



**6-METOKSİKİNOLİN MOLEKÜLÜNÜN YAPISAL VE TİTREŞİMSSEL
ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

Merve Nurhan GÜNEY

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ARALIK 2021

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Merve Nurhan GÜNEY

27/12/2021

6-METOKSİKİNOLİN MOLEKÜLÜNÜN YAPISAL VE TİTREŞİMSSEL ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Merve Nurhan GÜNEY

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Aralık 2021

ÖZET

Bu çalışmada $C_{10}H_9NO$ moleküler formülü ile verilen ve C_s nokta grubunda bulunan 6-Metoksikinolin molekülü incelendi. Serbest molekülün FT-IR ve FT-Raman spektrumları kaydedilip, bu molekülün titreşim frekansları ve kipleri saptandı. Titreşim frekanslarına işaretleme yapıldı. Gaussian 09 bilgisayar programı yardımıyla teorik frekans değerleri, geometrik parametreleri, HOMO-LUMO analizleri, elektrostatik yüzey haritası, termokimyasal özellikleri, Fukui fonksiyonları, çizgisel olmayan optik özellikleri ve yük analizleri elde edildi. Elde edilen değerler deneysel sonuçlar ile karşılaştırıldı.

Bilim Kodu : 20223
Anahtar Kelimeler : 6-Metoksikinolin, Titreşimsel spektroskopi, Kırmızı-altı, Raman, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
Sayfa Adedi : 67
Danışman : Prof. Dr. Şenay YURDAKUL

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL
AND VIBRATIONAL PROPERTIES OF 6-METHOXYQUINOLINE MOLECULE

(M. Sc. Thesis)

Merve Nurhan GÜNEY

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

December 2021

ABSTRACT

The 6-Methoxyquinoline molecule given with the molecular formula $C_{10}H_9NO$ in this study is in the Cs point group. The FT-infrared and FT-Raman spectra of the free molecule were recorded, and the vibrational frequencies and modes of this molecule were determined. Vibrational frequencies were marked. Theoretical frequency values, geometric parameters, HOMO-LUMO analysis, electrostatic surface map, thermochemical properties, Fukui functions, nonlinear optical properties and charge analyzes were obtained with the help of Gaussian 09 computer program. The obtained values were compared with the experimental results.

Science Code : 20223

Key Words : 6-Methoxyquinoline, Vibrational spectroscopy, Infrared, Raman, Intensity Functional Theory

Page Number : 67

Supervisor : Prof. Dr. Şenay YURDAKUL

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans sürecimin her aşamasında bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, bilimsel manada bana birçok şey katan, karşılaştığım zorlukların aşılmasında bana yol gösteren, her türlü destek ve imkânı sağlayan değerli danışman Hocam Prof. Dr. Şenay YURDAKUL’a teşekkürlerimi bir borç bilirim.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KAVRAMSAL BİLGİ.....	3
2.1. Elektromanyetik Dalga.....	4
2.2. Işık ve Spektrum	5
2.3. Spektroskopi, Çeşitleri ve Spektrum Bölgeleri	6
2.3.1. Kırmızı-altı spektroskopisi (IR)	10
2.3.2. Klasik teori için IR aktiflik.....	12
2.3.3. Kuantum teori için IR aktiflik	13
2.3.4. Raman spektroskopisi	14
2.3.5. Kırmızı-altı ve Raman spektroskopilerinin karşılaştırılması	15
2.4. Molekül Arası Etkileşimler	16
2.5. Moleküler Simetri	16
2.6. Titreşim Türleri	17
3. MOLEKÜLER MODELLEME	21
3.1. Temel Setler	25
3.2. Geometrik Optimizasyon	26
4. ÇALIŞMA YÖNTEMİ	29

	Sayfa
4.1. Deneysel Yöntem	29
4.2. Teorik Yöntem	29
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	31
5.1. Torsiyonel Bariyer ve Geometrik Optimizasyon	31
5.2. Moleküler Yapı	33
5.3. Titreşimsel Analiz	35
5.4. HOMO-LUMO Analizi.....	45
5.5. Moleküler Elektrostatik Yüzey Haritası.....	48
5.6. Termokimya	50
5.7. Fukui Fonksiyonları	52
5.8. Çizgisel Olmayan Optik Özellikler.....	54
5.9 Yük Analizleri	56
6. SONUÇ	59
KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ	67

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Spektroskopik ölçümler için kullanılan fiziksel özellikler	8
Çizelge 2.2. Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	9
Çizelge 2.3. Kırmızı-Altı spektrumuna ait bölgeleri	10
Çizelge 2.4. Kırmızı-Altı ve Raman Spektroskopisinin kıyaslaması.....	15
Çizelge 2.5. Çok atomlu moleküllerde serbestlik dereceleri	17
Çizelge 2.6. C _s nokta grubu karakter çizelgesi	17
Çizelge 3.1. Enerji türevlerinden fiziksel özelliklerin hesaplanması.....	23
Çizelge 5.1. 6-Metoksikinolin molekülünün geometrik parametreleri.....	34
Çizelge 5.2. 6-Metoksikinolin molekülünde gözlenen ve hesaplanan titreşim modları ve işaretlenmesi	38
Çizelge 5.3. B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile hesaplanan 6MQ molekülünde HOMO-LUMO enerji aralığı ve kuantum kimyasal özellikleri	46
Çizelge 5.4. 6-MQ molekülü için hesaplanan enerjileri	50
Çizelge 5.5. Hirshfeld yüklerinden hesaplanan yoğunlaştırılmış Fukui fonksiyonları	54
Çizelge 5.6 6MQ için elektrik dipol momenti μ (Debye), Polarizebilite α (10 – 24 esu) ve hiperpolarizebilite β_0 (10 – 30 esu) değerleri	56
Çizelge 5.7. 6MQ için NBO, Hirshfeld ve APT atomik yüklerinin karşılaştırılması.....	58

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Elektromanyetik dalgayı oluşturan E ve B vektörlerinin gösterimi.....	4
Şekil 2.2. Elektromanyetik spektrum bölgeleri	5
Şekil 2.3. Hidrojen spektrumları.....	7
Şekil 2.4. İki atomlu bir molekül için dönü, titreşim ve elektronik geçişler	10
Şekil 2.5. Molekülün dipolü ile elektromanyetik dalganın etkileşmesi	13
Şekil 2.6. Stokes, Rayleigh ve Anti-Stokes saçılmaları	15
Şekil 2.7. Temel titreşim türleri.....	19
Şekil 5.1. 6-Metoksikinolin molekülünün burulma açılarına göre enerji durum grafiği	32
Şekil 5.2. Gaussian programında optimize edilmiş 6-metoksikinolin molekülünün görünümü ve numaralandırılması.....	33
Şekil 5.3. 6-Metoksikinolin molekülünün (a) deneysel FT-IR, (b) teorik FT-IR, (c) teorik FT-Raman (d) deneysel FT-Raman spektrumları	41
Şekil 5.4. 6-Metoksikinolin molekülünün boş ve dolu orbital enerji görünümü.....	47
Şekil 5.5. 6-Metoksikinolinnin moleküler elektrostatik potansiyel haritası.....	49
Şekil 5.6. Elektrostatik potansiyel yüzey değerlerini gösteren iki boyutlu bir kontur haritası	49
Şekil 5.7. 6MQ molekülünün sıcaklığa bağlı termodinamik parametreleri	51
Şekil 5.8. 6MQ için yük dağılımı	57

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
v_{as}	Asimetrik gerilme
v_s	Simetrik gerilme
μ	Elektrik dipol moment
E^{xc}	Değiş tokuş enerjisi
G	Gibbs serbest enerji yoğunluğu
σ_h	Kâğıt düzleminden yansıma elemanı
δ	Açı bükülmesi
Γ	Burulma
ρ	Elektron yoğunluğu

Kısaltmalar	Açıklamalar
6MQ	6-Metoksikinolin
DFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kırmızı-altı
HF	Hartree-Fock Yöntemi
Hz	Hertz (s^{-1})
IR	Kırmızı-altı
PES	Potansiyel Enerji Yüzeyi
Ra	Raman

1. GİRİŞ

6-metoksikinolin molekülü (metil 6-kinolin eter), yapısında bir metoksi grubu bulunan bir kinolin türevidir. Serbest 6-Metoksikinolin (6MQ), moleküler formülü $C_{10}H_9NO$ olan, moleküler ağırlığı 159.18 g/mol ve 20 °C sıcaklıkta 1.15 g/mL yoğunluğa sahip kırmızı-bordo renkli sıvı bir maddedir.

Kinolin ve türevlerinin antifilariyal, antibakteriyel, antimikrobiyal, antileşmanyal, antimalaryal, antineoplastik ve kardiyovasküler etkiler gösterdiği bilinmektedir (Tewari, Chauhan, Bhaduri, Fatima ve Chatterjee, 2000; Kidwai, Bhushan, Sapra, Saxena ve R. Gupta, 2000; Ziegler, Linck ve Wright 2001; Tiwaria vd 2020; Strekowski vd., 1991). Ayrıca kinolinin bir amino türevinin, HIV virüsünün bir inhibitörü olduğu gösterilmiştir (Arjunan, Ravindran, Rani ve Mohan, 2011). 6-metoksikinolin molekülünün bazı metal bileşikleri spektroskopik olarak incelenmiştir (Villa-Pérez vd., 2015; Cadavid-Vargas vd., 2018). Fakat 6MQ molekülünün geometrik parametrelerine ve spektroskopik incelenmesine dair literatürde bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle ligandın serbest yapısı incelenerek ligandın FT-IR ve FT-Raman spektrumları çekildi. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT), B3LYP metodu, 6-33++G (d,p) temel seti ile titreşim frekansları hesaplandı. Daha sonra en yakın deneysel kristal yapı ile kıyaslandı. Ligandın dipol momenti, öncü moleküler orbital (HOMO-LUMO) enerjisi ve yük dağılımları hesapları da bu metot kullanılarak yapıldı.

Teorik veriler şahsi bilgisayarda GAUSSIAN 09W (2004) paket programı kullanılarak elde edildi. Deneyler, Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Spektroskopi laboratuvarında yapıldı; IR spektrumu, Gazi Üniversitesi Uygulamalı Bilimler Fakültesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezinde çekildi. Raman spektrumu ise Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi MERLAB Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde kaydedildi.

2. KAVRAMSAL BİLGİ

Maddeyi oluşturan atomun davranışını açıklamak için günümüzde kuantum mekaniği kullanılmaktadır. Kuantum mekaniğinin ilk yıllarında, ışığın parçacık özelliği gösterdiği gibi, dalga özelliği de gösterebileceği hipotezi öne sürülmüştür (de Broglie,1924).

Einstein (1905), daha önce, m kütleli bir parçacığının enerji eşdeğerinin, c ışık hızı ile orantılı olduğunu göstermiştir.

$$E = mc^2 \quad (2.1)$$

diğer taraftan Plank (1901) bir fotonun enerjisinin,

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (2.2)$$

olduğunu göstermiştir. ν , fotonun frekansı ve λ ise ışımının dalga boyudur. h ($6,63 \times 10^{-34}$ J.s) Plank sabitidir. Eş. 2.1, Eş 2.2’de yerine yazılırsa,

$$h \frac{c}{\lambda} = mc^2 \quad (2.3)$$

ve,

$$\lambda = \frac{h}{mc} \quad (2.4)$$

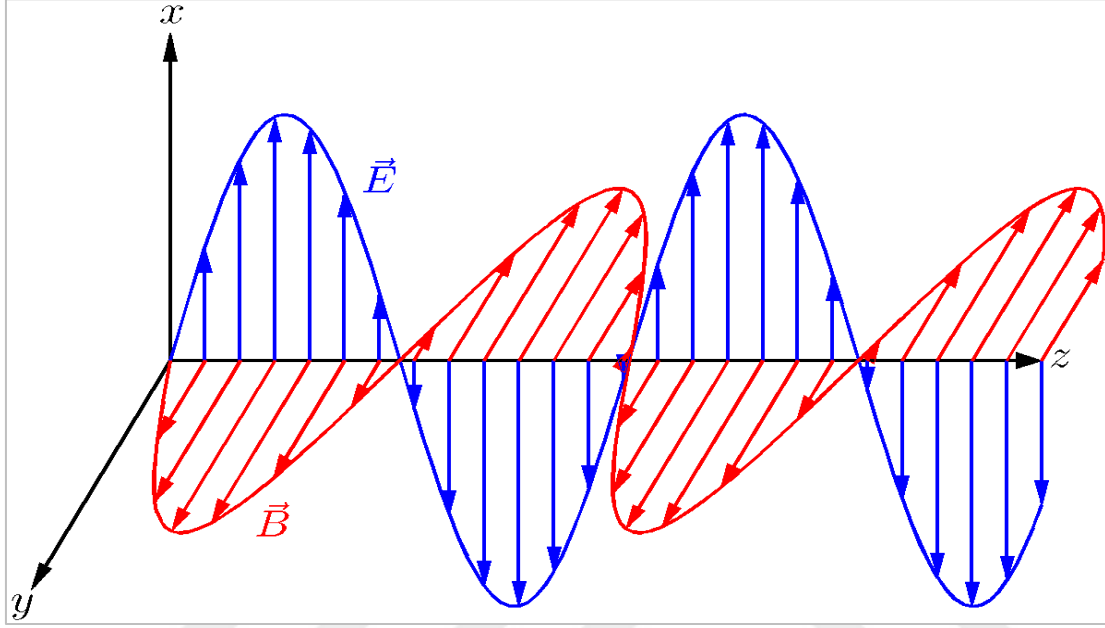
eşitliği bulunur. Bu bağıntı de Broglie bağıntısı olarak bilinir. Elektron için, ışık hızı yerine elektronun hızı (v) kullanılır:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (2.5)$$

Eş 2.4 ve Eş 2.5 bağıntıları kullanılarak, elektronların davranışları dalga eşitlikleri ile açıklanabilir.

2.1. Elektromanyetik Dalga

Elektromanyetik dalgalar (EMD), uzayda titreşen birbirine dik $\vec{E}$ elektrik alan ve $\vec{B}$ manyetik alan bileşenlerinden oluşur. EMD, bu bileşenlere dik yönde ilerleyen enine bir dalgadır.



Şekil 2.1. Elektromanyetik dalgayı oluşturan E ve B vektörlerinin gösterimi)

Z yönünde ilerleyen bir elektromanyetik dalga için aşağıdaki ifadeler yazılabilir:

$$E = E_0 \sin 2\pi \left(\frac{z}{\lambda} - vt \right) \quad (2.6)$$

$$B = B_0 \sin 2\pi \left(\frac{z}{\lambda} - vt \right) \quad (2.7)$$

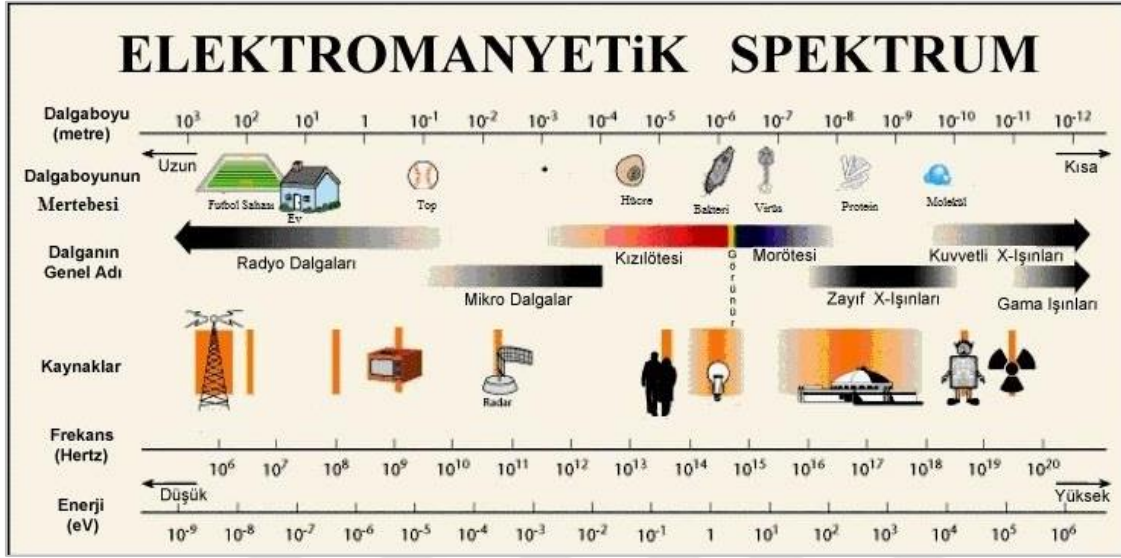
Dalganın hızı,

$$c = \lambda v \quad (2.8)$$

ile gösterilir. Dalga sayısı ise aşağıdaki eşitlikten elde edilir.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{v}{c} (\text{cm}^{-1}) \quad (2.9)$$

Elektromanyetik dalganın, maddeyle etkileşmesi sonucu molekülün titreşim enerji düzeyleri arasında geçişler meydana gelir. Bu geçişler, gelen elektromanyetik dalganın enerjisine bağlı olarak belli spektrum bölgelerine ayrılmıştır (Pamuk, 1988:10-120). Bu sınırlar ve elektromanyetik spektrum bölgeleri Şekil 2.2’de detaylı olarak verilmiştir.



Şekil 2.2. Elektromanyetik spektrum bölgeleri (Bilkan, 2016:6)

Eş 2.9’a dikkat edilirse, frekans ve dalga boyu ters orantılıdır. Bu sebeple X-ışınları ve üzerindeki frekansa sahip yüksek enerjili dalgalar iyonlaştırıcı özelliğe sahiptir.

2.2. Işık ve Spektrum

Işık ve diğer dalgalarla ilişkili çeşitli değişkenlerin aralığına spektrum denir. Spektrum kelimesi, 1868 yılında Newton’un güneş ışığını bir prizmadan geçirerek renklere ayrıldığını göstermesi ile bilim diline girmiştir. İngiliz Kimyacı Wollaston’un (1802) ve daha sonra Alman fizikçi Von Fraunhofer’in (1814) güneş spektrumunda bazı karanlık çizgiler gözlemesi spektroskopinin başlangıcı olarak kabul edilse bile, Kirchhoff’un (1859) Fraunhofer çizgilerinin sebebini açıklamasıyla bilim dalı olarak kabul görmüştür.

Işığın madde ile etkileşmesinde; gelen ışığın doğrultusu kırınım veya yansıma ile değişebilir; kırınım, saçılma veya çifte kırılma yoluyla başka demetlere ayrılabilir. Eğer gelen ışık düzlemsel kutuplanmış ise, kutuplanma derecesi azalabilir veya kutuplanma düzlemi çevrilebilir. Gelen ışın enerjisini maddeye ısı veya başka şekillerde aktararak yok olabilir.

Soğurma derecesi gelen ışığın kutuplanma düzlemine bağlı ise buna *dikroizm*, soğurulduktan sonra 10^{-4} saniye mertebesinde başka bir yayılması oluyorsa *floresans*, daha uzun bir zaman aralığında yayılma oluyor ise *fosforesans* olarak adlandırılır. Soğurulma miktarı, ışığın yolundaki çözeltinin kalınlığına ve derişimine yani maddenin özelliklerine bağlıdır. Soğurma sonucunda kimyasal olarak reaktif bir madde oluşuyorsa buna *fotoaktivasyon*, bu olaya da fotokimyasal reaksiyon adı verilir (Chang, 1971:1-100).

2.3. Spektroskopi, Çeşitleri ve Spektrum Bölgeleri

Moleküller, çok farklı analitik yöntemle hem niteliksel hem de niceliksel olarak analiz edilebilirler. Fakat bu analizlerin çok büyük bir kısmı, spektroskopi alanı ile incelenir. Spektroskopi, maddenin elektromanyetik dalgalar ile karşılıklı etkileşmesini inceleyen bilim dalıdır. Her atom veya molekülün elektromanyetik dalga ile kendine özgü bir ilişkisi vardır. Bu ilişkiler sonunda dönme, titreşim ve elektronik enerjilerindeki değişiklikler spektroskopinin temelini oluşturur. Spektroskopi çalışmalarından molekülün yapısı ile ilgili olan molekül simetrisi, bağ uzunlukları, bağ açıları, bağ kuvvetleri, moleküller arası ve molekül içi kuvvetler ile elektronik dağılımı ilgili bilgiler elde edilebilir (Yurdakul, 2010:21). Ayrıca, bir molekülün manyetik alana yerleştirilmesi ile oluşan enerji düzeyleri arasındaki geçişlerin ölçülmesi de spektroskopinin alanına girer (Yıldız, Genç, Bektaş 1997:1).

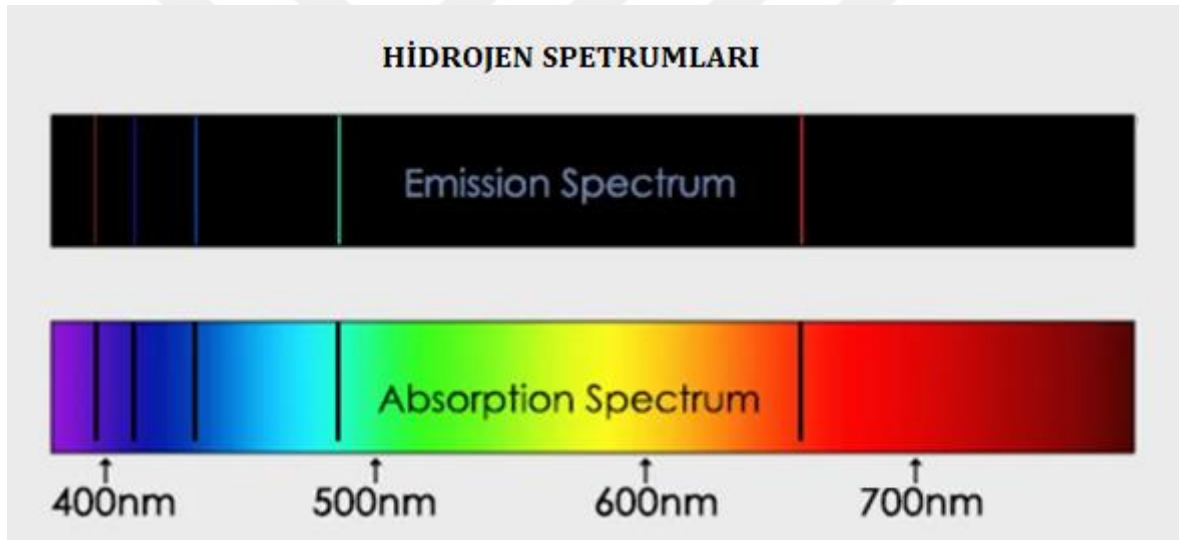
Spektroskopi ile; atom ve moleküllerin tanınması, molekül yapılarının belirlenmesi, reaksiyon kinetiğinin incelenmesi, kalitatif ve kantitatif analiz, denge sabitlerinin bulunması ve saflık oranlarının belirlenmesi gibi pek çok alanda bilgi sahibi olunabilir.

