

T.C.
BİTLİS EREN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI SCHİFF BAZ BİLEŞİKLERİNİN ELEKTRONİK VE FOTOFİZİKSEL
ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE İNCELEMELER

Gülşen PİRBUDAK

HAZİRAN 2016

FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI SCHIFF BAZ BİLEŞİKLERİNİN ELEKTRONİK VE FOTOFİZİKSEL
ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE İNCELEMELER

Hazırlayan
Gülşen PİRBUDAK

Danışman
Doç. Dr. Yadigar GÜLSEVEN SIDIR

Jüri Üyeleri
Doç. Dr. Ayşegül GÜMÜŞ
Doç. Dr. Yadigar GÜLSEVEN SIDIR
Doç. Dr. İsa SIDIR

HAZİRAN 2016

TEZ ONAYI

Gülşen PİRBUDAK tarafından hazırlanan **Bazı Schiff Baz Bileşiklerinin Elektronik ve Fotofiziksel Özellikleri Üzerine İncelemeler** adlı tez çalışması 01/07/2016 tarihinde yapılan sınavla aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Ayşegül GÜMÜŞ
(Başkan)

Doç. Dr. Yedigir GÜLSEVEN SİDİR
(Danışman)

Doç. Dr. İsa SİDİR
(Üye)

İmza



Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 02./08./2016 gün ve 22./01. Sayılı kararı ile onaylanmıştır.



Doç. Dr. Melmet Cihan AYDIN
Enstitüsü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

BAZI SCHIFF BAZ BİLEŞİKLERİNİN ELEKTRONİK VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Gülşen PİRBUDAK

Yüksek Lisans Tezi

Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Yadigar GÜLSEVEN SIDIR

HAZİRAN 2016, 160, sayfa

Schiff bazı içeren bileşikler fotokromizm özelliğine sahip olmaları radyasyon şiddetini kontrol etme ve ölçme, görüntüleme sistemleri ve optik bilgisayarlar gibi değişik alanlarda kullanılmalarına imkan vermektedir. Ayrıca Schiff bazı içeren moleküller organik elektronik malzeme olarak kullanılabilir. Böylece bu tezde 3 farklı Schiff baz yapısının elektronik, fotofiziksel ve solvatokromik özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Bu incelemeler için, (Z)-3-(2-fenoksi benziliden amino), (Z)-4-(2-fenoksi benziliden amino) ve (Z)-2-(2-fenoksi benziliden amino) Schiff bazlarının, ultraviyole ve floresans spektrumları farklı polariteye sahip 28 farklı çözücü içinde oda sıcaklığında ölçülmüştür. Polar protik, polar aprotik ve polar olmayan çözücülerdeki UV spektrumlarında moleküllerin dört bant gözlemlenmiş olup, bu bandların üçü elektronik geçiş bantlarının fenil halkalarındaki delokalizasyon, $-N=CH-$ sistemindeki elektronik geçiş ve dalga boyları $-N=CH-$ ile fenil halkaları arasındaki konjugasyondan doğan elektronik geçiş $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık geldiği gözlenmiştir. Dördüncü band ise sadece belirli çözücülerde gözlemlenmiş olup $-N=CH-$ ile çözücü arasındaki etkileşimden ve sistemdeki n elektronlarından kaynaklı $n \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık gelir.

İncelenen floresans spektrumunda ise birinci band, elektronik geçiş bantlarının fenil halkalarındaki delokalizasyon, $-N=CH-$ sistemindeki elektronik geçiş ve $-N=CH-$ ile fenil halkaları arasındaki konjugasyondan doğan elektronik geçiş $\pi^* \rightarrow \pi$ geçişine karşılık geldiği gözlenmiştir. İkinci band ise sadece belirli çözücülerde gözlemlenmiş, olup moleküllerdeki Schiff baz yapısındaki yük transferi ve sistemdeki n elektronlarından kaynaklı $\pi^* \rightarrow n$ geçişine karşılık gelir.

Moleküllerin çözücü-çözünen etkileşimlerini analiz etmek için lineer çözünme enerji ilişkisi (LSER) yöntemi kullanılmıştır. Çözücü-çözünen etkileşimleri, Kamlet-Taft

parametreleri, Catalan parametreleri, Marcus optik dielektrik fonksiyonu ve Reichardt-Dimroth çözücü parametresi kullanılarak multi-lineer regrasyon analiz (MLRA) ile belirlenmiştir. Uyarılmış ve taban urumda dipol momentleri, Lippert-Mataga, Bakhsiev ve Kawski-Chamma-Viallet metodları ile hesaplanmıştır.

Ayrıca bu çalışmada, Schiff bazı türevlerinin, dipol momentleri moleküler elektrostatik potansiyeli (MEP), atomik yükleri, çözücü kabul yüzeyi (SAS), yasak enerji aralığı ($E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} = \Delta E$), HOMO ve LUMO kuantum kimyasal hesaplar kullanılarak hesaplandı.

Anahtar Sözcükler: Schiff baz, Solvatokromizm, Kamlet-Taft solvatokromizmi, Catalan Parametre, Marcus optik dielektrik katsayısı, Reichardt-Dimroth çözücü parametre HOMO, LUMO.

ABSTRACT

STUDY ON SOME PROPERTIES OF SCHIFF BASES ELECTRONIC AND PHOTOPHYSICAL COMPOUNDS

Gülşen PİRBUDAK

Master Thesis

Bitlis Eren University Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yadigar GÜLSEVEN SIDIR

JUNE 2016, 160 pages

Schiff bases compounds have importance in various fields such as imaging systems, optical computers and organic electronics. UV-visible and fluorescence spectra of the three different of 2-phenoxybenzylideneamino) phenol derivatives are measured in 28 different polarity solvent. The maximum wavelength peaks analysis is performed and electronic structure is evaluated. UV electronic absorption spectra indicate four electronic transition bands. The first, second and third electronic transition bands are $\pi \rightarrow \pi^*$ electronic transitions born out from conjugations of the phenyl rings, from $-N = CH-$ group and conjugation between $-N = CH-$ with the phenyl rings, respectively. The forth band is observed in some solvents such as benzonitrile, o-xylene, toluene, acetone, DMSO, benzen, eiethyl ether and 1,4-dioxane. This transition corresponds to $n \rightarrow \pi^*$ transitions that caused by $-N=CH-$ and solvent interactions, or excited state intra molecular proton transfer. The third electronic band displays bathochromic shifts both in electronic absorption and emission spectra. The first band in the fluorescence spectra can be attributed to $\pi^* \rightarrow \pi$ electronic transition due to $-N=CH-$ and phenyl ring. The second band in fluorescence spectra are observed in some solvents such as benzene, diethylether, dichloromethane, iso-butanol, chloroform, 1-heptanol, 1-butanol, iso-butanol, n-pentane and n-hexane and are correspond to excited state intra molecular proton transfer which are caused by $N=CH-$ group electron.

Excited state and ground statedipole moment of Schiff bases, Lippert-Mataga was calculated by Bakhshiev and Kawski- Chamma –Viallet methods.

Solvent-solute interactions are defined with using multi linear regression analysis (MLRA) by Kamlet-Taft parameter, Catalan parameter, Marcus optical dielectric function and Reichardt-Dimroth solvent parameter.

Also in this study, Schiff derivatives of the dipole moments of the molecular electrostatic potential (MEP), atomic charges, solvents acceptable surface (SAS), forbidden energy gap ($E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} = \Delta E$) was calculated using the HOMO and LUMO quantum chemical calculations.

Keywords: Schiff bases derivatives, solvatochromism, Kamlet – Taft parameter, Catalan parameter, Marcus optical dielectric coefficient, Reichardt-Dimroth solvent parameter, HOMO, LUMO.



ÖNSÖZ

Günümüzde görüntüleme teknolojisinin her açıdan önemli olduğu gerçeği, düşük enerji ile uyarılabilen, esneyebilen, kolaylıkla taşınabilen insan sağlığına zararı olmayan, görüntüleme teknolojisinde kullanılabilecek organik moleküllerin keşfedilmesi tüm insanlık açısından büyük öneme sahiptir. Schiff bazı içeren bileşikler fotokromizm özelliğine sahip olmaları radyasyon şiddetini kontrol etme ve ölçme, görüntüleme sistemleri ve optik bilgisayarlar gibi değişik alanlarda kullanılmalarına imkan vermektedir. Ayrıca Schiff bazı içeren moleküller organik elektronik malzeme olarakta kullanılabilmektedir. Bu sebeplerden dolayı Schiff baz ve türevleri üzerine inceleme yapmak büyük önem arz etmektedir. Böylece, elimizde bulunan Schiff baz moleküllerinin, elektronik, fotofiziksel ve solvatokromik özelliklerinin incelenmesi, bu moleküllerin farklı kullanım alanlarının olup olmadığı ve yeni moleküllerin modellenmesinde oldukça önem arz etmektedir.

Gülşen PİRBUDAK
BİTLİS-HAZİRAN/2016

TEŞEKKÜR

Gerek derslerimde ve gerekse tez çalışmalarında, bana danışmanlık ederek, beni yönlendiren ve her türlü olanağı sağlayan danışmanım Sayın Doç. Dr. Yadigar GÜLSEVEN SIDİR 'a ve değerli hocam Sayın Doç. Dr. İsa SIDİR'a en içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Ayrıca hayatımın her aşamasında olduğu gibi bu aşamada da beni yalnız bırakmayan maddi ve manevi desteklerini her zaman hissettiğim annem, babam ve kardeşlerime sonsuz teşekkürler...



İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xix
1.GİRİŞ	1
1.1. Schiff Bazlar	1
1.2. Moleküller Absorbans spektroskopisi	3
1.2.1. Moleküller Orbitaler	3
1.2. 2. Moleküllerde Elektronik Yapı	6
1.2. 3. Moleküllerde Elektronik Geçişler	6
1.2. 4. Moleküllerde Absorbsiyon Yapan Türler (Tanecikler)	8
1.2.4.1. Ultraviyole ve Görünür Bölge Moleküler Absorbsiyon Spektroskopisi	10
1.2. 5. Moleküllerde Absorbsiyon Spektroskopisini Etkileyen Etkenler	10
1.2.5.1.Toplanabilirlik Kuralı	11
1.2.5.2. Konjuge Olmayan Kromoforların Etkileşmesi	11
1.2.5.3. Sterik Engeller	11
1.2.5.4. Çözücü Etkisi	12
1.2.5.5. Sıcaklık Etkisi	13
1.3. Fotolüminesans	14
1.4. Kromoforlar	16
1.5. Moleküllerde Solvatokromizm	17
1.6. Çözücü Çözünen Etkileşimleri	18
1.6.1. Çözeltiler	18
1.6.2. Moleküller Arası Kuvvetler	21
1.6.2.1. İyon-dipol kuvvetleri	22
1.6.2.2. Dipol-dipol kuvvetleri	22
1.6.2.3. Dipol-İndüklenmiş Dipol Kuvvetleri	24
1.6.2.4. Anlık Dipol-İndüklenmiş Dipol Kuvvetleri	24
1.7. Spesifik Etkileşimler	25
1.7.1. Hidrojen bağı	25
1.8. Çözücülerin Sınıflandırılması	28
1.8.1. Çözünen -Çözücü Etkileşimine Göre Çözücülerin Sınıflandırılması	28
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	30
2.1. Schiff Bazların Elektronik Yapısı	30

2.2.Schiff Bazların Kullanım Alanları.....	44
3.MATERYAL VE METOD.....	45
3.1. Çoklu Lineer Regrasyon Analizi	45
3.2. Dipol Moment Tayini	47
3.2.1. Taban Durumunda Dipol Moment Tayini.....	47
3.2.2. Uyarılmış Durumda Dipol Moment Tayini.....	49
3.2.3. Moleküller-Mikroskopik Çözücü Parametreleri.....	50
3.3. Kuantum Mekaniksel Yöntemler.....	51
3.3.1. Hartree-Fock modelleri	51
3.3.1.1. Hartree-Fock yaklaşımı	51
3.3.2.Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)	52
3.4. Teorik ve Deneysel	53
3.4.1.Deneysel Materyal ve Metod.....	53
3.4.1.1. Kullanılan Çözücüler.....	55
3.4.2. Teorik Materyal ve Metod.....	57
4. BULGULAR	58
4.1.(Z)-3-(2-Fenoksi Benziliden Amino) Fenol Molekülü Absorbsiyon ve Floresans Spektrumuna Çözücü Etkisi.....	58
4.2. (Z)-4-(2-Fenoksi Benziliden Amino) Fenol Molekülü Absorbsiyon ve Floresans Spektrumuna Çözücü Etkisi.....	80
4.3. (Z)-2-(2-Fenoksi BenzilidenAmino)Fenol Molekülü Absorbsiyon ve Floresansn SpektrumunaÇözücü Etkisi.....	99
4.4. İncelenen Moleküller İçin Dipol Moment Tayini Hesapları	123
4.5. Kuantum Kimyasal Hesaplamalar	125
5.SONUÇ VE TARTIŞMA.....	146
KAYNAKLAR DİZİNİ	152
ÖZGEÇMİŞ.....	160

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL	Sayfa
ŞEKİL	xii
1.1. Schiff bazlarının oluşma mekanizması	1
1.2. Schiff bazların sentezi.....	2
1.3.Çekirdekler arası uzaklığın hidrojen molekülünün potansiyel enerjisine etkisi [26]	3
1.4. Aynı fazlı iki H 1s atomik orbitalinin bir bağlayıcı molekülerorbital oluşturmaları	4
1.5. Zıt fazlı iki H 1s atomik orbitalinin bir karşıt bağlayıcı moleküler orbital oluşturmaları	5
1.6.Hidrojen molekülü için enerji şeması	5
1.7. Elektronik moleküler enerji seviyeleri.....	7
1.8. Elektromanyetik spektrum	9
1.9. Olefin molekülünün geometrik izomerleri [26,27].....	12
1.10.Polar çözücülerin ($\pi \rightarrow \pi^*$) ve ($n \rightarrow \pi^*$) geçişlerini etkilemeleri $gE_1 > gE_2$ ve $gE_4 > gE_3$	13
1.11.İki farklı elektronik düzey (E_0 ve E_1) için titreşme düzeylerinin ($V_0, V_1, V_2, \dots$) ve dönme düzeylerinin ($R_0, R_1, R_2, \dots$) iki atomlu, tek bağlı bir molekül için atomlar arası uzaklığa karşı potansiyel eğriler üzerinde gösterilmesi [26].	14
1.12. Jablonski diyagramı [54].....	15
1.13. Dahne'ye göre, π -elektron sistemleriyle organik bileşiklerin sınıflandırılması [36].....	17
1.14. Organik çözücülerin karışabilirliği— tüm oranlarda karışabilir, — — — sınırlı karışabilirlik,.. çok az karışabilirlik; çizgi yoksa karışamazlar [26]	20
1.15. (a) İki dipol molekülünün “kuyruk ve baş” düzenlenmesi,(b) İki dipol molekülünün antiparalel düzenlenmesi	23
1.16. Alkollerde, karboksilik asitlerde ve amidlerde homo moleküler arası hidrojen bağları..	26
1.17. α -siklodektrin (sikloheksan amilaz) molekülündeki kapalı halka Hidrojen bağı.....	27
1.18.Kapalı halka hidrojen bağlarının üç tipi: (a) homodromik, (b) antidromik, (c) Heterodromik hidrojen bağları.....	27
1.19. Organik çözücülerin Parker tarafından sınıflandırılması [26]	29

2.1.İncelenen SSB'lerin farklı çözeltilerdeki UV-görünür bölge spektrumu [53].....	31
2.2.İncelenen SSB'türevlerinin n-hexane çözücü içerisindeki UV spektrumu [53]	31
2.3.Sentezlenmiş 6a-6f Schiff bazlarının yapıları [54].....	33
2.4. Schiff bazların (6a) fotofiziksel özellikleri üzerinde çözücü polaritesinin etkisi [54]	33
2.5. Kromoforun rezonans yapısının stabilizasyonu [55]	34
2.6. HB MBA'nın (o-Hidroksil Schiff Baz) normalize edilmiş absorbanans spektrumu	35
2.7. HB MBA'nın normalize edilmiş emisyon spektrası [55]	36
2.8. HQCAAP içinde amide- iminol tautomerizmi [56]	36
2.9. Çeşitli çözeltilerde HQCAAP'nın en uzun dalga boyunda absorbanans bandı [56]	37
2.10. UV-görünür ışıktaki farklı renklerle sergilenmiş HQCAAP ile gösterimi [56]	38
2.11. İncelenen çözücülerde HQCAAP' nın PL spektrası, eksitasyon dalga boyu 430 nm [56]	38
2.12. İncelenen çözücülerde HQCAAP' nın PL spektrumunda eksitasyon dalga boyu 270 nm [56]	39
2.13. GGA optimize edilmiş moleküllerinin yapıları ve (a) ip1, (b) ip2 and (c) ip3 taban durum dipole momentinin yönleri [57]	40
2.14. İp1 'in seçilen çözeltilerde absorbanans ve floresans spektrası [57].....	41
2.15.İp2 'in seçilen çözeltiler de absorbanans ve floresans spektrası [57].....	42
2.16. İp3'in seçilen çözeltilerde absorbanans ve floresans spektrası [57].....	43
3.1. İncelenen Schiff baz moleküllerinin şekilleri ve IUPAC isimleri.....	54
4.1.G1'in polar olmayan çözücülerde asorbanans spektrumu	59
4.2. G1 'in polar aprotik çözücülerde absorbanans spektrumu	59
4.3. G1'in polar protik çözücülerde asorbanans spektrumu	60
4.4. G1'in α fonksiyonuna karşı, $V_{deneysel}(cm^{-1})$ frekans grafiği.....	63
4.5. G1'in β fonksiyonuna karşı, $V_{deneysel}(cm^{-1})$ frekans grafiği.....	64
4.6. G1'in $f(n)$ fonksiyonunun grafiğine karşı, $V_{deneysel}(cm^{-1})$ frekans grafiği.....	64

4.7. G1'in $f(\epsilon)$ fonksiyonuna karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği.....	65
4.8. G1'in $V_{\text{teorik}}(\text{cm}^{-1})$ frekansına karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği.....	65
4.9. G1'in Catalan parametresi, SPP değerine karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği.....	67
4.10. G1'in Catalan parametresi, SA değerine karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans	67
4.11. G1'in Catalan parametresi, SB değerine karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans.....	68
4.12. G1'in Catalan parametresi, $V_{\text{teorik}}(\text{cm}^{-1})$ frekansına karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği	69
4.13. G1'in polar olmayan çözücülerde floresans spektrumu.....	70
4.14. G1'in polar aprotik çözücülerde floresans spektrumu	71
4.15. G1'in polar protik çözücülerde floresans spektrumu.....	72
4.16. G1'in PL, karşı α fonksiyonuna karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği.....	74
4.17. G1'in PL, β fonksiyonuna karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği	74
4.18. G1'in PL, $f(n)$ fonksiyonuna karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği.....	75
4.19. G1'in PL, $f(\epsilon)$ fonksiyonuna karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği.....	75
4.20. G1'in PL, $V_{\text{teorik}}(\text{cm}^{-1})$ frekansına karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği.....	76
4.21. G1'in PL, SPP fonksiyonuna karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği.....	77
4.22. G1'in PL, SA değerine karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği	78
4.23. G1'in PL, SB değerine karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği	78
4.24. G1'in PL, $V_{\text{teorik}}(\text{cm}^{-1})$ frekansına karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği.....	79
4.25. G2'in polar olmayan çözücülerde absorban spektrumu	80
4.26. G2'in polar aprotik çözücülerde absorban spektrumu	81
4.27. G2'in polar protik çözücülerde absorban spektrumu	81
4.28. G2 'in α fonksiyonuna karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği.....	84
4.29. G2 'in β fonksiyonuna karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği.....	84
4.30. G2'nin, $f(n)$ fonksiyonuna karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği	85
4.31. G2'nin, $f(\epsilon)$ fonksiyonuna karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği.....	85

