

**Bazı Boronik Asit Türevlerinin DFT, Raman,
FT-IR ve NMR Spektroskopik Yöntemler ile
Teorik ve Deneysel Olarak İncelenmesi**

Gökhan DİKMEN

Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dalı
Eskişehir, 2016

**Bazı Boronik Asit Türevlerinin DFT, Raman, FT-IR ve NMR Spektroskopik Yöntemler
ile
Teorik ve Deneyisel Olarak İncelenmesi**

Gökhan DİKMEN

DOKTORA TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Özgür ALVER

Eskişehir

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Eylül, 2016

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Gökhan DİKMEN' in “**Bazı Boronik Asit ve Türevlerinin DFT, Raman, FT-IR ve NMR Spektroskopik Yöntemler ile Teorik ve Deneysel Olarak İncelenmesi**” başlıklı **Fizik** Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 07.09.2016 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. Özgür ALVER	
Üye	: Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL	
Üye	: Prof. Dr. Taner ARSLAN	
Üye	: Doç. Dr. Uğur SERİNCAN	
Üye	: Doç. Dr. Hakan DURMAZ	

Enstitü Müdürü

ÖZET

BAZI BORONİK ASİT VE TÜREVLERİNİN DFT, RAMAN, FT-IR VE NMR SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER İLE TEORİK VE DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ

Gökhan DİKMEN

Fizik Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Eylül, 2016

Danışman: Doç. Dr. Özgür ALVER

2-flor-3-metil piridin-5-boronik asit, 6-brom-3-piridinil boronik asit, 4 karboksi-3-fenil boronik asit ve 3-akrilamido fenil boronik asit gibi bazı boronik asit türevlerine ait farklı moleküllerin en kararlı kimyasal yapıları Gaussian 09 programı ve 6-311++G(d,p) baz seti ve B3LYP metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Bu moleküllerin ^1H , ^{13}C , ^{13}C APT, ^1H coupled ^{13}C , COSY ve HETCOR NMR spektrumları d6-DMSO çözücü içerisinde çözülerek ölçülmüştür. Katı halde maddelerin ^{13}C CP/MAS NMR spektrumları alınmıştır. Bu moleküllere ait ^{13}C ve ^1H NMR kimyasal kayma değerleri aynı baz seti kullanılarak teorik olarak hesaplanmıştır. Çeşitli çözücüler içerisinde deneysel olarak UV-VİS spektrumları elde edilip, 6-311++G(d,p) baz seti, B3LYP metodu ile teorik spektrum çizilip Gaussam 2.0 programı ile elektronik geçişler tayin edilmiştir. FT-IR, Raman ölçümleri, titreşim işaretlemeleri, XRD ölçümleri ve HOMO-LUMO hesaplamaları ve moleküler orbital analizleri yapılmıştır. Bu moleküllerin bazı J kapling değerleri DMSO çözücü içerisinde deneysel olarak belirlenmiştir. Ayrıca bu moleküllerin bağ uzunluğu, bağ açısı gibi bazı geometrik parametreleri DFT/B3LYP metodu, 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Boronik asit türevleri, NMR, IR, Raman, UV/VIS, DFT.

ABSTRACT

EXAMINATION WITH DFT, RAMAN, FT-IR AND NMR SPECTROSCOPIC METHODS OF SOME BORONIC ACID AND ITS DERIVATIVES AS THEORETICAL AND EXPERIMENTAL

Gökhan DİKMEN

Department of Physics

Anadolu University, Graduate School of Science

September, 2016

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Özgür ALVER

The most stable state of some boronic acid derivatives such as 2-fluoro-3-methyl pyridine-5-boronic acid, 6-bromo-3-pyridinil boronic acid, 4 carboxy-3-phenyl boronic acid and 3-acrylamido phenyl boronic acid were calculated with Gaussian 09 programme and using 6-311++G(d,p) basis set, B3LYP method. ^1H , ^{13}C , ^{13}C APT, ^1H coupled ^{13}C , COSY and HETCOR NMR spectra of these molecules were measured by solving in d6-DMSO. ^{13}C CP/MAS NMR spectra of samples were obtained. ^{13}C and ^1H NMR chemical shift values of these molecules were calculated theoretically using the same basis set. After UV-VIS spectra experimentally obtained in various solvents, theoretical spectrum was obtained using B3LYP method, 6-311++G(d,p) basis set and electronic transitions were constituted with Gaussam 2.0 program. FT-IR, Raman, vibrational assignments, XRD measurements and HOMO-LUMO calculations and molecular orbital analysis were carried out. Some J coupling values of these molecules were determined experimentally in DMSO solvent. Moreover, some geometric parameters such as bond lengths and bond angles of these molecules were determined using DFT/B3LYP method, 6-311++G(d,p) basis set.

Keywords: Boronic acid derivatives, NMR, IR, Raman, UV/VIS, DFT.

TEŞEKKÜR

Doktora tezimin hazırlanmasında ve gerekli çalışma koşullarının sağlanmasında bana rehber olan ve her türlü desteği sağlayan tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Özgür ALVER'e en içten teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım süresince maddi, manevi desteğini ve anlayışını hiçbir zaman benden esirgemeyen annem Adile DİKMEN, babam Ünal DİKMEN ve kız kardeşim Beyzanur DİKMEN'e çok teşekkür ederim. Tez aşamam boyunca manevi desteğini benden esirgemeyen Zeynep ERYILMAZ'a çok teşekkür ederim. Ayrıca çalışmam süresince laboratuvar, malzeme ve diğer imkanlarından istifade ettiğim Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi'ne ve Fizik Bölümü'ne teşekkürü bir borç bilirim.

Tezimi sevgili annem'e atfediyorum.

Gökhan DİKMEN

Eylül, 2016

07/09/2016

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilk eve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm very ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Her hangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

.....

(imza)

.....

(Adı-Soyadı)

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI.....	i
JURİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ETİK İLKE VE KURALLARINA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. SPEKTROSKOPİ.....	3
2.1. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi.....	3
2.1.1. Atom çekirdeğinin manyetik özelliği.....	5
2.1.2. Çekirdeğin spin kuantum sayısı.....	6
2.1.3. Atom çekirdeklerinin manyetik alanda davranışları.....	7
2.1.3.1. Manyetik bir dipolün manyetik alanda enerjisi.....	8
2.1.3.2. Nükleer Manyetik Rezonans spektroskopisinde rezonans.....	9
2.1.4. Enerji seviyelerinin dağılımı.....	11
2.1.5. Spin-Spin etkileşmesi.....	16
2.1.6. Durulma (Rölaksasyon) olayı.....	16
2.1.6.1. Spin sistemlerinde durulma.....	18
2.1.6.2. Durulma mekanizması.....	20
2.1.6.3. Inversion Recovery yöntemi.....	20
2.2. Kızıl Ötesi Spektroskopisi.....	21
2.2.1. Moleküler titreşim türleri.....	23
2.2.2. Grup frekansları.....	26
2.2.3. Grup frekanslarını değiştiren etkiler.....	28

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
2.2.3.1. Çiftlenim.....	28
2.2.3.2. Komşu bağın kuvvet sabiti etkisi.....	29
2.2.3.3. Elektronik etki.....	29
2.2.3.4. Dipolar etkilenme.....	32
2.2.3.5.Hidrojen bağı ile etkilenme.....	32
2.2.4.Katıların IR spektrumunun alınması.....	32
2.2.5. Sıvıların IR spektrumunun alınması.....	33
2.2.6. Gazların IR spektrumunun alınması.....	33
2.3.Raman Spektroskopisi.....	34
2.4.UV-VIS Spektroskopisi.....	36
2.4.1.Elektronik geçişler.....	36
3.KİMYASAL HESAPLAMALAR.....	37
3.1 Moleküler Mekanik Yöntemler.....	37
3.2. Elektronik Yapı Yöntemleri.....	37
3.2.1. Yarı-deneyssel yöntemler.....	38
3.2.2. Ab-initio yöntemler.....	38
3.2.3. DFT yöntemleri.....	38
3.3. Baz Setleri.....	39
3.3.1. Minimum baz setleri.....	39
3.3.2. Yarılmış valans baz setleri.....	39
3.3.3. Polarize baz setleri.....	39
3.3.4. Difüze baz setleri.....	41
4. TEORİK - DENEYSEL ÇALIŞMA.....	41
4.1. Teorik Hesaplamalar.....	41
4.2. NMR Analizleri.....	43
4.3. FT-IR, Raman ve UV/VIS Analizleri.....	43

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
5. TEORİK–DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	43
5.1. 2-flor-3-metilpiridin-5-boronik asit Molekülünün Teorik ve	
Deneyisel Çalışmaları.....	43
5.1.1. 2-Flor-3-Metilpiridin-5-Boronik Asit molekülünün	
konformasyon analizleri.....	44
5.1.2. 2F3MP5BA molekülünün teorik-deneysel NMR çalışması	
5.1.3. 2F3MP5BA molekülünün teorik-deneysel FT-IR ve Raman	
çalışmaları.....	51
5.1.4. 2F3MP5BA molekülünün teorik ve deneysel UV-VIS	
çalışmaları.....	56
5.1.5. Moleküler elektrostatik potansiyel yüzey çalışması.....	58
5.1.6. 2F3MP5BA molekülünün tek kristal XRD çalışmaları.....	59
5.1.7. Moleküler orbital analizleri	61
5.2. 6-Brom-3-Piridinil Boronik Asit molekülünün teorik ve	
deneysel çalışmaları.....	62
5.2.1. 6-Brom-3-Piridinil Boroik Asit molekülünün	
konformasyon analizler.....	63
5.2.2. 6B3PBA molekülünün teorik-deneysel NMR çalışması.....	65
5.2.3. 6B3PBA molekülünün teorik-deneysel FT-IR ve	
Raman çalışmaları.....	71
5.2.4. 6B3PBA molekülünün UV-VIS çalışmaları.....	76
5.2.5. 6B3PBA molekülünün moleküler elektrostatik	
potansiyel yüzey çalışması.....	77
5.2.6. Moleküler orbital analizleri	78
5.3. 4-Karboksi-3-Fenil Boroik Asit Molekülünün Teorik ve	
Deneyisel Çalışmaları	79
5.3.1. 4-Karboksi-3-Fenil Boroik Asit molekülünün	
konformasyon analizleri.....	79
5.3.2. 4C3PBA molekülünün teorik-deneysel NMR çalışması.....	81

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
5.3.3. 4C3PBA molekülünün teorik-deneysel FT-IR ve Raman çalışmaları.....	86
5.3.4. 4C3PBA molekülünün tek kristal XRD çalışmaları.....	90
5.3.5. 4C3PBA molekülünün UV-VIS çalışmaları.....	92
5.3.6. 4C3PBA molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel yüzey çalışması.....	93
5.3.7. Moleküler orbital analizleri	94
5.4. 3-(Akrilamido) Fenil Boronik Asit molekülünün teorik ve deneysel çalışmaları.....	95
5.4.1. 3-(Akrilamido) Fenil Boronik Asit molekülünün konformasyon analizleri.....	95
5.4.2. 3AFBA molekülünün teorik-deneysel NMR çalışması.....	96
5.4.3. 3AFBA molekülünün teorik-deneysel FT-IR ve Raman çalışmaları.....	102
5.4.4. 3AFBA molekülünün UV-VIS çalışmaları.....	107
5.4.5. Moleküler orbital analizleri	108
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	110
KAYNAKLAR.....	112
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Rezonans olayı.....	10
Şekil 2.2. Rezonans sonrası çekirdeğin manyetik momenti.....	11
Şekil 2.3. a) Manyetik alan ile paralel yönlenmiş bir çekirdeğin presesyon hareketi, b) Manyetik alan ile zıt yönlenmiş bir çekirdeğin presesyon hareketi.....	13
Şekil 2.4. Presesyon hareketi yapan bir çekirdeğin manyetik momentinin koni üzerinde istatistiksel dağılımı.....	14
Şekil 2.5. Manyetik momentin z ekseninde ve xy düzleminde olan bileşenleri.....	14
Şekil 2.6. Homojen bir manyetik alan içerisinde çekirdeğin yönelimi.....	15
Şekil 2.7. Çekirdek RF alan etkileşimi.....	16
Şekil 2.8. Atom çekirdeğine ait manyetik momentin döner koordinat sisteminde gösterimi.....	16
Şekil 2.9. xy düzleminde manyetik moment vektörlerinin dağılımı.....	19
Şekil 2.10. Inversion Recovery Yöntemi.....	21
Şekil 2.11. Molekül titreşim türleri.....	25
Şekil 2.12. Asetaldehit ve asetilklorür moleküllerinde pozitif indüktif etki.....	30

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devamı)

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.13. Aseton molekülünde negatif indüktif etki.....	31
Şekil 2.14. 3-buten-2-on molekülünün rezonans durumları.....	31
Şekil 2.15. Kuantum mekaniksel olarak Raman saçılmasının şematik gösterimi.....	35
Şekil 5.1. 2F3MP5BA molekülünün 4 farklı konforme halleri.....	42
Şekil 5.2. 2F3MP5BA molekülünün ^1H NMR spektrumu.....	44
Şekil 5.3. 2F3MP5BA molekülünün proton değişim ^1H NMR spektrumu.....	45
Şekil 5.4. 2F3MP5BA molekülünün seçici ışınlanmış ^1H NMR spektrumu...	45
Şekil 5.5. 2F3MP5BA molekülünün ^{13}C NMR spektrumu.....	46
Şekil 5.6. 2F3MP5BA molekülünün ^{13}C APT NMR spektrumu.....	47
Şekil 5.7. 2F3MP5BA molekülünün proton coupled ^{13}C NMR spektrumu....	48
Şekil 5.8. 2F3MP5BA molekülünün HETCOR NMR spektrumu.....	49
Şekil 5.9. 2F3MP5BA molekülünün ^{13}C NMR spektrumu.....	49
Şekil 5.10. ^1H (a) ve ^{13}C (b) NMR kimyasal kayma değerleri korelasyon grafikleri.....	50

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devamı)

Sayfa

Şekil 5.11. 2F3MP5BA molekülünün deneysel (üst) ve teorik FT-IR spektrumları.....	52
Şekil 5.12. 2F3MP5BA molekülünün deneysel (üst) ve teorik Raman spektrumları.....	53
Şekil 5.13. 2F3MP5BA molekülünün FT-IR ve Raman deneysel ve teorik dalga sayıları korelasyon grafikleri.....	55
Şekil 5.14. 2F3MP5BA molekülünün deneysel ve teorik UV-VIS spektrumları	56
Şekil 5.15. 2F3MP5BA molekülünün MEP haritaları.....	57
Şekil 5.16. 2F3MP5BA molekülünün moleküler yapısı.....	60
Şekil 5.17. 2F3MP5BA molekülünün HOMO ve LUMO ağlarının gösterimi.	61
Şekil 5.18. 6B3PBA molekülünün 4 farklı konforme halleri.....	62
Şekil 5.19. 6B3PBA molekülünün ^1H NMR spektrumu.....	65
Şekil 5.20. 6B3PBA molekülünün ^{13}C NMR spektrumu.....	65
Şekil 5.21. 26B3PBA molekülünün ^1H NMR spektrumu	66
Şekil 5.22. 6B3PBA molekülünün ^1H coupled ^{13}C NMR spektrumu.....	67
Şekil 5.23. 6B3PBA molekülünün COSY NMR spektrumu.....	68

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devamı)

	<u>Sayfa</u>
Şekil 5.24. 6B3PBA molekülünün HETCOR NMR spektrumu.....	69
Şekil 5.25. 6B3PBA molekülünün ^{13}C CP/MAS NMR spektrumu.....	69
Şekil 5.26. ^1H (a) ve ^{13}C (b) NMR kimyasal kayma değerleri korelasyon grafikleri.....	70
Şekil 5.27. 6B3PBA molekülünün deneysel (üst) ve teorik FT-IR spektrumları.....	72
Şekil 5.28. 2F3MP5BA molekülünün deneysel (üst) ve teorik Raman spektrumları.....	73
Şekil 5.29. 6B3PBA molekülünün IR ve Raman teorik ve deneysel korelasyon grafiği.....	75
Şekil 5.30. 6B3PBA molekülünün deneysel (üst) ve teorik UV-VIS spektrumları.....	76
Şekil 5.31. 6B3PBA molekülünün MEP haritaları.....	77
Şekil 5.32. 2F3MP5BA molekülünün HOMO ve LUMO ağlarının gösterimi.	78
Şekil 5.33. 4C3PBA molekülünün ester yapıda 4 farklı konforme halleri.....	79
Şekil 5.34. 4C3PBA molekülünün ester ve unhitrit yapı hali.....	80
Şekil 5.35. 4C3PBA molekülünün DMSO içinde ^1H NMR spektrumu.....	82
Şekil 5.36. 4C3PBA molekülünün metanol içinde ^1H NMR spektrumu.....	82

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devamı)

	<u>Sayfa</u>
Şekil 5.37. 4C3PBA molekülünün ^{13}C NMR spektrumu.....	83
Şekil 5.38. 4C3PBA molekülünün proton coupled ^{13}C NMR spektrumu.....	84
Şekil 5.39. 4C3PBA molekülünün HETCOR NMR spektrumu.....	84
Şekil 5.41. ^1H (a) ve ^{13}C (b) NMR kimyasal kayma değerleri korelasyon grafikleri.....	85
Şekil 5.42. 4C3PBA molekülünün deneysel (üst) ve teorik FT-IR spektrumları.....	85
Şekil 5.43. 4C3PBA molekülünün deneysel (üst) ve teorik Raman spektrumları.....	87
Şekil 5.44. 4C3PBA molekülünün FT-IR ve Raman deneysel ve teorik dalga sayıları korelasyon grafikleri.....	88
Şekil 5.45. 4C3PBA molekülünün deneysel (üst) ve teorik UV-VIS spektrumları.....	93
Şekil 5.46. 4C3PBA molekülünün MEP haritaları.....	94
Şekil 5.47. 4C3PBA molekülünün HOMO ve LUMO ağlarının gösterimi.....	95
Şekil 5.48. 3AFBA molekülünün 8 farklı konforme hale göre enerji farkları..	96
Şekil 5.49. 3AFBA molekülünün ^1H NMR spektrumu.....	99

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devamı)

	<u>Sayfa</u>
Şekil 5.50. 3AFBA molekülünün ^{13}C NMR spektrumu.....	101
Şekil 5.51. 3AFBA molekülünün HETCOR NMR spektrumu.....	102
Şekil 5.52. 3AFBA molekülünün deneysel (üst) ve teorik FT-IR spektrumları.....	106
Şekil 5.53. 3AFBA molekülünün deneysel (üst) ve teorik Raman spektrumları.....	106
Şekil 5.54. 3AFBA molekülünün FT-IR ve Raman deneysel ve teorik dalga sayıları korelasyon grafikleri.....	107
Şekil 5.55. 3AFBA molekülünün deneysel ve teorik UV-VIS spektrumları...	108
Şekil 5.56. 3AFBA molekülünün HOMO ve LUMO ağlarının gösterimi.....	109

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Spektroskopinin uygulama alanları.....	2
Çizelge 2.2. Bazı elementlerin Jiromanyetik sabitleri.....	6
Çizelge 2.3. Kızıl ötesi spektrum bölgeleri.....	22
Çizelge 2.4. Bazı grup frekansları.....	28
Çizelge 5.1. 2F3MP5BA molekülünün 4 farklı konforme hale göre enerji farkları.....	42
Çizelge 5.2. 2F3MP5BA molekülü için deneysel ve teorik ^{13}C , ^1H kimyasal kayma değerleri (ppm).....	43
Çizelge 5.3. 2F3MP5BA molekülünün titreşim tablosu.....	51
Çizelge 5.4. 2F3MP5BA molekülünün etanol ve su içindeki deneysel ve teorik UV spektrumları.....	57
Çizelge 5.5. 2F3MP5BA molekülünün geometrik parametreleri.....	59
Çizelge 5.6. 2F3MP5BA molekülünün kristal parametreleri.....	60
Çizelge 5.7. 6B3PBA molekülünün 4 farklı konforme hale göre enerji farkları.....	62
Çizelge 5.8. 6B3PBA molekülünün geometrik parametreleri.....	63
Çizelge 5.9. 6B3PBA molekülü için deneysel ve teorik ^{13}C , ^1H kimyasal kayma değerleri (ppm).....	64

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devamı)

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 5.10. 6B3PBA molekülünün titreşim tablosu.....	71
Çizelge 5.11. 6B3PBA molekülünün etanol, metanol ve su içindeki deneysel ve teorik UV spektrumları.....	76
Çizelge 5.12. 4C3PBA molekülünün 4 farklı konforme hale göre enerji farkları.....	80
Çizelge 5.13. 4C3PBA molekülünün titreşim tablosu.....	81
Çizelge 5.14. 4C3PBA molekülünün geometrik parametreleri.....	89
Çizelge 5.15. 4C3PBA molekülünün kristal parametreleri.....	91
Çizelge 5.16. 4C3PBA molekülünün etanol ve methanol içindeki deneysel ve teorik UV spektrumları.....	92
Çizelge 5.17. 3AFBA molekülünün 8 farklı konforme hale göre enerji farkları.....	93
Çizelge 5.18. 3AFBA molekülü için deneysel ve teorik ^{13}C , ^1H kimyasal kayma değerleri (ppm).....	96
Çizelge 5.19. 3AFBA molekülünün geometrik parametreleri.....	97
Çizelge 5.20. 4C3PBA molekülünün titreşim tablosu.....	103
Çizelge 5.21. 3AFBA molekülünün etanol ve methanol içindeki deneysel ve teorik UV spektrumları.....	107

1. GİRİŞ

Boronik asitler 1860 yılından beri çalışılmakta olup literatürde boronik asitler ve onların türevleri ile ilgili olarak birçok çalışma mevcuttur [1]. Bu moleküllerin iyi stabilite özellikleri birçok alanda kullanılmalarına olanak sağlamaktadır. Özellikle teropatik ajan, enzim inhibitörleri ve yeni materyal sentezinde son zamanlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Boronik asitler ve onların türevleri materyal biliminde, moleküler kimyada, analitik kimyada, tıpta, biyolojide, katalizlerde ve organik kimyada kullanılmaktadır. Örneğin, diklorofenil boronik asit' in biyolojik be boronik asit içeren polimerlerin biyomedikal uygulamaları üzerine çalışmalar mevcuttur [2-4]. Bunun yanı sıra bor temelli bileşikler özellikle sağlık alanında ^{10}B nötron yakalama terapileri yapılabilen dokular içeren tümörlerin yerlerinin tespit edilmesinde kullanılmaktadır [5]. Boronik asit ve onların türevleri organobor moleküllerinin sınıfları arasında en önemli yere sahip bileşiklerdir. Diğer birçok organobor moleküllerinin aksine boronik asit türevi olan moleküller havaya ve neme karşı dirençlidirler ve düşük toksisiteye sahiptirler. Bunun yanı sıra çevre dostu bileşiklerdir. Bu özelliklerinden dolayı boronik asit türevleri 'green' bileşik olarak adlandırılmaktadır[6-8]. Literatürde boronik asit ve türevlerinin DFT çalışmaları, konformasyon halleri ve spektroskopik çalışmaları mevcuttur [9-11].

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi yapı aydınlatılması ve molekül dinamiği üzerine veriler sunmaktadır. Bu özelliğinden dolayı fizik, kimya, biyoloji, eczacılık gibi birçok alanda moleküllerin yapı tayinlerinde ve bu moleküllere ait bazı fiziksel özelliklerin aydınlatılmasında kullanılmaktadır. NMR spektroskopisi özellikle organik bileşiklerin yapısal özellikleri ve konformasyonları hakkında detaylı bilgi verebilmektedir [12]. Sadece tek boyutlu standart analizler elde etmek bu özelliklerin belirlenmesinde yeterli olmayabilir. Bu analizlerin yanında çeşitli 2 boyutlu analizler yapmakta gerekmektedir ve bu şekilde moleküllerin yapısal özellikleri ve konformasyon halleri doğru bir şekilde tayin edilebilmektedir [13-15]. Tabiki sadece NMR spektroskopisi kullanılarak her zaman ve her molekül için kolay bir şekilde doğru veriler elde edilemeyebilir. Böyle durumlarda NMR spektroskopisi ile birlikte Kızıl ötesi, Raman ve UV-VİS spektroskopilerinin kullanılması hem daha doğru bilgi elde etmek hem de kesin sonuçlara varmak açısından önemlidir.

Bu çalışmada, 4 farklı boronik asit türevi moleküllerin konformasyon halleri, yapısal özellikleri, titreşim frekansları, titreşim modlarının tanımlanması, kimyasal

kayma değerleri, Kızıl ötesi, Raman ve NMR spektroskopileri yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Bunların yanı sıra bu moleküller DFT yöntemiyle B3LYP yöntemi kullanılarak teorik olarak bağ uzunluğu ve bağ açıları gibi bu moleküllerin bazı geometrik parametreleri, titreşim frekansları ve kimyasal kayma değerleri teorik olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, deneysel ve teorik olarak UV-VIS spektrumları elde edilerek elektronik geçişleri tanımlanmış, HOMO ve LUMO enerji seviyeleri hesaplanmıştır.

2. SPEKTROSKOPİ

Spektroskopi, madde (atom, molekül ve iyon) ile elektromanyetik ışınım arasındaki etkileşimi inceleyen bilim dalıdır. Spektroskopinin en önemli özellikleri, dönme, titreşim ve elektronik enerjilerdeki değişikliklerdir. Herhangi bir maddenin yapısını, fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemek ve nicel veya nitel analizler yapmak için farklı spektroskopik yöntemler uygulanabilir [16].

Elektromanyetik ışınım, boşlukta ışık hızıyla ilerleyen ve tipik dalga davranışı gösteren, bağışık elektrik ve manyetik salınımlardır. Elektromanyetik ışın ortamlardan çok büyük hızlarda geçen bir enerji tipidir. Elektromanyetik ışınım, görünür ışık, X-ışınları, Kızıl ötesi, ultraviyole, mikrodalga ve radyo dalgaları olarak 6'ya ayrılır. Elektromanyetik ışınım, dalga ve tanecik olarak iki karakterlidir. Girişim ve kırınım gibi olayları tanımlamak için dalga özelliğinden yararlanılırken ışınımın madde ile olan etkileşimini tanımlamak için her iki karakter birlikte düşünülmelidir [17-18]. Elektromanyetik ışınım, geniş bir enerji aralığını kapsadığından dolayı çeşitli enerji ve frekans bölgelerine ayrılır ve bu enerji değerlerine de farklı spektroskopik yöntemler karşılık gelmektedir. Bir madde üzerine düşürülen değişik dalga boylarındaki ışınılardan sadece belirli kısımları madde tarafından soğrulabilir. Işınımın soğrulması sonucunda, soğrulan ışınımın enerjisi madde içerisindeki atom ve moleküllere geçer. Bu durumda bu atom ve moleküllerin enerjisi artar ve temel durumdan üst enerji seviyesine geçerek uyarılmış hale geçerler [19]. Maddenin absorpladığı enerjiyi ortama tekrar geri vermesi genellikle ısı şeklinde olur ve maddeler genellikle çok az ısınır. Fakat bazı maddelerde absorplanan ışın enerjisi başka olaylara neden olur. Şöyle ki ışın enerjisini absorplayan madde daha uzun dalga boylu ışınlar yayar. Buna fotoluminesans denir. Bu olayın çok kısa süreli olmasına floresans, daha uzun süreli olmasına fosforesans denir. Etkileşme ışınımın elektriksel alanı ile maddenin bağ elektronları arasında olur ve maddenin yapısına bağlı olarak değişir. Elektromanyetik ışınımın enerjisine bağlı olarak madde ile etkileşimleri oldukça farklı olur. Örneğin, oda sıcaklığında etki termal enerji şeklinde olurken çok yüksek frekanslarda iyonlaştırıcı özellikler gösterir.

Uyarılmış halde bulunan atom ya da molekül ışığı soğurarak almış olduğu enerjiyi belirli bir süre sonunda tekrar ortama geri verir ve bu şekilde temel seviyeye tekrar döner. Her maddenin temel hali ile uyarılmış hali arasındaki enerji farkı birbirinden farklıdır. Dolayısıyla her maddenin birbirinden farklı soğurma spektrumları vardır. Soğurma spektrumları temelde 2 ana başlıkta toplanır. Birincisi elektronlar ile ilgili

olarak elektronların temel halden uyarılmış hale geçmesi olan atomik soğurma spektrumu diğeri ise dönme ve titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişler olan moleküler soğurma spektrumlarıdır [20].

Elektromanyetik ışınım, hem yayılma yönüne dik hem de birbirine dik elektrik ve manyetik alanlardan meydana gelir. Maddenin elektromanyetik bir ışın ile etkileşmesi durumunda elektromanyetik ışınımın elektrik alan bileşeni maddenin atom ya da moleküllerinin elektriksel özelliklerine, manyetik alan bileşeni ise manyetik özelliklerine etki ederek maddenin iç enerjisinde bir değişim meydana getirir. Elektromanyetik ışınımın geçirgenlik, yansıma, kırılma ve soğurma gibi olaylarından ışınımın elektriksel alan bileşeni sorumlu iken nükleer manyetik rezonans olayında olduğu gibi radyo dalgaların soğurulmasından manyetik alan bileşeni sorumludur. Elektromanyetik spektrumun enerji ve frekansa göre bölgeleri Çizelge 2.1’de gösterilmiştir [20].

Çizelge 2.1.Spektroskopinin uygulama alanları [20]

Spektroskopi Tipi	Dalga boyu aralığı	Dalga sayısı aralığı (cm ⁻¹)	Kuantum Geçiş Türü
γ ışını Yayınımı	0,005-1,4 Å	-	Nükleer Geçişler
X-ışınları Spektrometresi	0,1-100 Å	-	Elektronik geçişler, X-ışını kırınımı ve yansıması
UV-VIS Spektroskopisi	180-780 nm	50.000-13.000	Bağ elektronları
IR ve Raman Spektroskopisi	0,78-300 µm	13.000-33	Moleküllerin dönmesi ve titreşimi
Mikrodalga Soğurması	0,75-3,75 mm	13-27	Moleküllerin dönmesi
Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi (ESR)	3 cm	0,33	Manyetik alan içindeki elektron spinleri
Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)	0,6-10 m	0,017-1000	Manyetik alan içindeki atom çekirdeklerin spinleri

Eğer bir molekül elektromanyetik alana konulduğunda enerji kaybederse enerji değişimi son durumdaki enerjisi ilk durumdaki enerjisinden küçük olacağından dolayı

negatif olur. Bu durumda molekülün foton yayınladığı anlaşılır. Ancak, molekül elektromanyetik alanda enerji kazanırsa yani son durum enerjisi ilk durumdaki enerjisinden büyük olursa enerji değişimi pozitif olur. Bu durumda da molekülün foton absorpladığı anlaşılır [21].

Moleküllerde enerji seviyesi atomlarınkine göre daha çoktur. Serbest bir molekülün toplam enerjisi öteleme, nükleer dönme, dönme, titreşim ve elektronik enerjilerinin toplamı olarak yazılır. Öteleme enerjisi sürekli bir enerji olduğundan dolayı spektroskopide gözlemlenmez. Nükleer dönme enerjisi çok küçük bir enerji olduğundan ihmal edilir. Sonuç olarak serbest bir molekülün toplam enerjisi, dönme, titreşim ve elektronik enerjilerinin toplamı olarak yazılır.

$$E_{\text{toplam}} = E_{\text{Öteleme}} + E_{\text{nükleerdönme}} + E_{\text{Dönme}} + E_{\text{Titreşim}} + E_{\text{elektronik}}$$

$$E_{\text{toplam}} = E_{\text{Dönme}} + E_{\text{Titreşim}} + E_{\text{elektronik}}$$

Elektronik enerji terimi diğer enerjilere göre daha yüksektir. Bu nedenle elektronik geçişler dalga boyları 200-800 nm arasında olan ultraviyole ve görünür alan ışınlarıyla gerçekleşir. Titreşim geçişleri daha düşük enerjilidir. Bunlar için dalga boyları 1000-15000 nm olan IR ışınları kullanılır. Dönme enerji seviyeleri enerji bakımından titreşim enerji seviyelerinden daha düşük olduklarından dolayı 10000-100000 nm arasındaki ışınlar kullanılır [20, 22].

2.1. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

2.1.1. Atom çekirdeğinin manyetik özelliği

NMR spektroskopinin temelini atomik çekirdeklerin manyetik özellikleri oluşturur. Her atom çekirdekleri kendi eksenleri etrafında dönebilen küresel cisimler olarak tanımlanabilir. Atom çekirdekleri içerisinde pozitif yüklü proton ve nötr olan nötronlar bulunur. Çekirdeğin kendi etrafında dönmesinden dolayı bu yükler de kendi eksenleri etrafında dönerler. Bu dönme sonucu nötronların bir etkisi olmamakta fakat protonlar bir elektrik akımı meydana getirmektedir. Elektrik akımından dolayı da çevrelerinde bir manyetik alan oluştururlar. Bu nedenle atom çekirdekleri bir küçük mıknatıs gibi davranırlar. Çekirdek etrafında manyetik alan oluştuğundan dolayı bir manyetik moment de oluşur (μ).

Klasik mekaniğe göre de, kendi etrafında dönen her hangi bir parçacık açısal momentuma sahiptir (P). Atom çekirdeği de kendi eksenini etrafında döndüğünden dolayı bir açısal momentuma sahiptir [23].

Çekirdek açısal momentumu ile manyetik moment arasında,

$$\mu = \gamma \cdot P \quad (1.1)$$

şeklinde bir bağlantı vardır. Burada,

μ = Çekirdeğin manyetik momenti

γ = Çekirdeğin jiromanyetik sabiti

P = Çekirdeğin momentumu

Jiromanyetik sabit, her çekirdeğe göre farklı olan ve çekirdek dönme hassasiyetine bağlı olarak negatif veya pozitif olan bir değerdir. Bu sabit pozitif değeri aldığı anda manyetik moment ve açısal momentum aynı yönde, negatif değeri aldığı anda zıt yöndedir.

Bazı elementlerin jiromanyetik sabitleri Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. *Bazı elementlerin Jiromanyetik sabitleri* [23]

Element	Jiromanyetik Sabiti
¹ H	2,674
¹³ C	0,672
¹⁵ N	-0,271
¹⁷ O	-3,62
¹⁹ F	2,516
³¹ P	1,083

Kuantum teoriye göre, açısal momentum ve çekirdek manyetik momenti kuantizedir. Bu durum klasik mekanik ile açıklanamaz. Seçilen Kartezyen koordinat sisteminin Z-yönünde açısal momentumun maksimum bileşeninin izinli değerleri, $\hbar$ veya $\hbar/2\pi$ biriminde ölçülür ve denklem 2 ile tanımlanır.

$$P_z = \hbar \cdot m_l \quad (1.2)$$

Burada m_l , manyetik kuantum sayısıdır.

Manyetik kuantum sayısında jiromanyetik sabit gibi çekirdeklere göre değişir. Kuantum şartlarına göre,

$$m_l = l, l-1, l-2, \dots, -l \quad (1.3)$$

değerler alabilir. I , spin kuantum sayısıdır. Olası enerji seviyelerinin toplam sayısı $2I+1$ 'dir.

2.1.2. Çekirdeğin spin kuantum sayısı

Bir çekirdeğin NMR aktif olması veya olmaması, o çekirdeğin spin kuantum sayısı'na (I) bağlıdır. Protonun spin kuantum sayısı $I=1/2$ 'dir. Bu yüzden dolayı iki enerji seviyesi vardır aynı zamanda bu enerji seviyelerine spin durumları da denir ve $m_I=+1/2$ ve $m_I=-1/2$ olan manyetik kuantum sayıları ile karakterize edilir. Bir çekirdeğin spin kuantum sayısı, çekirdek içerisinde bulunan proton ve nötron sayılarına bağlı olarak değişmektedir. Atom çekirdekleri spin kuantum sayılarına göre 3 farklı katagoride incelenir.

1. Çift-Çift Çekirdekler: Kütle numarası ve atom numarası çift olan çekirdeklere denir. Örneğin ^{12}C çekirdeği bu grup içerisinde ve 6 tane protona ve 6 tane de nötrona sahiptir. Dolayısıyla spin kuantum sayısı, $I=0$ 'dır. Bu çekirdek NMR aktif değildir. Yani NMR'da gözlemlenemez.

Burada, örneğin protonlar bir yönde dönerken nötronlar aksi tarafta dönerler. Proton ve nötron sayıları eşit olduğundan net bir dönüşüm olmaz. Bu sebepten dolayı spin kuantum sayıları 0 olur.

2. a) Tek-Tek Çekirdekler: Kütle numarası ve atom numarası tek olan çekirdeklere denir. Örneğin ^{19}F çekirdeği bu grup içerisinde ve 9 tane protona ve 10 tane de nötrona sahiptir. Spin kuantum sayısı, 0'dan farklıdır ve dolayısıyla NMR aktiftir.

b) Tek-Çift Çekirdekler: Kütle numarası tek, atom numarası çift olan çekirdeklere denir. Örneğin ^{13}C çekirdeği bu grup içerisinde ve 6 tane protona ve 7 tane de nötrona sahiptir. Spin kuantum sayısı, 0'dan farklıdır ve dolayısıyla NMR aktiftir.

3. Çift-Tek Çekirdekler: Kütle numarası çift ve atom numarası tek olan çekirdeklere denir. Örneğin ^{14}N çekirdeği bu grup içerisinde ve 7 tane protona ve 7 tane de nötrona sahiptir. Spin kuantum sayısı, 0'dan farklıdır ve dolayısıyla NMR aktiftir. Bu çekirdekler eksenleri etrafında küresel simetrik olarak dönmeyen fakat hem manyetik momentleri (dipol momentleri) hem de kuadropol momentleri olan çekirdeklerdir. Bu sebepten dolayı bu gruba dahil olan elementlerin NMR spektrumları yayvan pikler şeklinde gözlemlenir ve yorumlanması oldukça zordur [23-24].

2.1.3. Atom çekirdeklerinin manyetik alanda davranışları

Klasik fiziğe göre açısal momentum her değeri alabilir. Fakat Kuantum fiziğinde açısal momentum kuantumludur. Yani her değeri değil belirli değerleri alabilir. Kuantum fiziğine göre açısal momentumun değeri,

$$P = \hbar m \quad (1.4)$$

şeklindedir.

m :manyetik kuantum sayısı

$\hbar$: $h/2\pi$ değerine eşittir ve formüldeki h plank sabiti'dir.

Denklem (1.4)'e bakıldığında herhangi bir çekirdeğin açısal momentumu, o çekirdeğin sadece manyetik kuantum sayısına bağlı olduğu sonucu çıkarılmaktadır.

Bir çekirdeğin manyetik kuantum sayısı ve spin kuantum sayısı arasında

$$m = (2I + 1) \quad (1.5)$$

bağıntısı vardır.

Örneğin spin kuantum sayısı $\frac{1}{2}$ olan proton için, manyetik kuantum sayısı

$$m = 2 \cdot (1/2) + 1 = 2$$

$m=2$ değeri protonun iki farklı manyetik kuantum sayısı olduğunu gösterir. Yani, manyetik alan içerisine konulan protonun iki farklı enerji seviyesine yarılabacağı anlamına gelir.

$m=2$ ise, m , $+1/2$ ve $I=-1/2$ olan iki değerdir.

Kuantum mekaniğine göre manyetik kuantum sayısının kuantumlu olduğu her değeri alamadığı bilinmektedir. Bu duruma göre manyetik kuantum sayıları arasındaki fark, $\Delta m = 1$ olabilir.

2.1.3.1. Manyetik bir dipolün manyetik alanda enerjisi

Manyetik bir dipol, şiddeti B_0 olan bir manyetik alan içerisinde konulduğunda dipolün potansiyel enerjisi oluşur. Bu enerji, B_0 ve dipolün manyetik momenti olan μ 'ye bağlı olarak değişir.

$$E = \mu \cdot B_0 \text{ ya da } \mu = \gamma \cdot m \cdot \hbar \quad (1.6)$$

olduğundan,

$$E = -m_I \cdot \gamma \cdot \hbar \cdot B_0 \quad (1.7)$$

elde edilir.

Proton, bir manyetik alan içine konulduğunda protonun manyetik momentleri rastgele yönlenemez. Manyetik momentin manyetik alanda yönlenmesi kuantumludur. Uygulanan dış manyetik alan B_0 'ın belirli bir yönü olduğundan protonun manyetik momentleri dış manyetik alan B_0 'a paralel ya da zıt olarak 2 farklı şekilde yönlenir. Protonun manyetik momentleri, dış manyetik alan ile paralel ise protonun potansiyel enerjisi daha düşüktür.

Protonun spin kuantum sayısı $I = 1/2$ olduğundan, manyetik kuantum sayıları, $m_1 = +1/2$ ve $m_2 = -1/2$ şeklindedir. Bu değerler denklemde yerine konulursa, protonun enerji seviyeleri,

$$E_1 = (\gamma \cdot H_0 \cdot \hbar) \cdot (+1/2) \quad m = +1/2 \text{ için} \quad (1.8)$$

$$E_2 = (\gamma \cdot H_0 \cdot \hbar) \cdot (-1/2) \quad m = -1/2 \text{ için} \quad (1.9)$$

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

Manyetik bir alan olmadığı zaman, manyetik moment gelişigüzel her istikamete yönlenir. Yani protonlar dejenere olmuştur. Proton veya herhangi bir çekirdek ($I > 0$) ancak manyetik alan içerisine getirildiği zaman, farklı enerji seviyelerine yarılmalar olur. Genel olarak, çekirdeklerin spin kuantum sayısı, dolayısıyla manyetik kuantum sayısı, o çekirdeğin manyetik alan içerisinde kaç farklı enerji seviyesine yarılabileceğini belirler [25].

2.1.3.2. Nükleer manyetik rezonans spektroskopisinde rezonans

Dışarıdan uygulanan manyetik alan ile paralel olarak yönlenmiş manyetik momentin, dışarıdan verilen bir enerji ile anti paralel duruma geçmesine rezonans denir. Proton için iki enerji seviyesi arasındaki fark,

$$\Delta E = \gamma \cdot \frac{\hbar \cdot B_0}{2\pi} \text{ dir.} \quad (1.10)$$

Bu formülden de anlaşıldığı gibi, bir protonun enerji seviyeleri arasındaki fark sadece dış manyetik alanın şiddetine bağlıdır.

Proton çekirdeklerinin rezonans olabilmeleri için çekirdeklerin alt enerji seviyelerinden üst enerji seviyelerine geçmeleri gerekir. Fakat bu olayın gerçekleşebilmesi için iki

enerji seviyesi arasındaki fark (ΔE) kadar dışarıdan bir enerji uygulanması gerekir. Bu enerji elektromanyetik dalga enerjisidir. Elektromanyetik dalga enerjisi,

$$E=h.\nu \quad (1.11)$$

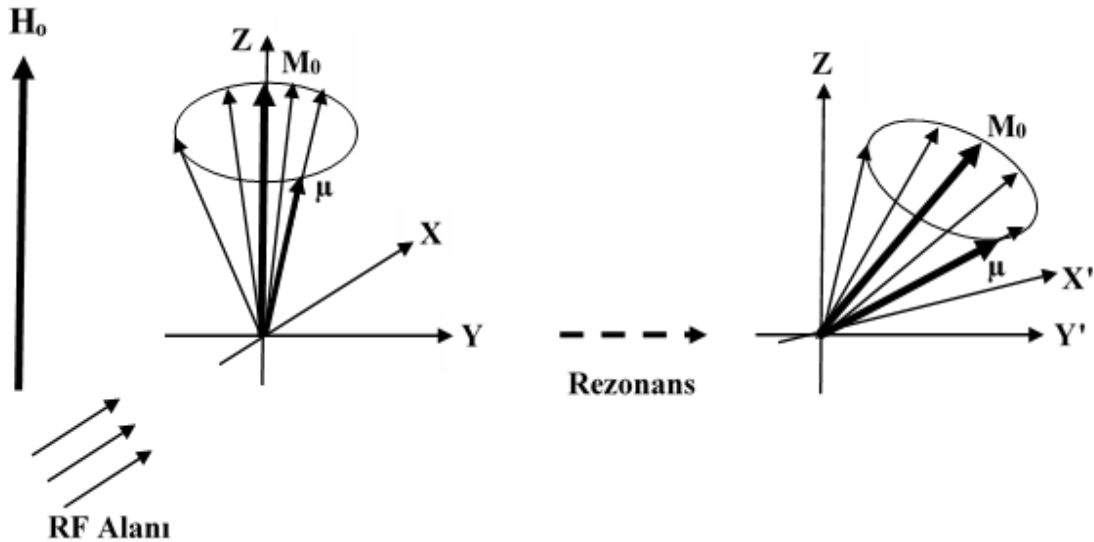
Formülü ile belirlenir. 1.11 formülü ile eşitlenirse,

$$\nu = \gamma.B_0/2\pi \quad (1.12)$$

elde edilir ve bu formüle rezonans formülü denir.

Bir manyetik alanda bir çekirdeğin enerji seviyelerinin ayrılmasına nükleer zeeman ayrılması denir ve zeeman etkisi olarak bilinir. Bu etki NMR spektrumunda spektral çizgilerin görülmesinin sebebidir ve bu yüzden Zeeman etkisi NMR'ın temelini oluşturur [26].

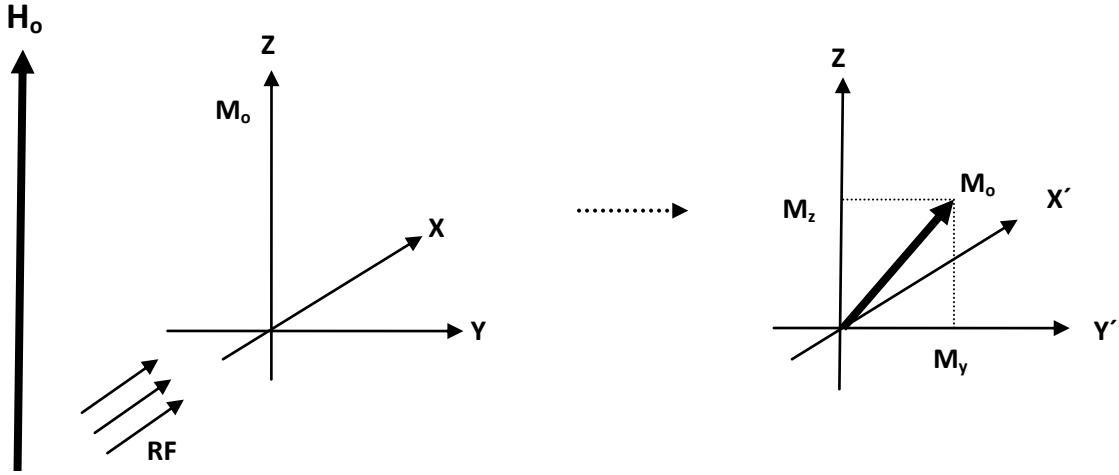
Sabit koordinatlı bir sistemde mıknatıslanma M_y belli bir hız ile xy düzlemi üzerinde dönmektedir. Mıknatıslanmanın RF alanının etkisi ile y' yönüne çevrilmesine rezonans denir. Çekirdekler manyetik alanda yönlendiği zaman yalnız z doğrultusunda bir mıknatıslanma oluştururlar. RF alanı makroskopik mıknatıslanma M_0 üzerine etki ederse çekirdeklerin manyetik momentlerinin oluşturduğu koni etki süresine bağlı olarak z ekseninden saparak y' istikametine yönlenir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Rezonans olayı

NMR spektroskopisinde çekirdeğin temel halden bir üst enerji seviyesine geçmesine rezonans denir. Yani z yönündeki mıknatıslanma vektörünün x yönünde uygulanan bir

radio frekansı ile y eksenine üzerine hareket ettirilmesine rezonans denir. Diğer taraftan mıknatıslanma vektörü tam olarak y eksenine düşmese bile, bu vektörün mutlaka z ve y ekseninde bileşenleri olacaktır. Y yönündeki bir alıcı artık sinyalleri kaydedecektir. Bu durum şekil 2.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Rezonans sonrası çekirdeğin manyetik momenti

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

Makroskopik mıknatıslanma Mo' ın y' eksenine doğru yönelmesi ile daha önce y' eksenine doğrultusunda bir bileşeni olmayan mıknatıslanma vektörünün şimdi z ve y' eksenlerinde iki bileşeni vardır. Başka bir deyimle Mo şimdi Mz ve My' nin bileşenleridir. Bu durumda daha önce y' ekseninde hiçbir bileşeni olmayan mıknatıslanma vektörünün şimdi y' doğrultusunda bir bileşeni oluşmuştur.

