

**Bazı Azo Boyar Maddelerin ve Benzotiyazolon Türevlerinin
Spektroskopik Özelliklerinin Deneysel ve Teorik İncelenmesi**

İsa Sıdır

DOKTORA TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Haziran 2010

Bu tez çalışması Eskişehir Osmangazi Üniversitesi 200819015 No'lu Araştırma Projesi ve 108T192 No'lu TÜBİTAK Araştırma Projesi tarafından desteklenmiştir.

**Experimental and Theoretical Investigation of
Spectroscopic Properties of Some Azo Dye Molecules and
Benzothiazolon Derivatives**

İsa Sıdır

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Physics

June 2010

This work was funded by Eskişehir Osmangazi University Research Foundation via Research Project Number, 200819015 and Turkish Scientific Council via Research Project Number, 108T192.

**Bazı Azo Boyar Maddelerin Ve Benzotiyazolon Türevlerinin
Spektroskopik Özelliklerinin Deneysel Ve Teorik İncelenmesi**

İsa Sıdır

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisans Yönetmeliği Uyarınca
Fizik Anabilim Dalı
Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Yard. Doç. Dr. Erol TAŞAL
İkinci Danışman: Prof. Dr. Cemil ÖĞRETİR

Haziran 2010

ONAY

Fizik Anabilim Dalı Doktora öğrencisi İsa Sıdır'ın DOKTORA tezi olarak hazırladığı “**Bazı Azo Boyar Maddelerin ve Benzotiyazolon Türevlerinin Spektroskopik Özelliklerinin Deneysel ve Teorik İncelenmesi**” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Yard. Doç. Dr. Erol Taşal

İkinci Danışman : Prof. Dr. Cemil Öğretir

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye: Yard. Doç. Dr. Erol Taşal

Üye : Prof. Dr. Cemil Öğretir

Üye : Prof. M. Selami Kılıçkaya

Üye : Doç. Dr. Cevat Selam

Üye : Yard. Doç. Dr. Ercan Uçgun

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve
sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

Bazı Azo Boyar Maddelerin ve Benzotiyazolon Türevlerinin Spektroskopik Özelliklerinin Deneysel ve Teorik İncelenmesi

İSA SIDIR

ÖZET

Bu çalışmada, moleküllerin en kararlı konformerlerini belirlemek için HF metodu ve 3-21G temel seti kullanılarak benzotiyazolon türevlerinin konformasyonel analizi yapıldı. Bütün kararlı konformerlerde piperazinin N-R grubunun (R: metil, etil, iso-propil, bütil) ekstenel ve ekvatoryal konumda bulunabildiği iki olası sandalye konformasyonuna sahip olduğu görüldü. Geometrik parametreler, titreşim frekansları ve IR şiddetleri, DFT(B3LYP) metodu ve yedi temel set kullanılarak en düşük enerjili konformerler için hesaplandı. Katı-halde FT-IR spektrumları kaydedildi ve skalalanmış frekans değerleriyle kıyaslandı. Moleküler simetrisinin düşük olmasından dolayı birçok normal titreşim bandı karışık modlar olarak gözlemlendi. Gözlenen frekansların her bir titreşim modunun bağıl ağırlık katkısının belirlenmesi spektral analizin güvenilirliğini ve doğruluğunu artırır. Gözlenen ve hesaplanan titreşim frekanslarının çok iyi uyum içinde olduğu gözlemlendi.

Altı azo-boya türevinin UV-vis absorpsiyon spektrumları farklı polariteye sahip yirmi bir çözücüde incelendi. Çalışılan moleküllerin absorpsiyon spektrumlarında benzen halkalarının konjugasyonundan, azo köprüsü (-N=N-) ve aromatik halkalar arasındaki konjugasyondan, azo köprüsü ve hidroksil (OH) grupları üzerindeki bağ yapmamış elektron çiftlerinden ve molekül içi hidrojen bağı oluşumundan kaynaklanan dört elektronik geçiş bandı gözlemlendi. Seçilen çözücüye bağılı olarak maksimum absorpsiyon bant ($\pi-\pi^*$ ve $n-\pi^*$) kaymaları, ν_{maks} , çoklu lineer regresyon tekniği ile kırılma indisi, dielektrik sabiti ve Kamlet-Taft parametreleri (hidrojen bağı donör kapasitesi (α) ve hidrojen bağı akseptör kapasitesi (β)) kullanılarak analiz edildi. $\pi-\pi^*$ ve $n-\pi^*$ Bantlarının spektral kaymalarının çoklu lineer regresyon analizinde kullanılan parametrelerle kontrol edildiği gözlemlendi.

Anahtar kelimeler: Benzotiyazolon, piperazin, moleküler konformasyon, FT-IR, UV-vis, azo boya, solvatokromizm, çoklu lineer regresyon analizi, Kamlet-Taft parametreleri.

**Experimental and Theoretical Investigation of Spectroscopic Properties of
Some Azo Dye Molecules and Benzothiazolon Derivatives**

İSA SIDİR

SUMMARY

In this study, conformational analysis of benzothiazolon derivatives was performed using HF method and 3-21G basis set to find the most stable conformers. Piperazine is found to exist in two possible chair conformations which differ in the axial and equatorial positions of the N-R group (R: methyl, ethyl, iso-propyl, butyl) for all of the stable conformers. The geometrical parameters, vibrational frequencies and IR intensities were calculated by DFT(B3LYP) method and seven basis sets for the lowest energy conformers. The solid-state FT-IR spectra were recorded and compared with the scaled frequency values. Many normal vibrational bands have been observed to be mixed modes because of the lacking of molecular symmetry. Determination of the relative weight contribution of each vibrational mode of the observed frequencies indicates the reliability and precision of the spectral analysis. The observed and calculated vibrational frequencies are found to be in very good agreement.

UV-vis absorption spectra of six azo-dye derivatives have been investigated in twenty one solvents with different polarities. Absorption spectra of studied molecules found to exhibit four electronic transition bands which are due to the conjugation of benzene rings, the conjugation between the azo bridge (-N=N-) and aromatic rings, the lone-pair located on the azo bridge and hydroxyl (OH) groups and intramolecular hydrogen bond formation. The solvent dependent maximum absorption band (π - π^* and n - π^* transitions) shifts, ν_{\max} , were analyzed using a wide range of parameters such as refractive index, dielectric constant and Kamlet-Taft parameters (hydrogen bond donating ability (α) and hydrogen bond accepting ability (β)) by multi linear regression technique. It is observed that the spectral shifts of the π - π^* and n - π^* bands were found to be controlled by the parameter used in the multi linear regression analysis.

Keywords: Benzothiazolon, piperazine, molecular conformation, FT-IR, UV-vis, azo dye, solvatochromism, multi linear regression analysis, Kamlet-Taft parameters.

TEŞEKKÜR

- Çalışmalarım sırasında bilimsel katkıları ile bana yardımcı olan tez danışmanlarım Sevgili Hocalarım Sayın Yard. Doç. Dr. Erol Taşal ve Prof. Dr. Cemil Öğretir'e en içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.
- Bana maddi ve manevi her türlü desteği veren sevgili Anneme, Babama ve sevgili kardeşlerim Kezban Sıdır ve Yalçın Sıdır'a,
- Her zaman yanımda bulunan ve özveriyle bana destek olan sevgili eşim Yadigar Gülseven Sıdır'a,
- Bilgilerini paylaşan değerli hocam Sayın Yard. Doç. Dr. Halil Berber'e, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç. Dr. Cevat Selam'a ve değerli hocam Prof. M. Selami Kılıçkaya'ya,
- Çalışmalarımda laboratuvar imkânlarını açarak destek olan Doç. Dr. Ahmet Çabuk'a ve doktora öğrencisi Serap Gedikli'ye,
- 108T192 No'lu Araştırma Projesiyle bu tez çalışmasını destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu, TÜBİTAK'a,
- 200819015 No'lu Araştırma Projesiyle bu tez çalışmasını destekleyen Eskişehir Osmangazi Üniversitesi'ne

en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
1.1. Benzotiyazolon Türevleri ve Özellikleri.....	1
1.2. Azo Boyar Moleküller ve Özellikleri.....	3
1.3. Amaç.....	8
2. MOLEKÜLER KONFORMASYON	9
3. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ	11
3.1 Moleküler Titreşim Spektroskopisi.....	12
3.1.1 İnfrared Spektroskopisi.....	13
4. MOLEKÜLER MODELLEME	14
4.1. Yarı-deneysel Metotlar.....	16
4.2. <i>Ab-initio</i> Hesaplamaları.....	17
4.2.1. Hartree-Fock teorisi.....	17
4.2.2. Çok parçacıklı pertürbasyon teorisi.....	20
4.3. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT).....	22
4.3.1. Temel setler.....	24
4.3.2. Minimal temel setler.....	25
4.3.3. Split valans temel setler.....	26
4.3.4. Polarize temel setler.....	27
4.3.5. Difüz fonksiyonlar.....	28
4.3.6. Açık ve kapalı kabuk sistemi.....	30

İÇİNDEKİLER (Devam)**sayfa**

5. ABSORBSİYON SPEKTROSKOPİSİ.....	31
5.1. Absorbsiyon Yapan Türler ve Kromoforlar.....	33
5.2. Moleküllerde Elektronik Geçişler.....	34
5.3. Moleküllerde Absorbsiyon Spektroskopisini Etkileyen Faktörler.....	37
5.3.1. Toplanabilirlik kuralı.....	37
5.3.2. Konjuge olmayan kromofor etkisi.....	37
5.3.3. Sterik engel etkisi.....	38
5.3.4. Çözücü etkisi.....	38
5.3.5. Sıcaklık etkisi.....	39
6. ÇÖZÜCÜ-ÇÖZÜNEN ETKİLEŞİMLERİ.....	41
6.1. Çözücüler ve Çözeltiler.....	41
6.2. Moleküller Arası Kuvvetler.....	43
6.2.1. İyon-dipol kuvvetleri.....	43
6.2.2. Dipol-dipol kuvvetleri.....	44
6.2.3. Dipol-indüklenmiş dipol kuvvetleri.....	46
6.2.4. Anlık dipol-indüklenmiş dipol kuvvetleri.....	47
6.2.5. Hidrojen bağı.....	48
6.2.5.1. Alkollerde hidrojen bağları.....	51
6.2.5.2. Nitrojen içeren organik moleküllerde hidrojen bağları.....	52
6.2.5.3. Hidrojen bağının belirlenmesi.....	53
6.3. Çözücü-Çözünen Etkileşimine Göre Çözücülerin Sınıflandırılması.....	55
6.4. Organik Bileşiklerin Absorbsiyon Spektrumu Üzerine Çözücü Etkisi ve Solvatokromik Bileşikler.....	56
7. ÇOKLU LİNEER REGRESYON ANALİZİ TEORİSİ.....	60
8. MATERYAL VE METOT.....	64
8.1. İnfrared Spektroskopi Çalışmalarında Deneysel Yöntem.....	64
8.2. Benzotiyazolon Türevi Moleküllerin Kuantum Kimyasal Hesaplama Yöntemi.....	64
8.3. Absorbsiyon Spektroskopi Çalışmalarında Deneysel Yöntem.....	71

İÇİNDEKİLER (Devam)

sayfa

VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA.....	74
9. BENZOTİYAZOLON TÜREVİ MOLEKÜLLERİN KONFORMASYONEL	
KARARLILIĞI.....	74
9.1. M1 Molekülünün Konformasyonel Kararlılığı.....	77
9.2. M2 Molekülünün Konformasyonel Kararlılığı.....	86
9.3. M3 Molekülünün Konformasyonel Kararlılığı.....	90
9.4. M4 Molekülünün Konformasyonel Kararlılığı.....	92
10. BENZOTİYAZOLON TÜREVİ MOLEKÜLLERİN GEOMETRİK	
YAPISI.....	99
11. BENZOTİYAZOLON TÜREVİ MOLEKÜLLERİN TERMODİNAMİK	
PARAMETRELERİ, YÜK YOĞUNLUKLARI VE POLARİZEBİLİTELERİ.....	105
12. BENZOTİYAZOLON TÜREVİ MOLEKÜLLERİN FT-IR SPEKTRUMLARI.....	123
13. AZO BOYAR MOLEKÜLLERİN ABSORBSİYON SPEKTRUMLARI.....	163
14. AZO BOYAR MOLEKÜLLERİN ÇOKLU LİNEER REGRESYON ANALİZİ VE	
SOLVATOKROMİK DAVRANIŞLARI.....	192
14.1. Çoklu Lineer Regresyon Analizi.....	192
14.2. Çoklu Lineer Regresyon Analizi Sonuçları.....	195
15. SONUÇ.....	205
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	207
ÖZGEÇMİŞ.....	225

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Benzotiyazolon molekülünün formülü.....	1
1.2 Tiyaramit molekülü.....	2
1.3 Azo boyar molekülün yapısı.....	4
1.4 Azo boyar molekülün (1) <i>trans</i> izomeri, (2) <i>cis</i> izomeri.....	5
4.1 Açık kabuk (sınırsız) ve kapalı kabuk (sınırlı) modellerinde elektronların orbitallere yerleşimi.....	30
5.1 İnfrared ve ultraviyole bölgelerini gösteren elektromanyetik spektrum.....	32
5.2 Moleküler orbitallerde elektronik geçişler.....	35
5.3 İki atomlu bir molekül için iki farklı elektronik düzeyine (E_0 ve E_1) ait titreşme ($\nu_0, \nu_1, \nu_2, \dots$) ve dönme düzeylerinin (R_0, R_1, R_2, \dots) atomlar arası uzaklığa karşı potansiyel eğriler üzerinde gösterilmesi.....	40
6.1 (a) İki dipol molekülünün “kuyruk ve baş” düzenlenmesi, (b) İki dipol molekülünün anti paralel düzenlenmesi.....	45
6.2 H-bağı yapma olasılığına sahip olan moleküller.....	48
6.3 Gaz fazında asetik asitin önerilen dimer yapısı.....	49
6.4 Su molekülü için hidrojen bağlarının şematik gösterimi.....	51
6.5 Moleküller arası ve molekül içi hidrojen bağları. (a) imidazol; (b) pirazol molekülünün dimer yapısı; (c, d) 2-(o-hidroksifenil)piridin ve 2-asetilimidazol moleküllerinde hidrojen bağı.....	53
6.6 Polar çözücülerdeki dipolar çözünenin elektronik geçiş enerjisi üzerine çözücü etkisini gösteren şema (a) $\mu_T \langle \mu_U$, (b) $\mu_T \rangle \mu_U$	59

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
8.1. M1-4 Moleküllerinin dihedral açıları ve atom numaralı açık formülleri.....	67
8.2. M1-4 Moleküllerinin B3LYP/6-311++G(d,p) ile optimize edilmiş atom numaralı geometrik yapıları.....	69
8.3. Azo boyar moleküllerin açık formülleri.....	72
8.4. Kullanılan çözücülerin formülleri.....	73
9.1. Piperazin molekülünün olası konformasyonları.....	74
9.2. Piperazin molekülünün sandalye konformasyonunun N-H (ve N-R) grubunun konumuna göre konformasyonları ve M1-4 moleküllerinin süstitüentleri.....	75
9.3. M1 Molekülünün D1, D2 ve D3 dihedral açılarına göre HF/3-21G metoduyla hesaplanan potansiyel enerji yüzeyleri (PES).....	78
9.4. D1, D2 ve D3 dihedral açıları etrafında M1 molekülü için teorinin HF/3-21G seviyesinde hesaplanan potansiyel enerji eğrileri.....	80
9.5. M1 Molekülünün potansiyel enerji yüzeylerine (PES) göre belirlenen konformer yapılarının HF/3-21G metodu ile optimize edilmiş geometrik yapıları.....	85
9.6. M2 Molekülünün konformer yapılarının HF/3-21G metodu ile optimize edilmiş geometrik yapıları.....	88
9.7. M3 Molekülünün konformer yapılarının HF/3-21G metodu ile optimize edilmiş geometrik yapıları.....	92
9.8. M4 Molekülünün konformerlerinin HF/3-21G metodu ile optimize edilmiş geometrik yapıları.....	95
11.1. M1-4 Moleküllerinin B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile hesaplanan 3D HOMO ve LUMO orbital dağılımı.....	113
11.2. B3LYP seviyesinde farklı temel setler için M1 ve M2'nin atomik yüklerin kıyaslanması.....	118

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
11.3. B3LYP seviyesinde farklı temel setler için M3 ve M4'nin atomik yüklerin kıyaslanması.....	120
11.4. Hesaplanmış polarizebilite değerleri için temel setlerin kıyaslanması.....	122
12.1. M1'in deneysel ve B3LYP/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-31G(d) ile hesaplanan FT-IR spektrumları.....	128
12.2. M1 için skalalı hesaplanmış titreşim frekansları ve deneysel titreşim frekansları arasındaki korelasyon grafikleri ve katsayıları.....	129
12.3. M2'nin deneysel ve B3LYP/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-31G(d) ile hesaplanan FT-IR spektrumları.....	135
12.4. M2 için skalalı hesaplanmış titreşim frekansları ve deneysel titreşim frekansları arasındaki korelasyon grafikleri ve katsayıları.....	136
12.5. M3'ün deneysel ve B3LYP/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-31G(d) ile hesaplanan FT-IR spektrumları.....	142
12.6. M3 için skalalı hesaplanmış titreşim frekansları ve deneysel titreşim frekansları arasındaki korelasyon grafikleri ve katsayıları.....	143
12.7. M4'ün deneysel ve B3LYP/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-31G(d) ile hesaplanan FT-IR spektrumları.....	149
12.8. M4 için skalalı hesaplanmış titreşim frekansları ve deneysel titreşim frekansları arasındaki korelasyon grafikleri ve katsayıları.....	150
13.1. Azo1 için polar protik çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	165
13.2. Azo1 için polar aprotik çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	166
13.3. Azo1 için polar olmayan çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	166
13.4. DMF'nin ortama elektron verdiğini gösteren mekanizma.....	167

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
13.5. Azo2 için polar protik çözücülerdeki absorbsiyon spektrumları.....	169
13.6. Azo2 için polar aprotik çözücülerdeki absorbsiyon spektrumları.....	170
13.7. Azo2 için polar olmayan çözücülerdeki absorbsiyon spektrumları.....	170
13.8. Azo3 için polar protik çözücülerdeki absorbsiyon spektrumları.....	173
13.9. Azo3 için polar aprotik çözücülerdeki absorbsiyon spektrumları.....	173
13.10. Azo3 için polar olmayan çözücülerdeki absorbsiyon spektrumları.....	174
13.11. Azo4 için polar protik çözücülerdeki absorbsiyon spektrumları.....	177
13.12. Azo4 için polar aprotik çözücülerdeki absorbsiyon spektrumları.....	178
13.13. Azo4 için polar olmayan çözücülerdeki absorbsiyon spektrumları.....	178
13.14. Azo5 için polar protik çözücülerdeki absorbsiyon spektrumları.....	180
13.15. Azo5 için polar aprotik çözücülerdeki absorbsiyon spektrumları.....	181
13.16. Azo5 için polar olmayan çözücülerdeki absorbsiyon spektrumları.....	181
13.17. Azo6 için polar protik çözücülerdeki absorbsiyon spektrumları.....	183
13.18. Azo6 için polar aprotik çözücülerdeki absorbsiyon spektrumları.....	184
13.19. Azo6 için polar olmayan çözücülerdeki absorbsiyon spektrumları.....	184
13.20. Tüm moleküller için etanol çözücüsündeki absorbsiyon spektrumları.....	186
13.21. Tüm moleküller için kloroform çözücüsündeki absorbsiyon spektrumları.....	187
13.22. Azo1-6 Moleküllerinde olası molekül içi hidrojen bağları.....	188
13.23. Azobenzen molekülünün hidroksiazo ve kuinohidrazon formları.....	189
14.1. Taban durumu dipol momenti üzerindeki uyarılmış durum dipol momentinin izdüşümü.....	199
14.2. Azo1-6'nın π - π^* absorbsiyon bantları (C bandı) için ν_{Deney} ve ν_{Hesap} dalga sayıları arasındaki korelasyon grafikleri.....	203
14.3. Azo1-6'nın n - π^* absorbsiyon bantları (D bandı) için ν_{Deney} ve ν_{Hesap} dalga sayıları arasındaki korelasyon grafikleri.....	204

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
6.1. Gaussian temel setlerinde kullanılan difüz fonksiyonları ve polarize fonksiyonlarının moleküllere uygulanma listesi (Kuş, 2007).....	29
8.1. Çizelge 8.1. Çalışılan benzotiyazolon türevi moleküllerin IUPAC adları ve tezde kullanılan kısaltmaları.....	64
8.2. Çalışılan azo boyar moleküllerin IUPAC adları ve tezde kullanılan kısaltmaları.....	71
9.1. M1 Molekülünün potansiyel enerji yüzeylerine (PES) göre belirlenen konformerlerinin HF/3-21G metodu ile optimize edilmiş (Gaussian 03W ile) yapıların dihedral açıları, enerjileri ve dipol momentleri.....	84
9.2. M2 Molekülünün HF/3-21G metodu ile hesaplanan konformer yapıların dihedral açıları, toplam enerjileri, bağıl enerjileri ve dipol momentleri.....	87
9.3. M3 Molekülünün HF/3-21G metodu ile hesaplanan konformer yapıların dihedral açıları, toplam enerjileri, bağıl enerjileri ve dipol momentleri.....	91
9.4. M4 Molekülünün HF/3-21G metodu ile hesaplanan konformer yapıların dihedral açıları, toplam enerjileri, bağıl enerjileri ve dipol momentleri.....	94
10.1. Taban durumundaki M1-4 moleküllerinin seçilmiş bağ uzunlukları.....	99
10.2. Taban durumundaki M1-4 moleküllerinin seçilmiş bağ açıları.....	100
10.3. Taban durumundaki M1-4 moleküllerinin seçilmiş dihedral açıları.....	101
11.1. M1 Molekülü için DFT (B3LYP) metodu ve farklı temel setlerle hesaplanan termodinamik parametreler.....	107
11.2. M2 Molekülü için DFT (B3LYP) metodu ve farklı temel setlerle hesaplanan termodinamik parametreler.....	108
11.3. M3 Molekülü için DFT (B3LYP) metodu ve farklı temel setlerle hesaplanan termodinamik parametreler.....	109
11.4. M4 Molekülü için DFT (B3LYP) metodu ve farklı temel setlerle hesaplanan termodinamik parametreler.....	110
11.5. M1 ve M2 için B3LYP metodu ve farklı temel setlerle hesaplanan atomik yük yoğunlukları.....	117

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
11.6. M3 ve M4 için B3LYP metodu ve farklı temel setlerle hesaplanan atomik yük yoğunlukları.....	119
11.7. M1-4 için hesaplanmış polarizabilite değerleri.....	121
12.1. M1 Molekülü için deneysel ve hesaplanmış IR dalgasayıları ve şiddetleri.....	124
12.2. M2 Molekülü için deneysel ve hesaplanmış IR dalgasayıları ve şiddetleri.....	130
12.3. M3 Molekülü için deneysel ve hesaplanmış IR dalgasayıları ve şiddetleri.....	137
12.4. M4 Molekülü için deneysel ve hesaplanmış IR dalgasayıları ve şiddetleri.....	144
12.5. M1-4 Moleküllerinin DFT(B3LYP) metodu ve farklı temel setleri için hesaplanan RMS değerleri korelasyon katsayıları ve skala faktörleri.....	162
13.1. Azo1 için absorbsiyon spektral verileri.....	168
13.2. Azo2 için absorbsiyon spektral verileri.....	171
13.3. Azo3 için absorbsiyon spektral verileri.....	176
13.4. Azo4 için absorbsiyon spektral verileri.....	179
13.5. Azo5 için absorbsiyon spektral verileri.....	182
13.6. Azo6 için absorbsiyon spektral verileri.....	185
13.7. Bazı azo boyar moleküllerin hidroksiazo ve kuinohidrazon formlarının % oranları.....	191
14.1. Çözücüler ve çözücü parametreleri.....	196
14.2. Azo1-6 molekülleri için çoklu lineer regresyon analizi ile hesaplanan regresyon parametreleri.....	197
14.3. Azo1-6'nın π - π^* elektronik geçişleri (C bandı) için gözlenen ve hesaplanan dalga sayıları.....	201
14.4. Azo1-6'nın n - π^* elektronik geçişleri (D bandı) için gözlenen ve hesaplanan dalga sayıları.....	202

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
AM1	Austin Model 1
AO	Atomik Orbital
B3LYP	Becke tipi 3-parametrelili hibrit fonksiyonu
c	Işık hızı
CCl ₄	Karbon tetra klorür
DFT	Density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyon Teorisi)
DMF	Dimetil formamit
DMSO	Dimetil sülfoksit
FT-IR	Fourier Transform Infrared
GI	Gastro-İntestinal
HF	Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi
HOMO	Highest occupied molecular orbital (En yüksek işgal edilmiş moleküler orbital)
Int.	Frekans Şiddeti (km mol ⁻¹)
IR	İnfrared (Kızıl ötesi)
K	Kelvin
LDA	Local Density Approximation (Lokal Yoğunluk Yaklaşımı)
LP	Lone-pair (Bağ yapmamış elektron çifti)
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital (En düşük işgal edilmemiş moleküler orbital)
LYP	Lee-Yang-Parr
MP2	2. Derece Moller-Plesset Pertürbasyonu
NSAİİ	Non-Steroidali Anti-Inflamatuvar İlaç

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (Devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
PES	Potential Energy Surface (Potansiyel enerji yüzeyi)
RHF	Restricted Hartree Fock
SCF	Self Consistent Field
STO	Slater Tipi Orbital
THF	Tetra hidro furan
UHF	Unrestricted Hartree Fock
UV	Ultra-Viyole (Mor ötesi)
α	Hidrojen bağı donör kapasitesi
β	Hidrojen bağı akseptör kapasitesi
λ	Absorbsiyon dalgaboyu
π^*	Çözücü dipolaritesi/polarizebilite parametresi
ψ	Dalga fonksiyonu
ϵ_{maks}	Molar absorbtivite katsayısı
k	Boltzmann sabiti
T	Mutlak sıcaklık
μ	Dipol moment
ϵ_0	Vakumdaki permitivite
$z.e$	İyondaki yük
ν	Absorbsiyon dalgasayısı
I_P	İyonlaşma potansiyeli
f	Osilatör şiddeti
E_{CT}	Yük transfer enerjisi

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)**Simgeler****Açıklama** h

Planck sabiti

 $f(n)$

Elektronik polarizebilite fonksiyonu

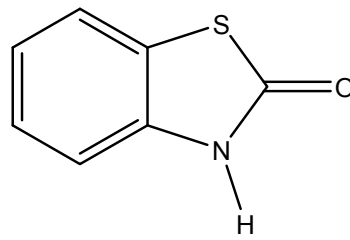
 $f(\varepsilon)$

Polarite fonksiyonu

1. GİRİŞ VE AMAÇ

1.1. Benzotiyazolon Türevleri ve Özellikleri

Ağrıya duyarlılık insanoğlunun yüzyıllardır uğraş verdiği klinik vakadır. Henüz ağrıya karşı etkin ve yan etkisi olmayan bir ilaç keşfedilememiştir. Günümüzde üzerinde en fazla çalışma yapılan ilaç grubu analjeziklerdir. Dünyadaki non-steroidal anti-inflamatuvar (NSAİ) ilaçların pazar payı yaklaşık olarak 2.5 milyar Dolar'a ulaşmıştır. Bu kadar geniş pazar payına sahip steroid olmayan anti-inflamatuvar (NSAI) ilaçların önemli yan etkileri söz konusudur. Bu tip ilaçlar gastro-intestinal lezyonlar ve böbreklerde fonksiyonel bozukluklar gibi ciddi yan etkilere sahiptirler. Bu yüzden günümüzde NSAİ'lar üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Ağrı araştırmalarında temel amaç opiyatlar kadar etkin fakat yan etkileri en aza indirgenmiş opiyat olmayan analjezikler ve NSAI ilaçlar geliştirmektir. Asidik olmayan NSAİ'lar asidik NSAI ilaçlara oranla daha az yan etki göstermektedir (Foye, et al., 1995). Benzotiyazolinon türevleri analjezik aktifliğe sahip olması yönüyle ümit verici gruplardan biridir (Bkz. Şekil 1.1).

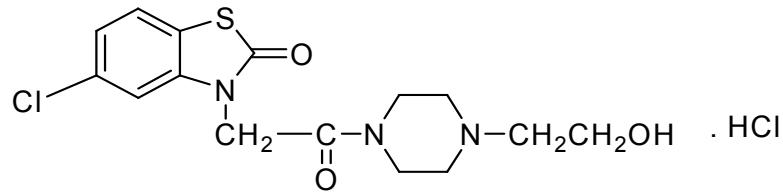


Şekil 1.1. Benzotiyazolon molekülünün formülü.

2-Benzotiyazolinon türevleri, NSAI ilaçlara örnek teşkil eden analog bir molekül olup, analjezik aktiviteye sahip olması nedeniyle de ümit verici gruplardan biri olarak düşünülmektedir. 2-Benzotiyazolinon türevleri antibakteriyel, antikonvulsan, diüretik, antihistaminik, antiastmatik, antiaritmik, analjezik ve merkezi sinir sistemi depresanı gibi

geniş bir biyolojik aktiviteye sahip heterosiklik bir halka sistemidir (Şimşek, et al., 1995; Gvozdjakova, et al., 1984; Vanderberk, et al., 1976; Uçar, et al., 1997; Diouf, et al., 1993; Çakır, et al., 1997; Antonova, et al., 1998; Engel, et al., 1982; Fujisavata, 1971). 2(3H)-Benzotiyazolinon türevi moleküllerin analjezik ve anti-inflamatuvar aktiviteleri içeren çeşitli biyolojik etkileri önceki çalışmalarda rapor edilmiştir. (Takashima, et al., 1972; Fujisavata, 1984; Önkol, et al., 2002; Doğruer, et al., 1997)

Tiyaramit (1-[2-(5-kloro-2-benzotiyazolinon-3-il)asetil]-4-hidroksietilpiperazin) 1972'de sentezlenmiş ve prostaglandin sentezini önleyerek güçlü anti-inflamatuvar aktivite gösterdiği bildirilmiştir. Ayrıca şu anda pazarda bulunan analjezik ve anti-inflamatuvar ilaçlarla karşılaştırıldığında daha az yan etkilere sahip olduğu da literatür verileri arasında yer almaktadır. Ayrıca tiyaramit asidik-olmayan NSAİ ilaçlara örnek teşkil eden bir ilaçtır ve ancak yinede GI (Gastro-İntestinal) kanalda yan etkiler göstermektedir (Ferreira, et al., 1995). Benzotiyazolinon türevi olan tiyaramit (1-[2-(5-kloro-2-benzotiyazolinon-3-il)asetil]-4-hidroksietil-piperazin) 1972'de sentezlendi ve prostaglandin sentezini önlediği gösterildi (Bkz. Şekil 1.2) (Nakamura et al., 1986; Önkol, et al., 2000). Tiyaramit güçlü anti-inflamatuvar aktiviteye sahip olmasına rağmen zayıf analjezik aktivite gösterir. Şu anda pazarda bulunan analjezik ve anti-inflamatuvar ilaçlarla birleşik olarak daha az yan etkilere sahiptir.



Şekil 1.2. Tiyaramit molekülü

Bu bilgiler ışığında bazı [2(3*H*)-benzotiyazolon-3-il]asetamid türevleri sentezlenmiş ve yapılan çalışmalarda önemli ölçüde analjezik ve anti-inflamatuvar aktiviteye sahip bileşikler elde edilmiştir. Bu bileşikler halkanın 3 konumunda asetamid taşırlar. Bu bileşikler arasında 3 konumuna bağlı asetamidin azotuna dietilamino, 6-metil-2-piridil, 4-kloro-2-piridil ve morfolin substitüentleri taşıyan türevlerin önemli ölçüde analjezik etki gösterdiği görülmüştür. Ayrıca 1995 yılında Ferreira ve arkadaşları 6-benzoil-2-benzotiyazolinon molekülünü sentezlemişler ve bu molekülün analjezik aktivitesinin novalginin analjezik aktivitesine benzediğini bildirmişlerdir (Ferreira, et al., 1995). Bazı biyolojik aktif substitüentli benzotiyazol türevleri de meme kanseri tedavisinde kullanılabilir (Racane, et al., 2006).

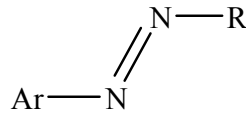
Literatürdeki çalışmalar 2-benzotiyazolinon yapısının analjezik ve anti-inflamatuvar aktivite için çok önemli bir analog molekül olduğunu göstermektedir. Bir molekülün geometrik yapısı ve konformasyonel kararlılığı ilaç tasarımında önemli rol oynadığı için ilaçların bu özellikleri hakkında bilgi edinmek önem teşkil eder. Benzotiyazol türevlerinin tıp alanındaki önemli kullanım alanları bulunmasına rağmen moleküler yapı, konformasyonel kararlılık ve titreşim spektroskopik özellikleri üzerine oldukça az sayıda çalışma mevcuttur (El-Azhary, 1999; Arslan, et al., 2007; Taşal, et al., 2009).

1.2. Azo Boyar Moleküller ve Özellikleri

İlk azo boyar maddeleri, Anilin Sarısı 1861'de Ch. Méne tarafından ve Bismark Kahverengisi 1863'de C. Martius tarafından üretilmiştir. İlk boyalar iki basamakta ve azo eşlenme yoluyla üretilmiştir (Zollinger, 1991). İngiltere'de Johann Peter Griess adlı bir Alman 1858'de diazonyum bileşiklerini keşfetmiştir. Bu maddenin işleminden geçirilmesi ile azo grubunu birbirine çift bağla bağlı iki azot atomunu içeren yoğun renkli ikincil maddeler yapılabilmektedir. Bu buluşun ürünleri önceleri pek alınmadıysa da, 1870'lerde

suda kolayca çözünen ve yüne karşı ilgisi yüksek olan azo boyar maddelerin gelişmesi birden hız kazanmıştır (Eyüboğlu vd.,1983).

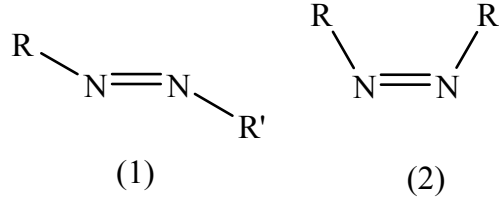
Azo boyar maddeler yapılarındaki kromofor grup olan azo (-N=N-) grubu ile karakterize edilirler. Bu gruptaki azot atomları, sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomlarına bağlanır (Zollinger, 1991). Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik (benzen, naftalin ve türevleri) veya heterosiklik halka, diğeri ise enolleşebilen alifatik zincire bağlı bir grup olabilir. Bu nedenle molekülde en az bir aril grubu bulunur. Azo-boyar maddeleri genel olarak Şekil 1.3'teki gibi gösterilebilir.



R; Aril, heteroaril veya enolleşebilen alkildir.

Şekil 1.3. Azo boyar molekülün yapısı.

Şekil 1.4'ten görüldüğü gibi, azo boyar molekülleri *cis* ve *trans* olmak üzere iki izomere sahiptir. *Trans* izomerin yanı sıra *cis* izomeri de izole edilebilir. Azo boyar moleküller çoğunlukla *cis* formundan (2) daha kararlı olan *trans* formunda (1) bulunurlar. Bunun nedeni, bileşiğin eşdüzlem yapısının rezonans kararlılığıdır. *Trans* azobenzen 365 nm UV ışığı altında *cis* azobenzene dönüştürülebilir. *Cis-trans* izomerleşmesi hali hazırda oda sıcaklığında meydana gelir ve UV-vis ışığı ile uyarılabilir. *Trans-cis* izomerizmi dipol momentlerin ölçümü ile doğrulanmıştır (Hunig, et al.,1958). Toluendeki azobenzen çözeltisinin 365 nm'deki ışığı absorblaması dengeyi %91 oranında *trans* izomerine kaydırmaktadır. Çünkü *trans* azobenzen spektrumun bu bölgesinde (365 nm) daha büyük absorptivite katsayısına sahiptir. 405 nm ve 436 nm Dalgaboyunda ışığa maruz bırakıldığında dengede sırasıyla %12 ve %14 oranında *trans* izomeri gözlenmektedir.



Şekil 1.4. Azo boyar molekülün (1) *trans* izomeri, (2) *cis* izomeri.

Azo bileşikleri, parlak renkli bileşiklerdir. Bunun sebebi; iki aromatik halkanın azo grubuyla birbirine bağlanmış olması ve bu nedenle konjugasyonun artmasına bağlı olarak π elektronlarının delokalizasyonu artmasından dolayı ışığın absorpsiyonunun görünür bölgede meydana gelmesidir (Zollinger, 1991; Boyd,1961).

Alifatik grup içeren azo boyar maddelerinin renk tonları, geniş spektruma sahiptir. Doğal boyar maddelerin hiçbirinde azo grubuna rastlanmaz. Bu sınıf boyar maddelerin hepsi sentetik olarak elde edilirler. Sentezlerinin sulu çözelti içinde ve basit olarak yapılmasının yanında, başlangıç maddelerinin sınırsız olarak değiştirilebilmesi ve ucuz olması çok sayıda azo boyar maddelerinin elde edilmesini mümkün kılar (Başer vd.,1990). Boyama güçleri yüksek, çok geniş renk aralığını kapsayan ve iyi haslık özelliklerine sahip olan bileşiklerdir (Zollinger, 1991).

Heterosiklik bileşenlerden hazırlanan azo boyalar sentetik fabrikalarında kırmızıdan yeşilimsi-maviye kadar olan renk bölgesinde parlak ve güçlü renk tonları üretmek için geniş ölçüde incelenmektedir. Bu sonuçlar kullanılan ticari ürünlerin yerini konvansiyonel azobenzen boyalarının almasına sebep olmuştur (Towns, 1999).

Rau, fotokimyasal özelliklerine dayanarak azobenzenleri üç ana grupta sınıflandırmıştır. Birinci grup olan süstitüentsiz azobenzenler “azobenzen” olarak isimlendirilir. Bu grupta yer alan moleküller π - π^* ve de n - π^* elektronik geçişleri gösterdiklerinden ve iki izomere sahip olduklarından dolayı fotokromik moleküller olarak

kabul edilirler (Natansohn, et al., 2001). *Trans* $\pi-\pi^*$ bandı tipik olarak *cis* $n-\pi^*$ geçişinden daha şiddetlidir ve bu iki geçişin örtüşme/üst üste binme eğilimleri zayıftır. İkinci grup “aminobenzen” olarak adlandırılır ve bu gruptaki azolar önemli ölçüde $\pi-\pi^*$ ve $n-\pi^*$ band örtüşmesi gösterirler. Son olarak, elektron-donor ve elektron-akseptör grupları doğuran sübstitüentli azobenzenler “pseudostilbene” olarak bilinen üçüncü sınıfa aittirler. Bu sınıfta $\pi-\pi^*$ ve $n-\pi^*$ bantları enerji ölçütüne çevrilir ve üst üste örtüşür (Rau, 1990).

Azo boyalar dünyadaki endüstriyel boya ürünlerinin %65’ini temsil eder (Zollinger, 2003) ve optik bilgi depolama (Natansohn, et al., 2002), sıvı kristal (Ichimura, 2000) ve moleküler motor (Murakami, et al., 1997; Qu, et al., 2004) alanlarındaki yoğun ilgi görmelerine sebep olan dikkate değer bir fotoizomerleşme potansiyeline sahiptirler. İzomerleşme mekanizması (rotasyon ve inversiyon) $\pi-\pi^*$ ve $n-\pi^*$ elektronik durumlarından kaynaklanır (Crecca, et al., 2006). Bu iki elektronik durumun kesin olarak tahmin edilmesi, bu boyaların renklerinin doğru olarak belirlenmesinin yanı sıra *cis-trans* mekanizmalarını doğru olarak modellemek için gereklidir.

Azoaromatik moleküller optik aktivatörler, redoks ve metalkrom indikatör, asit-baz, yüksek verimli fotorefraktif ortam, sıvı kristaller için mükemmel fotoişaretleme süstratı olarak boyar madde endüstrisindeki uygulamalarından dolayı önemli ölçüde dikkat çeken moleküllerdir. Azo boyalar UV ışığa maruz bırakılarak foto-katalitik reaksiyonlarda katalizör olarak da kullanılmaktadır (Rau, 1990; Kumar, 1992; Yaroshchuk, et al., 2001; Masoud, et al., 2004 ; Nakamura, et al., 2000; Sakthivel, et al., 2003; Muruganandham, et al., 2004; Muruganandham, et al., 2006). Birçok azo bileşiğin fotokimyası (Stasko, et al., 1993) solvatokromizm davranışları (Masoud et al., 2004; Masoud, et al., 2005; Airinel et al., 2001; Rusu, et al., 2008) ve mikro yapısı (Lippert, et al., 1993) incelendi ve rapor edildi. Azo bileşiklerin UV-vis spektrumları üzerine çözücü etkisi yoğun şekilde çalışılmaktadır (Masoud, et al, 1983; Masoud, et al., 1991; Masoud, et al., 1993; Masoud, et al., 1999; Masoud, et al., 2001).

Azo boyalar pozitif solvatokromizim gösterdiği bilinen moleküllerdir (Hutchings, et al., 1997; Machado, et al., 1994; Peters, et al., 1992; Shin, et al., 1989; Shin, et al., 1988; Kobayashi, et al., 1987; Nishimura, et al., 1986; Epperlein, et al., 1980; Sıdır et al., 2009; Gülseven, et al., 2009 ; Gülseven Sıdır, 2010). Güçlü elektron-donör ve elektron-akseptör gruplar içeren nötral azo boyalarda negatif solvatokromizimin ilk örnekleri literatürde rapor edildi (Kim, et al., 2000). Bu moleküllerin kullanımı ve bu moleküllerde elektronik geçişler üzerinde çözücü etkilerini anlamının önemini vurgular.

Birçok azo bileşiği metal iyonların tespit edilmesi için kromojenik ayıraç olarak kullanılmaktadır (Issa, et al., 2002; Amin, et al., 1996). Bu tip ayıraçların kullanımı moleküllerin UV spektral özelliklerine bağlıdır. Azo bileşikleri için çözücü ortamın absorpsiyon bant konumu üzerindeki etkisi ve spektral özellik-yapı korelasyonlarını konu alan birçok makale yayınlanmıştır (Issa, et al., 1992; Haessener, et al., 1985; Trawen, et al., 1985).

Lineer olmayan optik ve bilgi depolama aygıtlarında materyal olarak kullanıldıklarından dolayı azobenzen ve türevlerinin fotofiziksel özellikleri çok dikkat çekicidir (Sekkat, et al., 1992 ; Ikeda, et al., 1995; Berg, et al., 1996). Azo boyaların fotoluminesans ve absorpsiyon spektroskopisi üzerine çalışmalar yapmak güneş enerjisinde yararlı bilgiler sağlayabilir (Reichardt, 1991). Çözücüler fiziksel ve kimyasal süreçlerde önemli bir rol oynar (Lakowicz, 1983; Marcus, 1998). Çözücü etkilerini tanımlamada ilgi polarite etkisi üzerine odaklanır.

Azo bileşiklerin yapısı, özellikle OH grubu içerenler, kromoforik doğasından ve orto-fenolik hidroksil grubunun hidrojen bağı yapma karakterinden dolayı birçok araştırmaya konu olmuştur. Bu özellikler onları metal kompleks çalışmaları ve katyonik türlerin spektroskopik özelliklerinin belirlenmesinde yararlı kılar (Kupleskaya, et al., 1988;

Barek, et al., 1982; Myasodova, et al.,1977). Üstelik bu bileşiklerin bazıları biyolojik sistemlerde tümör üretmek için inhibitör olarak kullanılır.

Solvatokromik özelliklerine ek olarak bazı azo bileşiklerin türevleri düşük iyonlaşma potansiyeline sahip çözücü molekülleriyle hidrojen bağı etkileşmelerinden kaynaklanan özel bir solvatokromizm gösterirler. Böyle bir özellik *p*-NO₂ azo türevlerinde daha belirgindir. Çünkü burada iyonlaşma NO₂ grubunun yüksek elektron-akseptör özelliğinden dolayı daha kolaydır.

1.3. Amaç

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar benzotiyazolon türevi moleküllerin infrared spektroskopik özelliklerinin deneysel ve teorik incelenmesi ve azo boya türevi moleküllerin solvatokromik davranışlarının belirlenmesi olmak üzere iki ana başlık altında toplanabilir.

Bu çalışmada Şekil 8.1'de gösterilen dört benzotiyazolon türevlerinin en kararlı konformer yapılarını belirlemek için *ab initio* HF metodu kullanılarak moleküler konformasyon analizi yapıldı. Sübstitüentlerin konformasyonel kararlılık üzerindeki etkisi tartışıldı. En kararlı konformer yapılar başlangıç noktası alınarak moleküllerin geometrik yapıları DFT(B3LYP) metodu ile optimize edildi ve elde edilen sonuçlarla moleküllerin geometrik yapıları analiz edildi. Moleküllerin termodinamik parametreleri hesaplandı ve bu parametrelerin biyolojik aktiflik ile ilgisi yorumlandı. Benzotiyazolon türevlerinin katı haldeki IR spektrumları deneysel olarak incelendi. DFT(B3LYP) Metodu ve farklı temel setler kullanılarak gaz fazda teorik olarak hesaplanan IR spektrumları deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı. Kullanılan metodun ve temel setlerin IR frekanslarını tahmin etmede yeterliliği istatistik yöntemler kullanılarak tartışıldı.

Çözücü-çözünen etkileşimleri tam olarak aydınlatılmamış olan açık bir sorudur. Bu tezde, Şekil 8.3'te gösterilen altı mono azo boyar bileşiğin farklı polariteye sahip yirmibir (Su, DMSO, Gliserol, DMF, Metanol, Etanol, Aseton, 2-Propanol, 2-metil-1-propanol, 1-Butanol, THF, Butil asetat, Etil asetat, Kloroform, Toluen, Benzen, CCl₄, 1,4-Dioksan, Sikloheksan, n-Hekzan, n-Pentan) farklı çözücüde absorpsiyon spektrumları, elektronik geçişleri ve solvatokromik davranışları incelendi. Azo boyar moleküllerin çözücü ile etkileşmeleri ve solvatokromik davranışları çoklu lineer regresyon analiz yöntemi ile incelendi. Bu yöntem çözücülerin dielektrik sabiti, kırılma indisi, Kamlet-Taft parametreleri (hidrojen bağı akseptör ve hidrojen bağı donör parametreleri) kullanılarak azo boyar moleküllerin azo (-N=N-) köprüsünden kaynaklanan $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleri ve yük transfer bandından kaynaklanan $n-\pi^*$ geçişleri için uygulandı. Bir tarafında elektron çeken ve diğer tarafında elektron iten süstitüentler bulunduran azo boyar moleküller lineer olmayan optik materyaller alanlarında ilgilenilen “push-pull” moleküller olarak adlandırılan moleküllerdir. Bu tür moleküllerde $n-\pi^*$ elektronik geçişi moleküllerin “push-pull” molekül olma özelliğini arttırır. Bu sebeple incelenen altı azo boyar molekülün “push-pull” molekül karakteri tartışıldı.

2. MOLEKÜLER KONFORMASYON

Verilen bir molekülün veya bir yapının konfigürasyonları molekülde izomerlere sebep olan atomlar veya atom gruplarının uzaydaki bağlarının düzenlenmesini tanımlar. Bu, bir asimetrik “çift bağ” veya normal olarak bir karbon atomunun dört farklı süstitüent gruba sahip olduğu “asimetri merkezi” için bağların düzeninin belirlenmesi anlamına gelir. İzomerleşme, “geometrik izomerleşme” ve “optik izomerleşme” olmak üzere iki gruba ayrılır. Verilen bir yapı için olası izomer sayısı $2^n \times 2^m = 2^{n+m}$ olarak verilir. Burada n “asimetrik çift bağ” sayısı, m ise “asimetri” merkezleridir. Nobel Ödülünü ilk kazanan Van't Hoff'un bu formülü bugün hala temel bir öneme sahiptir. Van't Hoff 2^{n+m} formülünün başarı sebebini çift bağların “sınırlı” rotasyonu ve tek bağların “serbest”

rotasyonu temelinde dayandırmıştır. “Geometrik izomerleşme” moleküldeki serbest bağların rotasyonuna dayandırılırken, “optik izomerleşme” kiralite veya ayna görüntüsü fikrine dayandırılır (Barton, 1969).

Moleküllerde konformasyonel kararlılık ve reaksiyon mekanizması hakkında ayrıntılı bilgilerin elde edilmesi potansiyel enerji yüzeylerinin (PES) hesaplanmasını gerektirir. Bu, atom koordinatlarına bağlı olan toplam enerji değişiminin hesaplanmasını gerektirdiği anlamına gelir. PES hesaplamaları sırasında en önemli sorun kararlı noktaların bulunmasıdır. PES grafiklerinde iki minimum yapı arasında bir geçiş yapısı bulunur. Kararlı noktalarda toplam enerjinin (E) bütün bağımsız x_i koordinatlarına göre birinci türevi sıfıra eşit olmalıdır (Denklem 2.1).

$$\frac{\partial E}{\partial x_i} = 0 \text{ (her bir } i \text{ için)} \quad (2.1)$$

Toplam enerjinin minimum noktasında ikinci türevinin matrisi sadece pozitif özdeğerler alır (Denklem 2.2).

$$f_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j} \quad (2.2)$$

Toplam enerjinin birinci türevi bir minimumdan başka bir minimuma geçiş noktasında sadece negatif bir özdeğer alır. Toplam enerjinin minimumları sistemin kararlı yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Geçiş noktalarında ise sistem geçiş halinde bulunmaktadır. Çok atomlu organik moleküllerde PES hesaplarında en zor taraf toplam enerjinin hesaplanmasıdır. Bunun sebebi yüzeyi çok sayıda noktalarla taramanın gerekli olmasıdır (Dimoglo, et al., 2005).

3. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

Spektroskopi elektromanyetik ışına ile madde arasındaki etkileşmeyi inceleyerek moleküllerin geometrik ve elektronik yapılarını, aralarındaki etkileşmeyi vb. birçok bilgiyi elde etmek için kullanılan bir yöntemdir. Molekül, elektromanyetik dalgayla etkileştiğinde, sahip olduğu enerji miktarı bu dalgayı soğurması ve yayması ile değişir. Soğurulan ve yayılan elektromanyetik dalganın frekansı, bant şiddeti, molekülün bağ uzunlukları, bağ kuvvetleri ve kararlılığı gibi önemli bilgilere ulaşmamızı sağlar.

Serbest bir molekülün toplam iç enerjisi, elektron hareketi, dönme hareketi ve titreşim hareketi olarak adlandırılan üç tip harekete karşılık gelen enerjilerin toplamı şeklinde ifade edilebilir. Born-Oppenheimer adı verilen bu yaklaşımın dayandığı temel, elektronların kütesinin çekirdeklerin kütesinden çok daha küçük olmasıdır. Bu nedenle elektronik enerji, çekirdeğin elektronik enerjisine göre çok büyük olduğundan ikisi arasındaki etkileşme ihmal edilir. Sonuç olarak toplam enerji, çekirdek ve elektron enerjilerinin toplamı şeklindedir. Çekirdek enerjisi de çekirdeklerin titreşim ve molekülün bütününe dönme hareketinden kaynaklanır. Titreşim enerjisi dönme enerjisinden yaklaşık 10^3 kat büyük olduğundan Born-Oppenheimer yaklaşımına göre ihmal edilir.

Molekülün saf dönme spektrumu mikrodalga spektroskopisi ile titreşim ve titreşim-dönme infrared (IR) spektroskopisi ile, elektronik spektrumu ise görünür ve mor-ötesi (UV) spektroskopisi ile incelenir. Dönme ve titreşim spektroskopileri ayrıca farklı bir teknik olan Raman spektroskopisi ile de incelenebilir.

3.1. Moleküler Titreşim Spektroskopisi

Titreşim spektroskopisi (IR ve Raman), maddenin kırmızı altı ışınlarını absorblaması veya yayması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. Homo nükleer moleküller (N_2 , O_2 ve Cl_2 gibi) hariç bütün moleküller kırmızı altı ışınlarını absorblarlar ve kırmızı altı spektrumu verir. Homo nükleer moleküller de Raman aktif moleküllerdir. CO_2 gibi polar moleküllerin titreşimleri ise Raman spektrumlarında gözlenmezler.

Moleküller üzerlerine düşen elektromanyetik enerjiyi absorblarlar. Bu arada bağın gerilmesi sonucu atomlar birbirine yaklaşır veya uzaklaşır. Eğer atom sayısı ikiden fazla ise bağlar arasındaki açı değişir. Moleküldeki bağlar, açılar ve kütleler (atomlar) farklı olduğu için her birinin titreşim enerjisi de farklıdır ve bununla birlikte dönme, sallanma, eğilme gibi karışık titreşimler gözlenecektir.

Moleküldeki her bir atomun konumunu ve hareketini tanımlamak için üç kartezyen koordinat kullanılırsa, N atomlu bir molekülü tanımlamak için toplam $3N$ kartezyen koordinat gerekecektir. Bu koordinatların tümü ($3N$) sistemin serbestlik derecesini belirtir. Molekülün $3N$ serbestlik derecesinin üçü tüm sistemin ötelenme hareketlerine, diğer üçü ise dönme hareketlerine bağlı olduğu için N atomlu molekülün titreşim serbestlik derecesi $3N-6$ olarak bulunur. Molekül lineer ise, moleküler dönme hareketi moleküler eksene dik çizilebilen sadece iki eksen etrafında oluşabilir. Böylece lineer moleküller için 3 tam öteleme ve 2 tam dönme toplam $3N$ serbestlik derecesinden çıkarılır ve $3N-5$ iç titreşim serbestlik derecesi kalır.

Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketleri oldukça karışıktır. Bir molekülün titreşimini “normal titreşim” dediğimiz, molekülün bütün atomlarının farklı fazda ve farklı frekansta yaptıkları titreşim hareketleri ile inceleyebiliriz. Bir moleküler sistemde her normal titreşim sonucunda titreşimsel enerji seviyeleri oluşur ve seçim kuralı uygun ise,

titreşimsel enerji seviyelerindeki $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$ geçişine karşılık gelen absorpsiyon bandı gözlenir. Bundan başka overton ve kombinasyon bantları da gözlenebilir. Bu bantların şiddetleri, normal titreşim bantlarına göre daha küçüktür.

3.1.1. İnfrared Spektroskopisi

İnfrared (IR) spektroskopisi yöntemi ile kırmızı-altı bölgedeki elektromanyetik dalganın madde ile etkileşimi sonucu soğurulan ışın incelenerek molekülün yapısı hakkında bilgi edinilir. IR spektroskopisi üç bölgede incelenir.

Uzak-IR bölgesinde ağır atomların titreşimleri ve örgü titreşimleri incelenir. Bu bölge $200-10 \text{ cm}^{-1}$ aralığındadır. Yakın-IR bölgede molekül titreşim frekanslarının üsttonları ve harmonikleri $12000-4000 \text{ cm}^{-1}$ aralığında incelenir. Orta-IR bölge $4000-200 \text{ cm}^{-1}$ aralığındadır. Çoğu moleküllerin titreşimi orta-kırmızı altı bölgesine düşer. IR spektroskopisinde bir titreşim frekansının gözlenebilmesi için molekülün değişen bir elektrik dipol momentinin olması gereklidir. Molekülün titreşimi sırasında değişen dipol moment ile elektromagnetik dalganın elektrik alan bileşeni etkileşir ve enerji alışverişi olur. Dolayısıyla enerji seviyeleri arasında geçişler meydana gelir. O halde geçiş olabilmesi için;

$$\mu_{nm} = \int \Psi_n^* \mu_{nm} \Psi_m d\tau \neq 0 \quad (3.1)$$

olmalıdır. Ψ_n ve Ψ_m Üst ve alt taban titreşim dalga fonksiyonları, μ_{nm} elektrik dipol momentini, $d\tau$ ise hacim elemanıdır. Geçiş momenti, geçiş esnasındaki ışımanın şiddetini belirler. Şiddet ise μ_{nm} 'nin büyüklüğünün karesiyle orantılıdır. Bu şiddet, klasik düşüncedeki dipol momentin titreşim genliğine karşılık gelir. Benzer şekilde, klasik düşüncede genliğin sıfır olduğu geçişin yasak olduğu durumda, kuantum mekaniksel olarak $\mu_{nm} = 0$ 'dır.

Günümüzde, IR spektrometrelerinin kayıt hızının düşüklüğü, dalga boyu kalibrasyonu ve duyarlılığın azlığı gibi bazı sorunların giderilmesini sağlamak amacıyla, Fourier Dönüştürücü IR Spektroskopisi kullanılmaktadır (FT-IR). Bu spektroskopi cihazında her dalga tek tek taranmadığı için spektrum çok daha hızlı alınabilmekte ve yarık kullanılmadığı için duyarlık değişmeden yüksek ayırmalı bir spektrum elde edilmektedir.

4. MOLEKÜLER MODELLEME

Günümüzde bilgisayar donanımlarının gelişmesiyle birlikte modelleme programları da hızla gelişmektedir. Çok basit modeller, oldukça karmaşık sistemlerin simülasyonu için kullanıldığında, moleküler modellemeler enerji hesaplamalarına dayanan daha odaklı deneylerin yapılmasına önemli katkılar sağlamıştır.

Durağan haldeki dalganın enerji hesaplamalarında zamandan bağımsız Schrödinger denklemi aşağıdaki eşitlikle verilir (Bloch, 1997):

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (4.1)$$

Burada E enerji, \hat{H} hamiltonyen operatörü ve $\psi(\vec{r})$ elektronların ve çekirdeğin durumuna bağlı olan moleküler sistemin dalga fonksiyonudur. Bu fonksiyon bir özdeğer eşitliğidir. Buradaki $\psi(\vec{r})$ özfonksiyon olup E enerji değerleri özdeğerlerdir.

Hamiltonyen operatörü aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (4.2)$$

Burada \hat{T} kinetik enerji operatörü, \hat{V} ise potansiyel enerji operatörüdür.

Parçacıkların kütesine ve koordinatlarına bağlı olan kinetik enerji operatörü T aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$T = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_k \frac{1}{m_k} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (4.3)$$

Potansiyel enerji terimi olan V , elektron-çekirdek, elektron-elektron ve çekirdek-çekirdek kuvvetlerinin katkısı sonucu ortaya çıkmaktadır.

$$V = -\sum_i \sum_I \left(\frac{Z_I e^2}{\Delta r_{iI}} \right) + \sum_i \sum_{j>i} \left(\frac{e^2}{\Delta r_{ij}} \right) + \sum_I \sum_{J>I} \left(\frac{Z_I Z_J e^2}{\Delta r_{IJ}} \right) \quad (4.4)$$

Eşitlik 4,4'te alt simge olarak belirtilen küçük harfler elektronlarla ilgili, büyük harf alt simgeler ise çekirdeklerle ilgilidir. e , Elektron yükü, Z atom sayısı ve Δr uygun iki parçacık arasındaki uzaklıktır. Bu etkileşmeler doğrultusunda elektronik ve nükleer hareketler birbirlerinden ayrılırlar. Çok küçük kütleli olan elektronlar nükleer durumdaki her bir değişime çok hızlı bir şekilde uyarlar. Born-Oppenheimer yaklaşımı altında, molekülün toplam dalga fonksiyonu, elektronik koordinatların dalga fonksiyonu ve nükleer koordinatların dalga fonksiyonu olmak üzere ikiye ayrılır. Hamiltonyen ise elektronik Hamiltonyen (4.5) ve nükleer Hamiltonyen (4.6) olmak üzere iki bölüme ayrılır:

$$H^{elec} = T^{elec}(\vec{r}) + V^{elec}(\vec{r}) + V^{elec-nuc}(\vec{R}, \vec{R}) \quad (4.5)$$

$$H^{nuc} = T^{nuc}(\vec{R}) + E^{ef}(\vec{R}) \quad (4.6)$$

Burada E^{ef} , etkin nükleer potansiyel olan nükleer koordinatların parametreye bağıllığını gösterir ve sistemin potansiyel enerji yüzeyini tanımlar.

Moleküler yapının geometri optimizasyonu, farklı nükleer koordinatların düzenlemeleri için, elektronik Schrödinger denklemlerinin tekrarlanarak çözümlenmesine bağlıdır. Molekülün minimize enerjisi nükleer koordinatların düzenlenmesi üzerine yapılan denemelerle bulunabilir. Minimum enerji elde edildiğinde, parçacık konformasyonu üzerinde çalışılan sistemin birçok özellikleri hesaplanabilir. Diğer taraftan, hesaplanan titreşim spektrumları ile çekirdeğe ait Schrödinger denklemi çözülmüş olur.

4.1. Yarı-deneysel Metotlar

Yarı-deneysel metotlar elektron-elektron etkileşmelerine ait iki elektron integrallerini hesaplamak yerine önceden deneysel olarak elde edilen bilgilerden oluşturulmuş parametreleri kullanırlar (Yarkony, 1995; Murrell et al., 1971). Bu yöntem kimya alanındaki sistemlerde kuantum mekaniği hesaplarını kolaylaştırır. Bunun sonucunda sistemler çok iyi bir şekilde çalışılabilir. Bunun gibi bilgisayar hesap metotları sadece birer örnektir ve eğer sistem, hesapları kolay kontrol edilebilmek için kısaltılmış ise büyük sistemler için Schrödinger denklemini tamamen çözümlenmenin bir avantajı yoktur. Yarı-deneysel metotlar, çoğu zaman çok iyi dengelenmiş olarak düşünülebilir ve verilerin tahminlerinde yeterli derecede kesin sonuçlar verebilir derecede kusursuzdurlar. Çok atomlu sistemleri çalışmak için de oldukça hızlıdırlar. Yarı-deneysel hesaplar bir çok moleküler yapı için kimya kitaplarında geniş olarak açıklanmaktadır (Van Zee, et al., 2006; Katagi, 2005; Pasha, et al., 2005; Kabanov, et al., 2004). Pratik olarak *ab initio* metotları ile elde edilen moleküllerin boyutlarından daha büyük moleküller her zaman ilgi odağı oluşturacağından, yarı-deneysel molekül orbital (MO) teori düzeylerinin gelişmeye ve

uygulanmaya devam edeceği kesindir. Yarı-deneysel metotlar, performans geliştirmek üzere deneysel düzeltmelerde kullanılan Hartree-Fock teorisinin basitleştirilmiş sürümleri olarak düşünülebilir.

Ab initio hesaplama metotlarının yetersiz kaldığı biyolojik makro moleküller üzerinde yapılacak hesaplamalarda deney verileri ile uyumlu ve oldukça hızlı hesaplamalar gerçekleştirebilmeleri açısından avantajlıdır. Bu metotlarda *ab initio* metoduna göre daha az veriye ihtiyaç duyulur. Bu nedenle avantaj sağlamaktadır. Fakat deneysel verilere veya *ab initio* verilerine ihtiyaç duyar. *Ab initio* metodu kadar kesin sonuçlar vermez (Kecel, 2005). Yarı-deneysel metotlardan en çok kullanılanları AM1, MNDO, MNDO/3, INDO, PM3, ZDO, CNDO metotlarıdır.

4.2. *Ab-initio* Hesaplamaları

Ab initio Türkçe karşılığı “başlangıçtan itibaren” olan Latince bir terimdir. *Ab initio* yöntemler, sözü edilen basamakları içeren hesaplamaları incelenen sistemdeki tüm elektronları ve etkileşimleri hesaba katarak gerçekleştirir. Bunu yaparken baştan sona kadar sadece kullanılan yöntemde bulunan ihtimal ve yaklaşımları kullanır. Bu hesaplamalar, Hartree-Fock hesaplamaları ile başlar ve daha sonra korelasyon olarak bilinen elektron-elektron itmesini hesaba katan düzeltmelerle devam eder.

4.2.1. Hartree-Fock teorisi

Ab initio yöntemlerinin ve yarı deneysel kuantum mekaniksel yöntemlerin çoğunun başlangıç noktası Hartree-Fock alan yöntemidir (Hartree, 1930). Yöntem ilk olarak D.R. Hartree tarafından ortaya atılmış ve daha sonraları V. Fock ve J.C. Slater tarafından

geliştirilmiştir (Atkins, et al., 1997). Hartree-Fock alan teorisinin dayandığı yaklaşım, moleküldeki elektronların ve çekirdeklerin etkilerinden kaynaklanan enerjinin ortalaması kadar enerjili küresel bir alan içinde hareket ettiği. Bu yaklaşım kullanılarak Schrödinger denklemi sadece bu elektron ve ortalama potansiyel enerji için çözülür. Bu çözümde, kürenin içindeki toplam elektrik yükünü hesaba katmak yerine, elektron ile çekirdek arasındaki uzaklık değiştikçe bu yükünde değişeceği kabul edilir. Gerçekte bu doğru olmadığından hesaplamalar dalga fonksiyonlarının yaklaşık şekillerinden başlar. Schrödinger denklemi bu elektron için çözülür ve hesaplamalar atom veya moleküldeki tüm elektronlar için tekrarlanır. Elde edilen dalga fonksiyonları kullanılarak ortalama potansiyel enerji hesaplanır. Hesaplamalara, bir aşama sonunda elde edilen geliştirilmiş dalga fonksiyonları hesaplama aşamanın başlangıcındaki dalga fonksiyonları ile aynı kalıncaya kadar devam edilir.

Elektronik yapı teorisinin temeli parçacık teorisinden bağımsız olan, öz uyumlu alan teorisine dayanır (SCF, self-consistent-field) (Hehre, et al., 1986; Szabo, et al., 1989). Hartree-Fock teorisinin ilginç bir özelliği, bu modelin MO kavramını bir elektronun hareketini diğer tüm elektronların ortalama çekim alanında tanımlayan tek elektron fonksiyonlarının delokalizesi olarak vermesidir.

Öz uyumlu alan teorisi metotlarında, enerji dağılımına göre “en iyi” tek konfigürasyonlu formun çok elektron fonksiyonunu elde etmek amacıyla, moleküler orbitaller değişken olarak optimize edilmektedir (Denklem 4.2.1).

$$\frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0 \quad (4.2.1)$$

Bir dalga fonksiyonu durumundaki Slater determinantın değişim prensibinin uygulaması (parçacıkların fermiyonlar olduğu durumlar) (Atkins, et al., 1997) Roothaan-Hall denklemlerini (Gaussian tipi veya Slater tipi olarak tanımlanan ve ortonormal olmayan

temel setlerdeki Hartree-Fock denklemi) ortaya çıkarır. Bu eşitlik matris formunda (4.2.2) denklemiyle ifade edilir:

$$FC = SC\varepsilon \quad (4.2.2)$$

Burada F Fock matrisi olarak adlandırılır. C matris katsayısı, S temel fonksiyonların örtüşen (overlap) matrisi (n , kullanılan temel fonksiyonların sayısı olmak üzere $n \times n$ matrisi) ve ε , orbital enerjilerinin matrisidir (diyagonal). Bu eşitlik kapalı kabuk molekülleri veya sırasıyla, tüm molekül orbitalleri veya atomik orbitalleri çift olarak işgal edilmiş atomlara uygulanır. Aynı zamanda bu durum sınırlandırılmış Hartree-Fock teorisi (RHF) olarak bilinir. Hartree-Fock metodundan türetilen enerjiler beraberinde her zaman SCF yaklaşık tanımlarından kaynaklanan bir hatayı içerir. Çünkü elektron hareketlerinin anlık korelasyonu ihmal edilir ve metot bu hatayı sadece ortalama bir şekilde ele alır (Szabo, et al., 1989). Deneysel olarak elde edilemeyen bir miktar olan bu hata, korelasyon enerjisi olarak adlandırılır.

Korelasyon enerjisi (E_{cor}) Hartree-Fock limitindeki (E_{HF}) enerji ile bir sistemin relativistik olmayan kesin enerjisi (E_{NR}) arasındaki fark olarak tanımlanır (4.2.3).

$$E_{cor} = E_{NR} - E_{HF} \quad (4.2.3)$$

Bu enerji her zaman negatif olacaktır. Çünkü Hartree-Fock enerjisi daha üst seviyedeki kesin enerji ile sınırlanır.

HF hesaplamalarında elektronik bağıntıyı içermeyen kısım çok bilinen korelasyon edilmiş metodlarda başarılıdır. HF teorisi sıklıkla, pek çok ayrıntılı teorik metotlar için iyi bir başlama noktasını sağlar ki, bu elektronik Schrödinger denkleminin daha iyi

yaklaşımlarıdır (Örneğin; çok parçacıklı pertürbasyon teorisi (MBPT) ve yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT)).

4.2.2. Çok parçacıklı pertürbasyon teorisi

Fizik ve kimyanın birçok dallarında olduğu gibi, sayısal kuantumsal kimyada da pertürbasyon teorisinin uygun hesaplamaları kullanılır. Pertürbasyon teorisinde özdeğer ve özfonksiyon olarak bilinen, H Hamiltonyeni ve H_o işlemcisi birbirlerinden çok az miktarda farklıdır (Denklem 4.2.4).

$$H = H_o + H' \quad (4.2.4)$$

Bu denklemde H' , pertürbe olmamış H_o hamiltonyenin çok küçük bir değişimidir. Pertürbasyon işlemi, öz fonksiyon uygulamalarının pertürbasyon davranışı zayıf bir şekilde birleşebilir (ya da hiçbir zaman birleşmez) ve öz fonksiyonlarının, hatta pertürbe olmamış Hamiltonyenin tam bir seti genellikle elde edilemez. Pertürbe edilmemiş dalga fonksiyonundaki atomlar ve moleküllerin pertürbasyon davranışını Hartee-Fock fonksiyonu olarak ileri sürülmesiyle, MBPT'nin bu şekli Möller-Plesset pertürbasyon teorisi olarak bilinir (Möller, et al., 1934). Doğru bir Hamiltonyen operatörünün öz fonksiyonları ψ_i ve buna uygun enerjileri E_i şeklindedir. Sıfırıncı derecedeki Hamiltonyenin enerji ve öz fonksiyonları E ve ψ_o olarak yazılır. Böylece temel haldeki dalga fonksiyonu ve enerjisiyle E ve ψ_o şeklindedir. Doğru Hamiltonyen H_o 'ın özdeğerleri derece geliştirme de mümkün olan şemanın tasarlanmasıyla aşağıdaki şekilde yazılabilir (Moore, 1972):

$$H = H_o + \lambda H' \quad (4.2.5)$$

λ , 0 ile 1 arasında değişen bir parametredir. λ Sıfır olduğunda H sıfırıncı düzey Hamiltoniyene eşittir. Fakat λ bir olduğunda H gercek değere eşittir. H 'nin öz fonksiyon (ψ_i) ve özdeğerleri (E_i) λ katsayasına bağlı ifade edilirse:

$$\psi_i = \psi_i^{(0)} + \lambda \psi_i^{(1)} + \lambda^2 \psi_i^{(2)} \dots = \sum_{n=0} \lambda^n \psi_i^{(n)} \quad (4.2.6)$$

olur.

$$E_i = \sum_{n=0} \lambda^n E_i^{(n)} \quad (4.2.7)$$

Bu eşitlik, E_i^1 birinci düzey enerji düzeltmesi, E_i^2 ikinci düzey enerji düzeltmesi şeklindedir. Bu enerjiler özfonksiyonlardan elde edilir:

$$\begin{aligned} E_i^0 &= \int \psi_i^{(0)} H_0 \psi_i^{(0)} d\tau \\ E_i^1 &= \int \psi_i^{(0)} H' \psi_i^{(0)} d\tau \\ E_i^2 &= \int \psi_i^{(0)} H' \psi_i^{(1)} d\tau \end{aligned}$$

Enerji düzeltmelerini belirlemek için dalga fonksiyonlarını verilen sırada belirlemek gerektiği bundan dolayıdır. Möller-Plesset pertürbasyon teorisi ikinci dereceden (MP2)'yi araştırırken, elektron korelasyonunu birleştiren yoğunluk fonksiyon teorisinin (Bkz. Bölüm 4.3) yanında en kolay metodu tanımlar. Genelde geometriler veya enerjilerin tahminiyle ilgili olan hesaplamalar için, MP2 metodu daha iyi bir şeçim olarak düşünülür. Diğer yandan; titreşimsel spektrumların tahminiyle ilgili olan, günümüzde genel bir ortak karar vardır ki DFT metodu MP2'den daha iyi sonuçlar sağlar (Miaskiewicz, et al., 1997; Pérez-Jiménez, et al., 2005; Yoshida, et al., 1997; Umar, et al., 2005; Morzyk-Ociepa, et al., 2004).

4.3. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT)

Yoğunluk Fonksiyon Teorisi; Thomas-Fermi modelinde kendi köklerini içermesine rağmen, DFT, Hohenberg-Kohn (HK) teoremleri kadar sağlam bir teorik yapı üzerine kurulu değildir. Bu gösterimlerin ilki temel durumdaki elektron yoğunluğuyla çok parçacıklı sistemin temel hal dalga fonksiyonu arasındaki birebir eşleştirmeye dayanır (Hohenberg, et al., 1964). İkinci HK teoremi temel hal yoğunluğunun sistemin toplam elektronik enerjisini minimize ettiğini kanıtlar. Genel olarak, fonksiyon yaklaşımları için, elektron yoğunluk (ρ) fonksiyonunun toplam elektronik enerjisi bir kaç terimden oluşur:

$$E(\rho) = E_T(\rho) + E_V(\rho) + E_H(\rho) + E_{XC}(\rho) \quad (4.3.1)$$

Burada $E_T(\rho)$ kinetik enerji, $E_V(\rho)$ elektron-çekirdek etkileşim terimi, $E_H(\rho)$ elektron-elektron Coulomb enerjisi ve $E_{XC}(\rho)$ elektron-elektron etkileşmelerinin geriye kalan kısmını içeren değiş-tokuş ve korelasyon katkı terimidir.

Sistemin temel durum özelliklerinin yoğunlukla belirtilmesi çok önemli bir sonuçtur. Hatalı bir yoğunluk doğru enerji üstündeki enerjii verir.

Değiş-tokuş ve korelasyon enerji yaklaşımları $E_{XC}(\rho)$, Yerel Yoğunluk Yaklaşımları (LDA-Local Density Approximation) ve Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA-Generalized Gradient Approximation) olmak üzere iki genel yaklaşımı kullanır (Langreth, et al., 1980; Langreth, et al., 1983; Perdew, et al., 1986). LDA'da $\rho(r)$ düzlem yoğunluğuna sahip homojen elektron gazının çevresine ait değişim-korelasyon enerjisi tanımlanır. Kohn ve Sham'ın açıkladığı gibi, değişim-korelasyon enerjisi, çok parçacıklı bir sistemin değiş-tokuş ve korelasyon özelliklerine göre artar. (4.3.2) Eşitliği LDA için verilen bu durumu açıklar (Kohn, et al., 1965):

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{XC}[\rho(r)]\rho(r) dr \quad (4.3.2)$$

Burada $\varepsilon_{XC}[\rho(r)]$ homojen elektron gazındaki elektron başına değişim korelasyon enerjisidir.

Bu metod, sistemin $\rho(r)$ yük yoğunluğunun çok yavaş değiştiği yerler için yaygın olarak kullanılır. Fakat, kuvvetli korelasyon sistemlerinde ve model kırılmalarında belirtilen bu tanımlamalar yetersiz kalır.

LDA'nın yetersiz kaldığı, düzgün olmayan yük yoğunluklarının değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi için GGA'da uygulanan yerel yoğunluğu temsil eden gradyent düzeltmeleri içeren $\nabla\rho(r)$ terimi kullanılır. Bu durum, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisinin sadece elektron yoğunluğuna değil aynı zamanda yoğunluğun türevlerine bağlı olduğunu gösterir ve Denklem (4.3.3) ile verilir:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{XC}[\rho(r)]\rho(r) dr + \int F_{XC}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr \quad (4.3.3)$$

Burada F_{XC} denklemde düzeltme olarak seçilmiştir ve E_{XC} limitlerinin belirlenmesini sağlar. Hala gelişmesi gereken bu metod çok açık bir metod değildir.

Hibrid fonksiyonları LDA ve GGA fonksiyonlarına göre daha fazla gelişmiştir. En iyi bilinen fonksiyonlardan birisi Becke3 (B3) hibrid değişim fonksiyonudur (Becke, 1988). Bu fonksiyon genellikle Lee-Yang-Parr (LYP) korelasyonu ile birlikte kullanılır. Becke, B3LYP fonksiyonundaki bu üç parametre değerlerini, atomik enerji, iyonlaşma potansiyeli, proton ilgisi gibi deneysel verilere göre ayarlamıştır. HF değişimleri gibi artan

hibrid notasyonları değiş-tokuş ve korelasyon terimlerinden başlayan DFT tanımları ile birleştirilerek, B3LYP için aşığıdaki eşitlik verilir:

$$E_{XC} = a_o E_X^{HF} + (1 - a_o) E_X^{LDA} + a_x \Delta E_X^B + (1 - a_o) E_C^{VWN} + a_c \Delta E_C^{LYP} \quad (4.3.4)$$

Burada değiş-tokuş ve korelasyon parametreleri olan a_o , a_x ve a_c 'nin değerleri sırasıyla, 0,20, 0,72 ve 0,81 olarak belirlenmiştir. Bu değerler, çeşitli sistemlerin termodinamik ve spektroskopik özelliklerinden türetilmiştir.

Sonuç olarak, başarılı bir konformasyon analizi birkaç hesaplama tekniği uygulamaları ile her zaman elde edilebilir. Elde edilen teorik enerjilerde MP2 düzeyinde hesaplanan veriler genellikle deneysel verilerden daha fazla uyum gösterirler. Deneysel titreşim spektrumları, daha verimli ve istenen koşullarda olan bilgisayar kaynakları kullanılarak, DFT hesaplamaları ile daha iyi türetilir.

4.3.1. Temel setler

Moleküler orbitallerin yaklaşık olarak oluşturulabilmesi için moleküldeki her atoma bir grup temel fonksiyonu karşılık getirilerek temel kümeleri oluşturulur. Teorik bir hesaplama, bir teorik model ve bir temel set kombinasyonundan oluşur. Kullanılan her bir model ve temel set çifti Schrödinger eşitliğinde farklı bir yaklaşımı temsil eder (Foresman, et al., 1996).

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 temel setlerin kullanımını sunar. Temel setler, bir molekül içindeki her bir atom için bir grup temel

fonksiyonu tanımlar. Bu temel fonksiyonlar, gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonundan oluşmuşlardır. Sıkıştırılmış (contracted) fonksiyonlar, bileşen gaussian fonksiyonlarının primitif fonksiyonları olarak adlandırılır.

4.3.2. Minimal temel setler

Sıkıştırılmış Gaussian-Tipi fonksiyonlar temel fonksiyonlar olarak kullanıldığında, Minimal temel bir set hem valans atomik orbital (AO) hem de her bir çekirdek için ayrı ayrı sıkıştırılmış bir fonksiyonu içerir (Hehre, et al., 1986).