4.32. G2'nin, $V_{\text{teorik}}(\text{cm}^{-1})$ frekansına karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği	86
4.33. G2'nin Catalan parametresi, SPP değerine karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği	87
4.34. G2'nin Catalan parametresi, SA değerine karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği	87
4.35. G2'nin Catalan parametresi, SB değerine karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği	88
4.36. G2'nin Catalan, $V_{\text{teorik}}(\text{cm}^{-1})$ frekansına karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği	88
4.37. G2'nin polar olmayan çözücülerde floresans spektrumu	90
4.38. G2'nin polar aprotik çözücülerde floresans spektrumu	91
4.39. G2'nin polar protik çözücülerde floresans spektrumu	92
4.40. G2'nin PL, α fonksiyonuna karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği	94
4.41. G2'nin PL, β fonksiyonuna karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği	94
4.42. G2'nin PL, $f(n)$ fonksiyonuna karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği	95
4.43. G2'nin PL, $f(\epsilon)$ fonksiyonuna karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği	95
4.44. G2'nin PL, $V_{\text{teorik}}(\text{cm}^{-1})$ frekansına karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği	96
4.45. G2'nin Catalan PL spektrumu, SPP değerine karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği	97
4.46. G2'nin PL Catalan parametresi, SA değerine karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği	97
4.47. G2'nin PL Catalan parametresi, SB değerine karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği	98
4.48. G2'nin Catalan PL, $V_{\text{teorik}}(\text{cm}^{-1})$ frekansına karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği	98
4.49. G3'nin polar olmayan çözücülerde asorbans spektrumu	100
4.50. G3'nin polar aprotik çözücülerde asorbans spektrumu	100
4.51. G3'nin polar protik çözücülerde asorbans spektrumu	101
4.52. G3'nin α fonksiyonuna karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği	104
4.53. G3'nin β fonksiyonuna karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği	105
4.54. G3'nin $f(n)$ fonksiyonuna karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği	105
4.55. G3'nin $f(\epsilon)$ fonksiyonuna karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği	106
4.56. G3'nin $V_{\text{teorik}}(\text{cm}^{-1})$ fonksiyonuna karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği	106

4.57. G3'in Catalan parametresi, SPP değerine karşın, $V_{deney\text{sel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği.....	108
4.58. G3'in Catalan parametresi, SA değerine karşın, $V_{deney\text{sel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği	108
4.59. G3'in Catalan parametresi, SB değerine karşın, $V_{deney\text{sel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği	109
4.60. G3'in Catalan, $V_{teorik}(\text{cm}^{-1})$ frekansına karşın, $V_{deney\text{sel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği	110
4.61. G3'in polar olmayan çözücülerde floresans spektrumu.....	111
4.62. G3'in polar aprotik çözücülerde floresans spektrumu	111
4.63. G3'in polar protik çözücülerde floresans spektrumu.....	112
4.64. G3'in PL spektrumu, α fonksiyonuna karşın, $V_{deney\text{sel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği.....	114
4.65. G3'in PL spektrumu, β fonksiyonuna karşın, $V_{deney\text{sel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği.....	114
4.66. G3'in PL spektrumu, $f(n)$ fonksiyonuna karşın, $V_{deney\text{sel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği.....	115
4.67. G3'in PL spektrumu, $f(\epsilon)$ fonksiyonuna karşın, $V_{deney\text{sel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği	115
4.68. G3'in PL spektrumu, $V_{teorik}(\text{cm}^{-1})$ frekansına karşın, $V_{deney\text{sel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği.....	116
4.69. G3'in PL Catalan parametresi, SPP değerine karşın, $V_{deney\text{sel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği.....	117
4.70. G3'in Catalan parametresi SA değerine karşın, $V_{deney\text{sel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği	118
4.71. G3'in PL Catalan parametresi, SB değerine karşın, $V_{deney\text{sel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği.....	118
4.72. G3'in Catalan PL, $V_{teorik}(\text{cm}^{-1})$ frekansına karşın, $V_{deney\text{sel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği	119
4.73. G1, G2 ve G3'in UV spektrumu, $V_{deney\text{sel}}(\text{cm}^{-1})$ frekansına karşın, Marcus optidielektrik katsayısı fonksiyon grafiği.....	120
4.74. G1, G2 ve G3'in PL spektrumu, $V_{deney\text{sel}}(\text{cm}^{-1})$ frekansına karşın, Marcus optidielektrik katsayısı fonksiyon grafiği.....	121
4.75. G1, G2 ve G3'in UV, $V_{deney\text{sel}}(\text{cm}^{-1})$ frekansına karşın, Reichardt E_N^T grafiği.....	122
4.76. G1, G2 ve G3'in PL, $V_{deney\text{sel}}(\text{cm}^{-1})$ frekansına karşın, Reichardt E_N^T grafiği.....	122
4.77. Gaz fazında G1, G2 ve G3'in geometrik yapısı, HOMO, LUMO ve MEP yapısı.....	126
4.78. Etanol içinde G1, G2 ve G3'in, LUMO, HOMO ve MEP yapısı	128
4.79. Benzen içinde G1, G2 ve G3'in LUMO, HOMO ve MEP yapısı	130
4.80. G1'in gaz fazında UV spektrumu	134

4.81. G1'in benzen içinde UV spektrumu	134
4.82. G1'in etanol içinde UV spektrumu.....	135
4.83. G2'nin gaz fazında UV spektrumu	135
4.84. G2'nin benzen içinde UV spektrumu	136
4.85. G2'nin etanol içindeUV spektrumu	136
4.86. G3'in gaz fazda UV spektrumu	137
4.87. G3'in benzen içinde UV spektrumu	137
4.88. G3'in etanol içinde UV spektrumu.....	138
4.89. G1,G2 ve G3 moleküllerinin çözücü kabul yüzeyi SAS	145

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE

Sayfa

1.1. Çözünürlük ve polarite [26]	19
1.2. Tetra klorometan ve aseton metan, etan, kloro metan ve dimetileter'in çözünürlüğü. ...	20
2.1.İncelenen SBB'lerin UV-görünür spektrumdaki maksimum dalga boyu (nm) ve molar eksitasyon katsayısı ($\epsilon_{\max}=10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [53].....	32
3. 1. Kullanılan çözücülerin absorblama sınırları [26].	56
4.1. G1'in UV spektrumunda gözlenen dalga boyları (λ nm) ve molar absorbtivite (ϵ)değerleri	60
4.2. G1 için floresans spektrumu λ_{PL} (nm) ve frekansları $\nu(\text{cm}^{-1})$	73
4.3.G2'nin UV spektrumu dalga boyları (λ nm), frekans(νcm^{-1}) ve molar absorbtivite(ϵ) değerleri.	82
4.4.G2 için floresans spektrumu dalga boyları λ_{PL} (nm) ve frekansları ν (cm^{-1}).....	93
4.5. G3'in UV spektrumu dalga boyları (λ nm), frekans(νcm^{-1}) ve molar absorbtivite(ϵ) değerleri.	102
4.6. G3'in floresans spektrumu dalga boyları λ_{PL} (nm) ve frekansları (cm^{-1}).....	113
4.7. G1,G2 ve G3 için temel ve uyarılmış düzeyde hesaplanan Onsager kavite yarıçapı ve dipol momentleri(Debye).	124
4.8. İncelenen moleküller için Lipperte-Mattaga, Kawski-Chamma-Viallet ve Reichardt korelasyon spektral sonuçları.....	124
4.9. G1, G2 ve G3'in gaz faz, benzen ve etanol içinde eksitasyon enerjisi ve Osilatör kuvvetleri	133
4.10. G1' in gaz, benzen ve etanol içinde eksitasyon enerjisi ve Osilatör kuvvetleri.....	139
4. 11.G2'nin gaz, benzen ve etanol içinde eksitasyon ve Osilatör kuvvetleri	141
4.12. G3'in gaz, benzen ve etanol içinde eksitasyon enerjisi ve Osilatör kuvvetleri.....	143

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ϵ	Absorbsivite
$^{\circ}\text{C}$	Molar Santigrat derece
λ	Dalga boyu
pH	Hidrojen iyonu derişiminin eksi logaritması
ψ	Dalga fonksiyonu
ψ^2	Olasılık Yoğunluğu
ps	Pikosaniye
ΔU_V	Molar enerji
V_m	Çözücünün molar hacmi
δ	Çözünebilirlik katsayısı
ΔH_V	Molar entalpi
r	Dipolün merkezine iyonun uzaklığı
$z. e$	İyondaki yük
ϕ	Dipolün merkezi ve r çizgisine göre dipol açısı
K	Kelvin
C_m	Coulomb metre
K	Boltzman katsayısı
T	Sıcaklık
CO_2	Karbon dioksit
C_6H_6	Benzen
Cl^-	Klor iyonu
Na^+	Sodyum iyonu
$\text{H}_3\text{C-CO-CH}_3$	Aseton
CH_4	Metan
CCl_4	Karbon tetra klorur
M	Dipol moment
ϵ_0	Vakumdaki atomun permitivitesi
γ	Aktiflik katsayısı
α	Polarizabilite
E	Elektrik alan
D	Debye
I	İyonizasyon potansiyeli
π^*	Çözücü dip olaritesi/polarizabilite parametresi
α	Hidrojen bağ donör kapasitesi
β	Hidrojen bağ akseptör kapasitesi
δ	Ani polarizabilite değişimi düzeltme terimi
E_T^N	Reichardt çözücü polarite parametresi
ϵ_r	Dielektrik sabiti
h	Planck sabiti
a	Moleküler etkileşim küresinin ortalama yarıçapı
$f(\epsilon)$	Polarite fonksiyonu
$f(n)$	Elektronik polarizabilite
SPP	Çözücü dipolarite/polarizebilite
SA	Çözücü hidrojen bağ akseptör
SB	Çözücü hidrojen bağ donör

KISALTMALAR**DİZİNİ**

TGA	Termal gravimetrik analiz
FT-IR	Fourier transform infrared spektroskopisi
DTA	Diferansiyel termal analiz
UV-Vis	Ultraviyole-börünür bölge spektroskopisi
AAS	Atomik absorpsiyon spektroskopisi
LCAO	Atomik orbitallerin doğrusal bileşimi
ESIPT	Uyarılmış durum molekül içi proton transferi
SBS	Simetrik Schiff bazlar
HOMO	En yüksek dolu moleküler orbital enerjisi
DMF	Dimetil formamit
DMSO	Dimetil sülfoksit
mmol	Milimol
ml	Mililitre
g	Gram
AO	Atomik orbiteller
MO	Moleküller orbitaller
HBD	Hidrojen bağ donör
HBA	Hidrojen bağ akseptör
EPD	Elektron çifti donör
EPA	Elektron çifti akseptör
MLRA	Çoklu lineer regrasyon analizi
FA	Faktör analizi
PCA	Temel bileşen analizi
DFT	Yoğunluk fonksiyonel teorisi
LUMO	En düşük boş moleküler orbital
MEP	Moleküler elektrostatik Potansiyel

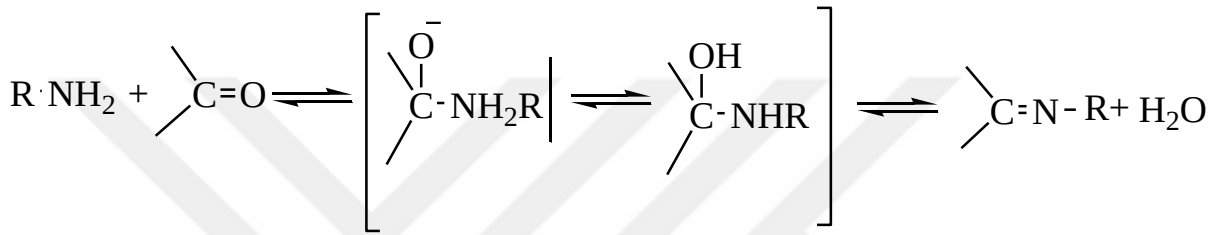
SAS

Çözücü kabul yüzeyi



1.GİRİŞ

Schiff baz bileşikleri farklı bir çok özelliğe sahip olmalarından dolayı en çok incelenen bileşikler arasındadır. Ayrıca Schiff bazı içeren bileşikler, ucuz ve kolayca sentezlenmesi, kimyasal ve termal kararlılığının oldukça yüksek olmasından incelenmeye değer bir konudur. Ek olarak, polimerizasyon inhibitörleri, antioksidantlar, fotoğraf kimyasalları olarak, ilaçlar, tatlandırıcılar ve zehirlerde kullanılır [1-2]. Schiff bazı ve komplekslerinin biyolojik aktivite gösterir [1-2]. Ayrıca bazı Schiff baz içeren platin komplekslerinin antitümoral aktivite göstermesi [1-3], Mn ve Ru komplekslerinin suyun fotolizini katalizlemesi [1-4] ve demir komplekslerinin katodik oksijen indirgenmesinde katalizör olarak gibi farklı uygulama alanlarının bulunması, bu tür moleküllerin önemini artırmaktadır [1-5].