Spektrum çeşitleri kesikli ve sürekli olarak ikiye ayrılabilir. Örneğin elektromanyetik spektrum sürekli bir spektrumdur. Elektromanyetik spektrum, bir nesne tarafından yayılan veya emilen elektromanyetik radyasyonun dağılımını karakterize etmek için kullanılır.

Spektrumlar, kaynaklarına göre, absorbsiyon veya emisyon spektrumları olarak incelenebilir. Maddelerin elektromanyetik ışıınımı emilimini (soğurma) inceleyen spektroskopi dalına *Absorbsiyon Spektroskopisi* denir. Moleküller tarafından elektromanyetik dalganın emilmesi; moleküldeki atomların düzenlenmesine, türüne, moleküllerin büyüklüğüne ve şekline bağlıdır. Bu spektrumlar, sürekli bir spektrumundan

ziyade eksik ve kesikli koyu bantlar olarak görünürler. Çünkü belli dalga boyları molekül tarafından emilmiştir. Maddelerin EMD yaymasını (*emission*) inceleyen spektroskopi dalına ise *Emisyon Spektroskopisi* denir. Bir emisyon spektrumu, moleküller veya atomlar tarafından yayılan tüm radyasyonlardan oluşur. Emisyon spektrumu kesikli spektrumlara örnek gösterilebilir. Bu spektrum çizgiler halinde gözlenir ve karakteristiktir. Bu spektrumlara atom spektrumları da denir. Çünkü bu çizgiler, elektronlar bir enerji seviyesinden diğerine geçtiğinde atomlardan yayılan dalga boylarını temsil eder (Barrow, 1982:4,5,172).

Örneğin hidrojen atomu için emisyon ve absorpsiyon spektrumları aşağıda gösterilmiştir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Hidrojen spektrumları

Çizelge 2.1'de bir molekülün kimyasal ve fiziksel özelliklerinin hangi spektroskopi yöntemi ile incelenebileceğini yer verilmiştir. (Chang, 1971:1-100).

Çizelge 2.1. Spektroskopik ölçümler için kullanılan fiziksel özellikler

Ölçülen Fiziksel Özellik	Kullanılan Yöntem veya Teknik
Işınımın soğrulması	Spektroskopi (IR, X-ışını, UV, görünür), atomik soğurma, kalorimetre, NMR, ESR
Işınımın kırınımı	X-ışını, elektron kırınımı
Işınımın kırılması	Interferometri, Refraktometri
Işınımın yayılması	atomik emisyon spektroskopisi, Salma veya Yayma (emisyon) spektroskopisi (UV, X-ışını, görünür) Radyokimyasal yöntemler Floresans (UV, X-ışını, görünür)
Işınımın saçılması	Türbidimetri, Nedelometri, Raman Spektroskopisi
Işınımın kutuplanma özelliklerinin değişmesi	Polarimetri, MORD, MCD, ORD, CD

Elektromanyetik dalganın, maddeyi oluşturan moleküllerle etkileşmesi, molekülün değişik enerji düzeyleri arasında geçişe sebep olur. Bu geçişler, gelen elektromanyetik dalganın enerjisine bağlı olarak değişik spektrum bölgelerine ayrılır. Bu elektromanyetik spektrum bölgeleri Çizelge 2.2'de gösterilmiştir.

Bir molekülün enerjisi; moleküldeki elektronların hareketinden kaynaklanan elektronik enerji ($E_{elektronik}$), moleküldeki atomların titreşiminden kaynaklanan titreşim enerjisi ($E_{titreşim}$) ve molekülün dönmesinden kaynaklanan dönü enerjisi ($E_{dönü}$) olmak üzere üçe ayrılır. Serbest bir molekülün toplam enerjisi E , Born – Oppenheimer (1927) yaklaşımına göre bu enerjilerin toplamı olarak yazılabilir.

$$E = E_{elektronik} + E_{titreşim} + E_{dönü} \quad (2.10)$$

Elektronik, titreşim ve dönme enerjileri birbirinden farklı büyüklüktedir ve aralarındaki etkileşmeler ihmal edilebilir. Aralarındaki fark, her bir enerjideki değişimler dikkate alındığında yaklaşık olarak

$$\Delta E_{elektronik} \approx \Delta E_{titreşim} \cdot 10^3 \approx \Delta E_{dönü} \cdot 10^6 \quad (2.11)$$

ile verilir. Elektronik enerji geçişleri, titreşim ve dönme geçişlerinden farklı incelenebilir (Bransden, 1983: 386-387).

Çizelge 2.2. Elektromanyetik spektrum bölgeleri

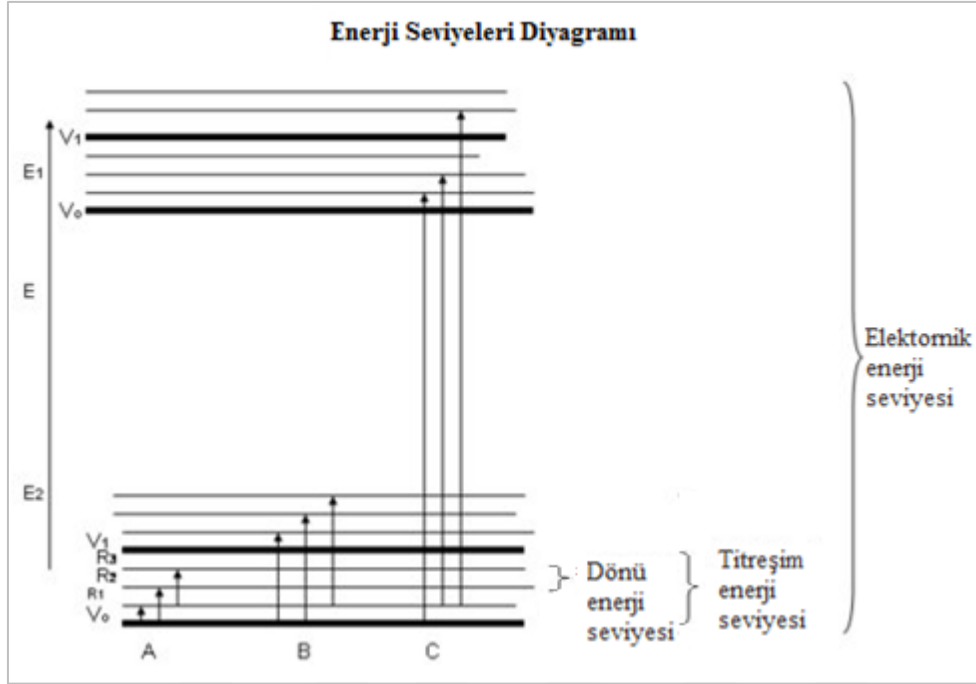
Bölge	Dalga boyu	Spektroskopi türü
Radyo Dalgaları	300m – 3m	NMR ve NQR
Mikrodalga	30m – 0,3m	ESR ve Moleküler dönme
Kırmızı-altı	300 μ m-1 μ m	Moleküler dönme ve titreşim
Görünür-Morötesi	1 μ m-30nm	Elektronik geçişler (dış e ⁻)
X-Işınları	10nm-30pm	Elektronik geçişler (iç e ⁻)
γ -Işınları	30pm-0,3pm	Nükleer geçişler

Öteleme enerjisi sürekli bir enerji türü olduğu için Eş. 2.11 ifadesine katılmaz (Whiffen, 1971:86). Molekülün dönü enerji seviyeleri arasındaki geçişler dönme spektrumunu verir. Dönü enerji seviyelerinin, elektronik ve titreşim enerji düzeylerine göre, birbirine çok yakın olması nedeniyle, seviyeler arasındaki geçişler daha düşük frekanslarda olur. Moleküllerin saf dönü geçişleri mikrodalga spektroskopisiyle incelenir. Bu bölge, dalga sayısı olarak, $3.10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ - $3.10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenir.

Titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler ise $10 - 1.10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlenir. Bu geçişler kırmızı-altı ve Raman spektroskopileri ile incelenir. Gaz fazındaki örneklerde, titreşim enerji geçişleri sırasında dönü enerjisi de değişebileceğinden, titreşim bantlarının üstüne binmiş dönü ince yapısı da gözlenebilir. Gaz fazından katı veya sıvı faza geçince moleküllerin serbest dönü hareketleri kısmen veya tamamen engellendiğinden titreşim spektrumlarında dönü ince yapısı genellikle gözlenmez (Banwell, 1983: 77-80).

Elektronik enerji seviyeleri arasındaki geçişler ise görünür veya morötesi spektroskopisiyle incelenir. Elektronik geçiş sırasında molekülün dönü ve titreşim enerji seviyeleri de değişebileceğinden, spektrometrenin ayırma gücü yeterince iyi ise, elektronik spektrum üstüne binmiş titreşim-dönü ince yapısı da incelenebilir. Şekil 2.4'te iki atomlu bir molekül için titreşim, dönü ve elektronik geçişler şematik olarak gösterilmiştir (Whiffen, 1971:86).

Spektrum analizinde çizgilerin birbirinden net ayrılması gerekir. Bir aletin üst üste binmiş çizgileri birbirinden ayırt edebilme yeteneğine ayırma gücü denir.



Şekil 2.4. İki atomlu bir molekül için dönü, titreşim ve elektronik geçişler

2.3.1. Kırmızı-altı (IR) spektroskopisi

Örnek molekülden geçen veya soğurulan elektromanyetik dalga, mikrodalga ve görünür bölgeler arasında incelenebiliyorsa buna *kırmızı-altı (IR) spektroskopisi* denir. Kırmızı-altı bölge Çizelge 2.3'te gösterildiği gibi; yakın, orta ve uzak olarak üç kısımda incelenir.

Yakın IR en yüksek enerjiye sahip olan bölgedir. Numuneye orta ve uzak IR ışınlarından daha fazla nüfuz edebilir. Fakat bu sebeple, aynı zamanda en hassas olanıdır. Kırmızı-altı spektroskopisi, atomların titreşimine sebep olan enerjinin geçiş enerjisinden düşük olması nedeniyle görünür ışık ve ultraviyole spektroskopisi kadar hassas değildir.

Çizelge 2.3. Kırmızı-altı spektrumuna ait bölgeleri

Bölge	Dalga boyu (μm)	Frekans (Hz)	Dalga sayısı (cm^{-1})
Yakın Kırmızı-altı	0,78-2,50	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$	12800-4000
Orta Kırmızı-altı	2,5-50,0	$1,2 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{12}$	4000-200
Uzak Kırmızı-altı	50-1000	$6,0 \times 10^{12}$ - $3,0 \times 10^{11}$	200-10

Kırmızı-altı spektroskopisinde bir kırmızı-altı ışık demeti numuneden geçirilir. Işığın tespit edilebilir bir geçişi için, moleküllerin titreşimi sırasında μ dipol momentinde bir değişim

olması gerekmektedir. Kırmızı-altı frekansı, bağların titreşim frekansı ile aynı olduğunda soğurma meydana gelir, spektrum kaydedilebilir. Kırmızı-altı ışınlar, elektronları harekete geçirmek için yeterli enerjiye sahip olmasa da kovalent bağlı atomları veya grupları uyatarak titreşmesini sağlar. Atomlarda gözlenen bu titreşim karakteristiktir. Bu nedenle molekül yapılarının tespitine yardımcı olur. Bu spektroskopide elde edilen spektrum, numuneye gönderilen ve numune tarafından soğurulan ışığın dalga boylarının karşılaştırılması ile elde edilir. Kırmızı-altı spektroskopisi sayesinde molekülün fonksiyonel grupların belirlenmesi mümkündür. Yani molekül simetrisi, elektron dağılımı ve bağ kuvveti gibi özellikler hakkında bilgi edinilebilir (Turnell, 1972:75).

Kırmızı-altı spektroskopisinde ilgi alanı molekülün titreşim enerjisidir, diğer bir adıyla titreşim spektroskopisi de denir. Molekülün titreşim enerjisi,

$$E_{\text{titreşim}} = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \bar{\nu} - \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \chi \bar{\nu} \quad (2.12)$$

ifadesiyle verilir. Burada Eş 2.12'nin sağ tarafındaki ilk terim harmonik katkıyı, ikinci terim ise anharmonik katkıyı verir. ν : titreşimsel kuantum sayısı, $\bar{\nu}$: dalga sayısı olup Eş. 2.13'te verilmiştir. χ : anharmoniklik sabiti olarak tanımlanır ve birimsizdir. μ ise elektrik dipol momentidir.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.13)$$

Anharmonik titreşici için Morse potansiyeli ifadesinden yararlanılır (Morse1929). $\nu = 0$ durumu taban titreşimsel enerji düzeyine, $\nu \geq 1$ ise uyarılmış titreşimsel enerji düzeyine karşılık gelir. $\nu: 0 \rightarrow 1$ geçişine ($\Delta\nu = \pm 1$) temel geçiş denir. Bu geçişten çıkan bantlara temel band denir ve en şiddetli banttır. $\nu: 0 \rightarrow 2, 3, \dots$ ($\Delta\nu = \pm 2, \pm 3, \dots$) geçişlerine ise üstton geçişleri, çıkan banda ise sıcak band denir. Sıcak band geçişleri kuvvetsizdir ve geçiş olasılığı azdır (Banwell, 1983:97).

Moleküller mutlak sıfır sıcaklığında (-273,15°C) bile titreşirler. $\nu = 0$ durumunda titreşim enerjisi,

$$E_{\text{titreşim}} = \frac{1}{2} h\nu \quad (2.14)$$

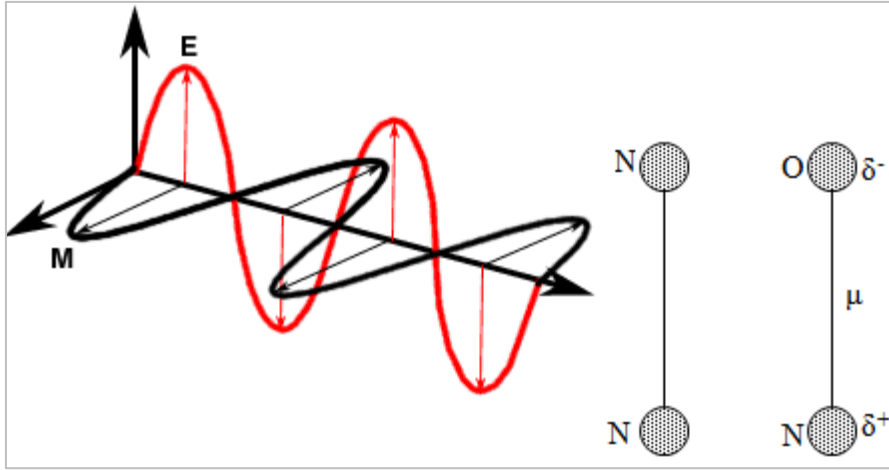
olarak tanımlanır ve en küçük titreşim enerjisidir. Sıfır nokta enerjisi olarak da bilinir. Bir molekülün kırmızı-altında soğurma yapabilmesi için titreşim sırasında değişen bir μ dipol momentine gerekliliğine kırmızı-altı aktiflik şartı denir. Bağ sıkıştıkça ve gerildikçe dipol moment değişir. Kırmızı-altı aktiflik klasik teoriye göre ve kuantum teoriye göre iki başlıkta incelenir (Badoğlu, 2013).

2.3.2. Klasik teori için IR aktiflik

Kırmızı-altı spektroskopisinde, klasik teoriye göre bir molekül, ν frekanslı kırmızı-altı bölgede bir ışın soğurduğunda, dipol momentinde değişim oluyorsa o molekül radyasyon yayabilir. Yayılan radyasyonun frekansı ile değişen bu dipol momentinin frekansı birbirinin aynıdır. Molekül, yaydığı frekansa eşdeğer frekanslı bir ışını da soğurabilir. Daha önce belirtildiği gibi kırmızı-altı spektroskopisi, numuneye gelen ışının soğurulmasını inceler. Elektromanyetik dalganın, bir molekülün dipol momentiyile etkileşimi Şekil 2.5'te gösterilmektedir.

μ elektriksel dipol moment, vektörel bir nicelik olup, kartezyen koordinatlarda; μ_x , μ_y , μ_z şeklinde üç bileşeni olan vektördür. Dipol momentinin titreşim genliği, bütün q titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur. Molekülün μ dipol momentinin denge konumu yakınında Taylor serisine açıldığındaki gösterimi Eş. 2.15'te verilmiştir.

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left(\frac{\partial \mu}{\partial q_k} \right)_0 q_k + \frac{1}{2} \sum \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial q_k^2} \right)_0 q_k^2 + \dots \quad (2.15)$$



Şekil 2.5. Molekülün dipolü ile elektromanyetik dalganın etkileşmesi (Atılgan 2013:8)

Burada q_k titreşim koordinatı olup, μ_0 ise daimî dipol momentdir. Salınımların genliği küçük olduğu takdirde eşitliğin ilk iki terimi alınıp, kalan ifadeler ihmal edilebilir.

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left(\frac{\partial \mu}{\partial q_k} \right)_0 q_k \quad (2.16)$$

Klasik teoriye göre molekülün IR aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentinin veya bileşenlerinin en az birindeki değişim sıfırdan farklı olmalıdır. O halde, aktiflik şartı

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (2.17)$$

şeklinde olmalıdır (Bransden, 1983:386, 387).

2.3.3. Kuantum teori için IR aktiflik

Kuantum mekaniğine göre, molekülün IR aktif olabilmesi için Ψ_m ve Ψ_n dalga fonksiyonları ile verilmiş dipol momenti veya bileşenlerinden en az birindeki değişim sıfırdan farklı olmalıdır.

$$\mu_{nm} = \int \Psi_m^* \mu \Psi_n d\tau \quad (2.18)$$

Burada, Ψ_m , taban enerji seviyesinde olan molekülün titreşim dalga fonksiyonu, Ψ_n , n. uyarılmış enerji seviyesinde olan molekülün titreşim dalga fonksiyonu, $d\tau$, hacim elemanı, μ , elektriksel dipol moment işlemcisidir. Eş. 2.16, Eş. 2.18’de yerine yazılarak,

$$\mu_{nm} = \int \Psi_n^* \left[\mu_0 + \sum \left(\frac{\partial \mu}{\partial q_k} \right)_0 q_k \right] \Psi_m d\tau = \int \Psi_n^* \left(\frac{\partial \mu}{\partial q_k} \right)_0 q_k \Psi_m d\tau \quad (2.19)$$

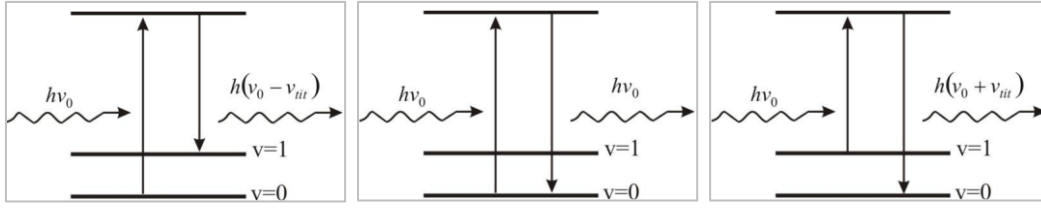
Geçiş dipol momentini ifadesi elde edilir. Dalga fonksiyonları Ψ_m ve Ψ_n ortogonal olduğu için ($n \neq m$) ilk terim sıfır olur. Eşitliğin son hali Eş. 2.20’deki gibi elde edilir.

$$\mu_{nm} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial q_k} \right)_0 \int \Psi_m^* q \Psi_n d\tau \quad (2.20)$$

Taban enerji düzeyi ile uyarılmış enerji düzeyleri arasında geçiş olasılığı μ_{nm} ’in karesiyle ilgilidir. $\mu_{nm} = 0$ ise yasak geçiştir. Kırmızı-altı spektroskopisinde titreşim gözlenebilmesi için $\partial \mu / \partial q \neq 0$ olmalıdır. Buna kuantum teori IR aktiflik şartı denir.

2.3.4. Raman spektroskopisi

Kırmızı-altı spektroskopisinin tamamlayıcısı olan Raman spektroskopisinde molekülden saçılan ışınım incelenir. Yani Raman spektroskopisi saçılma spektroskopisidir. Örnek molekül üzerine monokromatik ışınım düşürüldüğünde $h\nu_0$ enerjili fotonlar moleküller ile iki türlü çarpışma yapabilir. Foton ile molekül arasındaki çarpışma esnek çarpışma ise saçılan fotonun enerjisi $h\nu_0$ olur ve buna Rayleigh saçılması denir. Eğer foton ile molekül arasındaki çarpışma elastik olmayan çarpışma ise foton $h(\nu_0 \pm \nu_{tit})$ enerjisine sahip olur. Parantez içinde “+” terimi varsa Stokes saçılması, “-“ terim varsa Anti-Stokes saçılması olarak adlandırılır. Bu saçılmaların hepsine Raman saçılması, bu saçılmaların spektroskopik incelenmesine de Raman spektroskopisi denir.



Şekil 2.6. Stokes, Rayleigh ve Anti-Stokes saçılmaları

Bir molekülün kutuplanma yatkınlığı α ile temsil edilmek üzere, eğer molekülün titreşimi sırasında α değişiyorsa, o zaman bu titreşim Raman spektroskopisi ile gözlenebilir. Bu etkileşme

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (2.21)$$

ile verilir. Burada μ ve E vektörel, α ise tensördür. Buna Raman aktiflik (gözlem) şartı denir. Örneğin, özdeş iki atomlu moleküllerin değişen dipol momenti olmadığından kırmızı-altı spektroskopisinde gözlenemez. Ancak Raman'da gözlenebilir, çünkü α , bağ uzunluğuna bağlı olduğundan molekülün değişen kutuplanma yatkınlığı vardır.

