

T.C.  
BİTLİS EREN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ

YENİ MONO SCHİFF BAZI İÇEREN BİLEŞİKLERİN SOLVATOKROMİK  
DAVRANIŞLARININ, UYARILMIŞ VE TABAN DURUMDAKİ DİPOL MOMENTLERİNİN  
İNCELENMESİ

Cebrail ASLAN

ARALIK 2017

FİZİK ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ

YENİ MONO SCHIFF BAZI İÇEREN BİLEŞİKLERİN SOLVATOKROMİK  
DAVRANIŞLARININ, UYARILMIŞ VE TABAN DURUMDAKİ DİPOL MOMENTLERİNİN  
İNCELENMESİ

Hazırlayan  
Cebrail ASLAN

Danışman  
Doç.Dr. Yadigar GÜLSEVEN SIDIR

Jüri Üyeleri  
Prof.Dr. Cevat SELAM  
Doç.Dr. Yadigar GÜLSEVEN SIDIR  
Doç.Dr. Fatih Ahmet ÇELİK

ARALIK 2017

Cebrail ASLAN tarafından hazırlanan “**Yeni Mono Schiff Bazı İçeren Bileşiklerin Solvatokromik Davranışlarının, Uyarılmış ve Taban Durumdaki Dipol Momentlerinin İncelenmesi**” adlı tez çalışması 29/12/2017 tarihinde yapılan sınavla aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyeokluğu ile Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

**Jüri Üyeleri**

Prof.Dr. Cevat SELAM

(Başkan)

Doç.Dr. Yadigar GÜLSEVEN SIDIR

(Danışman)

Doç.Dr. Fatih Ahmet ÇELİK

(Üye)

**İmza**



Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 16/02/2018 gün ve 11/03 Sayılı kararı ile onaylanmıştır.



Doç. Dr. Koray KÖKSAL  
Enstitüsü Müdürü

## ÖZET

### YENİ MONO SCHIFF BAZI İÇEREN BİLEŞİKLERİN SOLVATOKROMİK DAVRANIŞLARININ, UYARILMIŞ VE TABAN DURUMDAKİ DİPOL MOMENTLERİNİN İNCELENMESİ

Cebrail ASLAN

Yüksek Lisans Tezi

Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Yadigar GÜLSEVEN SIDIR

Aralık 2017, 139 sayfa

Schiff baz içeren bileşiklerin fotokromizm özelliğine sahip olmaları, görüntüleme sistemleri, optik bilgisayarlar, yarı iletken teknolojisi ve organik elektronik malzeme gibi değişik alanlarda kullanımına imkan vermektedir. Bu çalışmada; 4 farklı ve yeni Schiff baz içeren (E)-2-(2,5-dimetoksibenzilidenamino)fenol (S1 molekülü), (E)-4-(3,4-dimetoksibenzilidenamino)fenol (S2 molekülü), (E)-N-(2,4-dimetoksibenziliden)benzenamin (S3 molekülü), ve (E)-4-(2,4-dimetoksibenzilidenamino)fenol (S4 molekülü) olarak adlandırılan dört yeni Schiff bazı molekülünün elektronik yapısı, solvatokromizm ve elektrik dipol momenti belirlendi. Schiff baz içeren bileşiklerin absorpsiyon (UV) ve floresans spektrumları farklı polariteye sahip 28 farklı çözücü içinde ve oda sıcaklığında ölçüldü. Polar protik, polar aprotik ve polar olmayan çözücülerdeki UV spektrumunda genellikle 3 band gözlenmiş olup bu bandlar benzen halkasındaki konjugasyondan, fenil halkası ile Schiff baz grubu arasındaki konjugasyondan ve Schiff baz grubundaki elektronik geçişlerden kaynaklandığı gözlenmiştir. İncelenen moleküllerin floresans spektrumunda ise genellikle 2 band gözlenmiş ve bandların benzen halkalarındaki delokalizasyon, fenil halkaları ile Schiff baz grubundaki konjugasyon ve Schiff baz grubundaki elektronik geçişlerden kaynaklandığı görülmüştür. Moleküllerin çözücü-çözünen etkileşimleri Lineer çözünme enerji ilişkisi (LSER) modelleri olan Kamlet-Taft solvatokromizmi ve Catalan solvatokromizmi kullanılarak analiz edilmiştir. Kamlet-Taft ve Catalan solvatokromizmi ile elde edilen değerler kullanılarak çözücü polaritesi, çözücü dipolaritesi, çözücü asitliği ve çözücü bazikliği, dispersiyon-indüksiyon etkileşimi, dipolar-

oryantasyon etkileşimi gibi çözücü-çözünen etkileşiminde rol alan nicelikler birbiri ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca deneysel olarak elde edilen frekans değeri ile Kamlet-Taft ve Catalan solvatokromizmi ile elde edilen teorik değerler grafiksel olarak karşılaştırılmıştır.

Uyarılmış ve taban durum elektrik dipol momentleri, Lippert-Mataga, Bakhsiev ve Bilot-Kawski metotları ile hesaplanmış ve deneysel dipol momenti ile teorik dipol momentleri karşılaştırılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Schiff baz, Solvatokromizm, Kamlet-Taft solvatokromizmi, Catalan solvatokromizmi, Elektronik yapı, Elektrik dipol moment.



## ABSTRACT

### THE INVESTIGATION OF SOLVATOCHROMIC BEHAVIORS, EXCITED AND GROUND STATE DIPOLE MOMENTS OF COMPOUNDS WHICH CONTAINS NEW MONO SCHIFF BASE

Cebrail ASLAN

Master Thesis

Bitlis Eren University School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor: Assc. Prof. Dr. Yadigar GÜLSEVEN SIDIR

December 2017, 139 pages

The ability of Schiff base-containing compounds to have photochromic properties allows them to be used in imaging systems, optical computers, semiconductor technology, and organic electronics materials. In this study; The electronic structure, solvatochromism and electric dipole moment of four new Schiff base molecules titled as (E)-2-(2,5-dimethoxybenzylideneamino)phenol (S1), (E)-4-(3,4-dimethoxybenzylideneamino)phenol (S2), (E)-N-(2,4-dimethoxybenzyliden)benzeneamine (S3) and (E)-4-(2,4-dimethoxybenzylideneamino)phenol (S4) molecules were determined. The absorbance (UV) and fluorescence spectra of compounds containing Schiff base were measured at room temperature in 28 different solvents with different polarities. The UV spectra recorded in polar protic, apolar protic and nonpolar solvents, it is usually observed 3 bands and these bands were observed from the conjugation in the phenyl ring, the conjugation between the phenyl ring and the Schiff base group and electronic transitions in the Schiff base group. In the fluorescence spectra of the examined molecules, generally 2 bands were observed and it was seen that the band originated from delocalization of phenyl rings, conjugation in phenyl rings with Schiff base group and electronic transitions in Schiff base group. Solvent-solute interactions of the molecules were analyzed by using Kamlet-Taft solvatochromism and Catalan solvatochromism, which are Linear Solvation Energy Relationship (LSER) models. Using the values obtained from the Kamlet-Taft and Catalan solvatochromism, the quantities involved in solvent-solute interactions such as solvent polarity, solvent dipolarity, solvent acidity and solvent basicity, dispersion-induction interaction, dipolar-orientation interaction were compared with each other. In addition,

experimentally obtained frequency value are compared with theoretical values obtained by Kamlet-Taft and Catalan solvatochromism. The excited and ground state electric dipole moments are calculated by the methods of Lippert-Mataga, Bakhsiev, Bilot-Kawski and compared with experimental dipole moments.

**Keywords:** Schiff base, Solvatochromism, Kamlet-Taft solvatochromism, Catalan solvatochromism, Electronic structure, Electric dipole moment.



## TEŐEKKÖR

Tez alıŐması sırasında her tÖrlÖ bilgi, teŐvik ve deneyimleri ile yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Yadigar GÖLSEVEN SIDIR 'a, çalıŐmalarımnda yardımcı olan Doç. Dr. İsa SIDIR 'a ve değerli katkılarından dolayı Yard. Doc. Dr. Halil BERBER'e, yÖksek lisans eğitimim sÖresince her tÖrlÖ maddi ve manevi destekleri ile gÖstermiŐ olduğu sabırdan dolayı eŐime teŐekkÖr ederim.

ARALIK 2017  
CEBRAİL ASLAN



# İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	iv
<b>TEŞEKKÜR/ÖNSÖZ</b> .....	vi
<b>İÇİNDEKİLER DİZİNİ</b> .....	vii
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	ix
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	xiv
<b>SİMGELER DİZİNİ</b> .....	xv
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
1.1. Schiff Bazlar .....	1
<b>2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR</b> .....	3
<b>3. MATERYAL VE METOT</b> .....	29
3.1. Deneysel Metot .....	29
3.1.1. Mono Schiff Bazların Sentezi ve Karakterizasyonu .....	29
3.1.2. Mono Schiff Bazların Absorbsiyon ve Emisyon Spektrumları .....	29
3.1.3. Çözücüler ve özellikleri .....	31
3.1.4. Çözücü- çözünen etkileşimleri .....	34
3.2. Linear Çözünme Enerji İlişkileri (LSER) .....	41
3.2.1. Kamlet-Taft Parametreleri ve LSER Modeli .....	41
3.2.2. Catalan Parametreleri .....	42
3.3. Deneysel Dipol Moment Hesapları .....	42
3.3.1. Taban Durum Dipol Momenti .....	42
3.3.2. Uyarılmış Durum Dipol momenti .....	43
3.3.3. Moleküller-Mikroskopik Çözücü Parametreleri .....	45
<b>4. BULGULAR</b> .....	48
4.1. Moleküllerin Absorbans ve Floresans Sonuçları .....	48
4.1.1. (E)-2-(2,5-dimetoksibenzilidenamino)fenol (S1) İle İlgili Çalışmalar .....	48
4.1.2. (E)-4-(3,4-dimetoksibenzilidenamino)fenol (S2) Molekül İle İlgili Çalışmalar .....	67
4.1.3. (E)-N-(2,4-dimetoksibenziliden)benzenamin (S3) İle İlgili Çalışmalar .....	86
4.1.4. (E)-4-(2,4-dimetoksibenzilidenamino)fenol (S4) İle İlgili Çalışmalar .....	104
4.2. Dipol Moment Sonuçları .....	122

<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER</b> .....	128
5.1. Sonuçlar.....	128
5.2. Öneriler.....	134
<b>KAYNAKLAR</b> .....	136
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	139



## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Schiff bazı oluşum reaksiyonu [6].....	1
1.2. İmin oluşum mekanizması [6] .....	2
2.1. İncelenen moleküllerin molekül yapıları ve IUPAC isimleri [7] .....	3
2.2. HBSB1 molekülünün kullanılan çözücülerde gösterdiği absorbands spektrumu [7].....	4
2.3. HBSB2 molekülünün kullanılan çözücülerde gösterdiği absorbands spektrumu [7].....	5
2.4. HBSB3 molekülünün kullanılan çözücülerde gösterdiği absorbands spektrumu [7].....	5
2.5. HBSB4 molekülünün kullanılan çözücülerde gösterdiği absorbands spektrumu [7].....	6
2.6. HBSB5 molekülünün kullanılan çözücülerde gösterdiği absorbands spektrumu [7].....	6
2.7. (2-hydroxybenzilydeamino)phenoxy türevlerinin olası molekül içi H-bağları [7] .....	9
2.8. (2-hydroxybenzilydeamino)phenoxy türevlerinin tautomerizmi ve ESIPT mekanizması [7]	10
2.9. HBSB bileşiklerinin moleküller arası etkileşim merkezlerinin gösterimi [7] .....	11
2.10. HBSB ve polar protik çözücüler arasındaki farklı tip moleküller arası H-bağ gösterimi[7]	11
2.11. HBSB türevlerinin Metanol, CCl <sub>4</sub> , DMSO ve CHCl <sub>3</sub> 'de absorbands spektrumları [7].....	13
2.12. İncelenen Schiff baz türevlerinin molekül yapısı [8] .....	14
2.13. İncelenen Schiff baz M1'in kullanılan çözücülerde gösterdiği UV spektrumu [8].....	14
2.14. İncelenen Schiff baz M2'in kullanılan çözücülerde gösterdiği UV spektrumu [8].....	15
2.15. İncelenen Schiff baz M3'ün kullanılan çözücülerde gösterdiği UV spektrumu [8].....	15
2.16. Dalga sayısına karşı Marcus çözücü fonksiyonu ve Reichardt–Dimroth parametresi .....	21
2.17. 3a-e bileşiklerinin sentezi [9] .....	22
2.18. 3a-e nin DMF içindeki elektronik absorbsiyon spektrumu [9] .....	23
2.19. 3b bileşiğinin farklı pH'ta absorbsiyon spektrumu [9].....	23
2.20. Aynı azobenzen iskeletine sahip 1-3 azo boyalarının kimyasal yapıları [10] .....	24
2.21. 1.Boyanın farklı çözücülerde ve oda sıcaklığında sergilediği UV spektrumu[10] .....	24
2.22. 2.Boyanın farklı çözücülerde ve oda sıcaklığında sergilediği UV spektrumu[10] .....	25
2.23. 3.Boyanın farklı çözücülerde ve oda sıcaklığında sergilediği UV spektrumu[10] .....	25
2.24. HBOA nın kimyasal yapısı [11] .....	27
3.1. Molekül şekilleri ve IUPAC isimleri.....	29
3.2. Kullanılan çözücülerin Chem Draw'da çizilmiş şekilleri ve isimleri.....	33
3.3. İyon-dipol etkileşimi [19].....	37

3.4. Dipol dipol etkileşimi [19] .....	38
3.5. İyon indüklenmiş dipol etkileşimi [19] .....	38
3.6. Dipol İndüklenmiş dipol etkileşimi [19] .....	39
3.7. Anlık dipol indüklenmiş dipol etkileşimi [19] .....	40
3.8. Hidrojen bağı [13] .....	40
4.1. S1 Molekülü .....	48
4.2. S1 molekülünün polar olmayan çözücülerde absorbands spektrumu.....	49
4.3. S1 molekülünün polar protik çözücülerde absorbands spektrumu.....	49
4.4. S1 molekülünün polar aprotik çözücülerde absorbands spektrumu .....	50
4.5. S1'in UV spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi $\alpha$ 'ya karşı $\nu_{deneyse}$ grafiği.....	52
4.6. S1'in UV spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi $\beta$ ya karşı $\nu_{deneyse}$ grafiği.....	53
4.7. S1'in UV spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi $f(n)$ 'e karşı $\nu_{deneyse}$ grafiği .....	53
4.8. S1'in UV spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi $f(\epsilon)$ 'e karşı $\nu_{deneyse}$ grafiği.....	54
4.9. S1'in UV spektroskopisi için $\nu_{teorik}$ 'e karşı $\nu_{deneyse}$ grafiği.....	54
4.10. S1'in UV spektroskopisi için Catalan parametresi SP'ye karşı $\nu_{deneyse}$ grafiği .....	55
4.11. S1'in UV spektroskopisi için Catalan parametresi SdP'ye karşı $\nu_{deneyse}$ grafiği .....	56
4.12. S1'in UV spektroskopisi için Catalan parametresi SA'ya karşı $\nu_{deneyse}$ grafiği.....	56
4.13. S1'in UV spektroskopisi için Catalan parametresi SB ye karşı $\nu_{deneyse}$ grafiği .....	57
4.14. S1'in UV spektroskopisi için $\nu_{teorik}$ 'e karşı $\nu_{deneyse}$ frekans grafiği.....	57
4.15. S1 molekülünün polar olmayan çözücülerde floresans değerleri (Ekst:340nm).....	58
4.16. S1 molekülünün polar aprotik çözücülerde floresans değerleri (Ekst: 340 nm) .....	58
4.17. S1 molekülünün polar protik çözücülerde floresans değerleri (Ekst: 340 nm).....	59
4.18. S1'in PL spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi $\alpha$ 'ya karşı $\nu_{deneyse}$ grafiği .....	61
4.19. S1'in PL spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi $\beta$ 'ya karşı $\nu_{deneyse}$ grafiği .....	62
4.20. S1'in PL spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi $\beta$ 'ya karşı $\nu_{deneyse}$ grafiği .....	62
4.21. S1'in PL spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi $f(\epsilon)$ 'ye karşı $\nu_{deneyse}$ grafiği .....	63
4.22. S1'in PL spektroskopisi için $\nu_{teorik}$ 'e karşı $\nu_{deneyse}$ grafiği.....	63
4.23. S1'in PL spektroskopisi için Catalan parametresi SP'ye karşı $\nu_{deneyse}$ grafiği.....	64
4.24. S1'in PL spektroskopisi için Catalan parametresi SdP'ye karşı $\nu_{deneyse}$ grafiği.....	65
4.25. S1'in PL spektroskopisi için Catalan parametresi SP'ye karşı $\nu_{deneyse}$ grafiği.....	65
4.26. S1'in PL spektroskopisi için Catalan parametresi SB'ye karşı $\nu_{deneyse}$ grafiği .....	66
4.27. S1'in PL spektroskopisi için $\nu_{teorik}$ 'e karşı $\nu_{deneyse}$ grafiği.....	66
4.28. S2 Molekülü .....	67
4.29. S2 molekülünün polar protik çözücülerde absorbands değerleri.....	68

4.30. S2 molekülünün polar olmayan çözücülerde absorbands değerleri .....	68
4.31. S2 molekülünün polar aprotik çözücülerde absorbands değerleri.....	69
4.32. S2'nin UV spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi $\alpha$ 'ya karşı $\nu_{\text{deneysel}}$ grafiği .....	71
4.33. S2'nin UV spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi $\beta$ 'ya karşı $\nu_{\text{deneysel}}$ grafiği .....	72
4.34. S2'nin UV spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi $f(n)$ 'e karşı $\nu_{\text{deneysel}}$ grafiği .....	72
4.35. S2'nin UV spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi $f(\epsilon)$ 'ye karşı $\nu_{\text{deneysel}}$ grafiği .....	73
4.36. S2'nin UV spektroskopisi için $\nu_{\text{teorik}}$ 'e karşı $\nu_{\text{deneysel}}$ grafiği.....	73
4.37. S2'nin UV spektroskopisi için Catalan parametresi SP' ye karşı $\nu_{\text{deneysel}}$ grafiği .....	74
4.38. S2'nin UV spektroskopisi için Catalan parametresi SdP' ye karşı $\nu_{\text{deneysel}}$ grafiği.....	75
4.39. S2'nin UV spektroskopisi için Catalan parametresi Sa' ye karşı $\nu_{\text{deneysel}}$ grafiği.....	75
4.40. S2'nin UV spektroskopisi için Catalan parametresi SB' ye karşı $\nu_{\text{deneysel}}$ grafiği .....	76
4.41. S2'nin UV spektroskopisi için $\nu_{\text{teorik}}$ 'e karşı $\nu_{\text{deneysel}}$ grafiği.....	76
4.42. S2 Molekülünün polar aprotik çözücülerde floresans değerleri (Ekst: 330 nm).....	77
4.43. S2 molekülünün polar protik çözücülerde floresans değerleri (Ekst: 330 nm) .....	77
4.44. S2 molekülünün polar olmayan çözücülerde floresans değerleri (Ekst:330 nm).....	78
4.45. S2'nin PL spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi $\alpha$ ' ya karşı $\nu_{\text{deneysel}}$ grafiği .....	80
4.46. S2'nin PL spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi $\beta$ ' ya karşı $\nu_{\text{deneysel}}$ grafiği.....	81
4.47. S2'nin PL spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi $f(n)$ ' e karşı $\nu_{\text{deneysel}}$ grafiği .....	81
4.48. S2'nin PL spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi $f(\epsilon)$ ' e karşı $\nu_{\text{deneysel}}$ grafiği.....	82
4.49. S2'nin PL spektroskopisi için $\nu_{\text{teorik}}$ ' e karşı $\nu_{\text{deneysel}}$ frekans grafiği.....	82
4.50. S2'nin PL spektroskopisi için Catalan parametresi SP'ye karşı $\nu_{\text{deneysel}}$ grafiği.....	83
4.51. S2'nin PL spektroskopisi için Catalan parametresi SdP'ye karşı $\nu_{\text{deneysel}}$ grafiği.....	84
4.52. S2'nin PL spektroskopisi için Catalan parametresi SA'ya karşı $\nu_{\text{deneysel}}$ grafiği.....	84
4.53. S2'nin PL spektroskopisi için Catalan parametresi SB'ye karşı $\nu_{\text{deneysel}}$ grafiği .....	85
4.54. S2'nin PL spektroskopisi için $\nu_{\text{teorik}}$ 'e karşı $\nu_{\text{deneysel}}$ grafiği.....	85
4.55. S3 Molekülü .....	86
4.56. S3 molekülünün polar olmayan çözücülerde absorbands değerleri .....	87
4.57. S3 molekülünün polar protik çözücülerde absorbands değerleri.....	87
4.58. S3 molekülünün polar aprotik çözücülerde absorbands değerleri.....	88
4.59. S3'nin UV spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi $\alpha$ ya karşı $\nu_{\text{deneysel}}$ grafiği.....	90
4.60. S3'nin UV spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi $\beta$ 'ya karşı $\nu_{\text{deneysel}}$ grafiği .....	91
4.61. S3'nin UV spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi $f(n)$ 'e karşı $\nu_{\text{deneysel}}$ grafiği .....	91
4.62. S3'nin UV spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi $f(\epsilon)$ 'ye karşı $\nu_{\text{deneysel}}$ grafiği.....	92
4.63. S3'nin UV spektroskopisi için $\nu_{\text{teorik}}$ 'e karşı $\nu_{\text{deneysel}}$ grafiği.....	92

4.64. S3'nin UV spektroskopisi için Catalan parametresi SP'ye karşı $\nu_{deneyysel}$ grafiği .....	93
4.65. S3'nin UV spektroskopisi için Catalan parametresi SdP'ye karşı $\nu_{deneyysel}$ grafiği .....	93
4.66. S3'nin UV spektroskopisi için Catalan parametresi SA'ye karşı $\nu_{deneyysel}$ grafiği.....	94
4.67. S3'nin UV spektroskopisi için Catalan parametresi SB'ye karşı $\nu_{deneyysel}$ grafiği.....	94
4.68. S3'nin UV spektroskopisi için $\nu_{teorik}$ 'e karşı $\nu_{deneyysel}$ grafiği.....	95
4.69. S3 molekülünün polar olmayan çözücülerde floresans değerleri (Ekst: 330 nm).....	95
4.70. S3 molekülünün polar protik çözücülerde floresans değerleri (Ekst: 330 nm) .....	96
4.71. S3 molekülünün polar aprotik çözücülerde floresans değerleri (Ekst: 330 nm) .....	96
4.72. S3'nin PL spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi $\alpha$ 'ya karşı $\nu_{deneyysel}$ grafiği.....	98
4.73. S3'nin PL spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi $\beta$ 'ya karşı $\nu_{deneyysel}$ grafiği .....	99
4.74. S3'nin PL spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi f(n)'e karşı $\nu_{deneyysel}$ grafiği .....	99
4.75. S3'nin PL spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi f( $\epsilon$ )'ya karşı $\nu_{deneyysel}$ grafiği .....	100
4.76. S3'nin PL spektroskopisi için $\nu_{teorik}$ 'e karşı $\nu_{deneyysel}$ grafiği.....	100
4.77. S3'nin PL spektroskopisi için Catalan parametresi SP'ye karşı $\nu_{deneyysel}$ grafiği.....	101
4.78. S3'nin PL spektroskopisi için Catalan parametresi SdP'ye karşı $\nu_{deneyysel}$ grafiği.....	102
4.79. S3'nin PL spektroskopisi için Catalan parametresi SA'ya karşı $\nu_{deneyysel}$ grafiği.....	102
4.80. S3'nin PL spektroskopisi için Catalan parametresi SB'ye karşı $\nu_{deneyysel}$ grafiği .....	103
4.81. S3'nin PL spektroskopisi için $\nu_{teorik}$ 'e karşı $\nu_{deneyysel}$ grafiği.....	103
4.82. S4 molekülü (24DBAP) .....	104
4.83. S4 molekülünün polar olmayan çözücülerde absorbands değerleri .....	105
4.84. S4 molekülünün polar protik çözücülerde absorbands değerleri.....	105
4.85. S4 molekülünün polar aprotik çözücülerde absorbands değerleri.....	106
4.86. S4'ün UV spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi $\alpha$ 'ya karşı $\nu_{deneyysel}$ grafiği .....	108
4.87. S4'ün UV spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi $\beta$ 'ya karşı $\nu_{deneyysel}$ grafiği .....	109
4.88. S4'ün UV spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi f(n)'e karşı $\nu_{deneyysel}$ grafiği .....	109
4.89. S4'ün UV spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi f( $\epsilon$ )'ye karşı $\nu_{deneyysel}$ grafiği.....	110
4.90. S4'ün UV spektroskopisi için $\nu_{teorik}$ 'e karşı $\nu_{deneyysel}$ grafiği.....	110
4.91. S4'ün UV spektroskopisi için Catalan parametresi SP'e karşı $\nu_{deneyysel}$ grafiği.....	111
4.92. S4'ün UV spektroskopisi için Catalan parametresi SdP'e karşı $\nu_{deneyysel}$ grafiği.....	112
4.93. S4'ün UV spektroskopisi için Catalan parametresi SA'ya karşı $\nu_{deneyysel}$ grafiği.....	112
4.94. S4'ün UV spektroskopisi için Catalan parametresi SB'e karşı $\nu_{deneyysel}$ grafiği .....	113
4.95. S4'ün UV spektroskopisi için $\nu_{teorik}$ 'e karşı $\nu_{deneyysel}$ grafiği.....	113
4.96. S4 molekülünün polar olmayan çözücülerde floresans değerleri (Ekst: 340 nm).....	114
4.97. S4 molekülünün polar protik çözücülerde floresans değerleri (Ekst: 340 nm) .....	114

4.98. S4 molekülünün polar aprotik çözücülerde floresans değerleri (Ekst: 340 nm) .....	115
4.99. S4'ün PL spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi $\alpha$ 'ya karşı $\nu_{\text{deneysel}}$ grafiği .....	117
4.100. S4'ün PL spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi $\beta$ 'ya karşı $\nu_{\text{deneysel}}$ grafiği .....	118
4.101. S4'ün PL spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi $f(n)$ 'e karşı $\nu_{\text{deneysel}}$ grafiği.....	118
4.102. S4'ün PL spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi $f(\epsilon)$ 'ye karşı $\nu_{\text{deneysel}}$ grafiği.....	119
4.103. S4'ün PL spektroskopisi için $\nu_{\text{teorik}}$ 'e karşı $\nu_{\text{deneysel}}$ grafiği.....	119
4.104. S4'ün PL spektroskopisi için Catalan parametresi SP 'ye karşı $\nu_{\text{deneysel}}$ grafiği.....	120
4.105. S4'ün PL spektroskopisi için Catalan parametresi SdP 'ye karşı $\nu_{\text{deneysel}}$ grafiği.....	121
4.106. S4'ün PL spektroskopisi için Catalan parametresi SA 'ya karşı $\nu_{\text{deneysel}}$ grafiği .....	121
4.107. S4'ün PL spektroskopisi için Catalan parametresi SB 'ye karşı $\nu_{\text{deneysel}}$ grafiği .....	122
4.108. S4'ün PL spektroskopisi için $\nu_{\text{teorik}}$ 'e karşı $\nu_{\text{deneysel}}$ grafiği.....	122

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### ÇİZELGE

### Sayfa

2.1. HBSB türevlerinin absorpsiyon dalga boyu(nm) ve molar uyarılma katsayısı [7] .....	7
2.2. (2-hydroxybenzilydeamino)phenoxy türevlerinin maximum $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi için LSER katsayıları ve istatistiksel parametreler[7] .....	12
2.3. İncelenen Schiff baz türevlerinin UV-vis spektrum dalga boyu ve molar uyarılma katsayısı [8] .....	16
2.4. İncelenen Schiff baz türevlerinin maksimum $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişi için LSER katsayıları ve istatistiksel parametreler [8].....	17
2.5. İncelenen Schiff baz türevlerinin Kamlet-Taft parametreleri, Catalan parametreleri, deneysel ve hesaplanmış dalga sayıları [8].....	19
2.6. Sentezlenmiş 3a-e bileşiklerinin UV absorpsiyon spektrumu çizelgesi [9] .....	22
2.7. 1-3 azoboyalarının spektroskopik özellikleri [10].....	26
2.8. Farklı çözücüler içinde HOBA'nın fotofiziksel parametreleri [11] .....	28
3.1. Kullanılan çözücüler ve özellikleri [12,18] .....	31
3.2. Çözücü parametreleri ve çözücü polarite fonksiyonları [18] .....	46
4.1. S1 molekülünün absorbans değerleri.....	51
4.2. S1 molekülünün floresans değerleri tablosu.....	60
4.3. S2 Molekülün absorbans değerleri tablosu.....	70
4.4. S2 molekülünün floresans değerleri tablosu.....	79
4.5. S3 molekülün absorbans değerleri.....	89
4.6. S3 molekülünün floresans değerleri tablosu.....	97
4.7. S4 molekülünün absorbans değerleri tablosu .....	107
4.8. S4 molekülünün floresans değerleri tablosu.....	116
4.9. Onsager yarıçapı, taban durum ( $\mu_g$ ) ve uyarılmış durum ( $\mu_e$ ) dipol momentleri (Debye)..	123
4.10. İncelenen moleküllerin Lippert-Mataga, Bilot-Kawski ve Reichardt korelasyon sonuçları .....	124
4.11. İncelenen moleküllerin floresans ve absorpsiyon dalga sayıları, Stokes kayması ve dalga sayıları toplamı .....	126



## SİMGELER DİZİNİ

A	Absorbtivite
°C	Santigrad derece
pH	Hidrojen gücü (asitlik derecesi)
$V_m$	Çözücünün molar hacmi
$\delta$	Çözünebilirlik katsayısı
r	Dipolün merkezine iyon uzaklığı
z.e	İyondaki yük
$\phi$	Dipolün merkezi ve r çizgisine göre dipol açısı
K	Kelvin
k	Boltzman sabiti
T	Sıcaklık
mL	Mililitre
g	Gram
D	Debye
$E_N^T$	Reichardt çözücü polarite parametresi
$\epsilon_r$	Dielektrik sabiti
h	Planck sabiti
a	Moleküler etkileşim küresinin ortalama yarıçapı
$\alpha$	Hidrojen bağ donör kapasitesi
$\beta$	Hidrojen bağ akseptör kapasitesi
$\pi^*$	Çözücü dipolarite/polarizebilite parametresi
f( $\epsilon$ )	Polarite fonksiyonu
f(n)	Kırınım/eletronik polarizebilite fonksiyonu
SP	Çözücü polarite
SdP	Çözücü dipolarite
SA	Çözücü asitliği/H-bağ akseptör
SB	Çözücü bazikliği/H-bağ donör

## KISALTMALAR DİZİNİ

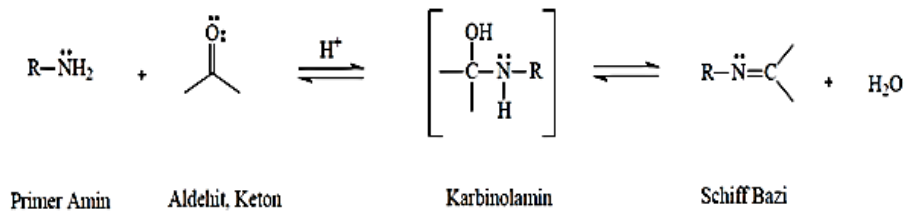
UV-Vis	Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi
ESIPT	Uyarılmış durum molekül içi proton transferi
DMF	Dimetil formamid
DMSO	Dimetil sülfoksit
HBD	Hidrojen bağ donör
HBA	Hidrojen bağ akseptör
DFT	Yoğunluk fonksiyoneli teorisi
ESIPT	Uyarılmış Durum Molekül İçi Proton Transferi
LSEER	Lineer Çözünme Enerji İlişkileri
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Benzen
Cl <sup>-</sup>	Klor iyonu
Na <sup>+</sup>	Sodyum iyonu
H <sub>3</sub> C-CO-CH <sub>3</sub>	Aseton
CCl <sub>4</sub>	Karbon tetraklorür
Ekst	Eksitasyon

# 1. GİRİŞ

Günümüzde Schiff bazlar üzerinde oldukça yoğun araştırmalar yapılmakta ve Schiff bazlarının kullanım alanları giderek artmaktadır. Tıpta antibiyotik ve antioksidan özellikleri, endüstride boya maddeleri, yarı iletken teknolojisinde ve elektronikte organik elektronik malzeme olarak kullanılabilirliği geniş olarak araştırılmaktadır. Ayrıca Schiff baz içeren bileşiklerin fotokromizm özelliğine sahip olmaları, görüntüleme sistemleri, optik bilgisayarlar gibi değişik alanlarda kullanımına imkan vermektedir [1].

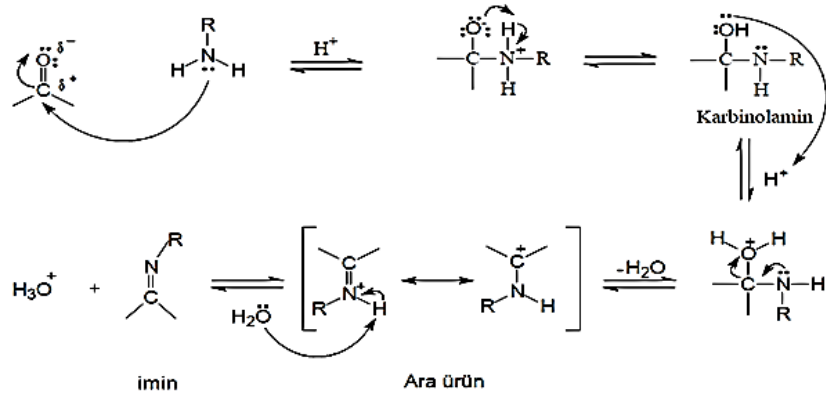
## 1.1. Schiff Bazlar

Schiff bazları ilk kez Alman kimyager Hugo Schiff tarafından elde edilmiştir. Schiff bazlarının genel formülü  $RCH=NR$  genel formülü ile gösterilir [2]. Formüldeki R-ler alkil ya da aril gruplarını temsil eder. Esnek ve değişken yapısal özelliklerinden dolayı çok sayıda schiff bazı sentezlenmiş ve incelenmiştir [3]. Ayrıca Schiff bazları iyi bir azot dörnor ligandı  $[-C=N-]$  olarak bilinir. Schiff bazlarının kararlı ve çok halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna çok yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubuna sahip olması gerekir. Bu grup tercihe bağlı olsa da çoğunlukla hidroksil grubudur [4]. Aldehit ve ketonlar primer aminler  $[RNH_2]$  ile tepkime vererek imin  $[RCH=NR]$  veya  $RC=NR$  olarak adlandırılan karbon azot ikili bağına sahip bazik bileşikleri oluştururlar [5]. Yapıda bulunan R grupları ne kadar çok elektron çekici rezonans özelliği gösterirse imin bileşiği de o kadar kararlı olur [5].



şekil 1.1. Schiff bazı oluşum reaksiyonu [6]

İmin oluşumu pH'a bağlı bir reaksiyondur. Çok yüksek ya da çok düşük pH değerinde reaksiyon yavaş gerçekleşir. İmin oluşumu iki basamaklı bir işlemdir. İlk basamakta nükleofilik amin kısmı elektronca fakir olan karbonil grubuna katılır. Oksijen azot üzerindeki protonu ( $H^+$ ) koparır ve karbinolamin ara ürünü oluşur [6].

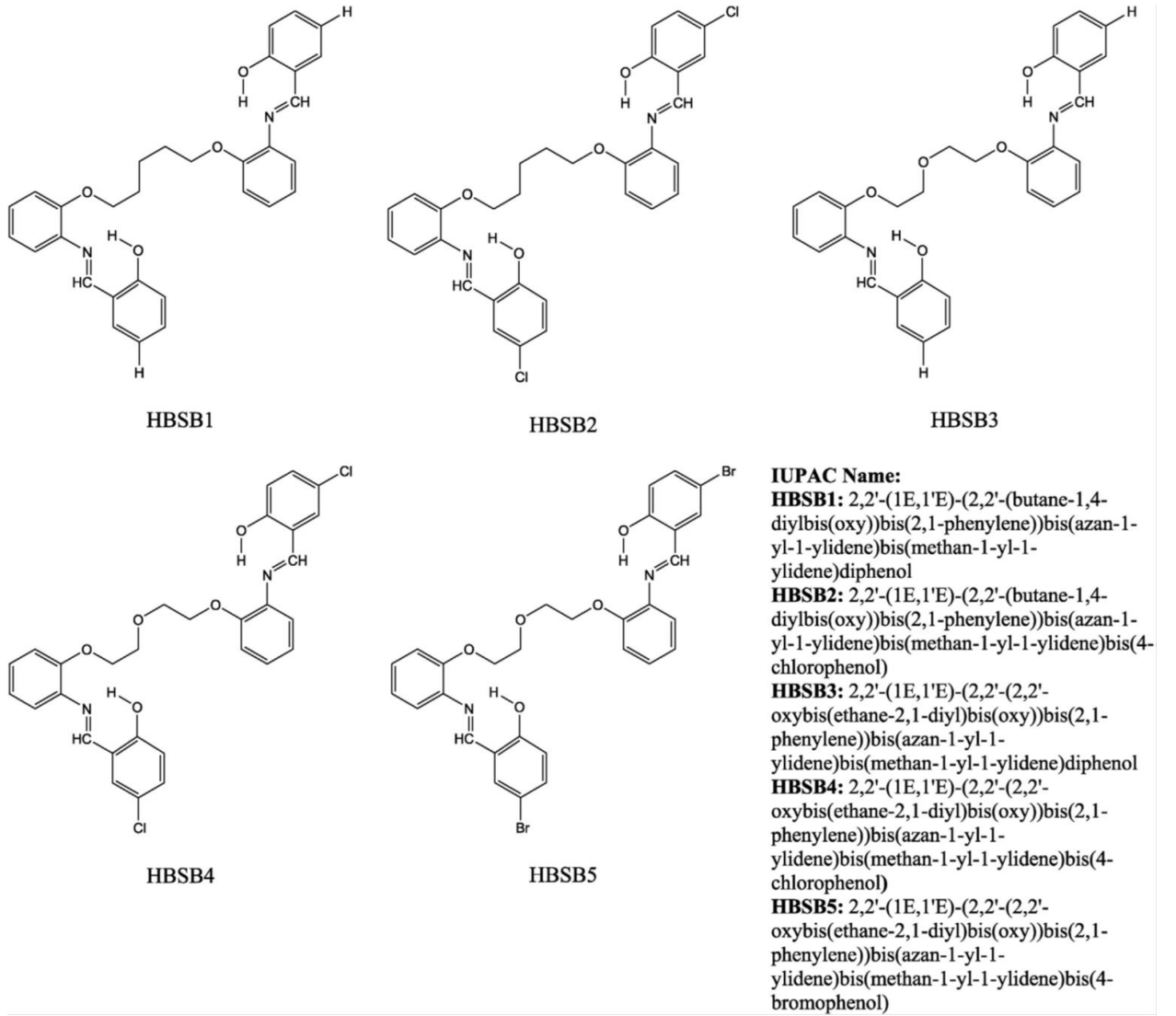


**Şekil 1.2.** İmin oluşum mekanizması [6]

İkinci basamakta  $-\text{OH}$  grubu ortamdaki asit tarafından protonlanır ve su molekülünden ayrılır. Suyun ayrılması ile oluşan ara üründe yük hareketi sonucu kararlı yapıda bir imin ve hidronyum iyonu oluşur. Ortam asitliği birinci basamak reaksiyon hızı ile ters ikinci basamak reaksiyon hızı ile doğru orantılıdır. Yani asitlik arttıkça ikinci basamak hızlanır birinci basamak yavaşlar. Bu nedenle reaksiyon için en uygun pH değeri 3-5 aralığıdır [6].

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

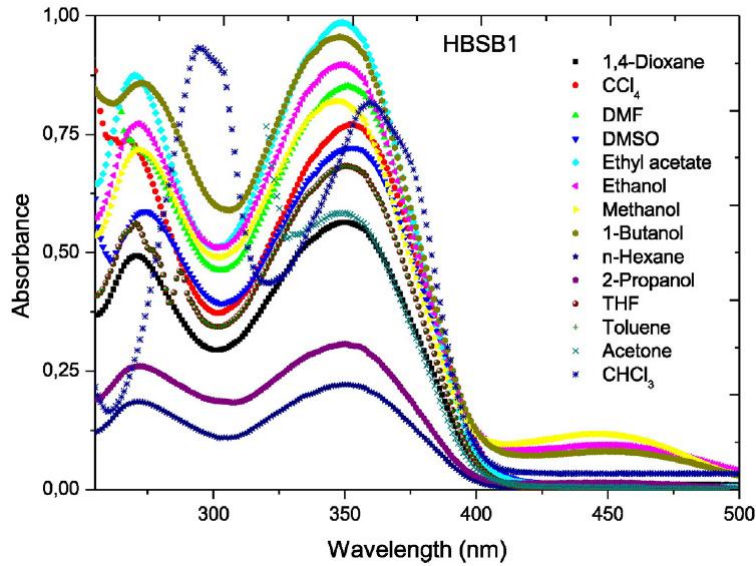
Sıdır ve diğerlerinin[7] “Bazı Simetrik (2-hidroksibenzildenamino)fenoksi Schiff Baz Türevlerinin Solvatokromizmi Üzerindeki Spesifik ve Spesifik Olmayan Etkileşim Etkisi” adlı çalışmada, (2-hidroksibenzildenamino)fenoksi Schiff baz türevlerinin; solvatokromik davranışları, çözücü çözünen etkileşimleri ve elektronik yapısı, farklı polarite değerlerine sahip çözücülerle gösterdiği elektronik absorpsiyon spektrumu incelenmiştir.



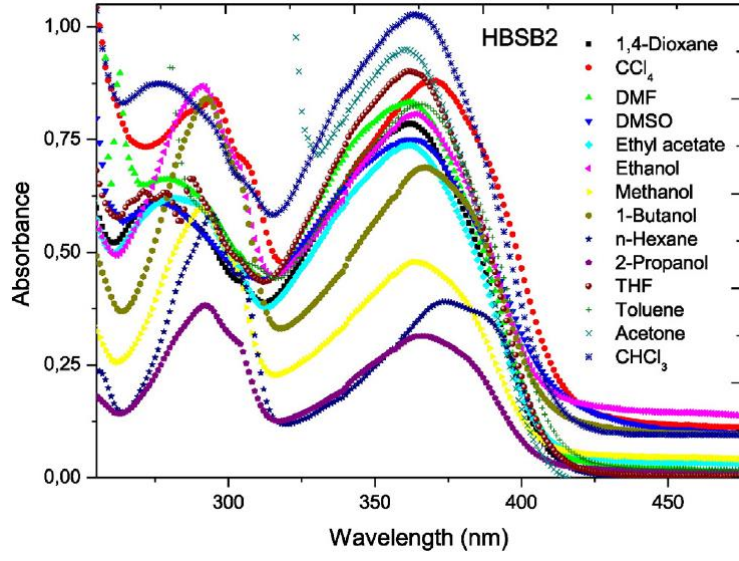
**Şekil 2.1.** İncelenen moleküllerin molekül yapıları ve IUPAC isimleri [7]

Elektronik absorpsiyon spektrumunda; spesifik çözücü çözünen etkileşimlerinin varlığından kaynaklanan dördüncü band ile birlikte üç ana elektronik geçiş bandı gözlenmiştir. Çalışılan moleküllerin çözücü çözünen etkileşim mekanizması ve solvatokromik davranışları, lineer

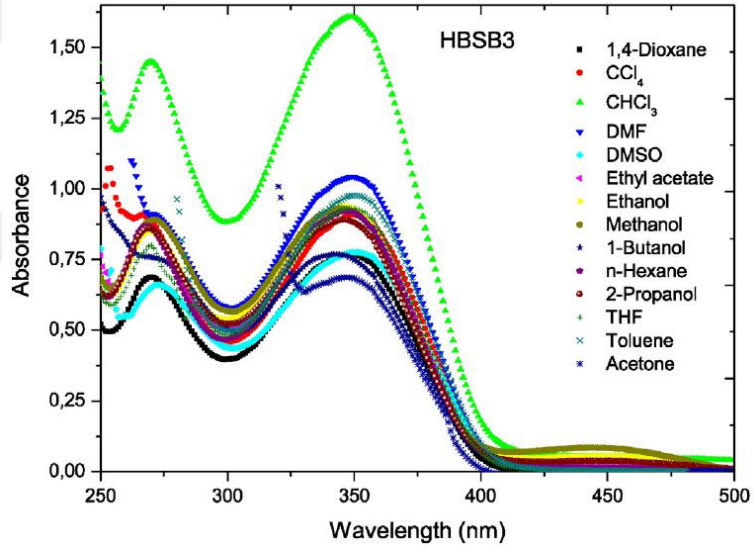
çözücü enerji bağıntısı (LSER) Kamlet-Taft parametreleri, Catalan parametreleri, Marcus optik dielektrik fonksiyonu ve Diamroth-Reichardt  $E_T$  çözücü parametresi gibi metodlar yardımı ile analiz edilmiş ve değerlendirilmiştir. Bu çalışmadaki sonuçlara göre; spesifik ve spesifik olmayan çözücü çözünen etkileşimlerini kontrol eden mekanizmaların, molekül geometrisi ve substitentin karakteristiğinden etkilendiği gözlenen ve rapor edilmiştir.  $E_T$  çözücü parametresine göre (2-hidroksibenzildenamino)fenoksi Schiff baz türevleri pozitif solvatokromizm sergiler. Tautomerik yapı ve uyarılmış durum molekül içi proton transferi (ESIPT), rezonans yapı aracılığı ile açıklanmıştır. İncelenen moleküllerin 3D molekül yapısı, HOMO, LUMO, moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) ve çözücü ulaşılabilir yüzey (SAS); DFT/B3LYP metodu kullanılarak hesaplanmıştır [7]. (2-hidroksibenzildenamino)fenoksi türevlerinin; polar olmayan ( $CCl_4$ , Toluene, THF, n-Hekzan ve  $CHCl_3$ ), polar protik (2-Propanol, Etanol, 1-Butanol ve Metanol), polar aprotik (DMF, Aseton, 1,4-Dioksan, DMSO ve Etilasetat) gibi farklı polarite değerlerine sahip çözeltilerdeki elektronik absorpsiyon dalga boyu ve molar uyarılma katsayısı Çizelge 2.1 de gösterilmiştir. Çizelge 2.1 ve Şekil 2.1-5'te görüldüğü üzere HBSB türevlerinin elektronik absorpsiyon spektrumu sırasıyla 211-235 nm (5,87-5,76 eV), 248-306 nm (5,00-4,86 eV), 347-374 nm (3,57-3,33 eV) ve 445-468 nm (2,78-2,64 eV) bölgelerinde 4 güçlü band sergilemiştir [7].



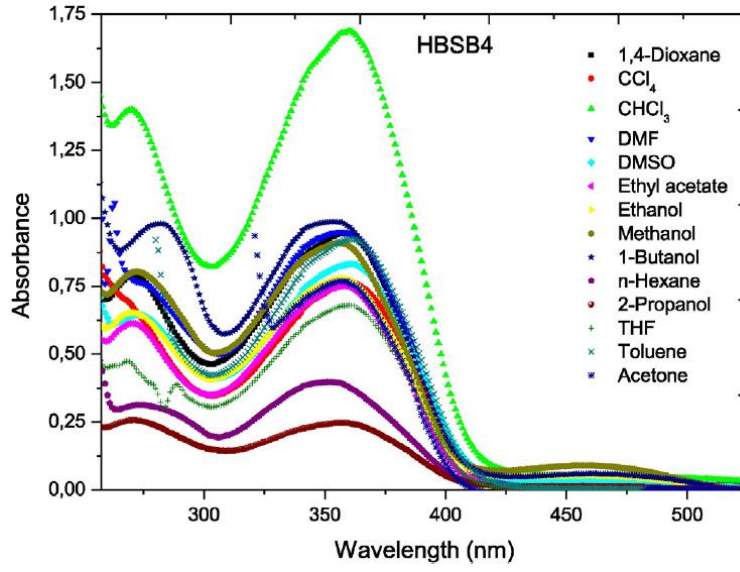
Şekil 2.2. HBSB1 molekülünün kullanılan çözücülerde gösterdiği absorpsiyon spektrumu [7]



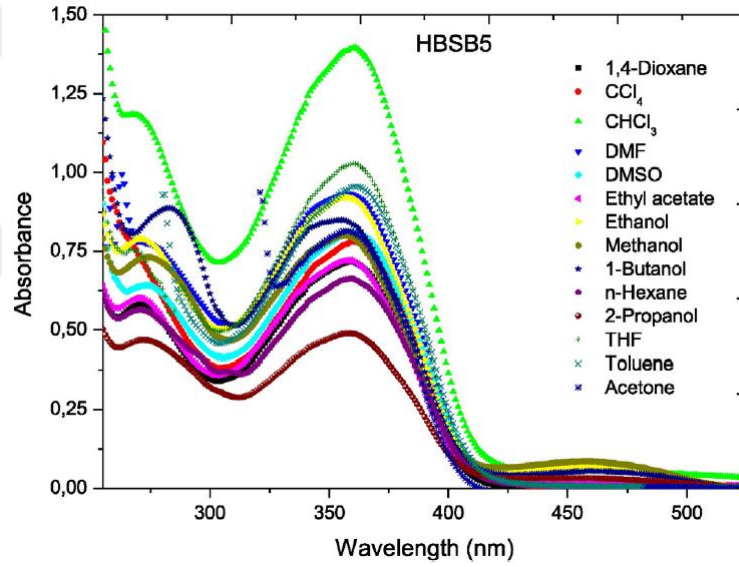
Şekil 2.3. HBSB2 molekülünün kullanılan çözücülerde gösterdiği absorbanans spektrumu [7]



Şekil 2.4. HBSB3 molekülünün kullanılan çözücülerde gösterdiği absorbanans spektrumu [7]



Şekil 2.5. HBSB4 molekülünün kullanılan çözücülerde gösterdiği absorbanans spektrumu [7]



Şekil 2.6. HBSB5 molekülünün kullanılan çözücülerde gösterdiği absorbanans spektrumu [7]

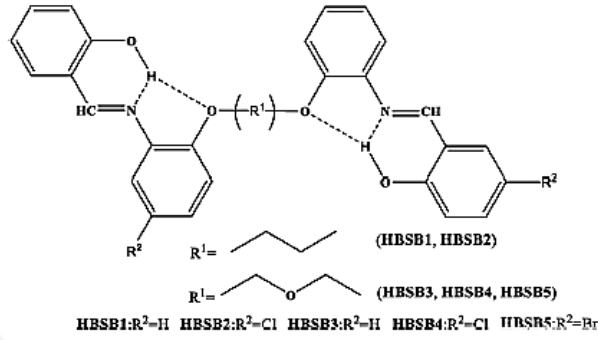


**Çizelge 2.1.** HBSB türevlerinin absorpsiyon dalga boyu(nm) ve molar uyarılma katsayısı[7]

Molekül	DMF	Aseton	1,4-Dioksan	DMSO	2-Propanol	CCl4	Etil asetat	Etanol	1-Butanol	n-Hekzan	THF	Toluen	CHCl3	Metanol
HBSB1					230			233	232	232	270		269.5	230
					(0.44)			(1.21)	(1.53)	(0.34)	(0.5)		(0.9)	(1.24)
	274		269	274	271	267	270	271	272	270	287		348.5	271
	(0.70)		(0.90)	(0.58)	(0.25)	(0.97)	(0.87)	(0.77)	(0.85)	(0.18)	(0.46)		(0.96)	(0.71)
	351	350	347	353	349	350	349	349	348	351	350	352		348
(0.85)	(0.58)	(0.97)	(0.72)	(0.30)	(0.96)	(0.98)	(0.89)	(0.95)	(0.22)	(0.68)	(0.93)		(0.82)	
								449			387			449
								(0.08)			(0.36)			(0.11)
HBSB2					224			233	229	232	235			230
					(0.43)			(1.15)	(1.02)	(0.60)	(1.69)			(0.76)
											271		276	
											(0.63)		(0.87)	
	279		277	277	292	296				294	279			
(0.66)		(0.61)	(0.60)	(0.38)	(0.83)				(0.58)	(0.63)				
		306		304	306	280		291	292	305	287		291	
		(0.69)		(0.29)	(0.69)	(0.62)		(0.86)	(0.84)	(0.44)	(0.66)		(0.59)	
361	361	370	362	366	370	362		364	367	374	361	365	363	363
(0.83)	(0.94)	(0.88)	(0.75)	(0.31)	(0.88)	(0.73)		(0.80)	(0.68)	(0.39)	(0.90)	(0.82)	(1.02)	(0.47)
HBSB3					230			233	233	211	235			230
					(1.36)			(1.31)	(1.40)	(1.81)	(1.37)			(1.53)
	262			254		254	248			230	270			
	(1.10)			(0.71)		(1.07)	(0.84)			(1.47)	(0.79)			
	272		270	272	269	267	269		270	273	268	278		
(0.90)		(0.68)	(0.66)	(0.85)	(0.90)	(0.85)		(0.85)	(0.75)	(0.86)	(0.68)			
											286	280	270	271

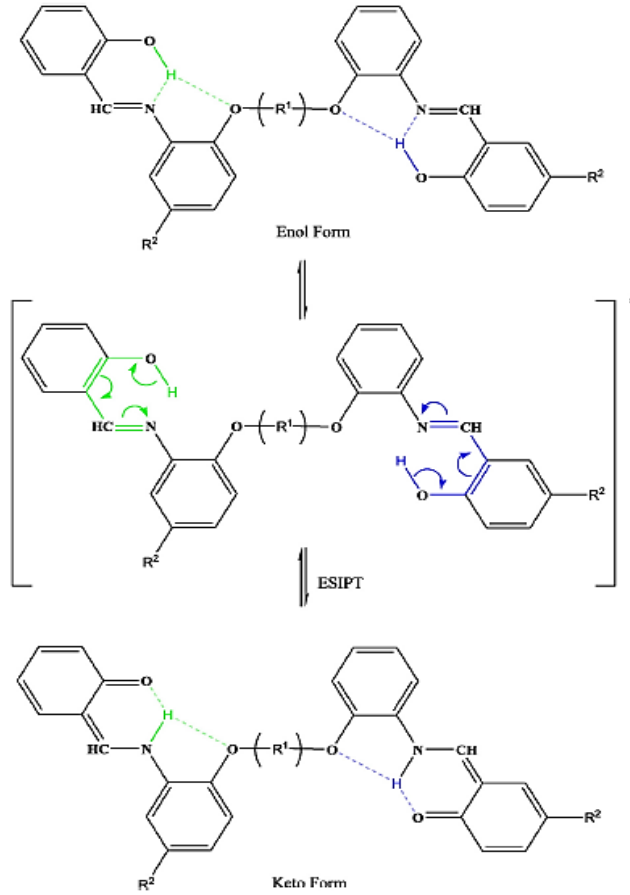
											(0.59)	(0.96)	(1.45)	(0.89)
	349	347	348	350	347	350	347	346	342	348	350	350	349	
	(1.04)	(0.68)	(0.76)	(0.77)	(0.89)	(0.90)	(0.92)	(0.93)	(0.76)	(0.92)	(0.93)	(0.97)	(1.60)	
				454				449	449					445
				(0.03)				(0.05)	(0.03)					(0.08)
HBSB4				254	231		248	234			235			230
				(0.86)	(0.49)		(0.83)	(1.47)			(1.29)			(2.02)
	275		271	273	271	267	269	270	281		268			272
	(0.76)		(0.79)	(0.64)	(0.257)	(0.70)	(0.61)	(0.65)	(0.98)		(0.47)			(0.80)
	357	357	357	361	358	361	358	356	354	274	289	280	270	356
	(0.95)	(0.76)	(0.94)	(0.83)	(0.257)	(0.76)	(0.75)	(0.77)	(0.98)	(0.31)	(0.38)	(0.92)	(1.39)	(0.91)
				468				457		353	361	360	360	459
				(0.03)				(0.05)		(0.39)	(0.68)	(0.92)	(1.68)	(0.091)
HBSB5					231			235		215	235	361	267	230
					(1.00)			(1.84)		(1.30)	(1.95)	(0.95)	(1.18)	(1.88)
					234									274
					(0.99)									(0.73)
	274		272	273	272		270	272	282	235	269			
	(0.77)		(0.58)	(0.64)	(0.46)		(0.60)	(0.78)	(0.88)	(1.41)	(0.75)			
										271	288			
										(0.56)	(0.63)			
	358	358	359	361	359	360	357	356	354	360	360		360	356
	(0.93)	(0.81)	(0.71)	(0.81)	(0.48)	(0.78)	(0.72)	(0.92)	(0.84)	(0.66)	(1.02)		(1.39)	(0.80)
								459	462					458
								(0.06)	(0.05)					(0.08)

1. elektronik geçiş bandı, molekül üzerindeki fenol elektronlarının delokalizasyonu sonucu gözlenmiştir ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişi olduğu söylenebilir. Çözücü duyarlı 2. ve 3. Bandlar sırasıyla fenil halkaları ile  $-\text{N}=\text{CH}-$  substituentleri arasındaki delokalizasyon ve  $-\text{N}=\text{CH}-$  grubunda gerçekleşen  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişinden kaynaklanır [7].



