

1-(o-toly1)-3-(o-hidroksifenil)-5-fenilformazan Molekölünün Bazı Spektroskopik
Özellikleri

Seren Sağlam

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Ocak 2019

Some Spectroscopic Properties of 1-(o-tolyl)-3-(o-hydroxyphenyl)-5-phenylformazan
Molecule

Seren Sağlam

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Physics

January 2019

1-(o-tolyl)-3-(o-hidroksifenil)-5-fenilformazan Molekülünün Bazı Spektroskopik
Özellikleri

Seren Sağlam

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

Danışman: Doç. Dr. Erol TAŞAL

ONAY

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Seren Sağlam'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "1-(o-tolyl)-3-(o-hidroksifenil)-5-fenilformazan Molekülünün Bazı Spektroskopik Özellikleri" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Erol TAŞAL

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Doç. Dr. Erol TAŞAL

Üye : Prof. Dr. Suat PAT

Üye : Prof. Dr. Murat TANIŞLI

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

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr. Erol TAŞAL danışmanlığında hazırlamış olduğum “1-(o-tolyl)-3(o-hidroksifenil)-5-fenilformazan Molekülünün Bazı Spektroskopik Özellikleri” başlıklı tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 14/01/2019

Seren Sağlam

İmza

ÖZET

Bu çalışmada, formazanların yapıları tanımlanmıştır. Formazanların önemi ve kullanım alanları açıklanmıştır. Molekülün üç boyutlu geometrik yapısı Gaussview programında çizilmiş ve molekülün termodinamik ve elektronik parametreleri Gaussian programı yardımıyla Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) ve Hartree-Fock (HF) yöntemleri kullanılarak hesaplanmıştır. Molekülün karakterizasyonu FT-IR ve UV spektroskopik yöntemleri ile incelendi. Sonuçlar elde edilen deneysel verilerle karşılaştırılmış ve tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Formazan, DFT, HF, FT-IR, UV, Termodinamik parametre

SUMMARY

In this study, the structure of formazans has been described. The importance and application areas of formazans have been explained. The three dimensional geometric structure of the molecule has been drawn in the Gaussview program and the thermodynamic and electronic parameters of the molecule have been calculated by using Density Functional Theory (DFT) and Hartree-Fock (HF) methods with the help of Gaussian program. Characterization of the molecule has been examined with FT-IR and UV spectroscopic methods. The results were compared with the obtained experimental data and have been discussed.

Keywords: Formazan, DFT, HF, FT-IR, UV, Thermodynamic parameter

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmam boyunca her tŸrlŸ bilgi ve tecrŸbesini benimle paylaőan, desteğini esirgemeyen, yorum ve ōnerilerinden faydalandığım değerli hocam Doç. Dr. Erol TAŞAL'a saygı ve teőekkŸrlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi destekleriyle her zaman yanımda olan ve bana gŸ veren çok değerli ve sevgili aileme sonsuz teőekkŸrlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	2
2.1. Formazanlar	2
2.2. Formazanların Yapısı ve Özellikleri	3
3. MOLEKÜLER HESAPLAMA YÖNTEMLERİ	6
3.1. Moleküler Mekanik Yöntemler	7
3.2. Kuantum Mekaniksel Yöntemler	7
3.2.1. Yarı deneysel yöntemler	8
3.2.2. <i>ab-initio</i> yöntemler	8
3.2.3. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT)	10
3.3 Yazılımlar	12
3.3.1. Gaussian 09	12
3.2.2. Gaussview 05	12
4. SPEKTROSKOPİ	13
4.1. Infrared (IR) Spektroskopisi	16
4.1.1. Titreşim türleri	16
4.1.2. Gerilme titreşimlerinin ölçülmesi	17
4.2 IR Bölgesinde Absorpsiyonu Etkileyen Faktörler	18
4.2.1. Molekül içi etkiler	18
4.2.2. Molekül dışı etkiler	19
4.3. IR Spektrometreleri	19
4.3.1. Dispersif spektrometresi	19

İÇİNDEKİLER (devam)**Sayfa**

4.3.2. Fourier transform infrared (FT-IR) spektrometresi	20
4.4. Ultraviyole (UV) ve Görünür Bölge Spektroskopisi	20
4.4.1. Elektronik geçişler	21
4.5. UV-Vis Bölgesinde Absorpsiyonu Etkileyen Faktörler	23
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	25
5.1. Molekül Yapısı ve Hesaplama Detayları	25
5.2. Diğer Moleküler Özellikler	31
5.3. IR Analizi	34
5.4. UV Analizi	38
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	49
KAYNAKLAR DİZİNİ	50

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. 1,3,5 trifenilformazan (TFF)	3
2.2. Formazanlardaki moleküler şelatlaşma ve tautomeri	4
2.3. Formazanlardaki geometrik izomerizm	4
2.4. Formazanların renkleri	5
4.1. Elektromanyetik spektrum	14
4.2. Gerilme titreşimleri	16
4.3. Eğilme titreşimleri	17
4.4. Dispersif spektrometresi blok diyagramı	19
4.5. FT-IR spektrometresi blok diyagramı	20
4.6. Elektronların uyarılma enerji seviyeleri ve elektronik geçişler	21
5.1. M1 molekülünün yapısı ve DFT(B3LYP)631+G(d,p) metoduyla optimize edilmiş yapısı ve atom numaraları	25
5.2. M1 molekülünün DFT(B3LYP) ve HF metodunun farklı temel setlerine göre atomik yük yoğunluklarındaki değişimi	32
5.3. M1 molekülünün hesaplanan polarizibilitelerinin farklı metotlara göre karşılaştırılması... ..	33
5.4. M1 molekülünün FT-IR spektrumu	34
5.5. M1 molekülünün DMF çözücüsündeki UV spektrumu	39
5.6. M1 molekülünün butil asetat çözücüsündeki UV spektrumu	39
5.7. M1 molekülünün metanol çözücüsündeki UV spektrumu	40
5.8. M1 molekülünün DMSO çözücüsündeki UV spektrumu	40
5.9. M1 molekülünün n-heksan çözücüsündeki UV spektrumu	41
5.10. M1 molekülünün CHCl ₃ çözücüsündeki UV spektrumu	41
5.11. M1 molekülünün EtOH çözücüsündeki UV spektrumu	42
5.12. M1 molekülünün toluen çözücüsündeki UV spektrumu	42
5.13. M1 molekülünün benzen çözücüsündeki UV spektrumu	43
5.14. M1 molekülünün aseton çözücüsündeki UV spektrumu	43
5.15. M1 molekülünün 2-PropOH (99,5%) çözücüsündeki UV spektrumu	44
5.16. M1 molekülünün EtOAc çözücüsündeki UV spektrumu	44
5.17. M1 molekülünün pentan çözücüsündeki UV spektrumu	45

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.18. M1 molekülünün 1-ButOH çözücüsündeki UV spektrumu	45
5.19. M1 molekülünün dioksan çözücüsündeki UV spektrumu	46
5.20. M1 molekülünün 2-metil-1-propanol çözücüsündeki UV spektrumu	46
5.21. M1 molekülünün 2-PropOH (99,9%) çözücüsündeki UV spektrumu	47
5.22. M1 molekülünün THF çözücüsündeki UV spektrumu	47
5.23. M1 molekülünün sikloheksan çözücüsündeki UV spektrumu	48
5.24. M1 molekülünün saf su çözücüsündeki UV spektrumu	48

ÇİZELGELER DİZİNİ

Cizelge

Sayfa

5.1. M1 molekülünün DFT metoduyla hesaplanan termodinamik parametreleri	27
5.2. M1 molekülünün HF metoduyla hesaplanan termodinamik parametreleri	28
5.3. M1 molekülünün DFT ve HF metoduyla hesaplanan elektronik parametreleri	30
5.4. M1 molekülünün farklı metot ve temel setlerle hesaplanan atomik yük yoğunlukları.	31
5.5. M1 molekülü için hesaplanan polarizebiliteler	33
5.6. M1 molekülünün deneysel metotlarla hesaplanan titreşim frekansları ve yaklaşık mod tanımları	35

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
E	Enerji
H	Hamiltonyen
T	Kinetik enerji
V	Potansiyel enerji
Ψ	Dalga fonksiyonu
P	Elektron yoğunluğu
h	Plank sabiti
c	Işık hızı
λ	Dalga boyu
v	Frekans
k	Kuvvet sabiti
m_{ind}	İndirgenmiş kütle
C_v	Isı kapasitesi
S	Entropi
D	Dipol moment

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
M1	1-(o-tolyl)-3-(o-hydroxyphenyl)-5-phenylformazan
UV	Ultraviyole
UV-Vis	Ultraviyole görünür bölge
IR	Infrared (Kızılötesi)
FT-IR	Fourier Transform IR spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
HF	Hartree-Fock
SCF	Self consistent field (Öz uyumlu alan)
DFT	Density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi)
B3LYP	Becke 3 Lee-Yang-Parr
HOMO	En yüksek dolu moleküler orbital
LUMO	En düşük boş moleküler orbital
KBr	Potasyum bromür

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetil sülfoksit
CHCl ₃	Kloroform
EtOH	Etil alkol
EtOAc	Etil asetat
2-PropOH	2-propanol
1-ButOH	1-bütanol
THF	Tetrahidrofuran

1.GİRİŞ VE AMAÇ

Kuantum mekaniği, atom ve moleküllerin yapı ve özelliklerini inceleyen fiziğin bir alanıdır. Atomların elektronik ve moleküler yapısının matematiksel olarak ifade edilip kimyasal problemlere uygulanmasına ise kuantum kimyası denir. Bunun için kuantum kimyasal hesaplama programlarından yararlanır. Bu programlar deneysel çalışmalar yapılmadan önce sayısal hesaplamalarla molekülün bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral açıları, dipol moment gibi geometrik ve termodinamik özelliklerinin hesaplanarak teorik olarak atomların elektronik ve moleküler yapısı, atomik spektrumları hakkında bilgi verir. Ayrıca molekülün yapısı ve spektroskopik özellikleri için FT-IR, UV, NMR spektroskopisi gibi elementel analiz yöntemleri kullanılır. Bu sayede deneysel ve kimyasal hesaplama yöntemleri ile birçok bileşiğin yapısı aydınlatılmıştır. Son zamanlarda renkli olmalarından dolayı ilgi çekici hale gelen formazanlar bu çalışmalar arasındadır. Formazanların renkli olmaları boyarmadde olarak kullanılmalarını sağlamış ve kimyacıların dikkatini çekmiştir. İlk formazanların sentezlenmesiyle birlikte formazanların kimyası önemli bir araştırma konusu olmuştur. Günümüzde formazan/tetrazolyum sistemlerinin canlılığın test ayırıcı olarak bilinmesiyle bileşiğe olan önemi daha da artırmıştır. Formazanların anti-viral, anti-enflamatuar gibi medikal alanda birçok etkiye sahip olması aynı zamanda kanser ilaçlarının değerlendirilmesinde ve tedavisinde kullanılmaları dolayısıyla bu bileşiklerle ilgili araştırmalar çoğalmaktadır.

Bu çalışmanın amacı ise kullanım alanlarına yönelik M1 molekülünün yapısını aydınlatmaktır. Bu amaçla molekülün kimyasal hesaplamaları Gaussian programı yardımıyla yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ve Hartree-Fock (HF) yöntemleri kullanılarak elektronik ve termodinamik özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca molekülün FT-IR ve UV spektrumları elde edilmiş ve ayrıntılı olarak incelenmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Formazanlar

İlk aromatik formazan örnekleri 1892 yılında sentezlenmiş ve “formazan bileşikleri” olarak adlandırılmıştır (Nineham, 1955; Gökçe, 2004) ve Von Pechmann ve Bamberger tarafından incelenmiştir (Pechmann, 1892; Bamberger, 1894).

Yapılarında bulunan konjuge pi (π) bağlarından dolayı renkli bileşiklerdir. Bu da formazanların en önemli özelliklerinden biridir. Kırmızıdan mora kadar değişen yapıları boyarmadde olarak kullanılmalarını sağlamıştır. 1946’da ilk olarak Ciba firmasınca boyarmadde olarak patente bağlamıştır (Ciba, 1949). Bu tarihten sonra tekstil elyaf boyamacılığında boyarmadde olarak kullanılmalarının yanı sıra indikatör ve analitik reaktif, redox işlemlerinde biyokimyasal işaretleyici, fotokromik ve termokromik madde olarak kullanılmaktadır.

Formazanlar yükseltgendiğinde renksiz tetrazolyum tuzları oluşturur. Tetrazolyum tuzları da indirgenerek formazanlara dönüşürler. Tetrazolyum tuzları hücrede bulunan enzimler tarafından formazanlara indirgenerek renk değişimlerine neden olurlar. Bu da formazan/tetrazolyum sistemlerinin canlılığın test ayırıcı olarak bilinmesini sağlamıştır (Tezcan vd., 2002).

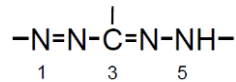
Canlılığın test ayırıcı olarak bilinmesiyle tıpta birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır. Canlılığın testinde renk değişimine neden olduklarından dolayı dokulardaki tümörlerin saptanmasında ve böylece kanser tedavisinde aynı zaman da kanser ilaçlarının seçilmesinde kullanılmıştır.

Formazanlar aynı zamanda antiviral, anti-fertile, anti-enflamatuvar, analjezik, anti-tüberküler, anti-mikrobiyel aktivitelerine de sahip olduğu ispatlanmıştır (Mariappan vd., 2010). Bu nedenle formazanlar önemli bir araştırma konusu olmuştur.

2.2. Formazanların Yapısı ve Özellikleri

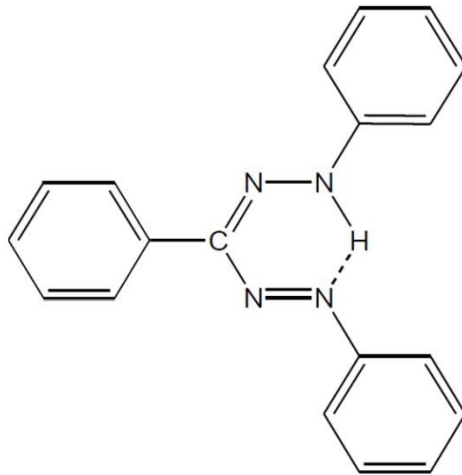
Formazanlar yapılarında $-N=N-C=N-NH-$ zinciri içeren bileşiklerdir. Yapıları ilk defa Pechmann ve Bamberger tarafından tanımlanmış ve formazil olarak adlandırılmıştır.

Formazanların genel yapısı;



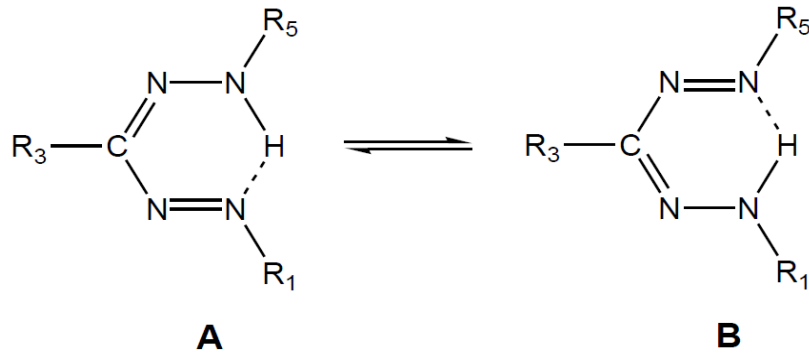
1, 3, 5- atomlarına bağlı çeşitli sübstitüentler bulunabilir. Bu sübstitüentlerin bağlanmasıyla çok sayıda formazan bileşiği elde edilebilmektedir. Bu konumlara bağlanan sübstitüe gruplarının adları sırasıyla belirtilip sonuna formazan kelimesi eklenerek adlandırılmıştır.

Örneğin;



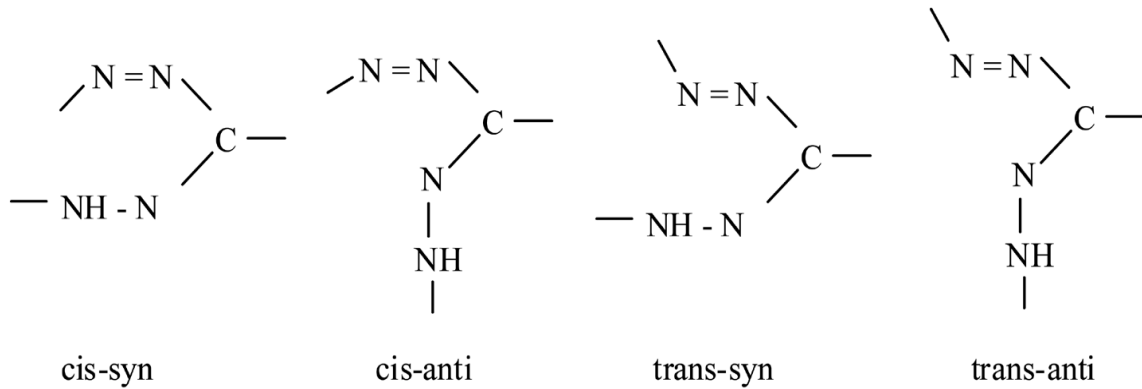
Şekil 2.1. 1,3,5 trifenil formazan (TFF)

Formazanların yapıları oldukça karmaşıktır. Hunter ve Robert (1941) formazanların şelatlı hidrojen yapısına sahip rezonans hibritleri olduğunu ve tautomeri özellik gösterdiğini ileri sürmüştür (Şekil 2.2). Formazanlar tautomeri özellik gösterdiklerinden dolayı molekülde simetri bulunur.