2.1.4. Enerji seviyelerinin dağılımı

H₀ gibi bir manyetik alan içinde, manyetik çekirdek enerji seviyeleri arasında uyarılırlar. Çok sayıda proton için, temel ve uyarılmış durum arasındaki protonların uyarılması Boltzman eşitliği ile verilir.

$$\frac{N_{\beta}}{N_{\alpha}} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\gamma h H_0}{2\pi kT}\right) \approx 1 - \frac{\gamma h H_0}{2\pi kT} \quad (1.13)$$

N_β : Üst enerji seviyesindeki çekirdeklerin sayısı

N_α : Alt enerji seviyesindeki çekirdeklerin sayısı

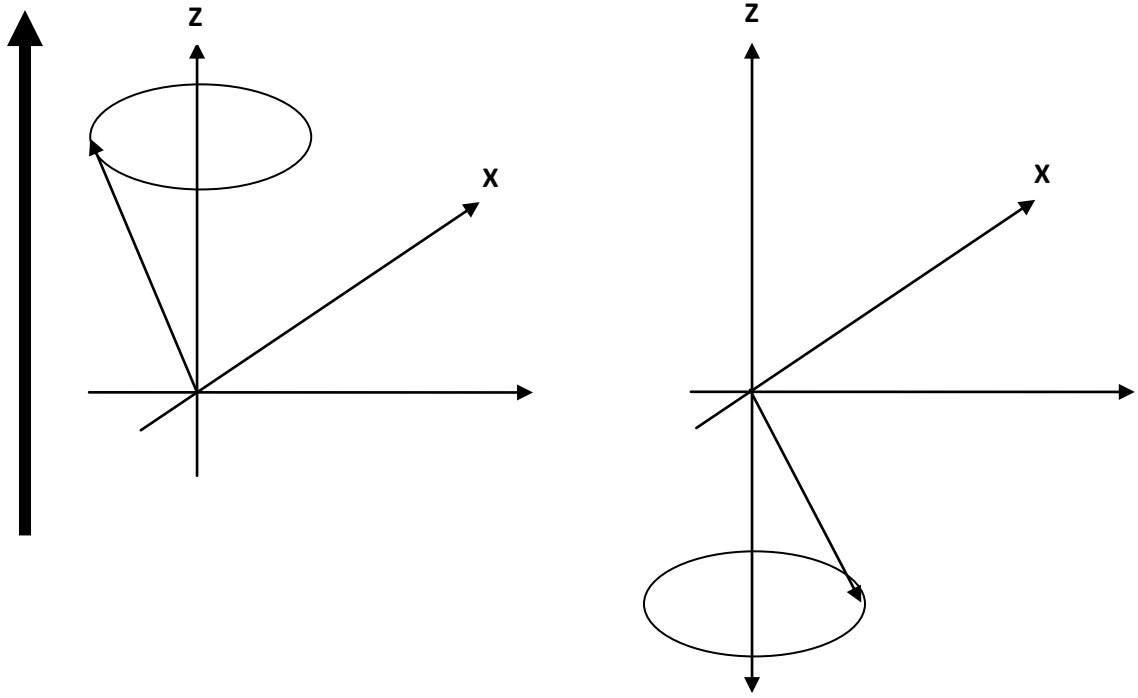
k: Boltzman Sabiti

T: Sıcaklık (Kelvin)

ΔE çok küçük olduğundan dolayı (protonlar için) düşük enerji seviyelerindeki çekirdeklerin sayıları, yüksek enerji seviyelerindeki çekirdeklerin sayılarından büyüktür.

NMR spektroskopisinde spektrum gözlemleyebilmek için çekirdeklerin üst enerji seviyelerine çıkarılması yeterli değildir. Çekirdeğin üst enerji seviyesinden alt enerji seviyesine inmesi de gerekmektedir. Rezonans olayında, alt enerji seviyesinde bulunan çekirdek sayısının üst enerji seviyesinde bulunan çekirdek sayısından büyük olması gerekmektedir. Yani, alt enerji seviyesinde bulunan çekirdeklerin sayısı, üst enerji seviyesinde bulunanların sayısından ne kadar fazla ise rezonans olasılığı da o kadar fazladır. Dolayısıyla, ne kadar fazla çekirdek rezonans olursa NMR sinyali de o kadar artar. Buradan da anlaşıldığı gibi NMR spektroskopisinde önemli olan olay alt enerji seviyesindeki çekirdeklerin sayısını artırmaktır. Denklem 1.13'e göre bu sayı 2 şekilde artırılabilir. Birinci sıcaklık T, diğeri dış manyetik alan şiddeti H_0 'dır.

Atom çekirdekleri homojen bir manyetik alan içerisine konulduğu zaman, manyetik alan ile çekirdeğin manyetik momenti arasında bir etkileşim meydana gelir. Bu etkileşimde, dış manyetik alan çekirdeğin manyetik momentini kendisi ile aynı yöne yönlendirmeye çalışır. Buna karşılık, çekirdeğin manyetik momenti de karşı bir etki yaparak bu duruma karşı koymak ister ve dış manyetik alanın yönlendiği eksen etrafında prosesyon hareketi yapar (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. a) Manyetik alan ile paralel yönlenmiş bir çekirdeğin presesyon hareketi
b) Manyetik alan ile zıt yönlenmiş bir çekirdeğin presesyon hareketi

Boltzman enerji dağılım yasasına göre, enerji seviyeleri yüksek olan çekirdeklerin sayıları, düşük olanlara göre daha azdır. Düşük olan çekirdeklerin manyetik momentleri Şekil 2.4.'de gösterildiği gibi bir koni üzerinde dağılırlar. Çekirdeklerin manyetik momentleri, dış manyetik alan etrafında belirli bir frekans ile presesyon hareketi yaparlar. Bu frekansa Larmour Frekansı adı verilir. Larmour frekansı,

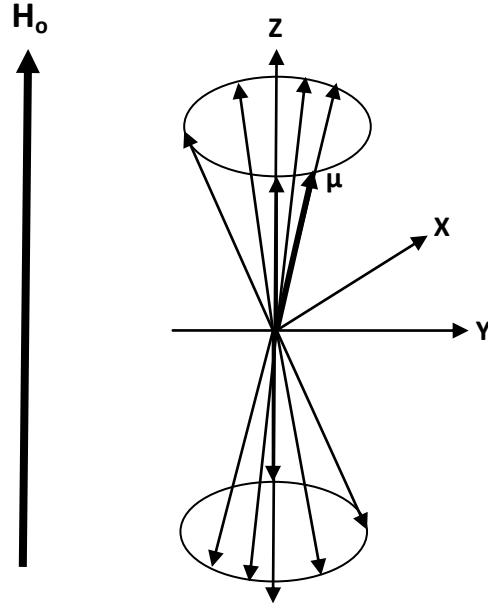
$$W_0 = \gamma \cdot H_0 / 2\pi \quad (1.14)$$

ile ifade edilir.

W_0 =Larmor Frekansı

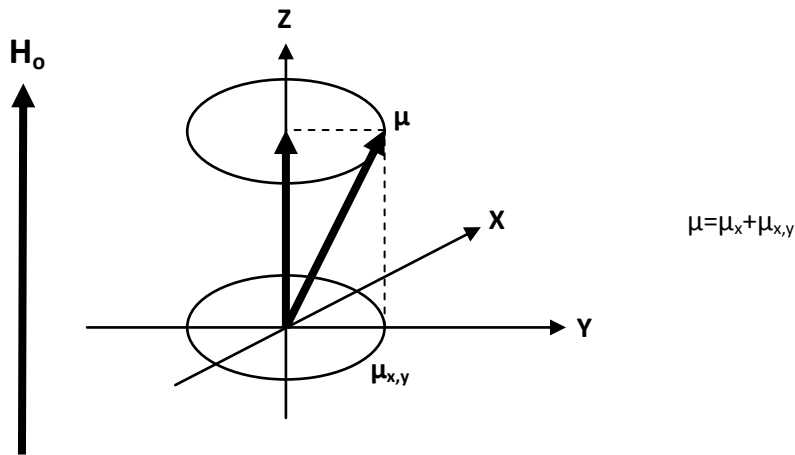
γ =Jiromanyetik sabit

H_0 =Dış manyetik alan şiddeti



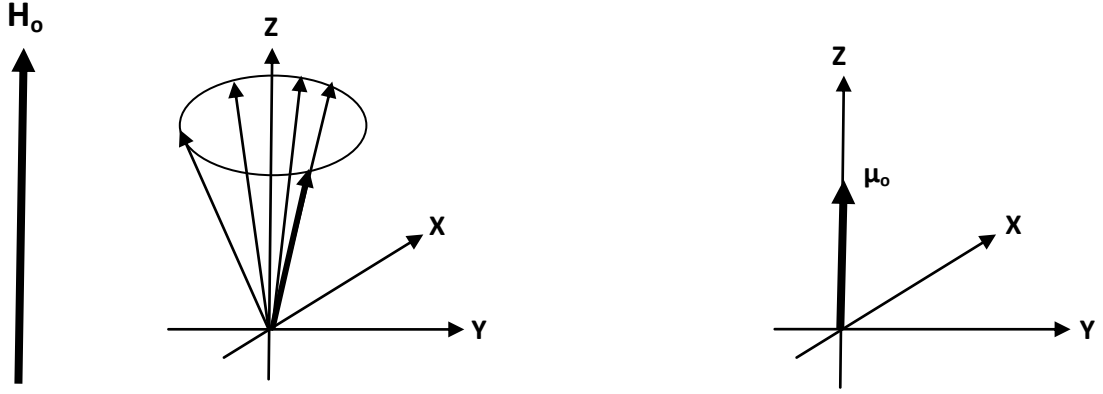
Şekil 2.4. Presesyon hareketi yapan bir çekirdeğin manyetik momentinin koni üzerinde istatistiksel dağılımı

Manyetik moment vektörel bir ifade olmasından dolayı, bu vektörün koordinat sisteminde z ve y eksenleri üzerinde bileşenleri vardır (Şekil 2.5.). Şekilde sadece bir atom için gösterilmiştir. Fakat bu durum birden fazla atom içeren örnek için düşünüldüğünde, çekirdeğin manyetik momentleri bir koni üzerinde dağılmış olduklarından dolayı, bunların xy düzlemindeki bileşenleri her yönde dağılacığından dolayı bu düzlem üzerindeki vektörlerin toplamı sıfır olacaktır.



Şekil 2.5. Manyetik momentin z ekseninde ve xy düzleminde olan bileşenleri

Buradan da anlaşılacağı gibi xy düzleminde herhangi bir mıknatıslanma gözlemlenmez. Diğer taraftan manyetik moment μ 'nün z yönündeki bileşenlerinin tamamı aynı yönde olduğundan hepsi toplanır ve Şekil 2.6.'de görüldüğü gibi z yönünde toplam bir mıknatıslanma M_0 gözlemlenir.

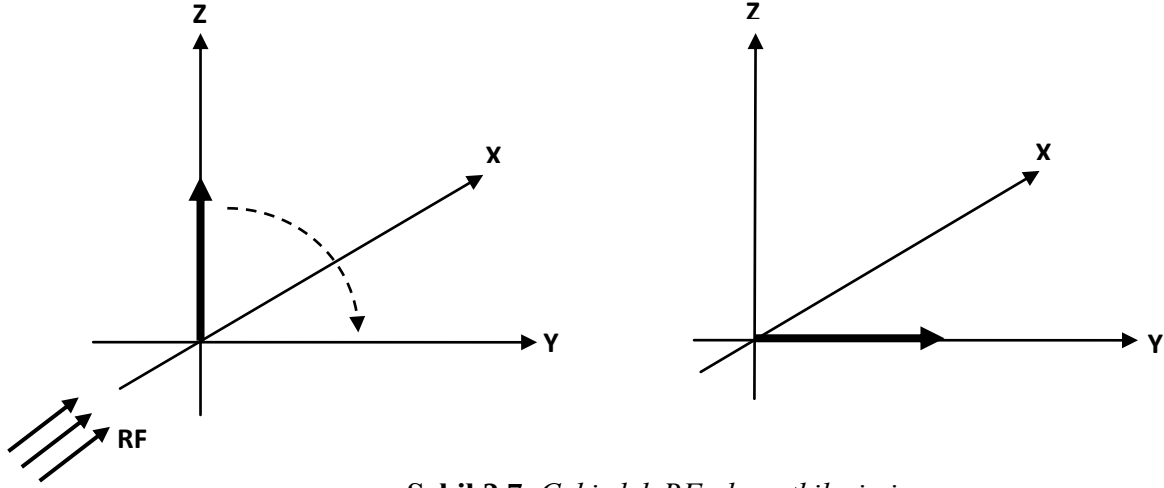


Şekil 2.6. Homojen bir manyetik alan içerisinde çekirdeğin yönelimi

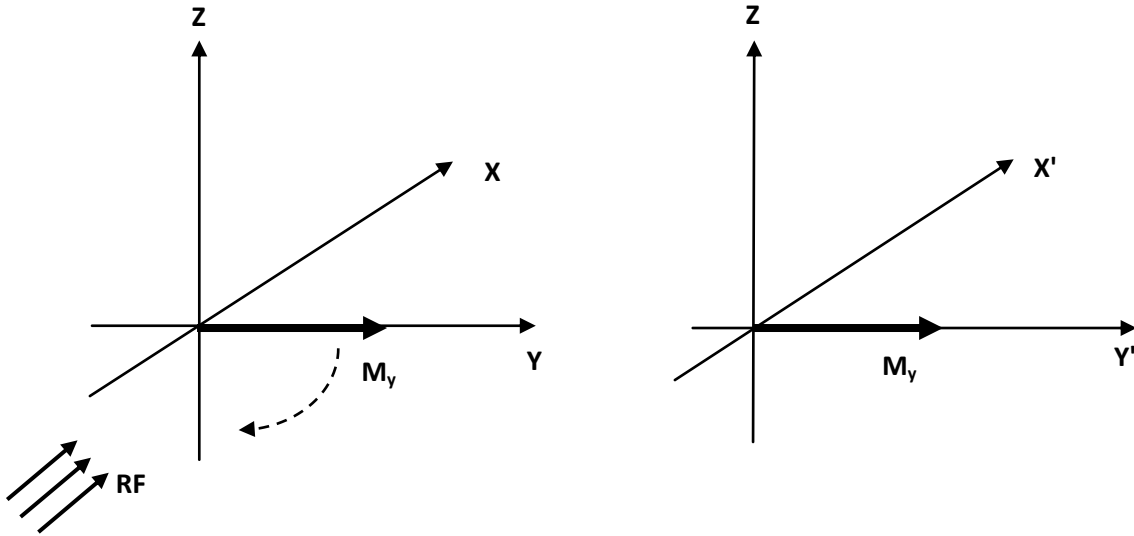
z yönündeki mıknatıslanma zıt yönlenecek çekirdekler içinde geçerlidir. Bu durumda mıknatıslanma vektörü $-z$ yönündedir. Çekirdeklerin z yönünde zıt yönleneceklerinden dolayı zıt yönlü iki tane mıknatıslanma vektörü meydana gelir. Fakat, paralel yönlenecek çekirdekler zıt yönlenecek çekirdeklerden Boltzman Dağılım Yasası'na göre her zaman daha fazla olduğundan dolayı net bir mıknatıslanma vektörü sadece z yönünde ve dış manyetik alana paralel bir biçimde oluşur. Bu oluşan mıknatıslanmaya da boylamsal mıknatıslanma adı verilmektedir.

Manyetik alan içine bir çekirdek konulduğunda ilk olarak çekirdek üzerine z yönünde yani boylamsal bir mıknatıslanma vektörü etki eder. Daha sonra çekirdek üzerine NMR cihazında x yönünde bir radyo frekansı gönderilir. Bu gönderilen radyo frekansının çekirdeklerin manyetik momentleriyle etkileşebilmeleri için açısal frekansının Larmor frekansı ile aynı olması gerekmektedir. Bundan dolayı çekirdeğe x yönünde lineer polarize bir radyo dalgası gönderilir. Bu frekans birbirine göre zıt yönde hareket eden iki bileşenli polarize elektro manyetik dalgadır. Bu bileşenlerinin birisi Larmor frekansı ile aynı yönde olduğu için etkileşme sadece bir bileşenle gerçekleşir. Bu şartlar oluştuğunda, radyo frekansı ile çekirdeklerin manyetik momentleri arasında bir etkileşim meydana gelir ve ilk olarak oluşan z yönündeki boylamsal manyetik alan

vektörünün yönü değişir ve şekil 2.7.'de görüldüğü gibi y yönüne doğru çevrilmeye başlar. Bu çevrilme tam olarak y ekseninde olduğu zamanda mıknatıslanma vektörü prosesyon hareketi yapmaya devam eder.



Şekil 2.7. Çekirdek RF alan etkileşimi



Şekil 2.8. Atom çekirdeğine ait manyetik momentin döner koordinat sisteminde gösterimi

2.1.5. Spin-Spin etkileşmesi

NMR spektroskopisinde kimyasal kayma değerlerini etkileyen çeşitli faktörler bulunmaktadır. Bu faktörlerden en önemlileri çekirdek etrafında bulunan elektron yoğunluğu ve diğer çekirdeklerin manyetik alan içinde oluşturdukları manyetik anizotropidir.

2.1.6. Durulma (Rölaksasyon) olayı

Alt enerji seviyesinde bulunan bir çekirdeğin üst enerji seviyesine geçmesine rezonans denir. Rezonans sonucu olarak da enerji seviyelerindeki çekirdek sayıları değiştiğinden çekirdek popülasyonunda bir değişme meydana gelmektedir.

Alt enerji seviyesinden üst enerji seviyesine bir çekirdeğin geçebilmesi için bu çekirdeğe dışarıdan bir enerji verilmesi gerekmektedir ve bu çekirdeğin üst enerji seviyesinde kalabilmesi için dışarıdan sürekli bir enerji verilmesi gerekmektedir. Bu durum mümkün değildir. Dolayısıyla uyarılarak üst enerji seviyesine geçen bir çekirdek belirli bir süre sonra tekrar alt enerji seviyesine geri döner. Bu şekilde sistemin dengesi sağlanmış olur. NMR spektroskopisinde NMR spektrumu kaydedebilmek için, çekirdeklerin temel durumlarına dönmeleri gerekmektedir. Çekirdekler, dışarıdan aldıkları enerji ile üst duruma geçtikten sonra tekrar alt enerji seviyelerine geri dönerler. Bu durumda da çekirdekler dışarıya bir enerji verirler. Bu olaya durulma (rölaksasyon) adı verilir. Durulma olayı birçok mekanizmaya ayrılmasına rağmen temel olarak 2 farklı mekanizmada incelenir.

1. Spin-Örgü Durulması (T_1)
2. Spin-Spin Durulması (T_2)

Çözünen numune içerisinde uyarılacak olan çekirdeğin dışındaki bütün yapıya örgü denir. Örgü atomları, örnek içindeki moleküllerin haricinde çözücü moleküllerini de içerir. Örgü molekülleri termal hareketler sonucu çevrelerinde manyetik alanlar meydana getirir. Bu moleküller de küçük bir mıknatıs gibi davranırlar. Meydana gelen manyetik alanların bazılarının frekansı, uyarılacak olan çekirdeğin prosesyon hareketinin frekansı ile örtüşür ve böylece çekirdek rezonansa gelir. Yani bir üst enerji seviyesine uyarılır. Daha sonra çekirdek almış olduğu bu enerjiyi örgüye vererek tekrar alt enerji seviyesine geri döner ve çekirdek durulur. Bu olaya spin örgü durulması denir. Spin örgü durulması mikro saniyeler mertebesinde dakika mertebesine kadar değişebilir. Çekirdeğin örgüye vermiş olduğu enerji termal enerjiden kinetik enerjiye çevrilir. Burada söz konusu olan örgüye verilen enerji ışın halinde değildir. Çünkü çekirdeğin ışın yayma olasılığı, yayılacak olan ışının dalga boyu ile doğru orantılı olduğu için bu yayılma olasılığı söz konusu olan radyo dalgaları bölgesinde imkânsızdır.

Spin spin durulması, spin örgü durulmasına göre daha zayıf bir durulma tipidir. Çeşitli ölçüm metotları olmasına rağmen en basit ölçüm yolu pik genişliğinin ortasının

ölçülmesidir. Buradan da anlaşıldığı gibi durulma zamanı NMR piklerinin genişliğini ve morfolojisini etkileyen etmenlerdendir. Durulma zamanı uzun olan çekirdeklerin pikleri keskin ve dar bir şekilde, kısa olan çekirdeklerin ise yayvan bir şekilde gözlemlenmektedir. Heisenberg belirsizlik ilkesi ile pik genişlikleri ile durulma süresi arasındaki bağlantı açıklanmaktadır. Bu ilkeye göre,

$$\Delta E \cdot \Delta t = h/2\pi \quad (1.15)$$

olur ve bu denklem düzenlenir ise,

$$(\Delta E/h) = 1/2\pi \cdot \Delta t \quad (1.16)$$

şeklinde yazılabilir.

$E = h \cdot \nu$ olduğundan 1.16 formülünde yerine konulursa,

$$\Delta E = 1/(2\pi \cdot \Delta t) \quad (1.17)$$

formülü elde edilecektir. Bu formüle göre, Δt durulma zamanı ne kadar küçük olursa, $\Delta \nu$ o kadar büyük olacaktır. Buradan da anlaşıldığı üzere rezonansın geniş bir frekans bölgesine yayıldığını, dolayısıyla NMR sinyallerinin geniş olacağını, aksi durumunda frekans bölgesinin küçük olacağını buna bağlı olarak da NMR piklerinin genişliğinin az şiddetinin yüksek olacağını anlarız.

2.1.6.1. Spin sistemlerinde durulma

Bloch eşitiği

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1}$$

$$\frac{dM_{x'}}{dt} = -\frac{M_{x'}}{T_2} \quad \text{ve} \quad \frac{dM_{y'}}{dt} = -\frac{M_{y'}}{T_2}$$

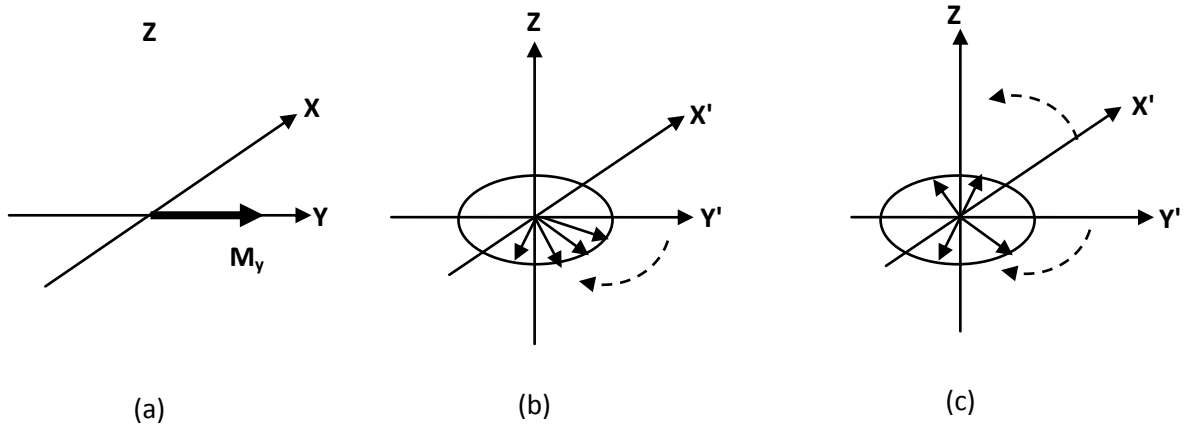
Rezonans olayı sırasında, x yönünde bir radyo dalgası uygulanarak z yönündeki manyetizasyon vektörü y eksenine üzerine yönlendirilir. Bu şekilde z eksenine ve y eksenine üzerinde manyetik alan vektörü bileşeni meydana gelir. Bu şekilde z yönündeki mıknatıslanma azalır. Bu azalma y yönünde oluşan mıknatıslanmadır. y yönündeki mıknatıslanmanın kaybolmaması için geçen süreye spin-spin durulma zamanı (T_2) denir.

y yönündeki mıknatıslanmanın azalmasını etkileyen 2 faktör vardır. Çözücü içerisindeki örneğe etki eden manyetik alan homojen değildir. Manyetik alanın homojen

olmamasından dolayı bazı çekirdekler manyetik momenti yavaş, bazı çekirdeklerin de daha hızlı dönme hareketi yapmaktadır.

Tabiki bu farklı dönme hareketi toplam mıknatıslanma değerini etkilememektedir. Ancak, mıknatıslanma vektörü eğer xy düzlemine çevrilir ise durum bu halden oldukça farklı olacaktır. Mıknatıslanma vektörü y' doğrultusunda sabit kalacaktır. Bu durum istisnai bir durum olarak da kabul edilmektedir. Çünkü bu durum tüm çekirdeklerin Larmor frekanslarının aynı olması durumunda geçerlidir.

Şekil 2.9'da da görüldüğü gibi, aslında Her hangi bir mıknatıslanma vektörünün içerisinde Larmor frekansları farklı olan çekirdekler vardır. Bu Larmour frekanslarının bazıları hızlı iken bazıları yavaş bir şekilde dönmektedir ve bu yüzden çekirdeklerin manyetik momentleri bir yalpaze gibi açıldığı gözlemlenir.



Şekil 2.9. xy düzleminde manyetik moment vektörlerinin dağılımı

Zaman geçtikçe manyetik momentler $x'y'$ düzlemine eşit bir şekilde dağılırlar ve bu yüzden y' eksenini boyunca manyetik vektörün büyüklüğü sıfır olur. Y' eksenini boyunca mıknatıslanma vektörünün büyüklüğünün sıfır oluncaya kadar geçen süre spin-spin durulma zamanı denir ve T_2 ile gösterilir. Bu zamanda tabiki bu olayın dışında bazı çekirdekler enerjilerini örgüye vererek temel hallerine geri dönerler. Çekirdeklerin dışarıdan almış oldukları enerjiyi örgüye vererek tekrar temel hallerine dönmesi için geçen zamana spin-örgü durulma zamanı denir ve T_1 ile gösterilir.

Her zaman ve her koşulda spin-örgü durulma zamanı, spin-spin durulma zamanından ($T_1 > T_2$) büyüktür.

Aslında spin-spin durulması bir entropi olayıdır. Çünkü, spin-spin durulması çekirdeklerin spin hızlarının farklı olmasından ve bu hızların istatistiksel olarak

dağılımından oluşmaktadır. Oysa, spin-örgü durulması bir enerji alış verişidir ve dolayısıyla spin-örgü durulma olayı tamamen bir entalpi olayıdır.

Spin-örgü durulmasında çekirdek dışarıdan soğurmuş olduğu enerjiyi temel hale geçerken örgüye elektromanyetik dalga olarak vermesi mümkün değildir. Çünkü, çekirdeğin ışın yayma olasılığı, yayılan ışının dalgaboyu ile doğru orantılıdır. Çekirdeğin soğurmuş olduğu enerji radyo dalgaları bölgesinde olduğundan dolayı bu enerjinin elektromanyetik dalga olarak dışarı verilmesi mümkün değildir. Bu durumda sadece fazla enerjinin örgüye verildiği düşünülür. Örgüyü meydana getiren moleküller çeşitli termal hareketler oluşturur ve bu termal hareketler sonucu çevrelerinde bir manyetik alan meydana getirirler. Bu moleküllerin dönme hareketleride olduğundan dolayı, bu dönme hareketlerinin bazılarının frekansları, çekirdeğin prosesyon hareketinin frekansına uyar ve böyle fazla enerji etkileşim sonucunda örgüye aktarılır. Bu şekilde örgüye verilen enerji kinetik enerjiye çevrilmiş olur.

2.1.6.2. Durulma mekanizması

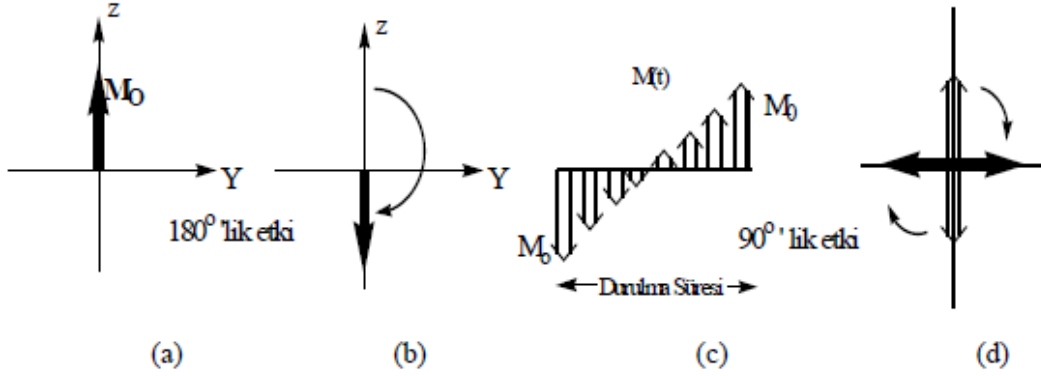
NMR spektroskopisinde elde edilen pikler, oluşan mıknatıslanma vektörünün zamana göre değişimidir. Kısaca, uyarılmış çekirdeklerin durulmasıdır. Bir numune uyarıldığı zaman, gönderilen RF alanının, iki puls arasındaki bekleme süresi ve gönderilen pulsun açısı gibi bazı parametreler çekirdeğin durulma zamanına göre ayarlanır.

Temel halden üst enerji seviyesine geçmiş olan çekirdeğin tekrar eski haline gelmesi için çekirdeğin çevresinde çekirdeğin Larmour frekansına eşit olan döner bir manyetik alanın olması gerekmektedir. Bu manyetik alanlar çekirdeğin çevresinde mevcuttur. Moleküllerin ötelenme hareketleri, dönme hareketleri ve bağların titreşimleri gibi hareketler molekülde gözlemlenen dinamik olaylardan bazılarıdır. Bu hareketlerin tamamını parçacıklar ve çekirdekler oluşturduklarından dolayı çekirdeğin etrafında manyetik alanlar meydana getirirler. Çekirdeklerin Larmour frekansları 10^7 - 10^9 Hz civarındadır. Dolayısıyla dışarıdan oluşacak manyetik alan frekansının bu aralıkta olması gerekir [1].

2.1.6.3. Inversion recovery yöntemi

Şekil 2.10' de gösterilen Inversion Recovery yönteminde z yönünde yönlenmiş olan (a) manyetik moment vektörünün 180° lik radyo dalgasıyla etkileşimi sonucu,

manyetik moment vektörü $-z$ doğrultusunda (b) yönlenmiştir. Uygulanan 180° lik radyo dalgasının sistem üzerinden kaldırılmasının hemen ardından manyetik moment vektörü tekrar eski konumuna dönmektedir (c).



Şekil 2.10. *Inversion Recovery Yöntemi*

Manyetik moment vektörünün tekrar eski konumuna dönmesine kadar geçen süreye durulma süresidir. Fakat NMR spektroskopisinde $+z$ ve $-z$ yönündeki manyetik moment vektörleri ile her hangi bir pik gözlemlenemez. Pik gözlemlenebilmesi için çekirdeğin manyetik moment vektörünün mutlaka y yönünde olması veya herhangi bir bileşeninin y ekseninde olması gerekir ki bu şekilde pik gözlemlenebilir. Dolayısıyla Inversion Recovery yönteminde bu durulma süresi, 180° lik radyo dalgasının uygulanmasından çok kısa süre sonra sisteme 90° lik radyo dalgası uygulanarak elde edilmektedir.

2.2. Kızıl Ötesi Spektroskopisi

H_2 , N_2 , O_2 ,... gibi homonükleer moleküller hariç, bütün moleküller kızıl ötesi ışınlarını absorplar ve kızıl ötesi spektrumu verirler. Homonükleer moleküllerin kızıl ötesi spektrumu vermemelerinin sebebi dönme veya titreşim hareketleri sırasında dipol momentlerinde net bir değişim olmamasıdır. Yani homonükleer moleküllerin dipol moment değişimleri 0'dır. Bu durumda buradan da anlaşılacağı gibi bir maddenin kızıl ötesi spektrumu verebilmesi için maddedeki bir molekülün titreşim veya dönme hareketi sonucunda molekülün dipol momentinde net bir değişim olmalıdır [34].

Herhangi bir molekül üzerine düşen ışının elektrik alan bileşeninin frekansı ile molekülde bulunan bir titreşim hareketinin frekansına uyunca molekül gönderilen ışını

absorplar. Absorpsiyon sonucu ışının enerjisi böylece moleküle geçer ve titreşimin genliği büyür. Böylece ışını absorplayan molekülün elektriksel yük dağılımı daha da asimetrik olur ve molekülün dipol momentı büyür.

Kızıl ötesi ışınları, UV ve X ışınları ile ilgili incelenen elektronik geçişlerin hepsini oluşturacak kadar enerjili değildir. Bu nedenle, kızıl ötesi ışınının absorpsiyonu, çeşitli titreşim ve dönme halleri arasındaki enerji farkının küçük olmasından dolayı daha çok moleküler yapılarla sınırlıdır [10].

Bir maddenin kızıl ötesi spektrumu birçok diğer spektroskopik yöntemle göre daha karışıktır. Bunun nedeni kızıl ötesi ışını enerjilerinin moleküllerin titreşim enerjileri seviyelerinde ve molekülde birçok titreşim merkezlerinin olmasıdır.

Kızıl ötesi spektroskopisi, görünür bölge ile mikrodalga bölge arasında kalan enerjinin moleküler ve kimyasal gruplar tarafından absorplanmasının ölçümüne dayalı bir spektroskopik yöntemdir. $3,8 \cdot 10^{14}$ ile $3 \cdot 10^{11}$ Hz aralığında 700-100000 nm dalga boyları arasında kalan enerji bölgesidir. Bu aralık çok geniş olduğundan 3 absorpsiyon bölgesine ayrılarak incelenir [19]. Bu bölgeler,

1. Yakın Kızıl Ötesi absorpsiyon bölgesi
2. Orta Kızıl Ötesi absorpsiyon bölgesi
3. Uzak Kızıl Ötesi absorpsiyon bölgesi

Bu bölgelerde kullanılan dalga boyları, dalga sayıları ve frekans aralığı Çizelge 2.3’de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Kızıl ötesi spektrum bölgeleri[19]

Bölge	Dalga Boyu (λ) Aralık (μm)	Dalga Sayısı Aralığı (cm^{-1})	Frekans Aralığı (Hz)
Yakın	0,78 – 2,5	12800 - 4000	$3,8 \cdot 10^{14}$ – $1,2 \cdot 10^{14}$
Orta	2,5 – 50	4000 – 200	$1,2 \cdot 10^{14}$ – $6 \cdot 10^{12}$
Uzak	50 - 1000	200 – 10	$6 \cdot 10^{12}$ – $3 \cdot 10^{13}$

Dalga sayısı ($1/\lambda$) hem enerji hem de frekansla doğru orantılı olduğundan dolayı Dalga sayısı, dalga boyunun tersine eşittir. Titreşim frekansını kullanmak sayısal olarak ölçeklenmeye uygun olmadığından dalga sayısının kullanılması tercih edilir.

İnfrared ışınlarının dalga boyları 1000-300000 nm arasında olmasına rağmen kızıl ötesi spektroskopisinde ışınlar dalga boyları 2500-25000 nm arasında olan ışınlardan

yararlanılır. Kızıl ötesi spektroskopisinde genellikle doğrusal bir dalga sayısı ölçeği kullanılmaktadır. Buna göre yukarıdaki dalga boyları aralığı $4000-400\text{ cm}^{-1}$ şeklinde ifade edilebilir. Dalga sayıları 400cm^{-1} ' den daha küçük ışınların enerjileri moleküllerin dönme enerjileri seviyesinde olduklarından, havadaki moleküller tarafından bile kolaylıkla absorbe edilirler.

Kızıl ötesi spektroskopisi ile bir organik bileşiğin yapısının aydınlatılması, hidrojen bağlarının bulunması, yapı tayini, bağ uzunlukları ve bağ açıları bulunabilir [35].

2.2.1. Moleküler titreşim türleri

Moleküldeki bütün atomların aynı frekans ve aynı fazda basit harmonik hareketler yaptıkları titreşimlere temel titreşimler denir. Bir molekülün yapabileceği titreşim sayısı o molekülü oluşturan atomların sayısına bağlıdır.

N atomlu bir molekül $3N$ serbestlik derecesine sahiptir. Molekülün toplam hareket serbestliğinden üç tanesi x, y, z eksenleri boyunca ötelenme hareketini belirler. Diğer üç tanesi de molekülün x, y, z eksenleri etrafındaki dönme hareketini belirler. Doğrusal moleküllerde ise molekül eksen etrafındaki dönme, molekülün tümünün yer değiştirmesi açısından bir anlam taşımayacağından sadece diğer iki eksen etrafındaki dönmeler alınır. Dolayısıyla açılı bir molekül $(3N-6)$ tane, doğrusal bir molekül ise $(3N-5)$ tane çeşitli türde titreşim hareketine sahiptir. Şekil 2.11 ile verilen çok atomlu moleküllerin titreşim hareketleri gerilme, açı bükülme, düzlem dışı açı bükülme ve burulma titreşimleri olarak dört grupta incelenebilir. Çok atomlu moleküllerin titreşimleri, gerilme titreşimleri, açı bükülme titreşimleri, burulma ve düzlem dışı açı bükülmesi olarak 4'e ayrılır [36].

1. Gerilme Titreşimleri (stretching):

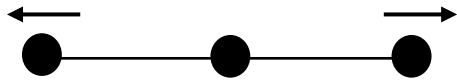
Gerilme titreşimleri, bağ eksenini doğrultusunda periyodik olarak uzama ve kısılma hareketine sebep olan titreşimler olarak adlandırılırlar. Bu tür titreşim hareketleri sadece bağ uzunluğunu değiştirir, bağ açısında herhangi bir değişime sebep olmazlar. Gerilme titreşimleri, simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri olarak ikiye ayrılır. Moleküldeki tüm bağların uzaması ve kısılması hareketine simetrik gerilme adı verilir ve ν_s ile gösterilir. Moleküldeki bağların bir veya birkaçının uzarken diğerinin kısılma hareketi yapmasına asimetrik gerilme titreşimi denir ve ν_{as} ile gösterilir [37-39].

2. Açı bükülme titreşimleri (bending): İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişmesine neden olan titreşimlerdir. Makaslama, sallanma, dalgalanma ve kıvrırma olarak 4'e ayrılır.

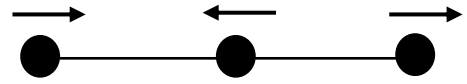
- i. Sallanma (rocking): İki bağ arasındaki açının değişmesi ile ya da bir grup atom arasındaki açının tek bağ ile değişmesinden kaynaklı titreşim hareketidir.
- ii. Kıvrırma (twisting): Hem doğrusal hem de düzlemsel olmayan moleküllerin bağlarının atomlar tarafından bükülmesi ile oluşan titreşim hareketidir.
- iii. Dalgalanma (wagging): Bir bağ ile düzlem arasındaki açının değişmesidir.
- iv. Makaslama (scissoring): İki bağ arasındaki açının değişmesidir. İki bağın ucunda bulunan atomlar birbirlerine göre açığı azaltacak veya artıracak şekilde zıt hareket yaparlar.

3. Burulma (torsion): Burulma titreşimleri ise iki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme edecek şekilde değişimine neden olan titreşimlerdir

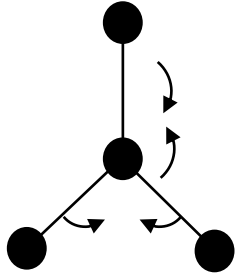
4. Düzlem dışı açı bükülmesi (out of plane bending): Genellikle en yüksek simetriye sahip bir düzleme dik doğrultudaki açı değişimine neden olan titreşim hareketleridir. Böyle titreşimler genellikle kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür.



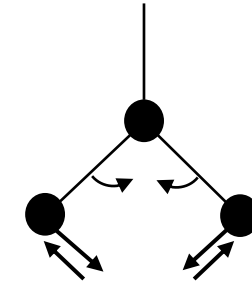
(a) Simetrik (u_s)



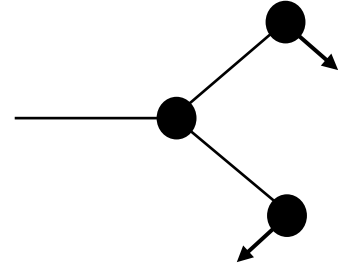
(b) Asimetrik (u_{as})



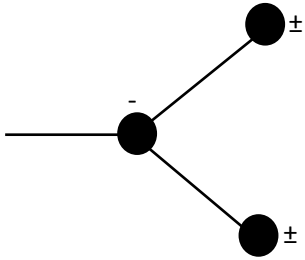
(c) Açık bükülmesi (δ)



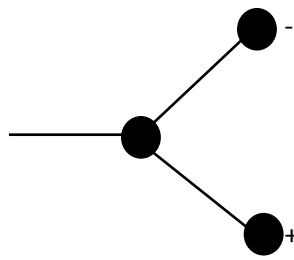
(d) Makaslama (δ_s)



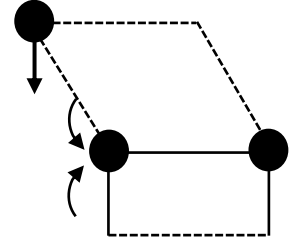
(e) Sallanma (ρ_r)



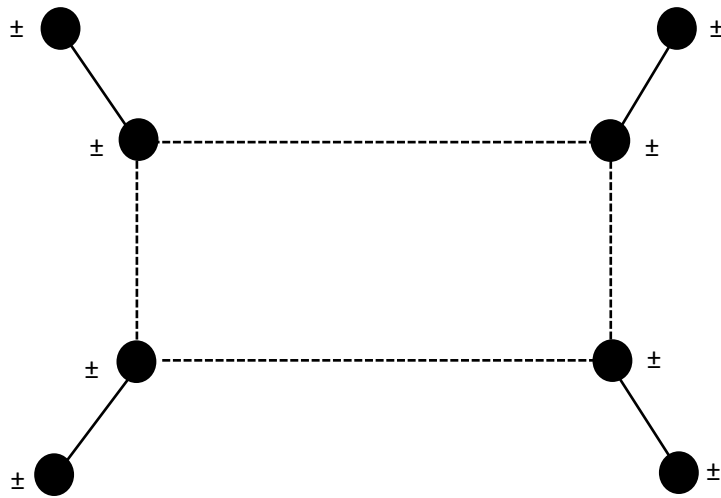
(f) Dalgalanma (w)



(g) Kivırma (t)



(h) Burulma (τ)



(i) Düzlem dışı açı bükülmesi (γ)

Şekil 2.11. Molekül titreşim türleri[40]

Bir molekülün kızıl ötesi spektrumunda, temel titreşim frekansları, üst-ton titreşim frekansları, fermi rezonansı, sıcak bant titreşimleri ve kombinasyon titreşim bantları gözlenir [38].

Temel titreşim frekansları, bir molekülün kızıl ötesi spektrumunda en fazla geçiş olasılığına sahip taban titreşim seviyesinden birinci titreşim seviyesine olan geçişine karşılık gelen bantlardır ve en şiddetli bantlardır. Bunu sebebi ise Boltzmann olasılık dağılım yasasına göre moleküller oda sıcaklığında daha çok taban titreşim enerji düzeyinde bulunduğundan geçiş olasılığı daha yüksektir ve bu geçiş sırasında oluşan frekanslar temel titreşim frekanslarıdır [39].

Üst-ton titreşim frekansları, temel bantların titreşimlerinden daha zayıf olan bantları gözlemlenmekte mümkündür. Bir molekülün gerçek yapısının anharmonik olmasından dolayı temel halden 2. veya 3. enerji seviyesine geçişlerde gözlemlenir. Bu geçişlerin şiddeti Boltzmann yasasına göre temel bant geçişleri yanında oldukça düşüktür [41].

Fermi rezonansı, bir temel titreşim ile bir üst ton veya birleşim frekansı aynı simetri türünde ise birbirine çok yakın frekanslara sahip olabilirler. Bu titreşimlerin etkileşimleri sonucunda bir şiddetli temel titreşim bandı ve bir zayıf üst-ton bandı gözlemlenmesi yerine gerçek yerlerinden sapmış iki şiddetli bant gözlemlenebilir. Kuantum mekaniğine göre enerji seviyeleri yakın olan iki titreşim birbirleri ile etkileştiğinde biri daha düşük diğeri daha yüksek frekansta iki yeni ve şiddetli bant oluşur. Bu olaya Fermi rezonansı denir [41].

Sıcak bant titreşimi, oda sıcaklığında bulunan moleküllerin bazıları, Boltzmann dağılım yasasına göre üst uyarılmış enerji seviyesinde bulunabilir. Bir molekülün kızıl ötesi spektrumunda olasılığı az olsa da uyarılmış enerji seviyesinden daha yüksekte bulunan başka bir enerji seviyesine geçişler de olabilir.

Kombinasyon bant titreşimleri, iki ya da daha fazla titreşim frekanslarının üst üste binen toplamı ya da farkı olarak ortaya çıkan frekansları da birleşim veya fark bantları oluşturur.

2.2.2. Grup frekansları

Çok atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarının yorumlanmasında kullanılan yöntemlerden birisi grup frekansları yöntemidir. Grup frekansları temel olarak moleküldeki bir grup atomun titreşiminin molekülün geri kalan kısmına ait

titreşimlerden nispeten bağımsız olduğu gerçeğine dayanılarak açıklanır. Temel titreşimlerde molekülün bütün atomları aynı fazda ve aynı frekansta hareket ederler. Genlikler ise kütleler ile ters orantılı olduğundan birbirinden farklıdır. Bu genlik farkı bazı atom gruplarının molekülün geri kalan kısmından bağımsız hareket etmelerine neden olur. Böylece, bazı gruplar molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak oldukça dar bir frekans aralığında soğurma yaparlar. Bu frekanslara grup frekansları denir [27, 42].

Eğer molekül içindeki bir grup moleküldeki diğer atomlara oranla daha hafif (OH, NH, NH₂, CH₃) veya daha ağır atomlar (F, Cl, Br) içeriyorsa bu tip grupların bağımsız olarak hareket ettiği kabul edilir. Çünkü bu grupların harmonik titreşimlerinin genliği molekülün diğer atomlarına oranla daha büyük veya daha küçüktür. Birden fazla bağ içeren grupların (C≡N, C=C) titreşimleri de eğer gruplar konjüge sisteme ait değilse molekülün geri kalan kısmından bağımsız olabilir. Atomların denge pozisyonunda kuvvet sabitinin büyük olması hareketin zorlaşmasına neden olur. Bu nedenle, ikili ve üçlü bağların gerilme frekansları tekli bağlardan daha yüksek olur. Çizelge 2.4’de verildiği gibi bir çok organik ve inorganik grupların frekansları bellidir ve bunlar yapı analizlerinde sık kullanılır. Grup frekansı temel bir frekans olduğundan, aynı grubu içeren farklı moleküllerde grubun karakteristik kızıl ötesi soğurma bandı hemen hemen aynı frekanstadır. Moleküllerin normal titreşimleri iskelet ve karakteristik grup titreşimleri olarak ikiye ayrılır. İnfrared soğurma bölgesinin (1400-700 cm⁻¹) iskelet titreşim bölgesindeki bantlar molekülün yapısından çok etkilenir. Bu bölgede bantların tümü incelenen moleküle özgüdür ve bu bölgeye parmak izi bölgesi de denir. Tek bağ soğurma bantlarının çoğu bu bölgede toplanır ve bantların hangi tür titreşimler olduğunu belirlemek daha zorlaşır. Kompleks bir molekülün kızıl ötesi spektrumu grup frekansları yöntemi ile incelendiğinde molekülün yapısı hakkında önemli bilgiler elde edilir.

Çizelge 2.4. Bazı grup frekansları [27, 28-29,43]

Grup	Gösterim	Grup Gösterim Dalga sayısı aralığı (cm ⁻¹)
– O – H gerilme	$\nu(\text{OH})$	3650-3400
– N – H gerilme	$\nu(\text{NH})$	3500-3300
– C – H gerilme (aromatik)	$\nu(\text{CH})$	3100-3000
– C – H gerilme (alifatik)	$\nu(\text{CH})$	3000-2900
– CH ₃ gerilme	$\nu(\text{CH}_3)$	2962-2972
– CH ₂ gerilme	$\nu(\text{CH}_2)$	2926-2853
– S – H gerilme	$\nu(\text{SH})$	2600-2450
– C – N gerilme	$\nu(\text{CN})$	2300-2200
– C – C gerilme	$\nu(\text{CC})$	2260-2100
– C = O gerilme	$\nu(\text{CO})$	1900-1600
– C = N gerilme	$\nu(\text{CN})$	1700-1600
– C = C gerilme	$\nu(\text{CC})$	1650-1550
– NH ₂ bükülme	$\delta(\text{NH}_2)$	1600-1540
– CH ₂ bükülme	$\delta(\text{CH}_2)$	1465-1450
– CH ₃ bükülme	$\delta(\text{CH}_3)$	1450-1375
– S = O gerilme	$\nu(\text{SO})$	1080-1000
– C = S gerilme	$\nu(\text{CS})$	1200-1050
– C – F gerilme	$\nu(\text{CF})$	1300-1100
– C – Cl gerilme	$\nu(\text{CCl})$	800-700
– C – Br gerilme	$\nu(\text{CBr})$	600-500

2.2.3. Grup Frekanslarını Değiştiren Etkiler

Grup frekanslarına etki eden etkiler temel olarak molekül içi ve molekül dışı etkiler olmak üzere ikiye ayrılır [19]. Molekül içi etkiler, çiftlenim, komşu bağın kuvvet sabiti etkisi ve elektronik etki olarak 3 gruba ayrılır. Molekül dışı etkiler ise dipolar etkilenme ve hidrojen bağı ile etkilenme olarak 2 temel gruba ayrılır [44].

