

**TC.
NEVŞEHİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**1H-BENZİMİDAZOL-2-KARBOKSİLİK ASİT
MOLEKÜLÜNÜN TİTREŞİMSSEL SPEKTRUMLARININ
DENEYSEL VE TEORİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

**Tezi Hazırlayan
Hümerya SARITAŞ**

**Tezi Yöneten
Doç. Dr. Murat ATİŞ**

**Fizik Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Haziran 2013
NEVŞEHİR**

**TC.
NEVŞEHİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**1H-BENZİMİDAZOL-2-KARBOKSİLİK ASİT
MOLEKÜLÜNÜN TİTREŞİMSEL SPEKTRUMLARININ
DENEYSEL VE TEORİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

**Tezi Hazırlayan
Hümerya SARITAŞ**

**Tezi Yöneten
Doç. Dr. Murat ATİŞ**

**Fizik Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Bu çalışma Nevşehir Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri birimi tarafından
2011/14 kodlu proje ile desteklenmiştir**

**Haziran 2013
NEVŞEHİR**

Doç. Dr. Murat ATİŞ danışmanlığında Hümerya SARITAŞ tarafından hazırlanan “**1H-Benzimidazol-2-Karboksilik asit molekülünün titreşimsel spektrumlarının deneysel ve teorik yöntemlerle incelenmesi**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Nevşehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

19/06/2013

JÜRİ:

Başkan: Prof. Dr. Selçuk KERVAN

Üye : Prof. Dr. Haşim YILMAZ

Üye : Doç. Dr. Murat ATİŞ

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun 21/06/2013 tarih ve 2013/17-01 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

21/06/2013

Doç. Dr. Sahlan ÖZTÜRK
Enstitü Müdürü



TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans öğrenimim boyunca her konuda bana yardımcı olan değerli danışman hocam Doç. Dr. Murat ATIŞ'a bana yol gösterip desteğini esirgemediği için sonsuz teşekkürler.

Ayrıca tez çalışmamda benden yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Hacı ÖZİŐIK'a ve eŐi Dr. Havva ÖZİŐIK'a çok teşekkür ederim.

Laboratuvar ölçümleri konusundaki yardımlarından ötürü Dr. Betül ERTEKİN ve ArŐ.Gör. Soner DÖNMEZ 'e teşekkürü bir borç bilirim.

Yaşamım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme ve arkadaşlarım Sevim ASLAN ve Fatma GÜÇLÜ'ye, sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

**1H-BENZİMİDAZOL-2-KARBOKSİLİK ASİT MOLEKÜLÜNÜN
TİTREŞİMSSEL SPEKTRUMLARININ DENEYSEL VE TEORİK
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

Hümerya SARITAŞ
Nevşehir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Haziran 2013
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Murat ATIŞ

ÖZET

Bu çalışmamızda 1H-Benzimidazol-2-Karboksilik Asit molekülünün yapısal ve titreşimsel özellikleri deneysel ve teorik olarak incelenmiştir. Moleküllerin FT-IR ve FT-Raman spektrumları ayrı ayrı 4000-650 ve 3500-50 cm^{-1} aralığında kaydedildi. Deneysel ve Teorik IR ve Raman spektrumları çizildi. Gaussian 03 programıyla 6-31++G(2d,2p) temel setinde B3LYP teori düzeyinde molekülün bağ açıları, bağ uzunlukları, dihedral açıları ve titreşim frekansları hesaplandı ve deneysel değerlerle karşılaştırıldı. Titreşim modlarının işaretlenmesi için toplam enerji dağılımı (TED) SQM programı kullanılarak hesaplandı. Bu çalışma sonucunda incelediğimiz molekülün geometrik, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin anlaşılmasına kapı açılmıştır. Teorik ve Deneysel verilerin birbiri ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

Anahtar kelimeler: 1H-Benzimidazol-2-Karboksilik asit, DFT, B3LYP, FT-IR, FT-Raman, TED

**THE EXPERIMENTAL AND THEORETICAL INVESTIGATION OF
THE VIBRATIONAL SPECTRA OF 1H-BENZIMIDAZOLE-2-CARBOXYLIC
ACID MOLECULE**

Hümerya SARITAŞ

Nevşehir University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

MSc. Thesis, June 2013

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Murat ATİŞ

ABSTRACT

Molecular structure and vibration frequency analysis of 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid were investigated in our study. The molecule was worked as experimentally and theoretically and. The FT-IR and FT-Raman spectrums of molecule were recorded in the 4000 - 650 and 3500 - 50 cm^{-1} range, respectively. Experimental and theoretical IR and Raman spectra were illustrated. Bond lengths, bond angles dihedral angles and vibration frequencies were calculated with density function theory and B3LYP method using the 6-31++G(2d,2p) basic set, by Gaussian 03 program and their values were compared with experimental values. The assignments of the normal vibrational modes were obtained using the total energy distribution (TED) by SQM program. We concluded that the calculated and observed results on the geometric, physical and chemical properties were consistent with each other. Theoretical results are agreed with the experimental datas.

Keywords: 1H-Benzimidazole-2-carboxylic acid, DFT, B3LYP, FT-IR, FT-Raman, TED

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY.....	i
TEŞEKKÜR.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ	ix
1.BÖLÜM	
GİRİŞ	1
2.BÖLÜM	
GENEL BİLGİLER	3
2. 1. Molekül Spektroskopisi	3
2.1.1. Titreşimsel Spektroskopi.....	6
2.1.2. İnfrared Spektroskopisi	8
2. 1.3. Raman Spektroskopisi.....	9
2. 1.4. Titreşim Modları Sayısı (Çok Atomlu Moleküllerin Titreşim Spektrumları)	11
2. 1.5. Çok Atomlu Moleküllerde Titreşim Türleri	11
2.1. 6. Grup Frekansları.....	13
3.BÖLÜM	
MOLEKÜLER HESAPLAMA YÖNTEMLERİ	14
3.1. Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi.....	15
3.2. Temel Setler.....	16
3.3. Potansiyel Enerji Yüzeyi.....	16
3.4. SQM Metot	18

4.BÖLÜM

BULGULAR	19
4.1. BCA Molekülünün Konformasyon Analizi.....	20
4.2. BCA Molekülünün Yapısal Parametreleri.....	24
4.3. BCA Molekülünün Titreşimsel Spektrumu.....	30
4.3.1. Titreşim frekanslarının işaretlenmesi.....	37

5.BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ	43
KAYNAKLAR	45
ÖZGEÇMİŞ	47

SİMGE VE KISITLAMALAR LİSTESİ**Simgeler Açıklama**

ν	Frekans
λ	Dalga boyu
ψ	Dalga fonksiyonu
H	Hamiltoniyen işlemcisi
E	Hamiltoniyen işlemcisi özdeğeri
ρ	Yük yoğunluğu
E veya I	Özdeşlik elemanı
σ	Yansıma elemanı
i	Terslenme merkezi
β	Düzlem içi açı bükülme titreşimi
γ	Düzlem dışı açı bükülme titreşimi
ω	Dalgalanma titreşimi
r	Sallanma titreşimi
τ	Burulma titreşimi
t	Kıvrıma titreşimi
DFT	Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (Density Functional Theory)
TED	Toplam Enerji Dağılımı (Total Energy Distribution)
HF	Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi
SQM	Ölçekli Enerji Dağılımı (Scaled Quantum Mechanics)
IR	Infrared
B3LYP	Becke tipi Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi
BCA	(1H-Benzimidazol-2-Karboksilik Asit)

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. 1. İmidazol (A) ve Benzimidazol (B)	1
Şekil 2. 1. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişler [6]	6
Şekil 2. 2. (a) Simetrik gerilme titreşimi ν_s (b) Asimetrik gerilme titreşimi ν_{as}	12
Şekil 2. 3. (a) Makaslama hareketi δ_s (b) Sallanma hareketi ρ_r (c) Dalgalanma hareketi w (d) Kıvrırma hareketi t	13
Şekil 3. 1. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi	17
Şekil 4. 1. 1H-Benzimidazol-2-karboksilik asit (BCA) molekülünü görünümü	19
Şekil 4. 2. Seçilen torsiyon açılarına karşı gelen bağıl enerji değişim grafiği	20
Şekil 4.3. BCA molekülünün konformasyon analizinden bulunan en kararlı yapıları....	21
Şekil 4. 4. (a) Konformerlere göre çizilen enerji sütun grafiği (b) bağıl enerji sütun grafiği (c) Boltzmann dağılımı sütun grafiği.....	23
Şekil 4. 5. Aquabis (1H-benzimidazole-2-carboxylato- κ 2O,N3)zinc(II) molekülünün yapısı [25]	24
Şekil 4. 6. BCA molekülü için deneysel (Aquabis X-ışın) ve teorik bağ uzunlukları arasındaki ilişki	28
Şekil 4. 7. BCA molekülü için deneysel (Aquabis X-ışın) ve teorik bağ açıları arasındaki ilişki	29
Şekil 4. 8. BCA molekülünün hesaplanan IR spektrumları	31
Şekil 4. 9. BCA molekülünün gözlenen ve hesaplanan IR spektrumları	32
Şekil 4. 10. BCA molekülünün hesaplanan Raman spektrumları	33
Şekil 4. 11. BCA molekülünün gözlenen ve hesaplanan Raman spektrumu	34

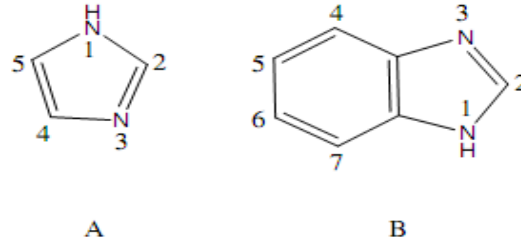
TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2. 1. Elektromagnetik dalga spektrum bölgeleri [2].....	6
Tablo 2. 2. İnfrared Spektral Bölge.....	8
Tablo 4. 1. BCA Molekülünün A, B ve C konformerlarının hesaplanan Dihedral açılara bağlı toplam enerji, dipolmoment ve bağlı enerji değerleri	22
Tablo 4. 2. BCA molekülünün hesaplan geometrik yapı parametreleri	25
Tablo 4. 3. BCA molekülünün A,B ve C konformerları için hesaplanan infrared ve Raman temel titreşim dalga sayıları ve şiddetleri.....	35
Tablo 4. 4. BCA molekülünün hesaplanan ve gözlenen normal mod titreşim frekansları ve işaretlemeleri	39
Tablo 4. 5. BCA molekülünün SQM metodu ile hesaplanan toplam enerji dağılımı.....	41

1. BÖLÜM

GİRİŞ

İmidazol çekirdeği doğal ürünlerin birçoğu (B₁₂ vitamini gibi) ve farmakolojik bileşiklerin yapısında karşımıza çıkan bir gruptur. İmidazol halkası (Şekil 1.1. a) doğada yaygın olarak bulunur ve imidazol yapısı histamin ve histadin gibi insan vücudu içinde bazı yapılarda kritik rol oynar. Kullanım alanları ve farklı ortamlardaki davranışları bu bileşiklerin önemini artırmıştır. Günümüzde İmidazol türevleri antifungal başta olmak üzere, antiinflamatuvar, antimikrobakteriyel gibi ilaçlarda kullanılmaktadır.



Şekil 1.1 (a) İmidazol ve (b) Benzimidazol.

Benzimidazoller (Şekil 1.1.b) ile çeşitli metal tuzları uygun çözeltiler içerisinde, nötrale yakın ortamda benzimidazol-metal komplekslerini oluştururlar. Literatürde kayıtlı benzimidazol metal komplekslerinin tamamına yakınında benzimidazoller bazik karakterdeki piridin azotunun taşıdığı ortaklanmamış elektron çifti aracılığı ile ligand olarak etki ederler. Sonuç olarak metal ile benzimidazol halkası arasında metal-ligand koordinasyon bağı oluşur [1].

Bu tez çalışmasında, ilk olarak 1H-Benzimidazol-2-karboksilik asit (BCA) molekülünün kuantum mekaniksel hesaplama yöntemi ile konformasyon analizi yapılarak moleküler konformerleri bulundu. Bu konformerlerin yoğunluk fonksiyon

teorisine dayalı B3LYP metodu ve 6-31++G(2d,2p) temel seti kullanılarak geometrik parametreleri (bağ açıları, bağ uzunlukları, dihedral açıları) ve titreşimsel özellikleri (IR, Raman) hesaplandı. Titreşim frekanslarının toplam enerji dağılımı (TED) hesaplandı. İncelenen molekülün FT-IR ve FT-Raman deneysel spektrumları 4000-650 ve 3500-50 cm^{-1} aralığında kaydedildi. Teorik ve deneysel IR ve Raman spektrumları çizildi. Elde edilen teorik sonuçlar deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı.

2. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

2.1. Molekül Spektroskopisi

Moleküler spektroskopisi, elektromanyetik dalga ile maddenin etkileşmesini (soğurma, salma, saçılma olayları) inceler. Molekül tarafından soğurulan veya salınan enerji sonucu oluşan enerji değişimi;

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

eşitliği ile verilir.

Tablo 2.1. Elektromagnetik dalga spektrum bölgeleri [2]

Bölge	Dalga Boyu	Spektroskopi Türü	Frekans(Hz)
Radyo Dalgaları	300 – 3m	NMR ve NQR	$10^6 - 10^8$
Mikrodalga	30 – 0,3m	ESR ve Moleküler dönme	$10^{10} - 10^{12}$
Kızılötesi (Infrared)	300 – 1 μ m	Moleküler dönme ve titreşim	$10^{12} - 3 \cdot 10^{14}$
Görünür ve Mor Ötesi(UV)	1 μ m – 300Å	Elektronik geçişler (Dış elektronlar)	$3 \cdot 10^{14} - 10^{16}$
X-Işınları	100 – 0,3 Å	Elektronik geçişler (İç elektronlar)	$3 \cdot 10^{16} - 10^{19}$
γ -Işınları	0,3 – 0,03Å	Nükleer geçişler	$10^{19} - 10^{22}$

Bu bağıntıda ; ΔE molekülünün iki kuantize enerji seviyesi arasındaki fark, h Planck sabiti, ν elektromanyetik dalganın frekansıdır. Elektromanyetik ışınım, dalgaboyu veya

frekansına bağlı olarak sınıflandırılır ve madde ile etkileşmesi uygun spektroskopik yöntemlerle incelenebilir. Elektromanyetik dalgaların, madde ile etkileşimi sonucu titreşim hareketinde değişme meydana gelir. Bu titreşim hareketleri infrared ve Raman spektroskopisi yöntemleri ile incelenebilir. Ayrıca infrared ve Raman spektroskopisi yöntemleri ile moleküllerin kimyasal ve fiziksel özellikleri ile ilgili bilgiler de elde edilebilir.

Elektromanyetik dalga spektrum bölgeleri şöyle tanımlanır:

Radyo dalgaları Bölgesi: Elektron veya çekirdeğin spininin işaret değiştirilmesinden kaynaklanan enerji değişimlerinin spektrumu Radyo dalgaları bölgesindedir. Bu bölge, Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) ve Elektron Spin Rezonans (ESR) spektrumlarını içerir.

Mikrodalga Bölgesi: Molekülün dönü özelliklerinin incelendiği bölgedir. Dönü enerjileri arasındaki geçişlerin spektrumu, mikrodalga bölgesinde meydana gelir. Bir sistem çiftlenmemiş elektrona sahip ise, sistemin magnetik özelliklerindeki değişmeler bu bölgede incelenir.

İnfrared Bölgesi: Bir molekülün titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede spektrum verir. Bu bölgede bir molekülün titreşim frekansları, İnfrared soğurma ve Raman saçılma spektroskopisi yöntemleri ile incelenir.

Görünür-Morötesi Bölgesi: Bu bölge, atom veya molekülün dış kabuğundaki elektronların çeşitli enerji düzeyleri arasındaki geçişine dayanır. Bundan dolayı bu bölgedeki spektroskopisi türü “elektron spektroskopisi” adını alır.

