

Bazı Azo Boyar Maddelerin Absorbsiyon Spektroskopisinin Deneysel ve Teorik
İncelenmesi

Yadigar Gülseven Sıdır

DOKTORA TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Mart 2010

Bu çalışma Eskişehir Osmangazi Üniversitesi 200819015 No'lu Araştırma Projesi tarafından desteklenmiştir.

The Experimental and Theoretical Investigation of Absorption Spectroscopy of Some
Azo Dyes

Yadigar Gölseven Sıdır

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Physics

March 2010

This work was funded by Eskişehir Osmangazi University Research Foundation (Research Project Number 200819015).

Bazı Azo Boyar Maddelerin Absorbsiyon Spektroskopisinin Deneysel ve Teorik
İncelenmesi

Yadigar Gülseven Sıdır

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

Danışmanlar: Yrd. Doç. Dr. Erol Taşal
Prof. Dr. Cemil Öğretir

Mart 2010

ONAY

Fizik Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Yadigar Gülseven Sıdır'ın DOKTORA tezi olarak hazırladığı “Bazı Azo Boyar Maddelerin Absorbsiyon Spektroskopisinin Deneysel ve Teorik İncelenmesi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Erol Taşal

İkinci Danışman : Prof. Dr. Cemil Öğretir

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye : Yrd. Doç. Dr. Erol Taşal

Üye : Prof. Dr. Cemil Öğretir

Üye : Prof. M. Selami Kılıçkaya

Üye : Doç. Dr. Zeki Kartal

Üye : Yrd. Doç. Dr. Tayyar Güngör

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada, 10 mono azo boyar maddenin ultraviyole absorpsiyon spektrumları farklı polariteli çözücülerde (200 – 700 nm) incelendi. Moleküler absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi su, dimetilsülfoksit, metanol, gliserol, N,N- dimetil formamid, etanol, aseton, 2-propanol, iso-butanol (2-metil-1-propanol), 1-butanol, tetrahidrofuran, butil asetat, etil asetat, kloroform, toluen, benzen, karbontetraklorür, 1,4-dioksan, sikloheksan, n-heksan ve n-pentan çözücülerinde analiz edildi. Absorpsiyon spektrumlarında 3 elektronik geçiş bandı gözlemlendi. Birinci band benzen halkasının konjugasyonundan kaynaklanan $\pi-\pi^*$ elektronik geçişi gösterirken, ikinci band $-N=N-$ azo köprüsü ve aromatik halka sistemi arasındaki konjugasyondan kaynaklanan $\pi-\pi^*$ elektronik geçişini gösterir. Çalışılan moleküllerdeki bağ yapmamış elektron çiftleri zayıf yasaklı $n-\pi^*$ geçişine karşılık gelen üçüncü elektronik absorpsiyon bandına sebep olur. Çözücülerin bu elektronik geçişler üzerindeki etkileri yorumlandı.

İncelenen moleküllerde $-N=N-$ köprüsünden kaynaklanan ve maksimum absorpsiyon bandı olan $\pi-\pi^*$ elektronik geçişlerindeki çözücüye bağlı kaymalar (ν_{mak}) çoklu lineer regresyon analizi kullanılarak belirlendi. Çözücüye bağlı UV spektral kaymalar, ν_{maks} , kırılma indisi (n), dielektrik sabiti (ϵ) ve Kamlet-Taft parametreleri (hidrojen bağ akseptör (β) ve hidrojen bağ donör kapasite (α)) kullanılarak analiz edildi. Çözelti içinde çalışılan mono azo boyaların $\pi-\pi^*$ bandının spektral kaymalarının 3-((2,4-Dihidroksifenil)diazenil)-4-hidroksibenzensülfonik asit molekülü ve 2-((2-Etilfenil)diazenil)benzen-1, 3, 5-triol molekülü hariç esas olarak hidrojen bağ akseptör parametresiyle kontrol edildiği gözlemlendi.

Çalışılan mono azo boyar moleküllerin orto-, meta- ve para- konumlarında bulunan substituentlerin elektronik absorpsiyon spektrumları üzerindeki etkileri tartışıldı. Çalışılan mono azo boyaların “push-pull” (elektron iten-çeken) molekül özelliği araştırıldı. 2-((2-Etilfenil)diazenil)benzen-1,3,5-triol molekülü’nün “push-pull” molekül özelliğinin diğer moleküllere oranla daha fazla olduğu gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: Azo boyar maddeler, moleküler absorpsiyon spektroskopisi, solvatokromizm, çoklu lineer regresyon analizi, Kamlet-Taft parametreleri.

SUMMARY

In this study, ultraviolet (UV) absorption spectra of 10 mono azo-dye derivatives have been investigated in solvents with different polarities. The solvent effect on molecular absorption spectra was analyzed in water, dimethyl sulfoxide, methanol, glycerol, N,N-dimethyl formamide, ethanol, acetone, 2-propanol, iso-butanol (2-methyl-1-propanol), 1-butanol, tetrahydrofuran, butyl acetate, ethyl acetate, chloroform, toluene, benzene, carbon tetrachloride, 1,4-dioxane, cyclohexane, n-hexane and n-pentane solvents. Absorption spectra of studied molecules found to exhibit 3 electronic transition bands. The first band shows the π - π^* transition due to the conjugation of benzene ring, the second band exhibits the π - π^* transition born out from the conjugation between azo bridge ($-\text{N}=\text{N}-$) and aromatic ring system. The lone pairs in the studied molecules give rise to the third electronic absorption band that corresponds to weak forbidden, n - π^* transition.

The solvent dependent maximum absorption band (π - 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)). It is observed that the spectral shifts of the π - π^* band of studied mono azo dyes were found to be mainly controlled by hydrogen bond acceptor parameter, with the exception for 3-((2,4-dihydroxyphenyl)diazenyl)-4-hydroxybenzenesulfonic acid and 2-((2-ethylphenyl)diazenyl)benzene-1,3,5-triol molecules.

The effect on electronic absorption spectra of substituents located on ortho-, meta- and para- positions of the studied azo-dyes molecules was discussed. The “push-pull” character of the studied mono azo-dye was investigated. It is observed that 2-((2-ethylphenyl)diazenyl)benzene-1,3,5-triol molecule has exhibit the most “push-pull” characteristics among the other studied azo-dyes.

Keywords: Azo dyes, molecular absorption spectroscopy, solvatochromism, multi linear regression analysis, Kamlet-Taft parameters.

TEŞEKKÜR

Gerek derslerimde ve gerekse tez çalışmalarında, bana danışmanlık ederek, beni yönlendiren ve her türlü olanağı sağlayan danışmanlarım Sayın Yrd. Doç Dr. Erol Taşal ve Sayın Prof. Dr. Cemil Öğretir'e, yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. M. Selami Kılıçkaya'ya, teknik yardımları için Sayın Yrd. Doç. Dr. Tayyar Güngör'e, bilimsel yönlendirmeleri ve manevi desteğinden dolayı Sayın Yrd. Doç. Dr. Halil Berber'e ve çok değerli hocam Sayın Doç. Dr. Cevat Selam'a en içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarında laboratuvarını açıp destekleyen Sayın Doç. Dr. Ahmet Çabuk'a ve ölçümlerim sırasındaki yardımlarından dolayı doktora öğrencisi Sayın Serap Gedikli'ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Benim bu günlere gelmemde desteğini esirgemeyen canım anneme ve babama, kardeşime ve hayat arkadaşım İsa Sıdır'a ve de tüm aileme en içten sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xviii
1. GİRİŞ	1
1.1 Bileşiklerin ve boyaların renkleri.....	1
1.2 Boyar maddelerin sınıflandırılması.....	2
1.3 Azo boyar maddeler.....	3
1.4 Amaç.....	9
2.MOLEKÜLLERDE ABSORBSİYON SPEKTROSKOPİSİ	11
2.1 Absorbsiyon Yapan Türler (Tanecikler).....	11
2.2 Elektronik Geçişler.....	14
2.3 Atomik Orbitaller.....	14
2.4 Moleküler Orbitaller.....	16
2.5 Moleküllerde Elektronik Geçişler.....	20
2.6 Kromoforlar.....	22
2.7 Moleküllerde Absorbsiyon Spektroskopisini Etkileyen Etkenler.....	23
2.7.1 Toplanabilirlik kuralı.....	23
2.7.2 Konjuge olmayan kromoforların etkileşmesi.....	24
2.7.3 Sterik engeller.....	24
2.7.4 Çözücü etkisi.....	25
2.7.5 Sıcaklık etkisi.....	26
3.ÇÖZÜCÜ—ÇÖZÜNEN ETKİLEŞİMLERİ	28
3.1 Çözeltiler.....	28

İÇİNDEKİLER(DEVAMI)

Sayfa

3.2 Moleküller Arası Kuvvetler.....	32
3.2.1 İyon-dipol kuvvetleri.....	32
3.2.2 Dipol-dipol kuvvetleri.....	33
3.2.3 Dipol-indüklenmiş dipol kuvvetleri.....	35
3.2.4 Anlık dipol-indüklenmiş dipol kuvvetleri.....	36
3.2.5 Hidrojen bağı.....	37
3.2.6 Elektron çifti donör / elektron çifti akseptör etkileşimleri (EPD/EPA etkileşimleri).....	40
3.3 Çözücülerin Sınıflandırılması.....	41
3.3.1 Çözünen/çözücü etkileşimine göre çözücülerin sınıflandırılması.....	41
3.3.2 Çoklu değişken istatistiksel metotları kullanarak çözücülerin sınıflandırılması.....	44
3.4 Organik bileşiklerin absorpsiyon spektrumu üzerine çözücü etkisi.....	51
3.5 UV/VIS Spektrumu Üzerine Çözücü Etkisi.....	52
3.5.1 Solvatokromik bileşikler.....	52
3.5.2 UV / VIS absorpsiyon spektrumuna çözücü etkisi teorisi.....	54
4.ÇOKLU LİNEER REGRASYON ANALİZİ.....	57
5.DENEYSEL VE ÇOKLU LİNEER REGRESYON ÇALIŞMALAR.....	61
5.1 Deneysel çalışmalar.....	61
5.2 Çoklu Lineer Regresyon Çalışmalar.....	63
5.3 Çalışmada Kullanılan Çözücüler.....	65
6.SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	67
6.1 Çözücü Etkisi.....	67
6.1.1 4-(Fenildiazenil)benzen-1,3-diol molekülü absorpsiyon spektrumuna çözücü etkisi.....	67
6.1.2 4-((2,4-Dihidroksifenil)diazenil)benzen-sülfonik asit molekülü absorpsiyon spektrumuna çözücü etkisi.....	74

İÇİNDEKİLER(DEVAMI)

Sayfa

6.1.3 3-((2,4-Dihidroksifenil)diazenil)-4-hidroksibenzensülfonik asit molekülü absorpsiyon spektrumuna çözücü etkisi.....	83
6.1.4 4-((2-Klorofenil)diazenil)benzen-1,3-diol molekülü absorpsiyon spektrumuna çözücü etkisi.....	87
6.1.5 4-((2-Etilfenil)diazenil)benzen-1,3-diol molekülü absorpsiyon spektrumuna çözücü etkisi.....	96
6.1.6 4-((4-Klorofenil)diazenil)benzen-1,3-diol molekülü absorpsiyon spektrumuna çözücü etkisi.....	103
6.1.7 2-((2-Etilfenil)diazenil)benzen-1,3,5-triol molekülü absorpsiyon spektrumuna çözücü etkisi.....	110
6.1.8 2-((4-Klorofenil)diazenil)benzen-1,3,5-triol molekülü absorpsiyon spektrumuna çözücü etkisi.....	117
6.1.9 2-((2-İyodofenil)diazenil)benzen-1,3,5-triol molekülü absorpsiyon spektrumuna çözücü etkisi.....	125
6.1.10 4-((2-İyodofenil)diazenil)benzen-1,3-diol molekülü absorpsiyon spektrumuna çözücü etkisi.....	132
6.2 Substituent Etkisi.....	140
7. DEĞERLENDİRME.....	151
8. KAYNAKLAR DİZİNİ.....	153
9. ÖZGEÇMİŞ.....	168

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Boyar maddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması.....	2
1.2 Azo boyar molekülün yapısı.....	4
1.3 Azo boyar molekülün konformerleri (1) <i>Trans</i> formu, (2) <i>Cis</i> formu.....	5
2.1 Elektromanyetik spektrum.....	13
2.2 Bazı s ve p orbitallerinin şekilleri.....	15
2.3 Bazı ikinci sıra elementlerinin elektron dizilişleri.....	16
2.4 Çekirdekler arası uzaklığın hidrojen molekülünün potansiyel enerjisine etkisi.....	17
2.5 Aynı faz işaretli iki hidrojen 1s atomik orbitalinin örtüşerek bir bağlayıcı moleküler orbital oluşturması.....	18
2.6 Zıt faz işaretli iki hidrojen 1s atomik orbitalinin örtüşerek bir karşıt bağlayıcı moleküler orbital oluşturması.....	19
2.7 Hidrojen molekülü için enerji şeması.....	20
2.8 Elektronik moleküler enerji seviyeleri.....	21
2.9 Olefin molekülünün geometrik izomerleri.....	25
2.10 Polar çözücülerin ($\pi \rightarrow \pi^*$) ve ($n \rightarrow \pi^*$) geçişlerini etkilemeleri $\Delta E_1 > \Delta E_2$ ve $E_4 > \Delta E_3$	26
2.11 İki farklı elektronik düzeyin gösterimi.....	27
3.1 Organik çözücülerin karışabilirliği.....	31
3.2 (a) İki dipol moleküllerinin “kuyruk ve baş” düzenlenmesi, (b) İki dipol moleküller antiparalel düzenlenmesi.....	33
3.3 Alkollerde, karboksilik asitlerde ve amidlerde homo moleküler arası hidrojen bağları.....	38
3.4 α -siklodektrin (sikloheksan amilaz) molekülündeki kapalı halka Hidrojen bağı.....	39
3.5 Kapalı halka hidrojen bağlarının üç tipi: (a) homodromik, (b)antidromik, (c) heterodromik hidrojen bağları.....	39
3.6 Organik çözücülerin Parker tarafından sınıflandırılması.....	42
3.7 FA'nın geometrik gösterimi 3 boyutlu uzayda 3 çözücü tanımlar.....	46
3.8 Chastrette'nin Organik Çözücülerini Sınıflandırılması.....	50
3.9 Dähne'ye göre, π -elektron sistemleriyle organik bileşiklerin sınıflandırılması.....	52
3.10 Merosiyanin boyası.....	53
3.11 Polar çözücülerdeki dipolar çözünenin elektronik geçiş enerjisi üzerine çözücü etkisini gösteren şema (a) $\mu_T < \mu_U$, örneğin; çözünenin Franck-Condon uyarılmış durumunun dipol momentini taban durumundan daha büyüktür. (b) $\mu_T > \mu_U$	56

ŞEKİLLER DİZİNİ(DEVAMI)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.1	İncelenen azo boyar moleküllerin şekilleri ve IUPAC isimleri.....62
6.1	Molekül 1'in polar protik çözücülerde absorbands spektrumu.....69
6.2	Molekül 1'in polar aprotik çözücülerde absorbands spektrumu.....69
6.3	Molekül 1'in polar olmayan çözücülerde absorbands spektrumu.....70
6.4	Molekül 1'in hesaplanan dalga boyuna karşı deneysel dalga boyu arasındaki korelasyon.....72
6.5	Molekül 1'in deneysel ν karşı $f(\epsilon)$ fonksiyonu grafiği.....73
6.6	Molekül 1'in deneysel ν karşı β fonksiyonu grafiği.....73
6.7	Molekül 1'in deneysel ν karşı $f(n)$ fonksiyonu grafiği.....74
6.8	Molekül 1'in deneysel ν karşı α fonksiyonu grafiği.....74
6.9	Molekül 2'nin polar protik çözücülerde absorbands spektrumu.....76
6.10	Molekül 2'nin polar aprotik çözücülerde absorbands spektrumu.....76
6.11	Molekül 2'nin hesaplanan dalga boyuna karşı deneysel dalga boyu arasındaki korelasyon.....79
6.12	Molekül 2'nin deneysel ν karşı β fonksiyonu grafiği.....79
6.13	Molekül 2'nin deneysel ν karşı $f(\epsilon)$ fonksiyonu grafiği.....80
6.14	Molekül 2'nin deneysel ν karşı $f(n)$ fonksiyonu grafiği.....80
6.15	Molekül 2'nin deneysel ν karşı α fonksiyonu grafiği.....81
6.16	Molekül 3'in polar protik çözücülerde absorbands spektrumu.....83
6.17	Molekül 3'ün polar aprotik çözücülerde absorbands spektrumu.....83
6.18	Molekül 3'ün hesaplanan dalga boyuna karşı deneysel dalga boyu arasındaki korelasyon.....85
6.19	Molekül 3'ün deneysel ν karşı $f(n)$ fonksiyonu grafiği.....86
6.20	Molekül 3'ün deneysel ν karşı β fonksiyonu grafiği.....86
6.21	Molekül 3'ün deneysel ν karşı $f(\epsilon)$ fonksiyonu grafiği.....87
6.22	Molekül 3'ün deneysel ν karşı α fonksiyonu grafiği.....87
6.23	Molekül 4'ün polar protik çözücülerde absorbands spektrumu.....89
6.24	Molekül 4'ün polar aprotik çözücülerde absorbands spektrumu.....90
6.25	Molekül 4'ün polar olmayan çözücülerde absorbands spektrumu.....90
6.26	Molekül 4'ün hesaplanan dalga boyuna karşı deneysel dalga boyu arasındaki korelasyon.....93
6.27	Molekül 4'ün deneysel ν karşı β fonksiyonu grafiği.....94
6.28	Molekül 4'ün deneysel ν karşı $f(\epsilon)$ fonksiyonu grafiği.....94

ŞEKİLLER DİZİNİ(DEVAMI)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.29 Molekül 4'ün deneysel ν karşı α fonksiyonu grafiği.....	95
6.30 Molekül 4'ün deneysel ν karşı $f(n)$ fonksiyonu grafiği.....	95
6.31 Molekül 5'in polar protik çözücülerde absorbands spektrumu.....	97
6.32 Molekül 5'in polar aprotik çözücülerde absorbands spektrumu.....	98
6.33 Molekül 5'in polar olmayan çözücülerde absorbands spektrumu.....	98
6.34 Molekül 5'in hesaplanan dalga boyuna karşı deneysel dalga boyu arasındaki korelasyon.....	101
6.35 Molekül 5'in deneysel ν karşı $f(\epsilon)$ fonksiyonu grafiği.....	101
6.36 Molekül 5'in deneysel ν karşı β fonksiyonu grafiği.....	102
6.37 Molekül 5'in deneysel ν karşı α fonksiyonu grafiği.....	102
6.38 Molekül 5'in deneysel ν karşı $f(n)$ fonksiyonu grafiği.....	103
6.39 Molekül 6'nın polar protik çözücülerde absorbands spektrumu.....	105
6.40 Molekül 6'nın polar aprotik çözücülerde absorbands spektrumu.....	105
6.41 Molekül 6'nın polar olmayan çözücülerde absorbands spektrumu.....	106
6.42 Molekül 6'nın hesaplanan dalga boyuna karşı deneysel dalga boyu arasındaki korelasyon.....	108
6.43 Molekül 6'nın deneysel ν karşı $f(\epsilon)$ fonksiyonu grafiği.....	109
6.44 Molekül 6'nın deneysel ν karşı β fonksiyonu grafiği.....	109
6.45 Molekül 6'nın deneysel ν karşı α fonksiyonu grafiği.....	110
6.46 Molekül 6'nın deneysel ν karşı $f(n)$ fonksiyonu grafiği.....	110
6.47 Molekül 7'nin polar protik çözücülerde absorbands spektrumu.....	112
6.48 Molekül 7'nin polar aprotik çözücülerde absorbands spektrumu.....	113
6.49 Molekül 7'nin polar olmayan çözücülerde absorbands spektrumu.....	113
6.50 Molekül 7'nin hesaplanan dalga boyuna karşı deneysel dalga boyu arasındaki korelasyon.....	115
6.51 Molekül 7'nin deneysel ν karşı β fonksiyonu grafiği.....	116
6.52 Molekül 7'nin deneysel ν karşı $f(\epsilon)$ fonksiyonu grafiği.....	116
6.53 Molekül 7'nin deneysel ν karşı α fonksiyonu grafiği.....	117
6.54 Molekül 7'nin deneysel ν karşı $f(n)$ fonksiyonu grafiği.....	117
6.55 Molekül 8'in polar protik çözücülerde absorbands spektrumu.....	119
6.56 Molekül 8'in polar aprotik çözücülerde absorbands spektrumu.....	119
6.57 Molekül 8'in polar olmayan çözücülerde absorbands spektrumu.....	120

ŞEKİLLER DİZİNİ(DEVAMI)

<u>Şekil</u>		<u>Sayfa</u>
6.58	Molekül 8'in hesaplanan dalga boyuna karşı deneysel dalga boyu arasındaki korelasyon.....	123
6.59	Molekül 8'in deneysel ν karşı $f(\epsilon)$ fonksiyonu grafiği.....	123
6.60	Molekül 8'in deneysel ν karşı β fonksiyonu grafiği.....	124
6.61	Molekül 8'in deneysel ν karşı α fonksiyonu grafiği.....	124
6.62	Molekül 8'in deneysel ν karşı $f(n)$ fonksiyonu grafiği.....	125
6.63	Molekül 9'un polar protik çözücülerde absorbands spektrumu.....	126
6.64	Molekül 9'un polar aprotik çözücülerde absorbands spektrumu.....	127
6.65	Molekül 9'un polar olmayan çözücülerde absorbands spektrumu.....	127
6.66	Molekül 9'un hesaplanan dalga boyuna karşı deneysel dalga boyu arasındaki korelasyon.....	130
6.67	Molekül 9'un deneysel ν karşı $f(\epsilon)$ fonksiyonu grafiği.....	130
6.68	Molekül 9'un deneysel ν karşı β fonksiyonu grafiği.....	131
6.69	Molekül 9'un deneysel ν karşı α fonksiyonu grafiği.....	131
6.70	Molekül 9'un deneysel ν karşı $f(n)$ fonksiyonu grafiği.....	132
6.71	Molekül 10'un polar protik çözücülerde absorbands spektrumu.....	133
6.72	Molekül 10'un polar aprotik çözücülerde absorbands spektrumu.....	134
6.73	Molekül 10'un polar olmayan çözücülerde absorbands spektrumu.....	134
6.74	Molekül 10'un hesaplanan dalga boyuna karşı deneysel dalga boyu arasındaki korelasyon.....	137
6.75	Molekül 10'un deneysel ν karşı $f(\epsilon)$ fonksiyonu grafiği.....	138
6.76	Molekül 10'un deneysel ν karşı β fonksiyonu grafiği.....	138
6.77	Molekül 10'un deneysel ν karşı α fonksiyonu grafiği.....	139
6.78	Molekül 10'un deneysel ν karşı $f(n)$ fonksiyonu grafiği.....	139
6.79	1, 2, 3, 4, 5, 6 ve 10. Moleküller için etanol çözücüsündeki absorbsiyon spektrumu.....	141
6.80	7, 8 ve 9. Moleküller için etanol çözücüsündeki absorbsiyon spektrumu.....	143
6.81	1, 2, 3, 4, 5, 6 ve 10. Moleküller için 1,4-Dioksan çözücüsündeki absorbsiyon spektrumu.....	143
6.82	7, 8 ve 9. Moleküller için 1,4-Dioksan çözücüsündeki absorbsiyon spektrumu.....	144
6.83	Tüm moleküller için Benzen çözücüsündeki absorbsiyon spektrumu.....	145
6.84	4. ve 6. Moleküller için Metanol çözücüsündeki absorbsiyon spektrumu.....	146

ŞEKİLLER DİZİNİ(DEVAMI)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.85	4. ve 6. Moleküller için Sikloheksan çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu.....147
6.86	5. ve 7. Moleküller için İso-butanol çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu.....148
6.87	5. ve 7. Moleküller için Kloroform çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu.....149
6.88	9. ve 10. Moleküller için CCl ₄ çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu.....150

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Cismın beyaz ışıktan absorpladığı ışığın dalga boyu ile cismın görünen rengi.....	2
3.1 Çözünübilirlik ve polarite.....	30
3.2 Tetraklorametan (polar olmayan çözücü) ve aseton (polar çözücü)'da metan, etan, klorametan ve dimetileter 'in çözünübilirliği.....	30
5.1 Kullanılan çözücü parametrelerinin değerleri.....	64
5.2 Kullanılan çözücülerin absorblama sınırları.....	66
6.1 Molekül 1'in UV spektrumunda gözlenen dalga boyları ve molar absorbtivite değerleri.....	70
6.2 Molekül 1'in $\pi-\pi^*$ geçişlerinin çoklu lineer regresyon analiz sonuçları.....	71
6.3 Molekül 1 için $\pi-\pi^*$ geçişlerinin deneysel frekans ve dalga boyu, çoklu lineer regresyon denklemi kullanılarak hesaplanan frekans ve dalga boyu.....	71
6.4 Molekül 2'in UV spektrumunda gözlenen dalga boyları ve molar absorbtivite değerleri.....	77
6.5 Molekül 2'in $\pi-\pi^*$ geçişlerinin çoklu lineer regresyon analiz sonuçları.....	77
6.6 Molekül 2 için $\pi-\pi^*$ geçişlerinin deneysel frekans ve dalga boyu, çoklu lineer regresyon denklemi kullanılarak hesaplanan frekans ve dalga boyu.....	78
6.7 Molekül 3'in UV spektrumunda gözlenen dalga boyları ve molar absorbtivite değerleri.....	84
6.8 Molekül 3'in $\pi-\pi^*$ geçişlerinin çoklu lineer regresyon analiz sonuçları.....	84
6.9 Molekül 3 için $\pi-\pi^*$ geçişlerinin deneysel frekans ve dalga boyu, çoklu lineer regresyon denklemi kullanılarak hesaplanan frekans ve dalga boyu.....	85
6.10 Molekül 4'in UV spektrumunda gözlenen dalga boyları ve molar absorbtivite değerleri.....	91
6.11 Molekül 4'in $\pi-\pi^*$ geçişlerinin çoklu lineer regresyon analiz sonuçları.....	91
6.12 Molekül 4 için $\pi-\pi^*$ geçişlerinin deneysel frekans ve dalga boyu, çoklu lineer regresyon denklemi kullanılarak hesaplanan frekans ve dalga boyu.....	92
6.13 Molekül 5'in UV spektrumunda gözlenen dalga boyları ve molar absorbtivite değerleri.....	99
6.14 Molekül 5'in $\pi-\pi^*$ geçişlerinin çoklu lineer regresyon analiz sonuçları.....	100
6.15 Molekül 5 için $\pi-\pi^*$ geçişlerinin deneysel frekans ve dalga boyu, çoklu lineer regresyon denklemi kullanılarak hesaplanan frekans ve dalga boyu.....	100
6.16 Molekül 6'in UV spektrumunda gözlenen dalga boyları ve molar absorbtivite değerleri.....	106
6.17 Molekül 6'in $\pi-\pi^*$ geçişlerinin çoklu lineer regresyon analiz sonuçları.....	107

ÇİZELGELER DİZİNİ (DEVAMI)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
6.18 Molekül 6 için π - π^* geçişlerinin deneysel frekans ve dalga boyu, çoklu lineer regresyon denklemi kullanılarak hesaplanan frekans ve dalga boyu.....	107
6.19 Molekül 7'in UV spektrumunda gözlenen dalga boyları ve molar absorbtivite değerleri.....	114
6.20 Molekül 7'in π - π^* geçişlerinin çoklu lineer regresyon analiz sonuçları.....	114
6.21 Molekül 7 için π - π^* geçişlerinin deneysel frekans ve dalga boyu, çoklu lineer regresyon denklemi kullanılarak hesaplanan frekans ve dalga boyu.....	115
6.22 Molekül 8'in UV spektrumunda gözlenen dalga boyları ve molar absorbtivite değerleri.....	121
6.23 Molekül 8'in π - π^* geçişlerinin çoklu lineer regresyon analiz sonuçları.....	121
6.24 Molekül 8 için π - π^* geçişlerinin deneysel frekans ve dalga boyu, çoklu lineer regresyon denklemi kullanılarak hesaplanan frekans ve dalga boyu.....	122
6.25 Molekül 9'in UV spektrumunda gözlenen dalga boyları ve molar absorbtivite değerleri.....	128
6.26 Molekül 9'in π - π^* geçişlerinin çoklu lineer regresyon analiz sonuçları.....	128
6.27 Molekül 9 için π - π^* geçişlerinin deneysel frekans ve dalga boyu, çoklu lineer regresyon denklemi kullanılarak hesaplanan frekans ve dalga boyu.....	129
6.28 Molekül 10'in UV spektrumunda gözlenen dalga boyları ve molar absorbtivite değerleri.....	135
6.29 Molekül 10'in π - π^* geçişlerinin çoklu lineer regresyon analiz sonuçları.....	136
6.30 Molekül 10 için π - π^* geçişlerinin deneysel frekans ve dalga boyu, çoklu lineer regresyon denklemi kullanılarak hesaplanan frekans ve dalga boyu.....	137

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklamalar</u>
nm	Nanometre
NLO	Lineer olmayan optik
Å	Angstrom
DMSO	Dimetil sülfoksit
DMF	Dimetil formamid
THF	Tetra hidro furan
ϵ	Molar absorbtivite katsayısı
ψ	Dalga fonksiyonu
γ	Aktiflik katsayısı
ps	Pikosaniye
V_m	Çözücünün Molar hacim
ΔU_V	Molar enerji
ΔH_V	Molar entalpi
δ	Çözünebilirlik katsayısı
μ	Dipol moment
ϵ_0	Vakumdaki atomun permitivitesi
$z.e$	İyondaki yük
r	Dipolün merkezine iyonun uzaklığı
φ	Dipolün merkezi ve iyonun katılan r çizgisine göre dipol açısı
K	Kelvin
Cm	Coulomb metre
k	Boltzman katsayısı
T	Sıcaklık
CO ₂	Karbon dioksit
C ₆ H ₆	Benzen
Na ⁺	Sodyum iyonu
Cl ⁻	Klor iyonu
H ₃ C-CO-CH ₃	Aseton
CH ₄	Metan
CCl ₄	Karbon tetra klorür

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (DEVAMI)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklamalar</u>
α	Polarizabilite
E	Elektrik alan
D	Debye
I	İyonizasyon potansiyeli
$^{\circ}\text{C}$	Santigrad
HBD	Hidrojen bağ donör
HBA	Hidrojen bağ akseptör
EPD	Elektron çifti donör
EPA	Elektron çifti akseptör
E_T^N	Çözücü polarite parametresi
ϵ_r	Dielektrik sabiti
MLRA	Çoklu lineer regresyon analizi
FA	Faktör analizi
PCA	Temel bileşen analizi
HOMO	Highest occupied molecular orbital (En yüksek işgal edilmiş moleküler orbital)
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital (En düşük işgal edilmemiş moleküler orbital)
ARA	Aromatik apolar
ARP	Aromatik dipolar
HB	Hidrojen bağı
HBSA	Güçlü olarak oluşan hidrojen bağı
AHDP	Aprotik yüksek dipolar ve yüksek polarlanabilme
AHD	Aprotik yüksek dipolar
AD	Aprotik dipolar
ARP	Relatif olarak aromatik apolar
π^*	Çözücü dipolaritesi/polarizabilite parametresi
α	Hidrojen bağ donör kapasitesi
β	Hidrojen bağ akseptör kapasitesi
δ	Ani polarizabilite değişimi düzeltme terimi

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (DEVAMI)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklamalar</u>
h	Planck sabiti
c	Işık hızı
a	Moleküler etkileşim küresinin ortalama yarıçapı
$f(\varepsilon)$	Polarite fonksiyonu
$f(n)$	Elektronik polarizabilite

1. GİRİŞ

Cisimlerin renklendirilmesi boyamak kelimesiyle ifade edilir. Cisimlerin yüzeyinin ya dış tesirlerden korunması ya da güzel bir görünüm sağlanması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere *Boya* (İng. pigment, paint) denir. Konuşma dilinde çoğu kez boya ve boyar madde kelimelerini birbirinin yerine kullanırız. Bu iki sözcük eşanlamlı değildir. Boyalar bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Boya bir yüzeye kuruyan yağ ile birlikte fırça ve boyama tabancaları ile uygulanır. Boyanan yüzey, yağın kuruması ile oldukça kalın yeni bir tabaka ile kaplanır. Bu işlem gerçekte bir boyama değil bir örtmedir. Genellikle boyalar anorganik yapıdadırlar. Ancak, organik yapıda da olabilirler. Uygulandıkları yüzeyde hiçbir değişiklik yapmazlar. Kazımakla yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilirler (Başer vd., 1990).

Cisimlerin (kumaş, elyaf v.b.) renkli hale getirmede uygulanan maddelere ise *Boyar madde* (İng. dye, dyestuff) denir. Ancak, her renk veren veya renkli olan madde boyar madde değildir. Genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanırlar. Bütün boyar maddeler organik bileşiklerdir. Boyanacak cisimler boyar madde ile devamlı ve dayanıklı bir şekilde birleşerek cismin yüzeyini yapı bakımından değiştirirler. Genellikle boyar madde, cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek birleşmiştir. Boyanan yüzey kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu alamaz (Başer vd., 1990).

1.1 Bileşiklerin ve boyaların renkleri

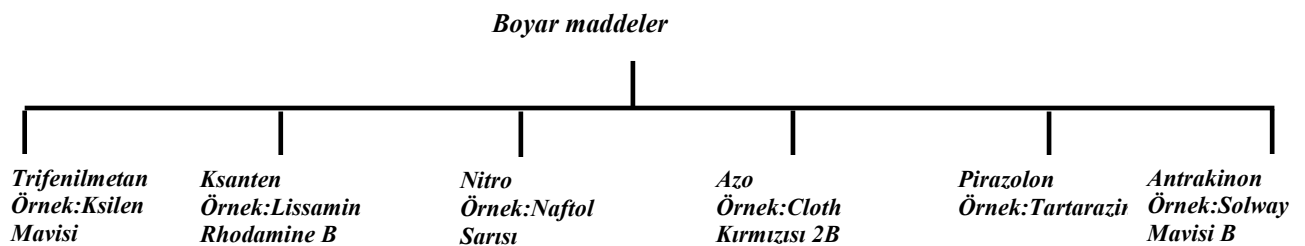
Görünür spektral bölgede (400–800 nm arası) ışığı absorbe eden bileşikler renklidirler. Bir bileşiğin görünür rengi absorbe edilmiş olan renkle tamamlanır. Örneğin, absorpsiyon maksimumu 400–450 nm bölgesinde (menekşe renginin absorbe edilmesidir) ise bileşiğin rengi sarı-yeşildir. 580–595 nm'de sarı rengi absorbe edilmesiyle koyu-mavi renk'e sebep olur. Hipsokromik kayma, dalgaboyu'nun küçülmesi nedeniyle rengin koyulaşması olarak bilinirken, batokromik kayma dalgaboyu'nun büyümesi ile absorpsiyon bandına renginin daha da koyulaşması anlamına gelir. Böylece yeşilden kırmızıya, menekşe rengine, koyu maviye ve sonuç olarak yeşile renk daha koyulaşır (Nesmeyanov, et al., 1977).

Çizelge 1.1 Cismin beyaz ışıktan absorpladığı ışığın dalgaboyu ile cismin görünen rengi.

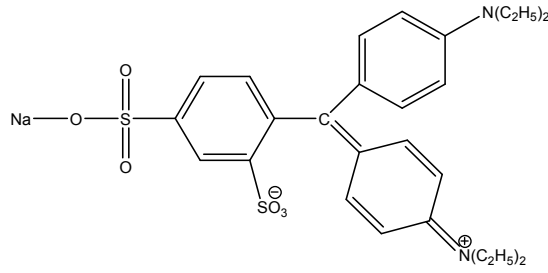
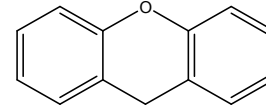
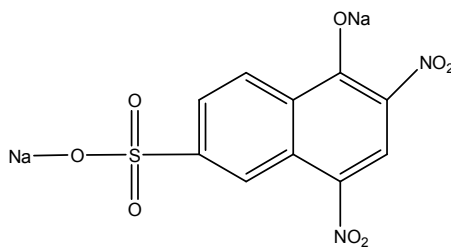
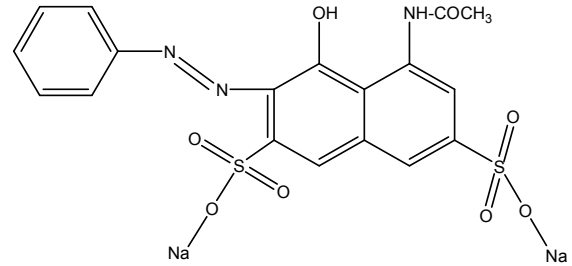
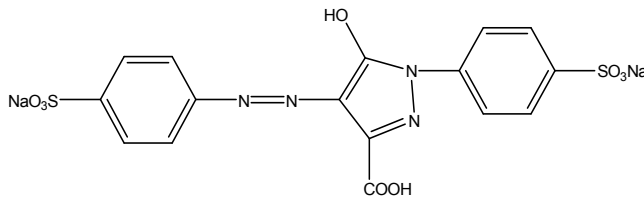
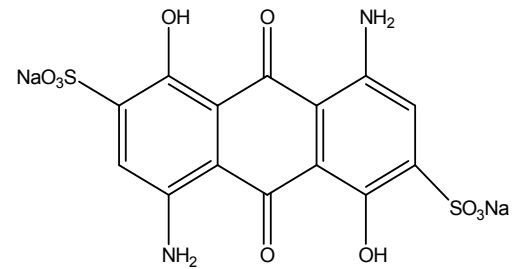
<i>Absorplanan ışığın Dalgaboyu (nm)</i>	<i>Absorplanan Renk</i>	<i>Cismin Rengi</i>
430-435 nm	Mor	Yeşilimsi sarı
435-480 nm	Mavi	Sarı
480-490 nm	Yeşilimsi mavi	Turuncu
490-500 nm	Mavimsi yeşil	Kırmızı
500-560 nm	Yeşil	Magenta
560-580 nm	Sarımsı yeşil	Mor
580-595 nm	Sarı	Mavi
595-605 nm	Turuncu	Yeşilimsi mavi
605-750 nm	Kırmızı	Mavimsi yeşil ve yeşil

1.2 Boyar maddelerin sınıflandırılması

Konjuge organik boya molekülleri bir çok teknolojik uygulamalar için elektronik olaylara ve fotonik özelliklere sahip olan önemli materyallerdir (Sheats, et al., 1999). Organik boya molekülleri, dalgaboyu ayarlanabilirlikleri, yüksek kuantum etkisi (kuantum verimi; gelen foton sayısı/çıkan foton sayısı) ve geniş dalgaboyu aralığı gibi özelliklere sahip olduklarından dolayı lazer kazancı açısından önemlidir (Drexhage, 1973). Bu organik boya molekülleri arasındaki en geniş grup ise azo boyar molekülleridir. Boyar maddeleri yapısal olarak sınıflandırırken, molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi, molekülün kromofor kısmı da dikkate alınabilir. Boyar maddelerin sentezi ve pratik uygulamaları göz önüne alınarak da bir kimyasal sınıflandırma yapılabilir (Başer vd., 1990).



Şekil 1.1 Boyar maddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması.

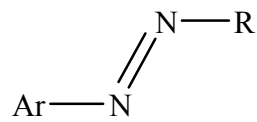
***Ksilen Mavisi******Lissamin Rhodamine B******Naftol Sarısı******Cloth Kırmızısı 2B******Tartrazin******Solway Mavisi B***

1.3 Azo boyar maddeler

19. yüzyılda boya üzerine yapılan araştırmaların en önemli sonucu anilin esaslı boyar maddelerin bulunması olmuştur. Bu ilk keşifleri izleyen yıllarda, boyar maddelerin üretiminde gelişmeler yaşanmıştır. Anilin boya, ünlü bir Alman kimyacı olan Prof. August Wilhelm Hoffmann'ın öğrencisi William Henry Perkin tarafından Londra'da, kimya bölümünün laboratuvarında raslantı sonucu keşfedilmiştir. 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 diazonuyum bileşiklerini keşfetmiştir. Bu maddenin işlemde 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).

Organik boyar maddeler boyama metotlarına göre sınıflara ayrıldıkları gibi kimyasal yapılarına göre de sınıflara ayrılırlar. Bu sınıflandırmanın başında azo boyar maddeler gelir; zira azo boyar maddelerin sayıları bakımından diğer bütün sınıflardaki boyar maddelerin sayıları toplamına ulaşmaktadır. Azo boyar maddeleri sınıfı en büyük organik boyar madde sınıfıdır. Bunların yapılarında 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, naftalen ve türevleri) veya heterosiklik halka, diğeri ise enolleşebilen alifatik zincire bağlı bir grup olabilir. Bu nedenle molekülden en az bir aril grubu bulunur. Azo-boyar maddelerini genel olarak aşağıdaki Şekil 1.2’deki gibi gösterilebilir. Azo grubunun sayısına göre mono, bis, tris, tetrakis azo boyarları olarak adlandırılırlar (Ertan, et al.,1995,2000) (Başer vd., 1990).

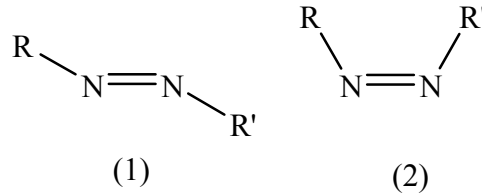


R; Aril, heteroaril veya enolleşebilen alkildir.

Şekil 1.2 Azo boyar molekülün yapısı.

Şekil 1.3’den görüldüğü gibi, azo boyar moleküllerin iki tür konformeri bulunmaktadır. Bu formlar *cis* ve *trans* formlarıdır. *Trans* izomerin yanı sıra *cis* izomeri de izole edilebilir. Çoğunlukla *cis* formundan (2) daha kararlı olan *trans* formunda (1) bulunurlar. Bunun nedeni, yine bileşiğin eşdüzlem yapısının rezonans kararlılığından kaynaklanır. *Cis* azobenzen, azobenzenin ışığa tutulması sonucunda elde edilmiştir. *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 absorpsiyon katsayısına sahiptir. 405

nm ve 436 nm dalgaboyunda ışığa tutulduğunda dengede sırasıyla %12 ve %14 oranında *trans* izomeri gözlenmektedir.



Şekil 1.3 Azo boyar molekülün konformerleri (1) *Trans* formu, (2) *Cis* formu.

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 yapılması yanında, başlangıç maddelerinin sınırsız olarak değiştirilebilmesi ve ucuz olması çok sayıda azo boyar maddelerinin elde edilmesini mümkün kılar (Başer vd.,1990). Ek olarak, boyama güçlerinin yüksek olması, çok geniş renk aralığını kapsamaları ve iyi haslık özelliklerine sahip oldukları bilinir (Zollinger, 1991).

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

Azo boyaları, doğal ve her lifli yapıyı renklendirmek için çok fazla derecede tekstil de kullanılmayan, ancak maddelerin ve çözücüleri renklendirmek amacıyla kullanılabilen keşfedilmiştir. Böyle boyaların büyük kısmı temel olarak azo kromoforuna sahip arilazonaftollerin türevleridir. Azo bileşikleri ticari olarak tercih edilen bileşikler arasında en geniş boya grubunu oluşturur (Liu, et al.,1990). Genellikle, azo boyalarını suda çözünebilir duruma getirebilmek için sülfonik ve karboksilik asit grupları bulunur (Boyd, 1961).

Boyar maddeler kimyasal yapılarına göre sınıflandırıldıklarında (Şekil 1.1) en geniş grup azo boyar maddelerdir. Kükürt boyar maddeleri dışında, diğer tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyar maddelerin yapısında azo grubuna rastlanır.

Azo boyar maddeler, en yaygın boya sınıfı olan antrokinon boyalarından daha yüksek şiddette boyama gücüne ve sentezlenebilirlik özelliğine sahiptirler. Diğer

taraftan, azo boyar maddelerinin uygun ara ürünlerden elde edilebilme kolaylıkları onların her kullanımında tercih edilen bir grup olmalarını sağlamıştır (Gordon, et al., 1983).

En basit azo bileşiği olan azobenzen bir kromogendir. Bir azo bileşiğin boyar madde karakterini alması için azo benzende bulunan kromofordan başka; amino, okzo veya substitue amino grup ve oksijen grupları gibi okzokrom grupları da konjuge bir konumda içermesi gerekir.

Azo bileşiklerinde birçok molekül *trans* form için düzlem yapıdadır. Alifatik bileşiklerin bağ uzunluğu 1,22 Å-1,25 Å arasındadır. Basit aromatik bileşiklerin veya karbonil gruplarıyla konjugasyon yapmış bileşiklerin $-N=N-$ bağlarının uzunluğu ise 1,24 Å-1,26 Å arasındadır. Bu durum aromatik bileşikteki bazı rezonanslara işaret eder. Yani aromatik azo bileşikleri rezonans kararlılığa sahiptir. Bunun nedeni; konjugasyon sonucu *trans* azobenzendeki C-N bağının kırılmasıdır ve değeri 1,47 Å-1,41 Å arasındadır.

Heterosiklik diazo bileşenli azo boyalar sentetik baskılarda kırmızıdan yeşilimsi-maviye kadar olan bölgede parlak ve güçlü renk tonları üretmek için geniş ölçüde incelenmiş ve bu sonuçlarda kullanılan azobenzen boyalarla yer değiştiren ticari ürünlerin gelişmesine sebep olmuştur (Townes, 1999).

İlk kez renk boyaları olarak kullanılan azobenzen molekülleri birçok araştırmacı grup tarafından geniş çapta çalışılmaktadır. Rau, fotokimyasal özelliklerine dayanarak azobenzenleri üç ana grupta sınıflandırmıştır (Rau, 1990). Birinci gruptan olan substituentsiz azobenzenler “azobenzen” olarak isimlendirilir ve $\pi-\pi^*$ ve de $n-\pi^*$ geçişlerinden dolayı her biri iki bandı olan olası iki izomere sahip olduğundan 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 (Rau, 1990). Son olarak, elektron-donor ve elektron-akseptör grupları doğuran substituentli azobenzenler “pseudostilbene” olarak bilinen üçüncü sınıfa aittirler. Bu sınıfta $\pi-\pi^*$ ve $n-\pi^*$ bantları enerji ölçütüne çevirilir (azobenzen sınıfına oranla) ve üst üste örtüşür (Rau, 1990).

Aromatik azo bileşiklerinin asit-baz özellikleri konjuge asit bazların oluşmasıyla renkte bir değişikliği yol açtığından dolayı azo boyalar için çok önemlidir. Uygulamada tekstil ürünlerini boyamanın yanı sıra indikatör olarak da kullanılır (Marcandallı, et al., 1990).

Azo bileşiklerin bir başka özelliği ilave olarak metallere kompleksleri bulunmasıdır. Monoazo bileşiklerinin metal kompleksleri çoğunlukla protein ve poliamid liflerin boyanması için üç değerlikli krom ve kobalt kompleksleri olarak yararlıdır. Metal kompleksleri olarak da yararlıdır. Metal kompleks boyalar tekstillerin renklendirilmesine ek olarak, boyalarda, yazıcı ve elle yazmak için kullanılan mürekkeplerde ve tahtaların boyanmasında boya inceltici madde olarak kullanılmaktadır. Öte yandan, azo boyaları metal iyonlarının kompleksometrik titrasyonlarında da kullanılır (Zollinger, 1991).

Azo boyar maddelerinin tıp alanında önemli kullanımları da mevcuttur. Tıpta kullanımı olan önemli iki azo boyası “Congo red” ve “Evans blue”dur. Evans blue kan hacmi ölçümü için teşhis edici bir yardımcı olarak kullanılırken, Congo red karaciğer ve böbrekteki amyloid büyüklükleri saptamak için kullanılır (Bair, 1995). Heterosiklik temelli azo boyaları, yalnızca poliester tekstiller için boya olarak değil, aynı zamanda fotodinamik terapi, laserler, fonksiyonel boya uygulamaları gibi tekstil’de kullanımı olmayan bazı uygulamalarda da yararlanılması bakımından da önemlidir (Stenberg, et al., 1990) (Gregory, 1990) (Hallas, et al., 1997) (Gordon, et al., 1990) (Gregory, 1994) (Singh, et al., 2002).

Bazı yayınlarda azo bileşiklerden sözü edilen bu yararlı kullanımlarının aksine sağlık açısından zararlı olduğu ifade edilmektedir. Nispeten, basit azo benzenlerin genetik toksikoloji değerlendirmeleri üzerine yapılmış bilimsel literatür çalışmasından 4-nitroazo benzen ve 3-metoksi-4-nitroazobenzen gibi hidrofobik (su sevmeyen) monoazobenzenlerin güçlü mutajenler olduğu bilinmektedir (Hashimoto, et al., 1977). Uluslararası kanser enstitüsü tarafından yürütülen bir çalışma da, fareye ağızdan verilen azobenzenin kanserojen etki yarattığı belirtilmiştir (National Cancer Institute, No. NIH79-1710, 1979). Fareler üzerindeki belli başlı uygulamalarda farelerde karaciğer tümörlerinin gözlenmesi ve pek çok türde kanserojenik etkisinden dolayı, o-

aminoazotoluenin insan sağlığı açısından önemli bir risk oluşturduğu ifade edilmektedir (Longstaff, 1983).

Bazı renklendiricilerden, çeşitli polimerleşme reaksiyonları yoluyla fonksiyonel polimerler için monomer olarak yararlanabileceğinden dolayı bifonksiyonel renklendiricilerin tasarlanması ve sentezlenmesi son yıllarda önemli ölçüde dikkat çekmektedir (Moylan, et al. ,1993) (Hendrickx, et al., 1998). Polimer sentezi, azo bileşikleri önemli kılan uygulama alanlarından biridir. Aromatik azo gruplarını içeren polimerlerin tasarlanması ve sentezlenmesi, birkaç araştırma alanında önemli bir yer tutar (Hashim, et al., 1996) (Xie, et al., 1993). Yüksek konjuge azo benzen grupları etkili *lineer olmayan optik (NLO) kromoforlar* olarak davranabilirler. NLO azo polimerlerinin bir türü geçen on yılda keşfedilmiştir (Hashim, et al., 1996) (Xie, et al., 1993) (Marks, et al., 1995) (Burland, et al., 1994). Azo polimerler çeşitli fotonik uygulamalarda kullanımları mümkün olduğundan dolayı önemlidirler (Kumar, 1993). Son zamanlarda, pek çok önemli çalışma azo bileşiklerin mükemmel optik hafıza ve fotoelektrik özelliklere sahip olduğunu göstermiştir (Lıu, 1990) (Moylan, et al., 1993). Azo bileşiklerinden boya ve analitik maddeler olarak yararlanılmasının yanı sıra bu boyalarda optik bilgi depolamak için materyal olarak da yararlanılır (Russ, et al., 1994) (Peng, et al., 1998). Bu bileşikler mekanistik ve sentetik organik kimyanın gelişiminde önemli bir rol oynamaktadır (Little, et al., 1978) (Hashim, et al., 1996) (Burland, et al., 1994) (Hendricx, et al., 1998) (Russ, et al., 1994).

Aryl(heteroaryl)-azo boyalar üzerindeki yeni ilgi harmonik türler meydana getirme ve optik anahtarlama gibi uygulamalarda organik *ikinci-nesil NLO (Doğrusal Olmayan Optik)* materyalleri bulmak için çaba harcanmasıyla belirdi. Azo boyalar özellikle ilgilenilen moleküllerdir. Çünkü, donör ve akseptör gruplarla hazırlanabilirler ve aynı zamanda düz (planar) olmayan stilben ve diğer sistemlere karşın azo köprüsünün planarlığı daha büyük π elektron iletme etkilerine katkıda bulunur ve daha yüksek optik aktiviteye yol açar (Townes, 1999) (Shulz-Ekloff, et al., 2002) (Yesodha, et al., 2004) (Astrand, et al., 2000).

Organik bileşiklerin soğurma ve floresans özellikleri üzerinde çözelti etkisi ciddi bir araştırma konusudur (Reichardt, 1991). Çözelti fazındaki organik bir boyada titreşim enerjisinin yeniden yayılması ve durulması sırasında oluşan reaksiyonları

anlamaya yönelik birçok çalışma vardır. Optiksel uyarılma yoluyla, titreşim sırasındaki fazla enerji molekül içinde oluşur. Bu oluşan enerji kimyasal reaksiyonun yönünü ve oranını etkiler. Bu durum, gaz ve çözelti fazları arasındaki reaktivitenin önemli farkına sebep olur, çünkü çözelti oluşan bir fazlalık enerji alan bir ısı alıcı olarak çalışır (Bayrakçeken, et al., 2005). Son yıllarda, aril azo boyar maddelerin solvatokromizm çalışmaları çeşitli çözümlerde yapılmıştır (Hutchings, et al., 2000). Azo boyar maddelerin absorpsiyon spektrumu üzerine çözücü etkisi yoğun olarak çalışılmaktadır.

1.4 Amaç

Bir önceki bölümde anlatılan nedenlerden dolayı azo boyar moleküller oldukça ilginç, incelemeye değer olan moleküller olmasının yanı sıra renk veren maddeler olması nedeniyle absorpsiyon spektrumu üzerine çalışmalar değer görmüştür. Bu sebeplerden dolayı, bu tezde Şekil 5.1 gösterilen 10 mono azo boyar bileşiğin 21 (Su (H_2O), DMSO (Dimetil sülfoksit, C_6H_6OS), Gliserol ($C_3H_8O_3$), DMF (N,N-Dimetil formamid, C_3H_7NO), Metanol (CH_4O), Etanol (C_2H_6O), Aseton (C_3H_6O), 2-Propanol (C_3H_8O), İso-butanol (2-metil-1-propanol) ($C_4H_{10}O$), 1-Butanol ($C_4H_{10}O$), THF (Tetrahidrofur, C_4H_8O), Butil Asetat ($C_6H_{12}O_2$), Etil asetat ($C_4H_8O_2$), Kloroform ($CHCl_3$), Toluen (C_7H_8), Benzen (C_6H_6), Karbontetraklorürü (CCl_4), 1,4-Dioksan ($C_4H_8O_2$), Sikloheksan (C_6H_{14}), n-Hekzan (C_6H_{14}), n-Pentan (C_5H_{12})) farklı çözücü kullanarak soğurma spektrumlarındaki solvatokromik özellikleri incelenmiştir. Bu inceleme sırasında istatistiksel bir yöntem çoklu lineer regresyon analiz ve dielektrik sabiti, kırılma indisi, Kamlet-Taft parametreleri olan hidrojen bağ akseptör ve hidrojen bağ donör çözücü parametreleri kullanılarak azo boyar maddelerde bulunan kromofor (-N=N-) köprüsünden kaynaklanan elektronik geçişler incelenmiştir. Çözücü-çözünen etkileşimleri ya gazların kinetik teorisi ile ya da katı hal teorileri ile açıklanmaya çalışılmıştır. Ancak bu tür davranışlar bu iki teoriyle açıklanamamakla birlikte çözücü-çözünen etkileşimleri açık bir sorudur. Bu tezde çoklu lineer regresyon analizi ile çözücü-çözünen etkileşimlerinin elektronik spektroskopisi üzerine etkisi tartışılmıştır. Çözücü-çözünen etkileşimlerinin elektronik spektruma etkisi ile çoklu lineer regresyon analizi ile incelenmiştir (Reichardt, 2005).

Ek olarak, bir tarafı elektron çeken ve diğer tarafında elektron iten substituent olan azo boyar maddeler lineer olmayan optik materyaller alanlarında ilgilenilen “push-pull” moleküller olarak adlandırılan moleküllerin örneklerindedir (Kim, et al., 2000) (Kim, et al., 2001). Bu tür moleküllerde $n-\pi^*$ elektronik geçişi moleküllerin “push-pull” molekül özelliği arttıkça gözlenebilir. Bu sebeple incelenen 10 azo boyar maddelerin “push-pull” molekül karakterli olup olmadığı substituentleri göz önüne alınarak kıyaslanmıştır.

2.MOLEKÜLLERDE ABSORBSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Mor ötesi ışınması, dalgaboyu 10–400 nm olan ışımadır ve elektromanyetik spektrumda X-ışınları ve görünür bölge arasında bulunur. 10–200 nm bölgesine uzak mor ötesi ve 200–400 nm bölgesi mor ötesi (veya yakın mor ötesi) denir; 400–800 nm bölgesi görünür bölgedir (Erdik, 1998).

Ultraviyole ve görünür alan moleküler absorbsiyon spektroskopisi, yapı tayininde, kalitatif ve kantitatif analizinde kullanılan bir metottur. Aslında metot değil, metotlar topluluğudur (Gündüz, 2004).

Ultraviyole ve görünür alan spektroskopisine *elektronik spektroskopi* de denir. Çünkü bu metot veya metotlar topluluğu maddede bulunan elektronlarla ilgilidir. Moleküler absorbsiyon spektroskopisinde *molar absorbtiviteler* çok önemlidir. Bunlar sıfırdan 200000'e kadar değişebilir. Molar absorbsivite ϵ gösterilir. Belirli bir pik için, ϵ 'nın büyüklüğü ilgili türün yakalanma etki tesir kesitini ve enerji absorblayan geçişin gerçekleşme olasılığına bağlıdır (Skoog, et al., 1998). ϵ ile bu değişkenler arasındaki ilişki;

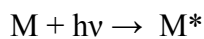
$$\epsilon = 8,7 \times 10^{19} \text{ P.A olarak gösterilmiştir.}$$

Burada P; geçiş olasılığı ve A; hedef bölgesinin cm^2 cinsinden kesit alanıdır (Braude, 1950). Organik moleküllerin hedef yüzey kesiti genel olarak 10^{-15} kadardır. P geçiş ihtimali, 0–1 arasında değişir.

Kuantum mekaniğine göre, müsaade edilen P değerleri 0,1–1 arasında bulunur. P değeri 0,1–1 olan moleküllerin absorbsiyon katsayıları 10^4 – 10^5 arasında değişir. Molar absorbtiviteleri 10^3 den küçük olan moleküllere, düşük şiddetli moleküller denir. Bunlar yasaklanmış denen geçişlerde meydana gelir. Böyle moleküllerin geçiş olasılık katsayıları 0,01'den küçüktür.

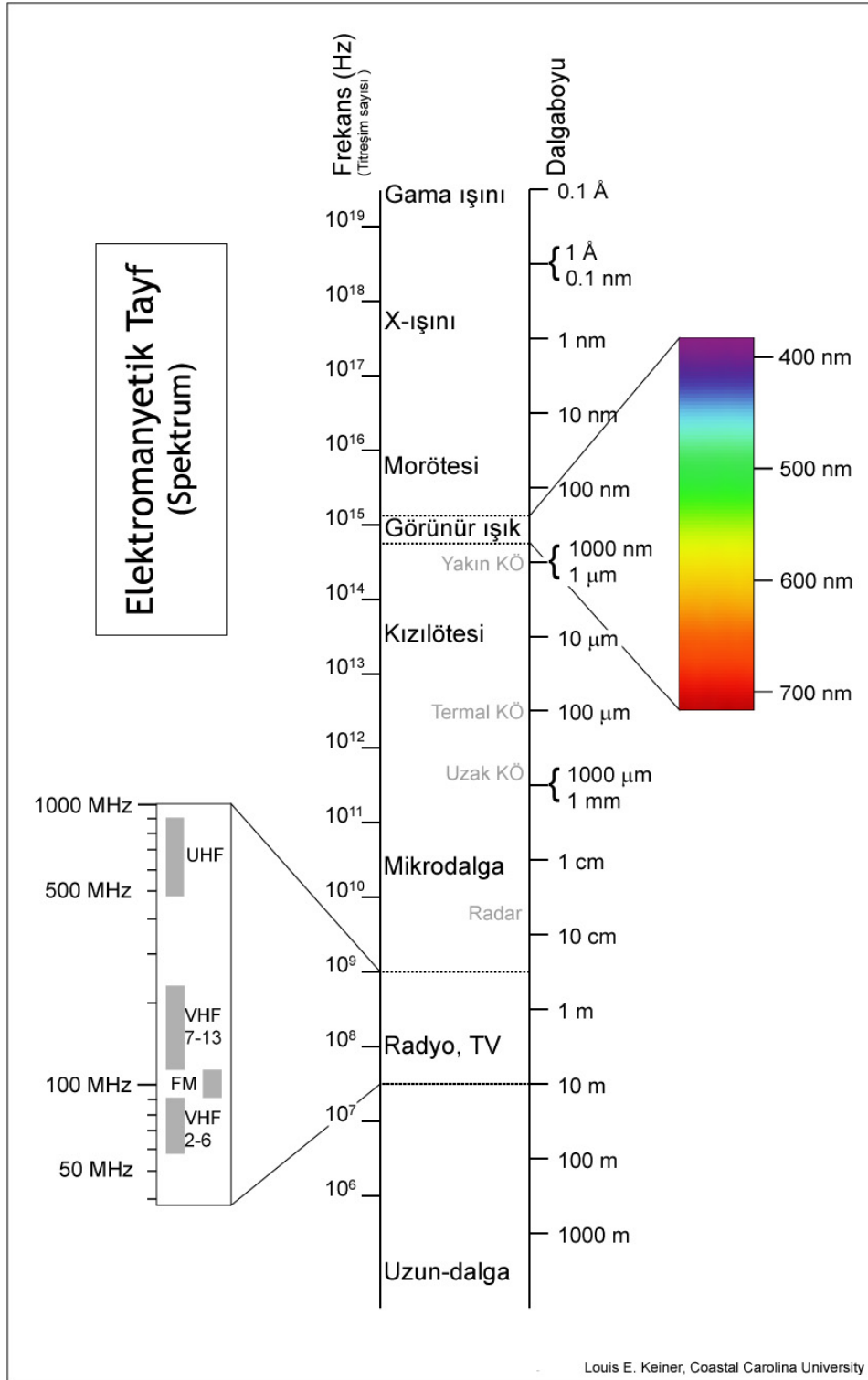
2.1 Absorsiyon Yapan Türler (Tanecikler)

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 kadar kalır ve absorbladığı ışın enerjisini, ortama vererek eski haline döner. Bir türün absorpladığı enerjiyi ortama vererek eski haline dönmesi olayına *relaksasyon (rahatlama)* denir. *Relaksasyon olayı*, absorbsiyon yapan türün parçalanmasıyla da sonuçlanabilir. Buna *fotokimyasal reaksiyon* denir. Uyarılan tür, bunlardan başka floresans ışınları veya fosforesans ışınlarını yayarak da, eski haline ve temel haline dönebilir. Uyarılmış taneciklerin (M^*) ömrü çok kısa olduğu için, herhangi bir andaki konsantrasyonu ihmal edilecek kadar azdır.

Bir maddenin üzerine gelen ışığı absorplaması, bağ elektronları üzerinden gerçekleşir. Bu nedenle her absorbsiyon piki, üzerinde çalışılan maddenin kimyasal bir bağını temsil eder. Buna göre moleküler absorbsiyon spektroskopisi, maddede bulunan fonksiyonel grupları tespit etmede kullanılır. Bütün bunların da ötesinde, ultraviyole ve görünür alan spektroskopisi yardımıyla absorbsiyon yapan maddeler kantitatif olarak tayin edilebilir (Skoog, et al., 1993) (Gündüz, 2004).



Şekil 2.1 Elektromanyetik spektrum.

2.2 Elektronik Geçişler

Elektronik geçişler, üç temel gruba ayrılırlar. Bunlar :

1. σ , π ve n elektronları geçişi,
2. d ve f elektronları geçişi,
3. Yük aktarma kompleksleri elektronları geçişi,

dir.

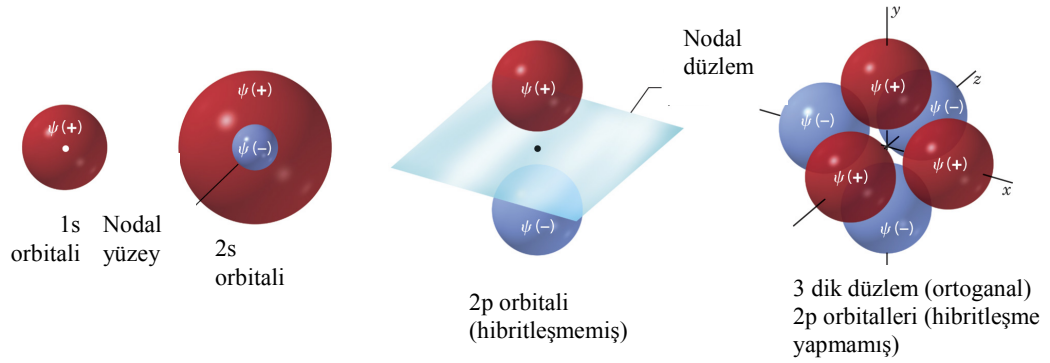
σ , π ve n geçişleri daha çok organik bileşiklerde görülür. Böyle geçişler *moleküler orbital teorisine* göre açıklanır. Moleküler orbital teorisi, atomik orbitallerin kabulü üzerine kurulmuştur. Aşağıdaki kısımda atomik orbitaller ve moleküler orbitaller hakkında kısa bilgiler verilmiştir (Gündüz, 2004).