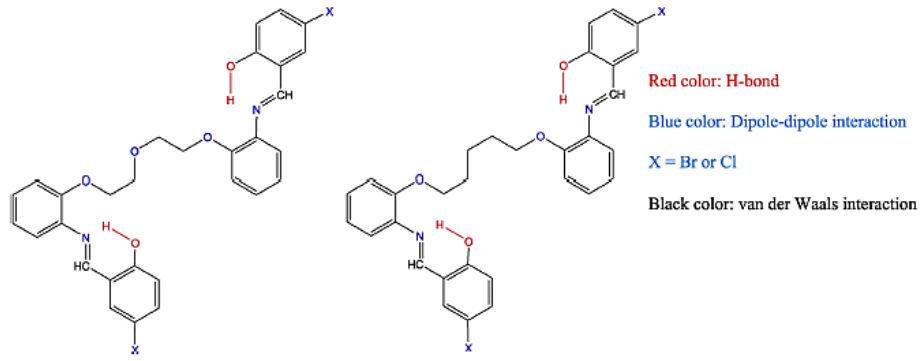
**Şekil 2.7.** (2-hydroxybenzilydeamino)phenoxy türevlerinin olası molekül içi H-bağları [7]

4. elektronik band; fenil halkası ve azometindeki orto hidroksi gruplar arasındaki molekül içi olası hidrojen bağından (Şekil 2.7) enol-keto denge durumundaki tautomerik proton transferi ve uyarılmış durum moleküller arası proton transferinin sonucudur (Şekil 2.8). Bu band  $n \rightarrow \pi^*$  geçişine dayandırılabilir.



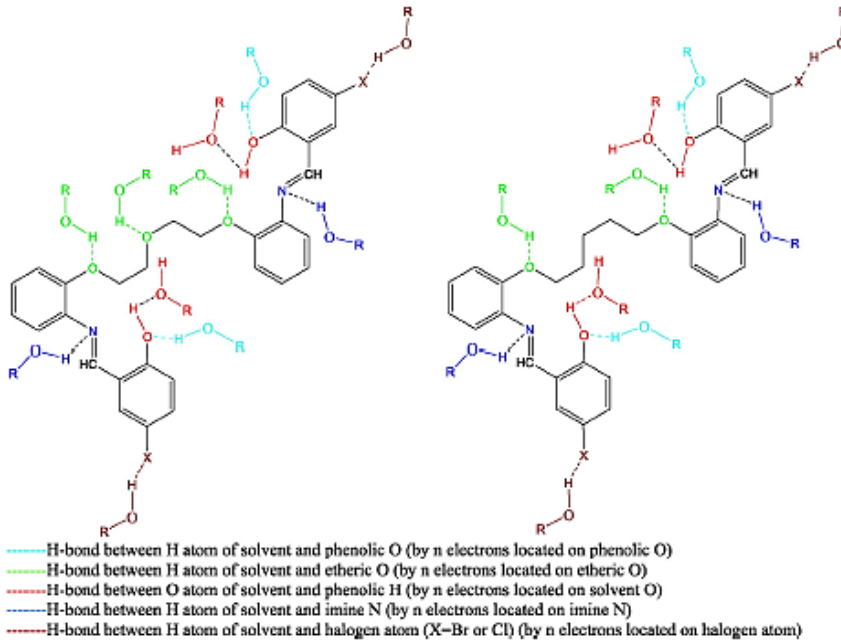
**Şekil 2.8.** (2-hydroxybenzilydeamino)phenoxy türevlerinin tautomerizmi ve ESİPT mekanizması [7]

Oksijen ve azot atomları üzerinde bulunan çözünen lone-pair'in çözücü molekülleri ile etkileşimi bu elektronik geçişe katkıda bulunur. Bu geçiş HBSB1 için; 1-Butanol ve 1-Metanol'de, HBSB3 için; 2-Propanol, Etanol, 1-Butanol ve Metanol'de, HBSB4 ve HBSB5 için; Etanol ve Metanol'de gözlenmiştir. Bu band DMSO hariç polar-protik çözücülerde gözlenmiştir. 1 ve 2. Elektronik bandların çözücü polaritesindeki değişime duyarlı kaldığı bulunmuştur. 3. Band batokromik etki gösterme eğilimindedir. Ancak bu eğilim çözücü polarite değişimine düzenli bağlı değildir. 4. elektronik geçiş bandı, özel çözücü çözünen etkileşimlerine duyarlı bir spektral kayma gösterir. Molekül içi hidrojen bağı polar-protik çözücülerde gözlendi [7].



**Şekil 2.9.** HBSB bileşiklerinin moleküller arası etkileşim merkezlerinin gösterimi [7]

Çalışılan moleküllerin moleküller arası etkileşim merkezleri Şekil 2.9 de gösterilmiştir. Şekil 2.8 de görüleceği üzere çözücü çözünen arasında, dipol-dipol etkileşimi ve Wander Valls etkileşimi olasıdır çünkü imin N ve hidroksil H arasında O—H—N molekül içi Hidrojen bağı şekillenmiştir. Polar protik çözücüler ile HBSB molekülleri arasındaki farklı tip Hidrojen bağları Şekil 2.10’da gösterilmiştir [7].



**Şekil 2.10.** HBSB ve polar protik çözücüler arasındaki farklı tip moleküller arası H-bağ gösterimi [7]

Çözücü-çözünen etkileşimlerinde hidrojen bağının dayanıklılığının belirlenmesinde atomun elektro-negativitesi önemli rol alır. N elektronlu bir atomdaki (N, O, Cl, Br) elektronegatiflik artışı hidrojen bağındaki dayanıklılığın azalmasına sebep olur. Bu nedenle en güçlü hidrojen bağı sırasıyla; çözücünün H atomu ile imin N, eterik ve hidroklorik O, Cl atomu ve Br atomu arasında

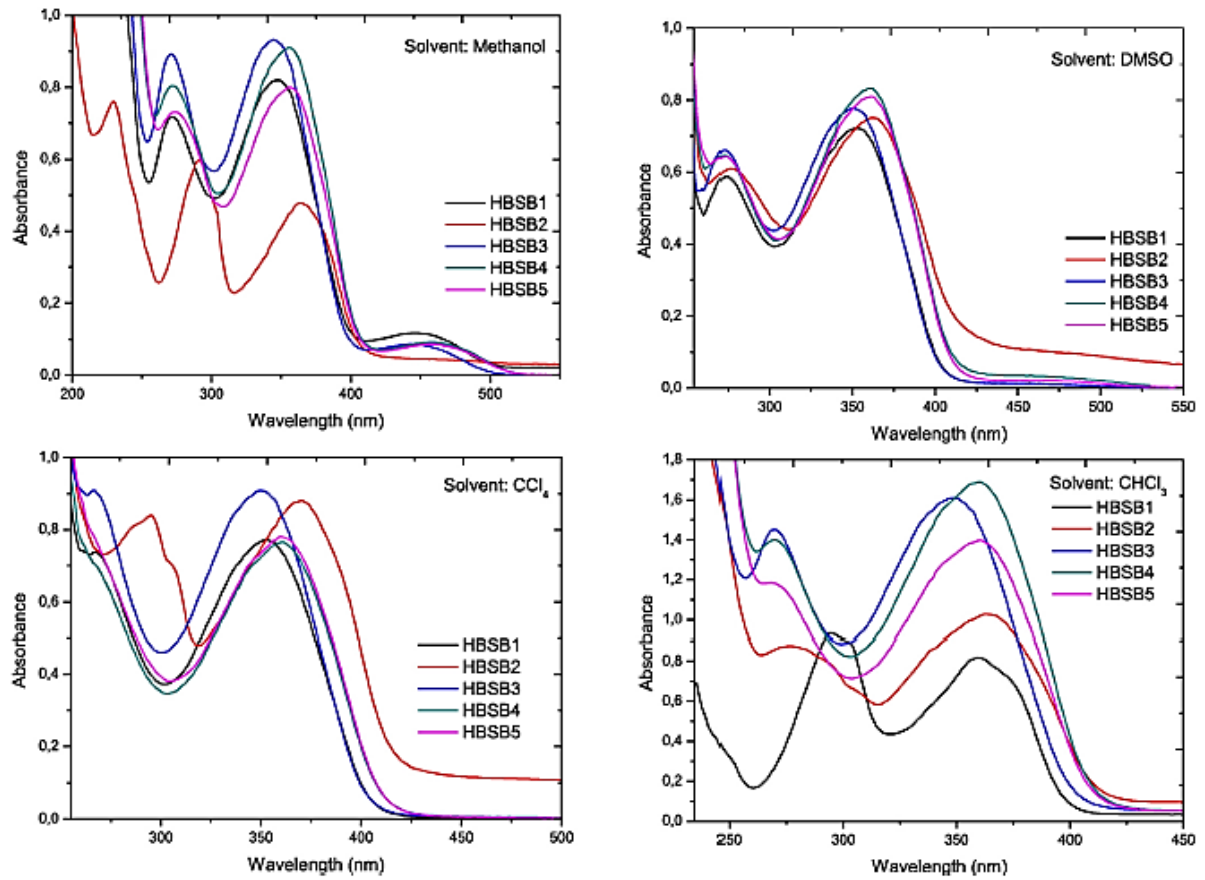
oluşur. UV-Vis spektroskopisinde, elektron itme ve elektron çekme substitentleri molekülün elektronik yapısını değiştirip  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçiş bandlarının absorpsiyon dalga boylarının daha düşük veya daha yüksek dalga boylarına kaymasına neden olur. Çalışılan tüm moleküller –OH substitent form’da molekül içi hidrojen bağı (Şekil 2.6) ve enol-keto tautomerizmi içerir (Şekil 2.7). Hidroksi grupları elektron itme karakteristiğine sahiptir ve bu durum moleküler sistemin elektronca zengin olmasını sağlar. Molekül üzerinde etkili olan konjugasyonu artırır. İstatistiksel hesaplamaların sonucu olarak  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçiş bandının maksimum dalga boyu için, LSER katsayıları ve MLRA parametreleri Çizelge 2.2 de gösterilmiştir. Tabloda görüleceği üzere  $C_1$  katsayısı HBSB2 molekülü hariç negatiftir. Bu durum dispersiyon-indüksiyon kuvvetleri tarafından kontrol edilen batokromik etki (kırmızıya kayma) göstergesidir.  $C_1$  ve  $C_2$  nin mutlak değerleri arasındaki bağıntı  $|C_1| > |C_2|$  şeklindedir ve dispersiyon-indüksiyon etkileşimi  $f(n)$  nin görelisi olarak polarizasyon-oryantasyon etkileşiminin  $f(\epsilon)$  den daha etkili olduğunu gösterir. HBSB2 için  $|C_1| < |C_2|$  tür [7].

**Çizelge 2.2.** (2-hydroxybenzilydeamino)phenoxy türevlerinin maximum  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi için LSER katsayıları ve istatistiksel parametreler [7]

Mol./katsayı	Kamlet-Taft solvatokromizm						Çözücü sayısı		
	C0	C1	C2	C3	C4	R <sup>2</sup>	R	F	
HBSB1	28,981.63	-1770.93	66.74	-156.01	205.42	0.69	0.83	4.56	0.03313 (1,4-dioksan hariç)
HBSB2	26,446.62	1061.16	1520.76	-502.52	-253.93	0.72	0.85	5.90	0.01314
HBSB3	29,360.40	-2522.38	-262.44	260.71	259.70	0.70	0.83	5.32	0.01814
HBSB4	28,724.08	-3162.43	-280.00	343.48	72.35	0.67	0.81	3.57	0.06812 (1-butanol and n-hekzan hariç)
HBSB5	28,583.10	-3161.74	62.09	28.74	50.07	0.69	0.83	4.62	0.03113 (1-butanol hariç)
Mol./katsayı	Catalan solvatokromizm						Çözücü sayısı		
	C5	C6	C7	C8	R <sup>2</sup>	R	F	P	
HBSB1	28,323.65	389.90	214.96	-71.62	0.65	0.80	3.77	0.078	10 (DMSO, DMF, toluen ve 1,4-dioksan)
HBSB2	25,543.76	2590.92	-135.43	-406.65	0.74	0.86	9.72	0.003	14
HBSB3	29,067.55	-729.33	543.26	449.51	0.65	0.80	6.19	0.012	14
HBSB4	27,766.43	-73.09	314.28	430.18	0.68	0.82	5.01	0.037	11 (DMSO, 2-propanol and n-hekzan)
HBSB5	27,749.39	-15.66	351.10	286.10	0.65	0.80	5.67	0.018	13 (DMSO hariç)

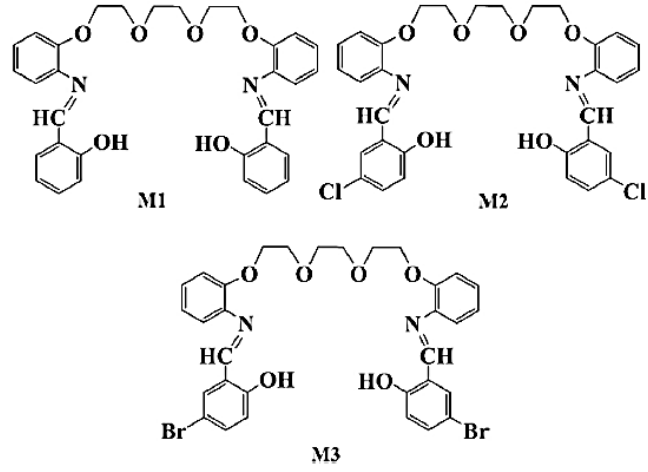
Kamlet-Taft solvatokromizmi spesifik olmayan çözücü çözünen etkileşimlerinin HBSB2 hariç baskın olarak dispersiyon-indüksiyon etkileşimleri tarafından kontrol edildiğini gösterir. Diğer moleküllerden farklı olarak HBSB2 molekülündeki özel olmayan çözücü-çözünen etkileşimlerinin; klorin atomunun mezomerik ve indüktif etkileri ve —O (CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>)O— köprüsüne oranla dipolar-oryantasyon etkileşimler tarafından kontrol edildiği bulundu. HBSB1 ve HBSB5 molekülleri için  $|C_4| > |C_3|$  şeklindedir. Bu bileşikler için  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçiş bandında gözlenen spektral kaymanın, çözücünün hidrojen bağı donör kabiliyeti ile kontrol edildiğini gösterir. Tersine bu katsayılar HBSB2 ve HBSB4 molekülleri için  $|C_4| < |C_3|$

şeklindedir. Bu durum  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçiş bandındaki elektronik absorpsiyon spektral kaymanın çözücünün hidrojen bağı akseptör kabiliyeti tarafından yönlendirildiğini gösterir [7].



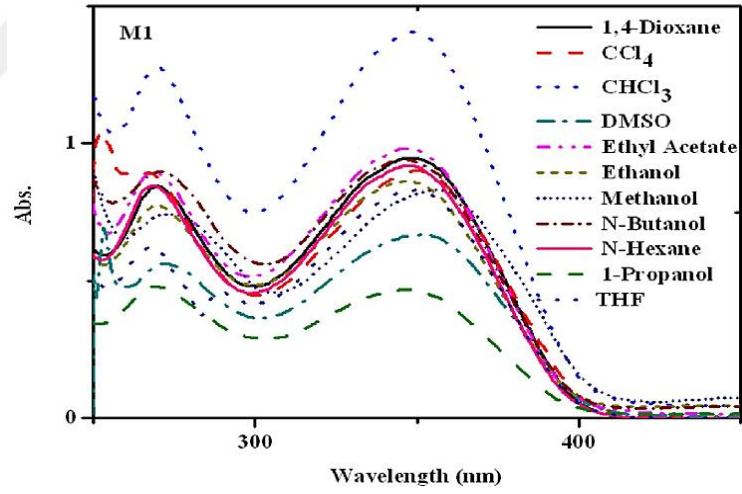
**Şekil 2.11.** HBSB türevlerinin Metanol, CCl<sub>4</sub>, DMSO ve CHCl<sub>3</sub>'de absorbans spektrumları [7]

Sıdır ve diğerlerinin[8] yaptıkları “Bazı Simetrik Schiff Baz Türevlerinin Elektronik Yapısı ve Solvatokromizmi” adlı çalışmada 3 simetrik Schiff bazın, farklı polarite değerlerine sahip 14 çözücü içerisinde elektronik absorpsiyon spektrumu incelenmiştir. Elektronik geçişler çözücü polaritesi dikkate alınarak değerlendirilmiştir. İncelenen moleküllerin elektronik geçiş mekanizmaları ve solvatokromik davranışları farklı LSER metodu olan Kamlet-Taft parametreleri, Catalan parametreleri, Marcus optik-dielektrik fonksiyonu ve Reichardt-Dimroth E<sub>T</sub> çözücü parametresi kullanılarak açıklanmıştır. Elektronik geçişlerin 4 elektronik band sergilediği bulunmuştur. Elektronik absorpsiyon spektrumunun çözücü polaritesindeki değişim ile pozitif solvatokromizm gösterdiği gözlenmiştir. Enol-keto tautomerizm ve uyarılmış durum molekül içi proton transferi (ESIPT), rezonans yapı yardımı ile analiz edilmiştir.



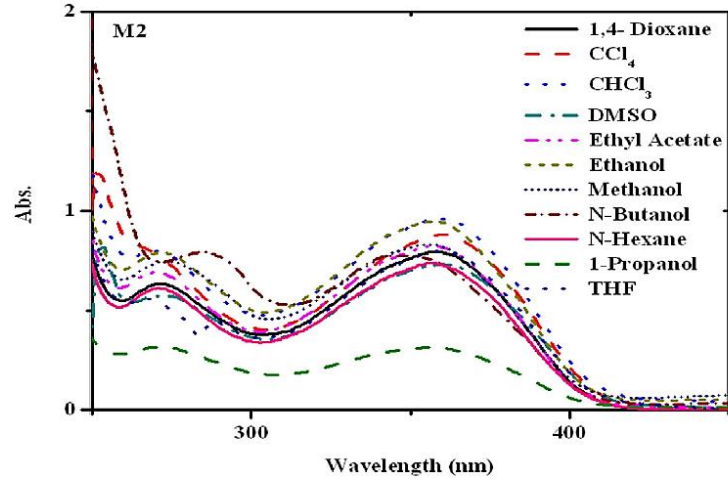
Şekil 2.12. İncelenen Schiff baz türevlerinin molekül yapısı [8]

LSER sonuçları elektronik geçişlerin indüksiyon-dispersiyon etkileşimleri tarafından baskın olarak kontrol edildiğini ve solvatokromik davranışlar üzerinde, hidrojen bağ akseptör kapasitesinin hidrojen bağ donör kapasitesinden daha etkili olduğunu gösterir [8].

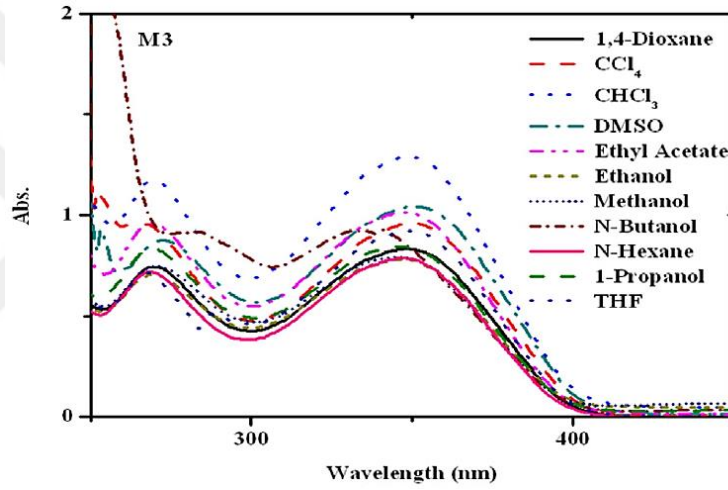


Şekil 2.13. İncelenen Schiff baz M1'in kullanılan çözücülerde gösterdiği UV spektrumu [8]





Şekil 2.14. İncelenen Schiff baz M2'in kullanılan çözücülerde gösterdiği UV spektrumu [8]



Şekil 2.15. İncelenen Schiff baz M3'ün kullanılan çözücülerde gösterdiği UV spektrumu [8]

Şekil 2.13-15'te, incelenen moleküllerin farklı çözücülerdeki (DMF, Aseton, 1,4-Dioksan, DMSO, 1-Propanol, CCl<sub>4</sub>, Etilasetat, Etanol, n-Butanol, n-Hekzan, THF, Toluen, CHCl<sub>3</sub>, Metanol) elektronik absorpsiyon spektrumunu gösterir. İncelenen Schiff bazlara ait molar eksitasyon katsayısı ( $\epsilon_{\max} = 10^4 \text{ m}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) ve maximum dalga boyu Çizelge 2.3'te gösterilmiştir.

**Çizelge 2.3.** İncelenen Schiff baz türevlerinin UV-vis spektrum dalga boyu ve molar uyarılma katsayısı [8]

Molekül	DMF	Aseton	1-4Dioksan	DMSO	1-Propanol	CCl <sub>4</sub>	Etil Asetat	Etanol	n-Butanol	n-Hekzan	THF	Toluen	CHCl <sub>3</sub>	Metanol	
<b>M1</b>	267(8,20)	347 (9.77)	236 (12.91)	253 (6.92)	229 (7.19)	253 (10.43)	248 (9.11)	232 (11.83)	231 (15.69)	210 (17.97)	235 (11.38)	280 (9.05)	236 (21.51)	231 (18.96)	
	348 (9.21)		269 (8.43)	273 (5.61)	269 (4.79)	267 (8.92)	269 (8.96)	269 (7.72)	270 (8.96)	230 (14.49)	268 (6.31)	350 (9.29)	269 (12.76)	274 (7.48)	
			348 (9.46)	351 (6.67)	347 (4.67)	350 (9.00)	347 (9.81)	347 (8.62)	347 (9.38)	347 (9.38)	268 (8.46)	289 (4.62)		348 (14.04)	356 (8.31)
								450 (0.46)	450 (0.43)	349 (9.18)	349 (8.29)				458 (0.78)
<b>M2</b>	263 (10.48)	321 (8.66)	272 (6.34)	254 (8.19)	212 (6.66)	267 (8.09)	269 (6.90)	234 (17.93)	241 (21.53)	214 (13.77)	235 (14.75)	281 (8.19)	237 (19.00)	230 (18.95)	
	274 (7.73)	357 (8.18)	359 (7.93)	272 (5.74)	232 (6.25)	359 (8.81)	356 (8.22)	271 (7.91)	284 (7.92)	235 (14.58)	267 (5.62)	361 (8.20)	270 (7.97)	274 (7.43)	
	357 (9.50)			360 (7.31)	272 (3.16)			356 (9.46)	348 (7.77)	271 (6.11)	288 (4.60)		359 (9.60)	357 (8.30)	
					356 (3.15)			460 (0.58)		357 (7.37)	360 (7.98)				458 (0.78)
<b>M3</b>	263 (10.27)	321 (13.71)	236 (11.06)	253 (9.29)	230 (12.58)	252 (11.22)	248 (8.90)	233 (10.78)	217 (37.50)	210 (15.38)	235 (12.38)	280 (8.68)	237 (18.71)	230 (12.68)	
	271 (8.04)	347 (11.24)	269 (7.44)	272 (8.75)	269 (8.32)	267 (9.54)	269 (9.59)	269 (7.06)	247 (23.01)	230 (12.30)	268 (7.15)	350 (8.15)	269 (11.73)	270 (7.46)	
	349 (9.18)		349 (8.327)	350 (10.42)	347 (8.44)	350 (9.60)	346 (10.13)	348 (7.79)	284 (9.16)	268 (7.17)	289 (5.15)		349 (12.91)	345 (7.92)	
					448 (0.31)			450 (0.46)	334 (9.24)	347 (7.88)	349 (9.22)				445 (0.65)

İncelenen Schiff bazların absorpsiyon spektrumları polar olmayan, polar-protik ve polar aprotik çözücüler kullanılarak incelenmiştir. Çizelge 2.3'te görüldüğü gibi, bazı çözücülerde elektronik absorpsiyon spektrumu 4 band sergilemiştir. 1. band 210-253 nm, 2. band 267-289 nm, 3. band 334-360 nm aralığındadır ve fenil halkalarındaki delokalizasyon —N=CH— ile fenil halkaları arasındaki konjugasyondan doğan  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişine karşılık gelir. Bu bandlar sırasıyla fenil halkalarındaki delokalizasyon, —N=CH— ile fenil halkaları arasındaki konjugasyondan kaynaklanır. 4. band 450-460 nm aralığındadır ve uyarılmış durum molekül içi proton transferi (ESIPT) ve oksijen atomunda konumlanmış lone-pair (çiftlenmemiş elektron çifti) etkisinden dolayı gözlenmiştir. Başka bir ifade ile bu elektronik absorpsiyon bandı, azometin grubu (—CH=N—) ve orto-pozisyon fenil halkalarındaki hidroksi grup arasındaki güçlü molekül içi hidrojen bağından dolayı, sadece bazı polar-protik çözücülerde (Etanol, n-Butanol Metanol ve 1-Propanol) gözlemlendi. 1. bandın çözücü değişiminden etkilenmediği gözlemlendi. 2. bandın da çözücü polaritesine bağlı olarak değişmediği ancak fenil halkalarında bulunan substitentin pozisyon ve türüne bağlı olduğu bulundu. Maksimum  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişe sahip 3. band batokromik etki (kırmızıya kayma) sergiler. Bu band çözücü polaritesinin artmasıyla daha büyük dalga boyuna kayar. Uyarılmış durum molekül içi proton transferi çözücü polaritesinden etkilenmez çünkü spesifik çözücü-çözünen etkileşim karakterine sahiptir [8].

**Çizelge 2.4.** İncelenen Schiff baz türevlerinin maksimum  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişi için LSER katsayıları ve istatistiksel parametreler [8]

Kamlet-Taft solvatokromizm										
Mol./Katsayı	C <sub>0</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	R <sup>2</sup>	R	F	P	Çözücü sayısı
<b>M1</b>	29457.60	-3140.34	39.01	-23.42	99.16	0.728	0.853	5.364	0.021	13 (Metanol hariç)
<b>M2</b>	28832.23	-3780.21	44.20	12.04	0.191	0.673	0.821	4.123	0.042	13 (1-Butanol hariç)
<b>M3</b>	29850.67	-4564.54	39.65	-64.31	5.49	0.843	0.918	10.761	0.003	13 (1-Butanol hariç)
Catalan solvatokromizm										
Mol./Katsayı	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	R <sup>2</sup>	R	F	P	Çözücü sayısı	
<b>M1</b>	29277.09	-1291.53	-779.28	1066.43	0.607	0.779	4.641	0.032	13 (CHCl <sub>3</sub> hariç)	
<b>M2</b>	28246.39	-652.91	1438.99	360.44	0.625	0.791	4.449	0.041	12 (Etanol, Metanol hariç)	
<b>M3</b>	29273.52	-1035.78	1991.44	498.84	0.608	0.780	4.144	0.048	12 (Etanol, Methanol hariç)	

C<sub>0</sub> ve C<sub>5</sub>: Molekülün gaz fazındaki dalga sayıları

C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub> ve C<sub>6</sub>—C<sub>8</sub> LSER' den türetilmiştir ve elektronik geçişlerdeki çözücü etkisi olarak tanımlanabilir.

$\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişi için LSER katsayıları ve istatistiksel parametreler izelge 2.4.'te verilmiştir. Maksimum  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişi için Kamlet-Taft parametreleri, Catalan parametreleri deneysel dalga boyları ve hesaplanan dalga sayıları izelge 2.5.'te verilmiştir



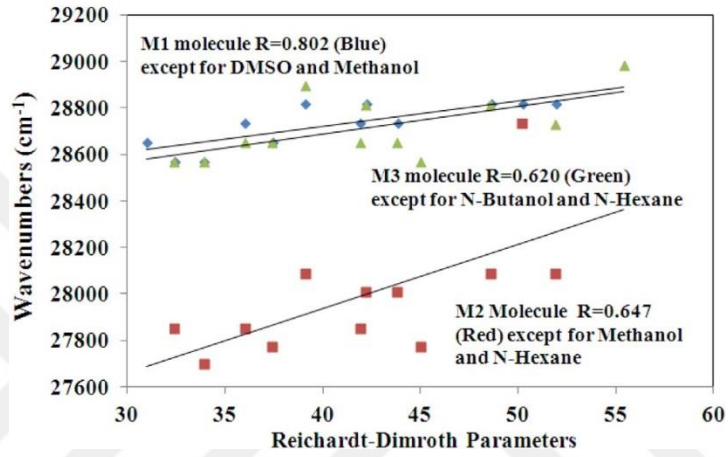
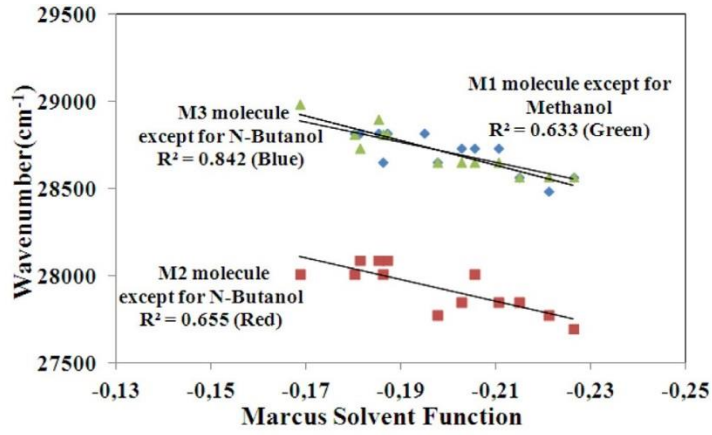
**Çizelge 2.5.** İncelenen Schiff baz türevlerinin Kamlet-Taft parametreleri, Catalan parametreleri, deneysel ve hesaplanmış dalga sayıları [8]

Solvent	Solvent parameters (Kamlet-Taft)				$\nu_{exp.} (cm^{-1})$			$\nu_{cal.} (cm^{-1})^a$			Solvent parameters (Catalan) <sup>b</sup>			$\nu_{cal.} (cm^{-1})$		
	$\beta$	$\alpha$	$f(\epsilon)$	$f(n)$	M1	M2	M3	M1	M2	M3	SPP	SA	SB	M1	M2	M3
DMSO	0.76	0.00	0.938	0.283	28490.02	27777.77	28571.42	28585.41	27810.31	28543.92	1.000	0.072	0.647	28619.43	27930.29	28703.87
DMF	0.69	0.00	0.922	0.258	28735.63	28011.20	28653.29	28665.38	27903.80	28662.54	0.954	0.031	0.613	28674.53	27889.07	28652.91
Methanol	0.66	0.98	0.913	0.203	28089.88	28011.20	28985.50	—	28112.94	28922.71	0.857	0.605	0.545	28279.99	—	—
Ethanol	0.75	0.86	0.887	0.221	28818.44	28089.88	28735.63	28864.43	28043.44	28831.43	0.853	0.400	0.658	28565.41	—	—
Acetone	0.48	0.08	0.867	0.219	28818.44	28011.20	28818.44	28797.30	28044.78	28850.50	0.881	0.000	0.475	28645.81	27842.39	28597.95
2-Propanol	0.84	0.76	0.863	0.230	28818.44	28089.88	28818.44	28824.33	28010.77	28784.68	0.848	0.283	0.762	28773.96	28374.61	29338.87
1-Butanol	0.84	0.84	0.846	0.242	28818.44	28735.63	29940.11	28794.12	—	—	0.837	0.341	0.809	28793.09	28482.2	29489.21
THF	0.55	0.00	0.686	0.246	28653.29	27777.77	28653.29	28698.14	27938.26	28718.42	0.838	0.000	0.591	28825.05	27912.27	28700.35
EthylAcetate	0.45	0.00	0.625	0.227	28818.44	28089.88	28901.73	28757.06	28005.33	28808.13	0.795	0.000	0.542	28828.33	27922.69	28720.45
CHCl <sub>3</sub>	0.00	0.44	0.559	0.266	28735.63	27855.15	28653.29	28685.79	27849.18	28658.29	0.786	0.047	0.071	—	27826.43	28588.41
Toluene	0.11	0.00	0.315	0.292	28571.42	27700.83	28571.42	28548.55	27741.51	28520.63	0.655	0.000	0.128	28567.64	27864.87	28658.94
CCl <sub>4</sub>	0.00	0.00	0.292	0.273	28571.42	27855.15	28571.42	28608.75	27809.61	28611.85	0.632	0.000	0.044	28507.77	27849.61	28640.86
1,4Dioxane	0.37	0.00	0.287	0.254	28735.63	27855.15	28653.29	28661.47	27887.98	28677.37	0.701	0.000	0.444	28845.22	27948.74	28768.92
N-Hexane	0.00	0.00	0.226	0.228	28653.29	28011.20	28818.44	28747.75	27977.12	28815.01	0.519	0.00	0.056	28666.51	27927.71	28763.89

<sup>a</sup> Kamlet-Taft metodu ile hesaplanmıştır.

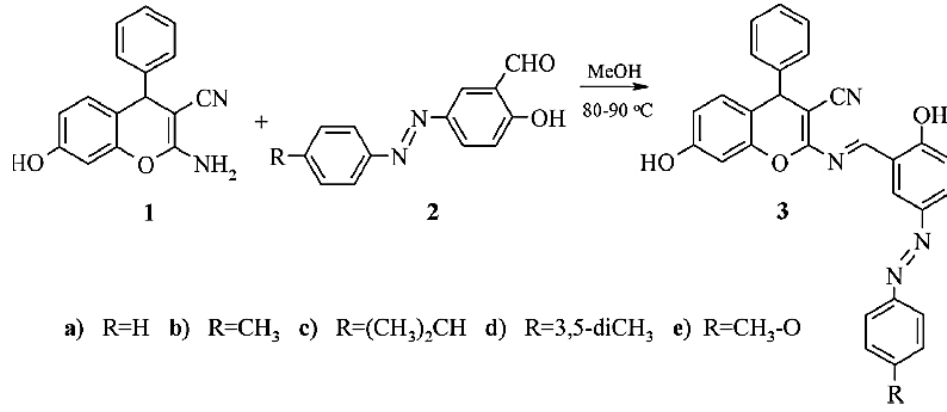
<sup>b</sup> Catalan metodu ile hesaplanmıştır.

Çizelge 2.4' e göre  $C_1$  katsayısı negatif işaretlidir. Bu nedenle bu geçiş (3.band) çözücü polaritesine göre batokromik etki ile sonuçlanır ve dispersiyon polarizasyon kuvvetlerine bağlıdır.  $|C_1| > |C_2|$  olduğundan bu geçiş için kırılma indis fonksiyonunun (dispersiyon-indüksiyon etkileşimi) etkisi dielektrik fonksiyonuna (dipolar-oryantasyon etkileşimi) kıyasla daha fazladır.  $M_2$  ve  $M_3$  molekülleri için  $|C_3| > |C_4|$  tür. Bu durumda  $M_2$  ve  $M_3$  moleküllerindeki  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi hidrojen bağ donör yeteneğinden ziyade hidrojen bağ akseptör yeteneğinin güçlü bir etkisidir. Ancak  $M_1$  molekülü için  $|C_3| < |C_4|$  olduğundan  $M_1$  molekülünün  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişi çözücünün hidrojen bağ donör etkisi tarafından gerçekleşir. Çizelge 2.4'e göre çözücünün polarite/polarizebilite katsayısı (SPP parametresi)  $C_6$  solvatokromik kayma ile çözücü polaritesi arasındaki ilişkiyi temsil eder.  $C_6$  katsayısı negatiftir ve şunu gösterir; incelenen moleküllerde maksimum absorban bandında pozitif solvatokromizm vardır. Diğer bir deyişle maksimum absorban bandı daha büyük enerjiye kayar yani batokromik etki gösterir. Çözücü bazikliğini kontrol eden  $C_8$  katsayısı  $M_1$  hariç küçüktür ve absorban spektrumunda önemli rol oynamaz.  $C_8$  pozitif'tir ve bu gösterir ki; çözücü bazikliği arttıkça absorban bandı daha yüksek enerjiye kayar. Bu etki kromofor rezonans yapısındaki dengesizlik olarak yorumlanır. Catalan solvatokromizmine göre  $M_1$  molekülü hariç  $|C_7| > |C_8|$ 'dir. Bu sonuç maksimum absorban bandının çözücü asitliğinden çok çözücü bazikliğinden etkilendiğini gösterir. LSER'den elde edilen sonuçlara göre; bu moleküllerdeki elektronik geçişler, dipolar-oryantasyon etkileşiminden ziyade indüksiyon-dispersiyon etkileşimleri tarafından kontrol edilmiştir. Solvatokromik davranışların yönlendirilmesinde hidrojen bağ akseptör kapasitesi hidrojen bağ donör kapasitesinden daha etkilidir. LSER sonuçları pozitif solvatokromizmi destekledi. Catalan solvatokromizmi de pozitif solvatokromizm gösterir. Özellikle çözücü-çözünen arasındaki spesifik etkileşimlerde çözücünün baziklik karakterinin asitlik karakterinden daha etkili olduğu bulunmuştur [8].



Şekil 2.16. Dalga sayısına karşı Marcus çözücü fonksiyonu ve Reichardt–Dimroth parametresi

Kakanejadifard ve diğerlerinin [9] “7-hidroksi-2-(2-hidroksi-5-(fenildiazenil)benzilden)amino)-4-fenil-4H-kromen-3-karbonitril Molekülünün Sentezi, Yapısal Karakterizasyonu, X-ray, Solvatokromizm ve Biyolojik Özellikleri” adlı makale çalışmasında sözü edilen yeni kromen bazlı boyalar (3a-e), 2-amino-7- hidroksi-4H- kromen (1) ile 2-hidroksi-5-(arildiazenil) benzaldehit (2a-e)’in metanol içinde gerçekleştirilen kondenzasyon reaksiyonu ile elde edilmiştir (Şekil 2.17). Hazırlanmış bileşik (3a-e) kararlı ve DMF, DMSO ve THF de çözülebilir. Tüm bileşiklerin yapısı elemental analiz, kütle, NMR, IR, UV-görünür bölge spektroskopisi ile karakterize edilmiş ve 3e’nin yapısı single kristal X-ray kırınımı ile belirlenmiştir.



**Şekil 2.17.** 3a-e bileşiklerinin sentezi [9]

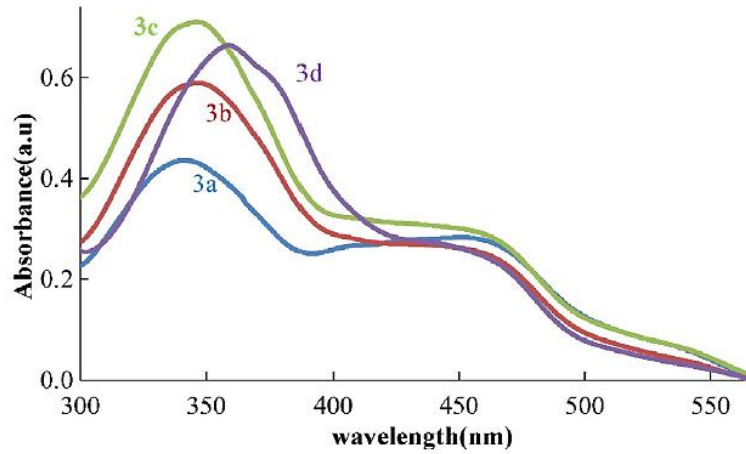
3(a-e) bileşiğinin elektronik spektrumu oda sıcaklığında DMF, DMSO ve THF çözücüleri içinde ölçülmüştür. Ölçülen pikler 300 nm-600 nm aralığındadır (Çizelge 2.6).

**Çizelge 2.6.** Sentezlenmiş 3a-e bileşiklerinin UV absorpsiyon spektrumu çizelgesi [9]

Compound	DMF	DMSO	THF
<b>3a</b>	341,453(sh)	340	339
<b>3b</b>	347,447(sh)	350	348
<b>3c</b>	348,451(sh)	351	347
<b>3d</b>	360,447(sh)	363	359

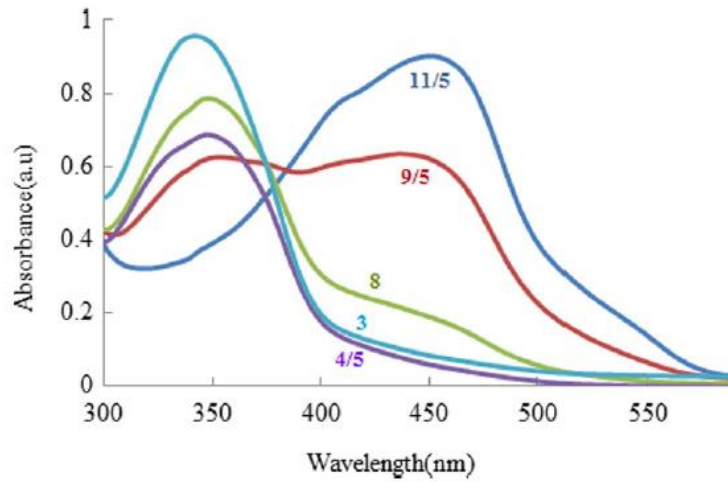
3 (a-e)'nin bu çözücüler içindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu azometin gruplarının  $\pi$  elektronları içeren aromatik halkalarındaki  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi nedeniyle, 340 nm -363 nm aralığında, bir band diğer azo-Schiff baz spektrumları gibi kırmızıya kayma gösterir. Ek olarak 3 (a-e)'nin DMF içindeki elektronik absorpsiyon spektrumu 447 nm- 453 nm aralığında geniş bir band daha gösterir. Bu band diğer boyalardaki gibi azo-aromatik kromofor ve molekül içi yük transfer etkileşiminden kaynaklanan  $n \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişini temsil eder. Molekül içi yük transfer bandı, hidroksi grubundan imin ya da azo nitrojene iletilen hidrojenen ileri gelen enol-keto dengesinin varlığını gösterir. DMF'deki 447 nm-453 nm aralığındaki absorpsiyon band çözücü polaritesindeki değişim ile batokromik kayma gösterir. Bu durum pozitif solvatokromizmin polar çözücüdeki hidrojen bağ dayanıklılığı ve dipol moment gibi diğer nedenlerin etkisi ile olabileceğini gösterir [9]. 3(a-e)'nin DMF içindeki absorpsiyon eğrileri Şekil 2.18. de gösterilmiştir.





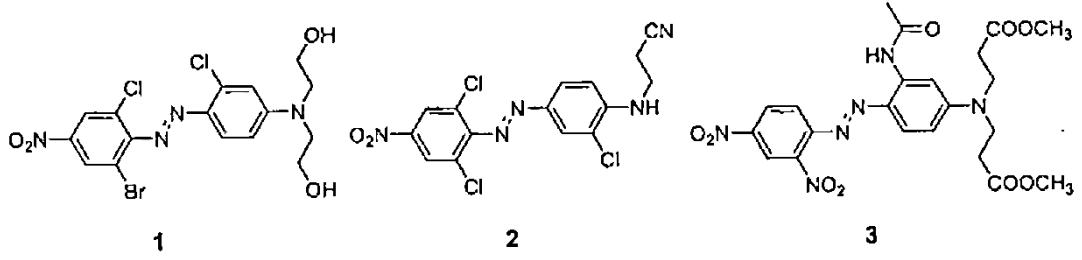
Şekil 2.18. 3a-e nin DMF içindeki elektronik absorpsiyon spektrumu [9]

Sonuçlar  $\pi \rightarrow \pi^*$  bandının pozisyonunun substitent doğasından etkilendiğini gösterir. (Çizelge 2.6) 3b bileşiğinin UV-görünür bölge spektrumu farklı asitlikte ölçüldü ve maviye kayma gözlemlendi (Şekil 2.19). pH'nin artması ile absorpsiyon bandının 347 nm'deki yoğunluğu düşerken 447 nm'de arttı. Bu durum enol-imin-keto-amin dengesinin pH'a bağlı olduğunu gösterir [9].



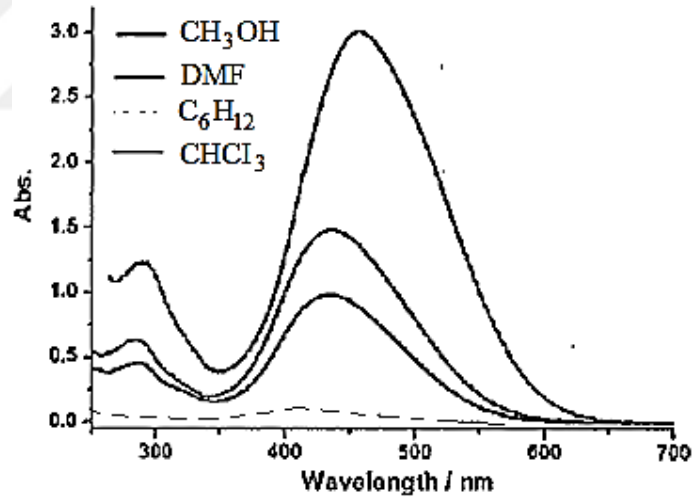
Şekil 2.19. 3b bileşiğinin farklı pH'ta absorpsiyon spektrumu [9]

Solvatokromizm ile ilgili bir diğer çalışma Qian ve diğerlerinin[10] "Aynı Azobenzen İskeletine Sahip Üç Azo Boyanın Kristal Yapısı, Solvatokromizm ve DFT hesaplamaları" adlı çalışmasıdır. İncelenen 3 azo boya, aynı azobenzen iskeletine sahiptir. Ancak bu çalışmada farklı renkleri yapısal ve spektral olarak karakterize edilmiş ve karşılaştırılmıştır.

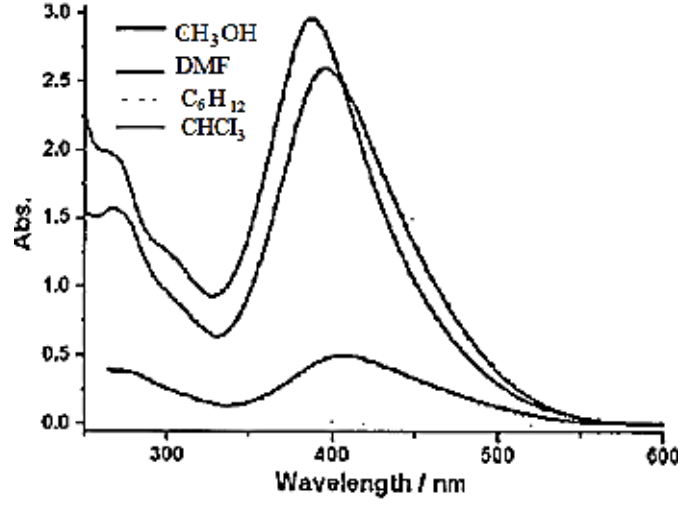


**Şekil 2.20.** Aynı azobenzen iskeletine sahip 1-3 azo boyalarının kimyasal yapıları [10]

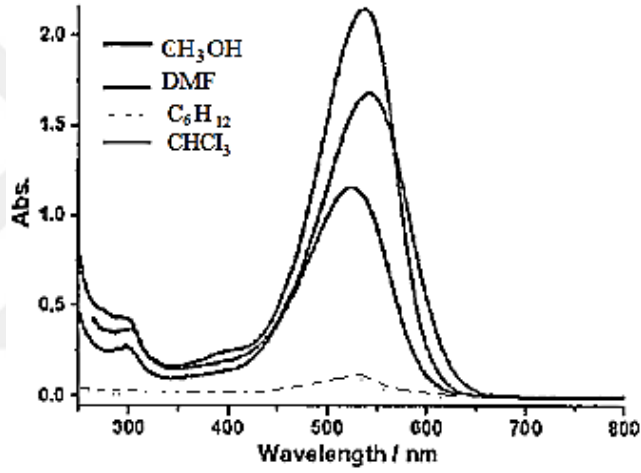
Bileşik 3'ün X-ray tekli kristal kırınım analizi molekülün azo ve nitrobenzen birimleri arasında düzlemsel moleküler konformasyona sahip olduğunu gösterir, ancak orto Cl ve Br gruplarındaki sterik etkiden dolayı molekül 1 ve 2'de güçlü şekilde bükülmüş aminobenzen yapıları gözlenmiştir. Farklı substitent grupların varlığı ve aminobenzen omurgasındaki uzaysal toplanma etkisinin, batokromik ve hipsokromik kaymalarda önemli değişikliklere yol açtığını gösteren 1-3 molekülünün elektronik absorpsiyon spektrumu molekül yapıları ile yakından ilişkilidir. Ek olarak 3 azo boya için solvatokromizm ile birlikte teorik hesaplamalar da eklenmiştir[10].