X-ışınları Bölgesi: Bir atom veya molekülün iç kabuktaki elektronlarının geçişleri X-ışınları bölgesinde olur. Başka bir deyişle X-ışınları atom veya moleküllerde, iç orbitaldeki elektronların enerji seviyelerinin değişmesini sağlar. Bu bölgedeki spektroskopisi türü “X-ışınları spektroskopisi” adını alır.

γ -ışınları Bölgesi: Çekirdeğin içindeki enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede incelenir. Geçişler sırasında çekirdek çok kısa süre uyarılmış seviyede kaldıktan sonra temel hale döner. Geçişlerin enerjisi oldukça yüksektir. Bu bölgedeki spektroskopi türü ise “Mössbauer spektroskopisi”dir [3].

Moleküller için Schrödinger eşitliğinin çözümü oldukça komplekstir. Serbest bir molekülün toplam enerjisi; titreşim, dönme, elektronik, öteleme ve nükleer dönme enerjilerinin toplamı olarak yazılabilir. Öteleme enerjisi kuantize değildir (sürekli) bu nedenle dikkate alınmaz. Çekirdek kütlesi elektron yanında çok büyük olduğundan kinetik enerjisi ihmal edilebilir [4]. Çekirdekler elektronlardan daha ağırdır. Bunun sonucunda çekirdekler, elektronlardan çok daha yavaş hareket ederler.

Sonuç olarak elektronlarla ilgileniyorsa;, iyi bir yaklaşım için çekirdekleri, sabit olarak düşünüp sadece moleküldeki elektronların hareketiyle ilgileniriz. Bu yaklaşım, bilinen nedenlerden dolayı bazen sabitlenmiş çekirdek yaklaşımı olarak ta bilinen *Born-Oppenheimer yaklaşımıdır*.

Bu durumda Schrödinger eşitliği ilk olarak, çekirdeği sabit alarak elektronlar için enerjii bulmak için çözülür. Çekirdek katkısı daha sonra göz önüne alınarak molekülün esas toplam enerjisi bulunur. Bu yaklaşım elektronik kütle ve çekirdek kütlesi arasındaki oran yaklaşık $m/M = 5 \times 10^{-4}$ olduğunda geçerlidir.

Bu durumda serbest bir molekülün toplam enerjisi (aslında elektronik enerji),

$$E_{\text{top}} = E_e + E_{\text{tit}} + E_{\text{dön}} \quad (2.2)$$

olarak verilebilir. Burada molekülün;

E_e = Elektronik enerjisi

E_{tit} = Titreşim enerjisi

$E_{\text{dön}}$ = Molekülün ağırlık merkezi etrafında dönme enerjisidir.

Dönme olayı 10^{-10} s, titreşim hareketi ise 10^{-12} s kadar sürede tamamlanırken, elektronun bir elektronik seviyeden başka bir elektronik seviyeye geçişi yaklaşık 10^{-15} s'de gerçekleşir. Born–Oppenheimer yaklaşımına göre molekül enerjileri ayrı ayrı incelenebilir.

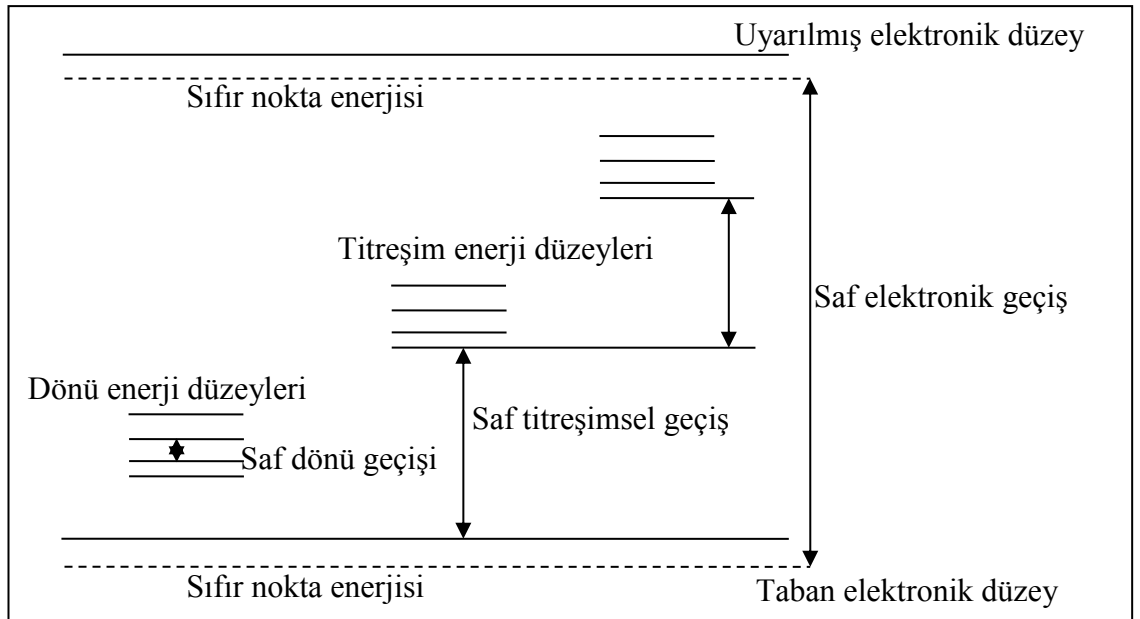
Elektronik, titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki fark,

$$\Delta E_e \sim \Delta E_{tit} \times 10^3 \sim \Delta E_{dön} \times 10^6 \quad (2.3)$$

şeklindedir [4].

2.1.1 Titreşimsel Spektroskopi

Titreşimsel spektroskopi spektrumun infrared bölgesinde oluşan moleküler titreşime bağlı olarak ışığın absorplanması (infrared) ya da saçılmasını (Raman) inceler. Şekil 2.1.'de bir molekülün enerji seviyelerindeki geçişler gösterilmektedir. Elektronik enerji seviyeleri titreşimsel ve dönü seviyelerini de içerdiğinden, elektronik seviyeler arası geçişler sırasında molekülün titreşim ve dönü seviyeleri de değişebilir. Bu durumda elektronik spektrum üzerine binmiş titreşim–dönü geçişlerinin etkisi de bulunur [5].



Şekil 2.1. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişler [6]

Titreşimsel enerji seviyeleri arasındaki geçişleri incelemek için ilk olarak bir molekülün titreşim enerjisi ifadesini bulmak gerekir. Bu amaçla molekül basit harmonik titreşici olarak düşünülür. Bu durumda enerjisi,

$$E(n) = (n + \frac{1}{2})h\nu \quad (2.4)$$

olarak verilir. Burada n titreşim enerji seviyelerini belirleyen kuantum sayılarıdır (n=0, 1, 2, 3...∞) ve enerji Joule cinsindedir. hν yerine ħω yazılırsa;

$$E(n) = (n + \frac{1}{2}) \hbar\omega \quad (2.5)$$

olur. Gerçek moleküller anharmonik potansiyele sahip olduğundan enerji ifadesini yüksek mertebeden de düzeltme terimlerini kullanarak aşağıdaki gibi düzeltmek gerekir.

$$E(n) = (n + \frac{1}{2}) \hbar\omega - (n + \frac{1}{2})^2 \chi \omega + (n + \frac{1}{2})^3 \chi \omega + \dots \quad (2.6)$$

Pratikte harmonik enerjiyi veren ilk terimden sonraki $\chi\omega$ 'yi içeren terimdeki düzeltme kullanılır. Burada χ anharmoniklik sabitini göstermektedir.

n=0 titreşimsel olarak taban enerji düzeyine $n \geq 1$ ise titreşimsel olarak uyarılmış enerji düzeylerine karşılık gelmektedir. n:0→1 geçişine temel geçiş, n: 0→2, 3, 4, ... geçişlerine ise üst ton geçişleri denilmektedir. Eş. 2.6.'yı düzenleyecek olursak,

$$(E_t - E_0) / hc = n\omega - \chi\omega (n^2 + n) + \dots \quad (2.7)$$

yazılabilir. Bu eşitlikten hareketle temel geçişe karşılık gelen temel titreşim dalga sayısı,

$$n = \omega - 2\chi\omega \quad (2.8)$$

eşitliği ile verilir. Moleküller mutlak sıfır sıcaklığında dahi titreşmektedir, bu titreşimin enerjisine sıfır nokta enerjisi denilir ve

$$E_0 = \frac{1}{2}h\nu = \frac{1}{2}h\omega \quad (2.9)$$

eşitliği ile verilmektedir [5].

2.1.2 İnfrared Spektroskopisi

Bu spektroskopi dalında, infrared bölgede tüm frekansları içeren I_0 şiddetindeki elektromanyetik ışınım, numune üzerine gönderilerek molekülün yapısına ve ışınımın frekansına bağlı olarak geçen veya soğurulan ışık incelenir [7]. Soğurulan ışınımın frekansı iki titreşimsel enerji seviyesindeki enerji farkı ile belirlenir. Madde ile etkileşen ışınım soğurulma miktarı *Beer-Lambert kanunu* ile verilir. Elde edilen bir maddenin yapısında bulunan moleküller hakkında bilgi edinmek, molekülün katı, sıvı, gaz fazlarındaki yapılarını ve diğer moleküllerle etkileşimini incelemek amacıyla çok kullanılan spektroskopik tekniklerden biridir.

$$A = \log(1/T) = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon bc \quad (2.10)$$

$$\%T = \frac{I}{I_0} \quad (2.11)$$

Bu bağıntıda % geçirgenlik T, örneğe gelen I_0 ışının şiddeti, I örnekten geçen ışının şiddeti, ϵ soğurma katsayısı, c konsantrasyon, b ise madde kalınlığıdır.

Tablo.2.2 İnfrared Spektral Bölge

Bölge	Dalga boyu $\lambda(\mu\text{m})$	Dalga sayısı (cm^{-1})	Frekans $\nu(\text{Hz})$
Yakın IR	0,78-2,5	12 800-4000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
Orta IR	2,5-50	4000-200	$1,2 \times 10^{14}$ - $6,0 \times 10^{12}$
Uzak IR	50-1000	200-10	$6,0 \times 10^{12}$ - $3,0 \times 10^{11}$

Molekül ν frekanslı bir ışın soğurduğunda, molekülün elektriksel dipol momenti (veya bileşenlerinden en az biri) bu frekansta titreşecektir. Böyle bir titreşim elektromanyetik

spektrumunun infrared bölgesine düşer. İnfrared spektroskopisi dalga boyuna bağlı olarak yakın, orta ve uzak infrared bölge olmak üzere üç kısımda incelenir [8]. Bunlar Tablo 2.2.'de verilmiştir.

Yakın İnfrared: Bu bölgede molekül titreşimlerinin üst ton ve harmonikleri incelenir.

Orta İnfrared: Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimlerinin gözlemlendiği bölgedir. Yani infrared spektroskopisi denince akla bu bölge gelir.

Uzak İnfrared: Moleküllerin saf dönü hareketiyle ilgilidir. Ağır atomların titreşimlerinin incelendiği bölgedir. Mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönme hareketleri de bu bölgede incelenebilir. $200-10\text{ cm}^{-1}$ arasındadır. Kimyasal spektroskopide nadiren kullanılır. Kristal örgü titreşimlerinin de incelendiği bölge burasıdır.

2.1.3. Raman Spektroskopisi

Kızılötesi spektroskopisinin tamamlayıcısı olan Raman spektroskopisinde molekülden saçılan ışınım incelenir, dolayısıyla saçılma spektroskopisidir. Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu tür bir spektroskopik yöntem Raman spektroskopisi adını alır. Bu yöntemde molekül ile etkileşen ışığın dalga boyuna göre saçılan ışığın dalga boyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar Raman kayması olarak adlandırılır.

Bir grubun Raman kaymasının (pikinin) enerjisi, o grubun IR soğurma bandının pikinin enerjisine eşittir. Ancak, söz konusu grubun Raman ve IR aktif olması gerekir. Her grup Raman ve IR aktif değildir. Maddenin Raman ve IR spektrumlarındaki pikler aynı ve farklı frekansta olabilir veya aynı frekansta olan piklerinin şiddetleri de birbirinden farklı olabilir. IR spektroskopisi, uyarıcı ışınla molekülün dipol momentinin değişmesi üzerine kurulduğu halde, Raman spektroskopisi molekülün polarlığının değişmesi üzerine kurulmuştur [9].

Klasik elektrodinamiğe göre; molekül üzerine ν frekanslı bir elektromagnetik dalga gönderildiğinde, elektromagnetik dalganın elektrik alanı ;

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \sin(\omega t) = \vec{E}_0 \sin(2\pi \nu t) \quad (2.12)$$

Şeklinde zamanla değişecektir. Molekülün bir dipol momentı varsa, gönderilen ışının elektrik alanı ile maddenin dipol momentı etkileşecektir. Eğer molekülün elektromagnetik dalga ile etkileşmeden önce bir elektriksel dipol momentı yoksa bu molekül durgun bir elektrik alana koyulduğunda, molekül polarize olur (belirli yönde yönelir) ve yük merkezlerindeki ayrılma, molekülün elektriksel dipol momentini indükler. İndüklenen dipol moment ile uygulanan elektrik alan birbiriyle orantılıdır.

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (2.13)$$

Burada $\vec{\mu}$: indüklenmiş elektriksel dipol moment, \vec{E} : elektrik alan, α : molekülün kutuplanabilme yatkınlığı (polarizebilite) dir.

Genelde $\vec{\mu}$ vektörü, \vec{E} vektöründen farklı doğrultudadır. Bunun nedeni α 'nın dokuz elemanlı simetrik bir tensör özelliği göstermesidir (Tensör, vektörün büyüklüğünü ve yönünü değiştirir). Raman saçılmasının gözlenebilmesi için molekülün titreşim sırasında değişen bir kutuplanabilme yatkınlığı olmalıdır. Yani $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right) \neq 0$ ise titreşim Raman'da gözlenir (Q: bir titreşim koordinatıdır). Raman saçılma teorisinin kuantum mekaniksel yorumuna göre Ψ_m ve Ψ_n dalga fonksiyonları ile gösterilen iki titreşim enerji düzeyi arasında Raman geçişi gözlenebilmesi için geçiş dipol momentı,

$$\mu_{mn} = \int \Psi_n \alpha \Psi_m d\tau \neq 0 \quad (2.14)$$

şeklinde olmalıdır.

Raman'da indüklenmiş dipol ve polarizebilitenin olması, IR'de gözlenemeyen bazı titreşimlerin gözlenebilmesini sağlar.

2.1.4. Titreşim Modları Sayısı (Çok Atomlu Moleküllerin Titreşim Spektrumları)

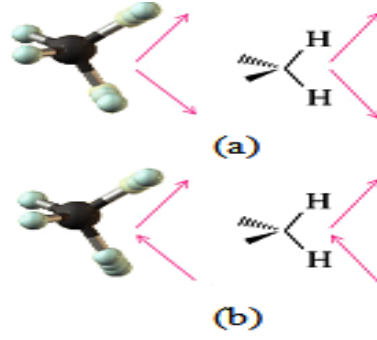
Born-Oppenheimer yaklaşıklığı, çekirdek ve elektron hareketini birbirinden ayırır. Bu yaklaşım çok atomlu moleküllere uygulanabilir. Hareket dönme, titreşim ve elektronik kiplere ayrılır. Dönme hareketi basit bir şekilde incelenemez. Çekirdeklerin yerlerinde sabit kaldığı, yani moleküllerin katı bir cisim olduğu varsayıldığı zaman yaklaşık olarak incelenebilir. Enerji düzeyleri ve dalgafonksiyonları sayısal olarak hesaplanır [10]. Bir molekülün tüm atomlarının aynı frekans ve aynı fazda (genlikler farklı olabilir) yaptıkları titreşimlere *temel titreşimler veya normal titreşimler* denir. Normal modda bir molekülde tüm atomlar aynı faz ve aynı frekanslarda hareket ederler. Her normal mod bir diğerinden bağımsızdır. N atomlu bir molekül 3N tane serbestlik derecesine sahip olduğundan bu sistemde 3N-6 tane (ötelenme ve dönmeye ait olanlar çıkarıldığında) normal titreşim vardır [11]. Eğer molekül lineer ise 3N-5 tane normal titreşimi olur. Kapalı birhalka teşkil etmeyen N atomlu molekülün N-1 bağ gerilmesi, 2N-5 açi bükülmesi (lineer ise 2N-4) temel titreşimi vardır.