2.3 Atomik Orbitaller

Schrödinger'in 1926'daki önerisinden kısa bir süre sonra, elektronun dalga fonksiyonu için tam bir fiziksel açıklama, kuantum mekaniğinin ilk uygulayıcıları tarafından gerçekleştirildi. Birkaç ay sonra Max Born ψ 'nin karesine tam bir fiziksel anlam verebileceğini belirtti. Born'a göre belirli bir yer (x,y,z) için ψ^2 , elektronun uzayda o yerde *bulunma olasılığını* belirtir. Eğer ψ^2 uzayın bir birim hacminde büyükse, elektronun o hacimde bulunma olasılığı yüksektir. Buna elektron olasılık yoğunluğu büyük denir. Eğer uzayın başka bir birim hacmi için ψ^2 küçükse, elektronun orada bulunma olasılığı düşüktür¹. Üç boyutta ψ^2 'nin çizimleri, atomik yapı modelleri olarak kullandığımız s, p ve d atomik orbitallerinin bildiğimiz şekillerini oluşturur (Hart, et al., çeviri editörü: Tahsin Uyar, 2005) (Solomon, 2003) (Bransden, 1999).

Bir orbital uzayın herhangi bir bölgesinde bir elektronun bulunma olasılığı fazla olduğu yerlerde olabilir. Şekil 2.3'te s ve p orbitallerinin şekilleri gösterilmiştir. Çekirdekten çok fazla uzaklıklarda bir elektronun bulunma olasılığı çok az da olsa vardır. Bir orbitali göstermek için kullandığımız tipik hacimler, elektronun bulunma olasılığının %90-95'ini içeren hacimlerdi (Solomon, 2003). Tüm s orbitalleri küreseldir (Şekil 2.2). 2s orbitalleri $\psi=0$ olan bir düğüm yüzeyi içerirler. 2s orbitalinin en iç kısmında ψ_{2s} negatiftir (Solomon, 2003).

¹ Bütün uzayda ψ^2 'nin integrali 1'e eşit olmalıdır. Bu, bütün uzayda bir elektronun bulunma olasılığının %100 olduğu anlamına gelir.

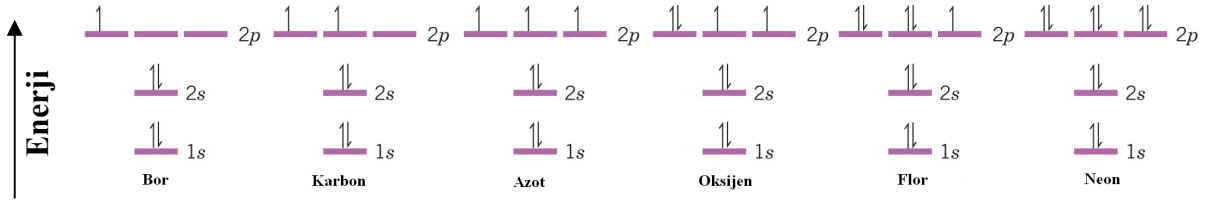


Şekil 2.2 s ve p orbitallerinin şekilleri.

2p orbitalleri birbirlerine neredeyse değecek küreler (ya da lobe, halter) şeklindedir. 2p dalga fonksiyonunun ψ , 2p faz işareti bir kürede pozitif, diğerinden negatiftir. 1p orbitalinin iki kürenin bir düğüm düzlemi ayırır ve 3p orbitali, eksenleri birbirine dik olacak şekilde uzayda yerleşmiştir (Solomon, 2003). Dalga fonksiyonunun işaretinin elektrik yüküyle herhangi bir biçimde ilişkisi yoktur. ψ ile ilgili (+) ve (-) işaretleri dalga fonksiyonunun uzayın o bölgesindeki aritmetik işaretleridir. Bu (+) ve (-) işaretleri elektronun bulunma olasılığının çok ya da az olduğunu göstermez. Bir elektronun bulunma olasılığı ψ^2 'dir ve ψ^2 her zaman pozitifdir. Bu nedenle, elektronun 1p orbitalinin (-) küresinde bulunma olasılığı (+) küresindekiyle aynıdır (Solomon, 2003).

Bir orbitalin düğüm sayısı ile enerjisi arasında bir ilişki vardır. Düğüm sayısı arttıkça enerji artar. Örneğin, 2s ve 2p orbitallerinin her birinin bir düğümü vardır ve enerjileri düğümü olmayan 1s orbitalinden yüksektir.

Düşük enerjili orbitallerin bağıl enerjileri şu sırayı izler: pozitif yüklü çekirdeğe en yakın oldukları için 1s orbitallerinin elektronlarının enerjileri düşüktür. Bunu izleyen en düşük enerjili elektronlar 2s orbitalindedir 2p orbitallerinin elektronları, birbirleriyle eşit, ancak 1s ve 2s'den yüksek enerjiye sahiptir (Hart, et al., çeviri editörü: Tahsin Uyar, 2005). Bağıl enerjileri periyodik çizelgenin ilk iki sırasındaki herhangi bir atomun dizilimini belirlemede kullanılabilir. Bu amaç için sadece birkaç basit kurala vardır.



Şekil 2.3 Bazı ikinci sıra elementlerinin elektron dizilişleri.

- **Aufbau kuralı:** Orbitaler en düşük enerjiliden başlayarak doldurulur.
- **Pauli dışarlama kuralı:** Her bir orbitale elektron spinleri eşleşmiş en fazla iki elektron yerleşebilir. Elektron kendi eksenini etrafında döner. Bir elektron iki dönme yönünden sadece birini seçmek zorundadır. Bu yönleri genellikle \uparrow ya da \downarrow şeklindeki oklarla gösteririz. Bu nedenle spinleri eşleşmiş iki elektron $\uparrow\downarrow$ ile gösterilir. Eşleşmemiş elektronlar aynı orbitalde bulunmazlar ve bunlar $\uparrow\uparrow$ (ya da $\downarrow\downarrow$) şeklinde gösterilirler. Bir elektron aynı kuantum sayılarına sahip orbitallerde bulunamaz.
- **Hund kuralları:** Üç p orbitali gibi eşit enerjili orbitallerin her birine, spini eşleşmemiş bir elektronu, her bir dejenere orbitalde bir elektron olacak şekilde yerleştiririz. Sonra, her bir dejenere orbitale spinleri eşleşecek şekilde ikinci birer elektron yerleştirmeye başlarız (Zengin vd., 1998) (Hart, et al., çeviri editörü: Tahsin Uyar, 2005) (Solomon, 2003) (Bransden, 1999).

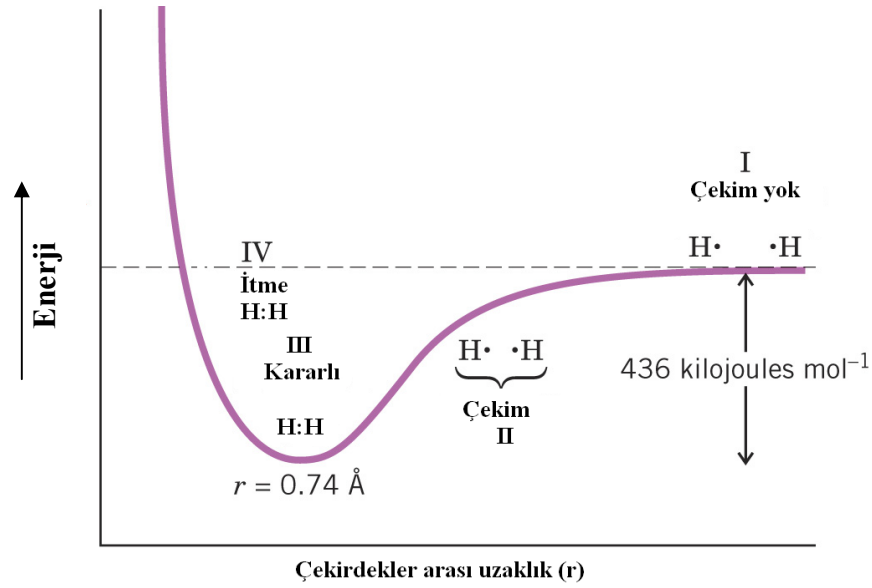
2.4 Moleküler Orbitaler

Atomik orbitallerin en büyük yararı, atomların molekülleri oluşturmak için nasıl bir araya geldiklerinin anlaşılması amacıyla atomik orbitallerin model olarak kullanılmasıdır. Kovalent bağların incelenmesi temeldir. İki hidrojen atomu bir hidrojen molekülü oluşturmak için bir araya gelirse kovalent bağ oluşur. Bu H-H bağının oluşumunun açıklanmasının, daha karmaşık moleküllerin bağlarının açıklanmasıyla aynı ya da en azından benzerdir.

Zıt spinli elektronları olan iki hidrojen atomu birbirine yaklaştırıldığında toplam enerjilerinin nasıl değiştiği Şekil 2.4 görülmektedir.

Hidrojen atomları birbirlerinden oldukça uzakta (I) iken toplam enerjileri iki ayrı hidrojen atomunun enerjisidir. Hidrojen atomları birbirlerine yaklaştıkça (II), her birinin çekirdeği diğerinin elektronunu çeker. Bu çekim iki çekirdek (ya da iki elektron) arasındaki itme kuvvetinden fazladır ve bu çekim sonucunda, *toplam sistem enerjisi azalır*. İki çekirdek 0,74 Å, hidrojen molekülü için bağ uzunluğudur. Eğer çekirdekler birbirlerine daha da yaklaşırsa (IV), pozitif yüklü iki çekirdeğin itmesi fazlalaşır ve sistem enerjisi artar.

Bu basit bağ modelinde elektronlar hareketli olduğu dikkate alınmaz. Buna rağmen, elektronlar bağ civarında hareketlidirler. **Heisenberg belirsizlik kuramına** göre, bir elektronun yerini ve çizgisel momentumu aynı anda bilinmez (Haken, 2004).



Şekil 2.4 Çekirdekler arası uzaklığın hidrojen molekülünün potansiyel enerjisine etkisi.

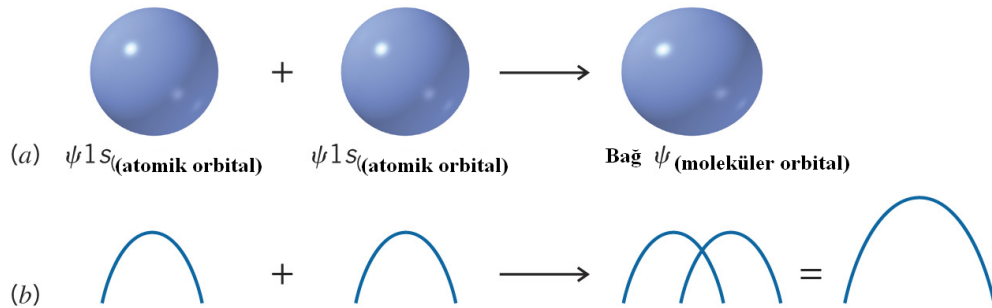
Orbitallere dayanan bir model kullanarak, elektronu belli yerlerde bulunma olasılığı (ψ^2) ile tanımlanır. Elektronun konumu kesin olarak, belirlenemediği için elektronun bu şekilde ele alınması belirsizlik kuramına ters düşmez. Böylelikle sadece elektron yoğunluğu olasılığının büyük ya da küçük olduğunu belirlenmiş olur (Haken, 2004).

İki hidrojen atomu bir hidrojen molekülü oluşturmak için bir araya geldiğinde, hidrojen atomları birbirlerine yaklaştıkça 1s orbitalleri (ψ_{1s}) örtüşmeye başlar. Atomlar birbirlerine yaklaştıkça, atomik orbitaller (AO'ler), moleküler orbitalleri (MO'ler)

oluşturuncaya kadar orbital örtüşmesi artar. Oluşan moleküler orbitaller her iki çekirdeği ve etraflarında dönen elektronları kapsar. Elektronlar sadece bir çekirdeğin çevresinde ya da sadece bir atomik orbitalde değildir. Atomik orbitaller gibi moleküler orbitaller de spini eşleşmiş iki elektron içerebilir (Haken, 2004) (Solomon, 2003).

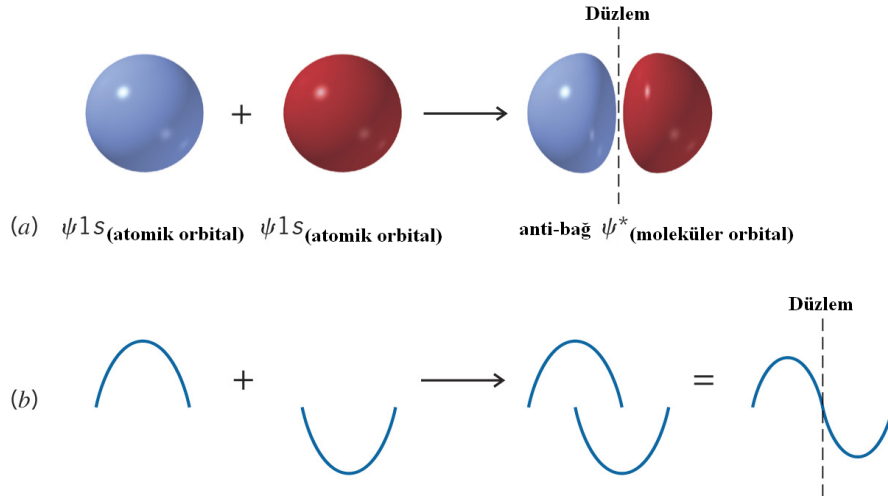
Atomik orbitaller moleküler orbitalleri oluşturmak için bir araya geldiklerinde, oluşan moleküler orbital sayısı bunları oluşturan atomik orbitallerin sayısına eşittir. Bu nedenle, hidrojen molekülü oluşumunda, iki atomik orbitalden iki moleküler orbital meydana gelir. Dalga fonksiyonları aynı ya da zıt fazda bir araya gelebilirler (Solomon, 2003).

Bağlayıcı moleküler orbital (ψ_{molek}) olan bir moleküler orbital, hidrojen molekülünün en düşük enerjili ya da temel haldeki iki elektronunu içerir. Bu orbital, atomik orbitaller katılmasıyla bir araya gelirler ve bu, *aynı faz işaretli atomik orbitallerin örtüşmesi* anlamına gelir. Bu örtüşme iki çekirdek arasındaki bölgede dalga fonksiyonunun *kuvvetlenmesine* yol açar. Dalga fonksiyonunun kuvvetlenmesi, iki çekirdek arasındaki ψ değerinin büyümesi yanında ψ^2 'nin de büyümesi anlamına gelir. Bunun ötesinde, ψ^2 elektronun uzayın bu bölgesinde bulunma olasılığıdır. Elektron bulunma olasılığı çekirdekler arasındaki bölgede artırılarak bağ oluşumunu sağlamış olur. Bu bölgede elektron yoğunluğu fazla olduğundan çekirdeklerin elektronları çekme kuvvetleri iki çekirdek arasındaki (ve iki elektron arasındaki) itme kuvvetinden büyüktür. Dolayısıyla bu çekici kuvvet, atomları bir arada tutar (Zengin vd., 1998) (Hart, et al., çeviri editörü: Tahsin Uyar, 2005) (Solomon, 2003) (Bransden, 1999).



Şekil 2.5 Aynı faz işaretli iki hidrojen 1s atomik orbitalinin örtüşerek bir bağlayıcı moleküler orbital oluşturması.

Karşıt bağlayıcı moleküler orbital (ψ^*_{molek}) denen ikinci orbital, molekülün temel halindeki elektronları içermez. Bu moleküler orbital Şekil 2.6 'da gösterilen çıkarılma ile oluşur. Burada *zıt fazlı orbitaller örtüştüğü* için dalga fonksiyonları iki çekirdeğin arasındaki bölgede girişim yapar ve bir düğüm oluşturur. Düğümde $\psi=0$ 'dır ve düğümün iki tarafında ψ küçüktür. Bunun sonucunda çekirdekler arası bölgede ψ^2 küçük olur. Eğer karşıt bağlayıcı orbitalde elektronlar bulunursa, bu elektronlar çekirdekler arası bölgeden kaçınırlar. Çekirdekler, elektronlar nedeniyle çok küçük bir kuvvetle birbirini çekerler. İtici kuvvetler (iki çekirdek arasında ve iki elektron arasında) çekici kuvvetlerden daha büyük olur. Karşıt bağlayıcı orbitalde elektronların bulunması, atomları bir araya getirici değil, uzaklaştırıcı etki yapar (Solomon, 2003).

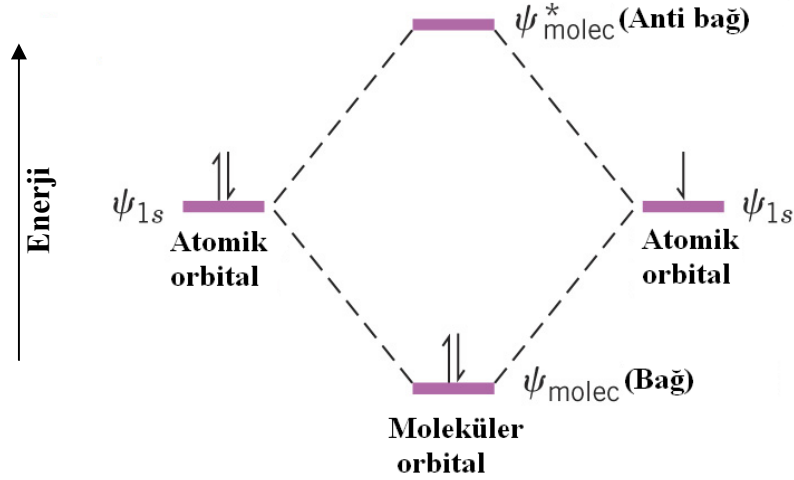


Şekil 2.6 Zıt faz işaretli iki hidrojen 1s atomik orbitalinin örtüşerek bir karşıt bağlayıcı moleküler orbital oluşturması.

Buraya kadar açıklananların matematiksel karşılığı LCAO (atomik orbitallerin doğrusal bileşimi–İng. Linear Combination of Atomic Orbitals) yöntemidir. LCAO yönteminde atomik orbitallerin dalga fonksiyonları, moleküler orbitaller için yeni dalga fonksiyonları oluşturmak için yeni dalga fonksiyonları oluşturmak amacıyla doğrusal şekilde birleştirilir (Solomon, 2003).

Atomik orbitaller gibi moleküler orbitaller de bir elektron için belirli enerji haline karşılık gelir. Hidrojen molekülünün bağlayıcı moleküler orbitalindeki bir elektronun bağıl enerjisinin, ψ_{1s} atomik orbitalindekinden az olduğunu hesaplamalar göstermektedir. Karşıt bağlayıcı moleküler orbitalindeki bir elektronun enerjisinin ψ_{1s}

atomik orbitalindeki enerjisinden epeyce fazla olduğunu da göstermektedir (Solomon, 2003).



Şekil 2.7 Hidrojen molekülü için enerji şeması.

Hidrojen molekülünün moleküler orbitallerinin enerji şeması Şekil 2.7’de gösterilmiştir. Elektronlar moleküler orbitallere atomik orbitallerdekiyle aynı şekilde yerleşmiştir. İki elektron, toplam enerjisi iki atomik orbitalden az olan bağlayıcı moleküler orbitalde (zıt spinli olarak) bulunur. Bu hale hidrojen molekülünün en düşük elektronik hali ya da temel hali denir (Hart, et al., çeviri editörü: Tahsin Uyar, 2005) (Solomon, 2003) (Bransden, 1999).

2.5 Moleküllerde Elektronik Geçişler

Bir molekülde absorpsiyona katkıda bulunan elektronlar;

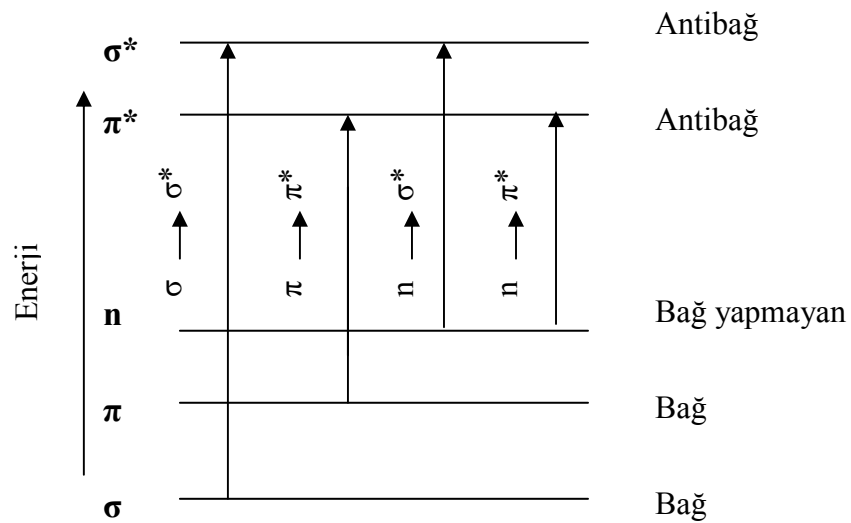
1. Atomlar arası bağ oluşumuna doğrudan katılan ve dolayısıyla birden fazla atomla ilişkili olanlar;
2. Esas olarak oksijen, halojenler, kükürt ve azot gibi atomların çevresinde bulunan ve bağ yapmayan veya ortaklanmamış dış elektronlardır.

Kovalent bağların oluşumu, bağ oluşturan elektronların iki atomun merkezleri etrafındaki alanda, bu merkezler arasındaki itme kuvvetleri en az düzeye indirecek şekilde hareket etmesine bağlı olarak gerçekleşir. Bağ elektronlarınca işgal edilmiş ve sınırı kesin belli olmayan alanlara *Moleküler Orbitaller* denir. Atomik orbitallerin çakışmasından ortaya çıktığı düşünülebilir. İki atomik orbitalin birleştiğinde, ya düşük

enerjili bir bağ molekül orbitali veya 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) (Gündüz, 2004).

Organik moleküllerde tek bağlarla ilgili molekül orbitalleri sigma (σ) orbitalleri olarak gösterilir ve buna karşılık olan elektronlar σ elektronlarıdır. Bir organik moleküldeki çift bağ, iki tür moleküler orbital içerir, bir çift bağ elektronuna karşılık olan sigma (σ) orbitali ve diğer elektron çiftiyle ilgili olan pi (π) moleküler orbitalidir. Pi orbitalleri, atomik p orbitallerinin çakışmasıyla oluşurlar. Bu orbitallere ek olarak, organik bileşiklerin çoğunda bağ yapmayan elektronlar vardır. Bu ortaklanmamış elektronlar n sembolüyle gösterilir (Skoog, et al., 1998) (Pavia, et al., 2001) (Gündüz, 2004).

Bu orbitallerdeki elektronlar ışığı absorbe ettiklerinde 4 tür elektronik geçiş meydana gelir (Şekil 2.8). Bu geçişler $\sigma - \sigma^*$, $n - \sigma^*$, $\pi - \pi^*$ ve $n - \pi^*$ geçişleridir.



Şekil 2.8 Elektronik moleküler enerji seviyeleri.

a) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri

Bir molekülün bir σ bağ orbitalinde yer alan elektron, ışın absorblayarak karşıt gelen antibağ orbitaline (σ^*) uyarılır. Bu durumda molekül, σ, σ^* uyarılmış konumda diye tanımlanır. Diğer elektronik geçişlere göre $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişlerini sağlamak için gerekli enerji oldukça yüksektir.

b) $n \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri

Ortaklanmamış elektron çiftleri içeren doymuş bileşikler (bağ yapmayan elektronlar taşıyanlar), $n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri gösterebilirler. Genelde bu geçişler $\sigma \rightarrow \sigma^*$ tipinden daha az enerji gerektirir ve absorpsiyon piklerinin çoğunun 200 nm'nin altında görüldüğü 150–250 nm aralığındaki bölgede yer alan ışınla sağlanabilirler.

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

Absorpsiyon spektroskopisinin organik bileşiklere uygulamalarının çoğu, n veya π elektronlarının π^* uyarılmış düzeyine geçişine dayanır. Çünkü bu işlemler için gerekli enerjiler, absorpsiyon 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 uyardıma ilişkin piklerin molar absorptiviteleri çoğu kez düşük olup, normal de 10- 100 L cm⁻¹ mol⁻¹ aralığında yer alırlar; buna karşılık $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait değerler olarak normal olarak 1000-10000 arasına rastlar. Bu iki absorpsiyon tipi arasındaki diğer bir karakteristik fark, çözücünün, piklerin dalgaboyu üzerine etkisidir (Skoog, et al., 1998) (Pavia, et al., 2001)(Gündüz, 2004) (Erdik,1998).

2.6 Kromoforlar

Mor tesi işması, her ne kadar bir elektronun temel düzeyden uyarılmış düzeye çıkmasıyla soğuruluyorsa da, soğurulan işmanın dalgaboyu, atomların bağlanma türüyle ilgilidir. Bağların türü, yani oluşma şekli ve enerjisi, temel ve uyarılmış düzeyler 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, gerçekte 200 nm'den daha yüksekte soğurma yapmayan bir fonksiyonlu gruptur. Oksokromlar, alkil grupları ve 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, *hipokromik etki* olarak bilinir.

Moleküler orbital yaklaşımında, π elektronlarının yayılımı, yani yerleşik olmayışı konjugasyonla daha da artar; orbitaller böylece dört (ya da daha fazla) atomik merkezle ilişkili olurlar. Bu yayılımın etkisi, π^* orbitalinin enerji seviyesini düşürmesi ve ona daha az anti bağ karakteri vermesidir. Absorbsiyon maksimumları bunun sonucu olarak daha uzun dalgaboylarına kayarlar (Skoog, et al., 1998) (Gündüz, 2004).

2.7 Moleküllerde Absorbsiyon Spektroskopisini Etkileyen Etkenler

Mor ötesi spektrumlarında soğurma değerlerinin değişmesine neden olan etkenler, spektrumun alındığı koşullara bağlı olan dış etkenler ve molekül yapısına bağlı olan yapısal etkenler olmak üzere iki bölümde toplanabilir. Önemli yapısal etkenler toplanabilirlik kuralı, konjuge olmayan kromoforların etkileşmesi (Transannular etkiler) ve sterik engeller; dış etkenler, sıcaklık ve çözücü etkisi olarak bilinir.

2.7.1 Toplanabilirlik Kuralı

Mor ötesi spektrumları için aşağıdaki önemli iki özellik vardır.

- i) Aynı kromofora sahip moleküller aynı mor ötesi spektrumlarını verirler.
- ii) İki izole kromoforun soğurması birbirinden bağımsızdır ve iki izole kromoforu içeren bir molekülün mor ötesi soğurması, bu kromoforların (veya yalnız bu kromoforları içeren bileşiklerin) mor ötesi soğurmalarının grafik olarak toplanmasına eşittir.

Toplanabilirlik kuralı, bilinmeyen ve çeşitli model bileşiklerin mor ötesi spektrumları verileri yani soğurma dalgaboyları 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).

2.7.2 Konjuge Olmayan Kromoforların Etkileşmesi

Molekül de çift bağı karbonil grubu ve kromoforlar, izole kromoforlar olması durumunda, molekülün mor ötesi spektrum verilerinin, izole çift bağ ve karbonil grubu soğurmalarının mor ötesi grafik toplanması ile elde edilen spektrumun verilerinden farklı olmaması gerekir. Bununla beraber, bazı durumlarda 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 mor ötesi spektrumunu değiştirerek $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ soğurmalarının kırmızıya kaymasına neden olur (Erdik,1998).

2.7.3 Sterik Engeller

Bazı maddeler spektrumlarının beklenenden farklı olduğu görülür. Bunun sebebi molekülün geometrisinden dolayı, moleküler orbitallerin etkileşmesi ve de elektronların etkileşmesi değişir. Bu etkiye *sterik engel etkisi* denir. Sterik engeller 3 ana grupta toplanır (Skoog, et al., 1998) (Gündüz, 2004).

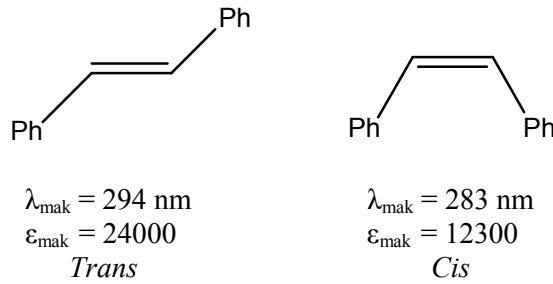
- i) Konformasyonun etkisi
- ii) Geometrik izomerinin etkisi
- iii) Diğer sterik engel etkileri

i) Konformasyonun etkisi

Moleküller kapalı formülleri aynı, ama 3 boyutta farklı geometrik yapıya sahip olabilirler. Bu yapılara incelenen herhangi bir molekülün bu geometrisi farklı her bir yapıya o molekülün *konformasyonu* denir. Bu konformasyonların absorbans spektrumları farklılık gösterir (Erdik,1998).

ii) Geometrik izomerler

Olefinlerde *cis* izomerler için düzlemsel yapıya ulaşma olanağı, substituentlerin sterik etkisinden dolayı *trans* izomerlere göre daha zor olduğu için uyarılma durumu daha kararsızdır ve sonuçta *cis* izomerleri *trans* izomerlerine göre daha düşük dalgaboyunda ve daha düşük şiddette soğurma yaparlar (Erdik,1998).



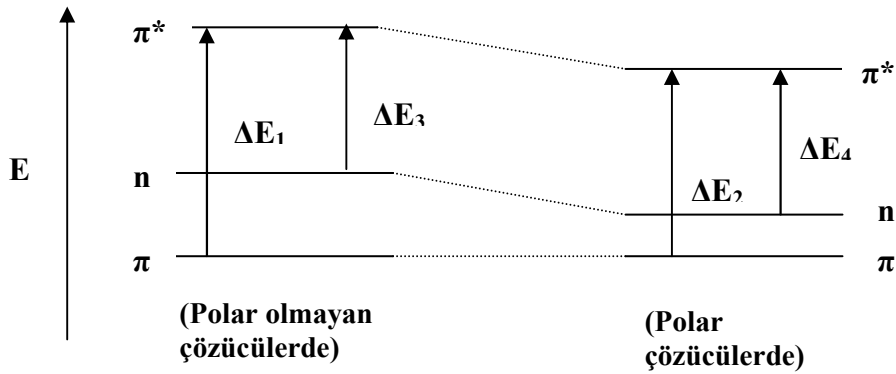
Şekil 2.9 Olefin molekülünün geometrik izomerleri.

iii) Diğer sterik engellik etkileri

Sterik engellik, benzen halkasında substituentlerin o- durumunda çok iyi ortaya çıkar ve orto etkisi olarak bilinir. Moleküllerin orto-, meta- ve para- konumlarında bulunan substituentleri elektronik geçişleri etkiler (Erdik,1998).

2.7.4 Çözücü Etkisi

Çözücünün polarlığının artmasıyla ($\pi \rightarrow \pi^*$) geçişi uzun dalgaboyuna kayar. Bu kayma, şöyle açıklanabilir. Çözücünün dipol momenti çözünen madde üzerinde etkiyle bir dipol moment meydana getirir. π Orbitalinin oldukça derli toplu ve az polarize olabildiği bir orbital olmasına karşılık, π^* orbitali dağınık kolay polarize olabildiği veya etkilenen bir orbitaldir ve enerji seviyesi daha çok düşer. Ancak, polar çözücülerden en çok etkilenen n orbitali olur. Şekil 2.10'da bu durum görülmektedir. Bunun sonucu $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin enerjisi düşer ve bu geçişin absorpsiyonu daha uzun dalgaboylarına kayar. Absorpsiyonun bu şekilde daha uzun dalgaboylarına kayması, genellikle azdır. Bu kayma polarlığın azalmasıyla daha da azalır. Çözücünün polarlığının etkisi esas ($n \rightarrow \pi^*$) geçişi üzerinde görülür (Gündüz, 2004) (Erdik,1998) (Skoog, et al., 1998).



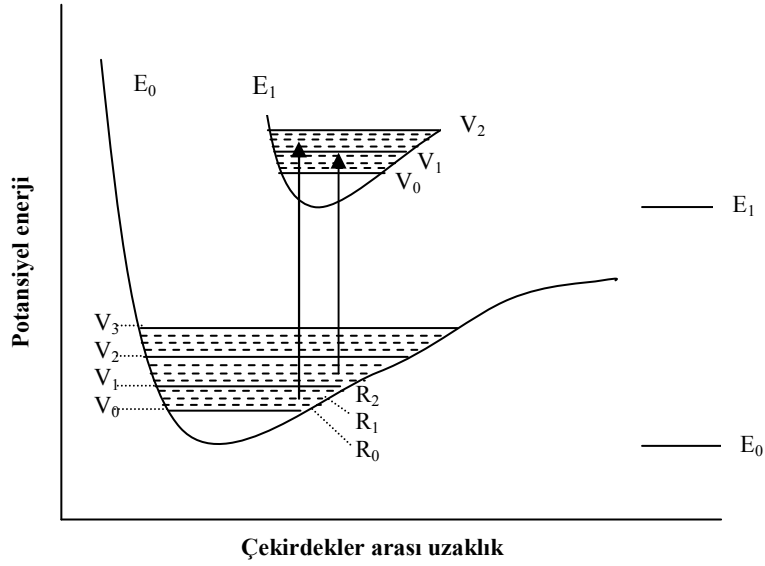
Şekil 2.10 Polar çözücülerin ($\pi \rightarrow \pi^*$) ve ($n \rightarrow \pi^*$) geçişlerini etkilemeleri $\Delta E_1 > \Delta E_2$ ve $\Delta E_4 > \Delta E_3$.

Çünkü n orbitali çözücüde π^* orbitalinden daha çok etkilenir ve enerji seviyesi düşer. Böylece ($n \rightarrow \pi^*$) geçişi (gaz fazı absorpsiyonlarına göre) daha kısa dalgaboylarına kayar. Örneğin, aseton gaz fazında 277 nm de su fazında 264 nm’de, kloroform fazında ise 277 nm’de absorpsiyon yapar. Kayma, hidroksilli çözücülerde hidrojen bağları nedeniyle daha da belirgin hale gelir. Üzerinde n orbitali bulunan atomlar oksijen, halojenler, azot gibi elektronegativiteleri yüksek olan elementlerdir. Hidroksilli çözücülerde madde arasında hidrojen bağı oluşmuyorsa kuvvetli dipol-dipol etkileşmeleri olur. Bu da n orbitalinin enerjisini π^* orbitalininkine göre daha çok düşürür ve absorpsiyon dalgaboyu küçük dalgaboylarında görülür ($\Delta E_4 > \Delta E_3$). Çözücü etkisi, bir sonraki bölümde ayrıntılarıyla anlatılmıştır (Gündüz, 2004).

2.7.5 Sıcaklık etkisi

Şekil 2.11’da gösterildiği gibi, mor ötesi soğurma bandları, tek tek çizgilerden değil birbirine yakın çizgi gruplarından oluşur. Her bir çizgi, en düşük elektronik düzeyin bir titreşme düzeyine ait bir dönme düzeyinden bir sonraki elektronik düzeyin herhangi bir titreşme düzeyine ait bir dönme düzeyine çıkmasına karşılık gelir. 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 bandları gözlenir. Örneğin; $E_0V_0R_1 \rightarrow E_1V_1R_1$, $E_0V_0R_1 \rightarrow E_1V_1R_2$, $E_0V_0R_1 \rightarrow E_1V_2R_2$, ... Geçişlerine karşılık gelen soğurma çizgileri, $E_0 \rightarrow E_1$ geçişine ait soğurma bandını oluşturur. Sıcaklığın düşürülmesiyle titreşme ve dönme olasılıkları azaldığından elektronik geçişleri –bir dereceye kadar- tek tek gözleyebilme olasılığı ortaya çıkar; başka bir deyişle soğurma çizgilerinin sayısı

azalacağından soğurma bandları daha keskin olacaktır (Skoog, et al., 1998) (Pavia, et al., 2001) (Gündüz, 2004) (Erdik,1998).



Şekil 2.11 İki farklı elektronik düzey (E_0 ve E_1) için titreşme düzeylerinin (V_0, V_1, V_2, \dots) ve dönme düzeylerinin (R_0, R_1, R_2, \dots) iki atomlu, tek bağlı bir molekül için atomlar arası uzaklığa karşı potansiyel eğriler üzerinde gösterilmesi.

3.ÇÖZÜCÜ-ÇÖZÜNEN ETKİLEŞİMLERİ

3.1 Çözeltiler

Uygun ortamlarda, farklı özellikte iki bileşenin birisi sıvı fazda olan ve *çözücü* olarak adlandırılan, iki maddenin farklı oranlarda karışımı ve 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 *seyreltik çözücüdür*. Çözünenin aktiflik katsayısı ($\gamma=1$) 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 etkileşimler devreye girer. Bu etkileşimleri tanımlayabilmek için çözücünün iç yapısının bilinmesi gerekli olması yanında etkileşimleri etki derecesi büyük olmalıdır örneğin; su böyle bir çözücüdür. Ancak bazı çözücülerde çözücü molekülleri arasındaki etkileşimler oldukça küçüktür örneğin; hidrokarbonlar. Çözücüler ve çözünen molekülleri arasındaki etkileşimleri gazların kinetik teorisi ile anlayabilmek çok zor olduğu gibi, katı hal kurallarıyla uygun davranışları da azdır (Reichardt, 2005).

Böylece çözücüler ne rastgele çözünen materyallerin difüzyonuyla farklı olmayan ortamlarda ne de kristal örgüye benzeyen sıralanmış bir yapıya sahiptir. Bununla birlikte, bir kristalde uzak aralıklarla sıralanmış, bir sıvıdaki lokal sıralamaya biraz uyar. Bu sebeple, gaz ve kristal modeller çözücülerde uygulanabilir (Reichardt, 2005).

Deneysel olarak kabul edilen değişkenler ve düşünülenlere göre 2 model arasında öyle geniş farklar vardır ki, sonuç olarak genel olarak geçerli model geliştirilemeyecek kadar zordur. Gazların ve katıların aksine sıvıların yapısı etkileşimlerin karmaşık olmasından dolayı tüm toplam durumlar arasında en az bilinen durumlardır. Bu nedenle, sıvıların yapısının deneysel ve teorik açıklanması kimyasal fizikçilerin en zor görevleri arasındadır (Partington,1964) (Barker, et al., 1981) (Murrell, et al., 1994).

Sıvı fazı herhangi teoriyle aşağıdaki durumların açıklanması gereklidir:

- su hariç bir sıvının molar hacmi yaklaşık olarak katı fazın %10'unundan daha büyüktür.
- X-ışınımı kırınımı çalışmalarına göre, çözücüler kısa uzaklıkta sıralanmış sıvı moleküler yapı durumlarından ve en yakın komşunun uzaklığı neredeyse katı faz ile aynıdır. Çözücü moleküllerinin gaz fazda olduğu gibi serbestçe hareket edemezken, komşu moleküllerinin potansiyel alanında hareket ederler. Bir sıvının potansiyel enerjisi katı halinin potansiyel enerjisinden yaklaşık %10 daha fazladır. Bu yüzden, füzyon ısısı süblimleşme ısısının %10'u kadardır. Çözücülerin yapısı katı haline çok benzeyen bir çevreye sahiptir, çözücü moleküllerinin en yakın komşuları hollerdir. Bu sebeple yaklaşık olarak 10 çözücü molekülü kayıptır azdır (Reichardt, 2005).

Bu güne kadar yapılan çalışmalarda sadece bir çözücünün yani suyun yapısı tam olarak anlaşılabilmiştir (Hawkins, 1975)(Franks, 2000)(Ball, 1999). Suyun yapısını aydınlatmak için sayısız farklı modeller önerilmiştir (Wicke,1966) (Wicke, 1966) (Horne, 1968) (Eisenberg, et al., 1969)(Krindel, et al.,1971)(Horne,1972) (Franks, 1972-1982)(Luck,1974). Su molekülleri arasındaki en önemli ve en güçlü olan etkileşim H-bağı'dır. Su molekülleri arasında 0,1 ile 10 ps arasında hidrojen bağı bozulup yeniden oluşmaktadır (Reichardt, 2005). Çözücülerin içyapısının anlaşılması çözücü ve çözünen etkileşim kuvvetlerinin anlaşılması için oldukça önemlidir. Ek olarak, çözücü moleküllerinin H-bağı yapma kapasitelerini anlayabilmek de çözücü-çözünen molekülleri arasındaki etkileşimleri tam anlamıyla anlayabilmemiz için gereklidir. Ancak diğer çözücü moleküllerinin içyapıları ayrıntılı olarak bilinmemektedir. Örneğin; asetonun molekül içyapısı metil grupların ve küçük dipol-dipol kuvvetleri arasındaki sterik etkiyen, dimetil sülfoksit'in içyapısı güçlü dipol-dipol etkileşimlerle zorlanır (Reichardt, 2005).

Çözünen-çözücü arasındaki etkileşimleri anlaşılması için çözünen molekülleri çözücü molekülleri içinde çözülmelidir. Bu çözünme bilinen en eski kural olan "benzer benzeri çözer" kuralıdır. Buna rağmen, "benzer benzeri çözer" kuralından ziyade karşılıklı çözünebilirliği tanımlayan çözücü ve çözünen molekülleri arasındaki

etkileşimleridir. Saf bileşikler için K_{AA} ve K_{BB} molekül içi etkileşim kuvvetleri çözücünde K_{AB} kuvvetleri tarafından kırıldığında bileşik B çözüneni A çözücüsünde çözünür (Reichardt, 2005).

Çözücü ve çözünenin molekülleri arasındaki etkileşim kuvvetlerinin toplamı *polarite* parametresi ile ilişkilidir. Sırasıyla A...A veya B...B büyük etkileşimli bileşiklerle ilgili moleküller polar ve polar olmayan olarak küçük etkileşimlerle çözünebilirliğin nicel olarak belirlenmesine izin veren 4 durum Çizelge 3.1’de tartışılmıştır. Bu basit düşüncelerin deneysel değerlerle açıklanması Çizelge 3.2’deki çözünebilirlik bilgisiyle verilir.

Çizelge 3.1 Çözünebilirlik ve polarite.

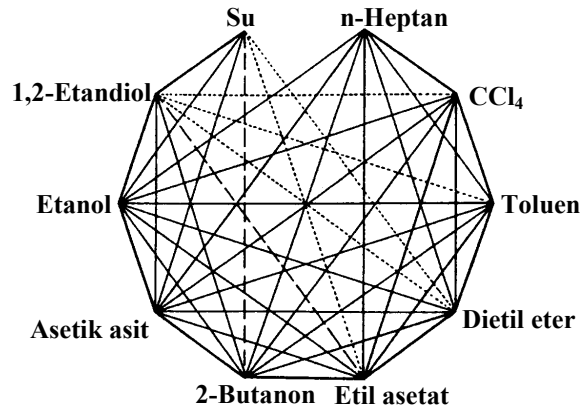
Çözünen A	Çözücü B	Etkileşim			B’deki A’nın çözünebilirliği
		A...A	B...B	A...B	
Polar olmayan	Polar olmayan	Zayıf	zayıf	zayıf	Yüksek olabilir. ^a
Polar olmayan	Polar	Zayıf	güçlü	zayıf	Muhtemelen düşüktür. ^b
Polar	Polar olmayan	güçlü	zayıf	zayıf	Muhtemelen düşüktür. ^c
Polar	Polar	güçlü	güçlü	güçlü	Yüksek olabilir. ^a

^a Çözücü veya çözünen için değişimi zordur. ^b B...B kırmak zordur. ^c A...A kırmak zordur.

Çizelge 3.2 Tetraklorometan (polar olmayan çözücü) ve aseton (polar çözücü)’da metan, etan, klorometan ve dimetileter ‘in çözünebilirliği.

Çözünen	Çözücü polaritesi	25 ⁰ ’de Çözünebilirlik / (mol. m ⁻³)	
		CCl ₄ ‘de	CH ₃ COCH ₃ ‘de
CH ₄	Polar olmayan	29	25
CH ₃ CH ₃	Polar olmayan	220	130
CH ₃ Cl	Polar	1700	2800
CH ₃ OCH ₃	Polar	1900	2200

Etan ve metanın çözünebilirliği polar olmayan tetraklorometan’da yüksektir. Oysa tersi klorometan ve dimetil eter için doğrudur. Organik çözücülerin karşılıklı olarak çözünebilirliği Şekil 3.1’de verilir.



Şekil 3.1 Organik çözücülerin karışabilirliği.

— tüm oranlarda karışabilir, --- sınırlı karışabilirlik,
..... çok az karışabilirlik; çizgi yoksa karışamazlar.

Çözünürlük genelde, belirli sıcaklık ve basınçta çözilemeyen bir çözünenle dengedeki çözücüdeki çözünenin konsantrasyonu olarak tanımlanabilir. Denklem 3.1 'de tanımlanan Hildebrand'ın δ *çözünürlük parametresi* organik çözücülerde elektrolit² olmayan çözünürlüğü bulmak için kullanılır (Hildebrand, 1970) (Barton, 1983).

$$\delta = \left(\frac{\Delta U_V}{V_m} \right)^{1/2} = \left(\frac{\Delta H_V - RT}{V_m} \right)^{1/2} \quad 3.1$$

Bu denklemde,

V_m ; Çözücünün molar hacmidir,

ΔU_V ve ΔH_V sıfır basınçlı bir gazı buharlaştırmak için gerekli olan molar enerji ve molar entalpi (ısı)'dır.

δ , uygun büyüklükte kavite ve çözünen moleküllere yer açmak için ve çözücü moleküllerini ayırabilmek için gerekli olan işin ölçüsüdür. Bu nedenle, yüksek dereceden çözünürlüğe sahip olan moleküller için büyük δ değerine sahiptir (gaz faz için $\delta=0$ 'dır). Bazı elektrolit olmayan iyi bir çözücünün çözünenine yakın bir δ değerine sahiptir. İki çözücünün karışımında, birinin δ değeri yüksek ve diğerinin δ düşükse, bu iki çözücünün karışımı maddeleri daha iyi çözer (Reichardt, 2005).

² Çözücüdeki iyonlarına ayrıştırılamayan bir madde ve bu yüzden çözücüdeki elektrik iletimi zayıftır.

3.2 Moleküller Arası Kuvvetler

Molekül içi kuvvetler kapalı kabuk molekülleri arasında meydana gelebilir (Reichardt, 2005). Vander Waals kuvvetleri, gerçek gazların ideal olmayan davranışlarının sebebi olarak tanımlanabilir. Molekül içi kuvvetler iki ayrı kategoride sınıflandırılır. Birinci kategori yönelim, indüksiyon ve dispersiyon kuvvetleridir. Bu özel olmayan etkileşimlerdir. Molekül bu etkileşimlere tamamıyla doymuş olmayabilir (Tıpkı iyonlar arasındaki coulomb kuvvetlerinde olmadığı gibi). İkinci grup hidrojen - bağı kuvvetleri ve yük transferi veya elektron-çifti donör-akseptör kuvvetlerinden oluşur. Son grup kendine özgü olan yönlü kuvvetlerdir. Bu kuvvetler doymuş olabilen ve stokiyometrik moleküllerin sebep olduğu kuvvetlerdir. İyonlar ve elektriksel olarak nötr olan moleküller arasındaki, coulomb kuvvetleri küçük olan moleküller etkileşim kuvvetlerine sahip olmamalarına rağmen (sürekli dipol moment olması) , ilk olarak, bu kuvvetler incelenecektir.

3.2.1 İyon-dipol kuvvetleri

Simetrik olmayan yük dağılımlı elektriksel nötr moleküller sabit dipol momente (μ) sahiptir. Bu moleküler dipolün iki eşit büyüklükte, zıt yükü q varsa ve bu iki yükün arasındaki uzaklık l ise dipol moment; $\mu = q.l$ 'dir. Bir iyonun çevresindeki elektrik alandaki yükün dipol iyonunu çekmesinden dolayı (iyonun zıt yüklü olması) yükün iyonla doğru yönelmesi kendiliğinden gerçekleşir ve yüklerin itmesi ise direkt yönelimleri gösterir.

Bir iyon-dipol etkileşimin potansiyel enerjisi;

$$U_{\text{İyon-Dipol}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{z.e.\mu.\cos\theta}{r^2} \quad 3.2^3$$

ϵ_0 ; vakumdaki atomun permitivitesi,

$z.e$; iyondaki yük,

r ; dipol'ün merkezine iyonun uzaklığı

θ ; dipolün merkezi ve iyonun katılan r çizgisine göre dipol açısı.

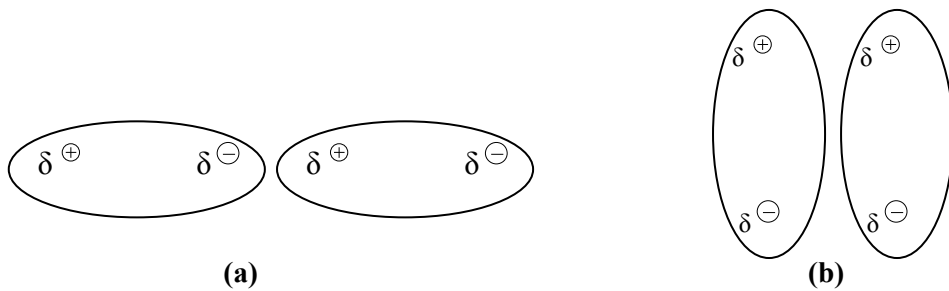
³ Denklem 3.6'dan 3.2'ye kadar olan denklemler, sadece gazlar için geçerli, olduğu bilinen $r \gg l$ durumuyla sınırlandırıldığından dolayı çözümlere uygulanması mümkün değildir.

$\theta = 0$ için $\cos\theta = 1$, örneğin; dipol durumunda dipol ve dipolün ayrılmış yüklerin lineer olarak düzenleyen iyonun pozisyonudur ($\oplus - \oplus$ veya $\oplus - \ominus$). Denklem 3.2 vakumdaki ($l=0$ için) “nokta-dipol” ve $z.e$ iyonik bir yükün etkileşimi için gerekli serbest enerjiyi verir. İç atomik boşluklar için iyon-dipol etkileşimi 300 K’de termal enerji için kT ’den daha büyüktür. Tek değerlikli sodyum katyonu için ($z = +1$, yarıçapı 95 pm) komşu bir su molekülü (yarıçapı ≈ 140 pm; $\mu = 5,9 \cdot 10^{-30}$ Cm), denklem 3.2 ile hesaplanan maksimum etkileşim enerjisi 300K ‘de $U=39kT$ veya 96 kJ.mol^{-1} ‘dir (Israelachvili, 1991).

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

3.2.2 Dipol-dipol kuvvetleri

Yönelmiş kuvvetler simetrik olmayan yüklerden dolayı sabit bir dipol momente (μ) sahip olan moleküller arasındaki etkileşime bağlıdır. İki dipolar ve r uzaklığındaki iki molekül birbirine doğru yönelmiş olabilir ve yönelimleri güçlüdür.



Şekil 3.2 (a) İki dipol molekülünün “kuyruk ve baş” düzenlenmesi, (b) İki dipol molekülünün antiparalel düzenlenmesi.

Şekil 3.2 (a) ‘dan da görüldüğü gibi r uzaklıktaki birbirine göre yönelmiş olan iki dipolar molekülün birbirini çekme gücü $1/r^3$ ile orantılıdır. Alternatif bir düzenleme Şekil 3.2 (b)’de gösterildiği gibi, anti-paralel düzenlemedir. Dipol molekülleri çok büyük değilse 2. düzenleme birincisinden daha karardır. Çekme enerjisi, termal enerjiden büyükse sadece 2. durum vardır. Bu yüzden, termal enerji en uygun yönelimli

dipolleri engelleyecektir. Tüm muhtemel yönelimlerin eşit olması mümkünse, yani, dipoller serbest olarak dönen moleküllere uyarsa, o zaman çekme ve itme birbirini dengeleyecektir. Denklem 3.3'e göre, moleküllerin birbirini çekmesi dipol yönelimleri güçlü olarak sıcaklığa bağlı olan, net bir çekme kuvvetine, istatistiksel olarak baskın olduğu durumdur (k = Boltzmann Sabiti, T = Mutlak sıcaklık) (Reichardt, 2005).

$$U_{Dipol-Dipol} = -\frac{1}{(4\pi.\epsilon_0)^2} \cdot \frac{2\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{3k \cdot T \cdot r^6} \quad 3.3$$

Sıcaklık arttıkça tüm dipol yönelimleri eşit olarak yerleştirilene kadar açılı-ortalama dipol-dipol etkileşim enerjisi negatif olur ve potansiyel enerji sıfırdır. Bu Boltzmann-ortalama *dipol-dipol etkileşimi* genel olarak *yönelimsel* veya *Keesom etkileşimi* olarak açıklanır (Reichardt, 2005). Denklem 3.3'e göre, 500 pm uzaklıktaki $\mu=3,3 \times 10^{-30}$ Cm (=1D)'li dipolar moleküllerin çiftleri için, ortalama etkileşim enerjisi yaklaşık 25°C'de -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 formamid (C₃H₇NO) gibi dipolar organik çözücülerde görülür (Tomasi, et al., 2001).

n-Kutuplu bir moment (ama düşük dereceden moment değil) ile nokta yüklerinin dizilmesiyle n-kutuplu olan n-polardır. Böylece bir tek kutuplu (n=1) bir nokta yükü vardır ve bir tek kutuplu moment tüm yükü gösterir (örneğin; Na⁺ ve Cl⁻ iyonu). Bir dipol (n=2 örneğin; H₂O; H₃C-CO-CH₃) tek kutuplu momentli olmayan kısmi yüklerin dizilişi (yük yok)'dır. Dört kutuplu molekül (n=4 örneğin; CO₂, C₆H₆) ne net bir yükü ne de bir dipol momente sahip değildir. Sekiz kutuplu molekül (n=8 örneğin; CH₄, CCl₄) ne yüke ne de bir dipole ve kuadropal momente sahip değildir. Dipol/dipol etkileşimlere ek olarak çözücüde moleküller arası multipol/multipol etkileşimi de vardır. Bu yüzden, sekiz kutuplu tetrakloro metan polar çözücünün bir türüdür. (Tomasi, et al., 2001). Relative dielektrik sabiti ($\epsilon_r=2,2$) düşük olmasına rağmen polar çözücüler gibi davranan 1,4-dioksan, dipolar olmayan çözücünün sandalye-konfigürasyonunun anormal davranışı, ideal olmayan büyük kuadropolar yük dağılımı nedeniyle oluşur (Meyer, et al., 1966).

3.2.3 Dipol-indüklenmiş dipol kuvvetleri

Sabit bir dipol momente (μ)'ye sahip olan bir molekülün elektrik dipolü komşu moleküldeki bir dipol momenti indükleyebilir. Bu indüklenen moment sıcaklığa bağlı değildir, iki molekül arasında zaten vardır. İndüklenmiş dipol momenti⁴, sabit dipolün indüksiyonu olan apolar molekülün büyük değerli α polarizabilitesinden daha büyük polarizabiliteye sahip olacaktır. μ_1 ve μ_2 sabit dipol momente ve α_1 ve α_2 polarizabiliteye sahip olan iki farklı molekül için etkileşimine, net dipol/indüklenmiş dipol enerjisi, *İndüksiyon* ve *Debye etkileşimi* denir (Reichardt, 2005). Aşağıdaki denklemle ifade edilir;

$$U_{dipol-indüklenmişdipol} = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{\alpha_1 \cdot \mu_2^2 + \alpha_2 \cdot \mu_1^2}{r^6} \quad 3.4$$

Sıcaklıktan bağımsız etkileşim enerjisi birbirinden 300 pm uzaklıktaki bu molekülün polarizasyon hacmi $\alpha=10 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ (örneğin; C_6H_6) uzakta olan (1D; örneğin; H-Cl) $\mu=3,3 \times 10^{-30} \text{ Cm}$ olan bir dipolar molekülü için yaklaşık olarak -0,8 kJ/mol 'dür (Tomasi, et al., 2001).

Yükü olmayan bir komşunun etkileşimindeki bir iyon gibi, yüklü parçacıkların apolar molekülü aynı yolla bu moleküldeki elektron bulutuyla bozulacaktır. Nötr molekülün polarizasyonu α 'ya ve z.e yükünün itmesi tarafından uygulanan polarizasyona bağlı kalacaktır. Böyle bir etkileşimin enerjisi aşağıdaki denklemle verilir;

$$U_{iyon-indüklenmişdipol} = -\frac{1}{(4\pi.\epsilon_0)^2} \cdot \frac{z^2 \cdot e^2 \cdot \alpha}{2 \cdot r^4} \quad 3.5$$

Bu etkileşimlerin her ikisinin önemi polar olmayan çözücülerdeki dipolar veya iyonik bileşiklerin çözeltisi gibi durumlarda sınırlandırılmıştır.

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

3.2.4 Anlık dipol-indüklenmiş dipol kuvvetleri

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

Bu etkileşimin enerjisi aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$U_{Dispersiyon} = -\frac{1}{(4\pi \cdot \epsilon_0)^2} \cdot \frac{3\alpha_1 \cdot \alpha_2}{2r^6} \cdot \left(\frac{I_1 \cdot I_2}{I_1 + I_2} \right) \quad 3.6a$$

Bu denklemde α_1 ve α_2 polarizabilite, I_1 ve I_2 iki farklı etkileşim türünün iyonizasyon potansiyelidir (Reichardt, 2005).

Aynı maddenin 2 molekülüne uyguladığında denklem 3.6a denklem 3.6b haline gelir.

$$U_{Dispersiyon} = -\frac{1}{(4\pi \cdot \epsilon_0)^2} \cdot \frac{3\alpha^2 \cdot I}{4r^6} \quad 3.6b$$

Dispersiyon kuvvetleri ($1/r^6$ bağlı olan) etkileşme de çok büyük oranda kısa mesafelidir.

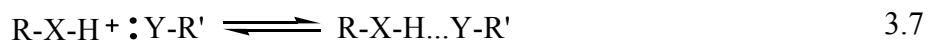
Dispersiyon kuvvetleri, tüm atomlar ve moleküller için geneldir. Bu atomlar ve moleküller ne serbest yüklere ne de elektrik dipol momente sahip olan moleküllerde oluşmasını sağlar. π -Elektronlarının büyük polarizabiliteye sahip olmasından dolayı, özellikle, güçlü dispersiyon kuvvetleri (örneğin hidrokarbonlar) konjuge olan π -elektron sistemli moleküller arasında vardır. Ek olarak, yüksek polarizabiliteli diğer dipol momentlerin çoğu için etkileşimlerin büyük bölümü dispersiyon kuvvetleriyle oluşur. Örneğin; 40⁰C'de sıvı 2-bütanın hesaplanan kohezyon yani birbirine tutunma enerjisi %14 indüklemeye enerjisinden, %8 yönelimden kaynaklanan enerji ve %78'de dispersiyon enerjisini içerir (Meyer, et al., 1966). $\alpha=3 \times 10^{-30} \text{ m}^3$, $I=20 \times 10^{-19} \text{ J}$ ve $r=3 \times 10^{-10} \text{ m}$ 'li iki molekülün -11,3 kJ/mol (-2,7 kcal/mol) etkileşim potansiyeline sahiptir (Yader, 1977). α , I 'nın bu değerleri ve moleküller arası ortalama uzaklık r olan,

sıvı HCl için uyar. Dipol-dipol etkileşimleri, dispersiyon etkileşimlerinin büyüklüğünü kıyaslayabiliriz. Her birinin dipol momenti $3,3 \times 10^{-30}$ Cm (=1D) olan iki dipol için aralarındaki uzaklık $r=3 \times 10^{-10}$ m'lik bir uzaklıktaki şekil 3.2 (a)'da gösterildiği gibi yönelimlerin etkileşim enerjisi sadece -5,3 kJ/mol (-1,1 kcal/mol) olur (Yader, 1977). Böylece, HCl ve diğer bileşikler için dispersiyon kuvvetleri sıvı halde en yakın komşunun dipol-dipol kuvvetlerinden daha büyüktür. Fakat dispersiyon enerjisi uzaklıklar arttığında azalır.

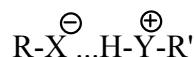
Denklem 3.6b'deki α^2 teriminin sonucunda dispersiyon kuvvetleri moleküler hacim ve polarize olan elektronların sayısı artar. α polarizabilitesi Lorenz-Lorentz denklemine göre, molar refraktivite veya kırılma indeksine bağlıdır. Bu nedenle, kırılma indisi büyük olan çözücülerde dolayısıyla büyük optik polarizabiliteye sahip olduğundan özellikle güçlü dispersiyon kuvvetlerine sebep olur (Reichardt, 2005).

3.2.5 Hidrojen bağı

Bir elektronegatif atom olan X ile bir hidrojen atomunun bağlanmasıyla hidroksil gruplarına ve diğer gruplara sahip olan sıvılar güçlü bağlanır ve anormal kaynama noktaları vardır. Bu gözlemler özellikle moleküller arası kuvvetlerin burada olabileceğini gösterir. Bu hidrojen atomunun koordine iki valans içermesiyle tanımlanan *hidrojen köprüleri* veya *hidrojen bağları* olarak tanımlanır. *Hidrojen bağının* genel bir tanımı kovalent olan bir hidrojen atomunun diğer atoma ikinci bir bağ oluşturduğunda ikinci bağ bir hidrojen bağı olarak tanımlanır (Joesten, at al., 1974) (Öğretir, 2007);



R-X-H proton donordur. Y-R' bağ köprüsü için elektron çiftiyle oluşur. Böylece, hidrojen bağı

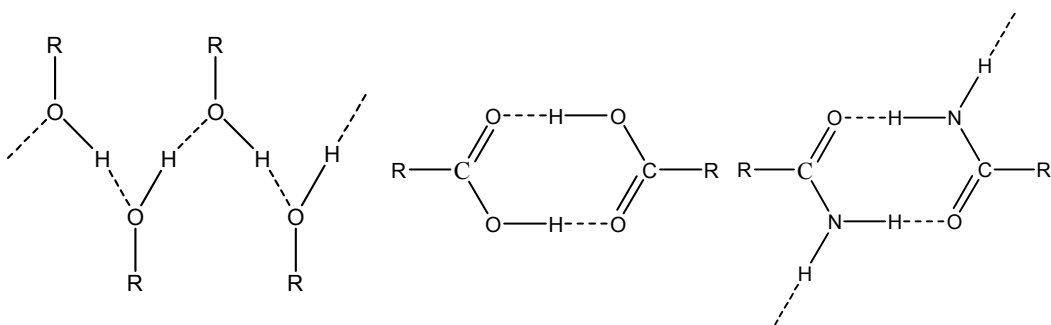


ürünü bir dipolar reaksiyonuyla oluşan *Brönsted asit-baz* reaksiyonundaki bir basamak olabilir. X ve Y hidrojen'den daha fazla elektronegatifliğe sahip olan (Örneğin; C, N, P, O, S, F, Cl, Br, I) moleküllerdir. X ve Y aynı moleküle aitse hem molekül içi hem de moleküller arası hidrojen bağı mümkündür.

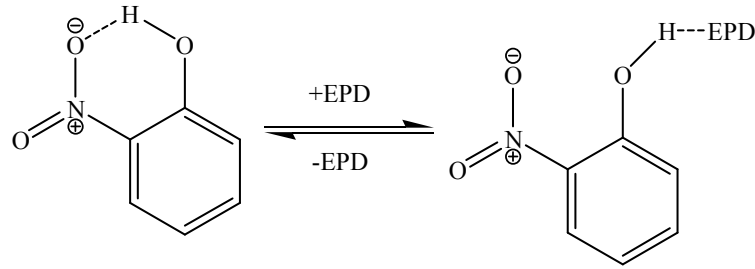
Elektron çifti donörler (yani hidrojen bağı akseptör) alkollerde, eterler ve karbonil bileşiklerinde oksijen atomlarına eklenen aminlerde ve N-heterosiklik azot atomlarıdır. Hidroksi-, amino-, karboksil- ve amit grupları en önemli proton donör gruplarıdır. Güçlü hidrojen bağları O-H...O, O-H...N ve N-H...O, zayıf olan N-H...N ve daha zayıf olan Cl₂C-H...N çiftlerinden oluşur. Aromatik bileşikler, alkanlar ve alkinlerin π -elektron sistemleri zayıf hidrojen bağı akseptör olarak da etkileşebilirler (Desiraju, et al., 1999).