**Şekil 2.21.** 1.Boyanın farklı çözücülerde ve oda sıcaklığında sergilediği UV spektrumu[10]



Şekil 2.22. 2.Boyanın farklı çözücülerde ve oda sıcaklığında sergilediği UV spektrumu[10]



Şekil 2.23. 3.Boyanın farklı çözücülerde ve oda sıcaklığında sergilediği UV spektrumu[10]

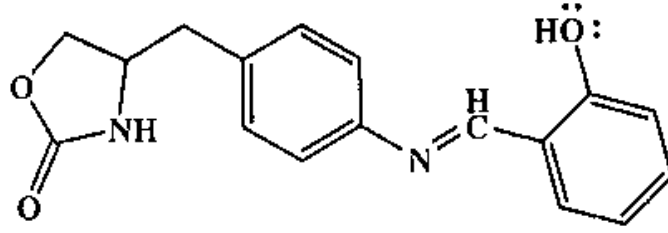
Şekil 2.21-23'te de gösterildiği gibi; 1-3 bileşiklerinin molekül yapılarından kaynaklanan farkları karşılaştırmak için  $3.0 \times 10^{-5}$  mol/L konsantrasyonda hazırlanan bileşiklerin UV-görünür bölge spektrumu kaydedilmiştir. 1-3 azo boyalarının solvatokromik olguları, polaritesi ayarlanabilen farklı organik çözücülerdeki UV-görünür bölge spektrumlarının belirlenmesi ile bulunmuştur. 1-3 azo boyasının Metanol, DMF, Sikloheksan ve Kloroform içinde gösterdiği maksimum absorpsiyon dalga boyu ( $\lambda_{max}$ ) Çizelge 2,7'de listelendi ve bunlar çözücü polaritesi büyüklüğü ile tutarlıdır, yani Sikloheksan (0.1) < Kloroform (4.1) < Metanol (5.1) < DMF(6.4).

**Çizelge 2.7.** 1-3 azoboyalarının spektroskopik özellikleri [10]

Bileşik	Absorbsiyon / $\lambda_{\max}$				$E_{\text{gap}}^a$ (eV)	$E_{\text{calcd.}}^b$ (eV)
	Methanol	DMF	Cyclohexane	Chloroform		
1	436	456	420	435	2.84	3.01
2	396	406	303	387	3.13	3.23
3	524	541	528	536	2.37	2.72

Aslında boyalarımız tümüyle Sikloheksan içinde çözünmez bundan dolayı 1-3 moleküllerinin UV-Vis. absorpsiyon spektrumu absorpsiyon piklerinde bir düzlük gösterir. Şekil 2.21.'de gösterildiği gibi boya 1'in maksimum absorbans dalga boyu Metanol, DMF, Sikloheksan ve Kloroform içinde 436, 456, 420, 435 nm'de merkezlenmiştir. Benzer şekilde, boya 2 için de 396, 406, 303 ve 387 nm değerlerinde yukarıda sözü edilen çözücülerde maksimum absorbans dalga boyu gösterir. Ancak, DMF içinde 406-541 nm aralığında 1-3 bileşiklerinin belirgin farklı absorbans bandları gözlemlendi. Absorpsiyonlar aromatik halkalar ile azo birimler arasındaki  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine bağlanabilir. Boya 1 ile karşılaştırıldığında bileşik 250 nm'lik hipsokromik kayma gösterirken, bileşik 3 aksine 85 nm lik daha büyük bir batokromik kayma gösterir. Bu kaymalar X-ray tekli kristal kristografisinden elde edilen sonuçlar ile uygunluk gösterir. Molekül yapı kristal fazda olsa da; çözünme etkisinin yanı sıra tekli bağların serbest dönüşünden dolayı; çözelti içerisinde kendi yapısından farklıdır. Ancak özellikle büyük sterik etkili azo bileşikler için tekli bağların serbest dönüşü sınırlandırıldığında elektronik spektrumda farklılık gözlemlenebilir. Bileşik 1 ve 2 orto kloro ve bromo gruplarındaki sterik etkiden dolayı şiddetli bir şekilde bükülmüş aminobenzen yapılarının sahip iken bileşik 3 azo ve nitrobenzen birimleri arasında düzlemsel moleküler konformasyona sahiptir. 3 bileşiğin X-ray single-kristal kristalografisi hesapları azo birimin her iki yakasında bulunan donör ve akseptör halka düzlemleri arasındaki açıyı tanımlayan dihedral açı 1. Bileşik için  $46,8^{\circ}$  ve 2. Bileşik için  $79,9^{\circ}$  ve 3. bileşik için  $5,4^{\circ}$  olarak hesaplanmıştır. DFT hesapları sonucu bileşiklerin HOMO-LUMO aralıkları 1. bileşik için 3,01 eV, 2. bileşik için 3,23 eV, 3. bileşik için 2.72 eV olarak hesaplanmıştır [10].

Schiff bazlar ile ilgili çalışmalardan biri de Kumari ve diğerlerinin[11] yaptığı “(E)-4-(4-(2-hidroksibenzildenamino)benzil)oksazolidin-2-one (HBOA) 'nın Sentezi, Kristal Yapısı Ve Fotofiziksel Özellikleri” adlı çalışmadır. Bu çalışmada HBOA molekülü (Şekil 2.24)



Şekil 2.24. HBOA'nın kimyasal yapısı [11]

4-(4-aminobenzil)oksazolidin-2-one ile salikaldehit in kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiş ve FT-IR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, kütle spektroskopisi ve tekli kristal X-ray kırınımı ile karakterize edilmiştir. Molekülün taban ve uyarılmış durum dipol momentleri solvatokromik kayma metodları ile belirlenmiştir. Lippert-Mataga parametreleri, Bakshiev, Bilot-Kawski ve mikroskobik çözücü parametresi ( $E_T^N$ ), deneysel sonuçların analizi için kullanıldı. Kamlet-Taft ve Catalan çözücü polarite parametreleri, çözücü ve çözünen arasındaki spesifik ve spesifik olmayan etkileşimler hakkında bilgi sağlamak için kullanıldı. Gaussian 09 programı teorik hesaplamalarda ve bunların deneysel sonuçlarla karşılaştırılmasında kullanıldı [11]. HBOA'nın absorpsiyon ve floresans spektrumu, çözücü polaritesi artan çeşitli nonpolar, polar ve apolar çözücülerde oda sıcaklığında ölçülmüştür. Absorpsiyon ve floresans maksimum pikleri sırasıyla 276-333 nm ve 348-461 nm arasındadır. Floresans spektral kaymasının ( $\Delta\lambda_F=113$  nm), absorpsiyon spektral kaymasına ( $\Delta\lambda_A=57$  nm) göre daha büyük olduğu bulundu. Bu durum çözücü polaritesindeki artışa bağlı olarak, uyarılmış durum da taban durumdan daha büyük bir çözünme olacağı anlamına gelir. Absorpsiyon maksimumu ( $\nu_a$ ), emisyon maksimumu ( $\nu_f$ ), Stokes kayması ( $\nu_a - \nu_f$ ) ve aromatik anlamda Stokes kayması ( $\text{cm}^{-1}$ ) hesaplanmış ve Çizelge 2.8 de gösterilmiştir. Stokes kayması değeri, çözücü polaritesi artışıyla 7496,25 ten 8338,05'e kadar değişir. Bu büyük kayma batokromik kaymayı ve polar çözücüler ile çözünenin uyarılmış durumu arasındaki güçlü, moleküller arası etkileşimden ileri gelen  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişini gösteren molekül içi yük transferine işaret eder [11].

**Çizelge 2.8.** Farklı çözücüler içinde HOBA'nın fotofiziksel parametreleri [11]

Solvents	$\lambda_a$	$\lambda_f$	$F_1(D,n)$	$F_2(D,n)$	$F_3(D,n)$	$E_N^T$	$v_a \cdot v_f$	$\frac{1}{2}(v_a + v_f)$
TOL	276	348	0.01531	0.03339	0.34568	0.09	7496.25	32,483.76
DIOX	278	351	0.02150	0.04361	0.30848	0.16	7481.19	32,230.63
THF	278	356	0.20836	0.54463	0.54878	0.21	7881.33	32,030.56
EAC	280	360	0.20072	0.49254	0.49958	0.22	7936.50	31,746.03
DCM	283	366	0.21835	0.59496	0.58534	0.31	8013.28	31,329.05
DMF	285	370	0.27519	0.83933	0.71168	0.39	8060.69	31,057.37
DMSO	294	386	0.26398	0.84210	0.74349	0.44	8106.87	29,960.17
CAN	299	396	0.30538	0.86303	0.66593	0.46	8192.29	29,348.67
BUOH	308	412	0.25856	0.74787	0.65637	0.59	8195.68	28,369.69
PrOH	315	425	0.26249	0.77075	0.67112	0.62	8216.62	27,637.72
EtEOH	325	445	0.28976	0.81696	0.65427	0.65	8297.32	26,620.57
MeOH	333	461	0.30870	0.85580	0.65191	0.76	8338.05	25,61.00

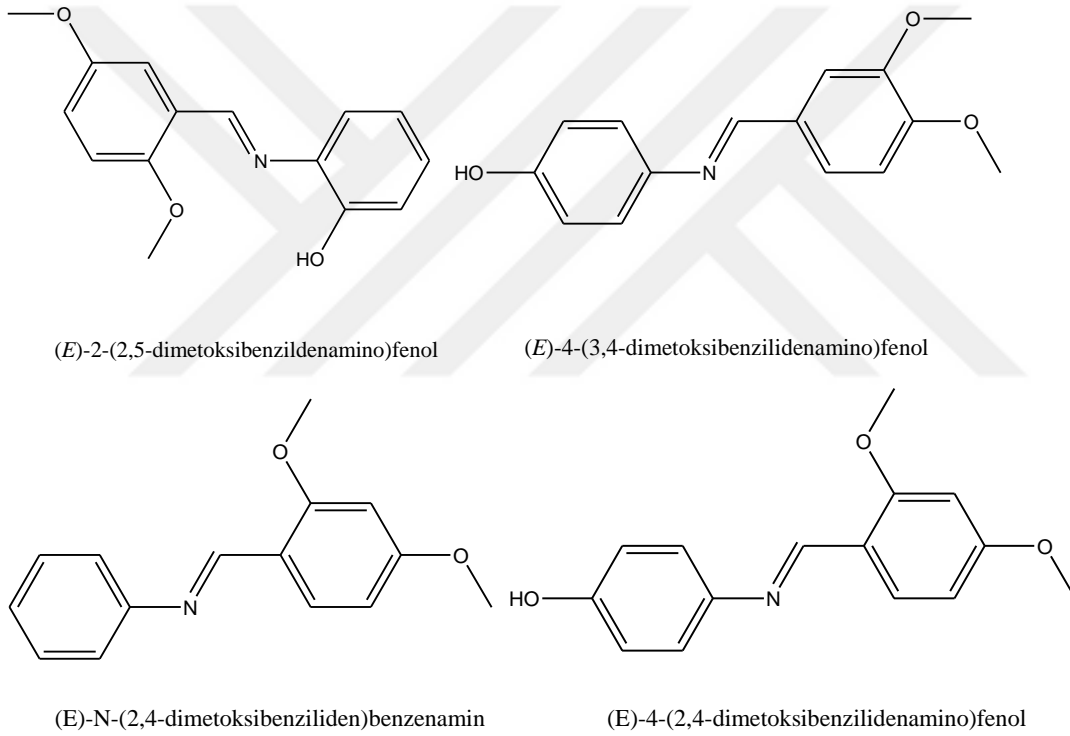
$\lambda_a$ =Absorbsiyon maksimumu ,  $\lambda_f$ = Emisyon maksimumu,  $F_1(D,n)$  =Lippert-Mataga polarite fonksiyonu,  $F_2(D,n)$ = Bakshiev in polarite fonksiyonu,  $F_3(D,n)$ = Bilot-Kawski polarite fonksiyonu,  $E_N^T$ =Microkobik çözelti polaritesi

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Deneysel Metot

##### 3.1.1. Mono Schiff Bazların Sentezi ve Karakterizasyonu

Bu çalışmada incelenen Schiff baz moleküllerinin IUPAC (**Uluslar Arası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği**) isimleri ve Chem Draw programında çizilmiş molekül yapıları Şekil 3.1' de verilmiştir. İncelenen mono Schiff baz türevi moleküller Yard. Doç. Dr. Halil BERBER tarafından sentezlenmiş olup, karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Molekül şekilleri ve IUPAC isimleri

##### 3.1.2. Mono Schiff Bazların Absorbsiyon ve Emisyon Spektrumları

Sentezlenen Schiff bazları ile yaklaşık  $5 \times 10^{-5}$  molarlık 28 farklı çözücü kullanılarak çözeltileri hazırlandı. Deneylerde kullanılan çözücüler Sigma firmasından alındı. Çözücüler %99,9 saflıkta ve spektroskopik grade'dir. Bu çözücüler; n-Pentan, n-Hekzan, Sikloheksan, 1,4-Dioksan, Benzen, Toluen, o-Ksilen, Dietileter, Kloroform, Etilasetat, n-Butilasetat, THF

(Tetrahidrofuran), DCM (Dikolorometan), 1-Oktanol, 1-Heptanol, 1-Hekzanol, 1-Butanol, iso-Butanol, 2-Propanol, Aseton, 1-Propanol, Etanol, Benzonitril, Metanol, DMF (Dimetilformamid), Asetonitril, Etileneglikol ve DMSO (Dimetilsülfoksit)'dir. Daha sonra, 12.5 mm x 12.5 mm x 45 mm ebatlı kuartz küvetlere konulmuş numunelerin elektronik absorpsiyon spektrumları Perkin Elmer Lambda-35 UV-Vis spektrofotometresinde, elektronik emisyon spektrumları Perkin Elmer LS-55 Floresans spektrometresinde oda sıcaklığında ve 200-700 nm dalga boyu aralığında ölçüldü.





### 3.1.3. Çözücüler ve özellikleri

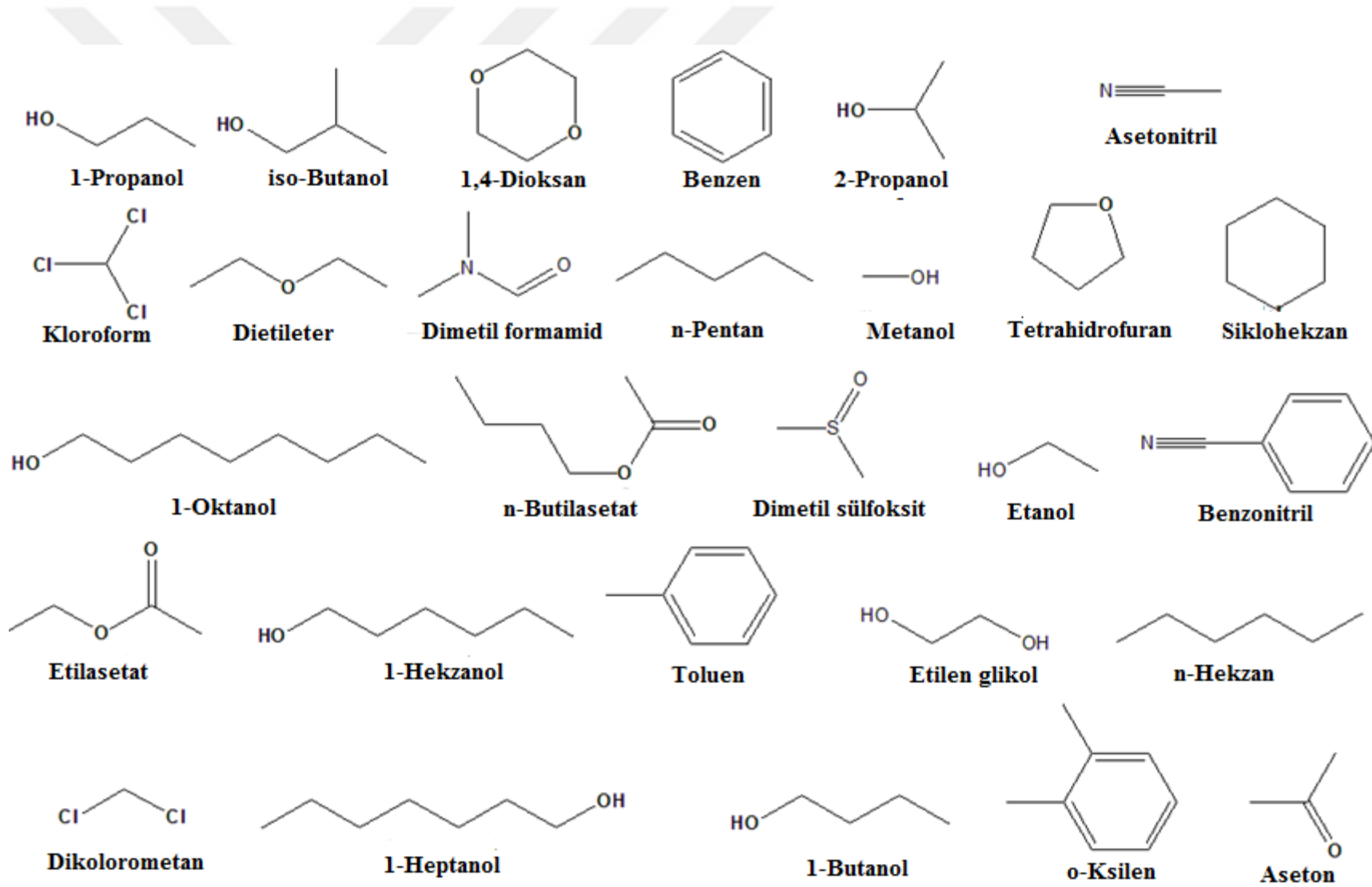
Çizelge 3.1. Kullanılan çözücüler ve özellikleri [12,18]

ÇÖZÜCÜLER	Formül	Kaynama nok. (°C)	Erime nok. (°C)	Yoğunluk (g/mL)	H <sub>2</sub> O daki çözünürlük <sup>1</sup> (g/100g)	Buhar Polarite basıncı 20°C (hPa)	Dipol moment sabiti (D)	Dielektrik	Viskozite 10 <sup>-3</sup> Pa s
Aseton	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	56.2	-94.3	0.786	M	0.355 240	2.85	21	0.30
Asetonitril	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	81.6	-46	0.786	M	0.460 97	3.5	37.5	0.34
Benzen	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	80.1	5.5	0.879	0.18	0.111 101	0	2.3	0.60
Benzonitril	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N	205	-13	0.996	0.2	0.333 12	4.1	26	1.27
1-Butanol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	117.6	-89.5	0.81	7.7	0.586 6.3	1.7	17.5	2.59
2-Butanol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	99.5	-114.7	0.808	18.1	0.506 18.3*	1.7	17.3	3.1
Kloroform	CHCl <sub>3</sub>	61.2	-63.5	1.498	0.8	0.259 210	1.0	4.8	0.54
Sikloheksan	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	80.7	6.6	0.779	0.005	0.006 104	0	2	0.89
DMF	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	153	-61	0.944	M	0.386 3.5	3.8	37	0.80
DMSO	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS	189	18.4	1.092	M	0.444 0.61*	3.9	46.7	2.00
Dioksan	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	101.1	11.8	1.033	M	0.164 41	0.4	2	1.18
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	78.5	-114.1	0.789	M	0.654 59	1.7	24	1.08
Etil asetat	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	77	-83.6	0.894	8.7	0.228 97	1.78	6.0	0.43
Etilen glikol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	197	-13	1.115	M	0.790 0.092*	2.3	37.7	16.1

<b>Heptan</b>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	98	-90.6	0.684	0.0003	0.012	48	0	1.9	0.39
<b>1-Heptanol</b>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O	176.4	-35	0.819	0.17	0.549		1.7	12	6.0
<b>Hekzan</b>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	69	-95	0.655	0.0014	0.009	160	0	1.9	0.29
<b>1-Hekzanol</b>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	158	-46.7	0.814	0.59	0.559	0.22*		12.5	0.59
<b>Metanol</b>	CH <sub>4</sub> O	64.6	-98	0.791	M	0.762	128	1.6	33	0.54
<b>1-Octanol</b>	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	194.4	-15	0.827	0.096	0.537		1.7	10.3	7.4
<b>Pentan</b>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	36.1	-129.7	0.626	0.004	0.009	573	0	1.84	0.23
<b>1-Pentanol</b>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	138.0	-78.2	0.814	2.2	0.568	2.2*	5.7	14	3.5
<b>1-Propanol</b>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	97	-126	0.803	M	0.617	21*	1.68	22	1.95
<b>2-Propanol</b>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	82.4	-88.5	0.785	M	0.546	44	1.66	19	2.07
<b>THF</b>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	66	-108.4	0.886	30	0.207	200	1.63	7.5	0.46
<b>Toluen</b>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	110.6	-93	0.867	0.05	0.099	29	0.36	2.4	0.55

M= çözüdür

\*= 25 °C de



Şekil 3.2. Kullanılan çözücülerin Chem Draw'da çizilmiş şekilleri ve isimleri

### 3.1.4. Çözücü- çözünen etkileşimleri

#### 3.1.4.1. Çözücüler

Kimyasal reaksiyonların büyük bir kısmı çözelti içinde gerçekleşir. Çözeltiler uygun ortamlarda farklı özellikteki iki bileşenin birisi sıvı fazda olan ve çözücü olarak adlandırılan iki maddenin farklı oranlardaki karışımı ile oluşan, başlangıç maddelerinden farklı özelliklere sahip ortamlardır [13-14]. Genel olarak, miktarca fazla olan çözücü, az olan ise çözünen olarak adlandırılır. Çözücüler kimyasal reaksiyonlar sırasında farklı görevler üstlenir. Kullanılan çözücüler reaksiyon ortamının sıcaklık, polarite, pH değeri v.b üzerinde etki gösterebilir[15].

Genel olarak iyi bir çözücü;

- Uygun erime-kaynama noktalarına sahip olmalıdır.
- Reaksiyon şartlarında stabil kalabilmelidir.
- Reaktanları çözebilmelidir.

Bir çözelti içindeki maddelerin çözünme durumları **benzer benzeri çözer** sözü ile açıklanabilir.

Polar reaktanlar polar çözeltilerde, apolar reaktanlar apolar çözücülerde iyi çözünür. Bir çözücünün polarlığının belirlenmesi için çözücünün üç özelliğine bakılabilir[21]. Bunlar;

-Dipol momenti

-Dielektrik sabiti

-Suya karışabilirlik

Büyük dipol momentine ve dielektrik sabitine sahip moleküller polar, küçük dipol momentine ve dielektrik sabitine sahip moleküller ise apolar kabul edilir. Bu ayırım için basit bir metot şöyle tanımlanabilir; suya karışanlar polar, karışmayanlar apolardır. Çünkü su polardır. (Örnek: su ve yağ birbirine karışmaz.) Çözücüler polarlığına göre üç grupta incelenebilir.

##### 3.1.4.1.1. Polar Protik Çözücüler

Önce protik kavramını tanımlamayla başlayalım. Protik kavramı elektronegatif bir atoma bağlı hidrojen atomunu temsil eder. Sözü edilen elektronegatif atom ise çoğunlukla oksijen atomudur. Polar protik moleküllerin polarlığı, hidrojen ile hidrojenin bağlı olduğu elektronegatif atom arasındaki bağdan dolayıdır. Genel olarak –OH grubu içeren bileşikler **polar protiktir** denilebilir. Polar protik çözücülere Su ( $H_2O$ ), Metanol ( $CH_3OH$ ), Asetik asit ( $CH_3CO_2H$ ) örnek verilebilir [21].

### 3.1.4.1.2. Dipolar Aprotik Çözücüler

Aprotik kavramı protik olmayan olarak tanımlanabilir. Bu durumda aprotik bileşikler –OH içermez denebilir. Bu gruptaki bileşikler büyük bağ dipolüne sahip bağlar barındırır. Tipik olarak, bu tür bileşikler karbon atomu ve oksijen, azot gibi diğer moleküller arasında çoklu bağlara sahiptir. Dipolar aprotik çözücülerin çoğu karbon-oksijen (C=O) çiftli bağına sahiptir. Dipolar aprotik çözücülere, Aseton [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=O] , Etilasetat (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) örnek verilebilir [21].

### 3.1.4.1.3. Polar Olmayan Çözücüler

Düşük dielektrik sabitine sahip çözücülerdir ve bu gruptaki çözücüler suya karışmaz. Polar olmayan çözücülere, Dietiler (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ve Benzen (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) örnek verilebilir. Bir çözültide meydana gelen olayların anlaşılabilmesi için çözücülerin özellikleri kadar çözünen maddelerin de özellikleri bilinmelidir. Bu nedenle çözücüler için yapılan sınıflandırmanın bir benzeri de çözünen maddeler için yapılmalıdır [21]. Çözünen maddeleri üç ana grupta sınıflandırabiliriz. Bunlar;

- İyonik
- Polar kovalent
- Polar olmayan (apolar) kovalent

Çözültüler yoğunluk, dielektrik sabiti, kırılma indisi gibi sabitlerle her defasında karakterize edilmeyebilir. Bu tür durumlarda çözücü-çözünen molekülleri arasındaki etkileşimler devreye girer. Bu etkileşimleri tanımlayabilmek için çözücü ve çözünenin iç yapısının bilinmesi yanında etkileşimlerin etki derecesi de büyük olmalıdır [21].

### 3.1.4.2. Moleküller arası etkileşimler

Molekül biliminde temel tanecikler olarak tanımlanan atom, molekül ve iyonlar arasındaki etkileşimler temelde elektrikseldir. Bir diğer deyişle, bu tanecikler içerdikleri elektrikselsel yükler vasıtasıyla etkileşirler.

İyonlaşma enerjilerinin düşük olması nedeniyle 1, 2 ve 3 ncü grupta yer alan elementler dış seviyedeki elektronlarını kolayca verirler ve kolaylıkla asal gaz yapısında artı yüklü iyon (katyon) oluştururlar. Diğer taraftan, elektron ilgisi yüksek olan 5,6 ve 7 ncü grupta yer alan

elementler, dış seviyelerine elektron kabul ederler ve kolaylıkla asal gaz yapısında eksi yüklü iyon (anyon) oluştururlar [22]. İyonik bağlanma, zıt yüklere sahip iyonların elektrostatik olarak etkileşmesi ile oluşur. İyonlaşma enerjileri çok yüksek ve elektron ilgileri çok yakın atomların veya aynı cins atomların elektron aktarımı sonucu bağ yapmaları çok zordur. Bu atomlar kararlı bir yapı oluşturmak için, daha kolay bir yol olan bir çift elektronu atomlar arasında paylaşmayı tercih ederler [22]. Kovalent bağlanma, elektronların iki veya daha fazla çekirdek tarafından ortaklaşa kullanılması ile oluşan bağlanma türüdür [23]. Doğada atom halinde bulunamayan bazı ametal atomları, kovalent bağ yaparak molekül oluştururlar. İki atomun oluşturdukları kovalent bağlı bu tür moleküllere diatomik moleküller adı verilir. Hidrojen molekülü ( $H_2$ ) diatomik moleküllerin çok bilinen bir örneğidir [22].

Metaller son yörüngelerindeki elektronları verme eğilimi içindedirler. Bu nedenle metal atomları kendi aralarında metalik bağ denilen bir bağ oluştururlar. Bu bağ içinde elektronlar serbest halde dolaşabilir. Yani bir çeşit elektron denizi olarak da düşünülebilir. Elektronun fazla olduğu yerler negatif, az olduğu yerler pozitif potansiyele sahiptir. Negatif elektron denizi ile pozitif çekirdekler arasında oluşan elektrostatik çekme kuvvetleri metal atomlarının bir arada kalmalarını sağlar. Kovalent ve iyonik bağlardaki gibi merkezi bir bağ söz konusu değildir. Metalik bağ polar değildir ve çünkü etkileşim içerisindeki atomlar arasında elektronegatiflik farkı yoktur ya da çok azdır [23].

#### **3.1.4.2.1. İkincil kimyasal etkileşimler (Wander Waals Etkileşimleri)**

Atom ve moleküller arasında, maddelerin fiziksel halleri, çözünürlükleri, erime ve kaynama noktaları gibi fiziksel özelliklerini belirleyen, iyonik ve kovalent bağlardan daha zayıf, etkileşimler vardır.

##### **a. İyon-Dipol Etkileşimi**

Bu etkileşim, bir iyon ile polar bir molekülün elektrostatik olarak etkileşmesi durumudur. İyonik etkileşimde Coulomb etkileşimi yönsel değil tüm yönlerde olsa da, iyonun dipolü yönlendirmesi nedeniyle iyon-dipol etkileşimi yönseldir. İyon-dipol etkileşimi, iyonik bileşiklerin polar çözücülerde çözünmesinde etkindir. Ayrıca, İyon-dipol etkileşimi, iyonların sulu çözelti kimyasının anlaşılmasında önemlidir. Bir iyon-dipol etkileşiminin potansiyel enerjisi [14];

$$U_{\text{İyon-Dipol}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_e \cdot \mu \cdot \cos\theta}{r^2} \quad (3.1)$$

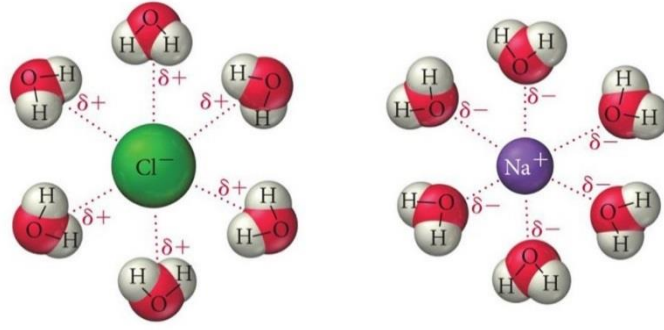
$\epsilon_0$ ; Boşluğun dielektrik katsayısı,

$Z_e$ ; İyondaki yük,

$r$ ; İyonun dipol merkezine uzaklığı

$\theta$ ; Dipolun merkezi ve iyonun katılan  $r$  çizgisine göre dipol açısı olarak tanımlanır.

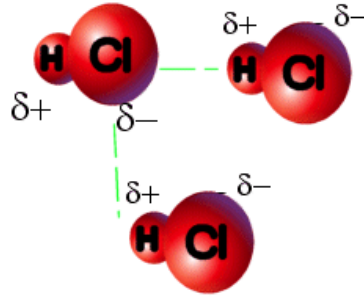
Bu etkileşime, iyonik tuzların suda çözünmesi örnek verilebilir [14].



Şekil 3.3. İyon-dipol etkileşimi [19]

### b. Dipol-Dipol Etkileşimi

Bir molekülü oluşturan atomların elektronegatifliğindeki farktan dolayı moleküldeki elektron dağılımı eşit olmaz ve molekül üzerindeki yük dağılımı eşit olmadığından kutuplanma oluşur bu moleküllere polar molekül denir ve genellikle dipol momente sahip olduğu söylenir. Örneğin HCl molekülü polar yapıdadır çünkü H pozitif Cl negatif yüke sahiptir. zıt yüklü parçacıklar arasındaki etkileşim kuvvetinden dolayı yanyana bulunan iki HCl molekülü birbiri ile dipol-dipol etkileşiminde bulunur [23]. HCl molekülleri arasındaki etkileşim sadece 3.3 kJ/mol dür ve görece zayıftır (H ile Cl arasındaki iyonik bağ gücü bunun yaklaşık 130 katıdır)[25]. Denklem 3.2'ye göre, moleküllerin birbirini çekmesi dipol yönelimleri güçlü olarak sıcaklığa bağlı olan, net bir çekme kuvvetine, istatistiksel olarak baskın olduğu durumdur [13-14].



Şekil 3.4. Dipol dipol etkileşimi [19]

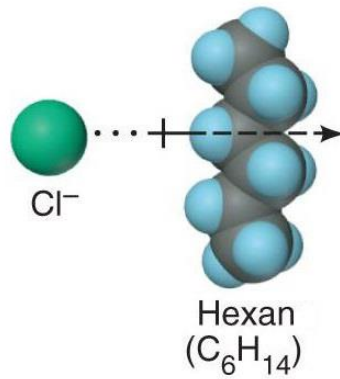
$$U_{\text{Dipol-Dipol}} = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{2\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{3k.T.r^6} \quad (3.2)$$

k = Boltzmann Sabiti, T = Mutlak sıcaklık

Sıcaklık arttıkça tüm dipol yönelimleri eşit olarak yerleştirilene kadar açılı ortalama dipol-dipol etkileşim enerjisi negatif olur ve potansiyel enerji sıfırdır. Bu Boltzmann-ortalama dipol-dipol etkileşimi genel olarak yönelimsel veya Keesom etkileşimi olarak açıklanır [13-14].

### c. İyon-İndüklenmiş Dipol Etkileşimi

Bir iyon ile iyonun apolar bir kimyasal türde oluşturduğu dipolün elektrostatik etkileşimidir.



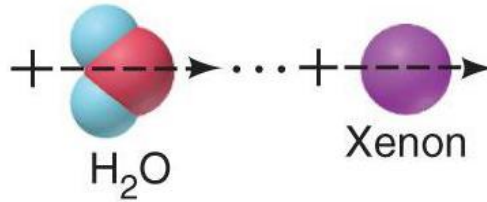
Şekil 3.5. İyon indüklenmiş dipol etkileşimi [19]



#### d. Dipol-İndüklenmiş Dipol Etkileşimi

Bir polar molekülün dipolü ile, polar molekülün apolar kimyasal türde oluşturduğu indüklenmiş dipolün elektrostatik etkileşimidir.  $\mu_1$  ve  $\mu_2$  sabit dipol momente ve  $\alpha_1$  ve  $\alpha_2$  polarizabilitesine sahip olan iki farklı molekülün etkileşimine, İndüksiyon veya Debye etkileşimi denir [13-14]. Denklem (3.3) ile ifade edilir.

$$U_{\text{dipol-indüklenmiş dipol}} = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{\alpha_1 \cdot \mu_1^2 + \alpha_2 \cdot \mu_2^2}{r^6} \quad (3.3)$$



Şekil 3.6. Dipol İndüklenmiş dipol etkileşimi [19]

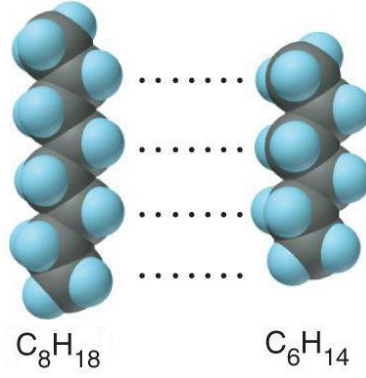
#### e. Anlık (Geçici) Dipol-İndüklenmiş Dipol Etkileşimi

Anlık dipol-indüklenmiş dipol etkileşimi bir kimyasal türde oluşmuş anlık dipol ile bu dipolün bir diğer kimyasal türde oluşturduğu indüklenmiş dipolün elektrostatik etkileşimidir. İlk kez London tarafından kuantum mekaniksel olarak açıklanmıştır bu nedenle bu etkileşimlere **London etkileşimleri** de denir [13, 14].

London etkileşim enerjisi:

$$U_{\text{Dispersion}} = -\frac{1}{(4\pi \cdot \epsilon_0)^2} \cdot \frac{3 \cdot \alpha^2 \cdot I}{4r^6} \quad (3.4)$$

ile hesaplanır. Enerji  $1/r^6$  ile orantılıdır. Bu nedenle etkileşim çok kısa mesafelidir ve tüm atomlar ve moleküller için geneldir [13, 14].



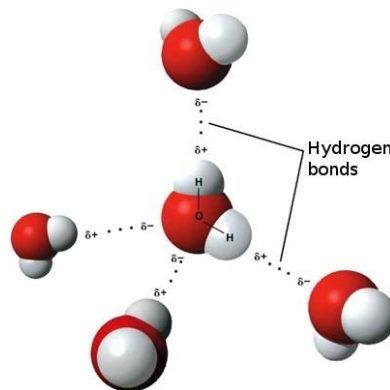
Şekil 3.7. Anlık dipol indüklenmiş dipol etkileşimi [19]

### 3.1.4.2.2. Hidrojen Bağı

Hidrojen bağı hem molekül içinde hem de moleküller arasında oluşabilir. Hidrojen bağı için  $H_2O- H_2O$  ve  $H_2O- NH_3$  molekül etkileşimleri örnek verilebilir. Ancak moleküler etkileşim durumlarında çok sık karşımıza çıkması hidrojen bağına özel kılar. Ayrıca hidrojenin çok küçük bir atom olması nedeniyle, etkileşim uzaklığı oldukça küçük ve bağ kuvveti büyüktür. Bir hidrojen bağı  $R-X-H$  ile  $:Y-R$  arasındaki etkileşim sonucu oluşur ve denklem 3.5 ile ifade edilir [12].



$R-X-H$  proton donördür ve  $:Y-R$  ise H-bağı oluşması için elektron çifti barındırır [13].



Şekil 3.8. Hidrojen bağı [13]

### 3.2. Lineer Çözünme Enerji İlişkileri (LSER)

Lineer çözünme enerji ilişkisine geçmeden önce regresyon analizinden kısaca bahsedelim. Regresyon analizi bir bağımlı değişken ile bir bağımsız (basit regresyon) veya birden fazla bağımsız (çoklu regresyon) değişken arasındaki ilişkilerin matematiksel eşitlik ile açıklanması sürecidir. Regresyon analizinde değişkenler arasındaki ilişki doğrusal ise doğrusal regresyon, değil ise doğrusal olmayan regresyon olarak adlandırılır. Regresyon analizinde çoklu değişkenlerin bulunduğu bir sistem için çoklu regresyon [26].

$$Y = B_0 + B_1x_1 + B_2x_2 + \dots + B_Nx_i + e \quad (3.6)$$

şeklinde verilir. Burada  $B_0, B_1, B_2, B_N$  katsayılar,  $Y$  bağımlı değişken,  $x_1, x_2, \dots, x_i$  ler bağımsız değişken ve  $e$  hata terimidir [26]. Matematiksel ve istatistiksel alanlarda kullanılan regresyon analizinin bir uygulama alanı da molekül bilimidir. LSER olarak adlandırılan yöntem çoklu lineer regresyon denklemi kullanılarak elde edilmiştir. Çözücü polaritesinin, çözünen maddenin spektral özellikleri üzerindeki etkileri, Lineer çözünme enerji ilişkisi (LSER) metodları olan Kamlet-Taft ve Catalan parametreleri ile incelenir [27].

#### 3.2.1. Kamlet-Taft Parametreleri ve LSER Modeli

Moleküllerin UV ışığı altında elektronik yapısında meydana gelen değişimleri çözücülerin farklı parametreleri ile oluşturulan çoklu lineer regresyon analizi (LSER) kullanılarak incelenir. Bu incelemelerde Kamlet-Taft solvatokromizm parametreleri kullanılarak elde edilen LSER modeli kullanıldı. Solvatokromik parametre olarak kullanılan çoklu parametre denklemi aşağıdaki gibidir [24].

$$\vartheta_{\max} = C_0 + C_1f(n) + C_2f(\epsilon) + C_3\beta + C_4\alpha \quad (3.7)$$

Burada  $\vartheta_{\max}$  çözücü polaritesine bağlı maksimum absorbanı  $\beta$  Hidrojen bağ akseptör  $\alpha$  Hidrojen bağ donör,  $f(n)$  kırınım indisi fonksiyonu,  $f(\epsilon)$  dielektrik fonksiyonu olarak tanımlanır ve  $f(n) = (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ ,  $f(\epsilon) = (\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$  olarak verilir [24].

### 3.2.2. Catalan Parametreleri

Moleküllerin elektronik yapısını incelemek için kullanılan diğer yöntem Catalan parametreleridir [8,15]. Catalan parametreleri;

$$\vartheta_{\max} = C_5 + C_6SP + C_7SdP + C_8 SA + C_9SB \quad (3.8)$$

denklemleri ile verilir. Catalan metodu hidrojen bağ etkileşimleri hakkında bilgi toplamak için çoklu regresyon analizi kullanılır. Burada  $\vartheta_{\max}$  çözücü polaritesine bağlı maksimum absorbanı, SP çözücü polarizabilitesini, SdP; çözücü dipolaritesini, SA; çözücü asidliğini, SB; ise çözücü bazikliğini temsil eder [8,15].

### 3.3. Deneysel Dipol Moment Hesapları

#### 3.3.1. Taban Durum Dipol Momenti

En basit kuantum mekaniksel ikinci derece pertürbasyon teorisini Onsager modeli ile beraber kullanarak çözücü spektral kaymayı açıklayan Bilot ve Kawski absorbanı ( $\bar{\vartheta}_a$ ) ve floresans ( $\bar{\vartheta}_f$ ) bandı kaymalarını, değişken geçirgenlik katsayısı ( $\epsilon$ ) ve kırılma indisine ( $n$ ) bağlı olarak aşağıdaki şekilde ifade etmiştir [16].

$$\bar{\vartheta}_a - \bar{\vartheta}_f = m^{(1)} f(\epsilon, n) + sbt \quad (3.9)$$

$$\bar{\vartheta}_a + \bar{\vartheta}_f = -m^{(2)} [f(\epsilon, n) + 2g(n)] + sbt \quad (3.10)$$

Burada  $f(\epsilon, n)$  ve  $g(n)$  çözücü polarite fonksiyonu olarak adlandırılır ve aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$f(\epsilon, n) = \frac{2n^2+1}{n^2+2} \left( \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} - \frac{n^2-1}{n^2+2} \right) \quad (3.11)$$

$$g(n) = \frac{3}{2} \left( \frac{n^4-1}{(n^2+2)^2} \right) \quad (3.12)$$

Onsager'in reaksiyon alan teorisine göre;

$$m^{(1)} = \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{hc\alpha} \quad (3.13)$$

$$m^{(2)} = \frac{2(\mu_e^2 - \mu_g^2)}{hc\alpha} \quad (3.14)$$

İle verilir. Burada “ $\mu_e$ ” ve “ $\mu_g$ ” uyarılmış ve taban durum dipol momentini, “ $h$ ”, planck sabitini ( $6,62.10^{-34}$  j.s) , “ $c$ ”, boşluktaki ışık hızını (299.792.458 m/s) ve “ $\alpha$ ”, Onsager kavite yarıçapını temsil eder. Denklem (3.13) ve (3.14) kullanılarak taban ve uyarılmış durum dipol momentleri aşağıdaki gibi elde edilir [16].

$$\mu_g = \frac{m^{(2)} - m^{(1)}}{2} \left( \frac{hca^3}{2m^{(1)}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.15)$$

$$\mu_e = \frac{m^{(2)} + m^{(1)}}{2} \left( \frac{hca^3}{2m^{(1)}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.16)$$

$$\mu_e = \frac{m^{(2)} + m^{(1)}}{m^{(2)} - m^{(1)}} \mu_g \quad (m^{(2)} > m^{(1)} \text{ için}) \quad (3.17)$$

Genellikle uyarılmış ve taban durum dipol momentleri birbirine paralel değildir ve aralarında bir açı vardır. Bu açı;

$$\theta = \cos^{-1} \left( \frac{1}{2\mu_g\mu_e} \left[ (\mu_g^2 + \mu_e^2) - \frac{m^{(1)}}{m^{(2)}} (\mu_g^2 - \mu_e^2) \right] \right) \quad (3.18)$$

ile hesaplanır [16].

### 3.3.2. Uyarılmış Durum Dipol momentleri

#### 3.3.2.1. Lippert-Mataga, Bakhsiev ve Bilot-Kawski metotları

Sırasıyla Lippert-Mataga Bakhsiev ve Bilot-Kawski tarafından önerilen birbirinden bağımsız denklemler aşağıdaki gibidir [16, 24].

$$\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f = m_{L-M} F_{\text{Lippert-Mataga}}(\epsilon, n) + \text{sabit} \quad (3.19)$$

$$\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f = m_B F_{\text{Bakhsiev}}(\varepsilon, n) + \text{sabit} \quad (3.20)$$

$$\frac{\tilde{\nu}_a + \tilde{\nu}_f}{2} = -m_{B-K} F_{\text{Bilot-Kawski}}(\varepsilon, n) + \text{sabit} \quad (3.21)$$

Burada;

$$m_{L-M} = \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{hca^3} \quad (3.22)$$

$$m_B = \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{hca^3} \quad (3.23)$$

$$m_{B-K} = \frac{2(\mu_e^2 - \mu_g^2)}{hca^3} \quad (3.24)$$

olarak verilir. Sırasıyla  $\tilde{\nu}_a$  ve  $\tilde{\nu}_f$  absorpsiyon ve floresans maksimum dalga sayısı ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $F_{\text{Lippert-Mataga}}(\varepsilon, n)$ ,  $F_{\text{Bakhsiev}}(\varepsilon, n)$ ,  $F_{\text{Bilot-Kawski}}(\varepsilon, n)$  çözücü fonksiyonlarıdır ve aşağıda verilmiştir.  $m_{L-M}$ ,  $m_B$  ve  $m_{B-K}$  ise eğimlerdir [16, 24].

$$F_{\text{Lippert-Mataga}}(\varepsilon, n) = \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1} \quad (3.25)$$

$$F_{\text{Bakhsiev}}(\varepsilon, n) = \frac{2n^2+1}{n^2+1} - \left[ \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} - \frac{n^2-1}{n^2+2} \right] \quad (3.26)$$

$$F_{\text{Bilot-Kawski}}(\varepsilon, n) = \left[ \frac{2n^2+1}{2(n^2+1)} \left( \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} - \frac{n^2-1}{n^2+2} \right) + \frac{3(n^4-1)}{2(n^2+2)^2} \right] \quad (3.27)$$

Diğer semboller  $\varepsilon$  dielektrik sabiti,  $n$  çözücünün kırılma indisidir. Taban ve uyarılmış durum dipol momentleri ise  $m$  eğimlerine (Denklemler 3.22-24) bağlı olarak;

$$\mu_g = \frac{m_{B-K} - m_B}{2} \left( \frac{hca^3}{2m_B} \right)^{1/2} \quad (3.28)$$

$$\mu_e = \frac{m_{B-K} + m_B}{2} \left( \frac{hca^3}{2m_B} \right)^{1/2} \quad (3.29)$$

$$\mu_e = \frac{m_{B-K} + m_B}{m_{B-K} - m_B} \mu_g \quad (m_{B-K} > m_B) \quad (3.30)$$

ile verilir.

### 3.3.3. Moleküller-Mikroskopik Çözücü Parametreleri

Reichardt'ın varsaydığı yarı deneysel çözücü polarite parametresi  $E_T^N$ , dielektrik sabiti( $\epsilon$ ) ve kırılma indeksi ( $n$ ) içeren çözücü hacim polarite fonksiyonları kullanımında daha çok spektral kayma ile ilişkilidir. Dipol momentindeki değişim, aşağıdaki denklem kullanılarak değerlendirilmektedir [16].

$$\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f = m_{E_T^N} E_T^N + \text{sabit} \quad (3.31)$$

$E_T^N$ , Reichardt'ın normalize edilmiş çözücü polaritesi ilişkili çözücüde standart bir betaine rengin absorpsiyon dalga sayısına bağlı solvatokromik bir parametredir [16]. (Denk. (3.32))

$$E_T^N = \frac{E_T(30)\text{çözücü} - E_T(30)\text{TMS}}{E_T(30)\text{su} - E_T(30)\text{TMS}} = \frac{E_T(30)\text{çözücü} - 30.7}{32.4} \quad (3.32)$$

TMS (tetrametil-silane), bilinen bir polar olmayan çözücüyü,  $E_T(30)$  yarı deneysel çözücü polaritesini temsil eder[16].

$$E_T(30)_i = hcN\tilde{\nu}_{ai} = 2.8591 \times 10^{-3} \tilde{\nu}_{ai} (\text{kcalmol}^{-1}) \quad (3.33)$$

$\tilde{\nu}_{ai(\text{cm}^{-1})}$ , çözücü içinde (i), standart betaine rengin absorpsiyon maksimumudur.

$$m_{E_T^N} = 11307.6 \left[ \left( \frac{\delta\mu}{\delta\mu_B} \right)^2 \left( \frac{a_B}{a} \right)^3 \right] \quad (3.34)$$

Çözünen molekül için  $\delta\mu = \mu_e - \mu_g$  ve betaine renk için  $\delta\mu_B = 9D$  iken;  $a$  ve  $a_B$  sırasıyla çözünen ve betainin Onsager'in yarıçap kaviteleleridir. Denklem (3.34) ün sağlanması:

$$\mu_e - \mu_g = \sqrt{\frac{m_{E_T^N} \times 81}{11307.6 \times \left( \frac{6.2}{a} \right)^3}} \quad (3.35)$$

$E_T^N$ , (Denk. 3.31) kullanılarak mikroskopik çözücü polariteye karşı Stokes kaymasının doğrusal grafikten sağlanan eğimidir[16].

**Çizelge 3.2.** Çözücü parametreleri ve çözücü polarite fonksiyonları [18]

Solvent	$\epsilon$	$n$	$B$	$\alpha$	$f(\epsilon)$	$f(n)$	$f(\epsilon, n)$	$f(\epsilon, n)+2g(n)$	$F_{L-M}(\epsilon, n)$	$F_B(\epsilon, n)$	$FK-C-W(\epsilon, n)$	$E^N$	$SPP$	$SA$	$SB$
n-Pentan	1.84	1.3575	0.00	0.00	0.219	0.219	-0.0006	0.4860	-0.0004	-0.0006	0.2430	0.009	0.510	0.000	0.070
n-Hekzan	1.88	1.3749	0.00	0.00	0.227	0.229	-0.0025	0.5076	-0.0014	-0.0025	0.2538	0.009	0.519	0.000	0.056
1,4-Dioksan	2.21	1.4224	0.37	0.00	0.287	0.338	0.0415	0.6148	0.0205	0.0415	0.3074	0.164	0.701	0.000	0.444
o-Ksilen	2.57	1.5054	0.16	0.00	0.343	0.387	0.0606	0.7423	0.0268	0.0606	0.3712	—	0.640	0.000	0.160
Dietileter	4.34	1.3497	0.47	0.00	0.527	0.215	0.3788	0.8551	0.1681	0.3788	0.4275	0.117	0.690	0.560	0.000
Kloroform	4.81	1.4459	0.10	0.20	0.559	0.267	0.3709	0.9753	0.1483	0.3709	0.4876	0.259	0.786	0.047	0.071
Etil asetat	6.02	1.3724	0.45	0.00	0.625	0.306	0.4891	0.9958	0.1996	0.4891	0.4979	0.228	0.795	0.000	0.542
n-Butil asetat	6.17	1.3719	0.45	0.00	0.632	0.306	0.4977	1.0038	0.0202	0.4977	0.5019	0.241	0.674	0.000	0.525
DCM	8.93	1.4242	0.10	0.13	0.726	0.255	0.5903	1.1660	0.2171	0.5902	0.5830	0.309	0.876	0.040	0.178
1-Oktanöl	9.80	1.4290	0.81	0.77	0.746	0.258	0.6138	1.1958	0.2222	0.6138	0.5979	0.537	0.790	0.300	0.920
1-Heptanol	11.30	1.4240	0.94	0.83	0.774	0.255	0.6518	1.2272	0.2331	0.6518	0.6136	0.549	0.800	0.300	0.910
1-Hekzanöl	13.00	1.4180	0.84	0.8	0.800	0.252	0.6861	1.2536	0.2432	0.6861	0.6268	0.559	0.810	0.320	0.880
1-Butanol	17.40	1.3990	0.84	0.84	0.845	0.242	0.7494	1.2917	0.2633	0.7494	0.6459	0.586	0.837	0.341	0.809
Iso-Butanol	17.93	1.3959	0.84	0.79	0.849	0.240	0.7556	1.2938	0.2656	0.7556	0.6469	0.552	0.829	0.145	0.928
2-Propanol	19.92	1.3772	0.84	0.76	0.863	0.230	0.7787	1.2919	0.2762	0.7787	0.6459	0.546	0.848	0.283	0.762
1-Propanol	20.60	1.3850	0.83	0.78	0.867	0.234	0.7812	1.3048	0.2746	0.7812	0.6524	0.617	0.847	0.367	0.727
Benzonitril	26.00	1.5280	0.37	0.00	0.893	0.308	0.7650	1.4757	0.2363	0.7650	0.7379	0.333	0.960	0.050	0.280
Metanol	32.66	1.3284	0.66	0.98	0.913	0.203	0.8546	1.3021	0.3086	0.8546	0.6510	0.762	0.857	0.605	0.545



Asetonitril	38.80	1.3442	0.40	0.19	0.926	0.212	0.8660	1.3348	0.3060	0.8660	0.6674	0.460	0.895	0.044	0.286
Etilen glikol	41.40	1.4318	0.86	0.75	0.931	0.259	0.8457	1.4315	0.2762	0.8457	0.7157	0.790	0.930	0.720	0.530
DMSO	46.45	1.4793	0.76	0.00	0.938	0.372	0.8400	1.4880	0.2630	0.8400	0.7440	0.444	1.000	0.072	0.647

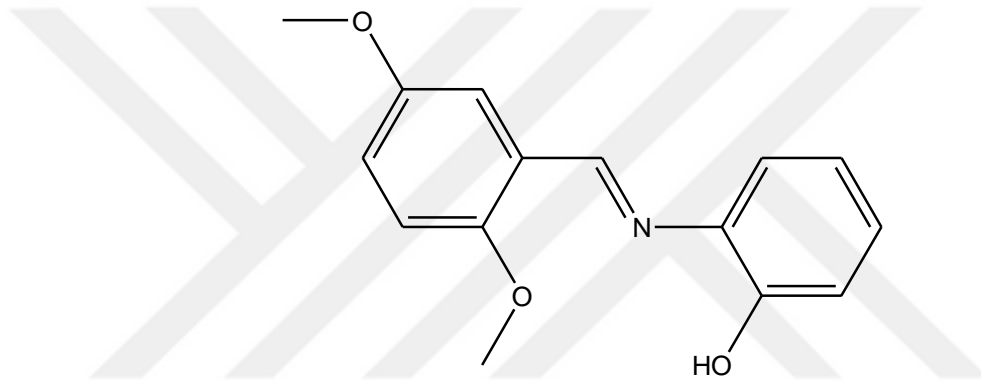
---

## 4. BULGULAR

Bu çalışmada polaritesi farklı çözücüler içinde incelenen moleküllerin elektronik absorbans ve floresans spektrumları yorumlanmıştır. Elektronik geçiş mekanizmaları Kamlet-Taft parametreleri, Catalan parametreleri kullanılarak lineer çözelti enerji ilişkisi (LSER) incelenmiştir.

### 4.1. Moleküllerin Absorbans ve Floresans Sonuçları

#### 4.1.1. (E)-2-(2,5-dimetoksibenzilidenamino)fenol (S1) İle İlgili Çalışmalar

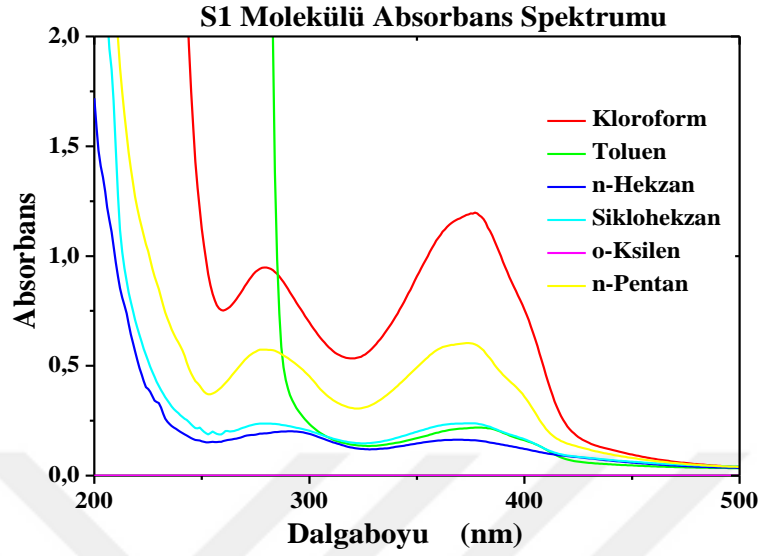


(E)-2-(2,5-dimetoksibenzilidenamino)fenol

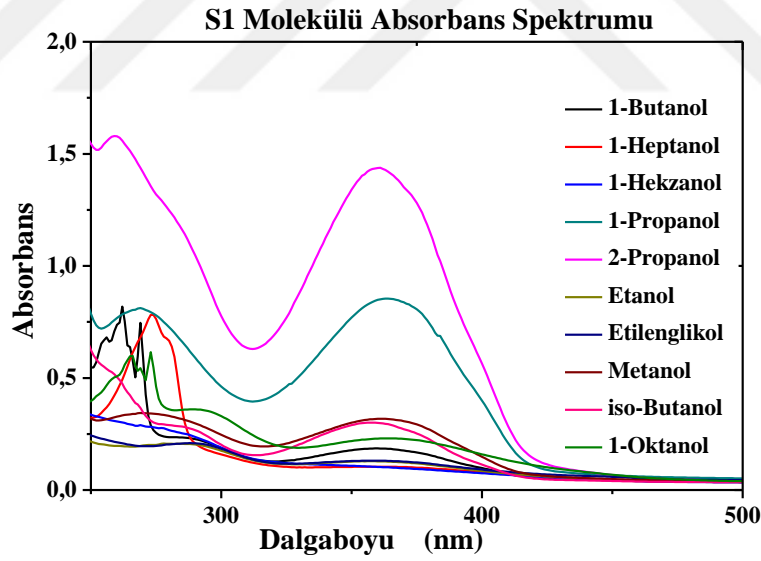
Şekil 4.1. S1 Molekülü

S1 molekülü için absorbans spektrumunda iki ana pik gözlenmiştir. Birinci pik 269 nm (4,60 eV) ile 291 nm (4,26 eV) arasındadır. Bu pik aromatik halkalardaki konjugasyondan kaynaklanan elektronik geçişi gösterir. İkinci absorbans piki ise 358,17 nm (3,46 eV) ile 379,22 nm (3,26 eV) arasında gerçekleşmiştir. Bu pik ise N=CH ile Aromatik halkalardaki delokalizasyondan kaynaklanan elektronik geçiştir. Çizelge 4.1' de S1 molekülünün absorpsiyon spektrumu incelendiğinde birinci elektronik geçiş pikine çözücü polaritesinin bir etkisi gözlenmezken ikinci elektronik geçiş pikinde çözücü polaritesi arttıkça, dalga boyunun azaldığı, yani hipsokromik kaymaya uğradığı gözlenmiştir.

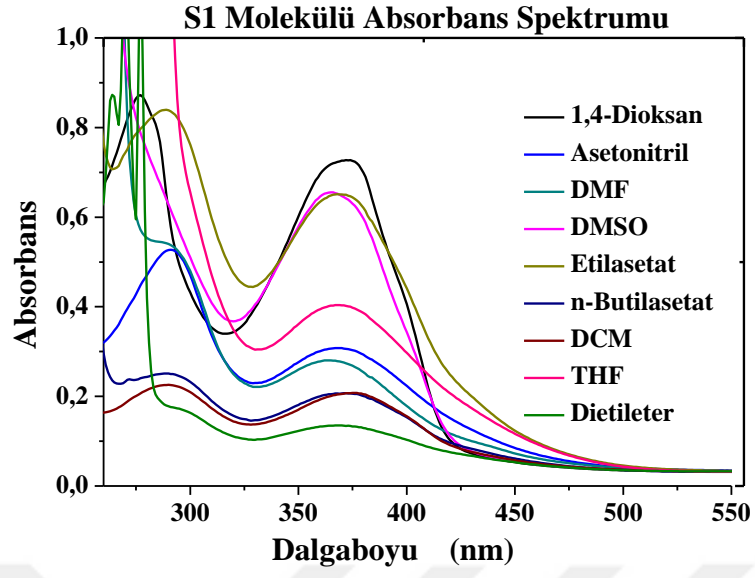
#### 4.1.1.1. S1 Molekülünün Absorbans Spektrumları ve Dataları



Şekil 4.2. S1 molekülünün polar olmayan çözücülerde absorbans spektrumu



Şekil 4.3. S1 molekülünün polar protik çözücülerde absorbans spektrumu



Şekil 4.4. S1 molekülünün polar aprotik çözücülerde absorbans spektrumu

**Çizelge 4.1.** S1 molekülünün absorbands değerleri

Çözücüler	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})$ 1	vabs1	ABS 1	$\epsilon_1(10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})$ 2	vabs2	ABS 2	$\epsilon_2(10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$
n-Pentan	278,78	35870,58	0,57	1,149	374,58	26696,79	0,60	1,208
n-Hekzan	290,94	34371,35	0,20	0,401	371,57	26913,02	0,16	0,325
Sikloheksan	278,78	35870,58	0,24	0,473	375,45	26634,38	0,24	0,476
1,4 Dioksan	276,27	36196,47	0,87	1,744	374,20	26723,63	0,73	1,452
Benzen	-	-	-	-	379,22	26370,17	0,14	0,289
Toluen	-	-	-	-	377,96	26457,66	0,23	0,460
o-ksilen	-	-	-	-	-	-	-	-
Dietileter	295,71	33816,92	0,17	0,342	369,18	27086,69	0,14	0,272
Kloroform	278,78	35870,58	0,95	1,893	376,71	26545,73	1,20	2,399
Etilasetat	288,81	34624,84	0,84	1,682	370,44	26995,01	0,65	1,300
n-Butilasetat	290,06	34475,63	0,25	0,501	372,95	26813,48	0,21	0,414
THF	-	-	-	-	368,06	27169,75	0,42	0,837
DCM	290,19	34460,18	0,23	0,450	375,08	26661,09	0,21	0,412
1-Oktanöl	290,19	34460,18	0,36	0,711	365,17	27384,32	0,23	0,463
1-Heptanol	274,51	36428,55	0,78	1,555	362,41	27592,77	0,10	0,209
1-Hekzanol	271,76	36797,17	0,29	0,571	359,53	27814,11	0,11	0,215
1-Butanol	284,42	35159,27	0,23	0,469	362,41	27592,77	0,18	0,367
iso-Butanol	284,42	35159,27	0,29	0,577	358,15	27921,23	0,30	0,603
2-propanöl	258,97	38614,51	1,58	3,160	359,53	27814,11	1,44	2,881
Aseton	-	-	-	-	366,68	27271,95	0,35	0,695
1-propanöl	268,87	37192,7	0,81	1,618	363,79	27488,15	0,86	1,713
Etanol	283,04	35330,7	0,21	0,415	356,77	28029,17	0,13	0,256
Benzonitril	-	-	-	-	370,94	26958,51	0,27	0,532
Metanol	270,25	37002,78	0,34	0,685	360,91	27707,81	0,32	0,634
DMF	287,30	34806,82	0,55	1,091	366,68	27271,95	0,28	0,558
Asetonitril	290,19	34460,18	0,53	1,052	368,06	27169,75	0,31	0,612
Etilenegliköl	288,68	34640,43	0,21	0,417	358,15	27921,23	0,13	0,262
DMSO	-	-	-	-	365,17	27384,32	0,65	1,307

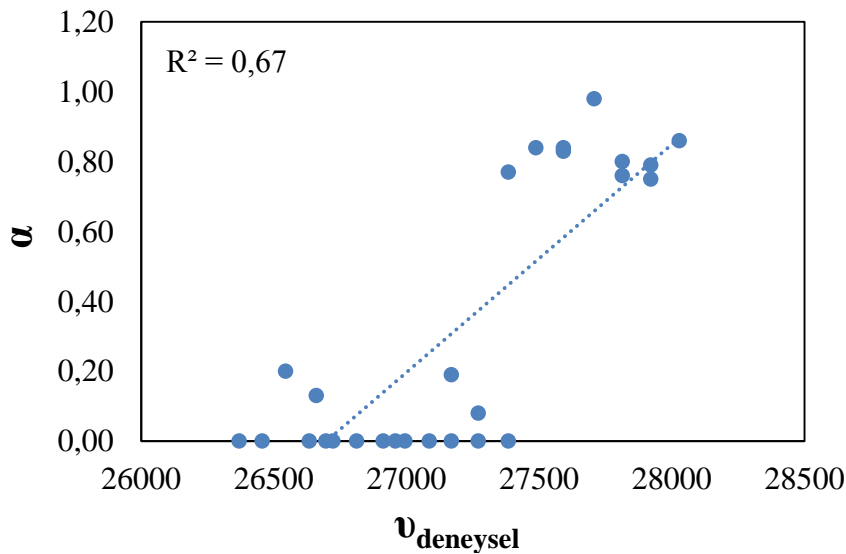
#### 4.1.1.2. S1 Molekülünün Absorbans Spektrumu İçin Elde Edilen Kamlet-Taft Modeli

S1' in absorbans spektrumu için Kamlet-Taft parametresi (Denklem 3.7) kullanılarak elde edilen LSER modeli;

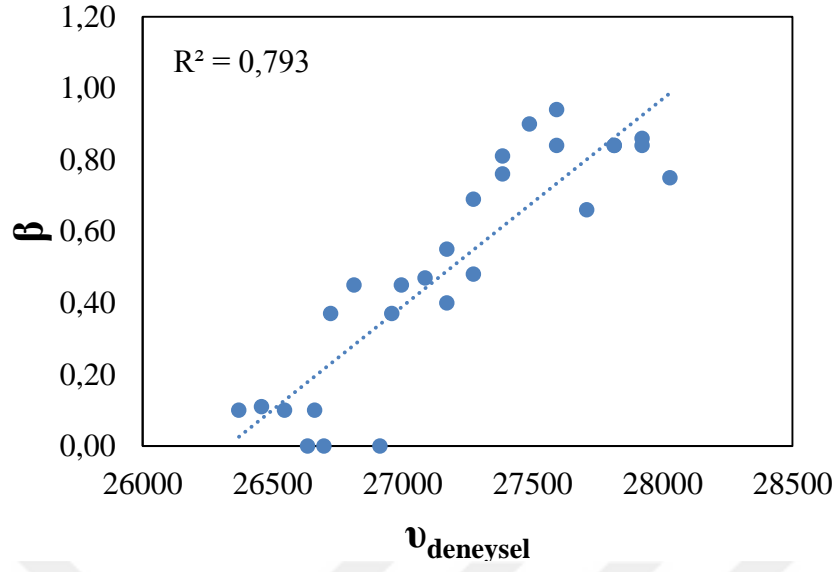
$$\nu_{\text{exp}} = 27216,979 + (-3037,752)f(n) + (330,552)f(\epsilon) + (759,752)\beta + (383,778)\alpha$$

$$R = 0,947; R^2 = 0,887; F = 43,335; P = 0,000; N = 27$$

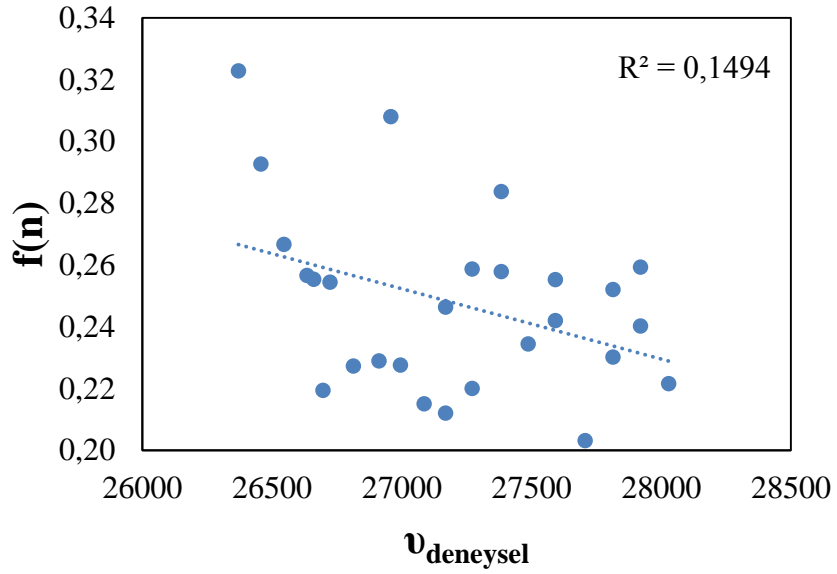
Bu verilere göre, kırınım fonksiyonunun (dispersiyon-indüksiyon etkileşimi) etkisi % 67, dielektrik fonksiyonunun (dipolar oryantasyon etkileşimi) etkisi %7, H bağı akseptör kapasitesinin etkisi %17, H bağı donör kapasitesinin etkisi %9 olarak hesaplanmıştır.  $C_0$  katsayısı gaz fazındaki soğurma maksimum değerini gösterir.  $C_1$  katsayısı negatif olduğundan kırınım fonksiyonunun artmasıyla maksimum absorbans bandında batokromik kayma gözleneceği söylenebilir.  $|C_1| > |C_2|$  olduğundan; incelenen elektronik geçişte, dispersiyon-indüksiyon etkileşimi (kırınım fonksiyonu) katkısının dipolar oryantasyon etkileşimi (dielektrik fonksiyonu) katkısından fazla olduğunu gösterir.  $|C_3| > |C_4|$  olması ortamın H-bağı yapma eğiliminde olduğunu gösterir.



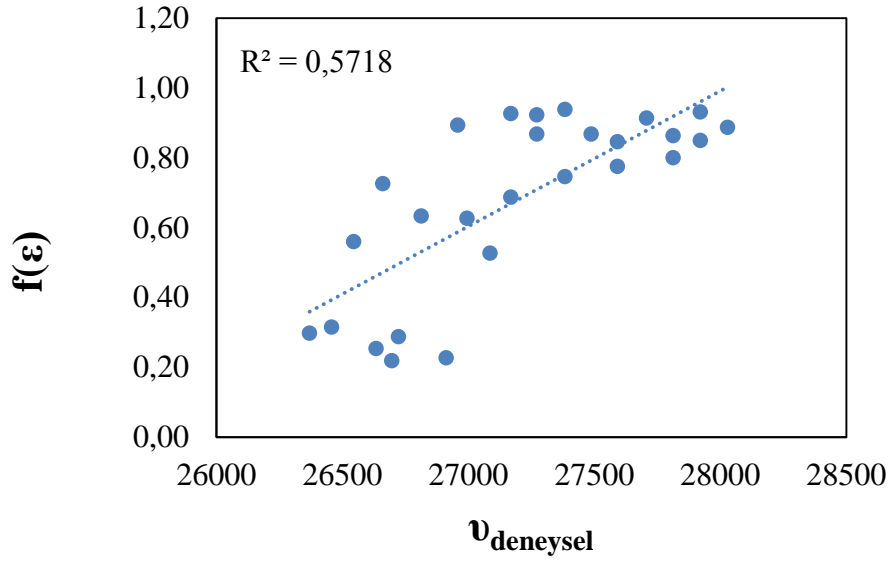
Şekil 4.5. S1'in UV spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi  $\alpha$ 'ya karşı  $\nu_{\text{deneysel}}$  grafiği



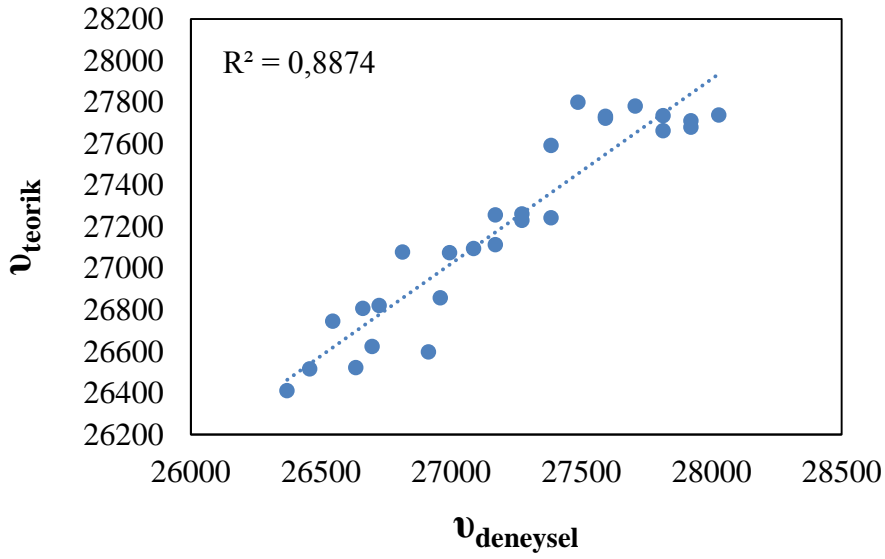
Şekil 4.6. S1'in UV spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi  $\beta$  ya karşı  $\nu_{\text{deneysel}}$  grafiği



Şekil 4.7. S1'in UV spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi  $f(n)$ 'e karşı  $\nu_{\text{deneysel}}$  grafiği



Şekil 4.8. S1'in UV spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi  $f(\epsilon)$ 'e karşı  $\nu_{\text{deneySEL}}$  grafiği



Şekil 4.9. S1'in UV spektroskopisi için  $\nu_{\text{teorik}}$ 'e karşı  $\nu_{\text{deneySEL}}$  grafiği.

#### 4.1.1.3. S1 Molekülünün Absorbans Spektrumu İçin Elde Edilen Catalan Modeli

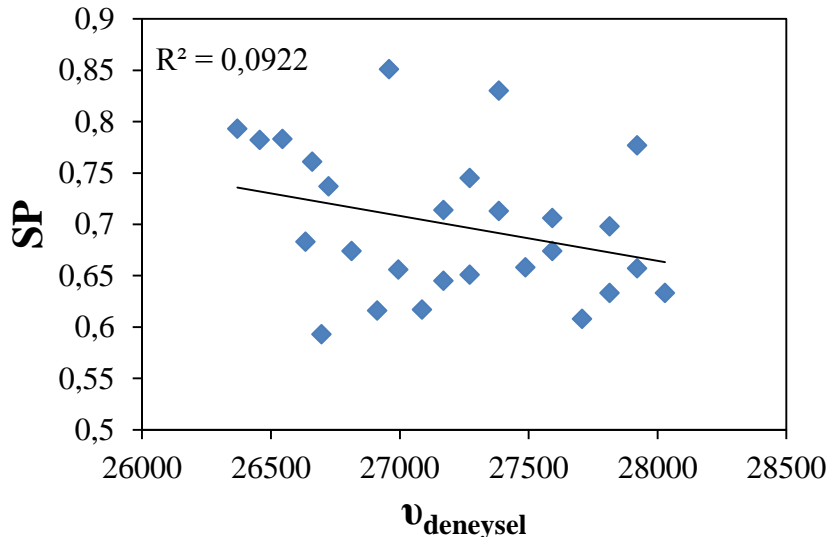
S1' in absorbans spektrumu için Catalan parametresi (Denklem 3.8) kullanılarak elde edilen LSER modeli;

$$\nu_{\text{max}} = 27484,056 + (-1482,019)SP + (396,120)SdP + (1039,589)SA + (717,194)SB$$

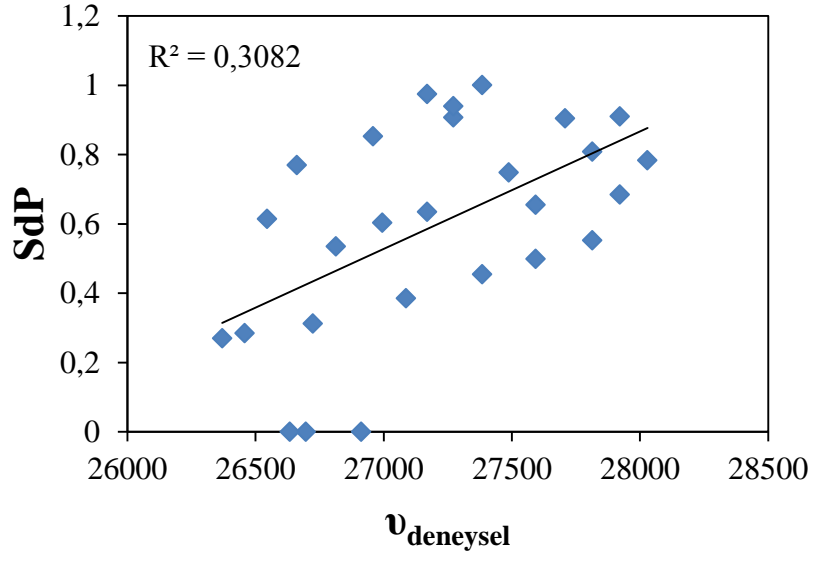
$$R = 0,943; R^2 = 0,888; F = 43,819; P = 0,000; N = 28$$



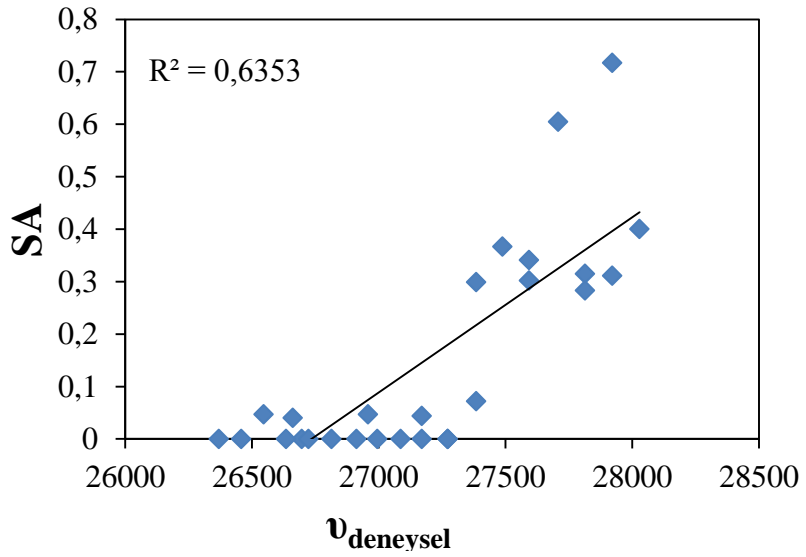
Bu verilere çözücü polarizebilitesinin (SP) etkisi %41, çözücü dipolaritesinin(SdP) etkisi %11, çözücü asitliğinin (SA) etkisi %29, çözücü bazikliğinin (SB) etkisi %19 olarak hesaplanmıştır. Gaz fazındaki maksimum soğurma değeri  $|C_5|$ , 27484,056 olarak bulunmuştur. Burada  $C_6$  katsayısı negatif olduğundan çözücü polaritesindeki artış ile maksimum absorbands bandında batokromik kayma gözleneceği söylenebilir.  $C_7$  pozitif olduğundan çözücü dipolaritesindeki artışın, maksimum absorbands bandında hipsokromik etki yaratması beklenir. Ancak  $|C_6| > |C_7|$  olduğundan incelenen elektronik geçişte çözücü polaritesinin, çözücü dipolaritesinden daha baskın olduğu söylenebilir.  $|C_8| > |C_9|$  olması incelenen elektronik geçişte çözücü asidikliği (SA)'nın daha baskın olduğunu gösterir.



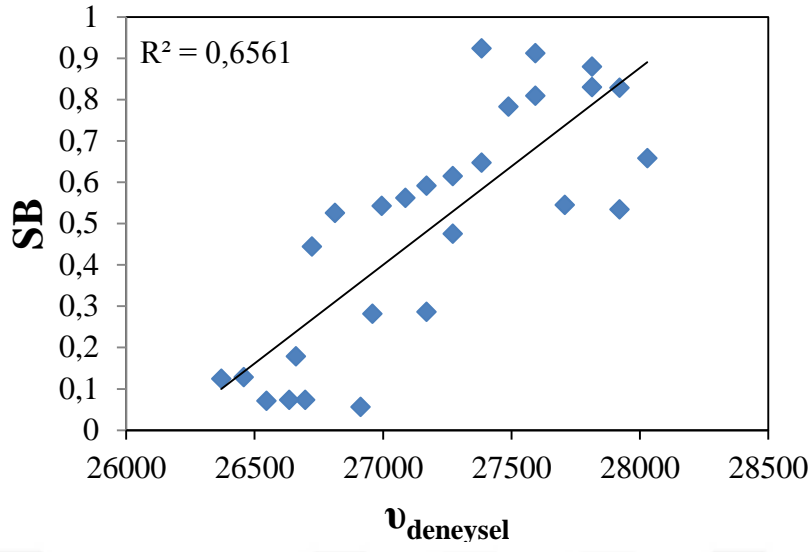
Şekil 4.10. S1'in UV spektroskopisi için Catalan parametresi SP'ye karşı  $v_{deneyssel}$  grafiği



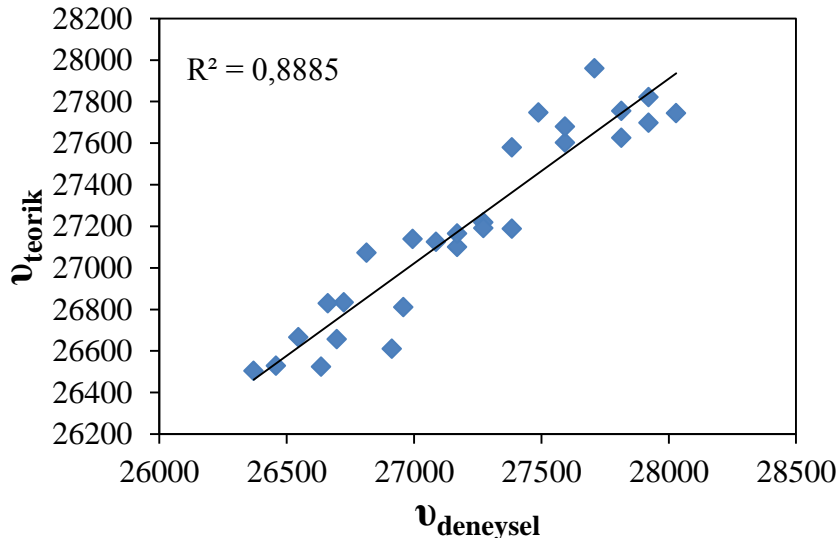
Şekil 4.11. S1'in UV spektroskopisi için Catalan parametresi  $SdP$ 'ye karşı  $\nu_{\text{deneySEL}}$  grafiği



Şekil 4.12. S1'in UV spektroskopisi için Catalan parametresi  $SA$ 'ya karşı  $\nu_{\text{deneySEL}}$  grafiği

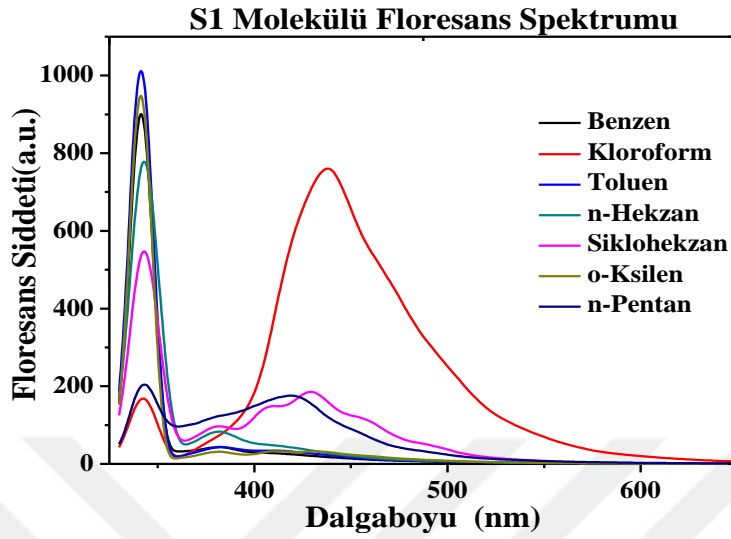


Şekil 4.13. S1'in UV spektroskopisi için Catalan parametresi SB ye karşı  $\nu_{\text{deneysel}}$  grafiği

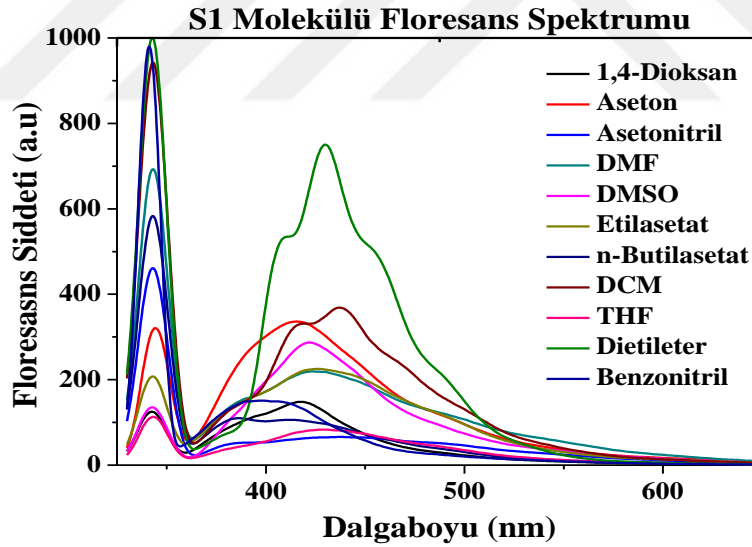


Şekil 4.14. S1'in UV spektroskopisi için  $\nu_{\text{teorik}}$ 'e karşı  $\nu_{\text{deneysel}}$  frekans grafiği

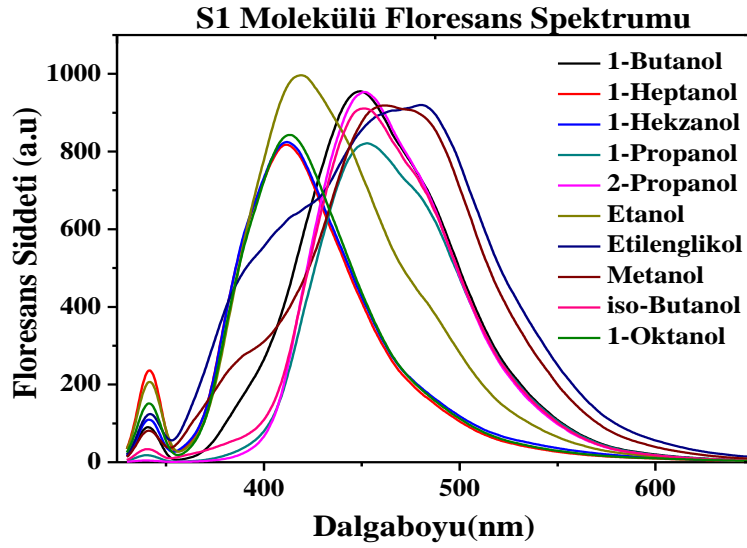
#### 4.1.1.4. S1 Molekülünün Floresans Spektrumları ve Dataları



Şekil 4.15. S1 molekülünün polar olmayan çözücülerde floresans değerleri (Ekst:340nm)



Şekil 4.16. S1 molekülünün polar aprotik çözücülerde floresans değerleri (Ekst: 340 nm)



**Şekil 4.17.** S1 molekülünün polar protik çözücülerde floresans değerleri (Ekst: 340 nm)

Şekil 4.15-17’de gösterildiği gibi S1 molekülünün farklı polariteli çözücülerde emisyon spektrumları ölçülmüştür. Bu çözücüler polaritelerde, kırılma indislerinde, dielektrik sabitlerde ve hidrojen bağlarının gücünde değişiklik gösterir. Şekil 4.15-17 ve Çizelge 4.2’den de görülebileceği gibi Sikloheksan da 3 band gözlenmiştir. 3 ya da 4 band gözlenen spektrumlarda aynı geçişler molekülün farklı bölgelerinde meydana geldiğinden farklı dalga boyları gözlenmiştir. Dietileter, n-Butilasetat, DCM, Asetonitrilde 2 band diğer çözücülerde 1 band gözlenmiştir. 1. band benzen halkası ile  $-N=CH-$  grubu arasındaki konjugasyondan kaynaklanan elektronik geçişi, 2. band  $-N=CH-$  grubundaki elektron hareketlerinden kaynaklı elektronik geçişi temsil edebilir. S1 in Stokes kayması değişimi düzenli değildir.

**Çizelge 4.2.** S1 molekülünün floresans değerleri tablosu

Çözücüler	$\lambda_{PL1}$ (nm)	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	PL 1	$\lambda_{PL2}$ (nm)	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	PL 2	$\lambda_{PL3}$ (nm)	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	PL 3	$\lambda_{PL4}$ (nm)	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	PL 4
n-Pentan	448,38	22302,51	175,72	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-Hekzan	383,71	26061,35	80,85	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sikloheksan	382,10	26171,16	96,39	408,58	24475,01	148,05	430,08	23212,63	185,10	456,42	21909,64	119,21
1,4 Dioksan	418,20	23912	147,97	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzen	380,49	26281,9	43,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Toluen	382,69	26130,81	45,58	-	-	-	-	-	-	-	-	-
o-ksilen	382,69	26130,81	32,43	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dietileter	410,19	24378,95	539,60	430,08	23251,49	752,91	-	-	-	-	-	-
Kloroform	437,25	22870,21	762,23	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Etilasetat	426,72	23434,57	224,59	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-Butilasetat	387,07	25835,12	110,01	411,80	24283,63	105,49	-	-	-	-	-	-
THF	430,08	23251,49	83,73	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DCM	418,38	23901,72	330,33	436,67	22900,59	372,11	-	-	-	-	-	-
1-Oktanöl	411,80	24283,63	842,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-Heptanol	411,36	24309,61	821,37	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-Hekzanöl	411,36	24309,61	824,18	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-Butanol	448,22	22310,47	954,76	-	-	-	-	-	-	-	-	-
iso-Butanol	451,44	22151,34	908,87	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-propanöl	450,71	22187,22	958,47	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Aseton	414,87	24103,94	335,12	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-propanöl	453,20	22065,31	820,25	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Etanol	651,13	15357,92	798,74	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzonitril	398,63	25085,92	155,10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Metanol	461,39	21673,64	919,38	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DMF	426,72	23434,57	219,14	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Asetonitril	389,85	25650,89	54,72	436,67	22900,59	65,22	-	-	-	-	-	-
Etilenegliköl	479,53	20853,75	919,38	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DMSO	422,04	23694,44	286,86	-	-	-	-	-	-	-	-	-

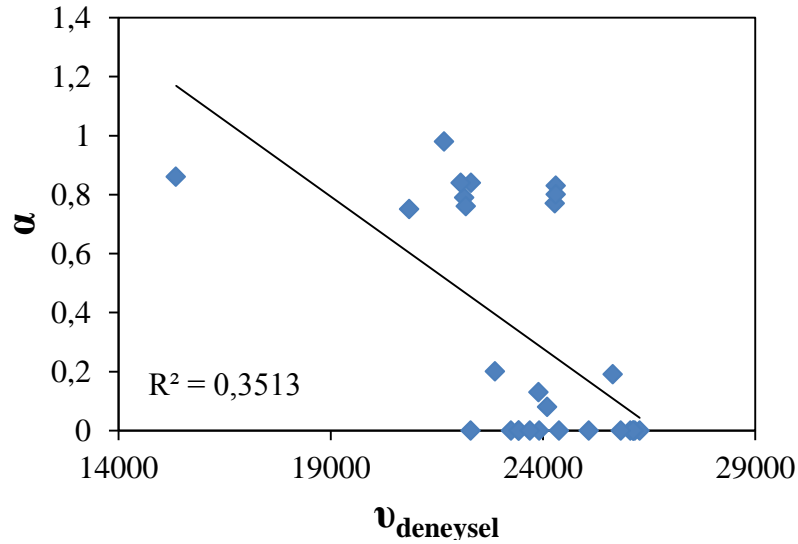
#### 4.1.1.5. S1 Molekülünün Emisyon (Floresans) Spektrumunu İçin Kamlet- -Taft Modeli

S1 molekülünün emisyon (floresans) spektrumu için Kamlet-Taft parametresi (Denklem 3.7) kullanılarak elde edilen LSER modeli;

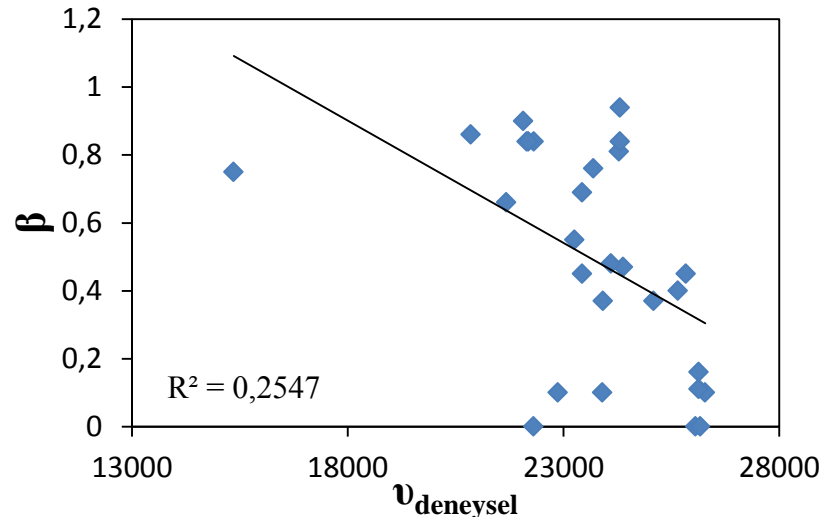
$$\nu_{\text{exp}} = 23346,101 + (13864,025)f(n) + (-4356,707)f(\epsilon) + (764,337)\beta + (-1207,576)\alpha$$

$$R = 0,859; R^2 = 0,738; F = 12,968; P = 0,000; N = 23$$

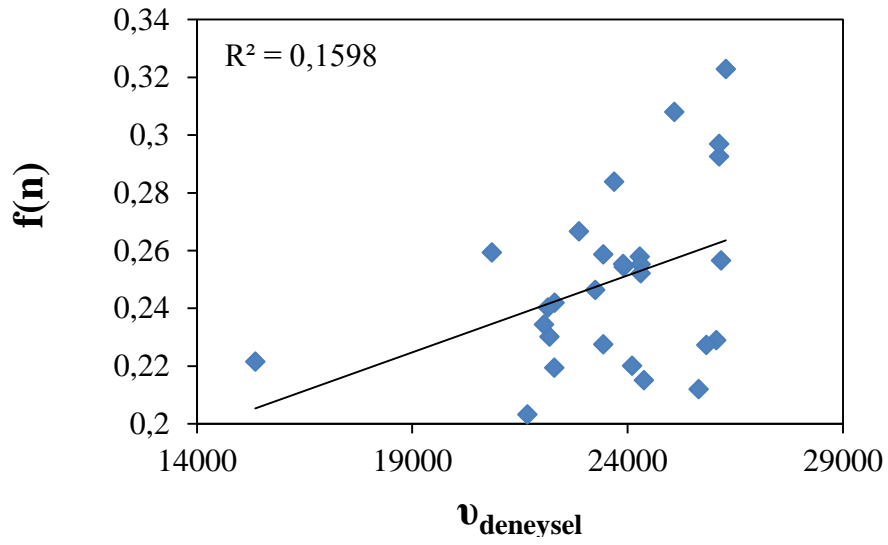
Bu verilere göre, kırınım fonksiyonunun (dispersiyon-indüksiyon etkileşimi) etkisi %69, dielektrik fonksiyonunun (dipolar oryantasyon etkileşimi) etkisi %21, H bağı akseptör kapasitesinin etkisi %4, H bağı donör kapasitesinin etkisi %6 olarak hesaplanmıştır. Burada  $C_0$  katsayısının gaz fazındaki emisyon maksimum değerini gösterdiği söylenebilir.  $|C_1| > |C_2|$  olması; incelenen elektronik geçişlerde, dispersiyon-indüksiyon etkileşimi (kırınım fonksiyonu) katkısının dipolar-oryantasyon etkileşimi (dielektrik fonksiyonu) katkısından fazla olduğu sonucunu verir.  $|C_3| < |C_4|$  olması ortamın H-bağı yapmama eğiliminde olduğunu gösterir. Çıkarılan çözücüler: n-Pentan, 1,4-Dioksan, n-Butilasetat, Etanol, Asetonitril.



Şekil 4.18. S1'in PL spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi  $\alpha$ 'ya karşı  $\nu_{\text{deneysel}}$  grafiği

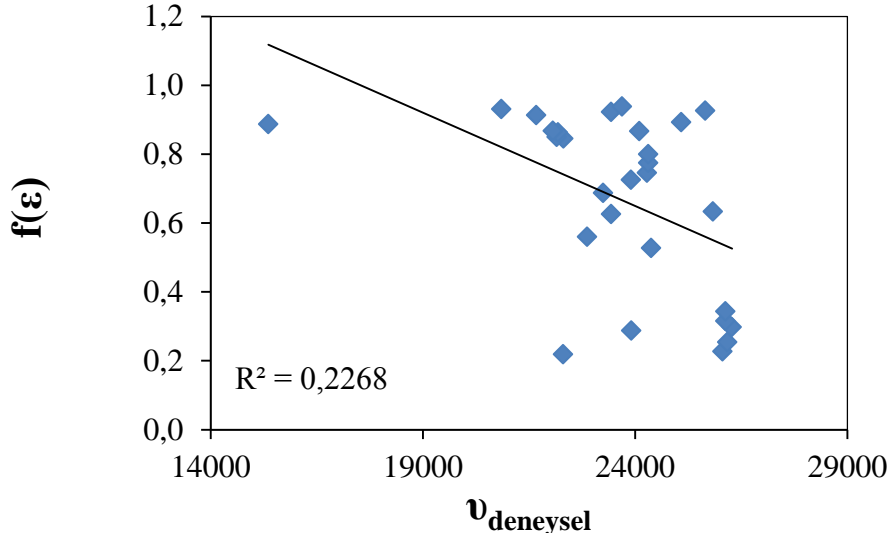


Şekil 4.19. S1'in PL spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi  $\beta$ 'ya karşı  $\nu_{\text{deneysel}}$  grafiği

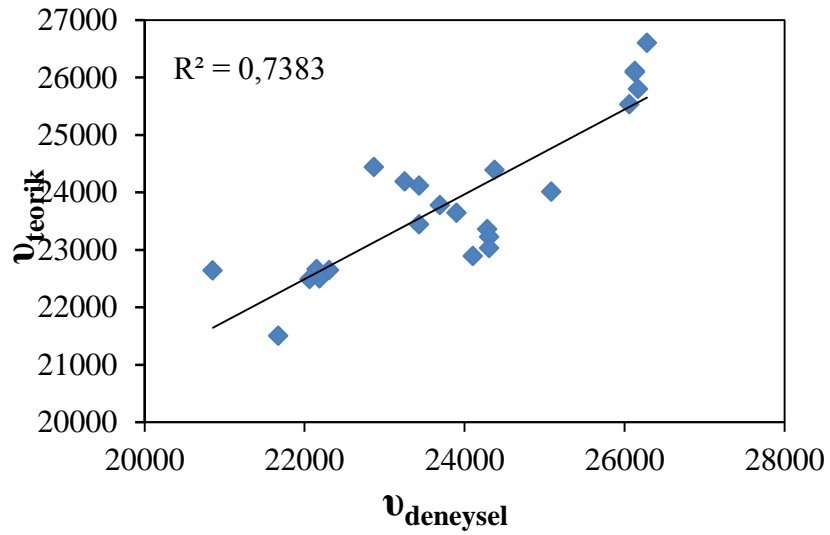


Şekil 4.20. S1'in PL spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi  $\beta$ 'ya karşı  $\nu_{\text{deneysel}}$  grafiği





Şekil 4.21. S1'in PL spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi  $f(\epsilon)$ 'ye karşı  $\nu_{\text{deneySEL}}$  grafiği



Şekil 4.22. S1'in PL spektroskopisi için  $\nu_{\text{teorik}}$ 'e karşı  $\nu_{\text{deneySEL}}$  grafiği

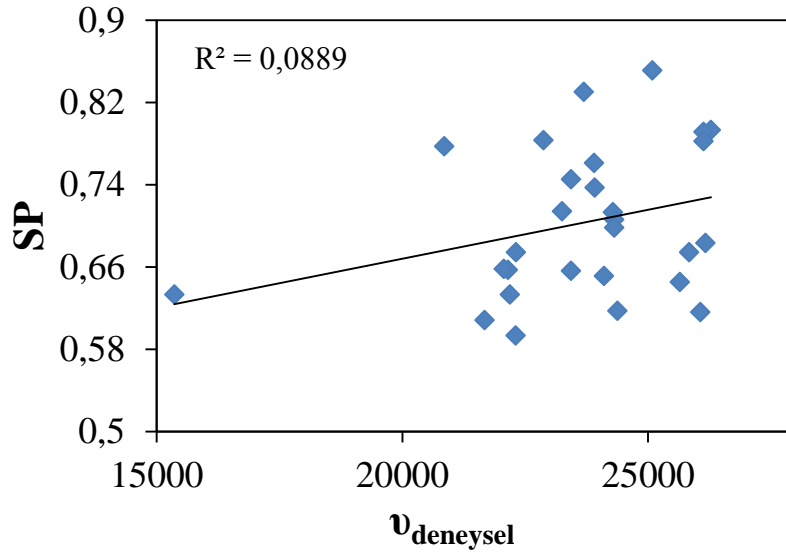
#### 4.1.1.6. S1 Molekülünün Emisyon (Floresans) Spektrumu İçin Catalan Parametreleri Modeli

S1' in emisyon spektrumu için Catalan parametresi (Denklem 3.8) kullanılarak elde edilen LSER modeli;

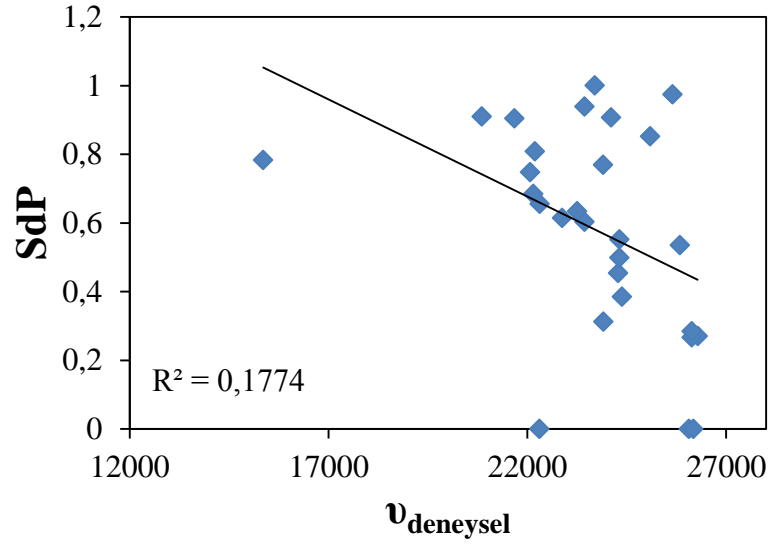
$$\nu_{\text{max}} = 22851,662 + (4751,701)SP + (-3109,854)SdP + (-3363,186)SA + (69,287)SB$$

$$R = 0,871; R^2 = 0,759; F = 15,761; P = 0,000; N = 25$$

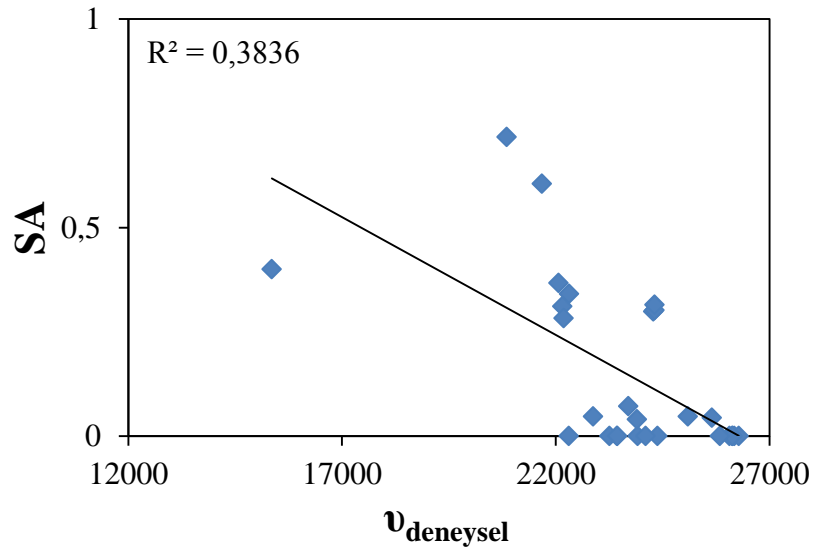
Bu verilere göre çözücü polarizebilitesinin (SP) etkisi %42, çözücü dipolaritesinin (SdP) etkisi %28, çözücü asitliğinin (SA) etkisi %29, çözücü bazikliğinin (SB) etkisi % 1 olarak hesaplanmıştır. Gaz fazındaki maksimum emisyon değeri  $|C_5|$ , 22851,662 olarak bulunmuştur. Burada  $C_6$  katsayısı pozitif olduğundan çözücü polaritesindeki artış ile maksimum absorbands bandında hipsokromik kayma gözleneceği söylenebilir.  $C_7$  negatif olduğundan çözücü dipolaritesindeki artışın, maksimum absorbands bandında batokromik etki yaratması beklenir. Ancak  $|C_6| > |C_7|$  olduğundan incelenen elektronik geçişlerde çözücü polaritesinin, çözücü dipolaritesinden daha baskın olduğu söylenebilir.  $|C_8| > |C_9|$  olması incelenen elektronik geçişlerde çözücü asidikliğinin daha etkin olduğunu gösterir. Çıkarılan çözücüler: n-Pentan, Etanol, Asetonitril.



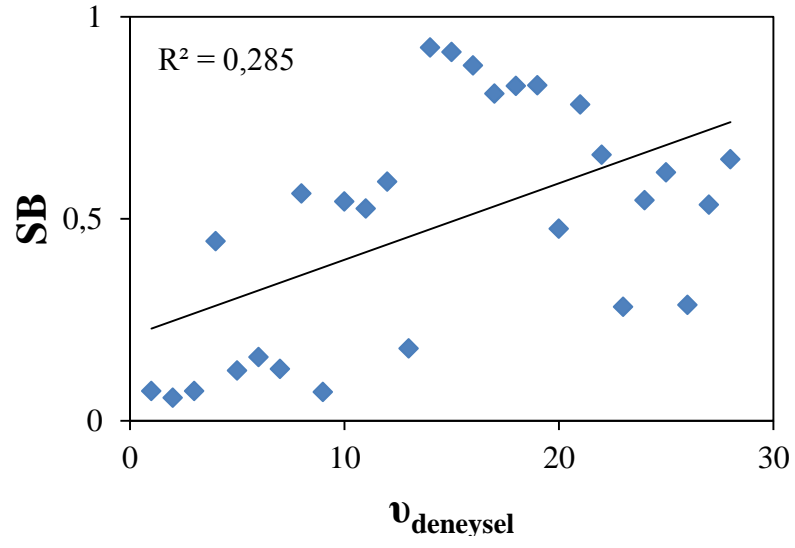
Şekil 4.23. S1'in PL spektroskopisi için Catalan parametresi SP'ye karşı  $\nu_{\text{deneyssel}}$  grafiği



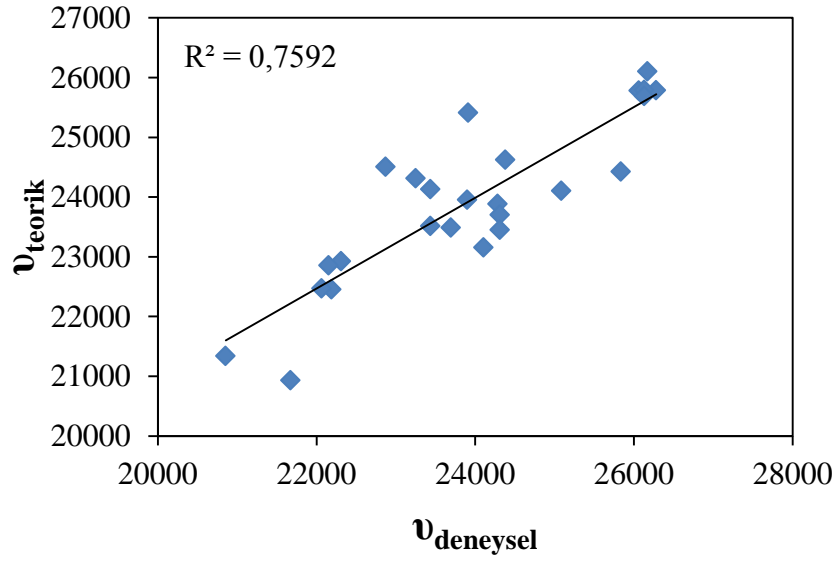
Şekil 4.24. S1'in PL spektroskopisi için Catalan parametresi SdP'ye karşı  $\nu_{\text{deneysel}}$  grafiği



Şekil 4.25. S1'in PL spektroskopisi için Catalan parametresi SP'ye karşı  $\nu_{\text{deneysel}}$  grafiği

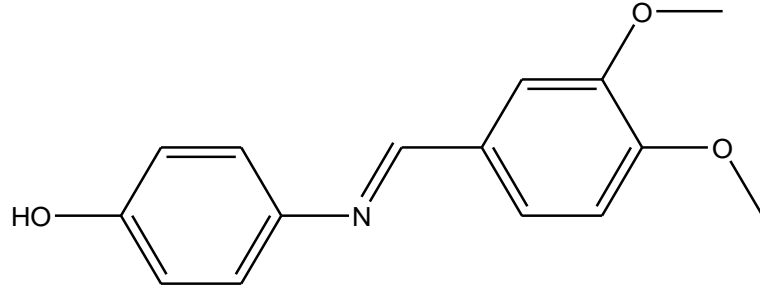


Şekil 4.26. S1'in PL spektroskopisi için Catalan parametresi SB'ye karşı  $\nu_{\text{deneyssel}}$  grafiği



Şekil 4.27. S1'in PL spektroskopisi için  $\nu_{\text{teorik}}$ 'e karşı  $\nu_{\text{deneyssel}}$  grafiği

#### 4.1.2. (E)-4-(3,4-dimetoksibenzilidenamino)fenol (S2) Molekül İle İlgili Çalışmalar

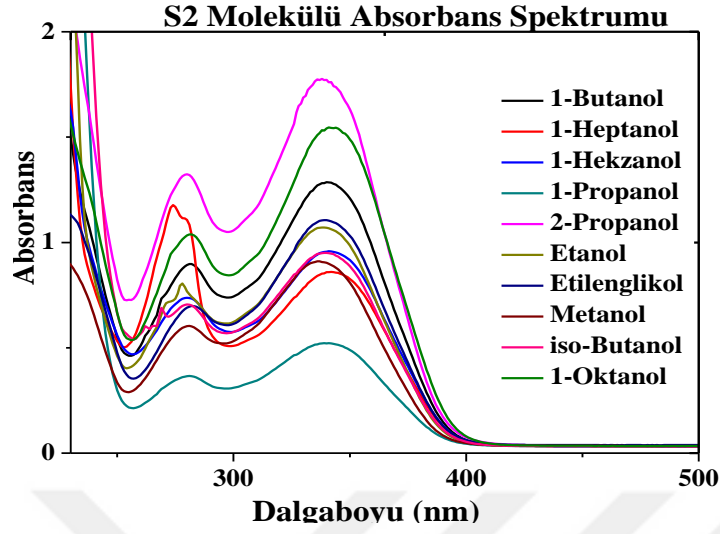


(E)-4-(3,4-dimetoksibenzilidenamino)fenol

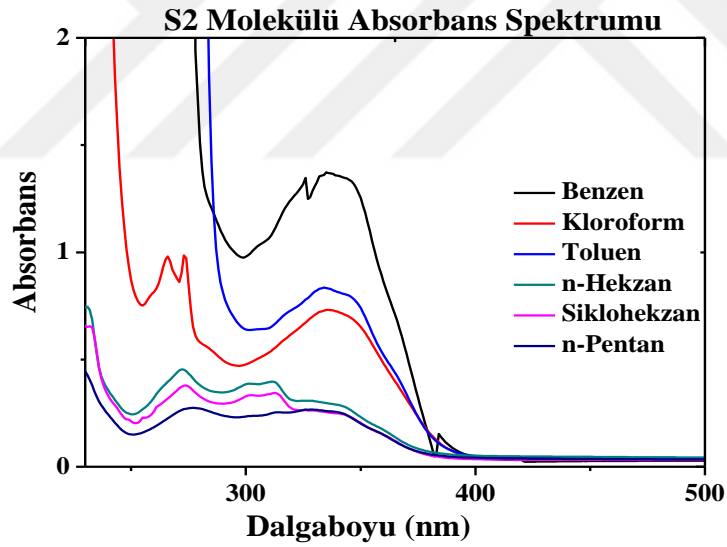
Şekil 4.28. S2 Molekölü

S2 molekülündeki elektronik geçişler Şekil 4.29-31' de ve Tablo 4.3 te gösterilmiştir. Çizelge ve şekillere göre dört elektronik geçiş bandı gözlenmiştir. 1.Elektronik geçiş 224-227 nm (5,53-5,46 eV), 2.Elektronik geçiş 273-282 nm (4,54- 4,40 eV), 3.Elektronik geçiş 312-316 nm (3,97-3,920 eV), 4.Elektronik geçiş 328-341 nm (3,78- 3,63eV) arasında gözlenmiştir. 1.ve 2. Elektronik bandı benzen halkalarının konjugasyonundan kaynaklanan elektronik geçişi, 3. Elektronik band benzen halkası ile N=CH bağı arasında delokalizasyondan kaynaklanan elektronik geçişi, 4. Elektronik band ise N=CH grubundaki  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişi temsil edebilir. Birinci, ikinci ve üçüncü elektronik band'da çözücü polaritesine bağlı bir değişim gözlenmezken 4. Elektronik band'da çözücü polaritesi arttıkça çözücü dalga boyunun arttığı yani batokromik kaymaya uğradığı gözlenmiştir.

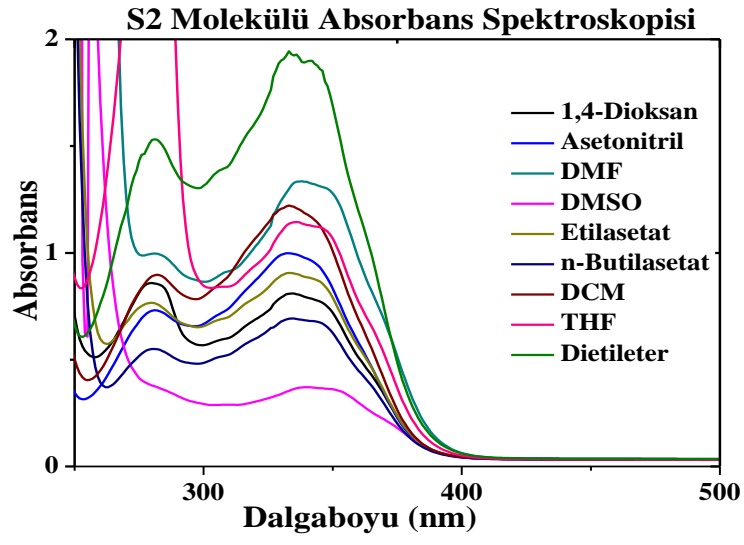
#### 4.1.2.1. S2 Molekülünün Absorbans Spektrumları ve Dataları



Şekil 4.29. S2 molekülünün polar protik çözücülerde absorbans değerleri



Şekil 4.30. S2 molekülünün polar olmayan çözücülerde absorbans değerleri



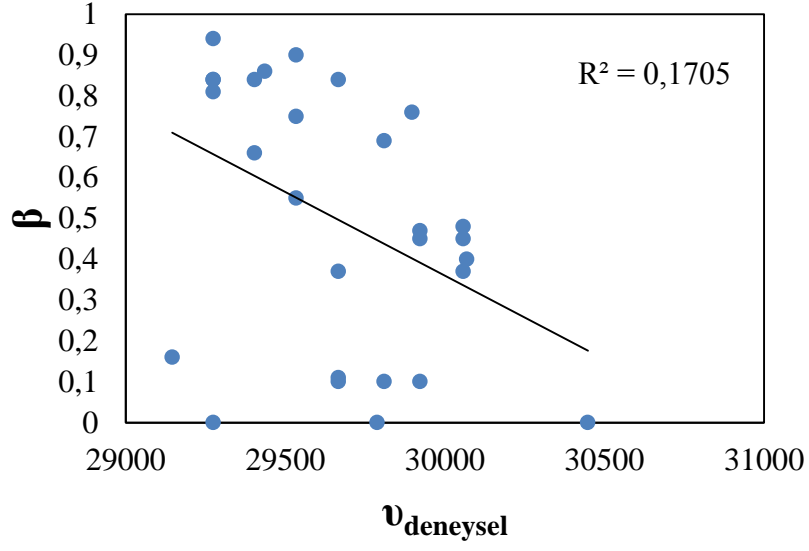
Şekil 4.31. S2 molekülünün polar aprotik çözücülerde absorbans değerleri

**Çizelge 4.3. S2 Molekülün absorbands değerleri tablosu**

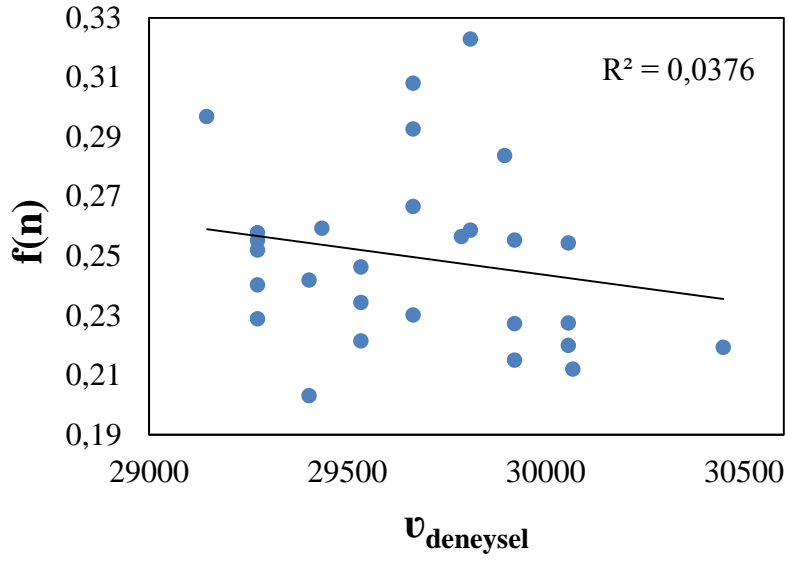
Çözücüler	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})$ 1	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	ABS 1	$\epsilon_1(10^5)$ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})$ 2	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	ABS 2	$\epsilon_2(10^5)$ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})$ 3	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	ABS 3	$\epsilon_3(10^5)$ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})$ 4	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	ABS 4	$\epsilon_4(10^5\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$
n-Pentan	-	-	-	-	274,40	36443,15	0,27	0,546	328,43	30447,89	0,27	0,539	-	-	-	-
n-Hekzan	-	-	-	-	272,13	36747,14	0,45	0,899	312,01	32050,25	0,39	0,787	341,60	29274	0,29	57568,10
Sikloheksan	-	-	-	-	273,51	36561,73	0,38	0,761	313,01	31947,86	0,34	0,689	335,71	29787,61	0,26	51614,72
1,4 Dioksan	-	-	-	-	279,53	35774,34	0,86	1,714	332,70	30057,11	0,81	1,614	-	-	-	-
Benzen	-	-	-	-	326,67	30611,93	1,34	-	335,45	29810,7	1,36	2,729	-	-	-	-
Toluen	-	-	-	-	-	-	-	-	337,08	29666,55	0,83	1,652	-	-	-	-
o-ksilen	-	-	-	-	-	-	-	-	343,10	29146,02	0,52	1,039	-	-	-	-
Dietileter	-	-	-	-	282,41	35409,51	1,52	3,044	334,20	29922,2	1,93	3,855	-	-	-	-
Kloroform	266,11	37578,45	0,97	1,945	273,92	36507,01	0,97	1,945	337,08	29666,55	0,73	1,468	-	-	-	-
Etilasetat	-	-	-	-	279,53	35774,34	0,77	1,532	332,70	30057,11	0,91	1,810	-	-	-	-
n-Butilasetat	-	-	-	-	280,91	35598,59	0,55	1,095	334,20	29922,2	0,69	1,373	-	-	-	-
THF	-	-	-	-	279,53	35774,34	3,49	6,970	338,59	29534,24	1,14	2,286	-	-	-	-
DCM	-	-	-	-	282,41	35409,51	0,90	1,807	334,20	29922,2	1,22	2,448	-	-	-	-
1-Oktanol	-	-	-	-	282,41	35409,51	1,05	2,095	341,60	29274	1,05	2,108	-	-	-	-
1-Heptanol	-	-	-	-	273,51	36561,73	1,17	2,342	341,60	29274	0,86	1,727	-	-	-	-
1-Hekzanol	-	-	-	-	279,53	35774,34	0,73	1,469	341,60	29274	0,96	1,919	-	-	-	-
1-Butanol	-	-	-	-	280,91	35598,59	0,89	1,786	340,09	29403,98	1,03	2,057	-	-	-	-
iso-Butanol	-	-	-	-	280,91	35598,59	0,70	1,409	341,60	29274	0,95	1,899	-	-	-	-
2-propanol	-	-	-	-	280,91	35598,59	1,32	2,646	337,08	29666,55	1,77	3,547	-	-	-	-
Aseton	227,74	43909,72	1,01	2,023	280,91	35598,59	0,73	1,457	332,70	30057,11	1,00	1,993	-	-	-	-
1-propanol	-	-	-	-	280,91	35598,59	0,37	0,734	338,59	29534,24	0,53	1,052	-	-	-	-
Etanol	-	-	-	-	278,03	35967,34	0,51	1,019	338,59	29534,24	0,68	1,355	-	-	-	-
Benzonitril	-	-	-	-	316,39	31606,56	1,48	2,952	337,08	29666,55	1,46	2,921	-	-	-	-
Metanol	224,73	44497,84	0,94	1,888	282,41	35409,51	0,60	1,203	340,09	29403,98	0,90	1,800	-	-	-	-
DMF	-	-	-	-	281,66	35503,8	1,00	1,992	335,45	29810,7	1,34	2,677	-	-	-	-
Asetonitril	227,74	43909,72	1,02	2,037	281,66	35503,8	0,7	1,456	332,57	30068,86	1,00	1,998	-	-	-	-
Etileneglikol	227,74	43909,72	1,14	2,280	281,66	35503,8	0,70	1,409	339,72	29436,01	1,12	2,246	-	-	-	-
DMSO	-	-	-	-	-	-	-	-	334,48	29897,15	0,37	0,731	-	-	-	-



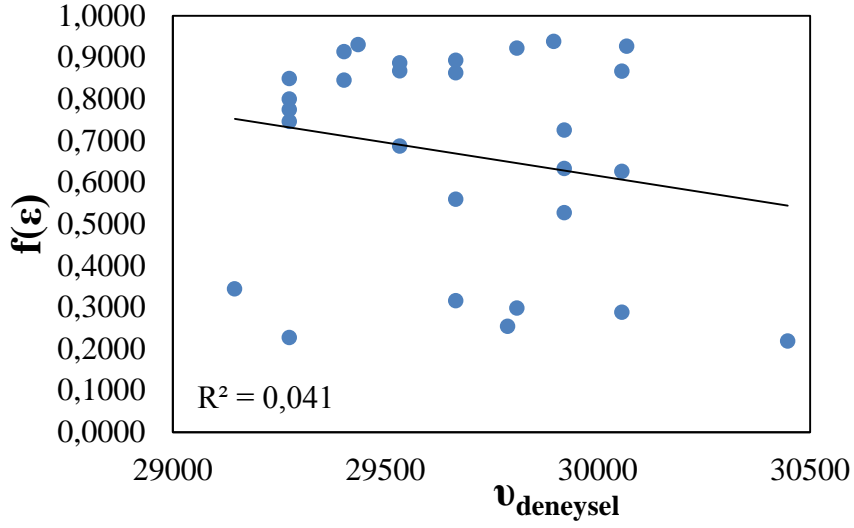




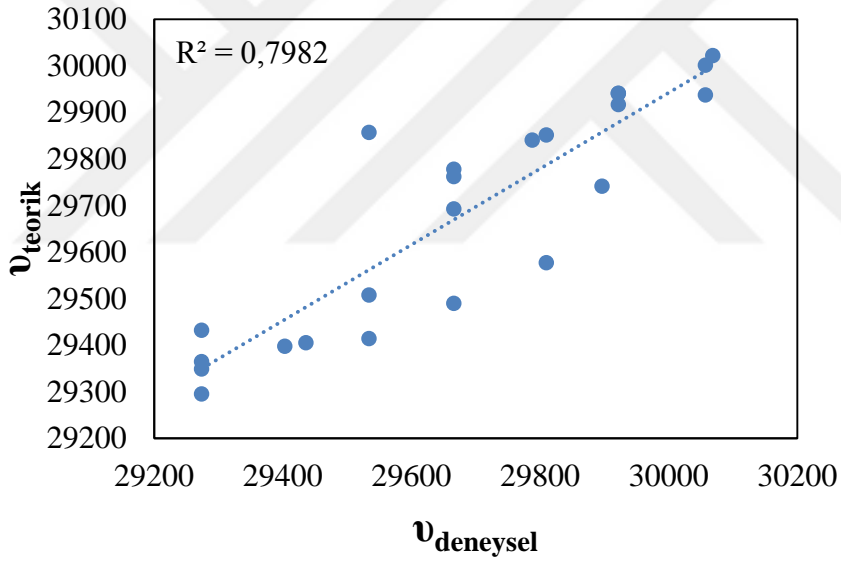
Şekil 4.33. S2'nin UV spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi  $\beta$ 'ya karşı  $\nu_{\text{deneyysel}}$  grafiği



Şekil 4.34. S2'nin UV spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi  $f(n)$ 'e karşı  $\nu_{\text{deneyysel}}$  grafiği



**Şekil 4.35.** S2'nin UV spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi  $f(\epsilon)$ 'ye karşı  $\nu_{\text{deneysel}}$  grafiği



**Şekil 4.36.** S2'nin UV spektroskopisi için  $\nu_{\text{teorik}}$ 'e karşı  $\nu_{\text{deneysel}}$  grafiği

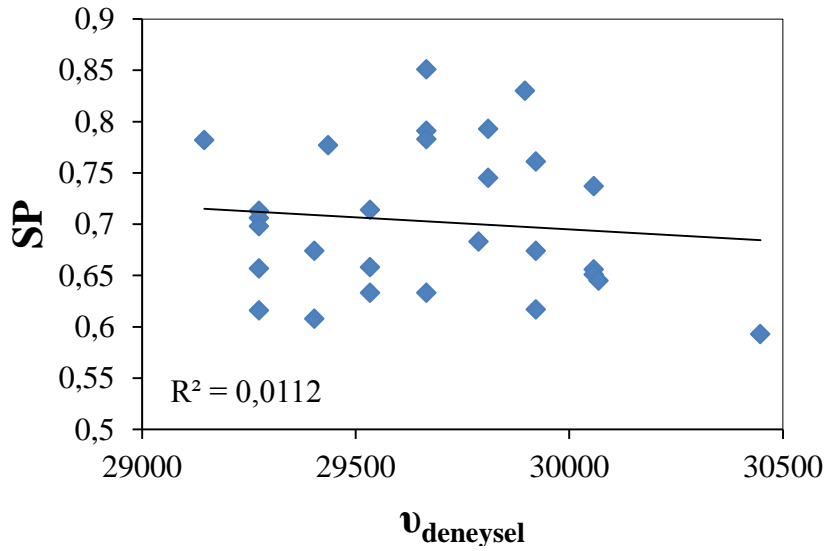
#### 4.1.2.3. S2 Molekülü İçin Absorbans Spektrumu Catalan Modeli

S2 molekülünün absorbans spektrumu için Catalan parametresi (Denklem 3.8) kullanılarak elde edilen LSER modeli;

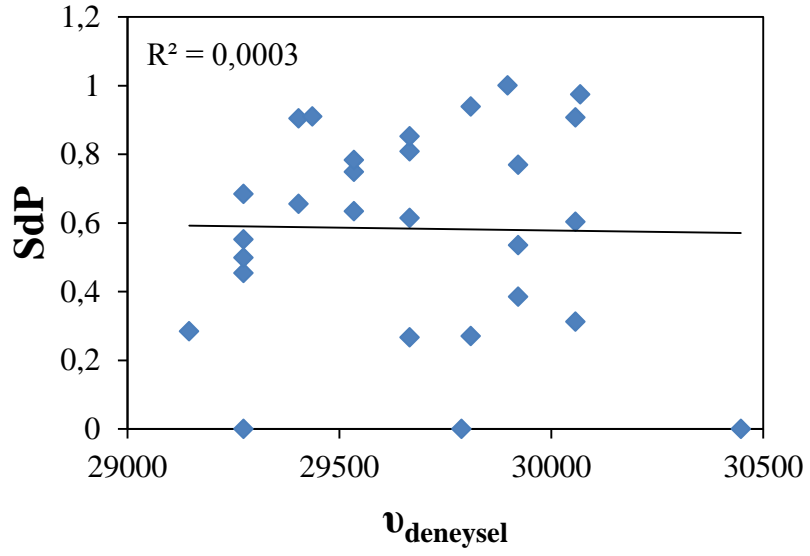
$$\nu_{\text{max}} = 30960,257 + (-1868,355)SP + (512,800)SdP + (-1250,543)SA + (-257,938)SB$$

$$R = 0,845; \quad R^2 = 0,715; \quad F = 11,897; \quad P = 0,000; \quad N = 24$$

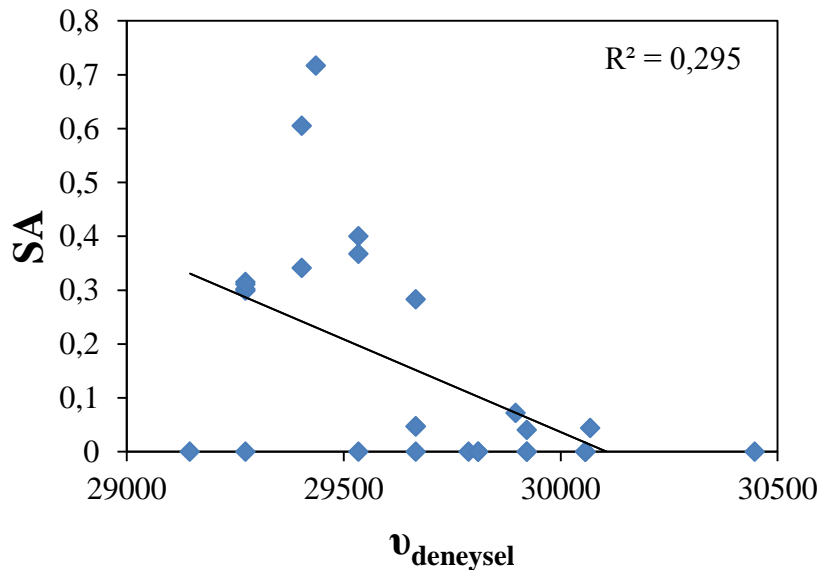
Bu verilere göre çözücü polarizebilitesinin (SP) etkisi %48, çözücü dipolaritesinin (SdP) etkisi %14, çözücü asitliğinin (SA) etkisi %32, çözücü bazikliğinin (SB) etkisi %6 olarak hesaplanır. Gaz fazındaki maksimum soğurma değeri  $|C_5|$  30960,257 olarak bulunmuştur. Burada  $C_6$  katsayısı negatif olduğundan çözücü polaritesindeki artış ile maksimum absorbands bandında batokromik kayma gözleneceği söylenebilir.  $C_7$  pozitif olduğundan çözücü dipolaritesindeki artışın, maksimum absorbands bandında hipsokromik etki yaratması beklenir. ancak  $|C_6| > |C_7|$  olduğundan incelenen elektronik geçişte çözücü polaritesinin, çözücü dipolaritesinden daha baskın olduğu söylenebilir.  $|C_8| > |C_9|$  olduğundan incelenen elektronik geçişte çözücü asidikliğinin daha etkin olduğunu gösterir. Çıkarılan çözücüler; n-Pentan, n-Hekzan, 1,4-Dioksan, Etilenglikol.



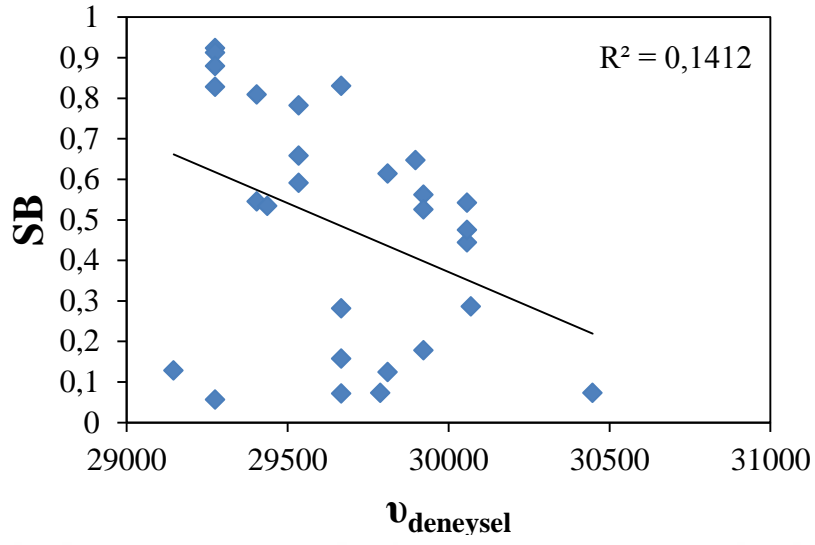
Şekil 4.37. S2'nin UV spektroskopisi için Catalan parametresi SP' ye karşı  $\nu_{deneySEL}$  grafiği



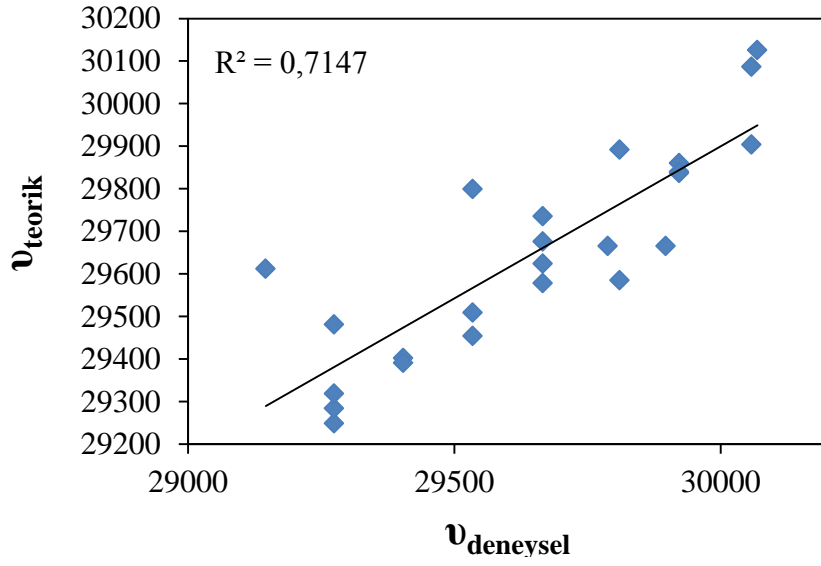
Şekil 4.38. S2'nin UV spektroskopisi için Catalan parametresi  $S_{dP}$ ' ye karşı  $\nu_{\text{deneyysel}}$  grafiği



Şekil 4.39. S2'nin UV spektroskopisi için Catalan parametresi  $S_A$ ' ye karşı  $\nu_{\text{deneyysel}}$  grafiği

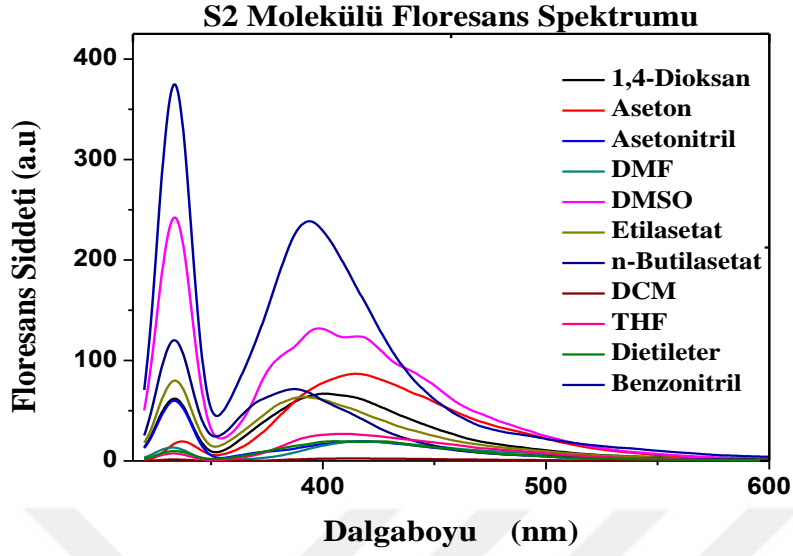


Şekil 4.40. S2'nin UV spektroskopisi için Catalan parametresi  $SB$ ' ye karşı  $\nu_{\text{deneysel}}$  grafiği

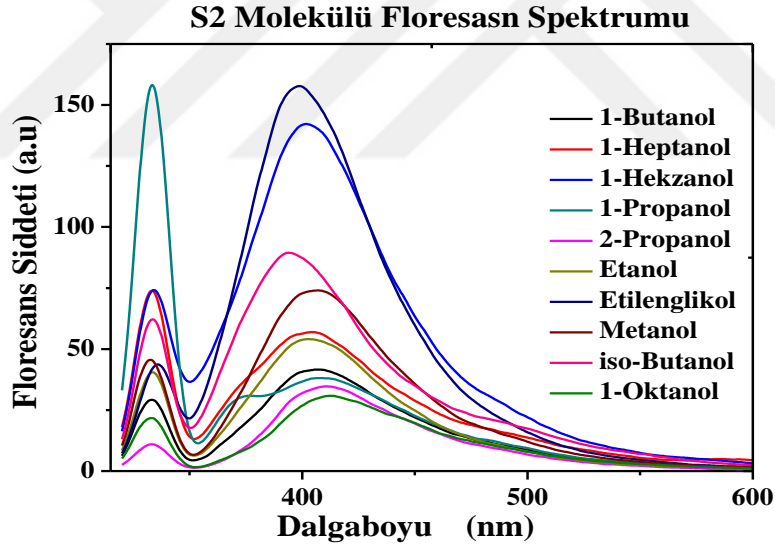


Şekil 4.41. S2'nin UV spektroskopisi için  $\nu_{\text{teorik}}$ ' e karşı  $\nu_{\text{deneysel}}$  grafiği

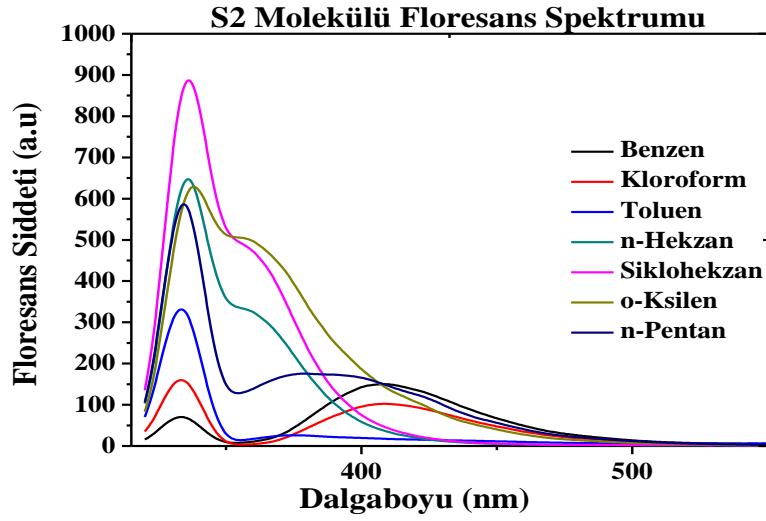
#### 4.1.2.4. S2 Molekülü İçin Emisyon (Floresans) Verileri ve Dataları



Şekil 4.42. S2 Molekülünün polar aprotik çözücülerde floresans değerleri (Ekst: 330 nm)



Şekil 4.43. S2 molekülünün polar protik çözücülerde floresans değerleri (Ekst: 330 nm)



**Şekil 4.44.** S2 molekülünün polar olmayan çözücülerde floresans değerleri (Ekst:330 nm)

Şekil 4.42-44 de gösterildiği gibi S2 molekülünün farklı polariteli çözücülerde emisyon spektrumları ölçülmüştür. Bu çözücüler polaritelerde, kırılma indislerinde, dielektrik sabitlerde ve hidrojen bağlarının gücünde değişiklik gösterir. Şekil 4.42-44 ve Çizelge 4.4 ten de görülebileceği gibi 1 band gözlenmiştir. bu band benzen halkası ile  $-N=CH-$  grubu arasındaki konjugasyondan kaynaklanan emisyon geçişidir. Çözücünün polaritesi arttıkça dalga boyu düzensiz olarak artmıştır yani batokromik etki mevcuttur.



**Çizelge 4.4.** S2 molekülünün floresans değerleri tablosu

Çözücüler	$\lambda_{PL1}$ (nm)	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	PL 1
n-Pentan	379,61	26342,83	173,90
n-Hekzan	359,26	27834,99	328,64
Sikloheksan	359,43	27821,83	473,63
1,4 Dioksan	399,95	25003,13	67,27
Benzen	407,26	24554,34	149,62
Toluen	376,69	26547,03	24,83
o-ksilen	357,67	27958,73	504,97
Dietileter	405,51	24660,3	19,55
Kloroform	409,16	24440,32	101,99
Etilasetat	390,73	25593,12	63,35
n-Butilasetat	388,83	25718,18	71,42
THF	407,70	24527,84	26,91
DCM	417,21	23968,74	2,50
1-Oktan	413,26	24197,84	30,84
1-Heptanol	405,51	24660,3	56,67
1-Hekzanol	401,70	24894,2	142,38
1-Butanol	405,51	24660,3	41,59
iso-Butanol	394,39	25355,61	89,37
2-propanol	410,92	24335,64	34,91
Aseton	414,72	24112,65	87,03
1-propanol	379,61	26342,83	30,55
Etanol	403,02	24812,66	53,81
Benzonitril	394,39	25355,61	237,99
Metanol	405,36	24669,43	74,31
DMF	418,38	23901,72	19,55
Asetonitril	418,38	23901,72	19,63
Etileneglikol	398,19	25113,64	157,31
DMSO	398,05	25122,47	131,44

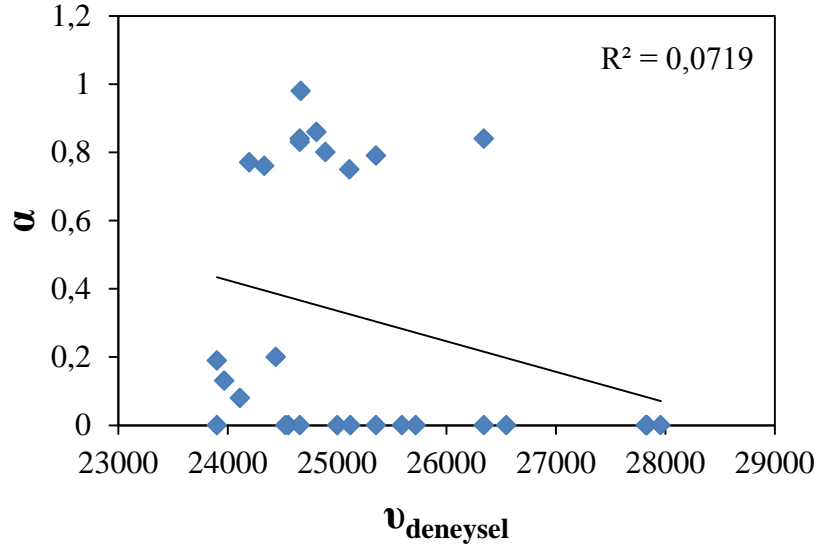
#### 4.1.2.5. S2 Molekülünün Emisyon (Floresans) Spektrumu İçin Kamlet-Taft Modeli

S2 molekülünün floresans spektrumu için Kamlet-Taft parametresi (Denklem 3.7) kullanılarak elde edilen LSER modeli;

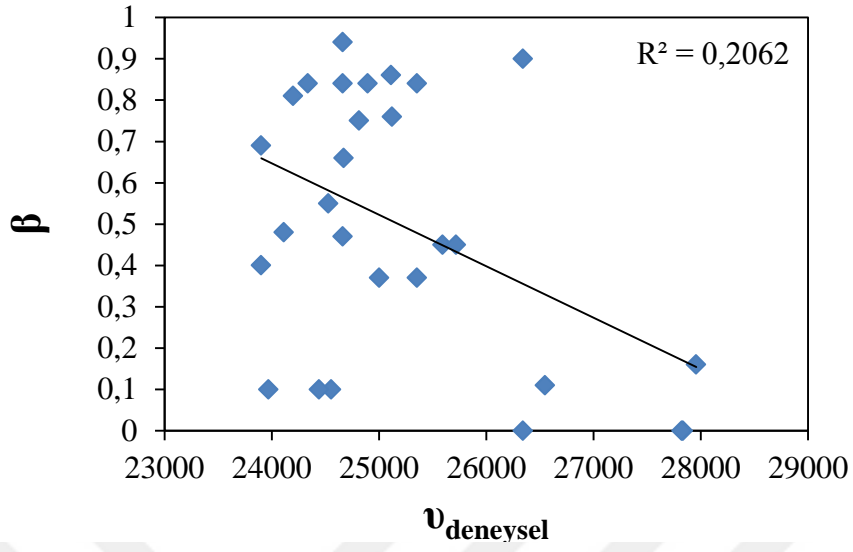
$$\nu_{\text{exp}} = 24231,992 + (13544,625)f(n) + (-1779,715)f(\epsilon) + (-2762,578)\beta + (1228,819)\alpha$$

$$R=0,868; R^2=0,753; F=14,449; P=0,000; N=24$$

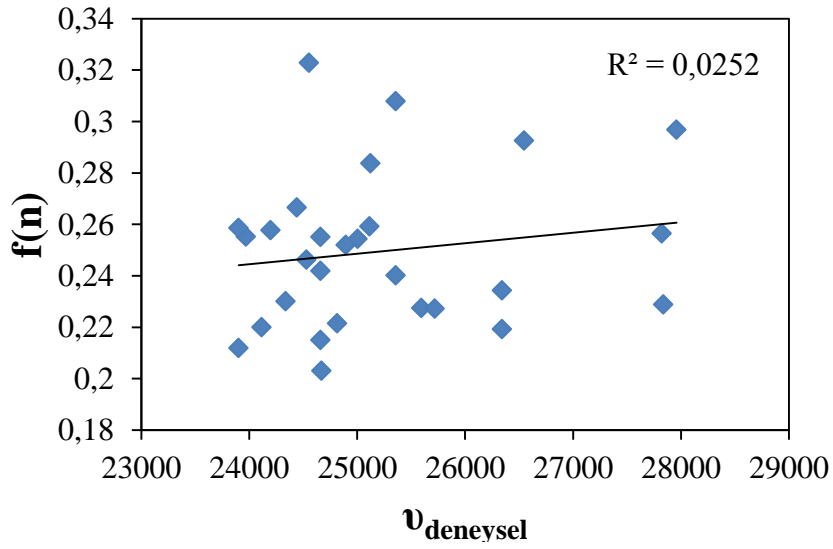
Bu verilere göre, kırınım fonksiyonunun (dispersiyon-indüksiyon etkileşimi) etkisi %70, dielektrik fonksiyonunun (dipolar oryantasyon etkileşimi) etkisi %9, H bağı akseptör kapasitesinin etkisi % 14, H bağı donör kapasitesinin etkisi % 7 olarak hesaplanmıştır. Burada  $C_0$  katsayısı gaz fazındaki emisyon maksimum değerini gösterir.  $|C_1| > |C_2|$  olması incelenen elektronik geçişte, dispersiyon-indüksiyon etkileşimi katkısının dipolar-oryantasyon etkileşimi katkısından fazla olduğunu,  $|C_3| > |C_4|$  olması ortamın H-bağı yapma eğiliminde olduğunu gösterir. Çıkarılan çözücüler: Benzen, Kloroform, DCM, 1-Propanol.



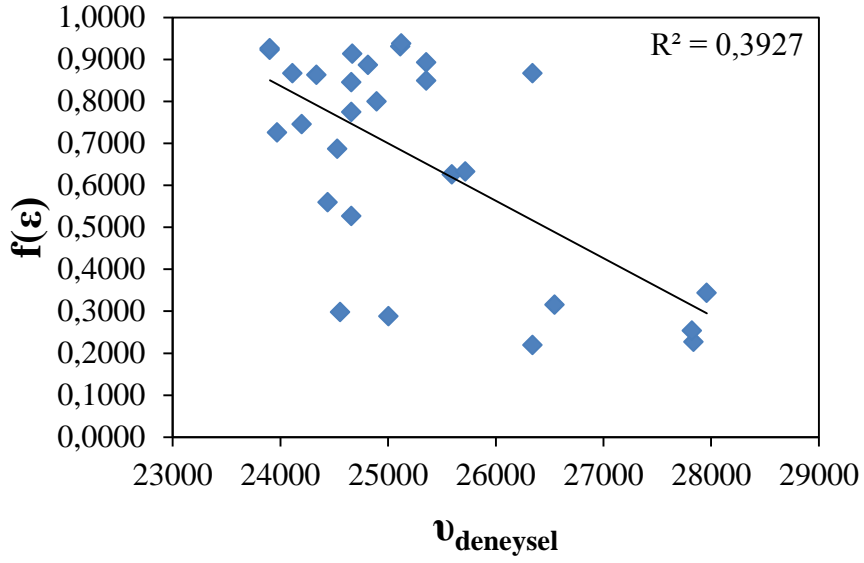
Şekil 4.45. S2'nin PL spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi  $\alpha$ ' ya karşı  $\nu_{\text{deneyssel}}$  grafiği



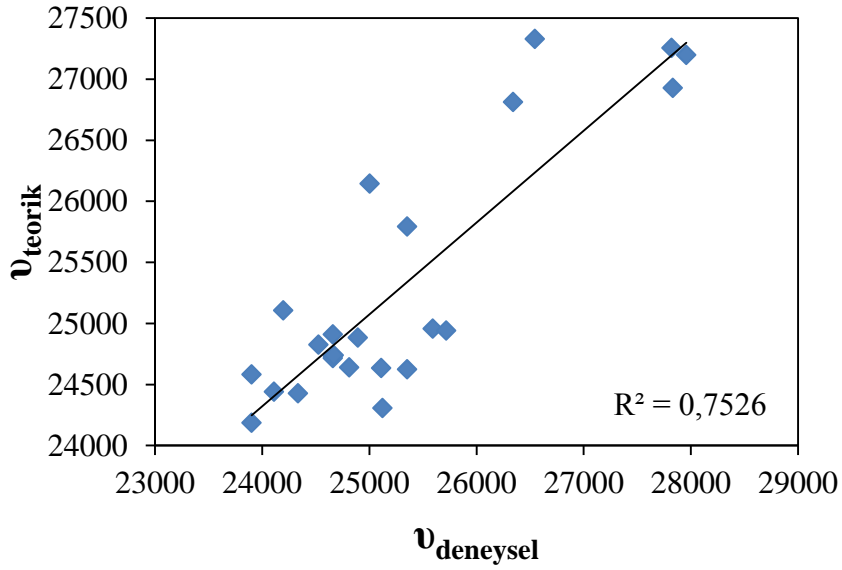
Şekil 4.46. S2'nin PL spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi  $\beta'$  ya karşı  $\nu_{\text{deneyysel}}$  grafiği



Şekil 4.47. S2'nin PL spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi  $f(n)$ ' e karşı  $\nu_{\text{deneyysel}}$  grafiği



Şekil 4.48. S2'nin PL spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi  $f(\epsilon)$ ' e karşı  $\nu_{\text{deneySEL}}$  grafiği



Şekil 4.49. S2'nin PL spektroskopisi için  $\nu_{\text{teorik}}$ ' e karşı  $\nu_{\text{deneySEL}}$  frekans grafiği

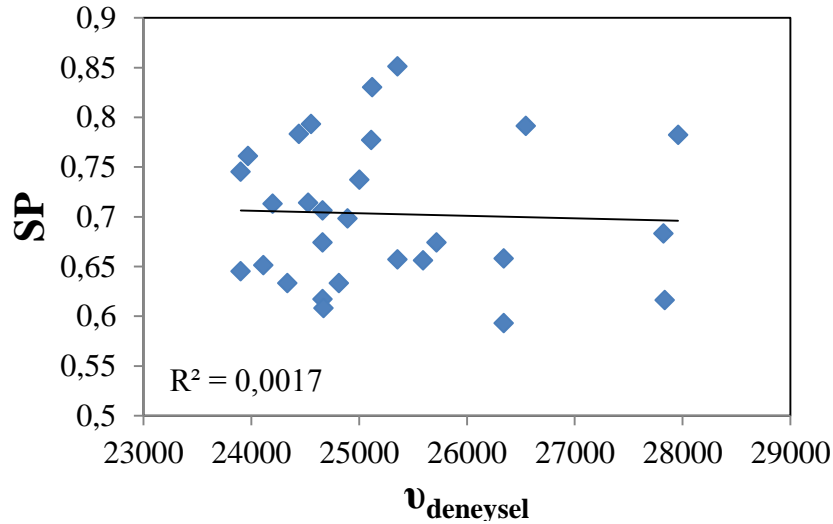
#### 4.1.2.6. S2 Molekülünün Emisyon Spektrumu İçin Catalan Modeli

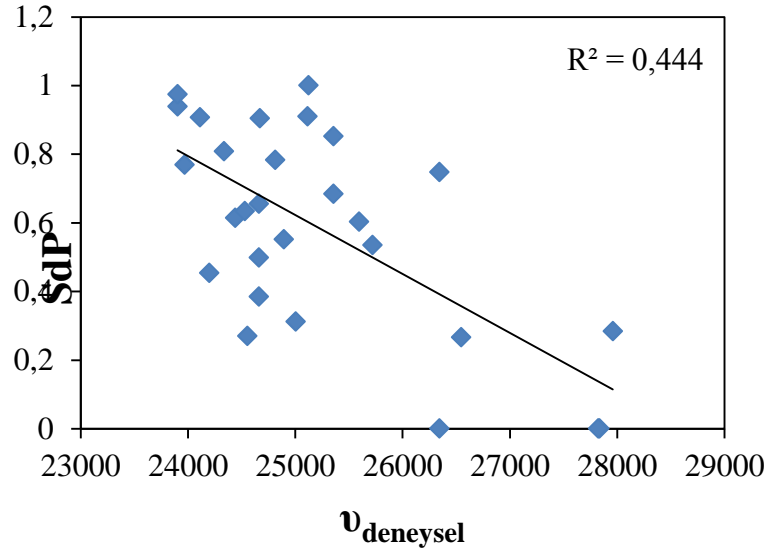
S2 molekülünün emisyon spektrumu için Catalan parametresi (Denklem 3.8) kullanılarak elde edilen LSER modeli;

$$\nu_{\max}=27435,577+(-26,290)SP+(-3045,628)SdP+(1464,242)SA+(-1486,487)SB$$

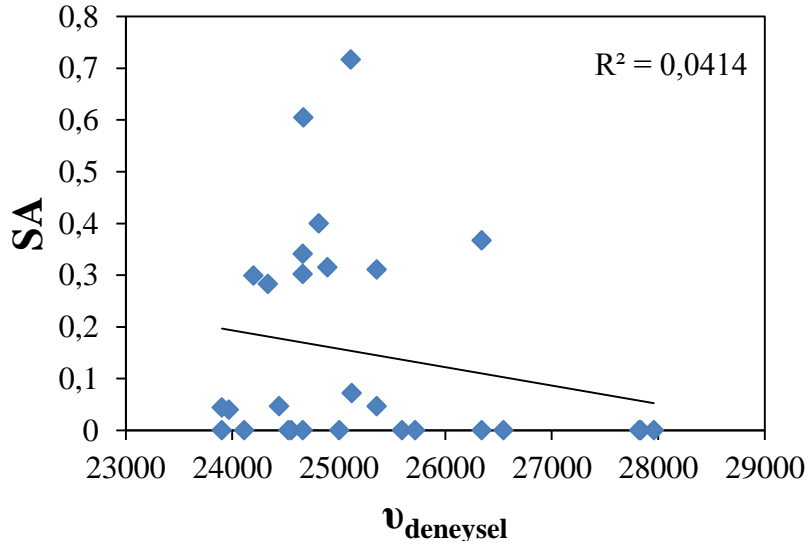
$$R=0,844; R2=0,712; F=11,722; P=0,000; N=24$$

Bu verilere göre çözücü polaritesinin (SP) etkisi % 1, çözücü dipolaritesinin (SdP) etkisi % 50, çözücü asitliğinin (SA) etkisi % 24, çözücü bazikliğinin (SB) etkisi %25 olarak hesaplanır. Gaz fazındaki maksimum emisyon değeri  $|C_5|$  27435,577 olarak bulundu. Burada  $C_6$  katsayısı negatif olduğundan çözücü polaritesindeki artış ile maksimum absorbans bandında batokromik kayma gözleneceği söylenebilir.  $C_7$  negatif olduğundan çözücü di-polaritesindeki artışın, maksimum absorbans bandında batokromik etki yaratması beklenir.  $|C_6| < |C_7|$  olduğundan incelenen  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişinde çözücü di-polaritesinin, çözücü polaritesinden daha baskın olduğu söylenebilir.  $|C_8| < |C_9|$  olması incelenen elektronik geçişte çözücü bazikliğinin daha etkin olduğunu gösterir. Çıkarılan çözücüler: Benzen,1-Propanol, Etilenglikol, DMSO.

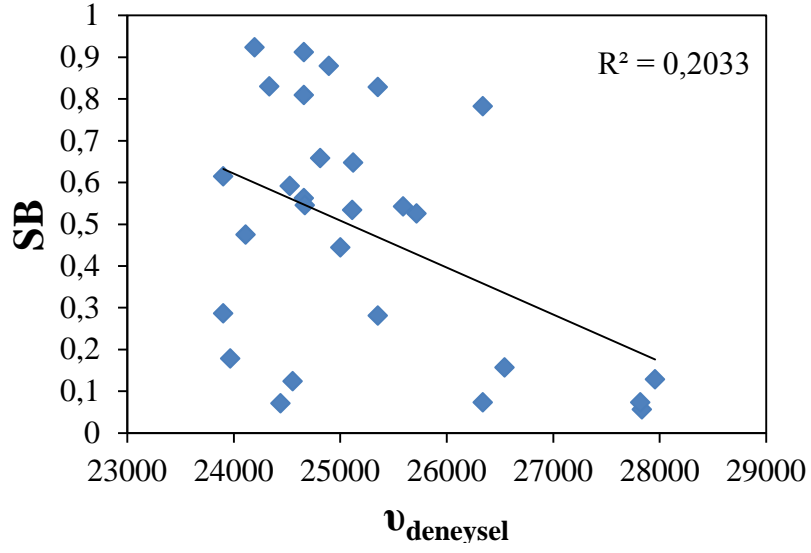




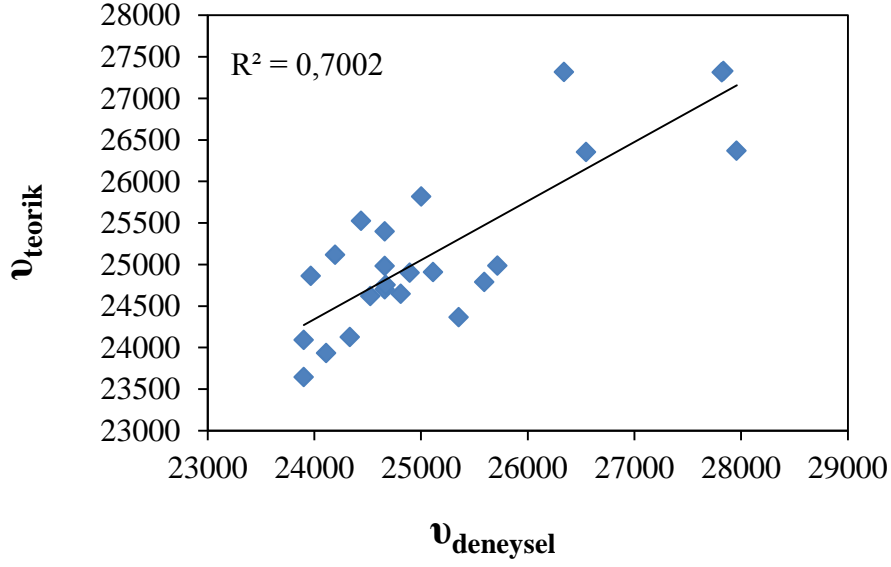
Şekil 4.51. S2'nin PL spektroskopisi için Catalan parametresi  $SdP$ 'ye karşı  $\nu_{deneySEL}$  grafiği



Şekil 4.52. S2'nin PL spektroskopisi için Catalan parametresi  $SA$ 'ya karşı  $\nu_{deneySEL}$  grafiği

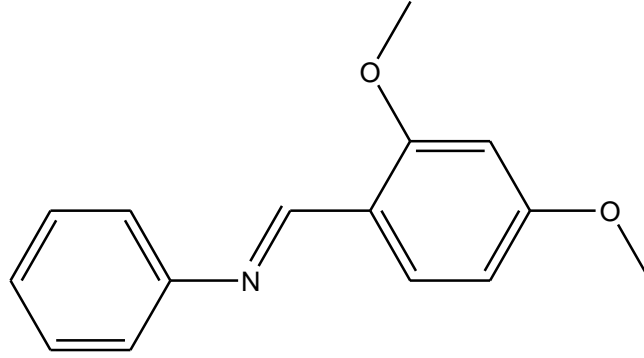


Şekil 4.53. S2'nin PL spektroskopisi için Catalan parametresi  $SB$ 'ye karşı  $\nu_{deneyssel}$  grafiği



Şekil 4.54. S2'nin PL spektroskopisi için  $\nu_{teorik}$ 'e karşı  $\nu_{deneyssel}$  grafiği

#### 4.1.3. (E)-N-(2,4-dimetoksibenziliden)benzenamin (S3) İle İlgili Çalışmalar



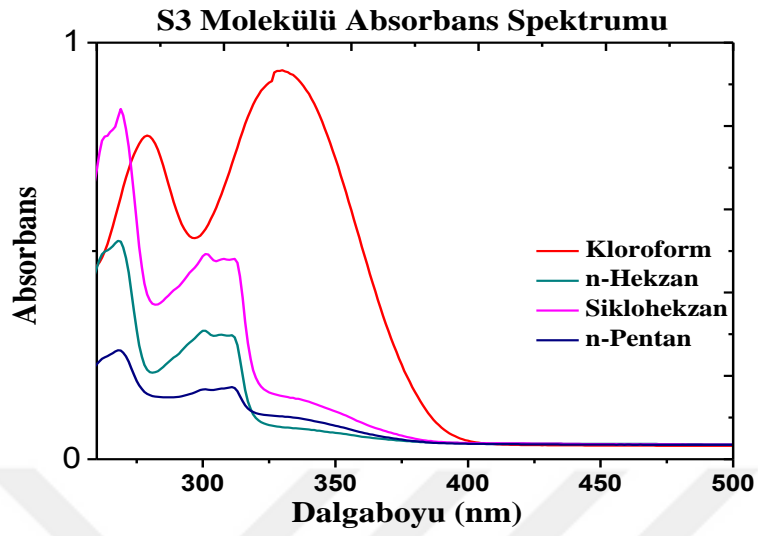
(E)-N-(2,4-dimetoksibenziliden)benzenamin

Şekil 4.55. S3 Molekülü

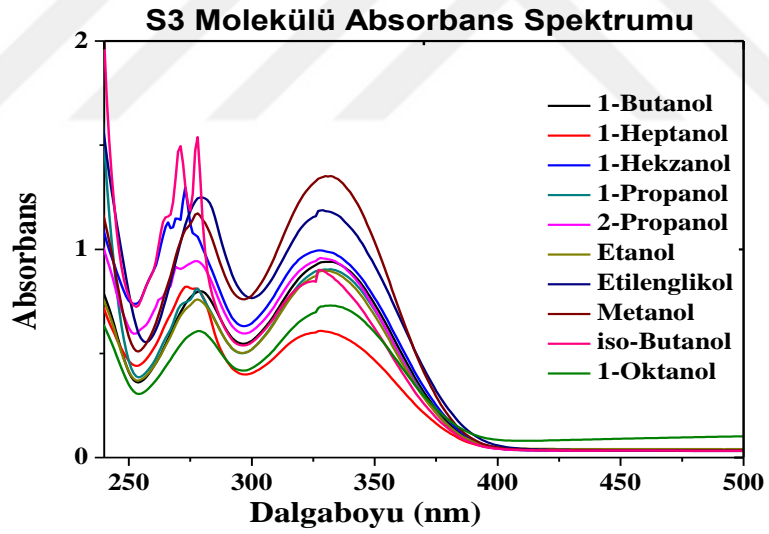
S3 molekülünün çözücü ortamındaki elektronik absorptans geçişlerinin dalga boyları, absorptanslar ve molar eksitasyon değerleri tablo 4.5'te verilmiştir. S3 molekülünün elektronik absorptans geçiş spektrumları Şekil 4.56-58 de gösterilmiştir. Tablo 4.5 te görüldüğü üzere 3 elektronik band gözlenmiştir. Birinci ve ikinci elektronik bandı sırasıyla 231-240 nm (5,36-5,16 eV) ve 267-280 nm (4,64-4,42 eV) aralığındadır. Bu elektronik geçiş benzen halkasındaki konjugasyondan ve benzen halkaları ile N=CH schiff baz grubundaki konjugasyondan kaynaklanan elektronik geçişi temsil edebilir. Bu bandlarda çözücünün değişmesi ile herhangi bir solvatokromik davranış gözlenmemiştir. Üçüncü elektronik geçiş ise 319-340 nm (3,88-3,64 eV) arasında gözlemlenmiştir ve N=CH grubundaki elektronik geçişi temsil edebilir. Çözücü polaritesi attıkça dalga boyu azalmış yani hipsokromik kayma gözlenmiştir.



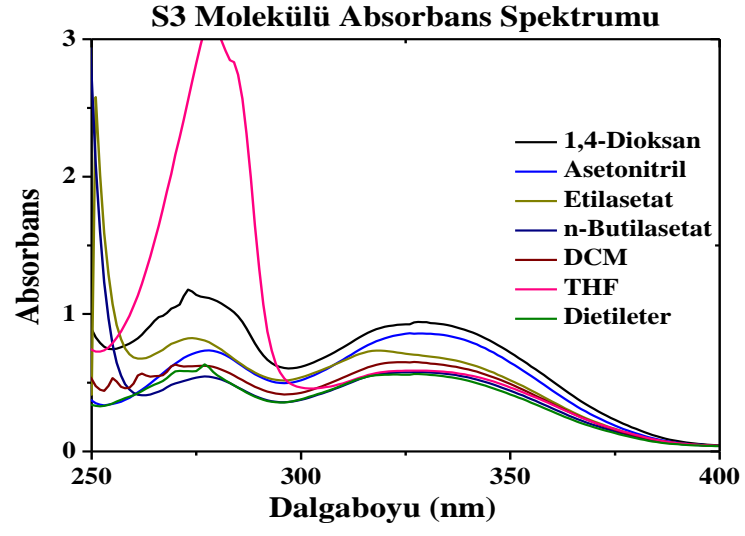
#### 4.1.3.1. S3 Molekülünün Absorbans Verileri ve Dataları



Şekil 4.56. S3 molekülünün polar olmayan çözücülerde absorbans değerleri



Şekil 4.57. S3 molekülünün polar protik çözücülerde absorbans değerleri



**Şekil 4.58.** S3 molekülünün polar aprotik çözücülerde absorbans değerleri

Çizelge 4.5. S3 molekülün absorbans değerleri

Çözücüler	$\lambda_{abs}(nm)$	$\nu(cm^{-1})$	ABS	$\epsilon_1(10^{-5})$	$\lambda_{abs}$	$\nu(cm^{-1})$	AB	$\epsilon$	$\lambda_{abs}(nm)$	$\nu(cm^{-1})$	ABS	$\epsilon$	$\lambda_{abs}(nm)$	$\nu(cm^{-1})$	ABS	$\epsilon_4(10^{-5} M^{-1})$
n-Pentan					267,7	37348,2	0,2	0,18	312,15	32035,8	0,17	0,12	334,90	29859,6	0,10	0,00
n-Hekzan					268,1	37287	0,5	0,37	300,44	33284,5	0,31	0,22	-	-	-	-
Siklohekza 1,4					269,7	37075,4	0,8	0,59	302,27	33083,0	0,50	0,35	340,75	29347,0	0,14	0,00
Benzen					-	-	-	-	333,80	29958,0	1,85	1,32	-	-	-	-
Toluen					-	-	-	-	320,71	31180,8	1,29	0,91	-	-	-	-
o-ksilen					315,9	31650,5	1,1	0,80	343,38	29122,2	0,77	0,54	-	-	-	-
Dietileter					276,5	36162,4	0,6	0,43	326,70	30609,1	0,56	0,40	-	-	-	-
Kloroform					278,9	35850	0,7	0,54	331,46	30169,5	0,95	0,67	-	-	-	-
Etilasetat					274,1	36472,3	0,8	0,62	319,54	31294,9	0,75	0,53	-	-	-	-
n- THF					276,6	36153,2	0,5	0,39	325,97	30677,6	0,55	0,39	-	-	-	-
DCM					278,9	35850	3,0	2,20	331,46	30169,5	0,59	0,42	-	-	-	-
1-Oktanöl					272,9	36638,0	0,6	0,46	327,87	30499,8	0,65	0,46	-	-	-	-
1-Heptanol					277,7	36001,0	0,6	0,44	332,63	30063,4	0,73	0,52	-	-	-	-
1-Hekzanöl					273,6	36540,3	0,8	0,58	328,97	30397,9	0,61	0,43	-	-	-	-
1-Butanol	240,10	41649,3	0,77	54960,	268,7	37206,5	1,1	0,83	327,95	30492,4	0,99	0,70	-	-	-	-
iso-Butanol					279,6	35765,3	0,8	0,58	331,90	30129,5	0,95	0,67	-	-	-	-
2-propanöl					270,7	36934,4	1,4	1,05	327,95	30492,4	0,88	0,62	-	-	-	-
Aseton					277,0	36098,4	0,9	0,67	330,19	30285,5	0,95	0,67	-	-	-	-
1-propanöl					-	-	-	-	344,48	29029,2	1,47	1,04	-	-	-	-
Etanol					277,7	36001,0	0,7	0,55	331,46	30169,5	0,89	0,63	-	-	-	-
Benzonitril					278,9	35850	0,7	0,53	327,87	30499,8	0,89	0,63	-	-	-	-
Metanol					-	-	-	-	340,97	29328,0	0,60	0,42	-	-	-	-
DMF					277,6	36020,4	1,1	0,83	330,95	30216,0	1,36	0,97	-	-	-	-
Asetonitril	231,25	43243,2	0,78	55618,	-	-	-	-	331,46	30169,5	0,71	0,50	-	-	-	-
Etileneglik					277,6	36020,4	0,7	0,52	328,97	30397,9	0,86	0,61	-	-	-	-
DMSO					280,2	35678,6	0,6	0,44	329,31	30366,5	0,58	0,41	-	-	-	-
					274,1	36472,3	1,3	0,98	319,54	31294,9	0,92	0,65	-	-	-	-

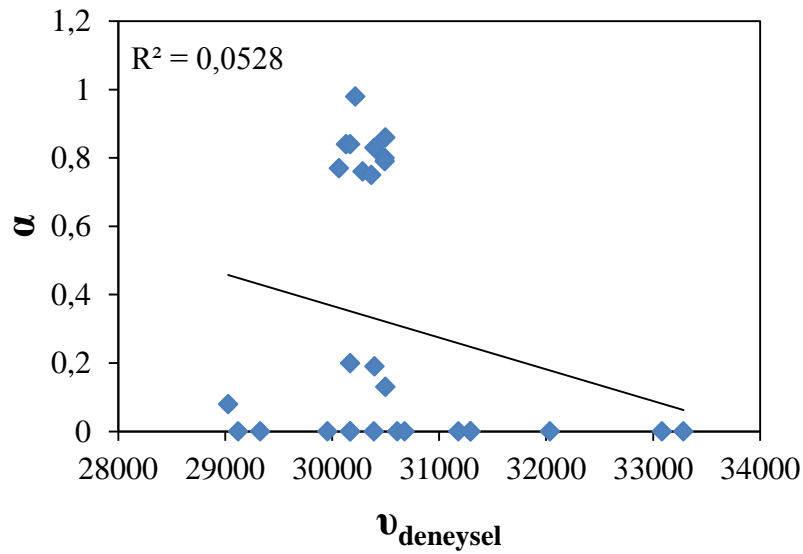
#### 4.1.3.2. S3 Molekülünün Absorbans Spektrumu İçin Kamlet-Taft Modeli

S3 molekülünün absorbans spektrumu için Kamlet-Taft parametresi (Denklem 3.7) kullanılarak elde edilen LSER modeli;

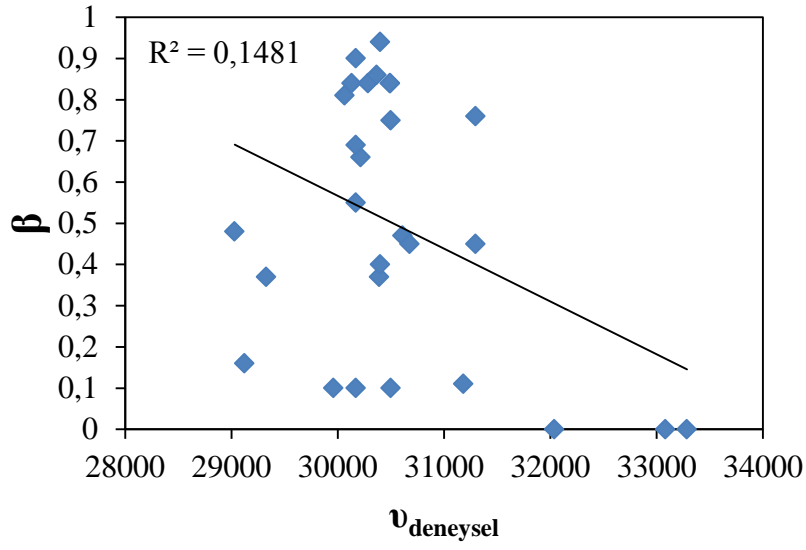
$$\nu_{\text{exp}} = 34306,037 + (-4188,849)f(n) + (-4182,964)f(\epsilon) + (69,373)\beta + (572,400)\alpha$$

$$R = 0,863; R^2 = 0,744; F = 13,097; P = 0,000; N = 23$$

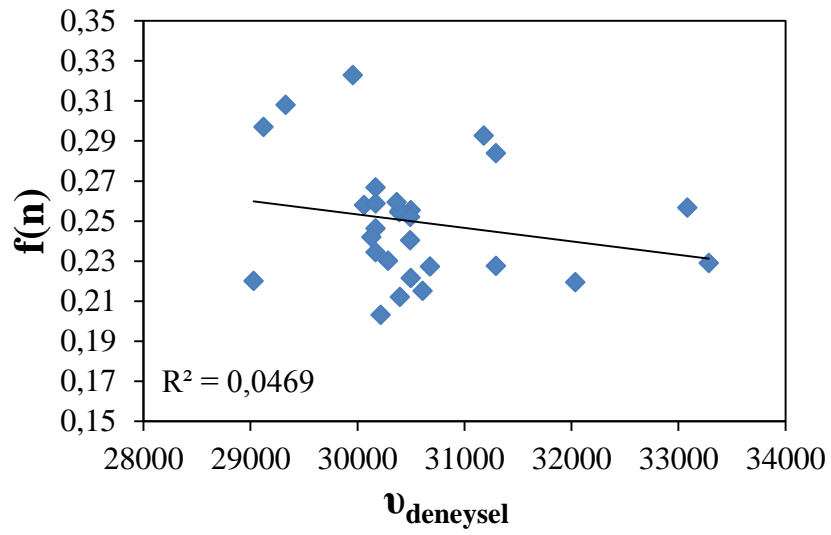
Bu verilere göre, kırınım fonksiyonunun (dispersiyon-indüksiyon etkileşimi) etkisi %46, dielektrik fonksiyonunun (dipolar oryantasyon etkileşimi) etkisi %46, H bağı akseptör kapasitesinin etkisi % 1, H bağı donör kapasitesinin etkisi % 7 olarak hesaplanmıştır. Burada  $C_0$  katsayısı gaz fazındaki soğurma maksimum değerini gösterir.  $C_1$  in negatif olması kırınım fonksiyonunun artmasıyla maksimum absorbans bandında batokromik kaymanın gözleneceğini gösterir.  $|C_1| > |C_2|$  olması; incelenen elektronik geçişte, dispersiyon-indüksiyon etkileşimi katkısının dipolar-oryantasyon etkileşimi katkısından fazla olduğunu,  $|C_3| < |C_4|$  olması ortamın H-bağı yapmama eğiliminde olduğunu gösterir. Çıkarılan çözücüler; 1,4-Dioksan, Benzen, o-Ksilen, Asetonitril, DMSO.



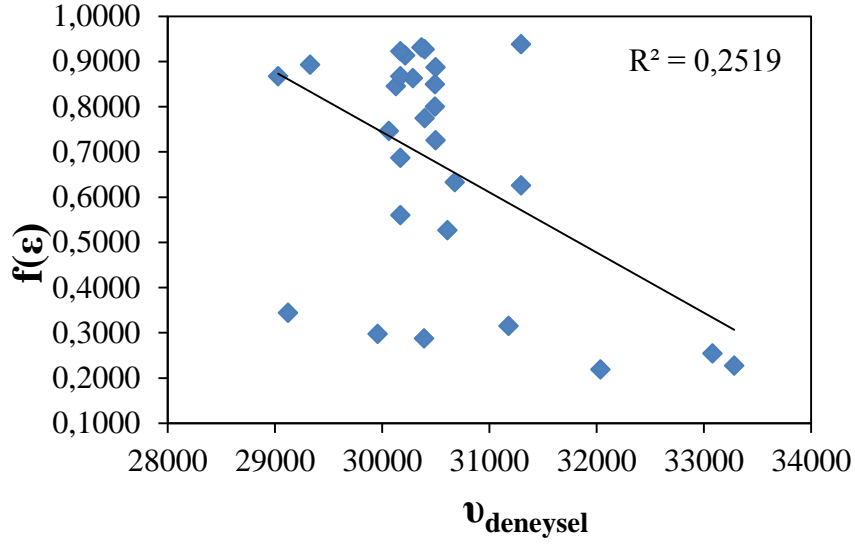
Şekil 4.59. S3'nin UV spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi  $\alpha$  ya karşı  $\nu_{\text{deneyisel}}$  grafiği



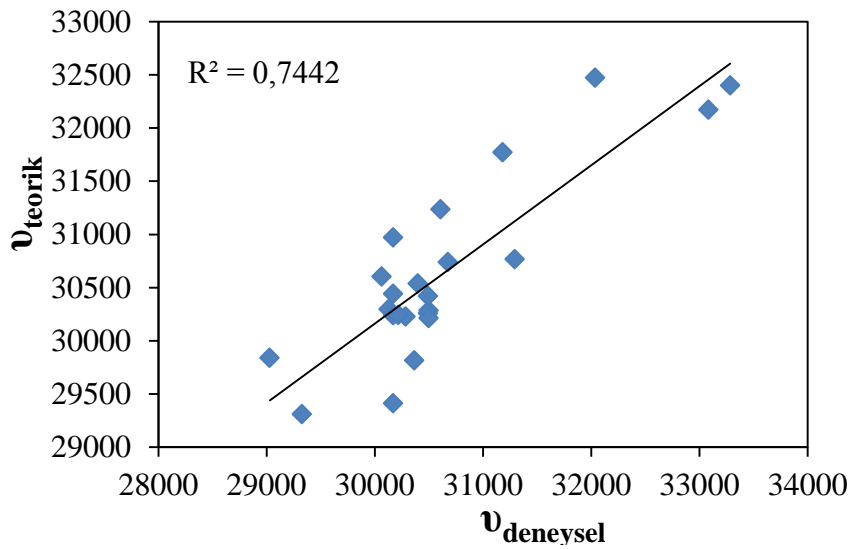
Şekil 4.60. S3'nin UV spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi  $\beta$ 'ya karşı  $\nu_{\text{deneyysel}}$  grafiği



Şekil 4.61. S3'nin UV spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi  $f(n)$ 'e karşı  $\nu_{\text{deneyysel}}$  grafiği



Şekil 4.62. S3'nin UV spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi  $f(\epsilon)$ 'ye karşı  $\nu_{\text{deneySEL}}$  grafiği



Şekil 4.63. S3'nin UV spektroskopisi için  $\nu_{\text{teorik}}$ 'e karşı  $\nu_{\text{deneySEL}}$  grafiği

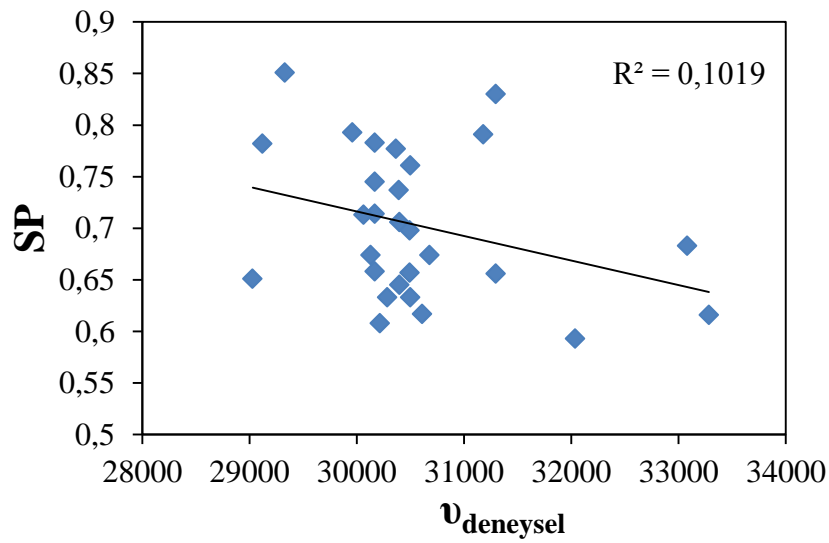
#### 4.1.3.3. S3 Molekülünün Absorbans Spektrumu İçin Catalan Modeli

S3 molekülünün absorbans spektrumu için Catalan parametresi (Denklem 3.8) kullanılarak elde edilen LSER modeli;

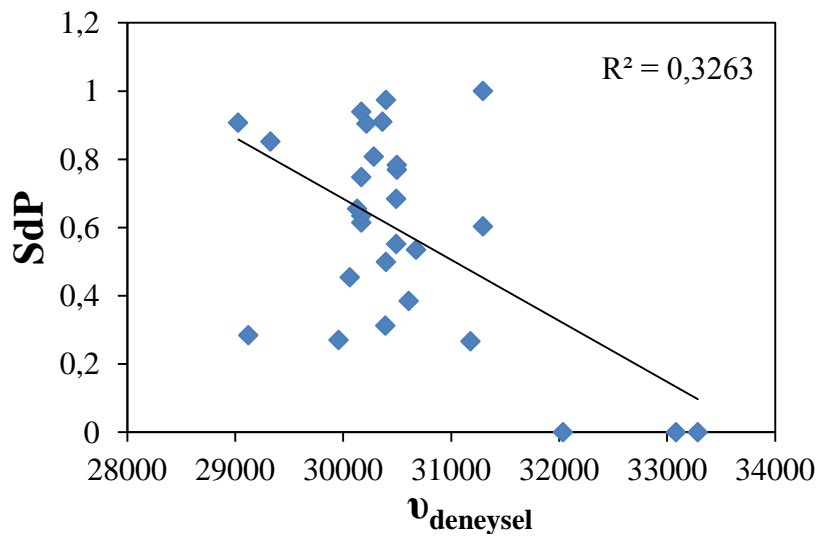
$$\nu_{\text{max}} = 34964,565 + (-3685,910)SP + (-2207,073)SdP + (927,254)SA + (-1282,079)SB$$

$$R = 0,875; R^2 = 0,766; F = 16,400; P = 0,000; N = 25$$

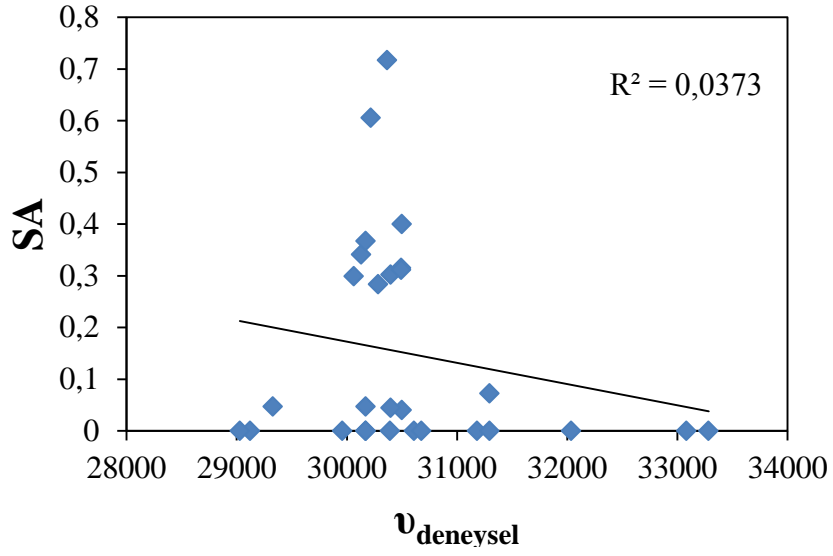
Bu verilere göre çözücü polaritesinin (SP) etkisi % 46, çözücü dipolaritesinin (SdP) etkisi % 28, çözücü asitliğinin (SA) etkisi % 11, çözücü bazikliğinin (SB) etkisi % 15 olarak hesaplandı. Gaz fazındaki maksimum soğurma değeri  $|C_5|$ , 34964,565 olarak bulundu. Burada  $C_6$  katsayısı negatif olduğundan çözücü polaritesindeki artış ile maksimum absorbands bandında batokromik kayma gözleneceği söylenebilir.  $C_7$  negatif olduğundan çözücü dipolaritesindeki artışın, maksimum absorbands bandında batokromik etki yaratması beklenir. Ancak  $|C_6| > |C_7|$  olduğundan incelenen elektronik geçişte çözücü polaritesinin, çözücü dipolaritesinden daha baskın olduğu söylenebilir.  $|C_8| < |C_9|$  olduğundan incelenen elektronik geçişte bazikliğın daha etkin olduğu söylenebilir. Çıkarılan çözücüler; Benzen, Toluen, DMSO.



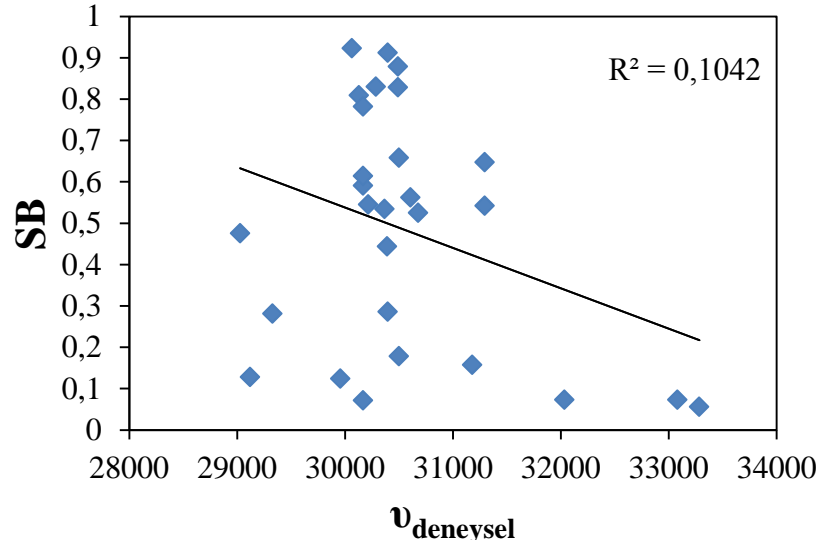
Şekil 4.64. S3'nin UV spektroskopisi için Catalan parametresi SP'ye karşı  $\nu_{\text{deneyssel}}$  grafiği



Şekil 4.65. S3'nin UV spektroskopisi için Catalan parametresi SdP'ye karşı  $\nu_{\text{deneyssel}}$  grafiği

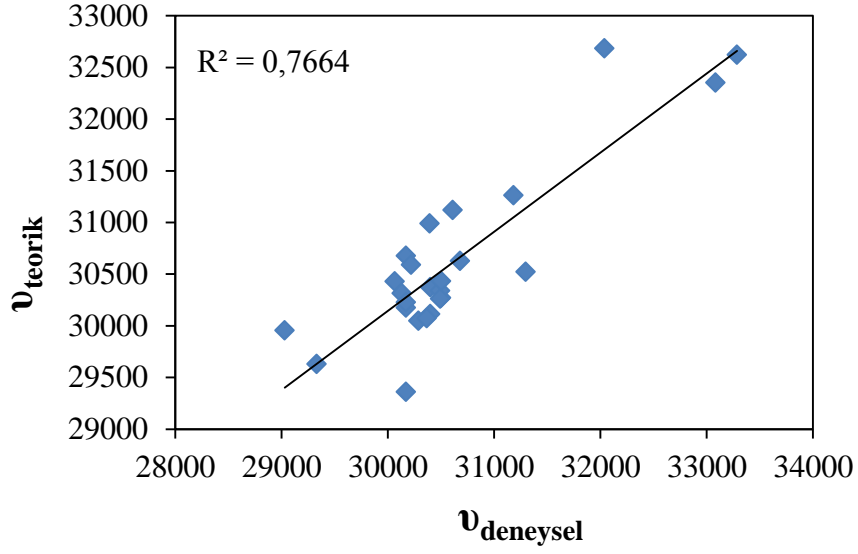


Şekil 4.66. S3'nin UV spektroskopisi için Catalan parametresi SA'ye karşı  $\nu_{\text{deneysel}}$  grafiği



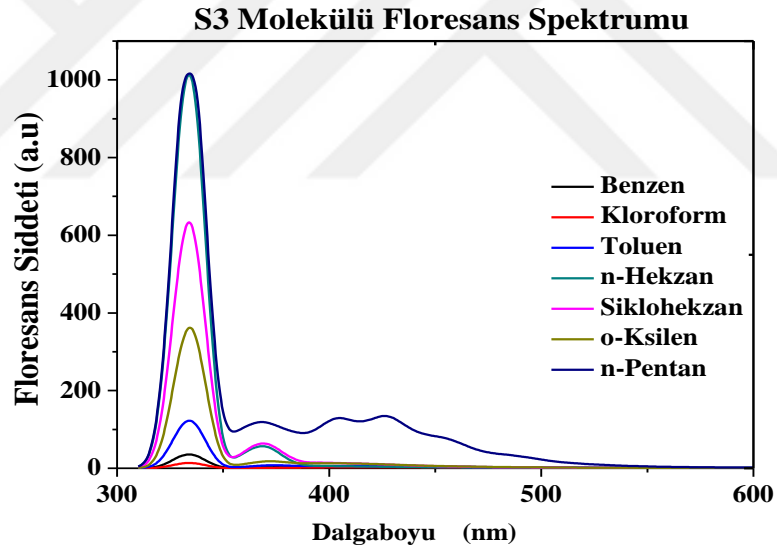
Şekil 4.67. S3'nin UV spektroskopisi için Catalan parametresi SB'ye karşı  $\nu_{\text{deneysel}}$  grafiği



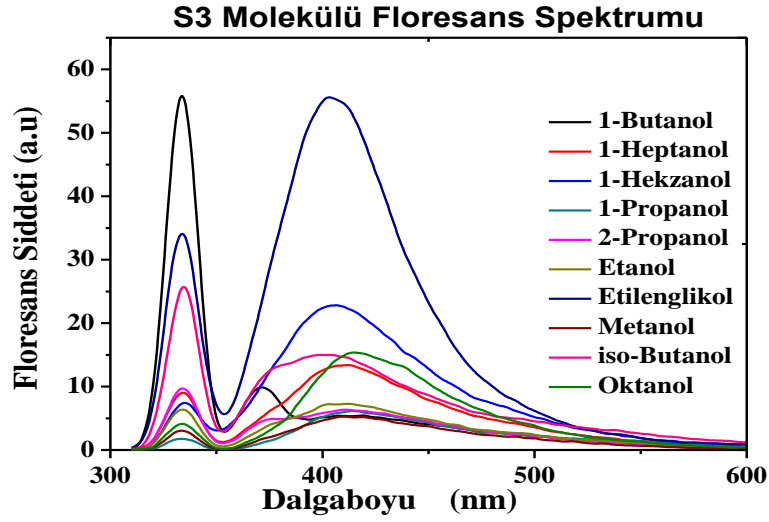


Şekil 4.68. S3'nin UV spektroskopisi için  $\nu_{\text{teorik}}$ 'e karşı  $\nu_{\text{deneysel}}$  grafiği

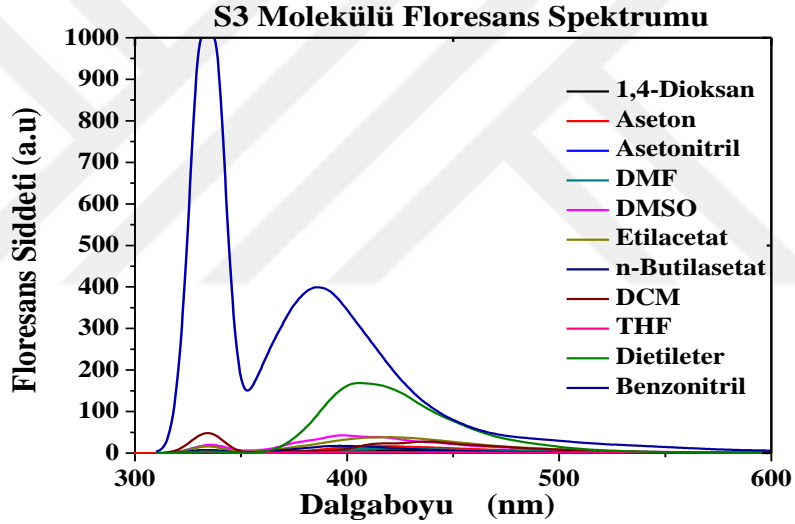
#### 4.1.3.4. S3 Molekülünün Floresans Verileri ve Dataları



Şekil 4.69. S3 molekülünün polar olmayan çözücülerde floresans değerleri (Ekst: 330 nm)



Şekil 4.70. S3 molekülünün polar protik çözücülerde floresans değerleri (Ekst: 330 nm)



Şekil 4.71. S3 molekülünün polar aprotik çözücülerde floresans değerleri (Ekst: 330 nm)

Şekil 4.69-71 de gösterildiği gibi S3 molekülünün farklı polariteli çözücülerde emisyon spektrumları ölçülmüştür. Bu çözümler polaritelerde, kırılma indislerinde, dielektrik sabitlerde ve hidrojen bağlarının gücünde değişiklik gösterir. Şekil 4.69-71 ve Çizelge 4.6 da görülebileceği gibi 1 band gözlenmiştir. 1.band benzen halkası ile  $-N=CH-$  grubu arasındaki konjugasyondan kaynaklanan floresans geçişini temsil edebilir. S3 molekülünün çözücü polaritesi arttıkça dalga boyu düzensiz olarak azalmıştır yani hipsokromik kayma gözlenmiştir.

**Çizelge 4.6.** S3 molekülünün floresans değerleri tablosu

Çözücüler	$\lambda_{PL1}$ (nm)	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	PL 1
n-Pentan	422,04	23694,44	127,80
n-Hekzan	369,52	27062,13	56,36
Sikloheksan	369,52	27062,13	62,88
1,4 Dioksan	403,02	24812,66	8,23
Benzen	434,03	23039,88	5,82
Toluen	374,35	26712,97	6,81
o-Ksilen	374,35	26712,97	19,00
Dietileter	405,36	24669,43	167,12
Kloroform	417,21	23968,74	2,79
Etilasetat	419,70	23826,54	38,42
n-Butilasetat	395,85	25262,09	17,29
THF	414,87	24103,94	2,32
DCM	419,70	23826,54	23,44
1-Oktanöl	414,87	24103,94	15,28
1-Heptanol	411,80	24283,63	13,46
1-Hekzanöl	405,36	24669,43	22,76
1-Butanol	372,30	26860,06	9,78
iso-Butanol	399,95	25003,13	15,07
2-propanol	410,19	24378,95	6,34
Aseton	414,26	24139,43	16,56
1-propanol	414,87	24103,94	6,16
Etanol	410,19	24378,95	7,23
Benzonitril	386,20	25893,32	397,39
Metanol	412,53	24240,66	5,26
DMF	419,70	23826,54	10,94
Asetonitril	411,80	24283,63	1,91
Etileneglikol	403,02	24812,66	55,45
DMSO	398,19	25113,64	42,49

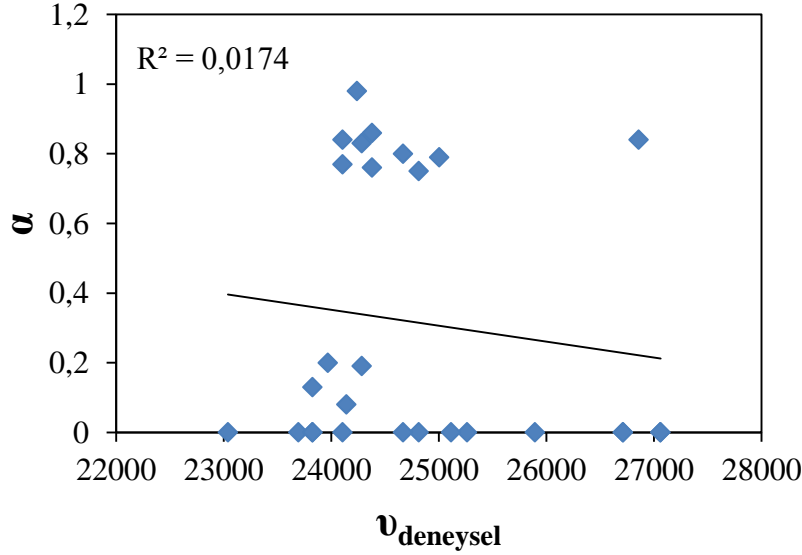
#### 4.1.3.5. S3 Molekülünün Emisyon (Floresans) Spekturumu İçin Kamlet-Taft Modeli

S3 molekülünün Floresans spektrumu için Kamlet-Taft parametresi (Denklem 3.7) kullanılarak elde edilen LSER modeli;

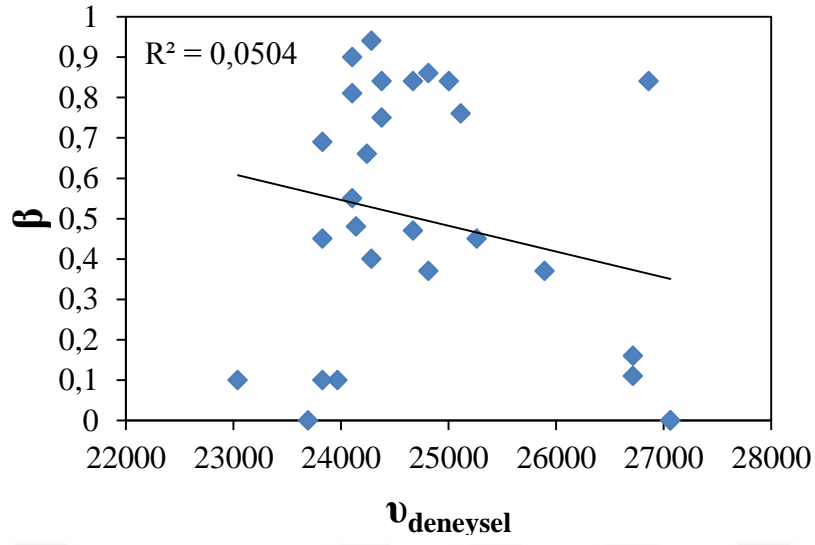
$$\nu_{\text{exp}} = 23112,120 + (15699,683)f(n) + (-1158,130)f(\epsilon) + (2843,23)\beta + (1088,814)\alpha$$

$$R = 0,915; R^2 = 0,837; F = 21,799; P = 0,000; N = 22$$

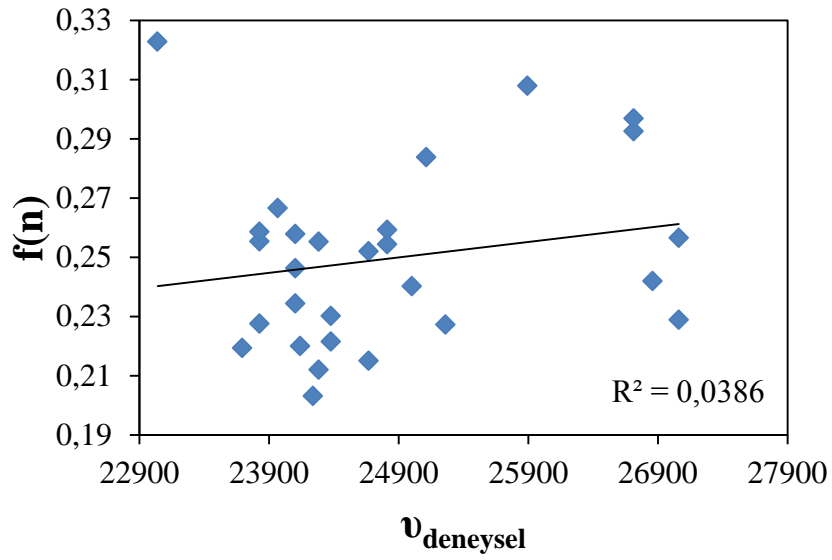
Bu verilere göre, kırınım fonksiyonunun (dispersiyon-indüksiyon etkileşimi) etkisi % 75, dielektrik fonksiyonunun (dipolar oryantasyon etkileşimi) etkisi % 6, H bağı akseptör kapasitesinin etkisi % 14, H bağı donör kapasitesinin etkisi % 5 olarak hesaplanmıştır. Burada  $C_0$  katsayısı gaz fazındaki emisyon maksimum değerini gösterir.  $|C_1| > |C_2|$  olması; incelenen  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişinde, dispersiyon-indüksiyon etkileşimi katkısının dipolar-oryantasyon etkileşimi katkısından fazla olduğunu ve  $|C_3| > |C_4|$  olması ortamın H-bağı yapma eğiliminde olduğunu gösterir. Çıkarılan çözücüler: n-Pentan1,4-Dioksan, Benzen, Kloroform, DCM, 1-Butanol.



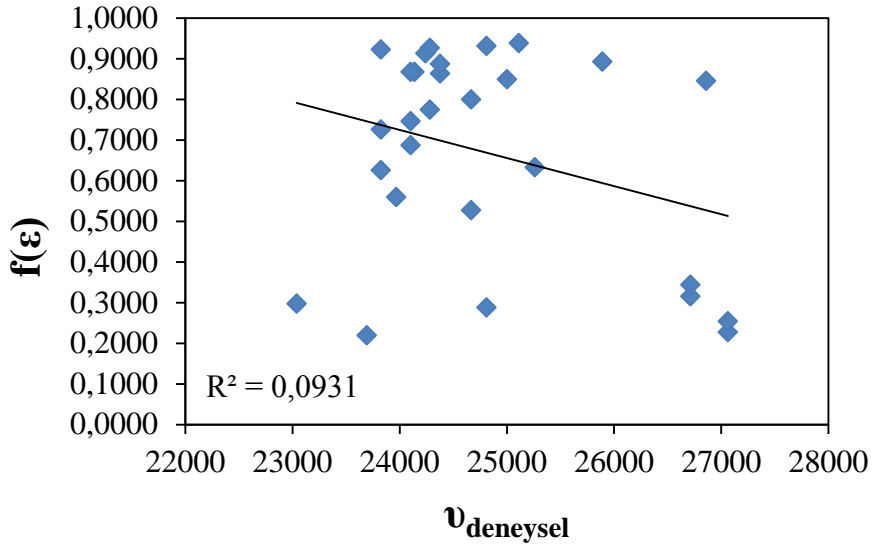
Şekil 4.72. S3'nin PL spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi  $\alpha$ 'ya karşı  $\nu_{\text{deneysel}}$  grafiği



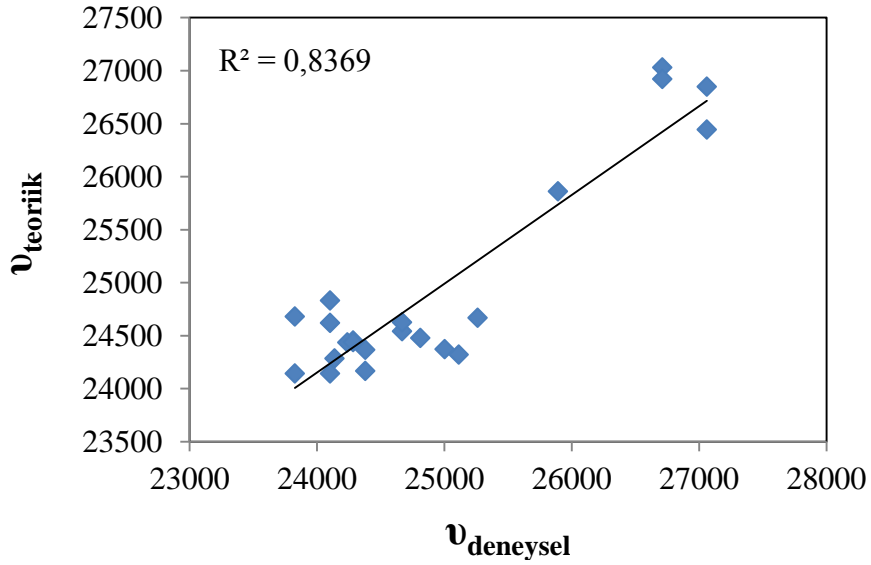
Şekil 4.73. S3'nin PL spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi  $\beta$ 'ya karşı  $\nu_{\text{deneyysel}}$  grafiği



Şekil 4.74 S3'nin PL spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi  $f(n)$ 'e karşı  $\nu_{\text{deneyysel}}$  grafiği



Şekil 4.75. S3'nin PL spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi  $f(\epsilon)$ 'ya karşı  $\nu_{\text{deneysel}}$  grafiği



Şekil 4.76. S3'nin PL spektroskopisi için  $\nu_{\text{teorik}}$ 'e karşı  $\nu_{\text{deneysel}}$  grafiği

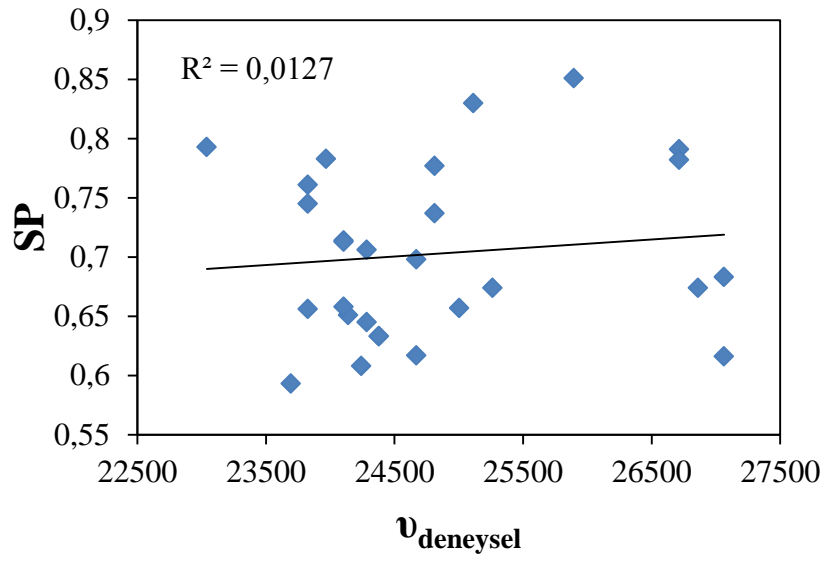
#### 4.1.3.6. S3 Molekülünün Emisyon Spektrumu İçin Catalan Modeli

S3 molekülünün emisyon spektrumu için Catalan parametresi (Denklem 3.8) kullanılarak elde edilen LSER modeli;

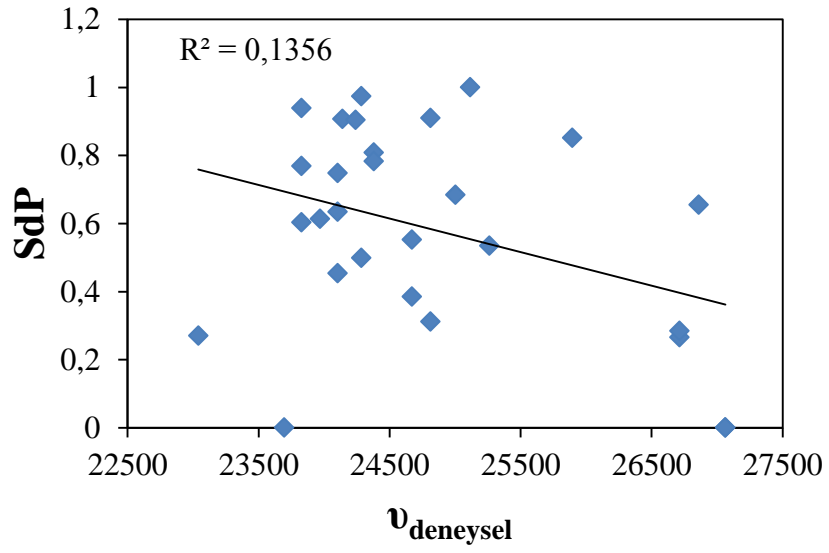
$$\nu_{\text{max}} = 27817,553 + (-1202,954)SP + (-2768,377)SdP + (1382,502)SA + (-1551,834)SB$$

$$R = 0,858; R^2 = 0,736; F = 12,529; P = 0,000; N = 23$$

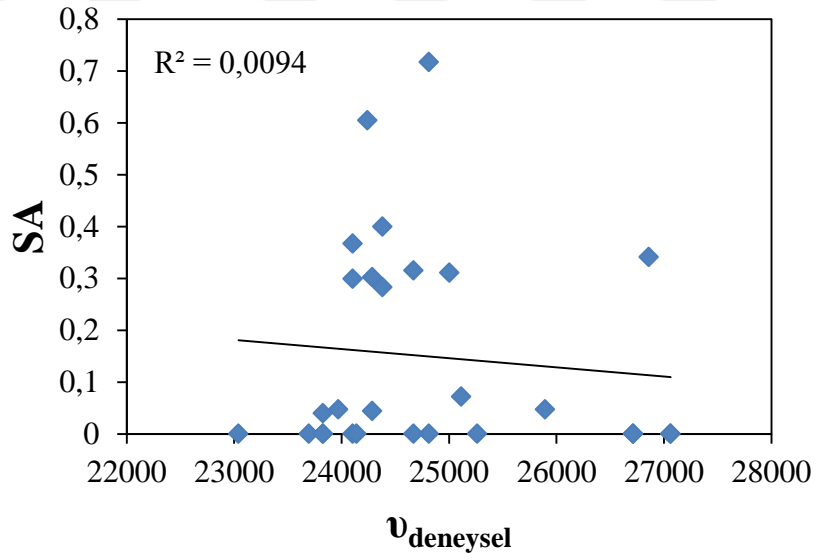
Bu verilere göre çözücü polaritesinin (SP) etkisi %17, çözücü dipolaritesinin (SdP) etkisi %40, çözücü asitliğinin (SA) etkisi %20, çözücü bazikliğinin (SB) etkisi %23 olarak hesaplanmıştır.. Gaz fazındaki maksimum emisyon değeri  $|C_5|$ , 27817,533 olarak bulundu. Burada  $C_6$  katsayısı negatif olduğundan çözücü polaritesindeki artış ile maksimum absorbands bandında batokromik kayma gözleneceği söylenebilir.  $C_7$  negatif olduğundan çözücü dipolaritesindeki artışın, maksimum absorbands bandında batokromik etki yaratması beklenir.  $|C_6| < |C_7|$  olduğundan incelenen  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişinde çözücü dipolaritesinin, çözücü polaritesinden daha baskın olduğu söylenebilir.  $|C_8| < |C_9|$  olması incelenen elektronik geçişte bazikliğın daha fazla olduğunu gösterir. Çıkarılan çözücüler: n-Pentan, Benzen, 1-Butanol, Benzonitril, DMSO.