2.1.5 Çok Atomlu Moleküllerde Titreşim Türleri

Bir molekülün herhangi bir frekansta; titreşim hareketinin belirlenmesine “işaretleme” adı verilir. Titreşim hareketinin belirlenmesi çok basit olabileceği gibi, çok karmaşık da olabilir. Karmaşık olan titreşim hareketleri, temel titreşimlere ayrılarak incelenebilir [12]. Bir molekülün herhangi bir titreşim hareketi esnasında yapabileceği temel titreşim hareketleri Şekil 2.2.’de verilmiştir.

Çok atomlu moleküllerin titreşim türleri gerilme titreşimleri, açi bükülme titreşimleri, burulma titreşimleri olarak sınıflandırılabilir.

Gerilme titreşimi, bağ eksenini doğrultusundaki periyodik uzama kısıalma hareketidir. Simetrik gerilme titreşimi ν_s ile gösterilir (Şekil 2.2.a). Bağların biri veya birkaçı uzarken diğerinin kısılmasına asimetric gerilme denir. Asimetric gerilme titreşimleri ν_{as} ile gösterilir (Şekil 2.2.b).



Şekil 2.2. (a) Simetrik gerilme titreşimi v_s (b) Asimetrik gerilme titreşimi v_{as}

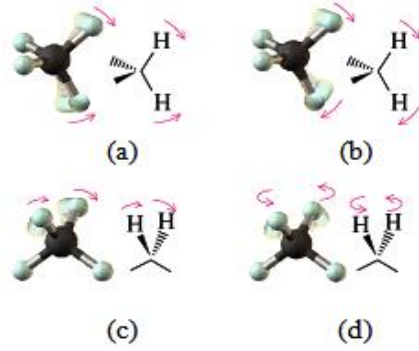
Açı bükülme titreşimleri, iki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Açı bükülme titreşimleri δ ile gösterilir (Şekil 2.3.). Dört tip açı bükülme titreşimi vardır;

a. Makaslama (scissoring): İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda aynı noktaya doğrudur. δ_s ile gösterilir (Şekil 2.3.a).

b. Sallanma (rocking): İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. Bağ uzunluğu ve açının değeri değişmez. Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yödedir. ρ_r ile gösterilir (Şekil 2.3.b).

c. Dalgalanma (wagging): Bir bağ ile bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemsel iken, atomun bu düzleme dik hareket etmesidir. ω ile gösterilir (Şekil 2.3.c).

d. Kıvrıma (twisting): Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Yer değiştirme vektörü bağ doğrultusuna diktir. t ile gösterilir (Şekil 2.3.d).



Şekil 2.3. (a) Makaslama hareketi δ_s (b) Sallanma hareketi ρ_r (c) Dalgalanma hareketi w (d) Kıvrırma hareketi t

Burulma (torsiyon), iki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açıyı deforme ederek periyodik olarak değişim hareketidir. τ ile gösterilir.

2.1.6 Grup Frekansları

Verilen bir titreşimde organik moleküldeki bazı bağlar veya fonksiyonlu gruplar belirli bir frekansla titreşim yaparlar. Bu durumda belli grupların daha önceden bilinen frekansları bir spektrumda gözlenmiş ise organik molekülde o grubun varolduğu söylenebilir. Grup frekans tablolarından yararlanılarak infrared spektrum analiz edilebilir.

3. BÖLÜM

MOLEKÜLER HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

Moleküllerin yapılarını ve özelliklerini (enerjilerini, dipol momentleri, titreşim frekanslarını, yük dağılımlarını ve diğer spektroskopik nicelikler) bilgisayar yardımıyla hesaplama yöntemlerinin önemi son yıllarda yüksek kapasiteli bilgisayarların kullanılmasıyla daha da artmıştır. Bu hesaplama yöntemleri fizik yasaları kullanılarak moleküler mekanik (klasik mekanik temelli) ve elektronik yapı hesaplama (kuantum temelli) olarak incelenebilir.

Çok büyük moleküllerde (protein gibi) kullanılan moleküler mekanik yöntemleri son yıllarda kuantum ve klasik mekanik ile birlikte kullanılmaktadır (QM/MM) [13].

Kuantum mekaniği bir molekülün enerjisini ve diğer büyüklükleri,

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

Schrödinger denklemi ile verir. Schrödingerdenkleminin tam çözümünü büyük sistemler için elde etmek mümkün olmadığından yaklaşık çözümler yapılır.

Elektronik yapı yöntemleri *yarı deneysel ve ab initio yöntemleri* olarak ikiye ayrılır. Yarı deneysel metotlar; moleküler hesap için birçok deneysel veri kullanır. Ab initio yöntemlerine göre daha kısa sürede sonuçlanır ancak deneysel verilerle çok uyum içinde değildir. Ab initio yöntemlerde ise moleküler mekanik ve yarı deneysel yöntemlerin aksine ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fiziksel sabitler dışında deneysel veri kullanmazlar [14].

Ab initio yöntemlerinin en basiti Hartree-Fock (HF) yöntemidir. Bu yöntem dalga fonksiyonları ile işlem yapar. HF teorisi kinetik enerji için uygun bir ifade verir fakat değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermez ve bu metotla korelasyon enerjileri hesaplanamaz. Yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) ise değişim (exchange) ve korelasyon etkileşmelerini de içeren bir teoridir. Elektron yoğunluklarını temsil eden fonksiyonlar kullanır ve korelasyon enerjileri hakkında daha iyi sonuç verir.

3.1. Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

Tek başına kullanılan modellerin bazı verileri hesaplamada yetersiz kaldıkları görülmüştür. Böylece tam enerji ifadesi için karma modeller üretilmiştir. Karma modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır.

Hibrid (karma) fonksiyoneller yöntemi ilk olarak Becke tarafından 1993 de önerilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi çoğu büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır [15].

Literatürde, kinetik enerji fonksiyonelleri (H28, TF27,...), değiş tokuş enerji fonksiyonelleri (F30, D30...) ve korelasyon enerji fonksiyonelleri (LYP, VWN,...) gibi enerji fonksiyonelleri çok sık karşılaşılan fonksiyonellerdir. Bir karma modelde bu enerji ifadeleri birleştirilerek yeni bir enerji ifadesi elde edilebilir. Becke, değiş tokuş ve korelasyon enerjisi XC için aşağıdaki karma modeli ortaya çıkarmıştır.

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (3.2)$$

Burada c'ler sabitlerdir. Becke'nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP'dir.

Bu fonksiyoneller Hartree Fock (HF) ve DFT hesaplarının bir karışımı olarak ifade edilirler. Bu karma modelde bu enerji ifadeleri birleştirilerek yeni bir enerji ifadesi elde edilir. Bu karma modellerden en iyi sonuç verenlerinden biri; LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma modeli B3LYP'dir [16].

3.2. Temel Setler

Bir molekül orbitalini matematiksel olarak ifade edebilmek için atomik orbitallerin çizgisel toplamları (LCAO) kullanılır. Bu orbitalleri tanımlamak amacıyla daha önce Slater tipi orbitaller (STO) kullanılmıştır. Daha sonraları integrallerin çözümlerini daha kolay çözebilmek amacıyla Gaussian tipi orbitaller (GTO) kullanılmıştır [17].

Temel setler minimal, split valans, polarize ve yüksek açıl momentum temel setleri şeklinde gruplandırılabilir. Minimal temel setler herhangi bir atom için gerektiği sayıda temel fonksiyon içerir. Bu setler STO-nG olarak isimlendirilir burada n Gaussian fonksiyonları sayısıdır. Split valans temel setleri ise her bir valans (değerlik) orbitali için farklı büyüklükte iki veya daha çok temel fonksiyon içerirler. (X-YZG, ; X=3,4,6 Gaussian tipi orbital sayısı, Y ve Z valans orbitaller için Gaussian fonksiyonlar; örneğin 3-21G). Split valans temel setleri orbitallerin büyüklüğünü değiştirir ama şeklini değiştirmez.

Temel sete p, d f gibi harfler eklendiğinde polarize fonksiyonların içerildiği anlaşılır. Molekülde polarizasyon önemlidir. Bu atomlar arasındaki bağların daha doğru tanımlanmasını sağlar. Örneğin 6-31G** veya 6-31G(d,p) [19].

Temel set gösteriminde + işareti ise diffuse fonksiyon içerildiğini anlatır. 6-31G+ veya 6-31+G gibi. İki ++ işareti ise hafif atomlar olan Hidrojen ve Helyuma da bu fonksiyonun eklendiğini anlatır. Örnek olarak 6-31++G verilebilir. Bu özellikle anyonlar ve hidrojen bağları gibi özelliklerin incelendiği dipol moment ve polarizabilitenin hesaplandığı durumlarda önemlidir.

3.3. Potansiyel Enerji Yüzeyi

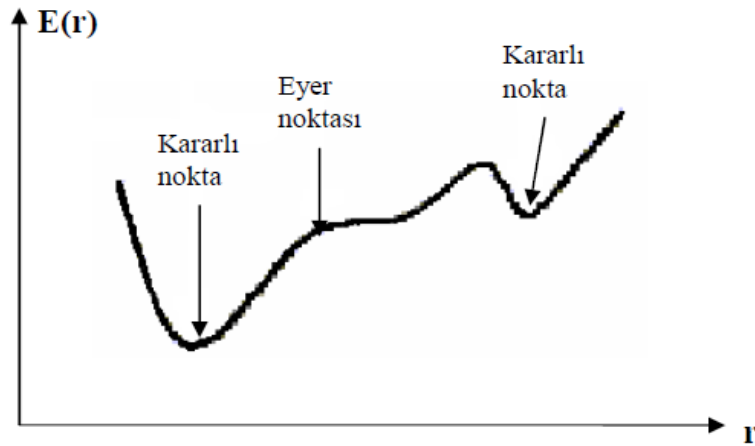
Potansiyel Enerji Yüzeyi, molekülün enerjisini, iç koordinatlar (gerilme, bükülme, torsiyon gibi) veya kartezyen koordinatların fonksiyonu olarak ifade eden yüzeydir. Potansiyel Enerji Yüzeyi, moleküler geometrinin bir fonksiyonu olarak enerjiyi verir. Reaksiyon enerjileri, süreçleri, ara ve sonuç ürünler, minimum enerjili yapılar, geçiş

enerjileri ve konformerler potansiyel enerji tarama (PES) sonuçlarından elde edilebilir [20].

Potansiyel enerji yüzeyi moleküler kuantum mekanikteki Born-Oppenheimer yaklaşımından faydalanır. Bu yüzeyde üç önemli sonuç vardır.

- i. *Minimum*: Kararlı veya yarı kararlı durumlara karşılık gelir.
- ii. *Geçiş Durumu*: Tüm boyutlar da minimumlar (eyer noktalar) sadece bir boyutta bir maximum durumudur.
- iii. *Yüksek mertebeden eyer noktaları*: Bir minimum tüm boyutlarda diğer boyutlarda n sayıda ($n>1$) maksimum durumudur.

Bir molekülün potansiyel enerji eğrileri veya yüzeyi bilindiği zaman denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilir. Şekil 3.1.'de görüldüğü gibi bir molekül için potansiyel enerji yüzeyinde birçok maksimum ve minimumlar görülür. Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar sistemin dengede olduğu yerdir. Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı konformasyonlara veya yapısal izomerlere karşılık gelir. Sırtlardaki düşük nokta bir yönde yerel minimum, diğer yönden bir maksimumdur. Bu tür noktalara *eyer noktaları* (*saddle point*) denir. Bunlar iki denge yapısı arasındaki geçiş yapısına karşılık gelir.



Şekil 3.1. iki boyutta potansiyel enerji yüzeyi

Bir makro molekül genellikle dinamik ve esnek bir yapıya sahiptir. Çevre şartlarına sıcaklığa, pH değerine, bir diğer moleküle bağlanmaya tepki olarak şeklini değiştirebilir. Her mümkün olan şekil bir konformere karşılık gelir. Bu durumlar arasındaki geçişler de konformasyonel değişim olarak bilinir. Kararlı bir molekülerkonformasyon, potansiyel enerjinin moleküler parametrelere karşı çizilen potansiyelenerji grafiğinde bir minimuma denk gelir.

3.4. SQM Metot

SQM (Ölçekli kuantum mekanik, Scaled Quantum Mechanic) yöntemi, titreşimsel hesaplama sonucu elde edilen harmonik frekansların gözlenen frekans ve infrared şiddet değerlerine yakın değerler vermesi için kuvvet sabitlerini ayarlama prensibine dayanır [21].

Kuvvet sabitlerini en uygun şekilde bulabilmek için moleküler değişimlere neden olan gerilme, bükülme ve burulma (torsiyon) ya ait iç koordinatlara farklı ölçekleme sayısal değerleri (scale factor) uygulanır. Tek bir ölçekleme faktörü uygulaması yerine farklı ölçekleme uygulanması çok daha iyi sonuçlar vermektedir [21].

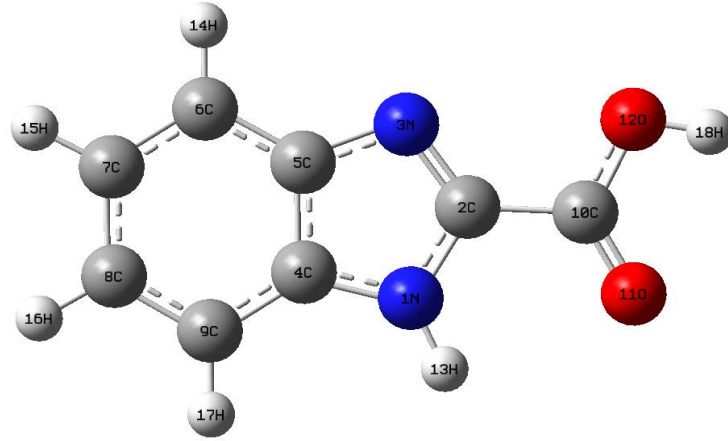
Sistematik bir şekilde model olarak ölçekleme, Pulay tarafından geliştirilmiş ve kullanılmıştır [22]. Pulay HF/4-21G ve HF/4-21G* için ölçeklemeyi sistematik hale getirmişler ve bu model HF/4-21G ve HF/4-21G* tabanlı SQM modeli olarak adlandırılmıştır. DFT/B3LYP 6-31G* modeli için SQM metodu P. Pulay ve G. Rauhut tarafından 1995 yılında geliştirilmiştir [22].

Genellikle DFT/B3LYP 6-31G* düzeyindeki bir teori ile yapılan hesaplamada frekanslar deneysel değerlerden ortalama %5 daha büyük hesaplanmaktadır. Parmak izi bölgesinde modelin verdiği frekans değerlerinin deneysel değerlerden farkının RMS değeri $\approx 74 \text{ cm}^{-1}$ SQM uygulandıktan sonra ise $\approx 13 \text{ cm}^{-1}$ kadardır. Bu sonucun temel nedenleri; anharmoniklik, modelin eksikliği, molekül geometrisinde yapılmış hata miktarı olarak sıralanabilmektedir [22].