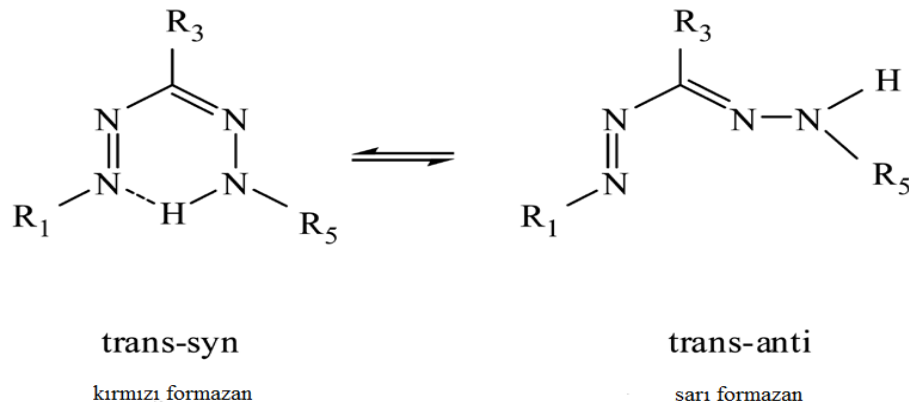


Şekil 2.2. Formazanlardaki moleküler şelatlaşma ve tautomeri (Karabulut, 2015)

Formazan molekülü N=N bağının *cis/trans* ve C=N *syn/anti* özelliğinden dolayı dört tane geometrik izomerizm yapısının varlığını gösterir (Şekil 2.3). *cis/trans* ve *trans/anti* formundaki N-H' nin konumuna bağlı şelat yapısı göstermezken *trans/syn* hidrojen bağımlı içeren şelat yapısı görülmektedir. *trans/syn* formu şelat için en uygun olanıdır. Şelat içeren formazan molekülleri kırmızı iken şelat yapısı içermeyenler sarıdır (Şekil 2.4).



Şekil 2.3. Formazanlardaki geometrik izomerizm (Şenöz, 2012)



Şekil 2.4. Formazanların renkleri (Şenöz, 2012)

Formazanlar yapılarındaki π elektronlarının varlığından dolayı hem zayıf hem de zayıf baz olarak davranırlar. Formazanların en önemli özelliklerinden biri metal kompleks tuzları oluşturmalarıdır. Özellikle bakır, nikel, kobalt ve gümüş gibi ağır metallerle koyu renkli ve suda az çözünen kompleksler oluştururlar. İlk nikel-formazan kompleksi 1941 yılında Hunter ve Roberts tarafından sentezlenmiştir (Hunter vd., 1941).

Formazanların metal kompleksleri renkli bileşiklerdir. Bu yüzden boyarmadde olarak kullanılmalarının yanı sıra komplekslerin sentezi, yapısal kararlılığı ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi de önem kazanmıştır. FT-IR, UV-Vis, NMR gibi çeşitli spektroskopik yöntemler kullanılarak özellikleri ve yapıları aydınlatılmıştır.

Formazanların IR spektrumları değerlendirildiğinde C=N gerilme bandı 1500-1510 cm^{-1} de şelat yapısı gösterirken, 1551-1561 cm^{-1} deki C=N gerilme bandı şelatsız yapı göstermektedir (Tezcan, 2008; Lewis vd., 1983). C=N gerilme bandı 1520-1530 cm^{-1} aralığında ise şelat ve şelat olmayan yapılar dengededir (Wang, 2000). Ayrıca, N-H gerilme bandı 3011-3090 cm^{-1} aralığında şelat yapısı gösterir.

Formazanların renkli bileşikler olması ve sübstitüente bağlı olarak dalga boyu değerlerinin değişmesinden dolayı UV-Vis çalışmaları da önemlidir. Formazanların UV-Vis spektrumlarında dikkat çeken bantlar N=N bağındaki $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan 400-600 nm arasında değişen absorpsiyon bantlarıdır (Sherif, 1997).

3. MOLEKÜLER ENERJİ HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

Hesaplamalı kimya, bilgisayar ortamında hesaplamalar yaparak kimya problemlerini çözmeye yarayan kimyanın bir dalıdır. Hesaplamalı kimyanın başlangıcı Schrödinger denklemine dayanır. Schrödinger denklemi bir kuantum sisteminin enerjisini hesaplayabilmemizi sağlayan bir dalga fonksiyonudur. Denklem bir sistemin durumunun zamana bağlı değişimini gösterir. Schrödinger denklemi;

$$H\psi = E\psi \quad (3.1)$$

şeklinde yazılabilir. H Hamiltonyen operatörü, E sistemin enerjisi, ψ dalga fonksiyonunu gösterir.

Bu dalga fonksiyonuna bir Hamiltonyen operatörü tanımlanırsa bunun sonucunda sistemin toplam enerjisi bulunur. Hamiltonyen operatörü kinetik ve potansiyel enerjinin bir bütünüdür.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (3.2)$$

Burada; \hat{T} kinetik enerji ve \hat{V} ise potansiyel enerjidir.

Kinetik enerji operatörü T aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$T = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_k \frac{1}{m_k} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (3.3)$$

Elektron-çekirdek, elektron-elektron ve çekirdek-çekirdek kuvvetlerinin etkisinden dolayı potansiyel enerji terimi V ise,

$$V = -\sum_i \sum_l \left(\frac{Z_l e^2}{\Delta r_{il}} \right) + \sum_i \sum_{j>i} \left(\frac{e^2}{\Delta r_{ij}} \right) + \sum_l \sum_{J>l} \left(\frac{Z_l Z_J e^2}{\Delta r_{lJ}} \right) \quad (3.4)$$

şeklinde tanımlanır.

Bu Schrödinger denklemi sayesinde;

- Moleküllerin kararlı yapıları

- Moleküllerin geometrik optimizasyonu
- Titreşim frekansları
- Termodinamik hesaplamaları
- Spektroskopik özellikleri gibi birçok özellik hesaplanabilir.

Bu hesaplamalar için kullanılan yöntemler ise iki başlık altında ele alınır:

- Moleküler mekanik yöntemler*
- Kuantum mekanik yöntemler*

3.1. Moleküler Mekanik Yöntemler

Moleküler mekanik yöntemi, klasik fizik prensiplerini uygulayarak atomlar arasındaki etkileşimleri tanımlar. Klasik mekaniksel model olduğu için bu yöntem kimyasal bağlarla birbirine bağlanmış ve harmonik kuvvetlerle birbiriyle etkileşen atomlar grubu olarak ele alınır. Atomlar arasındaki bağların itme, gerilme, bükülme ve burulma gibi etkileşimlerin toplamı molekülün “kuvvet alanı” olarak adlandırılır. Bu sistem için en düşük enerjili molekül yapı seçilip hesaplamalar yapılır. Kuantum mekaniksel yöntem olmadığından Hamiltonyen operatörü kullanılmaz. Çünkü elektronları değil çekirdek ve çekirdekler arasındaki etkileşimleri esas alır. Bu hesaplamalar kuantum mekaniksel hesaplamalardan daha hızlıdır.

3.2. Kuantum Mekaniksel Yöntemler

Kuantum mekaniksel yöntemler, Schrödinger denkleminin çözülmesiyle atomların ve moleküllerin elektronik yapılarının elde edilmesidir. Schrödinger denkleminin çok küçük sistemler için bile yaklaşımlar yapılmadan çözülmesi zordur. Bu nedenle kuantum mekaniksel yöntemler için bazı yaklaşımlar kullanılır.

Bu yaklaşımlar için kuantum mekaniksel olarak aşağıdaki gibi üç farklı seçenek vardır:

- Yarı deneysel yöntemler
- ab-initio* yöntemler
- Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT)

3.2.1. Yarı deneysel yöntemler

Bir kuantum mekanik yöntemidir. Hem teorik hem de deneysel verilere dayalı olduğu için yarı deneysel denir. Molekülün çekirdeğini ve elektronlarını dikkate alır. Bu yöntemde Hamiltonyen operatörü yerine daha basitleştirilmiş Hamiltonyen operatörü ve deneysel verilerden elde edilmiş parametreler kullanılır. Yarı deneysel yöntemlerde integrallerin bazıları ihmal edilir ve bunun yerine düzeltme parametreleri kullanılır. Bu parametrelerin kullanılmasıyla hesaplama süresi *ab-initio* yöntemlerinden daha kısa bir zamanda gerçekleşir. Ancak, bu yöntemde yorumlanacak datalar ve doğruluk *ab-initio* yönteminkinden daha azdır. *ab-initio* hesaplamaları daha hassastır. Yarı deneysel yöntemler ise CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap), INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap), NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap), MINDO (Modified INDO), MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap), AM1 (Austin Model 1), PM3 (Parametric Model 3) gibi yöntemlerdir. Bunlar yarı deneysel yöntem için çözüm sunan metotlar olarak kabul edilirler. Bu yöntemler ise Mopac, Ampac, Q-Chem ve Gaussian gibi kuantum kimyasal paket programlarında bulunur.

3.2.2. *ab-initio* yöntemler

ab-initio teriminin anlamı başlangıçtan itibaren demektir. *ab-initio* yöntemler tam bir kuantum mekaniği yöntemidir. Deneysel hiçbir parametreyi kullanmadan tamamen kuantum mekaniği prensiplerini kullanarak hesaplamalar yapar. Bu yöntem ışık hızı, elektron ve çekirdek kütleleri, Plank sabiti ($6,626 \times 10^{-34}$ J.s) gibi üç temel sabiti kullanır. *ab-initio* yöntemleri de birçok yaklaşım içerir. Bu hesaplamaların en çok kullanılanı Hartree-Fock (HF) hesaplamalarıdır. Bu yaklaşım D.R. Hartree tarafından geliştirilmiş ve öz uyumlu alan -self consistent field- (SCF) teorisi olarak da bilinmektedir. Hartree bu metodu Schrödinger denklemini basitleştirmek için ileri sürmüştür. Bu metotta çok elektronlu sistemleri tek elektronlu sistemlere dönüştürerek daha basit hale getirmiştir. Bu HF modelinde her bir elektronun ortalama potansiyel enerjisi esas alınır. Buna göre Schrödinger denklemi her bir elektron ve bu elektronların ortalama potansiyel enerjileri için çözülür. Bu işlem, atom veya moleküldeki tüm elektronlar için tekrar edilir ve minimum enerjiyi bulana kadar devam eder.

HF yaklaşımında çok elektronlu dalga fonksiyonları tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde yazılır:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i) \quad (3.5)$$

Burada i . elektrona etki eden potansiyel ise

$$V_i(\vec{r}) = V_{iyon}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \quad (3.6)$$

şeklinde verilir. Potansiyel, iyon ve Hartree potansiyelinin toplamıdır. Yani;

$$V_{iyon}(\vec{r}) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}|} \quad (3.7)$$

$$V_H(\vec{r}) = -\int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.8)$$

şeklinde ifade edilir. i . elektrona etkileyen Hartree potansiyelindeki yoğunluk terimi aşağıdaki gibidir:

$$\rho(\vec{r}') = \sum_{i \neq j} |\psi_j(\vec{r}')|^2 \quad (3.9)$$

Sistemin Hamiltonyeni ise,

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i(\vec{r}) \quad (3.10)$$

ve denk. 3.5 ile alınan beklenen değerini (toplam enerjiyi) en küçük yapan tek elektron dalga fonksiyonu Hartree denklemi ile verilir. Böylece,

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{iyon}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) + \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}') = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}') \quad (3.11)$$

ve denk. 3.11 ile verilen bu Hartree denklemi orbitaller için öz uyumlu çözüldüğü zaman denk. 3.5 ile sistemin dalga fonksiyonu elde edilmiş olacaktır. Pauli dışarlama ilkesine

göre bir atomda iki elektron aynı kuantum sayılarına sahip olamaz. Bu ilke, değiş-tokuş sisteminin dalga fonksiyonunu, antisimetri özelliğini sağlayacak şekilde kullanılır. Pauli dışarlama ilkesine göre iki elektronun yer değiştirmesi

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = -\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) \quad (3.12)$$

antisimetrik olmalıdır. Bu şartı sağlayan en basit dalga fonksiyonu Slater determinanı ile verilir:

$$D(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \psi_N(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (3.13)$$

Denk. 3.11'e benzer olan Hartree Fock denkleminde enerji beklenen değerini en küçük yapan denk. 3.13'deki tek elektron dalga fonksiyonunu verir ve

$$\begin{aligned} \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) = \\ \left[\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{iyon}(r) \right) \psi_i(\vec{r}) \right] + \sum_j \int d\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}) - \sum_j \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \int d\vec{r}' \frac{\psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \psi_j(\vec{r}) \end{aligned} \quad (3.14)$$

dir. Son terim değiş-tokuş terimi olup σ_i ve σ_j spinleri aynı olduğundan sıfırdan farklıdır. Hartree Fock denkleminin çözümü değiş-tokuş teriminin yerel olamamasından dolayı oldukça zordur (Akıncı, 2005). Bu durum için en çok kullanılan yaklaşım ise yoğunluk fonksiyonel teorisidir.

3.2.3. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT)

Bu yöntemin gelişmesi 1964 yılında Hohenberg-Kohn teoreminden kaynaklanmıştır (Hohenberg, 1964; Kohn, 1965). Atom ve moleküllerin elektronik yapılarını tayin etmek için geliştirilmiş bir yöntemdir. Bu metot, HF metodundaki gibi her bir elektronun hareketi ile değil, atom veya moleküldeki elektron yoğunluğuyla ilgilenir. HF metodundaki dalga fonksiyonları yerine bu yöntemde elektron yoğunluk

fonksiyonelleri $\rho(r)$ kullanılır. $\rho(r)$ fonksiyonu belli bir r noktasındaki toplam elektron yoğunluğunu ifade eder. DFT toplam elektron yoğunluğunu, toplam elektronun hesabına katacak şekilde bir korelasyon terimi içerir. Bu yöntem elektronun korelasyon problemine alternatif bir yaklaşım sunar.

DFT metotları ile temel hal elektronik enerjisi ise,

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (3.15)$$

dir. Burada;

E^T = Elektronların hareketinden ortaya çıkan kinetik enerji terimi

E^V = Elektron-elektron etkileşimi ve çekirdekler arası itmeden kaynaklanan potansiyel enerji terimi

E^J = Elektron-elektron itme terimi

E^{XC} = Değişim- korelasyon terimi

E^{XC} terimi değişim ve korelasyon olarak ikiye ayrılır.

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (3.16)$$

Değişim enerjisi zıt spinli elektronlar arasındaki etkileşiminin, korelasyon ise aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşiminin enerjisidir.

DFT bir başka deyişle temel hal kuramıdır. Uyarılmış haller için ise zamana bağlı yoğunluk fonksiyon teorisi (TD-DFT) geliştirilmiştir. DFT yöntemi içerisinde değişim-korelasyon etkilerini bulundurduğundan büyük moleküllü sistemler için uygulanır.

3.3. Yazılımlar

3.3.1. Gaussian 09

Bu tez çalışmasında hesaplamalar için Gaussian 09 paket programı kullanılmıştır (Frisch vd., 2009). Genel olarak bir atom veya moleküllerin yapılarını, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin tanımlanmasında kullanılan bir kuantum kimyasal paket programıdır. Bu program moleküler mekanik, yarı deneysel, HF ve DFT gibi çeşitli yöntemleri içeren ve bunları kullanarak atom veya moleküllerin geometrik optimizasyonlarını (bağ uzunluğu, bağ açısı, dihedral açılar vb.), enerjileri ve enerjiye bağlı olan titreşim frekansları, atomik yük dağılımı ve dipol momentleri, moleküler orbitaller (HOMO, LUMO vb.), IR ve Raman spektrumları, IR yoğunlukları, NMR ve manyetik duyarlılık titreşim şiddetleri, kutuplanabilirlik (polarizability) ve aşırı kutuplanabilirlik (hyperpolarizability), elektrostatik potansiyel ve elektron yoğunluğu gibi birçok özelliğin hesaplanabilmesine imkan sağlar. Bu hesaplamalar taban durum ya da uyarılmış durumdaki sistemler için hesaplanabilir.

3.3.2. Gaussview 05

Gaussian 09 paket programının yanı sıra molekülün üç boyutlu tasarımının yapılarak ve giriş datalarının oluşturulmasında Gaussview 05 programından yararlanılmıştır (Foresman vd., 1996). Gaussian programı için giriş (input) datalarının hazırlanmasını ve çıktıların (output) görselleştirilmesini sağlayan bir bilgisayar programıdır. Gaussview molekülleri görsel hale getirir ve onları istediğimiz gibi döndürmemize, hareket ettirmemize ve moleküllerde değişiklik yapmamıza olanak sağlar (Eren, 2012).

4. SPEKTROSKOPİ

Spektroskopi, ışın madde etkileşimini inceleyen bilim dalıdır. Atom, iyon ve moleküllerin bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorplanan veya yayılan elektromanyetik ışınımın ölçülmesi ve yorumlanmasıyla moleküle ilişkin yapı ve özellikleri hakkında bilgi verir.