Şekil 4.77. S3'nin PL spektroskopisi için Catalan parametresi SP'ye karşı  $\nu_{\text{deneysel}}$  grafiği

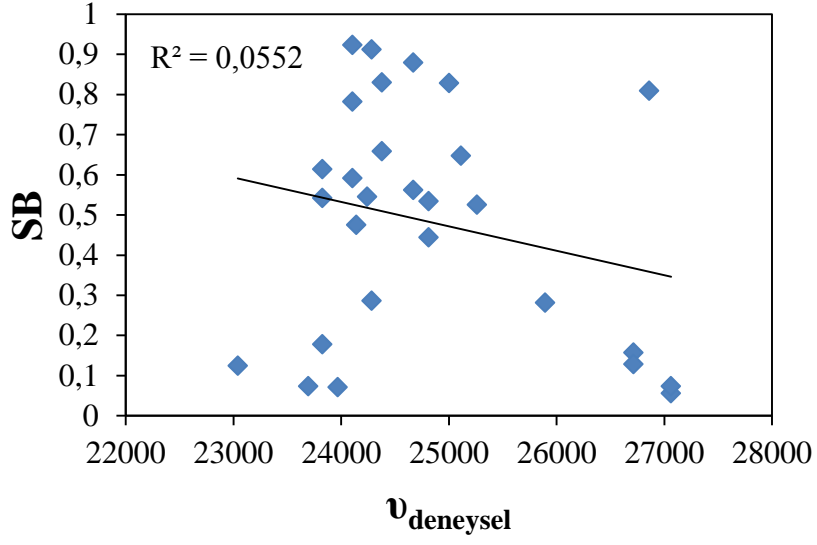


Şekil 4.78. S3'nin PL spektroskopisi için Catalan parametresi  $SdP$ 'ye karşı  $\nu_{deneysel}$  grafiği

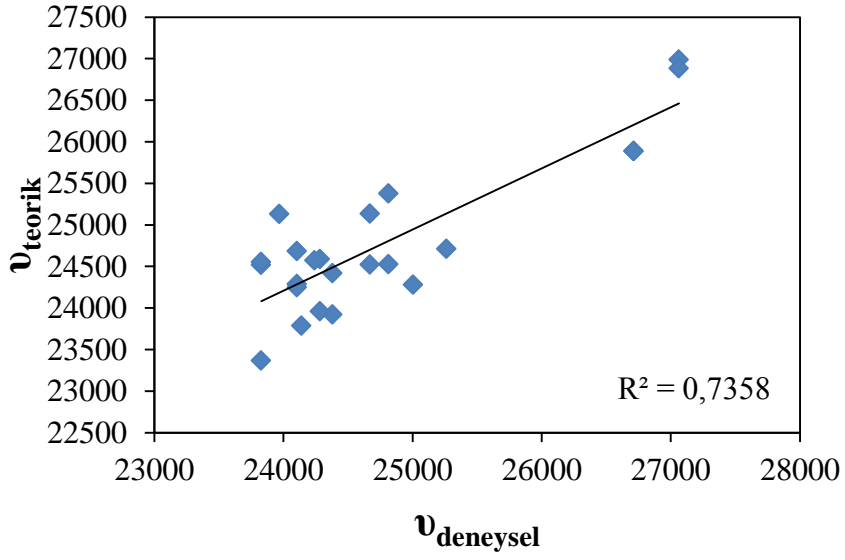


Şekil 4.79. S3'nin PL spektroskopisi için Catalan parametresi  $SA$ 'ya karşı  $\nu_{deneysel}$  grafiği



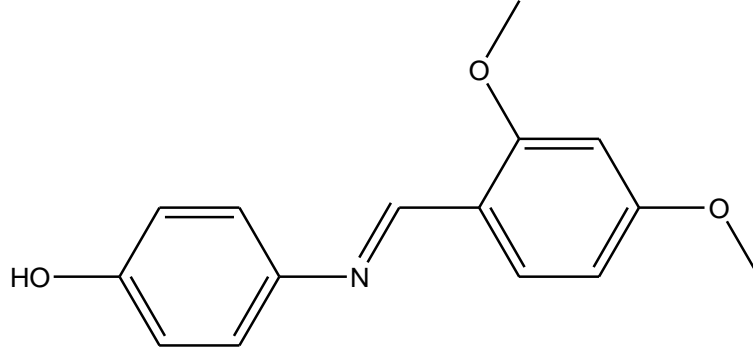


Şekil 4.80. S3'nin PL spektroskopisi için Catalan parametresi  $SB$ 'ye karşı  $\nu_{deneyysel}$  grafiği



Şekil 4.81. S3'nin PL spektroskopisi için  $\nu_{teorik}$ 'e karşı  $\nu_{deneyysel}$  grafiği

#### 4.1.4. (E)-4-(2,4-dimetoksibenzilidenamino)fenol (S4) İle İlgili Çalışmalar

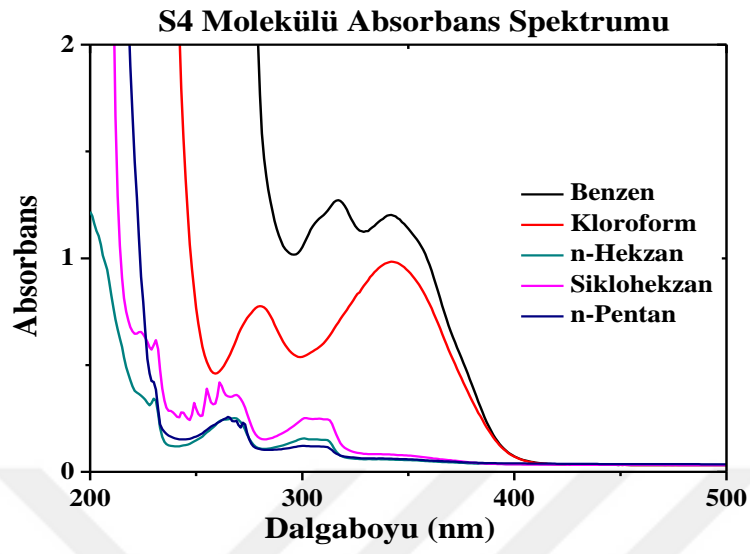


(E)-4-(2,4-dimetoksibenzilidenamino)fenol

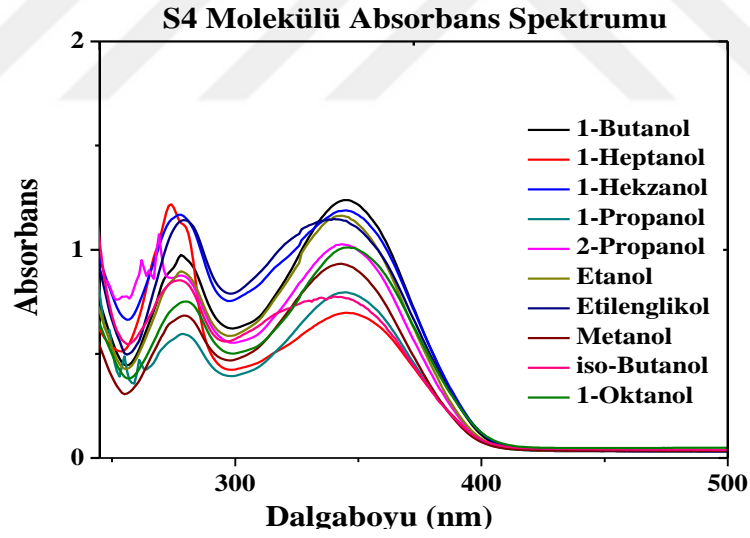
**Şekil 4.82.** S4 molekülü (24DBAP)

S4 molekülünün farklı polariteye sahip olan çözeltilerinin Apsorbsiyon spektrum grafikleri Şekil 4.83-85 te gösterilmiştir. Bu elektronik geçiş ile ilgili veriler tablo 4.7 de verilmiştir. Bu tabloda dört elektronik band gözlenmiştir. Birinci elektronik band 223-232 nm (5,5-5,3 eV) aralığındadır ve polar protik çözücülerde gözlenmiştir. İkinci elektronik band ise 264-280 nm (4,7-4,4 eV) arasındadır ve benzen halkasındaki konjugasyondan kaynaklanan elektronik geçişi temsil edebilir. Üçüncü elektronik band 305-315 nm (4,1-3,9 eV) civarındadır ve benzen ile N=CH arasındaki konjugasyondan kaynaklanan elektronik geçişi temsil edebilir. Dördüncü elektronik band ise 337-350 nm (3,6-3,5 eV) aralığındadır ve N=CH grubundaki elektronik geçişi temsil edebilir.

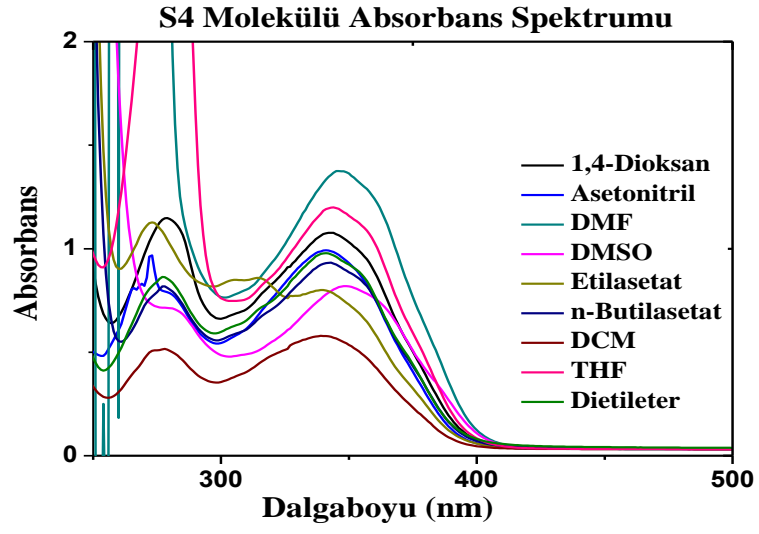
#### 4.1.4.1. S4 Molekülünün Absorbans Verileri ve Dataları



Şekil 4.83. S4 molekülünün polar olmayan çözücülerde absorbans değerleri



Şekil 4.84. S4 molekülünün polar protik çözücülerde absorbans değerleri



Şekil 4.85. S4 molekülünün polar aprotik çözücülerde absorbans değerleri

**Çizelge 4.7.** S4 molekülünün absorbans değerleri tablosu

Çözücüler	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	AB	$\epsilon_1(10^{-5})$	$\lambda_{\text{abs}}$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	Abs	$\epsilon_2(10^{-5})$	$\lambda_{\text{abs}}$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	ABS	$\epsilon_3(10^{-5})$	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	ABS	$\epsilon_4(10^{-5})$	M
	1		S 1	$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	(nm)2	2	$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	(nm)3	3	$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	4	4	4	$\text{cm}^{-1}$	4	$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$
n-Pentan	-	-	-	-	264,9	37738,7	0,2	0,506	305,61	32721,4	0,12	0,240	-	-	-	-	-
-n-Hekzan	-	--	-	-	266,7	37489,6	0,2	0,501	303,98	32896,9	0,16	0,319	-	-	-	-	-
Sikloheksan	-	-	-	-	266,7	37489,6	0,3	0,723	307,37	32534,0	0,25	0,496	-	-	-	-	-
1,4 Dioksan	-	-	-	-	278,5	35902,7	1,1	2,248	-	-	-	-	344,48	29029,26	1,07	213816,34	
Benzen	-	-	-	-	-	-	-	-	315,77	31668,6	1,26	2,522	339,47	29457,68	1,22	243470,94	
Toluen	-	-	-	-	-	-	-	-	314,14	31832,9	1,19	2,381	344,48	29029,26	1,09	218421,79	
o-ksilen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	337,71	29611,2	0,75	149059,25	
Dietileter	-	-	-	-	276,8	36118,0	0,8	1,723	-	-	-	-	341,10	29316,92	0,98	196574,00	
Kloroform	-	-	-	-	278,5	35902,7	0,7	1,532	-	-	-	-	342,85	29167,27	1,00	199017,13	
Etilasetat	-	-	-	-	275,1	36345,1	1,1	2,253	314,14	31832,9	0,87	1,738	339,48	29456,82	0,79	158719,46	
n-Butilasetat	-	-	-	-	278,5	35902,7	0,8	1,592	-	-	-	-	346,24	28881,7	0,94	188486,38	
THF	-	-	-	-	279,0	35838,4	3,2	6,418	-	-	-	-	344,48	29029,26	1,25	249087,34	
DCM	-	-	-	-	276,9	36114,1	0,5	1,001	-	-	-	-	337,71	29611,2	0,60	119853,97	
1-Oktanöl	-	-	-	-	281,1	35566,9	0,7	1,492	-	-	-	-	344,48	29029,26	1,01	202415,05	
1-Heptanol	223,85	44672,7	3,37	6,73	275,1	36345,1	1,2	2,434	-	-	-	-	346,24	28881,7	0,69	137657,96	
1-Hekzanöl	224,36	44571,2	2,22	4,44	278,5	35902,7	1,2	2,381	-	-	-	-	349,62	28602,48	1,24	247627,07	
1-Butanol	-	-	-	-	278,5	35902,7	0,9	1,950	-	-	-	-	346,24	28881,7	1,24	248020,22	
iso-Butanol	-	-	-	-	276,9	36114,1	0,8	1,708	-	-	-	-	339,47	29457,68	0,78	155686,60	
2-propanöl	-	-	-	-	278,5	35902,7	0,8	1,753	-	-	-	-	341,10	29316,92	1,03	205672,56	
Aseton	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	353,01	28327,81	1,16	231395,68	
1-propanöl	-	-	-	-	278,5	35902,7	0,6	1,192	-	-	-	-	344,48	29029,26	0,79	158711,95	
Etanol	227,74	43909,7	1,4	2,79	276,9	36114,1	0,9	1,783	-	-	-	-	341,10	29316,92	1,02	203139,57	
Benzonitril	-	-	-	-	-	-	-	-	317,90	31456,4	0,87	1,745	-	-	-	-	-
Metanol	232,89	42938,7	0,80	1,59	278,5	35904,0	0,7	1,368	-	-	-	-	341,10	29316,92	0,94	187994,95	
DMF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	344,48	29029,26	1,37	273967,99	
Asetonitril	-	-	-	-	273,5	36561,7	0,9	1,889	-	-	-	-	341,10	29316,92	1,00	199606,85	
Etilenegliköl	232,89	42938,7	1,58	3,16	280,2	35677,3	1,1	2,252	-	-	-	-	337,71	29611,2	1,13	225273,80	
DMSO	-	-	-	-	279,0	35838,4	0,7	1,437	-	-	-	-	350,63	28520,09	0,83	165796,12	

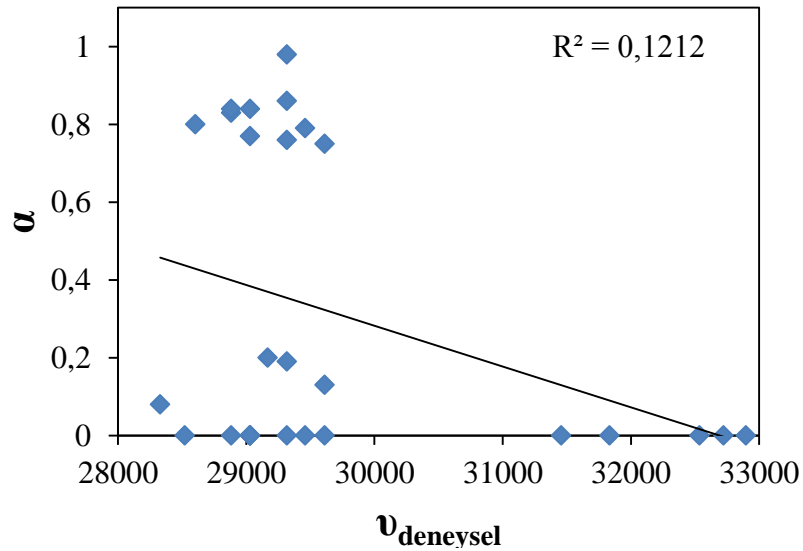
#### 4.1.4.2. S4 Molekülünün Absorbans Spekturumu İçin Kamlet-Taft Modeli

S4 molekülünün absorbans spektrumu için Kamlet-Taft parametresi (Denklem 3.7) kullanılarak elde edilen LSER modeli;

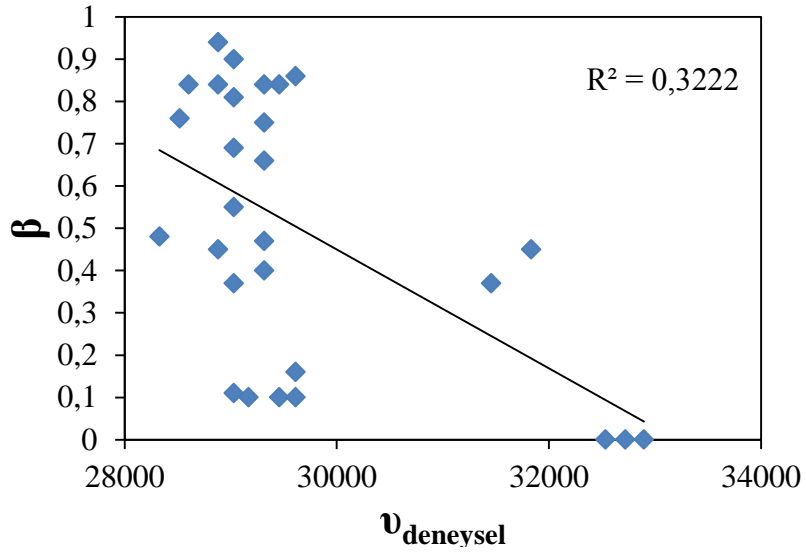
$$\nu_{\text{exp}} = 38827,502 + (-24890,701)f(n) + (-4234,969)f(\epsilon) + (-2621,656)\beta + (2213,828)\alpha$$

$$R = 0,876; R^2 = 0,767; F = 14,014; P = 0,000; N = 22$$

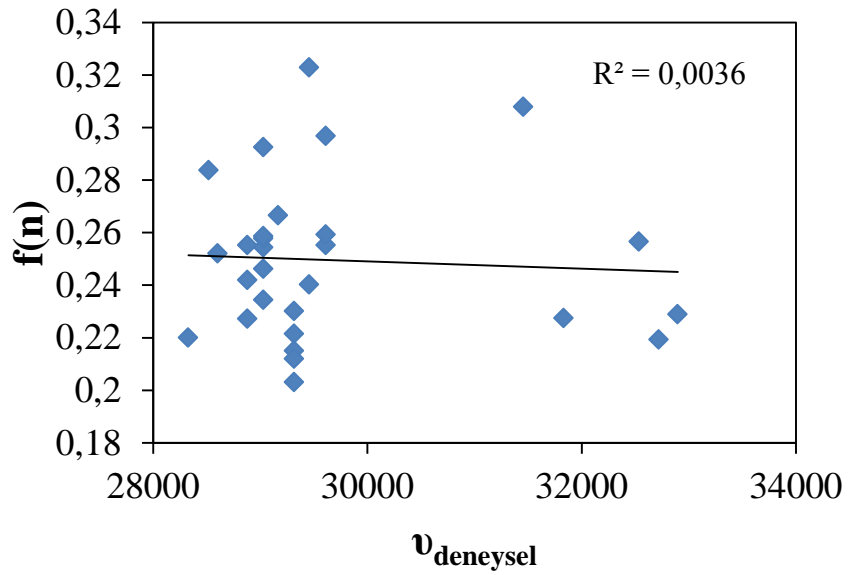
Bu verilere göre, kırınım fonksiyonunun (dispersiyon-indüksiyon etkileşimi) etkisi %73, dielektrik fonksiyonunun (dipolar oryantasyon etkileşimi) etkisi %12, H bağı akseptör kapasitesinin etkisi %8, H bağı donör kapasitesinin etkisi % 7 olarak hesaplanmıştır. Burada  $C_0$  katsayısı gaz fazındaki soğurma maksimum değerini gösterir.  $C_1$  in negatif olması kırınım fonksiyonunu artması ile maksimum absorbans bandında batokromik kaymanın gözleneceğini gösterir.  $|C_1| > |C_2|$  olduğundan; incelenen elektronik geçişte, dispersiyon-indüksiyon etkileşimi katkısının dipolar-oryantasyon etkileşimi katkısından fazladır denilebilir.  $|C_3| > |C_4|$  olması ortamın H-bağı yapma eğiliminde olduğunu gösterir. Çıkarılan çözücüler: Etilasetat, n-Butilasetat,, Benzonitril, DMF, Etilenglikol, DMSO).



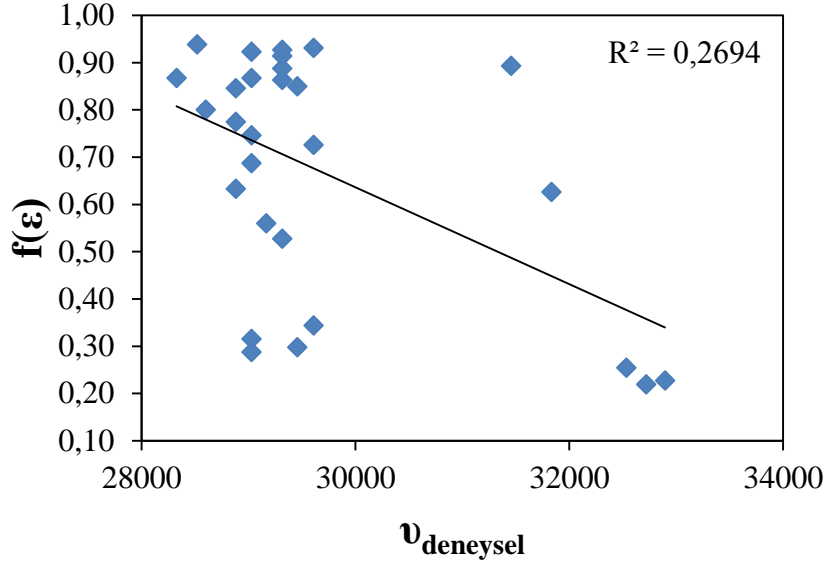
Şekil 4.86. S4'ün UV spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi  $\alpha$ 'ya karşı  $\nu_{\text{deneyssel}}$  grafiği



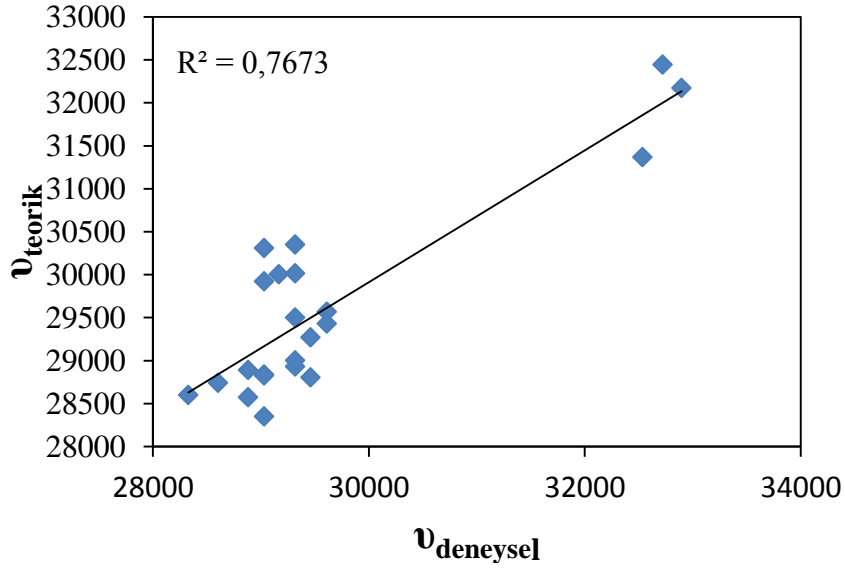
Şekil 4.87. S4'ün UV spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi  $\beta$ 'ya karşı  $\nu_{\text{deneysel}}$  grafiği



Şekil 4.88. S4'ün UV spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi  $f(n)$ 'e karşı  $\nu_{\text{deneysel}}$  grafiği



Şekil 4.89. S4'ün UV spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi  $f(\epsilon)$ 'ye karşı  $\nu_{\text{deneySEL}}$  grafiği



Şekil 4.90. S4'ün UV spektroskopisi için  $\nu_{\text{teorik}}$ 'e karşı  $\nu_{\text{deneySEL}}$  grafiği

#### 4.1.4.3. S4 Molekülünün Absorbans Spektrumu İçin Catalan Modeli

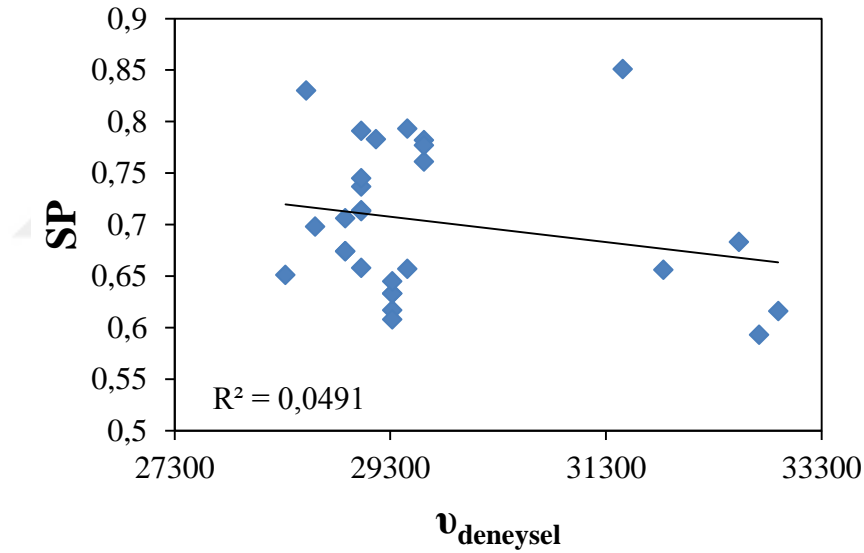
S4 molekülünün absorbans spektrumu için Catalan parametresi (Denklem 3.8) kullanılarak elde edilen LSER modeli;



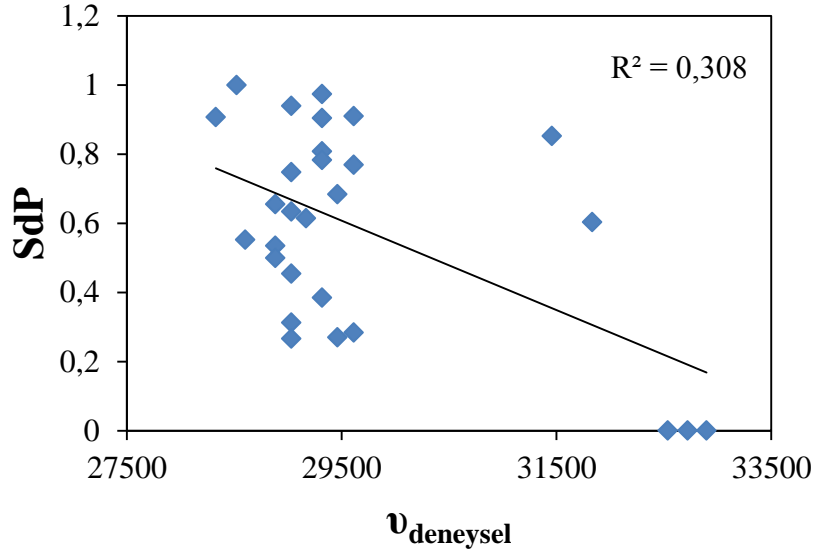
$$\nu_{\max}=36160,518+(-6689,204)SP+(-1904,594)SdP+(1423,269)SA+(-2222,733)SB$$

$$R=0,854; R^2=0,729; F=14,098; P=0,000; N=26$$

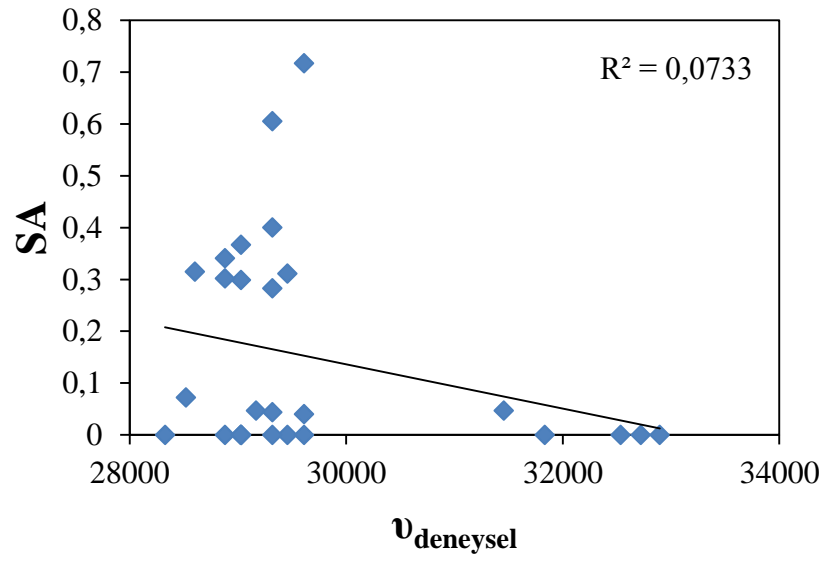
Bu verilere göre çözücü polaritesinin (SP) etkisi % 54, çözücü dipolaritesinin (SdP) etkisi % 16, çözücü asitliğinin (SA) etkisi % 12, çözücü bazikliğinin (SB) etkisi % 18 olarak hesaplanmıştır. Gaz fazındaki maksimum soğurma değeri  $|C_5|$ , 36160,518 olarak bulundu. Burada  $C_6$  katsayısı negatif olduğundan çözücü polaritesindeki artış ile maksimum absorbans bandında batokromik kayma gözleneceği söylenebilir.  $C_7$  negatif olduğundan çözücü dipolaritesindeki artışın, maksimum absorbans bandında hipsokromik etki yaratması beklenir. Ancak  $|C_6| > |C_7|$  olduğundan incelenen elektronik geçişte çözücü polaritesinin, çözücü dipolaritesinden daha baskın olduğu söylenebilir.  $|C_8| < |C_9|$  olduğundan incelenen elektronik geçişte bazikliğın daha fazla olduğu söylenebilir. Çıkarılan çözücüler; Etilasetat, Benzonitril.



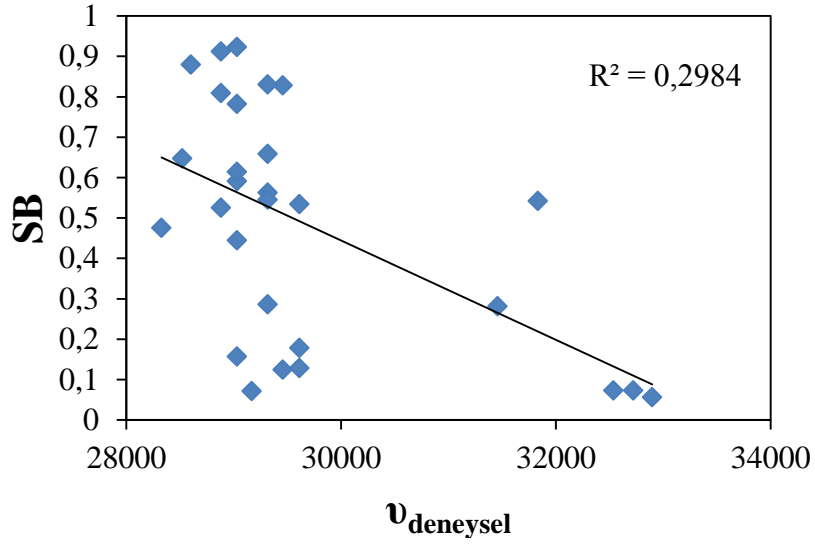
Şekil 4.91. S4'ün UV spektroskopisi için Catalan parametresi SP'e karşı  $\nu_{\text{deneysel}}$  grafiği



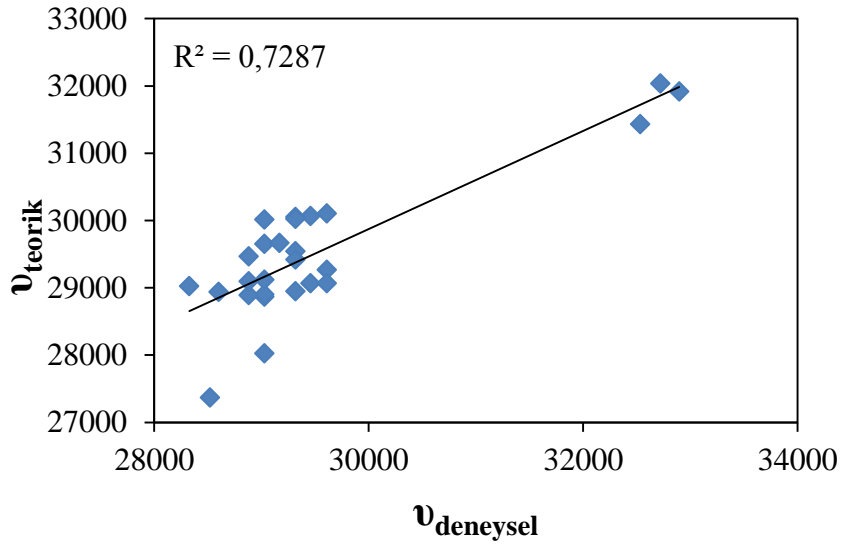
Şekil 4.92. S4'ün UV spektroskopisi için Catalan parametresi SdP'e karşı  $\nu_{\text{deneySEL}}$  grafiği



Şekil 4.93. S4'ün UV spektroskopisi için Catalan parametresi SA'ya karşı  $\nu_{\text{deneySEL}}$  grafiği

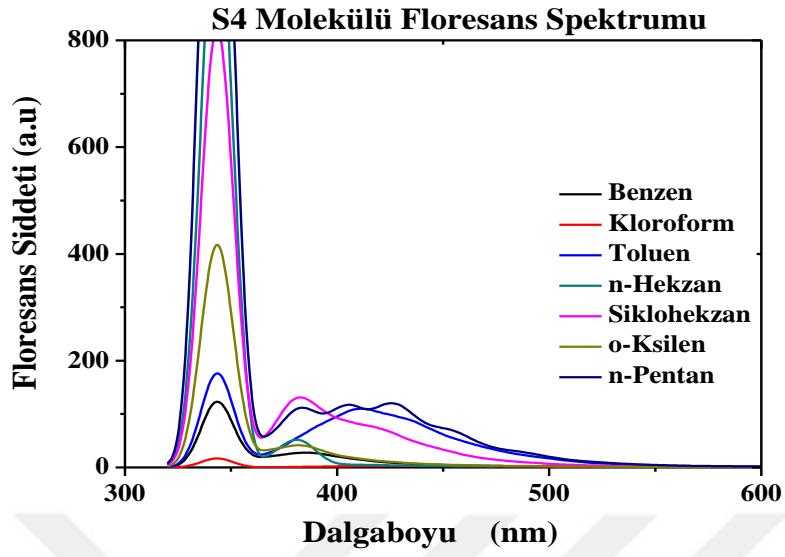


Şekil 4.94. S4'ün UV spektroskopisi için Catalan parametresi SB'e karşı  $\nu_{\text{deneySEL}}$  grafiği

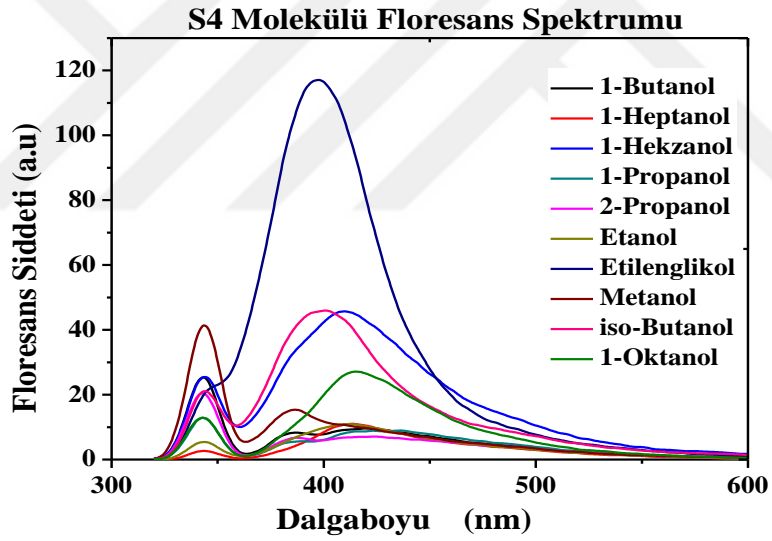


Şekil 4.95. S4'ün UV spektroskopisi için  $\nu_{\text{teorik}}$ 'e karşı  $\nu_{\text{deneySEL}}$  grafiği

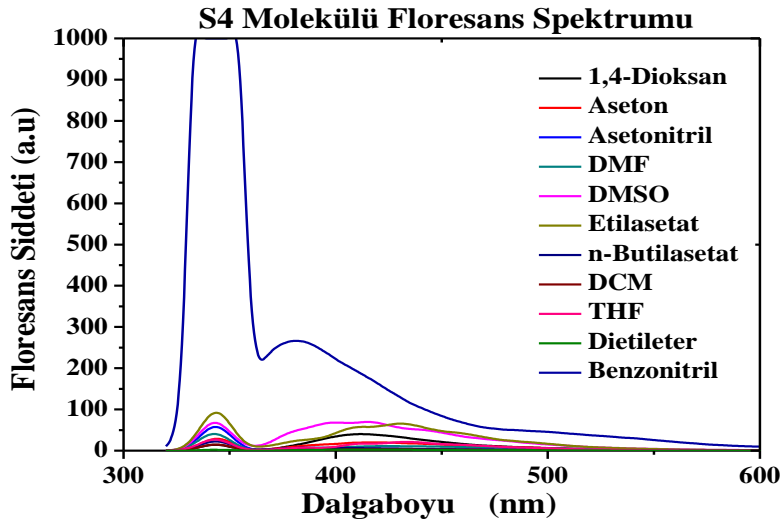
#### 4.1.4.4. S4 Molekülünün Floresans Verileri ve Dataları



Şekil 4.96. S4 molekülünün polar olmayan çözücülerde floresans değerleri (Ekst: 340 nm)



Şekil 4.97. S4 molekülünün polar protik çözücülerde floresans değerleri (Ekst: 340 nm)



**Şekil 4.98.** S4 molekülünün polar aprotik çözücülerde floresans değerleri (Ekst: 340 nm)

Şekil 4.96-98 de gösterildiği gibi S4 molekülünün farklı polariteli çözücülerde emisyon spektrumları ölçülmüştür. Bu çözücüler polaritelerde, kırılma indislerinde, dielektrik sabitlerde ve hidrojen bağlarının gücünde değişiklik gösterir. Şekil 4.96-98 ve Çizelge 4.8 den de görülebileceği gibi çözücülerde 1 band gözlenmiştir. bu band  $-N=CH-$  grubundaki elektron hareketlerinden kaynaklı floresans geçişini temsil edebilir.

**Çizelge 4.8.** S4 molekülünün floresans değerleri tablosu

<b>Çözücüler</b>	<b><math>\lambda_{PL1}(nm)</math></b>	<b><math>\nu(cm-1)</math></b>	<b>PL 1</b>
<b>n-Pentan</b>	405,95	24633,58	117,02
<b>n-Hekzan</b>	382,25	26160,89	53,66
<b>Sikloheksan</b>	382,25	26160,89	133,92
<b>1,4 Dioksan</b>	409,90	24396,19	40,20
<b>Benzen</b>	386,20	25893,32	26,82
<b>Toluen</b>	409,90	24396,19	108,94
<b>o-ksilen</b>	381,52	26210,95	41,90
<b>Dietileter</b>	409,90	24396,19	2,52
<b>Kloroform</b>	425,69	23491,27	2,91
<b>Etilasetat</b>	429,64	23275,3	65,28
<b>n-Butilasetat</b>	386,20	25893,32	7,27
<b>THF</b>	386,20	25893,32	7,10
<b>DCM</b>	424,38	23563,79	2,82
<b>1-Oktanol</b>	417,21	23968,74	27,05
<b>1-Heptanol</b>	410,19	24378,95	11,00
<b>1-Hekzanol</b>	410,19	24378,95	45,52
<b>1-Butanol</b>	388,10	25766,56	8,38
<b>iso-Butanol</b>	400,53	24966,92	46,28
<b>2-propanol</b>	384,15	26031,5	6,57
<b>Aseton</b>	417,21	23968,74	19,87
<b>1-propanol</b>	425,69	23491,27	8,89
<b>Etanol</b>	412,53	24240,66	10,88
<b>Benzonitril</b>	381,52	26210,95	266,16
<b>Metanol</b>	386,20	25893,32	15,04
<b>DMF</b>	386,02	25905,39	6,35
<b>Asetonitril</b>	386,20	25893,32	6,36
<b>Etileneglikol</b>	398,19	25113,64	116,67
<b>DMSO</b>	413,85	24163,34	69,66

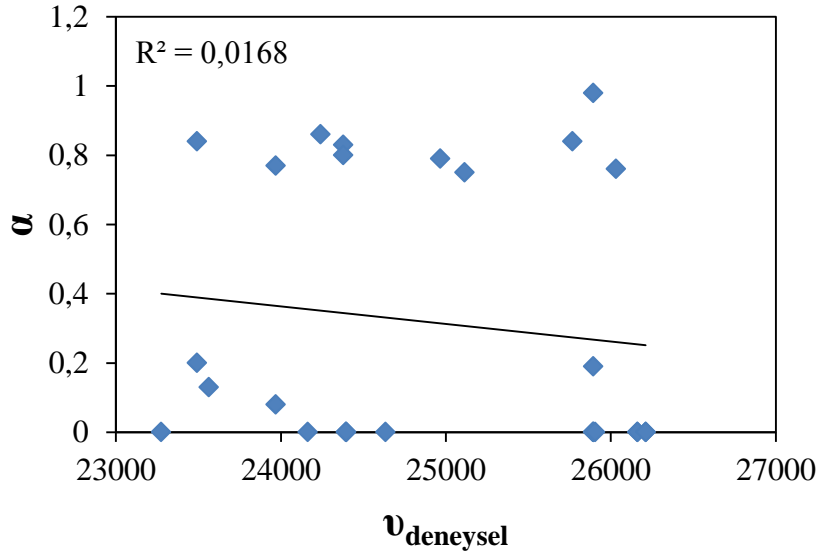
#### 4.1.4.5. S4 Molekülünün Emisyon (Floresans) Spekturumu İçin Kamlet-Taft Modeli

S4 molekülünün Floresans spektrumu için Kamlet-Taft parametresi (Denklem 3,7) kullanılarak elde edilen LSER modeli;

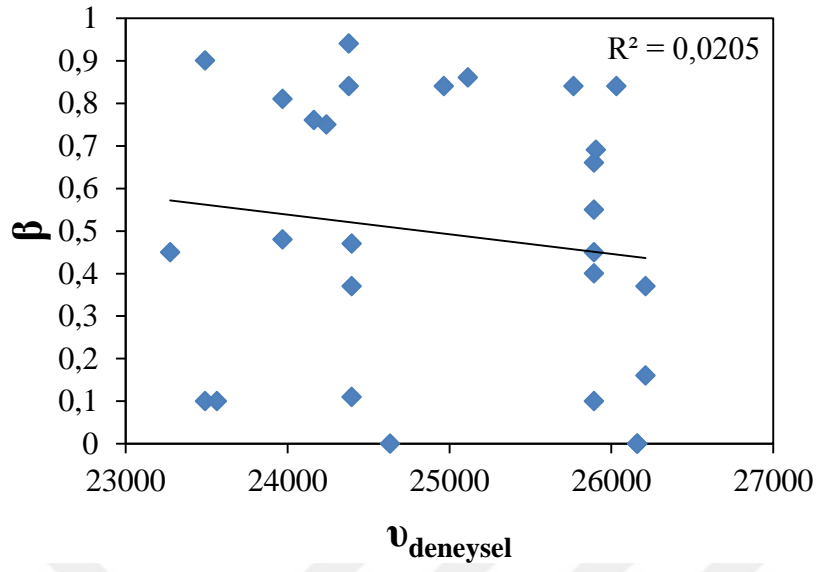
$$\nu_{\text{exp}} = 25354,682 + (1807,596)f(n) + (1174,292)f(\epsilon) + (-1390,65137)\beta + (-1321,782)\alpha$$

$$R = 0,850; R^2 = 0,723; F = 7,170; P = 0,000; N = 16$$

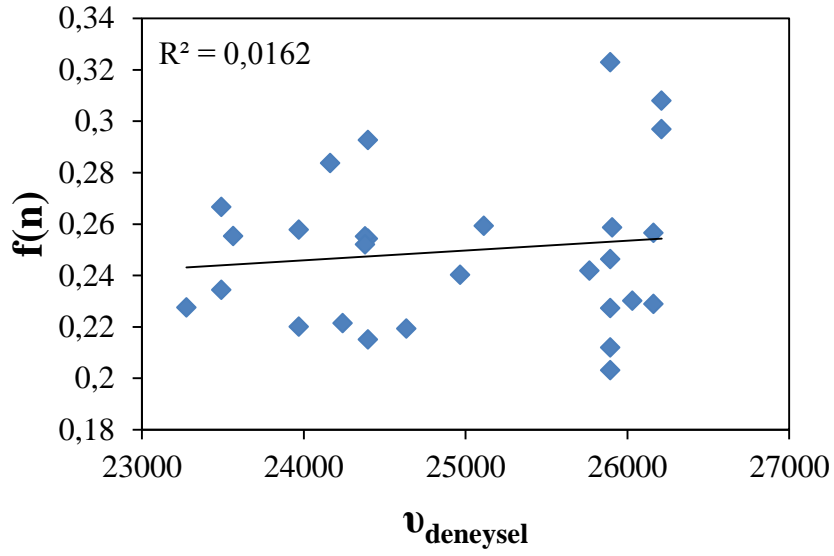
Bu verilere göre, kırınım fonksiyonunun (dispersiyon-indüksiyon etkileşimi) etkisi %32, dielektrik fonksiyonunun (dipolar oryantasyon etkileşimi) etkisi %20, H bağı akseptör kapasitesinin etkisi %25, H bağı donör kapasitesinin etkisi %23 olarak hesaplanmıştır. Burada  $C_0$  katsayısı gaz fazındaki emisyon maksimum değerini gösterir.  $|C_1| > |C_2|$  olması; incelenen elektronik geçişte, dispersiyon-indüksiyon etkileşimi katkısının dipolar-oryantasyon etkileşimi katkısından fazla olduğunu ve  $|C_3| > |C_4|$  olması ortamın H-bağı yapma eğiliminde olduğunu gösterir. Çıkarılan çözücüler: n-Pentan,1,4-Dioksan, Toluen, Dietileter, Kloroform, Etilasetat, DCM, 2-Propanol, Aseton, Benzonitril, Metanol, DMSO).



Şekil 4.99. S4'ün PL spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi  $\alpha$ 'ya karşı  $\nu_{\text{deneyssel}}$  grafiği

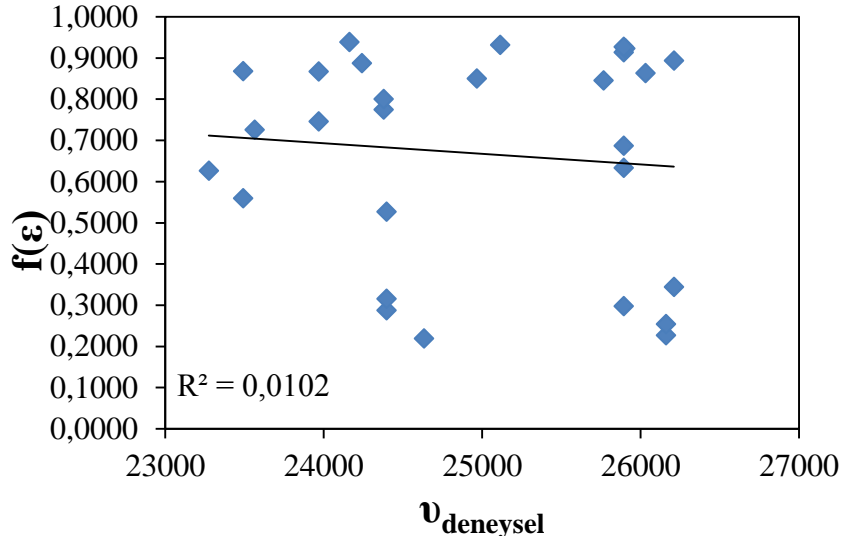


Şekil 4.100. S4'ün PL spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi  $\beta$ 'ya karşı  $\nu_{\text{deneyssel}}$  grafiği

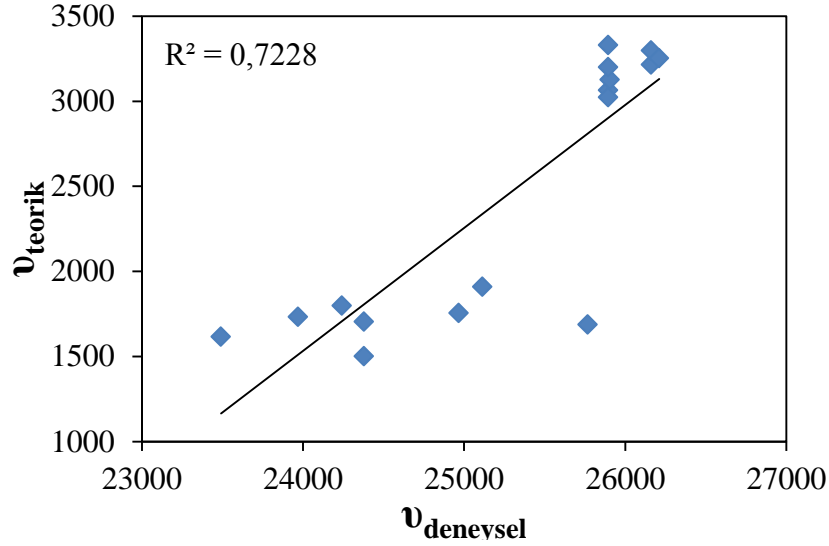


Şekil 4.101. S4'ün PL spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi  $f(n)$ 'e karşı  $\nu_{\text{deneyssel}}$  grafiği





Şekil 4.102.S4'ün PL spektroskopisi için Kamlet-Taft parametresi  $f(\epsilon)$ 'ye karşı  $\nu_{\text{deneysel}}$  grafiği



Şekil 4.103. S4'ün PL spektroskopisi için  $\nu_{\text{teorik}}$  'e karşı  $\nu_{\text{deneysel}}$  grafiği

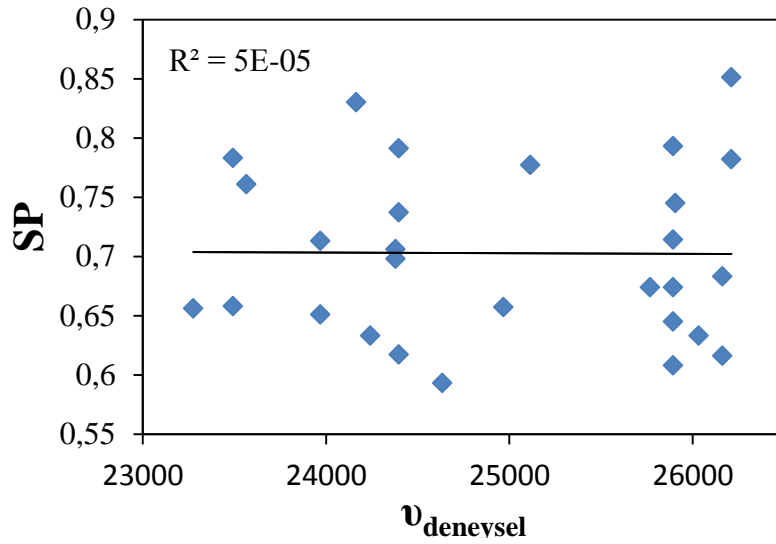
#### 4.1.4.6. S4 Molekülünün Emisyon (Floresans) Spektrumu İçin Catalan Modeli

S4 molekülünün floresans spektrumu için Catalan parametresi (Denklem 3.8) kullanılarak elde edilen LSER modeli;

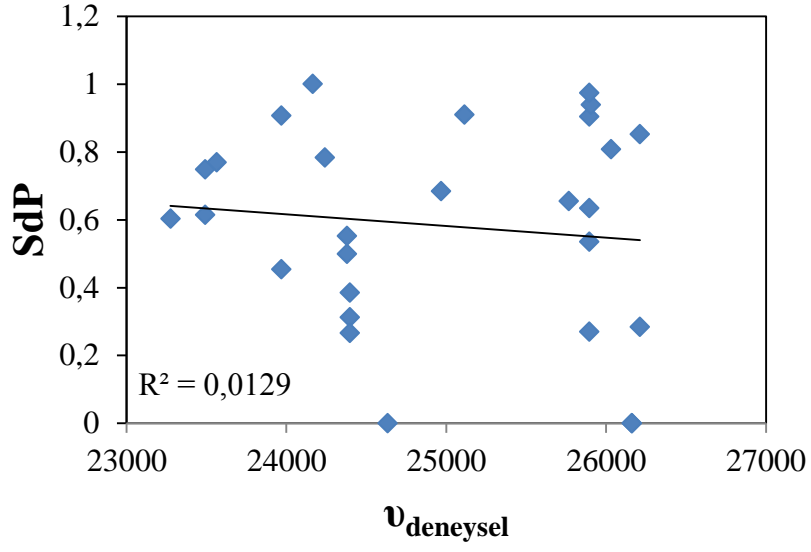
$$\nu_{\text{max}} = 23481,264 + (3900,032)SP + (-2832,921)SdP + (-4785,850)SA + (1138,422)SB$$

$$R = 0,874; R^2 = 0,764; F = 7,273; P = 0,007; N = 14$$

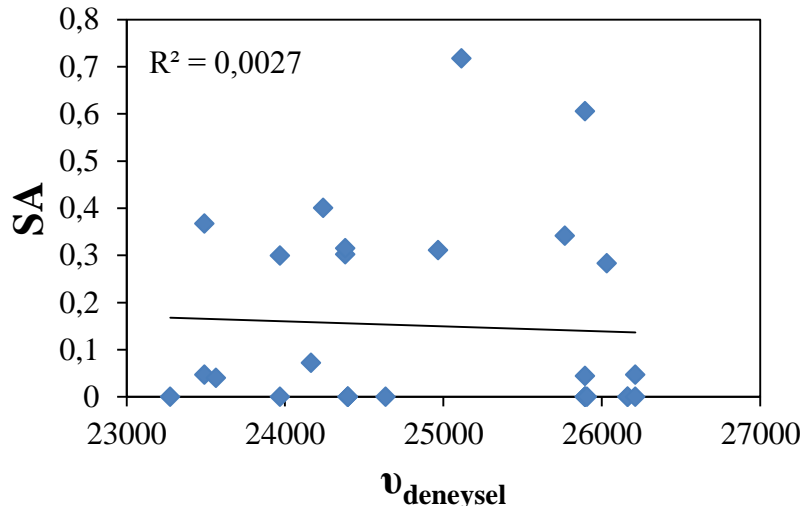
Bu verilere göre çözücü polaritesinin (SP) etkisi %31, çözücü dipolaritesinin (SdP) etkisi %22, çözücü asitliğinin (SA) etkisi %38, çözücü bazikliğinin (SB) etkisi %9 olarak hesaplandı. Gaz fazındaki maksimum emisyon değeri  $|C_5|$ , 23481,264 olarak bulundu. Burada  $C_6$  katsayısı pozitif olduğundan çözücü polaritesindeki artış ile maksimum absorbans bandında hipsokromik kayma gözleneceği söylenebilir.  $C_7$  negatif olduğundan çözücü dipolaritesindeki artışın, maksimum absorbans bandında batokromik etki yaratması beklenir.  $|C_6| > |C_7|$  olduğundan incelenen elektronik geçişte çözücü polaritesinin, çözücü dipolaritesinden daha baskın olduğu söylenebilir.  $|C_8| > |C_9|$  olduğundan incelenen elektronik geçişte çözücü asidikliğinin çözücü bazikliğinden daha etkin olduğu söylenebilir. Çıkarılan çözücüler; n-Pentan, Benzen, Toluen, Koroform, Etilasetat, 1-Butanol, iso-Butanol, 2-Propanol, Etanol, Benzonitril, Metanol, DMF, Asetonitril, Etilasetat, Gliserol.