4. BÖLÜM

BULGULAR

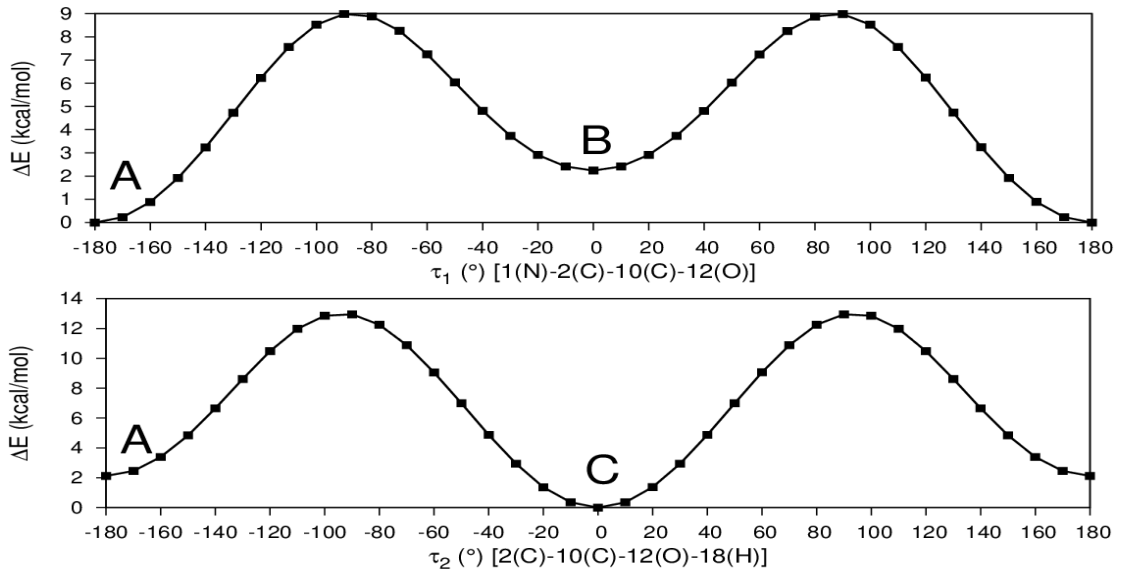
Bu bölümde teorik ve deneysel olarak elde edilen sonuçlar sunulacaktır. Bu çalışma kapsamında da BCA molekülünün %97 saflıkta toz formu Sigma Aldrich firmasından temin edildi. Infrared spektrumu, Perkin Elmer ATR FT-IR Spektrum 100 Spektrometresi kullanılarak $4000-650\text{ cm}^{-1}$ aralığında kaydedildi. Raman spektrumu ise, Bruker-FRA 106/S Spektrometresinde 4 cm^{-1} çözünürlükte ve 9394.8 cm^{-1} dalgaboylu lazer kullanılarak $3500-50\text{ cm}^{-1}$ aralığında kaydedildi. Bu çalışma kapsamında BCA molekülünün Gaussian 03 programı ve DFT/B3LYP/6-31++G(2d,2p) yöntemiyle de teorik hesaplamaları yapılmıştır. Elde edilen deneysel ve teorik veriler 3 başlık altında verilmiştir.



Şekil 4.1. 1H-Benzimidazol-2-karboksilik asit (BCA) molekülünün görünümü

4.1. BCA Molekülünün Konformasyon Analizi

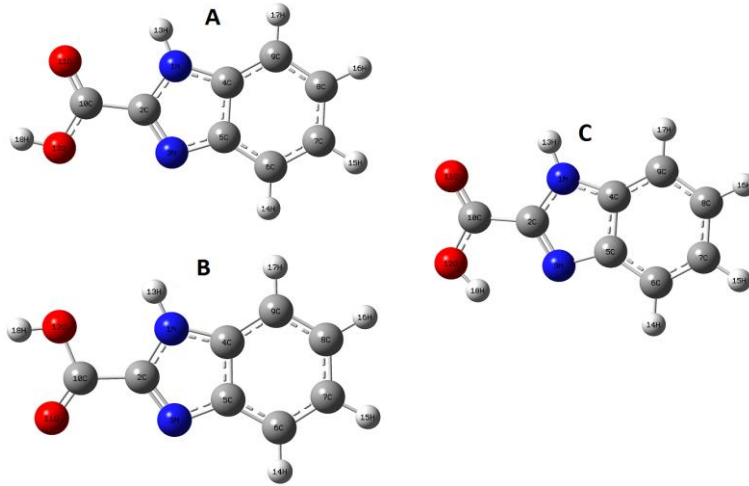
BCA molekülü, içerdiği karboksil grubundan dolayı konformasyonel olarak esnek bir moleküldür. Moleküllerin farklı konformerleri farklı biyolojik aktifliğe sahip olduklarından, bu tür moleküllerde konformasyon analizi yapılması önemlidir. Konformasyon analizi için $\tau_1[1(N)-2(C)-10(C)-12(O)]$ ve $\tau_2[2(C)-10(C)-12(O)-18(H)]$ şeklinde iki torsiyon açısı seçildi. Bu açılar 10° 'lik adımlarla dödürülerek, DFT/B3LYP/6-31++G(2d,2p) yöntemiyle optimize edildi. Bu şekilde iki boyutlu potansiyel enerji yüzeyi taraması (PES) elde edildi ve Şekil 4.2.'de verildi. PES sonuçlarından da anlaşılacağı üzere, belirlenen torsiyon açılarının farklı değerlerine karşılık gelen üç farklı durumda yerel minimum olduğu belirlendi. Bu eğrilerden belirlenen en kararlı 3 konformer (bundan sonra A, B, C yapıları olarak anılacak) yapısı Şekil 4.3.'de verildi. Belirlenen konformer yapılar (A, B, C) aynı yöntem kullanılarak tekrar optimize edildi ve hesaplanan enerji değerleri, torsiyon açı değerleri ve dipol momentler diğer kuramsal çalışmalar ile birlikte karşılaştırmalı olarak Tablo 4.1.'de verildi.



Şekil 4.2. Seçilen torsiyon açlarına karşı gelen bağıl enerji değişim grafiği

Şekil 4.3.'de görülen en düşük enerjili üç yapı A, B ve C olarak isimlendirildi. Elde edilen bu üç yapı aynı yöntem kullanılarak optimize edildi. Bulunan minimum enerjili yapıların bağıl enerji farkları bulundu ve karşılaştırmalı olarak çizilen sütun grafiği ile Şekil 4.4.b'de verildi. Ayrıca 300 K sıcaklıkta bağıl enerjilerinden hesaplanan

Boltzmann dağılımını da hesaplanarak serbest gaz içinde A, B, C yapılarının çoklukları Şekil 4.4.c’de verildi. Bu grafikten de görüldüğü gibi oda sıcaklığında moleküllerin büyük bir çoğunluğu konformer C yapısına sahip olduğu belirlendi.



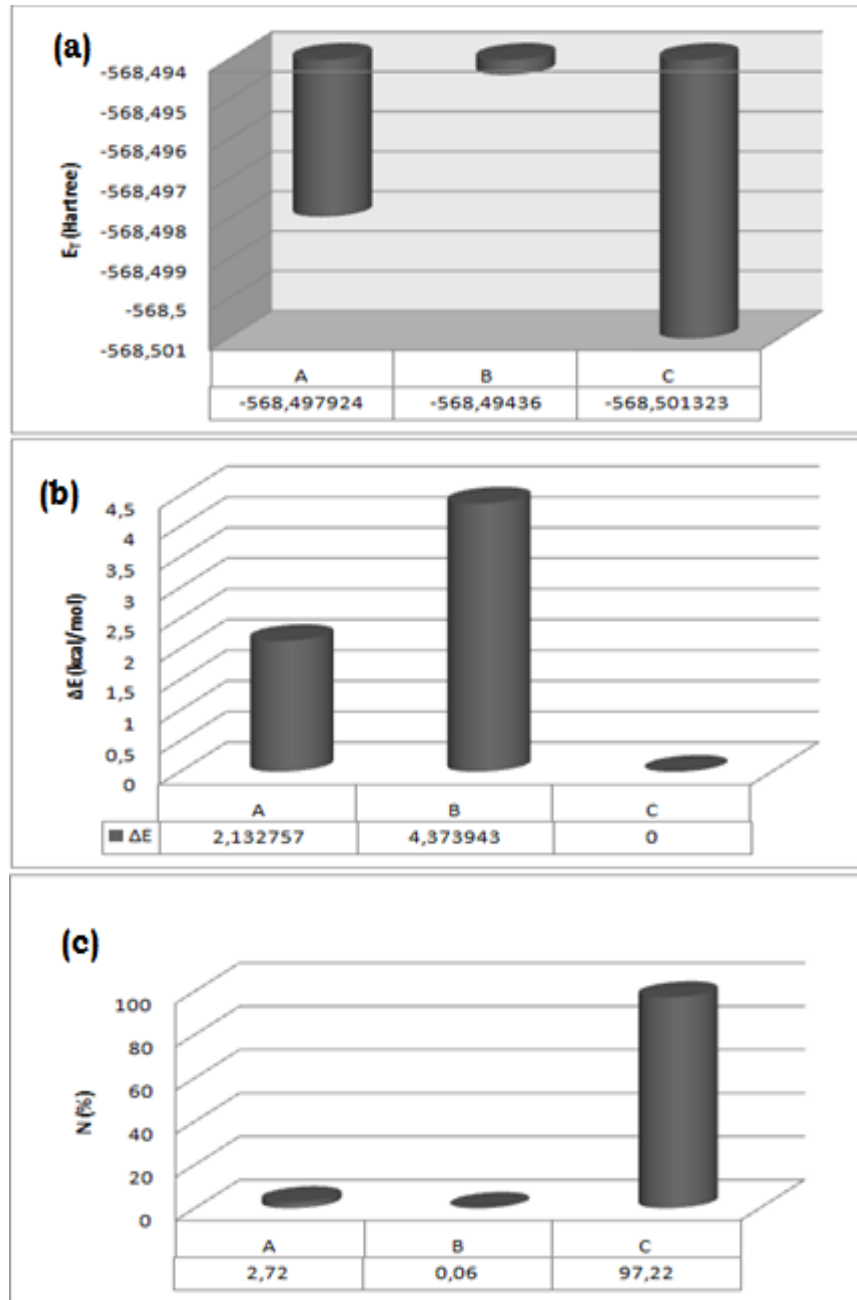
Şekil 4.3. BCA molekülünün konformasyon analizinden bulunan en kararlı yapıları

Minimum enerjili C yapısının enerjisi sıfır olarak alındığında, A ve B yapılarına göre enerji farkı ayrı ayrı yaklaşık 2,13 ve 4,37 kcal/mol olarak bulundu (1 Hartree =627,509 kcal/mol). Elde edilen enerji değerleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.4.a’ da verildi. Tablo 4.1.’de görüldüğü gibi konformasyon analizi sonucunda belirlenen A, B ve C yapılarının hesaplanan enerji ve dipol moment değerleri DFT-B3LYP/6-31+G** metodu ile yapılan kuramsal çalışma [24] ile uyumludur.

Tablo 4.1. BCA Molekülünün A, B ve C konformerlarının hesaplanan Dihedral açılara bağlı toplam enerji, dipol moment ve bağlı enerji değerleri

Yapı	T. Enerji (Hartree)	ΔE (kcal/mol)	τ_1 (°)	τ_2 (°)	D. Moment (Debye)	Referans
A	-568,49792	2,132757	180	180	1,9394	Bu çalışmada
	-568,47923				2,01	DFT ^a
B	-568,49436	4,373943	0	-180	4,7391	Bu çalışmada
	-568,47603				4,78	DFT ^a
C	-568,50132	0	180	0	4,2802	Bu çalışmada
	-568,48204				4,48	DFT ^a

^a DFT-B3LYP/6-31+G** ile hesaplanmış teorik sonuçlar Ref. [24]'den alındı.

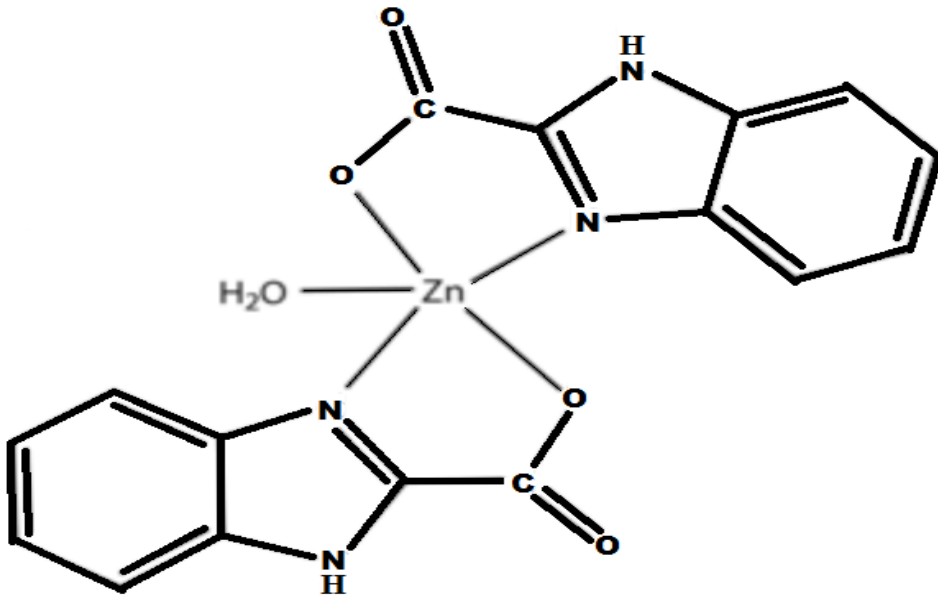


Şekil 4.4.(a) Konformerlere göre çizilen enerji sütun grafiği (b) bağıl enerji sütun grafiği (c) Boltzmann dağılımı sütun grafiği

4.2. BCA Molekülünün Yapısal Parametreleri

Bildiğimiz kadarıyla, BCA molekülünün tek kristal yapısı deneysel olarak bugüne kadar çözümlenmemiştir. Konformasyon analizi sonucu elde edilen A, B ve C yapılarına ait geometrik yapı parametreleri, moleküler yapısı X-ışınları kırınım yöntemi ile belirlenen Aquabis (1H-benzimidazole-2-carboxylato- $\kappa^2\text{O},\text{N}^3$)zinc(II) (Şekil 4.5.) ile karşılaştırılmıştır [25].

BCA minimum enerjili yapısında hesaplanan teorik ve deneysel geometrik parametreleri için seçilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları Tablo 4.2.'de verilmiştir.