Şekil 1.1. Schiff bazlarının oluşma mekanizması

Schiff bazı içeren bileşikler fotokromizm özelliğine sahip olmaları radyasyon şiddetini kontrol etme ve ölçme, görüntüleme sistemleri ve optik bilgisayarlar gibi değişik alanlarda kullanılmalarına imkan vermektedir. Ayrıca Schiff bazı içeren moleküller organik elektronik malzeme olarak kullanılabilir. Böylece bu tezde 3 farklı Schiff baz yapısının elektronik, fotofiziksel ve solvatokromik özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir.

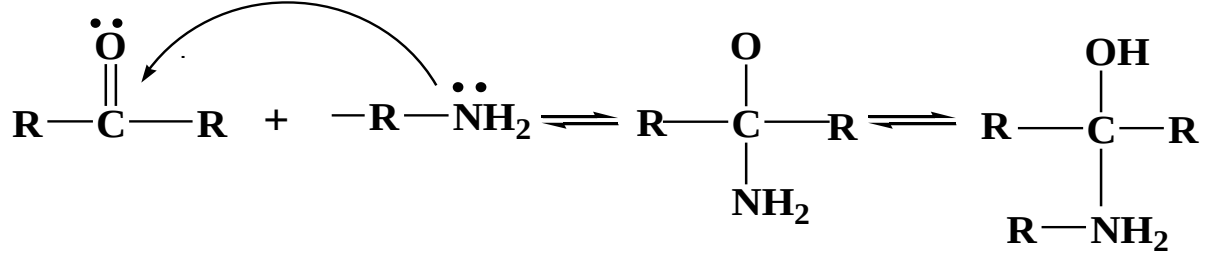
1.1. Schiff Bazlar

İlk kez 1864'te Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilen ve azometin grubu içeren bu ligantlara "Schiff Bazları" denir [16,17]. İçinde azometin grubu bulunan bu tür bileşiklerin ligant olarak kullanılması ilk defa 1831 yılında Pfeiffer ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Yine aynı grup çeşitli Schiff bazları sentezleyerek bu ligantların bakır komplekslerini de sentezlemeyi başarmışlardır. Bu ligantlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Koordinasyon bileşiklerinin sentezinde ligant olarak kullanılan Schiff bazları konusuyla birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir.

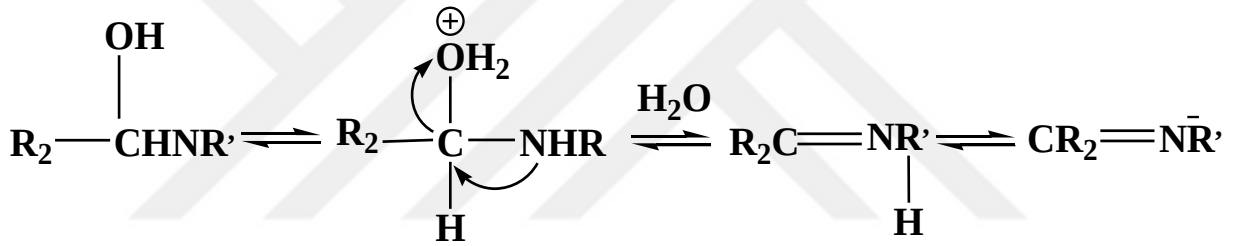
Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin tepkimesinden elde edilen Schiff bazlarının sentezi iki ana basamakta gerçekleşmektedir. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondenzasyonundan bir karbinol amin ara bileşiği, ikinci basamakta ise ara bileşiğin dehidratasyonundan Schiff bazı oluşur [10]. Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı (-C=N-) olarak da bilinmektedir. Bu ligantlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı

kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir.

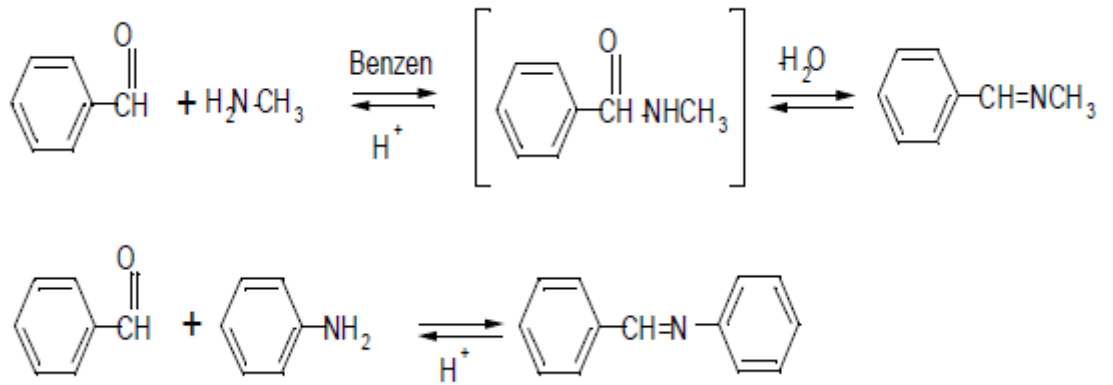
1.Basamak ayrılma:



2.Basamak ayrılma



Amonyak ile elde edilen Schiff bazları dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşebilir. Bunun yerine birincil aminler kullanıldığında daha dayanıklı bileşikler elde edilebilir. İmin oluşumu pH'a bağlıdır.



Şekil 1.2. Schiff bazların sentezi

Çok asidik çözeltilerde amin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Aromatik aminler, azot üzerindeki elektron çiftinin aromatik halkaya doğru yönelmesinden dolayı alifatik aminlere

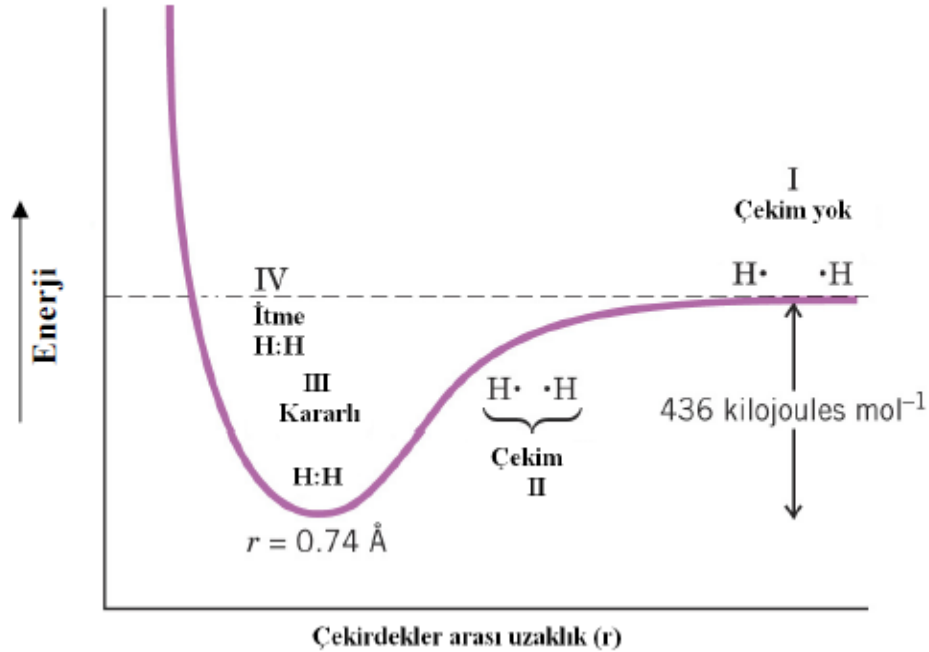
göre daha zayıf bazlardır. Alifatik amin bileşiklerinin azot atomlarının kuvvetli bazik karakteri nedeniyle alifatik aminlerden sentezlenen Schiff bazları ve metal kompleksleri kuvvetli asidik ortamlarda hidrolitik bozunmaya uğrarlar. Bununla birlikte *orto* ve *meta* fenilen diaminlerden türetilen Schiff bazlarının pH=2,5 civarında bile bozunmadıkları tespit edilmiştir [10-14]. En uygun pH= 3-4 civarı olmalıdır.

1.2. Moleküller Absorbans spektroskopisi

1.2.1. Moleküller Orbitaler

Atomik orbitallerin en büyük yararı, atomların molekülleri oluşturmak için nasıl bir araya geldiklerinin anlaşılması amacıyla atomik orbitallerin model olarak kullanılmasıdır. Kovalent bağların incelenmesi temeldir. İki hidrojen atomu bir hidrojen molekülü oluşturmak için bir araya gelirse kovalent bağ oluşur. Bu H-H bağının oluşumunun açıklanmasının, daha karmaşık moleküllerin bağlarının açıklanmasıyla aynı ya da en azından benzerdir. Zıt spinli elektronları olan iki hidrojen atomu birbirine yaklaştırıldığında toplam enerjilerinin nasıl değiştiği Şekil 1.3’ de görülmektedir. Hidrojen atomları birbirlerinden oldukça uzakta (I) iken toplam enerjileri iki ayrı hidrojen atomunun enerjisidir. Hidrojen atomları birbirlerine yaklaştıkça (II), her birinin çekirdeği diğerinin elektronunu çeker. Bu çekim iki çekirdek (ya da iki elektron) arasındaki itme kuvvetinden fazladır ve bu çekim sonucunda, toplam sistem enerjisi azalır. İki çekirdek $0,74 \text{ Å}$, hidrojen molekülü için bağ uzunluğudur. Eğer çekirdekler birbirlerine daha da yaklaşırsa (IV), pozitif yüklü iki çekirdeğin itmesi fazlalaşır sistem enerjisi artar.