2.2.3.1. Çiftlenim

Çiftlenim bir atoma bağlı iki titreşim arasında veya bir molekülde frekansları birbirine yakın iki titreşim arasında gözlemlenir ve 2 farklı bant şeklinde görülür [27]. Bileşenlerden birisi temel frekanstan düşük, diğeri ise yüksek frekansta gözlenir. Bir molekülde çiftlenim sonucu meydana gelen titreşim frekanslarının toplamı düşünülen molekül için hesaplanan frekansın yaklaşık iki katına eşittir.

Çiftlenim çizgisel moleküllerde en fazla, açılı moleküllerde ise açıdaki artışa bağlı olarak azalmaktadır. Dik açılı moleküllerde ise sıfırdır. Titreşim yapan merkezler arasında iki bağ uzunluğundan daha fazla bir uzaklık olduğu zaman ve titreşim yapan

merkezler birbirine çok yakın olduğunda, fakat titreşim frekansları çok farklı olduğunda çiftlenim gözlenmez [45].

Çiftlenim, CO₂ ve SO₂ molekülleri üzerinde açıklanacak olursa; Hipotetik iki atoma sahip C=O molekülünde gerilme titreşimi 1871 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bunun yanında O=C=O şeklinde olan CO₂'nin spektrumu alındığında bu bölgede bir titreşim bandı gözlenmez. Bunun yerine spektrumda, 1350 cm⁻¹'de simetrik ve 2350 cm⁻¹'de asimetrik olan iki farklı titreşim bandı gözlenir [43]. Bunun nedeni, CO₂'deki titreşim merkezleri arasındaki çiftlenim sonucu iki tane 1871 cm⁻¹ titreşimi yerine simetrik ve asimetrik ayrı ayrı iki farklı titreşim meydana gelmesidir. SO₂ molekülü incelendiğinde, açılı bir molekül olduğundan dolayı çiftlenim etkisi CO₂ molekülüne göre daha azdır.

Hipotetik S=O molekülü için 1260 cm⁻¹'de titreşim bandı hesaplanmıştır. Ancak SO₂'nin IR spektrumunda 1150 cm⁻¹'de simetrik, 1360 cm⁻¹'de ise asimetrik titreşim bantları gözlenir [19,45].

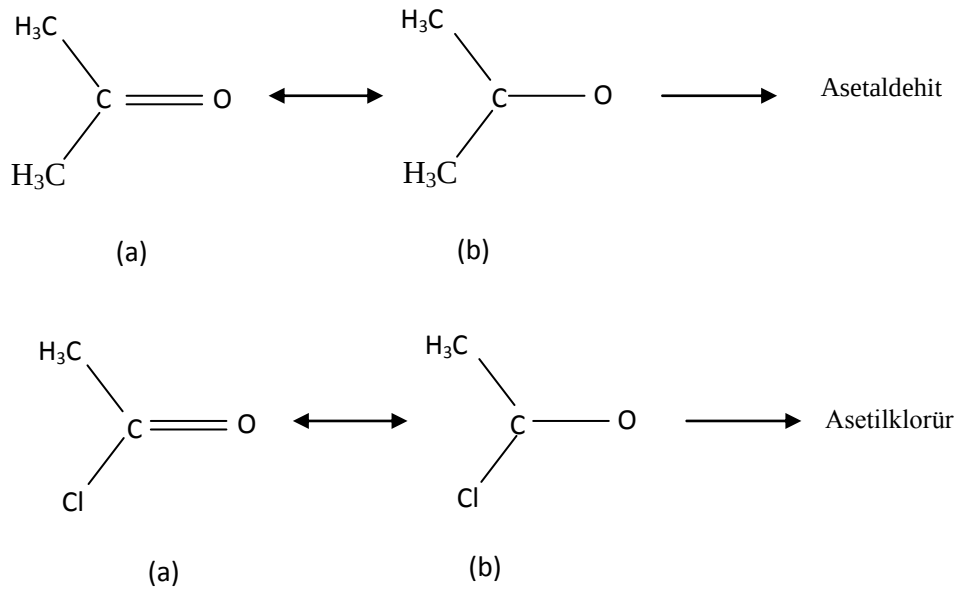
2.2.3.2. Komşu bağın kuvvet sabiti etkisi

Bir bağa komşu olan bağın kuvvet sabitinin büyümesi o bağın da kuvvet sabitinin büyümesine neden olur. Böylece, titreşim frekansları yükselir. Komşu bağın etkisiyle bir bağın frekansının düşmesine veya yükselmesine komşu bağ etkisi denir [28]. Örneğin Cl-C frekansı üçlü bağ frekansından küçüktür. Bu kadar farklı frekanslar arasında çiftlenim olmaz. Burada meydana gelen kimyasal kaymalar elektronik etki ve kütle etkisi ile açıklanamaz. Çünkü, eğer kimyasal kaymalar elektronik etkiden dolayı olsaydı Cl-C, Br-C ve I-C bağ frekanslarının kaymaları da aynı yönde olması gerekirdi. Diğer taraftan C atomu yerine Cl, Br veya I olsaydı frekans kaymalarının çok küçük olduğu gözlemlenmektedir. Burada, Cl, Br ve I atomlarının C atomuna göre daha ağır oldukları bilinmektedir. Bu yüzden bu kaymalar kütle etkisi ile de açıklanamaz. Dolayısıyla, bu kaymaların sebebi komşu bağın kuvvet sabiti etkisidir. Bir frekans kaymasının komşu bağın kuvvet sabiti etkisinden gelip gelmediğini anlamanın en uygun yolu söz konusu maddeye çok benzer bir örnek seçmektir [45-48].

2.2.3.3. Elektronik etki

Söz konusu bağın elektron yoğunluğunda değişiklik meydana getiren etkiye elektronik etki adı verilir. İndüktif ve rezonans etki olarak ikiye ayrılır.

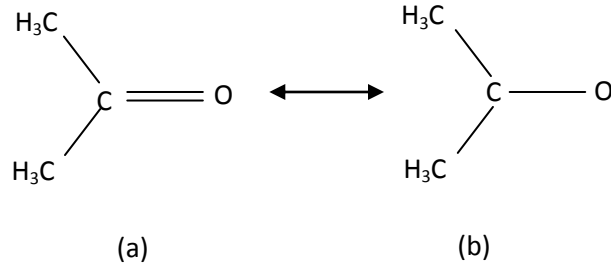
İndüktif Etki: Bağ elektronlarının atomlar arasında ortaklaşılmasını zincir boyunca atomdan atoma değiştiren etkidir ve pozitif ve negatif indüktif etki olarak ikiye ayrılır. Pozitif indüktif etki bağın elektron yoğunluğunu artırır ve bağın karakterini artırır. Böylece titreşim frekansı artmış olur. Negatif indüktif etki de ise bunun tam tersi olarak bağın elektron yoğunluğu azaltır ve bağın karakteri azalır. Böylece, titreşim frekansı azalır. Pozitif indüktif etki Şekil 2.13’de verilen asetaldehit ve asetilklorür molekülleri ile örneklenebilir. Asetaldehit şeklindeki gibi iki rezonans haline sahiptir ve karbonil grubundaki çift bağ karakteri çok fazla güçlü değildir. Asetaldehitteki H atomu yerine Cl atomu geçerse, Cl atomu bağın elektronlarını 32 kendine çeker. Böylece, C atomu etrafındaki elektron yoğunluğu azalır ve bu atom elektron eksikliğini gidermek için C=O çift bağındaki elektronları aldehitte olduğundan daha fazla kendine doğru çekmeye başlar. Başka bir deyişle, elektronegativitesi artan C atomu çift bağın elektronlarını O ile ortak kullanmaya başlar. Asetilklorürdeki C=O çift bağın karakteri asetaldehittekine göre daha güçlü olur. Asetaldehit ve asetilklorür için karbonil absorpsiyonun 1730 cm^{-1} ve 1802 cm^{-1} ’de olduğu görülür. Böylece, asetilklorürde pozitif indüktif etki sonucu karbonil grubunun çift bağ karakteri yükselmiş olur [46,47].



Şekil 2.12. Asetaldehit ve asetilklorür moleküllerinde pozitif indüktif etki [28]

Negatif indüktif etki için ise Şekil 2.13’de gösterilen aseton molekülü incelenebilir. Asetaldehitteki H atomu yerine CH_3 grubu geldiği zaman, alkil grupları,

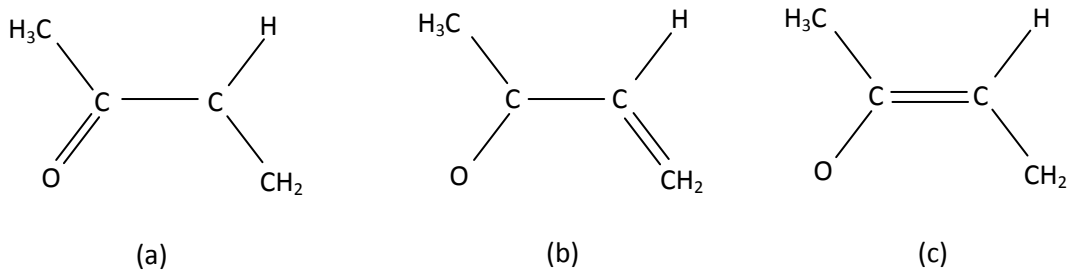
bağlı oldukları atoma elektron akışı olur. Böylece, karbonil grubunda pozitif yüklü olan C atomu elektron eksikliğini bu şekilde karşılar ve O atomu ile arasındaki bağın elektronlarına ilgisiz davranır. Sonuç olarak karbonil grubunun çift bağ karakteri zayıflar ve dolayısıyla aseton molekülündeki karbonil grubunun frekansı, asetaldehitteki karbonil frekansına göre daha düşük bölgede gözlemlenir.



Şekil 2.13. Aseton molekülünde negatif indüktif etki [19]

Rezonans Etki: Elektronların yerlerinin birbirinden farklılık gösterdiği yapılarda elektronlar hareket halindedir fakat çekirdek sabittir. Rezonans etki bu şekildeki yapılarda görülmektedir. Rezonans etki, söz konusu bağın zayıflamasına, bu duruma bağlı olarak da söz konusu bağın titreşim frekansının düşük frekanslara kaymasına neden olur.

Örneğin, Asetaldehitteki H atomu yerine bir vinil grubu geçerse 3-buten-2-on molekülü elde edilir. Bu molekül Şekil 2.14’de verildiği gibi üç farklı yapıya sahiptir. Herhangi bir molekülün IR spektrumu alındığında karbonil grubunun titreşim frekansı yaklaşık olarak 1686 cm⁻¹’de gözlenir. Buna göre, C-O bağının asetaldehitteki bağdan bile zayıf olduğu ve çift bağın rezonans nedeniyle tek bağa dönüştüğü sonucu ortaya çıkar.



Şekil 2.14. 3-buten-2-on molekülünün rezonans durumları [19]

2.2.3.4. Dipolar etkilenme

Bir maddenin en iyi spektrumu gaz fazındaki spektrumudur. Çünkü madde gaz halindeyken, bir molekülün yanında başka bir molekül bulunmaz ve molekül normal titreşimini yapar. Buna karşılık, madde sıvı fazdayken aynı molekül yakınında bulunan başka molekülden etkilenir ve spektrumunda farklılıklar meydana gelir. Bu etkiye molekül dışı dipolar etkilenme denir. Polar bir molekülün pozitif ucuyla başka bir molekülün negatif ucunun birbirlerini çekmeleri ile oluşan etkileşime dipolar etkileşme olarak bilinir. Aseton molekülü üzerinde açıklanacak olunursa, (Şekil 2.13) aseton karbonili sıvı ve gaz fazda ayrı yerlerde titreşim frekansına sahiptir. Sıvı fazdaki titreşimi 1719 cm^{-1} , gaz fazdaki titreşimi ise 1742 cm^{-1} 'dir [44]. Çünkü örnek içerisinde birçok aseton molekülü bulunmaktadır ve herhangi bir aseton karbonili başka bir aseton karbonili ile karşılaştığında dipol-dipol etkileşme meydana gelmektedir. Bu etkileşme genellikle sıvı fazda gözlemlenir ve dolayısıyla sıvı halde düşük frekans bölgesine kayma gözlenir. Dipolar etkileşme ile meydana gelen kaymalar küçüktür.

2.2.3.5. Hidrojen bağı ile etkilenme

Hidrojen bağı ile meydana gelen kaymalar büyük değerlerdedir. Hidrojen bağı basitçe $X - H \dots Y$ şeklinde gösterilir. Y atomunun üzerinde ortaklanmamış elektron çifti bulunur. X atomu ise O, N, vb. gibi elektronegatif bir atom ihtiva eder. Molekül içi hidrojen bağı ve molekül dışı hidrojen bağı olmak üzere ikiye ayrılır. Etkileşme aynı molekül içinde gerçekleşiyorsa molekül içi hidrojen bağı etkileşmesi, moleküller arasında gerçekleşiyorsa moleküller arası hidrojen bağı etkileşmesi adını alır [19]. Hidrojen bağı ile meydana gelen frekans kaymalarının büyüklüğü hidrojen bağının şiddetine bağlı olarak değişir.

2.2.4. Katıların IR spektrumunun alınması

Katıların kızıl ötesi spektrumlarını almak için katı numuneler 3 farklı teknik ile hazırlanabilirler. Bu teknikler, disk haline getirme tekniği, süspansiyon haline getirme tekniği ve çözelti haline getirme tekniğidir.

Disk haline getirme tekniği genellikle molekül ağırlıkları 200 gr'a kadar olan numuneler için kullanılır. Bu tekniğe göre, 1 mg örnek alınır agat havanda dövülerek toz hale getirilir. Bunun üzerine yaklaşık 100 mg potasyum bromür (KBr) konur ve tekrar havanda ezilerek KBr ve numunenin homojen bir şekilde karışması sağlanır. Bu

karışım pres makinasına konularak gerekli basınç uygulanır ve numune ince şeffaf disk haline getirilir.

Süspansiyon haline getirme tekniğinde, yaklaşık 3 mg numune agat bir havanda iyice ezilerek küçük boyutlu partiküller haline getirilir. Bunun üzerine saf parafin olan nujol sıvısından 1 damla konulur ve tekrar iyice karıştırılır. Bu şekilde hazırlanmış olan süspansiyondan bir damla alınarak NaCl veya KBr disklerin üzerine damlatılır, üzerine diğer disk konularak süspansiyonun düzgün bir şekilde yayılması sağlanır.

Çözelti haline getirme tekniğinde, numune uygun bir çözücüde çözülür ve maddenin oldukça derişik bir çözeltisi yapılır. Çözeltileri koymak için kullanılan kızıl ötesi hücrelerin ışın demeti geçen pencereleri kızıl ötesi ışınlarını geçiren maddelerden yapılır. Eğer çözücü olarak su kullanılmış ise, NaCl, LiF gibi suda çözünen maddelerden yapılan pencereler kullanılmaz.

2.2.5. Sıvıların IR spektrumunun alınması

Sıvı numuneler, KBr disk üzerine küçük bir damla damlatılır ve diğer KBr disk üzerine konularak numune bu diskler arasında ince bir film haline getirilir ve ölçümler yapılır.

2.2.6. Gazların IR spektrumunun alınması

Kaynama noktası oldukça düşük olan numuneler ve gazlar özel donanımlı ve vakuma dayanıklı numune kapları kullanılarak IR spektrumları alınır. Gaz moleküllerinin katı ve sıvı numunelere göre daha az taneciğe sahip olduklarından dolayı gaz numunelerinde ışın kaynağından gönderilen ışın demetinin taneciklerle karşılaşması oldukça düşüktür. Bu yüzden dolayı ışın demetinin yolu çeşitli aynalar kullanılarak uzatılır ve bu şekilde ışın ile taneciklerin etkileşim sayısı artırılır [19].

2.3. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi 1928 yılında Hintli fizikçi C. V. Raman, bazı moleküller tarafından saçılan az miktardaki ışının dalga boyunun gelen demetin dalga boyundan farklı olduğunu ve dalga boyundaki kaymaların saçılmaya neden olan moleküllerin kimyasal yapısına göre değiştiğini keşfetti.

Bir ışın demeti bir molekül topluluğunun üzerine düşürüldüğü zaman enerjisi hu olan fotonlar moleküller ile çarpışır. Bu çarpışma esnek çarpışma ise, saçılan ışınlar

gelen ışınlar ile aynı enerji değerine sahiptir. Saçılma esnek olmayan çarpışma ise saçılan fotonlar, gelen fotonlardan daha düşük ya da daha yüksek enerji değerine sahip fotonlar olarak saçılırlar [49].

Enerjinin korunumu yasasına göre, çarpışmadan önce fotonun enerjisi ve molekülerin kinetik enerjilerinin toplamı çarpışmadan sonraki toplamına eşit olacaktır.

$$h\nu + E = h\nu' + E'$$

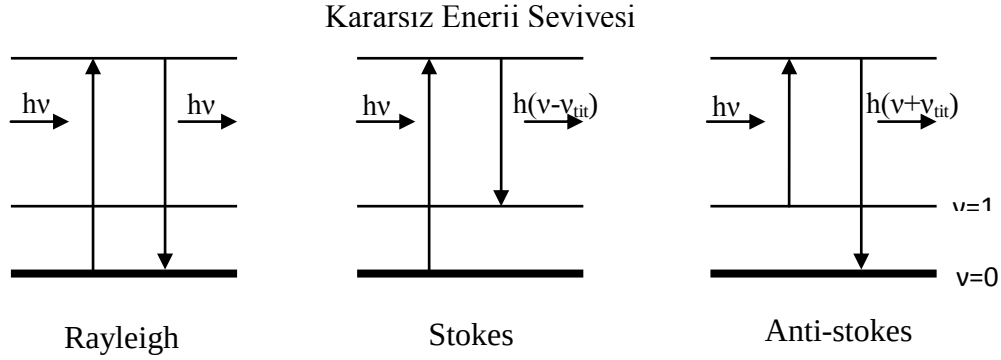
$$E = E' / h = V' - V \text{ Rayleigh saçılması}$$

$$E > E' \text{ ise } V < V'$$

$$E < E' \text{ ise } V > V' \text{ Raman Saçılması}$$

Burada esnek çarpışma sonucu meydana gelen saçılma olayına Rayleigh saçılması denir. Esnek çarpışmada enerji kaybı olmayacağından, moleküller tarafından saçılan fotonun frekansı ν olur (Şekil 2.15). Ancak Rayleigh saçılması tek bir pik verdiği için titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez. Esnek olmayan çarpışma sonucu meydana gelen saçılmaya ise saçılma olayı ise Raman saçılması denir. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığına göre oluşan fazlalık ya da azlık ışıqla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de moleküllerin titreşim enerji seviyeleri hakkında bilgi edinilebilmektedir [50].

Esnek olmayan çarpışmada ise gönderilen foton ile moleküller arasında enerji alışverişi olur. Bunun sonucunda moleküllerin enerji düzeyleri değişebilir. Böylece, taban titreşim enerji düzeyinde bulunan bir molekül fotonun $h\nu$ enerjisini soğurur ve üst kararsız titreşim enerji seviyesine uyarılır. Molekül $h(\nu - \nu_{tit})$ enerjili foton yayınlayarak da bu kararsız enerji seviyesinden başka bir uyarılmış titreşim seviyesine geçiş yapar [30]. $(\nu - \nu_{tit})$ frekansına sahip bu saçılmaya Stokes saçılması denir (Şekil 2.15). Birinci uyarılmış titreşim seviyesinde bulunan moleküller ise $h\nu$ enerjisini alarak üst kararsız enerji seviyesine uyarılır. Buradan da $h(\nu + \nu_{tit})$ enerjili foton yayınlayarak taban titreşim seviyesine geçerler [30]. $(\nu + \nu_{tit})$ frekanslı saçılmaya ise Anti-stokes saçılması denir (Şekil 2.15).



Şekil 2.15. *Kuantum mekaniksel olarak Raman saçılmasının şematik gösterimi [31]*

Raman spektroskopisinde bir molekül topluluğu üzerine görünür bölgede monokromatik bir elektromanyetik dalga gönderilerek moleküllerden saçılan ışınım incelenir. Bir molekülden ışık saçıldığı zaman frekansta değişme olur. Frekanstaki bu değişme titreşim frekansı ile eşittir. İnfrared spektroskopisinde yasaklanan geçişler Raman spektroskopisinde gözlenebilir. Çünkü Raman tekniği soğurmayı içermez. Raman spektroskopisi ile de molekül içindeki atomların titreşim frekansları belirlenir. Raman spektroskopisi temel olarak bir ışınım sonucu molekülün polarizebilitesinin değişmesine dayanır [49-52].

Bir molekülün simetrisine bağlı olarak kızıl ötesi spektrumunda gözlenmeyen bir titreşim frekansı Raman spektrumunda gözlenebilir veya bu durumun tam tersi de gerçekleşebilir. Eğer bir molekülün simetri merkezi varsa, kızıl ötesi spektrumunda gözlenen titreşimler Raman spektrumunda, Raman spektrumunda gözlenen titreşimler de kızıl ötesi spektrumunda gözlenemez. Bu kural “karşılıklı dışlama kuralı” olarak bilinir [51-52].

2.4. UV-VIS Spektroskopisi

Molekül orbitalleri, atom orbitallerinden meydana gelirler ve bağ ve karşı bağ olarak ikiye ayrılırlar. Elektronun dışarıdan her hangi bir enerji almadan temel halde bulunduğu orbitale bağ orbitali, bu elektronun dışarıdan enerji alarak geçmiş olduğu diğer orbitale karşı bağ orbitali denir. Herhangi bir maddenin dışarıdan gelen bir ışını absorplayabilmesi için dipol momentininin elektrik alanıyla etkileşmesi gerekir. Bu etkileşim sonucunda maddenin dipol momenti değişir [51].

2.4.1. Elektronik geçişler

Elektronik geçiş olayı, bağ orbitalinde bulunan bir elektronun dışarıdan gelen bir enerjiyi absorplaması olayıdır. Bir moleköl için, σ , π , n , σ^* ve π^* olmak üzere 5 farklı moleköl orbitale sahiptir. Bir moleköldeki ortaklanmamış elektron çiftleri n orbitallerinde bulunur ve sadece n orbitalinin karşı bağ orbitali bulunmamaktadır. Bu orbitallerden elekktronları en kuvvetli tutan orbital σ orbitalidir. Temel bağ orbitalleri dolduğunda karşı bağ orbitallerine geçişler başlayabilir ve bu geçişler $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \sigma^*$ şeklindedir. Örneğin H_2 molekölünde sadece σ bağ olduğundan dolayı bu molekölde sadece $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi gözlemlenebilir [52].

3.KİMYASAL HESAPLAMALAR

3.1. Moleküler Mekanik Yöntemler

Bu yöntemler birçok farklı yöntemle ayrılmıştır ve temelde moleküllerin yapılarını ve özelliklerini belirlemede kullanılır. Moleküllerin özelliklerini belirlerken de kuantum mekaniği yerine klasik fiziği kullanmaktadır. Böyle yöntemler bir moleküldeki elektronlar ile ilgilenmezler bunun yerine çekirdekler arası etkileşimi göz önüne alırlar ve buna dayalı olarak hesaplama yaparlar. Böyle yöntemler genellikle protein ve polimer gibi çok büyük molekül ağırlığına sahip büyük moleküller incelemede yaygın bir şekilde kullanılır. Moleküler mekanik yöntemler elektronlar ile ilgili olmadığından dolayı elektronik etkilerin baskın olduğu problemler bu yöntemler ile incelenemez. Fakat bunun yanında dolaylı olarak elektronik etkileri de hesaplarlar ve temel de elektronik etkilerin olmadığı problemler de hesaplanabilir [53].

3.2. Elektronik Yapı Yöntemleri

Elektronik yapı yöntemleri moleküler mekanik yöntemlerinin aksine klasik fizik yerine kuantum mekaniğini kullanır. Böyle yöntemler moleküllerin enerjisini ve diğer birçok özelliğini Schrödinger denkleminin çözülmesi ile belirler. Ancak Schrödinger denkleminin büyük moleküller için günümüzde kesin ve tam bir çözümü henüz mümkün olmadığından, bu yöntemler büyük moleküller için bazı yaklaşımlar yaparak bu denklemin yaklaşık çözümünü bulurlar. Dolayısıyla oldukça büyük moleküller için böyle yöntemler her zaman doğru sonucu vermeyebilir. Yarı deneysel (semi-empirical) ve ab-initio yöntemler olarak iki gruba ayrılmasına rağmen son zamanlarda yoğunluk fonksiyonel yöntemler (Density functional theory-DFT) elektronik yapı yöntemlerinin üçüncü bir grubu olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [53-55].

3.2.1. Yarı-deneysel yöntemler

Yarı-deneysel yöntemler büyük moleküllerin optimizasyonları ve çeşitli özelliklerini incelenmesinde kullanılmaktadır. Bu yöntemler, atomların tüm orbitallerini küresel simetrik olarak kabul edip sadece valans elektronları ile ilgilenirler. Bu yöntemler HF teorisindeki Coulomb ve değiş-tokuş etkileşimlerini göz ardı ederek bunların deneysel parametrelerini kullanır. Bu yöntemlerde deneysel çalışmalardan elde edilen bazı parametrelerin kullanılmasıyla hesaplamalar basitleştirilmektedir. Bu

yöntemde, eğer uygun deneysel parametreler elde edilebilirse, Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümü ile iyi sonuçlar elde etmek mümkündür.

3.2.2. Ab-initio yöntemler

Bu yöntemlerle yapılan hesaplamalarda herhangi bir hazır deneysel parametre kullanılmamaktadır. Bu yöntemler ile yapılan hesaplamalar sadece kuantum mekanik yasalarına ve ışık hızı, Planck sabiti, elektronların ve çekirdeğin kütleleri ve yükleri gibi bazı fiziksel sabitlerin değerlerine bağımlı olarak yapılır. Yarı- deneysel yöntemler ab-initio yöntemlere göre daha hızlıdır ve iyi parametreleri olan sistemlerde oldukça iyi düzeyde yaklaşımlar sağlar. Ab-initio yöntemler yarı deneysel yöntemlere göre daha maliyetlidirler, fakat buna rağmen incelenen birçok sistem için yüksek kaliteli yaklaşımlar sunarlar. Ab-initio yöntemleri yüzlerce atomdan oluşan oldukça büyük yapıların incelenmesini kısa sürede yapabilmektedir.

3.2.3. DFT yöntemleri

DFT yöntemi İngilizce kısaltması Density Functional Theory'dir. Yöntemin Türkçe karşılığı fonksiyonel yoğunluk teorisidir ve elektron yoğunluğunu ifade eder. Bu yüzden, DFT yöntemleri kullanılarak yapılacak olan hesaplamada her büyüklüğün elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olması gerekmektedir [33-35]. DFT yöntemleri elektron korelasyon etkilerini içerirler. Fakat direk DFT yöntemleri yerine genellikle ab-initio ve DFT yöntemlerinin birleştirilmesi ile oluşan ve hibrit fonksiyonlarını kullanan DFT-hibrit yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden de en fazla kullanılan yöntem B3LYP yöntemidir [55].

3.3. Baz Setleri

Bir baz seti moleküldeki moleküler orbitallerin matematiksel bir temsidir [33]. Elektronik yapı hesaplamaları için standart baz setleri orbitallerin şekline göre Gaussian-tip fonksiyonların lineer kombinasyonlarını kullanırlar. Bu baz fonksiyonları gaussian-tipi fonksiyonların lineer kombinasyonlarından oluşur. Küçük baz setleri daha az ve daha küçük baz setlerinden oluşurken, büyük baz setleri büyük ve daha çok baz fonksiyonundan oluşur. Bu yüzden büyük baz setleri daha fazla hesaplama kaynakları gerektirir ve doğru moleküler dalga fonksiyonu için daha iyi bir yaklaşım sağlarlar.

3.3.1. Minimum baz setleri

Minimum baz setleri her bir atom için minimum sayıda baz fonksiyonu ve sabit büyüklükte atomik orbital tipini kullanarak hesap yapmaktadır. Örneğin, STO-3G baz seti minimum bir baz setidir. Minimum baz setleri moleküler enerjilerin uygun ve doğru tahmini için genellikle önerilmez fakat buna rağmen basit yapılarda kimyasal bağların nitel bakışı için iyi bir imkan sağlarlar.

3.3.2. Yarılmış valans baz setleri

Yarılmış valans baz setlerinde orbitalin büyüklüğü değişir. 3-21G, 6-21G, 6-31G ve 6-311G gibi baz setleri yarılmış valans baz setleridir. Bu baz setlerinde orbitallerin şekilleri değişmeyip büyüklüğü değişebilir. Bu baz setleri valans orbitalleri için ayrılan fonksiyon sayısı ile karakterize edilir. Örneğin, 6-311G gibi üçlü zeta valans baz setleri üç baz fonksiyonu kullanmaktadır. 6-21G baz seti altı basit gaussian fonksiyonundan oluşan bir kısaltılmış gaussian tip fonksiyon ile bir iç kabuk atomik orbitalini, iki basit gaussian fonksiyonundan oluşan bir kısaltılmış gaussian-tip fonksiyon ile bir iç valans kabuğunu ve bir basit gaussian fonksiyonu ile bir dış valans kabuğunu tanımlar.

3.3.3. Polarize baz setleri

Bu baz setleri çekirdekten uzakta bulunan elektronların düzenli olmayan yer değiştirmeleri için kullanılır. Polarize baz setleri karbon atomlarına d, geçiş metallerine ise f-tipi fonksiyonlar eklemektedir. Karbon atomu için sp^3 hibrit orbitalleri 2s ve 2p orbitalleri ile oluştuğundan dolayı karbon atomuna d-tipi fonksiyon ekler.

6-31G(d) baz seti polarize bir baz setidir. Bu baz setinin 6-31G baz setinden tek farkı her ağır atoma eklenen altı d-tipi basit gaussian fonksiyonlarıdır. 6-31G* ve 6-31G** baz setleri de orta büyüklükteki sistemler için kullanılan diğer polarize baz setleridir. 6-31G** olarak ifade edilen baz seti aslında 6-31G(d,p) baz setidir. Bu baz seti ağır atomlara d, hidrojen atomlarına ise p-tipi fonksiyonlar ekler.

3.3.4. Difüze baz setleri

Difüze fonksiyonlu baz setleri elektronların çekirdekten uzak olduğu sistemler, negatif yüklü iyon yada diğer sistemler, düşük potansiyelli sistemler, uyarılmış durumdaki sistemler ve ortaklanmamış elektron çifti taşıyan sistemler için genellikle

kullanılmaktadır. Bu fonksiyonlar orbitallerin daha geniş bir bölgeyi işgal ettiği durumları ele alırlar.

6-31+G(d) ve 6-31++G(d) baz setleri difüze baz setlerine örnektir. Burada ağır atomlara difüze fonksiyonların eklenmesi +, hem hidrojen hem de ağır atomlara eklenmesi ise ++ işareti ile ifade edilir.

4. TEORİK - DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu bölümde 6-bromo 3 fenil Boronik asit (6B3PBA), 4 carboxy fenil boronik asit, 2 flor 3 metil 5 fenil boronik asit (2F3M5FBA) ve 3-(akrilamido) fenil boronik asit (3AFBA) moleküllerine ait yapılmış teorik ve deneysel çalışma koşullarına ilişkin detaylar verilmektedir.

4.1. Teorik Hesaplamalar

Kimyasal hesaplama türleri ve bunların teorileri, kullanılan baz setleri gibibir çok bilgi kimyasal hesaplamalar başlığı ile önceki bölümde açıklanmıştır. Çalışmada boronik asit türevi olan moleküllerin molekülünün NMR özellikleri, titreşim frekansları ve işaretlemeleri bazı kuvantum kimyasal yöntemlerle belirlenmiştir. Bu hesaplamalarda DFT yöntemlerinden B3LYP [36] yöntemi kullanılmıştır. B3LYP yöntemi ile yapılan hesaplamalarda 6-31G, 6-31G(d), 6-31G(d,p), 6-311G(d), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri uygulanmıştır. Molekülün titreşim işaretlemelerinin belirlenmesi için GaussView 9.0 bilgisayar programları kullanılmıştır [39, 40]. Ayrıca bu moleküllerin ise 6-311++G(d,p) teori seviyesinde proton ve karbon çekirdekleri için kimyasal kayma değerleri elde edilmiştir.

4.2. NMR Analizleri

2F3M5PBA molekülünün NMR spektrumları DMSO-d₆ çözücüsü kullanılarak tek ve iki boyutlu NMR analizleri odasıcaıklığında BRUKER AVANCE 500 NMR sistemi kullanılarak yapılmıştır. Busistem 11.7 T' lık bir manyetik alan şiddetine sahip olup proton için 500.13 MHz, karbon için 125,75 MHz' lik rezonans değerlerine sahiptir. Tüm ölçümler 5mm' lik BBO prob kullanılarak alınmıştır. Proton ve karbon çekirdekleri dahili TMS (0 ppm) referansı kullanılarak kaydedilmiştir. Deneyler D1=5 sn alınarak gerçekleştirilmiştir.

4.3. FT-IR, Raman ve UV/Vis Analizleri

6-bromo 3 fenil boronik asit (6B3PBA), 4 carboksi fenil boronik asit (4CPBA), 2 flor-3-metil-5-boronik asit (2F3M5BA) ve 3-(akrilamido) fenil boronik asit (3AFBA) molekülleri için 4000-400 cm⁻¹ aralığında Bruker Tensor FT-IR cihazı yardımıyla ölçümler yapılmıştır. Moleküllerin KBr disk hazırlama tekniği ile hazırlanıp IR spektrumları alınmıştır. Moleküllerin Raman spektrumu (4000-400) cm⁻¹ aralığında

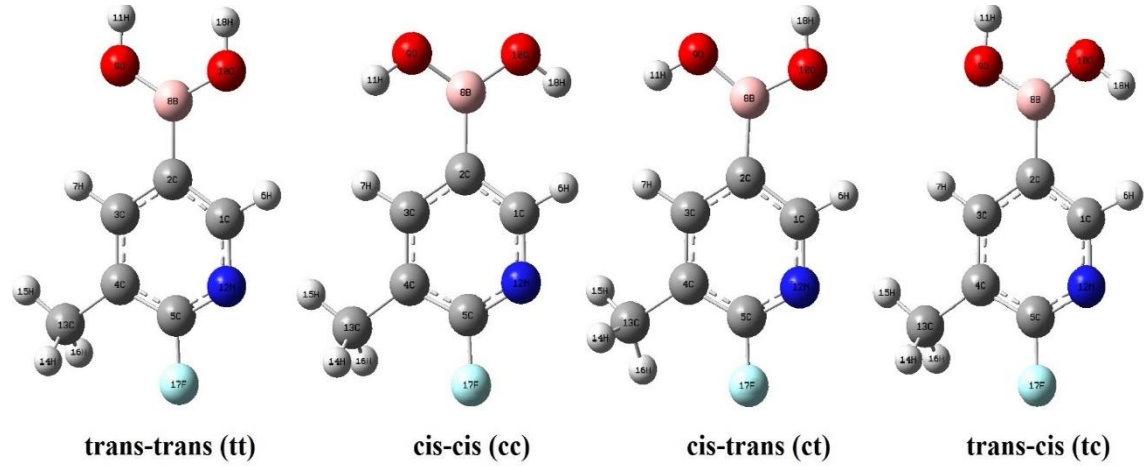
532 nm dalgaboylu 3B diyot lazere sahip Bruker Senterra Dispersive Raman Microscope yardımıyla alınmıştır. UV/Vis spektrumları ise su, etanol ve metanol içerisinde Shimadzu UV-2401 PC marka spektrofotometre kullanılarak elde edilmiştir.

5. TEORİK–DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. 2flor-3-metilpiridin-5-boronik asit Molekülünün Teorik ve Deneysel Çalışmaları

5.1.1. 2flor-3-metilpiridin-5-boronik asit molekülünün konformasyon analizleri

2flor-3-metilpiridin-5-boronik asit (2F3MP5BA) molekülü için en kararlı yapı bu bileşenlerin minimum enerjili halleri göz önüne alınarak belirlenmiştir. Boronik asit ve türevleri moleküllerine ait yapılan çalışmalarda böyle moleküllerin büyük çoğunlukla tc formunu tercih ettiği ve genellikle dört farklı konformasyonda olduğu anlaşılmıştır [56]. Burada t trans, c ise cis hallerini temsil etmektedir. Oda sıcaklığı koşullarında 2F3MP5BA molekülü minimum enerji seviyeli olan tc halini tercih etmektedir [57]. Bu bilgilerden yola çıkılarak 2F3MP5BA molekülü için bu çalışmada tt, tc, ct ve cc olmak üzere 4 farklı konformasyon göz önüne alınmıştır (Şekil 5.1). Bu konformasyon hallerinin enerji değerleri ve enerji farkları Çizelge 5.1’da verilmiştir.



Şekil 5.1.2F3MP5BA molekülünün 4 farklı konforme halleri

Çizelge 5.1. 2F3MP5BA molekülünün 4 farklı konforme hale göre enerji farkları

Konforme Haller	Enerji		Enerji Farkları		Dipol Moment (Debye)
	(Hartree)	(kcal/mol)	(Hartree)	(kcal/mol)	
Cis-cis (cc)	-563.03593995	-342049.401	-0.00650	3.947296	2.6369
Trans-trans (tt)	-563.03939075	-353312.285	-0.00305	1.911838	5.4962
Cis-trans (ct)	-563.04072315	-353313.121	-0.00171	1.075745	4.2883
Trans-cis (tc)	-563.04243746	-353314.197	0.00000	0.000000	2.3919

5.1.2. 2F3MP5BA molekülünün teorik-deneyisel NMR çalışması

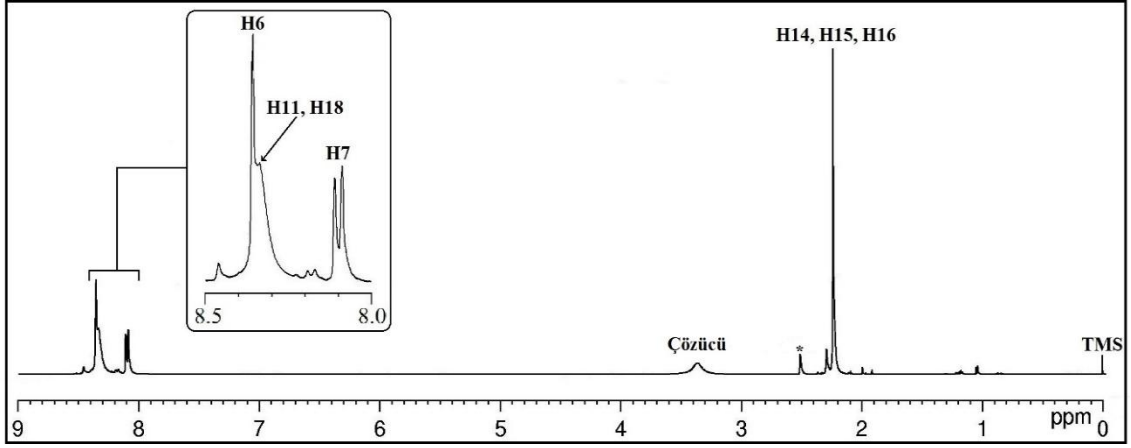
2F3MP5BA molekülünün optimize geometrik yapısı Şekil 5.1' de verilmiştir. NMR hesaplamaları için 2F3MP5BA molekülü B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde dimetilsülfoksit ($\epsilon=46.7$, DMSO-d₆) çözücülerinde IEFPCM metodu kullanılarak optimize edilmiştir [58, 59]. Optimizasyondan sonra ^1H , ^{13}C , NMR kimyasal kayma değerleri GIAO metodu kullanılarak DMSO-d₆ içerisinde, B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde hesaplanmıştır [60-63]. Deneyisel ve teorik kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.2.' de verilmiştir.

Çizelge 5.2. 2F3MP5BA molekülü için deneyisel ve teorik ^{13}C , ^1H kimyasal kayma değerleri (ppm)

Atomlar	Deneyisel	DFT/B3LYP
		6-311++G(d,p)
C1	151.07	166.48
C2	118.48	133.88
C3	148.32	157.74
C4	118.24	137.48
C5	163.51	192.38
C13	14.36	16.78
H6	8.46	10.41
H7	8.10	9.43
H11, H18	8.35	12.21
H14, H15, H16	2.30	2.43

Elde edilen kimyasal kayma değerleri ^1H ve ^{13}C çekirdekleri için tetrametilsilan (TMS) referansları kullanılarak skalalanmıştır. Tüm hesaplamalar GaussView moleküler gösterim programı ve Gaussian 09 program paketi kullanılarak elde edilmiştir [64,65].

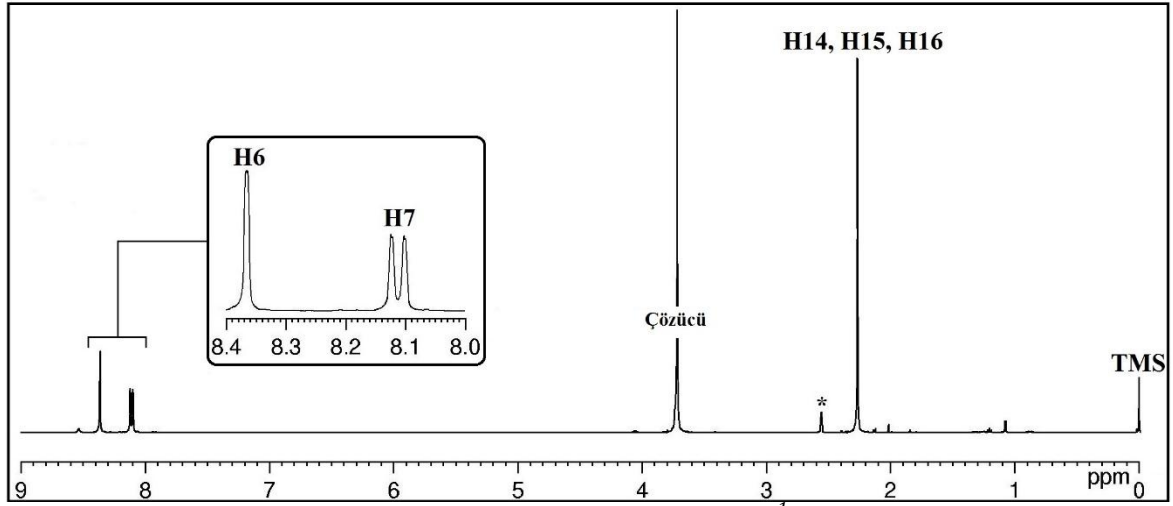
2F3MP5BA molekülü için ^1H NMR spektrumu Şekil 5.2' de verilmektedir. Burada 2.35 ppm civarında beliren H17-18 ve H19-20 protonları sinyal genişlemesi göstermektedir. Bu durum potansiyel bariyer enerjisi çok düşük olan halka üzerindeki azot atomunda meydana gelen inverziyon'a bağlanabilir.



Şekil 5.2.2F3MP5BA molekülünün ^1H NMR spektrumu

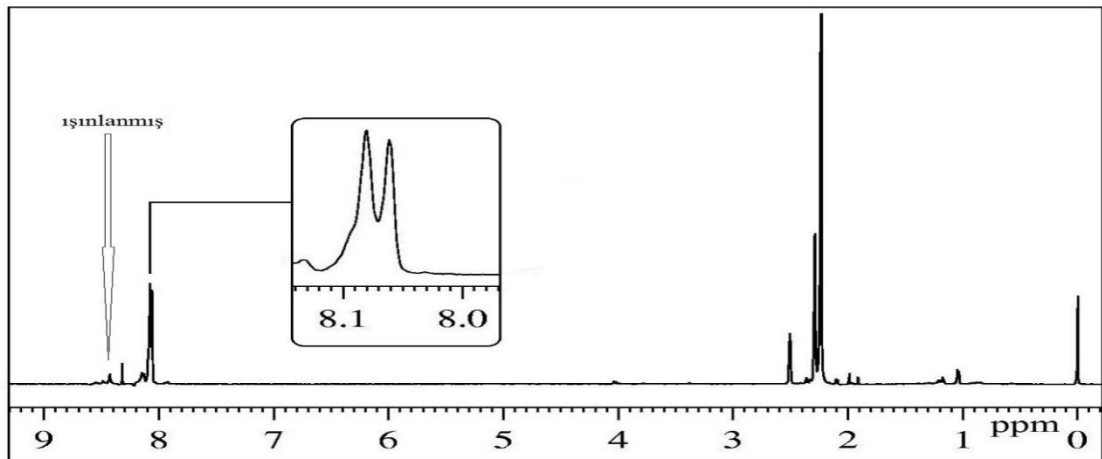
Piridin halkasına bağlı olan hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri 9.43 ve 8.10 ppm, metal ve $\text{B}(\text{OH})_2$ gruplarının kimyasal kayma değerleri 2.43 ve 12.21 ppm olarak hesaplanmıştır. Deneysel olarak piridin halkasının hidrojenleri 8.10 ve 8.46 ppm'de gözlemlenmiştir. Metil grubu ve $\text{B}(\text{OH})_2$ grupları 2.30 ve 8.35 ppm'de gözlemlenmiştir (Şekil 5.2).

H6 atomunun kimyasal kayma değeri yanındaki N12 atomundan dolayı diğer hidrojen atomlarından daha yüksek değere sahiptir. Fakat H6 atomu ve OH grupları birbirleri ile çakışık geldiğinden dolayı bu iki grubu ayırt etmek zordur. Bu yüzden dolayı proton değişim deneyi yapılmıştır. Bu deney ile DMSO içerisinde çözülmüş olan örneğe sadece 1 damla döteryum oksit eklenerek OH gruplarındaki hidrojen atomları döteryumlanıp proton NMR spektrumunda kaybedilip H6 atomuna ait pik gözlemlenmiştir (Şekil 5.3).



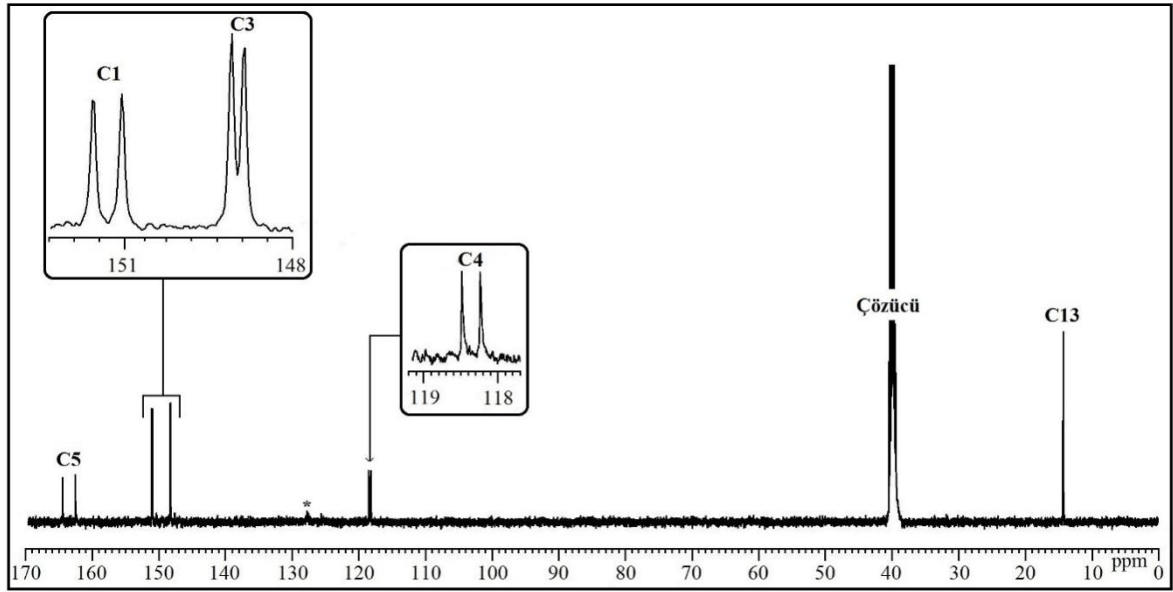
Şekil 5.3.2F3MP5BA molekülünün proton değişim ^1H NMR spektrumu

Proton NMR spektrumuna bakıldığında H7 atomu dablet, H6 atomu singlet olarak görünmektedir. Ayrıca, H7 atomu da dablet olarak görünmektedir. H7 atomunun 2'ye yarılması H6 veya metil grubundan kaynaklı değildir. Bu yarılmanın sebebi flor atomundan dolayıdır. Çünkü seçici uyarılma deneyi yapıldığında, H6, H11 and H18 atomlarını ayrı ayrı uyarılması oldukça zordur. Bu yüzden dolayı bu atomların hepsi birden uyarılmıştır ve bu atomların NMR sinyalleri gözden kaybolmuştur. Elde edilen ^1H NMR spektrumu Şekil 5.4'de verilmiştir. Buradan da görüldüğü gibi H7 atomu hala dublet olarak görülmektedir. Bu sonuçtan da bu ayrılmanın sebebinin H6 ve metil protonlarından dolayı değil flor atomundan kaynaklandığı anlaşılmaktadır.