2.3.5. Kırmızı-altı ve Raman spektroskopilerinin karşılaştırılması

Kırmızı-altı ve Raman spektroskopileri karşılaştırmalı olarak Çizelge 2.4'te verilmiştir.

Çizelge 2.4. Kırmızı-altı ve Raman Spektroskopisinin kıyaslaması

Kırmızı-altı	Raman
Geçen veya soğurulan ışık incelenir.	Saçılan ışık incelenir
Kaynak olarak beyaz ışık kullanılır	Kaynak olarak görünür ve mor-üstü bölgede monokromatik bir EMD kullanılır.
$(\partial\mu/\partial r) \neq 0$ ise titreşim IR aktiftir.	$(\partial\alpha/\partial q) \neq 0$ ise titreşim Raman aktiftir.
Eşit iki atomlu moleküllerin IR spektrumu gözlenmez.	Eşit iki atomlu moleküllerin Raman spektrumu gözlenir.
Moleküllerin bazı titreşimleri IR'de gözlenir.	Moleküllerin bazı titreşimleri Raman'da gözlenir.

Eğer bir molekül simetri merkezine (terslenme merkezi) sahipse kırmızı-altı spektroskopisinde gözlenen titreşim kipleri, Raman'da gözlenmez. Buna karşılıklı çakışmama (dışarlama) ilkesi denir (Yurdakul, 2010:81).

2.4. Molekül Arası Etkileşimler

Bir molekülün oluşmasında iki atomun etkileşmesi söz konusudur ve bir kimyasal bağ oluşur. Kimyasal bağlar, atomları belli bir uzaklıkta ve bir arada tutmaya yetecek kuvvetlerdir. Bu bağlanma sonucu, moleküller arasında bağlanma kuvvetleri de ortaya çıkar. Kimyasal bağlar genellikle üç gruba ayrılır: iyonik bağ (metal-ametal), kovalent bağ (ametal-ametal) ve metalik bağdır (metal-metal).

İyonik bağlar, elektronegatiflikleri farklı atomlar arasında oluşur. Genellikle iyonlaşma enerjisi düşük bir metal ile elektron ilgisi fazla olan bir ametal arasında oluşur.

Kovalent bağlar ise elektronegatiflikleri aynı veya yakın atomlar arasında oluşur. Aynı tür ametaller arasında oluşan kovalent bağlara apolar, farklı ametaller arasında oluşan kovalent bağlara ise polar kovalent bağ denir. Kovalent bağlı iki atomlu bir molekülü nötral atomlarına ayırmak için gerekli enerjiye bağ (bozunma) enerjisi denir. Gerçekte bağ enerjisi, bağın kovalent veya iyonik oluşunun bir ölçüsüdür. Bağ enerjisi arttıkça iyonik karakter artar.

Şekil 2.5'te de gösterildiği gibi q^+ ve q^- yükleri bir dipol oluşturur. Dipol-dipol etkileşmeler, polar kovalent moleküller arasında görülür. Bu moleküller devamlı dipol özelliği gösterir ve elektrik alandan etkilenirler. Örneğin molekül polar kovalent ise, kondansatörün plakaları arasında, kısmi negatif yüklü ucu pozitif plakaya, kısmi pozitif yüklü ucu ise negatif plakaya doğru yönelir. Polar bağların, bağda yüklerinin bulunmasından dolayı bir bağ dipol momenti vardır. Yani bağ dipoldardır (iki kutuplu). Bir bağın dipol momenti, μ , q^+ ve q^- yüklerinin arasındaki uzaklık d olmak üzere,

$$\vec{\mu} = q\vec{d} \quad (2.22)$$

olarak verilir. Birimi Debye'dir. İki atomlu moleküller eğer polar ise dipol momentleri büyük, apolar ise dipol momentleri yoktur. (Erdik vd., 1986:128,134,145-147).

2.5. Moleküler Simetri

Molekül simetrisi, bir molekülü oluşturan atomların geometrik dizilimidir. Simetri elemanları nokta, eksen ve düzlem gibi geometrik niceliklerdir. Molekül dönü, terslenme ve

yansıma gibi simetri elemanlarına uygulandığında özdeş kalır. Bu simetri elemanlarının tamamı bir grup oluşturur ve bu gruplara *nokta grupları* denir. Bir molekülün tüm atomlarının aynı faz ve aynı frekansta (genlikler farklı olabilir) yaptıkları titreşimlere *temel titreşim* denir.

N atomlu bir molekülün $3N$ serbestlik derecesi vardır. Lineer olmayan moleküllerde kartezyen koordinatlar (x, y, z) ile verilen üç eksen öteleme ve dönme titreşimleri $3N$ serbestlik derecesinden çıkarıldığında, $3N-6$ temel titreşimi vardır. Eğer molekül lineer ise $3N-5$ temel titreşime sahiptir. N atomlu kapalı halka oluşturmayan bir molekülde N-1 adet bağ vardır ve $2N-5$ açılı bükülme (lineer ise $2N-4$) titreşimi vardır (Wilson, 1995:388)

Çizelge 2.5. Çok atomlu moleküllerde serbestlik dereceleri

Serbestlik derecesi	Doğrusal olmayan	Doğrusal
Titreşim	$3N-6$	$3N-5$
Dönü	3	2
Öteleme	3	3
Toplam	$3N$	$3N$

Simetri özellikleri kullanılarak karakter tabloları hazırlanır. Molekülün simetrisi biliniyorsa IR aktif ve Raman aktif olduğu tablolar kullanılarak bulunabilir. Tezde kullanılan 6-metoksikinolin molekülünün C_s nokta grubunda olduğu bilinmektedir. C_s nokta grubu için karakter çizelgesi Çizelge 2.6'da verilmiştir.

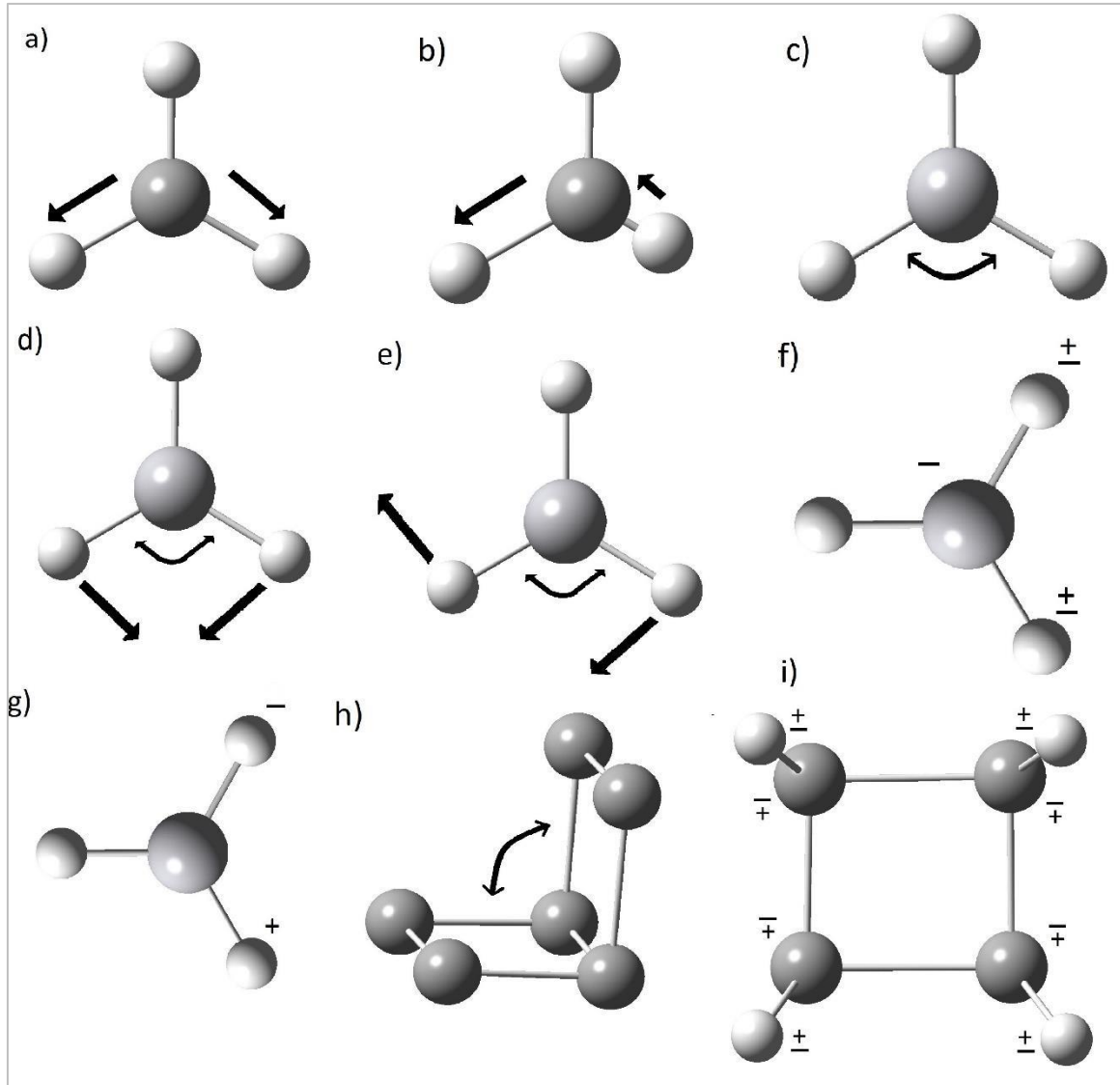
Çizelge 2.6. C_s nokta grubu karakter çizelgesi

C_s	E	σ_h	IR aktiflik	Raman aktiflik
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, xy
A''	1	-1	z, R_x, R_y	yz, xz

2.6. Titreşim Türleri

Molekülün herhangi bir frekansta, hangi titreşim hareketini veya hareketlerini yaptığının belirlenmesine *işaretleme* denir. Molekül titreşimleri; bağ gerilmesi, açılı bükülmesi, burulma ve düzlem dışı açılı bükülmesi olarak dört başlıkta incelenir. Açılı bükülmesi, makaslama, sallanma, dalgalanma ve kıvrılma olarak alt birimlere ayrılır. Temel titreşim türleri Şekil 2.7'te gösterilmiştir.

1. Gerilme Titreşimleri (*Stretching*): Atomlar arasındaki bağın, kendi eksenine doğrultusunda periyodik uzama ve kısalma hareketidir. Yer değiştirme vektörü bağ uzunluğundaki değişmeyi verir. Molekölün tüm bağlarının aynı anda uzaması ya da kısalması hareketine *simetrik gerilme* (v_s) denir (Şekil 2.7.a). Bazı bağlar uzarken, bazılarının kısalmasına *asimetrik gerilme* (v_{as}) denir (Şekil 2.7.b).
2. Açık Bükülme Titreşimleri (*Bending*): İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişerek deformasyona uğrama hareketidir (Şekil 2.7.c). δ sembolü ile gösterilir.
 - a) Makaslama (*Scissoring*): İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak değişim gösteren harekettir. δ_s ile gösterilir (Şekil 2.7.d).
 - b) Sallanma (*Rocking*): İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. δ_r ile gösterilir (Şekil 2.7.e).
 - c) Dalgılanma (*Wagging*): Bir bağ ile düzlem arasındaki açı değişimidir. Tüm atomlar denge konumunda aynı düzlemdedir. Atomlardan birinin, bu düzleme dik hareketine *dalgılanma* denir (Şekil 2.7.f).
 - d) Kivırma (*Twisting*): Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde, bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Bağlardan biri ile herhangi bir düzlem arasındaki açı değişimidir. (Şekil 2.7.g).
3. Burulma Titreşimi (*Torsion*): İki düzlem arasındaki açının bir bağı veya açığı burarak yaptığı periyodik olarak değişen harekettir (Şekil 2.7.h). τ sembolü ile gösterilir.
4. Düzlem Dışı Açık Bükülmesi (*Out of plane bending*): Molekül düzlemine dik doğrultudaki açı değişimidir. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçiminden dolayı şemsiye titreşimi de denir (Şekil 2.7.i). γ sembolü ile temsil edilir (Yasa 2004:13-14, Vincent, 1977:55)



Şekil 2.7. Temel titreşim türleri



3. MOLEKÜLER MODELLEME

Molekül latince “molecula”dan gelmektedir. Bir elementte bir veya daha fazla benzer atomdan oluşan veya bir bileşikte iki veya daha fazla farklı atomdan oluşan en küçük fiziksel birime molekül denir.

Moleküler modelleme; bir molekülün yapısı, fiziksel özelliklerini ve spektroskopik büyüklüklerini inceleyen hesaplama (*computational*) yöntemidir. Buradaki yöntemlerde matematiksel ifadeler ağırlıklı kullanılır. Fakat hesapların moleküle uygulanması zaman alıcı ve çok zor olduğundan bilgisayar programlarından yararlanır. Hesaplamaları bilgisayar programına dahil edebilmek için öncelikle enerji ifadesini tanımlamak gerekir.

Bir moleküldeki toplam enerjinin (E), elektronik, titreşim ve dönü enerjilerinin toplamı olduğu daha önce belirtilmişti (Bknz Eş. 2.10). Benzer olarak serbest moleküllerdeki toplam enerji,

$$E_t = E_{\text{elektronik}} + E_{\text{titreşim}} + E_{\text{dönü}} \quad (3.1)$$

şeklinde yazılabilir (Nakamoto 2009). Eş. 3.1’de yer alan terimlerin arasındaki oran Eş. 2.11 de verilen orana benzemektedir (Bahat, 2020).

$$E_e \approx E_t 10^3 \approx E_d 10^6 \quad (3.2)$$

Moleküler modelleme, moleküler mekanik ve elektronik yapı metotları olarak iki ana grupta incelenir.

Moleküler mekanik hesaplamalarında, klasik fizik kanunları esas alınır. Elektronik ve elektrostatik etkileşimler göz ardı edilir. Bu sebeple bir molekül sisteminin enerjisi ve birçok fiziksel özelliği hızlı bir şekilde hesaplayabilmesine rağmen, elektronik yapı dikkate alınmadığı için, sonuçlar deneysel sonuçlardan oldukça farklı çıkabilir. Bu metotlar, molekülün toplam potansiyel enerjisinin minimum olduğu moleküler yapıyı bulmaya yarayan hesaplama yöntemleridir. Elektronlar dikkate alınmadan her bir atom, bir kütle ve kütleleri birbirine bağlayan birçok yaydan oluşan sistemler gibi düşünülür.

Elektronik yapı metotlarında, kuantum mekaniksel olarak sistemin ψ dalga fonksiyonu yardımıyla,

$$H\psi = E\psi \quad (3.3)$$

Schrödinger denklemi kullanılarak molekülün enerjisi ve diğer fiziksel nicelikleri bulunabilir. Burada “H” hamiltonyen işlemcisidir ve moleküldeki etkileşimleri tanımlar. “E” ise molekülün kararlı durumlarına karşılık gelen enerjilerdir. Fakat çok küçük sistemler hariç, Schrödinger denklemi tam çözülememektedir. Bu sebeple aşağıda bahsedilecek olan yaklaşımlardan yararlanılır. Elektronik yapı metotları bu yaklaşımlara göre, *ab initio* metotlar ve *yarı deneysel metotlar* olarak ikiye ayrılır.

Ab initio metotlar, kuantum mekaniğini esas alır. Elektronik yapı ve buna bağlı özellikler bu yöntemle hesaplanabilir. Plank sabiti, ışık hızı ve elektronun kütlesi gibi birkaç temel fiziksel özellik dışında deneysel değerlerden yararlanmaz. Ancak hesaplamalar çok uzun sürmektedir.

Yarı deneysel metotlar, moleküler mekanik metotlar ile *ab initio* metotlar arasında bir durumdur. Hesaplama süresi açısından *ab initio* metotlara göre oldukça kısadır. Çok küçük sistemler veya büyük moleküler sistemler için kullanılabilir. Aynı zamanda iyi parametre setlerine sahip sistemler hakkında hem nitel hem de nicel açıdan doğru tahminler verir (Jensen, 1999:440-462).

Molekül titreşim spektrumları ve kuvvet alanlarının *ab initio* metotları ile hesaplanması için çalışmalar Peter Pulay (1983) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada kuvvet veya gradyent metodu öne sürülmüştür. Atomlar üzerine etki eden kuvvetlerin birinci türevi ile *ab initio* metotların analitik olarak elde edilebileceği gösterilmiş ve bununla birlikte Hartree-Fock metodu için temel atılmıştır. İkinci ve daha üst mertebeden türevlerin elde edilmesi, kuantum mekaniksel hesaplama yöntemlerinde devrim olarak kabul edilmektedir (Pulay 2007:242). Molekülün enerji ifadesi elde edildikten sonra, bu ifadenin türevleri alınarak diğer özellikleri hesaplanır. Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler ile hesaplama yapan paket programlarda (Gaussian, QChem vb.) değişik mertebelerden analitik türevler kullanılır. Enerji ifadesinden hesaplanabilecek özellikler Çizelge 3.1’de verilmiştir. Çizelgede verilen

E, toplam elektronik enerji olup, R, atomik koordinatlar ve C, elektrik alan bileşenini ifade etmektedir (Pulay, 2007: 244).

Çizelge 3.1. Enerji türevlerinden fiziksel özelliklerin hesaplanması

Enerjinin Türevi	Hesaplanabilen Fiziksel Nicelikler
dE / dR	Atomlara etki eden kuvvetler, molekül geometrisi, kararlı noktalar
$d^2E / dR_i dR_j$	Kuvvet sabitleri, titreşim genlikleri, temel titreşim frekansları, Raman ve IR spektrumları
$d^2E / dR_i dC_\alpha$	Harmonik yaklaşımda IR şiddeti, dipol moment türevleri
$d^3E / dR_i dC_\alpha dC_\beta$	Harmonik yaklaşımda Raman şiddeti, Kutuplanabilirlik türevleri

Bir molekülün elektronik enerjisi,

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (3.4)$$

şeklinde yazılabilir (Jensen, 1999:5-67). E^T elektronun hareketinden kaynaklanan kinetik enerjidir ve bu terim için değişik yaklaşımlar vardır. Bunların birinde Hartree, i 'inci elektronun diğerlerinden bağımsız olarak ψ_i orbitalinde hareket ettiğini varsaymış ve toplam kinetik enerjinin her bir elektronun kinetik enerjilerinin toplamı olarak aşağıdaki gibi yazılabileceğini ileri sürmüştür.

$$E_{H28}^T = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \psi_i(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.5)$$

İkinci terim olan E^V , çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisidir. Çekirdek fonksiyonu Z_i nükleer yüküne sahip, R_i 'de sabitlenmiş bir i 'inci çekirdek ve elektronlar arasındaki elektrostatik Coulomb potansiyeli Eş. 3.6 ifadesiyle verilir.

$$E^V = - \sum_i^N Z_i \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} \quad (3.6)$$

N toplam çekirdek sayısıdır.

Üçüncü terim olan E^J elektron-elektron itme terimi (elektron yoğunluğunun Coulomb özetkileşimi) olarak tanımlanır. Atomdaki elektronların birbirinden bağımsız hareket ettiği varsayılarak bir elektronun diğer elektronlarla etkileşim enerjisi aşağıdaki şekilde yazılır.

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (3.7)$$

Son olarak dördüncü terim E^{XC} elektron-elektron etkileşimlerinin kalanını kapsar

$$E^{XC} = E^X + E^C \quad (3.8)$$

E^X değiş tokuş enerjisidir ve aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir. Bu enerjinin ortaya çıkış sebebi kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrikliğidir. E^C korelasyon enerjisidir ve farklı spinli elektronların arasındaki etkileşme enerjisidir (Jensen, 1999:5-67).

Enerjinin açık ifadesinin moleküler dalga fonksiyonu ψ 'ye bağımlı olduğu, fakat korelasyonun dahil edilmediği metoda Hartree-Fock (HF) metodu denir. Bunlara ek olarak *Yoğunluk Fonksiyon Teorisi*'nde (DFT) enerji ifadesi elektron yoğunluğu ρ 'ya bağlıdır. HF metodu, kinetik enerji için uygun bir ifade verebilirken DFT korelasyon ve değiş-tokuş enerjilerinde daha iyi sonuçlar verir. Bu yetersizliği ortadan kaldırmak için karma modeller üretilmiştir. Bu ifadeye *Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi* denir. Bu tezde B3LYP karma yoğunluk fonksiyon teorisi kullanılmıştır. B3LYP modeli Hartree-Fock yaklaşımları, E^X ve E^C terimleri, Becke (B88), Vosko-Willk-Nusair (VWN), yerel yoğunluk (LDA), Lee-Yang-Parr (LYP) karması olan,

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN}^C + c_2(E_{LYP}^C - E_{VWN}^C) \quad (3.9)$$

ifadesi ile verilir. Burada c katsayıları deneysel değerlerden türetilmiştir. Bir molekülün toplam enerjisi B3LYP metodundan;

$$E_{B3LYP} = E^T + E^V + E^J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (3.10)$$

şeklinde elde edilir.

3.1. Temel Setler

Atomik orbitallerin matematiksel tanımına *temel set* denir. Bir moleküler orbital;

- (i) Moleküllerin atomlardan oluşması,
- (ii) Aynı cins atomların farklı cins moleküllerde benzer özellikler göstermeleri,

nedenleri ile bir ψ_i moleküler orbitali, Φ_μ atomik orbitallerin bir çizgisel toplamı şeklinde yazılabilir.

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \Phi_\mu \quad (3.11)$$

Burada $c_{\mu i}$ moleküler orbital açılım katsayıları, Φ_μ atomik orbitalleri gösteren temel fonksiyonlar olarak adlandırılır (Jensen 2013).