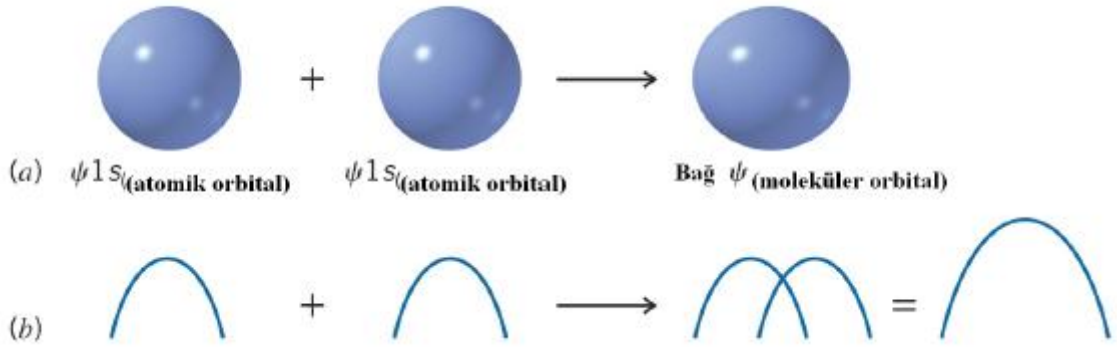
Bu basit bağ modelinde elektronlar hareketli olduğu dikkate alınmaz. Buna rağmen, elektronlar bağ civarında hareketlidirler. Heisenberg belirsizlik kuramına göre, elektronun yerini ve çizgisel momentumu aynı anda bilinmez [26-31].



Şekil 1.3. Çekirdekler arası uzaklığın hidrojen molekülünün potansiyel enerjisine etkisi [26]

Orbitallere dayanan bir model kullanarak, elektronu belli yerlerde bulunma olasılığı (ψ^2) ile tanımlanır. Elektronun konumu kesin olarak, belirlenemediği için elektronun bu şekilde ele alınması belirsizlik kuramına ters düşmez. Böylece sadece elektron yoğunluğu olasılığının büyük ya da küçük olduğunu belirlenmiş olur [26-31]. İki hidrojen atomu bir hidrojen molekülü oluşturmak için bir araya geldiğinde, hidrojen atomları birbirlerine yaklaştıkça 1s orbitalleri (ψ_{1s}) örtüşmeye başlar. Atomlar birbirlerine yaklaştıkça, atomik orbitaller (AO'ler), moleküler orbitalleri (MO'ler) oluşturuncaya kadar orbital örtüşmesi artar.

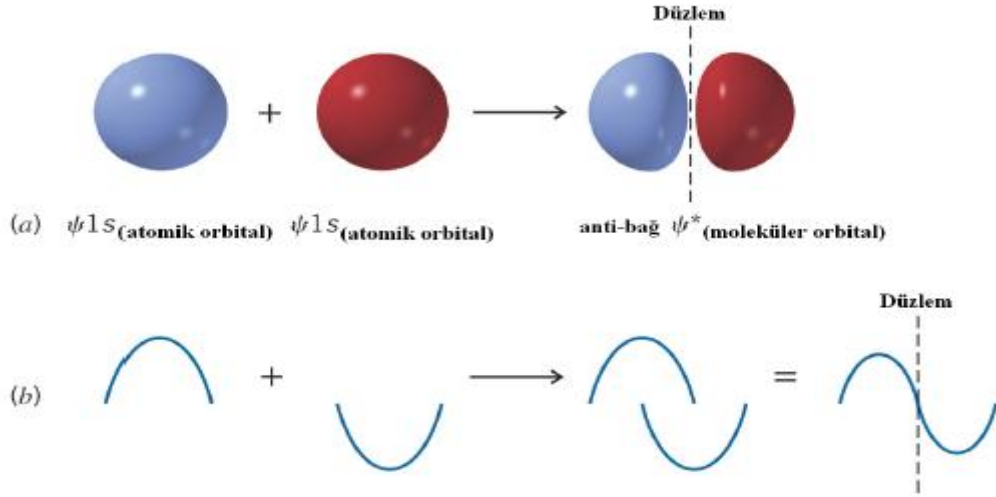
Oluşan moleküler orbitaller her iki çekirdeği ve etraflarında dönen elektronları kapsar. Elektronlar sadece bir çekirdeğin çevresinde ya da sadece bir atomik orbitalde değildir. Atomik orbitaller gibi moleküler orbitaller de spini eşleşmiş iki elektron içerebilir [26,31-32]. Bağlayıcı moleküler orbital (ψ_{molek}) olan bir moleküler orbital, hidrojen molekülünün en düşük enerjili ya da temel haldeki iki elektronunu içerir. Bu orbital, atomik orbitaller katılmasıyla bir araya gelirler ve bu, aynı faz işaretli atomik orbitallerin örtüşmesi anlamına gelir. Bu örtüşme iki çekirdek arasındaki bölgede dalga fonksiyonunun kuvvetlenmesine yol açar. Dalga fonksiyonunun kuvvetlenmesi, iki çekirdek arasındaki ψ değerinin büyümesi yanında ψ^2 'nin de büyümesi anlamına gelir. Bunun ötesinde, ψ^2 elektronun uzayın bu bölgesinde bulunma olasılığıdır. Elektron bulunma olasılığı çekirdekler arasındaki bölgede artırılarak bağ oluşumunu sağlamış olur.



Şekil 1.4. Aynı fazlı iki H 1s atomik orbitalinin bir bağlayıcı molekülerorbital oluşturması

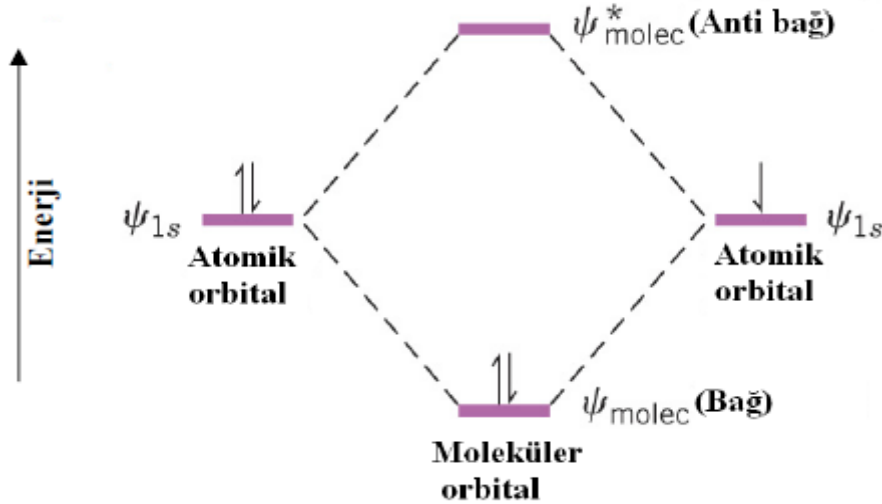
Bu bölgede elektron yoğunluğu fazla olduğundan çekirdeklerin elektronları çekme kuvvetleri iki çekirdek arasındaki (ve iki elektron arasındaki) itme kuvvetinden büyüktür. Dolayısıyla bu çekici kuvvet, atomları bir arada tutar [26, 32-35].

Karşıt bağlayıcı moleküler orbital (ψ^*_{molek}) denen ikinci orbital, molekülün temel halindeki elektronları içermez. Bu moleküler orbital Şekil 1.4 'te gösterilen çıkarılma ile oluşur. Burada *zıt* fazlı orbitaller örtüştüğü için dalga fonksiyonları iki çekirdeğin arasındaki bölgede girişim yapar ve bir düğüm oluşturur. Düğümde $\psi=0$ 'dır ve düğümün iki tarafında ψ küçüktür. Bunun sonucunda çekirdekler arası bölgede ψ^2 küçük olur. Eğer karşıt bağlayıcı orbitalde elektronlar bulunursa, bu elektronlar çekirdekler arası bölgeden kaçınırlar. Çekirdekler, elektronlar nedeniyle çok küçük bir kuvvetle birbirini çekerler. İtici kuvvetler (iki çekirdek arasında ve iki elektron arasında) çekici kuvvetlerden daha büyük olur. Karşıt bağlayıcı orbitalde elektronların bulunması, atomları bir araya getirici değil, uzaklaştırıcı etki yapar [26-32].



Şekil 1.5. Zıt fazlı iki H 1s atomik orbitalinin bir karşıt bağlayıcı moleküler orbital oluşturması

Buraya kadar açıklananların matematiksel karşılığı LCAO (atomik orbitallerin doğrusal bileşimi–İng (Lineer Combination of Atomic Orbitals) yöntemidir. LCAO yönteminde atomik orbitallerin dalga fonksiyonları, moleküler orbitaller için yeni dalga fonksiyonları oluşturmak için yeni dalga fonksiyonları oluşturmak amacıyla doğrusal şekilde birleştirilir [26-32]. Atomik orbitaller gibi moleküler orbitaller de bir elektron için belirli enerji haline karşılık gelir. Hidrojen molekülünün bağlayıcı moleküler orbitalindeki bir elektronun bağl enerjisinin, ψ_{1s} atomik orbitalindekinden az olduğunu hesaplamalar göstermektedir. Karşıt bağlayıcı moleküler orbitalindeki bir elektronun enerjisinin ψ_{1s} atomik orbitalindeki enerjisinden oldukça fazla olduğunu da göstermektedir [32].



Şekil 1.6. Hidrojen molekülü için enerji şeması

Hidrojen molekülünün moleküler orbitallerinin enerji şeması şekil 1.6' da gösterilmiştir. Elektronlar moleküler orbitallere atomik orbitallerdekiyle aynı şekilde yerleşmiştir. İki elektron, toplam enerjisi iki atomik orbitalden az olan bağlayıcı moleküler orbitalde (zıt spinli olarak) bulunur. Bu hale hidrojen molekülünün en düşük elektronik hali ya da temel hali denir [26-

32,34,35].

