

**BAZI 1-SÜBSTİTÜEFENİL-3-(*p*-METOKSİKARBONİL)
FENİL-5-FENİLFORMAZANLARIN YAPISAL VE
SPEKTRAL ÖZELLİKLERİNİN DFT VE TD-DFT
YÖNTEMLERİYLE İNCELENMESİ**

**INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND SPECTRAL
PROPERTIES OF SOME 1-SUBSTITUTEDPHENYL-3-(*p*-
METHOXYCARBONYL)PHENYL-5-PHENYLFORMAZANS
USING DFT AND TD-DFT METHODS**

OĞUZ KARABULUT

PROF. DR. NESRİN TOKAY

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin Kimya Anabilim Dalı için
öngördüğü YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlamıştır.

2015

OĞUZ KARABULUT'un hazırladığı “**Bazı 1-Süstitüefenil-3-(p-metoksikarbonil)fenil-5-fenilformazanların Yapısal ve Spektral Özelliklerinin DFT ve TD-DFT Yöntemleriyle İncelenmesi**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Pervin ÜNAL CİVCİR

Başkan

.....

Prof. Dr. Nesrin TOKAY

Danışman

.....

Prof. Dr. Hülya ŞENÖZ

Üye

.....

Prof. Dr. Vildan GÜR SOY

Üye

.....

Doç Dr. Nurgül SEFEROĞLU

Üye

.....

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

01/07/2015

OĞUZ KARABULUT

ÖZET

BAZI 1-SÜBSTİTÜEFENİL-3-(*p*-METOKSİKARBONİL) FENİL-5-FENİLFORMAZANLARIN YAPISAL VE SPEKTRAL ÖZELLİKLERİNİN DFT VE TD-DFT YÖNTEMLERİYLE İNCELENMESİ

Oğuz KARABULUT

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nesrin TOKAY

Temmuz 2015, 65 Sayfa

Formazanlar, izomerleşme ve tautomerleşme özellikleri, kolayca yükseltgenme-indirgenme tepkimelerini vermeleri ve yapılarında konjuge π elektronları bulunduğu için boyar madde özellikleri göstermelerinden dolayı oldukça geniş kullanım alanına sahiptirler. Bu nedenlerden dolayı, formazanlar kimyagerlerin, biyologların ve diğer araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Formazanların antiviral, ateş düşürücü-ağrı kesici, antifertilite etkilerinin ve anti-verem, anti-mikrobik aktivitelerinin olması tıpta da kullanılmalarının nedenidir. Formazanların tümör hücrelerini boyama özelliği sebebiyle kemoterapide ve kanser tedavisinde kullanılabilecekleri düşünülmektedir. Ayrıca, formazan-metal kompleksleri koordinasyon sonucu renk değiştirmeleri nedeniyle boya ya da metal tanımlayıcı ajan olarak kullanılmaktadırlar. Ancak, formazanlar toksik maddelerdir. Bu özellikleri nedeni ile formazanların biyokimyasal, histolojik ve tıptaki uygulamaları

in vitro olarak yapılabilmektedir. Bu bileşiklerin *in vivo* olarak uygulanabilmesini sağlamak için araştırmalar devam etmektedir.

Bu çalışmanın amacı formazanların yapısal ve spektral özelliklerinin kuantum kimyasal hesaplarla incelenmesi, hesaplanan değerlerin deneysel değerlerle karşılaştırılması ile en uygun hesaplama yöntem(ler)inin saptanmasıdır.

Bu çalışmada daha önce sentezlenmiş bazı 1-süstitüefenil-3-(*p*-metoksikarbonil)fenil-5-fenilformazanların gaz fazında ve farklı çözücülerdeki temel hal geometrileri, IR spektrumları, UV-Görünür bölge spektrumları ve NMR spektrumları DFT ve TD-DFT yöntemleriyle incelenmiştir. Gaz fazında PBE1PBE/6-311G(2d,2p) özelti fazında ise PCM-PBE1PBE/6-311G(2d,2p)//PBE1PBE/6-311G(2d,2p) düzeyindeki hesaplamaların deneysel verilerle en uyumlu sonuçları verdiği saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Formazan, TD-DFT, UV-Görünür Bölge, IR, NMR, Spektroskopi

ABSTRACT

INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND SPECTRAL PROPERTIES OF SOME 1-SUBSTITUTEDPHENYL-3-(*p*- METHOXYCARBONYL) PHENYL-5-PHENYLFORMAZANS USING DFT AND TD-DFT METHODS

Oğuz KARABULUT

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Nesrin TOKAY

July 2015, 65 pages

Formazans have wide range of applications because of their isomerization and tautomerization properties, giving oxidation-reduction reactions easily and colorant properties due to the conjugated π electrons. Therefore, formazans draw attention of chemists, biologist and other researchers. Formazans are being used in medicine because of their anti-viral, anti-inflammatory, analgesic, anti-fertility effects and anti-tubercular, anti-microbial activities. It is expected that formazans may be useful for chemotherapy and in treatment of cancer, because they stain tumor cells. Metal-formazan complexes can be used as dyes and agent for the colorimetric determination of trace metals due to changing their colors as the result of coordination. However, formazans are toxic. So, the applications of formazans in biochemistry, histology and medicine can only be carried out *in vitro*. Researchs continue in order to do *in vivo* applications.

The aim of the study is to investigate structural and spectral properties of formazans by using quantum chemical calculations and to find the most appropriate calculation method(s) determining the best agreement between the experimental and calculated values.

In this study, the ground state geometries, IR, UV-Vis and NMR spectra of synthesized 1-substitutedphenyl-3-(*p*-methoxycarbonyl)phenyl-5-phenylformazans have been investigated by using DFT and TD-DFT. The best agreement between experimental and calculated data has obtained at PBE1PBE/6-311G(2d,2p) level of theory for gas phase and at PCM-PBE1PBE/6-311G(2d,2p)//PBE1PBE/6-311G(2d,2p) level of theory for solution phase.

Keywords: Formazan, TD-DFT, UV-Vis, IR, NMR, Spectroscopy

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın her bir aşamasında yanımda olan, desteğini, bilgisini ve yardımını esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Nesrin TOKAY'a,

Deneysel verileri sağlayarak, bilgisi ve yardımlarıyla yanımda olan Sayın Prof. Dr. Hülya ŞENÖZ'e,

Desteklerinden dolayı Sayın Y. Doç. Dr. Habibe TEZCAN'a,

Yardımlarından dolayı Sayın Doç. Dr. Nurgöl SEFEROğLU'na ve Sayın Dr. Ebru UğUR AKTAN'a,

Maddi ve manevi destekleriyle her zaman yanımda olan ve bu tezin var olmasını sağlayan sevgili aileme,

Manevi desteğiyle hep yanımda olan can dostum Cem OKTAY'a,

Son olarak, çalışmalarımda yardımına koşmaktan yorulmayan, yol arkadaşım Yasemin KEŐKEK'e sonsuz teőekkürlerimi ve minnettarlığımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER.....	vii
ÇİZELGELER.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
2. FORMAZANLARIN YAPISAL VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ.....	2
2.1. Formazanlar.....	2
2.2. Formazanların Moleküler Yapıları	3
2.3. Formazanların Spektroskopik Özellikleri.....	5
3. HESAPLAMALI KİMYA	6
3.1. Giriş.....	6
3.2. Moleküler Mekanik Yöntemleri.....	7
3.3. Elektronik Yapı Yöntemleri	8
3.3.1. Yarı-Deneysel Yöntemler	8
3.3.2. <i>Ab-initio</i> Yöntemler	10
3.3.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı.....	12
4. HESAPLAMA YÖNTEMİ.....	17
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	19
5.1. Geometriler	20
5.2. IR Spektrumları	27
5.3. UV Spektrumları.....	30
5.4. NMR Spektrumları	34
EKLER.....	45
ÖZGEÇMİŞ	65

ŞEKİLLER

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Aromatik formazanların genel gösterilişi	3
Şekil 2.2. Formazanlardaki moleküler şelatlaşma ve tautomeri.....	4
Şekil 2.3. Formazanların olası konformasyonları	4
Şekil 5.1. İncelenen 1-süstitüfenil-3-(<i>p</i> -metoksikarbonil)fenil-5-fenilformazanların yapıları ve adlandırılmaları	19
Şekil 5.2. 2 bileşiğinin O=C–C4"–C3" dihedral açısına göre yapılan konformasyon analizi	21
Şekil 5.3. 1 ve 2 bileşiklerinin hesaplanan ve deneysel IR spektrumları.....	28
Şekil 5.4. 1 ve 2 bileşiklerinin hesaplanan ve deneysel UV spektrumları (Çözücü: Metanol)	31
Şekil 5.5. İncelenen formazanların (a) metanol, (b) benzen ve (c) kloroform çözücülerinde hesaplanan ve deneysel λ_{eb} değerleri	33
Şekil 5.6. İncelenen formazanların HOMO (sol) ve LUMO (sağ) diyagramları	34
Şekil 5.7. 1 ve 2 bileşiklerinin hesaplanan ve deneysel NMR spektrumları	35
EK-6. İncelenen bileşiklerin hesaplanan ve deneysel IR spektrumları.....	51
EK-10. İncelenen bileşiklerin hesaplanan ve deneysel NMR spektrumları.....	62

ÇİZELGELER

Sayfa

Çizelge 5.1. DFT ve <i>ab-initio</i> ile hesaplanan TPF'nin metanol çözeltilisindeki λ_{eb} (nm) değerleri.....	19
Çizelge 5.2. İncelenen formazanların en kararlı yapılarının toplam enerjileri (Hartree).....	23
Çizelge 5.3. İncelenen bileşiklerin olası izomerlerinin ve tautomerlerinin bağıl enerjileri (kJ/mol).....	23
Çizelge 5.4. İncelenen bileşiklerde hesaplanan bazı bağ uzunlukları (Å)	26
Çizelge 5.5. İncelenen bileşiklerde hesaplanan bazı dihedral açılar (°)	26
Çizelge 5.6. Hesaplanan ve deneysel titreşim frekansı değerleri (cm ⁻¹)	29
Çizelge 5.7. İncelenen bileşiklerin hesaplanan ve deneysel λ_{eb} değerleri (nm).....	30
Çizelge 5.8. Hesaplanan ve deneysel ¹ H-NMR kayma değerleri (ppm).....	36
Çizelge 5.9. Hesaplanan ve deneysel ¹³ C-NMR kayma değerleri (ppm).....	37
EK-1. İncelenen bileşiklerin olası izomerlerinin ve tautomerlerinin toplam enerjileri (Hartree)	45
EK-2. İncelenen bileşiklerin olası izomerlerinin ve tautomerlerinin bazı bağ uzunlukları (Å)	46
EK-3. İncelenen formazanların olası izomerlerinin ve tautomerlerinin bağ açıları (°)	47
EK-4. İncelenen bileşiklerin olası izomerlerinin ve tautomerlerinin bazı dihedral açıları(°).....	48
EK-5. İncelenen bileşiklerin olası izomerlerinin ve tautomerlerinin hesaplanan ve deneysel titreşim frekansları (cm ⁻¹)	49
EK-7. İncelenen bileşiklerin olası izomerlerinin ve tautomerlerinin metanol, benzen ve kloroform çözücülerinde hesaplanan ve deneysel UV-görünür bölge absorpsiyon değerleri (nm)	55
EK-8. İncelenen bileşiklerin olası izomerlerinin ve tautomerlerinin ¹ H-NMR kayma değerleri (ppm)	58
EK-9. İncelenen bileşiklerin olası izomerlerinin ve tautomerlerinin ¹³ C-NMR kayma değerleri (ppm).....	60

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

ν	Titreşim Frekansı
λ_{eb}	En Büyük UV-Görünür Bölge Absorpsiyon Piki
δ	Nükleer Manyetik Rezonans Spektrumundaki Kimyasal Kayma

Kısaltmalar

$^{13}\text{C-NMR}$	Karbon-13 Nükleer Manyetik Rezonans
$^1\text{H-NMR}$	Proton Nükleer Manyetik Rezonans
AM1	Austin Model 1
CC	Çiftleşmiş Küme (Coupled Cluster)
CDCl_3	Döterokloroform
CI	Konfigürasyon Etkileşimi (Configuration Interaction)
B3LYP	Becke'nin Üç Parametrelili Değişim Fonksiyonu (B3) İle Lee–Yang–Parr Korelasyon Fonksiyoneli (LYP)
DFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (Density Functional Theory)
ECP	Etkin Çekirdek Potansiyeli (Effective Core Potential)
GIAO	Ölçeksiz Atomik Orbital (Gauge-Independent Atomic Orbital)
GTO	Gaussian Tipi Orbital
HF	Hartree-Fock
HK	Hohenberg-Kohn
HOMO	En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali (Highest Occupied Molecular Orbital)
KS	Kohn-Sham
LSDA	Yerel Spin-Yoğunluğu Yaklaşımı (The Local Spin-Density Approximation)
LUMO	En Düşük Enerjili Boş Molekül Orbitali (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
MBPT	Çok Tanecikli Sistem İçin Pertürbasyon Kuramı (Many-Body Perturbation Theory)

MINDO/3	Diferansiyel Örtüşmede Düzeltilmiş Orta Düzey İhmal/3 (Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap)
MM	Moleküler Mekanik (Molecular Mechanics)
MP	Møller-Plesset
MP2	İkinci Derece Møller-Plesset (Second Order Møller-Plesset)
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
PBE1PBE	Perdew, Burke ile Ernzerhof Fonksiyoneli
PCM	Polarlanabilir Model (Polarizable Continuum Model)
PM3	Parametrize Edilmiş Model No 3 (Parameterized Model Number 3)
PM5	Parametrize Edilmiş Model No 5 (Parameterized Model Number 5)
STO	Slater Tipi Orbital
TD-DFT	Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (Time Dependent-Density Functional Theory)
TMS	Tetrametilsilan
TPF	1,3,5-Trifenilformazan

1. GİRİŞ

İlk sentezinin yaklaşık bir buçuk yüzyıl önce yapılmasına karşın formazanlar günümüzde de kimyagerlerin, biyologların ve diğer araştırmacıların ilgisini çekmeye devam etmektedir. Çünkü bu bileşikler hareketli π elektronları bulundurlar, kolayca yükseltgenme-indirgenme tepkimeleri verirler, izomerleşme ve tautomerleşme özellikleri ve asitlik-bazlık özellikleri gösterirler. Formazanlar boyar madde, yükseltgenme-indirgenme işlemlerinde biyokimyasal işaretleyici, analitik tepken, fotokromik madde, termokromik madde ve heterosiklik bileşiklerin sentezinde tepken olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Formazanlar yükseltgendiğinde tetrazolyum tuzları oluşur. Renksiz olan tetrazolyum tuzları indirgendiğinde tekrar renkli formazanlara dönüşür. Canlı hücrelere uygulanan tetrazolyum tuzlarının formazanlara indirgenme özelliği, anti-kanser ilaçlarının seçiminde ve etkilerinin belirlenmesinde [1], formazan-tetrazolyum sistemlerinin canlılığın test ayırıcı olmasında, tümör hücrelerinin aktivitelerinin saptanmasında [2,3] kullanılmalarının nedenidir.

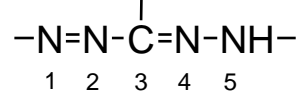
Bilindiği gibi boyar maddelerin renklerini belirleyen önemli etkenlerden biri yapılarındaki süstitüentlerdir. Süstitüent etkisi, UV-Görünür bölge spektrumlarında en büyük dalga boyundaki (λ_{eb}) kaymalarla izlenebilir. Bu nedenle, boyar maddelerin kimyasal yapıları ile renkleri arasındaki ilişki, araştırmacıların ilgi duyduğu bir konu olmuştur.

Hesaplmalı kimya, pek çok alanda olduğu gibi boyar maddelerin yapılarının ve spektrumlarının öngörülmesinde kullanılmaktadır. Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (DFT), çok tanecikli sistemlerin elektronik yapılarının incelenmesinde kullanılan bir yöntemdir [4-6]. Uyarılmış haldeki moleküllerin incelenmesinde kullanılan Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (TD-DFT) [7,8], büyük organik moleküllerin uyarılmış halleri ile organik boyaların kromorfik özelliklerinin incelenmesinde de kullanılmaktadır [9-11]. Formazanlar konusunda hesaplmalı kimya ile yapılan çalışmaların sayısı oldukça azdır [12,13]. Bu çalışmada daha önce sentezlenmiş bazı 1-süstitüefenil-3-(*p*-metoksikarbonil)fenil-5-fenilformazanların [14] yapısal ve spektral özellikleri DFT ve TD-DFT yöntemleriyle incelenmiştir.

2. FORMAZANLARIN YAPISAL VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ

2.1. Formazanlar

Formazanlar yapılarında karakteristik azohidrazon grubu bulunduran bileşiklerdir:



Azot atomlarına bağlı olan süstitüe gruplar genellikle aromattır. 3. Karbon atomunda (hidrojen, alifatik, aromatik, hetero-atomik, halojen vb.) çeşitli süstitüentler bulunabilir.

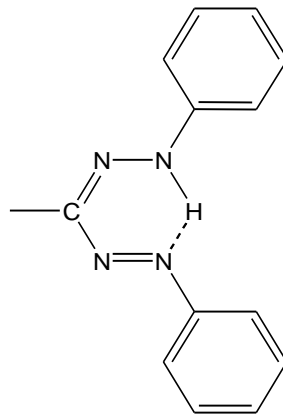
1892 yılında von Pechmann ve Runge ilk olarak aromatik formazanları (1,5-difenil ve 1,3,5-trifenil türevleri) tanımlamış [15,16] ve formazil olarak adlandırmışlardır. Bu bileşikler 1933 yılında Beilstein tarafından formazan olarak adlandırılmıştır. Ancak, formazanların yükseltgenme ürünü olan tetrazolyum tuzlarının biyokimyada ve histolojide yükseltgenme-indirgenme işlemlerinde indikatör olarak 1940'lı yıllarda Kuhn ve Jerchel [17,18] tarafından ilk olarak uygulanmasından sonra formazanların ve tetrazolyum tuzlarının kimyası gelişmeye başlamıştır. Formazanların boyar maddeler [19,20], kompleks oluşum tepkimelerinde tepken [21,22] ve analitik tepken olarak [23,24] kullanılması formazan kimyasının gelişmesinde önemli rol oynamıştır. Formazanların antiviral, ateş düşürücü-ağrı kesici, antifertilite etkilerinin ve anti-verem, anti-mikrobik aktivitelerinin olduğu bilinmektedir [25,26]. Ayrıca, formazanların tümör hücrelerini boyama özelliğinin biyokimyasal kullanımından dolayı, kemoterapide ve kanser tedavisinde yararlı olacağı düşünülerek araştırılmaktadır [27,28]. Formazanların metal kompleksleri, tetrazo-koordinasyon verdiği bilinen metal şelatı sınıfını oluşturması ve kararlı yoğun renklerinin olması nedeniyle ilgi çekmektedir. Metal bağlı formazanlar koordinasyon sonucu renk değiştirmeleri nedeniyle boya ya da metal tanımlayıcı ajan olarak kullanılmaktadır [29-33]. Ayrıca, formazanların metal kompleksleri tekstil sektöründe boyar madde olarak kullanılmaktadır [34]. Ancak, formazanlar toksik maddelerdir. Bu nedenle formazanların biyokimyasal ve histolojik uygulamaları *in vitro* olarak yapılmaktadır. Bileşiklerin *in vivo* uygulanabilmeleri için formazanların kimyası konusundaki araştırmalar devam etmektedir.

2.2. Formazanların Moleküler Yapıları

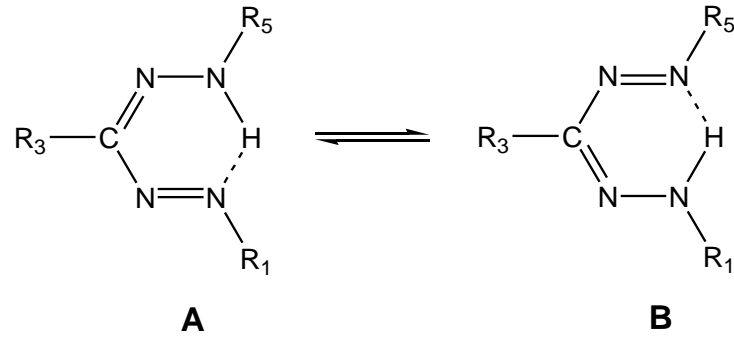
Formazanların kimyasının von Pechmann [15] ve Bamberger ile Wheelwright'ın [35] birbirlerinden bağımsız olarak bu grup bileşiklerin ilk örneklerini sentezlemeleriyle 1892 yılında başladığı kabul edilir. Oysa, bir formazanın sentezi ile ilgili en eski makale 1875 yılında Friese [36] tarafından yayınlanmıştır. Bu yanlış değerlendirmenin nedeni, Friese'in benzendiazonyum nitratın, nitrometan ile tepkimesinin ürününü fenilazometan olarak isimlendirmesidir. Von Pechmann [15] ve Bamberger [35], aromatik formazanların yapısını çözmüşlerdir (Şekil 2.1).

Formazanlardaki tautomerizmi ilk olarak Wedekind tanımlamıştır [37] ve Lapworth incelemiştir [38]. 1941 yılında Hunter ve Roberts formazanların şelatlaşmış hidrojen köprülü rezonans hibritler olduğunu belirttiler [39]. Kuhn ve Jerchel aynı dönemde formazanların mezomerik karakterini incelemiştir [17,18]. Formazan bileşiği iki mezomerik formun rezonans hibriti olarak görülmektedir (Şekil 2.2).

Formazanların ana iskeletini oluşturan azohidrazon grubuna bağlanan sübstituentlerin N=N bağına göre konumlarının *cis/trans*, C=N bağına göre konumlarının *syn/anti* ve C-N bağına göre konumlarının *s-cis/s-trans* olarak adlandırıldığı sekiz olası yapı Şekil 2.3'te görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi formazanlar doğrusal, yarı katlanmış ve tam katlanmış olarak üç farklı geometrik düzende bulunabilirler.

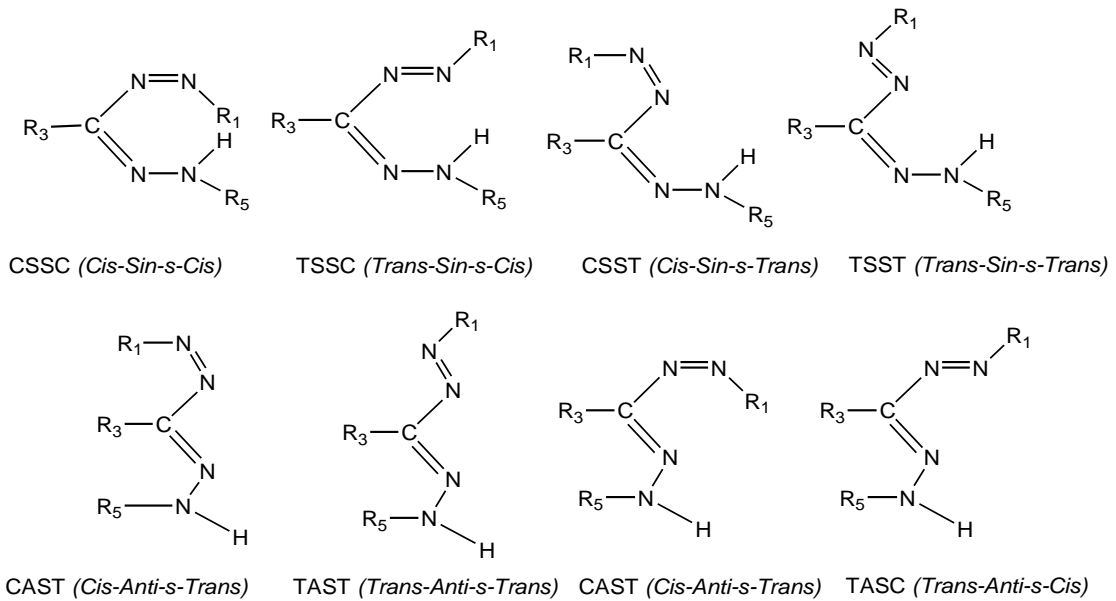


Şekil 2.1. Aromatik formazanların genel gösterilişi



Şekil 2.2. Formazanlardaki moleküler şelatlaşma ve tautomeri

Şekil 2.3'den görüldüğü üzere N—H konumundan dolayı *cis-anti* ve *trans-anti* yapılar şelat yapısı göstermezken, *trans-sin* yapılar hidrojen bağı içeren şelat yapısı görülmektedir. Sterik sebeplerden ötürü *cis-sin* yapılarının şelat yapısını göstermesi oldukça zordur. Şelat için en uygun yapı *trans-sin-s-cis* (TSSC)'dir. Küçük sübstitüentlerin bulunduğu formazanların konformasyonları arasında doğrusal geometride *trans-anti-s-trans* (TAST), yarı katlanmış geometride *trans-sin-s-trans* (TSST), tam katlanmış geometride ise TSSC en kararlı yapı olarak belirlenmiştir [11,40-42]. Formazanlar, *sin-s-trans* ya da *sin-s-cis* konfigürasyonlarında kırmızı ve *anti-s-trans* konfigürasyonlarında ise sarı renkli katı olarak kristallenir. Hausser ve arkadaşları [43], bazı formazanların gün ışığına maruz kaldıklarında kırmızı formdan sarı forma geçtiğini ve karanlıkta kırmızı forma geçebildiğini gösterdiler.



Şekil 2.3. Formazanların olası konformasyonları

2.3. Formazanların Spektroskopik Özellikleri

IR spektrumlarında, C=N gerilme bandı 1500-1510 cm^{-1} aralığında gözlenirse formazanolarda şelat yapısı vardır, 1551-1565 cm^{-1} aralığında gözlenirse formazanolarda şelat yapısı yoktur [44,45]. C=N gerilme bandı 1520–1530 cm^{-1} aralığında ise şelat ve şelat olmayan yapılar dengededir [46]. Ayrıca, N–H absorpsiyon bandının düşük frekanslarda, 3011-3090 cm^{-1} aralığında gözlenmesi de şelat yapısının varlığından dolayıdır. Formazanların karakterizasyonu, N–H bandının düşük frekanslarda görülmesi ile yapılır.

Şelat yapısında π -elektronlarının delokalize olduğu altılı konjuge sistem bulunmaktadır. Bu sebeple çift bağ karakteri azalmaktadır. Bu nedenle C=N, N=N, ve N-H gerilme bantları daha düşük frekanslarda gözlenmektedir.

Formazanlar yapılarında bulunan azohidrazon grubundaki π -elektronlarının π – π^* geçişi nedeniyle renkli bileşiklerdir. Formazanların renkli olması ve süstitüente göre λ_{eb} değerlerinin değişmesinden dolayı UV çalışmaları önemlidir.

Formazan iskeletinin karakteristiği olan λ_{eb1} geniş bir piktir ve 410–500 nm aralığında gözlenir. Ancak, bu pik formazanın yapısına bağlı olarak 550–600 nm'ye kayabilir. Bu pikler formazan iskeletindeki π – π^* ve n – π^* elektronik geçişleri nedeniyle ortaya çıkar. 300–350 nm aralığında gözlenen λ_{eb2} pikleri keskindir ve formazanolardaki –N=N– grubundaki elektronik geçişe karşı gelir. λ_{eb3} pikleri 270–300 nm aralığında gözlenir. Bu pik formazanolarda bulunan –C=N– ile –N=N– grubundaki n – π^* elektronik geçişine karşı gelir [47].

Formazan iskeletinin karakteristiği olan λ_{eb1} , süstitüente göre kayma gösterir. Formazanolarda elektron veren süstitüentin bulunması λ_{eb1} pikinin kırmızı dalga boyuna (batokromik etki) elektron çeken süstitüentin bulunması ise λ_{eb1} pikinin mavi dalga boyuna (hipsokromik etki) kaymasına neden olur.

Formazanların $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki N–H piki ve aromatik halka protonlarının pikleri yapının tanımlanmasında belirleyicidir. Düşük manyetik alanda N–H piki molekül içi hidrojen bağı olduğunu gösterirken, bu sinyalin daha yüksek bölgeye kayması hidrojen bağına zayıfladığını gösterir [48]. Bilindiği gibi, $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu ile aromatik karbonlara ait piklerin yanı sıra azohidrazon grubundaki karbona (N–C=N) ait pik de yapının tanımlanmasında kullanılır.

3. HESAPLAMALI KİMYA

3.1. Giriş

Hesaplamalı kimya, kimyasal yapıları ve tepkimeleri temel fizik yasalarından elde edilen bir dizi yöntemle sayısal olarak araştırır. Hesaplamalı kimya, kimyacılar için bileşikler ve tepkimeleri bilgisayar yardımı ile hesaplamalar yaparak araştırma olanağı sağlar. O nedenle, hesaplamalı kimyanın birçok farklı uygulama alanı vardır. Bunlardan biri, bir bileşiğin laboratuvar ortamında sentezlenmesinden önce modellenmesidir. Modelleme için yalnız kararlı molekülleri inceleyen yöntemler değil kısa ömürlü kararsız ara ürünleri ya da aktifleşmiş kompleksleri inceleyen yöntemler de bulunmaktadır. Hesaplamalı kimyanın yararı, aylar süren ve bu sırada zehirli ya da zararlı atık oluşturan "laboratuvar ortamında bir molekülün sentezlenmesi" işleminin yerine bu molekülün bilgisayarda incelenmesinin çok daha kısa sürmesidir. İkinci yararı, deneysel yöntemlerle gözlenmesi mümkün olmayan molekül ve tepkime özellikleri konusunda bilgi sağlamasıdır. Örneğin incelenen yapıdaki kimyasal bağlar konusunda deneysel olarak herhangi bir bilgi edinilemezken hesaplamalı kimya yöntemlerini kullanarak ayrıntılı bilgi elde etmek mümkündür. Fakat hesaplamalı kimya yöntemlerinin eksik yönleri de vardır. Yapılacak çalışmada incelenecek özelliklere göre kullanılacak hesaplama yönteminin ve fonksiyonel/temel set kombinasyonunun seçimi önemlidir. Uygun olmayan bir hesaplama yöntemi seçildiğinde elde edilecek olan değerler sadece rakamlardan ibaret olacaktır.

Hesaplamalı kimya ile gerçekleştirilebilen hesaplamalar şunlardır:

- *Geometri optimizasyonu*: Başlangıçta tanımlanmış olan yapının en düşük enerjili konformasyonunun bulunması.
- *Moleküler enerji*: Belli bir moleküler yapının (ya da aktifleşmiş kompleksin) enerjisinin hesaplanması.
- *Titreşim frekansları*: Bir molekülün titreşim frekanslarının hesaplanması.
- *Moleküllerin fiziksel özellikleri*: Moleküllerin tek tek ya da bilinen bir ortamda diğer moleküllerle etkileşmesi sonucu sahip oldukları özelliklerin hesaplanması.

- *IR, UV ve NMR spektrumları*: Frekans hesapları kullanılarak diğer bazı özelliklerin öngörülmesi. Geometri optimizasyonu yapılmış bir yapının UV ve NMR spektrumlarının hesaplanması.
- *Bir enzimin substratla etkileşmesi*: Bir molekülün, bir enzimin etkin olan kısmına uygun olup olmadığının belirlenmesi.

Hesaplamalı kimyada yukarıdaki sorunların çözümüne yönelik iki alan bulunmaktadır:

- Moleküler mekanik
- Elektronik yapı kuramı.

Bu iki alana ek olarak Moleküler Dinamik ve Monte Carlo simülasyonları da hesaplamalı kimyada uygulanan yöntemlerdir.

3.2. Moleküler Mekanik Yöntemleri

Moleküler mekanik yöntemi klasik fizik kanunlarını kullanarak moleküllerin yapılarını ve özelliklerini inceler. Bu yöntem ile incelenen molekülün toplam potansiyel enerjisini minimum yapan molekül yapısı bulunur. Moleküler mekanik hesaplamalarda elektronlar dikkate alınmaz. Bu yöntemlerle 10^4 kadar atom içeren oldukça büyük organik ve organometalik bileşiklerin temel hal hesaplamaları yapılabilir.

Moleküler mekanik, kuantum mekaniğe bir yöntem değildir. Yani bu yöntemlerde herhangi bir dalga fonksiyonu ya da Hamilton operatörü kullanılmaz. Çünkü bu yöntem moleküler sistemdeki elektronlarla ilgilenmez. Bunun yerine çekirdekler arasındaki etkileşimleri göz önüne alır. Bir moleküler sistemde molekül, yaylarla (kimyasal bağlarla) birbirine bağlanmış kütlelerden (atomlardan) oluşan ve birbirleriyle harmonik kuvvetlerle etkileşen kütleler topluluğu olarak alınır. Atomların büyüklükleri ile “yumuşaklıkları” farklıdır ve bağların da uzunlukları ile “sertlikleri” farklıdır.

Moleküler mekanik yöntemlerin temeli, moleküllerin farklı bileşiklerdeki yapıları aynı olan birimlerden (yapısal birimler-fonksiyonel gruplar) oluştuğunun gözlenmesidir. Moleküler elektronik enerji atomlar arasındaki karşılıklı itme, çekme, gerilme, bükülme ve burulma gibi etkileşmelere karşı gelen potansiyel

enerjilerin toplamıdır. Enerji çeşitli moleküler geometriler için hesaplanır ve sistem için en düşük enerjili konformasyon seçilir.

Moleküler mekanik yöntemler, “Kuvvet Alanı Yöntemleri” olarak da isimlendirilir.

Kimyasal bağların kırıldığı kimyasal tepkimeleri incelemek için moleküler mekanik uygun bir yöntem değildir. Bu durumlar için daha çok kuantum mekaniksel ve moleküler mekanik yöntemlerin kombinasyonları ile oluşturulan birkaç versiyon (QM/MM) geliştirilmiştir. Enzim-katalizlenmiş bir tepkimenin bir QM/MM yöntemiyle incelenmesinde, genellikle substrat ile enzimin etkin kısmı için kuantum-mekaniksel yöntem ve enzimin geri kalan kısımları için ise moleküler mekanik yöntem kullanılır. Bilgisayar programlarının pek çoğunda (örneğin HyperChem, Quanta, Sybyl, Alchemy ve Gaussian paket programlarında) değişik moleküler mekanik yöntemler bulunur. Bu yöntemlerden MM2 küçük ve orta büyüklükteki organik moleküller için; MM3 organik bileşikler, polipeptidler ve proteinler için; MMFF94 küçük organik moleküller, proteinler ve nükleik asitler için ve AMBER ve CHARMM polipeptidler, proteinler ve nükleik asitler için kullanılır.

3.3. Elektronik Yapı Yöntemleri

Elektronik yapı yöntemleri ile yapılan hesaplamaların temeli, kuantum mekanik yasalardır. Kuantum mekaniğine göre, bir molekülün enerjisi ve buna bağlı diğer özellikleri Schrödinger eşitliğinin çözümü ile elde edilebilir. Ancak, en küçük bir molekül için bile Schrödinger eşitliğinin tam çözümü hesaplama yönünden mümkün değildir. Schrödinger eşitliğinin çözümü için çeşitli matematiksel yaklaşım yöntemleri kullanılır. Elektronik yapı yöntemleri bu yaklaşım yöntemleri ile karakterize edilir. Bu nedenle, elektronik yapı yöntemleri üç ana grupta toplanır:

- Yarı-deneysel yöntemler
- *Ab-initio* yöntemler
- Yoğunluk fonksiyoneli kuramı

3.3.1. Yarı-Deneysel Yöntemler

Yarı-denel bir hesaplamada Hartree-Fock (HF) hesaplamasında olduğu gibi bir Hamilton operatörü ile bir dalga fonksiyonu kullanılır. Ancak, yarı-denel bir

yöntemde kullanılan Hamilton operatörü gerçek Hamilton operatöründen daha basittir (genellikle iç kabuklardaki elektronlar göz önüne alınmaz). Ayrıca, hesaplamayı kolaylaştırmak için bazı integraller ihmal edilir. İntegrallerin ihmal edilmesiyle ortaya çıkacak olan hataları düzeltmek için yöntem parametrize edilir. Yani, ihmal edilen integrallerin değerini belirlemek için deneysel verilerden türetilmiş parametreler kullanılır. Yarı-deneysel yöntemlerin her biri kendi parametre setiyle karakterize edilir, örneğin AM1, MINDO/3, PM3 ve PM5 vb... Bu yöntemler MOPAC, AMPAC, HyperChem ve Gaussian gibi programlarda bulunur.

Yarı-deneysel yöntemler, moleküler mekanik yöntemlerin üstünlüklerini ve eksikliklerini paylaşır: Her iki yöntem deneysel sonuçları bilinen sistemler için çok iyidir, ancak tam olarak bilinmeyen bileşik türleri için öngörülebilir bulunamazlar. Yarı-deneysel yöntemlerin deneysel verilere bağımlılığı moleküler mekanik yöntemlerinki kadar fazla değildir. Yarı-deneysel el yöntemlerin moleküler mekanik yöntemlere göre en önemli üstünlüğü, kimyasal bağların kırıldığı ve oluştuğu tepkimeleri açıklama özelliğidir.

Yarı-deneysel hesaplamalar *ab-initio* hesaplamalarına göre çok daha hızlıdır ve bilgisayar belleğinde daha az yer tutar. Ancak, yarı-deneysel hesaplamaların sonuçlarında hata oranı yüksektir ve çok az özellik için önerilen değerlere güvenilebilir. Eğer incelenen molekül, yarı-deneysel yöntemin parametrisasyonunda kullanılan verilerdeki moleküllere benziyorsa hesaplama sonuçları çok iyidir. Buna karşılık, eğer molekül parametre setindeki moleküllerden çok farklı ise sonuçlar oldukça kötüdür.

Yarı-deneysel yöntemler, farklı şekilde parametrize edilir. Parametrisasyon için genellikle geometri ve enerji (genellikle oluşum ısı) değerleri kullanılır. Bazı araştırmalar için dipol momentleri, tepkime ısıları ve iyonlaşma potansiyelleri parametre setine eklenir.

Yarı-deneysel yöntemler, moleküler geometrilerin ve enerjilerinin öngörülmesinde oldukça iyi sonuçlar verir. Ayrıca, titreşim modlarının ve geçiş yapılarının öngörülmesinde de kullanılabilir. Ancak, sonuçların güvenilirliği *ab-initio* yöntemlerinin sonuçlarından daha azdır. Yarı-deneysel yöntemlerle yapılan hesaplamaların van der Waals ve moleküller arası dispersiyon kuvvetleri için

verdiği sonuçlar çok iyi değildir. Bunun nedeni, bu yöntemlerdeki difüzyon temel setlerin eksikliğidir.

Yarı-deneysel yöntemler, başlangıçta konjuge organik moleküller için geliştirilmiştir. Daha sonra tüm organik molekülleri kapsayacak şekilde genişletilmiştir. Yarı-deneysel yöntemlerin aynı zamanda anorganik kimyada da kullanılabilmesi için bu yöntemler özel olarak düzenlenmiştir.

3.3.2. *Ab-initio* Yöntemler

Ab-initio terimi Latince'dir ve "başlangıçtan itibaren" anlamına gelir. Bu isim deneysel veri kullanmadan kuramsal prensiplerden doğrudan türetilen yöntemlere verilir. *Ab-initio* yöntemleri de çeşitli yaklaşımlar içerir. Bu yaklaşımlar, genellikle matematiksel yaklaşımlardır. Örneğin, karmaşık bir fonksiyonun daha basit fonksiyona indirgenmesi ya da diferansiyel eşitliğe yaklaşık bir çözümün bulunması gibi.

Ab-initio hesaplamalarının en yaygın olanı HF hesaplamalarıdır. Bu yöntemin kullandığı temel yaklaşımlardan biri merkezi alan yaklaşımıdır. Bu modelde oldukça karmaşık olan elektron-elektron etkileşmeleri için ortalama bir yol türetilmiştir. Bu yöntemde çok elektronlu bir sistem daha basit olan tek elektronlu birçok sisteme ayrılır. Her elektronun, çekirdeklerin oluşturduğu elektrostatik alanda ve diğer elektronların oluşturduğu ortalama alanda hareket ettiği göz önüne alınır. Bu yaklaşım sebebiyle HF hesaplamalarında moleküler enerjiler her zaman molekülün kendi enerjisinden fazla bulunur. Tek elektronlu her bir sistem için yapılan hesaplama tek elektronun "orbital" olarak isimlendirilen dalga fonksiyonunu ve "orbital enerjisi" olarak isimlendirilen enerjisini verir. Orbital, bir elektronun diğer bütün elektronların oluşturduğu net alandaki davranışını tanımlar.

HF hesaplamalarında bir diğer yaklaşım, dalga fonksiyonunun, yalnız tek-elektronlu sistemler için tam olarak bilinen bazı matematiksel fonksiyonlarla tanımlanması gerektiği gerçeğine dayanır. Genelde, spin orbitallerini ifade etmek için temel fonksiyonlar olarak isimlendirilen atomik orbitallerin tam bir seti kullanılmalıdır. Sonsuz sayıda temel fonksiyonun kullanılması ile varyasyon bağıntısından HF enerjisi elde edilir. Bu enerji "Hartree-Fock limiti" olarak isimlendirilir. Sonsuz sayıda fonksiyonun kullanılması mümkün olmadığından

kullanılan temel fonksiyon sayısı her zaman sınırlıdır. Bu yaklaşım sebebiyle hesaplanan enerjiler Hartree-Fock limitini aşar.

HF yönteminde kullanılan bu fonksiyonlar temel fonksiyonlar olarak isimlendirilen iki tip atomik orbitalin (yani Slater tipi (STO) ve Gaussian tipi (GTO) orbitallerin) doğrusal kombinasyonudur. Ancak, hesaplamada belli bir kesinliği elde etmede GTOlar, STOlara göre daha iyidir. Hesaplamanın etkinliği göz önüne alındığında, elektronik yapı hesaplamalarında GTOlar tercih edilir. Hesaplama yapılacak temel fonksiyonların belirlenmesinde en önemli faktör alınacak temel fonksiyonların sayısıdır. Fonksiyonlar için mümkün olan en küçük sayı “en küçük temel set” olarak isimlendirilir. Bir atomdaki bütün elektronları kapsayacak şekilde yeterli sayıda fonksiyon kullanılır. Her değerlik orbitali için temel fonksiyonu iki (ya da daha çok) farklı büyüklüğe sahip olan temel setler “ayrılmış değerlik temel setleri”dir. “Çift zeta” temel setler, bütün moleküler orbitalleri her atomik orbital için iki farklı büyüklükteki fonksiyonun doğrusal kombinasyonundan oluştururlar. Benzer şekilde, “üç ayrılmış değerlik temel setleri” her orbital türü için üç farklı büyüklükteki fonksiyonu kullanır. Ayrılmış değerlik temel setleri orbitallerin büyüklüğünü değiştirmeyi sağlar, ancak şeklini değiştirmez. “Polarize temel setler” her atomun tanımlamasında temel hali için gerekenden daha fazla orbitalin eklenmesi ile oluşturulur ve orbitallerin şeklini değiştirir. s- ve p-tipi fonksiyonların büyük boyutlu biçimleri olan yaygın fonksiyonlar uzayda daha geniş bölgeyi kapsarlar. Yaygın fonksiyonlarla kullanılan temel setler elektronları çekirdekten oldukça uzakta olan sistemler için önemlidir. “Yüksek açısız momentumlu temel setler” her atom için üçlü zeta temel sete çoklu polarize fonksiyonları ekler. Ancak, HF hesaplamaları için bu setlere gerek duyulmaz. Periyodik tablonun üçüncü satırının üstündeki atomlar için kullanılan temel setler olan “üçüncü periyodun üstündeki atomlar için temel setler” oldukça farklıdır.

Bir HF hesaplaması orbital için bir fonksiyonun öngörülmesiyle başlar. Bu fonksiyon kullanılarak bir enerji ve yeni bir fonksiyon elde edilir. Bu şekilde elde edilen fonksiyon başlangıç adımında alınan fonksiyon ile karşılaştırılır. İkisi arasındaki fark istenen duyarlılıkta değilse elde edilmiş olan fonksiyon yeni bir enerji ve yeni bir fonksiyon elde etmek için kullanılır. Bu işlem sonucunda elde edilen enerji ve fonksiyon bir önceki adımda elde edilenlerle karşılaştırılır. Aralarındaki farklar istenen duyarlılıkta oluncaya kadar işleme devam edilir. Ard arda tekrarlanan

bu işlem “öz uyumlu alan işlemi (SCF)”dir. İşlemin sonunda elde edilen enerji bir minimumdur ve ayrıca bir dizi orbital elde edilir. Bu orbitaller elektronlarla doldurulmuş “dolu” ve “boş” orbitallerdir. Orbitallerin toplam sayısı kullanılan temel fonksiyonların sayısına eşittir.

HF kuramı moleküler bir sistemdeki elektronların hareketleri özellikle ters spinli elektronlar arasında ortaya çıkan ilişki için yetersizdir. Bu durumu düzeltmeye yönelik SCF’ten sonra uygulanan yöntem “elektron uyumu” yöntemi olarak bilinir. Elektron uyumunu hesaplamak için üç temel yöntem vardır: “Konfigürasyon etkileşimi (CI)”, “Çok tanecikli sistem için pertürbasyon kuramı (MBPT)” ve “Çiftleşmiş küme (CC)”. CI yöntemi bunlardan en eskisidir ve anlaması en kolay olanıdır. Bu yöntem, HF kuramının kabul ettiği gibi tam dalga fonksiyonunu tek bir determinant olarak ifade etmez, HF determinantındaki bir ya da daha çok dolu orbital boş bir orbitalle yer değiştirerek diğer determinantların oluşturulmasıyla ilerler. Sonuçta enerjinin minimizasyonu ile dalga fonksiyonu bulunur.

HF hesaplamalarının yetersizliği nedeniyle kuantum kimyacıları elektron uyumunu da içeren diğer yöntemleri geliştirdiler. Bunlardan biri Møller-Plesset pertürbasyon kuramıdır (MP). MP pertürbasyon kuramına göre, elektronik Hamilton operatörü pertürbe olmamış Hamilton operatörü ile pertürbasyonun toplamına eşittir. Pertürbe olmamış Hamilton operatörü moleküldeki elektronlar için HF operatörlerinin toplamı olarak alınır. Pertürbe olmamış Hamilton operatörü için yapılan bu seçim sonucunda bulunan dalga fonksiyonu HF dalga fonksiyonu ve enerji de HF enerjisidir. HF enerjisini daha da iyileştirmek için, daha yüksek dereceden enerji düzeltmeleri yapılır. MP hesaplamaları, yapılan en yüksek dereceden düzeltmeye göre MP2, MP3, MP4 olarak adlandırılır (örneğin: yapılan en yüksek dereceden düzeltme ikinci dereceden ise yöntemin adı MP2’dir). MP2 hesaplamaları CI hesaplamalarından daha hızlı sonuç verir ve temel haldeki moleküllerin elektron uyumunu içeren hesaplamada en yaygın yoldur.

3.3.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı

Yoğunluk fonksiyoneli kuramının (the density functional theory-DFT) temelindeki basit fikir, bir elektronik sistemin enerjisinin ρ elektron yoğunluğunun olasılık terimleriyle yazılabileceğidir. n elektronlu bir sistem için $\rho(r)$ fonksiyonu uzayın belli

bir r noktasındaki toplam elektron yoğunluğunu ifade eder. Sistemin E elektronik enerjisi, elektron yoğunluğunun fonksiyoneli ve $E[\rho]$ ile gösterilir.

Elektronik enerjide, yoğunluk fonksiyoneli kavramının kullanılması, Thomas-Fermi yöntemi ve Hartree-Fock-Slater (ya da X α [49]) yöntemi gibi bazı öncü ama yararlı yaklaşık modellerin temelidir. Ancak, temel-hal enerjisinin ve diğer bütün temel hal elektronik özelliklerinin elektron yoğunluğundan elde edilmesi ilk kez 1964 yılında Hohenberg ve Kohn [4] (HK) tarafından önerilmiştir. DFT'nin gelişmesindeki en önemli adım, ρ elektron yoğunluğunun elde edilebileceği bir dizi tek-elektron eşitliğinin Kohn ve Sham [5] (KS) tarafından türetilmesiydi. $\rho(r)$ elektron yoğunluğu fonksiyonunun kullanılması ve varyasyon yönteminin uygulanması ile ifade edilen $E[\rho]$ elektronik enerjisi için KS eşitlikleri türetilir. Bu eşitliklerde elektronik enerji ayrı ayrı hesaplanan birkaç bileşen içerir: Kinetik enerji, elektron-çekirdek etkileşimi, Coulomb itmesi, elektron-elektron etkileşmesinden başka geriye kalan değişim-korelasyon terimi (bu terim genellikle değişim ve korelasyon bileşenlerine ayrılır). Öz-uyumlu KS DFT hesaplamaları bir SCF hesaplamasına benzeyen ardışık hesaplama yöntemidir. KS eşitliklerinin çözülmesiyle bir başlangıç KS orbitalleri dizisi elde edilir. Daha sonra bu orbital dizisi elektron yoğunluğunu hesaplamak için kullanılır ve bu ardarda işlemler yoğunluktaki ve değişim enerjisindeki fark belli bir aralık içinde oluncaya kadar devam eder. Daha sonra, elektronik enerji hesaplanır.

Ancak, KS orbitallerinin yorumlanmasında bazı tartışmalar olmuştur. Bunların HF orbitalleriyle ya da doğal korelasyon hesaplarından elde edilen doğal orbitallerle matematiksel olarak eşdeğer olmadığı kesindir. Bununla birlikte, bir moleküldeki elektronların davranışının KS orbitalleri ile açıklanması diğer yöntemlerle elde edilen orbitallerle açıklanmasıyla aynıdır. DFT orbital özdeğerleri, HF orbital enerjileri ile uyumlu olan fotoelektron spektroskopisinden elde edilen enerjilerle uyuşmaz. O nedenle, yöntemlerin benzerliklerinin nasıl belirleneceği ve farklılıklarının fiziksel olarak nasıl yorumlanacağı soruları hala tartışma konusudur.

Geçiş metali içeren bileşikler için HF hesaplamalarının sonuçlarının genellikle güvenilir olmadığı bulunmuştur. Bunun tersine, geçiş metali içeren bileşiklerin DFT yapıları ve bağlı enerjileri genellikle güvenilirdir [50]. Ayrıca, metallerin ve alaşımların manyetik yapıları DFT yöntemi ile araştırılabilir. Bunun için açık-

kabuklu sistemler için türetilmiş olan yerel spin-yoğunluğu yaklaşımı (the local spin-density approximation-LSDA) kullanılır.

Hesaplamalı kimyanın en bilinen uygulamalarından biri IR spektrumları için öngöründe bulunmasıdır. Bu, genellikle harmonik yaklaşımla yapılır. Bu şekilde yapılan hesaplamadaki hata payı anharmonik frekans hesaplaması ile elde edilen frekans değerlerinden farklıdır. Fakat deneysel veriye mümkün olan en iyi yaklaşımı sağlamak gibi bir durum söz konusu değilse ve harmonik frekans verileri kabul edilebilir yaklaşıklıkta ise bu işlemin yapılması önerilmemektedir [51]. Çünkü anharmonik frekansların hesaplanması çok uzun sürer ve bu nedenle aşırı bir işlemci yükü gerektirmektedir. Bu yaklaşım, genellikle kısaltılmış yani ikinci derede Taylor serisi şeklindeki potansiyel enerji fonksiyonu ile yapılır. Daha yüksek dereceden terimlerin ihmal edilmesi deneysel olarak gözlenen temel frekanslardan sapmanın nedenidir. Üstelik potansiyel enerji fonksiyonunu hesaplamak için kullanılan elektronik yapı hesaplamalarında yapılan teorik ve matematiksel yaklaşımlar harmonik kuvvet sabitlerini büyütür. Bu iki hata kaynağına yaklaşık olarak bir düzeltme yapmak için teorik olarak hesaplanan frekanslara ampirik bir düzeltme faktörü (the scaling factor) uygulanır. Düzeltme faktörünün değeri kullanılan hesaplama yöntemine (yani *ab-initio* ya da DFT) ve kullanılan fonksiyonel/temel set kombinasyonuna göre bir dizi deneysel titreşim frekansından elde edilir.

Birçok başarısına karşın DFT'nin eksik yönleri de vardır. DFT aslında bir temel hal kuramıdır. Son yıllarda DFT'nin uyarılmış durumlara genişletmek için çalışmalar yapılmaktadır. Bu amaçla zamana bağlı yoğunluk fonksiyoneli kuramı (TD-DFT) geliştirilmiştir.

Yukarıda belirtildiği gibi, Hohenberg ve Kohn 1964 yılında çok elektronlu bir sistemin gözlenebilir bütün özelliklerinin tek-taneciğin temel hal yoğunluğundan elde edilebileceğini ispatlamışlardır [4]. Zamana bağlı hesaplamalarla ilgili öncü çalışmaların ilki olan zamana bağlı Thomas–Fermi modeli 1933 yılında Bloch [52,53] tarafından önerilmiştir. Zamana bağlı hesaplamalar, ilk kez Zangwill ve Soven [54] tarafından zamana bağlı KS hesaplamaları olarak gerçekleştirilmiştir. Ghosh ve Deb [55] zamana bağlı potansiyel için ve Bartolotti [56] adyabatik işlemler için HK ve KS tarzı teoremleri zamana bağlı yoğunluk için formüle ettiler ve geliştirdiler. Modern TD-DFT Runge ve Gross [7] tarafından HK teoreminin

zamana bağılı benzeri olarak formüle edilmiştir. Bu modelde yoğunluğu tam olarak gerçek sisteminin yoğunluğu ile aynı olan KS potansiyeli olarak bilinen zamana bağılı etkin bir potansiyel ortamında hareket eden birbiriyle etkileşmeyen elektronların oluşturduğu kurgusal bir sistem tanımlanır. Temel hal için olan DFT'de olduğu gibi, KS potansiyeli Hartree potansiyeli ile değişim-korelasyon potansiyelinden oluşur. Değişim-korelasyon potansiyeli yoğunluğun, başlangıçtaki dalga fonksiyonunun ve başlangıçtaki KS dalga fonksiyonunun bir fonksiyoneldir. Bu fonksiyonel temel hal için olan fonksiyonelden çok daha karmaşıktır. Spektroskopik deneylerde olduğu gibi pertürbasyon alanınının zayıf olduğu durumlarda pertürbasyon kuramı uygulanır.

TD-DFT kullanılarak uyarılma enerjisinin hesabında ilk adım değişim-korelasyon enerjisi için bazı yaklaşımlar kullanılarak temel hal KS hesabının gerçekleştirilmesidir. Bunun sonucunda bir dizi KS özdeğeri ve KS orbitali elde edilir. Bu özdeğerler sistemin uyarılmış enerji fonksiyonelleri değildir. Ancak bu değerler, uyarılmış hale ait olan değerlerle ilişkilidir. İkinci adımda, TD-DFT kuramınının temel eşitliği çözülür. Bu eşitlikte değişim-korelasyon olarak bilinen ikinci bir fonksiyonel vardır. bu adımlar diğer çekirdek konumları için tekrarlanır. Bu yöntem Turbomole, QCHEM, HyperChem ve Gaussian, gibi pek çok kuantum kimyasal paket programında bulunmaktadır.

Günümüzde TD-DFT kimyada, biyolojide, katı hal fiziğinde ve malzeme biliminde oldukça farklı çeşitlilikteki sistemlerde giderek artan bir şekilde uygulanmaktadır.

NMR spektrumlarındaki kimyasal kaymalar için DFT uygulamaları ilk olarak yaklaşık 30 yıl önce yapılmıştır. Günümüzdeki uygulamalardan IGLO (Individual Gauge for Localized Orbitals) yöntemini Malkin ve arkadaşları [57-59], GIAO (Gauge Including Atomic Orbitals) yaklaşımı ise Schreckenbach ve Ziegler tarafından önerilmiştir [60-62]. DFT, değişim-korelasyon etkilerini bulundurduğundan büyük sistemler için oldukça kolay uygulanır. Aynı öneme sahip olan diğer bir özellik yalnız DFT'nin başardığı göreceli etkilerin göz önüne alınmasıdır. Kaupp ve arkadaşları [63,64] DFT hesaplamalarında göreceli etkin çekirdek potansiyellerini (ECP) kullanarak kimyasal kaymanın göreceli etkilerini dahil etmişlerdir. Hafif atomların kimyasal kaymasının oldukça başarılı bir şekilde hesaplanabilmesine karşın ağır çekirdeklerin NMR'si elde edilemez. Kaupp ve arkadaşları [65,66] pertürbasyon kuramını kullanarak spin-orbital etkilerini

hesaplayabildiler. Schreckenbach ve Ziegler, Pauli-tipi göreceli Hamilton operatörünü ve sabit-nüve yaklaşımını kullandılar. Bu yöntem hem hafif çekirdeklerdeki hem de ağır merkezdeki kimyasal kaymanın elde edilmesine olanak sağlar. Bu nedenle, çok çekirdekli yapıların NMR'lerinin teorik çalışmaları mümkündür.

4. HESAPLAMA YÖNTEMİ

Bütün hesaplamalar Gaussian 09 paket programı [67] kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, daha sonraki hesaplamalarda kullanılacak olan en uygun fonksiyonel/temel set kombinasyonu belirlenmiştir. Bunun için, süstitüent bulundurmayan 1,3,5 - trifenilformazan (**TPF**) (1) seçilmiştir. Önce, bu yapının bütün bağ uzunluklarının, bağ açılarının ve dönme açılarının tam optimizasyonu moleküler mekanik yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. MM optimizasyonu ile elde edilen yapı, DFT düzeyinde gerçekleştirilecek olan geometri optimizasyonu için giriş dosyasında kullanılmıştır. Kuantum kimyasal hesaplamalar Becke'nin üç parametrelili değişim fonksiyonu (B3) ile Lee–Yang–Parr korelasyon fonksiyonundan (LYP) oluşan B3LYP [68-70] ve Perdew, Burke ile Ernzerhof (PBE1PBE) fonksiyonelleri [71] ile birlikte 6-31G, 6-31G(d), 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p), 6-31+G(d,p) ve 6-311++G(2d,2p) temel setleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Optimize geometrinin minimum enerjili yapı olup olmadığının belirlenmesi için optimizasyon için kullanılan fonksiyonel/temel set kombinasyonu ile frekans hesaplaması yapılmıştır. Gaz fazı optimizasyonu ile bulunan ve bütün titreşim frekansları pozitif olan geometriden başlayarak çözeltili ortamında geometri optimizasyonu PCM (Polarized Continuum Model) [72] kullanılarak gerçekleştirilmiştir. En uygun fonksiyonel/temel set kombinasyonunun belirlenmesi için incelenen bileşiklerin deneysel yapı parametreleri gereklidir. Kaynaklarda, yalnız 1-(4-bromophenyl)-3,5-diphenylformazan için deneysel yapı parametreleri bulunmuştur [73]. İncelenen formazanlar için deneysel veri olarak yalnız UV, IR, ¹H ve ¹³C-NMR spektrumlarından elde edilmiş değerler bulunmaktadır [14]. Onun için, **TPF**'nin HF yöntemi ve çeşitli DFT fonksiyonelleri kullanılarak metanolde optimize olmuş geometrisi alınarak çözeltili fazı geometri optimizasyonunun gerçekleştirildiği fonksiyonel/temel set kombinasyonu ve PCM ile yapılan TD-DFT [7] hesaplamaları sonucu λ_{eb} ve osilasyon gücü değerleri elde edilmiştir. Deneysel ve hesaplama ile bulunan λ_{eb} değerleri karşılaştırılmış ve en uygun fonksiyonel/temel set kombinasyonu belirlenmiştir.

İkinci adımda, 1-süstitüefenil-3-(*p*-metoksikarbonil)fenil-5-fenilformazanların yapısal ve spektral özellikleri kuantum kimyasal olarak incelenmiştir. Bu incelemeye her yapının MM optimizasyonu ile elde edilen geometrisi ile

başlanmıştır. Daha önce bulunmuş olan en uygun fonksiyonel/temel set kombinasyonu kullanılarak simetri ile ilgili herhangi bir sınırlama uygulamadan gaz fazında kararlı olan temel hal geometrisinin elde edilmesiyle devam edilmiştir. Her optimizasyondan sonra, aynı fonksiyonel/temel set kombinasyonu kullanılarak frekans hesaplaması yapılmıştır.

Her yapı için yapılan normal mod analizi, sanal frekans olmadığını göstermiştir. Bu, incelenen izomerin ya da tautomerin yapısının potansiyel enerji yüzeyindeki lokal bir minimuma karşı geldiğini göstermektedir. Her bileşik için elde edilmiş frekans hesaplaması sonuçlarından GaussSum 3.0 programı [74] kullanılarak IR spektrumu elde edilmiştir.

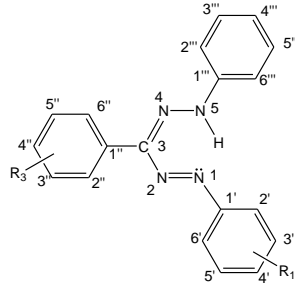
Bir yapının çözeltili fazındaki optimize geometrisini elde etmek için, gaz fazı optimizasyonu ile elde edilen geometrisinden başlanmıştır. Geometri optimizasyonunda çözücü etkisini incelemek için PCM kullanılmıştır. Bu yapının UV-Görünür bölge spektrumlarındaki λ_{eb} değeri TD-DFT kullanılarak (gaz fazı geometri optimizasyonu için seçilmiş olan hesaplama düzeyinde) elde edilmiştir. UV-Görünür bölge spektrumlarına çözücü etkisini göz önüne almak için PCM kullanılmıştır. Sonuçların değerlendirilmesinde ve UV-Görünür bölge spektrumların elde edilmesinde Gaussview 5 [75] programı kullanılmıştır.

NMR hesaplamaları GIAO yöntemi [60-62] kullanılarak gerçekleştirilmiştir. NMR kaymaları, geometri optimizasyonunda kullanılan fonksiyonel/temel set kombinasyonu (yani PBE1PBE fonksiyonelinin **1-11** bileşikleri için 6-311G(2d,2p) temel seti, **12-14** bileşikleri için 6-311G(2d,2p) ile 3-21G* temel setleri ile oluşturulan kombinasyonları) kullanılarak hesaplanmıştır. ^1H ve ^{13}C izotropik kimyasal kayma değerleri için tetrametilsilanın (TMS) karşı gelen değerleri referans olarak alınmıştır. TMS için ^1H ve ^{13}C izotropik kimyasal kayma değerleri, aynı teorik düzeyde hesaplanmıştır. Teorik NMR parametrelerine çözücünün etkisi PCM modeline göre değerlendirilmiştir. Çözücü olarak kloroform (CHCl_3) kullanılmıştır. Çünkü, bileşiklerin deneysel NMR spektrumları [14] CDCl_3 çözeltilisi kullanılarak elde edilmiştir. İncelenen bileşiklerin NMR spektrumlarındaki kaymalar ve NMR spektrumları Gaussview 5 kullanılarak elde edilmiştir.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, 1-sübstitüefenil-3-(*p*-metoksikarbonil)fenil-5-fenilformazanların yapısal ve spektral özellikleri kuantum kimyasal olarak incelenmiştir. Bu çalışmada incelenen bileşiklerin yapıları ve adlandırılmaları Şekil 5.1’de görülmektedir.

Daha önce sözü edilen incelemeleri yapmak için, hesaplamalarda kullanılacak en uygun fonksiyonel/temel set kombinasyonu belirlenmiştir. Bunun için, dördüncü bölümde açıklandığı şekilde **TPF (1)** için B3LYP ve PBE1PBE fonksiyonelleri ve HF ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p), 6-31+G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setleri kullanılarak elde edilen λ_{eb} değerleri deneysel λ_{eb} değerleriyle karşılaştırılarak en uygun fonksiyonel/temel set kombinasyonu belirlenmiştir. Çizelge 5.1’den en uygun fonksiyonelin PBE1PBE ve temel setin 6-311G(2d, 2p) olduğu görülmektedir.



Bileşik	R ₁	R ₃	Adlandırma
1	H	H	1,3,5 - trifenilformazan (TPF)
2	H	<i>p</i> -COOCH ₃	3-(<i>p</i> -metoksikarbonilfenil)-1,5-difenilformazan
3	<i>o</i> -NO ₂	<i>p</i> -COOCH ₃	1-(<i>o</i> -nitrofenil)- 3-(<i>p</i> -metoksikarbonilfenil)-5-fenilformazan
4	<i>m</i> -NO ₂	<i>p</i> -COOCH ₃	1-(<i>m</i> -nitrofenil)- 3-(<i>p</i> -metoksikarbonilfenil)-5-fenilformazan
5	<i>p</i> -NO ₂	<i>p</i> -COOCH ₃	1-(<i>p</i> -nitrofenil)- 3-(<i>p</i> -metoksikarbonilfenil)-5-fenilformazan
6	<i>o</i> -CH ₃	<i>p</i> -COOCH ₃	1-(<i>o</i> -tolyl)- 3-(<i>p</i> -metoksikarbonilfenil)-5-fenilformazan
7	<i>m</i> -CH ₃	<i>p</i> -COOCH ₃	1-(<i>m</i> -tolyl)- 3-(<i>p</i> -metoksikarbonilfenil)-5-fenilformazan
8	<i>p</i> -CH ₃	<i>p</i> -COOCH ₃	1-(<i>p</i> -tolyl)- 3-(<i>p</i> -metoksikarbonilfenil)-5-fenilformazan
9	<i>o</i> -OCH ₃	<i>p</i> -COOCH ₃	1-(<i>o</i> -anisidyl)- 3-(<i>p</i> -metoksikarbonilfenil)-5-fenilformazan
10	<i>m</i> -OCH ₃	<i>p</i> -COOCH ₃	1-(<i>m</i> -anisidyl)- 3-(<i>p</i> -metoksikarbonilfenil)-5-fenilformazan
11	<i>p</i> -OCH ₃	<i>p</i> -COOCH ₃	1-(<i>p</i> -anisidyl)- 3-(<i>p</i> -metoksikarbonilfenil)-5-fenilformazan
12	<i>o</i> -I	<i>p</i> -COOCH ₃	1-(<i>o</i> -iyodofenil)- 3-(<i>p</i> -metoksikarbonilfenil)-5-fenilformazan
13	<i>m</i> -I	<i>p</i> -COOCH ₃	1-(<i>m</i> -iyodofenil)- 3-(<i>p</i> -metoksikarbonilfenil)-5-fenilformazan
14	<i>p</i> -I	<i>p</i> -COOCH ₃	1-(<i>p</i> -iyodofenil)- 3-(<i>p</i> -metoksikarbonilfenil)-5-fenilformazan

Şekil 5.1. İncelenen 1-sübstitüefenil-3-(*p*-metoksikarbonil)fenil-5-fenilformazanların yapıları ve adlandırılmaları

Çizelge 5.1. DFT ve *ab-initio* ile hesaplanan **TPF**'nin metanol çözeltisindeki λ_{eb} (nm) değerleri

Temel set	Fonksiyonel		
	PBE1PBE	B3LYP	HF
6-31G(d,p)	486	503	312
6-311G(d,p)	486	503	313
6-311G(2d,2p)	485	501	310
6-31+G(d,p)	497	517	320
6-31++G(2d,2p)	498	516	320

^a Deneysel λ_{eb} değeri: 480 nm

Daha önce formazanlarla yapılan kuantum kimyasal hesaplamalarda da PBE1PBE/6-311G(2d,2p) düzeyindeki hesaplamaların deneysel değerlerle uyumlu sonuçlar verdiği belirlenmiştir [76]. İyot için 6-311G(2d, 2p) temel seti kullanılarak hesaplama yapmak mümkün değildir. O nedenle, iyot içeren bileşiklerde, iyot için 3-21G* temel seti kullanılmıştır [77]. Yani, iyot içeren bileşiklerin incelenmesinde PBE1PBE fonksiyoneli ile iyot için 3-21G* ve diğer atomlar (C, H, O, N) için 6-311G(2d,2p) temel setinden oluşan ikili temel set kombinasyonu kullanılmıştır. Bundan sonra metinde ve tablolarda (başka bir ifade yoksa) **1-11** bileşikleri için PBE1PBE/6-311G(2d,2p) düzeyinde, **12-14** bileşikleri (yani iyot içeren bileşikler) için ise PBE1PBE fonksiyoneli ile iyot için 3-21G* ve diğer atomlar için 6-311G(2d,2p) temel setinden oluşan ikili temel set kombinasyonu ile yapılan hesaplamalarla elde edilen değerler verilmiştir.

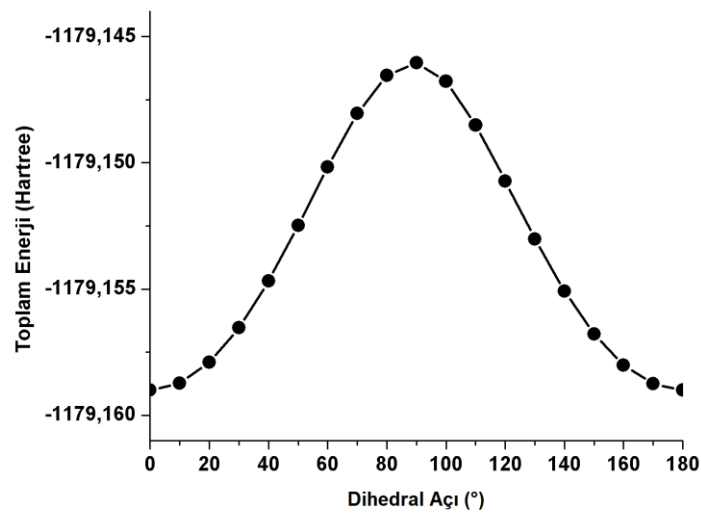
5.1. Geometriler

Kesim 2.2'de, formazanlardaki azohidrazon grubu için sekiz izomerik yapı bulunduğu ve bunların en kararlısının TSSC yapısı olduğundan [11] söz edilmişti. Onun için, incelenen bileşiklerin azohidrazon grubunun temel geometrisi olarak TSSC yapısı alınmıştır.

2-14 bileşiklerinde R_3 süstitüenti aynıdır ve **2** bileşiğinde tek süstitüent bulunmaktadır. O nedenle, ilk olarak **2** bileşiğinin geometri optimizasyonu yapılmıştır. Metoksikarbonil süstitüentinin geometrik özelliğinden dolayı bu bileşik için farklı konformasyonlar söz konusudur. Bileşiğin en kararlı geometrisinin

belirlenmesi için $O=C-C_4''-C_3''$ dihedral açısı için konformasyon analizi uygulanmıştır (Şekil 5.2). Bu inceleme, sözü edilen dihedral açının 0° - 180° arasında 10° 'ar derece değiştirilmesiyle yapılmıştır. Çünkü 180° - 360° arasında aynı davranış gözlenmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, dihedral açısı 90° olduğunda yapının toplam enerjisi en büyüktür. Buna karşılık, dihedral açının 0° ve 180° olduğu yapılar için toplam enerji hemen hemen aynıdır ve en düşüktür. Bu nedenle, **2** bileşiğinin $O=C-C_4''-C_3''$ dihedral açısının 0° olduğu geometri en kararlı konformasyon olarak alınmıştır. Daha sonra **3-14** bileşikleri için yapılan hesaplamalarda bu bileşiklerdeki R_3 süstitüenti için $O=C-C_4''-C_3''$ dihedral açısı 0° olarak alınmıştır.

Şekil 5.1'den de görüldüğü gibi, incelenen formazanlarda grupların 1-fenildeki *o*- ve *m*- konumlarına süstitüsüyonu için iki olasılık vardır. Bu şekilde ortaya çıkan izomerler için, grupların *o*- ve *m*- konumlarına süstitüsyon sırasıyla C2' ya da C3' atomlarına ise oluşan izomer **a**, C6' ya da C5' atomlarına ise oluşan izomer **b** olarak isimlendirilmiştir. İkinci bölümde belirtildiği ve Şekil 2.2'de gösterildiği gibi her formazan için iki olası tautomeri bulunur. Şekilde sol taraftaki tautomer **A** sağdaki ise **B** olarak isimlendirilmiştir. Bu şekilde *o*- ve *m*- konumlarında süstitüent bulunduran bileşikler için toplam 4, *p*- konumunda süstitüent



Şekil 5.2. **2** bileşiğinin $O=C-C_4''-C_3''$ dihedral açısına göre yapılan konformasyon analizi

bulunduran bileşikler için ise 2 olası yapı söz konusudur. Her bileşik için en kararlı yapının belirlenmesinde bütün olası yapıların gaz fazında ve 3 çözücüde geometri optimizasyonu yapılmıştır. İncelenen bileşikler için elde edilen toplam enerji değerleri (EK-1) karşılaştırılmış, bulunan en kararlı yapıların toplam enerjileri Çizelge 5.2'de ve olası yapıların bağıl enerjileri Çizelge 5.3'de verilmiştir. Bundan sonra metinde ve tablolarda (başka bir ifade yoksa) bileşikler için yalnız bileşik numaraları verilmiştir. Ancak, bu numaralar en kararlı yapıları ifade etmektedir. Örneğin **3** ile **3aB** bileşiği ifade edilmektedir.

3 bileşiğinin olası konformasyonlarının her ortamdaki optimize geometrileri incelendiğinde **3aB** yapısının **3aA**, **3bA** ve **3bB** yapılarından daha düşük toplam enerjiye sahip olduğu görülmüştür. **3aB** yapısında $-NO_2$ grubundaki O atomlarından birinin, N1 atomuna bağlı H atomuyla molekül içi hidrojen bağı yapması nedeniyle bu yapının enerjisi diğerlerine göre düşüktür. **4** için **4aB** yapısının toplam enerjisi daha düşüktür. Bunun nedeni, bu yapıdaki $-NO_2$ grubunun elektron çekici etkisinin daha etkin olmasıdır. **5** için **5B** tautomerisinin **5A**'ya göre daha düşük toplam enerjiye sahip olduğu görülmüştür. **B**'nin daha kararlı olmasının nedeni $-NO_2$ grubundaki O atomlarının molekül arası hidrojen bağına katılmasıdır. **3**, **4** ve **5** bileşiklerinin **B** tautomerlerinin ve **a** izomerlerinin kararlı olduğu görülmüştür. Maxwell-Boltzmann dağılımı hesaplamaları **3aB**, **4aB** ve **5B**'nin gaz fazında sırasıyla %99,78, %63,93 ve %90,69 oranlarında buldukları saptanmıştır. **4aB** ile **4aA** yakın oranlarda bulunurken, diğer bileşiklerde H bağlarının olduğu **B** tautomerlerinin bulunma olasılığı oldukça yüksektir.

6 için **6aB** yapısının toplam enerjisinin her ortamda diğer olası konformasyonlarına göre daha düşük olduğu görülmüştür. **7** bileşiği incelendiğinde **7bA** yapısının toplam enerjisinin her ortamda daha düşük olduğu görülmüştür. **8** bileşiğinin tautomerik yapıları incelendiğinde ise her ortamda **A**'nın **B**'ye göre daha düşük toplam enerjiye sahip olduğu saptanmıştır. Maxwell-Boltzmann dağılımı hesaplamaları sonucunda, daha kararlı olan **6aB**, **7bA** ve **8A** yapılarının gaz fazında sırasıyla %61,05, %50,32 ve %69,56 oranlarında buldukları ve **6aB** ile **6aA**, **7bA** ile **7bB** ve **8A** ile **8B**'nin bulunma oranlarının yakın olduğu belirlenmiştir. **7b**'nin iki tautomerinin toplam enerjisinin birbirine yakın olması nedeniyle tautomerlerin bulunma olasılığı ~%50'dir ve *m*- pozisyonundaki –

CH₃ grubunun herhangi bir etkileşmeye katılmadığı anlaşılır. Bu sonuç 7 için azohidrazon yapısında konjugasyonun varlığının göstergesidir.

Çizelge 5.2. İncelenen formazanların en kararlı yapılarının toplam enerjileri (Hartree)

Bileşik	Çözücü			
	Gaz Fazı	Metanol	Benzen	Kloroform
1	-951,403056	-951,411791	-951,406577	-951,408995
2	-1179,058425	-1179,070259	-1179,063452	-1179,066697
3aB	-1383,411726	-1383,423805	-1383,417049	-1383,420337
4aB	-1383,411181	-1383,425663	-1383,417578	-1383,421526
5B	-1383,413181	-1383,428910	-1383,420077	-1383,424329
6aB	-1218,309288	-1218,320722	-1218,314270	-1218,317385
7bA	-1218,309542	-1218,321402	-1218,314627	-1218,317846
8A	-1218,309950	-1218,322127	-1218,315091	-1218,318400
9aB	-1293,455694	-1293,468502	-1293,461284	-1293,464745
10bB	-1293,455857	-1293,469204	-1293,461599	-1293,465226
11A	-1293,457357	-1293,471132	-1293,463307	-1293,467033
12aA	-8068,140011	-8068,150964	-8068,144777	-8068,147757
13aB	-8068,139417	-8068,150130	-8068,144077	-8068,146998
14A	-8068,137769	-8068,149819	-8068,142926	-8068,146207

Çizelge 5.3. İncelenen bileşiklerin olası izomerlerinin ve tautomerlerinin bağıl enerjileri (kJ/mol)

Bileşik	ΔE			
	A		B	
	a	b	a	b
3	15,19	35,10	0,00	36,36
4	1,42	3,68	0,00	2,51
5		5,65		0,00
6	1,13	12,64	0,00	13,64
7	0,50	0,00	0,46	0,04
8		0,00		2,05
9	1,80	19,92	0,00	25,36
10	1,09	1,34	0,25	0,00
11		0,00		6,53
12	0,00	23,56	1,59	27,11
13	5,77	5,52	0,00	25,56
14		0,00		0,42

9 bileşiğinin olası konformasyonlarının her ortamdaki optimize geometrileri incelendiğinde **9aB** yapısının **9aA**, **9bA** ve **9bB** yapılarına göre daha düşük toplam enerjiye sahip olduğu görülmüştür. Bu, *o*- pozisyonundaki $-OCH_3$ grubunda bulunan O atomu ile N1 atomuna bağlı H atomunun etkileşmesi ile açıklanabilir. **10** bileşiğinin konformasyonlarından **10bB** yapısının her ortamda daha düşük toplam enerjiye sahip olduğu görülmüştür. *m*- OCH_3 grubunun 3-fenil halkası ile etkileşmesi düşük enerjinin nedenidir. **11** için ise **A** tautomerisinin daha kararlı olduğu saptanmıştır. Maxwell-Boltzmann dağılımı hesaplamaları sonucunda, **9aB**, **10bB** ve **11A** yapılarının gaz fazında sırasıyla %67,30, %63,36 ve %93,33 oranlarında buldukları saptanmıştır. **9aB** ile **9bB**, **10bB** ile **10bA** tautomerlerinin birbirlerine yakın oranlarda bulunması yukarıda sözü edilen etkilerin zayıf olduğunun göstergesidir. **11A** tautomerisinin %93,33'lük bulunma oranı diğer tautomerinin kararlılığının oldukça küçük olduğunu ifade eder.

12 bileşiğinin olası konformasyonlarının her ortamdaki toplam enerjileri incelendiğinde **12aA** yapısının toplam enerjisinin **12bA**, **12aB** ve **12bB** yapılarının toplam enerjilerine göre daha küçük olduğu görülmüştür. I atomunun büyük hacimli bir atom olması ve sterik etkisi nedeniyle **a** izomerinin ve **A** tautomerisinin yani **12aA** yapısının daha kararlı olması açıklanır. **13** için **13aB** yapısının **13aA**, **13bA** ve **13bB** yapılarına göre daha düşük toplam enerjiye sahip olduğu görülmüştür. **12** için yapılan açıklama (I atomunun büyük hacimli bir atom olması ve sterik etkisi) **13**'ün **a** izomerinin kararlılığını da açıklar. **14** bileşiğinin tautomerlerinin toplam enerjileri karşılaştırıldığında ise **14A** yapısının daha küçük toplam enerjiye sahip olduğu saptanmıştır. I atomunun elektron verici etkisinin rezonansa katkısı nedeniyle **14A** tautomerisi daha kararlıdır. Maxwell-Boltzmann dağılımı hesaplamaları sonucunda, **12aA**, **13aB** ve **14A** yapılarının gaz fazında sırasıyla %65,50, %91,15 ve %54,17 oranlarında buldukları tespit edilmiştir. Görüldüğü gibi, **12aA** ile **12aB** ve **14A** ile **14B** yapıları birbirlerine yakın oranlarda bulunurlar. Buna karşın **13aB** yapısının bulunma oranı oldukça yüksektir. **14** bileşiğinin tautomerleri arasındaki oranın %50'ye yakın olması nedeniyle, "her iki tautomerik yapının da tercihli olduğu" söylenebilir.

1-Süstitüefenil-3-(*p*-metoksikarbonil)fenil-5-fenilformazanların DFT kullanılarak gaz fazı için elde edilen optimize yapı parametrelerinden bağ uzunlukları Çizelge 5.4'de, dihedral açılar ise Çizelge 5.5'de verilmiştir. Bu yapıların bağ açılarındaki

farklar çok büyük olmadığı için verilmemiştir. Örneğin, bütün bileşikler için C1"-C3-N2 açısı $\sim 116^\circ$ ve N2-C3-N4 açısı ise $\sim 128^\circ$ 'dir. Bütün olası izomerlerin/tautomerlerin optimize geometrilerine ait parametreler EK-2 ve EK-3'de verilmiştir. Bu çalışmada incelenen formazanların hesaplanan bağ uzunluklarının, bağ açılarının ve dihedral açılarının 1-(4-bromophenyl)-3,5-diphenylformazanın deneysel değerleri [73] ile oldukça uyumlu olduğu görülmüştür.

A tautomerlerindeki N1 ve **B** tautomerlerindeki N5 ile H arasındaki uzunluklar incelendiğinde bu uzunlukların $\sim 1,8 \text{ \AA}$ olduğu görülür. Bu değerler N ile H arasında hidrojen bağının bulunduğunu ve azohidrazon grubundaki konjugasyonu göstermektedir.

A tautomerlerindeki C3-N2 ile C3-N4 ve **B** tautomerlerindeki C3-N4 ile C3-N2 bağlarının uzunlukları sırasıyla $1,38 \text{ \AA}$ - $1,39 \text{ \AA}$ ve $1,30 \text{ \AA}$ - $1,31 \text{ \AA}$ aralığındadır. (1-(4-bromophenyl)-3,5-diphenylformazandaki deneysel bağ uzunlukları C3-N2 için $1,418 \text{ \AA}$, C3-N4 için $1,307 \text{ \AA}$ 'dır [73].) Bu uzunluklar, ortalama değeri $1,47 \text{ \AA}$ olan tekli bağ (C-N) uzunluğundan kısadır ve ortalama değeri $1,28 \text{ \AA}$ olan ikili bağ (C=N) uzunluğundan daha uzundur. Yani C3-N2 ile C3-N4 bağları tam olarak tekli ya da ikili bağ değildir. Bu sonuçlar, azohidrazon grubundaki delokalizasyonun göstergesidir. **A** tautomerlerindeki N1-N2 ile N4-N5 ve **B** tautomerlerindeki N4-N5 ile N1-N2 bağlarının uzunlukları sırasıyla $1,26 \text{ \AA}$ ve $1,31 \text{ \AA}$ değerinde olduğu görülmüştür. 1-(4-bromophenyl)-3,5-diphenylformazan bileşiği için deneysel olarak elde edilmiş olan bağ uzunlukları N1-N2 için $1,325 \text{ \AA}$, N4-N5 için $1,360 \text{ \AA}$ 'dır [73]. Bu bağ uzunlukları birbirine çok yakındır, ortalama değeri $1,45 \text{ \AA}$ olan N-N bağ uzunluğundan kısadır ve ortalama değeri $1,23 \text{ \AA}$ olan N=N bağ uzunluğundan daha uzundur. Bu değerler N1-N2 ile N4-N5 bağlarının ne tekli ne de ikili bağ olduğunu ikisinin arasında olduğunu ve azohidrazon grubundaki delokalizasyonun bir diğer göstergesidir.

İncelenen bileşikler için N1-N2-C3-N4 ($0,2^\circ$ - $5,7^\circ$) ve N5-N4-C3-N2 ($0,1^\circ$ - $3,4^\circ$) dihedral açılarının çok küçük olması (Çizelge 5.5), azohidrazon grubunun düzlemsel olduğunu gösterir. 1-(4-bromophenyl)-3,5-diphenylformazan için deneysel değerler ise sırasıyla $1,6^\circ$ ve $3,2^\circ$ 'dir [73]. Çizelge 5.5'deki diğer dihedral açı değerlerinin de küçük olduğu ve bu nedenle azohidrazon grubuna bağlı olan fenil gruplarının düzlemden çok sapmadığı görülmüştür.

Çizelge 5.4. İncelenen bileşiklerin hesaplanan bazı bağ uzunlukları (Å)

Bileşik	N1-H	N5-H	N1-N2	N4-N5	C3-N2	C3-N4
1	1,785	1,025	1,265	1,304	1,380	1,312
2	1,785	1,025	1,264	1,302	1,379	1,312
3	1,021	1,888	1,318	1,257	1,301	1,394
4	1,025	1,784	1,307	1,262	1,308	1,385
5	1,024	1,794	1,310	1,261	1,307	1,387
6	1,025	1,785	1,302	1,265	1,313	1,378
7	1,784	1,025	1,264	1,302	1,380	1,312
8	1,786	1,025	1,264	1,303	1,380	1,312
9	1,025	1,786	1,302	1,264	1,314	1,379
10	1,025	1,785	1,301	1,264	1,313	1,380
11	1,797	1,024	1,265	1,305	1,382	1,310
12	1,814	1,025	1,265	1,298	1,374	1,315
13	1,025	1,834	1,307	1,260	1,307	1,385
14	1,791	1,025	1,266	1,301	1,377	1,313

Çizelge 5.5. İncelenen bileşiklerin hesaplanan bazı dihedral açıları (°)

Bileşik	N2-N1-C1'-C6'	N4-C3-C1''-C6''	N4-N5-C1'''-C2'''	N1-N2-C3-N4	N5-N4-C3-N2
1	9,3	14,9	3,5	1,0	0,3
2	10,1	13,3	3,6	1,6	-0,3
3	-1,6	-15,4	-5,4	-1,8	3,7
4	1,5	12,1	7,8	-0,2	1,1
5	2,7	13,1	10,0	-0,5	2,5
6	2,7	13,6	11,4	-1,1	2,6
7	8,5	12,7	3,4	1,1	-0,1
8	8,4	9,2	2,2	2,4	-0,8
9	-4,0	-12,6	-11,9	-0,6	-0,7
10	-1,8	-10,0	-8,1	0,7	-2,0
11	5,5	11,6	2,7	1,0	-0,1
12	-15,4	-11,1	-6,6	-5,7	3,2
13	-9,2	-14,1	-13,4	-3,8	3,4
14	9,4	14,1	2,9	2,0	-0,7

5.2. IR Spektrumları

1-11 bileşikleri için frekans hesaplamaları, PBE1PBE/6-311G(d,p) ve **12-14** bileşiklerindeki iyot atomları için PBE1PBE/3-21G ve diğer atomlar için PBE1PBE/6-311G(d,p) düzeyinde yapılmıştır. Frekans hesaplamalarında diğer hesaplamalar için kullanılan farklı fonksiyonel/temel setin kombinasyonlarının kullanılmasının sebebi kaynaklarda PBE1PBE/6-311G(2d,2p) fonksiyonel/temel set kombinasyonu için herhangi bir düzeltme faktörünün bulunmamasıdır. Bu sebeple 6-311G(2d,2p) temel setine en yakın ve düzeltme faktörü bulunan 6-311G(d,p) temel seti seçilmiştir.

Hesaplamalar sonucu elde edilen titreşim frekansları Çizelge 5.6'da ve EK-5'de verilmiştir. Bu verilerle deneysel verilerin uyumunu sağlamak amacıyla elde edilen titreşim frekansı değerlerini, geometri optimizasyonunda kullanılan fonksiyonel ve temel sete uygun bir düzeltme faktörü ile düzeltmek gerekmektedir [51].

Hesaplamalarla elde edilen verilerle deneysel veriler arasındaki uyum kullanılan hesaplama yönteminin uygunluğuna ve düzeltme faktörünün kesinliğine bağlıdır. Kullanılan düzeltme faktörünün elde edilmesinde göz önüne alınan titreşim frekanslarının sayısı, incelenen bileşiklerin çeşitliliği ve çalışmada kullanılan bileşiklere olan benzerlikleri hesaplama sonuçlarının deneysel veriye olan uyumunda etkilidir. Bu çalışmada, kullanılan fonksiyonel/temel set kombinasyonu için düzeltme faktörü 0,9593 olarak alınmıştır [78].

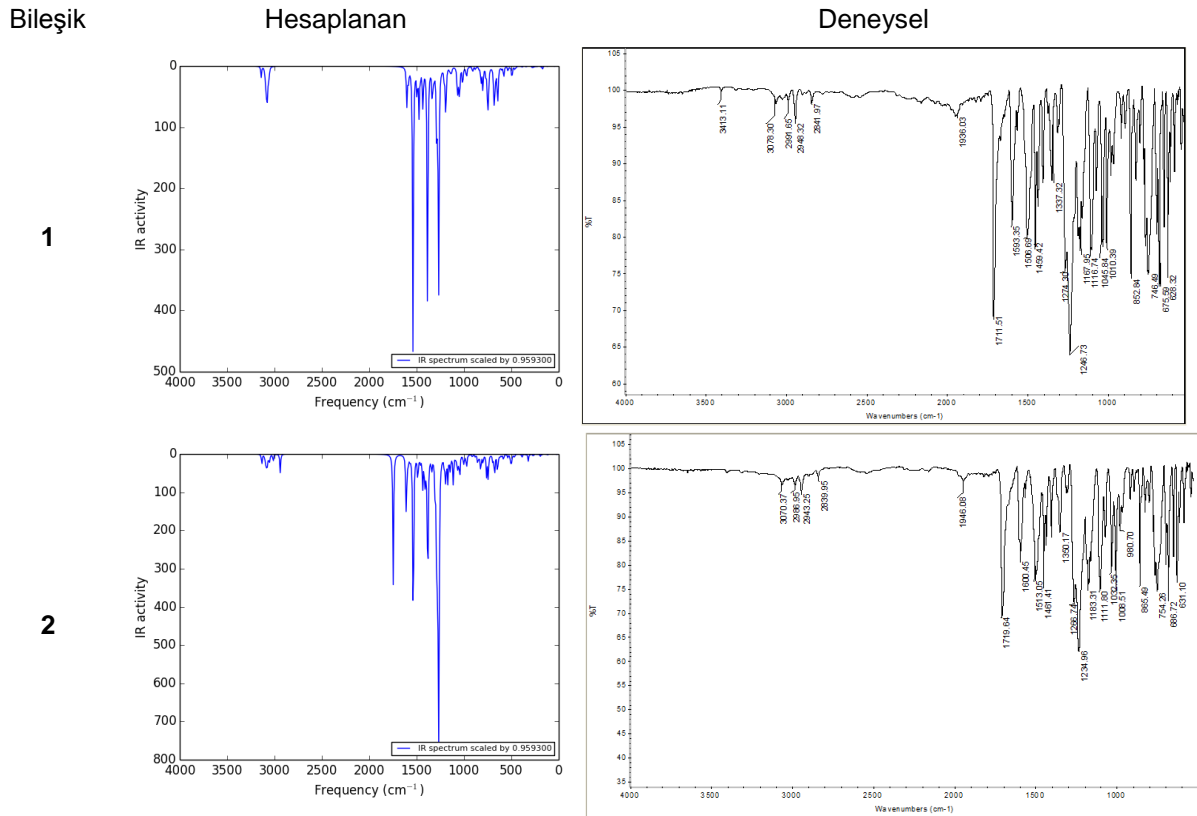
Formazanların IR spektrumlarında incelenmesi gereken piklerden biri, C=N gerilme bandıdır. Bu gerilme bandı 1510-1500 cm^{-1} aralığında ise incelenen formazan şelat yapısındadır, 1561-1551 cm^{-1} aralığında ise incelenen formazan şelat yapısı göstermez [79,80]. İncelenen bileşiklerde şelat yapısının baskın olduğu görülmektedir. Çünkü C=N gerilme bandı, örneğin **1** için 1538 cm^{-1} , **2** için 1539 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır.

İncelenen formazan bileşiklerinde 1410-1350 cm^{-1} aralığında görülen N=N gerilme bandı, molekül içi hidrojen bağı ve şelat yapısından dolayı daha düşük bir aralıktadır. **TPF**'nin şelat formunda N=N gerilme bandı 1357 cm^{-1} de, şelat yapısının olmadığı durumda ise 1461 cm^{-1} de görülmektedir [81]. Çizelgeden hesaplama ile elde edilen değer 1384 cm^{-1} olduğu görülmektedir.

İncelenen bileşiklerde 3090-3011 cm^{-1} aralığında görülen N-H bandı da şelat yapısının varlığını göstermektedir [42]. Hesaplamalarda ise bu bant 3136-3143 cm^{-1} aralığında görülmüştür. Konjugasyondan dolayı π -elektronları delokalizedir ve bu sebeple çift bağ karakteri azalmaktadır. Bu C=N, N=N ve N-H gerilme bantlarının düşük frekanslarda görülmesine sebep olmaktadır.

Genel olarak, C=N, N=N ve N-H gerilme bantlarının hesaplanan değerlerinin deneysel veriden farklı olduğu saptanmıştır. Hidrojen bağı etkileşiminin sebep olduğu bağ uzunluğu değişimleri, çift bağların karakterlerinin azalması ve konjugasyon sonucu π -elektronlarının delokalizasyonunun etkilerini hesaplamak oldukça güçtür.

Hesaplamalar sonucu elde edilen veriler incelendiğinde (EK-5), 0.9957 - 0.9996 aralığında görülen R^2 değerleri hesaplanan ve deneysel titreşim frekansı [14] değerlerinin birbirleriyle uyumlu olduğunu göstermektedir. Bu uyum Şekil 5.3'te 1 ve 2 bileşiklerinin ve EK-6'da bütün bileşiklerin hesaplanan ve deneysel [82] IR spektrumlarında da gözlenmiştir.



Şekil 5.3. 1 ve 2 bileşiklerinin hesaplanan ve deneysel [82] IR spektrumları

Çizelge 5.6. Hesaplanan^a ve deneysel^b titreşim frekansı değerleri (cm⁻¹)

Bileşik		1		2			
Bağ	V _{hesap}	V _{deney}	Bağ	V _{hesap}	V _{deney}		
aro. CH	3081	2991	aro. CH	3059-3090	3000-3050		
NH	3143	3078	alif. CH	2941	2943		
aro. C=C	1604	1599	NH	3136	3070		
C=N	1538	1505	aro. C=C	1612	1606		
N=N	1384	1352	C=O	1747	1715		
			C=N	1536	1513		
			N=N	1382	1350		
Bileşik		3		4		5	
Bağ	V _{hesap}	V _{deney}	V _{hesap}	V _{deney}	V _{hesap}	V _{deney}	
aro. CH	3075-3098	3000-3050	3092	3040	3092	3000	
alif. CH	2942	2944	2942	2951	2943	2944	
NH	3201	3062	3140	3090	3157	3087	
aro. C=C	1613	1609	1603	1616	1603	1602	
C=O	1749	1719	1748	1715	1750	1719	
C=N	1539	1518	1538	1513	1540	1537	
N=N	1411	1371	1389	1350	1405	1400	
NO ₂	1360	1324	1381	1340	1371	1320	
Bileşik		6		7		8	
Bağ	V _{hesap}	V _{deney}	V _{hesap}	V _{deney}	V _{hesap}	V _{deney}	
aro. CH	3058-3091	3000-3040	3090	3040	3090	3050	
alif. CH	2941	2952	2928-3052	2842-2940	2925-3052	2944-2995	
NH	3139	3025	3136	3019	3139	3062	
aro. C=C	1613	1609	1612	1609	1612	1603	
C=O	1747	1707	1747	1707	1747	1717	
C=N	1535	1515	1537	1506	1535	1506	
N=N	1379	1370	1382	1355	1381	1378	
Bileşik		9		10		11	
Bağ	V _{hesap}	V _{deney}	V _{hesap}	V _{deney}	V _{hesap}	V _{deney}	
aro. CH	3088	3000	3063-3089	3000-3050	3090	3000	
alif. CH	2941	2952	2941	2964	2941	2956	
NH	3143	3020	3144	3011	3161	3025	
aro. C=C	1612	1589	1613	1609	1610	1604	
C=O	1746	1707	1747	1709	1746	1707	
C=N	1529	1509	1536	1509	1533	1504	
N=N	1382	1349	1381	1349	1386	1344	
Bileşik		12		13		14	
Bağ	V _{hesap}	V _{deney}	V _{hesap}	V _{deney}	V _{hesap}	V _{deney}	
aro. CH	3092	3040	3094	3056	3222	3091	
alif. CH	2947	2940	2947	2945	3067	2942	
NH	3168	3030	3157	3087	3277	3144	
aro. C=C	1607	1605	1607	1602	1680	1612	
C=O	1712	1703	1713	1712	1822	1748	
C=N	1518	1522	1521	1539	1599	1534	
N=N	1370	1359	1381	1377	1432	1374	

^a Hesaplamalar **1-11** bileşikleri için PBE1PBE / 6-311G(d,p) ve **12-14** bileşiklerindeki iyot atomları için PBE1PBE/3-21G ve diğer atomlar için PBE1PBE/6-311G(d,p) düzeyinde yapılmıştır. Düzeltme faktörü 0,9593 olarak alınmıştır.

^b Kaynak [14]

5.3. UV Spektrumları

Bileşiklerin UV spektrumlarının TD-DFT ile hesaplanması için kullanılan fonksiyonel/temel setin geometri optimizasyonlarında kullanılanla aynı olması gerekmektedir.

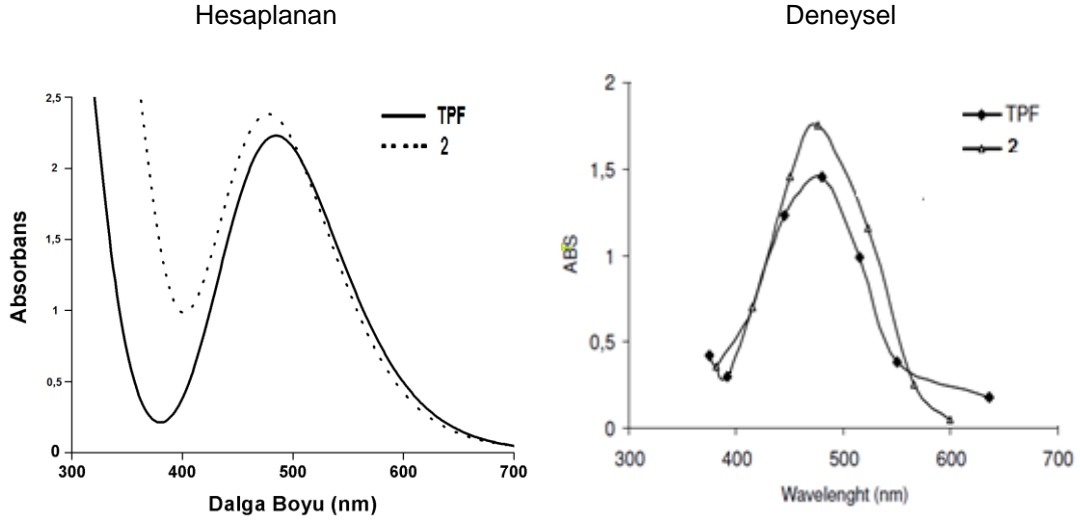
Her bir bileşik için deneysel olarak elde edilmiş olan karakteristik absorpsiyon pikleri [14] ile **1-11** bileşiklerinin PCM-TD-PBE1PBE/6-311G(2d,2p)//PBE1PBE/6-311G(2d,2p) düzeyinde, **12-14** bileşiklerinin iyot atomu için PCM-TD-PBE1PBE/3-21G*//PBE1PBE/3-21G* ve diğer atomlar için PCM-TD-PBE1PBE/6311G(2d,2p)//PBE1PBE/6-311G(2d,2p) düzeyinde hesaplanan karakteristik absorpsiyon pikleri Çizelge 5.7'de verilmiştir.

Çizelgeden görüldüğü gibi **1**'in metanol çözeltisindeki 485 nm olan λ_{eb} değeri 3-fenil halkasına p -COOCH₃ grubu eklendiğinde (**2**) 476 nm değerine kaymıştır. –COOCH₃ grubunun elektron çekici olması hipsokromik etkiye (maviye kaymaya) neden olmuştur (Şekil 5.4).

Çizelge 5.7. İncelenen bileşiklerin hesaplanan ve deneysel^a λ_{eb} değerleri (nm)

Bileşik	Metanol		Benzen		Kloroform	
	λ_{hesap}	λ_{deney}	λ_{hesap}	λ_{deney}	λ_{hesap}	λ_{deney}
1	485	480	493	495	490	490
2	476	477	474	485	481	485
3	495	480	496	485	496	490
4	473	470	479	480	478	475
5	489	480	496	490	494	485
6	482	485	490	490	487	490
7	476	477	484	485	481	485
8	478	480	485	490	482	490
9	497	475	500	485	500	480
10	480	480	487	490	485	490
11	481	495	487	505	486	495
12	487	485	496	490	492	490
13	477	475	478	485	476	475
14	491	490	498	490	495	495

^a Kaynak [14].



Şekil 5.4. **1** ve **2** bileşiklerinin hesaplanan ve deneysel [14] UV spektrumları (Çözücü: Metanol)

3, **4** ve **5** bileşiklerinin λ_{eb} değerleri (495, 473 ve 489 nm) **2** bileşiğinin λ_{eb} değeri (476 nm) ile karşılaştırıldığında, λ_{eb} değerlerinin $-\text{NO}_2$ grubunun *m*-konumunda olduğu hal dışında daha yüksek değerlere kaydığı görülmüştür. Bu duruma, *o*-konumunda $-\text{NO}_2$ grubunun oksijenleri ile N–H bağındaki H atomunun etkileşimi sonucu ortaya çıkan molekül içi hidrojen bağı şelat oluşumu, *p*-konumunda ise moleküller arası hidrojen bağı sebep olmaktadır. Fakat $-\text{NO}_2$ grubu *m*-konumunda olduğunda elektron çekici etkisi daha fazladır ve hipsokromik kaymaya neden olmaktadır. Aynı bileşiklerin diğer çözücüler için hesaplama ile bulunan λ_{eb} değerlerinin **2**'nin λ_{eb} değerine göre kaymaları metanol çözücüsündeki ile benzerdir. **3**, **4** ve **5** bileşiklerinin bütün çözücüler için hesaplanan λ_{eb} değerleri arasındaki ilişki deneysel değerler arasındaki ilişkilerle uyumludur.

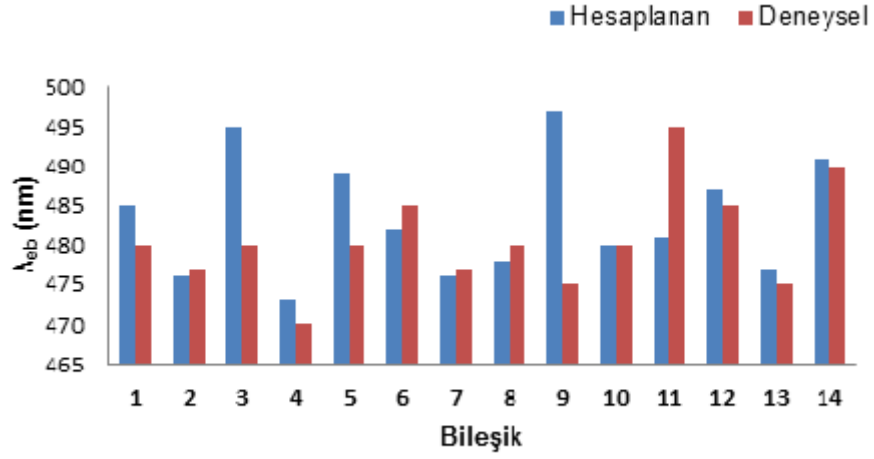
6 ve **8** için λ_{eb} değerlerinin **2**'nin λ_{eb} değerine göre kaymaları $-\text{CH}_3$ grubunun elektron verici etkilerinden dolayıdır. Ancak **7** için *m*-pozisyonunda molekül içi ya da moleküller arası hidrojen bağı ile süstitüent arasında herhangi bir etkileşim olmadığı için kayma görülmemiştir.

9, **10** ve **11** bileşiklerindeki kaymaların sebebi $-\text{OCH}_3$ grubunun elektron verici rezonans etkisi ve elektron çekici indüktif etkileridir.

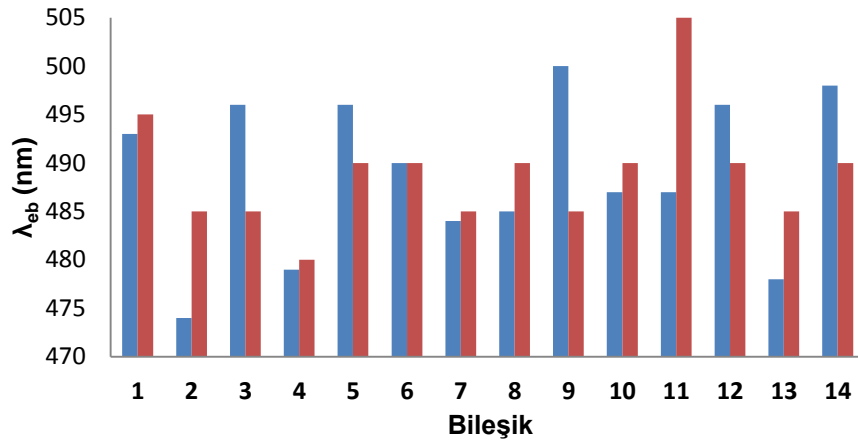
İyot atomu, birbirini engelleyen elektron çekici indüktif etki ve elektron verici rezonans etkilerine sahiptir. İyot atomunun (elektronegatifliği düşük olduğu için) elektron çekici etkisi elektron verici etkisine göre daha azdır. **12** bileşiğinde 11 nm değerinde batokromik kayma görülmüştür. **13** bileşiğinde görülen 1 nm değerinde ufak hipsokromik kayma, iyot atomunun rezonans verici etkisinin zayıf olmasının ve indüktif etkisinin az olmasının sonucudur. **14** bileşiğinde ise rezonans elektron verici etkisi oldukça fazladır ve 15 nm değerinde batokromik kaymaya sebep olmuştur.

Şekil 5.5'de **1-11** bileşiklerinin PCM-TD-PBE1PBE/6-311G(2d,2p)//PBE1PBE/6-311G(2d,2p) düzeyinde, **12-14** bileşiklerinin iyot atomu için PCM-TD-PBE1PBE/3-21G*//PBE1PBE/3-21G* ve diğer atomlar için PCM-TD-PBE1PBE/6-311G(2d,2p)//PBE1PBE/6-311G(2d,2p) düzeyinde hesaplanan λ_{eb} değerleri deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. İncelenen bileşiklerin deneysel ve bütün olası hesaplanan λ_{eb} değerleri (EK-7) karşılaştırıldığında uyumun oldukça iyi olduğu görülmektedir.

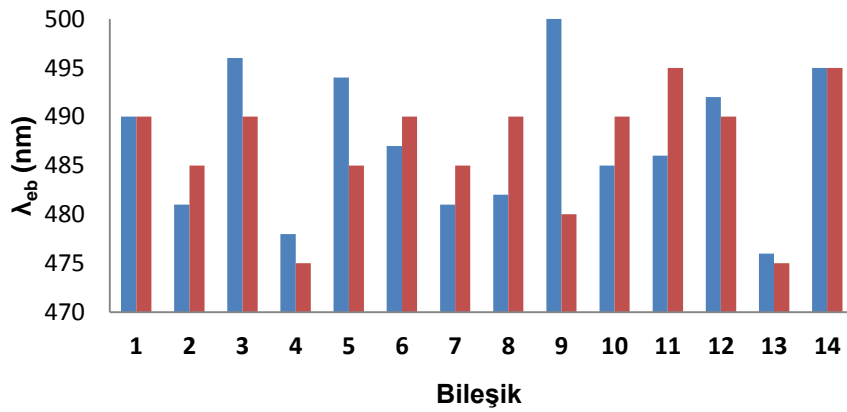
Şekil 5.6'da, çalışma kapsamında incelenen bileşiklerin HOMO ve LUMO diyagramları verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi bütün HOMolar molekülün ana iskeletine dağılmıştır. Buna karşılık, bütün LUMoların Ph-N=N-C=N-N-Ph iskeletine dağıldığı görülmektedir. Bütün bileşikler için, 3-fenil halkasındaki metoksikarbonilfenil sübstitüentinin HOMO'ya ve LUMO'ya katkısı yoktur. 1-fenil halkasındaki sübstitüentlerin pek çoğunun öncü orbitallere katkısının olmadığı görülmüştür. Bunların istisnası: -NO₂ grubunun her üç sübstitüsyon konumunda (**3**, **4** ve **5**) LUMO'ya katkısı ve I atomunun *p*- konumunda olduğu **14**'e ait HOMO'nun I atomunun orbitallerinin kapsamasıdır.



(a)

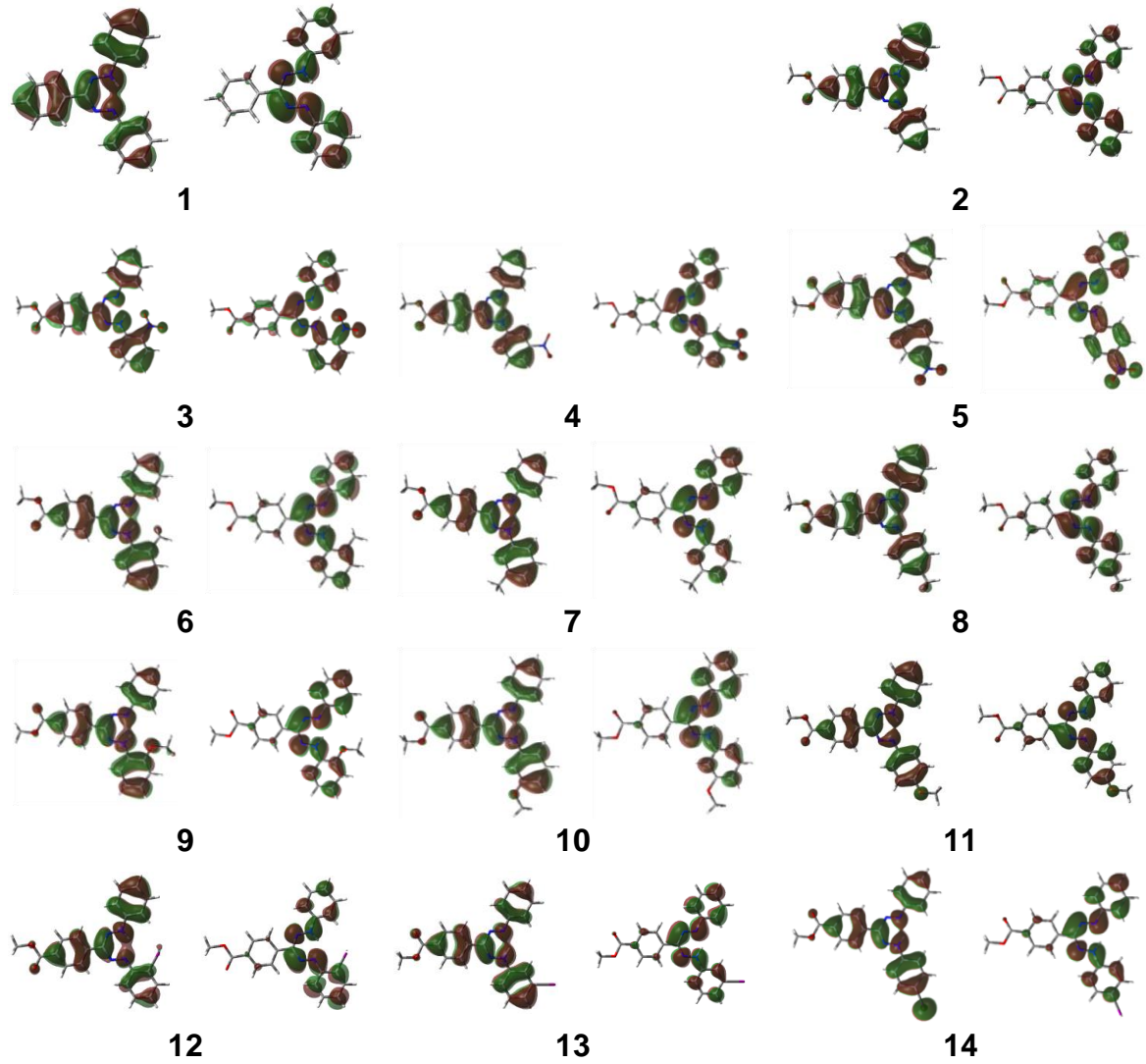


(b)



(c)

Şekil 5.5. İncelenen formazanların (a) metanol, (b) benzen ve (c) kloroform çözücülerinde hesaplanan ve deneysel [14,82] λ_{eb} değerleri



Şekil 5.6. İncelenen formazanların HOMO (sol) ve LUMO (sağ) diyagramları

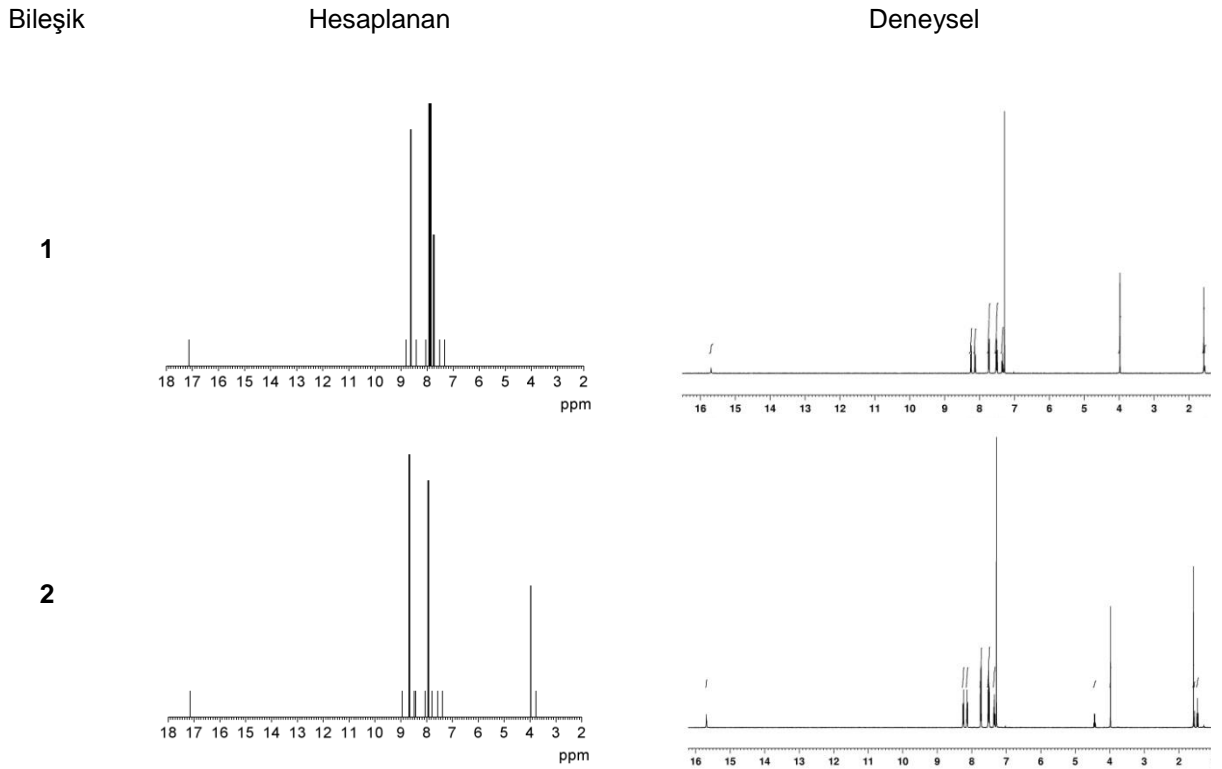
5.4. NMR Spektrumları

Deneysel NMR kayma değerleri CDCl_3 çözücüsünde, TMS standart maddesi ile elde edilmiştir [14]. O nedenle, NMR spektrumlarının kuantum kimyasal hesaplanmasında, kloroform çözücü ortamında yapılan geometri optimizasyonu işlemi sonucu elde edilen geometriler kullanılmıştır. Benzer hesaplama TMS için de gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, TMS ve incelenen bileşiklerin NMR perdeleme değerleri geometri optimizasyonunda olduğu gibi (1-11 bileşikleri PCM-PBE1PBE/6-311G(2d,2p)//PBE1PBE/6-311G(2d,2p) düzeyinde, 12-14 bileşiklerinin iyot atomları PCM-PBE1PBE/3-21G*//PBE1PBE/3-21G* ve diğer atomlar PCM-PBE1PBE/6-311G(2d,2p)//PBE1PBE/6-311G(2d,2p) düzeyinde) hesaplanmıştır. NMR hesaplama modeli olarak GIAO [60-62] seçilmiştir. Bu yöntemle yapılan

hesaplamalarla elde edilen değerlerin deneysel değerlere uyumunun oldukça iyi olduğu görülmüştür [83-85]. İncelenen bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ kayma değerleri, standart olarak alınan TMS'nin $^1\text{H-NMR}$ (EK-8) ve $^{13}\text{C-NMR}$ (EK-9) perdeleme değerlerine göre elde edilmiştir

İncelenen tüm bileşikler için NH piki kuantum mekaniksel hesaplama ile 15,90 - 17,16 ppm aralığında bulunmuştur. Aynı pik deneysel olarak 15,29 - 15,88 ppm aralığında bulunmuştur. Bu pikler, molekül içi hidrojen bağına varlığını göstermektedir. Çünkü molekül içi hidrojen bağı proton etrafındaki elektron yoğunluğunu azaltır, bunun sonucunda proton absorpsiyonu daha düşük alanlara kayar [48,86].

1 ve **2** bileşiklerinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarında 12 yerine 8 adet aromatik C piki görülmüştür (Şekil 5.7). Bu durum, bu bileşiklerdeki tautomerizasyonu ve şelat oluşumunu göstermektedir [80]. Diğer bütün bileşiklerin *p*-süstitüe olanlarında (**5**, **8**, **11**, **14**) 12 adet, *o*-(**3**, **6**, **9**, **12**) *m*-süstitüe olanlarında (**4**, **7**, **10**, **13**) ise 14 adet aromatik C piki gözlenmiştir (EK-10).



Şekil 5.7. **1** ve **2** bileşiklerinin hesaplanan ve deneysel [82] NMR spektrumları

Çizelge 5.8 ve Çizelge 5.9'da incelenen bileşiklerin hesaplanan ve deneysel ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR kayma değerleri verilmiştir. Şekil 5.7'de **1** ve **2** bileşiklerinin (EK-10'da bütün bileşiklerin) hesaplanan ve deneysel ^1H -NMR spektrumları karşılaştırılmıştır. Hesaplanan ve deneysel kayma değerleri karşılaştırıldığında, R^2 değerleri ^1H -NMR için 0,9938-0,9999 (EK-8), ^{13}C -NMR için 0,9597-0,9891 (EK-9) aralığında bulunmuştur. Bu değerler deneysel ve hesaplanan NMR kayma değerlerinin arasındaki uyumun iyi olduğunu göstermektedir. Şekil 5.7'de verilen spektrumlarda görülen uyum, **1** ile **2** bileşiklerinin ^1H -NMR spektrumlarındaki hesaplanan ve deneysel kayma değerlerinin karşılaştırılması ile bulunan R^2 değerleri (sırasıyla 0,9999 ve 0,9985) (EK-8) ile de desteklenmektedir.

Çizelge 5.8. Hesaplanan ve deneysel^a ^1H -NMR kayma değerleri (ppm)

Bileşik		1		2			
Proton kodu	δ_{hesap}	δ_{denev}	Bağ	δ_{hesap}	δ_{denev}		
15H,Ar-H	7,33	6,79	3H,OCH ₃	3,91	3,88		
15H,Ar-H	8,81	8,09	14H,Ar-H	7,39	7,32		
1H, NH	17,13	15,39	14H,Ar-H	8,94	8,26		
			1H, NH	17,16	15,68		
Bileşik		3		4		5	
Proton kodu	δ_{hesap}	δ_{denev}	δ_{hesap}	δ_{denev}	δ_{hesap}	δ_{denev}	
3H,OCH ₃	3,93	3,04	3,92	4,48	3,93	3,47	
13H,Ar-H	7,51	7,12	7,98	7,40	7,31	7,24	
13H,Ar-H	9,62	8,48	9,00	8,46	9,02	8,40	
1H, NH	16,98	15,65	17,15	15,29	16,85	15,36	
Bileşik		6		7		8	
Proton kodu	δ_{hesap}	δ_{denev}	δ_{hesap}	δ_{denev}	δ_{hesap}	δ_{denev}	
3H,OCH ₃	3,91	3,83	3,91	3,44	3,90	3,55	
13H,Ar-H	7,52	7,26	7,33	7,32	7,33	7,32	
13H,Ar-H	8,87	8,20	8,95	8,26	8,93	8,25	
1H, NH	16,63	15,58	17,08	15,69	17,02	15,68	
3H,CH ₃	2,57	2,50	2,55	2,49	2,55	2,46	
Bileşik		9		10		11	
Proton kodu	δ_{hesap}	δ_{denev}	δ_{hesap}	δ_{denev}	δ_{hesap}	δ_{denev}	
3H,OCH ₃	3,90	3,85	3,84	3,94	3,90	3,88	
3H,OCH ₃	4,07	3,88	3,90	3,98	3,92	3,98	
13H,Ar-H	7,28	6,96	6,93	6,86	7,32	6,90	
13H,Ar-H	8,96	8,15	8,08	8,24	8,96	8,19	
1H, NH	16,95	15,38	17,03	15,62	16,74	15,88	
Bileşik		12		13		14	
Proton kodu	δ_{hesap}	δ_{denev}	δ_{hesap}	δ_{denev}	δ_{hesap}	δ_{denev}	
3H,OCH ₃	3,91	3,88	3,91	3,88	3,90	3,88	
13H,Ar-H	7,61	6,92	7,43	6,82	7,35	6,82	
13H,Ar-H	8,85	8,18	9,06	8,13	8,82	8,13	
1H, NH	16,37	15,07	15,90	15,39	16,97	15,49	

^a Kaynak [14]

Çizelge 5.9. Hesaplanan ve deneysel^a ¹³C-NMR kayma değerleri (ppm)

Bileşik		1		2			
Karbon kodu	δ_{hesap}	δ_{denev}		δ_{hesap}	δ_{denev}		
Ar-C	116,37	119,30		116,52	118,96		
Ar-C	156,29	144,63		156,09	141,89		
C=N	142,24	148,41		140,99	147,62		
OCH ₃	—	—		53,03	52,09		
C=O	—	—		171,27	167,21		
Bileşik		3		4		5	
Karbon kodu	δ_{hesap}	δ_{denev}	δ_{hesap}	δ_{denev}	δ_{hesap}	δ_{denev}	
OCH ₃	53,22	52,24	53,16	52,18	53,24	52,20	
Ar-C	115,74	116,92	115,56	111,63	116,35	113,47	
Ar-C	156,97	142,87	155,67	149,29	155,71	146,82	
C=N	144,33	152,83	141,33	149,77	142,79	150,43	
C=O	171,14	166,98	171,16	167,01	171,09	166,76	
Bileşik		6		7		8	
Karbon kodu	δ_{hesap}	δ_{denev}	δ_{hesap}	δ_{denev}	δ_{hesap}	δ_{denev}	
OCH ₃	53,05	52,14	53,02	52,37	52,99	52,88	
Ar-C	116,81	112,98	116,70	112,15	116,62	115,34	
Ar-C	156,53	145,36	156,17	146,24	154,10	147,44	
C=N	142,31	151,65	140,98	150,54	140,75	152,18	
C=O	171,29	168,62	171,30	167,65	171,25	168,23	
CH ₃	20,46	29,21	23,26	29,47	23,51	28,15	
Bileşik		9		10		11	
Karbon kodu	δ_{hesap}	δ_{denev}	δ_{hesap}	δ_{denev}	δ_{hesap}	δ_{denev}	
OCH ₃	52,96	51,67	53,03	51,82	53,02	51,26	
OCH ₃	55,50	52,84	55,23	52,56	55,70	52,35	
Ar-C	113,24	112,21	104,47	115,48	112,84	113,62	
Ar-C	156,42	148,45	165,78	148,69	167,87	147,71	
C=N	141,85	151,85	140,27	150,93	140,25	150,24	
C=O	171,30	167,58	171,25	168,32	171,32	166,92	
Bileşik		12		13		14	
Karbon kodu	δ_{hesap}	δ_{denev}	δ_{hesap}	δ_{denev}	δ_{hesap}	δ_{denev}	
OCH ₃	53,07	52,77	53,08	52,38	53,09	52,81	
Ar-C	118,26	112,67	116,16	113,81	112,45	115,61	
Ar-C	157,32	148,91	156,77	148,61	155,52	149,58	
C=N	142,37	152,45	142,92	155,63	141,47	154,38	
C=O	171,29	167,45	171,24	168,04	171,26	168,93	

^a Kaynak [14].

KAYNAKLAR

- [1] Wan H., Williams R., Doherty P., Williams D. F., A study of the reproducibility of the MTT test, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 5, 154–159, **1994**.
- [2] Stewart P. S., Griebe T., Srinivasan R., Chen C. I., Yu F. P., DeBeer D., McFeters G. A., Comparison of respiratory activity ve culturability during monochloramine disinfection of binary population biofilms, *Applied and Environmental Microbiology*, 60, 1690–1692, **1994**.
- [3] Yu F., McFeters G., Physiological responses of bacteria in biofilms to disinfection., *Applied and Environmental Microbiology*, 60, 2462–2466, **1994**.
- [4] Hohenberg P., Kohn W., Inhomogeneous electron gas, *Physical Review*, 136, B864–B871, **1964**.
- [5] Kohn W., Sham L. J., Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical Review*, 140, A1133–A1138, **1965**.
- [6] Perdew J. P., Ruzsinszky A., Tao J., Staroverov V. N., Scuseria G. E., Csonka G. I., Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits, *The Journal of Chemical Physics*, 123, **2005**.
- [7] Runge E., Gross E. K. U., Density-functional theory for time-dependent systems, *Physical Review Letters*, 52, 997–1000, **1984**.
- [8] Stratmann R. E., Scuseria G. E., Frisch M. J., An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules, *The Journal of Chemical Physics*, 109, **1998**.
- [9] Guillaumont D., Nakamura S., Calculation of the absorption wavelength of dyes using time-dependent density-functional theory (TD-DFT), *Dyes and Pigments*, 46, 85–92, **2000**.
- [10] Jacquemin D., Perpète E. A., Scalmani G., Frisch M. J., Kobayashi R., Adamo C., Assessment of the efficiency of long-range corrected functionals for some properties of large compounds, *The Journal of Chemical Physics*, 126, **2007**.
- [11] Buemi G., Zuccarello F., Venuvanalingam P., Ramalingam M., Salai Cheettu Ammal S., *Ab-initio* study of formazan and 3-nitroformazan, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 94, 3313–3319, **1998**.
- [12] King R. A., Murrin B., A computational study of the structure and synthesis of formazans, *The Journal of Physical Chemistry A*, 108, 4961–4965, **2004**.
- [13] Erkoç Ş., Tezcan H., Çalışır E. D., Erkoç F., Synthesis of bis-formazan molecule and quantum-chemical calculation, *International Journal of Pure and Applied Chemistry*, 1, 37–44, **2006**.

- [14] Şenöz H., Yıldırım E., Tezcan H., Synthesis and spectral properties of 1-substitutedphenyl-3-(p-methoxycarbonyl)phenyl-5-phenylformazans, *Asian Journal of Chemistry*, 25, 2989–2993, **2013**.
- [15] Pechmann H. V., Ueber die einwirkung von diazobenzol auf malonsäure, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 25, 3175–3190, **1892**.
- [16] Bamberger E., Ueber die einwirkung von diazobenzol auf β -ketonsäuren, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 25, 3547–3555, **1892**.
- [17] Kuhn R., Jerchel D., Über invertseifen, VIII. Mitteil.: Reduktion von tetrazoliumsalsen durch bakterien, gärende hefe und keimende samen, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 74, 949–952, **1941**.
- [18] Kuhn R., Jerchel D., Über invertseifen, VII. Mitteil.: Tetrazoliumsalsen, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 74, 941–948, **1941**.
- [19] Fichter F., Schiess E., Ueber einige farbstoffe der formazylreihe, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 33, 747–752, **1900**.
- [20] Sherif O. E., Issa Y. M., Hassouna M. E. M., Abass S. M., Structural studies on 3-acetyl-1,5-diaryl and 3-cyano-1,5-diaryl formazan chelates with cerium(III), thorium(IV) and uranium(VI), *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*, 124, 627–635, **1993**.
- [21] Hubbard D. M., Scott E. W., Synthesis of di-beta-naphthylthiocarbazone and some of its analogs, *Journal of the American Chemical Society*, 65, 2390–2393, **1943**.
- [22] Oesper R. E., Klingenberg J. J., The synthesis and properties of di-2,4-dimethylphenylthiocarbazone, *The Journal of Organic Chemistry*, 13, 309–312, **1948**.
- [23] Borsche W., Manteuffel R., Über die kondensation von säureestern mit aliphatischen Nitrilen, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 512, 97–111, **1934**.
- [24] Irving H., Bell C. F., 711. Studies with dithizone. Part V. A comparison of routes for the synthesis of [35S] dithizones, *Journal of the Chemical Society*, 3538–3543, **1953**.
- [25] Raval J. P., Patel P., Patel P. S., In vitro antitubercular activity of novel 3-(4-methoxyphenyl)-1-isonicotinoyl-5-(substitutedphenyl)-formazans, *International Journal of ChemTech Research*, 1, 1548–1553, **2009**.
- [26] Raval J. P., Patel P. R., Patel N. H., Patel P. S., Synthesis, characterization and in vitro antibacterial activity of novel 3-(4-methoxyphenyl)-1-isonicotinoyl-5-(substitutedphenyl)-formazans, *International Journal of ChemTech Research*, 1, 610–615, **2009**.
- [27] Mattson A. M., Jensen C. O., Dutcher R. A., Triphenyltetrazolium chloride as a dye for vital tissues, *Science*, 106, 294–295, **1947**.
- [28] Plumb J. A., Milroy R., Kaye S. B., Effects of the pH dependence of 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyl-tetrazoliumbromide-formazan

- absorption on chemosensitivity determined by a novel tetrazolium-based assay., *Cancer Research*, 49, 4435–4440, **1989**.
- [29] Hoshino H., Nakano K., Yotsuyanagi T., Formazan derivatives as the precolumn derivatization reagents in a coupled high-performance liquid chromatographic-spectrophotometric system for trace metal determination, *Journal of Chromatography A*, 515, 603–610, **1990**.
- [30] Szymczyk M., Czajkowski W., Stolarski R., Iron complexed dyes based on 1,5-diaryl-3-cyanoformazanes, *Dyes and Pigments*, 42, 227–235, **1999**.
- [31] Czajkowski W., Stolarski R., Szymczyk M., Wrzeszcz G., Studies on isomerism of 1:2 iron complexed dye based on 1-(5'-nitro-2'-hydroxyphenyl)-3-cyano-5-(4"-sulphonamidophenyl)formazan, *Dyes and Pigments*, 47, 143–149, **2000**.
- [32] Ostrovskaya V. M., Reshetnyak E. A., Nikitina N. A., Panteleimonov A. V., Kholin Y. V., A test method for determining total metals with an indicator paper and its performance characteristics, *Journal of Analytical Chemistry*, 59, 995–1001, **2004**.
- [33] Siedle A. R., Pignolet L. H., Formazanylpladium compounds. Synthesis and structure of bis(1,3,5-tri-p-tolylformazanyl)palladium, *Inorganic Chemistry*, 19, 2052–2056, **1980**.
- [34] Beffa F., Back G., Metal-complex dyes for wool and nylon — 1930 to date, *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, 14, 33–42, **1984**.
- [35] Bamberger E., Wheelwright E., Ueber die Einwirkung von diazobenzol auf acetessigäther, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 25, 3201–3213, **1892**.
- [36] Friese P., Zur kenntniss der gemischten azoverbindungen, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 8, 1078–1080, **1875**.
- [37] Wedekind E., Ueber den halbseitigen ersatz einer diazogruppe im diphenyltetrazochlorid durch wasserstoff, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 31, 479–483, **1898**.
- [38] Lapworth A., CIX.-Optically active esters of [small beta]-ketonic and [small beta]-aldehydic acids. Part III. Azo-derivatives of menthyl acetoacetate, *Journal of the Chemical Society*, 83, 1114–1129, **1903**.
- [39] Hunter L., Roberts C. B., 145. The associating effect of the hydrogen atom. Part IX. The N-H-N bond. Virtual tautomerism of the formazyl compounds, *Journal of the Chemical Society*, 820–823, **1941**.
- [40] Hiura H., Takahashi H., Study of the configurations of 3-aryl-substituted 1,5-diphenylformazans by resonance Raman and absorption spectroscopy: steric and conjugation effects of the substituent, *Journal of Molecular Structure*, 212, 235–245, **1989**.
- [41] Hiura H., Takahashi H., Resonance raman and absorption studies of the configurations of photochromic 3-alkyl-substituted 1,5-diphenylformazans: steric effect of the substituent, *Journal of Molecular Structure*, 212, 221–233, **1989**.

- [42] Sigeikin G. I., Lipunova G. N., Pervova I. G., Formazans and their metal complexes, *Russian Chemical Reviews*, 75, 980-997, **2006**.
- [43] Hausser I., Jerchel D., Kuhn R., Über die rot gelb-umlagerung von formazanen im licht; grenzfragen von mesomerie und isomerie, *Chemische Berichte*, 82, 515–527, **1949**.
- [44] Tezcan H., Synthesis and spectral properties of some bis-substituted formazans, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 69, 971–979, **2008**.
- [45] Lewis J. W., Sandorfy C., Infrared absorption and resonance Raman scattering of photochromic triphenylformazans, *Canadian Journal of Chemistry*, 61, 809–816, **1983**.
- [46] Wang J., *Analytical Electrochemistry, 2nd Edition*. WILEY-VCH, New York, **2000**.
- [47] Şenöz H., The chemistry of formazans and tetrazolium salts, *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, 40, 293–301, **2012**
- [48] Abbas A. A., Elwahy A. H. M., Synthesis of spiro-linked macrocyclic crown formazans and a bis (crown formazan), *Arkivoc*, 2009, 65–70, **2009**.
- [49] Dill D., Dehmer J. L., Electron molecule scattering and molecular photoionization using the multiple scattering method, *The Journal of Chemical Physics*, 61, **1974**.
- [50] Davidson E. R., Computational transition metal chemistry, *Chemical Reviews*, 100, 351–352, **2000**.
- [51] Young D. C., *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems*, Citeseer, **2001**.
- [52] Bloch F., Bremsvermögen von atomen mit mehreren elektronen, *Zeitschrift für Physik*, 81, 363–376, **1933**.
- [53] Bloch F., Zur Bremsung rasch bewegter teilchen beim durchgang durch materie, *Annalen der Physik*, 408, 285–320, **1933**.
- [54] Zangwill A., Soven P., Density-functional approach to local-field effects in finite systems: Photoabsorption in the rare gases, *Physical Review A*, 21, 1561–1572, **1980**.
- [55] Ghosh S. K., Deb B. M., Dynamic polarizability of many-electron systems within a time-dependent density-functional theory, *Chemical Physics*, 71, 295–306, **1982**.
- [56] Bartolotti L. J., The hydrodynamic formulation of time-dependent Kohn-Sham orbital density functional theory, *The Journal of Physical Chemistry*, 90, 5518–5523, **1986**.
- [57] Malkin V. G., Malkina O. L., Salahub D. R., Calculations of NMR shielding constants by uncoupled density functional theory, *Chemical Physics Letters*, 204, 80–86, **1993**.

- [58] Malkin V. G., Malkina O. L., Salahub D. R., Calculations of NMR shielding constants beyond uncoupled density functional theory. IGLO approach, *Chemical Physics Letters*, 204, 87–95, **1993**.
- [59] Malkin V. G., Malkina O. L., Casida M. E., Salahub D. R., Nuclear magnetic resonance shielding tensors calculated with a sum-over-states density functional perturbation theory, *Journal of the American Chemical Society*, 116, 5898–5908, **1994**.
- [60] Schreckenbach G., Ziegler T., Calculation of NMR shielding tensors using gauge-including atomic orbitals and modern density functional theory, *The Journal of Physical Chemistry*, 99, 606–611, **1995**.
- [61] Schreckenbach G., Ziegler T., The calculation of NMR shielding tensors based on density functional theory and the frozen-core approximation, *International Journal of Quantum Chemistry*, 60, 753–766, **1996**.
- [62] Schreckenbach G., Ziegler T., Calculation of NMR shielding tensors based on density functional theory and a scalar relativistic Pauli-type hamiltonian. The application to transition metal complexes, *International Journal of Quantum Chemistry*, 61, 899–918, **1997**.
- [63] Kaupp M., Malkin V. G., Malkina O. L., Salahub D. R., Calculation of ligand NMR chemical shifts in transition-metal complexes using ab initio effective-core potentials and density functional theory, *Chemical Physics Letters*, 235, 382–388, **1995**.
- [64] Kaupp M., Malkin V. G., Malkina O. L., Salahub D. R., Scalar relativistic effects on ¹⁷O NMR chemical shifts in transition-metal oxo complexes. An ab Initio ECP/DFT study, *Journal of the American Chemical Society*, 117, 1851–1852, **1995**.
- [65] Kaupp M., Malkina O. L., Malkin V. G., Pyykkö P., How do spin-orbit-induced heavy-atom effects on nmr chemical shifts function? Validation of a simple analogy to spin-spin coupling by density functional theory (DFT) calculations on some iodo compounds, *Chemistry – A European Journal*, 4, 118–126, **1998**.
- [66] Kaupp M., Malkin O. L., Malkin V. G., Interpretation of ¹³C NMR chemical shifts in halomethyl cations. On the importance of spin-orbit coupling and electron correlation, *Chemical Physics Letters*, 265, 55–59, **1997**.
- [67] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., Peralta Jr. J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V.

- G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J., Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**.
- [68] Becke A. D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *The Journal of Chemical Physics*, 98, **1993**.
- [69] Stephens P. J., Devlin F. J., Chabalowski C. F., Frisch M. J., Ab Initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields, *The Journal of Physical Chemistry*, 98, 11623–11627, **1994**.
- [70] Stephens P. J., Devlin F. J., Ashvar C. S., Bak K. L., Taylor P. R., Frisch M. J., Comparison of local, nonlocal, and hybrid density functionals using vibrational absorption and circular dichroism spectroscopy, *ACS Symposium Series*, 629, 105, **1996**.
- [71] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., Generalized Gradient approximation made simple, *Physical Review Letters*, 77, 3865–3868, **1996**.
- [72] Cossi M., Barone V., Time-dependent density functional theory for molecules in liquid solutions, *The Journal of Chemical Physics*, 115, **2001**.
- [73] Tezcan H., Tokay N., Alpaslan G., Erdönmez A., X-Ray Diffraction, Spectroscopic and DFT Studies of 1-(4-Bromophenyl)-3,5-diphenylformazan, *Crystallography Reports*, 2013, 58, 1107–1112.
- [74] O'Boyle N. M., Tenderholt A. L., Langner K. M., A library for package-independent computational chemistry algorithms, *Journal of Computational Chemistry*, 29, 839–845, **2008**.
- [75] GaussView, Version 5, Dennington R., Keith T., Millam J., *Semichem Inc.*, Shawnee Mission, KS, **2009**.
- [76] Tezcan H., Tokay N., A computational study of the absorption spectra of 1-substituted phenyl-3,5-diphenylformazans, *International Journal of Quantum Chemistry*, 110, 2140–2146, **2010**.
- [77] Choo J., Kim S., Joo H., Kwon Y., Molecular structures of (trifluoromethyl)iodine dihalides CF₃IX₂ (X=F, Cl): ab initio and DFT calculations, *Journal of Molecular Structure THEOCHEM*, 587, 1–8, **2002**.
- [78] Tantirungrotechai Y., Phanasant K., Roddecha S., Surawatanawong P., Sutthikhum V., Limtraku J. I., Scaling factors for vibrational frequencies and zero-point vibrational energies of some recently developed exchange-correlation functionals, *Journal of Molecular Structure THEOCHEM*, 760, 189–192, **2006**.
- [79] Tezcan H., Ozkan N., Substituent effects on the spectral properties of some 3-substituted formazans, *Dyes and Pigments*, 56, 159–166, **2003**.
- [80] Tezcan H., Uzluk E., The synthesis and spectral properties of 1,3-substituted phenyl-5-phenylformazans and their Ni(II) complexes, *Dyes and Pigments*, 76, 733–740, **2008**.

- [81] Lewis J. W., Sandorfy C., A spectroscopic study of photochromic 4,4'-bis(3,5-diphenylformazyl)biphenyl, *The Journal of Physical Chemistry*, 87, 4885–4887, **1983**.
- [82] Şenöz H., Yayınlanmamış çalışma.
- [83] Aktan E., Babür B., Seferoğlu Z., Hökelek T., Şahin E., Synthesis and structure of a novel hetarylazoindole dye studied by X-ray diffraction, FT-IR, FT-Raman, UV–vis, NMR spectra and DFT calculations, *Journal of Molecular Structure*, 1002, 113–120, **2011**.
- [84] Lomas J. S., ¹H NMR spectra of alcohols and diols in chloroform: DFT/GIAO calculation of chemical shifts, *Magnetic Resonance in Chemistry*, 52, 745–754, **2014**.
- [85] Infante-Castillo R., Rivera-Montalvo L. A., Hernández-Rivera S. P., Theoretical DFT, vibrational and NMR studies of benzimidazole and alkyl derivatives, *Journal of Molecular Structure*, 877, 10–19, **2008**.
- [86] Silverstein R. M., Basler G. C., Morri T. C.I, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, New York, **1981**.

EKLER

EK-1. İncelenen bileşiklerin olası izomerlerinin ve tautomerlerinin toplam enerjileri (Hartree)

Konformasyon	Gaz Fazı	Çözücü		
		Metanol	Benzen	Kloroform
1	-951,403056	-951,411791	-951,406577	-951,408995
2	-1179,058425	-1179,070259	-1179,063452	-1179,066697
3aA	-1383,405938	-1383,418861	-1383,411588	-1383,415072
3bA	-1383,398355	-1383,414799	-1383,405428	-1383,405428
3aB	-1383,411726	-1383,423805	-1383,417049	-1383,420337
3bB	-1383,397872	-1383,414311	-1383,404949	-1383,409401
4aA	-1383,410641	-1383,425198	-1383,416997	-1383,420908
4bA	-1383,409786	-1383,425280	-1383,416519	-1383,420730
4aB	-1383,411181	-1383,425663	-1383,417578	-1383,421526
4bB	-1383,410226	-1383,425747	-1383,416974	-1383,421176
5A	-1383,411033	-1383,426319	-1383,417698	-1383,421839
5B	-1383,413181	-1383,428910	-1383,420077	-1383,424329
6aA	-1218,308864	-1218,320407	-1218,313830	-1218,316948
6bA	-1218,304480	-1218,316130	-1218,309477	-1218,312654
6aB	-1218,309288	-1218,320722	-1218,314270	-1218,317385
6bB	-1218,304087	-1218,315541	-1218,308994	-1218,312111
7aA	-1218,309356	-1218,321270	-1218,314443	-1218,317704
7bA	-1218,309542	-1218,321402	-1218,314627	-1218,317846
7aB	-1218,309367	-1218,321320	-1218,314469	-1218,317694
7bB	-1218,309530	-1218,321343	-1218,314581	-1218,317798
8A	-1218,309950	-1218,322127	-1218,315091	-1218,318400
8B	-1218,309170	-1218,321093	-1218,314271	-1218,317512
9aA	-1293,455013	-1293,468110	-1293,460710	-1293,464279
9bA	-1293,448114	-1293,462108	-1293,454085	-1293,457883
9aB	-1293,455694	-1293,468502	-1293,461284	-1293,464745
9bB	-1293,446040	-1293,459949	-1293,451950	-1293,455738
10aA	-1293,455439	-1293,468772	-1293,461157	-1293,464759
10bA	-1293,455340	-1293,468812	-1293,461145	-1293,464818
10aB	-1293,455767	-1293,468913	-1293,461449	-1293,465022
10bB	-1293,455857	-1293,469204	-1293,461599	-1293,465226
11A	-1293,457357	-1293,471132	-1293,463307	-1293,467033
11B	-1293,454867	-1293,468575	-1293,460714	-1293,464446
12aA	-8068,140011	-8068,150964	-8068,144777	-8068,147757
12bA	-8068,131032	-8068,143357	-8068,136353	-8068,139713
12aB	-8068,139406	-8068,150120	-8068,144067	-8068,146998
12bB	-8068,129679	-8068,142184	-8068,135053	-8068,138443
13aA	-8068,137206	-8068,149044	-8068,142316	-8068,145538
13bA	-8068,137297	-8068,149551	-8068,142516	-8068,145851
13aB	-8068,139417	-8068,150130	-8068,144077	-8068,146998
13bB	-8068,129666	-8068,142184	-8068,135052	-8068,138447
14A	-8068,137769	-8068,149819	-8068,142926	-8068,146207
14B	-8068,137611	-8068,149788	-8068,142822	-8068,146129

EK-2. İncelenen bileşiklerin olası izomerlerinin ve tautomerlerinin bazı bağ uzunlukları (Å)

Konfor.	N1-H	N5-H	C3-N2	C3-N4
1	1,785	1,025	1,380	1,312
2	1,785	1,025	1,379	1,312
3aA	1,799	1,028	1,367	1,321
3bA	1,784	1,025	1,373	1,316
3aB	1,021	1,888	1,301	1,394
3bB	1,024	1,802	1,305	1,386
4aA	1,776	1,026	1,374	1,317
4bA	1,786	1,025	1,375	1,315
4aB	1,025	1,784	1,308	1,385
4bB	1,024	1,787	1,308	1,385
5A	1,774	1,027	1,372	1,318
5B	1,024	1,794	1,307	1,387
6aA	1,790	1,025	1,378	1,312
6bA	1,783	1,025	1,385	1,312
6aB	1,025	1,785	1,313	1,378
6bB	1,028	1,754	1,317	1,376
7aA	1,789	1,025	1,380	1,312
7bA	1,784	1,025	1,380	1,312
7aB	1,025	1,785	1,313	1,378
7bB	1,025	1,787	1,313	1,378
8A	1,786	1,025	1,380	1,312
8B	1,026	1,782	1,314	1,377
9aA	1,749	1,029	1,380	1,314
9bA	1,794	1,024	1,382	1,311
9aB	1,025	1,786	1,314	1,379
9bB	1,029	1,762	1,316	1,375
10aA	1,776	1,026	1,380	1,313
10bA	1,780	1,026	1,380	1,313
10aB	1,025	1,783	1,313	1,380
10bB	1,025	1,785	1,313	1,380
11A	1,797	1,024	1,382	1,310
11B	1,028	1,766	1,317	1,374
12aA	1,814	1,025	1,374	1,315
12bA	1,793	1,024	1,381	1,312
12aB	1,025	1,834	1,307	1,385
12bB	1,026	1,774	1,312	1,381
13aA	1,785	1,025	1,377	1,314
13bA	1,783	1,025	1,377	1,314
13aB	1,025	1,834	1,307	1,385
13bB	1,026	1,770	1,312	1,381
14A	1,791	1,025	1,377	1,313
14B	1,025	1,793	1,311	1,381

EK-3. İncelenen formazanların olası izomerlerinin ve tautomerlerinin bağ açıları (°)

Konfor.	N1-N2-C3	N2-C3-N4	C3-N4-N5	N4-N5-H	H-N1-N2	C1'-N1-N2	C1''-C3-N2	C1'''-N5-N4
1	117,77	128,21	120,69	116,89		114,98	115,02	121,26
2	117,77	128,30	120,64	116,88		114,93	115,02	121,28
3aA	116,68	128,00	121,79	117,90		114,48	115,67	120,81
3bA	118,04	127,86	120,80	117,19		114,19	115,32	121,34
3aB	121,54	129,27	116,71		119,98	119,18	116,49	115,14
3bB	120,85	128,38	117,58		117,28	120,79	116,67	114,96
4aA	117,85	127,99	120,70	116,92		114,65	115,33	121,56
4bA	117,98	128,02	120,85	117,04		114,54	115,30	121,31
4aB	120,63	128,31	117,48		116,99	120,94	116,77	115,31
4bB	120,69	128,21	117,59		117,01	120,91	116,87	115,13
5A	117,92	128,00	120,67	116,85		114,61	115,42	121,43
5B	120,69	128,47	117,47		116,95	121,06	116,83	115,24
6aA	117,63	128,39	120,78	116,86		115,19	115,06	120,93
6bA	116,82	128,42	120,94	116,60		117,96	115,21	121,36
6aB	120,65	128,30	117,84		116,72	121,09	116,60	114,69
6bB	120,00	128,26	117,95		115,89	124,64	116,58	115,12
7aA	117,66	128,32	120,75	116,89		115,01	115,05	121,21
7bA	117,60	128,32	120,68	116,82		115,21	115,07	121,30
7aB	120,68	128,26	117,76		116,86	121,33	116,61	114,98
7bB	120,72	128,29	117,74		116,87	121,34	116,58	114,98
8A	117,70	128,31	120,65	116,86		115,10	115,03	121,32
8B	120,62	128,25	117,79		116,82	121,26	116,61	114,94
9aA	116,32	128,11	120,72	116,82		116,07	115,24	121,25
9bA	117,50	128,65	120,45	116,86		117,16	114,31	121,37
9aB	120,60	128,26	117,28		117,76	121,00	116,60	115,18
9bB	120,20	128,42	117,74		116,11	124,29	115,99	115,05
10aA	117,65	128,18	120,58	116,75		114,98	115,08	121,45
10bA	117,67	128,22	120,66	116,78		115,18	115,13	121,32
10aB	120,62	128,29	117,69		116,86	121,33	116,64	115,12
10bB	120,71	128,23	117,68		116,91	121,44	116,64	115,10
11A	117,61	128,56	120,71	116,97		115,28	114,91	121,21
11B	120,41	128,09	117,87		116,62	121,37	116,60	114,93
12aA	117,54	128,08	121,38	117,84		114,91	115,20	120,90
12bA	117,57	127,89	120,97	117,12		115,60	115,08	121,25
12aB	121,57	128,50	117,06		118,09	120,04	116,57	114,91
12bB	120,51	128,13	117,67		116,61	122,47	116,55	115,23
13aA	117,73	128,17	120,78	116,95		114,79	115,17	121,33
13bA	117,83	128,09	120,76	116,90		115,06	115,26	121,32
13aB	120,80	128,31	117,28		117,01	121,17	116,58	115,56
13bB	120,87	128,23	117,63		116,99	121,03	116,71	115,04
14A	117,93	128,29	120,69	116,99		114,63	115,04	121,23
14B	120,82	128,35	117,63		116,97	120,85	116,58	115,00

EK-4. İncelenen bileşiklerin olası izomerlerinin ve tautomerlerinin bazı dihedral açıları (°)

Konfor.	N2-N1-C1'-C6'	N4-C3-C1''-C6''	N4-N5-C1'''-C2'''	N1-N2-C3-N4	N5-N4-C3-N2
1	9,3	14,9	3,5	1,0	0,3
2	10,1	13,3	3,6	1,6	-0,3
3aA	-2,5	-14,1	0,3	-1,1	-0,9
3bA	26,6	-18,5	-1,2	4,3	-2,0
3aB	-1,6	-15,4	-5,4	-1,8	3,7
3bB	21,8	-19,3	-7,8	-0,2	-1,5
4aA	9,8	12,4	2,2	2,0	-0,7
4bA	8,8	12,0	3,3	0,9	0,1
4aB	1,5	12,1	7,8	-0,2	1,1
4bB	-1,9	-12,0	-11,1	1,4	-3,8
5A	9,7	12,5	2,5	1,7	-0,5
5B	2,7	13,1	10,0	-0,5	2,5
6aA	7,1	14,4	3,9	-1,7	1,2
6bA	-9,8	9,1	1,4	-4,7	2,2
6aB	2,7	13,6	11,4	-1,1	2,6
6bB	-2,7	-7,8	-10,9	2,1	-4,2
7aA	9,6	11,8	3,0	1,4	-0,2
7bA	8,5	12,7	3,4	1,1	-0,1
7aB	3,2	12,1	9,4	-0,6	1,9
7bB	-4,1	-12,7	-9,0	0,0	-1,0
8A	8,4	9,2	2,2	2,4	-0,8
8B	4,3	12,7	9,0	0,1	0,9
9aA	-8,2	-12,0	-5,9	-0,1	-0,3
9bA	19,7	-5,5	0,1	6,3	-3,2
9aB	-4,0	-12,6	-11,9	-0,6	-0,7
9bB	15,5	4,9	9,8	-2,3	4,1
10aA	9,5	9,4	2,2	2,7	-1,0
10bA	-3,6	-9,7	-2,6	0,9	-0,8
10aB	2,6	11,8	7,4	-0,1	0,9
10bB	-1,8	-10,0	-8,1	0,7	-2,0
11A	5,5	11,6	2,7	1,0	-0,1
11B	2,3	10,4	10,1	-0,9	2,3
12aA	-15,4	-11,1	-6,6	-5,7	3,2
12bA	-34,8	10,3	2,3	-8,2	4,0
12aB	-9,2	-14,1	-13,4	-3,8	3,4
12bB	-31,8	7,0	4,9	-1,7	3,0
13aA	-9,3	-12,4	-2,8	-1,7	0,5
13bA	-3,2	-9,9	-2,5	1,2	-1,0
13aB	-9,2	-14,1	-13,4	-3,8	3,4
13bB	-30,6	-2,0	-8,5	1,7	-3,4
14A	9,4	14,1	2,9	2,0	-0,7
14B	-3,3	-13,9	-7,1	-1,0	0,9

