

**BAZI PİPERAZİN TÜREVLERİ VE METAL
KOMPLEKSLERİNİN
SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL
VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

Doktora Tezi

Özge BAĞLAYAN

Eskişehir, 2017

**BAZI PİPERAZİN TÜREVLERİ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN
SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK OLARAK
İNCELENMESİ**

Özge BAĞLAYAN

DOKTORA TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL

**Eskişehir,
Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Mayıs, 2017**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Özge BAĞLAYAN'ın “Bazı Piperazin Türevleri ve Metal Komplekslerinin Spektroskopik Özelliklerinin Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi” başlıklı tezi **05/05/2017** tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca, Fizik Anabilim dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

| | <u>Unvanı - Adı Soyadı</u> | <u>İmza</u> |
|---------------------|--|-------------|
| Üye (Tez Danışmanı) | : Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL | |
| Üye | : Prof. Dr. Güneş S. KÜRKÇÜOĞLU | |
| Üye | : Doç. Dr. Cemal PARLAK | |
| Üye | : Yard. Doç. Dr. Halil BERBER | |
| Üye | : Yard. Doç. Dr. M. Türkay AYTEKİN AYDIN | |

.....
Enstitü Müdürü

ÖZET

BAZI PİPERAZİN TÜREVLERİ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

Özge BAĞLAYAN

Fizik Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mayıs, 2017

Danışman: Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL

Bu çalışmada piperazin türevleri olan 1-siklobütilpiperazin, 1-bütilpiperazin, 1-siklopentilpiperazin ve 2-metilpiperazin moleküllerinin FT-IR ile Raman spektrumları sırasıyla $4000-30\text{ cm}^{-1}$ ve $4000-50\text{ cm}^{-1}$ bölgelerinde alınmıştır. Ele alınan moleküllerin optimize geometrik parametreleri, konformasyonel dengesi, normal mod frekansları ve titreşim işaretlemeleri teorik olarak yoğunluk fonksiyonel teori (YFT) metodu B3LYP ve 6-31++G(d,p) baz seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Titreşim işaretlemeleri potansiyel enerji dağılımları (PED) temel alınarak yapılmıştır. Ayrıca termodinamik fonksiyonlar, işgal edilmiş en yüksek ve işgal edilmemiş en düşük moleküler orbitaller (HOMO ve LUMO) de incelenmiştir. Hesaplamalar moleküllerin dört farklı konformasyonu için gaz fazında ve çözücü ortamında gerçekleştirilmiştir. Çözücü etkisi kloroform ve dimetilsülfoksit kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar B3LYP metodunun titreşim frekansları ve yapısal parametreler için iyi sonuçlar verdiğini göstermektedir. Titreşim frekansları, işaretlemeleri ve şiddetlerinin çözücü ortamında değiştiği görülmektedir. Ayrıca 2-metilpiperazin ligand molekülü kullanılarak Hofmann tipi konak ve konak-konuk bileşikleri elde edilmiştir. Bu yapıların titreşim spektrumlarının analizinden ligand molekülünün azot ucundan M metal atomuna bağlı olduğu ve benzen konuk molekülünün tabakalar arasında oluşan yapısal boşluklara hapsedildiği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Piperazin türevleri, YFT, Hofmann tipi konak-konuk bileşikleri, Titreşim spektroskopisi.

ABSTRACT

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF SOME PIPERAZINE DERIVATIVES AND METAL COMPLEXES

Özge BAĞLAYAN

Department of Physics

Anadolu University, Graduate School of Sciences, May, 2017

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL

In this research, FT-IR and Raman spectra of some piperazine derivatives such as 1-cyclobutylpiperazine, 1-butylpiperazine, 1-cyclobutylpiperazine and 2-methylpiperazine have been reported in the region of 4000-30 cm^{-1} and 4000-50 cm^{-1} , respectively. The optimized geometric parameters, conformational equilibria, normal mode frequencies and corresponding vibrational assignments are theoretically examined by means of B3LYP density functional theory (DFT) method together with 6-31++G(d,p) basis set. Furthermore, reliable vibrational assignments have been made on the basis of potential energy distribution (PED) and the thermodynamics functions, highest occupied and lowest unoccupied molecular orbitals (HOMO and LUMO) of these molecules have been predicted. Calculations are employed for four different conformations of molecules, both in gas phase and in solution. Solvent effects are investigated using chloroform and dimethylsulfoxide. All results indicate that B3LYP method is able to provide satisfactory results for predicting vibrational frequencies and the structural parameters. Vibrational frequencies, assignments and intensities are solvent dependent. Also Hofmann type host and host-guest compounds have been obtained by using 2-methylpiperazine ligand molecule. By analysing these structures with vibrational spectroscopy, it is shown that the ligand molecule was coordinated to M metal atom from nitrogen atom of 2-methylpiperazine and the guest benzen molecules were imprisoned in the structural cavities between the sheets.

Keywords: Piperazine derivatives, DFT, Hofmann type host-guest compounds, Vibrational spectroscopy.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösteren ve destek olan değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın gerçekleşmesini sağlayan, yönlendiren ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen Ege Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Cemal PARLAK'a teşekkür ederim.

Araştırmalarım süresince yardımlarını gördüğüm ve fikirleri ile destek olan Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Güneş KÜRKÇÜOĞLU ve Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL'e teşekkür ederim.

Tez izleme jürimde bulunan Sayın Yard. Doç. Dr. Halil BERBER ve Sayın Yard. Doç. Dr. M. Türkay AYTEKİN AYDIN'a desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

En zor zamanlarımda yanımda olup bana varlıklarıyla güç veren çalışma arkadaşlarım Esmâ GÜNEŞ, Mehmet Fatih KAYA, Mahir TURSUN, Gürkan KEŞAN'a ve arkadaşlarım Beril BAYRAKTAR, Emine ALTIN, Neslihan ŞAHİN, Seçil ŞENTORUN, Seval AKSOY'a sonsuz teşekkürler.

Hayatım boyunca bir an olsun beni yalnız bırakmayıp her konuda destek olan aileme çok teşekkür ederim.

Özge BAĞLAYAN

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

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

Özge BAĞLAYAN

İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| BAŞLIK SAYFASI..... | i |
| JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI..... | ii |
| ÖZET..... | iii |
| ABSTRACT..... | iv |
| TEŞEKKÜR..... | v |
| ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ..... | vi |
| İÇİNDEKİLER..... | vii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ..... | xi |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | xii |
| GÖRSELLER DİZİNİ..... | xv |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ..... | xvi |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 1.1. 1-Siklobütülpiperazin Molekülü..... | 2 |
| 1.2. 1-Bütülpiperazin Molekülü | 2 |
| 1.3. 1-Siklopentülpiperazin Molekülü | 3 |
| 1.4. 2-Metülpiperazin Molekülü | 4 |
| 2. SPEKTROSKOPİ..... | 6 |
| 3. MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ..... | 9 |
| 3.1. İnfrared Spektroskopisi..... | 11 |
| 3.1.1. Klasik kuram..... | 12 |
| 3.1.2. Kuantum kuram..... | 13 |
| 3.2. Raman Spektroskopisi..... | 14 |
| 3.2.1. Klasik kuram..... | 15 |

| | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| 3.2.2. Kuantum kuramı..... | 17 |
| 3.3. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri..... | 18 |
| 3.4. Moleküler Simetri ve Grup Teori..... | 19 |
| 3.5. Grup Frekansları..... | 21 |
| 3.6. Grup Frekanslarını Etkileyen Faktörler..... | 22 |
| 3.6.1. Çiftlenme..... | 22 |
| 3.6.2. Komşu bağ kuvvet sabiti etkisi..... | 23 |
| 3.6.3. Elektronik etki..... | 24 |
| 3.6.4. Dipolar etkilenme..... | 26 |
| 3.6.5. Hidrojen bağı ile etkilenme..... | 26 |
| 3.7. Katıların Titreşim Spektrumları..... | 27 |
| 3.8. Moleküler Titreşim Türleri..... | 27 |
| 4. KONAK-KONUK BİLEŞİKLERİ..... | 33 |
| 4.1. Hofmann Tipi Konak-Konuk Bileşikleri..... | 34 |
| 5. KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALAR..... | 39 |
| 5.1. Moleküler Mekanik Yöntemler..... | 39 |
| 5.2. Elektronik Yapı Yöntemleri..... | 39 |
| 5.2.1. Yarı deneysel yöntemler..... | 40 |
| 5.2.2. Ab-initio yöntemler..... | 40 |
| 5.2.3. DFT yöntemleri..... | 40 |
| 5.3. Baz Setleri..... | 41 |
| 5.3.1. Minimum baz setleri..... | 41 |
| 5.3.2. Yarılmış valans baz setleri..... | 41 |
| 5.3.3. Polarize Baz Setleri..... | 42 |

| | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| 5.3.4. Difüze baz setleri..... | 42 |
| 5.3.5. Yüksek açısal momentum baz setleri..... | 42 |
| 5.4. HOMO LUMO Sınır Orbitaleri..... | 43 |
| 6. TEORİK-DENEYSEL ÇALIŞMA..... | 44 |
| 6.1. Teorik Çalışma..... | 44 |
| 6.1.1. 1-Siklobütülpiperazin molekülü..... | 44 |
| 6.1.2. 1-Bütülpiperazin molekülü..... | 46 |
| 6.1.3. 1-Siklopentülpiperazin molekülü..... | 47 |
| 6.1.4. 2-Metilpiperazin molekülü..... | 47 |
| 6.2. Hofmann Tipi Konak ve Konak-Konuk Bileşiklerinin Elde Edilmesi..... | 48 |
| 6.3. Kullanılan Teknik ve Düzenekler..... | 49 |
| 6.3.1. FT-IR spektrometresi..... | 50 |
| 6.3.2. ATR (Azaltılmış toplam yansıma)..... | 53 |
| 6.3.2. Raman spektrometresi..... | 54 |
| 6.4. Katı ve Sıvıların İnfrared ve Raman Spektrumlarının Alınması..... | 57 |
| 7. TEORİK-DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA..... | 60 |
| 7.1. 1-Siklobütülpiperazin Molekülü..... | 60 |
| 7.1.1. Geometrik yapının incelenmesi..... | 60 |
| 7.1.2. Titreşim frekanslarının incelenmesi..... | 65 |
| 7.2. 1-Bütülpiperazin Molekülü..... | 71 |
| 7.2.1. Geometrik yapının incelenmesi..... | 71 |
| 7.2.2. Titreşim frekanslarının incelenmesi..... | 76 |
| 7.3. 1-Siklopentülpiperazin Molekülü..... | 83 |

| | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| 7.3.1. Geometrik yapının incelenmesi..... | 83 |
| 7.3.2. Titreşim frekanslarının incelenmesi..... | 92 |
| 7.4. 2-Metilpiperazin Molekülü..... | 99 |
| 7.4.1. Geometrik yapının incelenmesi..... | 99 |
| 7.4.2. Titreşim frekanslarının incelenmesi..... | 106 |
| 7.5. Hofmann Tipi Konak ve Konak-Konuk Bileşiklerindeki Frekans Kaymalarının İncelenmesi..... | 112 |
| 7.5.1. 2-Metilpiperazin Molekülünün Frekans Kaymalarının İncelenmesi..... | 112 |
| 7.5.2. $[M-Ni(CN)_4]_{\infty}$ Polimerik Yapı Titreşimleri..... | 112 |
| 7.5.3. Konuk Molekülün Titreşimleri..... | 113 |
| 8. SONUÇLAR..... | 115 |
| KAYNAKÇA..... | 117 |
| EKLER | |
| EK-1. Moleküllerin Gaz Fazında, Kloroform Ve Dimetilsülfoksit Çözücüleri İçerisindeki Titreşim Frekansları Elde Edilen Konak Ve Konak-Konuk Bileşiklerinin İnfrared ve Raman Titreşim Frekansları | |
| EK.2. Deneysel ve Teorik Titreşim Spektrumları | |
| ÖZGEÇMİŞ | |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| Çizelge 2.1. Elektromanyetik spektruma dayalı spektroskopik yöntemler..... | 8 |
| Çizelge 3.1. İnfrared spektral bölgeleri..... | 11 |
| Çizelge 3.2. Simetri elemanları ve işlemleri..... | 20 |
| Çizelge 3.3. Grup frekansları tablosu..... | 22 |
| Çizelge 7.1. 1cbpp molekülünün konformasyon enerjileri..... | 61 |
| Çizelge 7.2. 1cbpp molekülünün optimize edilmiş bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları | 63 |
| Çizelge 7.3. 1cbpp molekülünün bazı termodinamik parametreleri..... | 65 |
| Çizelge 7.4. 1bpp molekülünün konformasyon enerjileri | 72 |
| Çizelge 7.5. 1bpp molekülünün optimize edilmiş bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları..... | 74 |
| Çizelge 7.6. 1bpp molekülünün bazı termodinamik parametreleri..... | 76 |
| Çizelge 7.7. 1cPPP molekülünün konformasyon enerjileri..... | 85 |
| Çizelge 7.8. 1cPPP molekülünün optimize edilmiş bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları | 87 |
| Çizelge 7.9. 1cPPP molekülünün bazı termodinamik parametreleri | 91 |
| Çizelge 7.10. 2mpp molekülünün konformasyon enerjileri..... | 99 |
| Çizelge 7.11. 2mpp molekülünün optimize edilmiş bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları..... | 101 |
| Çizelge 7.12. 2mpp molekülünün bazı termodinamik parametreleri..... | 105 |
| Çizelge 7.13. Elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerindeki Ni(CN) ₄ ²⁻ iyonunun titreşim dalga sayıları (cm ⁻¹)..... | 113 |
| Çizelge 7.14. Elde edilen konak-konuk bileşiğindeki benzenin titreşim dalga sayıları..... | 114 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| Şekil 1.1. Koordinasyon yapan piperazin ligand molekülü..... | 1 |
| Şekil 1.2. 1-siklobütülpiperazin molekülü..... | 2 |
| Şekil 1.3. 1-bütülpiperazin molekülü..... | 3 |
| Şekil 1.4. 1-siklopentülpiperazin molekülü..... | 4 |
| Şekil 1.5. 2-metilpiperazin molekülü..... | 5 |
| Şekil 2.1. Elektromanyetik dalganın gösterimi..... | 6 |
| Şekil 3.1. İki atomlu bir molekülün enerji seviyeleri..... | 9 |
| Şekil 3.2. Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes saçılmaları..... | 18 |
| Şekil 3.3. Asetaldehit ve asetilklorür moleküllerinde pozitif indüktif etki..... | 24 |
| Şekil 3.4. Aseton molekülünde negatif indüktif etki..... | 25 |
| Şekil 3.5. 3-buten-2-on molekülünün rezonans durumları..... | 26 |
| Şekil 3.6. Gerilme titreşimleri..... | 28 |
| Şekil 3.7. Açık bükülmesi..... | 29 |
| Şekil 3.8. Makaslama..... | 29 |
| Şekil 3.9. Sallanma..... | 30 |
| Şekil 3.10. Dalgalanma..... | 30 |
| Şekil 3.11. Kıvrırma..... | 31 |
| Şekil 3.12. Burulma..... | 31 |
| Şekil 3.13. Düzlem dışı açı bükülmesi..... | 32 |
| Şekil 4.1. Hidrokinon bileşiğinin yapısal şekli..... | 34 |
| Şekil 4.2. Hofmann tipi benzen konak-konuk bileşiğinin yapısal şekli..... | 36 |
| Şekil 4.3. Hofmann tipine benzer konak-konuk bileşiklerinin türetilmesi..... | 37 |

| | |
|---|----|
| Şekil 4.4. Hofmann tipine benzer konak-konuk bileşiklerinin yapısı..... | 38 |
| Şekil 6.1. 1cbpp molekülünün dört farklı konformasyonu..... | 45 |
| Şekil 6.2. 1bpp molekülünün dört farklı konformasyonu..... | 46 |
| Şekil 6.3. 1cPPP molekülünün dört farklı konformasyonu..... | 47 |
| Şekil 6.4. 2mpp molekülünün dört farklı konformasyonu..... | 48 |
| Şekil 6.5. FT-IR spektrometresinin şematik gösterimi..... | 51 |
| Şekil 6.6. Azaltılmış toplam yansımanın şematik gösterimi..... | 53 |
| Şekil 6.7. Raman mikroskop..... | 56 |
| Şekil 7.1. Atom numaraları ile 1cbpp molekülünün moleküler yapısı..... | 62 |
| Şekil 7.2. 1cbpp molekülünün infrared titreşim frekansları için korelasyon grafikleri..... | 67 |
| Şekil 7.3. 1cbpp molekülünün Raman titreşim frekansları için korelasyon grafikleri..... | 68 |
| Şekil 7.4. 1cbpp molekülünün gaz fazında HOMO ve LUMO geçiş enerji şeması..... | 70 |
| Şekil 7.5. 1cbpp molekülünün kloroform içerisindeki HOMO ve LUMO geçiş enerji şeması..... | 70 |
| Şekil 7.6. 1cbpp molekülünün dimetilsülfoksit içerisindeki HOMO ve LUMO geçiş enerji şeması..... | 71 |
| Şekil 7.7. Atom numaraları ile birlikte 1bpp molekülünün moleküler yapısı..... | 73 |
| Şekil 7.8. 1bpp molekülünün infrared titreşim frekansları için korelasyon grafikleri..... | 78 |
| Şekil 7.9. 1bpp molekülünün Raman titreşim frekansları için korelasyon grafikleri..... | 79 |
| Şekil 7.10. 1bpp molekülünün gaz fazında HOMO ve LUMO geçiş enerji şeması..... | 81 |
| Şekil 7.11. 1bpp molekülünün kloroform içerisindeki HOMO ve LUMO geçiş enerji şeması..... | 82 |

| | <u>Sayfa</u> |
|--|---------------------|
| Şekil 7.12. 1bpp molekülünün dimetilsülfoksit içerisindeki HOMO ve LUMO geçiş enerji şeması..... | 82 |
| Şekil 7.13. Atom numaraları ile birlikte 1cPPP molekülünün moleküler yapısı..... | 86 |
| Şekil 7.14. 1cPPP molekülünün infrared titreşim frekansları için korelasyon grafikleri..... | 94 |
| Şekil 7.15. 1cPPP molekülünün Raman titreşim frekansları için korelasyon grafikleri..... | 95 |
| Şekil 7.16. 1cPPP molekülünün gaz fazında HOMO ve LUMO geçiş enerji şeması..... | 97 |
| Şekil 7.17. 1cPPP molekülünün kloroform içerisindeki HOMO ve LUMO geçiş enerji şeması..... | 98 |
| Şekil 7.18. 1cPPP molekülünün dimetilsülfoksit içerisindeki HOMO ve LUMO geçiş enerji şeması..... | 98 |
| Şekil 7.19. Atom numaraları ile birlikte 2mPP molekülünün moleküler yapısı..... | 100 |
| Şekil 7.20. 2mPP molekülünün infrared titreşim frekansları için korelasyon grafikleri..... | 108 |
| Şekil 7.21. 2mPP molekülünün Raman titreşim frekansları için korelasyon grafikleri..... | 109 |
| Şekil 7.22. 2mPP molekülünün gaz fazında HOMO ve LUMO geçiş enerji şeması..... | 110 |
| Şekil 7.23. 2mPP molekülünün kloroform içerisindeki HOMO ve LUMO geçiş enerji şeması..... | 111 |
| Şekil 7.24. 2mPP molekülünün dimetilsülfoksit içerisindeki HOMO ve LUMO geçiş enerji şeması..... | 111 |

GÖRSELLER DİZİNİ

| | <u>Sayfa</u> |
|--|---------------------|
| Görsel 6.1. FT-IR IFS 66v/S Spektrometresi..... | 52 |
| Görsel 6.2. Hyperion 2000 İnfrared Mikroskop..... | 54 |
| Görsel 6.3. Senterra Dispersif Raman Mikroskop..... | 57 |

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

| | |
|-------------|-------------------------|
| $\bar{\nu}$ | : Dalga sayısı |
| ν | : Titreşim frekansı |
| λ | : Dalga boyu |
| μ | : Elektrik dipol moment |
| α | : Kutuplanma yatkınlığı |
| h | : Planck sabiti |
| G | : Konuk molekül |
| L | : Ligand |
| k | : Kuvvet sabiti |
| M | : Metal |
| n | : Konuk molekül sayısı |
| N | : Atom sayısı |

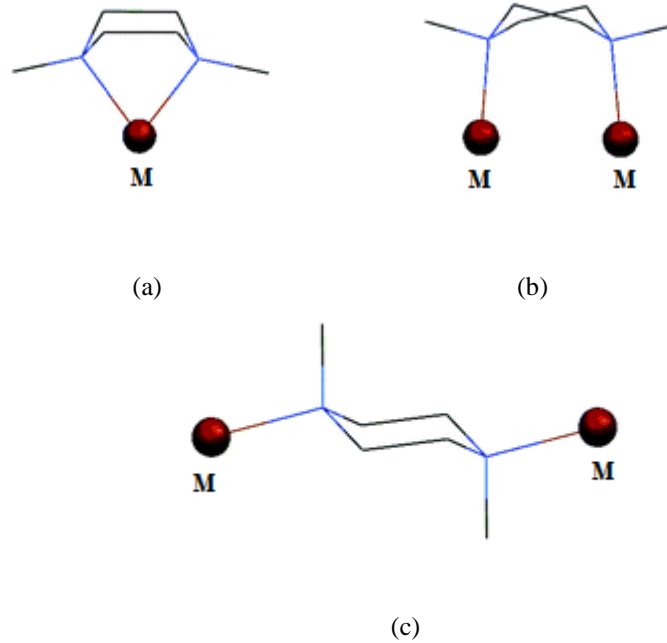
Kısaltmalar

| | |
|-------|------------------------------|
| 1bpp | : 1-bütilpiperazin |
| 1cbpp | : 1-siklobütilpiperazin |
| 1cppp | : 1-siklopentilpiperazin |
| 2mpp | : 2-metilpiperazin |
| IR | : İnfrared |
| R | : Raman |
| FT-IR | : Fourier Transform Infrared |
| DFT | : Density functional theory |
| HF | : Hartree-Fock |
| Klrfm | : Kloroform |
| Dmso | : Dimetilsülfoksit |

1. GİRİŞ

Bu çalışmada piperazin türevi olan 1-siklobütilpiperazin (1cbpp), 1-bütilpiperazin (1bpp), 1-siklopentilpiperazin (1cpp) ve 2-metilpiperazin (2mpp) molekülleri ele alınmıştır. Bu moleküllerin yapıları titreşim spektroskopisi ile deneysel ve teorik olarak incelenmiş, 2mpp ligand molekülü ile benzen konuk molekülü kullanılarak Hofmann-tipi konak-konuk bileşikleri elde edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapıları infrared ve Raman spektroskopileri kullanılarak $4000-50\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde incelenmiştir.

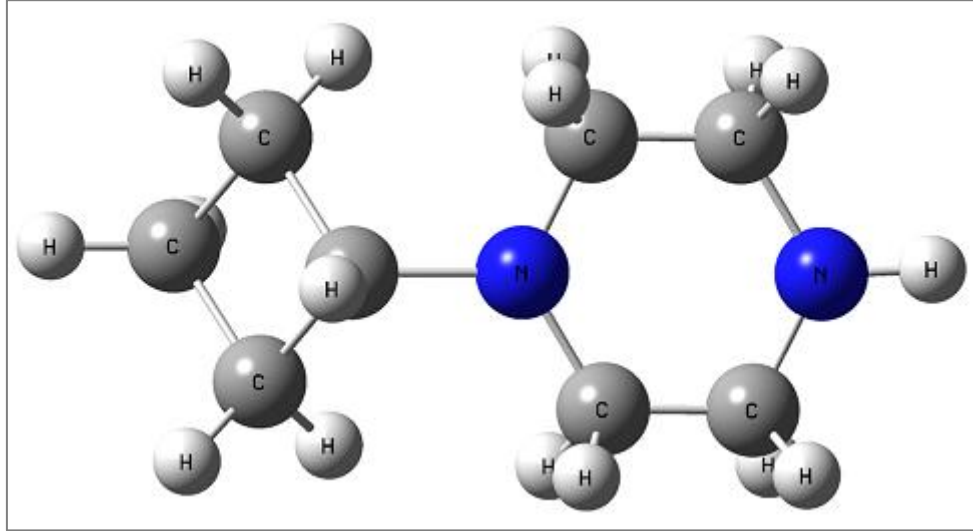
Serbest piperazin molekülü bükülmüş sandal, sandal veya sandal konformasyonundaki sterik etkiden dolayı sandalye konformasyonunda bulunur (Triksa, Kumar and Kaur, 1996, s. 110; Alver, Parlak and Şenyel, 2007, s. 793). Koordinasyon yapan piperazin molekülü tek veya çift dişli ligand olarak sandal veya bükülmüş sandal konformasyonunda (a,b) (Triksa, Kumar and Kaur, 1996, s. 110; *Paital, vd., 2009, s. 1352*), çift dişli bir ligand olarak sandalye konformasyonunda (Manhas and Triksa, 1978, s. 432; Manhas and Triksa, 1985, s. 1986) bulunabilmektedir. M metal atomu olmak üzere, bu konformasyonlar sırasıyla Şekil 1.1'de görülmektedir. Bu çalışmada kullanılan moleküllerin fiziksel özellikleri ve literatür bilgisi aşağıda verilmektedir.



Şekil 1.1. Koordinasyon yapan piperazin ligand molekülleri
Kaynak: *Paital, vd., 2009, s. 1352*

1.1. 1-Siklobütilpiperazin Molekülü

Kimyasal formülü $C_8H_{16}N_2$ ve moleküler ağırlığı 140,23 g/mol olan 1-siklobütilpiperazin (1cbpp) molekülü literatürde N-siklobütilpiperazin; 1-piperazinamin-4-siklobütil; 4-siklobütilpiperazin-1-amin veya 1-amino-4-siklobütilpiperazin olarak farklı şekillerde isimlendirilen katı bir maddedir.



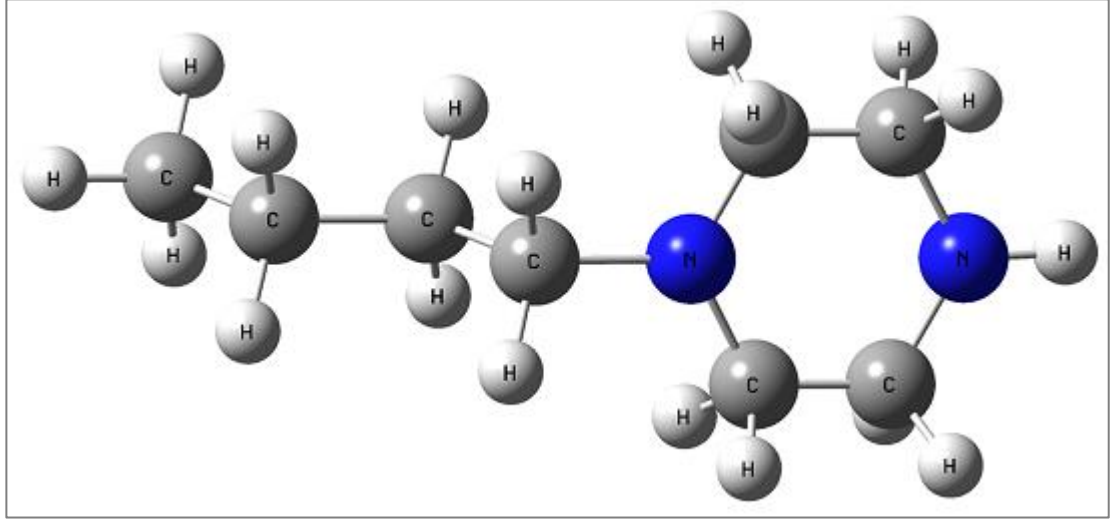
Şekil 1.2. 1-siklobütilpiperazin molekülü

Birçok piperazin türevi ilaç ve eczacılık sektöründe kullanılmaktadır. 1-siklobütilpiperazin (1cbpp) molekülünün de bir piperazin türevi olarak ilaç tasarımında kullanıldığına dair birçok çalışma bulunmaktadır. 1cbpp hipertansiyon ve kanser gibi durumların gelişmesinde büyük risk faktörü olan obezitenin tedavisi için elde edilen ilaçların yapımında (Pierson vd., 2009, s. 3857), nörolojik ve psikiyatrik hastalıkların tedavisi için sentezlenen piperazin türevlerinde (Bruton, Orlek, and Rana, 2009, s. 10) kullanılır. Ayrıca dipiperazin ketonlar (Xie vd., 2007, s. 36), süstitüe dihidropirazolonlar (Jeske vd., 2009, s. 14), tiyazol veya imidazol amidlerin (Pringle vd., 2010, s. 32) sentezinde kullanılır.

1.2. 1-Bütilpiperazin Molekülü

Kimyasal formülü $C_8H_{18}N_2$ ve moleküler ağırlığı 142,25 g/mol olan 1-bütilpiperazin (1bpp) molekülü literatürde 1-(N-Bütil)piperazin; N-bütilpiperazin; 1-n-

bütül-piperazin; bütülpiperazin; 1-(1-bütül)piperazin ya da 1-n-bütülpiperazin olarak farklı şekillerde isimlendirilen sıvı bir maddedir.

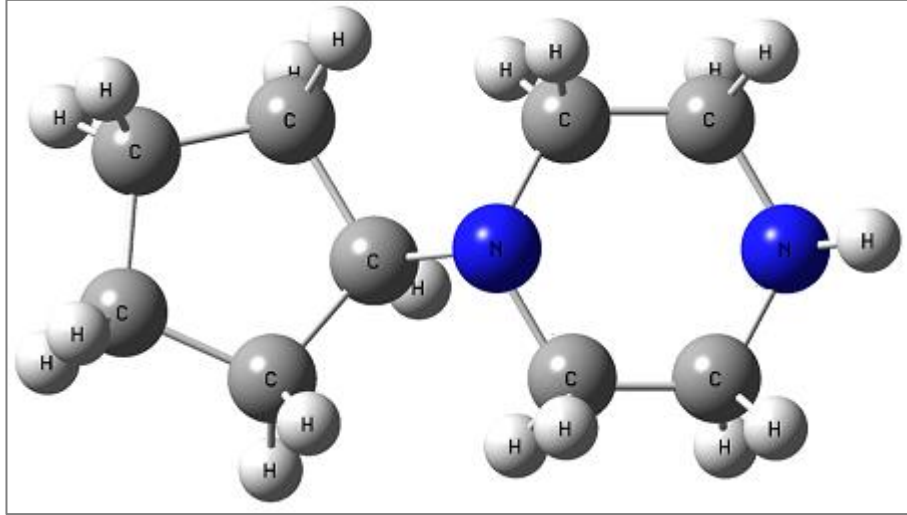


Şekil 1.3. 1-bütülpiperazin molekülü

Bir piperazin türevi olarak 1-bütülpiperazin molekülünün ilaç tasarımı için önemli bir bileşik olduğuna dair birçok çalışma bulunmaktadır (Tapia, vd., 1999, s. 2877; Hamlin, vd., 1949, s. 2732; Song, vd., 2008, s. 4041). 1bpp molekülü ağrı (Merla, vd., 2009, s. 12), alerjik, iltihap ve bulaşıcı hastalıkların tedavisinde (Bazin-Lee, vd., 2011, s. 32), gastrik asit salgısının engellenmesinde (Brenner and Loev, 1975, s. 5) antipsikotik aktivite ve dopamin D2 reseptörü için düşük benzerliğe sahip olan ilaçların (McClelland and Mills, 2002, s. 11; Kapur and McClelland, 2009, s. 11) elde edilmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca imidazo piridin türevlerinin sentezinde (Taracido, vd., 2009, s. 3), polietilen elde edilme sürecinde (Ford, vd., 2001, s. 4), dibenzo sikloheptodien (Fouche, 1966, s. 2), piperazin siklobütenon, glioksal ve türevlerinin (Krimmel, 1977, s. 3; Treybig, 1988, s. 2) sentezinde kullanılır.

1.3. 1-Siklopentilpiperazin Molekülü

Kimyasal formülü $C_9H_{18}N_2$ ve moleküler ağırlığı 154,25 g/mol olan 1-siklopentilpiperazin (1cPPP) molekülü literatürde N-siklopentilpiperazin; 1-siyanopentilpiperazin veya (piperazin-1-yl)siklopentan olarak farklı şekillerde isimlendirilen katı bir maddedir.

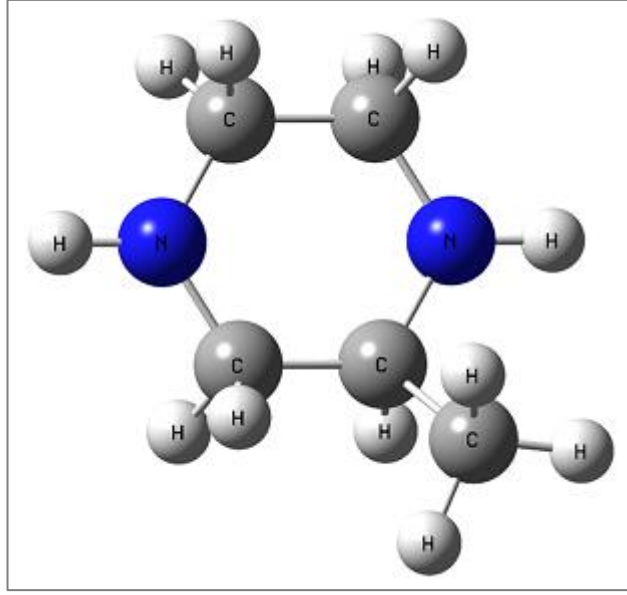


Şekil 1.4. *1-siklopentilpiperazin molekülü*

1-siklopentilpiperazin molekülü yeni imidazol-serbest histamin H₃ reseptör antagonisti sağlamak amacıyla kullanılır (Zaragoza, vd., 2005, s. 3). Tıp ve eczacılık alanında obeziteye karşı ilaç yapımında (Nettekoven and Roche, 2008, s. 9), viral hastalıkların tedavisinde (Cooper, vd., 2010, s. 35), tıbbi tedavi için yararlı olan ilaç bileşimlerinde (DeJohng, vd., 2008, s. 17), antimikrobik ilaçlarda (Petersen, vd., 1989, s. 4), takininin ilaçlarında (Matsuo, vd., 2000, s. 15), alerjik burun iltihabı veya soğuk algınlığı (Johnson and Phebus, 1999, s. 6) ve kanser (Baiji, vd., 2010, s. 8) tedavisinde kullanılır. Ayrıca bazı piperidin pirimidin türevlerinin (Nettekoven and Roche, 2008, s. 14), imidazo piridin türevlerinin (Taracido, vd., 2009, s. 3), dipiperazin ketonların (Xie, vd., 2007, s. 14) sentezinde kullanılır.

1.4. 2-Metilpiperazin Molekülü

Kimyasal formülü C₅H₁₂N₂ ve moleküler ağırlığı 100,16 g/mol olan 2-metilpiperazin (2mpp) molekülü literatürde piperazin, 2-metil- olarak da isimlendirilen katı bir maddedir.



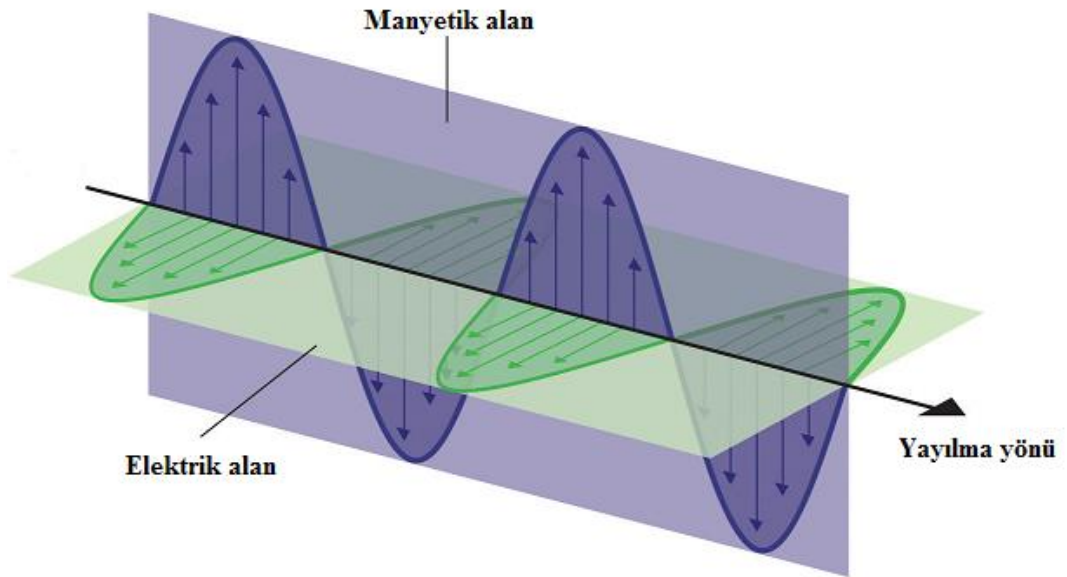
Şekil 1.5. 2-metilpiperazin molekülü

2-metilpiperazin zirai kimyasal ve eczacılık alanında kullanılan bir moleküldür (Krishnakumar and Seshadri, 2007, s. 833). 2-metilpiperazin molekülü germanyum merkezli boşluklu germanat yapısının elde edilmesinde (Pan, vd., 2008, s. 7868), protein kinaz c inhibitörüne Ca^{+2} iyonunun etkisinin araştırılması çalışmalarında (Matsui, vd. 1986, s. 583), protein kinaz inhibitörünün tümör gelişimine etkisinin incelenmesinde (Blaya, vd., 1998, s. 99), CO_2 soğurma kapasite çalışmalarında (Kim, vd., 2012, s. 105), alüminofosfatın sentezlenmesinde (Tuel, vd., 2002, s. 119) kullanılır.

2. SPEKTROSKOPİ

Spektroskopi elektromanyetik ışınının madde ile etkileşmesini yani elektromanyetik ışınının atom veya moleküller tarafından absorpsiyonunu (soğurulmasını), emisyonunu (yayılımını) veya saçılmasını inceleyen bilim dalıdır (Erdik, 2008, s. 1; Hollas, 1996, s. 1). Atomların veya moleküllerin spektrumlarından moleküler yapı (moleküler simetri, bağ uzunlukları ve bağ açıları) ve kimyasal özellikler (elektronik dağılım, bağ kuvveti, molekül içi ve moleküller arası süreçler) ile ilgili bilgiler elde edilebilir (Chang, R., 1971, s. 1).

Elektromanyetik ışınım Şekil 2.1’de gösterildiği gibi uzayda titreşen elektrik ve manyetik alan bileşenlerinden oluşur. Titreşen elektrik ve manyetik alanlar hem birbirlerine hem de dalganın ilerleme yönüne diktir. Maddenin elektromanyetik ışınım ile etkileşimi maddenin elektrik özelliklerinin (elektrik dipol, elektrik kuadrapol) dalganın elektrik alan bileşeni ile ya da maddenin manyetik özelliklerinin (manyetik dipol) dalganın manyetik alan bileşeni ile olacaktır (Yurdakul, Ş., 2010, s. 21).



Şekil 2.1. *Elektromanyetik dalganın gösterimi*

Kaynak: *Averill and Eldredge, 2011, s. 500*

Klasik teori elektromanyetik ışınımı frekansı veya dalga boyu ile ifade edilen sürekli bir dalga olarak tanımlar ve elektromanyetik ışınımın kırılma ve kırınım gibi özelliklerini açıklar. Kuantum mekanik teori ise elektromanyetik ışınımı belirli enerji seviyelerinde bulunabilen parçacıklar olarak tanımlar ve bu teori ile elektromanyetik

ışının absorpsiyonu ve emisyonu açıklanabilir. Foton adı verilen bu parçacıkların durgun kütlesi yoktur ve $h\nu$ enerjisine sahiptirler. Yayılan ışının birçok özelliği elektromanyetik ışının dalga-parçacık ikili karakteri ile açıklanır (Coleman, 1993, s. 3).

Işın ile madde etkileşmesi üç şekilde olabilir; ışın maddeden yansiyabilir, maddeden geçebilir veya madde tarafından soğurulabilir. I_0 gelen ışının şiddeti olmak üzere;

$$I_0 = I_r + I_t + I_a \quad (1.1)$$

şeklinde ifade edilebilir ve yansıyan (I_r), geçen (I_t) ve soğurulan (I_a) ışın şiddetlerini göstermektedir. Bu üç süreci ayrı ayrı ele almamıza rağmen hepsi aynı anda meydana gelir (Ball, 2001, s 23).

Analitik amaçlar için önem taşıyan spektrum bölgelerinin dalga boyu ve frekans aralıkları ve bu bölgelerle ilgili spektroskopik yöntemlerin listesi Çizelge 2.1'de verilmektedir (Skoog, Koller and Nieman, 2007, s. 119). Çekirdek veya elektron spininin yön değiştirmesinden kaynaklanan enerji değişimleri radyo frekans bölgesinde incelenir. Bu bölgede nükleer manyetik rezonans (NMR) veya elektron spin rezonans (ESR) spektroskopileri kullanılır. Moleküllerin dönme seviyeleri arasındaki geçişler mikrodalga bölgesindedir ve dönme spektroskopisi ile incelenir. Molekülün titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler infrared bölgesinde incelenir. Titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler infrared soğurma ve Raman saçılma spektroskopileri ile incelenir. Valans elektronlarının enerjileri arasındaki farklar görünür ve ultraviyole bölgesindedir. Bu bölgede elektronik spektroskopi kullanılır. Bir atom veya molekülün iç kabuk elektronlarının enerji değişimlerini kapsayan bölge X-ışınları bölgesindedir. Çekirdeğin içindeki enerji seviyeleri arasındaki geçişler γ -ışınları bölgesindedir. Bu geçişlerde çekirdek çok kısa süre uyarılmış seviyede kaldıktan sonra temel hale döner. (Banwell and McCash, 1994, s. 5).

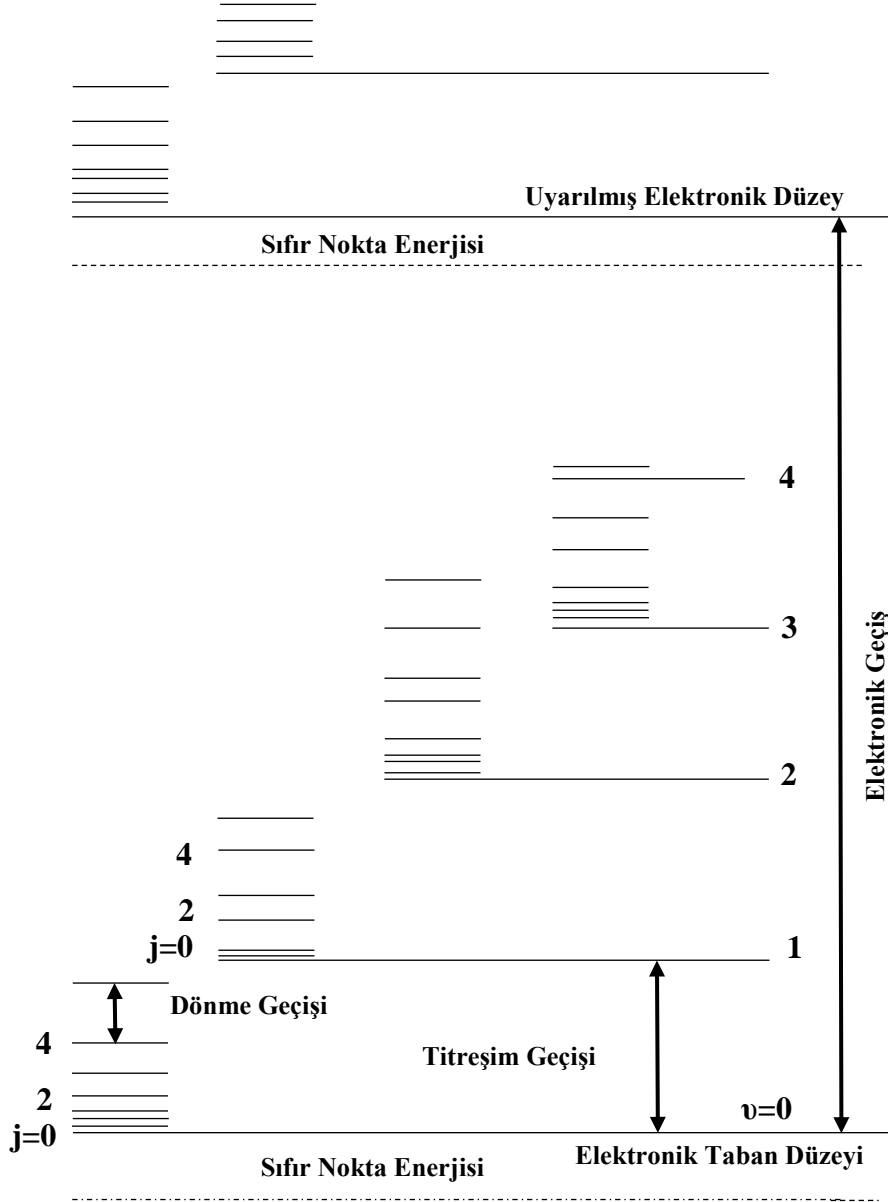
Çizelge 2.1. Elektromanyetik spektruma dayalı spektroskopik yöntemler

| Spektroskopi Tipi | Dalga boyu Bölgesi | Dalga Sayısı Bölgesi (cm ⁻¹) | Kuantum Geçiş Türü |
|--|-------------------------|--|--|
| γ-ışını yayınım | 0,05-1.4 A ⁰ | --- | Nükleer |
| X-ışını soğurma, yayınım, fluoresans ve kırınım | 0,1-100 A ⁰ | --- | İç elektron |
| Vakum ultraviyole soğurma | 10-180 nm | 1x10 ⁶ -5x10 ⁴ | Bağ elektronları |
| Ultraviyole görünür soğurma, yayınım, fluoresans | 180-780 nm | 5x10 ⁴ -1,3x10 ⁴ | Bağ elektronları |
| İnfrared soğurma ve Raman saçılması | 0,78-300 µm | 1,3x10 ⁶ -33 | Moleküllerin dönmesi/titreşimi |
| Mikrodalga soğurma | 0,75-3,75 mm | 13-27 | Moleküllerin dönmesi |
| Elektron spin rezonans | 3 cm | 0,33 | Magnetik alandaki elektron spinleri |
| Nükleer manyetik rezonans | 0,6-10 m | 1,7x10 ⁻² -1000 | Magnetik alandaki çekirdeklerin spinleri |

Kaynak: *Skoog, Koller and Nieman, 2007, s. 119*

3. MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

Molekül iki veya daha fazla atomun bir araya gelmesiyle oluşur. Molekülün enerjisi molekülü oluşturan atomların enerjileri toplamından daha düşük ise molekül oluşur.



Şekil 3.1. İki atomlu bir molekülün enerji seviyeleri (elektronik seviyeler arasındaki mesafeler şekilde gösterildiğinden daha büyük dönme seviyeleri arasındaki mesafeler ise gösterildiğinden daha küçüktür)

Kaynak: Nakamoto, 1997, s. 4

Molekölü oluşturan bağlar metalik, kovalent veya iyoniktir, zayıf bağlar ise van der Waals bağlarıdır. Şekil 3.1 de görüldüğü gibi moleküllerde farklı elektronik düzenlemelere uyan enerji seviyelerinden başka dönme ve titreşim hareketlerine karşılık gelen enerji seviyeleri de olduğu için moleküllerin enerji seviye diyagramları atomlarınkinden daha karmaşıktır (Svanberg, 2004, s. 31).

Molekül ile elektromanyetik alan etkileştiğinde, Bohr frekans durumu sağlandığında alandan moleküle enerji transferi olur;

$$\Delta E = h\nu \quad (3.2)$$

Burada ΔE ; iki seviye arasındaki enerji farkı, h ; Planck sabiti ve ν ; elektromanyetik dalganın frekansıdır. Molekül alt enerji seviyesinden üst enerji seviyesine uyarıldığında enerji soğurur, üst enerji seviyesinden alt enerji seviyesine geri dönmesi esnasında da enerji yayınlar. İki seviye arasındaki enerji farkı ΔE 'nin büyüklüğü geçişe bağlı olarak değişir. Şekil 3.1' de iki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönme geçişleri gösterilmiştir. Elektronik spektrumlar titreşim geçişlerini de içerir. Titreşim geçişleri $10^4 \sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenir ve molekülü oluşturan çekirdeğin titreşiminden kaynaklanır. Küçük moleküllerin gaz fazındaki titreşim spektrumlarında dönme geçişleri de gözlenir. Çözelti halinde iken dönme geçişleri gözlenmez çünkü bir dönme tamamlandığında (10^{-11} s) moleküler çarpışmalar (10^{-13} s) meydana gelir. Katı halde, moleküller arası etkileşmeler nedeniyle moleküler dönme hareketi gözlenmez (Ferraro, Nakamoto, and Brown, 2003, s. 5).

Molekülün toplam enerjisi Born-Oppenheimer yaklaşımına göre;

$$E_{\text{toplam}} = E_{\text{dönme}} + E_{\text{titreşim}} + E_{\text{elektronik}} \quad (3.3)$$

şeklinde ifade edilir. Molekülün öteleme enerjisi kuantumlu olmadığı için bu eşitlikte yer almamıştır. Molekülün elektronik enerjisi (E_e) moleküldeki elektronların sürekli hareketinden kaynaklanır. Titreşim enerjisi (E_t) moleküldeki atomların denge konumlarından periyodik olarak yer değiştirmeleri, dönme enerjisi (E_d) ise molekülün bütünüyle kendi kütle merkezi etrafında dönmesinden kaynaklanır. Molekülün toplam enerjisini bu şekilde üç farklı enerjinin toplamı olarak ifade etmenin temeli, elektronik geçişlerin titreşim geçişlerine göre daha kısa sürede, dönme geçişlerinin ise titreşim geçişlerine göre daha uzun sürede gerçekleşmesi gerçeğine dayalıdır (Nakamoto, 1997, s. 1). Bir moleküldeki toplam enerji değişimi ise,

$$\Delta E_{toplam} = \Delta E_{dönme} + \Delta E_{titreşim} + \Delta E_{elektronik} \quad (3.4)$$

şeklinde yazılır, bu enerji değişimlerinin birbirlerine göre oranları ise,

$$\Delta E_{elektronik} \equiv \Delta E_{titreşim} \times 10^3 \equiv \Delta E_{dönme} \times 10^6 \quad (3.5)$$

şeklinde (Banwell, 1994, s. 6) (3.4) denkleminde göre her bir geçiş arasında 10^3 'lük bir fark olduğundan elektronik, titreşim ve dönme geçişleri ayrı ayrı incelenebilir.

3.1. İnfrared Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi, maddenin infrared ışınlarını soğurması üzerine kurulmuş olan ve daha çok yapı analizinde kullanılan bir spektroskopi dalıdır. Homonükleer (N_2 , O_2 , Cl_2 gibi) moleküller hariç bütün moleküller infrared ışınlarını soğururlar ve infrared spektrumu verirler. İnfrared ışınlarının dalga boyları 1000-300000 nm arasında olmasına rağmen infrared spektroskopisinde, genellikle dalga boyları 2500-25000 nm arasında olan ışıklardan yararlanır (Gündüz, 2005, s. 322).

Hem cihaz hem de uygulama açısından infrared spektroskopisi yakın, orta ve uzak infrared bölge olmak üzere üç kısma ayrılır. İnfrared spektrum bölgelerinin dalga boyu, dalga sayısı ve frekans aralıkları Çizelge 3.1'de gösterilmiştir. İnfrared spektroskopisinde ışınlar genellikle dalga sayısı ile temsil edilirler ve dalga sayısı $\bar{\nu} = 1/\lambda$ (cm^{-1}) şeklindedir (Skoog, Koller and Nieman, 2007, s. 381).

Çizelge 3.1. İnfrared spektral bölgeleri

| Bölge | Dalga boyu(λ) aralığı, μm | Dalga sayısı(ν) aralığı, cm^{-1} | Frekans(ν) aralığı, Hz |
|--------------------------------|---|---|---|
| Yakın(Near) Bölge | 0,78–2,5 | 12800–4000 | $3,8 \times 10^{14}$ – $1,2 \times 10^{14}$ |
| Orta(Middle) Bölge | 2,5–50 | 4000–200 | $1,2 \times 10^{14}$ – $6,0 \times 10^{12}$ |
| Uzak(Far) Bölge | 50–1000 | 200–10 | $6,0 \times 10^{12}$ – $3,0 \times 10^{11}$ |
| En Çok Kullanılan Bölge | 2,5–15 | 4000–670 | $1,2 \times 10^{14}$ – $2,0 \times 10^{13}$ |

Kaynak: *Skoog, Koller and Nieman, 2007, s. 381.*

Moleküllerin uzak infrared bölgesindeki bandları ağır atomlar tarafından oluşturulan gerilme titreşimlerinden (S-S, C-Br, gibi) meydana gelir. Bu bölgedeki spektrumlardan maddelerin örgü dinamiği ve konformasyonu, fonksiyonel grup analizi

ve nicel analiz gibi yapısal bilgiler elde edilebilir. Orta infrared bölgesi yapısal ve analitik çalışmalar için uygundur. Bu bölge de kendi içinde iki bölgeye ayrılabilir. 1350 cm⁻¹'in üzerindeki bölge, birçok gerilme titreşiminin gözlemlendiği bölgedir. 1350 cm⁻¹'in altındaki bölge ise bazı gerilme titreşimlerini içermesine rağmen parmak izi bölgesi olarak adlandırılır. Yakın infrared bölgesinde gözlenen soğurma bandlarının hemen hepsi hidrojen atomu içeren fonksiyonel grupların titreşimlerinden meydana gelir. Bu bandlar hidrojenin gerilme titreşimlerinin üstton ve kombinasyon bandlarından oluşur (-CH, -NH, -OH) (Skoog, Koller and Nieman, 2007, s. 411).

Bir molekülün infrared ışınını soğurabilmesi için dipol momentinin değişmesi veya büyümesi gerekir. Bir molekül üzerine düşen ışının elektrik bileşeninin frekansı, molekülde bulunan bir titreşim hareketinin frekansına uyunca soğurma olur. Soğurma sonucu ışının enerjisi moleküle geçer ve titreşimin genliği büyür. Bunun sonucunda molekülün dipol momentini büyür. İnfrared bölgedeki titreşimlerle ilgili olan bu absorpsiyon klasik ve kuantum mekaniksel olarak aşağıda incelenmektedir (Gündüz, 2005, s. 323).

3.1.1. Klasik kuram

Klasik elektrodinamiğe göre bir sistem elektrik dipol momentindeki periyodik değişimin etkisine bağlı olarak ışın yayınlar ve yayınlanan ışığın frekansı dipol salınımlarının frekansıyla aynıdır. Soğurma ise yayınlamanın tersi olarak bilinir. İnfrared spektroskopisi numuneden geçen ışının soğurulması ile ilgilidir.

Molekülün $\vec{\mu}$ elektrik dipol momentini μ_x , μ_y ve μ_z bileşenlerine sahip olan bir vektördür. Klasik elektrodinamiğe göre molekülün ν frekanslı bir ışını soğurabilmesi veya yayınlatabilmesi için $\vec{\mu}$ elektrik dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birinin bu frekansta titreşim yapması gerekir. Dipol moment atomların uzaysal dağılımlarının bir fonksiyonudur ve molekül titreşim yaptığında dipol moment de bu titreşime uygun olarak değişir.

Dipol momentin bileşenlerinin büyüklüğü Q titreşim koordinatlarının fonksiyonudur. Molekülün dipol momentinin, denge konumu yakınında, Taylor serisine açılımı;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} + \text{yük. mer. ter.} \quad (3.6)$$

şeklindedir. Burada sıfır indisi molekülün denge durumuna karşılık gelir. k ise tüm titreşim koordinatlarının üzerinden toplamı göstermektedir. Küçük genlikli salınımlar için ilk iki terim alınıp, daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilebilir. Bu durumda elektrik dipol moment vektörü;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} \quad (3.7)$$

şeklinde yazılabilir. Klasik kurama göre, bir moleküler titreşimin infrared aktif olabilmesi için moleküler dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekir. Bu ise,

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial Q_k} \right) \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (3.8)$$

şeklinde belirtilir. Bu infrared soğurması için seçicilik kuralının genel ifadesidir (Bransden and Joachain, 1983, s. 429).

3.1.2. Kuantum kuramı

Kuantum mekaniğe göre, $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ile tanımlanan taban ve uyarılmış titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçiş dipol momentini;

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \vec{\mu} \psi^{(m)} d\tau \quad (3.9)$$

şeklinde tanımlanır. İki titreşim enerji düzeyi arasındaki geçiş için soğurulan veya yayılan ışınımın şiddetini geçiş dipol momentini belirler, yani şiddet $|\vec{\mu}_{nm}|^2$ ile orantılıdır. Kuantum mekaniğine göre, $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ile tanımlanan taban ve uyarılmış titreşim enerji düzeyleri arasında geçiş olabilmesi için $\vec{\mu}_{nm}$ geçiş dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekir.

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \vec{\mu} \psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (3.10)$$

Bu denklemde $\vec{\mu}$ yerine (3.6) ifadesi yazılırsa;

$$\vec{\mu}_{nm} = \vec{\mu}_0 \int \psi^{(n)} \psi^{(m)} d\tau + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 \int \psi^{(n)} Q_k \psi^{(m)} d\tau \right\} \quad (3.11)$$

elde edilir. $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ortogonal olduğundan ($n \neq m$), eşitliğin sağ tarafındaki ilk terim sıfırdır. Bu durumda elektriksel dipol momentteki değişimin ve (3.10) denkleminin sağ tarafında yer alan ikinci terimdeki integral ifadesinin sıfırdan farklı olması gerekir (Woodward, 1972, s. 254).

Eğer geçiş dipol momentini integralinde μ 'nün daha yüksek dereceden terimleri ihmal edilmezse, integrale aşağıdaki ilave terimler getirilecektir.

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial Q_k^2}\right)_0 \int \psi^{(n)} Q_k^2 \psi^{(m)} d\tau \dots \quad (3.12)$$

Bu ise seçim kuralının $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ olması demektir. Fakat,

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_k}\right)_0 \gg \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial Q_k^2}\right)_0 \gg \left(\frac{\partial^3 \mu}{\partial Q_k^3}\right)_0 \quad (3.13)$$

$\frac{\partial \mu}{\partial Q_k}$ terimi temel bandla ilgili geçiştir, bu nedenle temel band en şiddetli band olarak gözlenir. μ 'nün anharmonikliğı ihmal edilirse seçim kuralı $\Delta v = \pm 1$ şeklindedir (Yurdakul, 2010, s. 61).

Eğer moleküler titreşim dipol momentini değıştirmezse, dipol moment salınımı bu titreşimi aktif hale getiremez. Bu “infrared ışınının soğurulabilmesi için moleküler titreşim molekülün dipol momentini değıştirmelidir” şeklindeki diğere seçicilik kuralı ile ifade edilir. İnfrared soğurma bandının şiddeti dipol moment değışiminin karesi ile orantılıdır (Colthup, Daly, and Wiberley, 1990, s. 13).

Moleküllerin infrared spektrumlarında simetrik moleküllerde eş enerjili titreşimlerin varlığı, moleküllerin farklı kısımlarındaki benzer grupların benzer titreşimleri ve titreşimlerin aktif olmaması nedeniyle beklenenden daha az sayıda band gözlenir (Özpozan, 1996, s. 15).

3.2. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi moleküler spektroskopinin temel formudur. Raman spektroskopisi infrared spektroskopisi ile birlikte moleküllerin titreşim geçişlerinden yapıları ve özellikleri hakkında bilgi elde etmek için kullanılır. İnfrared spektroskopisi, infrared ışınının frekansı ve normal mod titreşim frekansı arasındaki rezonans sonucunda oluşur. Rezonans etkileşmesinde yer alan molekülün özelliğı titreşim hareketine göre

dipol momentindeki değişimdir. İnfrared soğurması tek fotonlu bir olaydır. İnfrared fotonu molekülle etkileşir, foton yok olur ve molekül titreşim rezonans frekansındaki fotonun enerjisi ile üst titreşim enerji seviyesine uyarılır. Raman saçılması ise spektrumun görünür bölgesindeki ışığın kullanıldığı iki fotonlu bir süreçtir. Bu durumda molekülün titreşim hareketine göre kutuplanma yatkınlığındaki (polarizibilite) değişim önemlidir. Gelen ışınım ile molekülün kutuplanma yatkınlığının etkileşmesi molekülde bir indüklenmiş dipol moment oluşturur ve indüklenen dipol moment tarafından yayılan ışınım gözlenen Raman saçılımını içerir (Lewis and Edwards, 2001, s. 1). İnfrared spektroskopisi gibi Raman spektroskopisi de klasik ve kuantum mekaniksel olarak açıklanabilir.

3.2.1. Klasik kuram

Klasik teoriye göre molekül üzerine ν frekanslı ve elektrik alanı;

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu t) \quad (3.14)$$

ile verilen bir elektromanyetik dalga gönderilir. Coulomb yasasına göre elektronlar ve çekirdek birbirine göre zıt yönde hareket ederler. Böylece uygulanan elektrik alan molekülde bir dipol moment indükler. Başlangıçta molekül elektrik dipol momente sahipse, bu dipol moment değişir. Oluşan veya değişen dipol moment uygulanan elektrik alan ile doğru orantılıdır.

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (3.15)$$

Burada, $\vec{\mu}$ indüklenen elektrikselsel dipol moment, α katsayısı ise molekülün kutuplanabilme yatkınlığı (polarizibilite)'dir. $\vec{\mu}$ 'nün bileşenlerinin büyüklükleri, elektrik alanının bileşenlerinin büyüklükleri cinsinden,

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (3.16)$$

şeklinde matris formunda yazılabilir. α katsayısı dokuz bileşenli simetrik bir tensördür. Bir molekülün polarizibilitesi dipol moment gibi normal titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur;

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} \quad (3.17)$$

Burada α_0 , molekülün denge konumu yakınındaki kutuplanabilme yatkınlığı tensörüdür. $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0$ ise k . normal mod için titreşim sırasındaki kutuplanabilme yatkınlığındaki değişimi ifade eder. Buna göre, indüklenmiş dipol moment;

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} = \alpha_0 \vec{E} + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} \vec{E} \quad (3.18)$$

şeklinde yazılabilir. İndüklenmiş dipol momentin x bileşeni ise;

$$\begin{aligned} \mu_x = (\alpha_{xx})_0 E_x + (\alpha_{xy})_0 E_y + (\alpha_{xz})_0 E_z + \sum_k \left[\left\{ \left(\frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial Q_k} \right)_0 E_x + \right. \right. \\ \left. \left. \left(\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial Q_k} \right)_0 E_y + \left(\frac{\partial \alpha_{xz}}{\partial Q_k} \right)_0 E_z \right\} Q_k \right] \end{aligned} \quad (3.19)$$

ile verilir. Bu denklemin sağ tarafında ilk ifadede yer alan α_0 'ın her bileşeni moleküler sabittir. \vec{E} 'nin her bileşeni gelen ışığın ν_0 frekansı ile titreşmektedir. Böylece $\vec{\mu}$ 'nin bileşenleri de aynı frekansta titreşir. Gelen ışın molekül ile etkileştikten sonra gelen ışığın farklı yönlerinde ancak aynı frekanslı ışınlar yayınlanır. Bu Rayleigh saçılması olarak bilinir. Denklemin sağ tarafındaki ikinci kısımda $(\partial \alpha / \partial Q_k)_0$ türevli tensörün her bileşeni basit bir sabittir. Q_k zamana bağlı normal koordinattır ve molekülün titreşim frekansı ν_m ile titreşir. \vec{E} 'nin her bileşeni ise gelen ışığın ν_m frekansı ile titreşir. Molekülün titreşimi veya dönmesi ile α değişiyorsa molekülün titreşim frekansı ν_m için denklem (3.16)'da verilen α katsayısının denge konumu civarında Taylor serisine açılımı;

$$\alpha = \alpha_0 + (\partial \alpha / \partial Q)_0 Q + 1/2 (\partial^2 \alpha / \partial Q^2)_0 Q^2 + \text{yük. mer. ter.} \quad (3.19)$$

şeklinde dir. (3.19) denklemindeki Q titreşim koordinatı ise;

$$Q = Q_0 \cos(2\pi \nu_m t) \quad (3.20)$$

şeklinde yazılabilir. Burada Q_0 titreşim genliğidir (Ferraro, Nakamoto and Brown, 2003, s. 15).

Denge konumu civarındaki küçük genlikli titreşimler için α , Q 'nun lineer fonksiyonudur. Böylece, kutuplanabilme yatkınlığı,

$$\alpha = \alpha_0 + (\partial \alpha / \partial Q)_0 Q \quad (3.21)$$

şeklini alır. (3.21), (3.14) ve (3.20)'de verilen ifadeler (3.15) denkleminde yerine yazılırsa;

$$\vec{\mu} = [\alpha_0 + (\partial\alpha/\partial Q)_0 Q_0 \cos(2\pi\nu_m t)] E_0 \cos(2\pi\nu t) \quad (3.22)$$

eşitliği elde edilir. Trigonometrik eşitliklerden yararlanarak bu eşitlik;

$$\vec{\mu} = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu t) + 1/2 (\partial\alpha/\partial Q)_0 Q_0 E_0 [\cos\{2\pi(\nu + \nu_m)t\} + \cos\{2\pi(\nu - \nu_m)t\}] \quad (3.23)$$

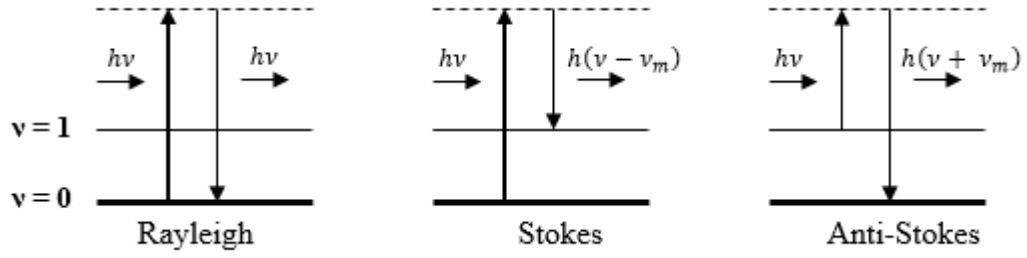
şeklinde elde edilir.

Klasik teoriye göre ilk terim Rayleigh saçılmasına karşılık gelir. Diğer iki terim ise $\nu + \nu_m$ frekanslı Anti-Stokes ve $\nu - \nu_m$ frekanslı Stokes Raman saçılmalarına karşılık gelir. Bir titreşimin Raman spektrumunda gözlenebilmesi için molekülün titreşimi sırasında kutuplanma yatkınlığının değişmesi gerekir. Bu, Raman aktifliği için bir seçim kuralıdır ve genel bir ifade ile şöyle verilir (Chang, 1971, s. 164; Woodward, 1972, s. 266):

$$\left(\frac{\partial\alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i, j = x, y, z) \quad (3.24)$$

3.2.2. Kuantum kuramı

Moleküller $h\nu$ enerjili fotonlarla etkileştiğinde esnek veya esnek olmayan çarpışma yapabilirler. Esnek çarpışmada enerji kaybı olmayacağı için saçılan fotonun frekansı gelen fotonun ν frekansı ile aynı olur. Bu tür saçılmaya Rayleigh saçılması denir (Şekil 3.2). Esnek olmayan çarpışmada ise saçılan fotonun frekansı gelen fotonun frekansından düşük veya yüksek olabilir. Bu tür saçılmaya Raman saçılması denir. Molekül taban titreşim enerji seviyesinde iken $h\nu$ enerjisini soğurarak üst kararsız titreşim seviyesine uyarılır. Molekül $h(\nu - \nu_m)$ enerjili foton yayınlarken başka bir titreşim enerji seviyesine geçiş yapar. Bu saçılmaya Stokes saçılması denir (Şekil 3.2). Moleküller birinci uyarılmış titreşim enerji seviyesindeyken $h\nu$ enerjisini soğurarak üst kararsız enerji seviyesine uyarılır ve $h(\nu + \nu_m)$ enerjili foton yayınlarken taban enerji seviyesine geçerler (Woodward, 1972, s. 262; Long, 2002, s. 52). Bu saçılma ise Anti-Stokes saçılması olarak adlandırılır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes saçılmaları

Kaynak: Larkin, P. 2011, s. 16

İnfrared spektrumunda olduğu gibi Raman saçılması için de seçicilik kuralı $\Delta \nu = \pm 1$ 'dir. Yani Raman saçılması titreşim kuantum sayısının birer değişmesi durumunda gerçekleşir. Stokes geçişleri $\Delta \nu = +1$, Anti-Stokes geçişleri ise $\Delta \nu = -1$ olması durumunda meydana gelir (Brown, 1998, s. 52). Normal koşullarda taban enerji seviyesinde bulunan molekül sayısı bir üst enerji seviyesinde bulunan molekül sayısından daha fazladır. Bu yüzden Stokes saçılmaları Anti-Stokes saçılmalarından daha şiddetlidir (Levine, 1975, s. 772).

Bir titreşimin infrared aktif olabilmesi için molekülün titreşimi esnasında değişen bir dipol momentinin olması, Raman aktif olabilmesi için moleküler kutuplanma yatkınlığı katsayısında bir değişiklik olması gerekir. Simetrik olan birçok molekülde, normal modların biri veya birkaçında dipol moment değişikliği olmaz ve infrared spektrumunda normal mod titreşimlerinin hepsi gözlenmeyebilir. İnfrared spektrumunda aktif olmayan titreşimler Raman spektrumunda aktif olabilir ve böylece bu titreşimlerin frekansları belirlenebilir. Karşılıklı dışarlama ilkesi simetri merkezine sahip olan molekülde bir titreşim geçişinin hem infrared hem de Raman spektrumunda gözlenemeyeceğini ifade eder. Bazı temel frekanslar hem infrared hem de Raman spektrumunda aktif olmayabilirler. Bu frekanslar infrared ve Raman kombinasyon bandlarından belirlenebilir (Banwell, 1994, s. 112).

3.3. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

Bir molekülün bütün atomlarının aynı frekans ve fazda basit harmonik hareket yaptıkları titreşimlere temel titreşimler veya normal modlar denir. Boltzmann dağılım fonksiyonuna göre oda sıcaklığında moleküllerin çoğu temel titreşim seviyesinde bulunurlar. Bu nedenle, bir molekülün infrared spektumunda en şiddetli bandlar temel titreşim düzeyinden birinci uyarılmış titreşim düzeyine olan geçişlerde gözlenir. $\nu: 0 \rightarrow 1$

geçiş temel geçiş olarak bilinir ve bu geçişlerde gözlenen titreşim frekanslarına temel titreşim frekansları adı verilir.

Temel titreşim bandlarının dışında üstton, kombinasyon ve sıcak bandlar da gözlenir. Temel titreşim frekanslarının iki, üç veya daha fazla katlarında ($2\nu, 3\nu, \dots$) meydana gelen geçişlere üstton bandları denir. Bir veya daha fazla temel veya üstton frekanslarının toplamı veya farkından oluşan bandlara kombinasyon (birleşim veya fark) bandları adı verilir. Üst uyarılmış titreşim düzeylerinden başlayan geçişlerde ($\nu: 1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3$) meydana gelen bandlar ise sıcak band olarak isimlendirilir. Üstton, kombinasyon ve sıcak bandların şiddetleri temel titreşim bandlarından daha zayıftır.

Aynı simetri türünde bir temel titreşim ile bir üstton veya kombinasyon bandının frekansı birbirine çok yakın ise aralarında bir etkileşme (rezonans) olur. Bu durumda spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı ile zayıf bir üstton veya kombinasyon bandı yerine, temel titreşim bandı yakınlarında gerçek değerinden sapsmış iki şiddetli titreşim bandı gözlenir. Bu etkileşme Fermi rezonansı olarak bilinir (Banwell, 1994, s. 74).

3.4. Moleküler Simetri ve Grup Teori

Molekülü oluşturan atomların uzaydaki geometrik düzeni molekülün simetrisini oluşturur. Bir molekülün denge konumundaki simetri özellikleri molekülün simetri elemanlarına ve bir nokta grubuna sahip oluşu ile ifade edilir. Bir moleküle nokta, eksen, düzlem gibi geometrik simetri elemanları uygulandığında molekül ilk durumuna göre değişmeden kalabiliyorsa molekülün sahip olduğu tüm simetri elemanları bir grup oluşturur. Simetri elemanlarının uygulanması sonucunda molekülün en az bir noktası (kütle merkezi veya simetri elemanlarının kesiştiği nokta) yer değiştirmedikinden bu gruplara nokta gruplar denir (Cotton, 1970, s. 14). Çizelge 3.2’de simetri işlemleri ve elemanları sıralanmıştır.

Çizelge 3.2. *Simetri elemanları ve işlemleri*

| Simetri Elemanı | Simge | Simetri İşlemi |
|------------------------|--------------|---|
| Özdeşlik | E | Molekülde hiçbir değişikliğe neden olmaz (360° dönme) |
| Dönme eksenini | C_n | Eksen etrafında $360^\circ/n$ 'lik dönme |
| Simetri düzlemi | σ | Düzlemden yansıma |
| Simetri merkezi | i | Bir merkeze göre tüm atomların ters dönmesi |
| Dönme-yansıma eksenini | S_n | Eksen etrafında $360^\circ/n$ 'lik dönme ve ardından bu dönme eksenine dik düzlemde yansıma |

Kaynak: *Haken and Wolf, 2004, s. 109.*

Moleküllerin simetri özelliklerinden yararlanılarak karakter tabloları hazırlanmıştır. Grup teorisi yardımı ile karakter tabloları kullanılarak her bir temel titreşimin indirgenemez gösterimlerinden hangisine temel oluşturduğu ve hangi simetri türünde olduğu bulunabilir (Cotton, 1970, s. 16). Molekül simetrisi yardımıyla bir molekülün titreşiminin normal modları ve frekansları hesaplanabilir. Ayrıca temel frekansların sayısı ve dejenere durumları, infrared ve Raman spektrumları için seçim kuralları, band özellikleri gibi bilgiler molekül simetrisi ve geometrisinden elde edilebilir (Wilson, Decius, and Cross, 1980, s. 77). İndirgenemez gösterimden yararlanarak bir molekülün toplam titreşimlerinin hangi simetri türünde oldukları indirgeme formülü kullanılarak bulunabilir;

$$n = \frac{1}{h} \sum_s \chi_R \chi_I N \quad (s: \text{bütün sınıflar üzerinden}) \quad (3.25)$$

Bu eşitlikte n ; indirgenebilir gösterimin bileşeni olan bir indirgenemez gösterimlerin oluşma sayısını, h ; grubun mertebesini (gruptaki eleman sayısı), χ_R ; indirgenebilir gösterimi, χ_I ; indirgenemez gösterimi, N ; sınıftaki simetri işlemlerinin sayısını göstermektedir (Vincent, 1977, s. 55).

3.5. Grup Frekansları

C=O, C=C, C-H, C≡C veya O-H gibi organik fonksiyonlu grupların soğurdukları infrared ışınlarının frekansları (veya dalga sayıları), atomların kütesinden ve atomlar arasındaki bağların kuvvet sabitinden yaklaşık olarak hesaplanabilir. Bu frekanslar grup frekansları olarak bilinirler ve nadiren değişmezdirler. Çünkü bu grubu oluşturan bir veya iki atomla ilgili diğer titreşimlerle etkileşimler söz konusudur. Öte yandan, bu tip etkileşme güçleri genellikle zayıftır ve bunun sonucunda belirli bir fonksiyonel grubun soğurma pikinin bulunma olasılığının yüksek olduğu frekans aralığı belirlenebilir. Çizelge 3.3’de bazı yaygın fonksiyonel grupların grup frekansları listelenmiştir.

Grup frekansı moleküldeki bir grubun, molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket ettiği fikrine dayanır. Molekül içindeki bir grup, moleküldeki diğer atomlara göre daha hafif (OH, NH, NH₂, CH, CH₂, CH₃ gibi) veya daha ağır atomlar içeriyorsa (CCl, CBr, Cl gibi) bu atomların harmonik titreşim genliklerinin (veya hızlarının) moleküldeki diğer atomlara göre daha büyük ya da küçük olmasından dolayı bu grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket ettiği kabul edilir. Kuvvet sabitinin büyük olması, atomların denge pozisyonlarında hareketin zorlaşmasına sebep olacağından, ikili ve üçlü bağların (C=C, C=O, C=N, C≡C, C≡N gibi) gerilme frekansı tekli bağlardan daha yüksektir (Nakamoto, 1997, s. 89).