1.2. 2. Moleküllerde Elektronik Yapı

Mor ötesi ışıması, dalgaboyu 10–400 nm olan ışımadır ve elektromanyetik spektrumda X-ışınları ve görünür bölge arasında bulunur. 10–200 nm bölgesine uzak mor ötesi ve 200–400 nm bölgesi mor ötesi (veya yakın mor ötesi) denir; 400–800 nm bölgesi görünür bölgedir [26,27]. Ultraviyole ve görünür alan moleküler absorpsiyon spektroskopisi, yapı tayininde, kalitatif ve kantitatif analizinde kullanılan bir metottur [26]. Aslında metot değil, metotlar topluluğudur [16-27]. Ultraviyole ve görünür alan spektroskopisine elektronik spektroskopide denir. Çünkü bu metot veya metotlar topluluğu maddede bulunan elektronlarla ilgilidir. Moleküller absorpsiyon spektroskopisinde molar absorbtivite çok önemlidir. Bunlar sıfırdan 200000'e kadar değişebilir. Molar absorbtivite ϵ ile gösterilir. Belirli bir pik için, ϵ 'nın büyüklüğü ilgili türün yakalanma etki tesir kesitini ve enerji absorblayan geçişin gerçekleşme olasılığına bağlıdır [26-28].

ϵ ile bu değişkenler arasındaki ilişki;

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

Burada P; geçiş olasılığı ve A; hedef bölgesinin cm^2 cinsinden kesit alanıdır [26-28]. Organik moleküllerin hedef yüzey kesiti genel olarak $10^4 - 10^5$ kadardır. P geçişi ihtimali, 0–1 arasında değişir. Molar absorbtivite 10^3 den küçük olan moleküllere, düşük şiddetli moleküller denir. Bunlar yasaklanmış denen geçişlerde meydana gelir [26].

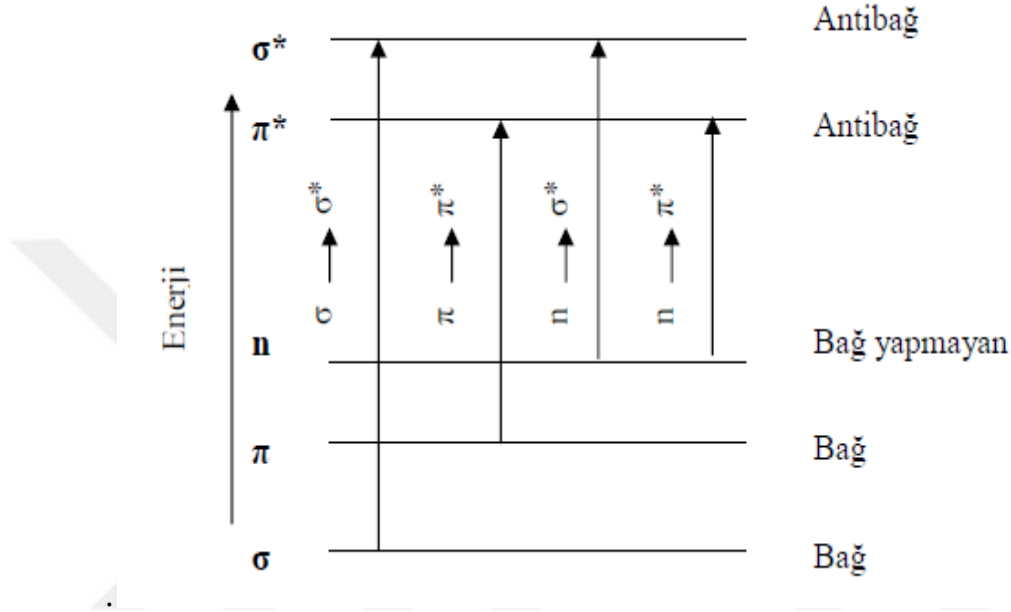
1.2. 3. Moleküllerde Elektronik Geçişler

Bir molekülde absorpsiyona katkıda bulunan elektronlar;

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

Kovalent bağların oluşumu, bağ oluşturan elektronların iki atomun merkezleri etrafındaki alanda, bu merkezler arasındaki itme kuvvetleri en az düzeye indirecek şekilde hareket etmesine bağlı olarak gerçekleşir. Bağ elektronlarınca işgal edilmiş ve sınırı kesin belli olmayan alanlara moleküler orbitallerdenir. Atomik orbitallerin çakışmasından ortaya çıktığı düşünülebilir. İki atomik orbitalin birleştiğinde, ya düşük enerjili bir bağ molekül orbitali veya yüksek enerjili bir anti bağ molekül orbitali oluşur. Kararlı halde bir molekülün elektronları, bağ orbitallerini işgal eder [26-30]. Enerjili bir bağ molekül orbitali veya yüksek enerjili bir anti bağ molekül orbitali oluşur. Kararlı halde bir molekülün elektronları, bağ orbitallerini işgal eder [26-30].

Organik moleküllerde tek bağlarla ilgili molekül orbitalleri sigma (σ) orbitalleri olarak gösterilir ve buna karşılık olan elektronlar σ elektronlarıdır. Bir organik moleküldeki çift bağ, iki tür molekül orbital içerir, bir çift bağ elektronuna karşılık olan sigma (σ) orbitali ve diğer elektron çiftiyle ilgili olan pi (π) molekül orbitalidir. Pi orbitalleri, atomik p orbitallerinin çakışmasıyla oluşurlar. Bu orbitallere ek olarak, organik bileşiklerin çoğunda bağ yapmayan elektronlar vardır. Bu ortaklanmamış elektronlar n sembolüyle gösterilir [26-27-28-29]. Bu orbitallerdeki elektronlar ışığı absorbe ettiklerinde 4 tür elektronik geçiş meydana gelir (Şekil 1.7). Bu geçişler $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleridir.



Şekil 1.7. Elektronik moleküler enerji seviyeleri

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

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

b) $n \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri

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

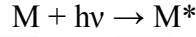
c) $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ Geçişleri

Absorbsiyon spektroskopisinin organik bileşiklere uygulamalarının çoğu, n veya π elektronlarının π^* uyarılmış düzeyine geçişine dayanır. Çünkü bu işlemler için gerekli enerjiler,

absorbans piklerini deneysel olarak elverişli spektral bölgeye (200–700 nm) getirir. Bu geçişlerin her ikisi de, π orbitallerini sağlamak üzere doymamış fonksiyonel gruplara gereksinim duyarlar. Organik kromofor bulunduran moleküller bu geçişleri gösterirler [26]. n, π^* haline uyarmaya ilişkin piklerin molar absorptiviteyi çoğu kez düşük olup, normal de $10^3 - 10^4 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ aralığında yer alırlar; buna karşılık $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait değerler olarak normal olarak 1000-10000 arasına rastlar. Bu iki absorbans tipi arasındaki diğer bir karakteristik fark, çözücünün, piklerin dalga boyu üzerine etkisidir [26-29].

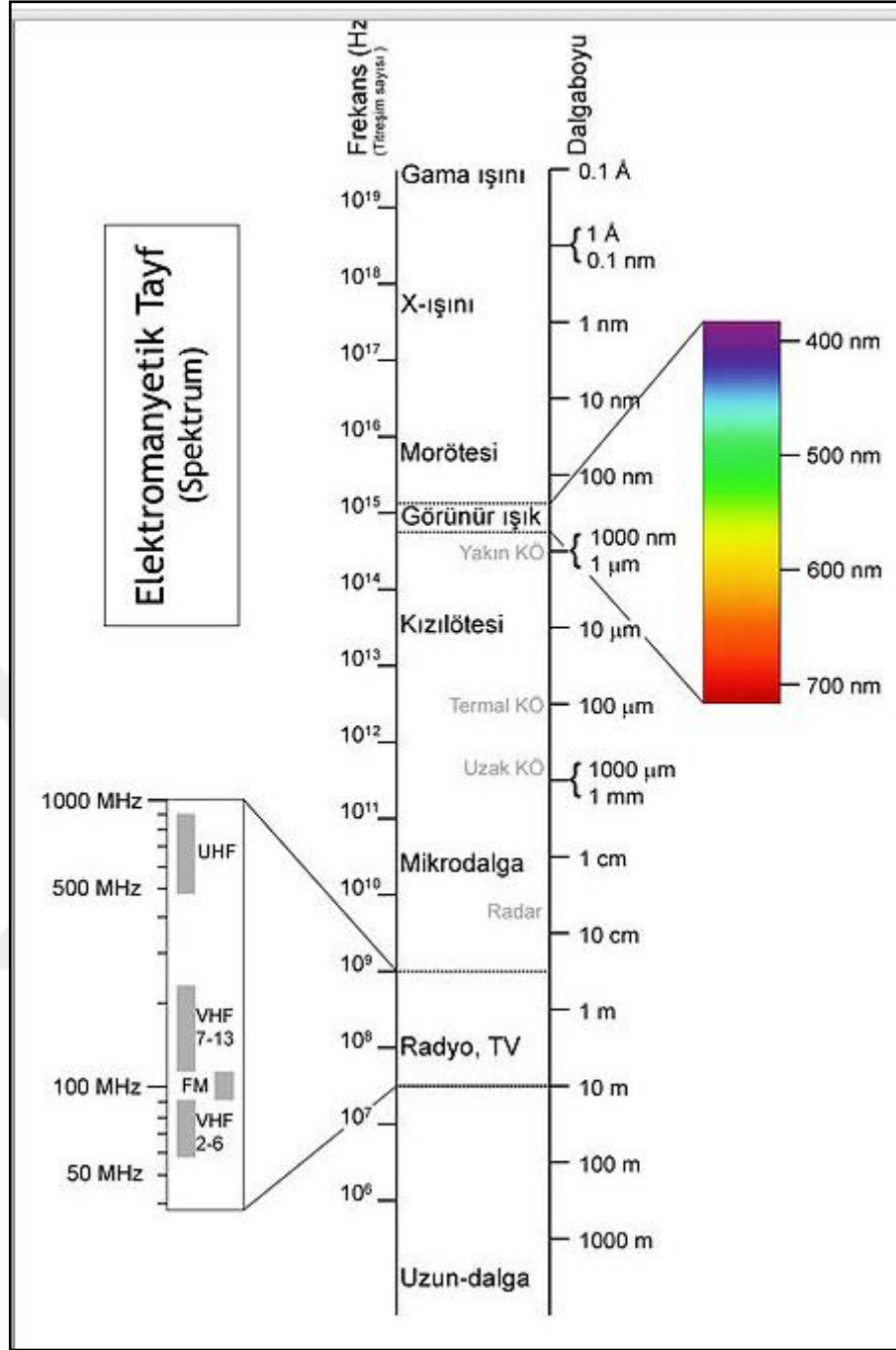
1.2.4. Moleküllerde Absorbsiyon Yapan Türler (Tanecikler)

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



Bu durumda, yaklaşık 10^{-8} saniye kadar kalır ve absorbladığı ışın enerjisini, ortama vererek eski haline döner. Bir turun absorpladığı enerjiyi ortama vererek eski haline dönmesi olayına relaksasyon (rahatlama) denir. Relaksasyon olayı, absorbans yapan türün parçalanmasıyla da sonuçlanabilir. Buna fotokimyasal reaksiyon denir. Uyarılan tür, bunlardan başka floresans ışınları veya fosforesans ışınlarını yayarak da, eski haline ve temel haline dönebilir. Uyarılmış taneciklerin (M^*) ömrü çok kısaolduğu için, herhangi bir andaki konsantrasyonu ihmal edilecek kadar azdır [26].