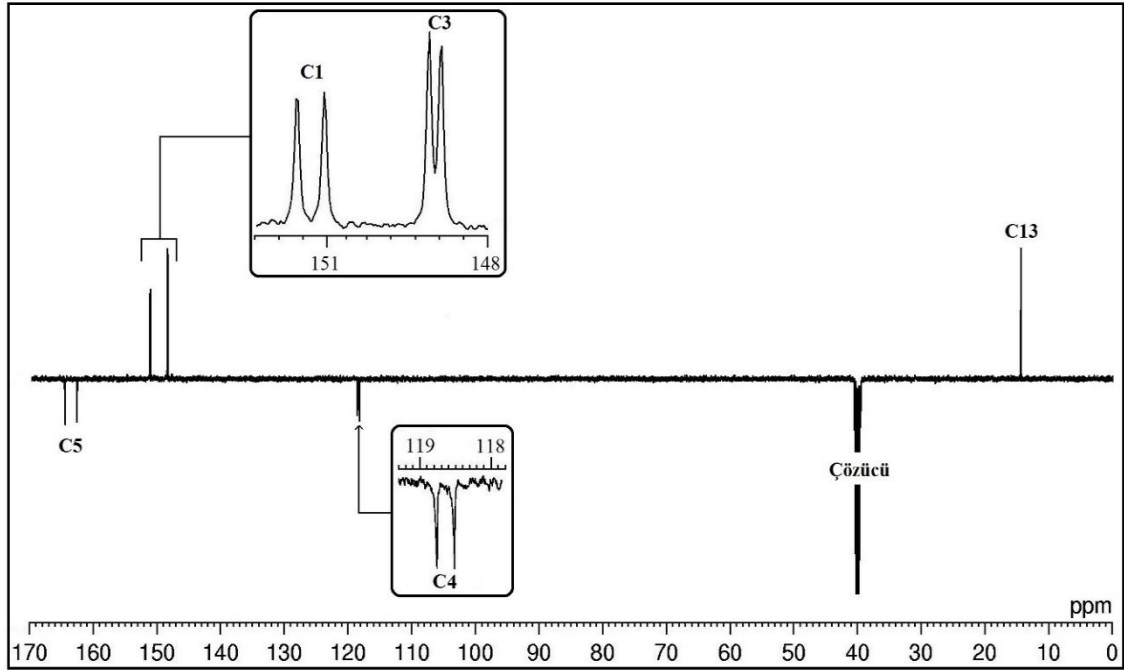
Şekil 5.4.2F3MP5BA molekülünün seçici ışınlanmış ^1H NMR spektrumu

2F3MP5BA molekülü için moleküler simetriye uygun olarak altı farklı karbon atomu gözlemlenmiştir. Bu karbon atomlarının C1, C3, C4, C5 ve C13 atomları ^{13}C NMR spektrumunda gözlemlenmiştir (Şekil 5.5). Fakat C2 gözlemlenememiştir. Çünkü kuadropol çekirdeklere bağlı olan çekirdeklerin durulma süreleri çok çok küçülmektedir. 2F3MP5BA molekülünde C2 çekirdeği B çekirdeğine bağlı olduğundan durulma süresi atılmıştır. Bu yüzden dolayıda ^{13}C spektrumunda gözlemlenememiştir.



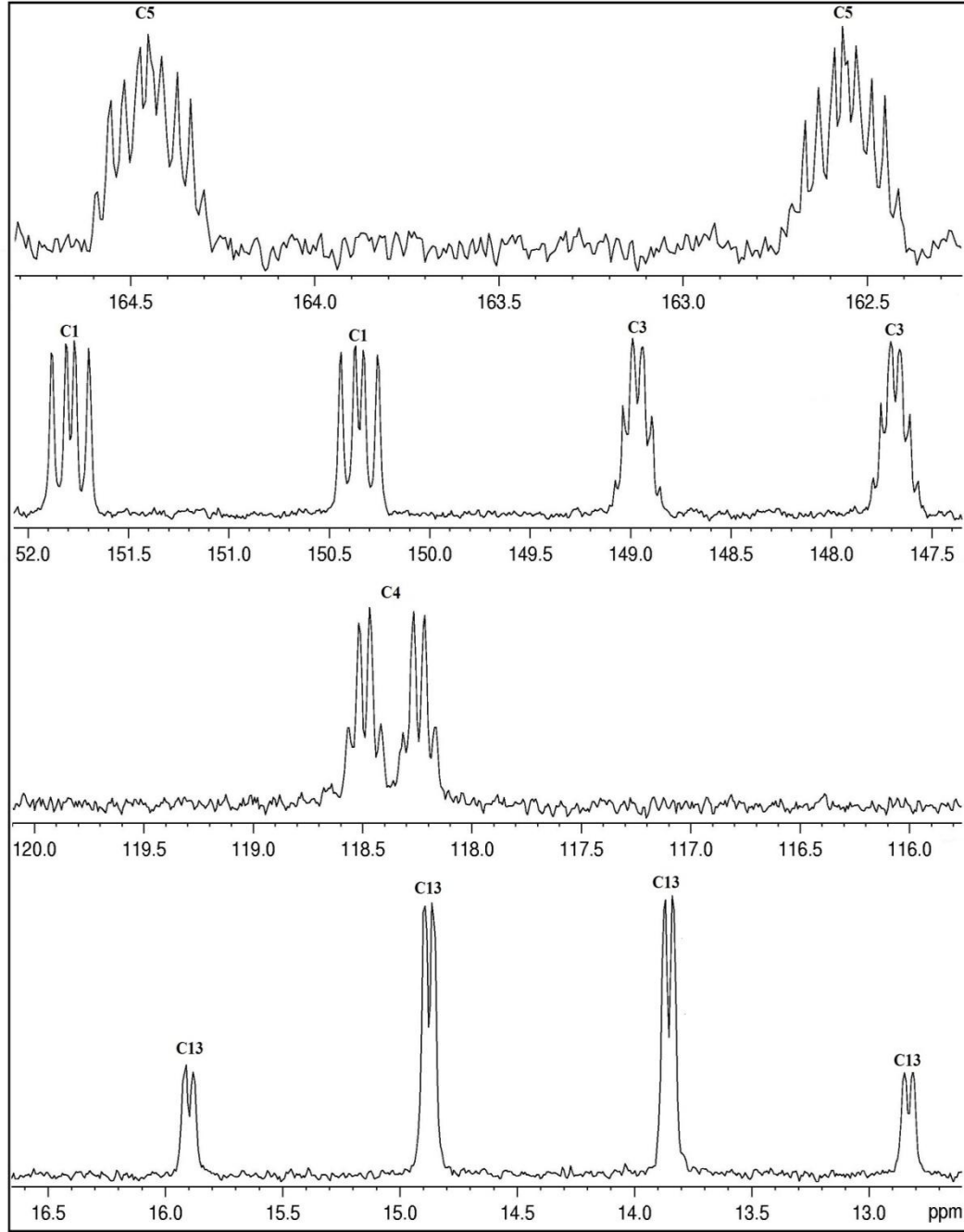
Şekil 5.5. 2F3MP5BA molekülünün ^{13}C NMR spektrumu

^{13}C APT deneyi, C, CH, CH₂ ve CH₃ gruplarını birbirinden ayırmak için kullanılan oldukça kullanışlı yöntemdir. Bu deneyde, C ve CH₂ grupları negatif, CH ve CH₃ grupları pozitif pik şeklinde görünmektedir. CH grubu olan C1 ve C3 pozitif, CH₃ grubu olan C13 pozitif, kendilerine herhangi bir H atomu bağlı olmayan C2, C4 ve C5 atomları ise negatif görünmektedir (Şekil 5.6).



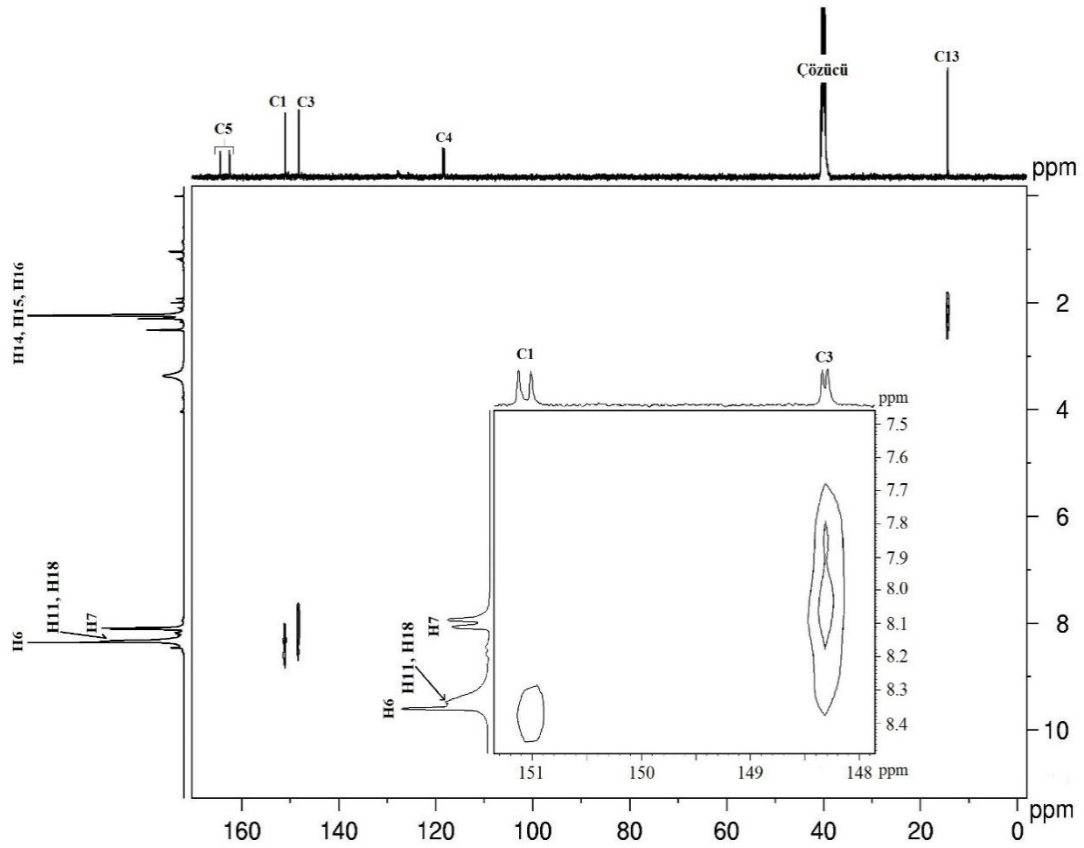
Şekil 5.6.2F3MP5BA molekülünün ^{13}C APT NMR spektrumu

^{13}C NMR spektrumunda 129 ppm civarında görülen küçük pik C2 atomudur. Hem flor hem de hidrojen atomu içeren moleküllerin ^{13}C NMR spektrumlarını yorumlamak oldukça zordur. Çünkü böyle atomların bağıl bollukları oldukça yüksektir. Bu durumda yapılması en muhtemel deney flor decoupled deneyidir. Fakat, bu deneyde de hidrojen atomları uyarılmadığından bu atomlar spektrumda zorluk çıkaracaktır. Dolayısıyla en kullanışlı deney spin-spin coupling deneyidir. Bu deneye proton coupled ^{13}C NMR deneyi de denmektedir. Şekil 5.7’de görüldüğü gibi, C5 atomuna direk olarak bağlı flor atomu olduğundan dolayı C5 atomunun NMR sinyali ikiye ayrılmıştır ve değeri $^1J_{\text{F,C5}}=237,83$ Hz’dir. Ayrıca C4 atomu da 2 bağ uzağındaki flor atomundan dolayı ikiye ayrılmıştır ($^2J_{\text{F,C4}}=32$ Hz). C1 ve C3 atomları da $^3J_{\text{F,C1}}=15$ Hz, $3J_{\text{F,C3}}=6$ Hz ile 2’ye ayrılmıştır. C5 atomu ikiye ayrıldıktan sonra metil grubunun protonlarından dolayı multiplet olarak görülmektedir. C4 atomu da ilk olarak ikiye ayrılmış ve hemen sonrasında metil protonlarından dolayı quartet olmuştur. C1 ve C3 atomları, $^1J_{\text{C1,H}}=181,25$ Hz, $^1J_{\text{C3,H}}=161,56$ Hz olarak kendilerine direk bağlı hidrojen atomlarından dolayı ikiye ayrılmıştır. Flor ve özellikle azot atomlarından dolayı da C-H coupling değerlerinde artış gözlemlenmiştir.



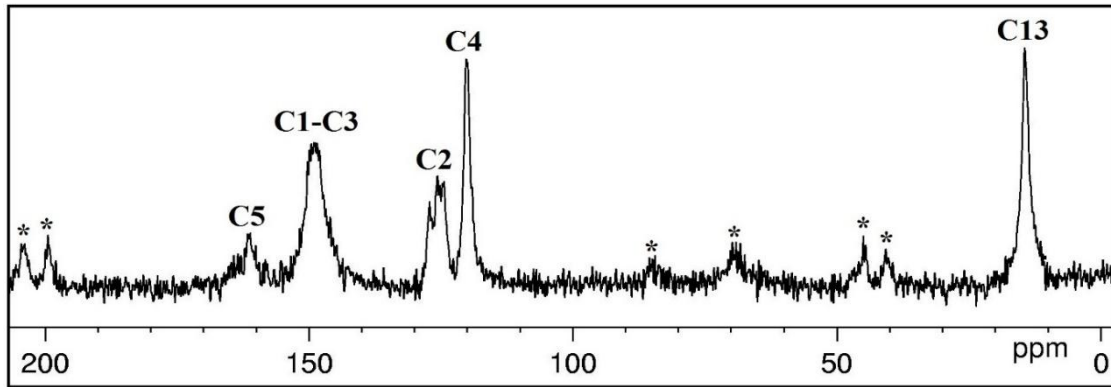
Şekil 5.7. 2F3MP5BA molekülünün proton coupled ^{13}C NMR spektrumu

HETCOR analizi moleküllerde bulunan karbon atomlarına bağlı ve bu atomlara komşu olan hidrojen atomlarını tayin etmek için kullanılan bir deneydir. 2F3MP5BA molekülünün HETCOR NMR spektrumu Şekil 5.8’de verilmiştir. Bu spektruma göre, C1-H11-12, C3-H15-16, C2-H13-14, C4-H17-18, C6-H19-20, C7-H21-22, C8-H23-24 ve C9-H25-26 etkileşimleri açıkça görülmektedir.



Şekil 5.8.2F3MP5BA molekülünün HETCOR NMR spektrumu

2F3MP5BA molekülünün ^{13}C CP/MAS NMR spektrumu ve spin yan bantlar yıldız ile gösterilmiştir (Şekil 5.9). Dipolar ve J kapling etkileşmelerinden dolayı bor atomuna direk olarak bağlı olan karbon atomunu sıvı NMR ile tayin etmek oldukça zordur. Sihirli aç döndürme koşulları altında böyle etkileşimler ortadan kaybolmaktadır ve kuadropolar bor izotoplarından dolayı burada gözlemlenen karbon pikleri geniş bir şekilde gözlemlenmektedir.

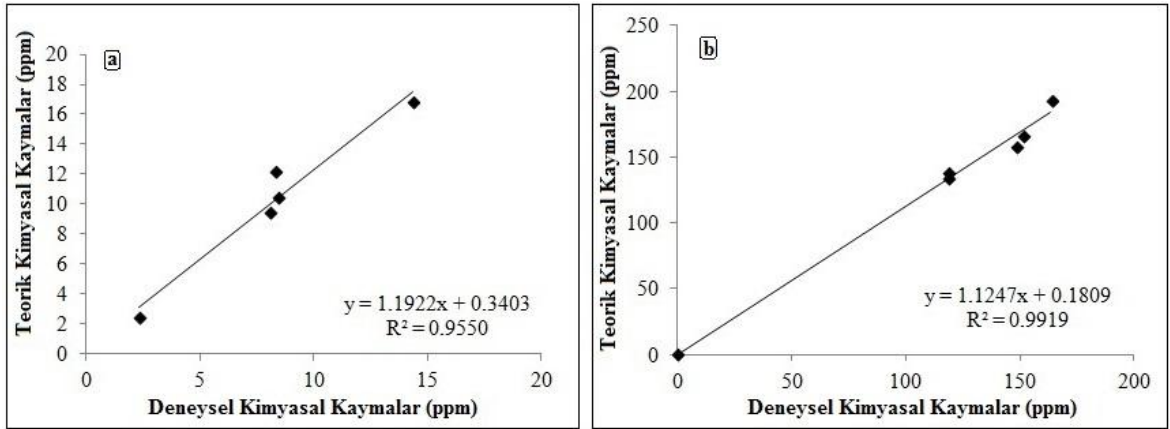


Şekil 5.9.2F3MP5BA molekülünün ^{13}C NMR spektrumu

^1H ve ^{13}C teorik ve deneysel kimyasal kayma değerlerinin birbirleri ile ne kadar uyum içerisinde olduklarını görmek için korelasyon grafikleri çizilmiş bu grafiğe göre korelasyon denklemi çıkarılıp, R^2 değerlerine bakılmış ve bu değerlere göre teorik ve deneysel NMR kimyasal kayma değerlerinin birbirleri ile iyi bir uyum içinde oldukları görülmüştür (Şekil 5.10(a) ^1H için, (b) ^{13}C için).

$$^1\text{H} \text{ için: } \delta_{\text{hes}}(\text{ppm}) = 1.1922\delta_{\text{den}} + 0.3403 \quad (R^2 = 0.9550)$$

$$^{13}\text{C} \text{ için: } \delta_{\text{hes}}(\text{ppm}) = 1.1247\delta_{\text{den}} + 0.1809 \quad (R^2 = 0.9919)$$



Şekil 5.10. ^1H (a) ve ^{13}C (b) NMR kimyasal kayma değerleri korelasyon grafikleri

5.1.3. 2F3MP5BA molekülünün teorik-deneysel FT-IR ve Raman çalışmaları

2F3MP5BA molekülünün titreşim hesaplamaları B3LYP ve 6-311++G(d,p) seviyelerinde hesaplanmıştır. Tüm hesaplamalar tc formuna göre yapılmıştır. Hesaplamalar sonucunda elde edilen titreşim değerleri SQM programı kullanılarak skalalanmıştır.

Tüm hesaplamalar GaussView moleküler gösterim programı ve Gaussian 09 program paketi kullanılarak yapılmıştır [64,65]. B3LYP ve 6-311++G(d,p) seviyesi kullanılarak elde edilen bağ uzunlukları ve bağ açıları gibi optimize edilmiş geometrik parametreler Çizelge 5.3' de verilmiştir. Elde edilen parametreler kristal yapıdan deneysel olarak elde edilen parametreler ile uyum içerisinde olduğu gözlemlenmiştir. Buradan da molekülün tc konformasyonun da iken uygun optimizasyon koşullarının sağlanmış olduğu sonucuna varılabilmektedir.

2F3MP5BA molekülüne ait deneysel infarered ve Raman işaretlemeleri, Çizelge 5.3' de verilmektedir. Raman saçılma aktiviteleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak Raman intensitesine dönüştürülmüştür [56, 66]:

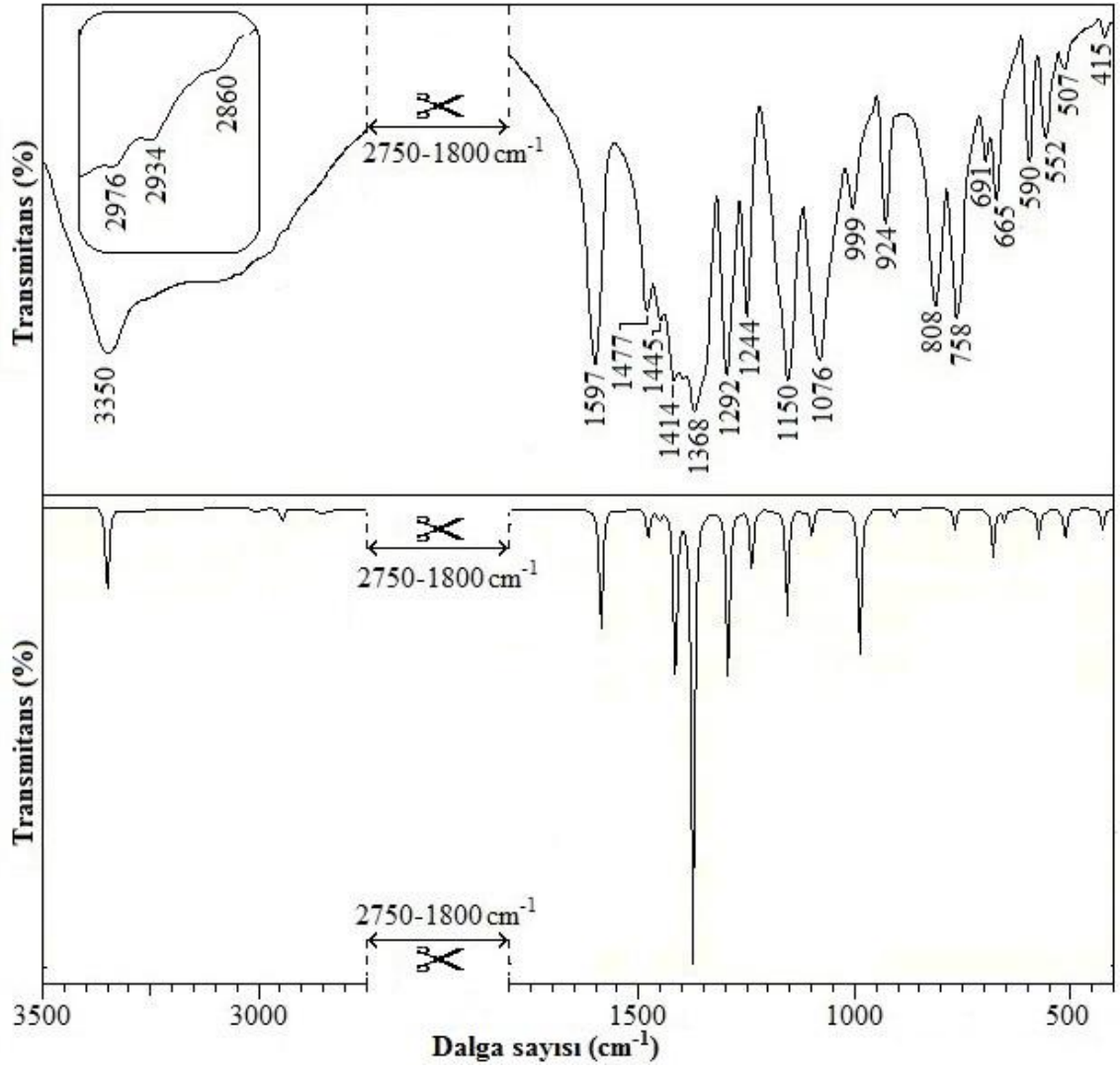
$$I_i = \frac{f(v_o - v_i)^4 S_i}{v_i \left[(1 - \exp(-\frac{hcv_i}{kT})) \right]}$$

Burada, v_o lazer uyarma dalga sayısı (bu çalışmada 18797 cm^{-1}), v_i , i. normal moduntitreşim dalgasayısı ve S_i , normal modun Raman saçılma aktivitesi, f , tüm pik intensiteleri için normalizasyon faktörü. h , k , c ve T , Planck ve Boltzmann sabitleri, ışık hızı ve sıcaklıktır.

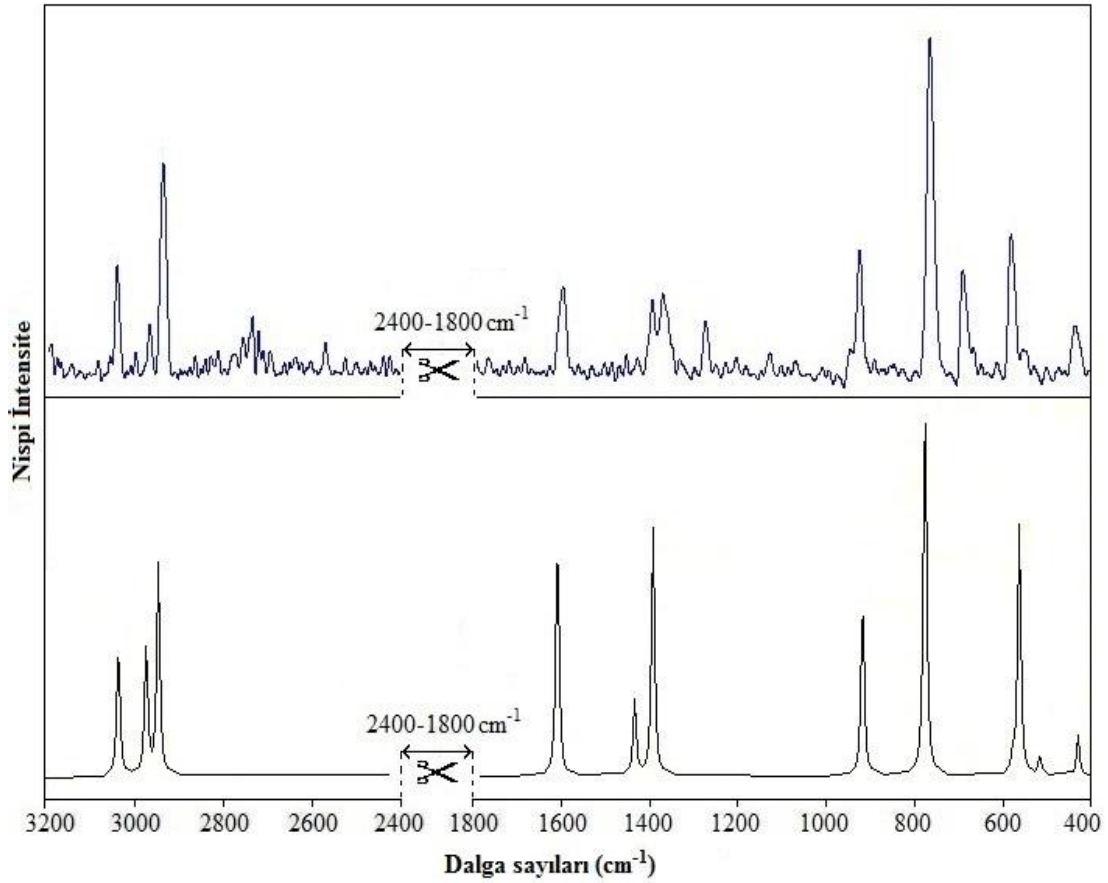
Çizelge 5.3.2F3MP5BA molekülünün titreşim tablosu

Mod	İşaretlemeler	Deneysel		B3LYP / 6-311++G(d,p)			
		IR	Raman	Gaussian Frek.	SQM	I_{IR}	I_R
	TED ($\geq 10 \%$)						
v_1	$\nu_{11-9}(100)$	3350	-	3845	3350	20.53	-
v_2	$\nu_{7-3}(100)$	-	3039	3179	3044	-	11.68
v_3	$\nu_{15-13}(78) + \nu_{14-13}(11) + \nu_{16-13}(11)$	2976	2965	3114	2982	2.85	11.43
v_4	$\nu_{14-13}(50) + \nu_{16-13}(50)$	2934	2934	3086	2955	2.32	17.87
v_5	$\nu_{14-13}(39) + \nu_{16-13}(39) + \nu_{15-13}(22)$	2860	-	3034	2905	4.32	49.77
v_6	$\nu_{2-1}(23) + \nu_{4-3}(10) + \nu_{5-4}(16) + \nu_{12-1}(18)$	1597	1591	1616	1587	29.41	15.13
v_7	$\delta_{14-13-16}(16) + \delta_{15-13-4}(11)$	1477	-	1513	1478	6.99	-
v_8	$\delta_{14-13-15}(29) + \delta_{15-13-16}(29) + \tau_{15-13-4-5}(11) + \tau_{15-13-4-3}(10)$	1444	-	1481	1451	1.77	-
v_9	$\nu_{9-8}(30) + \nu_{10-8}(26)$	1413	1389	1428	1415	41.96	4.45
v_{10}	$\nu_{9-8}(23) + \nu_{4-3}(19) + \nu_{8-2}(11)$	1368	1365	1382	1374	100	14.33
v_{11}	$\delta_{6-1-12}(21) + \nu_{12-5}(19) + \nu_{2-1}(14) + \nu_{3-2}(10)$	1283	-	1313	1293	41.02	-
v_{12}	$\delta_{4-3-7}(22) + \nu_{17-5}(12) + \nu_{13-4}(10)$	1247	-	1276	1238	14.94	-
v_{13}	$\nu_{13-4}(18) + \nu_{17-5}(16)$	1149	-	1185	1156	23.46	-
v_{14}	$\nu_{2-1}(17) + \nu_{3-2}(17) + \delta_{7-3-2}(15)$	1076	-	1136	1099	6.50	-
v_{15}	$\delta_{11-9-8}(76) + \nu_{10-8}(16)$	999	-	1026	988	34.15	-
v_{16}	$\nu_{13-4}(14) + \delta_{2-1-12} + (13)$	923	920	932	907	1.94	9.71
v_{17}	$\tau_{1-12-5-4}(17) + \tau_{12-5-4-3}(16) + \tau_{17-5-4-13}(10)$	758	761	772	768	4.58	19.82
v_{18}	$\tau_{9-8-2-3}(17) + \tau_{10-8-2-1}(17) + \tau_{11-9-8-10}(17) + \tau_{18-10-8-2}(11)$	690	687	687	679	10.66	0.16
v_{19}	$\delta_{1-12-5}(19) + \nu_{8-2}(16) + \delta_{12-5-4}(10)$	665	-	674	653	3.03	-
v_{20}	$\tau_{11-9-8-10}(26) + \tau_{11-9-8-2}(12)$	590	578	590	573	6.55	0.80
v_{21}	$\delta_{17-5-4}(19) + \nu_{13-4}(12) + \delta_{5-4-3}(10) + \delta_{12-5-17}(10)$	551	552	578	558	0.85	12.19
v_{22}	$\tau_{-11-9-8-2}(36) + \tau_{11-9-8-10}(16)$	507	-	524	512	7.64	-
v_{23}	$\tau_{18-10-8-9}(36) + \tau_{18-10-8-2}(27)$	414	433	440	427	14.84	1.98

2F3MP5BA molekülü C_1 nokta grubuna ait olup 78 titreşim moduna sahiptir. Moleküle ait FT-IR ve Raman spektrumları Şekil 5.11 ve Şekil 5.12' de verilmektedir.



Şekil 5.11. 2F3MP5BA molekülünün deneysel (üst) ve teorik FT-IR spektrumları



Şekil 5.12. 2F3MP5BA molekülünün deneysel (üst) ve teorik Raman spektrumları

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

OH titreşim modu 3350 cm^{-1} (IR)'de gözlemlenmiştir. Bu değer 3350 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. OH düzlem içi titreşim modu sırasıyla 999 cm^{-1} (IR)'de gözlemlenip 988 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. OH düzlem dışı titreşim modları 590 cm^{-1} (IR), 578 cm^{-1} (R), 507 cm^{-1} (IR), 415 cm^{-1} (IR), 433 cm^{-1} (R) dalga boylarında gözlemlenmiştir (Çizelge 5.5). B3LYP yöntemi için hesaplanan OH düzlem dışı titreşim modları sırasıyla 573 , 578 ve 427 cm^{-1} 'dir. Bu değerler OH titreşimleri için beklenen değerlerdir. Karabacak ve arkadaşlarının [67] daha önce belirttiği gibi bu çalışmada da yüksek frekans bölgesinde B3LYP metodu daha iyidir.

CH titreşim modu 3039 cm^{-1} (R)'de gözlemlenmiştir. Bu değer 3044 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, bu titreşim modları 2976 cm^{-1} (IR), 2965 cm^{-1} (R), 2934 cm^{-1} (IR, R) ve 2860 cm^{-1} (IR) olarak gözlemlenmiştir. CH düzlem içi titreşim modu

sırasıyla 1292 cm⁻¹ (IR) ve 1076 cm⁻¹ (IR) olarak gözlemlenip 1293 cm⁻¹ ve 1099 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Karabacak ve arkadaşlarının [67] daha önce belirttiği gibi bu çalışmada da yüksek frekans bölgesinde B3LYP metodu daha iyidir. Bu titreşimler (1600-800) cm⁻¹ aralığında [68] beklenildiği gibi gözlemlenmiştir. Bu çalışma için (1600-400) cm⁻¹ aralığında gözlemlenen titreşim türleri, CH₂ dalgalanma, CH₂ kıvrırma, CH₂sallanma, NH₂ dalgalanma, C-C-C gerilme ve C-C-N bükülme titreşimleridir.

C-F titreşim modları 1247 cm⁻¹ ve 1149 cm⁻¹ (IR)'de gözlemlenmiş ve sırasıyla 1238 cm⁻¹ ve 1156 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu modlar saf modlar olmayıp diğer modlar ile kirlenmiştir. Bu titreşimler (1350-1100) cm⁻¹ aralığında [68] beklenildiği gibi gözlemlenmiştir.

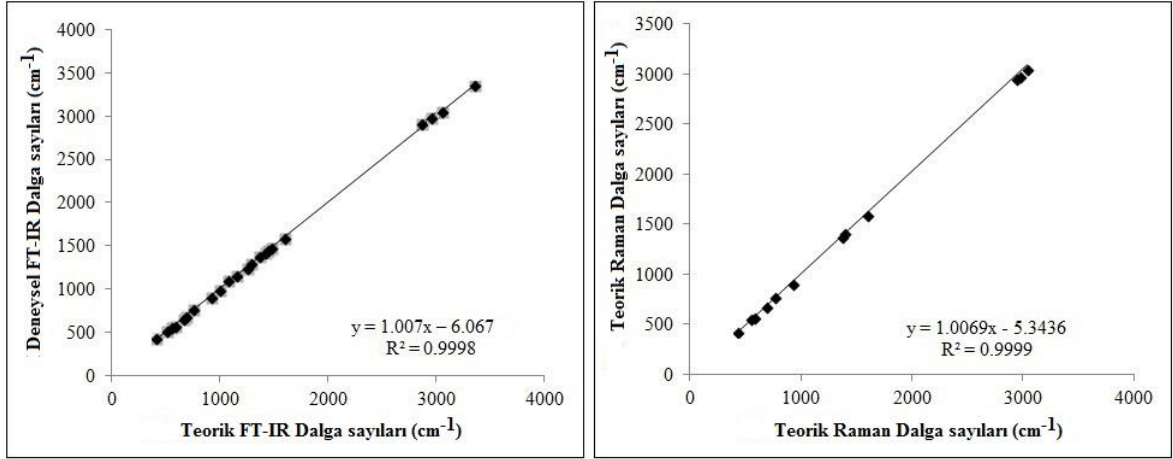
B-O titreşim modları C-C ve C-B titreşim modları ile karışmış olan saf modlar değildirler. Bu modlar 1368⁻¹ (IR) ve 1365 cm⁻¹ (R)'de gözlemlenmiştir. CBO düzlem dışı titreşimleri 678 cm⁻¹'de hesaplanmış olup 687 cm⁻¹ (IR) ve 690 cm⁻¹ (R)'da gözlemlenmiştir. Bu titreşimler (1380-1310) cm⁻¹ aralığında [68] beklenildiği gibi gözlemlenmiştir.

C-B titreşim modları 1368 cm⁻¹ (IR) ve 665 cm⁻¹ (R)'de gözlemlenmiş ve 1374 cm⁻¹ ve 653 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu modlar saf modlar olmayıp B-O titreşim modu ile birleşmiştir. Bu titreşimler (1110-1080) cm⁻¹ aralığında [68] beklenildiği gibi gözlemlenmiştir.

DeneySEL ve teorik verileri karşılaştırmak için standart sapma hesabı yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar içerisinde en iyi RMS değeri 10,46' dır. Teorik ve deneySEL veriler arasındaki korelasyon grafiği çizilmiş (Şekil 8.13) ve elde edilen denklemler aşağıda verilmiştir. Buradan da anlaşılacağı üzere kullanılan metoda ile deneySEL veriler arasında oldukça iyi bir uyum gözlemlenmiştir.

$$\text{Kızıl ötesi için: } \nu_{\text{hes.}} = 1.0051\nu_{\text{den.}} + 4.3613 \text{ (R}^2\text{=0.9998)}$$

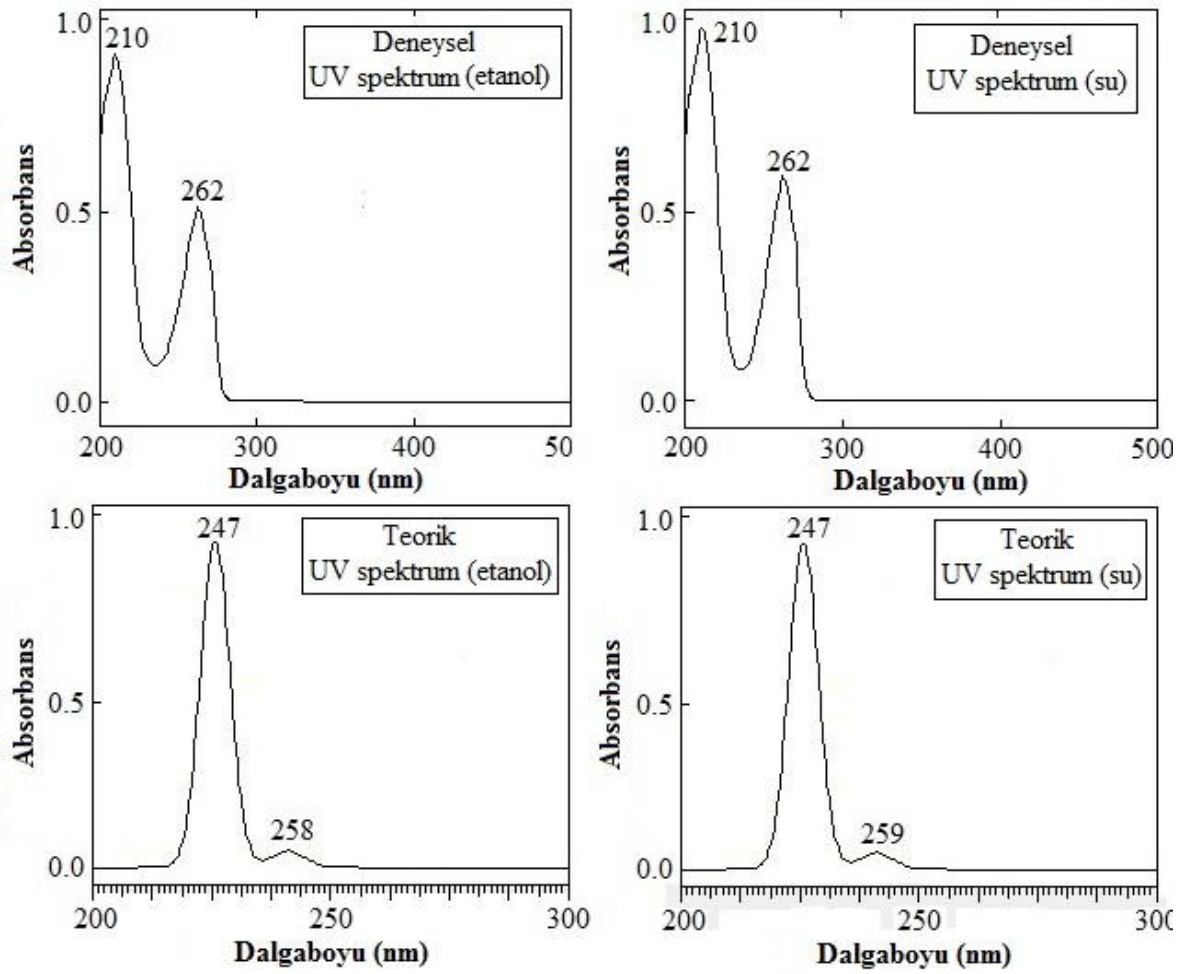
$$\text{Raman için: } \nu_{\text{hes.}} = 1.0069\nu_{\text{den.}} - 5.3436 \text{ (R}^2\text{=0.9999)}$$



Şekil5.13. 2F3MP5BA molekülünün FT-IR ve Raman deneysel ve teorik dalga sayıları korelasyon grafikleri

5.1.4. 2F3MP5BA molekülünün teorik ve deneysel UV-VIS çalışmaları

2F3MP5BA molekülünün TD-DFT metodu, B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanarak su ve etanol içerisinde teorik spektrumları hesaplanıp su ve etanol içerisinde UV-VIS spektrumları alınmıştır. TD-DFT metodu her hangi bir molekülün UV-VIS spektrumunu belirlemek için yaygın bir şekilde kullanılan bir metottur [69-71]. Teorik dalga boyları (λ), uyarılma enerjileri (E), elektronik geçişler ve deneysel absorpsiyon dalga sayıları ile enerjileri Çizelge 5.4’de verilmiştir. 6B3PBA molekülünün teorik çalışmaları monomer formdaki yapı için yapılmıştır. Bu monomer yapı en kararlı yapı olarak hesaplanan tc formu için yapılmıştır. Teorik ve deneysel UV-VIS spektrumları Şekil 8.14’de verilmiştir. Maksimum absorpsiyonun deneysel değerleri, su içerisinde 210, 262 nm, etanol içerisinde 210 ve 262 nm’dir. Bu deneysel değerlere karşılık teorik olarak hesaplanan değerler 247, 258 ve 259 nm’dir.



Şekil 5.14. 2F3MP5BA molekülünün deneysel ve teorik UV-VIS spektrumları

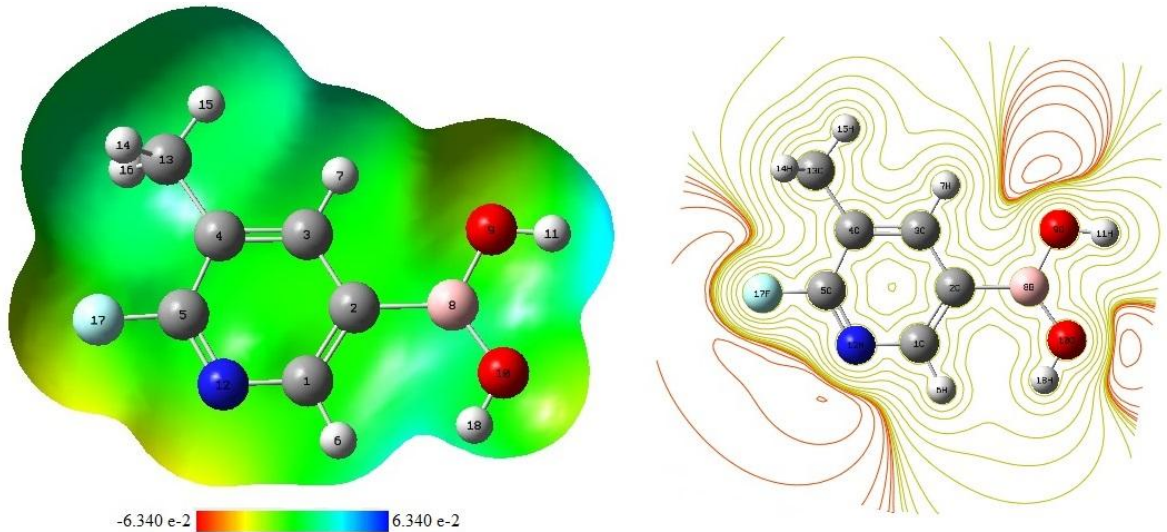
Çizelge 5.4. 2F3MP5BA molekülünün etanol ve su içindeki deneysel ve teorik UV spektrumları

λ (nm)	E (eV)	İşaretlemler	Temel Katkılar	λ (nm)	E (eV)
B3LYP/6-311++G(d, p)				Deneyysel	
Etanol içerisinde					
259	4.7821	$\pi \rightarrow \pi^*$	H-1 $\rightarrow$ L (66%), H-2 $\rightarrow$ L (28%)	262	4.7300
247	4.9975	$\pi \rightarrow \pi^*$	H $\rightarrow$ L (71%), H-4 $\rightarrow$ L+2 (14%), H-3 $\rightarrow$ L+2 (5%)	210	5.9013
Su içerisinde					
258	4.7915	$\pi \rightarrow \pi^*$	H-1 $\rightarrow$ L (66%), H-2 $\rightarrow$ L (27%)	262	4.7300
247	4.9990	$\pi \rightarrow \pi^*$	H $\rightarrow$ L (68%), H-4 $\rightarrow$ L+2 (13%), H-3 $\rightarrow$ L+2 (5%), H $\rightarrow$ L+1 (5%)	210	5.9013

5.1.5. Moleküler elektrostatik potansiyel yüzey çalışması

MEP yüzeyi genellikle her hangi bir molekülün kimyasal reaktivitesi hakkında bilgi edinmek için kullanılır. MEP, proton ve molekül arasında gerçekleşen elektrosatatik etkileşme ile ilgilidir [72]. Renk değişimlerine göre bilgi verir. MEP aslında bir molekül için öğrenilmesi gereken molekül boyutu, molekül şekli gibi bazı bilgiler için köprü görevi görmektedir. [73-76]. Elektropotansiyel'in değerleri maviden kırmızıya doğru değişen farklı renkler ile gösterilmektedir. Kırmızıdan maviye doğru bu potansiyel artmaktadır. Renkler 2F3MP5BA molekülü için -0.06340 a.u. (kırmızı) ve 0.06340 a.u. (mavi) arasında değişmektedir. En güçlü etkileşimler mavi renk ile temsil edilirken en güçlü itme etkileşimleri mavi renk ile gösterilmektedir.

2F3MP5BA molekülünün MEP şekilleri Şekil 5.15'de 2 boyutlu ve 3 boyutlu olarak gösterilmektedir. 2F3MP5BA molekülünün MEP haritası, OH gruplarının çevreleri pozitif potansiyel olarak, O9 ve O10 oksijen atomlarının çevreleri negative potansiyel olarak görünmektedir. Ayrıca, flor ve azot atomlarının çevreleri de elektronegatif atom olmalarından dolayı negatif potansiyel olarak görünmektedir. H11 ve H18 atomlarının çevreleri mavi renkten dolayı güçlü çekici grup olarak sınıflandırılır. Oksijen atonlarının çevreleri kırmızı olduğu için bu atomlar güçlü itici atomlardır.



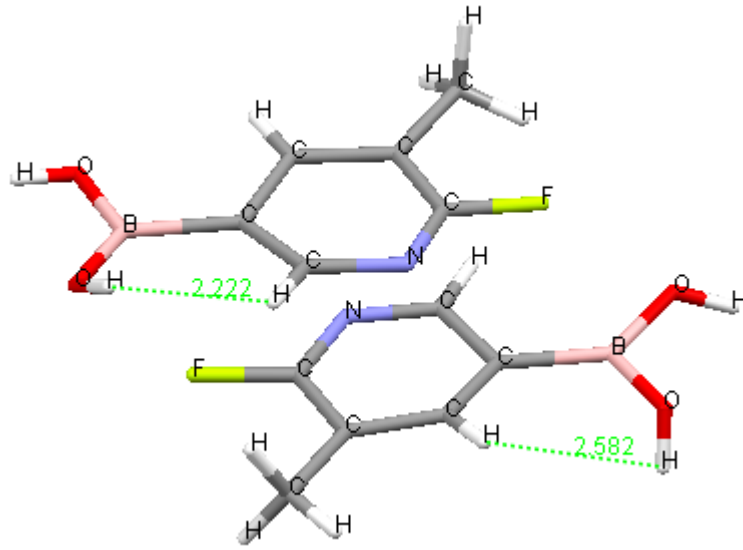
Şekil 5.15. 2F3MP5BA molekülünün MEP haritaları

5.1.6. 2F3MP5BA molekülünün tek kristal XRD çalışmaları

2F3MP5BA molekülü etanol:su karışımı içinde çözülüp kristallendirilmiştir. Molekülün bağ açıları ve bağ uzunlukları deneysel olarak elde edilip teorik sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Moleküle ait bağ uzunluğu ve bağ açıları Çizelge 5.5’de teorik ve deneysel olarak verilmiştir. Kristal çözümü sonucu molekülün kimyasal yapısı Şekil 5.16’da, kristal parametreleri Çizelge 5.6’de verilmiştir.