Moleküllerin iskelet titreşimleri genellikle 1400 cm⁻¹ ile 700 cm⁻¹ arasındaki bölgede moleküldeki lineer veya dallanmış zincir yapılar yüzünden gözlenirler. Bu bölgeye parmak izi bölgesi de denir. Grup frekanslarının çoğu 3600-1250 cm⁻¹ arasında bulunmaktadır. Ancak birkaç grup frekansı da parmak izi bölgesine düşer. Bunlar 1200 cm⁻¹ civarında C-O-C esneme titreşimlerini ve 700-800 cm⁻¹’deki C-Cl gerilme titreşimlerini kapsar (Nakamoto, 1997, s. 65; Skoog, Koller, and Nieman, 2007, s 411). Moleküler titreşim frekansları infrared ve Raman spektrumlarında aynıdır. O-H, C-H, C=N, C=O, C=C gibi gruplar için titreşim frekansları da her iki teknikte aynıdır. Genellikle iki spektrumdaki band şiddetleri farklıdır. Eğer molekül simetri merkezine sahipse infrared spektrumunda gözlenen bandlar Raman spektrumunda gözlenmeyebilir veya bunun tersi de mümkündür (Colthup, Daly and Wiberley, 1990, s. 176).

Çizelge 3.3. Grup frekansları tablosu

| Grup | Simge | Titreşim Dalga Sayısı(cm^{-1}) |
|-----------------------------|-----------------------------|---|
| -OH gerilmesi | ν (OH) | 3640–3600 |
| -N-H gerilmesi | ν (NH) | 3500–3380 |
| -C-H gerilmesi (aromatik) | ν (CH) | 3100–3010 |
| -C-H gerilmesi (alifatik) | ν (CH) | 3000–2900 |
| -CH ₃ gerilmesi | ν (CH ₃) | 2960–2870 |
| -CH ₂ gerilmesi | ν (CH ₂) | 2930–2855 |
| -S-H gerilmesi | ν (SH) | 2600–2550 |
| -C \equiv C gerilmesi | ν (CC) | 2260–2100 |
| -C \equiv N gerilmesi | ν (CN) | 2200–2000 |
| -C=O gerilmesi | ν (CO) | 1800–1600 |
| -NH ₂ bükülmesi | δ (NH ₂) | 1540 |
| -CH ₂ bükülmesi | δ (CH ₂) | 1465 |
| -CH ₃ bükülmesi | δ (CH ₃) | 1450–1375 |
| C-CH ₃ bükülmesi | ρ_r (CH ₃) | 1150–850 |
| -S=O gerilmesi | ν (SO) | 1080–1000 |
| -C=S gerilmesi | ν (CS) | 1200–1050 |
| -C-F gerilmesi | ν (CF) | 1400–1000 |
| -C-Cl gerilmesi | ν (CCl) | 800–600 |
| -C-Br gerilmesi | ν (CBr) | 600–500 |
| -C-I gerilmesi | ν (CI) | 500 |

Kaynak: Gündüz, 2005, s. 357; Skoog, Koller and Nieman, 2007, s. 410.

3.6. Grup Frekanslarını Etkileyen Faktörler

Grup frekanslarını etkileyen faktörler molekül içi etkiler ve molekül dışı etkiler olmak üzere iki grupta incelenir. Çiftlenim, komşu bağın kuvvet sabiti etkisi ve elektronik etki molekül içi etkilerdir. Dipolar etkilenme ve hidrojen bağı ile etkilenme ise molekül dışı etkilerdir (Gündüz, 2005, s. 365).

3.6.1. Çiftlenim

Bir atoma bağlı iki titreşim olması durumunda gerilme titreşimleri arasında şiddetli etkileşme meydana gelir. Örneğin X=Y gibi bir bağa sahip olan molekülün gerilme titreşimi için temel titreşim frekansı ν_1 olsun. Bu iki atomlu molekülden türetilen

X=Y=X bağı için $\nu_2 < \nu_1$ ve $\nu_3 > \nu_1$ frekanslarında iki gerilme titreşimi gözlenir. Bunun nedeni YX₂ molekülündeki titreşimlerin birbirini etkileyerek ν_1 frekanslı titreşimde ν_2 ve ν_3 frekanslı iki titreşim meydana gelmesidir. Bu olaya çiftlenim denir. Çiftlenim çizgisel moleküllerde en fazla, açılı moleküllerde ise açıldaki artışa bağlı olarak azalmaktadır. Çiftlenime neden olan çeşitli sebepler vardır. Bunlar bir atomun iki tarafındaki titreşimlerin birbirine eşit olması, titreşen gruplar arasında ortak bir bağ olması, titreşen grupların enerjilerinin aynı olması, bir esneme titreşiminin bağının bir bükülme titreşimi açısının bir tarafını meydana getirmesi ve titreşimlerin aynı simetri sınıfından olmasıdır.

Çiftlenim infrared spektroskopisinde çok rastlanan olaylardan biridir. Bu nedenle organik fonksiyonel bir grubun soğurma pikinin yerini tam olarak tespit etmek mümkün olmaz. Örneğin, C-O gerilme titreşimleri, metanolde 1034 cm⁻¹, etanolde 1055 cm⁻¹, 2-butanolde ise 1108 cm⁻¹ de görülür. Bu değişimler, C-O titreşiminin C-C ve C-H titreşimleriyle etkileşmesinden ileri gelir. 1200 cm⁻¹'in altında kalan bölgede etkileşmeler çok daha fazladır. Böyle etkileşmeler, bir molekülde bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesinde bir takım belirsizlikler meydana getirmelerine rağmen, özel bir molekülün yapısının açıklanmasında bilgiler veren önemli ipuçlarından birisidir (Gündüz, 2005, s. 365).

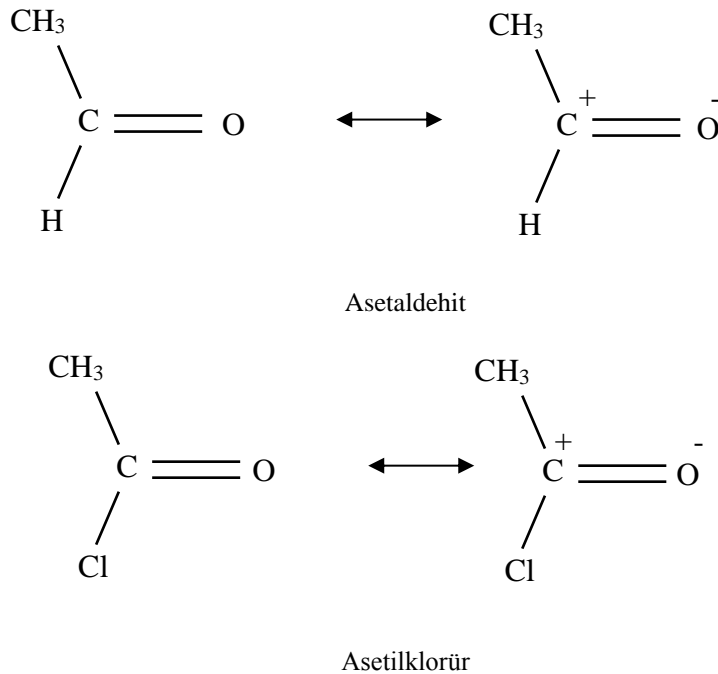
3.6.2. Komşu bağı kuvvet sabiti etkisi

Bir bağa komşu olan bağı kuvvet sabitinin küçülmesi o bağı kuvvet sabitinin de küçülmesi ve dolayısıyla titreşim frekansının düşmesine neden olur. Bu şekilde komşu bağı etkisiyle bir bağı frekansının düşmesine komşu bağ etkisi denir. Örneğin, nitril bileşiklerinde (R-C≡N, R = alkali radikal) R yerine Cl, Br veya I gibi halojenler geldiği zaman titreşim frekansının düştüğü görülmektedir. Bunu çiftlenim ile açıklayamayız. Çünkü, X halojen olmak üzere (X-C) frekansı üçlü bağ frekansından çok farklıdır ve küçüktür. Bu kadar farklı frekanslar arasında çiftlenim olmaz. Bundan başka karbon yerine halojen gelmesi sonucu kütle değişmesi düşünülebilir. Ancak yapılan hesaplamalar karbon atomu yerine değil bir halojen, çok ağır atomlar geldiği zaman bile frekans kaymasının çok az olacağını göstermektedir. O halde frekans kaymalarının sebebi kütle değişmesinden de olamaz. Bu kaymaları meydana getiren etkiler komşu bağı kuvvet sabiti etkisidir. (Gündüz, 2005, s. 366).

3.6.3. Elektronik etki

Elektronik etki söz konusu bağın elektron yoğunluğunda değişiklik meydana getiren etkidir. Elektronik etki indüktif etki ve rezonans etkisi olmak üzere ikiye ayrılır.

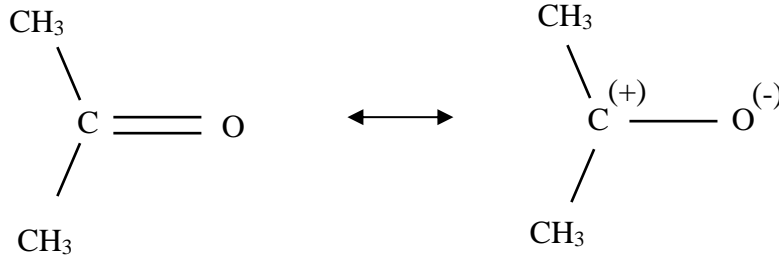
İndüktif etki bağ elektronlarının atomlar arasında ortaklaşılmasının zincir boyunca atomda atoma değiştiren etkidir. Söz konusu bağın elektron yoğunluğunu arttıran pozitif indüktif etki ve söz konusu bağın elektron yoğunluğunu azaltan negatif indüktif etki olarak ikiye ayrılır. Pozitif indüktif etkiyi Şekil 3.3’de görülen asetaldehit ve asetilklorür üzerinden açıklayalım. Asetaldehitteki polar aldehit grubu iki rezonans halde bulunur. Gerçek yapı bu iki hal arasında olan bir hibrit yapıdır. Asetaldehitte hidrojen yerine bir klor geçerse, negatif klor atomu bağın elektronlarını kendine doğru çeker. Bunun sonucu karbon etrafında elektron yoğunluğu azalır. Karbon bu elektron eksikliğini gidermek için C = O çift bağındaki elektronları, aldehitte olduğundan daha çok kendine çekmeye başlar. Başka bir deyişle karbonun elektronegativitesi artar ve çifte bağın elektronlarını oksijenle ortaklaşa kullanmaya çalışır. Asetilklorürdeki C = O çift bağın karakteri asetaldehittekine göre daha güçlü olur. Asetaldehit 1730 cm^{-1} ’de soğurma yaparken asetilklorür ise 1802 cm^{-1} ’de soğurma yapar (Gündüz, 2005, s. 368).



Şekil 3.3. Asetaldehit ve asetilklorür moleküllerinde pozitif indüktif etki

Kaynak: Gündüz, 2005, s. 368

Bağın elektron yoğunluğunu azaltan negatif indüktif etkiyi açıklayalım.

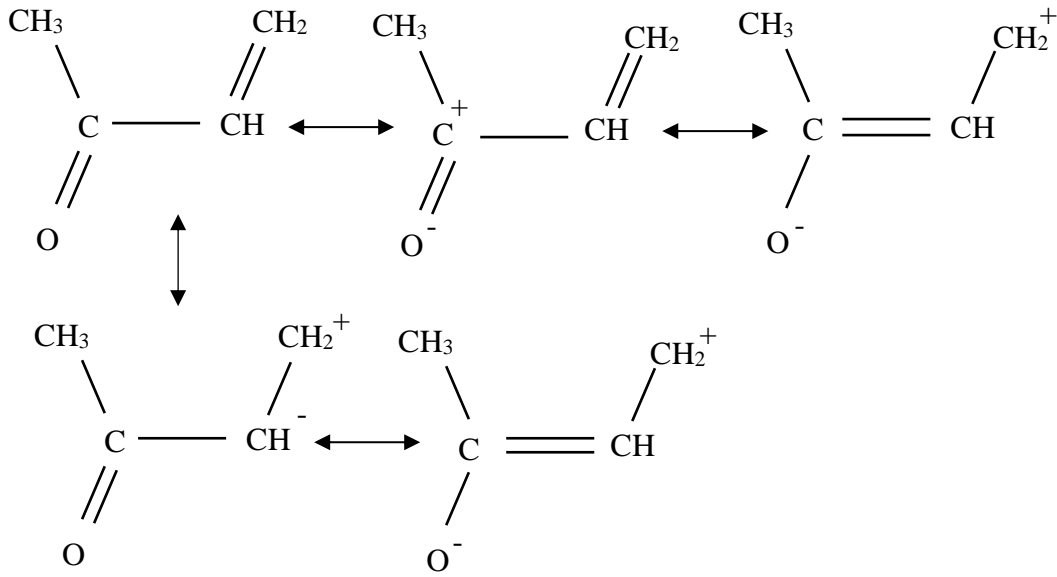


Şekil 3.4. *Aseton molekülünde negatif indüktif etki*

Kaynak: *Gündüz, 2005, s. 368*

Negatif indüktif etkiyi Şekil 3.4’de gösterilen asetaldehit ve aseton ile açıklayalım. Komşu bağ etkisine göre, asetonun asetaldehitten daha yüksek frekansta soğurma yapması gerekirdi. Bunun tam tersi bir durum ile karşılaşılır. Bu alkil gruplarının bağlı oldukları atoma kısmen de olsa elektron vermesi ile açıklanabilir. Böylece karbonilin çift bağ karakteri azalır. Yani karbonilde kısmen pozitif yüklü olan karbon alkilerden aldığı negatif yüklerle elektron eksikliğini giderir.

Rezonans etkisi ise çift bağ karakterinin azalmasına ve bağın zayıflamasına neden olur. Asetaldehitteki hidrojen yerine bir vinil grubu geçerse Şekil 3.5’de görüldüğü gibi 3-buten-2-on molekülü elde edilir. Molekül 1686 cm^{-1} ’de soğurma yapar. Böyle bir sonuç karbon oksijen bağının asetaldehitteki bağdan bile zayıf olduğunu, çift bağın rezonans nedeniyle büyük ölçüde tek bağa dönüştüğünü ve rezonansın bağı zayıflattığını gösterir.



Şekil 3.5. 3-buten-2-on molekülünün rezonans durumları
Kaynak: Gündüz, 2005, s. 369

3.6.4. Dipolar etkilenme

Dipolar etkilenme polar bir molekülün pozitif ucu ile diğer bir molekülün negatif ucunun birbirlerini çekmesidir. Örneğin aseton molekülünün gaz halindeki titreşim frekansı 1742 cm^{-1} iken sıvı haldeki titreşim frekansı 1715 cm^{-1} 'dir. Bunun nedeni sıvı haldeyken dipol olan iki C=O grubunun birbirlerini çekmeleridir. Böylece bağların polarlığı daha da artar ve karbonilin bağ derecesi düşer. Bu halde meydana gelen kaymalar 25 cm^{-1} civarındadır. Polar çözücülerde çözücü-çözünen arasında etkileşim olmaktadır. Dolayısıyla değişik çözücülerde değişik dalga boylarında band oluşabilmektedir (Gündüz, 2005, s. 372).

3.6.5. Hidrojen bağı ile etkilenme

Hidrojen bağı molekül içi veya moleküller arasında olabilir. Her iki durumda da hidrojen bağına içeren grup frekanslarında kaymalar olur. Dipolar özellikten ileri gelen kaymalar az olduğu halde hidrojen bağından ileri gelen kaymalar fazladır. Hidrojen bağı bir molekülün X-H bağı ile bir başka molekülün Y atomu arasındaki etkileşimdir. X atomu O, N ve F gibi elektronegatif bir atom, Y atomu ise çiftlenmemiş elektrona sahip bir atomdur. Hidrojen bağının ($X-H\cdots Y$) X-H bağına zayıflatmasından dolayı X-H

esneme titreşim frekansları azalırken, $H\cdots Y$ bağı nedeniyle X-H bükülme titreşim frekanslarında artma meydana gelir. Frekans kaymasının büyüklüğü hidrojen bağının şiddetine bağlıdır (Gündüz, 2005, s. 372).

3.7. Katıların Titreşim Spektrumları

Gaz fazından sıvı ve katı faza geçen moleküllerin infrared ve Raman spektrumlarında, moleküllerin dönmeleri önleneceğinden, genellikle dönme enerji seviyelerine ait bandlar kaybolur ve titreşim bandları keskinleşir (Gündüz, 2005, s. 27). Faz değişimi sonucu molekülün titreşim frekanslarında ve şiddetlerinde küçük değişimler gözlemlenebilir (Nakamoto, 1997, s. 117).

Katı fazdaki bir numunenin normal titreşimlerine ek olarak kristal yapısına ait örgü titreşimlerinin de incelenmesi gerekir. Kristal yapıdaki moleküllerin simetrisi, serbest haline göre farklıdır. Kristal içindeki moleküllerin potansiyel enerjilerindeki değişim nedeniyle, temel titreşim frekanslarında küçük kaymalar meydana gelir. Bu tip kaymalara statik kayma adı verilir. Ayrıca potansiyel alandaki simetri değişimi ile seçim kuralları da değişir. Molekülün kristal içerisindeki simetrisine yer simetrisi denir. Yer simetri elemanları, molekülün kütle merkezinden geçen kristal simetri elemanlarıdır. Molekülün ait olduğu nokta grubunda aktif olmayan bir titreşim, kristal içindeki yer simetrisinde aktif hale gelebilir. Bunun tersi de mümkündür. Yer simetri etkisiyle, serbest molekül için dejenere olan bazı titreşim bandlarında yarılmalarda gözlemlenebilir. Bu tür yarılmalara yer grup yarılmaları denir (Gündüz, 2005, s. 27).

Sonsuz büyük bir kristal yapıda molekülün ve örgünün titreşim modları da sonsuz sayıdadır. Kristal titreşim modları, kristali oluşturan birim hücrelerdeki titreşim modları ile aynı olmalıdır. Çünkü birim hücrelerdeki titreşim hareketlerinin aynı fazda olduğu titreşim modları infrared veya Raman aktiftir. Aralarında faz farkı olan özdeş titreşim modları gözlenmez. Bu nedenle kristalin normal titreşimleri sadece bir birim hücre içindeki moleküllerin titreşim modları incelenerek bulunabilir. Bu kristalin birim hücresine simetri elemanlarının uygulanmasıyla, birim hücre içindeki bir nokta, komşu birim hücredeki özdeş bir noktaya taşınır. Bu işlemler faktör grubu olarak adlandırılır. Eğer birim hücrede N molekül varsa titreşim modu N katlı dejenere olur. Kristal içinde, moleküller arası etkileşim büyükse bu dejenerelik ortadan kalkarak spektrumda yarılmalar gözlenir. Bu yarılmalara faktör grup veya kristal alan yarılmaları adı verilir.

3.8. Moleküler Titreşim Türleri

Molekülde bulunan her atomun konumunu tanımlayabilmek için kartezyen koordinat sisteminde (x, y ve z) üç koordinata ihtiyaç vardır. Böylece x, y ve z yönlerinde hareketin üç serbestlik derecesi vardır. Molekülde N atom varsa molekülün $3N$ serbestlik derecesi vardır. Molekülün kütle merkezinin öteleme hareketinden kaynaklanan hareketin serbestlik derecesi üçtür. Lineer olmayan bir molekül üç dönme serbestlik derecesine sahiptir. Lineer molekül ise iki dönme serbestlik derecesine sahiptir. $3N$ serbestlik derecesinden dönme ve öteleme serbestlik derecelerini çıkardığımızda lineer moleküller $3N - 5$, lineer olmayan moleküller ise $3N - 6$ temel titreşim moduna sahiptir (Colthup, Daly and Wiberley, 1990, s. 3).

N atomlu bir molekül kapalı bir halka oluşturuyorsa, $N-1$ bağa sahip olduğundan $3N-6$ titreşiminden $N-1$ tanesi gerilme titreşimi $2N-5$ tanesi de açı bükülme titreşimidir. Lineer moleküllerde ise $3N-5$ titreşimin $N-1$ tanesi gerilme titreşimi, $2N-4$ tanesi ise açı bükülme titreşimidir (Banwell, 1994, s. 71).

Çok atomlu moleküllerin titreşimleri dört grupta incelenebilir. (Gans, 1971, s. 92)

a) *Gerilme Titreşimi (stretching)*: Bağın eksenini doğrultusunda periyodik olarak meydana gelen uzama ve kısalma hareketidir. v ile gösterilir. Bu titreşimler simetrik ve asimetric gerilme olmak üzere ikiye ayrılır. Simetrik gerilme (v_s) moleküldeki bütün bağların aynı anda uzaması veya kısalması ile oluşan hareket iken asimetric gerilme (v_a) bağlardan bir veya birkaçı uzarken diğerlerinin kısalması ile oluşan harekettir.



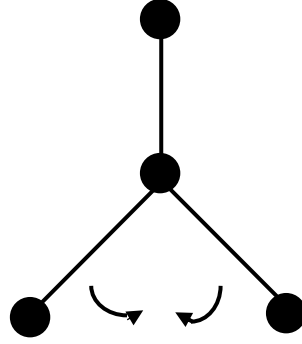
(a) Simetrik gerilme, v_s

(b) Asimetric gerilme, v_a

Şekil 3.6. Gerilme titreşimleri, v

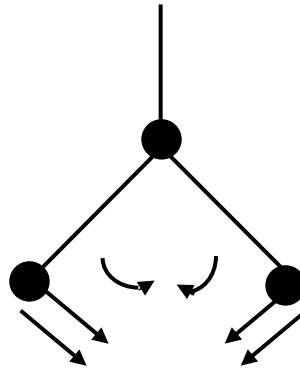
Kaynak: Gans, 1971, s. 92

b) *Açı Bükülme Titreşimi (bending)*: İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değiştiği titreşimlerdir ve δ ile gösterilir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Açı bükülme titreşiminin özel durumları makaslama, sallanma, dalgalanma ve kıvrırma olarak adlandırılır.



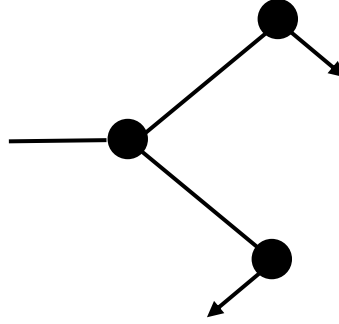
Şekil 3.7. *Açı bükülmesi, δ*
Kaynak: *Gans, 1971, s. 93*

▪ *Makaslama (scissoring)*: İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir ve δ_s ile gösterilir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve aynı noktaya doğru yönelmiştir.



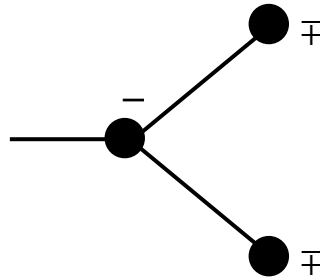
Şekil 3.8. *Makaslama, δ_s*
Kaynak: *Gans, 1971, s. 93*

- *Sallanma (rocking)*: İki bağ veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının bükülmesi ile oluşan titreşim hareketidir. ρ_r ile gösterilir. Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. Bağ uzunluğu ve bağ açısı değişmez.



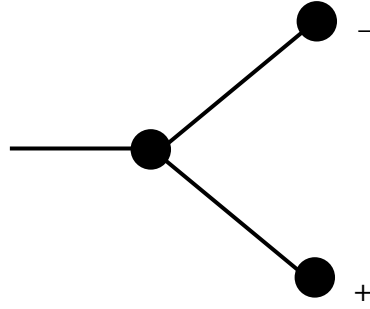
Şekil 3.9. *Sallanma, ρ_r*
Kaynak: *Gans, 1971, s. 94*

- *Dalgalanma (wagging)*: Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan düzlem arasındaki açının değişmesine sebep olan titreşim hareketidir. w ile gösterilir. Molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemsel iken, bir atomun düzleme dik hareket etmesi ile oluşur.



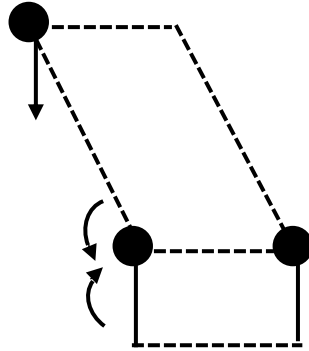
Şekil 3.10. *Dalgalanma, w*
Kaynak: *Gans, 1971, s. 94*

- *Kıvrırma (twisting)*: Lineer ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir. t ile gösterilir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir ve zıt yöndedir.



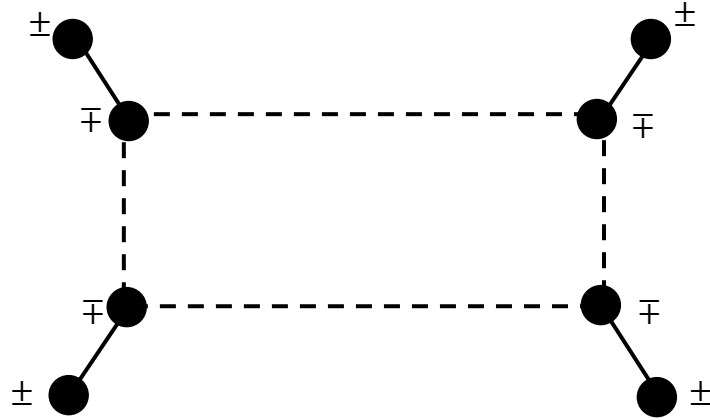
Şekil 3.11. *Kıvrırma, t*
Kaynak: *Gans, 1971, s. 95*

- c) *Burulma Titreşimi*: İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme edecek şekilde periyodik olarak meydana gelen titreşimlerdir. τ ile gösterilir.



Şekil 3.12. *Burulma, τ*
Kaynak: *Gans, 1971, s. 96*

d) *Düzlem Dışı Açık Bükülmesi*: Atomların hareketi ile bir düzlemin (genellikle bir simetri düzlemi) yok edilmesine sebep olan titreşimdir. Genellikle kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür. Hareketin biçiminden dolayı şemsiye titreşimi olarak bilinir. γ ile gösterilir.



Şekil 3.13. *Düzlem dışı açık bükülmesi, γ*
Kaynak: *Gans, 1971, s. 96*

4. KONAK-KONUK BİLEŞİKLERİ

Konak-konuk bileşikleri biri konak, diğeri konuk olmak üzere iki bileşenli moleküler yapılardır. Bu bileşikler kafes şeklinde bir yapıya sahip olduklarından Latince “Clathratus” kelimesinden alınan “klatrat” adını almışlardır (Powell and Rayner, 1949, s. 566). Konak olarak adlandırılan ana örgü yapısında oluşan farklı boyut ve şekillerdeki boşluklara ikinci bileşen olan konuk moleküller değişik oranlarda girebilirler (Davies, 1985, s. 277).

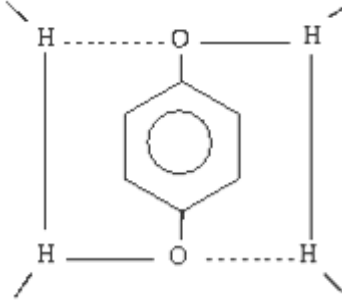
Konak-konuk bileşikleri düzgün kristal yapıya sahiptirler (Minceva-Sukarova, Andreeva and Sherman, 1993, s. 152). Kristallografik veriler konak örgü ile konuk moleküller arasında kimyasal bir bağ olmadığını gösterir. Ayrıca iki bileşen arasındaki etkileşim hidrojen bağı, iyon-dipol, dipol-dipol veya van der Waals kuvvetleri gibi kovalent olmayan kuvvetleri içerir. Bu durumda konuk molekülleri konak örgü içinde hapsedilmiş olarak düşünülebilir. İki bileşen arasında hiçbir bağ yoktur (Davies, 1998, s. 120). Dolayısıyla konuk moleküller sözü edilen boşlukları doldurabildikleri gibi yapıyı terk de edebilirler. Konuk moleküller ısıtma, ezme ve vakum gibi işlemler sonucunda yapıdan ayrılabilirler (Herbstein, 2005, s. 8).

Konak ve konuk bileşenlerine ait olan bandların gözlenmesi konak-konuk bileşiklerinin oluştuğunun kesin göstergesi değildir. Elde edilen ürün konak-konuk bileşiğinden çok fiziksel bir karışım da olabilir. Band konumlarında meydana gelen değişikliğin belirlenmesi bu iki olasılığın ayırt edilebilmesini sağlar. Fiziksel bir karışımın spektrumu iki bileşenin spektrumlarını da içerir. Buna karşılık konak-konuk bileşiklerinin oluşumu band konumlarında meydana gelen değişiklik yani bandların dalga sayılarındaki kaymalar ile anlaşılır (Davies, 1998, s. 120).

Konak-konuk bileşikleri teknolojide yaygın olarak kullanılırlar. Bunlardan bazıları kanser kemoterapisi, kötü kokuların tutulması, deniz suyunun damıtılması, moleküler elek, izomerlerin ayrılması, hidrojen depolama, kimyasal sensör şeklinde sıralanabilir (Atwood, Davies and Mac Nicol, 1984, s. 63; Iwamoto, 1996, s. 102; Lefebvre, Batchelor and Leznoff, 2004, s. 16117; Monlien, vd., 2002, s. 1718; , Xie, vd., 2007, s. 1950; Culp, vd., 2008, s. 7079).

Kükürt dioksitli hidrokinon konak-konuk bileşiği, $3C_6H_4(OH)_2 \cdot SO_2$, bilinen ilk konak-konuk bileşiğidir. Hidrokinon moleküllerinin hidrojen bağları ile birbirine bağlanıp ve bunların birbiri içinden geçirilmesiyle üç boyutlu aynı yapı ve aynı özellikte iki kristal örgü meydana gelir. Konuk molekül olan SO_2 molekülleri iki kristal örgü

arasında oluşan boşluklara yerleşmektedir. Şekil 4.1’de hidrokinon molekülünün yapısı görülmektedir. Daha sonraları dianinli konak-konuk bileşikler, konak-konuk bileşikli hidratlar ve Hofmann tipi konak-konuk bileşikler elde edilmişlerdir (Iwamoto, 1996, s. 63).



Şekil 4.1. Hidrokinon bileşiğinin yapısal şekli
Kaynak: *Palin and Powell, 1947, s. 220*

4.1. Hofmann Tipi Konak-Konuk Bileşikler

Konak-konuk bileşiklerinden ilk gözlenenler arasında önemli bir yeri olan Hofmann tipi konak-konuk bileşikler Hofmann ve Küssert tarafından 1897 yılında yapılmıştır. Bu çalışmada amonyaklı nikel siyanür çözeltisine $[\text{Ni}(\text{CN})_2]$ benzen ilavesi yapıldığında $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_6$ formülü ile verdikleri bir bileşiğin oluştuğunu gözlemlediler. İlk defa elde edilen $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_6$ Hofmann benzen konak-konuk yapısı olarak bilinir. (Kasap and Kantarcı, 1995, s. 34). Powell ve Rayner tek kristal X-ışınları kırınım çalışmaları sonucunda bu bileşiğin kristal yapısını açıklayarak birim hücre formülünü $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ olarak vermişlerdir (Powell, and Rayner, 1952, s. 326).

Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerinin genel formülü $\text{ML}_2\text{M}'(\text{CN})_4 \cdot n\text{G}$ şeklindedir. Bu formülde M: oktahedral düzende çevrili iki değerlikli geçiş metallerini (Ni, Mn, Fe, Zn, Co, Cu veya Cd), M': kare düzlem (Ni, Pd, Pt) veya tetrahedral (Hg, Cd, Zn) iki değerlikli geçiş metalini, L: bir tane çift dişli (iki donör atomlu) ya da iki tane tek dişli (tek donör atomlu) ligand molekülünü, G: genelde küçük aromatik konuk molekülü ve n ise konuk molekül sayısını göstermektedir (Minceva-Sukarova, Andreeva and Akyüz, 2007, s. 48). Bu yapılarda kare düzlem $\text{M}'(\text{CN})_4^{-2}$ ($\text{M}'=\text{Ni}$, Pt veya Pd) anyonları $\text{M}(\text{L})^{+2}$ kationları ile çevrelenerek $[\text{M}-\text{M}'(\text{CN})_4]_{\infty}$ polimerik tabakaları oluşturmaktadır. Şekil 4.2.’de tabaka yapısı ve benzen konuk molekülünü gösteren yapının üç boyutlu

görünüŖü gösterilmiŖtir. Konak örgü iki farklı Ni atomu içermektedir. Ni_C atomu CN⁻ iyonlarının karbon atomlarına düzgün karesel düzende bağlıdır. Ni_N atomu ise CN⁻ iyonlarının dört azot atomu ile iki amonyak (NH₃) molekülünün azot atomları ile oktahedral düzende çevrilidir (Ruiz and Alvarez, 1995, s. 3261). Konuk moleküller ile ana örgü atomları arasında doğrudan bir kimyasal bağ olmadığından konuk moleküller yapı içerisinde yaptıkları zayıf hidrojen bağı sayesinde hapsolurlar.

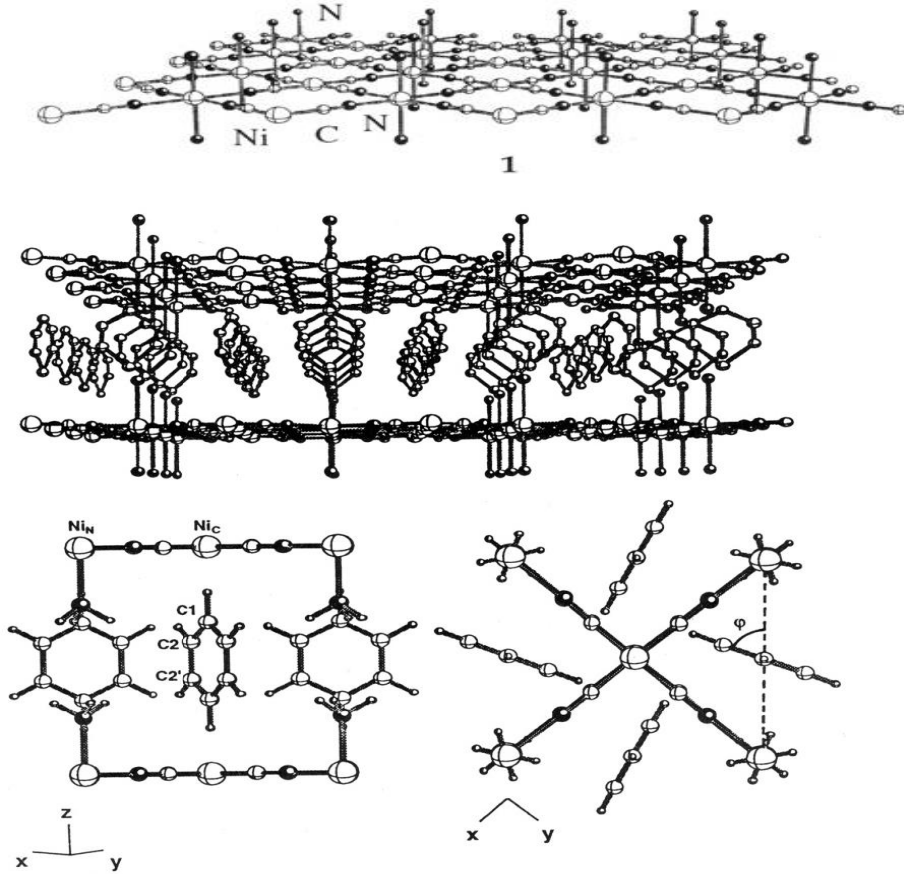
Hofmann tipi konak-konuk bileŖikleri konuk moleküllerin yönelmesi ve konak-konuk etkileŖimlerinin doğası gibi yapısal özellikleri açısından dikkat çekmiŖtir. Bu bileŖikler kafes yapısı nedeniyle organik maddeler için depolama ve ayrıştırma işlemlerinde kullanılabilir. Konak-konuk bileŖiklerinin incelenmesinin asıl amacı moleküler etkileŖimlerin doğasını belirlemektir (Minceva-Sukarova, Andreeva and Sherman, 1993, s. 153).

Ni(NH₃)₂Ni(CN)₄·2C₆H₆ formülü ile temsil edilen Hofmann tipi benzen konak-konuk bileŖiėinde (NH₃) yerine farklı ligandlar kullanılarak benzer yapıda pek çok yeni konak-konuk bileŖiėi elde edilmiŖtir. Hofmann tipi benzen konak-konuk bileŖiėinin kristal yapısı ve birim hücrenin iki farklı bakıŖ açısından görünüşü Ŗekil 4.2.'de gösterilmiŖtir (Ruiz, Alvarez and Hofmann, 1994, s. 8211).

Genel formülü Hofmann tipi konak-konuk bileŖiklerine benzeyen çeŖitli konak-konuk bileŖikleri model yapıları ile Ŗematik olarak Ŗekil 4.2'de gösterilmiŖtir. Hofmann tipi konak-konuk bileŖilerinin yapısal özelliklerine benzeyen çeŖitli konak-konuk bileŖikleri serileri konak kısımların uygun yer deėiŖimi ile elde edilmiŖtir. Konak yapı modelleri aŖaėıdaki gibi üç gruba ayrılır:

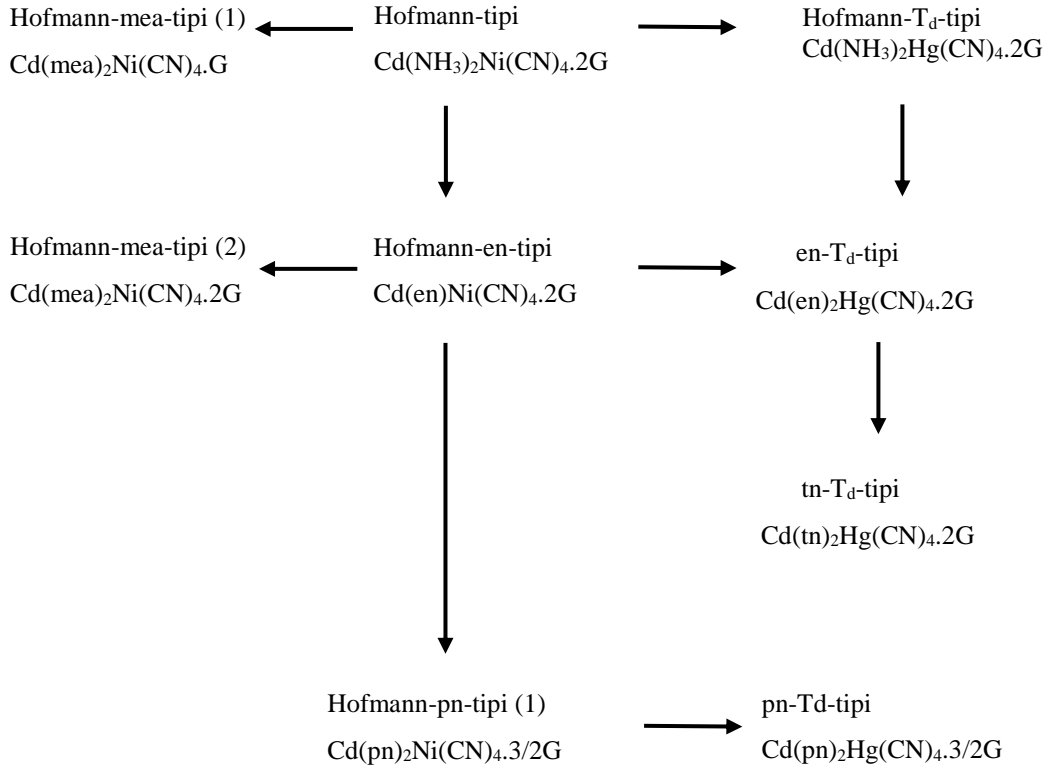
- i) Hofmann tipi, Hofmann -en- tipi ve Hofmann -mea- tipi (2)
- ii) Hofmann -T_d- tipi, en-T_d- tipi ve tn-T_d- tipi
- iii) Hofmann -pn- tipi

Bu konak yapı modelleri Ŗekil 4.3'de gösterilmiŖtir.



Şekil 4.2. Hofmann tipi benzen konak-konuk bileşiğinin yapısal şekli. Siyah toplar azot atomlarını, büyük beyaz toplar nikel atomlarını ve küçük beyaz toplar karbon atomlarını göstermektedir.

Kaynak: Ruiz, Alvarez and Hofmann, 1994, s. 8211-8212



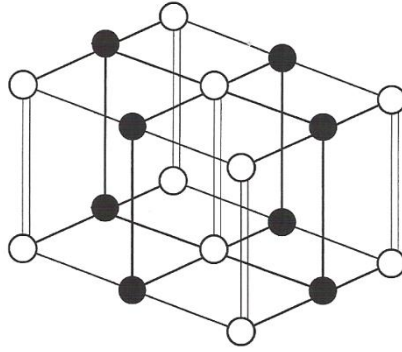
Şekil 4.3. Hofmann tipine benzer konak-konuk bileşiklerinin türetilmesi
Kaynak: Parlak, 2009, s. 3

Hofmann tipine benzer konak-konuk bileşiklerini türetmek için kullanılan yöntemler üç ana grupta toplanmıştır.

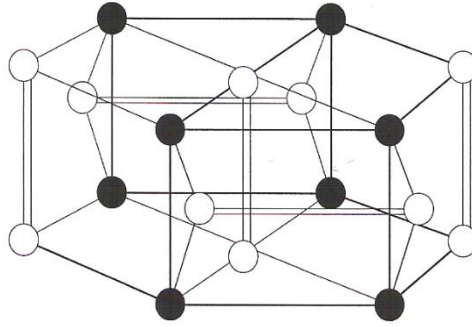
1. Bir çift NH_3 ligand yerine etilendiamin (en), trimetilendiamin (tn), propilendiamin (pn) veya monoetanolamin (mea) gibi çift dişli bir ligand kullanmak.
2. Kare düzlemsel tetrasiyanometalat (II) yerine $\text{Cd}(\text{CN})_4$ veya $\text{Hg}(\text{CN})_4$ gibi bir tetrahedral tetrasiyanometalat (II) kullanmak.
3. NH_3 ligand yerine monoetanolamin gibi süstitüe edilmiş bir amin kullanmak. Ancak burada mea'nın çift dişli ligand ya da tek dişli ligand gibi davranış gösterdiğine dikkat edilmelidir.

Hofmann-tipine benzer konak-konuk bileşiklerin yapısal şekilleri ise Şekil 4.4'de gösterilmiştir (Iwamoto, 1981, s. 57). Aşağıda görülen yapılarda boş daireler oktahedral düzende M metal atomunu, dolu daireler kare düzlem düzende M' metal atomunu, boş

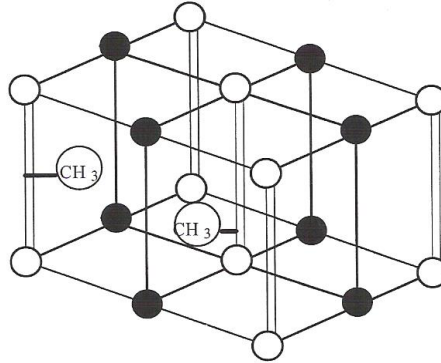
kolonlar bir çift veya çift dişli bir ligand molekülünü, kalın çizgiler CN köprüsünü ve ince çizgi boşluk kenarlarını ifade etmektedir (Parlak, 2009, s. 4).



i) Hofmann tipi, Hofmann -en- tipi ve Hofmann -mea- tipi (2) konak-konuk bileşikleri



ii) Hofmann-T_d-tipi, en-T_d-tipi ve tn-T_d tipi konak-konuk bileşikleri



iii) Hofmann-pn-tipi konak-konuk bileşikleri

Şekil 4.4. Hofmann tipine benzer konak-konuk bileşiklerinin yapısı

Kaynak: Aydın, 2005, s. 32

5. KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALAR

Hesaplama yöntemleri deneysel çalışmalarını destekleyebilmek ya da elde edilecek sonuçları önceden tahmin edebilmek amacıyla geliştirilmiştir. Geliştirilen kuantum kimyasal hesaplamalar sonucunda çekirdek ve elektronlardan oluşan bir sistem için molekülün hangi geometrik düzeninin daha kararlı olduğu, bunların göreceli enerjileri, dipol moment, polarizabilite, NMR etkileşme sabiti gibi özellikleri, farklı moleküllerin etkileşme süreçleri, moleküler yapı ve özelliklerin zamana bağlılığı, moleküler orbitaller, atomik yükler gibi özellikler bulunabilir (Foresman and Frisch, 1996, s. 3; Dorsett and White, 2000, s. 1; Frisch and Trucks, 2003, s. 1).

Kuantum kimyasal hesaplamalar moleküler mekanik ve elektronik yapı yöntemi olarak ikiye ayrılır. Her ikisi de benzer tip hesaplamalar yapar. Bunlar;

- ❖ Belli bir moleküler yapının enerjisinin hesaplanması,
- ❖ Geometrik optimizasyon: En kararlı duruma karşılık gelen başka bir deyişle en düşük enerjili moleküler yapının geometrisinin bulunmasıdır. Geometrik optimizasyon enerjinin atomik koordinatlara göre birinci türevine yani gradyentine dayanır.
- ❖ Frekans hesabı: Atomların hareketinden kaynaklanır ve enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevinden hesaplanır.

5.1. Moleküler Mekanik Yöntemler

Moleküler mekanik yöntemlerde çekirdek etkileşimleri klasik mekanik yasaları kullanılarak ele alınır. Atomlar birer küre, bağlar ise yay olarak düşünülür. Moleküldeki etkileşimler bağlı atomlar arasındaki etkileşimler ve bağlı olmayan atomlar arasındaki etkileşimler olmak üzere ikiye ayrılır. Bu yöntemde moleküler sistemdeki elektronlar hesaba katılmaz. Elektronların etkileri kuvvet alanlarında parametre olarak alınır. Moleküler mekanik modelleri kullanan paket programlar MM1, MM2, CHARM, AMBER, MMFF olarak sıralanabilir. Bu yöntemdeki programlar hızlı ve ucuz hesaplamayı sağlar (Foresman and Frisch, 1996, s. 4).

5.2. Elektronik Yapı Yöntemleri

Elektronik yapı yöntemleri moleküldeki atomların elektronik yapısını göz önüne alarak hesap yapar. Bu yöntem Schrödinger denkleminin ilgili moleküler sistem için oluşturulmasına ve çözümüne dayanmaktadır. Elektronik yapı göz önüne alındığı için

hesaplama zamanı moleküler mekanik yöntemlere göre çok daha fazla zaman alır. Sonuçları daha iyi olmasına rağmen moleküler mekanik yöntemlerin aksine büyük moleküllerde hesap yapılamayabilir. Elektronik yapı yöntemleri; yarı deneysel (semi-empirical) ve ab-initio olarak iki kısma ayrılır. Ancak elektronik yapı yöntemlerinin üçüncü bir grubu olarak yoğunluk fonksiyonel yöntemler (DFT; Density Functional Theory) yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde ise DFT ve ab-initio yöntemlerinin birleştirilmesi ile oluşan hibrit yöntemler kullanılmaktadır (Jensen, 2006, s. 81).

5.2.1. Yarı deneysel yöntemler

Yarı deneysel yöntemlerde hesaplamayı basitleştirmek için deneysel çalışmalardan elde edilen bazı parametreler kullanılır. Hesaplamalarda kullanılan deneysel parametreler incelenen moleküler sistem için uygun olduğundan bu yöntemler ile yapılan hesaplamalarda Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümü ile iyi sonuçlar elde etmek mümkündür. Bu yöntemde sadece valans elektronları gözönüne alınır. Ayrıca, moleküler sistemdeki tüm orbitaller küresel simetrik kabul edilir. Hesaplama süresi ab initio yöntemlere oranla daha kısadır. Büyük molekülü sistemlerde de iyi sonuçlar verdiği için yaygın olarak kullanılmaktadır. Yarı deneysel yöntemlerden bazıları ZDO (Zero Differential Overlap), CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap), INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap), NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap) olarak verilebilir.

5.2.2. Ab-initio yöntemler

Ab-initio yöntemlerde ışık hızı, Planck sabiti, elektronların hızı ve kütlesi gibi fiziksel sabitler hariç deneysel değerler kullanılmaz. Hesaplamalar sadece kuantum mekanik yasalarına dayanarak yapıldığı için moleküler yapı ve özellikler hesaplanabilir. Hesaplama süresi moleküler mekanik yöntemlere göre fazladır. Hartee-Fock (HF) teorisini kullanan ab-initio yöntemlerde merkezi alan yaklaşıklığı kullanılır. Bu yaklaşımda her bir elektron kendisi dışında kalan diğer elektron ve çekirdeğin oluşturduğu ortalama küresel potansiyel alanda hareket eder (Cramer, 2004, s. 165).

5.2.3. DFT yöntemleri

Enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu ψ 'ye bağımlı ise bu HF yöntemi olarak adlandırılır. HF yönteminde korelasyon yani etkileşim enerjisi dikkate alınmaz.

Enerji ifadesi ρ yani elektron yoğunluğuna bağlı ise bu yoğunluk fonksiyonel yöntemi olarak adlandırılır. DFT yönteminde ise korelasyon enerjileri kısmen dikkate alınır. Günümüzde ise HF ve DFT modellerinin enerji ifadelerinin toplam enerji ifadesinde yer aldığı karma modeller kullanılmaktadır. Karma modeller içerisinde en iyi sonuç verenlerinden biri LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma yöntemi B3LYP'dir (Jensen, 2006, s. 133).

5.3. Baz Setleri

Kuantum mekanik atomik fonksiyonlardan oluşur. Baz seti bir sistemdeki teorik hesaplamaları gerçekleştirebilmek için kullanılan orbitallerin matematiksel ifadesidir. Büyük baz setleri elektronların konumlarına daha az kısıtlama getirerek doğru moleküler dalga fonksiyonu için iyi bir yaklaşım sağlarlar. Elektronik yapı hesaplamaları için baz setleri gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonlarını kullanır. Baz setleri moleküldeki her bir atom için baz fonksiyonu belirler. Bir s-tipi kabuk tek, p-tipi kabuk üç, sp-tipi kabuk ise bir tane s ve üç tane p-tipi olmak üzere dört tane baz fonksiyonu içerir. (Foresman and Frisch,1996, s. 97; Leach, 2001, s. 65). Kullanılan baz setleri aşağıda verilmiştir.

5.3.1. Minimum baz setleri

Minimum baz setleri her bir atom için ihtiyaç duyulan en az sayıdaki baz fonksiyonunu içerir. Örneğin hidrojen atomunda 1s için bir, karbon atomunda ise 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z için birer tane olmak üzere toplam beş fonksiyon kullanır. Minimum baz setleri sabit büyüklükteki atomik orbital tipini kullanırlar. STO-3G bir minimum baz setidir. Her baz fonksiyonuna üç (3G) gaussian tipi fonksiyon kullanır. STO ise Slater tipi orbital olarak adlandırılır (Foresman and Frisch,1996, s. 97).

5.3.2. Yarılmış valans baz setleri

Bir baz setini genişletmenin ilk yolu her bir atomun baz fonksiyonunun sayısını arttırmaktır. 3-21G ve 6-31G gibi yarılmış valans baz setleri her bir valans orbitali için iki veya daha fazla büyüklükteki baz fonksiyonuna sahiptirler. Dunning-Huzinaga baz seti gibi çift zeta baz setleri tüm moleküler orbitalleri her bir atomik orbital için iki farklı büyüklükteki fonksiyonun lineer kombinasyonlarını kullanarak tanımlar. 6-311G gibi üçe

yarılmış valans baz seti her bir orbital için üç baz fonksiyonu kullanmaktadır (Foresman and Frisch,1996, s. 98).

5.3.3. Polarize Baz Setleri

Yarılmış valans baz setleri orbitallerin büyüklüğünün değişmesine imkan sağlarken şeklinin değişmesine izin vermez. Polarize baz setleri her bir atomun taban seviyesine uygun açıl momentumu sahip olan orbitaller ekleyerek bu sorunu ortadan kaldırır. Örneğin polarize baz setleri karbon atomuna d, geçiş metallerine f ve bazıları da hidrojen atomuna p-tipi fonksiyonlar ekler. Karbon atomuna d-tipi fonksiyon eklenmesinin nedeni orbitallerin hibritleşmesidir. sp^3 orbitalleri tam dolu 2s orbitali ile yarı dolu 2p orbitali arasında meydana gelir.

6-31G(d) polarize baz seti, 6-31G baz seti ile ağır atomlara eklenen d tipi fonksiyonları ifade eder. Bu baz seti orta boyutlu sistemlerin hesaplamalarında yaygın olarak kullanılır. Diğer bir polarize baz seti 6-31G** olarak bilinen 6-31G(d,p) baz setidir. Bu baz setinde ise hidrojen atomuna p-tipi fonksiyonla birlikte ağır atomlara d-tipi fonksiyon eklenmiştir (Foresman and Frisch,1996, s. 98).

5.3.4. Difüze baz setleri

Difüze fonksiyonlar s ve p-tipi fonksiyonların büyük boyutlu halleridir. Orbitallerin daha büyük bir bölge işgal etmesini sağlarlar. Difüze fonksiyonların kullanıldığı baz setleri anyonlar ve negatif yüklü sistemler, uyarılmış durumdaki sistemler, düşük iyonizasyon potansiyeline sahip sistemler gibi elektronların çekirdekten uzak olduğu sistemler için kullanışlıdır. 6-31+G(d) baz seti ağır atomlara difüze fonksiyonların eklenmesi ile oluşan baz setidir. 6-31++G(d) baz seti ise hidrojen atomlarına da difüze fonksiyonların eklenmesi ile oluşur (Foresman and Frisch,1996, s. 98).

5.3.5. Yüksek açıl momentum baz setleri

Gaussian programı hem polarize hem de difüze fonksiyonlarını içeren birçok baz setini bünyesinde bulundurur. Difüze fonksiyonları içeren baz setlerinde polarize fonksiyon sayısı artırılarak çoklu polarize fonksiyonları içeren baz setleri elde edilir. Bu tür baz setleri yüksek açıl momentumlu baz setleri olarak bilinir. Yüksek açıl momentumlu baz setleri genellikle üçlü zeta (triple zeta) baz setlerine (6-311G gibi)

difüze ve polarize fonksiyonlar eklenerek elde edilir. Örneğin, 6-311++G(2df,2pd) baz seti yüksek açısall momentumlu bir baz setidir. Bu baz seti her bir ağır atoma 2 tane d ve 1 tane f-fonksiyonunun eklendiğini, hidrojen atomlarına ise 2 tane p ve 1 tane d-fonksiyonlarının eklendiğini gösterir. Yüksek açısall momentumlu baz setleri, özellikle elektron korelasyon metotlarını içeren hesaplamalarda, elektronlar arasındaki ilişkileri ve etkileşimleri açıklamakta tercih edilir. Bu tür baz setlerine Hartree-Fock hesaplamalarında genellikle gerek duyulmaz. Bazı büyük baz setleri, atomların periyodik tabloda buldukları sıraya bağlı olarak ağır atomlar için polarize fonksiyonların farklı setlerini kullanır. Örneğin, 6-311+G(3df,2df,p) baz seti; periyodik tablonun ikinci ve daha yüksek sıralarında bulunan ağır atomların her birine 3 tane d-fonksiyonunun ve 1 tane f-fonksiyonunun eklendiğini, birinci sıradaki ağır atomların her birine 2 tane d-fonksiyonunun ve 1 tane f-fonksiyonunun eklendiğini, hidrojen atomlarına ise p fonksiyonlarının eklendiğini belirtir. Periyodik tablonun üçüncü sırasından sonraki atomlar için kullanılan baz setleri oldukça farklıdır ve farklı sembollerle gösterilirler. Örneğin; LANL2DZ temel seti bu temel setlerden birisidir.

5.4. HOMO LUMO Sınır Orbitaleri

HOMO ve LUMO kimyasal tepkimelerde ana molekül orbitaleri olarak görev yaparlar. Bu yüzden Frontier (Sınır) Molekül Orbitaler olarak adlandırılırlar. Sınır moleküler orbitalerin incelenmesi işgal edilmiş en dış moleküler orbitalden (HOMO) işgal edilmemiş ilk boş moleküler orbitale bir elektronun uyarılmasını ifade eder. HOMO enerjisi iyonizasyon potansiyeli ile ilgilidir. LUMO enerjisi ise elektron ilgisi ile ilişkilidir. HOMO-LUMO enerji farkı önemli bir kararlılık indeksidir ve molekülün kimyasal aktivitesini yansıtır. Ayrıca π elektron sistemlerinde en aktif kısmın belirlenmesi için frontier elektron yoğunluğunda da kullanılır. HOMO-LUMO enerji farkı bir molekülün kararlılığını gösterir ve biyoaktivitesi hakkında bilgi verir (Prabavathi, Nilufer and Krishnakumar, 2014, s. 492; Srivastava, vd., 2011, s. 149; Padmaja, vd., 2009, s. 427).

6. TEORİK-DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu bölümde çalışmada kullanılan 1cbpp, 1bpp, 1cPPP ve 2mpp moleküllerinin titreşim işaretlemeleri ve frekansları için yapılan teorik hesaplamalar ve deneysel incelemeler, konak ve konak-konuk bileşiklerinin elde edilmesi, elde edilen bileşiklerin infrared ve Raman spektrumları, kullanılan cihazlar hakkında bilgiler verilmektedir.

6.1. Teorik Çalışma

Çalışmada 1cbpp, 1bpp, 1cPPP ve 2mpp moleküllerinin titreşim işaretlemeleri ve frekansları üç farklı ortam için (gaz fazı, kloroform ve dimetilsülfoksit çözücüleri içerisinde) DFT yöntemlerinden B3LYP yöntemi kullanılarak belirlenmiştir (Becke, 1993, s. 5650). Yapılan hesaplamalarda 6-31++G(d,p) baz seti uygulanmıştır.

Tüm hesaplamalar MSI GE72 6QF-052XTR kişisel dizüstü bilgisayarda gerçekleştirilmiştir. Tüm titreşim hesaplamaları için Gaussian 09.A1 (Frisch, vd., 2009), titreşim işaretlemeleri ve teorik titreşim spektrumları için GaussView 5.0.8 (Dennington, Keith and Millam, 2008), potansiyel enerji dağılımları için VEDA4 (Jamróz, 2004) programları kullanılmıştır. Çözücü hesaplamaları için polarize süreklilik modeli kullanılmıştır (Miertus, Scrocco and Tomasi, 1981, s. 120).

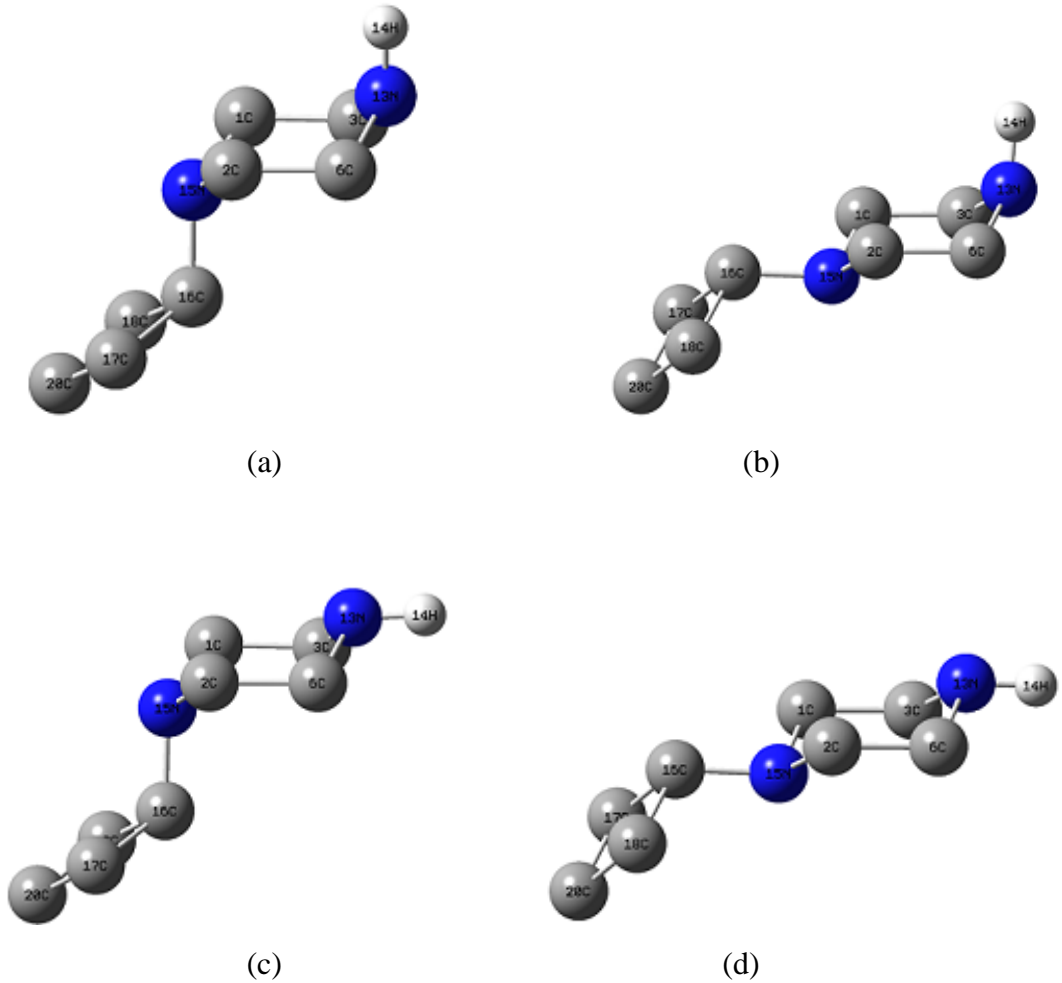
Hesaplamalar için öncelikle moleküllerin aşağıda açıklanan konformasyonlarının gaz fazında, kloroform ve dimetilsülfoksit çözücüleri içerisinde optimizasyonu yapılmıştır. Hesaplamalar sonucunda moleküller için elde edilen kararlı formların titreşim frekansları aynı yöntem ve baz setleri kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan frekanslar 6-31++G(d,p) baz seti için 1800 cm^{-1} üstü 0.955, 1800 cm^{-1} altı 0.977 ile skala edilmiştir (Alver and Parlak, 2010, s. 90; Alver and Parlak, 2010, s. 682). Sonuçlarda negatif frekansın gözlenmemesi optimizasyon işlemlerinin başarı ile yapıldığını göstermektedir.

Molekülün her bir normal titreşim modu için iç koordinatlarının görece katkılarını gösteren ve böylece her bir modun karakterini sayısal olarak belirlemeyi sağlayan potansiyel enerji dağılım yüzdelerinin hesaplamaları VEDA4 (Vibrational Energy Distribution Analysis) (Jamróz, 2004) programı ile yapılmıştır.

6.1.1. 1-Siklobütülpiperazin molekülü

1cbpp molekülü için birçok olası konformasyon önerilebilir. Ancak burada inceleme molekülün C_1 nokta grubundaki e-e (ekvatoryal-ekvatoryal), e-a (ekvatoryal-aksiyal), a-a (aksiyal-aksiyal) ve a-e (aksiyal-ekvatoryal) konformasyonları ile

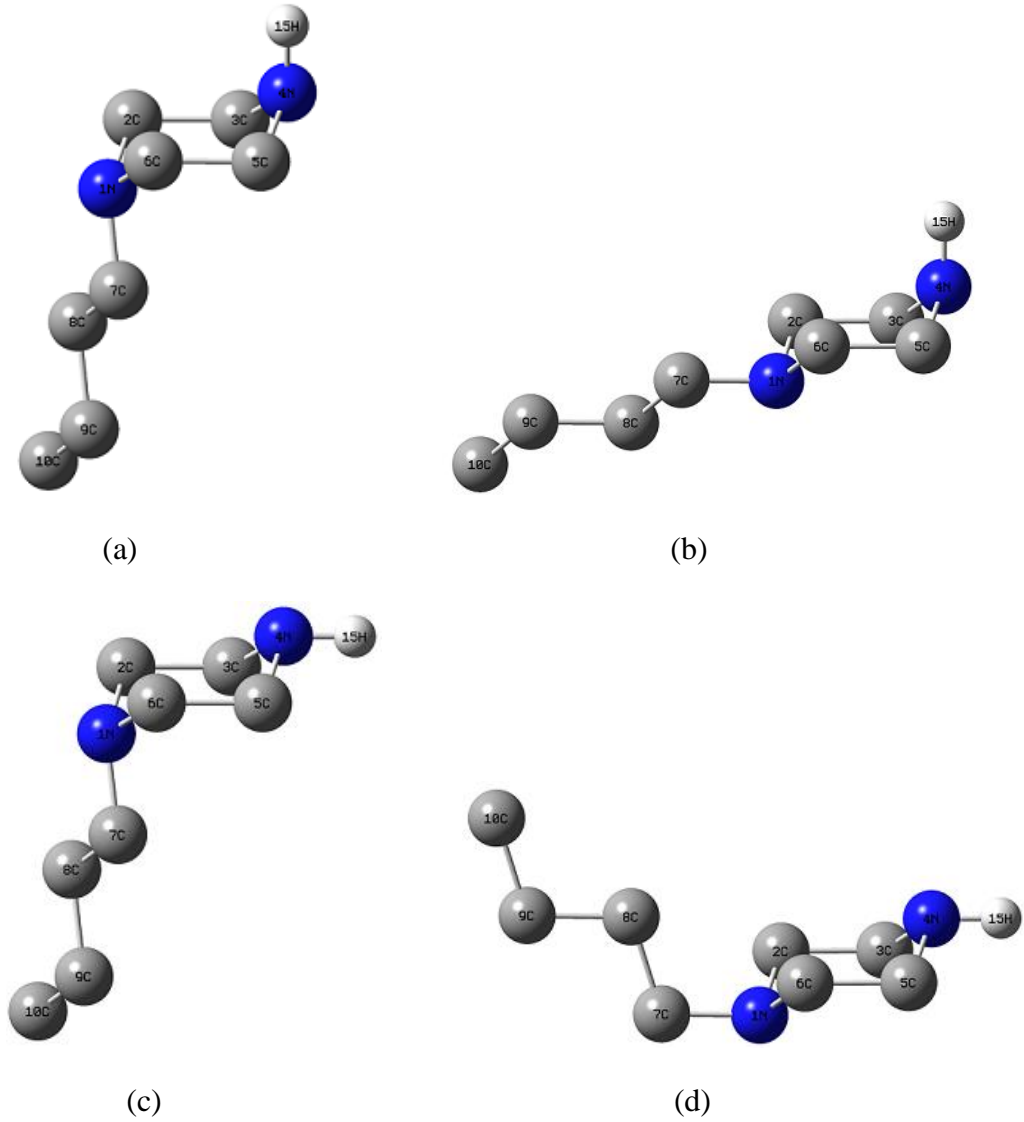
sınırlandırılmıştır. Burada ilk kısım NH'ı temsil ederken ikinci kısım siklobütül grubunu temsil etmektedir. N13-H14 ve siklobütül grupları aksiyel veya ekvatoryel pozisyonda olabilirler. Bu pozisyonlar grupların C1-C3 ve C2-C6 atomları arasındaki bağların bulunduğu düzleme dik ya da paralel olması ile belirlenir. Grup bu düzleme dikse aksiyel, paralelse ekvatoryel konumda bulunur. Böylece, molekül dört ayrı konformasyonda incelenebilir. Bu konformasyonlar Şekil 6.1'de gösterilmiştir. Daha önceki bir çalışmada Brouwer, pp ve radikal katyonunun (pp⁺) bazı geometrik parametrelerini hesaplamıştır (Brouwer, 1997, s. 3626). pp molekülü için N-H grubu ekvatoryel pozisyonda ele alınarak, 6-31G(d) baz seti ile B3LYP yöntemini kullanmıştır. pp⁺ için N-H grubu hem aksiyel hem ekvatoryel pozisyonda düşünülerek, 6-31G(d) baz seti ile B3LYP yöntemini ve N-H grubu aksiyel konumda tutularak, gene aynı baz seti ile BLYP yöntemi kullanılmıştır (Brouwer, 1997, s. 3628).



Şekil 6.1. *Icbpp* molekülünün dört farklı konformasyonu (a) a-a, (b) a-e, (c) e-a, (d) e-e

6.1.2. 1-Bütülpiperazin molekülü

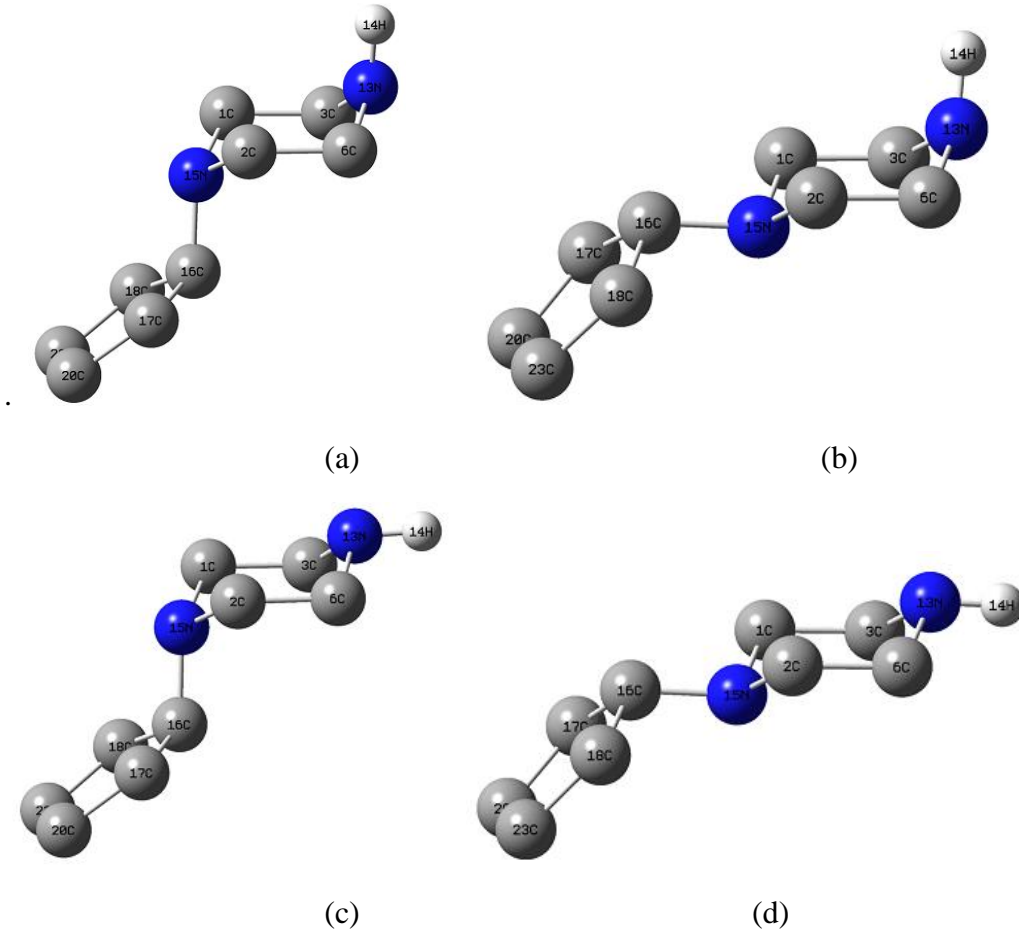
1bpp molekülü için birçok konformasyon olasılığı vardır. Bu çalışmada C_1 nokta grubundaki molekülün e-e (ekvatoryal-ekvatoryal), e-a (ekvatoryal-aksiyal), a-a (aksiyal-aksiyal) ve a-e (aksiyal-ekvatoryal) konformasyonları incelenmiştir. (N4-H15) ve bütül grupları aksiyel (axial) veya ekvatoryel (equatorial) pozisyonda olabilirler. Grup C2-C3 ve C5-C6 atomları arasındaki bağların bulunduğu düzleme dikse aksiyel, paralelse ekvatoryal konumdadır. Bu konformasyonlar Şekil 6.2’de gösterilmiştir.



Şekil 6.2. 1bpp molekülünün dört farklı konformasyonu (a) a-a, (b) a-e, (c) e-a, (d) e-e

6.1.3. 1-Siklopentilpiperazin molekülü

1cPPP molekülü için enerjileri açısından incelendiğinde mümkün olan birçok olası konformasyon önerilebilir. Buradaki inceleme molekülün C_s ve C_1 nokta gruplarındaki e-e, e-a, a-a ve a-e konformasyonları ile sınırlandırılmıştır. Burada ilk kısım NH'ı temsil ederken ikinci kısım siklopentani temsil etmektedir. Bu grupların, 1cPPP molekülünün C_1 , C_2 , C_3 ve C_6 karbon atomları tarafından oluşturulan düzleme dik ya da paralel olduğu durumlar ele alınmıştır. Bu konformasyonlar Şekil 6.3'de gösterilmiştir.

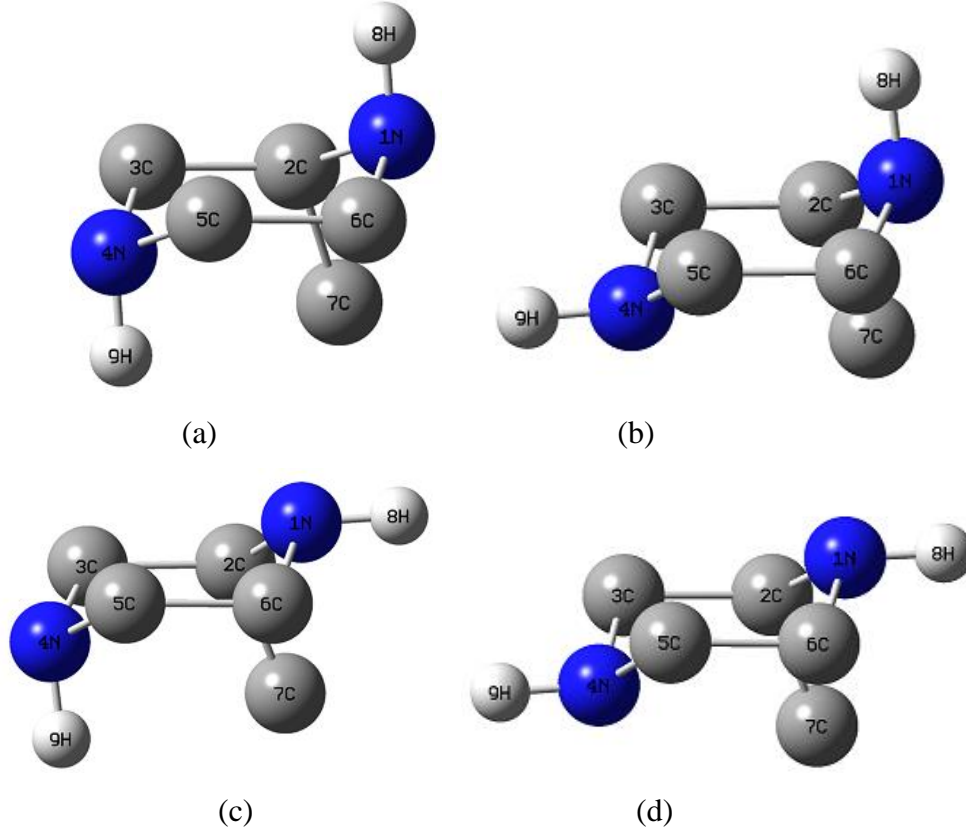


Şekil 6.3. 1cPPP molekülünün dört farklı konformasyonu (a) a-a, (b) a-e, (c) e-a, (d) e-e

6.1.4. 2-Metilpiperazin molekülü

2mPP molekülü için mümkün olan birçok konformasyon önerilebilir. Buradaki inceleme molekülün C_1 nokta grubundaki e-e, e-a, a-a ve a-e konformasyonları ile sınırlandırılmıştır. Burada ilk kısım N1-H8'ı temsil ederken ikinci kısım N4-H9'u temsil

etmektedir. Bu grupların, 2mpp molekülünün C₂, C₃, C₅ ve C₆ karbon atomlarının oluşturduğu düzleme dik ya da paralel olduğu durumlar ele alınmıştır. Bu konformasyonlar Şekil 6.4’de gösterilmiştir.