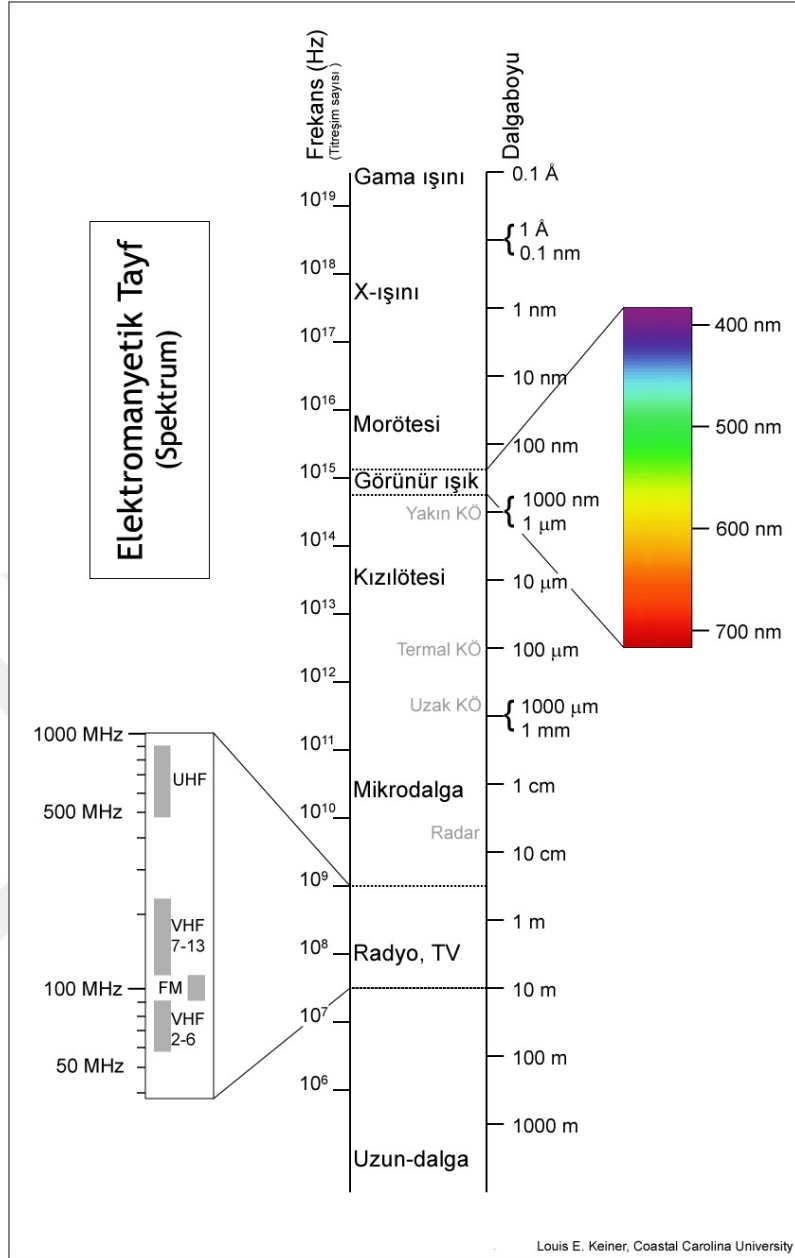
Spektroskopik yöntemler, moleküler ve atomik spektroskopi olmak üzere ikiye ayrılır. Bu yöntemler moleküler ve atomik türlerin absorpladığı veya yaydığı ışın miktarının ölçülmesine dayanır. Atomik spektroskopi elektronik geçişleri, moleküler spektroskopi ise elektronik geçişleri, titreşim geçişleri ve dönme geçişlerini inceler. Öteleme enerjisi sürekli bir enerji olmasından dolayı ihmal edilebilir. Elektromanyetik ışınım ile etkileşen bir molekülün toplam enerjisi;

$$E = E_{\text{elektronik}} + E_{\text{titreşim}} + E_{\text{dönme}} \quad (4.1)$$

şeklinde verilmektedir.

Molekülün titreşim spektrumları IR bölgesinde, elektronik spektrumları ise UV ve görünür bölgede incelenmektedir. Elektromanyetik ışınım türleri elektromanyetik spektrum ile sınıflandırılabilir. Elektromanyetik spektrum en uzun dalga boyundan en kısa dalga boyu aralığını kapsar. Bu aralıktaki elektromanyetik ışınım elektromanyetik spektrum denir. Elektromanyetik spektrum $E=hf=hc/\lambda$ ifadesi ile sadece dalga boyu değil, frekans ve enerjiye göre de tanımlanır.

Spektrum bölgeleri Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Elektromanyetik spektrum (Louis E. Kleiner, Coastal Carolina University)

Elektromanyetik ışın türleri en uzun dalga boyundan en kısa dalga boyuna göre radyo dalgaları, mikrodalga, kızılötesi (infrared, IR), görünür bölge, morötesi (ultraviyole, UV), X-ışınları ve gama ışınları olarak sıralanmaktadır.

Radyo dalgalar, elektromanyetik spektrumun en uzun dalga boyuna sahip ışınlarıdır. Aynı zamanda en düşük enerji ve sıcaklığa da sahiptirler. Bu dalgalar iletken üzerindeki yüklü taneciklerin ivmeli hareketleriyle elde edilir. Bu bölgede Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ve Nükleer Quadropol Rezonans (NQR) spektrumlarını içerir.

Mikrodalgalar, mikrodalgalar 1 mm ve 1 m arasında değişen radyo dalgalarının en kısa boyuna sahip elektromanyetik dalgalarıdır. Kısa dalga boylarından dolayı radar sistemlerinde, mikrodalga fırınlarda, telefon sistemlerinde mikrodalga frekansları kullanılır. Maddenin atomik ve moleküler incelenmesinde de mikrodalgardan yararlanılır. Molekülün dönme enerjileri arasında geçişler bu bölgede meydana gelir.

Kızılötesi dalgalar, elektromanyetik spektrumda görünür bölge ve mikrodalgalar arasında yer alan görünür ışığın en uzun dalga boyuna sahip ışığıdır. Isı şeklinde yayılan dalgalarıdır. Kızılötesi ışınlar cisimlerin sıcaklığına bağlı olarak atomların enerji düzeylerinde değişmeler ve tanecik titreşimleriyle oluşur. Moleküllerin titreşim durumlarını değiştirir. Moleküllerin soğurduğu kızılötesi ışınlar sayesinde atomlar titreşir ve sıcaklık artar. Molekülün titreşiminin incelendiği bölgedir ve pek çok maddenin kimyasal analizi bu tür ışımaların yardımıyla gerçekleştirilmektedir. Kızılötesi dalgalar, gece görüş sistemlerinde, termal görüntüleme, tıp alanında kullanılmaktadır.

Görünür ışık, spektrumdaki insan gözü tarafından algılanan tek bölgedir. Görünür ışık bölgesi en uzun dalga boylu kırmızı ve en düşük dalga boylu mor renk arasında tüm renklerden oluşan spektrumdaki en dar bölgedir.

Morötesi dalgalar, morötesi ya da ultraviyole (UV) görünür ışıktan daha kısa boyuna sahip olan ışımalarıdır. Dalga boylarına göre yakın UV ve uzak UV dalgalar olarak adlandırılır. Morötesi ışınlar kimyasal tepkimeleri hızlandırmada, astronomik çalışmalarda, spektroskopi gibi alanlarda morötesi ışıklardan yararlanır. Atom veya molekülün dış kabuğunda bulunan elektronların enerji düzeyleri arasındaki geçişlere dayanır.

X-ışınları, bu ışınlar morötesi ışıklardan daha küçük dalga boylu ve daha yüksek enerjili ışımalarıdır. Yüksek enerjili olduğundan tehlikelidirler. Atom veya molekülün iç kabuğundaki elektronların geçişleri bu bölgede gerçekleşir. Bu bölgedeki spektroskopi türü X-ışınları spektroskopisi olarak adlandırılır. Tıpta tanısal yöntemlerde medikal görüntüleme ve kanser tedavisinde, element analizlerinde kullanılmaktadır.

Gamma ışınları, spektrumdaki en küçük dalga boylu ışımalarıdır. Atomdaki çekirdek tepkimelerinde meydana gelir. Böylece atom çekirdeği ile ilgili bilgi edinmemizi sağlar.

Tıp alanında X-ışınlarına dönüştürülerek radyoterapide, nükleer enerji testlerinde ve birçok alanda kullanılmaktadır.

4.1. Infrared (IR) Spektroskopisi

Molekülün IR ışığını absorplayarak titreşim ve dönme enerji seviyelerinin ölçülmesine dayanır. Elektromanyetik spektrumun IR bölgesinde birim olarak dalga sayısı (cm^{-1}) kullanılır. IR ışınları dalga sayısı $12500\text{-}20\text{ cm}^{-1}$ aralığında olan ışınlardır.

IR bölgesi, $12500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde yakın IR (NIR), $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde orta IR (MIR) ve $400\text{-}20\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde uzak IR (FIR) olarak üç kategoride gruplanır. Bu bölgelerden en çok $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısına karşılık gelen orta IR bölgesi kullanılır. Orta IR bölgesi organik bileşiklerin, uzak IR bölgesi ise anorganik bileşiklerin (koordinasyon bileşikleri) yapılarının aydınlatılmasında kullanılır.

Molekülün titreşim geçişlerinin incelendiği bölgedir. Elektriksel dipol momentin değişmesi ile titreşim spektrumları oluşur. Atomlar sürekli hareket halinde olduklarından titreşim hareketi doğururlar. Bu titreşimler ise, gerilme ve eğilme titreşimlerini oluştururlar.

4.1.1. Titreşim türleri

Moleküler titreşim hareketi iki türdür:

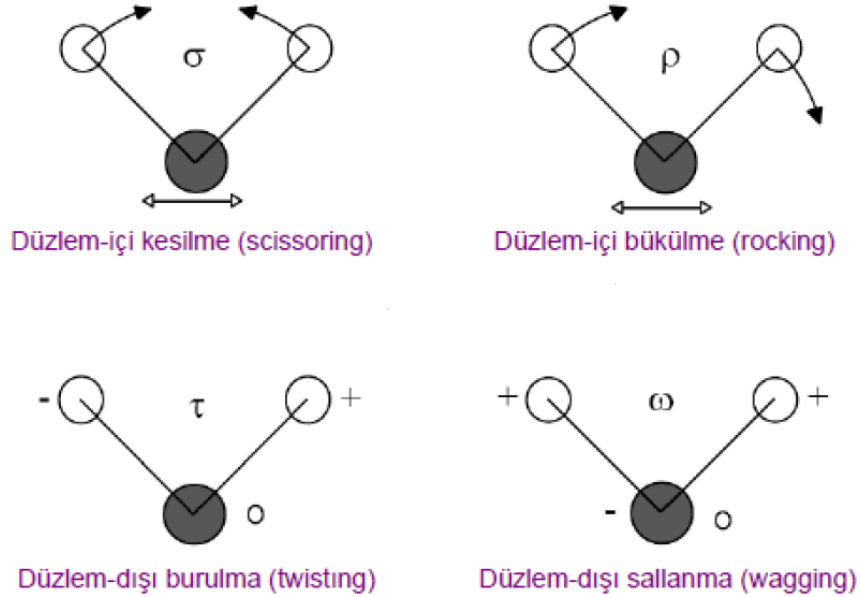
- i. Gerilme (stretching) titreşimi
- ii. Eğilme (bending) titreşimi

Gerilme titreşimi moleküldeki bağ uzunluklarının değişmesidir. Bu titreşim türü simetrik gerilme ve asimetrik gerilme olarak iki gruba ayrılır (Skoog ve West, 1980)



Şekil 4.2. Gerilme titreşimleri (Kumsar, 2015)

Eğilme titreşimleri ise bağ açılarındaki değişimdir. Kesilme (scissoring), bükülme (rocking), sallanma (wagging), burulma (twisting) olmak üzere dört tip titreşim türüne ayrılmaktadır.



Şekil 4.3. Eğilme titreşimleri (Kumsar, 2015)

4.1.2. Gerilme titreşimlerinin ölçülmesi

Titreşim türleri ikiden fazla atom içeren moleküllerden oluşur. Gerilme titreşimleri bir yayın iki ucuna bağlı iki kütlede oluşan bir modele benzetilerek incelenebilir. Kütlelerden birinin yay eksenini boyunca hareket ettirilmesi bir titreşim yaratır; buna basit harmonik hareket denir (Skoog ve West, 1980). Klasik mekanikteki bu modelden yola çıkarsak kütlesi m_1 ve m_2 olan iki atomlu molekülün indirgenmiş kütlesi;

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (4.2)$$

olmak üzere titreşim frekansı ise,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}} \quad (4.3)$$

ve dalga sayısı,

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k(m_1+m_2)}{m_1 m_2}} \quad (4.4)$$

ifadeleri ile hesaplanabilir. Burada k , bağıın gerilmesine göre değişen bağıın kuvvet sabitidir. Kuvvet sabiti atomun kütlesine, elektronegatifliğine, hibritleşmesine, bağıın uzunluğuna ve enerjisine bağılı olarak değişim göstermektedir. Kuvvet sabiti büyüdüğünde titreşim frekansı da büyür. Atomik kütleinin büyümesiyle de titreşim frekansı küçülür.

4.2. IR Bölgesinde Absorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Molekül içi ve molekül dışı olmak üzere iki grupta incelenir:

- i. Molekül içi etkiler
 - Hidrojen bağı etkileşimi
 - İndüktif ve mezomerik etki
 - Konjugasyon etkisi
- ii. Molekül dışı etkiler

4.2.1. Molekül içi etkiler

Bağ kuvvetinin değişmesine neden olan etkilerdir.

Hidrojen bağı etkisi

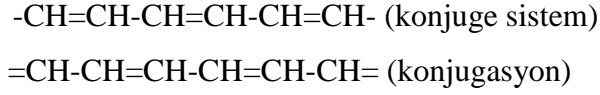
Elektronegatif bir atoma bağılı hidrojenin pozitif yüklenmesi sonucu başka bir elektronegatif atom ile yaptığı bağıdır. Hidrojen bağıının oluşması bağıın kuvvet sabitinin değişmesine neden olur ve böylece titreşim bandlarında yüksek veya düşük frekansa kaymalar gerçekleşir.

İndüktif ve mezomerik etki

İndüktif ve mezomerik etkiler elektron yoğunluğunda değişim meydana getiren etkilerdir. Bağıdaki elektron yoğunluğunu arttıran ve azaltan etkiden dolayı bağıların uzayıp kısalmasıyla bağı kuvvetlerini değiştirirler ve frekansta kaymalara neden olurlar.

Konjugasyon etkisi

Bileşimin yapısındaki çift bağların arasında tek bağların bulunmasına konjuge bağ, bunların rezonans haline ise konjugasyon denir (Ersöz, 2010).



Konjugasyon etkisi π elektronlarının konumlarını değiştirmesinden kaynaklanır. Bu etki ile bir çift-bir tek bağ sürekli birbirlerine dönüşür. Bu durum ise absorpsiyonun düşük frekans değerlerine kaymasına neden olur.

4.2.2. Molekül dışı etkiler

Bu etkiler nem, numunenin uygun yöntemlere göre hazırlanması ve çözücü seçimi gibi etkilerdir. Bu etkiler IR spektrumunun hatalı olmasını ve yanlış değerlendirilmesine neden olur.

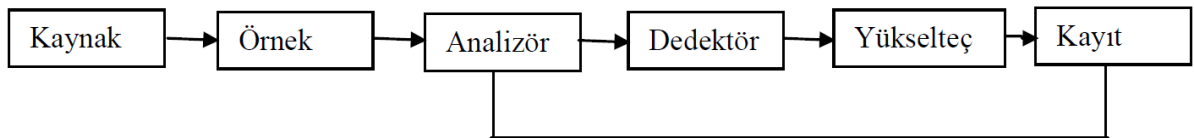
4.3. IR Spektrometreleri

Infrared spektrometreleri ikiye ayrılır:

- i. Dispersif Spektrometreleri
- ii. Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektrometreleri

4.3.1. Dispersif spektrometreleri

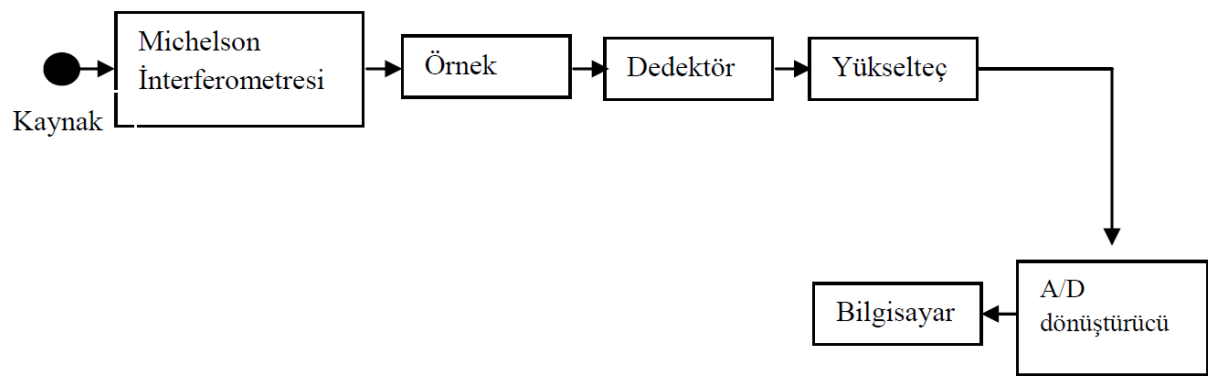
Dispersif spektrometreleri prizma veya kırınım ağını kullanarak IR spektrumu alınan spektrometrelerdir.



Şekil 4.4. Dispersif spektrometresi blok diyagramı (Akgün, 2013)

Dispersif spektrometrelerde tüm dalga boyları için ayrı ayrı ölçüm alınması gerekmektedir. Bu yüzden spektrumun elde edilme süresi uzar. Kullanılan prizma veya kırınım ağının IR ışınımı absorbe etmesinden dolayı her spektrum bölgesinde aynı hassasiyetle çalışmazlar. Bu yetersiz durumları gidermek için çift ışın demetli ve daha gelişmiş olan Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektroskopisi kullanılmaktadır. Günümüzde dispersif spektrometreler yerini tamamen FT-IR spektrometresine bırakmıştır.

4.3.2. Fourier transform infrared (FT-IR) spektrometreleri



Şekil 4.5. FT-IR spektrometresi blok diyagramı (Akgün, 2013)

FT-IR spektrometrelerinde çift ışın demetli Michelson interferometresi kullanılır. Kaynaktan gelen ışın burada ikiye ayrılır ve aynanın hareketinden dolayı iki ışın arasında bir yol farkı oluştuktan sonra tekrar bir araya toplanır. İnterferogram dedektörde oluşan ışın şiddeti olup optik yol farkına bağlıdır. Üretilen interferogram sinyali dijital hale getirilip fourier dönüşümü sağlanır ve böylece spektrum elde edilir. Bu dönüşümü kullanarak spektrum elde etme tekniği kısaca FT-IR olarak bilinir. FT-IR spektrometreleri, dispersif spektrometrelere göre daha hızlı ve güvenilir sonuçlar verir.