Bir maddenin üzerine gelen ışığı absorplaması, bağ elektronları üzerinden gerçekleşir. Bu nedenle her absorbsiyon piki, üzerinde çalışılan maddenin kimyasal bir bağını temsil eder. Buna göre moleküler absorbans spektroskopisi, maddede bulunan fonksiyonel grupları tespit etmede kullanılır. Bütün bunların da ötesinde, ultraviyole ve görünür alan spektroskopisi yardımıyla absorbans yapan maddeler kantitatif olarak tayin edilebilir [26-28,30].



Şekil 1.8. Elektromanyetik spektrum

1.2.4.1. Ultraviyole ve Görünür Bölge Moleküler Absorbsiyon Spektroskopisi

Monokromatik ve I_0 şiddetindeki bir ışık demeti, kalınlığı b cm olan bir kuvarz küvet bulunan çözeltideki herhangi bir molekül tarafından absorplandığında şiddeti azalır ve kuvarz küveti I şiddetinde terk eder. Işımanın şiddetindeki bu azalmanın bir kısmı örnek kabının çeperlerinde ortaya çıkan yansımalar veya çözeltide bulunabilecek asılı taneciklerinin yol açtığı saçılmalar sonucu oluşur. Sadece moleküllerin o dalga boyundaki ışımaya absorplaması sonucu ortaya çıkan azalma Beer-Lambert eşitliği ile verilir [76]. Bu eşitliğe göre, örnek kabına giren ve kabı terk eden ışık şiddetlerinin logaritmalarının farkı, ışıkla etkileşen moleküllerin birim hacimdeki sayısı ile, yani derişim ile, orantılıdır:

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = A = \epsilon bc \quad (1.1)$$

A ile c arasında bu basit doğrusal ilişkidenden analitik uygulamalarda yararlanılır. Eşitlikte derişim c , mol/L, örnek kabının kalınlığı b ise cm birimindedir ϵ , molar sönüm veya molar absorpsiyon katsayısı ya da molar absorptivite olup, birimi L/mol.cm dir; A ise absorbans adını alır. A 'ya optik yoğunluk veya sönüm adları verilir. Derişimin g/L olarak kullanılması halinde A 'yı c 'ye bağlayan eşitlikte katsayı a ile gösterilir ve birimi L/g.cm olarak verilir; a , sönüm veya absorpsiyon katsayısı ya da absorptivite adını alır [76]:

$$A = abc$$

Örnek kabını terk eden ve kaba giren ışık şiddetleri arasındaki orana geçirgenlik, T , adı verilir:

$$\frac{I}{I_0} = T = 10^{-\epsilon bc} \quad (1.2)$$

Görüldüğü gibi, geçirgenlik ile derişim arasındaki ilişki üstel olup bunun uygulamada kullanılması zordur. A ile T arasındaki basit ilişki ise,

$$A = -\log T = 2 - \log 0/0x T \quad (1.3)$$

1.2. 5. Moleküllerde Absorbsiyon Spektroskopisini Etkileyen Etkenler

Mor ötesi spektrumlarında soğurma değerlerinin değişmesine neden olan etkenler, spektrumun alındığı koşullara bağlı olan dış etkenler ve molekül yapısına bağlı olan yapısal etkenler olmak üzere iki bölümde toplanabilir. Önemli yapısal etkenler toplanabilirlik kuralı, konjuge olmayan kromoforların etkileşmesi ve sterik engeller; dış etkenler, sıcaklık ve çözücü etkisi olarak bilinir [26].

1.2.5.1. Toplanabilirlik Kuralı

Mor ötesi spektrumları için aşağıdaki önemli iki özellik vardır.

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

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

1.2.5.2. Konjuge Olmayan Kromoforların Etkileşmesi

Molekül de çift bağı karbonil grubu ve kromoforlar, izole kromoforlar olması durumunda, molekülün mor ötesi spektrum verilerinin, izole çift bağ ve karbonil grubu soğurmalarının mor ötesi grafik toplanması ile elde edilen spektrumun verilerinden farklı olmaması gerekir. Bununla beraber, bazı durumlarda ve özellikle halkalı sistemlerde, molekül geometrisi C=C ve C=O molekül yörüngelerinin üst üste gelmesine yol açar, bu da izole C=C ve C=O içeren yapının beklenen mor ötesi spektrumunu değiştirerek $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ soğurmalarının kırmızıya kaymasına neden olur [26].

1.2.5.3. Sterik Engeller

Bazı maddeler spektrumlarının beklenenden farklı olduğu görülür. Bunun sebebi molekülün geometrisinden dolayı, moleküler orbitallerin etkileşmesi ve elektronların etkileşmesi değişir. Bu etkiye sterik engel etkisi denir. Sterik engeller 3 ana başlıkta toplanır [26].

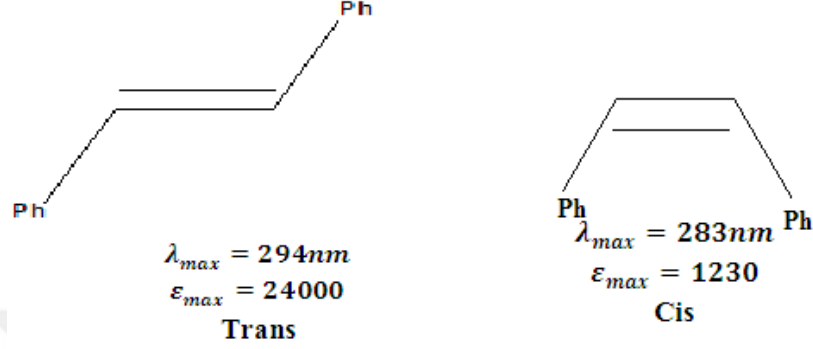
- i) Konformasyonun etkisi
- ii) Geometrik izomerinin etkisi
- iii) Diğer sterik engel etkileri

i) Konformasyonun etkisi

Moleküller kapalı formülleri aynı, ama 3 boyutta farklı geometrik yapıya sahip olabilirler. Bu yapılara incelenen herhangi bir molekülün bu geometrisi farklı her bir yapıya o molekülün konformasyonu denir. Bu konformasyonların absorban spektrumları farklılık gösterir [26,27].

ii) Geometrik izomerler

Olefinlerde *cis* izomerler için düzlemsel yapıya ulaşma olanağı, substituentlerin sterik etkisinden dolayı *trans* izomerlere göre daha zor olduğu için uyarılma durumu daha kararsızdır ve sonuçta *cis* izomerleri *trans* izomerlerine göre daha düşük dalga boyunda ve daha düşük şiddette soğurma yaparlar [26-27].



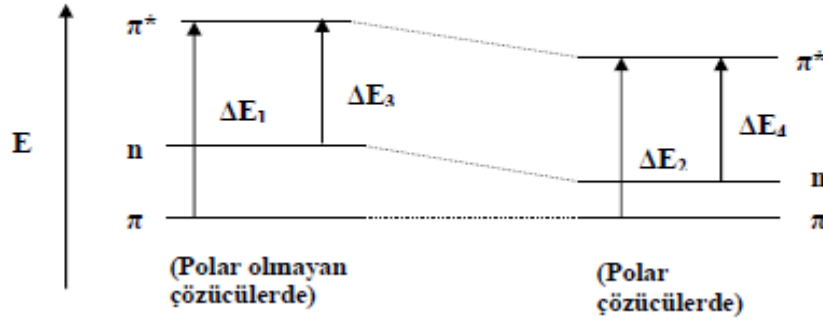
Şekil 1.9. Olefin molekülünün geometrik izomerleri [26,27]

iii) Diğer sterik engellik etkileri

Sterik engellik, benzen halkasında substituentlerin o- durumunda çok iyi ortaya çıkar ve orto etkisi olarak bilinir. Moleküllerin orto-, meta- ve para- konumlarında bulunan substituentleri elektronik geçişleri etkiler [26,27].

1.2.5.4. Çözücü Etkisi

Çözücünün polarlığının artmasıyla ($\pi \rightarrow \pi^*$) geçişi uzun dalga boyuna kayar. Bu kayma, şöyle açıklanabilir. Çözücünün dipol momentı çözünen madde üzerinde etkiyle bir dipol moment meydana getirir. π orbitalinin oldukça derli toplu ve az polarize olabilen bir orbital olmasına karşılık, π^* orbitali dağınık kolay polarize olabilen veya etkilenen bir orbitaldir ve enerji seviyesi daha çok düşer. Ancak, polar çözücülerden en çok etkilenen n orbitali olur. Şekil 1.10' da bu durum görülmektedir. Bunun sonucu $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin enerjisi düşer ve bu geçişin absorbansı daha uzun dalgaboylarına kayar. Absorbans bu şekilde daha uzun dalgaboylarına kayması, genellikle azdır. Bu kayma polarlığın azalmasıyla daha da azalır. Çözücünün polarlığının etkisi esas ($n \rightarrow \pi^*$) geçişi üzerinde görülür [26,27,28-30].