Aynı tip iki veya daha fazla moleküllerin arasındaki hidrojen bağı *homo-moleküller arası hidrojen bağı* oluşur (Şekil 3.3). Farklı moleküllerden oluşuyorsa, (örneğin; R-O-H...NR₃) *hetero moleküller arası hidrojen bağları* oluşur. *Homo-* ve *hetero-* moleküllerden oluşanlara, ek olarak, *homo-* ve *hetero* konjuge olan hidrojen bağı da kullanılır. *Homo* ve *hetero* moleküller arası hidrojen bağının oluştuğu türlerin arasında çözücüye bağlı dengenin bir örneği; 4-hidroksiasetofenol ve 2-(2-hekzoiletoksi) etanollerin çözeltileridir (Clark, et al., 1994).

Hidrojen bağı hem moleküller arası hem de molekül içinde olabilir. Bu her iki tip hidrojen bağı çözeltideki Lewis-bazına bağlı olan 2-nitrofenolün çözeltilerde bulunur (Kamlet, et al., 1982). Moleküller arası hidrojen-bağı formu hidrojen-bağı olmayan çözücülerde vardır (örneğin; siklohekzan, tetraklorometan). 2-nitrofenol bir elektron-çifti donör (EPD) çözücülerdeki (örneğin; anisol) moleküller için moleküller arası hidrojen bağını kırar.

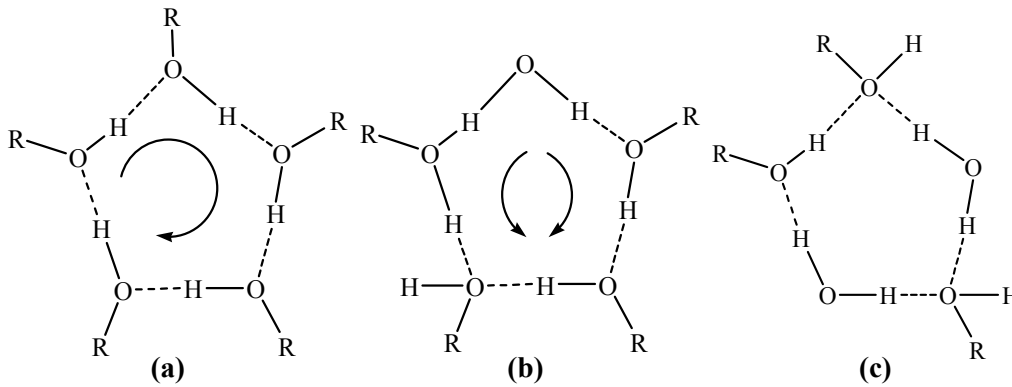


Şekil 3.3 Alkollerde, karboksilik asitlerde ve amidlerde homo moleküler arası hidrojen bağları.



Şekil 3.4 α -siklodektrin (sikloheksan amilaz) molekülündeki kapalı halka Hidrojen bağı.

Kapalı halka hidrojen bağları α -siklodektrin (sikloheksan amilaz)'ın heksahidrat'ında bulunur (Saenger, 1979) (Saenger, et al., 1980) (Saenger, et al.,1980). Şekil 3.5(a)'dan görüldüğü gibi makro moleküllerin su molekülleri ve hidroksil gruplarının kapalı halka O-H...O hidrojen bağıyla bağlanırlar. O-H...O hidrojen bağı aynı yönde olursa *homodromik halka* denir. İki parçalı zincirlerden oluşan halkalara *antidromik halka* denir. Rastgele oluşan zincirlerin halkalarına *heterodromik halka* denir (Reichardt, 2005).



Şekil 3.5 Kapalı halka hidrojen bağlarının üç tipi: (a) homodromik, (b)antidromik, (c) heterodromik hidrojen bağları.

Normal hidrojen bağları için bağ kırma entalpisi 13...42 kJ/mol (3...10 kcal/mol)'dir⁵. Kıyaslamak amacıyla, kovalent tek bağları bağ bozulma entalpileri 210...420 kJ/mol (50...100 kcal/mol)'dur. Böylece, hidrojen bağları yaklaşık olarak

⁵ Fakat bu sınırların dışında bağ kırma entalpileri vardır. Örneğin; zayıf olan hidrojen bağı fenol/benzen ($\Delta H=-5$ kJ/mol), orta kuvvette olan hidrojen bağı için fenol/trietilamin ($\Delta H=-37$ kJ/mol) ve güçlü olan hidrojen bağı trikloroasetik asit/trifenilfosfan oksit($\Delta H=-67$ kJ/mol)(Reichardt, 2005).

kovalent tekli bağlarında 10 kez daha zayıfken, çok özel olmayan moleküler içi etkileşim kuvvetlerinden 10 kez daha güçlüdür.

Proton donör grupları içeren çözücüler *protik çözücüler* veya *HBD çözücülerinden* oluşur; proton akseptör gruplarını içeren çözücüler *HBA çözücülerini* olarak isimlendirilir (Parker, 1962) (Kamlet, et al., 1976). HBD (hidrojen bağ donör) ve HBA (hidrojen bağ akseptör) olarak kısaltma protonu alan veya iten olarak tanımlanan ve hidrojen bağı içermeyen elektron çifti anlamına gelir.

Proton iten gruplar çözücüde yoksa *aprotik çözücü* olur (Parker, 1962). Fakat bazen bu tanım doğru olmayabilir. Örneğin; dipolar aprotik olan çözücüler (örneğin; CH_3SOCH_3 , CH_3CN , CH_3NO_2) gerçekte aprotik değildir. Güçlü bazların oluşturduğu reaksiyonlarda bu çözücüler protik çözücüler olarak davranabilirler. Bu nedenle bu aprotik terimi hidroksilik olmayan veya HBD olmayan çözücüler anlamını taşır (Mashima, et al., 1984).

Tipik protik veya HBD çözücüler su, amonyum, alkoller, karboksilik asit ve birincil amitlerdir. Tipik HBA çözücüler aminler, eterler, ketonlar ve sulfoksit'tir. Amfi protik çözücüler hem HBD hemde HBA çözücü özelliğini ortama bağlı olarak gösteren çözücülerdir (örneğin; su, alkoller, amitler gibi) (şekil 3.4).

Tip-A hidrojen bağı çözücüde, HBA-bazı veya HBD-asiti olarak davranır. Tip-B hidrojen bağını tip-A'nın tam tersi karakteristiğe sahip olan çözücülerdir. HBA/HBD çözücülerinin karışımları çözücülerin moleküler yapısı ideal çözücü davranışından farklı olması iki çözücü arasında hidrojen bağı oluşmasıdır (Kamlet, et al., 1976).

3.2.6 Elektron çifti donör / elektron çifti akseptör etkileşimleri (EPD/EPA etkileşimleri)

Sarı kloranil ve renksiz heksometilbenzen'in tetraklorometan çözücüsüyle karıştırılırsa yoğun olarak kırmızı çözücü oluşur ($\lambda_{\text{max}} = 517\text{nm}$) (Reichardt, 2005). Bu iki bileşik arasında kompleks oluşturduğundan dolayı ve elektron-çifti donör/elektron çifti akseptör komplekslerinin örneğidir. Bu EPD/EPA komplekslerinin karakteristik uzun dalga boylu absorpsiyonları donordan akseptör moleküle bir elektron transferi

olduğu kabul edilir. Mulliken bu absorpsiyona “yük-transfer absorpsiyonları” demiştir (Mulliken, et al., 1969).

İki valansı dolmuş ek bağ etkileşiminin oluşması gerekli durumlarda EPD molekülünde yüksek enerjili işgal edilmiş orbitaller ve EPA molekülünde ancak işgal edilmemiş orbitallerin olması mümkündür.

Bağ etkileşimlerini içeren orbital tipine dayanan tüm EPD molekülleri üç alt gruba ayrılır (Reichardt, 2005).

1. n-EPD; enerjik olan en yüksek orbitallerin heteroatomlar (R_2O , R_3N , R_2SO) üzerindeki n-elektronlu yalnız çift olanlardır.
2. σ -EPD; σ -bağının elektron çifti (R-Halojen, siklopropan) olanlarıdır.
3. π -EPD; doymamış ve aromatik bileşiklerin (alkanlar, alkilbenzenler, polisiklik aromatikler) π -elektron çifti olanlardır.

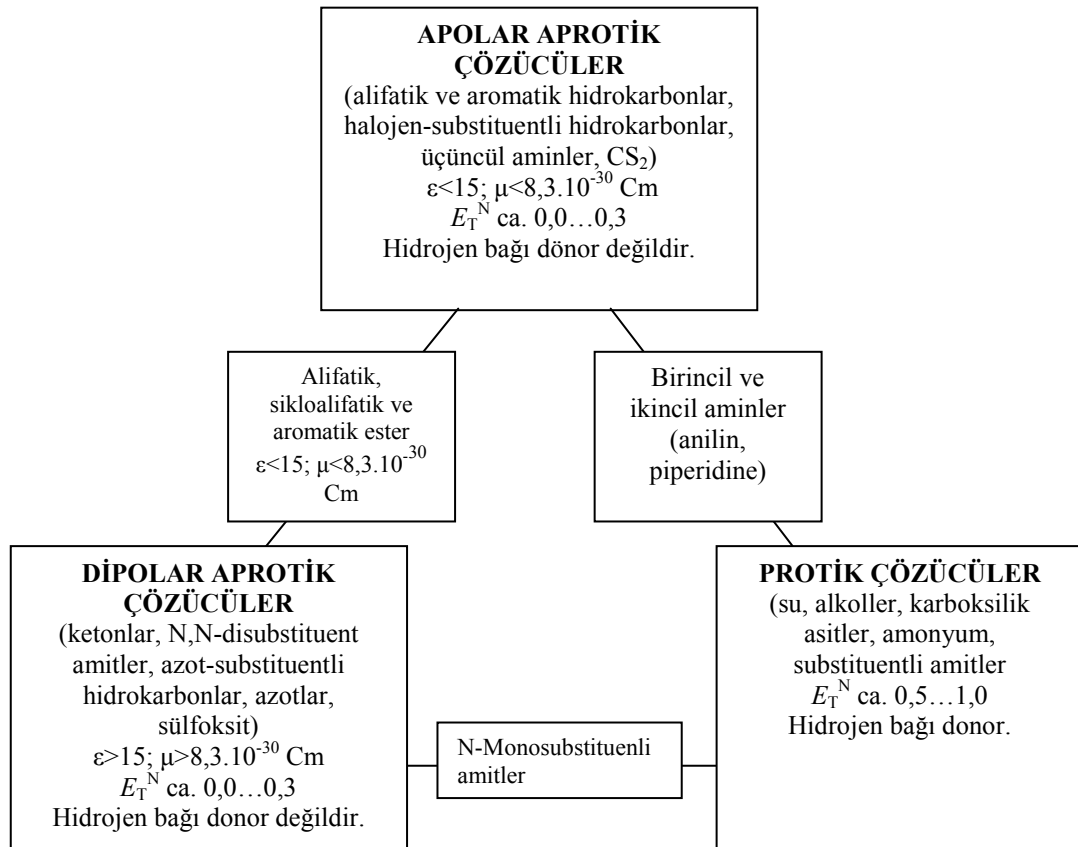
Benzer olarak EPA molekülleri üç alt gruba ayrılırlar;

1. v-EPA; bir metal atomunun boş bir valans orbitali olması (Ag^{\oplus} , bazı organometallic bileşikler)
2. σ -EPA; bağ yapmayan orbitalleridir (I_2 , Br_2 , ICl)
3. π -EPA; π -bağ sistemleridir (elektron çeken substituentli aromatik ve doymamış bileşikler örneğin; polinitrobileşikleri gibi.)

3.3 Çözücülerin Sınıflandırılması

3.3.1 Çözünen-çözücü etkileşimine göre çözücülerin sınıflandırılması

Parker dipolar aprotik çözücüler ve protik çözücüler olarak adlandırılan anyonlar ve katyonlarla özel etkileşimlerine göre çözücülerini iki gruba ayırmıştır (Parker, 1962). Bu ayırım çözücü moleküllerinin dipolaritesi ve hidrojen bağı oluşturabilmesi temeline dayandırılır. Bu çözücü sınıflandırılması temeli nükleofillerin protik çözücülere göre dipolar aprotik çözücülerde daha hızlı çözüldüğünden dolayı bazı S_N2 reaksiyonları anyonlar içeren karbon atomlarını doyurduğu deneysel olarak bulunmuştur. Bu durum dipolar aprotik çözücüler anyonlar daha az çözüldüğünden dolayı ve bu yüzden protik çözücülerde daha az reaktif olurlar (Miller, et al., 1961) (Parker, 1967). Şekil 3.6’da görüldüğü gibi bu iki gruba apolar aprotik adındaki çözücülerin eklenmesi gereklidir.



Şekil 3.6 Organik çözücülerin Parker tarafından sınıflandırması.

Apolar protik çözücüler düşük dipol momentine ($\mu < 8,3 \times 10^{-30}$ Cm=2,5 D), düşük E_T^N değeri (E_T^N 0,0...0,3), düşük dielektrik sabiti ($\epsilon_r < 15$) ve hidrojen bağı donör olmayan çözücüler olarak tanımlanabilirler. Böyle çözücüler indüksiyon ve dispersiyon kuvvetlerini oluşturabilirken, özel yönelimleri olmadığından dolayı çözünenle zayıf olarak etkileşim olabilir. Bu gruba alifatik ve aromatik hidrokarbonlar onların halojen türevleri, üçüncül aminler ve karbon disülfid bulunur.

Aksine, dipolar aprotik çözücüler yüksek dielektrik sabitine ($\epsilon_r > 15$), büyük dipol momentlerine ($\mu > 8,3 \times 10^{-30}$ Cm=2,5 D) ve ortalama E_T^N değeri 0,3...0,5 arasındadır⁶. Bu çözücüler C-H bağlarının etkili polarize edene kadar hidrojen bağı donörler olarak

⁶ Çoğunlukla kullanılmasına rağmen, dipolar aprotik çözücü gerçekte yanıltıcıdır. Dipolar aprotik olarak, tanımlanan çözücüler gerçekte aprotik değildirler. Güçlü bazların iş yaptığı reaksiyonlarda bu çözücüler protik karakterlerle tanımlanmış olabilir. DMSO çözeltilinde, pK_a değeri için CH₃NO₂ için 17,2; CH₃CN için 31,3; CH₃SOCH₃ için 35 vb. olabilir. Bu nedenle, Brodwell ve arkadaşları dipolar aprotik yerine dipolar hidroksilik olmayan veya dipolar HBD olmayan çözücülerle yerini alabilir. Kısaltılmış HBD (Hidrojen bağı donör) ve HBA (Hidrojen bağı akseptör) olanlar proton alan ve iten ve de hidrojen bağı içeren elektron çifti olmayan kastedilir.

davranamazlar. Fakat bu çözücüler EPD çözeltileridir ve bağ yapmamış elektron çiftlerinin olmasından dolayı katyon çözücüleridir. En önemli dipolar aprotik çözücüler aseton, asetonitril, benzonitril, N-N-dimetil formamide, dimetil sulfon, dimetil sülfoksit, heksometilfosforik triamit, 1-metilpirolidin-2-on, nitrobenzen, nitrometan, siklik karbonatlar örneğin; propil karbonat (4-metil-1,3-dioksol-2-on), sulfolone(tetrahidrotiyofen-1,1-dioksit), 1,1,3,3-tetrasubstituentli siklik üreler örneğin; 3,4,5,6-tetrahidro-1,3-dimetil-pirimidin-2-(1H)-on (dimetil propil üre, DMPU) (Reichardt, 2005).

Protik çözücüler elektronegatif elementlerle hidrojen atomuyla bağ içerirler (F-H, -O-H, -N-H,...vb.) ve bu yüzden HBD gibi çözücüler hidrojen bağ donor'durlar. Asetik asit (ve homologları) hariç dielektrik sabitleri genelde 15'den büyüktür ve E_T^N değerleri 0,5 ile 1,0 arasında değerler alır, bu çözücülerin güçlü olarak polar olduğunu gösterir. Çözücülerin bu sınıfında su, amonyum, karboksilik asitler ve 1-amitler vardır.

Bu sınıflandırma görüldüğü üzere, ayrıntılı bir sınıflandırma değildir. Bazı çözeltiler bu 3 gruba uymazlar. Örneğin; eterler, karboksilik esterler, ikincil aminler ve N-monosubstituentler amitler örneğin; metilasetamit (Reichardt, 2005). Sınır değer olarak, $\epsilon_r=15$ seçilmesi keyfi ama pratiktir. Çünkü küçük ϵ_r 'li çözücülerde iyon topluluğu oluşur, böylece serbest çözünen iyonlar artık gözlenemez. Üç sınıfta çözücülerin bu ayırımı aslında buluşsal değerlere sahiptirler. Dipolar aprotik çözücüler iyonları çözebilmesi oldukça özel bir durumdur (Parker, 1962) (Ritchie, 1969) (Amis, et al., 1973).

Protik çözücülerde özellikle hidrojen bağ kabiliyetlerinden dolayı, iyi anyon çözücülerdir. Bu eğilim çok baskındır. Çözünmüş olan anyonun yüksek yük yoğunluğu (örneğin hacme düşen yük oranı gibi) vardır. Güçlü çözünme anyonların nükleofiliklik reaktivitesini daha çok azaltmış olacaktır. Bu yüzden, protik çözücülerde çok güçlü nükleofiller örneğin; soft anyonlar gibi daha az ve çok yayılan yük yoğunluğu olacaktır.

Aksine, dipolar aprotik anyon çözünmesi iyon-dipol ve iyon-indüklenmiş dipol kuvvetleriyle meydana gelir. Sonuç olarak polarize olabilmek, anyonlarla düşük yük yoğunluğu dipolar aprotik çözücülerde önemlidir. Bu yüzden, bu çözücüler zayıf

anyonlu çözücüler olma eğiliminde olmalarına rağmen genellikle büyük ve daha soft anyonlar daha iyidirler. Bu anyonların reaktivitesi dipolar aprotik çözücülerde oldukça yüksek ve çözücü protik 'den dipolar aprotik'e değiştiğinde ayrı kuvvetler tarafından arttırıldığı sonucuna varılır. Protik çözücüler dipolar aprotik çözücülerden daha iyi anyon çözücüler olduğu gözlenmiş ve bunun tersi katyon içinde doğrudur. Çok özel reaksiyonlar için çözücülerin seçimi için son derece önemli kurallara bağlıdır (Reichardt, 2005).

3.3.2 Çoklu değişken istatistiksel metotları kullanarak çözücülerin sınıflandırılması

Parker tarafından tanımlanmış olan 3 çözücü sınıflarından daha fazlasını organik çözücülerin geniş bir skalada çözünen-çözücü etkileşimini tanımlamak için gereklidir (Parker, 1971). Bu yüzden, çoklu değişken istatistiksel metotlar organik çözücülerin sınıflandırılması ve seçimi için kullanılmıştır. Çözücülerin fizikokimyasal sabitleri (örneğin; kaynama noktası, molar hacim, buharlaşma ısısı, dipol momentleri, dielektrik sabiti, molar refraktivite gibi.) ve bazen ek olarak çözücü polaritesinin deneysel parametreleri temel veri setleri olarak kullanılmıştır (Bohle, et al., 1977) (Chastrette, 1979) (Chastrette, et al., 1985) (Carlson, et al., 1985) (Maria, 1987). Data yapısını tanımlayan her bir değişkenin birbirine göre önemini belirlenmesi gibi veri setlerini içeren kimyasal bilginin oluşturulması iki istatistiksel metotla yapılabilir:

- Çoklu lineer regresyon analizleri (MLRA) ve
- Faktör (FA) veya temel bileşen analizleri (PCA).

Analizlerin bu türüne kemometrik'in yeni araştırma alanının parçasıdır⁷.

MLRA'da denkleminde verildiği gibi bağımlı değişken Y, X₁...X_n çözücüyü tanımlayan değişkenlerin bir dizisidir.

$$Y = a_1.X_1+a_2.X_2+\dots+a_n.X_n+b \quad 3.8$$

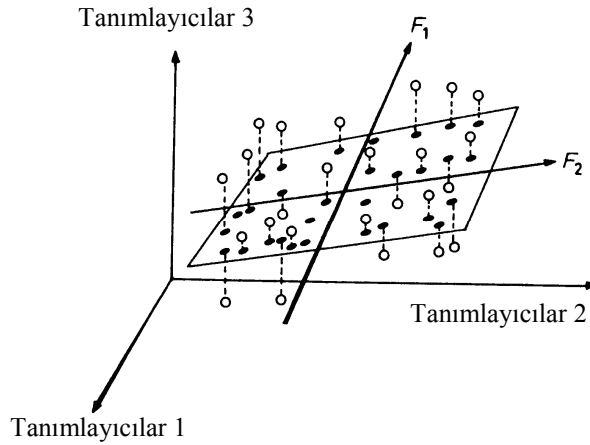
Çözücülerini tanımlayıcı parametrelerin tümü problemle ilişkili olmasına ek olarak, doğru olarak eklenen ve birbirlerinden bağımsız değişkenlerdir (Shorter, 1986)

⁷ Kemometrik, kimyasal ölçümleri matematiksel ve istatistik metotların uygulanması, özellikle de kimyasal verinin analizleri süresince maksimum kimyasal bilgiyi sağlar.

(Exner, 1988). MLRA genelde, Gibbs enerjisi ilişkilerini kanıtlamak için kullanılmıştır (Shorter, 1986) (Exner, 1988) (Reichardt, 2005). Hammett denklemi, MLRA'nın en basit formunun bir örneği iki değişkenli istatistiksel analiz olarak isimlendirilir. Kimyasal reaksiyonlar üzerine çözücü etkisi MLRA uygulanır.

FA'da fizikokimyasal data araştırmalar için kullanılan diğer istatistiksel metotlar fizikometrik araştırmalarda kullanılmıştır (Malinowsky, et al., 1980) (Zalewski, 1990). FA, çok boyutlu verinin verilen bir grubunda en basit var olan lineer yapıyı aramak için bir matematiksel metot olarak tanımlanabilmiştir. Böyle deneysel tanımlamaların matrisi ile başlayan temelde minimum sayıda karmaşık istatistiksel metotlar kullanarak ölçülemeyen değişimler (faktörler ve temel bileşenler) çoklu regresyon denklemlerinde bu tüm veri setini tanımlamak gereklidir. Faktörlerin sayıları (veya bileşenleri) bulduktan sonra ve büyüklükleri genelde fiziksel veya kimyasal anlamlandırılarak ortaya çıkan özel çözümler için hesaplanır. Bu yüzden, bu faktörler matematiksel olmasına rağmen, direkt fiziksel anlamlandırmaya dahil edilmesinin gerekli olmadığı, geliştirilmiş FA'nın fiziksel ve kimyasal sonuçlarında görülebilir. Kimyasal datanın bir matrisi uygun FA ve PCA literatürde tanımlanmış ve örnek tanımının farklı alanlarında PCA'nın nitelikleri verilmiştir (Malinowsky, et al.,1980) (Zalewski, 1990) (Wold, et al., 1977) (Thielema, et al., 1985).

FA ve PCA kullanarak çözücü sınıflandırmasının açık geometrik tanımı aşağıdaki gibidir. Çözücülerin sınıflandırılması için kullanılan ortak tanımların fizikokimyasal sabitleri ve çözücü polaritesinin deneysel parametreleridir. Her tanımlayıcı koordinat sisteminde, koordinat eksenleri tanımlar. m Tanımlayıcıları temel veri seti olarak kullanılmasıyla, bu yüzden her çözücü (m tanımlayıcıları eşit koordinatlarla) bir noktayla tanımlanabileceği m -boyutlu uzayda tanımlanacaktır. Böylece farklı çözücülerin tüm veri seti m - boyutlu tanımlayıcı uzayındaki bir küme olarak tanımlanır. Sadece 3 tanımlayıcı kaynama noktası, dipol moment ve dielektrik sabiti Şekil 3.7'de verilen 3 boyutlu koordinatlarda tanımlanır. Bu tanımlamalar x koordinat t_{pb} , y koordinatı μ ve z koordinatı ϵ_r olarak tanımlanmıştır.



Şekil 3.7 FA'nın geometrik gösterimi 3 boyutlu uzayda 3 çözücü özelliği tanımlar (örneğin t_{bp} , μ ve ϵ_r) ve 30 çözücü noktası oluşturulur. Bu noktaların her biri F_1 ve F_2 iki faktöre göre tanımlanan düzlemde yerleştirilir.

Sonra FA/PCA boyut sayısı az olan uzayda noktaların kümesinin bir izdüşümü oluşturulur. Birinci bileşen vektörü (faktör F_1) verideki en büyük değişimleri gösteren yönelimleri tanımlar. İkinci bileşen (faktör F_2) bir sonraki en büyük değişimleri gösterir. Vektörler birbirine sağ açılarda olmaları örneğin; karşılıklı ortogonal olmaları bileşenlerin faktörlerin birbirinden bağımsız olduğu anlamına gelir. Diğer bir ifadeyle Şekil 3.7'deki çözücü noktaları F_1 ve F_2 ile tanımlanan düzleme düşen bir tek çözücü pozisyonuna ait olan temel 3 koordinat'ın yerine sadece 2 koordinat'a iner. Böylece çözücü özellikleri setinin esas boyutu 2'ye azaltılır.

Her çözücü noktasının koordinatları

- (i) Faktör (veya temel bileşen) sayıları F ,
veya
- (ii) Faktör (veya temel bileşen) indirilen L .

Denklem 3.9'a göre, herhangi bir çözücünün temel fiziksel özellikleri D yeniden oluşturulması için gerekli bilgiyi verir.

$$D = F_1 \cdot L_1 + F_2 \cdot L_2 + \dots + F_n \cdot L_n \quad 3.9$$

Özvektör ve özdeğerler başlangıçta hesaplanan değerlerdir. Onların ilk veri matrisinde türetilen (korelasyon ve kovaryans) kare matrisinin özellikleri karakterize eder. Sırasıyla faktör sayıları ve faktör yüklemeye L hesaplamayı izin verir.

Bu deneysel model'in gelişmesinde çözücü verisindeki sistematik değişimler orijinal veri setinde daha az değişimi kullanarak tanımlanabilir. Aslında bu teşebbüs fiziksel bir koordinat sistemini ve kimyasal temelli (örneğin; polarite, polarizabilite veya çözücü moleküllerinin Lewis asit/bazlığı...) yeni bir koordinat sistemini tanımlayan faktör F_1 ve F_2 açıklanarak yapılabilir. Böylece sonuçta yeni bir çözücü sınıflandırılması oluşturulur.

Martin ve arkadaşları, ilk olarak, çözücü sınıflandırılmasında FA'yı uyguladılar (Bohle, et al., 1977). 18 Fizikokimyasal parametre ile 18 organik çözücüler için faktör analizleri temelde kimyasal önseziye dayanan Parker'ın sınıflandırılmasına benzeyen çözücü sınıflandırmasına yol açar.

PCA'da kullanılan Cramer'in bulduğu 114 saf sıvının 6 fiziksel özelliğindeki (aktiflik katsayısı, partiyon katsayısı, kaynama noktası, molar refraktivite, molar hacim ve molar buharlaştırma entalpisi) değişiminin %95'den fazlası çözücü moleküllerinin karakteristiği sadece 2 parametreyle açıklanabilir. Bu 2 faktör temelde çok özel olmayan, zayıf molekül içi kuvvetlere dayanan etkileşim tek çözücü moleküllerinin hacmi ile korele edilir. Bu çok özel olmayan zayıf çözücü (çözünen) etkileşimleri ile yakından ilişkilidir. Bu faktörlerle farklı yapıların ek olarak 139 sıvının 18 ortak fiziksel özelliklerinin deneysel değerleri doğru olarak hesaplanmıştır (Cramer, 1980). 85 Çözücü için 35 fizikokimyasal sabit ve deneysel parametreyi içeren veri matrisinin FA'sı Svoboda ve arkadaşları tarafından yapılmıştır (Svoboda, et al., 1983). Dört parametrenin ortogonal seti Lewis asit ve bazına ek olarak $(n^2-1)/(n^2+1)$ kırılma indisi fonksiyonuyla ifade edilen çözücü polarizabilitesi $(\epsilon_r - 1)/(2\epsilon_r + 1)$ Kirkwood fonksiyonu ile ifade edilen çözücü polaritesi ile korele edilir. Böylece dört çözücü parametresi kimyasal reaksiyonlar ve ışığın absorpsiyonuna çözücü etkilerini nitel olarak deneysel tanımlamak için gereklidir: ikisi polar ve dispersiyon karakterli çok özel olmayan çözücülerini tanımlamayı gerektirir ve ikisi de elektrofilik ve nükleofilik karakteri çok özel çözücülerde tanımlanmıştır. Sadece bir tanesi deneysel çözücü parametresini kullanarak çözücü etkilerinin korelasyonu için en iyi parametre solvatokromik boyanın UV/vis. Absorpsiyonundan türetilen $E_T(30)$ değerleridir (Reichardt, 2005).

82 Çözücü için çözücü özelliklerinin 9 ortak tanımlamalarının bir veri matrisi Carlson ve arkadaşları tarafından PCA ile analiz edilmiştir (Reichardt, 2005). Bu 9 tanımlayıcı erime noktası, kaynama noktası, yoğunluk, dielektrik sabiti, dipol moment, kırılma indisi, $E_T(30)$ ve $\log P$ (25 °C 'de 1-oktanol ve su arasındaki çözücünün denge partiyon katsayısının logaritması)'dir (Hansch, 1969). Kimyasal reaksiyonlar için çözücünün sistematik seçimi farklı stratejilere tüm veri (prensipte olarak birinci bileşen ϵ_r , μ ve $E_T(30)$ ile açıklanabilir, diğeri güçlü olarak kırılma indisi ile korele edilen) setinin 2-bileşen modeli kullanılması önerilir. Bu uygun değer reaksiyon durumlarına (diğer değişkenler: sülfür/keto miktarı, morfin/keton miktarı ve reaksiyon ısısı.) farklı çözücülerin etkisini açığa çıkarmak için morfolinde bulunan sülfür ve asetofenon arasındaki Willgerodt-Kindler reaksiyonu uygulanmıştır (Carlson, et al., 1986).

Maria ve arkadaşları tarafından 22 organik HBD olmayan çözücülerin (hidrojen bağı ile ilişkili, proton-transferi ile Lewis asitleri etkileşimi) termodinamik ve spektroskopik temele dayanan özelliklerden beşinin bir seti PCA'da uygulaması ile sadece 2 faktör çözücü verisindeki toplam değişimde yaklaşık olarak %95'lik katkısının etkili olması ilginç sonuçlara yol açar (Maria, 1987). Fiziksel olarak, anlamlı olan proton ve potasyumun katyonu çözücü moleküllerinin gaz-faz affinitelerle korele edilmesiyle bu 2 temel faktörlerle verilebilir. Elektrostatik ve yük transferi'nin (veya elektron-delokalizasyonu) oluşan bir ortamda birinci faktör F1 katkı sağlar. İkinci faktör F2 özellikle elektrostatik karaktere uyar. Sadece 3. önemli faktör F3 sterik engelden asit/baz özelliklerden ortaya çıkar. Böylece çözücü olarak organik HBD olmayan moleküller genelde yoğun-fazlı bazın varlığı boyut ikiye iner.

Dahası kemometrik metotlar kullanılarak organik çözücülerin sınıflandırılması fizikokimyasal çözücü verilerin çeşitli gruplarının kullanılmasıyla Abraham ve arkadaşları ve Zalewski tarafından yapılmıştır (Zalewski, et al., 1989) (Henrion, 1989). PCA kullanılmasıyla çözücülerin genel bir sınıflandırılmasının en önemli uygulamaları Chastrette ve arkadaşları tarafından yapılmıştır (Chastrette, 1979) (Chastrette, et al., 1982) (Chastrette, et al., 1985). Chastrette ve arkadaşlarının sınıflandırılmasında çözücü tanımlayıcısı olarak HOMO ve LUMO enerjileri, dipol momentler, kaynama noktası, kırılma indisi, Hildebrand'ın δ parametresi, molar kırılma $V_m \cdot (n^2 - 1)/(n^2 - 2)$, Kirkwood fonksiyonunu $(\epsilon_r - 1)/(2\epsilon_r + 1)$ kullanarak 9 boyutlu özellik noktalarında 83

çözücüyü tanımlamıştır. Son beş tanımlayıcı çözücünün hacimsel (boyutsal özellikleri) iken ilk 3'ü (dipol moment, HOMO ve LUMO) çözücünün moleküler özelliklerini açıklar. Çözücünün HOMO ve LUMO enerji değerleri çözücü-çözünen arasındaki Lewis asit-baz etkileşimini tanımlamak amacıyla. Bu 9 tanımlayıcının bazıları birbirleriyle lineer olarak korele edildiğinde bu 9 sınıflandırma boyutu daha az olabilir.

Gerçekten de, kullanılan verisinin %18'lik bir kayıpla 5 temel bileşenden oluşan dokuz boyutlu uzayı 3 boyutlu uzaya azaltabilmek mümkündür. Bu alt uzaylardan birisi F_1 (kırılma indisi, molar refraktivite ve HOMO enerjisi ile korele edilen), ikincisi F_2 (Kirkwood fonksiyonu, dipol moment ve kaynama noktasıyla korele edilen) ve üçüncüsü F_3 (LUMO ile korele edilen) temel bileşenlerle tanımlanır. Bu yüzden, F_1 çözücüsünün polarizabilitesinin bir indeksidir. F_2 çözücü polaritesini anlatır. F_3 çözücü Lewis asidi ve elektron affinitesi ile açıklanabilir. Çözücünün Lewis bazı F_1 içerebilir.

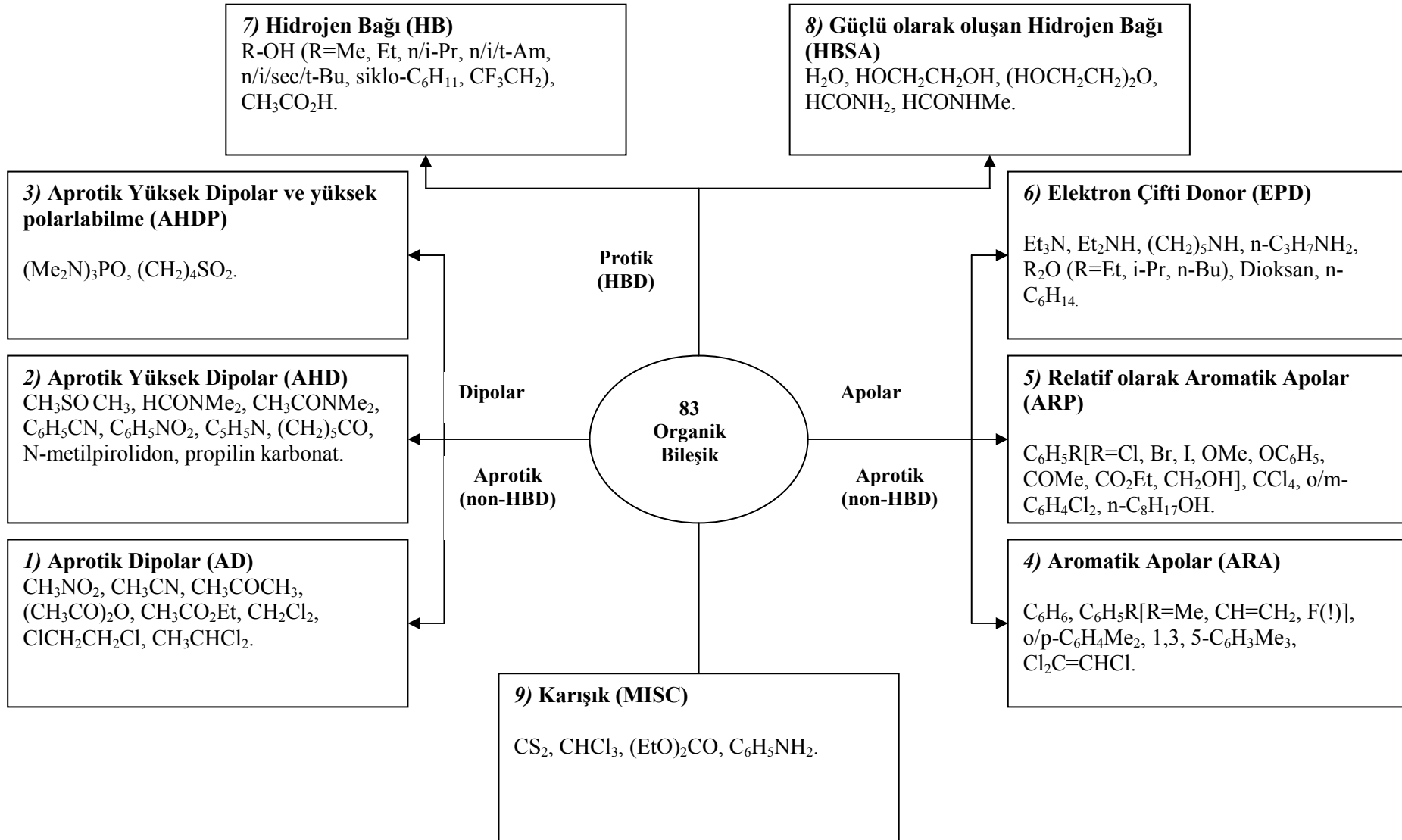
83 Organik çözücü 9 tanımlayıcıyla düzenli olarak çözücü sınıflandırmasıyla hiyerarşik olmayan çoklu değişkenli taksonomi kullanarak temel bileşen değerlerinin kümesinden 9 grupta sınıflandırılmıştır (Şekil 3.8) (Reichardt, 2005).

1. ve 3. Sınıfa kadar dipolar aprotik çözücülerden oluşur. Birinci sınıf (AD) düşük dipolariteye ($\mu \leq 12 \times 10^{-30}$ Cm) sahip protik çözücüleri içerir. Daha fazla dipolar aprotik ($\mu \geq 12 \times 10^{-30}$ Cm) çözücüler ikinci sınıfta bulunurlar. Üçüncüde yüksek polarizabiliteyle ikinciden farklı olan sadece 2 çözücüü içerir.

4. ve 6. Sınıfa kadar apolar aprotik çözücüler içerir. 4 ve 5'de, ARA ve ARP yani aromatik apolar ($\mu \approx 0 \dots 4 \times 10^{-30}$ Cm) ve aromatik dipolar çözücüler ($\mu \approx 4 \dots 10 \times 10^{-30}$ Cm)'dir. 6. sınıf EPD denir. Bu çözücüler tipik elektron çifti donörler içerir ($\mu \approx 4 \dots 10 \times 10^{-30}$ Cm).

Protik ve HBD çözücüleri sınıf 7. ve 8.'de bulunur. Hidrojen-bağ çözücülerin bu iki sınıfı (HB ve HBSA) moleküller arası etkileşimin derecesiyle ayrılabilirler. 10 Çözücü türü sınıflandırılrsa bile, HBSA sınıfının alt sınıfına dahil olur.

Son olarak, sınıf 9'a MISC denir. Dört çözücü içerir. Bunların ortak yanı sadece yüksek polarizabiliteye sahip olmalarıdır.



Şekil 3.8 Chastrette'nin organik çözücülerini sınıflandırılması.

3.4 Organik bileşiklerin absorpsiyon spektrumu üzerine çözücü etkisi

Absorpsiyon spektrum farklı polaritedeki çözücülerde ölçüldüğünde absorpsiyon bandlarının pozisyonları, şiddetleri ve şekilleri genel de çözücülerle değişir (Lutskii, et al., 1982) (Gaugh, et al., 1973) (Jauquet, et al., 1975) (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. Absorpsiyon spektrumuna ortam etkisi;

(a) Gaz fazından çözelti fazına geçildiğinde

veya

(b) Basitçe çözücünün doğasının değişmesiyle gözlenen spektral değişimin kıyaslanmasıyla gözlenir.

Tüm spektral değişimler çözücü-çözünen arasındaki proton veya elektron transferi, çözücüye bağlı değişim, iyonizasyon ve izomerizasyon dengesi gibi ortamlar tarafından kromofor içeren moleküllerin doğasının değiştirilmesiyle oluşur (Tomasi, et al., 1994) (Tomasi, et al., 2001) (Cramer, et al., 1999) (Karelson, 2001).

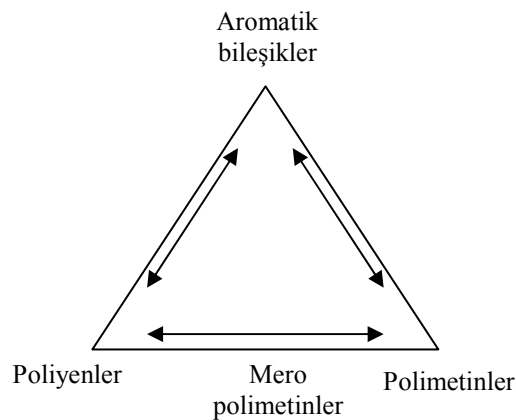
Absorpsiyon spektrumu üzerine çözücü etkisinin teorisi, prensipte izole edilen kimyasal durumların ve çözünen kromofor içeren moleküller benzerdir ve bunlar sadece kromoforların moleküler durumlarının fiziksel pertürbasyonu etkiler.

Böyle absorpsiyon spektrumu üzerine çözücü etkileri çözücü-çözünen etkileşimleri hakkında bilgi sağlamak için geçerlidir (Lutskii, et al., 1982) (Gaugh, et al., 1973) (Jauquet, et al., 1975) (Rao, et al., 1976). Diğer yandan bu etkileri azaltmak için daha az etkileşen polar olmayan çözücülerde absorpsiyon spektrumunu almak gerekir ki, molekül bu ortamda çözünmesi gerekir.

3.5 UV/VIS Spektrumu Üzerine Çözücü Etkisi

3.5.1 Solvatokromik bileşikler

Solvatokromizm terimi, ortamın polaritesindeki değişime eşlik eden UV/Vis absorpsiyon bandının pozisyonundaki (ve bazen şiddet) belirgin değişiklikleri tanımlamak için kullanılır. Artan çözücü polaritesi ile hipsokromik (veya maviye) kaymaya genelde *negatif solvatokromizm* denir. Benzer olarak, batokromik (veya kırmızıya) kaymaya *pozitif solvatokromizm*⁸ denir. İlk olarak, spektrumda çözücü etkisi sonucunda oluşan elektronik geçişler öncelikle kromofor'a ve geçişin doğasına bağlıdır ($\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ve yük geçiş absorpsiyonu). Özellikle ilgilenen elektronik geçişler $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ ek olarak yük geçiş absorpsiyonudur. π Elektronları içeren kromoforlu bileşikler π elektron yapısını göre 3 gruba ayrılırlar: aromatik bileşikler, poliyenler ve polimetinler. Aromatik ve poliyen gibi elektronik yapıların aksine polimetinler, metin zinciri boyunca yük değişimi ve eşit bağ uzunlukları ile zincir moleküller konjuge olurlar (Dähne, et al., 1985) (Fabian, et al., 1975). Bu bileşikler aşağıda ortak yapısal özellikleri vardır (Şekil 3.9):

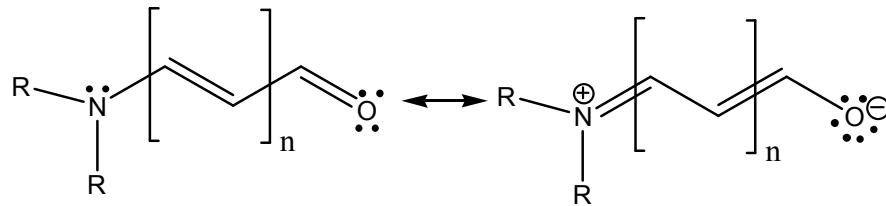


Şekil 3.9 Dähne'ye göre, π -elektron sistemleriyle organik bileşiklerin sınıflandırılması.

⁸Çözünen moleküllerin UV/Vis absorpsiyonu sadece çözücü molekülleriyle değil, aynı zamanda çözünen moleküllerle etkilenebilir. Örneğin; polimer, camlar, misel veya proteinler ek olarak katı yüzeyler absorbe eder. Bu yüzden, daha genel terim olan *perikromizm* (yunanca peri =etrafında ve kroma=renk) kullanılır (Reichardt, 2005).

$\dots(n+3)\pi\dots$	$n=1,3,5,7,\dots$
$X-(CR)_n-X'$	$R=H$ veya substituentler
$X=X'$	$X, X' =$ uç zincir atomları (N, O, P, S) veya atom grupları
$X=X'$	polimetinler boyaları ($X=X'=N$: siyanin; $X=X'=O$: okzonol)
$X\neq X'$	meropolimetin boyaları ($X=N$ ve $X'=O$: merosiyanin)

Özellikle ilgilenilen moleküller iyonik meropolimetin boyalarıdır (özellikle merosiyanin). Ek olarak bu moleküllerin elektronik yapıları çözücü polaritesine X and X'in doğasına bağlı olan polimetin'lerin poliyenler arasındaki herhangi bir yerdedir (Dähne, et al., 1965) (Radeaglia, et al., 1970). R konjugasyon sistemleri bağlı olan D elektron iten bir grup, A elektron çeken bir grup vardır. Bu sistemler arasındaki π -elektronik yapısı 2 mesomerik yapıya göre tanımlanabilir. $D-R-A \leftrightarrow D^{\oplus} -R-A^{\ominus}$ gibi örnek bu özel merosiyanin boyası ($n=0, 1, 2, \dots$) aşağıdaki gibidir.



Şekil 3.10 Merosiyanin boyası.

Bu molekülün elektronik yapısı (μ_T) taban durumundakinden farklı olan dipol momentle uyarılmış bir durumu oluşturan donör ve akseptör grup, moleküller arasında yük transferi ile oluşur. Elektronik taban durumundaki yük dağılımı (ve sonuç olarak dipol moment) için π -elektronlarla sadece bu moleküller uyarılmış durumundaki belirgin bir solvatokromizm oluşmasında kayda değer şekilde farklı olacağı deneysel olarak kanıtlanmıştır. Böylece organik bileşikler, sadece UV/Vis absorpsiyon spektrumuna çözücüye bağlı olarak sadece küçük değişimler gözlemlendi: aromatik bileşikler (elektron iten veya çeken gruplar olmayan bileşikler; benzen gibi), poliyenler (liposon, karotinadler gibi), poliyenler (poliasetilen ve simetrik polimetil boyaları). 3 Boyutlu π -elektronların bağlanmasıyla oluşan aromatik bileşiklerden dikkati çeken fulleren C_{60} 'dır (Reichardt, 2005). Yaklaşık olarak, $\lambda_{max}=405$ nm olan

A_0 elektronik geçiş enerjisi n-hekzandan karbondisülfide yaklaşık olarak $\Delta\nu=360 \text{ cm}^{-1}$ değişmiştir.

Aromatik bileşikler sınıfında olan azo boyar moleküllerde bulunan $-N=N-$ kromofor grubu sahip olmaları ve renkli materyaller olmasının solvatokromizm çalışmaları oldukça önemli ve değerli çalışmalardır (Masoud, et al., 1983) (Masoud, et al., 1991) (Hagag, et al., 1993) (Masoud, et al., 1999) (Masoud, et al., 2001) (Hutchings, et al., 1997) (Airinel, et al., 2001) (Rusu, et al., 2008) (Alizadeh, et al., 2009) (Yazdanbakhsh, et al., 2009) (Sıdır, et al., 2009) (Gülseven, et al., 2009) .

3.5.2 UV / VIS absorpsiyon spektrumuna çözücü etkisi teorisi

Çözücü kaymalarının nitel yorumlanması,

- (a) anlık geçiş dipole momentini optik absorpsiyon süresince oluşması,
- (b) çözücünün taban ve uyarılmış durum arasındaki sürekli bir dipole momentin oluşması,
- (c) çözücü ile indüklenmiş çözünenin taban durumundaki dipole momentin değişmesi,
- (d) Franck-Condon prensibi (Bayliss, et al., 1954),

gözönüne alınarak yorumlanması mümkündür.

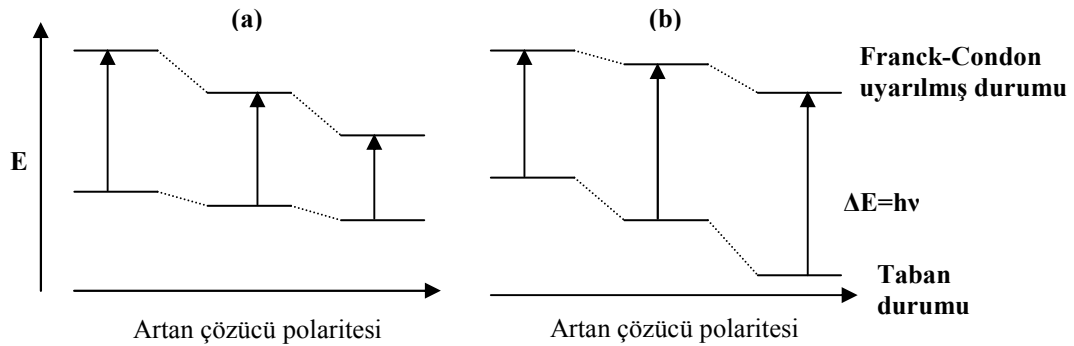
Bayliss ve McRae'ye göre, 4 sınırlandırılmış durum ile çözücüdeki moleküller arası elektronik geçişler için bulunabilir (Bayliss, et al., 1954) (Brady, et al., 1985) (Brunschwig, et al., 1987).

(1) Polar olmayan çözücüdeki polar olmayan çözünen: Bu durumda sadece dispersiyon kuvvetleri çözücüye katkı sağlar. Her hangi bir çözücünün etkili dispersiyon kuvvetlerinin değişmeyeceği, küçük bir batokromik kaymaya neden olur. Bu kaymaya neden olan dispersiyon kuvvetinin şiddeti çözücü kırılma indisi (n), geçiş şiddeti ve çözünen molekülün büyüklüğünün fonksiyonudur. 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 $\Delta\nu$ parametrelerinin bu fonksiyon arasındaki uygun lineer korelasyonu aromatik bileşikler için gözlenmiştir (örneğin, benzen, fenantren, poliyen (lisofen, β -karoten), ve simetrik polimetaller boyalar (siyanin)) (Reichardt, 2005).

(2) Polar çözücüdeki polar olmayan çözünen: Çözücü dipol momentinin sıfır olması çözünen molekülleri çevresindeki çözenen moleküllerinin anlamlı yönelimlerinin olmaz. Bu durumda çözücü kırılma indisi'ne bağlı olan genel bir kırmızıya kayma beklenir. Çözünen kuadrapol/çözücü dipol etkileşimleri de polar olmayan aromatik çözünenlerin gösterdiği gibi bu duruma katkı sağlar (örneğin, antresen) (Ghoneim, et al., 1995).

(3) Polar olmayan çözücüdeki dipolar çözünen: Bu durumda, çözeltiye katkı sağlayan kuvvetler dipol-indüklenmiş dipol ve dispersiyon kuvvetleridir. Çözünen dipol momentini elektronik geçiş süresince artarsa, Franck-Condon uyarılmış durumu dipol-çözücü polarizasyonu ile daha çok çözünür ve çözücü kırılma indisi n' 'e bağlı olarak bir kırmızıya kayma ve çözünen dipol momentinin değişmesi beklenir. Çözünen dipol momentini elektronik geçiş süresince azalır, Franck-Condon uyarılmış durumu, daha az çözülebilir ve yukarıda bahsedilen 2 faktörün oranına göre bir maviye kayma beklenir. Son durumda, sonuç kaymalar polarizasyonun neden olduğu kırmızıya ve maviye kaymanın relatif büyüklüğüne bağlı olarak kırmızı veya mavi olabilir (Reichardt, 2005).

(4) Polar bir çözücüdeki dipolar çözünen: Taban durum çözelti bu durumda çoğunlukla dipol-dipol kuvvetlerinden etkilenir. Taban durumun net kararlılığında sonuçlanan dipolar çözünen moleküllerin çevresinde yönelmiş çözücü kafesi vardır. Çözünen 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 durumun en iyi kararlılığı bir batokromik kaymayla sonuçlanacaktır. Büyüklüğü geçiş boyunca çözünen dipol momentindeki değişimin büyüklüğüne, çözücü dipol momentinin değeri ve çözücü ile çözünen moleküllerin etkileşimine büyük ölçüde bağlı olacaktır. Bu durum şematik olarak Şekil 3.11'da gösterilmiştir (Reichardt, 2005).



Şekil 3.11 Polar çözücülerdeki dipolar çözünenin elektronik geçiş enerjisi üzerine çözücü etkisini gösteren şema (a) $\mu_T < \mu_U$, örneğin; çözünenin Franck-Condon uyarılmış durumunun dipol momentini taban durumundan daha büyüktür. (b) $\mu_T > \mu_U$.

Çözünenin dipol momentini elektronik geçiş süresince azalır, Franck-Condon uyarılmış durumu etkisinin kararlılığı için doğru olarak düzenlenemeyen yönlendirilmiş dipollerin değişmesiyle bir çözücü kafesinde oluşturulur. Böylece artan çözücü polaritesi ile taban durum enerjisi uyarılmış durumdan daha aşağıdadır ve bu hipsokromik kayma üretir. Polarizasyondan dolayı zorla oluşan hipsokromik kayma ile sonuçlanan genelde çok az olabilir. Çözücü-indüklenmiş dalgaboyu kayması yönelimi (çözücüye yük transfer hariç) molekül içi yük-transfer geçişlerine benzer bir yolla tanımlanabilir. Çoğunlukla solvatokromik bileşikler için gözlenen çözücü-indüklenmiş kaymaları sadece elektronik geçiş değişimiyle açıklanamaz ($\mu_T = \mu_U$). Çözücü çevreleyen kafesle ($\mu_T \rightarrow \mu_T'$) indüklenen çözünenin taban-durum dipol momentindeki değişimi de katkı sağlamalıdır. Dipolar çözünen moleküllerde çözünenin taban durum dipol momentini μ_T etkileyen reaksiyon alanının yaratılması çözücü moleküllerinin çevrenmesi ile bir elektronik polarizasyona neden olur. Çözücü moleküllerinin toplam dipol momentin'den (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 kromofor'un elektronik yapısında bir değişmeye sebep olur (Reichardt, 2005).

4.ÇOKLU LİNEER REGRESYON ANALİZİ

Çok özel olmayan ve çok özel çözücü-çözünen etkileşimleri, çözme gücü veya çözme yeteneği olan bir çözücünün, çözücü-çözünen moleküller etkileşim mekanizmalarının pek çok farklı türünün sonucunda ortaya çıkar. Çözücü etkisi substituent etkilerinden daha çok özel ve daha karmaşıktır. Bu durumda, Hammett denklemi olan Lineer Gibbs serbest enerji denklemi de bu ilişkileri iyi vurgular (Reichardt, 2005).

Çözeltinin, iki ve daha çok özelliğini hesaba katabilmek için genel şekli aşağıda bulunan çoklu parametre uygulamaları ile denenir.

$$A=A_0+b.B+c.C+d.D+\dots \quad 4.1$$

Burada A ; çözücünün verilen ($\log K$, $\log k$, $h.v\dots vb.$) çözücüye bağlı fizikokimyasal özelliğinin değeridir. A_0 ; gaz fazdaki ve çözücüdeki bu özelliğın 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 mekanizmaları A özelliğine olan duyarlılığını tanımlayan regresyon katsayılarıdır. Böyle bir denklem iyi seçilen çözücü parametrelerinin birçoğu için uygulanabilir. Bu yöntemin başarısı özel istatistiksel metotlar olarak incelenebilir (Shorter, 1973) (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 ayrılma yapılsa bile sonuç parametreleri böyle çoklu korelasyonlarıyla çözücü etkisi açıklamak için kullanılabilir, böylece çözücüdeki etkileşimlerinin büyüklüğü ve tipi ile ilgili bilgiler sağlar. Denklem 4.1 'in temelinde tek çözücü parametrelerinin genelde başarısızlık gözlenir. Herhangi bir deneysel çözücü parametresi denklemi içeren çeşitli etkileşim mekanizmalarını aynı bağıl duyarlılığa sahip olan uygulanabilen sonuçtur.

Denklem 4.1'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).

Ek olarak, Koppel ve Palm'ın uygulamaları genel de daha çoktur. Örneğin; çok özel olmayan ve çok özel çözünen/çözücü etkileşimlerini ayrı olarak düşünmek gereklidir ve daha sonra çözücü Lewis asit etkileşimleri (HBA çözünen / HBD çözücü) ve çözücü Lewis bazı etkileşimleri (HBD çözünen / HBD çözücü) olarak ayrılır. Solvatokromik parametre olarak α , β ve π^* kullanılan çoklu parametre denklemi aşağıdaki gibi “ Lineer çözelti enerji ilişkileri (LSER) “ yeniden yazılır.

$$A=A_0 + s(\pi^*+d\delta)+a\alpha+b\beta \quad 4.2$$

Çözücü özelliği A, UV/Vis., IR, NMR ve ESR spektrumunda maksimum absorpsiyonun pozisyonu olabileceği gibi denge sabiti veya oranın logaritmasıdır. A_0 referans çözücüsü örneğin sikloheksan'da bu çözücü özelliğinin regresyon değeridir. π^* çözücü dipolarite/polarizabilitenin bir indeksidir. Bu parametre çözücünün dielektrik etkisinin ölçüsüyle bir yük ve bir dipolün kararlılığının çözücü yeteneğinin ölçüsüdür. Örneğin, baskın bir grup dipol ile HBD olmayan alifatik çözücüler gibi seçilen çözücülerin bir grubu için π^* değerleri çözücü dipol moment oranıdır. π^* skalası DMSO için 1'e Sikloheksan için 0'dan seçilmiştir. π^* Değeri polarizasyon ve polarizabilite etkileşimlerinin ölçüsü olarak Koppel-Palm denkleminde dielektrik sabiti (bağıl geçirgenlik) ve kırılma indisinin kullanımı uygundur. Bu nedenle ϵ ve n 'nin fonksiyonları kullanılabilir (Reichardt, 2005). δ , ani polarizabilite 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 özelliğinin A'nın üzerindeki gözlenen çözücü dipolaritesi/polarizabilite değişimleriyle ilişkilidir (Reichardt, 2005).

α , Koppel ve Palm'ın Lewis asit parametresi E'ye uyan çözücü hidrojen bağı donor'un bir ölçüsüdür. Çözücü-çözünen hidrojen bağına bir proton iten çözücü yeteneğidir. α -skalası metanol için yaklaşık 1'e HBD olmayan çözücüler (örneğin; sikloheksan) için 0'a yakındır (Reichardt, 2005).

β , Koppel ve Palm'ın Lewis bazı parametresi B'ye uyan ve çözücü hidrojen bağı akseptör (HBA) bazı çözücünün bir ölçüsüdür. Çözücü-çözünen hidrojen bağına bir proton alan çözücünün yeteneği (veya bir elektron çiftini iten) tanımlanabilir. β -skalası heksametilfosforik asit tiyaramide için yaklaşık 1'e HBD olmayan çözücüler

(örneğin; sikloheksan) için 0'a yakındır. Denklemdaki s, d, a ve b regresyon katsayıları gösteren çözücü parametresinin çözücüye bağlı çözünen özelliklerinin bağlı hassaslığının ölçüsüdür. α , β ve π^* skalasının normalizasyonundan a/s, b/s ve a/b oranları çözücü parametrelerini gösteren relatif katkılarının ölçülerini sağlar (Reichardt, 2005).

Denklem 4.2 kullanılarak sayısız reaksiyon oranları ve denge, spektroskopik bilgi ve çeşitli diğer çözücüye bağlı süreçleri çoklu lineer regresyonların korelasyon analizlerinde kullanılabilir (Reichardt, 2005).

Çözücülerin makroskopik özelliklerine dayanan parametrelerin başarısızlığından dolayı, deneysel çözücü-indüklenmiş kaymaları ile iyi korelasyon değerleri olması için çözücü indeksleriyle elektronik absorpsiyon spektrumu üzerine ortam etkisi ifade eden deneysel metotlar geliştirilmiştir (Pytela, 1988) (Matyushkov, et al., 1997). Çözeltilerin çözücü etkilerini tanımlayabilmek için geliştirilen pek çok deneysel ifade vardır; Kamlet-Taft ilişkisi çok başarılıdır.

$$\nu_{\max} = \nu_0 + s\pi^* + a\beta + b\alpha \quad 4.3$$

Hem teorik hem de deneysel metotlar klasik ve kuantumekaniksel modellere dayanan işlemler elektronik spektra üzerine çözücü etkisini tanımlamak için kullanılmıştır. Elektronik absorpsiyon frekansına bağlı olan çözücülerini tanımlamak için denklemler pratik amaçlar için biraz komplekstir. Bazı uygulamalar genelde dielektrik sabiti, kırılma indisi veya fonksiyonları gibi ortamların fiziksel parametrelerine 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 spektroskopisi, sıvı ortamlardaki lokal kuvvet alanları ile bilgi veren birkaç metot'dan birisidir. Gaz fazdan sıvı çözeltide spektral aktif olan moleküllerin elektronik absorpsiyon spektroskopisindeki frekans değişimleri absorpsiyon bandlarının elektronik düzeylerinin çözelti enerjileri arasındaki farkı ölçer (Bakhshiev, 1972). Böylece, Bakhshiev'in teorik sonuçları ile uyumlu olan, spektral olarak aktif olan moleküllerdeki elektronik absorpsiyon bandının dalga

sayısındaki ($\Delta\nu = \nu_{\text{çözelti}} - \nu_{\text{buhar}}$) kaymaları buhar fazından çözelti fazına geçildiğinde aşağıdaki denklemle ifade edilir;

$$hc\nu^a = \left[\frac{2\mu_T(\mu_T - \mu_U \cos \varphi)}{a^3} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{\mu_T^2 - \mu_U^2}{a^3} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} + \Delta\nu_{\text{saç,polari}} \quad 4.4$$

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 dielektrik sabitidir. Denklem 4.3'de birinci terim frekans kaymalarının yöneltmiş-indüklenmenin bileşenlerini tanımlar ve $\Delta\nu_{\text{saç,polari}}$ saçılma ve polarizasyon kuvvetlerinin katkısının ifadesi olmakla birlikte Bakhshiev teorisiyle aşağıdaki denkleme bağlıdır;

$$f(n) = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad 4.5$$

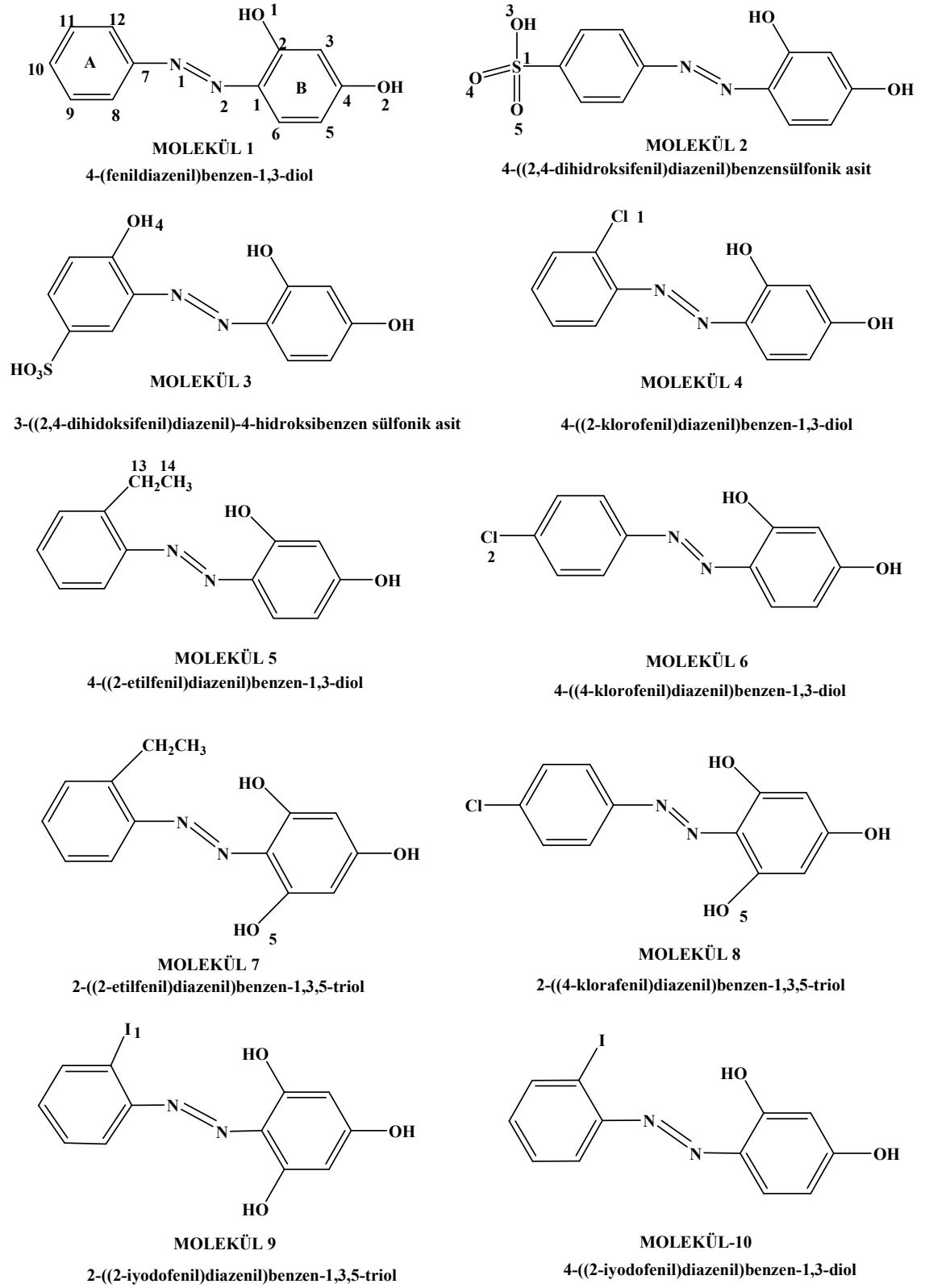
Denklem 4.3'de, ν_{max} absorpsiyon bandının maksimumu, ν_0 gaz faz absorbans frekansı, s , a ve b çözücü özellikleri moleküler elektron bulutunun bağlı hassassızlıkları çevreleyen çözücünden bağımsız katsayılarıdır. Böylece π^* dielektrik etkinin gücüyle bir yük ve bir dipolün kararlı olması çözücünün yeteneğinin ölçüsüdür (Kamlet, et al.,1983) (Kamlet, et al., 1977). Bu durumda, çözücü ve spektral aktif moleküller arasındaki asidik ve bazik çözücü parametreleri (α, β) anlamlandırılmasıyla polarite ve polarizabilite çözücü fonksiyonları ve çok özel etkileşimleri ifade edilen çok özel olmayan etkileşimleri ayrılmış olabilecektir. Denklem 4.3'deki katsayılar fiziksel anlamları ifade etmediğinde Bakhshiev teorisi elektronik geçişi içeren dipol momentleriyle ifade eder.