Atomik orbitaller için birçok temel set önerilmiştir. *Minimal temel setler*, herhangi bir atom için yeterli sayıda temel fonksiyon içerir. Örneğin,

H:1s

C:1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z

Split valans temel setleri, her bir valans orbitali için farklı büyüklükte iki veya daha çok temel fonksiyon içerirler. Örneğin,

H: 1s, 1s'

C: 1s, 1s', 2s, 2s', 2p_x, 2p_y, 2p_z, 2p_x', 2p_y', 2p_z'

Burada üst indisli ve indissiz orbitallerin büyüklükleri farklıdır. 3-21G, 4-21G, 6-31G temel setleri minimal setlerdir. Split valans temel setleri orbitallerin büyüklüğünü değiştirir ancak şeklini değiştirmez.

Polarize temel setler ise bir atomun taban durumunu tanımlamak için gerekenden daha fazla açıl momentumu orbitallere ekleyerek orbitallerin şeklini değiştirir. Örneğin polarize temel setler karbon atomları için d fonksiyonlarını (orbitalini) da göz önüne alır, 4-21G*(4-21G(d)), 6-31G*(6-31G(d)) gibi. Hidrojen atomunda p orbitali de göz önüne alınmış ise bu durumda temel setler 6-31G** (6-31G(d,p)) olarak gösterilir (Bahat, 2000:22).

Hesaplamalarda kullanılan temel set 6-311++G (d,p)'deki 6'nın anlamı, dolu (core) orbitaller için altı tane Gaussian tipi orbital kullanıldığını; 311, valans orbitallerinin üçe ayrıldığını; (d,p) sembolü hidrojen atomu için p orbitallerinin diğer atomlar için ise d orbitallerinin göz önüne alınması gerektiğini belirtir (Jensen 2013).

Çekirdekten uzakta bulunan elektronların daha doğru ele alınması için *Difüz Fonksiyonları* denilen fonksiyonlar içeren temel setler kullanılır. Bu fonksiyonlar, s- ve p- tipi fonksiyonların daha genişletilmiş halleridir. Bir temel sette varlığı + sembolü ile gösterilir. Bir adet +, temel sette ağır atomlara difüzlük eklendiğini gösterir. İki adet + ise hafif atomlara difüzlük eklendiği anlamına gelir (Badoğlu 2013:28).

3.2. Geometrik Optimizasyon

Bir molekülün denge durumundaki minimum enerjili (yani en kararlı) halini hesaplayabilmek için iyi bir başlangıç geometrisine ihtiyaç duyulur. Başlangıç geometrisi için X-ışınları veri tabanlarını kullanmak, literatürde bulunan standart geometriler ile başlamak veya iki boyutlu basit bir yapı olarak iskeletini çizmek ve bu iki boyutlu yapıyı üç boyutlu yapıya dönüştürmek gibi bazı metotlardan yararlanılır.

Bu çalışmada kullanılan Gradyent (Kuvvet) Metodu'nda hesaplamalar, moleküle ait belirli bir geometriyi oluşturarak başlar. Hesaplamalarda önce aşağıdaki ifadede görülen gradyent vektörü (g) hesaplanır.

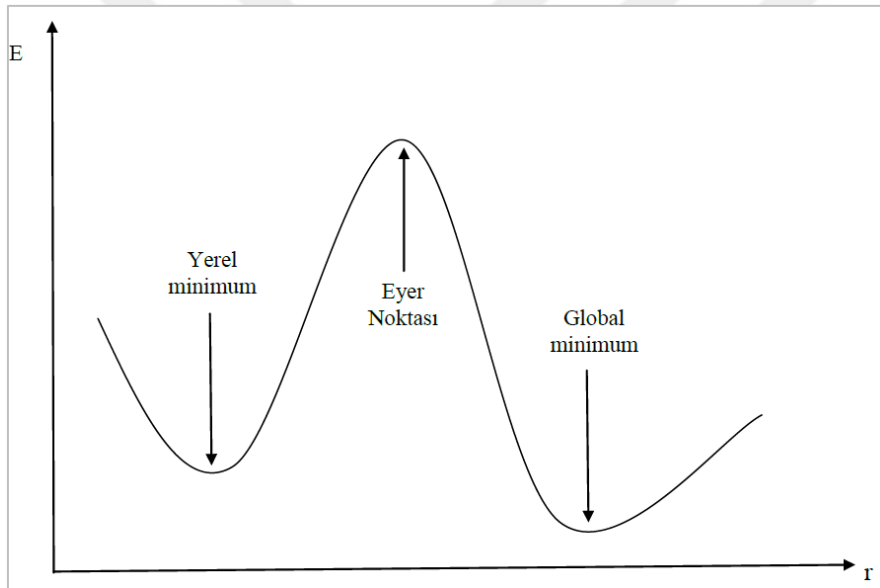
$$|g| = \rho = \left[\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right] \quad (3.12)$$

Daha sonra gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar hesaplanır:

$$|g| = [0, 0, \dots] \quad (3.13)$$

Bu geometri, molekülün minimum enerji geometrisi olarak tanımlanır.

Potansiyel enerji yüzeyi (PEY), molekülün geometrisi ile enerjisi arasında matematiksel ilişkiyi gösterir. Bir molekülde PEY biliniyorsa denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilir. PEY çok sayıda minimum ve maksimum içerir. Bu minimumlara “yerel minimum” denir. Yerel minimumların en düşük enerjili olanına ise “global minimum” adı verilir (Şekil 3.1). Bir molekül için birçok farklı minimum durum bulunması, molekülün farklı konfigürasyonlarına karşılık gelir. İki minimum arasındaki yol üzerindeki en yüksek enerjili nokta “eyer noktası” olarak isimlendirilir ve eyer noktası kararlı iki yapı arasındaki geçiş durumuyla ilgilidir (Jensen, 2007).



Şekil 3.1. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi

Minimumlarda ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi yani gradyenti sıfırdır. Bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyent vektörü g 'nin sıfır olduğu noktalara “kararlı noktalar” denilir. Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Optimizasyon algoritmaları genellikle, Hessian matrisi kullanılarak kuvvet sabitleri ve bir noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlar. Böylece bir sonraki aşamanın belirlenmesini sağlar. Bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir derecede ise, optimizasyon tamamlanmış olur (Erdoğan, 2008:31-24).



4. ÇALIŞMA YÖNTEMİ

4.1. Deneysel Yöntem

%98'lik saflıkla 6-Metoksikinolin molekülü Sigma-Aldrich firmasından alındı. 6MQ FT-IR ve FT-Raman spektrumları çekildi. Serbest ligandın FT-IR spektrumu, Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezinde Bruker Vertex 80 spektrometresiyle PIKE MIRacle ATR aparatı kullanılarak 400-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında çekildi. FT-Raman spektrumu ise Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezinde Jasco NRS450 konfokal mikroskoplu Raman spektrometre cihazıyla 100-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında kaydedildi.

4.2. Teorik Yöntem

Tüm teorik hesaplamalar için Gaussian 09W ve Gauss-view 5.0 (2004) moleküler görselleştirme yazılım paketi kullanıldı. Hesaplamalarda DFT Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, B3LYP metodu 6-311++G(d,p) temel seti kullanıldı. Öncelikle en kararlı konformer yapı hesaplandı daha sonra da bu en kararlı konformer yapı üzerinden molekülün yapısı optimize edildi. Molekülün minimum enerjiye sahip olan yapısı kullanılarak titreşim frekansları, termodinamik, elektronik, doğrusal olmayan optik özellikleri hesaplandı.

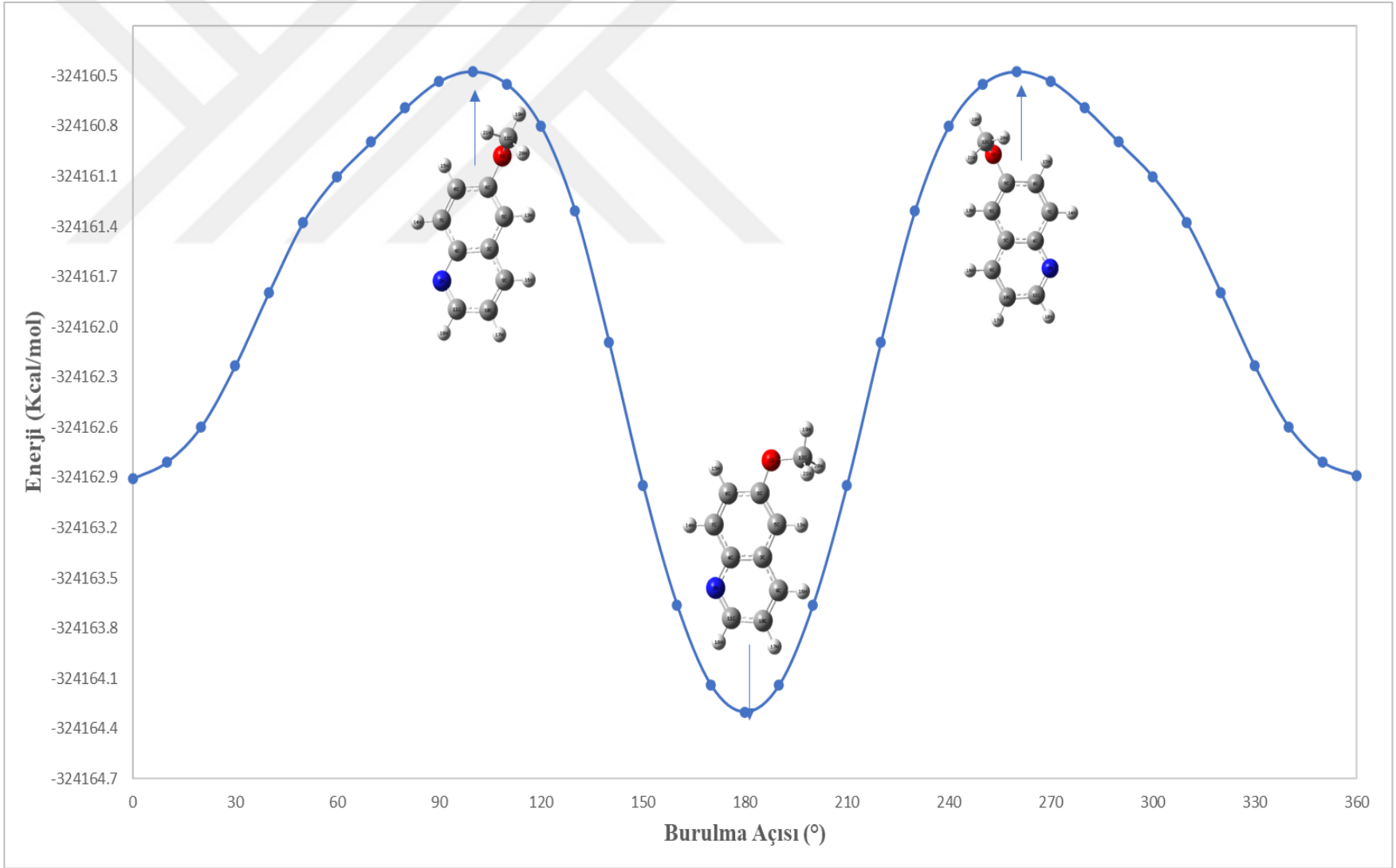


5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Torsiyonel Bariyer ve Geometrik Optimizasyon

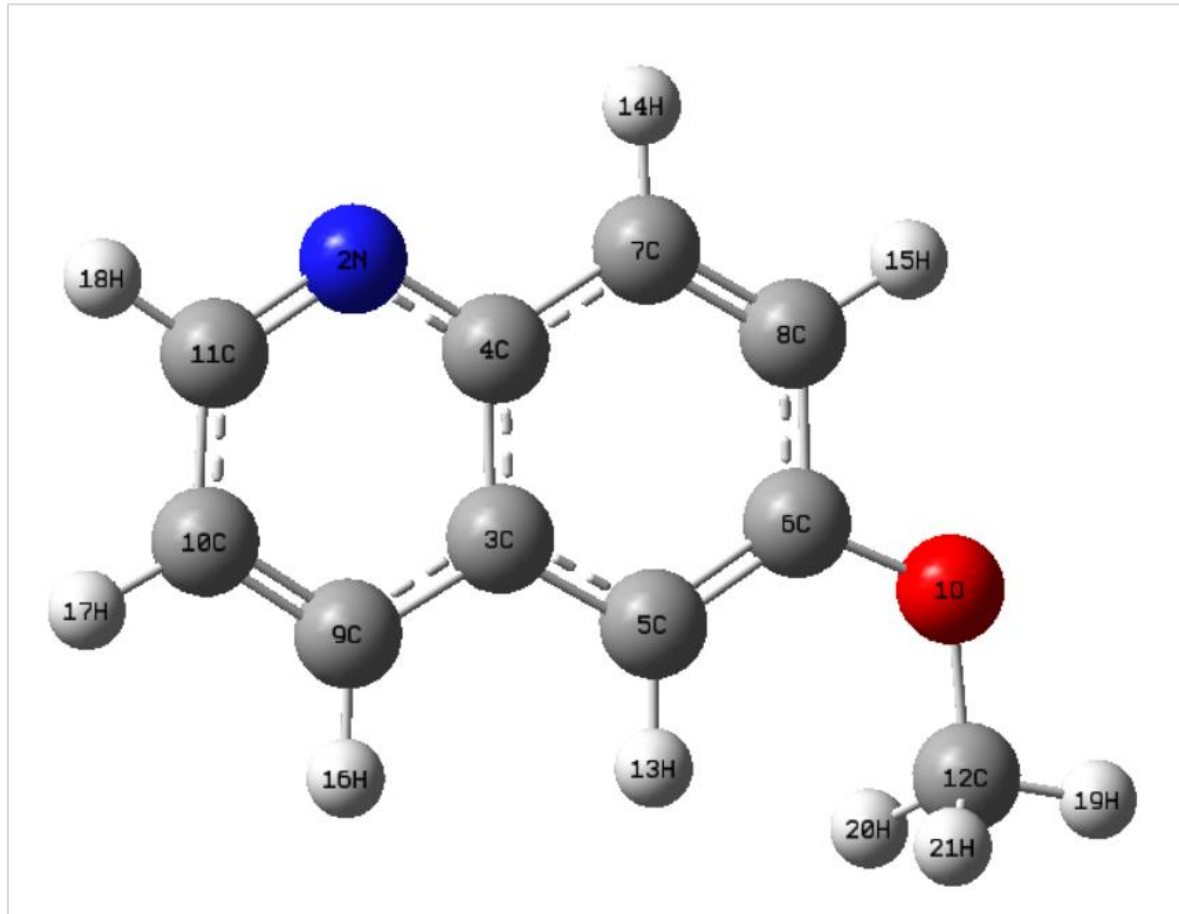
Geometrik optimizasyon hesaplaması, B3LYP metodu 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak yoğunluk fonksiyonel teorisi ile gerçekleştirildi. En doğru bilgisayar hesaplamalarını elde etmek için 6-Metoksikinolin molekülünün, en kararlı konformer yapısı belirlendi. En kararlı yapıyı bulmak için kinolin halkası ile metoksi grubu arasındaki C–O bağının burulma açıları değiştirilerek molekülün minimum enerjisi açılara bağlı olarak belirlendi. Kinolin halkası ile metoksi grubu arasındaki burulma açısı 360° 'de sabitlendi ve 10° 'lik adımlarla 0° 'dan 360° 'ye değiştirildi. Toplamda 36 konformer yapı bulundu. Bu işlem sonunda yapı için minimum enerji 180° 'de -324164.3 Kcal/mol olarak belirlendi. Molekülün burulma açılarına göre enerjisini veren grafiği Şekil 5.1.'de gösterildi. 6-Metoksikinolin molekülünün optimizasyon işlemi minimum enerjiye sahip yapı üzerinde gerçekleştirildi. Titreşim frekansları, termodinamik, elektronik, doğrusal olmayan optik özellikler gibi diğer hesaplamalar da bu optimize edilmiş molekül yapısı kullanılarak hesaplandı.

Şekil 5.1. 6-Metoksikinin moleküllerinin burulma açılarının göre enerji durumu grafiği



5.2. Moleküler Yapı

6-Metoksikinolinin optimize edilmiş moleküler yapısı Şekil 5.2'de verildi. Literatürde saf 6MQ molekülünün tek kristal çalışmasına rastlanmadı. Bu nedenle bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri, 6-metoksikinolin N-oksit dihidrat (MQNO) molekülünün geometrik parametreleri ile karşılaştırıldı ve sonuçlar Çizelge 5.1'de verildi (Moreno-Fuquen vd. 2013). Bu iki yapının bağ uzunluklarını ve bağ açılarını karşılaştırmak için ortalama kare sapma (RMSD) değerleri hesaplandı. Bu değer bağ uzunlukları için 0.083, bağ açıları için 1.90661 olarak bulundu.



Şekil 5.2. Gaussian programında optimize edilmiş 6-metoksikinolin molekülünün görünümü ve numaralandırılması

Çizelge 5.1. 6-Metoksikinolin molekülünün geometrik parametreleri

Parametreler	“Bağ Uzunluğu (Å)”		Parametreler	Bağ Açıları (°)	
	Teorik	XRD*		Teorik	XRD *
O ₁ -C ₆	1.362	1.372	C ₆ -O ₁ -C ₁₂	118.41	116.89
O ₁ -C ₁₂	1.422	1.434	C ₄ -N ₂ -C ₁₁	117.99	122.26
N ₂ -C ₄	1.361	1.401	C ₄ -C ₃ -C ₅	119.97	118.37
N ₂ -C ₁₁	1.317	1.343	C ₄ -C ₃ -C ₉	117.09	118.73
C ₃ -C ₄	1.428	1.415	C ₅ -C ₃ -C ₉	122.94	122.90
C ₃ -C ₅	1.421	1.426	N ₂ -C ₄ -C ₃	122.82	118.34
C ₃ -C ₉	1.416	1.429	N ₂ -C ₄ -C ₇	118.76	121.08
C ₄ -C ₇	1.422	1.420	C ₃ -C ₄ -C ₇	118.42	120.58
C ₅ -C ₆	1.378	1.382	C ₃ -C ₅ -C ₆	119.83	120.43
C ₅ -H ₁₃	1.082	0.950	C ₃ -C ₅ -H ₁₃	118.58	119.80
C ₆ -C ₈	1.422	1.418	C ₆ -C ₅ -H ₁₃	121.59	119.80
C ₇ -C ₈	1.367	1.371	O ₁ -C ₆ -C ₅	125.15	126.11
C ₇ -H ₁₄	1.083	0.950	O ₁ -C ₆ -C ₈	114.51	113.72
C ₈ -H ₁₅	1.084	0.950	C ₅ -C ₆ -C ₈	120.34	120.15
C ₉ -C ₁₀	1.374	1.368	C ₄ -C ₇ -C ₈	120.81	119.61
C ₉ -H ₁₆	1.085	0.950	C ₄ -C ₇ -H ₁₄	117.83	120.20
C ₁₀ -C ₁₁	1.414	1.400	C ₇ -C ₈ -H ₁₄	121.36	120.20
C ₁₀ -H ₁₇	1.084	0.950	C ₆ -C ₈ -C ₇	120.62	120.82
C ₁₁ -H ₁₈	1.087	0.950	C ₆ -C ₈ -H ₁₅	117.87	119.60
C ₁₂ -H ₁₉	1.089	0.980	C ₇ -C ₈ -H ₁₅	121.50	119.60
C ₁₂ -H ₂₀	1.095	0.980	C ₃ -C ₉ -C ₁₀	119.42	120.06
C ₁₂ -H ₂₁	1.095	0.980	C ₃ -C ₉ -H ₁₆	119.62	120.00
RMSD	0.083		C ₁₀ -C ₉ -H ₁₆	120.97	120.00
			C ₉ -C ₁₀ -C ₁₁	118.93	120.39
			C ₉ -C ₁₀ -H ₁₇	121.29	119.80
			C ₁₁ -C ₁₀ -H ₁₇	119.82	119.80
			N ₂ -C ₁₁ -C ₁₀	123.79	120.20
			N ₂ -C ₁₁ -H ₁₈	116.45	119.90
			C ₁₀ -C ₁₁ -H ₁₈	119.76	119.90
			O ₁ -C ₁₂ -H ₁₉	105.91	109.50
			O ₁ -C ₁₂ -H ₂₀	111.25	109.50
			O ₁ -C ₁₂ -H ₂₁	111.25	109.50
			H ₁₉ -C ₁₂ -H ₂₀	109.43	109.50
			H ₁₉ -C ₁₂ -H ₂₁	109.43	109.50
			H ₂₀ -C ₁₂ -H ₂₁	109.48	109.50
			RMSD	1.90661	

*6-metoksikinolin N-oksit dihidratı (Moreno-Fuquen vd. 2013).

Å: Angström, °: derece

6-Metoksikinolin için tüm C–C bağlarının bağ uzunlukları teorik hesaplamalarda 1.428 Å ile 1.367 Å arasında bulundu. C–C bağ uzunlukları değerleri, 6-metoksikinolin N-oksit dihidrat için ise 1.429 Å ile 1.368 Å arasında verilmiştir (Moreno-Fuquen vd. 2013). Teorik hesaplamalardan en yüksek C–C bağ uzunluğu C₃ ve C₄ atomları arasında, en kısa değer ise C₇ ve C₈ atomları arasında bulundu. XRD verileri için en yüksek ve en düşük değerler sırasıyla C₃–C₉ ve C₉–C₁₀ bağlarında bulundu. Bağ uzunluklarındaki bu küçük farklılıkların nedeni, yapıların tam olarak aynı olmamasıdır. Yani XRD verileri 6-Metoksikinolinin N-oksit dihidrat yapısına aittir. Molekülün iki C–N bağı vardır ve bu bağ uzunlukları 1.361 Å (N₂–C₄) ve 1.317 Å (N₂–C₁₁)’dir. 6-metoksikinolin N-oksit dihidratın C–N bağları farklı değerlere sahiptir. Bu yapıda N atomuna O atomu bağlı olduğundan dolayı C–N bağ uzunlukları birbirinden farklı olarak belirlendi. Bu tez çalışmasında kullanılan molekülün O₁–C₆ ve O₁–C₁₂ bağ uzunlukları sırasıyla 1.362 Å ve 1.422 Å olarak bulundu. Bu değerlerin 6-metoksikinolin N-oksit dihidratın XRD verilerindeki karşılığı 1.372 Å ve 1.434 Å’dur. C–H bağları, 6-Metoksikinolin için 1.095 Å ve 1.089 Å arasındaki değerlerde elde edildi. 6-metoksikinolin N-oksit dihidratın XRD verilerine göre, altı adet C–H bağının bağ uzunluğu 0.950 Å olarak bulunmuşken bunlardan üçü için ise C–H bağ uzunlukları 0.980 Å bulundu. 6-metoksikinolin N-oksit dihidratın XRD verilerine göre altı adet C–H bağ uzunluğu 0.950 Å, diğer C–H bağ uzunlukları ise 0.980 Å olarak belirlenmiştir. 6-metoksikinolin N-oksit dihidrat kristal yapısında iki H₂O molekülü vardır ve oksijen atomunun azot atomuna bağlanması bağ uzunlukları arasında farklılıklar yaratır. Çizelge 5.1’den de görüleceği üzere tez çalışmasında kullanılan molekül için hesaplanan bağ açısı değerleri ile 6-metoksikinolin N-oksit dihidratın XRD değerleri karşılaştırıldığında bağ açılara ait değerler birbirlerine oldukça yakındır. Açı değerleri arasından C–C–H, C–N–C ve N–C–H bağ açıları gibi birkaçı arasında küçük sapmalar gözlemlendi (Moreno-Fuquen vd. 2013).

