



**T.C.**  
**SIVAS CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**1,3 – DİMETİL -5- (ARILAZO) -6- AMİNO-URASİL  
TÜREVLERİNİ İÇEREN AZO BOYAR MADDELERİN  
SOLVATOKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**AHMET TURAN EKİCİ**  
**(201592051488)**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. NİHAT KARAKUŞ**

**SIVAS**  
**Ağustos 2019**

Ahmet Turan Ekici'nin hazırladığı ve "1,3-DİMETİL-5-(ARİLAZO)-6-AMİNO-URASİL TÜREVLERİNİ İÇEREN AZO BOYAR MADDELERİN SOLVATOKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından KİMYA ANA BİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

**Doç. Dr. Nihat KARAKUŞ**  
Sivas Cumhuriyet Üniversitesi



**Jüri Üyesi**

**Prof. Dr. Adem ÖNAL**  
Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi



**Jüri Üyesi**

**Prof. Dr. Hülya YEKELER**  
Sivas Cumhuriyet Üniversitesi



Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak onaylanmıştır.

**Prof. Dr. Özlem Pelin CAN**

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul Edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.



Bütün hakları saklıdır.

Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© AHMET TURAN EKİCİ, 2019



Çalışma sırasında bana destek olan aileme ve biricik oğluma...

## ETİK

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

23.08.2019

AHMET TURAN EKİCİ

## TEŐEKKÜR

Çalıőmalarım süresince bilgi ve deneyimleri ile yoluma ışık tutan, her konuda yardımını esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Nihat KARAKUŞ'a sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Çalıőmalarım süresince bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren Dr. Öğr. Üyesi Goncagül SERDAROĞLU hocama ve her konuda en büyük desteği veren canım aileme en içten duygularımınla teőekkür ederim.



## ÖZET

# 1,3-DİMETİL-5-(ARİLAZO)-6-AMİNO-URASİL TÜREVLERİNİ İÇEREN AZO BOYAR MADDELERİN SOLVATOKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ahmet Turan EKİCİ

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Nihat KARAKUŞ

2019, 84+xiv sayfa

1,3-Dimetil-5-(arilazo)-6-aminourasil türevlerinin üç olası (azo-enamin-keto (T1), hidrazon-imin-keto (T2) ve azo-imin-enol (T3)) tautomerleri için denge moleküler geometrileri teorik olarak 6-31++G(d,p) temel set seviyesinde B3LYP ile DFT yöntemiyle optimize edildi. Tüm teorik hesaplamalar Linux tabanlı Gaussian 09 AML64L-Revision-C.01 paket programıyla gerçekleştirildi. Tautomerik yapıların çözücü faz geometri optimizasyonları, polarizable continuum model (PCM) kullanılarak aynı teori seviyesinde gerçekleştirildi. Tautomerlerin UV-görünür bölge spektrumlarını elde etmek için Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teori (TD-DFT) yöntemi kullanıldı. Farklı çözücülerde; UV-görünür bölge uyarılma enerjileri, elektronik geçişler, ossilatör kuvvetleri ve absorpsiyon maksimum dalga boyları teorik olarak TD-DFT yöntemiyle hesaplandı. Aynı zamanda, her bir tautomerin UV-görünür bölge spektrumu üzerine substituent etkileri tüm fazlarda tartışıldı. Molekül içi yük transferi ve delokalizasyonun varlığı ile verici alıcı moleküler orbitaller (MO) arasındaki etkileşimler doğal bağ orbital analizi (NBO) yardımıyla tahmin edildi ve tartışıldı.

T1, T2 ve T3 tautomerlerinin solvatokromik davranışları farklı çözücülerdeki maksimum absorpsiyon dalga boylarına göre değerlendirildi. Ayrıca, sertlik, yumuşaklık ve elektronegatiflik gibi moleküler parametreler HOMO ve LUMO enerjilerinden elde edildi. Elde Edilen sonuçlar mevcut deneysel ve teorik veriler arasında iyi bir uyumun olduğunu gösterdi.

**Anahtar kelimeler:** Tautomerik Denge, Solvatokromizm, DFT/TD-DFT, Substituent Etkisi, Azo Boyar Madde, Azo-hidrazon tautomerizm

## ABSTRACT

### INVESTIGATION OF SOLVATOCHROMIC PROPERTIES OF AZO DYES CONTAINING 1-3-DIMETHYL-5-(ARYLAZO)-6-AMINO- URACIL DERIVATIVES

AHMET TURAN EKİCİ

Master of Science Thesis

Department of Chemistry

Supervisor: Doç. Dr. Nihat KARAKUŞ

2019, 84+xiv pages

The equilibrium molecular geometries for three possible tautomers of 1,3-dimethyl-5-(arylaZO)-6-aminouracil derivatives (azo-enamine-keto (T1), hydrazone-imine-keto (T2) and azo-imine-enol (T3)) were optimized with the theoretical DFT method by B3LYP at 6-31++G(d,p) basis set level. All theoretical calculations were performed by using Linux-based Gaussian 09W program package. The solution phase geometry optimizations of tautomeric structures were carried out at the same theory level as polarizable continuum model (PCM). The Time-Dependent Density Functional Theory (TD-DFT) method was used to obtain the UV-visible absorption spectrum of tautomers. The UV-visible excitation energies, electronic transitions, oscillator strengths and wavelengths of absorption maxima in different solvents were calculated with the theoretically TD-DFT method. The substituent effects on the UV-visible absorption spectra of each tautomer were also discussed all phases. The extent of delocalization and intermolecular charge transfer were estimated and discussed in terms of natural bond orbital (NBO) analysis and second order perturbation interactions between donor and acceptor molecular orbitals (MO).

The solvatochromic behaviors of T1, T2 and T3 tautomers were evaluated with respect to the wavelengths of absorption maxima in different solvents. Besides, molecular parameters like hardness, softness and electronegativity each tautomer were obtained from HOMO and LUMO energies. Obtained results indicate there is a good agreement between the available experimental and theoretical data.

**Keywords:** Tautomeric Equilibrium, Solvatochromism, DFT/TD-DFT, Substituent Effect, Azo Dye, Azo-hydrazone Tautomerism



## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	vii
ABSTRACT.....	viii
İÇİNDEKİLER .....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
1.1. Azo Boyar Maddeler Hakkında Genel Bilgiler .....	1
1.2. 1,3-Dimetil-5-(Arlazo)-6-Amino-Urasil Azo Boyar Maddeler.....	3
1.3. Ultraviyole (Morötesi) / Visible (Görünür Bölge) Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi (Elektronik Spektroskopi) .....	5
1.4. Kromizm Ve Solvatokromizm.....	9
1.5. Bu Konuda Daha Önce Yapılmış Çalışmalar .....	11
1.6. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı .....	14
<b>2. YÖNTEM VE TEKNİKLER</b> .....	16
2.1. Moleküler Orbital (MO) Kuramı .....	16
2.2. Ab Initio Moleküler Orbital Yöntemleri.....	19
2.2.1. Møller-Plesset Pertürbasyon Teori (MP).....	22
2.2.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teori (Density Functional Theory DFT) .....	23
2.3. Temel Setler.....	26
2.3.1. Minimal Temel Setler .....	26
2.3.2. Split Valans Temel Setler .....	27
2.3.3. Polarize Temel Setler.....	27
2.3.4. Diffuse fonksiyonları içeren temel setler.....	28
2.4. Çözücü Fazı Hesaplamalarında Kullanılan Yaklaşımlar .....	28
2.5. Doğal Bağ Orbital (Natural Bond Orbital, NBO) Analizi.....	30

2.6. Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teori (Time-Dependent Density Functional Theory, TD-DFT).....	30
2.7. Hesaplama Yöntemi.....	31
<b>3. BULGULAR</b> .....	<b>33</b>
3.1. Bu Çalışmada İncelenen 1,3-Dimetil-5-(Arlazo)-6-Aminourasil Türevlerinin Molekül Yapıları Ve Olası Tautomerleri .....	33
3.2. Gaz Fazı Ve Farklı Çözücü Ortamlarında Azo-Enamin-Keto (T1) Tautomerlerine Ait Bulgular .....	34
3.3. Gaz Fazı Ve Farklı Çözücü Ortamlarında Hidrazon-İmin-Keto (T2) Tautomerlerine Ait Bulgular .....	46
3.4. Gaz Fazı Ve Farklı Çözücü Ortamlarında Azo-İmin-Enol Tautomerlerine (T3) Tautomerlerine Ait Bulgular .....	58
<b>4. TARTIŞMA VE SONUÇ</b> .....	<b>68</b>
<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>77</b>
<b>ÖZ GEÇMİŞ</b> .....	<b>84</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b>Şekil 1.1.</b> 1,3-Dimetil-6-amino-2,4-pirimidin-2,4-dion .....	3
<b>Şekil 1.2.</b> 1,3-Dimetil-5-(arilazo)-6-amino-urasil türevlerinin sentez şeması.....	4
<b>Şekil 1.3.</b> İncelenen 1,3-Dimetil-5-(arilazo)-6-amino-urasil türevlerine ait olası tautomerler .....	5
<b>Şekil 1.4.</b> Elektronik moleküler enerji seviyeleri .....	8
<b>Şekil 1.5.</b> Absorpsiyon bant şiddetinin ve dalga boyu maksimum kaymaları[27].....	9
<b>Şekil 3 1.</b> Azo boyar maddelerin IUPAC adları .....	33
<b>Şekil 3 2.</b> İncelenen Azo-enamin-keto (T1) tautomerlerinin molekül geometrileri .....	34
<b>Şekil 3 3.</b> Azo-enamin-keto tautomerlerine (T1) ait optimize yapılar ve HOMO- LUMO Moleküler orbitalleri .....	35
<b>Şekil 3 4.</b> İncelenen hidrazon-imin-keto (T2) tautomerlerinin molekül geometrileri ....	46
<b>Şekil 3. 5.</b> Hidrazon-imin-keto tautomerlerine (T2) ait optimize yapılar ve HOMO- LUMO moleküler orbitalleri.....	47
<b>Şekil 3.6.</b> İncelenen Azo-imin-enol tautomerlerine (T3) tautomerlerinin molekül geometrileri .....	58
<b>Şekil 3.7.</b> Azo-imin-enol tautomerlerine (T3) ait optimize yapılar ve HOMO-LUMO Moleküler orbitalleri .....	59

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 1.1.</b> Bazı Kromizm tipleri ve ilgili çevresel faktörler.....	10
<b>Çizelge 3 1.</b> Azo-enamin-keto tautomerlerine (T1) ait HOMO, LUMO, Enerji aralığı, dipol moment, sertlik, yumuşaklık, elektronegatiflik ve toplam elektronik enerji değerleri .....	36
<b>Çizelge 3 2.</b> Azo-enamin-keto tautomerlerine (T1) ait Doğal Bağ Orbital analizi sonucu elde edilen verici (i) ve alıcı (j) moleküler orbitallerinin doluluk oranları ve kararlılık enerji değerleri.....	38
<b>Çizelge 3 3.</b> X=CH <sub>3</sub> bağlı grup içeren azo-enamin-keto tautomerlerine (T1) ait Doğal Bağ Orbital analizi sonucu elde edilen verici (i) ve alıcı (j) moleküler orbitallerinin doluluk oranları ve kararlılık enerjileri .....	39
<b>Çizelge 3 4.</b> X= -Cl bağlı grup içeren azo-enamin-keto tautomerlerine (T1) ait Doğal Bağ Orbital analizi sonucu elde edilen verici (i) ve alıcı (j) moleküler orbitallerinin doluluk oranları ve kararlılık enerji değerleri .....	40
<b>Çizelge 3 5.</b> X= -NO <sub>2</sub> bağlı grup içeren azo-enamin-keto tautomerlerine (T1) ait Doğal Bağ Orbital analizi sonucu elde edilen verici (i) ve alıcı (j) moleküler orbitallerinin doluluk oranları ve kararlılık enerji değerleri .....	41
<b>Çizelge 3 6.</b> X= H azo-enamin-keto tautomerlerine (T1)singlet-singlet uyarılma enerjileri ( $\Delta E$ , eV), maksimum dalga boyu ( $\lambda_{\text{maks}}$ , nm), osilator kuvveti (f), molecular orbital katkısı (% MO) .....	42
<b>Çizelge 3 7.</b> X=CH <sub>3</sub> bağlı grup içeren azo-enamin-keto tautomerlerine (T1)singlet-singlet uyarılma enerjileri ( $\Delta E$ , eV), maksimum dalga boyu ( $\lambda_{\text{maks}}$ , nm), osilator kuvveti (f), molecular orbital katkısı (% MO) .....	43
<b>Çizelge 3 8.</b> X=Cl bağlı grup içeren azo-enamin-keto tautomerlerine (T1)singlet-singlet uyarılma enerjileri ( $\Delta E$ , eV), maksimum dalga boyu ( $\lambda_{\text{maks}}$ , nm), osilator kuvveti (f), molecular orbital katkısı (% MO) .....	44
<b>Çizelge 3 9.</b> X=-NO <sub>2</sub> bağlı grup içeren azo-enamin-keto tautomerlerine (T1)singlet-singlet uyarılma enerjileri ( $\Delta E$ , eV), maksimum dalga boyu ( $\lambda_{\text{maks}}$ , nm), osilator kuvveti (f), molecular orbital katkısı (% MO) .....	45

<b>Çizelge 3 10.</b> Hidrazon-imin-keto tautomerlerine (T2) ait HOMO, LUMO, Enerji aralığı, dipol moment, sertlik, yumuşaklık, elektronegatiflik ve toplam elektronik enerji değerleri .....	48
<b>Çizelge 3 11.</b> X=H Hidrazon-imin-keto tautomerlerine (T2) ait Doğal Bağ Orbital analizi sonucu elde edilen verici (i) ve alıcı (j) moleküler orbitallerinin doluluk oranları ve kararlılık enerji değerleri .....	50
<b>Çizelge 3 12.</b> X=CH <sub>3</sub> Hidrazon-imin-keto tautomerlerine (T2) ait Doğal Bağ Orbital analizi sonucu elde edilen verici (i) ve alıcı (j) moleküler orbitallerinin doluluk oranları ve kararlılık enerji değerleri .....	51
<b>Çizelge 3 13.</b> X=Cl Hidrazon-imin-keto tautomerlerine (T2) ait Doğal Bağ Orbital analizi sonucu elde edilen verici (i) ve alıcı (j) moleküler orbitallerinin doluluk oranları ve kararlılık enerji değerleri .....	52
<b>Çizelge 3 14.</b> X= -NO <sub>2</sub> hidrazon-imin-keto tautomerlerine (T2) ait Doğal Bağ Orbital analizi sonucu elde edilen verici (i) ve alıcı (j) moleküler orbitallerinin doluluk oranları ve kararlılık enerji değerleri .....	53
<b>Çizelge 3 15.</b> X= H hidrazon-imin-keto tautomerlerine (T2) uyarılma enerjileri ( $\Delta E$ , eV), maksimum dalga boyu ( $\lambda_{\text{maks}}$ , nm), osilator kuvveti ( $f$ ), molecular orbital katkısı (% MO) .....	54
<b>Çizelge 3 16.</b> X= CH <sub>3</sub> hidrazon-imin-keto tautomerlerine (T2) uyarılma enerjileri ( $\Delta E$ , eV), maksimum dalga boyu ( $\lambda_{\text{maks}}$ , nm), osilator kuvveti ( $f$ ), molecular orbital katkısı (% MO) .....	55
<b>Çizelge 3 17.</b> X= Cl hidrazon-imin-keto tautomerlerine (T2) uyarılma enerjileri ( $\Delta E$ , eV), maksimum dalga boyu ( $\lambda_{\text{maks}}$ , nm), osilator kuvveti ( $f$ ), molecular orbital katkısı (% MO) .....	56
<b>Çizelge 3 18.</b> X= NO <sub>2</sub> hidrazon-imin-keto tautomerlerine (T2) uyarılma enerjileri ( $\Delta E$ , eV), maksimum dalga boyu ( $\lambda_{\text{maks}}$ , nm), osilator kuvveti ( $f$ ), molecular orbital katkısı (% MO) .....	57
<b>Çizelge 3 19.</b> Azo-imin-enol tautomerlerine (T3) ait HOMO, LUMO, Enerji aralığı, dipol moment, sertlik, yumuşaklık, elektronegatiflik ve toplam elektronik enerji değerleri .....	60

- Çizelge 3 20.** X= H azo-imin-enol tautomerlerine (T3) ait Doğal Bağ Orbital analizi sonucu elde edilen verici (i) ve alıcı (j) moleküler orbitallerinin doluluk oranları ve kararlılık enerji değerleri ..... 62
- Çizelge 3 21.** X= -CH<sub>3</sub> azo-imin-enol tautomerlerine (T3) ait Doğal Bağ Orbital analizi sonucu elde edilen verici (i) ve alıcı (j) moleküler orbitallerinin doluluk oranları ve kararlılık enerji değerleri.....63
- Çizelge 3 22.** X= -Cl azo-imin-enol tautomerlerine (T3) ait Doğal Bağ Orbital analizi sonucu elde edilen verici (i) ve alıcı (j) moleküler orbitallerinin doluluk oranları ve kararlılık enerji değerleri ..... 64
- Çizelge 3 23.** X= -NO<sub>2</sub> azo-imin-enol tautomerlerine (T3) ait Doğal Bağ Orbital analizi sonucu elde edilen verici (i) ve alıcı (j) moleküler orbitallerinin doluluk oranları ve kararlılık enerji değerleri ..... 65
- Çizelge 3 24.** X=H azo-imin-enol tautomerlerine (T3) uyarılma enerjileri ( $\Delta E$ , eV), maksimum dalga boyu ( $\lambda_{\text{maks}}$ , nm), osilator kuvveti ( $f$ ), molecular orbital katkısı (% MO) ..... 66
- Çizelge 3 25.** X=-CH<sub>3</sub> azo-imin-enol tautomerlerine (T3) uyarılma enerjileri ( $\Delta E$ , eV), maksimum dalga boyu ( $\lambda_{\text{maks}}$ , nm), osilator kuvveti ( $f$ ), molecular orbital katkısı (% MO) ..... 66
- Çizelge 3 26.** X=-Cl azo-imin-enol tautomerlerine (T3) uyarılma enerjileri ( $\Delta E$ , eV), maksimum dalga boyu ( $\lambda_{\text{maks}}$ , nm), osilator kuvveti ( $f$ ), molecular orbital katkısı (% MO) ..... 67
- Çizelge 3 27.** X=-NO<sub>2</sub> azo-imin-enol tautomerlerine (T3) uyarılma enerjileri ( $\Delta E$ , eV), maksimum dalga boyu ( $\lambda_{\text{maks}}$ , nm), osilator kuvveti ( $f$ ), molecular orbital katkısı (% MO) ..... 67

# 1. GİRİŞ

## 1.1. Azo Boyar Maddeler Hakkında Genel Bilgiler

Boyarlar cisimlerin yüzeyinin çevre koşullarından korunması ya da güzel görünmesi için kullanılan kimyasal maddelerdir. Boyaların çoğunluğunu oluşturan azo boyar maddeler, organik kimyada önemli bileşiklerdir. Azo boyar maddeler farklı birçok özelliğe sahip olmalarından dolayı endüstride en çok incelenen organik bileşikler arasındadır. Boyar maddeler, kimyasal yapılarına ve endüstrideki uygulama alanlarına göre sınıflandırılmaktadırlar. Azo, antrakinin, indigo, polimetin, arilkarbonyum, ftalosiyanın, nitro ve sülfür boyar maddeleri kimyasal yapılarına göre; anyonik, katyonik, doğrudan, dispers, ve reaktif boyar maddeler ise uygulama alanlarına göre sınıflandırılabilir. Azo boyar maddeler, boyama güçlerinin iyi olması, ucuz, başlangıç maddelerinden kolayca elde edilebilmeleri, çok geniş renk aralığını kapsamaları ve iyi haslık özellikleri göstermeleri nedeniyle boya endüstrisinin büyük sınıfını oluşturmaktadır[1-4].

Bununla birlikte, azo boyar maddeler endüstride kullanılan renklendiricilerin en büyük kimyasal sınıfını oluşturmaktadır. Renk, madde üzerine düşen ışınların absorpsiyon, yansıma değerleri ile ilgili olarak ortaya çıkar. Renklendiriciler, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesindeki (400-700 nm) ışığı kısmen ya da tamamen soğuran maddelerdir. Organik ve inorganik kaynaklı doğal renklendiriciler ilkçağlardan itibaren kullanılmaktadır. Azo boyar maddeler genellikle ileri teknoloji sistemleri, farklı materyallerin renklendirilmesi, renkli plastik ve polimerler, ileri organik sentezler, biyolojik ve tıbbi uygulamalar gibi alanlarda kullanılan maddelerdir. Azo boyar maddeler renk çeşitliliği, tekstil, gıda, kâğıt endüstrisinde ve kozmetik endüstrisinde geniş uygulama alanlarına sahiptirler. Bununla birlikte, hetero halkalı azo bileşikleri parlak olmaları, mükemmel ışık, yıkama ve süblimasyon haslığı, yüksek seviye boyama özelliğine sahip olmaları nedeniyle çok önemli bileşiklerdir [5-6]. Son zamanlarda, bu boyaların doğrusal olmayan optik (NLO) cihazlar ve sıvı kristal ekranlar (LCD) gibi elektronik ortamda artan kullanımı yaygınlaşmıştır [7-14].

Boyar maddelerin renkli olmalarının nedeni, kromofor denilen ve aromatik çekirdeklerin mor ötesi ışınlar bölgesinde olan absorpsiyonunu görünür spektrum bölgesine kaydıran belirli grupların moleküle bağlanmasından, moleküldeki  $\pi$  elektronlarından ve konjuge çift bağlardan kaynaklanmaktadır. Kromofor; nitro (R-

NO<sub>2</sub>), nitrozo (N<sub>2</sub>O), azo (-N=N-), karbonil (C=O), etilen (-C=C-), tiyokarbonil (-C=S-) gibi gruplardan oluşur. Kendileri renkli olmadıkları halde renkli maddelerde bulunan -OH ve -NH<sub>2</sub> gibi gruplara oksokrom adı verilir ve bu gruplar organik bileşiğin renk şiddetinin artmasına katkıda bulunurlar. Bir azo grubu içeren bileşiğin boyarmadde özelliği taşıması için, azo (-N=N-) kromofor gruplardan başka, oksokrom grupları da içermelidir. Boyar maddeler renklendirilmesi istenen yüzeye genellikle, hidrojen bağları, Van der Waals kuvvetleri, elektrostatik veya koordinasyon bağları gibi fiziksel bağlarla tutunur. Bazı durumlarda ise kovalent bağlarla tutunur.

Azo boyar maddeler, genellikle sp<sup>2</sup> melezleşmesi yapmış karbon atomları içeren aromatik halkalar arasında bir köprü görevi gören azo grubu (-N=N-) içeren organik bileşiklerdir. Azo bileşikleri azo grubundaki (-N=N-) iki azot atomuna aril veya alkil gruplarının bağlanmasıyla oluşur. Eğer azo grubuna alkil grupları bağlı ise bu bileşiklere alifatik azo bileşikleri adı verilir. Aril ve alkil gruplarını birlikte bulunduran çok sayıda azo bileşiği bulunmaktadır [15]. Azo boyar maddeler azo grubunun sayısına bağlı olarak mono-, bis-, tris-, tetrakis-azo boyar maddeleri olarak da sınıflandırılmaktadırlar. İlk sentezlenen azo boyar maddelerde azo grubuna sadece benzen ve naftalin halkaları bağlıydı. Fakat son yıllarda birçok farklı aromatik heterosiklik halkalara bağlı azo grubu içeren çok sayıda boyarmaddeler sentezlenmiştir.

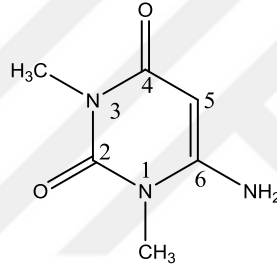
Azo boyar maddeler azo grubuna (-N=N-) bağlı aromatik halkalarda bulunan bağlı grupların türüne göre farklı tautomer formlarda bulunmaktadırlar. Örneğin, azo grubuna göre o- ve p-konumunda hidroksi (-OH) grubu içeren aromatik halkalı azo bileşiklerinde azo-hidrazon tautomerisi söz konusudur. Bileşiklerin hangi tautomerik yapıda olduklarının bilinmesi her iki tautomerin hem renkleri hem de boyama güçleri ve haslıkları farklılık göstermesinden dolayı çok önemlidir. Çoğunlukla, hidrazon tautomerin azo tautomerisinden daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yaptığı ve daha iyi boyama gücüne sahip olduğu ifade edilmiştir. Azo-hidrazon tautomerisinde tautomerlerden hangisinin baskın olduğu her iki tautomerin bağl termodinamik kararlılıklarına bağlı olduğu belirlenmiştir. Örneğin, fenilazofenollerde azo tautomerisinin daha baskın olduğu ve buna bağlı olarak fenilazofenollerin azo yapısını tercih ettiği gözlenmiştir. Fenilazonaftoller ise her iki tautomer yapısının hemen hemen aynı karalılıkta olduğu, azda olsa keto-hidrazon tautomerisinin baskın olduğu belirlenmiştir [16]. Bilindiği gibi tautomerler arasındaki denge çözücü, sıcaklık, pH gibi



çevresel faktörlere ve elektronik, sterik engel gibi yapısal faktörlere bağlı olarak değişim göstermektedir.

### 1.2. 1,3-Dimetil-5-(Arilazo)-6-Amino-Urasil Azo Boyar Maddeler

Boyarmaddelerin en önemli sınıfını azo boyarmaddelerin oluşturduğunu yukarıda ifade etmiştik. Tez kapsamında incelenen 1,3-dimetil-5-(arilazo)-6-amino-urasil türevleri heterohalkalı azo boyar maddelerdir ve heterohalkalı azo boyar maddeler azo bileşiklerinin kimyasının geliştirilmesinde önemli rol oynamaktadır. Özellikle pridon, pirimidin ve urasil (urasil= pirimidin-2,4-dion) türevlerini içeren azo boyar maddelerle ilgili çalışmalar son yıllarda literatürde geniş yer tutmaktadır[17]. 6-Amino-1,3-dimetil urasil, urasilin önemli türevlerinden biridir ve içerdiği pirimidin halkasından dolayı birçok özelliğe sahiptir. Örneğin, pirimidin halkasında bulunan -NH<sub>2</sub> grubundan dolayı değişik metallerle kompleks yapabilme yeteneğine sahiptir.

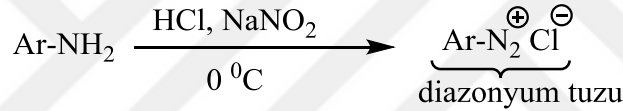


**Şekil 1.1.** 1,3-Dimetil-6-amino-2,4-pirimidin-2,4-dion

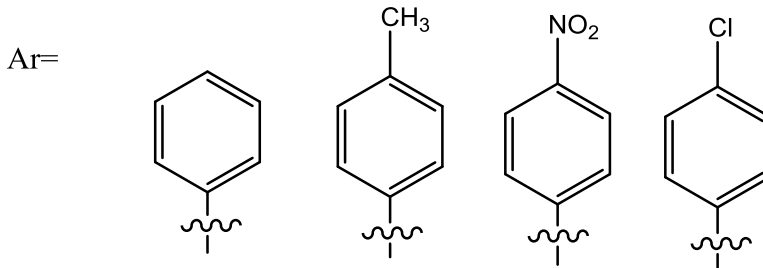
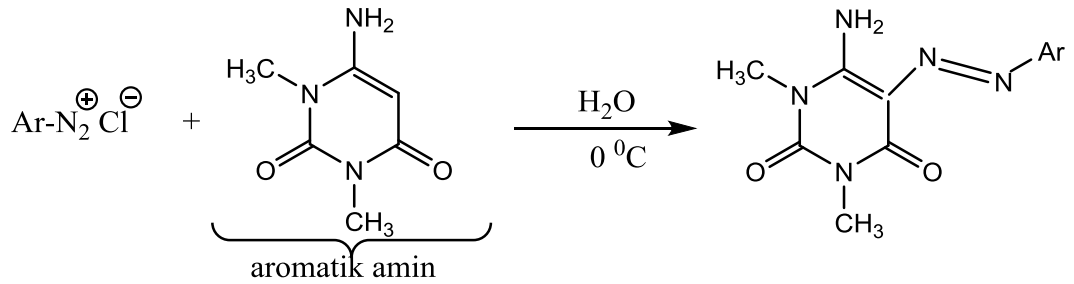
Literatürde azo boyarmaddelerin sentezi için birçok farklı yöntemlerden bahsedilmiştir. Bu yöntemler temel olarak ikiye ayrılmaktadır. Bunlardan birincisi azo grubunun oluşturulmasına içeren, ikincisi ise yapısında azo grubu bulunan bileşiklerin kullanıldığı sentez yöntemleridir. Bu sentezler, farklı yöntemler uygulanarak gerçekleştirilmektedir. Azo grubunun oluşturulmasına dayanan sentez yöntemlerinde kenetlenme tepkimesi, aminlere nitro bileşiklerinin katılması, nitro bileşiklerinin indirgenmesi ve amino bileşiklerinin yükseltgenmesi yöntemlerinden yararlanılmıştır. Azo grubu içeren bileşiklerle yapılan sentez yöntemleri ise korunmuş amino gruplarının açılması, amino azo bileşiklerinin açılması, fenolik hidroksi gruplarının açılması veya alkillenmesi ve metal- kompleks oluşturması tepkimelerinden faydalanılmıştır. En tercih edilen yöntemin kenetlenme tepkimesi olduğundan bahsedilmiştir. Azo grubunu oluşturmak için gerçekleştirilen kenetlenme tepkimelerine ‘‘azo kenetlenmesi‘ adı verilmiştir. Bu tepkimeler, aromatik birincil aminden elde edilen diazonyum tuzu ile -OH, -NH<sub>2</sub>, -NH(R) gibi süstitüentleri içeren aromatik yapıdaki kenetlenme bileşenin

karşılıklı etkileşimi sonucu meydana gelir. Sentez diazolama ve kenetlenme olmak üzere iki aşamada yapılmaktadır. Diazolama aşamasındaki tepkime sulu ortamda gerçekleştirilir. Aromatik aminler suda çözünmediklerinden, sulu asitte çözülerek tuzlarına dönüştürülürler ve soğukta doymuş NaNO<sub>2</sub> çözeltisiyle etkileştirerek diazonyum tuzuna dönüştürülürler. Kenetlenme aşamasında ise, diazonyum katyonu elektrofil görevi görür ve aromatik amin olarak kullanılan 6-amino-1,3-dimetil urasil'in 5 konumuna elektrofilik atak yaparak proton ayrılmasıyla 1,3-dimetil-5-(arilazo)-6-amino-urasil türevleri meydana gelir. Buna kenetlenme tepkimesi denir. 6-amino-1,3-dimetil urasil kenetlenme bileşeni olarak ifade edilir. Tepkime nötr veya zayıf asitli ortamda gerçekleştirilir. Tez kapsamında incelenen 1,3-dimetil-5-(arilazo)-6-amino-urasil türevlerinin sentezi 2010 yılında Yazdanbakhsh, M. R ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir[18].