EK-5. İncelenen bileşiklerin olası izomerlerinin ve tautomerlerinin hesaplanan ve deneysel^a titreşim frekansları (cm⁻¹)

49

Konfor.	1		2											
Bağ	V _{hesap}	V _{deneysel}	V _{hesap}	V _{deneysel}										
aro. CH	3081	2991	3059-3090	3000-3050										
alif. CH	2941	2943										
NH	3143	3078	3136	3070										
aro. C=C	1604	1599	1612	1606										
C=O	1747	1715										
C=N	1538	1505	1536	1513										
N=N	1384	1352	1382	1350										
R ²	0,99962687		0,9991											
Konfor.	3aA	3bA	3aB	3bB	3	4aA	4bA	4aB	4bB	4	5A	5B	5	
Bağ	V _{hesap}	V _{hesap}	V _{hesap}	V _{hesap}	V _{deneysel}	V _{hesap}	V _{hesap}	V _{hesap}	V _{hesap}	V _{deneysel}	V _{hesap}	V _{hesap}	V _{deneysel}	
aro. CH	3066-3092	3059-3090	3075-3098	3065-3091	3000-3050	3092	3092	3092	3091	3040	3092	3092	3000	
alif. CH	2942	2941	2942	2941	2944	2942	2942	2942	2942	2951	2942	2943	2944	
NH	3114	3144	3201	3157	3062	3121	3140	3140	3148	3090	3112	3157	3087	
aro. C=C	1613	1613	1613	1613	1609	1613	1613	1603	1603	1616	1613	1603	1602	
C=O	1748	1749	1749	1750	1719	1748	1750	1748	1750	1715	1749	1750	1719	
C=N	1518	1537	1539	1540	1518	1537	1535	1538	1539	1513	1535	1540	1537	
N=N	1362	1372	1411	1389	1371	1370	1371	1389	1402	1350	1356	1405	1400	
NO ₂	1381	1402	1360	1396	1324	1384	1384	1381	1382	1340	1380	1371	1320	
R ²	0,9987	0,9977	0,9969	0,9978		0,9993	0,9992	0,999	0,9988		0,9976	0,9985		

EK-5'in devamı

Konfor.	6aA	6bA	6aB	6bB	6	7aA	7bA	7aB	7bB	7	8A	8B	8
Bağ		Vhesap	Vhesap	Vhesap	Vhesap	Vdeney	Vhesap	Vhesap	Vhesap	Vhesap	Vdeney	Vhesap	Vhesap
aro. CH	3058-3084	3057-3090	3058-3091	3055-3078	3000-3040	3090	3090	3077	3089	3040	3090	3089	3050
alif. CH	2941	2941	2941	2941	2952	2926-3052	2928-3052	2925-3052	2926-3052	2842-2940	2925-3052	2921-3052	2944-2995
NH	3142	3140	3139	3081	3025	3141	3136	3136	3138	3019	3139	3126	3062
aro. C=C	1613	1613	1613	1613	1609	1612	1612	1612	1612	1609	1612	1612	1603
C=O	1747	1747	1747	1746	1707	1747	1747	1747	1747	1707	1747	1747	1717
C=N	1531	1533	1535	1544	1515	1536	1537	1538	1536	1506	1535	1533	1506
N=N	1381	1386	1379	1372	1370	1382	1382	1379	1381	1355	1381	1379	1378
R ²	0,9972	0,9972	0,9973	0,9989		0,9989	0,999	0,9988	0,999		0,9997	0,9998	
Konfor.	9aA	9bA	9aB	9bB	9	10aA	10bA	10aB	10bB	10	11A	11B	11
Bağ	Vhesap	Vhesap	Vhesap	Vhesap	Vdeney	Vhesap	Vhesap	Vhesap	Vhesap	Vdeney	Vhesap	Vhesap	Vdeney
aro. CH	3089	3089	3088	3089	3000	3059-3090	3059-3091	3063-3089	3063-3089	3000-3050	3090	3089	3000
alif. CH	2941	2941	2941	2940	2952	2941	2941	2941	2941	2964	2941	2941	2956
NH	3079	3151	3143	3093	3020	3121	3128	3137	3144	3011	3161	3095	3025
aro. C=C	1612	1612	1612	1612	1589	1612	1612	1612	1613	1609	1610	1612	1604
C=O	1746	1745	1746	1746	1707	1747	1747	1747	1747	1709	1746	1746	1707
C=N	1529	1537	1529	1540	1509	1537	1538	1540	1536	1509	1533	1535	1504
N=N	1383	1388	1382	1373	1349	1381	1382	1380	1381	1349	1386	1374	1344
R ²	0,9986	0,9973	0,9975	0,9985		0,9968	0,9964	0,9961	0,9958		0,9968	0,9983	
Konfor.	12aA	12bA	12aB	12bB	12	13aA	13bA	13aB	13bB	13	14A	14B	14
Bağ	Vhesap	Vhesap	Vhesap	Vhesap	Vdeney	Vhesap	Vhesap	Vhesap	Vhesap	Vdeney	Vhesap	Vhesap	Vdeney
aro. CH	3092	3091	3092	3089	3040	3091	3091	3094	3091	3056	3091	3092	3039
alif. CH	2947	2941	2942	2941	2940	2942	2942	2947	2947	2945	2942	2946	2945
NH	3168	3154	3155	3120	3030	3137	3133	3157	3124	3087	3144	3144	3093
aro. C=C	1607	1612	1613	1554	1605	1612	1613	1607	1606	1602	1612	1606	1608
C=O	1712	1747	1747	1746	1703	1748	1748	1713	1711	1712	1748	1711	1714
C=N	1518	1534	1534	1534	1522	1534	1536	1521	1523	1539	1534	1525	1528
N=N	1370	1384	1384	1379	1359	1376	1377	1381	1374	1377	1374	1379	1397
R ²	0,9978	0,9979	0,9979	0,9978		0,9994	0,9995	0,9994	0,9998		0,9992	0,9996	

50

^a Kaynak [14].

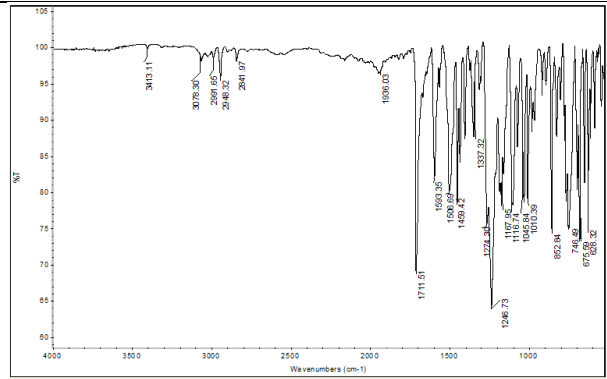
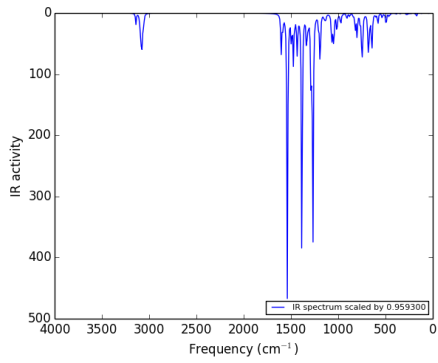
EK-6. İncelenen bileşiklerin hesaplanan ve deneysel^a IR spektrumları

Bileşik

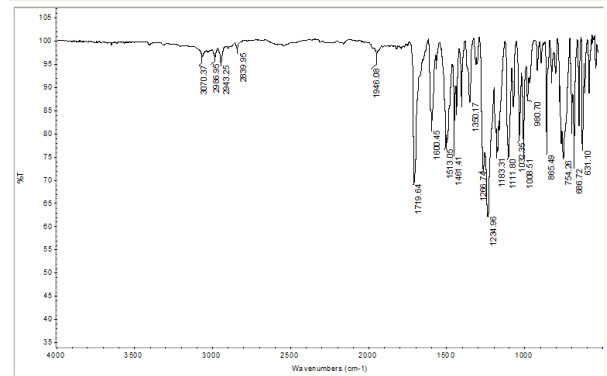
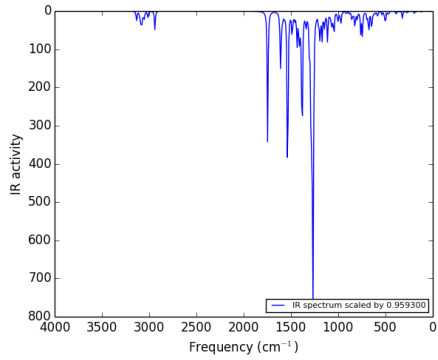
Hesaplanan

Deneysel

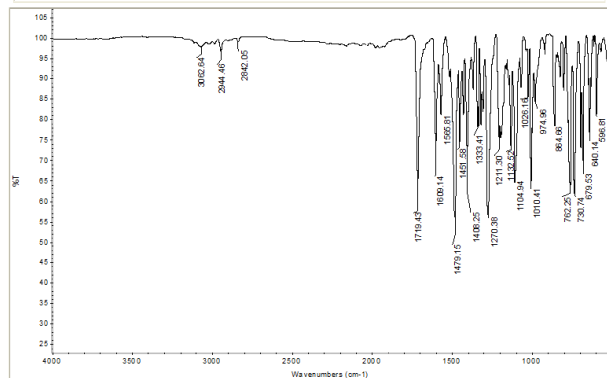
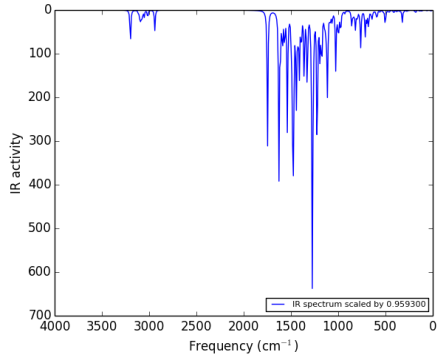
1



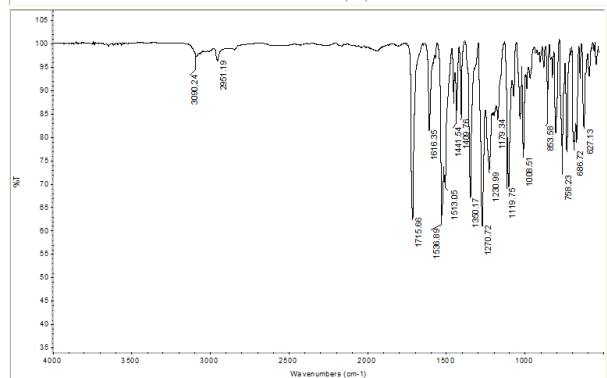
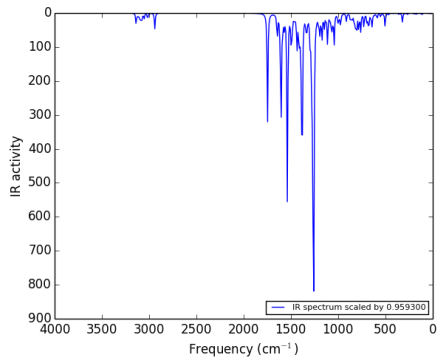
2



3



4

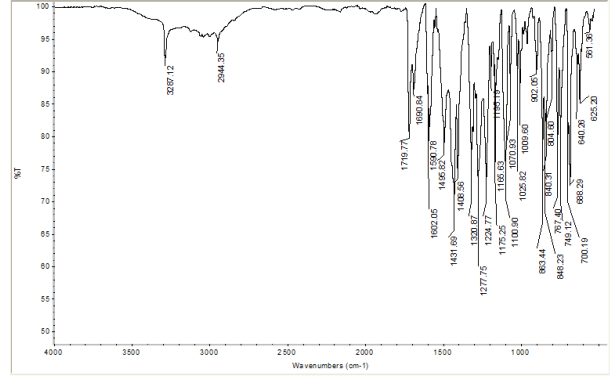
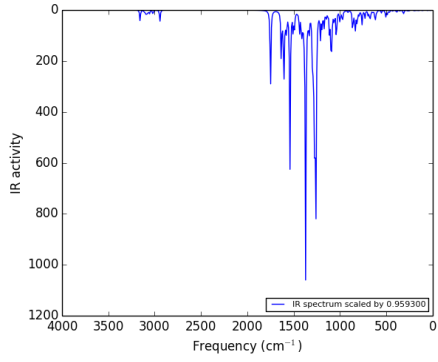


Bileşik

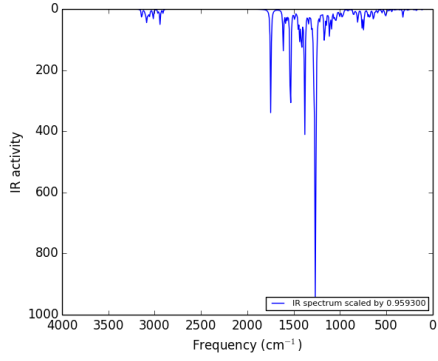
Hesaplanan

Deneysel

5

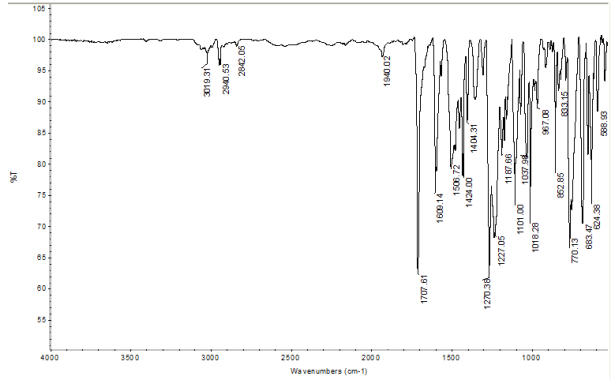
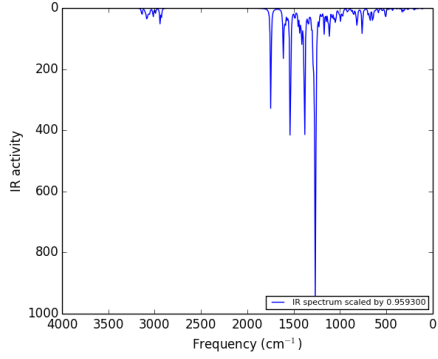


6

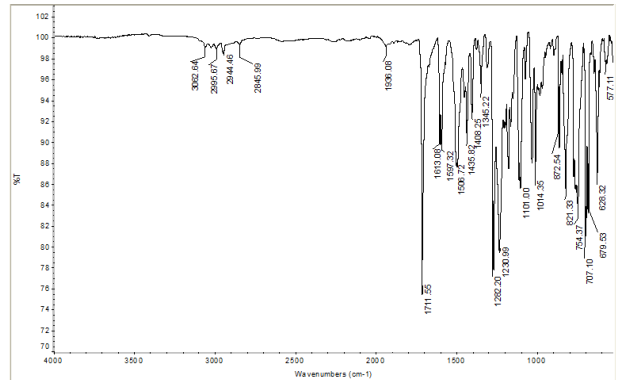
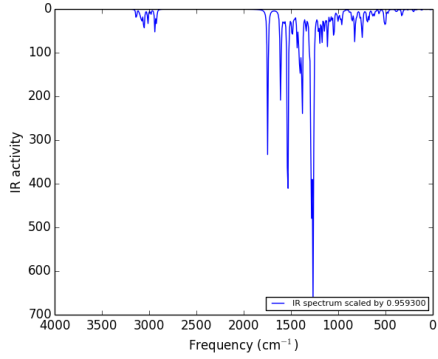


*Deneysel IR spektrumu mevcut değildir.

7



8

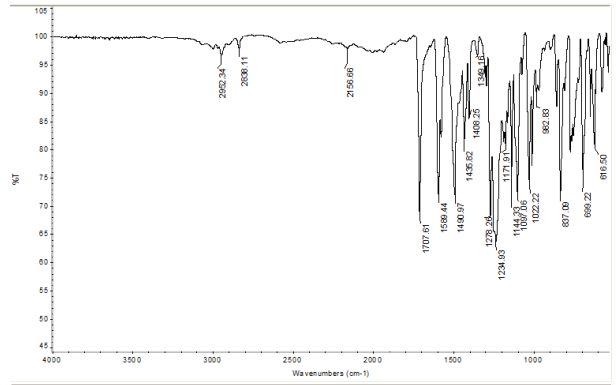
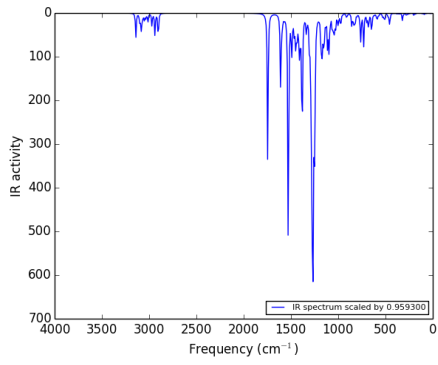


Bileşik

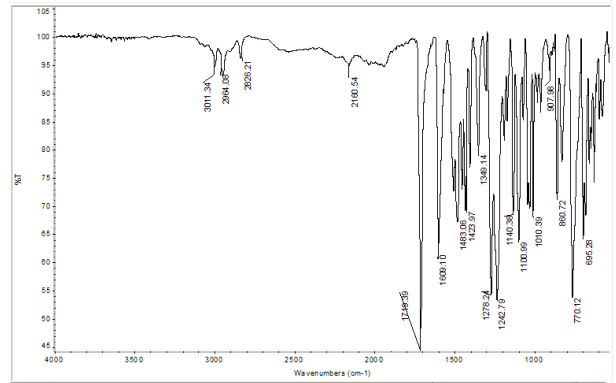
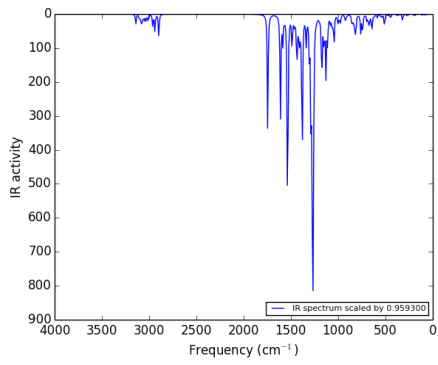
Hesaplanan

Deneyisel

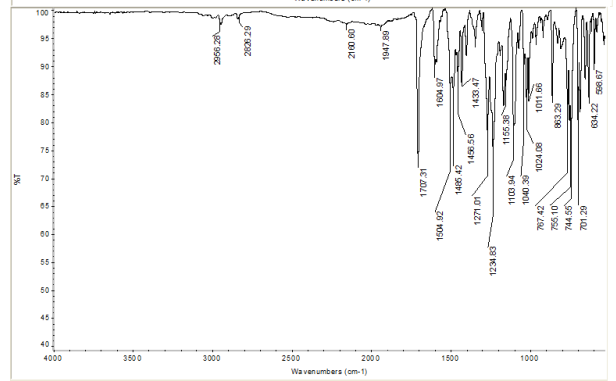
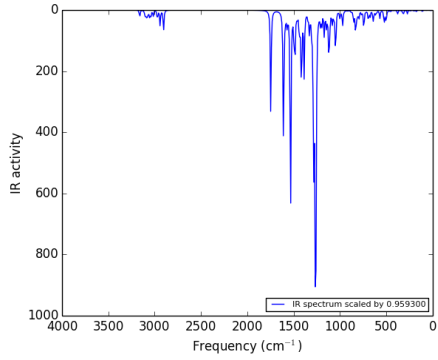
9



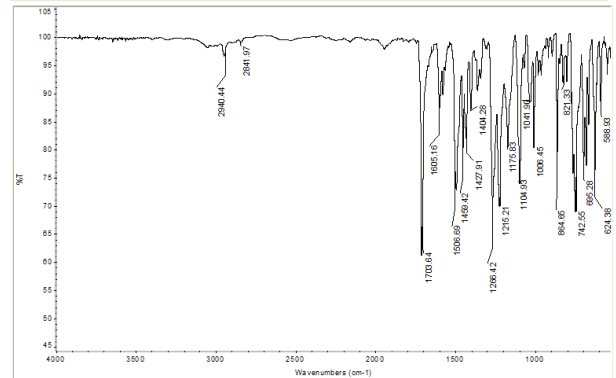
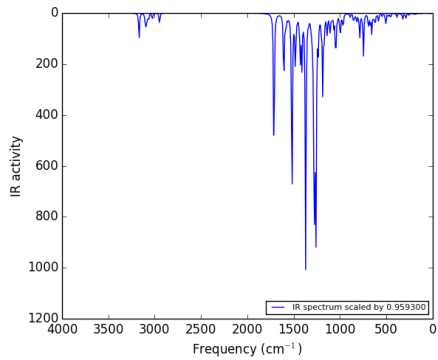
10



11



12

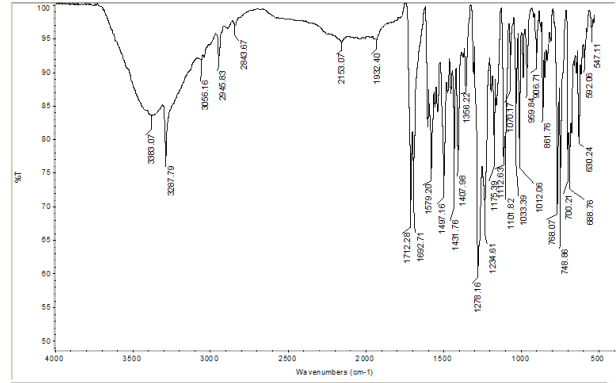
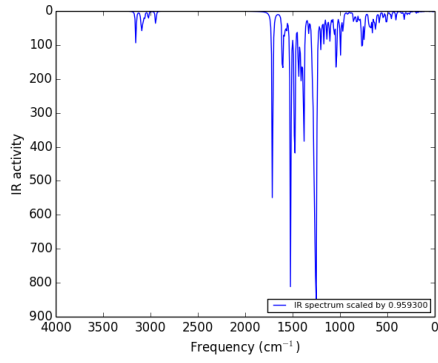


Bileşik

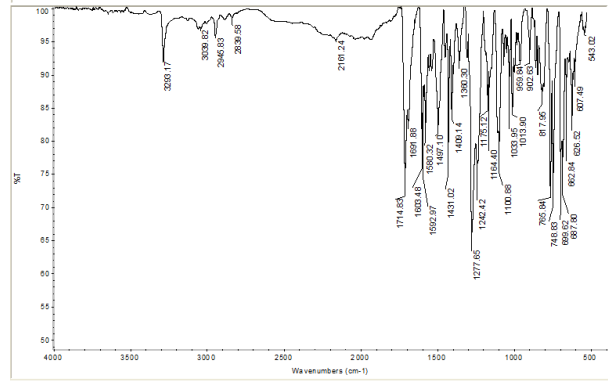
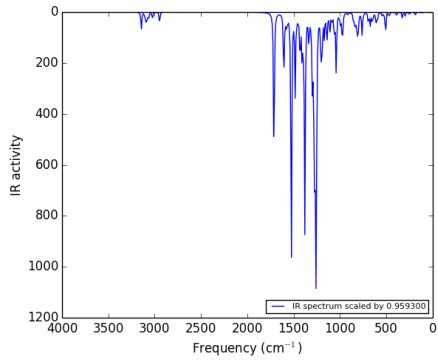
Hesaplanan

Deneysel

13



14



^a Kaynak [82].

EK-7. İncelenen bileşiklerin olası izomerlerinin ve tautomerlerinin metanol, benzen ve kloroform çözücülerinde hesaplanan ve deneysel^a UV-Görünür bölge absorpsiyon değerleri (nm)

Metanol

Konfor.	λ_{eb1}		λ_{eb2}		λ_{eb3}	
	Hesaplanan	Deneysel	Hesaplanan	Deneysel	Hesaplanan	Deneysel
1	485	480	295	320	223	240
2	476	477	341	319	241	241
3aA	525		336		258	
3bA	488		330		260	
3aB	495	480	319	310	266	230
3bB	477		318		266	
4aA	494		335		267	
4bA	485		336		259	
4aB	473	470	330	310	257	235
4bB	468		330		257	
5A	527		320		250	
5B	489	480	316	315	252	235
6aA	480		341		237	
6bA	469		342		243	
6aB	482	485	342	325	241	230
6bB	478		345		244	
7aA	475		341		244	
7bA	476		341		243	
7aB	480	477	343	325	243	240
7bB	480		343		242	
8A	478		344		245	
8B	485	480	346	320	243	240
9aA	489		349		239	
9bA	474		347		252	
9aB	497	475	350	340	242	245
9bB	490		349		259	
10aA	476		340		239	
10bA	479		341		235	
10aB	477	480	340	320	239	240
10bB	480		341		237	
11A	481		341		241	
11B	504	495	359	320	254	245
12aA	487		338		251	
12bA	464		337		260	
12aB	474	485	334	320	242	220
12bB	468		334		248	
13aA	483		339		256	
13bA	484		339		253	
13aB	474	475	334	365	242	245
13bB	468		334		248	
14A	491		342		244	
14B	490	490	343	360	251	245

Benzen

Konfor.	λ_{eb1}		λ_{eb2}	
	Hesaplanan	Deneysel	Hesaplanan	Deneysel
1	493	495	294	310
2	474	485	339	325
3aA	537		329	
3bA	494		318	
3aB	496	485	316	315
3bB	483		311	
4aA	502		324	
4bA	498		324	
4aB	479	480	320	310
4bB	478		320	
5A	532		315	
5B	496	490	311	305
6aA	487		335	
6bA	479		336	
6aB	490	490	336	330
6bB	487		339	
7aA	483		334	
7bA	484		335	
7aB	488	485	336	325
7bB	488		336	
8A	485		337	
8B	493	490	339	330
9aA	495		342	
9bA	477		340	
9aB	500	485	343	345
9bB	495		341	
10aA	482		336	
10bA	487		335	
10aB	484	490	333	320
10bB	487		335	
11A	487		340	
11B	508	505	349	325
12aA	496		333	
12bA	473		332	
12aB	478	490	329	325
12bB	477		328	
13aA	492		333	
13bA	493		333	
13aB	478	485	329	330
13bB	477		328	
14A	498		334	
14B	499	490	333	310

EK-7'nin devamı

Kloroform

Konfor.	λ_{eb1}		λ_{eb2}		λ_{eb3}	
	Hesaplanan	Deneysel	Hesaplanan	Deneysel	Hesaplanan	Deneysel
1	490	490	294	360	223	250
2	481	485	337	320	240	250
3aA	533		330		258	
3bA	492		322		258	
3aB	496	490	317	320	266	260
3bB	481		315		256	
4aA	498		332		266	
4bA	493		328		260	
4aB	478	475	322	315	267	253
4bB	474		322		255	
5A	531		317		249	
5B	494	485	313	315	267	255
6aA	484		338		241	
6bA	475		339		242	
6aB	487	490	339	360	241	265
6bB	484		342		244	
7aA	481		338		242	
7bA	481		339		242	
7aB	486	485	340	325	242	250
7bB	485		340		242	
8A	482		340		244	
8B	490	490	343	325	243	255
9aA	493		346		240	
9bA	478		344		253	
9aB	500	480	347	330	242	255
9bB	495		346		256	
10aA	479		337		238	
10bA	484		338		235	
10aB	481	490	337	345	257	250
10bB	485		338		237	
11A	486		341		256	
11B	507	495	256	325	251	255
12aA	492		334		250	
12bA	469		335		258	
12aB	476	490	331	325	243	255
12bB	473		331		257	
13aA	488		336		272	
13bA	490		336		253	
13aB	476	475	331	320	243	260
13bB	473		331		257	
14A	495		338		252	
14B	495	495	341	335	249	255

^a Kaynak [14,82].