5.3. Titreşimsel Analiz

6-metoksikinolin molekülünün deneysel ve teorik FT-IR ve deneysel Raman spektrumları Şekil 5.3’te sunulmuştur. Titreşimsel modlar ve işaretlemeler Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Teorik titreşimsel frekans değerleri belirli bir çarpan faktörü ile çarpılıp, deneysel değerlere yakın hale getirilir. Buna *ölçeklendirme* (scaled) adı verilir. Bu tezde dalga sayıları 1800 cm⁻¹’den küçük olan teorik frekans değerleri 0.955 ile dalga sayıları 1800 cm⁻¹’den büyük

olanlar ise 0.997 ile çarpılarak ölçeklendirildi (Balachandran, V., Rajeswari, S., ve Lalitha, S. 2014, Merrick, J. P., Moran, D. ve Radom, L. 2007).

Aromatik moleküller için C–H gerilme titreşimleri $3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ aralığında tanımlanırken (Erdoğan vd. 2010; Govindarajan vd. 2015; Saalem vd. 2011), metil ve metilen grupları için C–H gerilme titreşimleri $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ aralığında tanımlanmaktadır (Sarıkaya ve Dereli 2013). Ayrıca düzlem içi ve düzlem dışı C–H bükülme titreşimleri sırasıyla $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ ve $750\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedirler (Çelik vd. 2021). Bu tez çalışmasında 6-metoksikinolin molekülünün benzen halkasındaki simetrik C–H gerilme titreşimleri teorik hesaplamalarda 3057 cm^{-1} de hesaplanırken, asimetrik C–H gerilme titreşimi 3050 cm^{-1} ve 3042 cm^{-1} de bulunmuştur. Piridin halkası için simetrik C–H gerilme titreşimi 3044 cm^{-1} de, asimetrik C–H gerilme titreşimleri de 3018 cm^{-1} ve 2988 cm^{-1} de hesaplanmıştır. 2988 cm^{-1} de hesaplanan teorik asimetrik C–H gerilme titreşimine karşılık, FT-IR spektrumunda 3025 cm^{-1} de, Raman spektrumunda 3003 cm^{-1} de oldukça zayıf bir titreşim modu gözlenmiştir. Benzen ve piridin halkalarının düzlem içi C–C–H bükülme modları 1528 cm^{-1} , 1467 cm^{-1} , 1459 cm^{-1} , 1393 cm^{-1} , 1383 cm^{-1} , 1359 cm^{-1} , 1279 cm^{-1} , 1258 cm^{-1} , 1252 cm^{-1} , 1214 cm^{-1} , 1182 cm^{-1} , 1155 cm^{-1} ve 1132 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Bu bükülme modlarına karşılık gelen değerler ise FT-IR spektrumunda 1572 cm^{-1} , 1432 cm^{-1} , 1377 cm^{-1} , 1322 cm^{-1} , 1261 cm^{-1} , 1225 cm^{-1} , 1195 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} ve 1183 cm^{-1} dir. Benzen ve piridin halkalarının düzlem dışı C–C–H bükülme titreşimleri ise 976 cm^{-1} , 852 cm^{-1} , 843 cm^{-1} , 790 cm^{-1} , 777 cm^{-1} ve 653 cm^{-1} de hesaplanırken bu titreşim modları deneysel FT-IR spektrumunda da 830 cm^{-1} ve 788 cm^{-1} de gözlenmiştir.

Metil grubu için simetrik C–H gerilme titreşimi 2870 cm^{-1} de hesaplanırken bu titreşim FT-IR spektrumunda 2834 cm^{-1} de gözlenmiştir. Metil grubu için asimetrik C–H gerilme titreşimleri ise 2995 cm^{-1} ve 2927 cm^{-1} de hesaplanırken, bu değerlere karşılık gelen deneysel değerler 3001 cm^{-1} ve 2934 cm^{-1} dir. Metil grubu, C–H bağlarının düzlem içi ve düzlem dışı bükülmesine göre simetrik ve asimetrik bükülme titreşimlerini de içerir (Sarıkaya ve Dereli 2013). Simetrik bükülme titreşimleri 1467 cm^{-1} ve 1459 cm^{-1} 'da hesaplanmıştır. Simetrik bükülme titreşimi için FT-IR değeri ise 1432 cm^{-1} de ölçülmüştür. Asimetrik bükülme titreşimleri ise 1502 cm^{-1} , 1497 cm^{-1} ve 1487 cm^{-1} 'da hesaplanırken bu değerlere karşılık gelen deneysel FT-IR değerleri 1498 cm^{-1} ve 1472 cm^{-1} dir. Ayrıca, metil grubunda meydana gelen düzlem içi sallanma titreşimleri (Sarıkaya ve Dereli 2013) 6MQ molekülü için teorik hesaplamalarda 1165 cm^{-1} olarak belirlenirken, düzlem dışı sallanma

titreşimi 1214 cm^{-1} ve 1182 cm^{-1} 'de hesaplandı. Deneysel FT-IR spektrumunda ise 1195 cm^{-1} ve 1160 cm^{-1} 'de de düzlem dışı sallanma titreşimleri gözlenmiştir.

Aromatik molekül halkalarındaki C–C ve C=C gerilme titreşimleri $1650\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenir (Çelik vd. 2020). 6MQ molekülünün benzen halkasındaki C=C gerilme titreşimi 1654 cm^{-1} 'de, piridin halkasındaki C=C gerilme titreşimi de 1628 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır. Bu teorik değerlere karşılık gelen deneysel değerler ise 1621 cm^{-1} ve 1595 cm^{-1} 'dir. 6MQ molekülü için C-C titreşimleri ise teorik hesaplama sonucunda 1595 cm^{-1} , 1528 cm^{-1} , 1502 cm^{-1} , 1497 cm^{-1} , 1467 cm^{-1} , 1459 cm^{-1} , 1393 cm^{-1} , 1383 cm^{-1} , 1359 cm^{-1} , 1279 cm^{-1} , 1252 cm^{-1} , 1214 cm^{-1} , 1182 cm^{-1} ve 1155 cm^{-1} ' olarak bulunmuştur. Bu titreşim modları FT-IR spektrumunda ise 1572 cm^{-1} , 1498 cm^{-1} , 1432 cm^{-1} , 1377 cm^{-1} , 1322 cm^{-1} , 1225 cm^{-1} , 1195 cm^{-1} ve 1160 cm^{-1} ' de gözlemlendi.

C–N gerilme titreşimleri genellikle 1342 cm^{-1} – 1266 cm^{-1} aralığında gözlemlenir (Srivastava vd. 2016). Molekül için bu titreşim değerleri 1628 cm^{-1} ve 1359 cm^{-1} de hesaplanırken FT-IR spektrumunda da 1595 cm^{-1} ve 1322 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. FT-Raman spektrumunda ise 1365 cm^{-1} gözlenmiştir. Ayrıca 6MQ molekülü için O–C gerilme titreşimleri de sırasıyla 1252 cm^{-1} , 1053 cm^{-1} ve 1047 cm^{-1} 'de teorik hesaplamalardan elde edilirken deneysel FT-IR değerleri olarak 1225 cm^{-1} , 1035 cm^{-1} ve 1023 cm^{-1} 'de bulunmuştur.

Çizelge 5.2. 6-Metoksikininin molekülünde gözlenen ve hesaplanan titreşim modları ve işaretlenmesi

Mod	Sym	Teorik			Deneysel		TED %	
		Frekans	Ölç*	I _{IR}	I _{RA}	FT-IR		FT-Ra
57	A'	3201	3057	3.1	23.5		3164 vw	82 ν_{CH}
56	A'	3194	3050	6.1	9.2			77 ν_{CH}
55	A'	3188	3044	11.8	29.9		3066 vw	82 ν_{CH}
54	A'	3185	3042	1.0	7.1			79 ν_{CH}
53	A'	3160	3018	5.9	8.8			79 ν_{CH}
52	A'	3139	2998	12.6	21.4	3025 vw	3003 vw	78 ν_{CH}
51	A'	3136	2995	14.4	18.1	3001 vw		81 ν_{CH}
50	A''	3065	2927	22.5	7.0	2934 vw		81 ν_{CH}
49	A'	3006	2870	29.9	24.2	2834 vw		91 ν_{CH}
48	A'	1659	1654	59.0	18.7	1621 s	1659 w	30 $\nu_{CC} + 16 \delta_{CCC} + 34 \delta_{CCH}$
47	A'	1633	1628	21.3	6.2	1595 s		10 $\nu_{NC} + 23 \nu_{CC} + 15 \delta_{CCC} + 36 \delta_{CCH}$
46	A'	1604	1599	3.4	13.4		1631 vw	31 $\nu_{CC} + 15 \delta_{CCC} + 26 \delta_{CCH}$
45	A'	1533	1528	53.1	1.9	1572 vw	1603 vw	21 $\nu_{CC} + 11 \delta_{CCC} + 40 \delta_{CCH}$
44	A'	1506	1502	37.5	13.9	1498 vs	1505 w	11 $\nu_{CC} + 25 \delta_{CCH} + 25 \delta_{HCH} + 12 \Gamma_{COCH}$
43	A'	1502	1497	0.8	11.2		1491 vw	14 $\nu_{CC} + 26 \delta_{CCH} + 10 \delta_{OCH} + 20 \delta_{HCH} + 12 \Gamma_{COCH}$
42	A''	1492	1487	6.2	9.8	1472 m		10 $\delta_{OCH} + 48 \delta_{HCH} + 35 \Gamma_{COCH}$
41	A'	1471	1467	0.8	8.3			11 $\nu_{CC} + 24 \delta_{CCH} + 17 \delta_{OCH} + 17 \delta_{HCH}$
40	A'	1463	1459	23.3	82.3	1432 m	1463 vs	15 $\nu_{CC} + 34 \delta_{CCH} + 12 \delta_{OCH} + 12 \delta_{HCH}$
39	A'	1397	1393	27.8	100.0	1377 s	1400 vs	32 $\nu_{CC} + 28 \delta_{CCH}$
38	A'	1387	1383	9.4	5.5			15 $\nu_{CC} + 13 \delta_{CCC} + 42 \delta_{CCH}$
37	A'	1363	1359	10.6	52.8	1322 s	1365 s	13 $\nu_{NC} + 25 \nu_{CC} + 33 \delta_{CCH}$
36	A'	1283	1279	40.0	0.8	1261 s		11 $\nu_{CC} + 14 \delta_{CCC} + 46 \delta_{CCH}$
35	A'	1262	1258	1.3	0.6			18 $\delta_{CCC} + 43 \delta_{CCH}$

Çizelge 5.2. (devam) 6-Metoksikinin molekülünde gözlenen ve hesaplanan titreşim modları ve işaretlemesi

Mod	Sym	Teorik				Deneysel		TED %
		Frekans	Ölç*	I _{IR}	I _{RA}	FT-IR	FT-Ra	
34	A'	1256	1252	100.0	2.9	1225 vs		$10 \nu_{OC} + 20 \nu_{CC} + 10 \delta_{CCC} + 24 \delta_{CCH}$
33	A'	1218	1214	14.0	3.0	1195 w		$11 \nu_{CC} + 22 \delta_{CCH} + 24 \delta_{OCH} + 10 \delta_{HCH} + 14 \Gamma_{COCH}$
32	A'	1186	1182	27.5	5.4	1160 s		$17 \nu_{CC} + 35 \delta_{CCH} + 13 \delta_{OCH}$
31	A''	1168	1165	0.4	2.6			$41 \delta_{OCH} + 12 \delta_{HCH} + 11 \Gamma_{COCC} + 28 \Gamma_{COCH}$
30	A'	1159	1155	0.0	2.3			$15 \nu_{CC} + 68 \delta_{CCH}$
29	A'	1136	1132	16.0	7.1	1113 s		$13 \nu_{CC} + 15 \delta_{CCC} + 50 \delta_{CCH}$
28	A'	1057	1053	22.8	18.9	1035 s, sp	1057 w	$11 \nu_{OC} + 23 \nu_{CC} + 11 \delta_{CCC} + 33 \delta_{CCH}$
27	A'	1050	1047	11.1	13.1	1023 s		$13 \nu_{OC} + 24 \nu_{CC} + 31 \delta_{CCH}$
26	A''	984	981	0.8	0.1			$11 \Gamma_{CCCC} + 36 \Gamma_{CCCH} + 10 \Gamma_{NCCH} + 28 \Gamma_{HCCH}$
25	A''	979	976	0.0	0.9			$35 \Gamma_{CCCH} + 10 \Gamma_{NCCH} + 29 \Gamma_{HCCH}$
24	A'	967	964	3.1	3.1	951 w		$16 \nu_{CC} + 28 \delta_{CCC} + 25 \delta_{CCH}$
23	A''	950	947	0.0	0.3	908 w		$11 \Gamma_{CNCH} + 42 \Gamma_{CCCH} + 21 \Gamma_{HCCH}$
22	A'	923	920	6.9	2.6	891 vw		$16 \nu_{CC} + 22 \delta_{CCH} + 21 \delta_{CCC}$
21	A''	854	852	54.4	0.8	830 vs		$13 \Gamma_{CCCC} + 44 \Gamma_{CCCH} + 15 \Gamma_{HCCO}$
20	A''	845	843	0.2	0.6			$19 \Gamma_{CCCC} + 43 \Gamma_{CCCH} + 11 \Gamma_{HCCO}$
19	A''	792	790	7.5	0.3	788 s		$13 \Gamma_{CCCC} + 50 \Gamma_{CCCH}$
18	A'	783	780	2.3	85.5	768 s	784 vs	$32 \nu_{CC} + 21 \delta_{CCH} + 22 \delta_{CCC}$
17	A''	779	777	1.6	0.2			$27 \Gamma_{CCCC} + 34 \Gamma_{CCCH} + 10 \Gamma_{CCCN}$
16	A'	723	720	6.6	8.7	709 s	721 vw	$12 \nu_{CC} + 22 \delta_{CCH} + 29 \delta_{CCC}$
15	A''	655	653	0.2	0.2			$29 \Gamma_{CCCC} + 31 \Gamma_{CCCH}$
14	A'	632	630	5.2	1.4	616 s		$10 \nu_{CC} + 28 \delta_{CCH} + 36 \delta_{CCC}$
13	A'	548	546	0.4	24.4	577 vw	546 w	$14 \nu_{CC} + 16 \delta_{CCH} + 10 \delta_{OCC} + 16 \delta_{NCC} + 22 \delta_{CCC}$
12	A''	546	545	1.1	2.0	566 vw		$22 \Gamma_{CCCC} + 23 \Gamma_{CCCH} + 11 \Gamma_{CCCN}$

Çizelge 5.2. (devam) 6-Metoksikinoлин molekülünde gözlenen ve hesaplanan titreşim modları ve işaretlenmesi

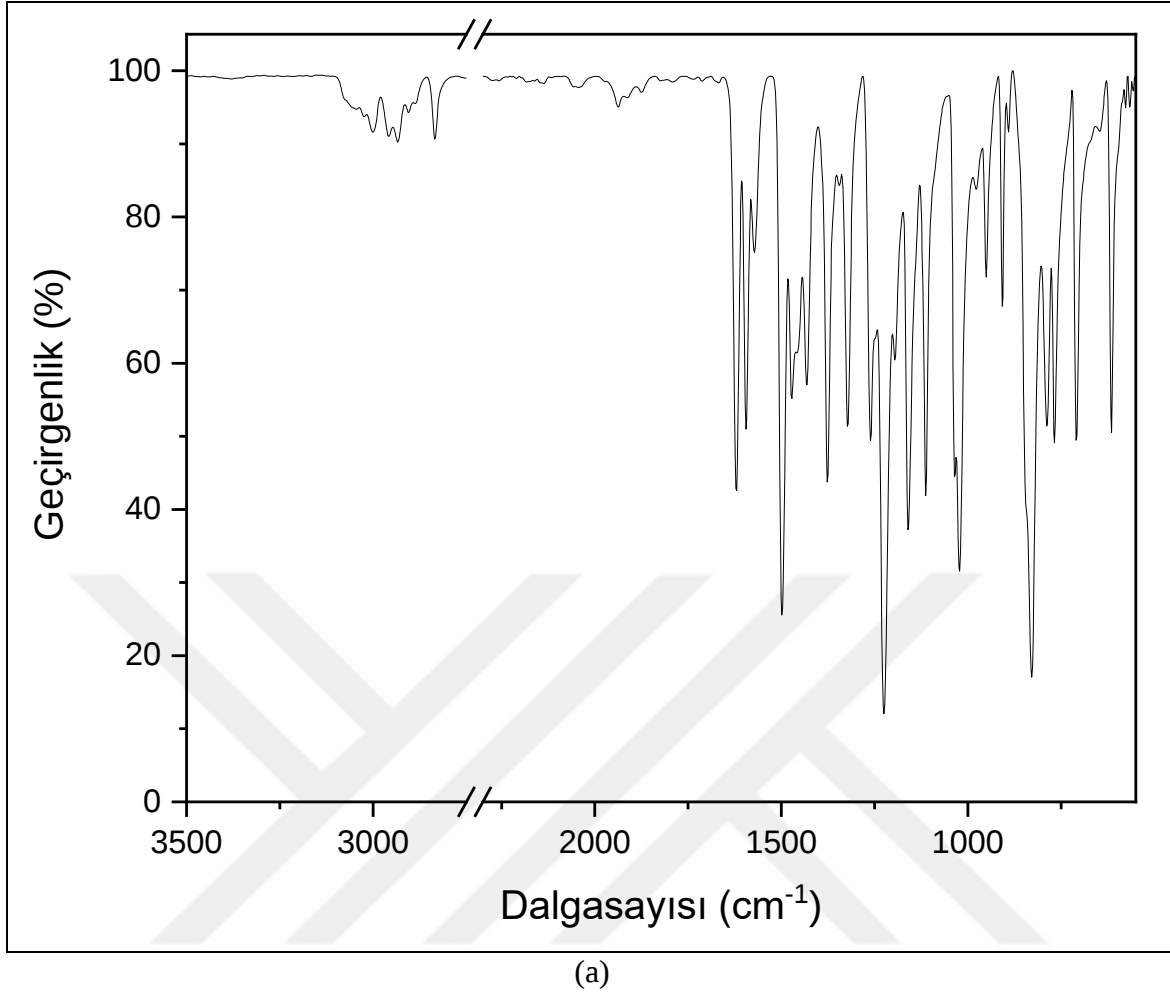
Mod	Sym	Teorik			Deneysel		TED %
		Frekans	Ölç*	I _{IR}	I _{RA}	FT-IR	
11	A'	513	512	1.1	13.6	511 vw	$18 \delta_{CCH} + 32 \delta_{CCC} + 10 \delta_{COC}$
10	A''	480	479	3.5	0.3		$32 \Gamma_{CCCC} + 36 \Gamma_{CCH}$
9	A'	442	441	4.3	40.5	441 m	$14 \nu_{CC} + 21 \delta_{CCH} + 35 \delta_{CCC}$
8	A''	411	410	0.6	10.5	434 vw	$34 \Gamma_{CCCC} + 26 \Gamma_{CCH} + 10 \Gamma_{CCCN}$
7	A'	354	353	3.1	15.1	357 vw	$10 \nu_{CC} + 14 \delta_{CCH} + 12 \delta_{NCC} + 35 \delta_{CCC}$
6	A''	316	315	1.9	0.3		$21 \Gamma_{CCCC} + 20 \Gamma_{COCH} + 10 \Gamma_{NCCC} + 10 \Gamma_{CCCO}$
5	A''	233	232	0.1	3.0		$12 \Gamma_{CCCC} + 52 \Gamma_{COCH}$
4	A'	199	198	0.6	49.7	196 m	$15 \nu_{CC} + 20 \delta_{CCC} + 10 \delta_{CCH} + 10 \delta_{NCC} + 11 \delta_{COC} + 22 \delta_{OCC}$
3	A''	178	178	3.7	1.3		$29 \Gamma_{CCCC} + 20 \Gamma_{CCH} + 11 \Gamma_{NCCC} + 10 \Gamma_{CCCO}$
2	A''	135	135	0.4	42.0	133 m	$27 \Gamma_{CCCC} + 12 \Gamma_{CCH} + 18 \Gamma_{CCOC}$
1	A''	80	80	0.7	96.9	91 vs	$15 \Gamma_{CCCC} + 21 \Gamma_{COCH} + 11 \Gamma_{HCCC} + 26 \Gamma_{COCC}$