Çizelge 5.5.2*F3MP5BA* molekülünün geometrik parametreleri

Parametreler	Deneysel	Teorik
Bağ uzunluğu (Å)		
C1-C2	1.411	1.396
C2-C3	1.403	1.408
C3-C4	1.414	1.390
C4-C5	1.368	1.400
C5-N	1.249	1.307
C1-N	1.362	1.339
C5-17F	1.326	1.351
C1-H6	0.930	1.088
C4-C13	1.482	1.504
C2-B	1.596	1.566
C3-H7	0.930	1.085
B-O9	1.367	1.367
B-O10	1.326	1.372
O10-H18	0.820	0.960
O9-H11	0.820	0.963
Bağ Açısı (°)		
12N-C1-C2	127.7	124.2
F17-C5-N12	112.9	115.7
F17-C5-C4	116.9	117.5
C2-C1-H6	116.1	121.5
C1-C2-C3	114.2	116.1
C1-N12-C5	112.2	116.7
N12-C1-H6	116.1	114.4
N12-C4-C5	130.1	126.8
C2-C3-H7	121.0	119.1
C2-C3-C4	118.0	121.5
H7-C3-C4	121.0	119.3
C3-C4-C13	123.6	123.6
C1-C2-B8	125.2	123.1
C3-C4-C5	117.2	114.6
H15-C13-C4	109.5	110.6
C3-C2-B8	120.1	120.8
C2-B8-O10	120.6	124.7
C2-B8-O9	114.4	118.0
B8-O9-H11	109.5	112.5
B-O10-H18	109.5	115.6
O9-B8-O10	124.9	117.4
Torsiyon Açıları (°)		
F17-C5-N12-C1	177.4	179.9
O9-B8-C2-C1	174.1	179.9
C2-C3-C4-C5	3.9	0.0
N12-C5-C4-C13	175.5	179.9
N12-C1-C2-B8	179.9	179.9
F17-C5-C4-C13	0.6	0.0



Şekil 5.16. 2F3MP5BA molekülünün moleküler yapısı

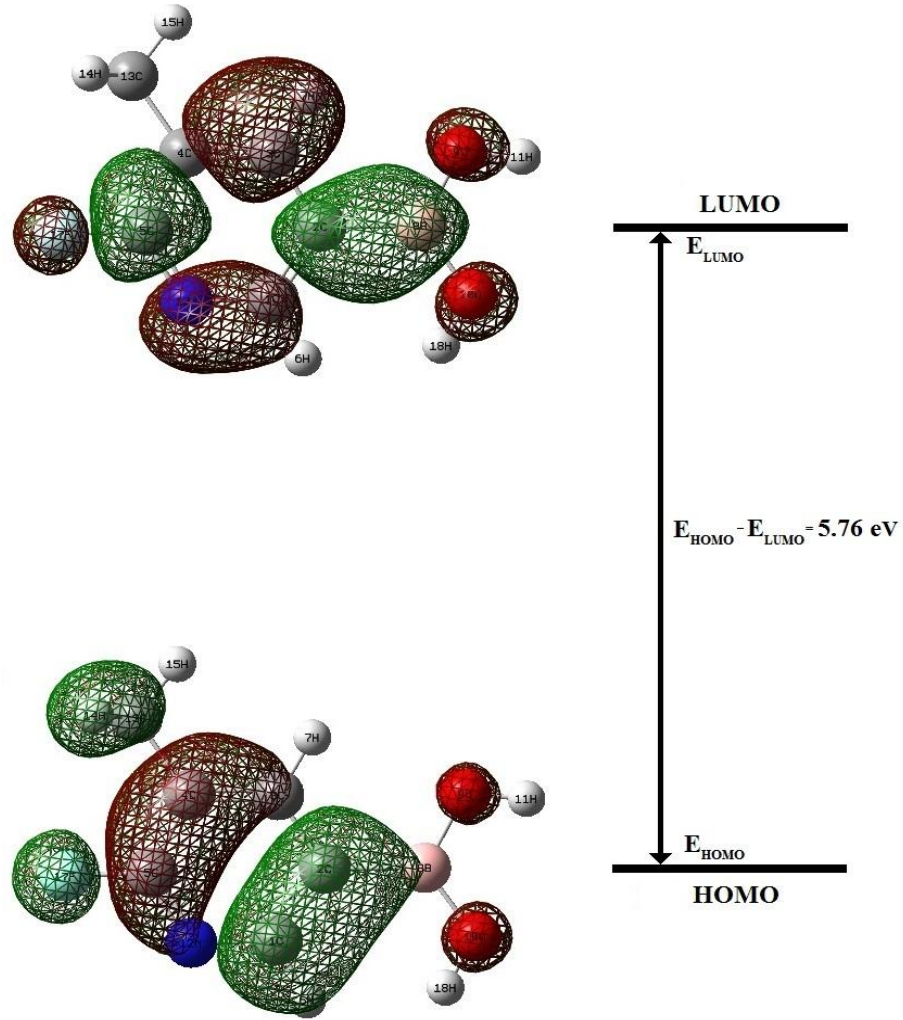
Çizelge 5.6. 2F3MP5BA molekülünün kristal parametreleri

Özellikler	2F3MP5BA
Molekül Formülü	C ₆ H ₇ O ₂ NBF
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	Pn
a	7.8030 Å
b	7.9538 Å
c	11.7446 Å
α	90°
β	90°
γ	90°
V	728.91 Å ³
Z	8
Kristal Boyutları (mm)	0.22x0.14x0.01
R _{int}	0.047
Q _{max}	28.3°

5.1.7. Moleküler orbital analizleri

HOMO en yüksek işgal edilen moleküler orbital olarak tanımlanırken, LUMO işgal edilmeyen en düşük orbital olarak tanımlanmaktadır. Moleküllerin diğer türleri ile olan etkileşimlerini belirlemek için kullanılan bir yöntemdir. Aynı zamanda HOMO ve LUMO, sınır moleküler orbital (FMO) olarak da tanımlanmaktadır. Çünkü, HOMO ve LUMO her hangi bir molekülün elektronlarının en dış orbitali işgal etmesidir. HOMO, bir molekülün elektron verme yeteneği ile ilgili, LUMO ise bir molekülün elektron alabilme yeteneği ile ilgilidir. Reaksiyon tiplerini açıklamak için de HOMO ve LUMO kullanılabilir [77-80].

2F3MP5BA molekülünün HOMO ve LUMO gösterimi Şekil 5.17’de gösterilmiştir. HOMO orbitalinin ağırları brom atomu ve halka üzerinde yer almıştır. LUMO orbitalinin ise simetrik olarak tüm molekülde yer almıştır. Burada, kırmızı renk pozitif yükü, yeşil renk negatif yükü temsil etmektedir. Brom atomunun yükü HOMO’dan LUMO’ya doğru OH gruplarına kaydığı gözlemlenmiştir. 2F3MP5BA molekülünün HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı -5,76 eV olarak hesaplanmıştır.

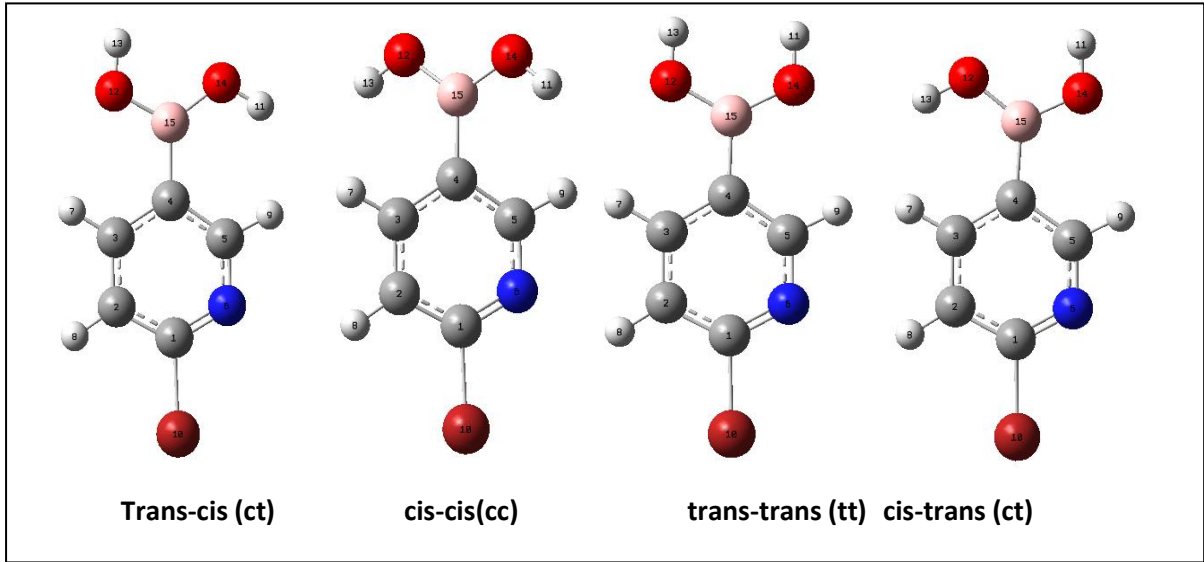


Şekil 5.17.2F3MP5BA molekülünün HOMO ve LUMO ağırlarının gösterimi

5.2. 6-Brom-3-Piridinil Boroik Asit Molekülünün Teorik ve Deneysel Çalışmaları

5.2.1. 6-Brom-3-Piridinil Boroik Asit molekülünün konformasyon analizleri

6-Brom-3-Piridinil boroik asit (6B3PBA) molekülü için en kararlı yapı bu bileşenlerin minimum enerjili halleri göz önüne alınarak belirlenmiştir. Boronik asit ve türevleri moleküllerine ait yapılan çalışmalarda böyle moleküllerin büyük çoğunlukla tc formunu tercih ettiği ve genellikle dört farklı konformasyonda olduğu anlaşılmıştır [79]. Burada t trans, c ise cis hallerini temsil etmektedir. Oda sıcaklığı koşullarında 6B3PBA molekülü minimum enerji seviyeli olan tc halini tercih etmektedir [80]. Bu bilgilerden yola çıkılarak 6B3PBA molekülü için bu çalışmada tt, tc, ct ve cc olmak üzere 4 farklı konformasyon göz önüne alınmıştır. 6B3PBA molekülünün bağ uzunluğu ve bağ açıları gibi geometrik parametreleri Çizelge 5.8’de verilmiştir.



Şekil 5.18. 6B3PBA molekülünün 4 farklı konforme halleri

Çizelge 5.7. 6B3PBA molekülünün 4 farklı konforme hale göre enerji farkları

Konforme Haller	Enerji		Enerji Farkları		Dipol Moment (Debye)
	(Hartree)	(kcal/mol)	(Hartree)	(kcal/mol)	
Cis-cis (cc)	-2997.97423567	-1881255.8147	-0.00664	-4.17	1.9549
Trans-trans (tt)	-2997.97817345	-1881258.2856	-0.00270	-1.69	5.8541
Cis-trans (ct)	-2997.97985772	-1881259.3425	-0.00102	-0.64	4.1032
Trans-cis (tc)	-2997.98087630	-1881259.9817	0.00000	0.00	2.6601

Çizelge 5.8. 6B3PBA molekülünün geometrik parametreleri

Parametreler	REF. [8, 27-30]	B3LYP / 6-311++G(d,p)
Bağ Uzunlukları (Å)		
C1—C2	1.403	1.3964
C2—C3	1.390	1.3871
C3—C4	1.401	1.4060
C4—C5	1.390	1.3978
C5—N	1.337	1.3390
C1—N	1.331	1.3149
C1—Br	1.903	1.9252
C2—H8	1.090	1.0815
C3—H7	1.084	1.0840
C4—B	1.567	1.5678
C5—H9	1.084	1.0884
B—O14	1.378	1.3707
B—O12	1.366	1.3654
O12—H13	0.963	0.9635
O14—H11	0.960	0.9601
Bağ Açılırları (°)		
Br—C1—C2	-	118.6293
Br—C1—N	-	116.6754
C1—C2—H8	120.6	120.9814
C1—C2—C3	118.5	117.0461
C1—N—C5	116.0	117.1711
N—C5—H9	114.3	114.0843
N—C5—C4	125.6	124.6803
C2—C3—H7	119.39	119.9930
C2—C3—C4	119.8	120.4509
H8—C2—C3	120.928	121.9726
C7—C3—C4	120.5	119.5561
C3—C4—B	120.342	120.8392
C3—C4—C5	116.2	115.9563
H9—C5—C4	121.014	121.2354
C5—C4—B	122.070	123.2045
C4—B—O14	124.6	124.7077
C4—B—O12	118.0	117.6617
B—O12—H13	112.6	112.7169
B—O14—H11	115.5	115.8678
O12—B—O14	117.4	117.6306
Torsiyon Açılırları (°)		
Br—C1—C2—C3	-	179.9996
C1—N—C5—H9	-	179.9992
C1—C2—C3—H7	-	179.9997
H8—C2—C3—H7	-	179.9997
H8—C2—C3—C4	-	179.9994
H7—C3—C4—C5	-	179.9991

5.2.2. 6B3PBA molekülünün teorik-deneysel NMR çalışması

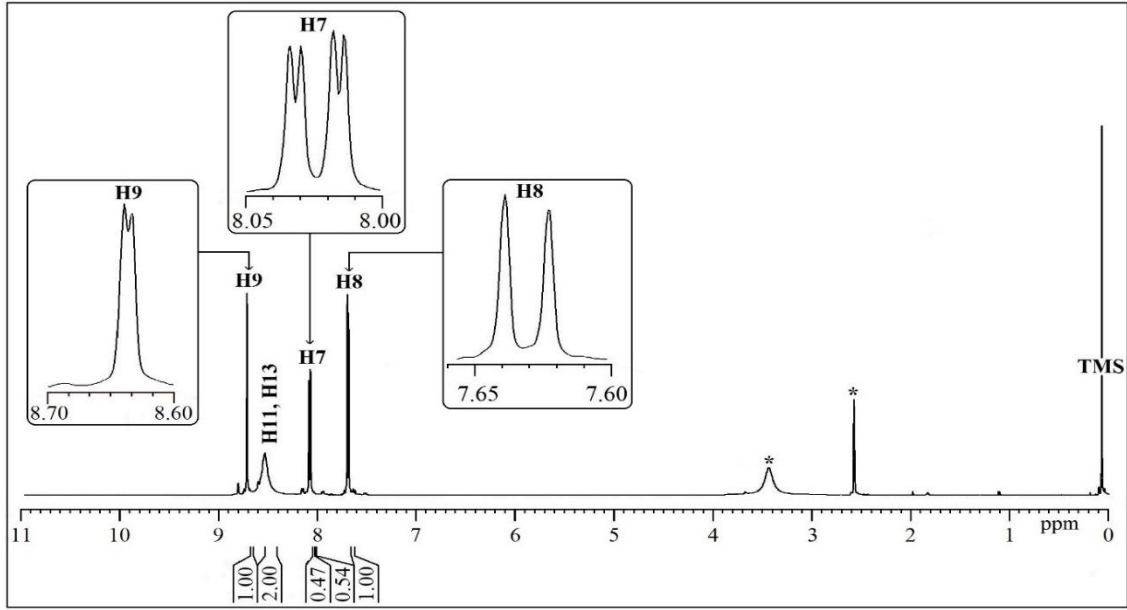
6B3PBA molekülünün optimize geometrik yapısı Şekil 5.18’ de verilmiştir. NMR hesaplamaları için 6B3PBA molekülü B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde dimetilsülfoksit ($\epsilon=46.7$, DMSO-d6) çözücülerinde IEFPCM metodu kullanılarak optimize edilmiştir [58,59]. Optimizasyondan sonra ^1H , ^{13}C , NMR kimyasal kayma değerleri GIAO metodu kullanılarak DMSO-d6 içerisinde, B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde hesaplanılmıştır [60-63]. Deneysel ve teorik kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.9’ da verilmiştir.

Çizelge 5.9. 6B3PBA molekülü için deneysel ve teorik ^{13}C , ^1H kimyasal kayma değerleri (ppm)

Atomlar	Deneysel	DFT/B3LYP
		6-311++G(d,p)
C1	144,10	147,60
C2	128,04	130,0
C3	145,5	145,70
C4	129,02	-
C5	156,20	159,60
H7	8,03	9,30
H8	7,63	7,85
H9	8,64	8,55
H11, H13	8,52	8,64

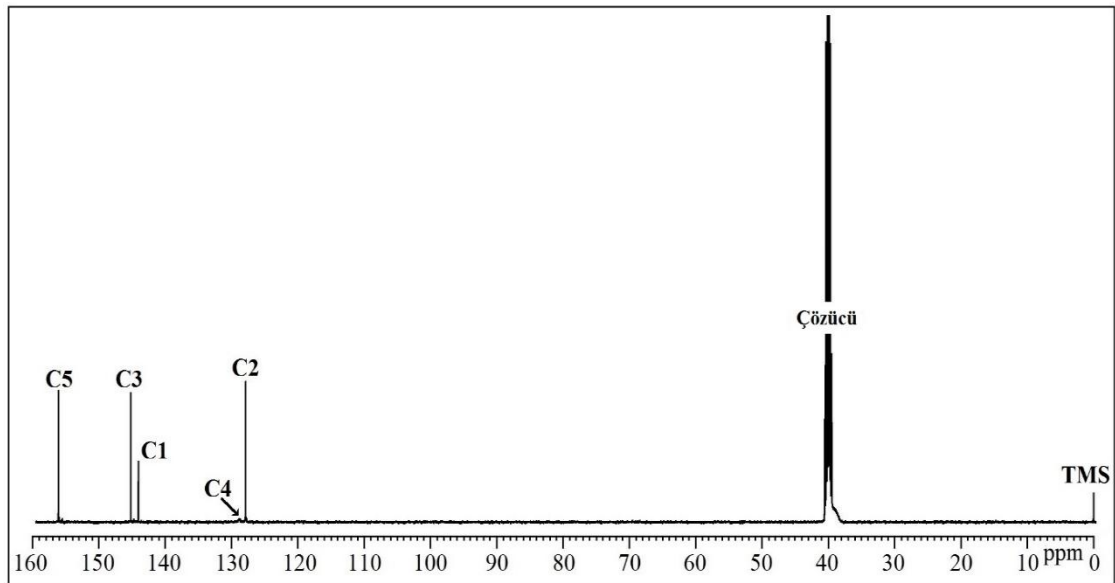
Elde edilen kimyasal kayma değerleri ^1H ve ^{13}C çekirdekleri için tetrametilsilan (TMS) referansları kullanılarak skalalanmıştır. Tüm hesaplamalar GaussView moleküler gösterim programı ve Gaussian 09 program paketi kullanılarak elde edilmiştir [64, 65].

6B3PBA molekülü için ^1H NMR spektrumu Şekil 5.19’da verilmektedir. 6B3PBA molekülünün ^1H NMR spektrumuna bakıldığında, integrasyon değerleri molekülde bulunan hidrojen sayısı ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. H8 atomu dublet, H7 atomu dubletin dubleti ve H9 atomu çok belirgin olmamakla birlikte dublet olarak görülmektedir. Bor atomuna bağlı olan OH protonları 8,52 ppm’de yayvan bir pik şeklinde gözlemlenmiştir.



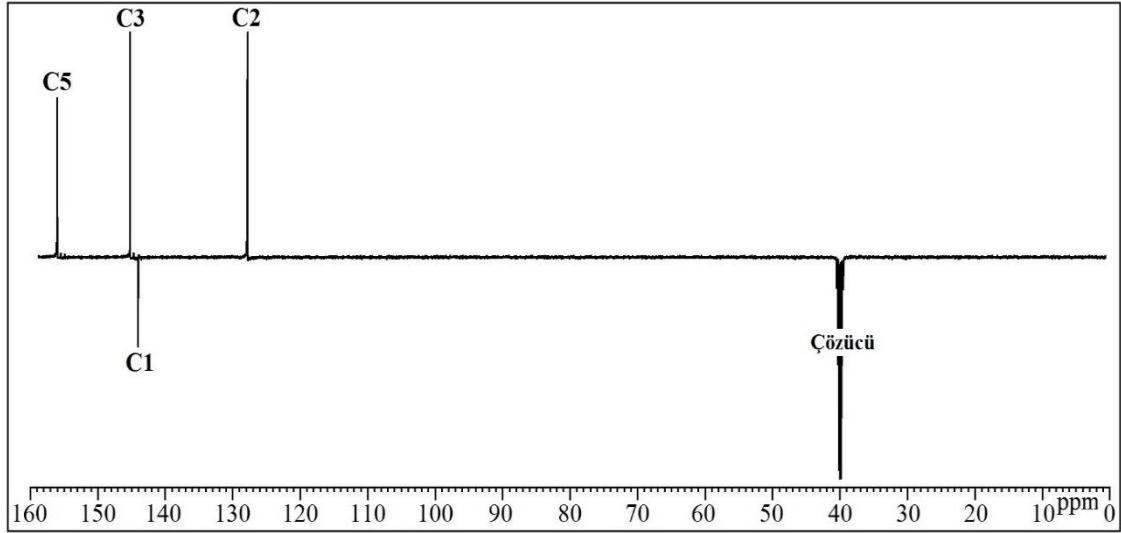
Şekil 5.19. 6B3PBA molekülünün ^1H NMR spektrumu

6B3PBA molekülünün ^{13}C NMR spektrumunda moleküle ait 5 farklı karbon atomu olduğundan 5 farklı karbon piki beklenmektedir. Fakat 4 tane ^{13}C piki görülmektedir (Şekil 5.20). Bor çekirdeğinin kuadrapolar durulma mekanizması, kısa durulma sürelerine sebep olur ve özellikle bor çekirdeğine direk olarak bağlı karbon atomlarının geniş sinyal vermelerine sebep olur [72, 73]. Bu sebepten dolayı C4 atomu açık bir şekilde görülememektedir.



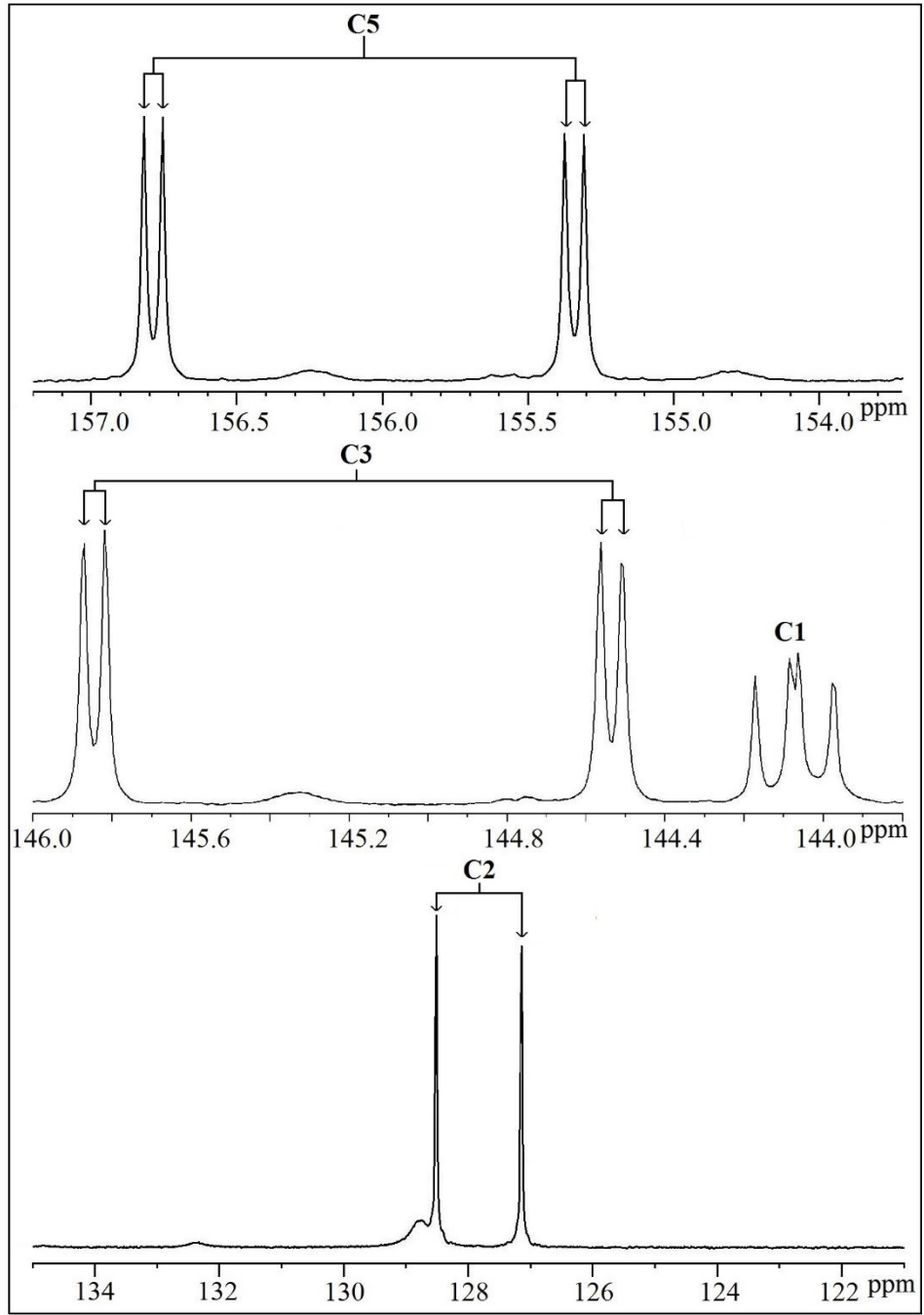
Şekil 5.20. 6B3PBA molekülünün ^{13}C NMR spektrumu

^{13}C APT deneyi, C, CH, CH_2 ve CH_3 gruplarını birbirinden ayırmak için kullanılan oldukça kullanışlı yöntemdir. Bu deneyde, C ve CH_2 grupları negatif, CH ve CH_3 grupları pozitif pik şeklinde görünmektedir. CH grubu olan C1 ve C3 pozitif, CH_3 grubu olan C13 pozitif, kendilerine herhangi bir H atomu bağlı olmayan C2, C4 ve C5 atomları ise negatif görünmektedir (Şekil 5.21).

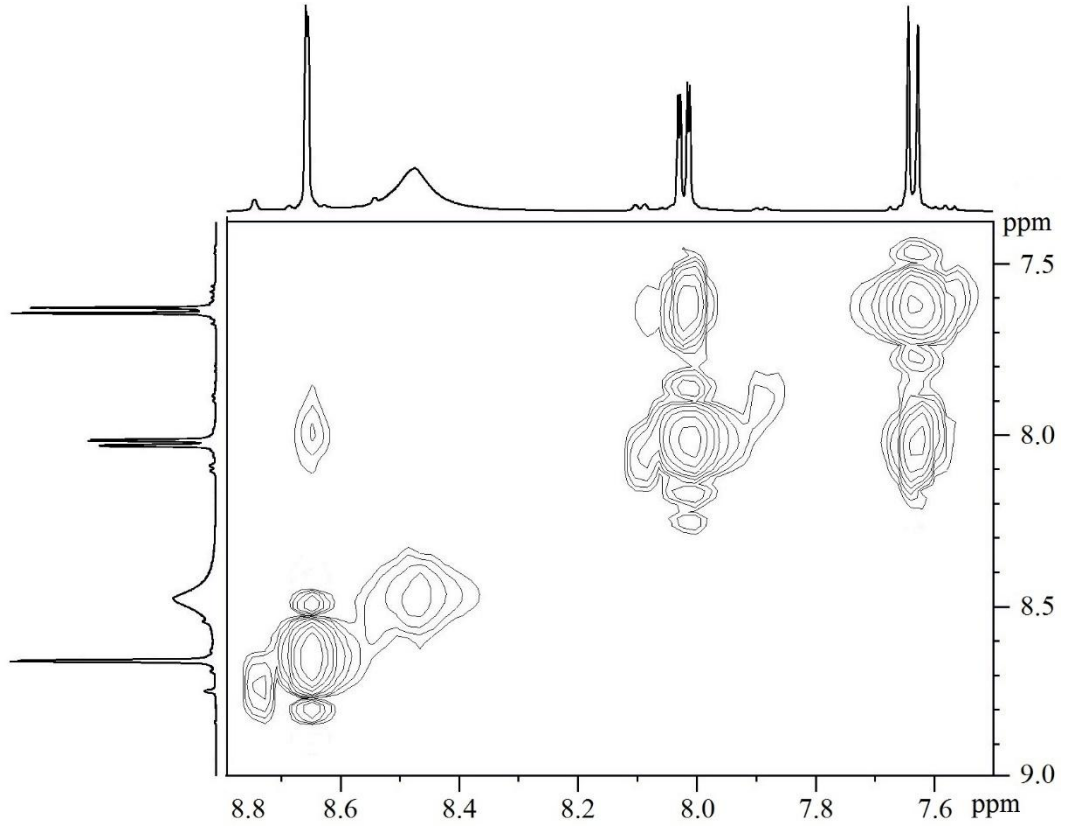


Şekil 5.21. 26B3PBA molekülünün ^{13}C NMR spektrumu

Proton coupled ^{13}C NMR spektrumunda, kendilerine direk olarak hidrojen atomu bağlı olduğundan dolayı C2, C3 ve C5 atomları ikiye ayrıldığı görülmektedir ($^1J_{\text{C2,H}} = 172.46$, $^1J_{\text{C3,H}} = 164.78$ ve $^1J_{\text{C5,H}} = 182.18$ Hz). Buna ek olarak C3 ve C5 atomları H9 ve H7 atomları tarafından ikiye ayrılmıştır ($^3J_{\text{C3,H9}} = 7.00$ and $^3J_{\text{C5,H7}} = 8.34$ Hz). H7 ve H9 atomlarından dolayı C1 atomu çoklu yarımla göstermektedir. Fakat, azot atomundan dolayı H7 ve H9 atomlarının kimyasal çevreleri aynı değildir ve bu yüzden C1 atomu triplet değil kuartettir.



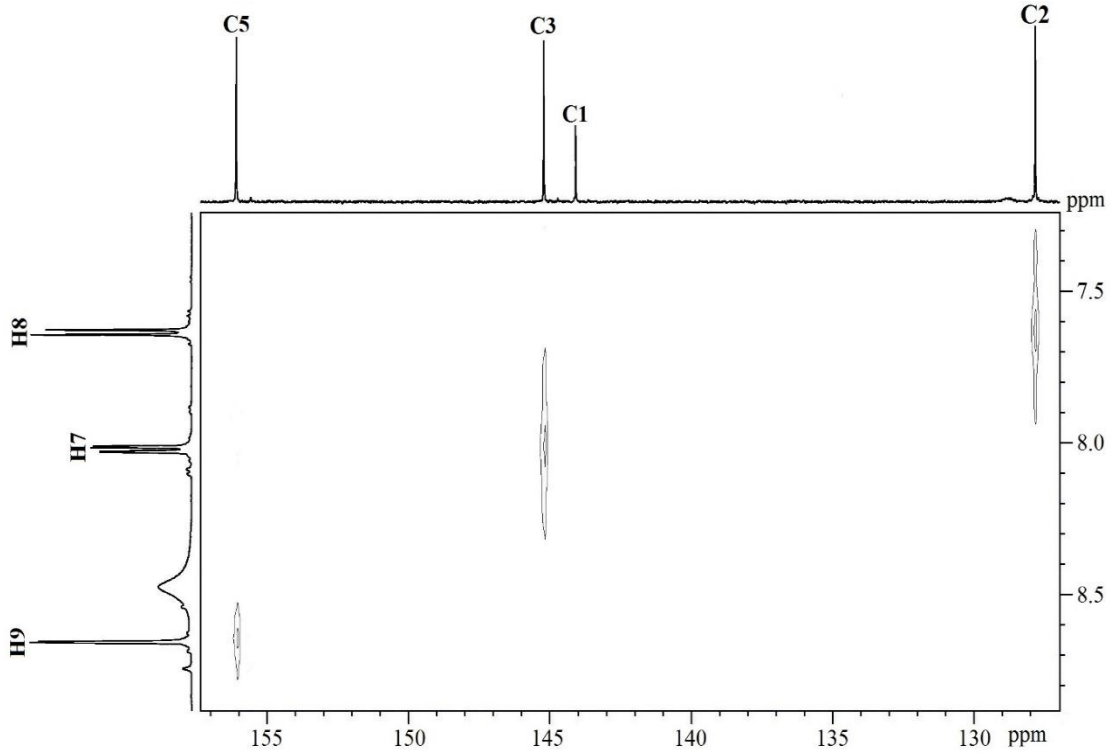
Şekil 5.22. 6B3PBA molekülünün ^1H coupled ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 5.23. 6B3PBA molekülünün COSY NMR spektrumu

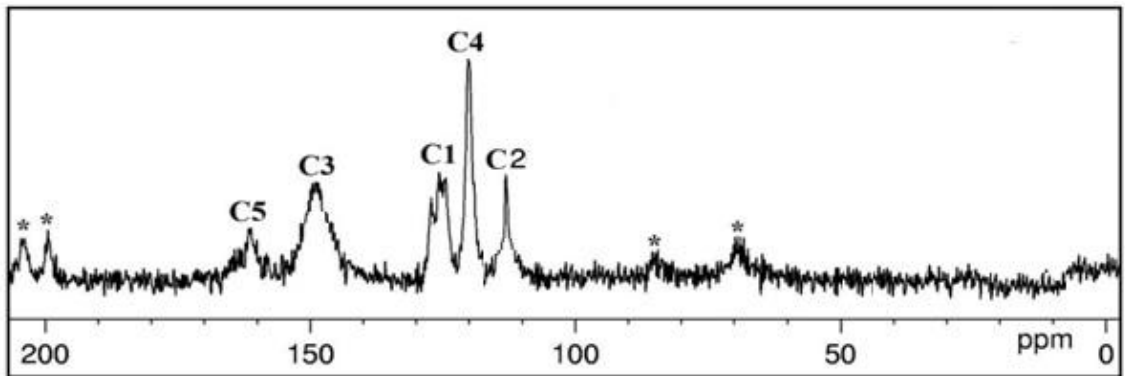
COSY NMR spektrumuna (Şekil 5.23) bakıldığında, 6B3PBA molekülü üzerinde birbirlerine komşu protonlar arasındaki korelasyonlar görülmektedir. Cosy spektrumundan da görüldüğü gibi H7 ve H8 piridin halkası üzerinde komşu atomlardır ve birbirlerini ikiye yarmışlardır ($^3J_{H,H}=7,92$ Hz). Ayrıca, H7 atomunda H9 atomu tarafından ikiye yarılmıştır ($^4J_{H,H}=2.04$ Hz).

HETCOR (Şekil 5.24) spektrumunda ise C2-H8, C3-H7 ve C5-H9 etkileşimleri açıkça görülmektedir.



Şekil 5.24. 6B3PBA molekülünün HETCOR NMR spektrumu

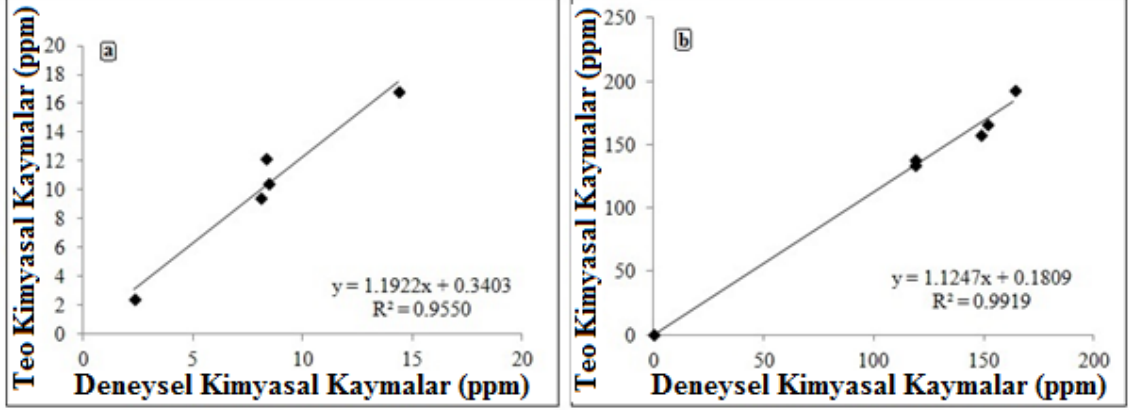
6B3PBA molekülünün ^{13}C CP/MAS NMR analizi yapıldı ve spin yan bantlar yıldız ile gösterilmiştir (Şekil 5.25). Dipolar ve J kapling etkileşmelerinden dolayı bor atomuna direk olarak bağlı olan karbon atomunu sıvı NMR ile tayin etmek oldukça zordur. Sihirli açı döndürme koşulları altında böyle etkileşimler ortadan kaybolmaktadır ve kuadropolar bor atomundan dolayı burada gözlemlenen karbon pikleri geniş bir şekilde gözlemlenmektedir.



Şekil 5.25. 6B3PBA molekülünün ^{13}C CP/MAS NMR spektrumu

$$^1\text{H} \text{ için: } \delta_{\text{hes}}(\text{ppm}) = 1.1922\delta_{\text{den}} + 0.3403 \quad (R^2 = 0.9550)$$

$$^{13}\text{C} \text{ için: } \delta_{\text{hes}}(\text{ppm}) = 1.1247\delta_{\text{den}} + 0.1809 \quad (R^2 = 0.9919)$$



Şekil 5.26. ^1H (a) ve ^{13}C (b) NMR kimyasal kayma değerleri korelasyon grafikleri

5.2.3. 6B3PBA molekülünün teorik-deneysel FT-IR ve Raman çalışmaları

6B3PBA molekülünün titreşim hesaplamaları B3LYP ve 6-311++G(d,p) seviyelerinde hesaplanmıştır. Tüm hesaplamalar tc formuna göre yapılmıştır. Hesaplamalar sonucunda elde edilen titreşim değerleri SQM programı kullanılarak skalalanmıştır.

Tüm hesaplamalar GaussView moleküler gösterim programı ve Gaussian 09 program paketi kullanılarak yapılmıştır [64, 65]. B3LYP ve 6-311++G(d,p) seviyesi kullanılarak elde edilen bağ uzunlukları ve bağ açıları gibi optimize edilmiş geometrik parametreler Çizelge 8.3' de verilmiştir. Elde edilen parametreler kristal yapıdan deneysel olarak elde edilen parametreler ile uyum içerisinde olduğu gözlemlenmiştir. Buradan da molekülün tc konformasyonun da iken uygun optimizasyon koşullarının sağlanmış olduğu sonucuna varılabilmektedir.

6B3PBA molekülüne ait deneysel infarered ve Raman işaretlemeleri, Çizelge 5.10' da verilmektedir. Raman saçılma aktiviteleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak Raman intensitesine dönüştürülmüştür [56, 66]:

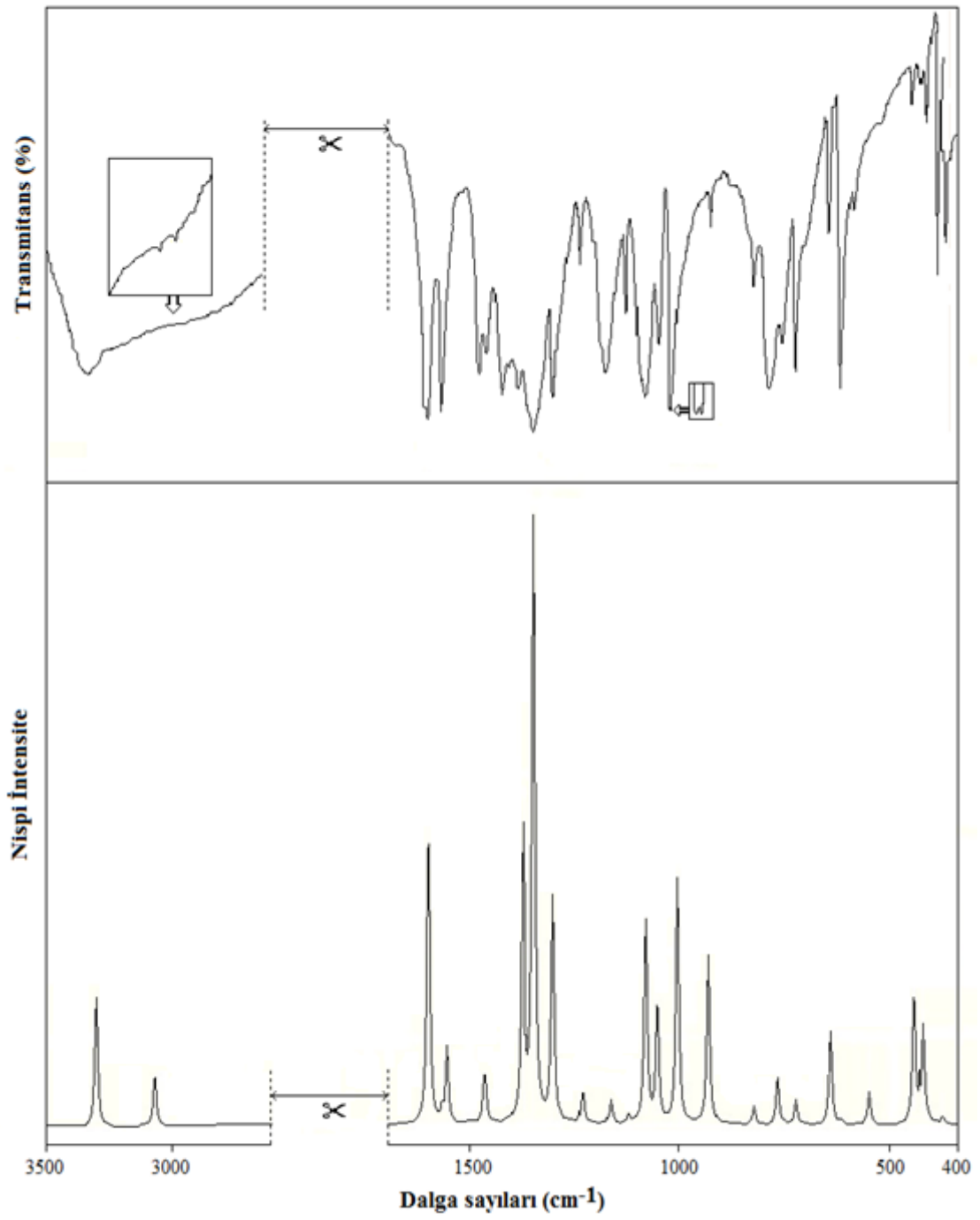
$$I_i = \frac{f(v_o - v_i)^4 S_i}{v_i \left[1 - \exp \left(-\frac{hcv_i}{kT} \right) \right]}$$

Burada, ν_0 lazer uyarma dalga sayısı (bu çalışmada 18797 cm^{-1}), ν_i , i. normal modun titreşim dalgasayısı ve S_i , normal modun Raman saçılma aktivitesi, f , tüm pik intensiteleri için normalizasyon faktörü. h , k , c ve T , Planck ve Boltzmann sabitleri, ışık hızı ve sıcaklıktır.

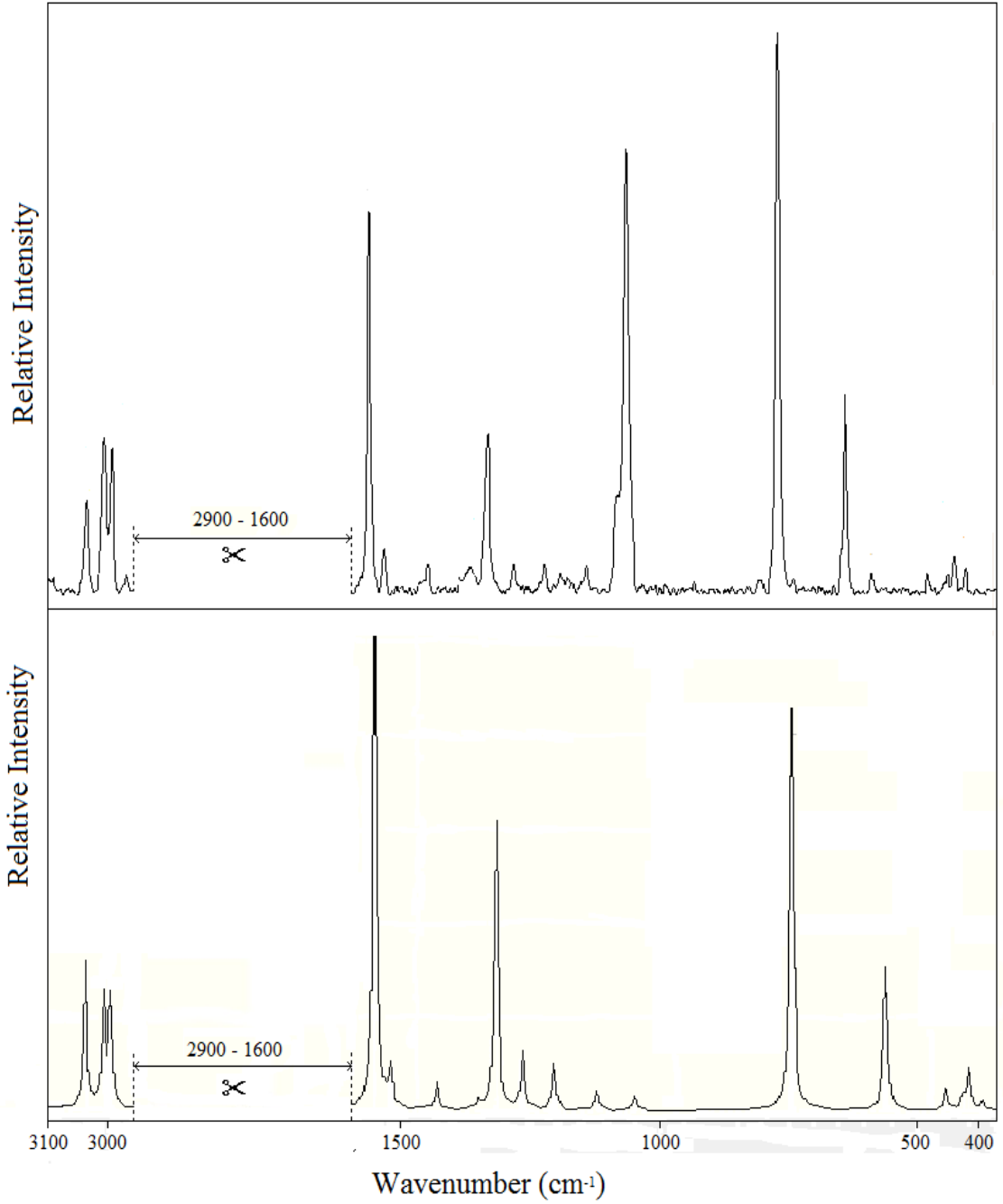
Çizelge 5.10. 6B3PBA molekülünün titreşim tablosu

Mod	İşaretlemler	Deneyssel		B3LYP / 6-311++G(d,p)			
		IR	Raman	Gaussian Frek.	SQM	I_{IR}	I_R
	TED ($\geq 10 \%$)						
ν_1	$\nu_{11-9}(100)$	3350	-	3845	3350	20.53	-
ν_2	$\nu_{7-3}(100)$	-	3039	3179	3044	-	11.68
ν_3	$\nu_{15-13}(78) + \nu_{14-13}(11) + \nu_{16-13}(11)$	2976	2965	3114	2982	2.85	11.43
ν_4	$\nu_{14-13}(50) + \nu_{16-13}(50)$	2934	2934	3086	2955	2.32	17.87
ν_5	$\nu_{14-13}(39) + \nu_{16-13}(39) + \nu_{15-13}(22)$	2860	-	3034	2905	4.32	49.77
ν_6	$\nu_{2-1}(23) + \nu_{4-3}(10) + \nu_{5-4}(16) + \nu_{12-1}(18)$	1597	1591	1616	1587	29.41	15.13
ν_7	$\delta_{14-13-16}(16) + \delta_{15-13-4}(11)$	1477	-	1513	1478	6.99	-
ν_8	$\delta_{14-13-15}(29) + \delta_{15-13-16}(29) + \tau_{15-13-4-5}(11) + \tau_{15-13-4-3}(10)$	1444	-	1481	1451	1.77	-
ν_9	$\nu_{9-8}(30) + \nu_{10-8}(26)$	1413	1389	1428	1415	41.96	4.45
ν_{10}	$\nu_{9-8}(23) + \nu_{4-3}(19) + \nu_{8-2}(11)$	1368	1365	1382	1374	100	14.33
ν_{11}	$\delta_{6-1-12}(21) + \nu_{12-5}(19) + \nu_{2-1}(14) + \nu_{3-2}(10)$	1283	-	1313	1293	41.02	-
ν_{12}	$\delta_{4-3-7}(22) + \nu_{17-5}(12) + \nu_{13-4}(10)$	1247	-	1276	1238	14.94	-
ν_{13}	$\nu_{13-4}(18) + \nu_{17-5}(16)$	1149	-	1185	1156	23.46	-
ν_{14}	$\nu_{2-1}(17) + \nu_{3-2}(17) + \delta_{7-3-2}(15)$	1076	-	1136	1099	6.50	-
ν_{15}	$\delta_{11-9-8}(76) + \nu_{10-8}(16)$	999	-	1026	988	34.15	-
ν_{16}	$\nu_{13-4}(14) + \delta_{2-1-12} + (13)$	923	920	932	907	1.94	9.71
ν_{17}	$\tau_{1-12-5-4}(17) + \tau_{12-5-4-3}(16) + \tau_{17-5-4-13}(10)$	758	761	772	768	4.58	19.82
ν_{18}	$\tau_{9-8-2-3}(17) + \tau_{10-8-2-1}(17) + \tau_{11-9-8-10}(17) + \tau_{18-10-8-2}(11)$	690	687	687	679	10.66	0.16
ν_{19}	$\delta_{1-12-5}(19) + \nu_{8-2}(16) + \delta_{12-5-4}(10)$	665	-	674	653	3.03	-
ν_{20}	$\tau_{11-9-8-10}(26) + \tau_{11-9-8-2}(12)$	590	578	590	573	6.55	0.80
ν_{21}	$\delta_{17-5-4}(19) + \nu_{13-4}(12) + \delta_{5-4-3}(10) + \delta_{12-5-17}(10)$	551	552	578	558	0.85	12.19
ν_{22}	$\tau_{-11-9-8-2}(36) + \tau_{11-9-8-10}(16)$	507	-	524	512	7.64	-
ν_{23}	$\tau_{18-10-8-9}(36) + \tau_{18-10-8-2}(27)$	414	433	440	427	14.84	1.98

6B3PBA molekülü C_1 nokta grubuna ait olup 78 titreşim moduna sahiptir. Moleküle ait FT-IR ve Raman spektrumları Şekil 5.27 ve Şekil 5.28’ de verilmektedir.