Şekil 4.5. Aquabis (1H-benzimidazole-2-carboxylato- $\kappa^2\text{O},\text{N}^3$)zinc(II) molekülünün yapısı [25]

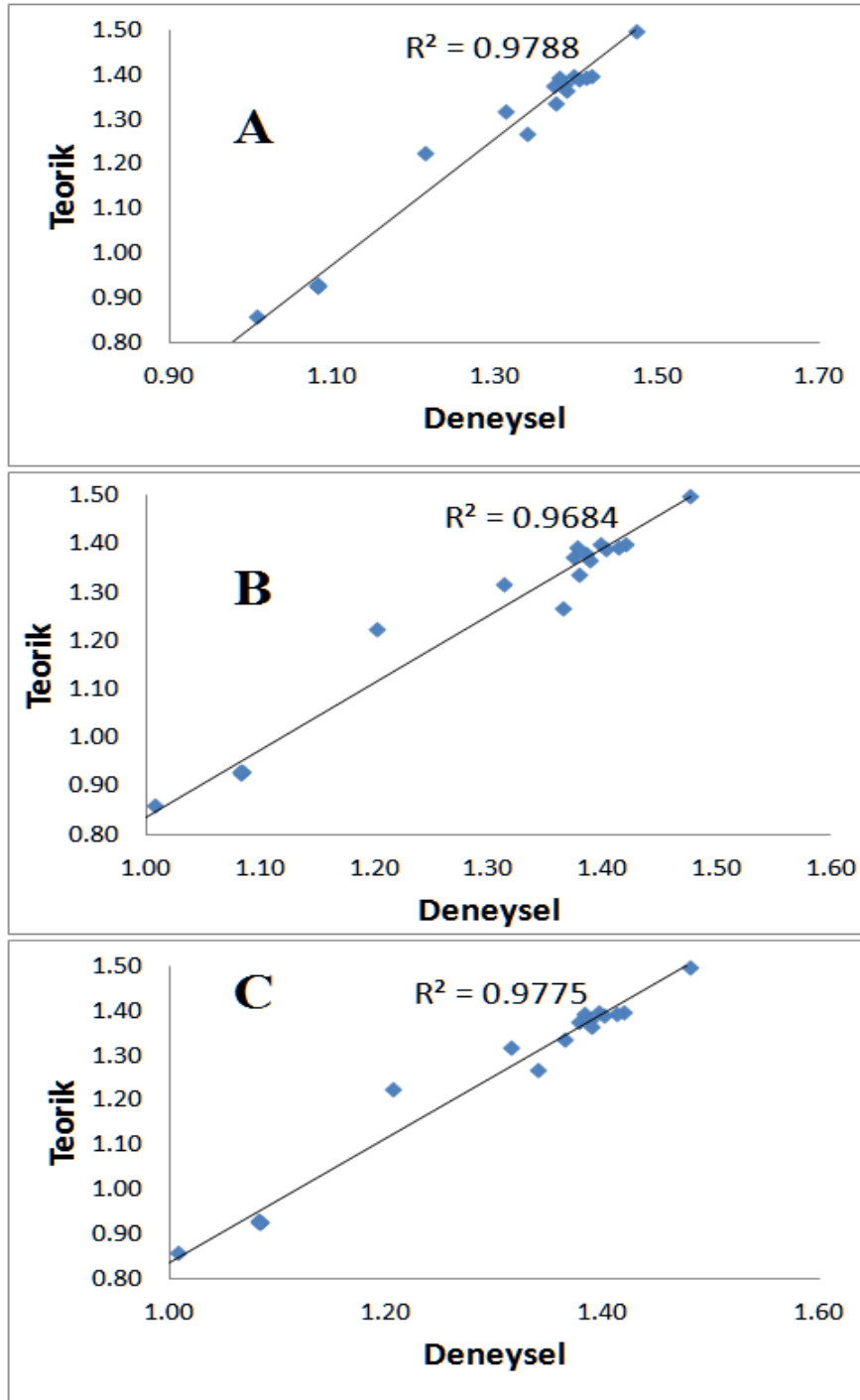
Tablo 4.2. BCA molekülünün hesaplan geometrik yapı parametreleri

Parametreler R: Bağ uzunlukları (A^0), A: Bağ Açıları(0)	Yapı A	Yapı B	Yapı C	Deneysel ^a
Bağ uzunlukları				
R(1, 2)	1,37	1,38	1,37	1,34
R(1, 4)	1,37	1,37	1,38	1,37
R(1, 13)	1,01	1,01	1,01	0,86
R(2, 3)	1,31	1,31	1,31	1,32
R(2, 10)	1,47	1,48	1,48	1,50
R(3, 5)	1,38	1,38	1,38	1,39
R(4, 5)	1,42	1,42	1,42	1,40
R(4, 9)	1,40	1,40	1,40	1,40
R(5, 6)	1,40	1,40	1,40	1,39
R(6, 7)	1,39	1,39	1,39	1,38
R(6, 14)	1,08	1,08	1,08	0,93
R(7, 8)	1,41	1,41	1,41	1,39
R(7, 15)	1,08	1,08	1,08	0,93
R(8, 9)	1,39	1,39	1,39	1,37
R(8, 16)	1,08	1,08	1,08	0,93
R(9, 17)	1,08	1,08	1,08	0,93
R(10, 11)	1,21	1,20	1,21	1,22
R(10, 12)	1,34	1,37	1,34	1,27
R(12, 18)	0,97	0,97	0,97	
Bağ Açıları				
A(2, 1, 4)	106,9	106,9	106,8	107,5
A(2, 1, 13)	124,1	125,1	124,2	126,3
A(4, 1, 13)	129,0	128,1	129,0	126,2
A(1, 2, 3)	113,4	113,1	113,6	112,6

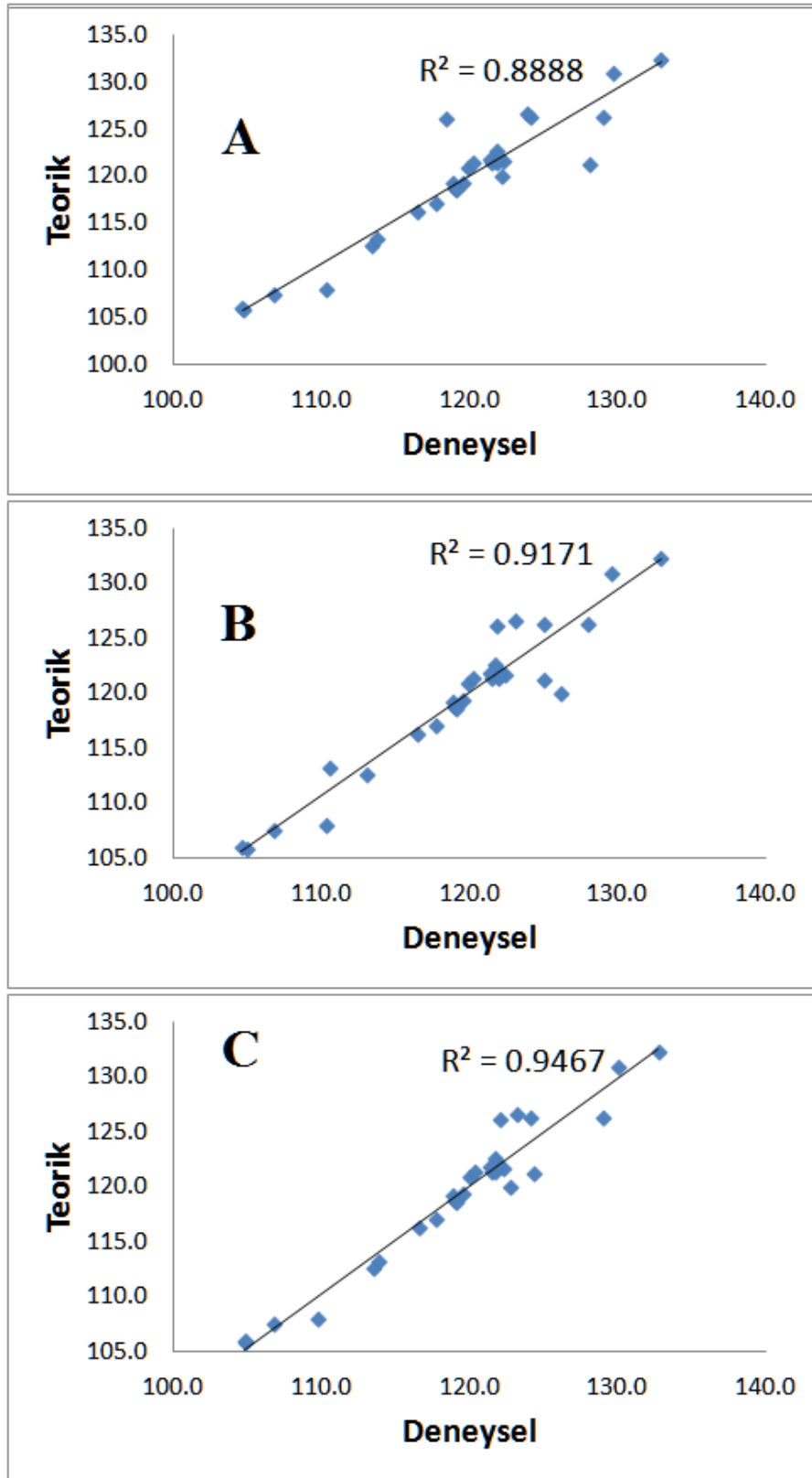
Parametreler R: Bağ uzunlukları (A^0), A: Bağ Açıları(0)	Yapı A	Yapı B	Yapı C	Deneysel ^a
A(1, 2, 10)	118,4	121,8	122,1	126,1
A(3, 2, 10)	128,2	125,0	124,3	121,2
A(2, 3, 5)	104,8	105,0	104,9	105,8
A(1, 4, 5)	104,7	104,6	104,9	106,0
A(1, 4, 9)	133,0	133,0	132,8	132,4
A(5, 4, 9)	122,3	122,4	122,3	121,7
A(3, 5, 4)	110,3	110,4	109,8	108,1
A(3, 5, 6)	129,7	129,7	130,1	131,0
A(4, 5, 6)	120,0	120,0	120,1	121,0
A(5, 6, 7)	117,8	117,8	117,7	117,1
A(5, 6, 14)	120,3	120,2	120,4	121,4
A(7, 6, 14)	121,9	122,0	121,8	121,5
A(6, 7, 8)	121,5	121,5	121,5	121,4
A(6, 7, 15)	119,6	119,6	119,6	119,3
A(8, 7, 15)	118,9	118,9	118,9	119,3
A(7, 8, 9)	121,8	121,8	121,8	122,6
A(7, 8, 16)	119,0	119,0	119,1	118,8
A(9, 8, 16)	119,2	119,2	119,2	118,6
A(4, 9, 8)	116,6	116,5	116,6	116,3
A(4, 9, 17)	122,0	122,1	122,0	121,9
A(8, 9, 17)	121,4	121,4	121,4	121,8
A(2, 10, 11)	122,2	126,2	122,8	120,0
A(2, 10, 12)	113,8	110,6	113,9	113,3
A(11, 10, 12)	124,0	123,2	123,3	126,6
A(10, 12, 18)	106,7	106,7	107,9	

BCA molekülünün belirlenen konformerları için hesaplanan yapı parametreleri ile Aquabis formundan alınan geometrik parametreler (bağ uzunlukları ve bağ açıları)

arasında korelasyon eğrileri çizilmiş ve korelasyon katsayıları hesaplanmıştır. Şekil 4.6. ve Şekil 4.7.'dan görüldüğü gibi deneysel ve teorik geometrik veriler oldukça yakın sonuçlar vermektedir (Korelasyon katsayısı 1'e ne kadar yakınsa uyumluluk fazladır). A, B ve C yapılarında bağ uzunlukları için hesaplanan korelasyon katsayıları 0,9788, 0,9684 ve 0,9775 şeklindedir. Bu değerler bağ açıları için ise 0,8888, 0,9171 ve 0,9467 olarak hesaplanmıştır. Özellikle bağ uzunluklarında konformer A ve C, bağ açıları için ise konformer C'nin deneysel ile daha uyumlu olduğu görüldü. Deneysel çalışma ile hesaplanan sonuçların bazı değerlerinin az da olsa sapmasının nedeni teorik hesaplamaların gaz fazında yapılması, moleküller arası etkileşimleri göz önüne almamamız ve deneysel çalışmanın saf BCA ile yapılmaması olarak söylenebilir.



Şekil 4.6. BCA molekülü için deneysel (Aquabis X-ışın) ve teorik bağ uzunlukları arasındaki ilişki



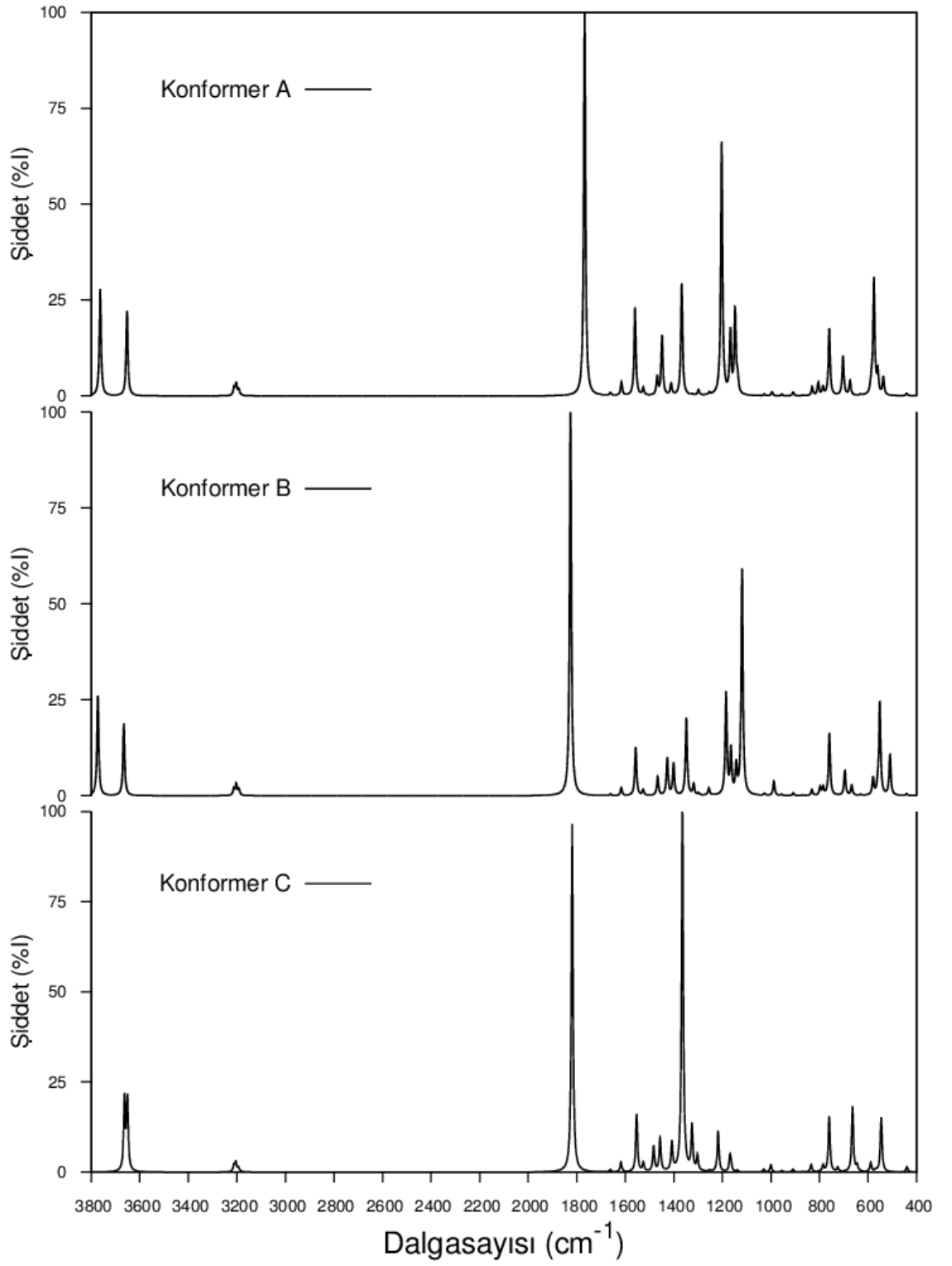
Şekil 4.7. BCA molekülü için deneysel (Aquabis X-ışın) ve teorik bağ açıları arasındaki ilişki

BCA molekülünde 1H-imidazole benzen halkası ve karboksil grubu ile düzlem oluşturmakta ve konformerlara göre bu düzlemsellik korunmaktadır. Bu molekülün düzlemselliği bozulmadığından dihedral açılar yapı parametreleri tablosunda ayrıca listelenmedi.