EK-8. İncelenen bileşiklerin olası izomerlerinin ve tautomerlerinin ¹H-NMR kayma değerleri^a (ppm)

Konfor.	1		2											
Proton kodu	δ_{hesap}	δ_{deney}		δ_{hesap}	δ_{deney}									
15H,Ar-H	7,33	6,79	3H,OCH3	3,91	3,88									
15H,Ar-H	8,81	8,09	14H,Ar-H	7,39	7,32									
1H, NH	17,13	15,39	14H,Ar-H	8,94	8,26									
			1H, NH	17,16	15,68									
R ²	0,9999			0,9985										
Konfor.	3aA	3bA	3aB	3bB	3	4aA	4bA	4aB	4bB	4	5A	5B	5	
Proton kodu	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{deney}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{deney}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{deney}	
3H,OCH3	3,91	3,89	3,93	4,14	3,04	3,91	3,92	3,92	3,92	4,48	3,91	3,93	3,47	
13H,Ar-H	7,68	7,4	7,51	7,71	7,12	7,5	7,43	7,98	7,65	7,4	7,46	7,31	7,24	
13H,Ar-H	8,92	8,68	9,62	8,93	8,48	9,34	9,6	9	9,62	8,46	9,03	9,02	8,4	
1H, NH	16,91	16,88	16,98	16,84	15,65	17,2	17,18	17,15	17,06	15,29	17,58	16,85	15,36	
R ²	0,9969	0,9938	0,9965	0,9956		0,9977	0,9946	0,9984	0,9946		0,9955	0,9963		
Konfor.	6aA	6bA	6aB	6bB	6	7aA	7bA	7aB	7bB	7	8A	8B		
Proton kodu	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{deney}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{deney}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{deney}	
3H,OCH3	3,91	3,9	3,91	3,89	3,83	3,9	3,91	3,9	3,9	3,44	3,9	3,9	3,55	
13H,Ar-H	7,46	7,37	7,52	7,38	7,26	7,35	7,33	7,17	7,15	7,32	7,33	7,25	7,32	
13H,Ar-H	8,95	8,77	8,87	8,9	8,2	8,92	8,95	8,91	8,89	8,26	8,93	8,91	8,25	
1H, NH	16,62	17,34	16,63	17,9	15,58	17,02	17,08	17,18	17,17	15,69	17,02	17,29	15,68	
3H, CH3	2,93	2,92	2,57	3,02	2,5	2,59	2,55	2,46	2,53	2,49	2,55	2,44	2,46	
R ²	0,9881	0,9966	0,9995	0,9944		0,9975	0,9972	0,9957	0,9955		0,9977	0,9968		

EK-8'in devamı

Konfor.	9aA	9bA	9aB	9bB	9	10aA	10bA	10aB	10bB	10	11A	11B	11
Proton kodu	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{deney}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{deney}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{deney}
3H,OCH3	3,9	3,89	3,9	3,88	3,85	3,88	3,86	3,8	3,84	3,94	3,9	3,81	3,88
3H,OCH3	4,16	4,04	4,07	4,07	3,88	3,91	3,91	3,9	3,9	3,98	3,92	3,89	3,98
13H,Ar-H	7,45	7,3	7,28	7,37	6,96	7,34	7,38	6,79	6,93	6,86	7,32	7,19	6,9
13H,Ar-H	8,96	8,93	8,96	8,9	8,15	8,92	9	8,94	8,08	8,24	8,96	8,33	8,19
1H, NH	17,31	16,9	16,95	17,77	15,38	17,1	17,2	17,11	17,03	15,62	16,74	17,66	15,88
R ²	0,9996	0,9996	0,9994	0,9992		0,9997	0,9996	0,9986	0,9975		0,9984	0,9988	
Konfor.	12aA	12bA	12aB	12bB	12	13aA	13bA	13aB	13bB	13	14A	14B	14
Proton kodu	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{deney}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{deney}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{deney}
3H,OCH3	3,91	3,9	3,91	3,89	3,88	3,9	3,91	3,91	3,89	3,88	3,9	3,9	3,88
13H,Ar-H	7,61	7,27	7,43	7,41	6,92	7,41	7,35	7,43	7,41	6,82	7,35	7,2	6,82
13H,Ar-H	8,85	9,38	9,06	9,35	8,18	8,86	8,93	9,06	9,35	8,13	8,82	8,91	8,13
1H, NH	16,37	16,53	15,9	17,06	15,07	17,15	17,04	15,9	17,07	15,39	16,97	16,9	15,49
R ²	0,9992	0,9963	0,9974	0,9986		0,9999	0,9998	0,9952	0,9975		0,9998	0,9995	

69

^a Kaynak [14].

EK-9. İncelenen bileşiklerin olası izomerlerinin ve tautomerlerinin ¹³C-NMR kayma değerleri^a (ppm)

Konfor.	1		2												
	δ_{hesap}	δ_{deney}		δ_{hesap}	δ_{deney}										
Ar-C	116,37	119,3	OCH3	53,03	52,09										
Ar-C	156,29	144,63	Ar-C	116,52	118,96										
C=N	142,24	148,41	Ar-C	156,09	141,89										
			C=N	140,99	147,62										
			C=O	171,27	167,21										
R ²	0,7917		0,9717												
Konfor.	3aA	3bA	3aB	3bB	3	4aA	4bA	4aB	4bB	4	5A	5B	5		
Karbon kodu	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{deney}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{deney}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{deney}		
OCH3	53,11	53,04	53,22	53,08	52,24	53,09	53,11	53,16	53,17	52,18	53,15	53,24	52,2		
Ar-C	117,16	117,87	115,74	116,39	116,92	117,77	112,07	115,56	112,35	111,63	117,16	116,35	113,47		
Ar-C	151,05	150,47	156,97	155,9	142,87	156,92	157,21	155,67	155,77	149,29	160,64	155,71	146,82		
C=N	142,99	143,44	144,33	143,38	152,83	141,68	141,86	141,33	141,92	149,77	142,88	142,79	150,43		
C=O	171,25	171,13	171,14	171,13	166,98	171,17	171,17	171,16	171,17	167,01	171,17	171,09	166,76		
R ²	0,9784	0,9806	0,9689	0,9694		0,9818	0,9844	0,9841	0,9864		0,9739	0,9828			
Konfor.	6aA	6bA	6aB	6bB	6	7aA	7bA	7aB	7bB	7	8A	8B			
Karbon kodu	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{deney}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{deney}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{deney}		
OCH3	53,05	53,02	53,05	53	52,14	53,01	53,02	53	53,01	52,37	52,99	53	52,88		
Ar-C	116,64	116,87	116,81	116,6	112,98	113,54	116,7	114,23	116,36	112,15	116,62	116,48	115,34		
Ar-C	154,69	153,11	156,53	156,19	145,36	156,5	156,17	156,12	156,15	146,24	154,1	156,21	147,44		
C=N	142,45	141,61	142,31	141,03	151,65	140,93	140,98	140,76	140,94	150,54	140,75	140,9	152,18		
C=O	171,26	171,33	171,29	171,35	168,62	171,28	171,3	171,28	171,3	167,65	171,25	171,28	168,23		
CH3	22,02	28,46	20,46	27,71	29,21	22,95	23,26	23,09	23,46	29,47	23,51	22,77	28,15		
R ²	0,9877	0,9891	0,9853	0,9855		0,9872	0,9867	0,9872	0,9869		0,9887	0,9871			

EK-9'un devamı

Konfor.	9aA	9bA	9aB	9bB	9	10aA	10bA	10aB	10bB	10	11A	11B	
Karbon kodu	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{deney}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{deney}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{deney}
OCH3	53,01	52,97	52,96	52,89	51,67	53,02	55,05	53,04	53,03	51,82	53,02	52,96	51,26
OCH3	55,93	55,59	55,5	55,5	52,84	55,48	55,55	55,34	55,23	52,56	55,7	55,28	52,35
Ar-C	114,97	115,52	113,24	115,89	112,21	107,84	103,26	108,82	104,47	115,48	112,84	112,94	113,62
Ar-C	161,7	155,38	156,42	156,26	148,45	165,09	164,98	164,93	165,78	148,69	167,87	162,47	147,71
C=N	142,32	141,05	141,85	140,2	151,85	140,84	140,61	140,89	140,27	150,93	140,25	140,39	150,24
C=O	171,34	171,45	171,3	171,41	167,58	171,26	171,3	171,29	171,25	168,32	171,32	171,31	166,92
R ²	0,9804	0,9855	0,9863	0,9829		0,9679	0,9597	0,9695	0,961		0,9658	0,9765	
Konfor.	12aA	12bA	12aB	12bB	12	13aA	13bA	13aB	13bB	13	14A	14B	14
Karbon kodu	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{deney}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{deney}	δ_{hesap}	δ_{hesap}	δ_{deney}
OCH3	53,07	53,02	53,08	52,96	52,77	53,09	53,09	53,08	52,95	52,38	53,09	53,05	52,81
Ar-C	118,26	115,44	116,16	116,21	112,67	115,65	117,57	116,16	116,21	113,81	112,45	116,57	115,61
Ar-C	157,32	157,13	156,77	155,86	148,91	156,99	156,22	156,77	155,86	148,61	155,52	156,03	149,58
C=N	142,37	142,17	142,91	141,26	152,45	141,23	140,99	142,92	141,27	155,63	141,47	141,41	154,38
C=O	171,29	171,24	171,24	171,28	167,45	171,23	171,19	171,24	171,29	168,04	171,26	171,22	168,93
R ²	0,9763	0,9781	0,9801	0,9769		0,9667	0,966	0,9722	0,9685		0,9763	0,9753	

^a Kaynak [14].

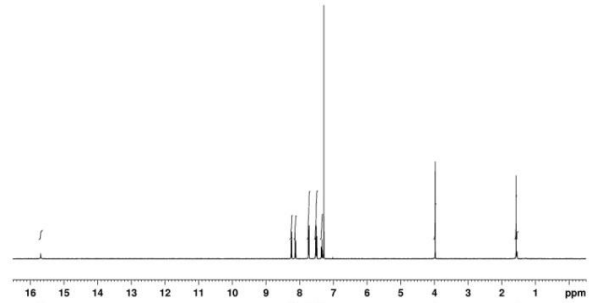
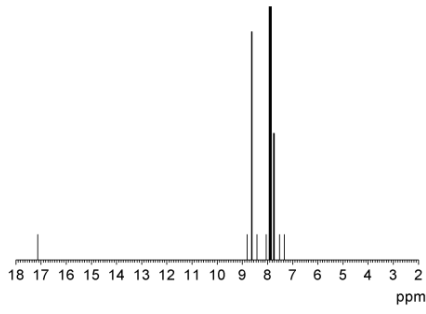
EK-10. İncelenen bileşiklerin hesaplanan ve deneysel^a NMR spektrumları

Bileşik

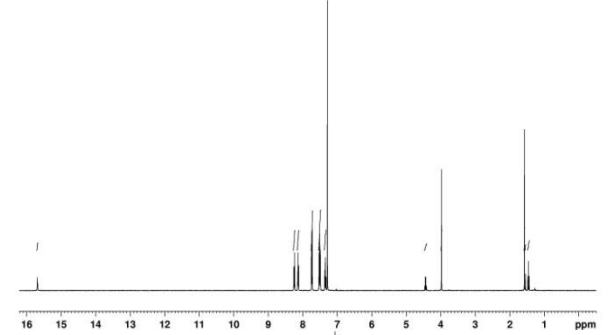
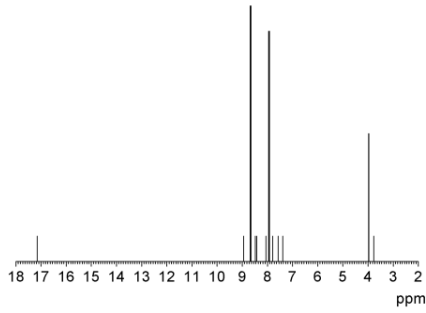
Hesaplanan

Deneysel

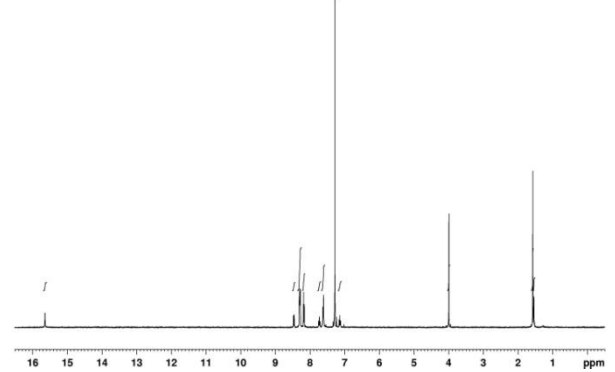
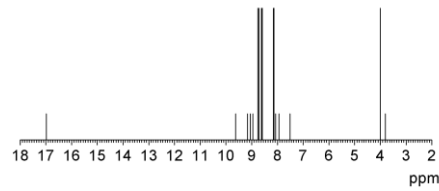
1



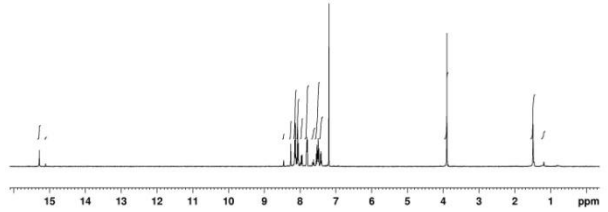
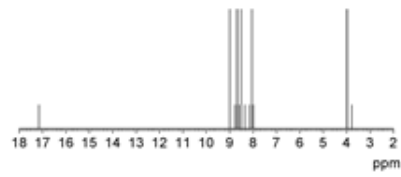
2



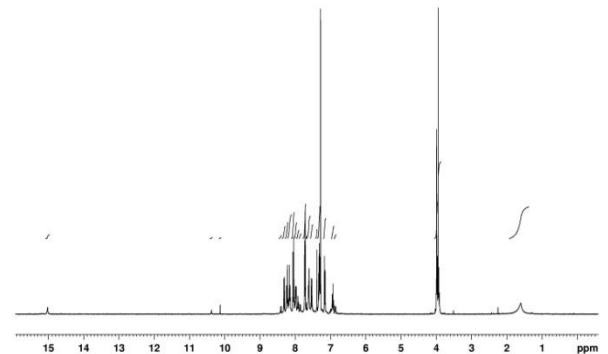
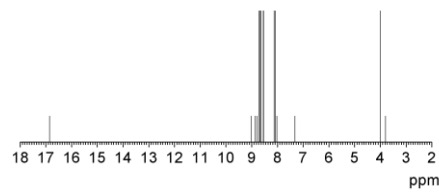
3



4



5



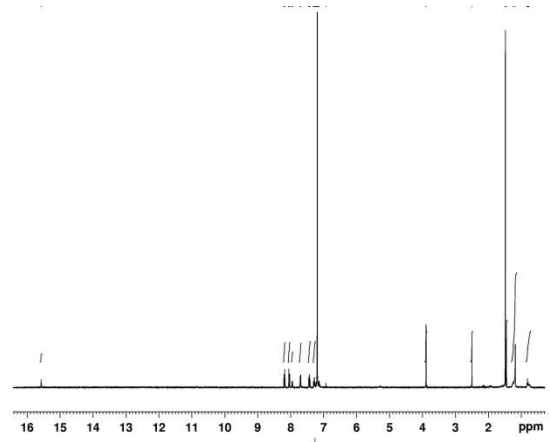
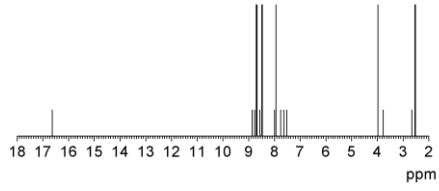
EK-10'un devamı

Bileşik

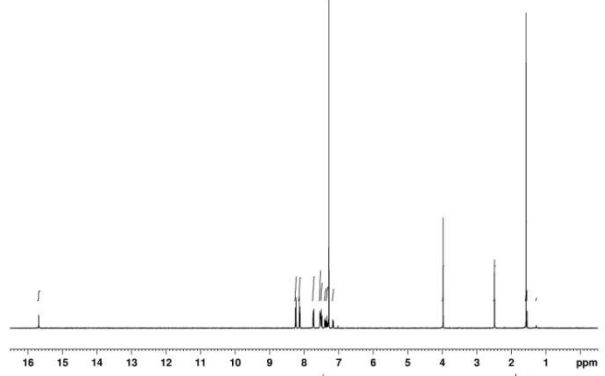
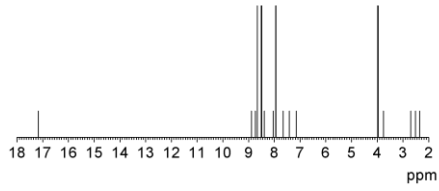
Hesaplanan

Deneysel

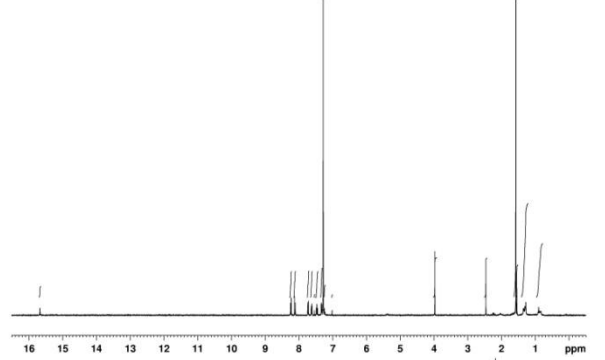
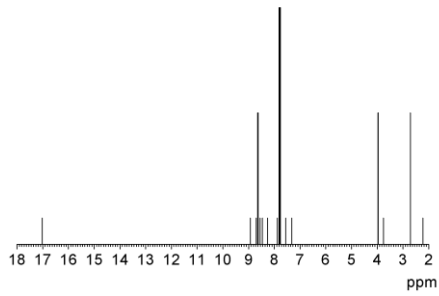
6



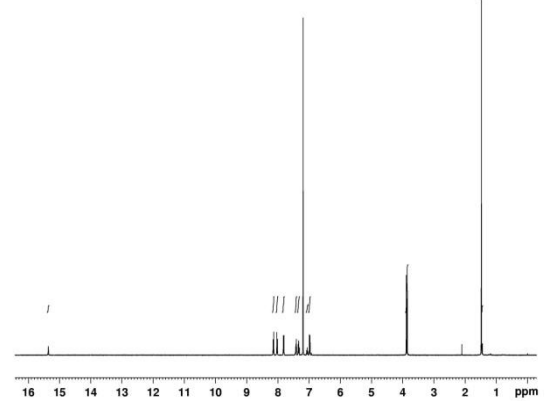
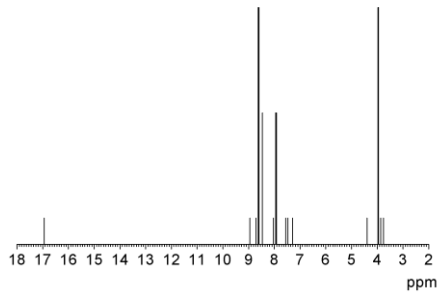
7



8



9



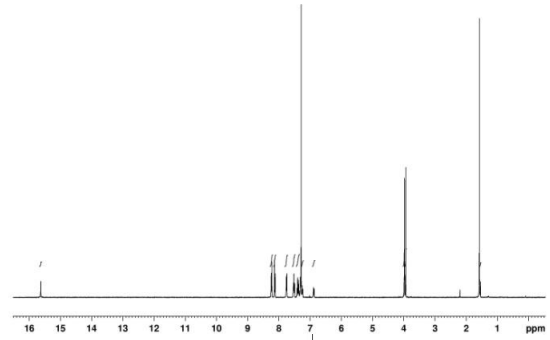
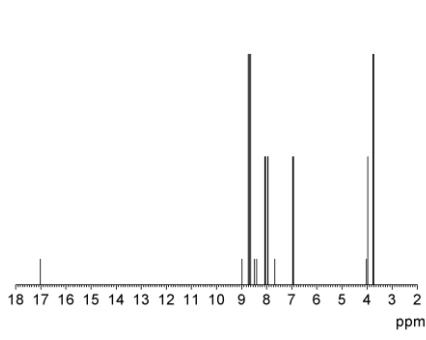
EK-10'un devamı

Bileşik

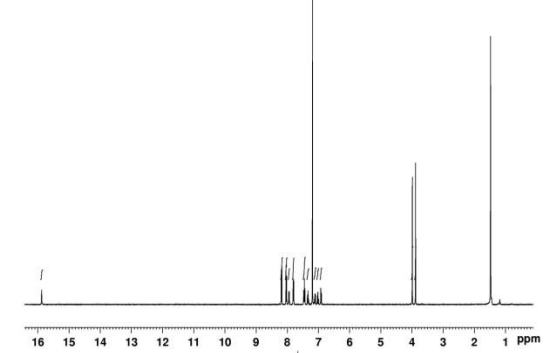
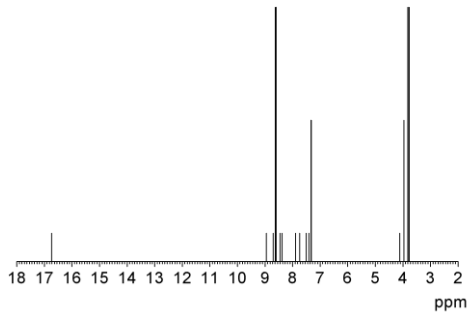
Hesaplanan

Deneysel

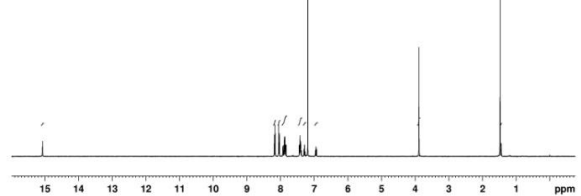
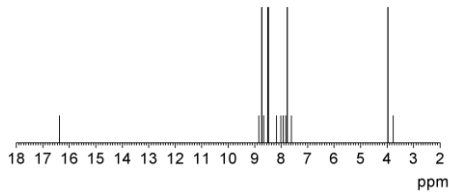
10



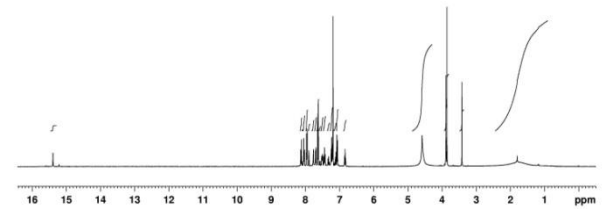
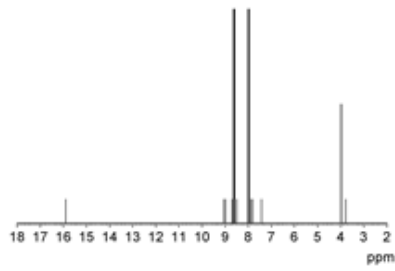
11



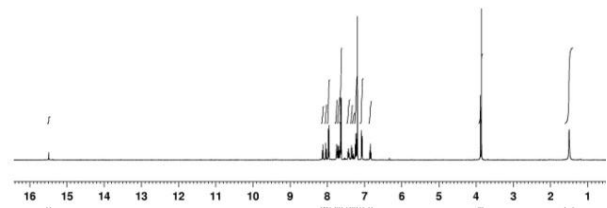
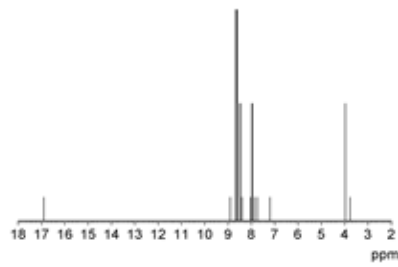
12



13



14



^a Kaynak [82].

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Oğuz Karabulut
Doğum Yeri : Bolu
Medeni Hali : Bekar
E-posta : oguzkarabulut@hacettepe.edu.tr
Adresi : Küçükbahçe sokak no: 12/6 Etlik / Ankara

Eğitim

Lisans : Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü
Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı

Yabancı Dil Düzeyi: İngilizce, İleri düzey.

İş Deneyimi: -

Deneyim Alanları: Hesaplamalı Kimya, Teorik Kimya.

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi: -

Tezden Üretilmiş Yayınlar: -

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar: -