Şekil 5.27.6B3PBA molekülünün deneysel (üst) ve teorik FT-IR spektrumları



Şekil 5.28. 6B3PBA molekülünün deneysel (üst) ve teorik Raman spektrumları

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

CH gerilme titreşimleri deneysel/teorik olarak 3097 cm^{-1} (IR), 3097 cm^{-1} (R)/ 3105 cm^{-1} , 3061 cm^{-1} (IR), 3062 cm^{-1} (R)/ 3079 cm^{-1} , 3046 cm^{-1} (IR), 3047 cm^{-1} (R)/ 3019 cm^{-1} olarak belirlenmiştir. Bu değerler literatürde yapılan diğer çalışmalarla uyum içerisindedir [81].

CC gerilme titreşimleri TED değerleri ile ilgili olarak deneysel/teorik şeklinde, 1581 cm⁻¹(R), 1586 cm⁻¹(IR)/ 1592cm⁻¹(%50) ve 1551 cm⁻¹(R) & 1555 cm⁻¹(IR)/1553 cm⁻¹ (68%) olarak belirlenmiştir.

1463 cm⁻¹, 1446 cm⁻¹ (IR) and 1461 cm⁻¹ (R)'de gözlemlenen bantlar CC gerilme titreşimleri ve HCC bükülme titreşimlerine aittir. Önceki BO gerilme titreşimi ile ilgili yapılan çalışmalar, BO titreşimlerini 1393 ve 1310 cm⁻¹ arasında bulmuştur [82]. Bu çalışmada, BO gerilme titreşimleri deneysel olarak 1380 (IR, R), 1346 (R)/1344 (IR) ve 1295(R)/1296 cm⁻¹ (IR)'de gözlemlenmiştir. Bu değerler teorik olarak 1376, 1349 ve 1303 cm⁻¹'de hesaplanmıştır. Literatürde OH gerilme titreşimleri deneysel/teorik IR sonuçları 3889/3465, 3888/3449, 3887/3443, 3881/3392, 3854/3400, 3848/3449, 3847/3397, 3846/3397, 3846/3276, 3836/3257, 3847/3332, 3846/3425, 3834/3424, 3799/3249, 3789/3335, 3762/3467 şeklinde verilmiştir [81-83]. Bu çalışmada 3340 cm⁻¹ civarında oldukça geniş bir pik şeklinde gözlemlenmiştir. Raman spektroskopisinde ise düşük polarizibilesinden dolayı gözlemlenememiştir.

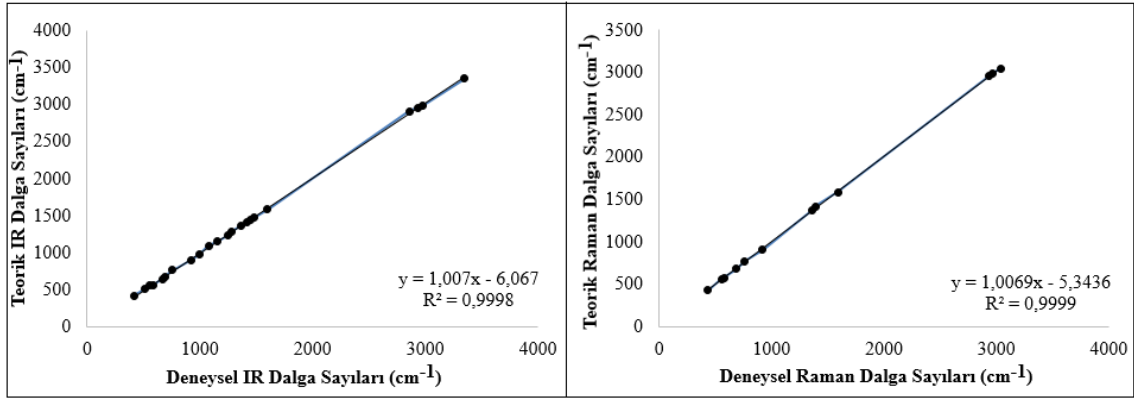
OH gerilme titreşimlerinin deneysel ve teorik sonuçları arasında oldukça büyük bir fark vardır. Bunun nedeni, yüksek dalgasayısı bölgelerinde artan anharmonisite ve özellikle bu molekülün yüksek elektron yoğunluğu olan OH uçlarından etkileşime girmesi ve dolayısıyla bu bantların kızıl ötesi spektrumunda kaymalara sebep olmasından dolayıdır.

Deneysel ve teorik datalar arasındaki uyumun anlaşılması amacıyla temel hata oranı hesaplanmış olup bu değer IR için 8,1 ve Raman için 8,7 olarak bulunmuştur.

Ayrıca, deneysel ve teorik dalgasayılarının korelasyon grafikleri Şekil 5.29'de gösterilmiştir. Buradan çıkan sonuca göre de, bu molekül için kullanılan baz setinin güvenilir ve uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

$$\text{Kızıl ötesi için: } \nu_{\text{hes.}} = 1,1922\nu_{\text{den.}} + 0,3403 \text{ (R}^2=0.9550\text{)}$$

$$\text{Raman için: } \nu_{\text{hes.}} = 1,1247\nu_{\text{den.}} + 0,1809 \text{ (R}^2=0.9919\text{)}$$

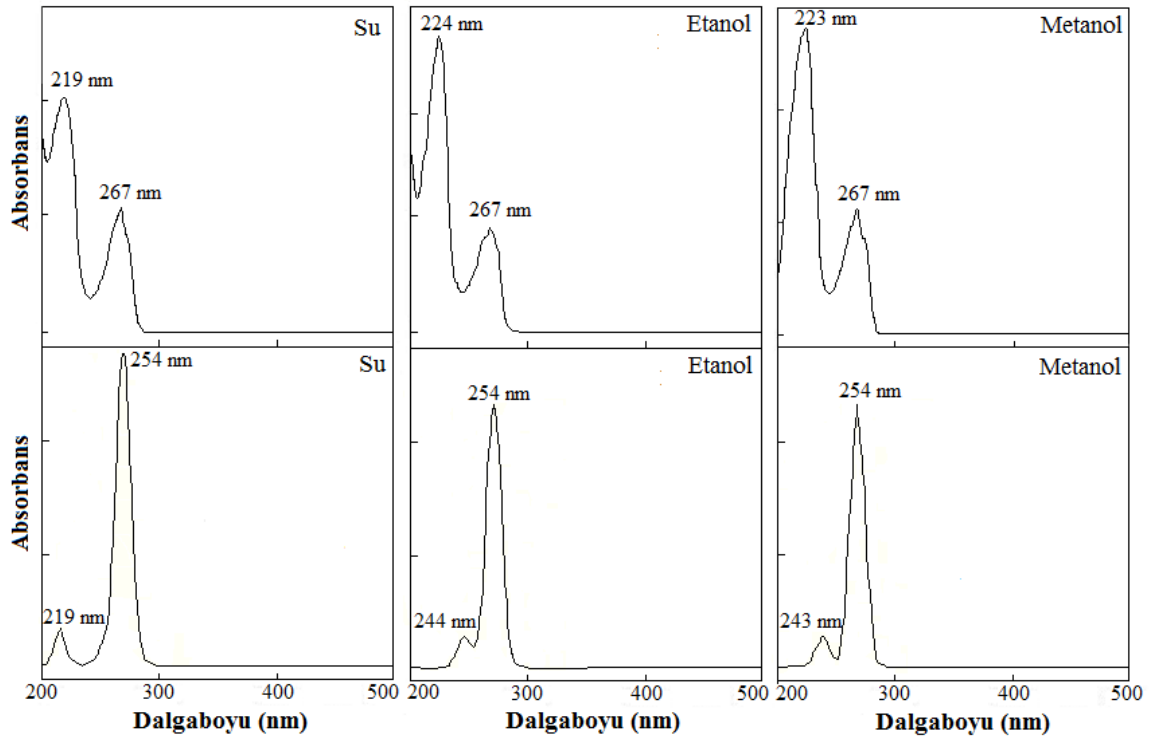


Şekil 5.29. 6B3PBA molekülünün IR ve Raman teorik ve deneysel korelasyon grafiği

5.2.4. 6B3PBA molekülünün UV-VIS çalışmaları

6B3PBA molekülün deneysel olarak su, etanol ve metanol içerisinde UV-VIS spektrumları alınmıştır. Bu molekül için tc formundaki monomer hali ile TD-DFT metodu kullanılarak aynı çözücüler içinde teorik olarak UV-VIS spektrumları hesaplanmıştır.

Teorik dalgaboyları (λ), uyarılma enerjileri (E), elektronik geçişleri ve deneysel absorpsiyon dalgaboyları ile enerjileri Çizelge 5.11’de verilmiştir. Ayrıca hem teorik hem de deneysel olarak elde edilen UV-VIS spektrumları Şekil 5.30’de verilmiştir. Maksimum absorpsiyonun deneysel değerleri, su içinde 219 ve 267 nm, etanol içinde 224 ve 267 nm, metanol içinde 223 ve 267 nm olarak gözlemlenmiştir. Buna karşılık olarak bu değerler teorik olarak su içinde 219 ve 254 nm, etanol içinde 244 ve 254 nm, metanol içinde 243 ve 254 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.30. 6B3PBA molekülünün deneysel (üst) ve teorik UV-VIS spektrumları

Çizelge 5.11. 6B3PBA molekülünün etanol, metanol ve su içindeki deneysel ve teorik UV spektrumları

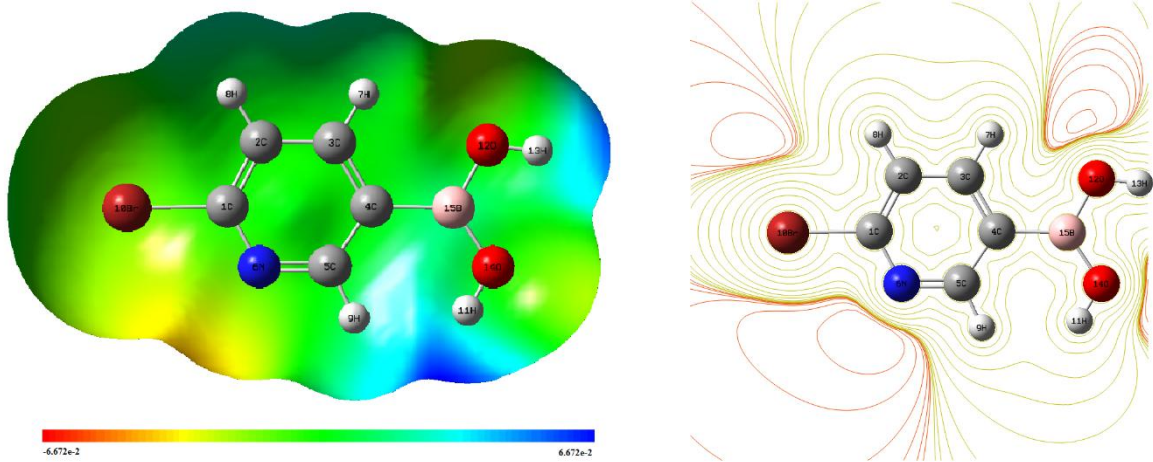
λ (nm)	E (eV)	İşaretlemler	Majör Katkı	λ (nm)	E (eV)
B3LYP/6-311++G(d, p)				Deneysel	
Etanol içerisinde					
244	4,8119	$\pi \rightarrow \pi^*$	H $\rightarrow$ L (64%), H $\rightarrow$ L+1 (24%),	224	5,5350
254	5,0906	$\pi \rightarrow \pi^*$	H $\rightarrow$ L (64%), H-2 $\rightarrow$ L+1 (2%)	267	4,6436
Su içerisinde					
219	5,6599	$\pi \rightarrow \pi^*$	H $\rightarrow$ L+2 (94%), H $\rightarrow$ L+3 (4%)	219	5,6614
254	4,8857	$\pi \rightarrow \pi^*$	H $\rightarrow$ L (64%), H $\rightarrow$ L+1 (24%), H-3 $\rightarrow$ L (6%), H-3 $\rightarrow$ L+1 (4%)	267	4,6436
Metanol içerisinde					
243	5,0941	$\pi \rightarrow \pi^*$	H-1 $\rightarrow$ L+1 (97%), H-2 $\rightarrow$ L+1 (2%)	223	5,5598
254	4,8850	$\pi \rightarrow \pi^*$	H $\rightarrow$ L (64%), H $\rightarrow$ L+1 (24%), H-3 $\rightarrow$ L (6%), H-3 $\rightarrow$ L+1 (4%)	267	4,6436

5.2.5. 6B3PBA molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel yüzey çalışması

Elektrofilik ya da nukleofilik moleküler boşluğun miktarını anlamak için bir molekülün çevresinde gerçekleşen elektro statik potansiyeldir [45]. MEP renk değişimlerine göre bilgi verir. MEP aslında bir molekül için öğrenilmesi gereken molekül boyutu, molekül şekli gibi bazı bilgiler için köprü görevi görmektedir. [74-77]. Elektropotansiyel'in değerleri maviden kırmızıya doğru değişen farklı renkler ile

gösterilmektedir. Kırmızıdan maviye doğru bu potansiyel artmaktadır. En güçlü etkileşimler mavi renk ile temsil edilirken en güçlü itme etkileşimleri mavi renk ile gösterilmektedir.

6B3PBA molekülünün MEP haritasına göre, OH gruplarının çevresinin pozitif potansiyele sahip olduğu, oksijen atomlarının çevresinin negatif potansiyele sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre, H11 ve H13 atomları güçlü çekim özelliği gösterdiği, oksijen atomlarının güçlü bir itme özelliği gösterdiği gözlemlenmiştir. Dolayısıyla oksijen atomlarına yakın bölgelerin elektron bakımından zengin olduğu, hidrojen atomlarına yakın olan bölgelerin ise elektron bakımından yoksun bölgeler olduğu sonucu çıkarılmaktadır. Şekil 5.31'de 6B3PBA molekülünün MEP haritası gösterilmektedir.

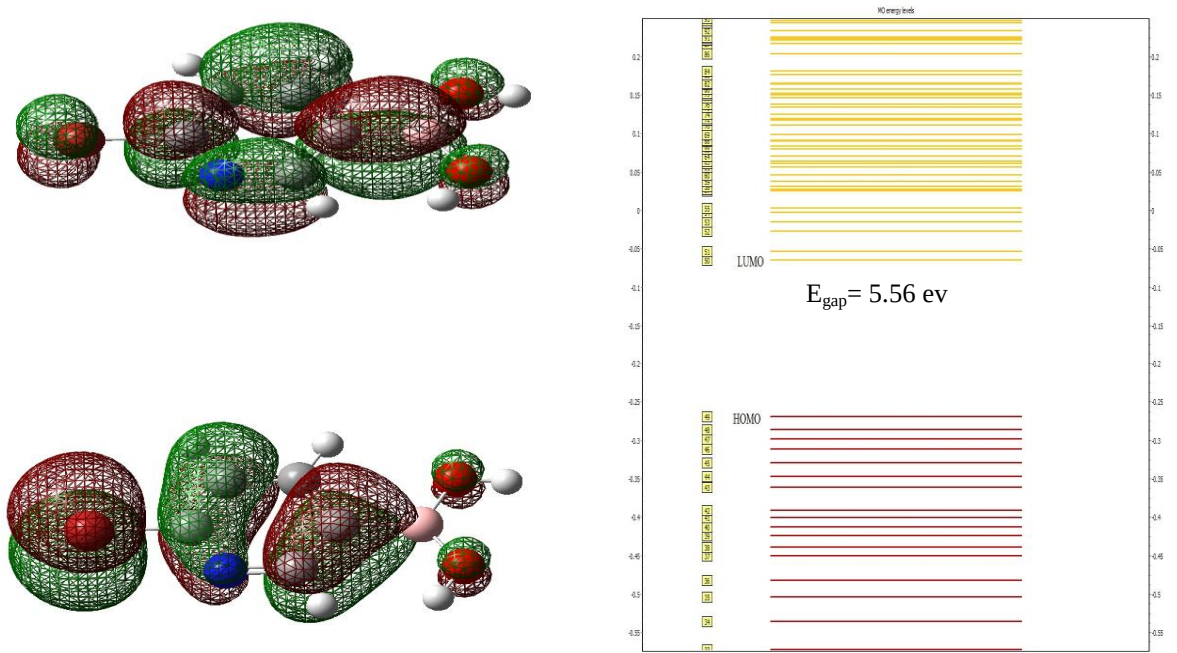


Şekil 5.31. 6B3PBA molekülünün MEP haritaları

5.2.6. Moleküler orbital analizleri

HOMO en yüksek işgal edilen moleküler orbital olarak tanımlanırken, LUMO işgal edilmeyen en düşük orbital olarak tanımlanmaktadır. Moleküllerin diğer türleri ile olan etkileşimlerini belirlemek için kullanılan bir yöntemdir. Aynı zamanda HOMO ve LUMO, sınır moleküler orbital (FMO) olarak da tanımlanmaktadır. Çünkü, HOMO ve LUMO her hangi bir molekülün elektronlarının en dış orbitali işgal etmesidir. HOMO, bir molekülün elektron verme yeteneği ile ilgili, LUMO ise bir molekülün elektron alabilme yeteneği ile ilgilidir. Reaksiyon tiplerini açıklamak için de HOMO ve LUMO kullanılabilir [77-80].

6B3PBA molekülünün HOMO ve LUMO gösterimi Şekil 5.32’de gösterilmiştir. HOMO ve LUMO orbitallerinin simetrik olarak tüm molekülde yer almıştır. Burada, kırmızı renk pozitif yükü, yeşil renk negatif yükü temsil etmektedir. 6B3PBA molekülünün HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı -5,56 eV olarak hesaplanmıştır.

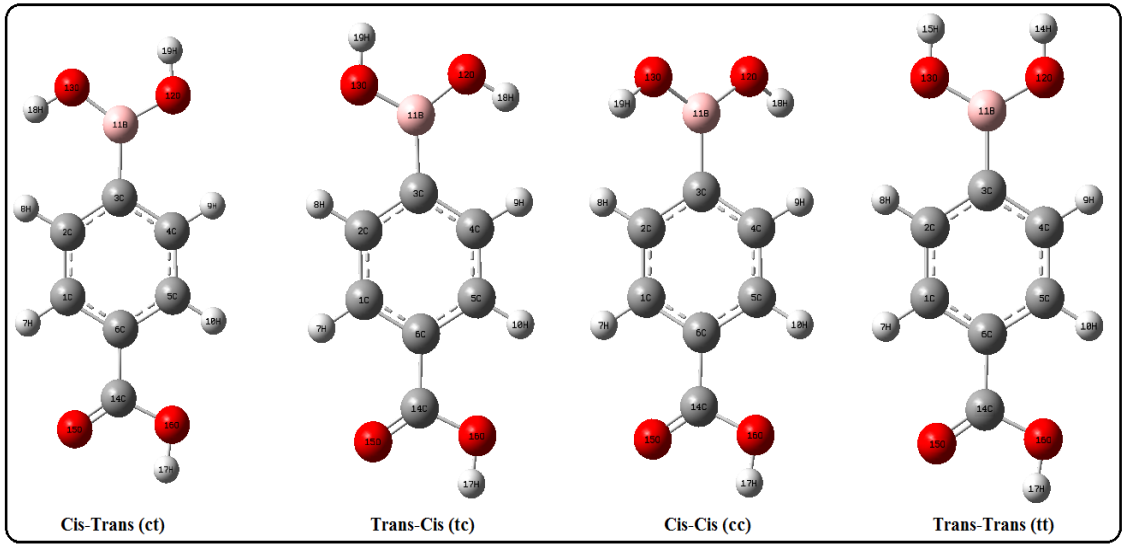


Şekil 5.32.6B3PBA molekülünün HOMO ve LUMO ağlarının gösterimi

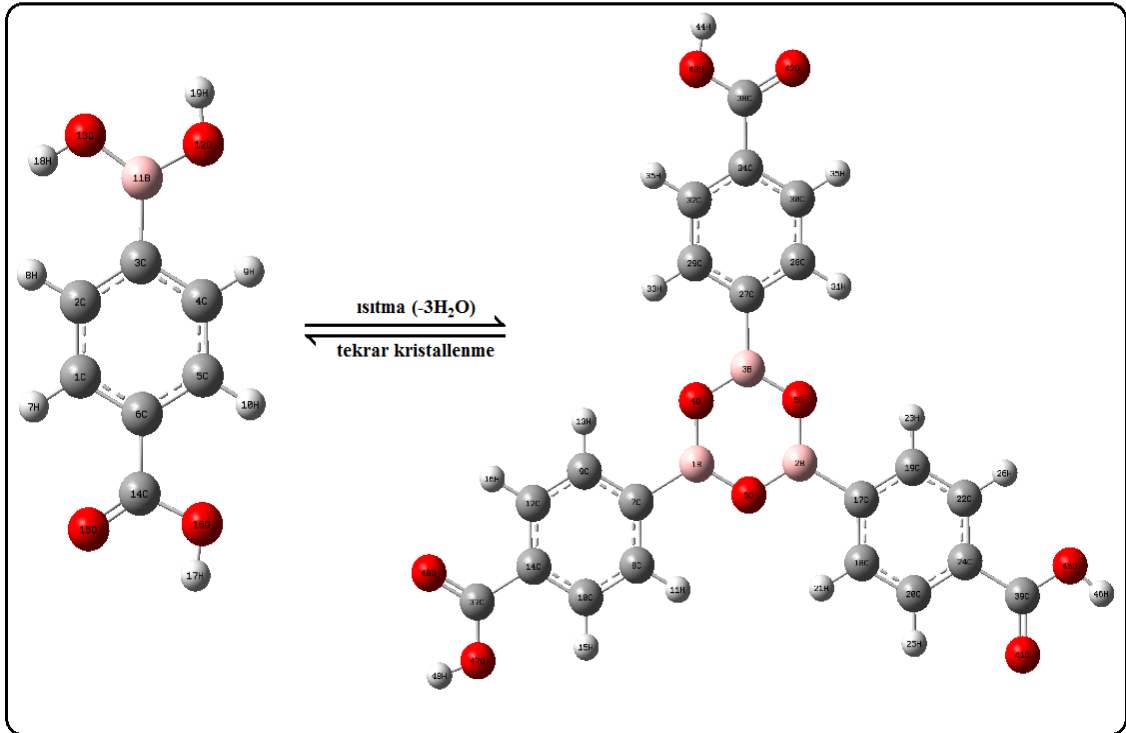
5.3. 4-Karboksi-3-Fenil Boronik Asit Molekülünün Teorik ve Deneysel Çalışmaları

5.3.1. 4-Karboksi-3-Fenil Boronik Asit molekülünün konformasyon analizleri

4-Karboksi-3-Fenil Boronik Asit (4C3PBA) molekülü için en kararlı yapı bu bileşenlerin minimum enerjili halleri göz önüne alınarak belirlenmiştir. Boronik asit ve türevleri moleküllerine ait yapılan çalışmalarda böyle moleküllerin büyük çoğunlukla tc formunu tercih ettiği ve genellikle dört farklı konformasyonda olduğu anlaşılmıştır [42]. Burada t trans, c ise cis hallerini temsil etmektedir. Oda sıcaklığı koşullarında 4C3FBA molekülünün minimum enerji seviyeli olan tc halini tercih etmektedir [43]. Bu bilgilerden yola çıkılarak 4C3PBA molekülü için bu çalışmada tt, tc, ct ve cc olmak üzere 4 farklı konformasyon göz önüne alınmıştır. Bunun yanı sıra 4C3PBA molekülü katı halde iken unhitrit yapıda (Şekil 5.33) çözündüğünde esterleşmektedir.



Şekil 5.33.4C3PBA molekülünün ester yapıda 4 farklı konforme halleri



Şekil 5.34.4C3PBA molekülünün ester ve unhidrit yapı hali

Çizelge 5.12. 4C3PBA molekülünün 4 farklı konforme hale göre enerji farkları

Konforme Haller	Enerji		Enerji Farkları		Dipol Moment (Debye)
	(Hartree)	(kcal/mol)	(Hartree)	(kcal/mol)	
Cis-cis (cc)	-597,02636458	-374639,4170	-0,00534951	-3,36	3,3478
Trans-trans (tt)	-597,02874893	-374640,9132	-0,00296516	-1,86	4,3642
Cis-trans (ct)	-597,02945637	-374641,3571	-0,00225772	-1,42	4,2358
Trans-cis (tc)	-597,03171409	-374642,7738	0,00000000	0,00	4,2113

5.3.2. 4C3PBA molekülünün teorik-deneysel NMR çalışması

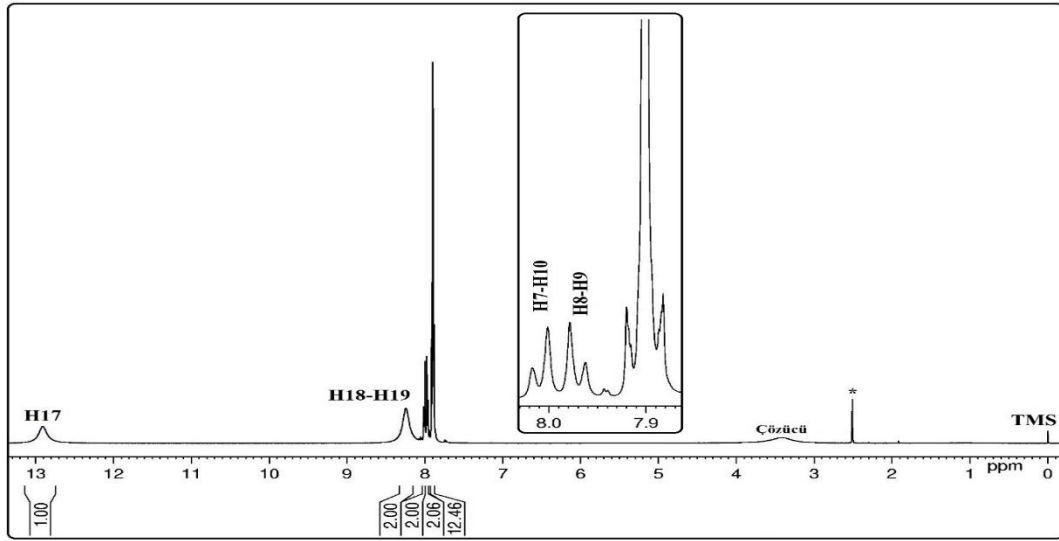
4C3PBA molekülünün optimize geometrik yapısı Şekil 5.33' de verilmiştir. NMR hesaplamaları için 4C3PBA molekülü B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde dimetilsülfoksit ($\epsilon=46.7$, DMSO-d₆) çözücülerinde IEFPCM metodu kullanılarak optimize edilmiştir [58, 59]. Optimizasyondan sonra ¹H, ¹³C, NMR kimyasal kayma değerleri GIAO metodu kullanılarak DMSO-d₆ içerisinde, B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde hesaplanmıştır [60-63]. Deneysel ve teorik kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.13' de verilmiştir.

Çizelge 5.13. 4C3PBA molekülü için deneysel ve teorik ¹³C, ¹H kimyasal kayma değerleri (ppm)

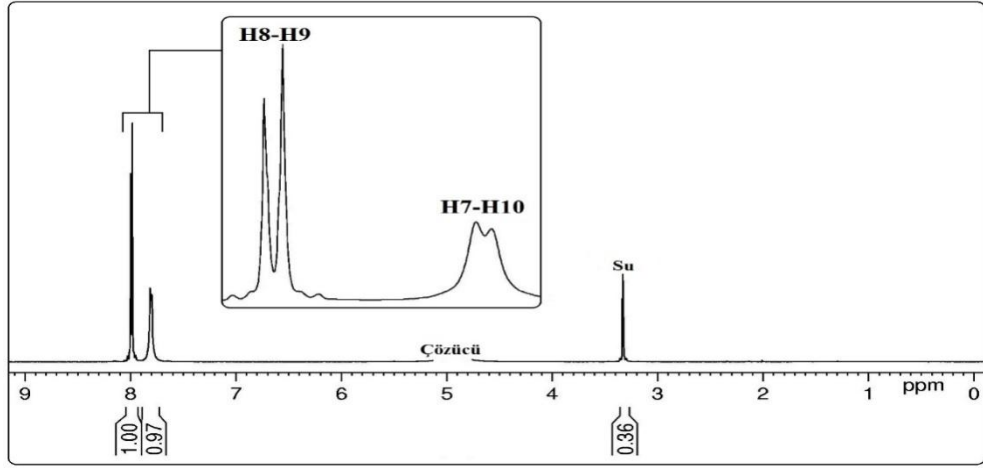
Atomlar	Deneysel	DFT/B3LYP
		6-311++G(d,p)
C1	134,6	135,8
C2	127,5	130,2
C3	128,7	129,4
C4	127,5	128,4
C5	134,6	137,2
C6	132,4	133,2
C14	168,0	175,6
H7	8,10	8,64
H8	7,97	8,20
H9	7,97	8,16
H10	8,10	7,97
H17	12,91	13,54
H18	8,25	8,06
H19	8,25	8,17

Elde edilen kimyasal kayma değerleri ¹H ve ¹³C çekirdekleri için tetrametilsilan (TMS) referansları kullanılarak skalalanmıştır. Tüm hesaplamalar GaussView moleküler gösterim programı ve Gaussian 09 program paketi kullanılarak elde edilmiştir [64, 65].

4C3PBA molekülü için ^1H NMR spektrumu Şekil 5.35' te verilmektedir. 4C3PBA molekülünün ^1H NMR spektrumuna bakıldığında, integrasyon değerlerinin molekülde bulunan hidrojen sayısı ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Fakat yaklaşık 7,9 ppm de gözlemlenen büyük pik moleküle ait değil gibi durmaktadır. Fakat bu molekül katı halde iken anhidrit yapıda bulunduğundan dolayı halkaya bağlı olan hidrojenler simetrik olup toplam 12H integral değerine sahip olarak bu şekilde görünmektedir. Bu durumun ortadan kalkması için molekül metanol içerisinde çözülüp anhidrit yapı kırılmış ve esterlenme sağlanmıştır. Bu şekilde proton NMR spektrumu alındığında OH pikinin ve anhidrit yapıdan kaynaklı olarak ortaya çıkan pikin ortadan kaybolduğu gözlemlenmiştir. Proton NMR spektrumuna göre, H7 ve H10 atomları, H8 ve H9 atomları kimyasal çevreleri aynı olduğundan dolayı simetrik olarak tek pik şeklinde gözlemlenmiştir. Bu pikler bu simetriye uygun bir şekilde dublet olarak ve sanki bir çatı şeklinde gözlemlenmektedir. Bor atomuna bağlı olan OH protonları 8,52 ppm'de yayvan bir pik şeklinde gözlemlenmiştir.

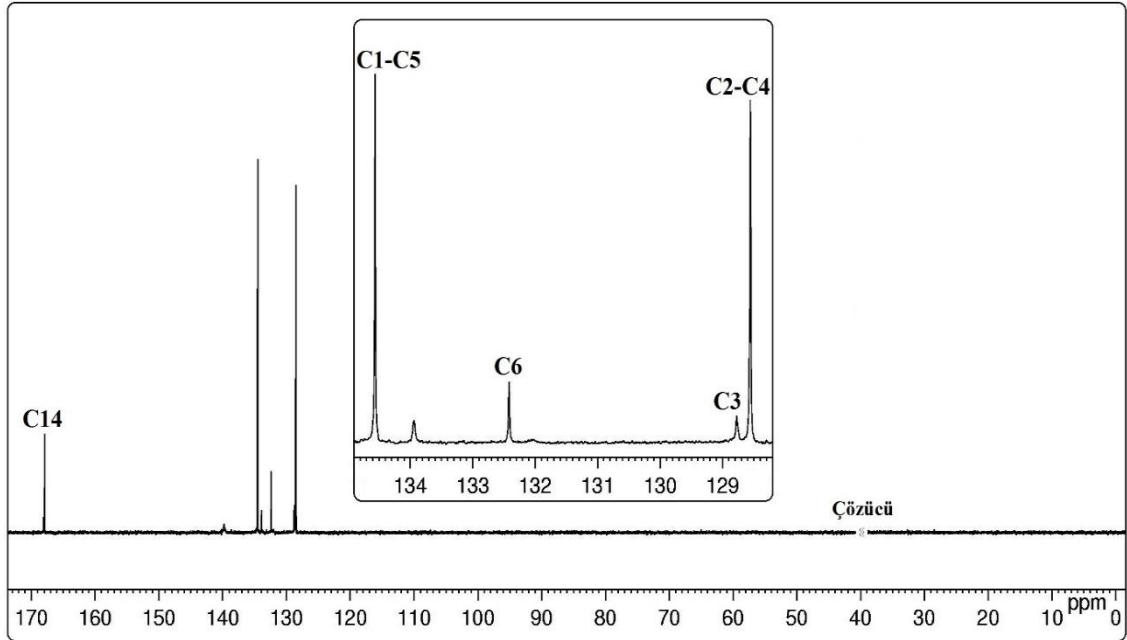


Şekil 5.35. 4C3PBA molekülünün DMSO içinde ^1H NMR spektrumu



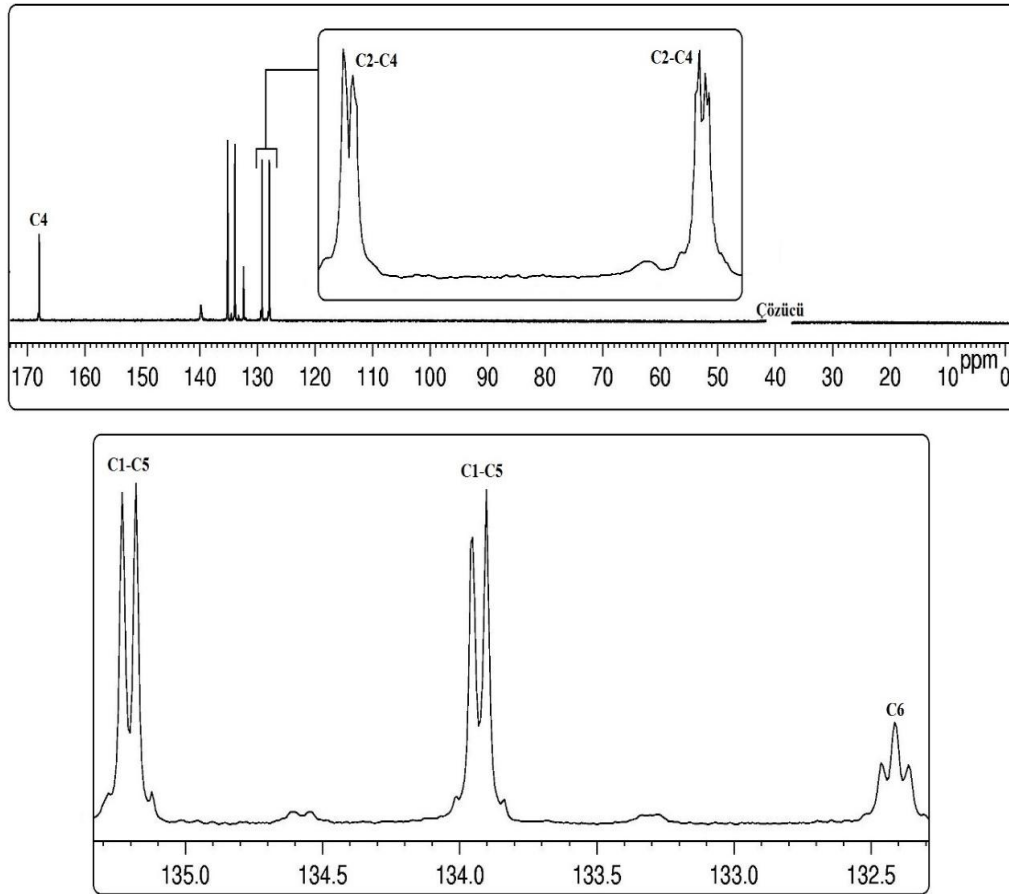
Şekil 5.36. 4C3PBA molekülünün metanol içinde ^1H NMR spektrumu

4C3PBA molekülünün ^{13}C NMR spektrumunda moleküle ait 7 tane karbon atomu bulunmakta fakat kimyasal çevre bakımından birbirinden farklı 5 farklı karbon atomu olduğundan 5 farklı karbon piki beklenmektedir (Şekil 5.37). Bor çekirdeğinin kuadrapolar durulma mekanizması, kısa durulma sürelerine sebep olur ve özellikle bor çekirdeğine direk olarak bağlı karbon atomlarının geniş sinyal vermelerine sebep olur. [28-31]. Bu sebepten dolayı C3 atomu açık bir şekilde görülememektedir.



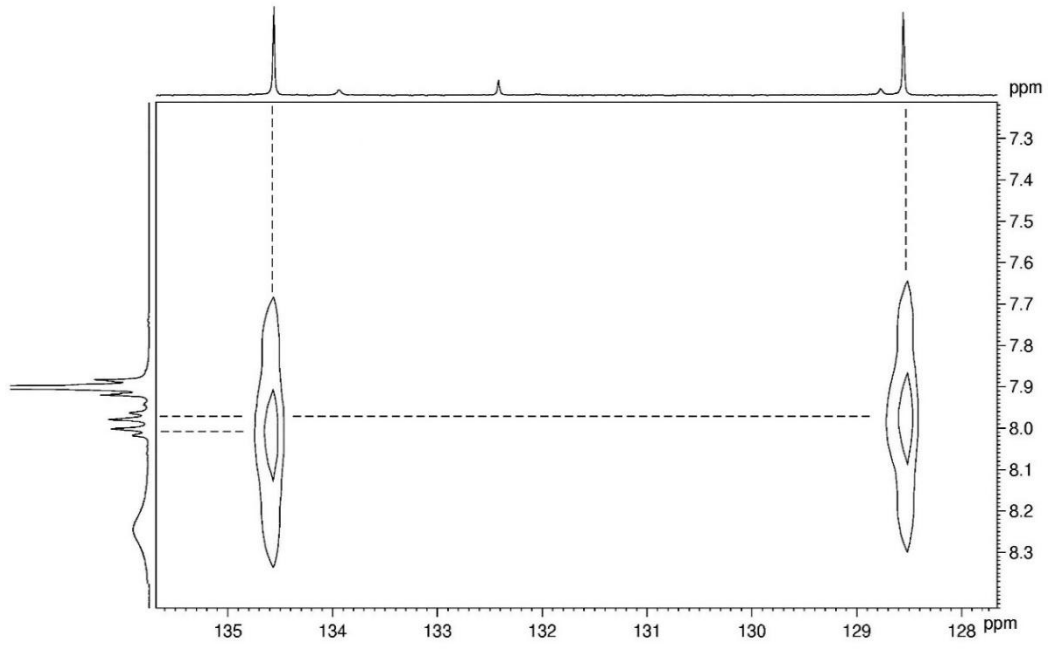
Şekil 5.37. 4C3PBA molekülünün ^{13}C NMR spektrumu

Proton coupled ^{13}C NMR spektrumundan da anlaşılacağı üzere C14 atomu üzerinde hidrojen atomu olmadığından C14 atomu yarılmamıştır. C2, C4, C1 ve C5 atomlarına direk bağlı hidrojen atomundan dolayı bu atomların pikleri ilk olarak ikiye daha sonra 2 bağ ötedeki hidrojen atomlarından dolayı tekrar ikiye yarılmıştır ve bu yarılmalar $^1J_{\text{C,H}}=220,62$ ve $^2J_{\text{C,H}}=36$ Hz şeklindedir. C6 atomuna 2 bağ öteden 2 tane hidrojen komşu olduğundan her bir hidrojen için ikiye yarıp multiplet olarak beklenirken bu multiplet pikler çakışarak triplet olarak gözlemlenmiştir (Şekil 5.38).



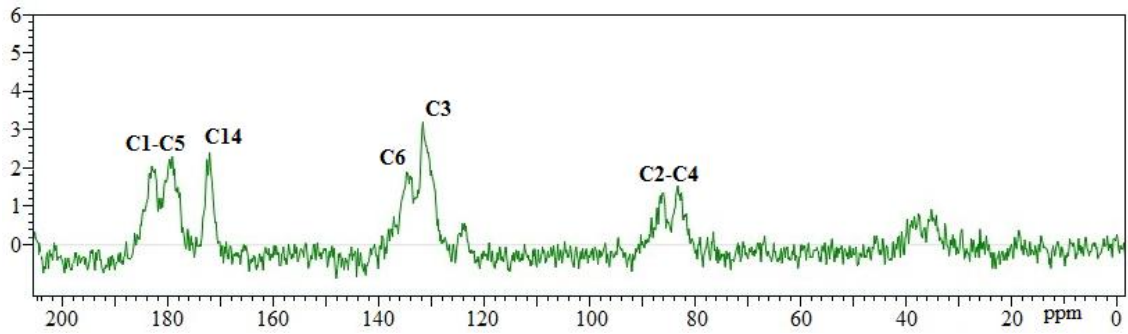
Şekil 5.38. 4C3PBA molekülünün protoncoupled ^{13}C NMR spektrumu

HETCOR (Şekil 5.39) spektrumunda ise C2-H8, C3-H7 ve C5-H9 etkileşimleri açıkça görülmektedir.



Şekil 5.39. 4C3PBA molekülünün HETCOR NMR spektrumu

4C3PBA molekülünün ^{13}C CP/MAS NMR spektrumu ve spin yan bantlar yıldız ile gösterilmiştir (Şekil 5.40). Dipolar ve J kapling etkileşmelerinden dolayı bor atomuna direk olarak bağlı olan karbon atomunu sıvı NMR ile tayin etmek oldukça zordur. Sihirli açı döndürme koşulları altında böyle etkileşimler ortadan kaybolmaktadır ve kuadropolar bor izotoplarından dolayı burada gözlemlenen karbon pikleri geniş bir şekilde gözlemlenmektedir.



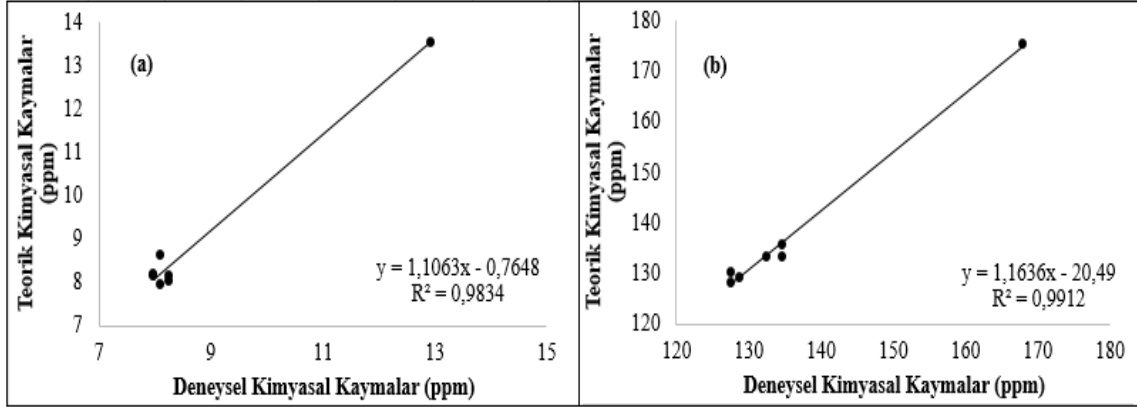
Şekil 5.40. 4C3PBA molekülünün ^{13}C CP/MAS NMR spektrumu

^1H ve ^{13}C teorik ve deneysel kimyasal kayma değerlerinin birbirleri ile ne kadar uyum içerisinde olduklarını görmek için korelasyon grafikleri çizilmiş bu grafiğe göre korelasyon denklemi çıkarılıp, R^2 değerlerine bakılmış ve bu değerlere göre teorik ve

deneysel NMR kimyasal kayma değerlerinin birbirleri ile iyi bir uyum içinde oldukları görülmüştür (Şekil 5.41. (a) ^1H için, (b) ^{13}C için).

$$^1\text{H} \text{ için: } \delta_{\text{hes}}(\text{ppm}) = 1,1063\delta_{\text{den}} + 0,7648 \quad (R^2 = 0,9834)$$

$$^{13}\text{C} \text{ için: } \delta_{\text{hes}}(\text{ppm}) = 1,1636\delta_{\text{den}} - 20,49 \quad (R^2 = 0,9912)$$



Şekil 5.41. ^1H (a) ve ^{13}C (b) NMR kimyasal kayma değerleri korelasyon grafikleri

5.3.3. 4C3PBA molekülünün teorik-deneysel FT-IR ve Raman çalışmaları

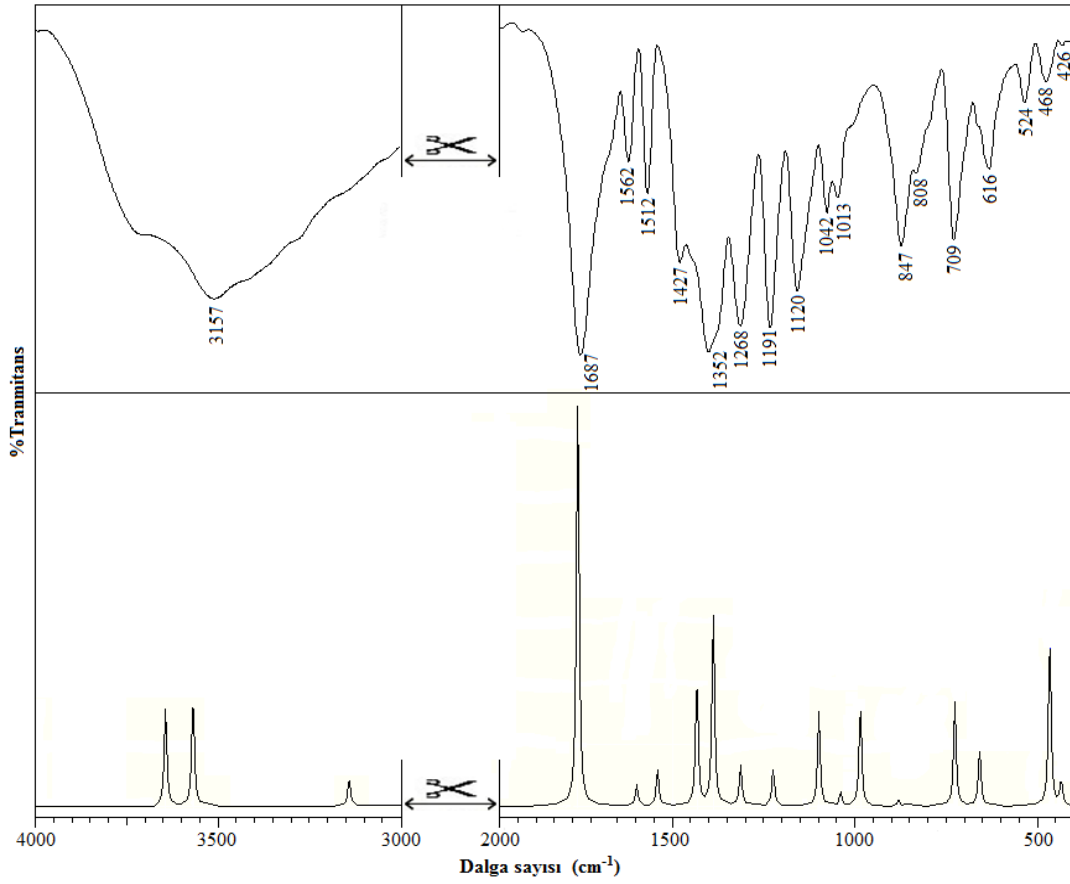
4C3PBA molekülünün titreşim hesaplamaları B3LYP ve 6-311++G(d,p) seviyelerinde hesaplanmıştır. Tüm hesaplamalar tc formuna göre yapılmıştır. Hesaplamalar sonucunda elde edilen titreşim değerleri SQM programı kullanılarak skalalanmıştır.

Tüm hesaplamalar ve gösterim GaussView moleküler gösterim programı ve Gaussian 09 program paketi kullanılarak yapılmıştır [64, 65]. B3LYP ve 6-311++G(d,p) seviyesi kullanılarak elde edilen bağ uzunlukları ve bağ açıları gibi optimize edilmiş geometrik parametreler Çizelge 8.3' de verilmiştir. Elde edilen parametreler kristal yapıdan deneysel olarak elde edilen parametreler ile uyum içerisinde olduğu gözlemlenmiştir. Buradan da molekülün tc konformasyonun da iken uygun optimizasyon koşullarının sağlanmış olduğu sonucuna varılabilmektedir.