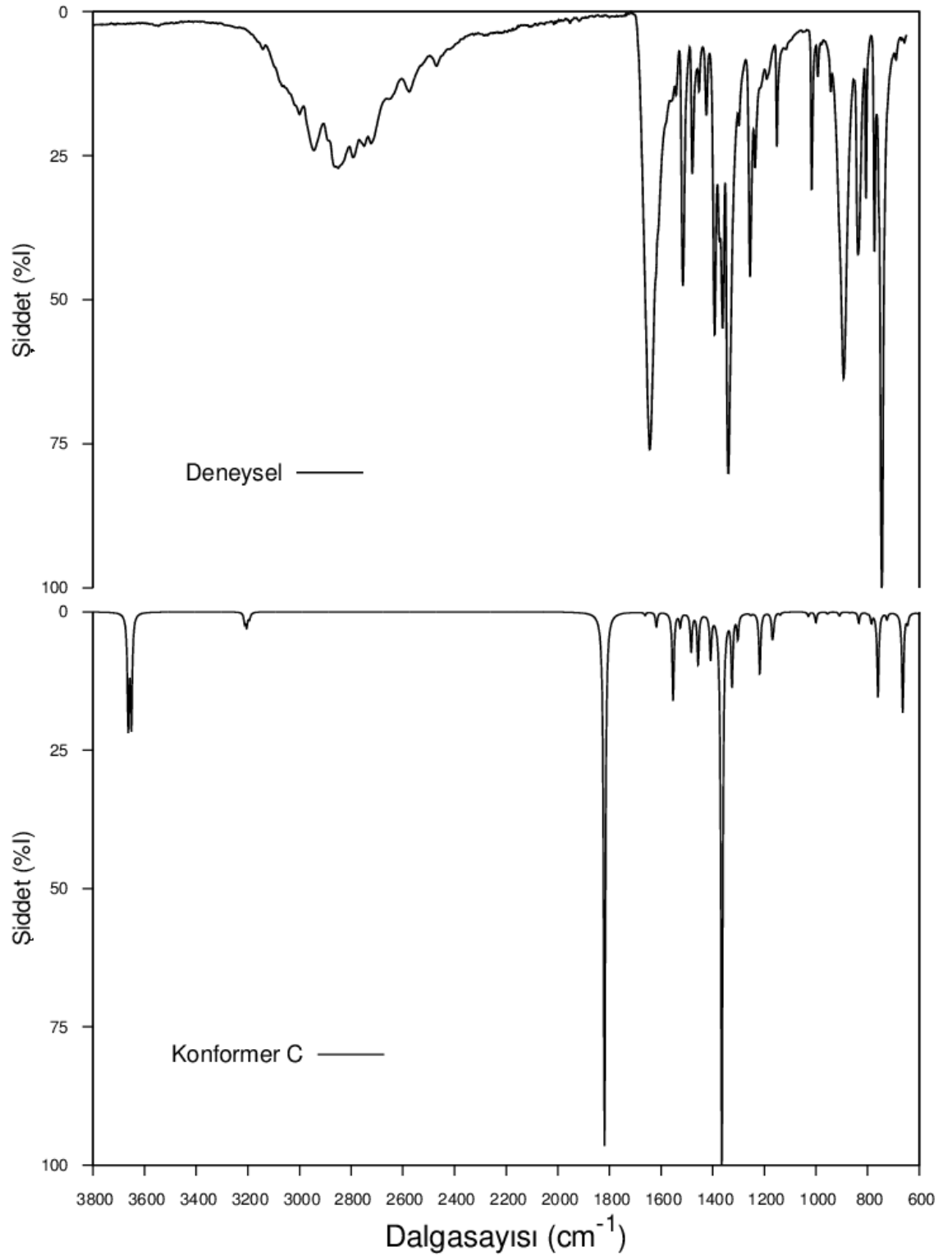
4.3. BCA Molekülünün Titreşimsel Spektrumu

Tez çalışmamızın bu bölümünde BCA molekülünün titreşimsel özellikleri incelendi. BCA molekülünün tespit edilen A, B, C konformerları için teorik olarak DFT-B3LYP / 6-31++G(2d,2p) metodu ile harmonik ve anharmonik IR ve Raman spektrumları hesaplandı. Teorik olarak hesaplanan titreşim frekanslarının tamamı pozitif bulundu. Buradan yola çıkarak BCA molekülünün her üç konformer yapısının da kararlı olduğu söylenebilir. Teorik olarak hesaplanan IR ve Raman spektrumları her üç konformer için Şekil 4.8. ve Şekil 4.10.'da verildi. Ayrıca en kararlı konformur C yapısında hesaplanan ve deneysel olarak gözlenen IR ve Raman spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.9. ve Şekil 4.11.'da verildi.

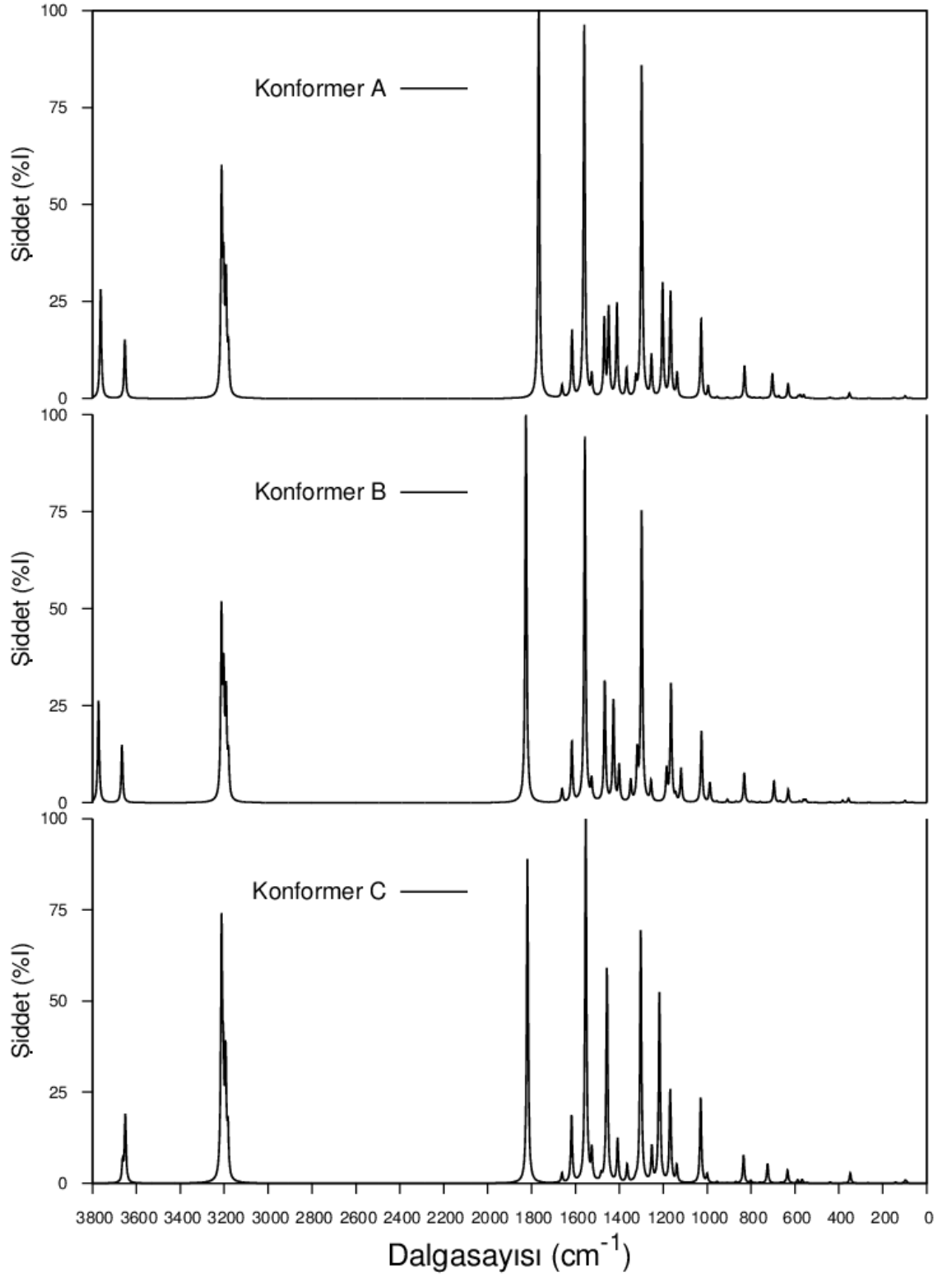
Teorik verileri deneysel verilerle karşılaştırmak amacıyla DFT/B3LYP/6-31++G(2d,2p) yöntemi ile anharmonik dalga sayıları hesaplanarak harmonik sonuçlarla birlikte karşılaştırmalı olarak Tablo 4.3.'te listelendi. Daha sonra SQM ile TED analizi yapılarak bulunan temel titreşimlerin titreşimsel işaretlemeleri yapılmış ve Tablo 4.4. ve Tablo 4.5.'de verildi.



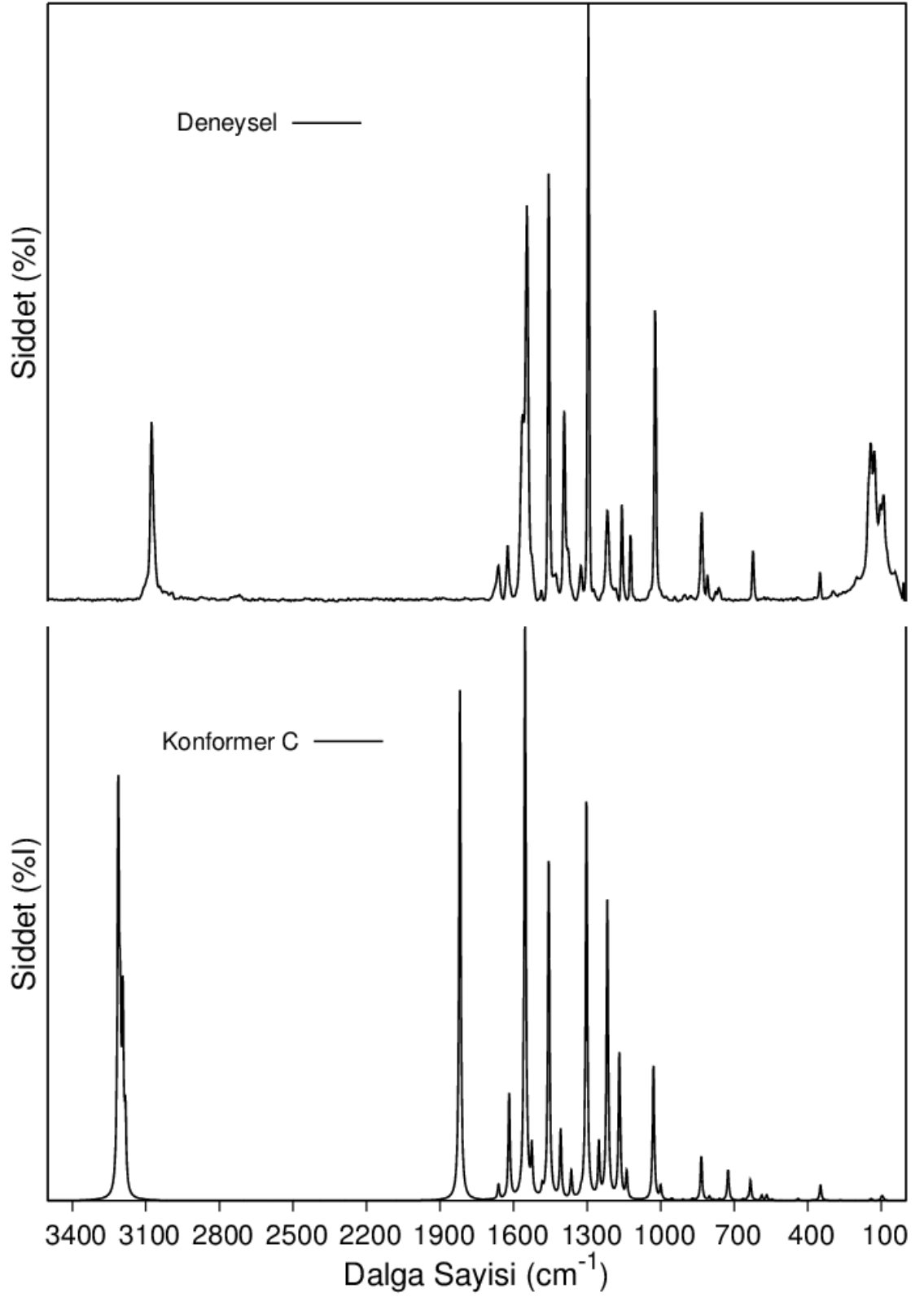
Şekil 4.8. BCA molekülünün hesaplanan IR spekturumları



Şekil 4.9. BCA molekülünün gözlenen ve hesaplanan IR spektrumları



Şekil 4.10. BCA molekülünün hesaplanan Raman spektrumları



Şekil 4.11. BCA molekülünün gözlenen ve hesaplanan Raman spektrumu

Tablo 4.3. BCA molekülünün A,B ve C konformerları için hesaplanan infrared ve Raman temel titreşim dalga sayıları ve şiddetleri

Mod	A				B				C			
	IR (cm ⁻¹)	IR ^{Anh} (cm ⁻¹)	%I ^{IR}	%I ^R	IR (cm ⁻¹)	IR ^{Anh} (cm ⁻¹)	%I ^{IR}	%I ^R	IR (cm ⁻¹)	IR ^{Anh} (cm ⁻¹)	%I ^{IR}	%I ^R
1	77,2	81,2	0,7	0,1	67,3	65,2	0,0	0,1	94,0	95	0,6	0,4
2	98,0	98,0	0,3	0,4	98,8	91,5	0,2	0,4	98,4	99,6	0,6	0,4
3	149,7	150,4	0,8	0,1	154,1	149,8	0,1	0,1	141,4	144	2,8	0,2
4	263,0	259,1	0,6	0,1	262,2	257,4	0,8	0,1	267,1	263,1	0,9	0,1
5	283,2	278,0	0,0	0,0	283,8	266,7	0,0	0,0	280,7	284,6	0,6	0,0
6	352,1	348,8	0,7	1,0	356,1	351,8	0,6	0,8	348,1	344,9	0,3	2,1
7	381,4	381,3	1,0	0,1	382,7	379,2	0,1	0,4	377,2	371,1	4,0	0,1
8	440,6	429,3	0,6	0,2	440,8	430,8	0,5	0,2	439,7	434,2	1,4	0,2
9	536,9	523,8	4,6	0,1	509,5	494,1	10,5	0,1	545,7	528,7	15,1	0,2
10	560,0	555,4	5,7	0,7	551,5	502,5	24,1	0,6	567,6	562,4	0,5	0,8
11	575,7	560,9	30,0	0,6	560,5	553,2	1,6	0,5	587,9	583,3	0,2	0,7
12	585,0	580,5	2,3	0,5	579,2	575,0	4,4	0,3	589,0	576,6	2,3	0,0
13	589,4	576,9	1,1	0,0	590,8	573,9	0,1	0,1	633,8	626,1	0,1	2,8
14	631,5	623,3	0,2	2,9	630,9	622,9	0,2	2,6	645,0	628,7	1,6	0,2
15	674,2	662,0	3,7	0,5	667,3	646,3	2,6	0,3	663,8	639,6	18,1	0,2
16	703,0	692,0	10,2	5,0	695,5	685,5	6,4	4,3	724,9	716,8	1,1	4,4
17	759,6	748,7	17,4	0,2	759,1	746,6	16,2	0,2	759,9	748,6	15,3	0,2
18	785,8	796,2	2,1	0,2	785,0	791,6	2,1	0,1	785,4	790,5	1,7	0,1
19	805,2	791,4	3,3	0,1	797,4	775,3	2,1	0,2	801,4	790,6	0,1	0,5
20	829,9	816,1	2,2	6,8	831,2	816,2	1,5	6,1	834,2	821,4	2,0	6,4
21	868,4	852,5	0,2	0,2	867,9	850,8	0,1	0,2	869,5	850,7	0,1	0,3
22	908,5	898,5	1,0	0,2	908,2	896,5	0,7	0,7	909,2	899,5	0,7	0,1
23	955,0	930,5	0,4	0,3	955,3	929,5	0,4	0,3	954,7	929,5	0,4	0,3
24	993,1	965,9	0,0	0,1	987,7	966,7	3,7	4,2	994,0	966,3	0,0	0,1
25	995,5	978,8	1,1	2,4	993,9	962,3	0,0	0,1	1000,3	984,2	1,9	2,0
26	1027,5	1010,3	0,4	17,3	1026,0	1010,1	0,5	15,3	1029,5	1012,1	0,8	20,7
27	1137,1	1118,5	3,9	5,4	1118,9	1090,3	58,6	7,4	1138,5	1121,3	0,4	4,2
28	1147,5	1120,6	21,8	0,1	1143,1	1123,7	7,4	1,3	1163,8	1137,4	1,6	1,8
29	1166,9	1150,9	16,0	23,4	1164,8	1138,6	11,6	26,0	1168,7	1151,7	4,3	22,3
30	1203,0	1164,3	65,2	25,5	1184,8	1149,4	26,5	7,1	1217,5	1181,3	11,0	48,0
31	1253,9	1234,0	0,6	9,4	1255,7	1234,4	1,9	4,5	1252,3	1232	0,3	8,7
32	1298,5	1274,7	1,4	76,8	1298,5	1270,3	0,6	66,7	1302,6	1276,7	4,2	64,8
33	1324,9	1290,5	0,3	3,8	1318,4	1282,7	2,9	10,7	1325,1	1306,6	12,5	0,7

