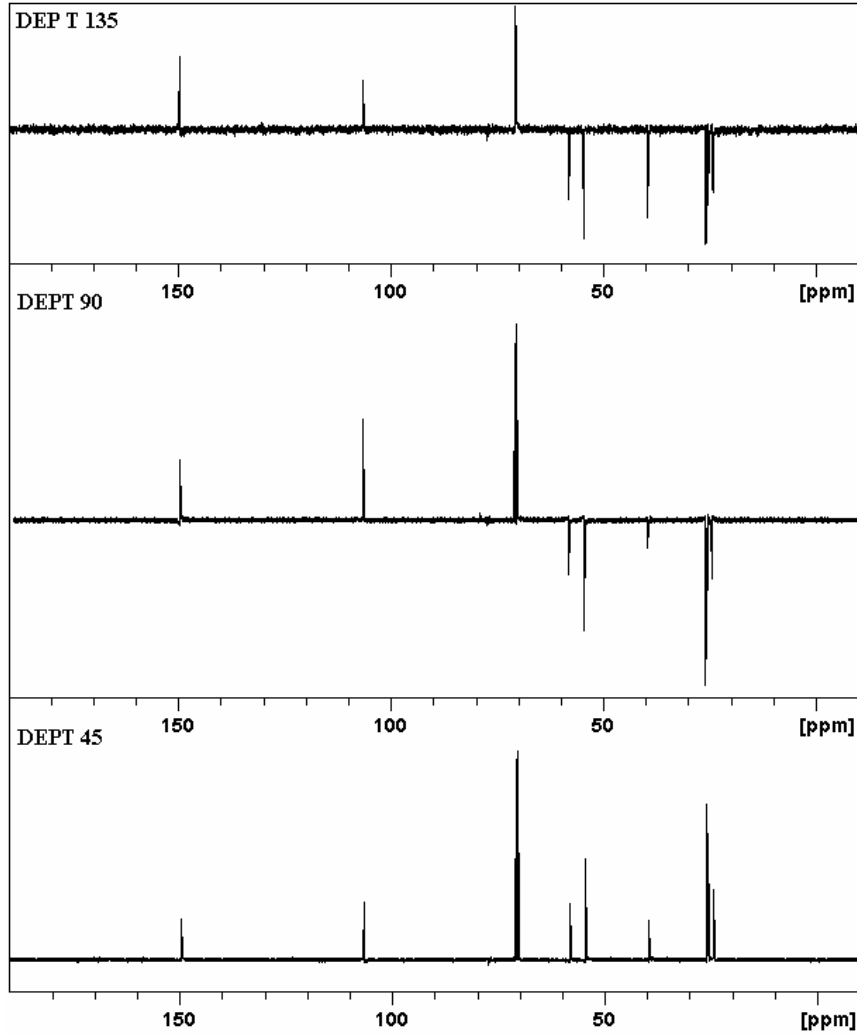
Şekil 8.15. 1'-Bt-1-(3-pipa)-Fc(CO)<sub>2</sub> molekülü için öngörülen yapı

1'-Bt-1-(3-pipa)-Fc(CO)<sub>2</sub> molekülünde Fc-3pipa' dan farklı olarak benzotriazolün yer aldığı Cp halkası üç farklı sinyal vermektedir (Şekil 8.16). Burada karbonil grupları ve Cp halkalarına ait karbon atomları tamamen benzer kimyasal çevrelere sahiptirler. Yine bu molekülde elektronegativiteleri yüksek olan oksijen atomlarından dolayı, C11,23 atomları en düşük manyetik alan bölgesinde rezonans olmuşlardır.



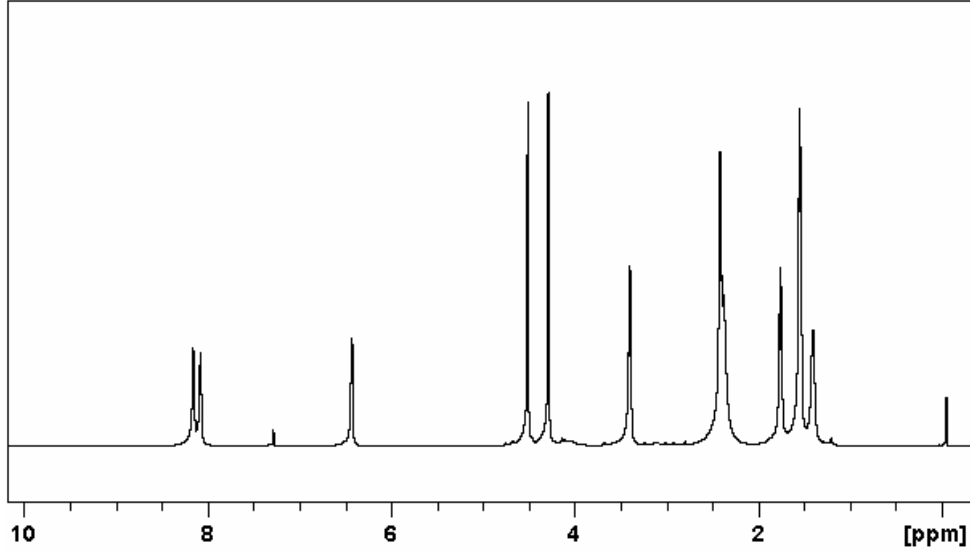
Şekil 8.16. 1'-Bt-1-(3-pipa)-Fc(CO)<sub>2</sub> molekülüne ait <sup>13</sup>C NMR spektrumu