5.DENEYSEL VE ÇOKLU LİNEER REGRESYON ÇALIŞMALAR

5.1 Deneysel Çalışmalar

Bu çalışma da, incelenen moleküllerin Şekil 5.1’de moleküllerin şekilleri ve IUPAC isimleri görülmektedir. İncelenen moleküller literatürde belirtildiği gibi, sentezlenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır (Ermiş, 2003) (Yıldırım, 2007) (Aksu, 2007).

Bu bileşikler yaklaşık olarak, 2×10^{-5} molar olarak hazırlandı. Kullanılan çözücüler %99,9 saflıkta ve spektroskopik grade olup, Sigma firmasından alındı. 1 cm kalınlığa sahip kuartz hücre içerisindeki örneklerin elektronik spektrumları UV–2550 Shimadzu UV-Vis spectrophotometer’de oda sıcaklığında ölçüldü.



Şekil 5.1 İncelenen azo boyar moleküllerin şekilleri ve IUPAC isimleri

5.2 Çoklu Lineer Regresyon Çalışmalar

Çözücü-çözünen etkileşmeleri elektronik ve 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 çözelti 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 (Bkz: Bölüm 3). Bu etkileşmelerin en önemlisi çözelti fazda çözünen ve çözücü arasında olan hidrojen bağıdır (Airinel, 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.

$$Y = C_0 + C_1X_1 + C_2X_2 + C_3X_3 + C_4X_4 + \dots + C_iX_i \quad 5.1$$

Denklem 5.1 absorpsiyon maksimumlarına çözücü etkilerinden gelen katkıları belirlemek için kullanılır. Birinci terim C_0 ve C_i ($i=1, 2, 3, 4, \dots$) çoklu regresyon tekniği ile hesaplanır (Henrion, et al, 1988). C_0 gaz fazdaki absorpsiyon pik pozisyonudur (Hilliard, et al., 1981). C_0 ve C_n regresyon katsayıları SPSS 11.5 ve OriginPro 7.5 programları kullanılarak hesaplandı (SPSS 11, 5.1, 1989–2002) (Origin Pro7.5, 1991–2003).

Bu bölümde, azoaromatik bileşiklerin çözücü-çözünen etkileşmelerini dört farklı solvatokromik parametreyle, polarite fonksiyonu $f(\varepsilon)=(\varepsilon-1)/(\varepsilon+2)$, elektronik polarizabilite $f(n)=(n^2-1)/(n^2+1)$, H-bağı donör kapasitesi (α) ve H-bağı akseptör kapasitesi (β) parametrelerinin ayrı ayrı katkılarını değerlendirmek için spektral

değerler (v_{max}) arasındaki korelasyonu saptandı. Çözücü parametreleri Çizelge 5.1’de verildi (Kamlet, et al., 1983) (Lide, ed., 1995) (Liu, et al., 1999) (Reichardt, 2005).

Çizelge 5.1 Kullanılan çözücü parametrelerinin değerleri.

	Çözücüler	ϵ	n	$f(n)$	$f(\epsilon)$	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	0,00
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	0,00
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	i-Butanol	17,93	1,3959	0,322	0,849	0,84	0,79
10	1-Butanol	17,51	1,3993	0,324	0,846	0,84	0,84
11	THF	7,58	1,4072	0,329	0,687	0,55	0,00
12	Butil 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	0,00
14	Kloroform	4,81	1,4459	0,353	0,559	0,00	0,44
15	Toluen	2,38	1,4969	0,383	0,315	0,11	0,00
16	Benzen	2,27	1,5589	0,417	0,297	0,10	0,00
17	CCl ₄	2,24	1,4601	0,361	0,292	0,00	0,00
18	1,4-Dioksan	2,21	1,4224	0,338	0,287	0,37	0,00
19	Sikloheksan	2,02	1,4262	0,341	0,254	0,00	0,00
20	n-Hekzan	1,88	1,3749	0,308	0,227	0,00	0,00
21	n-Pentan	1,84	1,3575	0,296	0,219	0,00	0,00

Bu durumda, çözeltinin absorpsiyon bandının pozisyonu (v_{max}) aşağıdaki denklem ile tanımlanır.

$$v_{max} = C_0 + C_1f(n) + C_2f(\epsilon) + C_3(\beta) + C_4(\alpha) \quad 5.2$$

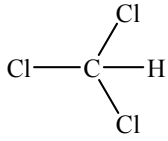
Burada C_0 molekülün gaz fazdaki soğurma maksimum değerini gösterir. C_i ($i=1, 2, 3, 4$) katsayıları araştırılan parametrelerin absorpsiyon kaymalarına katkılarını gösterir. C_i katsayıları lineer regresyon tekniği kullanılarak tespit edildi. Denklem (2)’deki ikinci terim frekans kaymalarına yönelmiş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

C_i parametreleri spektral olarak aktif moleküllerin yapısal özelliklerine bağlıdır. C_i katsayılarının işaretleri ve büyüklükleri çözücü-çözünen etkileşmelerinin

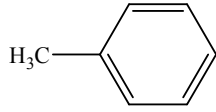
derecesini gösterir. Çalışmada bulunan korelasyon değerleri (r^2) incelenen elektronik geçişlerde çoklu lineer regresyonda kullanılan parametrelere bağlılığını belirtir.

5.3 Kullanılan Çözücüler

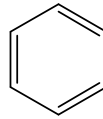
1) Polar olmayan çözücüler



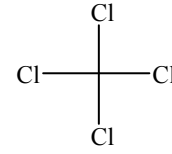
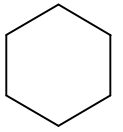
Kloroform



Toluen



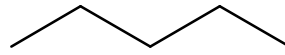
Benzen

CCl₄

Sikloheksan

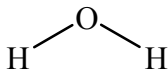


n-Hekzan

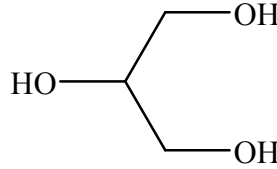


n-Pentan

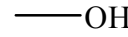
2) Polar Protik çözücüler



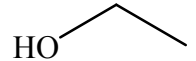
Su



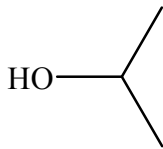
Gliserol



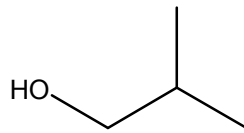
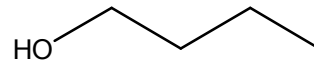
Metanol



Ethanol

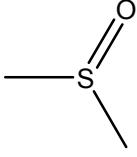


2-Propanol

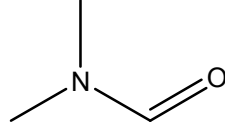
2-Metil-1-propanol
(iso-Butanol)

1-Butanol

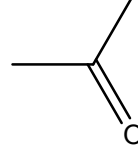
3) Polar Aprotik çözücüler



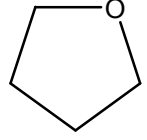
Dimetilsülfoksit



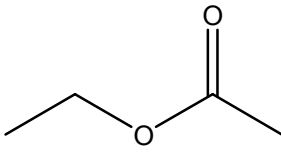
N,N-dimetilformamid



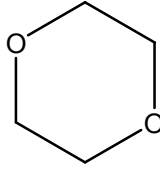
Aseton



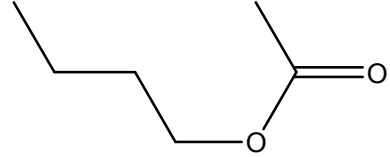
Tetrahidrofuran



Etil asetat



1,4-Dioksan



Butil asetat

Ultraviyole ve görünür alanda yapılan niteleyici analiz ve niceleyici analiz için kullanılan bu çözücülerin ışığı absorbe ettikleri dalgaboyları aşağıdaki Çizelge 5.2'de verilmiştir (Gündüz,2004).

Çizelge 5.2 Kullanılan çözücülerin absorblama sınırları.

Su	190 nm'den sonra absorbans yapmaz.
DMSO	300 nm'den sonra absorbans yapmaz.
Gliserol	-
DMF	-
Metanol	290 nm'den sonra absorbans yapmaz.
Etanol	210 nm'den sonra absorbans yapmaz.
Aseton	330 nm'den sonra absorbans yapmaz.
2-Propanol	245 nm'den sonra absorbans yapmaz.
i-Butanol	-
1-Butanol	-
THF	-
Butil Asetat	-
Etil asetat	310 nm'den sonra absorbans yapmaz.
Kloroform	300 nm'den sonra absorbans yapmaz.
Toluen	-
Benzen	280 nm'den sonra absorbans yapmaz.
CCl₄	260 nm'den sonra absorbans yapmaz.
1,4-Dioksan	290 nm'den sonra absorbans yapmaz.
Sikloheksan	200 nm'den sonra absorbans yapmaz.
n-Hekzan	200 nm'den sonra absorbans yapmaz.
n-Pentan	-

6.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

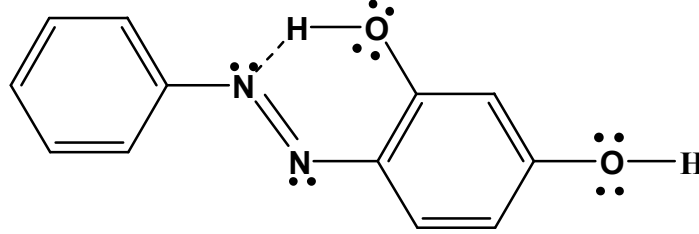
6.1. Çözücü Etkisi

6.1.1 4-(Fenildiazenil)benzen-1,3-diol molekülü absorpsiyon spektrumuna çözücü etkisi

Çizelge 6.1’de molekül 1 için ultraviyole absorpsiyon spektrumunda gözlenen dalgaboyları ve molar absorbtivite değerleri görülmektedir. Çizelge 6.1’de görüldüğü üzere bazı çözücülerde dört band gözlenmiştir. Şekil 6.1, 6.2 ve 6.3’de molekül 1 için polar protik, aprotik ve polar olmayan çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu görülmektedir. Bu bandlardan birincisi 226–229 nm ve ikincisi 247–340 nm aromatik halkalardaki $\pi-\pi^*$ elektronik geçişlerinden dolayı meydana gelir. Üçüncü band 373–390 nm -N=N- grubundaki $\pi-\pi^*$ geçişine uyar. En büyük dalgaboyu olan 410–430 nm arasındaki pikler ise azo bileşiklerinde görülen yük transfer bandı ve -N=N- köprüsündeki bağ yapmamış elektron çiftlerinden meydana gelen $n-\pi^*$ geçişleri olarak tanımlanabilir. Diğer bir $n-\pi^*$ geçişi 1. moleküldeki orto ve para konumundaki -OH substituentlerinin bağ yapmamış elektron çiftlerinin çözücü ile etkileşmesiyle birlikte molekül içindeki etkileşmelerin katkısı vardır. $n-\pi^*$ geçişi polar protik çözücülerde görülmüştür. Çünkü çözücülerin kendilerinde de birçok bağ yapmamış elektron çifti vardır. Çizelge 6.1 ‘den de görüldüğü gibi, azoaromatik bileşiklerde aromatik halkalı sistem ve azobenzen arasındaki yüksek konjugasyondan dolayı $\pi-\pi^*$ geçişlerinin şiddeti $n-\pi^*$ geçişlerinden fazladır. Eğer molekül içi ve çözücü-çözünen arasındaki hidrojen bağı arttıysa $n-\pi^*$ geçişinin şiddeti azalır (Sıdır, et al., 2009) (Gülseven, et al., 2009).

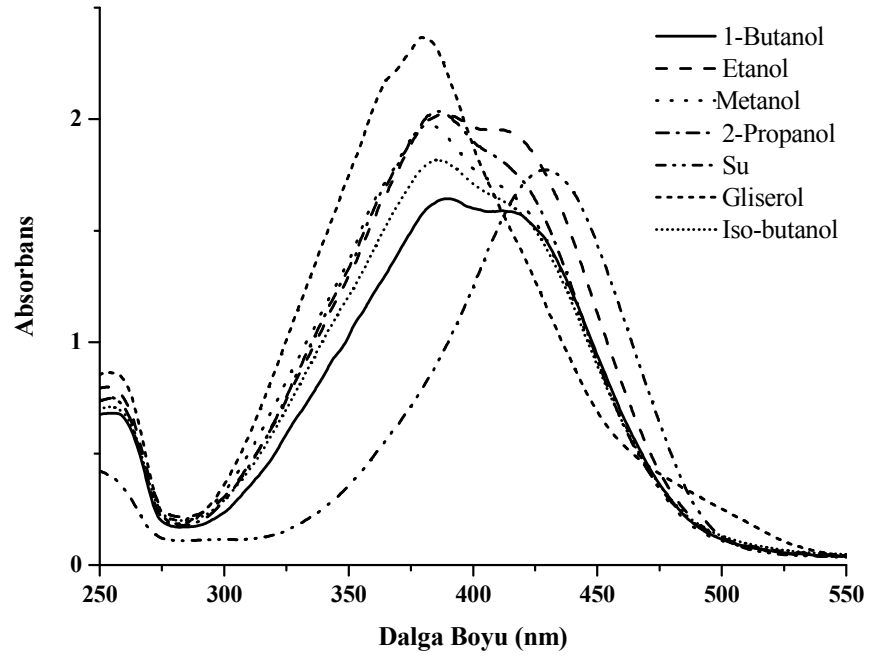
Aromatik halkalardan dolayı meydana gelen $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleri polariteye bağlı değişim gözlenmemiştir. Bu aromatik halkalardan dolayı meydana gelen $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleri değişimlerin sebebi çözücünün veya substituentin benzen halkalarına verebileceği elektronlarla ilişkilidir. Bu geçiş için DMSO çözücüsünde en büyük dalgaboyuna sahip olan bu molekül ortamına elektron pompaladığını benzen halkasından kaynaklanan elektronik geçişin enerjisini düşürmüştür.

Molekül 1 için molekül içi hidrojen bağı yapabileceği merkezler aşağıdaki şekilde gösterilmiştir;

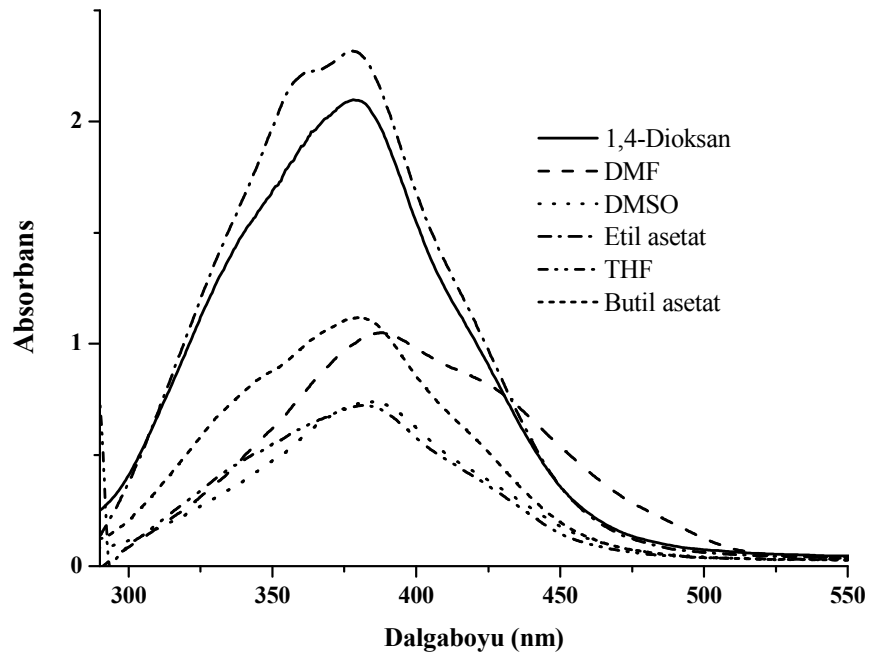


Molekülün bağ yapmamış elektron çiftleri hidrojen bağı yapmazsa $n-\pi^*$ geçişinde kırmızıya kayma gözlenir. Şekil 6.1'den de görüldüğü gibi, su çözücüsünde $n-\pi^*$ geçişi daha yüksek şiddete sahiptir. Çözücünün yapısından dolayı molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı fazla yapmasından dolayı diğer çözücülere göre batokromik yani kırmızıya kayma gözlenmiştir. Su çözücüsü çözünen molekül üzerindeki etkisinden dolayı elektronik geçişlere önemli etkileri olmuştur. Bunun yanında su molekülünün kendi iç yapısındaki H-bağları etki etmektedir. $n-\pi^*$ geçişi polarite arttıkça pozitif solvatokromizm yani kırmızıya kayma göstermiştir. Bu elektronik geçişler ortamın polaritesindeki değişimle olduğunu gösterir. Bu davranış taban durumundaki ve uyarılmış durumda moleküllerin farklı polariteye sahip olduğunu gösterir. Bu polarize olmayan taban durumlu boyaların protik çözücülerde polarize olduğunu yüksek enerjiden dolayı uyarılmış durumun polar yapıda dengede olmasıdır. Uyarılmış durum düşer ve taban durum etkilenmez. Taban ve uyarılmış durumlar arasındaki enerji farkı azalır ve uyarılma enerjisi düşer.

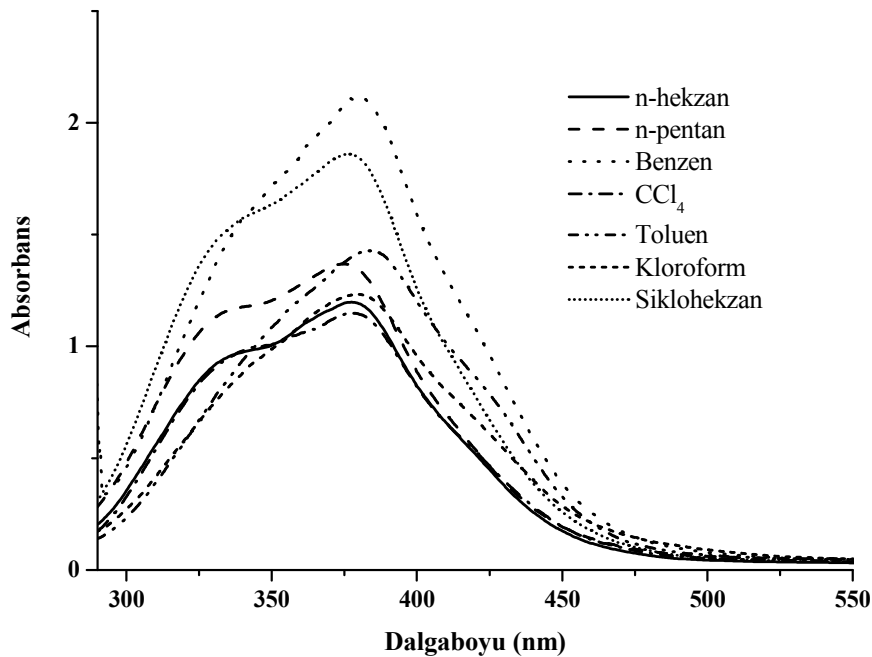
Yük transfer kuvvetlerinde H-bağında önemli rol oynadığından dolayı bu band moleküller arası yük transfer geçişlerinin sonucudur. Bu geçiş fenol parçasındaki OH bağının anti bağ orbitalinin DMF ve DMSO moleküllerin oksijen atomuna elektronların bağ yapmamış elektron çiftinden elektron transferidir. Dolayısıyla DMF çözücüsünde 436 nm $n-\pi^*$ geçişi vardır.



Şekil 6.1 Molekül 1'in polar protik çözücülerde absorbans spektrumu.



Şekil 6.2 Molekül 1'in polar aprotik çözücülerde absorbans spektrumu.



Şekil 6.3 Molekül 1'in polar olmayan çözücülerde absorbanans spektrumu.

Çizelge 6.1 Molekül 1'in UV spektrumunda gözlenen dalgaboyları (λ nm) ve molar absorbtivite (ϵ) değerleri.

1-Butanol	Etanol	Metanol	2-Propanol	Su	Gliserol	i-Butanol
			228 (19250)			228 (18250)
256,5 (17000)	253 (19950)	254 (18775)	254 (18675)	247 (10650)	254 (21575)	254 (17750)
389,5 (41075)	388 (50625)	382 (49375)	387 (58750)		380 (59150)	385 (45400)
414 (o)	414 (o)	412 (o)	416 (o)	430 (44275)		417 (o)
1,4-Dioksan	DMF	DMSO	Aseton	Etil asetat	THF	Butil Asetat
257 (20025)		268 (4475)		363 (o)		
378 (72700)	388 (26225)	384 (18475)	378,5 (29000)	378 (57925)	381,5 (18050)	259 (9975)
	426 (o)					380,5 (27950)
Benzen	CCl ₄	Kloroform	n-Hekzan	n-Pentan	Sikloheksan	Toluen
			226 (14225)		229 (18800)	
		257 (12100)	254 (12800)	253,5 (16050)	254 (19775)	
	340 (o)		335 (o)	333 (o)	335 (o)	
380 (52800)	377,5 (28675)	379,5 (30850)	378 (29925)	373 (34150)	376 (46525)	383 (35650)

Molekül 1'in çoklu lineer regresyon analizi kullanılarak elde edilen solvatokromizm katsayıları Çizelge 6.2 verilmektedir. $|C_1|$ değerinin $|C_2|$ 'den büyük olması incelenen $\pi-\pi^*$ elektronik geçişte yönelmiş indüksiyon etkileşiminin katkısının ($f(n)$) dispersiyon-polarizasyon kuvvetlerinin katkısından ($f(\varepsilon)$) fazla olduğunu gösterir. $|C_3|$ 'ün $|C_4|$ 'den fazla olması demek ortamın H-bağını çekmesi H-bağı itmesinden fazla olduğunu göstermiştir. İncelenen $\pi-\pi^*$ geçişlerinin çözücü polaritesi arttıkça batokromik kayma meydana geldiğini belirtilmiştir. Bu yorumu molekülün $|C_3| > |C_4|$ olması batokromik kayma olduğunu gösterir.

Çizelge 6.2 Molekül 1'in $\pi-\pi^*$ geçişlerinin çoklu lineer regresyon analiz sonuçları.

C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	R^2
27378,09	-2486,72	84,94	-845,57	-63,54	0,71

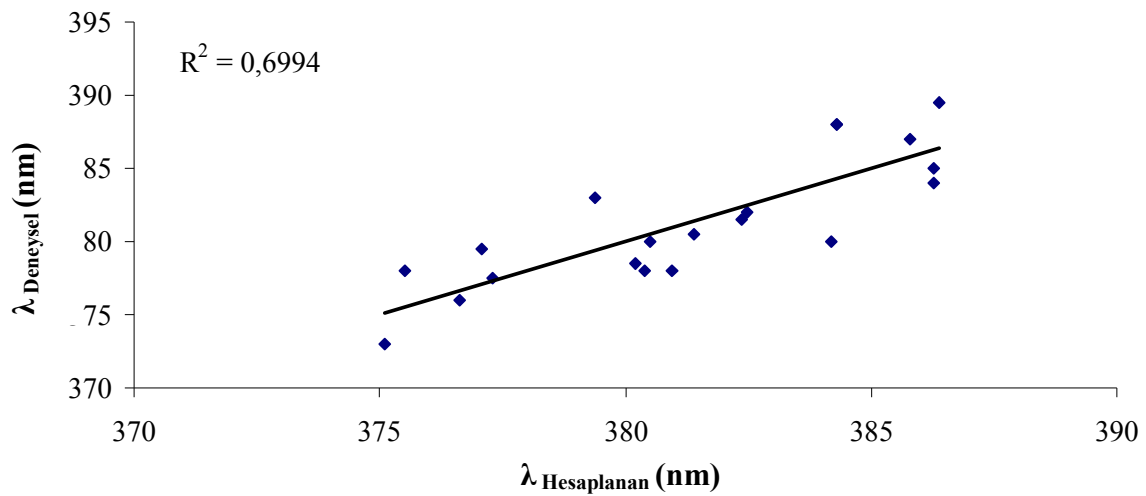
Çizelge 6.3'den görüldüğü gibi, çözücülerin polaritesi arttıkça 3. band 'ın dalgaboyu düzensiz olarak (batokromik) kırmızıya kayma gösterir. Çözücülerin polaritesi artışı yönünde elektronların hareketinden dolayı bu kayma gözlenmiştir. π orbitali enerjisi seviyesi artarken, π^* orbitalinin enerji seviyesi azalır. Taban durum uyarılmış durumdan daha polardır. Batokromik etkinin düzensiz olması $\pi-\pi^*$ elektronik geçişte birçok faktörün etkisi vardır. İncelenen molekülde $\pi-\pi^*$ elektronik geçişte DMSO çözücüsünde $25887,59 \text{ cm}^{-1}$ frekansa sahipken n-pentan'da $26809,65 \text{ cm}^{-1}$ frekansına sahiptir. Bu molekülün farklı polariteye sahip DMSO'ya göre n-pentan'da $\Delta\nu=1135,71 \text{ cm}^{-1}$ 'lik farklılık enerjisiyle batokromik kayma meydana gelmiştir. İncelenen molekül için uyarılmış durum taban durumundan daha kararlı olduğunu gösterir.

Çizelge 6.3 Molekül 1 için $\pi-\pi^*$ geçişlerinin deneysel frekans ve dalgaboyu, çoklu lineer regresyon denklemi kullanılarak hesaplanan frekans ve dalgaboyu.

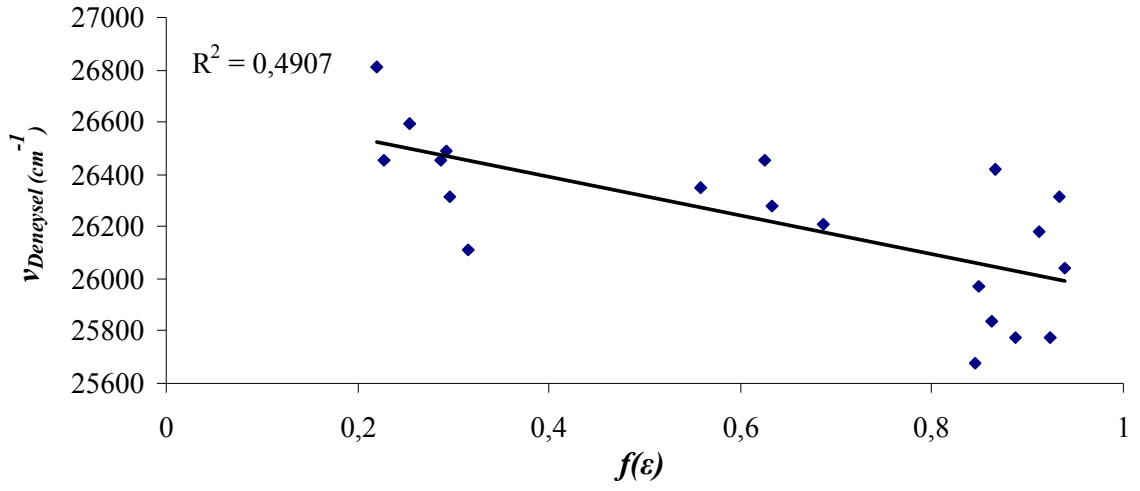
Çözücüler	$\nu_{\text{Hesaplanan}}$	ν_{Deneysel}	$\lambda_{\text{Hesaplanan}}$	$\lambda_{\text{Deneysel}}$
DMSO	25887,59	26041,67	386,29	384,00
Gliserol	26029,13	26315,79	384,18	380,00
DMF	26020,11	25773,20	384,32	388,00
Metanol	26146,48	26178,01	382,46	382,00
Etanol	26021,09	25773,20	384,30	388,00
Aseton	26302,23	26420,08	380,20	378,50

2-Propanol	25921,95	25839,79	385,77	387,00
i-Butanol	25889,01	25974,03	386,26	385,00
1-Butanol	25880,61	25673,94	386,39	389,50
THF	26153,26	26212,32	382,36	381,50
Butil asetat	26219,25	26281,21	381,40	380,50
Etil asetat	26289,83	26455,03	380,38	378,00
Kloroform	26519,81	26350,46	377,08	379,50
Toluen	26359,43	26109,66	379,37	383,00
Benzen	26281,81	26315,79	380,49	380,00
CCl₄	26505,19	26490,07	377,28	377,50
1,4-Dioksan	26249,10	26455,03	380,97	378,00
Sikloheksan	26551,70	26595,74	376,62	376,00
n-Hekzan	26631,47	26455,03	375,50	378,00
n-Pentan	26660,63	26809,65	375,08	373,00

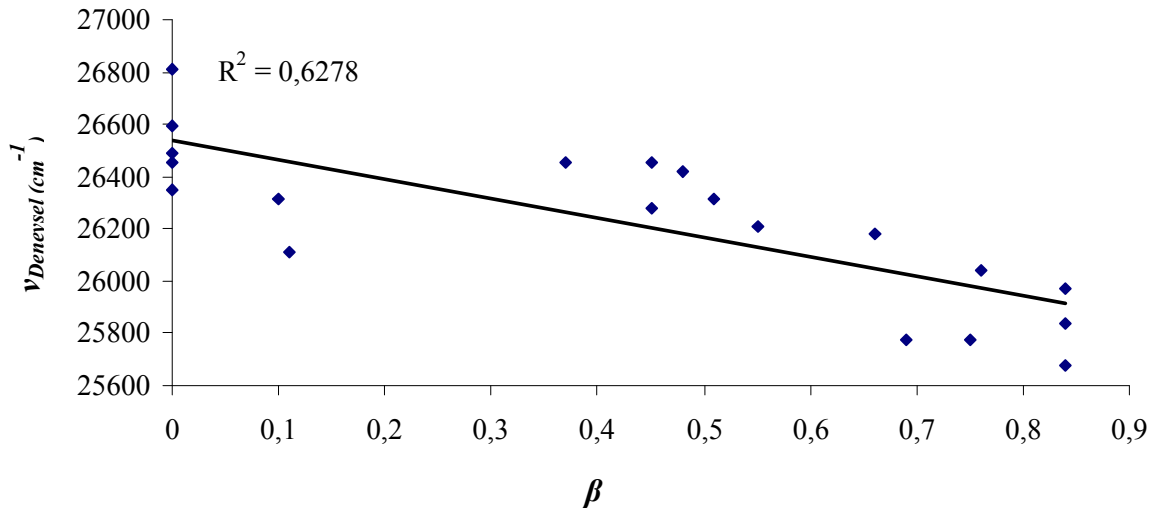
Şekil 6.4’de çoklu lineer regresyon analizinde bulunan katsayılar yerine konularak elde edilen ve deneysel olarak bulunan dalgalıboyları arasındaki korelasyon grafiği verilmiştir ($R^2=0,6994$). Molekül 1 için, $\pi-\pi^*$ geçişi dielektrik fonksiyonuna lineer olarak bağlıdır. Bununla birlikte, β (hidrojen bağ akseptör) ile daha iyi uyum içerisindedir. Bu $-N=N-$ ’den kaynaklanan $\pi-\pi^*$ geçişlerinde dielektrik ve hidrojen bağ akseptör parametrelerine bağlı olduğu görülmüştür. Ancak, hidrojen bağ donör (α) ve elektronik polarizabilite ($f(n)$) ile ν_{deneysel} arasında herhangi bir korelasyon bulunmamıştır.



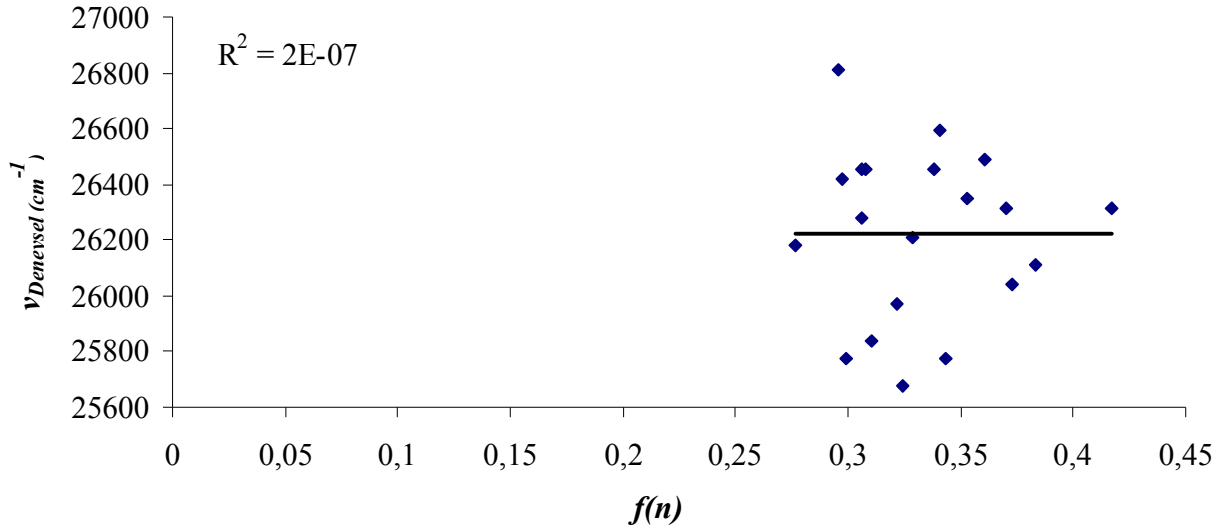
Şekil 6.4 Molekül 1’in hesaplanan dalgalıboyuна karşı deneysel dalgalıboyu arasındaki korelasyon.



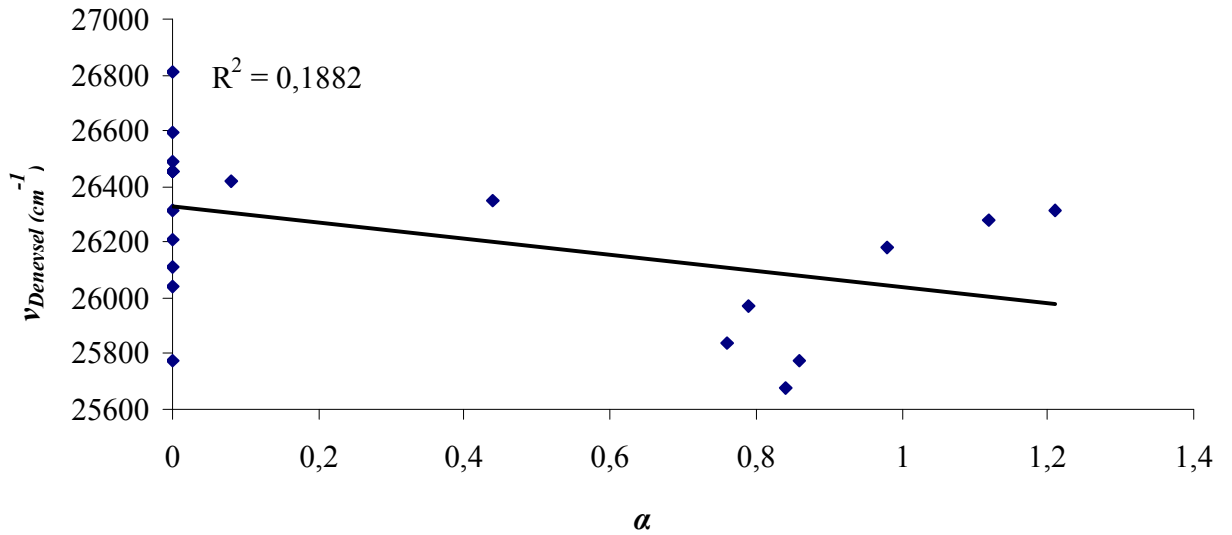
Şekil 6.5 Molekül 1'in deneysel ν karşı $f(\epsilon)$ fonksiyonu grafiği.



Şekil 6.6 Molekül 1'in deneysel ν karşı β fonksiyonu grafiği.



Şekil 6.7 Molekül 1'in deneysel ν karşı $f(n)$ fonksiyonu grafiği.



Şekil 6.8 Molekül 1'in deneysel ν karşı α fonksiyonu grafiği.

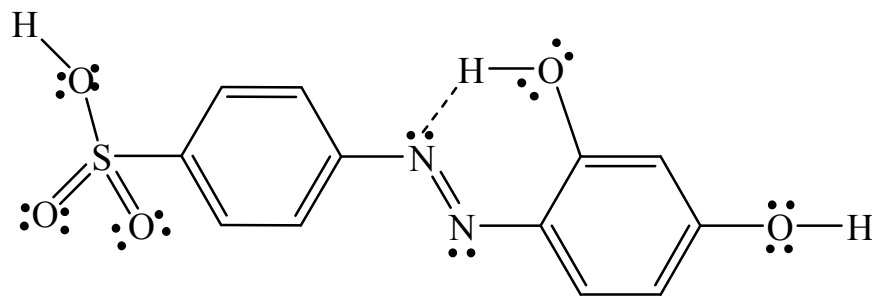
6.1.2 4-((2,4-Dihidroksifenil)diazenil)benzensülfonik asit molekülü absorpsiyon spektrumuna çözücü etkisi

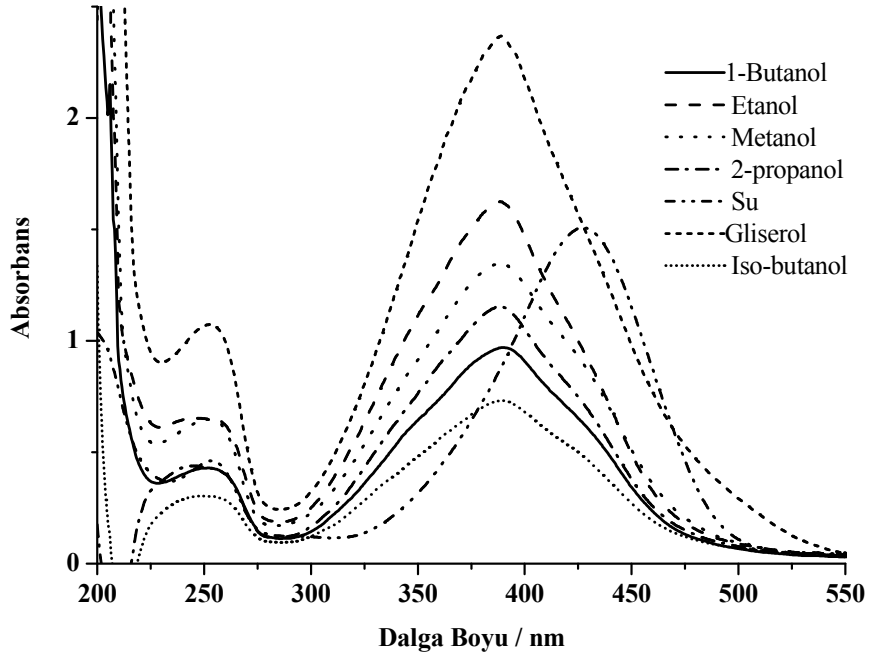
Molekül 2 polar olmayan çözücülerde çözünmemiştir. Bu molekül yüksek polarlığa sahip olduğunu gösterir. Molekül içindeki elektronik yüklerin birbiri ile etkileşimi fazladır. Çizelge 6.4'de molekül 2'nin ultraviyole absorpsiyon spektrumunda gözlenen dalgaboyları ve molar absorbtivite değerleri görülmektedir. Şekil 6.9 ve 6.10'da molekül 2'nin polar protik ve aprotik çözücülerdeki absorbans spektrumu görülmektedir.

Molekül 2’de 244–269 nm aromatik halkalardaki $\pi-\pi^*$ elektronik geçişlerinden dolayı meydana gelmiştir. Diğer pik bandı ise 383–391 nm $-N=N-$ grubundaki $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleridir. Su çözücüsünde ikinci pik 427 nm’de gözlenmiştir. Su molekülündeki $n-\pi^*$ geçişinin şiddetinin yüksek olması nedeniyle $-N=N-$ ’deki $\pi-\pi^*$ elektronik geçişinin spektrumda gözlenmemesine sebep olmuştur. DMF çözücüsünde 430 nm’de bir omuz bandı görülmüş olup $n-\pi^*$ geçişi veya yük transfer bandıdır. Bu geçiş fenol parçasındaki $-OH$ bağının anti bağ orbitalinin DMF çözücüsünün oksijen atomuna elektronların bağ yapmamış elektron çiftinden elektron transferidir.

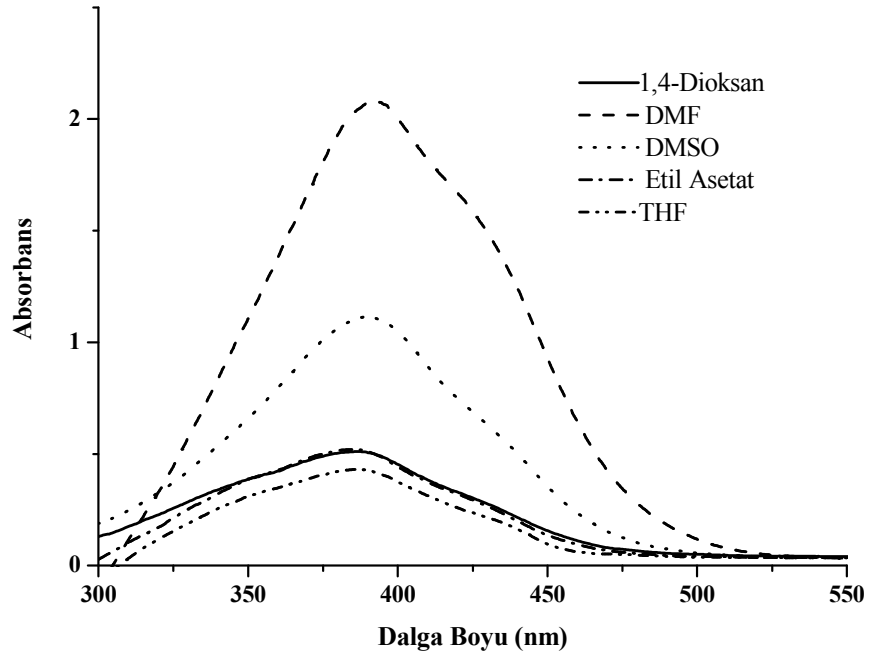
Su molekülünde gözlenen $n-\pi^*$ geçişi, DMF hariç diğer çözücüler hiçbirinde görülmemiştir. Bunun nedeni moleküldeki bağ yapmamış elektron çifti olmasından dolayı molekül içi ve çözücü-çözünen arasındaki etkileşimleridir. Aromatik halkalardan dolayı meydana gelen $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleri polariteye bağlı değişim gözlenmemiştir. Bu Aromatik halkalardan dolayı meydana gelen $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleri değişimlerin sebebi çözücünün veya substituentin benzen halkalarına verebileceği elektronlarla ilişkilidir. DMSO çözücüsünde en büyük dalgaboyuna sahip olan bu molekül ortama elektron pompaladığını benzen halkasından kaynaklanan elektronik geçişin enerjisini düşürmüştür.

Eğer molekül içi ve çözücü-çözünen molekülleri arasında hidrojen bağı fazlaysa $n-\pi^*$ elektronik geçişi gözlenmeyebilir. Molekül 2’de molekül içi hidrojen bağı oldukça fazladır. Bu sebeple $n-\pi^*$ geçişi görülmemektedir. Molekül içi hidrojen bağı merkezleri aşağıdaki şekilde görülmektedir.





Şekil 6.9 Molekül 2'nin polar protik çözücülerde absorbans spektrumu.



Şekil 6.10 Molekül 2'nin polar aprotik çözücülerde absorbans spektrumu.

Çizelge 6.4 Molekül 2'nin UV spektrumunda gözlenen dalgaboyları (λ nm) ve molar absorbtivite (ϵ) değerleri.

1-Butanol	Etanol	Metanol	2-Propanol	Su	Gliserol	i-Butanol
250	249	253	244,5	253	251	250
(21400)	(32550)	(32350)	(21900)	(23000)	(53500)	(15100)
390	388	388	388,5		389	389
(48450)	(81150)	(67200)	(57700)		(118350)	(36550)
				427		
				(75350)		
1,4-Dioksan	DMF	DMSO	Aseton	Etil asetat	THF	Butil Asetat
254		269				
(14700)		(14700)				
386,5	391	390		385	386	383
(25500)	(104350)	(55650)	383 (90500)	(25950)	(21500)	(5700)
	430					
	(o)					

Molekül 2'nin çoklu lineer regresyon analizi kullanılarak elde edilen solvatokromizm katsayıları Çizelge 6.5'de verilmiştir. $\pi-\pi^*$ elektronik geçişte $|C_1|$ değerinin $|C_2|$ değerinden büyük olması incelenen geçişte yönelmiş indüksiyon etkileşiminin katkısının dispersiyon polarizasyon katkısının fazla olduğunu gösterir. $|C_3|$ 'ün $|C_4|$ 'den büyük olması H-bağı yapmasının H-bağı itmesinden fazla olduğunu gösterir. İncelenen $\pi-\pi^*$ geçişlerinin çözücü polaritesi arttıkça batokromik kayma meydana geldiğini söylemiştik. Bu yorumu molekülün $|C_3| > |C_4|$ olması batokromik kayma olduğunu gösterir.

Çizelge 6.5 Molekül 2'nin $\pi-\pi^*$ geçişlerinin çoklu lineer regresyon analiz sonuçları.

C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	R^2
27238,36	-3004,34	5,52	-729,24	-7,75	0,75

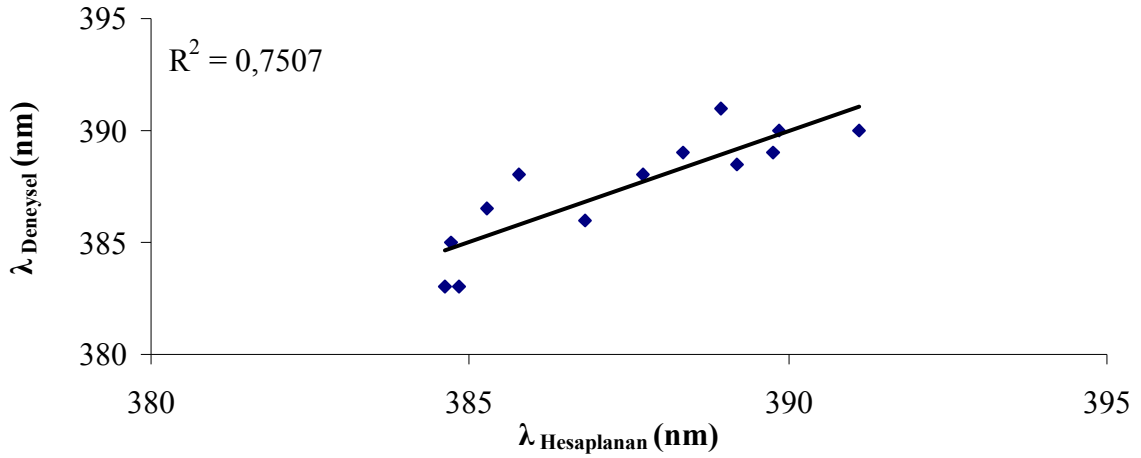
Çizelge 6.6'dan görüldüğü gibi, çözücü polaritesi arttıkça $-N=N-$ 'den kaynaklanan $\pi-\pi^*$ geçişlerinde dalgaboyu düzensiz olarak batokromik kayma gözlenmiştir. Çözücü polaritesi artışı yönündeki elektronların hareketinden dolayı bu kayma gözlenmiştir. Bu durumda çalışılan azo boyar bileşik taban durumundayken uyarılmış durumda olduğundan daha polardır. Molekül 2 'de uyarılmış durumun enerjisi ile taban durum arasındaki fark azalmıştır. π^* orbitalinin enerji seviyesi azalırken π orbitali enerjisi artmıştır. İncelenen molekülde $\pi-\pi^*$ elektronik geçişte

DMSO çözücüsünde $25641,03 \text{ cm}^{-1}$ frekansa sahipken 1,4-Dioksan'da $25873,22 \text{ cm}^{-1}$ frekansına sahiptir. Bu molekülün farklı polariteye sahip 1,4-dioksan'ya göre DMSO'da $\Delta\nu=232,19 \text{ cm}^{-1}$ farklılık enerjile batokromik kayma meydana gelmiştir. İncelenen molekül için uyarılmış durum taban durumundan daha kararlı olduğunu gösterir.

Çizelge 6.6 Molekül 2 için $\pi-\pi^*$ geçişlerinin deneysel frekans ve dalgaboyu, çoklu lineer regresyon denklemi kullanılarak hesaplanan frekans ve dalgaboyu.

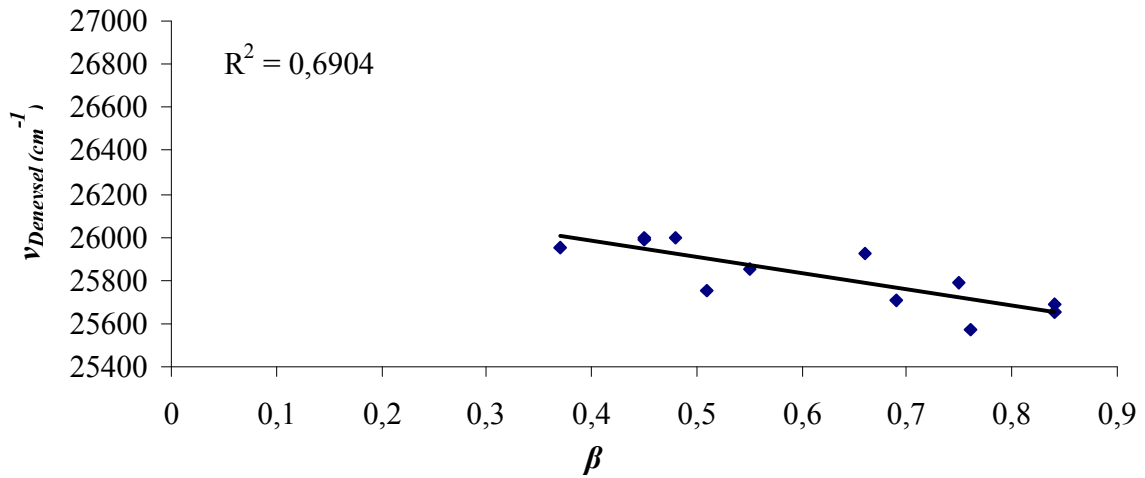
Çözücüler	$\nu_{\text{Hesaplanan}}$	ν_{Deneysel}	$\lambda_{\text{Hesaplanan}}$	$\lambda_{\text{Deneysel}}$
DMSO	25568,70	25641,03	391,10	390,00
Gliserol	25750,61	25706,94	388,34	389,00
DMF	25709,79	25575,45	388,96	391,00
Metanol	25922,30	25773,20	385,77	388,00
Etanol	25791,36	25773,20	387,73	388,00
Aseton	26000,20	26109,66	384,61	383,00
2-Propanol	25693,32	25740,03	389,21	388,50
i-Butanol	25656,96	25706,94	389,76	389,00
1-Butanol	25650,55	25641,03	389,86	390,00
THF	25852,64	25906,74	386,81	386,00
Butil asetat	25985,69	26109,66	384,83	383,00
Etil asetat	25994,33	25974,03	384,70	385,00
1,4-Dioksan	25954,66	25873,22	385,29	386,50

Şekil 6.11'de çoklu lineer regresyon analizinden bulunan katsayılar yerine konularak elde edilen ve deneysel olarak bulunan dalgaboyları arasında korelasyon grafiği verilmiştir ($R^2=0,7507$).

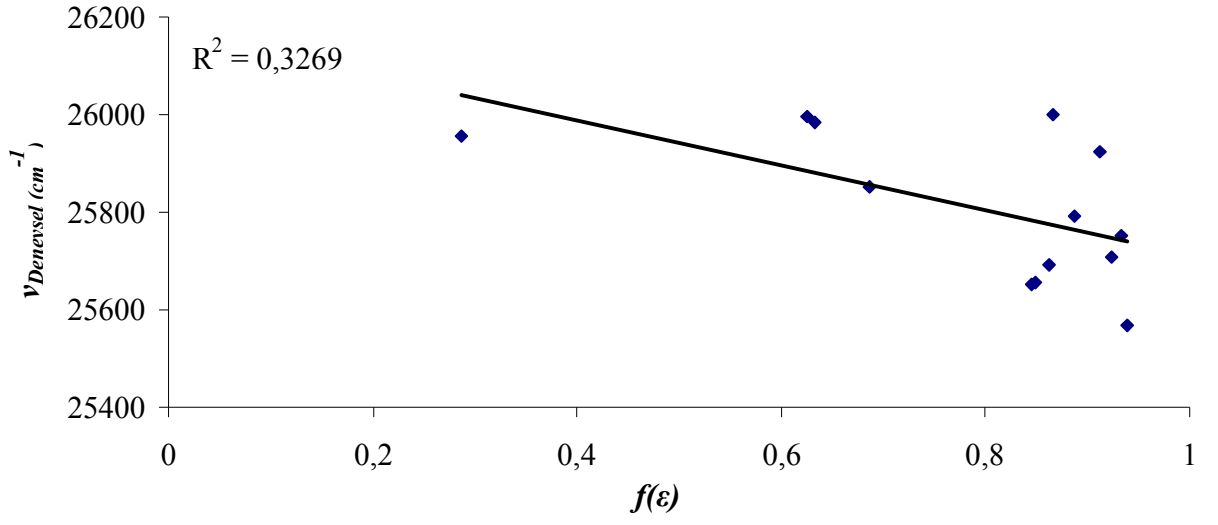


Şekil 6.11 Molekül 2'nin hesaplanan dalgaboyuna karşı deneysel dalgaboyu arasındaki korelasyon.

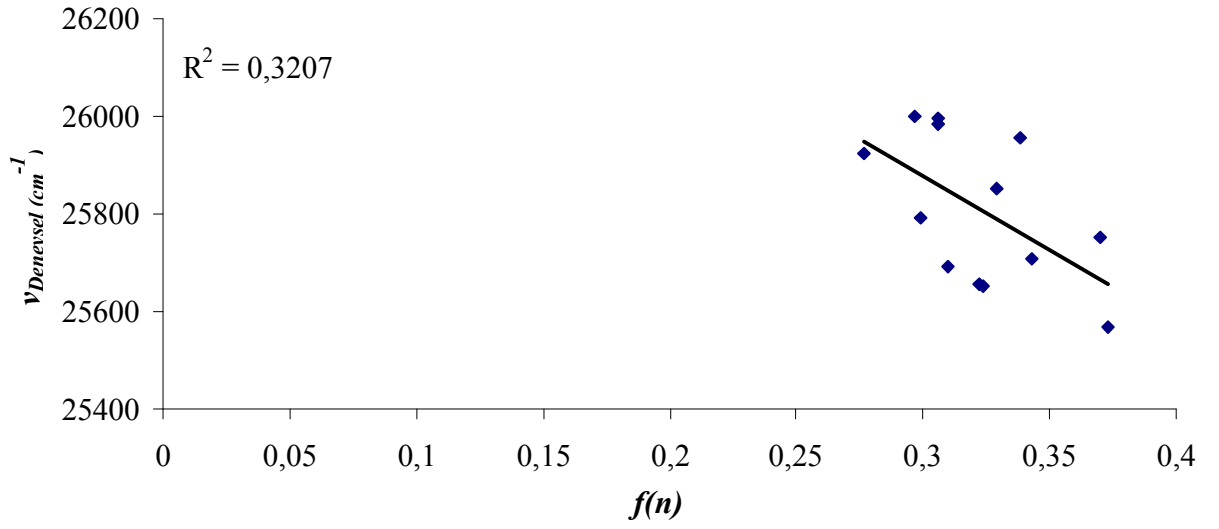
Molekül 2 için $-N=N-$ 'den kaynaklanan $\pi-\pi^*$ geçişlerinde hidrojen bağı akseptör parametresi ile lineer olarak bağlılığı vardır. Bu $\pi-\pi^*$ geçişlerinde β parametresinin ϵ , n ve α parametrelerinde daha etkili olduğu görülmektedir. $\nu_{\text{Deneysel}} (\text{cm}^{-1})$ 'e karşı β 'nın grafiği Şekil 6.12 'de verilmiş olup $R^2=0,6904$ bulunmuştur. Bu durumda $n-\pi^*$ geçişinin absorpsiyon spektrumunda görülmemesini açıklamaktadır. Bu elektronik geçiş sırasında çözücünün hidrojen bağı akseptör parametresi kontrolunda gerçekleşir. Ancak Şekil 6.13, 6.14 ve 6.15'den de görüldüğü gibi $f(\epsilon)$, α ve $f(n)$ ile ν_{Deneysel} arasında herhangi bir korelasyon bulunmamıştır.



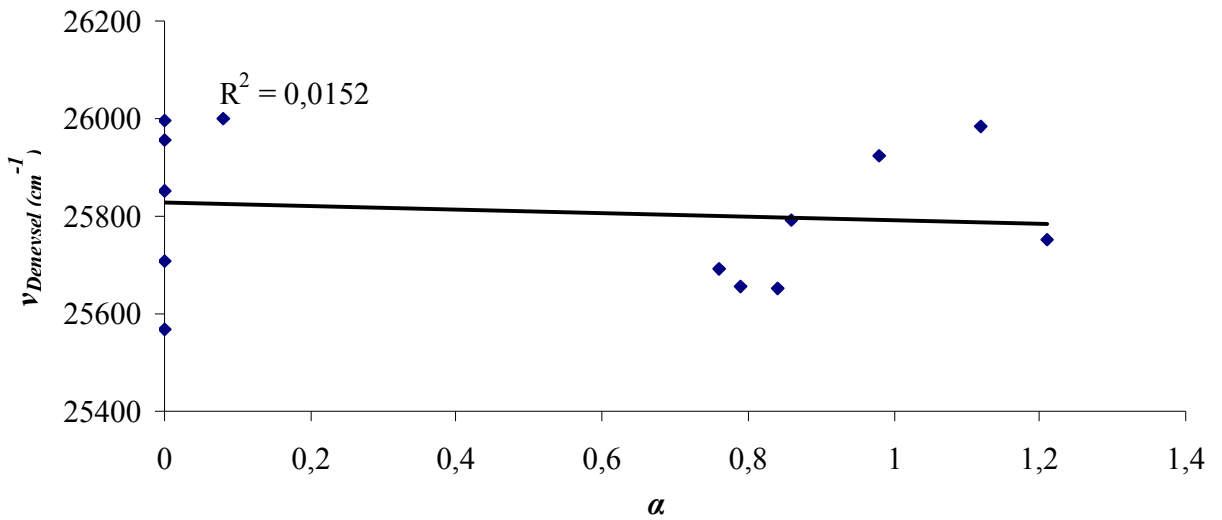
Şekil 6.12 Molekül 2'nin deneysel ν karşı β fonksiyonu grafiği.



Şekil 6.13 Molekül 2'nin deneysel ν karşı $f(\epsilon)$ fonksiyonu grafiği.



Şekil 6.14 Molekül 2'nin deneysel ν karşı $f(n)$ fonksiyonu grafiği.



Şekil 6.15 Molekül 2'nin deneysel ν karşı α fonksiyonu grafiği.

6.1.3 3-((2,4-Dihidroksifenil)diazenil)-4-hidroksibenzensülfonik asit molekülü absorpsiyon spektrumuna çözücü etkisi

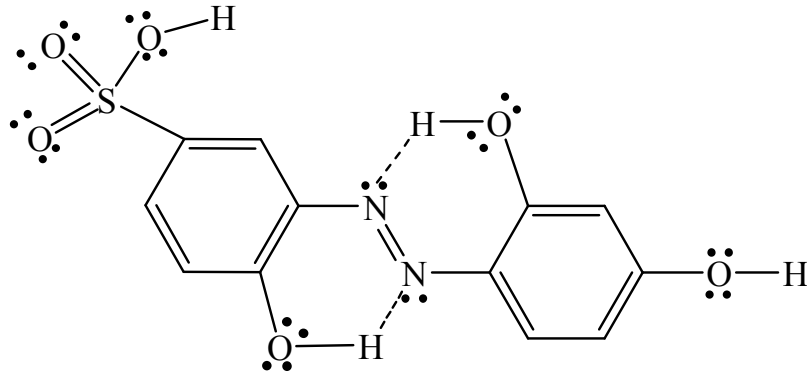
Molekül 3 polar olmayan çözücülerde çözünmemiştir. Bu molekül yüksek polarlığa sahip olduğunu gösterir. Molekül içindeki elektronik yüklerin birbiri etkileşimi fazladır. Çizelge 6.7'de molekül 3'ün ultraviyole absorpsiyon spektrumunda gözlenen dalgalı boyları ve molar absorbtivite değerleri görülmektedir. Şekil 6.16 ve 6.17'de molekül 3'ün polar protik ve aprotik çözücülerdeki absorbans spektrumu görülmektedir.

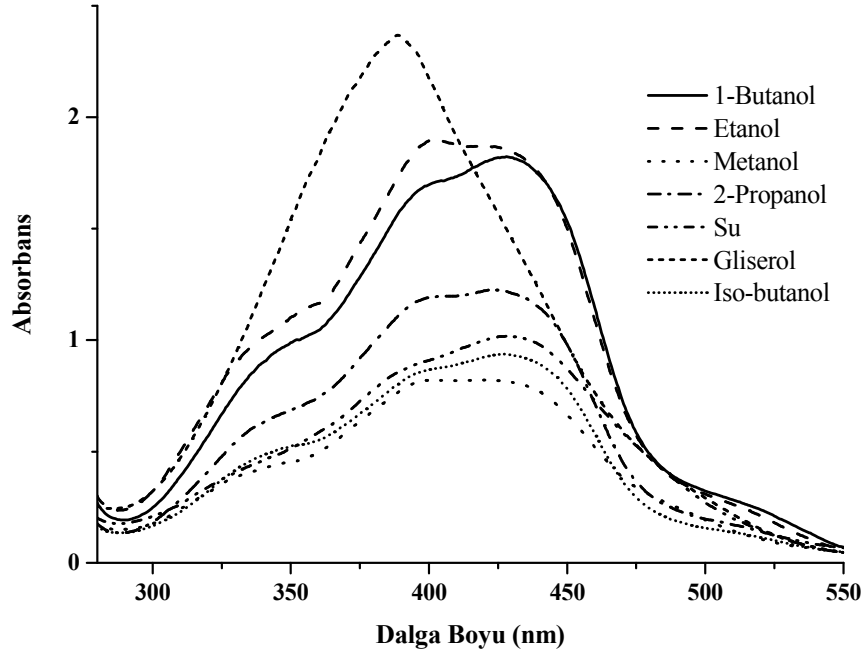
Molekül 3'de 218–221 nm ve 253–267 nm aromatik halkalardaki π - π^* elektronik geçişlerinden dolayı meydana gelmiştir. 332–347 nm sülfonik asit'in meta pozisyonunda olması molekülün geometrisini değiştirir. Molekülde bükülme meydana gelir. Geometrinin değişmesi düzlemsellikten sapmaya bunun sonucunda da konjugasyonun engellenmesine neden olur. Bu da bandların farklı yerlerde görülmesine sebep olmaktadır. Elektronik etkilerden dolayı A ve B benzenlerinin π ve π^* enerji seviyelerinin arasındaki enerji fark azalmıştır. Bu nedenle π - π^* elektronik geçişi farklı yerlerde görülmesine sebep olur. 387–402 nm $-N=N-$ grubundaki π - π^* elektronik geçişleridir. En büyük dalgalı boyu olan 419–444 nm arasındaki pikler ise

azo bileşiklerinde görülen yük transfer bandı ve $-N=N-$ köprüsündeki bağ yapmamış elektron çiftlerinden meydana gelen $n-\pi^*$ geçişleri olarak tanımlanabilir.

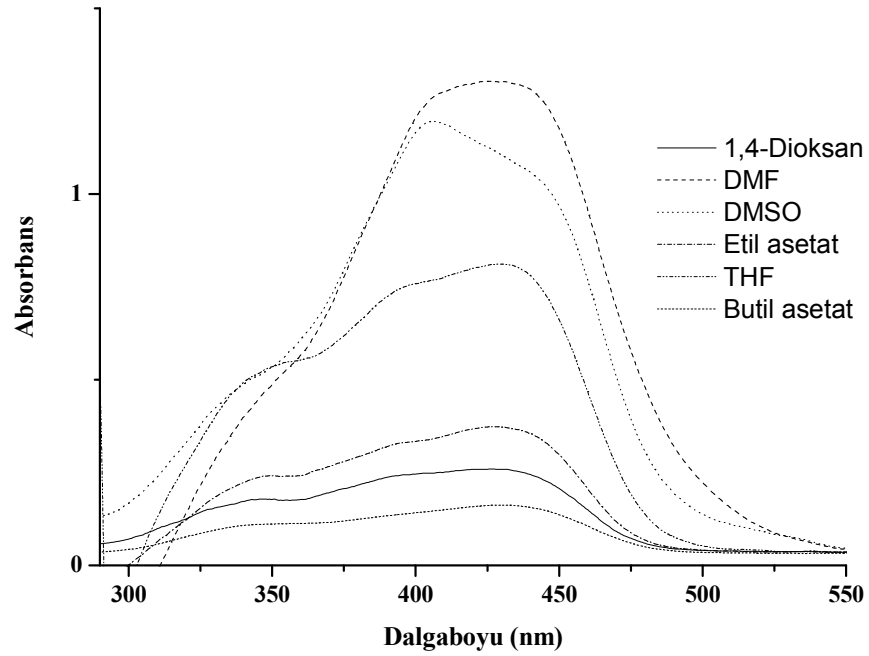
Aromatik halkalardan dolayı meydana gelen $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleri polariteye bağlı değişim gözlenmemiştir. Bu Aromatik halkalardan dolayı meydana gelen $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleri değişimlerin sebebi çözücünün veya substituentin benzen halkalarına verebileceği elektronlarla ilişkilidir. DMSO çözücüsünde en büyük dalgaboyuna sahip olan bu molekül ortama elektron pompaladığını benzen halkasından kaynaklanan elektronik geçişin enerjisini düşürmüştür.

Molekül 3'de molekül içi hidrojen bağı yapmamıştır. Bu nedenle omuz pikleri yüksek şiddette çıkmıştır. Molekül 3 için olası molekül içi hidrojen bağı yapabileceği merkezler aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.





Şekil 6.16 Molekül 3'ün polar protik çözücülerde absorbans spektrumu.



Şekil 6.17 Molekül 3'ün polar aprotik çözücülerde absorbans spektrumu.

Çizelge 6.7 Molekül 3'ün UV spektrumunda gözlenen dalgaboyları (λ nm) ve molar absorbtivite(ϵ) değerleri.

1-Butanol	Etanol	Metanol	2-Propanol	Su	Gliserol	i-Butanol
			218 (56350)			221 (36700)
260 (48500)	259 (55950)	258 (23850)	259 (32100)	255 (27250)	253 (53600)	258 (25700)
343 (o)	339 (o)	332 (o)	337 (o)			347 (o)
393 (84350)	402 (94750)		398 (59200)	387 (42150)	389 (118350)	397 (42850)
428 (o)	427 (o)	419 (41000)	425,5 (o)	429 (o)		426 (o)
1,4-Dioksan	DMF	DMSO	Aseton	Etil asetat	THF	Butil Asetat
260 (8650)		267 (21700)				265 (3550)
346 (o)	337 (o)	336 (o) 406 (59800)		346 (o)	345 (o)	343 (o)
		397 (34780)			393 (36950)	
426 (13000)	428 (65150)	444 (o)	427 (37200)	428 (18650)	430 (o)	429 (o)

Molekül 3'ün çoklu lineer regresyon analizi kullanılarak elde edilen solvatokromizm katsayıları Çizelge 6.8'de verilmiştir. $|C_2|$ değerinin $|C_1|$ değerinden büyük olması incelenen geçişte dispersiyon polarizasyon katkısının yönelmiş indüksiyon etkileşiminin katkısının fazla olduğunu gösterir. Bu molekülde sterik engellerin olduğunu gösterir. $|C_3|$ 'ün $|C_4|$ 'den büyük olması H-bağı yapmasının H-bağı itmesinden fazla olduğunu göstermesine rağmen H-bağını itmesi diğer incelenen moleküllere göre oldukça büyük olduğu görülmektedir. İncelenen π - π^* geçişlerinin çözücü polaritesi arttıkça batokromik kayma meydana geldiğini söylemiştik. Bu yorumu molekülün $|C_3| > |C_4|$ olması batokromik olduğunu gösterebilir.

Çizelge 6.8 Molekül 3'ün π - π^* geçişlerinin çoklu lineer regresyon analiz sonuçları.

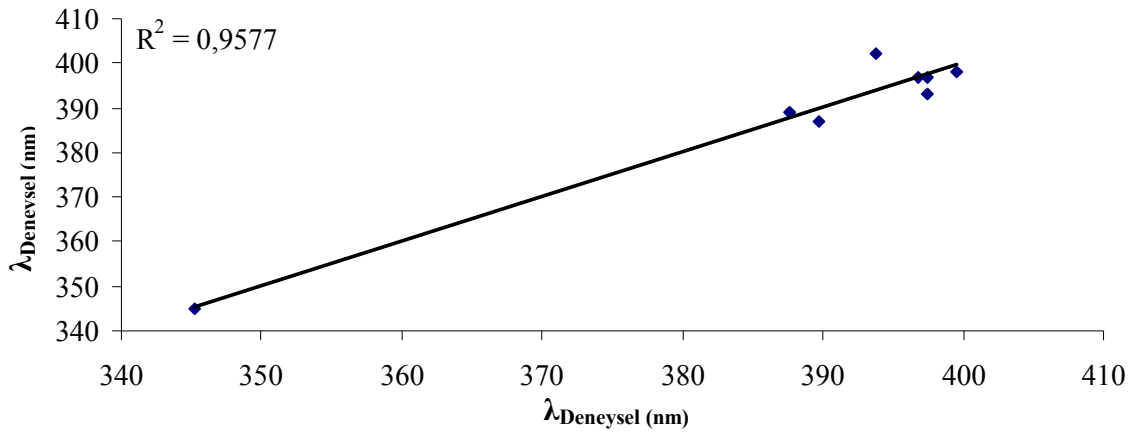
C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	R^2
38981,71	647,66	-10613,86	-5349,73	-660,00	0,96

Çizelge 6.9'dan görüldüğü gibi polarite artışı ile frekans arasında herhangi bir korelasyon yoktur.

Çizelge 6.9 Molekül 3 için $\pi-\pi^*$ geçişlerinin deneysel frekans ve dalgaboyu, çoklu lineer regresyon denklemi kullanılarak hesaplanan frekans ve dalgaboyu.

Çözücüler	$\nu_{\text{Hesaplanan}}$	ν_{Deneysel}	$\lambda_{\text{Hesaplanan}}$	$\lambda_{\text{Deneysel}}$
Su	25658,70	25839,79	389,73	387,00
DMSO	25200,65	25188,92	396,82	397,00
Gliserol	25796,03	25706,94	387,66	389,00
Etanol	25391,90	24875,62	393,83	402,00
2-Propanol	25025,58	25125,63	399,59	398,00
i-Butanol	25158,69	25188,92	397,48	397,00
1-Butanol	25161,50	25445,29	397,43	393,00
THF	28962,27	28985,51	345,28	345,00

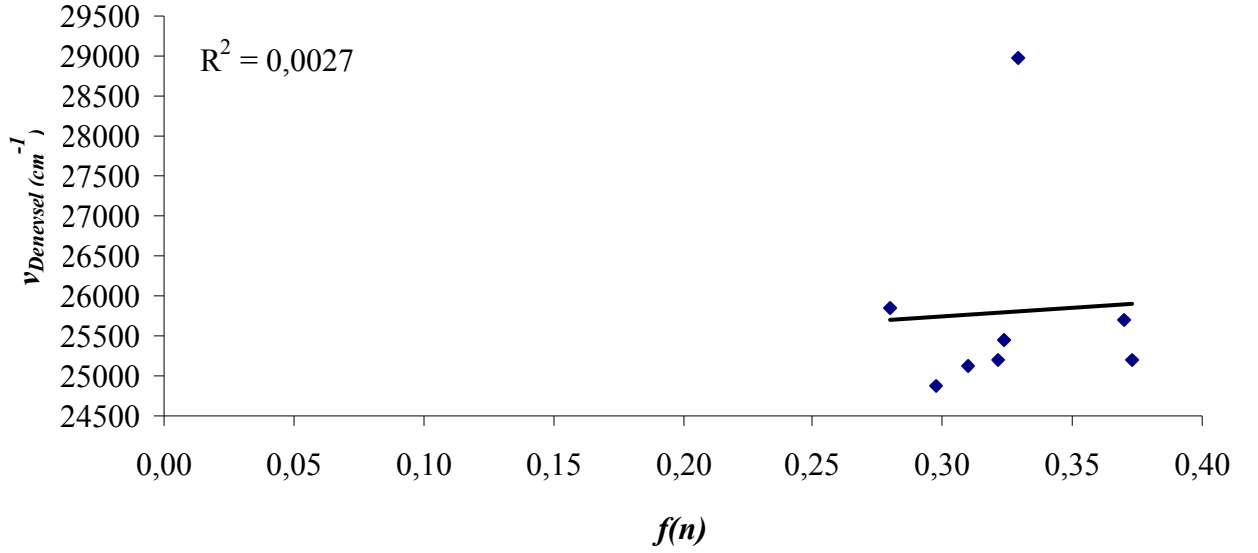
Şekil 6.18'da çoklu lineer regresyon analizinden bulunan katsayılar yerine konularak elde edilen ve deneysel olarak bulunan dalgaboyları arasında korelasyon grafiği verilmiştir ($R^2=0,9577$).



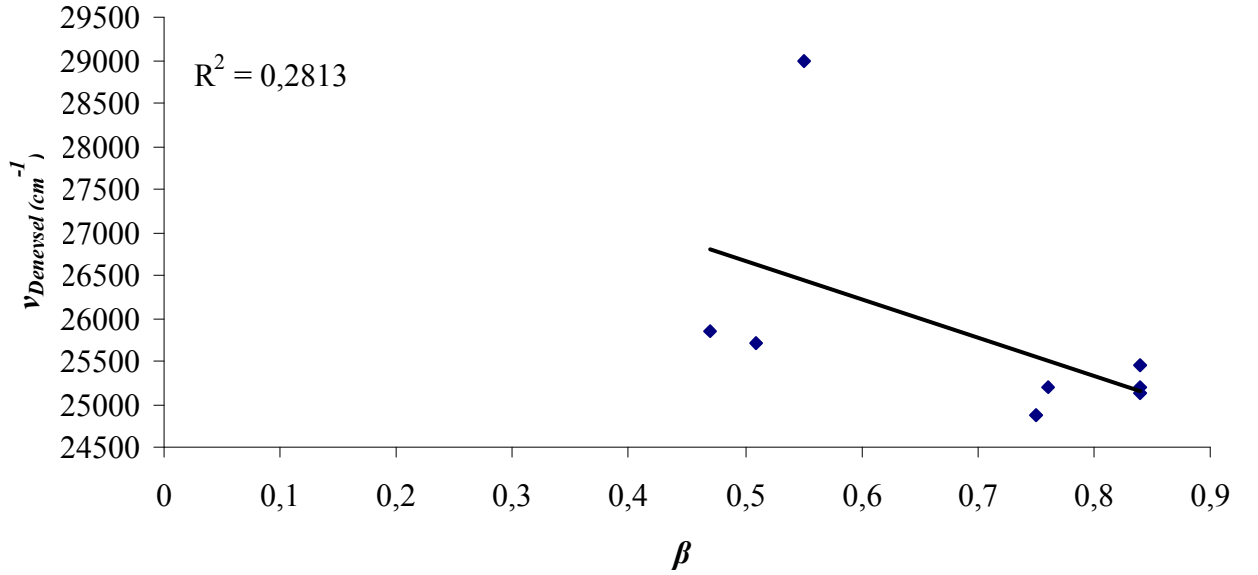
Şekil 6.18 Molekül 3'ün hesaplanan dalgaboyuna karşı deneysel dalgaboyu arasındaki korelasyon.

Molekül 3 için $-N=N-$ 'den kaynaklanan $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleri $f(n)$ elektronik polarizabilite fonksiyonu Şekil 6.19'de görüldüğü korelasyon bulunmamıştır. İncelenen $\pi-\pi^*$ elektronik geçişlerin Şekil 6.20 ve 6.22'de görüldüğü gibi hidrojen bağı akseptör (α) ve hidrojen bağı donör (β) kontrolünde gerçekleşmediğini gösterir. Şekil 6.21'de ise incelenen $\pi-\pi^*$ elektronik geçişlerin $f(\epsilon)$ polarite fonksiyonu kontrolü altında gerçekleştiğini gösterir. Bu molekülde oluşan $\pi-$

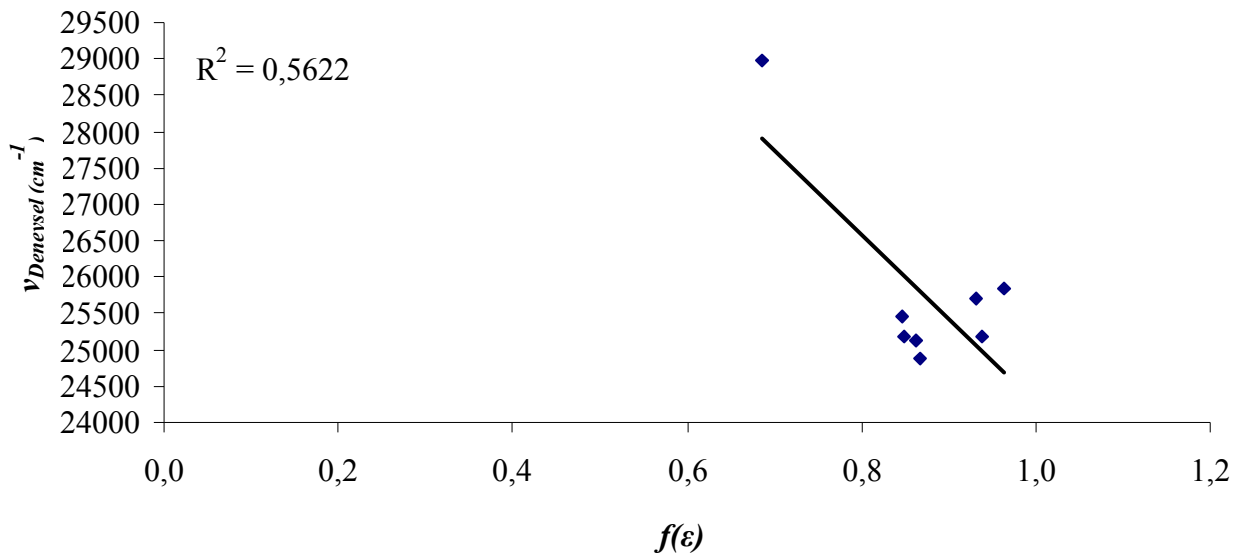
π^* elektronik geçişleri için sadece bu 4 parametrenin kontrolünde değil, geometrik yapının da etkili olduğunu gösterir.



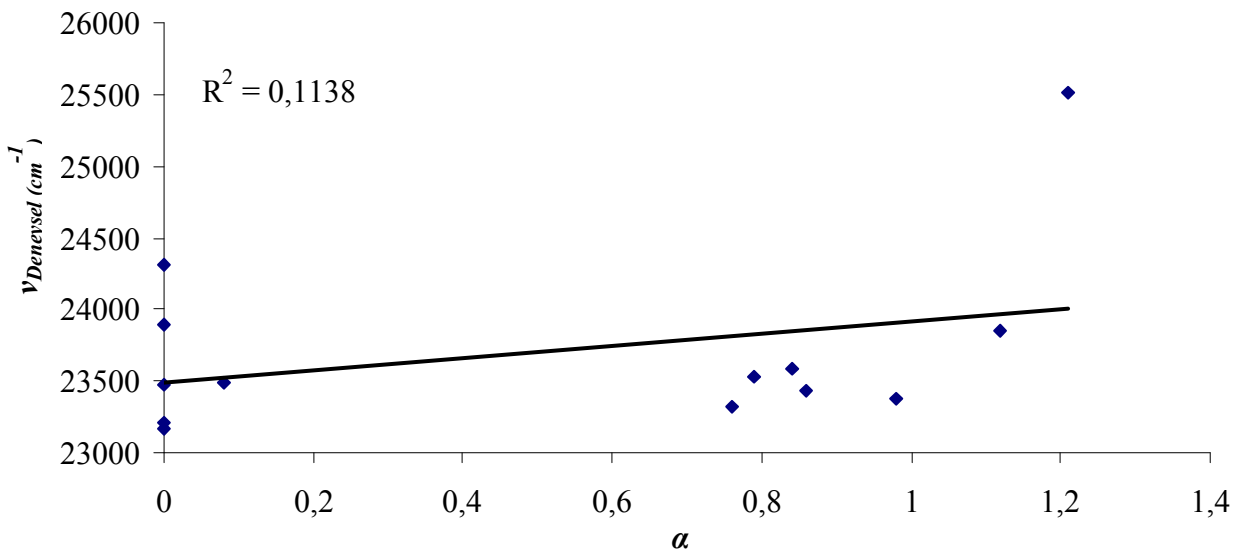
Şekil 6.19 Molekül 3'ün deneysel ν karşı $f(n)$ fonksiyonu grafiği.



Şekil 6.20 Molekül 3'ün deneysel ν karşı β fonksiyonu grafiği.



Şekil 6.21 Molekül 3'ün deneysel ν karşı $f(\epsilon)$ fonksiyonu grafiği.



Şekil 6.22 Molekül 3'ün deneysel ν karşı α fonksiyonu grafiği.

6.1.4 4-((2-Klorofenil)diazenil)benzen-1,3-diol molekülü absorpsiyon spektrumuna çözücü etkisi

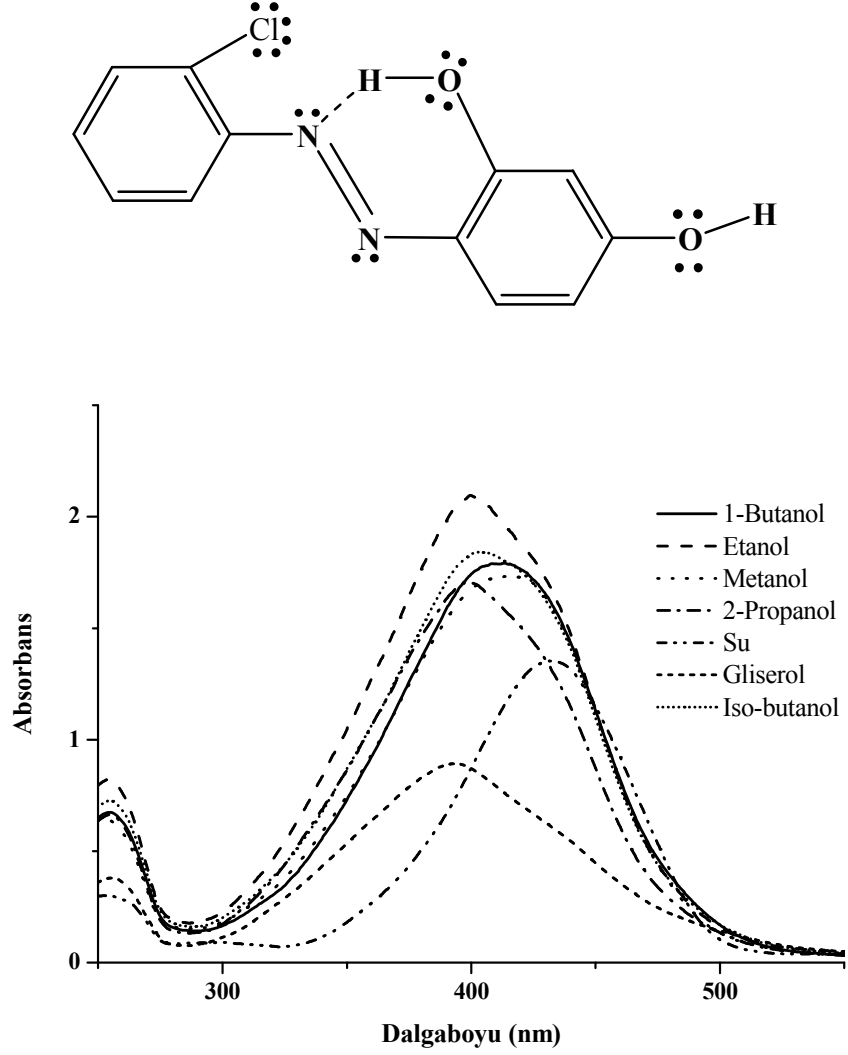
Çizelge 6.10'da molekül 4'ün ultraviyole absorpsiyon spektrumunda gözlenen dalgalı boyları ve molar absorbtivite değerleri görülmektedir. Şekil 6.23, 6.24 ve 6.25'de molekül 4'ün polar protik, polar aprotik ve polar olmayan çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu görülmektedir.

Çizelge 6.10'da görüldüğü gibi 215 nm ve 252–268 nm arası elektronik geçişler aromatik halkalardan meydana $\pi-\pi^*$ geçişleridir. Polar olmayan çözücülerde görülen 343–354 nm arası omuz pikleri aromatik halkalarının geometrisinin değişmesinden meydana gelen $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleridir. 390–400 nm arası bandlar $-N=N-$ 'den kaynaklanan $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleridir. En büyük dalgaboyu olan 410–433 nm ve 501 nm bandları ise azo bileşiklerinde görülen yük transfer bandı ve $-N=N-$ köprüsündeki bağ yapmamış elektron çiftlerinden meydana gelen $n-\pi^*$ geçişleri olarak tanımlanabilir. Diğer bir $n-\pi^*$ geçişi incelenen moleküldeki orto ve para konumundaki $-OH$ substituentlerinin bağ yapmamış çiftlenmemiş elektronlarla çözücü ile etkileşmesiyle birlikte molekül içindeki etkileşmelerin katkısı vardır. $n-\pi^*$ geçişi polar protik çözücülerde görülmüştür.

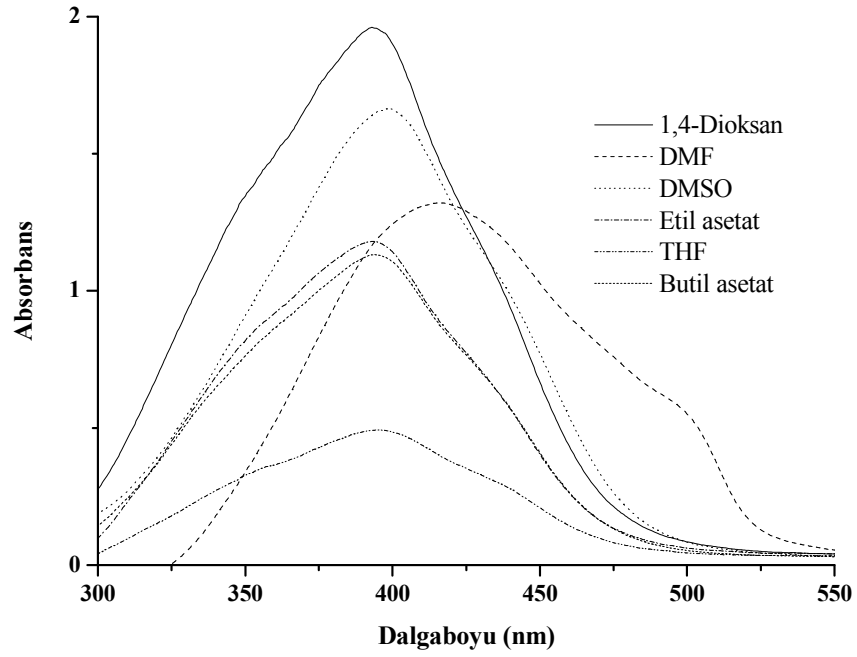
Çizelge 6.10'da molar absorbtivite değerlerinden de görüldüğü gibi $\pi-\pi^*$ geçişi yüksek şiddetliken $n-\pi^*$ geçişi düşük şiddetli olması nedeniyle omuz pikleridir. Çözücü polaritesi arttıkça $-N=N-$ 'den kaynaklanan $\pi-\pi^*$ geçişlerinde dalgaboyu düzensiz olarak batokromik kayma gözlenmiştir. Çözücü polaritesi artışı yönündeki elektronların hareketinden dolayı bu kayma gözlenmiştir. Bu durumda çalışılan azo boyar bileşik taban durumundayken uyarılmış durumda olduğundan daha polardır. Molekül 4'de uyarılmış durumun enerjisi ile taban durum arasındaki fark azalmıştır. π^* Orbitalinin enerji seviyesi azalırken, π orbitali enerjisi artmıştır. Molekülün bağ yapmamış elektron çiftleri hidrojen bağı yapmazsa $n-\pi^*$ geçişinde kırmızıya kayma gözlenir. Şekil 6.23'de görüldüğü gibi, su çözücüsünde $n-\pi^*$ geçişi daha yüksek şiddete sahiptir. Çözücünün yapısından dolayı molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı fazla yapmasından dolayı diğer çözücülere göre batokromik yani kırmızıya kayma gözlenmiştir. Su çözücüsü, çözünen molekül üzerindeki etkisinden dolayı elektronik geçişlere önemli etkileri olmuştur. Bunun yanında su molekülünün kendi içyapısındaki H-bağları etki etmektedir. $n-\pi^*$ Geçişi polarite arttıkça pozitif solvatokromizm yani kırmızıya kayma göstermiştir. Bu elektronik geçişler ortamın polaritesindeki değişimle olduğunu gösterir. Bu davranış taban durumundaki ve uyarılmış durumda moleküllerin farklı polariteye sahip olduğunu gösterir. Bu polarize olmayan taban durumlu boyaların protik çözücülerde polarize olduğunu yüksek enerjiden dolayı uyarılmış durumun polar yapısı dengede olmasıdır. Uyarılmış durum

düşer ve taban durum etkilenmez. Taban ve uyarılmış durumlar arasındaki enerji farkı azalır ve uyarılma enerjisi düşer.

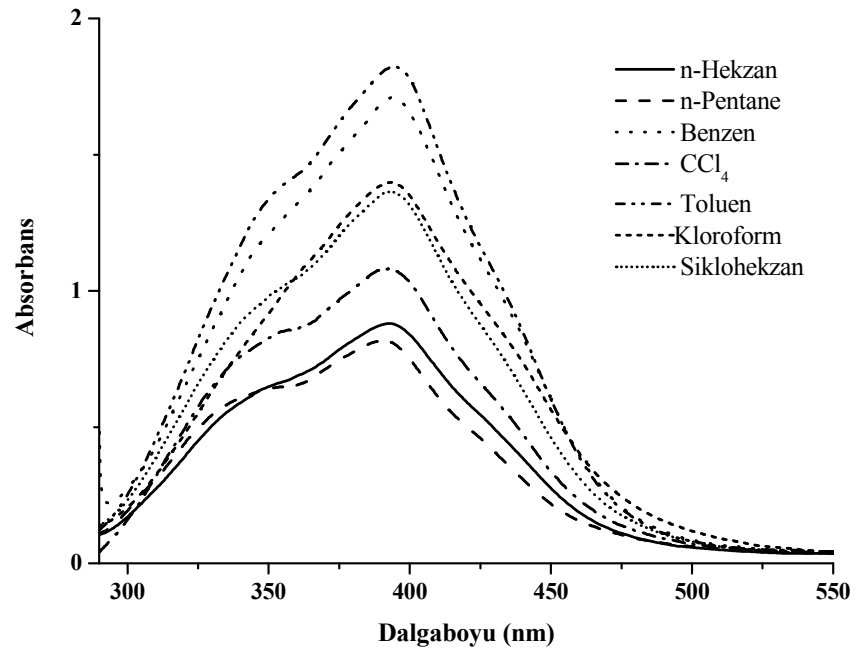
Molekül 4 için olası molekül içi hidrojen bağı yapabileceği merkezler aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Şekil 6.23 Molekül 4'ün polar protik çözücülerde absorbans spektrumu.



Şekil 6.24 Molekül 4'ün polar aprotik çözücülerde absorban spektrumu.



Şekil 6.25 Molekül 4'ün polar olmayan çözücülerde absorban spektrumu.

Aromatik halkalardan dolayı meydana gelen $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleri polariteye bağlı değişim gözlenmemiştir. Bu aromatik halkalardan dolayı meydana

gelen $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleri değişimlerin sebebi çözücünün veya substituentin benzen halkalarına verebileceği elektronlarla ilişkilidir. DMSO çözücüsünde en büyük dalgaboyuna sahip olan bu elektronik geçiş molekülün ortamına elektron pompaladığını benzen halkasından kaynaklanan elektronik geçişin enerjisini düşürmüştür.

Çizelge 6.10 Molekül 4'ün UV spektrumunda gözlenen dalgaboyları (λ nm) ve molar absorbtivite (ϵ) değerleri.

1-Butanol	Etanol	Metanol	2-Propanol	Su	Gliserol	i-Butanol
						215 (23466)
254,5 (22433)	254 (27366)	253 (21433)	254,5 (22100)	252 (9966)	255 (12600)	254 (24166)
	400 (69833)		399 (56866)		394 (29766)	403 (61366)
		415				
411 (59633)	430 (o)	(57733)		433 (45066)		
1,4-Dioksan	DMF	DMSO	Aseton	Etil asetat	THF	Butil Asetat
256 (30033)		268 (14266)				
393 (65333)		398 (55433)	394 (90200)	393,5 (39300)	394 (16366)	257 (15766)
	416 (44000)					394 (37733)
	501 (o)					
n-Hekzan	n-Pentan	Benzen	CCl₄	Toluen	Kloroform	Sikloheksan
254 (13733)	253 (13833)				257 (19466)	255 (21100)
344 (o)	343 (o)		354 (o)	348 (o)		347 (o)
392 (29300)	390 (27200)	393,5 (57033)	392,5 (36000)	394,5 (60800)	393 (46600)	393 (45433)

Molekül 4'ün çoklu lineer regresyon analizi kullanılarak elde edilen solvatokromizm katsayıları Çizelge 6.11'de verilmiştir. $|C_1|$ değerinin $|C_2|$ değerinden büyük olması incelenen geçişte yönelmiş indüksiyon etkileşiminin katkısının dispersiyon polarizasyon katkısının fazla olduğunu gösterir. $|C_3|$ 'ün $|C_4|$ 'den büyük olması H-bağı yapmasının H-bağı itmesinden fazla olduğunu gösterir. İncelenen $\pi-\pi^*$ geçişlerinin çözücü polaritesi arttıkça batokromik

kayma meydana geldiğini belirtilmiştir. Bu yorumu molekülün $|C_3| > |C_4|$ olması batokromik olduğunu gösterir.

Çizelge 6.11 Molekül 4'ün $\pi-\pi^*$ geçişlerinin çoklu lineer regresyon analiz sonuçları.

C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	R^2
25776,15	-835,35	150,72	-652,73	-50,67	0,73

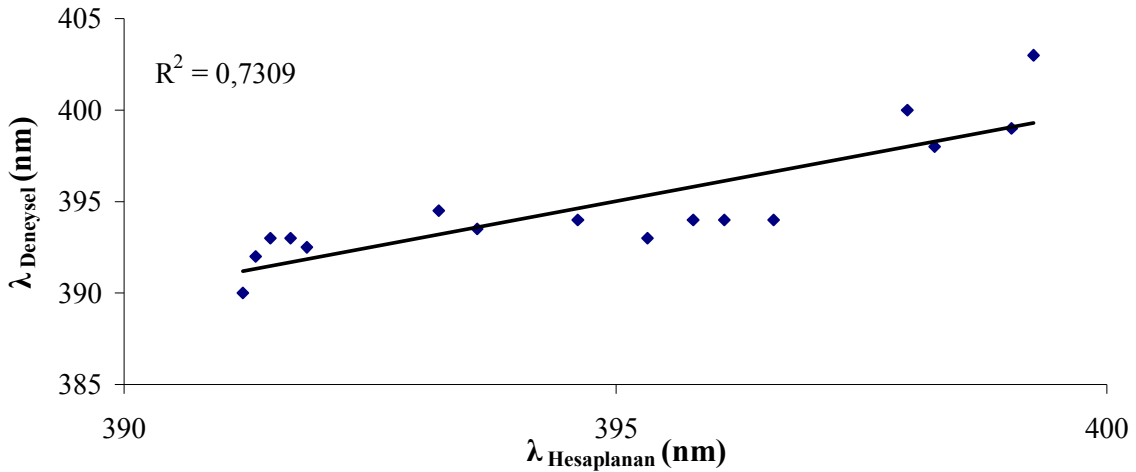
Çizelge 6.12'den görüldüğü gibi, çözücü polaritesi arttıkça $-N=N-$ 'den kaynaklanan $\pi-\pi^*$ geçişlerinde dalgaboyu düzensiz olarak batokromik kayma gözlenmiştir. Çözücü polaritesi yönündeki elektronların hareketinden dolayı bu kayma gözlenmiştir. Bu durumda çalışılan azo boyar bileşik taban durumundayken uyarılmış durumda olduğundan daha polardır. Molekül 4 'de uyarılmış durumun enerjisi ile taban durum arasındaki fark azalmıştır. İncelenen molekülde $\pi-\pi^*$ elektronik geçişte DMSO çözücüsünde $25125,63 \text{ cm}^{-1}$ frekansa sahipken, n-pentanda $25641,03 \text{ cm}^{-1}$ frekansına sahiptir. Bu molekülün farklı polariteye sahip n-pentana göre DMSO'da $\Delta\nu=515,4 \text{ cm}^{-1}$ enerji farkıyla batokromik kayma meydana gelmiştir. İncelenen molekül için uyarılmış durum taban durumundan daha kararlı olduğunu gösterir.

Çizelge 6.12 Molekül 4 için $\pi-\pi^*$ geçişlerinin deneysel frekans ve dalgaboyu, çoklu lineer regresyon denklemi kullanılarak hesaplanan frekans ve dalgaboyu.

Çözücüler	$\nu_{\text{Hesaplanan}}$	ν_{Deneysel}	$\lambda_{\text{Hesaplanan}}$	$\lambda_{\text{Deneysel}}$
DMSO	25109,86	25125,63	398,25	398,00
Gliserol	25213,48	25380,71	396,61	394,00
Etanol	25126,94	25000,00	397,98	400,00
Aseton	25341,36	25380,71	394,61	394,00
2-Propanol	25060,45	25062,66	399,04	399,00
i-Butanol	25046,80	24813,90	399,25	403,00
THF	25245,86	25380,71	396,10	394,00
Butil Asetat	25265,45	25380,71	395,80	394,00
Kloroform	25543,23	25445,29	391,49	393,00
Toluen	25431,89	25348,54	393,21	394,50
Benzen	25407,30	25412,96	393,59	393,50
CCl₄	25518,60	25477,71	391,87	392,50
1,4-Dioksan	25295,55	25445,29	395,33	393,00
Sikloheksan	25529,58	25445,29	391,70	393,00
n-Hekzan	25553,08	25510,20	391,34	392,00

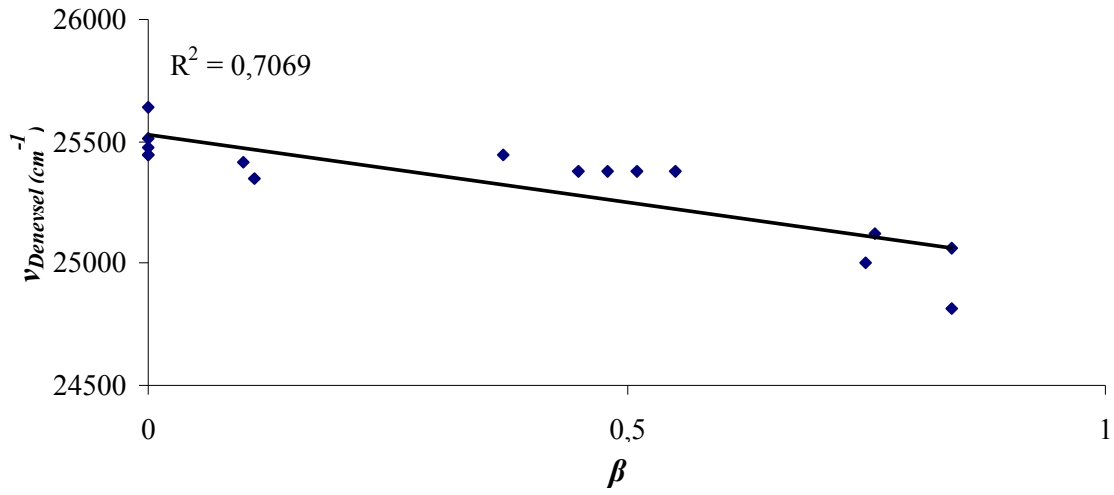
n-Pentan 25561,90 25641,03 391,21 390,00

Şekil 6.26’de çoklu lineer regresyon analizinden bulunan katsayılar yerine konularak elde edilen ve deneysel olarak bulunan dalgalıboyları arasında korelasyon grafiği verilmiştir ($R^2=0,7309$).

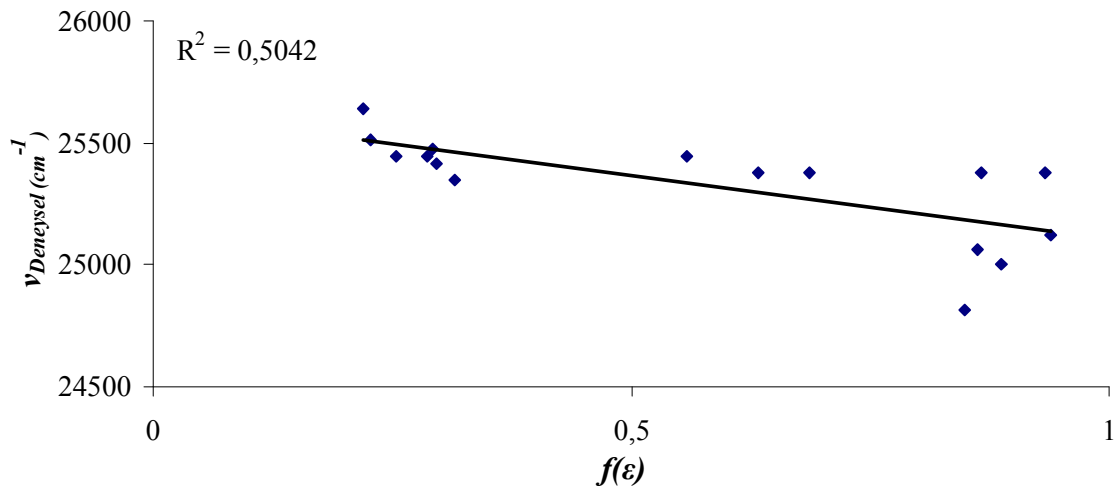


Şekil 6.26 Molekül 4’ün hesaplanan dalgalıboyuuna karşı deneysel dalgalıboyu arasındaki korelasyon.

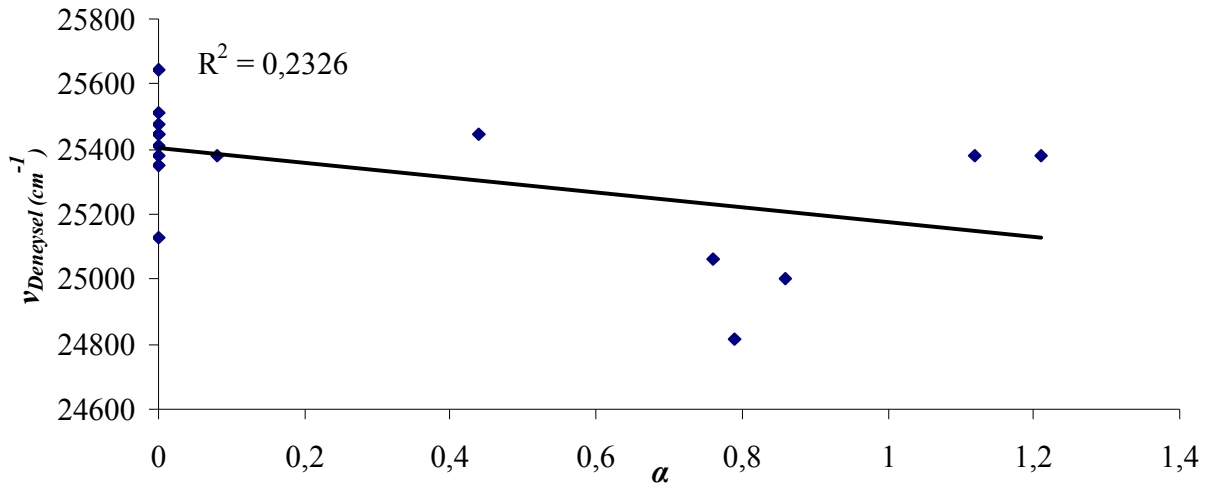
Molekül 4 için $-N=N-$ ’den kaynaklanan $\pi-\pi^*$ geçişlerinde hidrojen bağı akseptör parametresi ve $f(\epsilon)$ ile lineer olarak bağlılığı vardır. Bu $\pi-\pi^*$ geçişlerinde β ve $f(\epsilon)$ parametresinin, $f(n)$ ve α parametrelerinde daha etkili olduğu görölmektedir. $\nu_{\text{Deneysel}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ ’e karşı β ’nin grafiği Şekil 6.27’de verilmiş olup $R^2=0,7069$ bulunmuştur. $\nu_{\text{Deneysel}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ ’e karşı $f(\epsilon)$ ’nin grafiği Şekil 6.28’de verilmiş olup $R^2=0,5042$ bulunmuştur. Ancak, Şekil 6.29 ve 6.30’de göröldüğu gibi $f(\epsilon)$, α ve $f(n)$ ile ν_{deneysel} arasında herhangi bir korelasyon grafiği görölmemiştir.



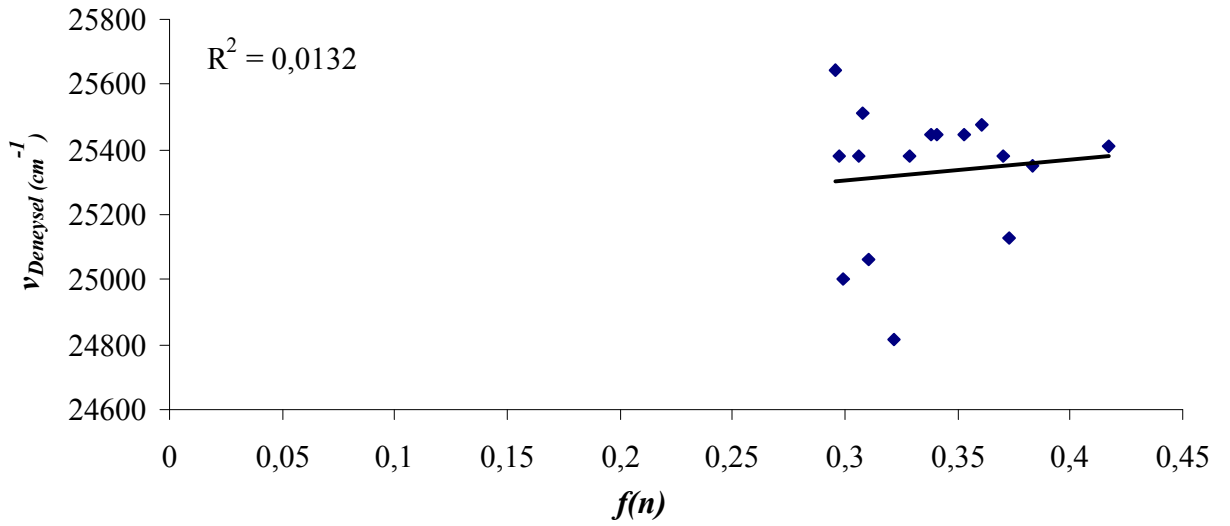
Şekil 6.27 Molekül 4'ün deneysel ν karşı β fonksiyonu grafiği.



Şekil 6.28 Molekül 4'ün deneysel ν karşı $f(\epsilon)$ fonksiyonu grafiği.



Şekil 6.29 Molekül 4'ün deneysel ν karşı α fonksiyonu grafiği.



Şekil 6.30 Molekül 4'ün deneysel ν karşı $f(n)$ fonksiyonu grafiği.

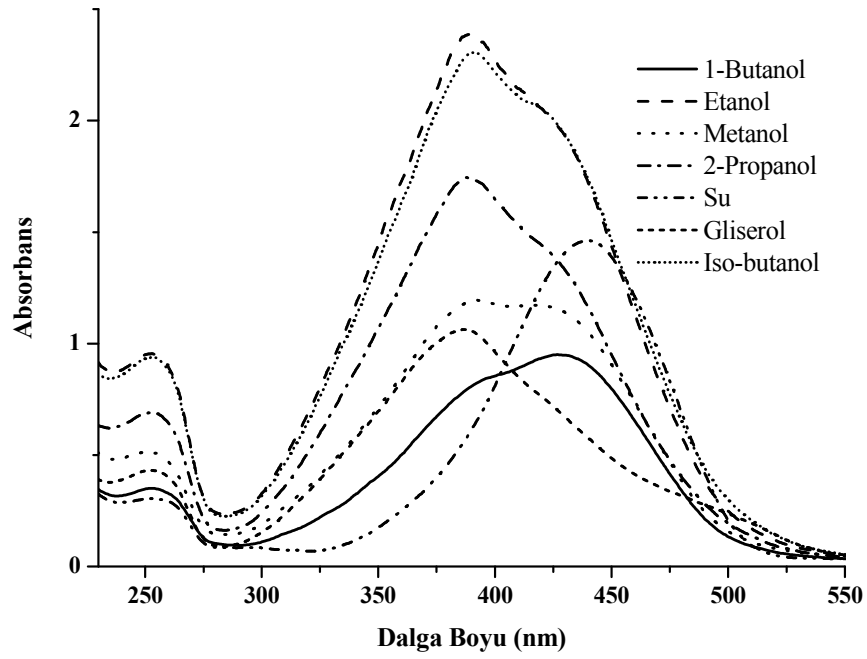
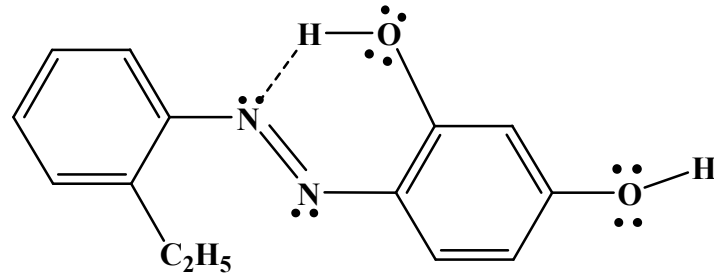
6.1.5 4-((2-Etilfenil)diazenil)benzen-1,3-diol molekülü absorpsiyon spektrumuna çözücü etkisi

Çizelge 6.13’de molekül 5’in ultraviyole absorpsiyon spektrumunda gözlenen dalgalı ve molar absorbtivite değerleri görülmektedir. Şekil 6.31 ve 6.32’de molekül 5’in polar protik, polar aprotik ve polar olmayan çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu görülmektedir.

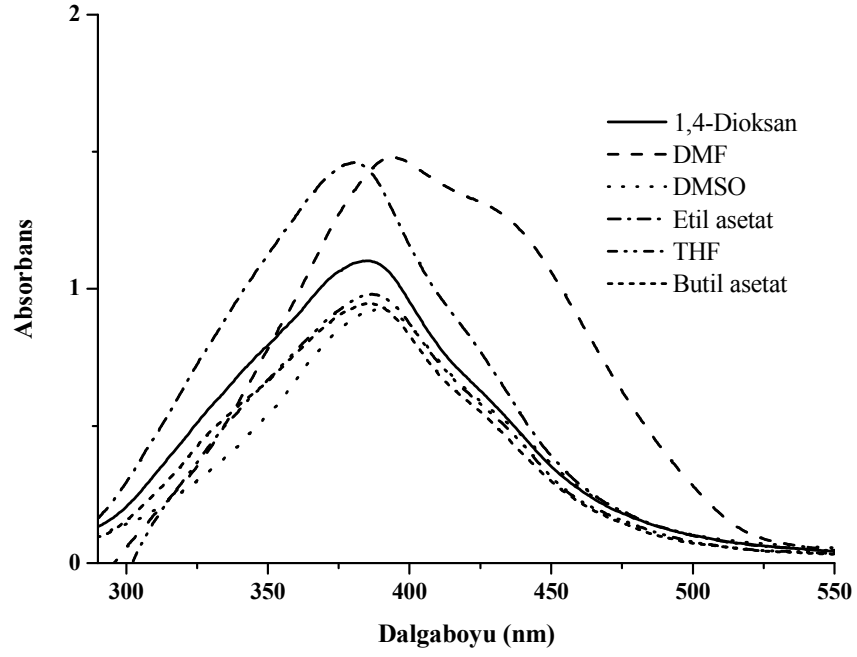
Çizelge 6.13’de görüldüğü gibi, 252–268 nm arası elektronik geçişler aromatik halkalardan meydana gelen $\pi-\pi^*$ geçişleridir. 380–391 nm arası bandlar $-N=N-$ ’den kaynaklanan $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleridir. En büyük dalgalı olan 423–433 nm azo bileşiklerinde görülen yük transfer bandı ve $-N=N-$ köprüsündeki bağ yapmamış elektron çiftlerinden meydana gelen $n-\pi^*$ geçişleri olarak tanımlanabilir. Diğer bir $n-\pi^*$ geçişi incelenen moleküldeki orto ve para konumundaki $-OH$ substituentlerinin bağ yapmamış çiftlenmemiş elektronlarla çözücü ile etkileşmesiyle birlikte molekül içindeki etkileşmelerin katkısı vardır. $n-\pi^*$ Geçişi polar protik çözücülerde görülmüştür.

Çizelge 6.13’de molar absorbtivite değerlerinden de görüldüğü gibi $\pi-\pi^*$ geçişi yüksek şiddetliken $n-\pi^*$ geçişi düşük şiddetlidir. Aromatik halkalardan dolayı meydana gelen $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleri polariteye bağlı değişim gözlenmemiştir. Bu Aromatik halkalardan dolayı meydana gelen $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleri değişimlerin sebebi çözücünün veya substituentin benzen halkalarına verebileceği elektronlarla ilişkilidir. DMSO çözücüsünde en büyük dalgalıya sahip olan bu molekül ortama elektron pompaladığını benzen halkasından kaynaklanan elektronik geçişin enerjisini düşürmüştür. $n-\pi^*$ Geçişi polar aprotik çözücü grubunda bulunan çözücülerde görülmüştür. Bu band çözücü polaritesi artmasıyla dalgalı artar. Ancak etanol bu dizilişe uymaz. Çünkü etanol’de metanol’e göre daha çok H-bağ akseptör olması ve daha az donör olması etanoldeki azo boyar maddenin $n-\pi^*$ geçiş enerjisini düşürür. Metanol’de $-N=N-$ kaynaklanan $\pi-\pi^*$ geçişi $n-\pi^*$ geçişiyle gölgelenmiştir. Bu molekülün H-bağ itmesinin fazla olmasından dolayıdır.

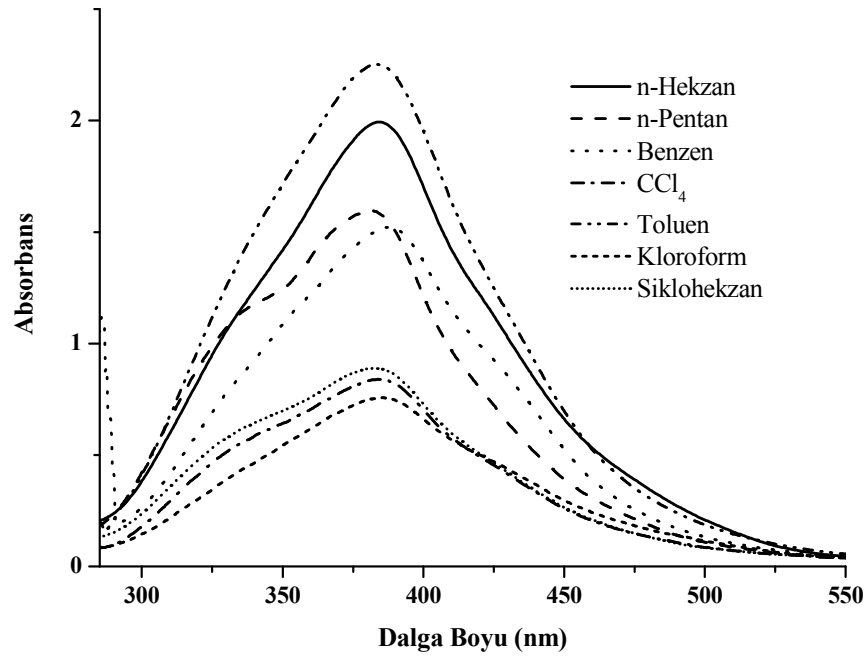
Molekül 5 için olası molekül içi hidrojen bağı yapabileceği merkezler aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Şekil 6.31 Molekül 5'in polar protik çözücülerde absorbands spektrumu.



Şekil 6.32 Molekül 5'in polar aprotik çözücülerde absorbans spektrumu.



Şekil 6.33 Molekül 5'in polar olmayan çözücülerde absorbans spektrumu.

Çizelge 6.13 Molekül 5'in UV spektrumunda gözlenen dalgalınları (λ nm) ve molar absorbtivite (ϵ) değerleri.

1-Butanol	Etanol	Metanol	2-Propanol	Su	Gliserol	i-Butanol
253	252	251	252	254	253	250
(11666)	(31800)	(17133)	(22966)	(10133)	(14333)	(31033)
393	389	391	389		388	391
(27566)	(79633)	(39800)	(58200)		(35400)	(76833)
				440		423
427 (o)	425 (o)	418 (o)	423,5 (o)	(48733)		(o)
Etil						
1,4-Dioksan	DMF	DMSO	Aseton	asetat	THF	Butil Asetat
253		268		266		256,5
(15533)		(7500)		(7900)		(11800)
386	393,5	389	384,5	385	386,5	385
(36733)	(49266)	(30800)	(50000)	(48633)	(32666)	(31533)
	432 (o)					
n-Hekzan	n-Pentan	Benzen	CCl₄	Toluen	Kloroform	Sikloheksan
252	251				255	250
(27566)	(23900)				(10166)	(13900)
384	380	388	384	383	386	383
(66433)	(53100)	(50766)	(27966)	(75066)	(25233)	(29633)

Molekül 5'in çoklu lineer regresyon analizi kullanılarak elde edilen solvatokromizm katsayıları Çizelge 6.14 'de verilmiştir. $|C_1|$ değerinin $|C_2|$ değerinden büyük olması incelenen geçişte yönelmiş indüksiyon etkileşiminin katkısının dispersiyon polarizasyon katkısından fazla olduğunu gösterir. $|C_3|$ 'ün $|C_4|$ 'den büyük olması H-bağı yapmasının H-bağı itmesinden fazla olduğunu gösterir. İncelenen $\pi-\pi^*$ geçişlerinin çözücü polaritesi arttıkça batokromik kayma meydana geldiğini belirtmiştir. Bu yorumu molekülün $|C_3| > |C_4|$ olması batokromik kayma olduğunu gösterir.

Çizelge 6.14 Molekül 5'in $\pi-\pi^*$ geçişlerinin çoklu lineer regresyon analiz sonuçları

C₀	C₁	C₂	C₃	C₄	R²
26825,67	-2011,28	-120,07	-518,45	-49,33	0,72

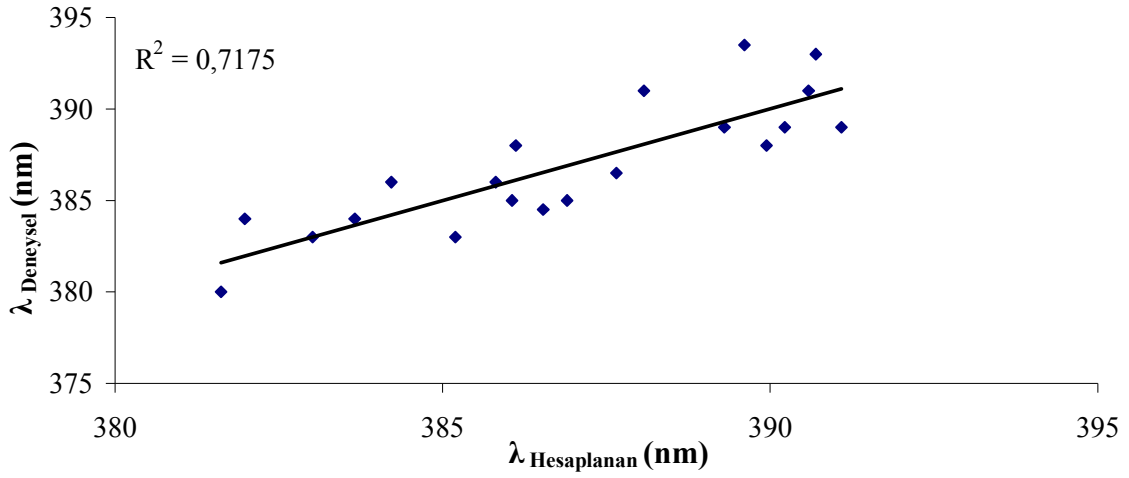
Çizelge 6.15'de görüldüğü gibi, çözücü polaritesi arttıkça $-N=N-$ 'den kaynaklanan $\pi-\pi^*$ geçişlerinde dalgalınlarda düzensiz olarak batokromik kayma gözlenmiştir. Çözücü polaritesi artışı yönündeki elektronların hareketinden dolayı bu kayma gözlenmiştir. Bu durumda çalışılan azo boyar bileşik taban durumundayken

uyarılmış durumda olduğundan daha polardır. Molekül 5 'de uyarılmış durumun enerjisi ile taban durum arasındaki fark azalmıştır. π^* orbitalinin enerji seviyesi azalırken π orbitali enerjisi artmıştır. İncelenen molekülde $\pi-\pi^*$ elektronik geçişte DMSO çözücüsünde $25706,94 \text{ cm}^{-1}$ frekansa sahipken, n-pentanda $26315,79 \text{ cm}^{-1}$ frekansına sahiptir. Bu molekülün farklı polariteye sahip n-pentana göre DMSO'da $\Delta\nu=608,85 \text{ cm}^{-1}$ farklılık enerjile batokromik kayma meydana gelmiştir. İncelenen molekül için uyarılmış durum taban durumundan daha kararlı olduğunu gösterir.

Çizelge 6.15 Molekül 5 için $\pi-\pi^*$ geçişlerinin deneysel frekans ve dalgaboyu, çoklu lineer regresyon denklemi kullanılarak hesaplanan frekans ve dalgaboyu.

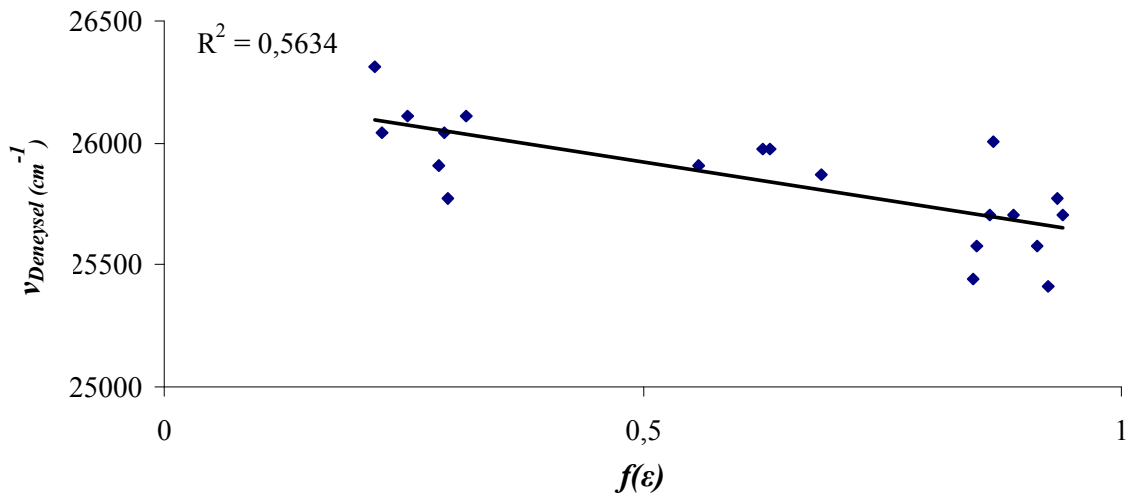
Çözücüler	$\nu_{\text{Hesaplanan}}$	ν_{Deneysel}	$\lambda_{\text{Hesaplanan}}$	$\lambda_{\text{Deneysel}}$
DMSO	25568,81	25706,94	391,10	389,00
Gliserol	25645,36	25773,20	389,93	388,00
DMF	25667,24	25412,96	389,60	393,50
Metanol	25768,39	25575,45	388,07	391,00
Etanol	25686,52	25706,94	389,31	389,00
Aseton	25871,41	26007,80	386,53	384,50
2-Propanol	25625,55	25706,94	390,24	389,00
i-Butanol	25601,62	25575,45	390,60	391,00
1-Butanol	25595,49	25445,29	390,69	393,00
THF	25796,32	25873,22	387,65	386,50
Butil Asetat	25845,65	25974,03	386,91	385,00
Etil asetat	25901,75	25974,03	386,07	385,00
Kloroform	26026,86	25906,74	384,22	386,00
Toluen	25960,50	26109,66	385,20	383,00
Benzen	25899,46	25773,20	386,11	388,00
CCl_4	26064,54	26041,67	383,66	384,00
1,4-Dioksan	25919,57	25906,74	385,81	386,00
Sikloheksan	26109,33	26109,66	383,00	383,00
n-Hekzan	26178,94	26041,67	381,99	384,00
n-Pentan	26204,04	26315,79	381,62	380,00

Şekil 6.33'de çoklu lineer regresyon analizinden bulunan katsayılar yerine konularak elde edilen ve deneysel olarak bulunan dalgaboyları arasında korelasyon grafiği verilmiştir ($R^2=0,7175$).

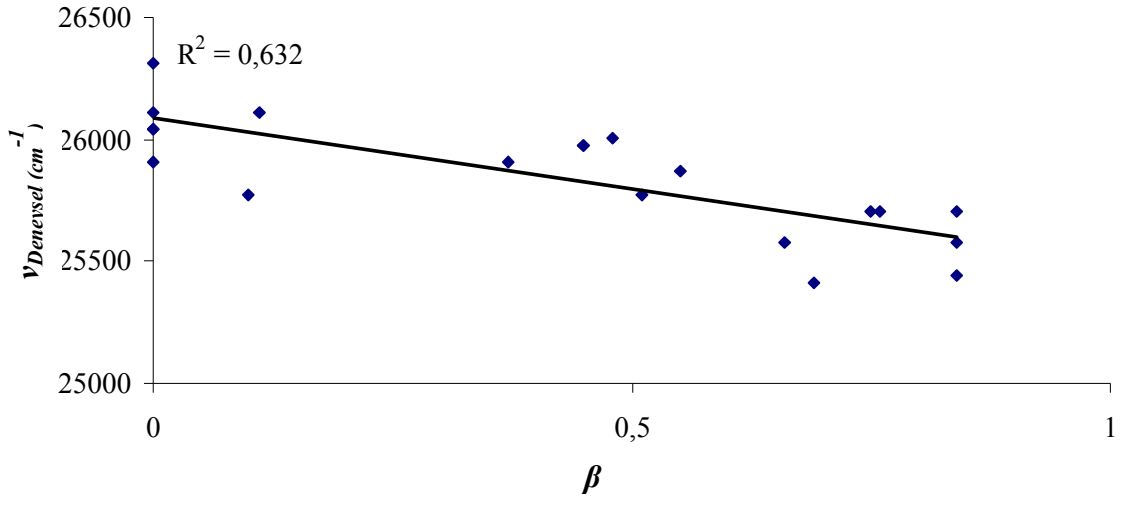


Şekil 6.34 Molekül 5'in hesaplanan dalgaboyuna karşı deneysel dalgaboyu arasındaki korelasyon.

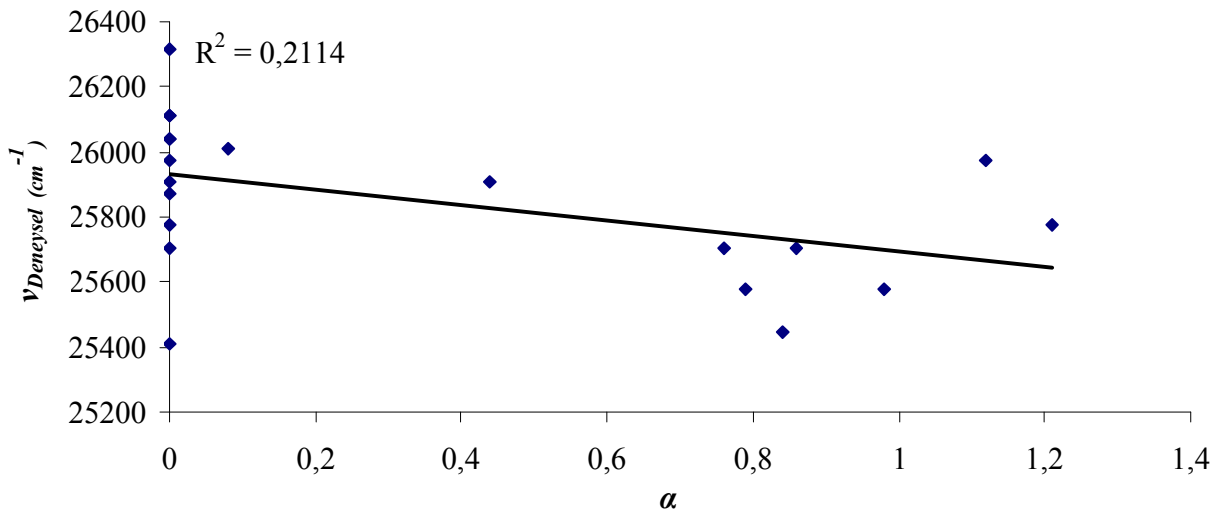
Molekül 5 için $-N=N-$ 'den kaynaklanan $\pi-\pi^*$ geçişlerinde hidrojen bağı akseptör parametresi ve $f(\epsilon)$ ile lineer olarak bağlılığı vardır. Bu $\pi-\pi^*$ geçişlerinde β ve $f(\epsilon)$ parametresinin $f(n)$ ve α parametrelerinde daha etkili olduğu görülmektedir. $\nu_{\text{Deneysel}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ 'e karşı β 'nin grafiği Şekil 6.36'de verilmiş olup $R^2=0,632$ bulunmuştur. $\nu_{\text{Deneysel}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ 'e karşı $f(\epsilon)$ 'nin grafiği Şekil 6.35'de verilmiş olup $R^2=0,5634$ bulunmuştur. Ancak Şekil 6.37 ve 6.38'de görüldüğü gibi α ve $f(n)$ ile ν_{deneysel} arasında herhangi bir korelasyon grafiği görülmemiştir.



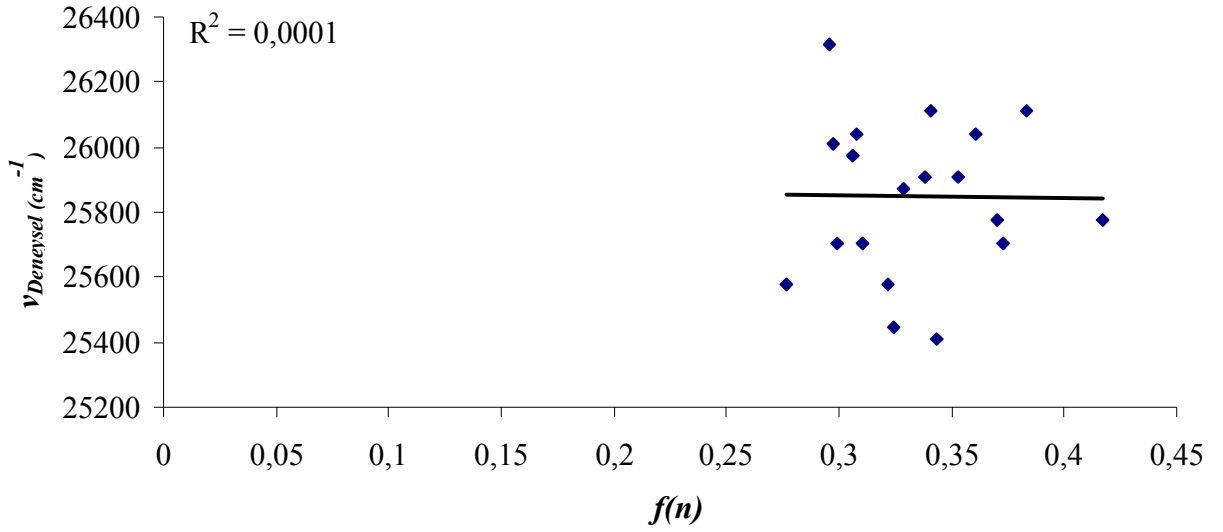
Şekil 6.35 Molekül 5'in deneysel ν karşı $f(\epsilon)$ fonksiyonu grafiği.



Şekil 6.36 Molekül 5'in deneysel ν karşı β fonksiyonu grafiği.



Şekil 6.37 Molekül 5'in deneysel ν karşı α fonksiyonu grafiği.



Şekil 6.38 Molekül 5'in deneysel ν karşı $f(n)$ fonksiyonu grafiği.

6.1.6 4-((4-Klorofenil)diazenil)benzen-1,3-diol molekülü absorpsiyon spektrumuna çözücü etkisi

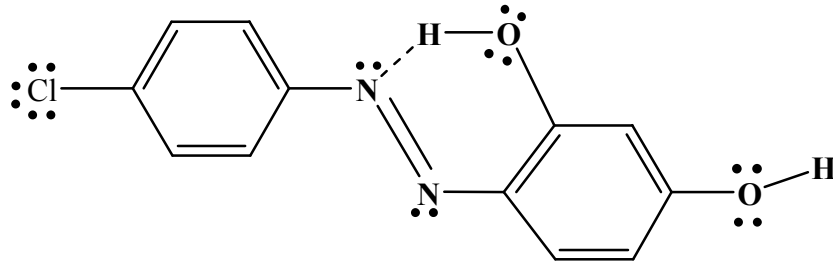
Çizelge 6.16'de molekül 6'nın ultraviyole absorpsiyon spektrumunda gözlenen dalgaboyları ve molar absorbtivite değerleri görülmektedir. Şekil 6.39, 6.40 ve 6.41'de molekül 6'nın polar protik, polar aprotik ve polar olmayan çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu görülmektedir.

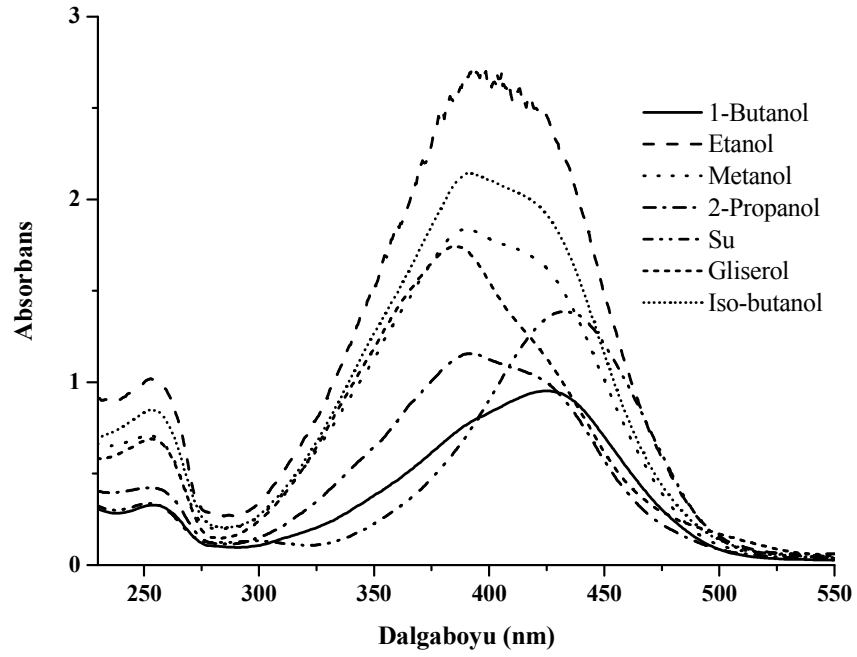
Çizelge 6.16'da görüldüğü gibi, 252–265 nm arası elektronik geçişler aromatik halkalardan meydana $\pi-\pi^*$ geçişleridir. 380–392 nm arası bandlar $-N=N-$ 'den kaynaklanan $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleridir. Polar olmayan çözücülerde görülen 340–342 nm arası omuz pikleri aromatik halkalarının geometrisinin değişmesinden meydana gelen $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleridir. Bu pikler molekül 4'de görülmektedir. Molekül 4'ün orto konumunda $-Cl$ varken bu molekülün meta konumunda $-Cl$ vardır. En büyük dalgaboyu olan 423–433 nm azo bileşiklerinde görülen yük transfer bandı ve $-N=N-$ köprüsündeki bağ yapmamış elektron çiftlerinden meydana gelen $n-\pi^*$ geçişleri olarak tanımlanabilir. Diğer bir $n-\pi^*$ geçişi incelenen moleküldeki orto ve para konumundaki OH substituentlerinin bağ yapmamış çiftlenmemiş elektronlarla çözücü ile etkileşmesiyle birlikte molekül içindeki etkileşmelerin katkısı vardır. $n-\pi^*$ Geçiş polar protik çözücülerde görülmüştür. Çizelge 6.16'da molar absorbtivite

değerlerinden de görüldüğü gibi $\pi-\pi^*$ geçişi yüksek şiddetliken $n-\pi^*$ geçişi düşük şiddetli olduğundan omuz piki olarak gözlenmiştir. $n-\pi^*$ Geçişi polar aprotik çözücü olan DMF'de gözlenmiştir.

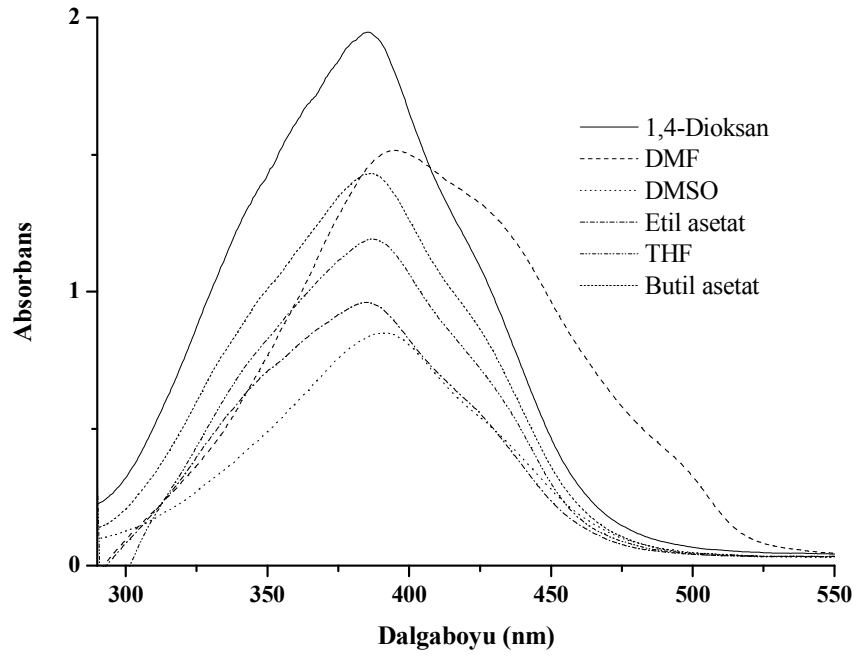
Aromatik halkalardan dolayı meydana gelen $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleri polariteye bağlı değişim gözlenmemiştir. Bu Aromatik halkalardan dolayı meydana gelen $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleri değişimlerin sebebi çözücünün veya substituentin benzen halkalarına verebileceği elektronlarla ilişkilidir. DMSO çözücüsünde en büyük dalgaboyuna sahip olan bu molekül ortama elektron pompaladığını benzen halkasından kaynaklanan elektronik geçişin enerjisini düşürmüştür.

Molekül 6 için olası molekül içi hidrojen bağı yapabileceği merkezler aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.

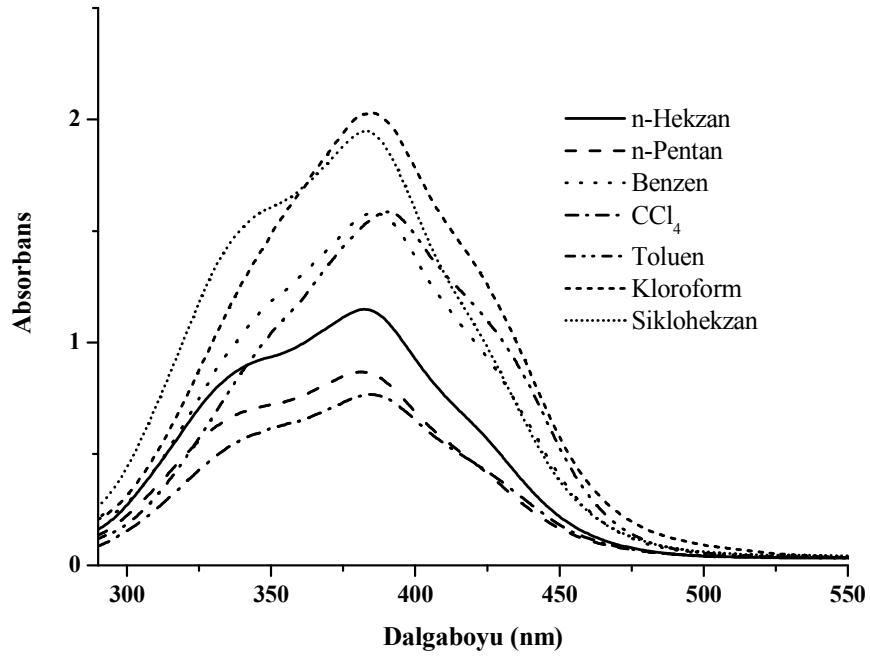




Şekil 6.39 Molekül 6'nın polar protik çözücülerde absorbans spektrumu.



Şekil 6.40 Molekül 6'nın polar aprotik çözücülerde absorbans spektrumu.



Şekil 6.41 Molekül 6'nın polar olmayan çözücülerde absorbands spektrumu.

Çizelge 6.16 Molekül 6'nın UV spektrumunda gözlenen dalgaboyları (λ nm) ve molar absorbtivite (ϵ) değerleri.

1-Butanol	Etanol	Metanol	2-Propanol	Su	Gliserol	i-Butanol
254	253	252	253,5	253	254	253
(10900)	(33033)	(23600)	(14100)	(11233)	(22967)	(28200)
391	396	390	390,5		386	391
(25833)	(89133)	(61167)	(38467)		(58067)	(71467)
425	422	417	422	433		420
(o)	(o)	(o)	(o)	(46233)		(o)
1,4-Dioksan	DMF	DMSO	Aseton	Etil asetat	THF	Butil Asetat
255		265				257
(26867)		(8333)				(16933)
385	396	392	384,5	385	387	386
(64900)	(50433)	(28300)	(26100)	(32000)	(39700)	(47633)
	431					
	(o)					
n-Hekzan	n-Pentan	Benzen	CCl ₄	Toluen	Kloroform	Sikloheksan
250	251				255	251
(16067)	(12300)				(25367)	(28133)
340						340
(o)	340 (o)		342 (o)			(o)
381	381	386	384	390	385	383
(38200)	(28900)	(52700)	(25533)	(52833)	(67633)	(64900)

Molekül 6'nın çoklu lineer regresyon analizi kullanılarak elde edilen solvatokromizm katsayıları 6.17'de verilmiştir. $|C_1|$ değerinin $|C_2|$ değerinden büyük olması incelenen geçişte yönelmiş indüksiyon etkileşiminin katkısının dispersiyon polarizasyon katkısının fazla olduğunu gösterir. C_3 'ün C_4 'den büyük olması H-bağı yapmasının H-bağı itmesinden fazla olduğunu gösterir. İncelenen $\pi-\pi^*$ geçişlerinin çözücü polaritesi arttıkça batokromik kayma meydana geldiğini belirtilmişti. Bu yorumu, molekülün $|C_3| > |C_4|$ olması batokromik olduğunu gösterir. Ancak, $|C_2|$ değeri diğer incelenen moleküllerden büyüktür.

Çizelge 6.17 Molekül 6'nın $\pi-\pi^*$ geçişlerinin çoklu lineer regresyon analiz sonuçları.

C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	R^2
27241,31	-2839,43	-627,43	-305,01	-25,89	0,78

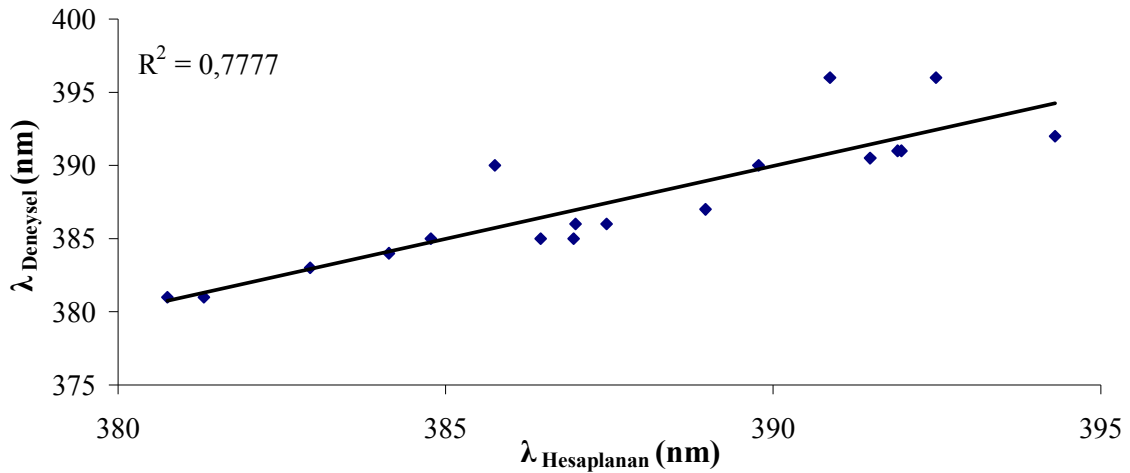
Çizelge 6.18'de çözücü polaritesi arttıkça $-N=N-$ 'den kaynaklanan $\pi-\pi^*$ geçişlerinde dalgaboyu düzensiz olarak batokromik kayma gözlenmiştir. Çözücü polaritesi artışı yönündeki elektronların hareketinden dolayı bu kayma gözlenmiştir. Bu durumda, çalışılan azo boyar bileşik taban durumundayken uyarılmış durumda olduğundan daha polardır. Molekül 5 'de uyarılmış durumun enerjisi ile taban durum arasındaki fark azalmıştır. π^* orbitalinin enerji seviyesi azalırken π orbitali enerjisi artmıştır. İncelenen molekülde $\pi-\pi^*$ elektronik geçişte DMSO çözücüsünde 25510,20 cm^{-1} frekansa sahipken, n-pentanda 26246,72 cm^{-1} frekansına sahiptir. Bu molekülün farklı polariteye sahip n-pentana göre DMSO'da $\Delta\nu=339,98 \text{ cm}^{-1}$ farklılık enerjile batokromik kayma meydana gelmiştir. İncelenen molekül için uyarılmış durum taban durumundan daha kararlı olduğunu gösterir.

Çizelge 6.18 Molekül 6 için $\pi-\pi^*$ geçişlerinin deneysel frekans ve dalgaboyu, çoklu lineer regresyon denklemi kullanılarak hesaplanan frekans ve dalgaboyu.

Çözücüler	$\nu_{\text{Hesaplanan}}$	ν_{Deneysel}	$\lambda_{\text{Hesaplanan}}$	$\lambda_{\text{Deneysel}}$
DMSO	25547,47	25510,20	391,43	392,00
Gliserol	25484,89	25906,74	392,39	386,00
DMF	25620,65	25252,53	390,31	396,00
Metanol	25694,12	25641,03	389,19	390,00
Etanol	25656,14	25252,53	389,77	396,00
Aseton	25750,68	26007,80	388,34	384,50

2-Propanol	25638,91	25608,19	390,03	390,50
İ-Butanol	25623,99	25575,45	390,26	391,00
1-Butanol	25615,82	25575,45	390,38	391,00
THF	25775,34	25839,79	387,97	387,00
Butil Asetat	25761,83	25906,74	388,17	386,00
Etil asetat	25859,74	25974,03	386,70	385,00
Kloroform	25787,70	25974,03	387,78	385,00
Toluen	25937,40	25641,03	385,54	390,00
Benzen	25876,72	25906,74	386,45	386,00
CCl₄	26010,10	26041,67	384,47	384,00
1,4-Dioksan	26043,73	25974,03	383,97	385,00
Sikloheksan	26091,30	26109,66	383,27	383,00
n-Hekzan	26190,46	26246,72	381,82	381,00
n-Pentan	26224,07	26246,72	381,33	381,00

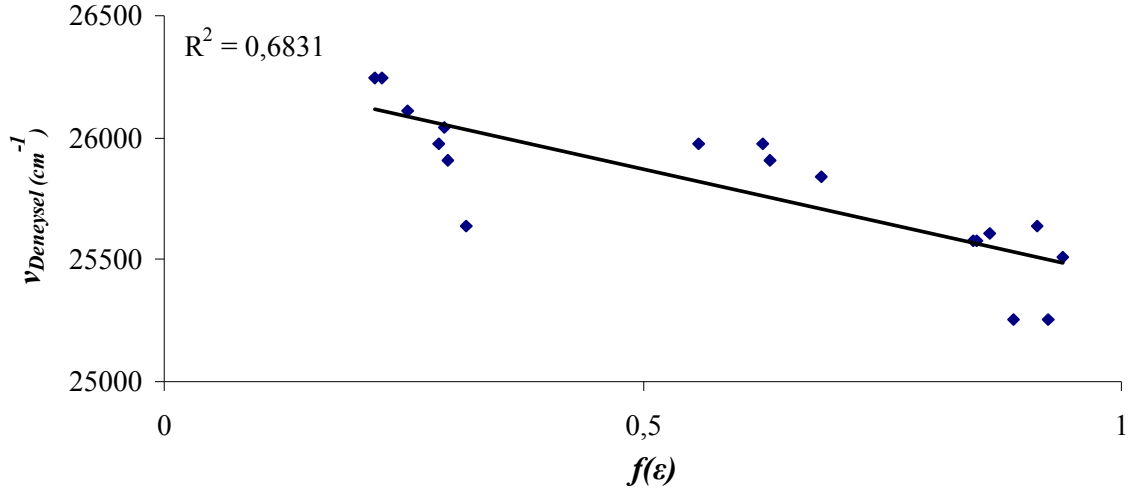
Şekil 6.42’de çoklu lineer regresyon analizinden bulunan katsayılar yerine konularak elde edilen ve deneysel olarak bulunan dalgalıboyları arasında korelasyon grafiği verilmiştir ($R^2=0,7777$).



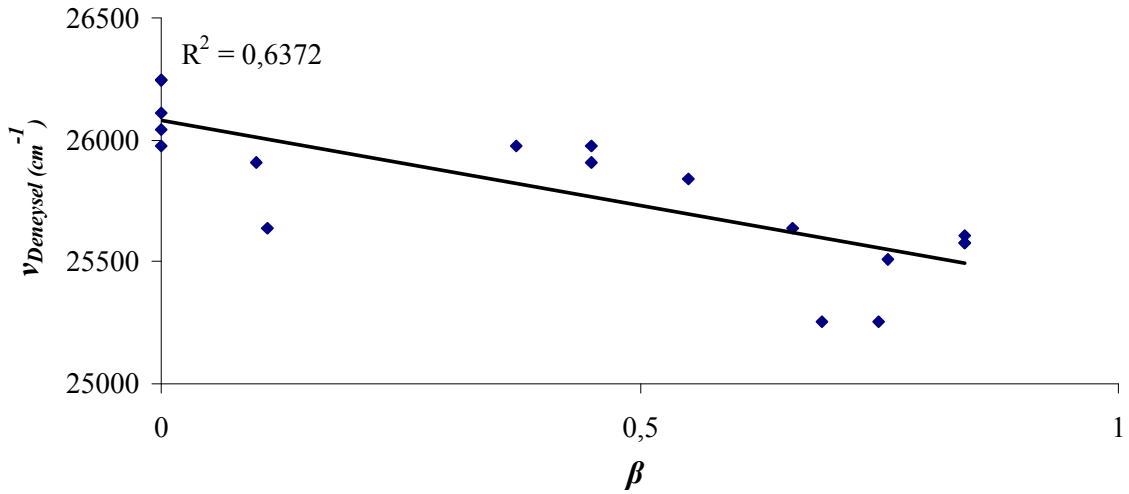
Şekil 6.42 Molekül 6’nın hesaplanan dalgalıboyuuna karşı deneysel dalgalıboyu arasındaki korelasyon.

Molekül 6 için $-N=N-$ ’den kaynaklanan $\pi-\pi^*$ geçişlerinde hidrojen bağı akseptör parametresi ve $f(\epsilon)$ ile lineer olarak bağlılığı vardır. Bu $\pi-\pi^*$ geçişlerinde β ve $f(\epsilon)$ parametresinin, $f(n)$ ve α parametrelerinde daha etkili olduğu görölmektedir. $\nu_{\text{Deneysel}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ ’e karşı β ’nin grafiği Şekil 6.44’de verilmiş olup $R^2=0,6372$ bulunmuştur. $\nu_{\text{Deneysel}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ ’e karşı $f(\epsilon)$ ’nin grafiği Şekil 6.43’de verilmiş olup $R^2=0,6831$

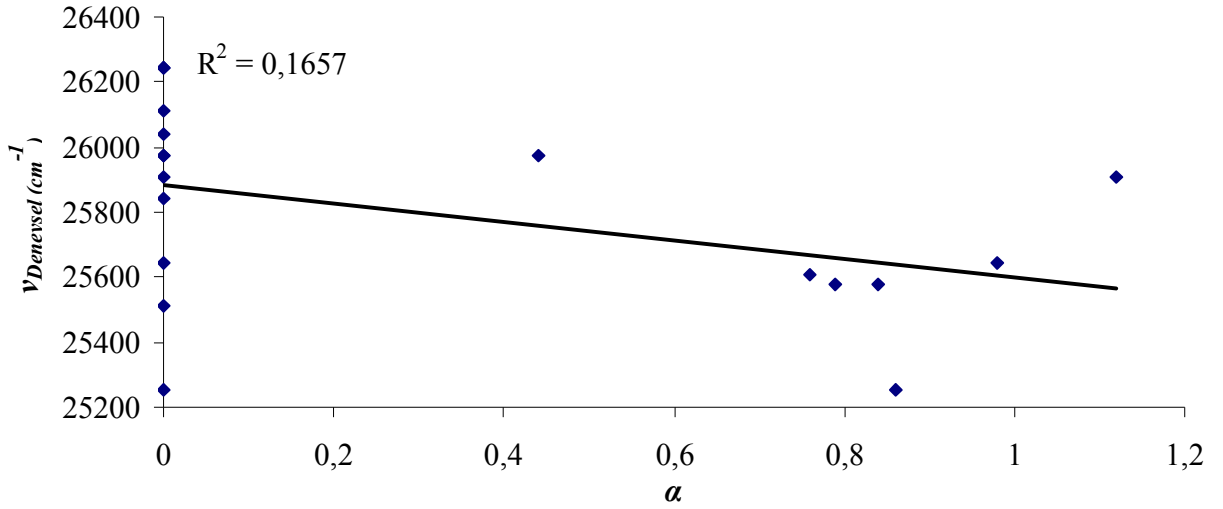
bulunmuştur. Ancak Şekil 6.45 ve 6.46'da görüldüğü gibi α ve $f(n)$ ile ν_{deneysel} arasında herhangi bir korelasyon grafiği görülmemiştir.



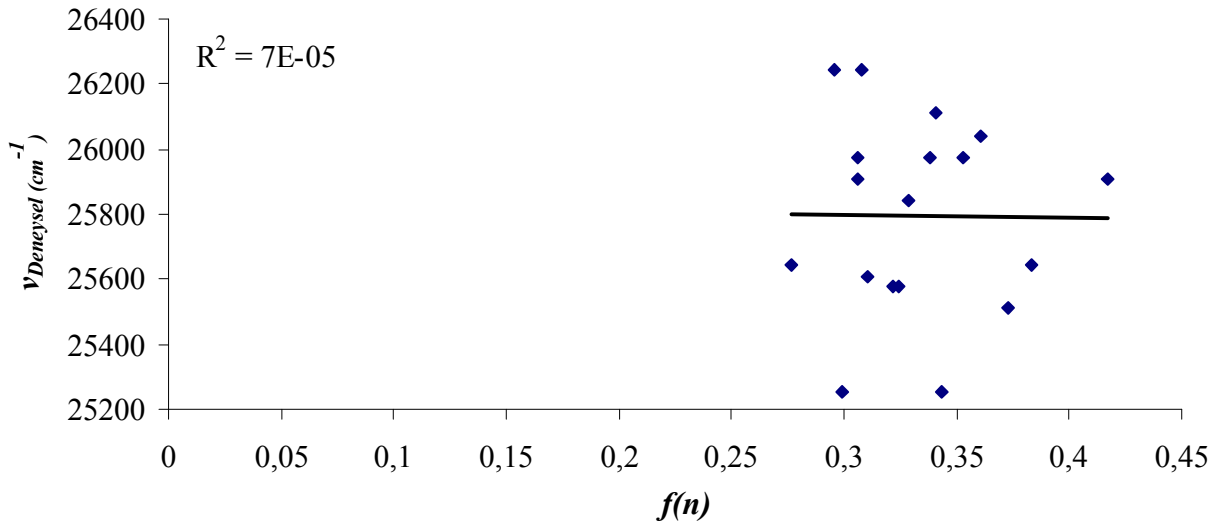
Şekil 6.43 Molekül 6'nin deneysel ν karşı $f(\epsilon)$ fonksiyonu grafiği.



Şekil 6.44 Molekül 6'nın deneysel ν karşı β fonksiyonu grafiği.



Şekil 6.45 Molekül 6'nın deneysel v karşı α fonksiyonu grafiği.



Şekil 6.46 Molekül 6'nın deneysel v karşı $f(n)$ fonksiyonu grafiği.

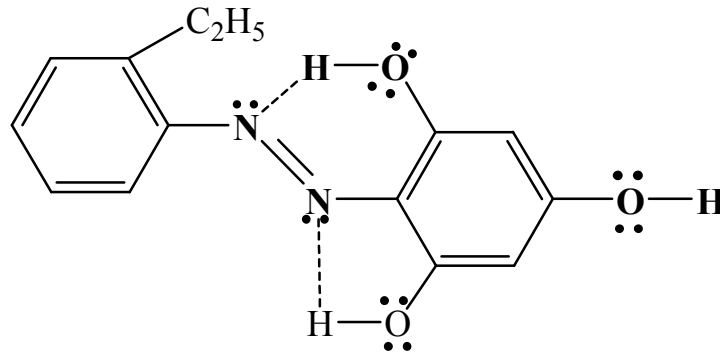
6.1.7 2-((2-Etilfenil)diazenil)benzen-1,3,5-triol molekülü absorpsiyon spektrumuna çözücü etkisi

Çizelge 6.19'da molekül 7'nin ultraviyole absorpsiyon spektrumunda gözlenen dalgalı ve molar absorbtivite değerleri görülmektedir. Şekil 6.47, 6.48 ve 6.49'de molekül 7'nin polar protik, polar aprotik ve polar olmayan çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu görülmektedir.

Çizelge 6.19’da görüldüğü gibi, 248–253 nm arası elektronik geçişler aromatik halkalardan meydana gelen $\pi-\pi^*$ geçişleridir. 382–393 nm arası bandlar $-\text{N}=\text{N}-$ ’den kaynaklanan $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleridir. En büyük dalgaboyu olan 424–435 nm azo bileşiklerinde görülen yük transfer bandı ve $-\text{N}=\text{N}-$ köprüsündeki bağ yapmamış elektron çiftlerinden meydana gelen $n-\pi^*$ geçişleri olarak tanımlanabilir. Diğer bir $n-\pi^*$ geçişi incelenen moleküldeki orto-, meta- ve para- konumundaki $-\text{OH}$ substituentlerinin bağ yapmamış çiftlenmemiş elektronlarla çözücü ile etkileşmesiyle birlikte molekül içindeki etkileşmelerin katkısı vardır. Ancak burada molekül içi hidrojen bağı oldukça fazladır. Bunun sonucunda azot köprüsünden dolayı oluşan $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleri etkilemiştir. $n-\pi^*$ Geçişinin şiddeti çok yüksek olduğundan dolayı $-\text{N}=\text{N}-$ köprüsünden kaynaklanan geçişleri polar protik çözücülerde görülmemiştir. Ancak polar aprotik ve polar olmayan geçişlerde omuz pikleri olarak görülmüştür. Bu moleküldeki $-\text{N}=\text{N}-$ ’den oluşan $\pi-\pi^*$ elektronik geçişler $n-\pi^*$ geçişlerinin fazla şiddetli olmasından dolayı gölgelenmiştir.

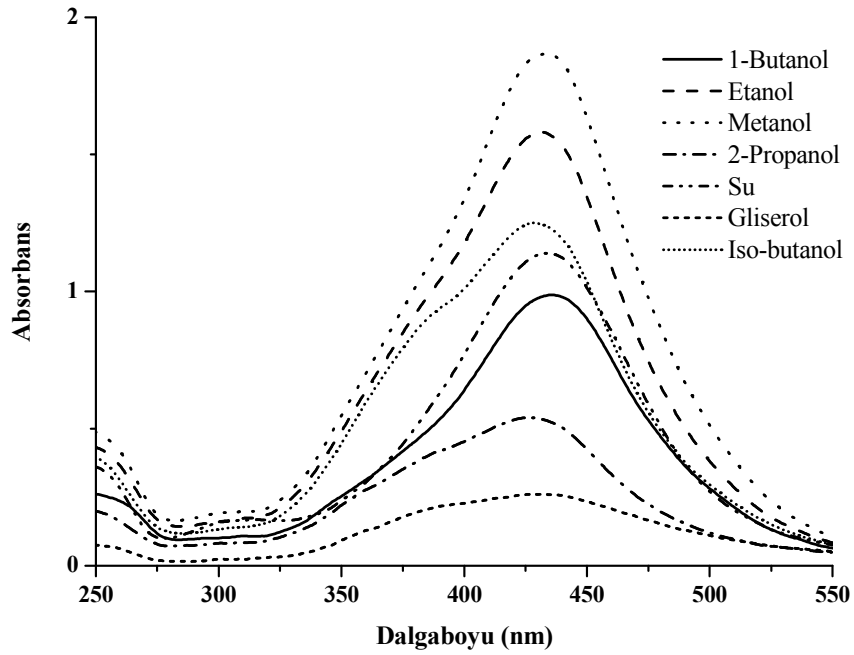
Aromatik halkalardan dolayı meydana gelen $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleri polariteye bağlı değişim gözlenmemiştir. Bu aromatik halkalardan dolayı meydana gelen $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleri değişimlerin sebebi çözücünün veya substituentin benzen halkalarına verebileceği elektronlarla ilişkilidir.

Molekül 7 için olası molekül içi hidrojen bağı yapabileceği merkezler aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.

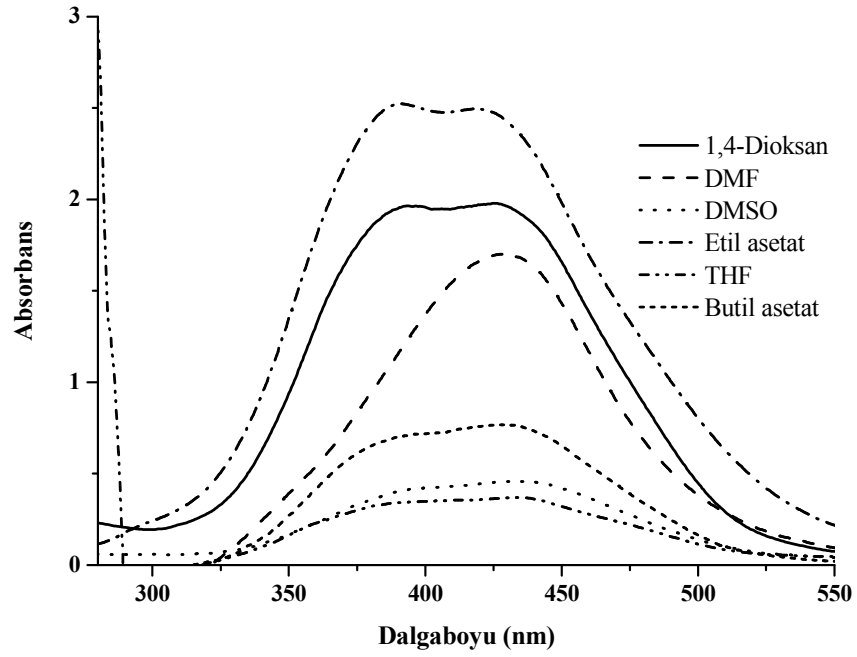


Molekülün bağ yapmamış elektron çiftleri hidrojen bağı yapmazsa $n-\pi^*$ elektronik geçişinde kırmızıya kayma gözlenir. Tüm çözücülerde $n-\pi^*$ elektronik

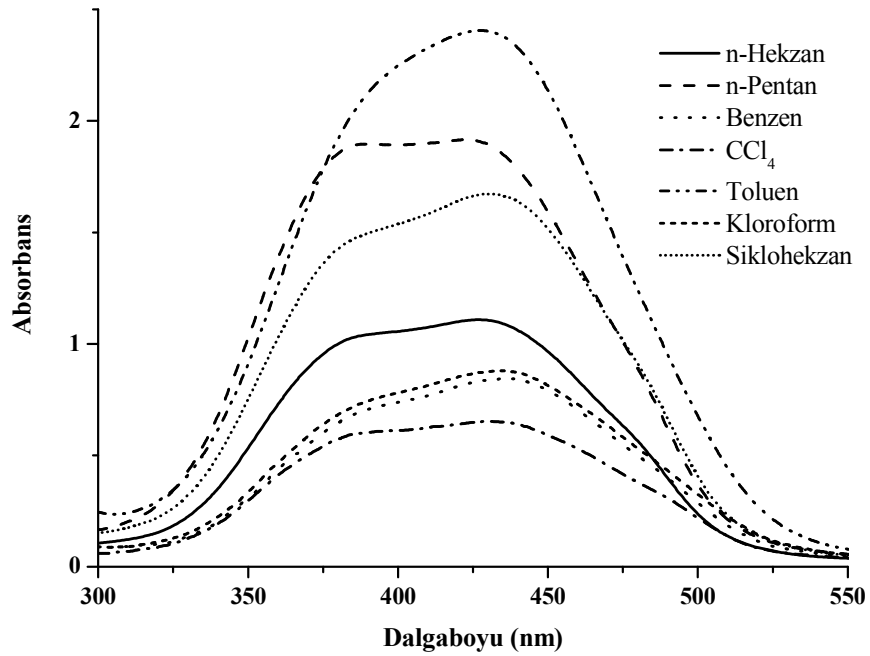
geçişi görülmüş olup, B halkasında bulunan –OH substituentleri bu elektronik geçiştten sorumludurlar. Çözücünün yapısından dolayı molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı fazla yapan çözücülerde göre batokromik yani kırmızıya kayma gözlenmiştir. Bu elektronik geçişler ortamın polaritesindeki değişimle olduğunu gösterir. Bu davranış taban durumundaki ve uyarılmış durumda moleküllerin farklı polariteye sahip olduğunu gösterir. Bu polarize olmayan taban durumlu boyaların protik çözücülerde polarize olduğunu yüksek enerjiden dolayı uyarılmış durumun polar yapıda dengede olur. Uyarılmış durum düşer ve taban durum etkilenmez. Taban ve uyarılmış durumlar arasındaki enerji farkı azalır ve uyarılma enerjisi düşer.



Şekil 6.47 Molekül 7'nin polar protik çözücülerde absorbans spektrumu.



Şekil 6.48 Molekül 7'nin polar aprotik çözücülerde absorbans spektrumu.



Şekil 6.49 Molekül 7'nin polar olmayan çözücülerde absorbans spektrumu.

Çizelge 6.19 Molekül 7'nin UV spektrumunda gözlenen dalgaboyları (λ nm) ve molar absorbtivite (ϵ) değerleri.

1-Butanol	Etanol	Metanol	2-Propanol	Su	Gliserol	i-Butanol
250 (13050)	251 (21400)	251 (24150)	250 (10000)	248 (18100)		248 (19450)
						385 (o)
436 (49350)	431 (79000)	434 (93300)	426,5 (35600)	434 (56950)	435 (12950)	429 (62450)
1,4-Dioksan	DMF	DMSO	Aseton	Etil asetat	THF	Butil Asetat
251 (34600)						390 (o)
397 (o)		393 (o)		390 (o)		428 (38400)
425 (98850)	429 (85050)	432 (22800)	384,5 (39150)	419 (124700)	432 (18400)	
n-Hekzan	n-Pentan	Benzen	CCl₄	Toluen	Kloroform	Sikloheksan
250 (17250)	249 (30900)				253 (8350)	251 (26650)
383 (o)	387 (o)	388 (o)	387 (o)		393 (o)	382 (o)
427 (55350)	424 (95750)	436 (42200)	429 (32550)	427 (120250)	434 (43950)	430 (83600)

Molekül 7'nin çoklu lineer regresyon analizi kullanılarak elde edilen solvatokromizm katsayıları Çizelge 6.20'de verilmiştir. $|C_2|$ değerinin $|C_1|$ değerinden büyük olması incelenen geçişte dispersiyon polarizasyon katkısının yönelmiş indüksiyon etkileşiminin katkısının fazla olduğunu gösterir. Bu molekülde sterik engellerin olduğunu gösterir. $|C_4|$ 'ün $|C_3|$ 'den büyük olması H-bağı itmesinin H-bağı yapmasından fazla olduğunu göstermesine rağmen, H-bağını yapması büyük olduğu görülmektedir.

Çizelge 6.20 Molekül 7'in π - π^* geçişlerinin çoklu lineer regresyon analiz sonuçları.

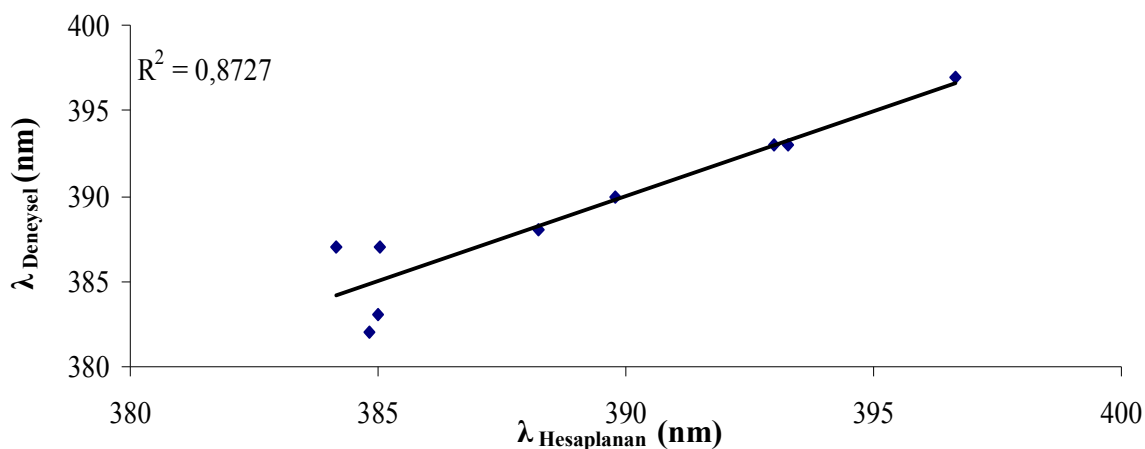
C₀	C₁	C₂	C₃	C₄	R²
25898,75	-1041,3	1743,7	-2259,7	-2410,46	0,86

Çizelge 6.10'dan görüldüğü gibi polarite ve frekans arasında herhangi bir korelasyon yoktur.

Çizelge 6.21 Molekül 7 için π - π^* geçişlerinin deneysel frekans ve dalgaboyu, çoklu lineer regresyon denklemi kullanılarak hesaplanan frekans ve dalgaboyu.

Çözücüler	$\nu_{\text{Hesaplanan}}$	ν_{Deneysel}	$\lambda_{\text{Hesaplanan}}$	$\lambda_{\text{Deneysel}}$
DMSO	25428,54	25445,29	393,26	393,00
Etil asetat	25654,79	25641,03	389,79	390,00
Kloroform	25445,29	25445,29	393,00	393,00
Benzen	25756,43	25773,20	388,25	388,00
CCl_4	26032,00	25839,79	384,14	387,00
1,4-Dioksan	25211,13	25188,92	396,65	397,00
Sikloheksan	25986,56	26178,01	384,81	382,00
n-Hekzan	25973,85	26109,66	385,00	383,00
n-Pentan	25972,39	25839,79	385,02	387,00

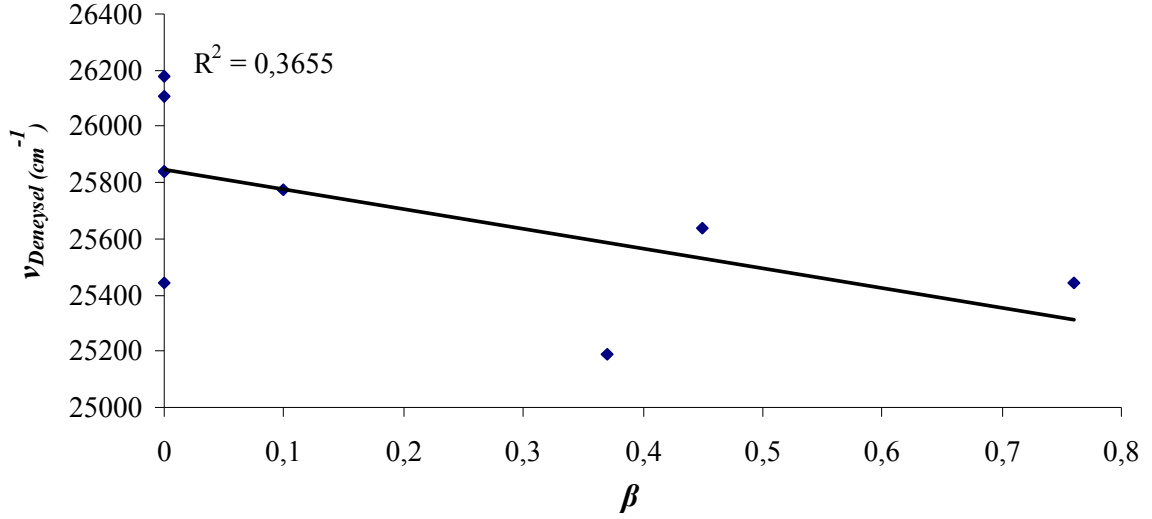
Şekil 6.50'da çoklu lineer regresyon analizinden bulunan katsayılar yerine konularak elde edilen ve deneysel olarak bulunan dalgaboyları arasında korelasyon grafiği verilmiştir ($R^2=0,8727$).



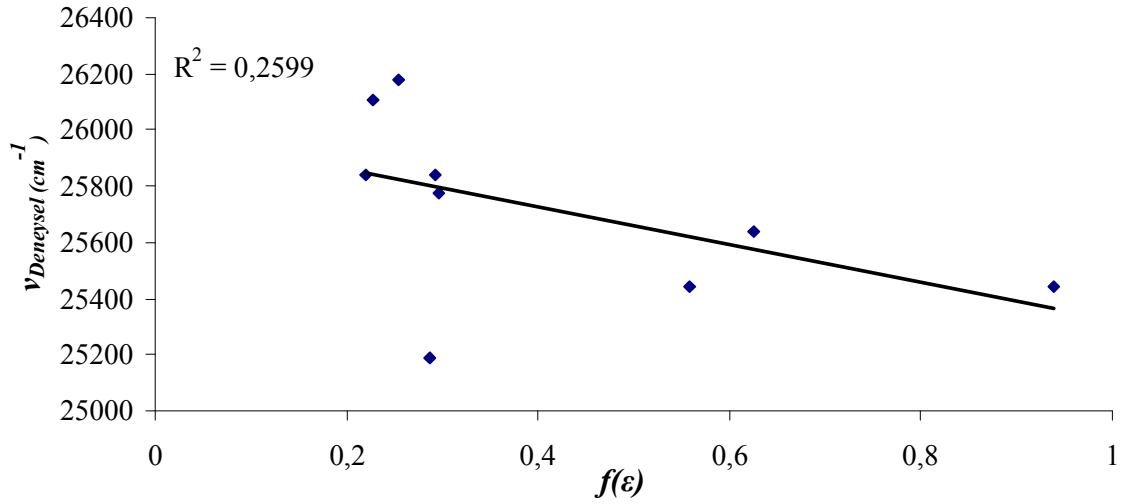
Şekil 6.50 Molekül 7'nin hesaplanan dalgaboyuna karşı deneysel dalgaboyu arasındaki korelasyon.

Molekül 7 için -N=N- 'den kaynaklanan π - π^* elektronik geçişleri $f(n)$ elektronik polarizabilite fonksiyonu Şekil 6.54'de görüldüğü gibi korelasyon bulunamamıştır. İncelenen π - π^* elektronik geçişlerin Şekil 6.51 ve 6.53'de görüldüğü gibi hidrojen bağı akseptör (α) ve hidrojen bağı donör (β) kontrolünde gerçekleşmediğini gösterir. Şekil 6.52'de ise incelenen π - π^* elektronik geçişlerin $f(\epsilon)$ polarite fonksiyonu kontrolü altında da gerçekleşmediğini gösterir. Çoklu lineer

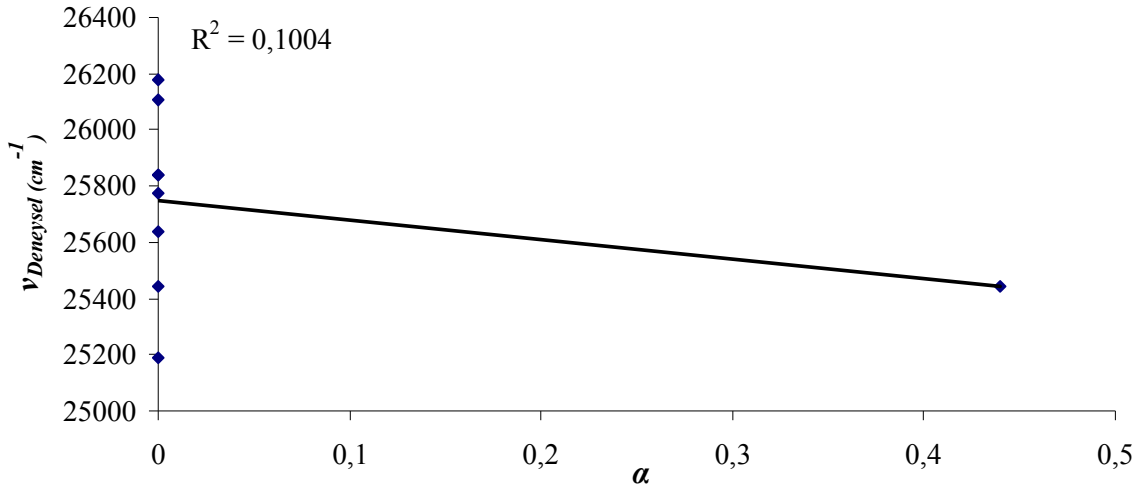
regresyon katsayıları ile herhangi bir korelasyon bulunmamıştır. Bu molekülde oluşan π - π^* elektronik geçişleri için sadece bu 4 parametrenin kontrolünde değil, geometrik yapının da etkili olduğunu gösterir



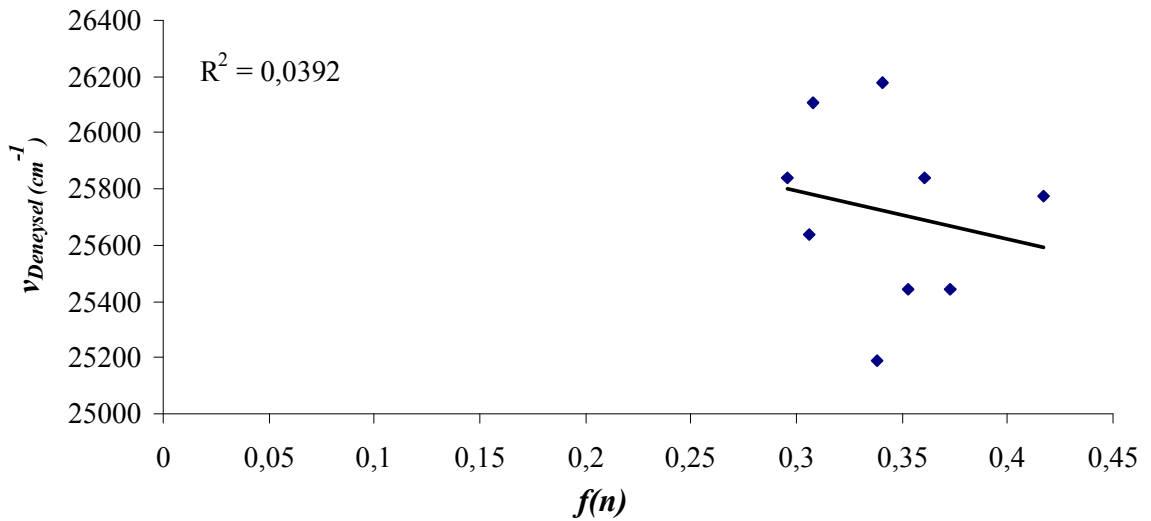
Şekil 6.51 Molekül 7'nin deneysel ν karşı β fonksiyonu grafiği.



Şekil 6.52 Molekül 7'nin deneysel ν karşı $f(\epsilon)$ fonksiyonu grafiği.



Şekil 6.53 Molekül 7'nin deneysel ν karşı α fonksiyonu grafiği.



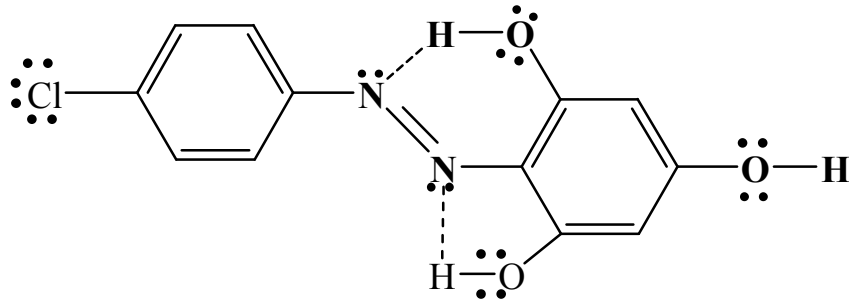
Şekil 6.54 Molekül 7'nin deneysel ν karşı $f(n)$ fonksiyonu grafiği.

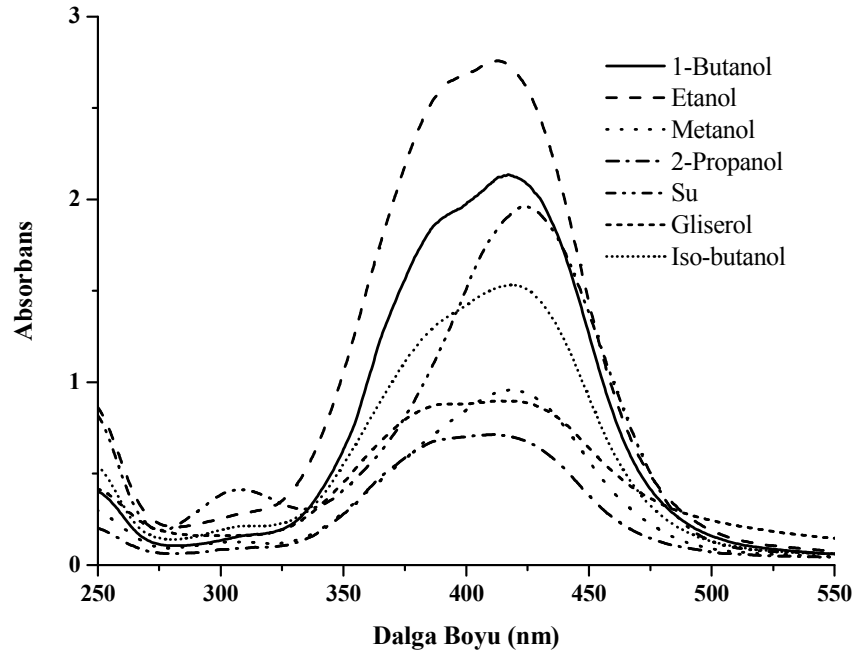
6.1.8 2-((4-Klorofenil)diazenil)benzen-1,3,5-triol molekülü absorpsiyon spektrumuna çözücü etkisi

Çizelge 6.22'de molekül 8'in ultraviyole absorpsiyon spektrumunda gözlenen dalgalı boyları ve molar absorbtivite değerleri görülmektedir. Şekil 6.55, 6.56 ve 6.57'de molekül 8'in polar protik, aprotik ve polar olmayan çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu görülmektedir.

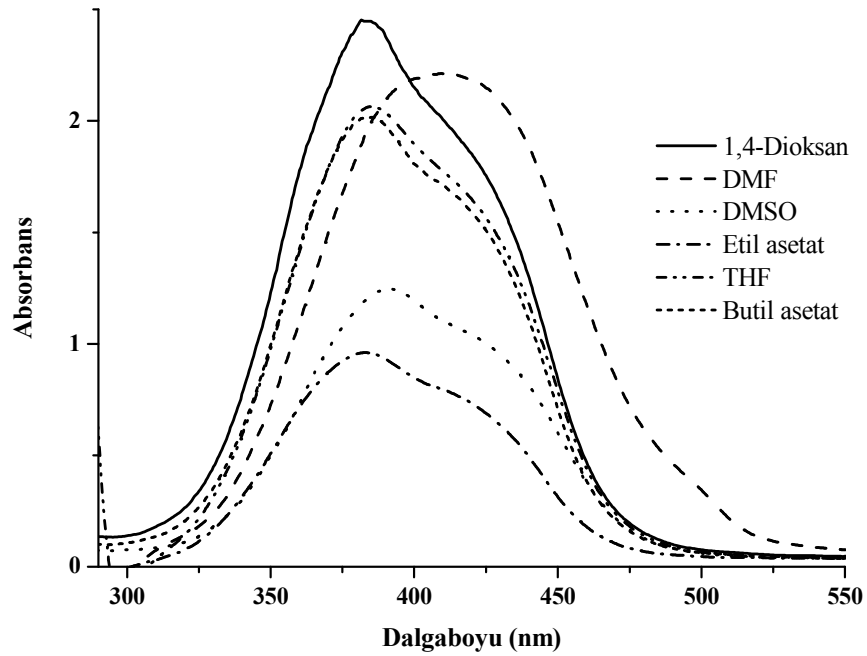
Çizelge 6.22’de görüldüğü gibi, 234–251 nm ve 308,5 nm elektronik geçişler aromatik halkalardan meydana $\pi-\pi^*$ geçişleridir. 378–391 nm arası bandlar $-\text{N}=\text{N}-$ ’den kaynaklanan $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleridir. En büyük dalgaboyu olan 410–424 nm azo bileşiklerinde görülen yük transfer bandı ve $-\text{N}=\text{N}-$ köprüsündeki bağ yapmamış elektron çiftlerinden meydana gelen $n-\pi^*$ geçişleri olarak tanımlanabilir. Diğer bir $n-\pi^*$ geçişi incelenen moleküldeki orto-, meta- ve para-konumundaki $-\text{OH}$ substituentlerinin bağ yapmamış çiftlenmemiş elektronlarla çözücü ile etkileşmesiyle birlikte molekül içindeki etkileşmelerin katkısı vardır. $n-\pi^*$ Geçişi tüm çözücü türlerinde görülmüştür. Orto-, meta- ve para- konumlarında $-\text{OH}$ substituentinin fazla sayıda bağ yapmamış elektron çifti vardır.

Molekül 8 için olası molekül içi hidrojen bağı yapabileceği merkezler aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.

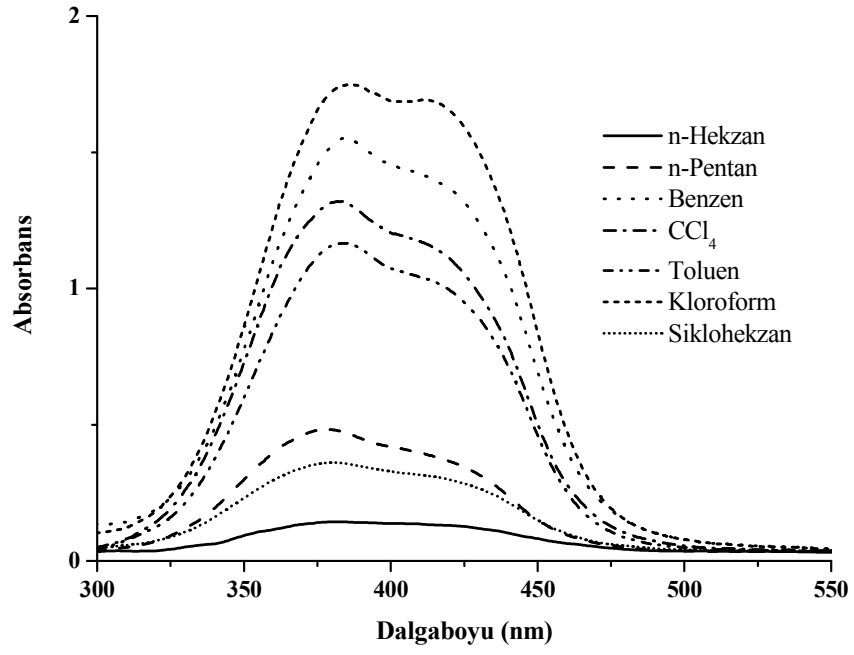




Şekil 6.55 Molekül 8'in polar protik çözücülerde absorbanz spektrumu.



Şekil 6.56 Molekül 8'in polar aprotik çözücülerde absorbanz spektrumu



Şekil 6.57 Molekül 8'in polar olmayan çözücülerde absorbands spektrumu.

Çizelge 6.22 Molekül 8'in UV spektrumunda gözlenen dalgaboyları (λ nm) ve molar absorbtivite (ϵ) değerleri.

1-Butanol	Etanol	Metanol	2-Propanol	Su	Gliserol	i-Butanol
245 (21200)	247 (45800)	248 (15450)	247 (10600)	245 (43250)	251 (20400)	234 (30100)
390 (94650)	391 (130950)			308,5 (20500)	391 (43950)	
417 (106800)	411 (137700)	419 (47900)	410 (35600)	423,5 (98100)	416 (44850)	419 (76550)
1,4-Dioksan	DMF	DMSO	Aseton	Etil asetat	THF	Butil Asetat
249 (38850)						
383 (122300)		391 (62400)		383 (48000)	385 (103200)	383 (100700)
417 (95050)	410 (110600)	424 (50550)	418 (75150)	421 (36200)	418 (83850)	419 (80200)
n-Hekzan	n-Pentan	Benzen	CCl₄	Toluen	Kloroform	Sikloheksan
	245 (8200)				251 (24350)	246 (5900)
380 (7150)	378 (24100)	383,5 (77550)	382 (66000)	384 (58300)	386 (87350)	381 (17950)
	420 (18300)	419 (68600)	414 (57650)	417 (50650)	410 (84600)	420 (14850)

Molekül 8'in çoklu lineer regresyon analizi kullanılarak elde edilen solvatokromizm katsayıları Çizelge 6.23'de verilmiştir. $|C_1|$ değerinin $|C_2|$ değerinden büyük olması incelenen geçişte yönelmiş indüksiyon etkileşiminin katkısının dispersiyon polarizasyon katkısının fazla olduğunu gösterir. $|C_3|$ 'ün $|C_4|$ 'den büyük olması H-bağı yapmasının H-bağı itmesinden fazla olduğunu gösterir. İncelenen π - π^* geçişlerinin çözücü polaritesi arttıkça batokromik kayma meydana geldiğini belirtilmiştir. Bu yorumu molekülün $|C_3| > |C_4|$ olması batokromik kayma olduğunu gösterir.

Çizelge 6.23 Molekül 8'in π - π^* geçişlerinin çoklu lineer regresyon analiz sonuçları.

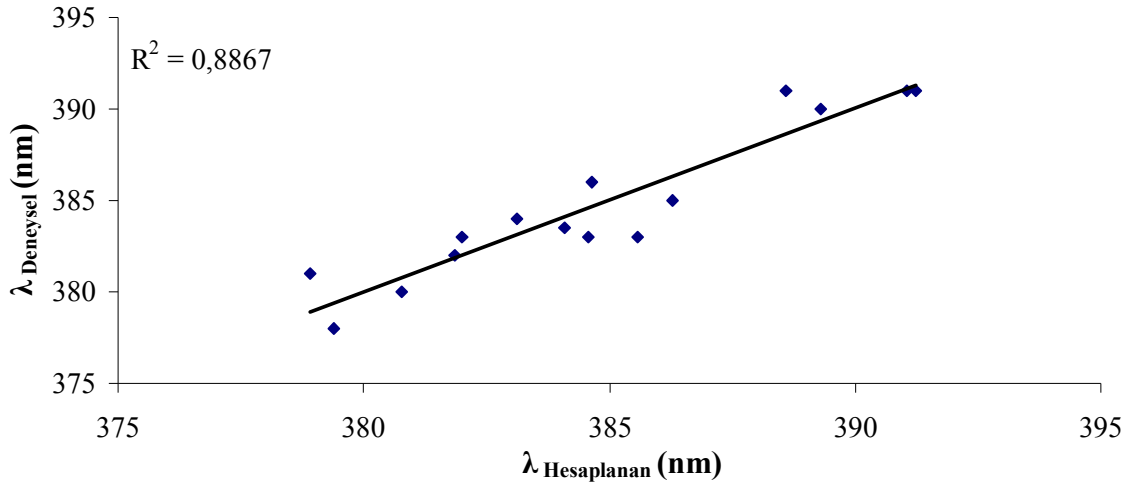
C₀	C₁	C₂	C₃	C₄	R²
27239,95	-2348,44	-696,65	-183,80	-56,14	0,88

Çizelge 6.24’de çözücü polaritesi arttıkça $-N=N-$ ’den kaynaklanan $\pi-\pi^*$ geçişlerinde dalgaboyu düzensiz olarak batokromik kayma gözlenmiştir. Çözücü polaritesi artışı yönündeki elektronların hareketinden dolayı bu kayma gözlenmiştir. Bu durumda çalışılan azo boyar bileşik taban durumundayken uyarılmış durumda olduğundan daha polardır. Molekül 8 ‘de uyarılmış durumun enerjisi ile taban durum arasındaki fark azalmıştır. π^* orbitalinin enerji seviyesi azalırken π orbitali enerjisi artmıştır. İncelenen molekülde $\pi-\pi^*$ elektronik geçişte DMSO çözücüsünde 25575,45 cm^{-1} frekansa sahipken, n-pentanda 26246,72 cm^{-1} frekansına sahiptir. Bu molekülün farklı polariteye sahip n-pentana göre DMSO’da $\Delta\nu=671,27 \text{ cm}^{-1}$ farklılık enerjisiyle batokromik kayma meydana gelmiştir. İncelenen molekül için uyarılmış durum taban durumundan daha kararlı olduğunu gösterir.

Çizelge 6.24 Molekül 8 için $\pi-\pi^*$ geçişlerinin deneysel frekans ve dalgaboyu, çoklu lineer regresyon denklemi kullanılarak hesaplanan frekans ve dalgaboyu.

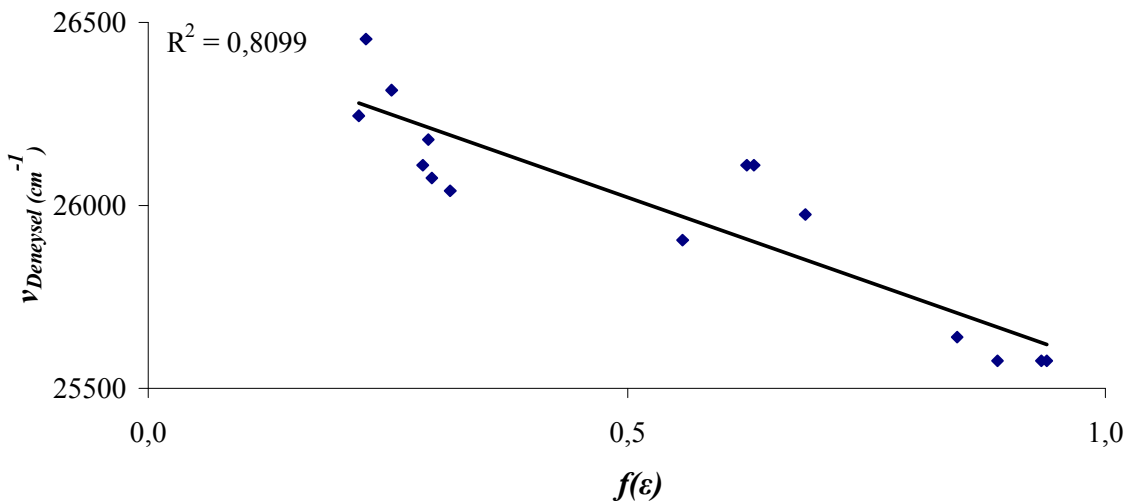
Çözücüler	$\nu_{\text{Hesaplanan}}$	ν_{Deneysel}	$\lambda_{\text{Hesaplanan}}$	$\lambda_{\text{Deneysel}}$
DMSO	25570,84	25575,45	391,07	391,00
Gliserol	25559,39	25575,45	391,25	391,00
Etanol	25733,71	25575,45	388,60	391,00
1-Butanol	25688,14	25641,03	389,28	390,00
THF	25887,63	25974,03	386,28	385,00
Butil Asetat	25934,76	26109,66	385,58	383,00
Etil asetat	26002,52	26109,66	384,58	383,00
Kloroform	25996,83	25906,74	384,66	386,00
Toluen	26100,84	26041,67	383,13	384,00
Benzen	26035,37	26075,62	384,09	383,50
CCl_4	26188,75	26178,01	381,84	382,00
1,4-Dioksan	26178,24	26109,66	382,00	383,00
Sikloheksan	26262,19	26315,79	380,78	380,00
n-Hekzan	26358,50	26455,03	379,38	378,00
n-Pentan	26392,25	26246,72	378,90	381,00

Şekil 6.58’de çoklu lineer regresyon analizinden bulunan katsayılar yerine konularak elde edilen ve deneysel olarak bulunan dalgaboyları arasında korelasyon grafiği verilmiştir ($R^2=0,8867$).

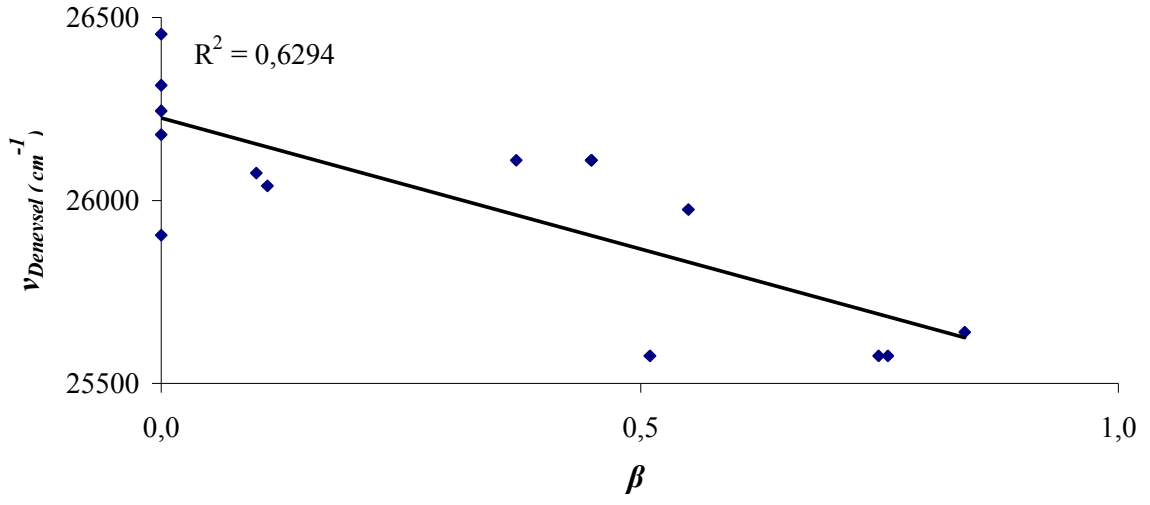


Şekil 6.58 Molekül 8'in hesaplanan dalgaboyuna karşı deneysel dalgaboyu arasındaki korelasyon.

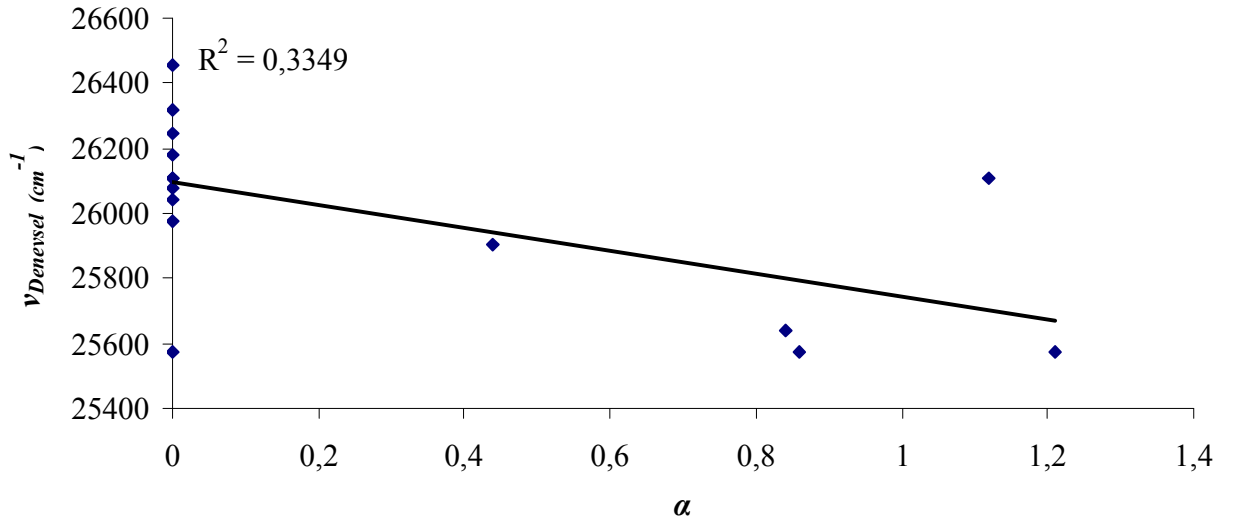
Molekül 8 için $-N=N-$ 'den kaynaklanan $\pi-\pi^*$ geçişlerinde hidrojen bağı akseptör parametresi ve $f(\epsilon)$ ile lineer olarak bağlılığı vardır. Bu $\pi-\pi^*$ geçişlerinde β ve $f(\epsilon)$ parametresinin $f(n)$ ve α parametrelerinde daha etkili olduğu görülmektedir. $\nu_{\text{Deneysel}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ 'e karşı β 'nin grafiği Şekil 6.60'da verilmiş olup $R^2=0,6294$ bulunmuştur. $\nu_{\text{Deneysel}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ 'e karşı $f(\epsilon)$ 'nin grafiği Şekil 6.59'de verilmiş olup $R^2=0,8099$ bulunmuştur. Ancak Şekil 6.61 ve 6.62'de görüldüğü gibi α ve $f(n)$ ile ν_{deneysel} arasında herhangi bir korelasyon grafiği görülmemiştir.



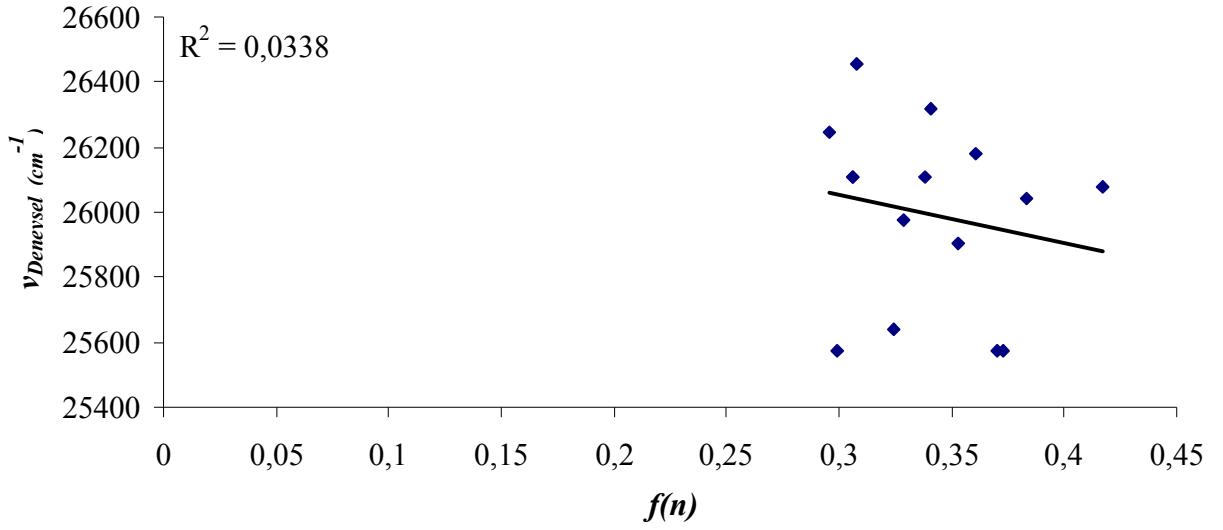
Şekil 6.59 Molekül 8'in deneysel ν karşı $f(\epsilon)$ fonksiyonu grafiği.



Şekil 6.60 Molekül 8'in deneysel ν karşı β fonksiyonu grafiği.



Şekil 6.61 Molekül 8'in deneysel ν karşı α fonksiyonu grafiği.



Şekil 6.62 Molekül 8'in deneysel ν karşı $f(n)$ fonksiyonu grafiği

6.1.9 2-((2-İyodofenil)diazenil)benzen-1,3,5-triol molekülü absorpsiyon spektrumuna çözücü etkisi

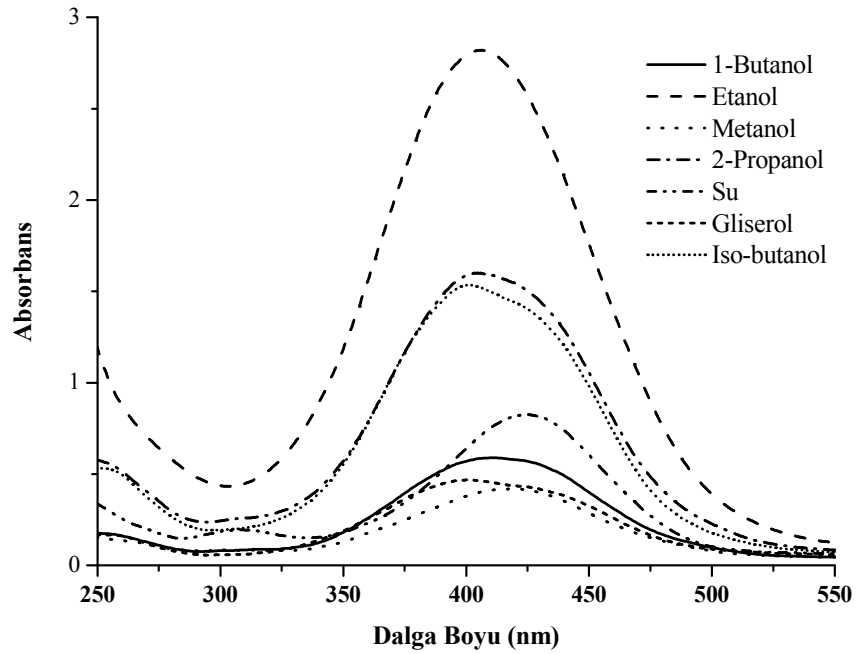
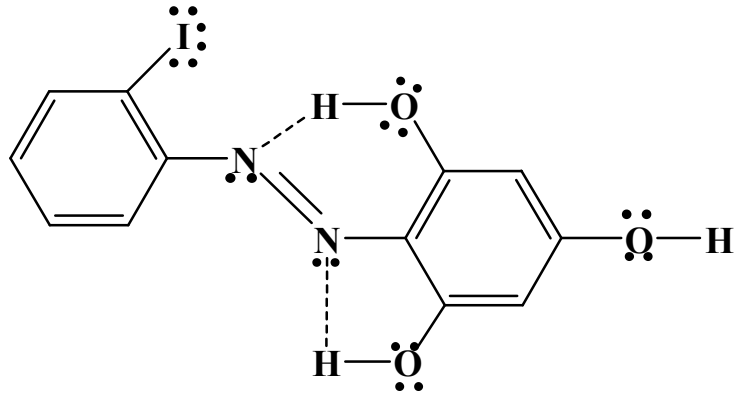
Çizelge 6.25'de molekül 9'un ultraviyole absorpsiyon spektrumunda gözlenen dalgalınları ve molar absorbtivite değerleri görülmektedir. Şekil 6.63, 6.64 ve 6.65'de molekül 9'un polar protik, polar aprotik ve polar olmayan çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu görülmektedir.

Çizelge 6.25'de görüldüğü gibi, 253–272 nm ve 308 nm elektronik geçişler aromatik halkalardan meydana π - π^* geçişleridir. 383–406 nm arası bandlar $-N=N-$ 'den kaynaklanan π - π^* elektronik geçişleridir. En büyük dalgalınlığı olan 412–441 nm azo bileşiklerinde görülen yük transfer bandı ve $-N=N-$ köprüsündeki bağ yapmamış elektron çiftlerinden meydana gelen n - π^* geçişleri olarak tanımlanabilir. Diğer bir n - π^* geçişi incelenen moleküldeki orto-, meta- ve para-konumundaki $-OH$ substituentlerinin bağ yapmamış çiftlenmemiş elektronlarla çözücü ile etkileşmesiyle birlikte molekül içindeki etkileşmelerin katkısı vardır.

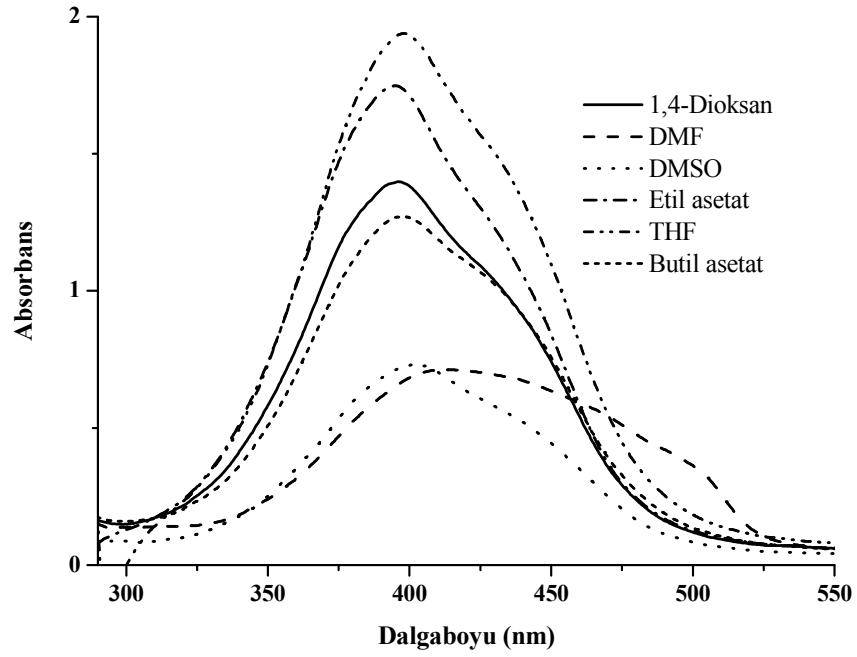
Aromatik halkalardan dolayı meydana gelen π - π^* elektronik geçişleri polariteye bağlı değişim gözlenmemiştir. Bu aromatik halkalardan dolayı meydana gelen π - π^* elektronik geçişleri değişimlerin sebebi çözücünün veya substituentin benzen halkalarına verebileceği elektronlarla ilişkilidir. Bu geçiş için DMSO

çözücüsünde en büyük dalgaboyuna sahip olan bu molekül ortamına elektron pompaladığını benzen halkasından kaynaklanan elektronik geçişin enerjisini düşürmüştür.

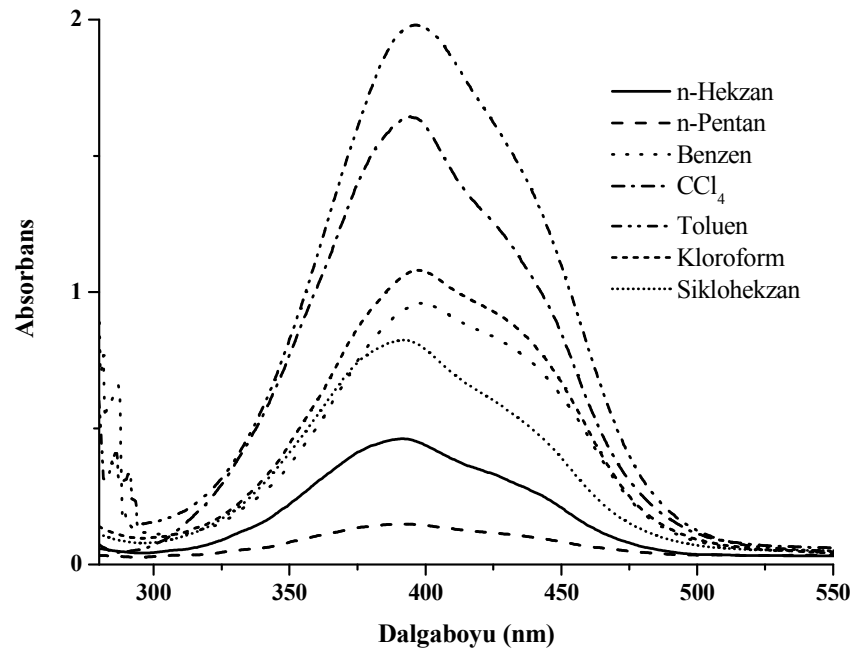
Molekül 9 için olası molekül içi hidrojen bağı yapabileceği merkezler aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Şekil 6.63 Molekül 9'un polar protik çözücülerde absorbans spektrumu.



Şekil 6.64 Molekül 9'un polar aprotik çözücülerde absorban spektrumu.



Şekil 6.65 Molekül 9'un polar olmayan çözücülerde absorban spektrumu.

Çizelge 6.25 Molekül 9'un UV spektrumunda gözlenen dalgalı boyları (λ nm) ve molar absorbtivite (ϵ) değerleri.

1-Butanol	Etanol	Metanol	2-Propanol	Su	Gliserol	i-Butanol
253 (8700)			255 (27800)			256 (26150)
	406 (140950)		404,5 (80050)	308 (9750)	401 (23350)	401 (76700)
412 (29450)		419 (20950)		424 (o)	433 (o)	428 (o)
1,4-Dioksan	DMF	DMSO	Aseton	Etil asetat	THF	Butil Asetat
256 (22700)		272 (7650)				
396 (69900)		402 (36500)	383,5 (132350)	395 (87350)	398 (96850)	397 (63500)
435 (o)	413 (35600)	441 (o)	419 (o)			431 (o)
n-Hekzan	n-Pentan	Benzen	CCl ₄	Toluen	Kloroform	Sikloheksan
254 (6650)						254 (12700)
391 (23000)	392 (7400)	398 (47900)	394,5 (82200)	396 (98950)	397,5 (53950)	391 (41150)
426 (o)		432 (o)	435 (o)		430 (o)	428 (o)

Molekül 9'un çoklu lineer regresyon analizi kullanılarak elde edilen solvatokromizm katsayıları Çizelge 6.26'da verilmiştir. $|C_1|$ değerinin $|C_2|$ değerinden büyük olması incelenen geçişte yönelmiş indüksiyon etkileşiminin katkısının dispersiyon polarizasyon katkısının fazla olduğunu gösterir. $|C_3|$ 'ün $|C_4|$ 'den büyük olması H-bağı yapmasının H-bağı itmesinden fazla olduğunu gösterir. İncelenen π - π^* geçişlerinin çözücü polaritesi arttıkça batokromik kayma meydana geldiğini belirtilmiştir. Bu yorumu molekülün $|C_3| > |C_4|$ olması batokromik kayma olduğunu gösterir.

Çizelge 6.26 Molekül 9'un π - π^* geçişlerinin çoklu lineer regresyon analiz sonuçları.

C ₀	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	R ²
26324,09	-2518,39	-7,54	-760,10	-198,19	0,77

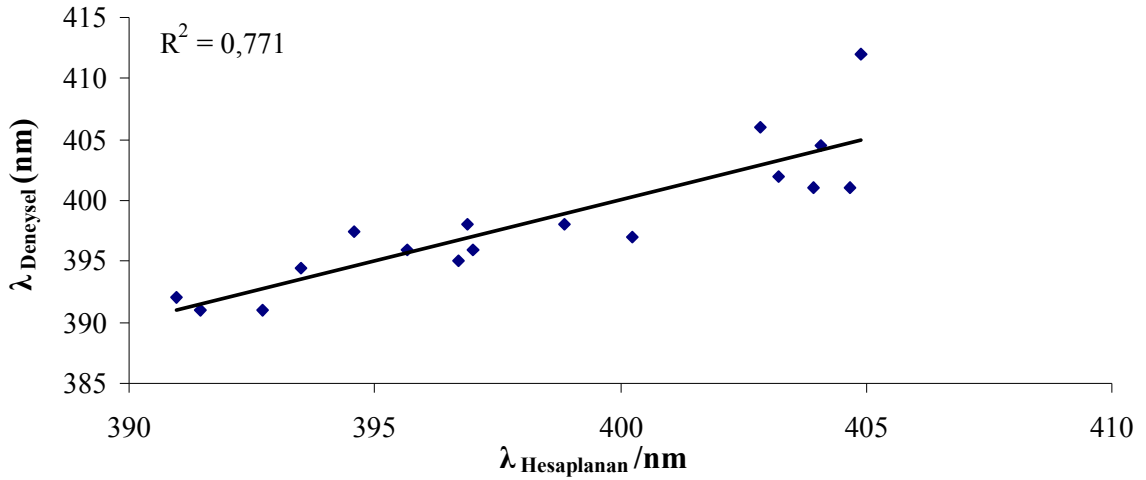
Çizelge 6.24'de çözücü polaritesi arttıkça $-N=N-$ 'den kaynaklanan π - π^* geçişlerinde dalgalı boyu düzensiz olarak batokromik kayma gözlenmiştir. Çözücü polaritesi artışı yönündeki elektronların hareketinden dolayı bu kayma gözlenmiştir.

Bu durumda çalışılan azo boyar bileşik taban durumundayken uyarılmış durumda olduğundan daha polardır. Molekül 9'da uyarılmış durumun enerjisi ile taban durum arasındaki fark azalmıştır. π^* orbitalinin enerji seviyesi azalırken π orbitali enerjisi artmıştır. İncelenen molekülde $\pi-\pi^*$ elektronik geçişte DMSO çözücüsünde 24875,62 cm^{-1} frekansa sahipken, n-Pentanda 25510,20 cm^{-1} frekansına sahiptir. Bu molekülün farklı polariteye sahip n-pentana göre DMSO'da $\Delta\nu=634,58 \text{ cm}^{-1}$ farklılık enerjisiyle batokromik kayma meydana gelmiştir. İncelenen molekül için uyarılmış durum taban durumundan daha kararlı olduğunu gösterir.

Çizelge 6.27 Molekül 9 için $\pi-\pi^*$ geçişlerinin deneysel frekans ve dalgaboyu, çoklu lineer regresyon denklemi kullanılarak hesaplanan frekans ve dalgaboyu.

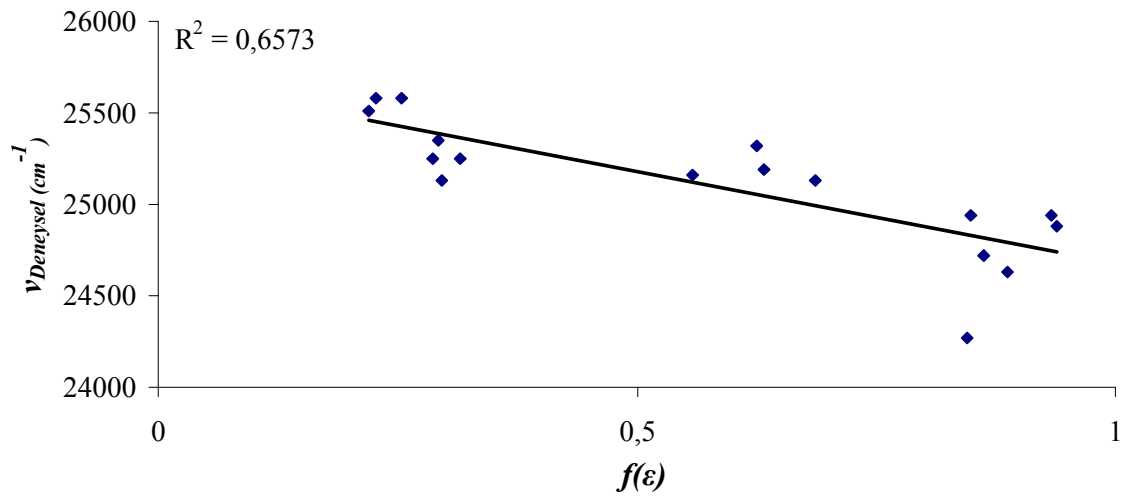
Çözücüler	$\nu_{\text{Hesaplanan}}$	ν_{Deneysel}	$\lambda_{\text{Hesaplanan}}$	$\lambda_{\text{Deneysel}}$
DMSO	24799,97	24875,62	403,23	402,00
Gliserol	24757,78	24937,66	403,91	401,00
Etanol	24823,87	24630,54	402,84	406,00
2-Propanol	24747,76	24721,88	404,08	404,50
İ-Butanol	24711,70	24937,66	404,67	401,00
1-Butanol	24696,78	24271,84	404,91	412,00
THF	25072,30	25125,63	398,85	398,00
Butil Asetat	24984,66	25188,92	400,25	397,00
Etil asetat	25206,69	25316,46	396,72	395,00
Kloroform	25343,68	25157,23	394,58	397,50
Toluen	25273,56	25252,53	395,67	396,00
Benzen	25195,67	25125,63	396,89	398,00
CCl_4	25412,75	25348,54	393,50	394,50
1,4-Dioksan	25189,47	25252,53	396,99	396,00
Sikloheksan	25463,40	25575,45	392,72	391,00
n-Hekzan	25546,71	25575,45	391,44	391,00
n-Pentan	25576,99	25510,20	390,98	392,00

Şekil 6.66'de çoklu lineer regresyon analizinden bulunan katsayılar yerine konularak elde edilen ve deneysel olarak bulunan dalgaboyları arasında korelasyon grafiği verilmiştir ($R^2=0,771$).

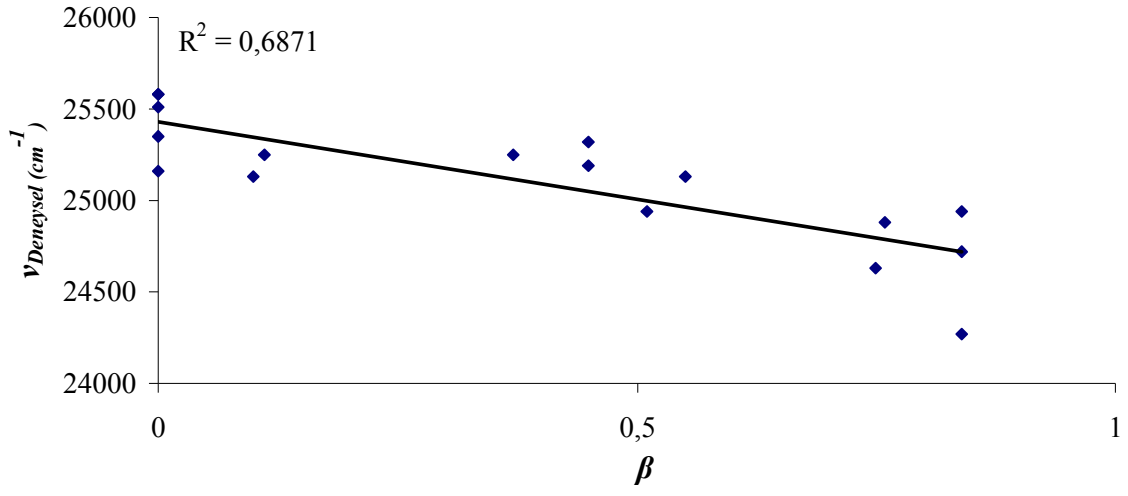


Şekil 6.66 Molekül 9'un hesaplanan dalgaboyuna karşı deneysel dalgaboyu arasındaki korelasyon.

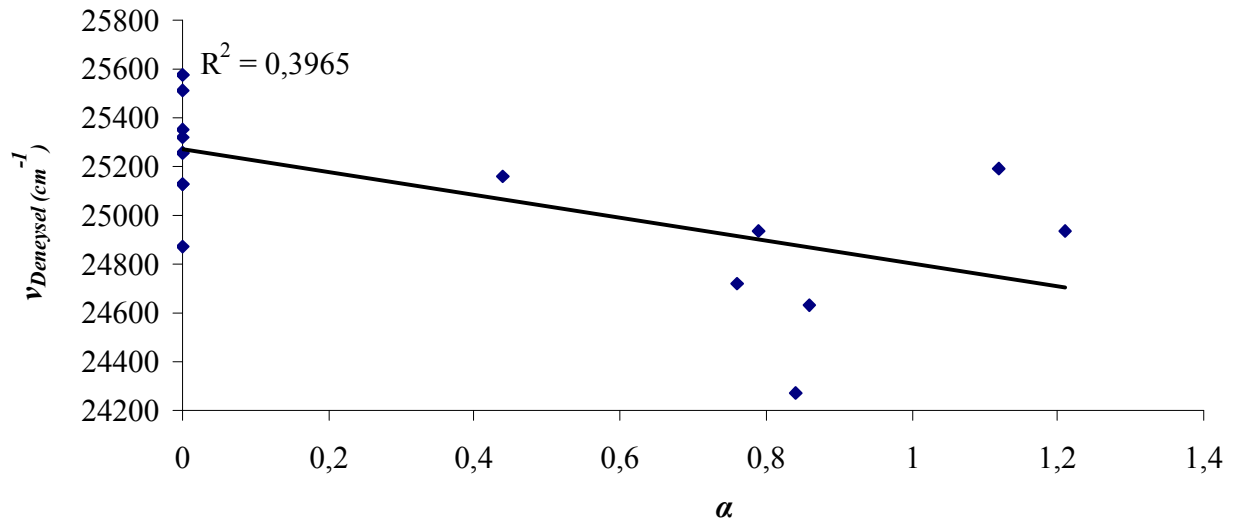
Molekül 9 için $-N=N-$ 'den kaynaklanan $\pi-\pi^*$ geçişlerinde hidrojen bağı akseptör parametresi ve $f(\epsilon)$ ile lineer olarak bağlılığı vardır. Bu $\pi-\pi^*$ geçişlerinde β ve $f(\epsilon)$ parametresinin $f(n)$ ve α parametrelerinde daha etkili olduğu görülmektedir. $\nu_{\text{Deneysel}} (\text{cm}^{-1})$ 'e karşı β 'nin grafiği Şekil 6.68'de verilmiş olup $R^2=0,6573$ bulunmuştur. $\nu_{\text{Deneysel}} (\text{cm}^{-1})$ 'e karşı $f(\epsilon)$ 'nin grafiği Şekil 6.67'da verilmiş olup $R^2=0,6871$ bulunmuştur. Ancak, Şekil 6.69 ve 6.70'da görüldüğü gibi α ve $f(n)$ ile ν_{deneysel} arasında herhangi bir korelasyon grafiği görülmektedir.



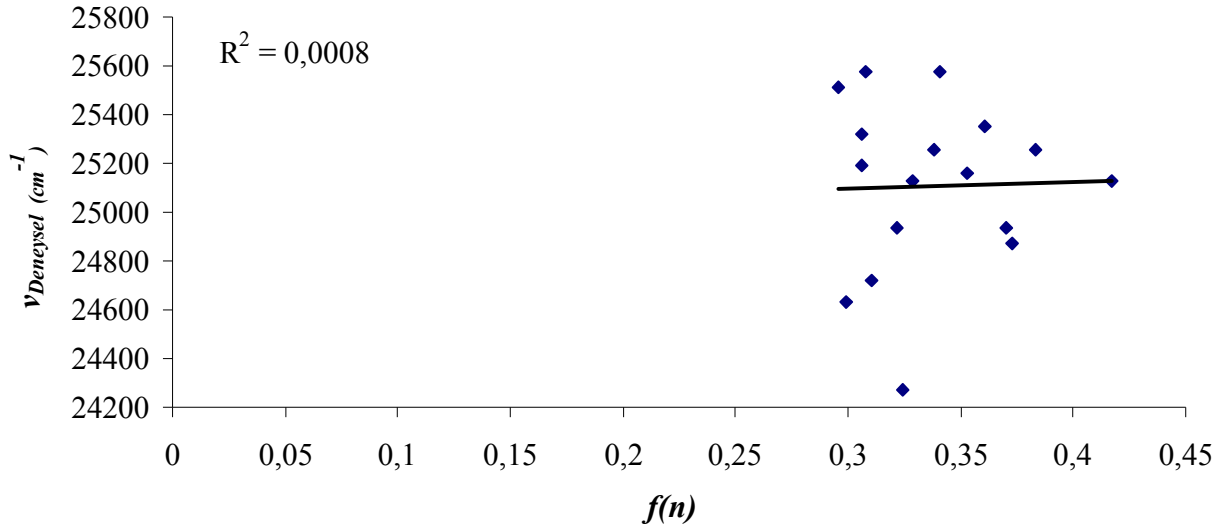
Şekil 6.67 Molekül 9'un deneysel ν karşı $f(\epsilon)$ fonksiyonu grafiği.



Şekil 6.68 Molekül 9 'un deneysel ν karşı β fonksiyonu grafiği.



Şekil 6.69 Molekül 9 'un deneysel ν karşı α fonksiyonu grafiği.



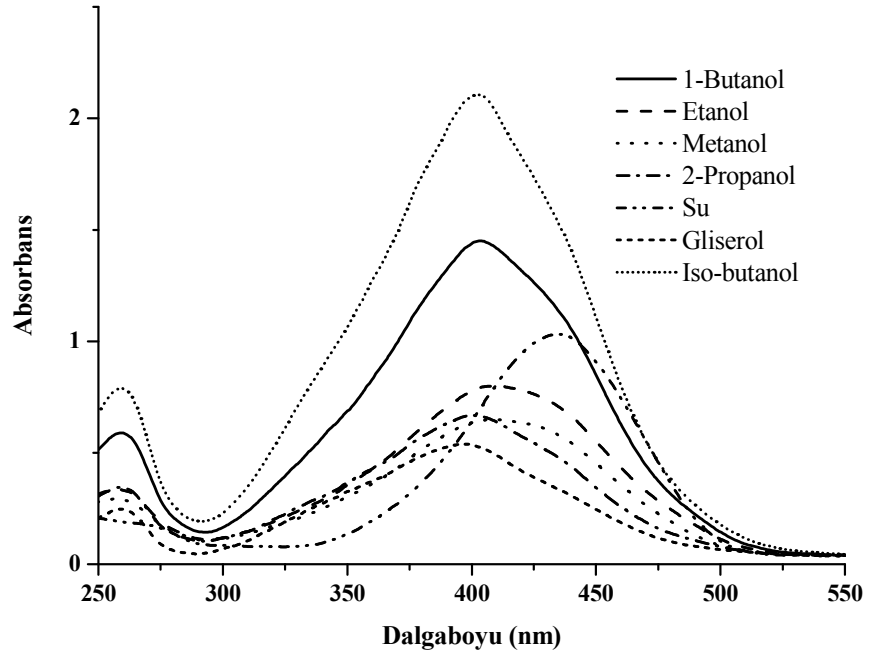
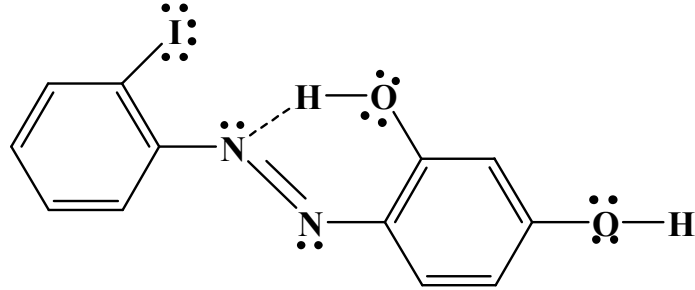
Şekil 6.70 Molekül 9 'un deneysel ν karşı $f(n)$ fonksiyonu grafiği.

6.1.10 4-((2-İyodofenil)diazenil)benzen-1,3-diol molekülü absorpsiyon spektrumuna çözücü etkisi

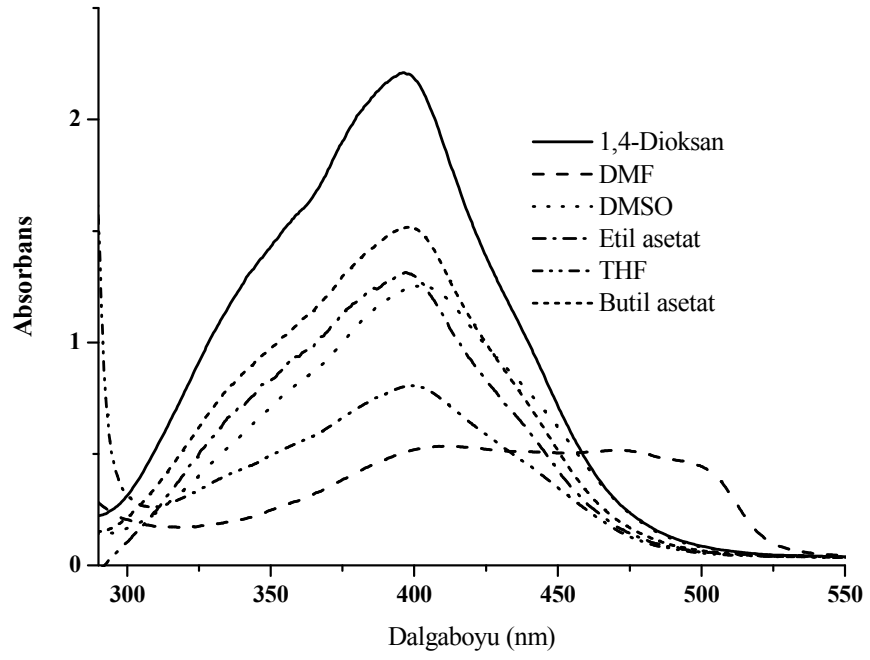
Çizelge 6.28'de molekül 9'un ultraviyole absorpsiyon spektrumunda gözlenen dalgaboyları ve molar absorbtivite değerleri görülmektedir. Şekil 6.71, 6.72 ve 6.73'de molekül 9'un polar protik, polar aprotik ve polar olmayan çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu görülmektedir.

Çizelge 6.28'de görüldüğü gibi, 256–273 nm elektronik geçişler aromatik halkalardan meydana gelen $\pi-\pi^*$ geçişleridir. Polar olmayan çözücülerde görülen simetri kırılmasından dolayı oluşan 333–340 nm arası elektronik geçişler aromatik $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleri, 392–412 nm arası bandlar $-N=N-$ 'den kaynaklanan $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleridir. En büyük dalgaboyu olan 430–500 nm azo bileşiklerinde görülen yük transfer bandı ve $-N=N-$ köprüsündeki bağ yapmamış elektron çiftlerinden meydana gelen $n-\pi^*$ geçişleri olarak tanımlanabilir. Diğer bir $n-\pi^*$ geçişi incelenen moleküldeki orto- ve meta- konumundaki $-OH$ substituentlerinin bağ yapmamış çiftlenmemiş elektronlarla çözücü ile etkileşmesiyle birlikte molekül içindeki etkileşmelerin katkısı vardır.

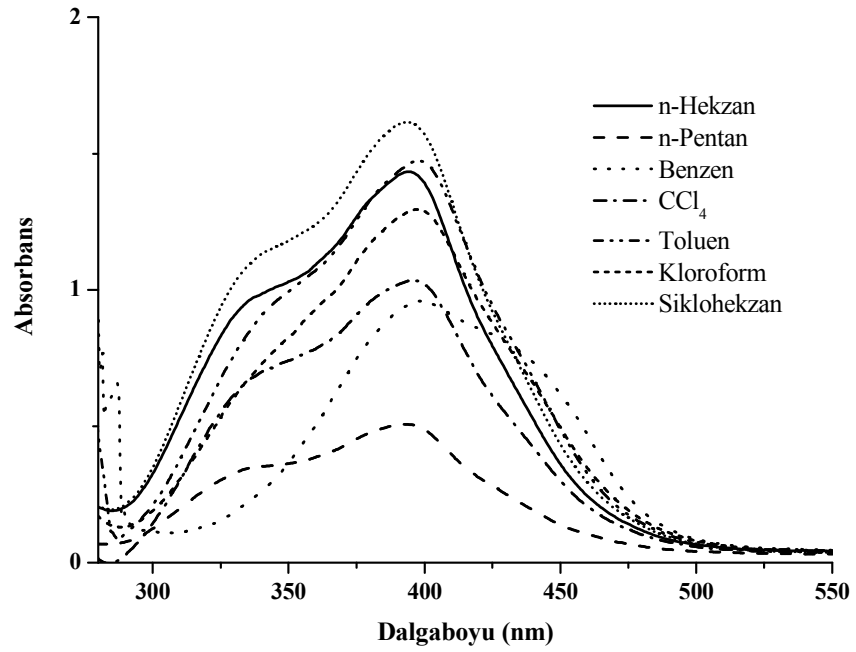
Molekül 10 için olası molekül içi hidrojen bağı yapabileceği merkezler aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Şekil 6.71 Molekül 10'un polar protik çözücülerde absorbans spektrumu.



Şekil 6.72 Molekül 10'un polar aprotik çözücülerde absorbans spektrumu.



Şekil 6.73 Molekül 10'un polar olmayan çözücülerde absorbans spektrumu.

Aromatik halkalardan dolayı meydana gelen $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleri polariteye bağlı değişim gözlenmemiştir. Bu aromatik halkalardan dolayı meydana gelen $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleri değişimlerin sebebi çözücünün veya substituentin benzen halkalarına verebileceği elektronlarla ilişkilidir. Bu geçiş için DMSO ve DMF çözücüsünde en büyük dalgaboyuna sahip olan bu molekül ortamına elektron pompaladığını benzen halkasından kaynaklanan elektronik geçişin enerjisini düşürmüştür.

Çizelge 6.28 Molekül 10'un UV spektrumunda gözlenen dalgaboyları (λ nm) ve molar absorbtivite (ϵ) değerleri.

1-Butanol	Etanol	Metanol	2-Propanol	Su	Gliserol	i-Butanol
259 (29450)	258 (16800)	257 (14650)	259 (17250)		259 (12300)	259 (39450)
403,5 (72550)	408 (39900)	410 (32400)	402 (33350)		396 (26900)	402 (105250)
				435 (51550)		
1,4-Dioksan	DMF	DMSO	Aseton	Etil asetat	THF	Butil Asetat
258 (55900)	273 (22600)	268 (22750)				259,5 (36900)
396 (110550)	412 (26700)	401 (62650)	397 (58800)	397 (65740)	399 (40250)	398 (75850)
			500 (o)			
n-Hekzan	n-Pentan	CCl₄	Benzen	Toluen	Kloroform	Sikloheksan
256 (40800)	256 (13660)				260 (26700)	257 (45100)
333 (46900)	333 (16950)	337,5 (34050)		340 (45300)		336 (54900)
394 (71650)	392 (25300)	396 (51700)	398 (47900)	397 (73550)	397 (64700)	392 (80700)
			430 (o)			

Molekül 10'un çoklu lineer regresyon analizi kullanılarak elde edilen solvatokromizm katsayıları Çizelge 6.29'da verilmiştir. $|C_1|$ değerinin $|C_2|$ değerinden büyük olması incelenen geçişte yönelmiş indüksiyon etkileşiminin katkısının dispersiyon polarizasyon katkısının fazla olduğunu gösterir. $|C_3|$ 'ün $|C_4|$ 'den büyük olması H-bağı yapmasının H-bağı itmesinden fazla olduğunu gösterir. İncelenen $\pi-\pi^*$ geçişlerinin çözücü polaritesi arttıkça batokromik kayma

meydana geldiğini belirtilmiştir. Bu yorumu molekülün $|C_3| > |C_4|$ olması batokromik kayma olduğunu gösterir.

Çizelge 6.29 Molekül 10'un π - π^* geçişlerinin çoklu lineer regresyon analiz sonuçları.

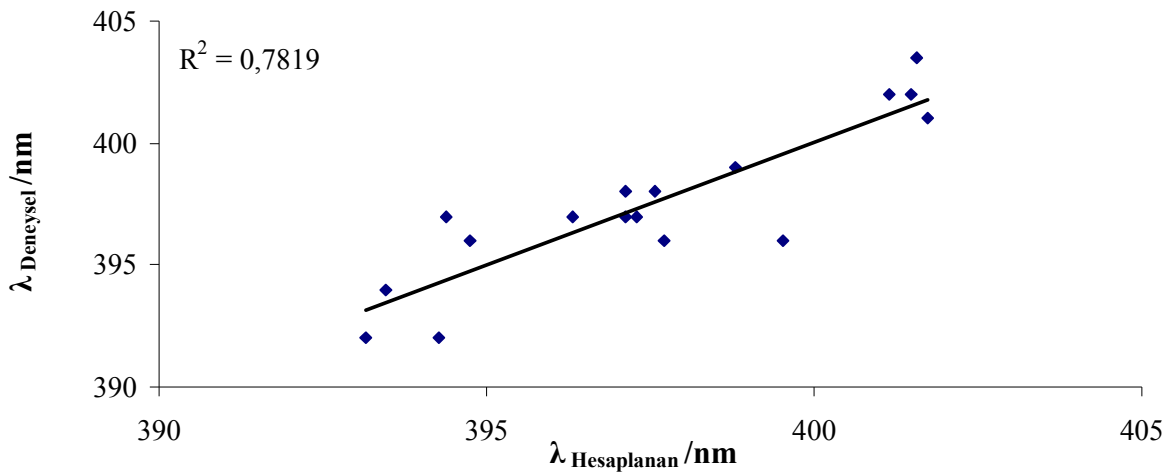
C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	R^2
25902,32	-1627,72	64,19	-610,45	-15,66	0,78

Çizelge 6.30'da çözücü polaritesi arttıkça $-N=N-$ 'den kaynaklanan π - π^* geçişlerinde dalgaboyu düzensiz olarak batokromik kayma gözlenmiştir. Çözücü polaritesi artışı yönündeki elektronların hareketinden dolayı bu kayma gözlenmiştir. Bu durumda, çalışılan azo boyar bileşik taban durumundayken uyarılmış durumda olduğundan daha polardır. Molekül 10'da uyarılmış durumun enerjisi ile taban durum arasındaki fark azalmıştır. π^* orbitalinin enerji seviyesi azalırken π orbitali enerjisi artmıştır. İncelenen molekülde π - π^* elektronik geçişte DMSO çözücüsünde 24937,66 cm^{-1} frekansa sahipken, n-Pentanda 25510,20 cm^{-1} frekansına sahiptir. Bu molekülün farklı polariteye sahip n-Pentana göre DMSO'da $\Delta\nu=572,54$ cm^{-1} farklılık enerjisiyle batokromik kayma meydana gelmiştir. İncelenen molekül için uyarılmış durum taban durumundan daha kararlı olduğunu gösterir.

Çizelge 6.30 Molekül 8 için π - π^* geçişlerinin deneysel frekans ve dalgaboyu, çoklu lineer regresyon denklemi kullanılarak hesaplanan frekans ve dalgaboyu.

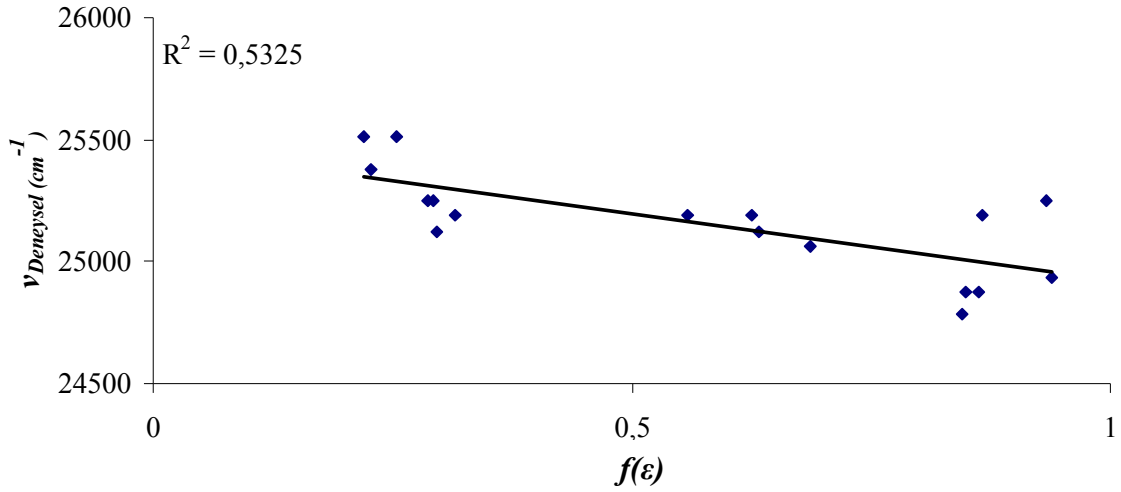
Çözücüler	$\nu_{\text{Hesaplanan}}$	ν_{Deneysel}	$\lambda_{\text{Hesaplanan}}$	$\lambda_{\text{Deneysel}}$
DMSO	24891,45	24937,66	401,74	401,00
Gliserol	25029,67	25252,53	399,53	396,00
Aseton	25180,27	25188,92	397,14	397,00
2-Propanol	24928,44	24875,62	401,15	402,00
i-Butanol	24907,53	24875,62	401,48	402,00
1-Butanol	24903,30	24783,15	401,55	403,50
THF	25075,15	25062,66	398,80	399,00
Butil Asetat	25152,62	25125,63	397,57	398,00
Etil asetat	25169,72	25188,92	397,30	397,00
Kloroform	25356,73	25188,92	394,37	397,00
Toluen	25231,98	25188,92	396,32	397,00
Benzen	25181,58	25125,63	397,12	398,00
CCl ₄	25333,46	25252,53	394,73	396,00
1,4-Dioksan	25144,71	25252,53	397,70	396,00
Sikloheksan	25363,58	25510,20	394,27	392,00
n-Hekzan	25415,56	25380,71	393,46	394,00
n-Pentan	25434,58	25510,20	393,17	392,00

Şekil 6.74'de çoklu lineer regresyon analizinden bulunan katsayılar yerine konularak elde edilen ve deneysel olarak bulunan dalgaboyları arasında korelasyon grafiği verilmiştir ($R^2=0,7819$).

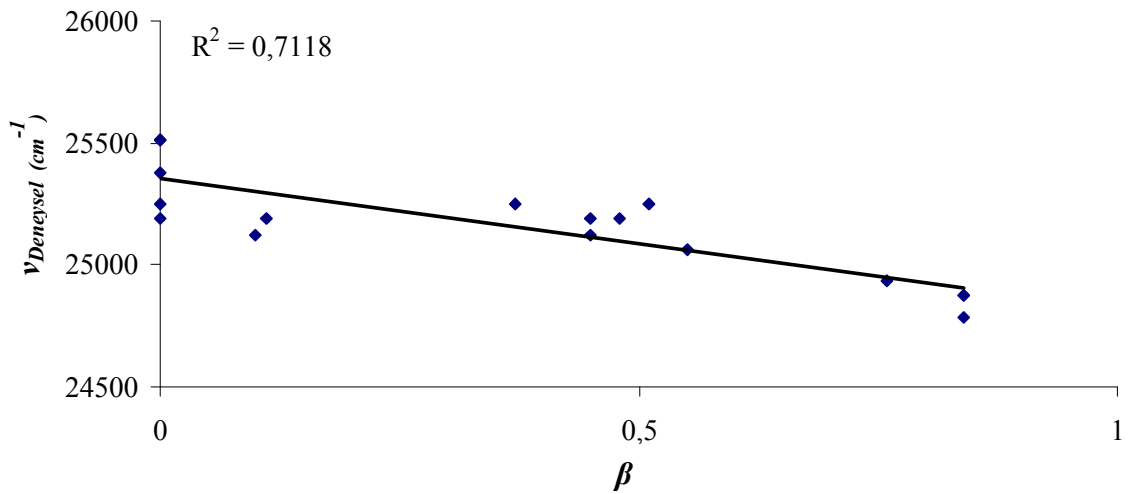


Şekil 6.74 Molekül 10'un hesaplanan dalgaboyuna karşı deneysel dalgaboyu arasındaki korelasyon.

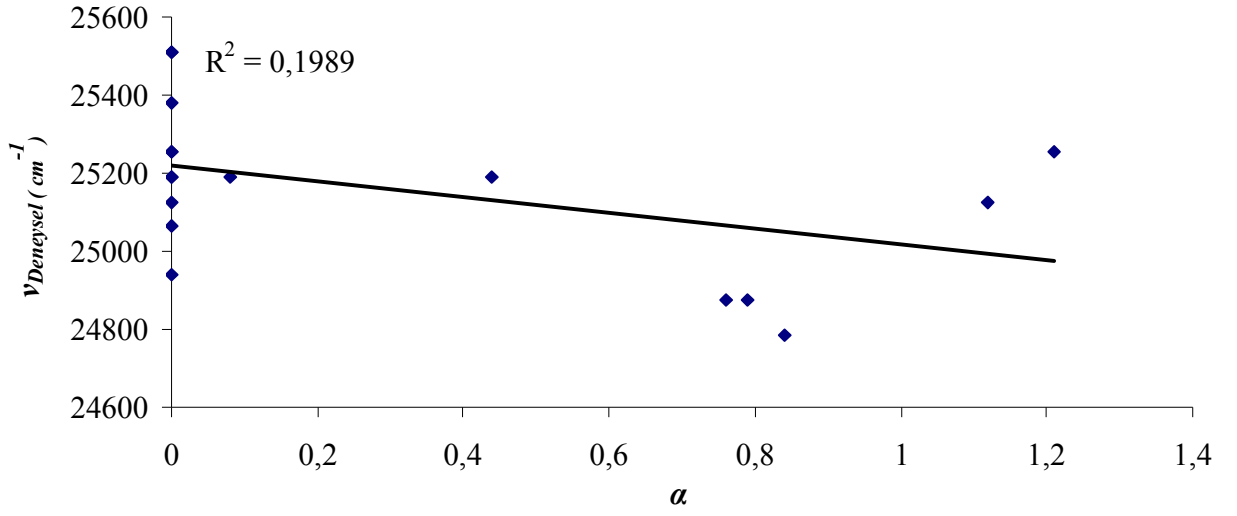
Molekül 10 için -N=N-‘den kaynaklanan π - π^* geçişlerinde hidrojen bağı akseptör parametresi ve $f(\epsilon)$ ile lineer olarak bağılılığı vardır. Bu π - π^* geçişlerinde β ve $f(\epsilon)$ parametresinin $f(n)$ ve α parametrelerinde daha etkili olduğu görülmektedir. $\nu_{Deneyysel} (cm^{-1})$ ‘e karşı β ‘nin grafiği Şekil 6.76‘de verilmiş olup $R^2=0,7118$ bulunmuştur. $\nu_{Deneyysel}(cm^{-1})$ ‘e karşı $f(\epsilon)$ ‘nin grafiği şekil 6.75‘de verilmiş olup $R^2=0,5325$ bulunmuştur. Ancak Şekil 6.77 ve 6.78‘den de görüldüğü gibi α ve $f(n)$ ile $\nu_{deneyysel}$ arasında herhangi bir korelasyon grafiği görülmektedir.



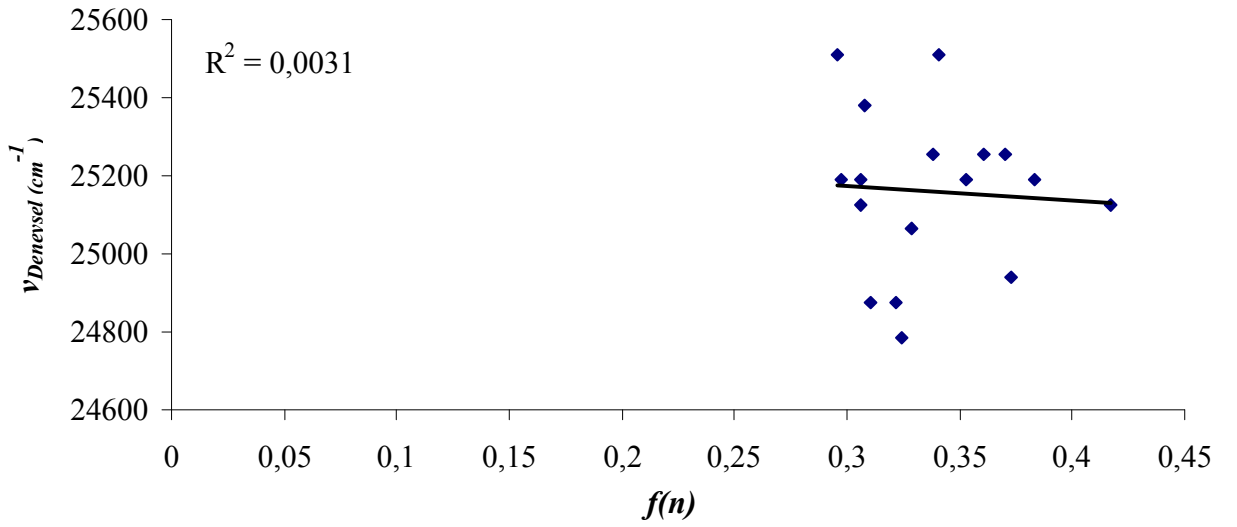
Şekil 6.75 Molekül 10’un deneysel ν karşı karşı $f(\epsilon)$ fonksiyonu grafiği.



Şekil 6.76 Molekül 10’un deneysel ν karşı β fonksiyonu grafiği.

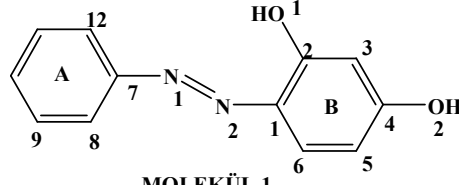


Şekil 6.77 Molekül 10 'un deneysel ν karşı α fonksiyonu grafiği.



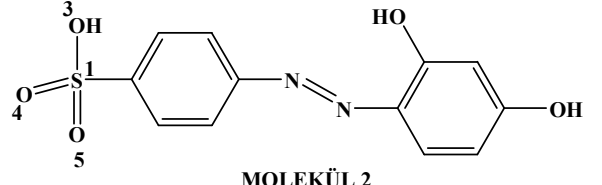
Şekil 6.78 Molekül 10 'un deneysel ν karşı $f(n)$ fonksiyonu grafiği.