4.4. Ultraviyole (UV) ve Görünür Bölge Spektroskopisi

Moleküldeki elektronik geçişlerin incelendiği bölgedir. UV ve görünür bölge ışınları atomdaki elektronların uyarılmasına neden olduğundan bu iki bölge birlikte kullanılır ve kısaca UV-Vis olarak adlandırılır. UV bölgesi 10-200 nm aralığında uzak UV, 200-400 nm aralığında yakın UV olarak ayrılır ve görünür bölge ise 400-700 nm aralığındadır. UV-Vis spektroskopisi organik ve inorganik bileşiklerin yapı tayininde,

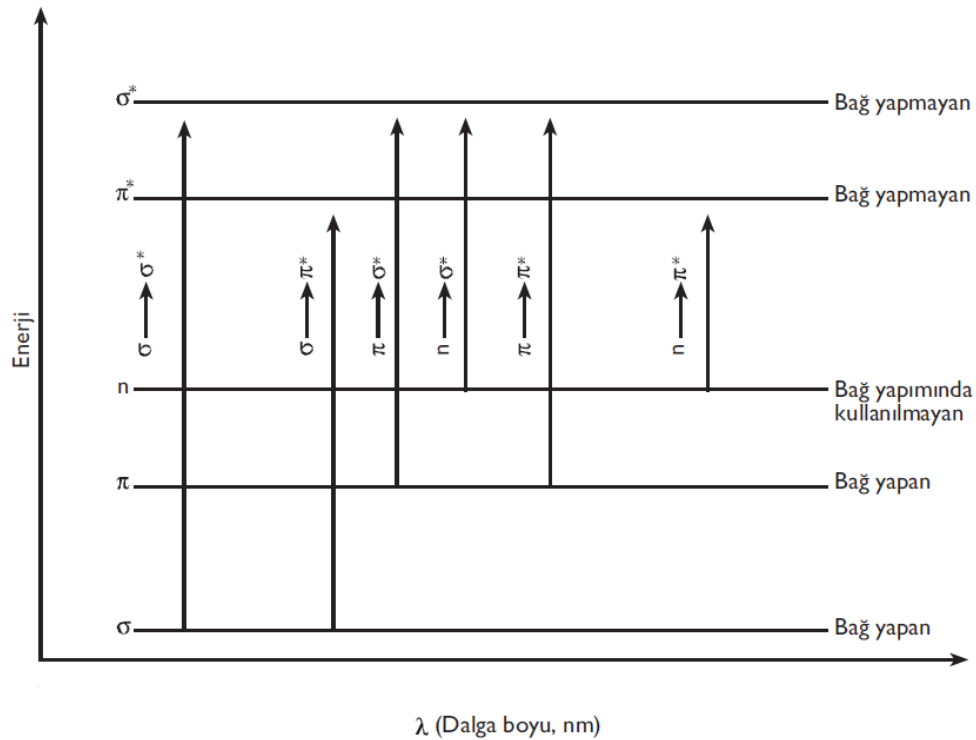
nitelik (kalitatif) ve nicelik (kantitatif) analizinde kullanılan bir yöntemdir. Elektronların uyarılmasıyla elektronik geçişlere sebep olduğundan elektronik spektroskopi olarak da adlandırılır (Ersöz, 2010).

4.4.1. Elektronik geçişler

Bir molekülde absorpsiyona katkıda bulunan elektronlar;

- 1) Atomlar arası bağ oluşumunda katkıda bulunanlar,
- 2) Azot, oksijen, kükürt gibi heteroatomlarda bulunan ve bağ yapmayan ortaklanmamış elektronlardır.

Elektronların tek bağ yaptığı orbitale sigma (σ) ve oluşan bağlar σ bağı olarak adlandırılır. Çift bağ yaptığı orbitale pi (π) orbitali ve oluşturdukları bağlara ise π bağı denir. n ise moleküldeki bağ yapmayan ortaklanmamış elektronları ifade eder.



Şekil 4.6. Elektronların uyarılma enerji seviyeleri ve elektronik geçişler (Ersöz, 2010)

UV-Vis bölgesinde bağ yapan σ ve π elektronları enerjiyi soğurarak karşıt bağ olarak adlandırılan σ^* ve π^* enerji seviyelerine uyarılırlar. ($\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$)

n elektronların uyarılmış durumda karşılığı olmadığından karşıt bağ yapan σ^* ve π^* enerji seviyelerine uyarılırlar. ($n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$)

Bunlar dışında gerçekleşen absorpsiyon durumları da vardır fakat kuantum mekaniğine göre geçiş olasılığı düşük olduğundan önemli yoktur. ($\sigma \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \sigma^*$)

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri

Bir molekülün σ bağlarındaki elektron ile gerçekleşen bir geçiştir. σ elektronları ışını absorplayarak antibağ orbitaline (σ^*) uyarılır. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri diğer geçişlere göre yüksek enerjilidir. 180 nm dalga boyunun altında gerçekleşir. Bu bölgede uzak UV bölgesine karşılık geldiğinden UV-Vis bölgesinde absorpsiyon vermez.

$n \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri

Ortaklanmamış veya bağ yapmayan n elektronlarını bulduran bileşiklerde görülen geçiş türüdür. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişlerine göre daha az enerji gerektirir.

$n \rightarrow \pi^*$ Geçişleri

$n \rightarrow \pi^*$ geçişleri en çok görülen geçişlerden birisidir. Çünkü bu geçişler spektrumun görünür bölge alanında gerçekleşir. Elektronik geçişlerden en yüksek dalga boyunda olanıdır.

$\pi \rightarrow \pi^*$ Geçişleri

π bağlarındaki elektronlar ile gerçekleşir. Spektrumun en çok görülen geçişlerinden bir diğeri olup $n \rightarrow \pi^*$ absorpsiyonu gibi 200-700 nm olan daha az enerjili ışınlarla gerçekleşir. Bu iki geçiş arasındaki fark ise çözücünün absorpsiyon piklerine olan etkileridir yani $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinde daha uzun dalga boyuna kayma (batokromik=kırmızıya kayma) olur. $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde ise kısa dalga boyuna kayma olur buna da hipokromik=maviye kayma denir.

4.5. UV-Vis Bölgesinde Absorpsiyonu Değiştiren Etkiler

UV-Vis spektrumunda absorpsiyon değerlerinin değişmesini sağlayan ve molekülün yapısından kaynaklanan etkiler vardır. Bunlar toplanabilirlik kuralı, konjugasyon etkisi, sterik etkiler, rezonans etkisi, indüktif etki, sıcaklık etkisi ve çözücü etkisidir.

a)Toplanabilirlik Kuralı

Bilinen bir bileşiğin spektrumu ile bilinmeyen bir bileşiğin spektrumun verileri karşılaştırılarak kromoforun belirlenmesidir.

Bu uygulamaya ilişkin iki özellik vardır:

1. Aynı kromofora sahip moleküller aynı UV-Vis spektrumunu verirler.
2. Aynı atomda bulunan iki veya daha fazla kromoforun absorpsiyonu birbirinden bağımsızdır ve bu kromoforların absorpsiyonlarının grafik olarak toplanmasına eşittir.

b)Konjugasyon Etkisi

Absorpsiyonu değiştiren etkilerdendir. Molekülün kimyasal yapısından kaynaklanıp genellikle spektrumun absorpsiyon ve şiddetinin değişmesine neden olur. Konjugasyon bağ yapan elektron enerji seviyesi ile bağ yapmayan elektronların enerji seviyesini düşürür. Konjugasyona neden olan grubun yapısında maviye ve kırmızıya kayma olarak değişim görülür.

c)Sterik Etkiler

Molekülün geometrisinden kaynaklı moleküler orbitallerin ve elektronların etkileşmesinin değişmesine sterik engel etkisi denir. Sterik engel iki başlık altında incelenir.

1. Konformasyon etkisi

Çift bağ içeren fonksiyonel grupların düzlemin aynı tarafında olması *cis-*, farklı tarafta olması *trans-* olarak ifade edilir. *cis* ve *trans* durumlar sterik yönden kararlılığı değiştirir ve enerji değerlerinde değişim meydana getirir.

2. Geometrik İzomerizm

trans izomerler düzlemin farklı olmasından dolayı sterik etkiye neden olmazlar. *cis* izomerler ise sterik etkiye neden olurlar. *cis* izomerleri *trans* izomerlerine göre daha kararsızdır. Bu durumda absorpsiyon daha yüksek enerjiye kayma gösterir.

d)Rezonans Etkisi

π elektronlarının konjuge durumdaki heteroatoma ait n elektronlarının varlığında gerçekleşen etkidir. π elektronları ile n elektronları rezonansa girer. Rezonansta atomları yerleri sabittir fakat elektronların yerleri değişir. Bunun sonucunda dalga boyunda kaymalar olur.

e)İndüktif Etki

Bir atomun bağ oluşumunda kullanılan elektronların kendi üzerine çekmesidir. Bu etki bağ oluşumu boyunca etkilidir ve atomdan uzaklaştıkça bu etki azalır. Bu etkiden moleküldeki π elektronları etkilenir.

f)Sıcaklık Etkisi

Temel hal enerji düzeyinden uyarılmış enerji düzeyine geçişte bir uyarılma gerçekleşir. Sıcaklık bu uyarılmayı etkiler ve spektrumu değiştirir. Sıcaklık azaltıldığında spektrumda gözlenen soğurma bandları daha keskin olacaktır.

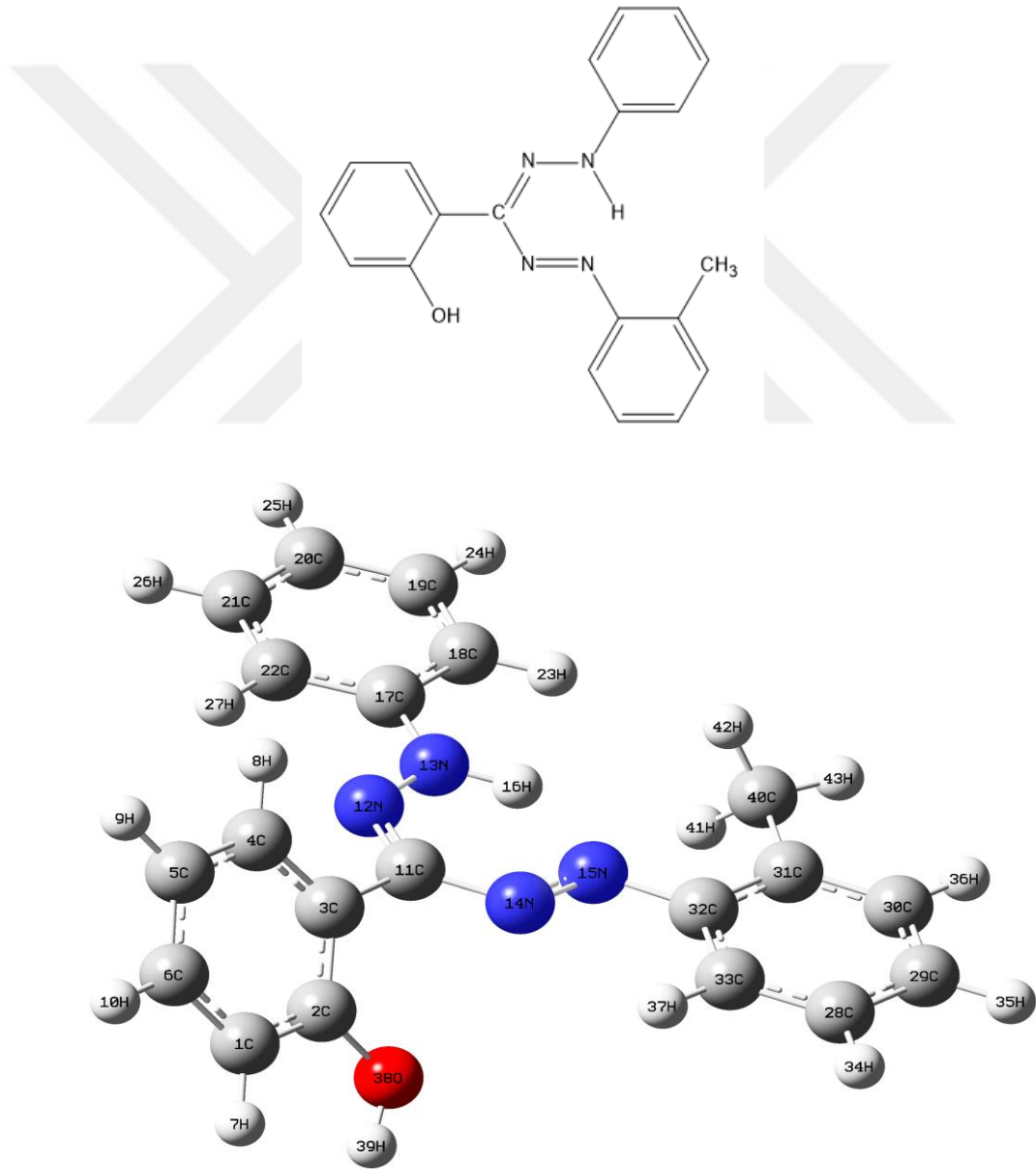
g)Çözücü Etkisi

UV-Vis bölgesindeki spektrum genellikle çözücü içerisinde alınır. Çözücü bileşik ile reaksiyona girmemeli ve absorpsiyon yapmamalıdır aksi takdirde spektrumda değişmelere neden olurlar. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde π orbitalleri kararlı ve az polarize olmasına karşılık, π^* orbitali daha kolay polarize olabilen orbitaldir. Çözücünün dipol momentinin etkisiyle daha uzun dalga boylarına kayar. Çözücünün etkisi $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde daha fazla görülür. n orbitali, π^* orbitalinden daha çok etkilenir ve daha kısa dalga boylarına kaymasına neden olur.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Molekül Yapısı ve Hesaplama Detayları

1-(o-tolyl)-3-(o-hidroxyphenyl)-5-phenylformazan molekülü toplamda 43 atomlu, 174 elektronlu ve 330 g/mol kütleyle sahip bir molekül olup kapalı formülü $C_{20}H_{18}N_4O$ dir. Molekülün geometrik şekli Gaussview 05 programı yardımıyla oluşturulmuştur.



Şekil 5.1. M1 molekülünün yapısı ve DFT6-31+G(d,p) metoduyla optimize edilmiş yapısı ve atom numaraları

Moleküllerin atomik yük, moleküler polarizebilite ve dipol moment gibi bazı moleküler özelliklerin hesaplamaları HF ve DFT(B3LYP) metodları ve 631G(d,p), 631+G(d,p), 631++G(d,p), 6311G(d,p), 6311+G(d,p) ve 6311++G(d,p) temel setleri kullanılarak yapılmıştır (Dennington vd., 2010).

Molekülün toplam enerjisi, sıfır noktası enerjisi, HOMO-LUMO enerjileri ve bunlar arasındaki enerji farkı, dipol moment gibi bazı termodinamik parametrelerin değerleri Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2’de listelenmiştir.

Toplam ısı kapasitesi (C_v) ve toplam entropi (S) için hesaplanan değerler DFT(B3LYP) metodunda yüksek, HF metodunda ise daha düşüktür.

Termodinamik parametrelerde HOMO en yüksek dolu moleküler orbitali, LUMO ise en düşük boş moleküler orbitali temsil eder. Bu orbitaller kimyasal reaksiyonlara katılan orbitallerdir. HOMO enerjisi molekülün elektron verme, LUMO enerjisi ise elektron alması olarak tanımlanır. HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki farkın en küçük olduğu değer DFT(B3LYP)/631G(d,p) setinde, molekülün kararlı yapıda olduğu en büyük enerji aralığı ise HF/631G(d,p) baz setinde gözlenmiştir.

Sıfır noktası titreşim enerjisi, DFT(B3LYP) metodunda HF metoduna göre çok daha düşüktür. Dipol moment durumuna bakıldığında ise DFT(B3LYP) metodunda daha düşük değerlere sahip olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.1. M1 molekülünün DFT metoduyla hesaplanan termodinamik parametreleri

Termodinamik parametreler	DFT/631 G (d,p)	DFT/631+ G (d,p)	DFT/631+ +G (d,p)	DFT/6311 G (d,p)	DFT/6311 +G (d,p)	DFT/6311 ++G (d,p)
Toplam enerji (a.u.)	-1067,1618	-1067,2008	-1067,2011	-1067,3958	-1067,4112	-1067,4115
Sıfır-noktası (kJ mol ⁻¹)	898,3268	896,4192	896,4246	894,2781	893,3182	893,1466
Enerjinin termal düzeltmesi (kJ mol ⁻¹)	954,264	952,563	952,568	950,415	949,685	949,528
Entalpinin termal düzeltmesi (kJ mol ⁻¹)	956,745	955,044	955,047	952,893	952,164	952,006
Gibbs serbest enerjisinin termal düzeltmesi (kJ mol ⁻¹)	760,731	758,090	758,150	756,104	754,464	754,188
Cv (Isı kapasitesi) (J mol ⁻¹ K ⁻¹)						
Toplam	350,113	351,105	351,076	350,992	351,783	351,871
Ötelenme	12,480	12,480	12,480	12,480	12,480	12,480
Dönme	12,480	12,480	12,480	12,480	12,480	12,480
Titreşim	325,151	326,143	326,114	326,030	326,821	326,909
S (Entropi) Cal/Mol-Kelvin						
Toplam	157,131	157,883	157,838	157,753	158,482	158,576
Ötelenme	43,278	43,278	43,278	43,278	43,278	43,278
Dönme	35,764	35,773	35,773	35,723	35,765	35,765
Titreşim	78,089	78,832	78,787	78,713	79,439	79,532
E _{HOMO} (eV)	-0,175	-0,190	-0,190	-0,187	-0,193	-0,193
E _{LUMO} (eV)	-0,082	-0,096	-0,096	-0,092	-0,098	-0,098
E _g =E _{LUMO} - E _{HOMO} (eV)	0,093	0,094	0,094	0,094	0,094	0,094
Dipol Moment (D)	1,1685	1,1518	1,1518	1,1833	1,1567	1,1555