1'-Bt-1-(3-pipa)-Fc(CO)<sub>2</sub> molekülüne ait DEPT 45, 90 ve 135 spektrumları Şekil 8.17' de gösterilemektedir. DEPT 45 spektrumunda, CH ve CH<sub>2</sub> pikleri pozitif fazlı olarak, DEPT 90 spektrumunda sadece CH pikleri pozitif fazlı olarak ve DEPT 135 spekturumunda CH pikleri pozitif fazlı olarak belirirken CH<sub>2</sub> pikleri negatif fazlı olarak sinyal vermiştir. Yine DEPT spektumlarının hiç birinde kuvaterner karbon atomlarına rastlanılmamaktadır. Benzer şekilde, <sup>13</sup>C NMR spektrumunda 170.10 ppm' de gözlenen pik, DEPT 45, 90 ve 135 spektrumlarında gözlenemez. Bu durum söz konusu pikin C11 ve C23 karbon atomlarına ait olduğu sonucunu doğurmaktadır, çünkü bu atomlar en düşük manyetik alan bölgesinde sinyal vermelerinin yanısıra hiçbir hidrojen atomuna doğrudan bağlı değildirler.



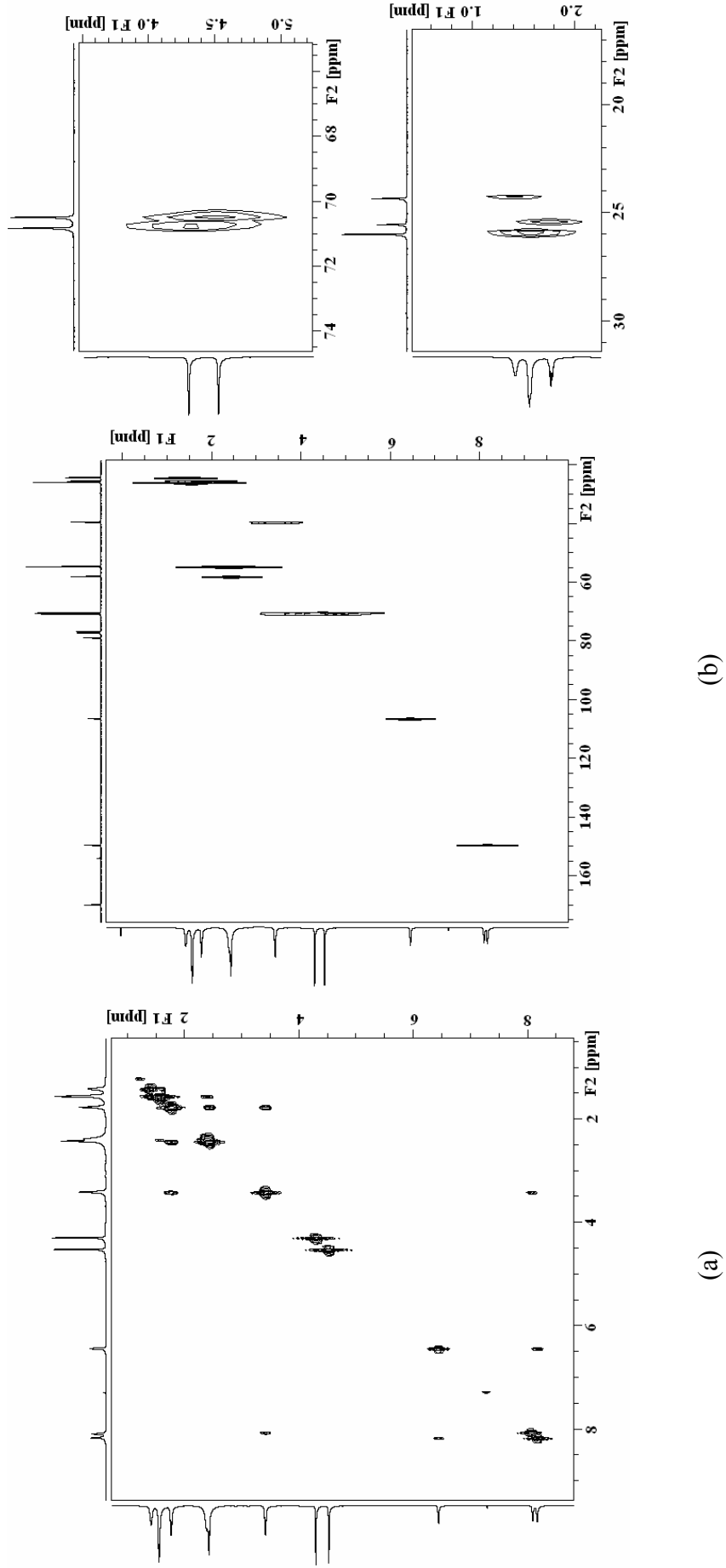
Şekil 8.17. 1'-Bt-1-(3-pipa)-Fc(CO)<sub>2</sub> molekülüne ait DEPT 45, 90 ve 135 NMR spektrumları

Moleküle ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu Şekil 8.18’de verilmektedir. Yine bu molekülde de ferromanyetik demir atomları ve paramanyetik safsızlıklardan dolayı spin örgü durulma sürelerini kısalmaktadır. Bunun sonucunda  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda pikler yavan olarak gözlenmiştir.



Şekil 8.18. 1'-Bt-1-(3-pipa)-Fc(CO)<sub>2</sub> molekülüne ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

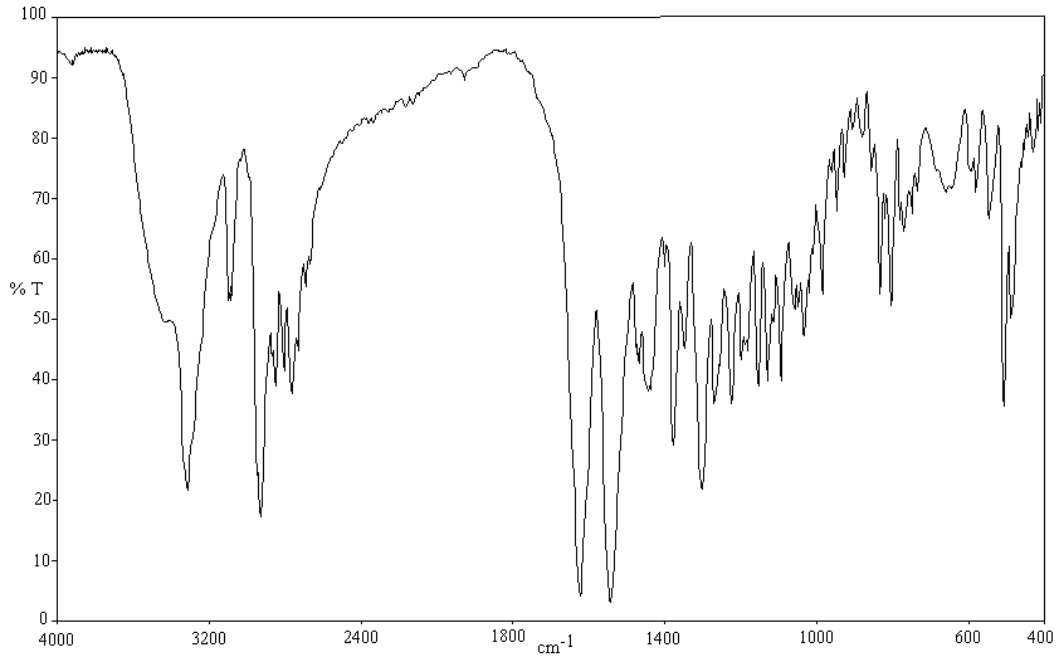
Moleküle ait HETCOR ve COSY spektrumları Şekil 8.19 verilmektedir. Karbon atomlarına doğrudan bağlı olan tüm hidrojen atomları HETCOR spektrumunda rahatlıkla görülmektedir. Burada beklenildiği üzere sadece kuvaterner karbon atomlarına (C11,23, Cc, Ca) karşılık gelen kısımlarda bir etkileşime rastlanılmamaktadır. COSY NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 8.19), molekülde tek bağ üzerinden komşu olan tüm protonlar açıkça tesbit edilmektedir. Tek ve iki boyutlu NMR deneylerine ait sonuçlar ışığında moleküle ait Şekil 8.15’ de öngörülen yapının doğru olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 8.19. 1'-Bt-1-(3-pipa)-Fc(CO)<sub>2</sub> molekülüne ait (a) COSY NMR ve (b) HETCOR NMR spektrumları

### 8.7. 1'-Bt-1-(3-pipa)-Fc(CO)<sub>2</sub> Molekülünün FT-IR ve UV/Vis Çalışmaları

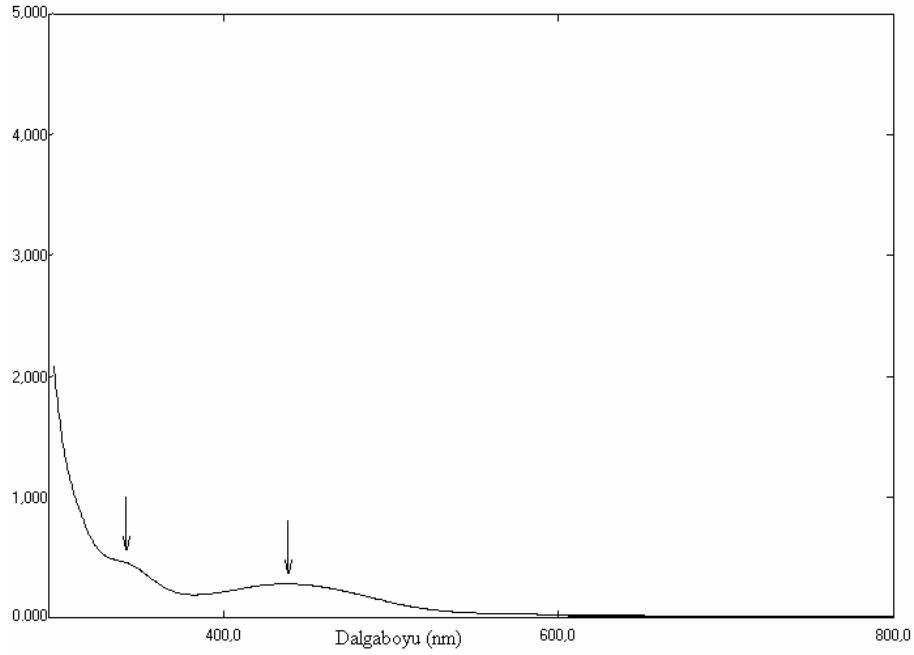
1'-Bt-1-(3-pipa)-Fc(CO)<sub>2</sub> molekülüne ait titreşim frekanslarının işaretlenmesi (4000-400) cm<sup>-1</sup> bölgesinde gerçekleştirilmiştir. Moleküle ait infrared spektrumu Şekil 8.20.' de verilmiştir. 3315 cm<sup>-1</sup>' de güçlü ve yayvan olarak görülen band molekül içerisinde yer alan amid grubundan kaynaklanan N-H titreşim bandıdır. C-H titreşimleri (3124-3039) cm<sup>-1</sup> aralığında orta ve zayıf şiddette ortaya çıkmaktadır. (2950-2692) cm<sup>-1</sup> bölgesinde farklı intensitelere sahip olan bandlar, CH<sub>2</sub> asimetrik ve simetrik titreşim badlarıdır. Bu bandlar piperidin halkası ve propilamin zinciri üzerinde yer alan CH<sub>2</sub> gruplarından kaynaklanmaktadır.



Şekil 8.20. 1'-Bt-1-(3-pipa)-Fc(CO)<sub>2</sub> molekülüne ait FT-IR spektrumu

C=O karbonil titreşim bandı çok güçlü bir band olarak 1623 cm<sup>-1</sup> ortaya çıkmaktadır. 1'-Bt-1-(3-pipa)-Fc(CO)<sub>2</sub> belirlenen diğer önemli titreşim bandları şunlardır: 1544 cm<sup>-1</sup> (vs, CNH kombinasyon [ $\nu_{CN} + \delta_{NH}$ ], amid), 1462-1408 cm<sup>-1</sup> (m/s, CH<sub>2</sub> deformasyon), 1438 cm<sup>-1</sup> (s,  $\delta_{NH}$ , amid), 1378 cm<sup>-1</sup> (s,  $\nu_{CN}$ , amid), 1350 cm<sup>-1</sup> (s, CH<sub>2</sub> kıvrılma yada dalgalanma), 1303 cm<sup>-1</sup> (s, CNH kombinasyon

[ $\nu_{\text{CN}+\delta_{\text{NH}}}$ ], amid) ve  $773 \text{ cm}^{-1}$  (m, NH deformasyon). 1'-Bt-1-(3-pipa)-Fc(CO)<sub>2</sub> molekülü için UV/Vis spektrumu Şekil 8.21' de verilmiştir.



Şekil 8.21. 1'-Bt-1-(3-pipa)-Fc(CO)<sub>2</sub> molekülüne ait UV/Vis spektrumu

Bu çalışmada elde edilen UV/Vis spektrumuna ait  $\lambda_{\text{max}}$  değerleri yine Fc-3pipa molekülünde olduğu gibi muhtemel metal-halka yük transferleri sonucunda oluşmaktadır. Bu değerler molar absorptiviteyi parantez içerisinde vermek suretiyle, 436 nm ( $\epsilon = 227$ ) ve 345 nm ( $\epsilon = 350$ ) olarak bulunmuştur.