### Diazolama Tepkimesi



### Kenetlenme Tepkimesi



**Şekil 1.2.** 1,3-Dimetil-5-(arilazo)-6-amino-urasil türevlerinin sentez şeması

1,3-Dimetil-5-(arilazo)-6-amino-urasil türevlerinde azo grubuna (-N=N-) 1,3-Dimetil-6-aminourasil ve substitüe fenil grupları bağlıdır. Bir azo bileşiğinin

700 nm aralığına karşılık gelen elektronik spektrumun 100-200 nm aralığı Vakum UV bölgesi, 200-400 nm aralığı UV (veya yakın UV) bölgesi ve 400-700 nm aralığının ise görünür bölge olduğu iyi bilinmektedir. Dolayısıyla, ilgilenilen kimyasal sistem, elektronik yapısına göre absorbladığı ışığın dalga boyuna karşılık gelen renkte görünür[23].

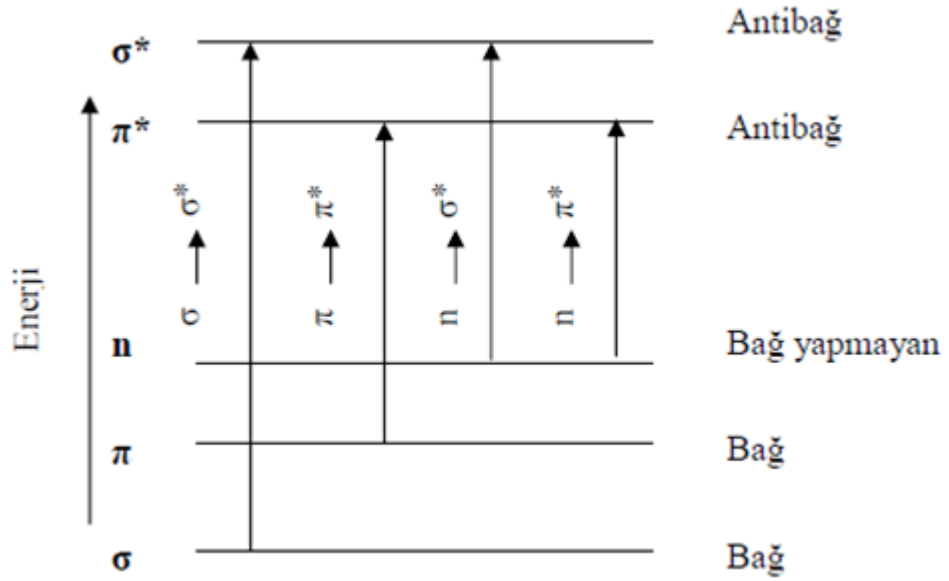
Renk-yapı ilişkisi, 1876 yılında Witt tarafından ileri sürülmüştür. Buna göre, tüm boyarmaddeler, kromofor olarak adlandırılan  $-C=O$ ,  $-N=N-$ ,  $-N=O$ ,  $-NO_2$  gibi fonksiyonel ve/veya bağlı grup içeren aromatik halkalı bileşikler olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca  $-OH$ ,  $NH_2$  gibi grupların, rengin koyulaşmasına katkıda bulunduğunu belirlemiş ve bunları oksokromofor gruplar olarak adlandırmıştır. Oksokromofor gruplar, renkli olmamakla birlikte, renkli maddelerde bulunmaları halinde maddenin absorpsiyonunu uzun dalga boyuna kaydırırlar ve absorpsiyon şiddetini artırırlar. Başka bir ifade ile bir molekülde, belli bir dalga boyu aralığındaki ışığın absorpsiyonundan sorumlu olan fonksiyonel gruba kromofor grup; ışığı absorblamadığı halde grupların absorbladığı ışığın dalga boyunu daha büyük değerlere kaydıran ve absorpsiyon katsayısını arttıran gruplara ise oksokromofor grup adı verilir[24].

Dolayısıyla, bir bileşiğin renkli olması temel olarak üç faktöre bağlanabilir:

1. Molekülde belirli miktarda  $\pi$  bağı olması gerekmektedir. Dolayısıyla eğer molekül  $\pi$  bağı içermiyor ise mor ötesi (UV) bölgesinde absorpsiyon yapar ve renksizdir.
2. Bir molekülde, konjuge çift bağların bulunması renkliliğe neden olan faktörlerdendir: moleküldeki konjuge çift bağ sayısı ne kadar çoksa, boyarmaddelerin renkleri daha batokromik (uzun dalga boyuna kayma) bölgeye kaymaktadır. Buna bağlı olarak, moleküldeki konjugasyonun sebep olduğu delokalizasyon, elektronun  $\pi$  bağ orbitalinden  $\pi^*$  anti bağ orbitaline geçmesi için gerekli enerjiyi azaltır ve bu da seçimli absorpsiyonun mor ötesi (UV) bölgesinden görünür bölgeye (GB) kaymasına sebep olur.
3. Kromofor ve oksokromofor grupların varlığı molekülün renkliliğini sağlayan diğer bir faktördür.
4. Bir molekül tarafından absorplanan ışığın enerjisi (E),  $E=hc/\lambda$  formülüne göre dalga boyu ( $\lambda$ ) ile ters orantılıdır ve buna bağlı olarak enerji ne

kadar düşükse absorpsiyon dalga boyu o kadar uzun dalga boyuna kayar.  $\pi$  bağları düşük enerjiye sahip bağlar olduklarından moleküldeki konjuge  $\pi$  bağlarının sayısı ne kadar fazla ise uyarılma enerjileri buna bağlı olarak azalmaktadır. Bu nedenle, bir molekülün renkli olabilmesi konjuge çift bağlara sahip olmasına bağlıdır. Bununla birlikte, N, O, S gibi heteroatomlar içeren moleküllerde  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin yanında  $n \rightarrow \pi^*$  geçişleri de gözlenmektedir. Bu tür moleküllerin teorik olarak daha koyu renklere sahip olduğu bilinmektedir.

Organik maddeler mor ötesi ve görünür bölgede absorpsiyon yaparlar. Organik maddelerin ışın absorplamaları moleküler orbital (MO) teorisine göre açıklanabilir. Bu kurama göre iki atomik orbitalin örtüşmesinden iki tane moleküler orbital meydana gelir. Bu oluşan moleküler orbitallerin biri atomik orbitallerden düşük enerjili diğeri ise yüksek enerjilidir. Düşük enerjili moleküler orbitali bağ moleküler orbital, yüksek enerjili moleküler orbitali ise antibağ (karşı bağ) moleküler orbital olarak tanımlanmaktadır. Organik moleküllerde kimyasal bağlar sigma ( $\sigma$ ) ve pi ( $\pi$ ) bağlarıdır. Sigma bağları bağ yapan atomların s-s, ve s-p atomik orbitallerinin örtüşmesinden meydana gelirken, pi bağları ise p-p orbitallerinin yan yana örtüşmesiyle meydana gelir. Bununla birlikte, çoğu organik moleküllerde oksijen, kükürt, azot, halojenler gibi atomlar üzerinde bağ yapmayan (ortaklaşmamış elektron çiftleri) elektronları bulunur. Bu bağa katılmayan elektron çiftlerini içeren orbitaller n ile simgelenir ve bunlara ait antibağ moleküler orbital yoktur. Organik moleküllerde görünür bölge ve mor ötesine karşılık gelen elektronik geçişler  $\sigma$ ,  $\pi$  ve n orbitalleri ile karşı bağ ( $\sigma^*$ ,  $\pi^*$ ) arasındaki geçişlerdir. Bu nedenle, bir organik molekülde absorpsiyona neden olan elektronlar  $\sigma$  ve  $\pi$  bağ orbitallerindeki bağ elektronları ve bağ yapmayan n elektronlarıdır. Bağ yapmayan n elektronlarının bulunduğu orbitalin enerji seviyesi bağ ve antibağ (karşı bağ) orbitallerinin enerji seviyelerinin arasında yer almaktadır. Elektronik geçiş sırasında elektron transferi molekülün aynı bölgesinde meydana geliyorsa bu tür elektronik geçişlere lokal elektronik geçişler, elektron transferi molekülün bir bölgesinden başka bir bölgesine aktarmayla gerçekleşiyorsa bu tür geçişlere ise yük transferi uyarılma geçişleri adı verilir. Aşağıdaki şekilde gösterildiği gibi, organik moleküllerde temel olarak dört tür elektronik geçiş söz konusudur.



**Şekil 1.4.** Elektronik moleküler enerji seviyeleri

Bu geçişlerden en çok rastlanan ve yapı tayininde kullanılan geçişler  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \sigma^*$  geçişleridir. Bu geçişler içinde en yüksek enerjili geçiş yalnızca  $\sigma$  bağı bulunan ve ortaklaşmamış elektronları bulunmayan doymuş alkanlarda görülen  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişleridir. Yapılarında O, N, S, X (halojenler) gibi heteroatomlar içeren doymuş yapıdaki alkoller, eterler, aminler, tiyoller, sülfürler ve alkil halojenürlerde  $n$  elektronları da bulunduğu için başlıca geçiş  $n \rightarrow \sigma^*$  geçişleridir. Alken ve alkinlerdeki başlıca geçiş  $\pi \rightarrow \pi^*$ , karbonil bileşiklerinde, iminlerde ise  $n \rightarrow \pi^*$  ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri başlıca geçişlerdir. Elektronik geçişlere karşılık gelen absorplanan ışığın enerjisinin dalga boyu, ışığı absorplayan molekülündeki konjugatif etki, rezonans etki, indüktif etki ve çevre etkisi (çözücü, sıcaklık,  $p^H$  ..gibi) gibi unsurlara bağlı olarak değişim gösterir. Örneğin, yüksek derecede konjugatif etki (konjugasyon) gösteren pek çok bileşik görünür bölgede soğurma yapar ve renkli görünür. Bu etkilere bağlı olarak absorpsiyon dalga boyunun uzun dalga boyuna kaymasına batokromik etki (kırmızıya kayma), kısa dalga boyuna kaymasına ise hipsokromik etki (maviye kayma) denir. Absorpsiyon dalga boyunun uzama veya kısalması absorpsiyon şiddetinin değişimine neden olur. Absorpsiyon şiddetinin artmasına hiperkromik etki azalmasına ise hipokromik etki denir. Örneğin, -OR grubu, aşağıda gösterildiği gibi kromofor grubun soğurma yaptığı dalga boyunu (yaklaşık 6 nm) artırdığından batokromik etki yapan bir gruptur[25,26].

**Çizelge 1.1.** Bazı Kromizm tipleri ve ilgili çevresel faktörler

<b>Kromizm Türü</b>	<b>Çevresel Etki Faktörü</b>
Elektrokromizm	Elektrik Akımı
Fotokromizm	Işık
Termokromizm	Isı
<b>Solvatokromizm</b>	<b>Çözücü Polarlığı</b>
İyonokromizm	İyonlar
Halokromizm	p <sup>H</sup>

Bilindiği gibi çözeltiler birçok kimyasal ve fiziksel süreçlerde önemli rol oynayan kimyasal sistemlerdir. Çözeltiyi oluşturan çözücü ve çözünen molekülleri arasında etkileşimlerin gücü çözelti yapısını etkilemektedir. Çözelti içinde çözücünün çözünen moleküllerinin elektronik geçişlerine olan etkisine solvatokromizm ya da solvatokromik etki adı verilir. Başka bir ifadeyle, solvatokromizm çözücülerden kaynaklanan kimyasal bir yapının elektronik özelliklerindeki (absorpsiyon, emisyon) tersinir değişme olarak ta tanımlanabilmektedir. Solvatokromizm ilk kez 1922 yılında Hantz-schlater tarafından tanımlanmıştır[30, 31].

Çözücü polaritesine göre solvatokromik davranış gösteren çözünen bileşiğinin elektronik geçişindeki değişimine bağlı olarak UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumunda farklı dalga boylarında absorpsiyon gerçekleştiğinden solvatokromizm ikiye ayrılır. Çözücü polaritesi artıkça hipsokromik (maviye kayma) kayma meydana gelir ve bu tür kaymaya negatif solvatokromizm denir. Çözücü polaritesine bağlı olarak batokromik (kırmızıya kayma) meydana geliyorsa pozitif solvatokromizm denir. Çözücü polaritesinin neden olduğu bu değişimler çözelti içindeki çözünen bileşiklerin yük transfer mekanizmalarını önemli derece etkilediğinden renk değişimi meydana gelir [32,33].

Organik molekülün yapısına göre;  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişleri söz konusudur. Bu elektronik geçiş türlerine karşılık gelen dalga boyları

spektrumunda mor ötesi ve görünür bölgeye karşılık gelmektedir. Çözücülerin karakterleri, moleküllerin elektronik geçiş türleri üzerinde önemli etkileri vardır. Çözücü-çözünen etkileşimlerine bağlı olarak (hidrojen bağı, dipol-dipol etkileşimleri...gibi) ve çözücünün apolar, polar protik, polar aprotik, apolar olmasına bağlı olarak mor ötesi spektrumunda soğurma bandlarının yapısı değişmektedir. Bu değişiklik çözücülerin polaritelerindeki değişikliklerden kaynaklanır. Bu durum solvatokromik özellik gösteren bileşiklerin yük transfer mekanizmalarını etkilemektedir ve buna bağlı olarak renk değişimini meydana gelmektedir. Sonuç olarak, çözücü polarlığı organik bileşiğin rengini, yani soğurduğu mor ötesi ışımının dalga boyunu değiştirmesi ve renk değişiminin meydana gelmesi solvatokromik etkiden kaynaklanmaktadır. Ayrıca mor ötesi ışımının dalga boyunun değişmesine molekülde bulunan bağlı gruplar yani substituentler de neden olmaktadır. Uzun yıllardır organik bileşiklerin mor ötesi ve görünür bölge spektrumu üzerine çözücü ve substituent etkisini içeren çok sayıda deneysel çalışma yapılmıştır; son zamanlarda ise bilgisayar teknolojinin gelişmesine paralel olarak hesaplamalı kimya yöntemlerinden de yararlanılmaya başlanmıştır.

Azo benzen türevi olan azo boyar maddelerin UV- görünür bölge spektrumları çoğunlukla iki tip banttandır oluşmaktadır. Bu bantlardan birincisi ultraviyole bölgesine aittir ve fenil halkasının elektronlarının uyarılmasından oluşur. İkinci bant görülür bölgeye aittir ve  $-N=N-$  grubunun  $\pi$  elektronlarının uyarılmasından kaynaklanmaktadır. Bu bantların yeri ve absorpsiyon yoğunluğu, ortamın polarlığına ve fenil halkasına bağlı substitüentün özelliğine ve konumuna göre değişim göstermektedir. Substitüentün özelliğinden görünür bölgedeki bant daha fazla etkilenmektedir. Çözücünün polarlığına artmasına bağlı olarak her iki bant da daha uzun dalga boyuna kaymaktadır[34].

Literatürde, özellikle boyar maddelerin ve shiff bazlarının iyi bir solvatokromik özellik gösteren bileşikler olduğu deneysel ve hesaplamalı kimya yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Bu çalışmalarda, değişen çözücü koşullarında, solvatokromik özelliklerin belirlenmesinde hesaplamalı kimya yöntemlerinin deneysel yöntemler kadar önemli olduğu sonucuna varılmıştır [35-43].

### **1.5. Bu Konuda Daha Önce Yapılmış Çalışmalar**

Bu konuya ait literatüre bakıldığında, azo boyar maddelerin solvatokromik özelliklerinin belirlenmesi için yapılmış çalışmalarla karşılaşılmıştır. Yapılan

çalışmalarda, çoğunlukla farklı çözücü koşullarında azo boyar maddelerin solvatokromik davranışlarındaki farklılıklar belirlenmesi üzerine incelemeler yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda genellikle UV-Görünür Bölge, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR teknikleri ve elementel analiz yöntemleri kullanılarak çalışan bileşikler karakterize edilmiş ve solvatokromik davranışları farklı çözücü ortamlarında belirlenmiştir. Lüteratürde, hesaplamalı kimyanın solvatokromik özelliklerin belirlenmesinde önemli olduğu ifade edilmiştir. Bununla birlikte, azo boyar maddelerdeki bileşiklerdeki aril halkalarına bağlı elektron salıcı ve elektron çekici grupların solvatokromik özellikleri önemli derecede etkilediği görölmüştür. Yapılan literatür taramasında 1,3-dimetil-5-(arilazo)-6-amino-urasil türevlerinin solvatokromik özelliklerinin belirlenmesine ait literatürde hem teorik hem de deneysel çalışmaya rastlanmıştır. Bu azo boyar maddelerin solvatokromik davranış gösterdikleri hem deneysel hem de hesaplamalı kimya yöntemleri kullanılarak belirlenmiş ve değerlendirilmiştir. Son yıllarda solvatokromik davranış ve özellik gösteren boyar maddelerin hesaplamalı kimya yöntemleriyle belirlenmesi popüler hale gelmiştir. Konuyla ilgili son yıllardaki birkaç çalışmadan aşağıda kısaca bahsedilmiştir.

2008 yılında yapılan bir çalışmada yeni m-, p-Nitroanilin, m-, Pkloroanilin, m-, p-Anisidin, m-, p-Toluidin, m-, p-Siyanoanilin, p-Etoksianilin, p-Fenoksianilin, p-Etilanilin, p-Asetamidoanilin, p-Asetilanilin, p-Karboksianilin ve anilin bağlı 5-Fenilazo-6-aminourasil azo boyarmaddeleri sentezlenmiştir. Bu boyaların UV- görünür bölge, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve elementel analizi yöntemleri kullanılarak karakterizasyonları yapılmıştır. Absorpsiyon spektrumları üzerine asit ve baz etkileri ve farklı çözücülerdeki solvatokromik özellikleri ve bağlı grupların etkileri ele alınmıştır. Elde edilen sonuçlarda, incelenen boyalarda benzen halkasının para (-p) konumuna bağlı elektron çekici -NO<sub>2</sub> ve -CN gruplarının kullanılan tüm çözeltilerde absorpsiyon maksimum dalga boyunda batokromik kayma (kırmızıya kayma) meydana geldiği gözlenmiştir [44].

2015 yılında tez kapsamında seçilen 1,3-Dimetil-5-(arilazo)-6-amino-urasil türevlerinin azo-enamin keto, hidrazon-imin keto ve azo-imin-enol tautomerlerinin hekzan, etanol, dimetil formamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO), kloroform (CHCl<sub>3</sub>) ve diklormetan (DKM) çözücüleri kullanılarak UV-görünür bölge, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR teknikleri ile deneysel olarak kapsamlı analiz edilmişlerdir. Bu tautomerlerin solvatokromik davranışları ve UV- görünür bölge tekniği ile fotokimyasal özellikleri



incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda, polar protik çözücünden polar aprotik çözücüye gidildiğinde pozitif solvatokromik özelliğin arttığı belirlenmiştir. Her bir çözücüde maksimum absorpsiyon dalga boyları ( $\lambda_{\text{mak}}$ ) belirlenmiş ve meydana gelen batokromik ve hipsokromik kaymalar bulunmuştur. Azo-enamin-keto tautomerinin baskın olduğu ve iyi bir solvatokromik özelliğe sahip olduğu ifade edilmiştir [45].

2016 yılında yukarıdaki çalışmaya benzer bir çalışmada ise, 1,3-Dimetil-5-(arilazo)-6-amino-urasil azo türevlerinin (aril =-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (1), -p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (2), -p-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (3), -p-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (4)) elektronik absorpsiyon maksimum dalga boylarının organik çözücülere bağlı olarak batokromik/hipsokromik kaymalarının duyarlılığı belirlenmiştir. Çalışmada temel halden uyarılmış hale geçildiğinde, kullanılan çözücü parametreleri ile azo urasil türevlerinin dipol momentlerindeki değişim arasında spektral çoklu regülasyon analizi yapılmış ve çözücü-çözünen etkileşimleri değerlendirilmiştir. 4 nolu bileşikte dipol-dipol etkileşimin absorpsiyon maksimum dalga boylarındaki değişimde önemli rol oynadığı belirlenmiştir. Uyarılmış haldeki molekül içi yük transferi sonucunda meydana gelen dipol moment değişimleri ( $\Delta\mu$ ) farklı çözücülü ortamlarda hesaplanmıştır. Dipol moment değişiminin substituent etkisine bağlı olarak solvatokromik davranışta önemli rol oynadığı ifade edilmiştir[46].

2018 yılında yapılan başka bir çalışmada, 1,3-Dimetil-5-(arilazo)-6-amino-urasil azo boyarmaddesinin azo ve hidrazon tautomerleri deneysel olarak UV-görünür bölge, FT-IR, 1H-NMR teknikleri ile karakterize edilmiş ve ayrıca DFT/B3LYP yöntemi kullanılarak 6-311G(d,p) temel seti kullanılarak moleküldeki hiper konjugasyon, elektron delokalizasyonu NBO analizi ile incelenmiştir. TD-DFT yöntemi ile elektronik absorpsiyon spektrumu kloroform (CHCl<sub>3</sub>) çözeltilisinde belirlenmiş ve literatürde var olan deneysel verilerle karşılaştırılması yapılmıştır. Hesaplamalı kimya ile belirlenen verilerin deneysel verilerle uyumlu olduğu görülmüştür. Hidrazon tautomerisinin daha kararlı olduğu belirlenmiş ve moleküldeki yük transferinin kloroform (CHCl<sub>3</sub>) çözeltilisinde önemli derece de değişim gösterdiği gözlenmiş ve ilgili bileşiğin iyi bir solvatokromik özellik gösterdiği ifade edilmiştir [47].

Literatürde buna benzer birçok hesaplamalı çalışma mevcuttur. Bu çalışmalardan da anlaşılacağı gibi hesaplamalı olarak bulunan sonuçların deneysel olarak belirlenen sonuçlarla uyum göstermesi hesaplamalı kimya yöntemlerinin solvatokromik özelliklerin belirlenmesinde çok önemli bir etken olduğunu göstermektedir.

Hesaplamalı kimya çalışmalarında deneysel yöntemlerle belirlenen maksimum absorpsiyon dalga boyundaki ( $\lambda_{\text{maks.}}$ ) değişimlerin ile hesaplamalı kimya yöntemleri kullanılarak farklı çözücü ortamlarında elde edilen uyarılma enerjileri (elektronik geçiş enerjileri), oscillator kuvvetleri ( $f$ ), HOMO enerjileri ( $E_{\text{HOMO}}$ ), LUMO enerjileri ( $E_{\text{LUMO}}$ ), HOMO ve LUMO enerji farkları ( $\Delta E$ ), dipol moment, elektronegatiflik ( $\chi$ ), sertlik ( $\eta$ ), yumuşaklık ( $\sigma$ ) ve Doğal Bağ Orbital (NBO) analizi ile elde edilen kararlılık enerjileri ( $E(2)$ ) arasında yakın ilişkiler olduğu görülmüştür. Bilindiği gibi  $E_{\text{HOMO}}$  ve  $E_{\text{LUMO}}$  enerji değerleri moleküllerin spektroskopik ve elektronik özelliklerinin belirlenmesinde önemli rol oynayan kuantum kimyasal parametrelerdir. Ayrıca çözücü ile azo boyar maddeler (çözünen) arasındaki etkileşimlere bağlı olarak yukarıda ifade edilen parametrelerdeki değişimlerin solvatokromik özelliklerin belirlenmesinde önemli derecede rol oynadığı ifade edilmiştir. Buna bağlı olarak, bir molekülün yukarıda bahsedilen parametreleri biliyorsa azo boyar maddelerin solvatokromik özelliklerinin deneysel çalışma yapmadan da öngörülebileceği ve değerlendirilebileceği açıkça görülmektedir.

### 1.6. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Tez projesi kapsamında, literatürde deneysel olarak incelenen fakat hesaplamalı kimya yöntemleriyle sınırlı sayıda incelenen 1,3-Dimetil-5-(arilazo)-6-amino-urasil türevlerini içeren bazı azo boyar maddelerin solvatokromik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca 1,3-Dimetil-5-(arilazo)-6-amino-urasil türevlerini içeren azo boyar maddelerin hidrazon ve azo-enol tautomerlerine ait solvatokromik özellikleri de belirlenmiştir. Çalışmada 1,3-Dimetil-5-(arilazo)-6-amino-urasil türevleri olarak 1,3-Dimetil-5-(fenilazo)-6-aminourasil, 1,3-Dimetil-5-(p-metilfenilazo)-6-aminourasil, 1,3-Dimetil-5-(p-nitrofenilazo)-6-aminourasil ve 1,3-Dimetil-5-(p-klorfenilazo)-6-aminourasil azo boyar maddeleri seçilmiştir.

Hesaplamalar hem gaz fazında hemde çözücü fazında B3LYP/6-31++G(d,p) düzeyinde gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak hekzan, etanol, dimetil sülfoksit (DMSO), kloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) ve diklormetan (DKM) kullanılmıştır. Yoğunluk Fonksiyonel Teori (Density Functional Theory, DFT) ve Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teori (Time Dependent-Density Functional Theory, TD-DFT) yöntemlerinden yararlanılmıştır. TD-DFT yöntemi incelenen azo boyar maddelerin görünür bölge ve mor ötesi (UV-görünür bölge) elektronik uyarılma enerjilerini ve geçişlerini teorik

olarak belirlemek için kullanılmıştır. Çözücü fazında yapılan hesaplamalarda Polarized Continuum Model (PCM) yönteminden yararlanılmıştır. Bu incelemeler sonucunda tez kapsamında seçilen ilgili bileşiklerin solvatokromik özelliklerinin belirlenmesinde önemli rol oynayan bazı parametreler farklı çözücü ortamlarında hesaplanarak değerlendirilmiştir. Hesaplanan parametrelerin literatürde mevcut olan deneysel sonuçlarla olan uyumluluğu belirlenmiştir. Bununla birlikte incelenen 1,3-dimetil-5-(arilazo)-6-amino-urasil türevlerinin aril halkasının para (-p) konumunda bağlı olan elektron salıcı ve çekici grupların farklı çözücü ortamlarında absorpsiyon yeteneklerini nasıl etkilediği incelenmiştir.

Hesaplamalar sonucunda; seçilen her bir 1,3-dimetil-5-(arilazo)-6-amino-urasil türevine ait solvatokromik özelliklerinin değerlendirilmesinde kullanılan kuantum kimyasal parametreler belirlenmiştir. Bu parametreler yardımıyla, solvatokromik özelliklerinin üzerine arilazo halkasındaki bağlı grupların etkisi ve çözücü polaritesindeki değişimine bağlı olarak görünür bölge ve mor ötesi (UV-görünür bölge) elektronik uyarılma enerjilerindeki ve elektronik geçişlerindeki değişimin değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Elde edilen sonuçların bundan sonraki bilimsel çalışmalarda 1,3-dimetil-5-(arilazo)-6-amino-urasil türevler ile ilgili yapılacak deneysel solvatokromik özelliklerin çalışmalarına yardımcı olacağı ve 1,3-dimetil-5-(arilazo)-6-amino-urasil türevlerine ait literatürde var olan solvatokromik özellikleri ile ilgili bilgilere katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

## 2. YÖNTEM VE TEKNİKLER

Günümüzde, kimya biliminde kuantum mekaniği ve bilgisayara dayalı teorik hesaplamaları içeren teorik kimya ve hesaplamalı kimya yöntemleri kullanılmaya başlanmıştır. Teorik kimya kimyayı matematiksel yöntemlerle tanımlar ve bu bağlı olarak kimyasal yapıları ve tepkimeleri temel fizik kanunlarına dayanarak açıklamaya çalışır. Hesaplamalı kimya ise teorik kimyacılar tarafından geliştirilen bir yöntemdir ve bu yöntemde matematiksel yöntemler uygulanır ve elde edilen sonuçları yorumlayarak deneysel ve teorik kimya arasında ilişki kurmaya çalışır.

Hesaplamalı kimya ile deneysel yöntemlerle elde edilmesi mümkün olmayan (örneğin kısa ömürlü kararsız araürünler, geçiş halleri vb.) moleküller ve tepkimeler hakkında bilgi sahibi olunabilir. Teorik hesaplama yöntemleri, deneysel verilerin analizi ve deney öncesi moleküler bir model oluşturmak amacıyla kullanılır. Bunun yanında, deneysel verilerin yetersiz oluşu ve veri alınamadığı durumlarda molekül yapı analizi, moleküler enerjiler, konformasyon durumları, dipol momentleri, titreşim frekansları ve termodinamik özellikler hakkında teorik hesaplama yöntemleriyle bilgi sahibi olunabilir. Hesaplamalı kimya deneysel çalışmalarını desteklemek veya deneysel çalışma yapmadan elde edilecek sonuçları önceden tahmin etmek için kullanılan bir yöntemdir. Hesaplamalı kimyanın temeli moleküler orbital (MO) yöntemine dayanır.

### 2.1. Moleküler Orbital (MO) Kuramı

Moleküler orbital (MO) teoriye göre atomlar, bir molekül oluşturarak daha kararlı duruma geçtiklerinde elektronlar yepyeni bir dizilişle oluşan moleküler orbitallere yerleşirler. Moleküler orbitallerin sayısı, onları oluşturmak üzere bir araya gelen atomik orbitallerin sayısına eşittir. Molekülün toplam dalga fonksiyonu da, moleküler orbital dalga fonksiyonlarının bir araya gelmesinden oluşur. MO kuramına göre; moleküler orbitallerin, atomik orbitallerin çizgisel bileşiminden meydana geldiği ve atomik orbitallerin özelliklerini yitirdikleri varsayılır. Moleküler orbitaller dalga fonksiyonlarıyla tanımlanır ve farklı enerji değerlerine, farklı şekillere sahip olabilirler. Moleküler orbitallerin sayısı kendilerini oluşturan atomik orbitallerin sayısına eşittir. Orbitallerin enerjilerini ve etkileşimlerini matematiksel olarak tanımlar. Teorik olarak bir molekülün enerjisi ve diğer ilgili özellikleri, matematiksel olarak ifade edilen Schrödinger eşitliğinin çözümünden elde edilir. Schrödinger eşitliği kısaca aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Eşitlik (2.1)'deki H; moleküler sisteminin Hamiltonian işlemcisi (kinetik ve potansiyel enerji işlemcisi),  $\Psi$  ; sistemin dalga fonksiyonu, E ise elektronik enerjisidir. Tek elektronlu sistemler dışında Schrödinger denklemi çok zor bir denklem olduğundan yaklaşımlar yapılmadan tam çözümü mümkün değildir. Çok elektronlu sistemlerde Schrödinger denkleminin çözümünde çeşitli ihmaller ve yaklaşımlar yapılmaktadır. Örneğin, en basit MO yöntemi olan Hückel yöntemi, sadece konjuge sistemlere ve  $\pi$ -elektronu içeren sistemlere uygulanır. Bu nedenle Hückel moleküler yöntemindeki bu sınırlamalardan dolayı Schrödinger denklemini çözmek kolaydır. Günümüzde, bilgisayar teknolojisinin gelişmesi sayesinde, çok büyük moleküler sistemler için bile Schrödinger denkleminin tam çözümü gerçekleştirilebilmektedir.