Çizelge 5.2. M1 molekülünün HF metoduyla hesaplanan termodinamik parametreleri

Termodinamik parametreler	HF/631G (d,p)	HF/631+ G (d,p)	HF/631++ G (d,p)	HF/6311G (d,p)	HF/6311+ G (d,p)	HF/6311+ +G (d,p)
Toplam enerji (a.u.)	-1060,4530	-1060,4813	-1060,4816	-1060,6509	-1060,6651	-1060,6654
Sıfır-noktası (kJ mol ⁻¹)	963,0148	960,8301	960,7081	957,1699	955,8384	955,7656
Enerjinin termal düzeltmesi (kJ mol ⁻¹)	1016,333	1014,480	1014,380	1010,783	1009,672	1009,612
Entalpinin termal Düzeltmesi (kJ mol ⁻¹)	1018,812	1016,958	1016,858	1013,264	1012,153	1012,090
Gibbs serbest enerjisinin termal düzeltmesi (kJ mol ⁻¹)	825,908	822,598	822,574	819,366	817,607	817,307
Cv (Isı kapasitesi) (J mol ⁻¹ K ⁻¹)						
Toplam	327,357	328,667	328,764	329,023	329,970	329,970
Ötelenme	12,480	12,480	12,480	12,480	12,480	12,480
Dönme	12,480	12,480	12,480	12,480	12,480	12,480
Titreşim	302,395	303,706	303,802	304,062	305,012	305,008
S (Entropi) Cal/Mol-Kelvin						
Toplam	154,637	155,806	155,743	155,433	155,954	156,143
Ötelenme	43,278	43,278	43,278	43,278	43,278	43,278
Dönme	35,751	35,756	35,756	35,749	35,751	35,751
Titreşim	75,608	76,771	76,709	76,406	76,924	77,114
E _{HOMO} (eV)	-0,262	-0,271	-0,271	-0,269	-0,273	-0,273
E _{LUMO} (eV)	0,053	0,037	0,034	0,045	0,036	0,032
E _g =E _{LUMO} - E _{HOMO} (eV)	0,316	0,309	0,306	0,315	0,310	0,306
Dipol Moment (D)	2,3588	2,3907	2,3962	2,4068	2,4071	2,4112

M1 molekülü için hesaplanan termodinamik parametrelerinden HOMO ve LUMO enerji değerlerini kullanarak elektronik parametrelerini hesaplayabiliriz. Hesaplamalarda kullanılan iyonizasyon potansiyeli ($I=-E_{HOMO}$) ve elektron ilgisi ($A=-E_{LUMO}$) olarak tanımlanır. Bu tanımlanan değerlerden moleküldeki atomların, elektronları çekme gücü olarak ifade edilen elektronegatiflik durumunu;

$$\chi = \frac{I+A}{2} \quad (5.1)$$

molekül içerisindeki yük transferlerinin engellenmesinin bir ölçüsü olan kimyasal sertlik;

$$\eta = \frac{I-A}{2} \quad (5.2)$$

ve aynı zamanda kimyasal yumuşaklık;

$$S = \frac{1}{2\eta} \quad (5.3)$$

değerleri belirtilen denklemler yardımıyla hesaplanarak Çizelge 5.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 5.3. M1 molekülünün DFT ve HF metoduyla hesaplanan elektronik parametreleri

	DFT/631 G (d,p)	DFT/631+ G (d,p)	DFT/631+ +G (d,p)	DFT/6311 G (d,p)	DFT/6311 +G (d,p)	DFT/6311 ++G (d,p)
E_{HOMO} (eV)	-0,175	-0,190	-0,190	-0,187	-0,193	-0,193
E_{LUMO} (eV)	-0,082	-0,096	-0,096	-0,092	-0,098	-0,098
I (eV)	0,175	0,190	0,190	0,187	0,193	0,193
A (eV)	0,082	0,096	0,096	0,092	0,098	0,098
χ (eV)	0,129	0,143	0,143	0,140	0,146	0,146
η (eV)	0,047	0,047	0,047	0,048	0,048	0,048
S (eV ⁻¹)	10,638	10,638	10,638	10,417	10,417	10,417
	HF/631G (d,p)	HF/631+ G (d,p)	HF/631++ G (d,p)	HF/6311G (d,p)	HF/6311+ G (d,p)	HF/6311+ +G (d,p)
E_{HOMO} (eV)	-0,262	-0,271	-0,271	-0,269	-0,273	-0,273
E_{LUMO} (eV)	0,053	0,037	0,034	0,045	0,036	0,032
I (eV)	0,262	0,271	0,271	0,262	0,273	0,273
A (eV)	-0,053	-0,037	-0,034	-0,045	-0,036	-0,032
χ (eV)	0,105	0,117	0,119	0,109	0,119	0,121
η (eV)	0,158	0,154	0,153	0,154	0,155	0,153
S (eV ⁻¹)	3,165	3,247	3,268	3,247	3,226	3,268

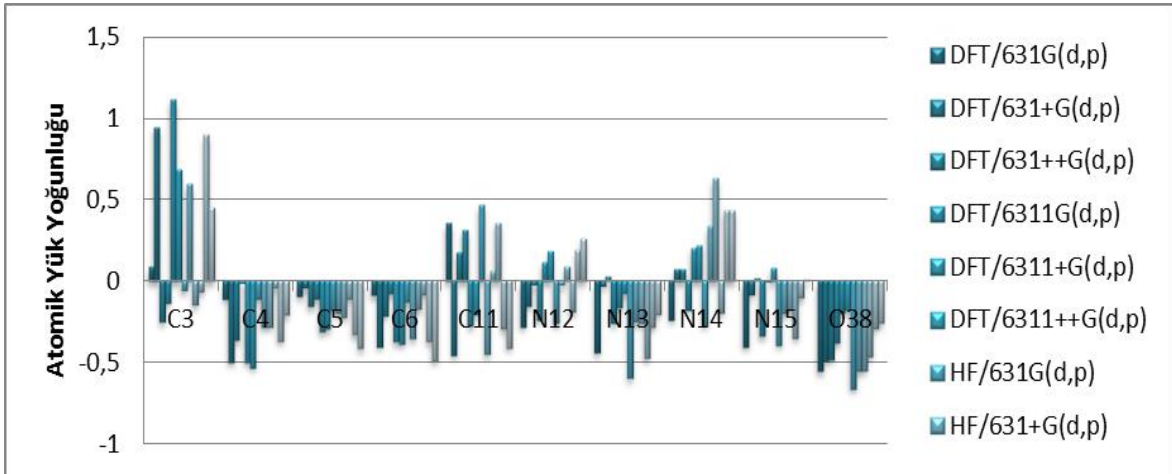
5.2. Diğer Moleküler Özellikler

Molekülün dipol moment ve enerji değerleri hesaplanıp Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2’de gösterilmiştir. Dipol moment, moleküler yük dağılımını yansıtır ve üç boyutlu bir vektör olarak verilir. Bundan dolayı molekül içindeki yük hareketini şekille açıklamak için kullanılabilir.

Mulliken yük yoğunluğu dağılımları her bir atomun elektron popülasyonu olarak hesaplanmıştır. Farklı metotlar ve bazı temel setler kullanılarak hesaplanan atomların Mulliken yük yoğunluklarının değeri Çizelge 5.4’te listelenmiştir. Sonuçların daha iyi anlaşılması için grafiksel gösterimi Şekil 5.2’te gösterilmiştir.

Çizelge 5.4. M1 molekülünün farklı metot ve temel setlerle hesaplanan atomik yük yoğunlukları (Gaussview)

	C3	C4	C5	C6	C11	N12	N13	N14	N15	O38
DFT/631G(d,p)	0,087	-0,108	-0,097	-0,087	0,355	-0,280	-0,439	-0,239	-0,403	-0,551
DFT/631+G(d,p)	0,947	-0,496	-0,044	-0,403	-0,455	-0,153	-0,030	0,075	-0,083	-0,488
DFT/631++G(d,p)	-0,252	-0,363	-0,157	-0,211	0,175	-0,024	0,032	0,075	0,020	-0,478
DFT/6311G(d,p)	-0,136	-0,011	-0,107	-0,079	0,317	-0,236	-0,261	-0,179	-0,336	-0,382
DFT/6311+G(d,p)	1,115	-0,495	-0,310	-0,370	-0,278	0,117	-0,161	0,202	-0,006	-0,193
DFT/6311++G(d,p)	0,684	-0,530	-0,293	-0,385	-0,208	0,183	-0,076	0,222	0,083	-0,175
HF/631G(d,p)	-0,059	-0,108	-0,176	-0,129	0,467	-0,259	-0,594	-0,270	-0,392	-0,659
HF/631+G(d,p)	0,598	-0,280	-0,198	-0,353	-0,450	-0,027	-0,249	0,338	-0,197	-0,554
HF/631++G(d,p)	-0,148	-0,280	-0,222	-0,174	0,064	0,092	-0,261	0,361	-0,181	-0,549
HF/6311G(d,p)	-0,066	-0,045	-0,108	-0,082	0,359	-0,192	-0,474	-0,196	-0,350	-0,461
HF/6311+G(d,p)	0,898	-0,368	-0,328	-0,373	-0,294	0,190	-0,279	0,435	-0,102	-0,288
HF/6311++G(d,p)	0,454	-0,209	-0,414	-0,489	-0,411	0,263	-0,205	0,434	0,015	-0,261



Şekil 5.2. M1 molekülünün DFT(B3LYP) ve HF metodunun farklı temel setlerine göre atomik yük yoğunluklarındaki değişimi (Gaussview)

Çizelge 5.4'teki sonuçlar ve Şekil 5.2'deki grafik, yük yoğunluğu dağılımının farklı temel setlere bağlı olarak değiştiğini gösterir. Temel setlerdeki yük yoğunluğu değişim sebebi polarizebilitedir.

Elektronların dağılımı hakkında bilgi edinmenin bir başka yolu dipol polarizebilitesini hesaplamaktır. Bu çalışmanın amaçlarından biri de molekülün moleküler polarizebilitesi üzerinden hesaplanan metotların ve temel setlerin etkisini incelemektir.

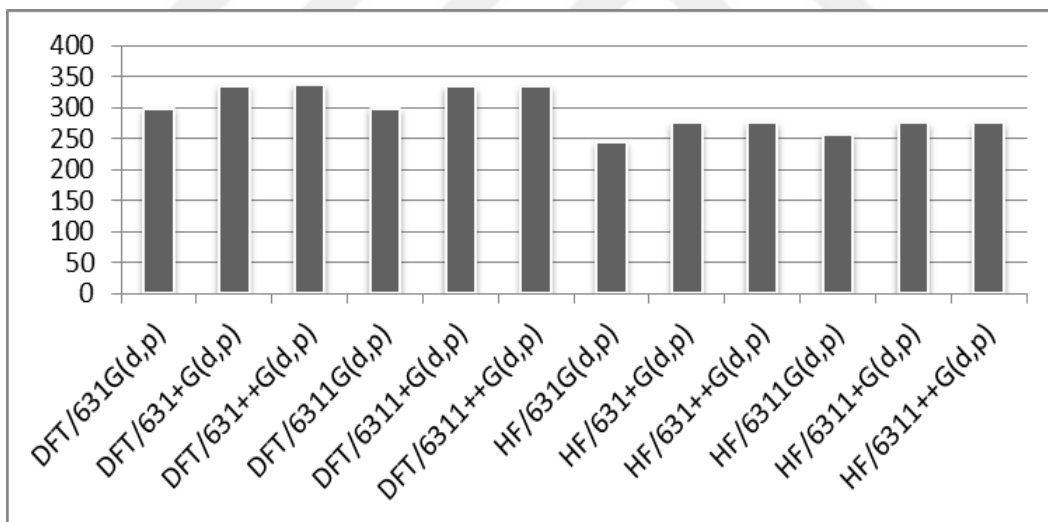
Denklem 5.4'de, α ikinci dereceden bir rank tensördür ve $\langle \alpha \rangle$ dipol polarizebilite diye adlandırılır.

$$\langle \alpha \rangle = \left(\frac{1}{3} \right) (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (5.4)$$

Farklı metot ve temel setlerle hesaplanan polarizebilite değerleri Çizelge 5.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 5.5. M1 molekülü için hesaplanan polarizebiliteler (Gaussview)

Temel setler	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}	$\langle\alpha\rangle$
DFT/631G(d,p)	440,073	-4,482	348,693	13,746	-3,942	106,384	298,383
DFT/631+G(d,p)	471,689	-4,831	372,801	7,716	-6,024	161,355	335,281
DFT/631++G(d,p)	472,080	-4,765	373,192	7,612	-6,049	162,188	335,82
DFT/6311G(d,p)	396,981	-11,923	382,623	8,095	-8,617	114,554	298,052
DFT/6311+G(d,p)	467,823	-3,871	369,912	7,765	-6,137	162,109	333,281
DFT/6311++G(d,p)	468,063	-3,939	370,220	7,799	-6,133	162,459	333,580
HF/631G(d,p)	322,760	-9,165	296,712	-16,964	-2,935	110,725	243,399
HF/631+G(d,p)	348,456	8,018	317,964	10,280	-5,124	158,279	274,899
HF/631++G(d,p)	348,772	-8,032	318,199	-10,196	-5,112	159,059	275,343
HF/6311G(d,p)	331,124	-8,848	304,964	-14,552	-3,437	128,832	254,973
HF/6311+G(d,p)	347,685	7,805	318,640	10,222	-5,259	159,775	275,366
HF/6311++G(d,p)	347,948	-7,789	318,885	-10,147	-5,296	160,100	275,644



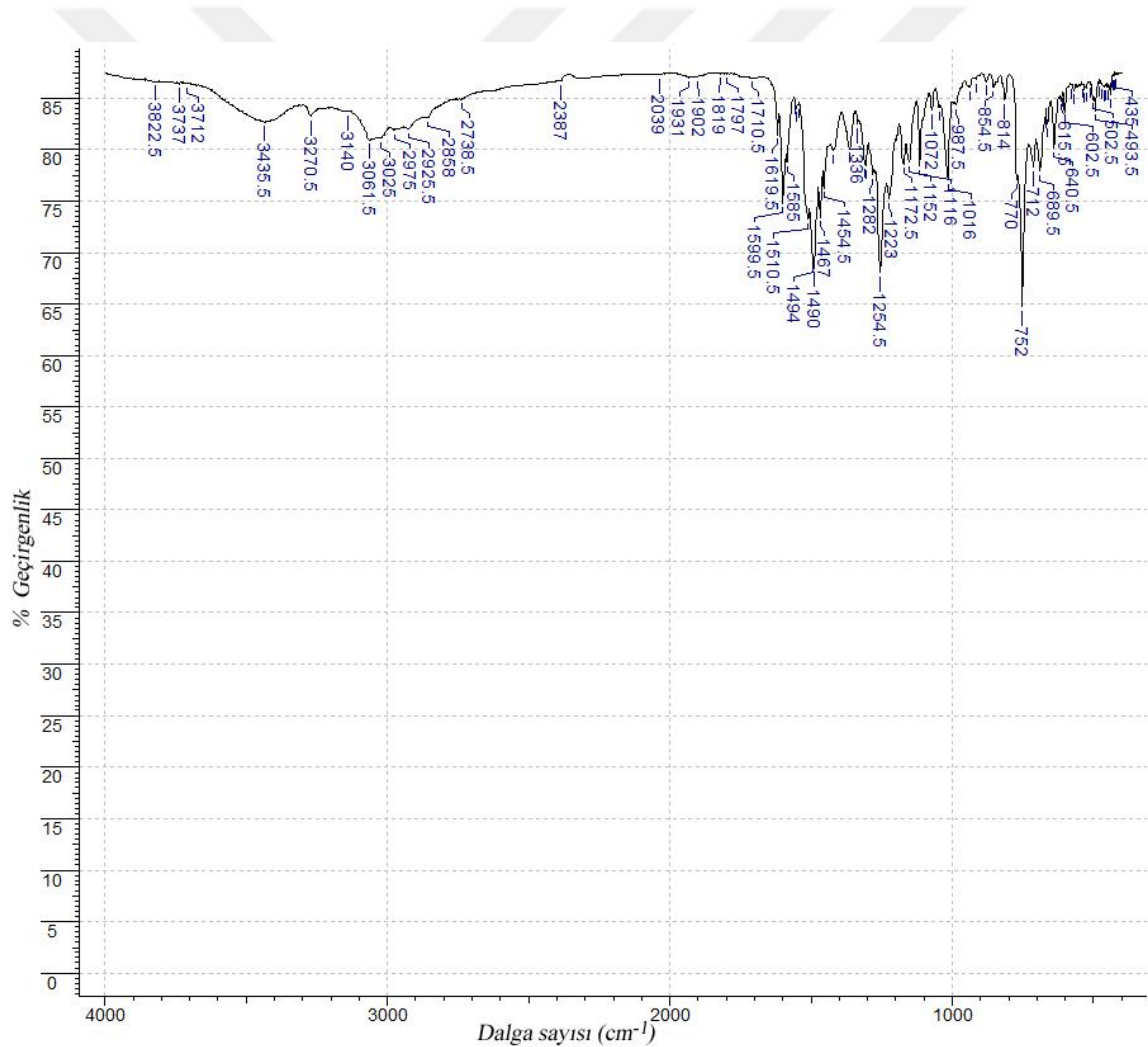
Şekil 5.3. M1 molekülünün hesaplanan polarizabilitelerinin farklı metotlara göre karşılaştırılması

Çizelge 5.5 ve Şekil 5.3'te görülebileceği gibi en büyük dipol polarizabilite DFT(B3LYP)/631++G(d,p) metoduyla hesaplanmıştır.

5.3. IR Analizi

Molekülün katı hâl FT-IR spektrumu PerkinElmer Spectrum 100IR spektrometresi kullanılarak KBr tekniğiyle $4000-400\text{ cm}^{-1}$ bölgesi aralığında kaydedilmiştir. Maddenin katı spektrumu için 1 mg örnek ve 100 mg KBr iyice karıştırılarak toz haline getirilmiş, hidrolik pres yardımıyla da yüksek basınç uygulanarak ince bir tablet oluşturulmuş ve spektrumu alınmıştır. Molekülün FT-IR spektrumu Şekil 5.4'te gösterilmiştir.

Molekülün alınan FT-IR spektrumuna göre görülen yaklaşık mod tanımları ise Çizelge 5.6'te gösterilmiştir.