## 9. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Yapılan bu çalışmada 3-pipa molekülüne ait teorik ve deneysel, manyetik perdeleme tensörleri, spin çiftlenim sabitleri,  $\text{CDCl}_3$  ve  $\text{DMSO-d}_6$  çözücülerinin kimyasal kayma değerlerine etkileri, infrared ve Raman titreşim frekansları belirlenmiştir. İki boyutlu NMR verileri yardımıyla yapı tamamen aydınlatılmış ve yapıya ait segmental mobilite tayinleri  $^{13}\text{C}$   $T_1$  NMR ölçümleri elde edilerek belirlenmiştir. Oda sıcaklığı koşullarında yürütülen NMR çalışmaları, 3-pipa molekülünün piperidin halkası üzerinde yer alan azot atomunda inverziyon özelliği olduğunu göstermektedir. Piperidin halkasının bu inverziyon özelliğine sahip olmasından ötürü, azot atomuna yakın olan halka atomlarında ortaklanmamış elektronların inverziyona bağlı hareketinin sonucu olarak durulma süreleri kısalmakta ve pikler genişlemektedir. Elde edilen veriler ışığında 3-pipa molekülüne ait deneysel verilerin 6-31G(d) ve 6-311++G(d,p) baz setleri, HF, BLYP ve B3LYP metodları kullanılarak yapılan teorik hesaplamalarla uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Son olarak, 3-pipa molekülünden yola çıkılarak Fc-3pipa ve 1'-Bt-1-(3-pipa)-Fc(CO)<sub>2</sub> moleküllerinin sentezleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bu moleküllere ait karakterizasyon ve yapısal özelliklerin belirlenmesi  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , DEPT 45, DEPT 90, DEPT 135, HETCOR, COSY NMR teknikleri, FT-IR ve UV/Vis spektroskopileri yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen bu ferrosen türevi bileşiklerin karbon ve proton çekirdeklerine ait kimyasal kayma değerleri B3LYP//6-311++G(d,p)//6-31G(d) teorisi düzeyinde hesaplanılmıştır. Teorik ve deneysel veriler birbirleriyle uyum içerisinde dir. Bu durum bizi kullanılan baz seti ve yöntemin ferrosen türevi bileşiklerin teorik hesaplamalarında yardımcı olacağı sonucuna götürmektedir.

Benzotriazol farklı kompleksler yapabilme özelliğine sahip bir moleküldür. Paslanmayı önlemede, uçaklarda buz çözücü olarak, deterjanlarda ve farmasötik olarak antifungal, antibakteriyel ve antihelmintik türünden ilaçların yapısında yer almaktadır. Daha önce bahsedildiği gibi çok geniş bir uygulama sahasına sahip olan ferrosen bazlı bileşiklerin, paslanmayı önleyici etkilerinin de olduğu bilinmektedir [64]. Yine bazı ferrosen bazlı tuzlar anti kanser özellikler göstermektedir [65]. Bu çalışmada sentezi gerçekleştirilmiş olan maddelerin

özellikle  $^1\text{H}$  NMR piklerinde sinyal genişlemelerine rastlanılmaktadır. Bu durum sistem içerisinde yer alan demir atomlarının durulma sürelerini hızlandırıcı etkisinden kaynaklanmaktadır. Sinyal genişlemesi sistemi yorumlamada zorluk çıkarsa da moleküle Manyetik Rezonans Görüntüleme sistemlerinde olası görüntü iyileştirici ajan olarak kullanılma özelliği vermektedir. Yine bu moleküllerin suda çözünebilirlik, büyük moleküler bir yapıya sahip olmaları ve yapılarında azot, oksijen ve demir atomları gibi koordinasyon noktaları bulundurmalarından ve özellikle benzotriazolün dokuda yer alan antibakteriyel yada enfekte olan ve ulaşılması gereken noktalara hedeflenebilme özelliklerinden ötürü elde edilen bu maddelerin çok çeşitli alanlarda kullanılabilirliği söz konusudur.