vs= çok kuvvetli, s= kuvvetli, m=orta, w=zayıf, vw=çok zayıf

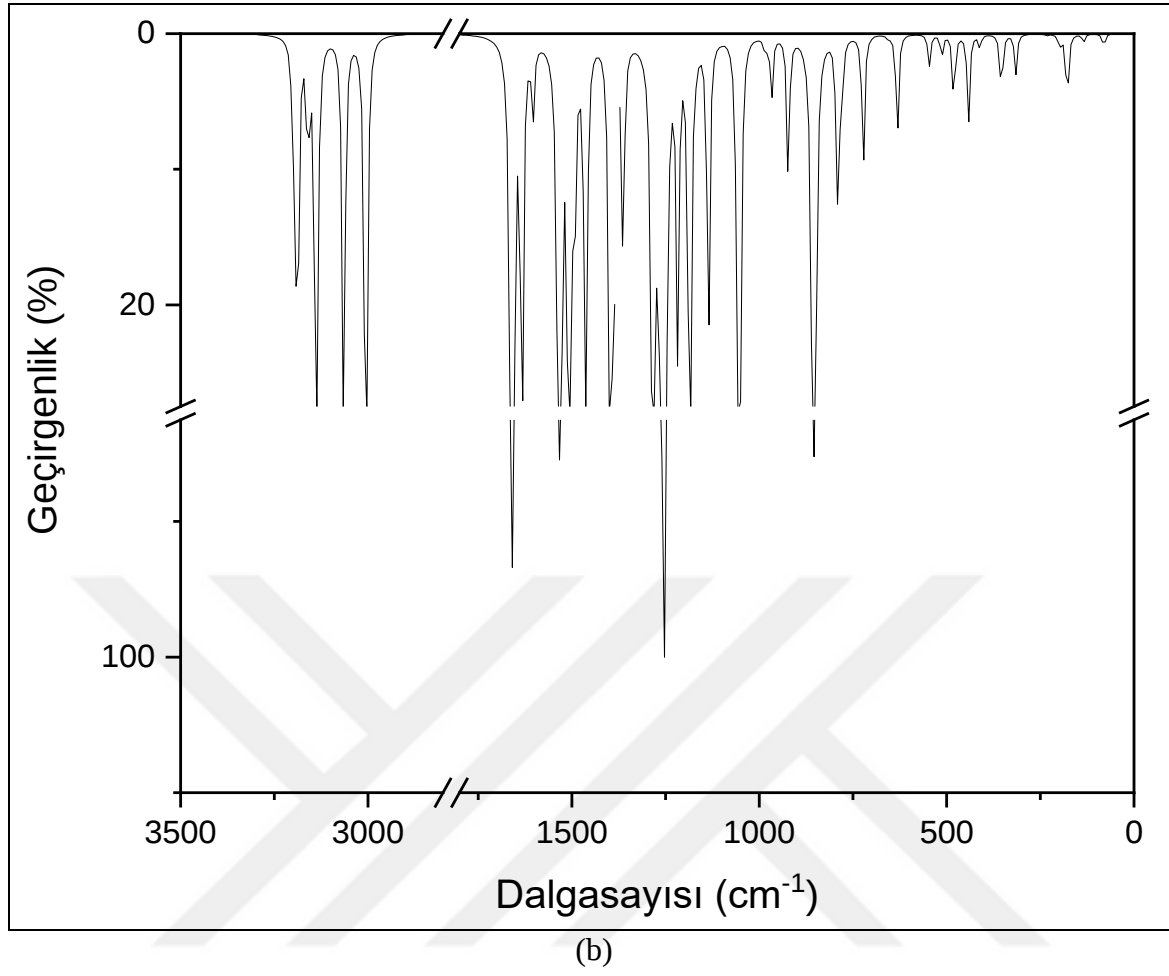
ν : gerilme, δ : bükülme, Γ : burulma

I_{IR}: Kırmızı-altı şiddeti, I_{RA}: Raman saçılma aktivitesi

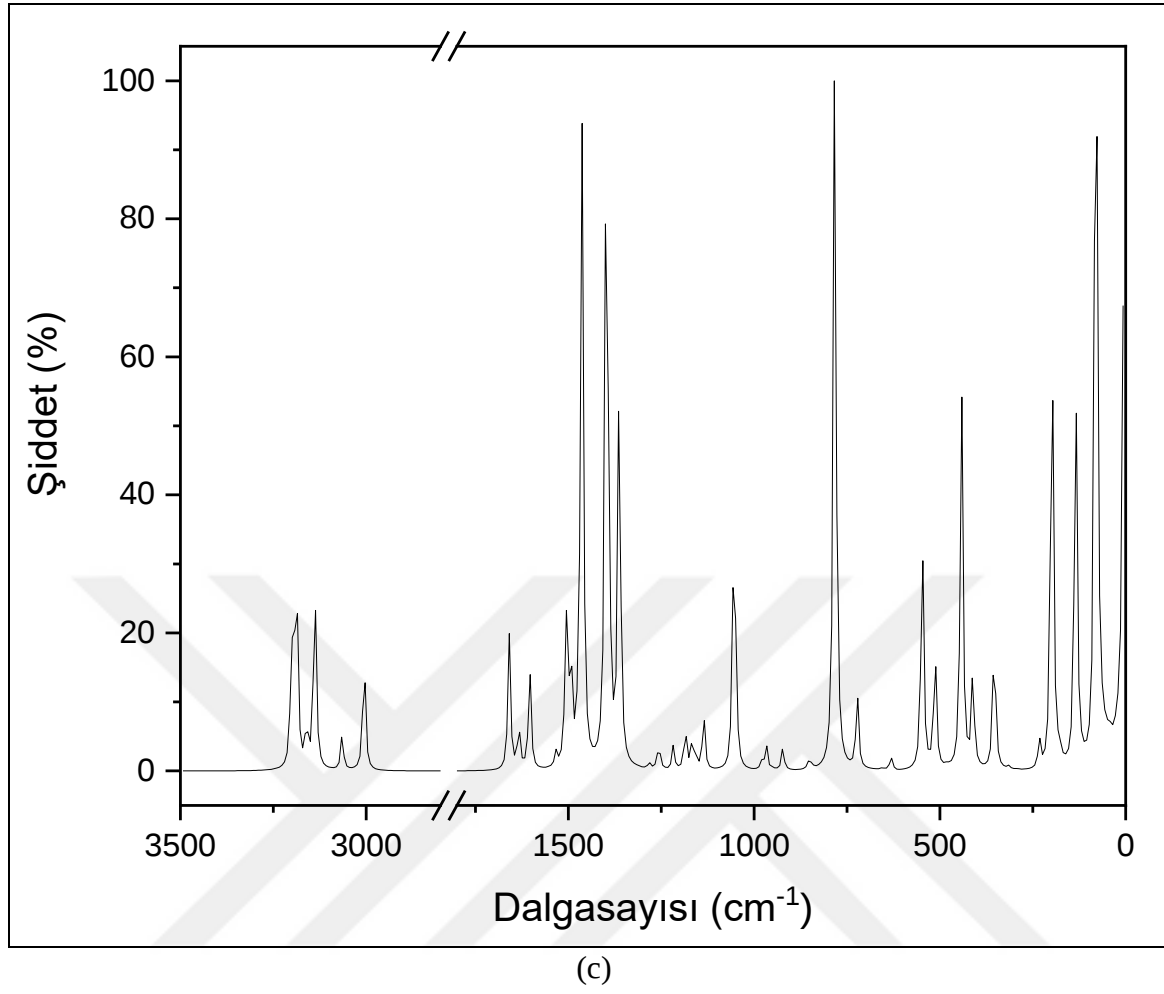
*Dalga sayısı 1800 cm⁻¹'den küçük olan frekanslar için 0,997, büyük olanlar içinse 0,955 ölçekleme faktörleri kullanılarak ölçeklendirildi.



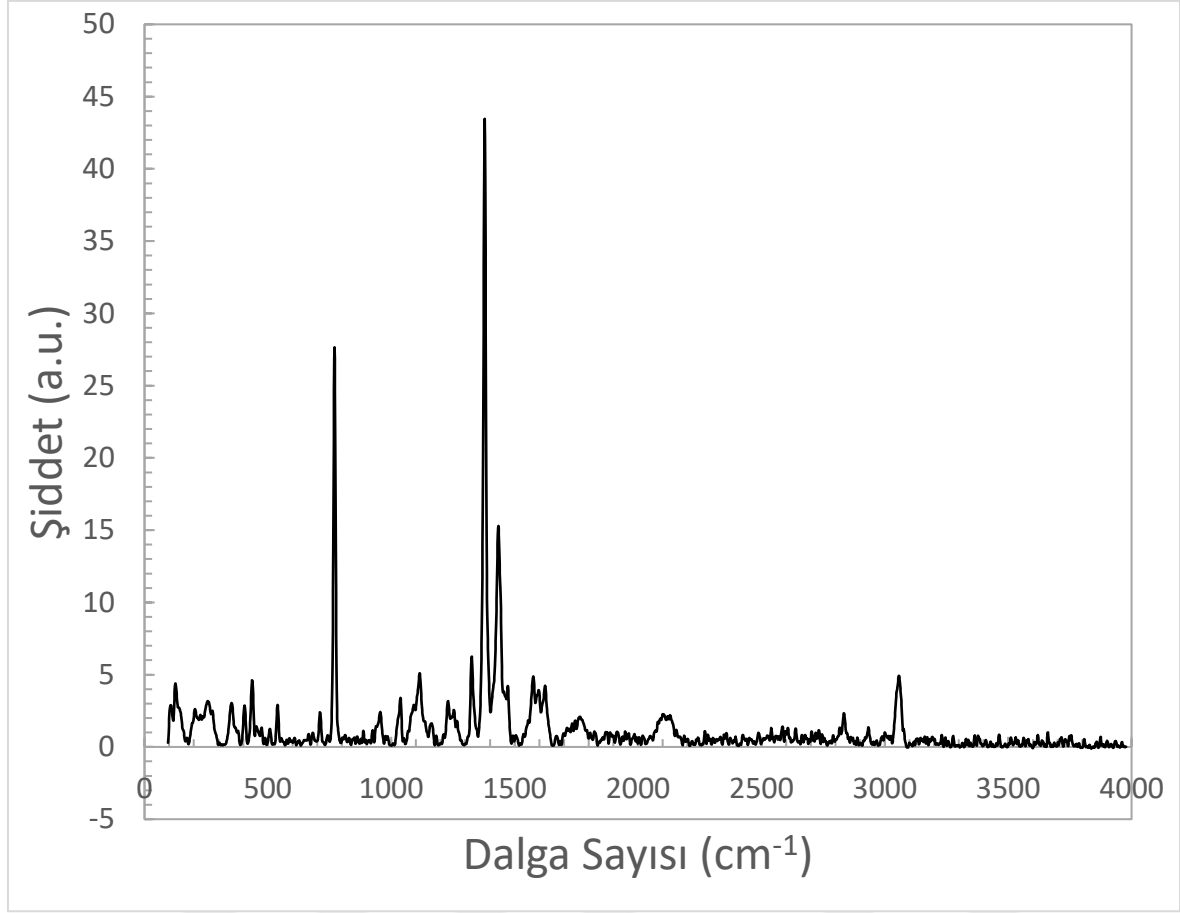
Şekil 5.3. 6-Metoksikinolin molekülünün (a) deneysel FT-IR, (b) teorik FT-IR, (c) teorik FT-Raman (d) deneysel FT-Raman spektrumları



Şekil 5.3. (devam) 6-Metoksikinolin molekülünün (a) deneysel FT-IR, (b) teorik FT-IR, (c) teorik FT-Raman (d) deneysel FT-Raman spektrumları



Şekil 5.3. (devam) 6-Metoksikinolin molekülünün (a) deneysel FT-IR, (b) teorik FT-IR, (c) teorik FT-Raman (d) deneysel FT-Raman spektrumları



Şekil 5.3. (devam) 6-Metoksikinolin molekülünün (a) deneysel FT-IR, (b) teorik FT-IR, (c) teorik FT-Raman (d) deneysel FT-Raman spektrumları

5.4. HOMO-LUMO Analizi

Kuantum kimyasal hesaplama yöntemlerinde, bir molekülün en yüksek dolu moleküler orbitallerinin (HOMO) ve en düşük dolu olmayan moleküler orbitallerinin (LUMO) enerjilerinin belirlenmesi, yeni malzemelerin keşfi, optoelektronik özelliklerin tahmin edilmesi, organik moleküllerin veri tabanlarının filtrelenmesi ve ayrıca biyolojik aktivitelerinin analizi için oldukça önemlidir (Pereira vd 2017). 6MQ molekülünün HOMO ve LUMO enerjileri DFT yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak B3LYP/6-311++G(d,p) düzeyinde hesaplanmıştır. Ayrıca, molekülün HOMO ve LUMO arasındaki enerji aralığının belirlenmesi, global sertlik (η), kimyasal potansiyel (μ_c), reaktivite, kinetik kararlılık, kimyasal yumuşaklık (ω), elektronegatiflik (χ), elektrofiliklik ve optik polarizasyon gibi kuantum kimyasal özelliklerinin anlaşılması için kilit önem taşır. HOMO ve LUMO enerjileri belirlendikten sonra Çizelge 5.3'te verilen 6MQ molekülünün tüm bu özellikleri aşağıdaki denklemlere göre hesaplanmıştır (Çelik vd. 2020, Özbay vd. 2020);

$$I = -E_{HOMO} \quad (5.1)$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (5.2)$$

$$\eta = \frac{(I - A)}{2} \quad (5.3)$$

$$\mu_c = -\frac{(I + A)}{2} \quad (5.4)$$

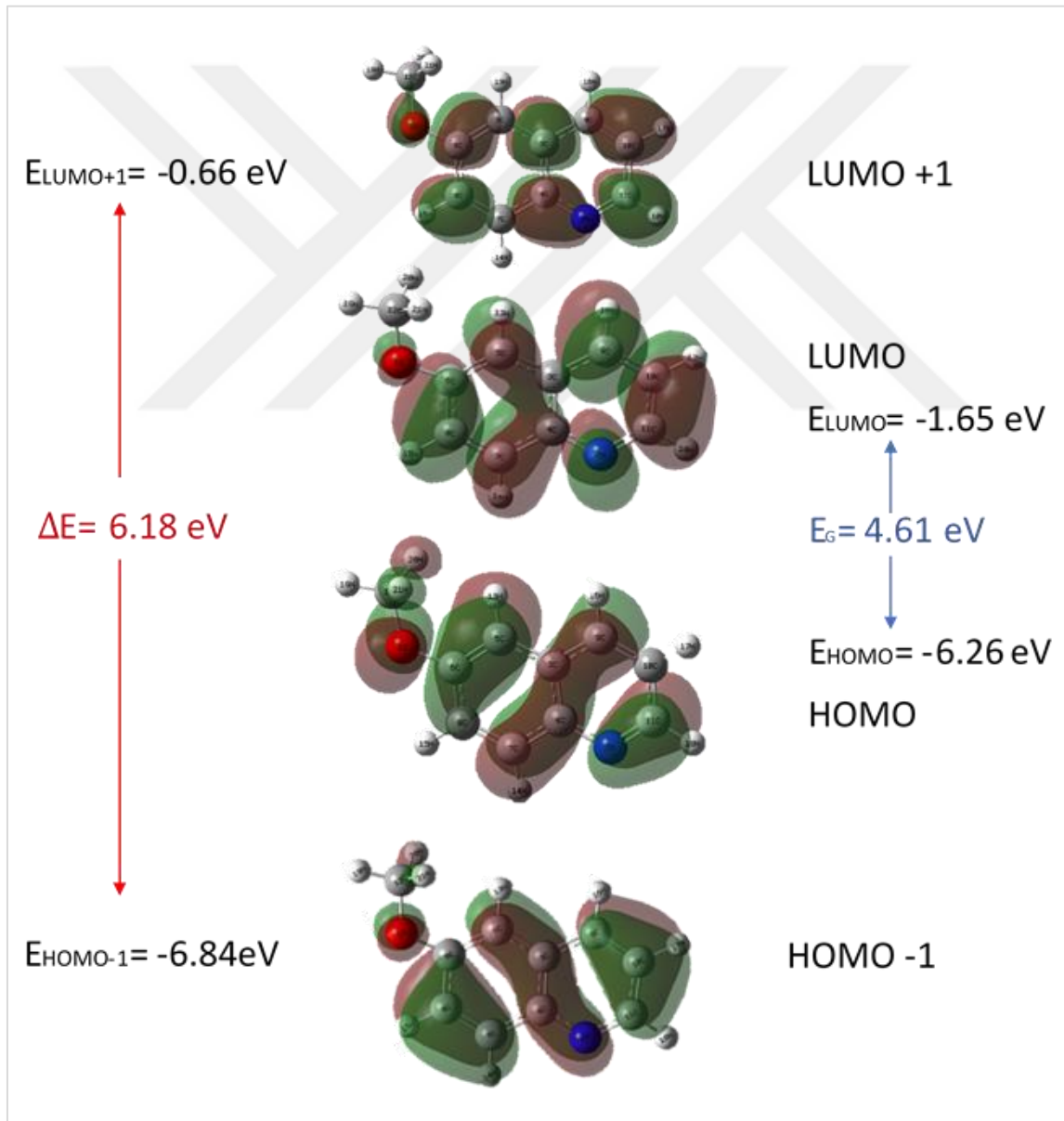
$$\chi = \frac{(I + A)}{2} \quad (5.5)$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (5.6)$$

Çizelge 5.3. B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile hesaplanan 6MQ molekülünde HOMO-LUMO enerji aralığı ve kuantum kimyasal özellikleri

No	Moleküler Orbitaller	Enerji (eV)		Enerji aralığı (eV)	İyonlaşma enerjisi (I) (eV)	Elektron ilgisi (A) (eV)	Global sertlik (η) (eV)	Elektronegatiflik (χ) (eV)	Kimyasal potansiyel (μ_c) (eV)	Global yumuşaklık (σ) (eV) ⁻¹	Elektrofiliklik indeksi (ω) (eV)
1	H L	-6.26 -1.65	ΔE_{H-L}	4.61	6.26	1.65	2.30	3.96	-3.96	0.43	3.40
2	H-1 L+1	-6.84 -0.66	$\Delta E_{H-1-L+1}$	6.18	6.84	0.66	3.09	3.75	-3.75	0.32	2.28
3	H-2 L+2	-7.13 -0.38	$\Delta E_{H-2-L+2}$	6.75	7.13	0.38	3.37	3.76	-3.76	0.30	2.09

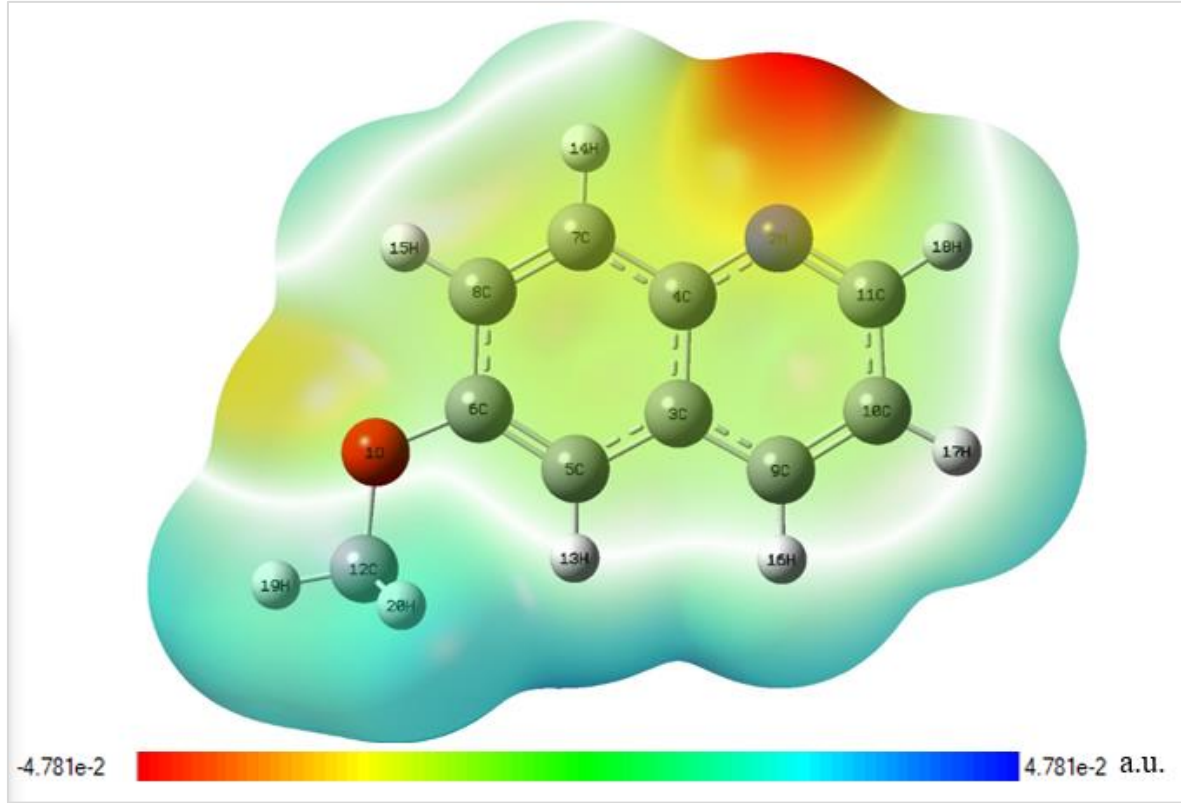
6MQ molekülünün HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı 4.61 eV olarak bulundu. Enerji farkının bu değere yakın bulunduğu moleküllerin düşük reaktiviteye sahip olup oldukça kararlı oldukları bilinmektedir (Rocha vd. 2015). 6MQ molekülü için kimyasal sertlik (η), iyonlaşma potansiyeli (I) ve elektron ilgisi (A) sırasıyla 2.30 eV, 6.26 eV ve 1.65 eV olarak hesaplandı. Hesaplanan elektrofilik (ω) değeri 3.40 eV'dur. Bu parametrenin 1.5 eV'dan büyük olması molekülün güçlü ve kararlı bir yapıya sahip olduğunun, ayrıca reaktivitesinin oldukça düşük olduğunun göstergesidir. 6MQ molekülünün HOMO ve LUMO enerji görünüşleri Şekil 5.4'te verilmiştir.



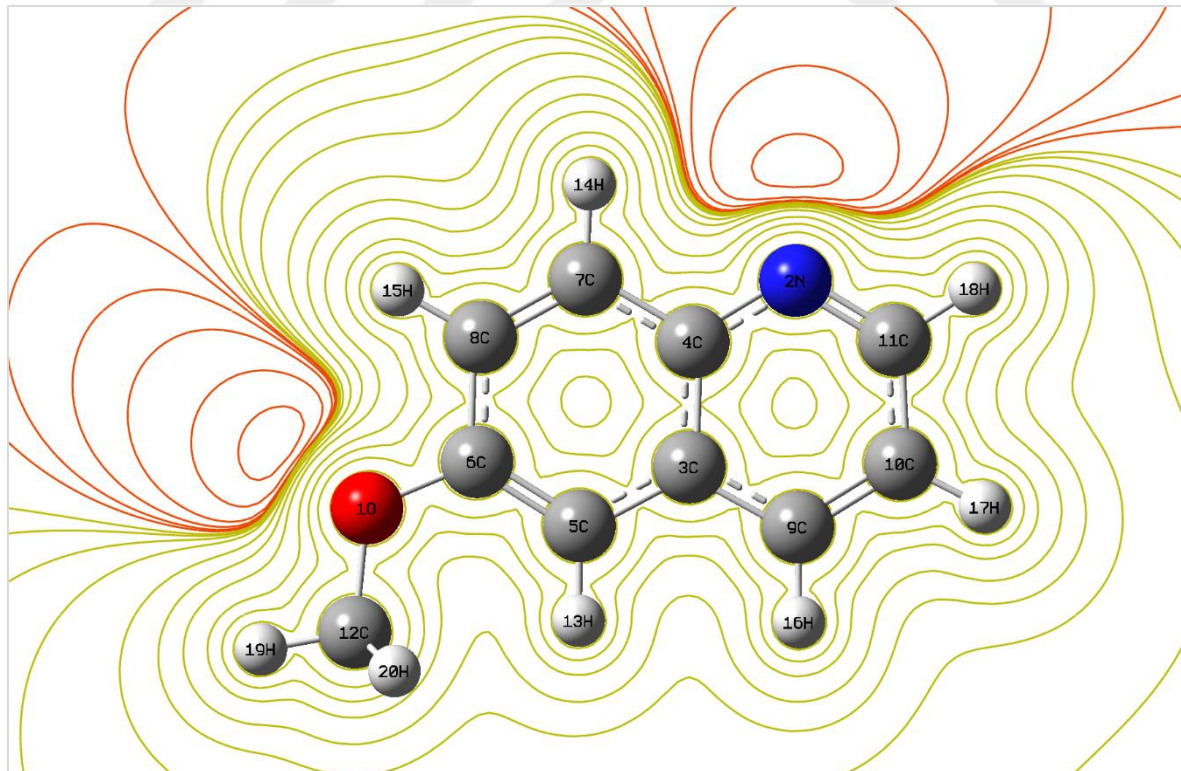
Şekil 5.4. 6-Metoksikinolin molekülünün boş ve dolu orbital enerji görünümü

5.5. Moleküler Elektrostatik Yüzey Haritası

Moleküler elektriksel potansiyel yüzey haritası (MEP) bir molekülün elektrofilik ve nükleofilik bölgeleri ve hidrojen bağı etkileşimleri hakkında görsel bilgi verir. Ayrıca yük dağılımları hakkında bilgi edinilir. Atomların birbirleriyle nasıl etkileşime girdiğini ve sonuç olarak kimyasal bağların doğasını açıklamaya yardımcı olur. Bu harita üzerindeki renkli bölgelerden kırmızı renkli olan alanlar elektron bakımından zengin bölgeleri ifade ederken, mavi renkli bölgeler ise elektron bakımından zayıf olan bölgeleri yani pozitif bölgeleri temsil eder. Yeşil renkli bölgeler ise sıfır potansiyel bölgesini temsil eder. Diğer ara renkler ise orta düzeyde olup, negatif bölgelerden pozitif bölgelere doğru elektrostatik potansiyel renk sıralaması şu şekildedir; kırmızı (turuncu) sarı < yeşil < mavi (Xavier vd 2016, Zevallos vd 2003, Balachandran vd 2014). 6MQ molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel yüzey haritası Şekil 5.6’da verilmiştir. Bu haritaya göre, en elektronegatif bölgede bulunan atomlar sırasıyla kırmızı renkli bölgede bulunan N ve turuncu renkli bölgede O atomudur. Aromatik halkalarda bulunan C atomlarının hemen hemen hepsinin sarı renkli bölgede bulunmasından, bu atomların hafif elektronca zengin olduğu belirlenmiştir. Hem aromatik halkalarda hem de OCH_3 karboksil grubundaki hidrojen atomları ise mavi renkli bölgede olduklarından bu gruplar elektron bakımından zayıf olup pozitif bölgede bulunmaktadır. Ayrıca, moleküler elektrostatik potansiyel yüzey değerlerini gösteren iki boyutlu bir kontur haritası Şekil 5.7’de verildi. Bu haritadan görüldüğü gibi tüm molekül sarı renkli olan daha az negatif potansiyel bölgesinde bulunmaktadır.



Şekil 5.5. 6-Metoksikinolinnin moleküler elektrostatik potansiyel haritası



Şekil 5.6. Elektrostatik potansiyel yüzey değerlerini gösteren iki boyutlu bir kontur haritası

5.6. Termokimya

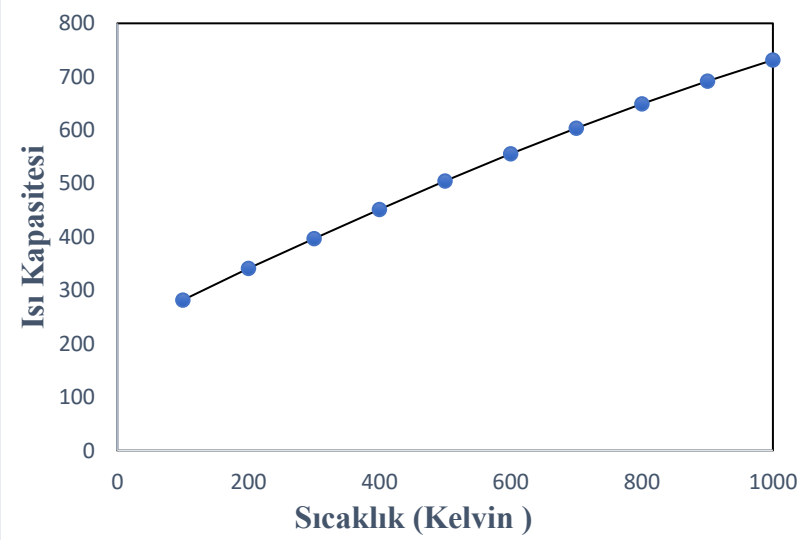
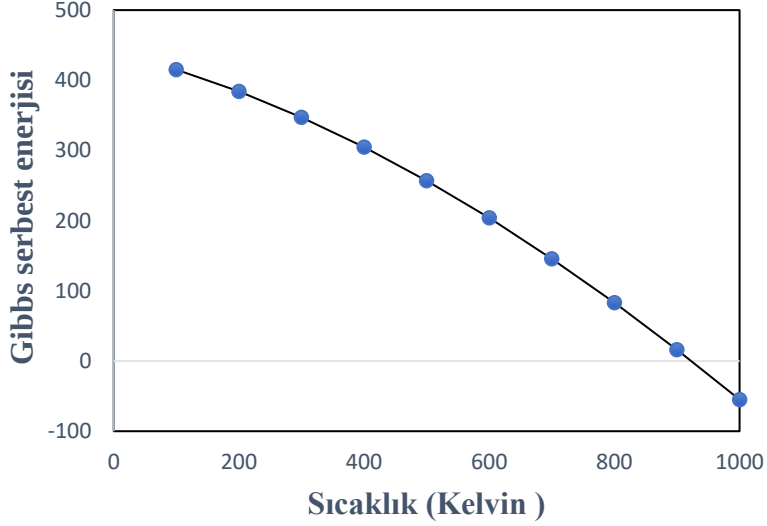
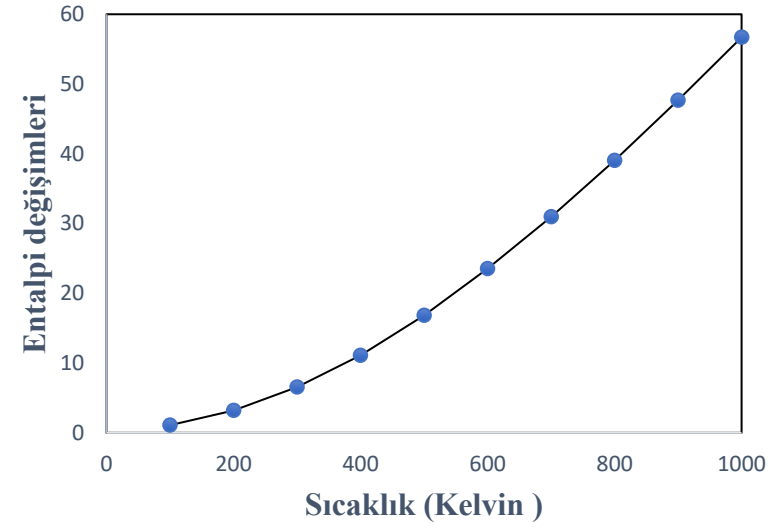
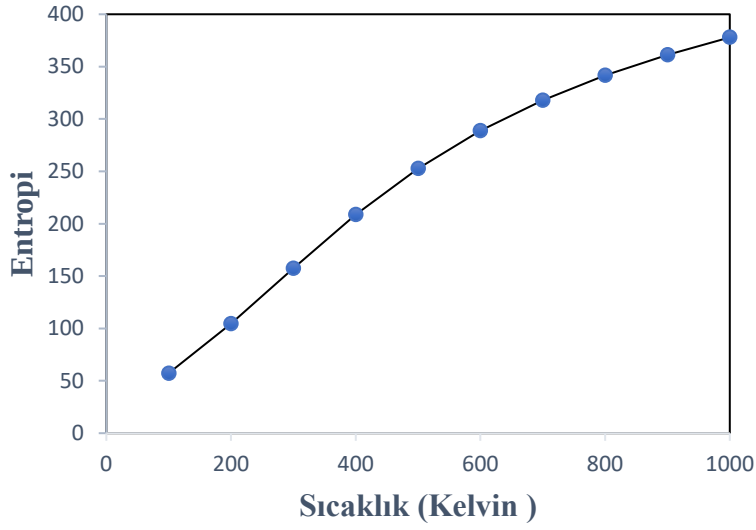
Termodinamik fonksiyonlar, gaz fazında 6-311++ G (d,p) baz seti kullanılarak titreşim analizine bağlı olarak hesaplandı. 6-metoksikinolin sabit basınçta ve farklı sıcaklıklarda (100-1000K), entropi (S), entalpi değişimleri (ΔH), Gibbs serbest enerjileri (G) ve ısı kapasiteleri (C_p), hesaplandı. Teorik hesaplamalardan elde edilen termodinamik parametreler Çizelge 5.4'te listelendi. Şekil 5.8'de ise sıcaklığa bağlı olarak termodinamik parametre grafikleri sunuldu. Taban titreşim enerjisi, entalpi, Gibbs serbest enerjisi, entropi, ısı kapasitesi, termal enerji gibi termo moleküler özellikler, malzeme karakterizasyonunda önemlidir (Hellal vd. 2018). Moleküllerin karakteristik bir özelliği olduğu için taban noktası titreşim enerjisi tüm sıcaklıklarda sabittir. 6MQ molekülünün optimizasyon sonucu elde edilen taban titreşim enerjisi -324164.3 Kcal/mol olarak hesaplandı. Termodinamik parametrelerin tümü, artan sıcaklığa bağlı olarak moleküler titreşimlerin artmasından dolayı bir artış gösterirken, G'nin sıcaklık artışı ile (Şekil 5.8) azaldığı hesaplandı. Entropi ve Entalpi değişiklikleri, molekülün sıcaklık artışı ile kendi termodinamik sistemini değiştirme esnekliğine sahip olduğunu göstermektedir. Bu tez çalışmasında hesaplanan termodinamik özellikler, 6-MQ ile ilgili daha sonra gerçekleştirilecek çalışmalar için önemli ve yararlı bilgiler ortaya koymaktadır.

Çizelge 5.4. 6MQ molekülü için hesaplanan enerjileri

T (K)	$C_{p,m}^0$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	S_m^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH_m^0 (kJ mol ⁻¹)	G_{corr} (kJ mol ⁻¹)	ϵ_{ZPE} (kJ mol ⁻¹)
100	281.71	57.29	1.09	415.20	-1355864.85
200	341.21	104.39	3.21	384.00	-1355864.85
300	396.83	157.34	6.53	347.12	-1355864.85
400	451.65	208.71	11.11	304.71	-1355864.85
500	504.97	252.79	16.83	256.90	-1355864.85
600	555.87	288.72	23.51	203.87	-1355864.85
700	603.92	317.81	30.97	145.89	-1355864.85
800	649.08	341.62	39.05	83.26	-1355864.85
900	691.47	361.37	47.65	16.26	-1355864.85
1000	731.30	377.93	56.69	-54.85	-1355864.85

$C_{p,m}^0$: Isı kapasitesi, S_m^0 : Entropi, ΔH_m^0 : Entalpi değişimleri, G_{corr} : Gibbs serbest enerjisi, ϵ_{ZPE} : Taban enerjisi

Şekil 5.7. 6MQ molekülünün sıcaklığa bağlı termodinamik parametreleri



5.7. Fukui Fonksiyonları

Fukui Frontier Molecular Orbital Theory'ye göre, molekülün HOMO veya LUMO elektron yoğunluğu cinsinden bir molekülün kimyasal reaktivitesi yorumlanır. Moleküldeki her atomun elektrofilik ve nükleofilik doğası, nüfus analizine dayanan Fukui fonksiyonları kullanılarak hesaplanır. Fukui fonksiyonları molekülden bir elektron ekleme veya çıkarma yöntemi olarak da bilinmektedir. Mulliken nüfus analizi kullanılarak Fukui fonksiyonu yükleri elde edilir. Fukui fonksiyonları aşağıdaki denklemlerle hesaplanır (Rajaraman vd. 2019).

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N - 1) \quad (5.7)$$

Elektrofilik saldırı

$$f_k^+ = q_k(N + 1) - q_k(N) \quad (5.8)$$

Nükleofilik saldırı

$$f_k^0 = \frac{1}{2} [q_k(N + 1) - q_k(N - 1)] \quad (5.9)$$

Nötr saldırı

Bu denklemlerde q_k , r 'inci. bölgedeki atomik yüküdür ve n , $n + 1$ ve $n - 1$ sayıları nötr, anyon ve katyon durumlarındaki toplam elektron sayısıdır. $f^+(r)/f^-(r)$ oranının en yüksek değeri nispi elektrofilikliği temsil ederken, $f^-(r)/f^+(r)$ 'nin en yüksek değeri de nispi nükleofilikliği ifade eder (Lu vd. 2013). Fukui fonksiyonlarına ait bilgiler Çizelge 5.5'te verilmiştir. $f^+(r)/f^-(r)$ oranına göre herhangi bir reaksiyon sırasında molekülün elektrofilik özelliği gösteren atomları O₁, C₃, C₄, C₅, C₆, C₁₂, H₁₃, H₁₉, H₂₀ ve H₂₁ olarak belirlenmiştir. $f^-(r)/f^+(r)$ oranına göre de herhangi bir reaksiyon sırasında molekülün nükleofilik davranış gösteren atomları ise N₂, C₇, C₈, C₉, C₁₀, H₁₄, H₁₅, H₁₆, H₁₇ ve H₁₈ olarak belirlenmiştir. $f^+(r)/f^-(r)$ ve $f^-(r)/f^+(r)$ oranlarından elde edilen Fukui fonksiyon verileri moleküler elektrostatik yüzey haritası ile karşılaştırıldığında O₁ atomu ve C₃, C₄, C₅, C₆ atomları her iki analiz yönteminde de elektrofilik olarak belirlenirken, H₁₆, H₁₇ ve H₁₈ atomları her iki yöntemde de nükleofilik olarak belirlenmiştir. Fukui fonksiyonlarına göre

N₂ atomu nükleofilik davranış gösterirken moleküler elektrostatik yüzey haritasında ise N₂ atomu elektrofilik bölgede bulunmaktadır.

Ayrıca *ikili tanımlayıcı (Dual Descriptor)* $\Delta f(r)$ işaretleri ile belirli bir bölgedeki nükleofilik ve elektrofilik saldırı arasında açık bir fark sağlanmaktadır. Fukui fonksiyonlarından ikili tanımlayıcı aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$\Delta f(r) = f^+(r) - f^-(r) \quad (5.10)$$

$\Delta f(r) > 0$ olduğunda, o bölge bir nükleofilik saldırı için tercih edilirken, $\Delta f(r) < 0$ olduğunda, o bölge bir elektrofilik saldırı için tercih edilir (Sheeba ve ark. 2021). İkili tanımlayıcı için en yüksek pozitif değerler sırasıyla O₁ > C₅ > C₆ > C₄ olarak belirlendi ve bu atomlar elektrofilik bölgeleri temsil etmektedir. En büyük negatif ikili tanımlayıcı değerleri ise sırasıyla C₈ > C₉ > C₁₀ > N₂ olarak bulundu ve bu atomlar da nükleofilik bölgeleri göstermektedir.

$f^+(r)/f^-(r)$ ve $f^-(r)/f^+(r)$ oranlarından ve ikili tanımlayıcılardan elde edilen Fukui fonksiyon verileri moleküler elektrostatik yüzey haritası ile karşılaştırıldığında O₁ atomu ve C₃, C₄, C₅, C₆ atomları her iki analiz yönteminde de elektrofilik olarak belirlenirken, H₁₆, H₁₇ ve H₁₈ atomları her iki yöntemde de nükleofilik olarak belirlenmiştir. Fukui fonksiyonlarına göre N₂ atomu nükleofilik davranış gösterirken moleküler elektrostatik yüzey haritasında ise N₂ atomu elektrofilik bölgede bulunmaktadır. Fukui Fonksiyonlarının, moleküler elektrostatik yüzey harita analiziyle uyum içinde olduğu sonucu elde edilmiştir.

Çizelge 5.5. Hirshfeld yüklerinden hesaplanan yoğunlaştırılmış Fukui fonksiyonları

Atomlar	f^+	f^-	f^0	f^+/f^-	f^-/f^+	$\Delta f(r)$
O ₁	0.095	0.027	0.061	3.557	0.281	0.068
N ₂	0.054	0.089	0.071	0.604	1.657	-0.035
C ₃	0.026	0.020	0.023	1.282	0.780	0.006
C ₄	0.049	0.027	0.038	1.841	0.543	0.022
C ₅	0.103	0.054	0.078	1.890	0.529	0.048
C ₆	0.076	0.046	0.061	1.650	0.606	0.030
C ₇	0.065	0.075	0.070	0.871	1.148	-0.010
C ₈	0.034	0.081	0.058	0.422	2.368	-0.047
C ₉	0.056	0.098	0.077	0.576	1.736	-0.041
C ₁₀	0.046	0.082	0.064	0.560	1.786	-0.036
C ₁₁	0.083	0.078	0.080	1.069	0.935	0.005
C ₁₂	0.026	0.016	0.021	1.620	0.617	0.010
H ₁₃	0.038	0.029	0.033	1.293	0.774	0.008
H ₁₄	0.037	0.042	0.039	0.879	1.138	-0.005
H ₁₅	0.031	0.045	0.038	0.697	1.435	-0.014
H ₁₆	0.030	0.048	0.039	0.626	1.597	-0.018
H ₁₇	0.033	0.049	0.041	0.673	1.485	-0.016
H ₁₈	0.041	0.048	0.044	0.845	1.183	-0.007
H ₁₉	0.029	0.022	0.026	1.335	0.749	0.007
H ₂₀	0.025	0.013	0.019	1.866	0.536	0.011
H ₂₁	0.025	0.013	0.019	1.866	0.536	0.011

5.8. Çizgisel Olmayan Optik Özellikler

Bu çalışmada 6MQ molekülünün dipol moment, polarize edilebilirliği ve birinci mertebeden hiperpolarize edilebilirliği ile ilgili özellikleri (μ , α ve β_0) DFT/B3LYP yöntemi kullanılarak 6-311++G(d,p) temel set ile hesaplanmıştır. Doğrusal olmayan optik özelliklerin verileri Çizelge 5.6'da listelenmiştir.

Uygulanan bir elektrik alanının varlığında, bir sistemin enerjisi elektrik alanının bir fonksiyonudur. Birinci hiperpolarize edilebilirlik, 3x3x3 matrisi ile tanımlanabilen bir tensördür. 3 boyutlu matrisin 27 bileşeni, Kleinman (1962) simetrisi nedeniyle 10 bileşene indirgenebilir (Sethi vd. 2016). μ , α ve β 'nin bileşenleri, enerjinin dış elektrik alanındaki Taylor serisi açılımındaki katsayılar olarak tanımlanır. Dış elektrik alanı zayıf ve homojen olduğunda, enerji de zayıf ve homojen olur ve aşağıdaki denklem ile verilir.

$$E = E^0 - \mu_\alpha F_\alpha - \frac{1}{2} \alpha_{\alpha\beta} F_\alpha F_\beta - \frac{1}{6} \beta_{\alpha\beta\gamma} F_\alpha F_\beta F_\gamma + \dots \quad (5.11)$$

Burada E^0 pertürbe edilmemiş moleküllerin enerjisidir, F_α orijindeki elektrik alan. μ , dipol moment bileşenidir. Alfa beta ve gama sırasıyla polarize edilebilirlik, birinci hiperpolarize edilebilirlik ve ikinci hiperpolarize edilebilirlik tensörleridir.