Moleküler orbital kuramında, moleküler orbitaller elektron davranışını belirtmede kullanılan  $\Psi$  dalga fonksiyonlarıyla ifade edilir.  $\Psi$  matematiksel olarak atomik orbitallerin ( $\Phi_v$ ) doğrusal bileşimi olarak yazılır (LCAO-atomik orbitallerin doğrusal bileşimi).

$$\Psi = \sum_v c_v \Phi_v \quad (2.2)$$

Çeşitli yaklaşımlar kullanılarak Schrödinger denkleminin çözümü gerçekleştirilir. Tek elektronlu sistemler için Schrödinger eşitliğinin tam çözümü kolaydır. Çok elektronlu sistemler için Schrödinger denkleminin çözümü çok zordur. Bu nedenle çözüm yapılırken bazı yaklaşımlar kullanılır. Kuantum mekaniğinde moleküler sistem çözümlenmeye çalışılırken yapılan ilk yaklaşım çekirdek ve elektronların hareketlerinin ayrı olarak ifade edildiği Born-Oppenheimer yaklaşımıdır. Alman fizikçi M.Born ve Amerikalı fizikçi J.Robert Oppenheimer tarafından öne sürülen bu yaklaşıma göre, çekirdekler elektronlara göre daha yavaş hareket ederler ve bu nedenle Schrödinger denklemi çekirdek koordinatlarına bağlı bir denklemlerle, elektron koordinatlarına bağlı bir denkleme ayrılabilir. Moleküldeki çekirdekler ( $\alpha, \beta$ ), elektronlar ise ( $i, j$ ) ile gösterilirse, molekülün tam Hamiltonian işlemcisi atomik birimlerde aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{\nabla_{\alpha}^2}{\mu_{\alpha}} - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > 0} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i > j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

(2.3) nolu eşitlikteki ilk terim çekirdeğin kinetik enerji ( $T_\zeta$ ) işlemcisidir. İkinci terim elektronun kinetik enerji ( $T_e$ ) işlemcisidir. Üçüncü terim atom numarası  $Z_\alpha$  ve  $Z_\beta$  olan,  $r_{\alpha\beta}$   $\alpha$  ve  $\beta$  çekirdeği arasındaki uzaklığı göstermek üzere çekirdekler arasındaki itme potansiyel enerji ( $V_{\zeta\zeta}$ ) işlemcisidir. Dördüncü terim,  $i$  elektronu ile  $\alpha$  çekirdeğinin arasındaki uzaklık  $r_{i\alpha}$  olmak üzere çekirdek ve elektronlar arasındaki çekme potansiyel enerji ( $V_{e\zeta}$ ) işlemcisidir. Son terim,  $i$  ve  $j$  elektronları arasındaki uzaklık  $r_{ij}$ , olmak üzere elektronlar arasındaki itme potansiyel enerji ( $V_{ee}$ ) işlemcisidir. Tam hamiltonian kısaca aşağıdaki gibi gösterilir.

$$H = T_\zeta + T_e + V_{\zeta\zeta} + V_{e\zeta} + V_{ee} \quad (2.4)$$

Çok elektronlu sistem için, tam elektronik hamiltonian çekirdeğin kinetik enerji işlemcisi ve çekirdekler arasındaki itme potansiyel enerji işlemcisi ihmal edilerek atomik birimlerde aşağıdaki şekilde ifade edilir[48].

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

Tam hamiltonian'ın çözümü karmaşık ve zordur. Bu nedenle son yıllarda MO yöntemleri ile yapılan kimyasal hesaplamalar MOPAC, AMPAC, HYPERCHEM ve GAUSSIAN gibi bilgisayar paket programları yardımıyla gerçekleştirilir. Bilgisayar programları kullanılarak yapılan ve Schrödinger eşitliğinin çözümüne dayanan kimyasal işlemler hesaplamalı kimyanın temel konularıdır. Hesaplamalı yöntemleri kullanacak araştırmacılar için üç temel yöntem vardır. Bunlar moleküler mekanik (MM), elektronik yapıya dayalı yöntemleri içeren semiempirical (yarıdeneysel) MO ve ab initio MO yöntemleridir.

MM yöntemlerinde bir kimyasal sistemdeki atomlar arasındaki etkileşimler klasik fizik kuralları ile ifade edilir ve moleküler sistemdeki elektronlara uygulanamaz. Bu nedenle MM yöntemleriyle yapılan hesaplamalarda elektronik bağlı özellikler elde

edilemez. Bu yöntemler oldukça hızlıdır. Moleküler mekanik yöntemlerini içeren değişik MM1, MM2, MM+, CHARM, MMFF gibi paket programları geliştirilmiştir.

Elektronik yapıya dayalı yöntemler kuantum mekaniğine dayanır, hesaplama süresi MM yöntemlerine göre çok fazladır ve çözüme matematiksel yaklaşımlarla ulaşmaya çalışır. Elektronik yapıya dayalı yöntemlerin her ikisi de aynı temel hesaplamaları gerçekleştirir.

Bunlar;

i) Belli bir molekül yapısının enerjisini hesaplama

ii) Geometri optimizasyonu gerçekleştirme

iii) Molekül içinde atomlar arası hareketten meydana gelen titreşim frekanslarını hesaplama [17]

Kuantum mekaniği, bir molekülün enerjisinin ve enerji ile ilişkili diğer özelliklerinin Schrödinger denkleminin çözülmesiyle elde edilebilen değerleri ifade eder. Semiempirical (yarı deneysel) MO yöntemlerinde hesaplamayı kolaylaştırmak için deneysel parametreler kullanılır. Başka bir deyişle, bu yöntemde moleküler özelliklerin deneysel değerlerine yakın sonuçlar verecek parametreler mevcuttur. Çok küçük sistemler için kullanılacağı gibi büyük moleküler sistemler içinde kullanılabilir. CNDO, INDO, MINDO/3, AM1, PM3 gibi bir çok hesaplama yöntemleri mevcuttur. Bu yöntemler çok büyük moleküllere pratik olarak uygulanabilir. Ab initio MO yöntemleri semiempirical (yarı deneysel) MO yöntemlerinden daha ayrıntılı bir yöntemdir[17].

## **2.2. Ab Initio Moleküler Orbital Yöntemleri**

Ab initio terimi Latince kökenlidir ve “ baştan, başlangıçtan” anlamına gelir; fiziksel anlamda sistemin sahip olduğu tüm elektronları göz önüne alındığını belirtir. Ab initio MO yöntemleri kuantum mekaniksel temellere dayanır ve bu yöntemler ile yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Semiempirical yöntemlerden farklı olarak, hesaplamalarda deneysel parametreler kullanılmaz. Ab initio MO yöntemlerinde, zor matematiksel hesaplamaların bir serisini kullanarak, Schrödinger eşitliğini çözmeye çalışır ve doğrudan teorik prensiplere dayalı hesaplamalar gerçekleştirilir. Hesaplama süresi diğer yöntemlere göre binlerce kez daha fazladır. Buna karşılık gerçek değerler ile doğruluk hassasiyeti kıyaslandığında güvenilirliği oldukça yüksek bir yöntemdir. Bu yöntemde hem gaz fazı hemde sıvı faz hesaplamaları yapılabilmektedir.

Çok elektronlu sistemlerde Schrödinger eşitliğinin tam çözümünü gerçekleştirmek için Born-Oppenheimer yaklaşımının dışında kendisiyle uyumlu alan yöntemi SCF (Self Consistent Field) olarak bilinen yaklaşım geliştirilmiştir. Bu yöntemde serbest tanecik yöntemi esas alınır ve incelenen sistemdeki her elektronun, diğer elektronların ve çekirdeğin yarattığı bir elektrostatik alan içerisinde hareket ettiği kabul edilir. Bu yaklaşımın da uygulanması çok zordur; çünkü incelenen elektronlar dışındaki diğer elektronların dalga fonksiyonlarının bilinmesi gerekir. 1928 yılında Hartree bu zorluğu yenmek için değişim (variation) yöntemine dayandırılan Hartree-Fock ( HF ) teorisini geliştirmiştir.

Değişim yönteminde moleküler orbitaller matematiksel olarak eşitlik (2.2)'deki gibi atomik orbitallerin doğrusal bileşimi olarak ifade edilir (LCAO).

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (2.6)$$

(2.6) nolu denklemde  $c_{\mu i}$  atomik orbital dalga fonksiyonlarının katsayılarını,  $\chi_{\mu}$  ise bu atomik orbitallerin dalga fonksiyonlarını ifade etmektedir. Her bir moleküler orbital için uygun  $c_{\mu i}$  katsayılarının belirlenmesi için değişim (variation) yönteminden yararlanır. Gaussian ve diğer elektronik yapı programları moleküler orbitalleri hidrojen benzeri orbitaller olarak tanımlar. Bir molekül içindeki moleküler orbitallerin ( $\psi_i$ ) matematiksel gösterimi temel setler olarak tanımlanır. (2.6) nolu eşitlikte  $\chi_{\mu}$  ile ifade edilen atomik orbitaller ise temel fonksiyonlar olarak bilinir. Ab initio programlarında slater tipi (STO) ve gaussian tipi olarak iki temel fonksiyon kullanılır. Gaussian tipi temel fonksiyonlar  $g$  ile gösterilir ve bu fonksiyonlar normalize şeklindedir[49-50].

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g^2 d\tau = 1 \quad (2.7)$$

Örneğin;  $s, p_y$  ve  $d_{xy}$  gibi temel fonksiyonların gaussian tipi temel fonksiyonları matematiksel olarak aşağıdaki eşitliklerle tanımlanır.

$$g_s(\alpha, \bar{r}) = \left( \frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha r^2}$$



$$g_y(\alpha, \vec{r}) = \left( \frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} e^{-\alpha r^2} \quad (2.8)$$

$$g_{xy}(\alpha, \vec{r}) = \left( \frac{2048\alpha^7}{\pi^3} \right)^{1/4} e^{-\alpha r^2}$$

Bu Gaussian tipi temel fonksiyonlar ilkel (primitive) Gaussianlar olarak da tanımlanır. Örneğin p-tipi temel fonksiyon, p-tipi Gaussianların doğrusal birleşiminden ibarettir.

$$\chi_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (2.9)$$

Bu tip temel fonksiyonlar kısaltılmış (contracted) Gaussianlar olarak adlandırılır. Sonuç olarak bu eşitlikler birleştirildiğinde bir temel set matematiksel olarak aşağıdaki şekilde tanımlanır [19].

$$\psi_i = \sum_\mu c_{\mu i} \chi_\mu = \sum_\mu c_{\mu i} \left( \sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (2.10)$$

Hartree-Fock yaklaşımları kullanarak elektronların hareketleri ayrıştırılır ve çok elektronlu dalga fonksiyonu tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımlarının toplamları halinde yazılır. Elektron-elektron itmesi bir orbitaldeki bir elektronun, moleküldeki diğer bütün elektronların oluşturacağı ortalama potansiyel tarafından itilmesi olarak hesaplanır. Bu hesaplamalar için “Self-Consistent Field” (SCF) metodu kullanılarak dögüsel işlemler gerçekleştirilir. Bu işlemler, orbitalleri her dögüde geliştirerek, sonunda enerji sabit bir minimum değere ulaşana kadar devam eder. Bu hesaplamalar dögüsel yani tekrarlanarak devam eder ve ardı ardına yapılan hesaplamalar arasında önemli bir uyumsuzluk yoksa işlem tamamlanmış olur. Eğer bir uyumsuzluk varsa,  $c_{\mu i}$  katsayılarına bağlı olarak fonksiyonlar arasında uyumluluk sağlanana kadar işleme devam edilir. Sonuca fonksiyonların uymuyla ulaşıldığı için bu yöntem kendisiyle uyumlu alan yöntemi (Self-Consistent Field, SCF) denir.

HF teorisi, SCF ve değişim yöntemlerini içeren ve ab initio yöntemlerinin başlangıç noktasını oluşturan bir yöntemdir ve bu nedenle HF-SCF teorisini olarak ifade edilir. HF-SCF teorisi ile Schrödinger eşitliğindeki dalga fonksiyonu ( $\Psi$ ) ve hamiltonian işlemcisi ( $H$ ) bulunur. Buna bağlı olarak, ab initio hesapları yapabilen bilgisayar programları HF-SCF teorisini kullanarak Schrödinger denklemini çözerler. Bu yöntemde, (2.3) nolu eşitlikteki son terim elektron-elektron itmesi başlangıçta hesaplamalara özellikle alınmaz. Bu itmenin net etkisi daha sonra düzeltme olarak hesaba katılmaktadır. Birçok ab-initio hesaplamaları, HF hesaplamalarıyla baslar, daha sonra korelasyon olarak adlandırılan elektron-elektron itmesini hesaba katan düzeltmelerle devam eder. Bu korelasyon metodları, Møller-Plesset Pertürbasyon Teori (MPN, N burada düzeltme derecesidir.) ve Yoğunluk Fonksiyonel Teori (Density Functional Theory, DFT)'dir.

### 2.2.1. Møller-Plesset Pertürbasyon Teori (MP)

Møller ve Plesset, 1934 yılında elektron korelasyon probleminin çözümü için MP yöntemini geliştirmiştir. MP hesaplamaları zaman olarak çok uzun olduğundan genellikle daha düşük teori kullanılarak elde edilen bir geometri ile 'single-point' hesaplamalarla sınırlandırılır. Møller-Plesset pertürbasyon teorisi bir elektronik korelasyon yöntemidir. Bu yöntemde Hartree-Fock ( HF ) teorisinde tanımlanan Hamiltonian'a  $\lambda V$  düzeltmesi eklenerek Hamiltonianiki kısımdan oluşur.  $V$  düzensizlik işlemcisi olarak bilinir.

$$H_\lambda = H_0 + \lambda V \quad (2.11)$$

$\lambda V$  terimi  $H_0$ 'a sistemdeki elektronlar tarafından uygulanan düzensizliği ifade eder.  $\lambda$ 'ya bağlı olarak elektronlar arasındaki ilişkileri içine alan bir sistemin enerjisi  $E_\lambda$  ve dalga fonksiyonu  $\Psi_\lambda$  yeniden tanımlanır ve Schrödinger eşitliğinde yerine yazılırsa, aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

$$\Psi_{\lambda} = \Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \dots$$

$$E_{\lambda} = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (2.12)$$

$$(H_0 + \lambda V)(\Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \dots) = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots)(\Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \dots)$$

Yeterli küçük perturbasyonlar için sadece  $\Psi^{(0)}$  (Hartree-Fock dalga fonksiyonu) ve  $\Psi^{(1)}$  (ilk düzenlenen dalga fonksiyonu) çok önemlidir. Daha büyük perturbasyonlar için,  $\Psi^{(2)}$ ,  $\Psi^{(3)}$ , mutlaka hesaba katılmalıdır.  $\lambda$  'ya bağlı olarak Møller-Plesset Pertürbasyon teorisi MP2,MP3,MP4 şeklinde tanımlanır. Bununla birlikte Møller Plesset pertürbasyon teorisi değişim yöntemi değildir ve bazen doğru enerjiden daha düşük enerjiler verebilir [52].

### 2.2.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teori (Density Functional Theory DFT)

DFT, son yıllarda geniş bir şekilde kullanılmaya başlanan popüler bir elektron korelasyon yöntemidir. Bu metot ab initio metodlarla birçok yönden benzerlik gösterir. DFT hesapları, bir ab initio metodu olan Hartree-Fock teorisi ile yaklaşık aynı miktarda hesaplama kaynakları gerektirir. DFT yöntemleri, HF teoriden çok daha doğru sonuçlar verir. Alışılmış korelasyon yöntemlerinden daha az bilgisayar gücü gerektirir. DFT diğer ab initio yöntemlere kıyasla daha kısa sürede hesaplama yaptığından çok fazla atoma sahip sistemlerde yaygın olarak tercih edilmektedir [49,51]. Hartree-Fock hesapları elektronlar arasındaki etkileşimleri sadece ortalama bir etki olarak hesaba katarken DFT hesaplamalarında, toplam elektron yoğunluğu, tek elektronlu dalga fonksiyonlarından meydana gelen tek elektronlu yoğunluklara ayrıştırılır. DFT zıt spinli elektron çiftlerinin anlık etkileşimlerinin de hesaba katar. Hartree-Fock yönteminde sistemin elektronik enerjisi dalga fonksiyonu  $\Psi$  'ya bağlı iken DFT yönteminde enerji elektron olasılık yoğunluğu  $\rho$  'ya bağlıdır. 1964 yılında Hohenberg ve Walter Kohntoplam elektronik enerjiyi elektron olasılık yoğunluğunun ( $\rho$ ) bir fonksiyonu olarak matematiksel olarak aşağıdaki gibi ifade etmişlerdir. Bu ifade Hohenberg-Kohn teoremi olarak bilinir.

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ce}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.13)$$

Hohenberg- Kohn teoremi toplam elektronik enerjiyi, elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak ifade eder. Bu eşitlikteki birinci terim, birbirleriyle etkileşime girmeyen elektronlara ait kinetik enerji terimidir. İkinci terim,  $i$  elektronu ile çekirdek arasındaki etkileşme sonucu meydana gelen dış potansiyel olarak tanımlanır. Üçüncü ve dördüncü terim elektron korelasyon katkısını içeren terimlerdir; tüm elektron-elektron etkileşimlerini içine alır. Bu terimler 1965 yılında Kohn ve Sham tarafından ileri sürülen ve Kohn–Sham (KS) teoremi olarak bilinen teoriye göre tanımlanır. Üçüncü terim, elektronlar arasındaki etkileşmeler kaynaklanan Coulomb itme terimini, dördüncü terim ise elektronlar arasındaki etkileşmelerin geriye kalan kısmını içeren ve değiş-tokuş korelasyon terimini ifade eder. Sonuçta 2.13 nolu eşitlikteki tüm terimler elektron olasılık yoğunluğunun bir fonksiyonudur[52-53]. Toplam elektronik enerjiye en fazla katkı ilk üç terimden kaynaklanır.  $E_{xc}$ , değiş-tokuş ( $E_x$ ) ve korelasyon ( $E_c$ ) enerjisi şeklinde iki terime ayrılır; bu iki terimin toplamı şekilde aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$E_{xc} = E_x + E_c = \int \rho(r) \varepsilon_x[\rho(r)] dr + \int \rho(r) \varepsilon_c[\rho(r)] dr \quad (2.14)$$

Bu eşitlikteki  $\varepsilon_x$  ve  $\varepsilon_c$  tanecik başına düşen enerjiyi ifade etmektedir.  $E_{xc}$ 'in tanımlanabilmesi için üç farklı yaklaşım geliştirilmiştir.

1. Lokal yoğunluk yaklaşımı (Local Density Approximation, LDA)
2. Genelleştirilmiş gradient yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation, GGA)
3. Hibrit yaklaşımı

LDA yaklaşımında elektron yoğunluğu sabit kabul edilir. ve yük yoğunluğunun bir molekülde son derece yavaş değiştiği kabul edilir. GGA yaklaşımında ise değiş-tokuş korelasyon enerjisi hem elektron yoğunluğuna hem de elektron yoğunluğunun değişimine bağlı olarak tanımlanmıştır. . Bu yaklaşım lokal olmayan yoğunluk yaklaşımı olarak ta ifade edilir. Genellikle GGA, LDA üzerine yapılan iyileştirmelerle oluşturulmaktadır. Hibrit yaklaşımlarında ise  $E_{xc}$ 'in tanımlanması için LDA ve GGA'daki tanımlamalara ek olarak elektronların kendi aralarındaki Coulomb etkileşimlerinden kaynaklanan ve Hartree-Fock yöntemiyle hesaplanan değiş-tokuş

enerjisini de (HF-değiş-tokuş,  $E_X^{HF}$ ) hesaba katar. Bu nedenle değiş-tokuş enerjisi hibrit yaklaşımında tam olarak ifade edilmiş ve  $E_{XC}$   $E_{XC}^{DFT}$  ile  $E_X^{HF}$  enerjisinin lineer kombinasyonundan oluşmuştur.  $E_{XC}$  genel olarak aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$E_{XC} \approx \frac{1}{2}(E_X^{HF} + E_{XC}^{DFT}) \quad (2.15)$$

2.15 nolu eşitlikteki  $E_{XC}^{DFT}$  terimi LDA ve GGA yaklaşımlarında ifade edilen elektron yoğunluğuna bağlı değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini ifade eder. Hibrit yaklaşımı değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini ( $E_{XC}$ ) daha iyi hesaplar ve böylece tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT yaklaşımları yerine, bu modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin, toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu, karma modeller üretilmiştir. Bu modeller kombinasyon seçimine bağlı olarak değişik sembollerle ifade edilir. Bir karma model de  $E_{XC}$  için enerji ifadeleri birleştirilerek farklı şekilde enerji ifadeleri elde edilebilir.

Örneğin, hibrit yaklaşımında, BLYP sembolü ile gösterilen modelde  $E_{XC}$ , Becke tarafından tanımlanan değiş-tokuş ile Lee, Yang ve Parr (LYP) tarafından tanımlanan korelasyon terimlerinin lineer kombinasyonundan oluşur. Hibrit yaklaşımında en popüler model B3LYP sembolü ile gösterilen Becke tipi üç parametrelili değiş-tokuş ile LYP korelasyon terimlerinden oluşur ve aşağıdaki eşitlikle gösterilir.

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a)E_X^{LDA} + aE_X^{HF} + b\Delta E_X^{B88} + (1-c)E_C^{LDA} + c\Delta E_C^{LYP} \quad (2.16)$$

(2.16) nolu eşitlikteki a, b, c parametreleri değiş-tokuş ve korelasyon terimlerinin B3LYP hibrit terimlerinin oluşumundaki katkılarını ifade eder. Becke, a, b, c parametrelerinin değerini atomizasyon enerjisi, iyonlaşma potansiyeli proton ilgisi gibi deneysel verilere göre ayarlamış ve değerlerini sırayla 0.20, 0.72 ve 0.81 olarak bulmuştur. Örneğin, B3LYP hibrit fonksiyonelinin oluşumunda en fazla katkı LYP korelasyon terimidir. Bu şekilde farklı hibrit fonksiyonelleri ( B3PW91 gibi) tanımlanmıştır.

### 2.3. Temel Setler

Temel setler, teorik hesaplamalarda 2.10 nolu eşitlikte bir sistemdeki moleküler orbitalleri matematiksel olarak ifade ederler. Slater tipi orbitallerin (STO) ya da Gaussian tipi orbitallerin (GTO) doğrusal bileşiminden temel setler elde edilir. Moleküler orbitallerin yaklaşık olarak oluşturulabilmesi için moleküldeki her atoma bir grup temel fonksiyonu karşılık getirilerek temel setler oluşturulur. Temel setler çeşitli sembollerle ifade edilir. Teorik bir hesaplama, teorik bir yöntem ve bir temel set kombinasyonundan oluşur. Elektronik yapı hesaplamalarında temel setler bir moleküldeki moleküler orbitalleri oluşturmak için Gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonlarını kullanır. Gaussian programı, içerdikleri fonksiyonların tipi ve sayısına göre sınıflandırılabilen bir çok temel seti bünyesinde bulundurur. Temel setler, bir molekül içindeki her bir atom için bir grup temel fonksiyonu tanımlar. Bir temel fonksiyon, gaussian tipi atomik fonksiyonların (ilkel) doğrusal bileşiminden oluşur ve bu tip fonksiyonlar kısaltılmış (contracted) gaussianlar olarak adlandırılır.

Temel setler, temel fonksiyonların sayısına ve türüne göre STO-3G, 3-21G, 6-31G\*, 6-311+G(d,p)...gibi çeşitli sembollerle gösterilir. Bir temel setteki temel fonksiyon sayısı ne kadar fazla ise yapılan hesaplamalarda o derece doğruya yakın sonuçlar elde edilir. Bununla birlikte temel fonksiyon sayısı arttıkça daha güçlü bilgisayarın kullanılması gerekmektedir. Temel setler aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır:

Minimal temel setler

Split valans temel setler

Polarize temel setler

Diffuse fonksiyonları içeren temel setler

#### 2.3.1. Minimal Temel Setler

Minimal temel setler, moleküler bir sistemdeki her bir atom için gerekli olan temel fonksiyonların en az sayısını içerir. STO-2G, STO-3G sembollerleriyle gösterilen temel setler minimal temel setlerdir. STO slater tipi orbitallerin kullanıldığını ifade eder. 2G ve 3G ise temel fonksiyon başına iki ve üç tane ilkel gaussian fonksiyonunun kullanıldığını ifade eder. STO-3G temel seti her bir slater orbitalinin 3 gaussian fonksiyonunun lineer kombinasyonundan oluştuğunu belirtir.

Örneğin etan molekülünde, STO-3G temel seti kullanılarak yapılan bir hesaplamada, 4 hidrojen atomunun her biri için 1 temel fonksiyon, karbon atomu için 5 tane temel fonksiyon kullanılacağından toplam temel fonksiyon sayısı 14 tanedir. STO-3G temel seti, her temel fonksiyon 3 tane ilkel Gaussian fonksiyonundan oluştuğu için ilkel Gaussian fonksiyon sayısı 42 tanedir. Bu temel setler değerlik orbitallerini küresel ve küresel olmayan olarak iki şekilde tanımlar. Yani s ve p orbitalleri için birer tane temel fonksiyon tanımlar.

### 2.3.2. Split Valans Temel Setler

Bu temel setler değerlik orbitallerinin sayısı kadar temel fonksiyonu hesaba katar. Yani minimal temel setlerdeki temel fonksiyon sayısı iki katına çıkarılır ve bu nedenle bu tür temel setler split valans çift zeta (double zeta) temel setler (3-21G, 4-21G, 6-31G, 6-311G...vb) olarak ifade edilir. Split valans çift zeta temel setlerin oluşumunda, bir atomun iç kabuk orbitalleri bir temel fonksiyon, değerlik orbitalleri iki temel fonksiyonla tanımlanır. Örneğin 3-21G temel seti, iç kabuk orbitallerinin üç ilkel gaussian fonksiyonunun kombinasyonundan oluştuğunu, valans orbitallerinin her biri için iki temel fonksiyonunun ve bu temel fonksiyonlarından birinin 2 diğerinin 1 ilkel Gaussian fonksiyonundan oluştuğunu ifade eder.

Benzer şekilde triple split valans temel setler (6-311G gibi) de valans orbitallerinin her biri için üç temel fonksiyonun tanımlandığını ifade eder. Böyle temel setler elektron korelasyon metotlarında, elektronlar arasındaki etkileşimlerin tanımlanmasında yararlıdır.

### 2.3.3. Polarize Temel Setler

Polarize temel setler, ağır atomlara (C, N, O,.....) d-fonksiyonlarını, geçiş metallerine f-fonksiyonlarını ve hidrojen atomlarına ise p-fonksiyonlarını eklemek suretiyle oluşturulur. Örneğin, 6-31G(d) temel seti polarize bir temel settir ve ağır atomlara d-fonksiyonlarının eklendiğini belirtir. Bu temel set aynı zamanda 6-31G\* sembolü ile de gösterilir ve orta boyutlu sistemleri içeren hesaplamalar için çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Başka bir popüler polarize temel set 6-31G(d,p) (6-31G\*\*)’dir. Bazı büyük temel setler de atomların periyodik tabloda buldukları yerlere bağlı olarak farklı polarizasyon fonksiyonlarını kullanır. Örneğin 6-311G (3df,2df,p) temel seti, periyodik tabloda ikinci ve daha yüksek sıradaki ağır atomlara 3d fonksiyonu ve 1f

fonksiyonu, ilk sıradaki ağır atomlara 1f ve 2d fonksiyonları, hidrojen atomlarına ise 1p fonksiyonu eklendiğini ifade eder.

#### **2.3.4. Diffuse fonksiyonları içeren temel setler**

Diffuse fonksiyonlu temel setler, genellikle elektronların çekirdekten uzak olduğu sistemler için (ortaklaşmamış elektronları olan moleküller, negatif yük içeren sistemler, uyarılmış durumdaki sistemler, radikaller, düşük iyonizasyon potansiyeline sahip sistemler vb.) önemlidir. Temel setlere diffuse fonksiyonların dahil edilmesi “+” işaretiyle gösterilir ve diffuse fonksiyonların eklendiğini ifade eder. Özellikle polarize temel setlere "diffuse" fonksiyonların dahil edilmesi "+" veya "++" işaretleriyle temsil edilir. "+" işareti hidrojen atomu dışında kalan ağır atomlar için diffuse fonksiyonlarının dahil edildiğini, "++" işareti ise hem ağır atomlar için hem de hidrojen atomu için diffuse fonksiyonlarının dahil edildiğini gösterir. Bizim hesaplamalarımızda kullandığımız 6-31++G(d,p) (6-31++G\*\*) temel seti diffuse fonksiyonları içeren bir temel settir.

#### **2.4. Çözücü Fazı Hesaplamalarında Kullanılan Yaklaşımlar**

Şimdiye kadar anlatılan teorik bilgilerin hepsi gaz fazındaki sistemler için geçerlidir. Moleküler bir sistemin enerjisi ve diğer parametreleri gaz fazında ve çözücü fazında farklılık gösterir. Hesaplamalı kimyada çözücü fazında yapılan hesaplamalar kendi içinde uyumlu tepkime alanı (Self-Consistent Reaction Field, SCRF) yöntemleri olarak ifade edilir. Kimyasal olayların birçoğu sıvı fazda gerçekleşir. Bu nedenle gaz fazında yapılan hesaplamalar yetersiz kalır.

Çözünen molekül ile çözücü arasındaki etkileşimleri hesaplamak için dört farklı SCRF yöntemi geliştirilmiştir. Bu dört tane SCRF yöntemi çözücüyü her yerde aynı olan dielektrik sabitine bağlı olarak tanımlar. Dielektrik sabitinin her yerde aynı olduğu sistem tepkime alanı olarak ifade edilir. SCRF yöntemlerinde çözünen çözücü içinde bir boşluğa yerleştirilir. Bu yöntemlerde boşluk ve tepkime alanı farklı tanımlanmıştır.

Bu yöntemlerden birincisi ve en basiti olan Onsager Tepkime Alan yaklaşımıdır. Onsager yaklaşımında çözünenin, çözücü içerisinde yarıçapı  $a_0$  olan küresel bir kovukta bulunduğu kabul edilir. Çözünen molekülünün dipolü çözücüde de bir dipol indükler ve sonrada çözücü dipol tarafından uygulanan elektriksel alan moleküler dipolle etkileserek net bir kararlılık sağlar. Bu model sınırlı sayıdaki model için geçerlidir ve dipol momenti sıfır olan moleküllerde her hangi bir etkileşim hesaplanamaz. Onsager



modeli çok basit bir yaklaşımdır ve nicel olarak doğru sonuçlar vermez. Genellikle büyük biyolojik moleküller için kullanılır.

İkincisi ise Tomasi ve çalışma arkadaşları tarafından önerilen ‘Polarized Continuum Model’ (PCM) yaklaşımıdır. PCM yaklaşımı çözücü fazında yapılan hesaplamalarda en çok kullanılanıdır. Bu yaklaşım çözücü içinde molekülün kapladığı boşluğu birbirine kenetlenmiş atomik küreler olarak tanımlar. Çözücünün tepkime alanındaki polarizasyonu sayısal olarak ifade edilir. Bu yaklaşım çözünen molekül için bir moleküler yüzey tanımlar ve çözücü ile etkileşimini hesaplar. PCM yaklaşımı üzerine yeni yaklaşımlar kullanılarak farklı hesaplama yöntemleri geliştirilmiştir ve çözücü dielektrik ortam ya da bir iletken olarak kabul edilir. Yani, hesaplama yapılırken çözücü molekülleri değil çözücünün dielektrik sabiti, yüzey gerilimi ve yoğunluğu gibi özelliklerinin ortalama etkisi göz önüne alınır ve çözücü uç küreleri tanımlanır. Küreler çok küçük hayali uçlardır ve çözünenle bu uçların etkileşime girdikleri kabul edilir[54-55].

Üçüncüsü ise Foresman tarafından önerilen Isodensity PCM (IPCM) yaklaşımıdır. IPCM yaklaşımı çözücü içinde çözünen molekülünün kapladığı boşluğu molekülün eş yoğunluk yüzeyi olarak ifade eder. Eş yoğunluk tekrarlanan SCF (değişim) işlemleriyle belirlenir. SCF işleminden sonra bulunan uygun eş yoğunluğa bağlı olarak belirlenen yoğunluk yüzeyi tepkime alanında çözünen molekülünün kapladığı boşluğa karşılık gelir ve bu boşluk kullanarak hesaplama gerçekleşir. SCF işlemi ile bulunan dalga fonksiyonu daha iyi bir eş yoğunluk yüzeyi bulmak için kullanılır ve SCF işlemi boşluğun şeklinin değişmediği duruma kadar devam eder.

Dördüncüsü ise Self-Consistent Isodensity PCM (SCIPCM) yaklaşımıdır. Bu yaklaşım IPCM’e benzer. IPCM yaklaşımı çözünen molekülün elektron yoğunluğunu hesaplar ve çözücü etkisi için sabit parametreler kullanır, bu yaklaşıma statik eş yoğunluk-PCM de denir. SCIPCM yaklaşımı ise aynı biçimde elektron yoğunluğunu hesaplar ve çözücünün çözünen molekül üzerindeki polarizasyon etkisini SCF yöntemini kullanarak hesaba dahil eder. Başka bir ifadeyle, SCIPCM yaklaşımında eş yüzey ve elektron yoğunluğunun birlikte kullanıldığı bir boşluk tanımlamıştır. SCIPCM çözünme enerjisini içine alan ve enerjiyi minimize eden elektron yoğunluğunu hesaba katar [50-55]. Her iki metotta oldukça iyi sonuçlar vermelerine karşın hesaplama süreleri çok uzundur ve makromoleküller için kullanılması zordur. Bu zorluk son

yıllarda mega bilgisayarların kurulduğu hesaplamalı kimya laboratuvarları sayesinde çözülerek makromoleküller için hesaplamalar gerçekleştirilmektedir.

## 2.5. Doğal Bağ Orbital (Natural Bond Orbital, NBO) Analizi

Doğal Bağ Orbital Analizi (NBO), kuantum kimyasındaki moleküler sistemlerde, konjuge etkileşimleri, delokalizasyon etkisini, molekül içi ve moleküller arası yük transferini değerlendirmek için kullanılan en popüler yöntemdir. Başka bir ifadeyle, moleküler sistemdeki lewis tipi dolu orbitaller ile lewis tipi olmayan (non-lewis) boş orbitaller arasındaki etkileşmelerin, hiper konjugasyon etkisinin, moleküler içi ve moleküller arası yük transferi sonucu oluşan delokalizasyonu yorumlamak için NBO analizi yapmak gerekmektedir. NBO analizi ile molekül içi ve moleküller arası elektron yoğunluğundaki (Elektron Density (ED)) değişimin elektron delokalizasyonuna bağlı olarak yorumlanmasına yardımcı olur. Lewis tipi dolu orbitaller bağ yapan orbitaller ( $\sigma$  ve  $\pi$  orbitalleri) ile bağ yapmayan (ortaklaşmamış elektron çifti içeren) n elektronlarıdır. Lewis tipi olmayan (non-lewis) boş orbitaller ise bağ yapmamış (karşı bağ veya Rydberg) arasındaki elektron yoğunluğunun delokalizasyonu, kararlı bir verici (donor, (i))-alıcı (akseptör (j)) etkileşmesine karşılık gelir. NBO metodunda kararlılık enerjisi,  $E^{(2)}$  değeri, önemli bir parametredir ve alıcı-verici elektron arasındaki etkileşmeyi ve elektron transferini açıklayan enerji değeridir ve aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir. Burada  $q_i$ , verici orbital doluluk oranı,  $\epsilon_i$  ve  $\epsilon_j$  diagonal elemanlar (yörünge enerjileri) ve  $F_{(i,j)}$  NBO Fock Matris elemanlarının diagonal olmayan elemanını göstermektedir[56-60].

$$E^{(2)} = q_i \frac{F_{(i,j)}^2}{\epsilon_j - \epsilon_i}$$

## 2.6. Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teori (Time-Dependent Density Functional Theory, TD-DFT)

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) moleküllerin sadece temel haldeki (ground-state, GS) hesaplamaları ile ilgilenen bir yöntemdir. Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Time-Dependent Density Functional Theory, TD-DFT), elektronik olarak uyarılmış durumları (excited-states (EESs)) elde etmek için bir kullanılan yöntemdir. Moleküllerin optimal spektrumuna (absorpsiyon ve emisyon) bağlı

özellikleri belirlemek için popüler bir yöntemdir. Son yıllarda, bu özelliklerin çevresel etkiler ile (çözücü) nasıl değiştiğini belirlemek için hesaplamalı kimyada geniş kullanım alanına sahip bir yöntemdir. TD-DFT hesabı sonucunda elde edilen parametrelerden molekül içindeki yük transferi ve buna bağlı olarak renk değişimi kolaylıkla belirlenir ve yorumlanır. Moleküllerdeki elektronik uyarılmış hallere bağlı olarak moleküldeki değişiklik yeni teknolojilerin gelişmesinde önemli rol oynamaktadır.

Hesaplamalı kimyada, TD-DFT teorisi, moleküllere ait absorpsiyon olasılıklarını açıklayan osilatör kuvvetleri, uyarılma enerjileri, absorpsiyon enerjileri gibi elektronik parametreleri elde etmek için kullanılan bir yöntemdir[61-65].

## 2.7. Hesaplama Yöntemi

Bu çalışmada, 1,3-dimetil-5-(arilazo)-6-amino-urasil (azo urasil türevleri) türevlerine ait hesaplamalar gaz fazında ve hekzan, etanol, dimetil sülfoksit (DMSO), kloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) ve diklormetan (DKM) fazlarında gerçekleştirilmiştir. İncelenen her bir azo urasil türevine ait azo-enamin-keto, hidrazon-imin-keto ve azo-imin-enol tautomerleri tüm fazlarda optimize edilmiştir. Hesaplamalar, DFT (Density Functional Theory) yöntemini içeren B3LYP (Becke tipi üç parametrelili hibrit fonksiyoneli) düzeyinde yapılmıştır ve temel set olarak hem polarize hem de diffuse fonksiyonları içeren 6-31++G(d,p) temel seti kullanılmıştır. Tüm hesaplamalar Linux tabanlı Gaussian 09 AML64L-Revision-C.01 paket programı ile gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalarda tübitak yüksek kapasiteli TR-Grid bünyesinde bulunan bilgisayarlar kullanılmıştır. Moleküllerin başlangıç geometrilerini ve elde edilen sonuçları görsel elde etmek için GaussView 6.0 paket programından yararlanılmıştır [66-67]. Ayrıca optimize yapılara ait geometrik şekiller GaussView 6.0 paket programı kullanılarak elde edilmiştir. Çözücü fazı hesaplamalarında Polarizable Continuum Modeli (PCM) yönteminden yararlanılmıştır [68].

Yapılan hesaplamalarda, ilk önce her bir azo urasil türevine ait tautomerler gaz fazında optimize edilmiştir. Daha sonra gaz fazındaki optimize yapılardan yararlanarak her bir tautomer yukarıda ifade edilen çözücü fazlarında PCM yöntemi kullanılarak tekrar optimize edilmiştir. Uyarılmış hal hesaplamalarında Zamana Bağlı DFT (Time Dependent DFT/TD-DFT) yönteminden yararlanılmıştır. TD-DFT hesaplamaları sonucunda tüm fazlarda incelenen her bir tautomere ait UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumundaki maksimum soğurma dalga boyu ( $\lambda_{\text{mak}}$ ), bu dalga boyuna karşılık gelen

uyarıma enerjisi, ossilatör kuvveti (f), geçişin hangi geçiş olduğu ve bu geçişlerin geçiş karakterleri belirlenmiştir.

Her bir tautomere ait HOMO ( $E_{\text{HOMO}}$ ), LUMO ( $E_{\text{LUMO}}$ ),  $E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$  ( $\Delta E$ ), sertlik ( $\eta$ ), yumuşaklık ( $\sigma$ ), elektronegatiflik ( $\chi$ ) değerleri tüm fazlarda hesaplanmıştır. Bu değerler bir molekülün elektronik yapısını açıklamada kullanıldığı için elektronik yapı parametreleri olarak ifade edilir[69]. HOMO ve LUMO enerji değerlerini kullanarak aşağıdaki eşitlikler yardımıyla moleküllerin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan parametreler hesaplanmıştır.

$$\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$$

İyonlaşma potansiyeli,  $I = -E_{\text{HOMO}}$ , Elektron ilgisi,  $A = -E_{\text{LUMO}}$

$$\eta = \frac{I - A}{2}$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta}$$

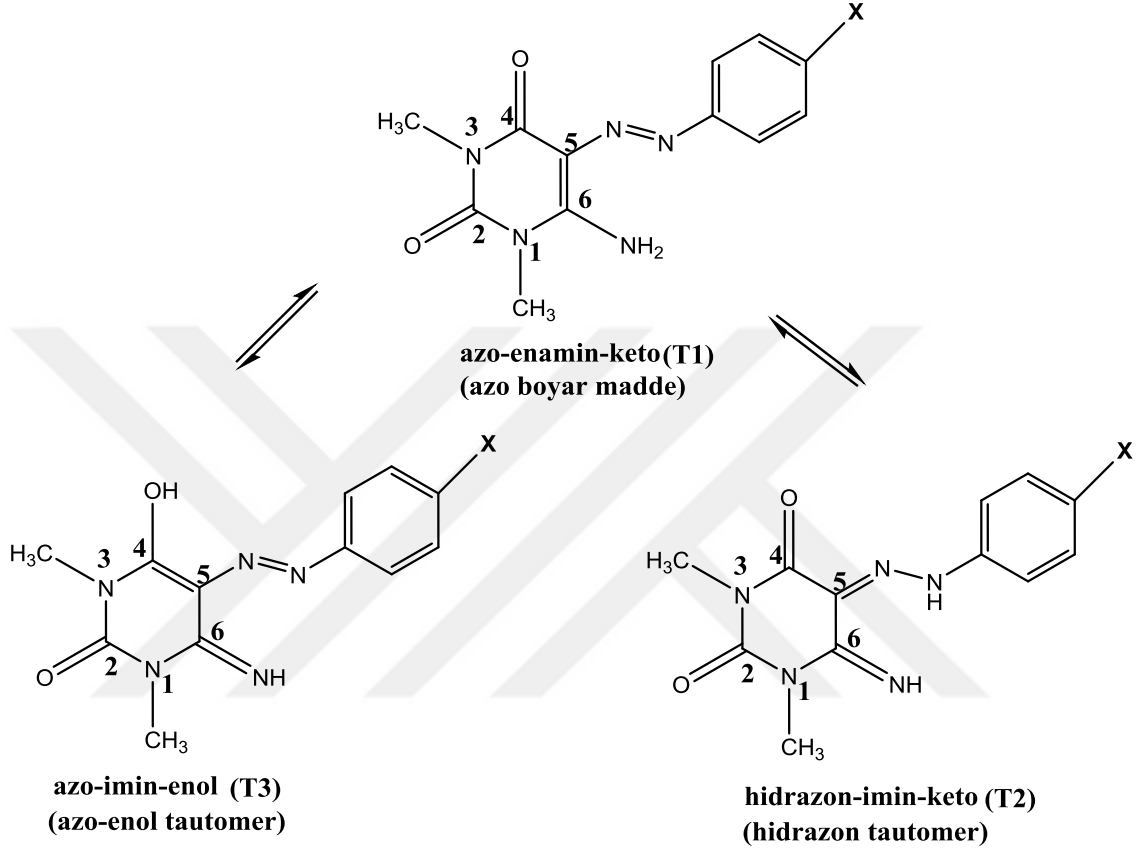
$$\chi = \frac{I + A}{2}$$

% Moleküler Orbital Katkısı (% MO)  $\lambda_{\text{mak}}$  elektronik geçişine karşılık gelen uyarılmış haldeki geçişin karesinin toplam geçişlerin karesine oranlayarak aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır. Burada t geçiş katkısı ifade eder.

$$\% MO = \frac{t^2}{\sum t^2}$$

### 3. BULGULAR

#### 3.1. Bu Çalışmada İncelenen 1,3-Dimetil-5-(Arilazo)-6-Aminourasil Türevlerinin Molekül Yapıları Ve Olası Tautomerleri



Şekil 3 1. Azo boyar maddelerin IUPAC adları

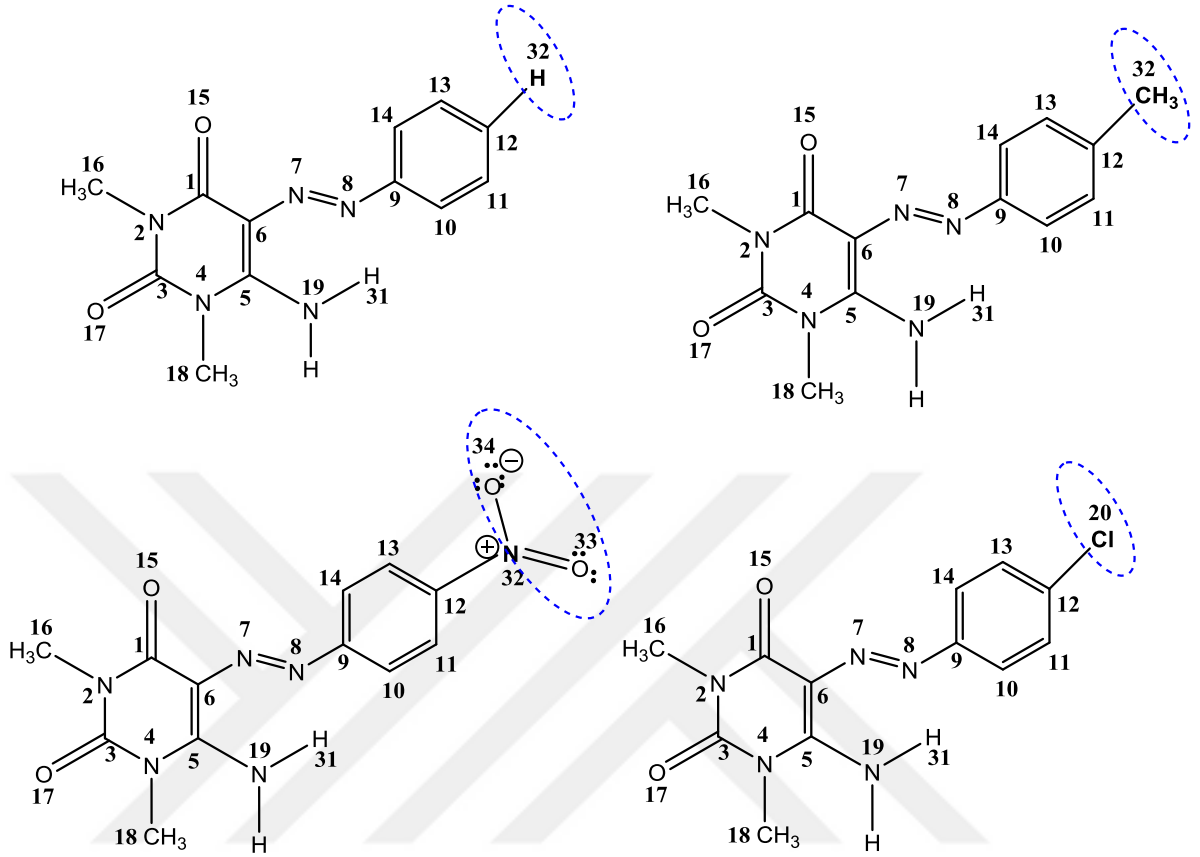
**X=-H**  
1,3-Dimetil-5-(fenilazo)-6-aminourasil

**X=-CH<sub>3</sub>**  
1,3-Dimetil-5-(p-metilfenilazo)-6-aminourasil

**X=-NO<sub>2</sub>**  
1,3-Dimetil-5-(p-nitrofenilazo)-6-aminourasil

**X=-Cl**  
1,3-Dimetil-5-(p-klorfenilazo)-6-aminourasil

### 3.2. Gaz Fazı Ve Farklı Çözücü Ortamlarında Azo-Enamin-Keto (T1) Tautomerlerine Ait Bulgular



Şekil 3 2. İncelenen Azo-enamin-keto (T1) tautomerlerinin molekül geometrileri

**Çizelge 3 1.** Azo-enamin-keto tautomerlerine (T1) ait HOMO, LUMO, Enerji aralığı, dipol moment, sertlik, yumuşaklık, elektronegatiflik ve toplam elektronik enerji değerleri

Çözücü	Parametreler	Bağlı grup			
		X=-H	X=-CH <sub>3</sub>	X=-Cl	X= NO <sub>2</sub>
<b>Gaz</b>	E <sub>HOMO</sub>	-5.8508	-5.7471	-5.9602	-6.3506
	E <sub>LUMO</sub>	-2.1326	-2.0577	-2.3097	-3.0806
	ΔE	3.7182	3.6894	3.6504	3.2700
	μ	5.8700	5.9200	6.2620	9.1034
	η	1.8591	1.8447	1.8591	1.6350
	σ	0.5379	0.5421	0.5479	0.6116
	χ	3.9917	3.9024	4.1349	4.7156
	Toplam Enerji	-889.3660	-928.6870	-1345.9600	-1098.8800
<b>Hekzan</b>	E <sub>HOMO</sub>	-5.8815	-5.7797	-5.9623	-6.2970
	E <sub>LUMO</sub>	-2.1576	-2.0909	-2.3043	-3.1190
	ΔE	3.7239	3.6888	3.6581	3.1780
	μ	6.9734	7.0106	7.3099	10.6100
	η	1.8620	1.8444	1.8290	1.5890
	σ	0.5371	0.5422	0.5467	0.6293
	χ	4.0196	3.9353	4.1333	4.7080
	Toplam Enerji	-889.3730	-928.6940	-1348.9680	-1093.8860
<b>Kloroform</b>	E <sub>HOMO</sub>	-5.9330	-5.8304	-5.9817	-6.2761
	E <sub>LUMO</sub>	-2.2060	-2.1478	-2.3198	-3.1892
	ΔE	3.7269	3.6826	3.6619	3.0669
	μ	8.3318	8.3477	8.7075	12.2481
	η	1.8635	1.8413	1.8039	1.5434
	σ	0.5366	0.5431	0.5462	0.6479
	χ	4.0695	3.9891	4.1507	4.7326
	Toplam Enerji	-889.3810	-928.7020	-1348.9800	-1093.8900

Çizelge 3.1.'in devamı...

<b>DKM</b>	$E_{HOMO}$	-5.9569	-5.8543	-5.9953	-6.2723
	$E_{LUMO}$	-2.2303	-2.1750	-2.3326	-3.2219
	$\Delta E$	3.7266	3.6793	3.6627	3.0504
	$\mu$	8.9672	8.9843	9.3339	12.9515
	$\eta$	1.8633	1.8396	1.8313	1.5252
	$\sigma$	0.5367	0.5436	0.5461	0.6557
	$\chi$	4.0936	4.0147	4.1639	4.7471
	Toplam Enerji	-889.3850	-928.7060	-1348.9790	-1093.9000
<b>Etanol</b>	$E_{HOMO}$	-5.9795	-5.8761	-6.0094	-6.2715
	$E_{LUMO}$	-2.2534	-2.2001	-2.3470	-3.2493
	$\Delta E$	3.7261	3.6760	3.6624	3.0221
	$\mu$	9.4979	9.5346	9.8525	13.5473
	$\eta$	1.8630	1.8380	1.8312	1.5111
	$\Sigma$	0.5368	0.5441	0.5461	0.6618
	$\chi$	4.1164	4.0381	4.1782	4.7604
	Toplam Enerji	-889.3880	-928.7090	-1348.9800	-1093.9000
<b>DMSO</b>	$E_{HOMO}$	-5.9863	-5.8832	-6.0138	-6.2715
	$E_{LUMO}$	-2.2605	-2.2080	-2.3516	-3.2575
	$\Delta E$	3.7258	3.6752	3.6621	3.0140
	$\mu$	9.6502	9.6905	10.0030	13.7237
	$\eta$	1.8629	1.8376	1.8311	1.5070
	$\Sigma$	0.5368	0.5442	0.5461	0.6636
	$\chi$	4.1234	4.0456	4.1827	4.7645
	Toplam Enerji	-889.3890	-928.7100	-1348.9800	-1093.9000

Tüm çizelgelerde toplam enerji değerleri Hartree, dipol moment değerleri Debye (D),  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$ ,  $\Delta E$ , **sertlik** ( $\eta$ ), **elektronegatiflik** ( $\chi$ ) değerleri elektronvolt (eV) ve **yumuşaklık** ( $\sigma$ ) ise  $eV^{-1}$  biriminde verilmiştir. Bundan sonraki tablolarda da aynı birimlerle ifade edilmiştir.



**Çizelge 3 2.** Azo-enamin-keto tautomerlerine (T1) ait Doğal Bağ Orbital analizi sonucu elde edilen verici (i) ve alıcı (j) moleküler orbitallerinin doluluk oranları ve kararlılık enerji değerleri

X=H										
Verici (i)	EY			Alıcı(j)	EY			E <sup>(2)</sup> (kcal/mol)		
	Gaz fazı	CHCl <sub>3</sub>	DMSO		Gaz fazı	CHCl <sub>3</sub>	DMSO	Gaz fazı	CHCl <sub>3</sub>	DMSO
$\pi$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	1.68122	1.64303	1.62248	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -O <sub>15</sub> )	0.32123	0.35122	0.36608	30.43	34.74	36.95
$\pi$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	1.68122	1.64303	1.62248	$\pi^*$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	0.27714	0.29769	0.31042	26.04	29.38	32.18
$\pi$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	1.91676	1.91717	1.91733	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	0.41711	0.44932	0.46549	9.61	8.98	8.66
$\pi$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	1.91676	1.91717	1.91717	$\pi^*$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	0.36939	0.37490	0.37903	9.74	10.05	10.20
$\pi$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1.60846	1.61546	1.62014	$\pi^*$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	0.27714	0.29769	0.31042	20.09	19.66	19.38
$\pi$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1.60846	1.61546	1.62014	$\pi^*$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	0.33393	0.33335	0.33318	19.92	19.91	19.91
$\pi$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1.60846	1.61546	1.62014	$\pi^*$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	0.31061	0.30931	0.30773	19.44	19.04	18.74
$\pi$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	1.66002	1.65960	1.65929	$\pi^*$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	0.36939	0.37490	0.37903	20.35	20.28	20.25
$\pi$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	1.66002	1.65960	1.65929	$\pi^*$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	0.31061	0.30931	0.30773	19.46	19.55	19.55
n(N <sub>2</sub> )	1.61857	1.61550	1.61448	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -O <sub>15</sub> )	0.32123	0.35122	0.36608	45.85	49.82	52.14
n(N <sub>2</sub> )	1.61857	1.61550	1.61448	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0.38342	0.38932	0.39037	71.94	72.00	71.61
n(N <sub>4</sub> )	1.63245	1.62150	1.61627	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0.38342	0.38932	0.39037	52.00	55.41	57.10
n(N <sub>4</sub> )	1.63245	1.62150	1.61627	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	0.41711	0.44932	0.46549	52.86	55.41	16.68
n(N <sub>19</sub> )	1.75815	1.71359	1.69098	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	0.41711	0.44932	0.46549	43.10	55.38	62.26
Verici (i)	Etanol	DKM	Hekzan	Alıcı(j)	Etanol	DKM	Hekzan	Etanol	DKM	Hekzan
$\pi$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	1.62483	1.63306	1.66426	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -O <sub>15</sub> )	0.36437	0.35841	0.33516	36.70	35.81	32.42
$\pi$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	1.62483	1.63306	1.66426	$\pi^*$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	0.30890	0.30372	0.28562	31.90	30.96	27.65
$\pi$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	1.91731	1.91723	1.91709	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	0.46380	0.45754	0.43157	8.70	8.83	9.31
$\pi$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	1.91731	1.91723	1.91709	$\pi^*$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	0.37850	0.37677	0.37154	10.18	10.12	9.84
$\pi$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1.61955	1.61760	1.61136	$\pi^*$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	0.30890	0.30372	0.28562	19.41	19.53	19.83
$\pi$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1.61955	1.61760	1.61136	$\pi^*$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	0.33321	0.33329	0.33377	19.91	19.91	19.92
$\pi$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1.61955	1.61760	1.61136	$\pi^*$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	0.30796	0.30866	0.31058	18.77	18.90	19.29
$\pi$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	1.65934	1.65949	1.65976	$\pi^*$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	0.37850	0.37677	0.37154	20.26	20.27	20.32
$\pi$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	1.65934	1.65949	1.65976	$\pi^*$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	0.30796	0.30866	0.31058	19.56	19.56	19.52
n(N <sub>2</sub> )	1.61461	1.61504	1.61688	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -O <sub>15</sub> )	0.36437	0.35841	0.33516	51.85	50.89	47.61
n(N <sub>2</sub> )	1.61461	1.61504	1.61688	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0.39030	0.38996	0.38681	71.67	71.85	72.09
n(N <sub>4</sub> )	1.61693	1.61913	1.62714	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0.39030	0.38996	0.38681	56.90	56.22	53.61
n(N <sub>4</sub> )	1.61693	1.61913	1.62714	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	0.46380	0.45754	0.43157	56.53	56.01	54.04
n(N <sub>19</sub> )	1.69326	1.70187	1.73839	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	0.46380	0.45754	0.43157	61.63	59.07	48.23

**EY** (Elektron Yoğunluğu): alıcı (i) verici (j) moleküler orbitallerdeki doluluk oranlarını belirtir. Bundan sonraki tablolarda da EY olarak ifade edilmiştir.

**Çizelge 3 3.** X=CH<sub>3</sub> bağlı grup içeren azo-enamin-keto tautomerlerine (T1) ait Doğal Bağ Orbital analizi sonucu elde edilen verici (i) ve alıcı (j) moleküler orbitallerinin doluluk oranları ve kararlılık enerjileri

X=CH <sub>3</sub>										
Verici (i)	EY <sub>i</sub>			Alıcı(j)	EY <sub>j</sub>			E <sup>(2)</sup> (kcal/mol)		
	Gaz fazı	CHCl <sub>3</sub>	DMSO		Gaz fazı	CHCl <sub>3</sub>	DMSO	Gaz fazı	CHCl <sub>3</sub>	DMSO
$\pi$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	1.68521	1.64875	1.62815	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -O <sub>15</sub> )	0.32243	0.35316	0.36875	30.31	34.74	37.14
$\pi$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	1.68521	1.64875	1.62815	$\pi^*$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	0.27997	0.29913	0.31155	25.62	29.18	31.44
$\pi$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	1.91683	1.91785	1.91820	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	0.41457	0.44559	0.46268	9.73	9.08	8.75
$\pi$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	1.91683	1.91785	1.91820	$\pi^*$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	0.36966	0.37707	0.38110	9.86	10.07	10.22
$\pi$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1.61369	1.62126	1.62688	$\pi^*$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	0.27997	0.29913	0.31155	21.26	20.81	20.60
$\pi$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1.61369	1.62126	1.62688	$\pi^*$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	0.33715	0.33627	0.33536	18.63	18.53	18.47
$\pi$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1.61369	1.62126	1.62688	$\pi^*$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	0.30096	0.29966	0.29710	19.75	19.33	18.98
$\pi$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	1.64802	1.64514	1.64503	$\pi^*$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	0.36966	0.37710	0.38110	21.88	22.01	22.01
$\pi$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	1.64802	1.64514	1.64503	$\pi^*$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	0.30096	0.29966	0.29710	18.25	18.33	18.31
n(N <sub>2</sub> )	1.61869	1.61555	1.61457	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -O <sub>15</sub> )	0.32243	0.35316	0.36875	45.82	49.32	52.10
n(N <sub>2</sub> )	1.61869	1.61555	1.61457	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0.38497	0.39124	0.39256	71.94	72.00	71.71
n(N <sub>4</sub> )	1.63291	1.62189	1.61691	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0.38497	0.36124	0.39256	52.33	55.65	57.30
n(N <sub>4</sub> )	1.63291	1.62189	1.61691	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	0.41457	0.44559	0.46268	52.50	54.97	56.25
n(N <sub>19</sub> )	1.76162	1.71875	1.69447	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	0.41457	0.44559	0.46268	42.17	53.58	61.19
Verici (i)	Etanol	DKM	Hekzan	Alıcı(j)	Etanol	DKM	Hekzan	Etanol	DKM	Hekzan
$\pi$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	1.63052	1.63898	1.66901	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -O <sub>15</sub> )	0.36697	0.36063	0.33670	36.88	35.91	32.29
$\pi$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	1.63052	1.63898	1.66901	$\pi^*$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	0.31003	0.30488	0.28791	31.17	30.23	27.12
$\pi$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	1.91818	1.91804	1.91739	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	0.46087	0.45390	0.42852	8.78	8.92	9.42
$\pi$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	1.91818	1.91804	1.91739	$\pi^*$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	0.38053	0.37909	0.37246	10.20	10.14	9.94
$\pi$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1.62626	1.62369	1.61717	$\pi^*$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	0.31003	0.30488	0.28791	20.61	20.69	21.03
$\pi$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1.62626	1.62369	1.61717	$\pi^*$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	0.33542	0.33604	0.33636	18.47	18.51	18.57
$\pi$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1.62626	1.62369	1.61717	$\pi^*$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	0.29739	0.29887	0.29990	19.02	19.18	19.58
$\pi$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	1.64511	1.64484	1.64690	$\pi^*$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	0.38053	0.37909	0.37246	22.01	22.02	21.94
$\pi$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	1.64511	1.64484	1.64690	$\pi^*$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	0.29739	0.29887	0.29990	18.31	18.33	18.29
n(N <sub>2</sub> )	1.61469	1.61508	1.61700	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -O <sub>15</sub> )	0.36697	0.36063	0.33670	51.81	50.89	47.58
n(N <sub>2</sub> )	1.61469	1.61508	1.61700	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0.39248	0.39198	0.38857	71.77	71.88	72.09
n(N <sub>4</sub> )	1.61754	1.61956	1.62762	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0.39248	0.39198	0.38857	57.11	56.48	53.84
n(N <sub>4</sub> )	1.61754	1.61956	1.62762	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	0.46087	0.45390	0.42852	56.10	55.57	53.64
n(N <sub>19</sub> )	1.69697	1.70683	1.74254	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	0.46087	0.45390	0.42852	60.44	57.28	47.00

**Çizelge 3 4.** X= -Cl bağlı grup içeren azo-enamin-keto tautomerlerine (T1) ait Doğal Bağ Orbital analizi sonucu elde edilen verici (i) ve alıcı (j) moleküler orbitallerinin doluluk oranları ve kararlılık enerji değerleri

X= -Cl										
Verici (i)	EY			Alıcı(j)	EY			E <sup>(2)</sup> (kcal/mol)		
	Gaz fazı	CHCl <sub>3</sub>	DMSO		Gaz fazı	CHCl <sub>3</sub>	DMSO	Gaz fazı	CHCl <sub>3</sub>	DMSO
$\pi$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	1.67608	1.63669	1.61664	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -O <sub>15</sub> )	0.32015	0.34938	0.36367	30.36	34.54	36.65
$\pi$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	1.67608	1.63669	1.61664	$\pi^*$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	0.28501	0.30523	0.31750	26.81	30.78	33.05
$\pi$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	1.91489	1.91483	1.91466	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	0.42052	0.45333	0.46837	9.61	8.98	8.68
$\pi$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	1.91489	1.91483	1.91466	$\pi^*$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	0.37095	0.37337	0.37614	10.09	10.41	10.60
$\pi$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1.60458	1.60954	1.61310	$\pi^*$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	0.28501	0.30523	0.31750	20.16	19.50	19.29
$\pi$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1.60458	1.60954	1.61310	$\pi^*$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	0.39232	0.39429	0.39522	22.21	22.43	22.43
$\pi$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1.60458	1.60954	1.61310	$\pi^*$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	0.30517	0.30338	0.30110	20.03	19.64	19.36
$\pi$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	1.67535	1.67970	1.68128	$\pi^*$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	0.37095	0.37337	0.37614	18.62	18.19	18.03
$\pi$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	1.67535	1.67970	1.68128	$\pi^*$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	0.30517	0.30338	0.30110	18.49	18.62	18.61
n(N <sub>2</sub> )	1.61826	1.61533	1.61424	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -O <sub>15</sub> )	0.32015	0.34938	0.36367	46.05	49.90	52.18
n(N <sub>2</sub> )	1.61826	1.61533	1.61424	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0.38160	0.38744	0.38872	71.89	71.96	71.58
n(N <sub>4</sub> )	1.63155	1.62095	1.61567	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0.38160	0.38744	0.38872	51.76	55.20	56.94
n(N <sub>4</sub> )	1.63155	1.62095	1.61567	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	0.42052	0.45333	0.46837	53.30	55.80	56.99
n(N <sub>19</sub> )	1.75506	1.70881	1.68773	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	0.42052	0.45333	0.46837	44.04	57.13	63.33
Verici (i)	Etanol	DKM	Hekzan	Alıcı(j)	Etanol	DKM	DMF	Etanol	DKM	Hekzan
$\pi$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	1.61896	1.62696	1.65848	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -O <sub>15</sub> )	0.36202	0.35628	0.33366	36.40	35.56	32.24
$\pi$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	1.61896	1.62696	1.65848	$\pi^*$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	0.31602	0.31103	0.29337	32.78	31.86	28.51
$\pi$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	1.91468	1.91474	1.91496	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	0.46675	0.46096	0.43513	8.72	8.84	9.32
$\pi$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	1.91468	1.91474	1.91496	$\pi^*$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	0.37577	0.37458	0.37152	10.58	10.50	10.21
$\pi$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1.61265	1.61115	1.60654	$\pi^*$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	0.31602	0.31103	0.29337	19.31	19.39	19.79
$\pi$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1.61265	1.61115	1.60654	$\pi^*$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	0.39512	0.39476	0.39322	22.43	22.44	22.36
$\pi$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1.61265	1.61115	1.60654	$\pi^*$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	0.30142	0.30243	0.30481	19.39	19.51	19.88
$\pi$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	1.68111	1.68051	1.67756	$\pi^*$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	0.37577	0.37458	0.37152	18.04	18.10	18.40
$\pi$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	1.68111	1.68051	1.67756	$\pi^*$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	0.30142	0.30243	0.30481	18.61	18.62	18.57
n(N <sub>2</sub> )	1.61438	1.61484	1.61662	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -O <sub>15</sub> )	0.36202	0.35628	0.33366	51.90	50.97	47.75
n(N <sub>2</sub> )	1.61438	1.61484	1.61622	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0.38862	0.38817	0.38483	71.64	71.81	72.04
n(N <sub>4</sub> )	1.61632	1.61854	1.62629	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0.38862	0.38817	0.38483	56.73	56.03	53.37
n(N <sub>4</sub> )	1.61632	1.61854	1.62629	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	0.46675	0.46096	0.43513	56.85	56.37	54.48
n(N <sub>19</sub> )	1.68993	1.69788	1.73489	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	0.46675	0.46096	0.43513	62.74	60.50	49.33

**Çizelge 3 5.** X= -NO<sub>2</sub> bağılı grup içeren azo-enamin-keto tautomerlerine (T1) ait Doğal Bağ Orbital analizi sonucu elde edilen verici (i) ve alıcı (j) moleküler orbitallerinin doluluk oranları ve kararlılık enerji değerleri

X= -NO <sub>2</sub>										
Verici (i)	EY			Alıcı(j)	EY			E(2)		
	Gaz fazı	CHCl <sub>3</sub>	DMSO		Gaz fazı	CHCl <sub>3</sub>	DMSO	Gaz fazı	CHCl <sub>3</sub>	DMSO
$\pi$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	1.65226	1.60319	1.96914	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -O <sub>15</sub> )	0.31158	0.33638	0.34783	29.81	33.35	3.08
$\pi$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	1.65226	1.60319	1.96914	$\pi^*$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	0.29653	0.32780	0.34488	29.20	34.25	3.35
$\pi$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	1.90449	1.89708	1.98631	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	0.43261	0.46752	0.02699	9.60	9.13	1.90
$\pi$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	1.90449	1.89708	1.98631	$\pi^*$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	0.36334	0.36640	0.02148	10.61	11.56	2.12
$\pi$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1.58052	1.57293	1.97738	$\pi^*$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	0.29653	0.32780	0.34488	17.91	17.73	2.04
$\pi$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1.58052	1.57293	---	$\pi^*$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	0.39294	0.40630	---	24.17	25.35	---
$\pi$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1.58052	1.57293	---	$\pi^*$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	0.27952	0.26899	---	17.19	16.52	---
$\pi$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	1.63821	1.63291	---	$\pi^*$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	0.36334	0.36640	---	17.45	16.96	---
$\pi$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	1.63821	1.63291	---	$\pi^*$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	0.27952	0.26899	---	20.20	19.87	---
n(N <sub>2</sub> )	1.61641	1.61351	1.61222	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -O <sub>15</sub> )	0.31158	0.33538	0.34783	46.06	50.00	52.27
n(N <sub>2</sub> )	1.61641	1.61351	1.61222	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	----	---	0.38232			70.74
n(N <sub>4</sub> )	1.62918	1.61783	1.61187	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	---	---	0.38232			55.51
n(N <sub>4</sub> )	1.61918	1.61783	---	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	0.43261	0.46752	---	54.53	57.27	---
n(N <sub>19</sub> )	1.73963	1.69061	---	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	0.43261	0.46752	---	48.20	62.45	---
Verici (i)	Etanol	DKM	Hekzan	Alıcı(j)	Etanol	DKM	Hekzan	Etanol	DKM	Hekzan
$\sigma$ (C <sub>1</sub> -O <sub>15</sub> )				$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )						
$\pi$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	1.96917	1.59196	1.62923	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -O <sub>15</sub> )	0.34651	0.34185	0.32348	3.07	34.11	31.51
$\pi$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	1.96917	1.59196	1.62923	$\pi^*$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	0.34276	0.33583	0.31049	3.33	35.53	31.49
$\pi$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	1.89335	1.89509	1.90147	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	0.02690	0.47414	0.45007	1.89	9.05	9.34
$\pi$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	1.89335	1.89509	1.90147	$\pi^*$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	0.02595	0.36788	0.36426	2.12	11.82	10.96
$\pi$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1.97735	1.57165	1.57949	$\pi^*$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	0.34276	0.33583	0.31049	2.04	17.79	17.63
$\pi$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	---	1.57165	1.57649	$\pi^*$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	---	0.40895	0.40001	---	25.59	24.80
$\pi$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	---	1.57165	1.57649	$\pi^*$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	---	0.26607	0.27531	---	16.33	16.89
$\pi$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	---	1.63141	1.63584	$\pi^*$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	---	0.36788	0.36426	---	16.89	17.18
$\pi$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	---	1.63141	1.63584	$\pi^*$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	---	0.26607	0.27531	---	19.76	20.08
n(N <sub>2</sub> )	1.61237	1.61290	1.61493	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -O <sub>15</sub> )	0.34651	0.34185	0.32348	52.01	51.08	47.82
n(N <sub>2</sub> )	1.61237	1.61290	1.61493	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0.38237	---	---	70.82	---	---
n(N <sub>4</sub> )	1.61257	1.61497	1.62405	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0.38237	----	----	55.36	---	---
n(N <sub>4</sub> )	1.61257	1.61497	1.62405	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	---	0.47414	0.45007	---	57.85	55.85
n(N <sub>19</sub> )	---	1.68164	1.71485	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	---	0.47414	0.45007	---	64.62	55.48

**Çizelge 3 6.** X= H azo-enamin-keto tautomerlerine (T1)singlet-singlet uyarılma enerjileri ( $\Delta E$ , eV), maksimum dalga boyu ( $\lambda_{\text{mak}}$ , nm), osilatör kuvveti (f), molecular orbital katkısı (% MO)

Fazlar	X=H					
	Elektronik Geçiş	$\Delta E/ eV$	$\lambda_{\text{mak}}$ (nm)	$\lambda_{\text{mak}}$ (nm) Deneysel	Osilatör Kuvveti (f)	% MO katkısı
Gaz fazı	<b>HOMO-1→LUMO</b> <b>HOMO→LUMO</b>  $\pi \rightarrow \pi^*$	3.5971	344.67	-	0.7486	54.54 45.46
CHCl <sub>3</sub>		3.4217	362.34	390	0.8576	40.73 59.27
DMSO		3.4039	364.24	368	0.8518	31.91 68.09
Etanol		3.4182	362.72	361	0.8421	32.55 67.45
DKM		3.4138	363.19	369	0.8533	36.27 63.73
Hekzan		3.4670	357.61	387	0.8459	50.60 49.40

**Çizelge 3 7.** X=CH<sub>3</sub> bağlı grup içeren azo-enamin-keto tautomerlerine (T1)singlet-singlet uyarılma enerjileri ( $\Delta E$ , eV), maksimum dalga boyu ( $\lambda_{\text{mak}}$ , nm), osilatör kuvveti (f), molecular orbital katkısı (% MO)

Fazlar	X=CH <sub>3</sub>					
	Elektronik Geçiş	Uyarılma Enerjisi (eV)	$\lambda_{\text{mak}}$ (nm)	$\lambda_{\text{mak}}$ (nm) Deneysel	Osilatör Kuvveti (f)	% MO katkısı
Gaz fazı	<b>HOMO-1→LUMO</b> <b>HOMO→LUMO</b>  $\pi \rightarrow \pi^*$	3.5318	351.05	-	0.8221	43.80 56.20
CHCl <sub>3</sub>		3.3620	368.78	399	0.9198	33.39 66.61
DMSO		3.3450	371.16	372	0.9142	25.80 74.20
Etanol		3.3554	369.5	364	0.9049	26.44 73.56
DKM		3.5744	369.69	373	0.9146	30.00 70.00
Hekzan		3.4029	364.35	394	0.9141	40.33 59.67

**Çizelge 3 8.** X=Cl bağlı grup içeren azo-enamin-keto tautomerlerine (T1)singlet-singlet uyarılma enerjileri ( $\Delta E$ , eV), maksimum dalga boyu ( $\lambda_{\text{mak}}$ , nm), osilatör kuvveti (f), molecular orbital katkısı (% MO)

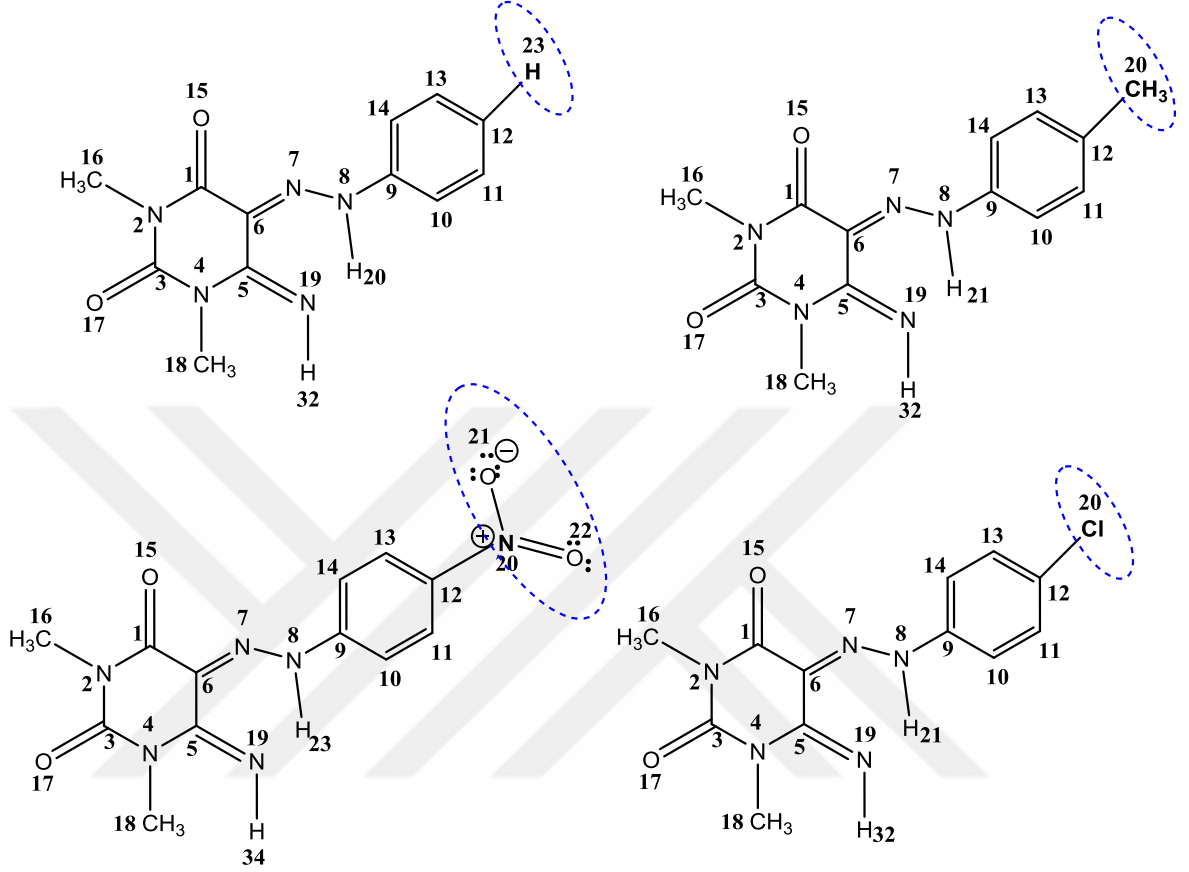
Fazlar	X=Cl					
	Elektronik Geçiş	Uyarılma Enerjisi (eV)	$\lambda_{\text{mak}}$ (nm)	$\lambda_{\text{mak}}$ (nm) Deneysel	Osilatör Kuvveti (f)	% MO katkısı
Gaz fazı	<b>HOMO-1→LUMO</b> <b>HOMO→LUMO</b>  $\pi \rightarrow \pi^*$	3.5005	354.19	-	0.839	44.22 55.78
CHCl <sub>3</sub>		3.3459	370.55	386	0.9453	34.38 65.62
DMSO		3.3309	372.22	374	0.9429	26.26 73.74
Etanol		3.3448	370.67	370	0.9329	26.87 7313
DKM		3.3400	371.21	377	0.9423	30.39 69.61
Hekzan		3.3805	366.77	383	0.9357	41.92 58.08

**Çizelge 3 9.** X=-NO<sub>2</sub> bağlı grup içeren azo-enamin-keto tautomerlerine (T1)singlet-singlet uyarılma enerjileri ( $\Delta E$ , eV), maksimum dalga boyu ( $\lambda_{\text{mak}}$ , nm), osilatör kuvveti (f), molecular orbital katkısı (% MO)

Fazlar	X=NO <sub>2</sub>					
	Elektronik Geçiş	Uyarılma Enerjisi (eV)	$\lambda_{\text{mak}}$ (nm)	$\lambda_{\text{mak}}$ (nm) Deneysel	Osilatör Kuvveti (f)	% MO katkısı
Gaz fazı	<b>HOMO-1→LUMO</b> <b>HOMO→LUMO</b>  $\pi \rightarrow \pi^*$	3.1876	388.96	-	0.7472	59.29 40.71
CHCl <sub>3</sub>		2.861	433.36	401	0.8161	47.60 52.40
DMSO		2.7781	446.3	439	0.8246	36.12 63.88
Etanol		2.7982	443.09	397	0.8115	37.18 62.82
DKM		2.8214	439.43	400	0.8151	42.31 57.69
Hekzan		2.9940	414.82	396	0.8117	57.46 42.54



### 3.3. Gaz Fazı Ve Farklı Çözücü Ortamlarında Hidrazon-İmin-Keto (T2) Tautomerlerine Ait Bulgular



Şekil 3 4. İncelenen hidrazon-imin-keto (T2) tautomerlerinin molekül geometrileri

**Çizelge 3 10.** Hidrazon-imin-keto tautomerlerine (T2) ait HOMO, LUMO, Enerji aralığı, dipol moment, sertlik, yumuşaklık, elektronegatiflik ve toplam elektronik enerji değerleri

Çözücü	Parametreler	Bağlı grup			
		X=-H	X=-CH <sub>3</sub>	X=-Cl	X= NO <sub>2</sub>
<b>Gaz</b>	E <sub>HOMO</sub>	-6.0878	-5.9588	-6.1711	-6.6108
	E <sub>LUMO</sub>	-2.5073	-2.4262	-2.6760	-3.3636
	ΔE	3.5805	3.5326	3.4951	3.2472
	μ	3.8435	4.3804	3.1067	5.7637
	η	1.7903	1.7663	1.7475	1.6236
	σ	0.5586	0.5662	0.5722	0.6159
	χ	4.2975	4.1925	4.4235	4.9872
	Toplam Enerji	-889.3530	-928.6750	-1345.9500	-1093.8600
<b>Hekzan</b>	E <sub>HOMO</sub>	-6.0870	-5.9634	-6.1468	-6.5311
	E <sub>LUMO</sub>	-2.5032	-2.4270	-2.6414	-3.3459
	ΔE	3.5838	3.5364	3.5054	3.1851
	μ	4.4181	4.9907	3.6493	6.6093
	η	1.7919	1.7682	1.7527	1.5926
	σ	0.5581	0.5655	0.5706	0.6279
	χ	4.2951	4.1952	4.3941	4.9385
	Toplam Enerji	-889.3580	-928.6790	-1348.9500	-1093.8700
<b>Kloroform</b>	E <sub>HOMO</sub>	-6.0965	-5.9787	-6.1330	-6.4598
	E <sub>LUMO</sub>	-2.5027	-2.4363	-2.6120	-3.3470
	ΔE	3.5938	3.5424	3.5209	3.1127
	μ	5.0728	5.6634	4.3105	7.5458
	η	1.7969	1.7712	1.7605	1.5564
	σ	0.5565	0.5646	0.5680	0.6425
	χ	4.2996	4.2075	4.3725	4.9034
	Toplam Enerji	-889.3630	-928.6840	-1348.9600	-1093.8800

Çizelge 3.10'un devamı...

<b>DKM</b>	$E_{HOMO}$	-6.1017	-5.9863	-6.1286	-6.4320
	$E_{LUMO}$	-2.5040	-2.4414	-2.6009	-3.3525
	$\Delta E$	3.5977	3.5449	3.5277	3.0795
	$\mu$	5.3686	5.9599	4.6202	7.9653
	$\eta$	1.7988	1.7724	1.7639	1.5398
	$\Sigma$	0.5559	0.5642	0.5669	0.6495
	X	4.3028	4.2139	4.3647	4.8922
	Toplam Enerji	-889.3650	-928.6860	-1348.9600	-1093.8800
<b>Etanol</b>	$E_{HOMO}$	-6.1066	-5.9928	-6.1256	-6.4083
	$E_{LUMO}$	-2.5056	-2.4218	-2.5925	-3.3666
	$\Delta E$	3.6009	3.5710	3.5332	3.0417
	$\mu$	5.6247	6.2136	4.8920	8.3503
	$\eta$	1.8005	1.7855	1.7666	1.5209
	$\sigma$	0.5554	0.5601	0.5661	0.6575
	$\chi$	4.3061	4.2073	4.3590	4.8875
	Toplam Enerji	-889.3660	-928.6880	-1348.9600	-1093.8800
<b>DMSO</b>	$E_{HOMO}$	-6.1076	-5.9944	-6.1245	-6.4072
	$E_{LUMO}$	-2.5065	-2.4480	-2.5900	-3.3141
	$\Delta E$	3.6012	3.5465	3.5345	3.0931
	$\mu$	5.7002	6.2890	4.9723	7.7868
	$\eta$	1.8006	1.7732	1.7673	1.5466
	$\sigma$	0.5554	0.5639	0.5659	0.6466
	$\chi$	4.3071	4.2212	4.3573	4.8607
	Toplam Enerji	-889.3670	-928.6880	-1348.9600	-1093.7200

**Çizelge 3 11.** X=H Hidrazon-imin-keto tautomerlerine (T2) ait Doğal Bağ Orbital analizi sonucu elde edilen verici (i) ve alıcı (j) moleküler orbitallerinin doluluk oranları ve kararlılık enerji değerleri

X=H										
Verici (i)	EY			Alıcı(j)	EY			E(2)		
	Gaz fazı	CHCl <sub>3</sub>	DMSO		Gaz fazı	CHCl <sub>3</sub>	DMSO	Gaz fazı	CHCl <sub>3</sub>	DMSO
$\sigma$ (C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	1,67318	1,66217	1,97448	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	0,25094	0,26744	0,27579	22,67	24,38	3,24
$\sigma$ (C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	1,67318	1,66217	1,97448	$\pi^*$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	0,35120	0,35380	0,01081	31,57	32,70	3,41
$\sigma$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	1,95917	1,96113	1,96200	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	0,39578	0,39886	0,03099	7,19	6,79	0,90
$\pi$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	1,91775	1,91749	1,98695	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	3,39578	0,39886	0,03099	9,93	9,78	1,52
$\pi$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	1,91775	1,91749	1,98695	$\pi^*$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	0,37769	0,38055	0,38255	9,96	10,18	1,85
$\pi$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1,61180	1,61527	1,61779	$\pi^*$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	0,35120	0,35380	0,01081	22,43	22,84	2,21
$\pi$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1,61180	1,61527	1,61779	$\pi^*$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	0,33127	0,32849	0,32813	19,73	19,48	19,43
$\pi$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1,61180	1,61527	1,61779	$\pi^*$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	0,30814	0,30420	0,30246	18,97	18,79	18,65
$\pi$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	1,65592	1,65496	1,65496	$\pi^*$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	0,37769	0,38055	0,38255	20,56	20,70	20,70
$\pi$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	1,65592	1,65496	1,65496	$\pi^*$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	0,30814	0,30420	0,30246	19,58	19,44	19,37
$\pi$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	1,68481	1,68327	1,68179	$\pi^*$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	0,37769	0,38055	0,38255	19,32	19,44	19,56
$\pi$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	1,68481	1,68327	1,68179	$\pi^*$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	0,33127	0,32849	0,32813	19,25	19,32	19,39
n(N <sub>2</sub> )	1,61229	1,60406	---	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	0,39578	0,39886	---	58,67	59,58	---
n(N <sub>2</sub> )	1,61229	1,60406	---	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0,38193	0,39012	0,39292	49,89	53,15	---
n(N <sub>4</sub> )	1,62244	1,61899	1,61756	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0,38193	0,39012	0,39292	72,42	72,77	72,81
n(N <sub>4</sub> )	1,62244	1,61899	1,61756	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	0,25094	0,26744	0,27579	37,93	40,12	41,29
Verici (i)	Etanol	DKM	Hekzan	Alıcı(j)	Etanol	DKM	Hekzan	Etanol	DKM	Hekzan
$\sigma$ (C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	1,65554	1,65870	1,66878	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	0,27479	0,27140	0,25863	25,19	24,82	23,44
$\sigma$ (C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	1,65554	1,65870	1,66878	$\pi^*$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	0,35585	0,35481	0,35235	33,48	33,10	31,98
$\sigma$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	1,96190	1,96155	1,96010	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	0,40069	0,39982	0,39707	6,61	6,69	7,00
$\pi$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	1,91734	1,91743	1,91748	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	0,40069	0,39982	0,39707	9,68	9,73	9,88
$\pi$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	1,91734	1,91734	1,91748	$\pi^*$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	0,38230	0,38146	0,37880	10,28	10,23	10,11
$\pi$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1,61748	1,61643	1,61300	$\pi^*$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	0,35585	0,35481	0,35235	22,74	22,78	22,88
$\pi$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1,61748	1,61643	1,61300	$\pi^*$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	0,32817	0,32829	0,32939	19,44	19,45	19,57
$\pi$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1,61748	1,61643	1,61300	$\pi^*$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	0,30271	0,30344	0,30586	18,67	18,72	18,91
$\pi$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	1,65493	1,65491	1,65538	$\pi^*$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	0,38230	0,38146	0,37880	20,70	20,70	20,65
$\pi$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	1,65493	1,65491	1,65538	$\pi^*$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	0,30271	0,30344	0,30586	19,38	19,41	19,50
$\pi$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	1,68196	1,68259	1,68453	$\pi^*$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	0,38230	0,38146	0,37880	19,55	19,50	19,34
$\pi$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	1,68196	1,68259	1,68453	$\pi^*$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	0,32817	0,32829	0,32939	19,38	19,35	19,27
n(N <sub>2</sub> )	1,60047	1,60213	1,60838	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	0,40069	0,39982	0,39707	60,05	59,83	59,06
n(N <sub>2</sub> )	1,60047	1,60213	1,60838	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0,39263	0,39156	0,38617	54,38	53,82	51,51
n(N <sub>4</sub> )	1,61772	1,61829	1,62072	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0,39263	0,39156	0,38617	72,81	72,80	72,62
n(N <sub>4</sub> )	1,61772	1,61829	1,62072	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	0,27479	0,27140	0,25863	41,15	40,67	38,93

**Çizelge 3 12.** X=CH<sub>3</sub> Hidrazon-imin-keto tautomerlerine (T2) ait Doğal Bağ Orbital analizi sonucu elde edilen verici (i) ve alıcı (j) moleküler orbitallerinin doluluk oranları ve kararlılık enerji değerleri

<b>X=CH<sub>3</sub></b>										
Verici (i)	EY			Alıcı(j)	EY			E <sup>(2)</sup> (kcal/mol)		
	Gaz fazı	CHCl <sub>3</sub>	DMSO		Gaz fazı	CHCl <sub>3</sub>	DMSO	Gaz fazı	CHCl <sub>3</sub>	DMSO
σ (C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	1.67847	1.66871	1.66163	π* (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	0.25235	0.26917	0.27797	22.75	24.51	25.44
π (C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	1.67847	1.66871	1.66163	π*(N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	0.35301	0.35498	0.35728	30.86	31.82	32.61
π (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	1.95953	1.96157	1.96245	π* (C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	0.39386	0.39657	0.39853	7.20	6.80	6.60
π (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	1.91816	1.91853	1.91847	π* (C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	0.39386	0.39657	0.39853	10.00	9.84	9.73
π (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	1.91816	1.91853	1.91847	π* (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	0.37965	0.38368	0.38613	10.02	10.09	10.19
π(C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1.61560	1.62013	1.62289	π* (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	0.35301	0.35498	0.35728	23.60	23.83	23.78
π(C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1.61560	1.62013	1.62289	π*(C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	0.33645	0.33312	0.33253	18.52	18.19	18.11
π(C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1.61560	1.62013	1.62289	π*(C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	0.29939	0.29540	0.29337	19.31	19.06	18.90
π(C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	1.64208	1.63948	1.63893	π*(C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	0.37965	0.38368	0.38613	22.18	22.47	22.54
π(C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	1.64208	1.63948	1.63893	π*(C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	0.29939	0.29540	0.29337	18.38	18.22	18.13
π (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	1.69915	1.69801	1.69668	π* (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	0.37965	0.38368	0.38613	18.22	18.35	18.48
π (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	1.69915	1.69801	1.69668	π*(C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	0.33645	0.33312	0.33253	19.61	19.65	19.70
n(N <sub>2</sub> )	1.61376	1.60582	1.60178	π* (C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	0.39386	0.39657	0.39853	58.12	58.94	59.44
n(N <sub>2</sub> )	1.61376	1.60582	1.60178	π*(C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0.38325	0.39194	0.39488	50.34	53.66	55.07
n(N <sub>4</sub> )	1.62274	1.61927	1.61783	π*(C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0.38325	0.39194	0.39488	72.34	72.70	72.73
n(N <sub>4</sub> )	1.62274	1.61927	1.61783	π* (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	0.25235	0.26937	0.27797	37.98	40.19	41.39
n(O <sub>15</sub> )	1.82338	1.85132	1.81465	π* (C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	0.39386	0.39657	0.39853	39.45	40.70	41.49
Verici (i)	Etanol	DKM	Hekzan	Alıcı(j)	Etanol	DKM	Hekzan	Etanol	DKM	Hekzan
σ (C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	1.66248	1.66548	1.67465	π* (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	0.27695	0.27345	0.26029	25.33	24.95	23.56
π (C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	1.66248	1.66548	1.67465	π*(N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	0.35696	0.35593	0.35365	32.52	32.18	31.21
π (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	1.96235	1.96200	1.96052	π* (C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	0.39831	0.39746	0.39488	6.62	6.70	7.01
π (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	1.91850	1.91855	1.91835	π* (C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	0.39831	0.39746	0.39488	9.74	9.79	9.94
π (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	1.91850	1.91855	1.91835	π* (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	0.38584	0.38481	0.38142	10.17	10.13	10.05
π(C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1.62257	1.62144	1.61742	π* (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	0.35696	0.35593	0.35365	23.77	23.79	23.84
π(C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1.62257	1.62144	1.61742	π*(C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	0.33261	0.33280	0.33444	18.12	18.15	18.33
π(C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1.65257	1.62144	1.61742	π*(C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	0.29369	0.29451	0.29739	18.92	18.98	19.21
π(C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	1.63895	1.63916	1.64059	π*(C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	0.38584	0.38481	0.38142	22.53	22.50	22.35
π(C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	1.63895	1.63916	1.64059	π*(C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	0.29369	0.29451	0.29739	18.15	18.18	18.30
π (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	1.69683	1.69741	1.69894	π* (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	0.38584	0.38481	0.38142	18.46	18.41	18.25
π (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	1.69683	1.69741	1.69894	π*(C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	0.33261	0.33280	0.33444	19.69	19.67	19.61
n(N <sub>2</sub> )	1.60225	1.60390	1.61006	π* (C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	0.39831	0.39746	0.39488	59.38	59.17	58.47
n(N <sub>2</sub> )	1.60225	1.60390	1.61006	π*(C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0.39457	0.39344	0.38779	54.91	54.35	51.98
n(N <sub>4</sub> )	1.61798	1.61857	1.62100	π*(C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0.39457	0.39344	0.38779	72.73	72.73	72.57
n(N <sub>4</sub> )	1.61798	1.61857	1.62100	π* (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	0.27695	0.27345	0.26029	41.24	40.75	38.98
n(O <sub>15</sub> )	1.81508	1.81662	1.82098	π*(C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	0.39831	0.39746	0.39488	41.40	41.07	39.98

**Çizelge 3 13.** X=Cl Hidrazon-imin-keto tautomerlerine (T2) ait Doğal Bağ Orbital analizi sonucu elde edilen verici (i) ve alıcı (j) moleküler orbitallerinin doluluk oranları ve kararlılık enerji değerleri

<b>X= -Cl</b>										
Verici (i)	EY			Alıcı(j)	EY			E(2)		
	Gaz fazı	CHCl <sub>3</sub>	DMSO		Gaz fazı	CHCl <sub>3</sub>	DMSO	Gaz fazı	CHCl <sub>3</sub>	DMSO
$\sigma$ (C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	1.66702	1.65515	1.97447	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	0.25010	0.26603	0.27409	22.55	24.24	3.23
$\sigma$ (C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	1.66702	1.65515	1.97447	$\pi^*$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	0.36041	0.36182	0.01074	32.26	33.55	3.43
$\pi$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	1.95860	1.96054	1.96143	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	0.39853	0.40166	0.03116	7.18	6.77	0.90
$\pi$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	1.91581	1.91522	1.98685	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	0.39853	0.40166	0.03116	9.93	9.77	1.55
$\pi$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	1.91581	1.91522	1.98685	$\pi^*$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	0.37976	0.37936	0.37989	10.30	10.53	1.90
$\pi$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1.60798	1.60967	1.6125	$\pi^*$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	0.36041	0.36182	0.01074	22.48	22.59	2.20
$\pi$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1.60798	1.60967	1.61125	$\pi^*$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	0.39087	0.39086	0.39167	22.05	22.09	22.10
$\pi$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1.60798	1.60967	1.61125	$\pi^*$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	0.30267	0.29828	0.29630	19.54	19.38	19.27
$\pi$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	1.67113	1.67510	1.67702	$\pi^*$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	0.37976	0.37936	0.37989	18.80	18.53	18.39
$\pi$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	1.67113	1.67510	1.67702	$\pi^*$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	0.30267	0.29828	0.29630	18.60	18.51	18.45
$\pi$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	1.68918	1.68510	1.68259	$\pi^*$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	0.37976	0.37936	0.37989	18.45	18.62	18.75
$\pi$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	1.68918	1.68510	1.68259	$\pi^*$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	0.39087	0.39086	0.39167	19.47	19.68	19.82
n(N <sub>2</sub> )	1.61009	1.60204	---	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	0.39853	0.40166	---	59.27	60.18	---
n(N <sub>2</sub> )	1.61009	1.60204	---	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0.38032	0.38849	---	49.43	52.65	---
n(N <sub>4</sub> )	1.62204	1.61857	1.61716	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0.38032	0.38849	0.39152	72.42	72.84	72.90
n(N <sub>4</sub> )	1.62204	1.61857	1.61716	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	0.25010	0.26603	0.27409	37.99	40.12	41.25
n(O <sub>15</sub> )	1.82103	1.81547	---	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	0.39853	0.40166	---	39.88	41.26	---
Verici (i)	Etanol	DKM	Hekzan	Alıcı(j)	Etanol	DKM	Hekzan	Etanol	DKM	Hekzan
$\sigma$ (C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	1.97448	1.65173	1.66200	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	0.27313	0.26985	0.25752	3.22	24.66	23.31
$\sigma$ (C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	1.97448	1.65173	1.66200	$\pi^*$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	0.01075	0.36243	0.36098	3.43	33.96	32.78
$\pi$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	1.96133	1.96097	1.95951	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	0.03113	0.40250	0.39999	0.90	6.68	6.99
$\pi$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	1.98685	1.91509	1.91548	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	0.03113	0.40250	0.39999	1.55	9.72	9.87
$\pi$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	1.98685	1.91509	1.91548	$\pi^*$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	0.37981	0.37955	0.37933	1.90	10.57	10.43
$\pi$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1.61105	1.61039	1.60840	$\pi^*$ (N <sub>7</sub> -N <sub>8</sub> )	0.01075	0.36243	0.36098	2.20	22.51	22.68
$\pi$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1.61105	1.61039	1.60840	$\pi^*$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	0.39156	0.39120	0.39052	22.10	22.09	22.05
$\pi$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	1.61105	1.61039	1.60840	$\pi^*$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	0.29655	0.29737	0.30042	19.28	19.33	19.48
$\pi$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	1.67679	1.67601	1.67300	$\pi^*$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	0.37981	0.37955	0.37933	18.41	18.46	18.68
$\pi$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	1.67679	1.67601	1.67300	$\pi^*$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	0.29655	0.29737	0.30042	18.46	18.49	18.56
$\pi$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	1.68289	1.68392	1.68750	$\pi^*$ (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> )	0.37981	0.37955	0.37933	18.73	18.68	18.51
$\pi$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	1.68289	1.68392	1.68750	$\pi^*$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	0.39156	0.39120	0.39052	19.81	19.75	19.56
n(N <sub>2</sub> )	---	1.60024	1.60617	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	---	0.40250	0.39999	---	60.40	59.71
n(N <sub>2</sub> )	---	1.60024	1.60617	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	---	0.39003	0.38446	---	53.35	50.99
n(N <sub>4</sub> )	1.61732	1.61787	1.62028	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0.39120	0.39003	0.38446	72.90	72.88	72.66
n(N <sub>4</sub> )	1.61732	1.61787	1.62028	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	0.27313	0.26985	0.25752	41.11	40.65	38.97
n(O <sub>15</sub> )	1.81201	1.81362	1.81923	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	0.03113	0.40250	0.39999	51.90	41.65	40.46

**Çizelge 3 14.** X= -NO<sub>2</sub> hidrazon-imin-keto tautomerlerine (T2) ait Doğal Bağ Orbital analizi sonucu elde edilen verici (i) ve alıcı (j) moleküler orbitallerinin doluluk oranları ve kararlılık enerji değerleri

X= -NO <sub>2</sub>										
Verici (i)	EY			Alıcı(j)	EY			E(2)		
	Gaz fazı	CHCl <sub>3</sub>	DMSO		Gaz fazı	CHCl <sub>3</sub>	DMSO	Gaz fazı	CHCl <sub>3</sub>	DMSO
$\sigma$ (C <sub>1</sub> -N <sub>2</sub> )	---	1.98476		$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	---	0.00897		---	24.45	
$\sigma$ (C <sub>1</sub> -N <sub>2</sub> )	---	1.98476		$\pi^*$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	---	0.01944		---	4.78	
$\pi$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	---	1.95717		$\pi^*$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	---	0.01944		---	8.16	
$\pi$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	---	1.97901		$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -N <sub>2</sub> )	---	0.03742		---	38.12	
$\pi$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	---	1.97901		$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	---	0.25737		---	16.55	
$\pi$ (C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub> )	1.65369	1.97903		$\pi^*$ (C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub> )	0.39893	0.02176		19.24	18.79	
$\pi$ (C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub> )	1.62725	1.97709		$\pi^*$ (C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub> )	0.27983	0.01282		20.03	19.82	
$\pi$ (C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub> )	1.62725	1.97709		$\pi^*$ (N <sub>32</sub> -O <sub>33</sub> )	0.63183	0.64346		29.80	35.00	
$\pi$ (N <sub>32</sub> -O <sub>33</sub> )	1.98558	1.98646		$\pi^*$ (C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub> )	0.39893	0.02176		4.18	4.02	
$\pi$ (N <sub>32</sub> -O <sub>33</sub> )	1.98558	1.98646		$\pi^*$ (N <sub>32</sub> -O <sub>33</sub> )	0.63183	0.64346		7.52	7.63	
$\pi$ (N <sub>4</sub> )	1.62066	1.61700		$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0.37473	0.00897		72.40	73.11	
$\pi$ (N <sub>4</sub> )	1.62066	1.61700		$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	0.24432	0.25737		37.84	39.82	
n(N <sub>8</sub> )	1.93416	1.93324		$\pi^*$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	0.01994	0.01944		---	105.8	
n(C <sub>14</sub> )	1.00287	1.99906		$\pi^*$ (C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub> )	0.39893	0.02176		81.24	85.69	
n(O <sub>15</sub> )	1.97060	1.80759		$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -N <sub>2</sub> )	0.03744	0.03742		---	52.77	
n(O <sub>34</sub> )	1.45519	1.47144		$\pi^*$ (N <sub>32</sub> -O <sub>33</sub> )	0.63183	0.64346		159.2	154.3	
Verici (i)	Etanol	DKM	Hekzan	Alıcı(j)	Etanol	DKM	Hekzan	Etanol	DKM	Hekzan
$\sigma$ (C <sub>1</sub> -N <sub>2</sub> )	1.87121	1.87226	1.87669	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0.38323	0.38242	0.37791	24.93	24.73	23.81
$\sigma$ (C <sub>1</sub> -N <sub>2</sub> )	1.87121	1.87226	1.87669	$\pi^*$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	0.59274	0.59820	0.61295	4.80	4.79	4.77
$\pi$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	1.95760	1.95747	1.95648	$\pi^*$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	0.59274	0.59820	0.61295	7.98	8.02	8.28
$\pi$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	1.67699	1.67461	1.67026	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -N <sub>2</sub> )	0.56493	0.56889	0.58154	37.53	37.88	38.63
$\pi$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	1.67699	1.67461	1.60726	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	0.26298	0.26046	0.25042	16.96	16.79	16.02
$\pi$ (C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub> )	1.65786	1.65780	1.65466	$\pi^*$ (C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub> )	0.41502	0.41209	0.40429	18.59	18.67	19.05
$\pi$ (C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub> )	1.61867	1.62116	1.62548	$\pi^*$ (C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub> )	0.27097	0.27177	0.27635	19.75	19.78	19.92
$\pi$ (C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub> )	1.61867	1.62116	1.62548	$\pi^*$ (N <sub>32</sub> -O <sub>33</sub> )	0.64961	0.64660	0.63693	37.33	36.22	32.24
$\pi$ (N <sub>32</sub> -O <sub>33</sub> )	1.98675	1.98662	1.98604	$\pi^*$ (C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub> )	0.41502	0.41209	0.40429	3.98	4.00	4.10
$\pi$ (N <sub>32</sub> -O <sub>33</sub> )	1.68675	1.98662	1.98604	$\pi^*$ (N <sub>32</sub> -O <sub>33</sub> )	0.64961	0.64660	0.63693	7.68	7.65	7.57
$\pi$ (N <sub>4</sub> )	1.61577	1.61630	1.61876	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0.38323	0.38242	0.37791	73.28	73.23	72.78
$\pi$ (N <sub>4</sub> )	1.61577	1.61630	1.61876	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	0.26298	0.26046	0.25042	40.70	40.29	38.76
n(N <sub>8</sub> )	1.18765	1.18509	1.17477	$\pi^*$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	0.59274	0.59820	0.61295	103.0	104.8	107.92
n(C <sub>14</sub> )	0.99164	0.99383	0.99974	$\pi^*$ (C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub> )	0.41502	0.41209	0.40429	87.85	86.71	83.37
n(O <sub>15</sub> )	1.80320	1.80539	1.81222	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -N <sub>2</sub> )	0.56493	0.56889	0.58154	53.78	53.26	51.73
n(O <sub>34</sub> )	1.47784	1.47492	1.46312	$\pi^*$ (N <sub>32</sub> -O <sub>33</sub> )	0.64961	0.64660	0.63693	152.7	153.5	156.93

**Çizelge 3 15.** X= H hidrazon-imin-keto tautomerlerine (T2) uyarılma enerjileri ( $\Delta E$ , eV), maksimum dalga boyu ( $\lambda_{\text{mak}}$ , nm), osilatör kuvveti ( $f$ ), molecular orbital katkısı (% MO)

Fazlar	X=H				
	Elektronik Geçiş	Uyarılma Enerjisi (eV)	$\lambda_{\text{mak}}$ (nm)	Osilatör Kuvveti (f)	% MO katkısı
Gaz fazı	<b>HOMO-1→LUMO</b> <b>HOMO→LUMO</b> $\pi \rightarrow \pi^*$	3.3079	374.81	0.771	17.62 82.38
CHCl <sub>3</sub>		3.2474	381.8	0.8012	10.03 89.97
DMSO		3.2560	380.79	0.8152	7.84 92.16
Etanol		3.2679	379.4	0.8022	7.91 92.09
DKM		3.2538	381.04	0.8058	9.18 90.82
Hekzan		3.2557	380.82	0.768	11.30 88.70



**Çizelge 3 16.** X= CH<sub>3</sub> hidrazon-imin-keto tautomerlerine (T2) uyarılma enerjileri ( $\Delta E$ , eV), maksimum dalga boyu ( $\lambda_{\text{mak}}$ , nm), osilatör kuvveti ( $f$ ), molecular orbital katkısı (% MO)

Fazlar	X=CH <sub>3</sub>				
	Elektronik Geçiş	Uyarılma Enerjisi (eV)	$\lambda_{\text{mak}}$ (nm)	Osilatör Kuvveti (f)	% MO katkısı
Gaz fazı	<b>HOMO-1→LUMO</b> <b>HOMO→LUMO</b>  $\pi \rightarrow \pi^*$	3.2465	381.91	0.8368	17.44 82.56
CHCl <sub>3</sub>		3.2006	387.37	0.8649	12.02 87.98
DMSO		3.2037	387.0	0.8845	8.93 91.19
Etanol		3.2164	385.48	0.8717	9.16 90.84
DKM		3.2049	386.86	0.8706	11.00 89.00
Hekzan		3.2118	386.03	0.8386	12.48 87.09

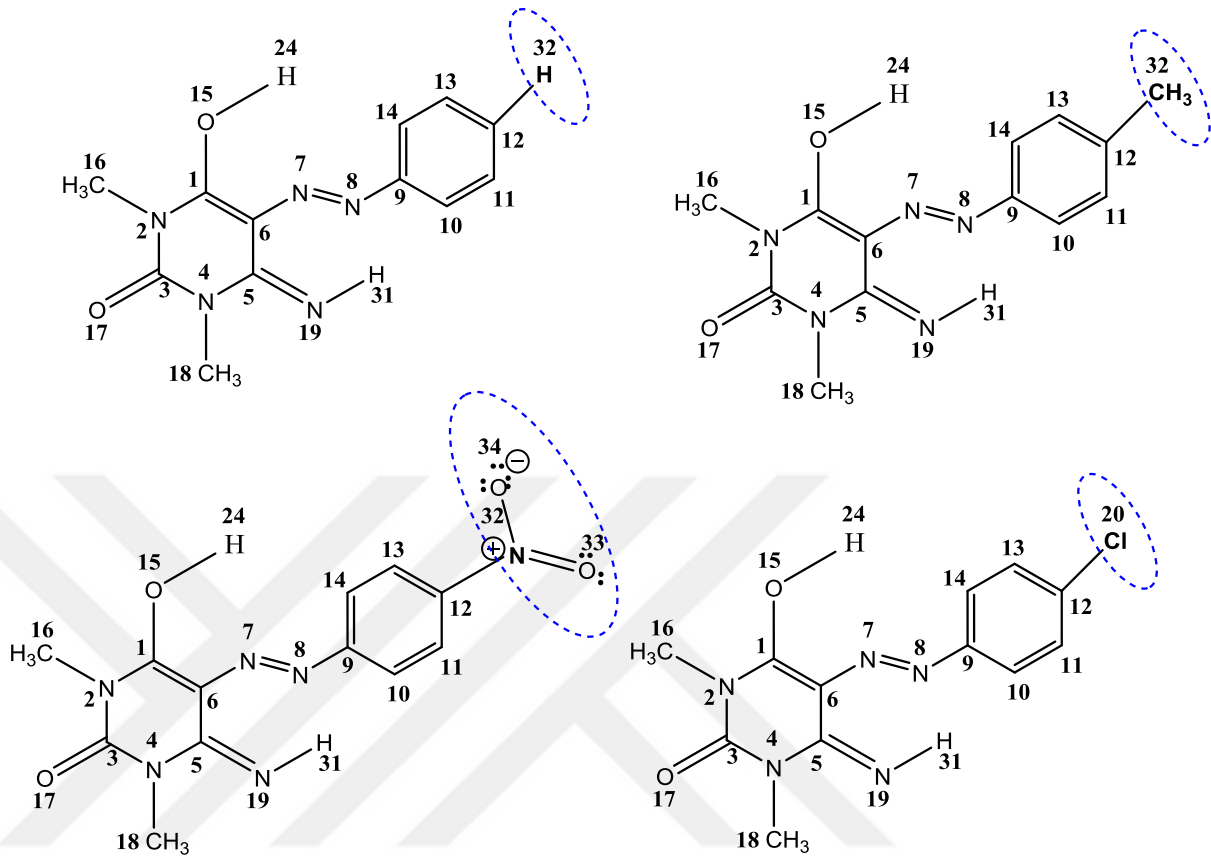
**Çizelge 3 17.** X= Cl hidrazon-imin-keto tautomerlerine (T2) uyarılma enerjileri ( $\Delta E$ , eV), maksimum dalga boyu ( $\lambda_{\text{mak}}$ , nm), osilatör kuvveti (f), molecular orbital katkısı (% MO)

Fazlar	X=Cl				
	Elektronik Geçiş	Uyarılma Enerjisi (eV)	$\lambda_{\text{mak}}$ (nm)	Osilatör Kuvveti (f)	% MO katkısı
Gaz fazı	<b>HOMO-1→LUMO</b> <b>HOMO→LUMO</b>  $\pi \rightarrow \pi^*$	3.2371	383.01	0.8524	18.01 81.99
CHCl <sub>3</sub>		3.1804	389.83	0.8857	10.92 89.08
DMSO		3.1944	388.13	0.9011	8.81 91.19
Etanol		3.2049	386.86	0.8898	8.61 91.39
DKM		3.1889	388.8	0.8919	9.91 90.09
Hekzan		3.1858	389.17	0.8497	12.91 87.09

**Çizelge 3 18.** X= NO<sub>2</sub> hidrazon-imin-keto tautomerlerine (T2) uyarılma enerjileri ( $\Delta E$ , eV), maksimum dalga boyu ( $\lambda_{\text{mak}}$ , nm), osilatör kuvveti ( $f$ ), molecular orbital katkısı (% MO)

Fazlar	X=NO <sub>2</sub>				
	Elektronik Geçiş	Uyarılma Enerjisi (eV)	$\lambda_{\text{mak}}$ (nm)	Osilatör Kuvveti (f)	% MO katkısı
Gaz fazı	<b>HOMO-1→LUMO</b> <b>HOMO→LUMO</b>  $\pi \rightarrow \pi^*$	2.7655	448.33	0.8281	10.17 89.93
CHCl <sub>3</sub>		2.8282	438.38	0.742	23.85 76.15
DMSO		2.7551	450.01	0.8037	15.12 84.88
Etanol		2.7655	448.33	0.8281	10.17 89.83
DKM		2.8015	442.56	0.7433	22.71 77.29
Hekzan		2.9021	427.22	0.7538	21.52 78.48

### 3.4. Gaz Fazı Ve Farklı Çözücü Ortamlarında Azo-İmin-Enol Tautomerlerine (T3) Tautomerlerine Ait Bulgular



Şekil 3.6. İncelenen Azo-imin-enol tautomerlerine (T3) tautomerlerinin molekül geometrileri

**Çizelge 3 19.** Azo-imin-enol tautomerlerine (T3) ait HOMO, LUMO, Enerji aralığı, dipol moment, sertlik, yumuşaklık, elektronegatiflik ve toplam elektronik enerji değerleri

Çözücü	Parametreler	Bağlı grup			
		X=-H	X=-CH <sub>3</sub>	X=-Cl	X= NO <sub>2</sub>
<b>Gaz</b>	E <sub>HOMO</sub>	-6.2018	-6.0478	-6.2796	-6.8288
	E <sub>LUMO</sub>	-2.4885	-2.4115	-2.6360	-3.2450
	ΔE	3.7133	3.6363	3.6436	3.5838
	μ	4.0722	4.2679	4.2817	7.4756
	η	1.8567	1.8181	1.8218	1.7919
	σ	0.5386	0.5500	0.5489	0.5581
	χ	4.3452	4.2296	4.4578	5.0369
	Toplam Enerji	-889.3760	-928.6970	-1345.9700	-1093.8900
<b>Hekzan</b>	E <sub>HOMO</sub>	-6.2056	-6.0551	-6.2647	-6.7626
	E <sub>LUMO</sub>	-2.5133	-2.4477	-2.6303	-3.2458
	ΔE	3.6923	3.6074	3.6344	3.5168
	μ	4.7058	4.9284	4.9069	8.4163
	η	1.8462	1.8037	1.8172	1.7584
	σ	0.5417	0.5444	0.5503	0.5687
	χ	4.3594	4.2514	4.4475	5.0042
	Toplam Enerji	-889.3820	-928.7030	-1348.9700	-1093.8900
<b>Kloroform</b>	E <sub>HOMO</sub>	-6.2244	-6.0774	-6.2625	-6.7055
	E <sub>LUMO</sub>	-2.5527	-2.4972	-2.6382	-3.2678
	ΔE	3.6717	3.5802	3.6243	3.4376
	μ	5.4394	5.6626	5.6392	9.4456
	η	1.8358	1.7901	1.8122	1.7188
	σ	0.5447	0.5586	0.5518	0.5818
	X	4.3886	4.2873	4.4503	4.9867
	Toplam Enerji	-889.3870	-928.7080	-1348.9800	-1093.9000

Çizelge 3.19'un devamı...

<b>DKM</b>	$E_{HOMO}$	-6.2347	-6.0891	-6.2638	-6.6837
	$E_{LUMO}$	-2.5707	-2.5201	-2.6442	-3.2815
	$\Delta E$	3.6640	3.5691	3.6197	3.4023
	$\mu$	5.7647	5.9885	5.9702	9.8973
	$\eta$	1.8320	1.7845	1.8098	1.7011
	$\sigma$	0.5459	0.5604	0.5525	0.5878
	$\chi$	4.4027	4.3046	4.4540	4.9826
	Toplam Enerji	-889.3900	-928.7110	-1348.9800	-1093.9000
<b>Etanol</b>	$E_{HOMO}$	-6.2443	-6.0995	-6.2655	-6.6666
	$E_{LUMO}$	-2.5865	-2.5380	-2.6493	-3.2940
	$\Delta E$	3.6578	3.5615	3.6162	3.3726
	$\mu$	6.0449	6.2601	6.2550	10.2824
	$\eta$	1.8289	1.7807	1.8081	1.6863
	$\sigma$	0.5468	0.5616	0.5531	0.5930
	$\chi$	4.4154	4.3188	4.4574	4.9803
	Toplam Enerji	-889.3910	-928.7130	-1348.9800	-1093.9100
<b>DMSO</b>	$E_{HOMO}$	-6.2470	-6.1028	-6.2660	-6.6619
	$E_{LUMO}$	-2.5911	-2.5435	-2.6510	-3.2978
	$\Delta E$	3.6559	3.5593	3.6151	3.3642
	$\mu$	6.1264	6.3394	6.3383	10.3956
	$\eta$	1.8279	1.7796	1.8075	1.6821
	$\sigma$	0.5471	0.5619	0.5532	0.5945
	$\chi$	4.4190	4.3231	4.4585	4.9799
	Toplam Enerji	-889.3920	-928.7130	-1348.9900	-1093.9100

**Çizelge 3 20.** X= H azo-imin-enol tautomerlerine (T3) ait Doğal Bağ Orbital analizi sonucu elde edilen verici (i) ve alıcı (j) moleküler orbitallerinin doluluk oranları ve kararlılık enerjisi değerleri

X=H										
Verici (i)	EY			Alıcı(j)	EY			E <sup>(2)</sup> (kcal/mol)		
	Gaz fazı	CHCl <sub>3</sub>	DMSO		Gaz fazı	CHCl <sub>3</sub>	DMSO	Gaz fazı	CHCl <sub>3</sub>	DMSO
$\sigma$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	1.95996	1.95839	1.95736	$\pi^*$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	0.38518	0.39370	0.39613	7.52	7.71	7.85
$\pi$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	1.81053	1.80826	1.80857	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -O <sub>15</sub> )	0.30131	0.32325	0.33338	18.61	19.30	19.48
$\pi$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	1.81053	1.80826	1.80857	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	0.31555	0.30939	0.30480	17.63	17.14	16.80
$\pi$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	1.81053	1.80826	1.80857	$\pi^*$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	0.82865	0.82885	0.82857	6.93	7.11	7.18
$\pi$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	1.70250	1.69751	1.69636	$\pi^*$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	0.38518	0.39370	0.39613	36.30	36.18	36.01
$\pi$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	1.70250	1.69751	1.69636	$\pi^*$ (C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub> )	0.33753	0.33189	0.32881	6.65	6.81	6.86
$\pi$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	1.70250	1.69751	1.69636	$\pi^*$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	0.31069	0.31414	0.31691	5.54	5.70	5.75
$\pi$ (C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub> )	1.68433	1.68008	1.67776	$\pi^*$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	0.82865	0.82885	0.82857	32.66	32.83	32.95
$\pi$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	1.67557	1.67805	1.68039	$\pi^*$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	0.82865	0.82885	0.82857	34.80	34.66	34.49
n(N <sub>2</sub> )	1.62566	1.62029	1.61783	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -O <sub>15</sub> )	0.30131	0.32325	0.33338	51.44	55.44	57.56
n(N <sub>2</sub> )	1.62566	1.62029	1.61783	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0.36800	0.37668	0.37979	65.21	65.02	64.57
n(N <sub>4</sub> )	1.64805	1.63858	1.63434	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0.36800	0.37668	0.37979	57.41	61.40	63.29
n(N <sub>4</sub> )	1.64805	1.63858	1.63434	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	0.31555	0.30939	0.30480	52.36	51.73	51.18
n(C <sub>12</sub> )	1.00904	1.00581	1.00470	$\pi^*$ (C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub> )	0.33753	0.33189	0.32881	70.57	69.38	68.73
n(C <sub>12</sub> )	1.00904	1.00581	1.00470	$\pi^*$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	0.31069	0.31414	0.31691	64.30	65.43	66.34
Verici (i)	Etanol	DKM	Hekzan	Alıcı(j)	Etanol	DKM	Hekzan	Etanol	DKM	Hekzan
$\sigma$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	1.95749	1.95792	1.95931	$\pi^*$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	0.39587	0.39489	0.38980	7.83	7.78	7.59
$\pi$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	1.80850	1.80837	1.80898	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -O <sub>15</sub> )	0.33219	0.32806	0.31181	19.46	19.38	18.98
$\pi$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	1.80850	1.80837	1.80898	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	0.30537	0.30723	0.31319	16.84	16.99	17.45
$\pi$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	1.80850	1.80837	1.80898	$\pi^*$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	0.82862	0.82878	0.82898	7.17	7.14	7.02
$\pi$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	1.69647	1.69692	1.69969	$\pi^*$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	0.39587	0.39489	0.38980	36.03	36.10	36.30
$\pi$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	1.69647	1.69692	1.69969	$\pi^*$ (C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub> )	0.32918	0.33045	0.33500	6.85	6.33	6.73
$\pi$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	1.69647	1.69692	1.69969	$\pi^*$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	0.31656	0.31539	0.31191	5.74	5.72	5.62
$\pi$ (C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub> )	1.67805	1.67901	1.68240	$\pi^*$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	0.82862	0.82878	0.82898	32.93	32.89	32.73
$\pi$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	1.68008	1.67909	1.67631	$\pi^*$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	0.82862	0.82878	0.82898	34.52	34.59	34.77
$\pi$ (N <sub>2</sub> )	1.61813	1.61917	1.62310	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -O <sub>15</sub> )	0.33219	0.32806	0.31181	57.31	56.46	53.29
n(N <sub>2</sub> )	1.61813	1.61917	1.62310	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0.37944	0.37818	0.37242	64.62	64.78	65.20
n(N <sub>4</sub> )	1.63484	1.63657	1.64351	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0.37944	0.37818	0.37242	63.08	62.33	59.32
n(N <sub>4</sub> )	1.63484	1.63657	1.64351	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	0.30537	0.30723	0.31319	51.24	51.43	52.12
n(C <sub>12</sub> )	1.00482	1.00526	1.00735	$\pi^*$ (C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub> )	0.32918	0.33045	0.33500	68.81	69.07	70.03
n(C <sub>12</sub> )	1.00482	1.00526	1.00735	$\pi^*$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	0.31656	0.31539	0.31191	66.22	65.84	64.72

**Çizelge 3 21.** X= -CH<sub>3</sub> azo-imin-enol tautomerlerine (T3) ait Doğal Bağ Orbital analizi sonucu elde edilen verici (i) ve alıcı (j) moleküler orbitallerinin doluluk oranları ve kararlılık enerji değerleri

X= -CH <sub>3</sub>										
Verici (i)	EY			Alıcı(j)	EY			E(2)		
	Gaz fazı	CHCl <sub>3</sub>	DMSO		Gaz fazı	CHCl <sub>3</sub>	DMSO	Gaz fazı	CHCl <sub>3</sub>	DMSO
$\sigma$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	1,96039	1,95894	1,95796	$\pi^*$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	0,39453	0,40531	0,40856	7,42	7,60	7,73
$\pi$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	1,80738	1,80438	1,80443	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -O <sub>15</sub> )	0,30616	0,32868	0,33906	18,86	19,60	19,80
$\pi$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	1,80738	1,80438	1,80443	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	0,31914	0,31365	0,30936	17,89	17,46	17,12
$\pi$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	1,80738	1,80438	1,80443	$\pi^*$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	0,83735	0,83855	0,83862	7,09	7,00	7,41
$\pi$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	1,69954	1,69407	1,69273	$\pi^*$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	0,39453	0,40531	0,40856	36,42	36,29	36,10
$\pi$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	1,69954	1,69407	1,69273	$\pi^*$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	0,30243	0,30555	0,30809	5,78	5,98	6,04
$\pi$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	1,69954	1,69407	1,69273	$\pi^*$ (C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub> )	---	---	---	---	---	---
$\pi$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	1,68996	1,69252	1,69470	$\pi^*$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	0,83735	0,83855	0,83862	33,08	32,97	32,85
$\pi$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	1,68996	1,69252	1,69470	$\pi^*$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	0,34190	0,33867	0,33739	19,33	19,08	18,88
n(N <sub>2</sub> )	1,62683	1,62153	1,61899	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -O <sub>15</sub> )	0,30616	0,32868	0,33906	51,56	55,53	57,62
n(N <sub>2</sub> )	1,62683	1,62153	1,61899	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0,36564	0,37505	0,37872	65,13	65,04	64,73
n(N <sub>4</sub> )	1,64795	1,63854	1,63417	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0,36564	0,37505	0,37872	57,54	61,58	63,51
n(N <sub>4</sub> )	1,64795	1,63854	1,63417	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	0,31914	0,31365	0,30936	52,67	52,01	51,51
n(C <sub>10</sub> )	1,02588	1,01944	1,01615	$\pi^*$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	0,34190	0,33867	0,33739	61,22	60,73	60,68
n(C <sub>12</sub> )	---	---	---	$\pi^*$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	---	---	---	---	---	---
Verici (i)	Etanol	DKM	Hekzan	Alıcı(j)	Etanol	DKM	Hekzan	Etanol	DKM	Hekzan
$\sigma$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	1,95809	1,95849	1,95980	$\pi^*$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	0,40823	0,40713	0,40041	7,71	7,66	7,49
$\pi$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	1,80439	1,80422	1,80537	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -O <sub>15</sub> )	0,33786	0,33374	0,31706	19,78	19,73	19,27
$\pi$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	1,80439	1,80422	1,80537	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	0,30990	0,31183	0,31718	17,17	17,29	17,74
$\pi$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	1,80439	1,80422	1,80537	$\pi^*$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	0,83862	0,83853	0,83813	7,40	7,37	7,22
$\pi$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	1,69286	1,69330	1,69642	$\pi^*$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	0,40823	0,40713	0,40041	36,12	36,20	36,41
$\pi$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	1,69286	1,69330	1,69642	$\pi^*$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	0,30777	0,30666	0,30353	6,03	6,01	5,89
$\pi$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	1,69286	1,69330	1,69642	$\pi^*$ (C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub> )	---	---	---	---	---	---
$\pi$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	1,69442	1,69351	1,69080	$\pi^*$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	0,83862	0,83853	0,83813	32,86	32,92	33,06
$\pi$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	1,69442	1,69351	1,69080	$\pi^*$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	0,33753	0,33801	0,34026	18,91	18,99	19,24
n(N <sub>2</sub> )	1,61930	1,62025	1,62427	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -O <sub>15</sub> )	0,33786	0,33374	0,31706	57,37	56,46	53,39
n(N <sub>2</sub> )	1,61930	1,62025	1,62427	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0,37831	0,37699	0,37044	64,77	65,01	65,18
n(N <sub>4</sub> )	1,63461	1,63637	1,64343	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0,37831	0,37699	0,37044	63,29	62,48	59,47
n(N <sub>4</sub> )	1,63461	1,63637	1,64343	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	0,30990	0,31183	0,31718	51,57	51,87	52,42
n(C <sub>10</sub> )	1,01655	1,01787	1,02288	$\pi^*$ (C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	0,33753	0,33801	0,34026	60,68	60,69	60,92
n(C <sub>12</sub> )	---	---	---	$\pi^*$ (C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub> )	---	---	---	---	---	---



**Çizelge 3 22.** X= -Cl azo-imin-enol tautomerlerine (T3) ait Doğal Bağ Orbital analizi sonucu elde edilen verici (i) ve alıcı (j) moleküler orbitallerinin doluluk oranları ve kararlılık enerjisi değerleri

X=Cl										
Verici (i)	EY			Alıcı(j)	EY			E <sup>(2)</sup> (kcal/mol)		
	Gaz fazı	CHCl <sub>3</sub>	DMSO		Gaz fazı	CHCl <sub>3</sub>	DMSO	Gaz fazı	CHCl <sub>3</sub>	DMSO
$\sigma$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	1.95974	1.95810	1.95706	$\pi^*$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	0.37995	0.38675	0.38885	7.84	7.74	7.87
$\pi$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	1.81378	1.81173	1.81181	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -O <sub>15</sub> )	0.30254	0.32343	0.33317	18.26	18.90	19.10
$\pi$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	1.81378	1.81173	1.81181	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	0.31544	0.30851	0.30377	17.37	16.90	16.56
$\pi$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	1.81378	1.81173	1.81181	$\pi^*$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	0.82961	0.82693	0.82542	6.97	7.14	7.19
$\pi$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	1.70870	1.70386	1.70245	$\pi^*$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	0.37995	0.38675	0.38885	35.60	35.54	35.41
$\pi$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	1.70870	1.70386	1.70245	$\pi^*$ (C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub> )	0.33337	0.32599	0.32230	6.79	6.94	6.99
$\pi$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	1.70870	1.70386	1.70245	$\pi^*$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	0.30576	0.30822	0.31047	5.67	5.81	5.87
$\pi$ (C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub> )	1.68818	1.68224	1.67926	$\pi^*$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	0.82961	0.82693	0.82542	31.49	31.68	31.79
$\pi$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	1.67969	1.67996	1.68138	$\pi^*$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	0.82961	0.82693	0.82542	33.37	33.30	33.17
n(N <sub>2</sub> )	1.62576	1.62039	1.61789	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -O <sub>15</sub> )	0.30254	0.32343	0.33317	51.88	55.77	55.75
n(N <sub>2</sub> )	1.62576	1.62039	1.61789	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0.36238	0.37156	0.37544	64.52	64.37	64.12
n(N <sub>4</sub> )	1.64686	1.63761	1.63338	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0.36238	0.37156	0.37544	57.25	61.33	63.28
n(N <sub>4</sub> )	1.64686	1.63761	1.63338	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	0.31544	0.30851	0.30377	52.96	52.15	51.58
Verici (i)	Etanol	DKM	Hekzan	Alıcı(j)	Etanol	DKM	Hekzan	Etanol	DKM	Hekzan
$\sigma$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	1.95719	1.95762	1.95905	$\pi^*$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	0.38865	0.38785	0.38361	7.86	7.80	7.62
$\pi$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	1.81176	1.81168	1.81241	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -O <sub>15</sub> )	0.33204	0.32811	0.31253	19.08	19.00	18.60
$\pi$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	1.81176	1.81168	1.81241	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	0.30437	0.30635	0.31271	16.60	16.74	17.19
$\pi$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	1.18176	1.81168	1.81241	$\pi^*$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	0.82560	0.82621	0.82844	7.19	7.17	7.06
$\pi$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	1.70259	1.70312	1.70605	$\pi^*$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	0.38865	0.38785	0.38361	35.43	35.49	35.62
$\pi$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	1.70259	1.70312	1.70605	$\pi^*$ (C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub> )	0.32274	0.32423	0.32992	6.98	6.96	6.87
$\pi$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	1.70259	1.70312	1.70605	$\pi^*$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	0.31017	0.30921	0.30653	5.86	5.84	5.74
$\pi$ (C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub> )	1.67961	1.68082	1.68540	$\pi^*$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	0.82560	0.82621	0.82844	31.78	31.73	31.58
$\pi$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	1.68118	1.68055	1.67934	$\pi^*$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	0.82560	0.82621	0.82844	33.19	33.25	33.38
n(N <sub>2</sub> )	1.61818	1.61919	1.62316	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -O <sub>15</sub> )	0.33204	0.32811	0.31253	57.12	56.71	53.68
n(N <sub>2</sub> )	1.61818	1.61919	1.62316	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0.37501	0.37347	0.36692	64.16	64.27	64.52
n(N <sub>4</sub> )	1.63387	1.63557	1.64240	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0.37501	0.37347	0.36692	63.06	62.27	59.17
n(N <sub>4</sub> )	1.63387	1.63557	1.64240	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	0.30437	0.30635	0.31271	51.65	51.89	52.65

**Çizelge 3 23.** X= -NO<sub>2</sub> azo-imin-enol tautomerlerine (T3) ait Doğal Bağ Orbital analizi sonucu elde edilen verici (i) ve alıcı (j) moleküler orbitallerinin doluluk oranları ve kararlılık enerjisi değerleri

X= -NO <sub>2</sub>										
Verici (i)	EY			Alıcı(j)	EY			E <sup>(2)</sup> (kcal/mol)		
	Gaz fazı	CHCl <sub>3</sub>	DMSO		Gaz fazı	CHCl <sub>3</sub>	DMSO	Gaz fazı	CHCl <sub>3</sub>	DMSO
$\sigma$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	1.95802	1.95572	1.95437	$\pi^*$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	0.34667	0.34429	0.34279	7.84	8.13	8.30
$\pi$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	1.82511	1.82568	1.82635	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -O <sub>15</sub> )	0.29198	0.31000	0.31857	17.11	17.41	17.51
$\pi$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	1.82511	1.82568	1.82635	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	0.30517	0.29549	0.28963	16.26	15.56	15.15
$\pi$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	1.82511	1.82568	1.82635	$\pi^*$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	0.77721	0.76003	0.75143	6.88	7.09	7.18
$\pi$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	1.72911	1.73052	1.73154	$\pi^*$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	0.34667	0.34429	0.34279	33.52	32.81	32.41
$\pi$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	1.72911	1.73052	1.73154	$\pi^*$ (C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub> )	0.29652	0.28264	0.27599	6.14	6.25	6.30
$\pi$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	1.72911	1.73052	1.73154	$\pi^*$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	---	0.26942	---	---	5.24	5.30
$\pi$ (C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub> )	1.68096	1.67914	1.67808	$\pi^*$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	0.77721	0.76003	0.75143	34.12	34.05	34.04
$\pi$ (C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub> )	1.68096	1.67914	1.67808	$\pi^*$ (C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub> )	0.39805	---	---	17.00	---	---
$\pi$ (C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub> )	1.63022	---	---	$\pi^*$ (C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub> )	0.29652	0.28264	0.27599	22.18	---	---
$\pi$ (C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub> )	1.63022	---	---	$\pi^*$ (N <sub>20</sub> -O <sub>21</sub> )	0.63400	0.64660	0.65377	27.21	---	---
n(N <sub>2</sub> )	1.62300	1.61709	1.61435	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -O <sub>15</sub> )	0.29198	0.31000	0.31857	52.10	56.07	58.07
n(N <sub>2</sub> )	1.62300	1.61709	1.61435	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0.35992	0.36737	0.37076	63.79	63.28	62.91
n(N <sub>4</sub> )	1.64531	1.63608	1.63196	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0.35992	0.36737	0.37076	56.66	60.72	62.72
n(N <sub>4</sub> )	1.64531	1.63608	1.63196	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	0.30517	0.29549	0.28963	52.96	51.98	51.29
n(O <sub>22</sub> )	1.45851	1.47478	1.48179	$\pi^*$ (N <sub>20</sub> -O <sub>21</sub> )	0.63400	0.64660	0.65377	158.5	153.9	152.0
Verici (i)	Etanol	DKM	Hekzan	Alıcı(j)	Etanol	DKM	DMF	Etanol	DKM	Hekzan
$\sigma$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	1.95453	1.95509	1.95702	$\pi^*$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	0.34300	0.34363	0.34570	8.28	8.21	7.96
$\pi$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	1.82624	1.82592	1.82514	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -O <sub>15</sub> )	0.31757	0.31411	0.30066	17.50	17.46	17.28
$\pi$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	1.82624	1.82592	1.82514	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	0.29037	0.29279	0.30109	15.20	15.37	15.95
$\pi$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	1.82624	1.82592	1.82514	$\pi^*$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	0.75246	0.75595	0.76914	7.17	7.13	6.98
$\pi$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	1.73139	1.73096	1.72962	$\pi^*$ (C <sub>6</sub> -N <sub>7</sub> )	0.34300	0.34363	0.34570	32.46	32.62	33.21
$\pi$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	1.73139	1.73096	1.72962	$\pi^*$ (C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub> )	0.27676	0.27945	0.28994	6.30	6.28	6.20
$\pi$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	1.73139	1.73096	1.72962	$\pi^*$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	0.26771	0.26845	---	5.29	5.27	---
$\pi$ (C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub> )	1.67820	1.67864	1.68015	$\pi^*$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	0.75246	0.75595	0.76914	34.04	34.04	34.08
$\pi$ (C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub> )	1.67820	1.67864	1.68015	$\pi^*$ (C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub> )	---	---	0.40340	---	---	16.96
$\pi$ (C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub> )			1.62821	$\pi^*$ (N <sub>20</sub> -O <sub>21</sub> )	0.65289	0.64994	0.63690	---	---	29.56
$\pi$ (C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> )	1.67807	1.67653	----	$\pi^*$ (N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	0.75246	0.75595	0.76914	35.62	35.75	----
n(N <sub>2</sub> )	1.61467	1.61578	1.62008	$\pi^*$ (C <sub>1</sub> -O <sub>15</sub> )	0.31757	0.31411	0.30066	57.83	57.01	53.97
n(N <sub>2</sub> )	1.61467	1.61578	1.62008	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0.37037	0.36902	0.36358	62.96	63.12	63.62
n(N <sub>4</sub> )	1.63245	1.63409	1.64076	$\pi^*$ (C <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	0.37037	0.36902	0.36358	62.47	61.67	58.58
n(N <sub>4</sub> )	1.63245	1.63409	1.64076	$\pi^*$ (C <sub>5</sub> -N <sub>19</sub> )	0.29037	0.29279	0.30109	51.39	51.67	52.61
n(O <sub>22</sub> )	1.48100	1.47820	1.46651	$\pi^*$ (N <sub>20</sub> -O <sub>21</sub> )	0.65289	0.64994	0.63690	152.2	152.9	156.2

**Çizelge 3 24.** X=H azo-imin-enol tautomerlerine (T3) uyarılma enerjileri ( $\Delta E$ , eV), maksimum dalga boyu ( $\lambda_{\text{mak}}$ , nm), osilatör kuvveti (f), molecular orbital katkısı (% MO)

Fazlar	X=H				
	Elektronik Geçiş	Uyarılma Enerjisi (eV)	$\lambda_{\text{mak}}$ (nm)	Osilatör Kuvveti (f)	% MO katkısı
Gaz fazı	<b>HOMO→LUMO</b>  $\pi \rightarrow \pi^*$	3.4562	358.72	0.6583	100
CHCl <sub>3</sub>		3.2991	375.81	0.7756	100
DMSO		3.2932	376.48	0.7725	100
Etanol		3.3061	375.01	0.762	100
DKM		3.2978	375.96	0.7727	100
Hekzan		3.3290	372.44	0.7605	100

**Çizelge 3 25.** X=CH<sub>3</sub> azo-imin-enol tautomerlerine (T3) uyarılma enerjileri ( $\Delta E$ , eV), maksimum dalga boyu ( $\lambda_{\text{mak}}$ , nm), osilatör kuvveti (f), molecular orbital katkısı (% MO)

Fazlar	X=CH <sub>3</sub>				
	Elektronik Geçiş	Uyarılma Enerjisi (eV)	$\lambda_{\text{mak}}$ (nm)	Osilatör Kuvveti (f)	% MO katkısı
Gaz fazı	<b>HOMO→LUMO</b>  $\pi \rightarrow \pi^*$	3.3739	367.48	0.7058	100
CHCl <sub>3</sub>		3.2083	386.45	0.8201	100
DMSO		3.1969	387.83	0.8163	100
Etanol		3.2168	385.43	0.7979	100
DKM		3.2034	387.04	0.8174	100
Hekzan		3.2437	382.23	0.8062	100

**Çizelge 3 26.** X=-Cl azo-imin-enol tautomerlerine (T3) uyarılma enerjileri ( $\Delta E$ , eV), maksimum dalga boyu ( $\lambda_{\text{mak}}$ , nm), osilatör kuvveti (f), molecular orbital katkısı (% MO)

Fazlar	X=Cl				
	Elektronik Geçiş	Uyarılma Enerjisi (eV)	$\lambda_{\text{mak}}$ (nm)	Osilatör Kuvveti (f)	% MO katkısı
Gaz fazı	<b>HOMO→LUMO</b>  $\pi \rightarrow \pi^*$	3.3759	367.26	0.7204	100
CHCl <sub>3</sub>		3.2465	381.9	0.8494	100
DMSO		3.2461	381.95	0.8476	100
Etanol		3.2577	380.59	0.8367	100
DKM		3.2477	381.77	0.8474	100
Hekzan		3.2661	379.61	0.8312	100

**Çizelge 3 27.** X=-NO<sub>2</sub> azo-imin-enol tautomerlerine (T3) uyarılma enerjileri ( $\Delta E$ , eV), maksimum dalga boyu ( $\lambda_{\text{mak}}$ , nm), osilatör kuvveti (f), molecular orbital katkısı (% MO)

Fazlar	X=NO <sub>2</sub>				
	Elektronik Geçiş	Uyarılma Enerjisi (eV)	$\lambda_{\text{mak}}$ (nm)	Osilatör Kuvveti (f)	% MO katkısı
Gaz fazı	<b>HOMO→LUMO</b>  $\pi \rightarrow \pi^*$	3.3184	373.62	0.9135	100
CHCl <sub>3</sub>		3.0701	403.85	1.0461	100
DMSO		3.0353	408.47	1.0259	100
Etanol		3.0364	408.33	1.0248	100
DKM		3.0463	407.0	1.0402	100
Hekzan		3.1487	393.76	1.0326	100

#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

1,3-Dimetil-5-(arilazo)-6-amino-urasil türevleri tautomerleşme özellikleri, solvatokromik özelliğe sahip olmaları, azo (-N=N-) grubu içermeleri ve yapısal olarak konjuge pi elektronları bulundurmaları nedeniyle boyar madde özellikleri gösterdiklerinden oldukça kullanım alanına sahip organik bileşiklerdir. Bu nedenlerden dolayı 1,3-Dimetil-5-(arilazo)-6-amino-urasiller kimyagerlerin, biyologların ve diğer araştırmacıların ilgisini çeken organik bileşiklerdir. Bu tez kapsamında, 1,3-Dimetil-5-(arilazo)-6-amino-urasil türevlerinin ve olası tautomerlerinin solvatokromik özellikleri incelendiğinden hesaplamalar gaz fazında ve hekzan, etanol, dimetil sülfoksit (DMSO), kloroform (CHCl<sub>3</sub>) ve diklormetan (DKM) fazlarında gerçekleştirilmiştir. İncelenen her bir azo urasil türevine ait olası azo-enamin-keto, hidrazon-imin-keto ve azo-imin-enol tautomerleri tüm fazlarda optimize edilmiştir. Literatürde benzer urasil türevlerinin solvatokromik özellikleri hem deneysel hem de hesaplamalı olarak ele alınmıştır. 1,3-Dimetil-5-(arilazo)-6-amino-urasil türevlerinin özellikle hidrazon-imin-keto ve azo-imin-enol tautomerlerinin solvatokromik özelliklerine ait fazla bilgiye literatürde rastlanmamıştır. Literatürde deney yapmadan hesaplamalı kimya yöntemleriyle yapılan çalışmalarda, solvatokromik özellik gösteren bileşiklerin bazı kuantum kimyasal parametreleri (HOMO, LUMO enerjileri; dipol moment, sertlik, yumuşaklık.....gibi) arasında yakın ilişkiler olduğu ifade edilmiştir.

Ayrıca incelenen 1,3-Dimetil-5-(arilazo)-6-amino-urasil türevlerinin olası tautomerlerinin solvatokromik özelliklerinin değerlendirilmesinde önemli olan molekül içi yük transferinin belirlenmesi için NBO analizi yapılmış ve bu yük transferine bağlı olarak TD-DFT yöntemi kullanılarak UV-görünür bölge hesapları yapılarak her bir tautomer için farklı çözücülü ortamlarda  $\lambda_{\text{mak}}$  değerleri elde edilmiştir. Solvatokromik özellikler üzerine substitüent etkisi de değerlendirilmiştir.

Literatürdeki bilgiler ışığında hesaplamalı kimya yöntemleri kullanılarak bir organik bileşiğin solvatokromik özelliği giriş bölümünde de belirtildiği gibi bazı kuantum kimyasal parametrelere, NBO analizine, uyarılma enerjilerine bağlı olarak  $\lambda_{\text{mak}}$  değerlerine ve osilator kuvvetlerine göre belirlenmektedir. Giriş bölümünde de ifade edildiği gibi moleküllerin solvatokromik özellikleri ve davranışları farklı polaritedeki yani non-polar, polar protik ve polar aprotik çözücülerin molekülün elektronik özelliklerini ve yük transfer mekanizmalarının değişimine bağlı olarak

değerlendirilir. Çözücülerin polariteleri yani dielektrik sabitleri farklı olduğu için incelenen 1,3-Dimetil-5-(arilazo)-6-amino-urasil türevlerinin tautomerlerinin yük transfer mekanizmalarının da farklılık gösterdiği belirlenmiştir. 1,3-Dimetil-5-(arilazo)-6-amino-urasil türevleri molekül içi proton transferi nedeniyle azo-enamin-keto (T1), hidrazon-imin-keto (T2) ve azo-imin-enol (T3) tautomerleri şeklinde bulunabilirler. Bu tautomerlerin yapısal farklılıklarından dolayı UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumlarında farklılıklar göstermesi beklenen bir sonuçtur. Bu farklılıklar nedeniyle bu üç tautomer yapısının solvatokromik özellikleri de farklıdır. Ayrıca bu tautomerlere ait elde edilen sonuçlarda azo grubunun bağlı olduğu fenil halkasının para konumundaki substituentlerin de solvatokromik özelliklerini önemli derecede değiştirdiği belirlenmiştir. Kullanılan çözücülerin polarite farkından ve substituentlerin elektron çekici ve salıcı olmasına bağlı olarak incelenen 1,3-dimetil-5-(arilazo)-6-amino-urasil türevlerinin elektronik geçişlerine karşılık gelen UV-görünür bölge spektrumundaki maksimum absorpsiyon dalga boyu ( $\lambda_{\text{mak}}$ ) kısa ya da uzun dalga boyuna kaymaktadır. Bu etkilere bağlı olarak absorpsiyon dalga boyunun uzun dalga boyuna kaymasına batokromik etki (kırmızıya kayma), kısa dalga boyuna kaymasına ise hipsokromik etki (maviye kayma) olarak ifade edilir. Bununla birlikte absorpsiyon dalga boyunun uzun dalga boyuna kaymasına pozitif solvatokromizm, kısa dalga boyuna kaymasına ise pozitif solvatokromizm adı verilir.

Yapılan birçok çalışmada solvatokromik özelliği belirlenecek bileşiğin sınır orbitallerine ait enerji değerlerinin (HOMO ( $E_{\text{HOMO}}$ ) ve LUMO ( $E_{\text{LUMO}}$ ) enerjileri) önemli bir etken olduğu ifade edilmiştir. Bilindiği gibi bir bileşiğin HOMO ve LUMO enerji değerleri çoğu kimyasal tepkimenin yürütülmesinde önemli bir rol oynayan kuantum kimyasal parametrelerdir. Bu nedenle sınır orbitallerine ait enerji değerleri reaktifliğin bir ölçüsü olarak ifade edilmektedir. HOMO enerji değeri yüksek olan bileşiklerin elektron verme eğilimi fazla iken, LUMO enerji değeri düşük olan bileşiklerin elektron alma eğilimi fazladır. Başka bir ifade ile HOMO enerjisi molekülün elektron verme ( $\pi_{\text{donor}}$ ), LUMO enerjisi molekülün elektron alma ( $\pi_{\text{akseptör}}$ ) yeteneğini ifade eder. HOMO enerjisi doğrudan iyonlaşma potansiyeli ile, LUMO enerjisi ise doğrudan elektron ilgisiyle ilişkili parametrelerdir. Bu durumda HOMO ve LUMO enerji değerleri arasında enerji farkı az olan bileşiklerin reaktiflikleri yüksektir. Başka bir ifade ile bir bileşiğin solvatokromik özelliğinin ve davranışının belirlenmesinde ilgili bileşiğin elektronik, optik özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir.

Ayrıca, sınır orbitallerine ait enerji değerleri kullanılarak hesaplanan diğer kuantum kimyasal parametrelerin de (sertlik, yumuşaklık, mutlak elektronegatiflik, elektron gibi...) bir bileşiğin solvatokromik özelliğini hakkında bilgiler vermektedir. Şimdi tez kapsamında incelenen 1,3-Dimetil-5-(arilazo)-6-amino-urasil türevlerinin azo-enamin-keto (T1), hidrazon-imin-keto (T2) ve azo-imin-enol (T3) tautomerlerinin yük transfer mekanizmalarının belirlenmesinde kullanılan ve hesaplanan kuantum kimyasal parametreleri bu genel bilgiler çerçevesinde gaz fazı için değerlendirelim:

Azo boyar maddelerin solvatokromik özeliğe sahip oldukları uzun zamandır bilinmektedir. Bu tür bileşiklerin solvatokromik özeliğe sahip oluşu molekül yapılarındaki ortaklanmamış elektron çifti içeren hetero atomlardan (azot, oksijen gibi...), kromofor görevi gören azo grubundan (-N=N-) ve azo grubuna bağlı aromatik halkalardaki  $\pi$  elektronlarından kaynaklanmaktadır. Kromoforlar görünür bölgede absorpsiyon (soğurma) yapan gruplardır. Oksokrom ise kromoforun absorpsiyonuna karşılık gelen dalga boyunu değiştiren substituent olarak ifade edilir. Bu nedenle, metil (-CH<sub>3</sub>), klor (-Cl) ve nitro (-NO<sub>2</sub>) substituentlerinin , absorpsiyon maksimumları ( $\lambda_{\text{mak}}$ ) değiştirmesi beklenen bir sonuçtur. Azo boyar maddeler kromofor olarak azo grubu (-N=N-) içerdikleri için renkli bileşiklerdir. Bir boyarmaddenin tautomerlerinin renkleri, absorpsiyon maksimumları ( $\lambda_{\text{mak}}$ ), boyama güçleri farklılık göstermektedir. Örneğin azo-hidrazon tautomerisi gösteren fenilazo türevlerinde, genellikle hidrazon tautomerisinin azo tautomerisine göre daha uzun dalga boyu ve boyama gücüne sahip olduğu bilinmektedir.

İlk önce incelenen 1,3-dimetil-5-(arilazo)-6-amino-urasil türevlerinin elektronik geçişlerine karşılık gelen UV-görünür bölge spektrumuna substituent etkisini değerlendirelim. Gaz fazında elde edilen sonuçlar incelendiğinde, tüm durumlarda elektron salıcı metil (-CH<sub>3</sub>) grubunun HOMO ve LUMO enerji değerlerini yükselttiği ve elektron çekici nitro (-NO<sub>2</sub>) grubunun ve klor (-Cl) atomunun azaldığı belirlenmiştir. Bu durum beklenen bir sonuçtur. Substituentlere bağlı olarak HOMO ve LUMO enerji değerlerindeki değişiklikler sınır orbitallerinin enerji seviyeleri arasındaki farkını ( $\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ ), sertlik ( $\eta$ ), yumuşaklık ( $\sigma$ ) ve elektronegatiflik ( $\chi$ ) değerlerini önemli derecede etkilemektedir. Sertlik değeri yüksek olan moleküllerin molekül içi yük transferi azdır veya hiç gerçekleşmemektedir. Bu değerlerdeki değişiklikler uyarılma enerjisini,  $\lambda_{\text{mak}}$  değerlerini de değiştirdiğinden substituentlerin elektron salıcı ve çekici olmasına bağlı olarak absorpsiyon spektrumunda batokromik etki (kırmızıya kayma) ve

hipsokromik etki (maviye kayma) meydana gelmektedir. Özellikle elektron çekici nitro grubunun (-NO<sub>2</sub>) HOMO enerji değerinden çok LUMO enerji değerini daha çok düşürdüğü için  $\Delta E$  enerji değerini azaltmakta ve buna bağlı olarak uyarılma enerji değerleri azaldığından  $\lambda_{\text{mak}}$  değeri uzun dalga boyuna kaydığı için batokromik etki meydana gelmektedir. Örneğin, Çizelge 3.1, 3.10 ve 3.19'a bakıldığında, incelenen T1, T2 ve T3 tautomerlerine ait  $\lambda_{\text{mak}}$  değerlerinde substituent etkisiyle batokromik kaymalar meydana gelmiştir.  $\Delta E$  enerji değeri azaldıkça sertlik azalırken yumuşaklık ve elektronegatiflik ( $\chi$ ) değeri artmaktadır. Elektron çekici nitro grubunun (-NO<sub>2</sub>) ve klor (Cl) atomunun bağlı olduğu tautomerlerin tümünde bu durum belirgin olarak görülmektedir. Bu sonuçlar özellikle elektron çekici nitro (-NO<sub>2</sub>) grubunun incelenen 1,3-dimetil-5-(arilazo)-6-amino-urasil türevlerinin T1, T2 ve T3 tautomerlerinin molekül içi yük transferine katkıda bulunduğu ve buna bağlı olarak düşük uyarılma enerjisi ve uzun dalga boyuna kaymaya (batokromik etki) neden olduğu belirlenmiştir. En belirgin batokromik etki hidrazon-imin-keto (T2) tautomerisinde gerçekleşmiştir. Bir molekülün dipol moment değeri molekül içi yük transferi hakkında bilgiler vermektedir. İncelenen tautomerlere ait dipol moment değerlerine bakıldığında nitro grubunu (-NO<sub>2</sub>) içeren tüm tautomerlerin dipol değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum nitro grubunu (-NO<sub>2</sub>) içeren tautomerlerin kutuplanabilirliğinin daha fazla olduğunu ifade eder ve bu nedenle yüksek dipol momente sahip tautomerlerde molekül içi yük transferinin daha kolay gerçekleştiği anlamına gelir. Giriş bölümünde de ifade edildiği gibi, 3-dimetil-5-(arilazo)-6-amino-urasil türevlerinde absorpsiyon spektrumunda temel olarak  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişleri meydana gelmektedir. Elde edilen sonuçlardan UV-görünür bölge spektrumundaki maksimum absorpsiyon dalga boyu ( $\lambda_{\text{mak}}$ ) karşılık gelen geçişlerin tüm incelenen tautomerler için  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişi olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçların literatür de mevcut olan bilgilerle uyumlu olduğu görülmüştür.

Bir moleküldeki yük transferini anlamak ve değerlendirmek için kullanılan diğer bir hesaplama yöntemi doğal bağ orbital (Natural Bond Orbital, NBO) analiz yöntemidir. Moleküler etkileşimleri değerlendirmek, yapıya ait kararlılık (stabilizasyon  $E^{(2)}$ ) enerjisi, konjuge etkileşimler, hiperkonjugasyon, molekül içi elektron delokalizasyonu, yük transferleri ve etkileşimde bulunan atomlar arasındaki elektron hareketlerini belirlemek ve yorumlamak için doğal bağ orbital analizi (NBO), yaygın bir şekilde hesaplamalı kimyada kullanılmaktadır. NBO analizi bir molekülde elektron



delokalizasyonunu yorumlamak için kullanılan önemli bir yöntemdir. Hangi bağlar arasında delokalizasyonun meydana geldiği NBO analizinden değerlendirilir. Lewis tipi dolu orbitaller ile Lewis tipi olmayan boş orbitaller arasındaki etkileşimler, hiperkonjugasyon veya moleküler içi ve moleküler arası delokalizasyon, NBO, yöntemiyle kolaylıkla incelenmektedir. Lewis tipi dolu orbitaller, (bağ yapmış), ile Lewis tipi olmayan boş orbitaller, (bağ yapmamış veya Rydberg), arasındaki elektron yoğunluğunun delokalizasyonu, kararlı bir verici-alıcı etkileşmesine karşılık gelir. NBO metodunda kararlılık enerji değeri, alıcı elektron ile verici elektron arasındaki yoğun etkileşmeyi belirtir.  $E^{(2)}$  kararlılık enerji değeri, değişken bir alıcı yörünge doluluk oranına, alıcı-verici yörünge enerjisine ve NBO Fock-Matris elemanına bağlıdır. Stabilizasyon enerji  $E^{(2)}$ ,  $i(\text{verici}) \rightarrow j(\text{alıcı})$  orbitaller arasındaki delokalizasyonun değerlendirilmesinde kullanılan enerji değeridir. Lewis tipi dolu orbitaller ile Lewis tipi olmayan boş orbitallerin elektron yoğunlukları ile kararlılık enerjisi arasında paralellik söz konusudur.

Gaz fazında, T1, T2 ve T3 tautomerlerine ait NBO analizi sonucu elde edilen verici (i) ve alıcı (j) moleküler orbitallerin doluluk oranları (electron density, ED) ve kararlılık enerji değerleri ( $E^{(2)}$ ) değerleri Çizelge 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 (T1 tautomerlerine ait), Çizelge 3.11, 3.12, 3.13, 3.14 (T2 tautomerlerine ait) ve Çizelge 3.20, 3.21, 3.22, 3.23 (T3 tautomerlerine ait) verilmiştir. Bu çizelgeler incelendiğinde T1 tautomerlerinde elektron delokalizasyonunun, urasil halkasında N<sub>2</sub>, N<sub>4</sub> atomları ile karbonil grupları (C<sub>1</sub>=O<sub>15</sub>, C<sub>3</sub>=O<sub>17</sub>), amino azotu N<sub>19</sub> ile C<sub>5</sub>=C<sub>6</sub> bağı, C<sub>5</sub>=C<sub>6</sub> bağı ile azo grubu (-N<sub>7</sub>=N<sub>8</sub>-) arasında meydana geldiği, fenil halkasındaki elektron delokalizasyonun ise C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub> bağı ile azo grubu (-N<sub>7</sub>=N<sub>8</sub>-), C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub> bağı ile C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub> ve C<sub>13</sub>-C<sub>14</sub> bağları arasında meydana geldiği yüksek kararlılık enerji değerlerinden ( $E^{(2)}$ ) kolaylıkla anlaşılmaktadır. T2 ve T3 tautomerlerine ait elektron delokalizasyonların hangi atom ve bağlar arasında olduğu Çizelge 3.11, 3.12, 3.13, 3.14 ve Çizelge 3.20, 3.21, 3.22, 3.23'de görülmektedir.

Tüm tautomerlere ait elektron doluluk oranlarına bakıldığında amino urasil halkasına ait moleküler orbitallerin genellikle verici, fenil halkasına ait moleküler orbitallerin genellikle alıcı moleküler orbitaller olduğu görülmektedir. Bu nedenle, 1,3-dimetil-5-(arilazo)-6-amino-urasil türevlerinin tüm tautomerlerinde molekül içi yük transferi genellikle amino urasilden fenil halkasına doğru gerçekleştiğini göstermektedir. Bu durum HOMO ve LUMO moleküler orbital şekillerinden de anlaşılmaktadır. HOMO orbitallerinde elektron yoğunluğunun amino urasil halkasında

yoğunlaştığı elektron çekici  $-NO_2$  grubunu içeren tautomer yapılarında ise elektron amino urasil halkasında azaldığı görülmüştür. Ayrıca kromofor azo grubu ( $-N=N-$ ) bu yük transferine yardımcı olan grup olarak davranmaktadır. T1 ve T3 tautomerlerinde, azo grubuna ait doluluk oranına bakıldığında en düşük doluluk oranına sahip moleküler orbital olduğu görülmektedir. Buna bağlı olarak, substitue fenil azo yapısının elektron çekici bir grup olarak davrandığı ve molekül içi yük transferinin amino urasil halkasından fenil halkasına doğru gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Elde edilen bu sonuç fenilazo grubu için literatürde ifade edilen sonuçla uyumlu olduğu belirlenmiştir [70]. T2 tautomerlerinde urasil halkasındaki elektron delokalizasyonu T1 ve T3 tautomerlerine göre daha az olduğu için urasil halkasından fenil halkasına doğru yük transferi daha kolay gerçekleşmektedir. Bununla birlikte elektron çekici klor atomu ( $-Cl$ ) ve nitro grubu ( $-NO_2$ ) fenil halkasındaki elektron yoğunluğunu azaldığından urasil halkasından fenil halkasına doğru yük transferi çok daha kolay gerçekleşir ve buna bağlı olarak  $\lambda_{mak}$  değerleri arttığından batokromik kaymalar meydana gelmiştir.

Gaz fazında incelenen her bir tautomere ait molekül içi yük transfer mekanizması değerlendirildikten sonra bu tautomerlerin yük transfer mekanizmasının non-polar (hekzan,  $CHCl_3$ ), polar protik (diklormetan (DKM), dimetilsülfoksit (DMSO) ve polar protik (Etanol) çözücüler içerisindeki değişimini yani solvatokromik özelliklerini ve davranışlarını değerlendirelim. Giriş bölümünde de belirtildiği gibi solvatokromizm farklı çözücü ortamlarında incelenen moleküllerin molekül içi yük transfer mekanizmalarının farklı oluşu sebebiyle renk deki tersinir değişim olarak ifade edilmişti. Tez kapsamında incelenen tautomerlerin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi bu tautomerlerin yani solvatokromik özellikleri hakkında bilgiler vermektedir. Kullanılan çözücülerin polaritesi farklı olduğu için tautomerlerin yük transfer mekanizmasındaki değişime bağlı olarak UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumlarında farklı maksimum absorpsiyon dalga boyları ( $\lambda_{mak}$ ) elde edilmektedir. Bilindiği gibi farklı çözücü ortamlarında  $\lambda_{mak}$  değerlerinin yüksek dalga boyuna kaymasına pozitif, kısa dalga boyuna kaymasına ise negatif solvatokromizm adı verilmektedir. Farklı çözücü ortamlarında  $\lambda_{mak}$  değerlerinin kısa yada uzun dalga boyuna kayması molekül içi yük transfer mekanizmasının her çözücü ortamında farklı olması nedeniyle kuantum kimyasal parametrelerin, uyarılma enerjilerinin, osilatör kuvvetlerinin ve NBO analiz sonuçlarının değişmesi incelenen tautomerlerin solvatokromik özellikleri ve davranışları hakkında bilgi vermektedir.

2015 yılında Diptanu Debnath ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan deneysel çalışmada 1,3-Dimetil-5-(arilazo)-6-amino-urasil türevlerinin azo-enamin keto, hidrazon-imin keto ve azo-imin-enol tautomerlerinin hekzan, etanol, dimetil formamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO), kloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) ve diklormetan (DKM) çözücüleri kullanılarak UV-Görünür Bölge, FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$  teknikleri ile deneysel olarak kapsamlı analiz edilmişlerdir. Bu tautomerlerin solvatokromik davranışları ve UV-görünür bölge tekniği ile fotokimyasal özellikleri incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda, polar protik çözücünden polar aprotik çözücüye gidildiğinde pozitif solvatokromik özelliğin arttığı belirlenmiştir. Her bir çözücüde maksimum absorpsiyon dalga boyları ( $\lambda_{\text{mak}}$ ) belirlenmiş ve meydana gelen batokromik ve hipsokromik kaymalar belirlenmiştir. Azo-enamin-keto tautomerinin baskın olduğu ve iyi bir solvatokromik özelliğe sahip olduğu deneysel olarak ifade edilmiştir[45].

Farklı çözücü ortamında yapılan hesaplama sonuçlarına bakıldığında substituentlerin etkisi gaz fazındaki sonuçlarla hemen hemen paralellik göstermektedir. Bu nedenle, substituentler etkisi için gaz fazı için yapılan değerlendirme ve yorumlar farklı çözücülü ortamlar içinde geçerlidir. Gaz fazındaki değerlendirmeler  $\lambda_{\text{mak}}$  değerlerini etkileyen molekül içi (konjugasyon etkileri, elektron delokalizasyonu, rezonans etkisi, indüktif etki. gibi) faktörlerdir. UV-görünür bölge spektroskopisinde spektrumlar, genellikle çözücü içerisinde alındığından, çözücü etkisi kaçınılmazdır. Çözücü polaritesi ise  $\lambda_{\text{mak}}$  değerlerini etkileyen molekül dışı faktördür. Farklı polariteye sahip çözücülerin özellikle uyarılma enerjileri, osilator kuvveti,  $\lambda_{\text{mak}}$  değerleri ve elektronik geçişlere % moleküler orbital katkısı değerleri üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir. Çözücülerin maksimum absorpsiyon dalga boyunu ( $\lambda_{\text{mak}}$ ) değiştirmesi bilinen bir gerçektir. Çünkü çözücü polaritesine bağlı olarak molekülde meydana gelen elektronik geçişlerin uyarılma enerjileri farklılık gösterir. Çözücüler polaritesine göre temel olarak polar ve apolar çözücüler olarak ikiye ayrılmaktadır. Polar çözücüler, oksijen ve hidrojen gibi elektronegatifliği çok farklı olan atomlar arasındaki bağı içerdiklerinden polar protik ve polar aprotik çözücü olarak iki gruba ayrılırlar. Protik polar çözücüler, O-H ya da bir N-H bağlı bir hidrojen atomuna sahip olan çözücülerdir. Bu nedenle, protik polar çözücüler hidrojen atomu verici gibi davranırlar ve çözünen molekülle hidrojen bağı yapabilirler. Aprotik polar çözücüler ise O-H ya da N-H bağlarını içermeyen polar çözücülerdir. Bu nedenle, aprotik polar çözücülerin çözünen molekülü ile hidrojen bağı yapma yetenekleri yoktur.

Farklı çözücü ortamlarında elde edilen sonuçlar incelendiğinde, tüm durumlarda  $\lambda_{\text{mak}}$  değerlerinin gaz fazına göre uzun dalga boyuna yani batokromik kaymaların olduğu görülmüştür ve incelenen tautomerlerin pozitif solvatokromik özellik gösterdikleri belirlenmiştir. En belirgin batokromik kaymanın azo-enamin-keto (T1) tautomerlerinde gerçekleştiği görülmektedir.  $\lambda_{\text{mak}}$  değerlerine karşılık gelen tüm elektronik geçişlerin  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişine ait olduğu bulunmuştur. Elde edilen sonuçların Diptanu Debnath ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan deneysel çalışmayla uyumlu olduğu görülmüştür[46-47].

$\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişi çözücünün polarlığından çok etkilenmektedir. Çözücünün polarlığının artmasıyla ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) geçişi uzun dalga boyuna kayar. Polarlığı yüksek olan polar protik etanol ile polar aprotik DKM ve DMSO çözücülerinde gaz fazına göre  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişinin uzun dalga boyuna kaydığı görülmektedir. Polar çözücünün dipol momenti tautomerler üzerinde bir dipol moment meydana getirir. Bir moleküllerde,  $\pi$  yörüngesi kararlı bir yörüngedir ve bu nedenle, kutuplanması, yani, polarize olması az iken,  $\pi^*$  yörüngesi, çok daha kararsızdır, polarize olabilirliliği daha fazladır.  $\pi^*$  orbitali polarize olabilen ve çözücü polarlığından etkilenen bir orbitaldir ve bu nedenle  $\pi^*$  orbitalinin enerjisi seviyesi  $\pi$  orbitaline göre daha çok düşer. Başka bir ifade ile,  $\pi^*$  orbitali polar çözücüde  $\pi$  orbitalinden daha çok etkilenir ve enerji seviyesi düşer.  $\pi^*$  orbitalinin enerji seviyesinin düşmesi etanol, DKM ve DMSO çözücülerindeki tautomerlerin HOMO enerji seviyelerinin düşmesinden anlaşılmaktadır. Buna bağlı olarak  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişine karşılık gelen uyarılma enerjisi azalır ve uzun dalga boyuna kayma meydana gelir. Non-polar hekzan ve kloroform çözücülerinde çözücü ve tautomerler arasındaki etkileşim etanol, DKM ve DMSO çözücülerine göre zayıf olduğundan belirgin bir batokromik kayma meydana gelmemiştir. Genel olarak etanol, DMF ve DMSO çözücülerinde, tautomerden tautomere değişmekle birlikte belirgin batokromik kaymalar gözlenmektedir. Bu sonuç uyarılma enerjilerinden,  $\lambda_{\text{mak}}$  değerlerinden, osilatör kuvveti (f) değerlerinden ve % MO katkı değerlerinden açıkça görülmektedir. En belirgin batokromik etki etanol, DKM ve DMSO çözücülerinde ve nitro grubu içeren  $-\text{NO}_2$  azo-enamin-keto tautomerlerinde (T1) görülmüştür. Sonuç olarak  $-\text{NO}_2$  grubu batokromik etki yapan gruptur ve  $-\text{NO}_2$  grubu içeren T1 tautomerlerinin solvatokromik özelliğinin fazla olduğu belirlenmiştir.

İncelenen tautomerlerin molekül içi yük transferi mekanizmasını elektron çekici grupların çözücü polarlığına göre daha çok etkilediği görülmüştür. T2 ve T3 tautomerlerinin çözücü polarlığından  $\lambda_{\text{mak}}$  değerlerine bakıldığında fazla etkilenmediği

görölmüş ve buna bağlı T2 ve T3 tautomerlerinin solvatokromik özelliklerinin T1 tautomerlerine göre daha az olduğu sonucuna varılmıştır. Literatürde yüksek dipole sahip moleküllerin solvato kromik etkilerinin fazla olduğu ifade edilmiştir. T1 tautomerlerinin dipol moment değerlerinin T2 ve T3 tautomerlerinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç literatürdeki benzer çalışmalarla uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. Elde edilen bu sonuçlar farklı çözücü ortamlarındaki NBO analiz sonuçlarından da görölmektedir. Etanol, DKM ve DMSO çözücülerinde elde edilen kararlılık enerji değerlerinin ( $E^{(2)}$ ) gaz fazına göre daha fazla olduğu görölmüştür. Çözücü polarlığı artıkça genellikle verici (i) orbitallerdeki doluluk oranlarının azaldığı, alıcı (j) orbitallerdeki doluluk oranlarının artığı görölmüştür. Bu sonuç çözücü polarlığı artıkça molekül içi yük transferinin gaz fazına göre daha kolay gerçekleştiğini göstermektedir.

## KAYNAKLAR

1. Pielesz, A. (1999). The process of the reduction of azo dyes used in dyeing textiles on the basis of infrared spectroscopy analysis. *Journal of molecular structure*, 511, 337-344.
2. Yazdanbakhsh, M. R., Abbasnia, M., Sheykhani, M., & Ma'mani, L. (2010). Synthesis, characterization and application of new azo dyes derived from uracil for polyester fibre dyeing. *Journal of Molecular Structure*, 977(1-3), 266-273.
3. Junnarkar, N., Murty, D. S., Bhatt, N. S., & Madamwar, D. (2006). Decolorization of diazo dye Direct Red 81 by a novel bacterial consortium. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 22(2), 163-168.
4. Oranusi, N. A., & Ogugbue, C. J. (2005). Effect of pH and nutrient starvation on biodegradation of azo dyes by *Pseudomonas* sp. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 9(1), 39-43.
5. Hallas, G., & Choi, J. H. (1999). Synthesis and properties of novel aziridinyl azo dyes from 2-aminothiophenes—Part 2: Application of some disperse dyes to polyester fibres. *Dyes and Pigments*, 40(2-3), 119-129.
6. Weaver, M. A., & Shuttleworth, L. (1982). Heterocyclic diazo components. *Dyes and Pigments*, 3(2-3), 81-121.
7. Cheng, Y., Zhang, M., Yang, H., Li, F., Yi, T., & Huang, C. (2008). Azo dyes based on 8-hydroxyquinoline benzoates: Synthesis and application as colorimetric Hg<sup>2+</sup>-selective chemosensors. *Dyes and Pigments*, 76(3), 775-783.
8. Kaur, P., Kaur, S., Mahajan, A., & Singh, K. (2008). Highly selective colorimetric sensor for Zn<sup>2+</sup> based on heteroarylazo derivative. *Inorganic Chemistry Communications*, 11(6), 626-629.
9. Huang, D. D., Pozhidaev, E. P., Chigrinov, V. G., Cheung, H. L., Ho, Y. L., & Kwok, H. S. (2004). Photo-aligned ferroelectric liquid crystal displays based on azo-dye layers. *Displays*, 25(1), 21-29.
10. Raposo, M. M. M., Castro, M. C. R., Belsley, M., & Fonseca, A. M. C. (2011). Push-pull bithiophene azo-chromophores bearing thiazole and benzothiazole acceptor moieties: Synthesis and evaluation of their redox and nonlinear optical properties. *Dyes and Pigments*, 91(3), 454-465.

11. Yang, L., Wang, G., Wang, J., Wang, G., & Xu, Z. (2002). Spectroscopic properties of azo-dye doped PMMA films studied by multi-photon absorption. *Optik*, 113(4), 189-191.
12. Zhang, Y., Martinez-Perdiguero, J., Baumeister, U., Walker, C., Etxebarria, J., Prehm, M., & Handschy, M. (2009). Laterally azo-bridged H-shaped ferroelectric dimesogens for second-order nonlinear optics: ferroelectricity and second harmonic generation. *Journal of the American Chemical Society*, 131(51), 18386-18392.
13. Raposo, M. M. M., Castro, M. C. R., Fonseca, A. M. C., Schellenberg, P., & Belsley, M. (2011). Design, synthesis, and characterization of the electrochemical, nonlinear optical properties, and theoretical studies of novel thienylpyrrole azo dyes bearing benzothiazole acceptor groups. *Tetrahedron*, 67(29), 5189-5198.
14. Borbone, F., Carella, A., Ricciotti, L., Tuzi, A., Roviello, A., & Barsella, A. (2011). High nonlinear optical response in 4-chlorothiazole-based azo dyes. *Dyes and Pigments*, 88(3), 290-295.
15. Çanakçı, D., 2006. Oligofenol Diazo Bileşikleri ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
16. Traven, V. F., Tsygankova, A. M., & Stepanov, B. I. (1985). Tautomeric Transformations and Color of Monoazo Dyes. 6. Dyes Basey on 2-substituey 1-naphthole. *Zhurnal Organickeshoi Khimii*, 21(7), 1539-1544.
17. Tsupak, E. B., Shevchenko, M. A., Tkachenko, Y. N., & Nazarov, D. A. (2002). 5-Diazouracils in azo coupling reactions. *Russian journal of organic chemistry*, 38(6), 880-888.
18. Yazdanbakhsh, M. R., Abbasnia, M., Sheykhani, M., & Ma'mani, L. (2010). Synthesis, characterization and application of new azo dyes derived from uracil for polyester fibre dyeing. *Journal of Molecular Structure*, 977(1-3), 266-273.
19. Ball, P., & Nicholls, C. H. (1982). Azo-hydrazone tautomerism of hydroxyazo compounds—a review. *Dyes and Pigments*, 3(1), 5-26.
20. Seferoğlu, Z. (2009). A study on tautomeric equilibria of new hetarylazo-6-aminouracils. *ARKIVOC: Online Journal of Organic Chemistry*.

21. Chen, J., & Yin, Z. (2014). Cooperative intramolecular hydrogen bonding induced azo-hydrazone tautomerism of azopyrrole: Crystallographic and spectroscopic studies. *Dyes and Pigments*, 102, 94-99.
22. Kinali-Demirci, S., Demirci, S., & Kurt, M. (2013). Synthesis, structure characterization and antimicrobial evaluation of 4-(substituted phenylazo)-3, 5-diacetamido-1H-pyrazoles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 106, 12-18.
23. ERDİK, E. (1998). *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Kitabevi, 2. Baskı, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, 82, 385.
24. Witt, O. N. (1876). Zur kenntniss des baues und der bildung färbender kohlenstoffverbindungen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 9(1), 522-527.
25. Pavia, D. L., Lampman, G. M., & Kriz, G. S. (2001). *Introduction to Spectroscopy third edition*, Thomson Learning.
26. L.D.S.D. Yadav and L.D. Yadav, *Organic Spectroscopy*. Springer SBM, 2005.
27. Zollinger, H. (2003). *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. John Wiley & Sons.
28. Bouas-Laurent, H., & Dürr, H. (2001). *Organic photochromism (IUPAC technical report)*. *Pure and Applied Chemistry*, 73(4), 639-665.
29. Bamfield, P. (2010). *Chromic phenomena: technological applications of colour chemistry*. Royal Society of Chemistry.
30. Hantzsch, A. (1922). Über die Halochromie und» Solvatochromie «des Dibenzal- acetons und einfacherer Ketone, sowie ihrer Ketochloride. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 55(4), 953-979.
31. Reichardt, C. (1994). Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators. *Chemical Reviews*, 94(8), 2319-2358.
32. Bricks, J. L., Kachkovskii, A. D., Slominskii, Y. L., Gerasov, A. O., & Popov, S. V. (2015). Molecular design of near infrared polymethine dyes: A review. *Dyes and Pigments*, 121, 238-255.
33. Bozkurt G, *Fotokromik Bileşiklerin Sentezi ve İncelenmesi*. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı.



34. Platt, J.R., 1951. Spectroscopic moment: a parameter of substituent groups determining aromatic ultraviolet intensities. *The Journal of Chemical Physics*, 19, 263.
35. Yıldırım, F., Demirçalı, A., Karıcı, F., Bayrakdar, A., Taşlı, P. T., & Kart, H. H. (2016). New coumarin-based disperse disazo dyes: synthesis, spectroscopic properties and theoretical calculations. *Journal of Molecular Liquids*, 223, 557-565.
36. Warde, U., & Sekar, N. (2017). NLOphoric mono-azo dyes with negative solvatochromism and in-built ESIPT unit from ethyl 1, 3-dihydroxy-2-naphthoate: Estimation of excited state dipole moment and pH study. *Dyes and Pigments*, 137, 384-394.
37. Choudhari, A. S., Patil, S. R., & Sekar, N. (2016). Solvatochromism, halochromism, and azo-hydrazone tautomerism in novel V- shaped azo- azine colorants—consolidated experimental and computational approach. *Coloration Technology*, 132(5), 387-398.
38. Saeed, A., Arshad, M. I., Bolte, M., Fantoni, A. C., Espinoza, Z. Y. D., & Erben, M. F. (2016). On the roles of close shell interactions in the structure of acyl-substituted hydrazones: An experimental and theoretical approach. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 157, 138-145.
39. Ebead, Y. H. (2012). Spectrophotometric investigations and computational calculations of prototropic tautomerism and acid-base properties of some new azo dyes. *Dyes and Pigments*, 92(1), 705-713.
40. Zhang, L., Cole, J. M., & Liu, X. (2013). Tuning solvatochromism of azo dyes with intramolecular hydrogen bonding in solution and on titanium dioxide nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(49), 26316-26323.
41. Sıdır, İ., Sıdır, Y. G., Berber, H., & Türkoğlu, G. (2016). Specific and non-specific interaction effect on the solvatochromism of some symmetric (2-hydroxybenzilydeamino) phenoxy Schiff base derivatives. *Journal of Molecular Liquids*, 215, 691-703.
42. Alphonse, R., Varghese, A., & George, L. (2016). Synthesis, characterization and photophysical studies of a novel schiff base bearing 1, 2, 4-Triazole scaffold. *Journal of Molecular Structure*, 1113, 60-69.

43. Gal, E., Găină, L., Cristea, C., Munteanu, V., & Silaghi-Dumitrescu, L. (2016). The influence of bonding topology on the electronic properties of new Schiff bases containing phenothiazine building blocks. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 770, 14-22.
44. Seferoğlu, Z., & Ertan, N. (2008). Synthesis, characterization and spectroscopic properties of some new phenylazo-6-aminouracil. *Central European Journal of Chemistry*, 6(1), 81-88.
45. Debnath, D., Roy, S., Li, B. H., Lin, C. H., & Misra, T. K. (2015). Synthesis, structure and study of azo-hydrazone tautomeric equilibrium of 1, 3-dimethyl-5-(arylozo)-6-amino-uracil derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 140, 185-197.
46. Debnath, D., Purkayastha, A., Chowdhury, R., & Misra, T. K. (2016). Spectral regression analysis of solvent parameters on azoderivatives of 1, 3-dimethyl-5-(arylozo)-6-aminouracil and estimation of change in dipole moment from ground to excited state. *J. Indian Chem. Soc*, 93(8), 1.
47. Eşme, A., & Sağdıncı, S. G. (2018). Molecular structures, spectroscopic (FT-IR, NMR, UV) studies, NBO analysis and NLO properties for tautomeric forms of 1, 3-dimethyl-5-(phenylazo)-6-aminouracil by density functional method. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 188, 443-455.
48. Karakuş, N. (1999) Bazı Enaminlerin Molekül Geometrileri ve E/Z İzomer Dengesi Üzerine Çözücü Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 69s.
49. Frisch A, Nielsen AB., Holder Aj. (2000). Gauss View Users Reference, Version 2.0 Gaussian Inc., USA.
50. Foresman, J.B. and Frisch, A., (1996). *Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods*, Gaussian Inc., Pittsburgh.
51. Hinchliffe, A. (1997). *Modelling Molecular Structures*, John Wiley&Sons, New York.
52. Foresman J.B., Keith T.A., Wiberg K.B., Snoonian J., Frisch M.J. (1996) Solvent Effects. 5. Influence of Cavity Shape, Truncation of Electrostatics, and Electron Correlation on ab Initio Reaction Field Calculations, *J. Phys. Chem.* Vol. 100, 16098-16104.

53. Özdemir, M. (2007). Benzensülfanikasit Hidrazit'in Konformasyon Analizi, Titreşim ve Kimyasal Kayma Değerlerinin DFT Metodu ile Hesaplanması, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 92s.
54. Hohenberg, W., Kohn, P. (1964). *Phys. Rev. B*, 136, 864.
55. Parr, R. G., Yang, W. (1989)., *Density Functional Theory in Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York.
56. Weinhold, F., & Landis, C. R. (2001). Natural bond orbitals and extensions of localized bonding concepts. *Chemistry Education Research and Practice*, 2(2), 91-104.
57. Kaur, M., Mary, Y. S., Varghese, H. T., Panicker, C. Y., Yathirajan, H. S., Siddegowda, M. S., & Van Alsenoy, C. (2012). Vibrational spectroscopic, molecular structure, first hyperpolarizability and NBO studies of 4'-methylbiphenyl-2-carbonitrile. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 98, 91-99.
58. Glendening, E. D., Landis, C. R., & Weinhold, F. (2012). Natural bond orbital methods. *Wiley interdisciplinary reviews: computational molecular science*, 2(1), 1-42.
59. Weinhold, F., Landis, C. R. *Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*. Cambridge University Press: New York, 2005.
60. Reed, A. E., Curtiss, L. A., & Weinhold, F. (1988). Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chemical Reviews*, 88(6), 899-926.
61. Perdew, J. P., & Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10), 5048.,
62. Perdew, J. P., & Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23), 13244.
63. Reed, A. E., Curtiss, L. A., & Weinhold, F. (1988). Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chemical Reviews*, 88(6), 899-926.
64. Bauernschmitt, R., & Ahlrichs, R. (1996). Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory. *Chemical Physics Letters*, 256(4-5), 454-464.

65. Stratmann, R. E., Scuseria, G. E., & Frisch, M. J. (1998). An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 109(19), 8218-8224.
66. R.D. Dennington II, T.A. Keith, J.M. Millam, GAUSSVIEW 5.0, Wallingford, CT, 2009.
67. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2010.
68. Tomasi, J.; Mennucci, B.; Camm, R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chem. Rev.* 2005, 105, 2999–3094.
69. Hehre, W.J., Radom, L., Schleyer, P.v.R. ve Pople, A.J. (1986). *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley-Interscience, New York.
70. Zolinger, H. (1961). Azo and diazo chemistry. *Aliphatic and Aromatic Compounds*, 36-42.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

**Adı Soyadı** : Ahmet Turan EKİCİ

**Doğum Yeri ve Yılı** : Sivas , 1982

**Lisans** : Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi Kimya Bölümü ,Sivas/2001-2008

**Yüksek Lisans** : Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,Sivas/2015-2019

**Medeni Durumu** :Evli ve bir çocuk babası