STO-3G, hidrojen başına sadece bir temel fonksiyona, lityumdan neona kadar olan atomlar için atom başına beş fonksiyon ($1s$, $2s$, $2px$, $2py$, ve $2pz$) ve Na-Ar ($1s$, $2s$, $2px$, $2py$, $2pz$, $3s$, $3px$, $3py$, $3pz$) arası olan ikinci sıra elementler için de dokuz fonksiyona sahiptir. STO-3G temel seti ve diğer minimal temel setleri organik molekül geometrilerinin yeniden düzenlenmesinde genellikle iyi sonuçlar verir.

Minimal temel setler sabit büyüklükte atomik tipi orbitaller kullanır. STO-3G temel seti minimal bir temel settir (Collins, et al., 1976; Hehre, et al., 1969). Temel fonksiyon başına üç Gaussian (3G) primitif fonksiyonu kullanır. "STO" ise Slater tipi orbital demektir. STO-3G temel seti her bir Slater orbitalinin 3 Gaussian fonksiyonunun lineer kombinasyonundan oluştuğunu belirtir. Slater tipi orbitaller moleküler orbital hesaplamalarında kullanmak için matematiksel olarak uygun olmadıklarından daha fazla sayıda fonksiyon gerektirse Gaussian tipi fonksiyonlar tercih edilir. Minimal temel setlerin pek çok eksiklikleri vardır. Minimal temel setlerin kullanımı özellikle oksijen ve flor gibi periyodun sonundaki atomları içeren bileşikler için problemler yaratır. Böyle atomlar daha çok elektron taşıdıkları halde periyodun başlarındaki atomlarla aynı sayıda temel fonksiyonları ile tanımlanırlar. Minimal temel setlerin diğer bir dezavantajı da elektron

dağılımının küresel olmayan yönlerini tanımlayamamasıdır. Minimal bir temel sette karbon gibi ikinci sıra bir element için $2px$, $2py$ ve $2pz$ fonksiyonlarının eşdeğer olması zorunludur. Fakat pek çok bileşik için bu doğru değildir. Minimal bir temel setteki fonksiyonlarını sayısının iki katı alan bir temel set double zeta temel set olarak tanımlanır. Basit Gaussian fonksiyonlarının genel formu:

$$\theta_{ijk}(r_1 - r_c) = (x_1 - x_c)^i (y_1 - y_c)^j (z_1 - z_c)^k e^{-\alpha(r_1 - r_c)} \quad (4.3.5)$$

şeklindedir. Burada, i , j , k birer pozitif tamsayı ve α pozitif bir katsayıdır. x_c , y_c , z_c kullanılan koordinat sisteminin merkezinin koordinatlarıdır ve x_1 , y_1 , z_1 ise elektronun kartezyen koordinatlarıdır.

Eğer;

$i+j+k = 0$ ise kullanılan Gaussian fonksiyonu s-tipi,

$i+j+k = 1$ ise p-tipi

$i+j+k = 2$ ise d-tipi

$i+j+k = 3$ ise f-tipi olarak adlandırılır.

4.3.3. Split valans temel setler

3-21G, 6-31G ve 6-311G Temel setleri split-valans temel setlerinde çok yaygın olarak kullanılır (Hehre, et al., 1986). 3-21G, 6-31G ve 6-311G temel setleri, hem enerjiler hem de moleküler özellikler için minimal temel setinden daha kesin sonuçlar verir.

Split valans temel setlerinde her bir AO iç kabuğu (çekirdek) (örneğin, Li-Ne atomları için 1s), K (n=1) primitif Gaussianların lineer bir kombinasyonu olan tek bir sıkıştırılmış Gaussian tipi fonksiyon tarafından verilir. Her bir AO valans kabuğu (örneğin, Li – Ne

atomları için $2s$ ve $2p$) sırasıyla ($N=0$ olduğu yerde, çiftli zeta (DZ) valans temeli ile sonuçlanan) ya L ($n=2$) ve M ($n=3$) primitif Gaussianlarından oluşan iki temel fonksiyon seti, ya da sırasıyla (üç zeta (TZ) valans temeli ile sonuçlanan) L, M ve N primitif Gaussian fonksiyonlarından oluşan üç temel fonksiyon setleri ile gösterilir.

Çiftli zeta temel yaklaşımı, iç kabuk orbitallerini tek bir fonksiyon ile valans orbitallerini ise fonksiyon sayısının iki katı ile tanımlamaktır. Bu yaklaşımın temel mantığı, iç orbitallerin bir molekülden diğerine pek az değişmesi ve kimyasal özelliklere etki etmemesidir. Örneğin 3-21G temel seti, iç kabuk orbitallerinin üç primitif Gaussian fonksiyonunun kombinasyonundan oluştuğunu, valans orbitallerinin her biri için iki temel fonksiyonunun ve bu temel fonksiyonlarından birinin 2 diğerinin 1 primitif Gaussian fonksiyonundan oluştuğunu ifade eder. Benzer şekilde üçlü split valans temel setleri de (6-311G gibi) valans orbitallerinin her biri için üç temel fonksiyonu tanımlar. Böyle temel setler elektron korelasyon metotlarında, elektronlar arasındaki etkileşimlerin tanımlanmasında yararlıdır. Bazı büyük temel setler de atomların periyodik tabloda buldukları yerlere bağlı olarak farklı polarizasyon fonksiyonları 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 ekler (periyodik tablonun sıralarını numaralarken, kuantum kimyacılar H ve He atomlarını göz ardı ederler).

4.3.4. Polarize temel setler

Polarizasyon fonksiyonları, karbon atomları için “d”, hidrojen atomları için “p” ve geçiş metalleri için “f” isimlerini alırlar. Örnek olarak 6-31G(d) ve 6-31G(d,p) temel kümelerini gösterebiliriz.

Bu temel set ağır atomlara “d” fonksiyonlarını hidrojen atomlarına “p” fonksiyonlarını ekler. Çoklu polarizasyon fonksiyonları içeren temel setler de vardır. Örneğin 6-31G(2d) temel seti her bir ağır atom başına bir yerine iki "d" fonksiyonu ekler. 6-311++G(3df, 3pd) temel seti valans bölge fonksiyonlarının üç setini, hidrojen ve ağır atomlar üzerine difüz fonksiyonlarını ve çoklu polarizasyon fonksiyonlarını (ağır atomlara 3d, 1f fonksiyonu ve hidrojen atomlarına 1d, 3p fonksiyonu) ekler.

4.3.5. Difüz fonksiyonlar

6-31+G(d) temel seti, 6-31G(d) temel setinin ağır atomlarına difüz fonksiyonların eklenmiş halidir. 6-31++G(d), hidrojen atomlarına da difüz fonksiyonların eklendiğini gösterir.

Farklı temel fonksiyonların kullanılması ile farklı enerji değerleri bulunur. Örneğin bir minimal temel setinde, E_1 toplam enerji ise, çiftli zeta temel seti ile SCF (Self Consistent Field) hesaplaması tekrarlandığında bulunan E_2 enerjisi, E_1 den daha düşük olacaktır. Çiftli-zeta temel setine polarizasyon fonksiyonları eklenerek SCF tekrarlanırsa E_2 den daha düşük bir enerji bulunur. Bu enerji elde edilmiş şekilde temel setleri büyütürük her defasında toplam elektronik enerji daha fazla iyileştirilebilir. Temel setin daha fazla iyileştirilmesi enerjiyi önemli ölçüde değiştirmez. Moleküler bağda ortaklanmamış elektron çiftleri içeren moleküller (anyonlar), uyarılmış seviyedeki sistem durumlarına difüz fonksiyonların dahil edilmesi ile, yörüngelerin uzayda daha geniş bir bölge işgal etmelerini sağlar. Baz kümelerine “difüz” fonksiyonların dahil edilmesi “+” veya “++” işaretlerin eklenmesi ile temsil edilir. “+” İşareti hidrojen atomu dışında kalan diğer ağır atomlar için difüz fonksiyonlarının kümeye dahil edildiğini, “++” işareti ise hem ağır atomların hem de hidrojen atomunun difüz fonksiyonlarının kümeye dahil edildiğini gösterir. Örnek olarak 6-31+G ve 6-31++G temel kümelerini verebiliriz (Atkins, et al., 1997; Jensen, 1999).

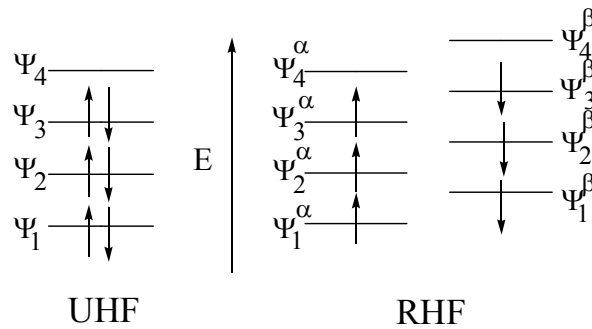
Çizelge 6.1. Gaussian temel setlerinde kullanılan difüz fonksiyonları ve polarize fonksiyonlarının moleküllere uygulanma listesi (Kuş, 2007).

Temel Set	Uygulaması	Polarize Fonksiyonlar	Difüz Fonksiyonları
STO-3G	H-Xe	*	
3-21G	H-Xe	* veya **	+
6-21G	H-Cl	(d)	
4-31G	H-Ne	(d) veya (d,p)	
6-31G	H-Kr	(3df,3pd)	++
6-311G	H-Kr	(3df,3pd)	++
D95	H-Cl <i>Na ve Mg hariç</i>	(3df,3pd)	++
D95V	H-Ne	(d) or (d,p)	++
SHC	H-Cl	*	
CEP-4G	H-Rn	* (<i>sadece Li-Ar</i>)	
CEP-31G	H-Rn	* (<i>sadece Li-Ar</i>)	
CEP-121G	H-Rn	* (<i>sadece Li-Ar</i>)	
LanL2MB	H-Ba, La-Bi		
LanL2DZ	H, Li-Ba, La-Bi		
SDD, SDDAll	<i>Hepsi (Fr ve Ra hariç)</i>		
cc-pV(DTQ5)Z	H-He, B-Ne, Al-Ar, Ga-Kr	<i>Tanımı kapsayan</i>	AUG- ön eki eklenerek
cc-pV6Z	H, B-Ne	<i>Tanımı kapsayan</i>	AUG- ön eki eklenerek
SV	H-Kr		
SVP	H-Kr	<i>Tanımı kapsayan</i>	
TZV and TZVP	H-Kr	<i>Tanımı kapsayan</i>	
MidiX	H, C-F, S-Cl, I, Br	<i>Tanımı kapsayan</i>	
EPR-II, EPR-III	H, B, C, N, O, F	<i>Tanımı kapsayan</i>	
UGBS	H-Lr	UGBS(1,2,3)P	
MTSmall	H-Ar		
DGDZVP	H-Xe		
DGDZVP2	H-F, Al-Ar, Sc-Zn		
DGTZVP	H, C-F, Al-Ar		

4.3.6. Açık ve kapalı kabuk seçimi

Gaussian hesaplamalarında teori düzeyi ve baz kümesi belirlendikten sonra, elektron spininin nasıl ele alınacağını gösteren açık ve kapalı kabuk (closed/open shell) modellerinden birisinin seçilmesi gerekmektedir. Bu iki seçenek sırasıyla, sınırlanmamış ve sınırlanmış hesaplamalar olarak da bilinirler. Kapalı kabuk sistemindeki elektron sayısı her zaman çifttir ve her orbital bir çift elektronla tamamen dolmuştur. Bu tür sistemler için Hartree-Fock hesaplamaları yapılırken her bir çift elektrondan α spinli (spin yukarı) olanların ve β spinli (spin aşağı) olanların spin-orbital uzay bileşenlerinin aynı olduğu kabul edilir. Bu durumda yapılan hesaplama “sınırlanmış Hartree-Fock” (RHF-Restricted Hartree Fock) hesaplamasıdır. Tamamen dolmamış orbitalleri olan sistemlerde ise “sınırlanmamış Hartree-Fock”, (UHF-Unrestricted Hartree Fock) hesaplamaları kullanılır (Foresman, et al.,1996).

Sınırlanmamış hesaplar; uyarılmış seviyeler veya tek sayıda elektronu olan moleküller (örneğin iyonlar) için gereklidir. Gaussian programında açık kabuk hesapları U harfi ile ve kapalı kabuk hesapları da R harfi ile belirtilir. Örneğin Hartree Fock teori düzeyi kullanılan bir hesapta UHF veya RHF anahtar sözcükleri kabuk seçimini belirler (Leach, 1996).



Şekil 4.1. Açık kabuk (sınırsız (UHF)) ve kapalı kabuk (sınırlı (RHF)) modellerinde elektronların orbitallere yerleşimi.

5. ABSORBSİYON SPEKTROSKOPİSİ

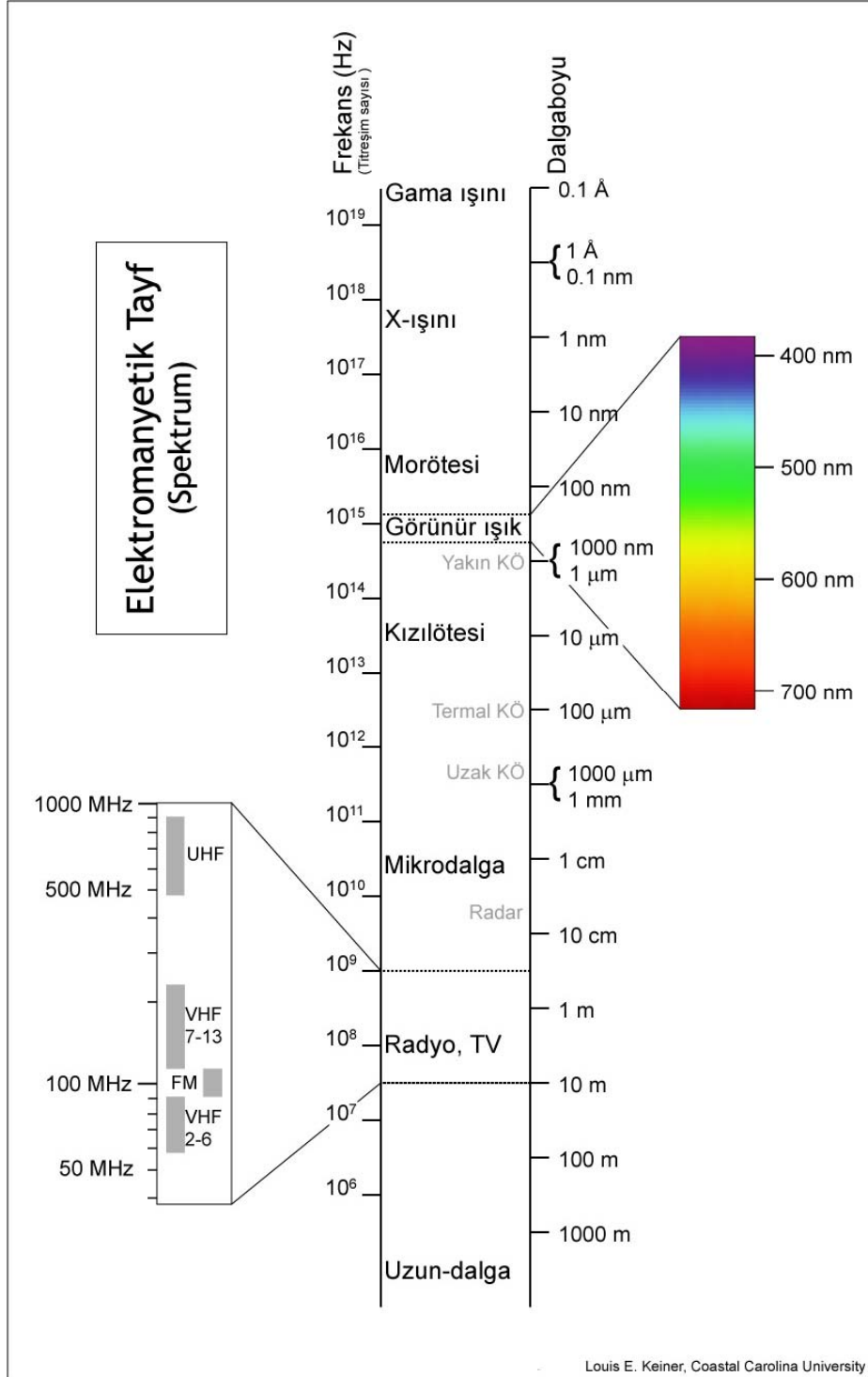
Mor ötesi ışınması 10-400 nm dalga boyu arasında görülen ışımadır ve elektromanyetik spektrumda X-ışınları ve görünür bölge arasında bulunur. 10-200 nm bölgesi uzak mor ötesi ve 200-400 nm bölgesi mor ötesi olarak adlandırılır. 400-800 nm arasındaki bölge ise görünür (UV-vis) bölgedir (Erdik, 1998) (Bkz. Şekil 5.1).

Absorbsiyon spektroskopisi, uyarılmış maddelerin elektronik geçişlerini tanımlayan bir metot olduğundan dolayı elektronik spektroskopi adını da alır. Organik bileşiklerin ışımayı soğurması her zaman elektronların bir seviyeden daha yüksek enerjili bir seviyeye uyarılmasıyla sonuçlanmayabilir. Elektronik geçiş olasılığı, P , aşağıda tanımlanan molar absorbtivite, ϵ_{maks} , denklemindeki parametrelere bağlıdır. ϵ_{maks} , 0-200000 arasında değer alabilir. Belirli bir absorbsiyon piki için, ϵ_{maks} 'ın büyüklüğü ilgili türün yakalanma etki tesir kesiti ve enerji absorblayan geçişin gerçekleşme olasılığına bağlıdır (Skoog, et al., 1998)

$$\epsilon_{maks} = 0,87 \times 10^{20} P.A$$

olarak gösterilmiştir.

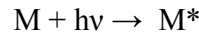
Burada P ; geçiş olasılığı ve A ; hedef bölgesinin cm^2 cinsinden kesit alanıdır (Braude, 1950). Organik moleküllerin hedef yüzey kesiti genel olarak 10^{-15} birimi kadardır. P geçiş ihtimali, 0-1 arasında değişir. Kuantum mekaniğine göre, izinli geçişlerde P , 0,1-1 arasında değerler alabilir. P değeri 0,1-1 olan moleküllerin absorbsiyon katsayıları 10^4 - 10^5 arasında değişir. Molar absorbtiviteyi 10^3 den küçük olan moleküllere, düşük şiddetli moleküller denir. Böyle moleküllerin geçiş olasılık katsayıları 0,01'den küçüktür.



Şekil 5.1. İnfrared ve ultraviyole bölgelerini gösteren elektromanyetik spektrum.

5.1. Absorpsiyon Yapan Türler ve Kromoforlar

Ultraviyole ve görünür alanlarda foton ($h\nu$) absorplayan bir iyon veya molekül (M), önce uyarılmış hale gelir. Uyarılan tür (M^*);



Bu durumda, yaklaşık 10^{-8} saniye kalır ve absorbladığı ışın enerjisini ortama vererek taban durumuna döner. Bir türün absorbladığı enerjisi ortama vererek taban durumuna dönmesi olayına relaksasyon denir. Relaksasyon olayı, absorpsiyon yapan türün parçalanmasıyla sonuçlanırsa buna fotokimyasal reaksiyon denir. Uyarılan tür, floresans veya fosforesans ışınları yaparak da taban durumuna dönebilir. Uyarılmış taneciklerin (M^*) ömrü çok kısa olduğu için, herhangi bir andaki konsantrasyonu ihmal edilecek kadar azdır.

Bir maddenin üzerine gelen ışığı absorblaması, bağ elektronları üzerinden gerçekleşir. Bu nedenle her absorpsiyon piki, üzerinde çalışılan maddenin kimyasal bir bağını temsil eder. Buna göre moleküler absorpsiyon spektroskopisi, maddede bulunan fonksiyonel grupları tespit etmede kullanılır. Bütün bunların da ötesinde, ultraviyole ve görünür alan spektroskopisi yardımıyla absorpsiyon yapan maddeler kantitatif olarak tayin edilebilir (Skoog, et al., 1998).

Mor ötesi ışınması, her ne kadar bir elektronun temel düzeyden uyarılmış düzeye çıkmasıyla soğuruluyorsa da, soğurulan ışınmanın dalgaboyu, atomların bağlanma türüyle ilgilidir. Bağların türü, yani oluşma şekli ve enerjisi, temel ve uyarılmış seviyeler arasındaki enerjiyi belirleyeceğinden, mor ötesi soğurmasına yol açan elektronik uyarılma enerjisi, elektronlardan çok bu elektronları içeren atom gruplarının özelliğine bağlıdır.

Soğurma yapan elektronları bulunan atom gruplarına kromofor (C=C, N=N, C=O gibi) denir. Bir kromofor, mor ötesi-görünür bölgede soğurma yapan izole fonksiyonlu grup olarak tanımlanır. Oksokrom, kromofor üzerinde soğurmanın dalgaboyunu veya şiddetini değiştiren substituent olarak tanımlanır. Oksokrom 200 nm'den daha yüksek dalgaboylarında soğurma yapmayan bir gruptur. Oksokromlar, alkil grupları, hidroksi, amino grup, halojen gibi heteroatomlu substituentlerdir. Soğurmanın oksokromun varlığından (veya çözücü değişmesinden dolayı) daha yüksek dalgaboyuna kaymasına kırmızıya kayma (batokromik etki) ve daha düşük dalgaboyuna kaymasına maviye kayma (hipsokromik etki) denir. Soğurmanın şiddetinin artması, hiperkromik etki, azalması ise hipokromik etki olarak bilinir.

5.2. Moleküllerde Elektronik Geçişler

Elektronik geçişler, üç temel gruba ayrılırlar:

- σ , π ve n elektronlarının elektronik geçişi.
- d ve f elektronlarının elektronik geçişi.
- Yük aktarım kompleksleri elektronlarının elektronik geçişi.

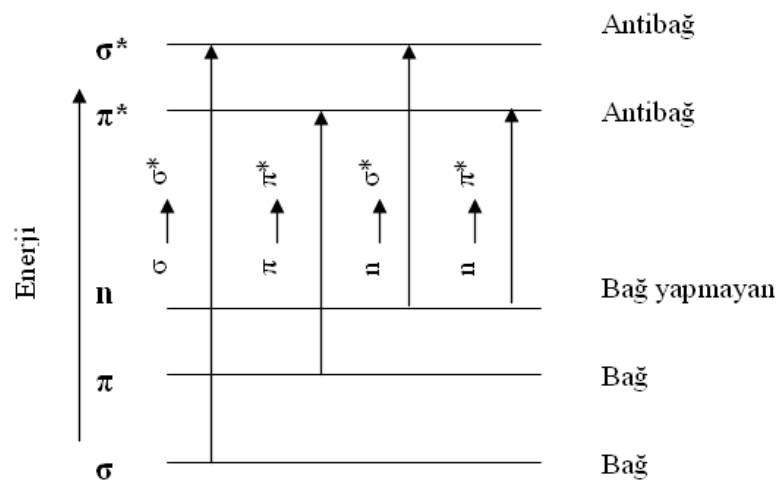
σ , π ve n geçişleri daha çok organik bileşiklerde görülür. Böyle geçişler moleküler orbital teorisine göre açıklanır. Moleküler orbital teorisi, atomik orbitallerin kabulü üzerine kurulmuştur.

Bir molekülde absorpsiyona katkıda bulunan elektronlar, atomlar arası bağ oluşumuna doğrudan katılan ve dolayısıyla birden fazla atomla ilişkili olanlar ve esas olarak oksijen, halojenler, kükürt ve azot gibi atomların çevresinde bulunan ve bağ yapmayan veya ortaklanmamış dış elektronlardır.

Bağ elektronlarınca işgal edilmiş ve sınırı kesin belli olmayan alanlara moleküler orbitaller denir. Atomik orbitallerin çakışmasından ortaya çıktığı düşünülebilir. İki atomik orbital birleştiğinde, ya düşük enerjili bir bağ molekül orbitali ya da yüksek enerjili bir anti bağ molekül orbitali oluşur. Kararlı halde bir molekülün elektronları, bağ orbitallerini işgal eder (Skoog, et al., 1998; Pavia, et al., 2001; Erdik,1998).

Organik moleküllerde tek bağların oluşturduğu moleküler orbitaller sigma (σ) orbitalleri olarak adlandırılır ve bu orbitaldeki elektronlar σ elektronlarıdır. Bir organik moleküldeki çift bağ, iki tür moleküler orbital içerir: ilki çift bağ elektronuna karşılık olan sigma (σ) orbitali, diğeri ise elektron çiftlerinin oluşturduğu pi (π) moleküler orbitaldir. Pi orbitalleri, atomik p orbitallerinin çakışmasıyla oluşurlar. Bununla birlikte, organik bileşiklerin çoğunda bağ yapmayan elektronlar vardır. Bu ortaklanmamış elektronlar n sembolüyle gösterilir (Skoog, et al., 1998; Pavia, et al., 2001).

Bu orbitallerdeki elektronlar ışığı absorbe ettiklerinde dört tür elektronik geçiş meydana gelir (Şekil 5. 2.). Bu geçişler $\sigma - \sigma^*$, $n - \sigma^*$, $\pi - \pi^*$ ve $n - \pi^*$ geçişleridir.



Şekil 5. 2. Moleküler orbitallerde elektronik geçişler.

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri

Bir molekülün bir σ bağ orbitalinde yer alan elektronlar uyarıldıklarında ışığı absorblayıp karşıt gelen antibağ orbitaline (σ^*) uyarılır. Bu durum, σ - σ^* uyarılmış durum diye tanımlanır. Diğer elektronik geçişlere göre σ - σ^* geçişlerini sağlamak için gerekli enerji oldukça yüksektir.

$n \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri

Ortaklanmamış elektron çiftleri içeren doymuş bileşikler (bağ yapmamış elektron taşıyanlar) n - σ^* geçişleri gösterebilirler. Genelde bu geçişler σ - σ^* geçişinden daha az enerji gerektirir ve absorbsiyon piklerinin çoğunun 200 nm'nin altında görölür.

$n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ Geçişleri

Absorbsiyon spektroskopisinin organik bileşiklere uygulamalarının çoğu, n veya π elektronlarının π^* uyarılmış düzeyine geçişine dayanır. Çünkü bu geçişler için gerekli enerjiler, absorbsiyon piklerini deneysel olarak elverişli spektral bölgeye (200–700 nm) getirir. Bu geçişlerin her ikisi de, π orbitallerini sağlamak üzere doymamış fonksiyonel gruplara gereksinim duyarlar. Organik kromofor bulunduran moleküller bu geçişleri gösterirler.

n , π^* Haline uyarılmaya ilişkin piklerin molar absorbtiviteleri çoğu kez düşük olup, normal de 10-100 L cm⁻¹ mol⁻¹ aralığında yer alırlar. Buna karşılık $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait molar absorbtivite değerleri 1000-10000 arasındadır. Bu iki absorbsiyon tipi arasındaki diğer bir karakteristik fark, çözücünün piklerinin dalgaboyu üzerine etkisidir (Skoog, et al., 1998; Pavia, et al., 2001; Erdik, 1998).

5.3. Moleküllerde Absorbsiyon Spektroskopisini Etkileyen Faktörler

Mor ötesi spektrumlarında soğurma değerlerinin değişmesine neden olan önemli yapısal etkenler toplanabilirlik, konjuge olmayan kromofor etkisi, sterik engeller; dış etkenler, sıcaklık ve çözücü etkisi olarak bilinir.

5.3.1. Toplanabilirlik kuralı

Aynı kromofora sahip moleküller aynı absorpsiyon spektrumlarını verirler. İki izole kromoforun soğurması birbirinden bağımsızdır ve iki izole kromoforu içeren bir molekülün absorpsiyon spektrumu bu kromoforların (veya yalnız bu kromoforları içeren bileşiklerin) absorpsiyon spektrumlarının toplamına eşittir.

Toplanabilirlik kuralı ile bilinmeyen ve çeşitli model bileşiklerin mor ötesi spektrumları, yani soğurma dalga boyları ve şiddetleri karşılaştırılarak belirli bir kromoforun yokluğu (kesin) veya varlığı (kesin değil) anlaşılabilir. Fakat kuralın uygulanabilmesi için iki veya daha fazla kromoforun tamamen izole olması yani üzerinde ortaklanmamış elektron çifti taşımayan bir veya daha fazla atom ile ayrılmış olmaları gerekmektedir (Erdik, 1998).

5.3.2. Konjuge olmayan kromofor etkisi

Molekülde karbonil grubu, kromoforlar ve izole kromoforlar olması durumunda, molekülün absorpsiyon spektrumlarının, izole çift bağ ve karbonil grubu soğurma spektrumlarının toplanması ile elde edilen spektrumdan farklı olmaması gerekir. Bununla birlikte, bazı yapılarda ve özellikle halkalı sistemlerde, molekül geometrisi C=C ve C=O

molekül yörüngelerinin üst üste gelmesine yol açar, bu da izole C=C ve C=O içeren yapının beklenen absorpsiyon spektrumunu değiştirerek $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ soğurmalarının kırmızıya kaymasına neden olur (Erdik, 1998).

5.3.3. Sterik engel etkisi

Molekülün geometrisindeki konformasyonel değişim, moleküler orbitallerin ve elektronların etkileşmesinden kaynaklanan sebeplerden dolayı bazı moleküllerin absorpsiyon spektrumlarının beklenenden farklı olduğu görülür. Absorpsiyon spektrumlarında farklılığa sebep olan bu etkiye sterik engel etkisi denir. Sterik engeller konformasyon etkisi, geometrik izomer etkisi ve Sterik engel etkisi olmak üzere üç ana grupta toplanır (Skoog, et al., 1998).

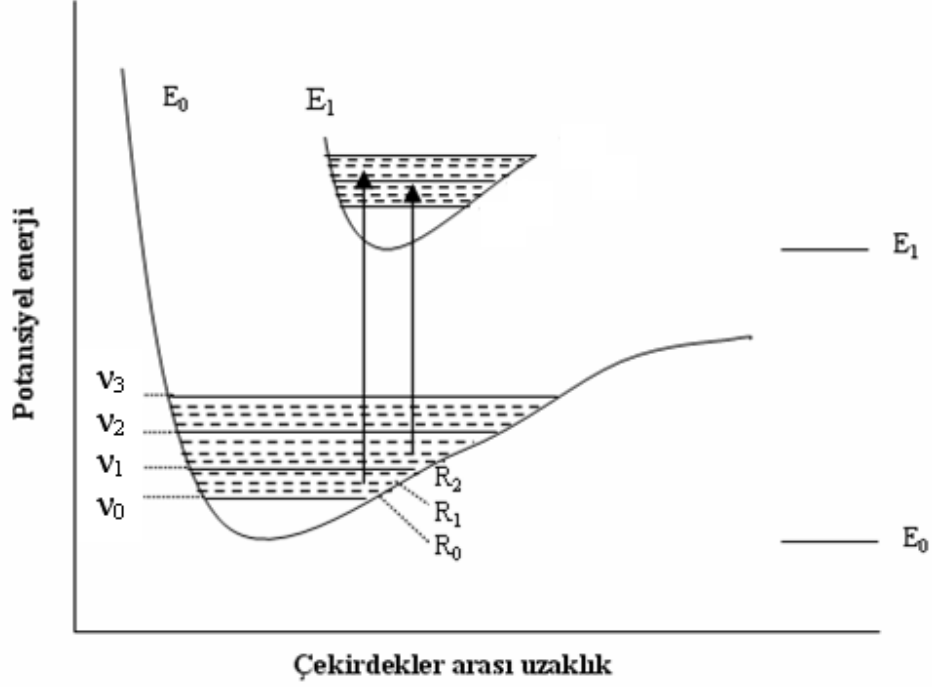
5.3.4. Çözücü etkisi

Çözücünün polarlığının artmasıyla ($\pi-\pi^*$) geçişi uzun dalgaboyuna kayar. Bunun sebebi çözücünün çözünen maddenin dipol momenti üzerindeki etkisidir. π Orbitali oldukça derli toplu ve az polarize olabilen bir orbital olmasına karşılık, π^* orbitali dağınık kolay polarize olabilen bir orbitaldir. Buna göre π^* orbitali uyarılmadan daha çok etkilenen düşük enerjili bir orbitaldir. Ancak, polar çözücülerden en çok etkilenen orbital n orbitalidir. Bunun sonucunda $\pi-\pi^*$ geçişinin enerjisi düşer ve bu geçişin absorpsiyonu daha uzun dalgaboylarına kayar. Bu kayma polarlığın azalmasıyla daha da azalır. Çözücünün polarlığının etkisi $n-\pi^*$ geçişleri üzerinde daha çok hissedilir (Erdik,1998; Skoog, et al., 1998). Çünkü n orbitali çözücüde π^* orbitalinden daha çok etkilenir ve enerji seviyesi düşer. Böylece $n-\pi^*$ geçişi (gaz fazı absorpsiyonlarına göre) daha kısa dalgaboylarına kayar. Örneğin, aseton gaz fazında 277 nm'de sıvı fazda 264 nm'de soğurma yapar.

Hidroksil (OH) grubu içeren moleküllerde absorpsiyon spektrumlarındaki kayma hidrojen bağlarının etkisinin bir sonucudur. Üzerinde n orbitali bulunan atomlar oksijen, halojenler, azot gibi elektronegativiteleri yüksek olan elementlerdir. Hidroksil grubu içeren çözücülerde molekül ile çözücü arasında hidrojen bağı oluşmuyorsa kuvvetli dipol-dipol etkileşmeleri meydana gelir. Bu da n orbitalinin enerjisini π^* orbitalininkine göre daha çok düşürür ve absorpsiyon dalgaboyu daha düşük dalgaboylarına kayar.

5.3.5. Sıcaklık etkisi

Şekil 5.3'te gösterildiği gibi, absorpsiyon bantları, tek tek çizgilerden değil birbirine yakın çizgi gruplarından oluşur. Her geçişte bir elektronik düzeye ait pek çok titreşme düzeyi ve titreşme düzeyine ait pek çok dönme düzeyi karşılık geldiğinden soğurma spektrumunda birbirine yakın pek çok soğurma çizgisinin bir çeşit zarfı olan soğurma bantları gözlenir. Örneğin; $E_0\nu_0R_1 \rightarrow E_1\nu_1R_1$, $E_0\nu_0R_1 \rightarrow E_1\nu_1R_2$, $E_0\nu_0R_1 \rightarrow E_1\nu_2R_2 \dots$ geçişlerine karşılık gelen soğurma çizgileri, $E_0 \rightarrow E_1$ geçişine ait soğurma bandını oluşturur. Sıcaklığın düşürülmesiyle titreşim ve dönme olasılıkları azaldığından elektronik geçişleri bir dereceye kadar tek tek gözleyebilme olasılığı ortaya çıkar. Başka bir deyişle soğurma çizgilerinin sayısı azalacağından soğurma bantları daha keskin olacaktır (Skoog, et al., 1998; Pavia, et al., 2001; Erdik, 1998).



Şekil 5. 3. İki atomlu bir molekül için iki farklı elektronik düzeyine (E_0 ve E_1) ait titreşme (v_0, v_1, v_2, \dots) ve dönme düzeylerinin (R_0, R_1, R_2, \dots) atomlar arası uzaklığa karşı potansiyel eğriler üzerinde gösterilmesi.

6. ÇÖZÜCÜ-ÇÖZÜNEN ETKİLEŞİMLERİ

6.1. Çözücüler ve Çözeltiler

Uygun ortamlarda birisi sıvı fazda olan ve çözücü olarak adlandırılan farklı özellikte iki maddenin farklı oranlarda karışması sonucunda başlangıç maddelerinden farklı özellikleri sahip olan ortamlara çözelti denir (Reichardt, 2005). Çözücü olarak adlandırılan madde, çözünen olarak adlandırılan maddeden miktarca fazladır. Çözeltilerin yaklaşık olarak mol kesirleri toplam birimle kıyaslandığında küçükse elde edilen çözelti seyreltik çözeltidir. Çözünenin aktiflik katsayısı 1'e yakınsa çözücüdeki çözünen maddelerin çözeltisi ideal seyreltik çözelti olarak davranır (Reichardt, 2005).

Çözeltiler yoğunluk, dielektrik sabiti, kırılma indisi gibi fiziksel sabitlerle her defasında karakterize edilmeyebilir. Bu tür durumlarda çözücü-çözünen molekülleri arasındaki etkileşimleri bilmek önemlidir. Bu etkileşimleri tanımlayabilmek için çözücünün iç yapısının bilinmesinin gerekli olması yanında etki derecesinin de büyük olması gerekir (su bu tip çözücüler için iyi bir örnektir). Ancak bazı çözücülerde çözücü moleküller arasındaki etkileşimler oldukça küçüktür (hidrokarbonlar). Çözücü ve çözünen moleküller arasındaki etkileşimleri gazların kinetik teorisi ile anlayabilmek çok zor olduğu gibi, katı hal kurallarına uygun davranışları da azdır (Reichardt, 2005).

Bu güne kadar yapılan çalışmalarda sadece suyun yapısı tam olarak anlaşılabilmiştir (Hawkins, 1975; Franks, 2000; Ball, 1999). Suyun yapısını aydınlatmak için çok sayıda farklı modeller önerilmiştir (Wicke, 1966; Horne, 1972; Eisenberg, et al., 1969; Krindel, et al., 1971; Franks, 1972-1982). Su molekülleri arasındaki en önemli ve en güçlü olan etkileşim hidrojen bağıdır (H-bağı). Su molekülleri arasında 0,1-10 ps zaman diliminde

hidrojen bağı kırılıp yeniden oluşmaktadır (Reichardt, 2005). Çözücülerin iç yapısının anlaşılması çözücü ve çözünen etkileşim kuvvetlerinin anlaşılması için oldukça önemlidir. Bununla birlikte, çözücü moleküllerinin H-bağı yapma kapasitelerini anlayabilmek de çözücü-çözünen molekülleri arasındaki etkileşimleri tam anlamıyla anlayabilmek için gereklidir. Ancak diğer çözücü moleküllerinin içyapıları ayrıntılı olarak bilinmemektedir. Örneğin; asetonun yapısındaki metil grupları arasında zayıf dipol-dipol kuvvetlerinden kaynaklanan sterik etki görülürken, dimetil sülfoksit güçlü dipol-dipol etkileşimlerle zorlanır (Reichardt, 2005). Çözünme için bilinen en eski kural “benzer benzeri çözer” kuralıdır. Buna rağmen bu kuralından ziyade karşılıklı çözünebilirliği belirleyen etkenler çözücü ve çözünen molekülleri arasındaki etkileşimlerdir. Çözücü ve çözünenin molekülleri arasındaki kuvvetlerinin toplamı “polarite” parametresi ile ilişkilidir.

Çözünebilirlik genelde, belirli sıcaklık ve basınçta bir çözünenle çözücünün dengedeki konsantrasyonu olarak tanımlanabilir. Denklem (6.1.1)'de tanımlanan Hildebrand'ın δ çözünebilirlik parametresi organik çözücülerde elektrolit¹ olmayan moleküllerde çözünebilirliği bulmak için kullanılır (Hildebrand, 1970; Barton, 1983).

$$\delta = \left(\frac{\Delta U_v}{V_m} \right)^{1/2} = \left(\frac{\Delta H_v - RT}{V_m} \right)^{1/2} \quad (6.1.1)$$

Bu denklemde,

V_m ; Çözücünün molar hacmidir,

ΔU_v ve ΔH_v sırasıyla, bir sıvıyı buharlaştırmak için gerekli olan enerji ve entalpi.

δ , Uygun büyüklükte kavite ve çözünen moleküllere yer açmak ve çözücü moleküllerini ayırabilmek için gerekli olan işin ölçüsüdür. Bu nedenle, yüksek dereceden çözünebilirliğe sahip olan moleküller için δ büyük değere sahiptir (gaz faz için $\delta=0$ 'dır). İki çözücünün karışımında, birinin δ değerinin yüksek ve diğerinin düşük olması bu iki çözücünün karışımında yüksek çözünebilirlik sağlar (Reichardt, 2005).

¹Çözücü içerisinde iyonlarına ayrıştırılmayan ve bu yüzden çözücüdeki elektrik iletimi zayıf olan madde.

6.2. Moleküller Arası Kuvvetler

Molekül içi kuvvetler kapalı kabuk molekülleri arasında görülebilen kuvvetlerdir. (Reichardt, 2005). Molekül içi kuvvetler iki ayrı kategoride sınıflandırılır. Birinci kategori özellikli olmayan etkileşimleri tanımlayan yönelim, indüksiyon ve dispersiyon kuvvetleridir. Moleküller bu etkileşimlere tamamıyla doymuş olmayabilir (iyonlar arasındaki Coulomb kuvvetlerinde olduğu gibi). İkinci grup, hidrojen-bağı, yük transferi veya elektron-çifti donör-akseptör kuvvetlerinden oluşur. Bu grup kendine özgü olan yönlü kuvvetlerdir. Bu kuvvetler doymuş olabilmeyen ve stokiyometrik moleküllerin sebep olduğu kuvvetlerdir. İyonlar ve elektriksel olarak nötr olan moleküller arasındaki Coulomb kuvvetleri küçük olan moleküller etkileşime kuvvetlerine sahiptir.

6.2.1. İyon-dipol kuvvetleri

Simetrik olmayan yük dağılımlı elektriksel nötr moleküller sabit dipol momente (μ) sahiptir. Bu dipol moment iki eşit büyüklükte, zıt q yüklü ve aralarında l uzaklığı olan iki atom için $\mu = q.l$ olarak tanımlanır. Bir iyonun çevresindeki elektrik alandaki yükün dipol iyonunu çekmesinden dolayı yükün iyona doğru yönelmesi kendiliğinden olur ve yüklerin birbirlerini itmesi ise direkt yönelimleri gösterir.

Bir iyon-dipol etkileşimin potansiyel enerjisi;

$$U_{\text{İyon-Dipol}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{z.e.\mu.\cos\theta}{r^2} \quad (6.2.1)^2$$

²Denklem 6.1.1 ve 6.2.1-6.2.6 denklemleri sadece gazlar için geçerli olduğu bilinen $r \gg l$ durumuyla sınırlandırıldığından dolayı çözümlere uygulanması mümkün değildir.

ε_0 ; vakumdaki atomun permitivitesi,

$z.e$; iyonun yükü,

r ; iyonun dipol merkezine uzaklığı,

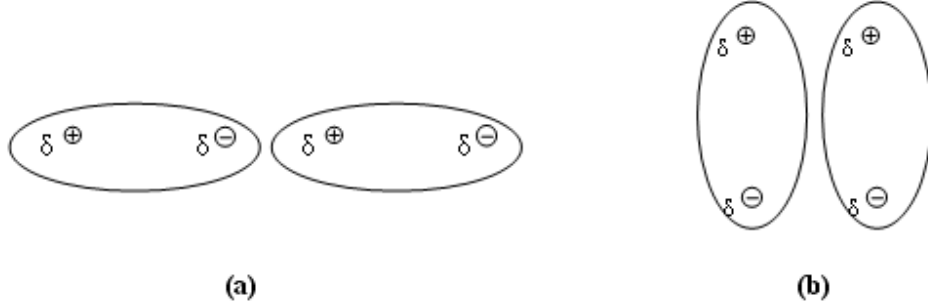
θ ; dipol açısı.

Örneğin; $\theta = 0$ için $\text{Cos}\theta = 1$, dipol ve dipolün ayrılmış yüklerini lineer olarak düzenleyen iyonun pozisyonudur. Denklem (6.2.1) vakumdaki ($l=0$ için) “nokta-dipol” ve $z.e$ iyonik bir yükün etkileşimi için gerekli serbest enerjiyi verir. İç atomik boşluklar için 300 K’de termal enerji iyon-dipol etkileşimi için kT ’den daha büyüktür (Israelachvili, 1991).

Sabit dipol momente sahip olan moleküller dipolar moleküllerdir. Birkaç hidrokarbon (n-hekzan, siklohekzan ve benzen) ve bazı simetrik bileşikler (karbon disülfid, tetraklorometan ve tetrakloroeten) hariç $0 - 18 \times 10^{-30}$ Cm arasında dipol momente sahip olan tüm organik çözücüler sabit dipol momente sahiptir. İyon-dipol kuvvetleri dipolar çözücülerdeki iyonik bileşiklerin çözeltileri için önemlidir.

6.2.2. Dipol-dipol kuvvetleri

Yönelmiş kuvvetler simetrik olmayan yüklerden dolayı sabit bir dipol momente (μ) sahip olan moleküller arasındaki etkileşimlere bağlıdır.



Şekil 6.1 (a) İki dipol molekülünün “kuyruk ve baş” düzenlenmesi, (b) İki dipol molekülünün anti paralel düzenlenmesi.

Şekil 6.1(a)'dan da görüldüğü gibi r uzaklıktaki birbirine göre yönelmiş olan iki dipolar molekülün aralarındaki çekme kuvveti $1/r^3$ ile orantılıdır. Alternatif bir düzenleme Şekil 6.1(b)'de gösterildiği gibi, anti-paralel düzenlenmedir. Dipol molekülleri çok büyük değilse (b)'de gösterilen düzenleme birincisinden daha karardır. Çekme enerjisi, termal enerjiden büyükse sadece (b) durumu vardır. Bu yüzden, termal enerji en uygun yönelimli dipolleri engelleyecektir. Tüm muhtemel yönelimlerin eşit olması durumunda dipoller serbest olarak dönen moleküllere uyarsa, o zaman çekme ve itme kuvvetleri birbirlerini dengeleyecektir. Moleküllerdeki dipol-dipol etkileşimi Denklem (6.2.2)'de verildiği gibi önemli ölçüde sıcaklığa bağlıdır. (k = Boltzmann Sabiti, T = Mutlak sıcaklık) (Reichardt, 2005).

$$U_{Dipol-Dipol} = -\frac{1}{(4\pi \cdot \epsilon_0)^2} \cdot \frac{2\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{3k \cdot T \cdot r^6} \quad (6.2.2)$$

Sıcaklık arttıkça tüm dipol yönelimleri dengeye ulaşmaya kadar dipol-dipol etkileşim enerjisi negatif olur ve potansiyel enerji sıfırdır. Bu Boltzmann-ortalama dipol-dipol etkileşimi genel olarak yönelimsel etkileşim veya Keesom etkileşimi olarak açıklanır (Reichardt, 2005). Denklem (6.2.2)'ye göre, 500 pm uzaklıktaki $\mu = 3,3 \times 10^{-30}$ Cm (1 Debye)'li dipolar molekül çiftleri için ortalama etkileşim enerjisi 25 °C'de yaklaşık $-0,07$ kJ. mol⁻¹ 'dür. Bu aynı sıcaklıktaki ortalama molar kinetik enerjisi $3/2kT = 3,7$ 'den daha düşüktür. Diğer etkileşim kuvvetleri arasında, bu dipol-dipol etkileşimler dimetil sülfoksit

(C₂H₆OS) veya N,N-dimetil formamit (C₃H₇NO) gibi dipolar organik çözücülerde görülür (Tomasi, et al., 2001).

6.2.3. Dipol-indüklenmiş dipol kuvvetleri

Sabit bir dipol momente (μ) sahip olan bir molekülün elektrik dipolü komşu moleküldeki bir dipol momentini indükleyebilir. Bu indüklenen moment iki molekül arasında olan ve sıcaklığa bağlı olmayan momenttir. İndüklenmiş dipol moment³, sabit dipolün indüksiyonu olan apolar molekülün büyük değerli α polarizebilitesinden daha büyük polarizebiliteye sahip olacaktır. μ_1 ve μ_2 Sabit dipol momente ve a_1 ve a_2 polarizebiliteye sahip olan iki farklı molekülün etkileşmesine, İndüksiyon ve Debye etkileşimi denir ve net dipol-indüklenmiş dipol enerjisi Denklem (6.2.3) ile ifade edilir (Reichardt, 2005).

$$U_{dipol-indüklenmişdipol} = -\frac{1}{(4\pi \cdot \epsilon_0)^2} \cdot \frac{\alpha_1 \cdot \mu_2^2 + \alpha_2 \cdot \mu_1^2}{r^6} \quad (6.2.3)$$

Birbirinden 300 pm uzaklıkta, polarizasyon hacmi $\alpha=10 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ $a = 10 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ (örneğin; C₆H₆) ve dipole momentini (1D; örneğin; H-Cl) $\mu = 3,3 \times 10^{-30} \text{ Cm}$ olan bir dipolar molekülü için T sıcaklığından bağımsız etkileşim enerjisi yaklaşık olarak -0,8 kJ mol⁻¹ 'dür (Tomasi, et al., 2001).

Nötr olan bir molekülün bir iyon ile etkileşmesinde olduğu gibi, apolar yüklü moleküllerin yük dağılımı aynı yolla bu moleküldeki elektron bulutuyla bozulacaktır. Nötr

³İndüklenmiş dipol moment $\mu_{ind} = 4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \alpha \cdot E$ olarak tanımlanır (ϵ_0 vakumdaki geçirgenlik, α molekülün elektrik polarizebilitesi, E elektrik alan kuvveti).

molekülün polarizasyonu a 'ya ve $z.e$ yükünün itmesi tarafından uygulanan polarizasyona bağlı kalacaktır. Böyle bir etkileşimin enerjisi aşağıdaki denklemlerle verilir;

$$U_{iyon-indüklenmişdipol} = -\frac{1}{(4\pi.\epsilon_0)^2} \cdot \frac{z^2 \cdot e^2 \cdot \alpha}{2 \cdot r^4} \quad (6.2.4)$$

Bu etkileşimlerin her ikisinin önemi polar olmayan çözücülerdeki dipolar veya iyonik bileşiklerin çözeltisi gibi durumlarla sınırlandırılmış olmasıdır.

6.2.4. Anlık dipol-indüklenmiş dipol kuvvetleri

Sabit dipol momente sahip olmayan atomlar veya moleküllerde de elektronik etkilerden dolayı oluşan sabit bir dipol moment (μ) vardır. Bu dipol moment komşu atomların ve moleküllerin elektron sistemiyle dalgacı olarak polarize edilebilir. Bu çiftlenme eş zamanlı karşılıklı çekimle sonuçlanan elektronik hareketlere de neden olur. Böyle etkileşimlere Dispersiyon veya London etkileşimi denir (Reichardt, 2005).

Bu etkileşimin enerjisi Denklem 6.2.5 ile ifade edilir;

$$U_{Dispersiyon} = -\frac{1}{(4\pi.\epsilon_0)^2} \cdot \frac{3\alpha_1 \cdot \alpha_2}{2r^6} \cdot \left(\frac{I_1 \cdot I_2}{I_1 + I_2} \right) \quad (6.2.5)$$

Bu denklemde a_1 ve a_2 polarizebilite, I_1 ve I_2 iki farklı etkileşim türünün iyonizasyon potansiyelidir (Reichardt, 2005).

Aynı türde iki molekül için uyguladığında Denklem (6.2.5), Denklem (6.2.6)'ya dönüşür.

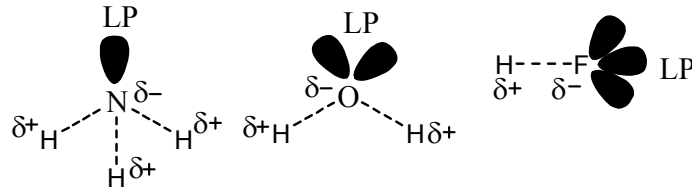
$$U_{Dispersiyon} = -\frac{1}{(4\pi.\epsilon_0)^2} \cdot \frac{3\alpha^2 \cdot I}{4r^6} \quad (6.2.6)$$

Dispersiyon kuvvetleri $1/r^6$ 'ye bağlıdır ve etkileşme de çok büyük oranda kısa mesafelidir. Denklem (6.2.6)'daki a^2 teriminin sonucunda dispersiyon kuvvetleride moleküler hacim ve polarize olan elektronların sayısı artar. a Polarizebilitesi Lorenz-Lorentz denkleminde göre, molar refraktivite veya kırılma indisine bağlıdır. Bu nedenle, kırılma indisi büyük olan çözücülerde dolayısıyla büyük optik polarizebiliteye sahip olduğundan özellikle güçlü dispersiyon kuvvetlerine sebep olur (Reichardt, 2005).

Dispersiyon kuvvetleri, tüm atomlar ve moleküller için geneldir. π -Elektronlarının büyük polarizebiliteye sahip olmasından dolayı, özellikle, güçlü dispersiyon kuvvetleri (örneğin hidrokarbonlar) konjuge olan π -elektron sistemli moleküllerde görülür. Yüksek polarizebiliteli diğer dipol momentlerin çoğu için etkileşimlerin büyük bölümü dispersiyon kuvvetleriyle oluşur. Örneğin; 40°C 'de sıvı 2-bütanın hesaplanan kohezyon enerjisi yani birbirine tutunma enerjisi %14 indükleme enerjisi, %8 yönelimden kaynaklanan enerji ve %78 dispersiyon enerjisini içerir (Meyer, et al., 1966).

6.2.5. Hidrojen bağı

Hidrojen bağı moleküler etkileşmelerde en önemli kavramlardan biridir. Bu ekstra bağlara sahip olan bazı moleküller Şekil 6.2'de görülmektedir.

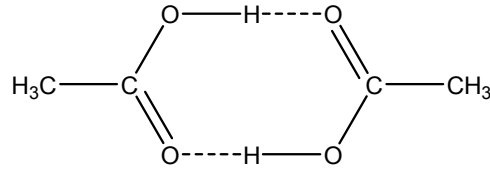


Şekil 6.2. H-bağı yapma olasılığına sahip olan moleküller.

Bu moleküllerin her birinde; hidrojen önemli ölçüde büyük pozitif yük kazanmasına sebep olan en elektronegatif elementlerin birine bağlanır. Hidrojen bağında yükler kısmi olarak

paylaşılır. Hidrojenin bağlandığı elementlerin her biri sadece büyük negatif yüke sahip olmamalı aynı zamanda en azından aktif bir bağ yapmamış elektron çiftine sahip olmalıdır. 2-Seviyeli bağ yapmamış elektron çiftleri kısmen küçük bir hacimde bulunan elektronlar içerdiğinden dolayı yüksek yoğunluklu negatif yüke sahiptirler. Daha yüksek seviyeli bağ yapmamış elektron çiftleri daha fazla difüzdürler ve pozitif atomları çekmezler.

Bir hidrojen bağının şiddeti büyük olmamasına rağmen (2-8 kcal/mol) bu tür bağların çokluğu önemli sonuçlar doğurmaktadır. Bu yüzden, hidrojen bağı moleküller içinde ve moleküller arasında kovalent olmayan etkileşmelerin en önemli türüdür. Hem molekül içi hidrojen bağları hem de moleküller arası hidrojen bağları bazı önemli fenomenleri kontrol eder. Bu bağların bilimde, teknolojide, tıpta ve tarımdaki önemi tartışmasızdır. Hidrojen bağları katı, sıvı ve çözelti fazında olabilir. Hatta gaz fazında kısmen güçlü hidrojen bağı yapan bileşikler de mevcuttur. Örneğin asetik asit Şekil 6.3'te görüldüğü gibi çok düşük basınçlar hariç gaz fazda dimer yapıdadır.



Şekil 6. 3. Gaz fazında asetik asitin önerilen dimer yapısı.

Çözelti ve sıvı fazda hidrojen bağları çok hızlı oluşur ve kırılır. $\text{NH}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$ bağının ortalama yaşam süresi $2 \cdot 10^{-12}$ saniyedir. $\text{HF} \dots \text{F}^-$ gibi hidrojen bağı (yaklaşık olarak 50 kcal/mol enerjiye sahip) dışında en güçlü hidrojen bağları $\text{FH} \dots \text{F}$ ve bir karboksilik asidin diğerine bağlı olduğu bağlardır. Bu bağların enerjileri her bir bağ için 6-8 kcal/mol'dür. Diğer $\text{OH} \dots \text{O}$ ve $\text{NH} \dots \text{N}$ bağları 3-6 kcal/mol enerjiye sahiptirler. Hidrojen bağlarının şiddeti A – H'nin asitliğinin ve B'nin bazlığının artmasıyla artar.

Hidrojen bağının şiddeti donör asitliğini temsil eden α -skalası ve hidrojen bağı akseptör bazlığını temsil eden β -skalası kullanılarak tanımlanır. $\text{FH} \dots \text{F}^-$ özel durumu

hariç A ve B arasındaki hidrojen bağları eşit mesafeli değildir. Örnek olarak, H.....O mesafesi 1,79 Å iken burada O-H uzunluğu 0,97 Å'dur. HF₂ iyonunda olduğu gibi hidrojen bağlarının şiddeti çok zayıftan (1-2 kJ/mol) çok güçlüye (40 kJ/mol) çeşitlilik gösterir. Tipik hidrojen bağı şiddetleri;

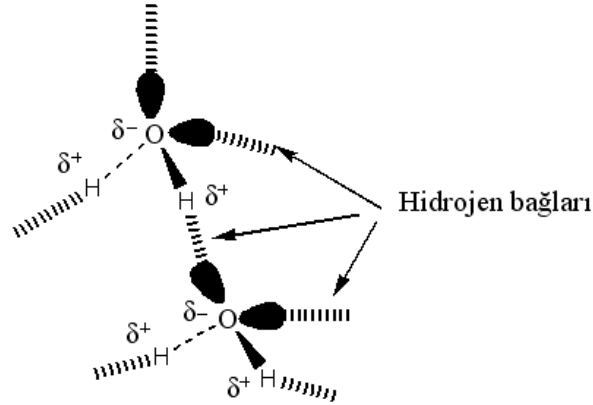
O-H-----N (29 kJ/mol veya 6,9 kcal/mol)

O-H-----O (21 kJ/mol veya 5,0 kcal/mol)

N-H-----N (13 kJ/mol veya 3,1 kcal/mol)

N-H-----O (8 kJ/mol veya 1,9 kcal/mol)

Hidrojen bağının klasik bir örneği suda bulunur. Moleküller lineer ve üç-boyutlu yapılarda toplanır. Bir hidrojen bağının şiddeti büyük olmamasına rağmen (2-8 kcal/mol) çok sayıda hidrojen bağının varlığı önemli sonuçlar doğurabilir. Dünya üzerinde hayatı mümkün kılan suyun birçok eşsiz özelliği (düşük uçuculuk, uygun viskozite, yoğunluk buzun özelliği vb.) hidrojen bağının bir sonucudur. Her bir su molekülü çevresindeki su molekülleri ile potansiyel olarak dört bağ yapabilir (Bkz. Şekil 6.4). Her birinin hidrojen bağında yer alabilmesi için δ⁺ hidrojenlerinin ve bağ yapmamış elektron çiftlerinin sayısı budur. Bu özellik suyun kaynama noktasının örneğin amonyak (NH₃) ve hidrojen floritten (HF) daha yüksek olmasının sebebidir. Amonyumda hidrojen bağının miktarı her bir nitrojenin sadece bir bağ yapmamış elektron çiftine sahip olmasıyla sınırlıdır. Amonyak molekülleri grubunda bütün hidrojenleri doyuracak yeterli sayıda bağ yapmamış elektron çifti yoktur. HF'de problem hidrojenlerin azlığıdır. Suda, her birisi için uygun sayıda hidrojen vardır.

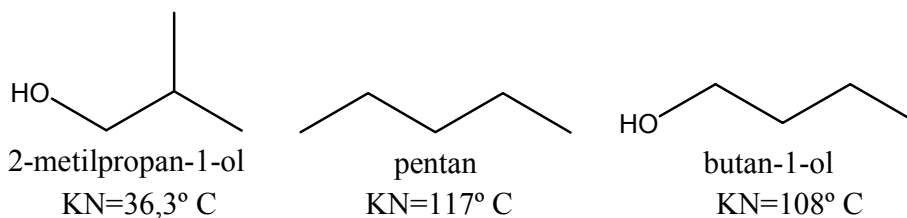


Şekil 6. 4. Su molekülü için hidrojen bağlarının şematik gösterimi.

6.2.5.1. Alkollerde hidrojen bağları

Alkol bir OH grubu içeren bir organik moleküldür. Oksijene veya nitrojene doğrudan bağlı bir hidrojen atomu içeren herhangi bir molekül hidrojen bağı yapma özelliğine sahiptir. Moleküller O-H ve N-H grubu içermeyen benzer boyutlu moleküller daima daha yüksek kaynama noktasına sahiptir. Hidrojen bağı molekülü daha yapışkan yapar ve böylece bağları kırmak için daha fazla ısı gerekir. Etanol, ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$) ve metoksimetan ($\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$) moleküllerinin her ikisi aynı moleküler formüle sahiptir ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$). Bununla birlikte aynı elektron sayısına ve benzer molekül uzunluğuna sahiptirler. Van der Waals etkileşimleri (dispersiyon kuvvetleri ve dipol-dipol etkileşimleri) her birinde aynı şiddette olacaktır. Fakat etanol oksijene doğrudan bağlı bir hidrojen atomu içerir ve oksijen su moleküllerinde olduğu gibi iki bağ yapmamış elektron çiftine sahiptir. Hidrojen bağları sudaki kadar etkili olmamasına rağmen etanol molekülleri arasında da oluşur. Hidrojen bağı her bir etanol molekülündeki δ^+ yüklü bir hidrojen ile sınırlıdır. Metoksimetan molekülünde oksijen üzerinde bağ yapmamış elektron çifti mevcuttur, fakat hidrojenler bağ oluşturmak için yeterli δ^+ yüküne sahip değildir. Bazı istisnai durumlar hariç, hidrojen atomu bağ yapmak için elektronegatifliği yüksek olan bir atoma doğrudan bağlanmalıdır. Etanol ve metoksimetanın kaynama noktalarına bakıldığında etanol

moleküllerinin hidrojen bağlarının şiddetinin kaynama noktası üzerinde dramatik bir etki yarattığı görülebilir. Örneğin, hidrojen bağı içeren etanolun kaynama noktası $78,5^{\circ}$ iken, hidrojen bağı yapmayan metoksimetanın kaynama noktası $-24,8^{\circ}$ 'dir. Etanoldaki hidrojen bağı kaynama noktasını 100° 'ye kadar artırır. Hidrojen bağlarına ek olarak moleküllerde Van der Waals etkileşimleri de mevcuttur. Aşağıdaki moleküller aynı sayıda elektron içerirler ve ilk ikisi aynı uzunluktadır. Bütan-1-ol'un daha yüksek kaynama sıcaklığına sahip olması hidrojen bağlarından dolayıdır.

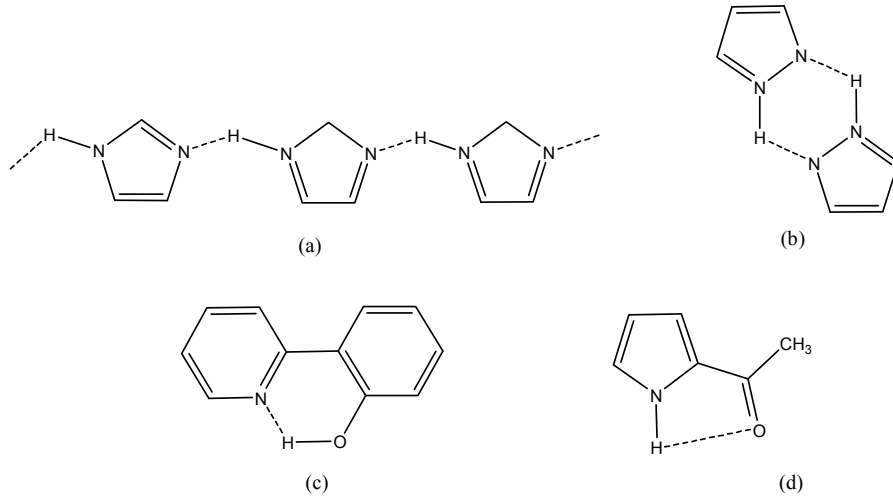


OH grupları içeren iki alkolü kıyaslırsak oksijene doğrudan bağlı hidrojenen dolayı oluşan ekstra bağdan dolayı kaynama noktaları yüksektir.

6.2.5.2. Nitrojen içeren organik moleküllerde hidrojen bağları

Hidrojen bağı N-H içeren organik moleküllerde de meydana gelir. CH_3NH_2 (metil amin) gibi küçük moleküller, DNA ve protein gibi büyük moleküller bu tür bağlara örnek teşkil eder. DNA sarmalları hidrojen bağları vasıtasıyla bir arada tutulur. Bir sarmaldaki nitrojene bağlı hidrojen atomları diğer sarmaldaki oksijen veya nitrojen üzerindeki bağ yapmamış elektron çiftleri ile hidrojen bağları oluşturur. Hidrojen bağı biyomoleküller arasındaki kovalent-olmayan etkileşimlerin en önemli olanıdır. Hidrojen bağları oluşturma özelliği bütün nitrojen içeren heterosiklik moleküllerin doğaları gereğidir. Piridin ve diğer azinler proton-akseptör, pirol ve indol proton-donör ve üçüncü grup bileşikler (imidazol, pirazol) hem proton veren hem de proton alan fonksiyonellere sahiptirler. Örneğin, imidazol oldukça kararlı lineer bağlar yaparken pirazol NH ve nitrojen gruplarının geometrik yönelimlerinden dolayı dimer oluşturma eğilimi gösterir. Uygun fonksiyonel

gruplara sahip bazı heterosiklik bileşikler de 2-(o-hidroksifenil)piridin ve 2-asetilimidazol moleküllerinde olduğu gibi molekül içi bağ yaparlar. Molekül içi hidrojen bağı altılı aromatik halka oluşturma reaksiyonlarına dahil olduğunda daha güçlüdür.



Şekil 6.5. Moleküller arası ve molekül içi hidrojen bağları. (a) imidazol; (b) pirazol molekülünün dimer yapısı; (c, d) 2-(o-hidroksifenil)piridin ve 2-asetilimidazol moleküllerinde hidrojen bağı.

6.2.5.3. Hidrojen bağıının belirlenmesi

Hidrojen bağı dipol momentin ölçülmesi, çözünürlük davranışlarının belirlenmesi, donma-noktasındaki düşüklük gibi birçok yolla belirlenebilir, fakat en etkili yöntem IR, UV ve diğer spektrumlar üzerindeki hidrojen bağı etkisini belirlemektir.

O-H ve C=O gibi gruplar hidrojen bağı yaptıklarında bu grupların IR frekansları kayar. Hidrojen bağı donör ve akseptör gruplarının her ikisi için de piklerin daha düşük frekanslara kaymasını sağlar. Örneğin alkol veya fenolün serbest OH grubu $3590-3650\text{ cm}^{-1}$ 'de soğurma yaparken hidrojen-bağlı OH grubu yaklaşık $50-100\text{ cm}^{-1}$ daha düşük olan $3500-3600\text{ cm}^{-1}$ 'de soğurma yapar. Birçok durumda, seyreltik çözeltilerde, bazı OH

gruplarının serbest olduğu bazılarınsa hidrojen-bağlı olduğu kısmi hidrojen bağları vardır. Böyle durumlarda iki pik görünür. Moleküller arası pikler konsantrasyondaki artış ile şiddetlenirken molekül içi bağlar etkilenmediğinden dolayı, IR spektroskopisi molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarını ayırabilir (Öğretir, 2007).

UV Spektroskopisinde molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı absorpsiyon spektrumlarında kaymalara sebep olur. Örneğin, benzen molekülünün absorpsiyon dalgaboyu 256 nm iken fenol için 270 nm'dir. Hidrojen bağının şiddeti büyük ölçüde çözünen ve çözücü moleküllerinin polarlığına bağlıdır. Örneğin çözücünün polarlığı artıkça karbonil bileşiklerinde $n-\pi^*$ geçişlerinde hipsokromik kaymalar görülür. Bir karbonil bileşiği polar protik bir çözücüde çözüldüğü zaman karbonil oksijeni ile çözücü arasında hidrojen bağı oluşmasından dolayı taban durum oluşan hidrojen bağının şiddeti kadar daha kararlı olacaktır. Taban durumun enerji düzeyi düşecek ve $n-\pi^*$ geçişi için gerekli olan enerji hidrojen bağının şiddeti kadar artarak hipsokromik kaymalar gözlenecektir. Buna göre, apolar çözücünden bir polar çözücüye geçildiğinde gözlenen kaymayı sağlayan enerji farkı hidrojen bağının şiddetini verecektir. Örnek olarak, aseton için $n-\pi^*$ geçişi heksanda 280 nm'de, suda ise 260 nm'de gözlenir. Bu absorpsiyon dalgaboylarına karşılık gelen enerjiler sırasıyla 427 kJ mol^{-1} ve $459.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve enerji farkı 32.8 kJ mol^{-1} hidrojen bağının şiddetini verir. Bu değer hidrojen bağının bilinen değeriyle ($12-40 \text{ kJ mol}^{-1}$) uyumludur. Bu yöntemle hidrojen bağının enerjisi bulunurken dipol-dipol etkileşmeleri, Vander Waals bağı vb. etkiler dikkate alınmalıdır (Erdik, 1998).

Hidrojen bağını belirlemek için kullanılan diğer spektroskopik yöntemler Raman ve NMR'dir. Hidrojen bağı donör ve akseptör atomlar arasında çok oluşup bozulduğundan dolayı NMR ortalama bir değer kaydeder. Hidrojen bağı genellikle daha düşük alanlarda kimyasal kaymalara sebep olur (Öğretir, 2007).

6.3. Çözünen-Çözücü Etkileşimine Göre Çözücülerin Sınıflandırılması

Parker dipolar aprotik ve protik çözücüler olarak adlandırılan anyonlar ve katyonları özellikli etkileşimlerine göre iki gruba ayırmıştır (Parker, 1962). Bu sınıflandırma çözücülerin dipolaritelerine ve hidrojen bağı oluşturabilme kabiliyetlerine dayandırılır. Apolar protik çözücüler düşük dipol momente ($\mu < 8,3 \times 10^{-30} \text{ Cm} = 2,5 \text{ Debye}$), düşük E_T^N değerine (E_T^N 0,0...0,3), düşük dielektrik sabitine ($\epsilon_r < 15$) sahip ve hidrojen bağı donör olmayan çözücüler olarak tanımlanabilirler. Böyle çözücüler induksiyon ve dispersiyon kuvvetlerini oluşturabilirken, özel yönelimleri olmadığından dolayı çözünenle zayıf olarak etkileşirler. Bu gruba alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, onların halojen türevleri, üçüncül aminler ve karbon disülfid dahil edilebilir (Miller, et al., 1961; Parker, 1962). Dipolar aprotik çözücüler yüksek dielektrik sabitine ($\epsilon_r > 15$), büyük dipol momentlerine ($\mu < 8,3 \times 10^{-30} \text{ Cm} = 2,5 \text{ Debye}$) ve 0,3-0,5 arasında ortalama E_T^N değerine sahiptir. Bu çözücüler C-H bağlarını polarize edene kadar hidrojen bağı donörler olarak davranamazlar. Fakat bu çözücüler elektron donör özelliği gösterirler ve bağı yapmamış elektron çiftlerinin olmasından dolayı katyon çözücüleridir. En önemli dipolar aprotik çözücüler aseton, asetonitril, benzonitril, N-N-dimetil formamit, dimetil sulfon, dimetil sülfoksit, heksometilfosforik triamit, 1-metilpirolidin-2-on vb. (Reichardt, 2005).

Protik çözücüler elektronegatif elementlerle hidrojen bağı yaparlar (F-H, -O-H, -N-H,...vb.) ve bu yüzden hidrojen bağı donör özelliği gösterirler. Asetik asit ve türevleri hariç bu çözücülerin dielektrik sabitleri genelde 15'ten büyüktür ve E_T^N değerleri 0,5 ile 1,0 arasında değerler alır. Bu da çözücülerin güçlü olarak polar olduğunu gösterir. Çözücülerin bu sınıfında su, amonyum, karboksilik asit ve 1-amit vardır. Protik çözücüler de özellikle hidrojen bağı kabiliyetlerinden dolayı iyi anyon çözücülerdir. Bu eğilim çok baskındır. Çözünmüş olan anyon yüksek yük yoğunluğuna sahiptir. Güçlü çözünme anyonların

nükleofiliklik reaktivitesini daha çok azaltır. Bu yüzden, protik çözücüler de çok güçlü nükleofiller gibi daha az ve çok yayılan yük yoğunluğuna sahip olacaktır.

Bazı çözeltiler bu üç gruba uymazlar. Örneğin; eterler, karboksilik esterler, ikincil aminler ve N-monosübstüentli amitler (örneğin; metilasetamit) (Reichardt, 2005). Sınır değer olarak, $\epsilon_r = 15$ seçilmesi keyfi ama pratiktir. Çünkü küçük ϵ_r 'li çözücülerde iyon topakları oluşur ve böylece serbest çözünen iyonlar artık gözlenemez. Dipolar aprotik çözücülerin iyonları çözebilmesi oldukça özel bir durumdur (Parker, 1962; Ritchie, 1969; Amis, et al., 1973).

6. 4. Organik Bileşiklerin Absorbsiyon Spektrumu Üzerine Çözücü Etkisi ve Solvatokromik Bileşikler

Absorbsiyon spektrumu farklı polaritedeki çözücülerde ölçüldüğünde absorbsiyon bantlarının dalgaboyları ve şiddetleri değişir (Rao, et al., 1976). Bu değişimleri kromofor içeren ışığı absorbe eden türlerin taban ve uyarılmış durum arasındaki enerji farkını değiştirme eğiliminde olan moleküllerin çözücü-çözünen etkileşimin fiziksel bir sonucudur. Bu moleküller arası kuvvetler iyon-dipol, dipol-dipol, dipol-indüklenmiş dipol ve hidrojen bağı gibi etkileşimlerdir. Tüm spektral değişimler çözücü-çözünen arasındaki proton veya elektron transferi, iyonizasyon ve izomerizasyon dengesi gibi etkileşimlerle kromofor içeren moleküllerin doğasının değiştirilmesiyle oluşur (Tomasi, et al., 2001; Cramer, et al., 1999; Karelson, 2001). Böyle absorbsiyon spektrumu üzerine çözücü etkileri çözücü-çözünen etkileşimleri hakkında bilgi sağlamak için geçerlidir

Solvatokromizm terimi, ortamın polaritesindeki değişime eşlik eden UV-vis absorbsiyon bandının dalgaboyundaki ve şiddetindeki belirgin değişiklikleri tanımlamak için kullanılır. Artan çözücü polaritesi ile hipsokromik kaymaya negatif solvatokromizm, benzer olarak, batokromik kaymaya pozitif solvatokromizm denir. İlk olarak, spektrumda

çözücü etkisi sonucunda oluşan elektronik geçişler ($\sigma\text{-}\sigma^*$, $n\text{-}\sigma^*$, $\pi\text{-}\pi^*$, $n\text{-}\pi^*$) öncelikle kromofora ve geçişin doğasına bağlıdır. Molekülün elektronik yapısı taban durumundakinden farklı olan bir geçiş dipol momentıyla (μ_T), uyarılmış bir durumu oluşturan donör ve akseptör grup arasındaki yük transferi ile oluşur. Elektronik taban durumundaki yük dağılımı ve dipol moment π -elektronlarının uyarılmış durumunda belirgin bir solvatokromizm oluşmasında kayda değer şekilde farklı olacağı deneysel olarak kanıtlanmıştır. Böylece organik bileşiklerin UV-vis absorpsiyon spektrumu çözücüye bağlı olarak değişimler gösterir. Bunlara örnek olarak aromatik bileşikler (donör veya akseptör olmayan bileşikler; benzen gibi), poliyenler (liposon, karotinadler gibi), poliyenler (poliasetilen ve simetrik polimetil boyaları) gösterilebilir. π -Elektronların üç boyutlu bağlanmasıyla oluşan aromatik bileşiklerden dikkati çeken fullerenin C_{60} , yaklaşık olarak, $\lambda_{\max}=405$ nm olan elektronik geçiş enerjisi n-hekzandan karbondisülfide yaklaşık olarak $\Delta\nu=360$ cm^{-1} değişmiştir (Reichardt, 2005).

Çözücüye bağlı olarak absorpsiyon spektrumlarında gözlenen dalgaboyu kaymaları, anlık geçiş dipol momentinin optik absorpsiyon süresince oluşması, çözücünün taban ve uyarılmış durum arasındaki sürekli bir dipol momentin oluşması, çözücü ile indüklenmiş çözünenin taban durumundaki dipol momentinin değişmesi, Franck-Condon prensibi göz önüne alınarak yorumlanabilir (Bayliss, et al., 1954). Bayliss ve McRae'ye göre, çözelti oluşumu esnasında moleküller arası etkileşimler aşağıdaki gibi tanımlanır (Bayliss, et al., 1954; Brady, et al., 1985).

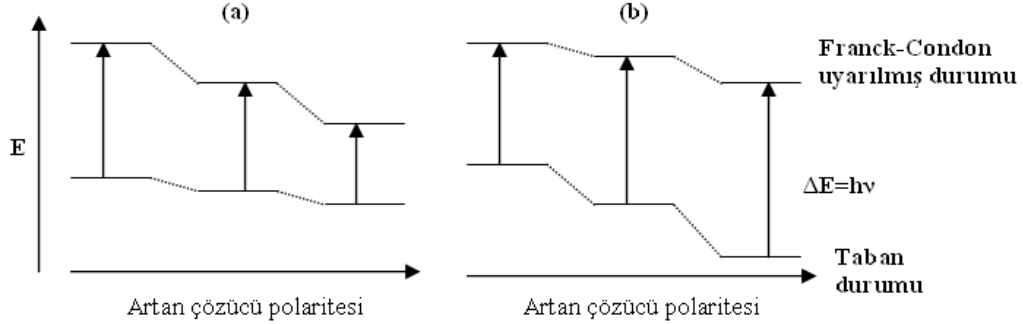
Polar olmayan çözücüdeki polar olmayan çözünen: Bu durumda sadece dispersiyon kuvvetleri çözeltiye katkı sağlar. Her hangi bir çözücünün etkili dispersiyon kuvvetlerinin değişimi, küçük batokromik kaymaya neden olur. Bu kaymaya neden olan dispersiyon kuvvetinin şiddeti çözücü kırılma indisinin (n) fonksiyonu olarak tanımlanır. Bu fonksiyon ($n^2 - 1/2n^2 - 1$) bu genelde kırmızıya kaymaya katkı sağladığını önerir (Bayliss, et al., 1954; Mcrae, et al., 1957). n ve $\Delta\nu$ Parametreleri arasındaki uygun lineer

korelasyonu aromatik bileşikler için gözlenmiştir (örneğin, benzen, fenantren, poliyen (lisofen, β -karoten), ve siyanin gibi simetrik polimetil boyalar) (Reichardt, 2005).

Polar çözücüdeki polar olmayan çözünen: Çözücü dipol momentinin sıfır olması durumunda çözünen moleküllerin çevresindeki çözücü moleküllerinin yönelimleri anlamlı olmaz. Bu durumda çözücü kırılma indisine bağlı olan genel bir batokromik kayma beklenir. Çözünen kuadrapol/çözücü dipol etkileşimleri de polar olmayan aromatik çözünenlerin gösterdiği gibi bu duruma katkı sağlar (örneğin, antresen) (Reichardt, 2005).