Şekil 5.4. M1 molekülünün FT-IR Spektrumu (PerkinElmer 100IR Spektrometresi)

Çizelge 5.6. M1 molekülünün deneysel metotlarla hesaplanan titreşim frekansları ve yaklaşık mod tanımları

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	%T	Intensity	Yaklaşık Mod Tanımları
3822,5	86,632	w	C-H gerilmesi (stretching) O-H gerilmesi (stretching)
3787	86,400	w	C-H gerilmesi (stretching) O-H gerilmesi (stretching)
3712	86,423	w	C-H gerilmesi (stretching) O-H gerilmesi (stretching)
3435,5	82,666	s, geniş	C-H gerilmesi (stretching) O-H gerilmesi (stretching)
3270,5	83,249	s, dar	C-H gerilmesi (stretching) O-H gerilmesi (stretching)
3140	83,672	w	C-H gerilmesi (stretching) O-H gerilmesi (stretching)
3061,5	80,935	s, geniş	N-H simetrik gerilmesi (symmetric stretching mode) C-H gerilmesi (stretching)
3025	81,082	s, geniş	N-H simetrik gerilmesi (symmetric stretching mode) C-H gerilmesi (stretching)
2975	81,910	m, geniş	N-H simetrik gerilmesi (symmetric stretching mode) -CH ₃ gerilmesi (stretching) C-H gerilmesi (stretching)
2925,5	82,026	m, geniş	N-H gerilmesi (stretching) C-H gerilmesi (stretching)
2858	83,113	m, geniş	N-H gerilmesi (stretching)
1931	86,999	w	C-H düzlem dışı eğilmesi (out-of-plane bending mode)
1902	87,059	w	C-H düzlem dışı eğilmesi (out-of-plane bending mode)
1819	87,360	w	C-H düzlem dışı eğilmesi (out-of-plane bending mode)
1797	87,335	w	C-H düzlem dışı eğilmesi (out-of-plane bending mode)
1710,5	86,970	w	C-H düzlem dışı eğilmesi (out-of-plane bending mode)
1619,5	81,450	s, sivri	C=C gerilmesi (stretching) C=C gerilmesi (stretching) N-H düzlem içi eğilmesi (in-plane deformation mode)

Çizelge 5.6. M1 molekülünün deneysel metotlarla hesaplanan titreşim frekansları ve yaklaşık mod tanımları (devam)

1585	78,77	s, sivri	C=N gerilmesi (stretching) C-C gerilmesi (stretching) C-N gerilmesi (stretching) C=C gerilmesi (stretching) N-H düzlem içi eğilmesi (in-plane deformation mode)
1510,5	73,253	s, sivri	C=N gerilmesi (stretching) C-C gerilmesi (stretching) C=C gerilmesi (stretching) N-H düzlem içi eğilmesi (in-plane deformation mode)
1494	69,001	s, sivri	C=N gerilmesi (stretching) C-C gerilmesi (stretching) C-N gerilmesi (stretching) N-H düzlem içi eğilmesi (in-plane bending mode)
1490	68,535	vs, sivri	-N=N- gerilmesi (stretching) C-C gerilmesi (stretching) C-N gerilmesi (stretching) N-H düzlem içi eğilmesi (in-plane bending mode)
1467	73,422	s, sivri	C=N gerilmesi (stretching) C-C gerilmesi (stretching) C-N gerilmesi (stretching) N-H düzlem içi eğilmesi (in-plane bending mode)
1454,5	76,287	s, sivri	C=N gerilmesi (stretching) C-C gerilmesi (stretching) C-N gerilmesi (stretching) N-H düzlem içi eğilmesi (in-plane bending mode)
1336	82,502	m, geniş	-N=N- gerilmesi (stretching) C-N gerilmesi (stretching) O-H gerilmesi (stretching)
1282	77,549	m, sivri	C-C gerilmesi (stretching) C-N gerilmesi (stretching)
1254,5	68,101	s, sivri	C-C gerilmesi (stretching) C-N gerilmesi (stretching)
1223	75,249	s, sivri	-CH ₃ gerilmesi (stretching) C-C gerilmesi (stretching) C-N gerilmesi (stretching) C-H düzlem içi eğilmesi (in-plane bending mode)
1172,5	78,627	s, sivri	C-C gerilmesi (stretching) C-N gerilmesi (stretching) C-H düzlem içi eğilmesi (in-plane bending mode)

Çizelge 5.6. M1 molekülünün deneysel metotlarla hesaplanan titreşim frekansları ve yaklaşık mod tanımları (devam)

1152	78,784	s, sivri	C-C gerilmesi (stretching) C-N gerilmesi (stretching) C-H düzlem içi eğilmesi (in-plane bending mode)
1072	83,821	s, sivri	C-C gerilmesi (stretching) C-N gerilmesi (stretching) C-H düzlem içi eğilmesi (in-plane bending mode)
1116	78,455	s, sivri	C-C gerilmesi (stretching) C-N gerilmesi (stretching) C-N simetrik gerilmesi (symmetric stretching) C-H düzlem içi eğilmesi (in-plane bending mode)
1016	77,064	s, sivri	C-C gerilmesi (stretching) C-N gerilmesi (stretching) C-N simetrik gerilmesi (symmetric stretching) C-H düzlem dışı eğilmesi (out-of-plane bending mode)
987,5	84,344	m, geniş	CNNC bükülme titreşimi (bending vibration) C-C bükülme titreşimi (bending vibration) C-N gerilmesi (stretching) C-H düzlem dışı eğilmesi (out-of-plane bending mode)
854,5	86,061	m, sivri	CNNC bükülme titreşimi (bending vibration) C-H gerilmesi (stretching) C-C gerilmesi (stretching) C-N gerilmesi (stretching) C-H düzlem dışı eğilmesi (out-of-plane bending mode)
814	84,793	s, sivri	CNNC bükülme titreşimi (bending vibration) C-H gerilmesi (stretching) C-C gerilmesi (stretching) C-C düzlem dışı eğilmesi (out-of-plane bending mode) N-H düzlem dışı eğilmesi (out-of-plane bending mode)
770	77,093	m, sivri	CNNC burulma (torsion) C-C gerilmesi (stretching) C-N gerilmesi (stretching) C-H düzlem dışı eğilmesi (out-of-plane bending mode)
752	64,747	vs, sivri	CNNC burulma (torsion) C-C gerilmesi (stretching) C-N gerilmesi (stretching) C-H düzlem dışı eğilmesi (out-of-plane bending mode)
712	78,304	m, sivri	CNNC burulma (torsion) C-C gerilmesi (stretching) C-N gerilmesi (stretching) C-H düzlem dışı eğilmesi (out-of-plane bending mode)

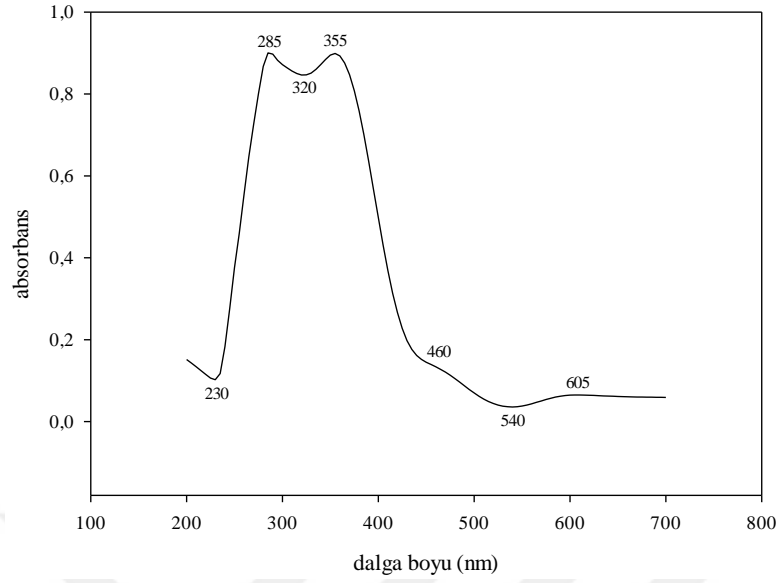
Çizelge 5.6. M1 molekülünün deneysel metotlarla hesaplanan titreşim frekansları ve yaklaşık mod tanımları (devam)

689,5	77,912	m, sivri	CNNC bükülme titreşimi (bending vibration) C-C bükülme titreşimi (bending vibration) C-N bükülme titreşimi (bending vibration)
640,5	80,171	s, sivri	CNNC bükülme titreşimi (bending vibration) C-C bükülme titreşimi (bending vibration) C-N bükülme titreşimi (bending vibration) -N-C-C-H burulma (torsion)
615,5	84,759	s, sivri	CNNC burulma (torsion) C-C bükülme titreşimi (bending vibration) C-N bükülme titreşimi (bending vibration)
602,5	83,604	s, sivri	CNNC burulma (torsion) C-C bükülme titreşimi (bending vibration) C-N bükülme titreşimi (bending vibration)
502,5	84,919	s, sivri	CNNC burulma (torsion) C-C bükülme titreşimi (bending vibration) C-N bükülme titreşimi (bending vibration)
493,5	83,780	s, sivri	CNNC bükülme titreşimi (bending vibration) C-C burulma (torsion) C-N burulma (torsion)
435	87,034	s, sivri	CNNC burulma (torsion) C-C burulma (torsion) C-N burulma (torsion)

(*Kısaltmalar; w:zayıf, s:güçlü, vs:çok güçlü, m:orta)

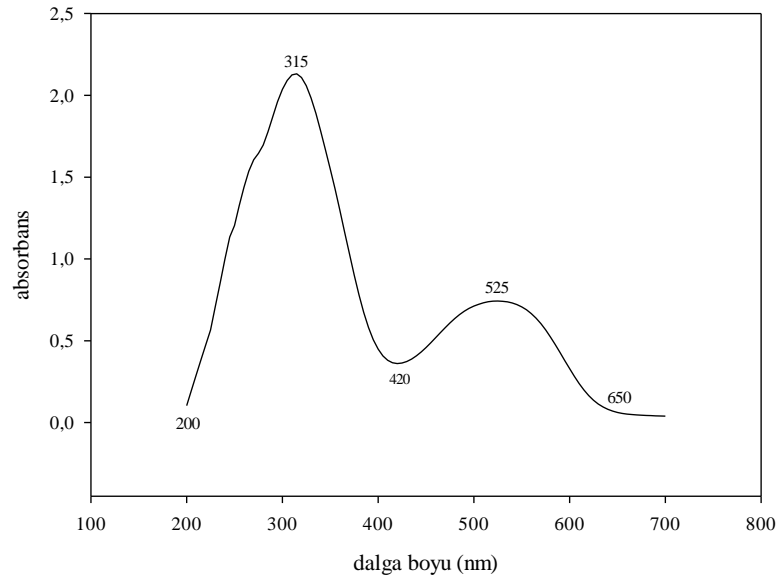
5.4. UV Analizi

Molekülün UV absorpsiyon spektrumları farklı polariteye sahip 20 tane çözücü içinde alındı. Bu çözücüler olarak DMF (Merck, $\geq 99,5\%$), butil asetat (Merck, $\geq 99,5\%$), metanol (Merck, $\geq 99,8\%$), DMSO (Sigma Aldrich, $\geq 99,9\%$), n-heksan (Sigma Aldrich, 95%), CHCl_3 (Sigma Aldrich, 99-99,4%), EtOH (Aldrich, $\geq 99,8\%$), toluen (Merck, $\geq 99,8\%$), benzen (Merck, 99,9%), aseton (99,8%), 2-propanol (Sigma Aldrich, 99,5%-99,9%), etil asetat (Aldrich $\geq 99\%$), pentan (Sigma Aldrich, $\geq 99\%$), 1-butanol (Sigma Aldrich, 99,8%) gliserol approx. (M.Sigma, 87%), dioksan (Sigma, 99,8%), 2-metil-1-propanol (Sigma, $\geq 99,5\%$), THF (Sigma Aldrich, $\geq 99,9\%$), sikloheksan (Sigma Aldrich, 99,5%) ve saf su kullanıldı. Molekülün her bir çözücü içerisindeki UV absorpsiyon spektrumu 200-700 nm aralığında kaydedilerek λ_{max} ve absorbans değerleri belirlendi. Molekülün çözücü içindeki UV spektrumları Şekil 5.5-24'te gösterilmiştir.



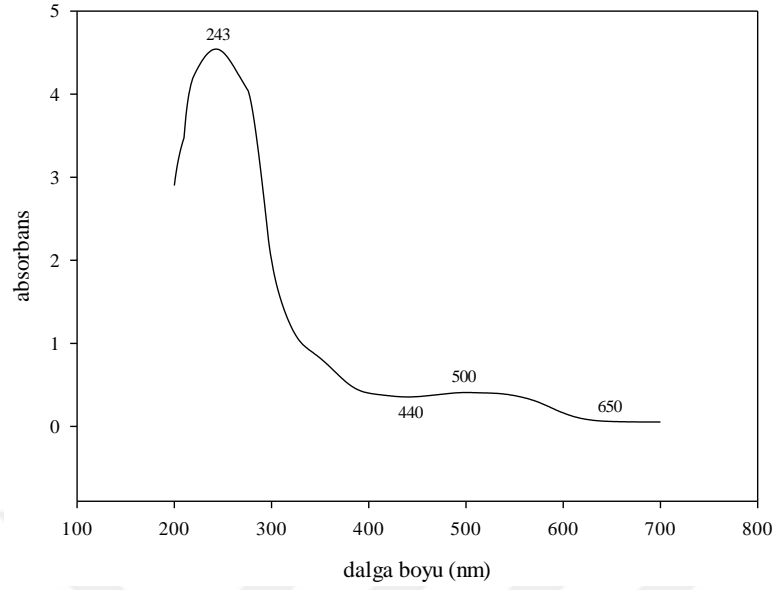
Şekil 5.5. M1 molekülünün DMF çözücüsündeki UV Spektrumu

DMF içinde alınan UV Spektrumu 230-320 nm aralığında birincil $\pi \rightarrow \pi^*$, 285-355 nm aralığında ikincil $\pi \rightarrow \pi^*$ ve 460-605 nm aralığında $n \rightarrow \pi^*$ geçişi olduğu görülmüştür.



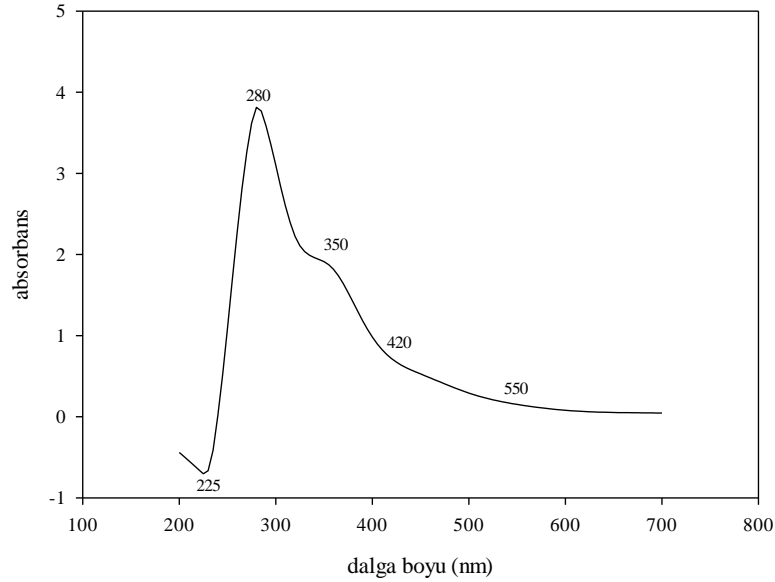
Şekil 5.6. M1 molekülünün butil asetat çözücüsündeki UV Spektrumu

200-420 nm de birincil $\pi \rightarrow \pi^*$, 315-525 nm ikincil $\pi \rightarrow \pi^*$ ve 420-650 nm aralığında $n \rightarrow \pi^*$ geçişi gözlenmiştir.



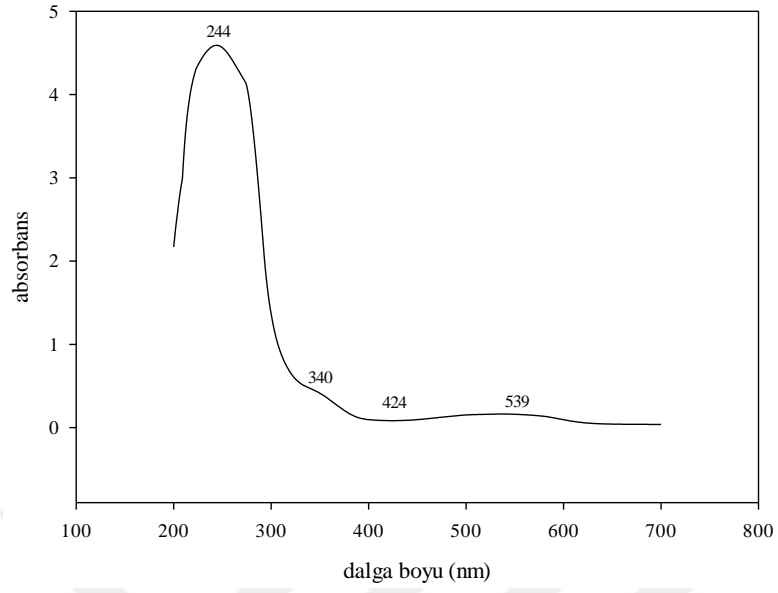
Şekil 5.7. M1 molekülünün metanol çözücüsündeki UV Spektrumu

200-440 nm birincil $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi, 243-500 nm aralığında ikincil $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ve 440-650 nm aralığında $n \rightarrow \pi^*$ geçişi gözlenmiştir.



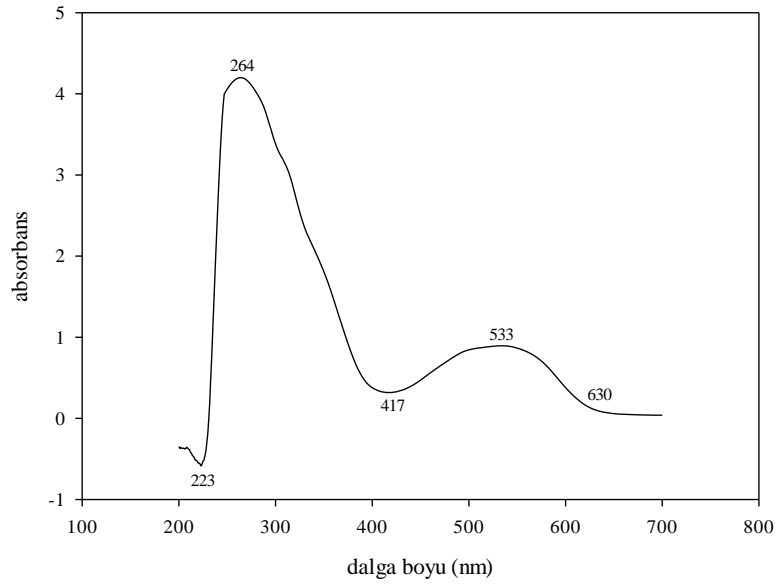
Şekil 5.8. M1 molekülünün DMSO çözücüsündeki UV Spektrumu

200-280 nm birincil $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi, 280-350 nm aralığında ikincil $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ve 350-420 nm aralığında $n \rightarrow \pi^*$ geçişi gözlenmiştir.



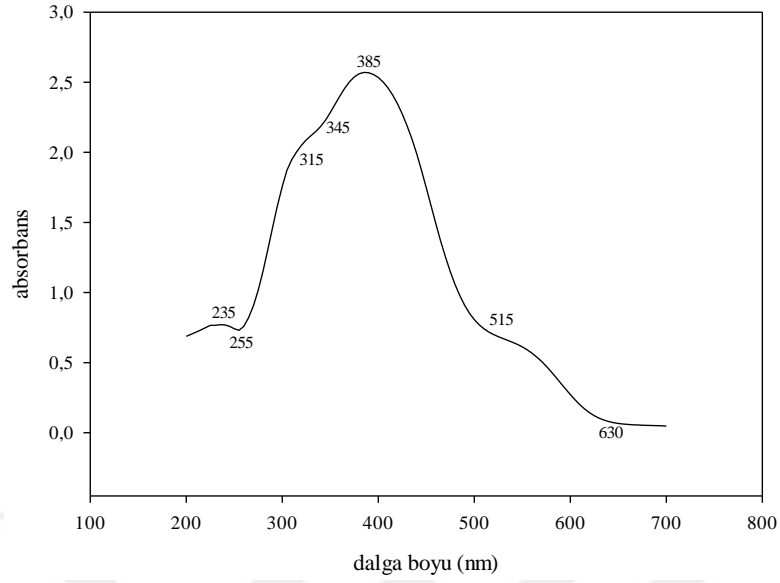
Şekil 5.9. M1 molekülünün n-heksan çözücüsündeki UV spektrumu

200-340 nm birincil $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi, 244-424 nm aralığında ikincil $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ve 424-539 nm aralığında $n \rightarrow \pi^*$ geçişi gözlenmiştir.



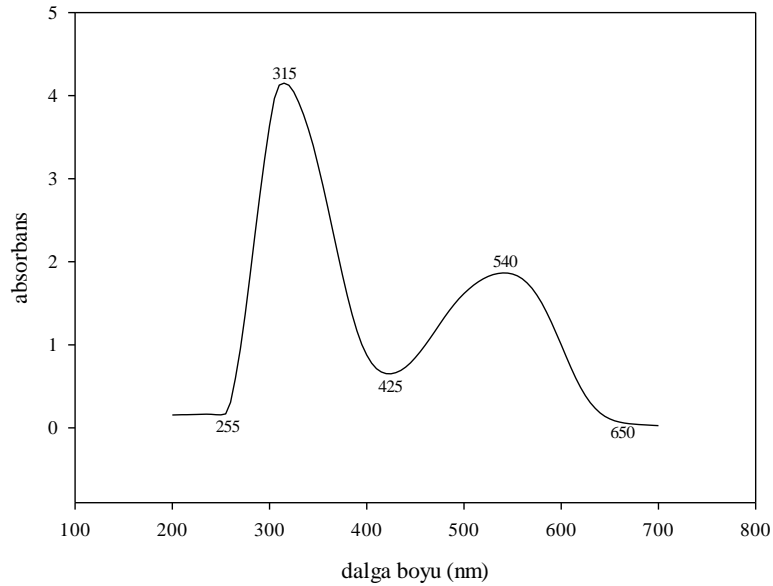
Şekil 5.10. M1 molekülünün CHCl_3 çözücüsündeki UV spektrumu

223-417 nm birincil $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi, 264-533 nm aralığında ikincil $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ve 417-630 nm aralığında $n \rightarrow \pi^*$ geçişi gözlenmiştir.



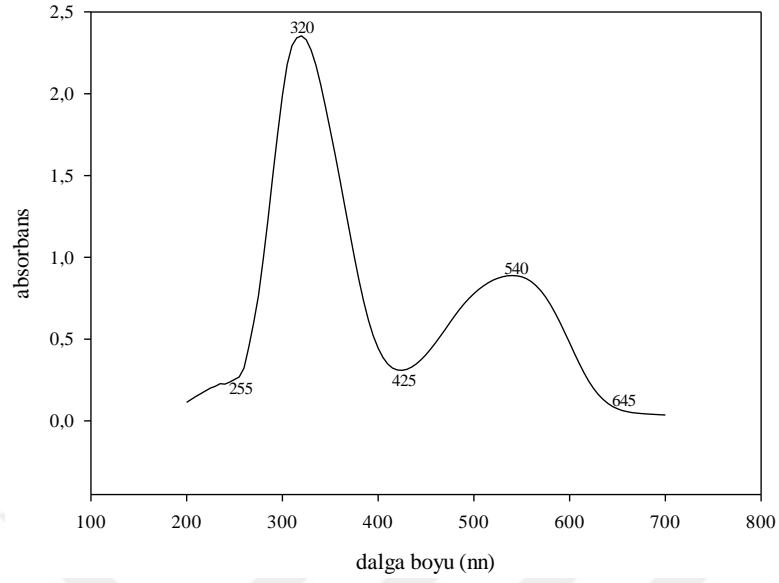
Şekil 5.11. M1 molekülünün EtOH çözücüsündeki UV spektrumu

200-455 nm aralığında birincil $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi, 235-315 nm aralığında ikincil $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ve 385-515 nm aralığında $n \rightarrow \pi^*$ geçişi gözlenmiştir.



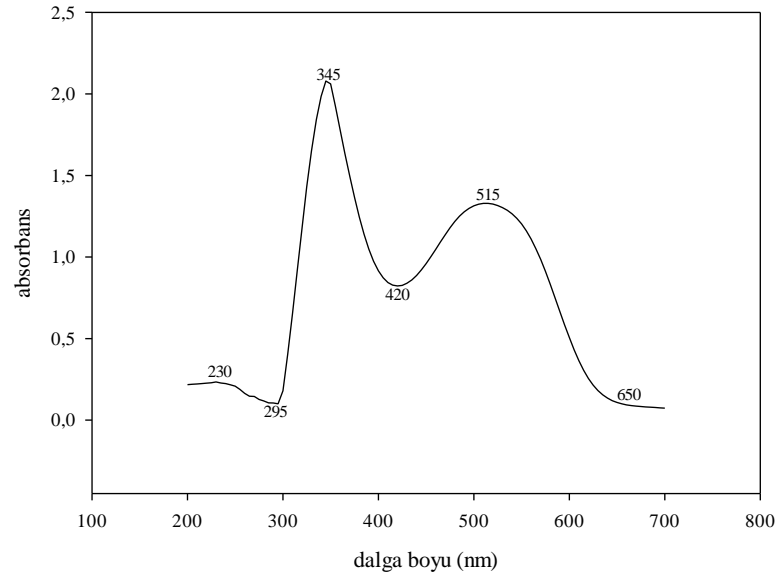
Şekil 5.12. M1 molekülünün toluen çözücüsündeki UV spektrumu

255-425 nm aralığında birincil $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi, 315-540 nm aralığında ikincil $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ve 425-650 nm aralığında $n \rightarrow \pi^*$ geçişi gözlenmiştir.



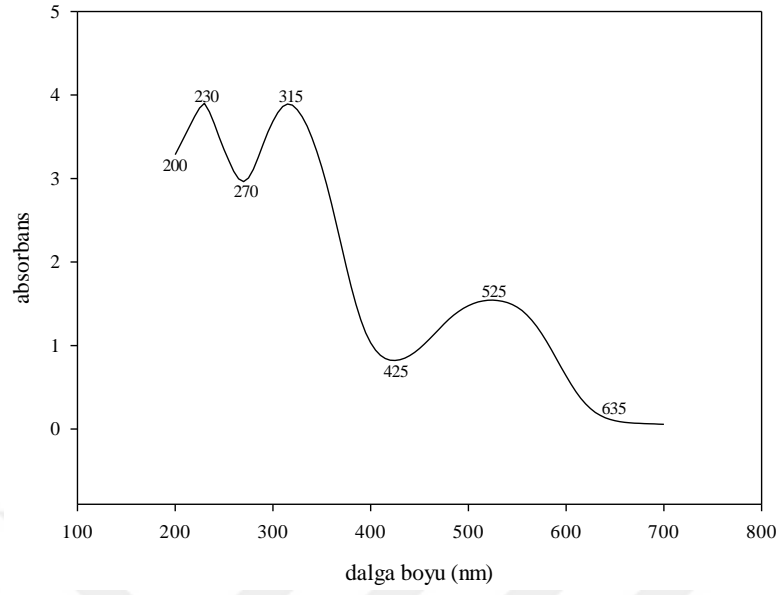
Şekil 5.13. M1 molekülünün benzen çözücüsündeki UV spektrumu

255-425 nm aralığında birincil $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi, 320-540 nm aralığında ikincil $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ve 425-645 nm aralığında $n \rightarrow \pi^*$ geçişi gözlenmiştir.



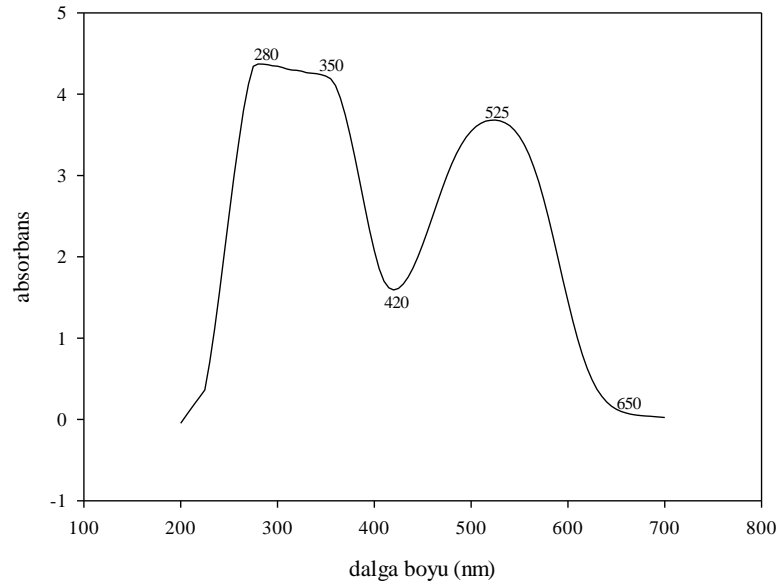
Şekil 5.14. M1 molekülünün aseton çözücüsündeki UV spektrumu

230-345 nm aralığında birincil $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi, 295-420 nm aralığında ikincil $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ve 345-515 nm aralığında $n \rightarrow \pi^*$ geçişi gözlenmiştir.



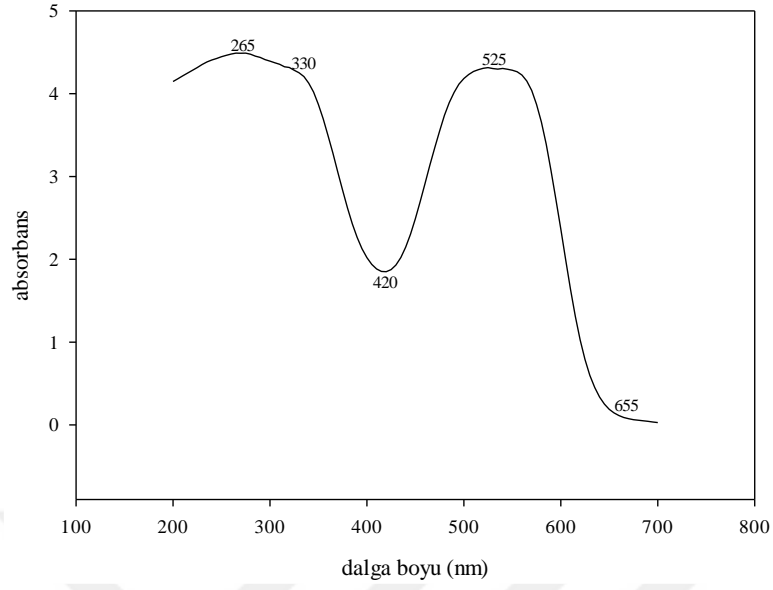
Şekil 5.15. M1 molekülünün 2-PropOH (99,5%) çözücüsündeki UV spektrumu

200-270 nm aralığında birincil $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi, 230-315 nm aralığında ikincil $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ve 315-525 nm aralığında $n \rightarrow \pi^*$ geçişi gözlenmiştir.



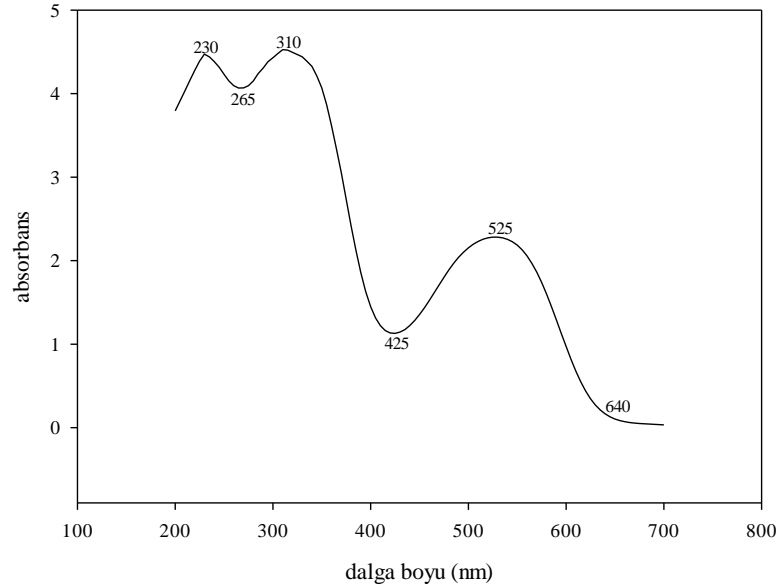
Şekil 5.16. M1 molekülünün EtOAc çözücüsündeki UV spektrumu

200-350 nm aralığında birincil $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi, 280-420 nm aralığında ikincil $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ve 420-650 nm aralığında $n \rightarrow \pi^*$ geçişi gözlenmiştir.



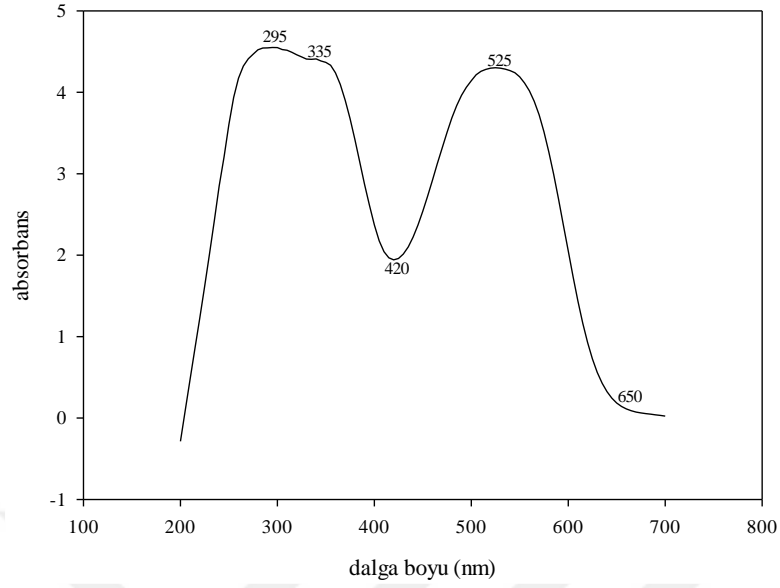
Şekil 5.17. M1 molekülünün pentan çözücüsündeki UV spektrumu

200-330 nm aralığında birincil $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi, 265-525 nm aralığında ikincil $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ve 420-655 nm aralığında $n \rightarrow \pi^*$ geçişi gözlenmiştir.



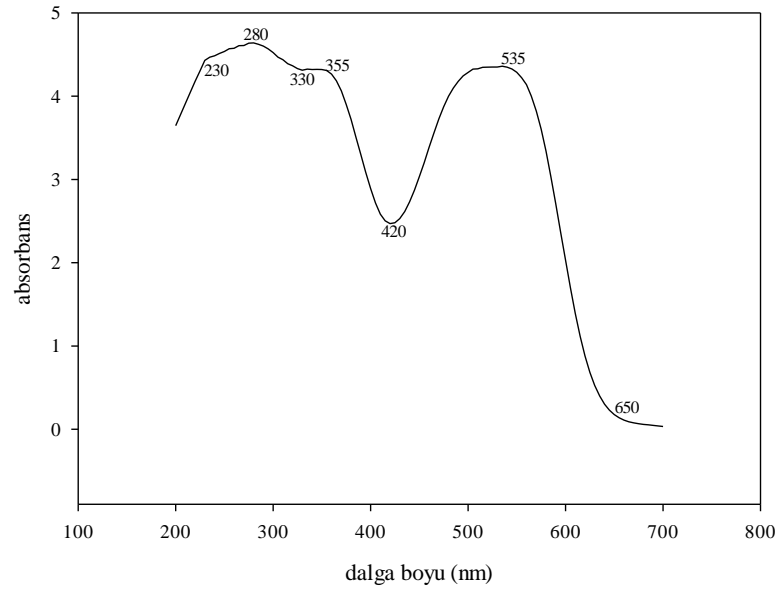
Şekil 5.18. M1 molekülünün 1-ButOH çözücüsündeki UV spektrumu

230-310 nm aralığında birincil $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi, 265-425 nm aralığında ikincil $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ve 425-640 nm aralığında $n \rightarrow \pi^*$ geçişi gözlenmiştir.