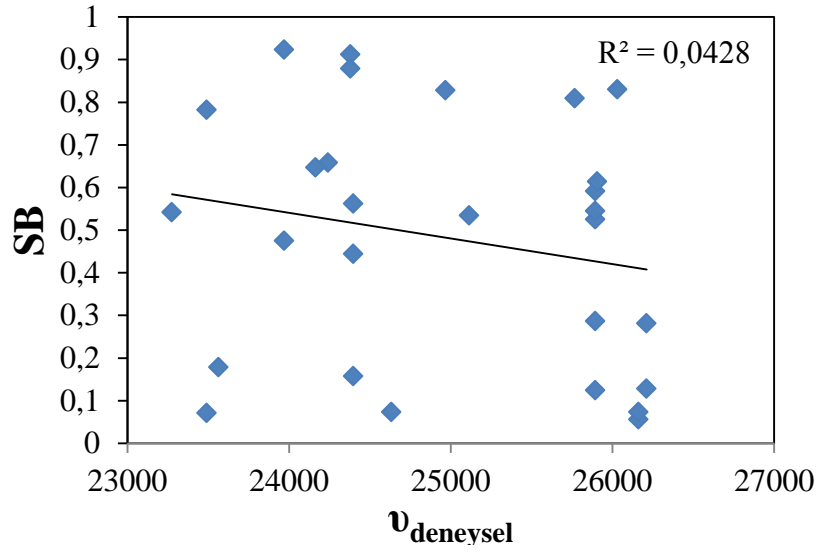
Şekil 4.104. S4'ün PL spektroskopisi için Catalan parametresi SP 'ye karşı  $\nu_{\text{deneysel}}$  grafiği



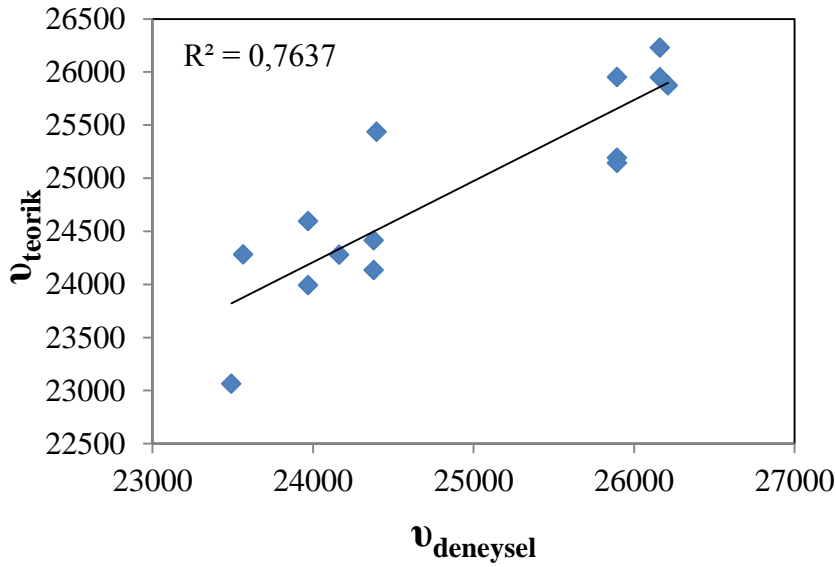
Şekil 4.105. S4'ün PL spektroskopisi için Catalan parametresi  $S_{dP}$  'ye karşı  $\nu_{\text{deneysel}}$  grafiği



Şekil 4.106. S4'ün PL spektroskopisi için Catalan parametresi  $S_A$  'ya karşı  $\nu_{\text{deneysel}}$  grafiği



Şekil 4.107. S4'ün PL spektroskopisi için Catalan parametresi SB 'ye karşı  $\nu_{\text{deneysel}}$  grafiği



Şekil 4.108. S4'ün PL spektroskopisi için  $\nu_{\text{teorik}}$  'e karşı  $\nu_{\text{deneysel}}$  grafiği

## 4.2. Dipol Moment Sonuçları

İncelenen moleküller için teorik dipol momentler B3LYP/6-311G(d,p) metot ve taban set kullanılarak hesaplandı. Bu hesaplamalarda Gaussian09W paket programı kullanıldı. Moleküller ilk önce optimize edildi. Frekans hesabı yapıp molekülün temel durumda olduğuna karar verdikten sonra hacim hesabı yapılarak, Onsager kavite yarıçapları bulundu. İncelenen S1, S2, S3, S4 moleküller için Onsager Kavite yarıçapı sırasıyla  $\alpha_0 = 5,18 \text{ \AA}^0$  ,  $\alpha_0 = 5,20 \text{ \AA}^0$  ,  $\alpha_0 = 5,16 \text{ \AA}^0$  ,  $\alpha_0 = 5,36 \text{ \AA}^0$  olarak hesaplanmıştır. Çizelge 4.9 da moleküllerin taban ve uyarılmış

düzeyde hesaplanan Onsager kavite yarıçapı ve dipol momentleri (Debye) verilmiştir. Taban durumunda S1, S2, S3, S4 molekülleri için hesaplanan dipol momentleri sırasıyla  $\mu_g=0,11$  D,  $\mu_g=0,22$  D,  $\mu_g=2,81$ D,  $\mu_g=0,037$  D ‘dir. Uyarılmış durumda S1, S2, S3, S4 molekülleri için Lippert-Mataga yöntemi ile hesaplanan dipol momentler sırasıyla  $\mu_{e(1)}=3,19$  D,  $\mu_{e(1)}=15,00$  D,  $\mu_{e(1)}=16,46$ D,  $\mu_{e(1)}=11,48$ D ‘dir. Uyarılmış durumda S1, S2, S3, S4 molekülleri için Bakshiev yöntemi ile hesaplanan dipol momentler sırasıyla  $\mu_{e(2)}=1,97$  D,  $\mu_{e(2)}=9,14$  D,  $\mu_{e(2)}=10,77$  D,  $\mu_{e(2)}=4,255$  D ‘olarak bulunmuştur. Uyarılmış durumda S1, S2, S3, S4 molekülleri için Reichardt yöntemi ile hesaplanan dipol momentler sırasıyla  $\mu_{e(R)}=1,061$  D,  $\mu_{e(R)}=6,79$  D,  $\mu_{e(R)}=6,39$  D,  $\mu_{e(R)}=5,07$  D ‘olarak hesaplanmıştır.

**Çizelge 4.9.** Onsager yarıçapı, taban durum ( $\mu_g$ ) ve uyarılmış durum ( $\mu_e$ ) dipol momentleri (Debye)

Molekül	$a_0$ (Å)	$\mu_g^a$	$\mu_{e(1)}^b$	$\mu_{e(2)}^c$	$\mu_{e(3)}^d$	$\mu_{e(R)}^e$	$\left(\frac{\mu_e}{\mu_g}\right)^f$	$\mu_g$ (D) Teo.
S1	5,18	0,11	3,19	1,97	1,89	1,061	88,52	4,48
S2	5,20	0,22	15,00	9,14	9,14	6,79	40,70	4,34
S3	5,16	2,81	16,46	10,77	10,77	6,39	3,827	3,64
S4	5,36	0,037	11,48	4,255	10,18	5,07	1,414	4,00

1D = 3.33564x10<sup>-30</sup> C.m.=10<sup>-18</sup> esu. cm.  $\mu_g$  (D) Teo. B3LY/6-311G(d, p) teorik yöntemi ile hesaplanmıştır.

<sup>a</sup> Denklem (3.28)’e göre hesaplanmıştır.

<sup>b</sup> Denklem (3.22) ile L-M korrelasyona göre hesaplanmıştır.

<sup>c</sup> Denklem (3.23) ile B korrelasyonuna göre hesaplanmıştır.

<sup>d</sup> Denklem (3.24) ile B-K korrelasyonuna göre hesaplanmıştır.

<sup>e</sup> Denklem (3.35) ile R korrelasyonuna göre hesaplanmıştır.

<sup>f</sup> Denklem (3.30)’a göre hesaplanmıştır.

**Çizelge 4.10.** İncelenen moleküllerin Lippert-Mataga, Bilot-Kawski ve Reichardt korelasyon sonuçları

Denklem	Eğim	Sınır (intercept)	Korelasyon (R <sup>2</sup> )	Kullanılan Çözücüler	N
<b>S1</b>					
Lippert-Mataga	m <sub>L-M</sub> = 18320	409,1	0,9841	n-Hekzan, sikloheksan, benzen, toluen, etilasetat, THF, 1-butanol, iso-butanol, 2-propanol, 1-propanol, metanol	11
Bakhshiev	m <sub>B</sub> = 6743,6	216,27	0,9992	Benzen, Toluene, Dietileter, Etilasetat, THF, 1-Butanol, 1-propanol, Metanol	8
Bilot-Kawski	M <sub>B-K</sub> = -6897,7	29349	0,8522	DCM, 1-Butanol, iso-butanol, 2-propanol, 1-propanol, metanol, etilenglikol	7
Reichardt	m <sub>R</sub> = 216,78	59,693	0,5865	n-Hekzan, Sikloheksan, benzen, toluen, n-butilasetat, DCM, 1-butanol, iso-butanol, 2-propanol, aseton, 1-propanol, benzonitril, metanol, DMF, Etilen Glikol, DMSO	16
<b>S2</b>					
Lippert-Mataga	m <sub>L-M</sub> = 15536	1148,7	0,9166	n-Hekzan, o-Ksilen, Etilasetat, n-Butilasetat, THF, 1-Heptanol 1-Hekzanol, 1-Oktanol, 1-Butanol, 2-Propanol, Aseton, Benzonitril DMF Asetonitril, DMSO	15
Bakhshiev	m <sub>B</sub> = 5664,5	1272,7	0,9713	n-Hekzan, o-Ksilen, Etilasetat, n-Butilasetat, 1-Oktanol, 1-Heptanol, 2-Propanol, Aseton, DMF Asetonitril	10
Bilot-Kawski	M <sub>B-K</sub> = -5949,8	30621	0,9061	Cycloheksan, o-Ksilen, Etilasetat, n-Butilasetat, THF, DCM, 1-Oktanol, 1-Heptanol, 1-Hekzanol, Aseton	10
Reichardt	m <sub>R</sub> = 10753	1989,2	0,91	n-Hekzan, Cycloheksan, Toluene, Kloroform, Etilasetat, n-Butilasetat, THF, DCM, Aseton, DMF, Asetonitril	11
<b>S3</b>					
Lippert-Mataga	m <sub>L-M</sub> = 13553	2181	0,9198	o-Ksilen, 1-Hekzanol, iso-Butanol, 2-Propanol, 1-Propanol, Etanol, Metanol, DMF, Asetonitril, Etilenglikol DMSO	11
Bakhshiev	m <sub>B</sub> = 4612,4	2231,3	0,9354	o-Ksilen, 1-Hekzanol, iso-Butanol, 2-Propanol, 1-Propanol, Etanol, Metanol, DMF, Asetonitril, Etilen Glikol, DMSO	11
Bilot-Kawski	M <sub>B-K</sub> = -7874,6	31960	0,9126	n-Hekzan, Sikloheksan, Toluene, Etilasetat, n-Butilasetat, THF, DCM, 1-Oktanol, 1-Heptanol,	13

					2-Propanol, Aseton, 1-Propanol, Metanol	
Reichard	$m_R=$	3107,5	4198,9	0,9609	Toluen,1-Oktanol,1-Heptanol,1-Hekzanol,2-Propanol,1-Propanol, Etanol	7
<b>S4</b>						
Lippert-Mataga	$m_{L-M}=$	8514,5	3252,5	0,9737	o-Ksilen, Dietileter, 1-Oktanol, 1-Propanol, Benzonitril,	5
Bakhshiev	$m_B=$	1155,9	3476,1	0,9425	Benzen, o-Ksilen,1-Hekzanol, iso-Butanol, Aseton, Etylene Glikole, DMSO	7
Bilot-Kawski	$M_{B-K}=$	-6730,2	30826	0,9388	n-Pentan, n-Hekzan, Cycloheksan, 1,4-Dioksan, Toluen	5
Reichard	$m_R=$	5486,7	1829,4	0,9053	n-Butilasetat, THF,1-Oktanol,1-Heptanol, iso-Butanol,1-Propanol	6

**Çizelge 4.11.** İncelenen moleküllerin floresans ve absorpsiyon dalga sayıları, Stokes kayması ve dalga sayıları toplamı

Çözücüler	S1				S2				S3				S4			
	V <sub>abs</sub>	V <sub>fluo</sub>	V <sub>abs</sub> - V <sub>fluo</sub>	V <sub>abs</sub> + V <sub>fluo</sub>	V <sub>abs</sub>	V <sub>fluo</sub>	V <sub>abs</sub> - V <sub>fluo</sub>	V <sub>abs</sub> + V <sub>fluo</sub>	V <sub>abs</sub>	V <sub>fluo</sub>	V <sub>abs</sub> - V <sub>fluo</sub>	V <sub>abs</sub> + V <sub>fluo</sub>	V <sub>abs</sub>	V <sub>fluo</sub>	V <sub>abs</sub> - V <sub>fluo</sub>	V <sub>abs</sub> + V <sub>fluo</sub>
<i>n</i> -Pentan	26697	22303	4394	48999	30448	26343	4105	56791	32036	23694	8341	55730	-	24634	-	-
<i>n</i> -Hekzan	26913	26061	852	52974	32050	27835	4215	59885	33285	27062	6222	60347	-	26161	-	-
Siklohekzan	26634	26171	463	52806	31948	27822	4126	59770	33083	27062	6021	60145	-	26161	-	-
1,4-Dioksan	26724	23912	2812	50636	30057	25003	5054	55060	30391	24813	5579	55204	344	24396	24052	24741
Benzen	26370	26282	88	52652	29811	24554	5256	54365	29958	23040	6918	52998	339	25893	25554	26233
Toluen	26458	26131	327	52588	29667	26547	3120	56214	31181	26713	4468	57894	344	24396	24052	24741
<i>o</i> -Ksilen	-	26131	-	-	29146	27959	1187	57105	29122	26713	2409	55835	338	26211	25873	26549
Dietileter	27087	24379	2708	51466	29922	24660	5262	54583	30609	24669	5940	55279	341	24396	24055	24737
Kloroform	26546	22870	3676	49416	29667	24440	5226	54107	30170	23969	6201	54138	343	23491	23148	23834
Etilasetat	26995	23435	3560	50430	30057	25593	4464	55650	31295	23827	7468	55122	339	23275	22936	23615
<i>n</i> -Butilasetat	26813	25835	978	52649	29922	25718	4204	55640	30678	25262	5416	55940	346	25893	25547	26240
THF	27170	23251	3918	50421	29534	24528	5006	54062	30170	24104	6066	54273	344	25893	25549	26238
DCM	26661	23902	2759	50563	29922	23969	5953	53891	30500	23827	6673	54326	338	23564	23226	23902
1-Oktanöl	27384	24284	3101	51668	29274	24198	5076	53472	30063	24104	5959	54167	344	23969	23624	24313
1-Heptanol	27593	24310	3283	51902	29274	24660	4614	53934	30398	24284	6114	54682	346	24379	24033	24725
1-Hekzanöl	27814	24310	3505	52124	29274	24894	4380	54168	30492	24669	5823	55162	350	24379	24029	24729
1-Butanol	27593	22310	5282	49903	29404	24660	4744	54064	30130	26860	3270	56990	346	25767	25420	26113



iso-Butanol	27921	22151	5770	50073	29274	25356	3918	54630	30492	25003	5489	55496	339	24967	24627	25306
2-Propanol	27814	22187	5627	50001	29667	24336	5331	54002	30286	24379	5907	54665	341	26032	25690	26373
Aseton	27272	24104	3168	51376	30057	24113	5944	54170	29029	24139	4890	53169	353	23969	23616	24322
1-Propanol	27488	22065	5423	49553	29534	26343	3191	55877	30170	24104	6066	54273	344	23491	23147	23836
Etanol	28029	15358	12671	43387	29534	24813	4722	54347	30500	24379	6121	54879	341	24241	23900	24582
Benzonitril	26959	25086	1873	52044	29667	25356	4311	55022	29328	25893	3435	55221	-	26211	-	-
Metanol	27708	21674	6034	49381	29404	24669	4735	54073	30216	24241	5975	54457	341	25893	25552	26234
DMF	27272	23435	3837	50707	29811	23902	5909	53712	30170	23827	6343	53996	344	25905	25561	26250
Asetonitril	27170	25651	1519	52821	30069	23902	6167	53971	30398	24284	6114	54682	341	25893	25552	26234
Ethylen Glikol	27921	20854	7067	48775	29436	25114	4322	54550	30367	24813	5554	55179	338	25114	24776	25451
DMSO	27384	23694	3690	51079	29897	25122	4775	55020	31295	25114	6181	56409	351	24163	23813	24514

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

### 5.1. Sonuçlar

Schiff bazları fotokromizm özelliğine sahip olmaları, radyasyon şiddetini kontrol etme ve ölçme, görüntüleme sistemleri ve optik bilgisayarlar gibi değişik alanlarda kullanılır. Bu çalışmada Schiff bazı içeren (E)-2-(2,5-dimetoksibenzilidenamino)fenol (S1 molekülü), (E)-4-(3,4-dimetoksibenzilidenamino)fenol (S2 molekülü), (E)-N-(2,4-dimetoksibenziliden)benzenamin(S3 molekülü), (E)-4-(2,4-dimetoksibenzilidenamino)fenol (S4 molekülü) molekülleri incelenmiştir. Bu incelemeler için S1, S2, S3 ve S4 moleküllerinin ultraviyole ve floresans spektrumları polar protik, polar aprotik ve polar olmayan olarak gruplandırılmış farklı polarite değerine sahip 28 farklı çözücü içinde, oda sıcaklığında ölçülmüştür. S1 molekülünün UV spektrumunda 2 ana pik gözlenmiştir. Birinci pik aromatik halkalardaki konjugasyondan kaynaklanan elektronik geçişe, ikinci pik ise  $-N=CH-$  ile aromatik halkalardaki delokalizasyondan kaynaklanan elektronik geçişe karşılık gelir. S3 molekülünün UV spektrumunda 3 ana pik gözlenmiştir. 1. ve 2. pik, benzen halkasındaki konjugasyondan ve benzen halkaları ile  $-N=CH-$  Schiff baz grubundaki konjugasyondan kaynaklanan elektronik geçişe karşılık gelir. 3. elektronik geçiş ise  $-N=CH-$  grubundaki elektronik geçişini temsil eder. S2 ve S4 moleküllerinde 4 ana band gözlenmiştir. 1. ve 2. pikler benzen halkasındaki konjugasyondan kaynaklanan geçişine, 3. Elektronik band benzen halkası ile  $-N=CH-$  arasındaki delokalizasyondan kaynaklanan elektronik geçişine, 4. elektronik band ise  $-N=CH-$  grubundaki elektronik geçişine karşılık gelir. Tüm moleküllerin farklı polariteli çözücülerde emisyon spektrumları ölçülmüştür. Bu çözücüler polaritelerde, kırılma indislerinde, dielektrik sabitlerde ve hidrojen bağlarının gücünde değişiklik gösterir. S1 molekülünün floresans spektrumunda Sikloheksan için 4 band gözlenmiştir. 3 ve 4 band gözlenene geçişlerde aynı elektronik geçiş molekülün farklı bölgelerinde meydana geldiğinden farklı dalga boylarında geçiş görülmüştür. Dietileter, n-Butilasetat, DCM, Asetonitrilde 3 band diğer çözücülerde 2 band gözlenmiştir. S2 molekülünün floresans spektrumunda DMSO, Asetonitril, DCM, n-Pentan hariç 2 band gözlenmiştir. S2 molekülünün floresans spektrumunda 1 pik gözlenmiştir. bu pik benzen halkası ile  $-N=CH-$  grubu arasındaki konjugasyondan kaynaklanan floresans geçişini gösterir. Çözücü polaritesi arttıkça dalga boyu düzensiz olarak artmıştı yani batokromik etki gözlenmiştir. S3 molekülünün floresans spektrumunda 1 band gözlenmiştir. Bu band benzen halkası ile  $-N=CH-$  grubu arasındaki konjugasyondan kaynaklanan floresans geçişini gösterir. Çözücü polaritesi arttıkça dalga boyu düzensiz olarak azalmış yani hipsokromik kayma gözlenmiştir. S4 molekülünün floresans spektrumunda 1 band

gözlenmiştir. Bu band  $-N=CH-$  grubundaki elektron hareketlerinden kaynaklı floresans geçişini temsil edebilir. Lineer çözünme enerji ilişkisi (LSER) yöntemi plan Kamlet-Taft ve Catalan parametreleri kullanılarak moleküllerin çözücü çözünen etkileşimleri analiz edilmiştir. S1 in absorbands spektrumun için Kamlet-Taft Parametresinde kırınım fonksiyonunun (dispersiyon-indüksiyon etkileşimi) etkisi % 67, dielektrik fonksiyonunun (dipolar oryantasyon etkileşimi) etkisi %7, H bağı akseptör kapasitesinin etkisi %17, H bağı donör kapasitesinin etkisi %9 olarak hesaplanmıştır. C1 katsayısı negatif olduğundan kırınım fonksiyonunun artmasıyla maksimum absorbands bandında batokromik kayma gözleneceği söylenebilir.  $|C_1| > |C_2|$  olduğundan; incelenen elektronik geçişte, dispersiyon-indüksiyon etkileşimi (kırınım fonksiyonu) katkısının dipolar oryantasyon etkileşimi (dielektrik fonksiyonu) katkısından fazla olduğunu gösterir.  $|C_3| > |C_4|$  olması ortamın H-bağı yapma eğiliminde olduğunu gösterir. S1'in absorbands spektrumu için deneysel ve Kamlet-Taft parametrelerinden elde edilmiş teorik frekanslar arasındaki korelasyon  $R^2=0,887$  olarak hesaplanmıştır. S1'in absorbands spektrumu için Catalan parametresinde çözücü polaritesinin (SP) etkisi %41, çözücü dipolaritesinin (SdP) etkisi %11, çözücü asitliğinin (SA) etkisi %29, çözücü bazikliğinin (SB) etkisi %19 olarak hesaplanmıştır. Gaz fazındaki maksimum soğurma değeri  $|C_5|$ , 27484,056 olarak bulunmuştur. C6 katsayısı negatif olduğundan çözücü polaritesindeki artış ile maksimum absorbands bandında batokromik kayma gözleneceği söylenebilir. C7 pozitif olduğundan çözücü dipolaritesindeki artışın, maksimum absorbands bandında hipsokromik etki yaratması beklenir. Ancak  $|C_6| > |C_7|$  olduğundan incelenen elektronik geçişte çözücü polaritesinin, çözücü dipolaritesinden daha baskın olduğu söylenebilir.  $|C_8| > |C_9|$  olması incelenen elektronik geçişte çözücü asidikliği (SA)'nın daha baskın olduğunu gösterir. S1'in absorbands spektrumu için deneysel ve Catalan parametrelerinden elde edilmiş teorik frekanslar arasındaki korelasyon  $R^2=0,888$  olarak hesaplanmıştır. S1 molekülünün emisyon (floresans) spektrumu için elde edilen Kamlet-Taft parametresine göre, kırınım fonksiyonunun (dispersiyon-indüksiyon etkileşimi) etkisi %69, dielektrik fonksiyonunun (dipolar oryantasyon etkileşimi) etkisi %21, H bağı akseptör kapasitesinin etkisi %4, H bağı donör kapasitesinin etkisi %6 olarak hesaplanmıştır.  $|C_1| > |C_2|$  olması; incelenen elektronik geçişte, dispersiyon-indüksiyon etkileşimi (kırınım fonksiyonu) katkısının dipolar-oryantasyon etkileşimi (dielektrik fonksiyonu) katkısından fazla olduğu sonucunu verir.  $|C_3| < |C_4|$  Olması ortamın H-bağı yapmama eğiliminde olduğunu gösterir. S1'in emisyon spektrumu için deneysel ve Kamlet-Taft parametrelerinden elde edilmiş teorik frekanslar arasındaki korelasyon  $R^2=0,738$  olarak hesaplanmıştır. S1' in emisyon spektrumu için elde edilen Catalan parametresine göre çözücü polaritesinin (SP) etkisi %42, çözücü dipolaritesinin (SdP) etkisi %28, çözücü asitliğinin (SA) etkisi %29, çözücü bazikliğinin (SB)

etkisi % 1 olarak hesaplanmıştır. Gaz fazındaki maksimum emisyon değeri  $|C_5|$ , 22851,662 olarak bulunmuştur. Burada  $C_6$  katsayısı pozitif olduğundan çözücü polaritesindeki artış ile maksimum absorbands bandında hipsokromik kayma gözleneceği söylenebilir.  $C_7$  negatif olduğundan çözücü dipolaritesindeki artışın, maksimum absorbands bandında batokromik etki yaratması beklenir. Ancak  $|C_6| > |C_7|$  olduğundan incelenen elektronik geçişte çözücü polaritesinin, çözücü dipolaritesinden daha baskın olduğu söylenebilir.  $|C_8| > |C_9|$  olması incelenen elektronik geçişte çözücü asidikliğin daha etkin olduğunu gösterir. S1'in emisyon spektrumu için deneysel ve Catalan parametrelerinden elde edilmiş teorik frekanslar arasındaki korelasyon  $R^2=0,759$  olarak hesaplanmıştır.

S2 molekülünün absorbands spektrumu için elde edilen Kamlet-Taft parametresine göre kırınım fonksiyonunun (dispersiyon-indüksiyon etkileşimi) etkisi %75, dielektrik fonksiyonunun (dipolar oryantasyon etkileşimi) etkisi %8, H bağı akseptör kapasitesinin etkisi %7, H bağı donör kapasitesinin etkisi %10 olarak hesaplanmıştır. Burada  $C_0$  katsayısı gaz fazındaki soğurma maksimum değerini gösterir.  $C_1$  negatif olduğundan kırınım fonksiyonunun artması ile maksimum absorbands bandında batokromik kayma gözleneceği söylenebilir.  $|C_1| > |C_2|$  olduğundan; incelenen elektronik geçişte, dispersiyon-indüksiyon etkileşimi (kırınım fonksiyonu) katkısının dipolar-oryantasyon etkileşimi (dielektrik fonksiyonu) katkısından fazla olduğunu gösterir.  $|C_3| < |C_4|$  olması ortamın H-bağı yapmama eğiliminde olduğunu gösterir. S2'in absorbands spektrumu için deneysel ve Kamlet-Taft parametrelerinden elde edilmiş teorik frekanslar arasındaki korelasyon  $R^2=0,814$  olarak hesaplanmıştır. S2 molekülünün absorbands spektrumu için elde edilen Catalan parametresine göre çözücü polarizebilitesinin (SP) etkisi %48, çözücü dipolaritesinin (SdP) etkisi %14, çözücü asitliğinin (SA) etkisi %32, çözücü bazikliğin (SB) etkisi %6 olarak hesaplanır. Gaz fazındaki maksimum soğurma değeri  $|C_5|$  30960,257 olarak bulunmuştur. Burada  $C_6$  katsayısı negatif olduğundan çözücü polaritesindeki artış ile maksimum absorbands bandında batokromik kayma gözleneceği söylenebilir.  $C_7$  pozitif olduğundan çözücü dipolaritesindeki artışın, maksimum absorbands bandında hipsokromik etki yaratması beklenir. ancak  $|C_6| > |C_7|$  olduğundan incelenen elektronik geçişte çözücü polaritesinin, çözücü dipolaritesinden daha baskın olduğu söylenebilir.  $|C_8| > |C_9|$  olduğundan incelenen  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişinde çözücü asidikliğin daha etkin olduğunu gösterir. S2'in absorbands spektrumu için deneysel ve Catalan parametrelerinden elde edilmiş teorik frekanslar arasındaki korelasyon  $R^2=0,715$  olarak hesaplanmıştır. S2 molekülünün emisyon spektrumu için elde edilen Kamlet-Taft parametresine göre kırınım fonksiyonunun (dispersiyon-indüksiyon etkileşimi) etkisi %70, dielektrik fonksiyonunun (dipolar oryantasyon etkileşimi) etkisi %9, H

bağı akseptör kapasitesinin etkisi % 14, H bağı donör kapasitesinin etkisi % 7 olarak hesaplanmıştır. Burada  $C_0$  katsayısı gaz fazındaki emisyon maksimum değerini gösterir.  $|C_1| > |C_2|$  olması incelenen elektronik geçişte, dispersiyon-indüksiyon etkileşimi katkısının dipolar-oryantasyon etkileşimi katkısından fazla olduğunu,  $|C_3| > |C_4|$  olması ortamın H-bağı yapma eğiliminde olduğunu gösterir. S2'in emisyon spektrumu için deneysel ve Kamlet-Taft parametrelerinden elde edilmiş teorik frekanslar arasındaki korelasyon  $R^2=0,753$  olarak hesaplanmıştır. S2 molekülünün emisyon spektrumu için elde edilen Catalan parametresine göre çözücü polaritesinin (SP) etkisi % 1, çözücü dipolaritesinin (SdP) etkisi % 50, çözücü asitliğinin (SA) etkisi % 24, çözücü bazikliğinin (SB) etkisi %25 olarak hesaplanır.. Gaz fazındaki maksimum emisyon değeri  $|C_5|$  27435,577 olarak bulundu. Burada  $C_6$  katsayısı negatif olduğundan çözücü polaritesindeki artış ile maksimum absorbands bandında batokromik kayma gözleneceği söylenebilir.  $C_7$  negatif olduğundan çözücü di-polaritesindeki artışın, maksimum absorbands bandında batokromik etki yaratması beklenir.  $|C_6| < |C_7|$  olduğundan incelenen elektronik geçişte çözücü di-polaritesinin, çözücü polaritesinden daha baskın olduğu söylenebilir.  $|C_8| < |C_9|$  olması incelenen elektronik geçişte çözücü bazikliğinin daha etkin olduğunu gösterir. S2'in emisyon spektrumu için deneysel ve Catalan parametrelerinden elde edilmiş teorik frekanslar arasındaki korelasyon  $R^2=0,712$  olarak hesaplanmıştır.

S3 molekülünün absorbands spektrumu için elde edilen Kamlet-Taft parametresine göre kırınım fonksiyonunun (dispersiyon-indüksiyon etkileşimi) etkisi %46, dielektrik fonksiyonunun (dipolar oryantasyon etkileşimi) etkisi %46, H bağı akseptör kapasitesinin etkisi % 1, H bağı donör kapasitesinin etkisi % 7 olarak hesaplanmıştır. Burada  $C_0$  katsayısı gaz fazındaki soğurma maksimum değerini gösterir.  $C_1$  in negatif olması kırınım fonksiyonunun artmasıyla maksimum absorbands bandında batokromik kaymanın gözleneceğini gösterir.  $|C_1| > |C_2|$  olduğundan; incelenen elektronik geçişte, dispersiyon-indüksiyon etkileşimi katkısının dipolar-oryantasyon etkileşimi katkısından fazla olduğunu,  $|C_3| < |C_4|$  olması ortamın H-bağı yapmama eğiliminde olduğunu gösterir. S3'ün absorbands spektrumu için deneysel ve Kamlet-Taft parametrelerinden elde edilmiş teorik frekanslar arasındaki korelasyon  $R^2=0,744$  olarak hesaplanmıştır. S3 molekülünün absorbands spektrumu için elde edilen Catalan parametresine göre çözücü polaritesinin (SP) etkisi % 46, çözücü dipolaritesinin (SdP) etkisi % 28, çözücü asitliğinin (SA) etkisi % 11, çözücü bazikliğinin (SB) etkisi % 15 olarak hesaplandı. Gaz fazındaki maksimum soğurma değeri  $|C_5|$ , 34964,565 olarak bulundu. Burada  $C_6$  katsayısı negatif olduğundan çözücü polaritesindeki artış ile maksimum absorbands bandında batokromik kayma gözleneceği söylenebilir.  $C_7$  negatif olduğundan çözücü dipolaritesindeki artışın, maksimum absorbands

bandında batokromik etki yaratması beklenir. Ancak  $|C_6| > |C_7|$  olduğundan incelenen elektronik geçişte çözücü polaritesinin, çözücü dipolaritesinden daha baskın olduğu söylenebilir.  $|C_8| < |C_9|$  olduğundan incelenen elektronik geçişte bazikliğin daha fazla olduğunu gösterir. S3'ün absorbands spektrumu için deneysel ve Catalan parametrelerinden elde edilmiş teorik frekanslar arasındaki korelasyon  $R^2=0,766$  olarak hesaplanmıştır. S3 molekülünün floresans spektrumu için elde edilen Kamlet-Taft parametresine göre kırınım fonksiyonunun (dispersiyon-indüksiyon etkileşimi) etkisi % 75, dielektrik fonksiyonunun (dipolar oryantasyon etkileşimi) etkisi % 6, H bağı akseptör kapasitesinin etkisi % 14, H bağı donör kapasitesinin etkisi % 5 olarak hesaplanmıştır. Burada  $C_0$  katsayısı gaz fazındaki emisyon maksimum değerini gösterir.  $|C_1| > |C_2|$  olması; incelenen elektronik geçişte, dispersiyon-indüksiyon etkileşimi katkısının dipolar-oryantasyon etkileşimi katkısından fazla olduğunu ve  $|C_3| > |C_4|$  olması ortamın H-bağı yapma eğiliminde olduğunu gösterir. S3'ün emisyon spektrumu için deneysel ve Kamlet-Taft parametrelerinden elde edilmiş teorik frekanslar arasındaki korelasyon  $R^2=0,837$  olarak hesaplanmıştır. S3 molekülünün floresans spektrumu için elde edilen Catalan parametresine göre çözücü polaritesinin (SP) etkisi %17, çözücü dipolaritesinin (SdP) etkisi %40, çözücü asitliğinin (SA) etkisi %20, çözücü bazikliğinin (SB) etkisi %23 olarak hesaplanmıştır. Gaz fazındaki maksimum emisyon değeri  $|C_5|$ , 27817,533 olarak bulundu. Burada  $C_6$  katsayısı negatif olduğundan çözücü polaritesindeki artış ile maksimum absorbands bandında batokromik kayma gözleneceği söylenebilir.  $C_7$  negatif olduğundan çözücü dipolaritesindeki artışın, maksimum absorbands bandında batokromik etki yaratması beklenir.  $|C_6| < |C_7|$  olduğundan incelenen elektronik geçişinde çözücü dipolaritesinin, çözücü polaritesinden daha baskın olduğu söylenebilir.  $|C_8| < |C_9|$  olması incelenen elektronik geçişte bazikliğin daha fazla olduğunu gösterir. S3'ün emisyon spektrumu için deneysel ve Catalan parametrelerinden elde edilmiş teorik frekanslar arasındaki korelasyon  $R^2=0,736$  olarak hesaplanmıştır.

S4 molekülünün absorbands spektrumu için elde edilen Kamlet-Taft parametresine göre kırınım fonksiyonunun (dispersiyon-indüksiyon etkileşimi) etkisi %73, dielektrik fonksiyonunun (dipolar oryantasyon etkileşimi) etkisi %12, H bağı akseptör kapasitesinin etkisi %8, H bağı donör kapasitesinin etkisi % 7 olarak hesaplanmıştır. Burada  $C_0$  katsayısı gaz fazındaki soğurma maksimum değerini gösterir.  $C_1$  in negatif olması kırınım fonksiyonunu artması ile maksimum absorbands bandında batokromik kaymanın gözleneceğini gösterir.  $|C_1| > |C_2|$  olduğundan; incelenen elektronik geçişte, dispersiyon-indüksiyon etkileşimi katkısının dipolar-oryantasyon

etkileşimi katkısından fazladır denilebilir.  $|C_3| > |C_4|$  olması ortamın H-bağı yapma eğiliminde olduğunu gösterir. S4'ün absorbands spektrumu için deneysel ve Kamlet-Taft parametrelerinden elde edilmiş teorik frekanslar arasındaki korelasyon  $R^2=0,767$  olarak hesaplanmıştır. S4 molekülünün absorbands spektrumu için elde edilen Catalan parametresine göre çözücü polaritesinin (SP) etkisi % 54, çözücü dipolaritesinin (SdP) etkisi % 16, çözücü asitliğinin (SA) etkisi % 12, çözücü bazikliğinin (SB) etkisi % 18 olarak hesaplanmıştır. Gaz fazındaki maksimum soğurma değeri  $|C_5|$ , 36160,518 olarak bulundu. Burada  $C_6$  katsayısı negatif olduğundan çözücü polaritesindeki artış ile maksimum absorbands bandında batokromik kayma gözleneceği söylenebilir.  $C_7$  negatif olduğundan çözücü dipolaritesindeki artışın, maksimum absorbands bandında hipsokromik etki yaratması beklenir. Ancak  $|C_6| > |C_7|$  olduğundan incelenen elektronik geçişte çözücü polaritesinin, çözücü dipolaritesinden daha baskın olduğu söylenebilir.  $|C_8| < |C_9|$  olduğundan incelenen elektronik geçişte bazikliğın daha fazla olduğu söylenebilir. S4'ün absorbands spektrumu için deneysel ve Catalan parametrelerinden elde edilmiş teorik frekanslar arasındaki korelasyon  $R^2=0,729$  olarak hesaplanmıştır. S4 molekülünün emisyon spektrumu için elde edilen Kamlet-Taft parametresine göre kırınım fonksiyonunun (dispersiyon-indüksiyon etkileşimi) etkisi %32, dielektrik fonksiyonunun (dipolar oryantasyon etkileşimi) etkisi %20, H bağı akseptör kapasitesinin etkisi %25, H bağı donör kapasitesinin etkisi %23 olarak hesaplanmıştır. Burada  $C_0$  katsayısı gaz fazındaki emisyon maksimum değerini gösterir.  $|C_1| > |C_2|$  olması; incelenen elektronik geçişinde, dispersiyon-indüksiyon etkileşimi katkısının dipolar-oryantasyon etkileşimi katkısından fazla olduğunu ve  $|C_3| > |C_4|$  olması ortamın H-bağı yapma eğiliminde olduğunu gösterir. S4'ün emisyon spektrumu için deneysel ve Kamlet-Taft parametrelerinden elde edilmiş teorik frekanslar arasındaki korelasyon  $R^2=0,723$  olarak hesaplanmıştır. S4 molekülünün emisyon spektrumu için elde edilen Catalan parametresine göre çözücü polaritesinin (SP) etkisi %31, çözücü dipolaritesinin (SdP) etkisi %22, çözücü asitliğinin (SA) etkisi %38, çözücü bazikliğinin (SB) etkisi %9 olarak hesaplandı. Gaz fazındaki maksimum emisyon değeri  $|C_5|$ , 23481,264 olarak bulundu. Burada  $C_6$  katsayısı pozitif olduğundan çözücü polaritesindeki artış ile maksimum absorbands bandında hipsokromik kayma gözleneceği söylenebilir.  $C_7$  negatif olduğundan çözücü dipolaritesindeki artışın, maksimum absorbands bandında batokromik etki yaratması beklenir.  $|C_6| > |C_7|$  olduğundan incelenen elektronik geçişte çözücü polaritesinin, çözücü dipolaritesinden daha baskın olduğu söylenebilir.  $|C_8| > |C_9|$  olduğundan incelenen elektronik geçişte çözücü asidikliğinin çözücü bazikliğinden daha etkin olduğu söylenebilir. S4'ün emisyon spektrumu için deneysel ve Catalan

parametrelerinden elde edilmiş teorik frekanslar arasındaki korelasyon  $R^2=0,764$  olarak hesaplanmıştır.

Moleküllerin absorptans spektrumlarının Kamlet-Taft modeli ile elde edilen değerleri karşılaştırıldığında kırınım fonksiyonu  $f(n)$  in en fazla S2 molekülünde, dielektrik fonksiyonu  $f(\epsilon)$  nin en fazla S3 molekülünde, Hidrojen bağ akseptör ( $\beta$ ) değerinin en fazla S1 molekülünde, Hidrojen bağ donör ( $\alpha$ ) değerinin ise en fazla S1 de etkin olduğu gözlenir.

Moleküllerin absorptans spektrumlarının Catalan modeli ile elde edilen değerleri karşılaştırıldığında çözücü polaritesinin (SP) en fazla S4 molekülünde, çözücü dipolaritesinin (SdP) en fazla S3 molekülünde, çözücü asitliğinin en fazla S1 molekülünde, çözücü bazikliğin ise en fazla S1 de etkin olduğu gözlenir.

Moleküllerin floresans spektrumlarının Kamlet-Taft modeli ile elde edilen değerleri karşılaştırıldığında kırınım fonksiyonu  $f(n)$  in en fazla S3 molekülünde, dielektrik fonksiyonu  $f(\epsilon)$  nin en fazla S1 molekülünde, Hidrojen bağ akseptör ( $\beta$ ) değerinin en fazla S4 molekülünde, Hidrojen bağ donör ( $\alpha$ ) değerinin ise en fazla S4 de etkin olduğu gözlenir.

Moleküllerin floresans spektrumlarının Catalan modeli ile elde edilen değerleri karşılaştırıldığında çözücü polaritesinin (SP) en fazla S2 molekülünde, çözücü dipolaritesinin (SdP) en fazla S2 molekülünde, çözücü asitliğinin en fazla S4 molekülünde, çözücü bazikliğin ise en fazla S2 de etkin olduğu gözlenir.

Moleküllerin dipol momentleri taban ve uyarılmış durum dipol momentleri incelendiğinde (Çizelge 4.9) taban durumda S3 molekülünün dipol momentleri en büyüktür. Buna karşın taban durum dipol momentinin uyarılmış durum dipol momentine oranı ( $\mu_e / \mu_g$ ) S1 için en büyüktür. Bunun nedeni moleküllerin uyarılmış duruma geçerken molekül yük dağılımının değişimi olarak düşünülebilir. Onsager yarıçapı birbirine yakın olsa da en büyük değer S4 molekülünde görülür.

## 5.2. Öneriler

Sentezlediğimiz moleküllerden elde edilen solvatokromik veriler ve dipol moment sonuçlarından yararlanılarak organik elektronik, fotovoltajik pil, lcd teknolojisi gibi endüstriyel alanlarda kullanılabilirliği araştırılabilir. Ayrıca Schiff baz içeren moleküllerin geniş biyolojik aktivite



(antifungal, antibakteriyal) özellik gösterdiği bilinmektedir. Sentezlediğimiz Schiff baz içeren moleküllerin biyolojik aktivite özellikleri araştırmaya değer görülmektedir. LCD teknolojisinde kullanılan moleküller elektrik alana tepki veren moleküllerdir. Molekülün elektrik alana verdiği tepki ise polarizebiliteye dolayısı ile dipol momente bağlıdır. Araştırılan moleküllerin hesaplanan dipol momentleri kullanılarak LCD teknolojisinde kullanılabilirliği araştırılabilir.



## KAYNAKLAR

- [1] Yeap GY Vd, 2003. Synthesis, Crystal Structure and Spectroscopic Study of Para Substitued 2-Hydroxy-3-methoxybenzalidenenilines. *Journal of Molecular Structure*, 658: 87-99.
- [2] Emiroğlu Ç, 2014. 4-Metoksifenol Grubu İçeren Bazı Schiff Bazı Bileşiklerinin Kristal Yapı ve Moleküler Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Giresun Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Giresun.
- [3] Raman N, Muthutaj V, Ravichandran S And Kulandaisamy A, 2003. Synthesis, Characterisation and Electrochemical Behavior of Cu (II), Co (II), Ni (II) and Zn (II) Complexes Derived from Acetylacetone and p-Anisidine and Their Antimicrobial Activity. *Journal of Chemical Sciences*, 115 (3): 161-167.
- [4] Patai S, 1970. *Chemistry of the Carbon –Nitrogen Double Bonds*. Wiley Online Library. New York.
- [5] Wade LG, 1999. *Organic Chemistry*. Wiley Online Library. New York.
- [6] Solomons, TW, Fryhale C B, 2002. *Organik Kimya*. Literatür Yayıncılık. İstanbul.
- [7] Sıdır İ, Gülseven Sıdır Y, Berber H, Türkoğlu G, 2016. Specific and Non-Specific Interaction Effect on the Solvatochromism of Some Symmetric (2 hydroxybenzilydeamino) phenoxy Schiff Base Derivatives. *Journal of Molecular Liquids*, 215: 691–703.
- [8] Gülseven Sıdır Y, Sıdır İ, Berber H, Türkoğlu G, 2015. Solvatochromism and Electronic Structure of Some Symmetric Schiff Base Derivatives. *Journal of Molecular Liquids*, 204: 33–38.
- [9] Kakanejadifard A, Azarbani F, Khosravani N, Notash B, 2016. Synthesis, Structural Characterization, X-ray, Solvatochromism and Biological Properties of 7-hydroxy-2-(2-hydroxy-5-(phenyldiazenyl)benzylidene)amino)-4-phenyl-4H-hromene-3-carbonitrile. *Journal of Molecular Liquids*, 221: 211–215.
- [10] Qian H, Tao T, Feng Y, Wang Y, Huang W, 2016. Crystal Structures, Solvatochromisms and DFT Computations of Three Disperse Azo Dyes Having The Same Azobenzene Skeleton. *Journal of Molecular Structure* 1123: 305-310.
- [11] Kumari R, Varghese A, George L, 2016. Synthesis, Crystal Structure and Photophysical Properties of (E)-4-(4-(2-hidroxybenzilydenamino)benzyl)oxazolidin-2-one. *Journal of Luminescence*, 179: 518-526.

- [12] Murov S. 2016. Properties of Organic Solvents. <http://murov.info/orgsolvents.htm> (Erişim tarihi: 01.07.2017).
- [13] Reichardt C, 2010. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry 4rd ed. Wiley-VCH Verlag GmbH& Co. KGaA. Weinheim.
- [14] Gülseven Sıdır,Y, 2010. The Experimental and Theoretical Investigation of Absorption Spectroscopy of Some Azo Dyes, This work was funded by Eskisehir Osmangazi University Research Foundation (Research Project Number 200819015).
- [15] Pirbudak G, 2016. Bazı Schiff Baz Bileşiklerinin Elektronik ve Fotofiziksel Özellikleri Üzerine İncelemeler. Yüksek Lisans Tezi, Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bitlis.
- [16] Sıdır İ, Gülseven Sıdır Y, 2015. Estimation of Ground and Excited State Dipole Moments of Oil Red O by Solvatochromic Shift Methods. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 135: 560-567.
- [17] Suppan P, 1983. Excited State Dipole Moments from Absorption/Fluorescence Solvatochromic Ratios. Chemical Physics Letter, 3: 272-275.
- [18] Reichardt C, 2006. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, 3rd ed. Wiley-VCH Verlag GmbH& Co. KGaA. Weinheim.
- [19] Mayer S, 2016. Chapter 13 mixtures. <https://www.studyblue.com/#flashcard/view/3519066> (Erişim tarihi: 01.09.2017).
- [20] Anonim, 1999. Definition of Dipole İnduced Dipole Forces. <http://www.icoachmath.com/chemistry/definition-of-dipole-induced-dipole-forces.html> (Erişim tarihi: 01.09.2017).
- [21] Anonim, 2015. Solvents. [https://s10.lite.msu.edu/res/msu/botonl/b\\_online/library/newton/Chy251\\_253/Lectures/Solvents/SolventsFS.html](https://s10.lite.msu.edu/res/msu/botonl/b_online/library/newton/Chy251_253/Lectures/Solvents/SolventsFS.html) (Erişim tarihi: 01.09.2017).
- [22] Kanışkan N, Açıkalp E, Caner N, Güven A, 1996. Temel Kimya. Anadolu Üniversitesi Yay no:672. Eskişehir.
- [23] Anonim, 2016. Genel Kimya. [www.siirt.edu.tr/dosya/personel/2016111113945685.pdf](http://www.siirt.edu.tr/dosya/personel/2016111113945685.pdf) (Erişim tarihi: 01.06.2017).

- [24] Sıdır İ, Gülseven Sıdır Y, Berber H, Demiray F, 2015. Emerging Ground and Excited State Dipole Moments and External Electric Field Effect on Electronic Structure. A Solvatochromism and Theoretical Study on 2-((phenylimino)methyl)phenol Derivatives. Journal of Molecular Liquids, 206: 56-67.
- [25] Anonim, 2016. Intermolecular Forces.  
<http://chemed.chem.purdue.edu/genchem/topicreview/bp/intermol/intermol.html> (Erişim tarihi: 07.09.2016).
- [26] Anonim, 2013. Basit Doğrusal Regresyon Modeli.  
[http://content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/Uploads/68595/37605/b%C3%B6l%C3%BCm\\_11\\_regresyon\\_analizi.docx](http://content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/Uploads/68595/37605/b%C3%B6l%C3%BCm_11_regresyon_analizi.docx) (Erişim tarihi: 07.07.2017).
- [27] Gandhimathi S, Balakrishnan C, Venkataraman R, Neelakantan M A, 2016. Crystal Structure, Solvatochromism and Estimation of Ground and Excited State Dipole Moments of an Allyl Arm Containing Schiff base: Experimental and Theoretical Calculations. Journal of Molecular Liquids, 219: 239-250
- [28] Avadanei M, Cozan V, Avadanei O, 2017. Solvatochromic Properties of Two Related N-salicylidenanilines with Dual Fluorescence. Journal of Molecular Liquids, 227: 76-86.

## ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Şanlıurfa'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Şanlıurfa'da tamamladı. 2007 yılında kazandığı Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği bölümünden 2012 yılında mezun oldu. 2013 yılında atandığı Bitlis'te öğretmenliğine devam ederken Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisansa başladı. 2018'de yüksek lisansını tamamladı.