Polar olmayan çözücüdeki dipolar çözünen: Bu durumda, çözeltiye katkı sağlayan kuvvetler dipol-indüklenmiş dipol ve dispersiyon kuvvetleridir. Çözünenin dipol momentini elektronik geçiş süresince artarsa, Franck-Condon uyarılmış durumu dipol-çözücü polarizasyonu ile daha çok artar, buna bağlı olarak çözücü kırılma indisi n 'e bağlı olarak bir batokromik kayma görülür ve çözünenin dipol momentinin değişmesi beklenir. Çözünen dipol momentini elektronik geçiş süresince azalır, Franck-Condon uyarılmış durumu azalır ve yukarıda bahsedilen iki faktörün oranına göre bir hipsokromik kayma beklenir. Son durumda, sonuç polarizasyonun neden olduğu kırmızıya ve maviye kaymanın bağlı büyüklüğüne bağlı olarak kırmızı veya mavi olabilir (Reichardt, 2005).

Polar bir çözücüdeki dipolar çözünen: Taban durumda çözelti çoğunlukla dipol-dipol kuvvetlerinden etkilenir. Taban durumun kararlılığıyla sonuçlanan dipolar çözünen moleküllerin çevresinde yönelmiş çözücü kafesi vardır. Çözünenin dipol momentini elektronik geçiş boyunca artarsa ($\mu_T < \mu_U$), Franck-Condon uyarılmış durumu, özellikle yönelmiş çözücü dipollerinin çözücü kafesinde oluşur. Artan çözücü polaritesi ile taban durumundan uyarılmış durumu geçiş kararlılığın en iyi olduğu durumda bir batokromik kaymayla sonuçlanacaktır. Elektronik geçişin şiddeti çözünenin dipol momentindeki değişimin büyüklüğüne, çözücünün dipol momentinin değeri ve çözücü ile çözünen moleküllerin etkileşimine büyük ölçüde bağlı olacaktır. Bu durum şematik olarak Şekil 6.6'da gösterilmiştir (Reichardt, 2005).



Şekil 6.6. Polar çözücülerdeki dipolar çözünenin elektronik geçiş enerjisi üzerine çözücü etkisini gösteren şema (a) $\mu_T < \mu_U$, (b) $\mu_T > \mu_U$.

Çözünenin dipol momentini elektronik geçiş süresince azalır, Franck-Condon uyarılmış durumun kararlılığı için doğru olarak düzenlenemeyen yönlendirilmiş dipollerin değişmesiyle bir çözücü kafesinde oluşturulur. Böylece artan çözücü polaritesi ile taban durum enerjisi uyarılmış durumdan daha düşüktür ve bu durum hipsokromik kayma üretir. Çözücü-indüklenmiş dalgaboyu kayması yönelimi (çözücüye yük transferi hariç) molekül içi yük-transfer geçişlerine benzer bir yolla tanımlanabilir. Çoğunlukla solvatokromik bileşikler için gözlenen çözücü-indüklenmiş kaymaları sadece elektronik geçiş değişimiyle açıklanamaz ($\mu_T = \mu_U$). Çözücüye çevreleyen kafesle indüklenen çözünenin taban durum dipol momentindeki değişimi de katkı sağlamalıdır. Dipolar çözünen moleküllerde çözünenin taban durum dipol momentini etkileyen reaksiyon alanının yaratılması çözücü moleküllerinin çevrenmesi ile bir elektronik polarizasyona neden olur. Çözücü moleküllerinin toplam dipol momentinden (sürekli ve indüklenmiş) dolayı bu indüklenmiş reaksiyon alanındaki dipolar çözünen moleküllerinin etkileşimi kromoforun elektronik yapısında değişime sebep olur. Yani çözücü moleküllerinin (sürekli ve indüklenmiş) toplam dipol momentinden dolayı bu indüklenen reaksiyon alanıyla dipolar çözünen moleküllerin etkileşimi kromoforun elektronik yapısında bir değişmeye sebep olur (Reichardt, 2005).

7. ÇOKLU LİNEER REGRESYON ANALİZİ TEORİSİ

Özellikli ve özelliikli olmayan çözücü-çözünen etkileşmeleri, çözme gücü olan bir çözücünün ve çözünme yeteneği olan bir çözünenin etkileşme mekanizmalarının pek çok farklı türünün sonucunda ortaya çıkar. Çözücü etkisi substituent etkilerinden daha çok özelliikli ve daha karmaşıktır. Hammett denklemi olan Lineer Gibbs serbest enerji denklemi bu ilişkileri çok iyi açıklar (Reichardt, 2005).

Çözücü-çözünen etkileşmelerini iki ve daha çok parametreyi hesaba katarak açıklamak için genel şekli Denklem (7.1)'de gösterilen çoklu parametrelili bir lineer denklem oluşturulur.

$$A = A_0 + b.B + c.C + d.D + \dots \quad (7.1)$$

Burada A ; çözücünün verilen çözücüye bağlı fizikokimyasal özelliğinin değeridir. A_0 ; gaz fazdaki ve çözücüdeki bu özelliğinin değerine uyan istatistiksel niceliktir. B , C , $D \dots$ farklı çözücü/çözünen etkileşim mekanizmalarını hesaba katan bağımsız ama tamamlayıcı çözücü parametrelerini temsil eder: b , c , d Farklı çözücü/çözünen etkileşim mekanizmalarının A özelliğine olan duyarlılığını tanımlayan regresyon katsayılarıdır. Böyle bir denklem iyi seçilen çözücü parametrelerinin birçoğu için uygulanabilir (Shorter, 1982). Çeşitli çözünen/çözücü etkileşim mekanizmalarının çözücü polaritesinin ayrı tutulması biçimseldir ve hatta teorik olarak geçerli olmasa bile etkileşimler çiftlenmiş olabileceğinden dolayı birbirinden bağımsız uygulanamaz. Buna rağmen, bu ayırım yapılsa bile sonuç parametreleri çoklu korelasyonlarla çözücü etkisini açıklamak için kullanılabilir. Böylece çözücüdeki etkileşmelerin büyüklüğü ve tipi hakkında bilgiler elde edilebilir. Denklem (7.1)'in tek çözücü parametrelerine bağlı uygulamalarında genelde başarısızlık gözlenir. Bu yöntemin başarısı seçilen çözücü ve çözünen parametrelerinin sayısına bağlıdır. Denklem (7.1)'de çözücü etkileri için çoklu etkileşimlerinin bazı önemli özellikleri daha önce Kamlet, Abboud ve Taft tarafından çalışıldı ve uygulandı (Kamlet, et al., 1977; Abboud, et al., 1986; Taft, et al., 1985; Brown, et al., 1953). Solvatokromik

parametreler olarak a , β ve π^* 'in kullanıldığı çoklu parametre denklemi aşağıdaki gibi yeniden yazılır.

$$A=A_0 + s (\pi^*+d\delta)+a\alpha+b\beta \quad (7.2)$$

Çözücünün özelliğini gösteren A , UV/vis., IR, NMR ve ESR spektrumlarında maksimum absorpsiyonun pozisyonu olabileceği gibi denge sabiti de olabilir. A_0 , Referans çözücüdeki regresyon değeridir. π^* Çözücü dipolarite/polarizebilite parametresidir. π^* Değeri polarizasyon ve polarizebilite etkileşimlerinin ölçüsü olarak Koppel-Palm denkleminde verilen dielektrik sabiti ve kırılma indisinin kullanımı uygundur. Bu nedenle ϵ ve n 'nin fonksiyonları kullanılabilir (Reichardt, 2005). δ , Polarizebilite değişimi düzeltme terimidir. Klor içermeyen substituentli alifatik çözücüler için 0, poli klor substituentli alifatikler için 0,5 ve aromatik çözücüler için 1'dir. δ Teriminin büyüklüğü ve işareti çözücü dipolaritesi/polarizebilite değişimleriyle ilişkilidir (Reichardt, 2005). α , Koppel ve Palm'ın Lewis asit parametresine uyan çözücü hidrojen bağı donörün bir ölçüsüdür. Çözücü-çözünen hidrojen bağına bir proton iten çözücü yeteneği olarak da tanımlanır. α -Skalası bazı alkollerde (örneğin metanol) yaklaşık 1'e hidrojen bağı donör olmayan çözücüler (örneğin; sikloheksan) için 0'a yakındır (Reichardt, 2005). β , Koppel ve Palm'ın Lewis bazı parametresi B'ye uyan hidrojen bağı akseptör çözücüsünün bir ölçüsüdür. Çözücü-çözünen hidrojen bağına bir proton alan çözücünün yeteneği (veya bir elektron çiftini iten) olarak da tanımlanabilir. β -Skalası hekzametilfosforik asit tiyaramit için yaklaşık 1'e hidrojen bağı donör olmayan çözücüler (örneğin; sikloheksan) için 0'a yakındır. Denklemdaki s , d , a ve b regresyon katsayılarını gösteren çözücü parametresinin çözücüye bağlı çözünen özelliklerinin bağlı hassaslığının ölçüsüdür. π^* Dielektrik etkinin gücüyle çözücünün kabiliyetine bağlı olarak bir yük ve bir dipolün kararlı olmasının ölçüsüdür (Kamlet, et al.,1983; Kamlet, et al., 1977). α , β ve π^* Skalalarının normalizasyonundan a/s , b/s ve a/b oranları çözücü parametrelerini gösteren bağlı katkılarının ölçülerini verir (Reichardt, 2005).

Denklem (7.2) kullanılarak birçok reaksiyon oranları ve denge sabitleri, spektroskopik özellikler ve çeşitli diğer çözücüye bağlı süreçleri çoklu lineer regresyon analizleri ile incelenebilir (Reichardt, 2005). Çözücülerin makroskopik özelliklerine dayanan parametrelerin başarısızlığından dolayı, deneysel çözücü-indüklenmiş kaymaları ile uyumlu korelasyon gösteren çözücü parametreleriyle elektronik absorpsiyon spektrumu üzerine ortamın etkisini ifade eden deneysel metotlar geliştirilmiştir (Pytela, 1988; Matyushkov, et al., 1997). Çözeltilerin çözücü etkilerini tanımlayabilmek için geliştirilen pek çok deneysel ifade vardır. Bunlardan biri olan Kamlet-Taft ilişkisi çok başarılıdır ve Denklem (7.3) ile ifade edilir.

$$\nu_{\max} = \nu_0 + s\pi^* + a\beta + b\alpha \quad (7.3)$$

Elektronik absorpsiyon frekansına bağlı olan çözücülerini tanımlamak için denklemler pratik amaçlar için biraz karmaşıktır. Bazı uygulamalar genelde dielektrik sabiti, kırılma indisi veya fonksiyonları gibi fiziksel parametrelere bağlı çözücü-indüklenmiş kaymalarını ifade etmek için kullanılmıştır. Fakat bu metotlar çok özel çözücü-çözünen etkileşimleri (hidrojen bağı donör-akseptör etkileşimler vb.) katkısını tanımlayamadığından dolayı yetersizdir. Elektronik spektroskopi, sıvı ortamlardaki lokal kuvvet alanları ile bilgi veren birkaç metottan birisidir. Gaz fazdan çözelti fazına spektral aktif olan moleküllerin elektronik absorpsiyon spektroskopisindeki frekans değişimleri absorpsiyon bantlarının elektronik düzeylerinin enerjileri arasındaki farkı ölçer (Bakhshiev, 1972). Buna göre, Bakhshiev spektral olarak aktif olan moleküllerde gaz fazdan çözelti fazına geçildiğinde elektronik absorpsiyon dalga sayılarındaki ($\Delta\nu = \nu_{\text{çözelti}} - \nu_{\text{buhar}}$) kaymaları ifade eden teorik sonuçlarla uyumlu bir denklem elde etti;

$$hc\nu^a = \left[\frac{2\mu_T(\mu_T - \mu_U \cos \varphi)}{a^3} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{\mu_T^2 - \mu_U^2}{a^3} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} + \Delta\nu_{\text{saç,polari}} \quad (7.4)$$

h : Planck sabiti, c : ışık hızı, a moleküler etkileşim küresinin ortalama yarıçapı μ_T ve μ_U taban ve uyarılmış durumun dipol momentleri, φ dipol momentleri arasındaki açı, ε çözücünün dielektrik sabiti ve n çözücünün kırılma indisidir. Denklem (7.3)'te birinci terim frekans kaymalarının yönelimle-indüklenmiş bileşenlerini tanımlar ve $\Delta v_{saç,polari}$ saçılma ve polarizasyon kuvvetlerinin katkısının ifadesi olmakla birlikte Bakhshiev teorisiyle aşağıdaki denkleme bağlıdır;

$$f(n) = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (7.5)$$

Denklem (7.3)'teki katsayılar fiziksel bir anlam ifade etmediğinde Bakhshiev teorisi elektronik geçişi içeren dipol momentleri ifade eder.

8. MATERYAL ve METOT

8.1. İnfrared Spektroskopi Çalışmalarında Deneysel Yöntem

Benzotiyazolon türevi olan M1, M2, M3, M4 molekülleri ekstra bir saflaştırma işlemi yapılmadan literatürde belirtilen metotlarla sentezlendiği şekliyle kullanıldı (108T192 No'lu TÜBİTAK Araştırma Projesi, 2008-2010) (Bkz. Çizelge 8.1, Şekil 8.1 ve Şekil 8.2).

Çizelge 8.1. Çalışılan benzotiyazolon türevi moleküllerin IUPAC adları ve tezde kullanılan kısaltmaları.

Moleküller	Kısaltmalar
3-(2-(4-Metilpiperazin-1-il)-2-oksoetil)benzo[d]tiyazol-2(3H)-on	M1
3-(2-(4-Etilpiperazin-1-il)-2-oksoetil)benzo[d]tiyazol-2(3H)-on	M2
3-(2-(4-İsopropilpiperazin-1-il)-2-oksoetil)benzo[d]tiyazol-2(3H)-on	M3
3-(2-(4-Bütülpiperazin-1-il)-2-oksoetil)benzo[d]tiyazol-2(3H)-on	M4

Moleküller 21 gün vakum desikatörde kurutulduktan sonra katı haldeki FT-IR (Fourier Transform Infrared) spektrumları KBr tekniği kullanılarak oda sıcaklığında ölçüldü. FT-IR spektrum verileri Perkin-Elmer Spectrum 100 IR Spectrometer kullanılarak 4000-450 cm^{-1} aralığında kaydedildi. Ölçüm esnasında tarama sayısı 100 ve spektral çözünürlük 1 cm^{-1} alındı. Bütün keskin infrared bantları için frekanslar $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ doğrulukta ölçüldü.

8.2. Benzotiyazolon Türevi Moleküllerin Kuantum Kimyasal Hesaplama Yöntemi

Kuantum kimyasal hesaplamalar yoluyla bir molekülün infrared spektrum analizi iki adımda yapılır: birincisi, moleküler konformasyon analizi ile en kararlı moleküler yapıyı

bulmak, ikincisi ise, en kararlı moleküler yapıya uygun frekans hesaplamaları yapmak. Hesaplamaların birinci adımında, M1, M2, M3 ve M4 (M1-4) moleküllerinin konformasyon analizi moleküllerin en kararlı konformer yapılarını belirlemek için uygulandı. M1 Molekülünün konformer yapıları potansiyel enerji eğrileri ve potansiyel enerji yüzeyleri (PES) hesaplanarak belirlendi. Potansiyel enerji eğrileri teorisinin HF/3-21G seviyesinde D1, D2 ve D3 dihedral açılarının serbest döndürülmesi ile elde edildi. Potansiyel enerji eğrileri moleküllerin indirgenmiş koordinatlarında (modredundant), “relaxed scan” anahtar kelimesi kullanılarak hesaplandı. Daha sonra, potansiyel enerji yüzeyleri de teorisinin HF/3-21G seviyesinde Surfer 8.08 programı ile elde edildi. M1 Molekülünün potansiyel enerji yüzeyleri üzerinde elde edilen yapılarının geometrik parametreleri *ab initio* HF/3-21G metodu kullanılarak optimize edildi. Her bir potansiyel eğrisi için durgun noktalar, moleküllerin geçiş durumunda olmadığını gösteren sanal frekansın (imaginer frequency) bulunmaması ve bütün reel frekans değerlerindeki minimumlarla ispatlandı. Elde edilen konformer yapıların her birinde imajiner frekansın bulunmaması, bütün konformerlerin potansiyel enerji yüzeyi üzerindeki gerçek minimuma karşılık geldiğini ispatlamak için kullanıldı. M1 Molekülünün konformasyon hesaplamaları Gaussian 03W programı ile yapıldı (Frisch, et al., 2003).

M2, M3 ve M4 Moleküllerinin en kararlı konformerleri de bu moleküllerin D1, D2, D3, D4, D5 ve D6 dihedral açılarına bağlı olan serbest rotasyon bağlarının etrafında döndürülmesiyle elde edildi. M2, M3 ve M4 Molekülleri için konformasyon hesaplamaları Spartan 08 programı ile yapıldı (Shao, et al., 2006). Bu moleküllerin potansiyel enerji eğrileri ve potansiyel enerji yüzeyleri moleküllerin serbest dihedral açılarına bağlı olarak hesaplama sınırlılıklarından dolayı hesaplanamadı.

M1-4 Moleküllerinin geometrik yapıları DFT(B3LYP) metodu ve STO-3G, 3-21G, 6-31G(d), 6-31+G(d), 6-31G(d,p), 6-311G(d), 6-311+G(d), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setleri kullanılarak yeniden optimize edildi. Titreşim frekansları ve IR şiddetleri DFT(B3LYP) metodu ve 6-31G(d), 6-31+G(d), 6-31G(d,p), 6-311G(d), 6-311+G(d), 6-

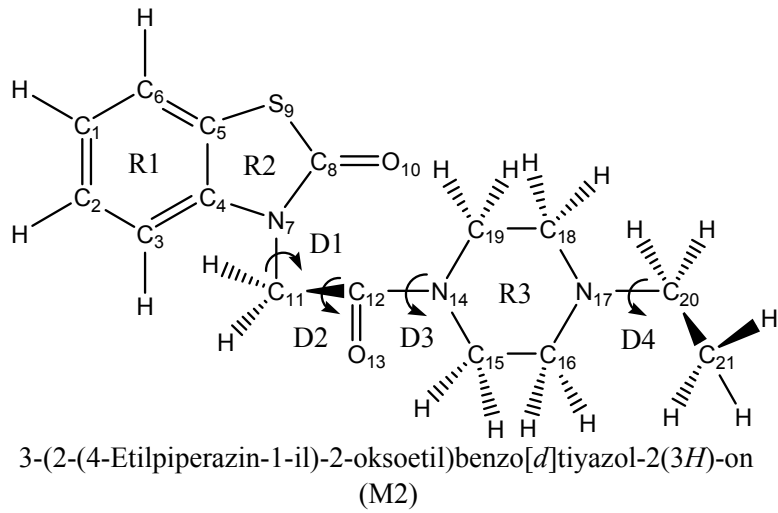
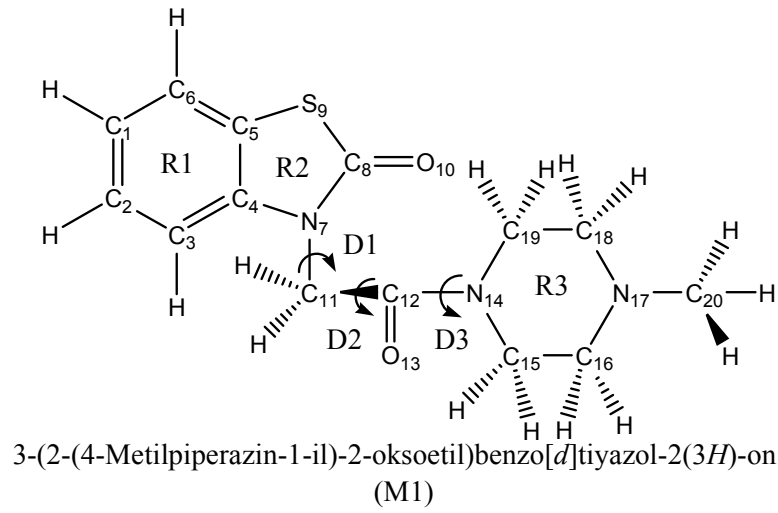
311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setleri kullanılarak hesaplandı. Teorinin bu seviyelerinde hesaplanan frekans değerleri bilinen sistematik hatalar içerir (Foresman et al., 1993). Bu yüzden elektron korelasyonunun ihmal edilen kısmını ve harmoniklikteki hataları düzeltmek için skala faktörleri kullanılır. Skala faktörleri B3LYP/6-31G(d) için 0,9613, B3LYP/6-31G(d,p) için 0,9610, B3LYP/6-311G(d) için 0,9623 ve B3LYP/6-311G(d,p) metodu için 0,9619 olarak alındı (Scott, et al., 1996; Johnson, 2006; Anderson, et al., 2005). Literatürde belirtilen bir skala faktörü bulunmayan B3LYP/6-311++G(d,p), B3LYP/6-311+G(d), B3LYP/6-31+G(d) metotları için skala faktörleri literatürde önerilen bir yöntemle hesaplandı (Rosso, et al., 1999). Her bir molekül için B3LYP/6-311++G(d,p), B3LYP/6-311+G(d), B3LYP/6-31+G(d) metoduyla hesaplanan skala faktörleri sırasıyla M1 için 0,9625, 0,9595 ve 0,9561, M2 için 0,9645, 0,9616 ve 0,9580, M3 için 0,9681, 0,9651 ve 0,9996, M4 için 0,9656, 0,9626 ve 0,9594 olarak hesaplandı.

Her bir normal mod üzerindeki iç koordinatların izdüşümü % bağlı ağırlıkları belirlemek yoluyla Gaussian 03W programı ile hesaplandı (Frisch et al., 2003). Bir normal modtaki iç koordinatların katkılarını belirlemek için “freq=internal” anahtar kelimesi kullanıldı. B3LYP/6-31G(d) Frekans hesaplama sonuçları kullanılarak hesaplanan bu ağırlıklar bir normal mod koordinat analizinde elde edilen potansiyel enerji dağılımlarına benzerdir.

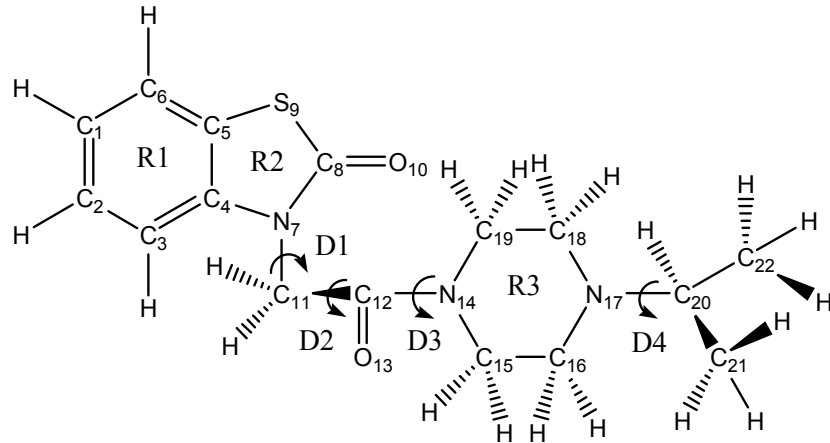
Bazı termodinamik parametreler ve atomik yük, moleküler polarizebilite ve dipol moment gibi bazı moleküler özellikler DFT(B3LYP) metodu ve STO-3G, 3-21G, 6-31G(d), 6-31+G(d), 6-31G(d,p), 6-311G(d), 6-311+G(d), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setleri ile hesaplandı.

Moleküler konformasyon hesaplamaları Gaussian 03W (Frisch, et al., 2003) ve Spartan 08 (Shao, et al., 2006) programı ile yapılırken diğer bütün hesaplamalar Gaussian 03W (Frisch et al., 2003) programı ve HP xw9300 Workstation AMD Opteron 252/2x2.59

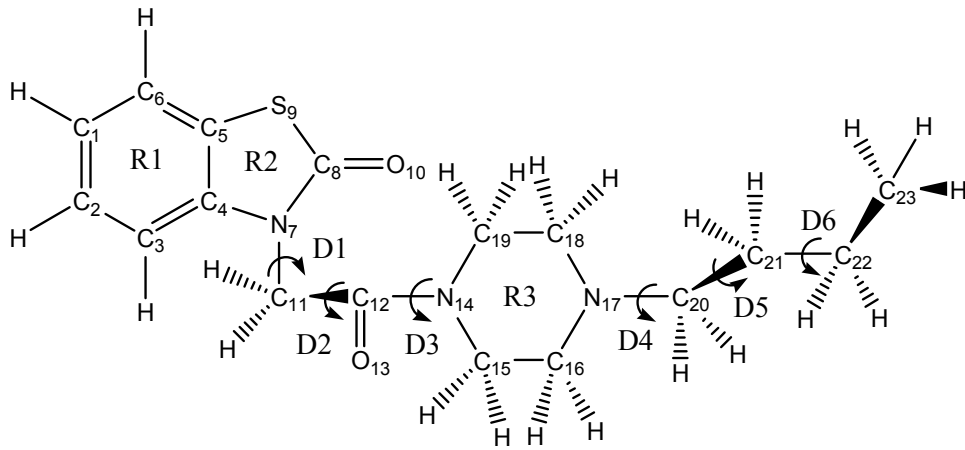
GHz (2 GB Ram) ve HP xw9400 Workstation Dual core AMD Opteron(tm) Processor 2216 2.40 GHz (32 GB Ram) bilgisayarları kullanılarak yapıldı. Hesaplanan infrared dalga sayıları GaussView 3.0 programının animasyon özelliği yardımıyla belirlendi (Dennington, et al., 2003).



Şekil 8.1. M1-4 Moleküllerinin dihedral açıları ve atom numaralı açık formülleri.

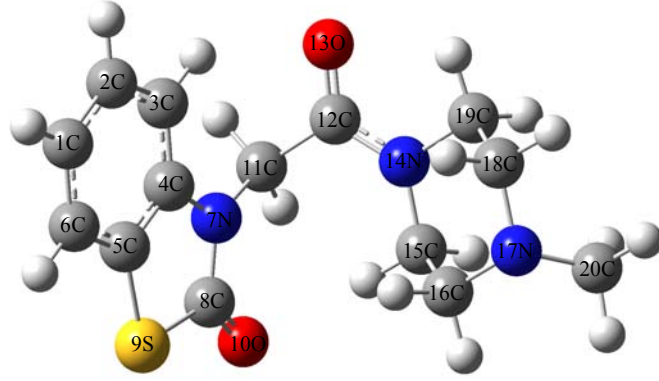


3-(2-(4-Isopropilpiperazin-1-il)-2-oksoetil)benzo[d]tiyazol-2(3H)-on
(M3)

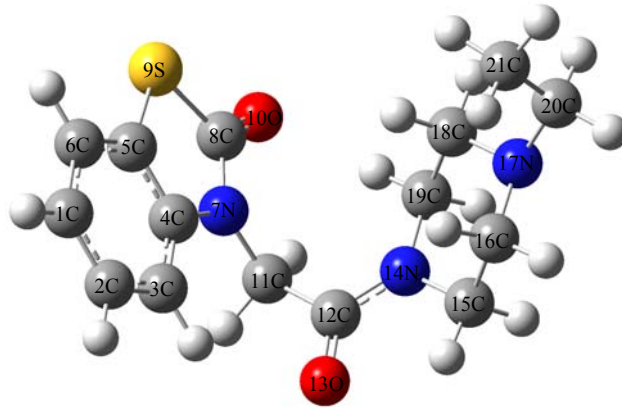


3-(2-(4-Bütülpiperazin-1-il)-2-oksoetil)benzo[d]tiyazol-2(3H)-on
(M4)

Şekil 8.1. Devamı.

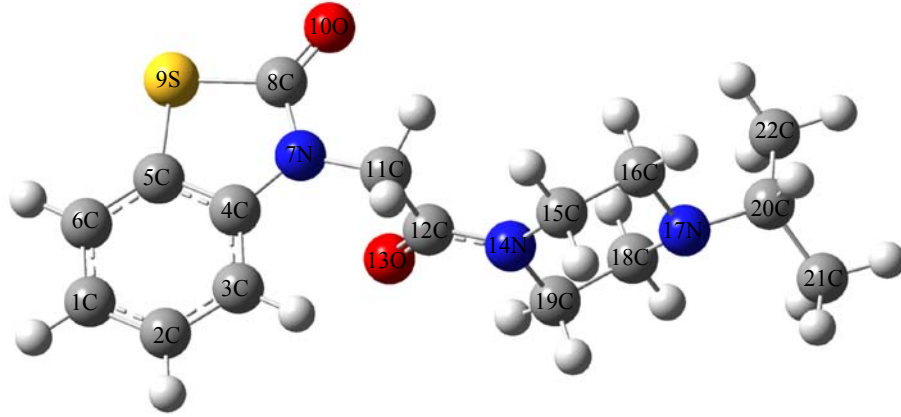


M1

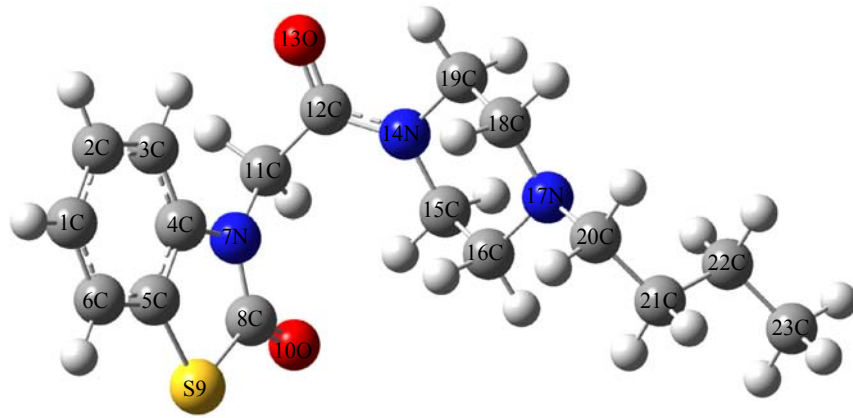


M2

Şekil 8.2. M1-4 Moleküllerinin B3LYP/6-311++G(d,p) ile optimize edilmiş atom numaralı geometrik yapıları.



M3



M4

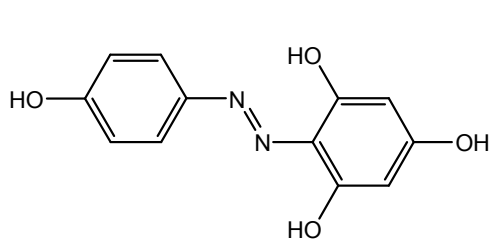
Şekil 8.2. Devamı.

8.3. Absorbsiyon Spektroskopisi Çalışmalarında Deneysel Yöntem

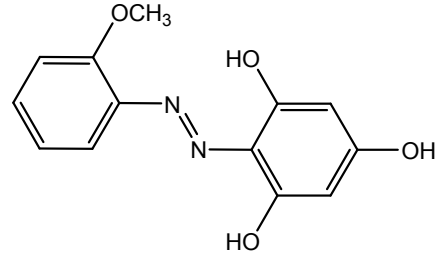
Bu çalışmada incelenen azo boyar moleküllerin IUPAC adları ve şekilleri Çizelge 8.2 ve Şekil 8.3'te görülmektedir. İncelenen moleküller, Azo1, Azo2 (Yıldırım, 2007), Azo3, Azo4 (Aksu, 2007), Azo5, Azo6 (Sev Lekesiz, 2004) literatürde belirtildiği gibi sentezlendi ve yapıları aydınlatıldı. Moleküller yeni saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı. Kullanılan çözücüler % 99,9 spektroskopik saflıkta olup Sigma-Aldrich'ten alındı (Bkz. Şekil 8.4). Çözeltiler 5×10^{-4} M olarak hazırlandı. 1 cm kalınlığa sahip kuartz hücre içerisindeki örneklerin elektronik spektrumları UV-2550 Shimadzu UV-vis Spectrophotometer ile oda sıcaklığında ölçüldü.

Çizelge 8.2. Çalışılan azo boyar moleküllerin IUPAC adları ve tezde kullanılan kısaltmaları.

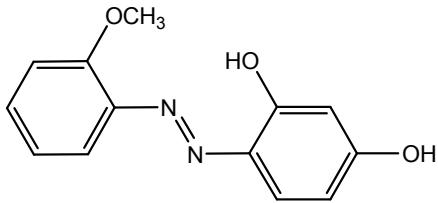
Moleküller	Kısaltmalar
2-((4-Hidroksifenil)diazenil)benzen-1,3,5-triol	Azo1
2-((2-Metoksifenil)diazenil)benzen-1,3,5-triol	Azo2
4-((2-Metoksifenil)diazenil)benzen-1,3-diol	Azo3
4-((4-Hidroksifenil)diazenil)benzen-1,3-diol	Azo4
4-((2-Hidroksifenil)diazenil)benzen-1,3-diol	Azo5
4-((2-Nitrofenil)diazenil)benzen-1,3-diol	Azo6



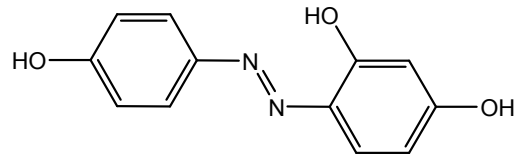
2-((4-Hidroksifenil)diazenil)benzen-1,3,5-triol
(Azo1)



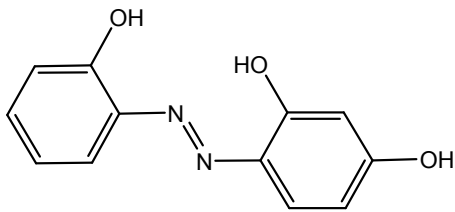
(2-((2-Metoksifenil)diazenil)benzen-1,3,5-triol
(Azo2)



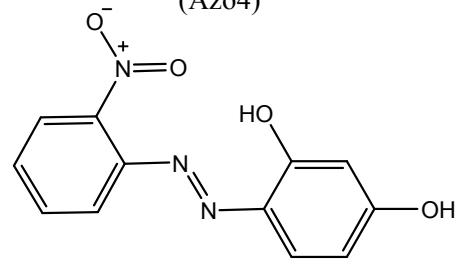
4-((2-Metoksifenil)diazenil)benzen-1,3-diol
(Azo3)



4-((4-Hidroksifenil)diazenil)benzen-1,3-diol
(Azo4)

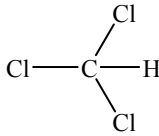
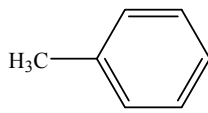
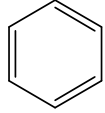
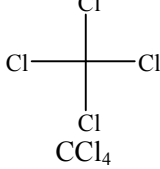
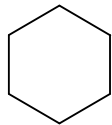

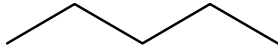
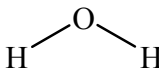
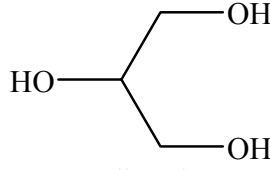
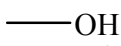
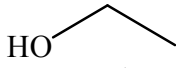
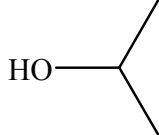
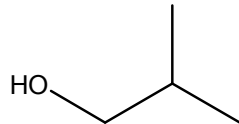
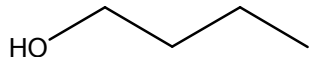
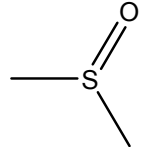
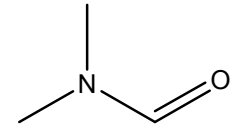
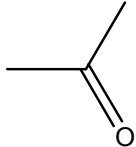
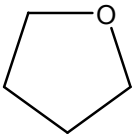
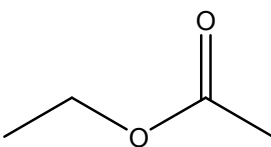
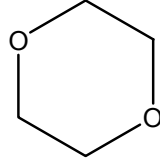
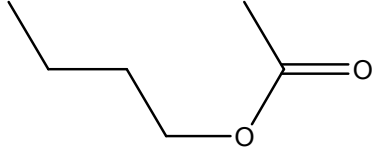


4-((2-Hidroksifenil)diazenil)benzen-1,3-diol
(Azo5)



4-((2-Nitrofenil)diazenil)benzen-1,3-diol
(Azo6)

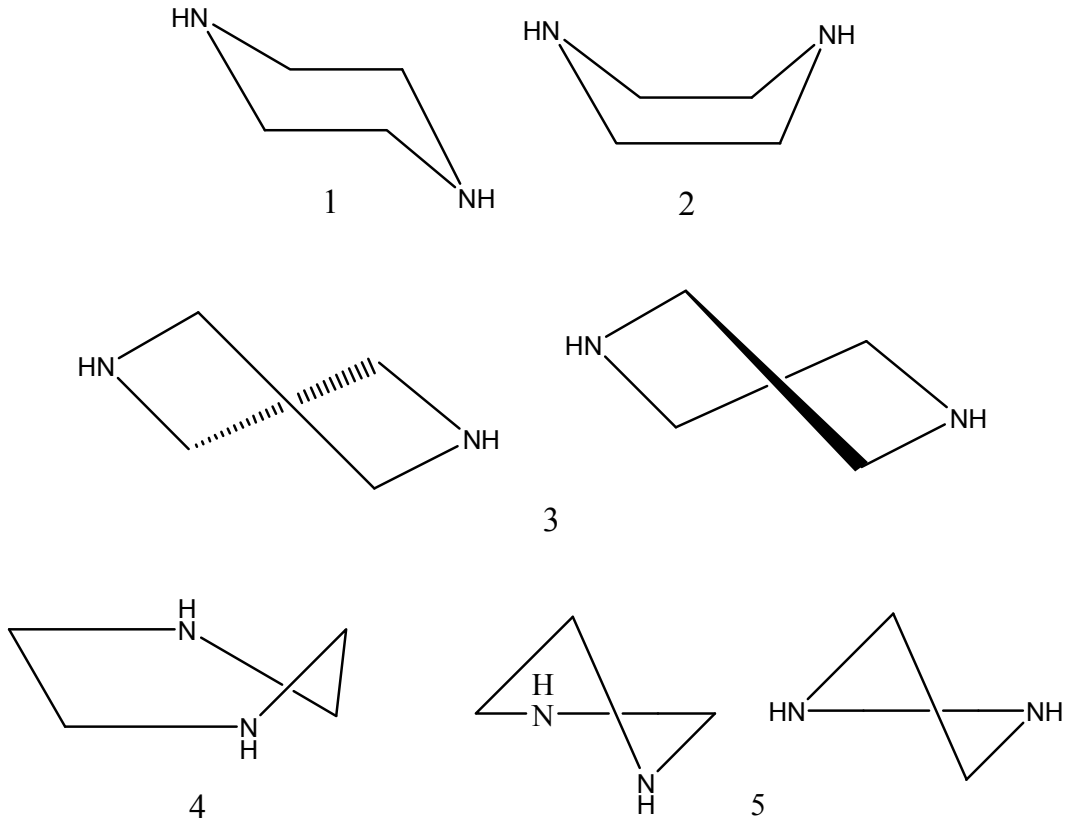
Şekil 8.3. Azo boyar moleküllerin açık formülleri.

Polar olmayan çözücüler			
 Kloroform	 Toluen	 Benzen	 CCl ₄
 Sikloheksan	 n-Hekzan	 n-Pentan	
Polar protik çözücüler			
 Su	 Gliserol	 Metanol	 Etanol
 2-Propanol	 2-Metil-1-propanol	 1-Butanol	
Polar aprotik çözücüler			
 Dimetilsülfoksit	 N,N-dimetilformamit	 Aseton	 Tetrahidrofuran
 Etil asetat	 1,4-Dioksan	 Bütül asetat	

Şekil 8.4. Kullanılan çözücülerin formülleri.

VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA
9. BENZOTİYAZOLON TÜREVİ MOLEKÜLLERİN KONFORMASYONEL
KARARLILIĞI

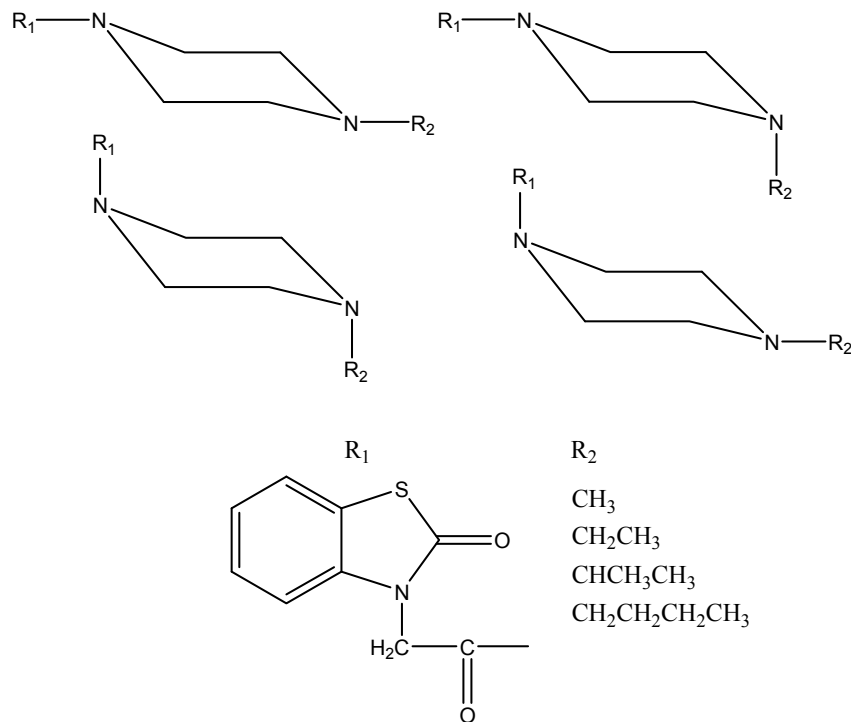
Piperazin molekülü “sandalye (1), kayık (2) kıvrık veya kıvrık-kayık (3) zarf veya yarı-sandalye (4 ve 5)” konformasyonlarında bulunabilen bir moleküldür (Bkz. Şekil 9.1).



Şekil 9.1. Piperazin molekülünün olası konformasyonları.

Sandalye şekli bu konformasyonlar arasında en kararlı yapıdır. Hendrickson sandalye-sandalye dönüşümünde en kararlı yapının yarı-sandalye formlarından birisi olacağını önerdi (Şekil 9.1’de gösterilen 5 konformerleri) (Lett, et al., 1970; Hendrickson, 1961). Diğer konformasyon yapıları yüksek enerjilerinden dolayı hesaplamalarda dikkate

alınmadı. M1-4 Moleküllerinin konformasyon çalışmalarında belirlenen bütün konformer yapılarda piperazin halkası sandalye konformasyonuna sahiptir. Kayık, zarf veya kıvrık kayık konformasyonlarına sahip konformer yapılar yüksek enerjilerinden dolayı dikkate alınmadı.



Şekil 9.2. Piperazin molekülünün sandalye konformasyonunun N-H (ve N-R) grubunun konumuna göre konformasyonları ve M1-4 moleküllerinin süstitüentleri.

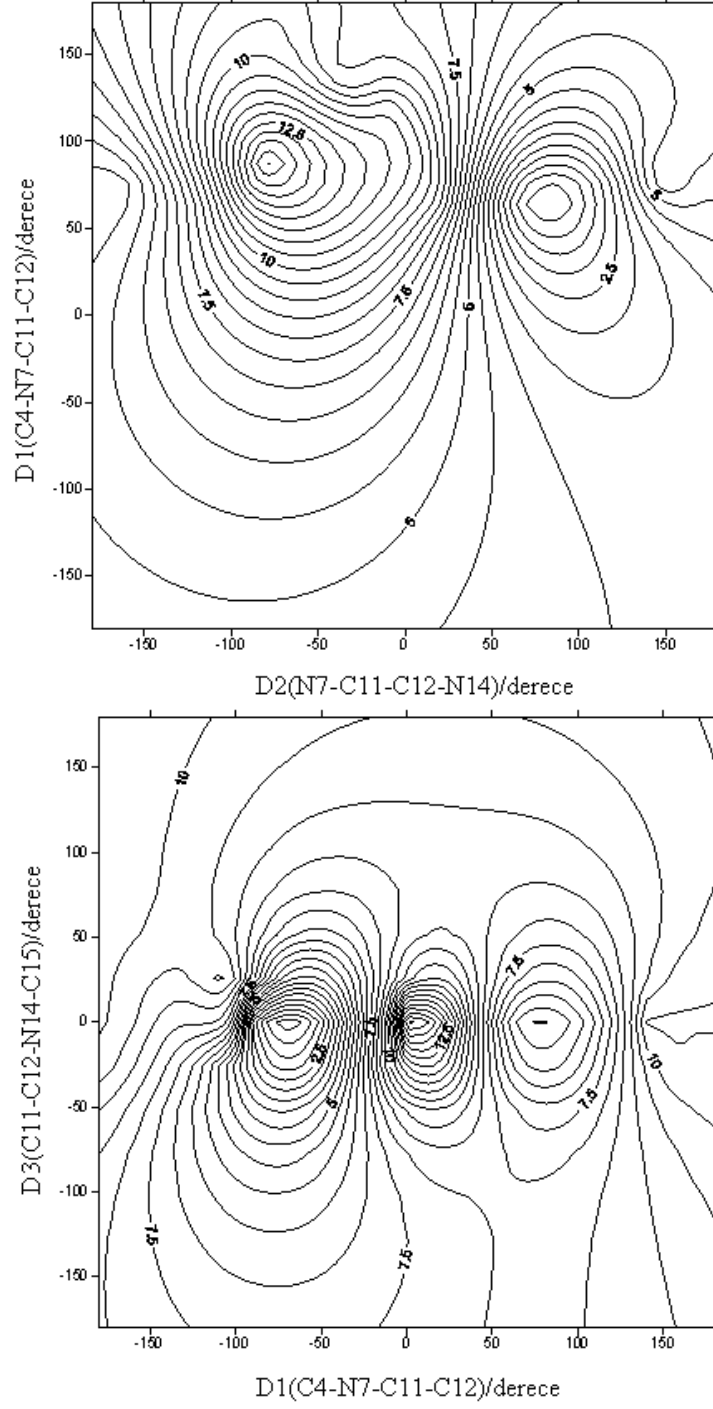
Piperazin N-H veya N-C gruplarının aksel veya ekvatoryal konumda bulunabileceği olası dört sandalye konformasyonuna sahip olabilen bir moleküldür (Bkz. Şekil 9.2). Brouwer, B3LYP/6-31G(d) ve B3LYP/6-31G(d) metodlarını kullanarak hesapladığı 1-fenilpiperazin molekülünün nötr ve radikal katyonunda N-H grubunun aksel veya ekvatoryal konumda olduğu iki konformasyonu için bazı geometrik parametreleri rapor etti ve 1-fenilpiperazinin radikal katyonu için N-H grubunun aksel konumda olduğu yapının daha düşük enerjili kararlı yapı olduğunu gösterdi (Brouwer, 1997). Fenilpiperazinlerin ve benzer bileşiklerin kristal yapılarında piperazin halkasının fenil süstitüentinin ekvatoryal konumda bulunduğu

gözlendi (Allen, et al., 1991). NMR çalışmalarında da piperazin halkasının N atomu üzerindeki süstitüentlerin ekvatoryal konumda yer aldığı gözlendi. Hidrojenden daha ağır süstitüentler N atomu üzerindeki bağ yapmamış elektron çiftlerini eksenel konumda olmaya zorlayarak ekvatoryal konumda bulunurlar (Lett, et al., 1970). 1-Fenilpiperazin molekülünde fenil grubunun ekvatoryal konumda ve N-H grubunun eksenel ve ekvatoryal konumda bulunduğu konformasyonların geometrik yapılarının *ab initio* HF metodu ile optimizasyonları sonucunda eksenel N-H konformasyonunun daha düşük enerjili olduğu rapor edilmiştir (Alver, et al., 2007).

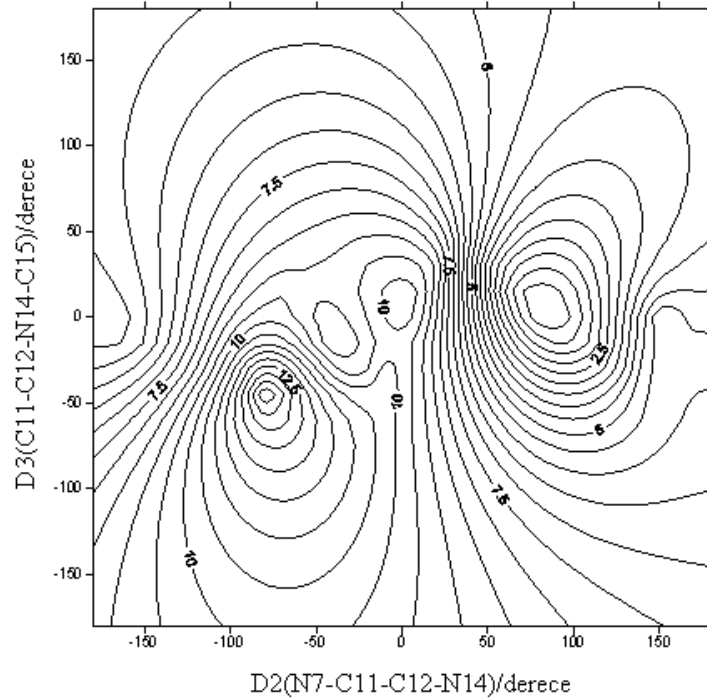
Benzotiyazon halkası ise düzlemsel moleküler geometriye sahiptir (El-Azhary, 1999; Aydın, et al., 2003).

9.1. M1 Molekülünün Konformasyonel Kararlılığı

Şekil 8.1’de gösterilen D1 (C4-N7-C11-C12), D2 (N7-C11-C12-N14), D3 (C11-C12-N14-C19) dihedral açıları ve piperazin halkasına N17 atomundan bağlı metil (CH₃) grubunun konumu (Çizelge 9.1’de D4 (C19-C18-N17-C20) dihedral açısı olarak gösterildi.) M1 molekülünün konformasyonel kararlılığını etkileyen koordinatlardır. Bu molekülün olası konformasyonları D1 dihedral açısındaki N7-C11, D2 dihedral açısındaki C11-C12, D3 dihedral açısındaki C12-N14 bağlarına ve metil grubunun piperazin halkasına ekvatoryal ya da eksenel konumda bulunmasına bağlıdır. M1 Molekülü her bir dihedral açısı için üç dönme eksenine sahiptir: böylece $3^3=27$ farklı konformasyona sahip olabileceği düşünülebilir. Bununla birlikte metil grubunun eksenel ve ekvatoryal konumda bulunabileceği göz önüne alınırsa M1 molekülü $27 \times 2=54$ farklı konformasyona sahip olabilir. M1 Molekülünün potansiyel enerji yüzeyleri (PES) D1, D2 ve D3 dihedral açılarının teorinin HF/3-21G seviyesinde 0°-360° açı aralığında 10°’lik adımlarla döndürülmesiyle elde edildi ve Şekil 9.3’te gösterildi. M1 için PES üzerinde 7 farklı konformasyonel minimum görülmektedir. M1 Molekülünün konformer yapılarını elde etmek için, dihedral açıların tarama işlemi açıların her bir sabitlenmiş değerinde uygulanırken, diğer bütün geometrik parametreler HF/3-21G metodu ile optimize edildi. Şekil 9.4’te görüldüğü gibi N7-C11 bağının rotasyonu (D1 dihedral açısı) yaklaşık olarak 70° ve 290°’de iki minimum göstermektedir. C11-C12 Bağının (D2 dihedral açısı) rotasyonu ise yaklaşık olarak 70°, 180° ve 310°’de üç minimum vermektedir. Bu minimum enerjili yapılardan 310°’ye karşılık gelen yapının enerjisi diğer yapıların enerjilerine oranla çok yüksek olduğundan dolayı bu moleküler yapı konformasyon işlemlerinden olan rotasyon çalışmalarında dikkate alınmadı. C12-N14 Bağının (D3 dihedral açısı) rotasyonu sonucunda ise 180°’de keskin bir minimum görülmektedir.

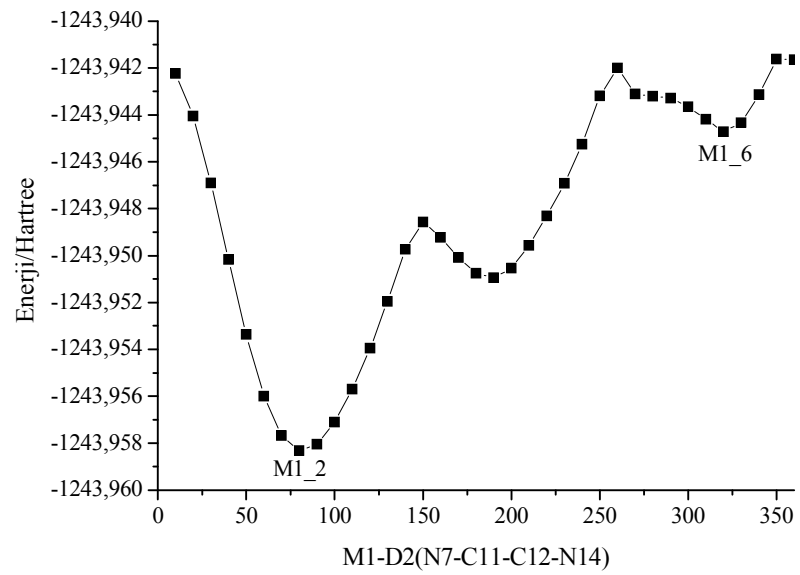
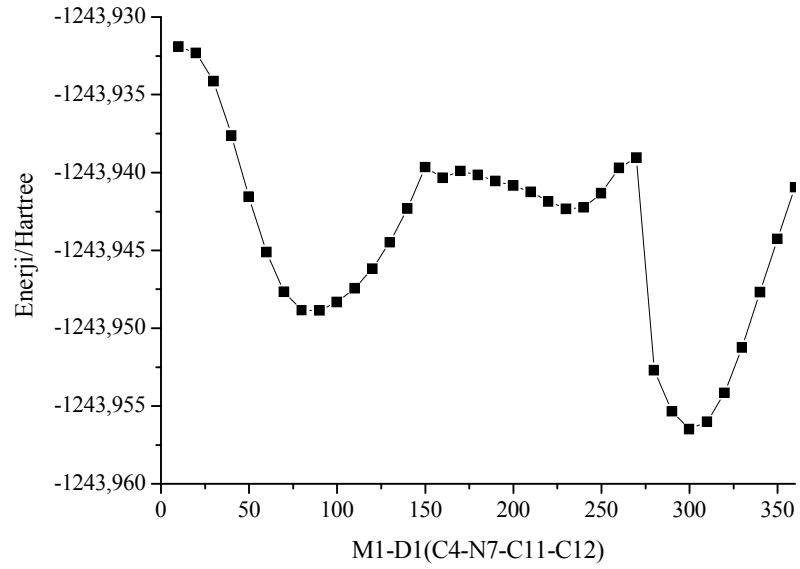


Şekil 9.3. M1 Molekülünün D1, D2 ve D3 dihedral açılara göre HF/3-21G metoduyla hesaplanan potansiyel enerji yüzeyleri (PES).

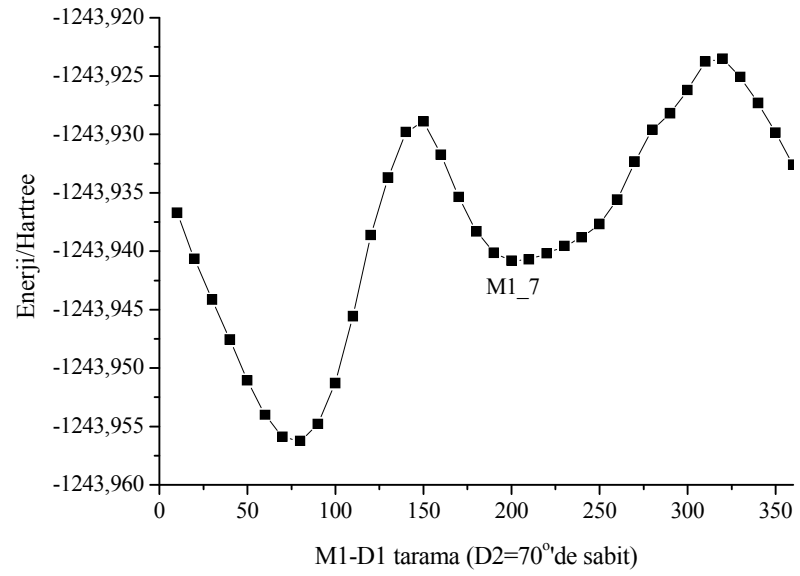
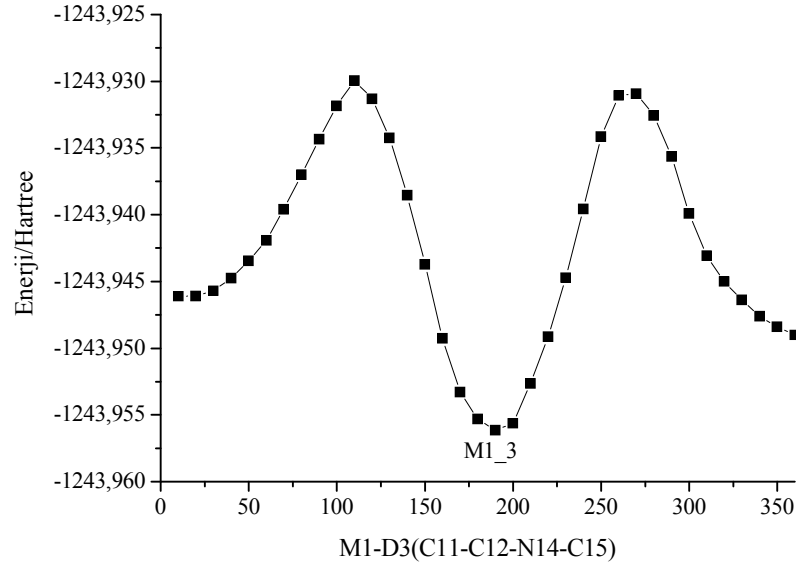


Şekil 9.3. (Devamı.)

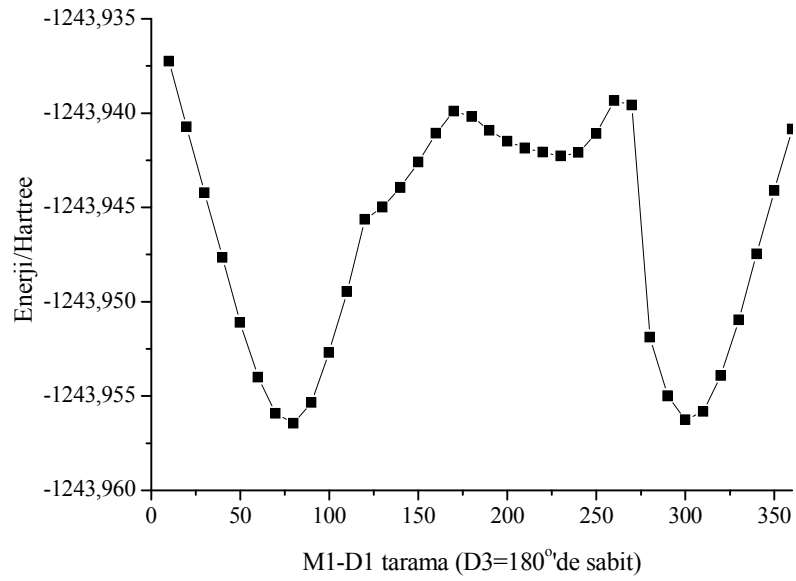
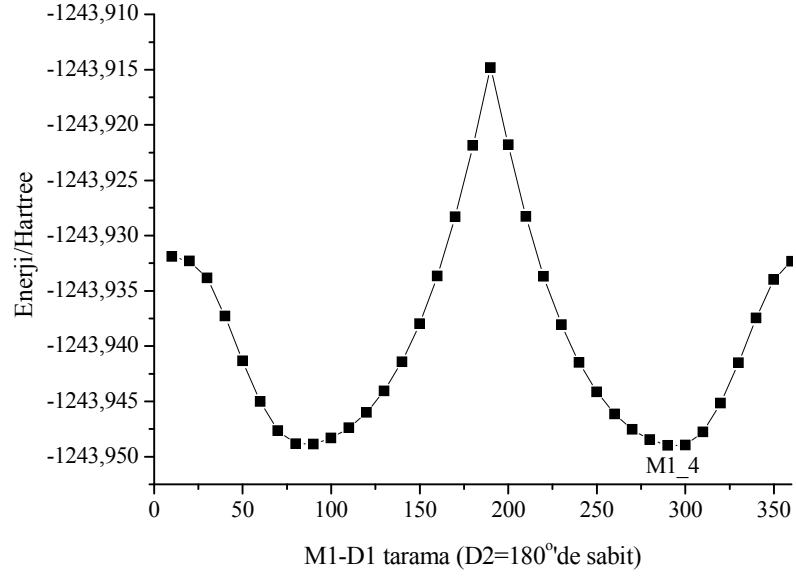
Moleküldeki D1, D2 ve D3 dihedral açlarına bağlı N17-C11-C12-N14 zincirinin özellikle amit (CH_2CO) grubundan dolayı molekülün konformasyonel kararlılığını ve titreşim frekanslarını ve diğer moleküler özelliklerini değiştirebileceği açıkça görülmektedir. Buna bağlı olarak, C12-N14 bağının (D3 dihedral açısı) serbest rotasyonu 180° 'de keskin bir minimum verdiği için diğer dihedral açıların serbest rotasyonu D3 dihedral açısının kendi düzlemine 180° 'lik başlangıç açısıyla sınırlandırılarak hesaplandı. Şekil 9.4'ten görüldüğü gibi, $D2=70^\circ$ 'de sabit iken D1'in rotasyonu sonucunda 70° ve 190° 'de iki minimum elde edildi. $D2=180^\circ$ 'de sabit iken D1'in rotasyonu sonucunda 70° ve 290° 'de enerjileri yaklaşık olarak eşit (70° 'ye karşılık gelen yapı için $E=-1243,94883665$ Hartree; 290° 'ye karşılık gelen yapı için $E=-1243,94894966$ Hartree) iki minimum elde edildi. Bu iki yapı birbirinin izomeri durumundadır. $D3=180^\circ$ 'de Sabit iken D1'in rotasyonu 70° ($E=-1243,95644642$ Hartree) ve 290° 'de ($E=-1243,95625804$ Hartree) iki minimum vermiştir (1 Hartree=627.5095 kcal/mol). Optimize edilmiş enerji değerlerinden bu iki yapının da birbirinin izomeri durumunda olduğu görülmektedir.



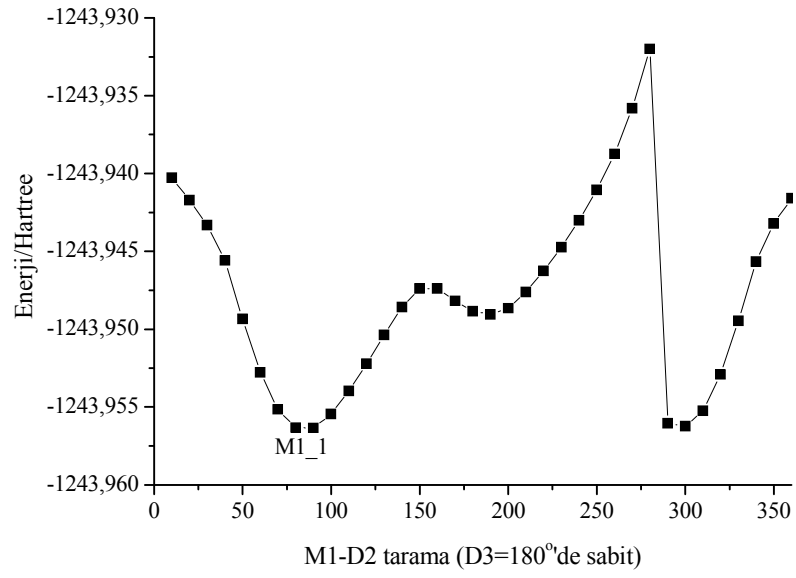
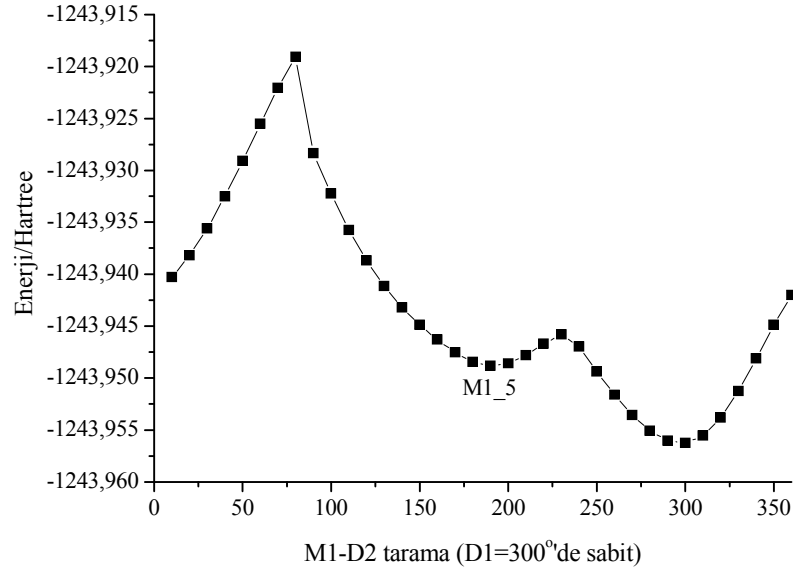
Şekil 9.4. D1, D2 ve D3 dihedral açıları etrafında M1 molekülü için teorinin HF/3-21G seviyesinde hesaplanan potansiyel enerji eğrileri.



Şekil 9.4. (Devamı.)



Şekil 9.4. (Devamı.)



Şekil 9.4. (Devamı.)

D1=300°'de sabit iken D2'in rotasyonu sonucunda 180° ve 290°'de belirgin iki minimum görülmektedir. D3=180°'de sabit iken D2'nin rotasyonu ile M1'in 80°, 180° ve 290°'de üç minimuma sahip olduğu görülmektedir. 80°'ye Karşılık gelen moleküler yapının enerjisi (E=-1243,95634200 Hartree) bu yapının 290°'ye karşılık gelen yapının izomeri olduğunu göstermektedir (E=-1243,95624041 Hartree). Bulunan bütün konformer yapılar potansiyel enerji eğrileri üzerinde gösterilmiştir (Bkz. Şekil 9.4). Diğer minimumlara karşılık gelen yapılar bu konformer yapıların izomerleri olan yapılardır. Bu konformerlerin HF/3-21G metodu ile optimize edilmiş geometrik yapıları Şekil 9.5'te görülmektedir ve dihedral açıları, toplam enerjileri, bağıl enerjileri ve dipol momentleri Çizelge 9.1'de listelenmiştir. M1_1 Konformerinin en kararlı form olduğu Çizelge 9.1'den görülmektedir. Buna göre, bu çalışmada M1 molekülünün moleküler yapısını tayin etmek ve infrared spektrumunu incelemek için M1_1 konformer yapısı odak alındı ve hesaplamalarda başlangıç yapısı olarak kullanıldı. Bu konformerin D3 dihedral açısı ideal *trans* değerinden 2,6° sapma gösterirken D4 dihedral açısı -79,9° ile metil grubunun piperazin halkasına eksenel konumda bağlı olduğunu gösterir.

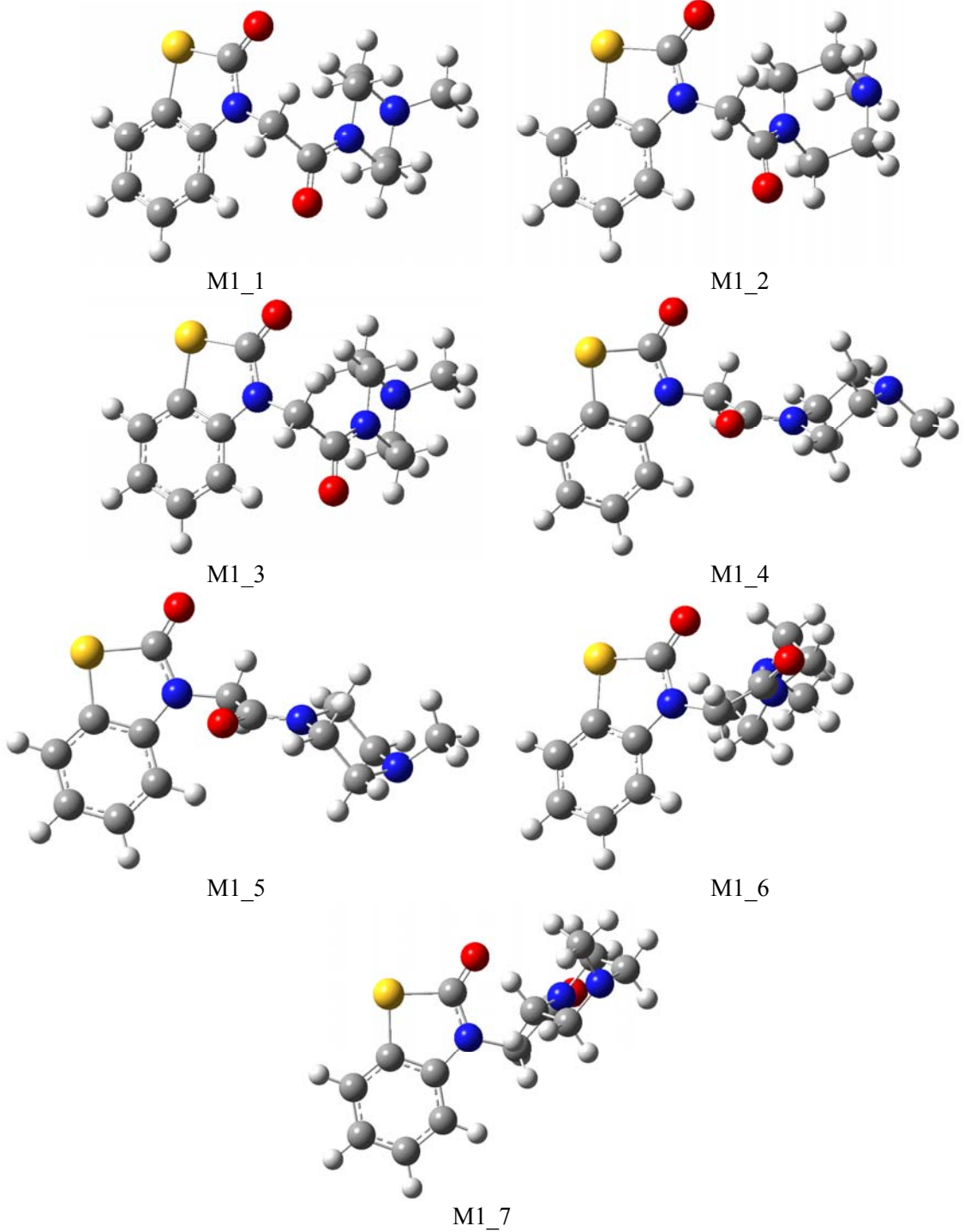
Çizelge 9.1. M1 Molekülünün potansiyel enerji yüzeylerine (PES) göre belirlenen konformerlerinin HF/3-21G metodu ile optimize edilmiş (Gaussian 03W ile) yapıların dihedral açıları, enerjileri ve dipol momentleri.

M1 Konformerleri	D1(°)	D2(°)	D3(°)	D4(°)	E_T	ΔE	μ
M1_1	68,1	73,4	-177,4	-79,9	-1243,95650912	0,000	1,51
M1_2	67,6	71,7	2,0	-79,7	-1243,95633546	0,109	2,43
M1_3	68,2	73,4	-177,5	-80,1	-1243,95630912	0,126	1,51
M1_4	-74,8	-178,9	3,6	-79,9	-1243,94906512	4,671	6,41
M1_5	-74,8	-178,5	178,5	-80,2	-1243,94895856	4,738	5,34
M1_6	138,4	-49,0	-16,4	-78,8	-1243,94272187	8,652	7,07
M1_7	-135,9	48,2	12,4	-78,8	-1243,94238608	8,862	6,62

D1=C4-N7-C11-C12; D2=N7-C11-C12-N14; D3=C11-C12-N14-C19;

D4=C19-C18-N17-C20

ΔE = Bağıl enerji (kcal/mol); μ = Dipol moment (Debye); E_T = Toplam enerji (Hartree)



Şekil 9.5. M1 Molekülünün potansiyel enerji yüzeylerine (PES) göre belirlenen konformer yapılarının HF/3-21G metodu ile optimize edilmiş geometrik yapıları.

9.2. M2 Molekülünün Konformasyonel Kararlılığı

Şekil 8.1’de gösterilen M2 molekülünün D1 (C4-N7-C11-C12), D2 (N7-C11-C12-N14), D3 (C11-C12-N14-C19) ve D4 (C18-N17-C20-C21) dihedral açıları molekülünün konformasyonel kararlılığını etkileyen koordinatlardır. Bununla birlikte etil (CH₂CH₃) grubunun piperazin halkasına bağlanma konumu da (eksenel veya ekvatoryal) konformasyonel kararlılığı etkileyen bir faktördür. D4 Dihedral açısı etil grubunun konumunu gösteren açıdır. Bu molekülün olası konformasyonları D1 dihedral açısındaki N7-C11, D2 dihedral açısındaki C11-C12, D3 dihedral açısındaki C12-N14 ve D4 dihedral açısındaki N17-C20 rotasyon bağlarının moleküle sağladığı esnekliğe bağlıdır. M2 Molekülü her bir dihedral açı için üç dönme eksenine sahiptir: böylece 3⁴=81 farklı konformasyona sahip olması olasıdır. M2 Molekülünün HF/3-21G metodu ile serbest rotasyon bağları etrafında döndürülerek konformasyon analizi uygulanması sonucunda 17 farklı konformer yapı elde edildi. Bu konformerlerin HF/3-21G metodu ile optimize edilmiş geometrik yapıları Şekil 9.6’da görülmektedir ve dihedral açıları, toplam enerjileri, bağlı enerjileri ve dipol momentleri Çizelge 9.2’de listelenmiştir. M2_1 Konformer yapısının en kararlı form olduğu Çizelge 9.2’de verilen enerji değerlerinden görülmektedir. Buna göre, bu çalışmada M2 molekülünün moleküler yapısını incelemek ve infrared spektrumunu analiz etmek için M2_1 konformer yapısı odak alındı ve yapılacak hesaplamalarda başlangıç yapısı olarak kullanıldı. Bu konformerin D3 dihedral açısı ideal *cis* değerinden 0,9° sapma göstermektedir. D4 Dihedral açısı 67,4° ile metil grubunun piperazin-CH₂ düzlemine ekstenel konumda bağlı olduğunu gösterirken, C-C-N-CH₂ dihedral açısı (164,4°; -164,4°) etil grubundaki CH₂’nin piperazine ekvatoryal konumda bağlı olduğunu göstermektedir.

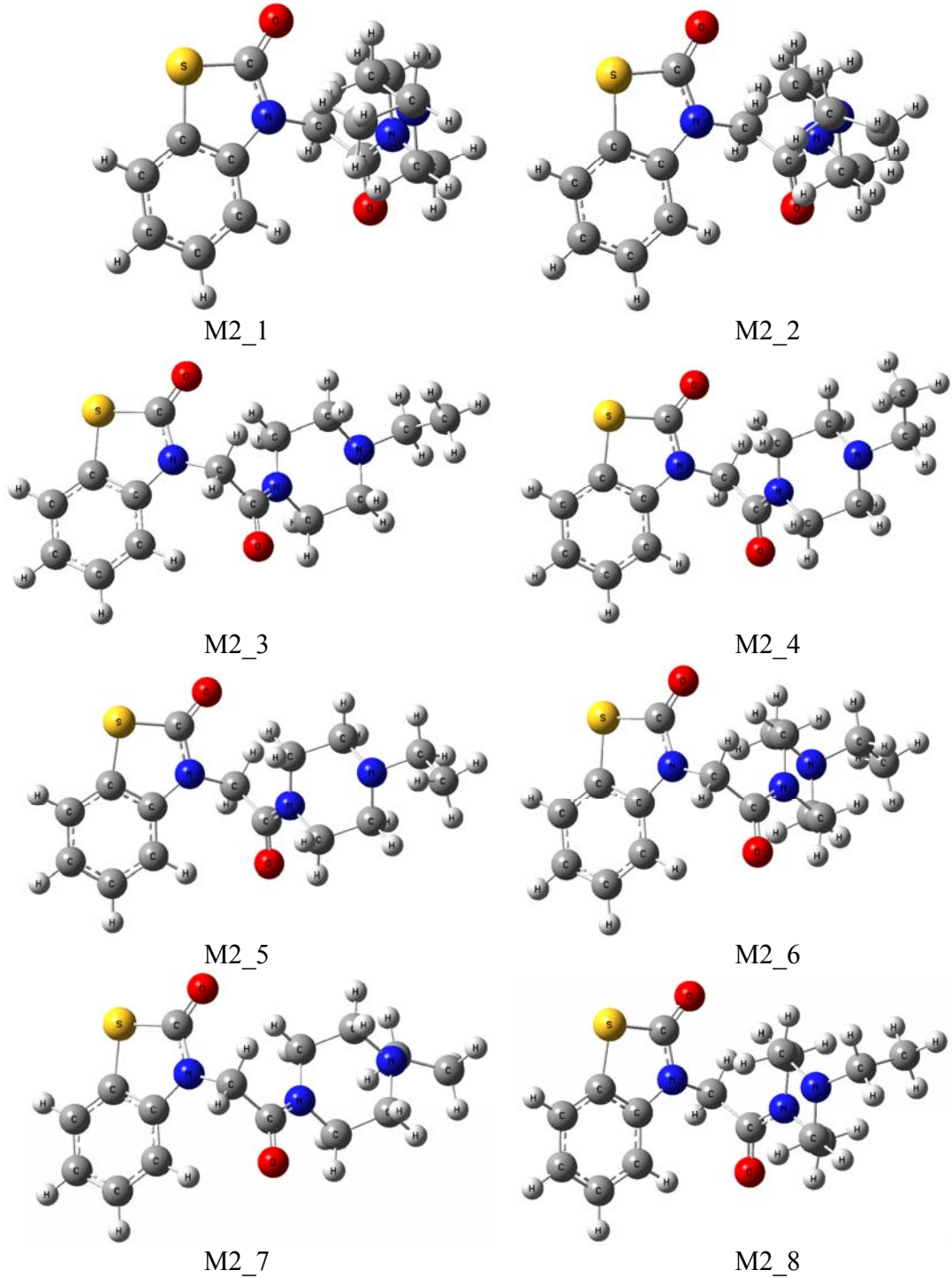
Çizelge 9.2. M2 Molekülünün HF/3-21G metodu ile hesaplanan konformer yapıların dihedral açıları, toplam enerjileri, bağıl enerjileri ve dipol momentleri.