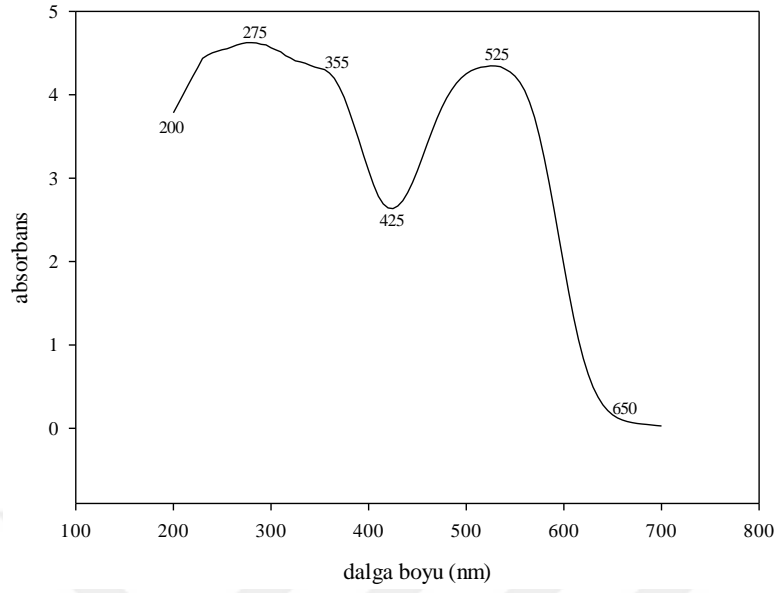
Şekil 5.19. M1 molekülünün dioksan çözücüsündeki UV spektrumu

200-335 nm aralığında birincil $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi, 295-420 nm aralığında ikincil $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ve 420-650 nm aralığında $n \rightarrow \pi^*$ geçişi gözlenmiştir.



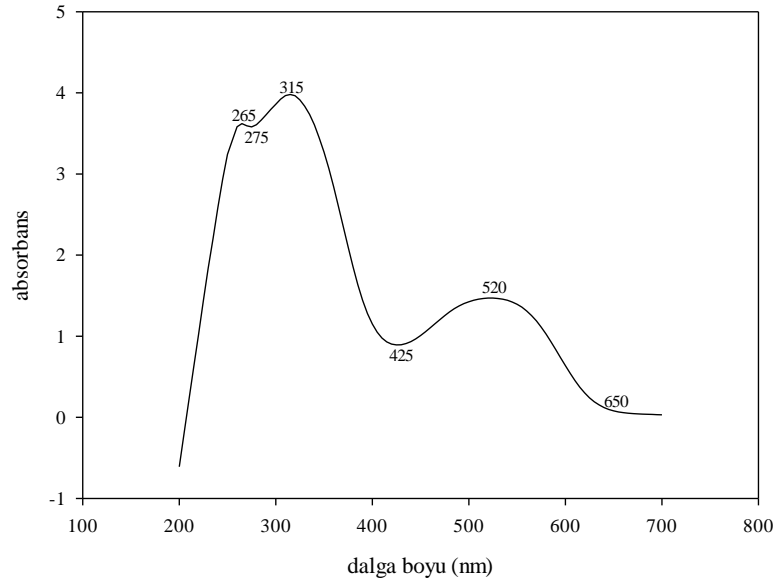
Şekil 5.20. M1 molekülünün 2-metil-1-propanal çözücüsündeki UV spektrumu

200-330 nm aralığında birincil $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi, 230-355 nm aralığında ikincil $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ve 420-650 nm aralığında $n \rightarrow \pi^*$ geçişi gözlenmiştir.



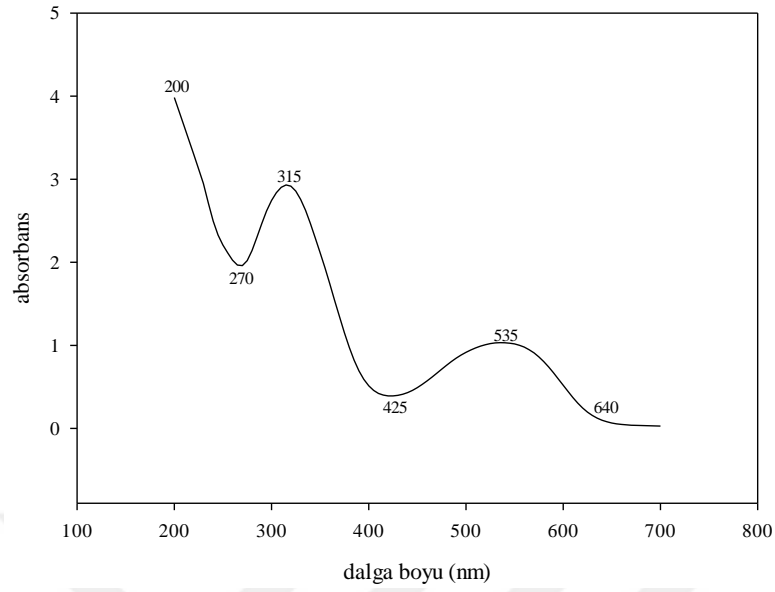
Şekil 5.21. M1 molekülünün 2-PropOH (99,9%) çözücüsündeki UV spektrumu

200-355 nm aralığında birincil $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi, 355-525 nm aralığında ikincil $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ve 425-650 nm aralığında $n \rightarrow \pi^*$ geçişi gözlenmiştir.



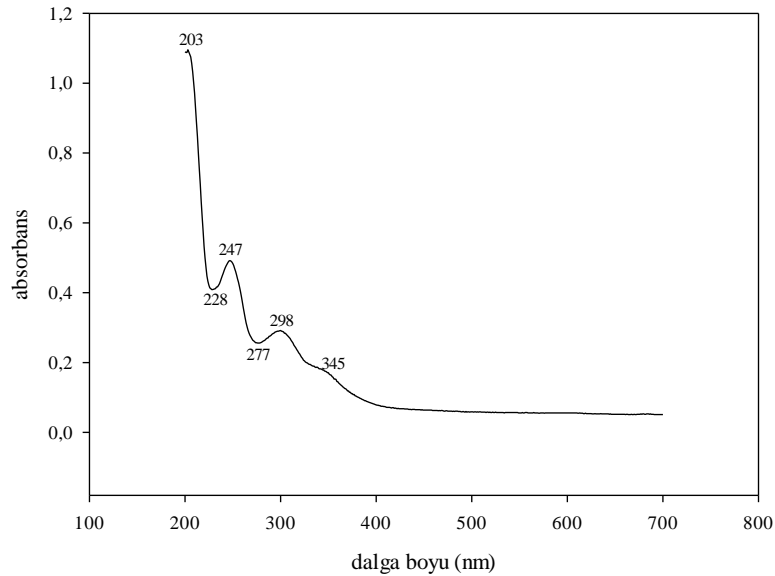
Şekil 5.22. M1 molekülünün THF çözücüsündeki UV spektrumu

265-315 nm aralığında birincil $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi, 275-425 nm aralığında ikincil $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ve 425-650 nm aralığında $n \rightarrow \pi^*$ geçişi gözlenmiştir.



Şekil 5.23. M1 molekülünün sikloheksan çözücüsündeki UV spektrumu

200-315 nm aralığında birincil $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi, 270-425 nm aralığında ikincil $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ve 425-640 nm aralığında $n \rightarrow \pi^*$ geçişi gözlenmiştir.



Şekil 5.24. M1 molekülünün saf su çözücüsündeki UV spektrumu

228-377 nm aralığında birincil $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi, 247-298 nm aralığında ikincil $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ve 277-345 nm aralığında $n \rightarrow \pi^*$ geçişi gözlenmiştir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, 1-(o-tolyl)-3-(o-hidroxyphenyl)-5-phenylformazan molekülünün moleküler yapısı, spektroskopik özellikleri, elektronik özellikleri, DFT(B3LYP) ve HF metotları ve baz setleri kullanılarak incelenmiştir.

Çeşitli kuantum mekaniksel yöntemlerle hesaplanan termodinamik parametre değerleri (Bkz. Çizelge 5.1 ve 5.2) incelendiğinde sıfır noktası titreşim enerjisi DFT(B3LYP) metodunda HF metoduna göre çok daha düşüktür. Bu beklenen bir durum olup HF sınırı nedeniyle DFT(B3LYP) metodu daha düşük enerjiye sahip olur.

IR spektrumları incelendiğinde ise 1500-1561 cm^{-1} aralığında karakteristik olan C=N gerilme bandları ve 3011-3090 cm^{-1} de aralığındaki N-H gerilme titreşimlerinin görülmesi literatürle uyumlu olarak beklendiği gibidir.

Bu çalışmada çözücünün absorpsiyon spektrumuna etkisini aydınlatmak amacıyla farklı polaritelere sahip çözücüler içinde UV spektrumları alındı. Bu UV spektrumlarında genellikle iki veya üç tane maksimum band değeri olduğu görülmüştür. Genel olarak görülen λ_{max} değerleri 200-400 nm aralığında formazanların yapılarında bulunan konjuge π bağlarından dolayı $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerine karşılık geldiği ve 400-600 nm arasında görülen bandlar ise $-\text{N}=\text{N}-$ grubundan kaynaklı karakteristik $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine ait olduğu belirlendi. Her bir çözücünün farklı λ_{max} değeri vermesi, çözücülerin polaritelerinin etkisiyle açıklanmaktadır. Bu durum, çözücülerin polarlığına bağlı olarak spektrumda daha kısa veya uzun dalga boyuna kaymalar gösterir.

Sonuç olarak yapılan bu çalışmada, incelenen molekül hakkında bilgiler verilmiş ve bu bilgilere dayanarak formazanların tıpta canlılığı test ayırıcı olarak kullanılması, kanser ilaçlarının değerlendirilmesi, antiviral, anti-fertile, anti-mikrobiyel vb. aktivitelerine sahip olmasının yanı sıra birçok kullanım alanına yönelik uygulamalar için yararlı olacağı amacıyla formazanın yapısı aydınlatılmıştır. Bahsedilen kullanım alanlarına ve yeni çalışma alanlarına katkı sağlayabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akbulut, H., 2014, 4-((4-hidroksifenil)diazenil)benzen-1,3-diol ve 2-((4-hidroksifenil)diazenil)benzen-1,3,5-triol moleküllerinin titreşim spektroskopisi ve moleküler yapısının konformasyonel kararlılığının ab initio Hartree-Fock and Density fonksiyonel teorisi ile incelenmesi, Yüksek Lisans tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 107 s.
- Akgün, M., 2013, Aminoprimidin moleküllerinin dimerik yapılarının ab initio DFT yöntemi ile incelenerek titreşim frekanslarının hesaplanması, Yüksek Lisans tezi, İstanbul Kültür Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 57 s.
- Akıncı, Ü., 2005, Hartree ve Hartree Fock yaklaşımı, <http://kisi.deu.edu.tr/umit.akinci/kmc/node3.html>, erişim tarihi: 24.04.2018
- Akman, F., 2016, Spectroscopic investigation, HOMO-LUMO energies, natural bond orbital (NBO) analysis and thermodynamics properties of two-armed macroinitiator containing coumarin with DFT quantum chemical calculations, Canadian Journal of Physics, 94, 6, 583-593.
- Arslan, Ç., 2014, $C_{13}H_{12}N_2O_3$ ve $C_{12}H_{10}N_2O_2$ molekülünün bazı spektroskopik özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 89 s.
- Bamberger, E., 1894, Ueber die Einwirkung von Diazobenzol auf Acetaldehyd, Brenztraubensäure und das Phenylhydrazon der letzteren, Chemische Berichte, 25, 147-155.
- Berber, H., Uysal, Ü., 2015, Fenil-3-(4-metoksifenil)-1-(2-(feniltiyo)fenil)formazan türevi bileşiklerinin yapı kararlılıklarının teorik olarak incelenmesi, Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi B-Teorik Bilimler, 3, 2, 85-104.
- Ciba Ltd. Swiss Patent 246, 1949, Metallizable formazyl dyes, Chemical Abstracts, 43, 5198.
- Dennington, R., Keith, T., Milliam, J., 2010, Gaussview Version 05, Semichem Inc., Shawnee Mission KS.
- Eren, B., 2014, Aminotoluen molekülünün hesapsal yöntemlerle reaksiyon kinetiğinin incelenmesi, Yüksek Lisans tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 109 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Erdik, E., 1998, Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Büro Kitabevi, s.531.
- Ersöz, A., 2010, Aletli Analiz Kitabı, e-kitap, 35-76, <http://kitap.okur-yazar.net/e-kitap/aof/KIM201U-aletli-analiz.pdf>, erişim tarihi: 20.12.2017
- Ertürk, N. P., 2014, Bazı 1,3,5-trisübstitüe formazanların sentezi, yapılarının aydınlatılması ve elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi, Yüksek Lisans tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 111 s.
- Foresman, J. B., Frish, E., 1996, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Gaussian Inc., USA.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, G., vd., 2010, Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian Inc., Wallingford CT.
- Genç, M., 2018, N-(4-metilfenil)-N-(5-(3-hidroksinaftil-2-il)-1,3,4-oksadiazol-2-il)amin'in sentezi karakterizasyonu ve gaussian hesaplamaları, Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 8, 1, 169-177.
- Gümüş, H. P., Atalay, Y., 2017, 3-hidroksi-4-hidroksimiinometil-5-hidroksimetil-1,2-dimetilpiridinyum iyodid molekülünün geometrik yapısının incelenmesi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 21, 3, 564-571.
- Hohenberg, P., Kohn, W., 1964, Inhomogeneous electrons gas, Physical Review, 136, B864-871.
- Hunter, L., Roberts, C. B., 1941, The associating effects of the hydrogen atom, Journal of the Chemical Society, 9, 820-823.
- Karabulut, O., 2015, Bazı 1-sübstitüefenil-3-(p-metoksikarbonil) fenil-5-fenilformazanların yapısal ve spektral özelliklerinin DFT ve TD-DFT yöntemleriyle incelenmesi, Yüksek Lisans tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 79 s.
- Kecel, S., 2005, Kinaldin (Qinaldine) molekülünün titreşimsel spektrumunu kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri ile yorumlanması, Yüksek Lisans tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 102 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kepez, M., 1986, Heteroaril formazanlar, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 2, 45-57.
- Kohn, W., Sham, L. J., 1965, Self consistent equations including exchange and correlation effects, Physical Review, 140, A1133-1138.
- Kumsar, F., 2015, İki ve çok atomlu moleküllerin dönme-titreşim enerjilerinin yaklaşım yöntemleriyle incelenmesi, Yüksek Lisans tezi, Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 97 s.
- Lewis, J. W., Sandorfy, C., 1983, Infrared absorption and resonance Raman scattering of photochromic triphenylformazans, Canadian Journal of Chemistry, 61, 809-816.
- Mariappan, G., Korim, R., Joshi, N. M., Alam, F., Hazarika, R., Kumar, D., Uriah, T., 2010, Synthesis and biological evaluation of formazan derivatives, Journal of Advanced Pharmaceutical Technology Research, 1, 196-400.
- Nineham, A. W., 1955, The chemistry of formazans and tetrazolium salts, Chemical Reviews, 55, 355-483.
- Pechmann, H. V., 1892, Ueber die Einwirkung von Diazobenzol auf Malonsäure, Chemische Berichte, 25, 2, 3175-3190.
- Saraç, K., 2017, 4-klorometil-6-etoksikumarin bileşiğinin deneysel ve kuantum kimyasal hesaplamaları, Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi B-Teorik Bilimler, 5, 2, 120-128.
- Sherif, O. E., 1997, Effects on the electronic absorption spectra of some substituted diarylformazans, Monatshefte für Chemie, 128, 981-990.
- Skoog, D. A., West, D. M., 1980, Principles of Instrumental Analysis, Saunders College, p.769
- Şenöz, H., 2012, The chemistry of formazans and tetrazolium salts, Hacettepe Journal of Biology and Chemistry, 40, 3, 193-301.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Taşal, E., 2018, 4-((2-methoxyphenyl)diazenyl)benzene-1,3-diol molekülünün bazı spektroskopik özelliklerinin incelenmesi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 22, 2, 998-1006.
- Taşal, E., 2018, 2-((4-Hidroksifenil)Diazenil)Benzen-1,3,5-Triol molekülünün titreşim spektroskopisi ve moleküler yapısının konformasyonel kararlılığının ab initio Hartree-Fock ve Density Fonksiyon Teorisi ile incelenmesi, Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 3, 1, 1-19.
- Tekin, F., Kalfa, Ö., Koşar, B., Eranlı, C. C., 2015, 3-hidroksi-6-[(4-hidroksifenilamino)metilen]sikloheksa-2,4-diyenon'ın kuantum kimyasal hesaplamaları üzerine bir çalışma, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi Özel Sayısı, 51-64.
- Tezcan, H., Can, S., Tezcan, R., 2002, The synthesis and spectral properties determination of 3-substituted phenyl-1,5-diphenylformazans, Dyes and Pigments, 52, 121-127.
- Tezcan, H., 2008, Synthesis and spectral properties of some bis-substitutes formazans, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 69, 971-979.
- Tezcan, H., Aksu, M. L., 2010, Electrochemical properties of 1-(o-, m-, p- nitrophenyl)-3-(m-nitrophenyl)-5-phenylformazans and their nickel complexes, Turkish Journal of Chemistry, 34, 465-479.
- Türkoğlu, G., 2012, Bazı yeni formazan türevlerinin sentezi, yapılarının aydınlatılması ve bazı fiziksel sabitlerinin belirlenmesi, Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 198 s.
- Türkoğlu, G., Çınar, M. E., 2017, Experimental and computational studies on the absorption properties of novel formazan derivatives, Turkish Journal of Chemistry, 41, 710-727.
- Wang, J., 2000, Analytical Electrochemistry, 2nd Edition, Wiley-VCH, p.236.
- Yıldırım, E., 2013, Yeni 1,3-disubstitüe formazan ve bis-formazanların sentezi ve yapılarının spektroskopik yöntemlerle aydınlatılması, Yüksek Lisans tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 81 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Yüksek, H., Aytemiz, F., Medetalibeyoğlu, H., Bahçeci, Ş., 2016, DFT/B3LYP ve HF metodları kullanılarak 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin teorik özelliklerinin incelenmesi, Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi, 5, 2, 44-64.

http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/opinions_layman/artificial-light/en/glossary/def/electromagnetic-spectrum.htm erişim tarihi: 12.03.2018