Şekil 6.4. 2mpp molekülünün dört farklı konformasyonu (a) a-a, (b) a-e, (c) e-a, (d) e-e

6.2. Hofmann Tipi Konak ve Konak-Konuk Bileşiklerinin Elde Edilmesi

Bu çalışmada genel formülü $[M(2mpp)Ni(CN)_4]$ ($M=Cd$) ve $[M(2mpp)Ni(CN)_4].nG$ ($M=Cd$; $G=benzen$) olan Hofmann tipi konak ve konak-konuk bileşikler kimyasal yollardan elde edildi. Numunelerin elde edilmesinde $[K_2Ni(CN)_4]$ bileşiğinden yararlanılmıştır. Numunelerde kullanılan 2-Metilpiperazin (Sigma Aldrich, %98) ligand molekülü, $NiCl_2.6H_2O$ (Aldrich, %98), $CdCl_2$ (Merck, %98) ile benzen (Merck, %99) konuk molekülü kullanılmadan önce hiçbir işleme tabi tutulmamıştır.

i) **$K_2Ni(CN)_4.nH_2O$ bileşiğinin elde edilmesi:** Kaynar su içerisinde 14,5 g $NiCl_2$ çözüldükten sonra 100 ml kaynar su içerisinde çözülen 7 g KCN bu çözeltiliye damla damla ilave edilerek manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Hazırlanan bu karışım büyük bir

behere süzöldü. Geride kalan madde için karışım yapılan kap 20 ml' lik kısımlar halinde su ile beş defa çalkalandı ve süzgeç kağıdı da 10 ml su ile iki defa yıkandı. Elde edilen çözeltilinin üzerine 15 ml su içinde çözünen 7 gram KCN damla damla ilave edildi. Bu karışım manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra su banyosunda tutularak suyu uçuruldu. Açık sarı renkte elde edilen $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ bileşiğı kurumaya bırakıldı.

ii) [Cd(2mpp)Ni(CN)₄] konak bileşiğinin elde edilmesi: 1 mmol (0,259 g) $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ sudaki çözeltisi hazırlandı. Bu sırada katı haldeki 1 mmol (0,1 g) 2mpp ligandı, etil alkol içerisinde çözüldü. Etil alkol içerisinde çözülen ligand, manyetik karıştırıcıda karışmakta olan $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ çözeltisi üzerine damla damla ilave edildi. Karıştırma işlemi devam ederken son olarak 10 ml su içerisinde çözülen 1 mmol $CdCl_2$ (0,183 g) karışıma ilave edildi. 5 gün bu şekilde karıştırıldıktan sonra elde edilen kompleks süzölerek üç defa distile saf su, üç defa etil alkol ve bir defa eter ile yıkandıktan sonra içerisinde P_2O_5 bulunan desikatörde kurumaya bırakıldı.

iii) Cd(2mpp)Ni(CN)₄.nBz konak-konuk bileşiğinin elde edilmesi: 1 mmol (0,259 g) $K_2Ni(CN)_4$ sudaki çözeltisi hazırlandı. 1 mmol (0,1 g) 2mpp ligandı etil alkol içerisinde çözümlenerek karışmakta olan $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ çözeltisi üzerine damla damla ilave edildi. Daha sonra 3 mmol sıvı olan benzen konuk molekülü karışıma eklendi. Son olarak, suda çözümlen $CdCl_2$ karışıma ilave edildi. Meydana gelen son karışım yaklaşık bir hafta manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Elde edilen konak-konuk bileşiğı süzölerek üç defa distile saf su, üç defa etil alkol ve bir defa eter ile yıkandıktan sonra içerisinde konuk molekülün bulunduğı desikatörlerde muhafaza edildi.

6.3. Kullanılan Teknik ve Düzenekler

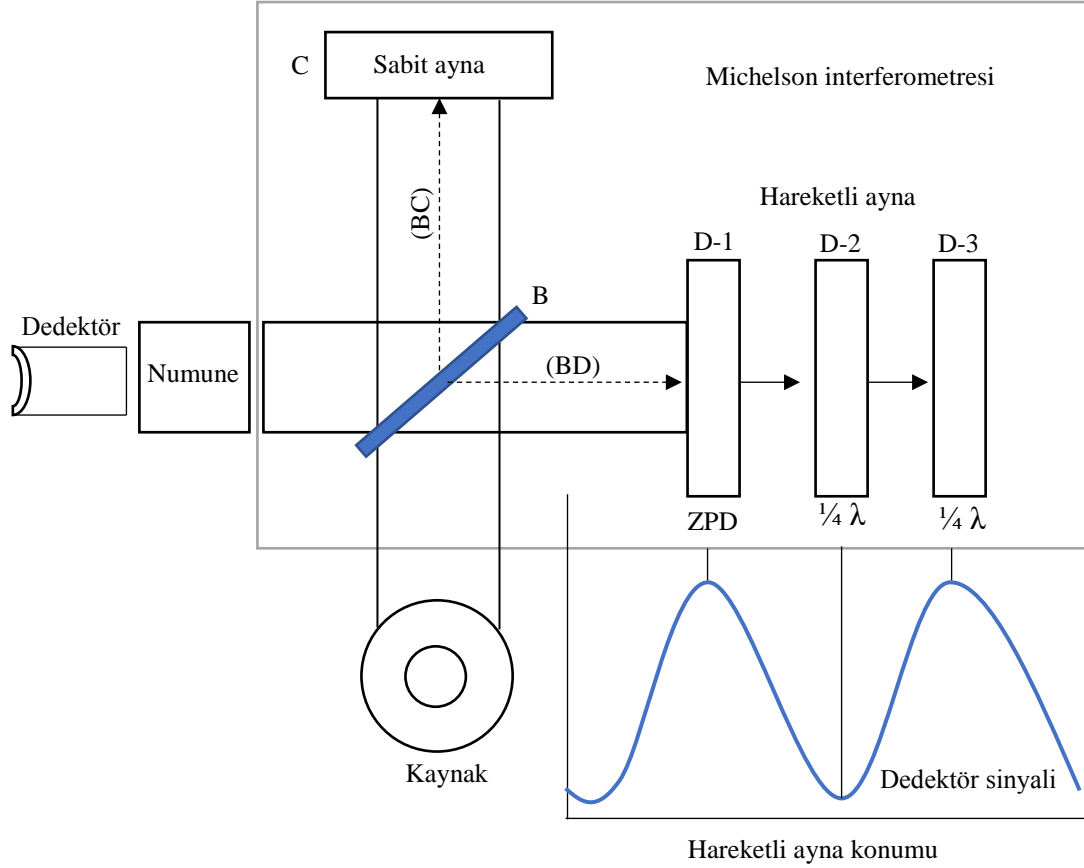
Bu çalışmada kullanılan piperazin türevleri, elde edilen Hofmann tipi konak ve konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumları Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü FT-IR ve Raman Spektroskopi laboratuvarında bulunan IFS 66v/S Spektrometresi ile 2 cm^{-1} çözünürlükle $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ve $400\text{-}30\text{ cm}^{-1}$ bölgelerinde alınmıştır. 2- metilpiperazin ligandının infrared spektrumu ise Hyperion 2000 İnfrared mikroskopu kullanılarak $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kaydedilmiştir. Raman spektrumları Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü FT-IR ve Raman Spektroskopi laboratuvarında bulunan Senterra Dispersif Raman Mikroskop ile 3 cm^{-1} çözünürlükle $4000\text{-}50\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde alınmıştır.

6.3.1. FT-IR spektrometresi

Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR) iki ışın arasında meydana gelen girişim ilkesine dayanmaktadır. İki ışın arasındaki optik yolun değişiminin fonksiyonu olarak sinyal elde edilir. Uzaklık ve frekans ise matematiksel Fourier dönüşümü metodu ile birbirine dönüştürülebilirler (Stuart, George and McIntyre, 1996, s. 19).

FT sisteminde ışık kaynağı, interferometre ve dedektör olmak üzere üç temel bileşen vardır. En yaygın kullanılan interferometre Michelson interferometresidir. Michelson interferometresi ışın demetini yaklaşık eşit güçte iki demete ayırabilen ve bu iki demetin ışık yolları arasında fark oluştuğunda yeniden birleştirilmesini sağlayan bir düzendir. Bu durum demetler arasında girişim olduğu zaman meydana gelir. İnterferometreden çıkan iki demetin ışık yolları farkının fonksiyonu olarak demetin şiddet değişimleri ölçülür. FT-IR spektrometresinin şematik gösterimi Şekil 6.5’de verilmektedir (Griffiths and De Haseth, 1986, s.1; Günzler and Gremlich, 2002, s. 38).

Maddelerin infrared spektrumlarının alınmasında Fourier dönüşümlü spektrometrelerin kullanılmasının birçok üstünlüğü vardır. Bunlardan ilki, bu spektrometrelerde çok az optik elemanın kullanılmış olmasıdır. Bunun sonucunda dedektöre ulaşan ışınların şiddeti dispersif cihazlara oranla daha büyük olmakta ve daha büyük sinyal gözlenebilmektedir. İkinci üstünlüğü ayırım güçlerinin büyük ve dalga boyu tekrarlanabilirliğinin iyi olmasıdır. Bu birbirleriyle örtüşerek oluşan karmaşık spektrumlardaki çizgilerin analizini mümkün kılar. Diğer bir üstünlüğü ise numunedeki bütün elementlerin sinyallerinin dedektöre aynı zamanda gelmesinden kaynaklanır. Bu özellik spektrumun tümünü bir saniye veya daha az bir süre içinde almayı sağlar.



Şekil 6.5. FT-IR spektrometresinin şematik gösterimi
Kaynak: Settle, 1997, s. 255

Michelson interferometresinde ışık kaynağı, sabit ayna ve hareketli ayna farklı kollarda yer alır. Bu kolların merkezinde ise üzerine gelen ışığın yarısını geçiren yarısını ise yansıtan ışın bölücü yer alır. Işın bölücü tarafından geçirilen ışın sabit aynaya, yansıtılan ışın ise hareketli aynaya gider. Sabit ve hareketli aynalardan yansıyan ışın demetleri ışın bölücüde tekrar birleşir ve numuneyle etkileşmek üzere interferometreyi terk ederek dedektöre ulaşır (Smith, 1996, s. 15).

Eğer hareketli ve sabit ayna ışın bölücüden eşit uzaklıkta ise aynalardan yansıyan ışın demetleri tarafından alınan yollar eşittir. İki ışın demeti aynı fazdadır, yapıcı girişim meydana gelir ve detektöre ulaşan sinyal şiddeti en büyük değerindedir. Bu durum sıfır yol farkı olarak adlandırılır (ZPD). Hareketli ayna hareket ettirildiğinde bu eşitlik bozulur ve meydana gelen yol farkına optik yol farkı (δ) denir. Hareketli ayna $\lambda/4$ kadar hareket ettirildiğinde optik yol $2(\lambda/4)$ veya $\lambda/2$ kadar değişir. İki ışın demeti arasında 180° faz farkı vardır. Bu durumda yıkıcı girişim meydana gelir. Hareketli ayna $\lambda/2$ kadar yer değiştirdiğinde optik yol $2(\lambda/2)$ veya λ olur. İki ışın demeti tekrar aynı fazdadır ve yapıcı

girişim meydana gelir (Settle, 1997, s. 255). Yapıcı girişim iki ışın demetinin aynı fazda olduğu δ 'nın herhangi bir değerinde meydana gelebilir. Bu durum şu eşitlikle ifade edilir:

$$\delta = n\lambda \quad (6.20)$$

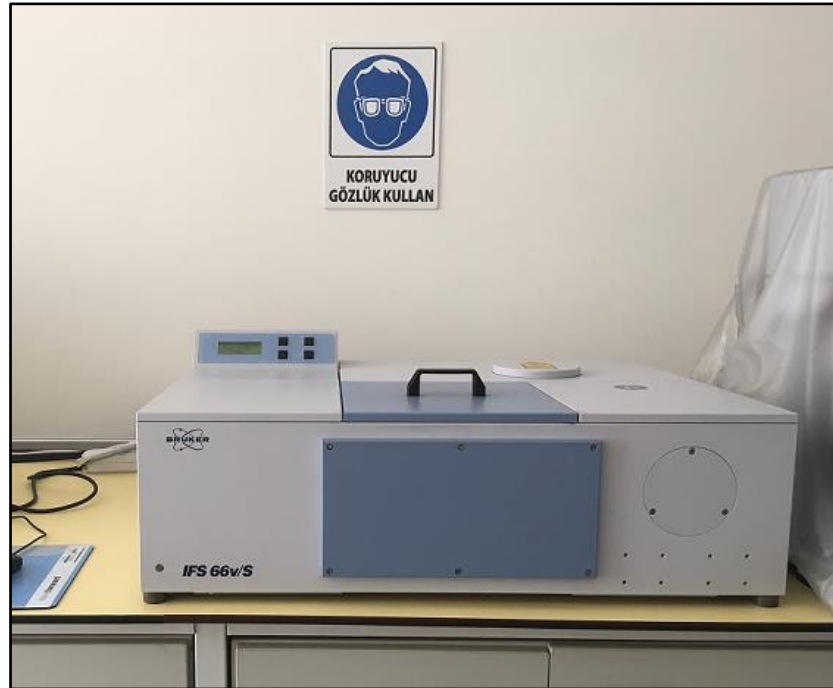
Burada $n=0,1,2,3,\dots$ değerlerini alabilen tam sayıdır. $n=0$ olması durumunda sıfır yol farkı oluşur. Yıkıcı girişimin olduğu optik yol farkları ise şu eşitlikle ifade edilir:

$$\delta = \left(n + \frac{1}{2}\right)\lambda \quad (6.21)$$

Burada $n=0,1,2,3,\dots$ değerlerini alabilir (Smith, 1996, s. 19).

Ayna sabit hızla hareket ettiğinde detektöre ulaşan ışık şiddeti Şekil 6.5'de görüldüğü gibi sinüzoidal olarak değişir. İnterferogram girişim sinyalinin kaydedilmesi ile oluşur. Bu zaman ölçekli bir spektrumdur ve zamana karşı detektöre ulaşan sinyaldeki değişiklikleri kaydeder. İnterferogram dedektörün duyarlı olduğu tüm infrared bölgesindeki bilgileri içerir. Fourier dönüşümü olarak bilinen matematiksel bir işlem interferogramı frekansa karşı şiddeti gösteren frekans ölçekli spektruma dönüştürür (Settle, 1997, s. 255).

Görsel 6.1'de bu çalışmada numunelerin infrared spektrumlarını almak için kullanılan IFS 66v/S Spektrometre cihazı görülmektedir.

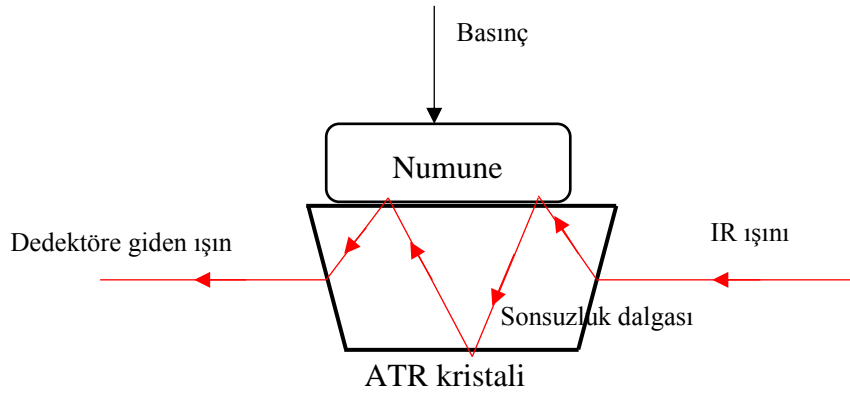


Görsel 6.1. FT-IR IFS 66v/S Spektrometresi

6.3.2. ATR (Azaltılmış toplam yansımaya)

ATR tekniği katı, sıvı ve ince filmlerin spektrumlarının alınmasında kullanılan bir tekniktir. ATR cihazının şematik gösterimi Şekil 6.7’de gösterilmiştir. Kullanılan aparatın temelinde yüksek kırılma indisine sahip olan infrared geçirgen bir malzemeden yapılmış kristal bulunur. Daha çok kullanılan malzemeler ZnSe, germanyum ve talyum iyodittir. İnfrared ışını kristalin yüzeyine aparatta bulunan aynalar sayesinde ulaştır. Kristali geçerek üst yüzeyine ulaşan infrared ışınının kristali terk etmesi beklenir. Ancak kristal uygun kırılma indisine ve ışın da uygun geliş açısına sahipse ışın toplam iç yansımaya maruz kalır. İnfrared enerjisi kristal yüzeyinden yansır (Stuart, George and McIntyre, 1996, s. 45).

İnfrared ışını kristal içerisinde iken sonsuzluk dalgası (evanescent wave) olarak adlandırılan ışının duran dalgası oluşur. Duran dalga kristalden biraz daha büyüktür ve bu nedenle kristal yüzeyinden içeri nüfuz eder. Bu durum Şekil 6.7’de gösterilmiştir. IR ışınının küçük bir kısmının kristalin altı ve üstüne nüfuz ettiği görülmektedir. Kristalle temas eden numune sonsuzluk dalgası ile etkileşir, infrared ışınıni soğurur ve infrared spektrumu kaydedilmiş olur. Sonsuzluk dalgası numunenin soğurması ile azaltılır, bu nedenle azaltılmış toplam yansımaya denir. Bazen iyi bir numune-sonsuzluk dalgası çifti oluşturabilmek amacıyla numuneleri kristale göre düzleştirmek için basınç uygulanır (Smith, 1996, s. 117).



Şekil 6.6. Azaltılmış toplam yansımaya şematik gösterimi

Kaynak: Stuart, George and McIntyre, 1996, s. 46

Görsel 6.2’de bu çalışmada kullanılan Hyperion 2000 İnfrared mikroskobu görülmektedir.



Görsel 6.2. *Hyperion 2000 İnfared Mikroskop*

6.3.2. Raman spektrometresi

Raman cihazları başlıca dört kısımdan meydana gelir. Bunlar;

Lazer kaynağı: 1960'lı yıllarda lazerin keşfine kadar Raman spektroskopisi için uyarıcı kaynak civa lambası idi. Lazerler, lazer ışığının şu özelliklerinden dolayı Raman spektroskopisi için ideal uyarıcı kaynaklardır:

- i) Sürekli dalga lazerlerinin tek çizgisi 1-2 W güç sağlayabilirken puls lazerleri 10-100 MW dolaylarında güç sağlayabilirler.
- ii) Lazer ışınları monokromatiktir.
- iii) Birçok lazer ışını basit mercekle sistemleri ile 0.1 mm'ye kadar azaltılabilen küçük çapa (1-2 mm) sahiptirler. Böylece ışın merkezi küçük numunelerin üzerine odaklanabilir.
- iv) Lazer ışınları lineer polarize olarak sayılabilir ve depolarizasyon oranlarının ölçümü için idealdir.
- v) Dye lazer veya başka cihazlar kullanılarak geniş dalga boyu aralığına sahip lazer ışını meydana getirilebilir.

Numune aydınlatma ve toplama sistemi: Raman saçılması çok düşük şiddette olduğundan lazer ışını numune üzerine uygun bir şekilde odaklanmalı ve saçılan ışınım da verimli bir

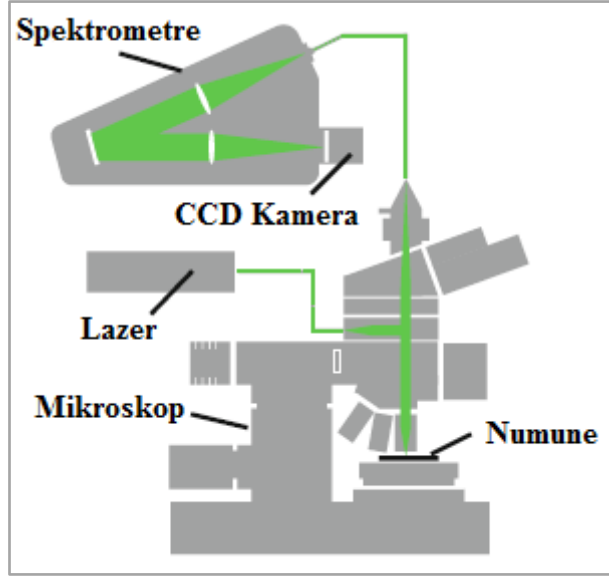
şekilde toplanmalıdır. Lazer ışığının küçük çapa sahip olmasından dolayı lazerin numune üzerine odaklanması sorun teşkil etmez. Numunenin uyarılması ve veri toplanması birçok optik konfigürasyonlar kullanılarak yapılabilir. Toplayıcı ve odaklayıcı mercekler veri toplama için kullanılacak akromatik mercek sistemleridir. Toplayıcı mercek yerine ayna da kullanılarak başka bir konfigürasyon elde edilebilir.

Dalga boyu seçicileri: Dalga boyu seçicileri birçok kategoriye ayrılabilir. En basiti, yapıcı girişim oluşturabilmek için iki düz optik yüzeye sahip olan ve filtrenin kalınlığının iki katına uygun olan dalga boyu aralığını geçiren bir girişim filtresidir. Girişim filtreleri tek dalga boyu için üretilmiştir. İstenen dalga boylarının seçilebildiği girişim filtreleri de mevcuttur, ancak bunların spektral çözünürlükleri Raman spektrumu için çok düşüktür.

Raman spektrumlarını ölçebilmek için prizmalar, monokromatörler ve spektrograflar yaygın şekilde kullanılmaktadır. Monokromatörlerin yaygın şekilde kullanılmasına rağmen günümüzde FT-Raman sistemleri ilerleme göstermiştir. FT-Raman sistemleri yakın-infrared bölgesinde spektrum alarak floresans etkisinin azaltılması, yüksek çözünürlük, spektrumu elde etme süresi ve sinyal/gürültü oranı açısından klasik Raman sistemlerine göre avantajlıdır.

Dedektör: Raman sinyalleri çok düşük şiddette olduğundan sinyali algılama ve yükseltme problemleri fotografik dedektör sistemleri kullanılarak çözülmeye çalışılmıştır. Günümüzde güçlü lazer kaynakları ve hassas algılama teknikleri ile bu durum değişmiştir. Kullanılan dedektör sistemlerinden bazıları foton sayımı, fotoçoğaltıcı ve yük-eşleşmiş (CCD) düzenektir (Ferraro, Nakamoto and Brown, 2003, s.112; Köksal ve Köseoğlu, R, 2010, s. 216).

Bu çalışmada numunelerin Raman spektrumlarını almak için kullanılan Dispersif Raman Mikroskopun şematik gösterimi Şekil 6.9'da verilmiştir. Sistem lazer, mikroskop, CCD dedektör ile spektrometreden oluşmaktadır. Numunenin tarama hareketi konum sensörleri ile donanımlı olduğunda hızlı ve kesin olan piezo-tarayıcı tarafından gerçekleştirilir.



Şekil 6.7. Raman mikroskop

Kaynak: Dieing, Hollricher and Toporski, 2010, s. 46

Raman saçılma şiddeti ν^4 ile orantılıdır, burada ν uyarıcı lazer ışınımının frekansıdır. Raman mikroskobu için uygun lazer şu özelliklere sahip olmalı:

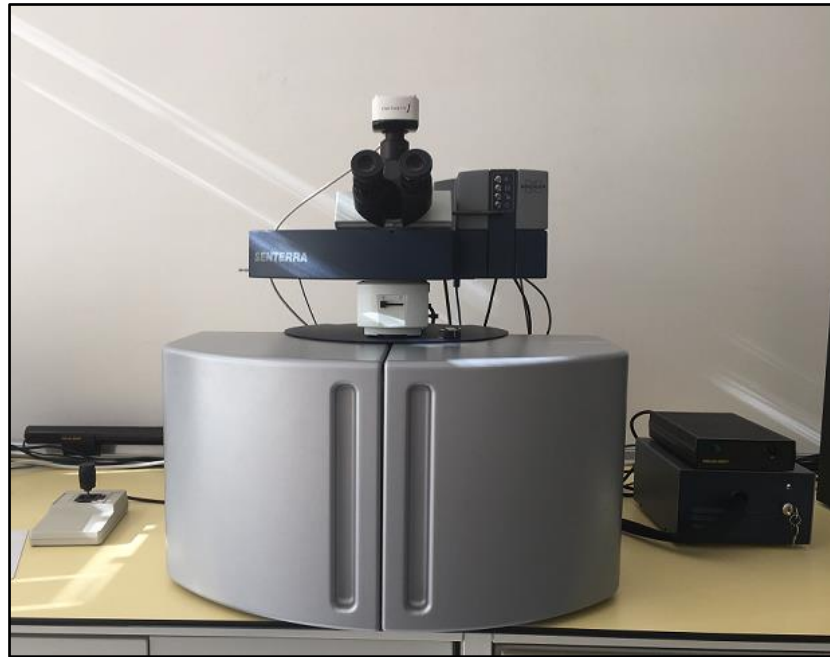
- Gaussian ışın şekline sahip olmalı, böylece kırınım sınırlı nokta üzerine odaklanabilir.
- Polarizasyon bağımlı numune özelliklerinin incelenebilmesi için lineer olarak odaklanabilir olmalı.
- Raman çizgilerinin genişlemesini önlemek için 1 cm^{-1} 'in altında dar çizgi genişliğine sahip olmalı.
- Basınç ölçümlerinin doğru bir şekilde elde edilebilmesi için frekans değeri kararlı olmalı (değişimi 0.01 cm^{-1} 'den küçük olacak şekilde).
- Tekrarlanabilir ve kesin ölçümler yapılabilmesi için şiddeti kararlı olmalı (< %1-2 güç değişimleri olacak şekilde).

Raman sinyalinin şiddeti uyarıcı lazer ışınımının gücü ile de orantılıdır. Uyarıcı lazer ışınımının gücü soğurma sonucu numunenin termal bozunmasına sebep olacak değerden daha düşük seçilmelidir. Uygun lazer gücü lazerin dalga boyuna, numune özellikleri (soğurma, termal iletkenlik) ve diğer görüntüleme koşullarına (lazer odak çapı) bağlıdır.

Spektrometredeki grating herbir dalga boyunu farklı açılarla saptırarak sinyali CCD dedektör üzerine dağıtır. CCD kameralar çeşitli boyutlarda, soğutmalı veya soğutmasız, ön veya arka aydınlatmalı gibi çeşitli özelliklere sahip olabilir. CCD (yük

eşleşmiş düzene) dedektör her biri kapasitöre bağlı olan ışığa duyarlı bir dizi silisyum fotodiyottan oluşur. Fotodiyotta algılanan herbir foton iç elektrik alan tarafından ayrılan elektron çifti meydana getirir ve elektronlar kapasitörde depolanır (Dieing, Hollricher and Toporski, 2010, s. 47).

Görsel 6.3'de bu çalışmada numunelerin Raman spektrumlarını almak için kullanılan Senterra Dispersif Raman Mikroskop cihazı görülmektedir. Senterra Dispersif Raman Mikroskobu, dispersif Raman teknolojisinin hassaslığını ve Fourier dönüşümlü Raman spektroskopisinin ise doğru dalga boyu özelliğini birleştirir.



Görsel 6.3. *Senterra Dispersif Raman Mikroskop*

6.4. Katı ve Sıvıların İnfrared ve Raman Spektrumlarının Alınması

İnfrared spektrumu almada kullanılan pencerelerin infrared ışığını geçirmesi gerekir. En çok kullanılan geçirgen pencereler ise alkali halojenürlerdir. Sıvıların infrared spektrumu alınırken bir pencere üzerine küçük bir damla sıvı alınır ve iki pencere arasına sıkıştırılarak çok ince bir film haline getirilir. Pencereler numune tutucu yardımıyla cihaza yerleştirilerek spektrumu alınır.

Katı numunelerin infrared spektrumunu almak için kullanılan üç farklı yöntem vardır. Bu yöntemler alkali halojenür disk haline getirme, karışım haline getirme ve film haline getirmedir.

Alkali halojenür disk haline getirme yönteminde bir miligram veya daha az çok ince öğütülmüş katı numune yaklaşık 100 mg kurutulmuş alkali halojenür ile karıştırılır. Karışım agat havanda havan eli yardımıyla karıştırılarak öğütülür. Elde edilen karışıma 10000-15000 psi'lik basınç uygulanarak saydam bir disk haline getirilir. En çok kullanılan alkali halojenür potasyum bromürdür (KBr), potasyum bromür orta infrared bölgede geçirgendir. Bu yöntemin kullanılmasında numunenin alkali halojenüre göre oranının yanlış olması, hazırlanan diskin çok kalın veya çok ince olması, numunenin parçacık boyutlarının büyük olması ve alkali halojenürün kurutulmuş olmaması gibi problemlerle karşılaşılabilir. Bu durumda disk tekrar hazırlanarak spektrumu alınmak üzere cihaza yerleştirilir. Bu çalışmada katı numunelerin bazılarının infrared spektrumları KBr kullanılarak disk haline getirme yöntemi ile alınmıştır.

Karışım haline getirme yönteminde ince öğütülerek toz haline getirilmiş yaklaşık 50 mg numune bir veya iki damla ağır hidrokarbon yağı ile karıştırılır. Pürüzsüz bir karışım elde edildikten sonra hazırlanan karışım iki pencere arasında yayıldıktan sonra spektrumu alınır. En çok kullanılan hidrokarbon yağı nujoldür. Eğer hidrokarbon bandları girişim yapıyorsa, yerine florlanmış halojenli bir hidrokarbon kullanılabilir, ancak kullanılan hidrokarbon yapının 4000-600 cm^{-1} bölgesinde geçirgen olması gerekir. Bu yöntemde de numune ile hidrokarbon yağ oranında hata olması, numunenin parçacık boyutunun büyük olması, hazırlanan karışımın pencereler arasında homojen bir şekilde yayılmaması, çok az olması veya çok fazla olması gibi durumlar ortaya çıktığında karışım tekrar hazırlanarak spektrum alınır. Bu çalışmada katı numunelerin bazılarının infrared spektrumları nujol kullanılarak karışım haline getirme yöntemi ile alınmıştır.

Film haline getirme yöntemi genellikle polimerler için kullanılır. Numune oranı istenilen film kalınlığına bağlı olarak uygun bir çözücüde çözelti haline getirilir. Homojen bir film oluşabilmesi için hem numunenin çözülebileceği hem de düşük kaynama noktasına sahip olan çözücü seçilmelidir. Çözelti düz cam veya metal bir yüzey üzerine damlatılır ve kalınlığı aynı olacak şekilde yüzey üzerinde dağıtılır. Hazırlanan çözelti infrared spektrumu almak için kullanılacak pencereler üzerine de damlatılabilir. Daha sonra çözücü etüv içerisinde buharlaştırılır ve kuruduktan sonra film yüzey üzerinden çıkartılarak spektrumu alınmak üzere cihaza yerleştirilir (Smith, 1996, s. 88; Stuart, George and McIntyre, 1996, s. 32).

Raman spektroskopisi spektrumu almak için çok az numune gerektiren bir tekniktir. Numune katı olduğu zaman iyice ezilerek toz haline getirilir ve bir kabin

içerisine yerleştirilir. Raman spektrometrelerinde genellikle fotomultipliye tüpler kullanılır. Bu çalışmadaki katı ve sıvı numuneler herhangi bir ön işlem yapılmadan cam lamelin üzerine konularak Senterra Dispersif Raman Mikroskobu ile spektrumları alınmıştır (Larkin, 2011, s. 29).

7. TEORİK-DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde öncelikle bu çalışmada ele alınan 1cbpp, 1bpp, 1cPPP, ve 2mpp moleküllerinin moleküler konformasyon ve geometrik parametreleri üzerine yapılan hesaplama sonuçları incelenecektir. Daha sonra çözücü etkisi ile birlikte deneysel, teorik titreşim frekansları ve şiddetleri hakkında bilgi verilecektir. Ayrıca elde edilen konak, konak-konuk bileşiği ve 2mpp ligand molekülünün infrared ve Raman spektrumları incelenerek sonuçlara dayanarak oluşan yapılar hakkında yorumlar yapılacaktır.

7.1. 1-Siklobütülpiperazin Molekülü

7.1.1. Geometrik yapının incelenmesi

Moleküllerin geometrisindeki küçük değişiklikler titreşim frekanslarında önemli değişiklikler meydana getirdiği için geometrik yapının belirlenmesi çok önemlidir. Molekülün her bir konformasyonunun mol kesri aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplanabilir:



Yukarıda verilen denkleme göre,

$$K_c = \frac{N_a}{N_b} \quad (7.23)$$

ve

$$N_a + N_b = 1 \quad (7.24)$$

yazılabilir. Burada K_c , a ve b formları arasındaki konformasyon denge sabiti, N_a ve N_b ise a ve b konformasyonlarının mol kesri olarak adlandırılır (Hür and Güven, 2002, s. 4). Burada;

$$N_a = \frac{1}{1 + K_c} \quad , \quad N_b = \frac{K_c}{1 + K_c} \quad (7.25)$$

$$K_c = e^{-\delta\Delta G/RT} \quad , \quad \delta\Delta G = \Delta G_b - \Delta G_a \quad (7.26)$$

$$R = 1,987 \times 10^{-3} \text{ kcal/mol K} \quad , \quad T = 298 \text{ K} \quad (7.27)$$

1cbpp molekülünün dört konformasyonunun gaz fazında, kloroform ve dimetilsülfoksit çözücüleri içerisinde B3LYP/6-31++G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplanan optimize edilmiş geometrilerinin serbest enerjileri, bağıl kararlılıkları ve denge sabitleri Çizelge 7.1’de verilmiştir. Gaz fazı için hesaplanan serbest enerjilere göre e-e formu e-a formuna göre 4,01 kcal/mol, a-e formuna göre 0,33 kcal/mol ve a-a formuna göre 4,67 kcal/mol enerji farkı ile daha karardır. e-a ve a-a formlarının enerji farkları 2 kcal/mol’den daha büyük olduğu için ihmal edilerek denge sabitleri hesaplanmamıştır.

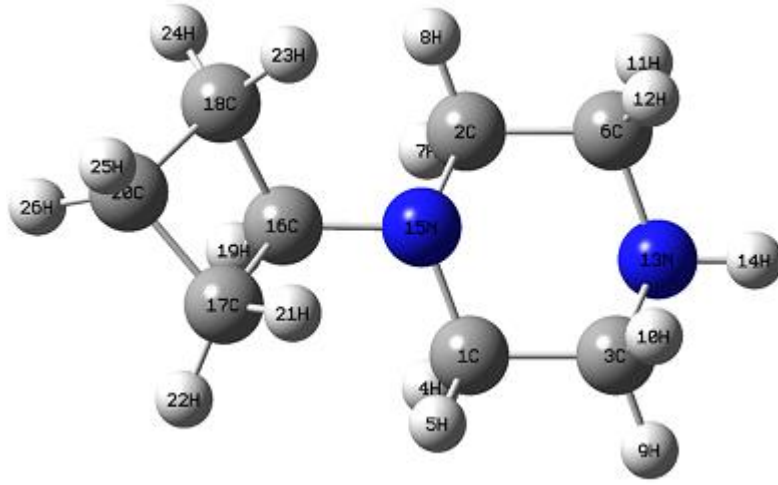
Yapılan hesaplama sonuçlarından 1cbpp molekülünün gaz fazında % 64 oranında e-e formunu, % 36 oranında ise a-e formunu tercih ettiği elde edilmiştir. Polar olmayan bir çözücü olarak kloroform içerisinde hesaplanan serbest enerjiler e-e formunun diğer formlara göre kararlı olduğunu ve 1cbpp molekülünün e-e formunu % 58 oranında, a-e formunu ise % 42 oranında tercih ettiğini göstermektedir. Ayrıca polar bir çözücü olarak dimetilsülfoksit içerisinde hesaplanan serbest enerjiler e-e formunun diğer formlardan kararlı olduğunu ve 1cbpp molekülünün e-e formunu % 55 oranında, a-e formunu ise % 45 oranında tercih ettiğini göstermektedir.

Çizelge 7.1. 1cbpp molekülünün konformasyon enerjileri

| Ortam / Özellik | B3LYP/6-31++G(d,p) | | | |
|--|--------------------|-------------|-------------|-------------|
| Nokta Grubu | C ₁ | | | |
| Konformasyon | e-a | e-e | a-e | a-a |
| Gaz Fazı | | | | |
| ΔG (Hartree) | -423,770910 | -423,777297 | -423,776769 | -423,769862 |
| Bağıl kararlılık ($\delta\Delta G$;kcal/mol) | 4,01 | 0,00 | 0,33 | 4,67 |
| Mol kesri (%) | 0 | 64 | 36 | 0 |
| Kloroform ($\epsilon = 4,9$) | | | | |
| ΔG (Hartree) | -423,777604 | -423,784019 | -423,783718 | -423,777096 |
| Görelî kararlılık ($\delta\Delta G$;kcal/mol) | 4,03 | 0,00 | 0,19 | 4,34 |
| Mol kesri (%) | 0 | 58 | 42 | 0 |
| Dimetilsülfoksit ($\epsilon = 46,7$) | | | | |
| ΔG (Hartree) | -423,780987 | -423,787340 | -423,787145 | -423,780695 |
| Görelî kararlılık ($\delta\Delta G$;kcal/mol) | 3,99 | 0,00 | 0,12 | 4,17 |
| Mol kesri (%) | 0 | 55 | 45 | 0 |

B3LYP metodu ile 6-31++G(d,p) baz setinde hesaplanarak elde edilen bazı optimize geometrik parametreler (bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları) Çizelge 7.2’de listelenmiştir. 1cbpp molekülü için burada kullanılan atom numaralandırmaları Şekil

7.1’de verilmiştir. 1cbpp molekülünün geometrik yapısı ile ilgili deneysel veriler literatürde yer almamaktadır. Bu nedenle teorik sonuçlar, piperazin (Yokazeki and Kuchitsu, 1971, s. 2354) ve siklobütül (Paupitit and Trotter, 1983, s. 66) bileşiklerinin deneysel verileri ile karşılaştırılmıştır. Gaz fazından çözücü ortamına geçildiğinde tüm parametrelerin değiştiği görülmüştür. 1cbpp molekülünün gaz fazında e-e formu için D(2;6;13;14) ve D(16;15;2;6) dihedral açılarının büyüklükleri 177°, a-e formu için sırasıyla 70° ve 177° olarak bulunmuştur (Bağlayan vd., 2012, s. 112).



Şekil 7.1. Atom numaraları ile 1cbpp molekülünün moleküler yapısı

1cbpp molekülünün e-e ve a-e formlarının B3LYP metodu ile 6-31++G(d,p) baz setinde hesaplanan ısı kapasitesi, sıfır nokta enerjisi, entropi gibi bazı termodinamik parametreleri Çizelge 7.3’de verilmiştir. Sıfır nokta titreşim enerjilerinde çok fazla değişim olmamıştır. 1cbpp molekülünün toplam enerjisi ve entropideki değişimi oda sıcaklığında ele alınmıştır. Çözücü ortamındaki dipol momentin gaz fazındaki dipol momente göre daha büyük olması beklenir. Bu durum Çizelge 7.3’de gözlenmektedir ve ortamın dielektrik sabiti arttıkça dipol moment artmaktadır. Gaz fazı ile polar olmayan çözücü arasındaki bu artış % 36 ile % 43 iken gaz fazı ile polar çözücü arasında % 61 ile % 84 oranında değişmektedir.

Çizelge 7.2. *Icbpp* molekülünün optimize edilmiş bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları

| Parametre | DeneySEL | | Teorik e-e | | | |
|-------------------------|-----------------|-------------------------|------------------------|--------|--------|-------|
| | Bağ uzunlukları | Siklobütül ^a | Piperazin ^b | Gaz | Klrfm | Dmso |
| N13-H14 | | | | 1,016 | 1,022 | 1,025 |
| N15-C1 | | 1,467 | | 1,466 | 1,468 | 1,470 |
| N15-C2 | | 1,467 | | 1,466 | 1,468 | 1,470 |
| N15-C16 | | | | 1,454 | 1,457 | 1,459 |
| C1-C3 | | 1,540 | | 1,529 | 1,528 | 1,528 |
| C1-H4 | | 1,110 | | 1,108 | 1,108 | 1,108 |
| C1-H5 | | 1,110 | | 1,095 | 1,095 | 1,095 |
| C3-N13 | | 1,467 | | 1,464 | 1,466 | 1,467 |
| C3-H9 | | 1,110 | | 1,095 | 1,096 | 1,096 |
| C3-H10 | | 1,110 | | 1,106 | 1,106 | 1,106 |
| N13-C6 | | 1,467 | | 1,464 | 1,466 | 1,467 |
| C2-C6 | | 1,540 | | 1,529 | 1,528 | 1,528 |
| C6-H11 | | 1,110 | | 1,095 | 1,096 | 1,096 |
| C6-H12 | | 1,110 | | 1,106 | 1,106 | 1,106 |
| C2-H8 | | 1,110 | | 1,095 | 1,095 | 1,095 |
| C2-H7 | | 1,110 | | 1,108 | 1,108 | 1,108 |
| C16-C17 | 1,577 | | | 1,552 | 1,552 | 1,552 |
| C17-C20 | 1,571 | | | 1,553 | 1,554 | 1,554 |
| C16-C18 | 1,534 | | | 1,552 | 1,551 | 1,552 |
| C18-C20 | 1,521 | | | 1,553 | 1,554 | 1,554 |
| Bağ açıları | | | | | | |
| C2-N15-C1 | | 109,0 | 110,7 | 110,5 | 110,3 | |
| N15-C2-C6 | | 110,4 | 110,4 | 110,6 | 110,7 | |
| H7-C2-H8 | | 109,1 | 107,9 | 107,8 | 107,7 | |
| C2-C6-N13 | | 110,4 | 109,2 | 109,4 | 109,6 | |
| H11-C6-H12 | | 109,1 | 108,2 | 108,0 | 107,9 | |
| C6-N13-C3 | | 109,0 | 111,3 | 110,8 | 110,6 | |
| N13-C3-C1 | | 110,4 | 109,2 | 109,4 | 109,5 | |
| H9-C3-H10 | | 109,1 | 108,2 | 108,0 | 107,9 | |
| N15-C1-C3 | | 110,4 | 110,4 | 110,6 | 110,7 | |
| H4-C1-H5 | | 109,1 | 107,9 | 107,8 | 107,7 | |
| C16-C17-C20 | 88,3 | | 88,3 | 88,2 | 88,2 | |
| C17-C16-C18 | 89,6 | | 88,57 | 88,6 | 88,6 | |
| C17-C20-C18 | 90,3 | | 88,48 | 88,5 | 88,5 | |
| C16-C18-C20 | 91,7 | | 88,30 | 88,2 | 88,2 | |
| Dihedral açıları | | | | | | |
| C16-N15-C2-C6 | | | 176,7 | 178,0 | 178,6 | |
| C16-N15-C1-C3 | | | -176,7 | -178,0 | -178,6 | |
| C2-C6-N13-C3 | | | -59,3 | -59,2 | -59,1 | |
| C1-C3-N13-H14 | | | -177,2 | -178,7 | -179,3 | |
| C2-C6-N13-H14 | | | 177,2 | 178,7 | 179,4 | |
| C18-C16-N15-C1 | | | 169,6 | 170,1 | 170,4 | |
| C18-C16-N15-C2 | | | -65,4 | -65,8 | -65,9 | |
| C17-C16-N15-C1 | | | 65,4 | 65,6 | 65,8 | |
| C17-C16-N15-C2 | | | -169,6 | -170,3 | -170,5 | |
| C20-C17-C16-N15 | | | 139,9 | 140,3 | 140,4 | |
| C20-C18-C16-N15 | | | -139,9 | -140,3 | -140,4 | |

Kaynak: ^a*Paupit and Trotter, 1983, s. 66.*

^b*Yokazeki and Kuchitsu, 1971, s. 2354.*

Çizelge 7.2. (Devam) 1cbpp molekülünün optimize edilmiş bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları

| Parametre | Deneysel | | Teorik a-e | | |
|------------------------|-------------------------|------------------------|---------------|--------|--------|
| | Siklobütül ^a | Piperazin ^b | Gaz | Klrfm | Dmso |
| <i>Bağ uzunlukları</i> | | | | | |
| N13-H14 | | | 1,018 | 1,024 | 1,028 |
| N15-C1 | | 1,467 | 1,465 | 1,467 | 1,469 |
| N15-C2 | | 1,467 | 1,465 | 1,467 | 1,469 |
| N15-C16 | | | 1,454 | 1,457 | 1,459 |
| C1-C3 | | 1,540 | 1,535 | 1,534 | 1,534 |
| C1-H4 | | 1,110 | 1,112 | 1,111 | 1,110 |
| C1-H5 | | 1,110 | 1,096 | 1,096 | 1,096 |
| C3-N13 | | 1,467 | 1,465 | 1,469 | 1,470 |
| C3-H9 | | 1,110 | 1,096 | 1,096 | 1,096 |
| C3-H10 | | 1,110 | 1,097 | 1,098 | 1,099 |
| N13-C6 | | 1,467 | 1,465 | 1,469 | 1,470 |
| C2-C6 | | 1,540 | 1,535 | 1,534 | 1,534 |
| C6-H11 | | 1,110 | 1,096 | 1,096 | 1,096 |
| C6-H12 | | 1,110 | 1,098 | 1,098 | 1,099 |
| C2-H8 | | 1,110 | 1,096 | 1,096 | 1,096 |
| C2-H7 | | 1,110 | 1,112 | 1,111 | 1,110 |
| C16-C17 | 1,577 | | 1,552 | 1,552 | 1,552 |
| C17-C20 | 1,571 | | 1,553 | 1,554 | 1,554 |
| C16-C18 | 1,534 | | 1,552 | 1,552 | 1,552 |
| C18-C20 | 1,521 | | 1,553 | 1,554 | 1,554 |
| <i>Bağ açıları</i> | | | | | |
| C2-N15-C1 | | 109,0 | 110,7 | 110,4 | 110,1 |
| N15-C2-C6 | | 110,4 | 110,5 | 110,7 | 110,7 |
| H7-C2-H8 | | 109,1 | 107,3 | 107,4 | 107,5 |
| C2-C6-N13 | | 110,4 | 113,5 | 113,5 | 113,5 |
| H11-C6-H12 | | 109,1 | 107,6 | 113,5 | 107,6 |
| C6-N13-C3 | | 109,0 | 111,0 | 110,7 | 110,7 |
| N13-C3-C1 | | 110,4 | 113,5 | 113,5 | 113,5 |
| H9-C3-H10 | | 109,1 | 107,6 | 107,6 | 107,6 |
| N15-C1-C3 | | 110,4 | 110,5 | 110,7 | 110,7 |
| H4-C1-H5 | | 109,1 | 107,3 | 107,4 | 107,5 |
| C16-C17-C20 | 88,3 | | 88,3 | 88,2 | 88,2 |
| C17-C16-C18 | 89,6 | | 88,6 | 88,6 | 88,7 |
| C17-C20-C18 | 90,3 | | 88,5 | 88,5 | 88,5 |
| C16-C18-C20 | 91,7 | | 88,3 | 88,2 | 88,2 |
| <i>Dihedral açılar</i> | | | | | |
| C16-N15-C2-C6 | | | 176,6 | 178,0 | 178,1 |
| C16-N15-C1-C3 | | | -176,6 | -178,0 | -178,1 |
| C2-C6-N13-C3 | | | -50,5 | -50,6 | -50,5 |
| C1-C3-N13-H14 | | | -70,9 | -69,7 | -69,3 |
| C2-C6-N13-H14 | | | 70,9 | 69,7 | 69,3 |
| C18-C16-N15-C1 | | | 169,5 | 170,1 | 170,5 |
| C18-C16-N15-C2 | | | -65,2 | -65,8 | -66 |
| C17-C16-N15-C1 | | | 65,2 | 65,6 | 65,8 |
| C17-C16-N15-C2 | | | -169,5 | -170,3 | -170,7 |
| C20-C17-C16-N15 | | | 139,9 | 140,3 | 140,4 |
| C20-C18-C16-N15 | | | -139,9 | -140,3 | -140,4 |

Kaynak: ^aPaupit and Trotter, 1983, s. 66.

^bYokazeki and Kuchitsu, 1971, s. 2354.

Çizelge 7.3. *Icbpp* molekülünün bazı termodinamik parametreleri

| Parametreler | e-e | | |
|---|---------|---------|---------|
| | Gaz | Klrfm | Dmso |
| Termal toplam enerji, (kcal/mol) | 155,591 | 155,040 | 154,783 |
| Titreşim enerjisi, (kcal/mol) | 153,814 | 153,263 | 153,005 |
| Sıfır nokta titreşim enerjisi, (kcal/mol) | 149,742 | 149,188 | 148,932 |
| Entropi, (cal/mol K) | 93,943 | 93,963 | 93,919 |
| Isı kapasitesi, (cal/mol K) | 37,281 | 37,373 | 37,412 |
| Dipol moment (Debye) | 0,185 | 0,265 | 0,341 |

Çizelge 7.3. (Devam) *Icbpp* molekülünün bazı termodinamik parametreleri

| Parametreler | a-e | | |
|---|---------|---------|---------|
| | Gaz | Klrfm | Dmso |
| Termal toplam enerji, (kcal/mol) | 155,544 | 155,038 | 154,814 |
| Titreşim enerjisi, (kcal/mol) | 153,766 | 153,261 | 153,037 |
| Sıfır nokta titreşim enerjisi, (kcal/mol) | 149,678 | 149,160 | 148,938 |
| Entropi, (cal/mol K) | 94,057 | 94,198 | 94,177 |
| Isı kapasitesi, (cal/mol K) | 37,396 | 37,471 | 37,493 |
| Dipol moment (Debye) | 1,870 | 2,537 | 3,005 |

7.1.2. Titreşim frekanslarının incelenmesi

Icbpp molekülü için 4000-50 cm⁻¹ bölgesinde titreşim frekansları ve işaretlemeleri ile ilgili bir çalışma literatürde bulunmamaktadır. Ölçülen ve hesaplanan titreşim frekansları ile titreşim işaretlemeleri ve şiddetler Ek-1'de Çizelge E1.1-E1.3'de verilmiştir. Teorik ve deneysel titreşim spektrumları ise Ek-2'de Şekil E2.1-E2.6'da verilmiştir. Bu çalışmada hesaplanan tüm frekans değerleri harmonik yaklaşım ile elde edilmiştir. Bu yaklaşım titreşim hareketini her biri basit tek boyutlu harmonik potansiyel tarafından yönetilen birbirinden bağımsız titreşim modları cinsinden tanımlamamızı sağlar.

Hesaplanan Raman aktiviteleri Raman saçılmasının şiddet teorisinden elde edilen

$$I_i = f(\nu_0 - \nu_i)^4 S_i / \nu_i [1 - \exp(-hc \nu_i / kT)] \quad (7.28)$$

bağıntısı kullanılarak bağıl Raman şiddetlerine dönüştürülmüştür. Burada ν_0 ; uyarıcı lazer ışığının cm⁻¹ cinsinden dalga sayısı, ν_i ; i. normal modun titreşim dalga sayısı, S_i ; ν_i normal modunun Raman saçılma aktivitesi ve f tüm pik şiddetleri için seçilen uygun normalizasyon faktörüdür (10⁻¹⁴). h , k , c ve T ise sırasıyla Planck sabiti, Boltzmann sabiti, ışık hızı ve Kelvin cinsinden sıcaklıktır (Alver and Parlak, 2010, s. 4; Keresztury, vd., 1993, s. 2010).

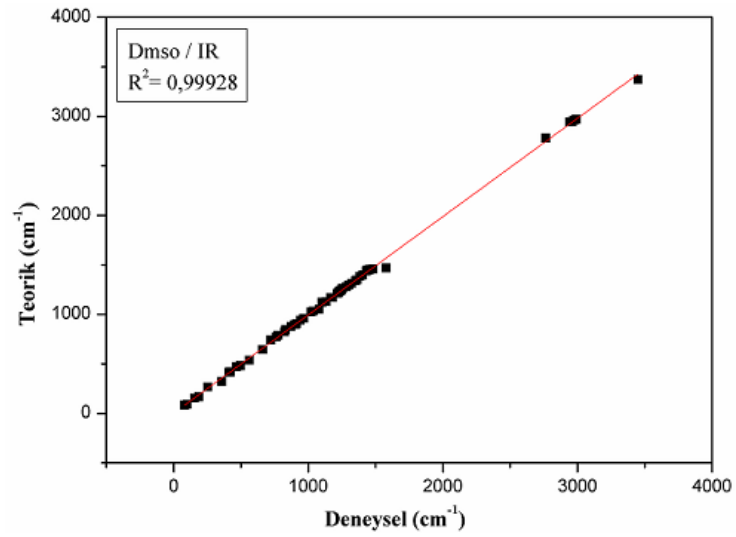
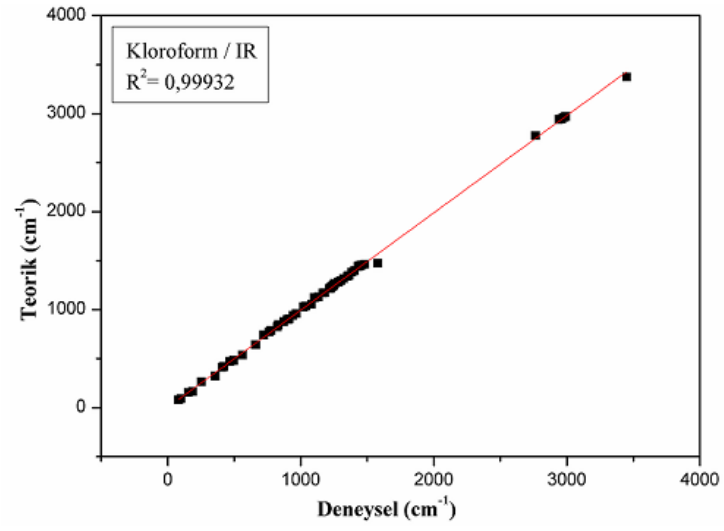
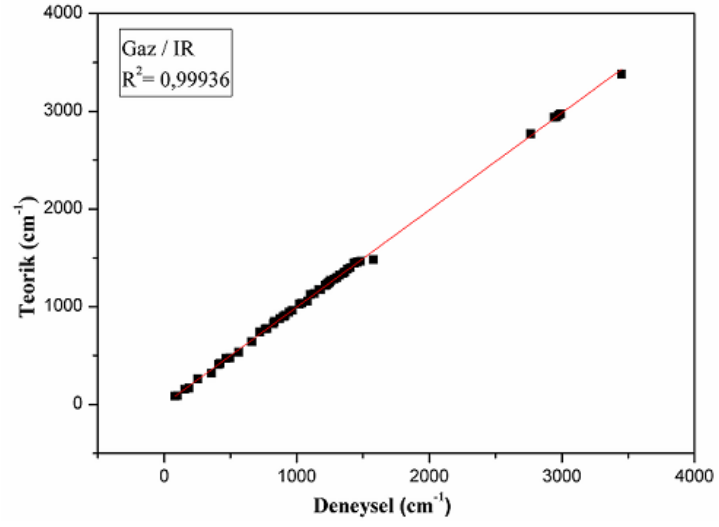
Icbpp molekülü 26 atomlu bir molekül olduğundan 72 normal titreşim moduna sahiptir. Ayrıca sadece E özdeşlik simetri elemanı veya işlemine sahip olup C₁ nokta

grubuna aittir. 1cbpp molekülünün düşük simetriye sahip olmasından dolayı elde edilen spektrumdan titreşim işaretlemelerini belirleyebilmek zordur. Bu nedenle e-e formundaki molekülün titreşim modlarının işaretlemeleri VEDA4 programı kullanılarak yapılmış ve Ek-1 Çizelge E1.1-E1.3’de verilmiştir. Hesaplamalara göre 7 normal titreşim modu 400 cm^{-1} ’in altında iken 65 titreşim modu 4000 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} arasındadır.

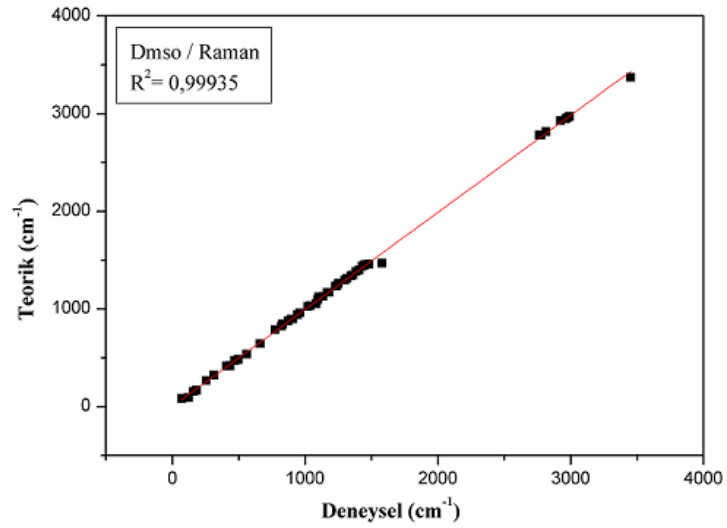
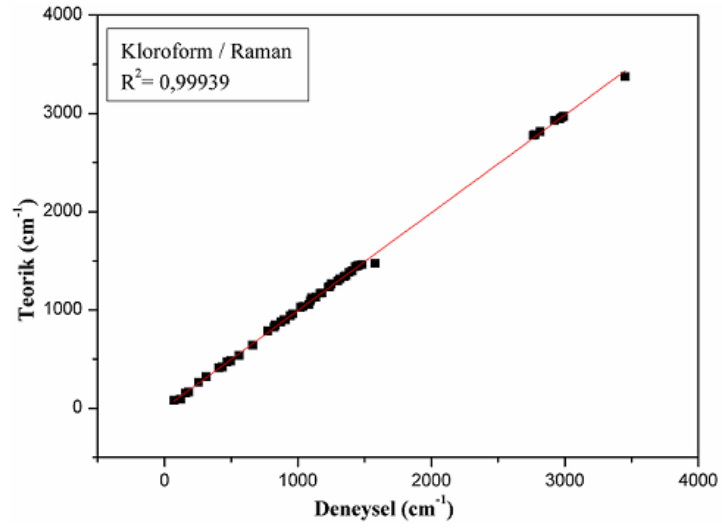
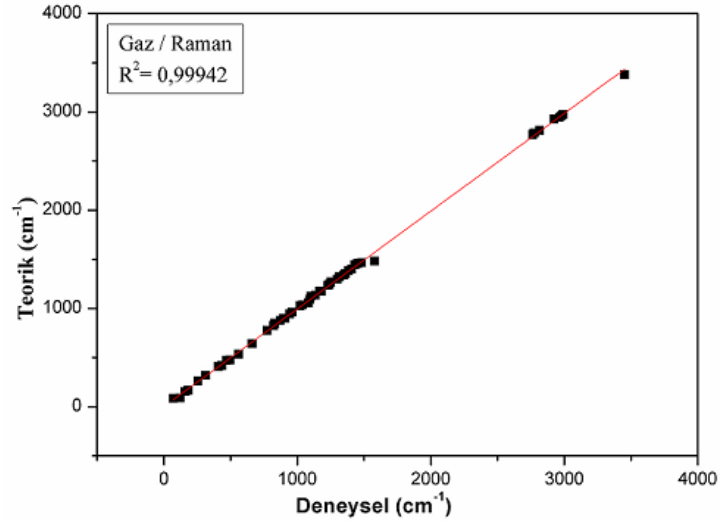
Yüksek frekans bölgesi IR spektrumunda 3449 cm^{-1} ’de güçlü bir band, Raman spektrumunda ise 3452 cm^{-1} ’de orta şiddetli bir band olarak gözlenen NH gerilme titreşimlerini içermektedir. 1cbpp molekülünün NH gerilme bandı piperazin grubundan kaynaklanmaktadır. Serbest piperazin molekülü IR spektrumunda 3225 cm^{-1} ’de (3276 cm^{-1}) NH bandına sahiptir (Hendra and Powell, 1962, s. 304). Bu modun üç farklı ortamda hesaplanan skalalanmış teorik değerleri 3379 cm^{-1} , 3374 cm^{-1} ve 3372 cm^{-1} ’dir. 1cbpp molekülünün CH_2 simetrik ve asimetric gerilme titreşimleri 2990 cm^{-1} ve 2763 cm^{-1} arasında gözlenmiş iken bu modlara ait teorik değerler 2984 cm^{-1} ve 2769 cm^{-1} arasında bulunmuştur. Spektrumun yüksek dalga sayılı bölgesinde deneysel ve teorik değerler arasındaki fark anharmoniklik ile açıklanabilir. Ayrıca bu farklar molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ile Raman için kullanılan lazerden kaynaklanmış olabilir (Bağlayan vd., 2012, s. 112).

Makaslama, kıvrırma, dalgalanma ve sallanmadan oluşan temel CH_2 titreşimleri $1600\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde meydana gelir (Vedal vd., 1976, s. 887). Bu titreşimler CH_2 dalgalanma, CH_2 kıvrırma, CH_2 sallanma, CH_2 makaslama, CNH açılı bükülme, CC veya CN gerilme titreşimlerinin birleşiminden oluşmaktadır. CCC veya CCH açılı bükülme ve bazı burulma modları $1000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde baskındır. Ayrıca CCC veya CCN açılı bükülme ve CCCN, CCNH veya CCCC burulma modları düşük frekans bölgesinde gözlenir. Benzer durumlar hesaplama sonuçlarında da elde edilmiştir. Spektrumun düşük frekans bölgesinde gözlenen titreşim modları bazı iç koordinatların katkılarını içerir ve bunların işaretlemeleri iki iç koordinatın bire indirgeme yaklaşımına sahiptir.

E1.1-E1.3 çizelgeleri ile E2.1-E2.6 şekilleri incelendiğinde deneysel ve teorik titreşim frekanslarının birbiri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Deneysel titreşim frekanslarını teorik veriler ile karşılaştırabilmek için çizilen korelasyon grafikleri Şekil 7.2 ve 7.3’de verilmiştir. Buna göre korelasyon değerleri, gaz fazı için 0,99936 (IR) ve 0,99942 (R), kloroform için 0,99932 (IR) ve 0,99939 (R), dimetilsülfoksit için 0,99928 (IR) ve 0,99935 (R) olarak bulunmuştur. Sonuç olarak B3LYP metodu ve 6-31++G(d,p) baz setinin titreşim frekansları için güvenilir sonuçlar verdiği söylenebilir.



Şekil 7.2. *Icbpp* molekülünün infrared titreşim frekansları için korelasyon grafikleri



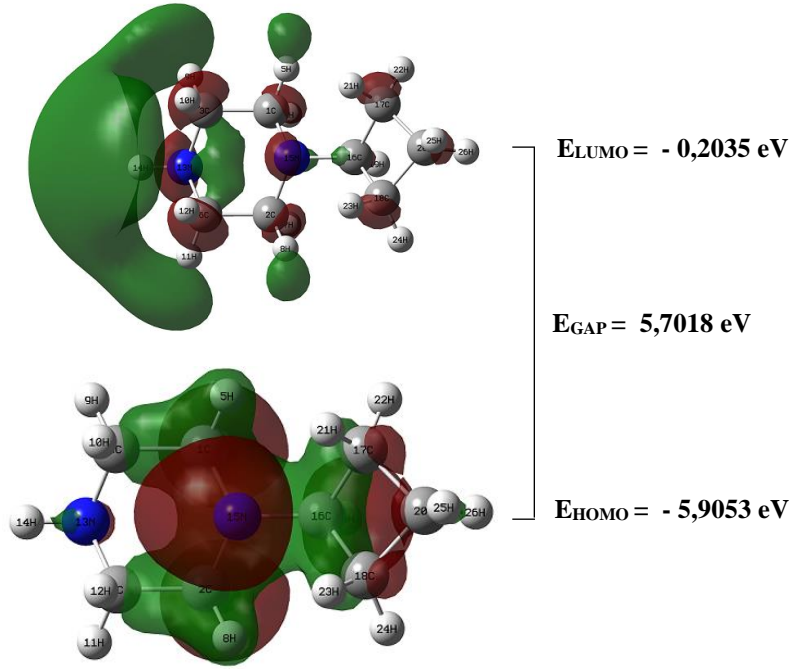
Şekil 7.3. *Icbbp* molekülünün Raman titreşim frekansları için korelasyon grafikleri

Çözücü etkisi

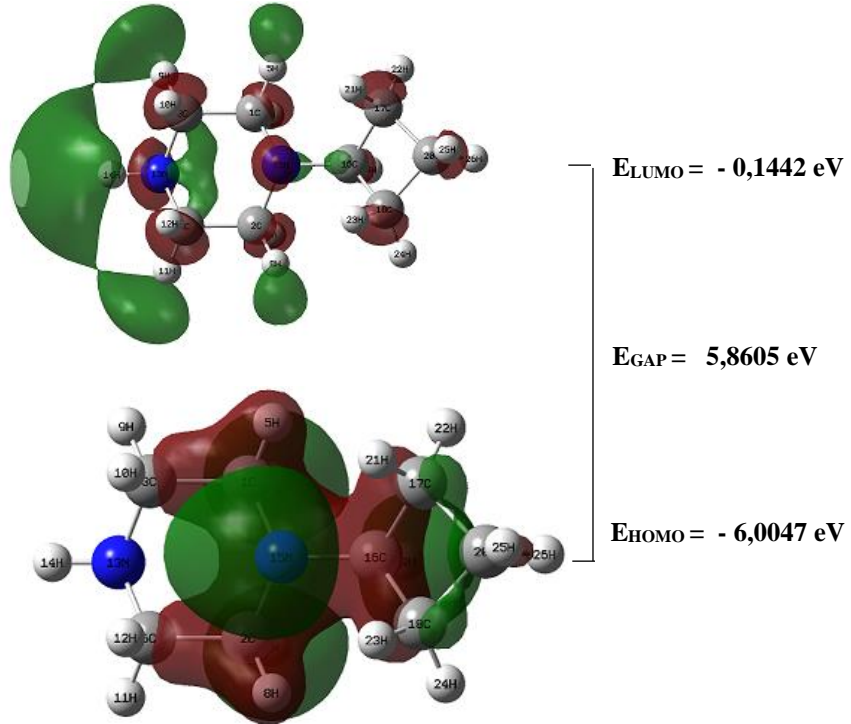
Ek-1'de 1cbpp molekülü için verilen Çizelge E1.1-E1.3'den görüldüğü gibi titreşim işaretlemeleri incelendiğinde üç farklı ortamdaki titreşim işaretlemelerinin birbiriyle uyumlu olduğu görülmektedir. Ortamın dielektrik sabitinin titreşim frekanslarına büyük etkisi olduğu bilindiğinden, teorik titreşim frekans değerlerinde büyük değişiklikler meydana gelmiştir. Burada bazı önemli titreşim hareketleri ele alınacaktır. NH ve CN bağ uzunluklarının gaz fazından çözücü ortamına geçildiğinde arttığı görülmüştür. Buna göre NH ve CN gerilme titreşim frekansları azalmalıdır. Ek-1'deki Çizelge E1.1-E1.3 incelendiğinde titreşim frekanslarının gaz fazından çözücü ortamına geçildiğinde azaldığı görülmektedir. Bu frekans kaymaları, yüksek dielektrik sabite sahip olan çözücü içerisindeki azot atomları üzerindeki pozitif karakterin artması şeklinde açıklanabilir (Bağlayan vd., 2012, s. 112).

Hesaplama sonuçlarına göre hesaplanan titreşim şiddetleri deneysel sonuçlarla uyum içindedir. IR şiddetlerinin çözücü ortamında büyük oranda değişmesi beklenir ve bu çalışmada çözücü içerisindeki IR şiddetleri artmıştır. Ek-1 Çizelge E1.1-E1.3 ve Ek-2 Şekil E2.1-E2.6'dan görüldüğü gibi hesaplanan IR şiddetlerinin çözücü ortamında gaz fazına göre bir çok mod için büyük oranda değiştiği söylenebilir. IR şiddetleri gibi molekül çözücü ortamında iken Raman şiddetlerinde de büyük değişiklikler olduğu görülmüştür. IR ve Raman şiddetleri için, dimetilsülfoksit çözücüsü içerisindeki artış kloroform çözücüsü içerisindeki artıştan daha büyüktür.

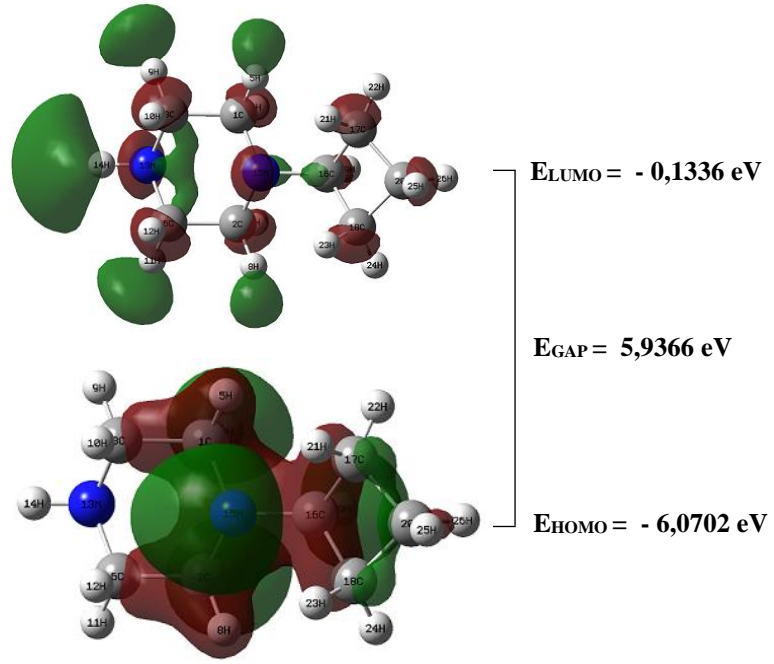
HOMO ve LUMO kimyasal kararlılıkta rol alan orbitallerdir. HOMO bir elektron verebilme, LUMO ise bir elektron alabilme kabiliyetini tanımlar. Elektronik geçiş taban seviyesinden ilk uyarılmış seviyeye geçiş olarak bilinir. Diğer bir deyişle geçişler HOMO'dan LUMO'ya olarak ifade edilir. 1cbpp molekülünde HOMO, bütün karbon atomları ve N15 atomu üzerinde yer alırken LUMO N13 atomuna hakimdir. Üç farklı ortam için sınır moleküler orbitallerin atomik yerleşimleri, sınır moleküler orbital enerjileri ve enerji farkı Şekil 7.4-7.6'da verilmiştir.



Şekil 7.4. 1cbpp molekülünün gaz fazında HOMO ve LUMO geçiş enerji şeması



Şekil 7.5. 1cbpp molekülünün kloroform içerisindeki HOMO ve LUMO geçiş enerji şeması



Şekil 7.6. *1bpp* molekülünün dimetilsülfoksit içerisindeki HOMO ve LUMO geçiş enerji şeması

7.2. 1-Bütülpiperazin Molekülü

7.2.1. Geometrik yapının incelenmesi

1bpp molekülünün dört konformasyonunun gaz fazında, kloroform ve dimetilsülfoksit çözücülerinde B3LYP/6-31++G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplanan optimize edilmiş geometrilerinin Gibbs serbest enerjileri, bağıl kararlılıkları ve denge sabitleri Çizelge 7.4’de verilmiştir. Hesaplanan enerji değerlerine göre üç ortam için de e-e formunun daha kararlı olduğu görülmektedir. e-a ve a-a formlarının enerji farkları 2 kcal/mol’den daha büyük olduğu için denge sabitleri hesaplanmamıştır. Bu durum (7.1)-(7.6) denklemleri kullanılarak elde edilmiştir. 1bpp molekülünün gaz fazında e-e ve a-e formlarını sırasıyla % 62 ve % 38 oranında tercih ettiği görülmektedir. Polar olmayan bir çözücü olan kloroform içerisinde 1bpp molekülünün e-e formunu % 60 oranında, a-e formunu ise % 40 oranında tercih ettiği, polar bir çözücü olan dimetilsülfoksit içerisinde ise 1bpp molekülünün e-e formunu % 58 oranında, a-e formunu ise % 42 oranında tercih ettiği görülmektedir (Bağlayan vd., 2016, s. 326).

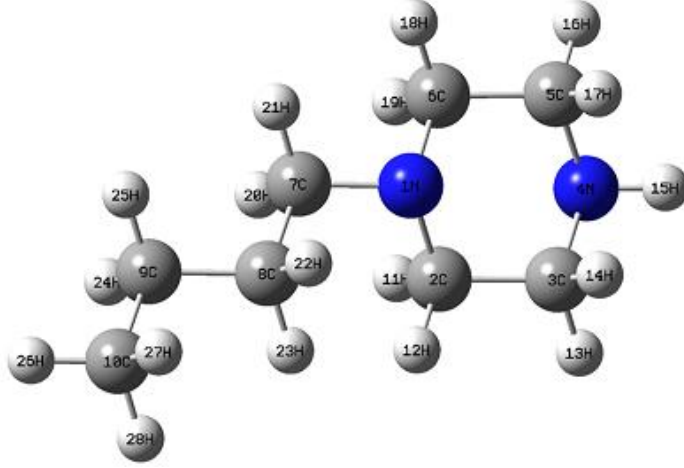
Çizelge 7.4. *1bpp* molekülünün konformasyon enerjileri

| Ortam / Özellik | B3LYP/6-31++G(d,p) | | | |
|----------------------------------|--------------------|-------------|-------------|-------------|
| Nokta Grubu | C ₁ | | | |
| Konformasyon | e-a | e-e | a-e | a-a |
| Gaz Fazı | | | | |
| ΔG (Hartree) | -424,992099 | -424,998576 | -424,998098 | -424,990978 |
| Bağıl kararlılık (ΔΔG;kcal/mol) | 4,06 | 0,00 | 0,30 | 4,77 |
| Mol kesri (%) | 0 | 62 | 38 | 0 |
| Kloroform (ε = 4,9) | | | | |
| ΔG (Hartree) | -424,995844 | -425,002335 | -425,001971 | -424,995138 |
| Görelî kararlılık (ΔΔG;kcal/mol) | 4,07 | 0,00 | 0,23 | 4,52 |
| Mol kesri (%) | 0 | 60 | 40 | 0 |
| Dimetilsülfoksit (ε = 46,7) | | | | |
| ΔG (Hartree) | -424,997763 | -425,004246 | -425,003935 | -424,997225 |
| Görelî kararlılık (ΔΔG;kcal/mol) | 4,07 | 0,00 | 0,20 | 4,41 |
| Mol kesri (%) | 0 | 58 | 42 | 0 |

1bpp molekülünün B3LYP metodu ile 6-31++G(d,p) baz setinde hesaplanan bazı optimize geometrik parametreleri Çizelge 7.5’de verilmiştir. 1bpp molekülünün burada kullanılan atom numaralarını gösteren şekli Şekil 7.7’de görülmektedir. 1bpp molekülünün geometrik parametrelerinin deneysel verileri literatürde bulunmadığından teorik veriler piperazin (Yokazeki and Kuchitsu, 1971, s. 2354) ve bütîl (Temel, Özbey and Ertan, 1996, s. 240) moleküllerinin deneysel verileri ile karşılaştırılmıştır. Çizelge 7.5 incelendiğinde teorik verilerin deneysel verilerle uyumlu olduğu, gaz fazından çözücü ortamına geçildiğinde ise tüm parametrelerin değiştiği görülmektedir. Kristal paket yapısı boyunca hidrojen atom uzaklığı daha kısa olduğundan (1-Butyl-3-cyano-6-hydroxy-4-methyl-5-(2-thiazolylazo)-2-(1H)pyridone) kristalinde CH₃ bağ uzunlukları sıvı ve gaz fazına göre daha kısadır.

Piperazin halkasına bağlı olan sübstitüentlerin genellikle e-e ve a-e konumlarında buldukları piperazinin kristal yapısı incelenerek de görülebilir (Prabavathi, Nilufer and Krishnakumar, 2014, s. 484). e-e ve a-e formları için NH grubu C6-C5-N4-H15 ile sırasıyla aksiyel (71°) ve ekvatoryal (177°) konumunda bulunmaktadır. Ancak bütîl grubu için hesaplanan C5-C6-N1-C7 dihedral açısı 176° olduğundan ekvatoryal ve aksiyel konumları tercih edilmemektedir. Bu durumun sebebi piperazine bağlı olan sübstitüentlerin sterik etkisidir. Çizelge 7.5 incelendiğinde, serbest piperazine göre 1bpp

molekülündeki C-C bağlarının uzunluğunun diğer bağlara göre daha kısaldığı görülmektedir. Bunun sebebinin azot atomlarının ortaklanmamış elektron çiftleri arasındaki etkileşme olabileceği düşünülmektedir (Bağlayan vd., 2016, s. 326).



Şekil 7.7. Atom numaraları ile birlikte 1bpp molekülünün moleküler yapısı

1bpp molekülü için B3LYP metodu ile 6-31++G(d,p) baz setinde hesaplanan ısı kapasitesi, sıfır nokta enerjisi, entropi gibi bazı termodinamik parametreler Çizelge 7.6'da verilmiştir. Çizelge 7.6 incelendiğinde sıfır nokta titreşim enerjilerinde çok fazla değişim olmadığı görülmektedir. 1bpp molekülünün toplam enerjisi ve entropideki değişimi oda sıcaklığında ele alınmıştır. Çözücü ortamındaki dipol momentin gaz fazındaki dipol momente göre daha büyük olması beklenir. Bu durum Çizelge 7.6'da gözlenmektedir ve ortamın dielektrik sabiti arttıkça dipol moment artmaktadır. Gaz fazı ile polar olmayan çözücü arasındaki bu artış % 13 ile % 31 oranında değişirken, gaz fazı ile polar çözücü arasında % 15 ile % 50 oranında değişmektedir.

Çizelge 7.5. *1bpp* molekülünün optimize edilmiş bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları

| Parametre | Deneyssel | | | Teorik e-e | |
|------------------------|--------------------|------------------------|--------|------------|--------|
| | Bütül ^a | Piperazin ^b | Gaz | Klrfm | Dms0 |
| Bağ uzunlukları | | | | | |
| N4-H15 | | | 1,016 | 1,017 | 1,017 |
| N1-C2 | | 1,467 | 1,467 | 1,468 | 1,469 |
| N1-C6 | | 1,467 | 1,467 | 1,468 | 1,469 |
| N1-C7 | 1,390 | | 1,465 | 1,467 | 1,468 |
| C2-C3 | | 1,540 | 1,528 | 1,528 | 1,528 |
| C2-H11 | | 1,110 | 1,109 | 1,109 | 1,109 |
| C2-H12 | | 1,110 | 1,094 | 1,093 | 1,093 |
| C3-N4 | | 1,467 | 1,464 | 1,466 | 1,467 |
| C3-H13 | | 1,110 | 1,095 | 1,095 | 1,095 |
| C3-H14 | | 1,110 | 1,106 | 1,105 | 1,105 |
| N4-C5 | | 1,467 | 1,464 | 1,466 | 1,467 |
| C5-C6 | | 1,540 | 1,529 | 1,527 | 1,527 |
| C5-H16 | | 1,110 | 1,096 | 1,095 | 1,095 |
| C5-H17 | | 1,110 | 1,106 | 1,105 | 1,105 |
| C6-H18 | | 1,110 | 1,096 | 1,096 | 1,095 |
| C6-H19 | | 1,110 | 1,108 | 1,108 | 1,108 |
| C7-C8 | 1,550 | | 1,533 | 1,533 | 1,533 |
| C8-C9 | 1,490 | | 1,535 | 1,535 | 1,535 |
| C9-C10 | 1,510 | | 1,533 | 1,533 | 1,533 |
| Bağ açıları | | | | | |
| C2-N1-C6 | | 109,0 | 110,3 | 110,1 | 110,0 |
| N1-C2-C3 | | 110,4 | 110,7 | 110,8 | 110,8 |
| H11-C2-H12 | | 109,1 | 107,9 | 107,8 | 107,7 |
| C2-C3-N4 | | 110,4 | 109,4 | 109,5 | 109,6 |
| H13-C3-H14 | | 109,1 | 108,2 | 108,0 | 107,9 |
| C3-N4-C5 | | 109,0 | 111,0 | 110,7 | 110,6 |
| N4-C5-C6 | | 110,4 | 109,1 | 109,3 | 109,4 |
| H16-C5-H17 | | 109,1 | 108,2 | 108,0 | 107,5 |
| N1-C6-C5 | | 110,4 | 110,8 | 110,9 | 110,9 |
| H18-C6-H19 | | 109,1 | 107,9 | 107,7 | 107,7 |
| N1-C7-C8 | 113,0 | | 114,1 | 114,3 | 114,3 |
| C7-C8-C9 | 113,0 | | 112,4 | 112,4 | 112,3 |
| C8-C9-C10 | 113,0 | | 113,1 | 113,1 | 113,1 |
| Dihedral açılar | | | | | |
| C7-N1-C6-C5 | | | 176,0 | 176,8 | 177,1 |
| C7-N1-C2-C3 | | | -177,1 | -177,9 | -178,2 |
| C6-C5-N4-C3 | | | -59,2 | -59,1 | -59,0 |
| C2-C3-N4-H15 | | | -177,5 | -178,9 | -179,5 |
| C6-C5-N4-H15 | | | 177,4 | 178,8 | 179,4 |
| C8-C7-N1-C2 | | | 69,8 | 70,0 | 70,2 |
| C8-C7-N1-C6 | | | -165,3 | -165,7 | -165,7 |
| C7-N1-C6-C5 | | | 176,0 | 176,8 | 177,1 |
| C7-N1-C2-C3 | | | -177,1 | -177,9 | -178,2 |
| C2-C3-N4-C5 | | | 59,1 | 59,0 | 59,0 |
| C7-C8-C9-C10 | | | 179,1 | 179,4 | 179,5 |

Kaynak: ^a Yokazeki and Kuchitsu, 1971, s. 2354.

^b Temel, Özbeý and Ertan, 1996, s. 240.

Çizelge 7.5. (Devam) *1bpp* molekülünün optimize edilmiş bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları

| Parametre | Deneysel | | Teorik a-e | | |
|-------------------------|--------------------|------------------------|---------------|--------|--------|
| | Bütıl ^a | Piperazin ^b | Gaz | Klrfm | Dmso |
| <i>Bağ uzunlukları</i> | | | | | |
| N4-H15 | | | 1,019 | 1,019 | 1,019 |
| N1-C2 | | 1,467 | 1,465 | 1,468 | 1,469 |
| N1-C6 | | 1,467 | 1,465 | 1,467 | 1,469 |
| N1-C7 | 1,390 | | 1,465 | 1,468 | 1,469 |
| C2-C3 | | 1,540 | 1,535 | 1,534 | 1,533 |
| C2-H11 | | 1,110 | 1,112 | 1,111 | 1,110 |
| C2-H12 | | 1,110 | 1,094 | 1,094 | 1,094 |
| C3-N4 | | 1,467 | 1,465 | 1,468 | 1,470 |
| C3-H13 | | 1,110 | 1,096 | 1,095 | 1,095 |
| C3-H14 | | 1,110 | 1,097 | 1,098 | 1,098 |
| N4-C5 | | 1,467 | 1,465 | 1,469 | 1,470 |
| C5-C6 | | 1,540 | 1,534 | 1,534 | 1,533 |
| C5-H16 | | 1,110 | 1,096 | 1,095 | 1,095 |
| C5-H17 | | 1,110 | 1,097 | 1,098 | 1,098 |
| C6-H18 | | 1,110 | 1,097 | 1,096 | 1,096 |
| C6-H19 | | 1,110 | 1,112 | 1,111 | 1,110 |
| C7-C8 | 1,550 | | 1,533 | 1,533 | 1,533 |
| C8-C9 | 1,490 | | 1,535 | 1,535 | 1,535 |
| C9-C10 | 1,510 | | 1,533 | 1,533 | 1,533 |
| <i>Bağ açıları</i> | | | | | |
| C2-N1-C6 | | 109,0 | 110,3 | 110,0 | 109,9 |
| N1-C2-C3 | | 110,4 | 110,7 | 110,8 | 110,8 |
| H11-C2-H12 | | 109,1 | 107,3 | 107,3 | 107,4 |
| C2-C3-N4 | | 110,4 | 113,7 | 113,6 | 113,6 |
| H13-C3-H14 | | 109,1 | 107,6 | 107,6 | 107,6 |
| C3-N4-C5 | | 109,0 | 110,8 | 110,6 | 110,6 |
| N4-C5-C6 | | 110,4 | 113,5 | 113,5 | 113,5 |
| H16-C5-H17 | | 109,1 | 107,6 | 107,6 | 107,6 |
| N1-C6-C5 | | 110,4 | 110,8 | 110,9 | 110,9 |
| H18-C6-H19 | | 109,1 | 107,3 | 107,3 | 107,3 |
| N1-C7-C8 | 113,0 | | 114,2 | 114,3 | 114,2 |
| C7-C8-C9 | 113,0 | | 112,5 | 112,4 | 112,4 |
| C8-C9-C10 | 113,0 | | 113,1 | 113,1 | 113,0 |
| <i>Dihedral açıları</i> | | | | | |
| C7-N1-C6-C5 | | | 175,9 | 176,5 | 176,8 |
| C7-N1-C2-C3 | | | -176,9 | -177,6 | -177,8 |
| C6-C5-N4-C3 | | | -50,5 | -50,5 | -50,4 |
| C2-C3-N4-H15 | | | -70,7 | -69,6 | -69,2 |
| C6-C5-N4-H15 | | | 70,6 | 69,5 | 69,2 |
| C8-C7-N1-C2 | | | 70,4 | 70,8 | 71,0 |
| C8-C7-N1-C6 | | | -164,3 | -164,9 | -165,0 |
| C7-N1-C6-C5 | | | 175,9 | 176,5 | 176,8 |
| C7-N1-C2-C3 | | | -176,9 | -177,6 | -177,8 |
| C2-C3-N4-C5 | | | 50,4 | 50,4 | 50,4 |
| C7-C8-C9-C10 | | | 179,4 | 179,6 | 179,7 |

Kaynak: ^a Yokazeki and Kuchitsu, 1971, s. 2354.

^b Temel, Özbey and Ertan, 1996, s. 240.

Çizelge 7.6. 1bpp molekülünün bazı termodinamik parametreleri

| Parametreler | e-e | | |
|---|---------|---------|---------|
| | Gaz | Klrfm | Dmso |
| Termal toplam enerji, (kcal/mol) | 170,307 | 170,182 | 170,116 |
| Titreşim enerjisi, (kcal/mol) | 168,530 | 168,404 | 168,339 |
| Sıfır nokta titreşim enerjisi, (kcal/mol) | 163,452 | 163,339 | 163,274 |
| Entropi, (cal/mol K) | 102,798 | 102,640 | 102,680 |
| Isı kapasitesi, (cal/mol K) | 41,394 | 41,404 | 41,414 |
| Dipol moment (Debye) | 0,470 | 0,530 | 0,540 |

Çizelge 7.6. (Devam) 1bpp bazı termodinamik parametreleri

| Parametreler | a-e | | |
|---|---------|---------|---------|
| | Gaz | Klrfm | Dmso |
| Termal toplam enerji, (kcal/mol) | 170,250 | 170,184 | 170,150 |
| Titreşim enerjisi, (kcal/mol) | 168,472 | 168,407 | 168,372 |
| Sıfır nokta titreşim enerjisi, (kcal/mol) | 163,376 | 163,324 | 163,287 |
| Entropi, (cal/mol K) | 102,928 | 102,728 | 102,774 |
| Isı kapasitesi, (cal/mol K) | 41,520 | 41,508 | 41,517 |
| Dipol moment (Debye) | 1,582 | 2,064 | 2,364 |

7.2.2. Titreşim Frekanslarının İncelenmesi

1bpp molekülü için $4000-50 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde titreşim frekansları ve işaretlemeleri ile ilgili bir çalışma literatürde bulunmamaktadır. 1bpp molekülü 28 atomlu bir molekül olduğu için 78 normal titreşim modu bulunmaktadır. Molekül C_1 nokta grubuna aittir ve sadece E özdeşlik simetri elemanı veya işlemine sahiptir. Molekülün düşük simetriye sahip olmasından dolayı titreşim işaretlemelerini belirleyebilmek zordur. Bu nedenle molekülün en kararlı olan e-e formunun titreşim işaretlemeleri VEDA 4 programı kullanılarak yapılmış, titreşim frekansları ve şiddetleri ile birlikte Ek-1 Çizelge E1.4-E1.6'da verilmiştir. Hesaplama sonuçlarına göre 10 titreşim modu 400 cm^{-1} 'in altında iken 68 titreşim modu 4000 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} arasındadır. Deneysel ve teorik titreşim spektrumları ise Ek-2 Şekil E2.7-E2.12'de verilmiştir. Hesaplanan tüm frekans değerleri harmonik yaklaşım ile elde edilmiştir. Bu yaklaşım titreşim hareketlerinin her birini basit tek boyutlu harmonik potansiyel tarafından yönetilen bağımsız titreşim modları cinsinden tanımlamamızı sağlar. Hesaplanan Raman aktiviteleri daha önce verilen (7.7) denklemi kullanılarak bağıl Raman şiddetlerine dönüştürülmüştür.

NH ekvatoryal konformasyonu (lone pair axial) için serbest piperazin molekülü IR spektrumunda 3314 cm^{-1} 'de bir omuz ile birlikte 3351 cm^{-1} 'de bir banda sahiptir (El-Gogary and Soliman, 2001, s. 2652). 1bpp molekülü için spektrumun yüksek frekans bölgesi karakteristik NH gerilme bandlarını içermektedir. IR ve Raman spektrumlarında

sırasıyla 3271 ve 3311 cm^{-1} gözlenen bandlar piperazin grubundan kaynaklanmaktadır. NH gerilme titreşim frekansı serbest piperazine göre daha düşük frekansta gözlenmiştir. Hesaplanan frekans değeri ise 3378 cm^{-1} 'dir. Bu farkın katı fazda meydana gelen moleküler etkileşmelerden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Hesaplama yapılırken incelenen molekül gaz fazında ele alınır ve hiçbir etkileşmenin olmadığı var sayılır. Bu modun kloroform ve dimetilsülfoksit çözücüleri içerisindeki hesaplanan skalalanmış teorik değerleri ise 3373 ve 3371 cm^{-1} 'dir (Bağlayan vd., 2016, s. 328).

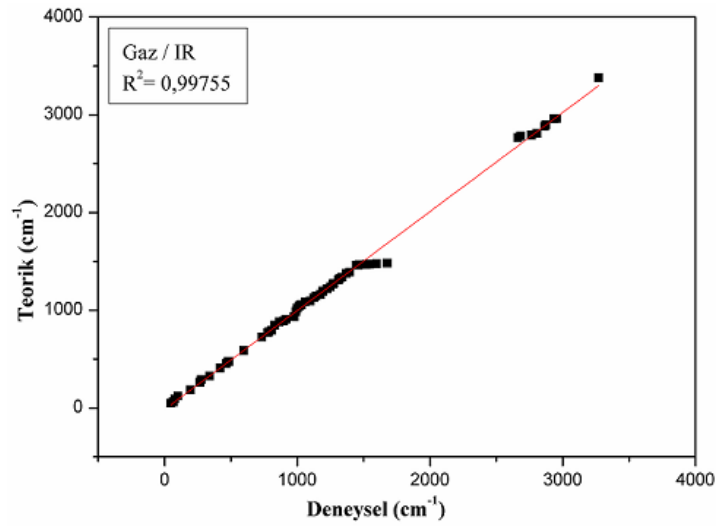
Piperazin molekülünde tüm CH_2 grupları azot atomuna bağlı olduğu ve sübstitüentler güçlü elektron donörleri olduğu için pertürbe CH bandlarına sahiptir. Piperazin molekülünün aksiyel veya ekvatoryal konumlarındaki kombinasyonlarından dolayı CH soğurma bandları karmaşıktır. Piperazinin 2944 cm^{-1} 'de (2918, 2911 ve 2883 cm^{-1} 'de pertürbe olmuş) gözlenen bandı CH_2 asimetric gerilme titreşimi iken 2855 cm^{-1} 'de (2825, 2812 ve 2749 cm^{-1} 'de pertürbe olmuş) gözlenen bandı CH_2 simetric gerilme titreşimine aittir (El-Gogary and Soliman, 2001, s. 2652). 1bpp molekülünde CH_2 asimetric gerilme modları IR'de 2954 ve 2934 cm^{-1} 'de iken Raman'da 2945, 2939 ve 2934 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Hesaplanan teorik değerler ise 2962, 2959, 2938 cm^{-1} olarak bulunmuştur. CH_2 simetric modları ise IR'de 2806, 2684 cm^{-1} 'de iken Raman'da 2820, 2813, 2784 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu mod için hesaplanan teorik değerler 2813, 2810, 2783 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Bu veriler incelendiğinde teorik frekansların deneysel verilerle uyumlu olduğu görülmektedir.

N-bütül molekülü için CH_2 asimetric gerilme bandları IR spektrumunda 2835, 2809 cm^{-1} 'de, simetric gerilme bandı ise 2886 cm^{-1} 'de gözlenir (Pacansky and Gutierrez, 1983, s. 3078). CH_2 asimetric gerilme bandı deneysel olarak IR'de 2873, 2863 cm^{-1} 'de, Raman'da 2885, 2862 cm^{-1} 'de elde edilmiştir. Bu moda ait hesaplanan teorik değerler ise 2896 ve 2880 cm^{-1} 'dir. CH_2 simetric gerilme bandı Raman'da 2873 cm^{-1} 'de gözlenmiş ve 2892 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Elde edilen verilere göre CH gerilme titreşimleri beklenen bölgede gözlenmiştir. Bütül grubunun CH_2 simetric bandları tarafından piperazinin pertürbe olmuş asimetric CH_2 bandlarına etkisi dışında halka üzerindeki yer değişiminin çok büyük bir etkisi yoktur.

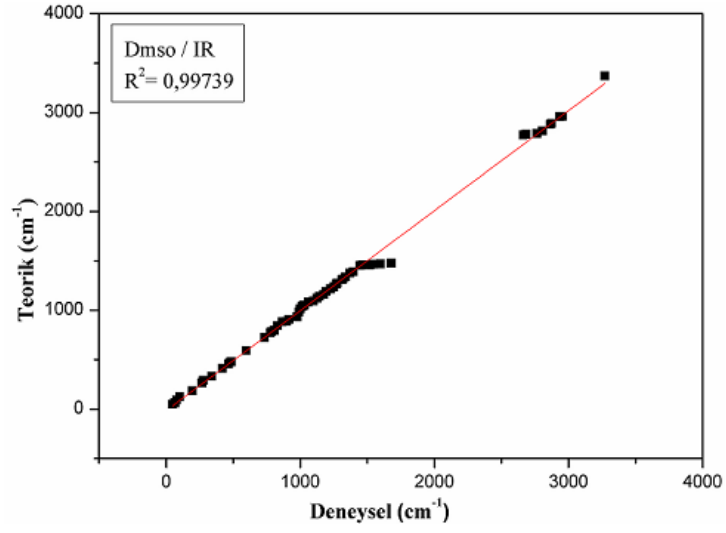
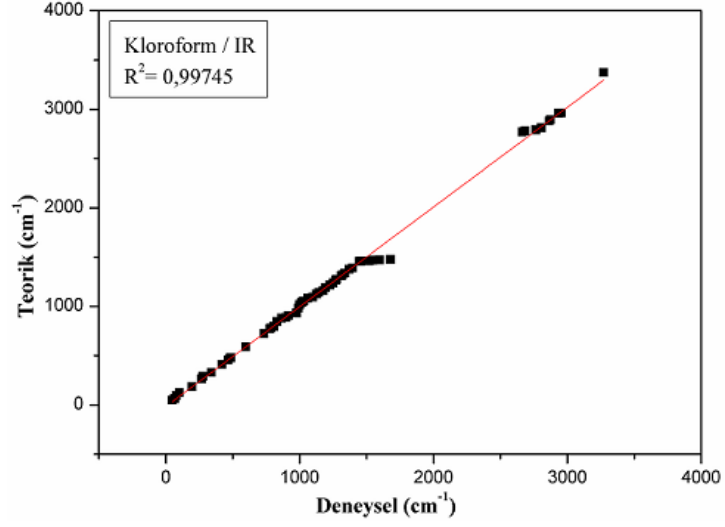
CH_2 'nin makaslama, kıvrırma, dalgalanma ve sallanma olarak bilinen açı bükülme titreşimleri şu şekilde işaretlenmiştir. Makaslama modu IR'de 1680, 1598, 1548, 1521, 1468, 1457, 1445 cm^{-1} 'de, Raman'da ise 1460 ve 1443 cm^{-1} 'de gözlenmiş olup bu moda ait teorik değerler 1483, 1476, 1472, 1470, 1466, 1462, 1460, 1459, 1452 cm^{-1} 'dir.

Deneysel ve teorik değerlerin uyumlu olduğu görülmektedir. CN titreşimlerinin olduğu bölgede birçok titreşim meydana geldiği için belirlenebilmesi zordur. Ancak teorik hesaplamaların da yardımıyla CN gerilme titreşimleri IR'de 1126, 1060 cm^{-1} 'de, Raman'da ise 1142, 1128, 1061 cm^{-1} 'de elde edilmiştir. CC gerilme modları 1100-890 cm^{-1} bölgesinde gözlenir. Bununla birlikte CCC ve CCN aı bükülme, NCCN, HCCH, HNCC ve CCCC burulma modları da düşük frekans bölgesinde gözlenir. Benzer sonuçlar hesaplama verilerinden de elde edilmiştir. 1bpp molekülü için elde edilen titreşim frekanslarının literatür ile de uyumlu olduğu görülmüştür (Zeroka, Jensen and Samuels, 1999, s. 130; Keresztury vd., 1993, s. 2010; Bytheway and Wong, 1998, s. 223).

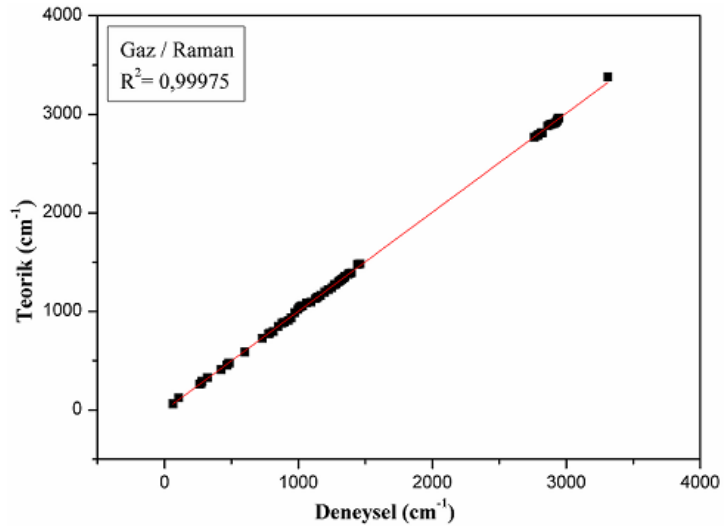
Ek-1 izelge E1.4-E1.6'daki çizelgeler kullanılarak deneysel titreşim frekanslarının teorik veriler ile uyumları incelenmiş ve korelasyon grafikleri çizilmiştir. Grafikler Şekil 7.8 ve 7.9'da verilmiştir. Buna göre korelasyon değerleri, gaz fazı için 0,99755 (IR) ve 0,99975 (R), kloroform için 0,99745 (IR) ve 0,99978 (R), dimetilsülfoksit için 0,99739 (IR) ve 0,99978 (R) olarak bulunmuştur. Sonuç olarak B3LYP metodu ve 6-31++G(d,p) baz setinin titreşim frekansları için güvenilir sonuçlar verdiği söylenebilir.



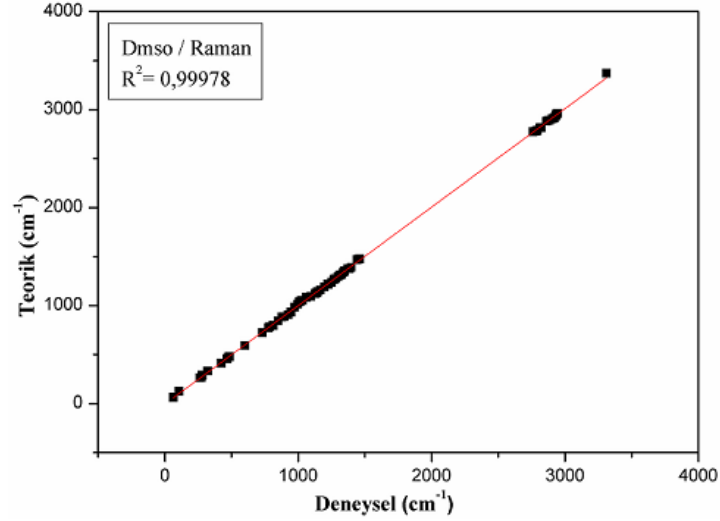
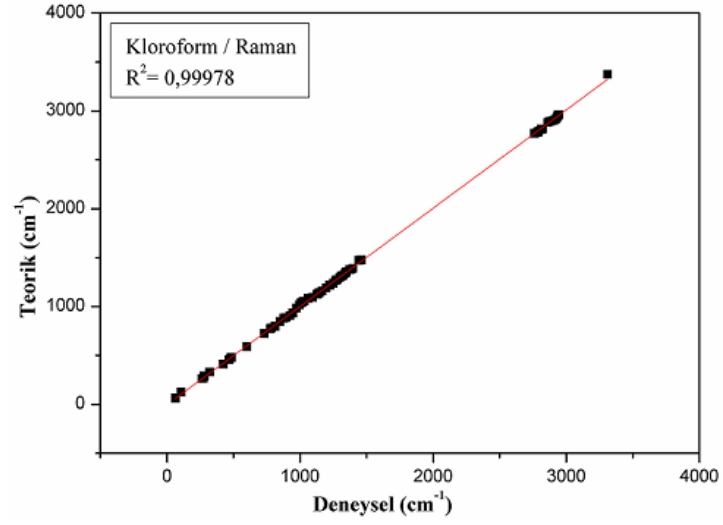
Şekil 7.8. 1bpp molekülünün infrared titreşim frekansları için korelasyon grafikleri



Şekil 7.8. (Devam) *Ibpp* molekülünün infrared titreşim frekansları için korelasyon grafikleri



Şekil 7.9. *Ibpp* molekülünün Raman titreşim frekansları için korelasyon grafikleri



Şekil 7.9. (Devam) *1bpp* molekülünün Raman titreşim frekansları için korelasyon grafikleri

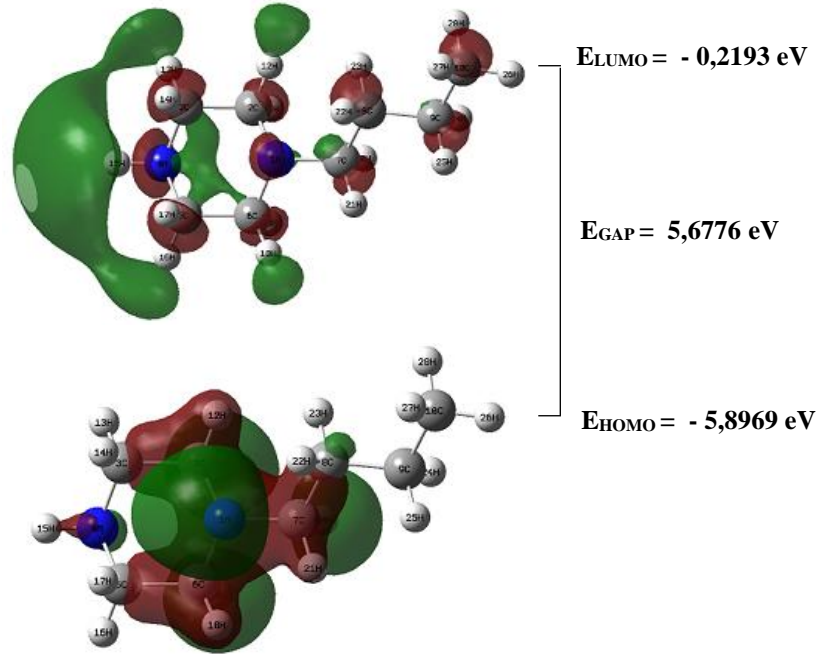
Çözücü etkisi

Ek-1'de *1bpp* molekülü için verilen Çizelge E1.4-E1.6'da üç farklı ortamdaki titreşim işaretlemeleri incelendiğinde birbiriyle uyumlu oldukları görülmektedir. Ortamın dielektrik sabitinin titreşim frekanslarına büyük etkisi olduğu bilindiğinden, teorik titreşim frekans değerlerinde değişiklikler meydana gelmiştir. NH ve CN bağ uzunluklarının gaz fazından çözücü ortamına geçildiğinde arttığı görülmüştür. Buna göre NH ve CN gerilme titreşim frekansları azalmalıdır. Ek-1'deki Çizelge E1.4-E1.6 incelendiğinde titreşim frekanslarının gaz fazından çözücü ortamına geçildiğinde azaldığı

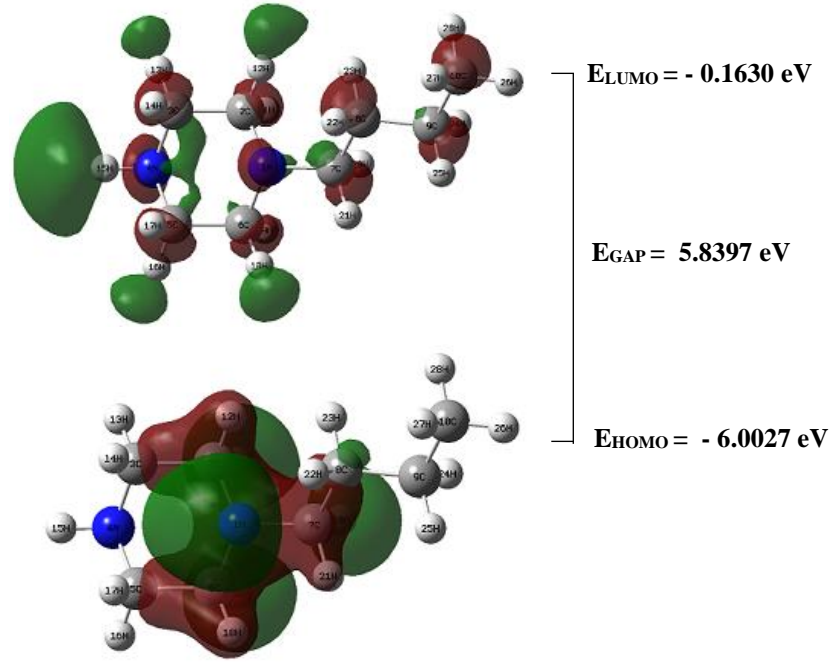
görülmektedir. Bu frekans kaymaları, yüksek dielektrik sabite sahip olan çözücü içerisindeki azot atomları üzerindeki pozitif karakterin artması şeklinde açıklanabilir.

Üç farklı ortamdaki titreşim şiddetleri incelendiğinde hesaplanan şiddetlerin deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğu görülmektedir. IR şiddetlerinin çözücü ortamında büyük oranda değişmesi beklenir ve bu çalışmada çözücü içerisindeki IR şiddetleri artmıştır. Ek-1 Çizelge E1.4-E1.6 ve Ek-2 Şekil E2.7-E2.12'den görüldüğü gibi hesaplanan IR şiddetlerinin çözücü ortamında gaz fazına göre birçok mod için büyük oranda değiştiği söylenebilir. IR şiddetleri gibi, molekül çözücü ortamında iken Raman şiddetlerinde de büyük değişiklikler olduğu görülmüştür. IR ve Raman şiddetleri için, dimetilsülfoksit çözücüsü içerisindeki artış kloroform çözücüsü içerisindeki artıştan daha büyüktür.

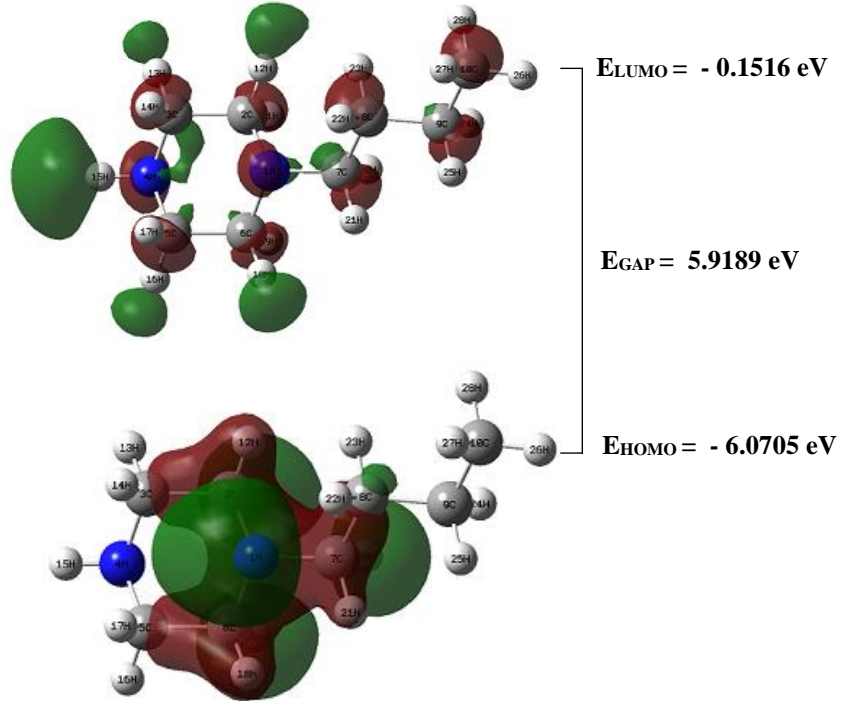
1bpp molekülü için HOMO karbon atomları ve piperazinin azot atomları üzerinde yoğunlaşırken ve LUMO N4 atomu üzerinde yer almıştır. Üç farklı ortam için sınır moleküler orbitallerin atomik yerleşimleri, sınır moleküler orbital enerjileri ve enerji farkı Şekil 7.10-7.12'de verilmiştir.



Şekil 7.10. 1bpp molekülünün gaz fazında HOMO ve LUMO geçiş enerji şeması



Şekil 7.11. *1bpp* molekülünün kloroform içerisindeki HOMO ve LUMO geçiş enerji şeması



Şekil 7.12. *1bpp* molekülünün dimetilsülfoksit içerisindeki HOMO ve LUMO geçiş enerji şeması

7.3. 1-Siklopentilpiperazin Molekülü

7.3.1. Geometrik yapının incelenmesi

1cPPP molekülünün C_s ve C_1 iki farklı nokta grubundaki dört konformasyonunun gaz fazında, kloroform ve dimetilsülfoksit çözücüleri içerisinde B3LYP/6-31++G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplanan optimize edilmiş geometrilerinin Gibbs serbest enerjileri, bağıl kararlılıkları ve denge sabitleri Çizelge 7.7’de verilmiştir. Gaz fazı için hesaplanan serbest enerjilere göre e-e formu e-a formuna göre 4,50 kcal/mol, a-e formuna göre 0,32 kcal/mol ve a-a formuna göre 4,10 kcal/mol enerji farkı ile daha karardır. e-a ve a-a formlarının enerji farkları 2 kcal/mol’den daha büyük olduğu için ihmal edilerek denge sabitleri hesaplanmamıştır.

Molekülün her bir konformasyonun mol kesri aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplanabilir:



Burada a, b, c, d sırasıyla e-e (C_1), a-e (C_1), e-e (C_s) ve a-e (C_s) konformasyonlarının mol kesridir. Yukarıda verilen denkleme göre;

$$\begin{aligned} K_{c1} &= \frac{N_b}{N_a} \\ K_{c2} &= \frac{N_c}{N_b} \\ K_{c3} &= \frac{N_d}{N_c} \end{aligned} \quad (7.30)$$

ve

$$N_a + N_b + N_c + N_d = 1$$

yazılabilir. Bu denklemlerde yer alan K_{c1} , K_{c2} , K_{c3} a, b, c ve d formları arasındaki konformasyon denge sabiti, N_a , N_b , N_c ve N_d ise a, b, c ve d konformasyonlarının mol kesri olarak adlandırılır. Burada;

$$\begin{aligned} N_a &= \frac{1}{1 + K_{c1} + K_{c1}K_{c2} + K_{c1}K_{c2}K_{c3}} \\ N_b &= \frac{K_{c1}}{1 + K_{c1} + K_{c1}K_{c2} + K_{c1}K_{c2}K_{c3}} \end{aligned} \quad (7.31)$$

$$N_c = \frac{K_{c1}K_{c2}}{1 + K_{c1} + K_{c1}K_{c2} + K_{c1}K_{c2}K_{c3}}$$

$$N_d = \frac{K_{c1}K_{c2}K_{c3}}{1 + K_{c1} + K_{c1}K_{c2} + K_{c1}K_{c2}K_{c3}}$$

$$K_c = e^{-\delta\Delta G/RT} , \quad \delta\Delta G = \Delta G_b - \Delta G_a \quad (7.32)$$

$$R = 1.987 \times 10^{-3} \text{ kcal/mol K} , \quad T = 298 \text{ K} \quad (7.33)$$

şeklindedir (Alver and Parlak, 2010, s. 87; Alver and Parlak, 2010, s. 4)

Yapılan hesaplama sonuçlarından 1cPPP molekülünün gaz fazında e-e (C₁) formunu % 54 oranında, a-e (C₁) formunu % 32 oranında, e-e (C_s) formunu % 9 oranında ve a-e (C_s) formunu % 5 oranında tercih ettiği elde edilmiştir. Gaz fazında e-e (C₁) formu diğer formlardan daha karardır. Polar olmayan bir çözücü olan kloroform içerisinde hesaplanan serbest enerjiler e-e (C₁) formunun en kararlı form olduğunu ve 1cPPP molekülünün e-e (C₁) formunu % 51 oranında, a-e (C₁) formunu % 33 oranında, e-e (C_s) formunu % 10 oranında, a-e (C_s) formunu % 6 oranında tercih ettiğini göstermektedir. Polar bir çözücü olan dimetilsülfoksit içerisinde hesaplanan serbest enerjiler ise e-e (C₁) formunun diğer formlardan kararlı olduğunu ve 1cPPP molekülünün e-e (C₁) formunu % 48 oranında, a-e (C₁) formunu % 34 oranında, e-e (C_s) formunu % 11 oranında, a-e (C_s) formunu % 7 oranında tercih ettiğini göstermektedir.

Çizelge 7.7. 1cppp molekülünün konformasyon enerjileri

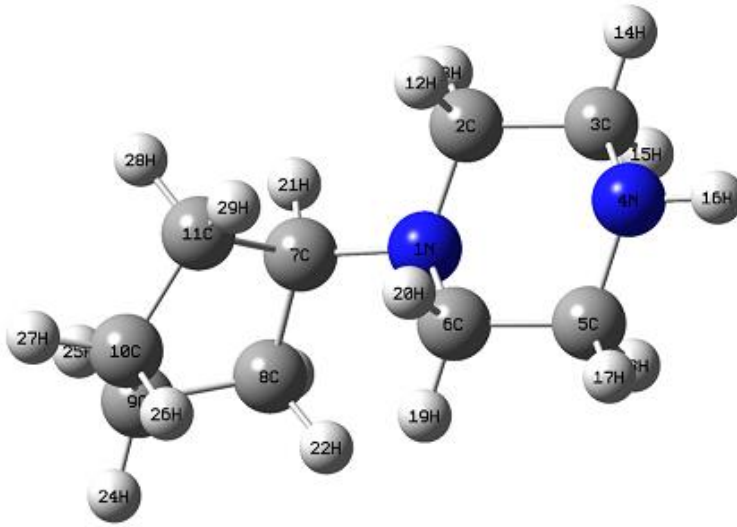
| Ortam / Özellik | B3LYP/6-31++G(d,p) | | | |
|---|--------------------|-------------|-------------|-------------|
| Nokta Grubu | C ₁ | | | |
| Konformasyon | e-a | e-e | a-e | a-a |
| Gaz Fazı | | | | |
| ΔG (Hartree) | -463,080940 | -463,088114 | -463,087603 | -463,081572 |
| Bağıl kararlılık ($\delta\Delta G$;kcal/mol) | 4,50 | 0,00 | 0,32 | 4,10 |
| Mol kesri (%) | 0 | 54 | 32 | 0 |
| Kloroform ($\epsilon = 4,9$) | | | | |
| ΔG (Hartree) | -463,084408 | -463,091914 | -463,091504 | -463,085425 |
| Görelî kararlılık ($\delta\Delta G$;kcal/mol) | 4,71 | 0,00 | 0,26 | 4,07 |
| Mol kesri (%) | 0 | 51 | 33 | 0 |
| Dimetilsülfoksit ($\epsilon = 46,7$) | | | | |
| ΔG (Hartree) | -463,087905 | -463,093715 | -463,093374 | -463,087329 |
| Görelî kararlılık ($\delta\Delta G$;kcal/mol) | 3,65 | 0,00 | 0,22 | 4,01 |
| Mol kesri (%) | 0 | 48 | 34 | 0 |

Çizelge 7.7. (Devam) 1cppp molekülünün konformasyon enerjileri

| Ortam / Özellik | B3LYP/6-31++G(d,p) | | | |
|---|--------------------|-------------|-------------|-----|
| Nokta Grubu | C _s | | | |
| Konformasyon | e-a | e-e | a-e | a-a |
| Gaz Fazı | | | | |
| ΔG (Hartree) | - | -463,086394 | -463,085951 | - |
| Bağıl kararlılık ($\delta\Delta G$;kcal/mol) | - | 1,08 | 1,36 | - |
| Mol kesri (%) | - | 9 | 5 | - |
| Kloroform ($\epsilon = 4,9$) | | | | |
| ΔG (Hartree) | - | -463,090323 | -463,089818 | - |
| Görelî kararlılık ($\delta\Delta G$;kcal/mol) | - | 1,00 | 1,32 | - |
| Mol kesri (%) | - | 10 | 6 | - |
| Dimetilsülfoksit ($\epsilon = 46,7$) | | | | |
| ΔG (Hartree) | - | -463,092278 | -463,091894 | - |
| Görelî kararlılık ($\delta\Delta G$;kcal/mol) | - | 0,91 | 1,15 | - |
| Mol kesri (%) | - | 11 | 7 | - |

B3LYP metodu ile 6-31++G(d,p) baz setinde hesaplanarak elde edilen bazı optimize geometrik parametreler (bağ uzunluğu, bağ açıları ve dihedral açıları) Çizelge 7.8’de verilmiştir. Burada kullanılan atom numaralarının yer aldığı 1cppp molekülünün şekli Şekil 7.13’de görülmektedir. 1cppp molekülünün geometrik yapısı ile ilgili deneysel

veriler literatürde yer almamaktadır. Bu nedenle hesaplamalar ile elde edilen teorik sonuçlar piperazin (Yokazeki and Kuchitsu, 1971, s. 2354) ve siklopentan (Ji and Lu, 2010, m881) bileşiklerinin deneysel verileri ile karşılaştırılmıştır. Gaz fazından çözücü ortamına geçildiğinde tüm parametrelerin değiştiği görülmüştür. 1cPPP molekülünün gaz fazında D(6;5;4;16) dihedral açısı e-e (C₁) formu için 177°, a-e (C₁) formu için 71°, e-e (C_s) formu için 178° ve a-e formu için 71° olarak bulunmuştur. Gaz fazında D(7;1;6;5) dihedral açısının büyüklüğü ise e-e (C₁) formu için 172°, a-e (C₁) formu için 171°, e-e (C_s) formu için 177° ve a-e (C_s) formu için 177° olarak bulunmuştur.



Şekil 7.13. Atom numaraları ile birlikte 1cPPP molekülünün moleküler yapısı

Çizelge 7.8. *1c3ppp* molekülünün optimize edilmiş bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları

| Parametre | DeneySEL | | Teorik e-e (C ₁) | | | |
|-------------------------|-----------------|--------------------------|---------------------------------|--------|--------|--------|
| | Bağ uzunlukları | Siklopentan ^a | Piperazin ^b | Gaz | Klrfm | Dmso |
| N4-H16 | | | | 1,016 | 1,017 | 1,017 |
| N1-C2 | | 1,467 | | 1,465 | 1,467 | 1,468 |
| N1-C6 | | 1,467 | | 1,465 | 1,467 | 1,468 |
| N1-C7 | | | | 1,472 | 1,475 | 1,476 |
| C2-C3 | | 1,540 | | 1,529 | 1,528 | 1,528 |
| C2-H12 | | 1,110 | | 1,107 | 1,107 | 1,107 |
| C2-H13 | | 1,110 | | 1,096 | 1,096 | 1,096 |
| C3-N4 | | 1,467 | | 1,464 | 1,466 | 1,467 |
| C3-H14 | | 1,110 | | 1,096 | 1,095 | 1,095 |
| C3-H15 | | 1,110 | | 1,106 | 1,105 | 1,105 |
| N4-C5 | | 1,467 | | 1,464 | 1,466 | 1,468 |
| C5-C6 | | 1,540 | | 1,530 | 1,529 | 1,529 |
| C5-H17 | | 1,110 | | 1,096 | 1,095 | 1,095 |
| C5-H18 | | 1,110 | | 1,106 | 1,105 | 1,105 |
| C6-H19 | | 1,110 | | 1,094 | 1,093 | 1,093 |
| C6-H20 | | 1,110 | | 1,106 | 1,106 | 1,106 |
| C7-C8 | 1,527 | | | 1,554 | 1,554 | 1,554 |
| C8-C9 | 1,522 | | | 1,538 | 1,538 | 1,538 |
| C9-C10 | 1,535 | | | 1,539 | 1,539 | 1,539 |
| C10-C11 | 1,529 | | | 1,542 | 1,542 | 1,542 |
| C7-C11 | 1,529 | | | 1,573 | 1,573 | 1,572 |
| <i>Bağ açıları</i> | | | | | | |
| C2-N1-C6 | | 109,0 | | 110,4 | 110,2 | 110,1 |
| N1-C2-C3 | | 110,4 | | 110,4 | 110,5 | 110,6 |
| H12-C2-H13 | | 109,1 | | 107,8 | 107,7 | 107,6 |
| C2-C3-N4 | | 110,4 | | 109,2 | 109,4 | 109,4 |
| H14-C3-H15 | | 109,1 | | 108,3 | 108,1 | 108,0 |
| C3-N4-C5 | | 109,0 | | 111,1 | 110,8 | 110,7 |
| N4-C5-C6 | | 110,4 | | 109,2 | 109,4 | 109,4 |
| H17-C5-H18 | | 109,1 | | 108,3 | 108,1 | 108,0 |
| N1-C6-C5 | | 110,4 | | 110,1 | 110,2 | 110,2 |
| H19-C6-H20 | | 109,1 | | 107,8 | 107,7 | 107,6 |
| C7-C8-C9 | 102,8 | | | 105,6 | 105,5 | 105,5 |
| C8-C9-C10 | 106,0 | | | 103,3 | 103,2 | 103,2 |
| C9-C10-C11 | 106,2 | | | 103,5 | 103,5 | 103,5 |
| C10-C11-C7 | 104,1 | | | 105,9 | 105,9 | 105,9 |
| <i>Dihedral açıları</i> | | | | | | |
| C7-N1-C2-C3 | | | | -169,9 | 170,8 | 171,1 |
| C7-N1-C6-C5 | | | | 171,2 | 172,2 | 172,5 |
| C2-C3-N4-C5 | | | | 59,0 | 58,9 | 58,8 |
| C6-C5-N4-H16 | | | | 177,2 | 178,6 | 179,1 |
| C2-C3-N4-H16 | | | | -177,6 | -179,0 | -179,5 |
| C11-C7-N1-C6 | | | | 52,7 | 52,9 | 52,7 |
| C11-C7-N1-C2 | | | | -76,3 | -75,4 | -75,3 |
| C8-C7-N1-C6 | | | | -70,0 | -69,8 | -70,0 |
| C8-C7-N1-C2 | | | | 161,0 | 161,9 | 162,0 |
| C9-C8-C7-N1 | | | | 145,9 | 146,0 | 146,2 |
| C10-C11-C7-N1 | | | | -117,9 | -118,1 | -118,2 |

Kaynak: ^aYokozeki and Kuchitsu, 1971, s. 2354.

^bJi and Lu, 2010, m881.

Çizelge 7.8. (Devam) 1cPPP molekülünün optimize edilmiş bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları

| Parametre | DeneySEL | | Teorik a-e (C ₁) | | |
|-------------------------|--------------------------|------------------------|---------------------------------|--------|--------|
| | Siklopentan ^a | Piperazin ^b | Gaz | Klrfm | Dmso |
| <i>Bağ uzunlukları</i> | | | | | |
| N4-H16 | | | 1,019 | 1,019 | 1,019 |
| N1-C2 | | 1,467 | 1,464 | 1,466 | 1,467 |
| N1-C6 | | 1,467 | 1,464 | 1,466 | 1,468 |
| N1-C7 | | | 1,473 | 1,475 | 1,477 |
| C2-C3 | | 1,540 | 1,535 | 1,534 | 1,534 |
| C2-H12 | | 1,110 | 1,111 | 1,110 | 1,109 |
| C2-H13 | | 1,110 | 1,097 | 1,097 | 1,096 |
| C3-N4 | | 1,467 | 1,466 | 1,469 | 1,471 |
| C3-H14 | | 1,110 | 1,096 | 1,095 | 1,095 |
| C3-H15 | | 1,110 | 1,097 | 1,098 | 1,098 |
| N4-C5 | | 1,467 | 1,465 | 1,469 | 1,470 |
| C5-C6 | | 1,540 | 1,536 | 1,535 | 1,535 |
| C5-H17 | | 1,110 | 1,096 | 1,095 | 1,095 |
| C5-H18 | | 1,110 | 1,097 | 1,097 | 1,098 |
| C6-H19 | | 1,110 | 1,095 | 1,094 | 1,094 |
| C6-H20 | | 1,110 | 1,110 | 1,109 | 1,108 |
| C7-C8 | 1,527 | | 1,554 | 1,553 | 1,553 |
| C8-C9 | 1,522 | | 1,538 | 1,538 | 1,538 |
| C9-C10 | 1,535 | | 1,539 | 1,539 | 1,539 |
| C10-C11 | 1,529 | | 1,542 | 1,542 | 1,542 |
| C7-C11 | 1,529 | | 1,573 | 1,573 | 1,572 |
| <i>Bağ açıları</i> | | | | | |
| C2-N1-C6 | | 109,0 | 110,4 | 110,1 | 109,9 |
| N1-C2-C3 | | 110,4 | 110,5 | 110,6 | 110,6 |
| H12-C2-H13 | | 109,1 | 107,2 | 107,3 | 107,3 |
| C2-C3-N4 | | 110,4 | 113,5 | 113,5 | 113,5 |
| H14-C3-H15 | | 109,1 | 107,7 | 107,7 | 107,7 |
| C3-N4-C5 | | 109,0 | 110,9 | 110,7 | 110,7 |
| N4-C5-C6 | | 110,4 | 113,5 | 113,5 | 113,5 |
| H17-C5-H18 | | 109,1 | 107,7 | 107,7 | 107,7 |
| N1-C6-C5 | | 110,4 | 110,1 | 110,2 | 110,2 |
| H19-C6-H20 | | 109,1 | 107,2 | 107,2 | 107,3 |
| C7-C8-C9 | 102,8 | | 105,5 | 105,4 | 105,4 |
| C8-C9-C10 | 106,0 | | 103,2 | 103,2 | 103,2 |
| C9-C10-C11 | 106,2 | | 103,6 | 103,6 | 103,6 |
| C10-C11-C7 | 104,1 | | 105,9 | 105,9 | 105,9 |
| <i>Dihedral açıları</i> | | | | | |
| C7-N1-C2-C3 | | | -169,5 | -170,3 | -170,7 |
| C7-N1-C6-C5 | | | 170,8 | 171,7 | 172,1 |
| C2-C3-N4-C5 | | | 50,1 | 50,1 | 50,1 |
| C6-C5-N4-H16 | | | 70,6 | 69,4 | 69,0 |
| C2-C3-N4-H16 | | | -71,0 | -69,8 | -69,5 |
| C11-C7-N1-C6 | | | 52,9 | 52,8 | 52,7 |
| C11-C7-N1-C2 | | | -76,5 | -75,5 | -75,1 |
| C8-C7-N1-C6 | | | -69,9 | -70,0 | -70,1 |
| C8-C7-N1-C2 | | | 160,7 | 161,7 | 162,1 |
| C9-C8-C7-N1 | | | 146,8 | 146,9 | 146,9 |
| C10-C11-C7-N1 | | | -118,9 | -119,0 | -118,9 |

Kaynak: ^aYokazeki and Kuchitsu, 1971, s. 2354.

^bJi and Lu, 2010, m881.

Çizelge 7.8. (Devam) 1cPPP molekülünün optimize edilmiş bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları

| Parametre | DeneySEL | | Teorik e-e (C _s) | | |
|------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------------|--------|--------|
| | Siklopentan ^a | Piperazin ^b | Gaz | Kııfrm | Dmso |
| <i>Bağ uzunlukları</i> | | | | | |
| N4-H16 | | | 1,016 | 1,017 | 1,017 |
| N1-C2 | | 1,467 | 1,469 | 1,471 | 1,471 |
| N1-C6 | | 1,467 | 1,469 | 1,471 | 1,471 |
| N1-C7 | | | 1,468 | 1,470 | 1,471 |
| C2-C3 | | 1,540 | 1,528 | 1,528 | 1,528 |
| C2-H12 | | 1,110 | 1,093 | 1,093 | 1,092 |
| C2-H13 | | 1,110 | 1,108 | 1,108 | 1,108 |
| C3-N4 | | 1,467 | 1,463 | 1,465 | 1,466 |
| C3-H14 | | 1,110 | 1,096 | 1,095 | 1,095 |
| C3-H15 | | 1,110 | 1,106 | 1,105 | 1,105 |
| N4-C5 | | 1,467 | 1,463 | 1,465 | 1,466 |
| C5-C6 | | 1,540 | 1,528 | 1,528 | 1,528 |
| C5-H17 | | 1,110 | 1,096 | 1,095 | 1,095 |
| C5-H18 | | 1,110 | 1,106 | 1,105 | 1,105 |
| C6-H19 | | 1,110 | 1,093 | 1,093 | 1,092 |
| C6-H20 | | 1,110 | 1,108 | 1,108 | 1,108 |
| C7-C8 | 1,527 | | 1,543 | 1,542 | 1,542 |
| C8-C9 | 1,522 | | 1,545 | 1,545 | 1,546 |
| C9-C10 | 1,535 | | 1,558 | 1,558 | 1,558 |
| C10-C11 | 1,529 | | 1,545 | 1,545 | 1,546 |
| C7-C11 | 1,529 | | 1,543 | 1,542 | 1,542 |
| <i>Bağ açıları</i> | | | | | |
| C2-N1-C6 | | 109,0 | 109,9 | 109,7 | 109,7 |
| N1-C2-C3 | | 110,4 | 111,0 | 111,1 | 111,2 |
| H12-C2-H13 | | 109,1 | 107,9 | 107,8 | 107,7 |
| C2-C3-N4 | | 110,4 | 109,4 | 109,6 | 109,7 |
| H14-C3-H15 | | 109,1 | 108,1 | 108,0 | 107,9 |
| C3-N4-C5 | | 109,0 | 110,7 | 110,4 | 110,3 |
| N4-C5-C6 | | 110,4 | 109,4 | 109,6 | 109,7 |
| H17-C5-H18 | | 109,1 | 108,1 | 108,0 | 107,9 |
| N1-C6-C5 | | 110,4 | 111,0 | 111,1 | 111,2 |
| H19-C6-H20 | | 109,1 | 107,9 | 107,8 | 107,7 |
| C7-C8-C9 | 102,8 | | 104,9 | 104,8 | 104,8 |
| C8-C9-C10 | 106,0 | | 105,8 | 105,8 | 105,9 |
| C9-C10-C11 | 106,2 | | 105,8 | 105,8 | 105,9 |
| C10-C11-C7 | 104,1 | | 104,9 | 104,8 | 104,8 |
| <i>Dihedral açılar</i> | | | | | |
| C7-N1-C2-C3 | | | 177,0 | 178,0 | 178,4 |
| C7-N1-C6-C5 | | | -177,0 | -178,0 | -178,4 |
| C2-C3-N4-C5 | | | -59,2 | -59,1 | -59,1 |
| C6-C5-N4-H16 | | | -177,6 | -179,0 | -179,5 |
| C2-C3-N4-H16 | | | 177,6 | 179,0 | 179,5 |
| C11-C7-N1-C6 | | | 175,9 | 176,4 | 176,5 |
| C11-C7-N1-C2 | | | -59,4 | -59,6 | -59,7 |
| C8-C7-N1-C6 | | | 59,4 | 59,6 | 59,7 |
| C8-C7-N1-C2 | | | -175,9 | -176,4 | -176,5 |
| C9-C8-C7-N1 | | | 161,7 | 162,1 | 162,3 |
| C10-C11-C7-N1 | | | -161,7 | -162,1 | -162,3 |

Kaynak: ^aYokazeki and Kuchitsu, 1971, s. 2354.

^bJi and Lu, 2010, m881.

Çizelge 7.8. (Devam) 1cPPP molekülünün optimize edilmiş bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları

| Parametre | DeneySEL | | Teorik a-e (C _s) | | |
|------------------------|--------------------------|------------------------|---------------------------------|--------|--------|
| | Siklopentan ^a | Piperazin ^b | Gaz | Kııfrm | Dmso |
| <i>Bağ uzunlukları</i> | | | | | |
| N4-H16 | | | 1,019 | 1,019 | 1,019 |
| N1-C2 | | 1,467 | 1,468 | 1,470 | 1,471 |
| N1-C6 | | 1,467 | 1,468 | 1,470 | 1,471 |
| N1-C7 | | | 1,468 | 1,470 | 1,472 |
| C2-C3 | | 1,540 | 1,535 | 1,534 | 1,534 |
| C2-H12 | | 1,110 | 1,094 | 1,093 | 1,093 |
| C2-H13 | | 1,110 | 1,112 | 1,111 | 1,110 |
| C3-N4 | | 1,467 | 1,464 | 1,468 | 1,469 |
| C3-H14 | | 1,110 | 1,096 | 1,095 | 1,095 |
| C3-H15 | | 1,110 | 1,098 | 1,098 | 1,098 |
| N4-C5 | | 1,467 | 1,464 | 1,468 | 1,469 |
| C5-C6 | | 1,540 | 1,535 | 1,534 | 1,534 |
| C5-H17 | | 1,110 | 1,096 | 1,095 | 1,095 |
| C5-H18 | | 1,110 | 1,098 | 1,098 | 1,098 |
| C6-H19 | | 1,110 | 1,094 | 1,093 | 1,093 |
| C6-H20 | | 1,110 | 1,112 | 1,111 | 1,110 |
| C7-C8 | 1,527 | | 1,543 | 1,542 | 1,542 |
| C8-C9 | 1,522 | | 1,545 | 1,545 | 1,546 |
| C9-C10 | 1,535 | | 1,558 | 1,558 | 1,558 |
| C10-C11 | 1,529 | | 1,545 | 1,545 | 1,546 |
| C7-C11 | 1,529 | | 1,543 | 1,542 | 1,542 |
| <i>Bağ açıları</i> | | | | | |
| C2-N1-C6 | | 109,0 | 109,9 | 109,6 | 109,5 |
| N1-C2-C3 | | 110,4 | 111,0 | 111,2 | 111,2 |
| H12-C2-H13 | | 109,1 | 107,3 | 107,4 | 107,4 |
| C2-C3-N4 | | 110,4 | 113,8 | 113,8 | 113,8 |
| H14-C3-H15 | | 109,1 | 107,5 | 107,5 | 107,5 |
| C3-N4-C5 | | 109,0 | 110,5 | 110,3 | 110,3 |
| N4-C5-C6 | | 110,4 | 113,8 | 113,8 | 113,8 |
| H17-C5-H18 | | 109,1 | 107,5 | 107,5 | 107,5 |
| N1-C6-C5 | | 110,4 | 111,0 | 111,2 | 111,2 |
| H19-C6-H20 | | 109,1 | 107,3 | 107,4 | 107,4 |
| C7-C8-C9 | 102,8 | | 104,9 | 104,8 | 104,8 |
| C8-C9-C10 | 106,0 | | 105,8 | 105,9 | 105,9 |
| C9-C10-C11 | 106,2 | | 105,8 | 105,9 | 105,9 |
| C10-C11-C7 | 104,1 | | 104,9 | 104,8 | 104,8 |
| <i>Dihedral açılar</i> | | | | | |
| C7-N1-C2-C3 | | | 176,7 | 177,5 | 177,8 |
| C7-N1-C6-C5 | | | -176,7 | -177,5 | -177,8 |
| C2-C3-N4-C5 | | | -50,3 | -50,4 | -50,4 |
| C6-C5-N4-H16 | | | -70,7 | -69,5 | -69,1 |
| C2-C3-N4-H16 | | | 70,7 | 69,5 | 69,1 |
| C11-C7-N1-C6 | | | 175,8 | 176,4 | 176,6 |
| C11-C7-N1-C2 | | | -59,3 | -59,6 | -59,8 |
| C8-C7-N1-C6 | | | 59,3 | 59,6 | 59,8 |
| C8-C7-N1-C2 | | | -175,8 | -176,4 | -176,6 |
| C9-C8-C7-N1 | | | 161,8 | 162,2 | 162,3 |
| C10-C11-C7-N1 | | | -161,8 | -162,2 | -162,3 |

Kaynak: ^aYokazeki and Kuchitsu, 1971, s. 2354.

^bJi and Lu, 2010, m881.

1cPPP molekülünün e-e (C₁), a-e (C₁), e-e (C_s) ve a-e (C_s) formları için B3LYP metodu ile 6-31++G(d,p) baz setinde hesaplanan ısı kapasitesi, sıfır nokta titreşim enerjisi, entropi gibi termodinamik parametreleri Çizelge 7.9'da verilmiştir. Sıfır nokta titreşim enerjisinde çok küçük değişimler meydana gelmiştir. Toplam enerji ve entropideki değişimler oda sıcaklığında ele alınmıştır. Çözücü ortamındaki dipol momentin gaz fazındaki dipol moment değerine göre daha büyük olması beklenir. Bu durum Çizelge 7.9'da görülmektedir. Ortamın dielektrik sabiti arttıkça dipol moment artmaktadır ve bu artış gaz fazı ile polar olmayan çözücü ortamında % 11 ile % 30 arasında değişirken, gaz fazı ile polar çözücü ortamında % 21 ile % 49 arasında değişmektedir.

Çizelge 7.9. 1cPPP molekülünün bazı termodinamik parametreleri

| Parametreler | e-e (C ₁) | | |
|---|-----------------------|---------|---------|
| | Gaz | Klrfm | Dmso |
| Termal toplam enerji, (kcal/mol) | 175,042 | 174,926 | 174,870 |
| Titreşim enerjisi, (kcal/mol) | 173,265 | 173,149 | 173,092 |
| Sıfır nokta titreşim enerjisi, (kcal/mol) | 168,638 | 168,526 | 168,477 |
| Entropi, (cal/mol K) | 99,286 | 99,356 | 99,176 |
| Isı kapasitesi, (cal/mol K) | 41,235 | 41,245 | 41,260 |
| Dipol moment (Debye) | 0,381 | 0,442 | 0,462 |

Çizelge 7.9. (Devam) 1cPPP molekülünün bazı termodinamik parametreleri

| Parametreler | a-e (C ₁) | | |
|---|-----------------------|---------|---------|
| | Gaz | Klrfm | Dmso |
| Termal toplam enerji, (kcal/mol) | 174,970 | 174,912 | 174,896 |
| Titreşim enerjisi, (kcal/mol) | 173,192 | 173,134 | 173,118 |
| Sıfır nokta titreşim enerjisi, (kcal/mol) | 168,542 | 168,495 | 168,488 |
| Entropi, (cal/mol K) | 99,515 | 99,393 | 99,200 |
| Isı kapasitesi, (cal/mol K) | 41,368 | 41,354 | 41,351 |
| Dipol moment (Debye) | 1,710 | 2,215 | 2,520 |

Çizelge 7.9. 1cPPP molekülünün bazı termodinamik parametreleri

| Parametreler | e-e (C _s) | | |
|---|-----------------------|---------|---------|
| | Gaz | Klrfm | Dmso |
| Termal toplam enerji, (kcal/mol) | 174,498 | 174,383 | 174,304 |
| Titreşim enerjisi, (kcal/mol) | 172,721 | 172,605 | 172,527 |
| Sıfır nokta titreşim enerjisi, (kcal/mol) | 168,465 | 168,366 | 168,291 |
| Entropi, (cal/mol K) | 96,038 | 95,930 | 95,860 |
| Isı kapasitesi, (cal/mol K) | 39,305 | 39,293 | 39,314 |
| Dipol moment (Debye) | 0,478 | 0,531 | 0,583 |

Çizelge 7.9. (Devam) *1cppp* molekülünün bazı termodinamik parametreleri

| Parametreler | a-e (C _s) | | |
|---|-----------------------|---------|---------|
| | Gaz | Klrfm | Dmso |
| Termal toplam enerji, (kcal/mol) | 174,447 | 174,365 | 174,309 |
| Titreşim enerjisi, (kcal/mol) | 172,670 | 172,588 | 172,532 |
| Sıfır nokta titreşim enerjisi, (kcal/mol) | 168,396 | 168,313 | 168,253 |
| Entropi, (cal/mol K) | 96,188 | 96,257 | 96,283 |
| Isı kapasitesi, (cal/mol K) | 39,423 | 39,432 | 39,459 |
| Dipol moment (Debye) | 1,617 | 2,106 | 2,417 |

7.3.2. Titreşim Frekanslarının İncelenmesi

Literatürde *1cppp* molekülünün 4000-50 cm⁻¹ bölgesinde titreşim frekansları ve işaretlemeleri ilgili bir çalışma bulunmamaktadır. Ölçülen ve hesaplanan titreşim frekansları, titreşim işaretlemeleri ve şiddetleri Ek-1'de Çizelge E1.7-E1.9'da verilmiştir. Teorik ve deneysel titreşim spektrumları ise Ek-2 Şekil E2.13-E2.18'de verilmiştir.

1cppp molekülü 29 atomlu bir molekül olduğundan 81 normal titreşim moduna sahiptir. Molekülün en kararlı formu C₁ nokta grubuna aittir ve sadece E özdeşlik simetri elemanı veya işlemine sahiptir. C₁ nokta grubunun e-e formundaki molekülün titreşim modlarının işaretlemeleri VEDA 4 programı ile yapılmış olup Ek-1'de Çizelge E1.7-E1.9'da verilmiştir. Bu hesaplamalara göre *1cppp* molekülünün 9 normal titreşim modu 400 cm⁻¹'in altında iken 72 normal titreşim modu 4000 cm⁻¹ ile 400 cm⁻¹ arasındaki bölgede yer almaktadır.

Spektrumların yüksek frekans bölgesi piperazin grubunun karakteristik NH gerilme bandlarını içermektedir. Serbest piperazin molekülünün IR spektrumunda 3225 cm⁻¹'de NH bandı bulunmaktadır (Hendra and Powell, 1962, s. 304). IR spektrumunda 3266 cm⁻¹'de ve Raman spektrumunda 3256 cm⁻¹'de gözlenen güçlü band NH gerilme titreşimine aittir. *1cppp* molekülünün simetrik ve asimetrik CH₂ gerilme titreşimleri piperazin ve siklopentan gruplarından kaynaklanmaktadır. IR spektrumunda 2955 cm⁻¹'de ve Raman spektrumunda 2971 cm⁻¹'de gözlenen titreşim bandı bu grupların her ikisinden kaynaklanan simetrik ve asimetrik CH₂ titreşimleri sebebiyle meydana gelmiştir. Bu bandların hesaplanan teorik değerleri ise 2967 cm⁻¹ ve 2958 cm⁻¹'dir. Siklopentanın CH₂ gerilme titreşimleri IR spektrumunda 2866 cm⁻¹ ve 2791 cm⁻¹ gözlenirken Raman spektrumunda 2878 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Bu bandlar için hesaplanan teorik değerler ise 2896 cm⁻¹ ve 2891 cm⁻¹ olarak bulunmuştur. *1cppp* molekülünde piperazin grubuna ait CH₂ gerilme titreşimleri IR spektrumunda 2940 cm⁻¹ ile 2600 cm⁻¹ arasında gözlenirken Raman spektrumunda 2933 cm⁻¹ ile 2764 cm⁻¹ arasında

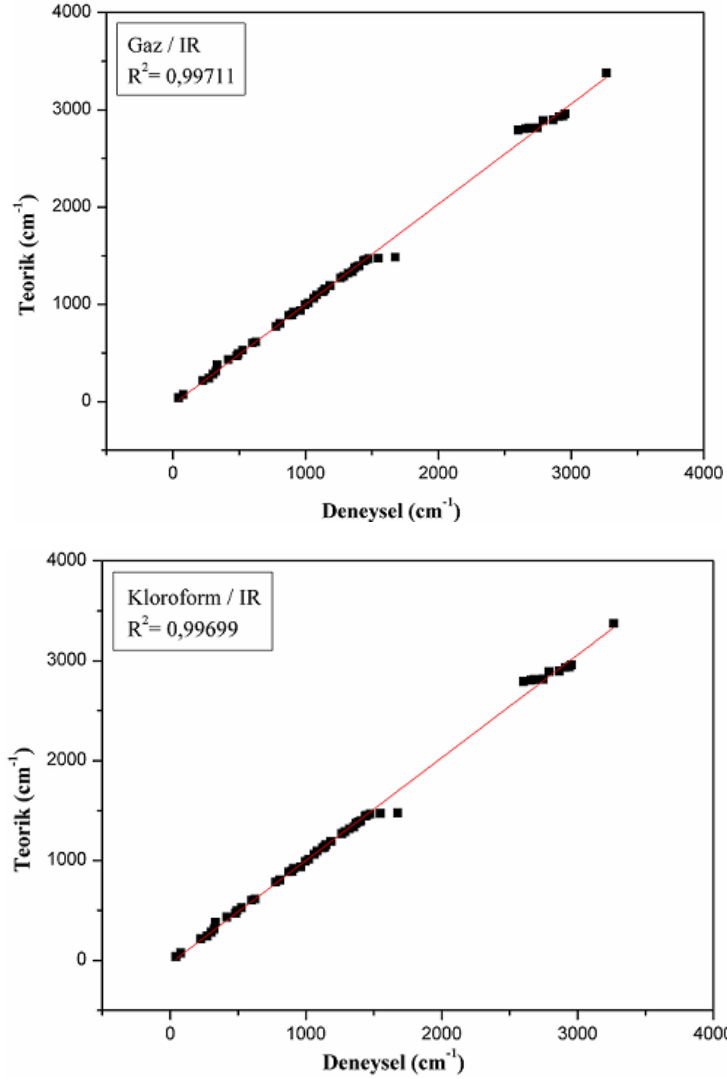
gözlenmiştir. Bu titreşimlere ait teorik değerler ise 2936 cm^{-1} ile 2793 cm^{-1} arasında elde edilmiştir. Ek-1 Çizelge E.1.7-E.1.9 ve Ek-2 Şekil E2.13-E2.18'de spektrumların yüksek frekans bölgesinde deneysel ve teorik şiddetler arasında bazı farklılıklar olduğu görülmektedir. Bu farklılıklar anharmoniklik ile açıklanabilir. Ayrıca hesaplamalar gaz fazında bulunan tek bir molekül için yapılırken deneysel veriler molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerin varlığında elde edilmiştir. Bu farklılıklar hidrojen bağı nedeniyle oluşan etkileşimler ve Raman için kullanılan lazerden de kaynaklanmış olabilir (Bağlayan vd., 2014, s. 1654).

Makaslama, kıvrırma, dalgalanma ve sallanmadan oluşan temel CH_2 titreşimleri $1600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde beklenir (Vedal vd., 1976, s. 887). Bu titreşimler CH_2 dalgalanma, CH_2 kıvrırma, CH_2 sallanma, CH_2 makaslama, CNH açılı bükülme, CC veya CN gerilme titreşimlerinin kombinasyonlarından oluşmaktadır. Piperazin ve siklopentan gruplarının her ikisinden de kaynaklanan CH_2 makaslama titreşimi IR spektrumunda 1450 cm^{-1} 'de, Raman spektrumunda ise 1458 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. IR spektrumunda 1388 cm^{-1} , 1369 cm^{-1} , 1354 cm^{-1} 'de, Raman spektrumunda ise 1394 cm^{-1} , 1367 cm^{-1} , 1339 cm^{-1} , 1311 cm^{-1} 'de gözlenen bandlar CNH bükülme titreşimlerine aittir ve bu modlar için teorik değerler 1389 cm^{-1} , 1374 cm^{-1} , 1335 cm^{-1} , 1311 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Piperazin halkasındaki CN gerilme titreşimi IR spektrumunda 1138 cm^{-1} , 1123 cm^{-1} , 1084 cm^{-1} 'de, Raman spektrumunda ise 1129 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} 'de gözlenmiş olup bu moda ait teorik değerler 1137 cm^{-1} , 1128 cm^{-1} , 1097 cm^{-1} olarak elde edilmiştir. Piperazin ve siklopentan gruplarından kaynaklanan CC gerilme titreşimi IR spektrumunda 873 cm^{-1} 'de, NC gerilme titreşimi ise Raman spektrumunda 889 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu modların teorik değerleri sırasıyla 886 cm^{-1} ve 889 cm^{-1} olarak elde edilmiştir.

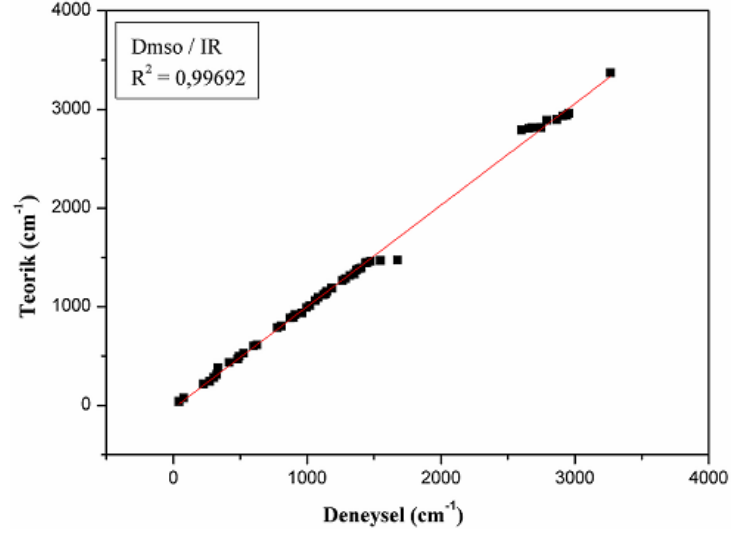
CC veya CN gerilme, CCC veya CCH açılı bükülmesi ve bazı burulma modları $1000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde baskın iken CCC veya CCN açılı bükülme ve CCCN, CCNH, CCCH veya CCCC burulma modları düşük frekans bölgesinde gözlenir. Benzer sonuçlar hesaplamalarda da görülmüştür. Spektrumun düşük frekans bölgesindeki titreşim modları bazı iç koordinatların katkılarını içerir ve bunların işaretlemeleri iki iç koordinatın bire indirgeme yaklaşımına sahiptir.

Ek-1 Çizelge E1.7-E1.9 ve Ek-2 Şekil E2.13-E2.18 incelendiğinde deneysel ve teorik titreşim frekanslarının uyumlu olduğu görülmektedir. Deneysel titreşim frekanslarını karşılaştırabilmek amacıyla yapılan teorik hesaplamalara dayanarak gaz fazı, kloroform ve dimetilsülfoksit çözücü ortamları için çizilen korelasyon grafikleri

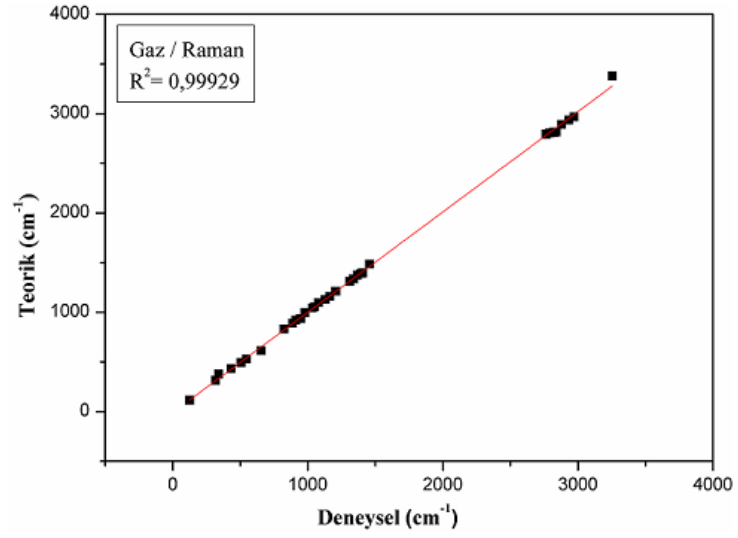
Şekil 7.14 ve 7.15’de verilmiştir. Deneysel ve teorik titreşim frekansları arasındaki korelasyon değerleri gaz fazı için 0,99711 (IR) ve 0,99929 (R), kloroform için 0,99699 (IR) ve 0,99933 (R), dimetilsülfoksit için 0,99692 (IR) ve 0,99934 (R) olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre B3LYP metodu ve 6-31++G(d,p) baz setinin 1cPPP molekülünün titreşim frekansları için güvenilir sonuçlar verdiği söylenebilir.



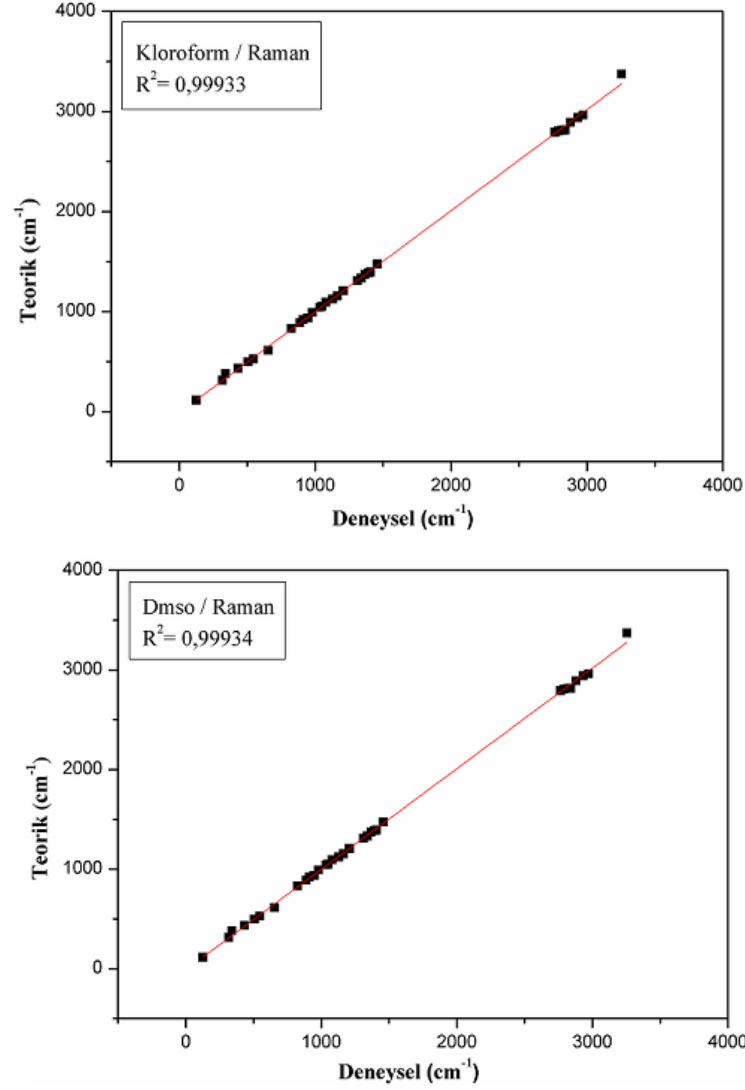
Şekil 7.14. 1cPPP molekülünün infrared titreşim frekansları için korelasyon grafikleri



Şekil 7.14. (Devam) *Icppp* molekülünün infrared titreşim frekansları için korelasyon grafikleri



Şekil 7.15. *Icppp* molekülünün Raman titreşim frekansları için korelasyon grafikleri



Şekil 7.15. (Devam) *1cPPP* molekülünün Raman titreşim frekansları için korelasyon grafikleri

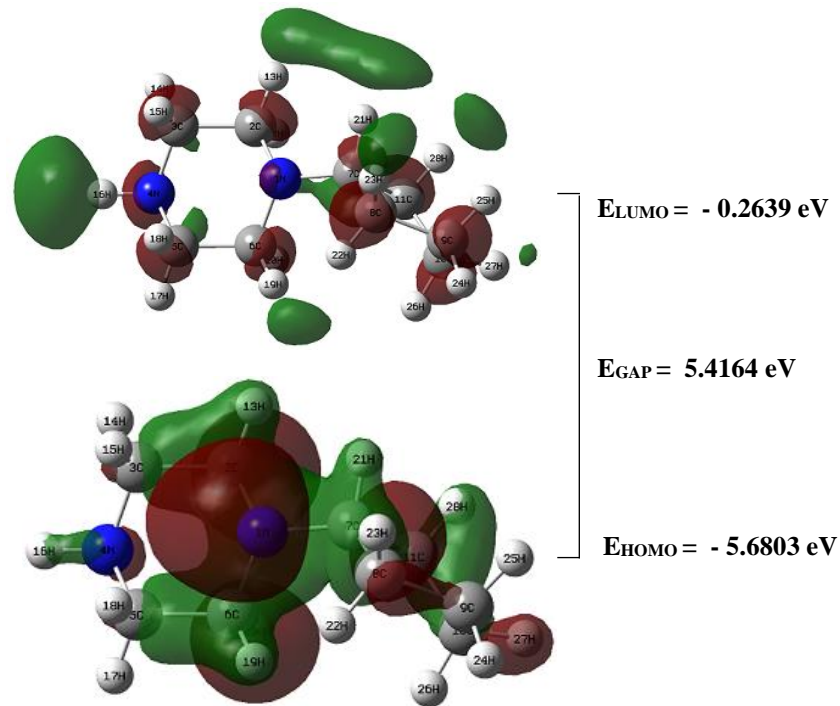
Çözücü etkisi

Ek 1'deki Çizelge E.1.7-E.1.9 ve Ek-2 Şekil E2.13-E2.18 kullanılarak üç farklı ortamda *1cPPP* molekülü için titreşim işaretlemeleri birebir incelendiğinde birbiriyle uyumlu oldukları görülmektedir. Ortamın dielektrik sabitinin titreşim işaretlemeleri üzerinde büyük bir etkisi olduğundan hesaplanan teorik titreşim frekans değerlerinde değişimler meydana gelmiştir. Burada bazı önemli titreşim modları ele alınmıştır. Gaz fazından çözücü ortamına geçildiğinde NH ve CN bağ uzunluklarının arttığı görülmüştür. Bu durumda NH ve CN gerilme titreşim frekansları azalmalıdır. EK-1'deki Çizelge E1.7-E1.9 incelendiğinde *1cPPP* molekülü için gaz fazından çözücü ortamına geçildiğinde titreşim frekanslarının azaldığı görülmektedir. Bu frekans kaymaları yüksek dielektrik

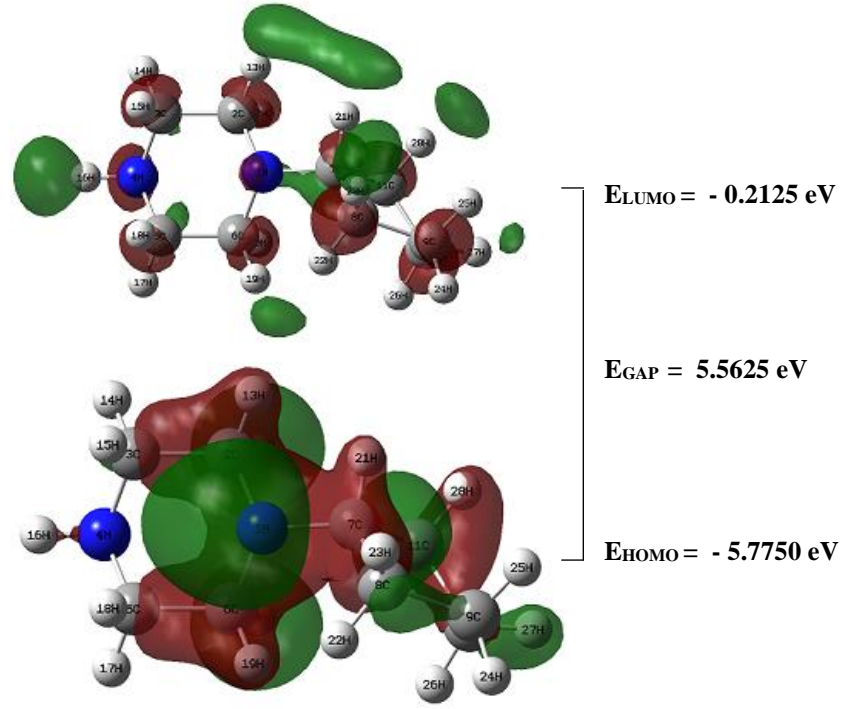
sabite sahip olan çözücü ortamında bulunan azot atomları üzerindeki pozitif karakterin artması şeklinde açıklanabilir.

Spektrumun yüksek ve düşük frekans bölgesinde gaz fazında hesaplanan titreşim şiddetleri deneysel değerler ile uyum içindedir. IR şiddetlerinin çözücü ortamında gaz fazına göre büyük oranda değişmesi beklenir ve bu çalışmada çözücü içerisindeki IR şiddetleri artmıştır. Ek-1 Çizelge E1.7-E1.9 ve Ek-2 Şekil E2.13-E2.18’de çözücü ortamında gaz fazına göre birçok mod için şiddetin arttığı görülmektedir. Çözücü ortamında IR şiddetleri gibi Raman şiddetlerinde de değişimler meydana gelmiştir. IR ve Raman şiddetleri için dimetilsülfoksit çözücüsü içerisindeki artış kloroform çözücüsü içerisindeki artışa göre daha fazladır.

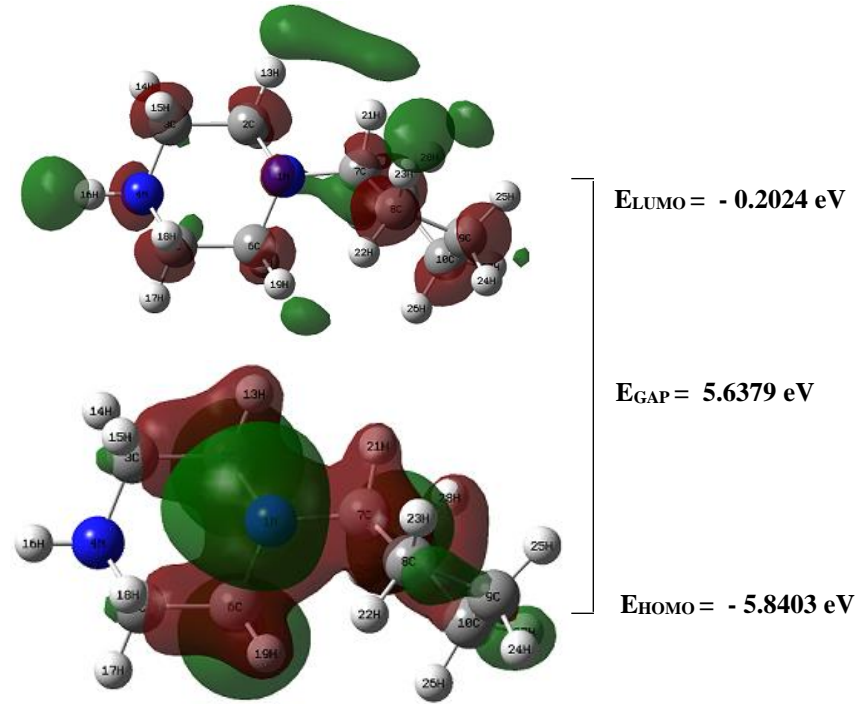
1cPPP molekülü için HOMO tüm karbon ve N1 atomları üzerinde yoğunlaşırken LUMO N4 atomu üzerinde yer almıştır. Üç farklı ortam için sınır moleküler orbitallerin atomik yerleşimleri, sınır moleküler orbital enerjileri ve enerji farkı Şekil 7.16-7.18’de verilmiştir.



Şekil 7.16. 1cPPP molekülünün gaz fazında HOMO ve LUMO geçiş enerji şeması



Şekil 7.17. 1cPPP molekülünün kloroform içerisindeki HOMO ve LUMO geçiş enerji şeması



Şekil 7.18. 1cPPP molekülünün dimetilsülfoksit içerisindeki HOMO ve LUMO geçiş enerji şeması

7.4. 2-Metilpiperazin Molekülü

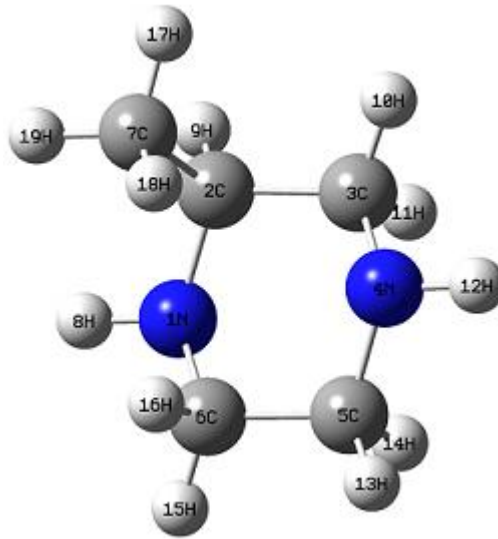
7.4.1. Geometrik yapının incelenmesi

2mpp molekülünün ele alınan dört konformasyonunun gaz fazında, kloroform ve dimetilsülfoksit çözücüleri içerisinde B3LYP metodu 6-31++G(d,p) baz seti ile hesaplanan optimize edilmiş geometrilerinin Gibbs serbest enerjileri, bağıl kararlılıkları ve denge sabitleri Çizelge 7.10'da verilmiştir. Hesaplanan serbest enerjilere göre gaz fazında, polar bir çözücü olarak kloroform içerisinde ve polar olmayan bir çözücü olarak dimetilsülfoksit içerisinde e-e en kararlı formdur. Gaz fazında e-e formu a-e formuna göre 0,28 kcal/mol, e-a formuna göre 0,67 kcal/mol ve a-a formuna göre 1,22 kcal/mol enerji farkı ile daha karardır. Buna göre 2mpp molekülü gaz fazında % 48 oranında e-e formunu, % 30 oranında a-e formunu, % 16 oranında e-a formunu, % 6 oranında a-a formunu tercih etmektedir. Kloroform çözücüsü içerisinde iken % 41 oranında e-e formunu, % 27 oranında a-e formunu, % 22 oranında e-a formunu, % 10 oranında a-a formunu tercih etmektedir. Dimetilsülfoksit çözücüsü içerisinde ise % 35 oranında e-e formunu, % 28 oranında a-e formunu, % 24 oranında e-a formunu ve % 13 oranında a-a formunu tercih etmektedir.

Çizelge 7.10. 2mpp molekülünün konformasyon enerjileri

| Ortam / Özellik | B3LYP/6-31++G(d,p) | | | |
|--|--------------------|-------------|-------------|-------------|
| Nokta Grubu | C ₁ | | | |
| Konformasyon | e-a | e-e | a-e | a-a |
| Gaz Fazı | | | | |
| ΔG (Hartree) | -307,128302 | -307,129376 | -307,128931 | -307,127420 |
| Bağıl kararlılık ($\delta\Delta G$;kcal/mol) | 0,67 | 0,00 | 0,28 | 1,22 |
| Mol kesri (%) | 16 | 48 | 30 | 6 |
| Kloroform ($\epsilon = 4,9$) | | | | |
| ΔG (Hartree) | -307,132918 | -307,133529 | -307,133130 | -307,132231 |
| Görel kararlılık ($\delta\Delta G$;kcal/mol) | 0,38 | 0,00 | 0,25 | 0,81 |
| Mol kesri (%) | 22 | 41 | 27 | 10 |
| Dimetilsülfoksit ($\epsilon = 46,7$) | | | | |
| ΔG (Hartree) | -307,135095 | -307,135461 | -307,135259 | -307,134533 |
| Görel kararlılık ($\delta\Delta G$;kcal/mol) | 0,23 | 0,00 | 0,13 | 0,58 |
| Mol kesri (%) | 24 | 35 | 28 | 13 |

B3LYP metodu ile 6-31++G(d,p) baz setinde hesaplanarak elde edilen bazı optimize geometrik parametreler (bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları) Çizelge 7.11’de listelenmiştir. 2mpp molekülü için burada kullanılan atom numaralandırmaları Şekil 7.19’da verilmiştir. 2mpp molekülünün geometrik yapısı ile ilgili deneysel veriler literatürde yer almamaktadır. Bu nedenle teorik sonuçlar piperazin (Yokazeki and Kuchitsu, 1971, s. 2354) bileşiğinin deneysel verileri ile karşılaştırılmıştır. Gaz fazından çözücü ortamına geçildiğinde tüm parametrelerin değiştiği görülmüştür. 2mpp molekülünün gaz fazında e-e, e-a, a-e ve a-a formları için D(2;3;4;12) ve D(8;1;2;3) dihedral açılarının büyüklükleri sırasıyla -175° , -175° , -71° , -72° ve -178° , -73° , -178° , -73° olarak bulunmuştur.



Şekil 7.19. Atom numaraları ile birlikte 2mpp molekülünün moleküler yapısı

Çizelge 7.11. 2mpp molekülünün optimize edilmiş bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları

| Parametre | Teorik e-e | | | |
|-------------------------|------------------------|--------|--------|--------|
| | Piperazin ^a | Gaz | Klrfm | Dmso |
| <i>Bağ uzunlukları</i> | | | | |
| N4-H12 | | 1,015 | 1,016 | 1,017 |
| N1-C6 | 1,467 | 1,467 | 1,470 | 1,471 |
| N1-C2 | 1,467 | 1,475 | 1,478 | 1,479 |
| N1-H8 | | 1,016 | 1,017 | 1,017 |
| C5-C6 | 1,540 | 1,528 | 1,528 | 1,527 |
| C6-H16 | 1,110 | 1,104 | 1,103 | 1,103 |
| C6-H15 | 1,110 | 1,096 | 1,095 | 1,095 |
| C5-N4 | 1,467 | 1,466 | 1,468 | 1,469 |
| C5-H13 | 1,110 | 1,095 | 1,095 | 1,095 |
| C5-H14 | 1,110 | 1,106 | 1,106 | 1,106 |
| N4-C3 | 1,467 | 1,466 | 1,468 | 1,469 |
| C2-C3 | 1,540 | 1,538 | 1,538 | 1,538 |
| C3-H10 | 1,110 | 1,095 | 1,095 | 1,095 |
| C3-H11 | 1,110 | 1,105 | 1,105 | 1,105 |
| C2-C7 | | 1,541 | 1,540 | 1,540 |
| C2-H9 | 1,110 | 1,098 | 1,098 | 1,098 |
| C7-H17 | | 1,097 | 1,096 | 1,096 |
| C7-H18 | | 1,093 | 1,093 | 1,093 |
| C7-C19 | | 1,097 | 1,096 | 1,096 |
| <i>Bağ açıları</i> | | | | |
| C2-N1-C6 | 109,0 | 114,3 | 113,8 | 113,7 |
| N1-C2-C3 | 110,4 | 107,5 | 107,7 | 107,8 |
| H9-C2-C7 | 109,1 | 108,1 | 107,9 | 107,8 |
| C2-C3-N4 | 110,4 | 109,9 | 110,2 | 110,4 |
| H10-C3-H11 | 109,1 | 108,2 | 108,0 | 107,9 |
| C3-N4-C5 | 109,0 | 111,3 | 111,1 | 110,9 |
| N4-C5-C6 | 110,4 | 108,6 | 108,8 | 108,9 |
| H13-C5-H14 | 109,1 | 108,4 | 108,2 | 108,1 |
| N1-C6-C5 | 110,4 | 109,0 | 109,2 | 109,3 |
| H15-C6-H16 | 109,1 | 107,8 | 107,7 | 107,6 |
| <i>Dihedral açıları</i> | | | | |
| H8-N1-C2-C3 | | -178,0 | -179,6 | 179,7 |
| H8-N1-C6-C5 | | 177,0 | 178,4 | 179,0 |
| C2-C3-N4-C5 | | 61,5 | 61,1 | 60,9 |
| C6-C5-N4-H12 | | 175,6 | 177,2 | 177,9 |
| C2-C3-N4-H12 | | -175,0 | -176,7 | -177,5 |

Kaynak: ^aYokozeki and Kuchitsu, 1971, s. 2354.

Çizelge 7.11. (Devam) 2mpp molekülünün optimize edilmiş bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları

| Parametre | Teorik a-e | | | |
|-------------------------|------------------------|--------|--------|--------|
| | Piperazin ^a | Gaz | Klrfm | Dmso |
| <i>Bağ uzunlukları</i> | | | | |
| N4-H12 | | 1,015 | 1,016 | 1,016 |
| N1-C6 | 1,467 | 1,470 | 1,473 | 1,474 |
| N1-C2 | 1,467 | 1,479 | 1,482 | 1,484 |
| N1-H8 | | 1,018 | 1,019 | 1,019 |
| C5-C6 | 1,540 | 1,534 | 1,533 | 1,533 |
| C6-H16 | 1,110 | 1,096 | 1,096 | 1,096 |
| C6-H15 | 1,110 | 1,096 | 1,095 | 1,095 |
| C5-N4 | 1,467 | 1,465 | 1,467 | 1,469 |
| C5-H13 | 1,110 | 1,096 | 1,096 | 1,096 |
| C5-H14 | 1,110 | 1,110 | 1,109 | 1,108 |
| N4-C3 | 1,467 | 1,465 | 1,467 | 1,469 |
| C2-C3 | 1,540 | 1,544 | 1,543 | 1,543 |
| C3-H10 | 1,110 | 1,096 | 1,096 | 1,096 |
| C3-H11 | 1,110 | 1,109 | 1,108 | 1,107 |
| C2-C7 | | 1,534 | 1,533 | 1,534 |
| C2-H9 | 1,110 | 1,097 | 1,097 | 1,097 |
| C7-H17 | | 1,096 | 1,096 | 1,096 |
| C7-H18 | | 1,093 | 1,093 | 1,093 |
| C7-C19 | | 1,094 | 1,094 | 1,095 |
| <i>Bağ açıları</i> | | | | |
| C2-N1-C6 | 109,0 | 113,5 | 113,2 | 113,2 |
| N1-C2-C3 | 110,4 | 111,4 | 111,4 | 111,4 |
| H9-C2-C7 | 109,1 | 107,9 | 107,9 | 107,8 |
| C2-C3-N4 | 110,4 | 109,8 | 110,1 | 110,3 |
| H10-C3-H11 | 109,1 | 107,6 | 107,6 | 107,6 |
| C3-N4-C5 | 109,0 | 111,6 | 111,2 | 110,9 |
| N4-C5-C6 | 110,4 | 108,6 | 108,8 | 108,9 |
| H13-C5-H14 | 109,1 | 107,8 | 107,8 | 107,8 |
| N1-C6-C5 | 110,4 | 113,3 | 113,3 | 113,3 |
| H15-C6-H16 | 109,1 | 107,3 | 107,3 | 107,3 |
| <i>Dihedral açıları</i> | | | | |
| H8-N1-C2-C3 | | -73,0 | -71,7 | -71,3 |
| H8-N1-C6-C5 | | 72,1 | 70,7 | 70,2 |
| C2-C3-N4-C5 | | 61,2 | 61,2 | 61,2 |
| C6-C5-N4-H12 | | 175,4 | 177,1 | 177,9 |
| C2-C3-N4-H12 | | -174,5 | -176,2 | -177,1 |

Kaynak: Yokozeki and Kuchitsu, 1971, s. 2354.

Çizelge 7.11. (Devam) 2mpp molekülünün optimize edilmiş bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları

| Parametre | Teorik e-a | | | |
|------------------------|------------------------|--------|--------|--------|
| | Piperazin ^a | Gaz | Klrfm | Dmso |
| <i>Bağ uzunlukları</i> | | | | |
| N4-H12 | | 1,017 | 1,018 | 1,018 |
| N1-C6 | 1,467 | 1,467 | 1,470 | 1,471 |
| N1-C2 | 1,467 | 1,475 | 1,478 | 1,479 |
| N1-H8 | | 1,016 | 1,017 | 1,017 |
| C5-C6 | 1,540 | 1,533 | 1,532 | 1,532 |
| C6-H16 | 1,110 | 1,107 | 1,105 | 1,104 |
| C6-H15 | 1,110 | 1,097 | 1,096 | 1,096 |
| C5-N4 | 1,467 | 1,467 | 1,471 | 1,472 |
| C5-H13 | 1,110 | 1,096 | 1,095 | 1,095 |
| C5-H14 | 1,110 | 1,098 | 1,098 | 1,098 |
| N4-C3 | 1,467 | 1,466 | 1,470 | 1,471 |
| C2-C3 | 1,540 | 1,545 | 1,544 | 1,543 |
| C3-H10 | 1,110 | 1,096 | 1,095 | 1,095 |
| C3-H11 | 1,110 | 1,097 | 1,097 | 1,097 |
| C2-C7 | | 1,542 | 1,541 | 1,541 |
| C2-H9 | 1,110 | 1,098 | 1,098 | 1,098 |
| C7-H17 | | 1,097 | 1,096 | 1,096 |
| C7-H18 | | 1,095 | 1,095 | 1,095 |
| C7-C19 | | 1,096 | 1,096 | 1,096 |
| <i>Bağ açıları</i> | | | | |
| C2-N1-C6 | 109,0 | 114,4 | 113,9 | 113,7 |
| N1-C2-C3 | 110,4 | 107,6 | 107,7 | 107,8 |
| H9-C2-C7 | 109,1 | 107,7 | 107,6 | 107,6 |
| C2-C3-N4 | 110,4 | 114,6 | 114,6 | 114,5 |
| H10-C3-H11 | 109,1 | 107,6 | 107,6 | 107,6 |
| C3-N4-C5 | 109,0 | 111,6 | 111,4 | 111,3 |
| N4-C5-C6 | 110,4 | 113,1 | 113,1 | 113,1 |
| H13-C5-H14 | 109,1 | 107,7 | 107,7 | 107,7 |
| N1-C6-C5 | 110,4 | 108,9 | 109,1 | 109,2 |
| H15-C6-H16 | 109,1 | 107,2 | 107,2 | 107,2 |
| <i>Dihedral açılar</i> | | | | |
| H8-N1-C2-C3 | | -177,7 | -179,2 | -179,8 |
| H8-N1-C6-C5 | | 176,2 | 177,8 | 178,4 |
| C2-C3-N4-C5 | | 51,6 | 51,6 | 51,6 |
| C6-C5-N4-H12 | | 71,3 | 70,1 | 69,8 |
| C2-C3-N4-H12 | | 71,2 | -69,9 | -69,5 |

Kaynak: Yokozeki and Kuchitsu, 1971, s. 2354.

Çizelge 7.11. (Devam) 2mpp molekülünün optimize edilmiş bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları

| Parametre | Teorik a-a | | | |
|-------------------------|------------------------|-------|-------|-------|
| | Piperazin ^a | Gaz | Klrfm | Dmso |
| <i>Bağ uzunlukları</i> | | | | |
| N4-H12 | | 1,017 | 1,018 | 1,018 |
| N1-C6 | 1,467 | 1,471 | 1,474 | 1,475 |
| N1-C2 | 1,467 | 1,480 | 1,483 | 1,484 |
| N1-H8 | | 1,018 | 1,019 | 1,019 |
| C5-C6 | 1,540 | 1,538 | 1,537 | 1,536 |
| C6-H16 | 1,110 | 1,098 | 1,098 | 1,097 |
| C6-H15 | 1,110 | 1,097 | 1,096 | 1,096 |
| C5-N4 | 1,467 | 1,468 | 1,471 | 1,473 |
| C5-H13 | 1,110 | 1,097 | 1,096 | 1,096 |
| C5-H14 | 1,110 | 1,101 | 1,100 | 1,100 |
| N4-C3 | 1,467 | 1,467 | 1,470 | 1,471 |
| C2-C3 | 1,540 | 1,549 | 1,548 | 1,472 |
| C3-H10 | 1,110 | 1,097 | 1,096 | 1,096 |
| C3-H11 | 1,110 | 1,100 | 1,099 | 1,099 |
| C2-C7 | | 1,535 | 1,534 | 1,534 |
| C2-H9 | 1,110 | 1,098 | 1,098 | 1,097 |
| C7-H17 | | 1,096 | 1,095 | 1,095 |
| C7-H18 | | 1,096 | 1,095 | 1,095 |
| C7-C19 | | 1,094 | 1,094 | 1,094 |
| <i>Bağ açıları</i> | | | | |
| C2-N1-C6 | 109,0 | 113,7 | 113,3 | 113,2 |
| N1-C2-C3 | 110,4 | 111,6 | 111,6 | 111,5 |
| H9-C2-C7 | 109,1 | 107,5 | 107,6 | 107,6 |
| C2-C3-N4 | 110,4 | 114,4 | 114,4 | 114,4 |
| H10-C3-H11 | 109,1 | 107,0 | 107,1 | 107,2 |
| C3-N4-C5 | 109,0 | 111,9 | 111,6 | 111,5 |
| N4-C5-C6 | 110,4 | 113,1 | 113,1 | 113,1 |
| H13-C5-H14 | 109,1 | 107,1 | 107,3 | 107,4 |
| N1-C6-C5 | 110,4 | 113,3 | 113,2 | 113,2 |
| H15-C6-H16 | 109,1 | 106,7 | 106,8 | 106,9 |
| <i>Dihedral açıları</i> | | | | |
| H8-N1-C2-C3 | | -73,4 | -71,8 | -71,0 |
| H8-N1-C6-C5 | | 72,3 | 70,6 | 69,9 |
| C2-C3-N4-C5 | | 51,4 | 51,7 | 51,8 |
| C6-C5-N4-H12 | | 72,2 | 70,6 | 70,0 |
| C2-C3-N4-H12 | | -71,7 | -70,0 | -69,4 |

Kaynak: Yokozeki and Kuchitsu, 1971, s. 2354.

2mpp molekülünün e-e, e-a, a-e ve a-a formlarının B3LYP metodu ile 6-31++G(d,p) baz setinde hesaplanan ısı kapasitesi, sıfır nokta enerjisi, entropi gibi bazı termodinamik parametreleri Çizelge 7.12’de verilmiştir. Sıfır nokta titreşim enerjisindeki değişimler önemsenmeyecek kadar küçüktür. 2mpp molekülünün toplam enerjisi ve entropisindeki değişimler oda sıcaklığında ele alınmıştır. Dipol momentin çözücü ortamında gaz fazına göre daha büyük olması beklenir. Bu durum Çizelge 7.12’de görülmektedir. Dipol moment ortamın dielektrik sabiti arttıkça artmakta ve bu artış gaz

ile polar olmayan çözücü ortamında % 13 ile % 37 arasında değişmekte iken gaz ile polar çözücü ortamında % 32 ile % 71 arasında değişmiştir.

Çizelge 7.12. *2mpp* molekülünün için bazı termodinamik parametreleri

| Parametreler | e-e | | |
|---|---------|---------|---------|
| | Gaz | Klrfm | Dmso |
| Termal toplam enerji, (kcal/mol) | 114,534 | 114,450 | 114,436 |
| Titreşim enerjisi, (kcal/mol) | 112,756 | 112,672 | 112,658 |
| Sıfır nokta titreşim enerjisi, (kcal/mol) | 110,239 | 110,151 | 110,145 |
| Entropi, (cal/mol K) | 80,088 | 80,139 | 80,095 |
| Isı kapasitesi, (cal/mol K) | 27,073 | 27,097 | 27,101 |
| Dipol moment (Debye) | 0,164 | 0,186 | 0,267 |

Çizelge 7.12. (Devam) *2mpp* molekülünün bazı termodinamik parametreleri

| Parametreler | a-e | | |
|---|---------|---------|---------|
| | Gaz | Klrfm | Dmso |
| Termal toplam enerji, (kcal/mol) | 114,532 | 114,530 | 114,525 |
| Titreşim enerjisi, (kcal/mol) | 112,755 | 112,752 | 112,747 |
| Sıfır nokta titreşim enerjisi, (kcal/mol) | 110,249 | 110,241 | 110,236 |
| Entropi, (cal/mol K) | 80,037 | 80,116 | 80,062 |
| Isı kapasitesi, (cal/mol K) | 27,037 | 27,046 | 27,103 |
| Dipol moment (Debye) | 1,936 | 2,268 | 2,560 |

Çizelge 7.12. (Devam) *2mpp* molekülünün bazı termodinamik parametreleri

| Parametreler | e-a | | |
|---|---------|---------|---------|
| | Gaz | Klrfm | Dmso |
| Termal toplam enerji, (kcal/mol) | 114,571 | 114,559 | 114,533 |
| Titreşim enerjisi, (kcal/mol) | 112,793 | 112,781 | 112,755 |
| Sıfır nokta titreşim enerjisi, (kcal/mol) | 110,289 | 110,264 | 110,222 |
| Entropi, (cal/mol K) | 80,015 | 80,209 | 80,115 |
| Isı kapasitesi, (cal/mol K) | 27,100 | 27,141 | 27,228 |
| Dipol moment (Debye) | 1,982 | 2,524 | 2,821 |

Çizelge 7.12. (Devam) *2mpp* molekülünün bazı termodinamik parametreleri

| Parametreler | a-a | | |
|---|---------|---------|---------|
| | Gaz | Klrfm | Dmso |
| Termal toplam enerji, (kcal/mol) | 114,610 | 114,590 | 114,532 |
| Titreşim enerjisi, (kcal/mol) | 112,833 | 112,813 | 112,754 |
| Sıfır nokta titreşim enerjisi, (kcal/mol) | 110,318 | 110,292 | 110,217 |
| Entropi, (cal/mol K) | 80,178 | 80,255 | 80,144 |
| Isı kapasitesi, (cal/mol K) | 27,100 | 27,135 | 27,248 |
| Dipol moment (Debye) | 0,062 | 0,085 | 0,106 |

7.4.2. Titreşim Frekanslarının İncelenmesi

2mpp molekülünün titreşim işaretlemeleri ile ilgili bir çalışma literatürde yer almamaktadır. 2mpp molekülünün e-e formu için gaz fazında, kloroform ve dimetilsülfoksit çözücüleri içerisindeki ölçülen ve hesaplanan titreşim frekansları, titreşim işaretlemeleri ve titreşim şiddetleri Ek-1 Çizelge E7.10-E7.12’de verilmektedir. Molekülün deneysel ve teorik titreşim spektrumları ise Ek-2 Şekil E2.19-E2.24’de verilmektedir.

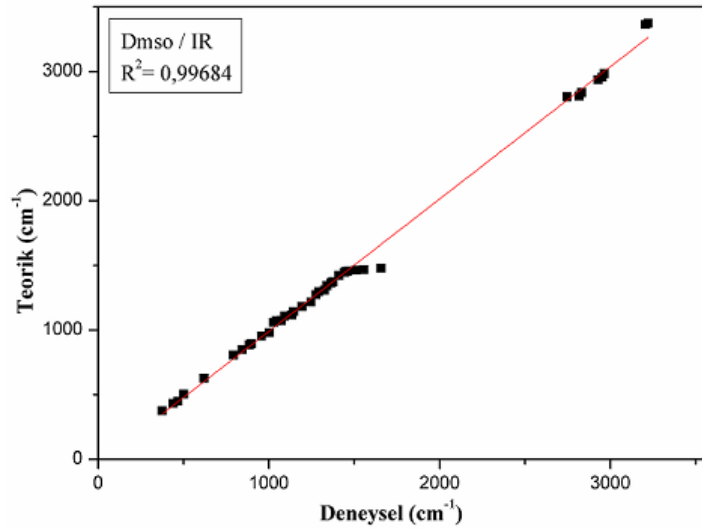
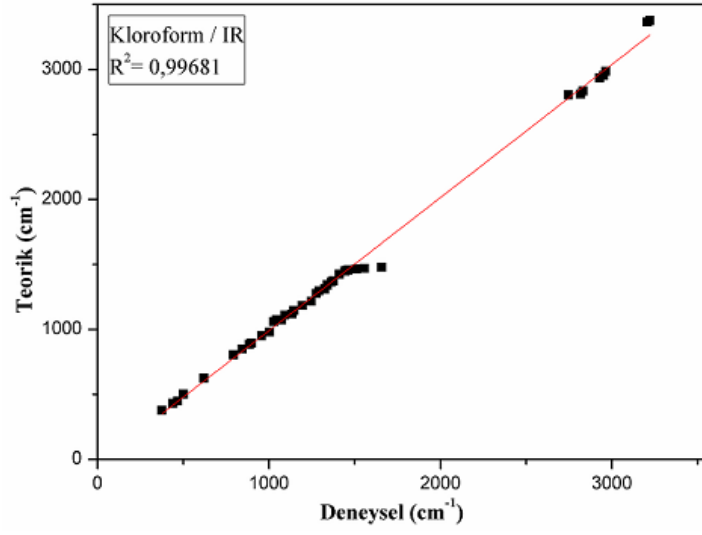
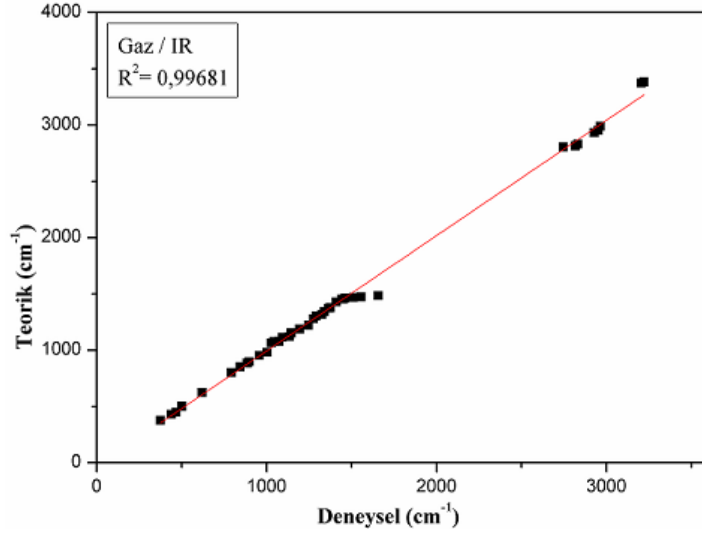
2mpp molekülü 19 atomlu bir molekül olduğundan 51 normal titreşim moduna sahiptir. Molekülün en kararlı formu C_1 nokta grubuna aittir ve sadece E özdeşlik simetri elemanı veya işlemine sahiptir. C_1 nokta grubunun e-e formundaki molekülün titreşim modlarının işaretlemeleri VEDA 4 programı ile yapılmış olup Ek-1 Çizelge E1.10-E1.12’da verilmiştir. Bu hesaplamalara göre 2mpp molekülünün 5 normal titreşim modu 400 cm^{-1} ’in altında iken 46 normal titreşim modu 4000 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} arasındaki bölgede yer almaktadır. Molekülün deneysel spektrumu alkali halojenür disk haline getirme, karışım haline getirme ve film haline getirme yöntemleri ile alınamadığından ATR yöntemi kullanılmıştır. ATR yöntemi ile FIR bölgesinde spektrum kaydedilemediği için molekülün FIR bölgesindeki deneysel verileri verilememiştir.

Spektrumların yüksek frekans bölgesinde gözlenen NH gerilme bandları piperazin grubundan kaynaklanmaktadır. Serbest piperazin molekülünün NH ekvatoryel konformasyonu (lone pair axial) IR spektrumunda 3314 cm^{-1} ’de bir omuz ile birlikte 3351 cm^{-1} ’de bir banda sahiptir (El-Gogary and Soliman, 2001, s. 2652). 2mpp molekülünün NH bandları IR ve Raman spektrumlarında sırasıyla 3206 ve 3207 cm^{-1} ’de omuz olarak gözlenen bandlarla birlikte 3221 ve 3230 cm^{-1} ’de görülmüştür. 2mpp molekülünün CH_2 simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri 2952 cm^{-1} ve 2719 cm^{-1} arasında gözlenmiş iken bu modlara ait teorik değerler 2989 cm^{-1} ve 2805 cm^{-1} arasında bulunmuştur. İnfrared spektrumunda 2899 ve 2893 cm^{-1} ’de gözlenen band CH_3 simetrik gerilme titreşimi, 2989 ve 2952 cm^{-1} ’de gözlenen band ise metil grubunun asimetrik titreşiminden kaynaklanmaktadır (Krishnakumar and Seshadri, 2007, s. 837). CH_3 simetrik gerilme titreşimi infrared spektrumunda 2832 ve 2817 cm^{-1} ’de, Raman’da ise 2824 ve 2770 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. CH_3 asimetrik gerilme titreşimi infrared spektrumunda 2964 ve 2952 cm^{-1} ’de, Raman’da ise 2968 ve 2953 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. Spektrumun yüksek dalga sayılı bölgesinde deneysel ve teorik değerler arasındaki fark anharmoniklik ile

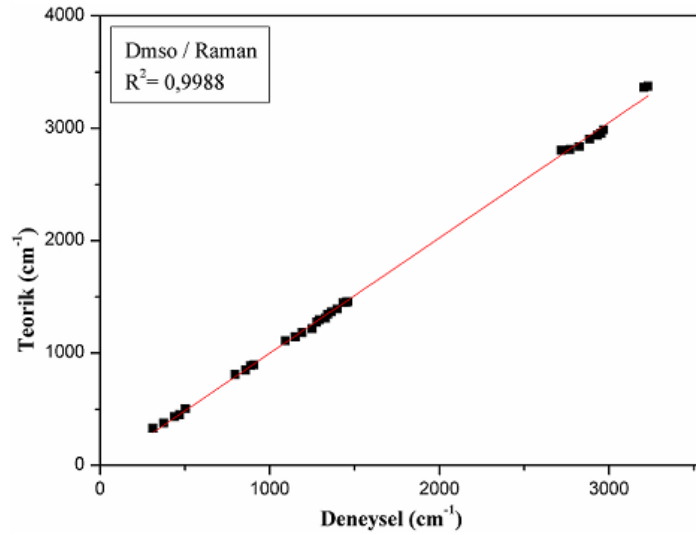
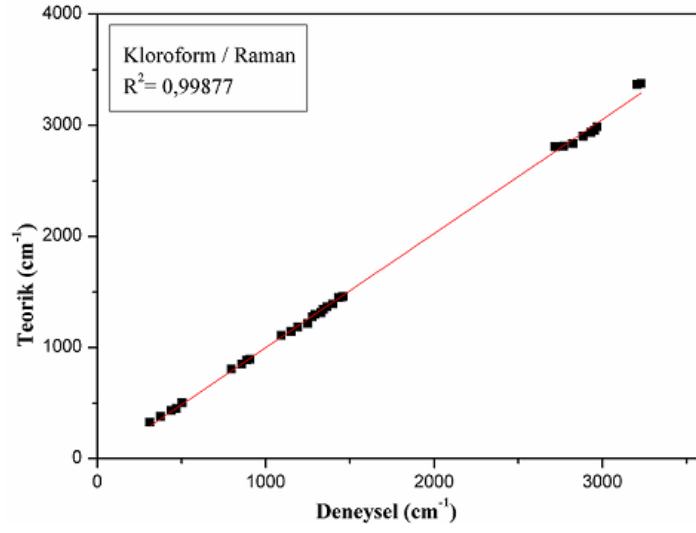
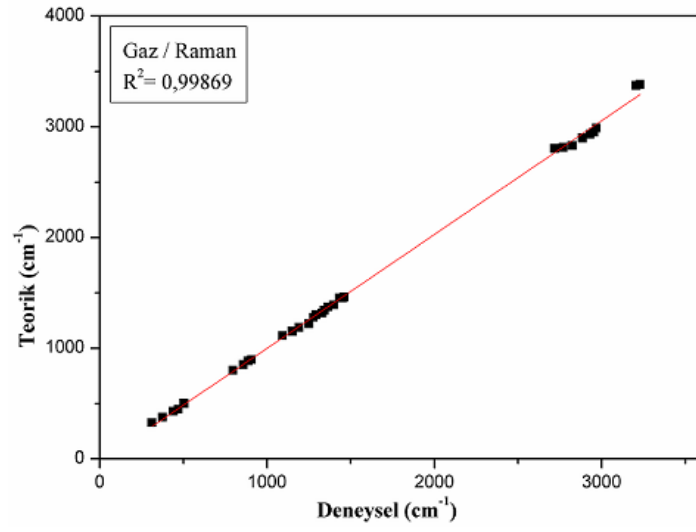
açıklanabilir. Ayrıca bu farklar molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ile Raman için kullanılan lazerden kaynaklanmış olabilir.

Makaslama, kıvrırma, dalgalanma ve sallanmadan oluşan temel CH₂ titreşimleri 1600-1800 cm⁻¹ bölgesinde meydana gelir (Vedal vd., 1976, s. 887). Bu titreşimler CH₂ dalgalanma, CH₂ kıvrırma, CH₂ sallanma, CH₂ makaslama, CNH açılı bükülme, CC veya CN gerilme titreşimlerinin birleşiminden oluşmaktadır. Piperazin ve metil grubundan kaynaklanan CH₂ makaslama modu IR spektrumunda 1452 ve 1443 cm⁻¹'de, Raman spektrumunda ise 1452 ve 1432 cm⁻¹'de gözlenmiştir. CC ve NC gerilme modları IR spektrumunda 843 ve 793 cm⁻¹'de, Raman spektrumunda ise 858 ve 795 cm⁻¹'de gözlenmiştir. CCC veya CCH açılı bükülme ve bazı burulma modları 1000-500 cm⁻¹ bölgesinde baskındır. Ayrıca CCC veya CCN açılı bükülme ve CCCN, CCNH veya CCCC burulma modları düşük frekans bölgesinde gözlenir. Benzer durumlar hesaplama sonuçlarında da elde edilmiştir. Spektrumun düşük frekans bölgesinde gözlenen titreşim modları bazı iç koordinatların katkılarını içerir ve bunların işaretlemeleri iki iç koordinatın bire indirgeme yaklaşımına sahiptir.

Ek-1 Çizelge E1.10-E1.12 ve EK-2 Şekil E2.19-E2.24 incelendiğinde deneysel ve teorik titreşim frekans değerlerinin birbiri ile uyumlu oldukları görülmüştür. Deneysel değerlerin teorik değerler ile uyumlarını inceleyebilmek amacıyla korelasyon grafikleri çizilerek Şekil 7.20 ve 7.21'da verilmiştir. Deneysel ve teorik titreşim frekansları için korelasyon değerleri gaz fazında 0,99681 (IR) ve 0,99869 (R), kloroform çözücü ortamında 0,99681 (IR) ve 0,99877 (R), dimetilsülfoksit çözücü ortamında ise 0,99684 (IR) ve 0,9988 (R) olarak bulunmuştur. Elde edilen bu sonuçlara göre B3LYP/6-31++G(d,p) baz setinin 2mpp molekülünün titreşim spektrumu için güvenilir sonuçlar verdiği söylenebilir.

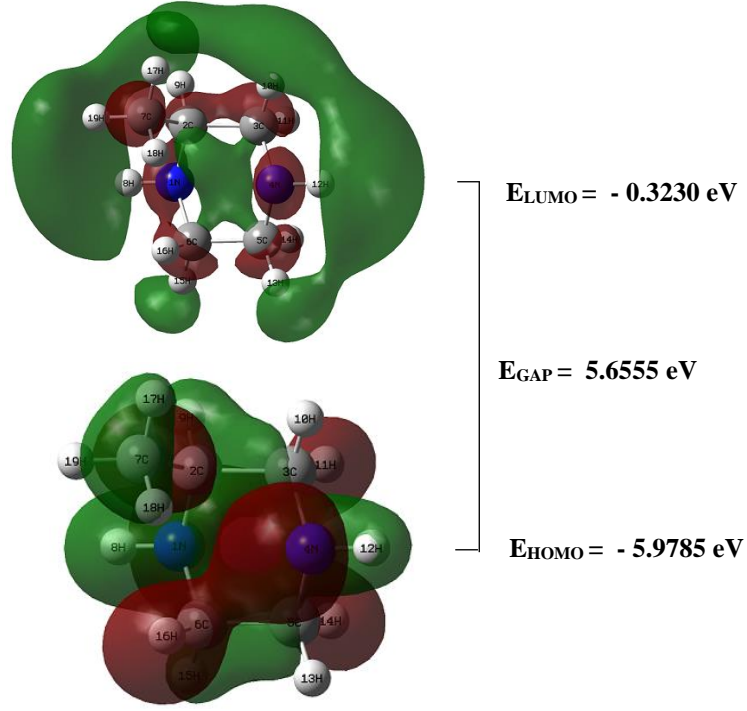


Şekil 7.20. 2mpp molekülünün infrared titreşim frekansları için korelasyon grafikleri

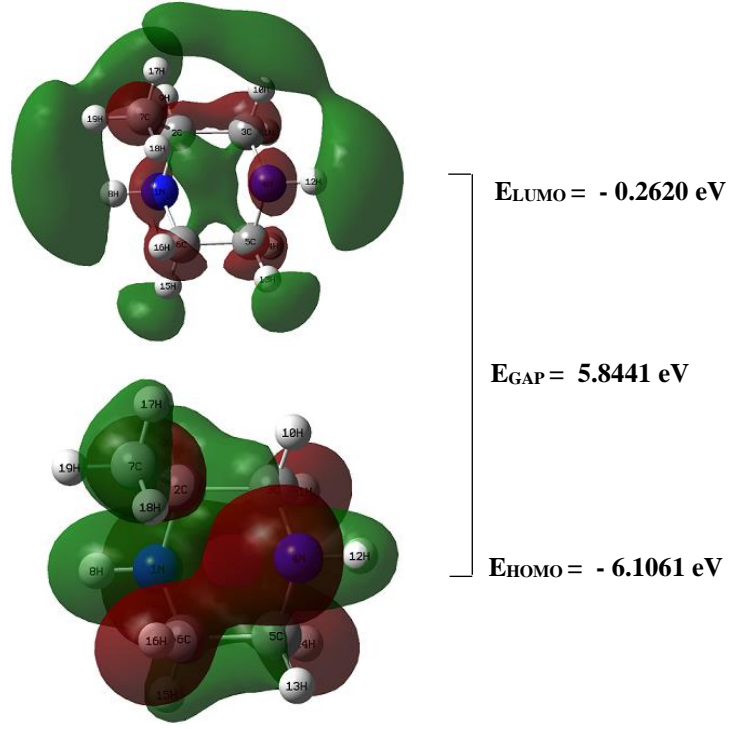


Şekil 7.21. 2mpp molekülünün Raman titreşim frekansları için korelasyon grafikleri

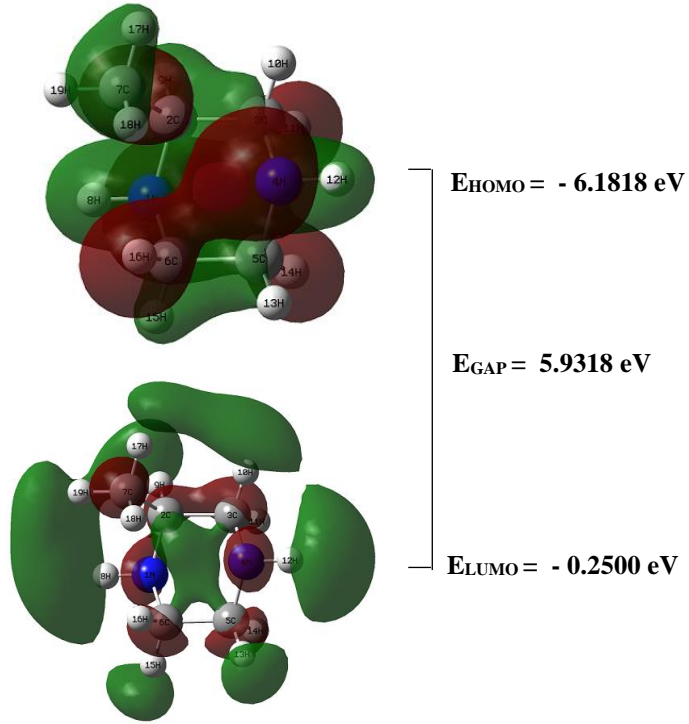
2mpp molekülünde üç farklı ortam için sınır moleküler orbitallerin atomik yerleşimleri, sınır moleküler orbital enerjileri ve enerji farkı Şekil 7.22-7.24'de verilmiştir. 2mpp molekülünde HOMO bütün karbon atomları, N1 ve N4 atomları üzerinde yer alırken LUMO N4 atomuna hakimdir.



Şekil 7.22. 2mpp molekülünün gaz fazında HOMO ve LUMO geçiş enerji şeması



Şekil 7.23. 2mpp molekülünün kloroform içerisindeki HOMO ve LUMO geçiş enerji şeması



Şekil 7.24. 2mpp molekülünün dimetilsülfoksit içerisindeki HOMO ve LUMO geçiş enerji şeması

7.5. Hoffmann Tipi Konak ve Konak-Konuk Bileşiklerindeki Frekans Kaymalarının İncelenmesi

7.5.1. 2-Metilpiperazin Molekülünün Frekans Kaymalarının İncelenmesi

2mpp ligand molekülü kullanılarak elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumlarında 2mpp ligand molekülüne ait titreşim frekansları serbest 2mpp molekülünün titreşim frekansları ile karşılaştırılmış ve Ek-1 Çizelge E1.13'de verilmiştir. Ayrıca konak ve konak-konuk bileşiklerinin infrared ve Raman spektrumları Ek-2 Şekil E2.25-E2.28'de görülmektedir.

Bu çalışmada ligand olarak kullanılan 2mpp molekülünün titreşim frekansları ve bu molekül kullanılarak elde edilen konak, konak-konuk bileşiğinin titreşim frekansları ile karşılaştırıldığında yüksek ve düşük frekansa kaymalar olduğu görülmüştür. Serbest 2mpp molekülünün infrared spektrumunda 3221 ve 3206 cm^{-1} 'de, Raman spektrumunda ise 3230 ve 3207 cm^{-1} 'de gözlenen titreşim modlarından ilki NH_2 asimetric gerilme diğeri ise NH_2 simetric gerilme titreşimine aittir. Elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinin infrared ve Raman spektrumlarında asimetric NH_2 gerilme titreşimi ile simetric NH_2 gerilme titreşimi düşük frekans bölgesinde gözlenmiştir. Ayrıca konak ve konak-konuk bileşiklerindeki CH_2 gerilme frekansları da serbest 2mpp molekülüne göre yüksek frekans bölgesine kaymıştır. Meydana gelen bu frekans kaymalarının nedeni ise 2mpp molekülünün azot uçlarından M (Cd) metal atomlarına bağlanmasıyla oluşan indüktif etki sonucunda N-H bağının zayıflaması, C-H bağının ise güçlenmesidir. Bu çalışmada gözlenen frekans kaymalarının piperazin ve türev molekülleri ile elde edilen Hoffmann tipi konak ve konak-konuk bileşiklerindeki kaymalarla uyumlu olduğu görülmüştür (Kantarıcı, Sertbakan and Kasap, 2005, s. 589; Parlak, 2009, s. 87). Bu önemli kaymalar dışında gözlenen küçük dalga sayılı kaymalar ise 2mpp ligand molekülünün koordinasyon sonucu çevresini değiştirmesinden kaynaklanmaktadır.

7.5.2. $[\text{M-Ni}(\text{CN})_4]_{\infty}$ Polimerik Yapı Titreşimleri

$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonu D_{4h} simetrisine sahip olan kare düzlemsel bir yapıya sahiptir. Nikel atomu köşegenlerin kesişim merkezinde, azot atomları karelerin köşelerinde ve karbon atomları da nikel ve azot atomları arasında köşegenlerin üst kısmında bulunur.

2mpp ligand molekülü kullanılarak elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinin infrared ve Raman spektrumlarında $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonuna ait olan temel titreşim frekansları ve işaretlemeleri McCullough ve ark. (McCullough, Jones, and

Crosby, 1960, s. 938) işaretlemelerine göre yapılmıştır. Buna göre katı haldeki $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ tuzundaki $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonu için yapılan işaretlemeler kullanılmıştır. Bu tuzlardaki $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonları, Na^+ veya K^+ katyonlarıyla bağlı olmadığı için serbest haldeki D_{4h} simetrisini korumaktadır.

$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonunun $\nu(\text{CN})$ titreşim bandı elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinin infrared spektrumlarında şiddetli, orta ve keskin bandlar olarak gözlenmiştir. $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonunun infrared spektrumunda 2132 cm^{-1} 'de belirlenen $\nu(\text{CN})$ gerilme titreşimi elde edilen konak ve konak-konuk bileşiğinde sırasıyla $13\text{-}20 \text{ cm}^{-1}$ yüksek frekans bölgesine kaymıştır. Ayrıca Çizelge 7.13'de görüldüğü gibi $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonunun Raman aktif $\nu_1(\text{CN})$, A_{1g} ve $\nu_4(\text{CN})$, B_{1g} gerilme titreşimleri 2149 ve 2141 cm^{-1} 'de meydana gelmiştir. Konak ve konak-konuk bileşiklerinde ise bu titreşimler $17\text{-}18 \text{ cm}^{-1}$ yüksek frekans bölgesine kaymıştır. CN grubunun Cd metal atomuna azot ucundan bağlanması sonucu $\text{C} \equiv \text{N}$ bağındaki çiftlenim $\nu(\text{CN})$ gerilme titreşiminin yüksek frekans bölgesine kaymasına sebep olur. $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonunun (CN) gerilme titreşim bandının elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinde yüksek frekans bölgesine kayması $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonunun azot uçlarından Cd metal atomuna bağlanarak $[\text{Cd-Ni}(\text{CN})_4]_\infty$ polimerik tabakalarını oluşturduklarını kanıtlar.

Çizelge 7.13. Elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerindeki $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ iyonunun titreşim dalga sayıları.

| ^a İşaretleme | ^a $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ | Cd-Ni-2mpp | Cd-Ni-2mpp-Bz |
|----------------------------|--|------------|---------------|
| $\nu_1(\text{CN}), A_{1g}$ | (2149) | (2167 s) | (2166) s |
| $\nu_4(\text{CN}), B_{1g}$ | (2141) | (2158 s) | - |
| $\nu_8(\text{CN}), E_u$ | 2132 | 2145 vs | 2152 vs |
| $\nu_9(\text{NiC}), E_u$ | 543 | 544 vw | 542 vw |
| $\delta(\text{NiCN}), E_u$ | 433 | 430 vs | 424 vs |

Kaynak: *McCullough, Jones and Crosby, 1960, s. 935.*

v, çok; s, güçlü; m, orta; w, zayıf. Parantez içindeki veriler Raman bandlarını göstermektedir.

7.5.3. Konuk Molekülün Titreşimleri

Serbest benzen konuk molekülünün temel titreşimleri, simetri türleri ve bu molekül ile elde edilen konak-konuk bileşiğinin infrared ve Raman spektrumlarında kaydedilen titreşim dalga sayıları Çizelge 7.14'de verilmiştir.

Çizelge 7.14. Elde edilen konak-konuk bileşiğindeki benzenin titreşim dalga sayıları

| İşaretleme ^a | Sıvı benzen ^a | | Cd-Ni-2mpp-nG G=benzen | |
|--------------------------|--------------------------|-------|---------------------------|---------|
| | IR | Raman | IR | Raman |
| $\nu_{8+\nu_{19}}$ | 3075 | 3062 | 3086 w | 3077 vw |
| $\nu_{20} E_{1u}$ | 3073 | - | - | - |
| $\nu_{13} B_{1u}$ | 3048 | 3046 | 3069 w | 3045 w |
| $\nu_{5+\nu_{5}} E_{1u}$ | 1955 | - | 1967 w | - |
| $\nu_{10+\nu_{17}}$ | 1815 | - | 1827 w | - |
| $\nu_{19} E_{1u}$ | 1479 | - | 1477 vs | - |
| $\nu_{14} B_{2u}$ | 1309 | - | 1313 vw | - |
| $\nu_{15} B_{2u}$ | 1149 | - | 1150 w | - |
| $\nu_{18} E_{2u}$ | 1036 | - | obsc. | - |
| $\nu_{17} E_{2u}$ | 966 | 992 | obsc. | obsc. |
| $\nu_{11} A_{2u}$ | 670 | - | 683 vs | - |

Kaynak: ^aPainter and Koenig, 1977, s. 1014.

v, çok; s, şiddetli; m, orta; w, zayıf; obsc., ligand tarafından örtüldü.

Çizelge 7.14 incelendiğinde konuk molekül benzenin serbest haldeki infrared ve Raman titreşim frekansları ile konak-konuk bileşiğindeki titreşim frekansları arasında çok büyük farklılıklar olmadığı gözlenmiştir. Meydana gelen küçük frekans kaymalarına konak örgüde bulunan 2mpp ligand molekülünün azot ucuna bağlı olan hidrojen atomları ile benzen halka düzleminin alt ve üstünde yer alan π elektronları arasındaki zayıf hidrojen bağının sebep olduğu söylenebilir. Konuk moleküllerin titreşim dalga sayılarında meydana gelen önemsiz kaymalar konak-konuk etkileşiminin olmadığını gösterir.

8. SONUÇLAR

1cbpp, 1bpp, 1cPPP ve 2mpp moleküllerinin deneysel ve teorik titreşim incelemeleri kuantum mekaniksel hesaplamalar ve titreşim spektroskopisi yardımıyla yapılmıştır. Ayrıca 2mpp ligand molekülü kullanılarak konak ve konak-konuk bileşikleri elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

- i. Gaz fazı ve çözücü ortamında yapılan hesaplama sonuçlarından incelenen moleküller için e-e formunun en kararlı konformasyon olduğu görülmüştür. 1cbpp, 1bpp ve 1cPPP molekülleri için a-a ve e-a formlarının enerjileri en kararlı form olan e-e formuna göre 2 kcal/mol'den daha büyük olduğu için görece mol kesirleri ihmal edilebilir. Aynı durum kloroform ve dimetilsülfoksit çözücü ortamlarında da elde edildiği için konformasyonel bariyer enerjisinin çözücüye bağlı olmadığı görülmektedir.
- ii. Çözücü ortamında incelenen moleküllerin geometrik parametrelerinde değişiklik olduğu görülmektedir.
- iii. Teorik ve deneysel titreşim frekanslarının birbiri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Elde edilen veriler kullanılarak çizilen korelasyon grafiklerinden 1cbpp molekülü için korelasyon değerleri, gaz fazı için 0,99936 (IR) ve 0,99942 (R), kloroform için 0,99932 (IR) ve 0,99939 (R), dimetilsülfoksit için 0,99928 (IR) ve 0,99935 (R) olarak bulunmuştur. 1bpp molekülü için korelasyon değerleri gaz fazı için 0,99755 (IR) ve 0,99975 (R), kloroform için 0,99741 (IR) ve 0,99975 (R), dimetilsülfoksit için 0,99739 (IR) ve 0,99978 (R) olarak hesaplanmıştır. 1cPPP molekülü için korelasyon değerleri gaz fazı için 0,99711 (IR) ve 0,99929 (R), kloroform için 0,99699 (IR) ve 0,99933 (R), dimetilsülfoksit için 0,99692 (IR) ve 0,99934 (R) olarak elde edilmiştir. 2mpp molekülü için korelasyon değerleri, gaz fazında 0,99681 (IR) ve 0,99869 (R), kloroform çözücü ortamında 0,99681 (IR) ve 0,99877 (R), dimetilsülfoksit çözücü ortamında ise 0,99684 (IR) ve 0,9988 (R) olarak ortaya çıkmıştır. Elde edilen bu sonuçlara göre B3LYP/6-31++G(d,p) baz setinin 1cbpp, 1bpp, 1cPPP ve 2mpp moleküllerinin titreşim spektrumu için güvenilir sonuçlar verdiği söylenebilir.
- iv. Ortamın dielektrik sabiti arttıkça dipol moment artmakta ve titreşim frekanslarında kaymalar meydana gelmektedir. Bu kaymaların polar çözücüde daha fazla olduğu görülmektedir.
- v. Titreşim şiddetleri üzerinde çözücünün etkili olduğu ve ortamın dielektrik sabiti arttıkça şiddetin de arttığı görülmektedir.

- vi. 1cbpp molekülünde HOMO, bütün karbon atomları ve N15 atomu üzerinde yer alırken LUMO N13 atomuna hakimdir. 1bpp molekülünde HOMO, karbon atomları ve piperazinin azot atomları üzerinde yoğunlaşırken ve LUMO N4 atomu üzerinde yer almıştır. 1cPPP molekülünde HOMO tüm karbon ve N1 atomları üzerinde yoğunlaşırken LUMO N4 atomu üzerinde yer almıştır. 2mpp molekülünde HOMO bütün karbon atomları, N1 ve N4 atomları üzerinde yer alırken LUMO N4 atomuna hakimdir.
- vii. HOMO LUMO enerjilerinin farkı yani enerji geçiş aralıkları incelendiğinde incelenen moleküllerin yalıtkan olduğu sonucuna ulaşılır (Said, E., 2009, s. 11). Buna göre molekülleri yalıtkanlıklarına göre en yalıtkinden başlayarak kıyasladığımızda sıralamanın 1cbpp, 1bpp, 1cPPP şeklinde olduğu görülmektedir.
- viii. Ele alınan moleküllerin konformasyon enerjileri incelendiğinde en düşük enerjiye sahip olan yani en kararlı olan molekülün 1cPPP olduğu görülmektedir. Moleküllerin kararlılıklarını en kararlıdan daha az kararlı olana göre kıyasladığımızda 1cPPP, 1bpp, 1cbpp şeklinde sıralandığı görülmektedir.
- ix. HOMO LUMO ve konformasyon enerji sonuçlarına göre 1cbpp, 1bpp ve 1cPPP molekülleri için en kararlı olan molekülün yalıtkanlığı en yüksek olan molekül olduğu sonucuna ulaşılmıştır.
- x. 2mpp ligand molekülü kullanılarak elde edilen Hoffmann tipi konak ve konak-konuk bileşiklerinde 2mpp ligand molekülünün infrared ve Raman spektrumlarında NH₂ gerilme titreşimlerinde meydana gelen düşük frekans bölgesine kaymalar ve CH₂ gerilme frekanslarında meydana gelen yüksek frekans bölgesine kaymaların sebebi 2mpp molekülünün azot uçlarından Cd metal atomlarına bağlanmasıyla oluşan indüktif etki sonucunda N-H bağının zayıflaması, C-H bağının ise güçlenmesidir. Ayrıca Ni(CN)₄⁻² iyonunun (CN) gerilme titreşim bandının elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinde yüksek frekans bölgesine kayması Ni(CN)₄⁻² iyonunun azot uçlarından Cd metal atomuna bağlanarak [Cd-Ni(CN)₄]_∞ polimerik tabakalarını oluşturduklarını kanıtlar. Benzen konuk molekülünde meydana gelen küçük frekans kaymalarına ise konak örgüde bulunan 2mpp ligand molekülünün azot ucuna bağlı olan hidrojen atomları ile benzen halka düzleminin alt ve üstünde yer alan π elektronları arasındaki zayıf hidrojen bağının sebep olduğu söylenebilir. Elde edilen bileşikler Hofmann tipi konak ve konak-konuk bileşiklerine yeni birer örnekleridir.

KAYNAKÇA

- Alver, Ö., Parlak, C., Şenyel, M., (2007). FT-IR and NMR investigation of 1-phenylpiperazine: A combined experimental and theoretical study. *Spectrochim. Acta A*, 67, 793–801.
- Alver, Ö., Parlak, C. (2010). Vibrational spectroscopic investigation and conformational analysis of 1-cyclohexylpiperazine. *J. Mol. Struct.*, 975, 85–92.
- Alver, Ö., Parlak, C. (2010). Vibrational spectroscopic investigation and conformational analysis of 1-pentylamine: A comparative density functional study. *J. Theor. Comput. Chem.*, 9, 667–685.
- Alver, Ö., Parlak, C., (2010), DFT, FT-Raman, FT-IR, liquid and solid state NMR studies of 2,6-dimethoxyphenylboronic acid. *Vibrational Spectroscopy*, 54, 1-9.
- Atwood J.L., Davies J.E.D., Mac Nicol D.D. (1984). *Structural aspects of inclusion compounds formed by organic host lattices, inclusion compounds physical properties and applications*, Vol. 2-3. New York: Academic Press.
- Averill, B., Eldredge, P. (2011). *General Chemistry: Principles, Patterns and Applications*. USA: Saylor Foundation.
- Aytekin Aydın, M.T. (2005), *Hofmann-cba-tipi bazı konak ve konak-konuk bileşiklerinin titreşim spektroskopik ve gravimetrik yöntem ile incelenmesi*, Doktora Tezi, Eskişehir: Anadolu Üniversitesi.
- Baiji, A.C, Kim, S.H, Markovitz B, Trovato, R., Tangallapaly, R., Anderson, M.B., Wettstein, D., Shenderovich, M., Vanecko, J.A. (2010). Therapeutic compounds and their use in cancer. U.S. Patent, No: 0016586 A1.
- Bağlayan, Ö., Kaya, M.F., Parlak, C., Şenyel, M. (2012). DFT, FT-Raman and FT-IR investigations of 1-cyclobutylpiperazine. *Spectrochim. Acta A*, 90, 109-117.
- Bağlayan, Ö., Keşan, G., Parlak, C., Alver, Ö., Şenyel, M. (2014). Vibrational Investigation of 1-Cyclopentylpiperazine: A Combined Experimental and Theoretical Study. *Sci. China Phys. Mech. Astronomy*, 57, 1654–1661.
- Bağlayan, Ö., Kaya, M.F., Güneş, E., Şenyel, M. (2016). Vibrational spectra, DFT calculations, conformational stabilities and assignments of the fundamentals of the 1-butylpiperazine. *Journal of Molecular Structure*, 1122, 324-330.
- Ball, D.W. (2001). *The Basics of Spectroscopy*. USA: Spie Press.
- Banwell, C.B., McCash, E.M. (1994). *Fundamentals of molecular spectroscopy*. New-Delhi: McGraw-Hill.
- Bazin-Lee, H., Biggadike, K., Coe, D.M., Lewell, X.Q., Mitchell, C.J., Trivedi, N., (2011). Purine derivatives for use in the treatment of allergic, inflammatory and infectious diseases. U.S. Patent, No:0135671.
- Becke, A.D. (1993). Density-functional thermochemistry; III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 98, 5648-5652.

- Brenner, L.M., Loev, B., (1975). Pharmaceutical compositions and methods of inhibiting gastric acid secretion. U.S. Patent, No: 3896233.
- Blaya, C., Crespo, J., Crespo, A., Alino, S.F., (1998). Effect of the protein kinase inhibitors, 1-(5-isoquinolinylnsulfonyl)-2-methylpiperazine H-7 and N-(2-[methylamino]ethyl)-5-isoquinoline-sulfonamide H-8 on Lewis lung carcinoma tumor progression bytheway. *European Journal of Pharmacology*, 354, 99–104.
- Bransden B.H., Joachain C.J., (1983). *Physics of atoms and molecules*. London: Longman.
- Brouwer, A.M. (1997). Ab initio study of the structures and vibrational spectra of some diamine radical cations, *J. Phys. Chem.*, 101, 3626-3633.
- Brown, J. M. (1998). *Molecular spectroscopy*. United Kingdom: Oxford University Press.
- Bruton, G., Orlek, B.S., Rana, K.K., (2009). Piperazine derivates and their use for the treatment of neurological and psychiatric diseases. U.S. Patent, No: 7592347 B2.
- Bytheway, I., Wong, M.W. (1998). The prediction of vibrational frequencies of inorganic molecules using density functional theory. *Chem. Phys. Lett.*, 282, 219-226.
- Chang, R., (1971). *Basic Principles of Spectroscopy*. USA: McGraw-Hill.
- Coleman, P.B. (1993). *Practical Sampling Techniques for Infrared Analysis*. USA: CRC Press.
- Colthup, N.B., Daly, L. H., Wiberley, S. E. (1990). *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. USA: Academic Press.
- Cooper J, Duan M, Grimes R, Kazmierski, W., Tallant, M., (2010). Compounds. U.S. Patent, No: 0196321 A1.
- Cotton, F.A. (1970). *Chemical applications of group theory*. London: Wiley.
- Culp, J.T., Natesakhawat, S., Smith, M.R., Bittner, E., Matranga, C., Bockrath, B. (2008). Hydrogen storage properties of rigid three-dimensional hofmann clathrate derivatives: The effects of pore size, *J. Phys. Chem. C*, 112, 7079-7083.
- Cramer, J.C. (2004). *Essentials of Computational Chemistry*, England: John Wiley & Sons.
- Davies J.E.D. (1985). Clathrate and Inclusion Compounds. Part 8 [1]. An Investigation of the Usefulness of the Spectral Subtraction Technique in Analysing the Infrared Spectra of Clathrates. *Journal of Inclusion Phenomena*, 3, 269-279.
- Davies, J.E.D., (1998). Vibrational spectroscopic studies of host-guest compounds. *Art*, 51, 120-125.
- DeJohng S, Dolusic, E, Gao, L J, Maurits, P., Herdewijn, M., Pfleiderer, W. (2008). Pyrido(3, 2-D)pyrimidines and pharmaceutical compositions useful for medical treatment. U.S. Patent, No: 0004285A1.
- Dennington R.D., Keith T.A., Millam J.M. (2008). GaussView 5.0.8, Gaussian Inc.

- Dieing, T., Hollricher, O., Toporski, J. (2010). *Confocal Raman Microscopy*. Germany: Springer.
- Dorsett, H.E., White, A., Overview of molecular modelling and ab-initio molecular orbital methods suitable for use with energetic materials. DSTO technical report, Australia, 2000.
- El-Gogary, T.M., Soliman, M.S. (2001). Ab-Initio molecular geometry and normal coordinate analysis of pyrrolidine molecule. *Spectrochim. Acta A*, 57, 2647-2657.
- Erdik, E., (2008). *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*. Ankara: Gazi Kitabevi.
- Ferraro, J.R., Nakamoto, K., Brown, C. W. (2003). *Introductory Raman spectroscopy*. USA: Academic Press.
- Ford, R.R., Ames, W.A., Dooley, K.A., Vanderbilt, J.J., Wonders, A.G., (2001). Process for producing polyethylene. U.S. Patent, 6228957 B1.
- Foresman J.B., Frisch A. (1996). *Exploring chemistry with electronic structure methods*. Pittsburgh: Gaussian, Inc
- Fouche, J.C.L., (1966). S-oxides of 10-alkylpiperazino-10,11-dihydrodibenzo(b,f)thiopynes. U.S. Patent, 3509154 A.
- Frisch, E., Frisch, M.J., Trucks, G.W. (2003). *Gaussian 03 User's Reference*, USA: Gaussian Inc.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Peterson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich, S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. (2009). Gaussian 09, Revision A.1, Gaussian Inc., Wallingford CT.
- Gans, P., (1971). *Vibrating molecules*. London: Chapman and Hall Ltd.
- Griffiths, P. R., De Haseth, J. A. (1986). *Fourier transform infrared spectrometry*. USA: John Wiley&Sons.
- Gündüz, T. (2005). *İnstrumental analiz*. Ankara: Gazi Kitapevi.
- Gündüz, T. (2005). *Koordinasyon kimyası*. Ankara: Gazi Kitabevi.
- Günzler, H., Gremlich, H-U. (2002). *IR Spectroscopy*. Germany: Wiley-VCH.

- Haken, H., Wolf, H.C. (2004). *Molecular physics and elements of quantum chemistry*. Germany: Springer.
- Hamlin, K.E., Weston, A.W., Fischer, F.E., Michaels, R.J., (1949). Histamine Antagonists. II. Unsymmetrical 1, 4-Disubstituted Piperazines. *Journal of the American Chemical Society*, 71 (8), 2731-2734.
- Hendra, P.J., Powell, D.B. (1962). The infra-red and Raman spectra of piperazine. *Spectrochim. Acta*, 18, 299–306.
- Herbstein, F.H. (2005). *Crystalline molecular complexes and compounds*, New York: Oxford University Press.
- Hollas, J.M., (1996). *Modern Spectroscopy*. England: John Wiley&Sons.
- Iwamoto, T. (1981). Recent developments in the chemistry of Hofmann-type and the analogous clathrates, *J. Mol. Struct.*, 75, 51-65.
- Hür, D., Güven, A. (2002). The acidities of some indoles, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 583, 1–18.
- Iwamoto, T. (1981). Recent developments in the chemistry of Hofmann-type and the analogous clathrates. *J. Mol. Struct.*, 75, 51-65.
- Iwamoto, T. (1996). Past, present and future of the clathrate inclusion compounds built of cyanometallate hosts. *J. Incl. Phenom.*, 24, 61-132.
- Jamróz M.H. (2004) Vibrational energy distribution analysis: VEDA 4 program, Warsaw.
- Jensen, F. (2006). *Introduction to computational chemistry*. New York: John Wiley & Sons.
- Jeske, M., Flamme, I., Stoll, F., Beck, H., Akbaba, M., (2009). Substituted dihydropyrazolones and their use. U.S. Patent, No: 0269420 A1.
- Ji, X.H., Lu, J.F. (2010). Bis[2-(cyclopentyliminomethyl)-5-methoxyphenolato] copper(II), *Acta Crystallogr. Sect. E-Struct. Rep. Online*. E66 (8), m881.
- Johnson, K. W., Phebus, L. A., (1999). Methods of treating or ameliorating the symptoms of common cold or allergic rhinitis with serotonin 5-HT_{1F}. U.S. Patent, 5962473.
- Kantarçı, Z., Sertbakan, T.R., Kasap, E. (2005). Infrared spectroscopic study of Td-type piperazinemetallate(II) tetracyanomethylate(II) benzene (1/1) clathrates: Cd(C₄H₁₀N₂)Cd(CN)₄.C₆H₆ and Cd(C₄H₁₀N₂)Hg(CN)₄.1,25C₆H₆, *Spectrosc. Lett.*, 38, 583-594, 2005.
- Kapur, S., McClelland, R., (2009). A typical antipsychotic agents having low affinity for the D₂ receptor. U.S. Patent, No: 0149442 A1.
- Kasap, E. and Kantarçı, Z., (1995). Vibrational Spectroscopic Studies on the Hofmann-Td-Type Clathrates: M(NH₃)₂M'(CN)₄. 2C₆H₆ (M=Mn or Cd and M'=Cd or Hg), *J. Incl. Phenom.*, 20, 33-41.

- Keresztury, G., Holly, S., Varga, J., Besenyi, G., 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. *Spectrochim. Acta A*, 49, 2007-2026.
- Kim, Y.E., Choi, J.H., Nam, S.C, Yoon, Y., (2012). CO₂ absorption capacity using aqueous potassium carbonate with 2-methylpiperazine and piperazine. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18, 105–110.
- Köksal, F., Köseoğlu, R. (2010). *Spektroskopi ve lazerlere giriş*, Ankara: Nobel Yayın Dağıtım.
- Krimmel, C.P., (1977). Piperazinyl cyclobutanones. U.S. Patent, No: 4051136.
- Krishnakumar, V., Seshadri, S., (2007). Scaled quantum chemical calculations and FT-IR, FT-Raman spectral analysis of 2-methyl piperazine. *Spectrochimica Acta Part A*, 68, 833–838.
- Larkin, P. (2011). *Infrared and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. USA: Elsevier.
- Leach, A.R. (2001). *Molecular modelling principles and applications*. England: Prentice Hall.
- Lefebvre, J., Batchelor, R.J., Leznoff, D.B. (2004). Cu[Au(CN)₂]₂(DMSO)₂: Golden polymorphs that exhibit vapochromic behaviour, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 16117-16125.
- Levine, I.N., (1995). *Physical chemistry*. New York: McGraw Hill.
- Lewis, I.R., Edwards, H. G. M., (2001). *Handbook of Raman spectroscopy*. New York: CRC Press.
- Long, D. A. (2002). *The Raman effect*. England: John Wiley & Sons.
- Manhas, B. S., Trikha, A. K., (1978). Complexes of uranyl acetate, uranyl chloride and uranyl-nitrate with n-methylpiperazine, 2-methylpiperazine, n-phenylpiperazine and n, n'-dimethylpiperazine. *Indian Journal of Chemistry Section A-Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical & Analytical Chemistry*, 16 (5), 431-433.
- Manhas B.S. and Trikha A.K., (1985). Synthesis and characterisation of uranium(IV) nitrate complexes with piperazines. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 9, 1985-1987.
- Matsui, T., Nakao, Y., Koizumi, T., Katakami, Y., Fujita, T., (1986). Inhibition of Phorbol Ester-induced Phenotypic Differentiation of HL-60 Cells by 1-(5-Isoquinolinylsulfonyl)-2-methylpiperazine, a Protein Kinase Inhibitor. *Cancer Research*, 46, 583-587.
- Matsuo, M, Manabe T, Konishi N, Take, K., Igari, N., Shigenaga, S., Matsuda, H., Terasaka, T., (2000). Piperazine derivatives as tachykinin antagonists. U.S. Patent, No: 6087357

- McClelland, R., Mills, D., (2002). 8-Chloro-11-(4-(2'-hydroxyethyl)piperazin-1-yl)-dibenzo[b,f][1,4]oxazepine of atypical antipsychotic activity and having a low affinity for the dopamine D2 receptor. European Patent, No: 1593676 B1.
- McCullough R.L., Jones L.H., Crosby G.A. (1960). An analysis of the vib. spectrum of the tetracyanonickelate (II) ion in a crystal lattice. *Spectrochimica Acta*, 16, 929-944.
- Merla, B., Oberboersch, S., Kuehnert, S., Bahrenberg, G., Kless, A., (2009). Substituted tetrahydroimidazopyridine compounds and the use thereof in the treatment of pain and other conditions. U.S. Patent, No: 8288424 B2.
- Miertus, S., Scrocco, E., Tomasi, J. (1981). Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. *Chem. Phys.*, 55, 117–129.
- Minceva-Sukarova, B., Andreeva, L., Sherman, W.F. (1993). Vibrational anharmonicity of the C-H out of plane vibrations in some Hofmann-type clathrates, *Journal of Molecular Structure.*, 293, 151-154.
- Minceva-Sukarova, B., Andreeva, L., Akyüz, S. (2007). Hofmann type clathrates-spectroscopic studies of the low frequency region. *Journal of Molecular Structure*, 834-836, 48-56.
- Monlien, F.J., Helm, L., Abou-Hamdan, A., Merbach, A.E. (2002). Mechanistic diversity Covering 15 Orders of magnitude in rates: Cyanide exchange on [M(CN)₄-2 (M = Ni, Pd, and Pt), *Inorg. Chem.*, 41, 1717-1727.
- Nakamoto, K. (1997). *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds Part A.*, USA: John Wiley&Sons.
- Nakamoto, K. (1997). *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds Part B.*, USA: John Wiley&Sons.
- Nettekoven M H, Roche O., (2008). Piperazinyl pyridine derivatives as antiobesity agents. European Patent, No: EP1828134 B1.
- Özpozan, T. (1996). *Titreşim spektroskopisi*. Kayseri: Erciyes Üniversitesi Yayınları.
- Pacansky, J., Gutierrez, A. (1983). Infrared spectra of the n-butyl and n-pentyl radicals. *The Journal of Physical Chemistry*, 87(16), 3074-3079.
- Padmaja, L., Ravikumar, C., Sajan D., Hubert Joe, I., Jayakumar, V. S.,
- Pettit, G. R., Faurskov Nielsenc, O. (2008). Density functional study on the structural conformations and intramolecular charge transfer from the vibrational spectra of the anticancer drug combretastatin-A2. *Journal of Raman Spectroscopy*, 40, 419-428.
- Painter, P.C. ve Koenig, J.L. (1977). Liquid phase vibrational spectra of ¹³C-isotops of benzene. *Spectrochim. Acta*, 33A, 1003-1018.

- Paital, A. R., Mandal, D., Huang, X., Li, J., Aromi, G., Ray, G. (2009) Structure and dimensionality of coordination complexes correlated to piperazine conformation: from discrete [CuII 2] and [CuII 4] complexes to a 11,3-N3 - bridged [CuII 2]_n chain. *Dalton Trans.*, 1352–1362.
- Palin, D.E., Powell, H.M., (1947). The structure of molecular compounds. Part III. crystal structure of addition complexes of quinol with certain volatile compounds. *J. Chem. Soc.*, 208-221.
- Pan, Q., Li, J., Christensen, K. E., Bonneau, C., Ren, X., Shi, L., Sun, J., Zou, X., Li, G., Yu, J., Xu, R., (2008). A Germanate Built from a 68126 Cavity Cotemplated by an (H₂O)₁₆ Cluster and 2-Methylpiperazine. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 7868 – 7871.
- Parlak, C. (2009). *1-Fenilpiperazin molekülünün titreşim bandlarının kimyasal hesaplamalarla belirlenmesi ve bu moleküle ait Hofmann tipi kompleks ve klatratların titreşim spektroskopisiyle incelenmesi*, Doktora Tezi, Eskişehir: Anadolu Üniversitesi.
- Pauptit, R.A., Trotter, J. (1983). Crystal structures of an a-cyclobutyl tricyclic enone and its p-bromobenzoate derivative. *Can. J. Chem.*, 61, 63–69.
- Petersen, U., Grohe, K, Zeiler, H.J, Metzger, K.G., (1989). 1-Cyclopropyl-6-fluoro-1,4-dihydro-4-oxo-7-(1-piperazinyl)-3 quinolinecarboxylic acids and antibacterial agents containing them. U.S. Patent, No: 4806539.
- Pierson, P.D., Fettes, A., Freichel, C. , McArthur, S.G. , Hertel, C., Huwyler, J., Mohr, P., Nakagawa, T., Nettekoven, M., Plancher, J.M., Raab, S., Richter, H., Roche, O., Sarmiento, R.M.R., Schmitt, M., Schuler, F., Takahashi, T., Taylor, S., Ullmer, C., Wiegand, R., (2009). 5-Hydroxyindole-2-carboxylic acid amides: novel histamine-3 receptor inverse agonists for the treatment of obesity. *Journal of Medicinal Chemistry*, 52 (13), 3855-3868.
- Powell, H.M. and Rayner, J.H. (1949). Clathrate compounds formed by benzene with an ammonian nickel cyanide complex. *Nature*, 163, 566-567.
- Powell, H.M. and Rayner, J.H. (1952). Structure of molecular compounds. Part X. Crystal structure of the compound of benzene with an ammonia-nickel cyanide complex. *Journal of the Chemical Society*. 319-328.
- Prabavathi, N., Nilufer, A., Krishnakumar, V., FT-IR, FT-Raman and DFT quantum chemical study on the molecular conformation, vibrational and electronic transitions of 1-(m-(trifluoromethyl)phenyl)piperazine. *Spectrochim. Acta A*, 121, 483-493.
- Pringle, W.C., Peterson, J.M., Xie, L., Ge, P., Gao, Y., Ochterski, J.W., Lan, J., (2010). Thiazole amides, imidazole amides and related analogues. U.S. Patent, No: 7728009 B1.
- Pulay, P. (1969). Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules, *Mol. Phys.*, 17, 197-204.

- Ruiz, E., Alvarez, S., Hofmann, R. (1994). Bernstein, J., Crystal orbital displacement analysis of interactions in the solid state. Application to the study host-guest interactions in the Hofmann clathrates. *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 8207-8222.
- Ruiz, E., Alvarez, S. (1995). Host-guest interactions in the pyrrole and aniline Hofmann clathrates. *Inorganic chemistry*, 34, 3260-3269.
- Said, E., (2009). *Electrolyte – semiconductor combinations for organic electronic devices*. Sweden: Linköping University.
- Settle, F. (1997). *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*. USA: Prentice Hall PTR.
- Skoog, D.A., Koller, F.J., Nieman, T.A. (2007). *Principles of Instrumental Analysis*. Canada: Thomson Brooks/Cole
- Smith, B. C. (1996). *Fundamentals of fourier transform infrared spectroscopy*. USA: CRC Press.
- Song, K.S., Lee, S.H., Chun, H.J., Kim, J.Y., Jung, M.E., Ahn, K., Kim, S.U., Kim, J., Lee, J., (2008). Design, synthesis and biological evaluation of piperazine analogues as CB1 cannabinoid receptor ligands. *Bioorg. Med. Chem.*, 16, 4035-4051.
- Srivastava, A., Tandon, P., Jain, S., Asthana, B.P., (2011). Antagonistic properties of a natural product-Bicuculline with the gamma-aminobutyric acid receptor: studied through electrostatic potential mapping, electronic and vibrational spectra using ab initio and density functional theory. *Spectrochim. Acta A*, 84, 144–155.
- Stuart, B., George, W.O., McIntyre, P.S. (1996). *Modern Infrared spectroscopy*. England: John Wiley&Sons.
- Svanberg, S. (2004). *Atomic and molecular spectroscopy*. Germany: Springer.
- Tapia, I., Alonso-Cires, L., Lopez-Tudanca, P.L., Mosquera, R., Labeaga, L., Innerarity, A., Orjales, A., (1999). 2,3-Dihydro-2-oxo-1H-benzimidazole-1-carboxamides with Selective Affinity for the 5-HT₄ Receptor: Synthesis and Structure–Affinity and Structure–Activity Relationships of a New Series of Partial Agonist and Antagonist Derivatives, *J. Med. Chem.*, 42 (15), 2870–2880.
- Taracido, I.C., Harrington, E.M., Hersperger, R., Lattmann, R., Miltz, W., Weignad, K., (2009). Imidazo pyridine derivatives. U.S. Patent, No: 0291942.
- Temel, A., Özbey, S., Ertan, N. (1996). Crystal Structure of Hydrazone Form of 1-Butyl-3-cyano-6-hydroxy-4-methyl-5-(2-thiazolylazo)-2-(1H)-pyridone. *Dyes Pigments*, 32, 237-244.
- Trikha, A.K., Kumar, A., Kaur, S., (1996). Complexes of Ln^{III} theonyltrifluoroacetylacetonates with 1-phenylpiperazine: (synthesis and characterisation). *J. Fluorine Chem.*, 78, 109–112.

- Treybig, D.S. (1988). Compounds formed by the reaction of piperazine, and derivatives thereof, with glyoxal, and derivatives thereof. U.S. Patent, No: 4761476.
- Tuel, A., Gramlich, V., Baerlocher, Ch. (2002). Synthesis, characterization and structure determination of two novel layered aluminophosphates templated by 2-methylpiperazine. *Microporous and Mesoporous Materials*, 56, 119–130.
- Vedal, D., Ellestad, O.H., Klaboe, P., Hagen, G. (1976), The vibrational spectra of piperidine and morpholine and their N-deuterated analogs. *Spectrochim. Acta A*, 32, 877–890.
- Vincent, A. (1977). *Molecular symmetry and group theory*. New York: John Wiley&Sons.
- Wilson, E.B., Decius, J.C., Cross, P.C. (1980). *Molecular vibrations*. New York: Dover Publications.
- Woodward, L.A., (1972). *Introduction to the theory of molecular vibrations and vibrational spectroscopy*. London: Oxford University Press.
- Xie, L., Shao, L.Y., Wang, Y.T., Li, Y., Li, X.G. (2007). Synthesis and hydrogen storing properties of nanostructured ternary Mg–Ni–Co compounds. *Int. J. Hydrogen Energy*, 32, 1949-1953.
- Xie, L., Ochterski, J.W., Gao, Y., Han, B., Caldwell, T.M., Xu, Y., Peterson, J.M., Ge, P., Ohliger, R. (2007). Dipiperazinyl ketones and related analogues. U.S. Patent, No: 0049571 A1.
- Yokazeki, A., Kuchitsu, K. (1971). Molecular Structure of Piperazine as Studied by Gas Electron Diffraction. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 44, 2352–2355.
- Yurdakul, Ş., (2010). *Spektroskopi ve grup teorisinin temelleri*. Ankara: Gazi Kitabevi.
- Zaragoza, F., Stephensen, H., Peschke, B., Rimvall, K., (2005). 2-(4-Alkylpiperazin-1-yl)quinolines as a new class of imidazole-free histamine H3 receptor antagonists. *Journal of Medical Chemistry*, 48, 306–311.
- Zeroka, D., Jensen, J.O., Samuels, A.C. (1999). Infrared spectra of some isotopomers of ethylamine and the ethylammonium ion: a theoretical study. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 465, 119-139.

EK-1

**MOLEKÜLLERİN GAZ FAZINDA, KLOROFORM VE DİMETİLSÜLFOKSİT
ÇÖZÜCÜLERİ İÇERİSİNDEKİ TİTREŞİM FREKANSLARI
ELDE EDİLEN KONAK VE KONAK-KONUK BİLEŞİKLERİNİN İNFRARED
VE RAMAN TİTREŞİM FREKANSLARI**

Çizelge E1.1. 1cbpp molekülünün e-e formunun gaz fazındaki titreşim frekansları (cm⁻¹)

| Mod | İşaretlemeler PED (≥ %10) | Deneysel | | B3LYP / 6-31++G(d,p) | | | |
|-----------------|------------------------------|----------|------------------|--------------------------|------------------------|-----------------|----------------|
| | | IR | Raman | Skalalanmamış Frekans | Skalalanmış Frekans | I _{IR} | I _R |
| v ₁ | v NH (100) | 3449 s | 3452 m | 3539 | 3379 | 0,01 | 25,43 |
| v ₂ | v CH (97) | - | - | 3124 | 2984 | 64,50 | 12,80 |
| v ₃ | v CH (100) | 2990 s | 2991 vs | 3113 | 2972 | 19,43 | 14,47 |
| v ₄ | v CH (94) | 2976 m | 2980 vs | 3103 | 2963 | 14,04 | 18,81 |
| v ₅ | v CH (93) | - | 2963 vs | 3082 | 2944 | 5,71 | 38,10 |
| v ₆ | v CH (89) | 2959 s | - | 3081 | 2942 | 72,79 | 3,02 |
| v ₇ | v CH (90) | 2941 s | - | 3075 | 2937 | 43,70 | 15,54 |
| v ₈ | v CH (89) | - | - | 3075 | 2937 | 28,60 | 26,99 |
| v ₉ | v CH (96) | - | 2924 m | 3065 | 2927 | 32,75 | 53,29 |
| v ₁₀ | v CH (99) | - | - | 3058 | 2921 | 21,99 | 18,07 |
| v ₁₁ | v CH (99) | - | - | 3056 | 2918 | 55,90 | 0,34 |
| v ₁₂ | v CH (89) | - | 2815 vw | 2945 | 2813 | 217,20 | 21,01 |
| v ₁₃ | v CH (91) | - | - | 2942 | 2810 | 21,51 | 9,71 |
| v ₁₄ | v CH (84) | - | - | 2926 | 2794 | 79,31 | 77,29 |
| v ₁₅ | v CH (93) | - | 2776 vw | 2917 | 2786 | 51,00 | 3,72 |
| v ₁₆ | v CH (94) | 2764 w | 2763 vw | 2900 | 2769 | 45,77 | 12,71 |
| v ₁₇ | δ HCH (83) | 1578 vs | 1579 w 1568 w | 1516 | 1481 | 3,39 | 0,42 |
| v ₁₈ | δ HCH (82) | - | - | 1508 | 1473 | 0,24 | 6,11 |
| v ₁₉ | δ HCH (90) | 1482 w | 1482 vw | 1501 | 1466 | 16,58 | 0,72 |
| v ₂₀ | δ HCH (89) | 1461 s | 1459 s | 1494 | 1460 | 0,36 | 0,94 |
| v ₂₁ | δ HCH (94) | 1454 vs | - | 1488 | 1454 | 0,00 | 13,08 |
| v ₂₂ | δ HCH (93) | 1445 vs | 1446 m | 1488 | 1454 | 2,15 | 10,17 |
| v ₂₃ | δ HNC (80) | 1437 vs | - | 1482 | 1447 | 2,90 | 0,70 |
| v ₂₄ | δ HCH (95) | 1432 vs | 1431 vw | 1479 | 1444 | 1,67 | 1,42 |
| v ₂₅ | τ HCNC (75) | 1405 w | 1408 m | 1434 | 1401 | 5,46 | 1,58 |
| v ₂₆ | δ HCC (65) | 1385 s | 1385 w | 1416 | 1384 | 1,26 | 0,95 |
| v ₂₇ | δ HCN (64) | 1363 m | 1361 w | 1383 | 1352 | 66,78 | 2,83 |
| v ₂₈ | δ HCC (83) | 1352 m | 1348 vw | 1373 | 1341 | 10,53 | 0,85 |
| v ₂₉ | δ HCN (76) | 1322 m | 1316 w | 1353 | 1321 | 31,30 | 0,94 |
| v ₃₀ | δ HCN (67) | 1300 s | 1299 s | 1330 | 1299 | 2,66 | 12,47 |

Çizelge E1.1. (Devam) 1cbpp molekülünün e-e formunun gaz fazındaki titreşim frekansları (cm⁻¹)

| Mod | İşaretlemeler PED (≥ %10) | Deneysel | | B3LYP / 6-31++G(d,p) | | | |
|-----------------|--|----------|---------|--------------------------|------------------------|-----------------|----------------|
| | | IR | Raman | Skalalanmamış Frekans | Skalalanmış Frekans | I _{IR} | I _R |
| V ₃₁ | τ HCCC (72) | 1284 w | - | 1311 | 1281 | 4,84 | 2,49 |
| V ₃₂ | δ HCN (81) | 1255 s | 1251 m | 1298 | 1268 | 12,11 | 0,63 |
| V ₃₃ | τ HCCC (70) | 1247 m | - | 1277 | 1247 | 2,27 | 1,36 |
| V ₃₄ | δ HCC (54) + ν NC (10) | 1240 w | 1240 vw | 1275 | 1245 | 10,02 | 0,75 |
| V ₃₅ | δ HCC (78) | 1231 vw | 1229 s | 1264 | 1235 | 0,30 | 1,27 |
| V ₃₆ | δ HCC (87) | 1226 w | - | 1250 | 1222 | 0,03 | 0,68 |
| V ₃₇ | δ HCC (80) | 1216 vw | - | 1246 | 1218 | 2,21 | 2,42 |
| V ₃₈ | δ HCN (90) | - | - | 1222 | 1194 | 0,01 | 8,86 |
| V ₃₉ | δ HCN (11) + ν NC (41) | 1180 m | 1180 s | 1204 | 1176 | 57,33 | 4,10 |
| V ₄₀ | δ HCC (67) + ν CC (11) | 1166 vw | 1166 vw | 1202 | 1175 | 0,07 | 1,93 |
| V ₄₁ | δ HCC (14) + ν NC (47) | - | - | 1169 | 1143 | 0,14 | 2,80 |
| V ₄₂ | ν NC (78) | 1134 s | 1135 m | 1162 | 1135 | 50,76 | 0,03 |
| V ₄₃ | τ HCNC (49) | 1102 m | 1102 w | 1150 | 1124 | 2,33 | 4,51 |
| V ₄₄ | δ HCC (57) | - | 1095 w | 1120 | 1094 | 4,78 | 2,63 |
| V ₄₅ | δ HCN (67) | 1081 vs | 1084 w | 1081 | 1056 | 0,83 | 0,11 |
| V ₄₆ | δ HC (48) + ν CC (10) | - | - | 1072 | 1047 | 14,24 | 6,44 |
| V ₄₇ | ν C (44) + δ HCC (20) | 1038 m | 1040 s | 1060 | 1036 | 0,43 | 0,95 |
| V ₄₈ | ν CC (60) | 1021 s | 1022 s | 1052 | 1028 | 1,69 | 12,00 |
| V ₄₉ | ν CC (70) | 966 w | 961 m | 984 | 962 | 7,35 | 15,56 |
| V ₅₀ | ν CC (29) + δ HCC(49) | 942 s | 943 s | 965 | 943 | 0,22 | 2,73 |
| V ₅₁ | ν CC (79) | 913 w | - | 932 | 911 | 1,69 | 9,99 |
| V ₅₂ | ν CC (68) | 906 w | 908 m | 921 | 900 | 0,78 | 1,98 |
| V ₅₃ | ν NC (67) | 900 s | 896 s | 919 | 898 | 9,71 | 0,80 |
| V ₅₄ | ν CC (48) + δ CNC (11) | 873 m | 873 w | 898 | 878 | 0,47 | 1,88 |
| V ₅₅ | ν NC (12) + τ HCCN (69) | 832 w | 831 w | 868 | 848 | 0,00 | 0,65 |
| V ₅₆ | ν NC (59) + δ CNC (10) | 824 w | 823 vs | 845 | 825 | 6,58 | 13,17 |
| V ₅₇ | τ HCCC (74) | 776 w | 775 w | 794 | 776 | 0,79 | 1,05 |
| V ₅₈ | τ HCNH (45) | 762 m | - | 793 | 774 | 101,24 | 1,56 |
| V ₅₉ | δ HCC (10) + ν CC (13) + ν NC (13) + τ HNCC (11) + τ HCCN (13) | 722 m | - | 760 | 742 | 2,40 | 6,38 |
| V ₆₀ | δ CCC (38) + τ HCCN (29) | 662 vs | 662 w | 656 | 641 | 7,17 | 3,17 |

Çizelge E1.1. (Devam) 1cbpp molekülünün e-e formunun gaz fazındaki titreşim frekansları (cm⁻¹)

| Mod | İşaretleme | Deneysel | | B3LYP / 6-31++G(d,p) | | | |
|-----------------|--|----------------|----------------|-----------------------|---------------------|-----------------|----------------|
| | | IR | Raman | Skalalanmamış Frekans | Skalalanmış Frekans | I _{IR} | I _R |
| | PED (≥ %10) | | | | | | |
| v ₆₁ | δ CCN (66) | 563 m 559 m | 561 w | 545 | 533 | 33,23 | 2,83 |
| v ₆₂ | τ HNCC (50) | 496 m | 497 s | 487 | 476 | 3,00 | 10,98 |
| v ₆₃ | δ CCN (71) | 468 w | 469 m | 481 | 470 | 0,03 | 6,25 |
| v ₆₄ | δ CCN (70) | 422 vw | 435 m | 428 | 419 | 0,05 | 7,27 |
| v ₆₅ | τ HCCN (75) | 410 w | 409 m | 418 | 409 | 0,77 | 9,72 |
| v ₆₆ | γ CCCN (39) + δ CNC (11) | 359 s 348 s | 313 s | 327 | 319 | 2,31 | 18,23 |
| v ₆₇ | γ CCCN (20) + δ CNC (36) + τ HCNH (10) | - | - | 289 | 282 | 5,16 | 2,59 |
| v ₆₈ | τ HCCN (83) | 254 m | 255 w | 268 | 262 | 0,83 | 0,66 |
| v ₆₉ | τ CCCN (75) | 187 m 182 m | 182 vw | 170 | 166 | 1,56 | 2,41 |
| v ₇₀ | δ CNC (90) | 155 w 152 w | 160 vw | 157 | 153 | 0,02 | 0,14 |
| v ₇₁ | τ CCNC (81) | 102 w 97 w | 121 s 112 s | 91 | 89 | 0,85 | 5,67 |
| v ₇₂ | τ CNCC (88) | 82 w | 72 w | 88 | 86 | 0,00 | 0,00 |

*v, çok; s, şiddetli; m, orta; w, zayıf. v, gerilme titreşimi; δ, bükülme titreşimi; τ, torsiyon; γ, düzlem dışı açı bükülme titreşimi.

1800 cm⁻¹ üzerindeki frekanslar 0.955, 1800 cm⁻¹ altındaki frekanslar 0.977 ile çarpılmıştır. I_{IR} ve I_R; hesaplanan IR ve Raman şiddetleri.

Çizelge E1.2. 1cbpp molekülünün e-e formunun kloroform içerisindeki titreşim frekansları (cm⁻¹)

| Mod | İşaretlemeler | Deneysel | | B3LYP / 6-31++G(d,p) | | | |
|-----------------|---------------|----------|------------------|-----------------------|---------------------|-----------------|----------------|
| | | IR | Raman | Skalalanmamış Frekans | Skalalanmış Frekans | I _{IR} | I _R |
| | PED (≥ %10) | | | | | | |
| v ₁ | v NH (100) | 3449 s | 3452 m | 3533 | 3374 | 0,45 | 37,91 |
| v ₂ | v CH (97) | - | - | 3122 | 2982 | 98,13 | 23,07 |
| v ₃ | v CH (99) | 2990 s | 2991 vs | 3111 | 2971 | 30,14 | 29,27 |
| v ₄ | v CH (94) | 2976 m | 2980 vs | 3103 | 2963 | 18,24 | 34,93 |
| v ₅ | v CH (98) | - | 2963 vs | 3085 | 2947 | 5,54 | 79,01 |
| v ₆ | v CH (95) | 2959 s | - | 3083 | 2945 | 99,34 | 7,39 |
| v ₇ | v CH (97) | 2941 s | - | 3079 | 2941 | 62,19 | 16,82 |
| v ₈ | v CH (93) | - | - | 3079 | 2941 | 35,08 | 48,67 |
| v ₉ | v CH (96) | - | 2924 m | 3065 | 2927 | 41,87 | 95,43 |
| v ₁₀ | v CH (99) | - | - | 3057 | 2920 | 32,97 | 34,22 |
| v ₁₁ | v CH (99) | - | - | 3054 | 2917 | 86,80 | 0,30 |
| v ₁₂ | v CH (95) | - | 2815 vw | 2950 | 2817 | 275,31 | 65,12 |
| v ₁₃ | v CH (94) | - | - | 2948 | 2815 | 33,87 | 17,14 |
| v ₁₄ | v CH (90) | - | - | 2925 | 2794 | 206,31 | 147,87 |
| v ₁₅ | v CH (95) | - | 2776 vw | 2916 | 2785 | 68,94 | 10,30 |
| v ₁₆ | v CH (94) | 2764 w | 2763 vw | 2905 | 2775 | 69,49 | 27,07 |
| v ₁₇ | δ HCH (85) | 1578 vs | 1579 w 1568 w | 1508 | 1473 | 4,04 | 0,82 |
| v ₁₈ | δ HCH (87) | - | - | 1505 | 1471 | 0,49 | 10,95 |
| v ₁₉ | δ HCH (87) | 1482 w | 1482 vw | 1497 | 1463 | 22,05 | 1,67 |
| v ₂₀ | δ HCH (93) | 1461 s | 1459 s | 1491 | 1457 | 0,37 | 2,11 |
| v ₂₁ | δ HCH (95) | 1454 vs | - | 1486 | 1452 | 0,01 | 24,22 |
| v ₂₂ | δ HCH (94) | 1445 vs | 1446 m | 1483 | 1449 | 3,09 | 16,60 |
| v ₂₃ | δ HNC (83) | 1437 vs | - | 1480 | 1446 | 4,70 | 1,43 |
| v ₂₄ | δ HCH (97) | 1432 vs | 1431 vw | 1473 | 1439 | 1,84 | 2,82 |
| v ₂₅ | δ HCC (59) | 1405 w | 1408 m | 1432 | 1399 | 5,38 | 2,75 |
| v ₂₆ | δ HCN (73) | 1385 s | 1385 w | 1415 | 1383 | 1,50 | 2,27 |
| v ₂₇ | δ HCN (64) | 1363 m | 1361 w | 1381 | 1349 | 84,16 | 5,42 |
| v ₂₈ | δ HCC (82) | 1352 m | 1348 vw | 1372 | 1340 | 11,58 | 1,93 |
| v ₂₉ | δ HCN (67) | 1322 m | 1316 w | 1348 | 1317 | 47,72 | 1,17 |
| v ₃₀ | δ HCN (70) | 1300 s | 1299 s | 1327 | 1296 | 2,62 | 23,96 |

Çizelge E1.2. (Devam) 1cbpp molekülünün e-e formunun kloroform içerisindeki titreşim frekansları (cm⁻¹)

| Mod | İşaretlemeler | Deneysel | | B3LYP / 6-31++G(d,p) | | | |
|-----------------|--|----------|---------|-----------------------|---------------------|-----------------|----------------|
| | | IR | Raman | Skalalanmamış Frekans | Skalalanmış Frekans | I _{IR} | I _R |
| V ₃₁ | δ HCC (60) | 1284 w | - | 1309 | 1279 | 6,84 | 4,40 |
| V ₃₂ | δ HCN (83) | 1255 s | 1251 m | 1295 | 1265 | 20,50 | 1,10 |
| V ₃₃ | τ HCCC (65) | 1247 m | - | 1276 | 1247 | 3,21 | 3,12 |
| V ₃₄ | δ HCC (63) | 1240 w | 1240 vw | 1271 | 1241 | 13,79 | 0,86 |
| V ₃₅ | δ HCC (77) | 1231 vw | 1229 s | 1262 | 1233 | 1,26 | 2,46 |
| V ₃₆ | δ HCC (86) | 1226 w | - | 1248 | 1220 | 0,00 | 1,86 |
| V ₃₇ | δ HCC (80) | 1216 vw | - | 1243 | 1214 | 3,28 | 4,51 |
| V ₃₈ | δ HCN (86) | - | - | 1219 | 1191 | 0,04 | 15,65 |
| V ₃₉ | δ HCC (70) + ν CC (12) | 1180 m | 1180 s | 1200 | 1172 | 0,00 | 2,84 |
| V ₄₀ | δ HCN (15) + ν NC (46) | 1166 vw | 1166 vw | 1199 | 1171 | 81,03 | 7,15 |
| V ₄₁ | δ HCC (13) + ν NC (44) | - | - | 1165 | 1139 | 2,48 | 6,14 |
| V ₄₂ | ν NC (85) | 1134 s | 1135 m | 1156 | 1130 | 76,41 | 0,09 |
| V ₄₃ | τ HCNC (38) + τ HNCC (10) | 1102 m | 1102 w | 1149 | 1123 | 3,58 | 13,45 |
| V ₄₄ | τ HCCH (35) | - | 1095 w | 1120 | 1094 | 6,90 | 6,71 |
| V ₄₅ | δ HCN (11) + τ HCNH (43) | 1081 vs | 1084 w | 1078 | 1054 | 0,76 | 0,24 |
| V ₄₆ | δ HCC (60) | - | - | 1070 | 1046 | 21,32 | 11,40 |
| V ₄₇ | ν CC (44) + δ HCC (26) | 1038 m | 1040 s | 1060 | 1035 | 0,64 | 1,18 |
| V ₄₈ | ν CC (55) + δ CNC (13) | 1021 s | 1022 s | 1051 | 1027 | 2,54 | 19,79 |
| V ₄₉ | ν CC (71) | 966 w | 961 m | 982 | 959 | 9,69 | 26,83 |
| V ₅₀ | ν CC (29) + δ HCC (54) | 942 s | 943 s | 964 | 942 | 0,64 | 4,78 |
| V ₅₁ | δ HCC (17) + ν CC (74) | 913 w | - | 929 | 908 | 2,29 | 18,11 |
| V ₅₂ | ν CC (73) | 906 w | 908 m | 919 | 898 | 1,18 | 4,33 |
| V ₅₃ | ν NC (60) | 900 s | 896 s | 919 | 898 | 11,02 | 1,64 |
| V ₅₄ | ν NC (32) + δ CCC (43) | 873 m | 873 w | 898 | 877 | 0,25 | 3,23 |
| V ₅₅ | ν NC (10) + τ HCNC (65) | 832 w | 831 w | 866 | 846 | 0,01 | 1,68 |
| V ₅₆ | ν NC (57) + δ CCC (18) | 824 w | 823 vs | 843 | 824 | 19,56 | 20,47 |
| V ₅₇ | δ HCC (10) + τ HNCC (11) + τ HCNH (37) | 776 w | 775 w | 805 | 786 | 147,21 | 3,77 |
| V ₅₈ | τ HCCH(77) | 762 m | - | 792 | 774 | 1,46 | 2,23 |
| V ₅₉ | τ HNCC (10) + δ HCC (12) + ν NC (36) | 722 m | - | 760 | 742 | 4,37 | 12,23 |
| V ₆₀ | δ HCC (65) | 662 vs | 662 w | 658 | 643 | 8,84 | 5,12 |

Çizelge E1.2. (Devam) 1cbpp molekülünün e-e formunun kloroform içerisindeki titreşim frekansları (cm⁻¹)

| Mod | İşaretlemeler | Deneysel | | B3LYP / 6-31++G(d,p) | | | |
|-----------------|---|----------------|----------------|-----------------------|---------------------|-----------------|----------------|
| | | IR | Raman | Skalalanmamış Frekans | Skalalanmış Frekans | I _{IR} | I _R |
| | PED (≥ %10) | | | | | | |
| v ₆₁ | τ HNCC (57) | 563 m 559 m | 561 w | 549 | 537 | 41,89 | 3,47 |
| v ₆₂ | τ HNCC (33) | 496 m | 497 s | 492 | 481 | 3,84 | 16,53 |
| v ₆₃ | τ HNCC (44) | 468 w | 469 m | 482 | 471 | 0,08 | 9,86 |
| v ₆₄ | δ CCN (81) | 422 vw | 435 m | 429 | 419 | 0,04 | 11,67 |
| v ₆₅ | τ HCCN (65) | 410 w | 409 m | 423 | 413 | 1,49 | 13,43 |
| v ₆₆ | γ CCCN (53) | 359 s 348 s | 313 s | 329 | 321 | 3,92 | 24,44 |
| v ₆₇ | δ CNC (50) | - | - | 291 | 285 | 7,64 | 5,12 |
| v ₆₈ | τ HCCN (70) | 254 m | 255 w | 272 | 265 | 1,67 | 0,65 |
| v ₆₉ | τ HCCC (60) | 187 m 182 m | 182 vw | 169 | 165 | 2,31 | 3,97 |
| v ₇₀ | δ CNC (88) | 155 w 152 w | 160 vw | 156 | 153 | 0,07 | 0,15 |
| v ₇₁ | τ HNCC (12) + τ CCNC (54) + τ HCCH (11) | 102 w 97 w | 121 s 112 s | 93 | 91 | 1,27 | 10,94 |
| v ₇₂ | τCNCC(90) | 82 w | 72 w | 82 | 81 | 0,00 | 0,45 |

*v, çok; s, şiddetli; m, orta; w, zayıf. v, gerilme titreşimi; δ, bükülme titreşimi; τ, torsiyon; γ, düzlem dışı açılı bükülme titreşimi.
1800 cm⁻¹ üzerindeki frekanslar 0.955, 1800 cm⁻¹ altındaki frekanslar 0.977 ile çarpılmıştır. I_{IR} ve I_R; hesaplanan IR ve Raman şiddetleri.

Çizelge E1.3. 1cbpp molekülünün e-e formunun dimetilsülfoksit içerisindeki titreşim frekansları (cm⁻¹)

| Mod | İşaretlemeler PED (≥ %10) | Deneysel | | B3LYP / 6-31++G(d,p) | | | |
|-----------------|------------------------------|----------|------------------|--------------------------|------------------------|-----------------|----------------|
| | | IR | Raman | Skalalanmamış Frekans | Skalalanmış Frekans | I _{IR} | I _R |
| v ₁ | v NH (100) | 3449 s | 3452 m | 3531 | 3372 | 1,07 | 43,91 |
| v ₂ | v CH (97) | - | - | 3121 | 2981 | 124,00 | 29,57 |
| v ₃ | v CH (99) | 2990 s | 2991 vs | 3111 | 2971 | 37,54 | 40,52 |
| v ₄ | v CH (94) | 2976 m | 2980 vs | 3103 | 2963 | 20,56 | 45,11 |
| v ₅ | v CH (98) | - | 2963 vs | 3087 | 2948 | 5,64 | 102,41 |
| v ₆ | v CH (90) | 2959 s | - | 3085 | 2946 | 113,76 | 10,19 |
| v ₇ | v CH (97) | 2941 s | - | 3081 | 2943 | 73,13 | 17,38 |
| v ₈ | v CH (89) | - | - | 3081 | 2943 | 37,46 | 60,90 |
| v ₉ | v CH (95) | - | 2924 m | 3065 | 2927 | 47,84 | 127,20 |
| v ₁₀ | v CH (99) | - | - | 3057 | 2919 | 38,25 | 49,39 |
| v ₁₁ | v CH (98) | - | - | 3054 | 2916 | 103,83 | 0,32 |
| v ₁₂ | v CH (97) | - | 2815 vw | 2949 | 2816 | 311,75 | 119,83 |
| v ₁₃ | v CH (95) | - | - | 2948 | 2816 | 39,83 | 22,29 |
| v ₁₄ | v CH (89) | - | - | 2922 | 2790 | 353,02 | 217,09 |
| v ₁₅ | v CH (96) | - | 2776 vw | 2914 | 2782 | 78,16 | 15,97 |
| v ₁₆ | v CH (90) | 2764 w | 2763 vw | 2910 | 2779 | 68,14 | 31,55 |
| v ₁₇ | δ HCH (84) | 1578 vs | 1579 w 1568 w | 1504 | 1469 | 3,42 | 3,31 |
| v ₁₈ | δ HCH (77) | - | - | 1502 | 1467 | 0,81 | 10,47 |
| v ₁₉ | δ HCH (91) | 1482 w | 1482 vw | 1494 | 1459 | 23,24 | 2,04 |
| v ₂₀ | δ HCH (82) | 1461 s | 1459 s | 1490 | 1456 | 0,35 | 3,36 |
| v ₂₁ | δ HCH (95) | 1454 vs | - | 1485 | 1451 | 0,02 | 29,21 |
| v ₂₂ | δ HCH (94) | 1445 vs | 1446 m | 1481 | 1447 | 3,31 | 19,69 |
| v ₂₃ | δ HNC (68) | 1437 vs | - | 1479 | 1445 | 5,38 | 2,02 |
| v ₂₄ | δ HCH (98) | 1432 vs | 1431 vw | 1471 | 1437 | 2,18 | 3,91 |
| v ₂₅ | δ HCC (69) | 1405 w | 1408 m | 1430 | 1398 | 4,88 | 3,77 |
| v ₂₆ | δ HCC (76) | 1385 s | 1385 w | 1415 | 1382 | 1,43 | 3,18 |
| v ₂₇ | δ HCN (69) | 1363 m | 1361 w | 1380 | 1348 | 90,23 | 8,15 |
| v ₂₈ | δ HCC (80) | 1352 m | 1348 vw | 1371 | 1339 | 11,97 | 2,37 |
| v ₂₉ | δ HCN (79) | 1322 m | 1316 w | 1346 | 1314 | 55,82 | 1,14 |
| v ₃₀ | δ HCN (75) | 1300 s | 1299 s | 1325 | 1294 | 2,33 | 32,12 |

Çizelge E1.3. (Devam) 1cbpp molekülünün e-e formunun dimetilsülfoksit içerisindeki titreşim frekansları (cm⁻¹)

| Mod | İşaretlemeler | Deneysel | | B3LYP / 6-31++G(d,p) | | | |
|-----------------|--|----------|---------|-----------------------|---------------------|-----------------|----------------|
| | | IR | Raman | Skalalanmamış Frekans | Skalalanmış Frekans | I _{IR} | I _R |
| V ₃₁ | δ HCC (56) | 1284 w | - | 1308 | 1277 | 7,52 | 5,68 |
| V ₃₂ | δ HCN (77) | 1255 s | 1251 m | 1293 | 1263 | 26,02 | 1,98 |
| V ₃₃ | τ HCCH (68) | 1247 m | - | 1276 | 1246 | 3,68 | 4,57 |
| V ₃₄ | δ HCC (52) | 1240 w | 1240 vw | 1269 | 1240 | 15,17 | 0,58 |
| V ₃₅ | δ HCC (76) | 1231 vw | 1229 s | 1262 | 1233 | 2,89 | 3,32 |
| V ₃₆ | δ HCC (82) | 1226 w | - | 1247 | 1219 | 0,05 | 2,42 |
| V ₃₇ | δ HCC (78) | 1216 vw | - | 1241 | 1212 | 4,62 | 6,73 |
| V ₃₈ | δ HCN (89) | - | - | 1217 | 1189 | 0,05 | 20,78 |
| V ₃₉ | δ HCC (67) + v CC (14) | 1180 m | 1180 s | 1198 | 1171 | 0,01 | 3,12 |
| V ₄₀ | v NC (42) + τ NCCN (11) | 1166 vw | 1166 vw | 1196 | 1169 | 93,28 | 11,03 |
| V ₄₁ | δ HCC (13) + v NC (41) | - | - | 1164 | 1137 | 3,92 | 8,04 |
| V ₄₂ | v NC (84) | 1134 s | 1135 m | 1154 | 1128 | 89,91 | 0,13 |
| V ₄₃ | τ NCCN (40) | 1102 m | 1102 w | 1148 | 1122 | 3,75 | 22,47 |
| V ₄₄ | τ HCNH (32) | - | 1095 w | 1119 | 1093 | 8,03 | 10,74 |
| V ₄₅ | τ NCCN (12) + τ HCNH (52) | 1081 vs | 1084 w | 1077 | 1052 | 0,77 | 0,34 |
| V ₄₆ | δ HCC (53) + v NC (14) | - | - | 1069 | 1045 | 26,03 | 15,25 |
| V ₄₇ | v CC (49) + δ HCC (15) | 1038 m | 1040 s | 1058 | 1034 | 0,71 | 2,02 |
| V ₄₈ | v NC (43) + τ HCNC (15) | 1021 s | 1022 s | 1050 | 1026 | 3,01 | 23,99 |
| V ₄₉ | v NC (73) | 966 w | 961 m | 981 | 959 | 10,81 | 31,78 |
| V ₅₀ | v CC (26) + δ HCC (62) | 942 s | 943 s | 963 | 941 | 0,92 | 5,64 |
| V ₅₁ | δ HCC (16) + v CC (74) | 913 w | - | 927 | 906 | 2,67 | 22,21 |
| V ₅₂ | v CC (71) | 906 w | 908 m | 919 | 897 | 1,31 | 5,95 |
| V ₅₃ | v NC (65) | 900 s | 896 s | 919 | 897 | 11,51 | 2,44 |
| V ₅₄ | v CC (47) + δ CCC (13) | 873 m | 873 w | 897 | 877 | 0,38 | 4,01 |
| V ₅₅ | v NC (11) + τ HCNC (77) | 832 w | 831 w | 865 | 845 | 0,03 | 2,31 |
| V ₅₆ | v NC (50) | 824 w | 823 vs | 843 | 823 | 30,49 | 22,86 |
| V ₅₇ | v NC (11) + τ HCNC (32) | 776 w | 775 w | 809 | 790 | 168,91 | 6,78 |
| V ₅₈ | δ HCC (10) + τ HCCH (78) | 762 m | - | 791 | 773 | 1,88 | 2,88 |
| V ₅₉ | v NC (11) + τ HCCC (43) | 722 m | - | 760 | 742 | 6,68 | 18,17 |
| V ₆₀ | τ HNCC (10) + τ HCCC (12) + δ CCC (51) | 662 vs | 662 w | 659 | 644 | 10,17 | 7,89 |

Çizelge E1.3. (Devam) 1cbpp molekülünün e-e formunun dimetilsülfoksit içerisindeki titreşim frekansları (cm^{-1})

| Mod | İşaretlemeler | Deneysel | | B3LYP / 6-31++G(d,p) | | | |
|-----------------|--------------------------------------|----------------|----------------|-----------------------|---------------------|-----------------|----------------|
| | | IR | Raman | Skalalanmamış Frekans | Skalalanmış Frekans | I_{IR} | I_{R} |
| | PED (\geq % 10) | | | | | | |
| v ₆₁ | τ NCCN (10) + δ CCN (55) | 563 m 559 m | 561 w | 551 | 538 | 47,56 | 3,61 |
| v ₆₂ | τ HNCC (56) | 496 m | 497 s | 492 | 481 | 4,13 | 21,68 |
| v ₆₃ | δ CCN (67) | 468 w | 469 m | 482 | 471 | 0,12 | 11,93 |
| v ₆₄ | δ CCN (74) | 422 vw | 435 m | 428 | 418 | 0,04 | 13,91 |
| v ₆₅ | τ HCCN (67) | 410 w | 409 m | 424 | 415 | 1,97 | 16,68 |
| v ₆₆ | γ CCCN (52) | 359 s 348 s | 313 s | 329 | 321 | 4,93 | 28,84 |
| v ₆₇ | τ HCNC (43) | - | - | 292 | 286 | 8,75 | 6,73 |
| v ₆₈ | τ NCCN (77) + τ HCNH (15) | 254 m | 255 w | 273 | 267 | 2,10 | 0,88 |
| v ₆₉ | τ HCCN (63) | 187 m 182 m | 182 vw | 170 | 166 | 2,79 | 5,96 |
| v ₇₀ | δ CNC (85) | 155 w 152 w | 160 vw | 157 | 154 | 0,10 | 0,00 |
| v ₇₁ | τ CCNC (81) | 102 w 97 w | 121 s 112 s | 93 | 91 | 1,55 | 20,10 |
| v ₇₂ | τ HCNC (93) | 82 w | 72 w | 86 | 84 | 0,00 | 2,50 |

*v, çok; s, şiddetli; m, orta; w, zayıf. v, gerilme titreşimi; δ , bükülme titreşimi; τ , torsiyon; γ , düzlem dışı açılı bükülme titreşimi.
1800 cm^{-1} üzerindeki frekanslar 0.955, 1800 cm^{-1} altındaki frekanslar 0.977 ile çarpılmıştır. I_{IR} ve I_{R} ; hesaplanan IR ve Raman şiddetleri.

Çizelge E1.4. 1bpp molekülünün e-e formunun gaz fazındaki titreşim frekansları (cm⁻¹)

| Mod | İşaretleme | Deneysel | | B3LYP / 6-31++G(d,p) | | | |
|-----------------|------------|----------|---------|-----------------------|---------------------|-----------------|----------------|
| | | IR | Raman | Skalalanmamış Frekans | Skalalanmış Frekans | I _{IR} | I _R |
| v ₁ | v NH (100) | 3271 w | 3311 vw | 3537 | 3378 | 0,0 | 0,0 |
| v ₂ | v CH (96) | 2954 vs | 2945 vs | 3101 | 2962 | 46,8 | 9,9 |
| v ₃ | v CH (92) | 2934 vs | 2939 vs | 3098 | 2959 | 70,3 | 15,0 |
| v ₄ | v CH (93) | - | - | 3096 | 2957 | 38,1 | 8,1 |
| v ₅ | v CH (80) | - | 2934 vs | 3077 | 2938 | 34,5 | 7,4 |
| v ₆ | v CH (86) | - | - | 3075 | 2937 | 31,6 | 6,8 |
| v ₇ | v CH (87) | - | - | 3075 | 2937 | 70,0 | 15,1 |
| v ₈ | v CH (89) | - | 2931 vs | 3068 | 2930 | 25,8 | 5,6 |
| v ₉ | v CH (80) | - | 2919 vs | 3048 | 2911 | 17,9 | 3,9 |
| v ₁₀ | v CH (85) | - | 2905 vs | 3042 | 2905 | 7,4 | 1,6 |
| v ₁₁ | v CH (90) | 2873 vs | 2885 m | 3032 | 2896 | 49,3 | 10,9 |
| v ₁₂ | v CH (88) | - | 2873 s | 3028 | 2892 | 18,3 | 4,1 |
| v ₁₃ | v CH (93) | 2863 s | 2862 s | 3016 | 2880 | 21,7 | 4,8 |
| v ₁₄ | v CH (91) | - | 2820 w | 2946 | 2813 | 207,9 | 48,3 |
| v ₁₅ | v CH (92) | 2806 vs | 2813 w | 2942 | 2810 | 23,1 | 5,3 |
| v ₁₆ | v CH (82) | 2764 s | 2794 w | 2924 | 2793 | 87,5 | 20,5 |
| v ₁₇ | v CH (89) | 2684 w | 2784 w | 2914 | 2783 | 52,1 | 12,3 |
| v ₁₈ | v CH (93) | 2662 w | 2762 w | 2896 | 2766 | 54,7 | 13,1 |
| v ₁₉ | δ HCH (85) | 1680 m | 1460 m | 1518 | 1483 | 8,3 | 5,0 |
| v ₂₀ | δ HCH (80) | 1598 vw | 1443 s | 1511 | 1476 | 0,9 | 0,6 |
| v ₂₁ | δ HCH (84) | 1548 vw | - | 1507 | 1472 | 3,6 | 2,2 |
| v ₂₂ | δ HCH (82) | 1521 vw | - | 1504 | 1470 | 8,2 | 5,1 |
| v ₂₃ | δ HCH (84) | 1468 m | - | 1501 | 1466 | 10,3 | 6,3 |
| v ₂₄ | δ HCH (82) | 1457 m | - | 1497 | 1462 | 1,1 | 0,7 |
| v ₂₅ | δ HCH (86) | 1445 s | - | 1494 | 1460 | 1,4 | 0,9 |
| v ₂₆ | δ HCH (87) | - | - | 1493 | 1459 | 1,3 | 0,8 |
| v ₂₇ | δ HCH (86) | - | - | 1486 | 1452 | 1,0 | 0,6 |
| v ₂₈ | δ HNC (58) | - | - | 1481 | 1447 | 2,9 | 1,8 |
| v ₂₉ | δ HCC (67) | - | - | 1436 | 1403 | 3,7 | 2,4 |
| v ₃₀ | δ CNH (61) | 1396 vw | 1398 vw | 1424 | 1391 | 0,7 | 0,5 |

Çizelge E1.4. (Devam) 1bpp molekülünün e-e formunun gaz fazındaki titreşim frekansları (cm⁻¹)

| Mod | İşaretlemeler PED (≥ %10) | Deneysel | | B3LYP / 6-31++G(d,p) | | | |
|-----------------|------------------------------------|----------|---------|--------------------------|------------------------|-----------------|----------------|
| | | IR | Raman | Skalalanmamış Frekans | Skalalanmış Frekans | I _{IR} | I _R |
| V ₃₁ | δ HCH (87) | - | 1384 vw | 1417 | 1385 | 2,8 | 1,9 |
| V ₃₂ | δ HCN (71) | 1371 m | 1373 vw | 1409 | 1377 | 22,1 | 14,8 |
| V ₃₃ | δ HCC (71) | - | 1347 vw | 1386 | 1354 | 1,3 | 0,9 |
| V ₃₄ | δ HCN (74) | 1337 m | 1340 vw | 1370 | 1338 | 19,1 | 13,3 |
| V ₃₅ | δ HCN (61) | 1320 s | 1326 vw | 1355 | 1323 | 31,2 | 22,0 |
| V ₃₆ | δ HCN (70) | 1310 m | 1310 w | 1343 | 1312 | 11,9 | 8,5 |
| V ₃₇ | δ HCN (74) | - | 1298 w | 1328 | 1297 | 1,8 | 1,3 |
| V ₃₈ | δ HCN (76) | - | - | 1326 | 1295 | 1,1 | 0,8 |
| V ₃₉ | δ HCC (65) | 1275 m | 1280 vw | 1305 | 1275 | 8,4 | 6,2 |
| V ₄₀ | δ HCN (72) | 1269 m | 1267 vw | 1300 | 1270 | 11,8 | 8,8 |
| V ₄₁ | δ HCC (62) | 1250 w | 1250 vw | 1269 | 1240 | 5,6 | 4,3 |
| V ₄₂ | δ HCC (65) | 1226 vw | 1223 vw | 1248 | 1219 | 1,3 | 1,0 |
| V ₄₃ | δ HCN (85) | 1194 vw | 1197 w | 1222 | 1194 | 0,1 | 0,1 |
| V ₄₄ | δ HCC (53) | 1175 w | 1166 w | 1190 | 1163 | 3,7 | 3,1 |
| V ₄₅ | v NC (44) + δ CCC(10) | 1144 s | 1145 w | 1174 | 1147 | 50,0 | 42,5 |
| V ₄₆ | v NC (73) | - | 1142 w | 1166 | 1139 | 24,4 | 20,9 |
| V ₄₇ | δ HCC (20) + v NC (12) | 1126 m | 1128 vw | 1153 | 1127 | 17,3 | 15,0 |
| V ₄₈ | δ HCC (40) + v CC (10) | 1098 m | 1095 vw | 1121 | 1095 | 8,1 | 7,3 |
| V ₄₉ | δ HCC (13) + v NC (32) | 1060 w | 1061 w | 1112 | 1087 | 14,0 | 12,7 |
| V ₅₀ | τ HCCH (45) + τ NCCN (12) | 1030 w | 1030 vw | 1081 | 1056 | 0,5 | 0,5 |
| V ₅₁ | v NC (14) + δ HCC (44) + v CC (10) | 1021 w | 1015 vw | 1074 | 1049 | 14,2 | 13,5 |
| V ₅₂ | v CC (71) | 1013 w | 1009 vw | 1065 | 1040 | 1,1 | 1,1 |
| V ₅₃ | v CC (55) | 999 w | 995 vw | 1043 | 1019 | 6,7 | 6,6 |
| V ₅₄ | v CC (60) | 991 w | 973 vw | 1009 | 986 | 7,6 | 7,8 |
| V ₅₅ | τ HCCH (59) | 976 w | 946 vw | 955 | 933 | 0,4 | 0,4 |
| V ₅₆ | v CC (61) | 916 w | 925 vw | 929 | 908 | 5,4 | 6,2 |
| V ₅₇ | δ HCC (33) + v CC (38) | 898 w | 897 w | 908 | 887 | 4,4 | 5,2 |
| V ₅₈ | v NC (65) | 865 w | 878 w | 902 | 881 | 1,2 | 1,4 |
| V ₅₉ | v NC (11) + τ HCNC (56) | 831 m | 849 vw | 867 | 847 | 0,1 | 0,1 |
| V ₆₀ | τ HCNC (56) + v NC (11) | 807 m | 813 vw | 813 | 794 | 18,4 | 24,8 |

Çizelge E1.4. (Devam) 1bpp molekülünün e-e formunun gaz fazındaki titreşim frekansları (cm⁻¹)

| Mod | İşaretleme PED (≥ %10) | Deneysel | | B3LYP / 6-31++G(d,p) | | | |
|-----------------|---------------------------|----------|--------|--------------------------|------------------------|-----------------|----------------|
| | | IR | Raman | Skalalanmamış Frekans | Skalalanmış Frekans | I _{IR} | I _R |
| v ₆₁ | ν NC (50) | 786 m | 786 w | 796 | 778 | 5,5 | 7,6 |
| v ₆₂ | τ HCNH (43) | 778 m | 779 w | 790 | 772 | 82,0 | 114,7 |
| v ₆₃ | τ HCCH (88) | 733 w | 732 vw | 743 | 726 | 2,8 | 4,3 |
| v ₆₄ | δ CNH (51) | 597 w | 602 vw | 600 | 586 | 25,9 | 51,5 |
| v ₆₅ | τ HNCC (47) | 486 vw | 485 vw | 488 | 476 | 4,9 | 12,9 |
| v ₆₆ | δ HCC (18) + τ HNCC (41) | 480 vw | 479 vw | 486 | 475 | 9,8 | 25,8 |
| v ₆₇ | δ CCC (70) | 466 vw | 467 vw | 466 | 455 | 4,7 | 13,0 |
| v ₆₈ | τ HCCH (75) | 420 vw | 424 vw | 419 | 409 | 0,1 | 0,4 |
| v ₆₉ | τ HCNC (64) | 340 w | 322 vw | 335 | 327 | 4,2 | 18,8 |
| v ₇₀ | δ CCC (57) | 276 vw | 281 vw | 297 | 291 | 0,3 | 1,4 |
| v ₇₁ | ν NC (10) + δ CCC (46) | 271 vw | 275 vw | 273 | 266 | 1,4 | 8,5 |
| v ₇₂ | τ HCCH (13) + τ NCCN (69) | 268 vw | 264 vw | 268 | 261 | 0,9 | 5,4 |
| v ₇₃ | τ HCCC (90) | - | - | 248 | 243 | 0,1 | 0,8 |
| v ₇₄ | τ CCNC (44) + δ CCC (16) | 195 vw | - | 188 | 184 | 3,2 | 35,1 |
| v ₇₅ | τ CCCC (77) | 101 vw | 108 w | 126 | 123 | 0,2 | 3,4 |
| v ₇₆ | δ CCC (54) | 79 w | - | 93 | 91 | 0,3 | 11,8 |
| v ₇₇ | τ CCNC (11) + τ CCCN (72) | 66 w | 64 vw | 63 | 61 | 0,2 | 19,1 |
| v ₇₈ | τ CNCC (80) | 47 w | - | 51 | 49 | 0,0 | 0,1 |

*v, çok; s, şiddetli; m, orta; w, zayıf. ν, gerilme titreşimi; δ, bükülme titreşimi; τ, torsiyon; γ, düzlem dışı açılı bükülme titreşimi.

1800 cm⁻¹ üzerindeki frekanslar 0.955, 1800 cm⁻¹ altındaki frekanslar 0.977 ile çarpılmıştır. I_{IR} ve I_R; hesaplanan IR ve Raman şiddetleri.

Çizelge E1.5. 1bpp molekülünün e-e formunun kloroform içerisindeki titreşim frekansları (cm⁻¹)

| Mod | İşaretleme | Deneysel | | B3LYP / 6-31++G(d,p) | | | |
|-----------------|-------------|----------|---------|-----------------------|---------------------|-----------------|----------------|
| | | IR | Raman | Skalalanmamış Frekans | Skalalanmış Frekans | I _{IR} | I _R |
| v ₁ | v NH (99) | 3271 w | 3311 vw | 3532 | 3373 | 0,45 | 37,87 |
| v ₂ | v CH (92) | 2954 vs | 2945 vs | 3101 | 2961 | 60,43 | 34,72 |
| v ₃ | v CH (95) | 2934 vs | 2939 vs | 3099 | 2959 | 59,93 | 33,84 |
| v ₄ | v CH (91) | - | - | 3094 | 2955 | 96,53 | 10,35 |
| v ₅ | v CH (90) | - | 2934 vs | 3080 | 2942 | 36,25 | 64,26 |
| v ₆ | v CH (93) | - | - | 3079 | 2940 | 71,16 | 32,72 |
| v ₇ | v CH (90) | - | - | 3075 | 2936 | 119,11 | 8,08 |
| v ₈ | v CH (88) | - | 2931 vs | 3072 | 2934 | 8,69 | 21,02 |
| v ₉ | v CH (91) | - | 2919 vs | 3050 | 2913 | 20,40 | 9,16 |
| v ₁₀ | v CH (88) | - | 2905 vs | 3042 | 2905 | 9,38 | 61,79 |
| v ₁₁ | v CH (93) | 2873 vs | 2885 m | 3030 | 2894 | 78,60 | 73,99 |
| v ₁₂ | v CH (89) | - | 2873 s | 3027 | 2891 | 26,49 | 9,15 |
| v ₁₃ | v CH (93) | 2863 s | 2862 s | 3016 | 2880 | 34,84 | 49,64 |
| v ₁₄ | v CH (90) | - | 2820 w | 2948 | 2815 | 259,52 | 69,51 |
| v ₁₅ | v CH (89) | 2806 vs | 2813 w | 2946 | 2814 | 49,11 | 20,79 |
| v ₁₆ | v CH (88) | 2764 s | 2794 w | 2922 | 2790 | 213,57 | 139,93 |
| v ₁₇ | v CH (93) | 2684 w | 2784 w | 2912 | 2781 | 72,33 | 14,71 |
| v ₁₈ | v CH (93) | 2662 w | 2762 w | 2901 | 2770 | 79,22 | 23,95 |
| v ₁₉ | δ HCH (84) | 1680 m | 1460 m | 1513 | 1478 | 10,94 | 3,03 |
| v ₂₀ | δ HCH (79) | 1598 vw | 1443 s | 1506 | 1472 | 1,69 | 9,29 |
| v ₂₁ | δ HCH (80) | 1548 vw | - | 1502 | 1468 | 3,58 | 3,22 |
| v ₂₂ | δ HCH (83) | 1521 vw | - | 1496 | 1462 | 9,76 | 8,19 |
| v ₂₃ | δ HCH (83) | 1468 m | - | 1496 | 1461 | 15,29 | 1,02 |
| v ₂₄ | δ HCH (84) | 1457 m | - | 1493 | 1459 | 0,22 | 1,38 |
| v ₂₅ | δ HCH (88) | 1445 s | - | 1490 | 1456 | 2,60 | 20,38 |
| v ₂₆ | δ HCH (85) | - | - | 1486 | 1452 | 0,16 | 25,57 |
| v ₂₇ | δ HCH (87) | - | - | 1483 | 1449 | 1,83 | 7,97 |
| v ₂₈ | δ HNC (82) | - | - | 1479 | 1445 | 4,25 | 2,53 |
| v ₂₉ | τ HCNC (64) | - | - | 1434 | 1401 | 3,76 | 3,03 |
| v ₃₀ | τ HCNC (66) | 1396 vw | 1398 vw | 1423 | 1390 | 1,00 | 1,57 |

Çizelge E1.5. (Devam) 1bpp molekülünün e-e formunun kloroform içerisindeki titreşim frekansları (cm⁻¹)

| Mod | İşaretlemeler | Deneysel | | B3LYP / 6-31++G(d,p) | | | |
|-----------------|--------------------------------------|----------|---------|-----------------------|---------------------|-----------------|----------------|
| | | IR | Raman | Skalalanmamış Frekans | Skalalanmış Frekans | I _{IR} | I _R |
| V ₃₁ | δ HCH (90) | - | 1384 vw | 1412 | 1379 | 2,38 | 0,36 |
| V ₃₂ | δ HCN (73) | 1371 m | 1373 vw | 1409 | 1376 | 26,74 | 1,31 |
| V ₃₃ | δ HCC (71) | - | 1347 vw | 1385 | 1353 | 1,13 | 0,30 |
| V ₃₄ | δ HCN (73) | 1337 m | 1340 vw | 1369 | 1337 | 21,65 | 1,61 |
| V ₃₅ | δ HCN (66) | 1320 s | 1326 vw | 1350 | 1319 | 48,68 | 1,44 |
| V ₃₆ | δ HCN (69) | 1310 m | 1310 w | 1341 | 1310 | 17,11 | 5,52 |
| V ₃₇ | δ HCC (79) | - | 1298 w | 1327 | 1296 | 1,58 | 34,58 |
| V ₃₈ | δ HCC (74) | - | - | 1323 | 1293 | 1,06 | 4,12 |
| V ₃₉ | δ HCC (71) | 1275 m | 1280 vw | 1303 | 1273 | 10,17 | 0,47 |
| V ₄₀ | δ HCN (76) | 1269 m | 1267 vw | 1297 | 1267 | 19,68 | 1,67 |
| V ₄₁ | δ HCC (68) | 1250 w | 1250 vw | 1268 | 1239 | 7,67 | 2,07 |
| V ₄₂ | δ HCC (65) | 1226 vw | 1223 vw | 1246 | 1217 | 1,98 | 1,69 |
| V ₄₃ | δ HCN (84) | 1194 vw | 1197 w | 1219 | 1191 | 0,10 | 13,54 |
| V ₄₄ | τ HCCC (57) | 1175 w | 1166 w | 1187 | 1160 | 6,43 | 7,29 |
| V ₄₅ | ν NC (42) + δ HNC (15) | 1144 s | 1145 w | 1169 | 1142 | 67,64 | 8,88 |
| V ₄₆ | ν NC (72) | - | 1142 w | 1161 | 1135 | 32,08 | 3,45 |
| V ₄₇ | τ HCNH (34) | 1126 m | 1128 vw | 1151 | 1124 | 27,33 | 8,42 |
| V ₄₈ | δ HCC (52) | 1098 m | 1095 vw | 1120 | 1094 | 11,09 | 4,83 |
| V ₄₉ | ν NC (36) | 1060 w | 1061 w | 1110 | 1084 | 22,20 | 6,35 |
| V ₅₀ | τ NCCN (21) + τ HCNC (40) | 1030 w | 1030 vw | 1078 | 1053 | 0,47 | 0,20 |
| V ₅₁ | ν NC (12) + δ HNC (27) + τ HNCC (13) | 1021 w | 1015 vw | 1072 | 1047 | 20,07 | 14,71 |
| V ₅₂ | ν CC (75) | 1013 w | 1009 vw | 1064 | 1039 | 1,52 | 9,01 |
| V ₅₃ | ν CC (64) | 999 w | 995 vw | 1041 | 1017 | 8,48 | 5,06 |
| V ₅₄ | ν NC (65) | 991 w | 973 vw | 1007 | 984 | 11,61 | 2,28 |
| V ₅₅ | τ HCCH (61) | 976 w | 946 vw | 954 | 932 | 0,59 | 0,93 |
| V ₅₆ | ν CC (49) | 916 w | 925 vw | 927 | 906 | 6,98 | 0,95 |
| V ₅₇ | δ HCC (11) + ν CC (38) | 898 w | 897 w | 907 | 886 | 5,60 | 8,83 |
| V ₅₈ | ν CC (70) | 865 w | 878 w | 902 | 881 | 0,62 | 19,16 |
| V ₅₉ | τ HCNC (61) | 831 m | 849 vw | 864 | 845 | 0,18 | 1,59 |
| V ₆₀ | τ HNCH (60) + ν NC (13) | 807 m | 813 vw | 814 | 795 | 60,41 | 1,32 |

Çizelge E1.5. (Devam) 1bpp molekülünün e-e formunun kloroform içerisindeki titreşim frekansları (cm⁻¹)

| Mod | İşaretleme | Deneysel | | B3LYP / 6-31++G(d,p) | | | |
|-----------------|---------------------------|----------|--------|-----------------------|---------------------|-----------------|----------------|
| | | IR | Raman | Skalalanmamış Frekans | Skalalanmış Frekans | I _{IR} | I _R |
| | PED (≥ %10) | | | | | | |
| v ₆₁ | δ HNC (11) + γ NCCH (50) | 786 m | 786 w | 800 | 781 | 93,47 | 7,12 |
| v ₆₂ | τ HNCH (13) + ν NC (55) | 778 m | 779 w | 794 | 775 | 5,70 | 12,73 |
| v ₆₃ | τ HCCH (84) | 733 w | 732 vw | 742 | 725 | 4,89 | 0,09 |
| v ₆₄ | δ HNC (10) + τ HNCC (41) | 597 w | 602 vw | 603 | 589 | 32,90 | 6,57 |
| v ₆₅ | δ CCN (56) | 486 vw | 485 vw | 489 | 478 | 9,40 | 12,30 |
| v ₆₆ | τ CCNC (59) | 480 vw | 479 vw | 488 | 477 | 10,21 | 5,14 |
| v ₆₇ | δ CCC (73) | 466 vw | 467 vw | 467 | 456 | 6,21 | 6,83 |
| v ₆₈ | τ HCCN (68) | 420 vw | 424 vw | 421 | 411 | 0,15 | 9,78 |
| v ₆₉ | τ HCNC (70) | 340 w | 322 vw | 338 | 331 | 6,88 | 6,05 |
| v ₇₀ | δ CCC (53) | 276 vw | 281 vw | 297 | 290 | 0,49 | 21,31 |
| v ₇₁ | δ CCC (55) | 271 vw | 275 vw | 273 | 267 | 2,16 | 9,40 |
| v ₇₂ | τ NCCN (63) | 268 vw | 264 vw | 271 | 265 | 1,19 | 8,04 |
| v ₇₃ | τ HCCC (85) | - | - | 247 | 241 | 0,16 | 0,28 |
| v ₇₄ | τ HCNC (59) + δ CCC (14) | 195 vw | - | 189 | 185 | 4,56 | 4,65 |
| v ₇₅ | τ CCCC (65) + τ CCCN (12) | 101 vw | 108 w | 127 | 124 | 0,20 | 3,74 |
| v ₇₆ | τ HCNC (12) + δ CCC (64) | 79 w | - | 94 | 92 | 0,48 | 1,07 |
| v ₇₇ | τ CCCN (71) | 66 w | 64 vw | 66 | 64 | 0,35 | 4,82 |
| v ₇₈ | τ CNCC (85) | 47 w | - | 50 | 49 | 0,01 | 20,44 |

*v, çok; s, şiddetli; m, orta; w, zayıf. ν, gerilme titreşimi; δ, bükülme titreşimi; τ, torsiyon; γ, düzlem dışı açı bükülme titreşimi.

1800 cm⁻¹ üzerindeki frekanslar 0.955, 1800 cm⁻¹ altındaki frekanslar 0.977 ile çarpılmıştır. I_{IR} ve I_R; hesaplanan IR ve Raman şiddetleri.

Çizelge E1.6. 1bpp molekülünün e-e formunun dimetilsülfoksit içerisindeki titreşim frekansları (cm⁻¹)

| Mod | İşaretlemeler PED (≥ %10) | Deneysel | | B3LYP / 6-31++G(d,p) | | | |
|-----------------|------------------------------|----------|---------|--------------------------|------------------------|-----------------|----------------|
| | | IR | Raman | Skalalanmamış Frekans | Skalalanmış Frekans | I _{IR} | I _R |
| v ₁ | v NH (100) | 3271 w | 3311 vw | 3530 | 3371 | 1,06 | 44,19 |
| v ₂ | v CH (94) | 2954 vs | 2945 vs | 3102 | 2963 | 62,29 | 48,56 |
| v ₃ | v CH (95) | 2934 vs | 2939 vs | 3098 | 2958 | 70,59 | 37,46 |
| v ₄ | v CH (95) | - | - | 3093 | 2953 | 117,41 | 14,09 |
| v ₅ | v CH (88) | - | 2934 vs | 3082 | 2944 | 42,86 | 78,38 |
| v ₆ | v CH (93) | - | - | 3081 | 2942 | 77,00 | 40,51 |
| v ₇ | v CH (88) | - | - | 3075 | 2937 | 130,47 | 32,59 |
| v ₈ | v CH (89) | - | 2931 vs | 3073 | 2934 | 33,63 | 5,94 |
| v ₉ | v CH (92) | - | 2919 vs | 3051 | 2914 | 20,63 | 15,53 |
| v ₁₀ | v CH (87) | - | 2905 vs | 3042 | 2906 | 10,89 | 86,88 |
| v ₁₁ | v CH (94) | 2873 vs | 2885 m | 3029 | 2892 | 90,84 | 108,42 |
| v ₁₂ | v CH (87) | - | 2873 s | 3025 | 2889 | 40,56 | 4,07 |
| v ₁₃ | v CH (92) | 2863 s | 2862 s | 3016 | 2880 | 41,90 | 66,70 |
| v ₁₄ | v CH (94) | - | 2820 w | 2949 | 2816 | 215,38 | 90,10 |
| v ₁₅ | v CH (93) | 2806 vs | 2813 w | 2947 | 2815 | 137,57 | 56,61 |
| v ₁₆ | v CH (84) | 2764 s | 2794 w | 2920 | 2788 | 322,68 | 189,65 |
| v ₁₇ | v CH (89) | 2684 w | 2784 w | 2911 | 2780 | 99,68 | 31,28 |
| v ₁₈ | v CH (91) | 2662 w | 2762 w | 2905 | 2774 | 88,41 | 31,01 |
| v ₁₉ | δ HCH (82) | 1680 m | 1460 m | 1511 | 1476 | 13,23 | 3,98 |
| v ₂₀ | δ HCH (81) | 1598 vw | 1443 s | 1504 | 1470 | 1,94 | 10,68 |
| v ₂₁ | δ HCH (84) | 1548 vw | - | 1500 | 1465 | 2,77 | 3,52 |
| v ₂₂ | δ HCH (80) | 1521 vw | - | 1494 | 1459 | 18,93 | 1,39 |
| v ₂₃ | δ HCH (89) | 1468 m | - | 1493 | 1458 | 9,85 | 9,32 |
| v ₂₄ | δ HCH (85) | 1457 m | - | 1491 | 1457 | 0,49 | 3,62 |
| v ₂₅ | δ HCH (87) | 1445 s | - | 1487 | 1453 | 1,89 | 20,93 |
| v ₂₆ | δ HCH (84) | - | - | 1484 | 1449 | 0,79 | 17,84 |
| v ₂₇ | δ HCH (87) | - | - | 1479 | 1445 | 2,34 | 24,61 |
| v ₂₈ | δ HNC (82) | - | - | 1479 | 1444 | 4,71 | 5,63 |
| v ₂₉ | τ HCNC (60) | - | - | 1432 | 1400 | 3,32 | 3,75 |
| v ₃₀ | δ HCN (66) | 1396 vw | 1398 vw | 1422 | 1389 | 1,20 | 2,15 |

Çizelge E1.6. (Devam) 1bpp molekülünün e-e formunun dimetilsülfoksit içerisindeki titreşim frekansları (cm⁻¹)

| Mod | İşaretlemeler PED (≥ %10) | Deneysel | | B3LYP / 6-31++G(d,p) | | | |
|-----------------|--------------------------------------|----------|---------|--------------------------|------------------------|-----------------|----------------|
| | | IR | Raman | Skalalanmamış Frekans | Skalalanmış Frekans | I _{IR} | I _R |
| V ₃₁ | δ HCH (83) | - | 1384 vw | 1409 | 1377 | 5,06 | 0,62 |
| V ₃₂ | δ HCN (62) | 1371 m | 1373 vw | 1408 | 1376 | 24,69 | 1,51 |
| V ₃₃ | δ HCC (67) | - | 1347 vw | 1384 | 1352 | 0,93 | 0,47 |
| V ₃₄ | δ HCN (75) | 1337 m | 1340 vw | 1368 | 1337 | 22,39 | 2,22 |
| V ₃₅ | δ HCN (63) | 1320 s | 1326 vw | 1348 | 1317 | 56,50 | 1,74 |
| V ₃₆ | δ HCN (74) | 1310 m | 1310 w | 1340 | 1309 | 20,75 | 6,47 |
| V ₃₇ | δ HCC (71) | - | 1298 w | 1326 | 1295 | 1,75 | 44,61 |
| V ₃₈ | δ HCC (71) | - | - | 1322 | 1291 | 1,14 | 6,42 |
| V ₃₉ | δ HCC (65) | 1275 m | 1280 vw | 1303 | 1273 | 11,21 | 0,84 |
| V ₄₀ | δ HCN (78) | 1269 m | 1267 vw | 1295 | 1265 | 24,74 | 2,74 |
| V ₄₁ | δ HCC (62) | 1250 w | 1250 vw | 1267 | 1237 | 8,74 | 3,53 |
| V ₄₂ | δ HCC (65) | 1226 vw | 1223 vw | 1245 | 1216 | 2,49 | 2,39 |
| V ₄₃ | δ HCN (84) | 1194 vw | 1197 w | 1218 | 1190 | 0,13 | 17,67 |
| V ₄₄ | τ HCCC (57) | 1175 w | 1166 w | 1186 | 1159 | 7,84 | 12,64 |
| V ₄₅ | δ CCN (11) + ν NC (39) | 1144 s | 1145 w | 1167 | 1140 | 75,86 | 11,07 |
| V ₄₆ | ν NC (68) | - | 1142 w | 1159 | 1132 | 35,37 | 5,59 |
| V ₄₇ | ν NC (22) + τ HNCH (10) | 1126 m | 1128 vw | 1149 | 1123 | 33,39 | 13,87 |
| V ₄₈ | τ HNCH (44) | 1098 m | 1095 vw | 1119 | 1093 | 12,44 | 7,72 |
| V ₄₉ | ν NC (33) + δ HCC (16) | 1060 w | 1061 w | 1108 | 1083 | 26,63 | 7,79 |
| V ₅₀ | δ HCN (70) | 1030 w | 1030 vw | 1076 | 1052 | 0,45 | 0,27 |
| V ₅₁ | ν NC (27) + δ CCN (20) + τ HNCC (11) | 1021 w | 1015 vw | 1071 | 1047 | 24,15 | 18,49 |
| V ₅₂ | ν CC (75) | 1013 w | 1009 vw | 1063 | 1038 | 1,77 | 10,95 |
| V ₅₃ | ν CC (64) | 999 w | 995 vw | 1040 | 1016 | 9,18 | 6,13 |
| V ₅₄ | ν NC (51) | 991 w | 973 vw | 1006 | 983 | 13,71 | 3,00 |
| V ₅₅ | δ HCC (60) | 976 w | 946 vw | 954 | 932 | 0,71 | 1,28 |
| V ₅₆ | ν CC (53) | 916 w | 925 vw | 927 | 906 | 7,44 | 1,59 |
| V ₅₇ | ν CC (42) + δ HCC (30) | 898 w | 897 w | 907 | 886 | 6,23 | 9,32 |
| V ₅₈ | ν CC (70) | 865 w | 878 w | 903 | 882 | 0,48 | 23,19 |
| V ₅₉ | ν NC (10) + τ HCNC (63) | 831 m | 849 vw | 863 | 844 | 0,24 | 2,41 |
| V ₆₀ | τ HNCH (55) | 807 m | 813 vw | 815 | 796 | 104,24 | 1,56 |

Çizelge E1.6. (Devam) 1bpp molekülünün e-e formunun dimetilsülfoksit içerisindeki titreşim frekansları (cm⁻¹)

| Mod | İşaretleme | Deneysel | | B3LYP / 6-31++G(d,p) | | | |
|-----------------|--|----------|--------|-----------------------|---------------------|-----------------|----------------|
| | | IR | Raman | Skalalanmamış Frekans | Skalalanmış Frekans | I _{IR} | I _R |
| | PED (≥ %10) | | | | | | |
| v ₆₁ | ν NC (10) + τ HNCH (49) | 786 m | 786 w | 803 | 784 | 78,90 | 11,50 |
| v ₆₂ | ν NC (56) | 778 m | 779 w | 792 | 774 | 10,77 | 15,97 |
| v ₆₃ | δ HCC (79) | 733 w | 732 vw | 741 | 724 | 6,80 | 0,10 |
| v ₆₄ | δ CCN (31) + τ HNCC (40) | 597 w | 602 vw | 605 | 591 | 37,13 | 8,90 |
| v ₆₅ | δ CCN (53) | 486 vw | 485 vw | 490 | 478 | 17,01 | 12,03 |
| v ₆₆ | τ HCNC (50) | 480 vw | 479 vw | 488 | 477 | 5,68 | 7,48 |
| v ₆₇ | τ HCNC (51) | 466 vw | 467 vw | 468 | 457 | 6,89 | 9,33 |
| v ₆₈ | δ CNC (57) | 420 vw | 424 vw | 423 | 413 | 0,17 | 12,54 |
| v ₆₉ | τ CCNC (70) | 340 w | 322 vw | 340 | 332 | 8,90 | 8,38 |
| v ₇₀ | δ CCC (49) | 276 vw | 281 vw | 297 | 290 | 0,63 | 22,86 |
| v ₇₁ | δ CCC (50) + τ NCCN (18) | 271 vw | 275 vw | 274 | 268 | 2,48 | 6,68 |
| v ₇₂ | δ CCC (12) + τ NCCN (58) | 268 vw | 264 vw | 271 | 265 | 1,53 | 12,53 |
| v ₇₃ | τ HCCC (90) | - | - | 246 | 241 | 0,19 | 0,28 |
| v ₇₄ | τ CCNC (60) + δ CCC (17) | 195 vw | - | 189 | 185 | 5,16 | 5,92 |
| v ₇₅ | τ CCCC (77) | 101 vw | 108 w | 128 | 125 | 0,25 | 4,35 |
| v ₇₆ | τ CCNC (12) + δ CCC (57) + τ CCCN (12) | 79 w | - | 94 | 91 | 0,52 | 1,80 |
| v ₇₇ | τ CCCN (64) + τ CNCC (10) | 66 w | 64 vw | 64 | 63 | 0,46 | 9,45 |
| v ₇₈ | τ CCCN (11) + τ CNCC (76) | 47 w | - | 50 | 49 | 0,01 | 18,17 |

*v, çok; s, şiddetli; m, orta; w, zayıf. ν, gerilme titreşimi; δ, bükülme titreşimi; τ, torsiyon; γ, düzlem dışı açılı bükülme titreşimi.
1800 cm⁻¹ üzerindeki frekanslar 0.955, 1800 cm⁻¹ altındaki frekanslar 0.977 ile çarpılmıştır. I_{IR} ve I_R; hesaplanan IR ve Raman şiddetleri.

Çizelge E1.7. 1cPPP molekülünün e-e formunun gaz fazındaki titreşim frekansları (cm⁻¹)

| Mod | İşaretleme | Deneysel | | B3LYP / 6-31++G(d,p) | | | |
|-----------------|------------|----------|---------|--------------------------|------------------------|-----------------|----------------|
| | | IR | Raman | Skalalanmamış Frekans | Skalalanmış Frekans | I _{IR} | I _R |
| v ₁ | v NH (100) | 3266 m | 3256 w | 3538 | 3378 | 0,00 | 169,53 |
| v ₂ | v CH (86) | - | 2971 vs | 3107 | 2967 | 78,90 | 65,30 |
| v ₃ | v CH (82) | 2955 vs | - | 3097 | 2958 | 35,61 | 60,68 |
| v ₄ | v CH (80) | - | - | 3093 | 2953 | 30,62 | 109,95 |
| v ₅ | v CH (89) | - | - | 3087 | 2948 | 40,58 | 63,59 |
| v ₆ | v CH (83) | - | - | 3084 | 2945 | 35,68 | 251,68 |
| v ₇ | v CH (90) | 2940 vs | - | 3074 | 2936 | 45,34 | 176,53 |
| v ₈ | v CH (96) | - | 2933 m | 3073 | 2935 | 50,00 | 103,39 |
| v ₉ | v CH (86) | 2909 s | - | 3068 | 2929 | 36,66 | 74,24 |
| v ₁₀ | v CH (87) | - | - | 3059 | 2922 | 22,90 | 92,93 |
| v ₁₁ | v CH (88) | - | - | 3054 | 2917 | 33,93 | 80,51 |
| v ₁₂ | v CH (84) | - | - | 3039 | 2902 | 6,49 | 26,73 |
| v ₁₃ | v CH (85) | 2866 s | - | 3033 | 2896 | 42,31 | 42,82 |
| v ₁₄ | v CH (83) | 2791 s | 2878 w | 3027 | 2891 | 27,80 | 179,01 |
| v ₁₅ | v CH (86) | 2748 s | 2839 w | 2948 | 2815 | 203,65 | 38,01 |
| v ₁₆ | v CH (84) | 2683 s | 2818 w | 2943 | 2811 | 29,50 | 86,81 |
| v ₁₇ | v CH (90) | 2656 w | 2790 m | 2936 | 2804 | 21,39 | 237,30 |
| v ₁₈ | v CH (81) | 2600 w | 2764 m | 2924 | 2793 | 55,72 | 67,23 |
| v ₁₉ | δ HCH (87) | 1676 vw | 1458 w | 1519 | 1484 | 6,12 | 1,52 |
| v ₂₀ | δ HCH (85) | 1547 w | - | 1509 | 1475 | 0,06 | 9,25 |
| v ₂₁ | δ HCH (86) | 1475 s | - | 1504 | 1469 | 10,18 | 1,21 |
| v ₂₂ | δ HCH (87) | - | - | 1498 | 1464 | 4,81 | 9,20 |
| v ₂₃ | δ HCH (86) | - | - | 1497 | 1462 | 12,94 | 6,78 |
| v ₂₄ | δ HCH (84) | - | - | 1495 | 1461 | 1,14 | 2,01 |
| v ₂₅ | δ HCH (81) | - | - | 1494 | 1459 | 0,38 | 3,41 |
| v ₂₆ | δ HCH (84) | 1450 vs | - | 1489 | 1455 | 0,42 | 27,51 |
| v ₂₇ | δ HNC (63) | 1438 s | - | 1481 | 1447 | 3,44 | 1,39 |
| v ₂₈ | δ HCC (65) | 1405 w | 1408 vw | 1429 | 1396 | 0,86 | 2,33 |
| v ₂₉ | δ HCN (62) | 1388 m | 1394 vw | 1422 | 1389 | 2,95 | 1,05 |
| v ₃₀ | δ HCN (65) | 1369 m | 1367 vw | 1406 | 1374 | 18,70 | 0,75 |

Çizelge E1.7. (Devam) 1cPPP molekülünün e-e formunun gaz fazındaki titreşim frekansları (cm⁻¹)

| Mod | İşaretleme | Deneysel | | B3LYP / 6-31++G(d,p) | | | |
|-----------------|-------------------------|------------------|---------|-----------------------|---------------------|-----------------|----------------|
| | | IR | Raman | Skalalanmamış Frekans | Skalalanmış Frekans | I _{IR} | I _R |
| | PED (≥ %10) | | | | | | |
| V ₃₁ | δ HCN (72) | 1354 s | 1339 vw | 1366 | 1335 | 27,66 | 1,41 |
| V ₃₂ | δ HCC (65) | - | - | 1354 | 1322 | 15,69 | 1,84 |
| V ₃₃ | δ HCC (65) | 1321 s | - | 1350 | 1319 | 3,49 | 1,01 |
| V ₃₄ | δ HCC (76) | - | - | 1345 | 1314 | 1,76 | 0,52 |
| V ₃₅ | δ HCN (65) | - | 1311 w | 1342 | 1311 | 9,92 | 7,75 |
| V ₃₆ | δ HCN (61) | - | - | 1333 | 1302 | 0,83 | 7,33 |
| V ₃₇ | τ HCNC (66) | 1288 s 1280 s | - | 1318 | 1288 | 0,80 | 1,58 |
| V ₃₈ | δ HCC (82) | - | - | 1307 | 1277 | 0,51 | 2,29 |
| V ₃₉ | δ HCN (75) | 1265 vs | - | 1302 | 1272 | 5,89 | 2,11 |
| V ₄₀ | δ HCC (41) | - | - | 1266 | 1236 | 12,09 | 0,57 |
| V ₄₁ | δ HCC (72) | - | - | 1251 | 1222 | 5,63 | 5,69 |
| V ₄₂ | δ HCC (69) | - | 1207 vw | 1240 | 1211 | 2,25 | 4,07 |
| V ₄₃ | δ HCN (82) | 1184 s | - | 1221 | 1192 | 0,17 | 10,25 |
| V ₄₄ | δ HCN (51) | - | - | 1204 | 1176 | 18,25 | 1,97 |
| V ₄₅ | δ HCC (41) + ν CC (14) | 1147 s | 1165 vw | 1186 | 1159 | 11,06 | 5,05 |
| V ₄₆ | ν NC (68) | 1138 s | - | 1164 | 1137 | 17,95 | 2,35 |
| V ₄₇ | ν NC (31) | 1123 s | 1129 vw | 1155 | 1128 | 32,89 | 2,78 |
| V ₄₈ | ν NC (18) + τ CCCN (32) | - | - | 1130 | 1104 | 16,12 | 2,32 |
| V ₄₉ | ν NC (28) | 1084 vw | 1080 vw | 1122 | 1097 | 13,87 | 5,06 |
| V ₅₀ | ν CC (34) | 1061 m | - | 1088 | 1063 | 10,09 | 1,67 |
| V ₅₁ | τ HCCH (49) | - | 1051 vw | 1078 | 1054 | 1,34 | 0,09 |
| V ₅₂ | ν NC (16) + δ HCC (41) | - | 1035 vw | 1069 | 1044 | 9,36 | 7,25 |
| V ₅₃ | δ HCC (22) + ν CC (45) | 1021 m | - | 1039 | 1015 | 3,46 | 7,62 |
| V ₅₄ | δ HCC (55) | - | - | 1029 | 1005 | 1,77 | 3,77 |
| V ₅₅ | ν NC (62) | 995 m | 979 vw | 1018 | 995 | 18,67 | 4,56 |
| V ₅₆ | δ HCC (47) + ν CC (15) | 962 vw | 947 vw | 958 | 936 | 2,22 | 1,75 |
| V ₅₇ | ν CC (56) | 910 vw | 911 vw | 943 | 921 | 3,19 | 1,10 |
| V ₅₈ | δ HCC (10) + ν CC (45) | 899 vw | - | 913 | 892 | 1,10 | 2,22 |
| V ₅₉ | ν NC (70) | - | 889 vw | 910 | 889 | 4,21 | 7,30 |
| V ₆₀ | ν CC (76) | 873 m | - | 907 | 886 | 1,04 | 10,63 |

Çizelge E1.7. (Devam) 1cPPP molekülünün e-e formunun gaz fazında titreşim frekansları (cm^{-1})

| Mod | İşaretlemeler PED (\geq %10) | Deneysel | | B3LYP / 6-31++G(d,p) | | | |
|-----------------|--------------------------------------|----------|--------|--------------------------|------------------------|-----------------|----------------|
| | | IR | Raman | Skalalanmamış Frekans | Skalalanmış Frekans | I_{IR} | I_{R} |
| V ₆₁ | τ HCNC (61) | - | - | 868 | 848 | 0,06 | 0,71 |
| V ₆₂ | ν CC (29) + τ HCCC (38) | - | - | 865 | 845 | 0,43 | 1,36 |
| V ₆₃ | τ HCCC (23) + ν CC (38) | - | 825 vw | 851 | 831 | 5,45 | 3,57 |
| V ₆₄ | ν CC (13) + τ HCCC (38) | 808 m | - | 824 | 805 | 1,78 | 4,83 |
| V ₆₅ | δ HCC (10) + τ HCNH (43) | 779 s | - | 792 | 774 | 95,46 | 2,06 |
| V ₆₆ | τ HCCC (15) + ν CC (49) | - | - | 747 | 730 | 0,53 | 7,55 |
| V ₆₇ | δ CCC (59) | 627 w | 656 vw | 627 | 612 | 5,36 | 2,50 |
| V ₆₈ | τ HCCH (45) + δ CNC (12) | 601 w | - | 617 | 602 | 3,31 | 2,06 |
| V ₆₉ | δ CCC (55) | 525 m | 546 vw | 540 | 528 | 14,90 | 1,60 |
| V ₇₀ | τ HNCC (45) | 493 w | 507 vw | 505 | 493 | 21,02 | 0,23 |
| V ₇₁ | τ HCNC (18) + δ CCN (62) | 482 w | - | 482 | 470 | 0,14 | 1,83 |
| V ₇₂ | δ CNC (57) | 418 vw | 433 vw | 443 | 432 | 0,65 | 3,79 |
| V ₇₃ | τ CCCN (17) + τ HCNC (50) | 335 s | 340 vw | 386 | 377 | 1,29 | 1,09 |
| V ₇₄ | δ CNC (24) | 326 vs | 318 w | 322 | 314 | 2,44 | 2,29 |
| V ₇₅ | τ NCCN (45) | 303 m | - | 289 | 283 | 2,32 | 0,15 |
| V ₇₆ | τ HCCH (54) | - | - | 275 | 269 | 0,99 | 0,93 |
| V ₇₇ | τ NCCN (10) + τ HCCH (45) | 272 w | - | 247 | 241 | 1,41 | 0,64 |
| V ₇₈ | δ CNC (59) | 226 vw | - | 221 | 216 | 1,20 | 0,35 |
| V ₇₉ | τ CCNC (62) | - | 126 m | 115 | 113 | 1,39 | 0,25 |
| V ₈₀ | τ CNCC (66) | 78 vw | - | 75 | 73 | 0,26 | 0,20 |
| V ₈₁ | τ HCCH (12) + τ CCCN (67) | 43 vw | - | 41 | 40 | 0,02 | 0,15 |

* ν , çok; s, şiddetli; m, orta; w, zayıf. ν , gerilme titreşimi; δ , bükülme titreşimi; τ , torsiyon; γ , düzlem dışı açılı bükülme titreşimi.

1800 cm^{-1} üzerindeki frekanslar 0.955, 1800 cm^{-1} altındaki frekanslar 0.977 ile çarpılmıştır. I_{IR} ve I_{R} ; hesaplanan IR ve Raman şiddetleri.

Çizelge E1.8. 1cPPP molekülünün e-e formunun kloroform içerisindeki titreşim frekansları (cm⁻¹)

| Mod | İşaretlemeler | Deneysel | | B3LYP / 6-31++G(d,p) | | | |
|-----------------|---------------|----------|---------|-----------------------|---------------------|-----------------|----------------|
| | | IR | Raman | Skalalanmamış Frekans | Skalalanmış Frekans | I _{IR} | I _R |
| v ₁ | v NH (99) | 3266 m | 3256 w | 3532 | 3373 | 0,39 | 250,67 |
| v ₂ | v CH (91) | - | 2971 vs | 3104 | 2964 | 121,39 | 142,01 |
| v ₃ | v CH (78) | 2955 vs | - | 3097 | 2958 | 61,98 | 101,58 |
| v ₄ | v CH (88) | - | - | 3094 | 2955 | 19,82 | 211,06 |
| v ₅ | v CH (86) | - | - | 3085 | 2946 | 64,37 | 152,94 |
| v ₆ | v CH (77) | - | - | 3083 | 2944 | 50,08 | 423,54 |
| v ₇ | v CH (83) | 2940 vs | - | 3078 | 2939 | 56,40 | 282,31 |
| v ₈ | v CH (97) | - | 2933 m | 3077 | 2938 | 70,47 | 182,47 |
| v ₉ | v CH (90) | 2909 s | - | 3070 | 2932 | 54,19 | 148,48 |
| v ₁₀ | v CH (87) | - | - | 3057 | 2919 | 29,08 | 271,37 |
| v ₁₁ | v CH (89) | - | - | 3055 | 2918 | 61,39 | 97,11 |
| v ₁₂ | v CH (85) | - | - | 3040 | 2903 | 13,44 | 53,80 |
| v ₁₃ | v CH (89) | 2866 s | - | 3032 | 2895 | 64,37 | 72,56 |
| v ₁₄ | v CH (83) | 2791 s | 2878 w | 3027 | 2891 | 38,70 | 329,83 |
| v ₁₅ | v CH (84) | 2748 s | 2839 w | 2948 | 2816 | 298,78 | 112,46 |
| v ₁₆ | v CH (86) | 2683 s | 2818 w | 2945 | 2813 | 49,53 | 198,25 |
| v ₁₇ | v CH (89) | 2656 w | 2790 m | 2938 | 2806 | 51,02 | 454,85 |
| v ₁₈ | v CH (88) | 2600 w | 2764 m | 2924 | 2792 | 91,39 | 158,94 |
| v ₁₉ | δ HCH (85) | 1676 vw | 1458 w | 1512 | 1477 | 7,13 | 3,06 |
| v ₂₀ | δ HCH (87) | 1547 w | - | 1506 | 1471 | 0,21 | 16,74 |
| v ₂₁ | δ HCH (87) | 1475 s | - | 1500 | 1465 | 12,69 | 1,49 |
| v ₂₂ | δ HCH (87) | - | - | 1494 | 1459 | 9,10 | 3,80 |
| v ₂₃ | δ HCH (80) | - | - | 1493 | 1458 | 3,05 | 4,63 |
| v ₂₄ | δ HCH (84) | - | - | 1492 | 1458 | 11,86 | 23,38 |
| v ₂₅ | δ HCH (82) | - | - | 1490 | 1456 | 1,31 | 4,93 |
| v ₂₆ | δ HCH (77) | 1450 vs | - | 1486 | 1452 | 0,97 | 50,25 |
| v ₂₇ | δ HNC (67) | 1438 s | - | 1479 | 1445 | 5,02 | 1,91 |
| v ₂₈ | δ HCC (65) | 1405 w | 1408 vw | 1427 | 1394 | 0,86 | 4,45 |
| v ₂₉ | δ HCN (66) | 1388 m | 1394 vw | 1421 | 1388 | 4,41 | 2,34 |
| v ₃₀ | δ HCN (71) | 1369 m | 1367 vw | 1405 | 1372 | 23,01 | 1,44 |

Çizelge E1.8. (Devam) 1cPPP molekülünün e-e formunun kloroform içerisindeki titreşim frekansları (cm⁻¹)

| Mod | İşaretleme | Deneysel | | B3LYP / 6-31++G(d,p) | | | |
|-----------------|------------------------------------|------------------|---------|-----------------------|---------------------|-----------------|----------------|
| | | IR | Raman | Skalalanmamış Frekans | Skalalanmış Frekans | I _{IR} | I _R |
| | PED (≥ %10) | | | | | | |
| V ₃₁ | δ HCC (71) | 1354 s | 1339 vw | 1365 | 1334 | 32,60 | 2,98 |
| V ₃₂ | δ HCC (65) | - | - | 1350 | 1319 | 11,08 | 1,49 |
| V ₃₃ | δ HCN (66) | 1321 s | - | 1348 | 1317 | 21,01 | 3,14 |
| V ₃₄ | δ HCC (70) | - | - | 1342 | 1311 | 1,50 | 0,84 |
| V ₃₅ | δ HCN (60) | - | 1311 w | 1339 | 1308 | 16,11 | 13,92 |
| V ₃₆ | δ HCC (65) | - | - | 1331 | 1300 | 1,54 | 15,13 |
| V ₃₇ | δ HCC (56) | 1288 s 1280 s | - | 1316 | 1286 | 1,08 | 3,67 |
| V ₃₈ | δ HCC (80) | - | - | 1306 | 1276 | 0,65 | 4,25 |
| V ₃₉ | δ HCN (76) | 1265 vs | - | 1299 | 1269 | 10,38 | 3,38 |
| V ₄₀ | δ HCC (51) | - | - | 1262 | 1233 | 16,65 | 1,32 |
| V ₄₁ | δ HCC (68) | - | - | 1249 | 1220 | 6,54 | 11,88 |
| V ₄₂ | δ HCC (66) | - | 1207 vw | 1237 | 1209 | 2,46 | 7,18 |
| V ₄₃ | δ HCN (82) | 1184 s | - | 1218 | 1190 | 0,24 | 20,05 |
| V ₄₄ | δ HCN (54) | - | - | 1201 | 1173 | 23,84 | 4,77 |
| V ₄₅ | τ HCCH (46) + v CC (13) | 1147 s | 1165 vw | 1183 | 1156 | 13,92 | 8,35 |
| V ₄₆ | v NC (70) | 1138 s | - | 1159 | 1132 | 23,85 | 5,73 |
| V ₄₇ | τ HCNC (23) + v NC (18) | 1123 s | 1129 vw | 1151 | 1125 | 45,87 | 6,64 |
| V ₄₈ | τ HCNC (15) + v NC (32) | - | - | 1128 | 1102 | 27,46 | 7,24 |
| V ₄₉ | v NC (30) + δ CCN (11) | 1084 vw | 1080 vw | 1120 | 1094 | 21,74 | 10,08 |
| V ₅₀ | v CC (37) + τ HCCC (10) | 1061 m | - | 1087 | 1062 | 15,71 | 3,63 |
| V ₅₁ | τ HNCH (48) + τ HCCC (10) | - | 1051 vw | 1075 | 1051 | 1,39 | 0,20 |
| V ₅₂ | v NC (26) + δ HCC (31) + v CC (15) | - | 1035 vw | 1068 | 1043 | 13,22 | 13,18 |
| V ₅₃ | v CC (60) | 1021 m | - | 1037 | 1013 | 4,76 | 13,89 |
| V ₅₄ | τ HCNC (12) + τ HCCH (45) | - | - | 1027 | 1003 | 3,16 | 7,04 |
| V ₅₅ | v NC (61) | 995 m | 979 vw | 1015 | 992 | 26,43 | 7,18 |
| V ₅₆ | δ HCC (57) + v CC (10) | 962 vw | 947 vw | 957 | 935 | 3,96 | 3,27 |
| V ₅₇ | v CC (58) | 910 vw | 911 vw | 942 | 920 | 5,46 | 2,16 |
| V ₅₈ | v CC (56) | 899 vw | - | 912 | 891 | 1,59 | 3,71 |
| V ₅₉ | v NC (70) | - | 889 vw | 910 | 889 | 3,93 | 15,61 |
| V ₆₀ | v CC (75) | 873 m | - | 907 | 886 | 1,73 | 14,05 |

Çizelge E1.8. (Devam) 1cPPP molekülünün e-e formunun kloroform içerisindeki titreşim frekansları (cm⁻¹)

| Mod | İşaretlemeler | Deneysel | | B3LYP / 6-31++G(d,p) | | | |
|-----------------|---|----------|--------|-----------------------|---------------------|-----------------|----------------|
| | | IR | Raman | Skalalanmamış Frekans | Skalalanmış Frekans | I _{IR} | I _R |
| V ₆₁ | τ HCNC (71) | - | - | 866 | 846 | 0,09 | 1,62 |
| V ₆₂ | ν CC (16) + τ HCCC (30) | - | - | 864 | 844 | 1,33 | 2,25 |
| V ₆₃ | ν CC (30) + τ HCCN (15) + τ HCCC (10) | - | 825 vw | 850 | 831 | 11,96 | 6,28 |
| V ₆₄ | ν CC (19) + τ HCCN (24) | 808 m | - | 823 | 804 | 5,84 | 7,26 |
| V ₆₅ | τ NCCH (48) + τ HNCC (25) | 779 s | - | 804 | 785 | 140,03 | 5,12 |
| V ₆₆ | ν CC (51) | - | - | 747 | 730 | 1,23 | 12,38 |
| V ₆₇ | τ HCCH (39) | 627 w | 656 vw | 628 | 614 | 8,00 | 5,20 |
| V ₆₈ | τ HCCH (39) | 601 w | - | 617 | 602 | 2,82 | 2,41 |
| V ₆₉ | τ HNCC (13) + τ HCCH (12) + δ CCN(12) | 525 m | 546 vw | 540 | 527 | 22,33 | 2,22 |
| V ₇₀ | δ CCN (46) | 493 w | 507 vw | 507 | 496 | 25,96 | 0,49 |
| V ₇₁ | δ CCN (43) | 482 w | - | 483 | 472 | 0,19 | 2,87 |
| V ₇₂ | δ CNC (56) | 418 vw | 433 vw | 445 | 434 | 1,19 | 5,32 |
| V ₇₃ | τ HCNC (12) + τ HCNC (49) | 335 s | 340 vw | 390 | 381 | 2,09 | 2,13 |
| V ₇₄ | τ HNCH (38) | 326 vs | 318 w | 321 | 314 | 3,67 | 3,04 |
| V ₇₅ | τ HCNC (43) | 303 m | - | 291 | 284 | 3,73 | 0,26 |
| V ₇₆ | τ HNCH (10) + τ HCCC (41) + τ HCCN (11) | - | - | 277 | 271 | 1,88 | 1,26 |
| V ₇₇ | τ HCCC (38) | 272 w | - | 247 | 242 | 1,79 | 0,70 |
| V ₇₈ | τ HCNC (10) + τ HCCC (48) | 226 vw | - | 221 | 216 | 1,90 | 0,48 |
| V ₇₉ | τ CCNC (68) | - | 126 m | 116 | 114 | 2,10 | 0,30 |
| V ₈₀ | τ CNCC (70) | 78 vw | - | 76 | 74 | 0,44 | 0,25 |
| V ₈₁ | τ HCCC (14) + τ HCCN (51) | 43 vw | - | 38 | 37 | 0,01 | 0,14 |

*ν, çok; s, şiddetli; m, orta; w, zayıf. ν, gerilme titreşimi; δ, bükülme titreşimi; τ, torsiyon; γ, düzlem dışı açılı bükülme titreşimi.

1800 cm⁻¹ üzerindeki frekanslar 0.955, 1800 cm⁻¹ altındaki frekanslar 0.977 ile çarpılmıştır. I_{IR} ve I_R; hesaplanan IR ve Raman şiddetleri.

Çizelge E1.9. 1cPPP molekülünün e-e formunun dimetilsülfoksit içerisindeki titreşim frekansları (cm⁻¹)

| Mod | İşaretleme | Deneysel | | B3LYP / 6-31++G(d,p) | | | |
|-----------------|------------|----------|---------|-----------------------|---------------------|-----------------|----------------|
| | | IR | Raman | Skalalanmamış Frekans | Skalalanmış Frekans | I _{IR} | I _R |
| v ₁ | v NH (100) | 3266 m | 3256 w | 3530 | 3372 | 0,82 | 284,83 |
| v ₂ | v CH (94) | - | 2971 vs | 3103 | 2963 | 136,49 | 228,42 |
| v ₃ | v CH (90) | 2955 vs | - | 3098 | 2958 | 96,53 | 106,60 |
| v ₄ | v CH (94) | - | - | 3095 | 2955 | 9,39 | 268,45 |
| v ₅ | v CH (86) | - | - | 3085 | 2946 | 72,28 | 235,68 |
| v ₆ | v CH (84) | - | - | 3082 | 2944 | 57,66 | 521,86 |
| v ₇ | v CH (89) | 2940 vs | - | 3080 | 2941 | 58,20 | 337,91 |
| v ₈ | v CH (94) | - | 2933 m | 3079 | 2940 | 87,40 | 213,50 |
| v ₉ | v CH (91) | 2909 s | - | 3072 | 2934 | 63,69 | 190,34 |
| v ₁₀ | v CH (92) | - | - | 3057 | 2919 | 50,64 | 424,09 |
| v ₁₁ | v CH (92) | - | - | 3054 | 2917 | 63,45 | 109,09 |
| v ₁₂ | v CH (90) | - | - | 3041 | 2904 | 19,47 | 74,80 |
| v ₁₃ | v CH (91) | 2866 s | - | 3031 | 2895 | 78,12 | 92,97 |
| v ₁₄ | v CH (91) | 2791 s | 2878 w | 3028 | 2892 | 45,08 | 432,23 |
| v ₁₅ | v CH (93) | 2748 s | 2839 w | 2949 | 2816 | 316,05 | 232,30 |
| v ₁₆ | v CH (90) | 2683 s | 2818 w | 2947 | 2815 | 92,24 | 329,91 |
| v ₁₇ | v CH (92) | 2656 w | 2790 m | 2939 | 2807 | 108,86 | 593,59 |
| v ₁₈ | v CH (90) | 2600 w | 2764 m | 2924 | 2792 | 119,70 | 236,91 |
| v ₁₉ | δ HCH (84) | 1676 vw | 1458 w | 1509 | 1474 | 6,86 | 4,80 |
| v ₂₀ | δ HCH (85) | 1547 w | - | 1504 | 1469 | 0,23 | 18,89 |
| v ₂₁ | δ HCH (81) | 1475 s | - | 1497 | 1462 | 13,24 | 1,58 |
| v ₂₂ | δ HCH (88) | - | - | 1491 | 1457 | 7,49 | 4,47 |
| v ₂₃ | δ HCH (77) | - | - | 1491 | 1456 | 4,44 | 5,29 |
| v ₂₄ | δ HCH (89) | - | - | 1490 | 1455 | 14,74 | 29,44 |
| v ₂₅ | δ HCH (80) | - | - | 1488 | 1454 | 2,07 | 6,63 |
| v ₂₆ | δ HCH (81) | 1450 vs | - | 1484 | 1450 | 1,39 | 63,89 |
| v ₂₇ | δ HNC (64) | 1438 s | - | 1478 | 1444 | 5,43 | 1,93 |
| v ₂₈ | δ HCN (62) | 1405 w | 1408 vw | 1426 | 1393 | 0,92 | 5,54 |
| v ₂₉ | δ HCC (54) | 1388 m | 1394 vw | 1421 | 1388 | 5,77 | 3,22 |
| v ₃₀ | δ HCN (72) | 1369 m | 1367 vw | 1405 | 1372 | 23,96 | 1,89 |

Çizelge E1.9. (Devam) 1cPPP molekülünün e-e formunun dimetilsülfoksit içerisindeki titreşim frekansları (cm⁻¹)

| Mod | İşaretleme | Deneysel | | B3LYP / 6-31++G(d,p) | | | |
|-----------------|------------------------------------|----------|---------|-----------------------|---------------------|-----------------|----------------|
| | | IR | Raman | Skalalanmamış Frekans | Skalalanmış Frekans | I _{IR} | I _R |
| | PED (≥ %10) | | | | | | |
| V ₃₁ | δ HCC (66) | 1354 s | 1339 vw | 1365 | 1333 | 34,86 | 3,76 |
| V ₃₂ | δ HCC (65) | - | - | 1350 | 1318 | 5,83 | 1,19 |
| V ₃₃ | δ HCN (65) | 1321 s | - | 1347 | 1316 | 31,88 | 4,18 |
| V ₃₄ | δ HCC (72) | - | - | 1342 | 1311 | 1,36 | 1,70 |
| V ₃₅ | δ HCC (64) | - | 1311 w | 1338 | 1307 | 18,95 | 15,94 |
| V ₃₆ | δ HCC (61) | - | - | 1330 | 1300 | 2,18 | 21,26 |
| V ₃₇ | δ HCC (70) | 1288 s | - | 1315 | 1285 | 1,24 | 5,61 |
| | | 1280 s | | | | | |
| V ₃₈ | δ HCC (75) | - | - | 1306 | 1276 | 0,71 | 5,25 |
| V ₃₉ | δ HCN (79) | 1265 vs | - | 1297 | 1267 | 14,04 | 4,00 |
| V ₄₀ | δ HCC (49) | - | - | 1260 | 1231 | 18,98 | 2,08 |
| V ₄₁ | δ HCC (66) | - | - | 1248 | 1219 | 6,64 | 15,55 |
| V ₄₂ | δ HCC (55) | - | 1207 vw | 1236 | 1207 | 2,46 | 9,04 |
| V ₄₃ | δ HCN (76) | 1184 s | - | 1217 | 1189 | 0,31 | 25,81 |
| V ₄₄ | τ HCNC (34) | - | - | 1200 | 1172 | 26,12 | 7,15 |
| V ₄₅ | τ HCCH (51) + v CC (12) | 1147 s | 1165 vw | 1181 | 1154 | 15,25 | 9,92 |
| V ₄₆ | v NC (65) | 1138 s | - | 1157 | 1130 | 26,21 | 8,37 |
| V ₄₇ | τ HCNH (15) + v NC (14) | 1123 s | 1129 vw | 1149 | 1123 | 53,22 | 10,64 |
| V ₄₈ | τ HCNH (42) + v NC (19) | - | - | 1127 | 1101 | 32,79 | 12,13 |
| V ₄₉ | v NC (32) | 1084 vw | 1080 vw | 1118 | 1093 | 26,69 | 12,56 |
| V ₅₀ | v CC (36) | 1061 m | - | 1087 | 1062 | 19,46 | 4,91 |
| V ₅₁ | δ HCN (75) | - | 1051 vw | 1074 | 1049 | 1,25 | 0,26 |
| V ₅₂ | δ HCC (36) + v NC (22) + v CC (10) | - | 1035 vw | 1067 | 1043 | 16,21 | 16,09 |
| V ₅₃ | τ HCCH (10) + v CC (49) | 1021 m | - | 1036 | 1012 | 5,27 | 17,57 |
| V ₅₄ | τ HCCH (41) | - | - | 1026 | 1002 | 4,18 | 9,21 |
| V ₅₅ | v NC (55) | 995 m | 979 vw | 1014 | 990 | 30,30 | 8,67 |
| V ₅₆ | δ HCC (54) + v CC (13) | 962 vw | 947 vw | 957 | 935 | 4,97 | 4,24 |
| V ₅₇ | v NC (48) | 910 vw | 911 vw | 941 | 919 | 6,71 | 2,80 |
| V ₅₈ | v CC (47) | 899 vw | - | 912 | 891 | 2,10 | 3,30 |
| V ₅₉ | v CC (67) | - | 889 vw | 910 | 889 | 3,76 | 21,40 |
| V ₆₀ | v CC (74) | 873 m | - | 906 | 886 | 2,22 | 17,64 |

Çizelge E1.9. (Devam) 1cPPP molekülünün e-e formunun dimetilsülfoksit içerisindeki titreşim frekansları (cm⁻¹)

| Mod | İşaretlemeler | Deneysel | | B3LYP / 6-31++G(d,p) | | | |
|-----------------|--|----------|--------|-----------------------|---------------------|-----------------|----------------|
| | | IR | Raman | Skalalanmamış Frekans | Skalalanmış Frekans | I _{IR} | I _R |
| V ₆₁ | τ HCNC (68) | - | - | 865 | 845 | 0,13 | 2,32 |
| V ₆₂ | ν CC (21) + ν NC (13) + δ HCC (29) | - | - | 864 | 844 | 2,16 | 2,57 |
| V ₆₃ | ν CC (35) | - | 825 vw | 851 | 831 | 17,02 | 7,20 |
| V ₆₄ | ν CC (16) + τ HCNC (17) | 808 m | - | 823 | 804 | 10,47 | 8,39 |
| V ₆₅ | δ HNC (50) | 779 s | - | 807 | 789 | 162,62 | 9,04 |
| V ₆₆ | ν CC (52) | - | - | 748 | 730 | 1,99 | 14,56 |
| V ₆₇ | δ CCC (44) | 627 w | 656 vw | 629 | 614 | 9,04 | 7,63 |
| V ₆₈ | δ CNC (32) + τ HCCC (13) + τ CCCN (12) | 601 w | - | 616 | 602 | 2,71 | 3,06 |
| V ₆₉ | δ CNC (60) | 525 m | 546 vw | 540 | 528 | 27,26 | 2,58 |
| V ₇₀ | δ CNC (22) + τ HNCC (31) | 493 w | 507 vw | 508 | 496 | 29,63 | 0,69 |
| V ₇₁ | τ HCNC (57) | 482 w | - | 483 | 471 | 0,24 | 3,49 |
| V ₇₂ | δ CNC (48) | 418 vw | 433 vw | 446 | 435 | 1,66 | 6,87 |
| V ₇₃ | τ HCNC (60) | 335 s | 340 vw | 391 | 382 | 2,59 | 2,75 |
| V ₇₄ | δ CNC (16) + τ HNCC (12) | 326 vs | 318 w | 322 | 314 | 4,40 | 3,30 |
| V ₇₅ | τ HCCC (62) | 303 m | - | 290 | 284 | 4,74 | 0,25 |
| V ₇₆ | τ HCCH (63) + δ CNC (10) | - | - | 278 | 271 | 2,19 | 1,43 |
| V ₇₇ | τ HCCC (23) + τ HCNC (13) + δ CNC (18) | 272 w | - | 248 | 242 | 2,03 | 0,68 |
| V ₇₈ | τ CCCC (22) + τ HCNC (14) + δ CNC (11) | 226 vw | - | 222 | 216 | 2,17 | 0,50 |
| V ₇₉ | τ CCNC (74) | - | 126 m | 118 | 115 | 2,49 | 0,34 |
| V ₈₀ | τ CNCC (74) | 78 vw | - | 77 | 75 | 0,53 | 0,36 |
| V ₈₁ | τ CCCC (24) + τ CCCN (52) | 43 vw | - | 41 | 40 | 0,01 | 0,09 |

*ν, çok; s, şiddetli; m, orta; w, zayıf. ν, gerilme titreşimi; δ, bükülme titreşimi; τ, torsiyon; γ, düzlem dışı açı bükülme titreşimi.

1800 cm⁻¹ üzerindeki frekanslar 0.955, 1800 cm⁻¹ altındaki frekanslar 0.977 ile çarpılmıştır. I_{IR} ve I_R; hesaplanan IR ve Raman şiddetleri.

Çizelge E1.10. 2mpp molekülünün e-e formunun gaz fazındaki titreşim frekansları (cm⁻¹)

| Mod | İşaretlemeler PED (≥ %10) | Deneysel | | B3LYP / 6-31++G(d,p) | | | |
|-----------------|------------------------------|----------|---------|--------------------------|------------------------|-----------------|----------------|
| | | IR | Raman | Skalalanmamış Frekans | Skalalanmış Frekans | I _{IR} | I _R |
| v ₁ | v NH (100) | 3221 vw | 3230 vw | 3541 | 3382 | 0,08 | 20,39 |
| v ₂ | v NH (100) | 3206 w | 3207 vw | 3533 | 3374 | 0,20 | 19,19 |
| v ₃ | v CH (92) | 2964 w | 2968 vw | 3130 | 2989 | 23,43 | 5,79 |
| v ₄ | v CH (91) | 2952 w | 2953 vw | 3091 | 2952 | 50,54 | 22,50 |
| v ₅ | v CH (88) | - | - | 3078 | 2940 | 22,57 | 32,77 |
| v ₆ | v CH (88) | - | - | 3077 | 2939 | 49,23 | 10,68 |
| v ₇ | v CH (93) | 2928 m | 2931 vw | 3071 | 2933 | 41,48 | 21,14 |
| v ₈ | v CH (91) | - | 2885 vw | 3036 | 2899 | 47,44 | 44,99 |
| v ₉ | v CH (91) | - | - | 3029 | 2893 | 33,55 | 13,83 |
| v ₁₀ | v CH (91) | 2832 w | 2824 vw | 2965 | 2831 | 98,73 | 12,30 |
| v ₁₁ | v CH (95) | 2817 m | 2770 vw | 2947 | 2814 | 93,92 | 38,14 |
| v ₁₂ | v CH (91) | 2747 vw | 2719 vw | 2938 | 2805 | 64,31 | 32,48 |
| v ₁₃ | δ HCH (73) | 1656 w | - | 1520 | 1485 | 3,58 | 1,20 |
| v ₁₄ | δ HCH (79) | 1556 vw | - | 1508 | 1473 | 3,60 | 4,57 |
| v ₁₅ | δ HCH (80) | 1511 vw | - | 1502 | 1467 | 9,77 | 2,95 |
| v ₁₆ | δ HCH (80) | 1462 m | 1461 vw | 1498 | 1464 | 0,32 | 2,29 |
| v ₁₇ | δ HCH (77) | 1452 m | 1452 vw | 1489 | 1455 | 4,00 | 5,53 |
| v ₁₈ | δ HCH (74) | 1443 m | 1432 vw | 1489 | 1455 | 5,07 | 8,86 |
| v ₁₉ | δ HNC (74) | 1410 m | - | 1461 | 1428 | 0,45 | 1,97 |
| v ₂₀ | δ HCN (63) | - | 1398 vw | 1425 | 1392 | 2,44 | 1,00 |
| v ₂₁ | τ HCCH (54) | 1375 m | - | 1408 | 1376 | 9,45 | 1,02 |
| v ₂₂ | δ HCH (73) | 1364 vw | 1364 vw | 1404 | 1371 | 17,49 | 0,60 |
| v ₂₃ | δ HCC (69) | 1340 vw | 1342 vw | 1372 | 1341 | 19,13 | 2,17 |
| v ₂₄ | δ HCC (74) | 1326 s | 1329 vw | 1347 | 1316 | 3,03 | 2,52 |
| v ₂₅ | δ HCN (62) | 1291 w | 1293 w | 1332 | 1302 | 21,00 | 6,71 |
| v ₂₆ | δ HCC (62) | 1275 s | 1278 vw | 1309 | 1279 | 13,12 | 2,73 |
| v ₂₇ | δ HCN (76) | 1246 m | 1250 vw | 1250 | 1221 | 6,91 | 6,12 |
| v ₂₈ | δ HCC (52) | 1193 vw | 1191 vw | 1215 | 1187 | 1,73 | 0,28 |
| v ₂₉ | v NC (49) + δ HCC (14) | 1145 s | 1150 vw | 1178 | 1151 | 48,21 | 2,23 |
| v ₃₀ | v NC (50) + τ HCNH (14) | 1134 s | - | 1148 | 1121 | 2,74 | 5,12 |

Çizelge E1.10. (Devam) 2mpp molekülünün e-e formunun gaz fazındaki titreşim frekansları (cm⁻¹)

| Mod | İşaretlemeler | Deneysel | | B3LYP / 6-31++G(d,p) | | | |
|-----------------|---|----------|---------|-----------------------|---------------------|-----------------|----------------|
| | | IR | Raman | Skalalanmamış Frekans | Skalalanmış Frekans | I _{IR} | I _R |
| V ₃₁ | τ HCCC (45) | 1093 w | 1093 vw | 1139 | 1113 | 3,86 | 3,81 |
| V ₃₂ | δ CNC (38) | 1074 vw | - | 1103 | 1078 | 8,19 | 2,44 |
| V ₃₃ | τ HNCH (50) | 1043 w | - | 1100 | 1075 | 7,61 | 2,02 |
| V ₃₄ | ν NC (35) + δ HNC (11) | 1027 w | - | 1090 | 1064 | 9,59 | 4,23 |
| V ₃₅ | δ HCC (35) + ν NC (17) | 1003 w | - | 1003 | 980 | 6,33 | 4,93 |
| V ₃₆ | δ CNC (10) + ν CC (52) | 956 m | - | 974 | 952 | 2,32 | 3,66 |
| V ₃₇ | τ HCNH (45) | 898 vw | 907 vw | 916 | 895 | 10,10 | 2,21 |
| V ₃₈ | τ HCCH (12) + ν NC (50) + τ HNCH (10) | 885 vw | 887 vw | 905 | 884 | 1,56 | 2,20 |
| V ₃₉ | ν CC (74) | 843 vs | 858 vw | 871 | 851 | 0,94 | 7,38 |
| V ₄₀ | ν NC (21) + τ HNCH (38) | 793 vs | 795 vw | 820 | 801 | 104,47 | 3,27 |
| V ₄₁ | ν CC (71) | - | - | 773 | 755 | 11,05 | 20,27 |
| V ₄₂ | δ HNC (51) | - | - | 746 | 729 | 5,79 | 6,42 |
| V ₄₃ | τ HNCC (54) | 620 m | - | 639 | 624 | 93,32 | 1,18 |
| V ₄₄ | δ CNC (17) + τ HCNC (56) | 501 vw | 503 vw | 513 | 501 | 30,74 | 1,52 |
| V ₄₅ | δ CNC (78) | 468 w | 469 vw | 460 | 449 | 3,49 | 3,62 |
| V ₄₆ | τ HNCH (65) | 440 w | 440 vw | 441 | 431 | 0,59 | 3,59 |
| V ₄₇ | τ HNCH (15) + τ HCCC (48) + τ HCNC (10) | 374 vw | 375 vw | 385 | 377 | 3,55 | 1,80 |
| V ₄₈ | τ HCCN (81) | - | 311 vw | 335 | 327 | 3,08 | 4,97 |
| V ₄₉ | τ HCNC (65) | - | - | 227 | 222 | 5,14 | 1,41 |
| V ₅₀ | τ HCCC (16) + τ HCCH (72) | - | - | 214 | 209 | 0,14 | 0,78 |
| V ₅₁ | τ CNCC (72) | - | - | 167 | 163 | 0,56 | 5,20 |

*v, çok; s, şiddetli; m, orta; w, zayıf. ν, gerilme titreşimi; δ, bükülme titreşimi; τ, torsiyon; γ, düzlem dışı açı bükülme titreşimi.

1800 cm⁻¹ üzerindeki frekanslar 0.955, 1800 cm⁻¹ altındaki frekanslar 0.977 ile çarpılmıştır. I_{IR} ve I_R; hesaplanan IR ve Raman şiddetleri

Çizelge E1.11. 2mpp molekülünün e-e formunun kloroform içerisindeki titreşim frekansları (cm⁻¹)

| Mod | İşaretlemeler PED (≥ %10) | Deneysel | | B3LYP / 6-31++G(d,p) | | | |
|-----------------|------------------------------|----------|---------|--------------------------|------------------------|-----------------|----------------|
| | | IR | Raman | Skalalanmamış Frekans | Skalalanmış Frekans | I _{IR} | I _R |
| v ₁ | v NH (100) | 3221 vw | 3230 vw | 3535 | 3376 | 0,59 | 33,17 |
| v ₂ | v NH (100) | 3206 w | 3207 vw | 3525 | 3367 | 0,00 | 33,03 |
| v ₃ | v CH (92) | 2964 w | 2968 vw | 3126 | 2986 | 38,97 | 12,37 |
| v ₄ | v CH (91) | 2952 w | 2953 vw | 3093 | 2954 | 67,59 | 39,81 |
| v ₅ | v CH (90) | - | - | 3082 | 2943 | 18,33 | 56,39 |
| v ₆ | v CH (92) | - | - | 3081 | 2942 | 76,60 | 22,86 |
| v ₇ | v CH (93) | 2928 m | 2931 vw | 3075 | 2936 | 56,77 | 34,71 |
| v ₈ | v CH (94) | - | 2885 vw | 3037 | 2901 | 62,73 | 79,96 |
| v ₉ | v CH (93) | - | - | 3031 | 2894 | 44,82 | 26,61 |
| v ₁₀ | v CH (94) | 2832 w | 2824 vw | 2968 | 2834 | 133,36 | 33,77 |
| v ₁₁ | v CH (96) | 2817 m | 2770 vw | 2945 | 2812 | 156,68 | 70,50 |
| v ₁₂ | v CH (94) | 2747 vw | 2719 vw | 2938 | 2806 | 102,07 | 65,58 |
| v ₁₃ | δ HCH (60) | 1656 w | - | 1514 | 1479 | 4,26 | 1,79 |
| v ₁₄ | δ HCH (78) | 1556 vw | - | 1504 | 1469 | 3,30 | 8,35 |
| v ₁₅ | δ HCN (76) | 1511 vw | - | 1500 | 1465 | 14,68 | 3,00 |
| v ₁₆ | δ HCH (76) | 1462 m | 1461 vw | 1492 | 1458 | 1,75 | 2,90 |
| v ₁₇ | δ HCH (75) | 1452 m | 1452 vw | 1487 | 1453 | 1,09 | 21,90 |
| v ₁₈ | δ HCH (71) | 1443 m | 1432 vw | 1484 | 1450 | 11,45 | 4,88 |
| v ₁₉ | δ HNC (79) | 1410 m | - | 1457 | 1424 | 0,76 | 3,61 |
| v ₂₀ | τ HCNH (38) | - | 1398 vw | 1423 | 1390 | 2,33 | 1,44 |
| v ₂₁ | δ HCN (68) | 1375 m | - | 1406 | 1374 | 10,71 | 2,18 |
| v ₂₂ | δ HCH (76) | 1364 vw | 1364 vw | 1398 | 1366 | 23,29 | 1,48 |
| v ₂₃ | δ HCC (61) | 1340 vw | 1342 vw | 1373 | 1342 | 22,83 | 3,81 |
| v ₂₄ | δ HCC (73) | 1326 s | 1329 vw | 1343 | 1312 | 4,68 | 3,79 |
| v ₂₅ | δ HCN (65) | 1291 w | 1293 w | 1328 | 1297 | 32,67 | 12,92 |
| v ₂₆ | δ HCN (75) | 1275 s | 1278 vw | 1306 | 1276 | 20,22 | 4,75 |
| v ₂₇ | δ HCN (77) | 1246 m | 1250 vw | 1245 | 1216 | 9,74 | 11,68 |
| v ₂₈ | δ HCN (70) | 1193 vw | 1191 vw | 1211 | 1184 | 1,42 | 0,32 |
| v ₂₉ | v NC (51) | 1145 s | 1150 vw | 1172 | 1145 | 70,82 | 3,93 |
| v ₃₀ | v NC (48) | 1134 s | - | 1145 | 1118 | 2,93 | 11,90 |

Çizelge E1.11. (Devam) 2mpp molekülünün e-e formunun kloroform içerisindeki titreşim frekansları (cm⁻¹)

| Mod | İşaretlemeler PED (≥ %10) | Deneysel | | B3LYP / 6-31++G(d,p) | | | |
|-----------------|---|----------|---------|--------------------------|------------------------|-----------------|----------------|
| | | IR | Raman | Skalalanmamış Frekans | Skalalanmış Frekans | I _{IR} | I _R |
| V ₃₁ | δ HCC (31) + ν NC (11) | 1093 w | 1093 vw | 1136 | 1110 | 7,60 | 8,24 |
| V ₃₂ | δ HCC (71) | 1074 vw | - | 1100 | 1074 | 18,91 | 1,46 |
| V ₃₃ | τ HNCH (36) | 1043 w | - | 1098 | 1073 | 11,46 | 5,99 |
| V ₃₄ | τ HCNC (40) + ν NC (28) | 1027 w | - | 1086 | 1061 | 9,27 | 6,91 |
| V ₃₅ | δ HCC (41) + ν CC (11) | 1003 w | - | 1003 | 980 | 9,48 | 7,60 |
| V ₃₆ | ν CC (47) | 956 m | - | 975 | 952 | 4,89 | 6,15 |
| V ₃₇ | ν NC (11) + τ HCNH (44) | 898 vw | 907 vw | 915 | 894 | 20,32 | 3,05 |
| V ₃₈ | ν NC (54) + τ HNCH (11) | 885 vw | 887 vw | 907 | 886 | 1,27 | 3,64 |
| V ₃₉ | ν CC (64) | 843 vs | 858 vw | 870 | 850 | 1,38 | 12,11 |
| V ₄₀ | ν NC (11) + τ HNCH (39) | 793 vs | 795 vw | 824 | 805 | 163,16 | 4,67 |
| V ₄₁ | ν CC (41) + τ HNCH (10) | - | - | 775 | 757 | 7,33 | 36,61 |
| V ₄₂ | ν NC (43) + τ HCNH (18) | - | - | 759 | 741 | 13,39 | 8,91 |
| V ₄₃ | ν NH (639,73) + ν NC (11) + τ HNCH (52) | 620 m | - | 641 | 626 | 126,49 | 2,27 |
| V ₄₄ | τ HNCC (56) | 501 vw | 503 vw | 515 | 503 | 37,49 | 1,87 |
| V ₄₅ | δ CNC (71) | 468 w | 469 vw | 460 | 450 | 5,38 | 5,92 |
| V ₄₆ | τ HNCH (57) | 440 w | 440 vw | 442 | 432 | 0,61 | 7,13 |
| V ₄₇ | τ HNCC (54) | 374 vw | 375 vw | 387 | 378 | 5,17 | 2,49 |
| V ₄₈ | τ HCCN (68) | - | 311 vw | 334 | 326 | 4,82 | 5,13 |
| V ₄₉ | τ CNCC (64) | - | - | 235 | 230 | 8,26 | 1,27 |
| V ₅₀ | τ HCCH (93) | - | - | 198 | 194 | 0,17 | 0,69 |
| V ₅₁ | τ CNCC (71) | - | - | 168 | 164 | 1,24 | 5,66 |

*v, çok; s, şiddetli; m, orta; w, zayıf. ν, gerilme titreşimi; δ, bükülme titreşimi; τ, torsiyon; γ, düzlem dışı açı bükülme titreşimi.

1800 cm⁻¹ üzerindeki frekanslar 0.955, 1800 cm⁻¹ altındaki frekanslar 0.977 ile çarpılmıştır. I_{IR} ve I_R; hesaplanan IR ve Raman şiddetleri

Çizelge E1.12. 2mpp molekülünün e-e formunun dimetilsülfoksit içerisindeki titreşim frekansları (cm⁻¹)

| Mod | İşaretlemeler PED (≥ %10) | Deneysel | | B3LYP / 6-31++G(d,p) | | | |
|-----------------|------------------------------|----------|---------|--------------------------|------------------------|-----------------|----------------|
| | | IR | Raman | Skalalanmamış Frekans | Skalalanmış Frekans | I _{IR} | I _R |
| v ₁ | v NH (100) | 3221 vw | 3230 vw | 3533 | 3374 | 1,07 | 39,68 |
| v ₂ | v NH (100) | 3206 w | 3207 vw | 3523 | 3364 | 0,06 | 40,79 |
| v ₃ | v CH (95) | 2964 w | 2968 vw | 3126 | 2985 | 48,40 | 17,21 |
| v ₄ | v CH (92) | 2952 w | 2953 vw | 3094 | 2955 | 74,88 | 48,15 |
| v ₅ | v CH (91) | - | - | 3084 | 2945 | 19,56 | 64,37 |
| v ₆ | v CH (95) | - | - | 3082 | 2944 | 89,44 | 37,13 |
| v ₇ | v CH (93) | 2928 m | 2931 vw | 3076 | 2938 | 63,94 | 41,59 |
| v ₈ | v CH (95) | - | 2885 vw | 3038 | 2902 | 69,15 | 104,04 |
| v ₉ | v CH (92) | - | - | 3032 | 2895 | 50,80 | 32,22 |
| v ₁₀ | v CH (95) | 2832 w | 2824 vw | 2971 | 2837 | 150,67 | 50,09 |
| v ₁₁ | v CH (97) | 2817 m | 2770 vw | 2944 | 2812 | 189,50 | 88,76 |
| v ₁₂ | v CH (96) | 2747 vw | 2719 vw | 2937 | 2805 | 133,60 | 92,78 |
| v ₁₃ | δ HCH (57) | 1656 w | - | 1513 | 1478 | 5,15 | 2,80 |
| v ₁₄ | δ HCH (78) | 1556 vw | - | 1502 | 1468 | 2,95 | 10,67 |
| v ₁₅ | δ HCH (76) | 1511 vw | - | 1498 | 1463 | 16,26 | 4,15 |
| v ₁₆ | δ HCH (83) | 1462 m | 1461 vw | 1490 | 1456 | 2,61 | 3,68 |
| v ₁₇ | δ HCH (73) | 1452 m | 1452 vw | 1485 | 1451 | 2,58 | 25,42 |
| v ₁₈ | δ HCH (68) | 1443 m | 1432 vw | 1482 | 1448 | 11,80 | 6,78 |
| v ₁₉ | δ HNC (63) | 1410 m | - | 1455 | 1422 | 0,81 | 4,51 |
| v ₂₀ | δ HCN (63) + v CC (10) | - | 1398 vw | 1422 | 1390 | 2,23 | 1,62 |
| v ₂₁ | δ HCN (72) | 1375 m | - | 1406 | 1373 | 11,93 | 2,63 |
| v ₂₂ | δ HCC (71) | 1364 vw | 1364 vw | 1397 | 1365 | 23,47 | 1,92 |
| v ₂₃ | δ HCC (65) | 1340 vw | 1342 vw | 1374 | 1343 | 23,91 | 4,65 |
| v ₂₄ | δ HCC (78) | 1326 s | 1329 vw | 1341 | 1310 | 4,76 | 4,46 |
| v ₂₅ | δ HCN (62) + δ HNC (10) | 1291 w | 1293 w | 1326 | 1296 | 38,06 | 16,30 |
| v ₂₆ | δ HCN (61) | 1275 s | 1278 vw | 1305 | 1275 | 22,97 | 5,97 |
| v ₂₇ | δ HCN (79) | 1246 m | 1250 vw | 1245 | 1216 | 12,13 | 15,02 |
| v ₂₈ | δ HCN (70) | 1193 vw | 1191 vw | 1210 | 1182 | 1,39 | 0,32 |
| v ₂₉ | v NC (45) + δ HNC (12) | 1145 s | 1150 vw | 1170 | 1143 | 81,81 | 5,19 |
| v ₃₀ | v NC (38) + τ HNCH (24) | 1134 s | - | 1144 | 1117 | 2,14 | 17,63 |

Çizelge E1.12. (Devam) 2mpp molekülünün e-e formunun dimetülsülfoksit içerisindeki titreşim frekansları (cm⁻¹)

| Mod | İşaretlemeler | Deneysel | | B3LYP / 6-31++G(d,p) | | | |
|-----------------|--|----------|---------|--------------------------|------------------------|-----------------|----------------|
| | | IR | Raman | Skalalanmamış Frekans | Skalalanmış Frekans | I _{IR} | I _R |
| V ₃₁ | v NC (21) + v CC (10) + τ HNCH (31) | 1093 w | 1093 vw | 1135 | 1109 | 10,99 | 11,11 |
| V ₃₂ | τ CNCC (46) | 1074 vw | - | 1099 | 1074 | 22,63 | 1,44 |
| V ₃₃ | v NC (13) + δ HCC (44) | 1043 w | - | 1097 | 1072 | 14,37 | 7,37 |
| V ₃₄ | v NC (12) | 1027 w | - | 1085 | 1060 | 11,13 | 8,56 |
| V ₃₅ | δ HCC (35) + v CC (21) | 1003 w | - | 1004 | 980 | 11,14 | 9,00 |
| V ₃₆ | δ HCC (13) + v CC (51) | 956 m | - | 976 | 953 | 6,91 | 7,22 |
| V ₃₇ | τ HCNH (42) | 898 vw | 907 vw | 915 | 894 | 28,18 | 3,71 |
| V ₃₈ | v NC (57) + τ HCCN (20) | 885 vw | 887 vw | 906 | 886 | 0,76 | 4,15 |
| V ₃₉ | v CC (75) | 843 vs | 858 vw | 869 | 849 | 1,82 | 14,79 |
| V ₄₀ | v NC (18) + τ HCCN (37) | 793 vs | 795 vw | 826 | 807 | 194,00 | 5,83 |
| V ₄₁ | δ HCC (12) + v CC (32) + v NC (12) | - | - | 778 | 760 | 3,56 | 46,36 |
| V ₄₂ | v NC (56) | - | - | 761 | 744 | 19,47 | 14,10 |
| V ₄₃ | τ HNCC (63) | 620 m | - | 643 | 628 | 142,34 | 3,11 |
| V ₄₄ | δ CCN (62) | 501 vw | 503 vw | 516 | 504 | 44,53 | 2,76 |
| V ₄₅ | δ CNC (78) | 468 w | 469 vw | 460 | 450 | 6,39 | 7,52 |
| V ₄₆ | τ HNCH (62) | 440 w | 440 vw | 443 | 433 | 0,67 | 7,60 |
| V ₄₇ | δ HNC (11) + τ HCNH (12) + τ HCCC (52) | 374 vw | 375 vw | 386 | 377 | 6,32 | 2,57 |
| V ₄₈ | τ CNCC (11) + τ NCCN (72) | - | 311 vw | 337 | 329 | 5,69 | 6,00 |
| V ₄₉ | δ HNC (10) + τ CNCC (63) | - | - | 234 | 229 | 9,96 | 0,67 |
| V ₅₀ | τ HCCH (86) | - | - | 204 | 199 | 0,41 | 0,84 |
| V ₅₁ | τ CNCC (80) | - | - | 172 | 168 | 1,57 | 4,35 |

*v, çok; s, şiddetli; m, orta; w, zayıf. v, gerilme titreşimi; δ, bükülme titreşimi; τ, torsiyon; γ, düzlem dışı açı bükülme titreşimi.

1800 cm⁻¹ üzerindeki frekanslar 0.955, 1800 cm⁻¹ altındaki frekanslar 0.977 ile çarpılmıştır. I_{IR} ve I_R; hesaplanan IR ve Raman şiddetleri

Çizelge E1.13. 2mpp ligand molekülü ile elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinin infrared ve Raman titreşim frekansları (cm⁻¹)

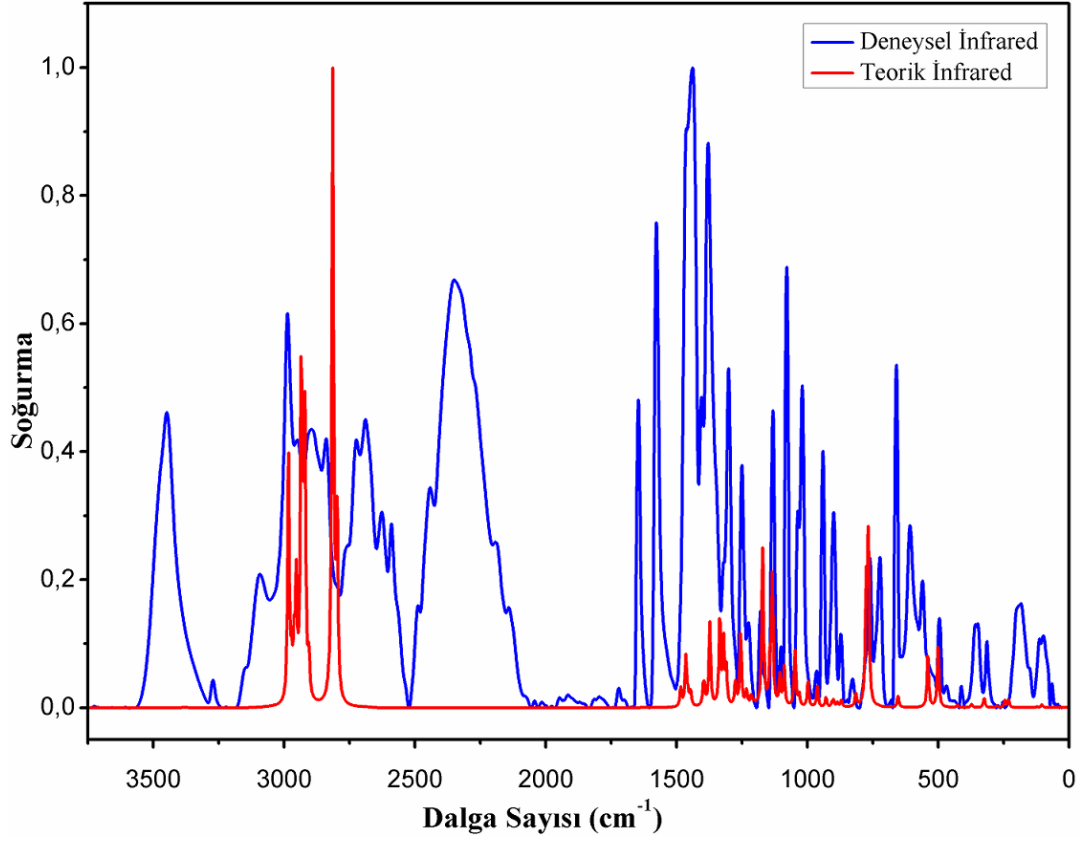
| Mod | İşaretleme PED (≥ %10) | Deneysel | | Cd-Ni-2mpp | | Cd-Ni-2mpp-Bz | |
|-----------------|---------------------------|----------|---------|------------|---------|---------------|---------|
| | | IR | Raman | IR | Raman | IR | Raman |
| v ₁ | v NH (100) | 3221 vw | 3230 vw | 3201 m | 3203 vw | 3200 m | 3201 w |
| v ₂ | v NH (100) | 3206 w | 3207 vw | 3186 w | 3189 vw | 3182 m | 3182 w |
| v ₃ | v CH (95) | 2964 w | 2968 vw | 2964 m | 2970 w | 2966 m | 2966 vw |
| v ₄ | v CH (92) | 2952 w | 2953 vw | - | - | - | - |
| v ₅ | v CH (91) | - | - | - | - | - | - |
| v ₆ | v CH (95) | - | - | - | - | - | - |
| v ₇ | v CH (93) | 2928 m | 2931 vw | 2937 vw | 2938 w | 2939 m | 2939 m |
| v ₈ | v CH (95) | - | 2885 vw | - | 2879 vw | - | 2885 vw |
| v ₉ | v CH (92) | - | - | - | - | - | - |
| v ₁₀ | v CH (95) | 2832 w | 2824 vw | 2868 vw | - | 2868 vw | - |
| v ₁₁ | v CH (97) | 2817 m | 2770 vw | - | - | - | - |
| v ₁₂ | v CH (96) | 2747 vw | 2719 vw | 2753 vw | - | 2750 vw | - |
| v ₁₃ | δ HCH (57) | 1656 w | - | 1617 vw | - | 1617 vw | - |
| v ₁₄ | δ HCH (78) | 1556 vw | - | - | - | 1544 vw | - |
| v ₁₅ | δ HCH (76) | 1511 vw | - | - | - | - | - |
| v ₁₆ | δ HCH (83) | 1462 m | 1461 vw | - | - | - | - |
| v ₁₇ | δ HCH (73) | 1452 m | 1452 vw | 1451 s | 1454 vw | 1450 m | 1455 vw |
| v ₁₈ | δ HCH (68) | 1443 m | 1432 vw | - | 1424 vw | - | 1430 vw |
| v ₁₉ | δ HNC (63) | 1410 m | - | 1417 s | - | 1425 s | - |
| v ₂₀ | δ HCN (63) + v CC (10) | - | 1398 vw | - | 1381 vw | - | 1379 vw |
| v ₂₁ | δ HCN (72) | 1375 m | - | 1389 w | - | 1388 w | - |
| v ₂₂ | δ HCC (71) | 1364 vw | 1364 vw | 1375 vw | - | 1374 vw | - |
| v ₂₃ | δ HCC (65) | 1340 vw | 1342 vw | 1342 vw | 1338 vw | 1347 vw | 1328 vw |
| v ₂₄ | δ HCC (78) | 1326 s | 1329 vw | 1329 vw | - | 1329 vw | - |
| v ₂₅ | δ HCN (62) + δ HNC (10) | 1291 w | 1293 w | 1299 vw | - | 1300 vw | - |
| v ₂₆ | δ HCN (61) | 1275 s | 1278 vw | 1279 vw | 1277 vw | 1282 vw | - |
| v ₂₇ | δ HCN (79) | 1246 m | 1250 vw | 1260 vw | - | 1260 vw | - |
| v ₂₈ | δ HCN (70) | 1193 vw | 1191 vw | 1205 vw | 1201 vw | 1203 vw | 1203 vw |
| v ₂₉ | v NC (45) + δ HNC (12) | 1145 s | 1150 vw | - | - | - | - |
| v ₃₀ | v NC (38) + τ HNCH (24) | 1134 s | - | 1136 vw | 1137 vw | 1142 vw | 1140 vw |

Çizelge E1.13. (Devam) 2mpp ligand molekülü ile elde edilen konak ve konak-konuk bileşiklerinin infrared ve Raman titreşim frekansları (cm^{-1})

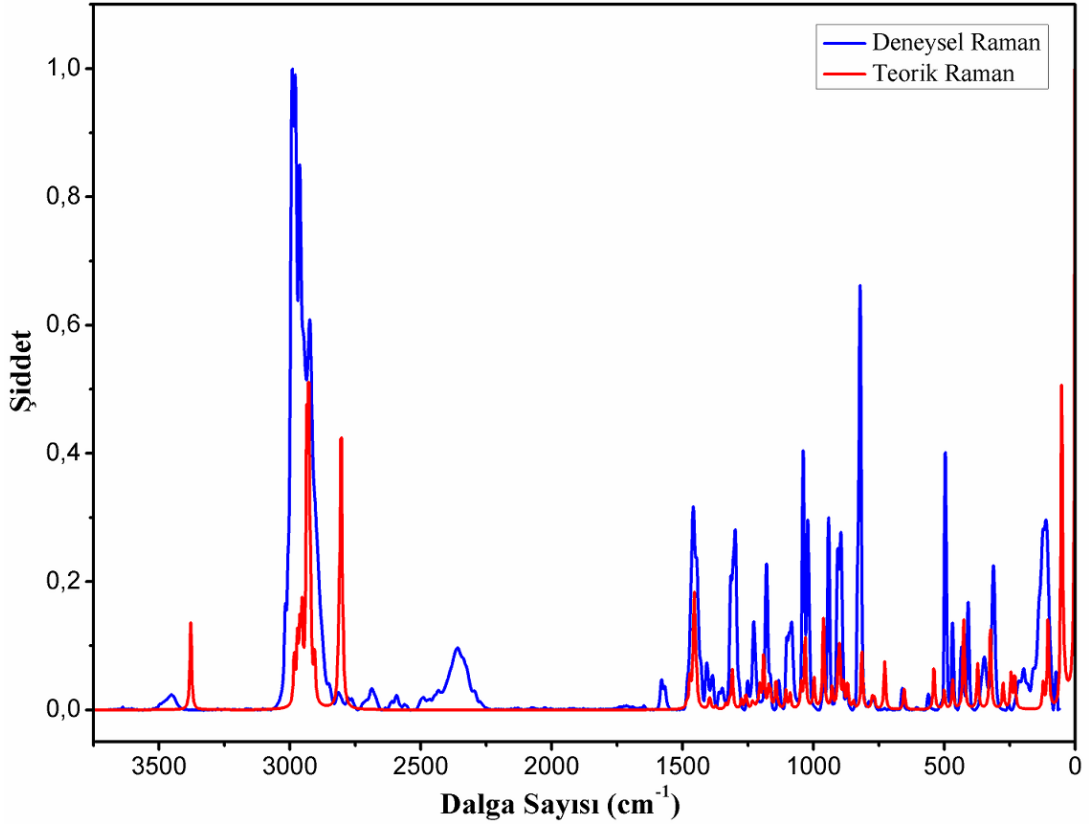
| Mod | İşaretleme PED (\geq %10) | Deneyisel | | Cd-Ni-2mpp | | Cd-Ni-2mpp-Bz | |
|-----------------|---|-----------|---------|------------|---------|---------------|---------|
| | | IR | Raman | IR | Raman | IR | Raman |
| V ₃₁ | ν NC (21) + ν CC (10) + τ HNCH (31) | 1093 w | 1093 vw | 1098 m | 1108 vw | 1098 m | 1112 vw |
| V ₃₂ | τ CNCC (46) | 1074 vw | - | 1072 m | 1073 vw | 1073 m | 1072 vw |
| V ₃₃ | ν NC (13) + δ HCC (44) | 1043 w | - | 1038 vs | 1040 vw | 1038 vs | 1037 vw |
| V ₃₄ | ν NC (12) | 1027 w | - | 1018 vs | 1016 vw | 1019 vs | 1016 vw |
| V ₃₅ | δ HCC (35) + ν CC (21) | 1003 w | - | 981 s | - | 981 s | - |
| V ₃₆ | δ HCC (13) + ν CC (51) | 956 m | - | 959 w | 956 vw | 956 w | 957 vw |
| V ₃₇ | τ HCNH (42) | 898 vw | 907 vw | 889 m | - | 885 w | - |
| V ₃₈ | ν NC (57) + τ HCCN (20) | 885 vw | 887 vw | 876 vs | 872 vw | 874 vs | 857 vw |
| V ₃₉ | ν NC (75) | 843 vs | 858 vw | - | - | - | - |
| V ₄₀ | ν NC (18) + τ HCCN (37) | 793 vs | 795 vw | 803 vw | 802 vw | 797 vw | 794 vw |
| V ₄₁ | δ HCC (12) + ν CC (32) + ν NC (12) | - | - | - | - | - | - |
| V ₄₂ | ν NC (56) | - | - | - | - | - | - |
| V ₄₃ | τ HNCC (63) | 620 m | - | 633 m | 631 vw | 627 m | 607 vw |
| V ₄₄ | δ CCN (62) | 501 vw | 503 vw | - | 541 vw | - | 546 vw |
| V ₄₅ | δ CNC (78) | 468 w | 469 vw | 481 vw | 482 vw | 475 vw | 473 vw |
| V ₄₆ | τ HNCH (62) | 440 w | 440 vw | - | 450 vw | - | 446 vw |
| V ₄₇ | δ HNC (11) + τ HCNH (12) + τ HCCC (52) | 374 vw | 375 vw | - | - | - | - |
| V ₄₈ | τ CNCC (11) + τ NCCN (72) | - | 311 vw | - | 307 vw | - | 313 vw |
| V ₄₉ | δ HNC (10) + τ CNCC (63) | - | - | - | - | - | - |
| V ₅₀ | τ HCCH (86) | - | - | - | - | - | - |
| V ₅₁ | τ CNCC (80) | - | - | - | - | - | - |

* ν , çok; s, şiddetli; m, orta; w, zayıf. ν , gerilme titreşimi; δ , bükülme titreşimi; τ , torsiyon; γ , düzlem dışı açılı bükülme titreşimi.