M2							
Konformerleri	D1(°)	D2(°)	D3(°)	D4(°)	E_T	ΔE	μ
M2_1	-67,8	-74,5	-0,9	67,4	-1282,89243	0,0000	2,62
M2_2	-67,6	-74,1	-0,7	-161,2	-1282,89221	0,1381	2,62
M2_3	67,6	73,2	2,6	67,4	-1282,89218	0,1569	1,32
M2_4	-67,4	-72,6	178,3	-161,3	-1282,89201	0,2636	1,32
M2_5	-67,3	-72,7	178,3	-70,2	-1282,89199	0,2761	1,29
M2_6	67,9	74,4	1,8	-151,9	-1282,88845	2,4975	1,34
M2_7	67,2	72,4	1,4	152,4	-1282,88824	2,6293	2,47
M2_8	-67,9	-74,5	-0,8	-76,0	-1282,88635	3,8153	1,77
M2_9	-67,4	-72,8	178,0	-75,9	-1282,88614	3,9470	2,31
M2_10	-73,8	-78,2	5,4	67,2	-1282,88525	4,5055	4,67
M2_11	73,9	178,2	179,3	152,1	-1282,88096	7,1975	5,80
M2_12	74,0	178,1	-5,7	74,2	-1282,88085	7,2666	4,83
M2_13	73,6	178,5	179,6	-76,5	-1282,87897	8,4463	5,77
M2_14	73,4	178,1	-4,3	-76,0	-1282,87882	8,5404	5,35
M2_15	-137,8	49,8	-171,5	-161,3	-1282,87819	8,9357	6,71
M2_16	137,4	-49,6	-14,9	-162,2	-1282,87813	8,9734	6,78
M2_17	-135,3	47,9	14,2	-161,5	-1282,87762	9,2934	7,16

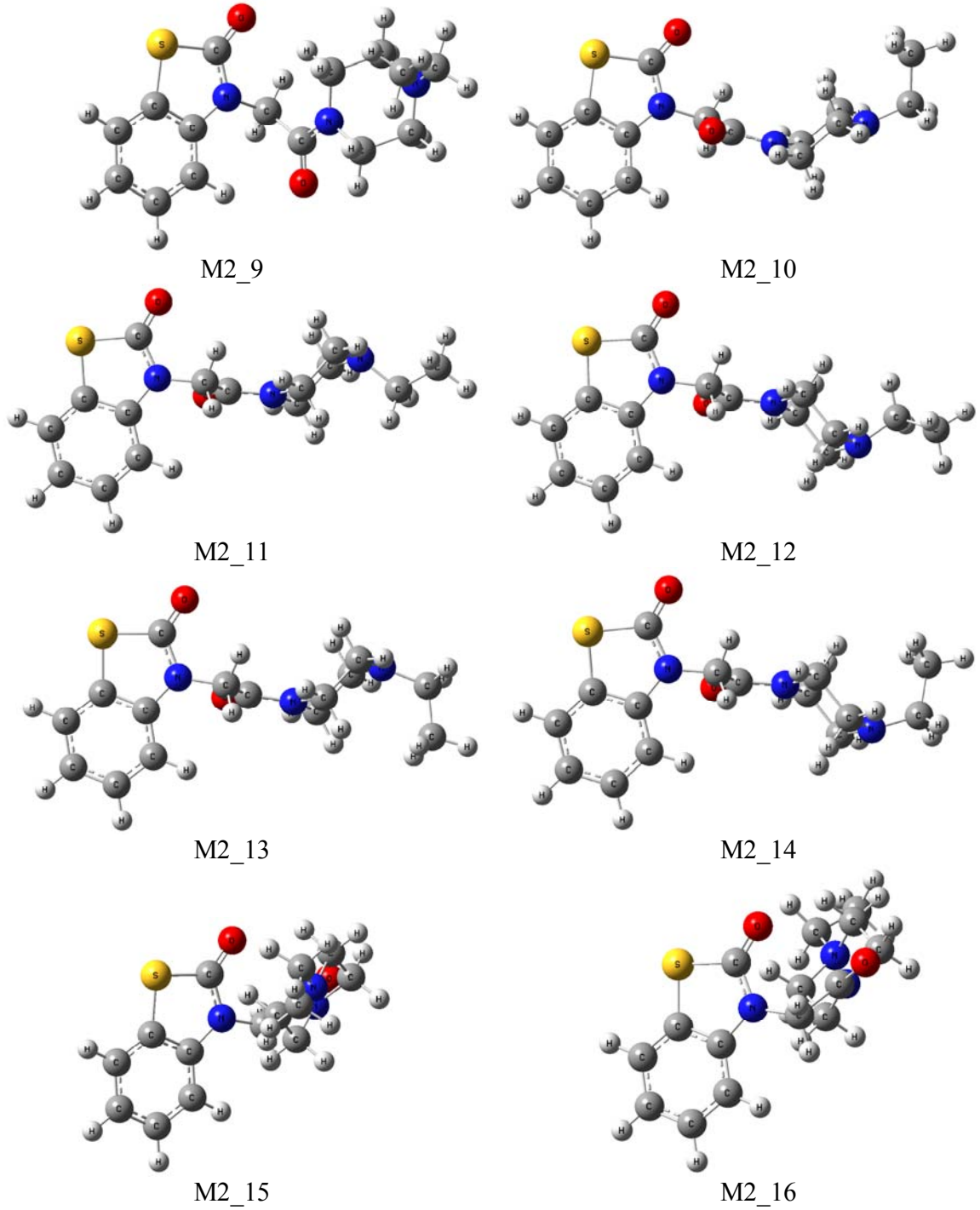
D1=C4-N7-C11-C12; D2=N7-C11-C12-N14; D3=C11-C12-N14-C19;

D4=C18-N17-C20-C21

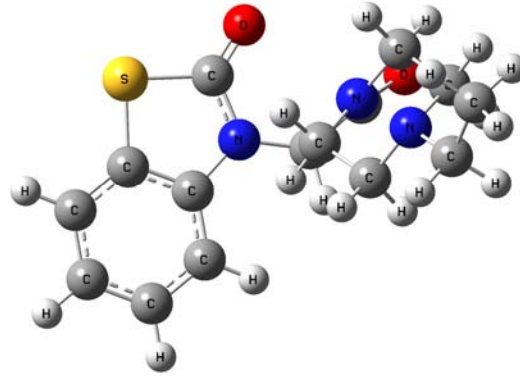
E_T =Toplam enerji (Hartree); ΔE = Bağıl enerji (kcal/mol); μ =Dipol moment (Debye)



Şekil 9.6. M2 Molekülünün konformer yapılarının HF/3-21G metodu ile optimize edilmiş geometrik yapıları.



Şekil 9.6. (Devamı.)



M2_17

Şekil 9.6. (Devamı.)

9.3. M3 Molekülünün Konformasyonel Kararlılığı

Şekil 8.1’de gösterilen M3 molekülünün D1 (C4-N7-C11-C12), D2 (N7-C11-C12-N14), D3 (C11-C12-N14-C19) ve D4 (C18-N17-C20-C21) dihedral açıları molekülünün konformasyonel kararlılığını etkileyen koordinatlarıdır. Bununla birlikte iso-propil (CHCH₃CH₃) grubunun piperazin halkasına bağlanma konumu da (eksenel veya ekvatoryal) konformasyonel kararlılığı etkileyen bir faktördür. D4 Dihedral açısı iso-propil grubunun konumunu belirleyen açıdır. Bu molekülün olası konformasyonları D1 dihedral açısındaki N7-C11, D2 dihedral açısındaki C11-C12, D3 dihedral açısındaki C12-N14 ve D4 dihedral açısındaki N17-C20 rotasyon bağlarının moleküle sağladığı esnekliğe bağlıdır. M3 Molekülü her bir dihedral açı için üç dönme eksenine sahiptir: böylece $3^4=81$ farklı konformasyona sahip olması olasıdır. M3 Molekülünün HF/3-21G metodu ile serbest rotasyon bağları (N7-C11, C11-C12, C12-N14 ve N17-C20) etrafında döndürülerek konformasyon analizi uygulanması sonucunda 2 farklı konformer yapı elde edildi. M3 Molekülünün konformer sayısının azlığının nedeni piperazine bağlı olan iso-propil grubunun molekülün esnekliğini büyük ölçüde azaltması olarak düşünülebilir. Bu konformerlerin HF/3-21G metodu ile optimize edilmiş geometrik yapıları Şekil 9.7’de görülmektedir ve dihedral açıları, toplam enerjileri, bağlı enerjileri ve dipol momentleri

Çizelge 9.3'te listelenmiştir. M3_1 Konformer yapısının en kararlı form olduğu Çizelge 9.3'te verilen enerji değerlerinden görülmektedir. Buna göre, bu çalışmada M3 molekülünün moleküler yapısını incelemek ve infrared spektrumunu analiz etmek için M3_1 konformer yapısı odak alındı ve yapılacak hesaplamalarda başlangıç yapısı olarak kullanıldı. Bu konformerin D2 ve D3 dihedral açıları ideal *trans* değerinden sırasıyla 1,9° ve 0,2° sapma göstermektedir. D4 Dihedral açısı -68,5° ile metil gruplarının piperazin-CH düzlemine aksel konumda bağlı olduğunu gösterirken, C-C-N-CH dihedral açısı (164,3°; -164,3°) etil grubundaki CH'ın piperazine ekvatoryal konumda bağlı olduğunu göstermektedir.

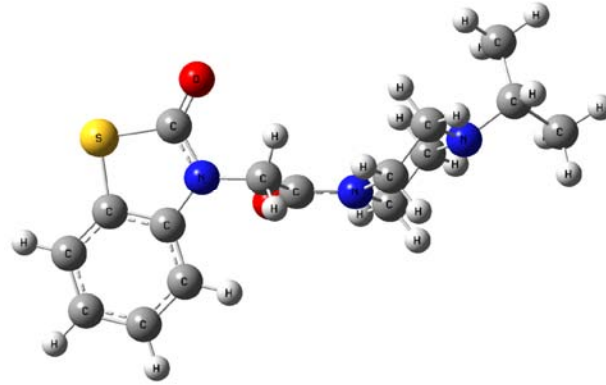
Çizelge 9.3. M3 Molekülünün HF/3-21G metodu ile hesaplanan konformer yapıların dihedral açıları, toplam enerjileri, bağıl enerjileri ve dipol momentleri.

M3							
Konformerleri	D1(°)	D2(°)	D3(°)	D4(°)	E_T	ΔE	μ
M3_1	73,9	178,1	-179,8	-68,5	-1321,70532	0,00	4,75
M3_2	-73,6	-178,2	179,5	-68,2	-1321,70481	0,32	6,19

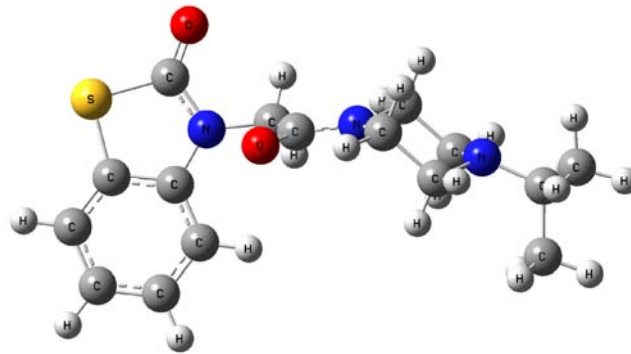
D1=C4-N7-C11-C12; D2=N7-C11-C12-N14; D3=C11-C12-N14-C19;

D4=C18-N17-C20-C21

E_T =Toplam enerji (Hartree); ΔE = Bağıl enerji (kcal/mol); μ =Dipol moment (Debye)



M3_1



M3_2

Şekil 9.7. M3 Molekülünün konformer yapılarının HF/3-21G metodu ile optimize edilmiş geometrik yapıları.

9.4. M4 Molekülünün Konformasyonel Kararlılığı

Şekil 8.1’de gösterilen M4 molekülünün D1 (C4-N7-C11-C12), D2 (N7-C11-C12-N14), D3 (C11-C12-N14-C19), D4 (C18-N17-C20-C21), D5 (N17-C20-C21-C22) ve D6 (C20-C21-C22-C23) dihedral açıları molekülünün konformasyonel kararlılığını etkileyen koordinatlardır. Bununla birlikte bütül ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) grubunun piperazin halkasına bağlanma konumu da (eksenel veya ekvatoryal) konformasyonel kararlılığı etkileyen bir faktördür. D4 dihedral açısı bütül grubunun konumunu belirleyen açıdır. Bu molekülün olası konformasyonları D1 dihedral açısındaki N7-C11, D2 dihedral açısındaki C11-C12,

D3 dihedral açısındaki C12-N14, D4 dihedral açısındaki N17-C20, D5 dihedral açısındaki C20-C21 ve D6 dihedral açısındaki C21-C22 rotasyon bağlarının moleküle sağladığı esnekliğe bağlıdır. M4 Molekülü her bir dihedral açı için üç dönme eksenine sahiptir: böylece $3^6=729$ farklı konformasyona sahip olması olasıdır. M4 Molekülünün HF/3-21G metodu ile serbest rotasyon bağları (N7-C11, C11-C12, C12-N14, N17-C20, C20-C21 ve C21-C22) etrafında döndürülerek konformasyon analizi uygulanması sonucunda 26 farklı konformer yapı elde edildi. M4 Molekülünün konformer sayısının çokluğunun nedeni piperazine bağlı olan bütül grubunun molekülün esnekliğini büyük ölçüde arttırması olarak düşünülebilir. Bu konformerlerin HF/3-21G metodu ile optimize edilmiş geometrik yapıları Şekil 9.8'de görülmektedir ve dihedral açıları, toplam enerjileri, bağlı enerjileri ve dipol momentleri Çizelge 9.4'te listelenmiştir. M4_1 Konformer yapısının en kararlı form olduğu Çizelge 9.4'te verilen enerji değerlerinden görülmektedir. Buna göre, bu çalışmada M4 molekülünün moleküler yapısını incelemek ve infrared spektrumunu analiz etmek için M4_1 konformer yapısı odak alındı ve yapılacak hesaplamalarda başlangıç yapısı olarak kullanıldı. Bu konformerin D3 ve D6 dihedral açıları ideal *trans* değerinden sırasıyla $2,5^\circ$ ve $1,3^\circ$ sapma göstermektedir. M4 Molekülünün en kararlı formunda, D6 dihedral açısı ($-178,7^\circ$) bütül zincirinin *trans* yapıda olduğunu göstermektedir. D4 Dihedral açısı $74,1^\circ$ ile $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ grubunun piperazin- CH_2 düzlemine aksel konumda bağlı olduğunu gösterirken, C-C-N- CH_2 dihedral açısı (170° ; -170°) CH_2 'nin piperazine ekvatoryal konumda bağlı olduğunu göstermektedir.

Çizelge 9.4. M4 Molekülünün HF/3-21G metodu ile hesaplanan konformer yapılarının dihedral açıları, toplam enerjileri, bağıl enerjileri ve dipol momentleri.

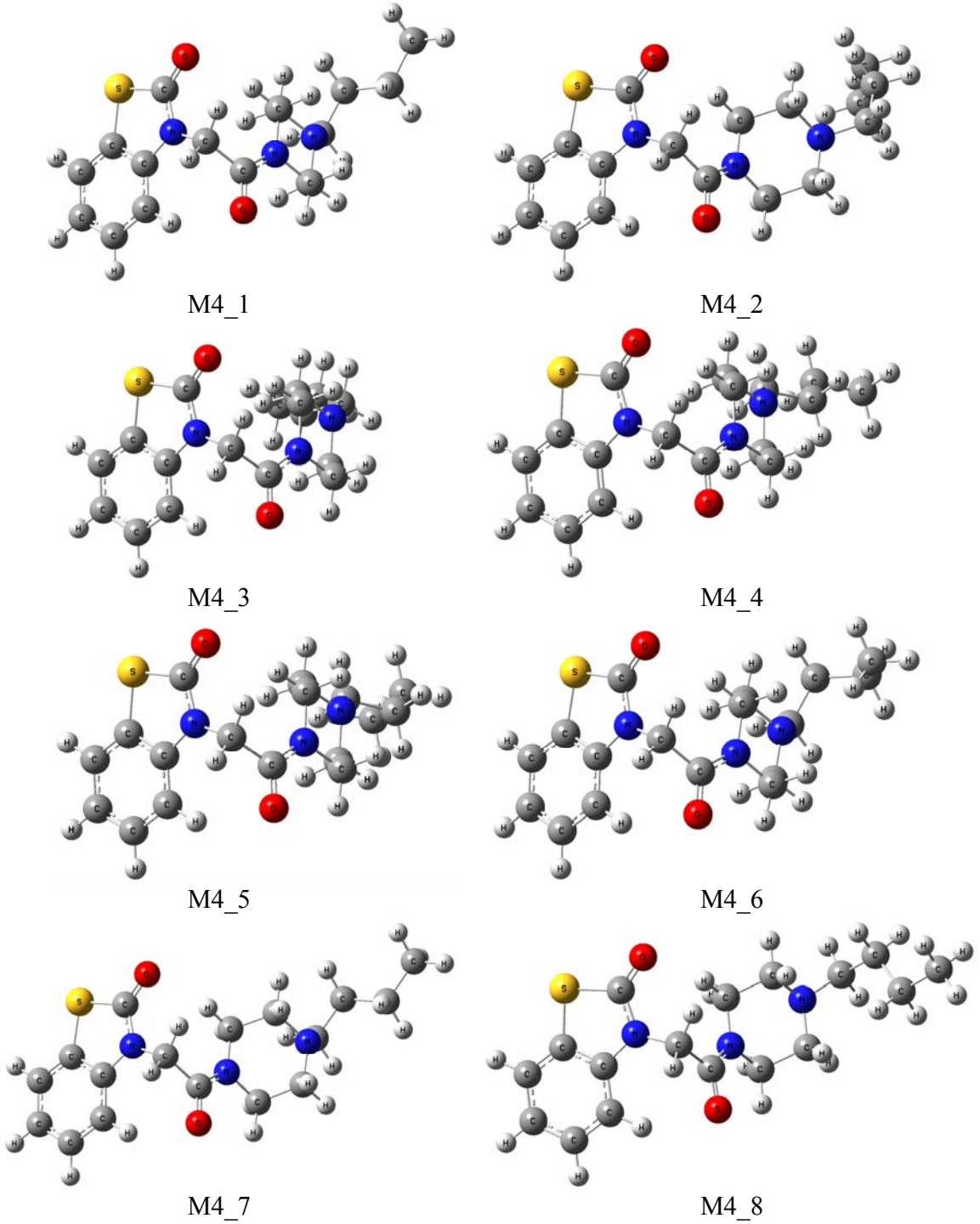
M4 Konf.	D1(°)	D2(°)	D3(°)	D4(°)	D5(°)	D6(°)	E_T	ΔE	μ
M4_1	68,0	74,6	-177,5	74,1	58,5	-178,7	-1360,53183	0,0000	2,56
M4_2	67,5	72,6	-178,3	-74,2	-58,6	178,7	-1360,53162	0,1318	1,30
M4_3	67,9	74,6	-177,6	-67,5	-179,9	-179,9	-1360,53087	0,6024	2,67
M4_4	67,8	74,4	-177,3	157,3	-175,0	179,9	-1360,53059	0,7781	2,60
M4_5	67,7	74,5	-177,3	158,3	-171,0	-68,5	-1360,52926	1,6127	2,61
M4_6	68,1	74,7	-177,4	73,1	67,0	-79,7	-1360,52902	1,7633	2,69
M4_7	67,1	72,6	-177,8	77,5	60,2	-178,3	-1360,52794	2,4410	2,46
M4_8	67,1	72,5	-177,9	57,6	65,4	173,5	-1360,52718	2,9179	1,50
M4_9	67,3	72,6	-177,8	150,7	-56,4	-67,8	-1360,52693	3,0748	2,39
M4_10	67,1	72,2	-177,5	148,1	-177,8	179,7	-1360,52680	3,1564	2,47
M4_11	67,8	74,4	-177,4	165,6	106,1	-179,2	-1360,52609	3,6019	2,63
M4_12	68,0	74,4	1,7	146,5	178,9	67,7	-1360,52578	3,7964	1,44
M4_13	67,8	74,4	-177,3	164,4	108,2	72,3	-1360,52512	4,2106	2,61
M4_14	74,1	178,8	-180,0	74,6	58,7	-178,6	-1360,52458	4,5494	4,58
M4_15	67,7	74,4	-177,8	78,1	178,3	70,3	-1360,52371	5,0954	1,81
M4_16	74,0	178,4	-177,8	74,0	175,1	-179,9	-1360,52340	5,2899	4,70
M4_17	73,8	178,4	-3,8	71,3	52,9	64,3	-1360,52312	5,4656	5,99
M4_18	67,1	72,2	-177,8	66,4	-170,1	179,6	-1360,52182	6,2814	2,51
M4_19	68,1	74,8	-177,7	-68,2	110,9	72,0	-1360,52100	6,7959	1,39
M4_20	137,6	-49,6	171,8	-156,7	58,5	-178,6	-1360,51778	8,8165	6,77
M4_21	-135,4	48,0	-172,4	-156,5	58,7	-178,6	-1360,51725	9,1491	7,13
M4_22	-137,6	49,7	-171,5	76,0	178,6	-68,5	-1360,51524	10,4104	6,75
M4_23	135,2	-47,9	172,8	76,0	178,7	-68,4	-1360,51473	10,7304	7,15
M4_24	74,1	177,8	-178,2	159,6	110,7	72,0	-1360,51345	11,5336	4,88
M4_25	135,2	-48,1	172,8	165,9	106,1	-179,2	-1360,51152	12,7447	7,14
M4_26	-137,2	49,4	-171,4	164,5	108,8	72,2	-1360,51105	13,0396	6,72

D1=C4-N7-C11-C12; D2=N7-C11-C12-N14; D3=C11-C12-N14-C19;

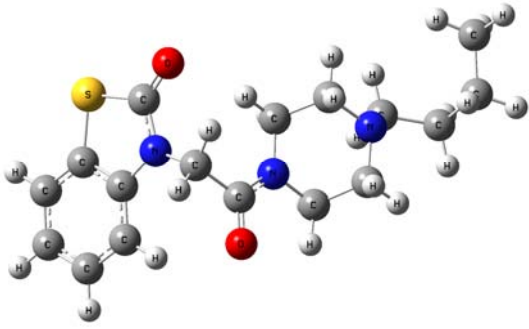
D4=C18-N17-C20-C21; D5=N17-C20-C21-C22; D6=C20-C21-C22-C23

E_T =Toplam enerji (Hartree); ΔE = Bağıl enerji (kcal/mol); μ =Dipol moment (Debye)

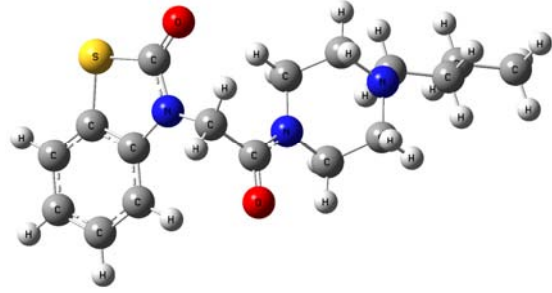
Konf.=Konformerler



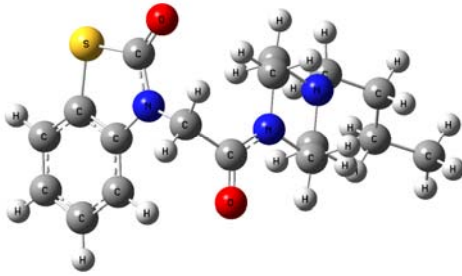
Şekil 9.8. M4 Molekülünün konformerlerinin HF/3-21G metodu ile optimize edilmiş geometrik yapıları.



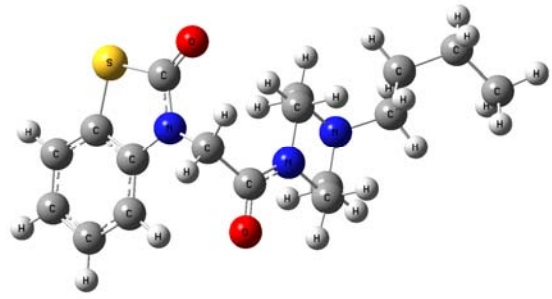
M4_9



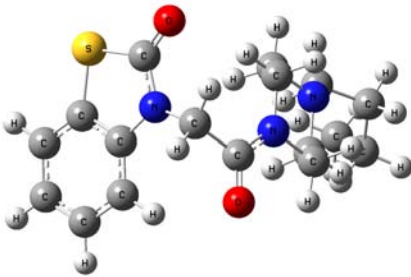
M4_10



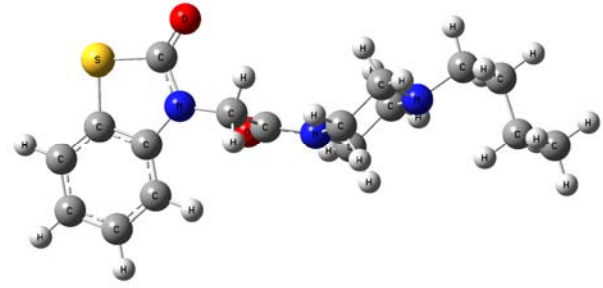
M4_11



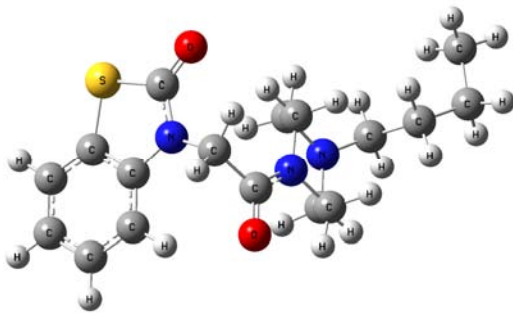
M4_12



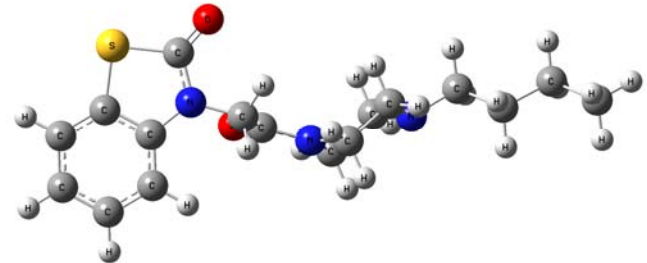
M4_13



M4_14

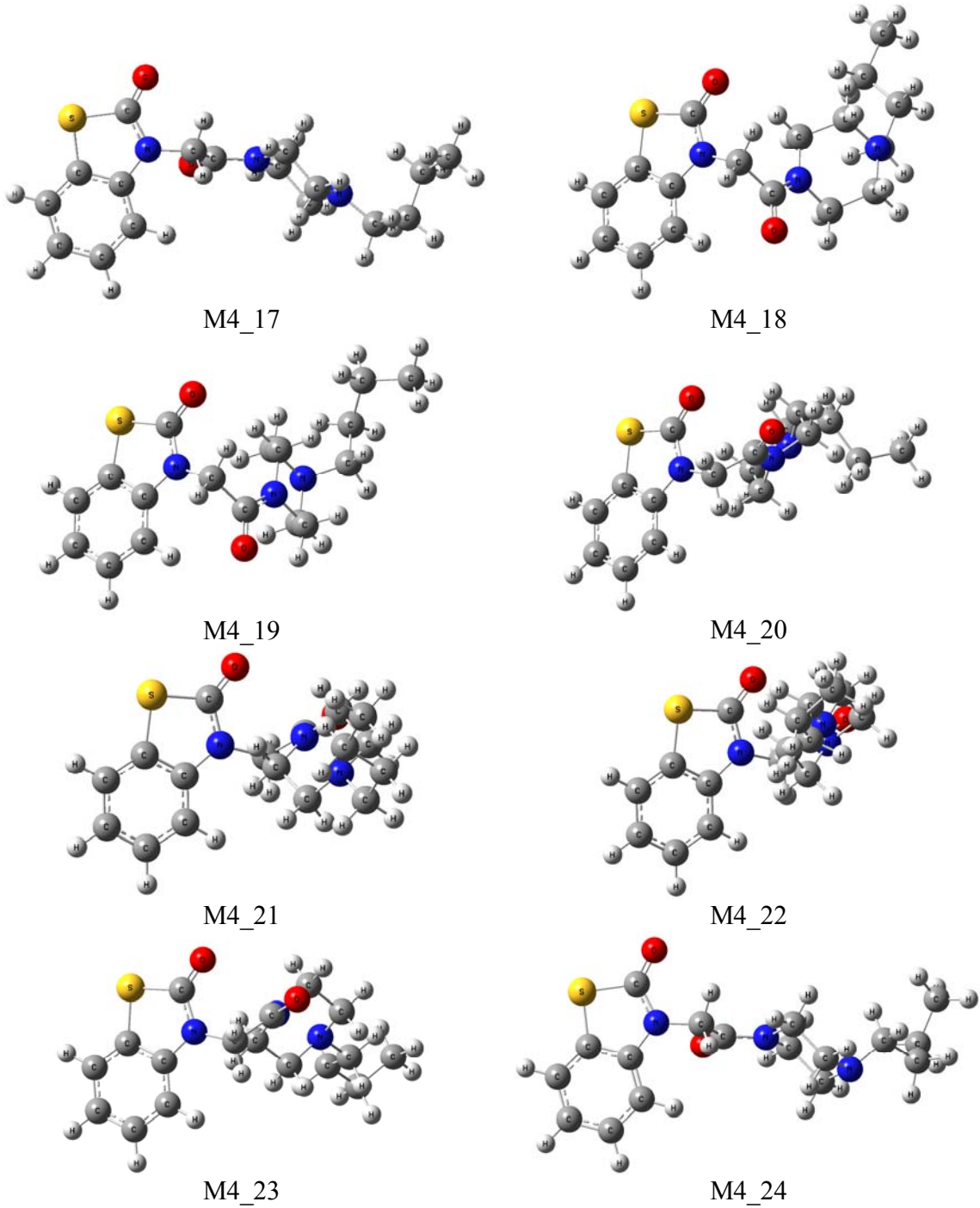


M4_15

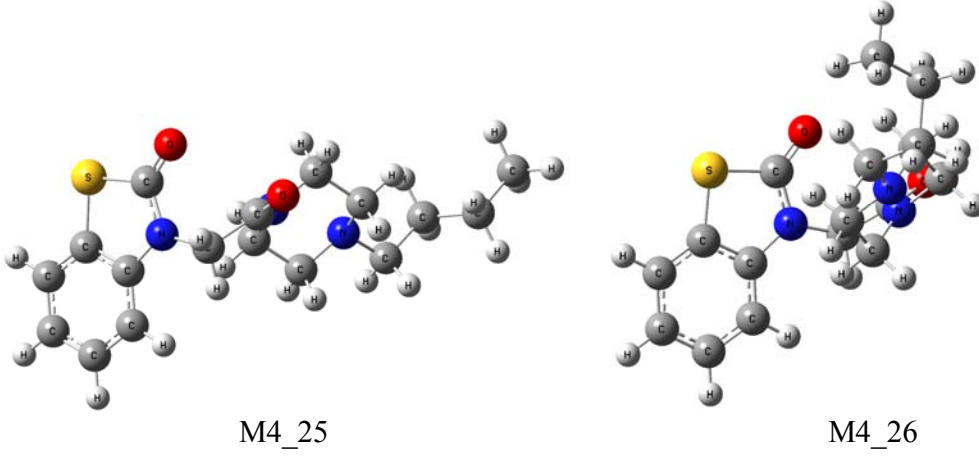


M4_16

Şekil 9.8. (Devamı.)



Şekil 9.8. (Devamı.)



Şekil 9.8. (Devamı.)

10. BENZOTİYAZOLON TÜREVİ MOLEKÜLLERİN GEOMETRİK YAPISI

M1-4 Moleküllerinin şematik gösterimi ve B3LYP/6-311++G(d,p) ile optimize edilen geometrik yapıları Şekil 8.1 ve Şekil 8.2’de gösterilmektedir. M1-4’ün B3LYP/6-311++G(d,p) ile optimize edilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları Çizelge 10.1, 10.2 ve 10.3’te listelendi. Bu çalışmada, M1-4 için geometrik parametrelerin optimizasyonları herhangi bir simetri sınırlaması uygulanmadan yapıldı.

Çizelge 10.1. Taban durumundaki M1-4 moleküllerinin seçilmiş bağ uzunlukları.

<i>r</i> (Å)	X-ışını	B3LYP/6-311++G(d,p)						
		M1	M2	M3	M4			
C5-S9		1,743(4) ^a	1,764	1,764	1,764	1,764		
S9-C8		1,781(4) ^a	1,804	1,804	1,807	1,804		
C8-N7		1,379(5) ^a	1,384	1,384	1,384	1,384		
N7-C4		1,384(5) ^a	1,403	1,403	1,396	1,403		
C8=O10		1,213(5) ^a	1,212	1,212	1,208	1,212		
N14-C15		1,461(4) ^b ;	1,467	1,466	1,462	1,465		
C15-C16	1,509(5) ^b ;	1,462(3) ^c ;	1,474(2) ^d ;	1,471(3) ^e	1,539	1,529	1,532	1,529
C16-N17	1,447(5) ^b ;	1,511(3) ^c ;	1,512(2) ^d ;	1,507(3) ^e	1,462	1,460	1,458	1,462
N17-C18	1,449(5) ^b ;	1,461(3) ^c ;	1,472(2) ^d ;	1,498(3) ^e	1,464	1,459	1,463	1,462
C18-C19	1,502(5) ^b ;	1,599(3) ^c ;	1,468(2) ^d ;	1,495(3) ^e	1,538	1,530	1,523	1,527
C19-N14	1,459(5) ^b ;	1,503(3) ^c ;	1,512(2) ^d ;	1,511(3) ^e	1,464	1,465	1,465	1,466
N17-C20	1,454(5) ^b ;	1,459(3) ^c ;	1,466(2) ^d ;	1,469(3) ^e	1,459	1,465	1,478	1,467
N7-C11	-	-	-	-	1,465	1,464	1,447	1,464
C11-C12	-	-	-	-	1,544	1,544	1,545	1,544
C12=O13	-	-	-	-	1,228	1,228	1,220	1,228
C12-N14	-	-	-	-	1,360	1,360	1,366	1,360
C20-C21	-	-	-	-	-	1,538	1,533	1,533
C20-C22	-	-	-	-	-	-	1,541	1,532
C20-C23	-	-	-	-	-	-	-	1,531
<i>r</i> <C-C> benzen	1,390 ^a	-	1,395	1,395	1,394	1,393	1,393	
<i>r</i> <C-H> aromatik	-	-	1,083	1,083	1,083	1,083	1,084	
<i>r</i> <C-H> alifatik	-	-	1,091	1,090	1,092	1,093	1,093	

^a (Aydın, et al., 2003)

^b (Copolovici, et al., 2007)

^c (Ricken, et al., 2006)

^d (Vaquero, et al., 2006)

^e (Gao, et al., 2004)

Çizelge 10.2. Taban durumundaki M1-4 moleküllerinin seçilmiş bağ açıları.

θ (°)	X-ışını	B3LYP/6-311++G(d,p)			
		M1	M2	M3	M4
C5-S9-C8	91,4(1) ^a	91,1	91,1	91,1	91,1
S9-C8-N7	108,9(2) ^a	109,3	109,2	108,8	109,3
C8-N7-C4	116,2(3) ^a	115,5	115,5	116,0	115,5
N7-C4-C5	112,2(3) ^a	112,9	112,9	112,9	112,9
C4-C5-S9	111,3(3) ^a	111,2	111,2	111,1	111,2
N14-C19-C18	110,7(3) ^b ; 109,7(2) ^c ; 110,4(1) ^d	109,5	110,1	110,4	110,2
C19-C18-N17	110,5(3) ^b ; 112,2(2) ^c ; 112,2(1) ^d	114,1	110,2	110,2	111,2
C18-N17-C16	109,0(3) ^b ; 108,9(2) ^c ; 108,6(1) ^d	110,5	111,5	110,5	110,2
N17-C16-C15	111,6(3) ^b ; 109,9(2) ^c ; 111,2(1) ^d	113,9	110,5	110,3	111,0
C16-C15-N14	110,8(3) ^b ; 111,1(2) ^c ; 111,9(1) ^d	109,7	109,9	110,4	110,4
C15-N14-C19	109,1(3) ^b ; 109,1(2) ^c ; 108,3(1) ^d	113,5	113,2	113,6	113,1
N7-C11-C12	-	114,7	114,7	112,0	114,5
C11-C12=O13	-	118,3	118,2	120,4	118,3
C11-C12-N14	-	118,9	118,9	116,4	118,9
O13=C12-N14	-	122,8	122,9	123,3	122,8
C12-N14-C15	-	127,0	119,6	126,5	128,2
C12-N14-C19	-	119,4	127,1	119,8	119,5
C16-N17-C20	-	114,5	114,6	113,9	112,9
C18-N17-C20	-	114,5	114,6	116,1	111,8
N17-C20-C21	-	-	117,3	110,9	114,3
N17-C20-C22	-	-	-	115,1	-
C21-C20-C22	-	-	-	-	-
C20-C21-C22	-	-	-	-	114,2
C21-C22-C23	-	-	-	-	112,9
θ <C-C-C> benzen	120,3 ^a	120,0	120,1	120,1	120,2

^a (Aydın, et al., 2003)^b (Copolovici, et al., 2007)^c (Ricken, et al., 2006)^d (Vaquero, et al., 2006)

Çizelge 10.3. Taban durumundaki M1-4 moleküllerinin seçilmiş dihedral açıları.

φ (°)	X-ışını	B3LYP/6-311++G(d,p)			
		M1	M2	M3	M4
C4-N7-C8-S9	-	-2,581	2,616	1,497	-2,522
N7-C8-S9-C5	-	1,871	-1,894	-0,704	1,868
C8-S9-C5-C4	-	-0,784	0,792	-0,198	-0,838
S9-C5-C4-N7	-	-0,503	0,514	1,070	-0,406
C5-C4-N7-C8	-	2,072	-2,103	-1,715	1,969
C4-N7-C8=O10	-	177,9	-177,9	-179,7	177,9
C5-S9-C8=O10	-	-178,6	178,6	-179,5	-178,5
C4-N7-C11-C12	-	67,94	-67,95	78,64	68,93
N7-C11-C12=O13	-	-106,8	107,3	-1,924	-105,5
N7-C11-C12-N14	-	73,14	-72,7	178,4	74,19
C11-C12-N14-C15	-	5,654	177,5	-1,322	7,655
C11-C12-N14-C19	-	-177,2	-5,459	-179,4	-177,8
O13=C12-N14-C15	-	-174,4	-2,556	179,0	-172,6
O13=C12-N14-C19	-	2,737	174,5	-0,296	1,919
N14-C15-C16-N17	-57,1(4) ^b ;-58,7(2) ^c ;-58,0(1) ^d ;-58,8(2) ^e	-53,49	-55,28	-55,47	-55,51
C15-C16-N17-C18	57,6(4) ^b ;57,9(2) ^c ;55,6(1) ^d ;56,4(2) ^e	52,54	58,44	59,77	58,30
C16-N17-C18-C19	-58,8(4) ^b ;-59,3(2) ^c ;-57,0(1) ^d ;-57,1(2) ^e	-52,68	-58,47	-59,87	-58,55
N17-C18-C19-N14	60,2(4) ^b ;59,9(2) ^c ;59,6(1) ^d ;59,8(2) ^e	53,54	55,58	55,58	55,70
C18-C19-N14-C15	-57,9(4) ^b ;-58,2(2) ^c ;-57,7(1) ^d ;-59,4(2) ^e	-54,67	-55,01	-53,32	-58,82
C19-N14-C15-C16	56,1(4) ^b ;58,5(2) ^c ;57,8(1) ^d ;59,3(2) ^e	54,72	54,78	53,14	53,82
C15-C16-N17-C20	-	-78,38	-169,2	-167,4	-175,8
C19-C18-N17-C20	-	-78,38	169,2	168,4	175,0
C12-N14-C15-C16	-	-128,0	-127,8	-126,2	-131,3
C12-N14-C19-C18	-	127,8	127,8	126,1	130,9
C18-N17-C20-C21	-	-	65,69	-69,59	-163,9
C16-N17-C20-C21	-	-	-65,15	160,3	71,09
C18-N17-C20-C22	-	-	-	57,69	-
C16-N17-C20-C22	-	-	-	-72,42	-
N17-C20-C21-C22	-	-	-	-	61,12
C20-C21-C22-C23	-	-	-	-	179,0
φ <C-C-C-C>benzen		0,000	0,000	0,000	0,000

^a (Aydın, et al., 2003)^b (Copolovici, et al., 2007)^c (Ricken, et al., 2006)^d (Vaqueiro, et al., 2006)^e (Gao, et al., 2004)

Yapılan literatür araştırmasında M1-4 moleküllerinin kristal yapılarını analiz eden datalar bulunamadı. Bu yüzden optimize edilen moleküler yapılar yalnızca benzotiyazolon ve piperazin analog moleküllerinin kristal yapılarıyla kıyaslanabildi (Aydın et al., ;Gao et al., 2004; Ricken et al., 2006; Vaquero, 2006; Copolovici et al., 2007). Moleküler yapılar üzerine incelemeler ve yorumlar analog moleküllerin kristal yapısı ve teorik olarak elde edilen sonuçlara bağlı olarak yapıldı.

B3LYP/6-311++G(d,p) Metodu ile hesaplanan dihedral açılara (N14-C15-C16-N17, C15-C16-N17-C18, C16-N17-C18-C19, N17-C18-C19-N14, C18-C19-N14-C15 ve C19-N14-C15-C16) göre M1-4 moleküllerindeki piperazin halkası sandalye konformasyonundadır. Piperazin halkasının sandalye konformasyonuna sahip olduğunu gösteren bir başka kanıt belirtmek için piperazin halkasının teorik olarak bulunan dihedral açıları sandalye konformasyonuna sahip olan dört molekülün dihedral açılarıyla kıyaslandı (Aydın et al., 2003; Gao et al., 2004; Ricken et al., 2006; Vaquero, 2006; Copolovici et al., 2007). Çizelge 10.3'ten görüldüğü gibi X-ışını kırınımı kristal yapı verileri de bu sonucu desteklemektedir. Sandalye konformasyonundaki piperazin halkası B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile hesaplanan ve 109,5°-114,1° aralığında değişen endosiklik bağ açıları (N14-C19-C18, C19-C18-N17, C18-N17-C16, N17-C16-C15, C16-C15-N14, C15-N14-C19) ile tetrahedral geometriye yakın bir geometriye sahiptir. Benzer moleküllerin deneysel verileri de bu sonucu destekler niteliktedir (108,3°-112,2°). Teorik olarak hesaplanan endosiklik dihedral açıları 52,54°-59,87° aralığında değişmektedir. Benzer moleküllerin deneysel endosiklik dihedral açıları da bu sonuca uygun olarak 56,1°-60,2° aralığında değerlere sahiptir.

C19-C18-N17-C20 Dihedral açısı M1-4 moleküllerindeki piperazin halkasına N atomundan bağlı sübstitüentlerin konumlarını (ekvatoryal veya eksenel) gösteren açıdır. Buna göre, C19-C18-N17-C20 ihedral açısı (-78,38°) M1 molekülündeki piperazin halkasının N atomuna bağlı CH₃ grubunun eksenel konumda bağlı olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, M2 molekülünün piperazin halkasına bağlı etil

grubundaki CH₂, 169,2° açıyla piperazin halkasına ekvatoryal konumda bağlı iken CH₃ grubu 65,69° (C18-N17-C20-C21) açıyla piperazin-CH₂ düzlemine ekstenel konumdadır. M3'teki Piperazin halkasına bağlı olan iso-propil grubundaki CH, 168,4° açıyla piperazine ekvatoryal konumda bağlıdır. C18-N17-C20-C21, C16-N17-C20-C21, C18-N17-C20-C22, C16-N17-C20-C22 Dihedral açılarından iso-propildeki CH₃ grubunun birisinin piperazin-CH düzlemine ekstenel diğerinin de ekvatoryal konumda bağlı olduğu görülebilir. M4'ün Piperazin halkasına bağlı olan bütül grubundaki CH₂ 174,9° açıyla piperazine ekvatoryal konumda bağlıdır. 71,09°'lik C16-N17-C20-C21 Dihedral açısı CH₂CH₂CH₃ grubunun piperazin-CH₂ düzlemine ekstenel konuda olduğunu göstermektedir. Bütül grubu ideal *trans* yapısından 1° sapma göstermiştir. Hidrojenden daha ağır olan etil, iso-propil ve bütül sübstitüentleri N atomu üzerindeki bağ yapmamış elektron çiftlerini ekstenel konumda olmaya zorlayarak M2, M3 ve M4 moleküllerinde bu sübstitüentlerin ekvatoryal konuda bulunmasına sebep olmaktadır. Bu sonuç literatür verileriyle uyumludur (Lett et al., 1970).

M1-4 Moleküllerinde benzotiyazolon ve piperazin halkalarını birbirine bağlayan ve amit grubunu oluşturan dihedral açı N7-C11-C12-N14, M1 için 73,14°, M2 için -72,70°, M4 için 74,19° iken M3 molekülü için bu açı 178,4° ile ideal *trans* değerinden 1,6° sapmıştır. Çizelge 10.2 ve 10.3'te listelenen geometrik parametrelerden görüldüğü gibi M1-4 moleküllerinin benzotiyazolon halkası düzlemsel bir geometriye sahiptir. M1-4 Moleküllerinde C8-O10 ve C12-O13 bağları tipik çift bağ karakteri gösterirken C-S bağları da tipik tek bağ karakteri gösterir. M1-4 Molekülleri için S9-C8 bağ uzunluğu (~1,804 Å), S9-C5 bağından (~1,764 Å) daha uzundur. Bu durum, tiyazol halkasının karbonil grubundaki oksijen atomunun karbon atomu üzerindeki konjugasyon etkisinden kaynaklanır. Deneysel veriler de bu sonucu desteklemektedir. Piperazin halkasındaki rezonans molekülün bu kısmında C-N bağ uzunluklarının (~1,46 Å) C-C bağ uzunluklarına (~1,53 Å) göre daha kısa olmasına sebep olmuştur. C-C Bağlarının daha uzun olmasının bir başka nedeni CH₂ gruplarının Coulomb etkileşmelerinden doğan itme kuvvetidir. Piperazin halkasındaki C-N bağları tiyazol halkasındaki C-N bağlarından daha uzundur. M1-4 Moleküllerinde benzotiyazolon ve piperazin halkalarını ve amit grubu arasında bir

köprü olarak bağlayan bağlardan N14-C12 (~1,360 Å) bağı N7-C11 (~1,465 Å) bağından daha uzundur. Bunun nedeni amit grubundaki karbonil grubun N14 atomu üzerindeki konjugasyon etkisidir. Amit grubundaki C11-C12 bağı (~1,544 Å) benzotiyazolon ve piperazin halkaları arasında bir köprü rolünde bulunduğundan dolayı normal C-C tek bağ uzunluğundan (~1,38 Å) çok daha uzundur. M1-4 Moleküllerinin piperazin halkalarına bağlı olan etil, iso-propil, bütil sübstitüentlerinin C-C tek bağ uzunlukları (~1,53 Å) C ve H atomları arasındaki itme kuvvetinden dolayı normal C-C tek bağ uzunluğundan (~1,38 Å) daha uzundur.

DFT(B3LYP) metodu ile hesaplanan geometrik parametreler deneysel verilere çok yakın sonuçlar vermektedir (Johnson, et al., 1993; Rauhut, et al., 1995; Scott, et al., 1996). Optimize edilmiş bağ uzunluklarının çoğunun deneysel değerlerden biraz daha büyük olduğu teorik değerlerden görülebilir. Bu sapmanın sebebi, teorik hesaplamaların molekülün gaz fazında ve izole edilmiş formunda yapılırken, deneysel ölçümlerin molekülün katı fazında yapılmasıdır. Bu farklara rağmen, hesaplanmış geometrik parametreler iyi bir yaklaşım ortaya koymuştur ve bunlar atomik yük, polarizabilite, titreşim frekansları ve termodinamik parametreler gibi birçok parametrenin hesaplanması için temel oluşturur.

11. BENZOTİYAZOLON TÜREVİ MOLEKÜLLERİN TERMODİNAMİK PARAMETRELERİ, YÜK YOĞUNLUKLARI VE POLARİZE BİLİTELERİ

M1-4 Moleküllerinin teorik olarak hesaplanan toplam enerjileri, bağıl enerjileri, termodinamik parametreleri (sıfır-nokta titreşim enerjisi, toplam enerjiye termal düzeltme katsayısı, entalpiye termal düzeltme katsayısı ve Gibbs enerjisine termal düzeltme katsayısı, ısı sığası, entropi) HOMO ve LUMO enerjileri (E_{HOMO} ve E_{LUMO}), bant enerji aralığı (E_g) ve dipol momentleri Çizelge 11.1-11.4'te verilmiştir.

Moleküllerin toplam enerji değerleri temel setlerin büyümesiyle azalmaktadır. Yapılan hesaplamalara göre B3LYP/6-311++G(d,p) metodu en küçük enerji değerlerini verirken en büyük enerji değerleri B3LYP/STO-3G metoduyla elde edildi. Toplam enerjileri kıyaslandığında süstitüentlerin boyutları büyüdükçe moleküllerin enerjilerinin azaldığı görülmektedir. B3LYP/6-311++G(d,p) sonuçlarına göre toplam enerjiler E_{M4} (-1374,883 a.u.) < E_{M3} (-1335,556 a.u.) < E_{M2} (-1296,233 a.u.) < E_{M1} (-1256,953 a.u.) şeklinde sıralanır. Piperazin halkasındaki N atomuna bağlı H atomundan daha ağır süstitüentler (metil, etil, iso-propil ve bütül) N atomu üzerindeki bağ yapmamış elektron çiftini eksenel konumda bulunmaya zorlayarak ekvatoryal konumda yer alma eğilimi gösterirler. Bu süstitüentlerin sebep olduğu sterik etki ve N atomu üzerindeki bağ yapmamış elektron çiftinden kaynaklanan indüktif etki süstitüentlerin büyümesiyle birlikte molekülü daha kararlı hale getirmektedir.

Sıfır-nokta titreşim enerjisi molekülün 0 K'de titreşim enerjisini tanımlayan parametredir. Temel setin büyümesiyle M1-4 moleküllerinin sıfır-nokta titreşim enerjilerinde bir azalma görülmektedir. STO-3G temel seti ile hesaplanan sıfır-nokta titreşim enerjileri diğer temel setlerle hesaplanarlardan daha büyüktür. M1-4 molekülleri için en küçük sıfır-nokta titreşim enerjileri 6-311++G(d,p) temel seti ile bulundu. Süstitüentlerin boyutunun artması sıfır-nokta titreşim enerjilerinde artmaya

sebepl olmuştur. Benzer davranışlar enerjiye termal düzeltme katsayısı, entalpiye termal düzeltme katsayısı ve Gibbs termal düzeltme katsayısı parametreleri için de geçerlidir.

Çizelge 11.1. M1 Molekülü için DFT(B3LYP) metodu ve farklı temel setlerle hesaplanan termodinamik parametreler.

Termodinamik parametreler	B3LYP/ STO-3G	B3LYP/ 3-21G	B3LYP/ 6-31G(d)	B3LYP/ 6-31+G(d)	B3LYP/ 6-31G(d,p)	B3LYP/ 6-311G(d)	B3LYP/ 6-311+G(d)	B3LYP/ 6-311G(d,p)	B3LYP/ 6-311++ G(d,p)
Toplam enerji (a.u.)	-1241,407	-1249,974	-1256,646	-1256,675	-1256,670	-1256,865	-1256,880	-1256,888	-1256,903
Relatif enerji (kcal/mol)	9724	4349	162	143	147	24	15	9	0
Sıfır-nokta titreşim enerjisi (kJ mol ⁻¹)	843,1	801,2	798,3	795,7	795,5	794	792,9	791,5	790,6
Enerjiye termal düzeltme katsayısı (kJ mol ⁻¹)	888,9	846,4	843,9	841,6	841,6	839,8	838,8	837,3	836,6
Entalpiye termal düzeltme katsayısı (kJ mol ⁻¹)	891,4	848,6	846,4	844,1	844,1	842,3	841,3	839,8	839,0
Gibbs termal düzeltme katsayısı (kJ mol ⁻¹)	719,7	681,8	676,5	672,9	674,1	672,3	670,5	669,7	668,2
<i>C_v</i> (J mol ⁻¹ K ⁻¹)									
Toplam	281,1	283,5	285,4	286,6	286,1	286,5	287,2	287,6	287,9
Translasyonel	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
Rotasyonel	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
Vibrasyonel	256,1	258,5	260,4	261,6	261,1	261,5	262,2	262,6	262,9
<i>S</i> (Entropi) (J mol ⁻¹ K ⁻¹)									
Toplam	575,7	559,5	570	573,3	569,1	570,1	573,1	570,5	573
Translasyonel	179,5	179,5	179,5	179,5	179,5	179,5	179,5	179,5	179,5
Rotasyonel	143	142,4	142,4	142,4	142,4	142,3	142,4	142,3	142,4
Vibrasyonel	253,2	237,6	248,1	251,4	247,2	248,3	251,2	248,7	251,1
<i>E</i> _{HOMO} (eV)	-3,180	-5,287	-5,617	-5,888	-5,617	-5,803	-5,935	-5,792	-5,925
<i>E</i> _{LUMO} (eV)	2,059	-0,456	-0,448	-0,853	-0,463	-0,705	-0,882	-0,724	-0,905
<i>E_g</i> = <i>E</i> _{LUMO} - <i>E</i> _{HOMO} (eV)	5,239	4,831	5,169	5,035	5,154	5,098	5,053	5,068	5,021
Dipol Moment (D)	0,801	1,666	1,515	1,645	1,499	1,594	1,708	1,561	1,669

Çizelge 11.2. M2 Molekülü için DFT(B3LYP) metodu ve farklı temel setlerle hesaplanan termodinamik parametreler.

Termodinamik parametreler	B3LYP/ STO-3G	B3LYP/ 3-21G	B3LYP/ 6-31G(d)	B3LYP/ 6-31+G(d)	B3LYP/ 6-31G(d,p)	B3LYP/ 6-311G(d)	B3LYP/ 6-311+G(d)	B3LYP/ 6-311G(d,p)	B3LYP/ 6-311++ G(d,p)
Toplam enerji (a.u.)	-1280,257	-1289,079	-1295,964	-1295,995	-1295,991	-1296,192	-1296,207	-1296,219	-1296,233
Relatif enerji (kcal/mol)	10025	4489	169	150	152	26	16	9	0
Sıfır-nokta titreşim enerjisi (kJ mol ⁻¹)	923,8	875,9	873,1	870,2	870,5	868,4	866,9	865,7	864,5
Enerjiye termal düzeltme katsayısı (kJ mol ⁻¹)	971,3	924,9	922,5	919,9	919,9	917,9	916,8	915,3	914,3
Entalpiye termal düzeltme katsayısı (kJ mol ⁻¹)	973,8	927,3	925,0	922,3	925,0	920,4	919,3	917,7	916,8
Gibbs termal düzeltme katsayısı (kJ mol ⁻¹)	800,5	749,4	745,8	741,7	743,3	741,0	738,2	738,3	736,3
<i>C_v</i> (J mol ⁻¹ K ⁻¹)									
Toplam	293,3	304,7	295,4	307,4	307	307,5	308,3	307,9	308,9
Translasyonel	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
Rotasyonel	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
Vibrasyonel	268,4	279,7	270,4	282,4	282	282,5	283,3	282,9	283,9
<i>S</i> (Entropi) (J mol ⁻¹ K ⁻¹)									
Toplam	581,2	596,8	588,3	605,8	602,9	602,2	607,2	602	605,2
Translasyonel	180,1	180,1	167,5	180,1	180,1	180,1	180,1	180,1	180,1
Rotasyonel	144,5	144	143,9	144	146,2	143,9	143,9	143,9	143,9
Vibrasyonel	256,6	272,7	276,9	281,7	276,6	278,2	283,2	278	281,2
<i>E</i> _{HOMO} (eV)	-3,359	-5,479	-5,832	-6,107	-5,830	-6,031	-6,141	-6,022	-6,135
<i>E</i> _{LUMO} (eV)	2,063	-0,450	-0,448	-0,856	-0,459	-0,703	-0,880	-0,723	-0,903
<i>E_g</i> = <i>E</i> _{LUMO} - <i>E</i> _{HOMO} (eV)	5,422	5,028	5,385	5,251	5,371	5,327	5,262	5,298	5,232
Dipol Moment (D)	1,303	1,926	2,391	2,797	2,335	2,455	2,739	2,412	2,673

Çizelge 11.3. M3 Molekülü için DFT(B3LYP) metodu ve farklı temel setlerle hesaplanan termodinamik parametreler.

Termodinamik parametreler	B3LYP/ STO-3G	B3LYP/ 3-21G	B3LYP/ 6-31G(d)	B3LYP/ 6-31+G(d)	B3LYP/ 6-31G(d,p)	B3LYP/ 6-311G(d)	B3LYP/ 6-311+G(d)	B3LYP/ 6-311G(d,p)	B3LYP/ 6-311++ G(d,p)
Toplam enerji (a.u.)	-1319,101	-1328,172	-1335,275	-1335,308	-1335,304	-1335,511	-1335,527	-1335,540	-1335,556
Relatif enerji (kcal/mol)	10325	4633	176	156	158	28	18	10	0
Sıfır-nokta titreşim enerjisi (kJ mol ⁻¹)	1003,6	946,8	944,7	941,7	941,7	939,2	938	936,3	935,3
Enerjiye termal düzeltme katsayısı (kJ mol ⁻¹)	1057,6	1000,5	998,5	995,7	995,5	993,2	992,2	990,4	989,5
Entalpiye termal düzeltme katsayısı (kJ mol ⁻¹)	1060,1	1003,0	1001,0	998,2	998,0	995,7	994,7	992,9	992,0
Gibbs termal düzeltme katsayısı (kJ mol ⁻¹)	868,5	812,4	809,6	804,7	806,5	803,1	801,1	800,8	799,0
<i>C_v</i> (J mol ⁻¹ K ⁻¹)									
Toplam	325,6	330,7	331,2	332,3	332,1	332,6	333,2	333,3	334
Translasyonel	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
Rotasyonel	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
Vibrasyonel	300,6	305,7	306,2	307,3	307,1	307,6	308,2	308,3	309
<i>S</i> (Entropi) (J mol ⁻¹ K ⁻¹)									
Toplam	642,5	639,2	642	649	642,3	645,7	649,4	644,3	647,1
Translasyonel	180,7	180,7	180,7	180,7	180,7	180,7	180,7	180,7	180,7
Rotasyonel	146,8	146,7	146,6	146,7	146,6	146,6	146,7	146,6	146,6
Vibrasyonel	315	311,8	314,7	321,6	315	318,4	322	317	319,8
<i>E</i> _{HOMO} (eV)	-3,305	-5,622	-5,817	-6,063	-5,824	-6,020	-6,149	-6,027	-6,148
<i>E</i> _{LUMO} (eV)	2,294	-0,202	-0,257	-0,569	-0,525	-0,524	-0,718	-0,550	-0,750
<i>E_g</i> = <i>E</i> _{LUMO} - <i>E</i> _{HOMO} (eV)	5,599	5,420	5,560	5,494	5,298	5,495	5,421	5,477	5,398
Dipol Moment (D)	2,172	4,852	4,931	5,256	4,904	5,032	5,254	4,984	5,202

Çizelge 11.4. M4 Molekülü için DFT(B3LYP) metodu ve farklı temel setlerle hesaplanan termodinamik parametreler.

Termodinamik parametreler	B3LYP/ STO-3G	B3LYP/ 3-21G	B3LYP/ 6-31G(d)	B3LYP/ 6-31+G(d)	B3LYP/ 6-31G(d,p)	B3LYP/ 6-311G(d)	B3LYP/ 6-311+G(d)	B3LYP/ 6-311G(d,p)	B3LYP/ 6-311++ G(d,p)
Toplam enerji (a.u.)	-1357,954	-1367,283	-1374,593	-1374,625	-1374,625	-1374,837	-1374,852	-1374,868	-1374,883
Relatif enerji (kcal/mol)	10623	4769	182	162	162	29	19	9	0
Sıfır-nokta titreşim enerjisi (kJ mol ⁻¹)	1088,5	1028,5	1023,5	1019,9	1020,3	1018,1	1016,6	1014,7	1013,5
Enerjiye termal düzeltme katsayısı (kJ mol ⁻¹)	1142,7	1084,0	1082,4	1076,5	1076,6	1074,5	1073,3	1071,3	1070,2
Entalpiye termal düzeltme katsayısı (kJ mol ⁻¹)	1145,2	1086,5	1082,3	1079,0	1079,1	1077,0	1076,4	1073,8	1072,7
Gibbs termal düzeltme katsayısı (kJ mol ⁻¹)	954,3	891,7	884,8	880,7	881,6	879,4	877,4	875,5	874,0
C_v (J mol ⁻¹ K ⁻¹)									
Toplam	330,9	343,3	345,9	347,3	346,8	347,1	347,9	348	348,8
Translasyonel	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
Rotasyonel	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
Vibrasyonel	305,9	318,3	320,9	322,3	321,8	322,1	322,9	323	323,8
S (Entropi) (J mol ⁻¹ K ⁻¹)									
Toplam	640	653,2	662,4	665,1	662,5	663	665,4	665,1	666,4
Translasyonel	181,2	181,2	181,2	181,2	181,2	181,2	181,2	181,2	181,2
Rotasyonel	148,1	147,6	147,7	147,8	147,7	147,7	147,8	147,7	147,8
Vibrasyonel	310,7	324,4	333,5	336,1	333,6	334,1	336,4	336,2	337,4
E_{HOMO} (eV)	-3,463	-5,680	-6,012	-6,283	-6,011	-6,220	-6,310	-6,212	-6,304
E_{LUMO} (eV)	2,061	-0,469	-0,448	-0,875	-0,462	-0,703	-0,873	-0,724	-0,896
$E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ (eV)	5,524	5,211	5,564	5,408	5,549	5,517	5,437	5,489	5,409
Dipol Moment (D)	1,235	1,828	2,099	2,377	2,066	2,123	2,352	2,083	2,281

Isı sığası (C_v) değerleri hesaplamada kullanılan temel setlerin boyutlarına bağlı olarak küçük farklılıklar göstermektedir. M1-4 Moleküllerinin en büyük C_v değerleri B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile hesaplanırken en küçük ısı sığaları B3LYP/STO-3G metodu ile hesaplandı. Bu moleküllerin B3LYP/6-311++G(d,p) ile hesaplanan C_v değerleri $C_{v(M4)} (348,8) > C_{v(M3)} (334) > C_{v(M2)} (308,9) > C_{v(M1)} (287,9)$ şeklinde sıralanır.

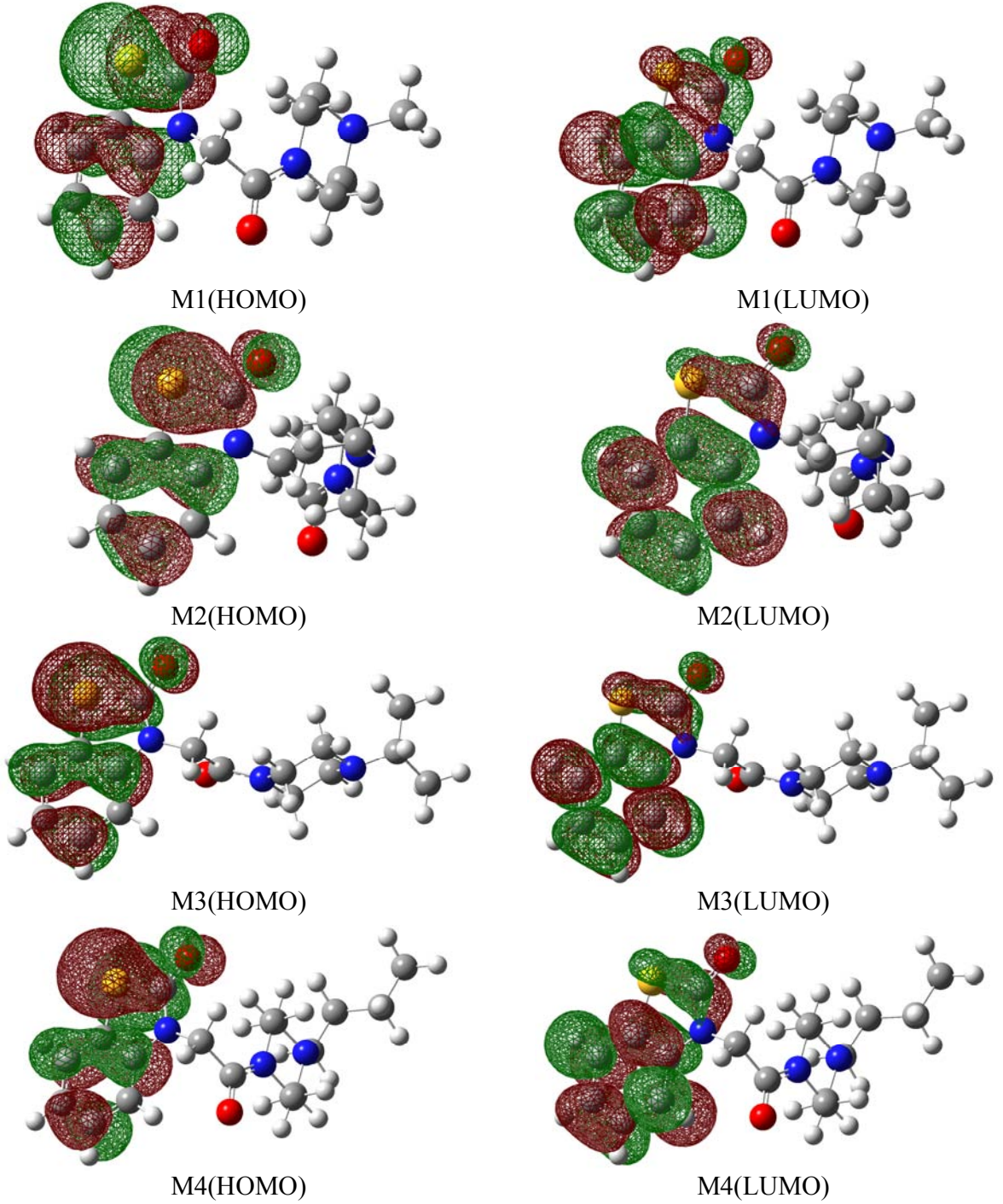
Entropi (S) değerleri temel setlerin değişimiyle ısı sığalarına oranla daha büyük ölçüde değişmektedir. Piperazin halkasına eklenen süstitüent zinciri büyüdükçe entropi değerleri de artmaktadır ($S_{M4} > S_{M3} > S_{M2} > S_{M1}$).

M1-4 Moleküllerinin B3LYP/6-311++G(d,p) metoduyla hesaplanan HOMO (Highest Occupied Molecular Orbitals: En Çok İşgal Edilen Moleküler Orbital) enerjisi, E_{HOMO} , diğer metotlarla hesaplanandan daha yüksektir. Bununla birlikte, B3LYP/STO-3G metodu en küçük E_{HOMO} değerlerini vermektedir. Süstitüent zincirinin büyümesiyle birlikte moleküllerin E_{HOMO} değerlerinde küçük artışlar meydana gelmiştir. LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbitals: En Az İşgal Edilmeyen Moleküler Orbital) enerjisi, E_{LUMO} , hem süstitüent zincirindeki büyümeye hem de temel setlere göre büyük farklılıklar gösterirken bant enerji aralığı, E_g , süstitüent zincirinin boyutu büyüdükçe artış göstermektedir.

Sınırlı moleküler orbitallere atomik katkıları analiz etmek için 3D HOMO ve LUMO grafikleri elde edildi. Bu grafikleri incelemenin önemi hangi atomların, molekül ve onun biyolojik hedefi arasındaki elektronik transferin olası bölgelerine yerleştiğini belirlemektir. M1-4 Moleküllerinin DFT hesaplamaları sonucunda elde edilen 3D HOMO ve LUMO grafikleri Şekil 11.1'de gösterildi. Çizelge 11.5, 11.6 ve Şekil 11.1'den görüldüğü gibi moleküllerin LUMO yoğunlukları (enerji ve atomik katkıları) çok benzerdir. Bununla birlikte, HOMO molekülün ilaç potansiyeli ile önemli ölçüde ilişkilidir. Bu yüzden, HOMO için atomik katılardaki temel farklılıklar ve HOMO'nun enerjisinden

dolayı biyolojik hedefin aktif bölgesindeki alanlar ve analiz edilen sübstans arasındaki elektronik etkileşmelerin biyolojik aktivite için belirleyici olduğunu söylemek mümkündür. HOMO çoğunlukla S atomu ve tiyazol halkasına bağlı CO grubu dahil olmak üzere benzotiyazolon halka sistemi üzerine yerleşmiştir. Tiyazol halkasındaki N atomu sp^3 hibritleşmesinden dolayı HOMO yük yoğunluğuna sahip değildir. M1-4 Moleküllerinin LUMO'su S atomu üzerindeki yük yoğunluğunun azalmasıyla birlikte benzotiyazolon halka sistemi üzerinde yer alır. Bununla birlikte tiyazol halkasındaki N atomunun yük yoğunluğu artar. $CH_2-CO-Piperazin-R$ sisteminin düzlemsel olmayan geometrisinden dolayı HOMO ve LUMO yük yoğunluğu içermez. 6-Açılbenzotiyazolon türevleri için literatür sonuçları elde edilen bulgularla uyumludur (Gülseven Sıdır, et al., 2010).

LUMO ve HOMO'nun özdeğerleri ve bant enerji aralığı molekülün kimyasal aktivitesi hakkında bilgi verir. Elektron akseptör olan LUMO elektron alma kapasitesini gösterirken elektron donör olan HOMO elektron verme kapasitesinin bir ölçüsüdür. HOMO ve LUMO enerji bant aralığının (E_g) küçük olması molekül içerisindeki yük transfer etkileşmelerini açıklar ve moleküllerde daha büyük toksikliğe sebep olur. Enerji bant aralığının büyük olması molekülün kinetik olarak kararlı olduğunu gösterir (Gülseven Sıdır, et al., 2010).



Sekil 11.1. M1-4 Moleküllerinin B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile hesaplanan 3D HOMO ve LUMO orbital dağılımı.

M1-4 Moleküllerinin dipol moment değerleri Çizelge 11.1-11.4'te listelenmiştir. Dipol moment moleküler yük dağılımındaki düzensizliğin bir ölçüsüdür ve üç boyutlu bir vektör olarak tanımlanır. Bu yüzden dipol moment moleküldeki yük hareketlerini belirlemek için tanımlayıcı olarak kullanılabilir. Bir moleküldeki dipol moment vektörünün yönü pozitif ve negatif yük merkezlerine bağlıdır. Dipol moment nötr moleküller için yüksek doğrulukta belirlenebilir. Yüklü sistemlerde ise dipol momentlerin belirlenmesi orijin seçimine ve moleküler hareketliliğe bağlıdır. DFT(B3LYP) hesaplamalarının sonuçlarına göre moleküllerin dipol momentleri sübstitüent değişimine ve temel set boyutlarına karşı büyük bir duyarlılık göstermektedir. Piperazin halkasına bağlı metil sübstitüenti M1 molekülünün küçük dipol momentlere sahip olmasına sebep olurken, M2 molekülündeki etil sübstitüenti, M3 molekülündeki iso-propil sübstitüenti ve M4 molekülündeki bütil sübstitüenti bu moleküllerde daha büyük yük düzensizliklerine yol açarak daha büyük dipol momentlere sebep olmuşlardır. Bu moleküller arasında M3 iso-propil sübstitüentiyle en büyük dipol moment değerine sahip olan moleküldür. Difüz fonksiyonların yük yoğunluğu üzerindeki etkilerinden dolayı difüz fonksiyonu içeren temel setlerle (6-31+G(d), 6-311+G(d) ve 6-311++G(d,p)) hesaplanan dipol momentler diğer temel setlerle hesaplanan dipol momentlerden daha büyüktür.

Suyun deneysel olarak tespit edilen dipol momentini 1,85 Debye'dir. Bazı hesaplama metotları suyun dipol momentinin 1,739 Debye olduğunu göstermiştir. B3LYP Metodu ve farklı temel setlerle hesaplanan dipol momentlere göre M3 en polar molekül iken M1 polarlığı en düşük olan moleküldür ($\mu_1 < \mu_{su} < \mu_4 < \mu_2 < \mu_3$). Böylece M3 molekülünün diğer moleküllerden daha hidrofilik olduğu söylenebilir. Bu özellik M3 molekülünü diğer moleküllere kıyasla çözelti içerisinde çevresiyle daha aktif olarak etkileşen bir molekül yapar.

Aşırı derecede büyük dipole moment molekülün farklı bölgelerindeki polaritenin aktif bölgedeki özellikli kısımları için affiniteyi arttırarak hidrofilik etkileşmeleri baskın kılar. Bu moleküller arası kuvvetler ve iyonik katılar için çözücü olarak görev yapan bir

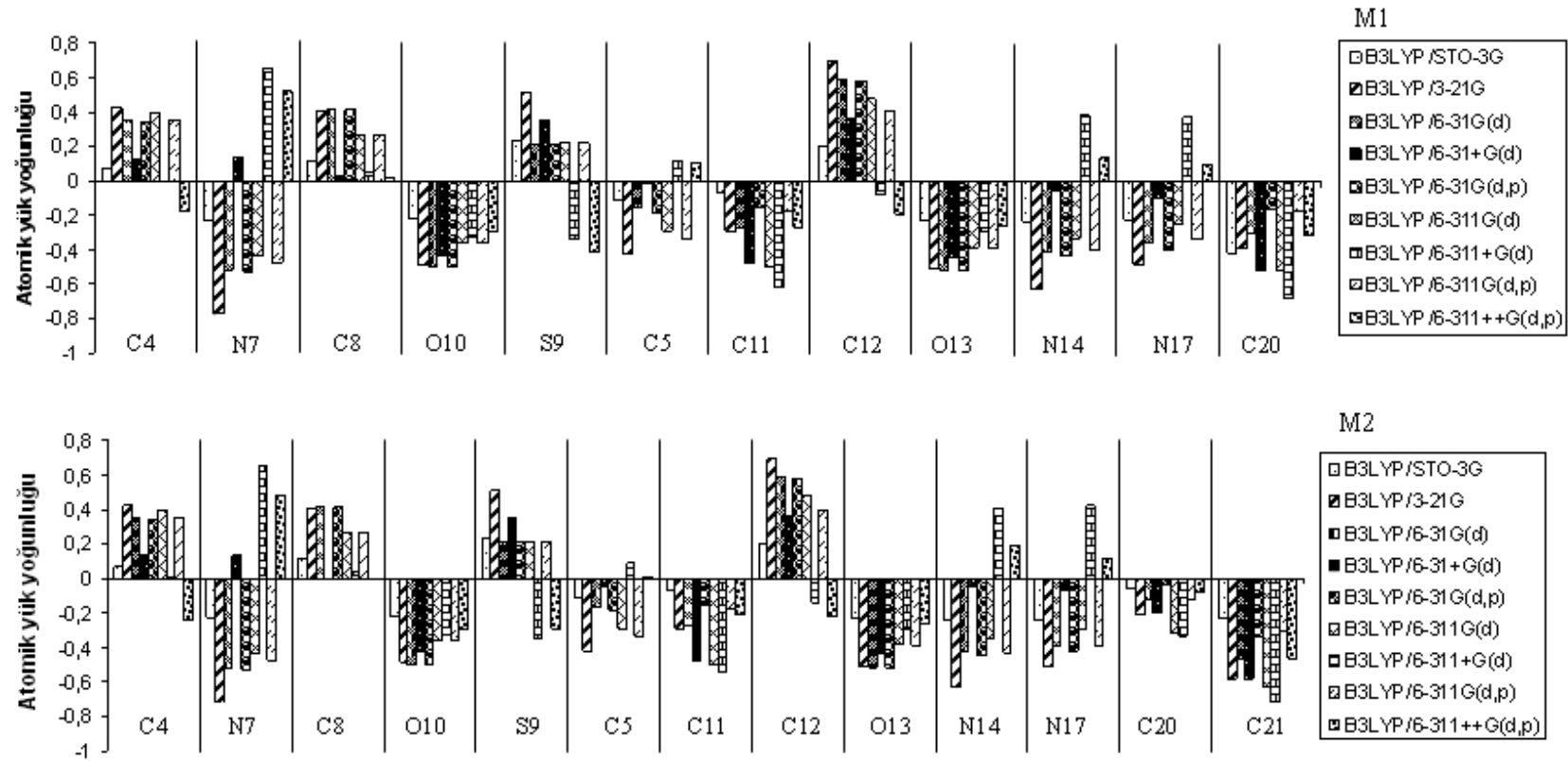
sübstanşın etkisinin katkıları hakkında önemli bilgiler verir. Bunun yanı sıra, büyük dipol momente sahip polar moleküller çevresiyle, özellikle hücre içindeki diğer polar moleküllerle çok kuvvetli etkileşmeler yapabilir: bu da onları hücre içerisinde potansiyel zarar kaynağı yapar. Benzer moleküller olan 6-açılbenzotiyazolon türevlerinin B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanan dipol momentleri ve buna bağılı olarak yapı-etki ilişkileri literatürde ayrıntılı olarak tartışılmıştır (Gülseven Sıdır, et al., 2010).