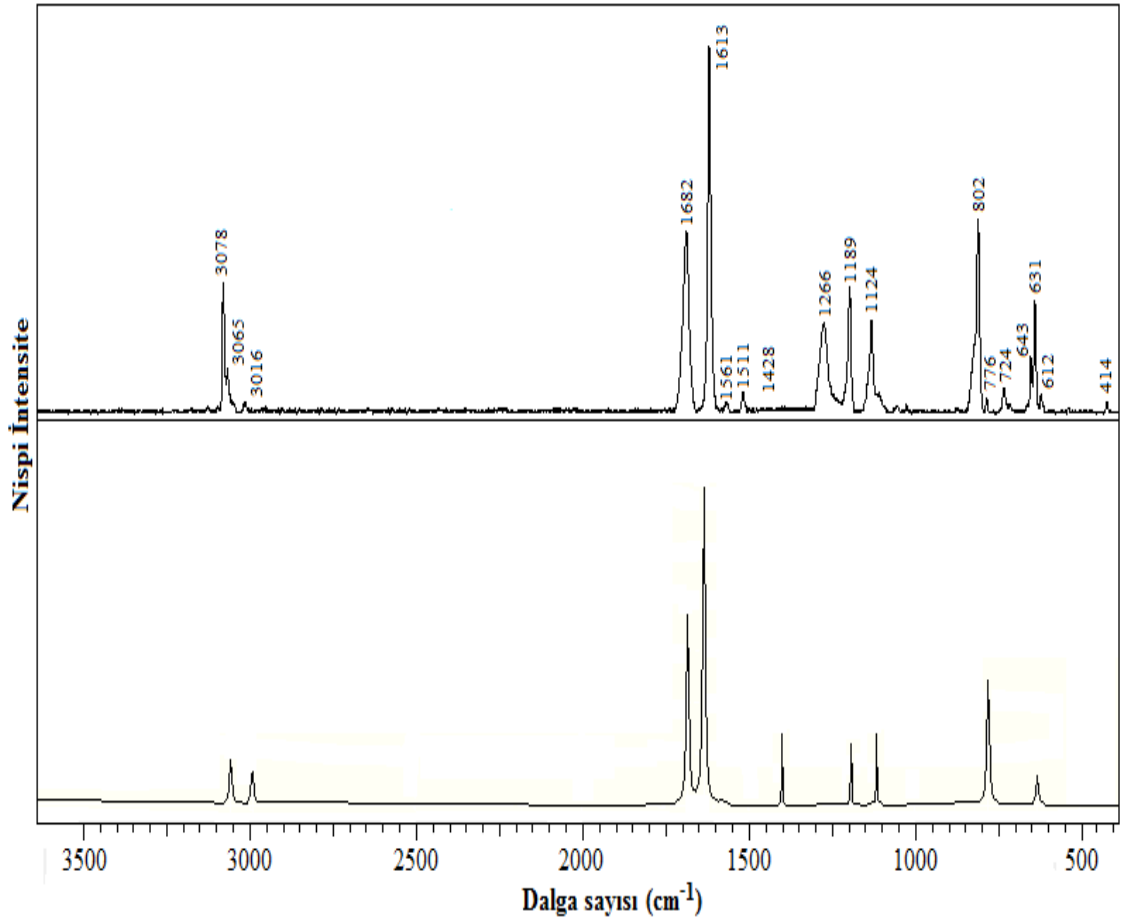
4C3PBA molekülüne ait deneysel infarered ve Raman işaretlemeleri, Çizelge 5.13' de verilmektedir. Raman saçılma aktiviteleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak Raman intensitesine dönüştürülmüştür [56, 66]:

$$I_i = \frac{f(v_o - v_i)^4 S_i}{v_i \left[\left(1 - \exp \left(-\frac{hcv_i}{kT} \right) \right) \right]}$$

Burada, ν_0 lazer uyarma dalga sayısı (bu çalışmada 18797 cm^{-1}), ν_i , i. normal moduntitreşim dalgasayısı ve S_i , normal modun Raman saçılma aktivitesi, f , tüm pik intensiteleri için normalizasyon faktörü. h , k , c ve T , Planck ve Boltzmann sabitleri, ışık hızı ve sıcaklıktır.



Şekil 5.42. 4C3PBA molekülünün deneysel (üst) ve teorik FT-IR spektrumları



Şekil 5.43. 4C3PBA molekülünün deneysel (üst) ve teorik Raman spektrumları

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

OH titreşim modu 3400 cm^{-1} (IR)'de gözlemlenmiştir. Bu değer 3308 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. OH düzlem dışı titreşim modları 643 cm^{-1} (IR), 643 cm^{-1} (R), 468 cm^{-1} (IR) dalga boylarında gözlemlenmiştir (Çizelge 8.5). B3LYP yöntemi için hesaplanan OH düzlem dışı titreşim modları sırasıyla 646 ve 445 cm^{-1} 'dir. Bu değerler OH titreşimleri için beklenen değerlerdir. Karabacak ve arkadaşlarının [62] daha önce belirttiği gibi bu çalışmada da yüksek frekans bölgesinde B3LYP metodu daha iyidir. CH titreşim modu 3016 cm^{-1} (R)'de gözlemlenmiştir. Bu değer 2992 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, bu titreşim modları 3157 cm^{-1} (IR), 3085 cm^{-1} (IR), 3078 cm^{-1} (R), 2975 cm^{-1} (IR), 3016 cm^{-1} (R) olarak gözlemlenmiştir. CH düzlem içi titreşim modu sırasıyla 1268 cm^{-1} (IR) ve 1042 cm^{-1} (IR) olarak gözlemlenip 1289 cm^{-1} ve 1055 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Karabacak ve arkadaşlarının [62] daha önce belirttiği gibi bu çalışmada da yüksek frekans bölgesinde B3LYP metodu daha iyidir. Bu titreşimler (1600-800) cm^{-1} aralığında [60] beklenildiği gibi gözlemlenmiştir. Bu çalışma için (1600-400) cm^{-1} aralığında gözlemlenen titreşim türleri, CH_2 dalgalanma, CH_2 kıvrıma, CH_2 sallanma, NH_2 dalgalanma, C-C-C gerilme ve C-C-N bükülme titreşimleridir.

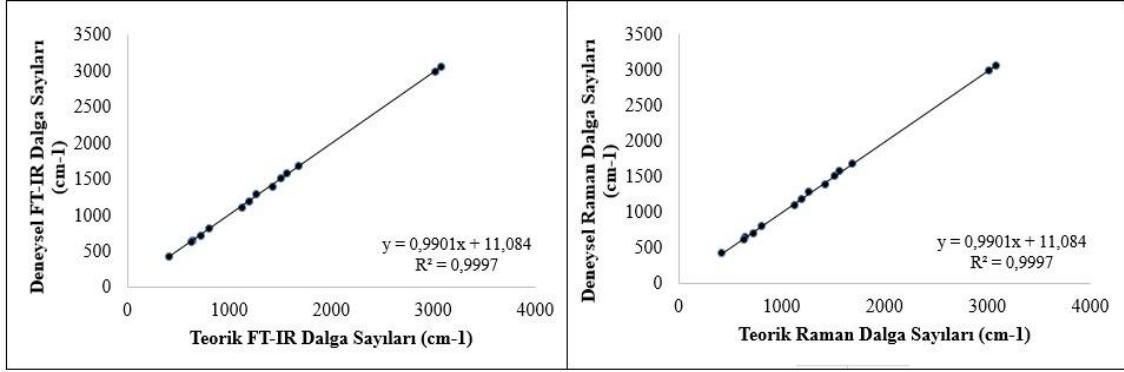
B-O titreşim modları C-C ve C-B titreşim modları ile karışmış olan saf modlar değildirler. Bu modlar 1352 cm^{-1} (IR) 'de gözlemlenmiştir. CBO düzlem dışı titreşimleri 711 cm^{-1} 'de hesaplanmış olup 709 cm^{-1} (IR) ve 724 cm^{-1} (R)'da gözlemlenmiştir. Bu titreşimler (1380-1310) cm^{-1} aralığında [60] beklenildiği gibi gözlemlenmiştir.

C-B titreşim modları 1352 cm^{-1} (IR) ve 643 cm^{-1} (R)'de gözlemlenmiş ve 1360 cm^{-1} ve 646 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Bu modlar saf modlar olmayıp B-O titreşim modu ile birleşmiştir. Bu titreşimler (1110-1080) cm^{-1} aralığında [60] beklenildiği gibi gözlemlenmiştir.

Çizelge 5.13. 4C3PBA molekülünün titreşim tablosu

Mod	Assignments	Experimental		B3LYP / 6-311++G(d,p)			
		IR	Raman	Ham Frek.	SQM	I _{IR}	I _R
	TED ($\geq 10\%$)						
ν_1	$\nu_{19-12}(100)$	3400	-	3846	3308	23.49	-
ν_2	$\nu_{17-16}(100)$	3157	-	3771	3243	26.79	-
ν_3	$\nu_{10-5}(85) + \nu_{9-4}(14)$	3085	3078	3208	3057	0.38	20,41
ν_5	$\nu_{8-2}(98)$	2975	3016	3140	2992	6.90	16,34
ν_6	$\nu_{15-14}(77)$	1687	1682	1800	1681	100	100
ν_7	$\nu_{2-1}(22) + \nu_{5-4}(22)$	-	1613		1632		86,35
ν_8	$\nu_{6-1}(23) + \nu_{6-5}(19) + \nu_{3-2}(17) + \nu_{4-3}(14)$	1562	1561	1597	1580	5.01	50,24
ν_9	$\nu_{6-5}(10) + \delta_{5-4-9}(8) + \delta_{10-5-4}(8)$	1512	1511	1540	1506	8.80	0,36
ν_{10}	$\nu_{2-1}(19) + \nu_{5-4}(13)$	1427	1428	1432	1401	31.25	37,12
ν_{11}	$\nu_{12-11}(38) + \nu_{5-4}(14)$	1352	-	1387	1360	46.13	-
ν_{12}	$\delta_{3-2-8}(13) + \delta_{8-2-1}(13) + \nu_{3-2}(11) + \nu_{4-3}(10) + \delta_{9-4-3}(10)$	1268	1266	1312	1289	9.60	24,36
ν_{13}	$\delta_{17-16-14}(19) + \delta_{5-4-9}(11) + \nu_{2-1}(10) + \delta_{8-2-1}(10)$	1191	1189	1222	1191	8.95	16,98
ν_{14}	$\nu_{5-4}(22) + \delta_{2-1-7}(12) + \delta_{8-2-1}(11) + \delta_{10-5-4}(11)$	1120	1124	1135	1109	0.97	12,30
ν_{15}	$\nu_{16-14}(47) + \nu_{6-1}(15)$	1042	-	1098	1055	22.10	-
ν_{16}	$\delta_{3-2-1}(10) + \delta_{6-5-4}(10) + \delta_{5-4-3}(10) + \delta_{2-1-6}(10) + \nu_{3-2}(6)$	1013	-	1038	1009	3.09	-
ν_{17}	$\delta_{18-13-11}(64) + \nu_{12-11}(22)$	960	-	984	953	24.28	-
ν_{18}	$\tau_{14-6-5-10}(15) + \tau_{6-5-4-9}(13) + \tau_{9-4-3-1}(11) + \tau_{10-5-4-3}(10)$	847	-	879	845	1.48	-
ν_{19}	$\tau_{4-3-2-8}(12) + \tau_{8-2-1-6}(14) + \tau_{11-3-2-8}(14) + \tau_{14-6-1-7}(11)$	808	802	855	817	0.67	40,32
ν_{20}	$\tau_{15-14-6-1}(11) + \tau_{16-14-6-5}(10) + \tau_{17-16-14-15}(10)$	-	776	-	776	-	2,65
ν_{21}	$\tau_{17-16-14-15}(16)$	709	724	725	711	24.49	4,20
ν_{22}	$\tau_{19-12-11-13}(23)$	643	643	657	646	13.89	7,30
ν_{23}	$\delta_{3-2-1}(14) + \delta_{5-4-3}(14) + \delta_{2-1-6}(14) + \delta_{6-5-4}(14)$	616	628	648	628	0.02	2,65
ν_{24}	$\tau_{18-13-11-12}(40) + \tau_{18-13-11-3}(22) + \tau_{19-12-11-3}(10)$	468	-	465	445	41.12	-
ν_{25}	$\tau_{5-4-3-2}(11) + \tau_{5-6-1-2}(10)$	426	414	434	424	6.15	3,57

Deneysel ve teorik verileri karşılaştırmak için standart sapma hesabı yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar içerisinde en iyi RMS değeri 10,46' dır. Teorik ve deneysel veriler arasındaki korelasyon grafiği çizilmiş (Şekil 5.44) ve elde edilen denklemler aşağıda verilmiştir. Buradan da anlaşılacağı üzere kullanılan metoda ile deneysel veriler arasında oldukça iyi bir uyum gözlemlenmiştir.



Şekil 5.44. 4C3PBA molekülünün FT-IR ve Raman deneysel ve teorik dalga sayıları korelasyon grafikleri

5.3.4. 4C3PBA molekülünün tek kristal XRD çalışmaları

4C3PBA molekülü etanol:su karışımı içerisinde çözülüp kristallendirilmiştir. Molekülün bağ açıları ve bağ uzunlukları deneysel olarak elde edilip teorik sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Moleküle ait bağ uzunluğu ve bağ açıları Çizelge 5.14'de teorik ve deneysel olarak verilmiştir. Kristal çözümü sonucu molekülün kimyasal yapısı Şekil 5.45'da, kristal parametreleri Çizelge 5.15'de verilmiştir.

Çizelge 5.14. 4C3PBA molekülünün geometrik parametreleri

Parametreler	Deneyssel	B3LYP 6-311++G(d,p)
Bağ Uzunluğu (Å)		
C1-C2	1.406	1.401
C2-C3	1.413	1.417
C3-C4	1.417	1.396
C4-C5	1.369	1.405
C6-C14	1.251	1.316
C3-B	1.591	1.596
C2-H8	0.915	0.918
C1-H7	0.938	0.942
C5-H10	0.984	0.986
B-O12	1.365	1.367
O12-H19	0.857	0.850
C14-O15	1.367	1.367
C14-O16	1.326	1.372
O16-H17	0.824	0.811
Bağ Açısı (°)		
C6-C1-H7	116.8	116.9
C3-C2-H8	115.9	115.1
H10-C5-C4	109.9	108.8
C2-C1-H7	110.1	110.6
C1-C2-C3	114.7	114.8
C6-C14-O15	112.6	113.1
C6-C14-O16	114.2	114.6
C14-O16-H17	121.3	121.8
O15-C14-O16	124.3	124.1
C2-C3-B	125.3	125.6
C3-B-O12	114.6	115.1
B-O12-H19	109.8	108.9
O13-B-O12	124.6	124.9
Torsiyon Açısı (°)		
C4-C3-C-O13	179.4	179.9
O12-B-C3-C2	175.2	179.9
C2-C3-C4-C5	3.6	0.0
O16-C14-C6-C5	174.9	179.9



Şekil 5.45. 4C3PBA molekülünün moleküler yapısı

Çizelge 5.15. 4C3PBA molekülünün kristal parametreleri

Özellikler	4C3PBA
Molekül Formülü	C ₇ H ₇ O ₄ B
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	Pn
a	6.7652 Å
b	6.8637 Å
c	10.2380 Å
α	90°
β	90°
γ	90°
V	564.91 Å ³
Z	8
Kristal Boyutları (mm)	0.24x0.11x0.19
R _{int}	0.032
Q _{max}	21.3°

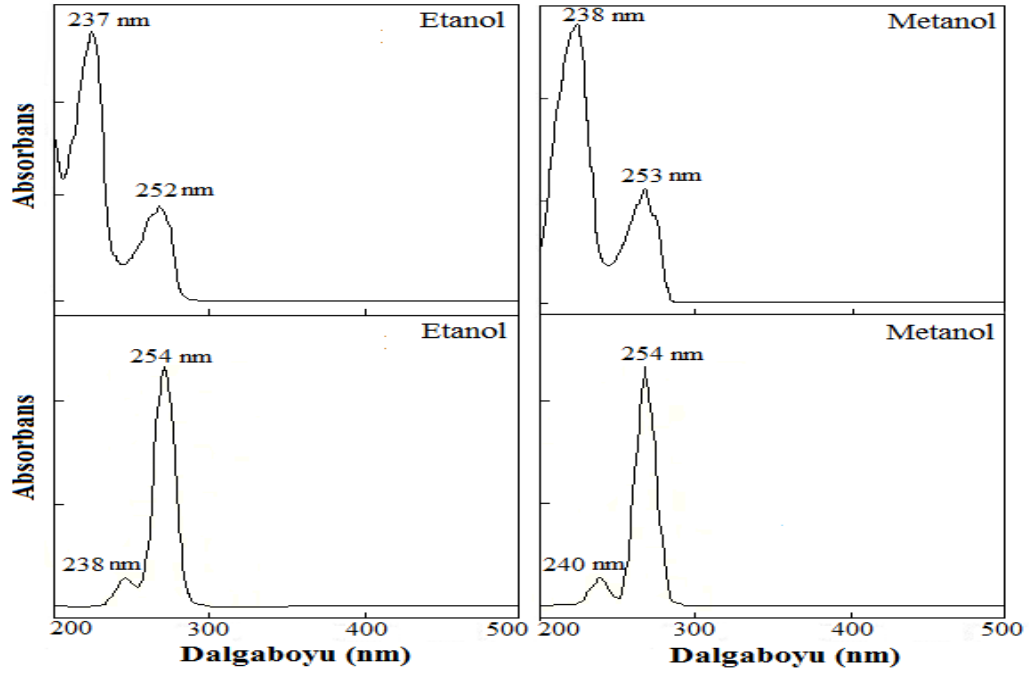
5.3.5. 4C3PBA molekülünün UV-VIS çalışmaları

4C3PBA molekülün deneysel olarak etanol ve metanol içerisinde UV-VIS spektrumları alınmıştır. Bu molekül için tc formundaki monomer hali ile TD-DFT metodu kullanılarak aynı çözücüler içinde teorik olarak UV-VIS spektrumları hesaplanmıştır.

Teorik dalga boyları (λ), uyarılma enerjileri (E), elektronik geçişleri ve deneysel absorpsiyon dalga boyları ile enerjileri Çizelge 5.16’da verilmiştir. Ayrıca hem teorik hem de deneysel olarak elde edilen UV-VIS spektrumları Şekil 5.45’de verilmiştir.

Çizelge 5.16. 4C3PBA molekülünün etanol ve methanol içindeki deneysel ve teorik UV spektrumları

λ (nm)	E (eV)	İşaretlemler	Temel Geçişler	λ (nm)	E (eV)
B3LYP/6-31++G(d, p)				Deneysel	
Etanol içerisinde					
237	4,5870	$\pi \rightarrow \pi^*$	H→L (68%), H-1→L+1 (20%),	238	5,4120
252	5,6327	$\pi \rightarrow \pi^*$	H→L (68%), H→L+1 (4%)	254	4,5621
Metanol içerisinde					
238	4,6892	$\pi \rightarrow \pi^*$	H-2→L+1 (91%), H-1→L+1 (1%)	240	4,3287
253	5,4210	$\pi \rightarrow \pi^*$	H→L (60%), H→L+1 (12%), H-2→L (8%), H-2→L+1 (2%)	254	5,2456

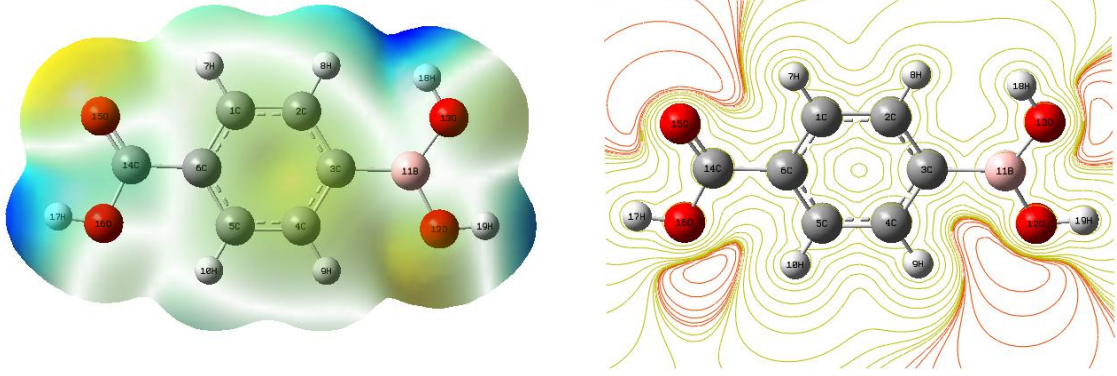


Şekil 5.45.4C3PBA molekülünün deneysel (üst) ve teorik UV-VIS spektrumları

5.3.6.4C3PBA molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel yüzey çalışması

Elektrofilik ya da nukleofilik moleküler boşluğun miktarını anlamak için bir molekülün çevresinde gerçekleşen elektrostatik potansiyeldir [45]. MEP bir molekülün protonlarla etkileşimidir. Renk değişimlerine göre bilgi verir. MEP aslında bir molekül için öğrenilmesi gereken molekül boyutu, molekül şekli gibi bazı bilgiler için köprü görevi görmektedir. [74-77]. Elektropotansiyel'in değerleri maviden kırmızıya doğru değişen farklı renkler ile gösterilmektedir. Kırmızıdan maviye doğru bu potansiyel artmaktadır. En güçlü etkileşimler mavi renk ile temsil edilirken en güçlü itme etkileşimleri mavi renk ile gösterilmektedir.

4C3PBA molekülünün MEP haritasına göre, OH gruplarının çevresinin pozitif potansiyele sahip olduğu, oksijen atomlarının çevresinin negatif potansiyele sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre, H17, H18 ve H19 atomları güçlü çekim özelliği gösterdiği, oksijen atomlarının güçlü bir itme özelliği gösterdiği gözlemlenmiştir. Dolayısıyla oksijen atomlarına yakın bölgelerin elektron bakımından zengin olduğu, hidrojen atomlarına yakın olan bölgelerin ise elektron bakımından yoksun bölgeler olduğu sonucu çıkarılmaktadır. Şekil 5.46'da 4C3PBA molekülünün MEP haritası gösterilmektedir.

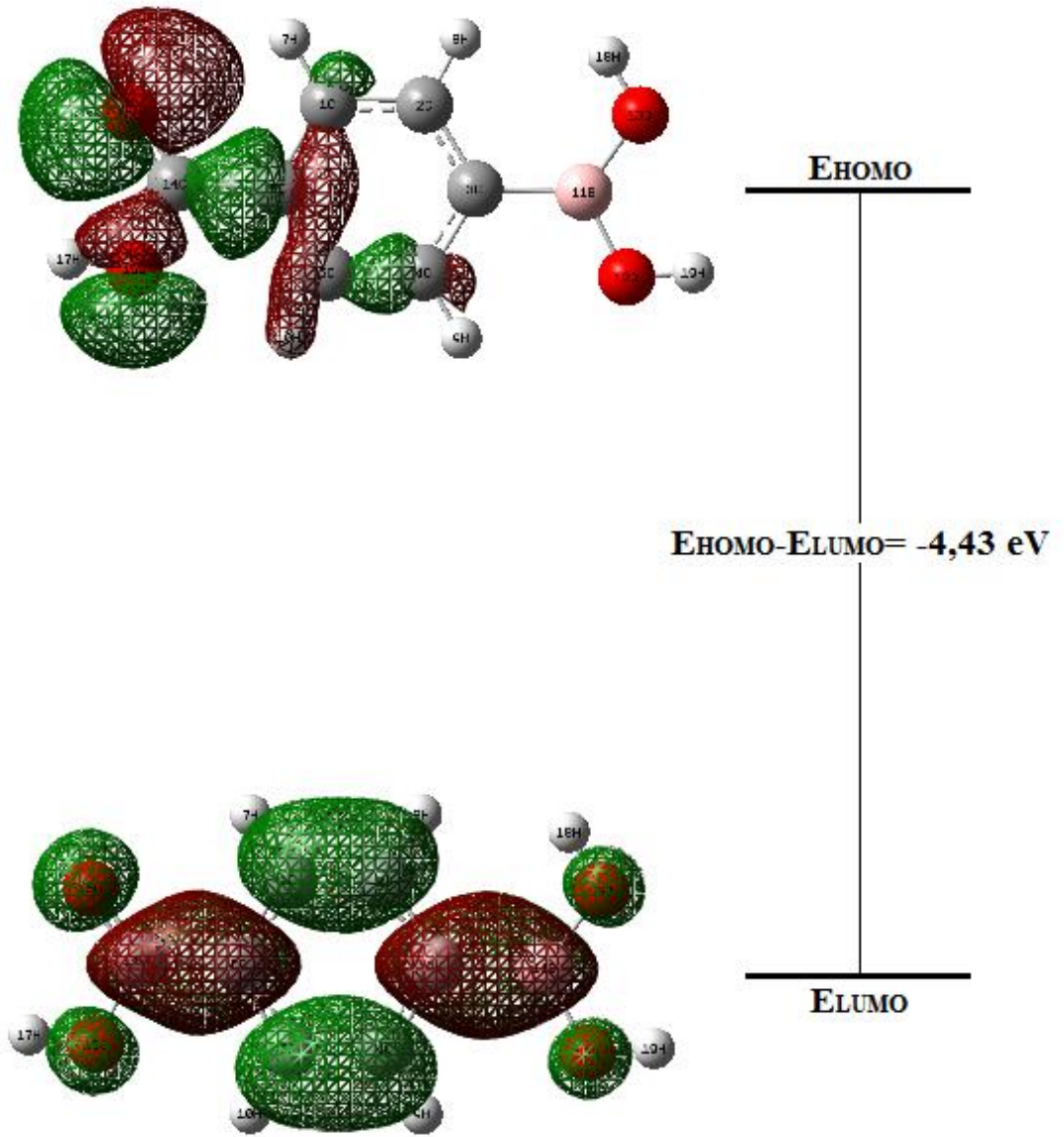


Şekil 5.46. 4C3PBA molekülünün MEP haritaları

5.3.7. Moleküler orbital analizleri

HOMO en yüksek işgal edilen moleküler orbital olarak tanımlanırken, LUMO işgal edilmeyen en düşük orbital olarak tanımlanmaktadır. Moleküllerin diğer türleri ile olan etkileşimlerini belirlemek için kullanılan bir yöntemdir. Aynı zamanda HOMO ve LUMO, sınır moleküler orbital (FMO) olarak da tanımlanmaktadır. Çünkü, HOMO ve LUMO her hangi bir molekülün elektronlarının en dış orbitali işgal etmesidir. HOMO, bir molekülün elektron verme yeteneği ile ilgili, LUMO ise bir molekülün elektron alabilme yeteneği ile ilgilidir. Reaksiyon tiplerini açıklamak için de HOMO ve LUMO kullanılabilir [77-80].

4C3PBA molekülünün HOMO ve LUMO gösterimi Şekil 5.47’de gösterilmiştir. HOMO orbitalinin ağırları brom atomu ve halka üzerinde yer almıştır. Lumo orbitalinin ise simetrik olarak tüm molekülde yer almıştır. Burada, kırmızı renk pozitif yükü, yeşil renk negatif yükü temsil etmektedir. Brom atomunun yükü HOMO’dan LUMO’ya doğru OH gruplarına kaydığı gözlemlenmiştir. 4C3PBA molekülünün HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı -4,43 eV olarak hesaplanmıştır.



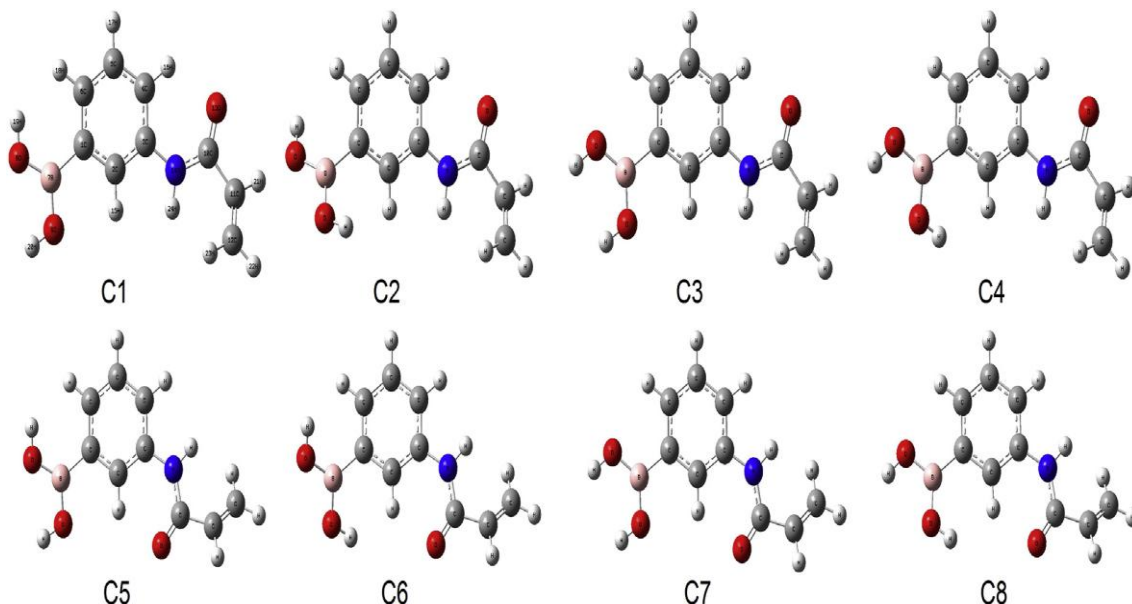
Şekil 5.47.4C3PBA molekülünün HOMO ve LUMO ağlarının gösterimi

5.4. 3-(Akrilamido) Fenil Boronik Asit Molekülünün Teorik ve Deneysel Çalışmaları

5.4.1. 3-(Akrilamido) Fenil Boronik Asit molekülünün konformasyon analizleri

3-(akrilamido) fenil boronik asit (3AFBA) molekülü için en kararlı yapı bu bileşenlerin minimum enerjili halleri göz önüne alınarak belirlenmiştir. Boronik asit ve türevleri moleküllerine ait yapılan çalışmalarda böyle moleküllerin büyük çoğunlukla tc formunu tercih ettiği ve genellikle dört farklı konformasyonda olduğu anlaşılmıştır [56]. Burada t trans, c ise cis hallerini temsil etmektedir. Oda sıcaklığı koşullarında 3AFBA molekülü minimum enerji seviyeli olan tc halini tercih etmektedir [57]. Bu bilgilerden

yola çıkılarak 3AFBA molekülü için bu çalışmada C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7 ve C8 olmak üzere 8 farklı konformasyon göz önüne alınmıştır (Şekil 5.48). Bu konformasyon hallerinin enerji değerleri ve enerji farkları Çizelge 5.17’de verilmiştir.



Şekil5.48. 3AFBA molekülünün 8 farklı konforme halleri

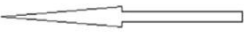
Çizelge 5.17. 3AFBA molekülünün 8 farklı konforme hale göre enerji farkları

Konforme Haller	Enerji		Enerji Farkları		Dipol Moment (Debye)
	(Hartree)	(kcal/mol)	(Hartree)	(kcal/mol)	
C1	-654,274411	-410563,0814	0,000000	0,0000	2,58
C2	-654,267938	-410559,0195	-0,006473	-4,0619	2,61
C3	-654,270724	-410560,7677	-0,003687	-2,3136	5,76
C4	-654,273969	-410562,8040	-0,000442	-0,2774	4,20
C5	-654,274710	-410563,2690	-0,000299	-0,1876	4,13
C6	-654,268228	-410559,2015	-0,006183	-3,8799	7,00
C7	-654,269278	-410559,8604	-0,005133	-3,2210	1,65
C8	-654,272419	-410561,8314	-0,001992	-1,2499	4,52

5.4.2. 3AFBA molekülünün teorik-deneysel NMR çalışması

3AFBA molekülünün optimize geometrik yapısı Şekil 5.48’ de verilmiştir. NMR hesaplamaları için 3AFBA molekülü Çizelge 5.18’deki gibi birçok baz seti kullanılarak dimetilsülfoksit ($\epsilon=46.7$, DMSO-d₆) çözücülerinde IEFPCM metodu kullanılarak optimize edilmiştir [58, 59]. Optimizasyondan sonra ¹H, ¹³C, NMR kimyasal kayma değerleri GIAO metodu kullanılarak DMSO-d₆ içerisinde hesaplanmıştır [60-63]. Deneysel ve teorik kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.18.’ de verilmiştir.

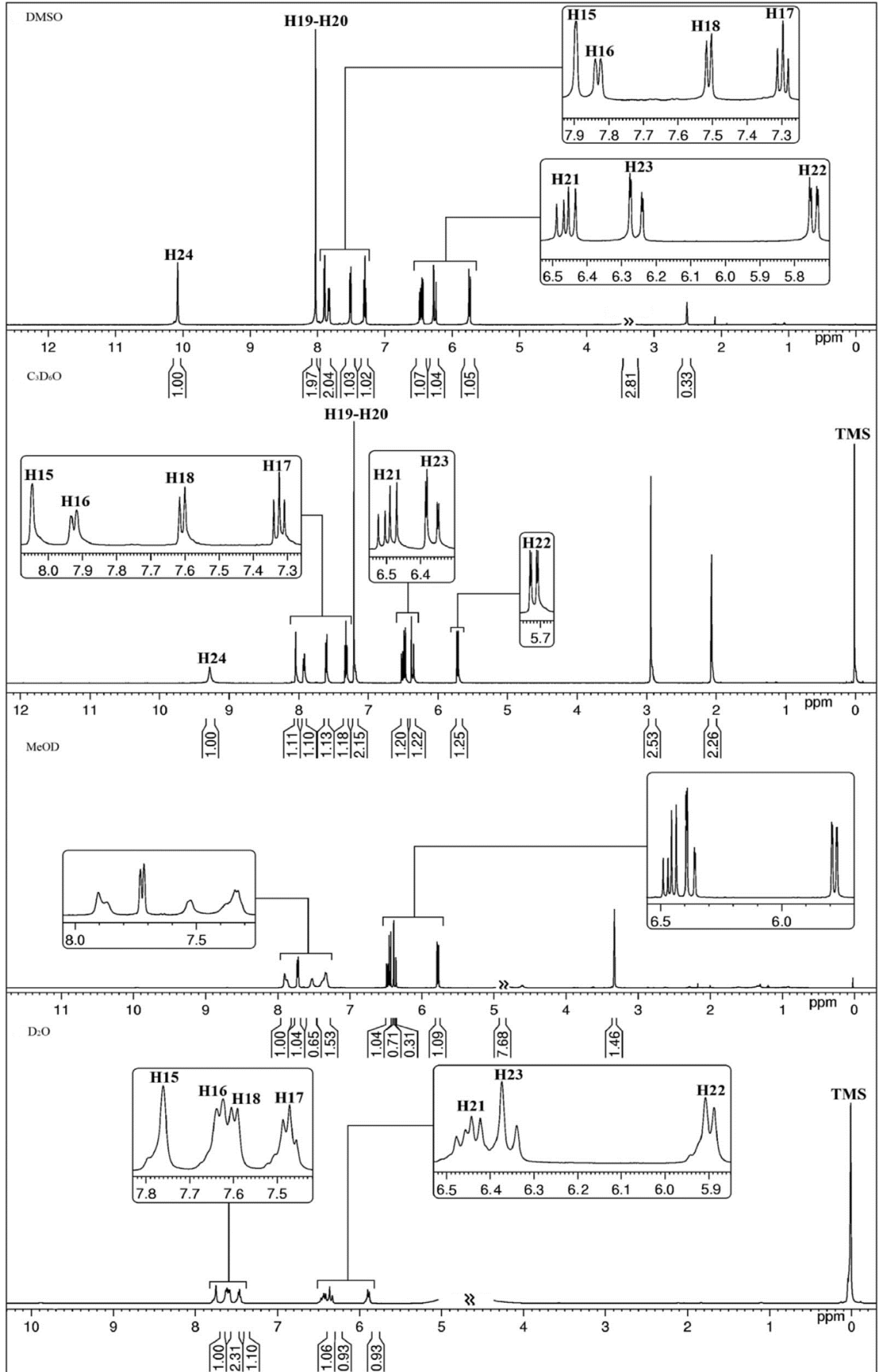
Çizelge 5.18. 3AFBA molekülü için deneysel ve teorik ^{13}C , ^1H kimyasal kayma değerleri (ppm)

Düşük Manyetik Alan								Yüksek Manyetik Alan	
									
10C	3C	1C	11C	6C	5C	12C	2C	4C	Deneysel Atom Sırası
10C	3C	11C	1C	5C	6C	2C	12C	4C	B3LYP 6-311++G(3df, 3pd)
10C	3C	11C	1C	5C	6C	2C	12C	4C	B3LYP 6-311++G(2df, 2pd)
10C	3C	11C	1C	5C	6C	2C	12C	4C	B3LYP 6-311++G(2d, 2p)
10C	3C	11C	1C	5C	6C	2C	12C	4C	B3LYP 6-311++G(d, p)
10C	3C	11C	1C	5C	6C	12C	2C	4C	B3LYP 6-31G(d)
10C	3C	11C	1C	5C	6C	12C	2C	4C	B3PW91 6-311++G(d, p)
10C	3C	11C	1C	5C	6C	12C	2C	4C	B3PW91 6-31G(d)
10C	3C	11C	1C	5C	6C	12C	2C	4C	BVP86 6-311++G(d, p)
10C	3C	11C	1C	5C	6C	12C	2C	4C	BVP86 6-31G(d)
10C	3C	11C	1C	5C	6C	12C	2C	4C	PBEPBE 6-311++ G(d, p)
10C	3C	11C	1C	5C	6C	12C	2C	4C	PBEPBE 6-31G(d)
10C	3C	11C	1C	5C	6C	12C	2C	4C	MPW1PW91 6-31G(d)
10C	3C	11C	1C	5C	6C	12C	2C	4C	B3LYP CC-pVDZ
10C	3C	11C	1C	5C	6C	2C	12C	4C	B3LYP Aug-CC-pVDZ
10C	3C	11C	12C	1C	5C	6C	2C	4C	HF 3-21G*
10C	3C	11C	1C	6C	2C	4C	5C	12C	HF 6-311++G(d, p)
10C	3C	11C	1C	6C	5C	12C	2C	4C	HF 6-31G(d)
H24	H15	H16	H18	H17	H19,20	H21	H23	H22	Deneysel Atom Sırası
H16	H24	H15	H17	H18	H21	H23	H22	H19,20	B3LYP 6-311++G(3df, 3pd)
H16	H24	H15	H17	H18	H21	H23	H22	H19,20	B3LYP 6-311++G(2df, 2pd)
H16	H24	H15	H17	H18	H21	H23	H22	H19,20	B3LYP 6-311++G(2d, 2p)
H16	H24	H15	H17	H18	H21	H23	H22	H19,20	B3LYP 6-311++G(d, p)
H16	H17	H15	H18	H24	H21	H23	H22	H19,20	B3LYP 6-31G(d)
H16	H24	H15	H17	H18	H21	H23	H22	H19,20	B3PW91 6-311++G(d, p)
H16	H17	H15	H18	H24	H21	H23	H22	H19,20	B3PW91 6-31G(d)
H16	H24	H15	H17	H18	H21	H23	H22	H19,20	BVP86 6-311++G(d, p)
H16	H17	H15	H18	H24	H21	H23	H22	H19,20	BVP86 6-31 G(d)
H16	H24	H15	H17	H18	H21	H23	H22	H19,20	PBEPBE 6-311++G(d, p)
H16	H17	H15	H24	H18	H21	H23	H22	H19,20	PBEPBE 6-31G(d)
H16	H17	H15	H18	H24	H21	H23	H22	H19,20	MPW1PW91 6-31G(d)
H16	H15	H17	H18	H24	H21	H23	H22	H19,20	B3LYP CC-pVDZ
H16	H24	H15	H17	H18	H21	H23	H22	H19,20	B3LYP Aug-CC-pVDZ
H16	H15	H17	H18	H23	H22	H21	H24	H19,20	HF 3-21G*
H16	H15	H17	H18	H24	H23	H21	H22	H19,20	HF 6-311++G(d, p)
H16	H15	H17	H18	H23	H24	H21	H22	H19,20	HF 6-31G(d)
									TMS
									(0ppm)

Elde edilen kimyasal kayma değerleri ^1H ve ^{13}C çekirdekleri için tetrametilsilan (TMS) referansları kullanılarak skalalanmıştır. Tüm hesaplamalar ve gösterimler GaussView moleküler gösterim programı ve Gaussian 09 program paketi kullanılarak elde edilmiştir [64,65].

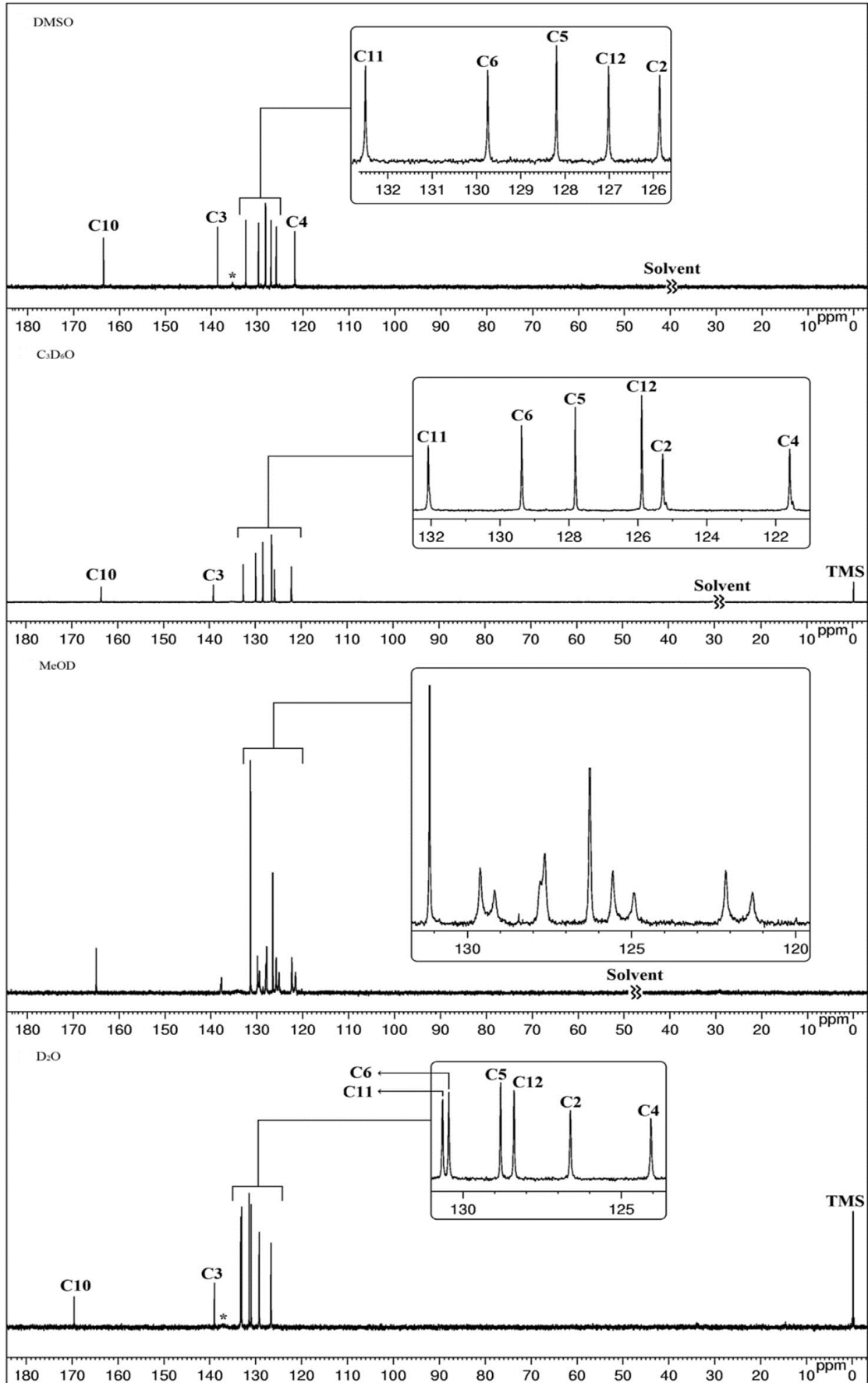
3AFBA molekülü için ^1H NMR spektrumu Şekil 5.49' de verilmektedir. Proton NMR spektrumunda, integrasyon değerleri moleküldeki hidrojen sayısı ile uyum içerisindedir. Ancak, D_2O içerisinde bu molekül çözüldüğü zaman moleküldeki NH ve

OH gruplarının hidrojen atomları ile D₂O'daki döteryum atomları proton değişim yapacağından ve dolayısı ile NH ve OH grupları kaybolacağından dolayı bu çözücü içerisinde integrasyon değerleri tam olarak uyuşmamaktadır. Proton NMR spektrumunda, H24 ve H19-H20 atomları azot ve oksijen atomlarından dolayı düşük manyetik alan bölgesinde singlet olarak görülmektedir. H19 ve H20 atomlarının singlet olarak görülmesi kimyasal çevrelerinin aynı olduğunu ve aynı frekans değerinde rezonans'a geldiğini göstermektedir. Halka üzerinde bulunan H15 atomu yakın çevresinde hidrojen atomu olmadığından dolayı singlet olarak görülmektedir. H16 ve H18 atomları ise H17 atomundan dolayı ikiye yarılmış şekilde, H17 ise çevresindeki H16 ve H18 atomlarından dolayı 3'e yarılmış şekilde görülmektedir. H21 atomu ise kendine eşit uzaklıkta bulunmayan H22 ve H23 atomlarından dolayı önde ikiye ayrılıp daha sonra tekrar ikiye ayrılmıştır.



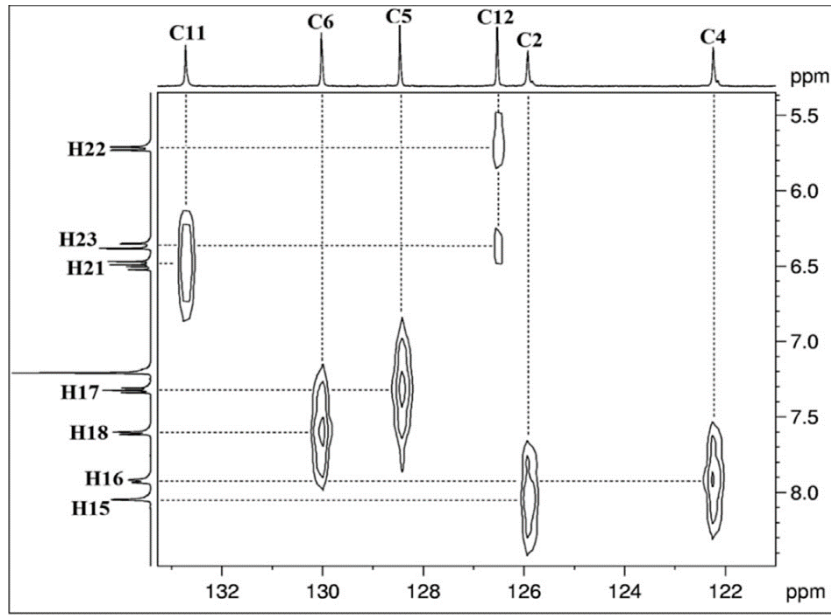
Şekil 5.49.3AFBA molekülünün ^1H NMR spektrumu

3AFBA molekülü kimyasal çevre olarak birbirinden farklı 9 tane karbon atomuna sahiptir. Bu yüzden karbon NMR spektrumunda 9 tane çizgi beklenmesine rağmen 8 tane karbon sinyali görülmektedir. Çünkü bor atomuna bağlı olan karbon atomunun durulma süresi bor atomundan dolayı kısaltıldığından dolayı bu atomun sinyali görülememiştir. ^{13}C NMR spektrumunda, C10 atomu daha düşük manyetik alan bölgesine kaymıştır. En düşük manyetik alan bölgesine kayma miktarı D_2O çözücüsü içerisinde görülmüştür. Ayrıca C10 atomu yaklaşık 6 ppm’de görülmüş olup bunun sebebi karbonil grubunun bir parçası olmasından dolayıdır. C3 atomu farklı çözücüler içerisindeki karbon spektrumlarında kimyasal kayma değeri değişmemiştir. Metanol içerisinde çözülmüş maddenin spektrumuna bakıldığında, halkadaki karbon atomları yarılmaya uğradığından ve hidrojen piklerinin şekilleri ve yarılmaları bozulduğundan dolayı yeni bir yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 5.50. 3AFBA molekülünün ^{13}C NMR spektrumu

HETCOR NMR spektrumunda, C10, C3 ve C1 atomlarına direk olarak hidrojen atomu bağılı olmadığından bu atomlarda herhangi bir komşuluğu gösteren nokta bulunmamaktadır. HETCOR spektrumuna göre, C11 atomuna H21, C6 atomuna H18, C5 atomuna H17, C12 atomuna H22 ve H23, C2 atomuna H15, c4 Atomuna ise H16 atomunun bağılı olduğu görülmektedir. Buradan da anlaşıldığı gibi H22 ve H23 atomları aynı karbon atomlarına bağılıdır, fakat onlar manyetik olarak farklı miktarlarda perdeleme yapmıştır.