Toplam statik dipol moment (μ), ortalama polarize edilebilirlik (α) ve ilk hiperpolarize edilebilirlik (β_0), x, y, z bileşenleri kullanılarak aşağıdaki bağıntılarla verilir.

$$|\bar{\alpha}| = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (5.12)$$

$$\Delta\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{xx} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{xz}^2 + \alpha_{yz}^2) \right]^{1/2} \quad (5.13)$$

$$\beta_0 = \left[(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{yzz})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yyz})^2 \right]^{1/2} \quad (5.14)$$

$$\mu = \frac{1}{3} (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2) \quad (5.15)$$

Polarize edilebilirlik ve hiperpolarize edilebilirliğin belirli bir bileşenin büyük olması, yükün bir delokalizasyonunu gösterir. Polarize edilebilirlik değerleri, Gaussian 09 hesaplamalarında atomik birimde (a.u.) verilir. Bu değerler ($\Delta\alpha$ (10^{-24}esu) ve β_0 (10^{-30}esu)) gibi dönüştürme faktörleri kullanılarak elektrostatik birime (esu) dönüştürülür. Bileşiğin birinci hiperpolarize edilebilirliği (β_0) $1.85 \times 10^{-30} \text{esu}$ olarak hesaplandı. Bu değer, referans molekül olarak seçilen ürenin (Ürenin $\beta_0 = 0.3728 \times 10^{-30} \text{esu}$) değerinden 5 kat daha büyüktür. Bu nedenle, 6MQ molekülünün doğrusal olmayan (NLO) malzeme olarak kullanılabileceği sonucuna varıldı (Sajan vd. 2006).

Çizelge 5.6 6MQ için elektrik dipol momenti μ (Debye), Polarizebilite α ($10^{-24} esu$) ve hiperpolarizebilite β_0 ($10^{-30} esu$) değerleri

<i>Dipol momenti</i>		<i>Polarizabilite</i>		<i>Hiperpolarizabilite</i>			
μ_x	-0.01	α_{xx}	42.78	β_{xxx}	0.01	β_x	0.01
μ_y	13.56	α_{yx}	0.00	β_{xxy}	-0.70	β_y	1.82
μ_z	0.01	α_{yy}	36.43	β_{xyy}	0.00	β_z	0.35
μ	13.56	α_{zx}	-0.96	β_{yyy}	2.18	β_0	1.85
		α_{zy}	-0.01	β_{xxz}	0.00	$\bar{\beta}$	0.00
		α_{zz}	15.44	β_{xyz}	0.35		
		$\bar{\alpha}$	31.55	β_{yyz}	0.00		
		$\Delta\alpha$	24.84	β_{xzz}	0.00		
				β_{yzz}	0.35		
				β_{zzz}	0.00		

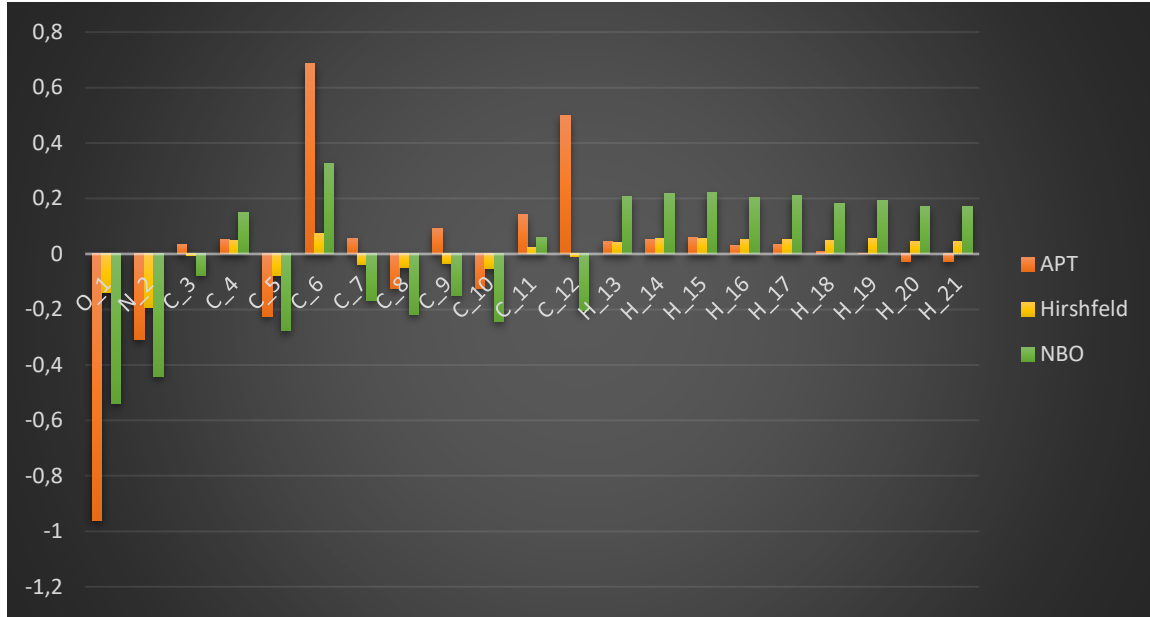
5.9 Yük Analizleri

Atomların elektronik yükleri bir molekülün bağlanma potansiyelini ve moleküllerin reaktivitesini belirler. Atomik yükler, moleküler moment, moleküler polarite ve elektronik yapı gibi molekülün birçok özelliğini de etkilerler. Ayrıca Fukui fonksiyonlarının hesaplamasında da atomik yükler kullanılmaktadır. Bu nedenle yük yoğunluğu değerlerinin belirlenmesi kuantum kimyasal hesaplamalarda önemli bir yere sahiptir (Büyükmurat vd 2001, Singh vd 2018, Yurdakul vd 2019).

6MQ molekülü B3LYP/6-311++G(d, p) baz seti ile optimize edildikten sonra, her atomun elektron nüfusu Natural Bond Orbital (NBO), Hirshfeld ve Atomik Polar Tensor (APT) analizleri ile aynı baz seti için hesaplanmıştır. Hesaplanan yük değerleri Çizelge 5.7’de listelenmiş ve Şekil 5.9’da sunulmuştur. Üç yük analizi için O₁, N₂, C₅, C₈ ve C₁₀ atomları negatif yüklü bulunurken, C₄, C₆, C₁₁, H₁₃, H₁₄, H₁₅, H₁₆, H₁₇, H₁₈ ve H₁₉ atomları pozitif yüklü bulunmuştur. Yük analizinden elde edilen veriler hem Fukui fonksiyonlarından elde edilen sonuçlarla hem de moleküler elektrostatik yüzey haritasından elde edilen sonuçlarla uyumludur.

Çizelge 5.9’de her üç yük yöntemiyle ilgili negatif değerler, Şekil 5.7’deki kırmızı bölgelerle temsil edilmektedir. Çizelgedeki pozitif yüklerde MEP haritasında mavi bölgeye karşılık gelir. Hem Fukui fonksiyonlarından elde edilen hem de moleküler elektrostatik yüzey haritasından elde edilen veriler yük analizlerinden elde edilen sonuçlarla kıyaslandığında her

üç yöntemde de nükleofilik (pozitif) ve elektrofilik (negatif) olarak davranan atom ve bölgelerin uyum içinde olduğu görülmektedir. Fukui fonksiyonları, MEP haritası ve yük analizlerinden elde edilen bilgiler sayesinde, 6MQ molekülünün reaksiyona girdiğinde hangi atom veya atomlardan daha yüksek bir olasılıkla bağ yapacağı bulunabilir.



Şekil 5.8. 6MQ için yük dağılımı

Çizelge 5.7. 6MQ için NBO, Hirshfeld ve APT atomik yüklerinin karşılaştırılması

Atomlar	APT	Hirshfeld	NBO
O ₁	-0.959	-0.13979	-0.538
N ₂	-0.310	-0.19201	-0.441
C ₃	0.036	-0.00614	-0.076
C ₄	0.053	0.048319	0.150
C ₅	-0.225	-0.07912	-0.276
C ₆	0.687	0.074668	0.327
C ₇	0.057	-0.03633	-0.166
C ₈	-0.124	-0.04941	-0.218
C ₉	0.090	-0.03268	-0.151
C ₁₀	-0.123	-0.05177	-0.242
C ₁₁	0.142	0.024869	0.058
C ₁₂	0.499	-0.00778	-0.205
H ₁₃	0.045	0.042872	0.208
H ₁₄	0.054	0.054445	0.219
H ₁₅	0.058	0.05548	0.220
H ₁₆	0.031	0.051803	0.203
H ₁₇	0.035	0.051058	0.210
H ₁₈	0.007	0.049104	0.183
H ₁₉	0.003	0.055238	0.193
H ₂₀	-0.028	0.043529	0.170
H ₂₁	-0.028	0.043529	0.170

6. SONUÇ

Literatürde serbest 6-metoksikinolin molekülünün teorik ve deneysel titreşimsel spektroskopik çalışmasına rastlanmamıştır. Bu tez çalışmasında öncelikle molekülün olası bütün konformasyon durumları için kinolin halkası ile metoksi grubu arasındaki C–O bağının burulma açılarına karşılık gelen enerji değerleri B3LYP fonksiyoneli ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplandı ve en uygun konformer yapı belirlendi. En düşük enerjiye sahip konformer yapı bulunarak, molekül optimize edildi. Optimize edilen en kararlı yapının titreşim frekansları ve geometrik parametreleri Gaussian 09W paket programı kullanılarak hesaplandı. 6-metoksikinolin N-oksit dihidrat kristalinin yapısı, 2013 yılında Moreno-Fuquen ve arkadaşları tarafından aydınlatılmıştır. Serbest 6-metoksikinolin molekülünün kristali olmadığı için, molekülün hesaplanan geometrik parametreleri bu çalışmadaki deneysel değerlerle karşılaştırıldı. Ayrıca iki yapının bağ uzunlukları ve bağ açılarını karşılaştırmak için ortalama kare sapma (RMSD) değerleri hesaplandı. Bu değerler bağ uzunlukları için 0.083, bağ açıları için 1.90661 olarak bulundu. Hesaplanan bağ uzunluğu, bağ açısı değerlerinin literatürde verilen deneysel sonuçlarla oldukça uyumlu olduğu görüldü.

Teorik olarak hesaplanan titreşimsel frekans değerlerinin, deneysel kırmızı-altı ve Raman değerleriyle uyumlu olduğu saptandı.

6-Metoksikinolinin HOMO-LUMO enerjileri arasındaki fark 4.61 eV olarak hesaplandı. Bu nedenle molekülün yüksek kimyasal kararlılığa ve düşük reaktiviteye sahip olduğu belirtildi. Hesaplanan elektrofilitiklik (ω) değeri 3.40 eV'dir. Bu parametre 1.5 eV'den büyük olduğu için molekül güçlü bir yapıya sahiptir.

Yük analizinden elde edilen verilerin, Fukui fonksiyonlarından elde edilen sonuçlarla ve moleküler elektrostatik yüzey haritasından elde edilen sonuçlarla uyumlu olduğu görüldü.



KAYNAKLAR

- Arjunan, V., Ravindran, P., Rani, T., and Mohan, S. (2011). FTIR, FT-Raman, FT-NMR, ab initio and DFT electronic structure investigation on 8-chloroquinoline and 8-nitroquinoline. *Journal of Molecular Structure*, 988(1-3), 91-101.
- Atılğan, A. (2013). *α -acetylpyridine ketone'ün ve argerol'lü bileşiğinin titreşimlerinin deneysel ve teorik olarak incelenmesi* Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 8.
- Badoğlu, S. (2013). *Karboksilik asit içeren kinolin ve kinoksalin ligandlarının titreşimsel spektroskopik özelliklerinin teorik ve deneysel çalışması*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 9,10.
- Balachandran, V., Murugan, M., Karpagam, V., Karnan, M., and Ilango, G. (2014). Conformational stability, spectroscopic (FT-IR & FT-Raman), HOMO–LUMO, NBO and thermodynamic function of 4-(trifluoromethoxy) phenol. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 130, 367-375.
- Balachandran, V., Rajeswari, S., and Lalitha, S. (2014). Thermal and magnetic properties and vibrational analysis of 4-(dimethylamino) pyridine: A quantum chemical approach. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 124, 277-284.
- Banwell, C.N. (1983). *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. London: McGraw-Hill, 77-80,97.
- Barrow, G.M. (1982). *Introduction to Molecular Spectroscopy*. Tokyo: McGraw-Hill, 4,5,172.
- Becke, A. D. (1993). A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *The Journal of Chemical Physics*, 98(2), 1372-1377.
- Bilkan, M. (2016). *İlaç dizaynında kullanılan bazı ligand bileşiklerinin yapılarının ve fiziksel özelliklerinin moleküler titreşim spektroskopisi ile deneysel ve teorik olarak incelenmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 6.
- Bransden, B.H., and Joachain, C.J. (1983). *Physics of Atom Molecules*. London: Longman, 386-387.
- Büyükmurat, Y., and Akyüz, S. (2001). Theoretical and experimental IR spectra and assignments of 3-aminopyridine. *Journal of Molecular Structure*, 563, 545-550.
- Cadavid-Vargas, J. F., Villa-Pérez, C., Ruiz, M. C., León, I. E., Valencia-Urbe, G. C., Soria, D. B., and Di Virgilio, A. L. (2019). 6-Methoxyquinoline complexes as lung carcinoma agents: induction of oxidative damage on A549 monolayer and multicellular spheroid model. *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 24(2), 271-285.
- Chang, R. (1971). *Basic Principles of Spectroscopy*. New York: Mc Graw Hill, 1-100.

- de Broglie, L. (1924). De Broglie's Theory of the Quantum and the Doppler Principle. *Nature*, 114(2854), 51,52.
- Erdik, E., and Sarıkaya, Y. (1986). *Temel Üniversite Kimyası*. Ankara: Hacettepe-Taş Kitapçılık, 128,134,145-147.
- Erdogdu, Y., Manimaran, D., Güllüoğlu, M. T., Amalanathan, M., Joe, I. H., and Yurdakul, S. (2013). FT-IR, FT-Raman, NMR spectra and DFT simulations of 4-(4-fluorophenyl)-1H-imidazole. *Optics and Spectroscopy*, 114(4), 525-536.
- Erdogdu, Y., Unsalan, O., Sajan, D., and Gulluoglu, M. T. (2010). Structural conformations and vibrational spectral study of chloroflavone with density functional theoretical simulations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 76(2), 130-136.
- Govindarajan, M., Ganasan, K., Periandy, S., Karabacak, M., and Mohan, S. (2010). Vibrational spectroscopic analysis of 2-chlorotoluene and 2-bromotoluene: A combined experimental and theoretical study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 77(5), 1005-1013.
- Hellal, A., Rachida, D., Zaout, S., Elkolli, M., Chafaa, S., Touafri, L., and Benbougerra, K. (2018). Structural, electronic, vibrational, optical and thermodynamic properties of 3-Oxo-3-p-tolylpropylphosphonic acid and 4-Oxo-4-p-tolyl-butyric acid: Density functional theory study. *Journal of Molecular Structure*, 1171, 527-540.
- Jensen (2013). *Atomic orbital basis sets*. WIREs Comput. Mol. Sci. 3(3). 273-295.
- Jensen, F. (1999). *Introduction to Computational Chemistry*. Newyork: John Wiley & Sons, 5-67, 440-462.
- Kidwai, M., Bhushan, K. R., Sapra, P., Saxena, R. K., and Gupta, R. (2000). Alumina-supported synthesis of antibacterial quinolines using microwaves. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 8(1), 69-72.
- Kleinman, D. A. (1962). Nonlinear dielectric polarization in optical media. *Physical Review*, 126(6), 1977.
- Kuştan, F. (2004). *Bazı metal (II) 2,2' bikinolin bileşiklerinin infrared spektroskopisi yöntemi ile incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 3.
- Liu, J., Han, H., Zhang, X., Li, S., Ge, S., Zhang, G., and Gao, T. (2018). First-principles study the structural, electronic, vibrational and thermodynamic properties of Zr_{1-x}Hf_xCoH₃. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(41), 19152-19163.
- Lu, T., and Chen, F. (2013). Bond order analysis based on the Laplacian of electron density in fuzzy overlap space. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(14), 3100-3108.
- Merrick, J. P., Moran, D., and Radom, L. (2007). An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(45), 11683-11700.

- Moreno-Fuquen, R., Hernandez, G., Kennedy, A. R., and Morrison, C. A. (2013). Supramolecular study, Hirshfeld analysis and theoretical study of 6-methoxyquinoline N-oxide dihydrate. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 69(6), 665-670.
- Morse, P. M. (1929). Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels. *Physical review*, 34(1), 57.
- Nakamoto, K. (2009). *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds* (part A.). John Wiley & Sons.
- Ozbay, A., and Gozutok, A. (2020). Density functional calculations on the structural and vibrational properties of 1, 4-diaminobutane. *Journal of Molecular Structure*, 1199, 126974.
- Pamuk, H. Ö., Pamuk F., ve Özden S. (1988, 5-16 Eylül). *Moleküler spektroskopi, Spektroskopi 88 Yaz Okulu Seminerleri, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon*. 10-120.
- Pereira, F., Xiao, K., Latino, D. A., Wu, C., Zhang, Q., and Aires-de-Sousa, J. (2017). Machine learning methods to predict density functional theory B3LYP energies of HOMO and LUMO orbitals. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 57(1), 11-21.
- Pulay, P. (2007). Analytical derivative methods in quantum chemistry. *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry, Part II, edited by KP Lawley*, 69, 241-286.
- Pulay, P., Fogarasi, G., Pongor, G., Boggs, J. E., and Vargha, A. (1983). Combination of theoretical ab initio and experimental information to obtain reliable harmonic force constants. Scaled quantum mechanical (QM) force fields for glyoxal, acrolein, butadiene, formaldehyde, and ethylene. *Journal of the American Chemical Society*, 105(24), 7037-7047.
- Raajaraman, B. R., Sheela, N. R., and Muthu, S. (2019). Spectroscopic, quantum computational and molecular docking studies on 1-phenylcyclopentane carboxylic acid. *Computational Biology and Chemistry*, 82, 44-56.
- Rocha, M., Di Santo, A., Arias, J. M., Gil, D. M., and Altabef, A. B. (2015). Ab-initio and DFT calculations on molecular structure, NBO, HOMO–LUMO study and a new vibrational analysis of 4-(dimethylamino) benzaldehyde. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136, 635-643.
- Sajan, D., Joe, H., Jayakumar, V. S., and Zaleski, J. (2006). Structural and electronic contributions to hyperpolarizability in methyl p-hydroxy benzoate. *Journal of Molecular Structure*, 785(1-3), 43-53.
- Saleem, H., Krishnan, A. R., Erdogdu, Y., Subashchandrabose, S., Thanikachalam, V., and Manikandan, G. (2011). Density functional theory studies on 2, 5-bis (4-hydroxy-3-methoxybenzylidene) cyclopentanone. *Journal of Molecular Structure*, 999(1-3), 2-9.

- Sarikaya, E. K., and Dereli, Ö. (2013). Molecular structure and vibrational spectra of 7-Methoxy-4-methylcoumarin by density functional method. *Journal of Molecular Structure*, 1052, 214-220.
- Sethi, A., Singh, R. P., Shukla, D., and Singh, P. (2016). Synthesis of novel pregnane-diosgenin prodrugs via Ring A and Ring A connection: A combined experimental and theoretical studies. *Journal of Molecular Structure*, 1125, 616-623.
- Singh, P., Islam, S. S., Ahmad, H., and Prabakaran, A. (2018). Spectroscopic investigation (FT-IR, FT-Raman), HOMO-LUMO, NBO, and molecular docking analysis of N-ethyl-N-nitrosourea, a potential anticancer agent. *Journal of Molecular Structure*, 1154, 39-50.
- Strekowski, L., Mokrosz, J. L., Honkan, V. A., Czarny, A., Cegla, M. T., Wydra, R. L., and Schinazi, R. F. (1991). Synthesis and quantitative structure-activity relationship analysis of 2-(aryl or heteroaryl) quinolin-4-amines, a new class of anti-HIV-1 agents. *Journal of Medicinal Chemistry*, 34(5), 1739-1746.
- Tewari, S., Chauhan, P. M. S., Bhaduri, A. P., Fatima, N., and Chatterjee, R. K. (2000). Syntheses and antifilarial profile of 7-chloro-4-(substituted amino) quinolines: a new class of antifilarial agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 10(13), 1409-1412.
- Tiwaria, S., Kirarb, S., Banerjee, U. C., Babuc, N. K., Singh, S., and Singh, I. P. (2020). Synthesis and biological evaluation of quinoline-quinazolinones for antimicrobial and antileishmanial potential. *Journal Indian Chem. Soc*, 97, 1251-1258.
- Turnell, G. (1972). *Infrared and Raman Spectra of Crystals*. New York: Academic Press, 75.
- Villa-Pérez, C., Ortega, I. C., Payán-Aristizábal, A. M., Echeverría, G., Valencia-Urbe, G. C., and Soria, D. B. (2015). Synthesis, crystal structure and physicochemical characterization of a Hg (II) complex with 6-methoxyquinoline as ligand. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 70(10), 719-725.
- Vincent, A. (1977). *Molecular Symmetry and Group Theory*, London: John Willey and sons, 55.
- Whiffen, D.H. (1971). *Spectroscopy* (Second edition). London: Longman, 86.
- Wilson, E.B., Decius, J.C., and Cross, C.P. (1995). *Molecular Vibrations*, New York: Mc Graw Hill, 388.
- Xavier, S., Periandy, S., Carthigayan, K., and Sebastian, S. (2016). Molecular docking, TG/DTA, molecular structure, harmonic vibrational frequencies, natural bond orbital and TD-DFT analysis of diphenyl carbonate by DFT approach. *Journal of Molecular Structure*, 1125, 204-216.
- Yasa, D. (2004). *Bazı metal (II) halojenür kinazolin bileşiklerinin titreşimsel spektroskopi ile incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 13,14.

- Yurdakul, Ş. (2010). *Spektroskopi ve grup teorisinin temelleri: ders notları*. Ankara: Gazi Kitabevi, 21.
- Yurdakul, Ş., Temel, E., and Büyükgüngör, O. (2019). Crystal structure, spectroscopic characterization, thermal properties and theoretical investigations on [Ag (methyl 4-pyridyl ketone) 2NO₃]. *Journal of Molecular Structure*, 1191, 301-313.
- Zevallos, J., and Toro-Labbé, A. (2003). A theoretical analysis of the Kohn-Sham and Hartree-Fock orbitals and their use in the determination of electronic properties. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 48(4), 39-47.
- Ziegler, J., Linck, R., and Wright, D. W. (2001). Heme Aggregation Inhibitors Antimalarial Drugs Targeting an Essential Biomineralization Process. *Current Medicinal Chemistry*, 8(2), 171-189.







GAZİ GELECEKTİR..