Atomik yükler moleküler polarizebilite, elektronik yapı, asit-baz davranışı ve moleküler sistemlerin birçok özelliklerini etkilediğinden dolayı atomik yük hesaplamaları kuantum kimyasal hesaplama uygulamalarında önemli bir role sahiptir. Buradaki odak nokta temel set seçimini göz önüne alarak M1-4 moleküllerinin elektron dağılımını tanımlamak için farklı metotları kıyaslamaktır. Mulliken yük dağılımları temel setlerle tanımlanan her bir atomun elektron yoğunluğunun belirlenmesiyle hesaplanır. M1-4 Molekülleri için B3LYP metodu ve STO-3G, 3-21G, 6-31G(d), 6-31+G(d), 6-31G(d,p), 6-311G(d), 6-311+G(d), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setleri kullanılarak hesaplanan Mulliken yük değerleri Çizelge 11.5 ve 11.6'da listelenmiştir. Çizelge 11.5 ve 11.6'da verilen hesaplama sonuçları ve Şekil 11.2 ve 11.3'te gösterilen ilgili şekiller temel set değişimine bağılı olarak yük dağılımında da önemli farklar meydana geldiğini göstermektedir. Temel set değişimi ile yük değişimleri polarizasyondan dolayı meydana gelir. Difüz fonksiyonu içeren temel setler (6-31+G(d), 6-311+G(d) ve 6-311++G(d,p)) atomik yük yoğunlukları üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Atomik yük hesaplamalarında kullanılan bütün temel setler dikkate alındığında M1 molekülünün O10, O13, C11 ve C20 atomları negatif yüklü donör atomlarken C8 atomu pozitif yüklü akseptör atom özelliğindedir. M2 molekülünde O10, O13, C11, C20, C21 ve C22 atomları negatif yüklü donör atomlarken C8 atomu pozitif yüklü akseptör atomdur. M3 molekülünün O10, O13, C11, C21 ve C22 atomları negatif yüklü donör atomlarken C8 atomu pozitif yüklü akseptör atom özelliği gösterir. M4 molekülünde ise O10, O13, C11, C20, C21 ve C23 atomları negatif yüklü donör atomlardır. Çizelge 11.5 ve 11.6'ten görüldüğü gibi 10- ve 13-konumlarında bulunan oksijen atomları büyük yük yoğunluklarına sahiptirler ve

moleküllerin bu konumlardan protonlanmaları olasıdır. Bununla birlikte, bu atomlar metal iyonlarla koordinat oluşturmak için aktif merkezler olabilirler. Moleküllerdeki diğer bazı heteroatomlar (N7, N14) daha büyük yük yoğunluklarına sahip olmalarına rağmen, sp^3 hibritleşmesi yaparlar ve bu yüzden metal iyonlarla koordinasyon yapma eğilimi göstermezler. N17 Atomu ise sahip olduğu bağ yapmamış elektron çiftlerinden dolayı donör atom gibi davranarak çevresiyle etkileşme eğilimi gösterir. Ayrıca, oksijen atomları biyolojik aktivitede önemli rol oynayabilir.

Çizelge 11.5. M1 ve M2 için B3LYP metodu ve farklı temel setlerle hesaplanan atomik yük yoğunlukları.

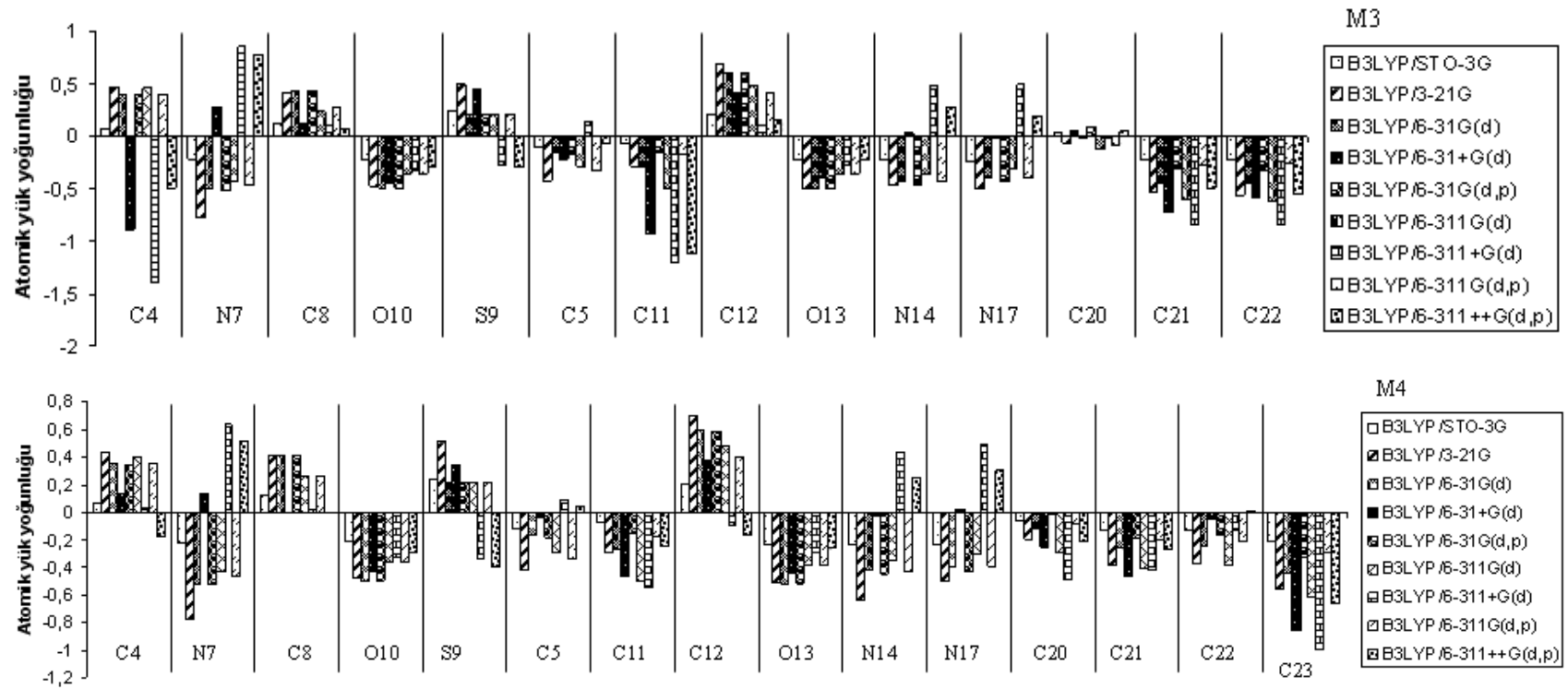
B3LYP/Temel set	C4	N7	C8	O10	S9	C5	C11	C12	O13	N14	N17	C20	
M1													
STO-3G	0,071	-0,223	0,115	-0,218	0,236	-0,113	-0,067	0,204	-0,231	-0,239	-0,231	-0,419	
3-21G	0,425	-0,768	0,408	-0,481	0,508	-0,424	-0,290	0,693	-0,506	-0,627	-0,484	-0,394	
6-31G(d)	0,350	-0,514	0,410	-0,501	0,213	-0,161	-0,269	0,590	-0,518	-0,412	-0,362	-0,308	
6-31+G(d)	0,123	0,132	0,023	-0,432	0,349	-0,014	-0,477	0,362	-0,448	-0,057	-0,098	-0,520	
6-31G(d,p)	0,340	-0,525	0,412	-0,503	0,214	-0,181	-0,155	0,580	-0,521	-0,436	-0,399	-0,167	
6-311G(d)	0,395	-0,434	0,264	-0,360	0,219	-0,290	-0,497	0,478	-0,382	-0,332	-0,255	-0,520	
6-311+G(d)	0,000	0,650	0,050	-0,322	-0,338	0,115	-0,612	-0,077	-0,300	0,378	0,371	-0,687	
6-311G(d,p)	0,352	-0,469	0,266	-0,363	0,217	-0,336	-0,173	0,401	-0,384	-0,403	-0,341	-0,178	
6-311++G(d,p)	-0,177	0,517	0,020	-0,296	-0,415	0,107	-0,273	-0,189	-0,266	0,132	0,095	-0,311	
M2													
	C4	N7	C8	O10	S9	C5	C11	C12	O13	N14	N17	C20	C21
STO-3G	0,070	-0,223	0,115	-0,218	0,234	-0,114	-0,067	0,205	-0,231	-0,238	-0,239	-0,061	-0,227
3-21G	0,426	-0,768	0,409	-0,481	0,506	-0,424	-0,290	0,696	-0,505	-0,635	-0,504	-0,210	-0,579
6-31G(d)	0,352	-0,514	0,411	-0,500	0,211	-0,162	-0,269	0,591	-0,518	-0,420	-0,390	-0,124	-0,460
6-31+G(d)	0,143	0,129	0,002	-0,422	0,349	-0,047	-0,469	0,357	-0,442	-0,046	-0,069	-0,205	-0,577
6-31G(d,p)	0,341	-0,525	0,413	-0,502	0,212	-0,181	-0,155	0,581	-0,520	-0,445	-0,424	-0,038	-0,332
6-311G(d)	0,396	-0,434	0,264	-0,360	0,212	-0,290	-0,497	0,478	-0,380	-0,348	-0,298	-0,318	-0,624
6-311+G(d)	0,013	0,647	0,039	-0,320	-0,351	0,092	-0,543	-0,142	-0,297	0,407	0,420	-0,335	-0,748
6-311G(d,p)	0,353	-0,469	0,266	-0,362	0,215	-0,336	-0,173	0,400	-0,382	-0,425	-0,392	-0,123	-0,302
6-311++G(d,p)	-0,236	0,487	0,000	-0,294	-0,292	0,008	-0,209	-0,217	-0,261	0,190	0,116	-0,075	-0,464



Şekil 11.2. B3LYP seviyesinde farklı temel setler için M1 ve M2'nin atomik yüklerin kıyaslanması.

Çizelge 11.6. M3 ve M4 için B3LYP metodu ve farklı temel setlerle hesaplanan atomik yük yoğunlukları.

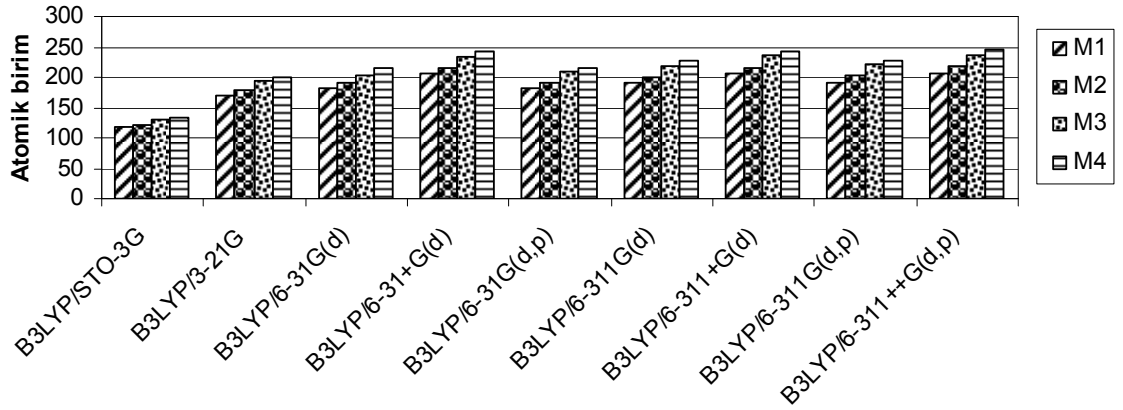
B3LYP/Temel set	C4	N7	C8	O10	S9	C5	C11	C12	O13	N14	N17	C20	C21	C22	
M3															
STO-3G	0,075	-0,222	0,118	-0,215	0,229	-0,112	-0,067	0,203	-0,214	-0,238	-0,241	0,023	-0,219	-0,228	
3-21G	0,459	-0,776	0,408	-0,477	0,499	-0,426	-0,294	0,680	-0,492	-0,462	-0,500	-0,064	-0,535	-0,556	
6-31G(d)	0,396	-0,508	0,418	-0,493	0,205	-0,164	-0,287	0,603	-0,501	-0,435	-0,402	0,055	-0,449	-0,458	
6-31+G(d)	-0,893	0,276	0,113	-0,453	0,433	-0,216	-0,932	0,416	-0,393	0,032	-0,020	-0,019	-0,726	-0,584	
6-31G(d,p)	0,383	-0,526	0,419	-0,494	0,205	-0,183	-0,170	0,595	-0,503	-0,460	-0,432	0,078	-0,314	-0,322	
6-311G(d)	0,446	-0,438	0,227	-0,353	0,202	-0,290	-0,488	0,481	-0,361	-0,366	-0,309	-0,118	-0,604	-0,617	
6-311+G(d)	-1,392	0,844	0,092	-0,332	-0,279	0,133	-1,201	0,095	-0,272	0,484	0,491	-0,009	-0,850	-0,852	
6-311G(d,p)	0,397	-0,471	0,277	-0,354	0,205	-0,335	-0,172	0,406	-0,361	-0,445	-0,400	-0,092	-0,273	-0,258	
6-311++G(d,p)	-0,493	0,770	0,062	-0,307	-0,303	-0,069	-1,123	0,150	-0,239	0,272	0,190	0,041	-0,491	-0,551	
M4															
	C4	N7	C8	O10	S9	C5	C11	C12	O13	N14	N17	C20	C21	C22	C23
STO-3G	0,070	-0,223	0,115	-0,218	0,234	-0,114	-0,067	0,205	-0,231	-0,238	-0,237	-0,062	-0,129	-0,128	-0,218
3-21G	0,426	-0,768	0,408	-0,481	0,508	-0,424	-0,290	0,696	-0,505	-0,634	-0,495	-0,194	-0,376	-0,370	-0,554
6-31G(d)	0,351	-0,513	0,410	-0,501	0,212	-0,161	-0,269	0,591	-0,516	-0,419	-0,397	-0,114	-0,267	-0,240	-0,443
6-31+G(d)	0,138	0,133	-0,010	-0,425	0,343	-0,041	-0,467	0,366	-0,441	-0,025	0,019	-0,253	-0,465	-0,046	-0,855
6-31G(d,p)	0,341	-0,524	0,413	-0,502	0,213	-0,181	-0,155	0,581	-0,519	-0,444	-0,425	-0,024	-0,184	-0,164	-0,318
6-311G(d)	0,396	-0,433	0,266	-0,361	0,213	-0,291	-0,499	0,481	-0,380	-0,348	-0,301	-0,289	-0,411	-0,385	-0,613
6-311+G(d)	0,030	0,639	0,022	-0,319	-0,342	0,089	-0,547	-0,102	-0,296	0,434	0,486	-0,488	-0,418	-0,132	-1,034
6-311G(d,p)	0,353	-0,468	0,267	-0,363	0,216	-0,337	-0,175	0,403	-0,382	-0,425	-0,394	-0,087	-0,207	-0,215	-0,290
6-311++G(d,p)	-0,175	0,519	-0,008	-0,292	-0,403	0,039	-0,242	-0,169	-0,259	0,249	0,305	-0,211	-0,273	0,008	-0,660



Şekil 11.3. B3LYP seviyesinde farklı temel setler için M3 ve M4'ün atomik yüklerin kıyaslanması.

Çizelge 11.7. M1-4 için hesaplanmış polarizabilite değerleri.

B3LYP/Temel set							
M1	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}	$\langle\alpha\rangle$
STO-3G	146,621	20,536	132,491	-28,703	-2,229	72,747	117,286
3-21G	197,630	18,658	188,753	29,521	2,133	123,882	170,088
6-31G(d)	203,644	17,365	198,918	27,687	2,593	139,818	180,793
6-31+G(d)	227,217	18,369	220,296	22,825	2,593	167,123	204,879
6-31G(d,p)	205,367	17,536	199,929	27,603	2,546	140,926	182,074
6-311G(d)	211,237	17,264	207,018	27,717	2,497	150,328	189,528
6-311+G(d)	225,142	17,599	220,385	22,566	2,652	168,950	204,857
6-311G(d,p)	214,022	17,706	207,964	27,458	2,421	151,257	191,081
6-311++G(d,p)	228,647	18,067	221,774	22,518	2,605	170,269	206,897
M2	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}	$\langle\alpha\rangle$
STO-3G	134,251	3,946	128,287	37,590	16,568	104,817	122,452
3-21G	188,033	-1,767	184,116	37,430	18,131	166,536	179,562
6-31G(d)	192,765	-9,547	187,884	31,287	16,577	191,606	190,752
6-31+G(d)	220,480	-5,032	212,670	28,739	14,162	216,349	216,499
6-31G(d,p)	195,447	-8,331	190,092	31,957	16,795	191,140	192,226
6-311G(d)	202,461	-8,712	198,773	31,357	15,169	201,007	200,747
6-311+G(d)	219,849	-5,875	212,421	28,142	13,598	217,405	216,558
6-311G(d,p)	205,234	-7,435	201,100	31,750	15,088	201,065	202,466
6-311++G(d,p)	223,183	-5,468	214,561	28,603	13,480	218,694	218,813
M3	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}	$\langle\alpha\rangle$
STO-3G	168,013	15,857	139,292	24,922	-0,192	79,577	128,961
3-21G	259,580	16,394	200,555	23,628	-3,181	123,585	194,573
6-31G(d)	271,623	15,305	200,493	21,438	-5,273	139,671	203,929
6-31+G(d)	299,780	15,481	235,667	17,376	-5,097	168,707	234,718
6-31G(d,p)	274,105	15,456	210,856	21,287	-5,232	140,973	208,645
6-311G(d)	285,438	14,988	221,030	19,899	-5,939	148,774	218,414
6-311+G(d)	300,320	15,371	235,885	16,732	-4,870	169,012	235,072
6-311G(d,p)	288,452	15,330	222,322	19,911	-5,903	150,433	220,402
6-311++G(d,p)	304,167	15,642	238,052	16,789	-4,993	171,164	237,794
M4	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}	$\langle\alpha\rangle$
STO-3G	158,568	-12,154	139,469	-39,213	5,752	105,545	134,527
3-21G	226,050	-11,290	205,527	-42,518	7,452	172,367	201,315
6-31G(d)	238,102	-11,771	217,001	-39,574	7,307	187,424	214,176
6-31+G(d)	270,114	-14,703	241,839	-36,117	6,398	215,052	242,335
6-31G(d,p)	240,817	-12,123	218,441	-39,625	7,194	188,571	215,943
6-311G(d)	250,614	-12,499	228,051	-40,161	6,283	199,102	225,922
6-311+G(d)	269,624	-14,224	242,034	-35,944	6,569	216,249	242,636
6-311G(d,p)	254,200	-12,695	229,459	-40,169	6,309	200,549	228,069
6-311++G(d,p)	274,886	-14,502	244,386	-36,208	6,458	217,951	245,741



Şekil 11.4. Hesaplanmış polarizebilite değerleri için temel setlerin kıyaslanması.

Moleküllerde elektron dağılımları hakkında bilgi edinmenin bir diğer yolu dipol polarizebilite hesabıdır. Bu çalışmada amaç, temel setlerin M1-4 moleküllerinin moleküler polarizebilite değerleri üzerindeki etkilerini incelemektir. Burada, α , dipol polarizebilite $\langle \alpha \rangle$ olarak adlandırılan ikinci rank tensör parametresidir ve Denklem (11.1)'de verilen eşitlik ile hesaplanır:

$$\langle \alpha \rangle = 1/3(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (11.1)$$

M1-4 moleküllerinin B3LYP metodu ve farklı temel setlerle hesaplanan dipol polarizebilite değerleri Çizelge 11.7 ve Şekil 11.4'te verilmiştir. Moleküllerin en büyük dipol polarizabiliteleri B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile hesaplanırken en küçük dipol polarizebilite değerlerini B3LYP/STO-3G metodu vermiştir. Görüldüğü gibi temel set boyutu arttıkça hesaplanan dipol polarizebilite değerleri artmaktadır. Bununla birlikte piperazin halkasındaki N atomuna eklenen süstitüent zincirinin büyümesi dipol polarizebilite değerlerinin artmasına sebep olmaktadır (α_{M1} (206,897) < α_{M2} (218,813) < α_{M3} (237,794) < α_{M4} (245,741)).

12. BENZOTİYAZOLON TÜREVİ MOLEKÜLLERİN FT-IR SPEKTRUMLARI

M1-4 Moleküllerinin FT-IR spektrumları ve B3LYP/6-31G(d) ve B3LYP/6-311++G(d,p) metotlarıyla hesaplanan IR spektrumları Şekil 12.1, 12.3, 12.5 ve 12.7’de verildi. B3LYP Metodu ve 6-31G(d), 6-31+G(d), 6-31G(d,p), 6-311G(d), 6-311+G(d), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setleriyle hesaplanan IR dalgasayıları, IR şiddetleri, IR mod tanımları ve % bağıl IR ağırlıkları Çizelge 12.1-12.4’da listelendi.

Gözlenen titreşim modları temel bantlar ve kombine IR bantları yardımıyla analiz edildi. Teorik hesaplamalar izole edilmiş molekülerin gaz fazında yapıldı. Deneysel sonuçlar ise moleküllerin katı-halinde elde edildi. Farklı metotlarla hesaplanan titreşim spektrumları deneysel olarak elde edilen spektrumlarla kıyaslandı. Hesaplanan titreşim frekanslarının deneysel sonuçlarla çok iyi bir uyum içinde olduğu gözlemlendi. Teorik olarak hesaplanan IR spektrumlarındaki bazı bantlar deneysel spektrumlarda gözlenmedi. Skalalandırılmış teorik IR frekansları ile deneysel IR frekansları arasındaki korelasyon grafikleri Şekil 12.2, 12.4, 12.6 ve 12.8’de verildi.

Çizelge 12.1. M1 Molekülü için deneysel ve hesaplanmış IR dalgasayıları ve şiddetleri.

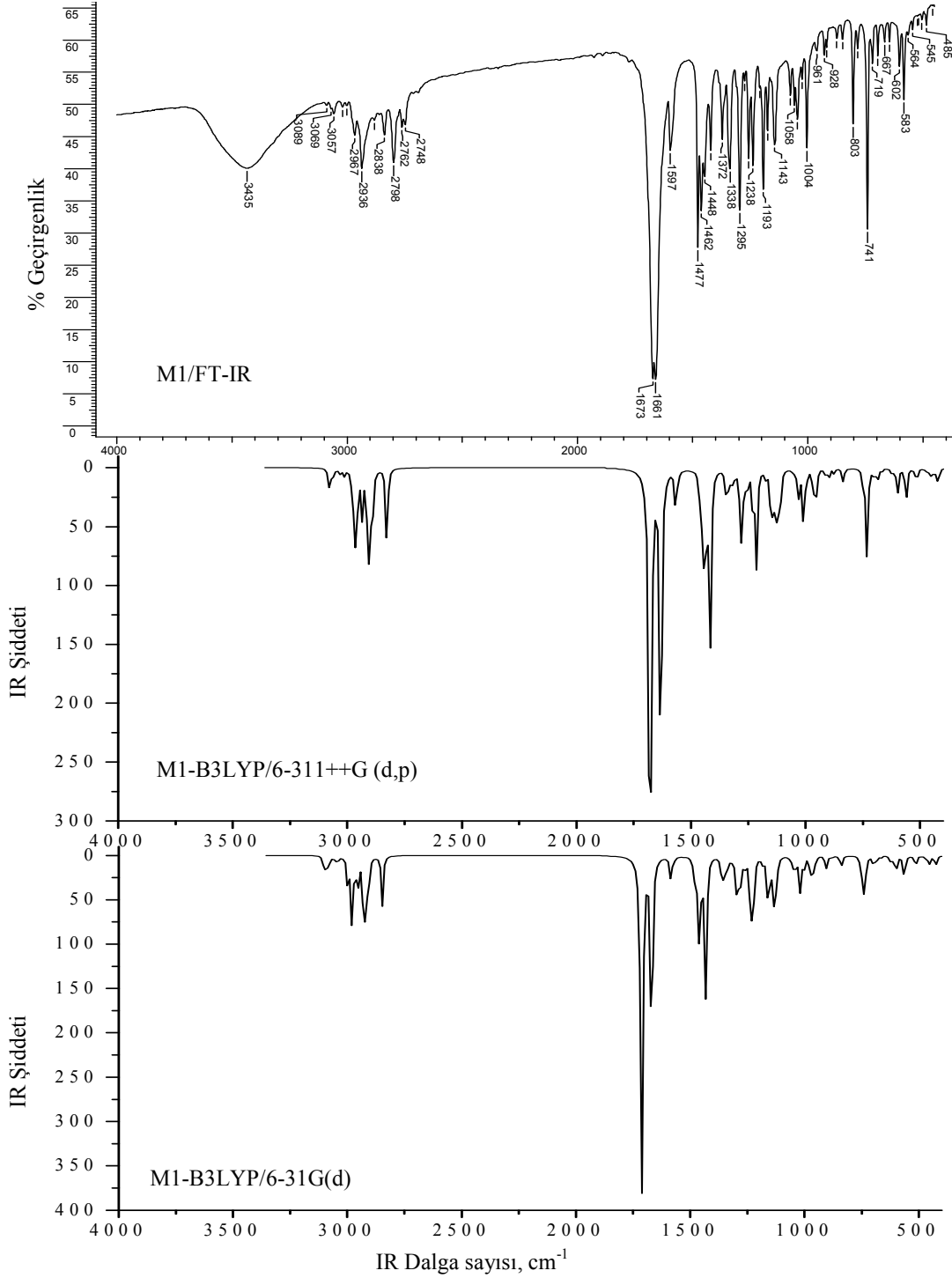
M1	B3LYP/ 6-311++G(d,p)		B3LYP/ 6-311G(d,p)		B3LYP/ 6-311+G(d)		B3LYP/ 6-311G(d)		B3LYP/ 6-31G(d,p)		B3LYP/ 6-31+G(d)		B3LYP/ 6-31G(d)		IR mod tanımları (% bağıl ağırlık)
	Deneysel	IR	Int.	IR	Int.	IR	Int.	IR	Int.	IR	Int.	IR	Int.	IR	
3089, w	3081	14	3080	16	3076	9	3087	10	3094	17	3081	11	3102	13	vCH sym. (80)
	3074	5	3073	7	3065	15	3075	19	3087	8	3072	13	3092	15	vCH asym. (78)
3069, w	3064	9	3063	11	3054	12	3064	15	3077	11	3062	12	3082	12	vCH asym. (79)
3057, w	3054	1	3053	2	3044	1	3053	1	3067	2	3052	1	3071	2	vCH asym. (80)
3020, w	3034	5	3031	6	3036	3	3043	4	3041	7	3036	5	3052	6	vCH ₂ asym. (82)
	3015	4	3016	4	3014	4	3027	5	3032	4	3017	4	3042	4	vCH ₂ asym. (83)
3001, w	3013	3	3013	2	3012	4	3023	3	3028	1	3013	3	3035	2	vCH ₂ asym. (84)
	2977	32	2973	35	2973	37	2981	41	2992	30	2978	32	2998	32	vCH ₃ asym. (90)
2967, m	2964	38	2961	41	2961	14	2970	16	2976	40	2962	41	2981	41	vCH ₂ asym. (85)
	2962	13	2960	15	2959	45	2968	48	2971	34	2960	14	2980	13	vCH ₂ sym. (91)
	2959	34	2956	34	2954	38	2962	39	2971	12	2956	40	2976	35	vCH ₂ , asym. (87)
2936, m	2936	39	2933	45	2933	43	2941	49	2949	45	2936	43	2955	45	vCH ₃ asym. (92)
2881, m	2910	91	2908	99	2907	94	2916	107	2921	89	2908	89	2927	91	vCH ₂ sym. (90)
2838, m	2907	10	2904	11	2903	11	2912	10	2916	7	2904	13	2923	8	vCH ₂ sym. (93)
2798, m	2899	33	2898	32	2895	39	2905	37	2911	37	2897	42	2917	38	vCH ₂ sym. (88)
2762, m	2889	32	2887	32	2884	35	2894	34	2900	33	2885	36	2907	32	vCH ₂ sym. (80)
2748, m	2828	67	2823	66	2824	68	2830	67	2840	58	2826	69	2846	58	vCH ₃ sym. (91)
1673, vs	1678	699	1692	642	1674	698	1694	640	1710	582	1672	681	1712	582	vC=O (keton) (90)
1661, vs	1632	351	1646	309	1630	348	1649	307	1666	279	1631	336	1669	278	vC=O (amit) (81)
1597, m	1568	28	1571	26	1567	27	1575	25	1583	24	1569	27	1586	23	vCC R1 (57) + δCH (36)
	1557	9	1559	9	1556	9	1563	10	1571	8	1557	8	1574	8	vCC R1 (61) + δCH (31)
1477, m	1461	5	1462	9	1470	2	1478	3	1471	3	1470	3	1487	2	CH ₃ def (50) + CH ₂ scis (41)
1462, m	1459	19	1459	14	1467	24	1475	22	1467	17	1467	24	1482	19	CH ₂ scis (53) + CH ₃ def (41)
1448, m	1448	82	1449	84	1451	34	1459	35	1458	76	1452	29	1467	21	vCC R1 (49) + δCH (37)
	1444	9	1444	9	1450	51	1457	52	1451	7	1450	55	1464	64	CH ₂ scis (49) + CH ₃ def (46)
	1440	19	1440	23	1445	20	1452	26	1446	24	1446	20	1459	16	CH ₂ scis (61) + δCH (22)
	1434	12	1434	7	1445	15	1451	14	1443	25	1444	13	1458	21	CH ₃ def (63) + CH ₂ scis (29)
	1432	12	1433	34	1439	9	1445	9	1441	33	1440	9	1454	6	CH ₂ scis (28) + vCC R1 (22) + δCH (16) + CH ₃ def (23)
	1432	20	1431	9	1433	18	1440	21	1439	10	1434	18	1448	21	CH ₂ scis (47) + CH ₃ def (34)
	1420	13	1420	38	1427	4	1432	5	1428	114	1428	4	1441	4	CH ₂ scis (79)
1421, m	1416	154	1418	127	1416	162	1423	162	1425	30	1419	161	1432	157	CH ₂ scis (54) + vC ₁₂ -N ₁₄ (29)

	1403	7	1404	6	1411	8	1419	8	1412	5	1411	6	1426	8	CH ₃ def (67) + CH ₂ scis (19)
1372, m	1348	14	1349	14	1353	13	1359	14	1356	12	1351	13	1366	12	CH ₂ twis (71)
1338, m	1343	8	1343	10	1346	5	1351	4	1349	7	1344	7	1359	12	vC ₄ -N ₇ (21) + δ CH (25) + CH ₂ wag (27)
	1339	10	1339	10	1344	13	1349	14	1347	22	1342	16	1353	16	CH ₂ wag (69)
	1326	8	1326	9	1331	9	1335	10	1335	10	1330	9	1345	10	CH ₂ wag (73)
	1321	9	1321	9	1326	9	1331	8	1328	7	1323	11	1336	8	CH ₂ twis (77)
	1311	4	1310	6	1314	4	1319	6	1316	4	1314	3	1323	3	CH ₂ wag (81)
1295, m	1307	1	1306	2	1311	1	1316	1	1309	2	1309	2	1319	2	CH ₂ wag (79)
	1287	6	1287	7	1286	4	1290	4	1298	10	1292	8	1302	9	vCC R1 (43) + δ CH (23) + CH ₂ twis (21)
1274, w	1282	67	1283	61	1281	69	1287	63	1290	62	1283	74	1294	64	R1 def (27) + CH ₂ wag (24) + δ CH (21) + vC ₁₁ -N ₇ (17)
	1267	27	1266	28	1271	27	1275	28	1271	26	1267	27	1279	26	CH ₂ twis (57) + CH ₃ def (19)
1257, m	1253	12	1254	13	1255	12	1261	12	1257	14	1253	11	1263	14	CH ₂ twis (39) + δ CH (24) + R1 def (13)
1238, m	1229	40	1230	41	1232	33	1237	33	1234	43	1228	37	1240	35	CH ₂ twis (38) + R3 def (29) + CH ₃ def (13)
1209, w	1214	90	1215	98	1217	104	1222	113	1221	101	1216	97	1226	113	CH ₂ twis (68)
1193, m	1175	6	1175	6	1179	6	1183	6	1177	7	1174	7	1184	7	CH ₂ twis (71)
1175, m	1151	45	1151	46	1151	47	1155	47	1156	49	1152	49	1161	47	δ CH (42) + CH ₂ twis (36)
1143, m	1144	10	1145	11	1145	14	1151	14	1150	13	1144	11	1155	13	R3 def (43) + CH ₂ twis (33) + CH ₃ def (14)
	1138	29	1138	26	1139	23	1143	20	1143	19	1139	28	1148	19	δ CH (49) + CH ₂ twis (38)
	1123	52	1123	49	1125	57	1129	52	1129	47	1123	49	1134	49	CH ₂ twis (35) + R3 def (22) + δ CH (21) + CH ₃ def (16)
1075, w	1112	22	1113	22	1114	19	1120	21	1118	12	1113	20	1124	22	R1 def (54) + δ CH (27)
	1109	16	1110	17	1110	22	1115	22	1116	19	1111	17	1121	16	CH ₃ def (83)
1058, w	1053	4	1053	5	1052	3	1057	4	1057	5	1051	4	1060	5	R1 def (51) + δ CH (19) + CH ₂ twis (17)
1045, m	1032	25	1032	24	1033	25	1038	25	1038	24	1034	26	1043	25	CH ₂ rock (56) + R3 def (27) + CH ₃ def (12)
1024, w	1026	2	1026	2	1025	1	1030	1	1028	1	1023	1	1032	1	R1 def (41) + R3 def (34) + CH ₂ rock (21)
	1014	1	1014	2	1017	2	1021	3	1019	1	1016	1	1025	2	CH ₂ rock (49) + CH ₃ def (31) + R3 def (11)
	1013	11	1013	9	1013	4	1017	4	1018	6	1012	6	1021	4	R1 def (35) + δ CH (18) +

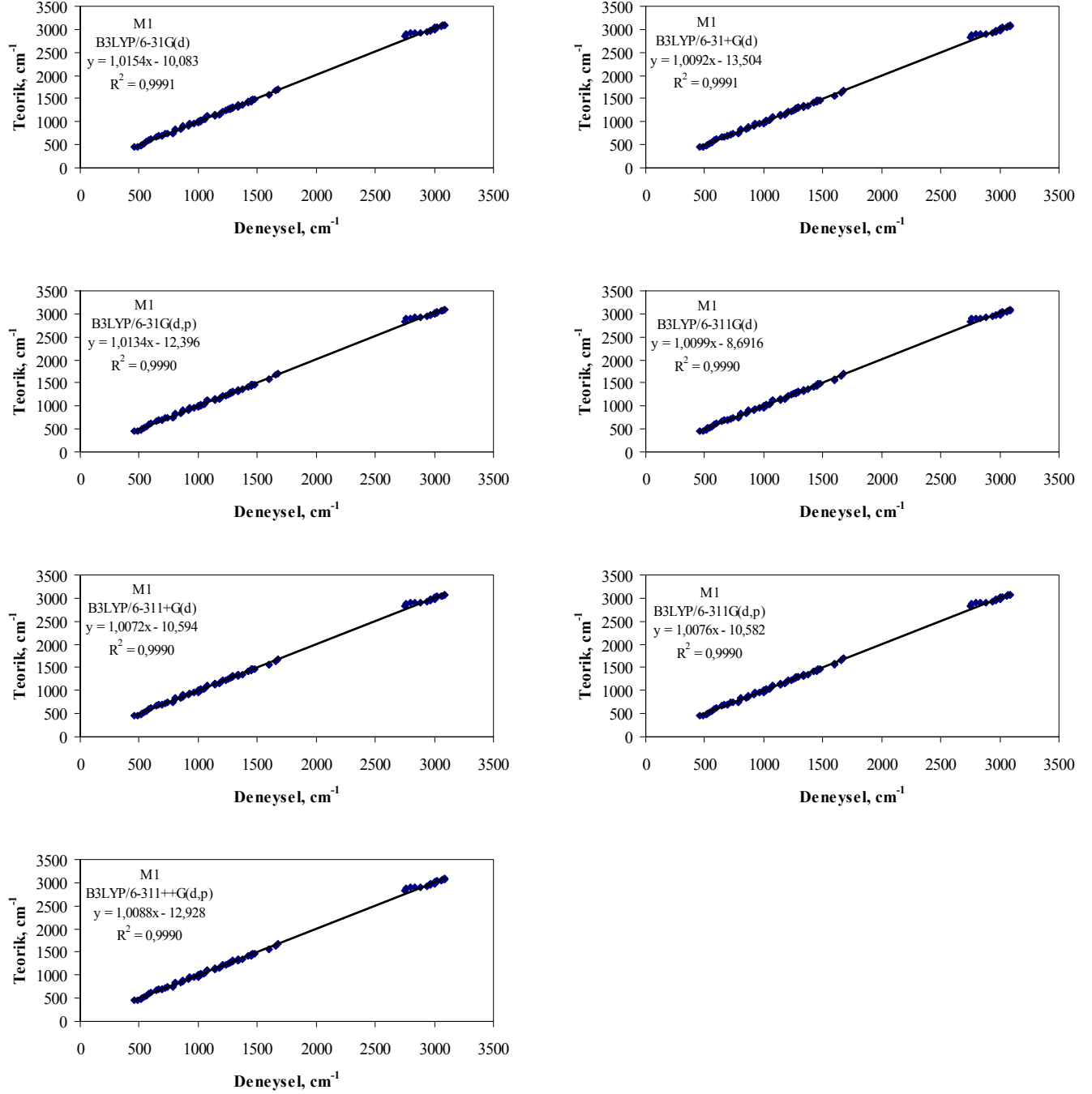
														CH ₂ rock (24) + CH ₃ def (13)	
	1008	39	1008	36	1009	48	1013	46	1014	35	1008	42	1018	37	CH ₂ rock (49) + R3 def (40)
1004, m	996	10	996	15	996	9	1000	13	1000	14	993	11	1002	15	R1 def (33) + R3 def (30) + CH ₂ rock (18)+ vC ₁₁ -N ₇ -C ₈ (14)
	966	25	966	25	966	25	970	25	971	24	965	26	974	25	CH ₂ rock (54) + R3 def (17)
961, w	954	2	957	3	952	19	956	20	958	13	954	14	961	15	γCH (46) + γR1 (18)
928, w	952	19	952	22	945	3	945	5	953	8	947	3	950	5	γCH (79) + δC ₈ -N ₇ -C ₁₁ (11)
918, w	914	5	917	6	903	3	904	3	913	6	908	4	910	5	γCH (81)
874, vw	899	11	897	11	899	13	901	14	901	11	898	12	904	12	CH ₂ rock (46) + R3 def (14)
	875	4	874	4	875	5	877	4	877	3	874	4	880	3	CH ₂ rock (36) + R3 def (26)
849, vw	838	3	842	4	834	11	838	12	846	4	836	4	845	4	γCH (77)
803, m	834	11	835	11	831	4	836	3	835	10	830	10	837	10	γO ₁₃ =C ₁₂ -N ₁₄ (33) + vC ₈ -S ₉ (29) + R1 def (15)
	809	0	810	0	809	0	814	0	814	0	809	0	818	0	CH ₂ rock (83)
783, w	750	5	754	8	748	3	754	6	753	4	746	3	754	4	CH ₂ rock (34) + γO ₁₃ =C ₁₂ -N ₁₄ (26) + R3 def (15)
741, m	745	16	745	13	744	18	748	14	749	16	742	18	750	16	R3 def (29) + γC ₁₁ -C ₁₂ -N ₁₄ (29) + CH ₂ rock (15)
719, w	731	74	734	67	726	79	730	71	737	54	728	77	737	56	γCH (87)
696, w	699	7	699	6	697	7	700	7	700	4	695	8	701	4	R1 def (35) + γCH (24) + vC ₅ -S ₉ (22)
	690	2	695	3	687	2	694	4	697	5	684	1	697	5	γR1 (55) + γCH (19)
667, vw	685	8	684	9	684	8	685	9	686	8	682	7	687	7	CH ₂ rock (37) + R3 def (15) + R1 def (11) + R2 def (10)
645, vw	666	3	666	3	665	3	668	3	666	2	661	2	667	3	CH ₂ rock (25) + R1 def (22) + R2 def (12)
602, w	622	6	628	8	620	6	628	7	621	10	615	6	621	10	γN ₇ -C ₈ =O ₁₀ (67)
583, w	599	24	598	23	598	24	600	23	599	23	595	23	600	22	CH ₂ rock (42) + CH ₃ def (16) + R3 def (10)
564, vw	561	31	562	32	559	31	563	32	563	32	557	32	564	32	CH ₂ rock (27) + δC ₁₁ -C ₁₂ =O ₁₃ (24) + CH ₃ def (15) + R3 def (11)
545, vw	531	1	533	1	529	1	533	1	533	1	529	1	534	1	γR1 (53) + γCH (29)
525, vw	515	14	514	15	514	14	516	15	513	15	510	14	514	15	R2 def (28) + γN ₁₄ -C ₁₂ =O ₁₃ (23)+ CH ₂ rock (17)
518, vw	485	1	485	1	484	1	485	1	485	1	482	1	485	1	CH ₂ rock (33) + R1 def (17)+ δC ₅ -S ₉ -C ₈ (13) +
485, vw	467	4	467	4	466	4	467	4	467	4	465	4	467	4	R1 def (33) + δS ₉ -C ₈ =O ₁₀ (23)

457, vw	457	3	457	3	457	2	458	3	459	3	455	3	459	3	CH ₂ rock (52) + R3 def (15)
	448	9	450	7	446	9	450	8	452	8	447	9	452	8	CH ₂ rock (49)+ R3 def (20)
	430	1	431	1	430	1	433	1	434	2	430	1	435	2	CH ₂ rock (67) + R3 def (13)
	426	10	426	10	424	10	426	10	427	9	424	10	427	9	R1 def (45) + δS ₉ -C ₈ =O ₁₀ (20) + CH ₂ rock (16)
	417	6	420	6	415	6	420	6	423	4	417	6	423	4	γR1 (48) + γCH (29)
	412	0	412	0	413	0	416	0	414	0	413	0	416	0	CH ₂ rock (43) + CH ₃ def (34)
	375	4	377	4	373	3	378	4	379	4	374	4	379	4	CH ₂ rock (32) + CH ₃ def (17) + R3 def (16)
	335	4	339	5	333	4	339	4	340	6	334	4	340	6	γR2 (31) + R3 def (14) + CH ₂ rock (28)
	329	5	331	5	328	5	332	5	332	5	328	5	332	5	R3 def (35) + CH ₂ rock (22)
	305	5	308	4	303	5	308	4	309	3	304	5	309	3	γR1 (41) + γC ₈ -N ₇ -C ₁₁ (30)
	289	2	292	2	288	2	291	2	292	2	288	2	292	2	İskelette eğilme (81)
	231	0	231	0	230	0	232	0	234	0	230	0	234	0	İskelette eğilme (88)
	211	0	212	0	212	1	214	1	213	1	210	0	213	1	CH ₃ def (52)
	210	5	211	5	210	4	211	4	211	3	209	4	211	3	R3 def (58) + BHS kelebek (23)
	174	0	175	0	174	0	176	0	178	0	174	0	178	0	δR3-CH ₃ (47) + BHS kelebek (32)
	160	4	161	4	160	3	162	4	162	4	159	4	162	4	δR3-CH ₃ (69)
	129	3	132	4	128	3	131	3	132	4	128	3	132	4	BHS kelebek (42) + δR3-CH ₃ (30)
	115	2	118	2	114	2	118	2	118	2	115	2	118	2	BHS kelebek (43) + δR3-CH ₃ (41)
	90	6	93	6	89	6	93	6	92	5	89	6	92	5	τC ₁₁ -N ₇ (41) + τC ₁₂ -N ₁₄ (36)
	70	2	73	2	70	2	73	2	74	2	69	3	73	2	τC ₁₂ -N ₁₄ (38) + τC ₁₁ -N ₇ (26)
	55	1	57	0	54	1	55	1	54	0	51	1	53	1	τC ₁₂ -N ₁₄ (72)
	33	1	34	0	33	1	35	1	35	1	33	1	36	1	τC ₁₂ -N ₁₄ (30) + τC ₁₁ -N ₇ (28)
	18	1	19	1	18	1	19	1	18	1	17	1	18	1	τC ₁₁ -C ₁₂ (68)
RMS _{skalasız}	75		76		79		80		85		86		90		
RMS _{skalalı}	27		27		26		27		29		26		31		
KK	0,9990		0,9990		0,9990		0,9990		0,9990		0,9991		0,9991		
Skala faktörü	0,9625		0,9619		0,9595		0,9623		0,9610		0,9561		0,9614		

sym., simetrik; asym., asimetrik; v, gerilme; scis, makaslama; twis, burulma; wag, düzlem dışı sallanma; rock, düzlem içi sallanma; δ, düzlem içi eğilme; γ, düzlem dışı eğilme; def, deformasyon; BHS, benzotiyazol halka sistemi; τ, dönme; R1: C1-C2-C3-C4-C5-C6; R2: C4-C5-S9-C8-N7; R3: N14-C15-C16-N17-C18-C19. KK: Korelasyon katsayısı. Relatif ağırlığı %10'un altında olan modlar gösterilmedi. vw, çok zayıf; w, zayıf; m, orta; s, şiddetli; vs, çok şiddetli. Int.:IR şiddeti. RMS:En küçük kare uyumu.



Şekil 12.1. M1'in deneysel ve B3LYP/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-31G(d) ile hesaplanan FT-IR spektrumları.



Şekil 12.2. M1 için skalalı hesaplanmış titreşim frekansları ve deneysel titreşim frekansları arasındaki korelasyon grafikleri ve katsayıları.

Çizelge 12.2. M2 Molekülü için deneysel ve hesaplanmış IR dalgasayıları ve şiddetleri.

M2	B3LYP/ 6-311++G(d,p)		B3LYP/ 6-311G(d,p)		B3LYP/ 6-311+G(d)		B3LYP/ 6-311G(d)		B3LYP/ 6-31G(d,p)		B3LYP/ 6-31+G(d)		B3LYP/ 6-31G(d)		IR mod tanımları (% bağıl ağırlık)
	IR	Int.	IR	Int.	IR	Int.	IR	Int.	IR	Int.	IR	Int.	IR	Int.	
3119, m	3087	13	3080	14	3083	8	3088	9	3095	16	3088	10	3105	11	vCH sym. (88)
3082, m	3081	6	3073	9	3071	16	3075	20	3087	10	3078	13	3092	15	vCH asym. (82)
3055, m	3071	9	3063	10	3061	12	3064	15	3077	11	3068	12	3082	12	vCH asym. (83)
3031, m	3060	1	3052	2	3050	1	3053	2	3067	2	3057	1	3071	2	vCH asym. (79)
	3045	4	3036	4	3048	2	3049	3	3047	5	3049	3	3057	4	vCH ₂ asym. (91)
3018, m	3028	4	3022	4	3028	4	3034	4	3039	4	3029	4	3049	3	vCH ₂ asym. (90)
	3020	3	3012	3	3019	4	3023	4	3029	2	3018	4	3035	3	vCH ₂ asym. (93)
3000, m	2988	37	2982	39	2982	45	2986	46	3003	34	2986	41	3005	37	vCH ₂ asym. (51) + vCH ₃ asym. (40)
2977, m	2980	46	2974	47	2972	55	2977	56	2996	41	2976	50	2998	44	vCH ₃ asym. (87)
	2968	13	2960	14	2968	14	2971	16	2971	13	2966	13	2981	12	vCH ₂ sym. (79)
2961, m	2953	31	2946	34	2950	36	2953	40	2958	37	2952	34	2964	38	vCH ₂ asym. (81)
	2949	50	2940	53	2945	56	2948	60	2953	57	2947	54	2959	57	vCH ₂ asym. (83)
2933, m	2941	6	2932	7	2936	6	2938	7	2948	4	2939	7	2953	5	vCH ₃ asym. (59) + vCH ₂ asym. (35)
2912, m	2922	23	2916	22	2917	27	2922	26	2930	19	2919	26	2936	20	vCH ₃ sym. (86)
	2914	43	2906	48	2910	46	2913	54	2923	46	2909	45	2928	48	vCH ₂ sym. (79)
	2910	47	2902	49	2907	53	2909	52	2915	28	2907	56	2921	25	vCH ₂ sym. (86)
2836, m	2906	38	2898	41	2902	37	2906	40	2912	52	2902	39	2919	54	vCH ₂ sym. (75)
2819, m	2822	85	2813	83	2820	90	2822	87	2829	75	2818	92	2835	77	vCH ₂ sym. (87)
2774, m	2816	25	2806	25	2814	26	2815	25	2823	23	2812	27	2828	22	vCH ₂ sym. (89)
1680, vs	1683	686	1693	630	1679	687	1695	628	1711	571	1677	669	1713	570	vC=O (keton) (91)
1646, vs	1637	354	1648	310	1635	353	1651	309	1668	280	1637	340	1671	280	vC=O (amit) (83)
1600, s	1572	27	1571	25	1571	26	1576	24	1583	23	1572	26	1586	22	vCC R1 (56) + δCH (38)
1591, s	1560	9	1559	9	1559	9	1563	10	1571	8	1560	8	1574	8	vCC R1 (63) + δCH (32)
1478, s	1460	5	1459	6	1469	7	1473	6	1467	5	1469	6	1483	5	CH ₂ scis (47) + CH ₃ def (41)
1465, s	1457	23	1456	22	1463	19	1469	21	1464	20	1465	20	1478	20	CH ₂ scis (59) + CH ₃ def (31)
	1451	77	1449	79	1455	16	1459	15	1458	73	1457	8	1470	7	vCC R1 (59) + δCH (20)
	1447	4	1444	4	1454	9	1457	9	1454	3	1455	5	1465	5	CH ₂ scis (55) + CH ₃ def (27)
	1443	1	1441	4	1453	65	1456	70	1451	4	1452	73	1464	68	CH ₂ scis (61) + CH ₃ def (19)

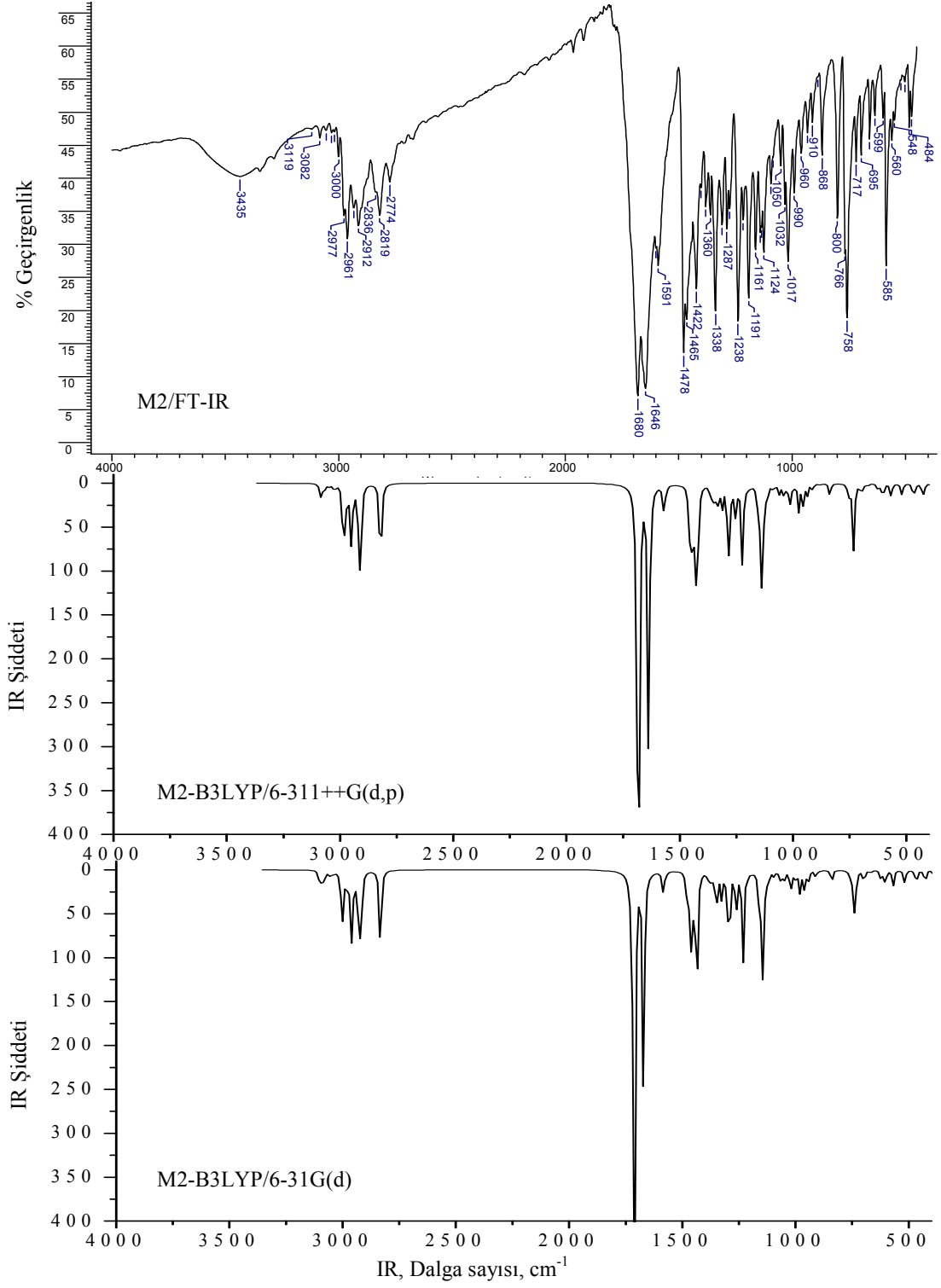
	1441	13	1438	19	1448	9	1451	16	1445	4	1449	9	1460	3	vCC R1 (43) + CH ₂ scis (24) + δCH (20)
	1440	22	1437	18	1447	16	1450	7	1445	19	1447	5	1458	21	CH ₂ scis (83)
	1438	3	1436	8	1445	2	1448	8	1443	48	1446	13	1456	13	CH ₂ scis (52) + CH ₃ def (26)
	1435	20	1432	21	1438	7	1441	8	1439	26	1439	5	1449	4	vCC R1 (37) + CH ₂ scis (29) + δCH (21)
1422, s	1430	7	1426	8	1436	18	1440	20	1433	7	1436	17	1448	21	CH ₂ scis (61) + CH ₃ def (36)
1401, m	1423	162	1422	160	1423	163	1427	163	1431	122	1425	172	1436	157	CH ₂ twis (56) + vC ₁₂ -N ₁₄ (31)
1380, m	1370	4	1367	5	1376	6	1379	7	1377	7	1376	11	1388	7	CH ₂ wag (49) + CH ₃ def (39)
1360, m	1357	15	1356	15	1364	13	1367	14	1366	11	1368	9	1378	10	CH ₂ wag (53) + CH ₃ def (37)
	1352	8	1351	8	1357	7	1360	7	1358	9	1357	7	1368	8	CH ₂ wag (61) + CH ₃ def (28)
	1347	3	1344	3	1352	1	1353	1	1350	1	1349	1	1359	0	CH ₂ wag (72)
1338, s	1344	13	1341	12	1346	13	1349	14	1346	15	1345	13	1352	16	vCC R1 (35) + CH ₂ wag (23) + δCH (19) + vC ₄ -N ₇ (17)
	1333	21	1331	24	1339	24	1341	25	1337	33	1338	30	1349	35	CH ₂ wag (43) + CH ₃ def (31)
	1320	2	1317	3	1325	5	1326	6	1320	10	1321	4	1330	9	CH ₂ wag (72)
1309, m	1315	11	1312	21	1320	22	1322	26	1317	15	1318	10	1325	25	CH ₂ twis (81)
	1312	16	1309	9	1317	5	1318	2	1314	11	1315	21	1322	2	CH ₂ twis (79)
1287, m	1291	9	1288	14	1292	29	1295	30	1299	9	1295	9	1302	9	vCC R1 (37) + δCH (23) + CH ₂ twis (19)
1275, m	1287	39	1286	31	1289	9	1290	6	1293	38	1288	39	1298	31	vCC R1 (33) + vC ₁₁ -N ₇ (19) + CH ₂ twis (17) + δCH (12)
	1282	59	1280	56	1283	70	1286	63	1285	51	1282	65	1291	58	vCC R1 (44) + δCH (22) + CH ₂ twis (14)
1238, s	1256	23	1255	29	1259	29	1262	34	1257	32	1255	20	1263	32	CH ₂ twis (36) + δCH (32) + R1 def (11)
	1251	21	1249	23	1256	14	1258	15	1253	25	1250	25	1260	21	CH ₂ twis (71)
1215, m	1223	102	1222	107	1226	114	1228	118	1227	104	1224	106	1232	114	CH ₂ twis (43) + vC ₁₂ -N ₁₄ (28)
1191, s	1201	5	1198	6	1203	5	1205	6	1204	5	1201	5	1210	5	R3 def (33) + CH ₂ twis (22) + CH ₃ def (18)
	1186	2	1185	1	1193	1	1195	1	1187	1	1187	1	1194	1	CH ₂ twis (77)
1161, s	1152	41	1150	42	1152	43	1154	42	1155	44	1153	45	1160	40	CH ₂ twis (42) + δCH (38)
1140, m	1145	16	1143	17	1146	21	1148	21	1148	20	1145	15	1153	19	CH ₂ twis (39) + R3 def (30) + δCH (15)
1135, m	1138	41	1136	31	1139	32	1141	35	1141	28	1139	44	1146	28	CH ₂ twis (39) + δCH (23) + R1 def (12)
1124, m	1135	94	1134	101	1137	104	1138	98	1138	92	1136	95	1143	100	R3 def (30) + CH ₂ twis (27) +

1093, m	1115	19	1113	19	1113	19	1115	19	1118	13	1113	15	1121	15	vN ₁₇ -C ₂₀ (16) R1 def (34) + δCH (29) + CH ₂ twis (28)
1083, m	1086	7	1085	6	1087	6	1090	6	1090	5	1086	5	1095	5	CH ₂ rock (48) + R3 def (33) + R1 def (15)
1050, m	1061	11	1058	11	1064	11	1064	12	1062	10	1063	11	1068	10	CH ₂ twis (51) + R3 def (32)
	1052	2	1050	2	1052	1	1053	1	1053	3	1051	2	1057	3	R1 def (31) + δCH (24) + R3 def (19) + CH ₂ twis (16)
1032, m	1040	12	1040	13	1043	12	1046	10	1045	11	1042	11	1051	7	CH ₂ wag (32) + δN ₁₇ -C ₂₀ -C ₂₁ (25) + CH ₃ def (21)
	1037	1	1038	1	1041	1	1045	4	1044	2	1040	1	1050	5	CH ₂ twis (62) + R3 def (27)
	1028	3	1025	3	1028	4	1029	4	1026	4	1025	5	1030	5	R1 def (33) + R3 def (31) + CH ₂ rock (23)
1017, s	1015	27	1014	26	1014	27	1016	26	1017	20	1012	24	1020	19	R1 def (59) + δCH (22)
	999	6	998	8	999	6	1001	8	1000	11	997	6	1003	11	R1 def (28) + R2 def (26) + R3 def (23) + CH ₂ rock (20)
990, m	975	32	973	30	975	32	977	31	978	26	975	31	982	27	R3 def (48) + CH ₂ rock (34)
960, m	956	15	958	2	957	22	959	24	959	19	958	20	963	22	γCH (44) + δC ₈ -N ₇ -C ₁₁ (21) + CH ₂ rock (19)
931, m	955	9	954	26	947	1	946	3	954	7	949	2	951	4	γCH (80)
	937	14	935	13	937	15	938	15	937	11	936	13	941	11	CH ₂ rock (54) + R3 def (14)
910, m	917	5	917	7	909	2	910	2	913	8	909	3	912	1	γCH (78)
	909	2	906	2	905	6	904	7	908	2	908	4	910	8	CH ₂ rock (51) + R3 def (22)
886, w	882	2	880	1	882	2	884	1	884	1	882	2	888	1	CH ₂ wag (28) + R3 def (21) + vC ₂₀ -C ₂₁ (20) + CH ₃ def (14)
868, m	840	3	842	4	836	11	838	11	846	4	837	3	846	4	γCH (83)
	837	12	836	11	833	4	836	4	836	9	833	11	839	2	δC ₈ -N ₇ -C ₁₁ (31) + R1 def (29) + CH ₂ rock (19)
800, m	830	0	831	0	830	0	835	0	835	1	831	0	837	8	CH ₂ rock (66) + R3 def (27)
766, s	759	3	759	4	760	3	760	4	759	4	759	2	762	3	CH ₂ rock (35) + CH ₃ def (28) + R1 def (10)
758, s	752	12	753	13	749	13	754	13	753	11	744	12	753	12	CH ₂ rock (55) + γN ₁₄ -C ₁₂ =O ₁₃ (33)
	735	6	734	45	735	7	737	6	737	56	733	7	739	6	CH ₂ rock (51) + R3 def (41)
717, m	732	74	734	30	727	79	730	72	737	5	729	77	737	57	γCH (90)
695, m	701	7	699	6	699	7	700	7	700	3	697	7	701	4	R1 def (61) + vC ₈ -S ₉ (26)
658, m	693	2	696	4	692	3	696	5	698	6	690	3	699	6	γR1 (55) + γCH (30)
	692	4	690	4	690	3	692	4	690	4	687	1	692	4	CH ₂ rock (37) + R3 def (30) +

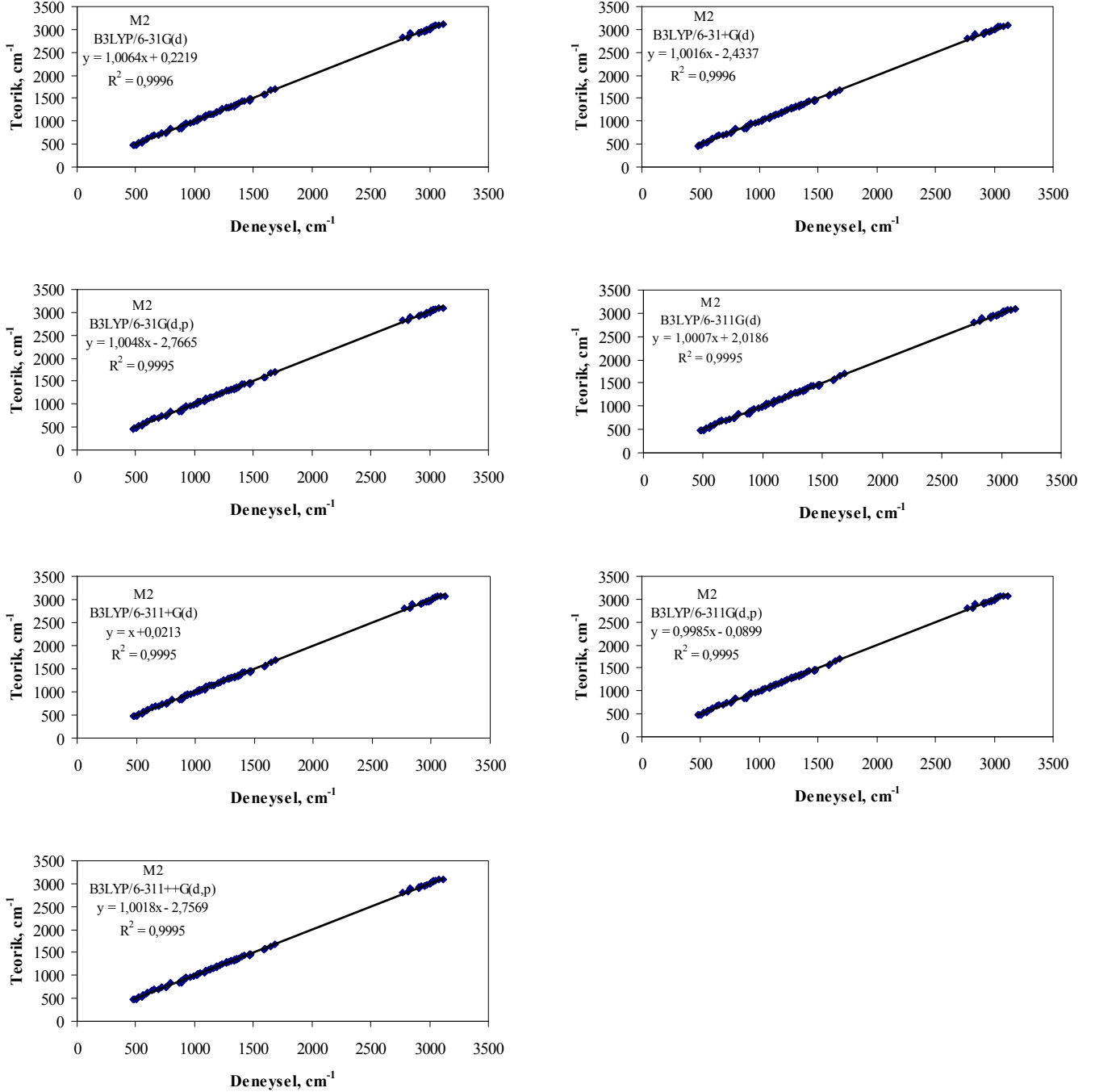
635, w	669	3	668	4	668	4	669	4	667	3	665	4	668	3	R1 def (16) + R2 def (11) R1 def (35) + R2 def (28) + CH ₂ rock (16) + γ CH (12)
599, w	623	8	628	10	622	8	629	10	621	13	616	8	621	13	γ O ₁₀ =C ₈ -N ₇ (70)
585, m	603	19	602	19	602	19	603	19	601	18	600	18	603	18	CH ₂ rock (63) + R3 def (30)
560, m	567	17	567	18	565	17	568	18	568	19	563	17	568	18	CH ₂ wag (33) + δ C ₁₁ -C ₁₂ =O ₁₃ (26)+R3 def (20) + CH ₃ def (13)
548, w	532	1	534	1	531	1	534	1	534	0	530	1	534	1	γ R1 (57) + γ CH (31)
520, w	518	15	518	16	518	15	519	16	516	16	516	15	517	16	CH ₂ rock (35) + γ R1 (27) + γ O ₁₃ =C ₁₂ -N ₁₄ (19)
502, w	488	0	487	0	487	0	488	0	487	0	485	0	488	0	R1 def (32) + δ C ₅ -S ₉ -C ₈ (25) + CH ₂ rock (20) + R3 def (14)
484, m	472	2	471	4	472	2	472	3	471	4	471	3	472	3	CH ₂ rock (59) + R3 def (27)
473, w	469	7	468	6	468	7	468	6	467	5	466	7	468	6	R1 def (36) + δ S ₉ -C ₈ =O ₁₀ (31) + CH ₂ rock (17)
	461	8	461	7	460	9	462	8	461	7	460	9	462	7	CH ₂ rock (33) + R3 def (28) + R2 def (18) + R1 def (12)
	431	3	433	4	431	3	434	3	434	4	430	3	435	4	CH ₂ rock (67) + R3 def (34)
	427	9	426	8	425	10	426	8	427	8	425	9	427	7	δ S ₉ -C ₈ =O ₁₀ (36) + R1 def (23) + CH ₂ rock (17)
	420	6	422	7	418	6	422	6	424	5	419	6	424	5	γ R1(59) + γ CH (30)
	388	3	391	3	386	2	392	3	394	4	385	3	394	4	CH ₂ rock (54) + R3 def (18)
	364	3	364	3	366	3	367	3	366	3	366	2	368	3	CH ₂ rock (51) + CH ₃ def (26)
	336	2	336	2	335	2	337	2	339	3	334	2	339	3	CH ₂ rock (68) + R3 def (17)
	324	5	325	5	321	5	326	6	329	5	321	5	328	5	CH ₂ rock (59) + R3 def (20)
	305	4	307	3	303	4	307	3	308	2	303	4	308	2	γ R1 (45) + γ R2 (43)
	291	2	292	2	289	2	292	2	294	2	288	2	294	2	CH ₂ rock (33) + R2 def (25)+ R3 def (15) + R1 def (11)
	257	4	256	4	256	4	257	4	259	3	256	3	259	3	CH ₂ rock (35) + δ N ₁₇ -C ₂₀ -C ₂₁ (30) + R3 def (22)
	236	0	236	0	236	0	237	0	237	0	236	0	238	0	İskelette eğilme (82)
	217	6	221	6	218	6	219	7	221	5	220	6	219	6	BHS kelebek (71) + CH ₃ def (18)
	191	0	197	2	191	0	193	1	197	1	196	1	194	0	CH ₃ def (63)
	165	1	168	1	164	1	167	1	169	1	165	1	168	1	İskelette eğilme (87)
	144	1	144	1	143	1	145	1	146	2	142	1	146	2	δ R3-CH ₂ CH ₃ (68)
	128	4	129	4	127	4	129	4	131	4	127	4	130	4	BHS kelebek (44) + δ R3-CH ₂ CH ₃ (31)

	121	1	123	1	120	1	123	1	124	1	120	1	124	1	BHS kelebek (45) + δR3-CH ₂ CH ₃ (42)
	100	0	101	0	98	0	100	0	101	0	98	0	101	0	τN ₁₇ -C ₂₀ (71)
	89	7	92	7	88	7	92	7	91	6	88	7	91	7	τN ₁₄ -C ₁₂ (41) + τN ₇ -C ₁₁ (30)
	71	1	72	1	71	1	73	1	72	1	71	1	72	1	τN ₇ -C ₁₁ (69)
	40	0	43	1	38	0	41	1	43	1	40	0	42	1	τN ₁₄ -C ₁₂ (73)
	30	2	32	1	29	2	32	1	31	1	30	2	32	1	τN ₁₄ -C ₁₂ (32)+ τN ₇ -C ₁₁ (25)
	14	0	14	0	11	0	13	0	14	1	11	0	14	0	τC ₁₁ -C ₁₂ (66)
RMS _{skalasız}	66		68		71		72		78		78		82		
RMS _{skalalı}	19		19		18		18		19		17		21		
KK	0,9995		0,9995		0,9995		0,9995		0,9995		0,9996		0,9996		
Skala															
faktörü	0,9645		0,9619		0,9616		0,9623		0,9610		0,9580		0,9614		

sym., simetrik; asym., asimetrik; v, gerilme; scis, makaslama; twis, burulma; wag, düzlem dışı sallanma; rock, düzlem içi sallanma; δ, düzlem içi eğilme; γ, düzlem dışı eğilme; def, deformasyon; BHS, benzotiyazol halka sistemi; τ, dönme; R1: C1-C2-C3-C4-C5-C6; R2: C4-C5-S9-C8-N7; R3: N14-C15-C16-N17-C18-C19. KK: Korelasyon katsayısı. Relatif ağırlığı %10'un altında olan modlar gösterilmedi. vw, çok zayıf; w, zayıf; m, orta; s, şiddetli; vs, çok şiddetli. Int.:IR şiddeti. RMS:En küçük kare uyumu.



Şekil 12.3. M2'nin deneysel ve B3LYP/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-31G(d) ile hesaplanan FT-IR spektrumları.



Şekil 12.4. M2 için skalalı hesaplanmış titreşim frekansları ve deneysel titreşim frekansları arasındaki korelasyon grafikleri ve katsayıları.

Çizelge 12.3. M3 Molekülü için deneysel ve hesaplanmış IR dalgasayıları ve şiddetleri.