Şekil 5.51. 3AFBA molekülünün HETCOR NMR spektrumu

5.4.3. 3AFBA molekülünün teorik-deneysel FT-IR ve Raman çalışmaları

3AFBA molekülünün titreşim hesaplamaları B3LYP ve 6-31++G(d,p) seviyelerinde hesaplanmıştır. Tüm hesaplamalar C1 formuna göre yapılmıştır. Hesaplamalar sonucunda elde edilen titreşim değerleri SQM programı kullanılarak skalalanmıştır.

Tüm hesaplamalar ve gösterimler GaussView moleküler gösterim programı ve Gaussian 09 program paketi kullanılarak yapılmıştır [64,65]. B3LYP ve 6-31++G(d,p) seviyesi kullanılarak elde edilen bağ uzunlukları ve bağ açıları gibi optimize edilmiş geometrik parametreler Çizelge 5.19’ da verilmiştir.

Çizelge 5.19. 3AFBA molekülünün geometrik parametreleri

Parametreler	Deneyssel [84]	B3LYP 6-311++G(d,p)
Bağ Uzunluğu (Å)		
C1-C2	1,402	1,400
C1-C6	1,407	1,400
C1-B	1,570	1,581
C2-C3	1,403	1,389
C2-H15	1,088	-
C3-N	1,411	1,384
B-O8	1,375	1,349
B-O9	1,371	1,349
O9-H20	0,966	0,840
C10-C11	1,497	-
C10-O13	1229	-
C10-N	1,376	-
C11-H21	1,087	-
N-H24	1,010	-
Bağ Açısı (°)		
C6-C1-H7	117,81	117,19
C2-C1-B7	119,34	-
C1-C2-C3	121,84	-
C2-C3-C4	119,50	-
C3-C4-C5	119,03	120,30
C1-C6-C5	120,69	122,16
C1-B7-O8	124,43	121,16
O8-B7-O9	117,10	117,68
B7-O8-H19	115,16	109,44
B7-O9-H20	112,31	-
C10-N14-H24	117,81	-
Torsiyon Açısı (°)		
C6-C1-C2-C3	0,03	0,21
B7-C1-C6-C5	179,98	179,79
C1-C2-C3-N14	179,54	
C2-C3-C4-C5	0,12	

Buradan da C1 konformasyonun da iken uygun optimizasyon koşullarının sağlanmış olduğu sonucuna varılabilmektedir.

3AFBA molekülüne ait deneysel infarered ve Raman işaretlemeleri, Çizelge 5.20’ de verilmektedir. Raman saçılma aktiviteleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak Raman intensitesine dönüştürülmüştür [56, 66]:

$$I_i = \frac{f(v_o - v_i)^4 S_i}{v_i \left[(1 - \exp(-\frac{hcv_i}{kT})) \right]}$$

Burada, v_o lazer uyarma dalga sayısı (bu çalışmada 18797 cm^{-1}), v_i , i. normal modun titreşim dalgasayısı ve S_i , normal modun Raman saçılma aktivitesi, f , tüm pik

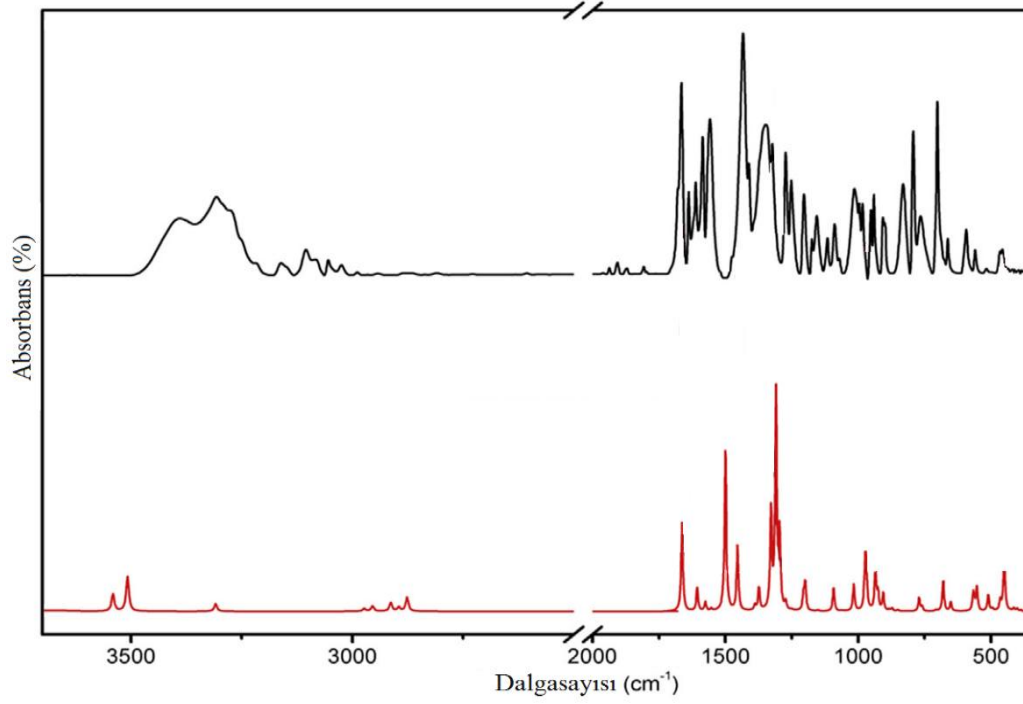
intensiteleri için normalizasyon faktörü. h , k , c ve T , Planck ve Boltzmann sabitleri, ışık hızı ve sıcaklıktır.

Çizelge 5.20. 4C3PBA molekülünün titreşim tablosu

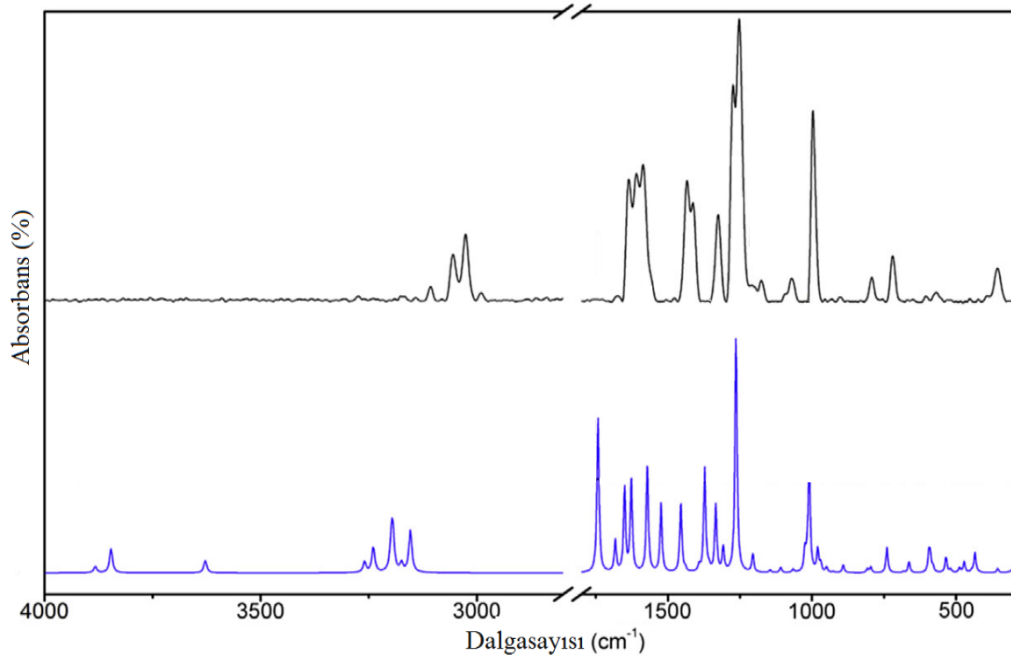
Mod	İşaretlemeler	Deneyssel		B3LYP / 6-31++G(d,p)		
		IR	Raman	SQM	I _{IR}	I _R
	TED (≥ 10 %)					
ν_1	ν 19-8(100)	-	-	3708	40	7
ν_2	ν 20-9(100)	3390	-	3673	80	25
ν_3	ν 14-3(100)	3306	-	3465	18	12
ν_4	ν 18-6(99)	3161	-	3113	6	10
ν_5	ν 17-5(93)	3104	3107	3094	12	23
ν_6	ν 16-4(94)	3084	-	3054	1	25
ν_7	ν 15-2(93)	3051	3055	3051	19	32
ν_8	ν 21-11(99)	3025	3026	3031	9	8
ν_9	ν 23-12(94)	2990	2990	3012	28	19
ν_{10}	ν 22-12(98)	-	-	3011	4	19
ν_{11}	ν 12-10(58) + ν 11-10(26)	1667	-	1702	215	100
ν_{12}	ν 3-4(71) + δ 3-4-5(14)	1634	1636	1644	55	20
ν_{13}	ν 5-6(12) + δ 5-6-18(51)	1613	1608	1612	21	51
ν_{14}	ν 11-12(62)	1587	1586	1589	6	59
ν_{15}	δ 24-14-10(42) + δ 10-11-21(15) ν 10-14(12)	1558	-	1535	410	67
ν_{16}	ν 3-14(38) + δ 3-2-15(37)	1434	1434	1489	155	41
ν_{17}	ν 1-6(74)	-	1413	1421	13	42
ν_{18}	ν 5-6(46)	1410	-	1406	53	2
ν_{19}	ν 7-8(60)	-	-	1359	236	4
ν_{20}	ν 1-7(56)	1349	1326	1340	510	62
ν_{21}	ν 10-11(40) + δ 21-1-12(24)	1324	-	1326	175	2
ν_{22}	δ 15-2-3(43) + ν 2-3(17) + ν 3-14(14)	-	-	1303	17	38
ν_{23}	δ 3-4-15(82)	1272	1274	1278	2	14
ν_{24}	ν 3-14(49) + δ 24-14-3(22)	1250	1252	1235	35	133
ν_{25}	ν 4-5(51)	1203	1209	1228	65	5
ν_{26}	δ 1-6-18(77) + ν 1-6(12)	1155	-	1178	3	10
ν_{27}	δ 11-12-23(40) + ν 11-12(11)	1117	1118	1119	56	1
ν_{28}	δ 10-11-21(22) + ν 10-14(19) + ν 10-11(10)	1089	1071	1083	1	3
ν_{29}	δ 2-3-16(60) + ν 2-3(12)	1014	-	1041	63	2
ν_{30}	ν 21-11-12-22(98)	-	-	1001	20	11
ν_{31}	δ 7-9-20(76)	997	-	995	159	3
ν_{32}	δ 2-3-4(48) + ν 2-3(10)	983	997	987	7	61
ν_{33}	ν 4-5-6-18(92)	-	-	976	1	0
ν_{34}	δ 7-9-20(54) + ν 7-9(14)	952	-	958	97	12
ν_{35}	δ 11-12-23(97)	942	-	948	41	4
ν_{36}	ν 1-2(26) + δ 15-1-2(16)	-	-	927	42	3
ν_{37}	ν 15-2-3-14(86)	903	-	904	4	0
ν_{38}	ν 10-11-12-23(93)	-	-	893	7	0
ν_{39}	ν 10-11(51) + δ 10-11-12(12)	831	-	871	3	4
ν_{40}	ν 10-11-12-23(89)	791	792	789	31	2
ν_{41}	ν 21-11-10-12(75)	765	-	778	11	3
ν_{42}	ν 1-7(40) + δ 6-1-2(16) + δ 8-7-9(10)	-	720	723	3	13
ν_{43}	ν 18-6-1-2(90)	702	-	696	73	0
ν_{44}	δ 8-7-9(85)	664	-	667	21	1
ν_{45}	δ 4-5-6(68)	-	-	648	0	5
ν_{46}	ν 19-8-7-1(40) + ν 17-5-6-1(18) + δ 5-6-1(10)	594	-	581	41	9
ν_{47}	ν 20-9-7-1(48) + ν 24-14-10-11(11) + ν 16-4-3-2(10)	-	-	576	8	7
ν_{48}	ν 24-14-10-11(77)	559	569	567	55	3
ν_{49}	δ 8-7-9(62) + ν 7-1(10)	517	-	523	38	7

ν_{50}	19-8-7-1(77)	-	-	507	6	2
ν_{51}	18-6-5-4(20)+ δ 6-5-4(47)	467	-	477	24	2
ν_{52}	20-9-7-1(90)	461	-	461	142	5
ν_{53}	δ 1-7-9(76)	435	-	436	1	1
ν_{54}	δ 2-3-4(35)+15-2-3-4(34)	420	-	424	7	9
ν_{55}	1-2-3-4(84)	-	-	411	6	0
ν_{56}	δ 1-7-8(68)	-	356	347	7	2
ν_{57}	δ 1-7-9(64)	-	276	286	2	17
ν_{58}	3-14-10-11(48)+ δ 10-11-12(19)	-	-	250	4	19
ν_{59}	δ 10-11-12(38)+3-14-10-11(33)	-	217	221	5	19
ν_{60}	δ 7-1-6(87)	-	-	168	0	20
ν_{61}	7-1-2-3(87)	-	-	140	1	38
ν_{62}	1-2-3-14(63)+ δ 7-1-2(14)	-	121	110	7	58
ν_{63}	δ 7-1-2(63)+1-2-3-14(14)	-	-	90	4	40
ν_{64}	10-14-3-4(74)+1-2-3-14(10)	-	-	65	1	111
ν_{65}	11-10-14-3(85)	-	-	36	4	325
ν_{66}	2-1-7-9(89)	-	-	25	4	38

CH gerilme titreşimleri deneysel/teorik 3161 (IR)/3113 cm^{-1} , 3104 (IR) & 3107 (R)/3094 cm^{-1} , 3084 (IR)/3054 cm^{-1} , 3051 (IR) & 3055 (R)/3051 cm^{-1} , 3025 (IR) & 3026 (R)/3031 cm^{-1} and 2990 (IR, R)/3012 cm^{-1} olarak bulunmuştur. 1667 cm^{-1} 'de in kızıl ötesi spektrumunda gözlemlenen bant C=O gerilme titreşimine ait bir piktir ve literatür ile uyum içerisindedir. 1634 cm^{-1} (IR), 1636 cm^{-1} (R), 1613 cm^{-1} (IR), 1608 cm^{-1} (R), 1587 cm^{-1} (IR), 1586 cm^{-1} (R) gözlemlenen pikler C=C gerilme titreşimine ait piklerdir. B-O gerilme titreşimine ait pikler ise 1349 (IR), 1326 (R) cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. OH gerilme titreşimleri 3390 cm^{-1} civarındaki bantlar ile ilgilidir. Bu değerler teorik olarak 3673 cm^{-1} (100% PED) olarak hesaplanmıştır. NH gerilme titreşimleri 3306 cm^{-1} 'de gözlemlenip 3306 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Özellikle OH ve NH gerilme titreşimleri teorik ve deneysel veriler arasındaki bir fark gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin unharmonisitenin yüksek dalga boylarından düşük dalga boylarına doğru artmasından dolayı gerçekleştiği düşünülmektedir.



Şekil 5.52. 3AFBA molekülünün deneysel (üst) ve teorik FT-IR spektrumları



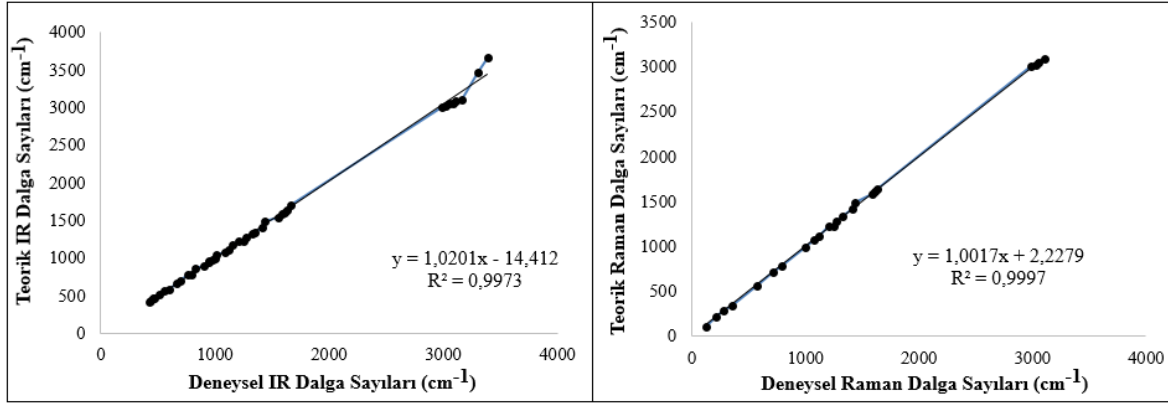
Şekil 5.53. 3AFBA molekülünün deneysel (üst) ve teorik Raman spektrumları

Deneyisel ve teorik verileri karşılaştırmak için standart sapma hesabı yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar içerisinde en iyi RMS değeri 10,46' dır. Teorik ve deneysel veriler arasındaki korelasyon grafiği çizilmiş (Şekil 5.54) ve elde edilen denklemler aşağıda

verilmiştir. Buradan da anlaşılacağı üzere kullanılan metoda ile deneysel veriler arasında oldukça iyi bir uyum gözlemlenmiştir.

Kızıl ötesi için: $\nu_{\text{hes.}} = 1,0201\nu_{\text{den.}} - 14,412$ ($R^2=0.9973$)

Raman için: $\nu_{\text{hes.}} = 1.0017\nu_{\text{den.}} + 2,2279$ ($R^2=0.9997$)



Şekil 5.54. 3AFBA molekülünün FT-IR ve Raman deneysel ve teorik dalga sayıları korelasyon grafikleri

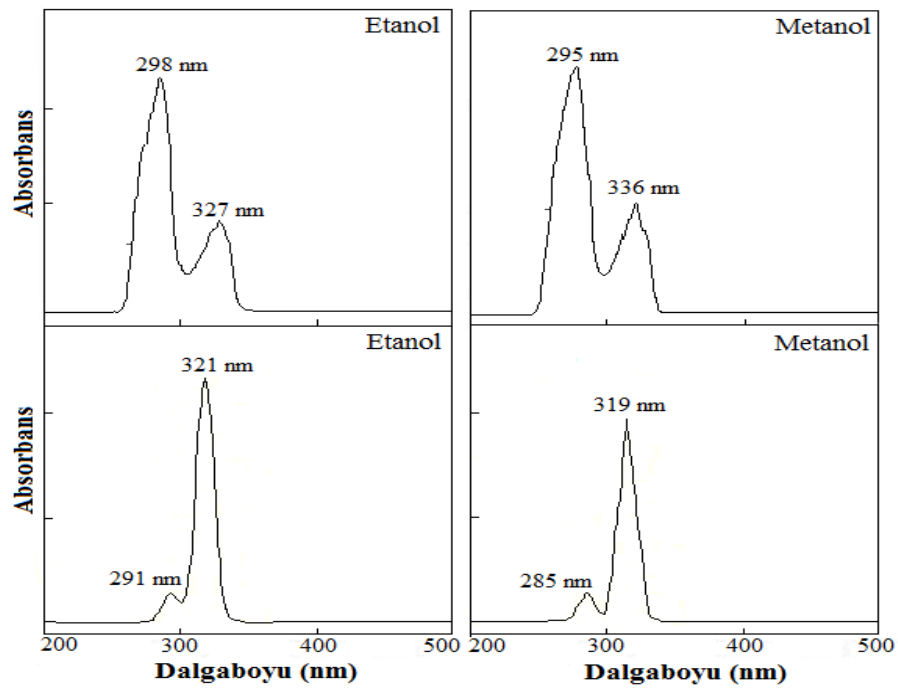
5.4.4. 3AFBA molekülünün UV-VIS çalışmaları

3AFBA molekülün deneysel olarak su, etanol ve metanol içerisinde UV-VIS spektrumları alınmıştır. Bu molekül için tc formundaki monomer hali ile TD-DFT metodu kullanılarak aynı çözücüler içinde teorik olarak UV-VIS spektrumları hesaplanmıştır.

Teorik dalga boyları (λ), uyarılma enerjileri (E), elektronik geçişleri ve deneysel absorpsiyon dalga boyları ile enerjileri Çizelge 5.21’de verilmiştir. Ayrıca hem teorik hem de deneysel olarak elde edilen UV-VIS spektrumları Şekil 5.55’de verilmiştir. Maksimum absorpsiyonun deneysel değerleri, etanol içinde 295 ve 336 nm, metanol içinde 285 ve 319 nm olarak gözlemlenmiştir. Buna karşılık olarak bu değerler teorik olarak etanol içinde 298 ve 327 nm, metanol içinde 291 ve 321 nm olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 5.21. 3AFBA molekülünün etanol ve metanol içindeki deneysel ve teorik UV spektrumları

λ (nm)	E (eV)	İşaretlemler	Temel Geçişler	λ (nm)	E (eV)
B3LYP/6-311++G(d, p)				Deneysel	
Etanol içerisinde					
298	5,9078	$\pi \rightarrow \pi^*$	H $\rightarrow$ L (82%), H+1 $\rightarrow$ L (14%),	295	5,6320
327	4,9612	$\pi \rightarrow \pi^*$	H $\rightarrow$ L (76%), H-2 $\rightarrow$ L-1 (4%)	336	4,5267
Metanol içerisinde					
291	4,8742	$\pi \rightarrow \pi^*$	H+1 $\rightarrow$ L-1 (92%), H-2 $\rightarrow$ L (4%)	285	4,9621
321	5,1965	$\pi \rightarrow \pi^*$	H $\rightarrow$ L+1 (71%), H $\rightarrow$ L (19%), H-1 $\rightarrow$ L (5%), H-2 $\rightarrow$ L-1 (3%)	319	5,2674

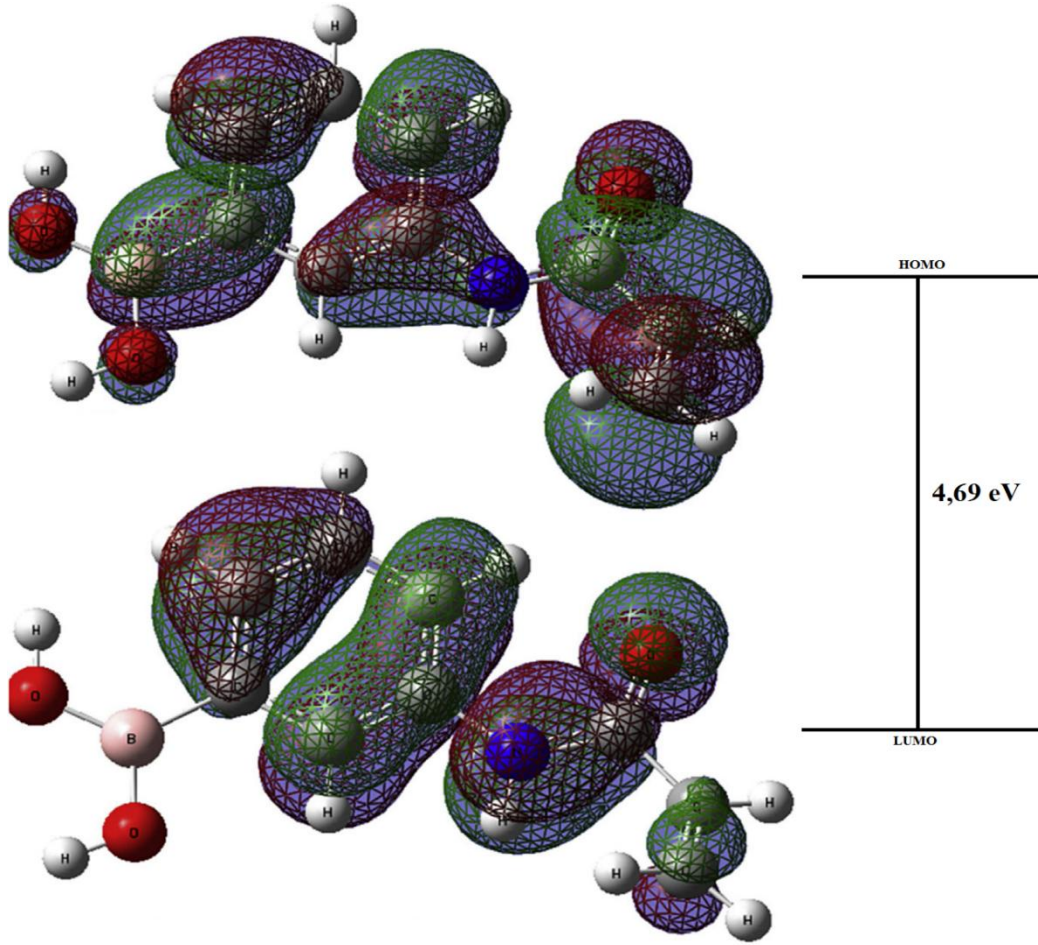


Şekil 5.55. 3AFBA molekülünün deneysel (üst) ve teorik UV-VIS spektrumları

5.4.5. Moleküler orbital analizleri

HOMO en yüksek işgal edilen moleküler orbital olarak tanımlanırken, LUMO işgal edilmeyen en düşük orbital olarak tanımlanmaktadır. Moleküllerin diğer türleri ile olan etkileşimlerini belirlemek için kullanılan bir yöntemdir. Aynı zamanda HOMO ve LUMO, sınır moleküler orbital (FMO) olarak da tanımlanmaktadır. Çünkü, HOMO ve LUMO her hangi bir molekülün elektronlarının en dış orbitali işgal etmesidir. HOMO, bir molekülün elektron verme yeteneği ile ilgili, LUMO ise bir molekülün elektron alabilme yeteneği ile ilgilidir. Reaksiyon tiplerini açıklamak için de HOMO ve LUMO kullanılabilir [77-80].

3AFBA molekülünün HOMO ve LUMO gösterimi Şekil 5.56’da gösterilmiştir. HOMO ve LUMO orbitallerinin simetrik olarak tüm molekülde yer almıştır. Burada, kırmızı renk pozitif yükü, yeşil renk negatif yükü temsil etmektedir. 3AFBA molekülünün HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı -4,69 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.56. 3AFBA molekülünün HOMO ve LUMO ağlarının gösterimi

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, 2F3MP5BA, 6B3PBA, 4C3PBA ve 3AFBA maddelerinin yapısal özellikleri kızıl ötesi, raman, NMR, XRD ve UV-VIS spektroskopik yöntemleri kullanılarak deneysel ve teorik olarak incelenmiştir.

Ayrıca, bu moleküllerin titreşim frekansları Gaussian 09 programı kullanılarak B3LYP metodu be 6-311++G(d,p) baz seti yardımıyla DFT yöntemi vasıtasıyla elde edilen titreşim frekansları deneysel olarak tayin edilen işaretlemeleri ve frekansları tayin edilerek ayrı ayrı tablolar halinde listelenmiştir. Bunun yanı sıra moleküller cis ve trans formları halinde ayrı ayrı optimize edilmiş, enerji değerleri ve dipol momentleri tablolar halinde verilmiştir. İncelenen bütün moleküllerde tc formunun en düşük enerjiye sahip olduğu örölmüş buradan da en kararlı halin tc formu olduğu sonucuna varılmıştır. Yapılan hesaplamaların tamamında moleküle ait bütün frekans değerleri pozitif olarak bulunmuş olduğundan yapılan optimizasyon işleminin doğru olduğu sonucuna varılmıştır. Eğer moleküllerin titreşim frekanslarından bir tanesi bile negatif değer olarak bulunsaydı yapılan optimizasyon işleminin yanlış olduğu sonucuna varılacaktı ve bu durumda ilk olarak moleküllerin çeşitli bağ açıları değiştirilerek bu çalışmalar tekrarlanacaktı. Eğer bu durumda da negatif frekans değerleri bulunsaydı kullanılan baz setinin bu moleküller için uygun olmadığı düşünölerek baz seti değiştirilecekti. Yapılan hesaplamalarda 400 cm^{-1} 'in altında moleküllere ait titreşim frekansları görölmesine rağmen deneysel olarak $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında çalışıldığından dolayı spektrumlar 400 cm^{-1} 'de kesilmiştir. Teorik ve deneysel olarak elde edilen titreşim frekanslarında RMS değerleri ve korelasyon grafikleri çizilerek korelasyon denklemi ve bu denkleme göre R^2 değerleri hesaplanmış elde edilen sonuçlara göre deneysel ve teorik dalga sayıları arasında uyum olduğu gözlemlenmiştir. Teorik olarak elde edilen titreşim frekansları SQM programı kullanılarak skalalanmış, OH gruplarının titreşim frekansları ait tüm grupların titreşim frekansları deneysel verilere oldukça yakın oldukları görölmüştür. OH bantlarının titreşim frekanslarının farklı olmasının sebebi olarak da bu bantların unharmonitelerinden dolayı yüksek bölgelere kaymaları olarak açıklanmıştır.

Ayrıca yapılan bu çalışmada, aynı baz seti kullanılarak 2F3MP5BA, 6B3PBA, 4C3PBA ve 3AFBA moleküllerine ait teorik ve deneysel ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri belirlenmiştir. ^1H , ^{13}C , ^{13}C APT, HETCOR, COSY, CP/MAS NMR deneyleri yardımıyla yapılar tamamen aydınlatılmıştır. Tüm moleküllerin ^{13}C NMR spektrumlarına bakıldığında bor atomuna direk olarak bağlı karbon atomunun sinyali

oldukça düşük olarak görülmüştür. Çünkü bor gibi kuadropolar atomlara direk olarak bağlı atomların durulma süreleri oldukça düşmekte bu yüzden de sıvı NMR kullanılarak bu atomları belirlemek oldukça güç bir durum olmaktadır. Bu yüzden dolayı, bu karbon atomlarını daha rahat tayin edebilmek için katı NMR kullanılmış ve bu atomlar da tayin edilmiştir.

6B3PBA molekülü piridin halkasından oluştuğundan dolayı, piridin halkası üzerinde bulunan azot atomu inverziyon özelliğine sahip olduğundan dolayı halka üzerinde bulunan ve azot atomuna yakın olan atomların ortaklanmamış elektronların azot atomunun inverziyonundan dolayı durulma süreleri kısalmış ve bu yüzden piklerde genişleme gözlemlenmiştir.

2F3MP5BA molekülünde bulunan flor atomu bağlı olduğu halkadaki tüm karbon atomlarını ve bu karbon atomlarına bağlı hidrojen atomlarını ikiye yarmıştır. Bu yarılmalar bir boyutlu NOE deneyi yapılarak açıklığa kavuşturulmuştur.

4CPBA molekülü ise DMSO çözücüsü içerisinde unhidrit yapıda bulunduğundan integral değeri büyük olan bir pik ile karşılaşmış, bu madde daha sonrasında döteryum oksit içerisinde çözülerek bağlar kırılmış ve esterlenme gerçekleştirilmiştir. Bu durumda bu pikin gözden kaybolduğu görülmüştür. Elde edilen veriler ışığında böyle moleküllere ait deneysel verilerin 6-311++G(d,p) baz seti, B3LYP metodu kullanılarak yapılan teorik hesaplamalarla uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Ayrıca korelasyon grafikleri çizilerek teorik ve deneysel veriler birbirleriyle uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Tüm bu sonuçlar ışığında kullanılan baz seti ve yöntemin boronik asit türevi moleküllerin teorik hesaplamalarında yardımcı olacağı sonucuna götürmektedir.

Boronik asit ve türevleri diğer moleküllerden üstün olduğu için yaygın bir şekilde kimyada, biyolojide, tıpta, eczacılıkta, mühendislikte kullanılmaktadır. Bu maddeler organobor sınıfının en değerli molekülleridir ve havaya, neme karşı dirençli ve düşük toksisite özelliğine sahiptir [85-93]. Özellikle anti tümör ilaçlar ve kanser tanısında kullanılmaktadır. Bu çalışmada kullanılan boronik asit türevleri maddelerin özellikle ¹³C NMR spektrumlarında bor atomuna direk bağlı olan karbon atomunun gözlemlenmesinde zorluk çekilmektedir. Bu durum bor atomundan kaynaklanmaktadır. Yine bu moleküllerin yapılarında azot ve oksijen gibi koordinasyon noktaları ve elektronegatif atomların bulunmalarından dolayı bileşik yapabilme özelliği kolaydır ve dolayısıyla böyle maddelerin çok çeşitli alanlarda kullanılabilirliği söz konusudur.

KAYNAKÇA

- [1] Boronic Aids: Preparation, Applications in Organic Synthesis and Medicine”, Edited by Hall, G., Wiley, 2005.
- [2] Kitano, S., Koyama, Y., Kataoka, K., Okano, T., Sakurai, Y. (1992). A novel drug delivery system utilizing a glucose responsive polymer complex between poly(vinyl alcohol) and poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) with a phenylboronic acid moiety. *J. Control. Release*, 19, 162-170.
- [3] Springsteen, G., Wang, B. (2002). A detailed examination of boronic acid-diol complexation. *Tetrahedron*, 58, 5291-5300.
- [4] Zhong, Z., Anslyn E.V. (1992). A colorimetric Sensing Ensemble for Heparin. *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 5874-5875.
- [5] Yamamoto, Y. (1991). Molecular design and synthesis of B-10 carriers of neutron therapy. *Pure Appl. Chem.*, 63, 423-426.
- [6] Miyaura, N., Suzuki, A. (1995). Palladium catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds. *Chem. Rev.*, 95, 2457-2483.
- [7] Ferrier, R.J. (1978). Carbohydrate boronates. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 35, 31-80.
- [8] Myung, J., Kim, K.B., Crew, C.M. (2001). The ubiquitin proteasome pathway and proteasome inhibitors. *Med. Res. Rev.*, 21, 245-273.
- [9] Karabacak, M., Kose, E., Atac, A., Sas, E.B., Asiri, A.M., Kurt M. (2014). Experimental (FT-IR, FT-Raman, UV-Vis, ^1H and ^{13}C NMR) and computational (density functional theory) studies on 3-bromophenylboronic acid. *J. Mol. Struct.*, 1076, 358-372.
- [10] Karabacak, M., Kose, E., Atac, A., Sas, E.B., Asiri, A.M., Kurt M. (2014). Monomeric and dimeric structures analysis and spectroscopic characterization of 3,5-difluorophenylboronic acid with experimental (FT-IR, FT-Raman, ^1H and ^{13}C NMR, UV) techniques and quantum chemical calculations. *J. Mol. Struct.*, 1058, 79-96.
- [11] Karabacak, M., Sinha, L., Prasad, O., Asiri, A.M., Cinar, M. (2013). An experimental and theoretical investigation of Acenaphthene-5-boronic acid: Conformational study, NBO and NLO analysis, molecular structure and FT-IR, FT-Raman, NMR and UV spectra. *Spectrochim. Acta A*, 115, 753-766.

- [12] Contreras, R.H. ve Peralta, J.E. (2000). Angular dependence of spin-spin coupling constants. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 37, 321-425.
- [13] Dodziuk, H., Demchuk, O.M., Schilf, W. ve Dolgonos, G. J. (2004). Synthesis and NMR study of a first generation dendrimer having four branches involving four glycine and one carbomoyl-(3,7-dimethoxy-2-naphthalene) groups and attempts to complex it with α -, β - or γ -cyclodextrins. *J. Mol. Struct.*, 693, 145-151, 2004.
- [14] Beraldo, H., Nacif, W.F. ve West, D.X. (2001). Spectral studies of semicarbazones derived from 3- and 4-formylpyridine and 3- and 4-acetylpyridine: crystal and molecular structure of 3-formylpyridine semicarbazone. *Spectrochim. Acta A*, 57, 1847-1854.
- [15] Abdel-Shafi, A.A. (2001). Effect of β -cyclodextrin on the excited state proton transfer in 1-naphthol-2-sulfonate. *Spectrochim. Acta A*, 57, 1819-1828.
- [16] Kuli-Zade, C.M. (1995). *Atom spektroskopisinin temelleri*. İ. Ü. Fen Fakültesi Yayınları, 3855, 237, İstanbul, Türkiye.
- [17] Beiser, A. (1997). *Modern Fiziğin Kavramları*. İstanbul, Türkiye.
- [18] Özpozan, T. (1996). *Titreşim spektroskopisi (IR-Raman) teori ve uygulamaları*. Erciyes Üniversitesi Yayınları, 96, Kayseri, Türkiye, 1996.
- [19] Gündüz, T. (1999). *İnstrümental Analiz*. Gazi Kitabevi, Ankara, Türkiye.
- [20] Chang, R. (1971). *Basic Principles of Spectroscopy*. Mc Graw-Hill, New York, USA.
- [21] Colthup, N.B. *Introduction to Kızıl ötesi and raman spectroscopy*. Academic Press, San Diego, USA, 190.
- [22] Banwell, C.N. (1983). *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. 3rd. Ed., McGraw-Hill, London, England.
- [23] Balcı, M. (2011). *Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi*. Üçüncü basım, ODTÜ yayıncılık, Ankara, Türkiye.
- [24] Frank, A.B. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. Second Edition.
- [25] Fraybolin, H. (2011). *Basic One and Two Dimensional NMR Spectroscopy*. Fifth edition, Wiley-VCH, Germany.
- [26] Earnst R.R. (1992). Nuclear Magnetic Resonance-Fourier Transform Spectroscopy. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 31, 805-812.
- [27] Bigler P. (2002). *NMR Spectroscopy: Processing Strategies*. 2nd Edition, Weinheim, Wiley-VCH.

- [28] Salvi, N. *Dynamic Studies Through Control of Relaxation in NMR Spectroscopy*. elektronik book, Springer, Switzerland.
- [29] Keeler, J. (2002). *Understanding NMR Spectroscopy*. Wiley, England.
- [30] Macomber R.S. (1998). *A Complete Introduction to Modern NMR Spectroscopy*. Wiley, Canada.
- [31] Abraham, R.J., Mobli, M. (2008). *Modelling 1H NMR Spectra of Organic Compounds*. Wiley, Liverpool, UK.
- [32] Levitt M.H. (2008). *Spin Dynamics-Basic of Nuclear Magnetic Resonance*. 2nd Edition, Chichester, John Wiley-Sons.
- [33] Derome A.E. (1987). *Modern NMR Techniques for Chemistry Research*. Oxford, Pergamon Press.
- [34] Gülcan M.(2012). *Anorganik kimyada spektroskopik yöntemler*. Van, Yüzüncü Yıl Üniveristesi.
- [35] Colthup, N.B. (1990). *Introduction to Kızıl ötesi and raman spectroscopy*. Academic Press., San Diego, USA.
- [36] Whiffen, D.H. (1971). *Spectroscopy*. Secaond Edition, Longman, London
- [37] Banwell, C.N. (1983). *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. 3nd. Ed., McGraw-Hill, London
- [38] Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. (1992). *Principles Instrumental Analysis*. 15nd edition.
- [39] Nakamoto, K. (1986). *Kızıl ötesi and Raman Spectroscopy of Inorganic and Coordination Compounds*. 4th edition, Wiley, New York.
- [40] Uçar, İ. (2007). Bazı skuarat komplekslerinin sentezlenmesi, yapılarının analizi, spektroskopik ve voltametrik özelliklerinin incelenmesi. Doktora tezi, Ondokuz Mayıs Üniveristesi, 185.
- [41] Stuart, B. (1996). *Modern Kızıl ötesi Spectroscopy*. John Wiley and Sons Chichester, UK.
- [42] Herzberg, G. (1945). *Molecular spectra and Molecular structure*. first eddition, Van Nostrand, New York
- [43] Rao, C. (1963). *Chemical Applications of IR spectroscopy*. Acad. Press, London, New York, 8, 590
- [44] Skoog, D.A., Leory, J.J. (1993). *Principles of Instrumental Analysis*. CRC, USA.
- [45] Chang, R. (1971). *Basic principles of spectroscopy*. McGraw-Hill, New York.

- [46] Erdik E. (1993). *Organik kimyada spektroskopik yöntemler*. Gazi kitapevi, Ankara,
- [47] Davies, M. (1963). *Kızıl ötesi Spectroscopy and Molecular Structure*. Elsevier, London.
- [48] Perkins, W.D. (1996). Fourier transform-Kızıl ötesi spectroscopy. *J. Chem. Education*, 63-1, 5-9.
- [49] Özpozan, T. (1996). *Titreşim spektroskopisi*. Kayseri, Erciyes Üniversitesi.
- [50] Smith, E., Dent, G.(2013).*Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. John Wiley& Sons.
- [51] Chang R. (1971). *Basic principles of spectroscopy*. McGraw Hill, New York.
- [52] Nakamoto K. (1986). *Kızıl ötesi and Raman spectra of inorganic and coordinationCompounds*. Wiley, New York.
- [53] Foresman J.B. ve Frisch A. (1996). *Exploring chemistry with electronic structureMethods*. Second edition, Gaussian, Inc., Pittsburgh.
- [54] Gaussian 03 User's Reference, Gaussian, Inc., Pittsburgh, 2003.
- [55] Dorsett H.E. ve White A. (2000). *Overview of molecular modelling and ab-initio molecular orbital methods suitable for use with energetic materials*.DSTO technical report, Australia.
- [56] Keresztury G. (2002). *Raman spectroscopy: theory*, in: J.M. Chalmers, P.R. Griffith (Eds.), *Handbook of Vibrational Spectroscopy* (71-87). John Wiley & Sons Ltd., New York.
- [57] Stuart B. (2010). *Kızıl ötesi Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Wiley India.
- [44] Kurt M. (2008). An experimental and theoretical study of molecular structure and vibrational spectra of pentafluorophenylboronic acid molecule by density functional theory and ab initio Hartree Fock calculations. *J. Mol. Struct.*, 874, 159-169.
- [45] Karabacak M., Sinha L., Prasad O., Asiri A.M., Cinar M. (2013). An experimental and theoretical investigation of Acenaphthene-5-boronic acid: conformational study, NBO and NLO analysis, molecular structure and FT-IR, FT-Raman, NMR and UV spectra. *Spectrochim. Acta Part A*, 115, 753-766.

- [58] Ayyappan S., Sundaraganesan N., Kurt M., Sertbakand T.R., Ozduran M. (2010). Molecular structure, vibrational spectroscopic, NBO, HOMO–LUMO and Mulliken analysis of 4-methyl-3-nitro benzyl chloride. *J. Raman Spectrosc.*, 41, 1379-1387.
- [59] Silverstein M., Clayton Basseler G., Morill C. (2001). *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Wiley, New York.
- [60] Arjuvan V., Saravanan I., Ravindran P., Mohan S. (2009). *Spectrochim. Acta A*, 74 375-384.
- [61] Varsanyi G. (1971). Assignments of Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives. 1-2, Adam Hilger.
- [62] Bellamy L.J. (1959). *The Kızıl ötesi Spectra of Complex Molecules*. Wiley, New York.
- [63] Rao C.N.R. (1959). *Chemical Applications of Kızıl ötesi Spectroscopy*. Academic Press, New York.
- [64] Baker J., Jarzecki A.A., Pulay P. (1998). Direct Scaling of Primitive Valence Force Constants: An Alternative Approach to Scaled Quantum Mechanical (SQM) Force Fields. *J. Phys. Chem. A*, 102, 1412-1414.
- [65] Helgaker T., Jaszunski M., Ruud K. (1999). Ab initio methods for the calculation of NMR shielding and indirect spin-spin coupling constants. *Chem. Rev.*, 99, 293-297.
- [66] Keresztury G., Holly S., Varga J., Besenyei G., Wang A.Y., Durig J.R., *Spectrochim. Acta A*, 49A, 2007-2026, 1993.
- [67] Santucci L., Gilman H. (1958). *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1938-1958.
- [68] Sundaraganesan N., Ilakiamani S., Dominic Joshua B. (2007). FT-Raman and FT-IR spectra, ab initio and density functional studies of 2-amino-4,5-difluorobenzoic acid. *Spectrochim. Acta A*, 67, 287-297.
- [69] Abdel-Shafi A.A. (2001). Mesosstructured materials for optical applications: from low-k dielectrics to sensors and lasers. *Spectrochim. Acta, Part A*, 57, 2049-2060.
- [70] Frisch M.J., et al., Gaussian 09, Revision A. 1, Gaussian, Inc, Wallingford, CT, 2009.
- [71] Rauhut G., Pulay P. (1995). Erratum to: Transferable Scaling Factors for Density Functional Derived Vibrational Force Fields. *J. Phys. Chem.*, 99, 3093-3100.
- [72] Abragam A. (1961). *The Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford University Press, Oxford, 305-315.

- [73] Mlynarek V. (1986). *Progr. NMR Spectrosc.* 18, 277-305.
- [74] Wrackmeyer B., Klimkina E.V., *NaturforschZ.* (2008). Spin-Spin Coupling Constants $1J(27\text{Al},13\text{C})$ and $1J(13\text{C},11\text{B})$ in Comparable Organoaluminum and -boron Compounds. NMR Spectroscopy of Lithium Tetra(tert-butyl)alanate. *Verlag der Zeitschrift für Naturforschung*, 63b, 923-928.
- [75] Harris R.K., Olivieri A.C. (1992). Quadropolar effects transferred to spin $\frac{1}{2}$ magic angle spinning spectra of solid. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 24, 435-456.
- [76] Se.-W. Oh, Weiss J.W.E., Kerneghan P.A., Korobkov I., Maly K.E., Bryce D.L. (2012). Solid-state ^{11}B and ^{13}C NMR, IR, and X-ray crystallographic characterization of selected arylboronic acids and their catechol cyclic esters. *Magn. Reson. Chem.*, 50, 388-401.
- [77] Rajesh P., Gunasekaran S., Gnanasambandan T., Seshadri S. (2015). Experimental and Theoretical study of Ornidazole. *Spectrochim. ActaA*, 137,1184-1193.
- [78] Almandoz M.C., Sancho M.I., Duchowicz P.R., Blanco S.E. (2014). UV-Vis spectroscopic study and DFT calculation on the solvent effect of trimethoprim in neat solvents and aqueous mixtures. *Spectrochim. Acta A*, 129, 52-60.
- [79] Sas E.B., Kose E., Kurt M., Karabacak M. (2015). FT-IR, FT-Raman, NMR and UV-vis spectra and DFT calculations of 5-bromo-2-ethoxyphenylboronic acid (monomer and dimer structures). *Spectrochim. Acta A*, 137,1315-1333.
- [80] Sachan A.K., Pathak S.K., Sinha L., Prasad O., Karabacak M., Asiri A.M. (2014). A combined experimental and theoretical investigation of 2-Thienylboronic acid: Conformational search, molecular structure, NBO, NLO and FT-IR, FT-Raman, NMR and UV spectral analysis. *J. Mol.Struct.*, 1076, 639-650.
- [81] Tursun M., Parlak C. (2015). Conformation stability, halogen and solvent effects on C O stretching of 4-chloro-3-halogenobenzaldehydes. *Spectrochim. Acta A*, 141, 58-63.
- [82] Erdogdu Y., Güllüoğlu M.T., Kurt M. (2009). DFT, FT-Raman, FT-IR and NMR studies of 2-fluorophenylboronic acid. *J. Raman Spectrosc.*, 40,1615-1623.
- [83] O. Alver, C. Parlak, *Vib. Spect.* 54 (2010) 1-9.
- [84] Rettig S.J., Trotter J. (1977). *Can. J. Chem.*, 55, 3071.
- [85] Yamamoto Y. (1991). Molecular design and synthesis of boron-10 carriers for neutron capture therapy. *Pure Appl. Chem.*, 63, 423-426.

- [86] Westmark P.R., Smith B.D. (1996). Boronic acids facilitate the transport of ribonucleosides through lipid bilayers. *J. Pharm. Sci.*, 85, 266-269.
- [87] Petasis N.A. (2007). Expanding Roles for Organoboron Compounds – Versatile and Valuable Molecules for Synthetic, Biological and Medicinal Chemistry. *J. Chem.*, 60, 795-798.
- [88] Springsteen G., Wang B. (2002). A detailed examination of boronic acid–diol complexation. *Tetrahedron*, 58, 5291-5300.
- [89] Mulla H.R., Agard N.J., Basu A. (2004). 3-Methoxycarbonyl-5-nitrophenyl boronic acid: high affinity diol recognition at neutral pH. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 14, 25-27.
- [90] Zhong Z., Anslyn E.V. (2002). A colorimetric sensing ensemble for heparin. *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 9014-9015.
- [91] Yang W., Gao X., Wang B. (2005). *Advanced Materials*. (481-512). Wiley-VCH, Weinheim.
- [92] Barth R.F., Soloway A.H. (1990). Boron neutron capture therapy for cancer. *Sci. Am.*, 262, 100-107.
- [93] Chen X., Liang G., Whitmire D., Bowen J.P. (1988). *J. Phys. Org. Chem.* 11, 378-386.