## KAYNAKLAR

- [1] Contreras, R.H. ve Peralta, J.E., “Angular dependence of spin-spin coupling constants”, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **37**, 321-425, 2000.
- [2] Dodziuk, H., Demchuk, O.M., Schilf, W. ve Dolgonos, G. J., “Synthesis and NMR study of a first generation dendrimer having four branches involving four glycine and one carbomoyl-(3,7-dimethoxy-2-naphthalene) groups and attempts to complex it with  $\alpha$ -,  $\beta$ - or  $\gamma$ -cyclodextrins”, *J. Mol. Struct.*, **693**, 145-151, 2004.
- [3] Beraldo, H., Nacif, W.F. ve West, D.X., “Spectral studies of semicarbazones derived from 3- and 4-formylpyridine and 3- and 4-acetylpyridine: crystal and molecular structure of 3-formylpyridine semicarbazone”, *Spectrochim. Acta A*, **57**, 1847-1854, 2001.
- [4] Abdel-Shafi, A.A., “Effect of  $\beta$ -cyclodextrin on the excited state proton transfer in 1-naphthol-2-sulfonate”, *Spectrochim. Acta A*, **57**, 1819-1828, 2001.
- [5] Kealy, T. J. ve Pauson, P. L., “A New Type of Organo-Iron Compound”, *Nature*, **168**, 1039, 1951.
- [6] Dunitz, J., Orgel, L., ve Rich, A., “The crystal structure of ferrocene”, *Acta Crystallographica*, **9**, 373–5, 1956.
- [7] Laszlo, P., ve Hoffmann, R., “Ferrocene: Ironclad History or Rashomon Tale?”, *Angewandte Chemie International Edition*, **39**, 123-124, 2000.
- [8] Peckham, T.J., Go´mez-Elipe, P. ve Manners, I., *Metallocenes*, (Eds.: A. Togni, R. L. Haltermann), Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [9] Almássy, A., Barta, K., Franciò, G., Šebasta, R., Leitner, W. ve Toma, Š., “Ferrocenophane based ligands for stereoselective Rh-catalyzed hydrogenation and Cu-catalyzed Michael addition”, *Tetrahedron: Asymmetry*, **18**, 1893-1898, 2007.
- [10] Beer, P.D., “Transition-Metal Receptor Systems for the Selective Recognition and Sensing of Anionic Guest Species”, *Acc. Chem. Res.*, **31**, 71-80, 1998.

- [11] Beer, P.D., Davis, J.J., Drillsma-Milgrom, D.A. ve Szemes, F., "Anion recognition and redox sensing amplification by self-assembled monolayers of 1,1'-bis(alkyl-N-amido)ferrocene", *Chem. Commun.*, **16**, 1716, 2002.
- [12] Ihara, T., Nakayama, M., Murata, M., Nakano, K. ve Maeda, M., "Gene sensor using ferrocenyl oligonucleotide", *Chem. Commun.*, **17**, 1609-1610, 1997.
- [13] Kavallieratos, K., Hwang, S. ve Crabtree, R.H., "Aminoferrocene Derivatives in Chloride Recognition and Electrochemical Sensing", *Inorg. Chem.*, **38**, 5184-5186, 1999.
- [14] Brosch, O., Weyhermüller, T. ve Metzler-Nolte, N., "Synthesis of alkynyl amino acids and peptides and their palladium-catalyzed coupling to ferrocene", *Inorg. Chem.*, **38**, 5308-5313, 1999.
- [15] Severin, K., Bergs, R. ve Beck, W., "Biometallorganische Chemie-Übergangsmetallkomplexe mit  $\alpha$ -Aminosäuren und Peptiden", *Angew. Chem.*, **110**, 1722-1743, 1998.
- [16] Severin, K., Bergs, R. ve Beck, W., "Bioorganometallic Chemistry-Transition Metal Complexes with  $\alpha$ -Amino Acids and Peptides", *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **37**, 1634-1654, 1998.
- [17] Saweczko, P. ve Kraatz, H.B., "The interaction of ferrocenoyl peptides with 3-aminopyrazole", *Coord. Chem. Rev.*, **190-192**, 185-198, 1999.
- [18] Xu, Y. ve Kraatz, H.B., "Efficient synthesis of unsymmetrically disubstituted ferrocenes: towards electrochemical dipeptide-Fc-biosensors", *Tetrahedron Lett.*, **42**, 2601-2603, 2001.
- [19] Kraatz, H.B. ve Galka, M., "Ferrocenoyl amino acids and peptides: probing peptide structure", *Met. Ions Biol. Syst.*, **38**, 385-409, 2001.
- [20] Plump, K. ve Kraatz, H.B., "Interaction of a Ferrocenoyl-Modified Peptide with Papain: Toward Protein-Sensitive Electrochemical Probes", *Bioconjugate Chem.*, **14**, 601-606, 2003.
- [21] Beer, P.D., Gale, P.A. ve Chen, G.Z., "Mechanisms of electrochemical recognition of cations, anions and neutral guest species by redox-active receptor molecules", *Coord. Chem. Rev.*, **185-186**, 3-36, 1999.