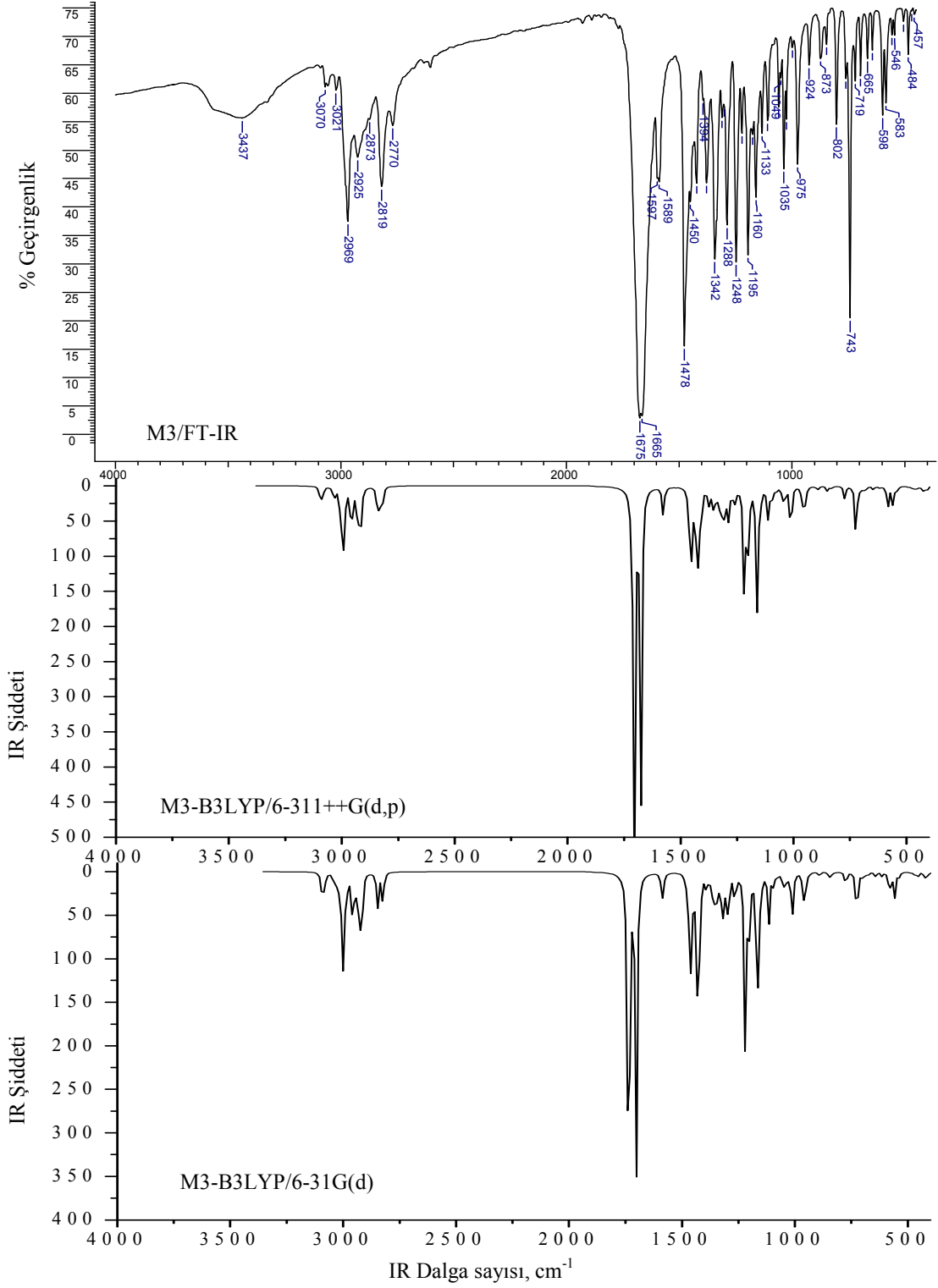
M3	B3LYP/ 6-311++G(d,p)		B3LYP/ 6-311G(d,p)		B3LYP/ 6-311+G(d)		B3LYP/ 6-311G(d)		B3LYP/ 6-31G(d,p)		B3LYP/ 6-31+G(d)		B3LYP/ 6-31G(d)		IR mod tanımları (% bağıl ağırlık)	
	Deneysel	IR	Int.	IR	Int.	IR	Int.	IR	Int.	IR	Int.	IR	Int.	IR		Int.
		3098	7	3079	8	3087	11	3080	13	3093	9	3094	10	3097	11	vCH sym. (82)
3070, w		3091	20	3072	24	3080	29	3072	34	3086	25	3086	27	3090	28	vCH asym. (75)
		3081	6	3061	8	3070	8	3062	11	3075	8	3077	8	3080	9	vCH asym. (79)
3021, w		3071	0	3051	0	3060	0	3052	0	3066	0	3067	0	3070	0	vCH asym. (83)
		3037	5	3019	5	3037	5	3031	5	3036	4	3038	5	3046	4	vCH ₂ asym. (84)
		3033	14	3013	16	3028	17	3020	19	3026	17	3031	16	3032	17	vCH ₂ asym. (78)
		3010	8	2992	10	3009	9	3002	12	3011	24	3009	9	3013	11	vCH ₂ asym. (90)
		3006	26	2989	28	2999	31	2993	33	3005	10	3003	28	3012	26	vCH ₃ asym. (78)
		2996	67	2978	74	2990	73	2984	82	2998	61	2993	71	3001	71	vCH ₃ asym. (79)
		2994	30	2976	34	2987	15	2980	26	2997	40	2990	21	2999	35	vCH ₃ asym. (79)
		2990	24	2972	15	2985	61	2977	47	2991	2	2987	46	2994	7	vCH ₃ asym. (49) + vCH ₂ asym. (38)
		2985	14	2966	21	2978	8	2971	12	2980	31	2982	10	2986	29	vCH ₃ asym. (50) + vCH ₂ asym. (42)
2969, m		2961	36	2942	37	2957	39	2950	42	2954	40	2958	39	2960	41	vCH ₂ asym. (86)
		2953	31	2931	31	2950	31	2940	31	2940	30	2948	32	2948	29	vCH ₂ sym. (84)
		2935	17	2917	16	2930	19	2923	18	2931	15	2931	20	2937	15	vCH ₃ sym. (77)
2925, m		2929	24	2912	23	2924	28	2918	26	2926	21	2925	29	2931	22	vCH ₃ sym. (72)
		2920	46	2901	18	2916	51	2907	22	2917	47	2915	51	2924	49	vCH ₂ sym. (89)
		2918	12	2900	46	2914	12	2907	47	2910	7	2912	14	2917	16	vC20-H (68)
2873, w		2912	32	2892	31	2909	33	2899	32	2909	34	2907	34	2914	24	vCH ₂ sym. (85)
2819, m		2841	51	2823	50	2837	56	2831	55	2842	44	2835	57	2847	45	vCH ₂ sym. (88)
2770, w		2822	44	2801	45	2820	45	2810	46	2818	41	2818	47	2824	41	vCH ₂ sym. (90)
1675, vs		1705	618	1715	549	1701	618	1717	547	1734	492	1698	589	1736	491	vC=O (keton) (85)
1665, vs		1675	442	1681	388	1671	444	1683	389	1701	353	1672	443	1703	353	vC=O (amit) (91)
1597, m		1579	38	1572	37	1578	36	1577	35	1585	33	1579	37	1588	32	vCC R1 (52) + δCH (35)
1589, w		1567	5	1560	5	1566	6	1564	5	1572	4	1567	5	1575	5	vCC R1 (55) + δCH (29)
1478, s		1466	8	1458	7	1476	8	1474	8	1468	6	1476	8	1483	6	CH ₂ scis (61) + CH ₃ def (23)
		1457	22	1449	124	1468	10	1465	9	1459	96	1468	9	1474	6	CH ₂ scis (54) + CH ₃ def (31)
		1456	95	1448	16	1463	5	1461	4	1458	13	1464	4	1473	2	vCC R1 (48) + δCH (21) + CH ₂ scis (16) + CH ₃ def (12)
1450, m		1454	22	1447	10	1460	16	1457	37	1458	21	1460	17	1467	10	CH ₂ scis (54) + CH ₃ def (20)
		1451	7	1443	6	1457	71	1455	75	1452	7	1458	71	1465	50	CH ₂ scis (57) + CH ₃ def (30)
		1448	1	1440	2	1455	45	1453	33	1449	4	1456	39	1462	70	CH ₂ scis (63) + CH ₃ def (23)
		1444	13	1436	14	1450	2	1448	2	1445	16	1452	3	1459	1	vCC R1 (42) + CH ₂ scis (27) +

1133, m	1146	9	1138	9	1145	8	1143	9	1142	8	1146	8	1148	9	CH ₂ twis (49) + δ CH (21)
1107, w	1115	14	1108	14	1113	16	1111	15	1113	11	1113	13	1117	12	R1 def (43) + δ CH (25)
	1110	43	1104	42	1112	44	1110	43	1110	42	1111	45	1116	46	R3 def (33) + CH ₂ twis (21) + CH ₃ def (21)
	1092	16	1086	15	1093	15	1091	14	1091	14	1092	15	1096	13	CH ₃ def (48) + δ C ₂₁ -C ₂₀ -N ₁₇ (22)
	1076	5	1070	6	1078	6	1076	7	1075	5	1077	5	1081	6	CH ₂ twis (35) + R3 def (27) + CH ₃ def (14)
1058, w	1057	4	1051	5	1056	4	1054	4	1055	6	1056	4	1059	6	CH ₂ twis (31) + R1 def (22) + δ CH (17)
1049, w	1045	16	1039	15	1047	11	1045	9	1043	9	1045	8	1049	5	CH ₂ rock (49) + R3 def (21) + CH ₃ def (11)
1035, m	1038	7	1033	10	1040	11	1039	15	1038	13	1039	9	1044	15	CH ₂ rock (68) + R1 def (32)
1025, w	1035	4	1029	4	1035	4	1032	5	1030	6	1031	6	1033	6	CH ₂ rock (54) + R3 def (21) + R1 def (12)
	1014	46	1008	36	1013	57	1011	48	1013	19	1012	44	1015	22	R3 def (29) + R1 def (21) + δ CH (18) + CH ₂ wag (12)
998, vw	1009	26	1003	33	1009	17	1007	24	1006	41	1008	23	1009	39	R3 def (32) + R1 def (29) + γ CH (17) + CH ₂ wag (22)
975, m	963	10	958	11	963	9	961	11	961	9	964	9	965	10	CH ₂ rock (47) + δ C ₈ -N ₇ -C ₁₁ (28)
	953	51	949	51	954	52	953	52	953	45	954	50	957	46	CH ₂ twis (52) + R3 def (22) + CH ₃ def (16)
924, w	941	0	938	0	940	2	938	3	935	0	939	2	938	2	γ CH (85)
	940	2	934	3	932	0	923	0	934	2	938	0	932	0	CH ₂ wag (44) + R3 def (33)
	912	0	906	0	913	0	911	0	910	0	913	0	916	0	CH ₃ def (69)
873, w	899	1	893	1	895	0	894	0	892	1	895	0	898	1	γ CH (88)
	893	0	889	0	890	4	889	4	890	2	894	1	892	3	CH ₃ def (85)
	890	4	886	4	888	1	878	1	889	3	889	4	887	1	CH ₂ wag (56) + R3 def (19) + ν C ₁₁ -C ₁₂ (12)
847, vw	850	8	846	7	849	8	848	7	846	7	847	8	848	7	R1 def (44) + ν C ₈ -S ₉ (22) + γ O ₁₃ =C ₁₂ -N ₁₄ (14) + CH ₂ rock (12)
	835	2	830	1	836	2	834	1	833	1	835	2	837	1	CH ₂ rock (69) + CH ₃ def (22)
	830	2	826	2	830	2	830	3	829	2	830	2	833	2	CH ₂ rock (71) + R3 def (16)
802, w	818	0	815	0	812	0	810	0	818	0	817	0	818	0	γ CH (79)
761, w	774	17	772	18	773	18	773	17	773	16	770	17	775	17	R3 def (33) + δ O ₁₃ =C ₁₂ -C ₁₁ (27)
743, s	724	71	725	63	722	6	721	65	726	51	722	74	726	52	γ CH (81)
719, w	722	6	718	6	720	76	720	6	720	6	720	7	722	6	CH ₂ rock (68) + R3 def (20)
696, w	703	6	698	6	701	6	700	6	698	5	699	6	699	5	R1 def (33) + γ CH (22) +

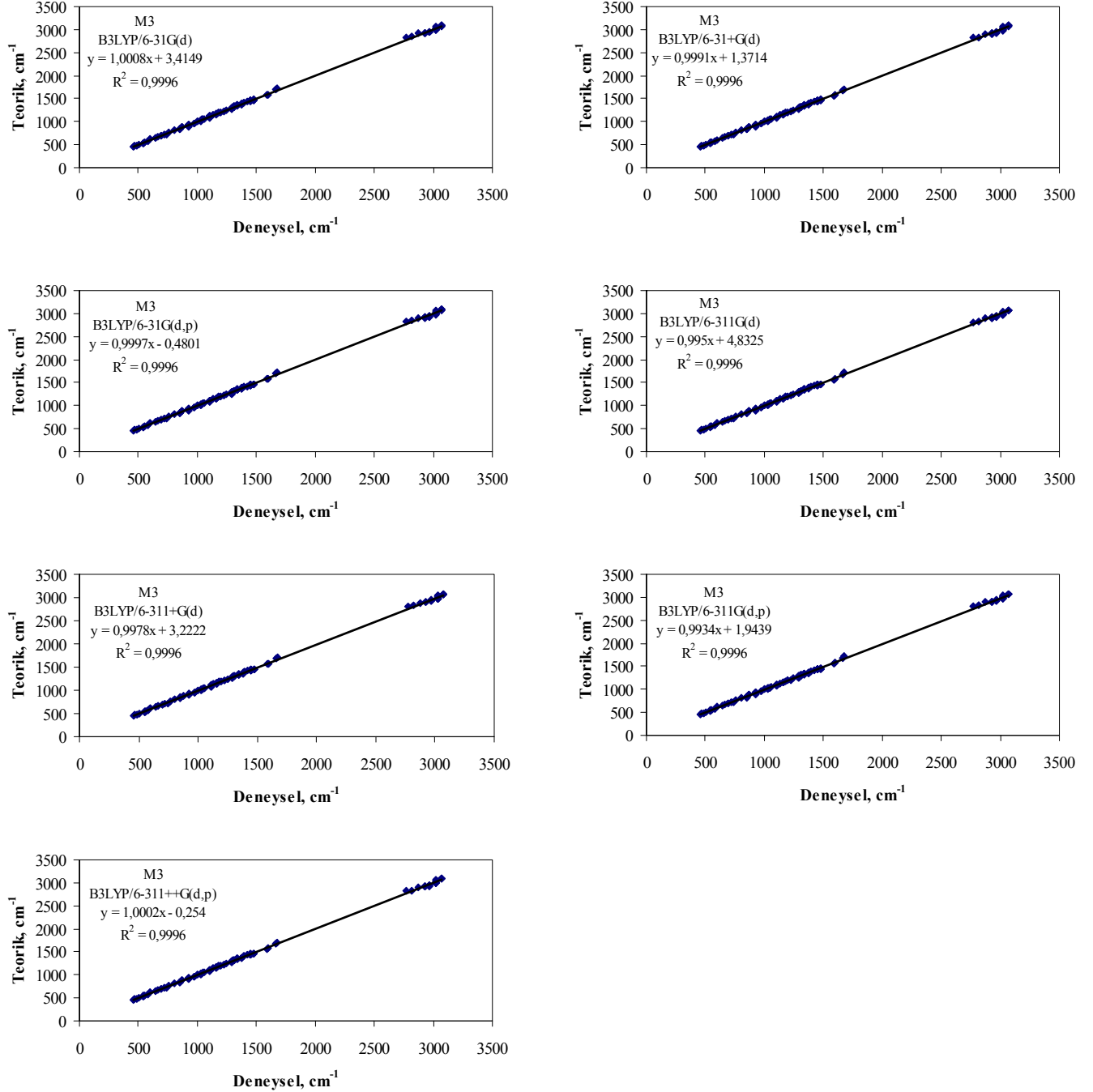
															vC ₈ -S ₉ -C ₅ (20)
	687	3	691	6	685	3	689	9	695	2	686	2	695	3	γR1(63) + γCH (31)
665, w	681	5	677	5	679	4	678	5	677	5	677	4	678	5	R2 def (41) + R1 def (35)
643, w	646	5	645	5	645	5	646	5	641	6	643	6	642	6	CH ₂ rock (55) + R3 def (28)
598, w	616	3	619	4	615	3	620	4	613	5	611	3	614	5	CH ₂ rock (58) + γN ₇ -C ₈ =O ₁₀ (24)
583, w	583	32	579	34	582	31	580	33	580	29	580	30	581	29	R2 def (31) + R3 def (28) + CH ₂ rock (21) + CH ₃ def (13)
556, vw	561	26	558	28	560	27	559	28	558	32	556	28	559	32	CH ₂ rock (46) + γC ₁₁ -C ₁₂ =O ₁₃ (22)
546, vw	545	7	541	6	545	8	543	7	538	4	541	5	539	5	CH ₂ rock (56) + γC ₁₁ -C ₁₂ =O ₁₃ (25)
	532	1	533	2	529	1	533	2	533	2	530	1	533	1	γR1(63) + γCH (19)
506, vw	505	0	503	0	505	0	504	0	505	0	504	0	506	0	CH ₂ rock (43) + R3 def (25) + CH ₃ def (12)
484, vw	489	2	486	2	488	2	487	2	486	1	487	2	487	1	R1 def (36) + δC ₅ -S ₉ -C ₈ (27) + CH ₂ rock (21)
469, vw	471	4	468	4	470	4	469	3	468	3	469	4	469	3	R1 def (33) + R3 def (21) + δS ₉ -C ₈ =O ₁₀ (18)
457, vw	464	2	462	2	464	2	462	2	462	2	462	2	462	2	R1 def (26) + R2 def (21) + R3 def (17) + CH ₂ rock (13)
	452	5	451	5	451	5	452	5	452	5	451	5	453	4	CH ₂ rock (41) + R3 def (29) + CH ₃ def (20)
	428	8	426	7	426	8	426	7	426	7	426	7	426	7	R1 def (43) + δS ₉ -C ₈ =O ₁₀ (27)
	414	4	415	5	413	4	415	5	417	3	414	5	418	3	γR1(58) + γCH (23)
	409	4	407	4	409	4	408	4	409	4	408	3	410	4	R3 def (38) + δC ₂₁ -C ₂₀ -C ₂₂ (27) + CH ₃ def (16)
	373	3	372	4	371	2	371	3	376	5	370	2	377	4	CH ₂ rock (57) + R3 def (30) γR1 (41) + γR2 (36) +
	362	13	363	11	361	13	363	12	364	12	360	13	364	12	δO ₁₃ =C ₁₂ -N ₁₄ (10)
	349	2	349	2	349	2	350	2	350	2	348	2	350	2	γR1 (39) + γR2 (23) + CH ₂ rock (20)
	328	7	329	7	327	6	329	7	330	7	326	7	330	7	γR1 (41) + γR2 (20) + CH ₂ rock (18)
	297	5	296	5	296	5	297	5	298	5	296	5	298	5	R3 def (66) + CH ₂ rock (18) R1 def (43) + R2 def (24) +
	272	1	270	1	271	0	271	1	273	1	272	0	273	1	CH ₂ rock (22)
	265	1	265	1	265	1	265	1	267	2	265	1	268	2	CH ₂ rock (46) + R3 def (31)
	261	3	259	3	260	3	260	3	261	2	260	3	261	2	R3 def (48) + δC ₂₁ -C ₂₀ -C ₂₂ (19) + CH ₃ def (14)
	240	0	240	0	240	0	240	0	241	0	241	0	241	0	CH ₃ def (66)
	229	1	228	1	228	1	228	1	231	1	229	1	232	1	BHS kelebek (71) + CH ₃ def (16)

	214	0	212	0	215	0	213	0	215	0	215	0	215	1	CH ₃ def (70)
	187	2	186	2	188	2	186	2	188	1	187	2	189	1	İskelette eğilme (81)
	154	0	154	0	154	0	154	0	156	0	154	0	156	0	BHS kelebek (69) + R3 def (22)
	124	0	123	0	123	0	123	0	125	0	123	0	125	0	BHS kelebek (46) +
	112	0	111	0	112	1	111	0	110	0	112	1	110	0	δR3-CHCH ₃ CH ₃ (39)
	102	1	102	1	101	1	102	1	102	1	102	1	102	1	δR3-CHCH ₃ CH ₃ (71)
	90	3	90	2	89	3	90	2	90	2	89	3	90	2	BHS kelebek (729)
	60	1	62	1	58	1	60	1	60	1	59	1	60	1	τC ₁₁ -N ₇ (38) + τC ₁₁ -C ₁₂ (33) +
	38	0	40	0	38	0	40	0	39	0	38	0	39	0	τC ₁₂ -N ₁₄ (25)
	33	1	33	1	33	1	34	1	31	1	33	1	31	1	τC ₂₀ -N ₁₇ (66)
	23	1	25	1	22	1	24	1	26	1	22	1	26	1	τC ₁₂ -N ₁₄ (38) + τC ₁₁ -N ₇ (27)
	11	1	11	1	9	0	10	0	13	1	8	0	13	1	τC ₁₂ -N ₁₄ (70)
															τC ₁₁ -C ₁₂ (59)
															τC ₁₂ -N ₁₄ (65)
RMS _{skalasız}	60		68		64		71		71		71		76		
RMS _{skala}	17		20		16		29		17		16		18		
KK	0,9996		0,9996		0,9996		0,9996		0,9996		0,9996		0,9996		
Skala															
faktörü	0,9681		0,9619		0,9651		0,9623		0,9610		0,9613		0,9614		

sym., simetrik; asym., asimetrik; v, gerilme; scis, makaslama; twis, burulma; wag, düzlem dışı sallanma; rock, düzlem içi sallanma; δ, düzlem içi eğilme; γ, düzlem dışı eğilme; def, deformasyon; BHS, benzotiyazol halka sistemi; τ, dönme; R1: C1-C2-C3-C4-C5-C6; R2: C4-C5-S9-C8-N7; R3: N14-C15-C16-N17-C18-C19. KK: Korelasyon katsayısı. Relatif ağırlığı %10'un altında olan modlar gösterilmedi. vw, çok zayıf; w, zayıf; m, orta; s, şiddetli; vs, çok şiddetli. Int.:IR şiddeti. RMS:En küçük kare uyumu.



Şekil 12.5. M3'ün deneysel ve B3LYP/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-31G(d) ile hesaplanan FT-IR spektrumları.



Şekil 12.6. M3 için skalalı hesaplanmış titreşim frekansları ve deneysel titreşim frekansları arasındaki korelasyon grafikleri ve katsayıları.

Çizelge 12.4. M4 Molekülü için deneysel ve hesaplanmış IR dalgasayıları ve şiddetleri.

M4	B3LYP/ 6-311++G(d,p)		B3LYP/ 6-311G(d,p)		B3LYP/ 6-311+G(d)		B3LYP/ 6-311G(d)		B3LYP/ 6-31G(d,p)		B3LYP/ 6-31+G(d)		B3LYP/ 6-31G(d)		IR mod tanımları (% bağıl ağırlık)
	DeneySEL	IR	Int.	IR	Int.	IR	Int.	IR	Int.	IR	Int.	IR	Int.	IR	
3093, vw	3091	13	3080	15	3087	8	3088	9	3095	16	3093	10	3103	12	vCH sym. (88)
	3084	6	3073	8	3075	16	3075	20	3087	10	3083	14	3092	16	vCH asym. (78)
3063, w	3074	9	3063	10	3064	12	3064	14	3077	11	3072	12	3082	12	vCH asym. (81)
	3064	1	3052	2	3053	1	3053	1	3067	2	3062	1	3071	2	vCH asym. (85)
	3049	6	3037	7	3051	4	3050	5	3047	8	3051	6	3058	7	vCH ₂ asym. (93)
3022, vw	3031	4	3022	4	3030	4	3034	4	3039	4	3033	4	3049	4	vCH ₂ asym. (89)
	3024	3	3014	3	3023	4	3024	4	3029	2	3023	3	3036	2	vCH ₂ asym. (91)
2976, w	2980	27	2968	50	2976	31	2976	35	2990	39	2981	28	2991	43	vCH ₂ asym. (95)
	2978	43	2968	32	2971	15	2972	61	2985	72	2975	47	2989	46	vCH ₃ asym. (90)
	2974	74	2964	72	2970	54	2971	15	2981	26	2972	82	2987	58	vCH ₂ asym. (56) + vCH ₃ asym. (41)
	2972	13	2961	14	2967	87	2969	85	2972	13	2971	13	2981	12	vCH ₂ sym. (89)
2957, w	2959	47	2948	50	2955	53	2955	57	2962	24	2957	51	2966	59	vCH ₂ asym. (85)
	2952	8	2943	6	2945	9	2948	6	2959	42	2949	10	2963	8	vCH ₃ asym. (59) + vCH ₂ asym. (32)
2923, m	2940	30	2930	34	2936	30	2937	34	2944	32	2938	33	2948	33	vCH ₂ asym. (79)
	2925	4	2915	4	2918	5	2920	5	2930	5	2921	4	2933	4	vCH ₂ asym. (77)
	2914	55	2905	56	2910	62	2911	68	2919	51	2911	51	2925	56	vCH ₂ sym. (89)
	2914	54	2904	57	2908	58	2910	57	2918	49	2910	63	2924	45	vCH ₂ sym. (57) + vCH ₃ sym. (39)
	2909	28	2899	26	2903	36	2904	34	2912	31	2904	39	2916	46	vCH ₂ sym. (61) + vCH ₃ sym. (27)
2876, w	2906	38	2895	40	2901	34	2902	36	2909	37	2901	39	2915	24	vCH ₂ sym. (78)
2858, m	2902	4	2892	4	2897	6	2897	6	2906	2	2899	6	2910	3	vCH ₂ sym. (86)
2807, w	2812	163	2804	155	2809	172	2811	168	2818	139	2807	173	2824	142	vCH ₂ sym. (82)
2775, w	2800	16	2793	18	2796	17	2799	15	2807	14	2795	28	2813	15	vCH ₂ sym. (87)
2755, w	2799	31	2789	30	2796	30	2797	30	2805	28	2794	25	2810	27	vCH ₂ sym. (90)
1669, vs	1684	701	1692	644	1680	699	1694	643	1711	584	1678	683	1712	584	vC=O (keton) (89)
1660, vs	1640	365	1649	321	1637	363	1652	319	1669	292	1640	348	1671	290	vC=O (amit) (87)
1595, m	1573	27	1571	25	1572	26	1575	24	1583	24	1574	27	1586	23	vCC R1 (58) + δCH (27)
	1562	9	1559	9	1561	9	1563	10	1571	7	1563	8	1574	8	vCC R1 (50) + δCH (33)
1477, s	1460	11	1457	16	1469	10	1471	11	1466	5	1470	8	1482	5	CH ₂ scis (66) + CH ₃ def (31)
1463, m	1460	2	1457	1	1467	2	1469	3	1465	1	1467	1	1480	1	CH ₂ scis (62) + CH ₃ def (35)
1450, m	1456	30	1453	28	1463	20	1466	26	1461	30	1464	24	1476	24	CH ₂ scis (72)
	1452	71	1449	69	1462	21	1463	13	1458	65	1462	12	1473	8	vCC R1 (49) + CH ₂ scis (29) + δCH (14)
	1450	9	1445	9	1455	66	1457	65	1457	6	1455	3	1467	3	CH ₃ def (69)

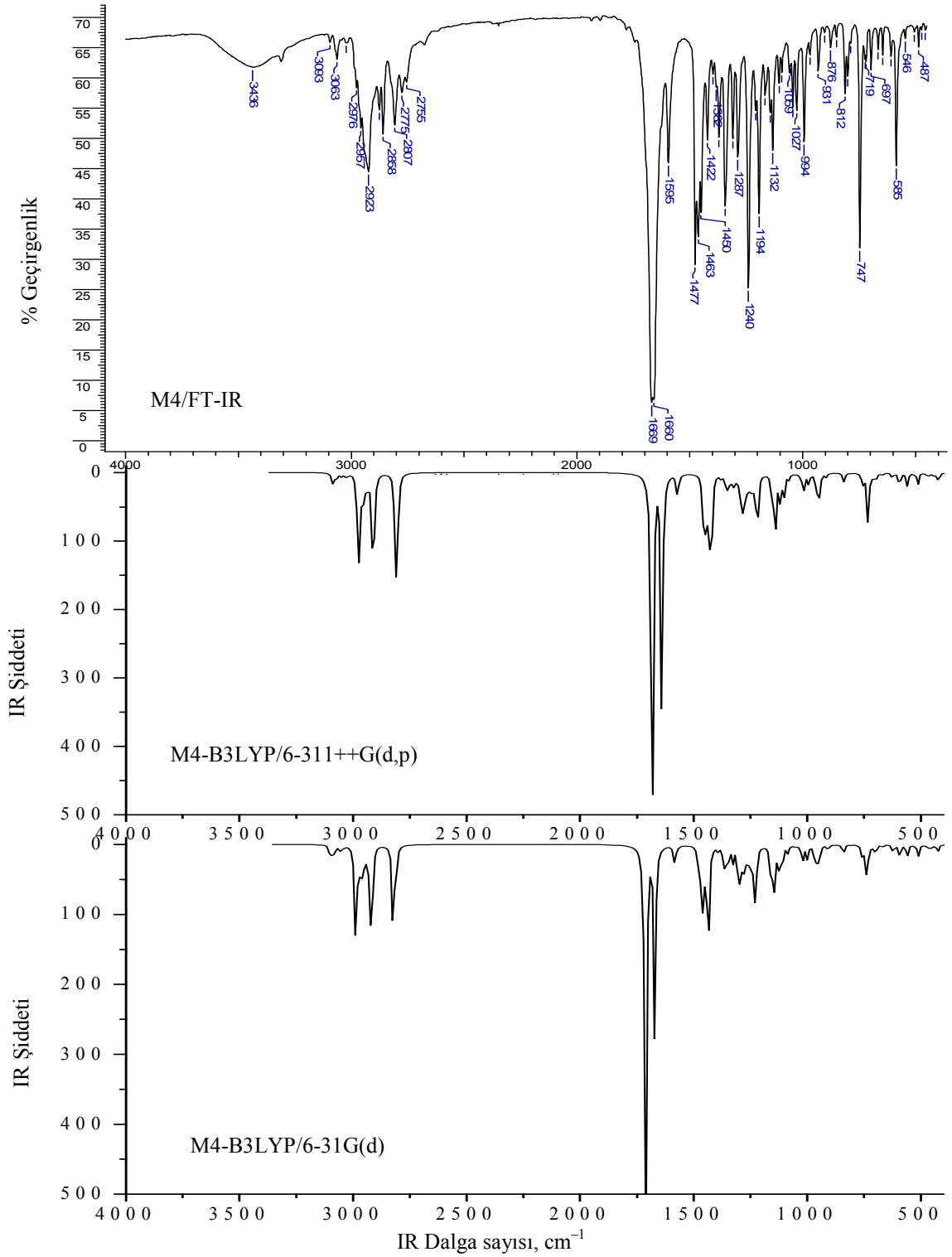
	1445	2	1442	2	1454	2	1456	2	1451	2	1455	71	1464	62	CH ₂ scis (66) + CH ₃ def (21)
	1444	15	1440	22	1450	13	1452	27	1447	14	1451	4	1462	10	CH ₂ scis (67) + δ CH (19)
	1443	8	1439	3	1449	9	1451	3	1446	17	1451	8	1461	2	CH ₂ scis (70) + δ CH (11)
	1442	12	1437	15	1448	14	1449	8	1445	3	1449	14	1459	24	CH ₂ scis (77)
	1439	5	1435	19	1446	5	1447	10	1443	56	1448	9	1456	7	CH ₂ scis (79)
	1437	22	1433	16	1441	2	1443	2	1440	10	1444	2	1454	7	vCC R1 (43) + δ CH (21) + CH ₂ scis (12)
	1434	1	1430	1	1438	20	1440	23	1438	3	1438	19	1448	22	CH ₂ scis (81)
1422, m	1425	182	1422	177	1425	180	1427	180	1431	147	1426	189	1436	175	vC ₁₂ -N ₁₄ (38) + CH ₂ twis (33)
1397, w	1380	5	1377	5	1385	6	1387	6	1384	5	1384	6	1395	6	CH ₂ wag (68)
1382, w	1366	3	1362	2	1375	3	1376	3	1373	1	1377	2	1387	1	CH ₃ def (72)
1371, m	1360	4	1356	6	1365	4	1366	5	1365	4	1365	4	1375	4	CH ₂ wag (80)
	1357	12	1353	12	1362	11	1363	12	1360	5	1362	8	1370	6	CH ₂ wag (81)
	1349	12	1344	12	1355	15	1355	14	1352	27	1355	23	1363	30	CH ₂ wag (83)
1343, m	1346	14	1343	17	1349	13	1350	14	1348	18	1347	14	1353	17	vCC R1 (31) + δ CH (25) + vC ₄ -N ₇ (17) + CH ₂ wag (12)
	1333	8	1329	8	1337	9	1338	9	1337	15	1337	10	1346	14	CH ₂ wag (78)
	1320	20	1315	21	1325	21	1325	22	1318	17	1323	21	1328	24	CH ₂ wag (75)
1309, m	1316	2	1310	3	1319	2	1319	3	1315	8	1319	2	1323	2	CH ₂ wag (62) + vCC R1 (15) + δ CH (10)
	1299	16	1293	17	1305	17	1305	16	1299	7	1301	18	1307	19	CH ₂ wag (81)
	1292	6	1287	5	1294	4	1294	6	1298	25	1297	10	1302	10	vCC R1 (51) + δ CH (21) + CH ₂ twis (13)
1287, m	1289	38	1286	43	1291	4	1291	5	1293	45	1290	42	1297	31	CH ₂ twis (42) + R1 def (26) + vC ₁₁ -N ₇ (17)
	1285	25	1280	16	1288	44	1289	41	1284	11	1286	26	1293	24	CH ₂ twis (65)
	1276	25	1272	21	1281	42	1282	33	1276	15	1276	25	1283	20	CH ₂ twis (69)
	1269	21	1265	26	1274	18	1275	24	1269	25	1270	19	1277	22	CH ₂ twis (70)
	1259	23	1255	23	1261	25	1263	25	1258	29	1258	23	1264	30	CH ₂ twis (55) + δ CH (18)
1240, s	1245	18	1241	23	1250	11	1250	15	1244	31	1246	21	1252	24	CH ₂ twis (78)
	1231	33	1226	34	1235	30	1235	32	1230	32	1231	32	1237	32	CH ₂ twis (45) + R3 def (25)
1208, w	1220	87	1217	88	1223	104	1224	106	1222	81	1221	90	1228	96	CH ₂ twis (37) + R3 def (20) + vC ₁₂ -N ₁₄ (14)
1194, m	1191	1	1187	2	1198	1	1198	1	1191	1	1191	1	1198	1	CH ₂ twis (69)
1166, w	1189	1	1186	0	1192	1	1193	1	1188	1	1190	0	1196	0	CH ₂ twis (41) + R3 def (28) + CH ₃ def (17)
	1153	51	1149	53	1153	54	1154	55	1155	58	1155	55	1160	53	δ CH (33) + R1 def (31)
1144, w	1145	16	1141	16	1146	19	1147	19	1147	17	1146	15	1152	17	CH ₂ twis (28) + R3 def (20) + δ CH (14) + CH ₃ def (11)
	1139	66	1135	62	1139	64	1140	61	1140	51	1140	65	1145	56	δ CH (39) + CH ₂ twis (25)
1132, m	1122	31	1118	31	1122	31	1123	30	1123	29	1121	34	1128	29	vC ₂₀ -N ₁₇ (43) + CH ₂ wag (28)
1105, w	1116	16	1112	16	1114	15	1115	16	1118	12	1115	13	1121	13	R1 def (51) + δ CH (30)
1092, w	1103	35	1099	33	1104	38	1105	37	1105	32	1103	35	1110	35	CH ₂ rock (45) + R3 def (24) +

	1080	7	1076	7	1083	8	1082	8	1080	7	1082	7	1086	7	$\delta C_{20}-C_{21}-C_{22}-C_{23}$ (19) CH ₂ rock (40)+ R3 def (26)+ $\delta C_{20}-C_{21}-C_{22}-C_{23}$ (21)
1059, w	1077	2	1074	4	1079	2	1080	3	1078	4	1078	2	1084	4	CH ₂ rock (63) + R3 def (23)
1053, w	1054	1	1050	1	1053	1	1054	1	1054	1	1053	1	1057	1	CH ₂ rock (34) + R1 def (22) + δCH (20)
1044, w	1039	1	1037	1	1042	1	1044	1	1043	1	1041	1	1050	1	CH ₂ rock (75)
1027, w	1030	4	1027	4	1030	4	1030	4	1028	5	1028	5	1031	6	R1 def (41) + CH ₂ rock (30) + R3 def (16)
	1022	1	1019	1	1023	1	1023	1	1022	1	1022	1	1027	1	CH ₂ wag (35) + $\delta C_{21}-C_{22}-C_{23}$ (23) + CH ₃ def (15)
	1016	30	1014	28	1015	30	1016	29	1017	21	1014	25	1019	20	R1 def (52) + δCH (35)
994, m	1000	4	998	6	1000	2	1001	4	1000	8	998	2	1003	7	R1 def (33) + R3 def (30)+ CH ₂ wag (23)
	993	15	991	15	993	16	995	16	995	14	992	15	999	15	CH ₂ wag (44)+ R3 def (24) + $\nu C_{20}-C_{21}$ (13) + $\nu C_{22}-C_{23}$ (13)
968, w	961	22	958	21	961	23	962	28	962	28	962	24	966	29	CH ₂ wag (32) + R3 def (27) + $\delta C_8-N_7-C_{11}$ (15)
931, w	955	1	955	9	951	29	952	27	953	2	950	17	955	22	γCH (87)
	951	35	948	32	947	2	946	6	952	28	949	15	950	4	R3 def (37) + CH ₂ rock (31)
	944	16	941	15	944	20	943	18	942	11	944	14	946	15	R3 def (44) + CH ₂ rock (27)
	933	1	929	2	934	1	934	1	932	1	932	1	936	1	CH ₂ rock (51)+ CH ₃ def (20)
903, vw	917	6	916	7	906	4	905	0	912	8	910	6	909	7	γCH (85)
876, vw	905	0	902	0	905	2	903	7	904	0	904	1	907	1	R3 def (50)+ CH ₂ rock (31)
851, vw	850	1	848	1	851	1	852	1	849	1	849	1	854	1	CH ₂ rock (42) + CH ₃ def (39)
	839	3	841	4	837	12	839	12	845	4	837	4	845	4	γCH (79)
812, w	838	11	837	11	833	3	835	4	837	10	834	10	838	10	R1 def (36) + $\gamma O_{13}=C_{12}-N_{14}$ (24) + νC_8-S_9 (19) + CH ₂ rock (16)
	826	0	826	0	826	0	829	0	829	0	826	0	833	0	CH ₂ rock (58) + R3 def (33)
800, w	805	1	802	1	806	1	806	1	806	1	805	1	809	1	$\delta C_{20}-C_{21}-C_{22}-C_{23}$ (37) + CH ₂ rock (25) + CH ₃ def (17)
788, vw	757	10	757	14	756	9	758	12	756	9	755	9	759	8	$\gamma C_{11}-C_{12}=O_{13}$ (32) + R3 def (26) + CH ₂ rock (18) + CH ₃ def (10)
747, m	756	11	754	10	753	13	756	12	754	13	749	13	755	14	CH ₂ rock (40) + R3 def (25) + $\gamma C_{11}-C_{12}=O_{13}$ (15)
724, w	733	75	734	68	728	80	730	71	737	55	730	77	737	58	γCH (88)
	712	4	711	4	710	4	711	4	712	4	710	4	715	4	CH ₂ rock (73)
719, w	702	7	699	6	700	7	700	7	700	4	698	7	701	5	R1 def (48) + $\nu C_8-S_9-C_5$ (33) + γCH (14)
697, w	694	4	696	5	693	3	695	6	698	5	692	2	699	5	$\gamma R1(24) + \gamma CH(19) + R3 def(13) +$ CH ₂ rock (11)
666, vw	693	1	691	3	690	3	693	3	691	3	688	1	693	3	$\gamma R1(58) + \gamma CH(30)$

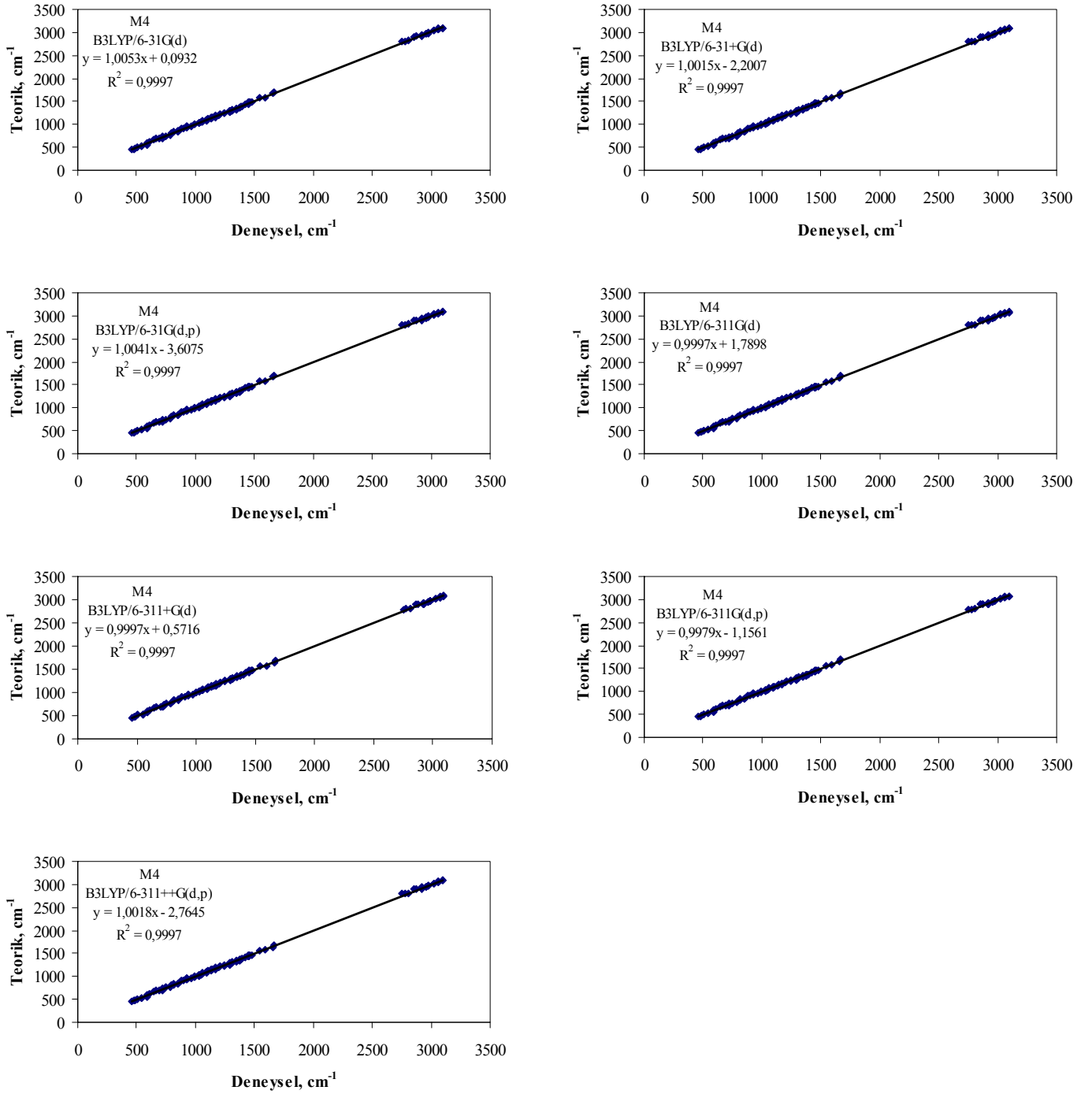
645, w	670	4	668	4	669	4	669	4	667	3	666	4	668	4	R1 def (46) + R2 def (40)
609, w	624	8	629	9	622	8	629	9	621	12	618	8	621	12	$\gamma\text{N}_7\text{-C}_8\text{=O}_{10}$ (67)
585, m	594	23	592	23	593	23	594	23	591	23	591	22	593	22	CH_2 rock (47) + $\delta\text{C}_{11}\text{-C}_{12}\text{=O}_{13}$ (23)
	559	20	559	21	558	20	560	20	560	20	555	20	560	20	CH_2 rock (60) + R3 def (29)
546, vw	533	1	534	1	531	1	534	1	534	1	531	1	534	1	γR1 (57) + γCH (22)
	524	2	521	3	524	1	524	2	523	2	523	1	524	1	CH_2 rock (61) + $\delta\text{C}_{20}\text{-C}_{21}\text{-C}_{22}$ (18)
506, vw	513	17	512	16	512	17	513	18	510	17	510	18	511	18	R2 def (30) + R1 def (21) + CH_2 wag (15) + $\gamma\text{C}_{11}\text{-C}_{12}\text{-N}_{14}$ (11)
487, vw	486	1	485	1	485	1	485	1	485	1	484	1	485	1	R1 def (41) + $\delta\text{C}_5\text{-S}_9\text{-C}_8$ (25) + CH_2 rock (17)
474, vw	469	5	467	5	468	4	468	5	467	5	467	4	467	4	R1 def (33) + R2 def (22) + $\delta\text{S}_9\text{-C}_8\text{=O}_{10}$ (15) + CH_2 rock (10)
457, vw	464	2	462	2	464	2	464	2	461	2	463	2	462	2	CH_2 rock (36) + R1 def (15) + R2 def (15) + R3 def (13)
	447	5	448	4	445	5	449	4	449	5	443	5	450	5	$\delta\text{C}_{11}\text{-C}_{12}\text{=O}_{13}$ (27) + R3 def (21) + CH_2 rock (19)
	428	9	427	9	426	9	427	9	427	8	426	9	427	8	R1 def (53) + $\delta\text{S}_9\text{-C}_8\text{=O}_{10}$ (28)
	419	6	421	6	417	6	421	6	423	4	419	6	424	4	γR1 (55) + γCH (29)
	415	1	416	1	413	1	416	1	417	1	413	1	417	1	CH_2 rock (59) + R3 def (27)
	370	0	371	0	369	0	372	0	372	0	368	0	373	0	CH_2 rock (46) + R3 def (25) + $\delta\text{C}_{20}\text{-C}_{21}\text{-C}_{22}$ (18)
	347	5	349	6	346	5	349	6	349	6	344	5	349	6	R3 def (40) + CH_2 rock (34)
	337	7	338	7	337	6	339	7	338	8	334	6	339	7	R3 def (44) + CH_2 rock (35)
	306	4	308	4	304	4	308	4	309	3	304	5	309	3	γR1 (53) + γR2 (33)
	295	1	297	1	293	0	297	1	298	2	292	0	298	2	İskelette eğilme (84)
	290	2	292	2	288	2	291	2	293	2	286	2	292	2	İskelette eğilme (77)
	274	0	272	0	274	1	275	0	274	0	272	1	274	0	$\delta\text{C}_{20}\text{-C}_{21}\text{-C}_{22}\text{-C}_{23}$ (48) + CH_3 def (20)
	251	1	249	1	251	1	252	1	255	1	251	1	256	1	CH_3 def (35) + $\delta\text{C}_{20}\text{-C}_{21}\text{-C}_{22}\text{-C}_{23}$ (31)
	234	0	234	0	234	0	235	0	236	0	234	0	236	0	BHS kelebek (26) + R3 def (21) + CH_2 rock (20) + CH_3 def (11)
	227	3	225	3	226	3	228	3	229	3	225	3	229	3	CH_3 def (35) + R3 def (33)
	202	3	201	3	201	3	202	3	203	2	202	3	203	2	BHS kelebek (57) + $\delta\text{C}_{20}\text{-C}_{21}\text{-C}_{22}\text{-C}_{23}$ (26)
	172	2	172	2	171	2	173	2	173	2	171	2	173	2	$\delta\text{R3-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (71)
	161	1	163	1	161	1	163	1	164	1	161	1	164	1	İskelette eğilme (88)
	129	5	131	6	128	5	131	5	132	6	129	5	131	6	BHS kelebek (50) + $\delta\text{R3-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (41)
	123	1	125	1	122	1	125	1	125	1	122	1	125	1	BHS kelebek (56) +

														δ R3-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ (40)	
	89	7	92	6	89	7	92	6	91	6	89	6	91	6	$\tau_{C_{11}-N_7}$ (47) + $\tau_{C_{11}-C_{12}}$ (27) + $\tau_{C_{12}-N_{14}}$ (20)
	82	1	83	1	81	1	83	1	83	1	80	1	83	1	$\tau_{C_{12}-N_{14}}$ (36) + $\tau_{C_{20}-N_{17}}$ (32) + $\tau_{C_{11}-N_7}$ (16)
	75	1	78	0	75	1	77	0	79	0	73	1	78	0	$\tau_{C_{21}-C_{22}}$ (69)
	64	0	64	0	64	0	65	0	64	0	64	0	64	0	$\tau_{C_{21}-C_{22}}$ (54) + $\tau_{C_{11}-N_7}$ (21) + $\tau_{C_{12}-N_{14}}$ (12)
	38	0	38	0	38	0	39	0	38	0	37	0	38	0	$\tau_{C_{12}-N_{14}}$ (67)
	32	2	34	2	33	1	34	2	34	2	33	1	34	2	$\tau_{C_{11}-C_{12}}$ (73)
	23	0	20	0	26	1	23	0	24	0	26	1	24	0	$\tau_{C_{20}-N_{17}}$ (61)
	13	0	14	0	13	0	14	0	13	0	13	0	13	0	$\tau_{C_{12}-N_{14}}$ (65)
RMS _{skalasız}	64		65		68		70		75		75		80		
RMS _{skalaht}	15		16		14		14		15		14		17		
KK	0,9997		0,9997		0,9997		0,9997		0,9997		0,9997		0,9997		
Skala															
faktörü	0,9656		0,9619		0,9626		0,9623		0,9610		0,9594		0,9614		

sym., simetrik; asym., asimetrik; v, gerilme; scis, makaslama; twis, burulma; wag, düzlem dışı sallanma; rock, düzlem içi sallanma; δ , düzlem içi eğilme; γ , düzlem dışı eğilme; def, deformasyon; BHS, benzotiyazol halka sistemi; τ , dönme; R1: C1-C2-C3-C4-C5-C6; R2: C4-C5-S9-C8-N7; R3: N14-C15-C16-N17-C18-C19. KK: Korelasyon katsayısı. Relatif ağırlığı %10'un altında olan modlar gösterilmedi. vw, çok zayıf; w, zayıf; m, orta; s, şiddetli; vs, çok şiddetli. Int.:IR şiddeti. RMS:En küçük kare uyumu.



Şekil 12.7. M4'ün deneysel ve B3LYP/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-31G(d) ile hesaplanan FT-IR spektrumları.



Şekil 12.8. M4 için skalalı hesaplanmış titreşim frekansları ve deneysel titreşim frekansları arasındaki korelasyon grafikleri ve katsayıları.

C-H Titreşimleri

Heteroaromatik yapılarda C-H gerilme titreşimleri 3100-3000 cm^{-1} bölgesinde gözlenir (Stuart, 2008). Bu titreşimler sübstitüentlerin doğasından etkilenmezler ve alifatik gerilme titreşimlerine kıyasla tipik olarak zayıf şiddetli bantlardır (Sıdır, et al., 2010; Coates, 2000). C-H Bağlarının IR frekansı çoğunlukla bağlardan kaynaklanan hibritleşme tipinin bir fonksiyonudur (Pavia, et al., 2001). M1-4 Moleküllerinin FT-IR spektrumlarında, M1 için üç (3089(w), 3069(w), 3057(w) cm^{-1}), M2 için dört (3119(m), 3082(m), 3055(m), 3031(m) cm^{-1}), M3, için iki (3070(w), 3021(w) cm^{-1}) ve M4 için iki (3093(vw), 3063(w) cm^{-1}) C-H gerilme bandı gözlemlendi. Benzotiyazol için C-H gerilme titreşimleri 3123, 3087, 3078, 3075 ve 3060 cm^{-1} 'de gözlemlendi (El-Azhary, 1999). 2-(4-Metoksifenil)benzo[d]tiyazol molekülünün aromatik C-H gerilmeleri için 3111, 3084, 3076 ve 3062 cm^{-1} 'de dört bant gözlenirken (Arslan, et al., 2007), 5-kloro-6-(4-klorobenzoil)-2-benzotiyazolinon molekülü için 3090 ve 3070 cm^{-1} 'de iki bant gözlemlendi (Taşal, et al., 2009). M1-4 Moleküllerinin her birisi için hesaplanan dört banttan birincisi simetrik diğerleri asimetrik titreşimlerdir. DFT(B3LYP) metodu ile hesaplanan skalalandırılmış C-H gerilmeleri deneysel sonuçlarla iyi bir uyum göstermektedir. Hesaplanan ve deneysel C-H gerilme frekansları arasındaki en büyük farklar M2 için gözlemlendi.

C-H Düzlem-içi-eğilme titreşimlerinin 1300-1000 cm^{-1} bölgesinde görülmesi beklenir (Pavia, et al., 2001). FT-IR spektrumlarında 1600-1000 cm^{-1} aralığında w-m-s şiddetlerinde M1 için sekiz, M2 için oniki, M3 için sekiz ve M4 için yedi C-H düzlem-içi-eğilme bandı gözlemlendi. Bu titreşim modları C-N, C-C gerilmeleri, CH_2 ve CH_3 titreşimleriyle birlikte görülmektedir. Bu sonuçlar literatürde belirtilen sonuçlarla desteklenir (Taşal, et al., 2009). B3LYP Metodu ve farklı temel setlerle hesaplanan C-H düzlem-içi-eğilme frekansların deneysel değerlerle çok iyi uyum içerisinde olduğu gözlemlendi.

C-H Düzlem-dışı-eğilme titreşimleri ise 1000-700 cm^{-1} aralığında gözlenir (Roeges, 1994). Genellikle, daha yüksek dalgasayılarında görülen C-H düzlem-dışı-

eğilme modları daha düşük dalgasayılarında gözlenenlere göre daha zayıf şiddetlidir (Ambujakshan, et al., 2008). M1-4 Molekülleri için farklı şiddetlerde C-H düzlem-dışı-eğilme titreşimleri 1000-500 cm^{-1} bölgesinde gözlemlendi. M1 Molekülü için 918, 849 ve 719 cm^{-1} 'de, M2 için 931, 910, 868 ve 717 cm^{-1} 'de, M3 için 924, 873, 802 ve 743 cm^{-1} 'de, M4 için 931, 903 ve 724 cm^{-1} 'de baskın olarak sadece C-H düzlem-dışı-eğilme titreşimleri gözlenirken, iskelet ve CH_2 titreşimlerinin katkıları diğer C-H düzlem-dışı-eğilme titreşimlerinde (M1 için 961, 928, 696 ve 545 cm^{-1} , M2 için 960, 658, 635, 548 cm^{-1} , M3 için 696 cm^{-1} , M4 için 719, 697, 666 ve 546 cm^{-1}) görülür. DFT(B3LYP) ile hesaplanan farklı şiddetlere ve frekanslara sahip C-H düzlem-dışı-eğilme bantlarının deneysel verilere çok yakın sonuçlar verdiği gözlemlendi.

CH₃ Titreşimleri

Aromatik moleküllerde asimetrik CH_3 gerilme titreşimlerinin 3000-2905 cm^{-1} bölgesinde ve asimetrik CH_3 gerilme titreşimlerinin 2870-2860 cm^{-1} bölgesinde görülmesi beklenir (Roeges, 1994; Colthup et al., 1990). Orta şiddetli CH_3 gerilme titreşimleri M1 için 2936, 2748 cm^{-1} , M2 için 3000, 2977, 2933, 2912 cm^{-1} , M3 için 2925 cm^{-1} 'de gözlemlendi. M4 Molekülünün deneysel FT-IR spektrumunda bütül zincirindeki CH_3 gerilme bantları CH_2 gerilme bantlarıyla çakıştığından dolayı gözlenemedi. CH_3 gerilme titreşim bantları geometrik yapıdan ve süstitüentlerin konumundan etkilendiğinden dolayı yüksek frekanslarda görülen CH_3 gerilme titreşim bantlarının molekül içindeki elektron çeken gruplardan kaynaklandığı söylenebilir (Bellamy, et al., 1975; Rao, 1963). Teorik olarak gözlenen (M1 için 1, M3 için 5, M4 için 5 mod) bazı titreşim modları FT-IR spektrumlarında gözlenmedi. Çizelge 12.1-12.4'ten görüldüğü gibi DFT(B3LYP) metodu sonuçları deneysel olarak elde edilen sonuçlarla çok iyi uyum sağlamıştır.

Bununla birlikte, M1 için 2748 cm^{-1} 'de gözlenen CH_3 gerilmesi DFT(B3LYP) sonuçlarından yaklaşık 80 cm^{-1} farklılık göstermiştir. Gözlenen bu farklılığın sebebi geometrik yapıya bağlı olarak piperazin halkasındaki H atomları ile CH_3 grubunun H

atomları arasındaki Coulomb itme kuvveti ve CH₃ grubunun bağlı olduğu N atomunun bağ yapmamış elektron çiftinin sebep olduğu sterik etkidir.

FT-IR spektrumlarında simetrik ve asimetric CH₃ deformasyon titreşimleri M3 için 873 cm⁻¹ ve M4 için 1382 cm⁻¹'de zayıf şiddetli tek bantlar şeklinde gözlenirken, şiddetli, orta şiddetli, zayıf ve çok zayıf şiddetli diğer bantlar M1 için 1477, 1462, 1238, 1143, 1045, 583, 564 cm⁻¹, M2 için 1478, 1465, 1422, 1401, 1380, 1360, 1191, 1032, 886, 766, 560 cm⁻¹, M3 için 1478, 1450, 1379, 1049, 583, 506 cm⁻¹ ve M4 için 1477, 1463, 1166, 1144, 851, 800, 788 cm⁻¹'de CH₂ ve iskelet titreşimleriyle karışık olarak gözlemlendi. Çizelge 16-19'dan görüldüğü gibi bu titreşim frekanslarının artmasıyla birlikte şiddetleri de artmaktadır. FT-IR spektrumlarında gözlenmeyen hesaplanmış CH₃ deformasyon titreşimleri Çizelge 12.1-12.4'da listelenmiştir. Bu titreşim modlarının hesaplanmasında ve tanımlanmasında DFT(B3LYP) metodu ve kullanılan temel setlerin çok başarılı olduğu sonuçlardan görülmektedir.

CH₂ Titreşimleri

CH₂ grubunun gerilme bantları konformasyon değişimlerine duyarlı bantlardır. M1-4 Moleküllerinin IR spektrumları en kararlı konformer yapılar başlangıç yapısı alınarak hesaplandı. FT-IR spektrumlarında simetrik ve asimetric çok zayıf (vw), zayıf (w), orta şiddetli (m) ve şiddetli (s) CH₂ gerilmeleri 3020-2750 cm⁻¹ bölgesinde gözlemlendi. Yüksek frekanslı gerilmeler asimetric gerilme bantlarıyken düşük frekanslarda gözlenen gerilmeler simetrik gerilme tipindedir. M1 molekülünde düşük frekanslara gidildikçe titreşimlerin şiddetleri artarken M2 molekülündeki CH₂ gerilmeleri orta şiddetlidir. Titreşim şiddetlerindeki ve frekanslardaki farklılıklar moleküllerdeki süstitüentlerden (metil, etil, iso-propil ve bütül) ve buna bağlı olarak meydana gelen geometri değişimlerinden kaynaklanır. Literatürde çalışılan piperazin molekülü için CH₂ gerilme titreşimleri 2940 ve 2827 cm⁻¹'de gözlenirken (Hendra, et al., 1962), 1-fenilpiperazin için 2944, 2910, 2881, 2824 cm⁻¹ (Alver, et al., 2007) ve 2-metilpiperazin için 3078 ve 2532 cm⁻¹'de gözlemlendi (Krishnakumar, et al., 2007).

Makaslama (scissoring), düzlem-içi-sallanma (rocking), düzlem-dışı-sallanma (wagging) ve burkulma (twisting) gibi alifatik CH₂ deformasyon titreşimleri 1500-800 cm⁻¹ bölgesinde gözlenir (Vedal, et al., 1976). Bu bantların dalgasayılarındaki kayma CH₂ grubuna bağlı atom ve molekül gruplarının doğasından dolayıdır (Silverstein, et al., 1981). M1-4 Moleküllerinin herbirisi için FT-IR spektrumlarında üç CH₂ makaslama titreşim bandı gözlemlendi. M1 için 1477, 1462, 1421 cm⁻¹, M2 için 1478, 1465, 1422 cm⁻¹, M3 için 1478, 1450, 1394 cm⁻¹, M4 için 1477, 1463 cm⁻¹'de gözlenen CH₂ makaslama titreşim bantları CH₃ deformasyon ve C-N gerilme titreşimleriyle karışık olarak gözlenirken M4 için 1450 cm⁻¹'de gözlenen bant saf CH₂ makaslama titreşim bantı olarak gözlemlendi. Piperazin molekülü için bu titreşimler 1455 ve 1446 cm⁻¹'de gözlenirken (Hendra, et al., 1962), 1-fenilpiperazin molekülünde 1452 cm⁻¹'de yalnızca bir bant gözlemlendi (Alver, et al., 2007). 2-Metilpiperazin molekülünün FT-IR spektrumunda CH₂ makaslama titreşim bantları 1406 ve 1293 cm⁻¹'de C-H ve N-H gerilme titreşimleriyle karışık olarak gözlemlendi (Krishnakumar, et al., 2007). Piperazin ve 1-fenil piperazin molekülüleri için gözlenen frekanslar 3MOT molekülü için elde edilen bulgularla uyumlu iken, 2-metilpiperazin molekülü için bu bantlar daha düşük frekanslarda gözlemlendi. Buna göre, piperazin halkasına C atomlarından bağlı olan sübstitüentlerin CH₂ titreşim modları üzerinde N atomundan bağlı olan sübstitüentlerden daha çok etkili olduğu söylenebilir.

CH₂ burkulma, düzlem-içi-sallanma ve düzlem-dışı-sallanma titreşimleri FT-IR spektrumunda karışık modlar halinde geniş bölgeye yayılmıştır (1400-250 cm⁻¹). Bu titreşim modları DFT(B3LYP) metodu ile hesaplanmış IR spektrumları ve titreşim frekanslarının % bağıl ağırlıkları kullanılarak tanımlandı. Piperazin molekülünde altı bant (1414, 1369, 1325, 1266, 1084, 962 cm⁻¹) (Hendra, et al., 1962), 1-fenilpiperazin molekülünde beş bant (1407, 1325, 1235, 1081, 937 cm⁻¹) (Alver, et al., 2007) ve 2-metilpiperazin molekülünde sekiz bant (1182, 1128, 1106, 966, 903, 835, 693, 529 cm⁻¹) (Krishnakumar, et al., 2007) CH₂ burkulma, düzlem-içi-sallanma ve düzlem-dışı-sallanma titreşimleri olarak gözlemlendi.

Halka Titreşimleri

Benzen halkası altı gerilme titreşimine sahiptir ve bunların en yüksek dalga sayılı olan dördü 1600, 1580, 1490 ve 1440 cm^{-1} 'de meydana gelen grup titreşimleridir (Roeges, 1994). Ağır süstitüentlerle, bantlar daha düşük dalgasayılarına kayma eğilimi gösterirler ve halka üzerindeki süstitüentlerin sayısının artması bu bantların absorpsiyon bölgesini daha da genişletir (Roeges, 1994). Beşinci halka gerilme titreşimi 1315±65 cm^{-1} 'de aktiftir ve bu bölgede C-H düzlem-içi-eğilme titreşimleriyle şiddetli olarak örtüşür (Scott, et al., 1996).

Benzotiyazol halka sisteminin karakteristik C=C gerilme bantları FT-IR spektrumunda 1600-1250 cm^{-1} bölgesinde gözlemlendi. M1-4 Moleküllerinin benzotiyazol halka sistemindeki C=C gerilme bantları M1 için 1597, 1448 cm^{-1} , M2 için 1600, 1591, 1338, 1275 cm^{-1} , M3 için 1597, 1589 cm^{-1} , M4 için 1595, 1343 ve 1309 cm^{-1} 'de C-H düzlem-içi-eğilme, CH₂, CH₃ deformasyon ve C-N gerilme titreşimleriyle karışık olarak gözlemlendi. Bu bölgede gözlenen karışık modlar moleküllerinin düşük simetrisinin bir sonucudur. Tiyazol ve benzen halkaları arasındaki konjugasyondan dolayı, gözlenen titreşim frekansları genellikle şiddetlidir. Tiyazol halkasında bulunan karbonil grubunun bu titreşim frekansları üzerinde bir etkisi olmamıştır. Benzer olarak, literatürde çalışılan 5-kloro-6-(4-klorobenzoil)-2-benzotiyazolinon molekülünün benzotiyazolon halka sisteminin C=C gerilme bantları 1601, 1486, 1445, 1425, 1385 ve 1265 cm^{-1} 'de gözlemlendi (Taşal, et al., 2009). Spektrum bölgeleri arasında gözlenen farklılıklar amit grubunun konformasyonel değişiminden kaynaklanır. Aromatik C=C gerilme titreşimleri için teorik olarak elde edilen sonuçlar deneysel verilerle çok uyumlu olarak bulundu.

Para konumunda farklı süstitüentlere sahip olan benzen halkaları için deformasyon titreşimleri 840-780 cm^{-1} bölgesinde tipik şiddetli IR aktif bantlar olarak rapor edilmektedir (Varsanyi, 1979). Asimetrik üç süstitüentli benzenlerde bütün süstitüentler hafif ise frekanslar 600-500 cm^{-1} aralığındadır (Varsanyi, 1979). Bütün süstitüentler ağır ise frekanslar 1100 cm^{-1} üstündeki bölgede görülür. Karışık

sübstitüentlerin olması durumunda frekansların 750-600 cm^{-1} aralığında görülmesi beklenir (Varsanyi, 1979). Çalışılan moleküllerde benzen halkasının (R1) deformasyon titreşim modları M1 için 1230-450 cm^{-1} , M2 için 1190-480 cm^{-1} , M3 için 1160-450 cm^{-1} , M4 için 1280-450 cm^{-1} aralıklarında 12 titreşim modu olarak gözlemlendi. FT-IR spektrumlarında çok geniş bölgeye yayılmış olan bu titreşim bantları CH, CH₂, CH₃ ve iskelet titreşimleriyle karışık olarak gözlenen titreşim modlarıdır. 5-Kloro-6-(4-klorobenzoil)-2-benzotiyazolinon molekülü için deformasyon titreşim frekansları 1176, 1086, 995, 872, 756, 722 ve 655 cm^{-1} 'de gözlemlendi (Taşal, et al., 2009). Deneysel olarak gözlenen bu titreşim frekansları teorik olarak hesaplanan frekans değerleriyle çok iyi bir uyum içindedir.

Benzen halkasındaki CCC düzlem-dışı-eğilme titreşimleri M1 için, 961 cm^{-1} , M2 için 658, 548, 520 cm^{-1} ve M4 için 666, 546 cm^{-1} dalgasayılarında gözlenirken M3 molekülü için bu mod deneysel olarak gözlenmedi. 5-Kloro-6-(4-klorobenzoil)-2-benzotiyazolinon molekülü için bu titreşim modu 718, 655 ve 557 cm^{-1} 'de gözlemlendi (Taşal, et al., 2009).

Tiyazol halkasının (R2) deformasyon titreşimleri M1 için 667, 645, 525 cm^{-1} , M2 için 635 cm^{-1} , M3 için 665, 583, 457 cm^{-1} , M4 için 666 ve 546 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Benzen halkasının ve CO grubunun tiyazol halkası üzerindeki konjugasyon etkisi tiyazol halkası deformasyon titreşimlerinin düşük frekans bölgelerine kaymasına sebep olmuştur. 5-Kloro-6-(4-klorobenzoil)-2-benzotiyazolinon (Taşal, et al., 2009) molekülünün 766 ve 655 cm^{-1} 'de gözlenen deformasyon titreşimleri bu sonucu desteklemektedir.

Piperazin molekülünün halka deformasyon titreşimleri 1000, 833, 616 ve 591 cm^{-1} 'de gözlenirken (Hendra, et al., 1962), 1-fenilpiperazin için bu titreşimler 1059, 881 ve 625 cm^{-1} 'de gözlemlendi (Alver, et al., 2007). 2-Metilpiperazin molekülünün halka deformasyon titreşimleri ise 1060, 1002, 693, 596 ve 529 cm^{-1} dalgasayılarında gözlemlendi (Krishnakumar, et al., 2007). Piperazin molekülü için gözlenen titreşimler saf modlar halinde gözlenirken 1-fenilpiperazin ve 2-metilpiperazin için gözlenen

titreşimler karışık modlar halinde gözlenmiştir. M1-4 Moleküllerinin piperazin halkasının deformasyon titreşim bantları FT-IR spektrumlarında çok geniş bölgeye ($1230-450\text{ cm}^{-1}$) yayılmıştır. Çalışılan moleküllerde piperazin halkasına N atomundan bağlı olan süstitüent zincirlerinin (metil, etil, iso-propil, bütül) büyümesine bağlı olarak piperazin halkası üzerindeki sterik etki artar ve moleküllerdeki simetri daha çok bozulur. Buna bağlı olarak piperazin halkasının titreşim bantları FT-IR spektrumlarında daha geniş bölgeye yayılır ve karışık titreşim modları olarak gözlenir.

C=O Titreşimleri

Karbonil gerilme titreşiminin $1715-1680\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görülmesi beklenir (Roeges, 1994). Bu çalışmada C=O gerilme titreşimi keton ve amit gruplarında sırasıyla M1 için $1673, 1661\text{ cm}^{-1}$, M2 için $1680, 1646\text{ cm}^{-1}$, M3 için $1675, 1665\text{ cm}^{-1}$, M4 için $1669, 1640\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Bağ yapmamış elektron çiftlerinin benzotiyazol halkasıyla zayıf delokalizasyonundan dolayı keton grubunun C=O gerilme titreşimi, amit grubunun C=O gerilme titreşiminden daha yüksek frekanslarda görülmektedir. Konjugasyon, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı etkisi C=O gerilme titreşiminin daha düşük dalgasayılarında görülmesine sebep olur. Konjugasyon şiddetindeki artış genellikle IR bant şiddetlerinde artmaya yol açar. 5-Kloro-6-(4-klorobenzoil)-2-benzotiyazolinon molekülünün keton grubundaki C=O gerilme titreşimi 1716 cm^{-1} 'de görülmektedir (Taşal, et al., 2009). Bu frekans değeri M1-4 moleküllerinin keton gruplarında gözlenen C=O gerilme frekanslarından çok daha yüksektir. Bu durum, tiyazol halkasındaki N atomuna H yerine amit-piperazin-R grubu bağlandığında tiyazol halkasının konjugasyonunun azaldığını gösterir.

Bu titreşim modu için teorik olarak hesaplanan dalgasayılarının deneysel değerlerden sapması konjugasyon veya hidrojen bağından dolayı meydana gelen π -elektronu delokalizasyonunu işaret eder (Panicker, et al., 2007). Çizelge 16-19'dan görüldüğü gibi difüz fonksiyonlu temel setler C=O gerilme titreşimi frekanslarını hesaplamada diğer temel setlere göre daha başarılıdırlar. Deneysel ve teorik IR

frekansları arasındaki korelasyon grafiklerinden C=O gerilme frekanslarının lineerlikten önemli ölçüde sapmadığı görülmektedir.

C-N Titreşimleri

Görüldükleri bölgede birçok karışık bant olası olduğundan dolayı C-N titreşim bantlarını tanımlamak çok zordur. Silverstein ve çalışma arkadaşları 1382-1266 cm^{-1} bölgesinde aromatik aminler için C-N gerilme titreşimleri tanımladılar (Silverstein, et al., 2003). Bu çalışmada C-N titreşimleri IR modlarının % bağıl ağırlıkları yardımıyla tanımlandı. C-N gerilme titreşimleri M1 molekülü için 1421, 1338, 1274, 1004 cm^{-1} , M2 molekülü için, 1401, 1338, 1275, 1215, 1124 cm^{-1} , M3 molekülü için 1423, 1394, 1342, 1195 cm^{-1} , M4 molekülü için 1422, 1343, 1287 ve 1208 cm^{-1} 'de gözlemlendi. 5-Kloro-6-(4-klorobenzoil)-2-benzotiyazolinon molekülünde tiyazol halkasındaki C ve N atomları arasındaki C-N gerilme titreşimi 1086 cm^{-1} 'de gözlemlendi (Taşal, et al., 2009). 1-Fenilpiperazin molekülünde piperazinin bir N atomuna bağlı fenil halkasından kaynaklanan C-N gerilme titreşimi 1380 cm^{-1} 'de gözlemlendi (Alver, et al., 2007). 2-Metilpiperazin molekülü için piperazin halkasındaki C-N gerilme titreşimleri ise 1082, 1060, 966 ve 835 cm^{-1} 'de gözlemlendi (Krishnakumar, et al., 2007). Bu sonuçlar halka içerisinde bulunan C ve N atomları arasındaki C-N gerilme titreşimlerinin halka dışında birbirine tek bağla bağlı olan C ve N atomları arasındaki C-N gerilme titreşimlerinden daha düşük frekans bölgelerinde görüldüğünü göstermektedir. DFT(B3LYP) metodu ve kullanılan temel setler ile hesaplanan C-N gerilme titreşim frekansları deneysel frekanslarla çok iyi uyum içindedir.

C-S Titreşimleri

Halka ve halojen atomlar arasındaki bağlara ait titreşimleri burada tartışmak önemlidir. Çünkü karış titreşim modları düşük moleküler simetri ve molekülün çevresindeki ağır atomlardan dolayı olasıdır (Yadav, et al., 1985). M1 Molekülünün C-S gerilme titreşimleri 803 (m) ve 696 (w) cm^{-1} 'de gözlenirken, bu gerilme titreşimi M2 için 695 (m) cm^{-1} , M3 için 847 (vw), 696 (w) cm^{-1} , M4 için 812 (w) ve 719 (w) cm^{-1} 'de gözlemlendi. 5-Kloro-6-(4-klorobenzoil)-2-benzotiyazolinon molekülü için C-S gerilme titreşimi 969 (w) cm^{-1} 'de gözlemlendi (Taşal, et al., 2009).

C-N-C, C-C-N, S-C=O, C-C=O, O=C-N ve C-S-C Titreşimleri

C-N-C düzlem-içi-eğilme titreşimleri M1 için 928 cm^{-1} , M2 için 960 cm^{-1} , M3 için 975 cm^{-1} ve M4 için 968 cm^{-1} 'de gözlenirken C-N-C düzlem-dışı-eğilme titreşimi yalnızca M1 molekülü için 741 cm^{-1} 'de gözlemlendi. C-C-N düzlem-içi-eğilme titreşimleri yalnızca M2 için 1032 cm^{-1} 'de, C-C-N düzlem-dışı-eğilme titreşimleri ise yalnızca M4 için 506 cm^{-1} 'de gözlemlendi. C-N-C ve C-C-N düzlem-içi-eğilme titreşimleri düzlem-dışı-eğilme titreşimlerinden daha yüksek frekans bölgelerinde görülmektedir. 5-Kloro-6-(4-klorobenzoil)-2-benzotiyazolinon molekülü için N-C-C düzlem-dışı-eğilme titreşimleri 638 ve 521 cm^{-1} 'de gözlemlendi (Taşal, et al., 2009).

S-C=O düzlem-içi-eğilme titreşimleri FT-IR spektrumlarının düşük frekans bölgelerinde, M1 için 485 cm^{-1} , M2 için 473 cm^{-1} 'de M3 için 469 cm^{-1} , M4 için 474 cm^{-1} 'de gözlenirken S-C=O düzlem-dışı-eğilme titreşimleri S atomunun ağır atom olma özelliğinden dolayı FT-IR spektrumlarında gözlenmedi. S-C=O düzlem-içi-eğilme ve düzlem-dışı-eğilme titreşimleri 5-Kloro-6-(4-klorobenzoil)-2-benzotiyazolinon molekülü için sırasıyla 629 ve 608 cm^{-1} frekanslarında gözlemlendi (Taşal, et al., 2009).

C-C=O düzlem-içi-eğilme titreşimleri M1-4 moleküllerinde sırasıyla 564, 560, 761 ve 581 cm^{-1} 'de gözlemlendi. C-C=O düzlem-dışı-eğilme titreşimleri ise M3 için 556

ve 546 cm^{-1} 'de M4 için 788 ve 742 cm^{-1} 'de gözlenirken M1 ve M2 molekülleri için bu titreşim bantları FT-IR spektrumlarında gözlenmedi. Bu durum, C-C=O titreşim modlarının konformasyonel değişime duyarlı olduğunu gösterir. Gözlenen bütün titreşim modları amit grubundan kaynaklanmaktadır.

M1-4 Moleküllerinde amit ve keton gruplarındaki O=C-N düzlem-dışı-eğilme titreşimleri M1 için 803 (amit), 783 (amit), 602 (keton), 525 (amit) cm^{-1} , M2 için 758 (amit), 599 (keton), 520 (amit) cm^{-1} , M3 için 847 (amit), 598 (keton) cm^{-1} , M4 için 812 (amit), 609 (keton) cm^{-1} 'de gözlenirken, O=C-N düzlem-içi-eğilme titreşimleri FT-IR spektrumlarında gözlenmedi. Görüldüğü gibi amit grubundan kaynaklanan titreşimler keton grubu titreşimlerinden daha yüksek frekanslarda gözlenmiştir. Bu durum keton grubu üzerindeki konjugasyon etkisinin bir sonucudur.

Tiyazol halkasındaki C-S-C düzlem-içi-eğilme titreşimleri M1 molekülünde 518 cm^{-1} , M2 molekülünde 502 cm^{-1} , M3 molekülünde 696 , 484 cm^{-1} ve M4 molekülünde 487 cm^{-1} 'de gözlendi. M1-4 için C-S-C düzlem-dışı-eğilme titreşimleri FT-IR spektrumlarında gözlenmedi. Literatürde çalışılan 5-Kloro-6-(4-klorobenzoil)-2-benzotiyazolinon molekülü için C-S-C düzlem-içi-eğilme titreşim frekansı 511 cm^{-1} olarak gözlenmiştir (Taşal, et al., 2009).

M1-4 Moleküllerinin FT-IR spektrumlarında 3435 - 3437 cm^{-1} 'de gözlenen geniş yayvan pikler moleküllerin çatılarında tuttuğu kristal su moleküllerinden kaynaklanır. Kimyasal analiz verileri bu sonucu desteklemektedir (108T192 No'lu TÜBİTAK Projesi, 2008-2010). Moleküllerin yapılarında OH grubu olmamasına rağmen bu pikler görülmüştür.

Çalışılan moleküllerin titreşim frekanslarını ve kullanılan metotların performansını incelemek için DFT(B3LYP) metodu ve 6-311++G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311+G(d), 6-311G(d), 6-31G(d,p), 6-31+G(d) ve 6-31G(d) temel setleriyle hesaplanan titreşim frekansları ve deneysel titreşim frekansları arasındaki RMS değerleri ve

korelasyon katsayıları hesaplandı. Frekansların RMS değerleri aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplandı (Sıdır, et al., 2010).

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_i^n (v_i^{hesap} - v_i^{deney})^2}$$

Hesaplanan skalasız, skalalı ve deneysel IR frekansları arasındaki RMS hataları B3LYP/6-311++G(d,p), B3LYP/6-311G(d,p), B3LYP/6-311+G(d), B3LYP/6-311G(d), B3LYP/6-31G(d,p), B3LYP/6-31+G(d) ve B3LYP/6-31G(d) metotları için Çizelge 12.5'te listelendiği gibi bulundu. RMS değerleri kullanılan skala faktörlerinin başarısının bir ölçüsüdür.

Çizelge 12.5. M1-4 Moleküllerinin DFT(B3LYP) metodu ve farklı temel setleri için hesaplanan RMS değerleri korelasyon katsayıları ve skala faktörleri.

	B3LYP/ 6-311++ G(d,p)	B3LYP/ 6-311 G(d,p)	B3LYP/ 6-311+G(d)	B3LYP/ 6-311G(d)	B3LYP/ 6-31G(d,p)	B3LYP/ 6-31+G(d)	B3LYP/ 6-31G(d)
M1							
RMS _{skalasız}	75	76	79	80	85	86	90
RMS _{skalah}	27	27	26	27	29	26	31
Korelasyon katsayısı	0,9990	0,9990	0,9990	0,9990	0,9990	0,9991	0,9991
Skala faktörü	0,9625	0,9619	0,9595	0,9623	0,9610	0,9561	0,9614
M2							
RMS _{skalasız}	66	68	71	72	78	78	82
RMS _{skalah}	19	19	18	18	19	17	21
Korelasyon katsayısı	0,9995	0,9995	0,9995	0,9995	0,9995	0,9996	0,9996
Skala faktörü	0,9645	0,9619	0,9616	0,9623	0,9610	0,9580	0,9614
M3							
RMS _{skalasız}	60	68	64	71	71	71	76
RMS _{skalah}	17	20	16	29	17	16	18
Korelasyon katsayısı	0,9996	0,9996	0,9996	0,9996	0,9996	0,9996	0,9996
Skala faktörü	0,9681	0,9619	0,9651	0,9623	0,9610	0,9613	0,9614
M4							
RMS _{skalasız}	64	65	68	70	75	75	80
RMS _{skalah}	15	16	14	14	15	14	17
Korelasyon katsayısı	0,9997	0,9997	0,9997	0,9997	0,9997	0,9997	0,9997
Skala faktörü	0,9656	0,9619	0,9626	0,9623	0,9610	0,9594	0,9614

Bu sonuçlar B3LYP/6-311++G(d,p) metodunun gözlenen temel frekansları hesaplamada diğer metotlardan daha iyi bir yaklaşım sergilediğini gösterir. Korelasyon katsayıları deneysel ve teorik IR frekansları arasında çok iyi bir uyum olduğunu göstermektedir. M1 ve M2 moleküllerinde B3LYP/6-31+G(d) ve B3LYP/6-31G(d) metotları için bulunan korelasyon katsayıları (M1 için R=0,9991, M2 için R=0,9996) diğer metotlarla hesaplanan korelasyon değerlerinden biraz daha iyidir. Bununla birlikte, M3 ve M4 molekülleri için kullanılan bütün metotlarda sırasıyla, R=0,9996 ve R=0,9997 korelasyon değerleri elde edildi.

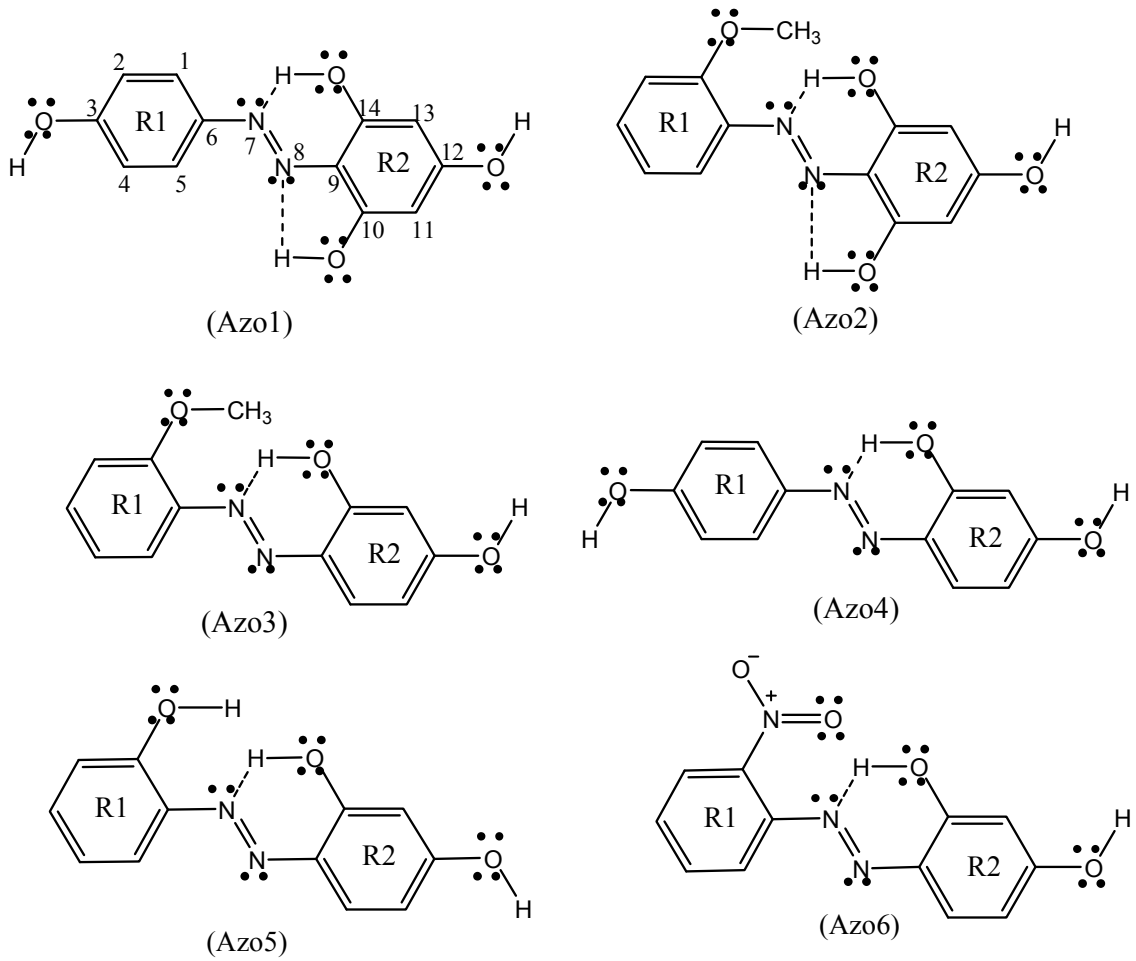
13. AZO BOYAR MOLEKÜLLERİN ABSORBSİYON SPEKTRUMLARI

Azo1-6 moleküllerinin polar protik, polar aprotik ve polar olmayan çözücülerde absorpsiyon spektrumları Şekil 13.1-13.3 ve 13.5-13.19'da görülmektedir. Absorpsiyon spektrumunda gözlenen geçişlerin dalga boyları, molar absorptivite katsayıları, yük transfer enerjileri, iyonlaşma potansiyelleri ve osilatör şiddetleri Çizelge 13.1-13.6'da verilmiştir.

Çizelge 13.1-13.6'da görülen A ve B absorpsiyon bantları moleküllerin benzen halkalarından kaynaklanan $\pi-\pi^*$ elektronik geçişi, C bandı ise -N=N- azo köprüsünden kaynaklanan $\pi-\pi^*$ elektronik geçişi gösterir. D Bandı molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı, çözücü-çözünen etkileşmeleri esnasında gerçekleşen yük transferi ve moleküllerdeki bağ yapmamış elektron çiftlerinin çözücü ile etkileşmelerinden kaynaklanan yük transferi bandıdır. Bu bant $n-\pi^*$ elektronik geçişine karşılık gelir.