6.2 Substituent Etkisi



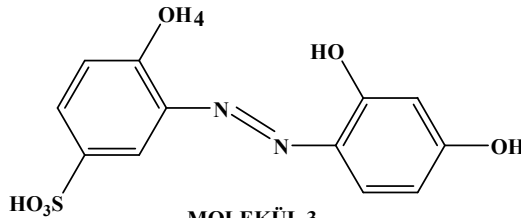
MOLEKÜL 1

4-(fenildiazenil)benzen-1,3-diol



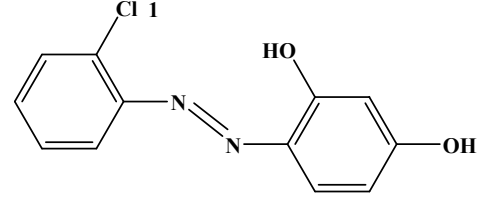
MOLEKÜL 2

4-((2,4-dihidroksifenil)diazenil)benzenesülfonik asit



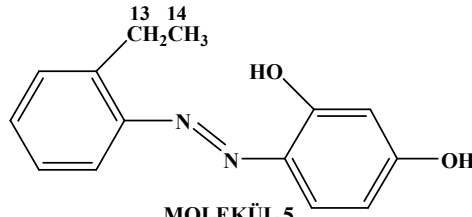
MOLEKÜL 3

3-((2,4-dihidroksifenil)diazenil)-4-hidroksibenzenesülfonik asit



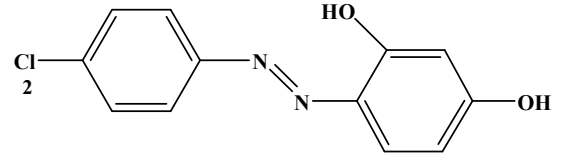
MOLEKÜL 4

4-((2-klorofenil)diazenil)benzen-1,3-diol



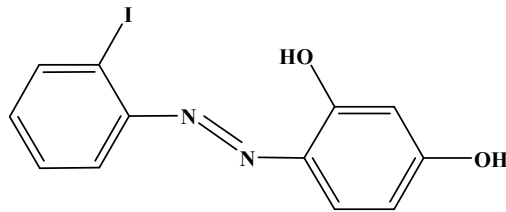
MOLEKÜL 5

4-((2-etilfenil)diazenil)benzen-1,3-diol



MOLEKÜL 6

4-((4-klorofenil)diazenil)benzen-1,3-diol

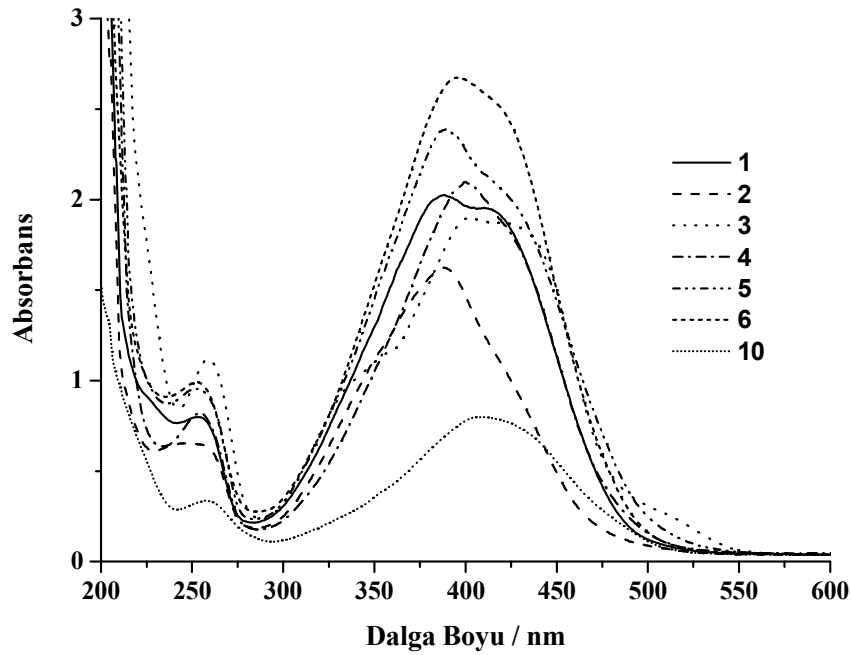


MOLEKÜL-10

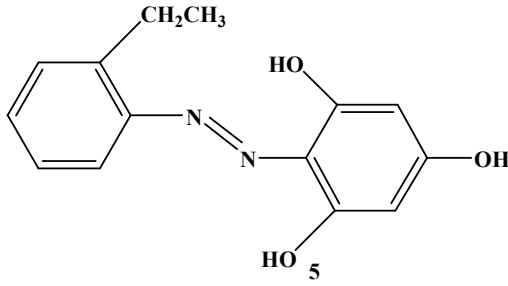
4-((2-iyodofenil)diazenil)benzen-1,3-diol

1, 2, 3, 4, 5, 6 ve 10. Moleküllerin etanol çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu Şekil 6.79'da görülmektedir. Molekül 1 ile molekül 2'yi kıyaslırsak, 10. konumdaki sülfonik asit $n-\pi^*$ geçişi görülmemesidir. Molekül 2 molekül 1'e göre hidrojen bağı daha çok yapar. Bunun sebebi molekül içi ve moleküller arası H-bağı yapabilmesidir. Bu yorumu çoklu lineer regresyon analizinde bulunan $\nu_{Deneyse}$ 'e karşı β' 'nin korelasyon grafiği destekler. Molekül 1 ile molekül 3'ü kıyaslırsak, 12.

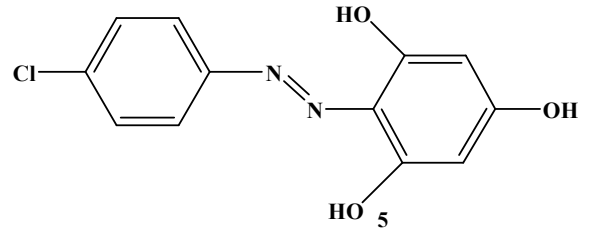
konumundaki –OH ve 9. konumundaki sülfonik asit olduğundan dolayı molekülün geometrisinde kırılma meydana gelmiş ve B benzenine elektron pompalandığından dolayı 339 nm’de yeni bir band ortaya çıkmıştır. Molekül 1 ve molekül 4’le farklı 12. konumundan –Cl atomu elektronegatifliği yüksek olduğundan dolayı $\pi-\pi^*$ geçişinde değişiklik olmazken $n-\pi^*$ geçişi batokromik kayma gözlenmiştir. Molekül 3 molekül 1’e göre batokromik kayma oluşmuştur. Molekül 3’de B halkasındaki 12. konumundan –OH ve 9. konumundan sülfonik asit’ten elektron akışı olup konjugasyon enerjisini düşürmüştür. Molekül 4 molekül 6’ya batokromik kayma oluşmuştur. 10. konumundaki –Cl, 12. konumunda –Cl ‘a göre sistemin konjugasyon enerjisini arttırır.



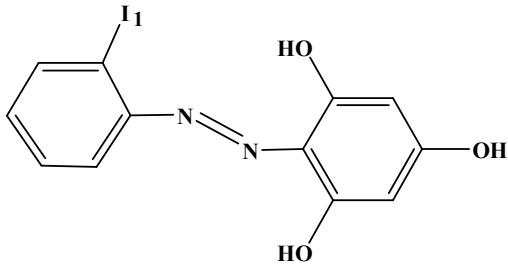
Şekil 6.79 1, 2, 3, 4, 5, 6 ve 10. Moleküller için etanol çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu.



MOLEKÜL 7
2-((2-etilfenil)diazenil)benzen-1,3,5-triol

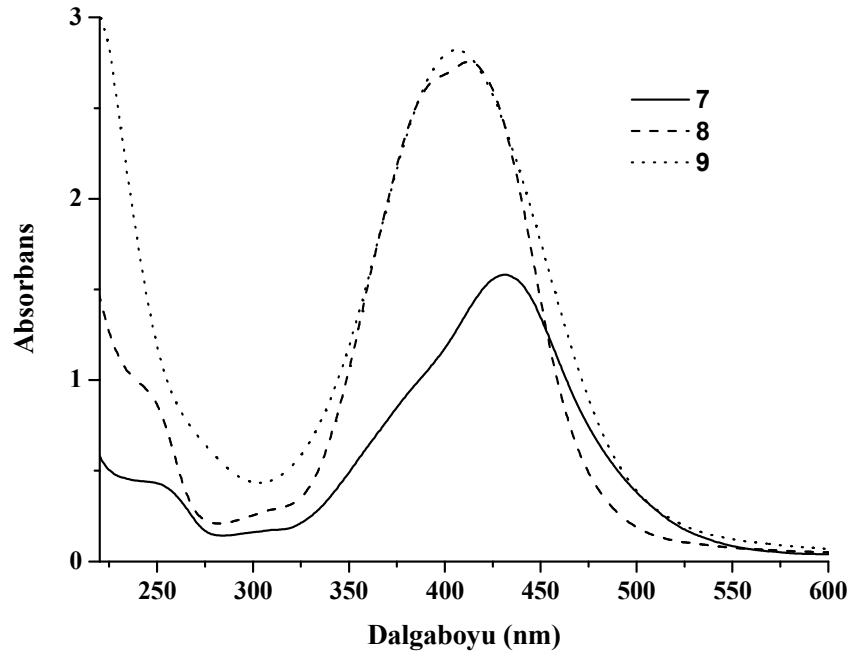


MOLEKÜL 8
2-((4-klorofenil)diazenil)benzen-1,3,5-triol

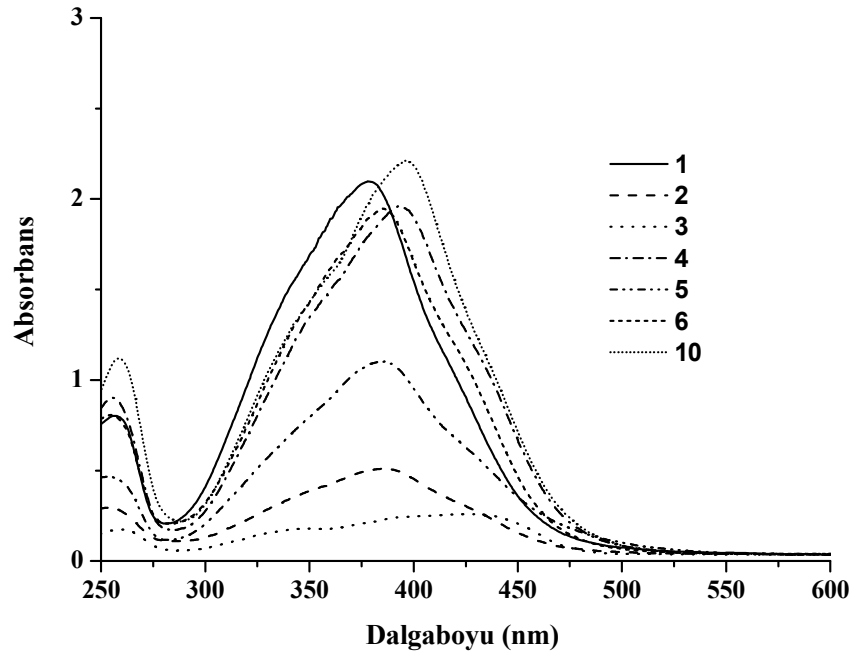


MOLEKÜL 9
2-((2-iyodofenil)diazenil)benzen-1,3,5-triol

7, 8 ve 9. moleküllerinin etanol çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu Şekil 6.80'de görülmektedir. Molekül 7, 8, ve 9. moleküllerinde $\pi-\pi^*$ geçişleri görülmemiştir. Bunun sebebi, sistemde çok sayıda bağ yapmamış elektron çifti bulunmaktadır. Bu nedenle, $n-\pi^*$ geçişinin şiddeti yüksek olmasından dolayı $\pi-\pi^*$ geçişleri görülmemiştir. Molekül 9 molekül 10'a göre sadece $-\text{N}=\text{N}-$ 'den kaynaklanan $\pi-\pi^*$ geçişi absorpsiyon spektrumunda gözlenmiştir. Aromatik halkadan kaynaklanan $\pi-\pi^*$ geçişinin enerjisini düşürmüştür. Molekül 4'de molekül 10'a göre hipsokromik kayma meydana gelmiştir. Bunun sebebi Cl atomunun I atomundan daha çok elektronegatif olması ile ilişkilidir. Ayrıca, Cl atomunun indüktif etkisi I atomunun indüktif elektron çekme etkisi daha fazladır. Bu durum yarıçapla ters orantılıdır. I atomik yarıçapı (1,33 Å), Cl atomik yarıçapı (0,99 Å) daha büyüktür. Molekül 10'da $n-\pi^*$ elektronik geçişinin gözlenmemesinin sebebi $\pi-\pi^*$ elektronik geçişinin yüksek şiddette olmasıdır.

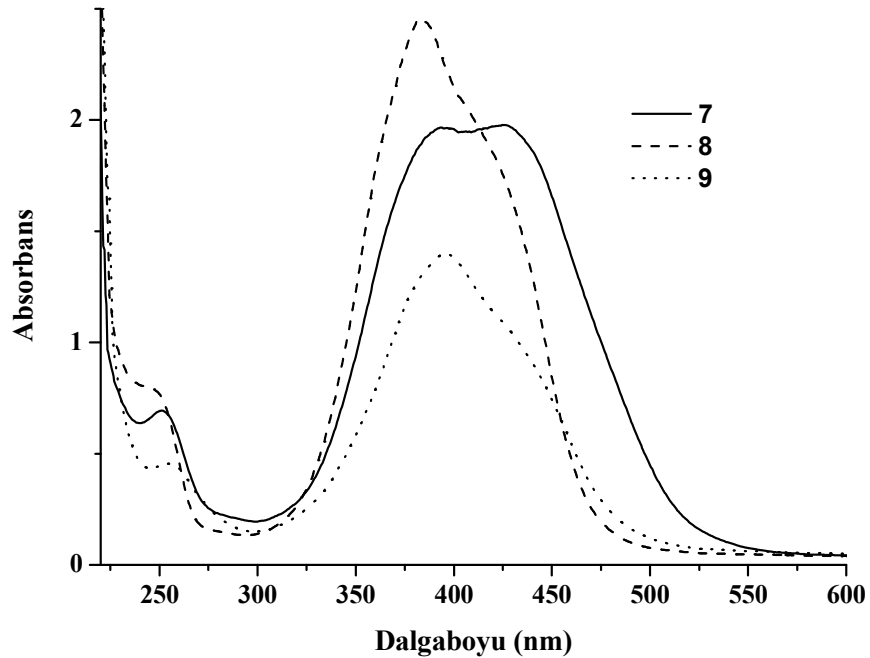


Şekil 6.80 7, 8 ve 9. Moleküller için etanol çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu.



Şekil 6.81 1, 2, 3, 4, 5, 6 ve 10. Moleküller için 1,4-Dioksan çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu.

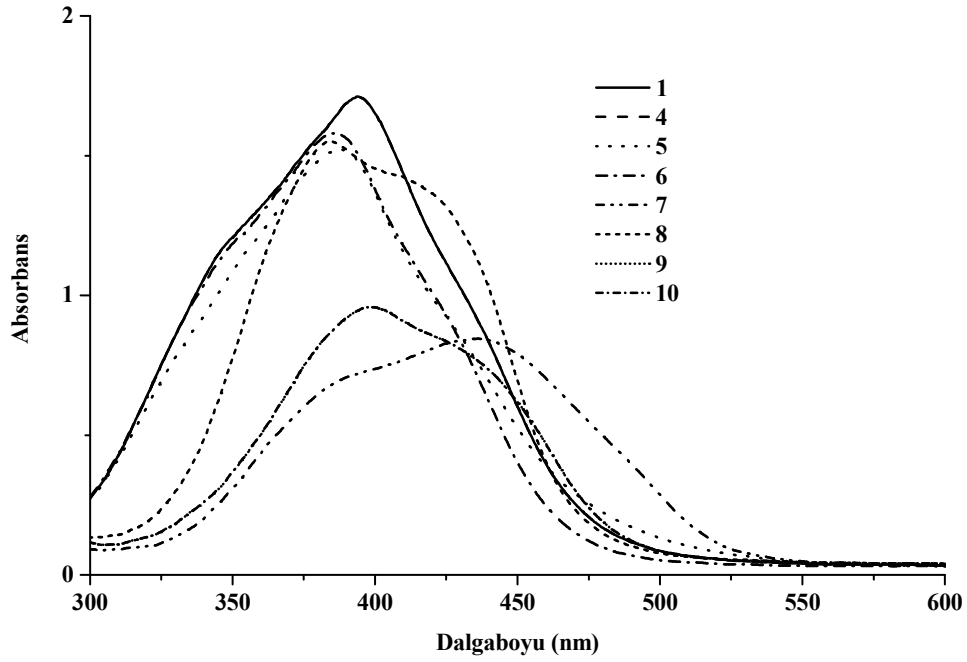
1, 2, 3, 4, 5, 6 ve 10. Moleküllerinin 1,4-Dioksan çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu Şekil 6.81'de 7, 8 ve 9. moleküllerinin 1,4-Dioksan çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu Şekil 6.82'de görülmektedir. Etanol polar protik çözücü ve 1,4-dioksan polar aprotik çözücüdür. Etanol'de gözlenen $n-\pi^*$ elektronik geçişleri 1,4-dioksan çözücüsünde gözlenmesinin yanında spektrumun genişliğinin incelmış band sivrilmiştir. Bu durum 3, 7, 8 ve 9. molekülleri için geçerli değildir. Molekül 1 için $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleri diğer moleküllerdeki geçişlere göre hipsokromik kaymaya sebep olurken, molekül 4'de için batokromik kaymaya sebep olmuştur. Burada Cl ve N atomlarının elektronegatifliği aynı ancak $-N=N-$ daha elektronegatifdir. $-Cl$ substituenti B benzeninin 12 konumundan olacağından dolayı bu iki atom birbirini iterler. A benzen halkasındaki 2 konumdaki $-OH$ substituentinden dolayı oluşan Hidrojen bağı paylaşılamazlar sistem bu durumda kararsızlaşır. Molekül 4'ün $-N=N-$ kaynaklanan $\pi-\pi^*$ geçişinin enerjisi düşer.



Şekil 6.82 7, 8 ve 9. Moleküller için 1,4-Dioksan çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu.

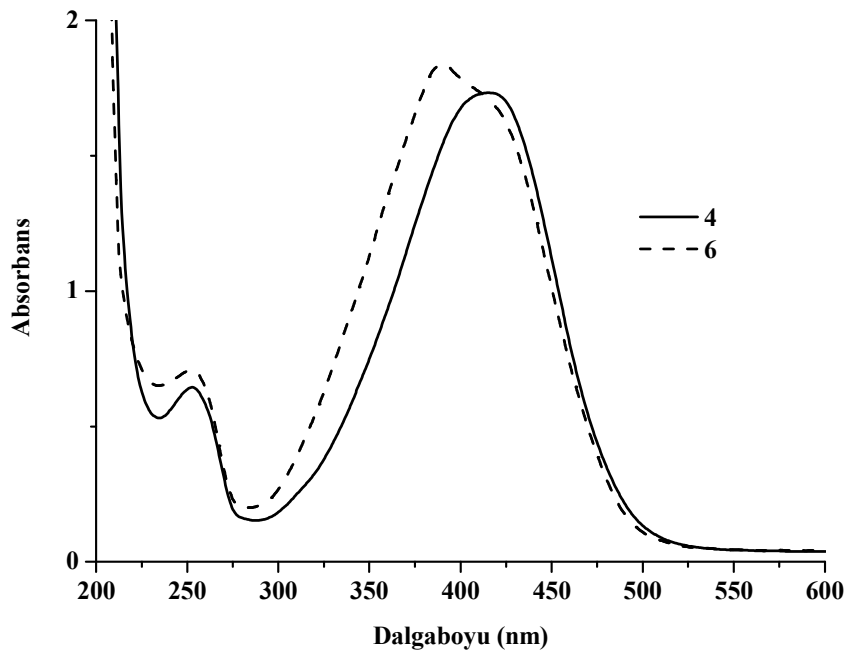
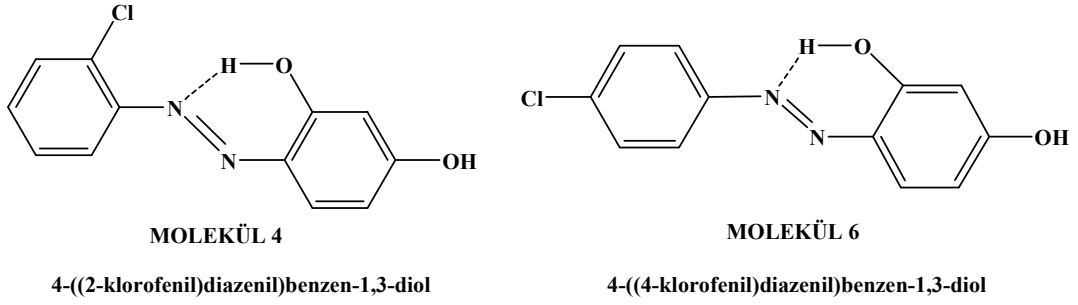
Şekil 6.82'den görüldüğü gibi, molekül 7'nin $n-\pi^*$ elektronik geçiş şiddeti diğer moleküllere göre yüksektir. Bunun nedeni molekül B halkasına elektron iten bir

substituent olan metil A halkasında bağ yapmamış elektron çifti bulunduran orto, meta ve para konumlarındaki –OH substituenti olmasıdır. Molekül 7'nin diğer moleküllere göre “push-pull” molekül özelliği oldukça fazladır. Molekül 10'da $n-\pi^*$ elektronik geçişi 6. konumdaki –OH substituenti olmadığından görülmemiştir.



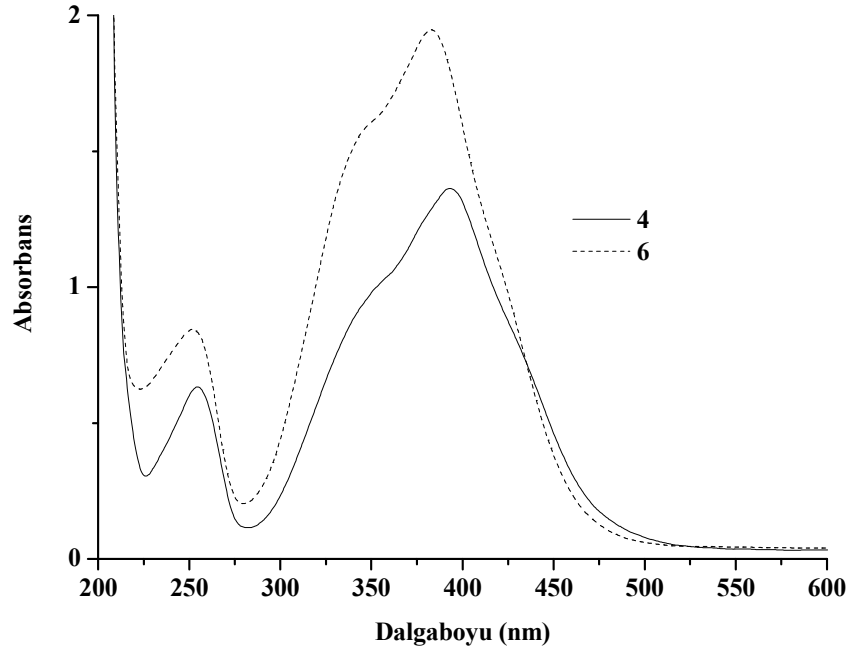
Şekil 6.83 Tüm moleküller için Benzen çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu.

Tüm moleküller için benzen çözücüsünde alınan spektrumlar Şekil 6.83'de görülmektedir. Molekül 7'nin $n-\pi^*$ geçişi $\pi-\pi^*$ 'a göre şiddeti en yüksek olan moleküldür. 1,4-dioksan, etanol ve benzendeki elektronik spektruma baktığımızda en fazla “push-pull” molekül özelliği sahip olan molekül 7'dir. Şekil 6.82'den de görüldüğü gibi, molekül 7, 8 ve 9. Molekül A halkasındaki orto, meta ve para konumlarındaki –OH substituentinden dolayı $n-\pi^*$ elektronik geçişlerin oluşmasına sebep olmuştur.



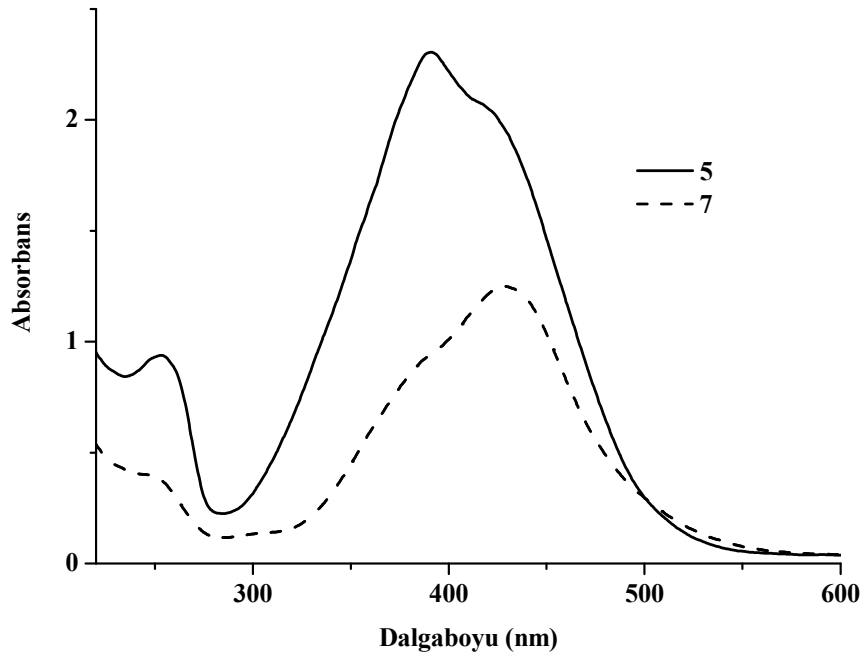
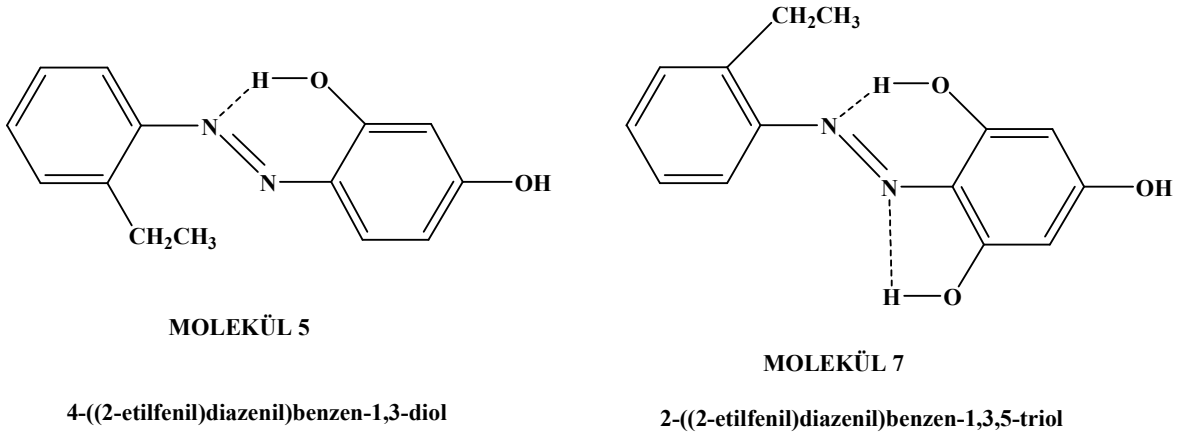
Şekil 6.84 4. ve 6. Moleküller için Metanol çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu.

Molekül 4 ve 6'nın metanol çözücüsündeki absorpsiyon spektrumları Şekil 6.84'de görülmektedir. Molekül 4'ün molekül 6'ya göre daha "push-pull" molekül özelliğine sahiptir. 12. konumundaki -Cl, 10 konumundaki -Cl'a göre konjugasyonu etkilemektedir. -N=N-'ın 2. konumundaki -OH çekmesi 12. konumundaki -Cl 'dan daha fazladır. Dolayısıyla 4. molekülün -N=N-'dan π - π^* elektronik geçiş enerjisi düşer.



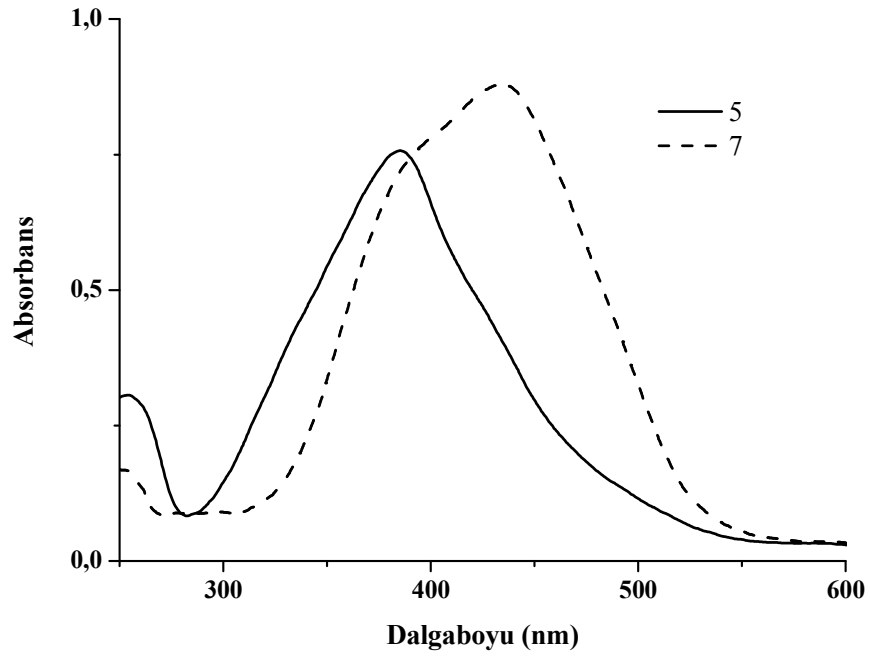
Şekil 6.85 4. ve 6. Moleküller için Sikloheksan çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu.

Polar olmayan çözücü olan sikloheksan'da molekül 4 ve molekül 6'nın absorpsiyon spektrumları Şekil 6.85'de görülmektedir. Molekül 6'ya göre molekül 4'de hipsokromik kayma meydana gelmiştir. Bunun nedeni molekül 4 'de orto konumundaki -Cl sterik etkilerden dolayı benzen halkasına elektron vermekte bu sebeple uyarılma enerjisi düşmekte, molekül 6'da meta konumundaki -Cl atomu meta pozisyonunda olması konjugasyonu arttırdığından dolayı $\pi-\pi^*$ uyarılma enerjisi yükselmektedir.



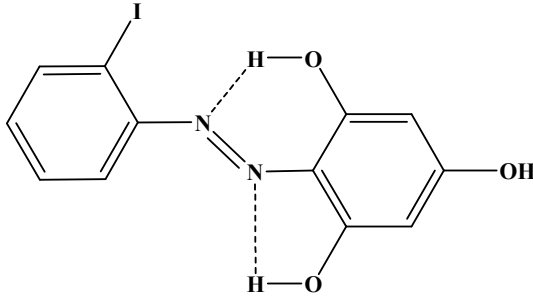
Şekil 6.86 5. ve 7. Moleküller için İso-butanol çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu.

Molekül 5 ve molekül 7'nin polar protik çözücü olan iso-butanol (2-metil-1-propanol)'da absorpsiyon spektrumları Şekil 6.86'de görülmektedir. Molekül 7 ile molekül 5 arasındaki en önemli fark molekül 7'nin molekül 5'den daha fazla "push-pull" özelliğine sahip olmasıdır. A halkasının 6. konumundaki -OH substituenti $n-\pi^*$ geçiş şiddetini arttırmıştır (Gülseven, et al., 2009).



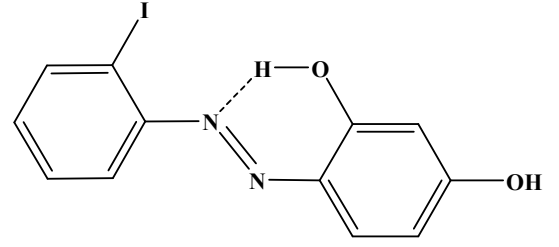
Şekil 6.87 5. ve 7. Moleküller için Kloroform çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu.

Molekül 5 ve molekül 7 için polar olmayan bir çözücü olan kloroform'daki absorpsiyon spektrumu Şekil 6.87'da görülmektedir. Kloroform çözücüsünde de $n-\pi^*$ geçişi molekül 7'de görülmezken molekül 5'de görülmemiştir. Kloroform ile isobutanol alınan spektrumlar arasındaki en önemli fark molekül 5'de $-N=N-$ 'den kaynaklanan $\pi-\pi^*$ geçişi varken, 7. molekülde omuz piki şeklinde görülmüştür.



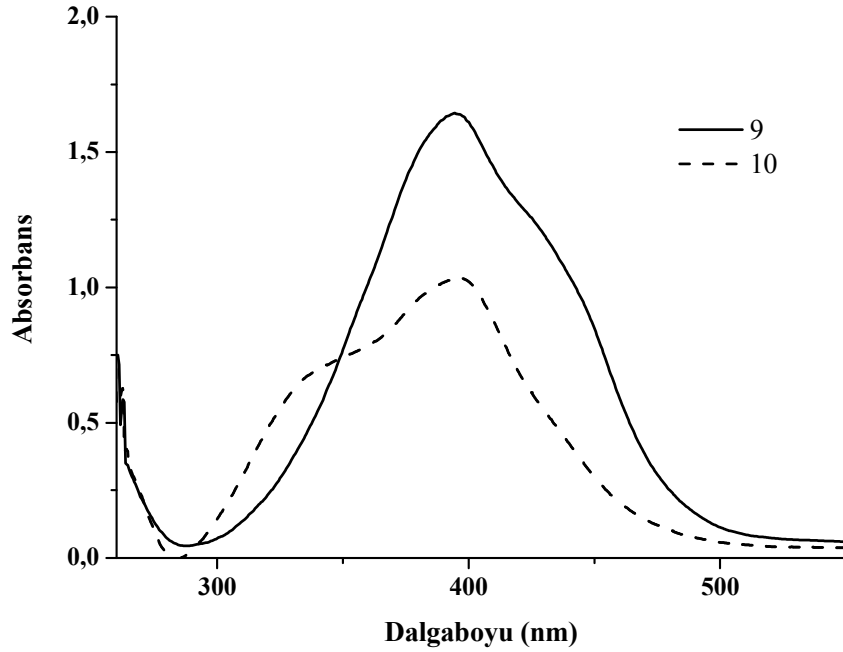
MOLEKÜL 9

2-((2-iyodofenil)diazenil)benzen-1,3,5-triol



MOLEKÜL-10

4-((2-iyodofenil)diazenil)benzen-1,3-diol

Şekil 6.88 9. ve 10. Moleküller için CCl₄ çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu.

Molekül 9 ve molekül 10'un polar olmayan çözücü CCl₄'de absorpsiyon spektrumu Şekil 6.88'de görülmektedir. Molekül 9'un absorpsiyon spektrumunda n- π^* geçişi görülmüştür. Bunun sebebi A halkasının 6. konumundaki -OH substituentinde bağ yapmamış elektron çiftlerinden kaynaklanmaktadır.

7. DEĞERLENDİRME

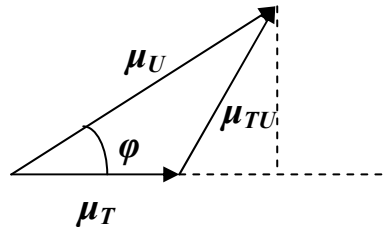
1. Bu tezde incelenen 10 azo boyar molekülün her birinde 3 band görülmüş olup, aromatik halkalardan gelen $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişleri, $-N=N-$ köprüsünden kaynaklanan $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişleri ve moleküldeki bağ yapmamış elektron çiftlerinden (lone pair) kaynaklanan $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişleri görülmüştür.

2. Bu tezde $-N=N-$ köprüsünden kaynaklanan $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerini çözücüye bağlı olarak dalga boylarındaki kaymalar incelenmiştir. Çoklu lineer regresyon katsayılarından C_1 ve C_2 global kuvvetler olarak tanımlanmış, C_3 ve C_4 analizi yapılan bileşiklerin lokal etkileşimlerin gücünü tanımlar. Bu durumda incelenen azo boyar moleküllerin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri molekül 3 ve molekül 7 hariç global kuvvet olan kırılma indisi fonksiyonu dispersiyon-polarizasyon kuvvetleri ve lokal kuvvet olan β hidrojen bağ akseptörün katkısının fazla olduğu görülmüştür.

3. Denklem 4.4 ile denklem 5.2’i karşılaştırsak;

$$c_1 = \frac{2\mu_T(\mu_T - \mu_U \cos \varphi)}{a^3}$$

şeklinde yazılır. $C_1 < 0$ olduğundan dolayı $\mu_T < \mu_U \cos \varphi$; $\mu_T < \mu_U$ olur. Bu tez de incelenen tüm azo boyar maddelerin tümü için yalnız molekül 3 ve 7 hariç taban durumun uyarılmış durum izdüşümü taban durum dipol momentinden daha büyüktür. Azot köprüsünden dolayı oluşan, $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişini içeren elektronik duruma uyan dipol momentleri gösterimi ve $\Delta\mu_{TU}$ geçiş dipol momentinin aşağıda gösterilimi aşağıdaki şekilde olabilir;



4. Molekülün bir tarafının elektron çeken substituent grup ve diğer tarafının elektron iten substituent olan azo bileşikler lineer olmayan optik materyallerin alanında ilgilenilen “push-pull” (iten-çeken) moleküller olarak bilinen moleküllerin

örneklerindedir (Kim,et al., 2000) (Kim, et al., 2001). İncelenen moleküller içinde molekül 7 “push-pull” molekül özelliği göstermiştir.

5. Molekül 3 ve molekül 7’de çoklu lineer regresyon metodu ile kırılma indisi, dielektrik sabiti ve Kamlet-Taft parametreleri uygulanarak $-N=N-$ bağından dolayı meydana gelen $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişi incelenmiş olup, 4 parametre ile herhangi bir korelasyon bulunamamıştır. Bu geçişte sterik engeller ve geometrik yapının etkisi olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abboud, J.I., Kamlet, M. J. and Taft, R.W., 1986, An Examination of Linear solvation energy relationships, *Prog. Phys. Org. Chem.* 13, 485-630.
- Aksu, N., Ocak-2007, Bazı Sübstitüe Anilin ve Benzen-1,3-Diol ile Monoazo Bileşiklerinin Sentezlenmesi ve Tautomer Dengeleri İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Alizadeh, K., Seyyedi, S., Shamsipur, M., Rouhani, S. and Haghbeen, K., 2009, Solvatochromism and Temperature Effects on The Electronic Absorption Spectra of Some Azo Dyes, *Spectrochim. Acta Part A*, 74, 691-694.
- Amis, E. A. and Hinton, J. F., 1973, *Solvent Effects on Chemical Phenomena*, Academic Press, New York, London, Vol 1.
- Arinel A., Rusu E. and Dorohoi D., 2001, Solvent influence on the electronic absorption spectra of some azoaromatic compounds, *Spectrosc. Lett.*, 34(1), 65-74.
- Åstrand, P.-O., Sommer-Larsen, P., Hvilsted, S., Ramanujam, P.S., Bak, K. L. and Sauer, S.P.A., Five membered rings as diazo components in optical data storage devices: an ab initio investigation of the lowest singlet excitation energies, 2000, *Chem. Phys.Lett.*, 325,115-119.
- Aygün., E. ve Zengin D.M., 1998, *Atom ve Molekül Fiziği*, Bilim Yayıncılık, 273 s.
- Bair, J.N., In: Gennaro, A.R.(ed.), 1995, *Remington: the science and practice pharmacy*, Chapter 79, P. 1366, Easton, Pennsylvania.
- Bakhshiev, N.G., 1972, *Spektroskopija mezhmolekuljarnyh vzaimodestvii*, Leningrad Izd. Nauka,
- Ball, P., 1999, *H₂O- A Biography of Water*, Weidenfeld and Nicolson, London, 417 p.
- Barker, J. A. and Henderson, D., 1981, *The Fluid Phases of Matter*, Scientific American 254, 130-138.

KAYNAKLAR DİZİNİ(DEVAMI)

- Barton, A.F.M., 1983, Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters, CRC Pres, Boca Raton/Florida.
- 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.
- Bayrakçeken F., Yaman A. and M. Hayvalı, 2005, Photophysical and photochemical study of lazer-dye coumarin–481 and its photoproduct in solution, Spectrochimica Acta Part A, Volume 61, 3033–3036.
- Bertagnolli, H., Hoffmann, M. and Ostheimer, M., 1989,the intermolecular structure of acetone in lidquid state deduced from X-Ray and neutron diffraction measurements and structure modelling technique, Z. Phys. Chem. N.F. 165, 165.
- Bohle, M., Kollecker, W. and Martin, D., Use of Factor Analysis in Organic Chemistry, 1977, Z. Chem., 17, 161–168.
- 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, An Analysis of Dielectric Models of Solvatochromism, J. Phys. Chem., 89, 5759-5766.
- Brandsen, B.H. and Joachain, C.J., Çevirenler: Köksal, F. ve Gümüş, H., 1999, Atom ve Molekül Fiziği, Bilim Yayıncılık, 675 s.
- Braude, E.A., 1950, Studies in light absorption part IX, J. Chem. Soc., 379-384.

KAYNAKLAR DİZİNİ(DEVAMI)

- 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.
- Brunschwig, B.S., Ehrenson, S. and Sutin N., 1987, Solvatochromism and Intramolecular Electron-Transfer Barriers in Spheroidal Molecules, *J. Phys Chem* 91, 4714–4723.
- Buncel, E., and Rajagopal, R., 1990, Solvatochromism and solvent polarity scales, *Acc. Chem. Res.*, 23(7), 226-231.
- Burland, D.M., Miller, R.D. and Walsh, CH., 1994, Second-order nonlinearity in poled-polymer systems, *Chem. Rev.*, 94, 31-75.
- Carlson, R., Lundstedt, T. and Albano, C., Screening of suitable solvents in organic synthesis, 1985, *Acta Chem. Scand.*, Part B, 39, 79-91.
- Carlson, R., Lundstedt, T. and Shabana, R., Optimum conditions for the Willgerodt-Kindler Reaction 2,1986, *Acta Chem. Scand.*, Part B, 40, 694-699.
- Chastrette, M. and Carretto, J., 1982, Statistical study of solvent effects, *Tetrahedron*, 38, 1615–1618.
- Chastrette, M., 1979, Etude Statistique effects de solvant, *Tetrahedron*, 35, 1441-1448.
- Chastrette, M., Rajzmann, M. and Chanon, M., 1985, Approach to a general classification of solvents using a multivariate statistical treatment of quantitative solvent parameters, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1), 1–11.
- Clark, J. H., Locke, C. J. and White, M. S., 1994, Medium Control in a Competitive Hydrogen Bonding System, *Spectrochim. Acta Part A*, 50A, 891-896.

KAYNAKLAR DİZİNİ(DEVAMI)

- Cramer, C.J. and Truhlar, D.G., 1999, Implicit Solvation Models: Equilibria, Structure, Spectra and Dynamics, Chem. Rev., 99(8), 2161-2200.
- Cramer, R. D., 1980, BC(DEF) parameters. 1. The intrinsic dimensionality of intermolecular interactions in the liquid state, J. Am. Chem. Soc, 102(6), 1837–1849.
- Dähne, S. and Moldenhaver, F., 1985, Progr. Phys. Org. Chem,15, 1.
- Dähne, S., Leupold, D., Nikolajewski, H.-E. and Radeaglia R., 1965, Z. Naturforsch, 20b, 1006–1007.
- Desiraju, G. and Steiner, T., 1999, The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology, Oxford University Pres, Oxford/U.K.
- Drexhage K.H., in: F.P. Schafer (Ed.), 1973, Structure and Properties of Lazer Dyes, Topics in Applied Physics, Springer-Verlag, Berlin,144-193.
- Eisenberg, D. and Kauzman, W., 1969, The Structure and Properties of Water, Oxford University Pres, New York.
- Erdik, E., 1998, Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Kitapevi, 2. Baskı, 531 s.
- Ermiş, E., Aralık-2003, Bazı 2-Süstitüe Anilin ve Benzen-1,3-Diol ile Monoazo Bileşiklerinin Sentezlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ertan, N. and Eydurhan, F., 1995 , The synthesis of some hetarylazopyridone and solvent effects on their absorption spectra, Dyes and Pigments, 27(4), 313–320.
- Ertan, N., 2000, Synthesis of some hetarylazopyrazolone dyes and solvent effects on their absorption spectra, Dyes and Pigments, 44(1), 41-48.

KAYNAKLAR DİZİNİ(DEVAMI)

- Exner, O., 1988, Correlation Analysis of Chemical Data, Plenum Pres, New York.
- Eyüboğlu, Ü; Okaygün, I., and Yaraş, F., 1983, Doğal boyalarla yün boyama, İstanbul.
- Fabian J. and Hartmann H., 1975, π -Electron Structure of Polymethines, J. Mol. Struct., 27, 67.
- Franks, F. (ed.), Water-A Comprehensive Treatise, Vols 1-7, Plenum Pres, London, 1972–1982.
- Franks, F., 2000, Water-A Matrix of Life, 2nd ed., Royal Society of Chemistry, Cambridge/U.K..
- Gaugh, T.E., Irish, D.E. and I.R., Lantzke, 1973, in Covington, A.K. and Dickinson, T. (eds.), Spectroscopic Measurements (Electron Absorption, Infrared and Raman, ESR and NMR Spectroscopy) of Organic Solvent Systems, Physical Chemistry, Plenum Pres, London, New York, Chapter 4.
- Ghoneim, N. and Suppan, P., Solvatochromic shifts of non-dipolar molecules in polar solvents, 1995, Spectrochim. Acta Part A, 51(6), 1043–1050.
- Gordon, P. F. and Gregory, P., 1983, Organic Chemistry in Colour, Springer-Verlag, New York, 95–162.
- Gordon, P.F., editors In: Warning, DR. , Hallas, G., 1990, The Chemistry and application of dyes, Chapter 8, NewYork: Plenum, USA.
- Gregory, P., 1994, Modern reprographics, Rev. Prog. Coloration, 24(1), 1–16.
- Gülseven, Y., Taşal,E., Sıdır, İ.,Güngör, T., Berber, H. and Öğretir, C., 2009, 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, Int. J. of Hydrogen Energy, 34(12), 5255,5259.

KAYNAKLAR DİZİNİ(DEVAMI)

- Gündüz, T., 2004, Instrumental Analiz, Gazi Kitapevi, 7. baskı, 1357 s.
- Haken, H. ve Wolf, H.C., Çeviri: Okur, İ., 2008, Molekül Fiziği ve Kuantum Kimyası, Değişim Yayınları, 627 s.
- Hallas, G. and Towns, A.D., In: Ansell, MF., editor, 1997, Rodd's chemistry of carbon compounds, Chapter 45, vol.4, 2nd ed., Amsterdam: Elsevier.
- Hansch, C., 1969, Quantitative approach to biochemical structure-activity relationships, Acc. Chem. Res., 2(8), 232-239.
- Hart, H., Hart, D. and Craine, L. E., Çeviri Editörü: Tahsin Uyar, 2005, Organic Chemistry, Palme Yayıncılık, 570 s.
- Hashim, A.B., Elie, A.J. and Noel, C., 1996, Unusual and efficient (Z)-stereoselective synthesis of 2-diethoxyphosphonyl-1-alkoxy-3-methylpenta-1,3-diens., Their use in the diels-alder reaction, Tetrahedron Lett., 37, 2951-2954.
- Hashimoto, Y.H., Watanabe, H. and Degawa M., 1977, Mutagenicity of methoxyl derivatives of N-hydroxy-4-amino-azobenzenes and 4-nitroazobenzene, Gann 68, 373-374.
- Hawkins, D.T., 1975, A Bibliography on the Physical and Chemical Properties of Water (1969-1974), in J. Sol. Chem. 4, 625.
- Hendrickx, E., Wang, J.F., Maldonado, J.L. and Peyghambarian, N., 1998, Synthesis and characterization of highly efficient photorefractive polymer composites with long phase stability, Macromolecules, 31, 734-739.
- Henrion, A., Henrion, R., Abraham, W. and Kreysig, D., 1989, Z. Chem., 29, 347.
- Hildebrand H., Prausnitz J. M. and Scott R.L., 1970, Regular and Related Solutions, Van Nostrand-Reinhold, Princeton.

KAYNAKLAR DİZİNİ(DEVAMI)

- Hilliard, L.J., Foulk, D.S. and Gold, H.S., 1981, Effect of solute-solvent interactions on electronic spectra, *Anal. Chim. Acta*, 133, 319–327.
- Horne, R. A. (ed.), 1972, *Water and Aqueous Solutions-Structure, Thermodynamics and Transport Processes*, Wiley, New York.
- Horne, R. A., in a. F. Scott(ed.), 1968, *The Structure of Water and Aqueous Solutions*,: *Survey of Progress in Chemistry* 4, 1.
- Hunig, S., Ballı, H., Frith, K.H., Herrmann, H., Kobrich, G., Werner, H., Grigat, Muller, E., Nother, F. H. and Oette, K.-H., *Angew. Chem.*, 1958, 70, 215.
- Hutchings M.G. and Mills A., 2000, Additivity of substituent effects on the visible absorption spectra of some heteroarylazo compounds; the influence of solvent, *Dyes and pigments*, 47, 23–31.
- Hutchings M.G., Gregory P., Campbell J.S., Strong A., Zamy J.-P., Lepre A. and Mills A, 1997, The Comparative Solvatochromism of Arylazo and Heteroarylazo Compounds Based On N,N-Diethyl-*m*-acetylaminoaniline and N,N-Diethyl-*m*-toluidine, *Chemistry-European J.*, 3, 1719-1727.
- Hutchings, M. G., Gregory, P. and Campbell, J. S., Strong, A., Zamy, J.-P., Lepre, A. and Mills, A., 1997, The Comparative Solvatochromism of Arylazo Compounds Based on N,N-Diethyl-M-Acetylaminoaniline and N,N-Diethyl-M-Toluidine, *Chem. Eur.J.*, 3, No:10,1719-1927.
- Israelachvili, J., 1991, *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed., Academic Pres, London.
- Jauquet, M. and Lazsla, P., 1975, Influence of Solvents on Spectroscopy, in Dack, M.R. J. (ed.): *Solutions And Solubilities*, Vol VIII, part I, of A. Weissberger (ed.): *Techniques of Chemistry*, Wiley-Interscience, New York.
- Joesten, M. D. and Schaad, L.J., 1974, *Hydrogen Bonding*, Dekker, New York.

KAYNAKLAR DİZİNİ(DEVAMI)

- Kamlet, M. J. and Taft, R. W., 1982, Linear solvation energy relationships. 20. Intra- vs. intermolecular hydrogen bonding by some 2-nitroaniline and 2-nitrophenol derivatives, *J. Org. Chem.*, 47(9), 1734-1738.
- Kamlet, M. J. and Taft, R. W., 1976, The solvatochromic comparison method. 2. The α -scale of solvent hydrogen-bond donor (HBD) acidities, *J. Am. Chem. Soc.* 98(10), 377, 2886–2894.
- 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.
- 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.
- Kim, J. J., Funabiki K., Muramatsu H., Shibata K., Kim S.H., Shiozaki H., Hartmann H., Matsui M., 2000, Negative solvatochromism of azo dyes derived from (dialkylamino) thiazole dimers, *Chem. Commun.* 9, 753–754.
- Kim, J. J., Funabiki K., Muramatsu H., Shibata K., Kim S.H., Shiozaki H., Hartmann H. And Matsui, M., 2001, Synthesis, structure, and UV–VIS absorption spectra of azo dyes derived from (dialkylamino)thiazole dimers, *J. Chem. Soc. Perkin Trans*, 2, 379–387.
- Klymchenko, A.S. and Demchenko, A.P., 2003, Multiparametric probing of intermolecular interactions with fluorescent dye exhibiting excited state intramolecular proton transfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, 461-468.
- Krindel, R. and Eliezer I., 1971, Water Structure Models, in *Coord. Chem. Rev.* 6, 217–246.

KAYNAKLAR DİZİNİ(DEVAMI)

- Kumar G.S., 1993, Azo functional polymers: functional group approach in macromolecular design, Technomic publishing co.Inc. : Lancaster, Basel.
- Lide, DR., 1995, Hanbook of Chemistry and Physics, 76th ed. Boca Raton, FL: CRC Pres.
- Little, R.D. and Venegas, G., 1978, A new, mild method for synthesis of azo compounds , J. Org. Chem., 43, 2921-2923.
- Liu, Z., Zou, H., Ye, M., Ni, J. and Zhang, Y., 1999, Effects of Organic Modifiers on Retention Mechanism and Selectivity in Micellar Electrokinetic Capillary Chromatography Studied by Linear Solvation Energy Relationships. J Chromatogr A, 863, 69–79.
- Liu, Z.F., Hashimoto, K. and Fujishima, A., 1990, Nature, 347, 658.
- Longstaff, E., 1983, An assessment and categorization of the animal carcinogenicity data on selected dyestuffs and an extra polation of those data to evaluation of the relative carcinogenic risk to men, Dyes and Pigments, 4, 243-304.
- Luck, W. A. P. (ed.), 1974, Structure of Water and Aqueous Solutions, Verlag Chemie, Weinheim.
- Lutskii, A.E., Prezhdo, V.V., Degtereva I.I. and Gordienko, V.G., 1982, Spectroscopy of Inter-Molecular Field Interactions in Solutions, Russ. Chem. Rev. 51,802-817.
- Malinowsky, E. R. and Howery, D.G., 1980, Factor Analysis in Chemistry, Wiley, New York.
- Marcandalli, B., Seves, A., Dubini-Paglia, E. and Beltrame, P.L., 1990, Photochemical trans-cis isomerization of some 4-diethylaminoazobenzenes, Dyes and Pigments, 14, 79–88.
- Marcus, Y., 1993, The properties of organic liquids that are relevant to their use as solvating solvents, Chem. Soc. Rev., 22, 409-416.

KAYNAKLAR DİZİNİ(DEVAMI)

- Maria, P. C., Gal, J. -F., Franceschi, J. de and Fargin, E., 1987, Chemometrics of solvent basicity: multivariate analysis of the basicity scales relevant to nonprotogenic solvents, *J. Am. Chem. Soc.*, 109(2), 483-492.
- Marks, T.J. and Ranter, M.A., 1995, Design, Synthesis, and Properties of Molecule-Based Assemblies with Large Second-Order Optical Nonlinearities, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 34, 155-173.
- Mashima, M., McIver, R. and Taft, R.W., 1984, Enhanced Substituent Solvation Assisted Resonance Effects in Dipolar Non-Hydrogen-Bond-Donor Solvents, *J. Am. Chem. Soc.*, 106(9), 2717-2718.
- Masoud, M.S. and Hammud, H.H., 2001, Electronic spectral parameters of the azo indicators: methyl red, methyl orange, PAN, and fast black K-salt, *Spectrochim. Acta Part A*, 57, 977-984.
- Masoud, M.S., Abdallah, A.A., Kheiri, F.M.N., 1983, *Indian Textile J.*, 94, 103.
- Masoud, M.S., Hagag, S.S., El-Nahas, H.M. and Abd El-Hi, N., 1993, *Acta Chim. Hungarica*, 130, 783.
- Masoud, M.S., Hasanein, A.A., Ghonaim, A.K., Khalil, E.A. and Mahmoud, A.A., 1999, *Zeitschrift Phy. Chem. Bd.*, 209, 223.
- Masoud, M.S., Khalil, E.A., 1991, *Polym. J. Chem.*, 65, 933.
- Matyushkov, D., Schmid, R. and Ladanyi, B.M., 1997, A Thermodynamic Analysis of the π^* and $E_T(30)$ Polarity Scales, *J. Phys. Chem. B*, 101, 1035-1050.
- Mcrae, E.G., 1957, Theory of Solvent Effects on Molecular Electronic Spectra. Frequency Shifts, *J. Phys. Chem.*, 61(5), 562-572.
- Meyer, E. F. and Wagner, R. E., 1966, Cohesive Energies in Polar Organic Liquids, *J. Phys. Chem* 70(10), 3162-3168.

KAYNAKLAR DİZİNİ(DEVAMI)

- Miller, J. and Parker, A. J., 1961, Dipolar Aprotic Solvents in Bimolecular Aromatic Nucleophilic Substitution Reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 117-123.
- Moylan, C.R., Twiegh, R.J., Lee, V.Y. and Swanson, S.A., 1993, Non-linear optical chromophores with large hyperpolarizabilities and enhanced thermal stabilities, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 12599-12600.
- Mulliken, R.S. and Person, W.B., 1969, *Molecular Complexes a Lecture and Reprint* Wiley-Interscience, New York.
- Murrell J.N. and Jenkins A.D., 1994, *Properties of Liquids and Solutions*, 2nd ed. Wiley, Chichester.
- Natanson, A. and Rochon P., 2001, *J. Chem Can*, 79,1093-1100.
- National Cancer Institute, Bioassay of azobenzene for possible carcinogenicity, 1979, *Tech. Rep. Ser.*, No:154; Dhew publ. No. (NIH79-1710) US Government printing office, Washington, USA.
- Nesmeyanov, A.N. and Nesmeyanov N. A., 1977, *Fundamentals of organic chemistry*, Volume 2.
- Ohmine, I. and Saito, S., 1999, Water Dynamics-Fluctuation, Relaxation and Chemical Reactions in Hydrogen-Bonded Network Arrangements, *Acc. Chem. Res.*, 32 (9), 741–749.
- Origin Pro7.5 SRO V7,5714(B714), Copyright©1991-2003 OriginLab Corporation.
- 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.
- Parker, A. J., 1962, *Quant. Rev.*, London, 16, 163.

KAYNAKLAR DİZİNİ(DEVAMI)

Parker, A.J., 1967, *Org. Chem.* , 4, 45.

Parker, A.J., 1971, *Pure Appl. Chem.*, 25, 345.

Partington, J.R., 1964, *A History of Chemistry*, MacMillan, London, New York, , Vol. 4, Chapter XX.

Pavia, D. I., Lampman, G. M. and Kriz G.S., *Physics Editor: Vondeling J.*, 2001, *Introduction to Spectroscopy*, Third Edition, Thomson Learning, 579 p.

Peng, X.J. and Yang J.Z., *Chin. Image Sci.Practise*, 1998, 4, 5.

Pimentel F.(ed.), 1963, *Chemistry-An Experimental Science*, Freeman, San Francisco, 554p.

Pytela, O., 1988, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 53,1333.

Radeglia, R. and Dähne, S., 1970, *J. Mol. Struct.*, 5, 399.

Rao, B. G. and Singh, U.C., 1990, *J. Am. Chem. Soc.* 112, 3803.

Rao, C.N.R., Singh, S. and Santhiathan, V.P., 1976, *Spectroscopic Studies of Solute-Solvent Interactions*, *Chem. Soc. Rev.*, 5, 297.

Rau H., In: Rabek JK editor., 1990, *Photochemistry and photophysics*, vol. 2. Boca Raton, FL: CRC Pres.

Reichardt C., 2005, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH, New York, 629 p.

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, vol 1.

KAYNAKLAR DİZİNİ(DEVAMI)

Russ, H.W. and Toppe H., Eur. Pat.Appl., 1994, EP.629, 667.

Rusu, E., Dorohoi, D.-O. and Airinei, A., 2008, Solvatochromic effects in the absorption spectra of some azobenzene compounds, Journal of Molecular Structure, 887,216-219.

Saenger, W. and . Lindner, K, 1980, Angew. Chem. 92, 404.

Saenger, W. and Lindner, K., 1980, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 398.

Saenger, W., 1979, Nature, London, 279, 343.

Schulz-Ekloff, G., Wöhrle, D., Duffel, B. V. and Schooneydt, R.A. Microporous Mesoporous Mater. 2002, 51, 91.

Sheats J.R. and Barbara P.F., 1999, Accounts Chem. Res. 32, 191–192.

Shorter, J., 1982, Correlation Analysis of Organic Reactivity- With Particular Reference to Multiple Regression, Research Studies Press, Chichester.

Shorter, J.,1973, Correlation Analysis in Organic Chemistry- An Introduction to Linear Free Energy Relationships, Clarendon Press, Oxford.

Shorter, J.,1986, Correlation Analysis of Organic Reactivity: With Particular Reference to Multiple Regression, Wiley, Chichester, New York.

Sıdır, İ., Taşal, E., Gülseven, Y., Güngör, T., Berber, H. and Öğretir, C., 2009, Studies on Solvatochromic Behavior of Some Monoazo Derivatives Using Electronic Absorption Spectra, Int. J. of Hydrogen Energy, 34(12),5267–5273.

Singh, K., Sing, S. and Taylor, J.A., 2002, Monoazo disperse dyes-part 1 : Synthesis, Spectroscopic Studies and Technical Evaluation of Monoazo Disperse Dyes Derived from 2-Aminothiazoles, Dyes and Pigments 54, 189-200.

KAYNAKLAR DİZİNİ(DEVAMI)

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.

Solomon, G. and Fryhle G., Çeviri Editörleri: Okay, G. ve Yıldırım Y., 2002, Organic Chemistry, Literatür Yayıncılık, 1308 s.

SPSS 11,5.1 , SPSS for Windows Release 11,5.1, Copyright©SPSS Inc., 1989-2002.

Stenberg , E. and Dolphin, D., 1990, Infrared absorbing dyes, Chapter 15, New York: Plenum, USA.

Svoboda, P., Pytelo, O. and Večerá, M., 1983, Collect.Czech, Chem. Commun., 48, 3287.

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

Thielemas, A. and Luc Massart, D., 1985, Chimia, 39, 2361.

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.

Tomasi, J. and Persico, M., 1994, Chem Rev, 94, 2027.

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

Wang B.-C., Liao H.-R., Yeh H.-C., Wu W.-C., Chen C.-T., 2005, Theoretical Investigation of Stokes Shift of 3,4-Diaryl-Substituted Maleimide Fluorophores, Journal of Luminescence, 113, 321–328.

KAYNAKLAR DİZİNİ(DEVAMI)

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

Wicke, E., 1966, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 5,106.

Wold, S. and Sjöström M., in B.R. Kowalski (ed.), 1977, *Chemometrics Theory and Practice*, ACS Symposium Series, No:52, American Chemical Society, Washington D.C., Chapter 7.

Xie, S., Natansohn, A. and Rochon P., 1993, Recent developments in aromatic azo polymers research, *Chem. Mater.* , 5, 403–411.

Yader, C. H., 1977, *J. Chem. Educ.* 54, 402.

Yazdanbakhsh, M. R. and Mohammadi, A., 2009, Synthesis, Substituent and Solvatochromic Properties of Some Disperse Azo Dyes Derived from N-Phenyl-2,2'-Iminodiethanol, *J. of Molecular Liquids* 148, 35–39.

Yesodha, S. K., Pillai, C.K.S. and Tsutsumi, N., 2004, *Prog. Polym. Sci.*, 29, 45.

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

Zalewski, R. I., 1990, Applications of PCA in Organic Chemistry, *Progr. Phys. Org. Chem.*, 18, 77.

Zalewski, R. I., Kokocin'ska, H. and Reichardt, C., 1989, *J. Phys. Org. Chem.*, 2, 232.

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

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler:

Soyadı: GÜLSEVEN SIDIR

Adı: Yadigar

Doğum Yeri ve Yılı: Afyonkarahisar, 1978

Medeni Hali: Evli

E – mail: yadigar.gulseven@gmail.com

Cep Telefonu: 0537 4081503

Yabancı Dili: İngilizce (ÜDS Puanı: 70.00)

Öğrenim Durumu:

- Fizik Lisans:** Dumlupınar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kütahya, 2002
- Fizik Yüksek Lisans:** Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2005.
- Tezsiz Yüksek Lisans:** Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa, 2005.
- Atom ve Molekül Fiziği Doktora:** Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006- 22.03.2010.

İlgi Alanları:

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

Tezler:

Yüksek Lisans Tezi: “Glow Deşarjın Optik Emisyon Spektroskopisinin Belirlenmesi” Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.

Doktora Tezi: “Bazı Azo Boyar Maddelerin Absorbsiyon Spektroskopisinin Deneysel ve Teorik İncelenmesi”, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Eskişehir, 2010.

Uluslar Arası Makaleleri:

- 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.

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 ¹³C 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., Açikkalp 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., Açikkalp 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 Portegeuse 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 Portegeuse 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 Portegeuse 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-Substutied-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.

11. Ekem N., Pat S., **Gülseven Y.**, Doğruer A., Musa C. “Glow Deşarjın Lineer ve Radyal Emisyon Spektroskopisinin Belirlenmesi”, Türk Fizik Derneği 22. Fizik Kongresi, p.337, 14-17 Eylül 2004, Bodrum-Türkiye.

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 konum: Araştırmacı

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

Katıldığı çalıştaylar ve kış okulu:

1. 10. Ulusal Optik, Elektro-optik ve Fotonik Çalıştayı, 17.10.2008, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye (Dinleyici olarak).

2. Biyomolekül Modelleme Teknikleri ve Uygulamaları Kış Okulu, 20-22.01.2010, Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul, Türkiye (Dinleyici olarak).