Mod	A				B				C			
	IR (cm ⁻¹)	IR ^{Anh} (cm ⁻¹)	%I ^{IR}	%I ^R	IR (cm ⁻¹)	IR ^{Anh} (cm ⁻¹)	%I ^{IR}	%I ^R	IR (cm ⁻¹)	IR ^{Anh} (cm ⁻¹)	%I ^{IR}	%I ^R
34	1367,4	1330,9	29,1	6,6	1348,4	1322,1	20,3	4,9	1364,6	1347	100	4,6
35	1411,2	1380,1	2,9	22,0	1401,2	1373,0	8,3	8,4	1408,0	1379,4	7,9	11,3
36	1448,6	1412,9	15,5	21,1	1427,0	1384,5	9,7	23,6	1456,6	1420,2	9,1	57,1
37	1468,6	1438,8	4,6	18,6	1466,6	1436,4	4,9	28,7	1483,3	1446,4	6,9	1,5
38	1525,9	1493,2	1,9	5,1	1526,6	1491,5	1,5	4,8	1525,7	1493,7	2,4	8,0
39	1560,0	1528,4	22,8	90,4	1557,2	1524,9	12,6	88,2	1553,3	1518,4	15,9	98,4
40	1615,8	1579,1	3,4	16,4	1616,5	1580,7	2,1	14,8	1617,9	1581,4	2,7	18,3
41	1661,2	1621,0	0,7	3,1	1660,9	1620,3	0,4	3,4	1661,4	1622,1	0,6	2,6
42	1767,4	1737,6	100	100	1825,7	1792,5	100	100	1818,9	1783,7	95,9	93,2
43	3181,1	3026,4	0,1	15,0	3180,9	3027,1	0,1	13,8	3183,3	3031,7	0,1	17,6
44	3192,0	3050,4	1,5	39,1	3191,7	3049,8	1,6	34,9	3193,8	3052,8	1,2	46,3
45	3202,9	3063,3	3,1	39,3	3202,6	3062,9	2,9	40,5	3204,5	3065	2,5	36,7
46	3212,1	3070,0	2,0	76,8	3212,8	3071,6	1,8	66,3	3212,5	3070,5	1,8	100
47	3652,8	3489,2	21,9	23,9	3666,0	3498,6	18,8	23,5	3651,0	3488	19,6	30,7
48	3763,3	3579,0	27,7	46,0	3772,9	3580,9	26,0	42,6	3663,3	3446,5	19,9	8,7

4.3.1. Titreşim frekanslarının işaretlenmesi

Tez çalışmamızın bu bölümde BCA molekülünün minimum enerjideki kararlı yapısı (C konformuru) için hesaplanan temel titreşim frekanslarının işaretlemeleri yorumlanmıştır. BCA 18 atomlu bir molekül olup gözlenmesi gereken temel titreşim frekans sayısı 48'dir. Ancak deneysel spektrumda gözlenen titreşim band sayısı bu sayıdan azdır. Bunun nedeni teorik olarak hesaplanan spektrumda izole molekül gaz fazında, deneyselde ise katı fazdadır. Bir diğer sebep; teorik olarak hesaplanan ve infrared aktif olmayan zayıf piklerin deneyde gözlenememesidir.

Molekülün titreşim işaretlemesini yapabilmek amacıyla grup frekanslarından, benzer moleküllerden ve normal koordinat analizinden yararlanılabilir. SQM programından elde edilen Toplam Enerji Dağılımına (TED) göre normal modların her birine gelen katkılar ve BCA molekülünü oluşturan 1H-imidazole, benzen halkası ve karboksil grubu göz önüne alınarak BCA molekülünün titreşimsel işaretlemeleri yapılmıştır (Tablo 4.4. ve Tablo 4.5.).

-OH grubu

Deneysel olarak, karboksil grubuna bağlı O-H gerilmesi serbest durumda 3600 cm^{-1} , bağlı durumlarda ise 3000 cm^{-1} civarında gözlenmesi beklenir [26]. BCA molekülünde gaz fazında $3663,3\text{ cm}^{-1}$ (anharmonik $3446,5\text{ cm}^{-1}$) olarak hesaplanan ve deneysel FT-IR spektrumunda $2944,6\text{ cm}^{-1}$ dalgaboyunda gözlenen orta şiddetdeki pik -OH bağ gerilmesi olarak işaretlendi.

-NH grubu

Infrared spektrumlarında bir halkaya bağlı olan N-H grubunun gerilme titreşimi $3000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ aralığında bir band olarak gözlenebilir [26]. BCA molekülünün katı fazda kaydedilen spektrumunda orta şiddette $2850,1\text{ cm}^{-1}$ 'de kaydedilen pik N-H bağ gerilmesi olarak işaretlendi.

-CH grubu

Aromatik bileşiklerde C-H gerilme titreşimleri 3000 cm^{-1} 'in biraz üstünde gözlenir [27]. BCA molekü IR spektrumunda hesaplanan şiddetlerden anlaşılacağı üzere C-H

gerilimleri IR aktif değildir. Deneysel olarak da IR spektrumunda herhangi bir pik gözlemlenmemiştir. Raman spektrumunda ise orta şiddette $3076,4 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Gaz fazında ise bu pik daha yüksekte ve şiddetli pik olarak $3212,5 \text{ cm}^{-1}$ 'de hesaplandı.

-C=O grubu

Basit ketonların, aldehitlerin ve karboksilik asitlerin C=O bağları $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenir [27]. BCA molekülünün IR spektrumunda bu titreşimler şiddetli $1643,6 \text{ cm}^{-1}$, Ramanda ise zayıf $1662,1 \text{ cm}^{-1}$ frekans değerlerinde gözlemlendi.

-CC- grubu

Infrared spektrumlarında C-C bağı gerilmeleri bağ sayısına bağlı olarak C-C (1200 cm^{-1}), C=C (1660 cm^{-1}) ve C \equiv C ($<2200 \text{ cm}^{-1}$) şeklinde gözlenir [27]. BCA molekülünde IR spektrumunda gözlenmemekle beraber Raman spektrumunda $1624,1 \text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf olarak gözlemlendi.

Ayrıca BCA molekülünün IR spektrumunda gözlenen orta şiddetdeki $1515,3 \text{ cm}^{-1}$ piki $\nu(\text{C}=\text{N})$ ve zayıf şiddet $1452,6 \text{ cm}^{-1}$ piki $\nu(\text{C}-\text{N})$ olarak işaretlendi. Deneysel olarak $1339,7 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen şiddetli pik, hesaplamalarda da en şiddetli pik karboksil grubunda $\delta(\text{C}-\text{O}-\text{H})$ açılı bükülmesi olarak gözlemlendi. Spektrumda gözlenen diğer modlara, TED analizine göre genelde saf olmayıp diğer titreşim modlarında katkısı bulunmaktadır (Tablo 4.4.).

Tablo 4.4. BCA molekülünün hesaplanan ve gözlenen normal mod titreşim frekansları ve işaretlemeleri

Mod	B3LYP/6-31++(2d,2p)				Deneysel		İşaretlemeler
	ν^{har} (cm^{-1})	I^{IR} (%)	I^{R} (%)	ν^{anh} (cm^{-1})	ν^{IR} (cm^{-1})	ν^{Raman} (cm^{-1})	
1	94,0	0,6	0,3	95		91,2 m	$\tau(\text{OC}_2\text{N}) + \tau(\text{O}=\text{C}_2\text{N})$
2	98,4	0,6	0,4	99,6		128,6 m	
3	141,4	2,8	0,2	144		143,2 m	$\delta(\text{CCN}) + \delta(\text{CCN})$
4	267,1	0,9	0,1	263,1			$\tau(\text{C}_4)\text{ring} + \tau(\text{C}_3\text{N})\text{ring}$
5	280,7	0,6	0,0	284,6			$\tau(\text{C}_3\text{N})\text{ring}$
6	348,1	0,3	2,1	344,9			$\nu(\text{C}_2) + \delta(\text{O}=\text{CO})$
7	377,2	4,0	0,1	371,1		649,9 w	$\delta(\text{NCC})\text{ring} + \delta(\text{CC}=\text{O})$
8	439,7	1,4	0,2	434,2			$\tau(\text{C}_4)\text{ring} + \tau(\text{C}_3\text{H})\text{ring}$
9	545,7	15,1	0,1	528,7			$\tau(\text{CCNH})\text{ring} + \tau(\text{CCNH})$
10	567,6	0,5	0,8	562,4			$\delta(\text{C}_3)\text{ring} + \delta(\text{OCC})$
11	587,9	0,2	0,7	583,3			$\delta(\text{C}_3)\text{ring} + \delta(\text{O}=\text{C})$
12	589,0	2,3	0,0	576,6			$\tau(\text{C}_4) + \tau(\text{C}_3\text{H})$
13	633,8	0,1	2,8	626,1		623,4 w	$\delta(\text{NC}_2)\text{ring} + \nu(\text{C}_2)\text{ring}$
14	645,0	1,6	0,2	628,7			$\tau(\text{O}=\text{COH}) + \tau(\text{C}_2\text{OH})$
15	663,8	18,1	0,2	639,6			$\tau(\text{C}_2\text{OH}) + \tau(\text{NCCO})$
16	724,9	1,1	4,4	716,8			$\tau(\text{CO}_2) + \nu(\text{OC})$
17	759,9	15,3	0,2	748,6	745,0 s		$\tau(\text{C}_3\text{H})\text{ring} + \tau(\text{NC}_2\text{H})\text{ring}$
18	785,4	1,7	0,1	790,5	773,6 w		$\tau(\text{C}_3\text{H})\text{ring} + \tau(\text{C}_4)$
19	801,4	0,1	0,5	790,6	806,3 w	809,1 w	$\text{T}(\text{OCC}=\text{N}) + \tau(\text{C}_2\text{OH})$
20	834,2	2,0	6,4	821,4	836,7 w	832,5 w	$\nu(\text{C}_2)\text{ring}$
21	869,5	0,1	0,3	850,7			$\tau(\text{NC}_2\text{H})\text{ring} + \tau(\text{C}_3\text{H})\text{ring}$
22	909,2	0,7	0,1	899,5	892,8 s		$\delta(\text{CCC})\text{ring} + \nu(\text{CN})$
23	954,7	0,4	0,3	929,5			$\tau(\text{C}_2\text{H}_2)\text{ring} + \tau(\text{C}_3\text{H})\text{ring}$
24	994,0	0,0	0,1	966,3	942,9 w		$\nu(\text{CC})_{\text{ring}} + \nu(\text{CN})$
25	1000,3	1,9	2,0	984,2	992,8 w		$\text{T}(\text{C}_2\text{H}_2)\text{ring}$
26	1029,5	0,8	20,7	1012,1	1016,5 w	1122,9 m	$\nu(\text{CC})\text{ring}$
27	1138,5	0,4	4,2	1121,3			$\delta(\text{CCH})\text{ring} + \nu(\text{CC})\text{ring}$
28	1163,8	1,6	1,8	1137,4			$\delta(\text{CNH})$
29	1168,7	4,3	22,3	1151,7	1151,3 w	1158,2 w	$\delta(\text{CCH})\text{ring}$
30	1217,5	11,0	48,0	1181,3			$\nu(\text{CO}) + \delta(\text{COH})$
31	1252,3	0,3	8,7	1232	1235,7 w	1217,1 w	$\nu(\text{CN}) + \delta(\text{CCH})\text{ring}$

Mod	B3LYP/6-31++(2d,2p)				Deneysel		İşaretlemeler
	ν^{har} (cm^{-1})	Γ^{R} (%)	Γ^{R} (%)	ν^{anh} (cm^{-1})	ν^{IR} (cm^{-1})	ν^{Raman} (cm^{-1})	
32	1302,6	4,2	64,8	1276,7	1255,3 m	1294,9 s	$\nu(\text{CN}) + \nu(\text{CC})\text{ring}$
33	1325,1	12,5	0,7	1306,6		1325,1 w	$\delta(\text{CCH})\text{ring} + \nu(\text{CN})$
34	1364,6	100	4,6	1347	1339,7 s		$\delta(\text{COH}) + \nu(\text{CC})\text{ring}$
35	1408,0	7,9	11,3	1379,4	1361,2 m	1371,1 w	$\nu(\text{CC})\text{ring} + \delta(\text{CCH})\text{ring}$
36	1456,6	9,1	57,1	1420,2	1424,3 w	1393,7 s	$\delta(\text{CCH})\text{ring} + \nu(\text{CN}) + \nu(\text{CC})\text{ring}$
37	1483,3	6,9	1,5	1446,4	1452,6 w		$\nu(\text{C=N}) + \nu_{\text{CN}}$
38	1525,7	2,4	8,0	1493,7	1478,7 w	1456,7 s	$\delta(\text{CCH})\text{ring} + \nu(\text{CC})\text{ring}$
39	1553,3	15,9	98,4	1518,4	1515,3 m	1545,4 s	$\nu(\text{C=N}) + \nu(\text{CC})$
40	1617,9	2,7	18,3	1581,4			$\nu(\text{CC})\text{ ring}$
41	1661,4	0,6	2,6	1622,1		1624,1 w	$\nu(\text{CC})\text{ ring}$
42	1818,9	95,9	93,2	1783,7	1643,6 s	1662,1 w	$\nu(\text{C=O})$
43	3183,3	0,1	17,6	3031,7			$\nu(\text{CH})\text{ring}$
44	3193,8	1,2	46,3	3052,8			$\nu(\text{CH})\text{ring}$
45	3204,5	2,5	36,7	3065			$\nu(\text{CH})\text{ring}$
46	3212,5	1,8	100,0	3070,5			$\nu(\text{CH})\text{ring}$
47	3651,0	19,6	30,7	3488	2850,1 m	3076,4 m	$\nu(\text{NH})$
48	3663,3	19,9	8,6	3446,5	2944,6 m		$\nu(\text{OH})$

s; şiddetli, m; orta, w ;zayıf,

ν , gerilme; δ , bükülme; τ ,torsiyon; s, simetrik; a, asimetrik.

Tablo 4.5. BCA molekülünün SQM metodu ile hesaplanan toplam enerji dağılımı

Mod	ν^{har}	Toplam Enerji Dağılımı (%TED, >%5)
1	94,0	$\tau_{\text{NCCO}}(30)+\tau_{\text{O=CCN}}(15)+\tau_{\text{OCC=N}}(14)+\tau_{\text{CCNC}}(8)+\tau_{\text{CN=CC}}(5)$
2	98,4	$\tau_{\text{O=CC=N}}(29)+\tau_{\text{CN=CC}}(13)+\tau_{\text{CCNC}}(12)+\tau_{\text{OCC=N}}(11)+\tau_{\text{CCN=C}}(6)$
3	141,4	$\delta_{\text{CCN}}(31)+\delta_{\text{CC=N}}(29)+\delta_{\text{CCO}}(14)+\delta_{\text{CC=O}}(11)$
4	267,1	$\tau_{\text{CCCC}}(23)+\tau_{\text{CCCN}}(21)+\tau_{\text{CCN=C}}(8)$
5	280,7	$\tau_{\text{CCCN}}(27)+\tau_{\text{CN=CC}}(8)+\tau_{\text{CNCC}}(6)+\tau_{\text{NCCO}}(7)+\tau_{\text{CCNH}}(5)+\tau_{\text{CCNH}}(5)_{\text{ring}}$
6	348,1	$\nu_{\text{CC}}(31)+\delta_{\text{OCO}}(16)+\delta_{\text{OCC}}(10)+\delta_{\text{N=CN}}(6)+\nu_{\text{NC}}(5)$
7	377,2	$\delta_{\text{NCC}}(28)+\delta_{\text{CC=O}}(17)+\delta_{\text{CCO}}(14)+\delta_{\text{CCC}}(6)$
8	439,7	$\tau_{\text{CCCC}}(41)+\tau_{\text{CCCH}}(10)+\tau_{\text{CCN=C}}(7)+\tau_{\text{CCNC}}(6)+\tau_{\text{CCNH}}(6)$
9	545,7	$\tau_{\text{CCNH}}(48)+\tau_{\text{CCNH}}(27)+\tau_{\text{N=CNH}}(18)$
10	567,6	$\delta_{\text{CCC}}(15)+\delta_{\text{OCC}}(14)+\delta_{\text{CCN}}(10)+\delta_{\text{NCC}}(8)$
11	587,9	$\delta_{\text{CCC}}(31)+\delta_{\text{OCC}}(14)+\delta_{\text{CCN}}(7)+\delta_{\text{NCC}}(6)+\delta_{\text{OCO}}(7)$
12	589,0	$\tau_{\text{CCCC}}(39)+\tau_{\text{CCCH}}(13)+\tau_{\text{CCCN}}(7)$
13	633,8	$\delta_{\text{NCC}}(25)+\nu_{\text{CC}}(21)+\delta_{\text{CCC}}(15)+\delta_{\text{CNC}}(6)$
14	645,0	$\tau_{\text{COOH}}(54)+\tau_{\text{CCOH}}(23)$
15	663,8	$\tau_{\text{CCOH}}(30)+\tau_{\text{N=CC=O}}(12)+\tau_{\text{CN=CN}}(11)+\tau_{\text{CNC=N}}(11)+\tau_{\text{NCCO}}(7)$
16	724,9	$\tau_{\text{CO}_2}(27)+\nu_{\text{OC}}(10)+\delta_{\text{CC=O}}(8)+\nu_{\text{CC}}(6)+\delta_{\text{CCO}}(5)$
17	759,9	$\tau_{\text{CCCH}}(69)+\tau_{\text{NCCH}}(19)$
18	785,4	$\tau_{\text{CCCH}}(30)+\tau_{\text{CCCC}}(15)+\tau_{\text{NCCN}}(9)+\tau_{\text{CNCC}}(7)$
19	801,4	$\tau_{\text{OCC=N}}(55)+\tau_{\text{CCOH}}(13)+\tau_{\text{COOH}}(7)+\tau_{\text{CN=CN}}(6)+\tau_{\text{CNC=N}}(5)$
20	834,2	$\nu_{\text{CC}}(42)+\nu_{\text{NC}}(9)+\nu_{\text{CC}}(8)+\nu_{\text{OC}}(5)$
21	869,5	$\tau_{\text{NCCH}}(30)+\tau_{\text{CCCH}}(25)+\tau_{\text{HCCH}}(10)$
22	909,2	$\delta_{\text{CCC}}(36)+\nu_{\text{CN}}(17)+\delta_{\text{CNC}}(5)$
23	954,7	$\tau_{\text{HCCH}}(44)+\tau_{\text{CCCH}}(15)+\tau_{\text{NCCH}}(8)$
24	994,0	$\nu_{\text{CC}}(15)_{\text{ring}}+\nu_{\text{CN}}(11)+\delta_{\text{N=CN}}(10)_{\text{ring}}+\nu_{\text{CO}}(8)+\nu_{\text{C=N}}(8)+\delta_{\text{CNC}}(8)_{\text{ring}}+\delta_{\text{N=CN}}(8)_{\text{ring}}+\nu_{\text{CC}}(7)$

ν^{har} : Harmonik titreşim frekansı (cm^{-1}), ν^{anh} : Anharmonik titreşim frekansı (cm^{-1}),

I^{IR} : Infrared Şiddet(%), I^{R} : Raman Şiddet(%), s; şiddetli, m; orta, w; zayıf,

ν , gerilme; δ , bükülme; τ , torsiyon; s, simetrik; a, asimetric.

Mod	ν^{har}	Toplam Enerji Dağılımı (%TED, >%5)
25	1000,3	$\tau_{\text{HCCH}} (66) + \tau_{\text{CCCH}} (11)$
26	1029,5	$\nu_{\text{CC}} (58) + \delta_{\text{CCH}} (10)$
27	1138,5	$\delta_{\text{CCH}} (44) + \nu_{\text{CC}} (28)$
28	1163,8	$\delta_{\text{CNH}} (42) + \nu_{\text{CO}} (18) + \nu_{\text{CN}} (14)$
29	1168,7	$\delta_{\text{CCH}} (52) + \nu_{\text{CC}} (9) + \nu_{\text{CO}} (9)$
30	1217,5	$\nu_{\text{CO}} (24) + \delta_{\text{COH}} (16) + \delta_{\text{CNH}} (13) + \nu_{\text{CC}} (10) + \delta_{\text{CCH}} (6)$
31	1252,3	$\nu_{\text{CN}} (26) + \delta_{\text{CCH}} (23) + \nu_{\text{CC}} (11)$
32	1302,6	$\nu_{\text{CN}} (40) + \nu_{\text{CC}} (29)$
33	1325,1	$\delta_{\text{CCH}} (25) + \nu_{\text{CN}} (13) + \delta_{\text{COH}} (12) + \nu_{\text{CC}} (9)$
34	1364,6	$\delta_{\text{COH}} (42) + \nu_{\text{CC}} (21)$
35	1408,0	$\nu_{\text{CC}} (23) + \delta_{\text{CCH}} (19) + \delta_{\text{CNH}} (15) + \nu_{\text{CN}} (12) + \delta_{\text{COH}} (5)$
36	1456,6	$\delta_{\text{CCH}} (19) + \nu_{\text{CN}} (16) + \nu_{\text{CC}} (16) + \delta_{\text{COH}} (7)$
37	1483,3	$\nu_{\text{CN}} (17) + \nu_{\text{C=N}} (28) + \nu_{\text{CC}} (6) + \delta_{\text{CCH}} (5)$
38	1525,7	$\delta_{\text{CCH}} (27) + \nu_{\text{CC}} (22) + \nu_{\text{NC}} (17)$
39	1553,3	$\nu_{\text{C=N}} (26) + \nu_{\text{CC}} (20) + \delta_{\text{CNH}} (8) + \delta_{\text{N=CN}} (5)$
40	1617,9	$\nu_{\text{CC}} (64) + \delta_{\text{CCH}} (5)$
41	1661,4	$\nu_{\text{CN}} (6) + \nu_{\text{CC}} (57)$
42	1818,9	$\nu_{\text{C=O}} (82) + \delta_{\text{COH}} (6)$
43	3183,3	$\nu_{\text{CH}} (96)$
44	3193,8	$\nu_{\text{CH}} (100)$
45	3204,5	$\nu_{\text{CH}} (99)$
46	3212,5	$\nu_{\text{CH}} (95)$
47	3651,0	$\nu_{\text{NH}} (100)$
48	3663,3	$\nu_{\text{OH}} (100)$

ν^{har} : Harmonik titreşim frekansı (cm^{-1}), ν^{anh} : Anharmonik titreşim frekansı (cm^{-1}),

I^{IR} : Infrared Şiddet(%), I^{R} : Raman Şiddet(%), s; şiddetli, m; orta, w ;zayıf,

ν , gerilme; δ , bükülme; τ , torsiyon; s, simetrik; a, asimetrik.

5. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada $C_8H_6N_2O_2$ (BCA) formülüne sahip 1H-Benzimidazol-2-Karboksilik Asit molekülünün yapısal parametreleri ve titreşim frekansları incelenmiştir. Molekül üzerinde yapılan teorik hesaplamalar Gaussian 03 programında Yoğunluk Fonksiyonel Teorisine (DFT) dayalı B3LYP metodunda 6-31++G(2d,2p) temel seti kullanılarak yapılmıştır. Hesaplamaların yapılması için öncelikle en uygun bağ açılarının bulunması gerekmektedir. Bunun için konformasyon analizi yapılmıştır. Bu şekilde minimum enerjiyi yani en kararlı yapıyı veren açılara sahip üç minimum enerjili yapı elde edilmiştir. Bu yapılar A, B ve C olarak isimlendirildi. Bu yapıların bağıl kararlılıkları ve Boltzman dağılımları incelenmiştir. C yapısının en kararlı yapı olduğu görülmüştür. Elde edilen bu yapı başlangıç yapısı olarak alınmış, daha sonra temel setle yeniden optimize edilmiş ve titreşim frekansları hesaplanmıştır. Bu şekilde en düşük enerjili yapı için IR ve Raman frekans değerleri, bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları bulunmuştur. Frekans tablolarında TED işaretlemeleri yapılmıştır. Bu bize deneysel olarak elde edilen frekans değerlerinin hangi titreşim türlerinden dolayı oluştuğunu ve hangi atomlar arasındaki etkileşmelerin katkıları olduğunu detaylı olarak vermiştir. FT-IR ve FT-Raman deneysel ölçümleri ise tarafımızdan yaptırılmıştır. Çalıştığımız elementle ilgili literatür taraması sonucu x-ışınları kırınım yöntemi ile belirlenen Aquabis (1H-benzimidazole-2-carboxylato- κ^2O,N^3)zinc(II) molekülü ile A, B ve C yapılarına ait geometrik yapı parametreleri karşılaştırılmıştır [25]. Böylece molekülümüzün teorik bağ uzunlukları ve bağ açıları deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı. DFT teorisine dayalı B3LYP metodu 6-31++G(2d,2p) temel seti kullanılarak hesapladığımız teorik sonuçların deneysel sonuçlara yakın değerler olduğu gözlenmiştir.

Bu çalışmada, 1H-Benzimidazol-2-Karboksilik Asit molekülünün (BCA) geometrik parametreleri ve frekans işaretlemeleri literatüre kazandırılmıştır. Bundan yola çıkarak, kullandığımız DFT teori düzeyinde B3LYP/6-31++G(2d,2p) temel setinin 1H-

Benzimidazol-2-Karboksilik Asit molekülünün ve türevlerinin moleküler yapısını ve titreşim frekanslarını belirlemek için kullanılabilir bir yöntem olduğu tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

1. Gümüştüfek, İ., 2-Fenilbenzimidazol asit Molekülünün Titreşimsel Spektrumlarının Teorik ve Deneysel Yöntemlerle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir Üniversitesi, Nevşehir, 2013.
2. Chang, R., “Basic Principles of Spectroscopy”, Mc. Graw -Hill, New York, 1971
3. Eskiöglu, B., 4-Metil 2-Fenil İmidazol Molekülünün Geometrik Yapısı ve Titreşim Frekaslarının Deneysel ve Teorik İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ahi Evran Üniversitesi, Kırşehir, 2012.
4. Whiffen, D.H., “Spectroscopy, Second Edition”, s.3-61, Longman, London, (1971).
5. Başköse, Ü.C., Rasajilin ve Tuzlarının Moleküler Yapıları ve Titreşimsel Spektrumlarının Teorik Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2011.
6. Erdoğdu E., Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniv. Fen Bilimleri Enst., Ankara, 2007.
7. Tunalı, N. K., “Anorganik Kimya”, Gazi Üniversitesi Yayınları, Ankara, 25-55 (1997).
8. Atkins, P. W., “Quanta” Oxford University Clarendon press, Oxford, 25-70 (1985).
9. Gündüz T., Enstrümental Analiz, A.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü, p.122,154,158, 1999.
10. Bransden B.H., Joachim C.J., “Atom ve Molekül Fiziği” , Ed . Köksal F. ve Gümüs H.,Bilim Yayıncılık, s .389 – 426 , Samsun (1998).
11. Wilson, E.B., Decius, J.C., Cross, C. P., “Molecular Vibrations”, Second ed., Mc Graw – Hill Company, New York, 129-136 (1955).
12. Gans, P., “Vibrating Molecules”, Chapman and Hall, London, 18-59 (1971).
13. Hagiwara, Y., Tateno, M., “Recent advances in jointed quantum mechanics and molecular mechanics calculations of biological macromolecules: schemes and applications coupled to ab initio calculations”, Journal of Physics: Condensed Matter, 22 (41): 413101-413107 (2010).
14. Jensen, F., “Introduction to Computational Chemistry”, John Wiley & Sons Ltd, 440–462/5-67 (1999).
15. Becke, A. D., “A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories”, Journal of Chemical Physics, 98 (2): 1372-1377 (1993).
16. Kohn, W., Becke, A. D., Parr, R. G., “Density functional theory of electronic structure”, Journal of Physical Chemistry, 100 (31): 12974–12980 (1996).
17. Jensen, F., Introduction to Computational Chemistry, John Wiley&Sons Ltd, 440–462/5-67 (1999).
18. Dunning, T. H., “Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. 1. The atoms boron through neon and hydrogen” , The Journal of Chemical Physics,90 (2): 1007-1023 (1989).

19. Jensen, F., "Introduction to Computational Chemistry", 2.Edition, John Wiley, 35-90 (2006).
20. Schlegel, H. B., "Exploring potential energy surfaces for chemical reactions: An overview of some practical methods", *Journal of Computational Chemistry*, 24 (12): 1514–1527 (2003).
21. Pulay, P., Fogarasi, G., Pongor, G., Boggs, J. E., Vargha, A., Combination of theoretical abinitio and experimental information to obtain reliable harmonic force-constants - scaled quantum-mechanical (sqm) force-fields for glyoxal, acrolein, butadiene, formaldehyde, and ethylene, *Journal of the American Chemical Society*, 105 (24): 7037-7047 (1983).
22. Rauhut G. and Pulay P., "Transferable scaling factors for density functional derived vibrational force fields", *J. Chem. Phys.*, 99(10): 3094, 1995.
23. Frisch, M. J. ve ark.Pople, J. A., "Gaussian 03" , Revision B. 04, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (2003).
24. I. Alkorta J. Elguero, A Theoretical Study on the Tautomerism of C-Carboxylic and Methoxycarbonyl Substituted Azoles, *Structural Chemistry*, 16(5) (2005) 507-514.
25. L.L. Di, Y. Wang, G.W. Lin and T. Lu, *Acta Cryst.* E66 (2010) m610-m611.
26. Aletli Analiz II Ders Kitabı, Editor Prof. Dr. Arzu Ersöz, Anadolu Üniversitesi Ders Notları, <http://ue.anadolu.edu.tr/eKitap/KIM202U.pdf> (2013)
27. Rao,C., "Chemical Application of Infrared Spectroscopy" , Academic Press Inc., NewYork,1963.

ÖZGEÇMİŞ

Hümerya SARITAŞ 1979 yılında Adana'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Adana'da tamamladı. 1998'de kazandığı Dicle Üniversitesi Fizik Öğretmenliği bölümünden 2000 yılında yatay geçişle Gazi üniversitesine geçti. Aynı üniversiteden 2003 yılında mezun oldu. 2009 yılında Nevşehir Üniversitesinde Yüksek Lisansa başladı. Halen Yüksek Öğrenim Kredi ve Yurtlar Kurumunda Yurt Yönetim Memuru olarak görevine devam etmektedir.

Adres : Hacı Sabancı Yurdu
Çifte minare Karşısı Seyhan- ADANA
Telefon : 0 322 4531136
E-posta : hsaritas_01@hotmail.com