Azo1'de 252–262 nm arasında gözlenen birinci bant ve 313-325 nm arasında gözlenen ikinci bant benzen halkasından kaynaklanan $\pi-\pi^*$ elektronik geçişi, 382–401 nm arasında gözlenen üçüncü bant azo köprüsünden (-N=N-) kaynaklanan $\pi-\pi^*$ elektronik geçişi ve 412–436 nm arasında gözlenen dördüncü bant OH sübstitüentlerinden kaynaklanan $n-\pi^*$ elektronik geçişlerini göstermektedir. Dördüncü bant OH grubu ve -N=N- köprüsündeki bağ yapmamış elektron çiftlerinden kaynaklanan yük transfer bandı olarak tanımlanır. Azo1'deki OH gruplarının bağ yapmamış elektron çiftlerinin çözücü ile etkileşmesi ve R2 halkasının orto konumunda bulunan azo köprüsündeki N atomlarıyla molekül içi etkileşmesi (molekül içi O-H...N hidrojen bağıyla) bu elektronik geçişe katkı sağlar. Azo1'de bütün çözücülerde $n-\pi^*$ geçişi gözlemlendi. Polar protik çözücülerde $n-\pi^*$ elektronik geçişlerinin (D bandı) $\pi-\pi^*$ elektronik geçişlerinden (C bandı) daha şiddetli olduğu gözlemlendi. Bununla birlikte $n-\pi^*$ elektronik geçişlerinin molar absorbtivite değerleri $\pi-\pi^*$ elektronik geçişlerinin molar absorbtivite değerlerinden daha büyüktür. Bu durum molekülde çok sayıda bağ yapmamış elektron çiftinin ve molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı oluşmasının sonucudur. Azo1 molekülünde R1 halkasına orto konumunda bağlı olan OH

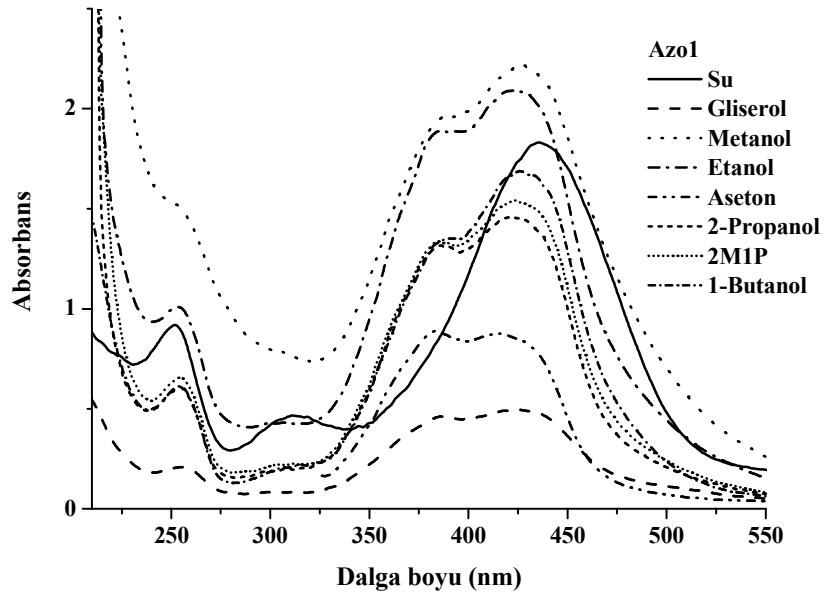
gruplarının H atomları ile -N=N- köprüsünün N atomları arasında oluşan O-H...N hidrojen bağları molekülü düzlemsel bir geometride bulunmaya zorlar. Polar aprotik çözücülerde π - π^* elektronik geçişlerinin şiddeti n- π^* elektronik geçişlerinin şiddetine çok yakındır. Azo1-6'nın molekül içi hidrojen bağı yapabileceği merkezler ve bağ yapmamış elektron çiftleri aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



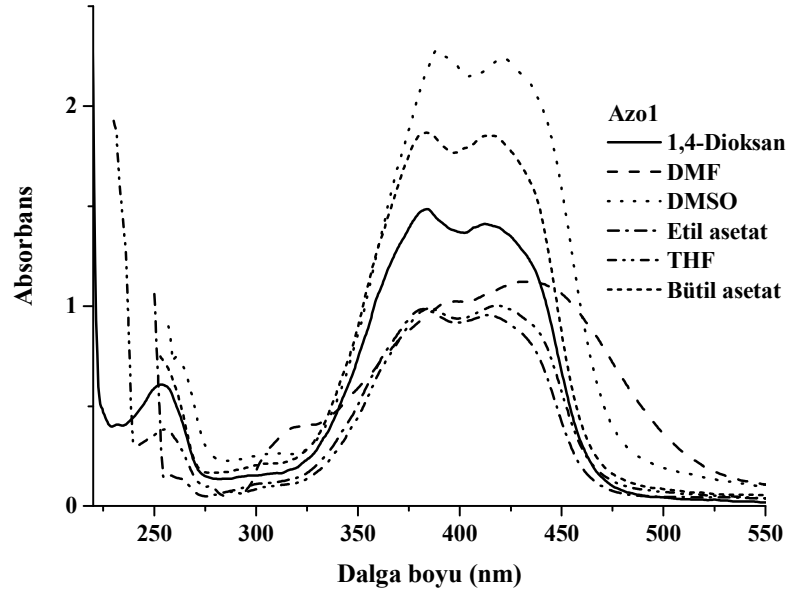
Azo1'in π - π^* elektronik geçişlerini gösteren A, B ve C bantları çözücü polaritesinin değişimine bağlı sistematik bir değişim göstermemiştir. Yük transfer bandına (D bandı) karşılık gelen n- π^* elektronik geçişleri çözücü polaritesinin artmasıyla birlikte batokromik kaymalar göstermiştir. Buna göre Azo1 için n- π^* elektronik geçişleri pozitif solvatokromizm davranışı göstermektedir. Bu durum elektronik geçişlerin çözücü ortamının polaritesindeki değişmeye bağlı olduğunu gösterir. Buna göre molekülün taban durumundaki ve uyarılmış durumundaki polaritesi farklıdır.

Su çözücüsünde $n-\pi^*$ geçişi azo grubundan kaynaklanan $\pi-\pi^*$ elektronik geçişini görülmesini engellemiştir. Burada su molekülü polar protik çözücü olmakla birlikte bağ yapmamış elektron çiftlerine sahiptir.

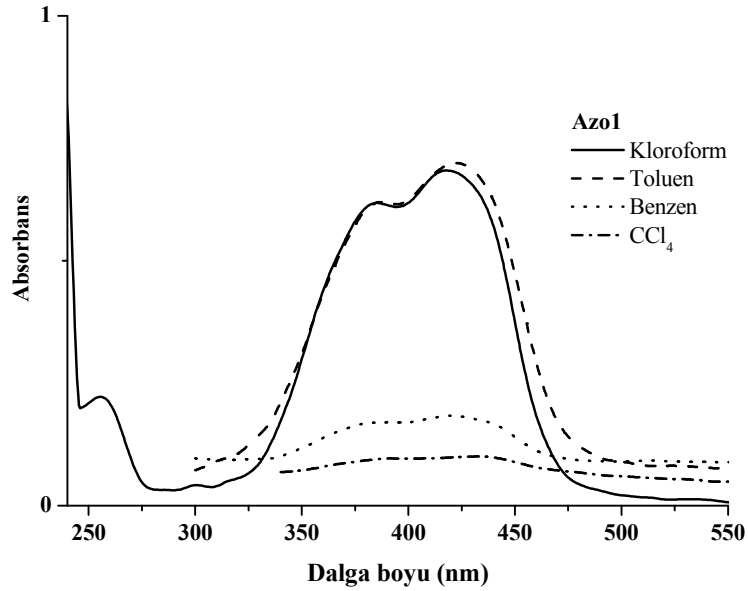
Şekil 13.1 ve 13.2'den görüldüğü gibi polar aprotik çözücülerdeki $n-\pi^*$ elektronik geçişi şiddeti polar protik çözücülere göre daha azdır. Azo1 molekülü sikloheksan, n-hekzan, n-pentan çözücülerinde çözünmemiştir. Bu, molekülün yapısının polar olduğu anlamına gelir.



Şekil 13.1. Azo1 için polar protik çözücülerdeki absorbansiyon spektrumları.

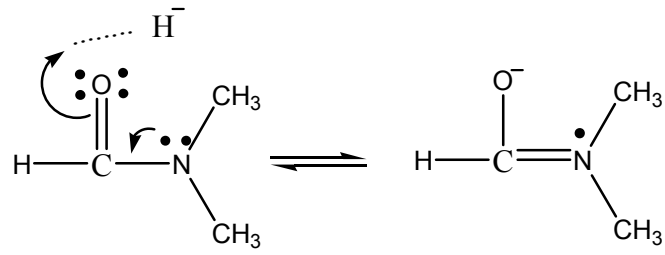


Şekil 13.2. Azo1 için polar aprotik çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.



Şekil 13.3. Azo1 için polar olmayan çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.

Su ve dimetil formamit çözücülerinde moleküldeki aromatik halkalardan kaynaklanan 313 nm ve 325 nm dalga boylu π - π^* elektronik geçişleri meydana gelmiştir. Bu elektronik geçişte gözlenen batokromik kaymanın nedeni DMF çözücüsündeki karbonil grubundaki oksijenin ortama elektron vermesidir (Bkz. Şekil 13.4). Ortama elektron verildiğinde aromatik halkaların uyarılma enerji seviyeleri arasındaki fark azalır ve böylece molekül kararsızlaşır.



Şekil 13.4. DMF'nin ortama elektron verdiğini gösteren mekanizma.

Çizelge 13.1. Azol için absorpsiyon spektral verileri.

Azol	A		B		C		D				
	λ_{maks}	ϵ_{maks}^a	λ_{maks}	ϵ_{maks}^a	λ_{maks}	ϵ_{maks}^a	λ_{maks}	ϵ_{maks}^a	${}^D E_{\text{CT}}$	${}^D I_p$	${}^D f$
Su	255	18396	313	9282	-	-	435,5	36636	2,85	6,83	0,028
DMSO	261,5	15208	-	-	389,5	46190	421	45008	2,95	6,91	0,013
Gliserol	256	4208	-	-	387	9240	426	9936	2,91	6,88	0,028
DMF	-	-	325	7872	400,5	20470	432	22442	2,87	6,85	0,033
Metanol	252	30572	-	-	387	39264	426,5	44664	2,91	6,88	0,033
Etanol	253,5	20240	-	-	386,5	37888	424	41852	2,93	6,90	0,025
Aseton	-	-	-	-	383,5	17844	416	17556	2,98	6,95	0,009
2-Propanol	253,5	12312	-	-	386,5	26320	420,5	29208	2,95	6,92	0,019
2M1P	254	13212	-	-	384	26792	423	30920	2,94	6,91	0,02
1-Bütanol	255	12316	-	-	390	27044	426,5	33860	2,91	6,88	0,014
THF	255	7848	-	-	385,5	19860	418	20148	2,97	6,93	0,006
Bütil asetat	255	14676	-	-	384	37512	417	37170	2,98	6,94	0,012
Etil asetat	257,5	3248	-	-	382	19722	413,5	19140	3,00	6,96	0,006
Kloroform	256	4444	-	-	385	12358	418	13688	2,97	6,93	0,009
Toluen	-	-	-	-	386	12390	422,5	13996	2,94	6,91	0,008
Benzen	-	-	-	-	393	3396	421	3668	2,95	6,91	0,002
CCl ₄	-	-	-	-	390	1926	435	2006	2,85	6,83	0,002
1,4-Dioksan	253,5	12180	-	-	384	29780	412	28116	3,01	6,97	0,011
Sikloheksan	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-Hekzan	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-Pentan	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

ϵ , Molar absorptivite,

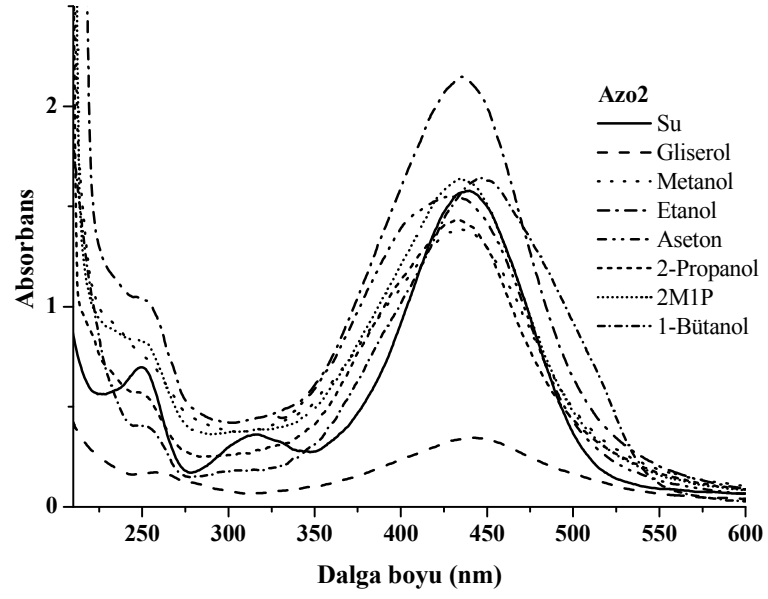
^a mol⁻¹ l cm⁻¹

E_{CT} (eV): Yük transfer enerjisi

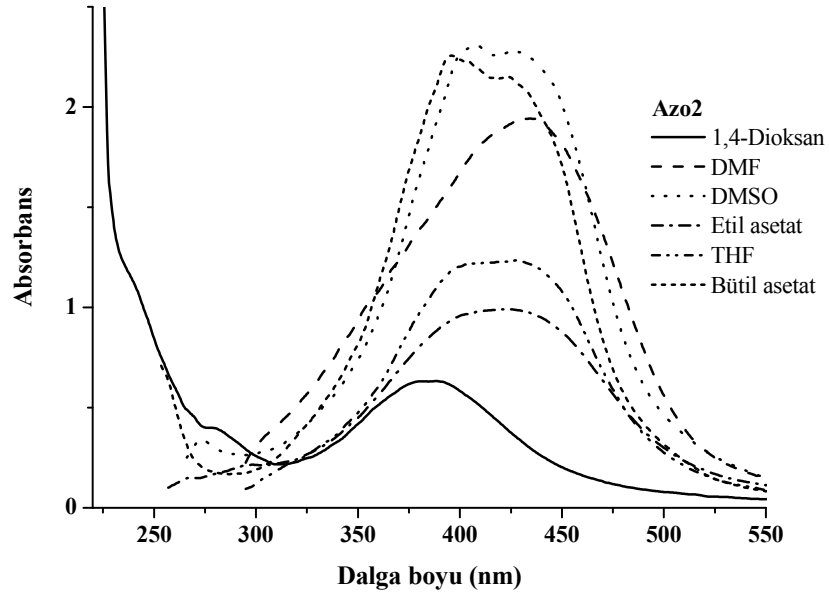
I_p (eV): İyonlaşma potansiyeli

D, yük transfer bantını gösterir.

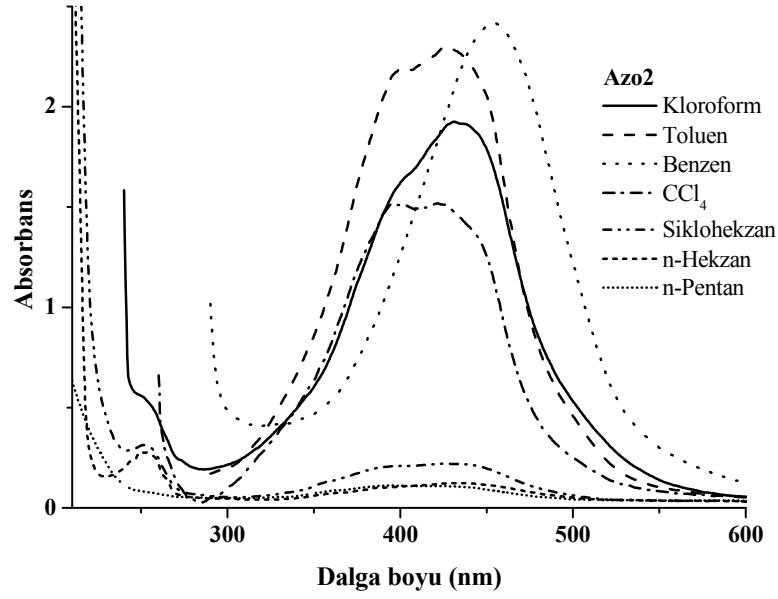
f: Osilatör şiddeti



Şekil 13.5. Azo2 için polar protik çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.



Şekil 13.6. Azo2 için polar aprotik çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.



Şekil 13.7. Azo2 için polar olmayan çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.

Şekil 13.5, 13.6 ve 13.7'den görüldüğü gibi Azo2'de 240–278 nm ve su çözücüsünde gözlenen birinci ve ikinci bantlar benzen halkalarından kaynaklanan π - π^* elektronik geçişi, 381–408 nm arasında gözlenen üçüncü bant azo köprüsünden (-N=N-) kaynaklanan π - π^* elektronik geçişi ve 421–454 nm arasında gözlenen dördüncü bant molekülün yapısındaki bağ yapmamış elektron çiftlerinden kaynaklanan n- π^* elektronik geçişleridir.

Su çözücüsünde 317 nm'de diğer çözücülerde gözlenmeyen bir bant gözlendi. Bu bant benzen halkasından kaynaklanan π - π^* elektronik geçişine karşılık gelir.

Su, gliserol, DMF, metanol, etanol, aseton, 2-propanol, 2-metil-1-propanol ve 1-bütanol çözücülerinden kaynaklanan π - π^* elektronik geçişleri n- π^* elektronik geçişlerinin şiddetinin yüksek olmasından dolayı gözlenmemiştir.

Çizelge 13.2. Azo2 için absorpsiyon spektral verileri.

Azo2	A		B		C		D				
	λ_{maks}	ϵ_{maks}^a	λ_{maks}	ϵ_{maks}^a	λ_{maks}	ϵ_{maks}^a	λ_{maks}	ϵ_{maks}^a	${}^D E_{\text{CT}}$	${}^D I_p$	${}^D f$
Su	250	13938	317	7228	-	-	440	31574	2,82	6,81	0,025
DMSO	273	7058	-	-	408	46344	428	45386	2,90	6,86	0,027
Gliserol	258	3476	-	-	-	-	442	6920	2,81	6,80	0,007
DMF	-	-	-	-	-	-	435	39048	2,85	6,83	0,051
Metanol	240	18552	-	-	-	-	435	27748	2,85	6,83	0,031
Etanol	246,5	20724	-	-	-	-	435,5	43072	2,85	6,83	0,048
Aseton	-	-	-	-	-	-	428,5	31160	2,90	6,87	0,037
2-Propanol	247,5	11304	-	-	-	-	433	28724	2,87	6,85	0,028
2M1P	245,5	16812	-	-	-	-	433,5	32738	2,86	6,84	0,041
1-Bütanol	248	8108	-	-	-	-	446	32928	2,78	6,77	0,039
THF	-	-	-	-	406	23950	428	24796	2,90	6,88	0,017
Bütil asetat	253,5	13900	-	-	396	45454	424	42956	2,93	6,90	0,024
Etil asetat	-	-	-	-	-	-	420	19900	2,97	6,94	0,023
Kloroform	259,5	9096	-	-	400	30420	431	38576	2,88	6,86	0,029
Toluen	-	-	-	-	402	44084	426	46272	2,91	6,88	0,039
Benzen	-	-	-	-	-	-	453,5	48520	2,74	6,74	0,044
CCl ₄	-	-	-	-	395	30468	421	30444	2,95	6,91	0,018
1,4-Dioksan	278	16876	-	-	381,5	12688	-	-	-	-	-
Sikloheksan	251,5	6444	-	-	397	4168	425	4400	2,92	6,89	0,003
n-Hekzan	252	5494	-	-	391	1960	432	2460	2,87	6,85	0,002
n-Pentan	-	-	-	-	394	2212	422	2164	2,94	6,91	0,002

ϵ , Molar absorptivite.

^a mol⁻¹ l cm⁻¹

E_{CT} (eV): Yük transfer enerjisi

I_p (eV): İyonlaşma potansiyeli

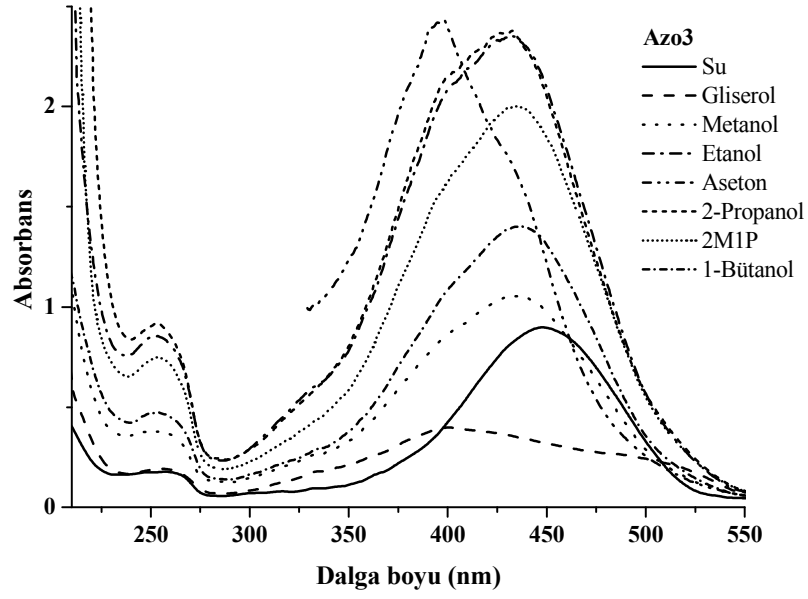
D, yük transfer bandını gösterir.

f: Osilatör şiddeti

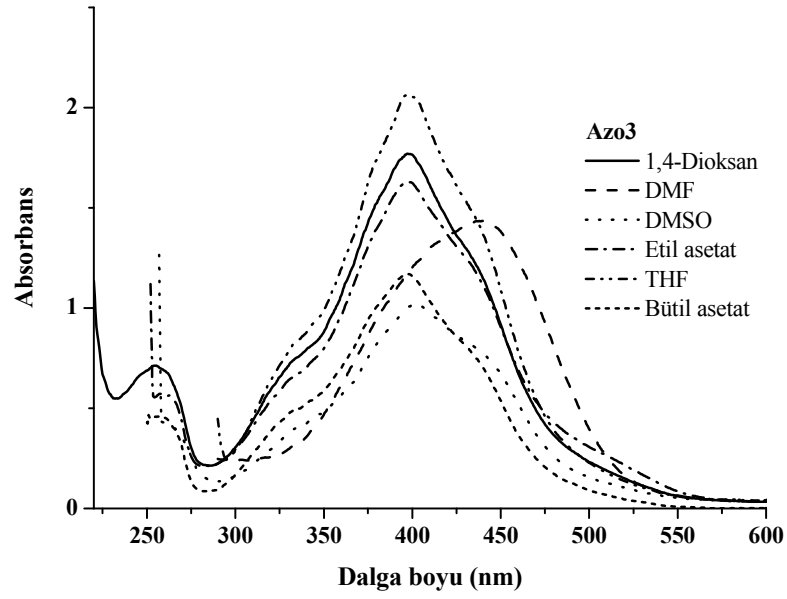
Azo2 molekülünde polar protik çözücülerde -N=N- azo köprüsünden kaynaklanan π - π^* elektronik geçişler (C bandı) gözlenmezken, etil asetat ve benzen hariç polar aprotik ve polar olmayan çözücülerde bu elektronik geçişler şiddetli bantlar olarak gözlemlendi. Bununla birlikte n- π^* geçişine karşılık gelen yük transfer bandı (D bandı) 1,4-dioksan hariç bütün çözücülerde gözlemlendi. Azo2 molekülündeki OCH₃ ve OH süstituentlerinde ve -N=N- azo köprüsünde bulunan bağ yapmamış elektron çiftleri polar protik çözücülerde n- π^* geçişlerinin şiddetini arttırarak azo köprüsünden kaynaklanan π - π^* elektronik geçişlerin şiddetlerini azaltır ve perdeler.

Çizelge 13.2'den görüldüğü gibi Azo2 molekülünün C ve D elektronik geçiş bantlarında çözücü polaritesinin artmasıyla birlikte batokromik kaymalar gözlemlendi. Buna göre Azo2 molekülü uyarılmış durumda taban durumunda olduğundan daha polardır ve pozitif solvatokromizm göstermektedir.

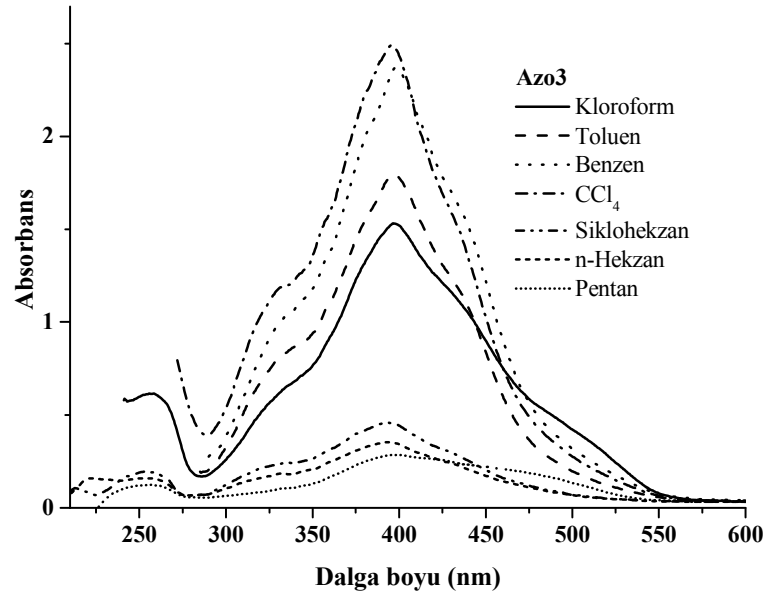
R1 halkasının 1 konumunda bulunan OCH_3 grubunun H atomları ile R2 halkasının 14 konumunda bulunan OH grubunun H atomu arasında Coulomb etkileşmesinden dolayı bir itme kuvveti oluşur. Bu kuvvet molekülün düzlemsel geometrisinde bozulmaya sebep olurken 10 ve 14 konumlarında bulunan OH gruplarının $-\text{N}=\text{N}-$ ile yaptığı molekül içi hidrojen bağları ($\text{O}-\text{H}\dots\text{N}$) molekülü düzlemsel geometride bulunmaya zorlar. Azo2'nin absorpsiyon spektrumlarında ince yapı yarılmalarının gözlenmemesi molekülün düzlemsel geometriye sahip olduğunu gösterir.



Şekil 13.8. Azo3 için polar protik çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.



Şekil 13.9. Azo3 için polar aprotik çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.



Şekil 13.10. Azo3 için polar olmayan çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.

Azo3 molekülü için 207-264 nm ve 318-336 nm arasında gözlenen A ve B bantları benzen halkalarından kaynaklanan $\pi-\pi^*$ elektronik geçişlerini, 393-404 nm arasında gözlenen C bandı moleküldeki $-N=N-$ azo köprüsünden kaynaklanan $\pi-\pi^*$ elektronik geçişlerini, 428-506 nm arasında gözlenen D bandı ise $n-\pi^*$ elektronik geçişlerine karşılık gelen yük transfer geçişini gösterir. R1 halkasının orto konumunda bulunan OCH_3 grubu ve R2 halkasının orto konumunda bulunan OH grubunun H atomları arasındaki Coulomb itme kuvveti molekülde zorlanmalara sebep olur ve benzen halkaları C-N bağları etrafında dönerek molekülde düzlemsel olmayan bir geometriye sebep olur. Geometri bozulması sonucunda molekülde uyarılmış elektronlar tünellemeye uğrar, buna bağlı olarak molekülde konjugasyon azalır, uyarılma enerji seviyeleri düşer ve molekül kararsızlaşır. Böylece benzen halkalarındaki konjugasyon enerjisi azalır ve benzen halkalarından kaynaklanan $\pi-\pi^*$ elektronik geçişlerinin şiddeti artar. Bu elektronik geçişler polar aprotik ve polar olmayan spektrumlarda ince yapı yarılmalari olarak gözlenir. Azo3 için polar protik çözücülerde azo köprüsünden kaynaklanan $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleri görülmemiştir.

Etil asetat ve kloroform çözücülerinde 506 ve 488 nm'de gözlenen absorpsiyon pikleri yük transfer bandındaki yarılmalar sonucunda gözlenen bantlardır ve zayıf $n-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelir. Yük transfer bandındaki yarılmalar molekülün hidroksiazo ve kuinohidrazon formlarını aynı anda göstermesinden kaynaklanır (Bkz. Şekil 13.22).

Çizelge 13.3'te görüldüğü gibi Azo3 molekülünün $-N=N-$ azo köprüsünden kaynaklanan $\pi-\pi^*$ elektronik geçişlerinde (C bandı) çözücü polaritesinin artmasına bağlı olarak batokromik kaymalar gözlenirken A, B ve D bantlarında sistematik bir değişim gözlenmedi. Buna göre Azo3 molekülünün $-N=N-$ köprüsünden kaynaklanan $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleri pozitif solvatokromizim göstermektedir.

Çizelge 13.3. Azo3 için absorpsiyon spektral verileri.

Azo3	A		B		C		D				
	λ_{maks}	ϵ_{maks}^a	λ_{maks}	ϵ_{maks}^a	λ_{maks}	ϵ_{maks}^a	λ_{maks}	ϵ_{maks}^a	${}^D E_{\text{CT}}$	${}^D I_p$	${}^D f$
Su	207	3412	-	-	-	-	447,5	17982	2,77	6,76	0,017
	254	3538									
DMSO	263,5	8258	-	-	403,5	20340	438,5	15850	2,83	6,81	0,007
Gliserol	256,5	3866	-	-	402	8000	482	5400	2,58	6,60	0,003
DMF	-	-	-	-	-	-	440	28700	2,82	6,81	0,033
Metanol	252,5	7564	-	-	-	-	435	21094	2,85	6,84	0,025
Etanol	253,5	17054	-	-	401	43124	432	47024	2,87	6,85	0,054
Aseton	-	-	-	-	398,5	48606	429	35898	2,89	6,86	0,015
2-Propanol	253	18372	-	-	-	-	432,5	47558	2,87	6,85	0,054
2M1P	253,6	14978	-	-	-	-	434	40060	2,86	6,84	0,046
1-Bütanol	253,5	9462	-	-	-	-	436,5	28050	2,84	6,83	0,031
THF	-	-	336	16902	398	41224	439	27812	2,83	6,81	0,011
Bütil asetat	259	9060	318	9412	398	23390	431	16090	2,88	6,86	0,006
Etil asetat	258	11348	327	13524	398	32596	430;	25064	2,89	6,86	0,012
							506 ^{CT}	5185	2,45	6,49	0,004
Kloroform	258	12320	330	12594	397,5	30640	440;	23230	2,82;	6,81;	0,013
							488 ^{CT}	10000	2,54	6,57	0,009
Toluen	-	-	334	16628	397,5	35860	438	23352	2,83	6,81	0,013
Benzen	-	-	329	20748	399,5	47418	440	31818	2,82	6,81	0,012
CCl ₄	-	-	332	23716	395,5	49830	437	30134	2,84	6,73	0,011
1,4-Dioksan	255	14256	326	15060	399	35418	435	24632	2,85	6,84	0,010
Sikloheksan	253,5	3892	323	4774	393,5	9174	428,5	6124	2,90	6,87	0,004
n-Hekzan	254	3174	331	3654	394	7076	437	4218	2,84	6,73	0,003
n-Pentan	256,5	2506	-	-	397,5	5722	450	4422	2,76	6,75	0,004

ϵ , Molar absorptivite.

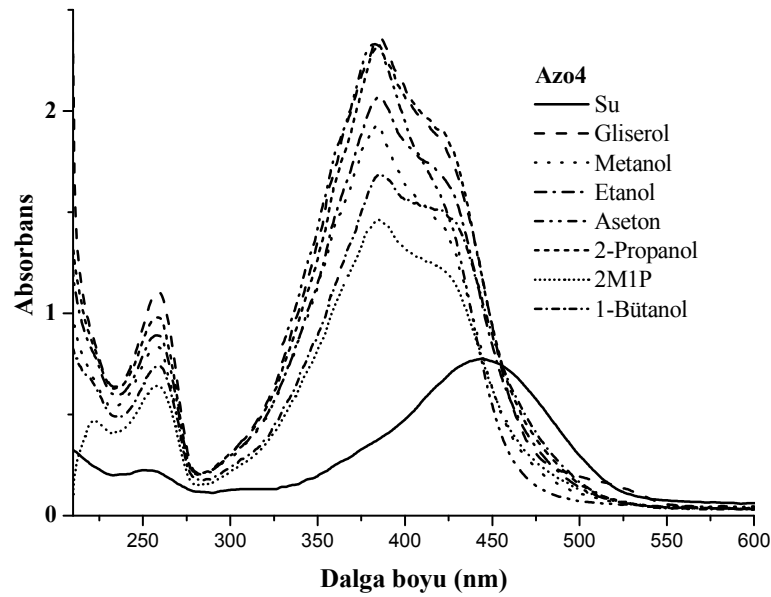
^a mol⁻¹ l cm⁻¹

E_{CT} (eV): Yük transfer enerjisi

I_p (eV): İyonlaşma potansiyeli

D, yük transfer bandını gösterir.

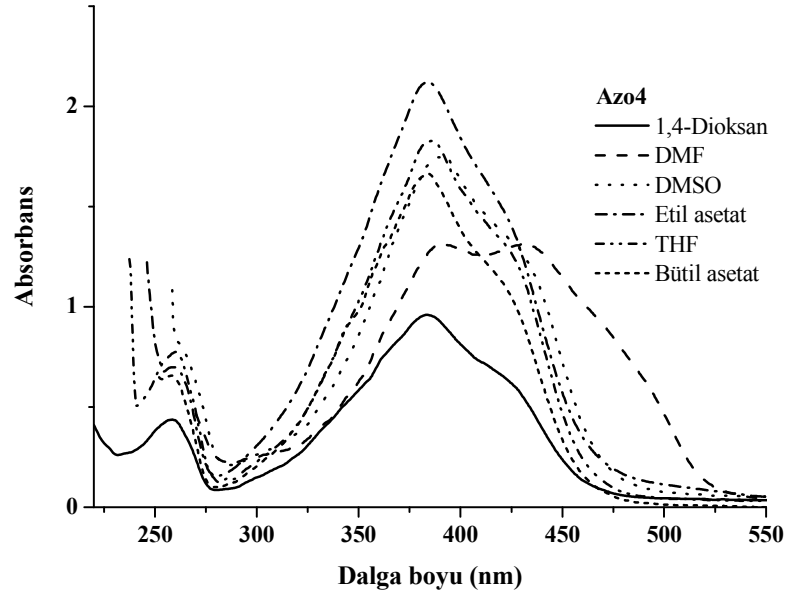
f: Osilatör şiddeti



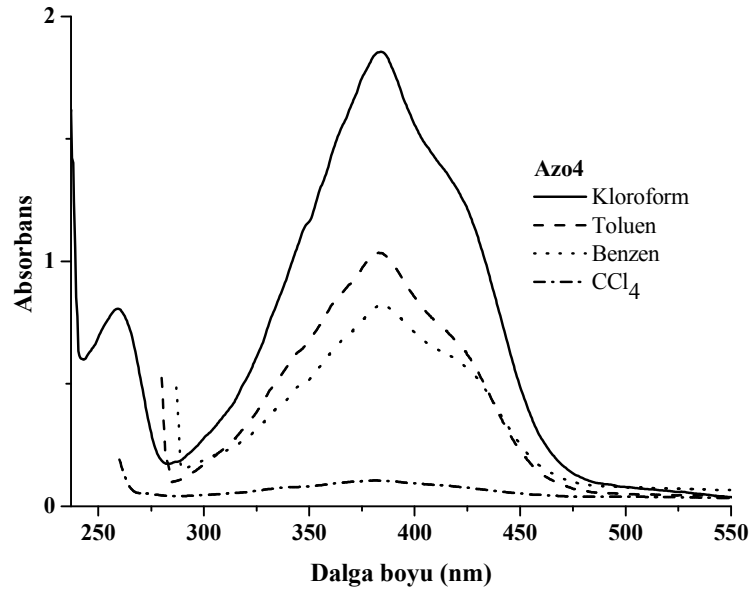
Şekil 13.11. Azo4 için polar protik çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.

Şekil 13.11, 13.12 ve 13.13'te görüldüğü gibi Azo4'te 256–262 nm arasında benzen halkasından kaynaklanan $\pi-\pi^*$ elektronik geçişi, 382–393 nm arasında azo köprüsünden kaynaklanan $\pi-\pi^*$ elektronik geçişi ve 410–514 nm arasında moleküldeki bağ yapmamış elektron çiftlerinden kaynaklanan $n-\pi^*$ elektronik geçişleri görülmüştür.

Azo4 molekülünde bütün çözücülerde $\pi-\pi^*$ geçişlerinin şiddetinin $n-\pi^*$ geçişlerinin şiddetinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun sebebi benzen halkaları ve $-N=N-$ azo köprüsünden kaynaklanan konjugasyonun yüksek olmasıdır. Moleküldeki bağ yapmamış elektron çiftlerinin çözücü ile etkileşmesinden dolayı su çözücüsünde azo köprüsünden kaynaklanan $\pi-\pi^*$ geçişleri gözlenemedi, yalnızca $n-\pi^*$ geçişleri gözlemlendi. Gliserol ve DMF çözücülerinde Azo4 molekülünün yük transfer bandındaki yarılmalara sonucunda 514 ve 475 nm'de zayıf $n-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen iki bant gözlemlendi. Bu bantlar Azo4'ün bu çözücülerde hidroksiazon ve kuinohidrazon formlarını aynı anda göstermesinin bir sonucudur (Bkz. Şekil 13.22). Azo4, sikloheksan, n-hekzan ve n-pentan çözücülerinde çözünmedi. Bu durum molekülün yüksek polarlığa sahip olduğunu gösterir.



Şekil 13.12. Azo4 için polar aprotik çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.



Şekil 13.13. Azo4 için polar olmayan çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.

Çizelge 13.4. Azo4 için absorpsiyon spektral verileri.

Azo4	A		B		C		D				
	λ_{maks}	ϵ_{maks}^a	λ_{maks}	ϵ_{maks}^a	λ_{maks}	ϵ_{maks}^a	λ_{maks}	ϵ_{maks}^a	${}^D E_{\text{CT}}$	${}^D I_p$	${}^D f$
Su	256	4436	-	-	-	-	443,5	15508	2,80	6,79	0,015
DMSO	262	17204	-	-	392,5	35060	428,5	26104	2,90	6,88	0,011
Gliserol	259	22304	-	-	387	47608	426;	38872	2,91	6,88	0,018
			-	-			514 ^{CT}	2524	2,42	6,46	0,007
DMF	-	-	-	-	390	26300	431;	26160	2,88	6,86	0,021
			-	-			475 ^{CT}	16967	2,61	6,63	0,095
Metanol	259	16684	-	-	385	38552	422	29508	2,94	6,91	0,013
Etanol	259,5	17892	-	-	385,5	41660	421	33804	2,95	6,92	0,016
Aseton	-	-	-	-	383	46812	415	33468	2,99	6,95	0,012
2-Propanol	258,5	19644	-	-	385	46896	421,5	38172	2,95	6,91	0,018
2M1P	222;	9379	-	-	384,5	29376	420	24460	2,96	6,92	0,012
	257,5	12852	-	-							
1-Bütanol	260	14772	-	-	385,5	33768	422,5	30088	2,94	6,91	0,017
THF	260,5	15816	-	-	386	36696	413	26676	3,01	6,97	0,010
Bütıl asetat	258	13036	-	-	384	33412	417	23648	2,98	6,94	0,008
Etil asetat	259	14072	-	-	383	42752	421,5	30056	2,95	6,91	0,012
Kloroform	259	16216	-	-	384,5	37180	410,5	27760	3,02	6,98	0,011
Toluen	-	-	-	-	382	20780	413	14388	3,01	6,97	0,005
Benzen	-	-	-	-	385	16564	414	12908	3,00	6,96	0,004
CCl ₄	-	-	-	-	382	2138	411	13200	3,02	6,98	0,005
1,4-Dioksan	258,5	8792	-	-	383,5	19248	410	14488	3,00	6,96	0,005
Sikloheksan	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-Hekzan	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-Pentan	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

ϵ , Molar absorptivite.

^a mol⁻¹ l cm⁻¹

E_{CT} (eV): Yük transfer enerjisi

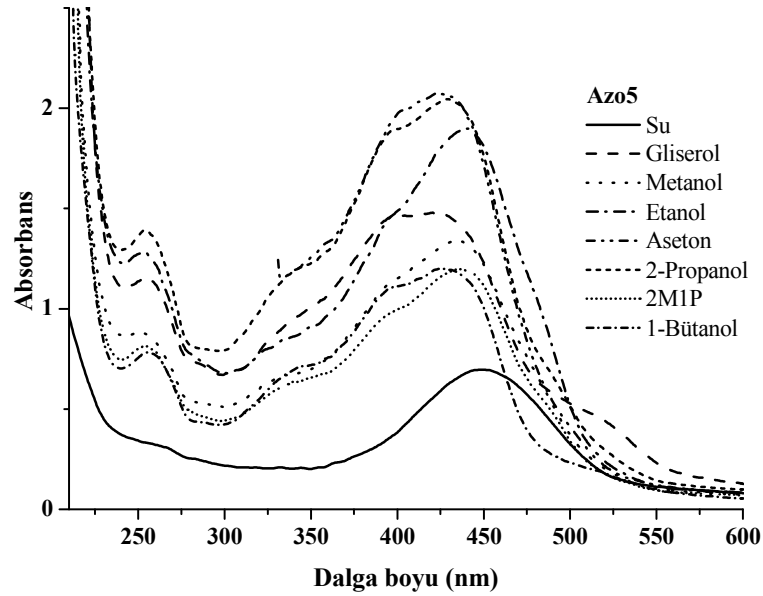
I_p (eV): İyonlaşma potansiyeli

D, yük transfer bandını gösterir.

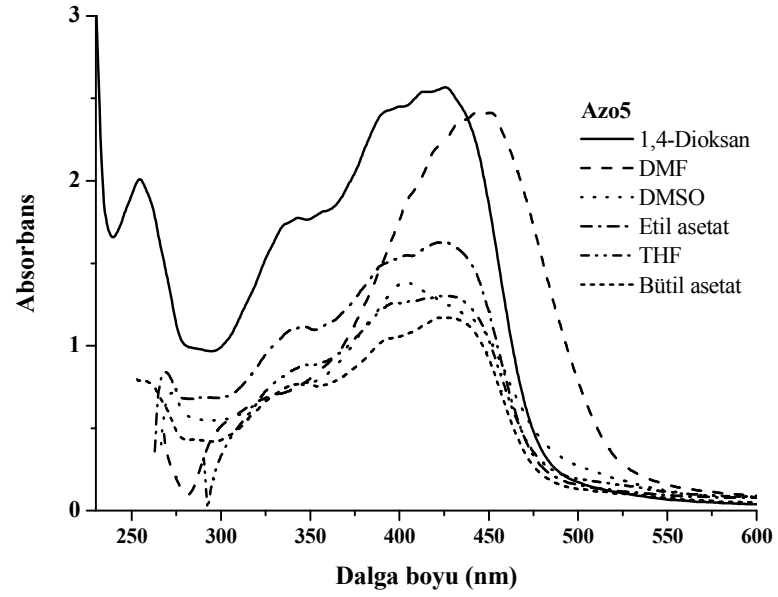
f: Osilatör şiddeti

Çizelge 13.4'ten görüldüğü gibi -N=N- azo köprüsünden kaynaklanan $\pi-\pi^*$ elektronik geçiş bandı (C bandı) ve yük transfer bandı (D bandı) çözücü polaritesinin artmasına bağlı olarak batokromik kayma göstermektedir. Buna göre Azo4 uyarılmış durumda taban durumunda olduğundan daha polardır ve pozitif solvatokromizm gösterir.

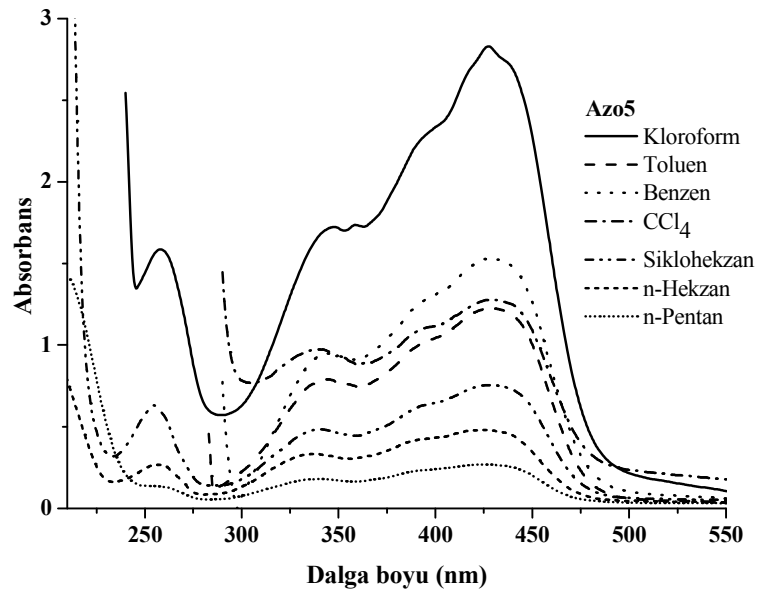
Şekil 13.14, 13.15 ve 13.16'dan görüldüğü gibi Azo5'te 253-273 nm ve 331-350 nm'de gözlenen absorpsiyon bantları moleküldeki benzen halkasından kaynaklanan π - π^* elektronik geçişlerini, 392-404 nm'de gözlenen bantlar -N=N- azo köprüsünden kaynaklanan π - π^* elektronik geçişlerini ve 422-506 nm arasında gözlenen bantlar n- π^* elektronik geçişlerine karşılık gelen yük transfer bantlarını gösterir. Azo5'in absorpsiyon spektrumlarında bütün çözücülerde n- π^* şiddetinin π - π^* şiddetlerinden daha büyük olduğu gözlemlendi. R1 ve R2 halkalarında orto konumlarında bulunan OH gruplarının H atomları arasındaki Coulomb itme kuvveti molekülün düzlemsel geometrisinin bozulmasına ve absorpsiyon spektrumlarında ince yapı yarımlarının görülmesine sebep olur. Bu etki aynı zamanda benzen halkasından kaynaklanan π - π^* elektronik geçişinin enerjisini düşürür. Gliserol çözücüsünde 506 nm'de görülen pik yük transfer bandının yarılmaya sonucunda gözlenir ve zayıf n- π^* geçişine karşılık gelir. Yük transfer bandındaki yarıma molekülün hidroksiazon ve kuinohidrazon formlarının her ikisini aynı anda göstermesinin sonucudur (Bkz. Şekil 13.22).



Şekil 13.14. Azo5 için polar protik çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.



Şekil 13.15. Azo5 için polar aprotik çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.



Şekil 13.16. Azo5 için polar olmayan çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.

Çizelge 13.5. Azo5 için absorpsiyon spektral verileri.

Azo5	A		B		C		D				
	λ_{maks}	ϵ_{maks}^a	λ_{maks}	ϵ_{maks}^a	λ_{maks}	ϵ_{maks}^a	λ_{maks}	ϵ_{maks}^a	${}^D E_{CT}$	${}^D I_p$	${}^D f$
Su	266	5964	-	-	-	-	450	13937	2,76	6,76	0,015
DMSO	272,5	14580	349	15496	402,5	27748	448	23360	2,77	6,76	0,012
Gliserol	254	23640	349,5	21040	401	29280	426,5; 506 ^{CT}	29552 10334	2,91; 2,45	6,88; 6,49	0,023 0,018
DMF	-	-	333	17596	404	20002	442,5	61284	2,81	6,79	0,039
Metanol	254	17400	347	13320	403	24840	435,5	26500	2,85	6,83	0,021
Etanol	254,5	25634	343	12642	398	23560	438	37972	2,83	6,82	0,027
Aseton	-	-	-	-	-	-	422	51656	2,94	6,91	0,065
2-Propanol	255	28092	347,5	24332	400	37992	430	40996	2,89	6,86	0,030
2M1P	255	16544	343	12620	403	20124	435,5	24032	2,85	6,83	0,019
1-Bütanol	256,5	15668	347	14232	400	29080	430	24068	2,89	6,87	0,013
THF	-	-	346,5	17696	397	25164	425	26034	2,92	6,89	0,011
Bütil asetat	256	15668	347,5	15244	400,5	20928	427,5	23468	2,90	6,88	0,011
Etil asetat	268,5	16768	345,5	23552	404	30784	425	32668	2,92	6,89	0,014
Kloroform	258	31714	347,5	34462	398	46334	427	56598	2,91	6,88	0,026
Toluen	-	-	345	15852	397	20676	427,5	24604	2,90	6,88	0,010
Benzen	-	-	344,5	19044	397	26348	427	30724	2,91	6,88	0,014
CCl ₄	-	-	341	19356	396	22128	430	25560	2,89	6,87	0,011
1,4-Dioksan	254,5	40338	343	35538	397	48978	425,5	51454	2,92	6,89	0,022
Sikloheksan	254	12958	340	9698	394	12688	427,5	15116	2,90	6,88	0,006
n-Hekzan	257	5324	331	6608	390,5	8372	426	9578	2,91	6,89	0,004
n-Pentan	253	2768	340	3636	392	4624	424	5362	2,93	6,90	0,002

ϵ , Molar absorptivite.

^a mol⁻¹ l cm⁻¹

E_{CT} (eV): Yük transfer enerjisi

I_p (eV): İyonlaşma potansiyeli

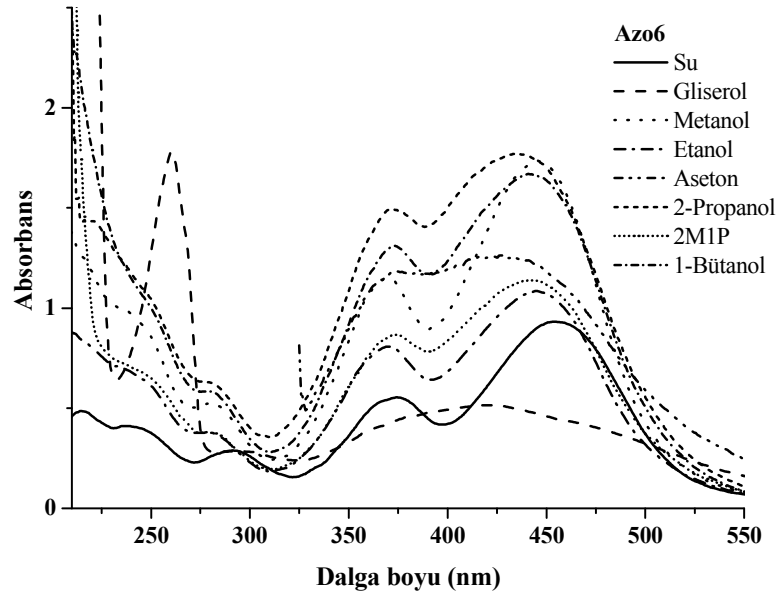
D, yük transfer bandını gösterir.

f: Osilatör şiddeti

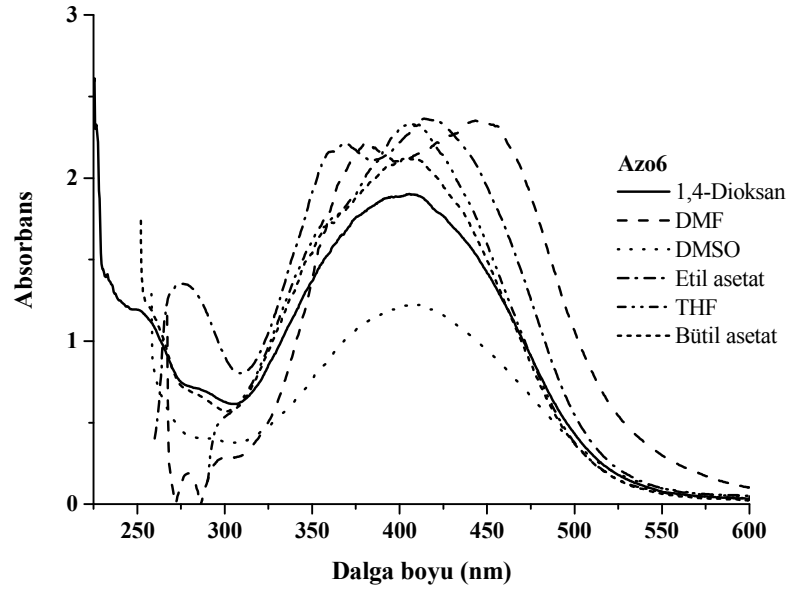
Çizelge 13.5'ten görüldüğü gibi -N=N- azo köprüsünden kaynaklanan $\pi-\pi^*$ elektronik geçiş bandı (C bandı) ve yük transfer bandı (D bandı) çözücü polaritesinin artmasıyla beraber batokromik kayma göstermektedir. Buna göre molekül uyarılmış durumda taban durmunda olduğundan daha polardır ve pozitif solvatokromizm gösterir.

Şekil 13.17, 13.18 ve 13.19'dan görüldüğü gibi Azo6 molekülünde 215-260 nm ve 274-292 nm'de gözlenen absorpsiyon bandı benzen halkasından kaynaklanan $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleri, 360-381 nm arasında gözlenen bant moleküldeki $-N=N-$ azo grubundan kaynaklanan $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleri ve 407-445 nm arasında gözlenen bant ise $n-\pi^*$ elektronik geçişlerine karşılık gelen yük transfer bandıdır.

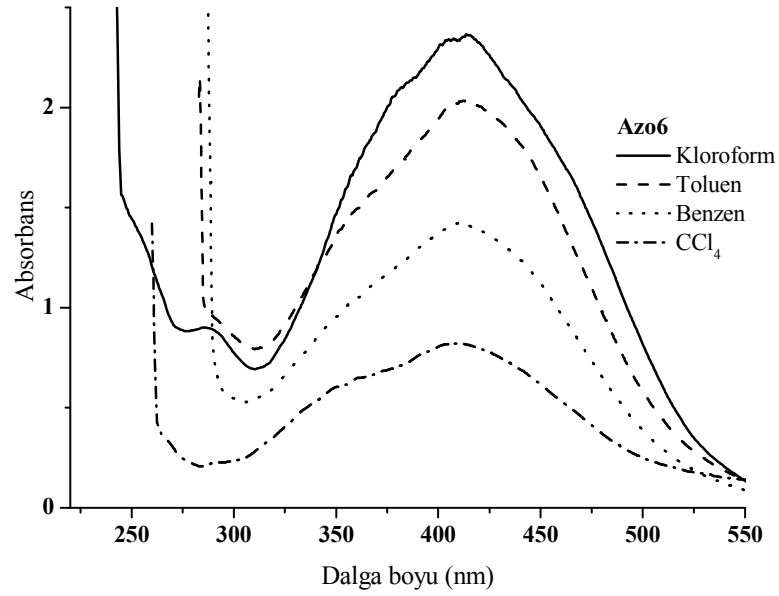
Polar protik çözücülerde $-N=N-$ azo grubundan kaynaklanan $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleri yük transferinden kaynaklanan $n-\pi^*$ elektronik geçişlerinin şiddetlerinden daha zayıftır. Burada fark Azo6'nın R1 halkasının orto konumunda bulunan NO_2 grubunun çözücüyle etkileşmesinde elektron vererek oksijen atomu üzerindeki elektron yoğunluğunu azaltmasının bir sonucudur. Burada NO_2 grubundaki oksijen atomunun çözücüyle zayıf hidrojen bağı yapması da olasıdır. Polar aprotik ve polar olmayan çözücülerde ise elektronik geçişler NO_2 , OH ve $-N=N-$ gruplarından kaynaklanan molekül içi yük transferini işaret eder.



Şekil 13.17. Azo6 için polar protik çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.



Şekil 13.18. Azo6 için polar aprotik çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.



Şekil 13.19. Azo6 için polar olmayan çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.

Çizelge 13.6. Azo6 için absorpsiyon spektral verileri.

Azo6	A		B		C		D				
	λ_{maks}	ϵ_{maks}^a	λ_{maks}	ϵ_{maks}^a	λ_{maks}	ϵ_{maks}^a	λ_{maks}	ϵ_{maks}^a	${}^D E_{\text{CT}}$	${}^D I_p$	${}^D f$
Su	215; 236	12315 8218	292	5766	374,5	11090	454	18642	2,73	6,73	0,015
DMSO	-	-	-	-	-	-	407	24720	3,05	7,00	0,035
Gliserol	260,5	36492	296,5	5664	-	-	425	10328	2,92	6,89	0,017
DMF	-	-	304,5	5800	380,5	44628	443,5	47184	2,80	6,79	0,055
Metanol	234	20080	281	10488	370	31116	445,5	34848	2,79	6,78	0,020
Etanol	249	14004	279,5	7628	371	16168	445	21784	2,70	6,78	0,018
Aseton	-	-	-	-	376	23548	431	25276	2,88	6,86	0,031
2-Propanol	225	28000	280	12600	372	29920	433	35760	2,87	6,85	0,034
2M1P	243	14660	282	7560	373	17440	441,5	22920	2,81	6,80	0,021
1-Bütanol	248,5	13620	281	11580	374	26280	440,5	33700	2,82	6,81	0,029
THF	-	-	-	-	360	34922	405	49140	3,07	7,02	0,046
Bütil asetat	259,5	24580	289,5	17560	361,5	38912	405	42484	3,07	7,02	0,042
Etil asetat	-	-	274	27272	367,5	44520	414	47580	3,00	6,96	0,040
Kloroform	251	28948	285,5	18072	-	-	408	46804	3,04	6,99	0,066
Toluen	-	-	-	-	-	-	412,5	41180	3,01	6,97	0,056
Benzen	-	-	-	-	-	-	410	28800	3,03	6,99	0,042
CCl ₄	-	-	-	-	368	12510	410,5	16428	3,02	6,98	0,013
1,4-Dioksan	252,5	23952	-	-	-	-	406,5	38176	3,05	7,01	0,053
Sikloheksan	-	-	-	-	-	-	420,5	1282	2,95	6,92	0,001
n-Hekzan	-	-	-	-	-	-	424	994	2,93	6,90	0,001
n-Pentan	-	-	-	-	-	-	412	1058	3,01	6,97	0,001

ϵ , Molar absorptivite.

^a mol⁻¹ l cm⁻¹

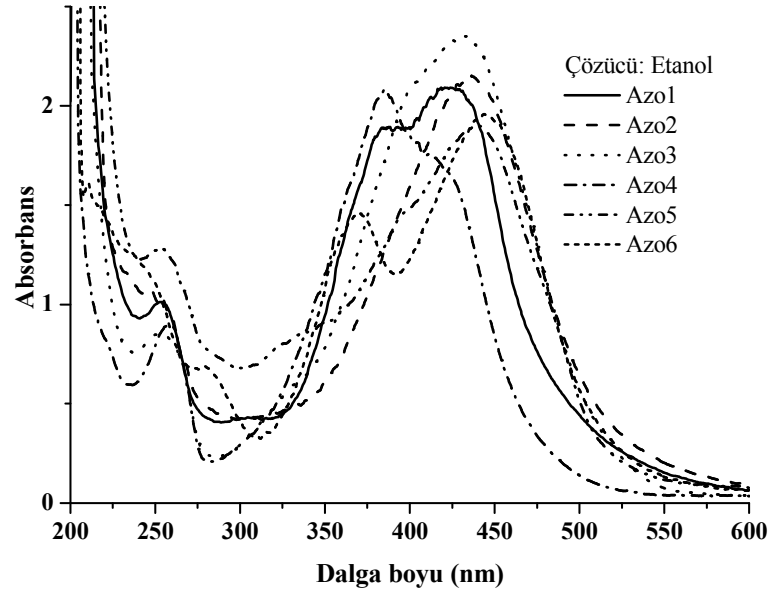
E_{CT} (eV): Yük transfer enerjisi

I_p (eV): İyonlaşma potansiyeli

D, yük transfer bandını gösterir.

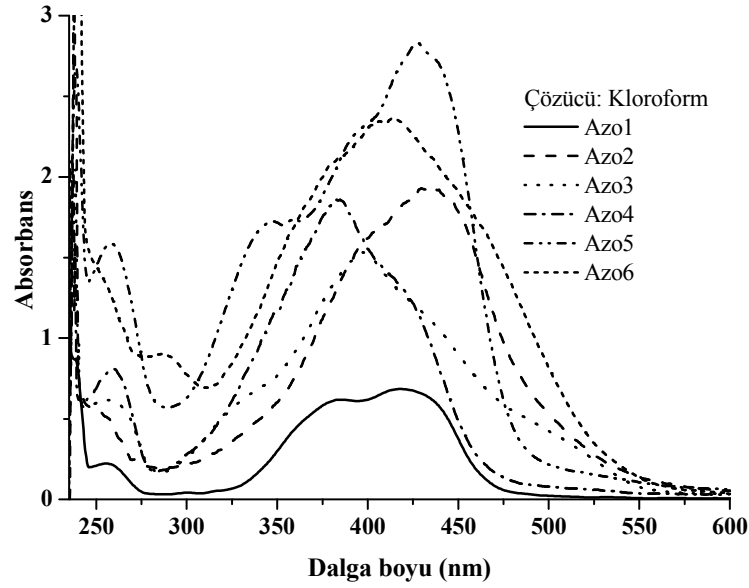
f: Osilatör şiddeti

Çizelge 13.6'dan görüldüğü gibi Azo6'da -N=N- azo köprüsünden kaynaklanan π - π^* elektronik geçişleri (C bandı) ve yük transferinden kaynaklanan n- π^* elektronik geçişleri (D bandı) çözücü polaritesinin artmasına bağlı olarak batokromik kayma göstermektedir. Buna göre Azo6 uyarılmış durumda taban durumunda olduğundan daha polardır ve pozitif solvatokromizm gösterir.



Şekil 13.20. Tüm moleküller için etanol çözücüsündeki absorpsiyon spektrumları.

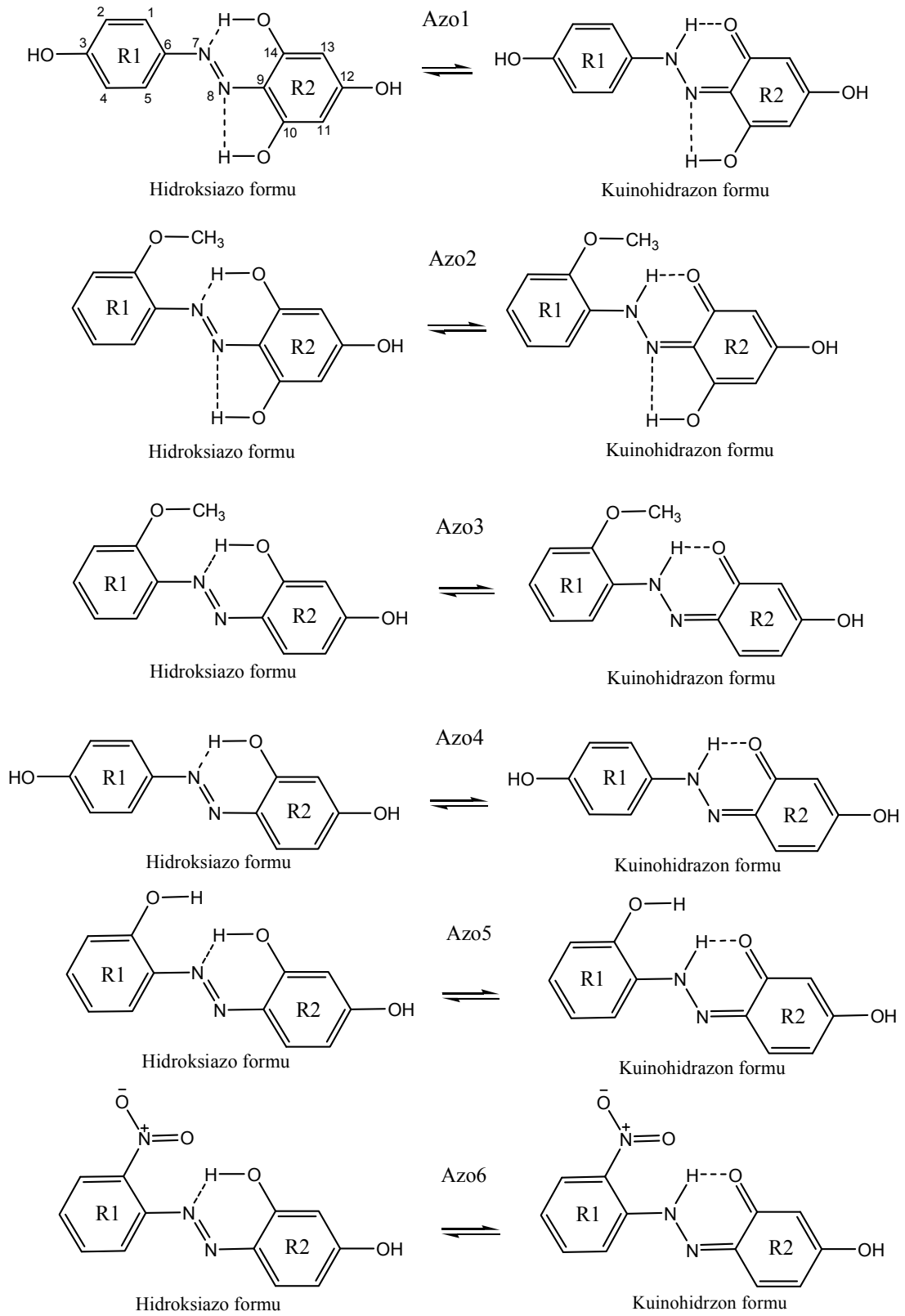
Şekil 13.20'den görüldüğü gibi Azo6'da azo halkasından kaynaklanan $\pi-\pi^*$ elektronik geçiş ve yük transferinden kaynaklanan $n-\pi^*$ elektronik geçiş bantları daha da keskinleşmiştir. Bunun nedeni R1 halkasında orto konumunda bulunan NO_2 grubunun çözücü ortamına elektron vermesidir. Azo1'de $n-\pi^*$ elektronik geçişinin şiddeti, $-\text{N}=\text{N}-$ grubundan kaynaklanan $\pi-\pi^*$ elektronik geçişinin şiddetinden büyük olmasına karşın Azo4'de tam tersi bir durum vardır. Azo1'de R2 halkasının 10 konumundaki OH substitüenti moleküldeki bağ yapmamış elektron çifti sayısını arttırmıştır. Azo1 molekülünün Azo2'ye göre “push-pull” (elektron iten-çeken) molekül özelliği daha fazladır (Gülseven Sıdır, et al., 2009; Gülseven Sıdır, 2010).



Şekil 13.21. Tüm moleküller için kloroform çözücüsündeki absorpsiyon spektrumları.

Şekil 13.21’de tüm moleküller için kloroform çözücüsündeki absorpsiyon spektrumları görülmektedir. Azo4 molekülünün π - π^* elektronik geçişinin şiddeti Azo5’in π - π^* elektronik geçişinin şiddetinden daha büyüktür. Bu durum Azo5 molekülünün R1 halkasının 1 konumundaki OH süstitüentinin oluşturduğu sterik etkiden kaynaklanmaktadır.

A ve B bantları aromatik halkaların π - π^* elektronik geçişlerinden kaynaklanır. C badi N=N azo grubundan kaynaklanan π - π^* elektronik geçişlerini gösterir. Daha uzun dalga boylarında gözlenen D bandı yük transferi (CT) etkileşmelerine uygun n- π^* elektronik geçişleridir. CT özelliği gösteren diğer analog azo bileşikler literatürde mevcuttur (Issa, et al., 1992; Haessener, et al., 1985; Trawen, et al., 1958). CT geçişi akseptör olarak davranan N=N azo köprüsüne bağlı fenol halkasındaki OH grubundan ve moleküldeki bağ yapmamış elektron çiftlerinden dolayı meydana gelir. Burada OH grubu donör olarak davranır (Bkz. Şekil 13.22).



Şekil 13.22. Azo1-6 Moleküllerinde olası molekül içi hidrojen bağları.

Bu varsayım Denklem 13.1 ile λ_{\max} değerinden CT enerjisi bulunarak desteklenebilir.

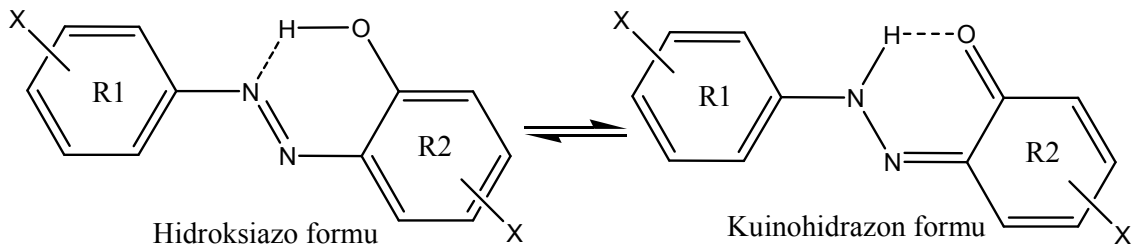
$$E_{CT} = \frac{1242,6}{\lambda_{\max} (nm)} (eV) \quad (13.1)$$

Denklem 13.1 ile elde edilen sonuçların doğruluğu Denklem 13.2 ile gösterilen Briegleb bağıntısı ile hesaplanan sonuçlarla kıyaslanarak sağlanabilir:

$$E_{CT} = I_p - (E_a + C)(eV) \quad (13.2)$$

burada I_p fenolun iyonlaşma potansiyeli, E_a , N=N azo grubunun elektron affinitesi (ve C , transfer edilen elektron ve pozitif hol arasındaki Coulomb etkileşme enerjisi. Denklem 13.1'den elde edilen sonuçlar ile Denklem 13.2'den elde edilen sonuçlar arasında tatmin edici bir uyum olması beklenir (Issa, et al., 2005).

Bazı azo boyar moleküllerin CT bandındaki yarıлма moleküllerin hidroksiazoz ve kuinohidrazon olarak adlandırılan her iki formu aynı anda göstermesinden dolayıdır:



Şekil 13.23. Azobenzen molekülünün hidroksiazoz ve kuinohidrazon formları.

Hidroksiazoz formundaki R2 aromatik halkasının delokalize elektronların sayısı, bu elektronların ikisi güçlü N=N ve C=O bağları tarafından tutulduğundan dolayı kuinohidrazon formuna geçerken altı elektrondan dört elektrona azalmıştır. Böylece, R2 halkası aromatikliğinin çoğunu kaybetmiştir. Kısa dalga boylarındaki (yüksek enerjili) elektronik geçiş kuinohidrazo formunun absorpsiyonundan dolayı gerçekleşirken, uzun

dalga boydaki (düşük enerjideki) maksimum o-hidroksiazo formunun absorpsiyonundan kaynaklanır (Brugnel, et al., 1966). Azo1–6 moleküllerinin CT bandından kaynaklanan her iki formu Şekil 13.22’de gösterilmiştir. Çizelge 13.1-13.6’da verilen CT dalga boylarından görüldüğü gibi Azo3 molekülü kloroform (488 nm) ve etil asetat (506 nm) çözücülerinde, Azo4 molekülü gliserol (514 nm) ve DMF (475 nm) çözücülerinde ve Azo5 molekülü yalnızca gliserol (506 nm) çözücüsünde her iki formu aynı anda göstermiştir. Azo1, Azo2 ve Azo6 moleküllerinin CT bantlarında yarılmalar gözlenmemiştir.

Uzun dalga boylu absorpsiyon dalga boylarına sebep olan elektronik geçişin yük transfer karakteri bandın genişliği ve yüksek molar absorptivite ile belirlenir. Aynı zamanda, bandın konumu benzen halkaları üzerindeki süstitüentlerin doğası, konumu ve moleküllerin geometrik yapısından etkilenir.

Çalışılan azo bileşiklerinin elektronik absorpsiyon spektrumları bu moleküllerin iyonlaşma potansiyellerini (I_p) hesaplamak için kullanıldı. Bunun için Denklem 13.3 ifadesinden yararlanıldı.

$$I_p = a + b\nu_0 \quad (13.3)$$

Burada a ve b sırasıyla 4,39 ve 0,857, (Becker, et al., 1962; Becker, et al., 1963) 5,16 ve 0,778 (Moster, 1956) veya 5,11 ve 0,701 (Wheast, 1969) olan sabitlerdir. ν_0 , $S_0 \rightarrow S_1$ elektronik geçiş enerjisidir. a ve b ’nin farklı değerleri kullanılarak hesaplanan iyonlaşma potansiyelleri birbirleri ile uyum içindedir. Çizelge 13.1-13.6’da verilen Azo1-6 moleküllerinin I_p enerjilerini hesaplamak için 4,39 ve 0,857 değerleri kullanılmıştır.

I_p bir molekülden bir elektron koparıp molekülü pozitif yüklü iyon haline getirmek için gerekli olan enerji miktarıdır. Dolayısıyla Azo3, Azo4 ve Azo5 moleküllerinin Çizelge 13.1-13.6’da gösterilen gliserol, DMF, etil asetat, kloroform

çözücülerinde, hidroksiazoz formuna karşılık gelen uzun CT dalga boylarındaki I_p değerlerinden bu moleküllerin kuinohidrazoz formunun hidroksiazoz formuna göre daha kararlı olduğu söylenebilir. Bu moleküllerin kuinohidrazoz ve hidroksiazoz formlarının yüzde oranları aşağıda verilen eşitlik ile belirlenebilir. Bulunan yüzde oranları Çizelge 13.7'de verilmiştir.

$$\%Oranı(kuinohidrazon - hidroksiazoz) = \frac{\lambda_{maks}'daki(kuinohidrazon)abs}{\lambda_{maks}'daki(kuinohidrazon)abs + \lambda_{maks}'daki(hidroksiazoz)abs} \times 100$$

Çizelge 13.7. Bazı azo boyar moleküllerin hidroksiazoz ve kuinohidrazon formlarının % oranları.

Çözücü	Azo3		Azo4		Azo5	
	kuinohidrazon	hidroksiazoz	kuinohidrazon	hidroksiazoz	kuinohidrazon	hidroksiazoz
Gliserol	-	-	% 92	% 8	% 74	% 26
DMF	-	-	% 61	% 39	-	-
Etil asetat	% 83	% 17	-	-	-	-
Kloroform	% 68	% 32	-	-	-	-

Çizelgedeki sonuçlardan görüldüğü gibi Azo3, Azo4 ve Azo5 molekülleri belirtilen çözücülerde kuinohidrazon formunda daha kararlıdır. CT bandının osilatör şiddeti (f) Denklem 13.4 ile hesaplanır.

$$f = 4,6 \times 10^{-9} \varepsilon_{maks} \Delta \bar{\nu}_{1/2} \quad (13.4)$$

Burada $\Delta \bar{\nu}_{1/2}$ yarı absorbands maksimumundaki bant genişliğidir. Üzerinde çalışılan absorbands bantlarının diğer bir komşu bant veya bantlarla üst üste çakışması durumunda bantlar Gaussian eğri analizi ile çözümlendi. Azo1-6 için hesaplanan f değerleri Çizelge 13.1-13.6'da verilmektedir.

14. AZO BOYAR MOLEKÜLLERİN ÇOKLU LİNEER REGRESYON ANALİZİ VE SOLVATOKROMİK DAVRANIŞLARI

14.1. Çoklu Lineer Regresyon Analizi

Elektronik spektroskopi yoğunlaştırılmış halde lokal kuvvet alanları hakkında bilgi verebilen birkaç metottan biridir. Spektral olarak aktif moleküller gaz fazdan sıvı çözeltili fazına geçerken elektronik absorpsiyon spektrumlarındaki frekans değişimleri görünür bölgedeki absorpsiyon bandından sorumlu olan elektronik seviyelerin enerjileri arasındaki farkı verir (Abe, 1965; Bakhsiev, 1972; Pop, et al., 1994).

Hem teorik hem de deneysel metotlar elektronik spektrum üzerindeki çözücü etkilerini tanımlamak için kullanılır. Teorik metotlar klasik veya kuantum mekaniksel modellere dayandırılan işlemlerdir. Elektronik absorpsiyon bant frekanslarının çözücüye bağlılığını tanımlayan denklemler pratik amaçlar için bir bakıma karmaşıktır. Bazı yaklaşımlar genellikle dielektrik sabiti, kırılma indisi veya diğer fonksiyonlar gibi ortamların fiziksel parametreleri üzerinde çözücü-indüklenmiş kaymaları açıklamak için kullanılır. Fakat bu metotlar genellikle yetersizdir. Çünkü bunlar özellikli çözücü-çözünen etkileşmelerini (H-bağı donör-akseptör etkileşmeleri) hesaba katmazlar.

Bakhsiev'in (Bakhsiev, 1972), teorik sonuçlarıyla uyumlu olan, gaz fazdan sıvı faza geçen, spektral olarak aktif bir molekül için elektronik absorpsiyon bandındaki dalga sayısı kaymaları Denklem (14.1) ile verilir.

$$hc\nu = \left[\frac{2\mu_g(\mu_g - \mu_e \cos\varphi)}{a^3} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{\mu_g^2 - \mu_e^2}{a^3} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} + \Delta\nu_{disp,pol} \quad (14.1)$$

Burada h , Planck sabiti, c , vakumdaki ışık hızı, a , moleküler hareket küresinin ortalama yarıçapı μ_g ve μ_e , taban durumundaki ve uyarılmış durumdaki dipol momentler, ε , çözücünün dielektrik sabiti, n , çözücünün kırılma indisi. Denklem

(14.1)'in ilk iki terimi frekans kaymasının yönelimsel-indüksiyon bileşenini tanımlar ve $\Delta v_{disp,pol}$, aşağıdaki fonksiyona bağlı olan Bakhsiev teorisindeki dispersiyon ve polarizasyon kuvvetlerinin katkılarını açıklar.

$$f(n) = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

Çözücünün makroskopik özelliklerine bağlı olarak, deneysel çözücü-indüklenmiş kaymalarla iyi bir korelasyon gösteren parametrelerin başarısızlığından dolayı çözücü indisleriyle elektronik absorpsiyon spektrumu üzerindeki ortamın etkisini açıklayan deneysel metotlar geliştirilmektedir ve çeşitli deneysel çözücü polarite skalaları önerilmektedir (Pytela, 1988; Reichardt, 1988; Bunzel, et al., 1990; Matyushkov, et al., 1997; Lawrence, et al., 1994). Çözeltilerdeki süreçler üzerindeki çözücü etkilerini değerlendirmek için geliştirilmiş birçok deneysel denklemlerden birisi olan Kamlet-Taft ilişkisi (Kamlet, et al., 1983) çok başarılı olarak görülen bir teoridir:

$$v_{maks} = v_0 + s\pi^* + a\alpha + b\beta \quad (14.2)$$

Bu denklemde v_0 , sabittir s , a ve b moleküler elektron bulutunun çözücü özelliklerine göre relatif hassaslıklarını ölçen çözücünden bağımsız katsayılarıdır. Burada π^* çözücünün bir yükü veya dielektrik etkisinin gücüyle bir dipolu stabilize etme kapasitesini ölçen polarite/polarizebilite parametresidir. α , Bir çözücü-çözünen arasındaki H-bağında çözücünün bir protonu verme kapasitesini tanımlar. β , Bir çözücü-çözünen arasındaki H-bağında çözücünün bir proton alma kapasitesinin bir ölçüsünü verir (Kamlet, et al., 1983; Marcu, 1993).