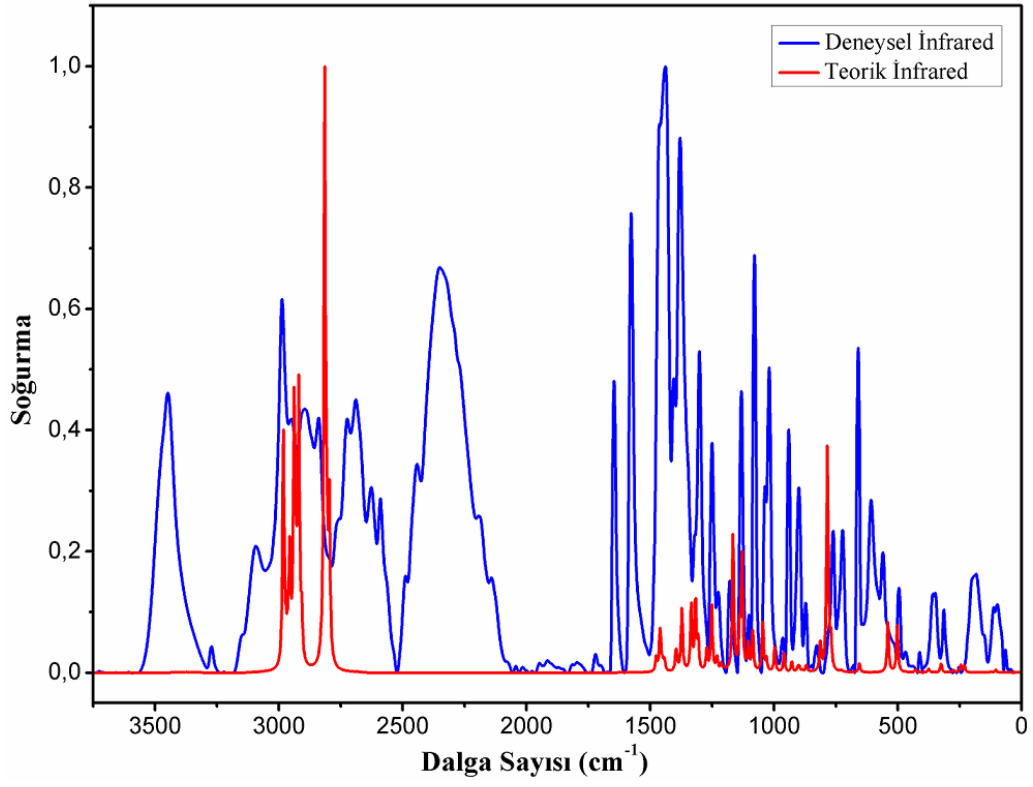
EK-2
DENEYSEL VE TEORİK TİTREŞİM SPEKTRUMLARI



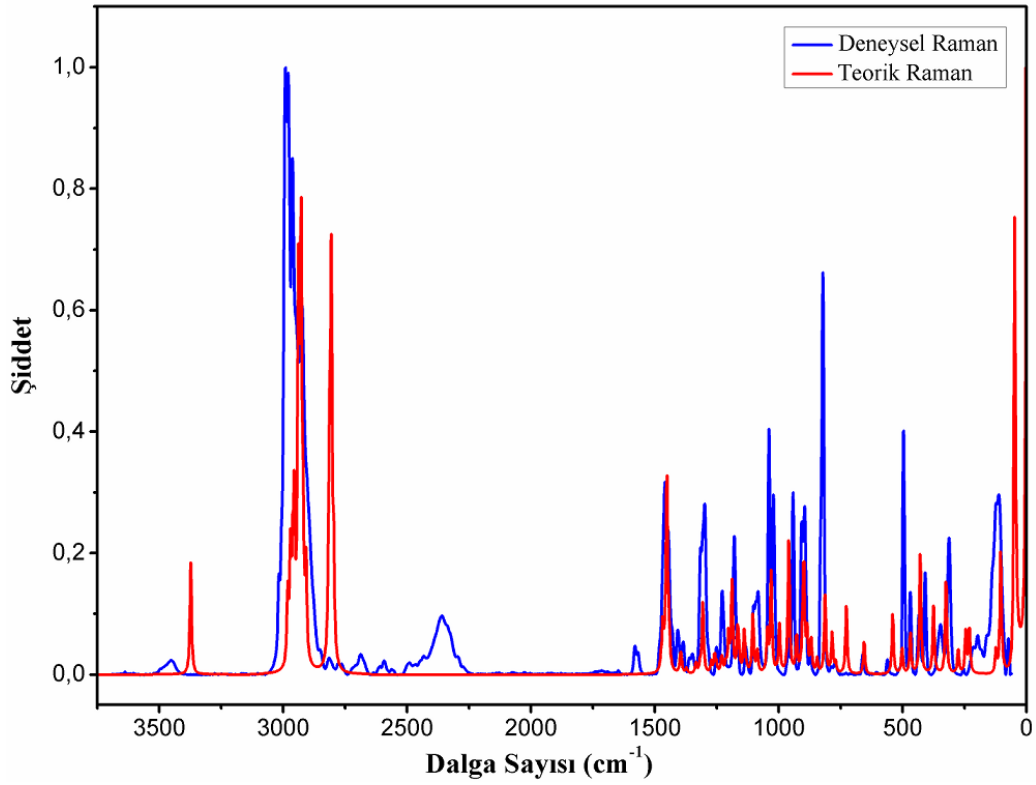
Şekil E2.1. 1cbpp molekülünün gaz fazında deneysel ve teorik infrared spektrumları



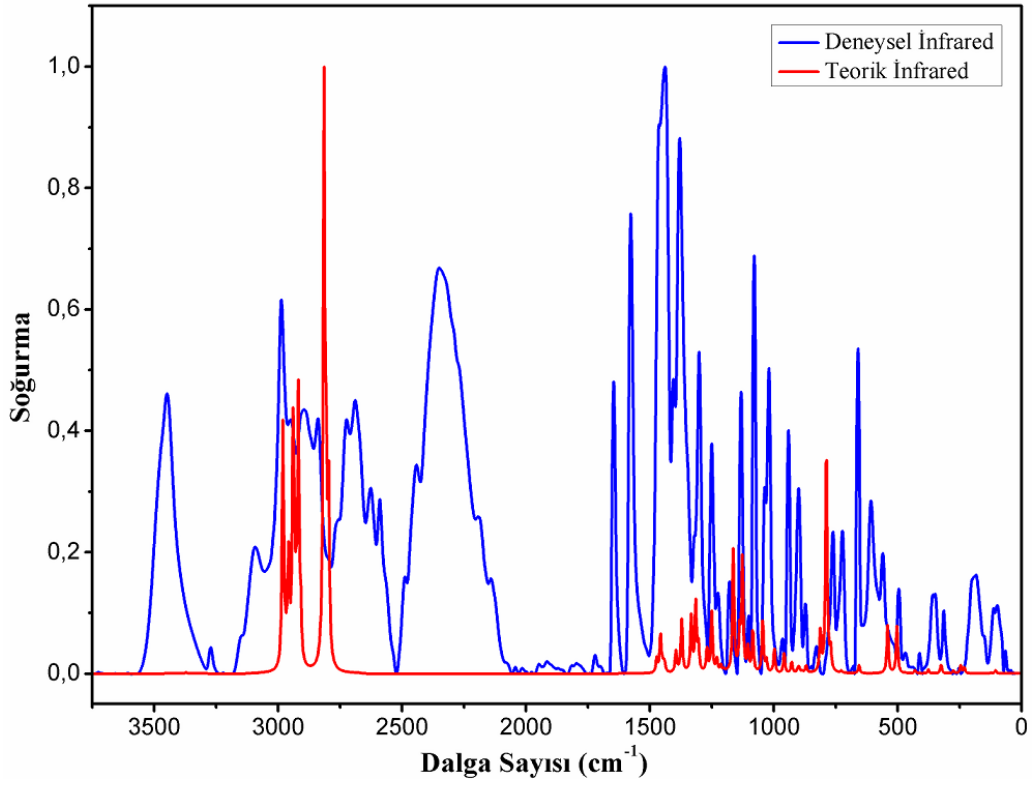
Şekil E2.2. 1cbpp molekülünün gaz fazında deneysel ve teorik Raman spektrumları



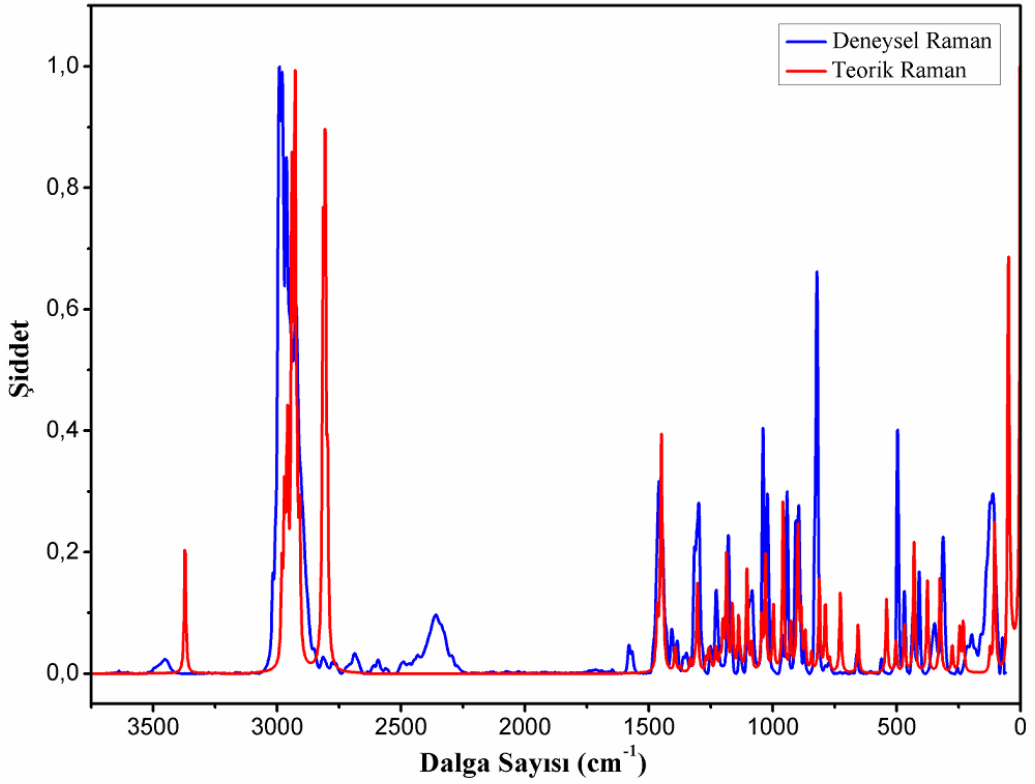
Şekil E2.3. 1cbpp molekülünün kloroform içerisinde deneysel ve teorik infrared spektrumları



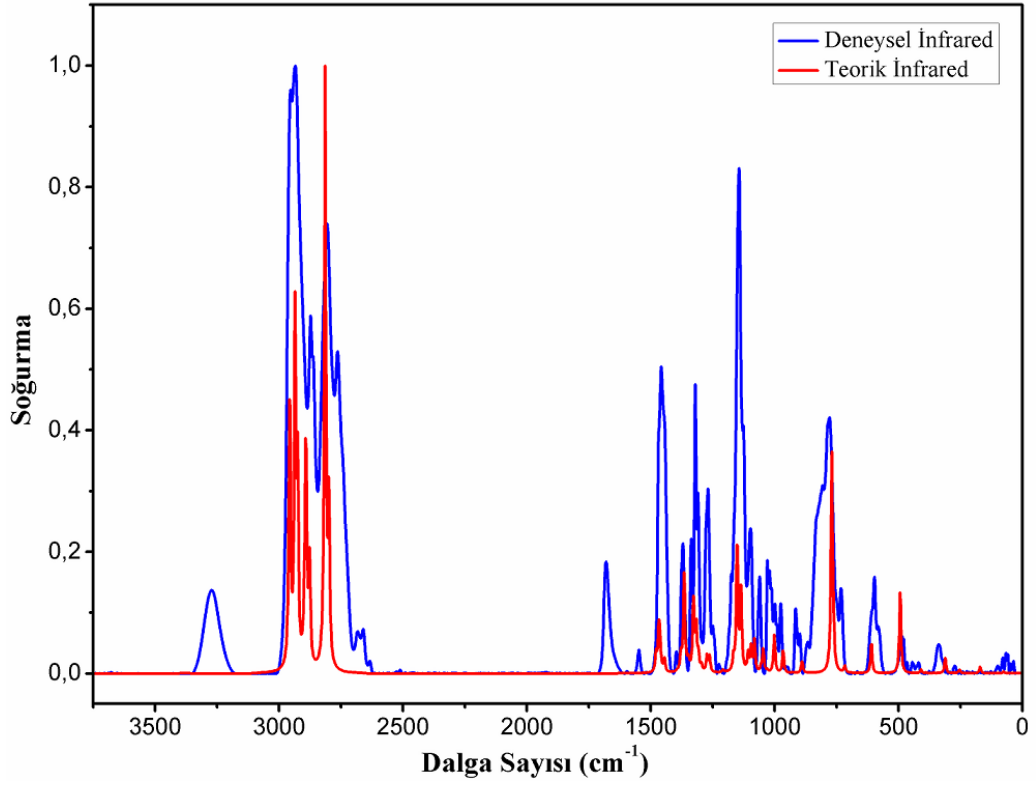
Şekil E2.4. 1cbpp molekülünün kloroform içerisinde deneysel ve teorik Raman spektrumları



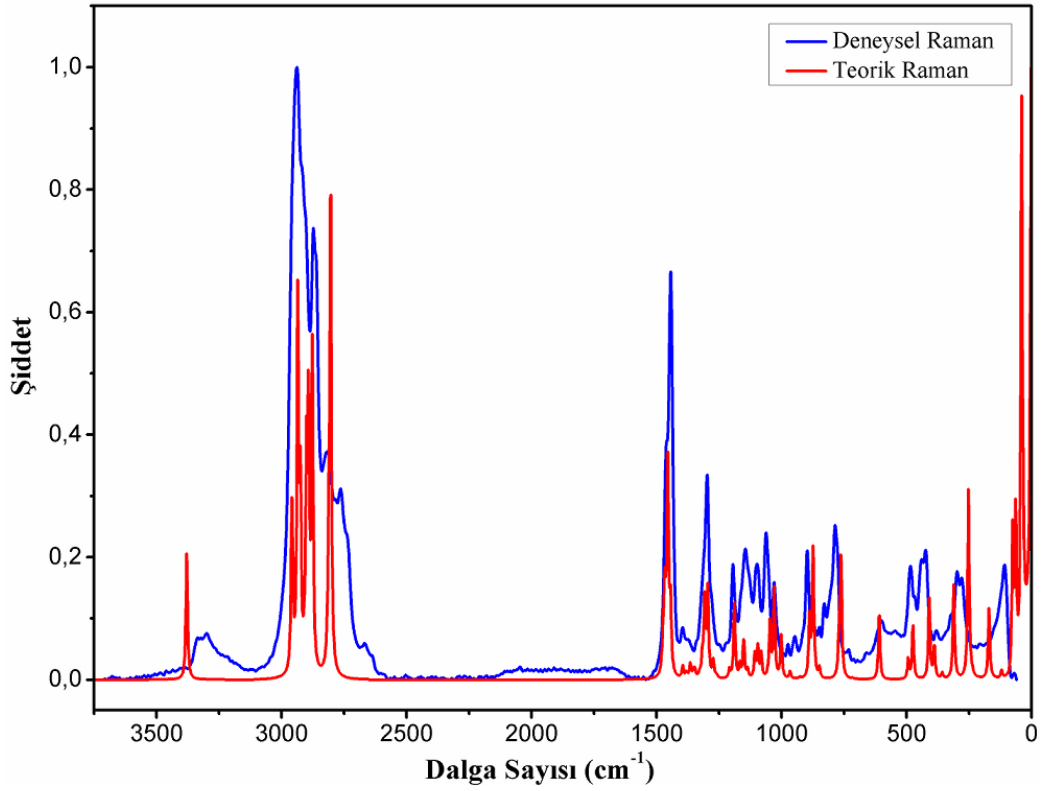
Şekil E2.5. *Icbpp* molekülünün dimetilsülfoksit içerisinde deneysel ve teorik infrared spektrumları



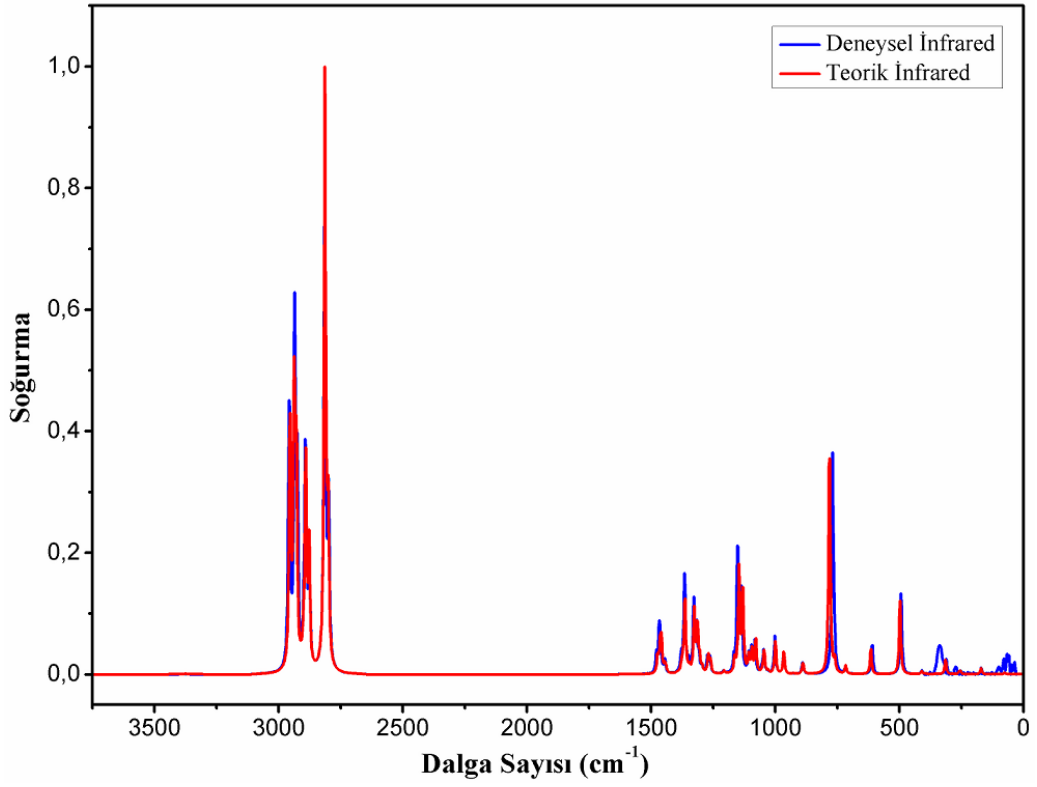
Şekil E2.6. *Icbpp* molekülünün dimetilsülfoksit içerisinde deneysel ve teorik Raman spektrumları



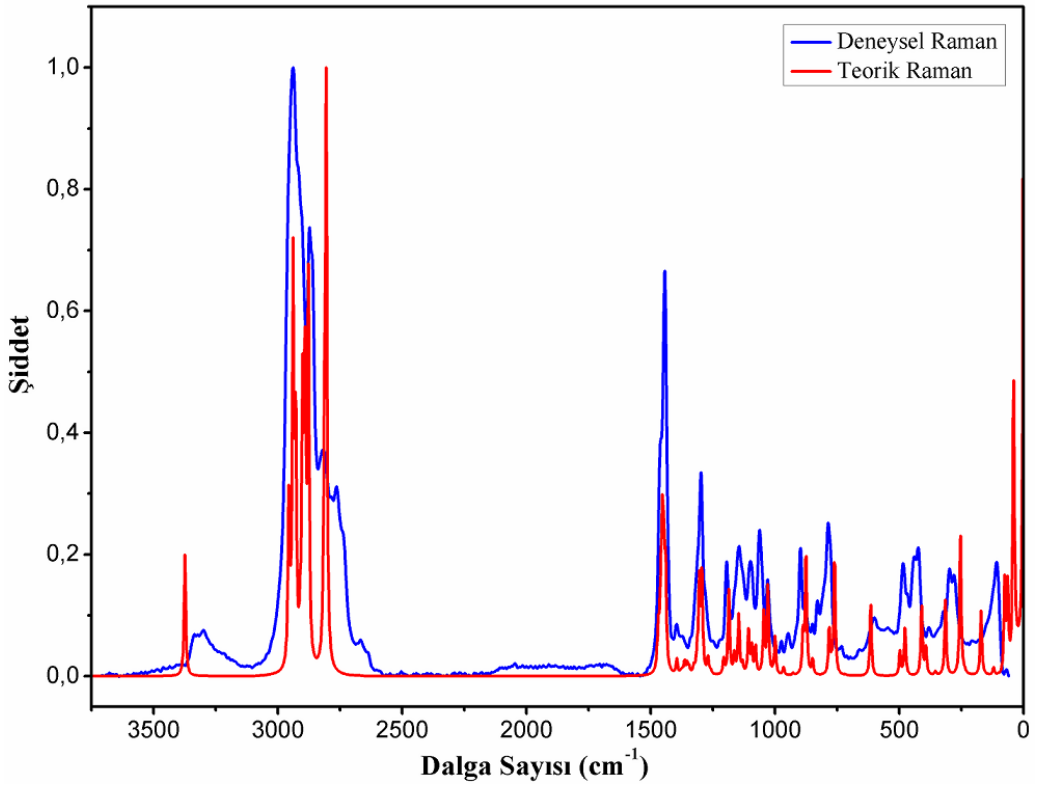
Şekil E2.7. 1bpp molekülünün gaz fazında deneysel ve teorik infrared spektrumları



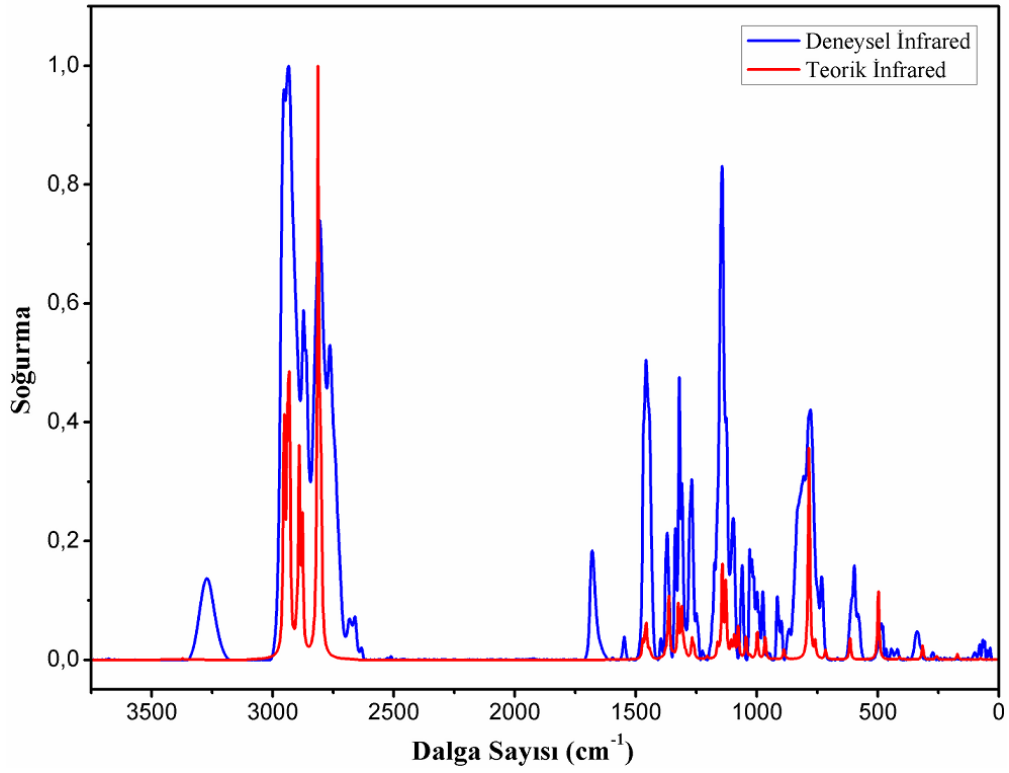
Şekil E2.8. 1bpp molekülünün gaz fazında deneysel ve teorik Raman spektrumları



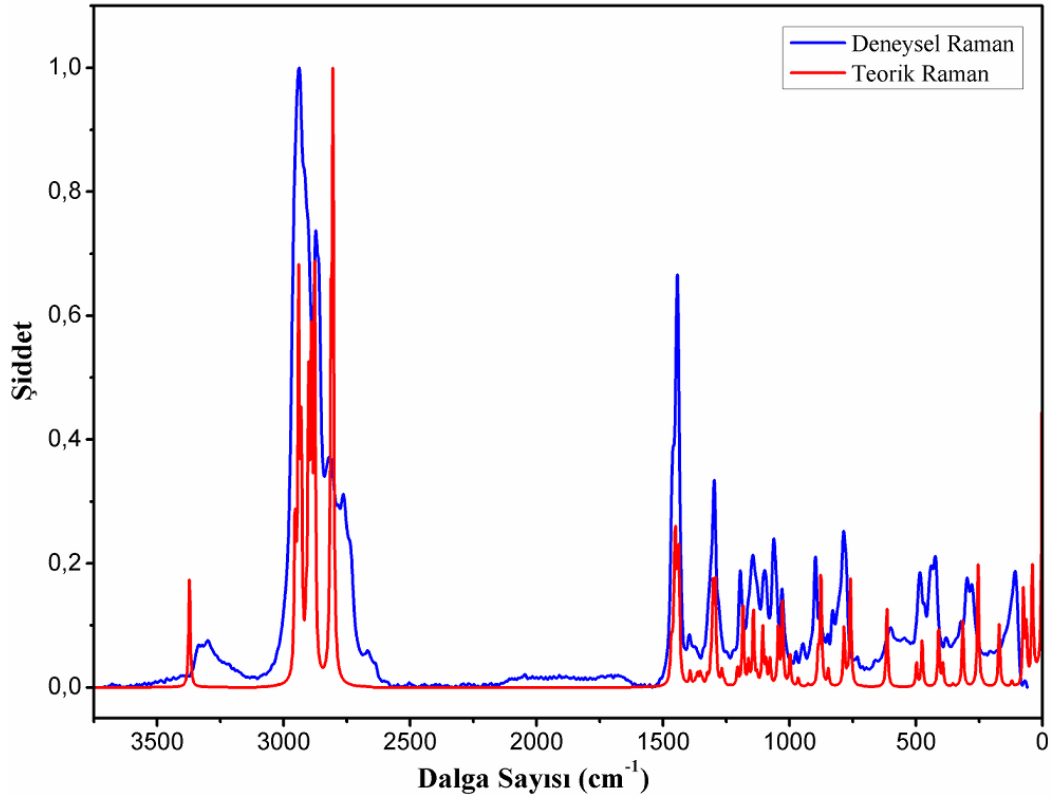
Şekil E2.9. *1bpp* molekülünün kloroform içerisinde deneysel ve teorik infrared spektrumları



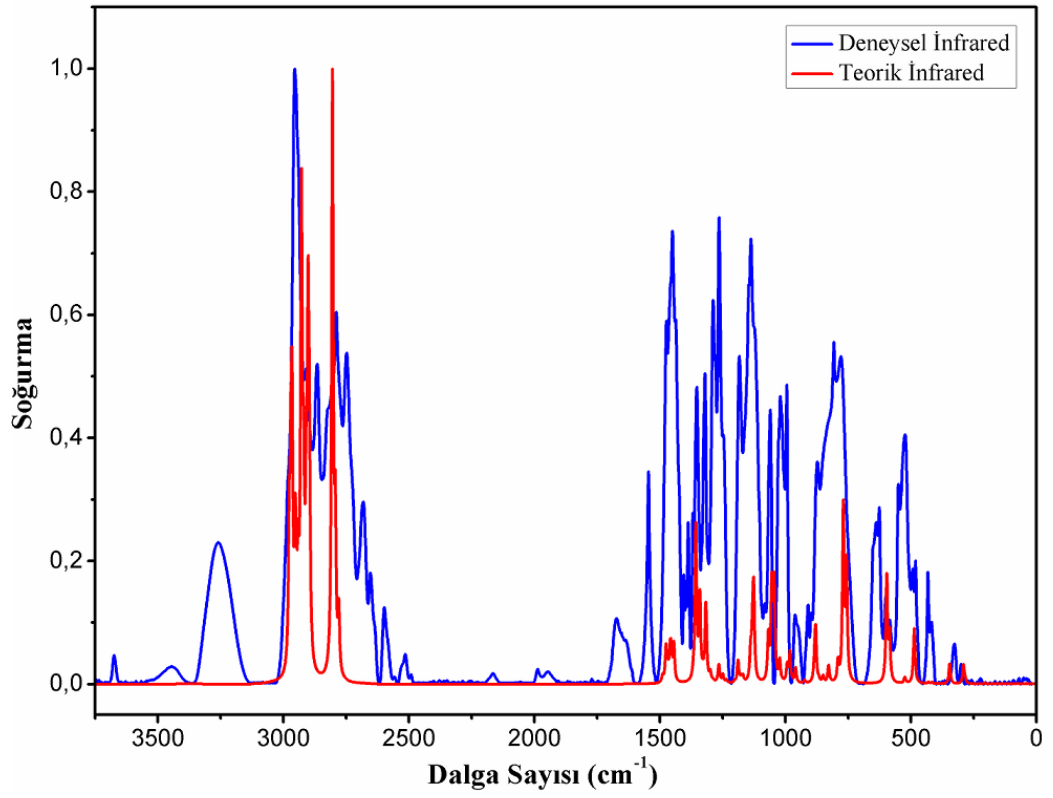
Şekil E2.10. *1bpp* molekülünün kloroform içerisinde deneysel ve teorik Raman spektrumları



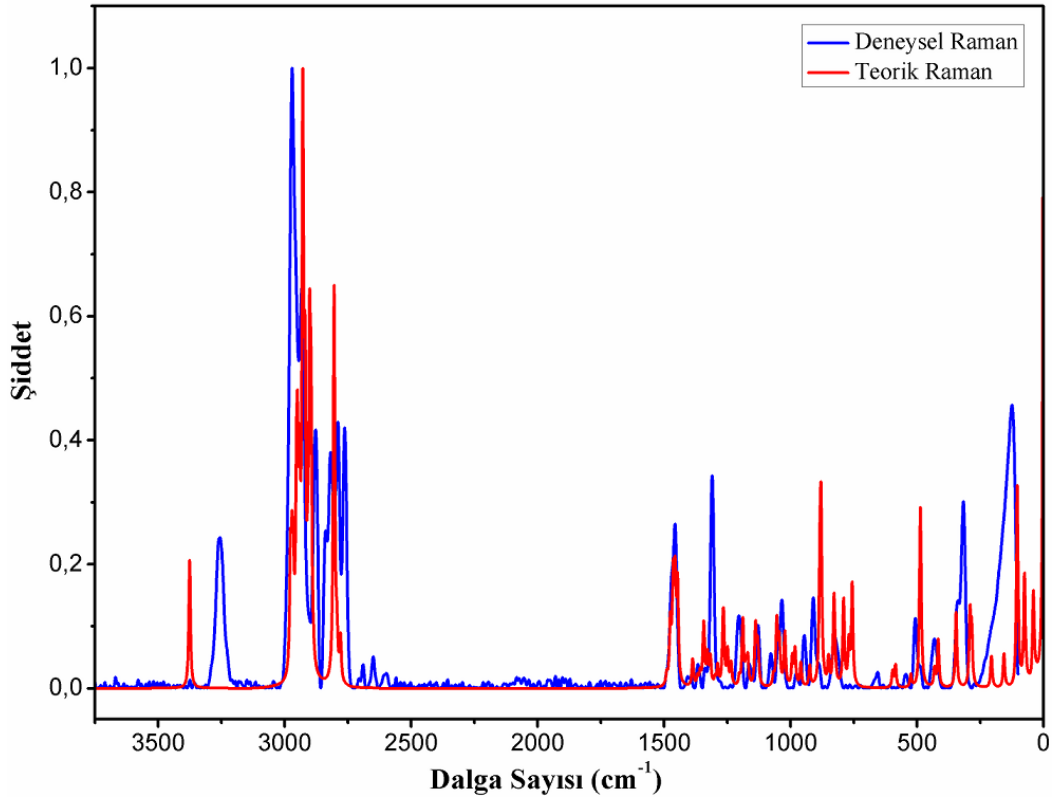
Şekil E2.11. 1bpp molekülünün dimetilsülfoksit içerisinde deneysel ve teorik infrared spektrumları



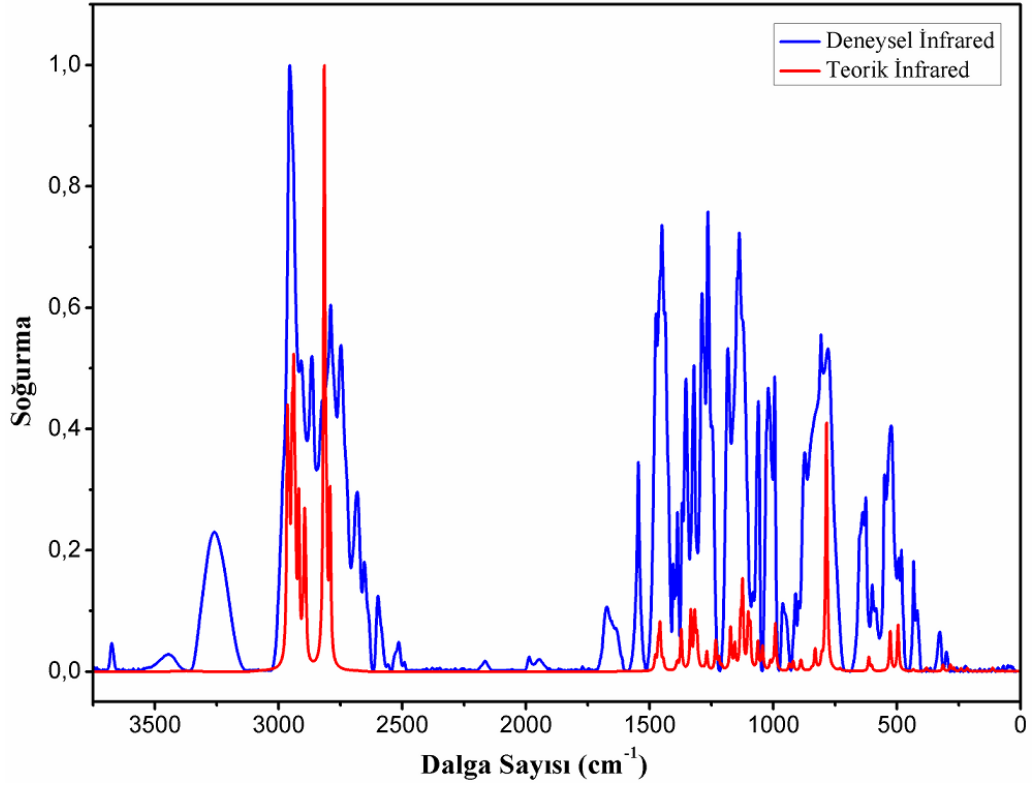
Şekil E2.12. 1bpp molekülünün dimetilsülfoksit içerisinde deneysel ve teorik Raman spektrumları



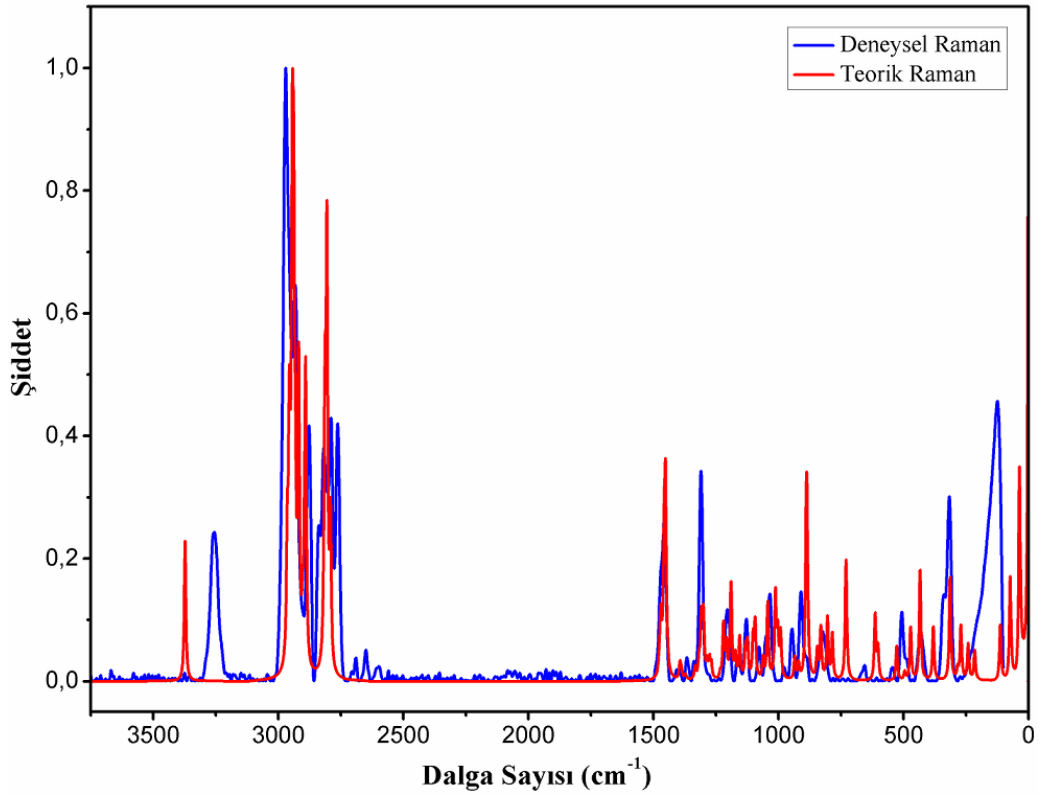
Şekil E2.13. *IcPPP* molekülünün gaz fazında deneysel ve teorik infrared spektrumları



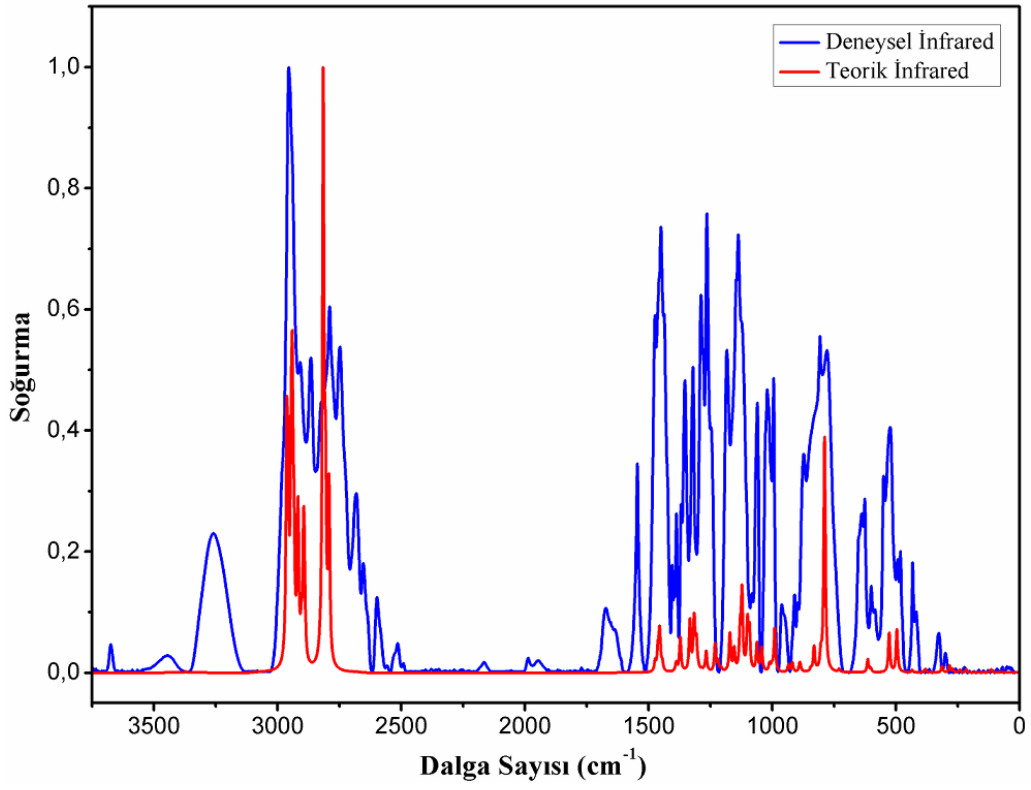
Şekil E2.14. *IcPPP* molekülünün gaz fazında deneysel ve teorik Raman spektrumları



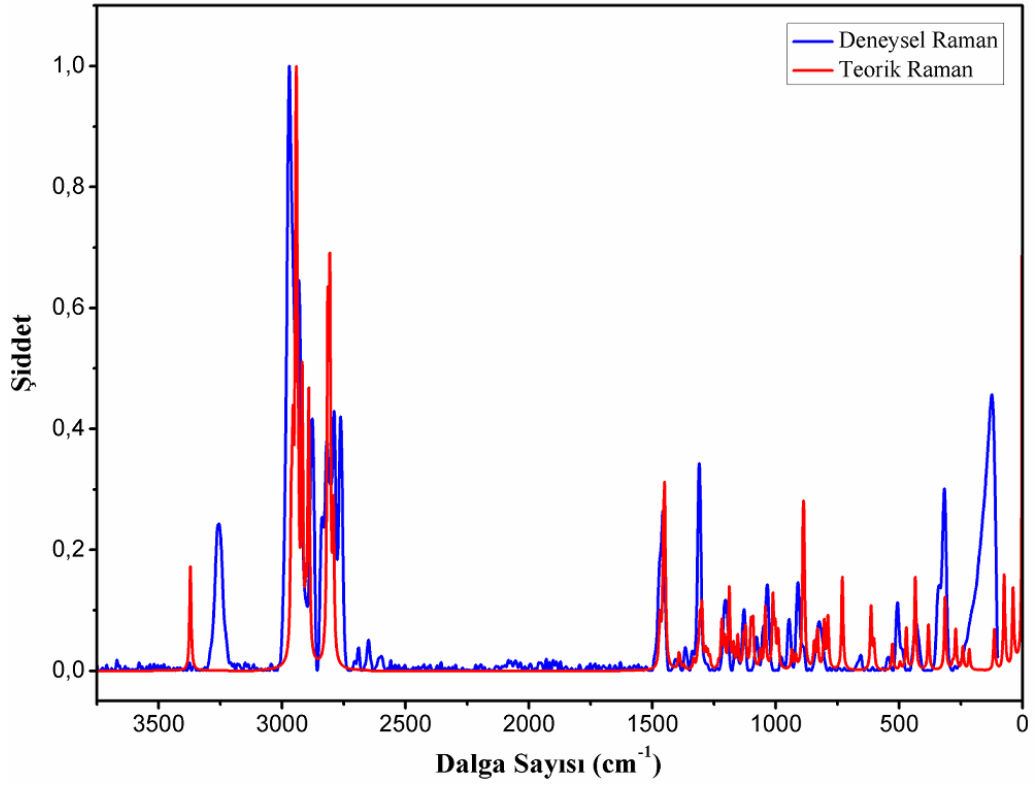
Şekil E2.15. 1cPPP molekülünün kloroform içerisinde deneysel ve teorik infrared spektrumları



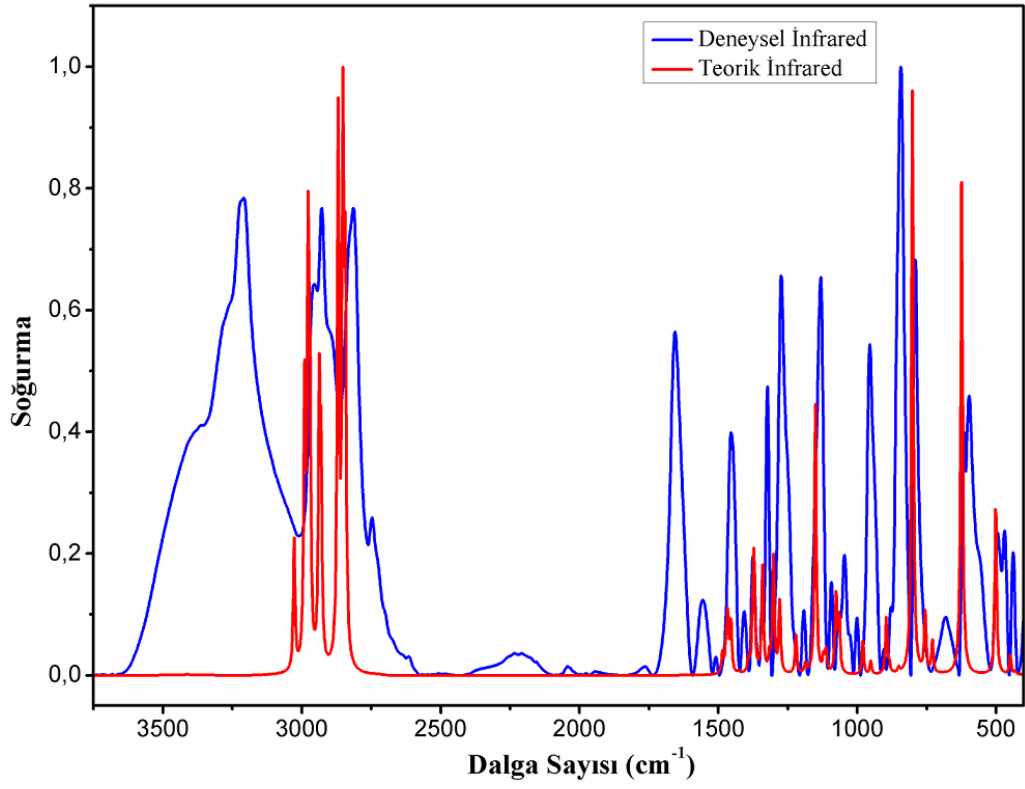
Şekil E2.16. 1cPPP molekülünün kloroform içerisinde deneysel ve teorik Raman spektrumları



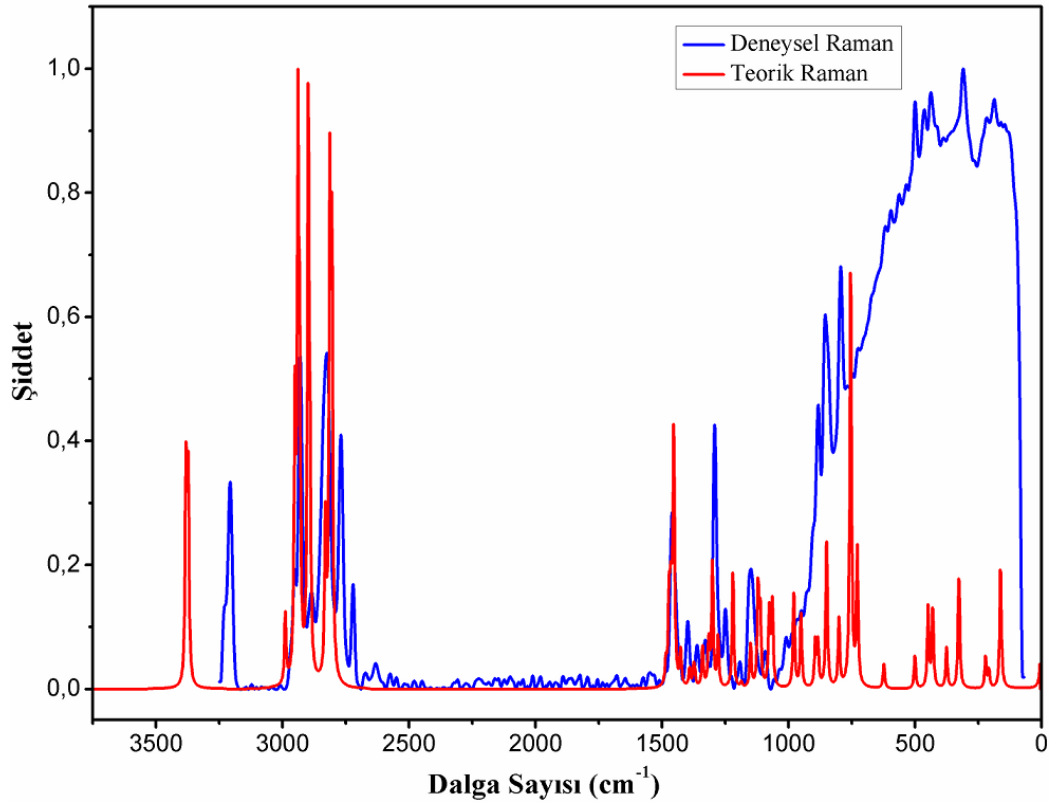
Şekil E2.17. 1cPPP molekülünün dimetilsülfoksit içerisinde deneysel ve teorik infrared spektrumları



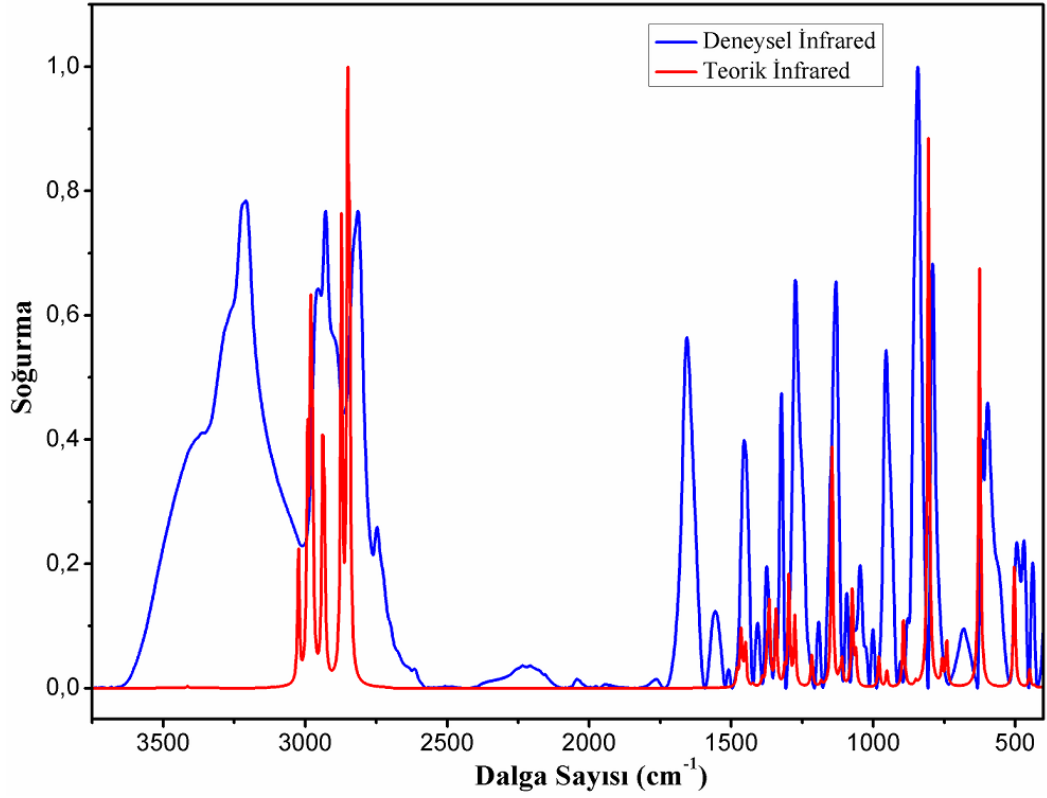
Şekil E2.18. 1cPPP molekülünün dimetilsülfoksit içerisinde deneysel ve teorik Raman spektrumları



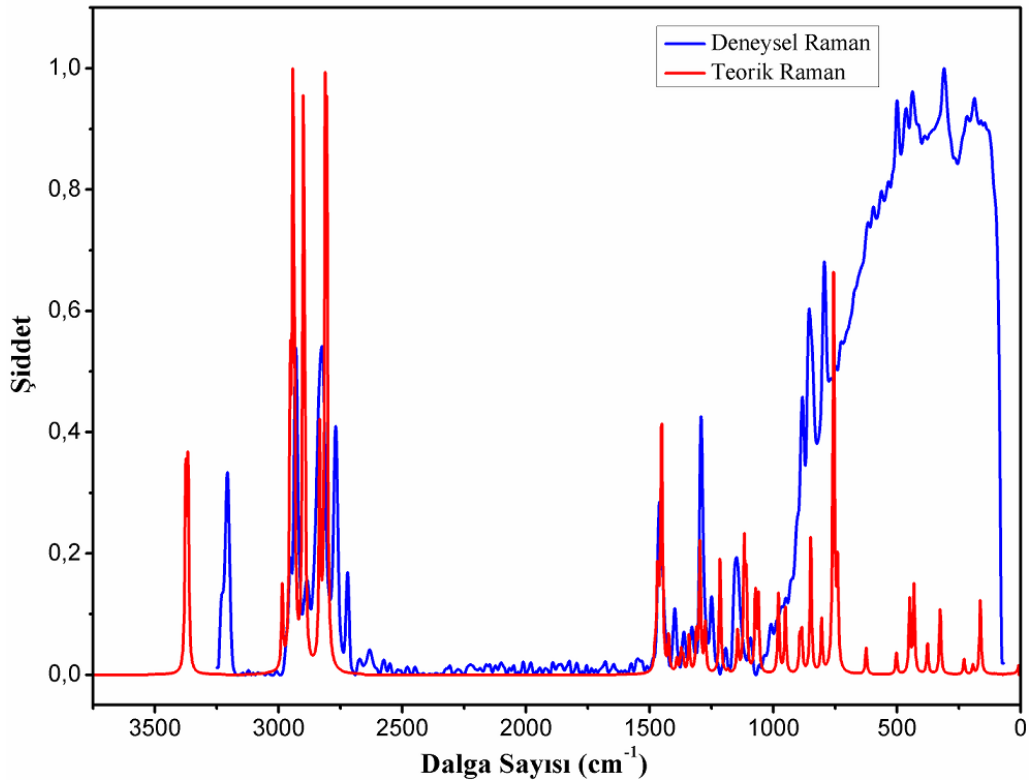
Şekil E2.19. 2mpp molekülünün gaz fazında deneysel ve teorik infrared spektrumları



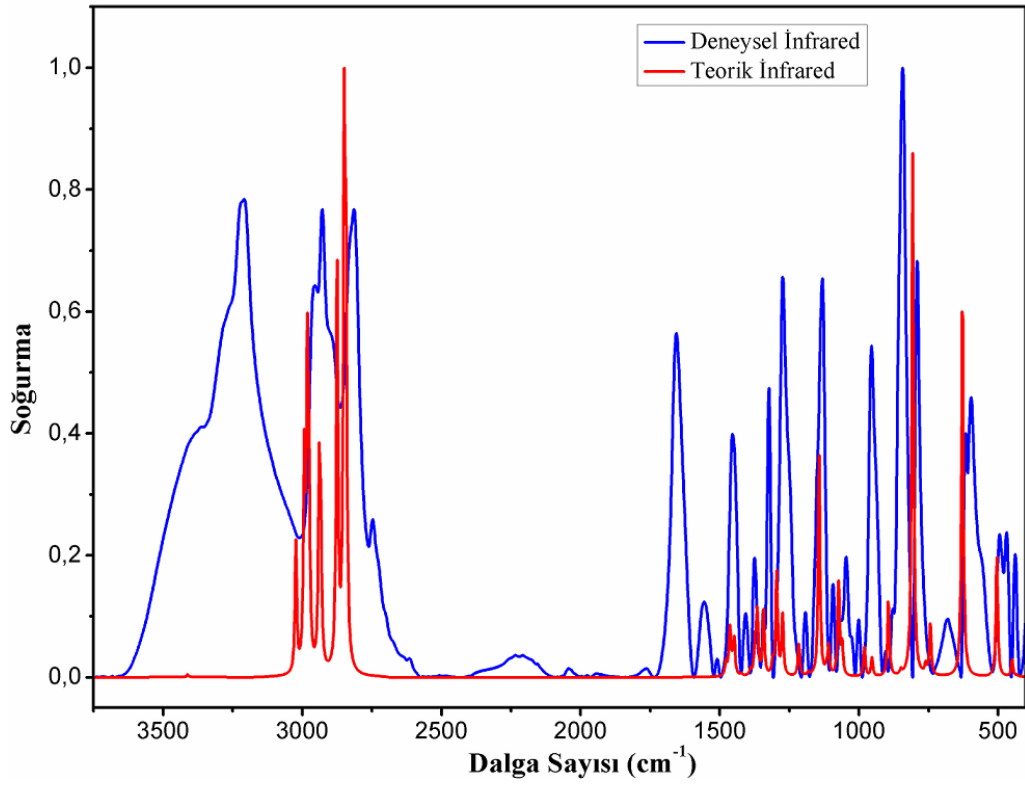
Şekil E2.20. 2mpp molekülünün gaz fazında deneysel ve teorik Raman spektrumları



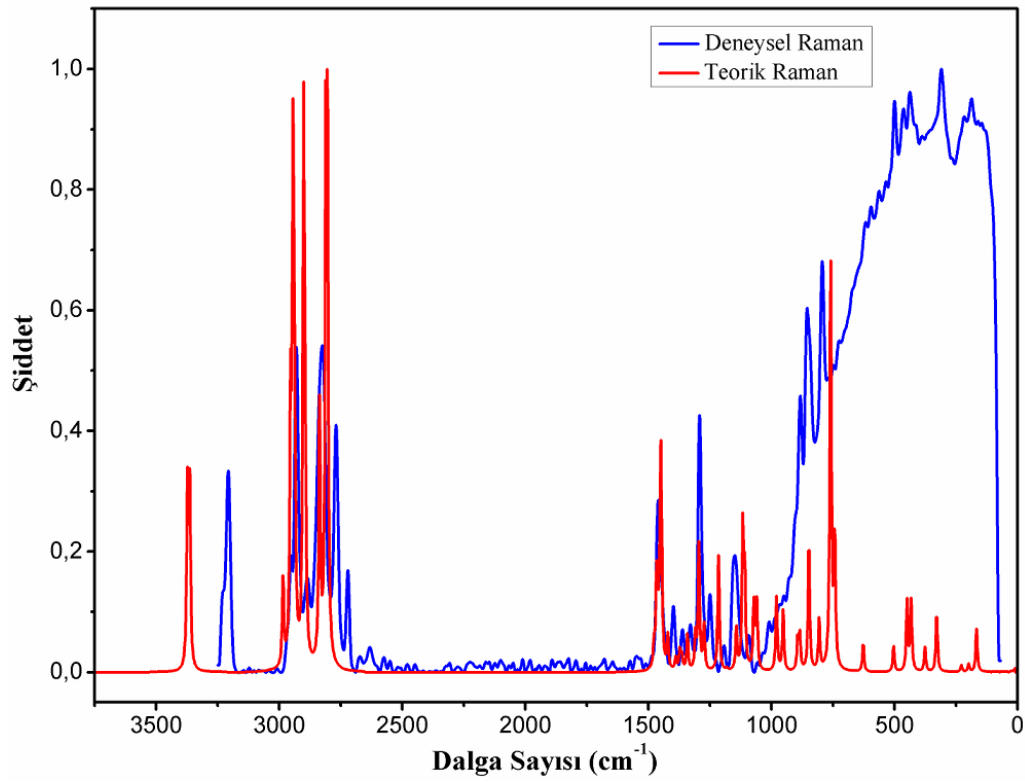
Şekil E2.21. *2mpp* molekülünün kloroform içerisinde deneysel ve teorik infrared spektrumları



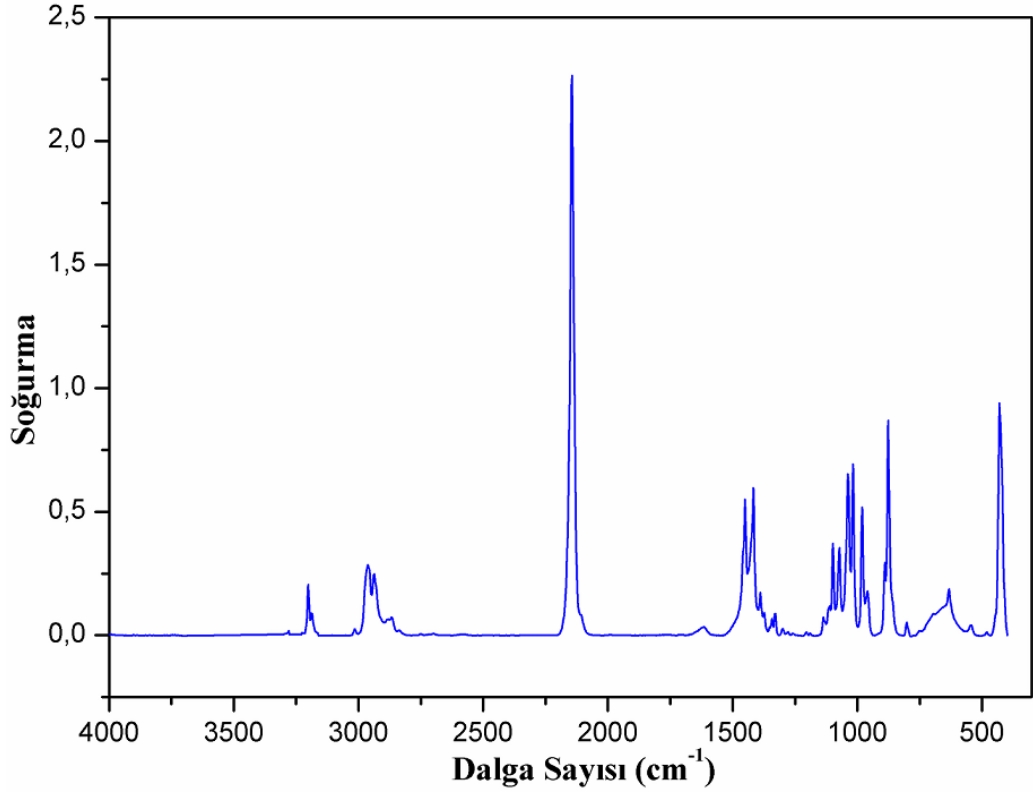
Şekil E2.22. *2mpp* molekülünün kloroform içerisinde deneysel ve teorik Raman spektrumları



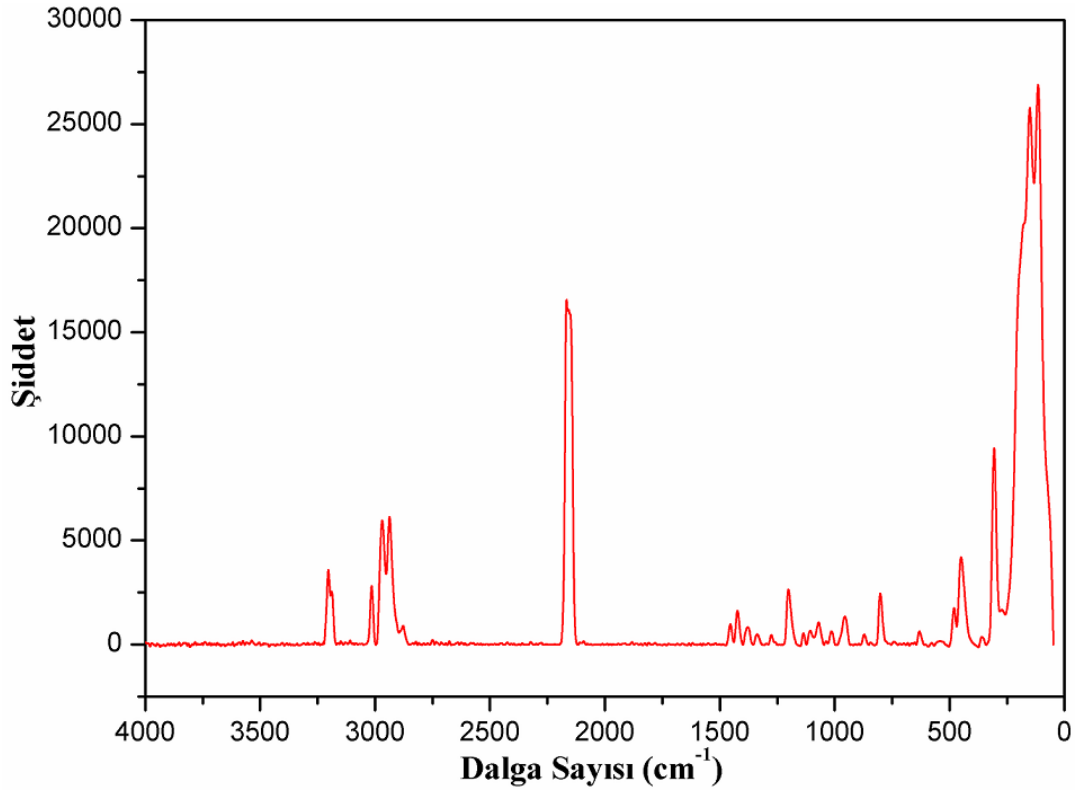
Şekil E2.23. 2mp molekülünün dimetilsülfoksit içerisinde deneysel ve teorik infrared spektrumları



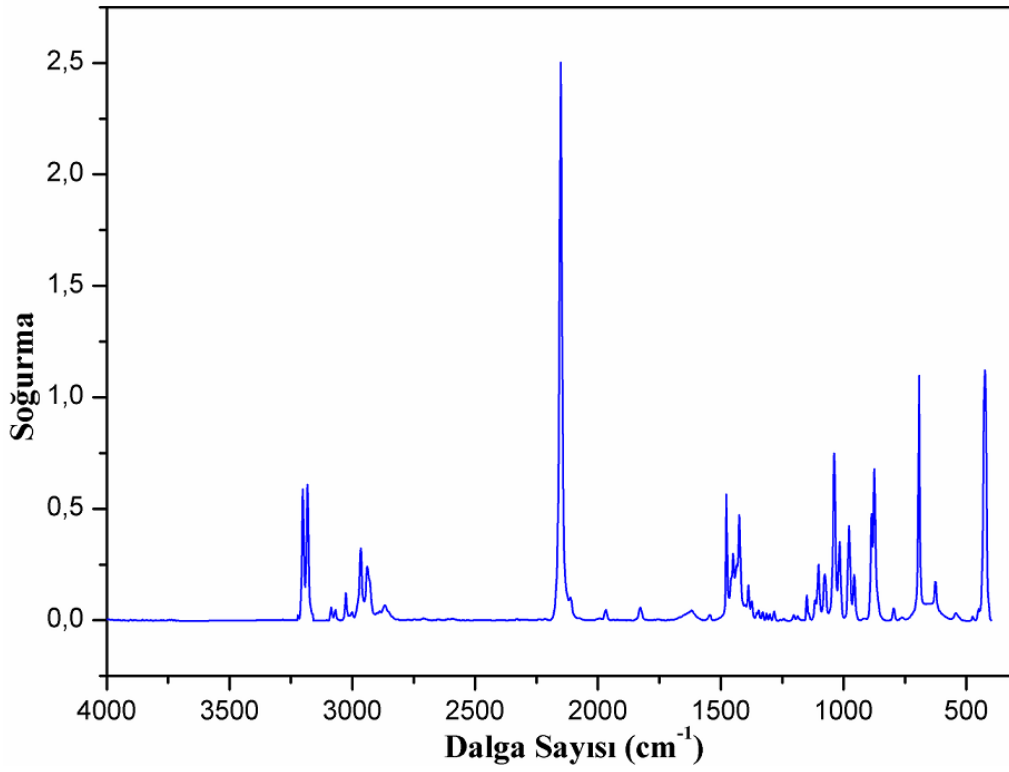
Şekil E2.24. 2mp molekülünün dimetilsülfoksit içerisinde deneysel ve teorik Raman spektrumları



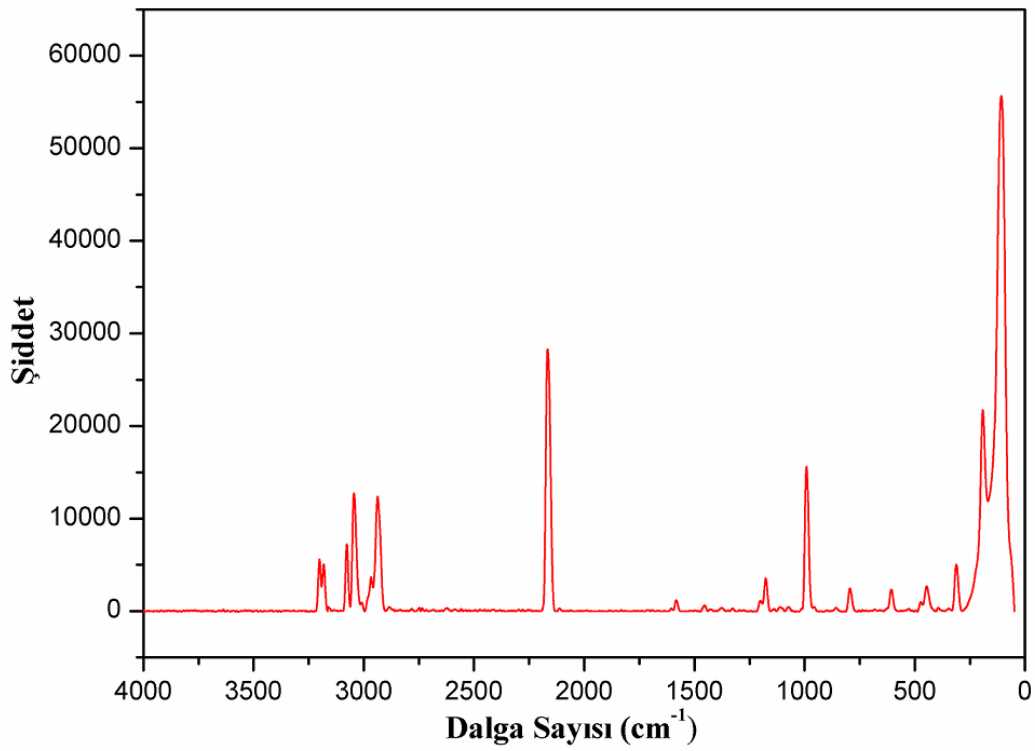
Şekil E2.25. 2mpp ligand molekülü ile elde edilen konak bileşiğinin infrared spektrumu



Şekil E2.26. 2mpp ligand molekülü ile elde edilen konak bileşiğinin Raman spektrumu



Şekil E2.27. 2mpp ligand molekülü ile elde edilen konak-konuk bileşiğinin infrared spektrumu



Şekil E2.28. 2mpp ligand molekülü ile elde edilen konak-konuk bileşiğinin Raman spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Özge BAĞLAYAN
Yabancı Dil : İngilizce
Doğum Yeri ve Yılı : Eskişehir / 1981
E-Posta : obaglayan@anadolu.edu.tr

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2000-2005, Anadolu Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Lisans.
- 2005-2008, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans.
- 2008-2017, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Doktora.
- 2005-..., Araştırma Görevlisi, Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü.

Yayımlar ve Bilimsel Faaliyetler:

Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayımlanan Makaleler

- Bağlayan, Ö., Kaya, M.F., Güneş, E., Şenyel, M., (2016). Vibrational spectra, DFT calculations, conformational stabilities and assignments of the fundamentals of the 1-butylpiperazine. *Journal of Molecular Structure*, 1122, 324-330.
- Öz, E., Altın, S., Demirel, S., Bayrı, A., Altın, E., Bağlayan, Ö., Avcı, S. (2016). Electrochemical effects and magnetic properties of B substituted LiCoO₂: Improving Li-battery performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 657, 835-847.
- Göde, F., Bağlayan, Ö., Güneri, E. (2015). P-Type Nanostructure PbS Thin Films Prepared By The Silar Method. *Chalcogenide Letters*, 12, (10), 519-528.
- Kariper, İ. A., Bağlayan, Ö., Göde, F. (2015). Fabrication and Optical Characterization of CdSe Thin Films Grown by Chemical Bath Deposition. *Acta Physica Polonica A*, 127, B219-B221.
- Bağlayan, Ö., Keşan, G., Parlak, C., Alver, Ö., Şenyel, M. (2014). Vibrational investigation of 1-cyclopentylpiperazine: A combined experimental and theoretical study. *Science China Physics, Mechanics & Astronomy*, 57,(9),1654-1661.
- Göde, F., Güneri, E., Bağlayan, Ö. (2014). Effect of tri-sodium citrate concentration on structural, optical and electrical properties of chemically deposited tin sulfide films. *Applied Surface Science*, 318, 227-233.

- Takcı, T.K., Şenadım Tüzemen, E., Kara, K., Yılmaz, S., Esen, R., Bağlayan, Ö. (2014). Influence of Al concentration on structural and optical properties of Al-doped ZnO thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 25, (5), 2078-2085.
- Bağlayan, Ö., Kaya, M. F., Parlak, C., Şenyel, M. (2012). DFT, FT-Raman and FT-IR investigations of 1-cyclobutylpiperazine. *Spectrochimica Acta A*, 90, 109-117.
- Keşan, G., Bağlayan, Ö., Parlak, C., Alver, Ö., Şenyel, M. (2012). FT-IR and Raman spectroscopic and quantum chemical investigations of some metal halide complexes of 1-phenylpiperazine. *Spectrochimica Acta A*, 88, 144-155.
- Parlak, C., Alver, Ö., Bağlayan, Ö. and Şenyel, M. (2008). Molecular structure, NMR analyses, density functional theory and ab initio Hartree-Fock calculations of 4,4'-diaminooctafluorobiphenyl. *Journal of Molecular Structure*, 891,(1-3), 151-156.

Uluslararası Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri Kitabında Basılan (Proceedings)

Bildiriler

- Bağlayan, Ö., Güneş, E., Kaya, M.F., Şenyel, M., *Conformation Stability, Halogen and Solvent Effects on C=O Stretching of 4-Halogenothiophene-2-Carbaldehyde*, 2nd International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, 26-30 October 2016, Skopje, Macedonia, 30/10/2016
- Bağlayan, Ö., Güneş, E., Kaya, M. F., Şenyel, M., *Conformation Stability, Halogen and Solvent Effects on C=O Stretching of 3-Halogenothiophene-2-Carbaldehyde*, 32. Uluslararası Fizik Kongresi, 6-9 Eylül 2016, Bodrum, Türkiye.
- Altın, S., Demirel, S., Öz, E., Bağlayan, Ö., Bayrı, A., Avcı, S., *Structural and magnetic properties of nano-sized SrCoO_{2.5}*, 12th International Nanoscience and Nanotechnology Conference, 3-5 June 2016, Kocaeli, TURKEY, 05/06/2016
- Bağlayan, Ö., Çolak, N., Süzen, Y., Şenyel, M., *DFT, FT-IR, and Raman Investigation of Schiff Base Derived From 2-amino-5,5,7,7-tetrahydrobenzol[b]thiophene-3-carbonitrile*, 4 th. Chemistry, Chemical Engineering and Chemical Process (CCECP 2016), 18 - 19 Ocak 2016, Singapur, 19/01/2016

- Bağlayan, Ö., Şenyel, M., *Theoretical and Experimental Vibrational Investigation of N,N Dimethylformamide*, 16 th. International Conference on Density Functional Theory and its Applications, 31 Ağustos- 4 Eylül 2015, Debrecen, Macaristan, 03/09/2015
- Güneş, E., Bağlayan, Ö., Parlak, C., Şenyel, M., *Halogen Effect Investigations on Molecular Structure of 5X-Thiphen-2-Carbaldhyde (X = H, F, Cl, Br or I)*, 9th International Physics Conference of the Balkan Physical Union – BPU9 , 24-27 Ağustos 2015 , Istanbul Üniversitesi, Istanbul , Türkiye, 27/08/2015.
- Şenadım Tüzemen, E., Kara, K., Elagöz, S., Esen, R., Bağlayan, Ö., *Influence of doping concentration on structural and optical properties of nitrogen doped ZnO thin films*, Turkish Physical Society 30. International Physics Congress, 2-5 Eylül 2013, İstanbul, Türkiye, 05/09/2013
- Bağlayan, Ö., Güneş, E., Kaya, M. F., Parlak, C., Şenyel, M., *DFT, FT-IR and Raman Investigation of 1-butylpiperazine*, XIIth International Conference on Molecular Spectroscopy, 8-12 Eylül 2013, Krakow, Poland, 08/09/2012
- Göde, F., Güneri, E., Bağlayan, Ö., *XRD, SEM, AFM, Raman Scattering and some optical properties of Tin Sulphide films*, Turkish Physical Society 29. International Physics Congress, 4-8 Eylül 2012, Bodrum, Türkiye, 06/09/2012
- Bağlayan, Ö., Keşan, G., Parlak, C., Şenyel, M., *DFT study of solvent effects on conformational equilibria and vibrational spectra of 4-(1-Pyrrolidinyl)piperazine*, 67th Ohio State University (OSU) International Symposium on Molecular Spectroscopy, 18 – 22 Haziran 2012, FB09, Columbus – Ohio, USA., 22/06/2012
- Bağlayan, Ö., Kaya, M.F., Parlak, C., Alver, Ö., Şenyel, M. *DFT, FT-RAMAN and FT-IR investigations of 1-cyclopentylpiperazine*, 67th Ohio State University (OSU) International Symposium on Molecular Spectroscopy, 18 – 22 Haziran 2012, FB10, P 254, Columbus – Ohio, USA., 22/06/2012
- Keşan, G., Bađlayan, Ö., Parlak, C., Alver Ö., Şenyel, M., *FT-IR and Raman spectroscopic and quantum chemical investigations of some metal halide complexes of 1-phenylpiperazine*, Biopolymers: Structure and Dynamics, A Biophysical Workshop (Proceedings), Page 27, 21-24 Ekim 2011, Nove Hradý, Czech Republic., 24/10/2011

- Bağlayan, Ö., Parlak, C., Şenyel, M., *DFT Study of Solvent Effects on Conformational Equilibria and Vibrational Spectra of 1-Cyclobutylpiperazine*, Ninth Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC 2011), Santiago de Compostela, Spain, 17-22 Temmuz 2011, 22/07/2011
- Bağlayan, Ö., Aytakin Aydın, M.T., Şenyel, M., *Vibrational Spectroscopic Studies on the Hofmann-Type Clathrates: $M(CBA)_2Pd(CN)_4 \cdot 2G$ ($M=Ni, Cd$ or Co ; $G=Benzene$)*, 30. European Congress of Molecular Spectroscopy (EUCMOS 2010), Florence, Italy, 29 Ağustos-3 Eylül 2010, PS-45, p 169, 03/09/2010

Ulusal Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri Kitabında Basılan Bildiriler

- Göde, F., Bağlayan, Ö., Güneri, E., Çelik, S., *Preparation and characterization of crystalline lead sulfide thin films produced by SILAR method: Influence of PH in the cationic precursor*, 10th Nanoscience and Nanotechnology Conference (NANOTR 10), 17-21 Haziran 2014, İstanbul, TURKEY, 20/06/2014
- Göde, F., Bağlayan, Ö., Güneri, E., *YS3: SILAR yöntemi kullanılarak elde edilen PbS ince filmler: XRD, Raman Spektroskopisi, SEM ve UV-Vis Spektroskopisi*, Adım Fizik Günleri-III, 17-18 Nisan 2014, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 18/04/2014
- Göde, F., Güneri, E., Bağlayan, Ö., Çelik, S., *Effect of tri-sodium citrate on some physical properties of chemically deposited Tin Sulfide films*, 9th Nanoscience and Nanotechnology Conference (NANOTR-9), 24-28 Haziran 2013, Erzurum, TURKEY, 27/06/2013

Projeler

- Şenyel, M. (Prj. Yürütücüsü), Bağlayan, Ö. Bazı Tiyofen Türevlerinin Konformasyonları ve Titreşim Spektrumları Üzerine Çözücü ve Halojen Etkisinin İncelenmesi, AÜBAP Projesi, 1503F103, 2015-
- Şenyel, M. (Prj. Yürütücüsü), Bağlayan, Ö. Bazı 2-Hidroksi-5-Metoksibenzoik Asit Türevli Bileşiklerin Yapılarının Spektroskopik ve Teorik Yöntemlerle İncelenmesi, A.Ü. Yayın Teşvik Projesi Projesi, 1306F170, 2013-2014.
- Şenyel, M. (Prj. Yürütücüsü), Bağlayan, Ö. 1-Heptanamin Molekülünün Konformasyonlarına Çözücü ve Halojen Etkisi İle NH Gerilme Titreşimlerine

Halojen Etkisinin Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi, A.Ü. Yayın Teşvik Projesi, 1403F083, 2014-2015.

Ödüller:

- Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Teşvik Ödülü, 2016.