



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



Yüksek Lisans Tezi

**MILRINONE MOLEKÜLÜNÜN DENEYSEL VE KUANTUM
KİMYASAL HESAPLAMA YÖNTEMLERİYLE TİTREŞİM KİP VE
DALGASAYILARININ ANALİZİ**

Ünzile KALINCI

Fizik Anabilim Dalı

Atom ve Molekül Fiziği Programı

Elif Akalin

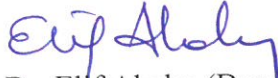
**DANIŞMAN
Prof. Dr. Elif AKALIN**

Temmuz, 2019

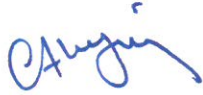
İSTANBUL

Bu çalışma, 25.07.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı, Atom ve Molekül Fiziği Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



Prof. Dr. Elif Akalın (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi



Prof. Dr. Sevim Akyüz
İstanbul Kültür Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi



Prof. Dr. Kubilay Balcı
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmam süresince gösterdiği her türlü ilgi, destek ve yardımlarından dolayı değerli hocam Prof. Dr. Elif AKALIN'a içtenlikle teşekkür ederim.

Yüksek lisans dönemimde benimle bilgilerini paylaşan ve desteklerini esirgemeyen Prof. Dr. Kubilay BALCI'ya ve Öğr. Gör. Dr. Sefa ÇELİK'e, ayrıca lisans ve yüksek lisans eğitimim sırasında büyük katkıları olan Atom ve Molekül Fiziği Anabilim Dalındaki tüm saygıdeğer öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Bütün hayatım boyunca hep yanımda olan, bana olan güvenini ve desteğini hiç yitirmeyen annem Sevinç KALINCI, kardeşlerim Münevver KALINCI ve H. Umut Kalıncı'ya teşekkürü borç bilirim. Her koşulda ve her zaman yanımda olan değerli arkadaşım Yasemin ŞALE'ye ve bütün arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Temmuz 2019

Ünzile KALINCI

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	vii
TABLO LİSTESİ.....	viii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	3
2.1. ELEKROMANYETİK DALGA.....	3
2.2. SPEKTRAL BÖLGELER.....	4
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	6
3.1. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ.....	6
3.1.1. Born-Oppenheimer Yaklaşıklığı	6
3.1.2. Kırmızıaltı (IR) Spektroskopisi	7
3.1.2.1. Beer-Lambert Yasası	10
3.1.2.2. Titreşim Sırasında Dipol Moment Değişimi	11
3.1.2.3. Klasik Mekanik Görüş Altında Infrared Spektroskopisi	11
3.1.2.4. Kuantum Mekanik Görüş Altında Infrared Spektroskopisi	12
3.1.3. Raman Spektroskopisi	13
3.1.3.1. Klasik Mekanik Görüş Altında Raman Olayı	14
3.1.3.2. Kuantum Mekanik Görüş Altında Raman Olayı	16
3.2. MOLEKÜLER TİTREŞİMLER	16
3.2.1. Harmonik Titreşici.....	16
3.2.2. Anharmonik Titreşici.....	18
3.3. TİTREŞİM SPEKTROMETRELERİ	20
3.3.1. IR Spektrometresi	20
3.3.2. FT-Raman Spektrometresi.....	23
3.4. MOLEKÜLER ENERJİ HESAPLAMA YÖNTEMLERİ	24
3.4.1. Ab-Initio Hesaplama Yöntemleri	24

3.4.2. DFT (Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi).....	25
3.4.3. Yarı Ampirik Yöntemler	26
4. BULGULAR.....	27
4.1. MILRINONE MOLEKÜLÜ	27
4.2. MILRINONE MOLEKÜLÜNÜN SİMETRİ VE NOKTA GRUBU	28
4.3. KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALAR.....	30
4.3.1. Milrinone Molekülünün Geometrisinin Oluşturulması	30
4.3.2. Milrinone Molekülünün DeneySEL ve Teorik Spektrumlarının İncelenmesi	45
4.3.3. Raman Aktivite-Şiddet Dönüşümü.....	45
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	48
KAYNAKLAR.....	53
ÖZGEÇMİŞ	56

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Elektromanyetik dalga bileşenleri	3
Şekil 2.2: Elektromanyetik spektrum.....	5
Şekil 3.1: Bağ gerilme titreşimine örnek ($C\equiv N$ bağ gerilmesi)	8
Şekil 3.2: Düzlem içi açılı bükülmesine bir örnek (NH bükülmesi).....	8
Şekil 3.3: Düzlem dışı açılı bükülmesine örnek (düzlem dışı CH bükülmesi)	9
Şekil 3.4: Burulma (torsiyon) hareketine örnek (halka torsiyonu)	10
Şekil 3.5: Madde ortamında ilerleyen ışının soğurulma süreci	11
Şekil 3.6: Stokes, Antistokes ve Rayleigh saçılmaları	14
Şekil 3.7: İki atomlu bir molekül sistemi için Morse potansiyeli	18
Şekil 3.8: IR spektrometresinin blok diyagramı	20
Şekil 3.9: FT-IR spektrometresinin blok diyagramı	21
Şekil 3.10: Michelson interferometresi	22
Şekil 3.11: Raman spektrometresi blok diyagramı	24
Şekil 4.1: Milrinone molekülü (-keto formu).....	27
Şekil 4.2: Milrinone molekülü (-enol formu).....	27
Şekil 4.3: PES grafiği (potansiyel enerji yüzeyi)	30
Şekil 4.4: Milrinone molekülüne ait teorik (a) ve deneysel (b) IR spektrumları	46
Şekil 4.5: Milrinone molekülüne ait teorik (a) ve deneysel (b) Raman spektrumları.....	47

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 4.1: Milrinone molekülünün simetri elemanları.....	28
Tablo 4.2: C1 nokta grubu karakter tablosu.....	29
Tablo 4.3: Molekülün optimizasyon hesaplamaları sonucunda elde edilen toplam enerji değerleri.....	31
Tablo 4.4: Milrinone molekülünün (-keto formu) B3LYP/6-311++G(d,p) ile optimize edilmiş geometri parametreleri.....	33
Tablo 4.5: Milrinone molekülünün (-keto formu) FT-IR ve FT-Raman spektrumlarından elde edilen deneysel dalgasayıları ile DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi kullanılarak hesaplanan temel titreşim dalgasayıları, IR şiddeti ve Raman aktivite değerleri ve VEDA programı ile hesaplanan potansiyel enerji dağılımları.	36
Tablo 4.6: Milrinone molekülünün (-enol formu) B3LYP/6-311++G(d,p) ile optimize edilmiş geometri parametreleri.....	39
Tablo 4.7: Milrinone molekülünün (-enol formu) FT-IR ve FT-Raman spektrumlarından elde edilen deneysel dalgasayıları ile DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi kullanılarak hesaplanan temel titreşim dalgasayıları, IR şiddeti ve Raman aktivite değerleri ve VEDA programı ile hesaplanan potansiyel enerji dağılımları.	42

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
c	: Işık hızı
D_e	: Ayrışma enerjisi
ΔE	: Molekölün iki enerji seviyesi arasındaki fark
e	: Elektronun yükü
E_{xc}	: Değiştokuş-Korelasyon enerjisi
h	: Planck sabiti
λ	: Dalgaboyu
m_e	: Elektronun kütlesi
μ	: İndirgenmiş kütle
μ_{nm}	: Geçiş dipol momentı
v	: Titreşim kuantum sayısı

Kısaltmalar	Açıklama
DFT	: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
HF	: Hartree-Fock
HF-SCF	: Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi
IR	: Infrared
SCF	: Öz Uyumlu Alan

ÖZET

MILRINONE MOLEKÜLÜNÜN DENEYSEL VE KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMA YÖNTEMLERİYLE TİTREŞİM KİP VE DALGASAYILARININ ANALİZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ünzile KALINCI

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Elif AKALIN

Bu çalışmada, konjestif kalp yetersizliğinin intravenöz tedavisinde ilaç olarak kullanılan Milrinone molekülünün bilinen iki totomeri için, teorik hesaplamalarda Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) ve deneysel olarak da Infrared ve Raman spektrometreleri kullanılarak yapısal ve titreşimsel analiz yapılmıştır.

Molekülün her iki totomeri için, yapıyı en çok etkileyebilecek torsiyon açısı taranarak en uygun geometriler elde edilmiştir. Molekülün en düşük enerjili totomeri (keto formu) için harmonik dalgasayılarına anharmonik düzeltme yapılarak ve her iki totomer için de ayrıca “ikili ölçeklendirme çarpanı” yöntemi kullanılarak iyileştirilen dalgasayıları yardımıyla FT-IR ve FT-Raman spektrumlarında gözlenen temel bantların işaretlemeleri yapılmıştır.

Temmuz 2019, 69 sayfa.

Anahtar kelimeler: Milrinone, Kırmızıaltı, Infrared, Raman, DFT, Totomerleşme



SUMMARY

ANALYSIS OF VIBRATIONAL WAVENUMBERS AND MODES OF MILRINONE MOLECULE BY EXPERIMENTAL AND QUANTUM CHEMICAL CALCULATION METHODS

M.Sc. THESIS

Ünzile KALINCI

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Sciences

Department of Physics

Supervisor : Prof. Dr. Elif AKALIN

In this research, for the two known tautomers of the Milrinone molecule which is used as a drug in the intravenous treatment of congestive heart failure, structural and vibrational analysis have been performed using Density Functional Theory (DFT) in theoretical calculations and experimentally by using Infrared and Raman spectrometers.

For both tautomers of the molecule, the optimized structures have been obtained by scanning the dihedral angle that can mostly affect their structures. Anharmonic corrections have been done on harmonic wavenumbers of the minimum energy tautomer (-keto form) of the molecule. “Dual scaling factor” method also has been applied to both tautomers. With the help of these improved wavenumbers, assignments of the bands in FT-IR and FT-Raman spectra have been carried out.

July 2019, 69 pages.

Keywords: Milrinone, Infrared, Raman, DFT, Tautomerism



1. GİRİŞ

2-piridon halka sistemi içeren bileşiklerin geniş bir biyolojik aktivite spektrumuna sahip oldukları bilinmektedir [1-3]. Bu gruba giren milrinone molekülü konjestif kalp yetersizliğinin kısa süreli intravenöz tedavisinde kullanılan kardiyotonik (kalp kasının kasılma gücünü artıran) bir ilaçtır. Kalp rahatsızlıklarının tedavisinde yaygın olarak kullanılan diüretiklerden ve vazodilatörlerden (damar genişletici) farklı olarak, hem izotropik hem de periferik vazodilatör aktivitesi gösteren yeni bir ilaç sınıfına girmektedir [4]. Bebeklerde ve çocuklarda kalp fonksiyonlarını iyileştirdiği bilinmektedir. Milrinone kalp atış hızını, kan basıncını veya pulmoner basıncı etkilemeden oksijen iletimini artırır [5].

Totomerleşme izomerleşmenin özel bir çeşididir. Bir molekülün yapısındaki bir çift bağın ve hidrojen atomunun yerdeğiştirmesi ile başka bir moleküle dönüşmesine totomerleşme bu moleküllere de totomerler denir [6].

Milrinone molekülünün yapısındaki halka içi asilamid grubu nedeniyle taban durumunda keto- ve enol- formları arasında farklı şartlarda oluşabilen proton transferi yoluyla totomerik dönüşüm geçirdiği bilinmektedir [7, 8].

Milrinone molekülünün her iki totomeri için Gaussian'09 [9] paket programı B3LYP/DFT yöntemi ve 6-311++G (d,p) baz seti kullanılarak geometri parametreleri ve titreşim dalgasayısı hesaplamaları yapılmış, FT-IR ve FT-Raman spektroskopik yöntemleri ile de deneysel titreşim dalgasayıları elde edilmiştir. Molekülün geometrisini etkileyecek torsiyon açısı taranarak (scan yöntemi) analiz edilmiş ve molekülün en uygun geometrisi elde edilmiştir. Molekülün geometrik yapı hesabından elde edilen sonuçlar ile deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Molekülün FT-IR ve FT-Raman spektrumlarının detaylı incelenmesi ve titreşimsel analizi VEDA [10] programı yardımıyla elde edilen potansiyel enerji dağılımı (PED) hesaplamalarından yardım alınarak yapılmıştır. En düşük enerjili totomeri için ek olarak anharmonik düzeltme de yapılmıştır.

2017 yılında yapılan bir çalışmada Milrinone molekülünün Hartree-Fock ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (6-31G(d,p)) yöntemleri ile geometrik, konformasyonel ve spektroskopik (FT-IR ve FT-Raman) analizi yapılp lineer olmayan optik aktivitesi

hesaplanmıştır [2]. Bir başka çalışmada ise 3-21G(d,p) baz seti ile molekülün elektrostatik potansiyeli ve atomik yük dağılımları incelenmiştir [11]. NMR yöntemiyle molekülün üç boyutlu yapısı çalışılmıştır [4]. Kristal yapısı sentezlenerek X-ışını kırınımı yöntemiyle karakterize edilmiştir [12, 13]. Ayrıca molekülün çeşitli komplekslerinin kristal yapı çalışmaları da bulunmaktadır [7, 14]. Altomare ve arkadaşlarının çalışmasında ise elektroforez ve morötesi spektroskopik yöntemler kullanılarak molekülün iyonizasyon özellikleri incelenmiştir [15].

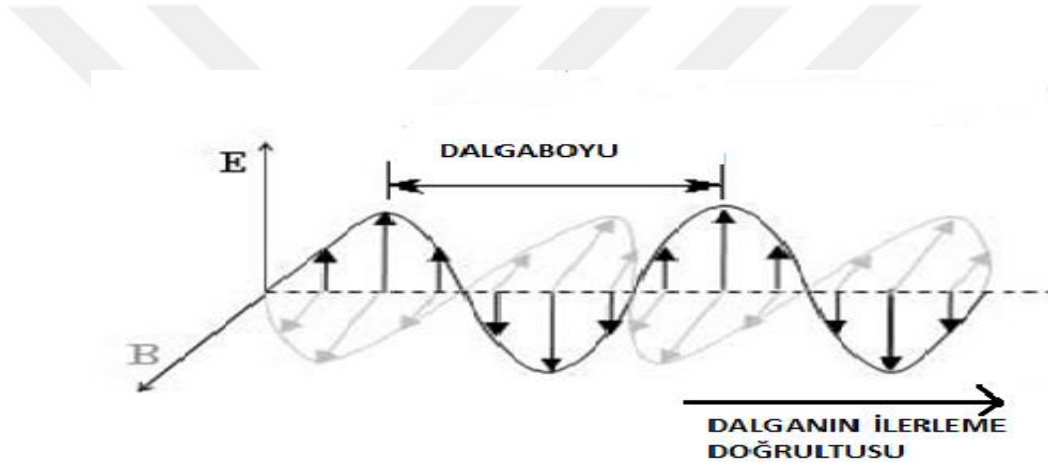


2. GENEL KISIMLAR

2.1. ELEKTROMANYETİK DALGA

Elektromanyetik dalga ilk olarak James Clark Maxwell tarafından detaylı bir şekilde tanımlanmıştır.

Maxwell denklemleri $\vec{E}$ ve $\vec{B}$ 'nin simetrik olduğunu yani tek başına olamayacağını ifade etmektedir. Elektromanyetik dalgalar yayılış yönüne dik olarak titreşmektedirler [16].



Şekil 2.1: Elektromanyetik dalga bileşenleri.

Maxwell'e göre ışık elektromanyetik dalgadır ve bu dalganın hızı ışık hızına eşittir.

$\vec{E}$ ve $\vec{B}$ aynı fazdadır; aynı anda aynı uzay noktasında bulunurlar.

Elektromanyetik dalgalar;

$$\vec{E} = E_0 \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - vt \right) \quad (2.1.1)$$

$$\vec{B} = B_0 \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - vt \right) \quad (2.1.2)$$

Bileşenlerini içermektedir.

- Elektromanyetik dalganın dalgaboyu ve frekansı sırasıyla λ ve ν ile verilir.
- $c = \lambda\nu$ ise elektromanyetik dalganın hızıdır.

2.2. SPEKTRAL BÖLGELER

Elektromanyetik dalgaların tüm frekanslarını içeren topluluğa elektromanyetik spektrum denir. Elektromanyetik spektrumu en uzun dalga boyundan en kısa dalgaboyuna doğru açıklarsak;

Radyo Dalgaları Bölgesi; yaklaşık 1×10^4 m ve 1×10^{-1} m arasında dalgaboyuna sahiptir. Çekirdek spin geçişlerinin gözlemlendiği bölgedir. Bu bölgede Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) çalışmaları gerçekleştirilmektedir.

Mikrodalga Bölgesi; yaklaşık 1×10^{-3} m ve 1×10^{-1} m arasında dalgaboyuna sahiptir. Kısa dalgalardan dolayı radar sistemlerinin çalıştığı ve ayrıca moleküllerin saf dönülerinin incelendiği bölgedir.

Kırmızıaltı Bölge (IR bölgesi); yaklaşık $7,5 \times 10^{-7}$ m ve 1×10^{-3} m arasında dalgaboyuna sahip ve görünür bölge ile mikrodalga bölge arasındaki spektral bölgedir. Bu spektral bölgede moleküllerin titreşimleri incelenebilmektedir. Bu bölgedeki çalışmalarda dalgasayısı birimi olan cm^{-1} kullanılmaktadır. Dalgasayısı ($\bar{\nu}$), birim uzunluk içinde yerleşen tam dalga adedidir. Dalgasayısı cm cinsinden dalgaboyunun tersi olup birimi cm^{-1} 'dir [17-19].

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{cm}^{-1}) \quad (2.2.1)$$

Bu bölge, kendi içerisinde dalgasayısı aralığına göre üç kısma ayrılmaktadır:

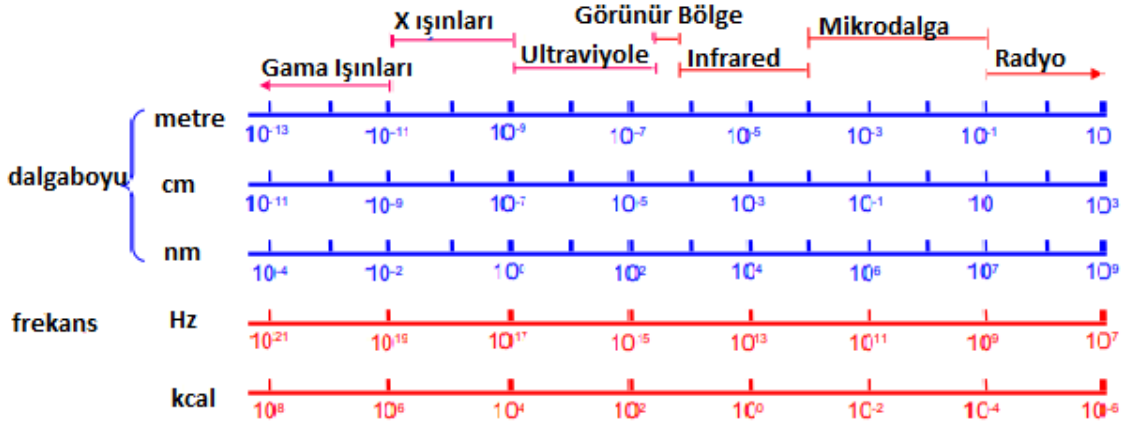
- Yakın Kırmızıaltı Spektral Bölge; 4000 cm^{-1} ve 10000 cm^{-1} arasında dalgasayısına sahiptir veya $0,75 \mu\text{m} - 3 \mu\text{m}$ arasında dalgaboyuna sahip fotonlardan oluşan kısımdır. Moleküllerin üstton veya temel gerilme bantlarının kombinasyon titreşimleri bu bölgede yer alır [17-19].
- Orta Kırmızıaltı Spektral Bölge; 400 cm^{-1} ve 4000 cm^{-1} arasında dalgasayısına sahiptir veya $3 \mu\text{m} - 25 \mu\text{m}$ arasında dalgaboyuna sahip fotonlardan oluşan kısımdır. Moleküllerdeki tekli, çiftli ve üçlü bağ titreşim geçiş bantlarının gözlemlendiği bu bölge parmak izi bölgesi olarak da bilinmektedir.

- Uzak Kırmızıaltı Spektral Bölge; 400 cm^{-1} ve 10 cm^{-1} arasında dalgasayısına sahiptir veya $25\mu\text{m} - 1000 \mu\text{m}$ arasında dalgaboyuna sahip fotonlardan oluşan kısımdır. Ağır atom içeren moleküllerin titreşimleri, moleküler torsiyon ve kristal örgü titreşimleri incelendiği bölgedir [17-19].

Morötesi ve Görünür Bölge; yaklaşık $8 \times 10^{-7} \text{ m}$ ile $2 \times 10^{-7} \text{ m}$ dalgaboyları aralığında olan fotonların oluşturduğu bölgedir. Bu bölge moleküllerin dış orbitallerindeki elektronların uyarıldığı bölgedir.

X Işınları Bölgesi; yaklaşık $1 \times 10^{-8} \text{ m}$ ile $1 \times 10^{-11} \text{ m}$ dalgaboyları aralığında fotonların oluşturduğu bölgedir. X ışınları, atomların iç orbitallerine yerleşen elektronların uyarılmasında kullanılır.

Gama Işınları; $1 \times 10^{-11} \text{ m}$ ile $1 \times 10^{-15} \text{ m}$ dalgaboyu aralığındaki bölgedir. Bu bölge dalgaboyu en küçük enerjisi en yüksek bölgedir. Radyoaktif çekirdekler tarafından nükleer tepkimeler süresince yayılan elektromanyetik dalgalardır. Bu bölgede çekirdek içi geçişler incelenir.



Şekil 2.2: Elektromanyetik spektrum.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

Spektroskopi; elektromanyetik dalga ile maddenin etkileşimini inceleyen bilim dalıdır. Bu etkileşim molekülün üzerine gönderilen elektromanyetik dalga sayesinde molekülün yaydığı ya da soğurduğu ışınım ile gözlenmektedir [20, 21].

Spektroskopi yöntemi ile yapılan bu incelemelerle molekülün fiziksel veya kimyasal özellikleri hakkında bilgi edinebiliriz.

Moleküler spektrumu elektromanyetik ışınının soğurulması ya da yayınlanması sırasında hangi moleküler enerjinin değiştiğine göre sınıflandırmak için molekülün toplam enerjilerini oluşturan bileşenleri sınıflandırmak gerekir. Bu sınıflandırma Born-Oppenheimer yaklaşımı ile yapılmaktadır [20, 21].

3.1.1. Born-Oppenheimer Yaklaşıklığı

Moleküller çok sayıda ve birbirlerinden farklı atomlardan oluşmaktadırlar. Bu atomların elektronik yapıları da birbirlerinden farklıdır. En basit moleküllerde bile Schrödinger dalga denklemini çözüme ulaştırmanın yolu çekirdeklerin hareketsiz olduğunu varsaymaktır. Bu varsayım Born-Oppenheimer yaklaşıklığı olarak adlandırılır. Yaklaşımın temeli elektronlar ile atom çekirdeğinin arasındaki büyük kütle farkıdır. Bu durumda elektronlar çekirdeğe göre daha hızlı hareket etmektedirler. Elektronların ve atomik çekirdeklerin Hamiltonyen enerji operatörlerinin birbirinden ayrı olarak ele alınması molekülün toplam dalga fonksiyonunun elektronlara ve çekirdeklere ait dalga fonksiyonunun çarpımı olarak yazılmasını sağlamaktadır [19, 21].

$$\Psi_{\text{toplam}} = \Psi_{\text{elektronik}} \Psi_{\text{çekirdek}} \quad (3.1.1)$$

İki atomlu, tek elektronlu moleküler sistem için toplam Hamiltonyen enerji operatörünü veren bağıntı:

$$H_{\text{toplam}} = \left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 M} \nabla_A^2 - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 M} \nabla_B^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} \right] - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} \quad (3.1.2)$$

$$H_{\text{toplam}} = H_{\text{çekirdek}} + H_{\text{elektronik}} \quad (3.1.3)$$

Çok elektronlu bir molekül sisteminde elektronların itme terimlerinde Hamiltonyen operatörüne dahil edilir. Son olarak ele alınan molekülün toplam enerjisi toplam hamiltonyen enerji operatörü dalga fonksiyonuna uygulanarak Schrödinger dalga denklemi çözümü elde edilmektedir.

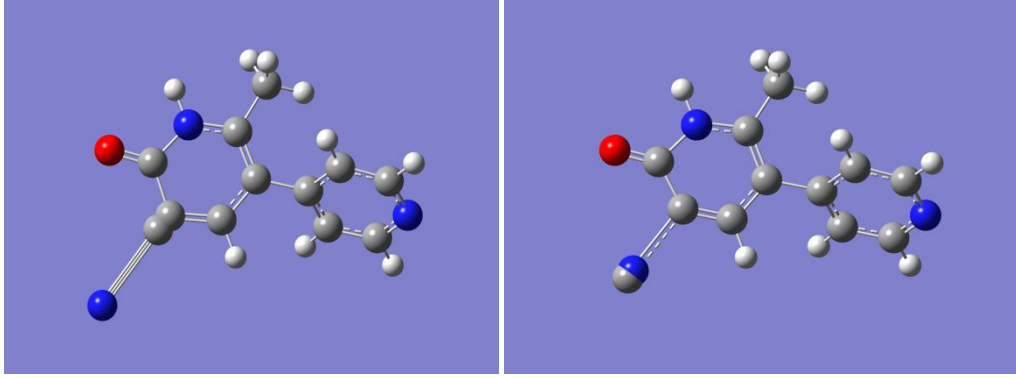
$$(H_{\text{çekirdek}} + H_{\text{elektronik}}) \Psi_{\text{elektronik}} \Psi_{\text{çekirdek}} = E_{\text{toplam}} \Psi_{\text{elektronik}} \Psi_{\text{çekirdek}} \quad (3.1.4)$$

$$H_{\text{toplam}} \Psi_{\text{toplam}} = E_{\text{toplam}} \Psi_{\text{toplam}} \quad (3.1.5)$$

3.1.2. Kırmızıaltı (IR) Spektroskopisi

IR Spektroskopisi'nde, soğurulan veya yayımlanan ışık incelenmektedir. Molekülleri oluşturan atomlar sürekli bir hareket içindedirler ve bu hareketleri, bir eksen etrafında dönme, bir molekül bağ uzunluğunun periyodik olarak uzayıp kısılması veya moleküldeki açılarının periyodik olarak değişmesi şeklindedir. Bu son iki harekete titreşim hareketi denir. Moleküller titreşim hareketlerini bazı başlıklar altında incelemek olasıdır [17-25].

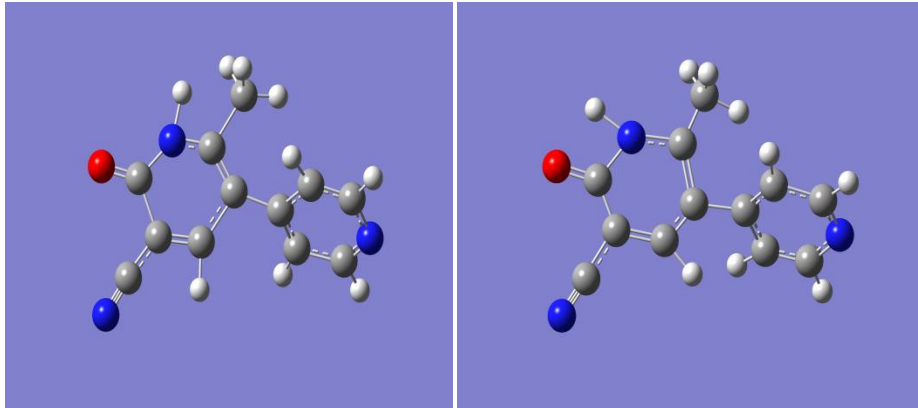
1. Gerilme Titreşimleri: İki atomun arasındaki bağda gerçekleşen periyodik hareketlere gerilme titreşimi adı verilmektedir. Molekülün simetri özelliklerine bağlı olarak, bu temel titreşim hareketleri simetrik ve asimetrik bağ gerilmesi şeklinde tanımlanabilmektedir. Molekülün dönü eksenine veya yansıma düzlemine göre simetrik olan titreşimler simetrik, asimetrik olan titreşimler ise asimetrik titreşimler olarak isimlendirilir.



Şekil 3.1: Bağ gerilme titreşimine örnek ($C\equiv N$ bağ gerilmesi).

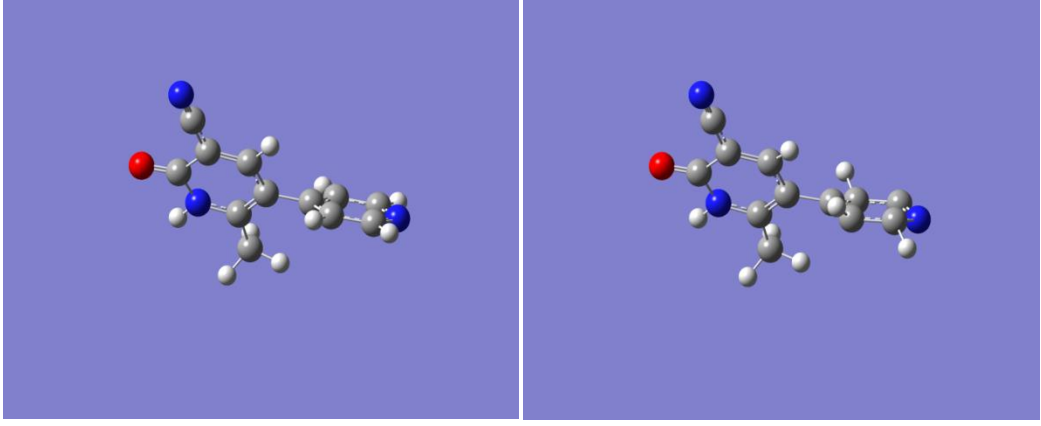
2. Bükülme Titreşimleri: İki atomun aralarındaki kimyasal bağa dik doğrultuda ve birbirlerine göre zıt yönde hareketleri şeklinde, yani açı değişimi olarak tanımlanmaktadır. Bir molekülün sahip olabileceği bükülme titreşimleri düzlem içi açı bükülmesi ve düzlem dışı açı bükülmesi (burulma, torsiyon) olarak iki grupta incelenebilir. Bu titreşimlere bazı moleküllerde wagging, rocking, twisting ve scissoring gibi özel isimler de verilmektedir.

Düzlem içi açı bükülmesi; bir merkez atomla ilişkili iki kimyasal bağ üzerinde gerçekleşen bükülme hareketleri şeklinde tanımlanabilmektedir.



Şekil 3.2: Düzlem içi açı bükülmesine bir örnek (NH bükülmesi).

Düzlem dışı açı bükülmesi; bir merkez atoma bağlı üç atomun oluşturacağı düzleme dik doğrultuda dördüncü atomun bükülme hareketinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.3: Düzlem dışı açılı bükülmesine örnek (düzlem dışı CH bükülmesi).

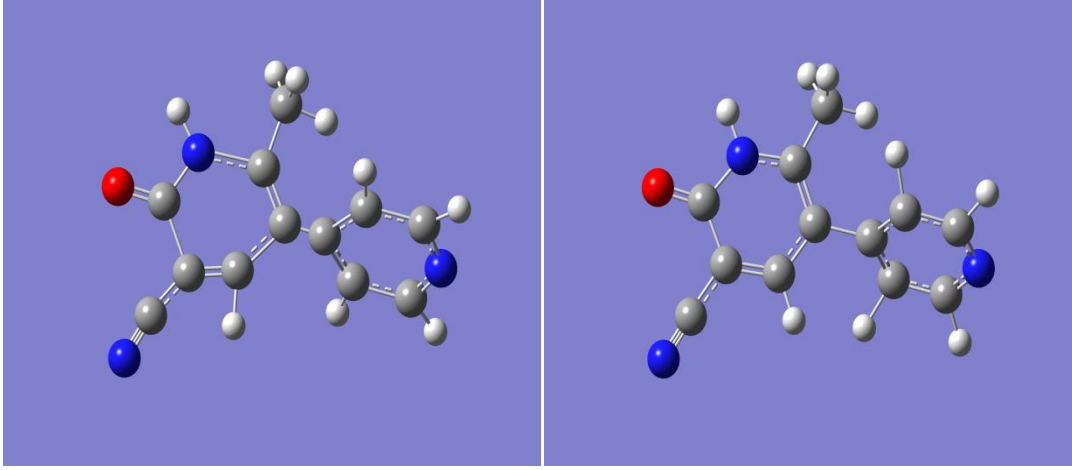
Wagging; büyük bir molekül içinde yer alan bazı küçük molekül gruplarına ait özel titreşim hareketlerinden birisi, wagging olarak adlandırılmaktadır. Hareketi gerçekleştiren ve büyük molekülün bir parçası olan grup, iç koordinatlarında bir değişim meydana getirmeden büyük molekülün içinde bulunduğu düzleme dik doğrultuda ve moleküler eksene göre simetrik bir salınım hareketi gerçekleştirmektedir.

Rocking; hareketi gerçekleştiren küçük grubun atomik yer değiştirmeleri grubun iç koordinatlarında değişim oluşturmada moleküler eksene göre asimetrik ve molekül düzlemine göre paralel biçimde gerçekleşir.

Burulma (torsiyon); düzlem dışı açılı bükülme hareketlerinin bir sonucu olarak oluşan, burulma veya torsiyon olarak adlandırılan, en az dört atomun oluşturduğu iki düzlem arasındaki dihedral açılı iç koordinatının değişimi ile ilişkili olan titreşim hareketidir.

Twisting; hareketi gerçekleştiren ve büyük molekülün bir parçası olan grup, iç koordinatlarında bir değişim meydana getirmeden büyük molekülün içinde bulunduğu düzleme dik doğrultuda ve moleküler eksene göre asimetrik bir salınım hareketi gerçekleştirmektedir.

Scissoring (makas); hareketi gerçekleştiren küçük gruptaki iki atomun simetrik bir şekilde birbirine yaklaşarak uzaklaşarak aralarındaki açının bükülmesidir.



Şekil 3.4: Burulma (torsiyon) hareketine örnek (halka torsiyonu).

3.1.2.1. Beer – Lambert Yasası

Johann Heinrich Lambert tarafından 18.yüzyılda keşfedilen katı bir madde içerisinde ilerleyen elektromanyetik ışınının madde tarafından soğurulma miktarının maddenin kalınlığına bağlı olduğunu ifade eden yasadır. Buna göre gelen ışının şiddeti ile örnekten çıkan ışının şiddeti arasındaki ilişkiyi veren bağıntı;

$$I = I_0 e^{-\epsilon lc} \quad (3.1.6)$$

Burada ortamın soğurma katsayısı ϵ ile madde ortamının yoğunluğu c ile gösterilmektedir. I_0 : gelen ışığın şiddeti I ise geçen ışığın şiddetidir.

Geçen ışın şiddetinin gelen ışın şiddetine oranı transmittans olarak adlandırılır:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.1.7)$$

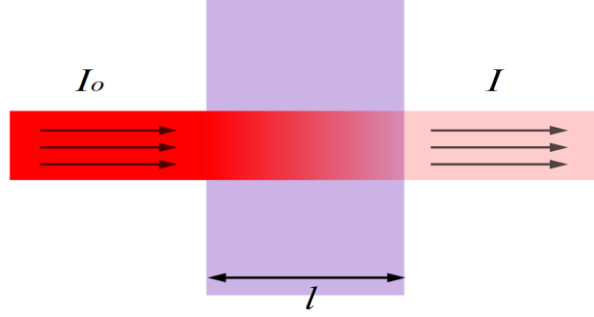
Herhangi bir dalgasayısında örneğe ait absorbans (A) madde ortamında ilerleyen ışınının soğurulma yüzdesidir ve aşağıdaki gibi gösterilmektedir [20].

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad \text{ya da} \quad A = -\log T \quad (3.1.8)$$

Bu iki durum için soğurma:

$$A = \epsilon lc \quad (3.1.9)$$

bağıntısıyla verilmektedir.



Şekil 3.5: Madde ortamında ilerleyen ışının soğurulma süreci.

3.1.2.2. Titreşim Sırasında Dipol Moment Değişimi

IR ışınımının molekül tarafından soğurulabilmesi için gerekli olan kural, molekülün titreşim anında dipol momentinin değişmesidir. Değişen dipol moment elektromanyetik dalganın elektrik alanıyla etkileşebilmektedir. Molekülün titreşim sırasında değişen dipol moment varsa o titreşim için IR aktiftir denir. Eşit atomlu diatomik moleküllerde (N_2 , O_2 , Cl_2 gibi) var olan tek titreşim hareketinde dipol moment değişimi olmadığı için bu moleküller IR inaktiftirler.

3.1.2.3. Klasik Mekanik Görüş Altında Infrared Spektroskopisi

Klasik görüşe göre, iki atomlu bir molekülün bağ gerilme titreşimi, bir yayın iki ucuna bağlanmış iki kütleden oluşan mekanik bir sistem ile modellenenilmektedir. Yayın iki ucundaki kütlelerden birinin yay eksenini yönünde çekilip bırakılmasıyla ortaya çıkan hareket, basit harmonik hareket olarak adlandırılmaktadır. Bir yayın ucuna bağlı m kütleli parçacığın titreşimi göz önüne alınırsa; yayın ucundaki kütle yay eksenini yönünde çekildiğinde, denge halinden x kadar uzaklaştırılırsa, yayı ilk haline getirmek için gerekli kuvvet F , x ile orantılı olmaktadır. Hooke Kanunu olarak bilinen bu ifade aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır.

$$F = -k \cdot x \quad (3.1.10)$$

k , kuvvet sabiti olup, yayın esneklik özelliği hakkında bilgi verir. Harmonik titreşici modeli, Hooke Kanunu ve Newton'un İkinci Kanunu çerçevesinde incelenerek, iki atomlu bir molekül için titreşim frekansı aşağıdaki bağıntı ile verilir.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.1.11)$$

Bu ifadede k, iki atomu birbirine bağlayan yayın (kimyasal bağın) kuvvet sabiti, μ ise açık ifadesi aşağıda verilen iki atomun kütlelerine bağlı olarak yazılan indirgenmiş kütleyi temsil etmektedir:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (3.1.12)$$

Buna göre iki atomlu bir molekülün frekansı, atomların kütlelerine ve atomları birbirine bağlayan yayın kuvvet sabitine bağlı olarak verilmektedir [17-21].

3.1.2.4. Kuantum Mekanik Görüş Altında Infrared Spektroskopisi

Kuantum mekaniğine göre Ψ_n ve Ψ_m dalga fonksiyonları ile belirtilen n. ve m. iki titreşim düzeyi arasında geçiş olabilmesi için, ışıyım soğurma şiddetinin bir ölçüsü olan μ_{nm} geçiş dipol momentinin bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekmektedir.

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \Psi_n^* \vec{\mu} \Psi_m \delta\tau \neq 0 \quad (3.1.13)$$

Ψ_n : n. uyarılmış enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu.

Ψ_m : Taban enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu.

$\delta\tau$: Hacim elemanı.

μ : Elektriksel dipol moment operatörü.

Q_k , titreşim koordinatı olmak üzere $\vec{\mu}$ yerine,

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 \right\} Q_k \quad (3.1.14)$$

$$\vec{\mu}_{nm} = \vec{\mu}_0 \int \Psi_n^* \Psi_m \delta\tau + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 \right\} \int \Psi_n^* Q_k \Psi_m \delta\tau \quad (3.1.15)$$

μ_0 denge durumundaki elektriksel dipol moment olmak üzere; burada ilk terimdeki Ψ_n ve Ψ_m ortogonal olduklarından ($n \neq m$) bu terim sıfır olmaktadır.

İkinci terimde $\left[\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right]_0$ sabit olduğundan, integral dışına alınabilmektedir.

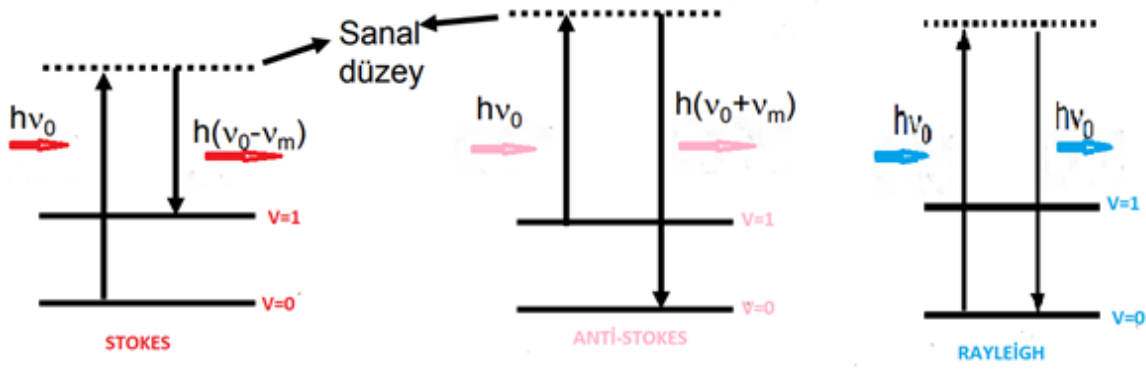
Taban enerji düzeyinden uyarılmış enerji düzeyine geçiş olasılığı $|\mu_{nm}|^2$ ile orantılıdır. Bu nedenle, IR Spektroskopisi'nde bir molekülün herhangi bir titreşiminin gözlenebilmesi için, söz konusu titreşim sırasında, molekülün elektriksel dipol momentindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekmektedir.

IR aktiflik için dipol moment bağıntısındaki ikinci terim içinde yer alan integral ifadesinin sıfırdan farklı değer alması zorunludur. Bu koşulun sağlanabilmesi için $\int \Psi_n^* \vec{\mu} \Psi_m$ ifadesinin bir çift fonksiyon olması zorunludur. Bütün vektörlerin tek fonksiyonlarla ifade edildiği bilindiğine göre, söz konusu ifadenin çift fonksiyon olabilmesi için dalga fonksiyonlarından birisinin çift, diğerinin ise tek fonksiyon olması gereklidir. Bu durumun getirdiği sonuç ise, ışımalı yani izinli geçiş kuralıdır. Dolayısıyla kuantum sayıları arasındaki farkın $\Delta v = \pm 1$ olduğu geçişler harmonik titreşici modelinde izinlidir. Anharmonik titreşici modelinde ise, izinli geçişler için $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ şartı bulunmaktadır [17, 20, 23-25].

3.1.3. Raman Spektroskopisi

Raman Saçılması ilk olarak, Hintli bilim adamı Sir Chandrasekhara Venkata Raman tarafından gözlenmiştir. Raman'ın günışığını kullanarak yaptığı bu keşif, 1930 yılında Nobel Fizik Ödülü almıştır. Raman spektroskopisi bir saçılma spektroskopisidir. Bu olayda madde üzerine madde moleküllerinin soğuramayacağı bir frekansta yani geçirgen olduğu bölgede (uv veya görünür), monokromatik (tek renkli=tek frekanslı) ışık gönderilmekte ve saçılan ışık incelenmektedir.

Saçılma sırasında elektromanyetik ışıma molekül ile etkileşime girip molekülü kısa ömürlü sanal enerji seviyesinde uyarmaktadır. Bu seviye kararlı olmadığından molekül ışıma yaparak kararlı alt seviyelere iner.



Şekil 3.6: Stokes, Antistokes ve Rayleigh saçılmaları.

Saçılma sırasında gelen ışınımı oluşturan fotonlar ile moleküller etkileşmektedirler. Bu etkileşimler esnek ya da esnek olmayan çarpışmalar şeklinde tanımlanabilir. Esnek çarpışmalarda molekülün enerjisinde değişme olmaz, gönderilen fotonun enerjisi ile yayınlanan fotonun enerjisi aynı olmaktadır. Bu duruma Rayleigh saçılması denir. Saçılan ışının frekansı gönderilen ışının frekansından düşük ise Stokes saçılması, saçılan ışının frekansı gönderilen ışının frekansından büyük ise Anti-Stokes saçılması adını almaktadır [17, 20, 23, 24].

3.1.3.1. Klasik Mekanik Görüş Altında Raman Olayı

Örnek üzerine ν_0 frekanslı elektromanyetik dalga gönderildiğinde, elektromanyetik dalganın elektrik alanı ile molekülün pozitif ve negatif yük merkezleri etkileşmektedir. Molekülün başlangıçta dipol momenti yoksa, dış alanın etkisiyle molekülde + ve - yük merkezleri birbirinden ayrılarak bir dipol moment oluşacaktır. Molekülde + ve - yük merkezleri olduğunda, bu dipol uygulanan alan etkisiyle indükleneyecektir. Bu etkileşme;

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (3.1.16)$$

ile verilir. Burada μ ve E vektörel büyüklük, α ise bir tensördür.

μ : İndüklenmiş dipol moment

α : molekülün kutuplanma (polarize olma) yatkınlığıdır.

Kutuplanma tensörü α , Raman geçişlerine ait seçim kurallarını belirleyen, elektromanyetik dalganın ilerleme yönüne bağlı olan bir büyüklük olup, elemanları belli değerler alan üç boyutlu bir matristir. Bu matrisin genel formu;

$$\alpha = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.1.17)$$

şeklindedir.

Kutuplanma yatkınlığı Taylor serisine açılırsa;

$$\alpha = \alpha_e + \left[\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right]_0 Q + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \right]_0 Q^2 + \dots \quad (3.1.18)$$

elde edilir. Burada;

α_e : Molekülün denge konumunda kutuplanabilirliği,

$Q: r - r_e$: Titreşim koordinatıdır

Eğer molekül ν_{tit} frekansıyla titreşiyorsa, Q 'nun kendisi zamanın fonksiyonu olmalıdır.

$$Q = Q_0 \sin(2\pi \nu_{tit} t) \quad (3.1.19)$$

$$\alpha = \alpha_e + \left[\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right]_0 Q_0 \sin(2\pi \nu_{tit} t) \quad (3.1.20)$$

$E = E_0 \sin(2\pi \nu_0 t)$ yazılırsa;

$$\mu = E_0 \alpha_e \sin(2\pi \nu_0 t) + E_0 \left[\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right]_0 Q_0 [\sin(2\pi \nu_0 t) \cdot \sin(2\pi \nu_{tit} t)] \quad (3.1.21)$$

elde edilmektedir. ν_0 ifadesi madde üzerine gelen elektromanyetik dalganın frekansını ve E_0 ise elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeninin genliğini temsil etmektedir. Bu ifade trigonometri kullanılarak yeniden düzenlenecek olursa,

$$\mu = E_0 \alpha_e \sin(2\pi \nu_0 t) + \frac{1}{2} E_0 \left[\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right]_0 Q_0 [\cos 2\pi(\nu_{tit} - \nu_0)t - \cos 2\pi(\nu_{tit} + \nu_0)t] \quad (3.1.22)$$

$\downarrow$ Rayleigh Saçılması $\downarrow$ Stokes Saçılması $\downarrow$ Anti-Stokes Saçılması

elde edilir.

Eğer molekülün titreşimi sırasında α değişiyorsa, o zaman bu titreşim Raman Spektroskopisi'nde gözlenebilir. Buna Raman aktiflik şartı denir. Yani Raman'da $(\frac{\partial \alpha}{\partial q}) \neq 0$ ise, o titreşim Raman'da gözlenebilir, yani Raman aktiftir [17, 20, 23, 24].

3.1.3.2. Kuantum Mekanik Görüş Altında Raman Olayı

Molekül fotonlarla bombardıman edildiğinde iki tür çarpışma gerçekleşebilir. Bu çarpışmalar elastik ve inelastik çarpışmalardır. Elastik çarpışmada enerji alışverişi olmaz iken inelastik çarpışmada enerji alışverişi gerçekleşmektedir.

$$h\gamma_0 + E_m \rightarrow h\gamma_s + E_n \quad (3.1.23)$$

$h\gamma_0$ gelen foton, $h\gamma_s$ ise saçılan fotona ait enerji değerleridir. Molekül ile bir foton elastik olarak çarpışırsa molekülün enerjisi değişmez. Böyle bir çarpışma olayına Rayleigh saçılması denir.

$$E_m = E_n \Rightarrow \gamma_0 = \gamma_s \quad (3.1.24)$$

İnelastik çarpışma olursa;

$$E_m < E_n \Rightarrow \gamma_0 > \gamma_s \quad : \text{Stokes Saçılması} \quad (3.1.25)$$

$$E_m < E_n \Rightarrow \gamma_0 < \gamma_s \quad : \text{Anti-Stokes Saçılması} \quad (3.1.26)$$

E_m , molekülün ilk bulunduğu düzeyin enerjisi ve E_n , molekülün son bulunduğu düzeyin enerjisidir [17, 20, 23, 24].

3.2. MOLEKÜLER TİTREŞİMLER

3.2.1. Harmonik Titreşici

Harmonik titreşici modelinde bir titreşicinin denge konumu civarındaki küçük genlikli titreşimleri incelenebilir. Harmonik titreşici modeli ile iki atomlu bir molekülün titreşimlerinin analiz edilmesi kuantum mekaniği ile çözüme kavuşturulabilecek birkaç

probleminden birisidir. İki atomu bir arada tutan bir yay olduğunu farz edelim. Bu yayın yay sabiti k olsun [17]. Kuantum mekaniksel olarak ;

$$\hat{K} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad U = \frac{1}{2} kx^2 \quad (3.2.1)$$

$$\hat{H} = \hat{K} + \hat{U} \quad (3.2.2)$$

olarak ifade ederiz. (K:Kinetik enerji, U: Potansiyel enerji, H:Hamiltonyen) Denklemleri düzenlersek ;

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (3.2.3)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2\right) \psi(x) = E \psi(x) \quad (3.2.4)$$

elde edilir.

$$E_{\text{titreşim}} = \hbar\omega\left(v + \frac{1}{2}\right) \quad v=0,1,2,\dots \quad (3.2.5)$$

ω :klasik titreşici frekansı

$v=0$ en düşük enerji (sıfır nokta enerjisi) yani molekülün en kararlı durumudur.

$$(E_{\text{titreşim}})_0 = \frac{\hbar\omega}{2} \quad (3.2.6)$$

Yani molekül her zaman titreşim halindedir.

Titreşim enerji seviyeleri titreşim kuantum sayısı v ile tanımlanır.

$$\omega = \sqrt{k/\mu} \quad (3.2.7)$$

k : yay sabiti μ : indirgenmiş kütle ω : harmonik titreşicinin açıl frekansı

$\Delta v = \pm 1$ geçişleri izinlidir.

Ardışık iki enerji düzeyi arasındaki fark:

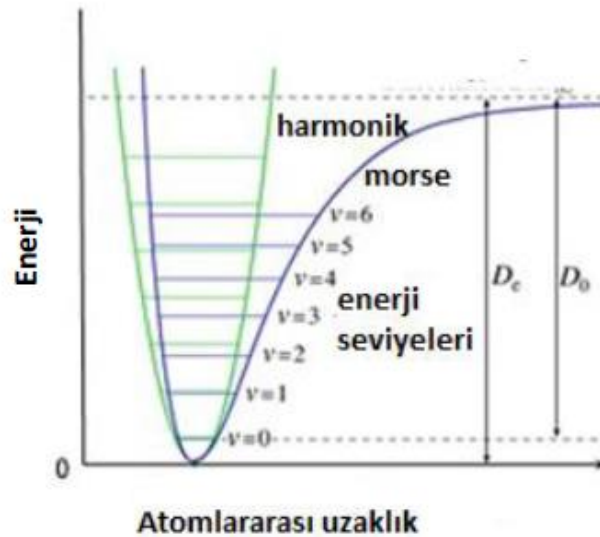
$$\Delta E_{\text{titreşim}} = \left(1 + \frac{1}{2}\right)\hbar v - \frac{1}{2}\hbar v \quad (3.2.8)$$

Molekül sistemine uygun değerde bir enerji aktarımı olduğunda, sistem üst enerji seviyelerinden birine geçiş yapar. Bir titreşim kipiyle ilişkili ardışık iki düzey arasındaki fark $h\nu$ kadardır.

3.2.2. Anharmonik Titreşici

Harmonik titreşici modeli molekül titreşimlerini incelemek için kullandığımız bir yöntemdir. Ancak bu modelde harmonik titreşicinin potansiyel kuyusu duvarları sonsuz yükseklikte olduğundan, düzeltmeye gereksinim vardır. Duvar yüksekliğinin sonsuz olması kuyu dışına kaçışın olmadığını göstermektedir. Buna modele göre molekül oluşabilmekte fakat parçalanamamaktadır. Sonsuz enerji verilse bile bu potansiyel kuyusu aşılamaz. Bu model ile öngörülenden farklı olarak bütün moleküller için bir ayrışma enerjisi vardır. Harmonik titreşici modeli bunu açıklamakta yetersiz kalmaktadır [17-25].

Klasik mekanik içinde molekülleri birbirlerine yaylar ile bağlı olan parçacıkların oluşturduğu sistemler olarak tanımlayabiliriz. İdeal esneklikte olmayan ve anharmonik karaktere sahip titreşimler yapan iki atomlu molekül sistemleri için en uygun potansiyel enerji tanımı Morse potansiyeli ile verilebilir.



Şekil 3.7: İki atomlu bir molekül sistemi için Morse potansiyeli.

$$U = D_e (1 - e^{-a(r_0 - r)})^2 \quad (3.2.9)$$

D_e = Potansiyel kuyusunun derinliği ve ayrışma enerjisi

D_0 =Kimyasal ayrışma enerjisi

r_0 =molekölün denge konumundaki bağ uzunluğu

r = molekölün bağ uzunluğu

D_e ayrışma enerjisinin D_0 kimyasal ayrışma enerjisinden fazla olmasının sebebi $v=0$ yani sıfır noktası enerjisidir. Morse potansiyelini kullanarak anharmonik titreşici için titreşim enerji düzeyleri;

v : titreşim frekansı, χ_e : anharmoniklik sabiti (10^{-3} mertebesinde)

$$E = [v + \frac{1}{2}] h\nu - [v + \frac{1}{2}]^2 h\nu\chi_e \quad (3.2.10)$$

$v=0,1,2,\dots$ 'dir.

χ_e daima küçük ($\approx 0,01$) ve pozitif olan anharmoniklik sabitidir ve bu yüzden v arttıkça enerji düzeyleri birbirine daha yakın hale gelir.

Anharmonik titreşici için verilen geçiş kuralına göre;

$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ geçişleri izinlidir.

$\Delta v = \pm 1$ geçişi temel geçiştir ve şiddetli gözlenir. $v=0 \rightarrow v=1$ şeklinde gösterilir.

$\Delta v = \pm 2, \pm 3$ geçişleri üstton geçişleridir.

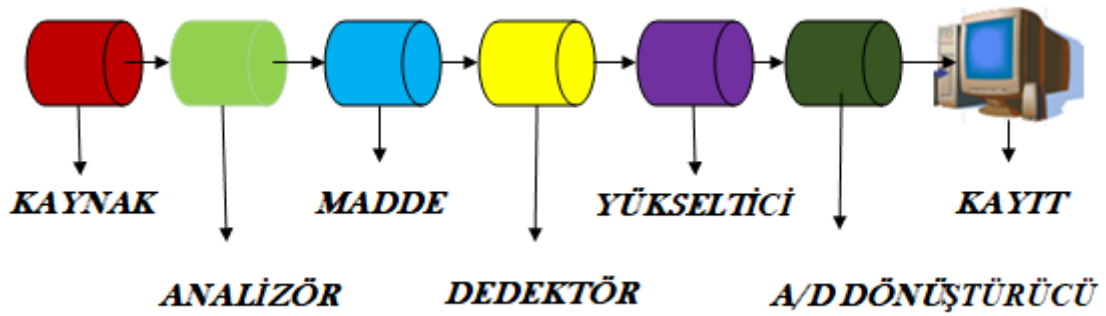
Daha üst seviyedeki harmoniklikler gözlenmeyecek kadar küçük geçiş olasılıklarına sahiptir. Bu model uyarılmış titreşim düzeylerinde harmonik titreşiciye göre daha başarılı bir modeldir.

Harmonik titreşicide sadece ardışık seviyeler arasındaki geçişler izinli iken, anharmonik titreşicide bu temel geçişlerin yanında üstton geçişleri de izinlidir [17-25].

3.3. TİTREŞİM SPEKTROMETRELERİ

3.3.1. IR Spektrometresi

IR spektrometresi kullanılarak elde edilen spektrum bir absorpsiyon spektrumudur.



Şekil 3.8: IR spektrometresinin blok diyagramı.

Kaynak: IR radyasyon kaynağı olarak IR bölgedeki tüm frekansları sağlayan ışınlam kaynakları kullanılmaktadır. FT-IR spektrometrelerde orta IR için Nernst ve Global kaynakları kullanılmaktadır.

Nernst: Zirkonyum, itriyum ve erbiyum oksitlerinin yani nadir toprak elementlerin oksitlerinin karışımıdır. Akım geçirilerek 1200-2200 K arasında ısıtılarak çalışır.

Global: Silikon karbit çubuktur. 1300-1500 K arasına ısıtılarak çalışır.

Analizör: Üzerine gönderilen ışınlar monokromatörler vasıtasıyla bileşenlerine ayrılmaktadır. IR spektrometreleri analizör çeşidine göre Dispersif Spektrometreler ve FT-IR (Fourier Transform Infrared) Spektrometreleri olarak iki gruba ayrılmaktadırlar. Dispersif spektrometrelerde monokromatör olarak prizma yada optik ağ kullanılırken, FT-IR spektrometrelerde monokromatör yerine Michelson İnterferometresi kullanılmaktadır [17, 26-29].

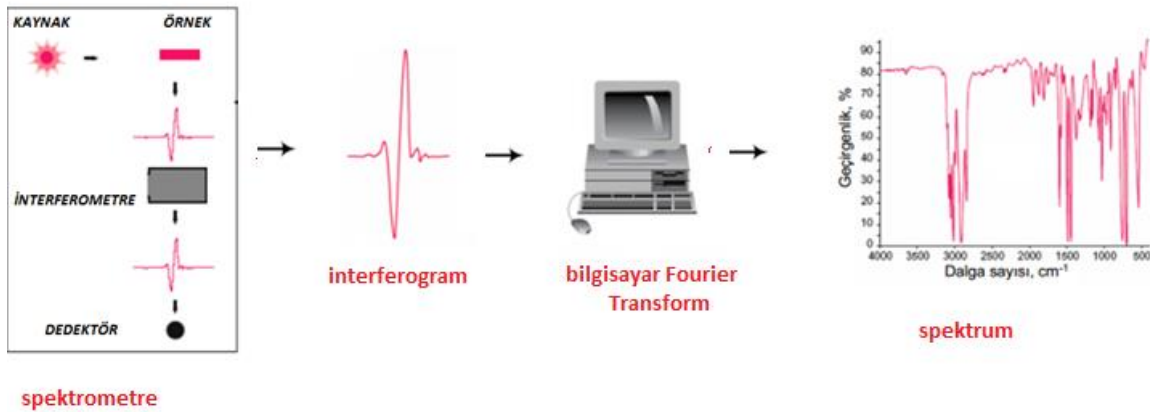
Dedektörler: Dedektörlerin görevi gelen ışınlamı elektrik sinyallerine dönüştürmektir. Genelde DTGS (Dötere Triglisin Sülfat) dedektör kullanılmaktadır.

Yükselticiler: IR ışınımı dedektör tarafından elektrik sinyaline dönüştürüldükten sonra ışının şiddetini artırmaktadır.

Kayıt: Yükselticiden geçerek şiddeti artırılmış olan frekansların şiddete bağlı grafiği çizilmektedir.

Örnek Hazırlama: IR spektrumunda çalışılacak örnek katı malzeme olduğunda 1mg örnek $4000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$ bölgede soğurması olmayan Potasyum Bromür (KBr) ile karıştırılıp 10 tonluk basınç altında şeffaf bir tablet haline getirilerek spektrum çekilir.

FT-IR Spektrometreleri'nde, monokromatör kullanılmaz; ışık kaynağından gelen tüm frekansların örnek ile aynı anda etkileşmesi sağlanıp, frekansların zamanla değişimi izlenmektedir. Spektrum, frekans ölçeği yerine zaman ölçeğinde elde edilir. Alette bulunan bir bilgisayar yardımıyla ters Fourier Transform işlemi uygulanarak zaman ölçeğindeki bilgiler, frekans ölçeğindeki bilgilere dönüştürülmektedir [17, 26-29].



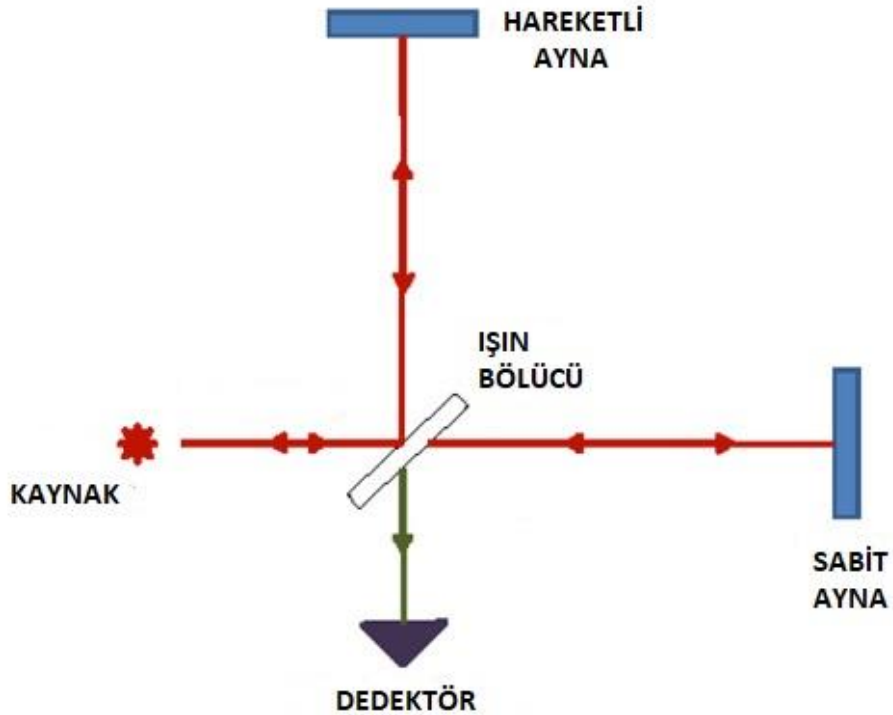
Şekil 3.9: FT-IR spektrometresinin blok diyagramı.

Michelson İnterforometresi:

Fourier Transform Spektrometresinde, ölçülen bir sinyaldeki frekansları analiz etmek için Michelson İnterforometresi kullanılmaktadır. Michelson İnterforometresi, Albert Abraham Michelson tarafından 19. yüzyılda geliştirilmiştir. Bu alet, ışık demetini bir bölücü yardımıyla iki kısıma ayırır ve bu kısımlar madde ile etkileşerek tekrar birleşip girişim desenini oluşturmaktadır. Fourier Transform sistemi, üç temel spektrometre bileşeninden oluşur. Bunlar; ışınım kaynağı, interferometre ve dedektördür.

İnterferometre; gelen ışını ayıran, ışınlar arasında optik yol farkı oluşturan, sonrasında dedektör yardımıyla optik yol farkının bir fonksiyonu olarak ölçülen tekrarlı interferans sinyalini üretmek amacıyla kullanılan düzendir. İnterferometre, örnekten geçtikten sonra üretilen IR spektral bilgisini içeren interferans sinyallerini üretir.

Michelson interferometresi, en yaygın olarak kullanılan interferometredir. Bir hareketli ayna, bir sabit ayna ve bir ışın bölücü olarak üç kısımdan oluşmaktadır. İki ayna birbirine diktir. Işın bölücü, yarı yansıtıcı bir alettir ve KBr yüzeyi üzerine ince film germanyumun depolanmasıyla oluşturulmaktadır. Geniş bandlı IR kaynaktan gelen ışın, paralel hale getirilip interferometreye yönlendirilir ve ışın bölücüye çarpar. Işın bölücüde IR ışının yarısı sabit aynaya geçirilirken, geri kalan yarısı hareketli aynaya yansıtılmaktadır. Ayrılan ışınlar iki aynayla yansıtıldıktan sonra ışın bölücüde tekrar birleştirilmektedirler. Hareketli aynanın sabit aynaya göre bağıl hareketinden dolayı bir interferans modeli oluşur. Sonuçta ışın örnekten geçip dedektöre odaklanır. İki ışın arasındaki optik yol farkı, hareketli aynanın sabit aynaya göre bağıl konumu değiştirilerek oluşturulmaktadır.



Şekil 3.10: Michelson interferometresi.

Şiddetleri eşit ve aynı ışık kaynağından gelen iki ışın demetinin uzayın herhangi bir noktasında üst üste binerek oluşturduğu girişim desenine interferogram denir. Hareketli ayna $\lambda/4$ farkıyla herhangi bir yönde hareket ediyorsa, optik yol farkı $\lambda/4$ ya da $\lambda/2$ ile değişmektedir. İki ışın arasındaki faz farkı 180° olup, yıkıcı girişim yapmaktadırlar. Hareketli ayna bir $\lambda/4$ kadar daha hareket ettiğinde optik yol farkı $\lambda/2$ ya da λ olur. İki ışın tekrar aynı fazdadır ve yapıcı girişim yapmaktadırlar. Yani iki ışın demeti arasındaki yol farkı dalgaboyunun tam katlarına karşılık geldiğinde yapıcı girişim oluşur ve dedektörde maksimum şiddet değeri ölçülür.

Dedektöre düşen $I(\delta)$ şiddeti:

$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} B(\bar{\nu}) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\bar{\nu} \quad (3.3.1)$$

$B(\bar{\nu})$: Spektral güç

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\delta \quad (3.3.2)$$

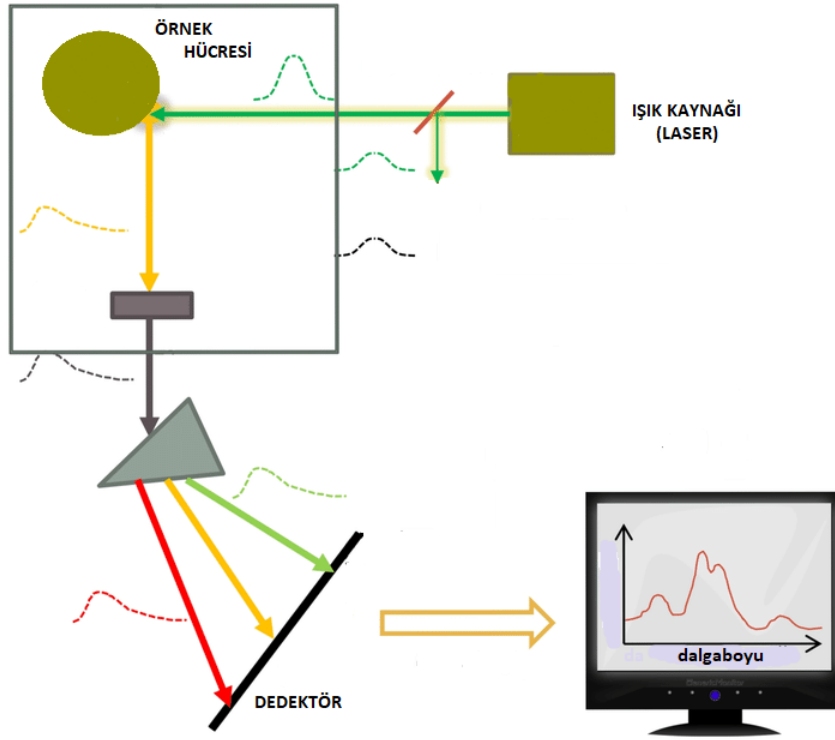
Bu iki eşitlik, kendi aralarında Fourier Dönüşümü denilen matematiksel yöntemle birbirine dönüştürülebilen Fourier Dönüşüm çifti olarak bilinmektedir. İlki, dalgasayısının bir fonksiyonu olarak şiddet değişimini verirken, ikincisi, bir girişim deseni olan yol farkının bir fonksiyonu olarak güç yoğunluğunun değişimini vermektedir.

3.3.2. FT-Raman Spektrometresi

Raman spektroskopisinde ışık kaynağı olarak genellikle lazerler kullanılmaktadır. Fourier dönüşümlü Raman spektrometresi 3 ana bileşenden oluşmaktadır. Bu bileşenler bir (ışın) lazer kaynağı, Michelson interferometresi ve uygun bir dedektör.

Lazer: Nd-Yag lazer kullanılmaktadır. (İtriyum ve Alüminyum lal taşı (garnet) ana kristalinde Neodiyum iyonları içerir.)

Dedektör: Çoğunlukla oda sıcaklığında çalışan InGaAs dedektör veya sıvı azot soğutmalı Ge dedektör kullanılır.



Şekil 3.11: Raman spektrometresi blok diyagramı.

3.4. MOLEKÜLER ENERJİ HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

Moleküllerin yapısal özelliklerini belirlemek için kullanılan ve elektronik yapı yöntemleri olarak bilinen yöntemler *Ab-initio*, *Yarı Ampirik* ve *Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi –DFT* olarak üç grupta incelenir.

3.4.1. Ab-Initio Hesaplama Yöntemleri

Schrödinger dalga denklemini kuantum mekaniksel olarak uygun özelliklere sahip baz fonksiyon kümesi kullanarak çözmeyi amaçlayan yöntemdir. Bu yöntem sayesinde moleküler geometriler, enerjiler, iyonizasyon potansiyeli, titreşim frekansları, elektron ilgileri hesaplanabilmektedir [22, 30].

Ab-initio yönteminin tamamı Hartree-Fock yaklaşımına dayanır. Yöntem kendi arasında HF-SCF, post SCF olarak iki alt başlıkta yazılır.

SCF yaklaşımı Öz Uyumlu Alan Teorisi olarak bilinen elektronların atomik orbitallere yerleşiminde spin özelliklerinin belirleyici olduğu, Pauli dışarlama ilkesi çerçevesinde elektronların atomik orbitallere zıt spinler halinde yönelimde bulunduğunu ifade eder.

Hartree-Fock SCF yöntemi sistem içerisinde her bir elektron için ayrı bir etkin Hamiltonyen operatörü tanımlar. HF-SCF yönteminde verilen tek elektron hamiltonyen operatörleri ve molekül orbital fonksiyonlarının iyileştirilmesi işlevi ‘varyasyon’ yöntemi ile gerçekleştirilir. Yöntemin dezavantajı elektron korelasyonu olarak tanımlanan anlık elektron – elektron etkileşimlerini göz ardı etmesidir [22, 30].

3.4.2. DFT (Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi)

DFT yöntemi elektron korelasyonunu hesaba katarak elektron yoğunluğunun fonksiyonlar aracılığıyla tüm tanımlamalarda kullanıldığı bir hesaplama yöntemidir. Sistemin temel elektronik düzey enerjisi;

$$E^{\text{elektronik}} = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (3.4.1)$$

bağıntısıyla verilir.

E^T : elektronların toplam kinetik enerjisi.

E^V : çekirdek – elektron ve çekirdek –çekirdek etkileşimine karşılık gelen potansiyel enerji.

E^J : klasik elektron – elektron Coulomb potansiyel enerjisi.

E^{XC} : elektron - elektron etkileşimlerini iyileştirmek için enerji ifadesine dahil edilen (değiş tokuş-korelasyon)enerjilerinin toplamıdır.

Elektron korelasyonu hesaplama işlemine değiş tokuş ve korelasyon potansiyel enerji terimleri ile dahil edilir. Toplam elektron yoğunluğuna (ρ) bağlı olarak lokal yoğunluk yaklaşımına göre

$$E_{XC} = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] dr \quad (3.4.2)$$

ε_{XC} : değiş-tokuş korelasyon enerjisidir.

DFT metotları değiş-tokuş fonksiyoneli ile korelasyon fonksiyoneli çiftlenimi olarak ifade edilir. Örneęin BLYP Becke'nin değiş-tokuş Lee, Yang, Parr'ın korelasyon fonksiyonlarından oluşan DFT hesaplama metodudur [22, 30].

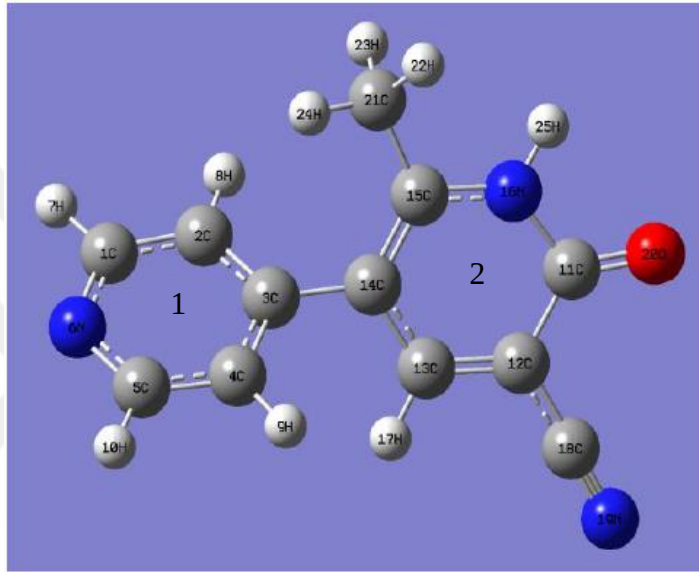
3.4.3. Yarı Ampirik Yöntemler

Yaygın olarak kullanılan yarı ampirik yöntemlerde, elektronik sistemin genel Hamiltonyen operatörü, yalnızca valans atomik orbitallerde yerleşen elektronlar üzerinden tanımlıdır. MNDO, AM1, PM3 gibi çok yaygın olarak kullanılan yarı ampirik yöntemler, MOPAC, HyperChem ve Gaussian isimli paket programlar içinde yer almaktadır. Çok büyük boyutlu biyolojik moleküller üzerinde yapılacak olan hesaplamalarda Ab-initio ve DFT yöntemleri çok pahalı kalıyorsa, yarı ampirik yöntemler kullanılır. Bu metot hızlı çözümlere ulaşabilme avantajı sağlar [22, 30].

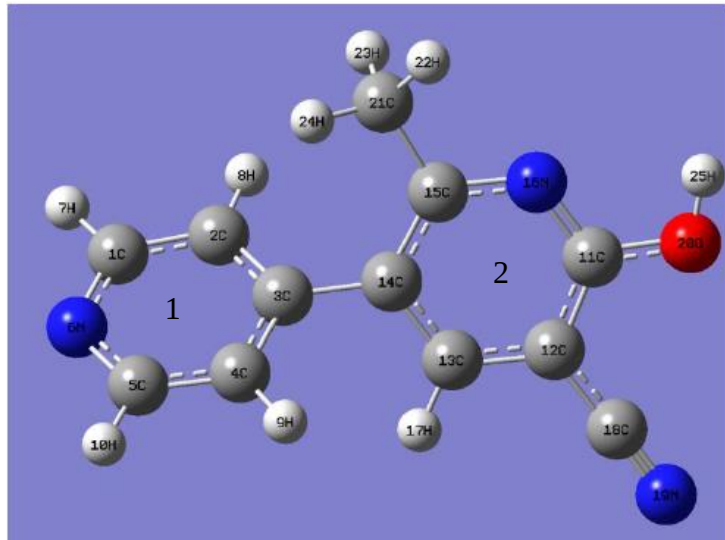
4. BULGULAR

4.1. MILRINONE MOLEKÜLÜ

Milrinone (5-Cyano-2-metil-(3,4-bipiridin)-6-(1H)-on)molekülünün kimyasal formülü $C_{12}H_9N_3O$ şeklindedir ve molekülün her iki totomerinin yapısı Şekil 4.1 ve 4.2’de verilmiştir. Şekildeki 1 ve 2 rakamları birinci halka ve ikinci halkayı temsil etmektedir.



Şekil 4.1: Milrinone molekülü (-keto formu).



Şekil 4.2: Milrinone molekülü (-enol formu).

4.2. MILRINONE MOLEKÜLÜNÜN SİMETRİ VE NOKTA GRUBU

Milrinone molekülünün simetri nokta grubunu belirlemek için simetri elemanlarına bakmalıyız.

Tablo 4.1: Milrinone molekülünün simetri elemanları.

E (birim eleman)	var
C_n (n katlı dönü eksen)	yok
σ yansıma düzlemi	yok
$\bar{I}$ (terslenme merkezi)	yok
S_n (n katlı dönü- yansıma eksen)	yok

Tabloda görüldüğü gibi milrinone molekülünün simetri elemanlarından sadece E birim elemanı vardır. Bu sebeple molekül C_1 nokta grubuna aittir.

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Molekülde 25 atom olduğundan ve her bir atomun yukarıdaki verilen matrise göre ize katkısı 3 olduğundan toplam:

$$iz(E) = 25 \times 3 = 75$$

Dolayısıyla molekülün toplam serbestlik derecesi 75'dir. Molekülün dönü hareketleri R_x, R_y, R_z ve ötelenme hareketleri (x,y,z) tek bir simetri türü olan A simetrisine aittir ve bu hareketleri toplam serbestli derecesinden çıkardığımızda geriye kalan titreşim serbestli derecesi olacaktır.

Molekülün toplam titreşim serbestlik derecesi: $3N - 6 = 25 \times 3 - 6 = 69$ adet olur.;

$$\Gamma_{\text{toplam}} = a_i \Gamma_i$$

Milrinone molekülünün sadece A simetrisi vardır.

$$\Gamma_{\text{toplaml}} = a_i A$$

$$a_1 = \frac{1}{1} (1.75.1) = 75$$

$$\Gamma_{\text{toplaml}} = 75A$$

Titreşimlerini bulabilmek için dönü (3A) ve öteleme (3A) hareketlerini çıkartılıp, sonuç olarak titreşim serbestlik sayısı:

$$\Gamma_{\text{titreşim}} = 69A$$

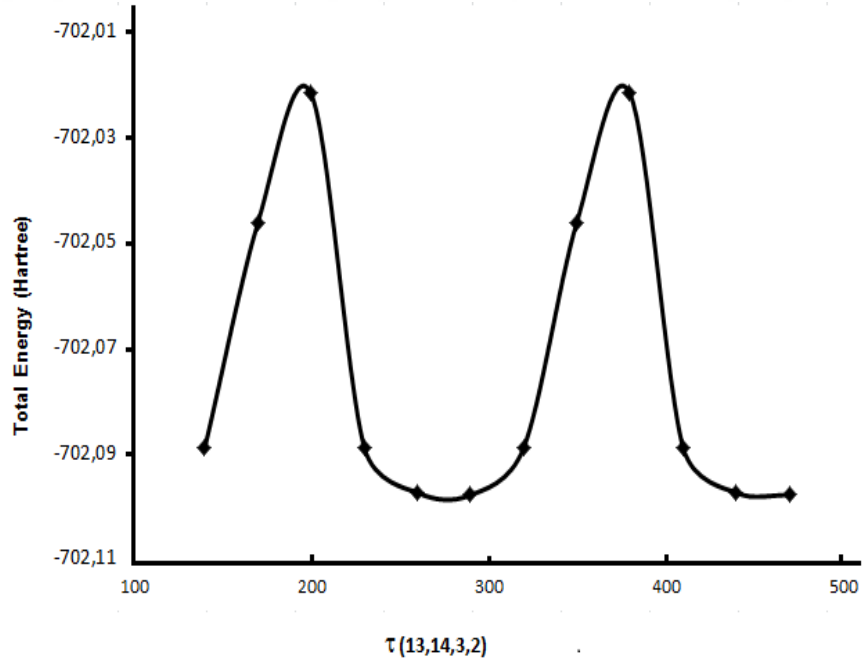
Tablo 4.2: C₁ nokta grubu karakter tablosu.

C ₁	E	Dönü	Ötelenme
A	+1	R _x ,R _y ,R _z	x, y, z
Γ	75		

4.3. KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALAR

4.3.1. Milrinone Molekülünün Geometrisinin Oluşturulması

Milrinone molekülünün her iki totomeri için moleküller Gaussian'09 programına tanıtılmıştır. En kararlı geometrik yapı ve enerjiyi belirlemek için açı tarama (scan) işlemi yapılmıştır. Tarama halka 1 ve halka 2 arasındaki diherdral açı için “rigid scan” komutuyla 30’ar derecelik aralıklarla gerçekleştirilmiştir. Bu tarama sonucu elde edilen potansiyel enerji yüzeyi şekil 4.3’te verilmektedir.



Şekil 4.3: PES grafiği (potansiyel enerji yüzeyi).

Tablo 4.3: Molekülün optimizasyon hesaplamaları sonucunda elde edilen toplam enerji değerleri.

	Toplam Enerji	C*	C**
1	-702.17056814	139°	129.85365
2	-702.17056802	169°	129.78105
3	-702.17056809	-160°	-129.81530
4	-702.17056814	-130°	-129.86628
5	-702.17056812	-100°	-129.81089
6	-702.17056814	-70°	-48.08489
7	-702.17056806	-40°	-48.13090
8	-702.17056802	-10°	-48.13194
9	-702.17056809	19°	48.10154
10	-702.17056814	49°	48.05257
11	-702.17056813	79°	48.07791
12	-702.17056814	109°	129.83103

(C13-C14-C3-C2)* dihedral açının ilk değeri

(C13-C14-C3-C2)** dihedral açının son değeri

Molekülün keto formu için C13-C14-C3-C2 dihedral açısı 30'ar derece aralıklarla, DFT/BLYP 6-31G(d) yöntemiyle 'rigid scan' komutu kullanılarak tarandı. 12 farklı açı ile ilk geometrileri oluşturuldu. Molekülün 12 farklı açıyla oluşan geometrisi ayrı ayrı 6-31G(d) baz kümesi ile optimize edildi.

Sonuçlar Tablo 4.3'de verilmektedir. Tablodan görüldüğü üzere toplam enerji değerleri arasında anlamlı bir fark bulunmamaktadır. Dolayısıyla molekülün tek bir konformeri olduğu görülmüştür.

Molekülün enol formu için de aynı başlangıç değeri alınarak optimizasyon yapılmıştır. Molekülün iki formu içinde yakın değerler elde edilmiştir. Bütün bunlar işlem kolaylığı açısından daha düşük bir baz kümesi (6-31G(d)) kullanılarak yapılmıştır.

Molekölün ölçeklendirilmiş dalgasayıları, IR şiddetleri, Raman aktiviteleri ve potansiyel enerji dağılımları (PED) VEDA programı kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen bulgular Tablo 4.5’de gösterilmiştir.



Tablo 4.4: Milrinone molekülünün (-keto formu) B3LYP/6-311++G(d,p) ile optimize edilmiş geometri parametreleri.

	ATOMLAR	DEĞER	DENEYSEL		ATOMLAR	DEĞER	DENEYSEL
R1	R(1,2)	1.393	1.380	A1	A(2,1,6)	123.80	124.68
R2	R(1,6)	1.335	1.338	A2	A(2,1,7)	120.04	
R3	R(1,7)	1.086		A3	A(6,1,7)	116.16	
R4	R(2,3)	1.399	1.392	A4	A(1,2,3)	119.32	118.88
R5	R(2,8)	1.083		A5	A(1,2,8)	119.78	
R6	R(3,4)	1.400	1.390	A6	A(3,2,8)	120.91	
R7	R(3,14)	1.486	1.484	A7	A(2,3,4)	116.87	
R8	R(4,5)	1.392	1.384	A8	A(2,3,14)	122.39	122.55
R9	R(4,9)	1.084		A9	A(4,3,14)	120.71	120.34
R10	R(5,6)	1.336	1.336	A10	A(3,4,5)	119.35	
R11	R(5,10)	1.086		A11	A(3,4,9)	120.76	
R12	R(11,12)	1.459	1.437	A12	A(5,4,9)	119.88	
R13	R(11,16)	1.410		A13	A(4,5,6)	123.76	123.78
R14	R(11,20)	1.216	1.240	A14	A(4,5,10)	120.07	
R15	R(12,13)	1.373	1.374	A15	A(6,5,10)	116.16	
R16	R(12,18)	1.424	1.435	A16	A(1,6,5)	116.90	115.92
R17	R(13,14)	1.422	1.403	A17	A(12,11,16)	112.20	113.88
R18	R(13,17)	1.084		A18	A(12,11,20)	127.55	
R19	R(14,15)	1.382	1.386	A19	A(16,11,20)	120.25	120.97
R20	R(15,16)	1.364	1.359	A20	A(11,12,13)	120.54	
R21	R(15,21)	1.502	1.499	A21	A(11,12,18)	118.41	118.00
R22	R(16,25)	1.013		A22	A(13,12,18)	121.05	121.29
R23	R(18,19)	1.156	1.140	A23	A(12,13,14)	123.20	
R24	R(21,22)	1.094		A24	A(12,13,17)	118.49	
R25	R(21,23)	1.095		A25	A(14,13,17)	118.31	
R26	R(21,24)	1.088		A26	A(3,14,13)	119.13	118.83

Tablo 4.4 (devam): Milrinone molekülünün (-keto formu) B3LYP/6-311++G(d,p) ile optimize edilmiş geometri parametreleri.

A27	A(3,14,15)	123.38	123.55	D13	D(14,3,4,5)	-178.70	-176.88
A28	A(13,14,15)	117.49		D14	D(14,3,4,9)	2.33	
A29	A(14,15,16)	118.63	119.02	D15	D(2,3,14,13)	-125.88	134.33
A30	A(14,15,21)	125.98	126.11	D16	D(2,3,14,15)	54.92	
A31	A(16,15,21)	115.37	114.85	D17	D(4,3,14,13)	52.16	-0.59
A32	A(11,16,15)	127.93	126.61	D18	D(4,3,14,15)	-127.05	137.83
A33	A(11,16,25)	113.05		D19	D(3,4,5,6)	0.07	
A34	A(15,16,25)	119.02		D20	D(3,4,5,10)	-179.59	
A35	A(15,21,22)	110.25		D21	D(9,4,5,6)	179.05	
A36	A(15,21,23)	110.88		D22	D(9,4,5,10)	-0.61	
A37	A(15,21,24)	111.41		D23	D(4,5,6,1)	0.23	
A38	A(22,21,23)	107.60		D24	D(10,5,6,1)	-180.00	
A39	A(22,21,24)	108.47		D25	D(16,11,12,13)	0.53	
A40	A(23,21,24)	178.79		D26	D(16,11,12,18)	-179.66	177.16
A41	L(12,18,19)	178.48		D27	D(20,11,12,13)	-179.81	
D1	D(6,1,2,3)	-0.28	0.77	D28	D(20,11,12,18)	0.01	-3.16
D2	D(6,1,2,8)	178.11		D29	D(12,11,16,15)	-0.67	
D3	D(7,1,2,3)	-179.72		D30	D(12,11,16,25)	178.38	
D4	D(7,1,2,8)	-1.33		D31	D(20,11,16,15)	179.64	
D5	D(2,1,6,5)	-0.22		D32	D(20,11,16,25)	-1.31	
D6	D(7,1,6,5)	179.24		D33	D(11,12,13,14)	0.34	
D7	D(1,2,3,4)	0.65		D34	D(11,12,13,17)	179.35	
D8	D(1,2,3,14)	178.76	-176.88	D35	D(18,12,13,14)	-179.46	
D9	D(8,2,3,4)	-177.72		D36	D(18,12,13,17)	-0.46	
D10	D(8,2,3,14)	0.39		D37	D(12,13,14,3)	179.59	-177.58
D11	D(2,3,4,5)	-0.56		D38	D(12,13,14,15)	-1.16	
D12	D(2,3,4,9)	-179.53		D39	D(17,13,14,3)	0.58	

Tablo 4.4 (devam): Milrinone molekülünün (-keto formu) B3LYP/6-311++G(d,p) ile optimize edilmiş geometri parametreleri.

D40	D(17,13,14,15)	179.83		D48	D(21,15,16,25)	-0.41	
D41	D(3,14,15,16)	-179.76		D49	D(14,15,21,22)	136.63	
D42	D(3,14,15,21)	1.68		D50	D(14,15,21,23)	-104.32	
D43	D(13,14,15,16)	1.03		D51	D(14,15,21,24)	16.15	
D44	D(13,14,15,21)	-177.53		D52	D(16,15,21,22)	-41.97	
D45	D(14,15,16,11)	-0.12		D53	D(16,15,21,23)	77.08	
D46	D(14,15,16,25)	-179.12		D54	D(16,15,21,24)	-162.45	
D47	D(21,15,16,11)	178.59	-177.23				

R atomlar arası bağ uzunluğunu (Å); A atomlar arası açığı (derece cinsinden); D atomlar arası dihedral açı değerini (derece cinsinden) temsil eder. Deneysel veriler [12]'den alınmıştır.

Tablo 4.5: Milrinone molekülünün (-keto formu) FT-IR ve FT-Raman spektrumlarından elde edilen deneysel dalgasayıları ile DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi kullanılarak hesaplanan temel titreşim dalgasayıları, IR şiddeti ve Raman aktivite değerleri ve VEDA programı ile hesaplanan potansiyel enerji dağılımları.

İşaretleme	Deneysel		DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)				
	FT-IR	FT-Ra	ν^a	ν^b	ν^c	IR ^d	Ra ^e
$\tau_{\text{halka1-halka2}}$ (85)	-	-	42	41	35	0	10
$\gamma_{\text{halka1-halka2}}$ (76)	-	-	61	60	51	4	1
$\delta_{\text{halka1-halka2}}$ (29) + $\gamma_{\text{halka1-halka2}}$ (27)	-	-	77	75	75	4	6
$\gamma_{\text{halka1-halka2}}$ (41) + $\gamma_{\text{C-(C}\equiv\text{N)}}$ (13)	-	-	92	90	94	1	2
$\tau_{\text{C-CH}_3}$ (43)	-	-	126	123	129	1	2
$\delta_{\text{C-(C}\equiv\text{N)}}$ (32) + $\delta_{\text{C}\equiv\text{N}}$ (27)	-	163	147	144	148	1	3
τ_{halka} (46) + $\gamma_{\text{halka1-halka2}}$ (20) + $\delta_{\text{halka1-halka2}}$ (11)	-	175	175	172	171	1	1
$\gamma_{\text{C-C}\equiv\text{N}}$ (24) + $\gamma_{\text{C}\equiv\text{N}}$ (17) + $\gamma_{\text{C-CH}_3}$ (15)	-	242	224	220	223	2	1
$\nu_{\text{halka1-halka2}}$ (23) + $\delta_{\text{C-CH}_3}$ (19) + δ_{halka} (10)	-	272	263	258	261	0	2
τ_{halka} (30) + $\delta_{\text{halka1-halka2}}$ (25)	-	291	284	278	278	2	1
$\delta_{\text{C-CH}_3}$ (30) + δ_{CO} (22)	-	-	337	330	334	1	0
$\gamma_{\text{halka1-halka2}}$ (30) + $\delta_{\text{halka1-halka2}}$ (17)	-	-	372	365	364	1	2
τ_{halka} (59) + γ_{CH} (20)	-	381	389	381	381	0	4
δ_{halka} (24) + $\delta_{\text{C-CH}_3}$ (13) + $\gamma_{\text{C-(C}\equiv\text{N)}}$ (10)	419	418	410	402	404	2	6
$\gamma_{\text{C-CH}_3}$ (12) + δ_{halka} (11)	-	454	452	443	447	10	3
$\delta_{\text{C}\equiv\text{N}}$ (22) + $\gamma_{\text{C-CH}_3}$ (11) + $\delta_{\text{halka1-halka2}}$ (10)	461	468	465	456	460	2	5
$\gamma_{\text{C}\equiv\text{N}}$ (49) + $\gamma_{\text{C-(C}\equiv\text{N)}}$ (18) + γ_{CO} (11)	522	526	523	513	511	8	4
$\gamma_{\text{halka1-halka2}}$ (27)	529	532	542	531	534	15	2
δ_{halka} (13)	590	587	592	580	584	20	2
$\delta_{\text{C-(C}\equiv\text{N)}}$ (14) + δ_{CO} (11)	-	-	654	641	647	8	1
δ_{halka} (37)	651	653	686	672	676	10	5
$\gamma_{\text{halka1-halka2}}$ (16) + γ_{NH} (11)	-	-	662	649	657	9	3
δ_{halka} (31)	-	-	684	670	676	6	2
γ_{NH} (55) + $\gamma_{\text{C-CH}_3}$ (18)	686	680	713	699	691	31	2
ν_{halka} (30) + δ_{halka} (18) + $\nu_{\text{C-CH}_3}$ (23)	730	736	734	719	721	1	34
τ_{halka} (76)	747	-	765	750	754	1	1
γ_{CO} (75) + $\gamma_{\text{C-(C}\equiv\text{N)}}$ (11)	770	-	789	773	777	30	1
δ_{halka} (23) + $\gamma_{\text{C-(C}\equiv\text{N)}}$ (10)	800	-	801	785	790	8	2
γ_{CH} (58) + $\gamma_{\text{halka1-halka2}}$ (18)	831	-	847	830	835	27	1
γ_{CH} (98)	877	876	887	869	869	1	8
γ_{CH} (85)	946	-	969	950	950	8	6

Tablo 4.5 (devam): Milrinone molekülünün (-keto formu) FT-IR ve FT-Raman spektrumlarından elde edilen deneysel dalgasayıları ile DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi kullanılarak hesaplanan temel titreşim dalgasayıları, IR şiddeti ve Raman aktivite değerleri ve VEDA programı ile hesaplanan potansiyel enerji dağılımları.

γ_{CH} (77)	965	-	984	964	967	0	0
γ_{CH} (71)	-	-	1005	985	988	0	3
ν_{halga} (27)	989	994	1009	989	992	7	45
δ_{CH_3} (12) + τ_{C-CH_3} (22)	-	981	1013	993	997	0	15
ν_{halga} (11) + τ_{C-CH_3} (11)	1013	-	1046	1025	1029	3	22
τ_{C-CH_3} (53) (rocking) + δ_{CH_3} (17) + γ_{C-CH_3} (10)	1036	1036	1057	1036	1033	5	3
δ_{halga} (40) + δ_{CH} (18)	1074	-	1093	1071	1076	0	0
ν_{halga} (35) + δ_{CH} (35)	-	-	1110	1088	1090	0	2
ν_{halga} (34) + $\nu_{C-C\equiv N}$ (15)	1087	-	1120	1098	1089	35	24
ν_{halga} (35) + ν_{C-CH_3} (19)	1133	1137	1181	1157	1157	20	9
δ_{CH} (36) + ν_{halga} (14) + δ_{halga} (12) + $\nu_{C-C\equiv N}$ (11)	1180	1183	1232	1207	1203	10	31
δ_{CH} (63) + ν_{halga} (25)	1219	1223	1246	1221	1224	6	11
ν_{halga} (80)	1237	1239	1264	1239	1231	2	7
$\nu_{halga1-halka2}$ (21) + ν_{halga} (17) + δ_{halga} (10)	1279	1278	1299	1273	1270	38	42
ν_{halga} (12) + δ_{CH} (43)	1322	1325	1320	1294	1289	50	26
δ_{CH} (66)	1348	1351	1355	1328	1326	4	10
ν_{halga} (39) + $\nu_{halga1-halka2}$ (11) + δ_{CH} (10)	1374	1374	1395	1367	1366	6	160
δ_{CH_3} (90) (şemsiye)	1406	1414	1419	1391	1405	3	21
δ_{CH} (49) + ν_{halga} (25)	1417	1420	1439	1410	1417	24	9
δ_{CH_3} (34)	1434	1434	1468	1439	1427	30	79
δ_{CH_3} (78) + τ_{C-CH_3} (15)	-	1473	1489	1460	1463	8	9
δ_{CH_3} (29) + δ_{NH} (17) + ν_{halga} (11)	-	1475	1499	1469	1456	9	28
δ_{CH} (64)	1487	1489	1525	1495	1488	8	24
ν_{halga} (40) + δ_{NH} (11)	1547	1547	1576	1544	1536	81	154
ν_{halga} (35)	-	1541	1593	1561	1556	108	123
ν_{halga} (29)	1573	1568	1631	1598	1586	116	130
ν_{halga} (56) + δ_{CH} (13)	1612	1614	1639	1606	1605	31	172
$\nu_{O=C}$ (75) + δ_{halga} (11)	1666	-	1759	1724	1720	758	42
$\nu_{C\equiv N}$ (89) + $\nu_{C-C\equiv N}$ (12)	2222	2221	2333	2240	2299	37	700
$\nu_{CH_3(s)}$ (91)	2860	-	3030	2909	2958	12	301
$\nu_{CH_3(as)}$ (99)	2924	2928	3081	2958	2933	8	103
$\nu_{CH_3(as)}$ (89)	2963	2959	3148	3022	3011	3	46
ν_{CH} (93)	-	3033	3151	3025	3023	20	138
ν_{CH} (90)	-	3006	3154	3028	3008	12	119

Tablo 4.5 (devam): Milrinone molekülünün (-keto formu) FT-IR ve FT-Raman spektrumlarından elde edilen deneysel dalgasayıları ile DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi kullanılarak hesaplanan temel titreşim dalgasayıları, IR şiddeti ve Raman aktivite değerleri ve VEDA programı ile hesaplanan potansiyel enerji dağılımları.

ν_{CH} (87)	3022	3028	3182	3055	3041	7	27
ν_{CH} (92)	3066	3062	3184	3057	3057	9	30
ν_{CH} (93)	3051	3050	3185	3058	3048	0	184
ν_{NH} (100)	3308	-	3575	3432	3400	69	106

Ölçeklendirme faktörü molekülün hesaplanan titreşim kiplerinin 1800 cm^{-1} 'den küçük olan dalgasayıları için 0,980, 1800 cm^{-1} 'den büyük olan dalgasayıları için 0,960 olarak belirlenmiştir [31]. *a*: Teorik olarak hesaplanmış dalgasayısı değeri; *b*: Ölçeklendirilmiş dalgasayısı değerleri; *c*: Anharmonik dalgasayısı değerleri; *d*: IR şiddet değerleri; *e*: Raman aktivite değerleri; ν : gerilme hareketi; δ : düzlem içi bükülme hareketi; γ : düzlem dışı bükülme hareketi; τ : torsiyon hareketi.

Tablo 4.6: Milrinone molekülünün (-enol formu) B3LYP/6-311++G(d,p) ile optimize edilmiş geometri parametreleri.

	ATOMLAR	DEĞER	DENEYSEL		ATOMLAR	DEĞER	DENEYSEL
R1	R(1,2)	1.392	1.380	A1	A(2,1,6)	123.81	124.68
R2	R(1,6)	1.336	1.338	A2	A(2,1,7)	120.04	
R3	R(1,7)	1.086		A3	A(6,1,7)	116.13	
R4	R(2,3)	1.398	1.392	A4	A(1,2,3)	119.25	118.88
R5	R(2,8)	1.083		A5	A(1,2,8)	119.83	
R6	R(3,4)	1.399	1.390	A6	A(3,2,8)	120.90	
R7	R(3,14)	1.487	1.484	A7	A(2,3,4)	116.98	
R8	R(4,5)	1.392	1.384	A8	A(2,3,14)	122.16	
R9	R(4,9)	1.084		A9	A(4,3,14)	120.82	
R10	R(5,6)	1.335	1.336	A10	A(3,4,5)	119.30	
R11	R(5,10)	1.086		A11	A(3,4,9)	120.69	
R12	R(11,12)	1.408	1.437	A12	A(5,4,9)	119.98	
R13	R(11,16)	1.321		A13	A(4,5,6)	123.70	
R14	R(11,20)	1.342	1.240	A14	A(4,5,10)	120.08	
R15	R(12,13)	1.394	1.374	A15	A(6,5,10)	116.17	
R16	R(12,18)	1.424	1.435	A16	A(1,6,5)	116.90	
R17	R(13,14)	1.397	1.403	A17	A(12,11,16)	122.99	
R18	R(13,17)	1.083		A18	A(12,11,20)	118.86	
R19	R(14,15)	1.410	1.386	A19	A(16,11,20)	118.13	120.97
R20	R(15,16)	1.342	1.359	A20	A(11,12,13)	116.63	
R21	R(15,21)	1.505	1.449	A21	A(11,12,18)	121.76	118.00
R22	R(18,19)	1.155	1.140	A22	A(13,12,18)	121.59	121.29
R23	R(20,25)	0.968		A23	A(12,13,14)	121.06	
R24	R(21,22)	1.090		A24	A(12,13,17)	119.00	
R25	R(21,23)	1.095		A25	A(14,13,17)	119.91	
R26	R(21,24)	1.089		A26	A(3,14,13)	119.17	118.83

Tablo 4.6 (devam): Milrinone molekülünün (-enol formu) B3LYP/6-311++G(d,p) ile optimize edilmiş geometri parametreleri.

A27	A(3,14,15)	123.38	123.55	D14	D(14,3,4,9)	2.38	
A28	A(13,14,15)	117.44		D15	D(2,3,14,13)	-123.83	134.33
A29	A(14,15,16)	121.47	119.02	D16	D(2,3,14,15)	56.89	
A30	A(14,15,21)	123.38	126.11	D17	D(4,3,14,13)	54.31	-42.56
A31	A(16,15,21)	115.13		D18	D(4,3,14,15)	-124.95	137.83
A32	A(11,16,15)	120.36		D19	D(3,4,5,6)	0.16	
A33	A(11,20,25)	107.24		D20	D(3,4,5,10)	-179.61	
A34	A(15,21,22)	109.14		D21	D(9,4,5,6)	179.22	
A35	A(15,21,23)	110.50		D22	D(9,4,5,10)	-0.56	
A36	A(15,21,24)	112.26		D23	D(4,5,6,1)	0.11	
A37	A(22,21,23)	107.27		D24	D(10,5,6,1)	179.91	
A38	A(22,21,24)	109.69		D25	D(16,11,12,13)	1.00	
A39	A(23,21,24)	107.81		D26	D(16,11,12,18)	-179.24	177.16
A40	L(12,18,19)	178.78		D27	D(20,11,12,13)	-179.36	
D1	D(6,1,2,3)	0.07	0.77	D28	D(20,11,12,18)	0.38	-3.16
D2	D(6,1,2,8)	178.85		D29	D(12,11,16,15)	-1.01	
D3	D(7,1,2,3)	-179.57		D30	D(20,11,16,15)	1749.35	
D4	D(7,1,2,8)	-0.79		D31	D(12,11,20,25)	-179.51	
D5	D(2,1,6,5)	-0.24	-0.59	D32	D(16,11,20,25)	0.13	
D6	D(7,1,6,5)	179.42		D33	D(11,12,13,14)	0.13	
D7	D(1,2,3,4)	0.21		D34	D(11,12,13,17)	179.17	
D8	D(1,2,3,14)	178.42	-176.88	D35	D(18,12,13,14)	-179.61	
D9	D(8,2,3,4)	-178.55		D36	D(18,12,13,17)	-0.57	
D10	D(8,2,3,14)	-0.33		D37	D(12,13,14,3)	179.51	
D11	D(2,3,4,5)	-0.32		D38	D(12,13,14,15)	-1.16	
D12	D(2,3,4,9)	-179.37		D39	D(17,13,14,3)	0.48	
D13	D(14,3,4,5)	-178.56	175.97	D40	(17,13,14,15)	-179.79	

Tablo 4.6 (devam): Milrinone molekülünün (-enol formu) B3LYP/6-311++G(d,p) ile optimize edilmiş geometri parametreleri.

D41	D(3,14,15,16)	179.51		D47	D(14,15,21,22)	147.94	-177.23
D42	D(3,14,15,21)	1.59		D48	D(14,15,21,23)	-94.30	
D43	D(13,14,15,16)	1.19		D49	D(14,15,21,24)	26.10	
D44	D(13,14,15,21)	-177.68		D50	D(16,15,21,22)	-31.00	
D45	D(14,15,16,11)	0.13		D51	D(16,15,21,23)	86.74	
D46	D(21,15,16,11)	178.84		D52	D(16,15,21,24)	-152.84	

R atomlar arası bağ uzunluğunu ($\text{\AA}$); A atomlar arası açıyı (derece cinsinden); D atomlar arası dihedral açı değerini (derece cinsinden) temsil eder. Deneysel veriler [12]'den alınmıştır.

Tablo 4.7: Milrinone molekülünün (-enol formu) FT-IR ve FT-Raman spektrumlarından elde edilen deneysel dalgasayıları ile DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi kullanılarak hesaplanan temel titreşim dalgasayıları, IR şiddeti ve Raman aktivite değerleri ve VEDA programı ile hesaplanan potansiyel enerji dağılımları.

İşaretleme	Deneysel		DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)			
	FT-IR	FT-Ra	ν^a	ν^b	IR ^c	Ra ^d
$\tau_{\text{halka1-halka2}}$ (83)	-	-	41	40	0	10
τ_{halka} (38) + $\gamma_{\text{halka1-halka2}}$ (38)	-	-	62	61	0	1
$\delta_{\text{halka1-halka2}}$ (28) + $\gamma_{\text{halka1-halka2}}$ (27)	-	-	77	75	3	5
τ_{halka} (25) + $\gamma_{\text{C-C}\equiv\text{N}}$ (22) + $\gamma_{\text{halka1-halka2}}$ (16)	-	-	100	98	2	3
$\tau_{\text{C-CH}_3}$ (83)	-	-	126	123	0	0
$\delta_{\text{C-(C}\equiv\text{N)}}$ (37) + $\delta_{\text{C}\equiv\text{N}}$ (30)	-	163	145	142	2	3
$\delta_{\text{halka1-halka2}}$ (20) + τ_{halka} (17) + $\gamma_{\text{C-(C}\equiv\text{N)}}$ (17)	-	175	207	206	0	1
τ_{halka} (32) + $\gamma_{\text{C-CH}_3}$ (28)	-	242	235	230	3	0
δ_{halka} (28) + $\nu_{\text{halka1-halka2}}$ (20) + $\delta_{\text{C-CH}_3}$ (13)	-	272	264	259	0	3
τ_{halka} (32) + $\delta_{\text{halka1-halka2}}$ (23)	-	291	285	279	2	0
δ_{CO} (30) + $\delta_{\text{C-CH}_3}$ (25) + δ_{halka} (12)	-	-	332	325	3	0
τ_{halka} (28) + $\delta_{\text{halka1-halka2}}$ (10)	-	381	385	377	0	0
τ_{halka} (47)	-	-	389	381	0	5
$\delta_{\text{C-CH}_3}$ (22) + δ_{halka} (12) + $\nu_{\text{C-(C}\equiv\text{N)}}$ (11) + τ_{halka} (10)	419	418	431	422	3	4
δ_{halka} (21) + $\delta_{\text{C}\equiv\text{N}}$ (20) + δ_{CO} (13)	-	454	451	442	14	5
$\gamma_{\text{C-CH}_3}$ (17) + $\delta_{\text{halka1-halka2}}$ (16) + τ_{halka} (14)	461	468	482	472	4	6
τ_{CO} (68) + $\tau_{\text{C-(C}\equiv\text{N)}}$ (21)	522	526	498	488	81	3
$\gamma_{\text{halka1-halka2}}$ (25)	529	532	546	535	12	2
$\tau_{\text{C-(C}\equiv\text{N)}}$ (30) + τ_{CO} (27) + $\gamma_{\text{C-(C}\equiv\text{N)}}$ (20) + γ_{CO} (16)	-	-	567	556	29	3
δ_{CO} (14) + δ_{halka} (11)	590	587	598	586	5	2
$\delta_{\text{C-(C}\equiv\text{N)}}$ (22) + $\delta_{\text{C}\equiv\text{N}}$ (13)	-	-	647	634	39	0
δ_{halka} (38)	651	653	676	662	0	5
δ_{halka} (38) + $\nu_{\text{C-CH}_3}$ (12) + $\nu_{\text{C-(C}\equiv\text{N)}}$ (11)	-	-	686	672	1	2
γ_{CO} (13) + $\gamma_{\text{C-CH}_3}$ (12) + δ_{halka} (10)	-	-	696	682	3	1
δ_{halka} (46) + ν_{halka} (16) + $\nu_{\text{C-CH}_3}$ (12)	730	736	738	723	10	28
τ_{halka} (74)	747	-	765	750	0	0
τ_{halka} (55) + γ_{CO} (32)	770	-	780	764	13	1
δ_{halka} (11) + $\nu_{\text{C-(C}\equiv\text{N)}}$ (11) + ν_{CO} (10)	800	-	803	787	6	3
γ_{CH} (55) + $\gamma_{\text{halka1-halka2}}$ (18)	831	-	848	831	27	0
γ_{CH} (98)	877	876	888	870	0	5
γ_{CH} (84)	946	-	956	937	7	3

Tablo 4.7 (devam): Milrinone molekülünün (-enol formu) FT-IR ve FT-Raman spektrumlarından elde edilen deneysel dalgasayıları ile DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi kullanılarak hesaplanan temel titreşim dalgasayıları, IR şiddeti ve Raman aktivite değerleri ve VEDA programı ile hesaplanan potansiyel enerji dağılımları.

γ_{CH} (80)	965	-	983	963	0	0
γ_{CH} (73)	-	-	1005	993	0	1
$\nu_{hal\text{ka}}$ (41)	989	994	1008	985	40	0
$\delta_{hal\text{ka}}$ (29)	-	981	1013	993	7	12
τ_{C-CH_3} (40) + δ_{CH_3} (17) + γ_{C-CH_3} (16) + τ_{CH_3} (14)	1013	-	1054	1033	5	2
τ_{C-CH_3} (rocking) (16)	1036	1036	1033	1012	6	13
$\delta_{hal\text{ka}}$ (40) + δ_{CH} (26)	1074	-	1094	1072	5	1
δ_{CH} (38) + $\nu_{hal\text{ka}}$ (36)	-	-	1110	1088	1	0
$\nu_{hal\text{ka}}$ (16) + $\nu_{C-(C=N)}$ (15) + ν_{C-CH_3} (12) + ν_{C-O} (11)	1087	-	1163	1140	83	7
δ_{OH} (30) + $\nu_{hal\text{ka}}$ (26)	1133	1137	1210	1186	110	5
δ_{CH} (40)	1180	1183	1228	1203	12	6
δ_{CH} (62) + $\nu_{hal\text{ka}}$ (26)	1219	1223	1246	1221	9	11
$\nu_{hal\text{ka}}$ (65)	1237	1259	1265	1240	5	8
$\nu_{hal\text{ka}}$ (34)	1279	1278	1280	1254	34	24
δ_{OH} (21) + δ_{CH} (12)	1322	1325	1329	1302	55	77
δ_{CH} (66)	1348	1351	1353	1326	2	9
ν_{CO} (19) + δ_{OH} (17) + $\nu_{hal\text{ka}1-hal\text{ka}2}$ (12)	1374	1374	1345	1318	20	135
δ_{CH_3} (77) (şemsiye)	1406	1414	1410	1382	7	22
δ_{CH} (43)	1417	1420	1433	1404	34	7
$\nu_{hal\text{ka}}$ (22)	1434	1434	1451	1452	53	8
δ_{CH_3} (18) + δ_{CH} (11)	-	1473	1474	1445	117	14
δ_{CH_3} (69) + τ_{C-CH_3} (10)	-	1475	1483	1453	59	6
δ_{CH} (58)	1487	1489	1527	1496	11	20
δ_{CH_3} (41) + τ_{C-CH_3} (10)	-	-	1495	1465	149	9
$\nu_{hal\text{ka}}$ (48) + $\delta_{hal\text{ka}}$ (10)	-	1541	1586	1554	21	10
$\nu_{hal\text{ka}}$ (43) + $\delta_{hal\text{ka}}$ (10)	1573	1568	1602	1570	105	107
$\nu_{hal\text{ka}}$ (28)	1612	1614	1632	1600	76	135
$\nu_{hal\text{ka}}$ (55) + δ_{CH} (12)	1666	-	1640	1607	125	159
$\nu_{C\equiv N}$ (89) + $\nu_{C-(C=N)}$ (12)	2222	2221	2335	2242	45	624
$\nu_{CH_3(s)}$ (100)	2860	-	3035	2914	6	246
$\nu_{CH_3(as)}$ (100)	2924	2928	3100	2976	8	93
$\nu_{CH_3(as)}$ (100)	2963	2959	3139	3013	7	53
ν_{CH} (95)	-	3033	3151	3025	23	138
ν_{CH} (91)	-	3006	3153	3027	11	123

Tablo 4.7 (devam): Milrinone molekülünün (-enol formu) FT-IR ve FT-Raman spektrumlarından elde edilen deneysel dalgasayıları ile DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi kullanılarak hesaplanan temel titreşim dalgasayıları, IR şiddeti ve Raman aktivite değerleri ve VEDA programı ile hesaplanan potansiyel enerji dağılımları.

ν_{CH} (89)	3022	3028	3183	3057	9	66
ν_{CH} (90)	3066	3062	3187	3060	5	125
ν_{CH} (99)	3051	3050	3194	3066	0	47
ν_{OH} (100)	-	-	3771	3620	121	154

Ölçeklendirme faktörü molekülün hesaplanan titreşim kiplerinin 1800 cm^{-1} 'den küçük olan dalgasayıları için 0,980, 1800 cm^{-1} 'den büyük olan dalgasayıları için 0,960 olarak belirlenmiştir [31]. *a*: Teorik olarak hesaplanmış dalgasayısı değeri; *b*: Ölçeklendirilmiş dalgasayısı değerleri;

c: IR şiddet değerleri; *d*: Raman aktivite değerleri; ν : gerilme hareketi; δ : düzlem içi bükülme hareketi; γ : düzlem dışı bükülme hareketi; τ : torsiyon hareketi.

4.3.2. Milrinone Molekülünün DeneySEL ve Teorik Spektrumlarının İncelenmesi

Milrinone molekül deneySEL FT-IR Spektrumu Jasco 6300 FV FT-Raman Spektrumu ise 1064 nm Nd-Yag laser kaynaklı Bruker Multiram Spektrometreleri kullanılarak ölçülmüştür.

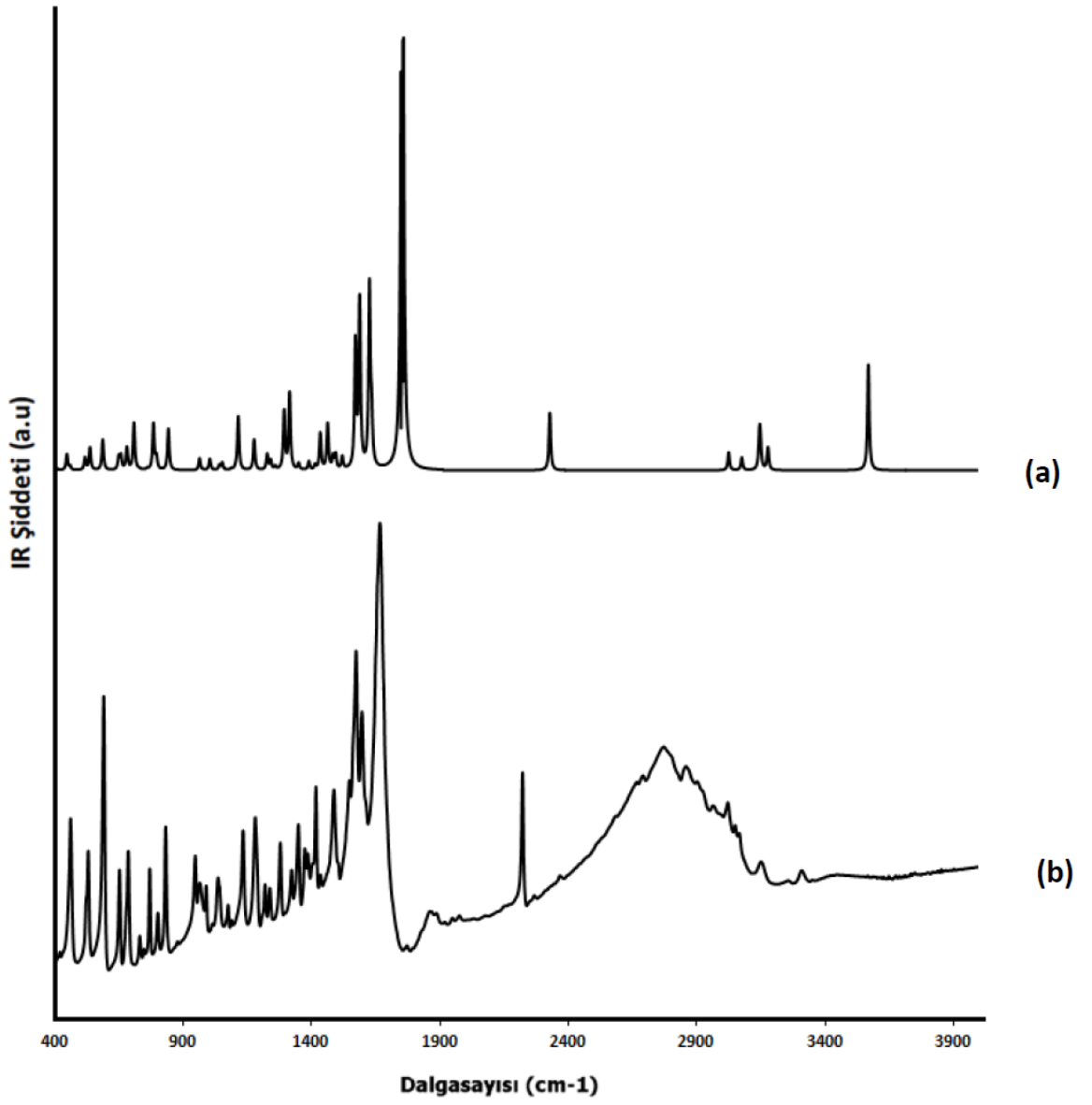
Milrinone molekülü toz yapıda olduğu için FT-IR Spektrumu KBr disk yöntemi kullanılarak çekilmiştir. Disk hazırlamak için malzeme 400-4000 cm^{-1} bölgesinde transparan olan potasyum bromür (KBr) ile belli oranda karıştırılıp basınç uygulanarak disk haline getirilmiştir.

4.3.3. Raman Aktivite-Şiddet Dönüşümü

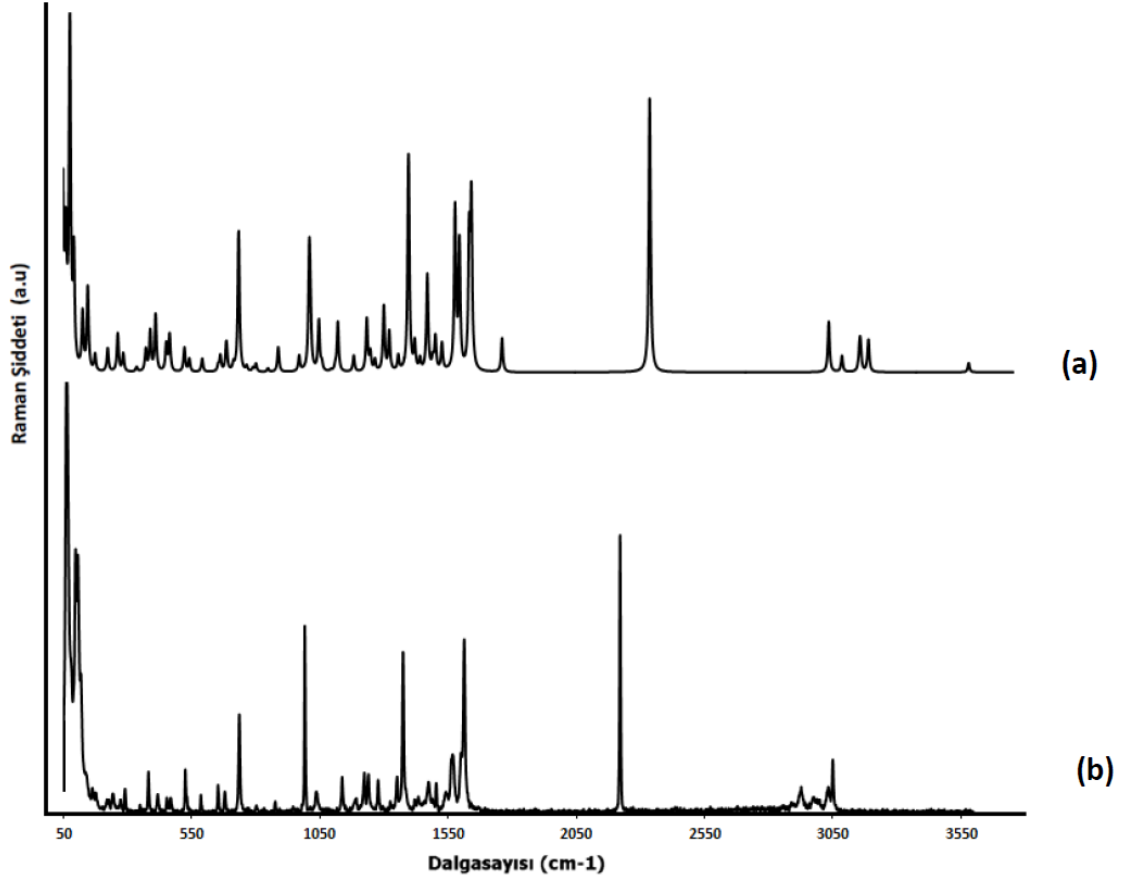
Gaussian'09 paket programı teorik IR ve Raman spektrumlarını elde etmemizi sağlar. Ancak, dalga sayısı-Raman aktivite cinsinde elde edilen Raman spektrumunun, şiddet cinsine dönüştürülmesi gerekir. Bunun için de aşağıdaki bağıntı kullanılabilir [28, 32, 33] .

$$I_i = \frac{f(v_0 - v_i)^4 S_i}{v_i [1 - \exp(-\frac{hcv_i}{k_b T})]} \quad (4.3.1)$$

Bu bağıntıda yer alan f değeri 10^{-12} olan bir sabit, v_0 laser uyarıcı dalga sayısı (bu çalışmada uyarıcı dalga sayısı 1064 nm dalga boyuna sahip Nd-Yag lasere denk gelen $v_0=9398,5 \text{ cm}^{-1}$ olarak alındı), v_i i. normal titreşim modunun dalgasayısı, S_i Raman aktivitesi, h Planck sabiti, c ışık hızı, k_b Boltzman sabiti ve T Kelvin cinsinden ortam sıcaklığıdır.



Şekil 4.4: Milrinone molekülüne ait teorik (a) ve deneysel (b) IR spektrumları.



Şekil 4.5: Milrinone molekülüne ait teorik (a) ve deneysel (b) Raman spektrumları.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Serbest haldeki Milrinone molekülünün geometri parametreleri daha önce yayınlanan bir kristal yapı çalışmasından [12] alınarak halkalar arası dihedral açı “rigid scan” yöntemiyle 30’ar derecelik aralıklarla tarandı. Bulunan her bir durum için tekrar optimizasyon hesabı yapıldı. Hesaplamaların bu kısmında Gaussian’09 paket programı kullanılarak B3LYP/DFT yöntemi ve 6-31G(d) baz kümesi kullanıldı. Elde edilen 12 farklı geometri için hesaplanan enerjiler incelendiğinde, her bir durumun enerjisinin birbirine çok yakın, hatta bazı durumlarda tamamen aynı olduğu görüldü (Tablo 4.3). Giriş geometrisi olarak taranan açı yaklaşık 129° olarak seçildi. Daha sonra baz seti genişletildi ve B3LYP/DFT yöntemi ve 6-311++G(d,p) baz kümesi ile tekrar geometri optimizasyonu yapıldı. Sonuçta elde ettiğimiz dihedral açı molekülün –keto formu için yaklaşık 127° olarak bulundu. Molekülün -keto formu için yaptığımız scan hesaplamaların sonucu -enol formu için aynen kullanıldı. B3LYP/DFT yöntemi ve 6-311++G(d,p) baz kümesi ile tekrar geometri optimizasyonu yapıldığında bu form için dihedral açı yaklaşık 125° olarak bulundu.

Aynı teori düzeyi ve baz kümesi kullanılarak geometri optimizasyonu yapılmış monomer haldeki moleküllerin (milrinone molekülünün –keto ve –enol formları) titreşim dalgasayısı hesaplamaları yapıldı. Bu hesaplamalardan çıkan sonuçlar için VEDA programı kullanılarak potansiyel enerji dağılımları (PED) belirlendi (Tablo 4.5 ve Tablo 4.7). Dalgasayılarının iyileştirilmesi amacıyla “ikili ölçeklendirme çarpanı” yöntemi uygulandı. Ölçeklendirme çarpanı olarak 1800 cm⁻¹’den küçük dalgasayıları için 0,980, daha büyük dalgasayıları için ise 0,960 değerleri kullanıldı [31].

Yapılan hesaplamalar sonucunda molekülün -keto formunun en düşük enerjili totomer olduğu belirlendi (-keto formu için E= -702.3575 a.u. ve –enol formu için E= -702.3558 a.u.). Molekülün -keto formu için dalgasayılarına ayrıca anharmonik düzeltme yapıldı.

Çalışmanın deneysel kısmında Milrinone molekülünün FT-IR ve FT-Raman spektrumları çekildi. Bunun için Jasco 6300 FV FT-IR ve 1064 nm Nd-Yag laser kaynaklı Bruker Multiram FT-Raman cihazları kullanıldı. FT-IR spektrumu çekilirken potasyum bromür (KBr) disk yöntemi kullanıldı. Elde edilen spektrumlarda bantlar belirlendi ve bunların hangi moleküler titreşimlere ait olduğu PED hesabı sonuçlarından ve iyileştirilmiş dalgasayısı

değerlerinden yararlanılarak tespit edildi. Teorik ve deneysel hesaplamalar sonucu ortaya çıkan titreşim dalgasayılarının karşılaştırılması Tablo 4.5 ve Tablo 4.7’de verilmiştir. Deneysel ve teorik spektrumlar ise Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de gösterilmiştir.

Moleküler Geometri

Moleküler geometri ile potansiyel enerji arasındaki ilişkiyi en iyi şekilde gösterebilmenin yolu molekül için PES (Potansiyel Enerji Yüzeyi) çizmektir. Dihedral açı C13-C14-C3-C2 üzerinde yapılan PES taraması Şekil 4.2’de verilmektedir. PES taraması bu çalışmada C13-C14-C3-C2 dihedral açısını her adımda 30°’lik artırarak 12 adımda yapılmıştır. X-ışını kırınımı çalışmasına göre [12] bu iki halka arasındaki dihedral açının 137.83° olduğu bilinmektedir. Çalışmamızda molekülün –keto formu için en düşük enerjiyi veren açı değeri 139° olarak hesaplanmıştır. Tablo 4.3 incelendiğinde molekülün –keto formu için global minimumun -702.17056814 a.u. değerinde olduğu görülmektedir. Buradan seçilen minimum enerjili durum ile yapılan tekrar optimizasyon sonucunda ise dihedral açı 127° olarak ve global minimum enerji ise -702.35752257 a.u. olarak bulunmuştur. Molekülün –enol formu için tekrar optimizasyon sonrası global minimum enerji değeri ise -702.35578100 a.u. olarak bulunmuştur.

Metil Grubu Titreşimleri

CH₃ grubuna ait titreşimlerden asimetrik gerilmelerin deneysel olarak sırasıyla yaklaşık 2970 ve 2940 cm⁻¹’de ve simetrik bağ gerilmesinin ise 2865 cm⁻¹’de gözlemlendiği bilinmektedir [34]. Bu çalışmada biz de literatüre uygun olarak asimetrik CH₃ bağ gerilmelerini 2924 ve 2963 cm⁻¹ (IR) ve 2928 ve 2959 cm⁻¹ (Raman) olarak gözlemledik. Ayrıca simetrik CH₃ gerilmesini ise IR’de 2860 cm⁻¹ olarak işaretledik.

Hesaplamalarımızda, CH₃ asimetrik gerilme dalgasayıları molekülün keto formu için harmonik olarak 3081 ve 3148 cm⁻¹, enol formu içinse 3100 ve 3139 cm⁻¹ olarak elde edilmiştir. İkili ölçeklendirme çarpanı ile bu dalgasayıları sırasıyla keto formu için 2958 ve 3022 cm⁻¹, enol formu için 2976 ve 3013 cm⁻¹ olarak düzeltilmiş ve sadece keto formu için yapılan anharmonik düzeltme hesabı ile de bu dalgasayıları 2933 ve 3011 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Simetrik CH₃ gerilmesi ise keto formu için harmonik olarak 3030 cm⁻¹, ikili ölçeklendirme iyileştirmesiyle 2909 cm⁻¹ ve anharmonik düzeltmeyle 2958 cm⁻¹ olarak

bulunmuştur. Aynı hareket –enol formu içinse harmonik olarak 3035 cm^{-1} ve ikili ölçeklendirmeye 2914 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Düzlem içi üç adet metil bükülme titreşimi bulunmaktadır. Bunlardan simetrik bükülme (şemsiye) titreşimi yaklaşık 1380 cm^{-1} 'de gözlemlenmektedir [27, 35, 36]. Bu çalışmada 1406 cm^{-1} (IR) ve 1414 cm^{-1} (Raman) bantları şemsiye titreşimi olarak işaretlenmiştir. Asimetrik bükülme titreşimleri neredeyse dejeneredir ve 1465 cm^{-1} yakınlarında gözlenmektedir [27, 35, 36]. Biz de Ramanda 1473 ve 1475 cm^{-1} bantlarını asimetrik CH_3 bükülmeleri olarak işaretledik. Molekülün –keto formu için şemsiye hareketi harmonik olarak 1419 cm^{-1} , ölçeklendirilmiş olarak 1391 cm^{-1} ve anharmonik düzeltme yapılarak 1405 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Molekülün enol formu içinse bu hareketin harmonik ve ölçeklendirilmiş değerleri sırasıyla 1410 cm^{-1} ve 1382 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır.

CH_3 rocking hareketinin literatürde $1070\text{-}1010\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlendiği rapor edilmiştir [35-36]. Bizim çalışmamızda bu hareket hem IR hem de Ramanda 1036 cm^{-1} olarak işaretlenmiştir. Molekülün –keto formu için harmonik, ölçeklendirilmiş ve anharmonik düzeltme yapılmış CH_3 rocking hareketinin dalgasayıları sırasıyla 1057 cm^{-1} , 1036 cm^{-1} ve 1033 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Harmonik ve ölçeklendirilmiş dalgasayıları molekülün –enol formu içinse sırasıyla 1033 cm^{-1} ve 1012 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır.

CH_3 torsiyon hareketi teorik olarak molekülün –keto formu için harmonik yaklaşıklıkla 126 cm^{-1} , ölçeklendirilerek 123 cm^{-1} ve anharmonik düzeltme yapılarak 129 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Aynı hareket molekülün –enol formu için harmonik yaklaşıklıkla 126 cm^{-1} ve ölçeklendirilerek 123 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır.

C $\equiv$ N Titreşimleri

Bu grubun beklenen gerilme titreşim dalgasayısı $2200\text{-}2250\text{ cm}^{-1}$ aralığındadır [34, 35]. Bu çalışmada bu kipi IR'de 2222 cm^{-1} ve Ramanda 2221 cm^{-1} olarak gözlemledik. Molekülün –keto formu için hesaplanan harmonik değeri 2333 cm^{-1} , ölçeklendirilmiş değeri 2240 cm^{-1} ve anharmonik düzeltme yapılmış değeri ise 2299 cm^{-1} 'dir. Molekülün –enol formu içinse hesaplanan harmonik ve ölçeklendirilmiş dalgasayıları sırasıyla 2335 cm^{-1} ve 2242 cm^{-1} 'dir.

$\text{C}\equiv\text{N}$ bükülme titreşimleri için ise literatürde belirlenmiş bükülme aralıkları, düzlem içi için $600\text{-}630\text{ cm}^{-1}$ ve düzlem dışı için $540\text{-}580\text{ cm}^{-1}$ 'dir. Biz de bu çalışmada düzlem dışı $\text{C}\equiv\text{N}$

bükülmesi için 522 cm^{-1} (IR) ve 526 cm^{-1} (Raman) değerlerini gözledik. Düzlem içi bükülme titreşimi gözlenememiştir, ancak bu titreşimin molekülün –keto formu için hesaplanan harmonik dalgasayısı değeri 654, ölçeklendirilmiş değeri 641 ve anharmonik düzeltme yapılmış değeri 647 cm^{-1} 'dir.

Molekülün –enol formu içinse hesaplanan harmonik ve ölçeklendirilmiş dalgasayıları değeri sırasıyla 647 cm^{-1} ve 634 cm^{-1} 'dir. Düzlem dışı bükülme dalgasayısı ise –keto formu için harmonik olarak 523 cm^{-1} , ölçeklendirilmiş olarak 513 cm^{-1} ve anharmonik düzeltmesi yapılmış olarak 511 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Molekülün –enol formu içinse bu kip harmonik olarak 498 cm^{-1} ve ölçeklendirilmiş olarak 488 cm^{-1} değerindedir.

N-H Titreşimleri

Milrinone molekülünün -keto formunda bulunan bu grup için IR spektrumunda beklenen dalgasayısı aralığı $3170\text{-}3370\text{ cm}^{-1}$ 'dir [37]. Bu çalışmada NH gerilmesi IR'de 3308 cm^{-1} 'de gözlenmiş, Raman spektrumunda gözlenememiştir. Hesaplanan değerler ise harmonik olarak 3575, ölçeklendirilmiş olarak 3432 ve anharmoniklik düzeltmesi yapılarak 3400 cm^{-1} 'dir.

N-H bağının düzlem içi bükülme titreşimi için IR spektrumunda beklenen gözlenme aralığı güçlü bir bant olarak $1515\text{-}1570\text{ cm}^{-1}$ olarak raporlanmıştır [37]. Bu çalışmada ise düzlem içi N-H bükülme titreşimini hem IR'de hem de Raman spektrumlarında 1547 cm^{-1} 'de güçlü bir bant olarak gözlemledik. Hesaplanan değerler ise harmonik olarak 1593, ölçeklendirilmiş olarak 1561 cm^{-1} ve anharmoniklik düzeltmesi yapılarak 1556 cm^{-1} 'dir. Bu bant halka içi C-N gerilmesi ile oldukça fazla kuplaja girmektedir.

N-H titreşiminin sonuncusu olan düzlem dışı N-H bükülmesi için raporlanan IR spektrumundaki beklenen aralık $680\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ 'dir [37]. Çektiğimiz IR spektrumunda gözlemlediğimiz 686 cm^{-1} 'deki bantı bu titreşim için işaretledik. Bu bant için hesaplanan değerler ise harmonik olarak 713 cm^{-1} , ölçeklendirilmiş olarak 699 cm^{-1} ve anharmoniklik düzeltmesi yapılarak 691 cm^{-1} 'dir.

C=O Titreşimleri

Karbonil grubunun (C=O) gerilme titreşimi için IR spektrumunda beklenen gözlenme aralığı güçlü bir bant olarak $1630\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$ 'dir [37]. Bu çalışmada C=O gerilme titreşimi IR'de

1666 cm^{-1} 'de oldukça şiddetli olarak gözlenmiştir. Bu bant Raman spektrumunda gözlenmemiştir.

Molekölün –keto formu için bu bantın hesaplanan değerleri harmonik olarak 1759 cm^{-1} , ölçeklendirilmiş olarak 1724 cm^{-1} ve anharmonik düzeltme yapılarak 1720 cm^{-1} 'dir. Molekölün –enol formu içinse hesaplanan değerler harmonik olarak 1640 cm^{-1} ve ölçeklendirilmiş olarak 1607 cm^{-1} 'dir.



KAYNAKLAR

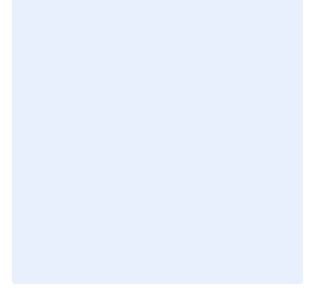
- [1]. Misic –Vukovic, M., Mijin, D., Radojkovic-Velickovic, M., Valentic, N., Krstic, V.J., 1998, Condensation of 1,3-diketones with cyanoacetamide: 4,6-disubstituted-3-cyano-2-pyridones, *Serb Chem Soc*, 63(8) 585-599.
- [2]. Litvinov, V.P., Krivokolysko, D., Dayachenko, D.V., 1995, Synthesis and properties of 3-cyanopyridine-2(1H)-chalcogenones, *Chem. Heterocycl Compd*, 35 (5) 509-540.
- [3]. Rigby, J. H., 2000, Vinyl Isocyanates as Useful Building Blocks for Alkaloid Synthesis, *Synlett*, 2000 (1) 1-12.
- [4]. Robertson, D.W., Beedle, E.E., Swartzendruber, J.K., Jones, N.D., Elzey, T.K., Kauffman, R.F., Wilson, H., Hayes, J.S., 1986, Bipyridine Cardiotonics: The Three-Dimensional Structures of Amrinone and Milrinone, *J. Med. Chem.*, 29 635-640.
- [5]. Wilson, H., Hayes, J.S., 2008, The intra-annular acylamide chelate-coordinated compound, *Journal of Molecular Structure*, 875 113–120.
- [6]. Karabulut S., 2011, *Bazı Düz Zincirli İmitlerin Sentezi, İmitlerin ve 1,3-Dikarbonil Bileşiklerinin Tautomer Oranlarının Deneysel ve Hesapsal Olarak İncelenmesi*, <http://kimyaca.com/tautomerleşme-nedir>, [Ziyaret Tarihi: 16 Kasım 2018].
- [7]. Gong, Y., Liu, J., Tang, W., Hu, C., 2007, The intra-annular acylamide chelate-coordinated compound: The keto-tautome of metal (II) - milrinone complex, *Journal of Molecular Structure*, 875 113-120.
- [8]. Alousi, A.A., Canter, J.M., Montenaro, M.J., Fort, D.J., Ferrari, R.A., 1983, Cardiotonic activity of milrinone, a new and potent cardiac bipyridine, on the normal and failing heart of experimental animals, *J. Cardiovasc. Pharmacol.* 5(5) 792-803.
- [9]. Frisch M.J., Trucks G.W., 2009, *Gaussian 09 Revision A.02*, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- [10]. Jamroz, M. H., 2004, *Vibrational Energy Distribution Analysis VEDA 4.0*, Drug Institute: Warsaw, Poland.
- [11]. Lo Presti, E., Boggia, R. , Feltrin, A., Menozzi, G, Dorigo, P., Mosti L, 1999, 3-Acetyl-5-acylpyridin-2(1H)-ones and 3-acetyl-7,8-dihydro-2,5(1H,6H)-quinolinediones: synthesis, cardiotonic activity and computational studies, *Il Farmoca* , 54 465-474.
- [12]. Cody V., 1987, Structures of Two Active Inotropic Cardiac Agents: Milrinone [5-Cyano-2-methyl-(3,4'-bipyridin)-6(IH)-one] (I) and Amrinone [5-amino-(3,4'-bipyridin)-6(IH)-one] (II), *Acta Cryst.*, C43 1325-1328.
- [13]. Woytczak, A., Luft, J.R., Cody, V., 1993, Structural Aspects of Inotropic Bipyridine Binding, *J. Biol. Chem*, 268 (9) 6202-6206.

- [14]. Tang, Y., Huang, J., Zhou, M., Wu, J., Tan, Y., Wen, H., 2013, In situ Synthesis, Crystal Structures, and Characterization of Three Milrinone Tetrazolyl Complexes, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 639 (2), 409-413.
- [15]. Altomare, C., Cellamare, S., Summo, L., Fossa, P., Mosti, L., Carotti, A., 2000, Ionization Behaviour and Tautomerism-Dependent Lipophilicity of Pyridine-2(1H)-one Cardiotonic Agents, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 8 909-916.
- [16]. Haken, H., Wolf, H. C., 1995, *Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry*, New York, ISBN : 3-58363-7 and ISBN : 0-58363-7.
- [17]. Prof. Dr. Akalın E., 2015, *Spektral Analiz Lisans Ders Notları*, İ.Ü. Fen Fakültesi.
- [18]. George, W.O., McIntyre, P.S., 1990, *Infrared Spectroscopy*, John Wiley & Sons Ltd., London, ISBN : 0-471-9182-0.
- [19]. Barrow, G.M., 1962, *Introduction to Molecular Spectroscopy*, International Student Edition, McGraw-Hill Book Company Inc., Kogakusha Company Ltd., Tokyo, ISBN: 978-0070038707.
- [20]. Chang, R., 1971, *Basic Principles of Spectroscopy*, McGraw-Hill Book Company Inc., US, ISBN: 978-0070105171.
- [21]. Kendal, D. N., 1966, *Applied Infrared Spectroscopy*, Reinhold Publishing Co., New York, ISBN : 978-0442150730.
- [22]. Balcı, K., 2003, *Primidin ve Aminopridin Moleküllerinin Serbest Halde ve Kompleks Yapıdaki Titreşim Frekanslarının Hesaplanması*, Doktora tezi, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü
- [23]. Herzberg, G., 1991, *Molecular Spectra and Molecular Structure Volume III*, Krieger Publishing Company, 240-252.
- [24]. Atkins, P.W. and Friedman, R.S., 1997, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press (Third Edition), New York, ISBN: 0-19-855948-8.
- [25]. Yurdakul, Ş., 2010, *Spektroskopi ve Grup Teorisinin Temelleri Ders Notları*, Gazi Kitabevi, Ankara, ISBN: 978-605-5543-25-9.
- [26]. George, W.O. and McIntyre, P.S., 1987, *Infrared Spectroscopy Analytical Chemistry by Open Learning*, Biddles Ltd. Guildford and King's Lynn, Great Britain, ISBN: 0-471-91382-0.
- [27]. Sharma, B. K., 2007, *Spectroscopy*, Goel Publishing, 81-8283-018-4, 20th Edition.
- [28]. Chalmers, J.M., Griffiths, P.R., 2001, *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, John Wiley & Sons Ltd., ISBN: 978-0-471-98847-2.

- [29]. Gündüz, T., 2007, *Enstrümental Analiz*, Gazi Kitapevi, Ankara, ISBN:9789757313434.
- [30]. Hinchliffe, A., 2000, *Modelling Molecular Structures*, Second Edition, John Willey & Sons Ltd., ISBN : 0-471-62380-6.
- [31]. Balci K., Akyuz S., 2008, A vibrational spectroscopic investigation on benzocaine molecule, *Vibrational Spectroscopy*, 48 (2008) 215–228.
- [32]. Polavarapu, P.P., 1990, The first quantum mechanical predictions of VROA, *J. Phys. Chem*, 94 8106-8112
- [33]. Keresztury, G., Holly, S., Besenyi, G., Varga, J. Wang, A.Y., Durig, J.R., 1993, Vibrational spectra of monothiocarbamates-II. IR and Raman spectra, vibrational assignment, conformational analysis and ab initio calculations of S-methyl-N,N-dimethylthiocarbamate, *Spectrochimica Acta Part A*, 49 2007-2017
- [34]. Stuart, B., George, B., McIntyre, P., 1996, *Modern Infrared Spectroscopy*, John Willey & Sons Ltd. , ISBN : 0-471-95917 0.
- [35]. Socrates, G., *Infrared and Raman Characteristic Frequencies: Tables and Charts*, 3rd ed., John Willey & Sons Ltd., ISBN : 10-0470-09307-2
- [36]. Versanyi, G., 1969, *Vibrational Spectra of Benzene Derivatives*, Academic Press, NY, ISBN:12-714950-3.
- [37]. Smith, B.C., *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach*, CRC Press, USA, ISBN: 0-8493-2463-7.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Ünzile KALINCI
Doğum Yeri	Eminönü
Doğum Tarihi	20.07.1986
Uyruğu	☒ T.C. ☐ Diğer:
Telefon	0506 8736704
E-Posta Adresi	unzile-k@hotmail.com
Web Adresi	-



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Fen
Bölümü	Fizik
Mezuniyet Yılı	08.06.2012

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri
Anabilim Dalı	Fizik
Programı	Atom ve Molekül Fiziği
Mezuniyet Yılı	2019

Makale ve Bildiriler	