- [22] Beer, P.D. ve Gale, P.A., “Anion Recognition and Sensing: The State of the Art and Future Perspectives”, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **40**, 486-516, 2001.
- [23] Beer, P.D. ve Gale, P.A., “Erkennung und Nachweis von Anionen: gegenwärtiger Stand und Perspektiven”, *Angew. Chem.*, **113**, 502-532, 2001.
- [24] Balcı, M., *Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi*, ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık ve İletişim A.Ş., Ankara, Türkiye, 2000.
- [25] Banwell C.N., *Fundamentals of molecular spectroscopy*, McGraw Hill, London, 1983.
- [26] Vincent A., *Molecular symmetry and group theory*, Wiley, London, 1977.
- [27] Skoog D.A., Holler F.J. and Nieman T.A. (Çev. Kılıç E., Köseoğlu H., Yılmaz H.), *Enstrümental analizin ilkeleri*, Bilim yayıncılık, İstanbul, 1998.
- [28] Gündüz T., *İnstrümental analiz*, Gazi kitapevi, 5. Baskı, Ankara, (1999).
- [29] Erdik E., *Organik kimyada spektroskopik yöntemler*, Gazi kitapevi, Ankara, 1993.
- [30] Chang R., *Basic principles of spectroscopy*, McGraw Hill, New York, 1971.
- [31] Parlak C., Hofmann-T<sub>d</sub>-tipi klatratların infrared spektroskopik bölgesinde incelenmesi, Ni(1,9-diaminononan)M(CN)<sub>4</sub>.2G; (M = Cd veya Hg; G = Benzen, 1,2-diklorobenzen, 1,4-diklorobenzen), Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 2004.
- [32] Nakamoto K., *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, Wiley, New York, 1986.
- [33] Foresman J.B. ve Frisch A., *Exploring chemistry with electronic structure methods*, Second edition, Gaussian, Inc., Pittsburgh, 1996.
- [34] Gaussian 03 User's Reference, Gaussian, Inc., Pittsburgh, 2003.
- [35] Dorsett H.E. ve White A., *Overview of molecular modelling and ab-initio molecular orbital methods suitable for use with energetic materials*, DSTO technical report, Australia, 2000.
- [36] Becke A.D., “Density-functional thermochemistry; III. The role of exact exchange”, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648-5652, 1993.

- [37] Becke A.D., “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior”, *Phys. Rev. A*, **38**, 3098-3100, 1988.
- [38] Lee C., Yang W. ve Parr R.G., “Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density”, *Phys. Rev. B*, **37**, 785-789, 1988.
- [39] Frish A., Nielsen A.B. ve Holder A.J., *Gaussview Users Manual*, Gaussian Inc., 2000.
- [40] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Montgomery, J.A., Vreven, J.T., Kudin, K.N., Burant, J.C., Millam, J.M., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J.E., Hratchian, H.P., Cross, J.B., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Ayala, P.Y., Morokuma, K., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G., Dapprich, S., Daniels, A.D., Strain, M.C., Farkas, O., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cui Q., Baboul, A.G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Gonzalez, C. ve Pople, J.A., Gaussian 03-Revision C.02, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [41] Funda Ekti, S. ve Hür, D., “Microwave assisted synthesis of ferrocene amides”, *Inorg. Chem. Commun.* **11**, 1027, 2008.
- [42] Carballeira, L., Pérez-Juste, I., “Influence of calculation level and effect of methylation on axial/equatorial equilibria in piperidines”, *J. Comput. Chem.*, **19**, 961-976, 1998.
- [43] Durig, J.R., Beshir, W.B., Godbey, S.E. ve Hizer, T.J., “Raman and infrared spectra, conformational stability and *Ab initio* calculations for *n*-propylamine”, *J. Raman Spectrosc.*, **20**, 311-333, 1989.

- [44] Shirahata, A., Hosoda, H., Takahashi, N., Beppu, T., Niitsu, M. ve Samejima, K., “Enzymatic aminopropylation of certain secondary amines”, *Biol. Pharm. Bull.*, **18**, 355-359, 1995.
- [45] Russo, O., Alami, M., Brion, J.D., Sicsic, S. ve Bestel, I.B., “A two-step synthesis of aminopropylpiperidines via aminopropargylpyridines, suitable for the synthesis of a new class of 5-HT<sub>4</sub> ligands”, *Tetrahedron Lett.*, **45**, 7069-7072, 2004.
- [46] Cossi, M., Barone, V., Mennucci, B. ve Tomasi, J., “Ab initio study of ionic solutions by a polarizable continuum dielectric model”, *Chem. Phys. Lett.*, **286**, 253-260, 1998.
- [47] Tomasi, J., Mennucci, B. ve Cancès, E., “The IEF version of the PCM solvation method: an overview of a new method addressed to study molecular solutes at the QM ab initio level”, *J. Mol. Struct.-Theochem.*, **464**, 211-226, 1999.
- [48] Barone, G., Paloma, L.G., Duca, D., Silvestri, A., Riccio, R. ve Bifulco, G., “Structure Validation of Natural Products by Quantum-Mechanical GIAO Calculations of <sup>13</sup>C NMR Chemical Shifts”, *Chem. Eur. J.*, **8**, 3233-3239, 2002.
- [49] Bagno, A., Rastrelli, F. ve Saielli, G., “Toward the Complete Prediction of the <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR Spectra of Complex Organic Molecules by DFT Methods: Application to Natural Substances”, *Chem. Eur. J.*, **12**, 5514-5525, 2006.
- [50] Helgaker, T., Jaszunski, M. ve Ruud, K., “Ab Initio Methods for the Calculation of NMR Shielding and Indirect Spin-Spin Coupling Constants”, *Chem. Rev.*, **99**, 293-352, 1999.
- [51] Bagno, A., Rastrelli, F. ve Saielli, G., “Predicting <sup>13</sup>C NMR Spectra by DFT Calculations”, *J. Phys. Chem., A*, **107**, 9964-9973, 2003.
- [52] Friebolin, H., *Basic One and Two Dimensional NMR Spectroscopy*, Weinheim, 1991.
- [53] Lee S.Y. ve Boo B.H., “Density functional theory study of vibrational spectra of anthracene neutral and radical cation”, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **17**, 754-759, 1996.

- [54] Lee S.Y. ve Boo B.H., “Molecular structure and vibrational spectra of 9-fluorenone density functional theory study”, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **17**, 760-764, 1996.
- [55] Kurt, M. ve Yurdakul, Ş., “Molecular structure and vibrational spectra of 1,2-bis(4-pyridyl)ethane by density functional theory and ab initio Hartree Fock calculations”, *J. Mol. Struct.*, **654**, 1-9, 2003.
- [56] Scott A.P. ve Radom L., “Harmonic vibrational frequencies: An evaluation of Hartree-Fock, Moller-Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory and semi-empirical scale factors”, *J. Phys. Chem.*, **100**, 16502-16513, 1996.
- [57] Atalay, Y., Yakuphanoglu, F. ve Sekerci, M., “The molecular structure and vibrational spectra of 1-amino-5-benzoyl-4-phenylpyrimidin-2(1H) by Hartree-Fock and density functional methods”, *Spectrochim. Acta A*, **65**, 964-968, 2006.
- [58] Vayner, E. ve Ball, D.W., “Ab initio and density functional optimized structures, proton affinities, and heats of formation for aziridine, azetidine, pyrrolidine, and piperidine”, *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, **496**, 175-183, 2000.
- [59] Güllüoğlu, M.T., Erdoğan, Y. ve Yurdakul, Ş., “Molecular structure and vibrational spectra of piperidine and 4- methylpiperidine by density functional theory and ab initio Hartree-Fock calculations”, *J. Mol. Struct.*, **834-836**, 540-547, 2007.
- [60] Vedal, D, Ellestad, O.H., Klaboe, P. ve Hagen, G., “The vibrational spectra of piperidine and morpholine and their N-deuterated analogs”, *Spectrochim. Acta 32A*, 877-890, 1976.
- [61] Górnicka, E., Rode, J.E., Raczyńska, E.D., Dasiewicz, B., Dobrowolski, J. Cz., “Experimental (FT-IR and Raman) and theoretical (DFT) studies on the vibrational dynamics in cytosine”, *Vib. Spectrosc.*, **36**, 105–115, 2004.
- [62] Kurt M., Yurdakul, M. ve Yurdakul, Ş., “Molecular structure and vibrational spectra of 3-chloro-4-methyl aniline by density functional theory and ab initio Hartree-Fock calculations”, *J. Mol. Struct.*, **711**, 25-32, 2004.



- [63] Tarr, A.M. ve Wiles, D.M., "Electronic absorption spectra and photodecomposition of some substituted ferrocenes", *Can. J. Chem.*, **46**, 2725-2731, 1968.
- [64] Morad, M.S., Sarhan, A.A.O., "Application of some ferrocene derivatives in the field of corrosion inhibition", *Corros. Sci.*, **50**, 744–753, 2008.
- [65] Top, S., Vessières, A., Leclercq, G., Quivy, J., Tang, J., Vaissermann, J., Huché, M. ve Jaouen, G., "Synthesis, Biochemical Properties and Molecular Modelling Studies of Organometallic Specific Estrogen Receptor Modulators (SERMs), the Ferrocifens and Hydroxyferrocifens: Evidence for an Antiproliferative Effect of Hydroxyferrocifens on both Hormone-Dependent and Hormone-Independent Breast Cancer Cell Lines", *Chem. Eur. J.*, **9**, 5223–36, 2003.