Bu yolla, çözücü ve spektral olarak aktif molekül arasındaki etkileşme polarite ve polarizebilite çözücü fonksiyonları olarak adlandırılan özellikli olmayan etkileşmeler, asidik ve bazik çözücü parametreleri (α, β) yoluyla tanımlanan özellikli etkileşmeler olarak iki gruba ayrılabilir. Denklem (14.2)'deki katsayıların fiziksel

anlamları yoktur; buna karşın Bakhsiev teorisinde bu katsayılar elektronik geçişlerdeki dipol moment ile tanımlanır.

Bu tez kapsamında çalışılan azo boyar moleküller spektral olarak aktif moleküllerdir. Farklı çözücülerde bazı azobenzen moleküllerinin spektral davranışları ile ilgili çalışmalar literatürde mevcut olmasına rağmen azobenzen türevlerinin elektronik absorpsiyon spektrumu üzerindeki çözücü-indüklenmiş etkilerin sistematik çalışmaları üzerine çok az çalışmalar vardır (Epperlein, et al., 1989; Mustroph, et al., 1980; Skulski, et al., 1985; Hutchings, et al., 1997; Gülseven Sıdır, et al., 2009; Gülseven Sıdır, 2010).

Çözücü-çözünen etkileşmeleri elektronik ve nükleer çözücü polarizasyonu ile belirlenir ve bunlar kırılma indisi n , $f(n) = (n^2 - 1)/(n^2 + 1)$ veya $f(n) = (2n^2 - 1)/(n^2 + 1)$ ve elektriksel geçirgenlik ε , $f(\varepsilon) = (\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2)$ veya $f(\varepsilon) = (\varepsilon - 2)/(2\varepsilon + 1)$ fonksiyonları ile tanımlanabilir (Arinel, et al., 2002; Bakhshiev, 1972). Bütün bu fonksiyonlar çözücü içindeki moleküller arası etkileşmeler hakkında bilgi vererek hem işaret hem de büyüklükçe elektronik absorpsiyon spektrumları üzerinde farklı etkiler yapabilir.

Çözücü-çözünen arasında özel etkileşmeler meydana gelir. Bu etkileşmelerin en önemlisi çözücü fazda çözünen ve çözücü arasında olan hidrojen bağıdır (Arinel, et al., 2001; Bakhshiev, 1972; Bunce, et al., 1990; Klymchenko, et al., 2003; Pytela, 1988). Çözücü moleküllerinin çözünen moleküller ile hidrojen bağı oluşturmasında akseptör ya da donör olarak etkileşebilmesine bağlı olarak, bu etkileşmelerin absorpsiyon spektrumu üzerindeki etkisi çok önemlidir.

Bir çözücü içinde bir absorpsiyon bandının gözlenen pik konumu Y , aşağıdaki gibi farklı çözücü parametrelerinin X_n (dielektrik sabiti ε , kırılma indisi n , Kamlet-Taft parametreleri α ve β) lineer bir fonksiyonu olarak belirlenebilir.

$$Y = C_0 + C_1X_1 + C_2X_2 + C_3X_3 + C_4X_4 + \dots + C_iX_i \quad (14.3)$$

Denklem (14.3) absorpsiyon maksimumlarına çözücü etkilerinden gelen katkıları belirlemek için kullanılır. Birinci terim C_0 ve $C_i, i=1, 2, 3, 4$ çoklu regresyon tekniği ile hesaplanır (Henrion, et al., 1988). C_0 Gaz fazdaki absorpsiyon pik konumudur. (Hilliard, et al., 1981) C_0 ve C_n regresyon katsayıları SPSS 11.5 ve OriginPro 7.5 gibi istatistik programları kullanılarak hesaplanabilir.

14.2. Çoklu Lineer Regresyon Analizi Sonuçları

Bu bölümde azoaromatik bileşiklerin çözücü-çözünen etkileşmelerini dört farklı solvatokromik parametreyle, polarite fonksiyonu $f(\varepsilon) = (\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2)$ elektronik polarizebilite $f(n) = (n^2 - 1)/(n^2 + 1)$, H-bağı donör kapasitesi (α) ve H-bağı akseptör kapasitesi (β) parametrelerinin ayrı ayrı katkılarını değerlendirmek için spektral değerler ν_{maks} arasındaki korelasyonu saptandı. Çözücü parametreleri Çizelge 14.1'de verilmiştir.

Çizelge 14.1. Çözücüler ve çözücü parametreleri.

	Çözücüler	ε	n	$f(n)$	$f(\varepsilon)$	β	α
1	Su	78,36	1,333	0,280	0,963	0,47	1,17
2	DMSO	46,45	1,4793	0,373	0,938	0,76	0
3	Gliserol	42,5	1,4746	0,370	0,933	0,51	1,21
4	DMF	36,71	1,4305	0,343	0,923	0,69	0
5	Metanol	32,66	1,3284	0,277	0,913	0,66	0,98
6	Etanol	24,55	1,3614	0,299	0,887	0,75	0,86
7	Aseton	20,56	1,3587	0,297	0,867	0,48	0,08
8	2-Propanol	19,92	1,3772	0,310	0,863	0,84	0,76
9	2M1P	17,93	1,3959	0,322	0,849	0,84	0,79
10	1-Bütanol	17,51	1,3993	0,324	0,846	0,84	0,84
11	THF	7,58	1,4072	0,329	0,687	0,55	0
12	Bütil Asetat	6,17	1,3719	0,306	0,633	0,45	1,12
13	Etil asetat	6,02	1,3724	0,306	0,626	0,45	0
14	Kloroform	4,81	1,4459	0,353	0,559	0	0,44
15	Toluen	2,38	1,4969	0,383	0,315	0,11	0
16	Benzen	2,27	1,5589	0,417	0,297	0,1	0
17	CCl ₄	2,24	1,4601	0,361	0,292	0	0
18	1,4-Dioksan	2,21	1,4224	0,338	0,287	0,37	0
19	Sikloheksan	2,02	1,4262	0,341	0,254	0	0
20	n-Hekzan	1,88	1,3749	0,308	0,227	0	0
21	n-Pentan	1,84	1,3575	0,296	0,219	0	0

Bu durumda, verilen bir çözeltide absorpsiyon bandının pozisyonu (ν_{maks}) aşağıdaki denklem ile tanımlanır.

$$\nu_{maks} = C_0 + C_1 f(n) + C_2 f(\varepsilon) + C_3 (\beta) + C_4 (\alpha) \quad (14.4)$$

Burada C_0 molekülün gaz fazdaki soğurma maksimum değerini gösterir. $C_i, i = 1, 2, 3, 4$ katsayıları araştırılan parametrelerin absorpsiyon kaymalarına katlıklarını gösterir. C_i katsayıları lineer regresyon tekniği kullanılarak tespit edildi. Denklem (14.4)'teki ikinci terim frekans kaymalarına yönelmiş indüksiyon etkileşmelerinin katlıklarını tanımlar ve üçüncü terim ise toplam spektral kaymaya dispersiyon-polarizasyon katkısını tanımlar.

Çoklu korelasyon analiz sonuçları Çizelge 14.2'de verildi. Bu tablodan görüldüğü gibi C_i parametreleri spektral olarak aktif moleküllerin yapısal özelliklerine

bağlıdır. C_i katsayılarının işaretleri ve büyüklükleri çözücü-çözünen etkileşmelerinin derecesini gösterir.

Çizelge 14.2. Azo1-6 molekülleri için çoklu lineer regresyon analizi ile hesaplanan regresyon parametreleri.

Molekül	C_0 (cm ⁻¹)	C_0 (nm)	C_1	C_2	C_3	C_4	R^2	Geçişler
Azo1	27803	360	-4909	-441	-170	135	0,357	π - π^* (C bandı)
	24902	402	-2372	-882	531	-194	0,219	n - π^* (D bandı)
Azo2	26458	378	-1176	-2764	1300	399	0,704	π - π^* (C bandı)
	25527	392	-6085	-154	-175	-450	0,386	n - π^* (D bandı)
Azo3	25930	386	-1875	-91	-409	-35	0,776	π - π^* (C bandı)
	25344	395	-6401	-1136	1178	-500	0,379	n - π^* (D bandı)
Azo4	27499	364	-3236	-573	-190	96	0,757	π - π^* (C bandı)
	25352	394	-1385	-1658	266	-85	0,577	n - π^* (D bandı)
Azo5	25867	387	-1061	-644	-122	43	0,690	π - π^* (C bandı)
	24109	415	-964	-999	95	43	0,343	n - π^* (D bandı)
Azo6	32641	306	-11864	-3308	1086	-7	0,616	π - π^* (C bandı)
	22074	453	7607	-1265	-38	-305	0,512	n - π^* (D bandı)

Bir parametrenin fonksiyonu olarak π - π^* ve n - π^* absorpsiyon bantlarının dalga sayılarının korelasyon grafikleri bazı durumlarda tatmin edici sonuçlar verir. AZO1-6 molekülleri için $\nu_{Deney} - f(n)$ ve $\nu_{Deney} - f(\epsilon)$ arasında iyi bir korelasyon yoktur. Bu sonuca göre çözücülerin elektronik polarizebilite fonksiyonu $f(n)$ ve dielektrik fonksiyonu $f(\epsilon)$ spektral kaymaları tespit etmede önemli bir rol oynamaz. AZO1-6 için, π - π^* ve n - π^* absorpsiyon bantlarının maksimumdaki dalga sayılarının çözücülerin H-bağı donör kapasitesine (α) bağlılığı lineerlik elde etmek için bu parametrenin değişimine bağlı olarak yeterli değildir. Bununla birlikte, çözücülerin H-bağı akseptör kapasitesi (β) ve AZO1-6 moleküllerinin π - π^* ve n - π^* absorpsiyon bantlarının maksimumdaki dalga sayıları arasında da korelasyon yoktur. Azo boyar moleküllerin ν_{Deney} ve $f(n)$, $f(\epsilon)$, α , β parametreleri arasındaki korelasyon grafikleri korelasyon sonuçlarının başarısızlığından dolayı verilmemiştir.

Çizelge 14.2'de verilen R^2 çoklu lineer regresyon uyum parametresidir. Bu parametre moleküllerin absorpsiyon spektrumlarında görülen π - π^* ve n - π^* elektronik geçişlerinin çoklu lineer regresyon analizinde kullanılan parametrelere ($f(n)$, $f(\epsilon)$, α ve β) bağlılığının bir ölçüsüdür ve elektronik geçişlerin hangi mekanizmalar tarafından

kontrol edildiğini gösteren önemli bir parametredir. Dolayısıyla, Çizelge 14.2'den görüldüğü gibi Azo1 molekülünün π - π^* geçişi için regresyon değeri (0,357) çok küçük iken Azo2 (0,704), Azo3 (0,776), Azo4 (0,757), Azo5 (0,690) ve Azo6 (0,616) için bu değer tatmin edicidir. n - π^* Geçişleri için R^2 değerleri Azo4 (0,577) ve Azo6 (0,512) için tatmin edici sonuçlar verirken Azo1 (0,219), Azo2 (0,386), Azo3 (0,379) ve Azo5 (0,343) molekülleri için regresyon uyumu çok zayıftır (Çizelge 14.2'de koyu siyah ile gösterilen değerler). Bu sonuç Azo1'deki π - π^* ve n - π^* , Azo2'deki n - π^* , Azo3'teki n - π^* , ve Azo5'teki n - π^* elektronik geçiş mekanizmasının dispersiyon etkileşmesini tanımlayan kırılma indisi fonksiyonu $f(n)$, dipolar etkileşmeleri tanımlayan çözücünün dielektrik fonksiyonu $f(\epsilon)$, H-bağı donör kapasitesi α , ve H-bağı akseptör kapasitesi β tarafından kontrol edilmediğini gösterir. Bununla birlikte Azo2'deki π - π^* , Azo3'teki π - π^* , Azo4'teki π - π^* ve n - π^* , Azo5'teki π - π^* ve Azo6'daki π - π^* ve n - π^* elektronik geçiş mekanizmasının büyük oranda bu etkileşmeler tarafından kontrol edildiği görülmektedir.

Çoklu lineer regresyon analizinde elde edilen R^2 değerleri göz önüne alındığında Azo1'deki π - π^* ve n - π^* , Azo2'deki n - π^* , Azo3'teki n - π^* , ve Azo5'teki n - π^* elektronik geçişleri için elde edilen C_0 , C_1 , C_2 , C_3 ve C_4 katsayıları (Çizelge 14.2'de koyu siyah ile gösterilen değerler) güvenilir değildir. Bu nedenle bu sonuçların elektronik geçişlere katkısı tartışılmayacaktır.

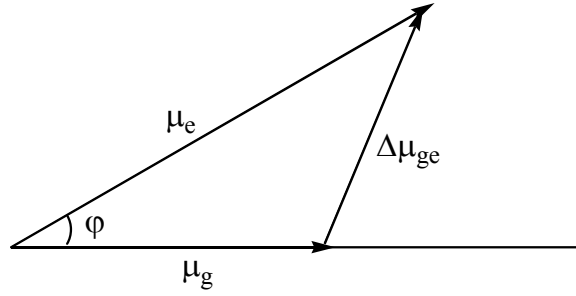
Azo2-6 moleküllerinin π - π^* elektronik geçişlerinin C_1 ve C_2 katsayıları negatiftir. Buna göre $f(n)$ ve $f(\epsilon)$ 'dan dolayı çözücü etkileri absorpsiyon spektrumunda batokromik etkiye sahiptir. Azo4'ün n - π^* geçişleri için de C_1 ve C_2 katsayıları negatiftir ve aynı sebepten dolayı batokromik kaymalar söz konusudur (Hutchings, et al., 1997). Azo6 molekülünde gözlenen n - π^* geçişi için C_1 pozitif, C_2 negatif işaretlidir. Bu yüzden C_1 ve C_2 katsayılarına dayanarak bu elektronik geçiş üzerinde yargıya varmak olası değildir. Bu batokromik kaymalar moleküllerin taban durumuna kıyasla daha kararlı bir uyarılma durumuna karşılık gelir.

Denklem (14.1) ve Denklem (14.4) kıyaslandığında

$$C_1 = \frac{2\mu_g(\mu_g - \mu_e \cos\varphi)}{a^3} \quad (14.5)$$

elde edilir.

$C_1 < 0$ olduğunda, $\mu_g < \mu_e \cos\varphi$ ve Azo2-6 bileşikleri için sonuç $\mu_g < \mu_e$ olur. Taban durumu dipol momentini yönündeki uyarılmış durum dipol momentinin izdüşümü taban durumu dipol momentinden daha büyüktür. π - π^* Elektronik geçişlerini içeren elektronik durumlara uygun dipol momentlerin şematik gösterimi Şekil 14.1'de verilmiştir. Burada, $\Delta\mu_{ge}$ geçiş dipol momentini gösterir.



Şekil 14.1. Taban durumu dipol momentini üzerindeki uyarılmış durum dipol momentinin izdüşümü.

C_1 ve C_2 katsayılarının mutlak değerlerinin büyük değerde olması π - π^* geçişlerindeki spektral kaymaların esas olarak kırılma indisi ve çözücü dielektrik fonksiyonu (dispersiyon ve dipolar etkileşmeler) tarafından kontrol edildiğini gösterir. Azo4 ve Azo6'nın n - π^* geçişleri için de aynı mekanizma söz konusudur.

C_1 katsayısının mutlak değeri C_2 katsayılarının mutlak değerinden çok daha büyüktür. Bu durum çözücünün polarizebilitesinden dolayı gelen etkinin absorpsiyon maksimumlarını yönelimsel polarizasyon ile belirlenen etkiden çok daha fazla etkilediğini göstermektedir. C_3 katsayısının büyük mutlak değerleri Azo2 ve Azo6 moleküllerinin π - π^* elektronik geçişlerinde daha büyük batokromik kaymayı göstermektedir. Elektron donör gruplar içeren bu bileşikler çözücü ve çözünen arasında çok güçlü etkileşmelere sebep olurlar. Azo3, Azo4 ve Azo5 için $|C_3|$ değerlerindeki

azalma süstitüentlerin elektron-donör kapasitesiyle ilişkilidir ve bu moleküller daha zayıf hidrojen bağları yaparak daha az batokromik kaymalar gösterirler.

Azo3, Azo4 ve Azo5 molekülleri için C_3 katsayısı, C_4 'ten küçük farklarla daha küçüktür. Bu sonuç bu moleküllerin H-bağı donör kapasitesinin (α) H-bağı akseptör kapasitesinden (β) daha zayıf olduğunu gösterir. Azo2 ve Azo6 moleküllerinde durum bunun tam tersinedir. Azo2 ve Azo6 için C_3 katsayısı C_4 'ten çok daha büyüktür. Burada C_3 ve C_4 arasındaki farkın büyük olmasının nedeni kuvvetli H-bağı donör özelliği gösteren Azo2'deki OCH_3 ve Azo6'daki NO_2 süstitüentleridir. Azo2 ve Azo6'nın H-bağı donör kapasitesi Azo3, Azo4 ve Azo5'inkinden daha fazladır.

Çoklu lineer regresyon analizinde elde edilen bulgular, hem polarite hem de polarizebiliteye bağlı parametreler ve solvatokromik parametreler α ve β Azo1-6 azo boyar moleküllerinin absorpsiyon spektrumlarının çözücü indüklenmesine bağlı kaymalarını tanımlamada önemlidir.

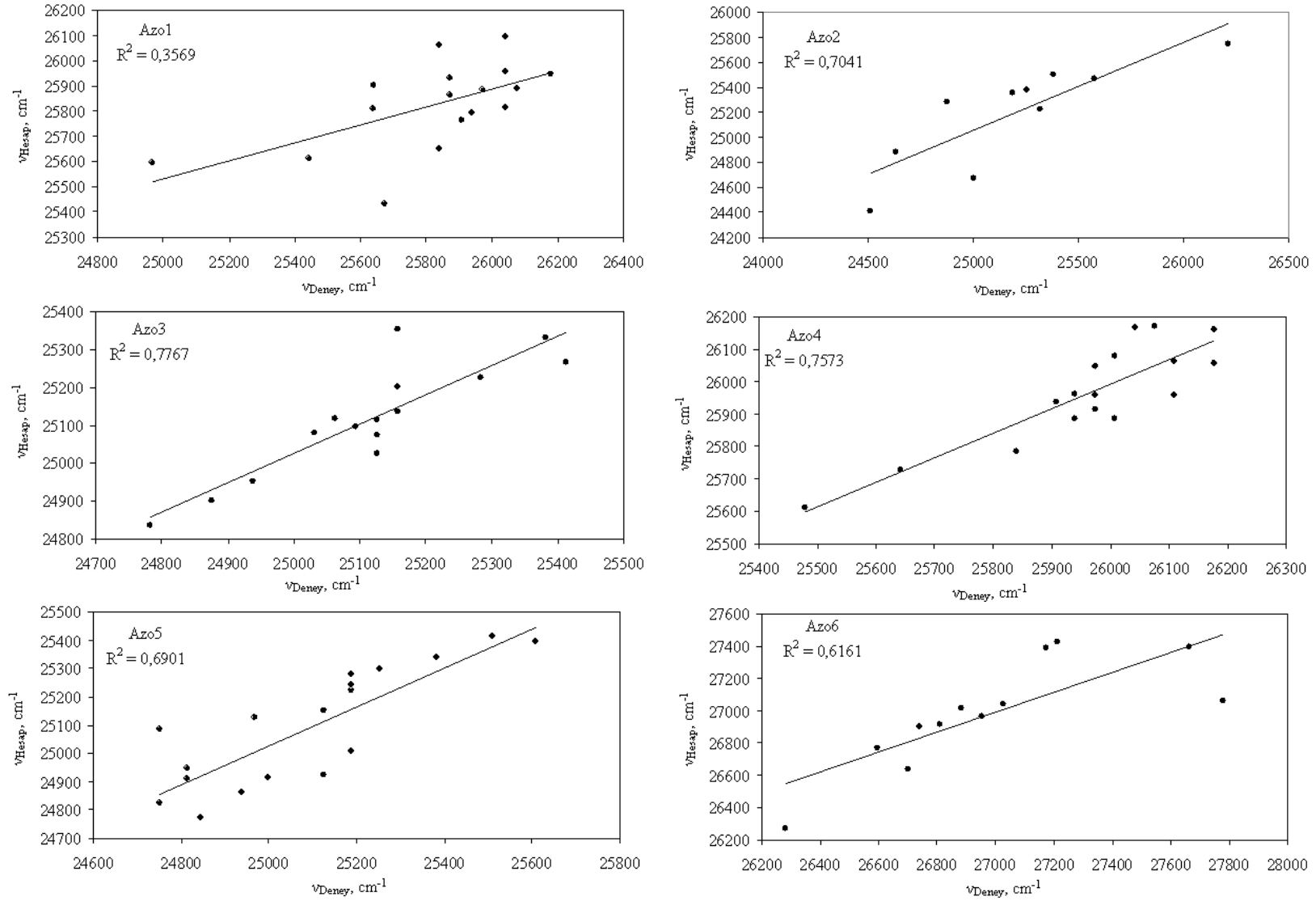
Çizelge 14.3. Azo1-6'nın π - π^* elektronik geçişleri (C bandı) için gözlenen ve hesaplanan dalga sayıları (cm^{-1}).

Çözücüler	Azo1		Azo2		Azo3		Azo4		Azo5		Azo6	
	ν_{Deney}	ν_{Hesap}	ν_{Deney}	ν_{Hesap}	ν_{Deney}	ν_{Hesap}	ν_{Deney}	ν_{Hesap}	ν_{Deney}	ν_{Hesap}	ν_{Deney}	ν_{Hesap}
Su	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	26702	26636
DMSO	25674	25429	24510	24415	24783	24834	25478	25610	24845	24774	-	-
Gliserol	25840	25652	-	-	24876	24900	25840	25786	24938	24863	-	-
DMF	24969	25595	-	-	-	-	25641	25729	24752	24824	26281	26268
Metanol	25840	26061	-	-	-	-	25974	26048	24814	24947	27027	27044
Etanol	25873	25933	-	-	24938	24952	25940	25963	25126	24924	26954	26968
Aseton	26076	25892	-	-	25094	25095	26110	25958	-	-	26596	26770
2-Propanol	25873	25860	-	-	-	-	25974	25915	25000	24913	26882	27015
2M1P	26042	25812	-	-	-	-	26008	25887	24814	24910	26810	26919
1-Bütanol	25641	25810	-	-	-	-	25940	25887	25000	24912	26738	26905
THF	25940	25791	24631	24887	25126	25026	25907	25936	25189	25008	27778	27062
Bütil Asetat	26042	26096	25253	25380	25126	25075	26042	26168	24969	25128	27663	27398
Etil asetat	26178	25948	-	-	25126	25115	26110	26065	24752	25084	27211	27429
Kloroform	25974	25883	25000	24673	25157	25202	26008	26079	25126	25151	-	-
Toluen	25907	25765	24876	25280	25157	25138	26178	26058	25189	25244	-	-
Benzen	25445	25608	-	-	25031	25080	25974	25960	25189	25221	-	-
CCl_4	25641	25902	25316	25226	25284	25227	26178	26163	25253	25296	27174	27392
1,4-Dioksan	26042	25954	26212	25748	25063	25119	26076	26170	25189	25278	-	-
Sikloheksan	-	-	25189	25355	25413	25268	-	-	25381	25342	-	-
n-Hekzan	-	-	25575	25468	25381	25332	-	-	25608	25394	-	-
n-Pentan	-	-	25381	25505	25157	25355	-	-	25510	25412	-	-

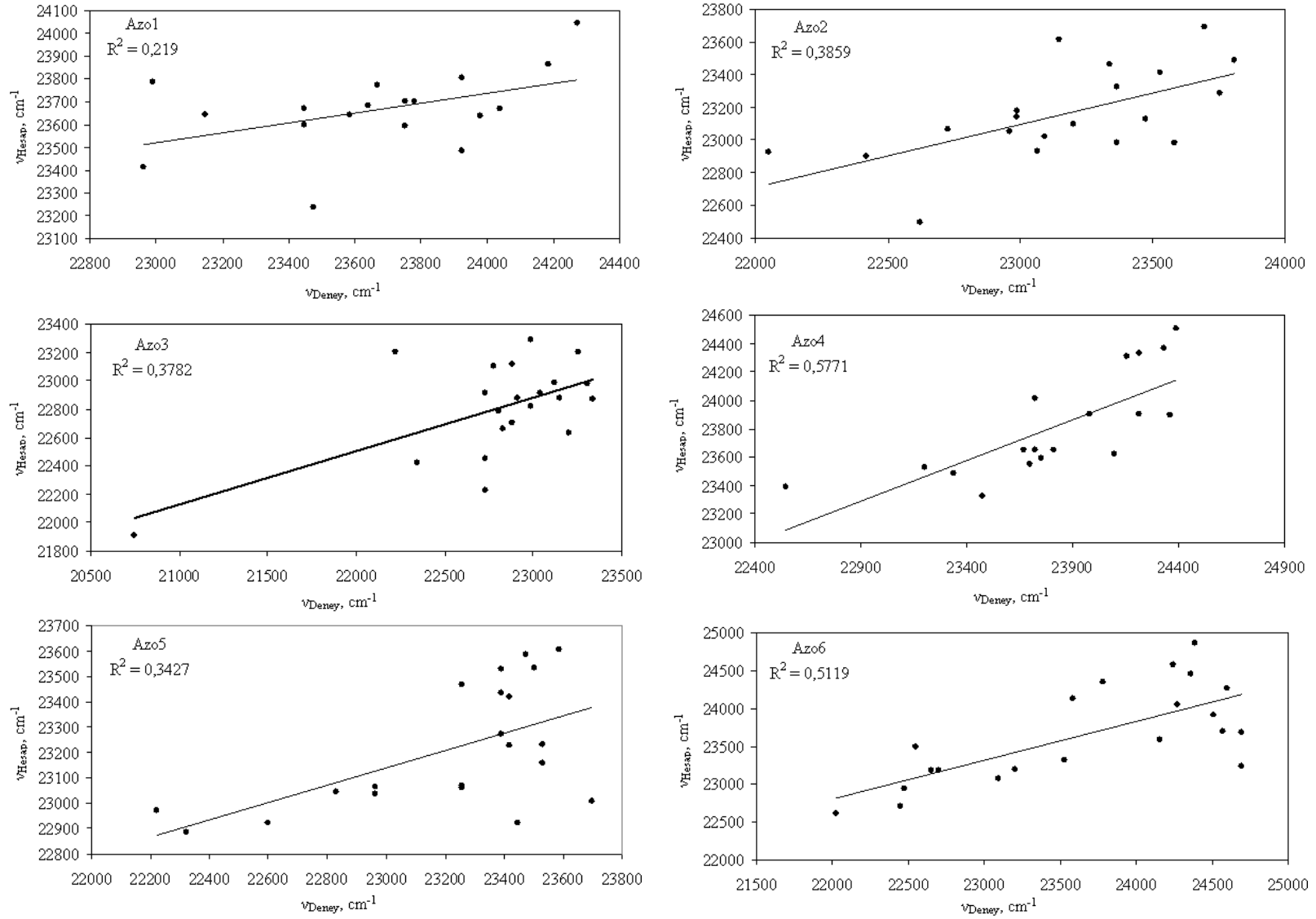
Çizelge 14.3 ve 14.4'te Azo1-6 moleküllerinin 21 çözücünde π - π^* (C bandı) ve n- π^* (D bandı) geçişleri için deneysel (ν_{Deney}) ve çoklu lineer regresyon analizi ile hesaplanmış (ν_{Hesap}) olan dalga sayıları verilmiştir. Şekil 14.2 ve 14.3'te Azo1-6 moleküllerinin π - π^* (C bandı) ve n- π^* (D bandı) geçişleri için ν_{Deney} ve ν_{Hesap} arasındaki korelasyon grafikleri verilmiştir. π - π^* geçişleri için, Azo1 (0,3569) molekülünde korelasyon gözlenmezken Azo2 (0,7041), Azo3 (0,7767), Azo4 (0,7573), Azo5 (0,6901) ve Azo6 (0,6161) molekülleri için tatmin edici korelasyonlar elde edildi. Bunun yanında, n- π^* geçişleri için, Azo4 (0,5771) ve Azo6 (0,5119) moleküllerinin gösterdiği korelasyon Azo1 (0,219), Azo2 (0,3859), Azo3 (0,3782), Azo5 (0,3427) moleküllerinin gösterdiği korelasyondan daha yüksektir.

Çizelge 14.4. Azo1-6'nın n- π^* elektronik geçişleri (D bandı) için gözlenen ve hesaplanan dalga sayıları (cm⁻¹).

Çözücüler	Azo1		Azo2		Azo3		Azo4		Azo5		Azo6	
	ν_{Deney}	ν_{Hesap}	ν_{Deney}	ν_{Hesap}	ν_{Deney}	ν_{Hesap}	ν_{Deney}	ν_{Hesap}	ν_{Deney}	ν_{Hesap}	ν_{Deney}	ν_{Hesap}
Su	22962	23411	22727	23066	22346	22426	22548	23393	22222	22972	22026	22611
DMSO	23753	23593	23364	22980	22805	22786	23337	23482	22321	22885	24570	23696
Gliserol	23474	23238	22624	22498	20747	21912	23474	23325	23447	22921	23529	23320
DMF	23148	23641	22989	23177	22727	22913	23202	23530	22599	22922	22548	23489
Metanol	23447	23600	22989	23144	22989	22821	23697	23547	22962	23035	22447	22702
Etanol	23585	23642	22962	23053	23148	22876	23753	23594	22831	23043	22472	22936
Aseton	24038	23672	23337	23466	23310	22983	24096	23624	23697	23006	23202	23194
2-Propanol	23781	23704	23095	23019	23121	22989	23725	23651	23256	23061	23095	23077
2M1P	23641	23682	23068	22934	23041	22913	23810	23655	22962	23064	22650	23177
1-Bütanol	23447	23670	22422	22900	22910	22879	23669	23653	23256	23067	22701	23180
THF	23923	23808	23364	23323	22779	23106	24213	23904	23529	23158	24691	23687
Bütil Asetat	23981	23640	23585	22985	23202	22636	23981	23903	23392	23273	24691	23242
Etil asetat	24184	23863	23810	23490	23256	23204	23725	24010	23529	23231	24155	23593
Kloroform	23923	23486	23202	23095	22727	22229	24361	23899	23419	23229	24510	23918
Toluen	23669	23774	23474	23129	22831	22664	24213	24329	23392	23436	24242	24585
Benzen	23753	23704	22051	22926	22727	22455	24155	24309	23419	23420	24390	24867
CCl ₄	22989	23788	23753	23285	22883	22702	24331	24368	23256	23469	24361	24451
1,4-Dioksan	24272	24044	-	-	22989	23290	24390	24506	23502	23532	24600	24268
Sikloheksan	-	-	23529	23413	23337	22873	-	-	23392	23527	23781	24347
n-Hekzan	-	-	23148	23618	22883	23115	-	-	23474	23585	23585	24130
n-Pentan	-	-	23697	23692	22222	23201	-	-	23585	23605	24272	24049



Şekil 14.2. Azo1-6'nın $\pi-\pi^*$ absorpsiyon bantları (C bandı) için ν_{Deney} ve ν_{Hesap} dalga sayıları arasındaki korelasyon grafikleri.



Şekil 14.3. Azo1-6'nın n- π^* absorpsiyon bantları (D bandı) için ν_{Deney} ve ν_{Hesap} dalga sayıları arasındaki korelasyon grafikleri.

Çalışılan monoazo moleküller çözücü ve substituent etkilerine bağlı olarak $\pi-\pi^*$ ve $n-\pi^*$ elektronik geçişler gösterirler. Çözücü-çözünen etkileşmeleri monoazo moleküllerinin çözeltilerindeki $\pi-\pi^*$ absorpsiyon bantlarındaki kaymaları tespit eder. C_1 ve C_2 Katsayıları etkileşme kuvvetlerinin şiddetini tespit eder. C_3 ve C_4 Katsayıları da özellikli etkileşmelerin şiddetini karakterize eder. Çözeltideki azoaromatik bileşiklerin $\pi-\pi^*$ bantlarının spektral kaymaları temel olarak bu etkileşmelerle kontrol edilir.

15. SONUÇ

İncelenen dört benzotiyazolon türevinin moleküler konformasyon analizi yapıldı. Bütün moleküllerin en kararlı konformerlerinde piperazin halkasının sandalye konformasyonunda olduğu gözlemlendi. Piperazinin N atomu üzerindeki bağ yapmamış elektron çiftinin substitüentlerin piperazin halkasına eksenel veya ekvatoryal konumda bağlı olacağını belirleyen önemli bir faktör olduğu görüldü. Buna göre metil grubu piperazinin N atomuna eksenel konumda bağlı olarak bulunurken, etil, iso-propil ve bütül gruplarının ekvatoryal konumda bağlı olduğu gözlemlendi.

Moleküllerin deneysel FT-IR spektrumları ve DFT(B3LYP) metodu ile hesaplanan IR spektrumları kıyaslandı. Substitüentlerin IR spektrumları üzerindeki etkileri tartışıldı. Substitüent boyutunun artması moleküler titreşim frekanslarının daha karmaşık modlar olarak görülmesine sebep olmaktadır. Deneysel titreşim frekansları ile teorik olarak hesaplanan titreşim frekansları arasında çok iyi korelasyon olduğu gözlemlendi. Gözlenen korelasyon değerlerinin yüksek olması DFT(B3LYP) metodunun moleküler titreşim analizi için çok uygun bir metot olduğunu göstermektedir. Deneysel ve teorik titreşim frekansları arasındaki RMS değerleri B3LYP/6-311++G(d,p), B3LYP/6-311+G(d), B3LYP/6-31+G(d) metodları için hesaplanan skala faktörlerinin başarılı olduğunu göstermektedir.

İncelenen altı azo boyar molekülün absorpsiyon spektrumlarında aromatik halkalardaki konjugasyondan kaynaklanan $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleri, $-N=N-$ köprüsü ile benzen halkaları arasındaki konjugasyondan kaynaklanan $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleri, moleküldeki bağ yapmamış elektron çiftlerinden (lone-pair), molekül-çözücü etkileşmelerinden ve molekül içi yük transferinden kaynaklanan $n-\pi^*$ elektronik geçişleri tanımlandı ve süstitüentlerin elektronik geçişler üzerindeki etkileri tartışıldı. Elektronik absorpsiyon spektrumları azo boyar moleküllerin pozitif solvatokromizm davranışı içinde olduğunu göstermektedir.

Azo ($-N=N-$) köprüsünden kaynaklanan $\pi-\pi^*$ ve yük transfer bandına karşılık gelen $\pi-\pi^*$ elektronik geçişlerinin çözücüye bağlı olarak dalga boylarındaki kaymalar kırılma indisi fonksiyonu $f(n)$, dielektrik fonksiyonu $f(\epsilon)$, H-bağı donör kapasitesi α ve H-bağı akseptör kapasitesi β parametrelerine bağlı olarak çoklu lineer regresyon metodu ile incelendi. Azo1'deki $\pi-\pi^*$ ve $n-\pi^*$, Azo2'deki $n-\pi^*$, Azo3'teki $n-\pi^*$, ve Azo5'teki $n-\pi^*$ elektronik geçiş mekanizmalarının bu parametreler tarafından kontrol edilmediği görüldü. Bununla birlikte Azo2'deki $\pi-\pi^*$, Azo3'teki $\pi-\pi^*$, Azo4'teki $\pi-\pi^*$ ve $n-\pi^*$, Azo5'teki $\pi-\pi^*$ ve Azo6'daki $\pi-\pi^*$ ve $n-\pi^*$ elektronik geçiş mekanizmasının büyük oranda bu etkileşmeler tarafından kontrol edildiği görüldü. Bu sonuç, absorpsiyon dalgaboyundaki kaymaların molekül içi ve moleküller arası özellikli etkileşmelerden büyük ölçüde etkilendiğini göstermektedir. Çoklu lineer regresyon analizi ile hesaplanan katsayılardan C_1 ve C_2 global kuvvetlerden gelen katkıyı, C_3 ve C_4 analizi yapılan bileşiklerin lokal etkileşmelerinden gelen katkıyı tanımlar.

Azo bileşikler lineer olmayan optik materyaller alanında ilgilenilen ve “push-pull” (iten-çeken) molekül özelliğine sahip olarak bilinen moleküllerdir. İncelenen moleküller sahip olduğu süstitüentler, molekül içi ve moleküller arası özellikli etkileşmelerden dolayı “push-pull” molekül olarak lineer olmayan optik materyal olma potansiyeline sahip moleküllerdir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abe, T., 1965, Bull. Chem. Soc. Jap., 38, 1314.
- Abboud, J.I., Kamlet, M. J. and Taft, R.W., 1986, Prog. Phys. Org. Chem.13, 485–630.
- Airinel, A., Rusu, E. and Dorohoi, D., 2001, Spectrosc. Lett., 34(1), 65– 74.
- Aksu, N., 2007, Bazı Sübstitüe Anilin ve Benzen-1,3-diol ile Monoazo Bileşiklerinin Sentezlenmesi ve Tautomerik Dengelerinin İncelenmesi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Allen, F. H., Davies, J. E., Galloy, J. J., Johnson, O., Kennard, O., Macrae, C. F., Mitchell, E. M., Mitchell, G. F., Smith, J. M. and Watson, D. G., 1991, J. Chem. Inf. Comput. Sci., 31, 187-204.
- Alver, Ö., Parlak, C. and Şenyel, M., 2007, Spectrochim. Acta 67A, 793-801.
- Ambujakshan, K. R., Madhavan, V. S., Varghese, H. T., Panicker, C. Y., Temiz-Arpaci, O., Tekiner-Gulbas, B. and Yildiz, I., 2008, Spectrochim. Acta 69A, 782.
- Amin, A.S., Mostafa, M.M. and Issa, R.M., 1996, Talanta, 44, 311.
- Amis, E. A. and Hinton, J. F., 1973, Solvent Effects on Chemical Phenomena, Academic Press, New York, London, Vol 1.
- Anderson, M. P., Uvdal, P., 2005, J. Phys. Chem. A, 109, 2937.
- Antonova, A., 1998, Dokl. Bulg.Akad.Nauk., 41(12), 73-76(Chem.Abstr. 1971, 75,16779e)

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Arslan, H. and Algül, Ö., 2007, *Int. J. Mol. Sci.*, 8, 760–767
- Atkins, P.W. and Friedman, R.S., 1997, *Molecular Quantum Mechanics*, Third Edition, Oxford University Press, Malta.
- Aydın, A., Önkol, T., Arıcı, C., Akkurt, M., Şahin, M. F. and Ülkü, D., 2003, *Acta Cryst. E*59, 616–618.
- Bakhshiev, N.G., 1972, *Spektroskopia mezhmolekulyarnykh vzaimodesitvii*. Leningrad: Izd. Nauka.
- Ball, P., 1999, *H₂O- A Biography of Water*, Weidenfeld and Nicolson, London, 417 p.
- Barek, J., Berka, A. and Borek, V., 1982, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 47, 495.
- Barton, A.F.M., 1983, *Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*, CRC Pres, Boca Raton/Florida.
- Barton, D.H.R., 1969, *The Principle of conformational analysis*, Nobel Lecture, December 11.
- Başer, İ. ve İnanıcı Y., 1990, *Boyar madde Kimyası*, Marmara üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Marmara Üniv. Yayınları, No:482
- Bayliss, N.S. and Mcrae, E.G., 1954, *J. Phys. Chem.*, Solvet Effects in organic spectra: dipole forces and the Franck-Condon Principle, 58(1), 1002–1006.
- Becker, R.S. and Wentworth, W.F., 1962, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 4263.
- Becker, R.S. and Wentworth, W.F., 1963, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2210.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Bellamy, L. J., 1975, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Chapman and Hall, London.
- Berg, R.H., Hvlisted, S. and Ramanujam, P.S., 1996, *Nature*, 383, 505.
- Bloch, S.C., 1997, *Classical and Quantum Harmonic Oscillators*, John Wiley and sons, inc, New york.
- Boyd, S.N., In:Clark, G.L.(ed.), 1961, *The encyclopedia of chemistry*, Asia Publishing House, 325 p.
- Brady, J.F. and Carr, P.W., 1985, *J. Phys. Chem.*, 89, 5759-5766.
- Brouwer, A. M., 1997, *J. Phys. Chem. A*, 101, 3626–3633.
- Brown, H.C., Barbaras, G.K., Berneis, H.L., Bonner, W.H., Johannesen, R.B., Grayson, M. and Nelson, K.L., 1953, *Strained Homomorphs*, *J. Am. Chem. Soc.*, 75,1-6.
- Brugnel, W., Charatle, T.J. and Hoffman, E. D., 1966, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 3808.
- Bunce, E. and Rajagopal, R., 1990, *Acc. Chem. Res.*, 23, 226.
- Coates, J., 2000, in: R. A. Meyers (Ed.), *Interpretation of Infrared Spectra. A Practical Approach*, John Wiley and Sons Ltd., Chichester.
- Collins, J.B., Schleyer, P.v.R., Binkley, J.S. and Pople, J.A., 1976, *Journal of Chemical Physics*, 64, 5142.
- Colthup, N. B., Daly, L. H. and Wiberly, S. E., 1990, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, third ed., Academic Press, Boston.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Copolovici, L., Bojan, V., Silvestru, C. and Varga, R. A., 2007, *Acta Cryst.*, E60, 4323.
- Cramer, C.J. and Truhlar, D.G., 1999, *Implicit Solvation Models: Equilibria, Structure, Spectra and Dynamics*, *Chem. Rev.*, 99(8), 2161-2200.
- Crecca, C.R. and Roitberg, A.E., 2006, *J. Phys. Chem. A*, 110, 8188.
- Çakır, B., Doğruer, D., Ünlü, S., Yeşilada, E. and Şahin, M.F., 1997, *J. Fac. Pharm. Gazi*, 14, 103–109.
- Dennington, R., Keith, T., Millam, J., Eppinnett, K., Howell, W. L. and Gilliland, R., 2003, *GaussView, Version 3.07*, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS.
- Dimoglo, A. and Kandemirli, F., 2005, *Moleküler Orbital Teorisinin Prensipleri ve Uygulamaları*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kocaeli Üniversitesi, Turkey.
- Diouf, D., Lesieur, P., Depreux, B., Guardiola-Lemaitre, D.H., Caignard, P., Renard, G. and Adam G., 1993, FR 93/2528 (Chem.Abstr.1994,121,255788x).
- Doddamani, S. B., Ramoji, A., Yenagi, J. and Tonannavar, J., 2007, *Spectrochim. Acta* 67A, 150.
- Doğruer, D.S., Ünlü, S., Yeşilada, E. and Şahin, M.F., 1997, *Farmaco*, 52(12), 745-750.
- Eisenberg, D. and Kauzman, W., 1969, *The Structure and Properties of Water*, Oxford University Press, New York.
- El-Azhary, A.A., 1999, *Spectrochim. Acta Part A*, 55, 2437–2446.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Engel, W., Trummelitz, G., Eberlein, W., Schmidt, G., Engelhardt, G. and Zimmerman, R., 1982, US 4353919 (Chem.Abstr. 1983,98,22283v)
- Epperlein, H. and Mustroph, H., 1980, J. Prakt. Chem., 322(2), 305–313.
- Epperlein, J., Blau, B. and Schierig, U., 1989, Rev. Roum. Chim., 34, 1835.
- Erdik, E., 1998, Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Kitapevi, 2. Baskı, 531 s.
- Eyüboğlu, Ü., Okaygün, I., and Yaraş, F., 1983, Doğal Boyalarla Yün Boyama, İstanbul.
- Ferreira, S.H., Lorenzetti, B.B., Devissaguet, M., Lesieur, D. and Tsouderos, Y., 1995, British J.Pharm., 114, 303–308.
- Foresman, B. and Frisch, E., 1993, Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian, Gaussian Pittsburgh, PA.
- Foresman, J. B. and Frish, E. M., 1996, Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods, Second Edition, Gaussian Inc., U.S.A.
- Foye, W.O., Lemke, T.L. and Williams, D.A., 1995, Principles of Medicinal Chemistry, 4th Ed., A. Lea and Febiger Book, Awaverly Company, Baltimore, 535.
- Franks, F. (ed.), 1972–1982, Water-A Comprehensive Treatise, Vols 1-7, Plenum Pres, London.
- Franks, F., 2000, Water-A Matrix of Life, 2nd ed., Royal Society of Chemistry, Cambridge/U.K.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E, Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Zakrzewski, V. G., Montgomery, Jr. J. A., Stratmann, R. E., Burant, J. C., Dapprich, S., Millam, J. M., Daniels, A. D., Kudin, K. N., Strain, M. C., Farkas, O., Tomasi, J., Barone, V., Cossi, M., Cami, R., Mennucci, B., Pomelli, C., Adamo, C., Clifford, S., Ochterski, J., Petersson, G. A., Ayala, P. Y., Cui, Q., Morokuma, K., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Cioslowski, J., Ortiz, J. V., Baboul, A. G., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Gomperts, R., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Andres, J. L., Gonzalez, C., Head-Gordon, M., Replogle, E. S. and Pople, J. A., 1998, Gaussian 98 and Gaussian 03, Gaussian, Inc., 2003, Pittsburgh, PA.

Fujisavata Pharmaceutical Co., Ltd, FR 2035788 1971(Chem.Abstr. 1971)

Fujisavata Pharmaceutical Co., Ltd, Jpn. Kopkai Tokyo Koho, JP 5 953 475, 1984
(Chem.Abstr. 1984, 101, 90983d)

Gao, F., Yin, C., Yang, P. and Xue, G., 2004, Acta Cryst., E60, 1328–1329.

Gülseven Sıdır, Y., 2010, Bazı Azo Boyar Maddelerin Absorbsiyon Spektroskopisinin Deneysel ve Teorik İncelenmesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Doktora Tezi.

Gülseven Sıdır, Y., Sıdır, İ., Taşal, E. and Öğretir, C., 2010, International Journal of Quantum Chemistry, In Press.

Gülseven, Y., Taşal, E., Sıdır, İ., Güngör, T., Berber, H. and Öğretir, C., 2009, Int. J. of Hydrogen Energy, 34(12), 5255-5259.

Gvozdjakova, A. and Zemanova, M., 1984, CS 217672 (Chem. Abstr. 1988, 109, 92984u).

Haessener, R., Mustroph, H. and Borsdort, B., 1985, J. Prakt. Chem., 327, 555.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Hartree, D.R., 1930, Proc. Cambridge Phil. Soc., 24 (1928) 328. V.A. Fock, Z. Phys., 15,126.

Hawkins, D.T., 1975, A Bibliography on the Physical and Chemical Properties of Water (1969–1974), J. Sol. Chem. 4, 625.

Hehre, W.J., Radom, L., Schleyer, P.V.R. and Pople, J.A., 1986, Ab Initio Molecular Orbital Theory, Wiley, New York.

Hehre, W.J., Stewart, R.F. and Pople, J.A., 1969, J. Chem. Phys., 51, 2657.

Hendra, P. J., Powell, D. B., 1962, Spectrochim. Acta 18, 299-306.

Hendrickson, J.B., 1961, J. Am. Chem. Soc., 83, 4537.

Henrion, G., Henrion, A. and Henrion R.,1988, Beispiele, zur Datenanalyse mit BASIC Programmen VEB D.V.W., Berlin.

Hildebrand H., Prausnitz J. M. and Scott R.L., 1970, Regular and Related Solutions, Van Nostrand-Reinhold, Princeton.

Hilliard, L.J., Foulk, D.S. and Gold, H.S., 1981, Anal. Chim. Acta, 133, 319.

Horne, R. A. (ed.), 1972, Water and Aqueous Solutions-Structure, Thermodynamics and Transport Processes, Wiley, New York.

Hutchings, M.G., Gregory, P., Campbell, J.S., Strong, A., Zamy J.P., Lepre, A. and Mills, A., 1997, Chem. Eur. J., 3(10), 1719–1727.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Ichimura, K., 2000, Chem. Rev.,100, 1847,
- Ikeda, T. and Tsutsumi, O., 1995, Science, 268, 1873.
- Israelachvili, J., 1991, Intermolecular and Surface Forces, 2nd ed., Academic Pres, London.
- Issa, R.M., Assar, S.S. and Dessouki, H.A., 1992, Egypt. J. Chem., 35, 321.
- Issa, R.M., Gaber, M. and Khedr, A.M., 2002, Egypt. J. Anal. Chem., 10, 23.
- Jensen, F., 1999, Introduction to Computational Chemistry, John Willey & Sons, England.
- Johnson, B.G., Gill, P.M.W. and Pople, J.A., 1993, J. Chem. Phys., 98, 5612.
- Johnson, Russell D., III (Eds.), NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101, Release 14, September 2006. Available from: <<http://srdata.nist.gov/cccbdb>>.
- Kabanov, A.V., Komarov, V.M., Yakushevich, L.V. and Teplukhin, A.V., 2004, Int. J. Quant. Chem., 100, 595-609.
- Kamlet, M.J., Abboud J.L.M., Abraham, M.H. and Taft, R.W., 1983, Linear Solvation Energy Relationships., J Org Chem, 48, 2877-2888.
- Kamlet, M.J., Abboud, J.L.M. and Taft, R.W., 1977, The solvatochromic comparison method. 6. The π^* scale of solvent polarities, J. Am. Chem. Soc., 99(18), 6027–6038.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Karelson, M., 2001, in G. Wypych (ed.): Hand Book of Solvent : Theoretical Treatment of Solvent Effects on Electronic and Vibrational Spectra of Compounds in Condensed Media, Chemtec Publishing, in Toronto, and William Andrew Publishing, New York, Chapter 11, 1.
- Katagi, T., 2005, Journal of Molecular Structure (THEOCHEM), 728, 49–56.
- Kim, J. J., Funabiki K., Muramatsu H., Shibata K., Kim S.H., Shiozaki H., Hartmann H., Matsui M., 2000, Chem. Commun. 9, 753–754.
- Klymchenko, A.S. and Demchenko A.P., 2003, Phys. Chem. Chem. Phys., 5, 461-468.
- Kobayashi, S., Kamei, H. and Yokoyama, H., 1987, Chem. Phys. Lett., 138(4), 333–338.
- Kohn, W and Sham, L.J. 1965, Phys. Rev., 140 A, 1133.
- Krindel, R. and Eliezer I., 1971, Water Structure Models, in Coord. Chem. Rev. 6, 217–246.
- Krishnakumar, V. and Seshadri, S., 2007, Spectrochim. Acta 68A, 833-838.
- Kumar, GS., 1992, Azo functional polymers. Lancaster: Technomic Publ.
- Kupleskaya, N.B., Tikhonova, T.N. and Kashin, A.N., 1988, J. Anal. Chem. USSR (Zh. Anal. Khim.), 43, 2070.
- Kuş, N. , 2007, Matriks İzole Kumarin ve İzomerik Türevleri Dewar Kumarin ve Konjuge Ketenin Yapısı Spektroskopik Özellikleri ve Fotokimyasal Reaktivitesi Üzerinde Deneysel ve Teorik Çalışmalar, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Doktora Tezi.
- Lakowicz, J.R., 1983, Principle of fluorescence spectroscopy, New York, Plenum Pres.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Langreth, D. C. and Mehl, M. J., 1983, *Phys. Rev.*, B 28, 1809.
- Langreth, D. C. and Perdew, 1980, *J. P. Phys. Rev.*, B 21, 5469.
- Lawrence, C., Nicolet, P., Dalati, M.T., Abboud, J.L.M. and Notario, R., 1994, *J. Phys. Chem.*, 98, 5807.
- Leach, R. A., 1996, *Molecular Modeling*, Longman.
- Lett, R. G., Petrakis, L., Ellis, A. F. and Jensen, R. K., 1970, *J. Phys. Chem.* 74, 2816–2822.
- Lippert, T., Wokaun, A., Stebani, J., Nuyken, O. and Ihlemann, J., 1993, *J. Angew. Makromol. Chem.*, 213(1), 127–55.
- Machado, C., Nascimento, M.G. and Rezende, M.C., 1994, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 2*, 12, 2539–2544.
- Marcus, Y., 1998, *The properties of solvents*. New York: John Wiley& Sons.
- Marcus, Y., 1993, *Chem. Soc. Rev.*, 22, 409.
- Masoud, M.S. and Hammad, H.H., 2001, *Spectrochim. Acta Part A*, 57(5), 977–984.
- Masoud, M.S. and Khalil, E.A., 1991, *Pol. J. Chem.*, 65, 933–940.
- Masoud, M.S., Abdullah, A.A. and Khairy, F.M.N., 1983, *Indian Textile J.*, 94, 103–108.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Masoud, M.S., Ali, A.E., Shaker, M.A. and Ghani, M.A., 2004, *Spectrochim. Acta Part A*, 60(13), 3155–9.
- Masoud, M.S., Ali, A.E., Shaker, M.A. and Ghani, M.A., 2004, *Spectrochim Acta Part A*, 60(13), 3155–3159.
- Masoud, M.S., Ali, A.E., Shaker, M.A. and Ghani, M.A., 2005, *Spectrochim Acta Part A*, 61(13–14), 3102–3107.
- Masoud, M.S., Hagag, S.S., El-Nahas, H.M. and Abd, El-Hi N., 1993, *Acta Chim Hung*, 130, 783–790.
- Masoud, M.S., Hasanein, A.A., Ghonaim, A.A., Khalil, E.A. and Mahmoud, A.A., 1999, *Z. Phys. Chem. Bd.*, 209(2), 223–228.
- Matsui, M., 2001, *J. Chem. Soc. Perkin Trans*, 2, 379–387.
- Matyushkov, D., Schmid, R. and Ladanyi, B.M., 1997, *J. Phys. Chem. B*, 101, 1035–1050.
- Mcrae, E.G., 1957, *J. Phys Chem.*, 61(5), 562-572.
- Meyer, E. F. and Wagner, R. E., 1966, *J. Phys. Chem* 70(10), 3162–3168.
- Miaskiewicz, K. and Smith, D. A., 1997, *Chem. Phys. Letter.*, 270, 376.
- Miller, J. and Parker, A. J., 1961, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 117-123.
- Moore, W. J., 1972, *Physical Chemistry*, Longman, Fifth edition.
- Morzyk-Ociepa, B., Nowak, M. J. and Michalska, D., 2004, *Spectrochim. Acta*, 60A, 2113–2123.
- Moster F.A., 1956, *J. Chem. Phys.*, 24, 602.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Möller, C. and Plesset, M. S., 1934, Phys. Rev., 46, 618.
- Murakami, H., Kawabuchi, A., Kotoo, K., Kunitake, M. and Nakashima, N., 1997, J. Am. Chem.Soc., 119, 7605.
- Murrell J.N., and Harget A.J., 1971, Semi-empirical self-consistent-field molecular orbital theories of molecules, Wiley-Interscience.
- Muruganandham, M. and Swaminathan, M., 2004, Sol Energy Mater Sol Cells, 81(4), 439–57.
- Muruganandham, M., Shabana, N. and Swaminathan, M., 2006, J. Mol. Catal. A Chem, 246(1–2), 154–61.
- Mustroph, H. and Epperlein, J. J., 1980, Prakt. Chem., 322, 305.
- Myasodova, A.S., Ivanov, V.M. and Busev, A.I., 1977, J. Anal. Chem. USSR (Zh. Anal. Khim.), 32, 391.
- Nakamura, H., Shimoda, A., Ishii, K. and Kadokawa, T., 1986, Arch.Int.Pharmacodyn, 282,16–25.
- Nakamura, T. and Shibusawa, T., Textile. Res. J., 70(9), 801–809.
- Natansohn, A. and Rochon P., 2001, J. Chem Can, 79,1093-1100.
- Natansohn, A. and Rochon, P., 2002, Chem. Rev., 102, 4139.
- Nishimura, N., Tanaka, T., Asano, M. and Sueishi, Y., 1986, J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 2, 11, 1839–1845.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Öğretir, C., Editör: Putz, M.V. Transworld Research Network 37/661, Fort,P.O., 2007, The Hydrogen Bonding in Life, In advanced in quantum chemical bonding structures, Trivandrum–695 023.
- Öğretir, C., Önkol, T., Taşal, E., and Sıdır, İ., İlaç Öncüsü Bazı Yeni 6-açıl benzotiyazolun Türevlerinin Sentezi, Moleküler Modelleme Çalışmaları, Biyolojik Aktifliklerinin Deneysel ve Teorik İncelenmesi, 2008–2010, Proje No:108T192, TÜBİTAK, Türkiye.
- Önkol, T., Doğruer, D.S., Şahin, M.F. and Ito, S., 2000, Arhchiv der Pharmazie, 333, 337–340.
- Önkol, T., Dündar, Y., Sırmagül, B., Erol, K. and Şahin, M.F., 2002, J. Fac. Pharm. Gazi, 19(1), 15–24.
- Panicker, C. Y., Varghese, H. T., Philip, D., Nogueira, H. I. S. and Swaminathan, J., 2007, Spectrochim. Acta 67A, 1313.
- Parker, A. J., 1962, Quant. Rev., London, 16, 163.
- Pasha, F. A., Srivastava, H. K. and Singh, P.P., 2005, Int. J. Quant. Chem., 104, 87.
- Pavia, D. l., Lampman, G. M. and Kriz G.S., Physics Editor: Vondeling J., 2001, Introduction to Spectroscopy: A guide for student of organic chemistry, Third Edition, Thomson Learning, 579 p.
- Perdew, J. P. and Wang, Y. , 1986, Phys. Rev., B 33, 8800-8822.
- Pérez-Jiménez, A. J., Sancho-García, J. C. and Pérez-Jordá, J.M., 2005, J. Chem. Phys., 123, 134309.
- Peters, A.T. and Gbadamosi, A., 1992, J. Chem. Technol. Biotechnol., 53(3), 301–308.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Pop, V., Dorohoi, D. and Holban, V., 1994, *Spectrochim. Acta Part A*, 50, 228.
Pytela O., 1988, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 53, 1333.
- Qu, D.H., Wang, Q.C., Ren, J. and Tian, H., 2004, *Org. Lett.*, 6, 2085.
- Racane, L., Tralic-Kulenovic, V., Kitson, R.P. and Karminski-Zamola, G., 2006, *Monatsh. Chem.*, 137, 1571-1577.
- Rao, C. N. R., 1963, *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*, Academic Press, New York and London.
- Rao, C.N.R., Singh, S. and Santhinathan, V.P., 1976, *Chem. Soc. Rev.*, 5, 297.
- Rau H., In: Rabek JK editor., 1990, *Photochemistry and photophysics*, vol. 2. Boca Raton, FL: CRC Pres.
- Rauhut, G. and Pulay, P., 1995, *J. Phys. Chem.*, 99, 10, 3093 (correction: *J. Phys. Chem.* 99, 1995, 14572).
- Reichardt C., 2005, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH, New York, 629 p.
- Ricken, S., Schürmann, M., Preut, H. and Elibracht, P., 2006, *Acta Cryst. E*62, 1435–1436.
- Ritchie, C. D., in Coetzee, J. F. and Ritchie, C.D. (eds.), 1969, *Interactions in Dipolar Aprotic Solvents, Solute-Solvent Interactions*, Dekker, New York, London.
- Roeges, N. P. G., 1994, *A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures*, Wiley, New York.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Rosso, T. E., Ellzy, M. W., Jensen, J. O., Hameka, H. F. and Zeroka, D., 1999, *Spectrochim. Acta*, 55A, 121.
- Russell, D. J., III (Eds.), 2006, NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101, Release 14, Available from: <<http://srdata.nist.gov/cccbdb>>.
- Rusu, E., Dorohoi, D.O. and Airinel, A., 2008, *J. Mol. Struct.*, 887, 216–219.
- Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M.V. Arabindo, B., Palanichamy, M. and Murugesan, V., 2003, *Sol Energy Mater. Sol. Cells*, 77(1), 65–82.
- Scott, A. P. and Radom, L., 1996, *J. Phys. Chem.* 100, 16502.
- Sekkat, Z. and Dumont, M., 1992, *Appl. Phys. B*, 54, 486.
- Shao, Y., Molnar, L. F., et al. 2006, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, 3172, Spartan 08, Wave function Inc, Irvine, CA 92612, USA.
- Shin, D.M. and Whitten, D.G., 1988, *J. Am. Chem. Soc.*, 110(15), 5206–5208.
- Shin, D.M., Schanze, K.S. and Whitten, D.G., 1989, *J. Am. Chem. Soc.*, 111(22), 8494–8501.
- Shorter, J., 1982, *Correlation Analysis of Organic Reactivity- With Particular Reference to Multiple Regression*, Research Studies Press, Chichester.
- Sıdır, İ., Gülseven Sıdır, Y., Kumalar, M. and Taşal, E., 2010, *J. Mol. Struct.* , 964, 134–151.
- Sıdır, İ., Taşal, E., Gülseven, Y., Güngör, T., Berber, H. and Öğretir, C., 2009, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 34(12),5267–5273.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Silverstein, M. and Webster, F. X., 2003, Spectrometric Identification of Organic Compounds, 6th ed., John Wiley, Asia.

Silverstein, M., Clayton Basseler, G. and Morill, C., 1981, Spectrometric Identification of Organic Compounds, Wiley, New York.

Skoog, D. A., Holler, F.J. and Nieman, T. A., Çeviri Editörleri: Kılıç E., Köseoğlu F. ve Yılmaz H., 1998, Principles of Instrumental Analysis, Bilim yayıncılık, 849 s.

Skulski, L. and Maciejewska, D., 1985, Polish J. Chem., 59, 37.

Stasko, A., Adamcik, V., Lippert, T., Wokaun, A., Dauth, J. and Nuyken, O., 1993, Makromol, Chem., 194, 3385–3391.

Stuart, B., January 2008, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, Ltd.

Szabo, A. and Ostlund, N. S., 1989, Modern Quantum Chemistry, McGraw-Hill, New York.

Şimşek, R., Atlas, Y. and Safak C., 1995, Farmaco, 50, 893-894.

Taft, R.W., Abboud, J.L.M., Kamlet, M.J. and Abraham, M.H., 1985, J. Sol. Chem., 14, 153.

Takashima, T., Kadoh, Y. and Kumada, S., 1972, Arzneim.-forsch. Drug Res., 22(4), 711–715.

Taşal, E., Sıdır, İ., Gülseven, Y., Öğretir, C. and Önkol, T., 2009, Spectrochim. Acta 72A 801–810.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Tomasi, J., Mennucci, B., and Cappelli, C., 2001, Solvent and Solutions as Assemblies of Interacting Molecules, in G. Wypych (ed.): Handbook of Solvents, Chemtec Publishing, Toronto and William Andrew, Publishing, New York, Chapter 8.1, p.419–504.

Towns, A.D., 1999, Dyes and Pigment , 42, 3.

Trawen, V.F., Tsygchenkova, A.M. and Strepanov, B.I., 1985, Zh. Org. Khim., 21, 1539.

Uçar, H., Cacciaguerra, S., Pampinota, S., Derpoorten, K., Isa, M., Kanyonyo, M. and Poupaert, J.H., 1997, Eur. J.Pharm., 355, 267–273.

Umar, Y., Jimoh, T. and Morsy, M. A., 2005, J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 725, 157.

Van Zee, L., Skillman, E. D. and Haynes, M. P., 2006, Astrophys. J., 637, 269-282.

Vanderberk, J. and Kennis, L.E. J., 1976, US 672919 (Chem.Abstr.1978, 88, 50920n).

Vaqueiro, P., 2006, Acta Cryst. E62, 2632–2633.

Varsanyi, G., 1979, Assignments of Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives, Wiley, New York.

Vedal, D., Ellestad, O.H. and Klaboe, P., 1976, Spectrochim. Acta 32A, 877.

Wheast, C.D., Hand Book of Chemistry and Physics, 50th ed., The Chem. Rabber Company, Ohio, USA, 1969–1970

Wicke, E., 1966, Angew. Chem. 78, 1.

Yadav, R. A. and Sing, I. S., 1985, Ind. J. Pure Appl. Phys. 23, 626.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Yarkony D.R., 1995, Modern electronic structure theory, World Scientific.

Yaroshchuk, O., Sergan, T., Lindau, J., Leve, S.N., Kelly, J. and Chien, L.C., 2001, J. Chem. Phys., 114(12), 5330–5337.

Yıldırım, S., 2007, Bazı Süstitüe Anilin ve Benzen-1,3,5-triol ile Monoazo Bileşiklerinin Sentezlenmesi ve Tautomer Dengelerinin İncelenmesi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.

Yoshida, H., Harada, T. and Matsuura, H., 1997, J. Mol. Struct., 413, 217.

Zollinger, H., 1991, Color chemistry: Synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments, 2nd ed., VCH, Weinheim.

Zollinger, H., 2003, Color Chemistry, Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments, third edn., Wiley-VCH, Weinheim.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler:

Soyadı: SIDİR

Adı: İsa

Doğum Yeri ve Yılı: İskenderun, 1980

Medeni Hali: Evli

E – mail: isa.sidir@gmail.com

Cep Telefonu: 0537 7844249

Yabancı Dili: İngilizce (ÜDS Puanı: 71.25)

Öğrenim Durumu:

- Fizik Lisans:** Dumlupınar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kütahya, 2002
- Fizik Yüksek Lisans:** Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 2006.
- Atom ve Molekül Fiziği Doktora:** Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006-2010.

İlgi Alanları:

Moleküler spektroskopi, İlaç Tasarımı, QSAR, Kuantum Kimyasal Hesaplamalar.

Tezler:

Yüksek Lisans Tezi: “Yüksek Enerji Fiziği Simülasyonlarında Monte Carlo Teknik ve Uygulamaları” Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 2006.

Doktora Tezi: Bazı Azo Boyar Maddelerin ve Benzotiyazon Türevlerinin Spektroskopik Özelliklerinin Deneysel ve Teorik İncelenmesi (2006-2010), Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Eskişehir.

Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayımlanan Makaleleri:

1. Gülseven Y., Taşal E., **Sıdır İ.**, Güngör T., Berber H., Öğretir C. “Solvatochromic effect studies on the absorption spectra of 4-((2-ethylphenyl)diazenyl)benzene-1,3-diol and 2-((2-ethylphenyl)diazenyl)benzene-1,3,5-triol molecules”, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 34, Issue 12, June 2009, Pages 5255-5259.
2. Taşal E., **Sıdır İ.**, Gülseven Y., Öğretir C., Önkol T. “Experimental and density functional theory and ab initio Hartree-Fock study on the vibrational spectra of 5-chloro-6-(4-chlorobenzoyl)-2-benzothiazolinone molecule” Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Volume 72, Issue 4, May 2009, Pages 801-810.
3. Taşal E., **Sıdır İ.**, Gülseven Y., Öğretir C., Önkol T. “Vibrational spectra and molecular structure of 3-(piperidine-1-yl-methyl)-1,3-benzoxazol-2(3H)-one molecule by density functional theory and Hartree-Fock calculations” Journal of Molecular Structure, Volume 923, Issues 1-3, 17 April 2009, Pages 141-152.
4. **Sıdır İ.**, Taşal E., Gülseven Y., Güngör T., Berber H., Öğretir C. “Studies on solvatochromic behavior of some monoazo derivatives using electronic absorption spectra” International Journal of Hydrogen Energy, Volume 34, Issue 12, June 2009, Pages 5267-5273.
5. **Sıdır İ.**, Gülseven Sıdır Y., Kumalar M., Taşal E. “Ab initio Hartree-Fock and density functional theory investigations on the conformational stability, molecular structure and vibrational spectra of 7-acetoxy-6-(2, 3-dibromopropyl)-4, 8-dimethylcoumarin molecule”, Journal of Molecular Structure, 964(1-3), January 2010, Pages 134-151.

Atıflar

1. “The spectroscopic (FT-IR, FT-IR gas phase, FT-Raman and UV) and NBO analysis of 4-Hydroxypiperidine by density functional method”. 75 (3), pp. 941-952
Author(s): Sebastian, S., Sundaraganesan, N.
Source: Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy
Published: 2010.

Yurt İçi Sözlü Bildiriler:

1. Gülseven Y., Taşal E., **Sıdır İ.**, Güngör T., Berber H., Öğretir C., Kılıçkaya M. S. “Bazı Monoazo Moleküllerin Ultraviyole Soğurma Spektroskopisi ile Elektronik Geçişlerin İncelenmesi”, S.57, UGHEK 2008: II. Ulusal Güneş ve Hidrojen Enerjisi Kongresi, ESOGU, Eskişehir, Türkiye.
2. **Sıdır İ.**, Taşal E., Gülseven Y., Güngör T., Berber H., Öğretir C., Kılıçkaya M. S. “Bazı Monoazo Benzen Moleküllerin Farklı Çözeltilerde Soğurma Spektroskopisinin İncelenmesi”, S.59, UGHEK 2008: II. Ulusal Güneş ve Hidrojen Enerjisi Kongresi, ESOGU, Eskişehir, Türkiye.

Yurt İçi Poster Bildiriler:

1. Taşal E., Gülseven Y., **Sıdır İ.**, Önkol T., Öğretir C., Kılıçkaya M.S. “Experimental And Theoretical Studies on ^{13}C And ^1H NMR Spectra of 6-(2-fluorobenzoyl)-3-(2-(4-(4-fluorophenyl) piperazin-1-yl)-2-oxoethyl)benzo[d]thiazol-2(3H)-one Molecule”, P117, Chemical Physics Conference VIII 24-25 April 2008, İstanbul Technical University, İstanbul, Turkey.
2. Taşal E., Gülseven Y., **Sıdır İ.**, Önkol T., Öğretir C., Kılıçkaya M.S. “Theoretical Studies on Molecular Structure and Some Molecular Properties of 6-(2-Fluorobenzoyl)-3-(2-(4-(4-Fluorophenyl)Piperazin-1-yl)-2-Oxoethyl)Benzo[d]thiazol-2(3H)-one Molecule”, P118, Chemical Physics Conference VIII 24-25 April 2008, İstanbul Technical University, İstanbul, Turkey.
3. **Sıdır İ.**, Taşal E., Gülseven Y., Önkol T., Öğretir C. “Conformational Properties, Molecular Structure and Some Molecular Properties of the 5-Chloro-6-(4-Chlorobenzoyl)-2-Benzothiazolinone Molecule”, P115, Chemical Physics Conference VIII 24-25 April 2008, İstanbul Technical University, İstanbul, Turkey.
4. **Sıdır İ.**, Taşal E., Gülseven Y., Önkol T., Öğretir C. “Theoretical and Experimental Studies on Infrared Spectra of The 5-Chloro-6-(4-Chlorobenzoyl)-2-Benzothiazolinone Molecule”, P116, Chemical Physics Conference VIII 24-25 April 2008, İstanbul Technical University, İstanbul, Turkey.

5. Gülseven Y., Taşal E., **Sıdır İ.**, Öğretir C., Açıkcalp E. “Quantum Chemical Studies on Tautomerism of Some 1, 2, 4-Triazole Derivates”, P105, Chemical Physics Conference VIII 24-25 April 2008, İstanbul Technical University, İstanbul, Turkey.
6. Gülseven Y., Taşal E., **Sıdır İ.**, Öğretir C., Açıkcalp E. “Quantum Chemical Studies on Acidity-Basicity Behaviours of some 1,2,4-Triazole Derivates”, P104, Chemical Physics Conference VIII 24-25 April 2008, İstanbul Technical University, İstanbul, Turkey.
7. Gülseven Y., Taşal E., **Sıdır İ.**, Güngör T., Berber H. “Bazı Monoazo Moleküllerin Ultraviyole Soğurma Spektroskopisi ile Elektronik Geçişlerin İncelenmesi”, P11-6, s-100, 11. Ulusal Spektroskopi Kongresi, 23-26 Haziran 2009, Gazi Üniversitesi, Ankara.
8. Taşal E., Gülseven Y., **Sıdır İ.**, Güngör T., Berber H. “Bazı Monoazo Benzen Moleküllerin Farklı Çözeltilerde Soğurma Spektroskopisinin İncelenmesi”, P11-5, s-99, 11. Ulusal Spektroskopi Kongresi, 23-26 Haziran 2009, Gazi Üniversitesi, Ankara.
9. Gülseven Y., **Sıdır İ.**, Taşal E., Önkol T. “6-benzoil-3-(3-okzo-3-(piperidin-1-il) propil) benzo[d]tiyazol-2(3H)-on Molekülünün İnfrared Spektrumunun Deneysel ve Teorik olarak incelenmesi”, P111-15, s-169, 11. Ulusal Spektroskopi Kongresi, 23-26 Haziran 2009 Gazi Üniversitesi, Ankara.

Uluslararası Konferanslarda Sunulan Posterler Bildirileri:

1. Taşal E., Öğretir C., **Sıdır İ.**, **Gülseven Y.**, Kılıç C. S., Kuş N., Kılıçkaya M. S. “A Theoretical Investigation on ^1H and ^{13}C NMR of (S)-2-(7-oxo-3,7-dihydro-2H-furo [3,2-g]chromen-2-yl)propan-2-yl 3-methylbut-2-enoate (prantschimgin) Molecule”, 8th Congress of Physical-Chemistry of the Portequese Chemical Society, P6.18, Page: 136, 21-22 June 2007 , Luso, Portugal.
2. Taşal E., Taşal S., Kuş N., **Sıdır İ.**, Gülseven Y., Öğretir C., Kılıçkaya M. S. “A Theoretical study on structure of 3-(1-amino-ethylidene)-2- methoxy-2-oxo-2,3-dihydro-2λ⁵-benzo[e][1,2] oxaphosphinin-4-one crystal”, 8th Congress of Physical-Chemistry of the Portequese Chemical Society, P6.17, Page.135, 21-22 June 2007, Luso, Portugal.

3. Tasal E., Gülseven Y., **Sıdır İ.**, Güngör T., Berber H., Öğretir C., Kılıçkaya M.S. “Solvatochromic Effect on The Absorption Spectra of 4-((2-Ethylphenyl)Diazenyl)Benzene-1,3-diol and 2-((2-Ethylphenyl)Diazenyl)Benzene-1,3,5-triol, TFD-25 International Physics Conference, P.358, 25-29 August 2008, Bodrum/Turkey.
4. Taşal E., Öğretir C., Gülseven Y., **Sıdır İ.**, Kuş N., Önkol T., Kılıçkaya M. S. “Theoretical Calculations of Vibrational Spectra of 1-[2-(6-(2-Fluorobenzoyl)-2-oxo-3H-Benzothiazolon-3-yl)-acetyl]-4-(4-Fluorophenyl)Piperazine”, 8th Congress of Physical-Chemistry of the Portuguese Chemical Society, P6.19, Page:137, 21-22 June 2007, Luso, Portugal.
5. Tasal E., **Sıdır İ.**, Gülseven Y., Güngör T., Berber H., Öğretir C., Kılıçkaya M.S. “Studies on Solvatochromic Behavior of Some Monoazo Derivatives Using Electronic Absorption Spectra”, TFD-25 International Physics Conference, P.357, 25-29 August 2008, Bodrum/ Turkey.
6. Tasal E., **Sıdır İ.**, Gülseven Y., Fausto R., Önkol T. “Molecular Structure, Infrared Spectra and Some Molecular Properties of 5-Chloro-6-(4-Chlorobenzoyl)-2-Benzothiazolinone”, TFD-25 International Physics Conference, P.356, 25-29 August 2008, Bodrum/ Turkey.
7. Öğretir C., Gülseven Y., **Sıdır İ.**, Tasal E. “QSA(P)R Studies on Some Novel Drug Precursor 6-Acylbenzothiazolon Derivatives”, DFT09 13th International Conference on the Applications of Density Function Theory in Chemistry and Physics, p 922, pg 334, 31st August-4th September 2009, Lyon, France.
8. **Sıdır İ.**, Öğretir C., Gülseven Y., Tasal E. “Vibrational Spectra and Molecular Structure of N-Substituted-6-Acylbenzothiazolon Derivatives. A Combined DFT, Ab-initio, HF and Experimental Study”, DFT09 13th International Conference on the Applications of Density Function Theory in Chemistry and Physics, p 178, pg 108, 31st August-4th September 2009, Lyon, France.

9. Tasal E., Öğretir C., Gülseven Y., **Sıdır İ.** “Theoretical Studies on Infrared and Molecular Structure of N-Substitued-6-Acylbenzothiazolon Derivatives”, DFT09 13th International Conference on the Applications of Density Function Theory in Chemistry and Physics, p 229, pg 137, 31st August-4th September 2009, Lyon, France.

10. Gülseven Y., **Sıdır İ.**, Öğretir C., Tasal E. “Quantum Chemical Studies on Tautomerisation and Protonation behaviours of Some Novel Drug Precursor 6-Acylbenzothiazolon Derivatives”, 7th General Conference of the Balkan Physical Union, p. 90, Alexandroupolis 9-13 September 2009.

Araştırma Projeleri:

1. Taşal E., Gülseven Y., **Sıdır İ.**, Güngör T., Berber H. “Bazı Azo-Boyar Maddelerin Doğrusal Olmayan Optik Özelliklerinin Saptanması, Sıcaklığa, Çözeltiye ve Zamana bağlı Moleküler Soğurma ve Fotolüminesans Spektrumlarının Deneysel ve Kuramsal İncelenmesi” Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Destekli Araştırma Projesi, No: 200819015 Proje Yöneticisi, Erol TAŞAL.

Projedeki konumu: Araştırmacı

Proje başlama tarihi: 09/05/2008 – Devam ediyor.

2. Öğretir C., **Sıdır İ.**, Önkol T., Taşal E., “İlaç Öncüsü Bazı Yeni 6-Açılbenzotiyazolun Türevlerinin Sentezi, Moleküler Modelleme Çalışmaları, Biyolojik Aktifliklerinin Deneysel Ve Teorik İncelenmesi”

Proje Yöneticisi, Prof. Dr. Cemil Öğretir

Projedeki konumu: Bursiyer ve Araştırmacı.

Tübitak Araştırma Projesi No: 108T192

Proje başlama tarihi : 15/07/2008 – Devam ediyor.

Katıldığı kongreler, çalıştaylar ve kış okulu:

- 1- UGHEK 2008: II. Ulusal Güneş ve Hidrojen Enerjisi Kongresi, ESOGU, Eskişehir.
- 2- Chemical Physics Conference VIII, 24-25 April 2008, İstanbul Technical University, İstanbul, Turkey.

- 3- DFT09 13th International Conference on the Applications of Density Function Theory in Chemistry and Physics, p 922, pg 334, 31st August-4th September, 2009, Lyon, France.
- 4- 11. Ulusal Spektroskopi Kongresi, 23-26 Haziran 2009, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- 5- Biyomolekül Modelleme Teknikleri ve Uygulamaları Kış Okulu, 20-22- Ocak 2010, Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul.