KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FLURBİPROFEN MOLEKÜLÜ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS

Fizikçi Hacer PİR

Anabilim Dalı: Fizik

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Seda GÜNEŞDOĞDU SAĞDINÇ

KOCAELİ, 2008

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FLURBİPROFEN MOLEKÜLÜ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS

Fizikçi Hacer PİR

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 23 Mayıs 2008
Tezin Savunulduğu Tarih: 7 Temmuz 2008

Tez Danışmanı	Üye	Üye
Yrd. Doç. Dr. Seda GÜNEŞDOĞDU SAĞDINÇ	Doç. Dr. Kadir ESMER	Yrd.Doç.Dr. Yusuf ATALAY

KOCAELİ, 2008

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Profen ailesinin bir üyesi olan Flurbiprofen [FBF]{(*R*,*S*)-[2-(2-fluoro-4-bifenil)] propiyonik asit} molekülü güçlü bir non-steroidal antiinflamatuvar (NSAID) ajandır. Flurbiprofen, Türkiye'de kullanım potansiyeli oldukça yüksek olan Majezik ilacının etken maddesidir. Flurbiprofen ve flurbiprofenin bakır ve civa komplekslerinin yapısını belirlemek amacıyla, deneysel (FT-IR, FT-Raman, UV spektroskopisi) ve teorik (yoğunluk fonksiyoneli teorisi hesaplamaları) olarak incelendi. İlk olarak teorik olarak elde edilen flurbiprofen molekülünün dimer yapısı deneysel geometrik parametrelerle karşılaştırıldı ve metal komplekslerin olası yapıları incelendi. Daha sonra çalışılan moleküllerin elektronik özellikleri teorik olarak verildi. En son olarak da flurbiprofen molekülünün deneysel ve teorik titreşim spektrumları birlikte değerlendirilerek, titreşim analizi yapıldı. Bakır ve civa komplekslerin deneysel titreşim spektrumlarıda flurbiprofen molekülünün deneysel titreşim spektrumuyla karşılaştırıldı ve moleküler yapıları açıklandı.

Flurbiprofen molekülü ve metal komplekslerinin deneysel ve teorik incelenmesi konusundaki çalışmamın seçimi, planlanması ve yürütülmesi süresince bilgi birikimi ve ilgisini benden esirgemeyen çok değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Seda GÜNEŞDOĞDU SAĞDINÇ' a teşekkür ederim.

Bu çalışmanın deneysel kısmında, laboratuar çalışmalarımda bana özveri ile yardımcı olan Arş. Gör. Baybars KÖKSOY' a teşekkür ederim.

Bu tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalar, Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2007/072 no' lu 'Flurbiprofen Molekülünün ve Komplekslerinin Moleküler Yapılarının deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi' adlı projeyle desteklendi. Bu destekten dolayı KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ' ne teşekkürlerimi sunarım.

FTIR ve UV ölçümlerimizi yaptığımız Kocaeli Üniversitesi Kimya Bölümüne teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen, beni bu günlere getiren aileme teşekkür ederim.

Tezimi, hayatımın her anında destekçim olduğu gibi yüksek lisans eğitimim boyunca da yanımda olan her şeyden çok değer verdiğim ve sevdiğim ablam Av. Emine PİR' e ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ v
SİMGELER ve KISALTMALAR vi
ÖZET ix
ABSTRACT x
1.GİRİŞ 1
2. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ 4
2.2 Titreşim Spektrumları 6
2.3 Moleküler Titreşimler 9
2.3.1. Gerilme Titreşimleri 10
2.3.2. Bükülme titreşimleri 10
2.3.2.1. Düzlem İçi Açı Bükülme titreşimleri. 11
2.3.2.2 Düzlem Dışı Açı Bükülme Titreşimleri 11
2.4 İnfrared Spektroskopisi 13
2.4.1 Klasik Kuram 14
2.4.2 Kuantum Kuramı 15
2.5 Raman Spektroskopisi 15
2.5.1 Klasik Kuram 16
2.5.2 Kuantum Kuramı 17
3. MOLEKÜLER MODELLEME 19
3.1 Hesaplama Metotları 19
3.1.1 Moleküler Mekanik Metodlar 19
3.1.2 Kuantum Mekaniksel Metodlar 19
3.1.2.1 Yarı Deneysel (Semi Empirical) Metot 20
3.1.2.2 Ab İnitio Metod 20
3.1.2.2.1 Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) 21
3.1.3 B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi 25
3.2 Hesaplamalarda Kullanılan Temel Setler (Basis Sets) 26
3.2.1 Minimum Temel Setler 27
3.2.2 Split (Bölünmüş) Valans Temel Setler 28
3.2.3 Polarize Temel Set 29
3.2.4 Difüz Fonksiyonları 29
3.3 Geometrik Optimizasyon ve Enerjinin Hesabı 30
4. DENEYSEL ÇALIŞMA 32
4.1 İnfrared Spektroskopisi 32
4.1.1 İnfrared (Kızılötesi) Spektroskopisinde Numune Hazırlama Yöntemleri 34
4.1.1.1 Katı halde numune ölçümü 34
4.1.1.2 Sıvı halde numune ölçümü 34
4.1.1.3 Gaz halinde numune ölçümü 35
4.1.1.4 Çözelti halinde numune ölçümü 35
4.1.2 FTIR (Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi) 35

4.1.3 Grup Frekansları 36
4.1.3.1 Grup Frekanslarını Etkileyen Faktörler 38
4.2 Raman Spektroskopisi 39
4.2.1 Raman Spektroskopisinde Numune Hazırlama Yöntemleri 42
4.3 Ölçeklendirme Faktörü 44
4.5 İnfrared spektrumlarının Kaydedilmesi 45
4.6 Raman Spektrumlarının Kaydedilmesi 45
4.7 Elektronik Spektrumlarının Kaydedilmesi 46
4.8 Elemental Analiz Sonuçları 46
4.9 Teorik Hesaplamaların Yapılışı 46
5. BULGULAR VE TARTIŞMA 48
5.1 Flurbiprofen Molekülünün Yapısı 48
5.2 FBF nin Cu(II) ve Hg(II) Komplekslerinin Moleküler Yapıları 53
5.3 Flurbiprofenin ve Metal Komplekslerinin Elektronik Özellikleri 59
5.4 Flurbiprofen İnfrared ve Raman Spektrumları 62
5.4.1 FBF nin Cu(II) ve Hg(II) Komplekslerinin Titreşim Spektrumları 73
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 80
KAYNAKLAR 82
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 86
ÖZGEÇMİŞ 87

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1: Flurbiprofen molekülü 1
Şekil 2.1: Molekülün enerji seviyeleri 4
Şekil 2.2: Elektromanyetik spektrumun yaklaşık dalga boyu aralıkları ve boyutları .. 5
Şekil 2.3: Diatomik bir molekül için harmonik ve anharmonik potansiyel enerji 8
Şekil 2.4: Moleküler titreşim türleri 12
Şekil 2.5: Raman saçılmasının kuantum mekaniksel olarak gösterimi 18
Şekil 3.1: Torsiyon açısının fonksiyonu olarak enerjinin değişim şeması 31
Şekil 4.1: Çift ışın demetli IR soğurma spektroskopisinin şeması 33
Şekil 4.2: Fourier dönüşümlü infrared spektroskopi şeması 36
Şekil 4.3: Raman spektrofotometre 40
Şekil 5.1: Flurbiprofen molekülünün kristal yapıları 49
Şekil 5.2: FBF dimerin optimize geometrisi 51
Şekil 5.3: Flurbiprofenin Cu ve Hg metal atomlarıyla etkileşmesinin olası yapıları. 54
Şekil 5.4: $Cu_2(FBF)_4$ kompleksinin optimize yapısı 56
Şekil 5.5: $Hg_2(FBF)_4$ kompleksinin optimize yapısı 57
Şekil 5.6: Üç boyutlu HOMO ve LUMO ların gösterimi 60
Şekil 5.7: FBF, $Cu_2(FBF)_4$ ve $Hg_2(FBF)_4$ moleküllerinin elektronik spektrumları 61
Şekil 5.8: FBF dimer' in teorik ve deneysel Raman spektrumu 70
Şekil 5.9: Flurbiprofenin infrared spektrumu 71
Şekil 5.10: FBF, $Cu_2(FBF)_4$ ve $Hg_2(FBF)_4$ ün Raman spektrumları 74
Şekil 5.11: FBF, $Cu_2(FBF)_4$ ve $Hg_2(FBF)_4$ ün FT-IR spektrumları 75

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 4.1: Bazı organik grupların grup frekansları 37
Tablo 4.2: Bazı metot ve temel setler için verilen skala faktörleri 44
Tablo 4.3: $M_2(FBF)_4$ [M=Cu, Hg] kompleksleri için ölçülen ve teorik C, H miktarları 46
Tablo 5.1: Flurbiprofen molekülünün deneysel ve teorik parametreleri 52
Tablo 5.2: $Cu_2(FBF)_4$ ve $Hg_2(FBF)_4$ için bağ uzunlukları 58
Tablo 5.3: FBF, $Cu_2(FBF)_4$ ve $Hg_2(FBF)_4$ molekülleri için enerji değerleri 59
Tablo 5.4: FBF dimerin deneysel ve teorik titreşimsel dalgasayıları ve işaretlemeleri 63
Tablo 5.5: FBF molekülünün $Cu_2(FBF)_4$ ve $Hg_2(FBF)_4$ titreşim spektrumunun dalgasayıları 76

SİMGELER

a : Moleküle ait sabit
c : Işık hızı
C_0, C_1, C_2 : Deneysel parametrelerden türetilmiş sabitler
C_{DFT} : DFT sabiti
C_{HF} : Hartree-Fock sabiti
$C_{\mu i}$: Moleküler orbital açılım katsayısı
D_e : Spektroskopik ayrışma enerjisi
d_e : Denge mesafesi
$d\tau$: Hacim elemanı
$\vec{E}$: Elektrik alan vektörü
E_0 : Sıfır nokta enerjisi
E_C : Korelasyon enerjisi
$E_{dön}$: Molekülün dönme enerjisi
E_{el} : Molekülün elektronik enerjisi
E_{foton} : Fotonun enerjisi
E_J : Coulomb enerjisi
E_V : Nükleer çekim enerjisi
E_{XC} : Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi
$E_{öteleme}$: Molekülün öteleme enerjisi
E_{tit} : Molekülün titreşim enerjisi
E_T : Molekülün kinetik enerjisi
E_X : Değiş-tokuş enerjisi
E_{DFT}^{XC} : DFT değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi
E_{B3LYP}^{XC} : B3LYP değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi
E_{LDA}^{X} :Yerel değiş-tokuş enerjisi
E_{B88}^{X} : Becke 88 değiş-tokuş enerjisi
E_{B3LYP} : B3LYP enerjisi
E_{LYP}^{C} : LYP korelasyon enerjisi
E_{VWN3}^{C} : Vosko, Wilk ve Nusair korelasyon enerjisi
E_{Karma}^{XC} : Karma değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi
E_{HF}^{X} : Hartree-Fock değiş-tokuş enerjisi
$E[\rho]$: Elektron yoğunluğunun elektronik enerjisi
g : Gaussian fonksiyonlar, gradyent vektörü
G : Enerjinin konuma göre ikinci türevi

$\hat{H}$: Moleküler hamiltonyen
k : Kuvvet sabiti
m_1 : Lineer bir moleküldeki birinci atomun kütlesi
m_2 : Lineer bir moleküldeki ikinci atomun kütlesi
n : Titreşim kuantum sayısı
N : Elektron sayısı
r : Bağ uzunluğu
r_0 : Denge uzaklığı
V_{DIS} : Elektronların etkileşiminde dış potansiyel enerji
μ_{ind} : Sistemin indirgenmiş kütlesi
$\vec{\mu}$: Molekülün elektriksel dipol momenti
ε : Dalga fonksiyonu, etkin dielektrik sabiti, orbital enerjisinin diyagonal matrisi
χ_e : Anharmoniklik sabiti
$\bar{\nu}$: Dalga sayısı
ν : Gerilme titreşimleri, Frekans
ν_s : Simetrik gerilme titreşimleri
ν_{as} : Asimetrik gerilme titreşimleri
ρ : Düzlem içi açı bükülme, elektron olasılık yoğunluğu
ρ_r : Sallanma
ρ_t : Kıvırma
ρ_ω : Dalgalanma
δ : Bükülme titreşimleri
δ_s : Makaslama
γ : Düzlem dışı açı bükülme titreşimleri
τ : Burulma
λ : Dalga boyu
U : Potansiyel enerji
Q_k : Genelleştirilmiş koordinat
ϕ_μ : Atomik orbital
ψ_i : Moleküler orbital
ψ : Dalga sayısı
$\psi^{(n)}$: n. Seviye titreşim dalga fonksiyonu
$\psi^{(m)}$: m. Seviye titreşim dalga fonksiyonu
$\vec{\pi}$: İndüklenmiş elektriksel dipol moment
α : Molekülün kutuplanabilme yatkınlığı
ν_{tit} : Molekülün titreşim frekansı
ΔE : Molekülün iki enerji seviyesi arasındaki fark
Δn : Enerji seviyeleri
$\rho(r)$: r uzayında toplam elektron yoğunluğu
$\rho(r_1)$: r_1 uzayında toplam elektron yoğunluğu
$\rho(r_2)$: r_2 uzayında toplam elektron yoğunluğu

KISALTMALAR

AgCI	: Gümüş klorür
AM1	: Austin Model 1
AMBER	: Assited Model Building and Energy Refinement
B3LYP	: LYP korelasyon enerjili 3 parametreli Becke karma metodu
B3LYP/6-31G(d,p)	: Temel set
B3LYP/LanLD2Z	: Temel set
C	: Karbon atomu
CSD	: Kristal yapı verileri
Cu	: Bakır atomu
DCL	: Diklorofenak
DFT	: Density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi)
DMF	: Dimetilformamit
EPR	: Elektron Paramanyetik Rezonans
FT-IR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
FT-Raman	: Fourier Transform Raman Spektroskopisi
FBF	: Flurbiprofen molekülü
Gaussian-View 3.0	: Gaussian View 3.0 paket programı
Hg	: Civa atomu
HyperChem	: HyperChem-7.5 software paket programı
IR	: İnfrared Spektroskopisi
KBr	: Potasyum bromür
M	: Metal
MM+	: Moleküler Mekanik+
MNDO	: Modified Neglect of Diatomic Overlab (Diatomik üst üste binmenin değişen ihmali)
MO	: Moleküler Orbital
NaCI	: Sodyum klorür
NSAID	: Non-steroidal antiinflamatuvar ilaç
Pb	: Kurşun atomu
PM3	: Parametrization Method 3
RHF	: Restricted Hartree-Fock (Sınırlı Hartree-Fock)
THF	: Tetrahidrofuran
Zn	:Çinko atomu

FLURBİPROFEN MOLEKÜLÜ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK İNCELENMESİ

Hacer PİR

Anahtar Kelimeler: Flurbiprofen, DFT, B3LYP/6-31G(d,p), B3LYP/LanLD2Z, Cu(II), Hg(II), FT-IR, FT-Raman, elektronik spektroskopi, dimer yapı

Özet: Flurbiprofen dimerin (FBF) ve metal komplekslerinin[$M_2(FBF)_4$, burada M=Cu ve Hg], FT-Raman ve FT- IR spektrumları sırasıyla 4000-400 ve 3500-50cm^{-1} aralığında kaydedildi. Flurbiprofen' in titreşim bandlarının işaretlemesi B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) kullanılarak yapıldı. Ölçeklendirilmiş hesaplanan dalga sayıları deneysel değerlerle çok iyi uyum gösterdi. Cu ve Hg komplekslerinin deneysel FT-Raman ve FT-IR spektrumları flurbiprofenin titreşim spektrumları ile karşılaştırıldı ve spektrumlardaki değişimler tartışıldı. Titreşim spektrumları, yapı ile spektrumların iyi uyum içinde olduğunu gösterdi. Moleküllerin elektronik spektrumları titreşim verilerine destek olması ve yapıların belirlenmesi için incelendi.

FBF dimer ve komplekslerinin yapısal ve elektronik özellikleri teorik olarak yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile B3LYP/LanL2DZ seviyesi kullanılarak incelendi.

THE EXPERİMENTAL AND THEORETİCAL INVESTİGATİON OF FLURBİPROFEN MOLECULE AND ITS METAL COMPLEXES

Hacer PİR

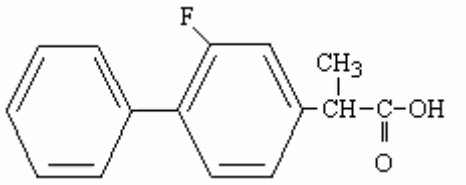
Keywords: Flurbiprofen, DFT, B3LYP/6-31G(d,p), B3LYP/LanLD2Z, Cu(II), Hg(II), FT-IR, FT-Raman, electronic spectroscopy, dimer structure

Abstract: The FT-Raman and FT- IR spectra of flurbiprofen (FBF) dimer and its Cu(II) and Hg(II) complexes with formula [$M_2(FBF)_4$, where M=Cu and Hg] have been recorded in the region 4000-400 and 3500-50cm^{-1}, respectively. The assignments of vibrational bands of flurbiprofen were made using density functional theory at B3LYP/6-31G(d,p) level. The scaled calculated wavenumbers showed very good agreement with the experimental values. The experimental FT-Raman and FT-IR spectra of Cu and Hg complexes have been compared with vibrations of flurbiprofen and have been discussed changes in the vibrational spectra. The analyses of the vibrational spectra have been shown that there were structures-spectra correlations. UV results gave further support to the vibrational data.

The structural and electronic properties of FBF dimer and its complexes have been also investigated theoretically by performing density functional theory calculations.

1.GİRİŞ

Profen ailesinin bir üyesi olan Flurbiprofen [FBF]{(*R*,*S*)-[2-(2-fluoro-4-bifenil)] propiyonik asit} (Şekil 1.1) analjezik, antiinflamatuvar ve antipiretik etkilere sahip fenilalkanoik asit türevi güçlü bir non-steroidal antiinflamatuvar (NSAID) ajandır (Şekil1.1). İki hekzagonal halka (bifenil halka) ve bir propiyonik asid içeren Flurbiprofenin moleküler formülü $C_{15}H_{13}FO_2$ dir. Ayrıca beyaz renkte, suda pratik olarak çözünmeyen, metanolde çok kolay çözünen kristal yapıda bir tozdur. Molekül ağırlığı 244.27 g/mol, erime derecesi (114-117) ^{o}C dir. Etkisini, prostaglandin biyosentezinin spesifik olarak siklooksijenaz enzim (Cyclooxygenase-COX) seviyesinde inhibisyonuna bağlı olarak ve dokuların periferik ağrı medyatörlerine karşı sensitizasyonunu engelleyerek gösterir [1].



Şekil 1.1: Flurbiprofen molekülü

Flurbiprofen, Türkiye'de ise kullanım potansiyeli oldukça yüksek olan Majezik ilacının etken maddesidir. Farklı ülkelerde farklı isimlerle (Ansaid, Maxaljin ve Ocufen gibi) piyasada bulunabilmektedir. Flurbiprofen' in iki (R,S) stereo-izomerik formu vardır. (S) enantiomeri sikloosjenaz sistemini inhibe ederek farmalojik olarak aktiftir. Hâlbuki (R) enantiomeri sadece biyolojik olarak aktif olmayıp ayrıca gastrointestinal toksit ve kiral inversiyon olarak negatif etkileri de vardır [2]. Buna rağmen bir rasemik karışımı olarak piyasada satılmaktadır.

Bilinen çeşitli NSAID ların (naproksen, fenbufen gibi) moleküler yapılarının aydınlatılması için moleküllerin titreşim spektrumlarının ayrıntılı incelenmesine rağmen [5-7], flurbiprofenin ayrıntılı Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi

(FT-IR) ve Fourier Dönüşümlü Raman Spektroskopisi (FT-Raman) çalışmalarına literatürde rastlanmadı. Ancak bazı çalışmalarda molekülün bazı titreşim kipleri belirlenmiştir [8,9].

Birçok ilaç, metal kompleks formunda toksit ve farmakolojik özelliklerini değiştirdikleri bilinmektedir. NSAID' ler ise bir çok metal iyonuyla (Zn, Pb, Cu,.. gibi) kompleks oluşturabilir ve oluşan bileşikler ise biyolojik olarak aktiftir [10-15]. Özellikle Cu(I) ve Cu(II) metal iyonuyla kompleks oluşumları, 40 yıldan fazladır ağrı tedavisinde yararlı olduğu bilinmektedir [12-15]. NSAID' lerin birçoğunda, metal-ligand etkileşmesinin karboksalat grubuyla mümkün olduğu karboksilik asitleri vardır [16]. Dolayısıyla, karboksalat grubuyla metallerin bazı durumlarda tek dişli, çift dişli monomer veya çift dişli dimer olarak metal ligandla kompleks oluşturması mümkündür [11].

Flurbiprofen' in ise şimdiye kadar yalnız Cu(II) metal iyonuyla etkileşim yapısı ve farmakolojik aktivitesi deneysel incelenmiştir [17]. Ancak teorik çalışmasına ise literatürde rastlanmamıştır. Diğer yandan civa metalinin ilaçlarla etkileştiği ve vücut içinde toksit etki yarattığı bilinmektedir [18]. Literatürde NSAID lerden biri olan diklorofenak [DCL] (2-[2,6-diklorofenilamino] fenilasetat) ın Hg civalı kompleksi sentezlenmiş ve spektroskopik çalışmaları yapılmış ve $Hg[DCL]_2$ yapısında olduğu bulunmuştur.

Tez kapsamında, flurbiprofenin Hg(II) metal iyonuyla etkileşmesi incelenmiştir. Bu amaçla kimyasal formülü $Hg_2(FBF)_4$ olarak verilen kompleks sentezlenmiştir. Daha önce sentezlenmiş olan Cu(II) kompleksi, civa kompleksinin yapısının aydınlatılması ve yeni sentezlenen civa kompleksiyle yapısının karşılaştırılması için tekrar sentezlenmiştir. $Cu_2(FBF)_4$ ve $Hg_2(FBF)_4$ ün yapıları, deneysel olarak FT-IR, FT-Raman ve elektronik spektroskopisiyle incelenmiştir. Bu amaçla, deneysel olarak incelenen flurbiprofenin titreşim spektrumları ve elektronik spektrumları ile karşılaştırılmıştır. İncelenen flurbiprofenin yapısı için literatürdeki [3,4] FBF nin kristal yapı verilerinden yararlanılmıştır. Katı halde dimer yapıda olduğu bilinen bu molekülün yapısı ve elektronik özellikleri için teorik hesaplama metodu olan yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory-DFT) kullanarak

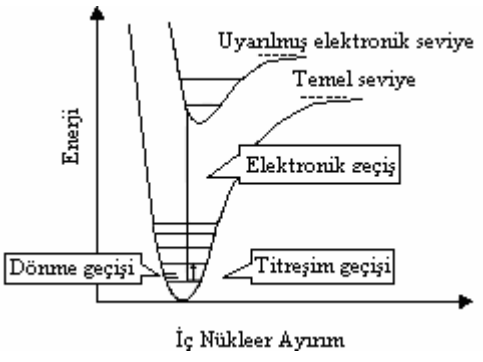
B3LYP/6-31G(d,p) ve B3LYP/LanLD2Z seviyeleri kullanılmıştır. Minimum enerjili yapılarında enerjileri, dipol momentleri ve geometrik parametreleri bulunup ve aynı şekilde ligandda bulunan değerle karşılaştırılarak yorumlanmıştır.

2. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

Moleküler spektroskopi, elektromanyetik ışımanın molekül ile olan etkileşmelerini inceler ve elde edilen moleküler spektrumda molekülün yapısı hakkında bilgi verir. Örneğin; molekül simetrisi, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar, bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arasındaki kuvvetler, elektronik dağılım gibi maddenin kimyasal ve fiziksel özellikleri ile ilgili bilgiler elde edilir [19]. Molekülün enerjisi öteleme enerjisi $(E_{öteleme})$, titreşim enerjisi (E_{tit}), dönme enerjisi $(E_{dön})$ ve elektronik enerjisinin (E_{el}) toplamından oluşur. Öteleme enerjisi sürekli bir enerji olduğundan ve spektroskopide gözlenmediği için toplam enerjiye katkısı yoktur. Molekülün enerjisi Born-Oppenheimer yaklaşımına göre aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$E_{top} = E_{el} + E_{tit} + E_{dön} \tag{2.1}$$

Molekülün elektronik enerjisi; moleküldeki elektronların sürekli hareketleri, titreşim enerjisi; molekülü oluşturan atomların denge konumlarından ayrılarak periyodik olarak yer değiştirmeleri ve dönme enerjisi ise molekülün bütünüyle kendi kütle merkezi etrafında dönmesi ile oluşur. Molekülün toplam enerjisini üç farklı enerjinin toplamı şeklinde ifade etmenin temeli, elektronik geçişlerin (10^{-16}s) titreşim geçişlerine (10^{-14}s) göre çok daha kısa zamanda olması ve dönme geçişlerinin (10^{-10}s) de titreşim geçişlerine göre daha uzun zamanda olması gerçeğine dayalıdır [20].



Şekil 2.1: Molekülün enerji seviyeleri

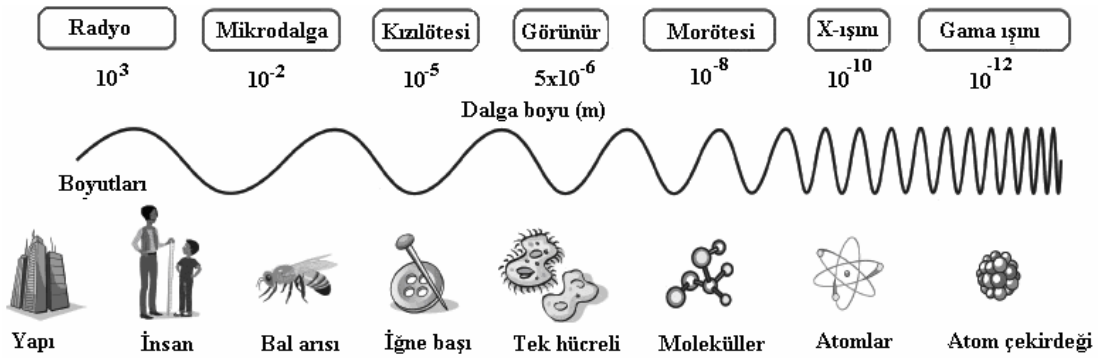
Elektromanyetik ışımanın moleküller tarafından soğrulması kuantum ilkesine dayanır. Kuantum teorisine göre; bir molekül her enerji değerine değil, ancak bir seri kuantlanmış enerji değerine sahip olabilir. Elektromanyetik alandaki bir fotonun enerjisi E_{foton}, bir molekül tarafından soğurulabilir veya salınabilir. Bu durumda molekülün dönme, titreşim veya elektronik enerjisi ΔE kadar değişebilir. Enerjinin korunumu ilkesine göre;

$$\Delta E = E_{foton} = h\nu = hc\bar{\nu} \tag{2.2}$$

ile verilir. Burada h, Planck sabiti (6.6256×10^{-34} J.s), ν frekans (s^{-1}), $\bar{\nu}$ dalga sayısı (cm^{-1}) dır. Molekül enerji kazanıyorsa ΔE pozitiftir ve bir foton soğrulur. Molekül enerji kaybediyorsa ΔE negatiftir ve bir foton salınır [21].

2.1 Elektromanyetik Spektrum

Elektromanyetik dalgalar ivmelendirilmiş elektrik yükleri tarafından oluşturulurlar. Yayınlanan elektromanyetik dalgalar birbirine ve yayılma doğrultusuna dik olarak hareket eden elektrik ve manyetik alanlardan ibarettir. Bu nedenle elektromanyetik dalgalar enine dalgalardır ve elektromanyetik spektrum olarak adlandırılan bu geniş dalga boyu aralığı, ışın türlerini oluşturma ve algılama yöntemlerine göre farklı bölgelere ayrılır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2: Elektromanyetik spektrumun yaklaşık dalga boyu aralıkları ve boyutları.

1. Radyo Dalgaları Bölgesi: Elektromanyetik dalganın manyetik alan bileşeni ile elektron spinlerinin (ESR) veya çekirdek spinlerinin (NMR) etkileşmesi bu bölgede spektrum verir. Frekans aralığı 3.10^6-3.10^{10} Hz dir.

2. Mikrodalga Bölgesi: Molekülün dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede spektrum verir. Frekans aralığı 3.10^{10}-3.10^{12} Hz dir.

3. İnfrared (Kızılötesi) Bölgesi: Elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeni ile molekülün dipol momenti etkileşir. Molekülün titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişleri bu bölgede spektrum verir. Frekans aralığı 3.10^{12}-3.10^{14} dir.

4. Görünür Işık ve Morötesi Bölgesi: Atom veya molekülün dış kabuğundaki elektronların geçişleri ile oluşan bir spektrum verir. Frekans aralığı 3.10^{14}-3.10^{16} Hz dir.

5. X ışınları Bölgesi: Atomun veya elektronun iç orbitalleri arasındaki geçişler bu bölgede spektrum verir. Frekans aralığı 3.10^{16}-10^{19} Hz dir.

6. Gama Işınları Bölgesi: Çekirdek enerji seviyeleri arasındaki geçişler gama ışınları bölgesinde incelenir. Frekans aralığı 10^{19}-10^{22} Hz dir.

2.2 Titreşim Spektrumları

Titreşim spektrumları, titreşim enerji düzeyindeki bir molekülün atomlarının bir titreşim seviyesinden başka bir seviyeye geçerek enerjisini değişmesidir. Titreşim enerji seviyeleri kimyasal bağın kuvvetine, bağ uzunluklarına, bağ açılarına ve titreşimin şiddetine bağlıdır. İki atomlu bir molekülü kütle yay sistemine benzetebiliriz. Böylece atomlardan biri sabit diğeri hareketli olup titreşim hareketi yapacağından sistem harmonik titreşici kabul edilebilir. Basit harmonik hareket için potansiyel enerji ifadesi aşağıdaki gibi tanımlanmıştır.

$$U = \frac{1}{2} k x^2 \tag{2.3}$$

Kuantum mekaniksel olarak ise molekülün titreşim enerji seviyeleri $\Delta n = \pm 1$ değerler alarak,

$$E_{tit} = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu \tag{2.4}$$

enerji değerlerine sahip olur. Burada n, titreşim kuantum sayısıdır ve $n = 0,\ 1,\ 2,\ ...$ tamsayı değerlerini alır. $n = 0$ için $E = \frac{1}{2} h\nu$ enerjisine molekülün sıfır nokta enerjisi denir. Harmonik olmayan terimleri birleştiren bir model ideal değerlerden sapmaları ve bir bağdaki iki atomik merkezin titreşimi sırasındaki enerji-uzay ilişkisini açıklamak için kullanılır. Temel ve birinci enerji düzeyi arasındaki geçişler harmonik olmayan terimlerden etkilenmez. Ama birinci enerji düzeyinin ötesindeki geçişler daha yüksek frekanslı titreşimler olduğundan üstton adı verilen daha zayıf titreşimlerin artmasına sebep olur. h Planck sabitini, ν ise titreşim frekansını göstermektedir ve

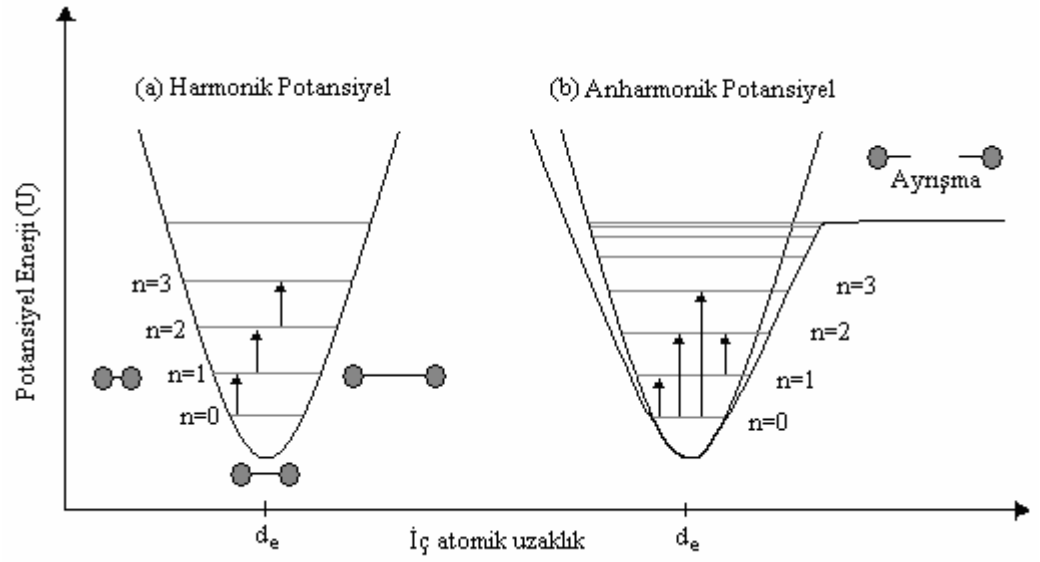
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_{ind}}} \tag{2.5}$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada k kuvvet sabiti, μ_{ind} ise sistemin indirgenmiş kütlesini gösterir ve aşağıdaki gibi tanımlanmıştır.

$$\mu_{ind} = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \tag{2.6}$$

Burada m_1, lineer bir moleküldeki birinci atomun kütlesi, m_2 ise ikinci atomun kütlesidir. Titreşim spektroskopisinde frekans (s^{-1}) ve enerji (eV) birimleri yerine genelde dalga sayısı birimi (cm^{-1}) kullanılır ve aşağıdaki gibi tanımlanmıştır.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu_{ind}}} \tag{2.7}$$



Şekil 2.3: Diatomik bir molekül için (a) harmonik ve (b) anharmonik modelde potansiyel enerjinin şematik gösterimi ($d_e =$ denge mesafesi).

Titreşim enerjisi arttıkça moleküller arasındaki titreşim, basit harmonik hareketten sapar ve anharmonik titreşime neden olur. Anharmonik salınıcı için potansiyel enerji ifadesi Morse potansiyelidir ve aşağıdaki şekilde tanımlıdır.

$$U = D_e\left[1 - e^{-a(r-r_0)}\right]^2 \tag{2.8}$$

Burada D_e spektroskopik ayrışma enerjisi, a moleküle ait bir sabit, r bağ uzunluğu, r_0 denge uzaklığıdır. Anharmonik seviyelerin enerjisi ise $\Delta n = \pm 1,\ \pm 2,\ ...$ değerlerini alarak enerji;

$$E_{tit} = h\nu\left(n + \frac{1}{2}\right) - x_e h\nu\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \tag{2.9}$$

ile verilir. Burada, χ_e anharmoniklik sabitidir $(\chi_e \cong 0.01)$. Boltzmann olasılık dağılımına göre, moleküller oda sıcaklığında genel olarak taban titreşim enerji düzeyinde bulunur, çok az bir kısmı uyarılmış enerji düzeyindedir. İnfrared spektrumunda en şiddetli bandlar, taban titreşim seviyesinden birinci titreşim

seviyesine olan $(\nu_{0\to1})$ geçişinde gözlenir. Bu geçişler sebebiyle gözlenmiş olan frekanslara temel titreşim frekansları denir. Temel titreşime ek olarak üst ton, birleşim ve fark bandlarıda gözlenir. Temel titreşim frekansı iki veya daha fazla katı olduğu durumlarda üst ton geçişleri $(\nu_{0\to2,3,\ldots})$, iki veya daha fazla temel titreşim frekansının toplamı ve fark olarak ortaya çıkan frekanslar ise birleşim ve fark bandlarını $\nu_{1\to2,3,\ldots}$ oluşturur. Bu bandların şiddetleri, temel titreşim bandına oranla oldukça düşüktür. Üst tonlar, birleşim ve fark bandları, fermi rezonansı etkisiyle spektrumda ek band olarak gözlenebilirler. Üst ton, birleşim ve fark bandları temel bandlardan daha azdır. Bunlar infrared spektrumlarında grup frekans bandların yerinin kaymasına neden olur.

Titreşim spektrumları deneysel olarak infrared veya Raman spektrumları şeklinde gözlenirler. Bu nedenle titreşim enerjilerindeki değişimler, infrared veya Raman spektroskopik yöntemleriyle incelenebilir. İnfrared ve Raman spektroskopilerinin her ikisi de moleküllerdeki titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçiş enerjilerini belirlemek için kullanılmasına rağmen, temel prensipleri farklıdır. İnfrared spektroskopisi, uyarıcı ışınla molekülün dipol momentinin değişmesi gerçeğine, Raman spektroskopisi ise morötesi veya görünür ışıkla molekülün polarlığının değişmesi gerçeğine dayanır.

2.3 Moleküler Titreşimler

Elektromanyetik ışımaların madde ile etkileşmesi sonucu, moleküllerin titreşimlerinde bir değişim söz konusu olur. Bu tür etkileşme moleküler titreşim spektroskopisinin konusunu oluşturur. Elektromanyetik ışınımın madde ile etkileşmesi, madde molekülerinin enerji düzeyleri arasında geçişlere neden olur. Yani molekül enerji soğurarak uyarılmış olur. Moleküler titreşimler, molekülde bağ uzunluklarının ve bağ açılarının değişmesine neden olur. Molekül titreşimleri İnfrared ve Raman spektroskopisi yöntemleri ile incelenir. Bir atomik bağın basit titreşimini tanımlamak için molekülü bir bütün olarak ele almak gerekir. Sonsuz sayıda titreşim tamamen yapısı bozulmuş bir modele sebep olur. Bunun yerine, molekülün bütün atomlarının aynı frekans ve aynı fazda basit harmonik hareket

yaptıkları titreşimler sonucu oluşan temel titreşimler veya normal modlar olarak bilinen üç katlı koordinat eksenleri temel alan temel titreşimlerin minimum setine göre model tanımlanır. Uzayda herhangi bir nokta belirlemek için üç koordinat gerekir. N adet noktayı belirlemek için ise her biri için üç koordinatlı toplam 3N tane bir koordinat takımı gerekir. Her bir koordinat, çok atomlu bir moleküldeki atomların biri için bir serbestlik derecesine karşılık gelir. N sayıdaki atomdan oluşan bir molekül için serbestlik derecesi 3N olup 3 dönü ve 3 öteleme dikkate alındığında molekülün toplam titreşim kipi 3N-6 (iç koordinatlar) tanedir. Eğer molekül lineer ise moleküler eksen etrafındaki dönü dikkate alınmaz bu durumda molekülün 3N-5 tane titreşim kipi vardır (CO_2 molekülü).

Moleküler titreşimler, temel olarak gerilme ve bükülme titreşimleri olmak üzere ikiye ayrılır [22].

2.3.1. Gerilme titreşimleri (ν)

Atomlar arası bağların periyodik olarak uzama ve kısalma hareketine gerilme titreşimi denir.

a) Simetrik gerilme (ν_s): Bağ uzunlukları aynı anda uzayıp kısalıyorsa bu titreşim hareketine simetrik gerilme denir (Şekil 2.3.a).
b) Asimetrik gerilme (ν_{as}): Bağ uzunluğundan biri uzadığında diğeri kısalıyorsa bu titreşim hareketine asimetrik gerilme denir (Şekil 2.3.b). Asimetrik titreşimin frekansı simetrik titreşim frekansından daha büyük olduğundan enerjisi de büyüktür.

2.3.2. Bükülme titreşimleri (δ)

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Atomların hareketi ile bir düzlemin (simetri düzleminin) yok edilmesi hareketi olarak tanımlanabilir. Düzlem içi ve düzlem dışı açı bükülme titreşimleri olmak üzere ikiye ayrılır.

2.3.2.1. Düzlem içi açı bükülme titreşimleri (ρ)

İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup arasındaki açı yer değiştirir. Bağ uzunluğu ve açının değeri değişmez.

a) Sallanma (ρ_r): Açı bükülmesinin özel bir durumudur. Bir grup atomun aralarındaki açıyı bozmadan aynı yönde hareket etmesidir. Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. Bağ uzunluğu ve bağ açısının değeri değişmez (Şekil 2.4.c).

b) Makaslama (δ_s): İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve zıt yöndedir (Şekil 2.4.d).

2.3.2.2 Düzlem dışı açı bükülme titreşimleri (γ)

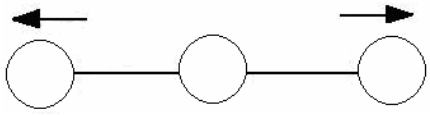
En yüksek simetriye sahip düzleme dik doğrultudaki açı değişimidir (Şekil 2.4.h).

a) Dalgalanma (ρ_ω): Bir bağ ile bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge durumunda düzlemsel ise, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir (Şekil 2.4.e).

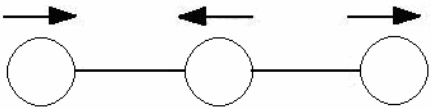
b) Kıvırma (ρ_t): Düzlemsel ve doğrusal olmayan moleküllerde, bağların atomlar tarafından deforme olmadan bükülmesidir. Yer değiştirme vektörleri, bağ doğrultusuna diktir (Şekil 2.4.f).

c) Burulma (τ): İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açıyı deforme ederek, periyodik olarak değişmesi hareketidir. Bu hareket düzlem dışıdır (Şekil 2.4.g).

Gerilme titreşimleri (ν)

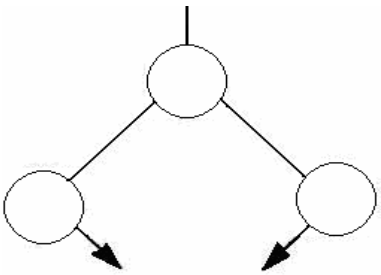


a) Simetrik gerilme (ν_s)

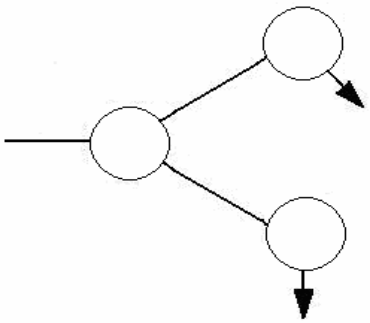


b) Asimetrik gerilme (ν_{as})

Düzlem İçi Açı Bükülme Titreşimleri (ρ)

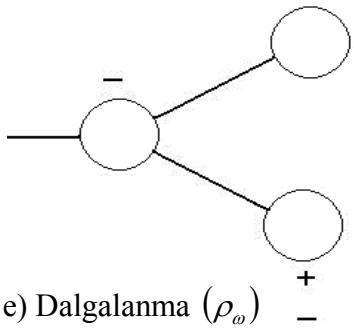


c) Makaslama (δ_s)

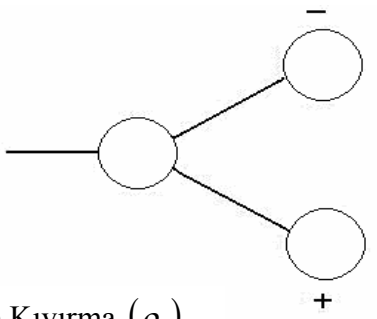


d) Sallanma (ρ_r)

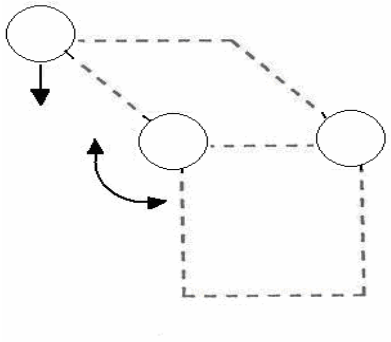
Düzlem Dışı Açı Bükülme titreşimleri (γ)



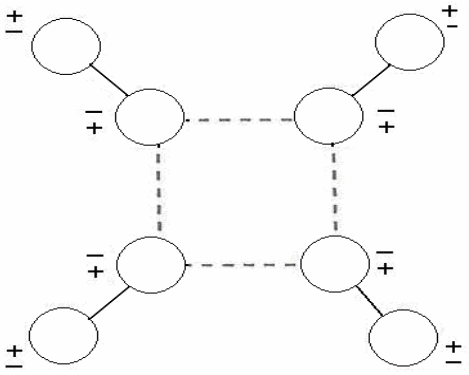
e) Dalgalanma (ρ_ω)



f) Kıvırma (ρ_t)



g) Burulma (τ)



h) Düzlem dışı açı (γ)

Şekil 2.4: Moleküler Titreşim Türleri

2.4 İnfrared Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi, elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeni ile molekülün elektrik dipol momenti etkileşerek molekülde oluşan titreşim hareketlerini inceler. Molekülün dipol momentinin titreşim hareketiyle değişmesi gereklidir. Eş atomlu moleküllerin (örneğin; O_2, H_2 gibi) dipol momentleri sıfır olduğundan bu moleküller titreşim spektrumu veremezler. Değişik atomlu moleküller ise (örneğin; HCI gibi) dipol momente sahip oldukları için titreşim spektrumu verirler. İnfrared özellikle bir moleküldeki fonksiyonel grupları tanımlamak için kullanılır.

İnfrared spektroskopisi dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre yakın infrared, orta infrared ve uzak infrared olmak üzere üç kısma ayrılır.

1. Yakın infrared bölgesi (12800-4000cm^{-1}): Molekül titreşimlerinin üst ton ve harmonikleri gözlenir. Bu bölgede su, karbondioksit, kükürt, düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonlar ve tarım endüstri ile ilgili moleküller incelenebilir. Yakın infrared bölgede yapılan bu ölçümler genellikle katı veya sıvı numunelerin yansıtma ölçümlerine veya gazların geçirgenlik özelliğine dayanır.

2. Orta infrared bölgesi (4000-400cm^{-1}): Temel titreşimler genellikle bu bölgeye düşer. Bu sebeple infrared spektroskopide en çok kullanılan bölgedir. Orta infrared absorpsiyon ve yansıma spektrometre, organik ve biyokimyasal maddelerin yapılarının aydınlatılmasında oldukça önemli bir yöntemdir.

3. Uzak infrared bölgesi (400-10cm^{-1}): Ağır atomların titreşim frekanslarının ve örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir [19]. Uzak IR bölgesi metal ametal bağlarını içerdiği için özellikle anorganik bileşiklerin yapılarının aydınlatılması açısından önemlidir.

Bir madde infrared ışınını soğurduğu zaman maddeyi oluşturan moleküllerin titreşim enerji seviyeleri uyarılır. Moleküllerin infrared ışınlarını soğurmalarını klasik ve kuantum mekaniksel teori açıdan olmak üzere iki ana bölüme incelenir.

2.4.1 Klasik kuram

İnfrared (IR) spektroskopisinde, incelenecek maddedeki IR radyasyonuyla ışınlanır. Bunun sonucunda sistemin titreşim frekansına eşit frekanstaki radyasyonu soğurur. Moleküle ait elektriksel dipol moment $\vec{\mu}$ ün kartezyen koordinatlarda incelendiğinde $\vec{\mu}_x$, $\vec{\mu}_y$ ve $\vec{\mu}_z$ olmak üzere üç bileşeni olduğu görülür. Molekül, üzerine düşen ν frekanslı bir ışını soğurduğunda, molekülün $\vec{\mu}$ elektriksel dipol momenti veya dipol momentinin bileşenlerinden en az biri bu frekansla titreşecektir. Bu titreşim ise spektrumun infrared bölgesine düşer.

Molekülün dipol momenti basit harmonik yaklaşıma göre, Q titreşim normal koordinatının bir fonksiyonu olarak denge konumu etrafında Taylor Serisine açılırsa;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} + \frac{1}{2} \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k^2} \right) Q_k^2 \right\} + \ldots \tag{2.10}$$

şeklinde olduğu görülür. Küçük genlikli salınımlar için, Q_k nın birinci dereceden terimini alıp, yüksek dereceden olan terimler ihmal edilirse,

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right\}_0 Q_k \tag{2.11}$$

haline gelir. Klasik teoriye göre titreşimin aktif olabilme şartı, molekülün dipol momentinin veya bileşenlerden en az birinin değişimin sıfırdan farklı olmasıdır [23].

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}_i}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \qquad (i = x, y, z) \tag{2.12}$$

2.4.2 Kuantum kuramı

Kuantum mekaniğine göre, n ve m gibi iki titreşim enerji düzeyi $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ile belirtildiğinde, $\vec{\mu}_{nm}$ geçiş dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması durumunda geçiş gerçekleşir,

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \vec{\mu}\ \psi^{(m)} d\tau \neq 0 \tag{2.13}$$

burada $d\tau$, hacim elemanıdır. Eşitlik (2.11), (2.13) de yerine konulursa;

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \psi^{(m)} d\tau + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial Q_k} \right)_0 \int \psi^{(n)} Q_k \psi^{(m)} d\tau \right\} \tag{2.14}$$

elde edilir. Burada ilk terimdeki $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ ortogonaldir ve yalnızca $m \neq n$ olduğunda sıfırlanır. Dolayısı ile alt titreşimsel enerji düzeyinden üst titreşimsel enerji düzeyine geçiş şartı;

$$\vec{\mu}_{nm} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial Q_k} \right) \int \psi^{(n)} Q_k \psi^{(m)} d\tau \tag{2.15}$$

ile verilir. Tabandan uyarılmış enerji düzeyine geçiş olasılığı $|\mu_{nm}|^2$ ile orantılıdır. Molekülün elektriksel dipol momentindeki değişimin sıfırdan farklı olması durumunda, titreşim infrared spektrumda gözlenir.

2.5 Raman Spektroskopisi

Tek dalga boylu bir ışın saydam bir ortamdan geçtiği zaman ışının bir kısmı ortamdaki moleküller tarafından her yöne saçılır. 1928 yılında Hintli fizikçi C.V. Raman bazı moleküller tarafından saçılan ışının küçük bir kısmının dalga boyunun, gelen ışının dalga boyundan farklı olduğunu ve dalga boyundaki bu kaymaların saçılmaya neden olan moleküllerin kimyasal yapısına bağlı olduğunu buldu [24].

Raman spektrumları, incelenecek olan maddenin şiddetli bir monokromatik ışık kaynağı ile aydınlatılması sonucu elde edilir. Işık kaynağı olarak genellikle lazer kaynakları kullanılır. Aydınlatma sırasında saçılan ışının spektrumu, görünür bölgede çalışan uygun bir spektrometre ile elde edilir. İnfrared spektrumundan elde edilen veriler ile Raman spektrumundan elde edilenler birbirini tamamlarlar. Raman olayı klasik ve kuantum kuram olmak üzere iki şekilde incelenir.

2.5.1 Klasik kuram

Klasik elektrodinamiğe göre, elektromanyetik dalganın ν frekanslı elektrik alan ifadesi;

$$\vec{E} = E_0 \sin(2\pi\nu\, t) \tag{2.16}$$

ile verilir. Bu elektriksel alan molekül ile etkileşmeden önce molekülün elektriksel dipol momenti yoksa etkileşmeden sonra bir elektriksel dipol moment kazanır. Başlangıçta elektriksel dipol momenti varsa, etkileşmeden sonra değişir. İndüklenen $\vec{\pi}$ dipol moment elektromanyetik dalganın elektrik alanı ile orantılıdır.

$$\vec{\pi} = \alpha\ \vec{E} \tag{2.17}$$

Burada $\vec{\pi}$ indüklenmiş elektriksel dipol moment vektörü, $\vec{E}$ ise uygulanan elektrik alan vektörüdür. α katsayısı da molekülün kutuplanabilme yatkınlığı (polarizabitesi) dır. Kutuplanabilme yatkınlığı, molekülün titreşimi ile değişebilir. Bu sebeple molekülün bir ν_{tit} için α katsayısı denge konumu etrafında Taylor serisine açılırsa;

$$\alpha = \alpha_0 + \left\{\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q\right\} + \frac{1}{2}\left\{\left(\frac{\partial^2\alpha}{\partial Q^2}\right)_0 Q^2\right\} + \ldots \tag{2.18}$$

olur [25].

Burada α_0 denge konumunda kutuplanma yatkınlığı, Q ise bir titreşim koordinatıdır ve aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$Q = Q_0 \sin(2\pi\nu_{tit}t) \tag{2.19}$$

α kutuplanma yatkınlığının denge konumu civarındaki küçük titreşimleri için (2.18) ifadesindeki ikinci ve daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilir ve (2.16), (2.17), (2.18) eşitlikleri kullanılarak, indüklenen elektriksel dipol moment ifadesi;

$$\pi = \left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q_0 \sin(2\pi\nu_{tit}t)\right] E_0 \sin(2\pi\nu_{tit}t) \tag{2.20}$$

haline gelir. Eşitlik (2.20) trigonometrik özdeşliklerle düzenlenirse;

$$\pi = \alpha_0 E_0 \sin(2\pi\nu\ t) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q_0 \left[\cos 2\pi(\nu - \nu_{tit})t - \cos 2\pi(\nu + \nu_{tit})t\right] \tag{2.21}$$

bulunur. İfadedeki anti-stokes $(\nu + \nu_{tit})$ ve stokes $(\nu - \nu_{tit})$ frekanslarındaki saçılmalar Raman saçılmasıdır. Bir titreşimin Raman da gözlenebilmesi için, molekülün kutuplanma yatkınlığının değişmesi gerekir.

2.5.2 Kuantum kuramı

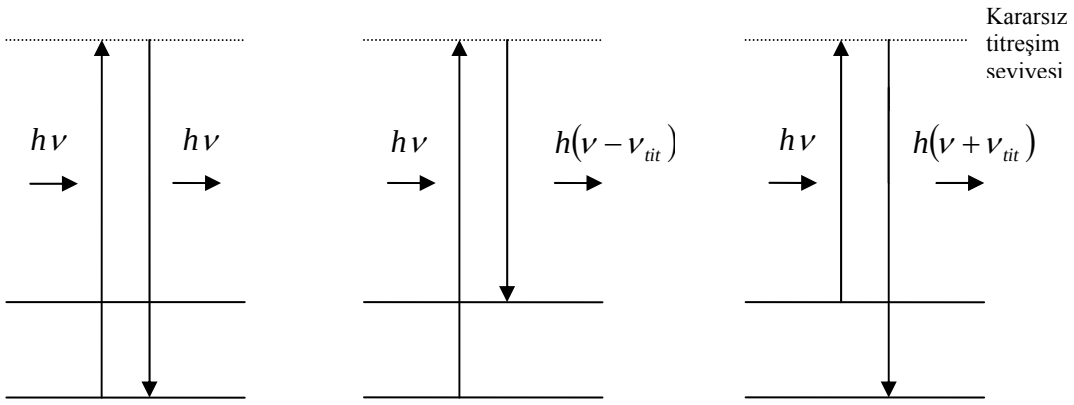
$\psi^{(m)}$ ve $\psi^{(n)}$ dalga fonksiyonları ile belirtilen iki titreşim enerji düzeyi arasında Raman geçişinin olabilmesi için $\vec{\pi}_{nm}$ geçiş momenti veya bileşenlerinden en az biri sıfırdan farklı olmalıdır ve

$$\vec{\pi}_{nm} = \int \psi^{(n)} \vec{\pi} \psi^{(m)} d\tau = \vec{E} \int \psi^{(n)} \alpha \psi^{(m)} d\tau \neq 0 \tag{2.22}$$

ile verilir. Bir başka açıdan bakıldığında, örnek moleküller ν frekanslı elektromanyetik dalganın $h\nu$ enerjili fotonlarıyla etkileştiğinde, esnek ve esnek

olmayan çarpışma yapabilir. Esnek çarpışma sırasında enerji kaybı olmaz ve moleküller tarafından saçılan fotonun enerjisi $h\nu$ olur. Buna Rayleigh saçılması denir (Şekil 2.4.a). Esnek olmayan çarpışma ise $h\nu$ enerjili foton ile moleküller arasında enerji alış verişi olur. Bu durumda örnek moleküllerin titreşim ve dönü enerji düzeyleri değişebilir. Böylece saçılan fotonun enerjisi $h(\nu + \nu_{tit})$ veya $h(\nu - \nu_{tit})$ olur [19].

Taban enerji düzeyinde bulunan bir molekül $h\nu$ enerjisi alarak, üst kararsız titreşim enerji seviyesine uyarılır ve $h(\nu - \nu_{tit})$ enerjili foton yayınlayarak geçiş yapar. Buna Stokes saçılması denir (2.4.b). Birinci uyarılmış titreşim enerji düzeyinde bulunan molekül ise $h\nu$ enerjisi alarak daha üst kararsız titreşim enerji seviyesine uyarılır, $h(\nu + \nu_{tit})$ enerjili foton yayınlayarak taban titreşim enerji seviyesine geçer. Buna Anti-Stokes saçılması denir (2.4.c) [26].



(a) Rayleigh Saçılması (b) Stokes Saçılması (c) Anti-Stokes Saçılması

Şekil 2.5: Raman saçılmasının kuantum mekaniksel olarak gösterimi.

Eğer molekül i simetri merkezine (terslenme merkezi) sahipse, IR aktif titreşimler Raman inaktif, Raman aktif titreşimler IR inaktif olup bu ‘karşılıklı dışlama kuralı’ (rule of mutual exclusion) olarak bilinir [27].

3. MOLEKÜLER MODELLEME

Tez kapsamında çalışılan moleküllerin yapılarını incelemek için bilgisayarlı moleküler modelleme programları kullanıldı. Moleküler modelleme ile belirli bir moleküler yapının enerjisini hesaplamak, geometrik optimizasyon yapmak ve bu sayede moleküler yapının en düşük enerjili olduğu durumu (denge durumu) bulmak, molekülü oluşturan atomların hareketinden kaynaklanan titreşim frekanslarını hesaplayabilmek mümkündür. Moleküler sistemlerin davranışlarını analiz eden, yapısal parametreleri hesaplayan, HyperChem ve GAUSSIAN gibi bilgisayar programları moleküler modelleme programları olarak adlandırılır.

3.1 Hesaplama Metotları

Moleküler modelleme teknikleri kullanılarak, molekülün üç boyutlu yapısı incelenebilir. Moleküler modellemede kullanılan hesaplama metotları, matematiksel metotların farklılığına, moleküllerin yapılarına bağlı olarak, kuantum mekanik hesaplama ve moleküler mekanik hesaplama metodları olarak iki gruba ayrılır.

3.1.1 Moleküler mekanik metodlar

Bu metodda moleküllerin özellikleri, moleküllerin yapıları, atomlar arasındaki etkileşmeler ve spektroskopik bilgileri elde edebilmek için temel klasik fizik yasaları kullanılır. Bazı bilgisayar programlarında kullanılan MM+, AMBER, BIO+, OPLS gibi birçok moleküler mekanik metodu mevcuttur.

3.1.2 Kuantum mekaniksel metodlar

Kuantum Mekaniksel Metotlarda hesaplamaların kaynağı olarak temel kuantum mekaniği yasalarını kullanır. Kuantum mekaniği, molekülün enerjisinin ve diğer özelliklerinin

$$\left(\hat{H}\Psi = E\Psi\right) \tag{3.1}$$

eşitliği ile verilen Schrödinger Denklemi'nin çözülmesiyle elde edileceğini söyler. Aslında Schrödinger Denkleminin çok küçük sistemler için çözümü bile pratik değildir. Bu yüzden kuantum mekaniksel metodlarda çözüme matematiksel yaklaşımlarla ulaşılır. Bu metodlar; Yarı deneysel ve ab initio olmak üzere iki genel grup altında incelenir.

3.1.2.1 Yarı deneysel (semi empirical) metot

Yarı deneysel metotlar, hesaplamayı kolaylaştırmak için deneysel verilerden türetilmiş parametreleri kullanır. Araştırılmak istenen moleküler sistem için elde edilebilir Schrödinger Denkleminin yaklaşım formunu çözerler. Yarı deneysel hesaplamalar moleküler sistemlerin yapıları ve enerjileriyle ilgili olarak nitel tahminler sağlar. AM1, MINDO/3ve PM3 gibi bazı yarı deneysel metotlar vardır.

3.1.2.2 Ab initio metod

Ab initio ile yapılan hesaplamalarda deneysel veri kullanılmaz. Bunun yerine bütün hesaplamalar tamamen kuantum mekanik yasaları ve çok az sayıda fiziksel sabit kullanılarak yapılır (ışık hızı, Planck sabiti, elektron yükü, çekirdek yükü). Ab initio hesaplamaları daha geniş bir moleküler sistem aralığı için yüksek kalitede nicel tahminler sağlar. Molekülün elektronik enerjisi ise kuantum mekaniksel formda;

$$E_{el} = E_T + E_V + E_J + E_{XC} \tag{3.2}$$

ile verilir. Burada E_T, kinetik enerji terimidir ve elektronların hareketinden kaynaklanır. E_V, çekme ve itme potansiyel enerjisidir ve çekirdek-elektron çekim ve çekirdek-çekirdek itme durumu nedeniyle oluşur. E_J, itme potansiyel enerji terimidir. E_{XC} ise iki ayrı terimin toplamından oluşur ($E_{XC} = E_X + E_C$). E_X değiş-tokuş, E_C ise korelasyon enerji terimidir ve elektron-elektron etkileşimlerinin kalan

diğer kısımlarını içerir. Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun anti simetriliği sebebiyle, aynı spinli değiş-tokuş enerji terimi oluşur. Farklı spinler arasındaki etkileşme sonucunda ise korelasyon enerji terimi oluşur. Ab initio hesaplamalarında iki farklı matematiksel yaklaşım kullanılır; Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT). Enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu ψ ye bağlı ise bu model Hartree-Fock modeli olarak bilinir ve model korelasyon eğrisini dikkate almaz. HF modelinde, elektron-elektron etkileşimleri için ortalama bir potansiyel temel alınır. Bu metot, molekül frekanslarının hesaplanması ve molekül geometrisinin tayini için uygundur. DFT modelinde ise enerjinin açık ifadesi molekül dalga fonksiyonları yerine, elektron yoğunluğu olan ρ ya bağlıdır. Bu metot, molekül özelliklerinin tayininde çok daha doğru sonuçlar verir.

3.1.2.2.1 Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT)

1998 yılında kimya bilim alanında Nobel ödülünü kazanmış olan Walter Kohn, 1964 yılında P.Hohenberg ile yapmış olduğu bir çalışmada, çok cisimli dalga fonksiyonunun varyasyonel bir yaklaşıklık içerisinde temel bir değişken olarak alınmasının problemi oldukça güçleştirdiğini öne sürerek onun yerine, yer ve zamanın bir fonksiyonu olan elektron yoğunluğunu temel bir değişken olarak almıştır. Böylece, çok cisimli sistemin Schrödinger denkleminin yaklaşık bir çözümünün elde edilmesinde yararlanılan bir yöntem olan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin (DFT) 1950 li yıllarda Thomas-Fermi-Dirac' ın modeli ve Slater' ın kuantum kimyasındaki temel çalışmalarıyla üretilmiştir.

Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT), elektron yoğunluğunun genel fonksiyonellerini kullanarak, elektron korelasyon modelleme stratejisi temeliyle atom ve moleküllerin elektronik yapısını incelemek için kullanılan bir yaklaşımdır [28]. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) deki temel iddia ρ, elektron olasılık yoğunluğu biçiminde yazılabilir [28] ve N elektronlu bir sistem için $\rho(r)$, r uzayında özel bir noktada toplam elektron yoğunluğunu gösterir. Elektronik enerjisi E, elektron yoğunluğunun bir fonksiyonelidir ve $E[\rho]$ şeklinde gösterilir ve burada verilen bir

$\rho(r)$ fonksiyonu için karşılığı olan bir tek enerji vardır. DFT de enerji fonksiyoneli iki terimin bir toplam olarak yazılabilir.

$$E[\rho(r)] = \int V_{DIS}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \tag{3.3}$$

İlk terim dış $V_{DIS}(r)$ potansiyeliyle elektronların etkileşiminde ortaya çıkar (tipik olarak çekirdek-Coulomb etkileşiminden dolayıdır). $F[\rho(r)]$ ise elektronların kinetik enerjisi ve iç elektronik etkileşimlerden katkının toplamıdır. Enerjinin minimum değeri, tam temel seviye elektron yoğunluğuna karşılık gelir ve burada değişebilen bir yaklaşım kullanılır (örneğin; en iyi çözüm doğru enerjinin üzerinde bir enerji verebilen doğru olmayan yoğunluk ve minimum enerjiye katkı gelir). N elektron sayıları sabitlenerek elektron yoğunluğuna bir sınırlama getirilir ve

$$N = \int \rho(r)dr \tag{3.4}$$

ile verilir. Enerjiyi minimize etmek için bir Lagranjyen çokluğu (μ) ile sınırlamayı tanımlarız.

$$\frac{\delta}{\delta\rho(r)}\left[E[\rho(r)] - \mu\int \rho(r)dr\right] = 0 \tag{3.5}$$

Buradan da

$$\left(\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta\rho(r)}\right)_{V_{DIS}} = \mu \tag{3.6}$$

yazılabilir. Bu denklem Schrödinger denkleminin DFT eşitidir ve V_{DIS}, sabit ve dış potansiyel durumunda olduğunu gösterir (sabit çekirdek durumda). μ burada elektron bulutunun kimyasal potansiyelini tanımlar.

DFT' nin gelişmesinde ikinci dönüm noktası, etkileşim elektronların bir seti için Hohenberg-Kohn teoremini çözmekte bir pratik yol verilmesidir [29]. Eşitlik (3.4) deki $F[\rho(r)]$ fonksiyonu burada açıklanmış ve üç terimin toplamı

$$F[\rho(r)] = E_{KE}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \tag{3.7}$$

ile verilmiştir. Burada $E_{KE}[\rho(r)]$ kinetik enerjidir. $E_H[\rho(r)]$ elektron-elektron Coulomb etkileşimi $E_{XC}[\rho(r)]$ değişim ve korelasyondan katkıları içerir. Eşitlik (3.7) deki terimleri sırasıyla tanımlarsak, ilk terim olan $E_{KE}[\rho(r)]$ gerçek sistemdeki gibi aynı $\rho(r)$ yoğunluğuyla etkileşmeyen elektron sistemlerinin kinetik enerjisi olarak

$$E_{KE}[\rho(r)] = \sum_{i=1}^{N} \int \psi_i(r) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i(r) dr \tag{3.8}$$

tanımlandığına dikkat etmek önemlidir. İkinci terim, $E_H[\rho(r)]$ Hartree elektrostatik enerjisi olarak bilinen Schrödinger denklemlerini çözmek için Hartree yaklaşımını kullanır ve elektronik hareketleri tanımlayamadığı için hemen ihmal edilir. Hartree yaklaşımında, bu elektrostatik enerji (bütün olası çift etkileşmeleri üzerinden toplandığında) iki yük yoğunluğu arasında klasik etkileşmeden ortaya çıkar ve

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int\int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} \, dr_1 dr_2 \tag{3.9}$$

ile verilir. Burada $\rho(r_1)$ ve $\rho(r_2)$, r_1 ve r_2 uzayında toplam elektron yoğunluğudur. Bu ikisi ve elektron-çekirdek etkileşim terimine eklenerek birleştirildiğinde Kohn-Sham şemasıyla bir N-elektron sistemin enerjisi için tam ifadeyi verir:

$$\begin{aligned} E[\rho(r)] = & \sum_{i=1}^{N} \int \psi_i(r) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i(r) dr + \frac{1}{2} \int\int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} \, dr_1 dr + E_{XC}[\rho(r)] \\ & - \sum_{A=1}^{M} \int \frac{Z_A}{|r - R_A|} \rho(r) dr \end{aligned} \tag{3.10}$$

Bu denklem, $E_{XC}[\rho(r)]$ değişim-korelasyon enerji fonksiyonelini tanımlamak için kullanılır. Böylece bu denklem sadece değişim ve korelasyondan dolayı katkıları içermez, ayrıca sistemin doğru kinetik enerjisi ve $E_{KE}[\rho(r)]$ arasındaki farktan dolayı bir katsayıda içerir. Kohn ve Sham bir-elektron ortonormal orbitallerinin bir setinin modül karesinin bir toplamı olarak sistemin $\rho(r)$ yoğunluğu

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N} |\psi_i(r)|^2 \tag{3.11}$$

ile verilir. Elektron yoğunluğu için bu ifadenin tanımlanmasıyla ve uygun varyasyonel durum uygulanmasıyla bir elektron Kohn-Sham denklemleri

$$\left\{ -\frac{\nabla_1^2}{2} - \left(\sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{XC}[r_1] \right\} \psi_1(r_1) = \varepsilon_1 \psi_1(r_1) \tag{3.12}$$

ile sonuçlanır. Bu denklemde, M çekirdeğiyle etkileşmesi için uygun formda dış potansiyel yazılır. ε_1, orbital enerjileridir ve V_{XC}, değişim-korelasyon fonksiyoneli olarak bilinir. Bu ise değişim-korelasyon enerjisi ile ilgilidir ve buradaki bağıntı

$$V_{XC}[r] = \left(\frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right) \tag{3.13}$$

ile verilir. Daha sonra toplam elektronik enerji, eşitlik (3.12) den hesaplanabilir. Kohn-Sham denklemlerini çözmek için, bir öz uyumlu yaklaşım kullanılır. Yoğunluğun ilk önerisi orbitallerin bir setinin yoğunluk için geliştirilen değerler kullanılarak çıkarılabilen eşitlik (3.12) ile incelenebilir. Burada daha sonra ikinci bir iterasyon kullanılır ve bu yakınsama oluncaya kadar devam eder. Değiş-tokuş ve korelasyon etkileri hesaba katılmadığı için diğer yaklaşımlar bu gün oldukça kullanışsızdır. DFT modelinde atomik ve moleküler sistemlerde daha iyi sonuç verecek fonksiyonellerle ilgili çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir [30, 31,32].

3.1.3 B3LYP Karma yoğunluk fonksiyon teorisi

Enerjiyi ψ dalga fonksiyonu cinsinden ifade eden HF teorisinde, korelasyon enerjilerinin hesaplanmamasından ötürü, değiş-tokuş enerjisi iyi bir sonuç vermez. Fakat HF teorisinde kinetik enerji için uygun bir hesaplama yapılmış olur. DFT, modelinde ise korelasyon enerji terimleri uyumlu bir biçimde hesaplanır ve değiş-tokuş enerji terimi için iyi bir ifade bulunur, ancak kinetik enerji için uygun sonuçlar alınamaz. Bu durumda modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılması sonucunda karma modeller üretilmiştir ve bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplanmaktadır.
Kinetik enerji fonksiyoneli: H28,TF27
Değiş-tokuş enerji fonksiyoneli: F30,D30
Korelasyon enerji fonksiyoneli: LYP,VWN,… gibi enerji fonksiyonelleri çok sık karşılaşılan fonksiyonellerdir.

Karma modellerde enerji ifadeleri farklı formlarda birleştirilerek yeni enerji ifadeleri elde edilir. Becke, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi için aşağıdaki karma modeli ortaya çıkarmıştır.

$$E_{Karma}^{XC} = C_{HF} E_{HF}^{X} + C_{DFT} E_{DFT}^{XC} \tag{3.14}$$

Burada C ler sabittir. Becke' nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP dir. LYP korelasyon enerjili ve üç parametreli Becke karma metodu B3LYP dir. B3LYP modelinin değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^{X} + C_0\left(E_{HF}^{X} - E_{LDA}^{X}\right) + C_1 \Delta E_{B88}^{X} + E_{VWN3}^{C} + C_2\left(E_{LYP}^{C} - E_{VWN3}^{C}\right) \tag{3.15}$$

ile verilir. Burada E_{LDA}^{X}; yerel değiş-tokuş enerjisi, E_{B88}^{X}; Becke 88 değiş-tokuş enerjisi, E_{VWN3}^{C}; Vosko, Wilk ve Nusair korelasyon enerjisi, C_0, C_1 ve C_2 katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir. Sabitlerin değerleri sırası ile 0.2, 0.7 ve 0.8 dir.

B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerjisi,

$$E_{B3LYP} = E^T + E^V + E^J + E^{XC}_{B3LYP} \tag{3.16}$$

ile verilir. Burada E_{B3LYP}; B3LYP enerjisi, E^V; çekirdek-elektron yada çekirdekler arası itme potansiyel enerjisi, E^J; elektron-elektron itme terimi, E^{XC}_{B3LYP}; B3LYP değiş-tokuş ve korelasyon enerjisidir [33,34].

3.2 Hesaplamalarda Kullanılan Temel Setler (Basis Sets)

Bir moleküler orbital, moleküllerin atomlardan oluşması ve aynı cins atomların farklı cins moleküllerde benzer özellikler göstermeleri nedeniyle atomik orbitallerin çizgisel toplamları olarak ifade edilebilir. Atomik orbitallerin matematiksel tanımı ise 'Temel Set' olarak adlandırılır. ψ_i moleküler orbital ve ϕ_μ atomik orbitali göstermek üzere aralarındaki bağıntı;

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^{N} C_{\mu i}\phi_\mu \tag{3.17}$$

ile verilir. Burada $C_{\mu i}$, moleküler orbital açılım katsayılarıdır ve ϕ_μ atomik orbitaller olmak üzere temel fonksiyonlar olarak adlandırılır. Atomik orbitaller, o atom için yazılan HF denklemlerinin çözümünden elde edilir. HF denklemlerinin çözümünden elde edilen atomik orbitallerin dışında başka bir fonksiyon atomik orbitalleri tam olarak temsil edemez. Fakat hesaplamalarda kolaylık sağlayacak şekilde bir takım temel setler, atomik orbitalleri temsil etmek üzere seçilebilir. Temel setler, uzaydaki elektronların yerleşmesinde birkaç sınırlamayı kullanarak orbitalleri daha hassas bir şekilde tahmin eder. Elektronik yapı hesaplamaları için standart temel setler, orbitalleri oluşturmak için Gaussian fonksiyonunun lineer bileşimini kullanır. Gaussian fonksiyonların genel formu aşağıdaki gibidir.

$$g(\alpha, r) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \tag{3.18}$$

Burada α fonksiyon genişliğini belirleyen bir sabittir. c ise α, l, m ve n ye bağlı bir sabittir. s, p_y ve d_{xy} tip gaussian fonksiyonlar aşağıdaki gibidir.

$$g_s(\alpha,\vec{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2}$$

$$g_y(\alpha,\vec{r}) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} ye^{-\alpha r^2} \tag{3.19}$$

$$g_{xy}(\alpha,\vec{r}) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{1/4} xye^{-\alpha r^2}$$

Bu ifadeler ilkel gaussianlar olarak adlandırılır. Sınırlandırılmış gaussianlar ise;

$$\varphi_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \tag{3.20}$$

ile verilir. Buradaki $d_{\mu p}$ ifadesi, herhangi bir temel set için sınırlı sayıda sabitlerdir. Sonuçta moleküler orbital;

$$\psi_i = \sum_\mu C_{\mu i}\phi_\mu = \sum_\mu C_{\mu i}\left(\sum_p d_{\mu p} g_p\right) \tag{3.21}$$

ifadesi ile verilir.

3.2.1 Minimum temel setler

Temel setler örnekteki gibi her bir atom için ihtiyaç duyulan temel fonksiyonun minimum sayısını içerir.

H : 1s

C : 1s2s2P_x 2P_y 2P_z

Minimum temel set, altı atomik orbitali kullanılır. STO-3G, temel seti minimum temel settir (en küçük mümkün temel set olmamasına rağmen) ve her temel fonksiyonu için üç ilkel gaussian fonksiyonu kullanılır. Burada 3G, Gaussian tipi orbital ve STO Slater tipi orbitalin birleşiminden oluşan STO-3G Gaussian fonksiyonlu Slater orbitalidir.

Minimum temel setin iki eksikliği vardır. Birincisi bütün temel fonksiyonlarının ya tek başına küresel (s fonksiyonu) ya da toplamının (p fonksiyonları) küresel olmasıdır. Sonuç olarak küresel çevresi olan veya küresel çevreye yakın olan atomlardan oluşan moleküllerden daha iyi tanımlanacaktır. İkinci eksikliği temel fonksiyonların atom merkezli olmasından kaynaklanmaktadır. Oysa bu kesinlikle gerekli değildir. Temel fonksiyonlar için atom yerleşmelerin seçimi bağlar arasında elektron dağılımını tanımlamak için onların esnekliğini sınırlar.

3.2.2 Split (bölünmüş) valans temel setler

Minimum temel setin birinci eksikliği, valans temel fonksiyonları için iki set oluşturarak giderilebilir. Valans temel setin bölünmesinde iç kabuk atomik orbitalleri bir fonksiyon, Valans atomik orbitalleri iki fonksiyon ile gösterilir. Temel setini daha büyük yapmanın birinci yolu, atomlar için temel fonksiyon sayısını artırmaktır. 3-21G ve 6-31G gibi bölünen valans temel setlerin her bir valans orbitali için iki veya daha fazla temel fonksiyonu vardır. Örneğin hidrojen ve karbon aşağıdaki gibi gösterilir.

$H : 1s1s'$

$C : 1s2s2s'2P_x 2P_y 2P_z 2P_x '2P_y '2P_z '$

Dunning-Huzinaga temel seti gibi çift zeta (double zeta) temel setlerini her bir atomun iki boyutlu lineer fonksiyonundan bütün moleküler orbitalleri oluşturur. Benzer şekilde 6-311G gibi üçlü bölünen valans temel setleri her bir orbital tipinin sıkıştırılmış fonksiyonlarının üç boyutunu kullanır.

3.2.3 Polarize temel set

Minimum temel setin ikinci eksikliği, ana grup ağır atomlarına d tipi fonksiyonu, hidrojene ise p tipi fonksiyonu ilave ederek giderilir. Split valans temel setleri, orbitalin boyutunun değişmesine izin verir, fakat şekli değişmez. Polarize temel setleri; her bir atomun tanımına temel durum için gerekli olan açısal momentumu olan orbitalleri ilave ederek sınırlamayı kaldırır. Örneğin, polarize temel seti; karbon atomuna d fonksiyonlarını ve geçiş metallerine, f fonksiyonlarını ve hidrojen atomlarına, p fonksiyonlarını ilave eder. 6-31G(d) temel setinde, ağır atomlara d fonksiyon temel seti ilave edilmektedir. Bu temel set, orta boyutlu sistemleri içeren hesaplamalar için çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu temel set 6-31G olarak da bilinir. Başka bir popüler polarize temel set 6-31G(d,p), 6-31G** olarak bilinir. 6-31G(d,p), 6-31G** temel setlerinde, p fonksiyonları H atomuna, d fonksiyonları ağır atomlara ilave edilir.

3.2.4 Difüz fonksiyonları

Difüz fonksiyonları s ve p tipi fonksiyonların büyük boyut versiyonlarıdır. Orbitallerin uzayın daha büyük bölgesinde bulunmasına izin verir. Difüz fonksiyonlu temel setleri, elektronların göreli olarak çekirdekten uzak oldukları sistemler için önemlidir. Örneğin ortaklanmamış elektronu olan moleküller, önemli negatif yükü olan diğer sistemler, uyarılmış durumdaki sistemler vs.

6-31+G(d) temel seti; ağır atomlara ilave edilen Difüz fonksiyonlu 6-31G(d) temel setleridir. Çift + versiyonu olan 6-31++G(d) hidrojen atomlarına da difüz fonksiyonlarını ilave eder. Hidrojen atomlarındaki difüz fonksiyonları hassasiyette nadiren önemli bir azalma yapar [35].

3.3 Geometrik Optimizasyon ve Enerjinin Hesabı

Bir molekülün minimum enerjili durumunu bulmak için geometri optimizasyonu yapılır. Bu durum matematiksel olarak, enerjinin koordinatlara göre birinci türevinin (gradyent) sıfır ve ikinci türevinin (kuvvet sabiti) pozitif olması anlamına gelir. Moleküllerin kararlı durumdaki geometrilerinin hesaplanışı, gradyent optimizasyonu veya kuvvet metodu olarak bilinen yöntem sayesinde yapılır. Moleküler sistem belirli bir geometride iken hesaplama yapılır. Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde değişiklikler meydana getirir. Molekül yapısındaki küçük değişikliklerin enerjiyi değiştirebilmesi, enerjinin koordinata bağlı olduğunu gösterir ve bu bağımlılık potansiyel enerji yüzeyi (PES) olarak tanımlanır. Moleküler yapı parametreleri ve enerji arasında matematiksel bir ilişkiyle şekillenen potansiyel enerji yüzeyi, geometrinin bir fonksiyonu olarak molekülün potansiyel enerjisini verir. Molekülün geometrisi potansiyel enerji yüzeyinde bir lokal minimuma kadar ayarlanabilir. Böyle birçok minimumlar var olabilir. Bunların en düşüğü global minimum olarak adlandırılır [36]. Bir molekülün potansiyel enerji eğrilerini veya yüzeyini bilmek denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili noktayı bilmek demektir. Hooke yasasına göre potansiyel enerji, harmonik kısma kadar yazılırsa;

$$E = E_m + \frac{1}{2}G(x - x_m)^2 \tag{3.22}$$

ile verilir. Burada G, enerjinin konuma göre ikinci türevidir ve kuvvet sabiti olarak adlandırılır. Kuvvet sabiti aşağıdaki gibidir.

$$\frac{d^2E}{dx^2} = G \equiv k \tag{3.23}$$

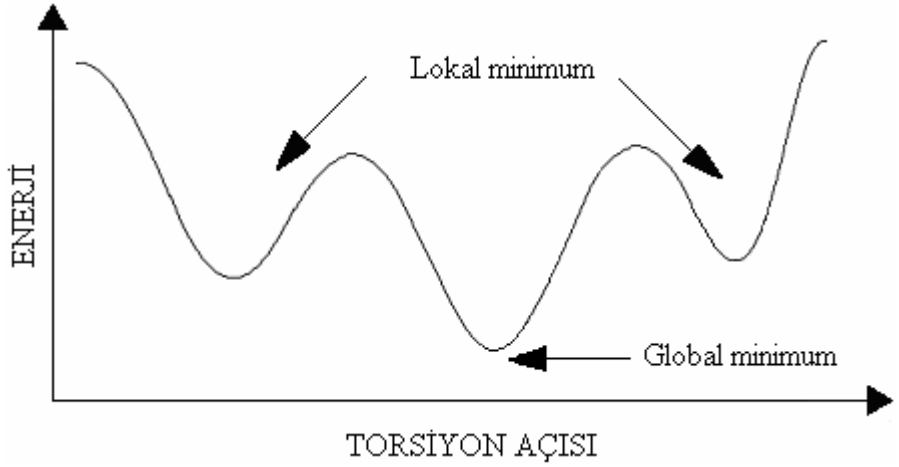
Moleküler geometri optimizasyonu, konumlara karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak anlamına gelir. Bunun için ilk aşamada gradyent vektörü g' yi bulmak gerekir.

$$\langle g| \equiv g = \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \ldots \right) \tag{3.24}$$

Daha sonra ise gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar araştırılır.

$$\langle g| = (0,0,\ldots) \tag{3.25}$$

Gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili durumlara karşılık gelir ve molekülün bu durumdaki geometrisi olarak isimlendirilir. Herhangi bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi incelendiğinde maksimum ve minimumlar görülür (Şekil 3.1). Potansiyel enerji yüzeyindeki farklı minimumlar sistemin dengede olduğu yerlerdir ve farklı konformasyonlara ya da yapısal izomerlere karşılık gelir. Eğer noktaları (saddle point) adı verilen noktalar iki denge yapısı arasındaki geçiş yapısına karşılık gelir.



Şekil 3.1: Torsiyon açısının fonksiyonu olarak enerjinin değişim şeması

Optimizasyon aynı zamanda geçiş yapılarını da araştırır. Minimumlara yapılan optimizasyona ise minimizasyon denir. Potansiyel enerji yüzeyi grafik olarak incelendiğinde karşılaşılan minimumlarda enerjinin birinci türevi (gradyent) sıfırdır. Kuvvet gradyentin negatifi olduğundan bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyent vektörü g' nin sıfır olduğu noktalara 'kararlı noktalar' denir [37, 31].

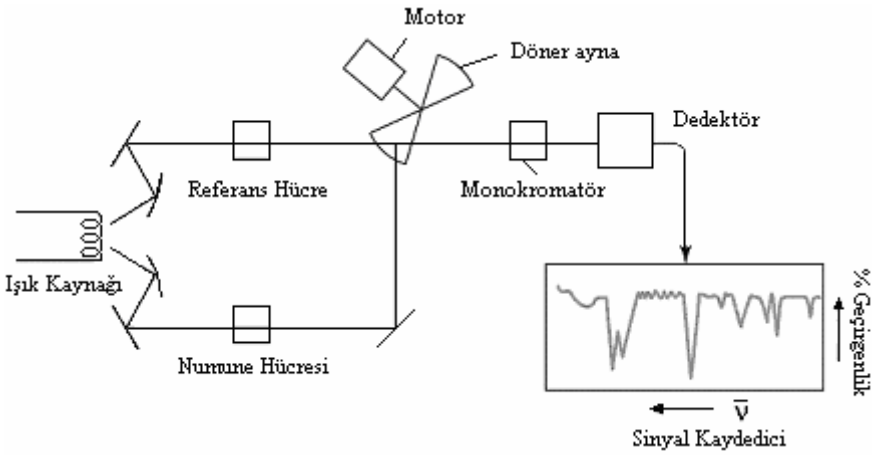
4. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu bölümde infrared, Raman ve elektronik spektrumlarını kaydetmek için kullanılan spektrometre, spektrumların kaydedilmesi, numune hazırlama yöntemleri, numunelerin elde edilmesi ve grup frekansları hakkında bilgi verilmektedir.

4.1 İnfrared Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisinde, numune infrared bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik dalga ile ışınlanır. Geçen ya da soğurulan ışık incelenir. Görünür bölge ve mikrodalga bölgesi arasında kalan enerjinin moleküller veya molekül içi gruplar tarafından soğurulmasının ölçümüne dayalı bir yöntemdir. Titreşim geçişlerinde ışınan veya soğurulan fotonların enerjileri 0.1 eV mertebesinde olup infrared (kızılötesi) bölgesinde yer alırlar. İnfrared spektroskopisinde, incelenen moleküller infrared bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik dalgaya maruz bırakılır. Soğurulan infrared ışınımı incelenir. Molekülün titreşimi sırasında değişen bir elektriksel dipol momenti varsa molekül, infrared bölgedeki elektromanyetik dalganın elektrik alanı ile etkileşebilir. Etkileşme sonucunda molekül ile elektromanyetik dalga arasında bir enerji alışverişi olur ve infrared bölgede molekülün titreşim frekansları gözlenir. İnfrared spektrumları ile iki türlü bilgi elde edinilebilir. Birincisi; moleküllerin yapısında fonksiyonlu gruplar bulunur. Bilinmeyen maddenin kızılötesi spektrumunu değerlendirmek ve güvenirliği fazla olan soğurma bantlarından yapıdaki fonksiyonlu grupların varlığına veya yokluğuna karar verir. İkincisi ise iki molekülün aynı olup olmadığı incelenebilir. Bilinmeyen maddenin, bilinen bir madde ile aynı olup olmadığına karar vermek amacı ile her ikisinin kızılötesi spektrumlarının tamamen üst üste çakışabilir olup olamadığını denemek içindir. İnfrared spektroskopisinde elde edilen temel ölçüm, ışığın dalga boyuna (dalga sayısına) karşı ölçülen şiddetin bir çizimi olan infrared spektrumudur. Bir infrared spektrumu elde etmek için kullanılan cihaz ise infrared spektrometresidir.

Bir infrared spektrometresinin çalışma prensibi, örnek içinden geçen IR ışın demetinin referans ışınla karşılaştırılmasına dayanır (Şekil 4.1). İnfrared bölgede soğurmanın ölçümünde üç farklı tip cihaz kullanılır. Bunlar; çift ışın demetli, Fourier dönüşümlü ve atmosferdeki bir çok organik maddelerin soğurma, emisyon ve yansımasını ölçen dispersif olmayan spektrometrelerdir. 1980' lere kadar infrared ölçümlerinde en yaygın kullanılan cihazlar çift ışın demetli spektrometrelerdi. Fakat günümüzde Fourier dönüşümlü spektrometreler hız güvenilirlik ve kullanım kolaylıkları nedeniyle bu cihazların yerini almaktadır. Ucuzlukları göz önüne alınarak çift ışın demetli cihazlar halen kullanılmaktadır.



Şekil 4.1: Çift ışın demetli IR soğurma spektroskopisinin şeması

Bir infrared spektroskopinin temel bölümleri ışık kaynağı, monokromotör ve dedektördür. Kaynak; bütün infrared spektrometrelerinde infrared ışının kaynağı, elektrik akımıyla akkor haline kadar ısıtılan, ısıtıldıkları zaman siyah cisim ışıması yapan ve yüksek sıcaklıklarda bozunmayan katı maddelerdir. Nerst çubuğu, Globar kaynağı, Akkor tel ışın kaynağı, civa arkı, Tungsten telli lamba, karbondioksit lazer ışın kaynağı gibi ışık kaynakları vardır. Monokromatör; infrared spektrometrelerinde monokromatör görevini yapmak üzere optik ağlar veya prizmalar kullanılır. Dedektör; örnek belli bir frekansta soğurma yaptığında, dedektörde örnekten ve referanstan gelen ışıma demetlerinin şiddetleri arasındaki fark genliği bu farkla orantılı olarak alternatif sinyal oluşur. Sinyali olan amplifikatör bunu kaydediciye bağlı sisteme gönderir. Termal ve seçici dedektör olmak üzere iki tip dedektör vardır.

4.1.1 İnfrared spektroskopisinde numune hazırlama yöntemleri

İnfrared spektroskopisi ile katı, sıvı, gaz ve çözelti halinde numuneler incelenebilir. Bütün maddeler infrared ışığını absorplama eğilimi gösterdiği için, örnek kabının ışık yolundaki pencerelerinin yapımında kullanılan malzemenin ilgilenilen bölgede infrared ışınlarını geçirmesi istenir. Örnek kabının penceresi olarak sık kullanılan ve infrared bölgesinde geçirgen olduğu bilinen alkali halojenürlerin (NaCl, KBr) nem çekici maddeler olduğu bilinmeli ve bunlar kuru bir ortamda kullanılmalıdır. AgCI ışık ile uzun bir süre etkileştiğinde kararmakla beraber, nemli ortamlarda ve sulu çözeltilerde pencere malzemesi olarak kullanılır. 600 cm^{-1} ile 33 cm^{-1} arasındaki ışınlan geçiren polietilen ise uzak IR bölgesinde kullanılması uygun olan bir malzemedir.

4.1.1.1 Katı halde numune ölçümü: Katı örneklerin spektrumunu almak için kullanılan üç yöntem vardır. Bunlar KBr disk, mull ve NaCI disk üzerinde katı film oluşturmaktır. Katı numuneler için en çok kullanılan teknik Potasyum bromür (KBr) ile pelet haline getirme tekniğidir. Çok ince toz haline getirilmiş bir örneğin KBr ile karıştırıldıktan sonra basınç altında oluşturulmuş peletleri ile yapılır. Birkaç mg ağırlığındaki katı örnek birkaç yüz mg kuru KBr ile iyice karıştırılır ve bir preste birkaç tonluk basınç uygulanarak 0.5 mm kalınlığında ve 1 cm çapında bir tablet haline getirilir. KBr nem çekici olduğundan bazen örnek AgCl tabletleri halinde hazırlanabilir. Katı maddeler infrared ışınlarını geçiren çözücülerde çözünmüyorsa veya KBr ile pelet haline getirilemiyorsa, böyle katı maddelerin spektrumları genellikle bir mineral yağ içinde veya florlanmış hidrokarbon içinde ince dağıtılmış bir karışım haline getirilerek alınır. Bu karışım, ince öğütülerek toz haline getirilmiş numunenin 2-5 mg'ını bir veya iki damla ağır bir hidrokarbon yağı (Nujol) karıştırılmasıyla hazırlanır. Hazırlanmış karışım tuz plakalar arasında film haline getirilerek spektrumu alınır.

4.1.1.2 Sıvı halde numune ölçümü: Sıvı örneklerin spektrumu almanın en basit yolu bir tuz diski üzerine bir iki damla sıvı damlatmak, diğer bir diski bunun üzerine bastırarak ince bir sıvı filmi oluşturmak ve bir disk taşıyıcı içine koyarak cihazın örnek bölgesine yerleştirmektir. İnfrared bölgesinde ışığı absorplamayan çözücü

olmadığı için çözücü seçiminde dikkatli olmak gerekir. Bu bölgede en uygun çözücüler, polar olmayan ve hidrojen içermeyen CS_2, CCl_4 gibi çözücülerdir. CS_2 1350 cm^{-1} - 400 cm^{-1} arasında CCl_4 ise 4000 cm^{-1} ile 1335 cm^{-1} arasında geçirgendir. Bu yüzden tüm infrared bölgesinde spektral bilgilerin elde edilmesi için her iki çözücüde hazırlanmış çözeltiler ile ölçüm yapılır. CCl_4 ve CS_2 de çözünmeyen maddeler için başka çözücüler kullanılırken çözücünün kendisinin ışığı absorpladığı bölgelerde ölçüm yapılamaz. Su infrared spektroskopisinde kullanılması uygun olmayan bir çözücüdür.

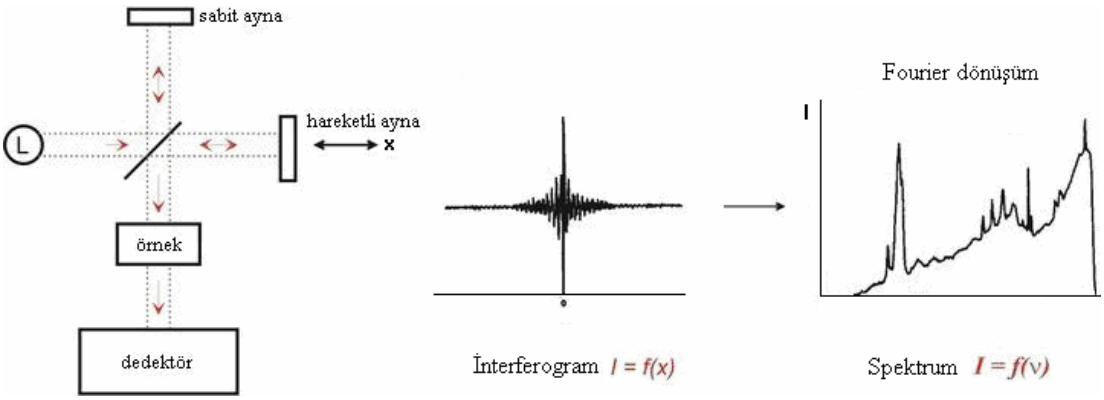
4.1.1.3 Gaz halinde numune ölçümü: Düşük kaynama noktalı sıvılar veya gazların spektrumları, numunenin uygun pencereleri bulunan havası boşaltılmış bir silindirik hücre içine genleşmesi sağlanarak elde edilebilir. Bu amaç için ışın yolu uzunluğu birkaç cm den 10 m kadar veya daha yukarı kadar değişebilen çeşitli silindirik hücreler mevcuttur. Hücre içinde yansıtıcı iç yüzeyler kullanılarak ışın yolu uzun ama küçük hücreler elde edilebilir. Bu hücrelerde ışın ve ışın demeti, dolu hücre içinde hücreyi terk etmeden önce numune içinde defalarca geçer.

4.1.1.4 Çözelti halinde numune ölçümü: İnfrared' in önemli bölgelerinde geçirgen olan çözücüleri bulma zorunluluğundan dolayı uygulamada az kullanılır. Bütün kırmızı ötesi bölgenin tamamında geçirgen olarak ek bir çözücü yoktur. Su ve alkoller sadece kuvvetli absorbsiyolarından dolayı değil aynı zamanda hücre pencerelerinin yapımında kullanılan alkali-metal halojenürlerini etkilediklerinden dolayı pek seyrek kullanılırlar. Sodyum klorür pencereler en sık kullanılan pencerelerdir.

4.1.2 FTIR (Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi)

Farklı periyotlu iki veya daha fazla sinüzoidal dalganın toplamından oluşan desene Fourier toplamı veya Fourier sentez deseni adı verilir. Bu işlemin terside mümkündür. Yani karmaşık şekilli bir dalga farklı periyotlu ve genlikli sinüzoidal dalgalara ayrılabilir. Algılama matematiksel bir yöntem olup zaman uzayından frekans uzayına dönüşüm yapılabilir.

FTIR (Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi) girişen ışıktan interfere bir sinyali Fourier dönüşümüyle kırmızı ötesi spektrumunu ölçmede kullanılan bir spektrofotometredir.



Şekil 4.2: Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopi şeması

IR radyasyon demeti interferometreye gelir ve buraya gelen radyasyon demeti karmaşık bir girişim deseni (interferogram) oluşturur. İnterferometreden çıkan ışınlar örnekte belirli dalga boylarında soğurmaya uğrayarak geçer. Sonuç interferogram elektriksel sinyal olarak dedektöre gelir ve analog-sayısal dönüştürücü tarafından sayısal bilgilere dönüştürülür. Fourier dönüştürücüsü tarafından sayısal bilgilerden örneğin IR spektrumu elde edilir. IR spektrumu ekranda görülebilir veya bir yazıcıdan alınabilir.

4.1.3 Grup frekansları

Grup frekansı yöntemi, çok atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarının yorumlanmasında en çok kullanılan yöntemlerden birisidir. Moleküllerin atomlarının aynı faz ve aynı frekans da titreşimleri temel titreşim olarak adlandırılır. Titreşim frekansı kütle ile ters orantılıdır. Molekülü oluşturan atomların büyüklükleri, molekülün titreşim genliklerini ve frekanslarını etkiler. C=O, C=C, C-H, C≡C veya O-H gibi atomların bir araya gelerek oluşturduğu fonksiyonel grupların soğurdukları infrared ışınlarının frekansları (veya dalgasayılarının), atomların kütlesinden veya atomlar arasındaki bağların kuvvet sabitlerinden, yaklaşık olarak hesaplanabilir. Bu

frekanslar grup frekansları olarak bilinirler ve nadiren değişmezdirler. Çünkü grubu oluşturan bir veya iki atomla ilgili diğer titreşimlerle etkileşmeler söz konusudur. Grup frekansları temel olarak moleküldeki bir grup atomun titreşiminin molekülün geri kalan kısmına ait titreşimlerden nispeten bağımsız olduğu gerçeğine dayanılarak açıklanır [38]. Ortak atomlara sahip bileşiklerin infrared spektrumlarından, bileşiklerin bu atomların grup frekanslarını içeren dar bir bölgedeki frekansları soğurduğu gözlenmiştir. Grup frekansları moleküler yapıdan hemen hemen bağımsızdır ve birkaç istisna ile birlikte iskelet modlarınınkinden daha küçük veya daha büyük bölgelere denk gelir. Öte yandan, bu tip etkileşmeler genellikle zayıftır ve bunun sonucunda belirli bir fonksiyonlu grubun absorpsiyon pikinin bulunma olasılığının yüksek olduğu frekans aralığı belirlenebilir. Tablo 4.1 de bazı yaygın olarak gözlenen moleküllerde fonksiyonlu grupların frekansları listelenmiştir.

Tablo 4.1: Bazı Organik Grupların Grup Frekansları

Bağ	Bileşik Tipi	Frekans aralığı(cm^{-1})	Şiddet
C-H	Alkanlar	2850–2970	kuvvetli
		1340–1470	kuvvetli
C-H	Alkenler	3010–3095	orta
		675–995	kuvvetli
C-H	Aklinler	3300	kuvvetli
C-H	Aromatik halkalar	3010–3100	orta
O-H	Monomerik alkoller, fenoller	3590–3650	değişken
	Hidrojen bağlı alkol, fenoller	3200–3600	değişken
	Monomerik karboksilik asitler	3500–3650	orta
	Hidrojen bağlı karboksilik asitler	2500–2700	genişlemiş
N-H	Aminler, amidler	3300–3500	orta
C=C	Alkenler	1610–1680	değişken
C=C	Aromatik halkalar	1500–1600	değişken
C≡C	Aklinler	2100–2260	değişken
C-N	Aminler, amidler	1180–1360	kuvvetli
C≡N	Nitriller	2210–2280	kuvvetli
C-O	Alkoller, eterler, karboksilik asitler	1050–1300	kuvvetli
C=O	Aldehitler, ketonlar, karboksilik asitler	1690–1760	kuvvetli
NO_2	Nitro bileşikleri	1500–1570	kuvvetli
		1300–1370	kuvvetli

Basit gerilme titreşimleri; 1600-3500 cm^{-1} aralığındadır. Karmaşık gerilme titreşimleri ise 400-1400 cm^{-1} aralığındadır ve bu bölge karakteristik gerilme titreşimlerini içerdiği için parmak izi bölgesi denir. Moleküllere bağlı olarak parmak izi bölgesinin üst sınırı değişebilir. Ancak molekülün geometrisine bağlı olan

titreşimleri içerdiğinden bu bölge moleküle özgüdür. İki spektrum parmak izi ve diğer bölgede çakışıyor olması, spektrumu veren bileşiklerin kimliği hakkında kuvvetli bir kanıt sağlar. Komşu bağlar arasında kuvvetli etkileşme olsa da, tekli bağlar çoğunlukla bu frekanslarda absorpsiyon bantları verirler. Çünkü titreşim enerjileri bu bölgenin enerjisi civarındadır. Değişik iç etkileşimlerin sonucunda absorpsiyon bandları molekülün toplam iskelet yapısına bağlıdır. Bu bölge spektrumun en karmaşık kısmı olduğu için spektrumu yorumlamak zordur [39].

4.1.3.1 Grup frekanslarını etkileyen faktörler

Grup frekanslarını değiştiren etkiler molekül içi ve molekül dışı olmak üzere başlıca iki gruba ayrılır.

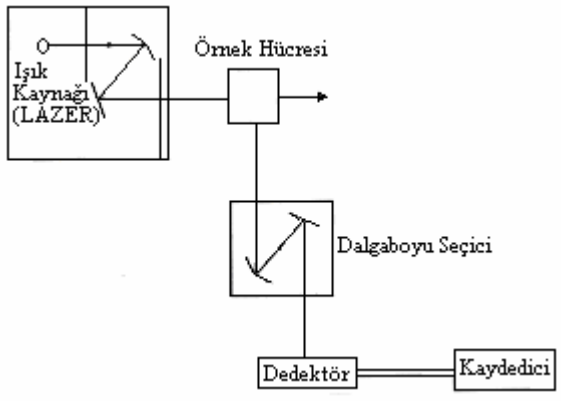
a) Molekül içi etkiler: Titreşimsel çiftlenim, komşu bağ etkisi, elektronik etki olarak üçe ayrılır: Titreşimsel çiftlenim: Bir atoma bağlı iki titreşim arasında veya bir molekülde, frekansları birbirine yakın iki titreşim arasında görülür. Komşu bağ etkisi: Bir bağa komşu olan başka bir bağın kuvvet sabitinin küçülmesi, buna komşu olan bağın kuvvet sabitinin de küçülmesine sebep olur ve dolayısıyla titreşim frekansı da düşer. Elektronik etki: Bağın elektron yoğunluğunda değişiklik meydana getiren indüktif etki ve rezonans etki olmak üzere iki kısımda düşünülebilir. İndüktif etki; bağın elektron yoğunluğun artıran pozitif ve azaltan negatif etkiden oluşur. Yani diğer gruptaki elektron dağılımının elektrostatik etkisinin, bir gruba olan etkisi olarak tanımlanabilir. Rezonans etki; elektronların yerlerinin birbirinden farklılık gösterdiği yapılar olarak tanımlanır.
b) Molekül dışı etkiler: Bir maddenin spektrumu en iyi gaz fazında elde edilir. Bunun nedeni madde gaz halinde iken bir molekülün yanında başka bir molekül bulunmaz. Molekül normal titreşimini yapar. Ancak madde sıvı halde iken molekülün yakınında bulunan başka moleküllerden etkilenebilir. Bu etkilenme iki ye ayrılır. Dipolar (çift kutupsal etkilenme) etkilenme: Polar bir molekülün pozitif ucuyla diğer bir polar molekülün negatif ucunun birebirlerini çekmeleri olayıdır. Hidrojen bağı ile etkilenme: Bir molekülün A-H grubu ile diğer bir molekülün donörü olan ve üzerinde ortaklanmamış elektron çifti bulunan B atomu arasında etkileşme olarak tanımlanır [40].

4.2 Raman Spektroskopisi

Raman spektrumları, bir numuneyi görünür alan veya yakın-infrared monokromatik ışından oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanma yoluyla elde edilir. Işınlanma süresince saçılan ışınım spektrumu uygun bir spektrometre ile belirli bir açıdan (genellikle 90 derece) ölçülür. Raman çizgilerinin şiddetleri en fazla kaynağın şiddetinin %0.001 i kadardır. Bu yüzden bunların belirtilmesi ve ölçümü infrared spektrumlarından biraz daha güçtür. Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşmesi sırasında ışık absorpsiyonu olayı gerçekleşmiyorsa ışık saçılması olayı meydana gelir. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür elastik saçılma olayına Rayleigh saçılması denir. Elastik saçılma olayının yanında saçılan ışığın çok az bir kısmı elastik olmayan saçılma olayı ise Raman saçılması adını alır. Rayleigh saçılması olayında Raman saçılmasına göre 10^4-10^5 kez daha şiddetli bir saçılmış ışık oluşur. Ancak Rayleigh saçılması tek bir pik verir ve titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığınkine göre oluşan fazlalık veya azlık ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu tür bir spektroskopik yöntem Raman spektroskopisi adını alır. Bu yöntemde molekül ile etkileşen ışığın dalga boyuna göre saçılan ışığın dalga boyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar Raman kayması olarak adlandırılır [39]. Raman spektroskopisi bu kaymalara dayanır. Diğer bir deyimle Raman spektroskopisinde önemli olan kullanılan ışının frekansı değil bu frekansla Raman frekansları arasındaki farklardır. Bu farklar bir madde için karakteristik veya parmak izi gibidir. Şu anda iyice anlaşılmış olan Raman saçılımının teorisi söz konusu olgunun infrared absorbsiyonuyla ilişkili kuvantlaşmış titreşimsel değişimlerle aynı türden değişimlerden kaynaklandığını göstermektedir. Böylece gelen ve saçılan görünür ışığın dalga boyları arasındaki fark orta-infrared bölgesindeki dalga boylarına karşı gelmektedir. Gerçektende verilen bir tür için Raman saçılım spektrumu ile infrared absorbsiyon spektrumu çoğu kez birbirine yakın benzerlik gösterir.

Moleküller ile etkileştirilen ışığın kaynağı olarak özellikle son yıllarda genellikle lazer türü kaynaklar kullanıldığından bu yönteme Lazer Raman Spektroskopisi adı da verilir. Modern Raman spektrometrede kullanılan ışın kaynakları genellikle lazerlerdir. Çünkü makul bir sinyal/gürültü oranıyla ölçülebilir yeterlilikte bir şiddete sahip Raman saçılmasını oluşturmak için yüksek şiddetli ışın kaynağı gereklidir. Raman saçılımının şiddeti frekansın dördüncü kuvvetiyle orantılı olduğundan spektrumun mavi ve yeşil bölgesinde yayınım yapan argon ve kripton iyon kaynakları diğer kaynaklara göre daha avantajlıdır. Örneğin 488 nm deki argon çizgisi aynı giriş gücündeki helyum/neon kaynakları ile uyarılan Raman çizgilerinden neredeyse 3 kat daha şiddetli çizgiler veririler. Yakın infrared ışını yayınlayan Diyod lazeri ve Nd/YAG lazeri uyarıcı kaynaklar olarak giderek daha fazla kullanım bulmaktadırlar. Yakın infrared kaynakların daha kısa dalga boylu lazerlere göre iki önemli üstünlüğü vardır. Birincisi numunenin foto parçalanmasına yol açmaksızın çok daha yüksek güçlerde (~50W) çalıştırılabilmesidir. İkincisi çoğu molekülde yeterli sayıda floresans oluşturucu uyarılmış elektronik enerji hallerini doldurmaya yetecek kadar enerjili olmamalarıdır. Bunun sonucu olarak bu lazerle floresans çok daha düşük şiddetlidir veya hiç olamaz. 1064 nm deki Nd/YAG çizgisi floresansın giderilmesinde özellikle etkilidir. Diyod serili lazerin 782 ve 830 nm lerdeki iki çizgisi de çoğu durumda floresansı önemli ölçüde düşürür.

Raman spektrofotometre 3 ana bileşenden oluşur. Bir (ışın) lazer kaynağı, bir numune aydınlatma sistemi ve uygun bir spektrometre. Raman saçılma sinyali Rayleigh saçılma sinyalinden zayıf olduğundan spektrometrenin iyi olması gerekir.



Şekil 4.3: Raman Spektrofotometre

Raman spektrumlarının İnfrarede göre üstünlüğü, suyun bir girişim yapmamasından kaynaklanır. Gerçektende Raman spektrumları sulu çözeltilerden elde edilebilir. Buna ek olarak sodyum klorür ve diğer atmosferik bakımdan kararsız pencere malzemeleri ile çalışma güçlüğünü yenmek için cam ya da kuvars hücreler kullanılabilir. Bu üstünlüklere rağmen Raman spektroskopisi 1960 lı yıllarda spektrumların elde edilmesini kolaylaştırıcı lazerlerin geliştirilmesine kadar moleküllerin yapısal çalışmaları için yaygın olarak kullanılmamıştır. Raman spektroskopisinin genel kullanımına ikinci bir engelde numune yada numune içindeki safsızlıkların floresansından gelen girişim olmuştur. Günümüzde yakın infrared lazer kaynaklarının kullanımı bu problemi büyük ölçüde gidermiştir.

Bir Raman spektrumuyla infrared spektrumu arasındaki farklılıklar temel mekanizmaları aynı titreşim modlara dayalı oldukları halde mekanik olarak farklı işlemlerden kaynaklandıkları göz önüne alındığında hiç de şaşırtıcı değildir. İnfrared absorbsiyonu molekülün bir titreşim modunun dipol momentte bir değişme veya bununla ilişkili bir yük dağılımına sahip olmasını gerektirir. Ancak ondan sonra aynı frekanstaki ışın, molekülle etkileşime girebilir ve onu uyarılmış bir titreşim haline yükseltir. Bunun aksine saçılım bir moleküldeki bağın etrafındaki elektronların dağılımındaki anlık bozulması ve sonra bağın normal haline geri dönüşü sırasında ışının yeniden emisyonu ile ilişkilidir. Elektron dağılımı bozulmuş olan molekül geçici olarak polarizlenmiştir. Yani durulma ve yeniden emisyonla kaybolan bir anlık indüklenmiş dipol oluşturur. Mekanizmadaki bu temel farklılıktan ötürü verilen bir titreşim modunun Raman aktivitesi onun infrared aktivitesinden önemli ölçüde farklı olabilir. Örneğin azot, klor veya hidrojen gibi homonükleer bir molekülün gerek denge konumunda gerekse gerilme titreşimi iki çekirdek arasındaki uzaklıkta bir değişime yol açtığında dipol momenti yoktur. Bu yüzden titreşim frekansında ışın absorbsiyonu gerçekleşmez. Diğer taraftan bu tür molekülde iki atom arasındaki bağın polarizlenebilirliği, periyodik olarak gerilme titreşimleriyle eş fazlı olarak değişir ve maksimum değerine en büyük ayrımda minimum değerine ise en fazla yaklaşımda ulaşır. Buna bağlı olarak titreşim modununkine karşı gelen frekansta bir Raman kayması ortaya çıkar. Normal bir Raman pikinin şiddeti veya gücü molekülün polarizlenebilirliğine, kaynağın şiddetine aktif grubun derişimine ve bir dizi diğer faktöre karmaşık bir şekilde bağlıdır. Absorbsiyonun yokluğunda Raman

emisyonunun gücü kaynağın frekansının dördüncü kuvvetiyle artar. Ancak ultraviyole ışınlamasının ışınla bozunmaya yol açma olasılığı yüzünden bu bağıntıdan nadiren yararlanılabilir. Raman çizgilerinin şiddetleri genellikle aktif türlerin derişimiyle doğru orantılıdır. Bu bağlamda Raman spektroskopi absorbsiyondan çok derişim şiddet bağıntısının logaritmik olduğu floresansa benzer.

4.2.1 Raman spektroskopisinde numune hazırlama yöntemleri

Raman spektroskopik ölçümlerinde numunenin hazırlanması infrared spektroskopiden daha basittir. Çünkü pencereler mercekler ve diğer optik bileşenler için daha kırılgan ve atmosferik olarak daha az dayanıklı kristal halojenürler yerine cam kullanılabilir. Buna ek olarak lazer kaynağı numunenin küçük bir alanına kolaylıkla odaklanabilir ve yayınlanan ışın bir slit üzerine verimli olarak odaklanabilir. Bunun sonucunda çok ufak numuneler bile incelenebilir. Aslında absorpsiyon yapmaya sıvı numuneler için kullanılan yaygın numune tutucusu sıradan bir cam erime noktası kapileridir.

Katı numunelerin Raman spektrumları çoğu kez ufak bir oyuğu ince toz edilmiş numune ile doldurarak alınır. Polimerler genellikle numune ön işlemlerine uğratılmaksızın doğrudan incelenebilirler. Seyreltik gaz numuneler gibi pek alışılmamış zayıf saçındırıcılar için hücre bazen lazer kaynağının aynaları arasına yerleştirilir. Bunun sonucunda şiddetlendirilmiş uyarım gücü ortaya çıkar. Gaz numunelerden Raman spektrumları oluşturmak için diğer bir yol ışın yolu uzatılmış gaz hücresidir. İki ucuna aynalar yerleştirilmiş silindirik cam bir tüp numune gazıyla doldurulur. Uyarıcı lazer demeti aynalardan birindeki ufak bir pencereden geçirilir ve bunun ardından gaz numuneden defalarca geçer. Numune tüpüne ve uyarıcı lazer demetine dik olarak oluşan Raman saçılımı bundan sonra büyük bir mercek aracılığıyla spektrometrenin giriş yarığının üzerine odaklanır.

Sıvı numuneler için kullanılan sistemlerde bir lazer kaynağından gelen tek bir çizgiyi geçiren ve diğer çizgileri geçirmeyen (>%99,9) dar bant-geçirimli bir girişim filtresine sahiptir. Kullanılan örnek tüpünün boyutları Raman ışınlarının tüpün duvarlarda yansımasının ayrıntılı şekilde gösterilmesi için büyütülmüştür. Aslında

tutucu yaklaşık 5cm uzunluğunda 1mm dış çaplı bir kapilerdir. Raman spektroskopinin infrarede göre numune hazırlamada temel üstünlüğü, suyun zayıf bir Raman saçındırıcısı fakat kuvvetli bir infrared ışını absorplayıcısı olması özelliğinden gelir. Böylece sulu çözeltiler infrared ile değil Raman spektroskopiyle incelenebilir. Bu üstünlük, biyolojik ve inorganik sistemler için ve su kirliliği sorunlarına ilişkin çalışmalarda özellikle önemlidir. Buna ek olarak metal-ligand bağlarının titreşim enerjileri genellikle infraredin deneysel olarak çalışılması güç olan 100-700 cm^{-1} aralığında yer alır. Ancak bu titreşimler Raman aktiftir ve değerleri bu aralıkta yer alan pikler kolaylıkla gözlenir.

Raman spektrometrenin en belirgin avantajlarından biride optik fiberler aracılığıyla önemli uzaklıklara (100m ve daha öteye) iletebilen görünür ya da yakın infrared ışınına dayalı olmasıdır.

Raman çalışmaları koordinasyon bileşiklerinin bileşim yapı ve kararlılığına ilişkin bilgilerin elde edilmesinde yararlı kaynaklardır. Örneğin çok sayıda halojenli ve halojenimsi kompleksler Raman spektrumu oluşturur ve bu şekilde incelenmeleri mümkündür. Metal-oksijen bağları da Raman aktiftir.

Raman spektroskopisi, infrared spektroskopisi gibi bir soğurma sürecini temel almaz. Ancak, Raman spektrumları fonksiyonel grup belirtilmesinde yararlı bölgeler ile belirli bileşiklerin tanınmasına olanak veren parmak izi bölgelerine sahip olmaları bakımından infrared spektrumlarına benzer. Daimay ve çalışma arkadaşları Raman fonksiyonel grup frekanslarının kapsamlı bir incelemesini yapmışlardır.

Raman spektroskopisi için titreşimsel seçim kuralı, küçük bir değişimle infrared spektroskopisi ile aynıdır. Burada, elektrik dipol operatörü μ, polarizabilite α ile yer değiştirmelidir. Çünkü bu, molekül ve radyasyon alanı arasındaki enerji değişiminden sorumlu bir özelliktir. Titreşim Raman spektrumlarının oluşabilmesi için, söz konusu titreşim, molekülün (α) kutuplaşabilmesini (polarizabilite) değiştirmelidir. Çünkü kutuplaşabilme değişirse, o titreşim frekansında indüklenmiş moment de değişecektir. Titreşimler yüzünden molekülün biçimi değişmeli fakat dipol moment oluşturmamalıdır. Titreşim IR spektrumlarının oluşması için dipol

moment oluşması gereklidir. Bu yüzden IR bölgede elde edilen frekanslar büyük olasılıkla Raman bölgesinde elde edilmeyecek ve tersi olarak Raman bölgesinde aktif olan spektrumlar IR de görülmeyecektir. Hem polarizabiliteyi hem de dipol momenti değiştiren bir titreşim olursa, o zaman molekül hem IR aktif ve hem de Raman spektrumları verebilir. Raman ve IR spektrumları birbirini tamamlar ve molekül yapısı saptanmasında ikisi birlikte başarıyla kullanılabilir.

4.3 Ölçeklendirme Faktörü

Gaussian veya HyperChem gibi moleküler modelleme programları ile Hartree-Fock ve diğer metotlarla yapılan frekans hesaplamalarında meydana gelen sistematik hataların ortadan kaldırılması için frekans değerlerinin düzeltilmesi gerekir. Bunun için elde edilen frekans değerleri kullanılan metoda özgü ölçeklendirme faktörleri ile çarpılarak frekans değerleri düzenlenir ve böylece gerçeğe daha yakın sonuçların elde edilmesi sağlanır.

Tablo 4.2 de frekans, sıfır nokta enerjisi ve bu değerlerin elde edilmesinde kullanılan Termal enerji için bazı hesaplama türlerine ait Skala faktörleri listelenmiştir [41]. Ölçeklendirme faktörlerinin doğru biçimde uygulanmasıyla, deneysel spektrumları olmayan yeni moleküllerin titreşim frekans değerleri doğruya yakın biçimde hesaplanabilir.

Tablo 4.2: Bazı metot ve temel setler için verilen skala faktörleri

Metot	Frekans	Sıfır nokta/Termal enerji
HF/3-21G	0.9085	0.9409
HF/6-31G(d)	0.8929	0.9135
BLYP/6-31G(d)	0.9940	1.0119
B3LYP/6-31G(d,p)	0.9613	0.9804

4.4 Örneklerin Elde Edilmesi

Katı haldeki FBF, Sigma-Aldrich Kimyasal Şirketi, USA dan saf halde alınmıştır. Metal asetat ve çözücüler, Merck firmasından sağlanmıştır.

Kocaeli Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi kimya laboratuarında flurbiprofenin bakır(Cu) ve civa(Hg) kompleksleri aşağıdaki yöntemle elde edilmiştir:

Metal asetat (0.0998 g, 0.5mmol) 10ml suda ısıtılarak ve karıştırılarak çözüldü. Bu çözelti, 10 ml metanolde flurbiprofenin (0.537g, 2.2 mmol) çözeltisini 10 dk. da eklendi. İlk önce mat yeşil süspansiyon filtre edildi ve katı yapı su ile yıkandı. 100^0C de kurutulduktan sonra madde karıştırılarak 30 ml metanolde 20 dk reflaks edildi, süzüntü süzülerek atıldı. Bu süreç üç kere tekrar edildi. 40 ^{0}C indirgenmiş basınç altında çözücü uçuruldu ve 100 ^{0}C de kurutluktan sonra tozlandırıldı.

Kullanılan metal asetat:	moleküler ağırlık	Oluşan kompleks rengi
$Cu(CO_2CH_3)_2H_2O$	199.65	mavi-yeşil (turkuaz)
$Hg(CH_3COO)$	318.68	beyaz

4.5 İnfrared Spektrumlarının Kaydedilmesi

Flurbiprofen ve komplekslerinin FT-IR spektrumları KBr disk hazırlanarak Kocaeli Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya laboratuarında Shimadzu FTIR 8201 spektrofotometre ile 4000-400 cm^{-1} aralığında kaydedildi. Spektrofotometre poystren bandları ile kalibre edildi.

4.6 Raman Spektrumlarının Kaydedilmesi

Flurbiprofen ve komplekslerinin FT-Raman spektrumları, spektral genişliği 4.0 cm^{-1} spektral genişliğinde ve 200$cm^{-1}dak^{-1}$ görüntüleme hızında Bruker-FRA-106 spektrofotometre ile 3500-50cm^{-1} aralığında Nd: YAG lazeri kullanılarak Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuarında kaydedildi.

4.7 Elektronik Spektrumlarının Kaydedilmesi

Flurbiprofen ve komplekslerinin UV-görünür bölge de (200-800nm) elektronik spektrumları Kocaeli Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya laboratuarında UV-1601PC Shimadzu spektrofotometresi kullanılarak (1cm kuartz hücre ve 0-2.5 absorbans değeri aralığında) kaydedildi.

4.8 Elemental Analiz Sonuçları

Elde edilen komplekslerin, kimyasal formüllerini doğrulamak amacıyla C ve H mikro analizleri [CHNS–932 (LECO)] TÜBİTAK Enstrümantal Analiz Laboratuarında yaptırıldı.

Tablo 4.3: $M_2(FBF)_4$ [M=Cu, Hg] kompleksleri için ölçülen ve teorik C, H miktarları

	Teorik		Deneysel	
	C	H	C	H
$Cu_2(FBF)_4$	% 65.51	% 4.40	% 65.42	% 4.37
$Hg_2(FLB)_4$	% 52.04	% 3.51	% 52.44	% 3.52

4.9 Teorik Hesaplamaların Yapılışı

Bu çalışmada, flurbiprofen molekülü için, kristal yapı değerleri kullanılarak ilk önce geometri optimizasyonu yapıldı. Geometri optimizasyonu için yoğunluk fonksiyoneli teorisinde (DFT) B3LYP fonksiyoneli (LYP korelasyon fonksiyoneli kullanarak Becke' nin üç parametreli Hibrid fonksiyoneli) [42,43] ile temel set olarak 6-31G(d,p) ve Los Alamos National Laboratory 2-Double-Zeta (LanL2DZ) temel seti[44] kullanıldı. LanL2DZ temel seti, flurbiprofenin Cu(II) ve Hg(II) komplekslerinin yapısal parametreleri ile karşılaştırmak için kullanıldı. Geometri optimizasyonundan sonra, FBF' nin titreşim spektrumları (infrared ve Raman spektrumları) B3LYP/6-31G(d,p) metodu ile hesaplandı. B3LYP ile hesaplanan frekanslar için, tipik korelasyon çarpanı 0.9613 ile ölçeklendirildi. Tez çalışmasındaki FBF için bütün hesaplamalar da, Gauss-View moleküler görüntüleme programı [45] ve Gaussian 03 paket programı [46] kullanıldı.

FBF nin Cu(II) ve Hg(II) komplekslerinin hesaplamaları için ilk önce HyperChem-7.5 software [47] programıda moleküllerin iki boyutta moleküler yapı şekilleri çizildi. Daha sonra moleküllerin geometrik şekilleri bu programın moleküler yapılandırma komutu ile üç boyuta çevrildi. Buradan alınan veriler, Gauss-View moleküler görüntüleme programı [45] ve Gaussian 03 paket programında [46] komplekslerin minimum enerjili yapılarını ve parametrelerini bulabilmek için kullanıldı. Bu amaçla da moleküllerin geometri optimizasyonu DFT metodu ile B3LYP/LanL2DZ seviyesi kullanılarak yapıldı.

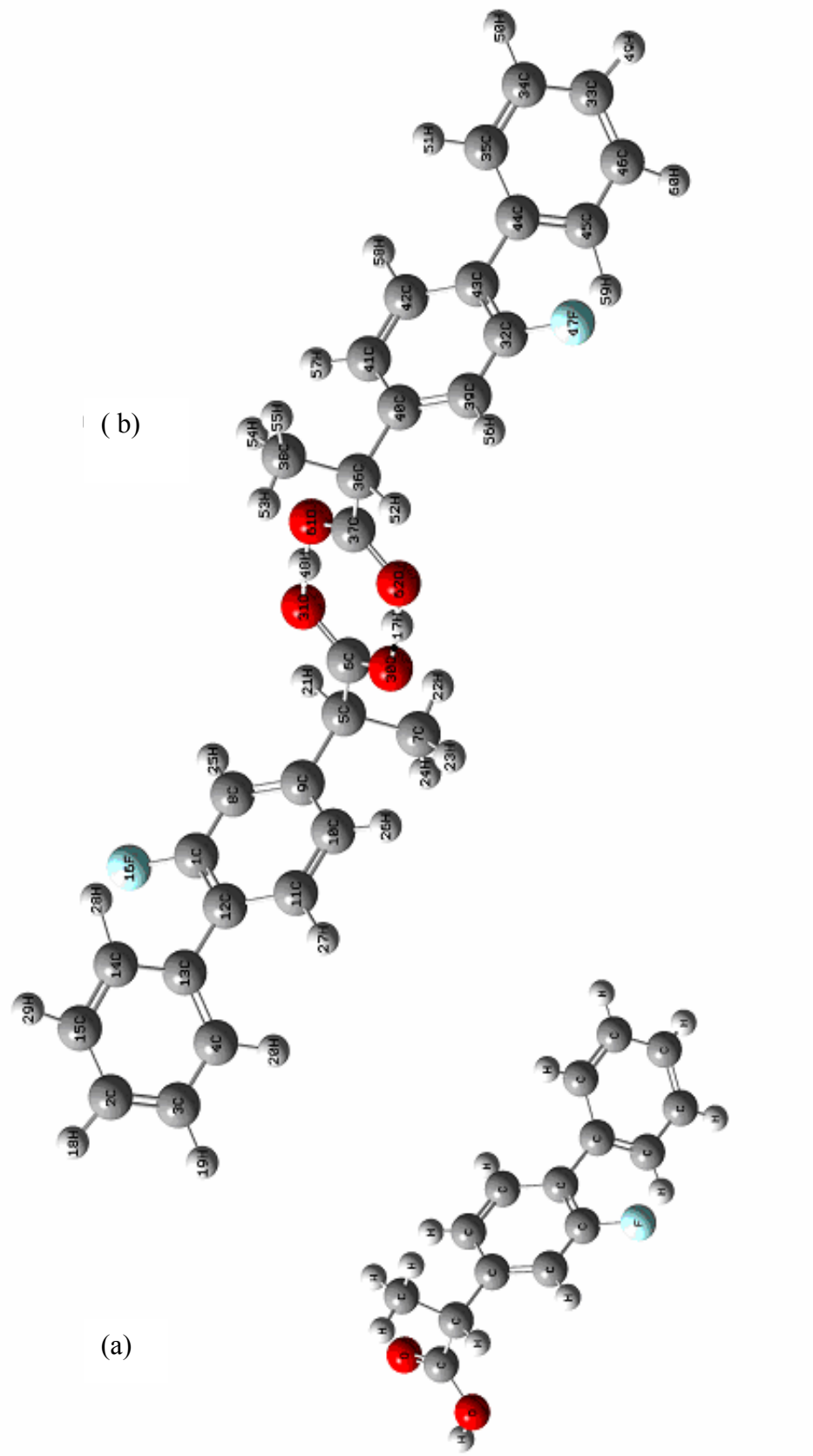
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde; flurbiprofen (FBF) ve flurbiprofenin bakır ve civa komplekslerinin yapısını belirlemek amacıyla, deneysel (FT-IR, FT-Raman, UV) ve teorik (yoğunluk fonksiyoneli teorisi hesaplamaları) olarak elde edilen bulgular tartışıldı. İlk olarak teorik olarak elde edilen FBF nin dimer yapısı ve deneysel geometrik parametrelerle karşılaştırıldı ve metal komplekslerin olası yapıları incelendi. Daha sonra çalışılan moleküllerin elektronik özellikleri teorik olarak verildi. Bölümün en sonunda FBF nin deneysel ve teorik titreşim spektrumları birlikte değerlendirilerek, titreşim analizi yapıldı. Bakır ve civa komplekslerin deneysel titreşim spektrumlarıda FBF nin deneysel titreşim spektrumuyla karşılaştırıldı ve moleküler yapıları açıklanmaya çalışıldı.

5.1 Flurbiprofen Molekülünün Yapısı

FBF molekülü [FBF]{(*R*,*S*)-[2-(2-fluoro-4-bifenil)] propiyonik asit} monomer halde, florlu bir bifenil halkasını oluşturan iki hekzagonal halka ve bir propiyonik asitten oluşur. Katı halde dimer yapıda bulunan molekülün kristal yapısı Flippen ve Gilardi [3] tarafından çalışılmış ve kristal yapı verileri Cambridge kristallografik yapısal veri tabanında (CSD) bulunmaktadır. CSD de ise dimerik yapıda FBF nin yanında monomer halde izole FBF molekülüne de rastlanmış ve burada ikiside aynı kod adla (Kod adı: Flubip) verilmiştir (Şekil 5.1) [4]. Dimerik FBF molekülü, iki komşu monomer FBF nin karboksil gruplarının iki oksijen atomu arasında hidrojen bağları içermesiyle oluşur [4]. FBF nin iki aromatik halkasını birleştirmesini de içeren konformasyonel kararlılığı sağlayan bir çok tek bağ vardır [3].

Bu çalışmada, FBF molekülünün infrared çalışması bu molekülün katı halde dimer yapıda olduğunu göstermesiyle, teorik çalışmalar dimerik yapıda FBF için şekillendirildi. FBF nin CSD' den alınan kristal yapı verileriyle minimum enerjili yapısı B3LYP/6-31G(d,p) ve B3LYP/LanLD2Z temel setleri kullanılarak incelendi.

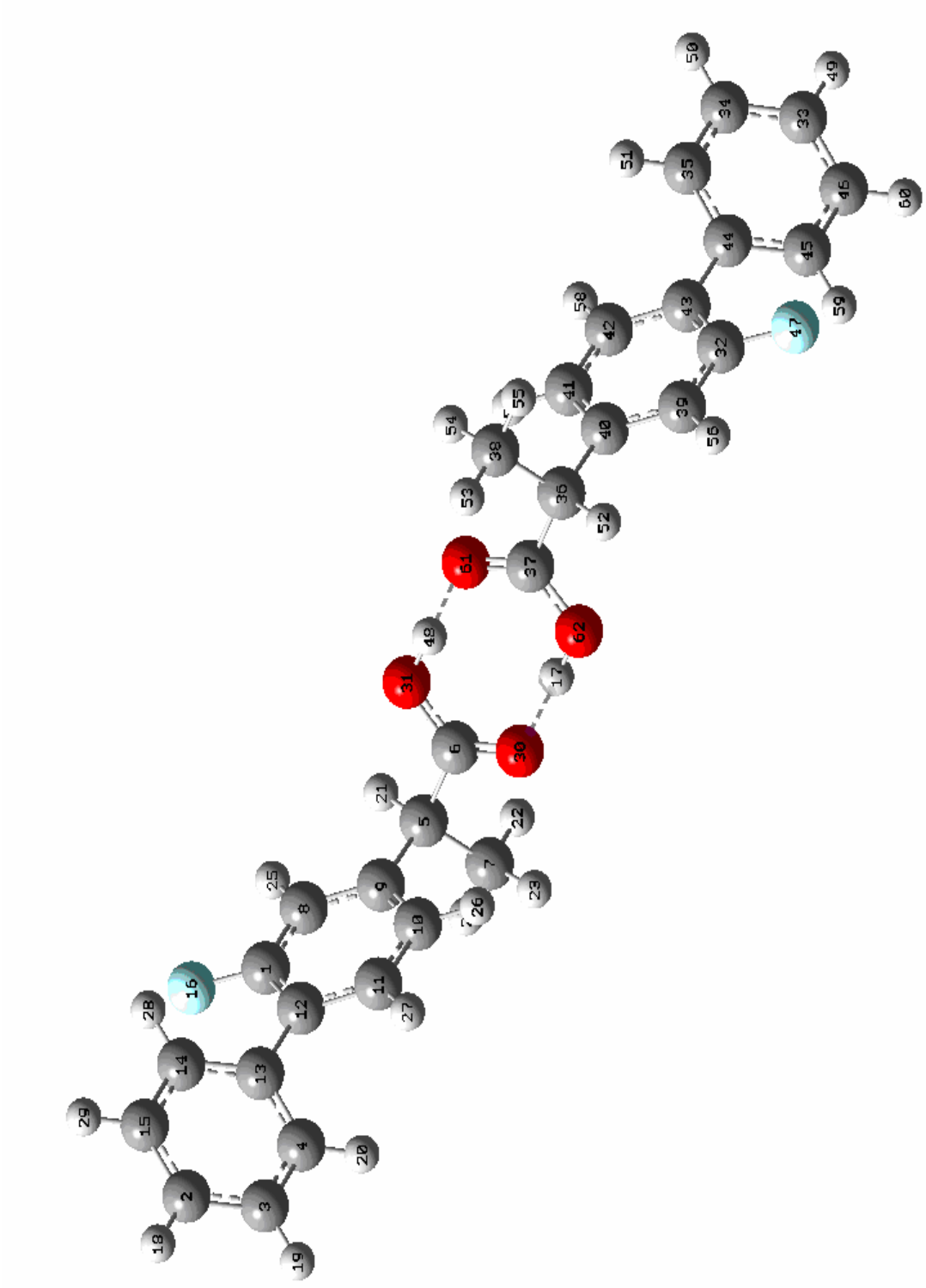


Şekil 5.1: Flurbiprofen molekülünün (a) monomer ve (b) dimer kristal yapıları (CSD kodu: Flubip)

B3LYP/6-31G(d,p) seviyesi ile elde edilen optimize geometrinin yapısı Şekil 5.2 de verildi. Flurbiprofen dimerin B3LYP/6-31G(d,p) ve B3LYP/LanL2DZ metodları ile hesaplanan geometrik parametreleri Tablo 5.1 de listelendi ve CSD den alınan monomer ve dimer yapıdaki FBF nin deneysel kristal yapı verileri ile karşılaştırıldı. Hesaplanan bağ uzunlukları, deneysel değerlerle karşılaştırıldığında biraz daha uzun oldukları görüldü. Bunun nedeni ise teorik hesaplamalar, gaz halde izole moleküller için yapılır, oysa deneysel değerler katı halde moleküllerle elde edilir.

Katı halde bifenilin kendisi düzlemseldir [48]. FBF dimerde her iki aromatik halka düzlemseldir, fakat C(1) e bağlı florin atomunun varlığı, C(12)-C(13) bağı etrafında iki düzlemin dönmesine neden olur. Bu nedenle C(14)-C(13)-C(12)-C(1) arasındaki dihedral açı, -54.4^0 dir [49]. Teorik olarak FBF için bu düzlemsel kayma incelendiğinde, bu dihedral açı B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde -39.73^0, B3LYP/LanL2DZ seviyesinde ise -37.08^0 olarak bulundu. Tablo 5.1 den görüldüğü gibi, farklılıklara rağmen teorik geometrik parametreler iyi bir yaklaşımda deneysel değerlerle uyumludur ve bu parametreler titreşim frekansları ve elektronik özellikler gibi diğer moleküler özellikleri incelemek için yeterli geometrik parametreleri vermiştir.

Yates ve arkadaşları [49], DFT hesaplamaları yaparak FBF dimerin optimize geometrisini şekillendirdiler. Çalışmalarında flurbiprofenin iki olası geometrisini çalıştılar. Birincisinde flurbiprofenin bütün atomik durumlarını sabitlediler, ikincisinde ise sadece hidrojenlerin pozisyonlarını sabitlediler. Hesaplama sonuçlarına göre FBF dimerin atomik durumları sabitlendiğinde O(30)-H(17), O(31)...H(48), O(30)-H(17)...O(62), metil C-H, aromatik C-H ve C(5)-H(21) bağ uzunlukları sırasıyla 1.036, 1.522, 2.559, 1.091, 1.084 ve 1.092 Å değerlerinde buldular. Bu sonuçlar, Tablo 5.1 de verilen FBF dimerin hesaplanan değerleri ile uyumludur.



Şekil 5.2: B3LYP/6-31G(d,p) yoğunluk fonksiyoneli metodu kullanılarak FBF dimerin optimize geometrisi.

Tablo 5.1: Flurbiprofen molekülünün deneysel ve teorik (B3LYP/6-31G(d,p) ve B3LYP/LanL2DZ) seçilmiş geometrik seviyeleri için parametreleri (bağ uzunlukları Å, bağ açılarında (^{0})).

Parametreler	**Monomer**	**Dimer**		
	X-ışını([a])	X-ışını([a])	B3LYP 6-31G(d,p)	B3LYP LanL2DZ
C(13)-C(12)	1.484	1.491	1.485	1.490
C(12)-C(1)	1.390	1.383	1.401	1.408
C(1)-C(8)	1.371	1.381	1.389	1.397
C(1)-F(16)	1.356	1.358	1.354	1.408
C(9)-C(5)	1.526	1.551	1.527	1.534
C(5)-C(7)	1.531	1.535	1.538	1.551
C(5)-C(6)	1.520	1.515	1.523	1.524
C(6)-O(31)	1.303	1.288	1.316	1.340
C(6)-O(30)	1.214	1.206	1.233	1.266
O(30)-H(17)	-	1.286	1.007	1.033
O(31)...H(48)	-	1.358	1.634	1.544
O(30)-H(17)...O(62)	-	2.641	2.642	2.573
Metil C-H	-	1.128	1.091	1.095
Aromatik C-H	-	1.132	1.075	1.087
C(5)-H(21)	-	1.149	1.094	1.094
C(14)-C(13)-C(12)	121.18	120.23	121.78	121.75
C(13)-C(12)-C(11)	122.05	120.70	121.35	121.15
C(13)-C(12)-C(1)	122.30	122.20	123.02	123.84
C(8)-C(1)-F(16)	117.38	117.07	117.20	116.30
C(8)-C(9)-C(5)	119.62	118.85	120.13	119.85
C(9)-C(5)-C(6)	106.80	106.31	109.30	110.02
C(9)-C(5)-C(7)	112.87	111.79	112.19	111.92
C(6)-C(5)-C(7)	110.61	111.51	110.98	110.33
C(5)-C(6)-O(31)	113.76	113.93	113.64	114.47
C(5)-C(6)-C(30)	122.68	122.76	122.04	122.64
C(6)-O(31)-H(48)	109.56	111.96	110.58	114.27
O(30)-H(17)-O(62)	-	174.20	179.23	173.63
C(6)-O(30)-H(17)	-	125.64	125.06	129.94
C(15)-C(14)-C(13)-C(12)	-179.23	179.27	-178.39	-178.25
C(4)-C(13)-C(12)-C(11)	-51.40	51.99	-37.99	-35.60
C(14)-C(13)-C(12)-C(11)	127.26	-127.62	140.85	142.93
C(4)-C(13)-C(12)-C(1)	126.88	-126.84	141.43	144.40
C(14)-C(13)-C(12)-C(1)	-54.46	53.55	-39.73	-37.08
C(13)-C(12)-C(1)-F(16)	-0.60	1.17	0.15	-1.09
C(13)-C(12)-C(11)-C(10)	178.57	-178.53	179.07	179.57
C(11)-C(12)-C(1)-F(16)	177.74	-177.73	179.60	178.90
C(11)-C(12)-C(1)-C(8)	-0.19	-0.07	0.25	0.20
C(1)-C(8)-C(9)-C(5)	-179.53	179.11	178.38	178.18
C(11)-C(10)-C(9)-C(5)	179.55	-178.80	-178.49	-178.37
C(8)-C(9)-C(5)-C(7)	-130.44	130.23	-111.31	-113.90
C(10)-C(9)-C(5)-C(7)	51.70	-51.40	57.51	64.61
C(9)-C(5)-C(6)-O(31)	-101.93	110.34	-91.14	-101.94
C(9)-C(5)-C(6)-O(30)	77.31	-76.98	87.67	77.82
C(5)-C(6)-O(31)-H(48)	173.97	-176.75	177.84	178.57
C(5)-C(6)-O(30)-H(17)	-179.58	-	-178.04	-178.78

(a)Referans [4] den alındı.

5.2 FBF nin Cu(II) ve Hg(II) Komplekslerinin Moleküler Yapıları

Yapılarında karboksilik asit bulunan NSAID' lerin metallerle etkileşimin yapısını belirlemek için komplekslerin infrared, Raman ve elektronik spektroskopisi yöntemi bize yardımcı olur. NSAID' lerde karboksilik asit (COOH) grubu metallerle etkileşirken bir hidrojenini kaybeder ve karboksalat (COO^-) yapısına dönüşür. IR spektrumlarının en baskın karakteristiği, simetrik $\nu_s(COO^-)$, asimetrik $\nu_{as}(COO^-)$ frekanslardır. Bu frekanslar ve bu frekanslar arasındaki fark ($\nu_{as}(COO^-)$-$\nu_s(COO^-)$) NSAID' lerin metallerle koordinasyonu hakkında bize bilgi verir [50, 51, 11].

Şekil 5.3 gösterildiği gibi, flurbiprofenin Hg(II) ve Cu(II) metal iyonlarıyla etkileşiminin, mikro analiz sonuçlarına göre aşağıdaki yapılarda oluşturabileceği düşünülmektedir:

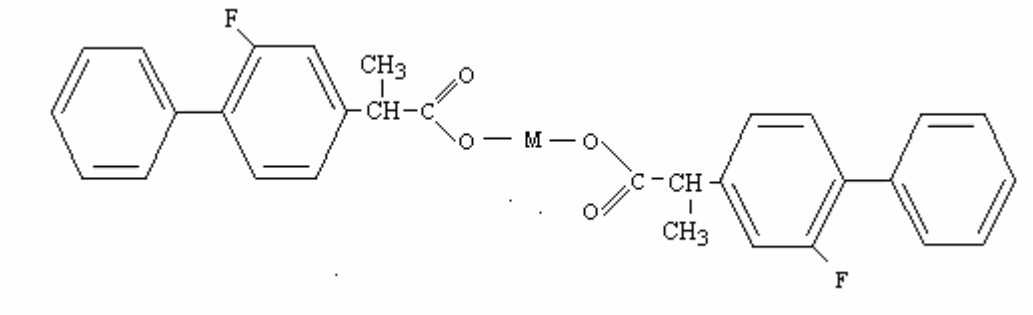
1. Tek çekirdekli (Metal) tek dişli (unidentat) $[M(FBF)_2]$
2. Tek çekirdekli (Metal) çift dişli (bidentat) $[M(FBF)_2]$
3. Çift çekirdekli $(Metal)_2$ köprü (bridginge) olarak $[M_2(FBF)_4]$

Birçok karboksalat grubundan bağlı Cu(II) monomerler tek dişli trans halde liganda bağlanırlar, fakat bu bağlanmalarda Cu(II) merkezi etrafında koordinasyon sayısı dörtten altıya kadar değişir [52]. Bundan dolayı mikro analiz sonuçlarımıza göre bu yapıda Cu(II) atomu FBF ile iki bağ yapması gerekeceğinden (Şekil 2.2), bu metalin ligandla tek çekirdekli tek dişli olarak bağlanması olası değildir.

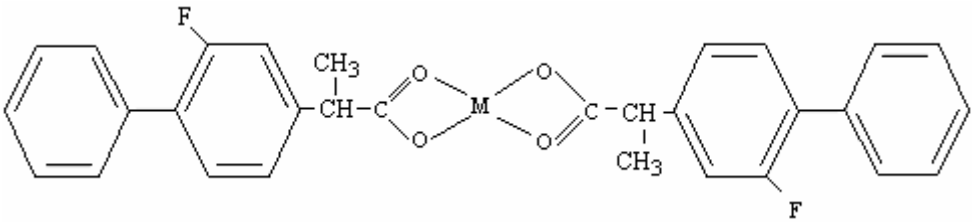
Yapılan çalışmalarda Cu(II) atomu NSAID' lerle daha çok, tek çekirdekli (metal) çift dişli (bidentat) ve çift çekirdekli köprü olarak bağlandığı görülmüştür [50]. Oga ve arkadaşları [17], elektronik spektrum sonuçları dışında yapılan spektroskopik yöntemlerle (IR ve EPR) kompleksin çift çekirdekli çift dişli olarak liganda bağlanabileceğini önermişlerdir. Elektronik spektrum sonuçları ise yapıyı belirlemede tam bir karakteristik sonuç veremeyeceği tez kapsamında yapılan çalışmalarda görülmüştür. EPR, Raman, infrared ve X-ışını tek kristal çalışmalarının yapı belirlemede daha tanısal sonuç vermektedir. Bu amaçla, komplekslerin infrared ve Raman çalışmaları yapılmıştır.

Bu metallerin üç farklı yapıda etkileşebilecekleri önerildi (Şekil 5.3) ve yapılan çalışmalarda flurbiprofenin metallerle çift çekirdekli çift dişli köprü (Şekil 5.3c) yapısında etkileştiği bulundu.

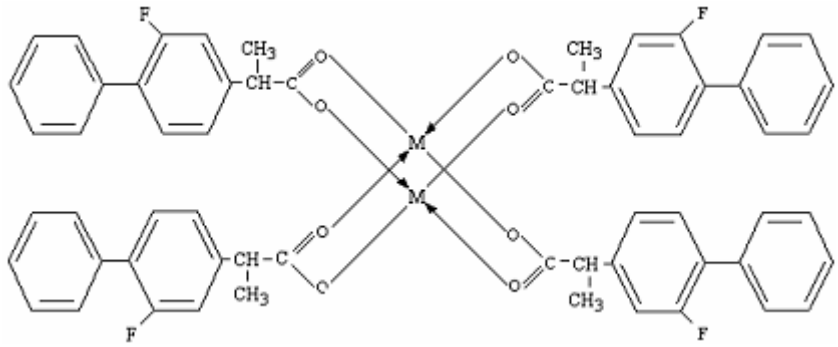
(a)



(b)



(c)

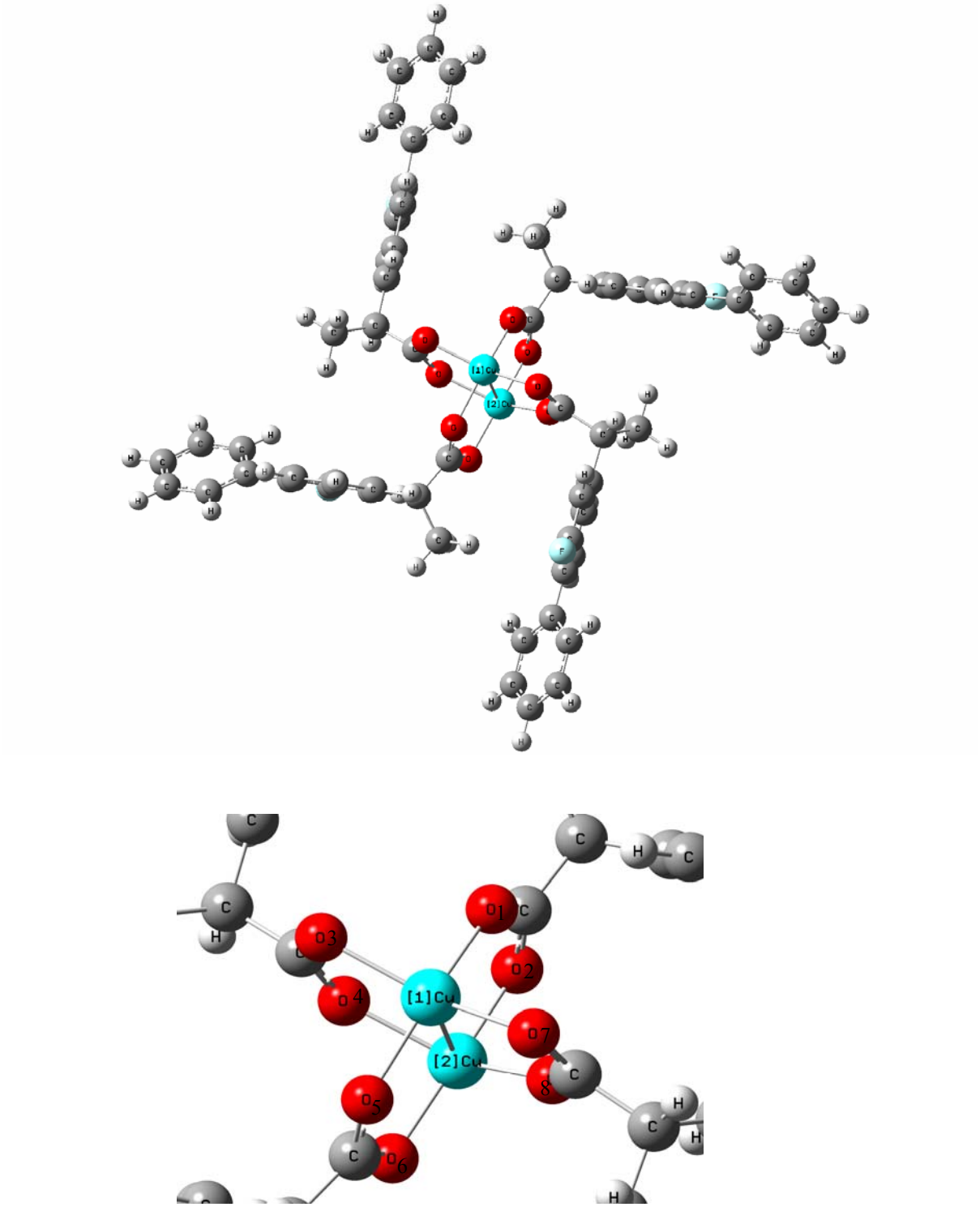


Şekil 5.3: Flurbiprofenin Cu(II) ve Hg(II) metal atomlarıyla (a) tek çekirdekli tek dişli (b) tek çekirdekli çift dişli $M(FBF)_2$, M = Cu, Hg koordinasyon (c) çift çekirdekli çift dişli $M_2(FBF)_4$, M=Cu, Hg koordinasyon olarak etkileşmesinin olası yapıları.

Literatürde, NSAID' lerin karboksalat grubunun simetrik ve asimetrik gerilme frekansları arasındaki fark $\Delta=(\nu_{as}(COO^-)-\nu_s(COO^-))$ karakteristik aralıklara sahiptir [51]. Çift çekirdekli çift dişli koordinasyonların infrared spektrumlarında bu fark yaklaşık 160-200 cm^{-1} arasında değişmektedir [50]. Ayrıca, Raman spektrumları içinde bu fark incelenmiş ve fark yaklaşık 160-210 cm^{-1} arasında değişmektedir [50]. Halbuki tek çekirdekli çift dişli bakır koordinasyonlarda ise yaklaşık 100 cm^{-1} civarındadır [51]. Flurbiprofenin Cu(II) kompleksinde IR spektrumunun analizinde bu fark $\Delta=181$ cm^{-1} dir. Raman spektrumunda ise $\Delta=166$ cm^{-1} dir. Bundan dolayı Flurbiprofenin Cu(II) kompleksinin yapısı teorik olarak çift çekirdekli çift dişli köprü olarak incelendi. Ayrıca, NSAID' lerden biri olan ibuprofenin (ibf) Cu(II) ile kompleksinin infrared spektrumundaki farkla birebir uyum içindedir ($\Delta=179$ cm^{-1}) ve bu çalışmada kompleksin kapalı formülü $Cu_2(ibf)_4$ olarak verilmiştir [53].

Civa atomu, yaşantımızda çevresel kirlilik olarak bulunan bir metaldir. Hg(II) atomunun karboksalat grubuyla, tek çekirdekli tek dişli [18] ve tek çekirdekli çift dişli [54] olarak etkileştiği bugüne kadar yapılan çalışmalarda karşılaşılmıştır. NSAID' lerin ise birçok metal kompleksi çalışılmasına rağmen civalı kompleksine ise sadece bir çalışmada rastlanmıştır [18]. Ağrı giderici ilaç etken maddelerinden biri olan diklorofenak' ın civalı kompleksi çalışılmış, bu çalışmada civa (II) metalinin tek çekirdekli tek dişli olarak ligandla etkileşime girdiği önerilmiştir. Diklorofenak molekülünün civa ile etkileşme mekanizmasını belirlemek için infrared spektrumundaki simetrik ve asimetrik karboksalat grubunun titreşimi arasındaki farktan yararlanılmıştır. Bu fark $\Delta=227$ cm^{-1} olarak bulunmuştur. Tek çekirdekli çift dişli olarak etkileşmesi NSAID ler için rastlanmamış ve incelenen molekül için ise ayrıntılı bir IR analizi yapılmamıştır (Δ hakkında bir bilgi yoktur) [54].

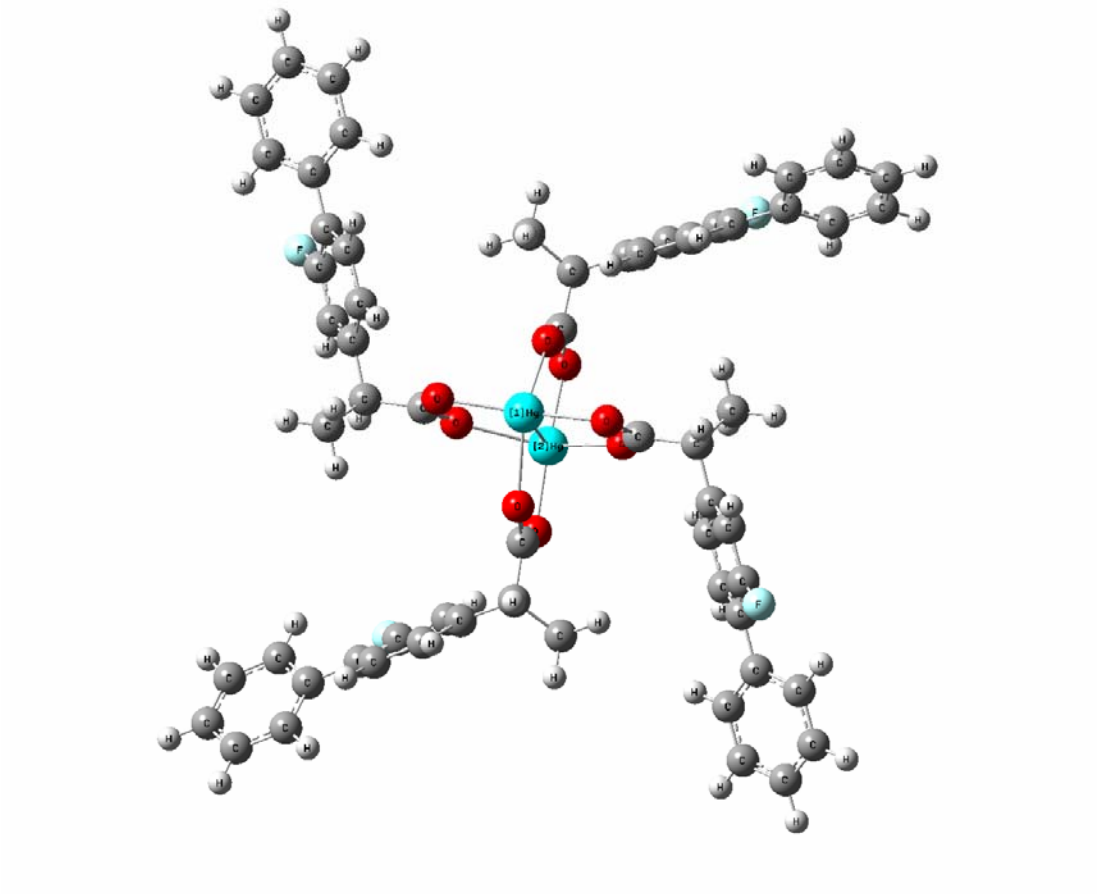
Flurbiprofen' in Hg(II) metal iyonuyla etkileşimin IR ve Raman spektrumlarında Δ değeri sırasıyla 160 cm^{-1} ve 165 cm^{-1} olarak bulundu. Bu değer NSAID' lerin tek çekirdekli tek dişli bağlanmadaki frekans aralığına [11] göre düşük bir aralıktadır. NSAID' lerin tek çekirdekli çift dişli ligandlardaki metal atomunun ligandla etkileşmesindeki (X-ışını verilerine dayanarak) $\Delta=70$-130 cm^{-1} farkına göre daha yüksektir [11]. Bu nedenle, tez kapsamında Flurbiprofenin civalı kompleksinin yapısı bakırlı kompleksi gibi olduğu önerildi.



Şekil 5.4: $Cu_2(FBF)_4$ kompleksinin B3LYP/LanL2DZ metodu kullanılarak elde edilen optimize yapısı.

FBF nin Cu(II) kompleksinin yapısı, LanL2DZ temel seti ile B3LYP metodu kullanılarak optimize edildi (Şekil 5.4). FBF nin komplekslerinin seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları Tablo 5.2 ’de verildi.

$Cu_2(FBF)_4$ kompleksinin optimize geometrisine göre, dört FBF’ den dört karboksalat grubu, syn-syn çift dişli köprü olarak Cu(II) iyonu ile koordine olmuştur. NSAID lerin kristal yapıları incelendiğinde Cu(1)-Cu(2) bağ uzunluğu, yaklaşık 2.55Å olarak bulunmuştur [14]. FBF’ nin LanL2DZ de bulunan bağ uzunluğu 2.47 Å dur. Bu aralık NSAID’ lerdeki bağ uzunluk aralığına göre düşük olduğu görülmektedir. Bundan dolayıda kompleksi oluşturan bir karboksalat grubu ile metal atomu arasındaki açılar, diğer NSAID-Cu komplekslerine göre düşüktür.



Şekil 5.5: $Hg_2(FBF)_4$ kompleksinin B3LYP/LanL2DZ metodu kullanılarak elde edilen optimize yapısı.

Tablo 5.2: $Cu_2(FBF)_4$ ve $Hg_2(FBF)_4$ için B3LYP/LanL2DZ metodu kullanılarak elde edilen seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (^{0})

Bağ Uzunlukları(Å)	$Cu_2(FBF)_4$	$Hg_2(FBF)_4$	Bağ açıları (^{o})	$Cu_2(FBF)_4$	$Hg_2(FBF)_4$
M(1)-M(2)	2.471	3.264	O(1)-M(1)-O(7)	90.638	92.40
M(1)-O(1)	1.997	2.471	O(3)-M(1)-O(5)	96.649	93.41
M(1)-O(3)	2.028	2.220	O(2)-M(2)-O(8)	91.211	91.66
M(1)-O(5)	1.991	2.467	O(4)-M(2)-O(6)	87.947	93.63
M(1)-O(7)	2.146	2.217	O(3)-M(1)-O(1)	88.20	93.41
M(2)-O(2)	1.954	2.210	O(5)-M(1)-O(7)	94.72	92.40
M(2)-O(4)	2.060	2.471	O(4)-M(2)-O(2)	90.36	93.63
M(2)-O(6)	1.954	2.214	O(6)-M(2)-O(8)	97.89	91.66
M(2)-O(8)	2.035	2.477	O(1)-M(1)-O(5)	157.65	124.08
C(1)-O(3)	1.300	1.322	O(3)-M(1)-O(7)	152.25	168.47
C(1)-O(4)	1.311	1.278	O(2)-M(2)-O(6)	167.58	170.40
C(10)-O(5)	1.303	1.277	O(4)-M(2)-O(8)	140.62	121.98
C(10)-O(6)	1.284	1.322	O(3)-C(1)-O(4)	124.53	123.14
C(62)-O(1)	1.300	1.279	O(5)-C(10)-O(6)	124.25	123.81
C(62)-O(2)	1.299	1.320	O(1)-C(62)-O(2)	123.94	123.31
C(71)-O(7)	1.271	1.320	O(7)-C(71)-O(8)	122.13	123.39
C(71)-O(8)	1.301	1.279			

FBF nin Cu(II)-kompleksinde, sekiz Cu-O bağ uzunluğu vardır. B3LYP/LanL2DZ teorik hesaplama sonuçlarına göre, Cu kompleksinin karbonil bağ uzunlukları 1.954-2.146 Å arasında değişmektedir. Literatürde ise hekzoik asit için bu aralık 1.964-2.206 Å olarak [51], niflumik asit için ise 1.952-2.152 Å [14] aralığında verilmiş ve bu değerler FBF için bulunan teorik değerlerle uyumludur. Bağ açıları için O-C-O arası açı yaklaşık 120^o, O-Cu-O arası açı yaklaşık 90^o dir.

$Hg_2(FBF)_4$ kompleksinin geometrik parametreleri B3LYP/LanL2DZ metoduyla hesaplandı ve bazı bağ uzunlukları ve açıları Tablo 5.2 de verildi. Kompleks atomlarındaki numaralandırmalar, Şekil 5.2 deki $Cu_2(FBF)_4$ komplekslindeki numaralar göz önüne alınarak yapıldı. Hg(1)-Hg(2) arasındaki bağ uzunluğu 3.264Å olarak hesaplandı. Hg-O arasındaki bağ uzunlukları ise 2.220-2.477 Å arasında değişmektedir.

5.3 Flurbiprofenin ve Metal Komplekslerinin Elektronik Özellikleri

Çalışılan moleküllerin dipol momentleri, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) enerjileri, en düşük moleküler orbital (LUMO) enerjileri, enerji aralıkları (ΔE) ve toplam enerjileri Tablo 5.3 de verildi.

Tablo 5.3: FBF, $Cu_2(FBF)_4$ ve $Hg_2(FBF)_4$ molekülleri için enerji değerleri (LUMO, HOMO ve (ΔE) eV biriminde ve toplam enerjiler Hartree biriminde) ve dipol momentleri (D).

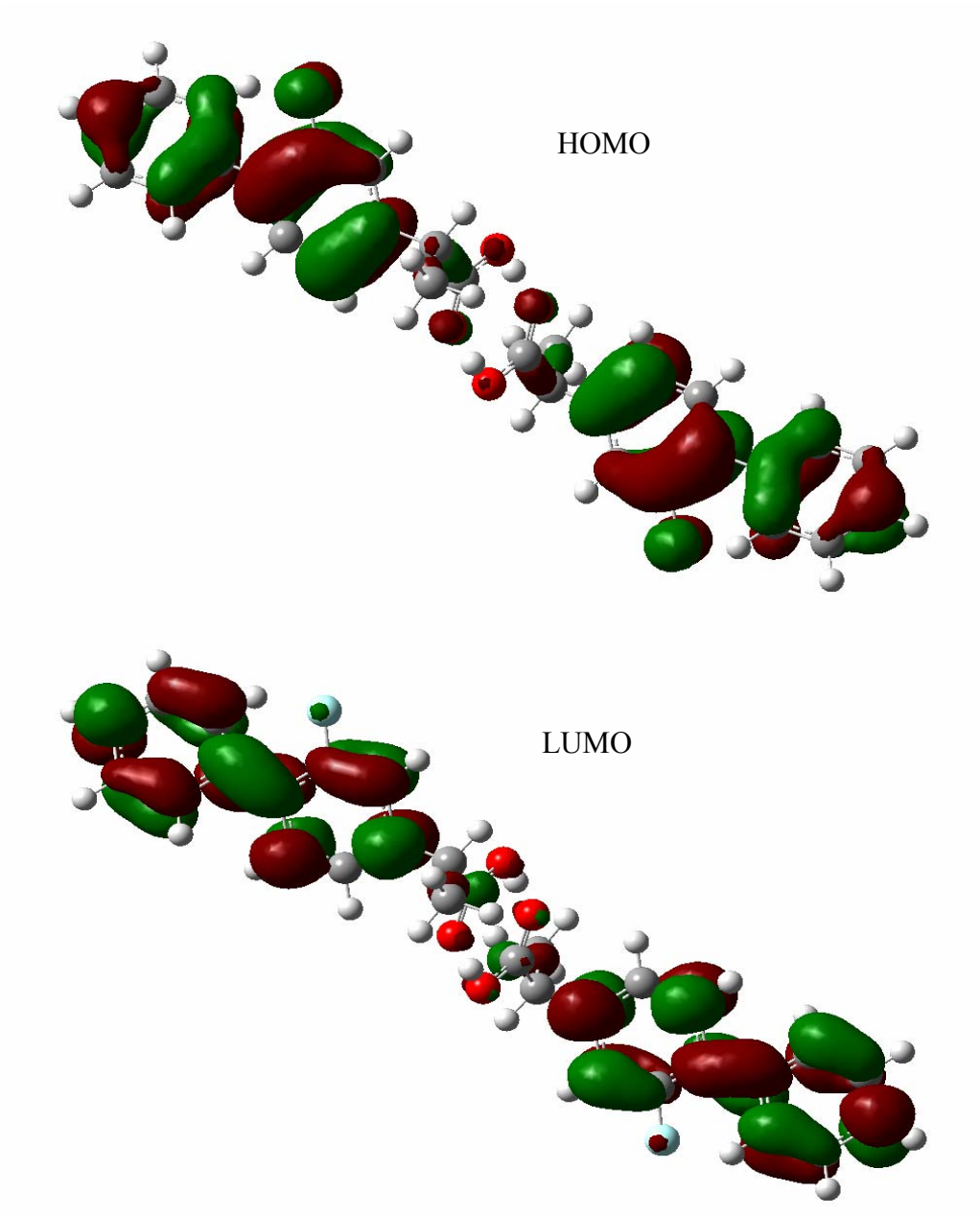
	HOMO	LUMO	ΔE	Toplam Enerjiler	Dipol momentler (D)
FBF	-0.236	-0.054	0.182	-1659.3	1.372
$Cu_2(FBF)_4$	-0.237	-0.189	0.480	-3401.7	2.440
$Hg_2(FBF)_4$	-0.234	-0.093	0.141	-3401.8	3.219

Bir elektronik sistemde yüksek HOMO-LUMO enerji seviye aralığında, elektronların HOMO dan LUMO ya geçmeleri zordur [55]. FBF ve $Hg_2(FBF)_4$' nin HOMO–LUMO enerji aralığı 0.182 ve 0.141eV dur, bundan dolayı elektronlar rahatlıkla hareket edebilirler.

Flurbiprofen' in HOMO ve LUMO dağılımlarının gösterimi Şekil 5.6 de verildi. Şekil 5.6' e göre HOMO, en fazla flor ve bifenil halkasındaki tek bağlar üzerinde, LUMO ise bifenil halkası üzerindeki tek bağlardadır.

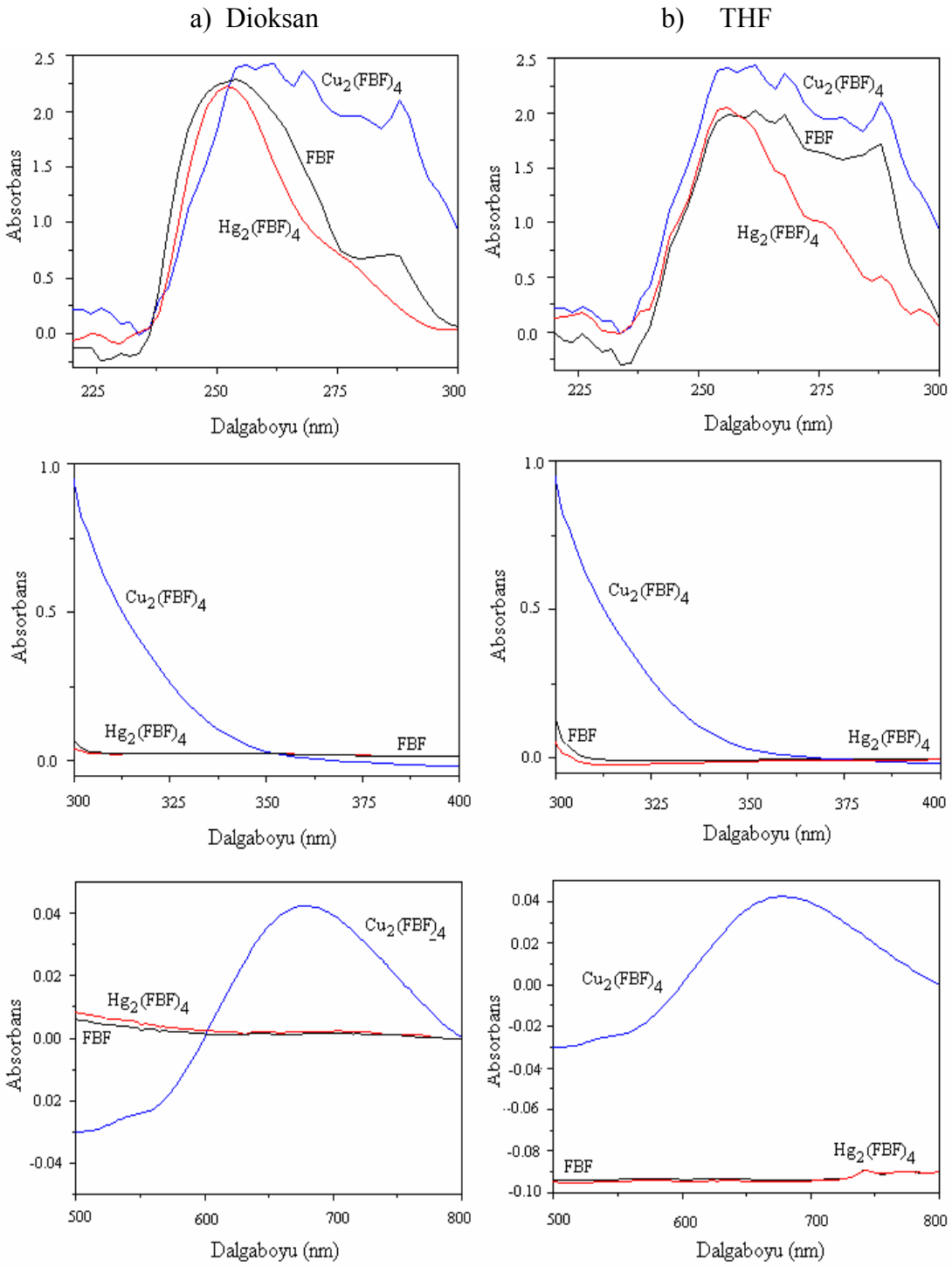
FBF, $Cu_2(FBF)_4$ ve $Hg_2(FBF)_4$ moleküllerinin elektronik spektrumları, dioksan ve THF de çözeltilerinde kaydedildi (Şekil 5.7). THF de kaydedilen bazı pikler dioksanda kaydedildiğinde görülmemiştir. Bu elektronik spektrumdaki piklerin spektrum kaydetmede kullanılan çözeltilere de bağlı olduğunu göstermektedir. $Cu_2(FBF)_4$ kompleksinin 300-800nm aralığında yalnız bir karakteristik piki (~690nm) vardır [50]. Bu karakteristik pik NSAID' lerden olan ibuprofen ve tolmentinin bakır bileşiklerinde sırasıyla 682nm ve 695nm' de görülmüştür [56]. Elektronik spektrumda bu geçişler, d-d geçişleri olarak verilir. Oga ve arkadaşları [17] bu pik tek olması yapının monomerik olmasını verdiğini, eğer yapı dimerik ise 350nm yakınında bir pikin daha gözlemesi gerektiğini belirtmişlerdir. Fakat yapılan çalışmalarda NSAID-Cu komplekslerinin yapı çalışmaları sonucu elde edilen

yapılarının elektronik spektrumlarında tek çekirdekli yapılarda da bu pike rastlanmıştır [13]. Aynı şekilde NSAID' lerden biri olan tolfenamik asit(tolf) in bakır kompleksinin $[Cu_2(tolf)_4]$ DMF ile kaydedilen elektronik spektrumunda 350nm de görünen absorpsiyon piki, $CHCl_3$ lü komplekste görülmemektedir. Bu nedenle araştırmacılar tarafından bu pikin kaynağı tam olarak açıklanamamıştır [57].



Şekil 5.6: Üç boyutlu HOMO ve LUMO ların gösterimi.

THF de kaydedilen spektrumların yaklaşık 290nm sinde, görülen pikleri FBF nin kendisinden kaynaklanmaktadır [11]. Hg(II) kompleksinde 300nm sinde bir pik görülmektedir. Bu Hg(II) nin kendisinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.7: FBF, $Cu_2(FBF)_4$ ve $Hg_2(FBF)_4$ moleküllerinin a) dioksan b)THF de elde edilen elektronik spektrumları.

5.4 Flurbiprofen İnfrared ve Raman Spektrumları

Yapılan literatür çalışmasında flurbiprofen molekülünün ve komplekslerinin IR titreşim spektrumları işaretlemelerine rastlanmamıştır. Çalışmanın bu kısmında ilk olarak flurbiprofen molekülünün deneysel ve teorik IR işaretlenmeleri yapılacaktır.

FBF dimerin, deneysel FT-IR ve FT-Raman bandlarının işaretlemeleri ve relatif şiddetleri Tablo 5.4 de verilmektedir. Bütün titreşim bandlarının işaretlemelerini yapmak için, teorik IR ve Raman spektrumunlarının hesaplanması ve yorumlanması gerekmektedir. Böylece, flurbiprofenin harmonik titreşim frekansları B3LYP/ 6-31G(d,p) seviyesinde hesaplandı ve Tablo 5.4 de deneysel değerlerle birlikte incelendi. Molekülün ölçeklendirilmiş B3LYP/6-31G(d,p) değerleri, deneysel değerlerle iyi bir uyumu olduğu görüldü [Raman için CC=0.999, İnfrared için CC=0.999].

FBF dimerin deneysel ve teorik [B3LYP/6-31G(d,p)] Raman spektrumları birlikte Şekil 5.8 de gösterildi. Şekil 5.8 den görüldüğü gibi deneysel ve teorik Raman spektrumlarındaki titreşim bandları 3500-500 cm^{-1} arasındaki bölgede uyumlu olduğu, 500cm^{-1} in altında ise band şiddetlerinde değişmeler gözlendi. Ayrıca FBF nin deneysel FT-IR spektrumu Şekil 5.8 de verildi.

NSAID' ler ve yapılarında karboksilit asit (-COOH) bulunan moleküller kristal halde dimer yapıda bulunabildikleri bilinmektedir. Bir NSAID olan Aspirin, Fenbufen ve yapısında karboksilik asit bulunan en basit yapılı olan karboksilit asidin ayrıntılı IR ve Raman çalışmaları yapılmıştır [5, 58, 59]. FBF nin titreşim frekanslarının analizini yaparken bu moleküllerin çalışmalarından da yararlanılmıştır.

Karboksilit asiti oluşturan C=O, C-O ve O-H gruplarının titreşim bandlarının yeri ve şiddeti, moleküler yapıların monomer ya da dimer yapıda olduğunun belirlenmesi için önemli bir kaynaktır. Bundan dolayı ilk olarak flurbiprofenin bu gruplarının titreşim frekansları belirlenmeye çalışıldı. Daha sonra molekülde bulunan diğer fonksiyonel gruplar olan CH_3 grubunun frekansları ve ayrıca florlu bifenil halkasının titreşim frekansları incelendi.

Tablo 5.4: FBF dimerin deneysel ve teorik [B3LYP/6-31G(d,p)] titreşimsel dalga sayıları ve İşaretlemeleri [harmonik frekans (cm^{-1}), IR şiddeti ($km.mol^{-1}$), R aktivitesi ($Å^4.amu^{-1}$)].

	Deneysel		Teorik		IR şiddeti		R aktivitesi		
No	IR	R	A[a]	B[a]	Abs	Rel	Abs	Rel	İşaretlemeler
1	-	-	6	6	0.02	0.003	0	0	Monomerlerin kıvırması
2	-	-	8	8	0.02	0.003	0	0	'Kelebek' monomer sallanma
3	-	-	16	15	0	0	6	0.6	'Kelebek' monomer sallanma
4	-	-	18	17	0.23	0.03	0	0	Düzlem içi monomerler sallanma
5	-	-	23	22	0	0	11	1.1	Düzlem içi monomerler sallanma
6	-	-	40	38	0	0	3	0.3	τ(COOH)
7	-	-	46	44	0.26	0.04	0	0	Düzlem dışı sim., monomer sallanma
8	-	-	51	49	0	0	9	0.9	Düzlem dışı sim., Monomer sallanma
9	-	-	63	60	0.26	0.04	0	0	τ(Ph-Ph)
10	-	-	66	63	0	0	20	2.0	τ(Ph-Ph)
11	-	-	85	82	1	0.14	0	0	τ(COOH)
12	-	-	91	87	1	0.14	0	0	τ(Ph-Ph), $\tau(CH_3)$
13	-	98m	92	88	0.01	0.01	7	0.7	τ(Ph-Ph), $\tau(CH_3)$
14	-	-	110	106	10	1.44	0	0	$\tau(CH_3)$, τ(COOH)
15	-	-	115	110	4	0.57	0	0	τ(monomerler)
16	-	-	117	112	0.05	0.01	1	0.1	$\tau(CH_3)$, τ(CC)
17	-	-	142	136	0	0	2	0.2	$\tau(CH_3)$, τ(CC)
18	-	125s	145	139	0	0	1	0.1	ω(COOH)
19	-	-	176	169	2	0.29	0	0	ω(COOH)
20	-	149m	180	173	0	0	3	0.3	$\tau(CH_3)$
21	-	-	202	194	2	0.29	0	0	$\tau(CH_3)$
22	-	189w	211	203	0	0	6	0.6	$\tau(CH_3)$
23	-	-	222	213	0.12	0.02	1	0.1	$\tau(CH_3)$
24	-	216mw	222	213	0.07	0.01	2	0.2	$\tau(CH_3)$
25	-	-	236	227	12	1.71	0	0	$\tau(CH_3)$, τ(COOH), τ(halkalar)
26	-	237vw	238	228	0.05	0.01	2	0.2	$\tau(CH_3)$, τ(COOH), τ(halkalar)
27	-	-	266	255	2	0.29	0	0	τ(Ph-Ph)
28	-	265vw	270	259	0	0	5	0.5	τ(Ph-Ph)
29	-	-	277	266	0.47	0.07	0	0	γ(iskelet)

Tablo 5.4 (Devam): FBF dimerin deneysel ve teorik [B3LYP/6-31G(d,p)] titreşimsel dalga sayıları ve İşaretlemeleri [harmonik frekans (cm^{-1}), IR şiddeti ($km.mol^{-1}$), R aktivitesi ($Å^4.amu^{-1}$)].

	Deneysel		Teorik		IR şiddeti		R aktivitesi		
No	IR	R	A[a]	B[a]	Abs	Rel	Abs	Rel	İşaretlemeler
30	-	283vw	281	270	0	0	4	0.4	γ(iskelet)
31	-	-	316	303	6	0.86	0	0	γ(iskelet)
32	-	317vw	324	311	0	0	2	0.2	γ(iskelet)
33	-	-	337	324	0	0	1	0.1	δ(C-(COOH))
34	-	-	362	348	77	11	0	0	δ(C-(COOH))
35	-	-	391	375	1	0.14	0	0	γ(iskelet)
36	-	333vw	396	380	0	0	6	0.6	γ(iskelet)
37	-	419vw	418	401	0.20	0.03	3	0.3	γ(halka)
38	417vw	-	418	401	0.8	0.11	8	0.8	γ(halka)
39	-	-	453	435	0.02	0	2	0.2	$\delta(OCOCH_3)$, $\gamma(CC)_{halkalar}$
40	453mw	-	466	448	33	4.71	0	0	$\delta(OCOCH_3)$, $\gamma(CC)_{halkalar}$
41	-	472vw	480	461	0.03	0	24	2.4	sallanma(COOH), $\gamma(CC)_{halkalar}$
42	471w	-	487	468	21	3	0	0	sallanma(COOH), $\gamma(CC)_{halkalar}$
43	498vw	-	518	497	4	0.57	0	0	$\gamma_A(CC)_{halkalar}$
44	-	501vw	518	497	0	0	6	0.6	$\gamma_S(CC)_{halkalar}$
45	525mw	-	532	511	14	2	0.01	0	$\gamma_S(CC)_{halkalar}$
46	-	528vw	532	511	0.04	0.01	4	0.4	$\gamma_A(CC)_{halkalar}$
47	-	575vw	580	557	0	0	12	1.2	$\gamma_S(CC)_{halkalar}$
48	575s	-	580	557	7	1	0	0	$\gamma_A(CC)_{halkalar}$
49	-	-	588	564	0.09	0.01	5	0.5	$\delta(CH_3)$, $\delta_s(COOH)$, γ(CC)
50	598vw	-	591	567	6	0.86	0.07	0.01	$\delta(CH_3)$, $\delta_s(COOH)$
51	-	618w	634	609	0.04	0.01	9	0.9	$\gamma(CC)_{halkalar}$
52	615sh	-	634	609	0.23	0.03	1	0.1	$\gamma(CC)_{halkalar}$
53	-	-	647	621	0.12	0.02	5	0.5	$\delta(CH_3)$, $\gamma(CC)_{halkalar}$
54	625m	-	648	622	8	1.14	0.08	0	$\delta(CH_3)$, $\gamma(CC)_{halkalar}$
55	-	676vw	675	648	0.07	0.01	5	0.5	$\delta(CH_3)$, $\delta_s(COOH)$, CC
56	683sh	-	683	656	28	4	0.01	0	$\delta(CH_3)$, $\delta_s(COOH)$
57	-	-	707	680	0	0	10	1	δ(COOH), δ(halkalar)
58	698s	-	712	684	64	9.14	0	0	$\delta(CC)_{halkalar}$, $\gamma(CH)_{halkalar}$

Tablo 5.4 (Devam): FBF dimerin deneysel ve teorik [B3LYP/6-31G(d,p)] titreşimsel dalga sayıları ve İşaretlemeleri [harmonik frekans (cm^{-1}), IR şiddeti ($km.mol^{-1}$), R aktivitesi ($Å^4.amu^{-1}$)].

	Deneysel		Teorik		IR şiddeti		R aktivitesi		
No	IR	R	A[a]	B[a]	Abs	Rel	Abs	Rel	İşaretlemeler
59	-	-	713	684	0.20	0.03	3	0.3	$\gamma\ (CH)_{halka}$
60	-	-	713	684	16	2.29	0	0	$\delta\ (CC)_{halkalar}$, $\delta_s(COOH)$
61	-	-	726	697	0.16	0.02	4	0.4	$\delta\ (CC)_{halkalar}$
62	-	-	727	698	33	4.71	0.02	0	$\delta\ (CC)_{halkalar}$
63	725m	-	744	714	5	0.71	2	0.2	$\delta\ (CC)_{halkalar}$, $\gamma(CH)_{halkalar}$
64	-	730mw	744	714	0.26	0.04	35	3.5	$\delta\ (CC)_{halkalar}$, $\gamma(CH)_{halkalar}$
65	-	-	780	749	8	11.4	1	0.1	$\gamma\ (CH)$
66	-	-	780	749	47	6.71	0.24	0	$\gamma\ (CH)$
67	766s	-	813	780	13	1.86	0.03	0	$\delta\ (CCC)$, $\gamma(COC)$
68	-	764vw	814	781	0	0	16	1.6	$\gamma\ (CH)$
69	-	803vw	853	819	0.02	0	8	0.8	$\gamma\ (CH)$
70	802m	-	857	823	12	1.71	0.03	0	$\gamma\ (CH)$
71	-	-	859	825	1	0.14	14	1.4	$\gamma\ (CH)$
72	-	-	860	826	1	0.14	12	1.2	$\gamma\ (CH)$
73	-	850w	861	827	0	0	35	3.5	$\delta(CH_3)$, $\delta\ (CH)$
74	851mw	-	866	831	12	1.71	0	0	$\delta(CH_3)$, $\delta\ (CH)$
75	-	874vw	879	844	1	0.14	4	0.4	$sallanma(CH)_{halka}$
76	874ms	-	879	844	27	3.86	0.16	0	$sallanma(CH)_{halka}$
77	-	-	932	895	2	0.29	3	0.3	$sallanma(CH)_{ring}$
78	-	-	932	895	2	0.29	2	0.2	$salanma(CH)_{ring}$
79	926s	-	950	912	84	12	0	0	$\delta(CH_3)$, $\delta(CC)$
80	-	928vw	951	913	0.01	0	5	0.5	$\delta(CH_3)$, $\delta(CC)$
81	-	-	974	935	0.08	0.01	1	0.1	$sallanma(CH)_{halka}$
82	-	-	974	935	0.06	0.01	2	0.2	$sallanma(CH)_{halkalar}$
83	-	-	976	937	0.94	0.13	2	0.2	$sallanma(CH)_{halka}$
84	-	-	976	937	0.50	0.07	4	0.4	$sallanma(CH)_{halka}$
85	-	-	983	944	1	0.14	0	0	$sallanma(OH)$

Tablo 5.4 (Devam): FBF dimerin deneysel ve teorik [B3LYP/6-31G(d,p)] titreşimsel dalga sayıları ve İşaretlemeleri [harmonik frekans (cm^{-1}), IR şiddeti ($km.mol^{-1}$), R aktivitesi ($Å^4.amu^{-1}$)].

	Deneysel		Teorik		IR şiddeti		R aktivitesi		
No	IR	R	A[a]	B[a]	Abs	Rel	Abs	Rel	İşaretlemeler
86	-	-	998	958	0.06	0.01	1	0.1	$\gamma(CH)_{halka}$
87	-	-	998	958	0.06	0.01	1	0.1	$\gamma(CH)_{halka}$
88	957ms	-	1015	974	25	3.57	0.90	0.1	γ(OH...O)
89	-	-	1016	975	0.54	0.08	51	5.1	CH_3, sallanma$(CH)_{halka}$
90	-	959vw	1016	975	14	2	4	0.4	$\delta(CC)_{halka}$, γ (OH,,,,O)
91	-	1000s	1017	976	1	0.14	83	8.3	$\gamma(O\text{-}CO\text{-}CH_3)$, $\omega(CC)_{halka}$
92	1013ms		1025	984	131	18.7	0	0	$\gamma(O\text{-}CO\text{-}CH_3)$, $\omega(CC)_{halka}$
93	-	1035w	1028	987	2	0.29	20	2	$\gamma(O\text{-}CO\text{-}CH_3)$, $\delta_S(CH_3)$
94	1036w	-	1028	987	81	11.6	0.49	0.1	$\gamma(O\text{-}CO\text{-}CH_3)$, $\delta_S(CH_3)$
95	-	-	1066	1023	2	0.29	14	1.4	simetrik, halka bükülmesi, $\omega(CC)_{halka}$
96	-	-	1066	1023	2	0.29	14	1.4	simetrik, halka bükülmesi, $\omega(CC)_{halka}$
97	1063sh	-	1099	1055	41	5.86	0.01	0	(CH_3)makaslama, $\omega(C_5H)$, $\delta_S(CC)$
98			1100	1056	0.14	0.02	4	0.4	CH_3, $\omega(C_5H)$, $\delta_S(CC)$
99		1077vw	1108	1064	7	1	7	0.7	(CH_3)makaslama , $\nu(C_7C_5)$
100	1074m		1109	1065	14	2	3	0.3	(CH_3)makaslama, $\nu(C_7C_5)$
101			1112	1068	2	0.29	1	0.1	$\omega(CH)_{halka}$
102			1112	1068	3	0.43	0.74	0.07	$\omega(CH)_{hslka}$
103		1125w	1160	1114	4	0.57	41	4.12	$\omega(CH)_{halka}$
104	1128m		1160	1114	15	2.14	12	1.21	$\omega(CH)_{halka}$
105			1180	1133	2	0.29	10	1	$\omega(CH)_{halka}$, $\nu(C_{12}C_{13})$
106			1181	1134	3	0.43	8	0.8	$\omega(CH)_{halka}$, $\nu(C_{12}C_{13})$
107	1150mw		1189	1141	0.07	0.01	9	0.9	$\omega(CH)_{halka}$
108		1160w	1189	1141	0.08	0.01	8	0.8	$\omega(CH)_{halka}$
109			1216	1167	4	0.57	3	0.3	$\omega(CH)_{halka}$
110		1181vw	1216	1167	0.56	0.08	25	2.5	$\omega(CH)_{halka}$
111			1258	1207	3	0.43	4	0.4	$\omega(CH)_{halkalar}$, $\nu(CF)_{halka}$
112	1217vs		1258	1208	28	4	0.36	0.03	$\omega(CH)_{halkalar}$, $\nu(CF)_{halka}$
113			1275	1224	0.07	0.01	20	2.01	$\omega(C_5H)$, $\omega(C_{36}H)$

Tablo 5.4 (Devam): FBF dimerin deneysel ve teorik [B3LYP/6-31G(d,p)] titreşimsel dalga sayıları ve İşaretlemeleri [harmonik frekans (cm^{-1}), IR şiddeti ($km.mol^{-1}$), R aktivitesi ($Å^4.amu^{-1}$)].

	Deneysel		Teorik		IR şiddeti		R aktivitesi		
No	IR	R	A[a]	B[a]	Abs	Rel	Abs	Rel	İşaretlemeler
114	1225sh		1278	1227	140	20	0	0	$\omega(C_5H)$, $\omega(C_{36}H)$
115		1258vw	1291	1239	0.03	0	193	19.4	δ(C-O-H), ν(C-O), $\omega(CH)_{halka}$
116	1258m		1293	1241	83	11.9	0.09	0.01	δ(C-O-H), ν(C-O), $\omega(CH)_{halka}$
117			1308	1256	39	5.57	28	2.81	$\omega(CH)_{halka}$, δ(halka)
118			1308	1256	38	5.43	28	2.81	$\omega(CH)_{halka}$, δ(CC)
119			1314	1261	2	0.29	530	53.2	$\nu(C_{12}C_{13})$, $\omega(CH)_{halkalar}$
120	1267m		1314	1261	83	11.9	11	1.1	$\nu(C_{12}C_{13})$, $\omega(CH)_{halkalar}$
121			1341	1287	2	0.29	42	4.2	$\omega(CH)_{halka}$
122		1293mw	1341	1287	2	0.29	40	4.02	$\omega(CH)_{halka}$
123	1300vw		1358	1304	4	0.57	35	3.51	$\omega(C_5H)$
124	1325m		1358	1304	7	1	18	1.81	$\omega(C_{36}H)$
125			1370	1315	4	0.57	15	1.51	$\omega(CH)_{halka}$
126	1356vw		1370	1315	9	1.29	7	0.7	$\omega(CH)_{halka}$
127	1379mw		1380	1325	219	31.3	0.22	0.02	$\delta_S(C_6OH)$, δ_S(C6C5H21)
128			1382	1327	8	1.14	6	0.6	$\delta_S(C_6OH)$, δ_S(C6C5H21)
129			1422	1365	11	1.57	0.16	0.02	ω(CH3)
130			1422	1365	0.22	0.03	7	0.7	$\omega(CH_3)$
131	1418s		1462	1404	109	15.6	0	0	$\nu_A(CC)_{halkalar}$, δ_S(CH), ν(CF)
132		1417vw	1462	1404	0.02	0.00	2	0.2	$\nu_A(CC)_{halkalar}$, δ_S(CH), ν(CF)
133	1452w		1482	1423	199	28.4	0	0	δ_S(CO),δ_S(CH)
134		1451vw	1493	1433	0	0	18	1.81	$\nu_A(CO)_{halkalar}$, δ(CH)
135			1493	1433	1	0.14	0.02	0	$\nu_A(CC)_{halkalar}$, δ_S(CH)
136			1506	1446	0	0	30	3.01	δ_A (CH_3)
137			1506	1446	14	2	0	0	δ_S (CH_3)
138		1460vw	1510	1450	0.05	0.01	27	2.71	δ_S (CH_3), δ(OCH)
139	1462ms		1514	1453	50	7.14	0.03	0	δ_S (CH_3)
140			1521	1460	0.04	0	66	6.63	δ_S (COH)
141	1483ms		1530	1469	84	12	0.13	0.01	$\nu(CC)_{halkalar}$, δ_S(CH), ν(CF)

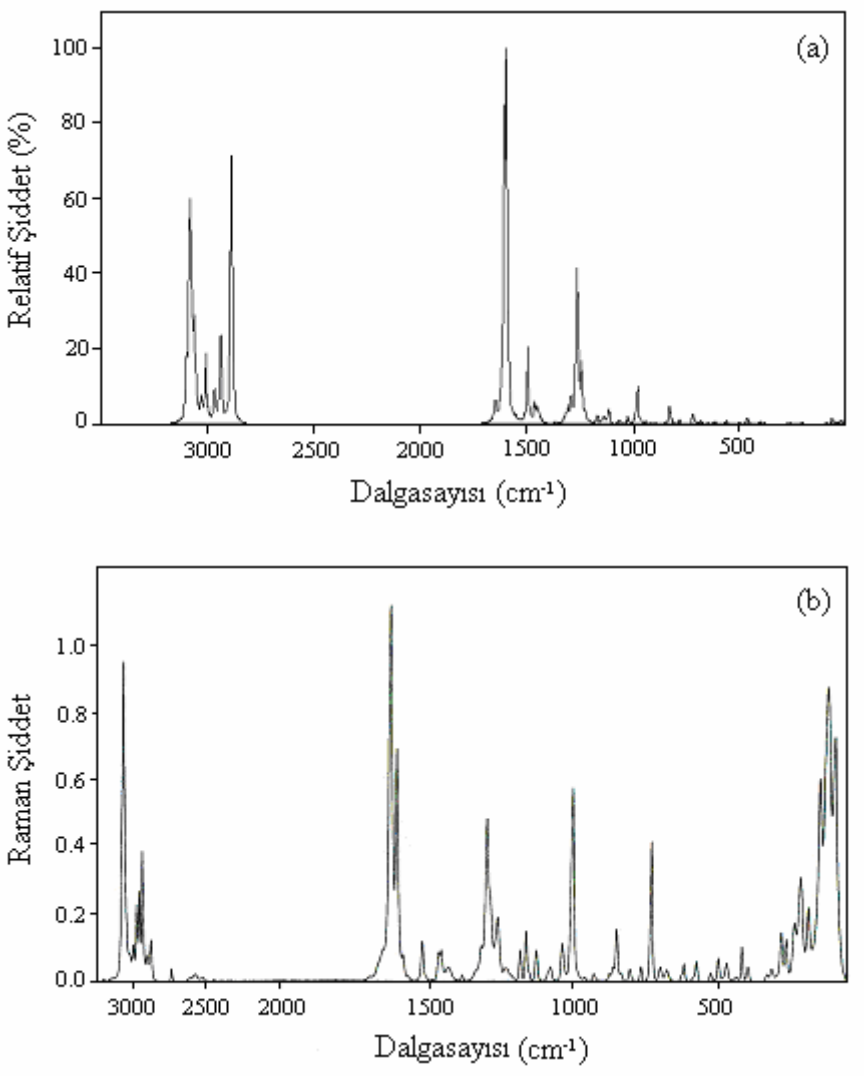
Tablo 5.4 (Devam): FBF dimerin deneysel ve teorik [B3LYP/6-31G(d,p)] titreşimsel dalga sayıları ve İşaretlemeleri [harmonik frekans (cm^{-1}), IR şiddeti ($km.mol^{-1}$), R aktivitesi ($Å^4.amu^{-1}$)].

	Deneysel		Teorik		IR şiddeti		R aktivitesi		
No	IR	R	A[a]	B[a]	Abs	Rel	Abs	Rel	İşaretlemeler
142			1531	1470	4	0.57	3	0.30	$\nu(CC)_{halkalar}$, $\delta_S(CH)$, $\nu(CF)$
143		1517vw	1556	1494	16	2.29	100	10	$\nu(CC)_{halkalar}$, $\delta_S(CH)$, $\nu(CF)$
144	1514m		1556	1494	9	1.29	180	18.1	$\nu(CC)_{halkalar}$, $\delta_S(CH)$, $\nu(CF)$
145	1535vw		1613	1548	20	2.86	5	0.5	$\nu(CC)_{halkalar}$, $\delta_S(CH)$, $\nu(CF)$
146			1614	1549	15	2.14	7	0.7	$\nu(CC)_{halkalar}$, $\delta_S(CH)$, $\nu(CF)$
147	1562m		1637	1572	11	1.57	3	0.3	$\nu(CC)_{halkalar}$, $\delta_S(CH)$
148			1637	1572	10	1.43	3	0.3	$\nu_A(CC)_{halkalar}$
149	1580m		1660	1594	11	1.57	453	45.5	$\nu_S(CC)_{halkalar}$
150		1602mw	1660	1594	6	0.86	880	88.4	$\nu_S(CC)_{halkalar}$
151	1622m		1671	1604	11	1.57	640	64.3	$\nu_S(CC)_{halkalar}$
152		1623m	1671	1604	23	3.29	335	33.6	$\nu_A(CC)_{halkalar}$
153		1696sh	1715	1646	0.02	0.003	68	6.8	ν_S (C=O), δ_S (OH)
154	1701vs		1773	1702	597	85.29	0	0	ν_A(C=O), δ_A(OH)
155		2535vw	2727	2618	16	2.29	996	100	ν_S (OH)
156	2617m		2763	2652	39	5.57	112	11.2	ν_S (CH_3)
157	2726m		2950	2832	22	3.1	204	20.5	ν_S (CH_3)
158	2835w		3089	2965	11	1.57	20	2.01	ν_A (C_5H), ν_A ($C_{36}H$)
159	2878vw	2878vw	3089	2965	3	0.43	93	9.34	ν_S (CH) $_{halkalar}$
160	2907w		3122	2997	700	100	2	0.20	ν_A (OH)
161			3131	3006	10	14.3	222	22.3	ν_A (CH_3)
162			3132	3007	73	10.1	25	2.51	ν_A (CH_3)
163		2936w	3153	3027	10	1.43	41	4.12	ν_S (C_5H), ν_A($C_{36}H$)
164	2936vw		3153	3027	13	1.86	30	3.01	ν_S (C_5H), ν_A($C_{36}H$)
165		2957w	3180	3053	2	0.29	36	3.61	ν_A $(CH)_{halkalar}$
166	2957w		3180	3053	2	0.29	36	3.61	ν_A $(CH)_{halkalar}$
167		2975mw	3188	3060	7	1	144	14.5	ν_A $(CH)_{halkalar}$
168	2974mw		3188	3060	7	1	143	14.4	ν_A $(CH)_{halkalar}$

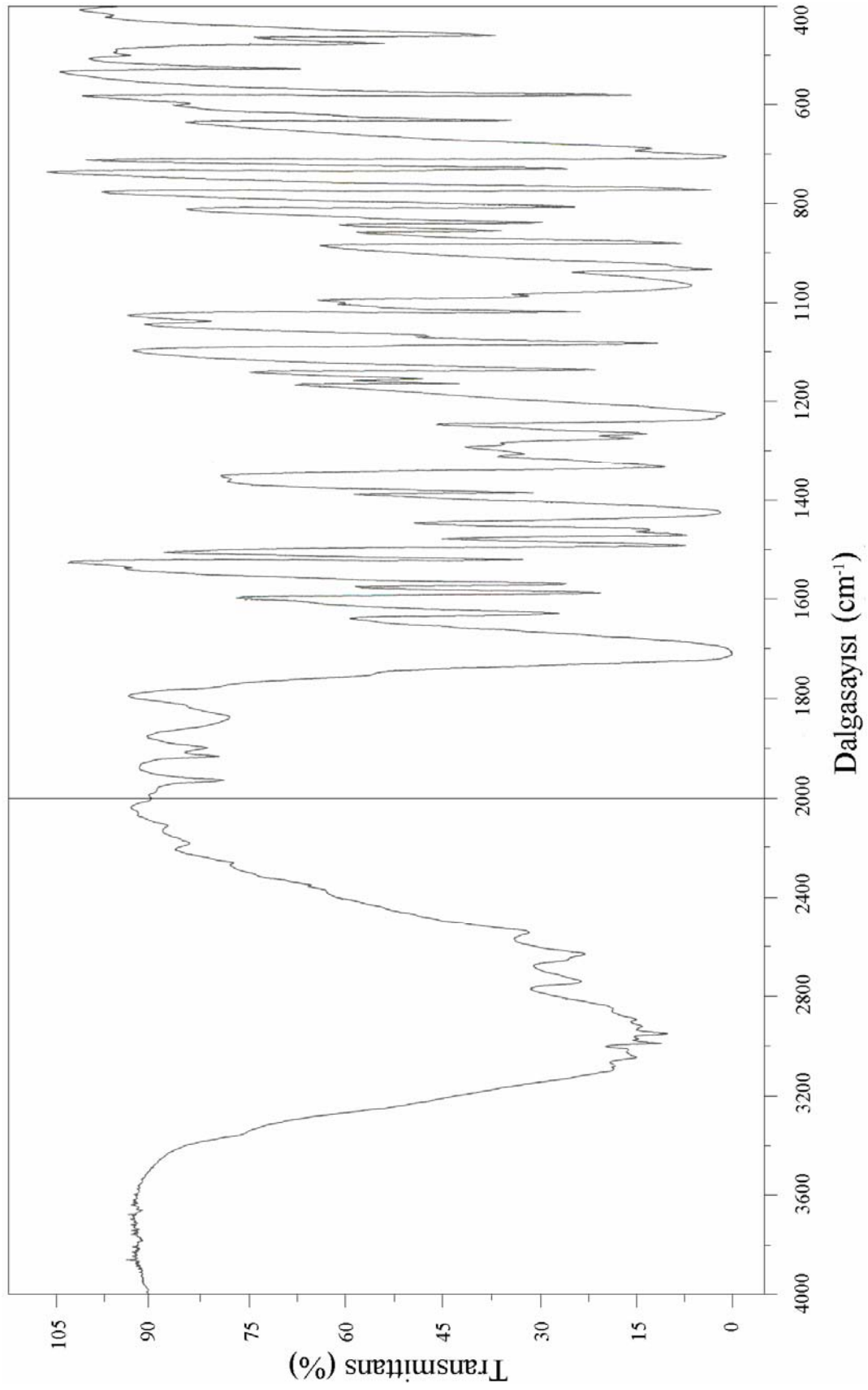
Tablo 5.4 (Devam): FBF dimerin deneysel ve teorik [B3LYP/6-31G(d,p)] titreşimsel dalga sayıları ve İşaretlemeleri [harmonik frekans (cm^{-1}), IR şiddeti ($km.mol^{-1}$), R aktivitesi ($Å^4.amu^{-1}$)].

	Deneysel		Teorik		IR şiddeti		R aktivitesi		
No	IR	R	A[a]	B[a]	Abs	Rel	Abs	Rel	İşaretlemeler
169	-	3000vw	3196	3068	14	2	20	2.01	ν_A (CH)$_{halkalar}$
170	2999m		3196	3068	16	2.29	19	1.91	ν_A (CH)$_{halkalar}$
171	-		3198	3070	15	2.14	89	8.94	ν_A (CH)$_{halkalar}$
172	-		3199	3071	15	2.14	89	8.94	ν_A (CH)$_{halkalar}$
173	-	3019vw	3207	3079	25	3.57	225	22.6	ν_S (CH)$_{halkalar}$
174	-		3207	3079	23	3.29	237	23.8	ν_A (CH)$_{halkalar}$
175	-		3208	3080	2	0.29	95	9.54	ν_S (CH)$_{halkalar}$
176	-		3209	3081	3	0.43	77	7.73	ν_S (CH)$_{halkalar}$
177	3032m		3213	3084	4	0.57	145	14.6	ν_S (CH)$_{halkalar}$
178	-		3213	3084	5	0.71	120	12.1	ν_S (CH)$_{halkalar}$
179	3063m		3226	3097	5	0.71	89	8.94	ν_S (CH)$_{halkalar}$
180	-	3065s	3227	3098	5	0.71	88	8.84	ν_S (CH)$_{halkalar}$

A[a]: ölçeklendirilmemiş dalgasayıları, B[a]: ölçeklendirilmiş dalgasayıları titreşimsel modlar: ν, gerilme; δ, düzlem içi bükülme; ω: dalgalanma, γ: düzlem dışı bükülme İndisler: a, asimetrik; s, simetrik; s, kuvvetli; m, orta; w, zayıf; vw, çok zayıf.



Şekil 5.8: FBF dimer' in (a) teorik ve (b) deneysel Raman spektrumu



Şekil 5.9: Flurbiprofenin infrared spektrumu

Monomerik karboksilik asitin OH gerilme bandı, 3580-3500 cm^{-1} aralığında zayıf ve keskindir. Katı halde dimer yapıda bulunan karboksilik asitte ise yaklaşık 3000cm^{-1} de geniş ve kuvvetlidir [60]. FBF nin IR spektrumunda bu band 2907cm^{-1} işaretlenmiştir. Böylece OH ın gerilme bandından flurbiprofenin katı halde dimerik olduğu belirlenmiştir. Bu band teorik olarak 3068 cm^{-1} de hesaplanmıştır.

2700 ve 2500 cm^{-1} arasında ayrı bir omuz, karbonil dimerlerinde belirir. OH simetrik gerilme modu, FT-Raman spektrumunda 2535 cm^{-1} de 155 numaralı frekans da tanımlandı.

Dimer moleküller simetri merkezine sahiptir. Böylece simetrik karbonil gerilmesi sadece Raman aktiftir ve asimetrik gerilmesi sadece infrared aktif olacaktır. Birçok karboksil dimerin infrared spektrumunda 1720-1680 cm^{-1} aralığında bir bandı (asimetrik C=O gerilmesi) vardır. Raman spektrumunda, bir band ise 1680-1640 cm^{-1} aralığında (simetrik C=O gerilmesi) belirir [60]. FBF nin deneysel infrared spektrumunda ν_a(C=O) bandı 1701cm^{-1} de, Raman spektrumlarında ν_s(C=O) bandı 1696cm^{-1} de işaretlenmiştir. B3LYP/6-31G(d,p) seviyesi ile bu IR bandı 1702 cm^{-1} hesaplandı ve deneysel değerle iyi bir uyum içindedir. Raman bandı ise 1646 cm^{-1} de hesaplandı.

Dimerlerin genellikle 1440-1395 cm^{-1} arasında zayıf bir C-O-H düzlem içi deformasyonu ve 1315-1280cm^{-1} aralığında C-O gerilme titreşimi vardır. FBF nin de C-O bandı IR ve Raman spektrumlarında 1258 de işaretlendi. δ(O-CH) bandı ise sadece Raman spektrumunda 1460 cm^{-1} de gözlendi.

Molekülde bulunan diğer fonksiyonel grupların işaretlemeleri de yapılmıştır (Tablo 5.4.).Aromatik C-H gerilme bandları, 3100-3000 cm^{-1} aralığında belirir [60]. 3120-3030 cm^{-1} bölgesinde gözlenen bandlar, FBF dimerinde CH gerilme titreşimleri olarak işaretlendi. FBF nin düzlem dışı ve düzlem içi CH bükülmesi titreşimleri Tablo 5.4 de verildi.

FT-IR spektrumunda 1622, 1580, 1562, 1514 ve 1483 cm^{-1} de gözlenen orta şiddetteki bandlar, bifenil halkasının gerilme modları olarak işaretlendi. Bu C=C gerilme modları DFT hesaplamalarına göre 1600-1470 cm^{-1} arasında hesaplandı.

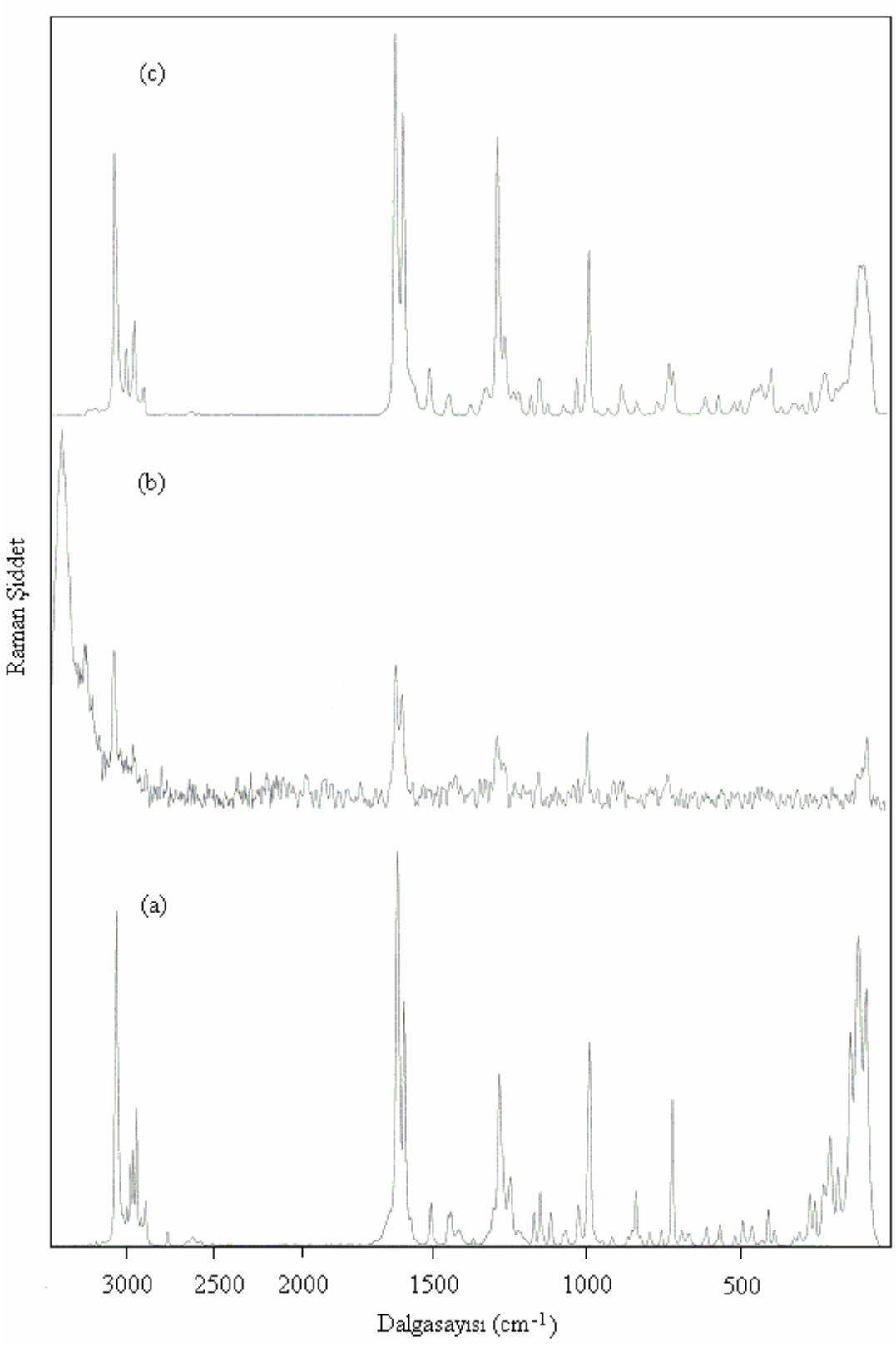
Çeşitli düzlem içi ve düzlem dışı modlar 1000 cm^{-1}'in altında molekülün titreşim spektrumunda belirmektedir. Karboksil dimer için en belirgin infrared bandı, OH....O düzlem dışı hidrojen deformasyonundan dolayı 960-875 cm^{-1} aralığında geniş ve orta ölçekli şiddetli bir banddır [60]. Bu band yalnız dimerlerde bu aralıkta vardır ve bu bölgedeki diğer bandlardan da genellikle daha geniştir. FBF' nin infrared ve Raman spektrumunda 957 ve 959 cm^{-1} deki bu bandlar γ(OH....O) titreşimi olarak işaretlenmiştir.

5.4.1 FBF nin Cu(II) ve Hg(II) komplekslerinin titreşim spektrumları

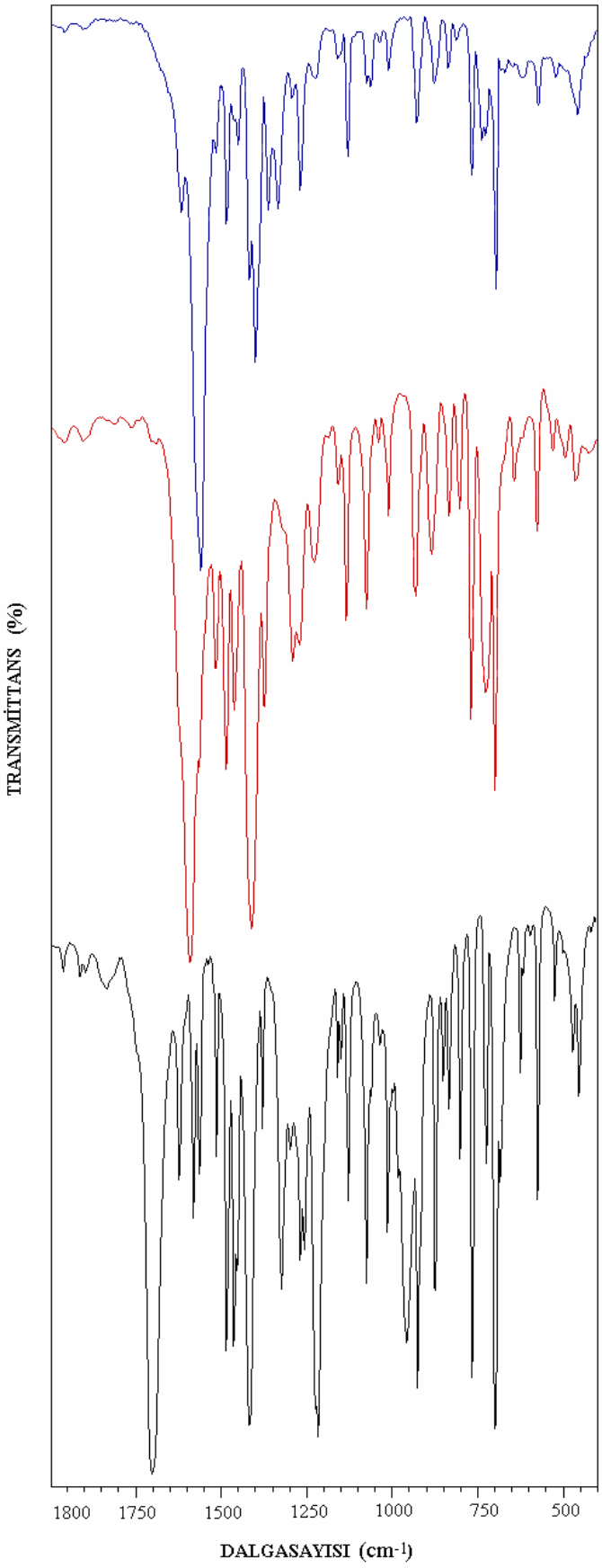
Flurbiprofen' in ve metal komplekslerinin (Cu(II) ve Hg(II)) deneysel FT-IR ve FT-Raman spektrumlarını sırasıyla Şekil 5.10 ve Şekil 5.11 da gösterildi. Flurbiprofen ve metal komplekslerinin deneysel IR ve Raman bandlarının işaretlemeleri ise Tablo 5.5 de verildi.

Flurbiprofen metallerle etkileşmesini yapısında bulunan karboksilik asit grubundan yapar. Böylece karboksilik asit (-COOH) hidrojen atomunu kaybeder ve karboksalat (-COO) grubuna dönüşür. Bundan dolayı –OH grubundan dolayı IR ve Raman spektrumunda görünen bandların kaybolması beklenir. Tablo 5.5 dan da görüldüğü gibi metal komplekslerinde -OH grubunun titreşim frekansları görülmemektedir. C-H titreşim modlarında ise serbest moleküle göre önemli bir değişiklik olmamıştır.

FBF' nin IR spektrumunda karboksilik asidin C=O grubundan dolayı beliren 1701 cm^{-1} de kuvvetli soğurma piki, metal komplekslerde görülmedi. Bunun yerine karboksalat grubunun (COO^-) simetrik ve antisimetrik bandları molekülün yapısına bağlı olarak titreşim spektrumlarında belirir. Cu(II) kompleksinin IR ve Raman spektrumlarına göre $\nu_A(COO^-)$ bandı sırasıyla 1589 ve 1576 cm^{-1} de, $\nu_s(COO^-)$ bandı ise 1408 ve 1410 cm^{-1} de işaretlenmiştir. IR spektrumunda simetrik ve



Şekil 5.10: a) FBF, b) $Cu_2(FBF)_4$ ve $Hg_2(FBF)_4$ ün Raman spektrumları



Şekil 5.11: (a) FBF (b) $Cu_2(FBF)_4$ (c) $Hg_2(FBF)_4$' ün FT-IR spektrumları.

Tablo 5.5: FBF molekülünün $Cu(FBF)_2$ ve $Hg(FBF)_2$ komplekslerinin titreşim spektrumunun dalgasayıları (cm^{-1}) ve işaretlemeleri

	FBF		$Cu(FBF)_2$		$Hg(FBF)_2$		
No	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	İşaretlemeler
1	3063m	3065s	3059w	3064m	3057w	3066m	$\nu_S(CH)_{halkalar}$
2	3032m	3019vw	3032w	3034vw	3034w	-	$\nu_S(CH)_{halkalar}$
3	2999m	3000vw	-	-	-	2995w	$\nu_A(CH)_{halkalar}$
4	2974mw	2975mw	2978mw	-	2974mw	-	$\nu_A(CH)_{halkalar}$
5	2957w	2957w	-	-	-	-	$\nu_A(CH)_{halkalar}$
6	2936vw	2936w	2935w	2942mw	2937vw	2941mw	$\nu_S(C_5H)$, $\nu_A(C_{36}H)$
7	2907mw	-	-	-	-	-	$\nu_A(OH)$
8	2878vw	2878vw	2882vw	2895vw	2878w	2881vw	$\nu_S(CH)_{halkalar}$
9	2835w	-	-	-	-	-	$\nu_S(CH)_{halkalar}$
10	2726m	-	-	-	-	-	$\nu_S(CH_3)$
11	2617m	-	2611vw	-	-	-	$\nu_S(CH_3)$
12	-	2531vw	-	-	-	-	$\nu_S(OH)$
13	1701vs	-	-	-	-	-	$\nu_A(C=O)$, $\delta_A(OH)$
14	-	1696sh	-	-	-	-	$\nu_S(C=O)$, $\delta_S(OH)$
15	1622m	1624m	1624sh	1621vw	1614mw	1625vs	$\nu(CC)_{halkalar}$
16	1580m	1602mw	-	1601vw	-	1600s	$\nu(CC)_{halkalar}$
17	-	-	1589s	1576sh	1560vs,br	1566sh	$\nu_A(COO^-)$
18	1562m	1565vw	1560w	-	-	-	$\nu(CC)_{halkalar}$, $\delta_S(CH)$
19	1514m	1516vw	1516w	-	1516w	1516w	$\nu(CC)_{halkalar}$, $\delta_S(CH)$,$\nu(CF)$
20	1483ms	-	1483m	-	1483mw	-	$\nu(CC)_{halkalar}$, $\delta_S(CH)$, $\nu(CF)$
21	1462ms		1458mw	-	1462vw	-	$\delta(CH_3)$
22	-	1460vw	-	-	-	-	$\delta(CH_3)$, $\delta(OCH)$
23	1452sh	1451vw	-	1443vw	1449mw	1449vw	$\delta_S(CO)$,$\delta_S(CH)$
24	1418s	1417vw	-	1426vw	1420m	1414vw	$\nu_A(CC)_{halkalar}$, $\delta_S(CH)$, $\nu(CF)$
25	-	-	1408s	1410vw	1400s	1401vw	$\nu_S(COO^-)$
26	1379mw	-	-	-	-	-	$\delta_S(C_6OH)$, $\delta_S(C_6C_5H_{21})$
27	1356vw	-	1370mw	-	1362mw	-	$\omega(CH)_{halka}$
28	1325m	-	1325sh	1331vw	1333m	1333w	$\omega(C_{36}H)_{halka}$

Tablo 5.5 (Devam): FBF molekülünün $Cu(FBF)_2$ ve $Hg(FBF)_2$ komplekslerinin titreşim spektrumunun dalgasayıları (cm^{-1}) ve işaretlemeleri

	FBF		$Cu(FBF)_2$		$Hg(FBF)_2$		
No	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	İşaretlemeler
29	1300vw	1293mw	1289m	1293mw	1294w	1295vs	$\omega(C_5H)$
30	1267m	-	1269m	1270vw	1267m	1272	$\nu(C_{12}C_{13})$, $\omega(CH)_{halka}$
31	1258m	1258vw	-	-	-	-	δ(C-O-H), ν(C-O), $\omega(CH)_{halka}$
32	1225sh	-	1226mw	1235vw	1227w	1225vw	$\omega(C_5H)$, $\omega(C_{36}H)$
33	1217vs	1181vw	1184vw	-	1184vw	1185vw	$\omega(CH)_{halkalar}$, ν(CF)
34	1159vw	1160w	1156vw	1158vw	1161w	1159w	$\omega(CH)_{halkalar}$
35	1150mw	-	1155w	-	1153vw	-	$\omega(CH)_{halkalar}$
40	1128m	1125w	1132m	-	1130m	1131vw	$\omega(CH)_{halkalar}$
41	1074m	1077vw	1072mw	-	1074mw	1079vw	(CH_3)makaslama, $\nu(C_7C_5)$
42	1063sh	-	-	-	1063mw	1063vw	(CH_3)makas,$\omega(C_5H)$, $\delta_S(CC)$
43	1036w	1037w	1040sh	-	1036	1037w	γ(O-CO-CH_3), $\delta_S(CH_3)$
44	1013ms	1000s	1011w	998mw	1011mw	998m	γ(O-CO-CH_3), $\omega(CC)_{halka}$
46	957ms	959vw	-	-	-	-	γ(OH....O)
47	926s	928vw	929m	911vw	926w	936vw	$\delta(CH_3)$, δ(CC)
48	874ms	874vw	885mw	892w	875w	892w	sallanma$(CH)_{halka}$
49	851mw	850w	-	-	866mw	842vw	$\delta(CH_3)$, δ (CH)
50	833mw	-	833mw	-	835mw	-	γ(CH)
51	802m	803vw	802mw	-	802vw	801vw	γ(CH)
52	-	-	-	-	737mw	736w	γ(CH)
53	725m	730mw	725ms	737w	725mw	723w	δ(CC), $\gamma(CH)_{halka}$
54	698s	699vw	698vs	693w	698vs	-	$\gamma(CH)_{halkalar}$, $\delta(CC)_{halkalar}$
55	683sh	676vw	-	-	-	-	$\delta(CH_3)$, δ_s(COOH)
56	625m	-	642mw	647vw	626w	-	$\delta(CH_3)$, $\gamma(CC)_{halkalar}$
57	615sh	618w	619sh	610vw	610vw	618w	$\gamma(CC)_{halkalar}$
58	598vw	-	-	-	-	-	$\delta(CH_3)$, δ_s(COOH)
59	575s	575vw	577mw	560vw	575w	573vw	$\gamma(CC)_{halkalar}$
60	525mw	528vw	530w	527vw	521w	523vw	$\gamma(CC)_{halkalar}$
61	498vw	501vw	494w	467vw	494vw	504vw	$\gamma(CC)_{halkalar}$

Tablo 5.5 (Devam): FBF molekülünün $Cu(FBF)_2$ ve $Hg(FBF)_2$ komplekslerinin titreşim spektrumunun dalgasayıları (cm^{-1}) ve işaretlemeleri

	FBF		$Cu(FBF)_2$		$Hg(FBF)_2$		
No	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	İşaretlemeler
62	471w	472vw	-	-	-	-	sallanma(COOH), $\gamma(CC)_{halkalar}$
63	453mw	-	461mw	444w	455mw	461vw	$\delta(OCOCH_3)$, $\gamma(CC)_{halkalar}$
64	-	-	-	431w	434vw	438vw	$\delta(OCOCH_3)$, $\gamma(CC)_{halkalar}$
65	417vw	419vw	419w	411vw	411vw	-	γ(halkalar)
66	-	-	-	396vw	-	405w	τ (COO^-)
67	-	-	-	344vw	-	-	ν (Cu-O)
68	-	333vw	-	334vw	-	332vw	γ(iskelet)
69	-	317vw	-	313vw	-		γ(iskelet)
70	-	-	-		-	303vw	ν (Hg-O)
71	-	283vw	-	284vw	-		γ(iskelet)
72	-	265vw	-	271vw	-	272vw	τ(Ph-Ph)
73	-	237vw	-	-	-	-	$\tau(CH_3)$, τ(COOH), τ(halkalar)
74	-	216mw	-	200vw	-	228w	$\tau(CH_3)$
75	-	189w	-	184vw	-	191vw	$\tau(CH_3)$
76	-	-	-	153vw	-	164vw	τ(COO^-)
77	-	149m	-	-	-	-	$\tau(CH_3)$
78	-	125s	-	-	-	-	Ω(COOH)
79	-	98m	-	86vw	-	102mw	τ(Ph-Ph), $\tau(CH_3)$

Titreşim Modları: ν, gerilme; δ, düzlem içi bükülme; ω: dalgalanma, γ: düzlem dışı bükülme İndisler: a, asimetrik; s, simetrik; s, kuvvetli; m, orta; w, zayıf; vw, çok zayıf.

asimetrik gerilme frekansları arasındaki fark Δ=180 cm^{-1}, Raman spektrumunda ise Δ=160cm^{-1} dir. Hg(II) kompleksinin IR ve Raman spektrumlarına göre $\nu_A(COO^-)$ bandı sırasıyla 1560 ve 1565 cm^{-1} de, $\nu_s(COO^-)$ bandı ise 1400 ve 1401cm^{-1} de işaretlenmiştir. Hg(II)li kompleksine göre IR spektrumunda simetrik ve asimetrik gerilme frekansları arasındaki fark Δ=160 cm^{-1}, Raman spektrumunda ise Δ=165cm^{-1} dir.

Moleküllerin Raman spektrumlarındaki bandların karşılaştırılmasında Cu(II) kompleksinde 396 ve 344 cm^{-1} de görülen bandlar Cu-O gerilme titreşimleri olarak ve Hg(II) kompleksinde ise 405 ve 303cm^{-1} de görülen bandlar Hg-O gerilme titreşimleri olarak işaretlendi. Bakır kompleksinde işaretlenen değerler benzer sistemlerde de aynı bölgede (387 ve 341 cm^{-1} de) bulundu.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada incelenen flurbiprofen ([FBF]{(*R*,*S*)-[2-(2-fluoro-4-bifenil)] propiyonik asit}) molekülü non-steroidal antiinflamatuvar (NSAID) ajandır. Katı halde dimer yapıda olduğu bilinen bu molekülün yapısı ve elektronik özellikleri, teorik hesaplama metodu olan yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory-DFT) kullanarak B3LYP/6-31G(d,p) ve B3LYP/LanLD2Z seviyeleri ve deneysel titreşim (FT-IR ve FT-Raman spektroskopisi ile) spektrumları ayrıntılı olarak incelendi.

Birçok ilaç metal kompleks formunda toksit ve farmakolojik özelliklerini değiştirdikleri bilinmektedir. NSAID' ler ise bir çok metal iyonuyla (Zn, Pb, Cu,.. gibi) kompleks oluşturabilir ve oluşan bileşikler ise biyolojik olarak aktiftir [10-15]. Özellikle Cu(I) ve Cu(II) metal iyonuyla kompleks oluşumları, 40 yıldan fazladır ağrı tedavisinde yararlı olduğu bilinmektedir [12-15].

Bu amaçla flurbiprofen molekülünün tez kapsamında, Cu(II) ve Hg(II) metal iyonlarıyla etkileşmesi incelenmiştir. Flurbiprofen (FBF) ve flurbiprofenin bakır ($Cu(FBF)_2$) ve civa ($Hg_2(FBF)_4$) kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen komplekslerin kimyasal formüllerini doğrulamak amacıyla C ve H mikro analizleri TÜBİTAK Enstrümantal Analiz Laboratuarında yaptırıldı. Flurbiprofen (FBF) molekülünün kompleksleri için ölçülen ve teorik değerlerinin birbirleriyle oldukça uyumlu oldukları görülmüştür.

Flurbiprofen (FBF) ve flurbiprofenin bakır ($Cu(FBF)_2$) ve civa ($Hg_2(FBF)_4$) komplekslerinin yapısını belirlemek amacıyla deneysel olarak FT-IR spektrumları 4000-400 cm^{-1}, FT-Raman spektrumları 3500-50cm^{-1}, elektronik spektrumları ise 200-800 nm aralığında incelendi. Flurbiprofenin ise titreşim spektrumları teorik olarak yoğunluk fonksiyoneli teorisi hesaplamaları ile incelendi.

Teorik olarak ise, flurbiprofen molekülü için, kristal yapı değerleri kullanılarak ilk önce geometri optimizasyonu yapıldı. Geometri optimizasyonu için yoğunluk fonksiyoneli teorisinde (DFT) B3LYP fonksiyoneli ile temel set olarak 6-31G(d,p) LanL2DZ temel seti kullanıldı. LanL2DZ temel seti, flurbiprofenin Cu(II) ve Hg(II) komplekslerinin yapısal parametreleri ile karşılaştırmak için kullanıldı. Geometri optimizasyonundan sonra, FBF' nin titreşim spektrumları (infrared ve Raman spektrumları) B3LYP/6-31G(d,p) metodu ile hesaplandı. Molekülün ölçeklendirilmiş B3LYP/6-31G(d,p) değerleri, deneysel değerlerle oldukça iyi bir uyumu olduğu görüldü [Raman için CC=0.999, İnfrared için CC=0.999].

Bakır ve civa komplekslerinin moleküler yapılarını incelemek için yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile B3LYP/LanL2DZ seviyesi kullanarak olası yapıları ve elektronik özellikleri çalışıldı. Benzer moleküllerin sonuçları ile karşılaştırıldı ve kompleks oluşumundaki değişimler incelendi. NSAID' lerin karboksalat grubunun simetrik $\nu_s(COO^-)$, asimetrik $\nu_{as}(COO^-)$ frekansları ve asimetrik ile simetrik gerilme frekansları arasındaki fark $\Delta=(\nu_{as}(COO^-)-\nu_s(COO^-))$ karakteristik değerlere sahiptir. Bu değerlerden yararlanarak komplekslerin yapıları hakkında bilgi edinilebilinir. Buna göre, flurbiprofen komplekslerin deneysel Raman ve infrared spektrumları da incelendi. Bunun sonucunda da metal komplekslerin çift çekirdekli çift dişli köprü yapısında liganda bağlandığı bulundu.

Bundan sonraki çalışmalarda flurbiprofen molekülünün farklı metal kompleksleri (Zn, Ni, Pb gibi) ve ilaç (aspirin gibi) etken maddeleriyle etkileşimleri deneysel ve teorik olarak incelenebilir. Ayrıca molekülün yapısı hakkında daha iyi sonuçlar verecek olan, komplekslerin X-ışını tek kristal yapısı belirlenebilir.

KAYNAKLAR

[1] M. Filizola, Juan J. Perez, Albert Palomer and David Mauleon, ***J. Mol. Graphics Mod.***, 15, 290-300, (1997).

[2] H.A. Bae, K.W Lee, Y.H. Lee, ***Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic***, 40, 24-29, (2006).

[3] J.L. Flippen and R.D. Gilardi, ***Acta Crystallogr. Sect. B.***, 31, 926-928, (1975).

[4] CSD (Cambridge Structural Database), Version 5.22, October 2001 (kod: Flurbip).

[5] S. H. Bayari and S. Sagdinc, ***Structural Chemisty***, (Online Publication), (2008).

[6] A Jubert, M L Legarto , N.E. Massa, L.L. Tévez, and N. B. Okulik, ***Journal of Molecular Structure*** 783, 34 (2006).

[7] A. Jubert, N.E. Massa, L.L. Tévez and N.B. Okulik, ***Vibrational Spectroscopy***, 37, 161 (2005).

[8] J.O Henck and M. K. Brandstatter, J. ***Pharm. Sci.***, 88,1, 103-108, (1999).

[9] F. Lacoulonche, A. Chauvet, J. Masse, ***International Journal of Pharmaceutics***, 153, 167-179, (1997).

[10] D. K-Demertzi, ***Journal of Inorganic Biochemistry***, 79, 153-157, (2000).

[11] C. D. Samara, G.Tsotsou, L. V. Ekateriniadou, A.H. Kotsarris, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, D.A. Kyriakidis, D.P. Kessisoglou, ***Journal of Inorganic Biochemistry***, 71, 171-179, (1998).

[12] D. K. Demertzi, A. Galani, M. A. Demertzis, S. Skoulika, C. Kotoglou, ***Journal of Inorganic Biochemistry***, 98, 358-364, (2004).

[13] Z. H. Chohan, M. S. Iqbal, H. S. Iqbal, A. Scozzafava and C. T. Supuran, ***Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry***, 17 (2), 87-91, (2002).

[14] F.T. Greenaway, E. Riviere, J. J. Girerd, X. Labouze, G. Morgant, B. Viossat, J. C. Daran, M. R. Arveiller, N. H. Dung, ***Journal of Inorganic Biochemistry***, 76, 19-27, (1999).

[15] J.E. Weder, T.W. Hambley, B.J. Kennedy, P.A. Lay, D. Mac Lachlan, R. Bramley, C.D. Delfs, K.S. Murray, B. Moubaraki, B. Warwick, J.R. Biffin, and H.L. Regtop, ***Inorg. Chem.***, 38, 1736-1744, (1999).

[16] C. H. Schwalbe, S. J. Teat, S. E. David, W. J. Irwin, B. R. Conway, P. Timmins, ***Acta Cryst.***, 61, 350-351, (2005).

[17] S. Oga, S.F. Taniguchi, R. Najjar and A.R. Souza, ***Journal of Inorganic Biochemisty***, 41, 45-51, (1991).

[18] D.Kovala-Demertzi, D.Mentzafos, A. Terzis, ***Polyhedron***, 11, 1361 (1993).

[19] Chang, R., 'Basis Principles of Spectroscopy', Me GrawHill, ***New York***, 221-245, (1971).

[20] IVAMAMOTO, T., Recent developments in the chemisyary of Hofmanntype and that analogous clathrates, ***J. Mol. Structure.***, 75, 51-65, (1981).

[21] N.B. Colthup, L.H. Daly and S.E. Wieberly, 'Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy', ***Academic Press***, USA, (1990).

[22] Gans, P., 'Vibrating Molecules, 2nd ed., Chapman and Hall', ***London***, 26-42 (1971).

[23] Herzberg, G., 'Molecular Spectra and Molecular Structure V.II, 1 st ed., Van Nostrand', ***New York***, 121-129 (1945).

[24] AKYÜZ, S., 'Bazı Hofmann Tipi Klatratlar ve Pyridine Komplekslerinin IR bölgede Spektroskopik incelenmesi', Doktora Tezi, ***Hacettepe Üniversitesi***, Ankara, (1973).

[25] Whiffen, D.H., 'Spectroscopy', 2. cilt, Longman, ***London***, 162-175 (1971).

[26] Woodward, L. A., 'Introduction to the Theory and Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy', 2. cilt, ***Oxford***, ***England***, 117-192 (1972).

[27] Nakamoto, K., 'Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds', Wiley, ***New York***, 156-179 (1986).

[28] BORMAN S., Chem. Eng. News, April 9, 1990; ZIEGLER T. 'Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetic and dynamics' ***Chem. Rev***., 651, 91, (1991).

[29] Andrew R. Leach, 'Molecular modeling: principles and applications', ***Pearson Education EMA*** ,108-162, (2001).

[30] Gill, P. M. W., 'DFT, HF and the self consistent field, Enc. Of Comp. Chemistry', John Wiley and Sons Ltd., ***New York***, 89-96, (1987).

[31] Jensen, F., 'Introduction to Computational Chemistry', John Wiley and Sons Ltd., **New York**, 147-156, (1999).

[32] Parr, R. G., Yang, W., 'Density Functional Theory', ***Oxford University Press***, ***England***, 125-136, (1989).

[33] BAHAT M., Doktora tezi, ***Gazi Ünv. Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, (2000).

[34] BECKE A.D., Density Functional Thermo chemistry III., The role of exact Exchange, ***J. Chem. Phys.***, 98, 5648, (1993).

[35] İ. Çavuşoğlu, 'Tiyosemikarbazon ve Metal Komplekslerinin Yapı Aktivite İlişkisinin Elektron Topoloji Yöntemiyle İncelenmesi', Yüksek lisans tezi, ***Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,*** Kocaeli, 20-40, (2004).

[36] Allinger and Allinger (1965).

[37] Pulay P., 'Analitical derivative methods in quantum chemistry, ab initio Methods in quantum Chemistry-II', John Wiley and Sons Ltd., ***New York***, 225-268, (1987).

[38] BANWELL, C.N., 'Fundamentals of mol. Spect.', Mc Craw-Hill, ***London*** (1972).

[3] Skoog, Holler, Nieman, 'Enstrümantal Analiz', Prof. Dr. Esma Kılıç, Prof. Dr. Esma Köseoğlu, Doç. Dr. Hamza Yılmaz, ***Ankara,*** 250-400, (1999)

[40] İ. G. Lokman, 'The Computation of Infrared Frequencies and Intensities of 4-Methylpyridine Molecule Using by Gaussian Programme', ***Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Eskişehir, 20-40, (2004).

[41] R. Coşkun, 'Bazı Sikloalkilamin moleküllerinin Titreşimlerinin Ab Initio ve DFT Metotları ile İncelenmesi', ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 35-45, (2004).

[42] A.D. Becke, ***J. Chem. Phys***. 98, 5648, (1993).

[43] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, ***Phys. Rev***., 37, 785, (1988).

[44] W.J. Hehre L. Rado, P.V.R. Scheleyer, J.A. Pople, Ab initio Molecular Orbital Theory, Wiley, ***Newyork***, (1986).

[45] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery Jr, R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J.J. Dannenberg, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A.

Liashenko, P. Piskorz, I. Komaroni, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople,
Gaussian 03, Version 6.1., Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, (2003).

[46] Computer Program Gauss View Ver.03, Gaussian Inc., Pittsburg, PA 15106, USA.

[47] HyperChem 7.2 for Windows, Hypercube, Inc. USA, (2002).

[48] A. Szymoszek and A. Koll, Chem. ***Phy. Letters,*** 324, 115–121, (2000).
[49] J.R. Yates, S.E. Dobbins, C.J. Pickard, F. Mauri, P.Y. Ghi and R.K. Harris, ***Phys. Chem Chem Phys.***, 1402-1407 (2005).

[50] A. Trinchero, S. Bonora, A. Tinti, G. Fini, ***Biopolymers***, 74, 120-124, (2004).

[51] A. Doyle, J. Felcman, M.T.P. Gambardella, C.N. Verani, and M.L.B. Tristao, ***Polyhedron***, 19, 2621-2627 (2000).

[52] A. Sigel and H. Sigel, 'Metal ions in biological systems, metal ions and their complexes in medication', 41, ***CRC Press***, 256-265, (2004).

[53] A. Andrade, S.F. Namora, R.G. Woisky, G.Wiezel, R. Najjar, J.A.A Sertie, D. de Oliveira Silva, ***Journal of Inorganic Biochemistry,*** 81, 23-27, (2000).

[54] J.M Devi, P.Tharmaraj, S.K: Ramakrishnan, K. Ramachandran, ***Materials Letters,*** 62, 852-856, (2008).

[55] R. Kurtaran , S. Odabaşoğlu, A. Azizoglu , H. Kara, O Atakol, ***Polyhedron,*** 26, 5069-5074, (2007).

[56] Weder, J.E., Dillon, C.T., Hambley, T.W., Kennedy, B.J., Lay, P.A., Biffin, J.R., Regtop, H.L., Davies, N.M., ***Coord Chem Rev,*** 232, 95-126, (2002).

[57] D.K. Demertzi, A. Galani, M.A.Demertzis, S. Skoulika, Chronis Kotoglou, ***Journal of Inorganic Biochemisty***, 98, 358-364, (2004).

[58] M. Boczar, M.J. Wojcik, K. Szczeponek, D. Jamroz, A. Zieba an B. KAWAlek, Chemical Physcics, 286, 63-79, (2003).

[59] M. Alcolea Palafox, J. L. Nunez, M. Gıl, ***International Journal of Quantum Chemistry***, 89, 1-24, (2002).

[60] N.B. Colthup, L.H. Daly and S.E. Wieberly, 'Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy', ***Academic Press***, USA, (1990).

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Hacer Pir, Seda Güneşdoğdu Sağdınç, Flurbiprofen Molekülünün Titreşim Spektrumları ve Moleküler Yapısının İncelenmesi, ***X. Ulusal Spektroskopi Kongresi***, Urla-İzmir, (04-07 Temmuz 2007).

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında İzmit'te doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İzmit'te tamamladı. 2001 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünü kazandı. 2005 yılında mezun oldu. 2006 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenime başladı. Halen aynı bölümde yüksek lisans öğrenimini sürdürmektedir.