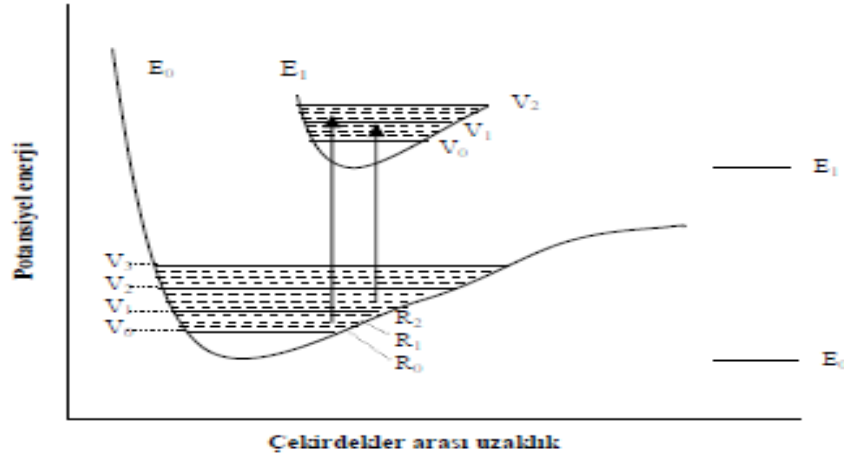


Şekil 1.10. Polar çözücülerin ($\pi \rightarrow \pi^*$) ve ($n \rightarrow \pi^*$) geçişlerini etkilemeleri $gE_1 > gE_2$ ve $gE_4 > gE_3$

Çünkü n orbitali çözücünde π^* orbitalinden daha çok etkilenir ve enerji seviyesi düşer. Böylece ($n \rightarrow \pi^*$) geçisi (gaz fazı absorbasyona göre) daha kısa dalga boylarına kayar. Örneğin, aseton gaz fazında 277 nm'de su fazında 264 nm'de, kloroform fazında ise 277 nm'de absorbans yapar. Kayma, hidroksilli çözücüler dehidrojen bağları nedeniyle daha da belirgin hale gelir. Üzerinde n orbitali bulunan atomlar oksijen, halojenler, azot gibi elektro negativiteleri yüksek olan elementlerdir. Hidroksilli çözücülerde madde arasında hidrojen bağı oluşmuyorsa kuvvetli dipol-dipol etkileşimleri olur. Bu da n orbitalinin enerjisini π^* orbitalininkine göre daha çok düşürür ve absorbans dalga boyu küçük dalga boylarında görülür ($gE_4 > gE_3$), [26,27-30].

1.2.5.5. Sıcaklık Etkisi

Şekil 1.11'de gösterildiği gibi, mor ötesi soğurma bandları, tek tek çizgilerden değil birbirine yakın çizgi gruplarından oluşur. Her bir çizgi, en düşük elektronik düzeyin bir titreşme düzeyine ait bir dönme düzeyinden bir sonraki elektronik düzeyin herhangi bir titreşme düzeyine ait bir dönme düzeyine çıkmasına karşılık gelir. Her geçişte bir elektronik düzeye ait pek çok titreşme düzeyi ve titreşme düzeyine ait pek çok dönme düzeyi karşılık geldiğinden soğurma spektrumunda birbirine yakın pek çok soğurma çizgisinin bir çeşit zarfı olan soğurma bandları gözlenir. Örneğin; $E_0V_0R_1 \rightarrow E_1V_1R_1$, $E_0V_0R_1 \rightarrow E_1V_1R_2$, $E_0V_0R_1 \rightarrow E_1V_2R_2$, ... Geçişlerine karşılık gelen soğurma çizgileri, $E_0 \rightarrow E_1$ geçişine ait soğurma bandını oluşturur. Sıcaklığın düşürülmesiyle titreşme ve dönme olasılıkları azaldığından elektronik geçişleri bir dereceye kadar tek tek gözleyebilme olasılığı ortaya çıkar; başka bir deyişle soğurma çizgilerinin sayısı azalacağından soğurma bandları daha keskin olacaktır [26-30].



Şekil 1.11. İki farklı elektronik düzey (E_0 ve E_1) için titreşme düzeylerinin ($V_0, V_1, V_2, \dots$) ve dönme düzeylerinin ($R_0, R_1, R_2, \dots$) iki atomlu, tek bağlı bir molekül için atomlar arası uzaklığa karşı potansiyel eğrileri üzerinde gösterilmesi [26].

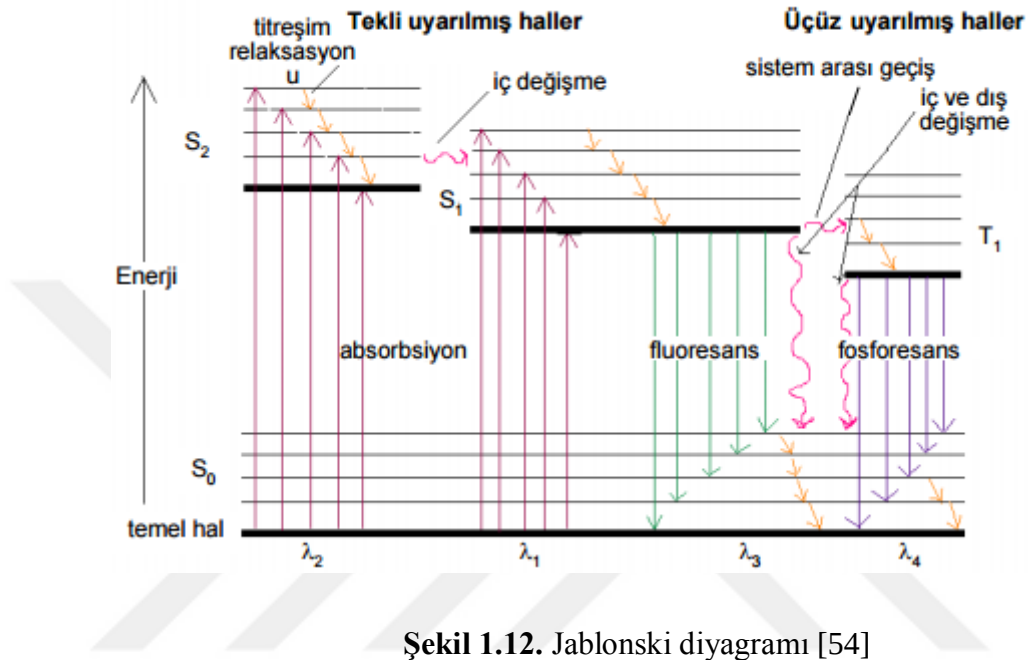
1.3. Fotolüminesans

Işık madde ile etkileştiğinde soğurma (absorbasyon), emisyon ve saçılma gerçekleşir. Gerçekleşen saçılmalar elastik Ryleigh ve inelastik saçılma olan Raman ve Brillouin saçılmalarıdır. Lüminesans ise ışık madde etkileşiminde gerçekleşen soğurma yani absorbasyon sonucu oluşur. Lüminesans adı altında bilinen ışık yayma özelliklerinin türleri aşağıdaki gibi sıralanır;

Fotolüminesans, kemolüminesans termolüminesans, elektrolüminesans, biolüminesans olarak sıralanabilir. Lüminesans herhangi bir cismin dış bir kaynaktan herhangi bir şekilde aldığı enerjinin bir kısmını elektromanyetik olarak salmasıdır. Işık, madde etkileşimlerinde gerçekleşen absorbasyon sonucu lüminesans çeşitlerinden olan fotolüminesansa yol açar. Fotolüminesans ise floresans ve fosforesans olmak üzere ikiye ayrılır. Floresans denilen maddeler, bir takım cisimler üzerine gelen belli bir dalga boyundaki ışık ışınları halinde yansımaları olayıdır. Fosforesans ise dalga boylarının değişiminde ışık ışınları kesildikten sonrada sürerse bu olaya fosforesans denir. Floresans maddelere örnek olarak; çinkosülfat, çinkoberilyum, silikat ve magnezyum (ZnS) verilebilir.

Floresans ve fosforesans soğurması şekil 1.12’de Jablonski diyagramında verilmiştir. Moleküller arası enerji transferini temsil eden grafiğe Jablonski diyagramı denir. Jablonski diyagramı bir molekülün uyarılmaları ve bu uyarılmaların hangi yollarla sonlandığını veren diyagramdır. Diyagramdaki yatay kalın çizgiler her bir elektronik enerji düzeylerini, ince çizgiler ise her bir elektronik enerji düzeyinde bulunan titreşim enerji düzeylerini gösterir. Elektronik enerji düzeyleri başlıca temel S_0 ’dan S_1 ’e λ_1 ; S_0 ’dan S_2 ’ye λ_2 (daha kısa) dalga boylu ışınların soğurulmasıyla sağlanabilir. Moleküllerde elektronik uyarılmalar yanında titreşim uyarılmaları da olur. Doğrudan triplet hale (S_0 ’dan T_1 ’e) uyarılma gözlenmez (yasaklanmış geçiş). Foton soğurularak uyarılma süreci çok hızlı (10^{-4} - 10^{-5} s)’lik bir olay olup, çok kısa bir sürede gerçekleşir. Uyarılmış molekül birkaç adım üzerinden geçişler yaparak temel hale döner. Bu geçişler başlıca floresans, fosforesans gibi foton yayını (renkli oklarla) ve titreşim geçişleri, iç

dönüşüm, sistemler arası geçiş ön ayrışma gibi ışımasız geçişlerdir. Temel hale dönüş, uyarılmış halin ömrünü en aza indiren geçiştir. Örneğin floresans geçişi ışımasız süreçlere göre daha hızlı ise, o zaman moleküller büyük oranda floresans geçişiyle temel hale dönerler. Öte yandan ışımasız geçiş daha hızlı ise o zamanda floresans ya hiç olmaz ya da çok düşük şiddete gerçekleşir.



Şekil 1.12. Jablonski diyagramı [54]

Şekilde 1.12’de verilen iç dönüşüm, dış dönüşüm ve sistemler arası geçiş terimleri ise aşağıdaki gibi açıklanabilir.

a) İç dönüşüm:

Bir molekülün, ışın yaymadan daha düşük bir elektronik enerji seviyesine geçmesi ile ilgili molekül içi olayları ifade eder. Bu olaylar, ne tam olarak tanımlanmış ne de tam olarak anlaşılmıştır; fakat bağıl olarak çok az bileşiğin floresans göstermesi bunların genellikle çok etkili olduklarının açık göstergesidir.

b) Dış Dönüşüm:

Uyarılmış bir elektronik halin sönümlenmesi, uyarılmış molekül ve çözücü veya diğer çözünenler arasındaki etkileşimi ve enerji aktarılmasını içerebilir. Bu olaylara topluca dış dönüşüm veya çarpışma ile sönümdenir. Dış dönüşüm, çözücünün floresans şiddeti üzerindeki, kuvvetli etkisini içerir; ayrıca tanecikler arasındaki çarpışma sayısını azaltan koşullar (düşük sıcaklık ve yüksek viskozite) genellikle floresansı azaltır.

Dış ve iç dönüşümler, fosforesans ile o kadar başarılı bir, şekilde rekabet ederler ki, normal olarak bu tür emisyon, sadece düşük sıcaklıklarda; çok viskoz ortamlarda veya katı yüzeyle absorplanmış moleküllerde gözlenir.

c) Sistemler Arası Geçiş:

Uyarılmış bir elektronun spininin ters döndüğü bir olaydır ve molekülün multiplitesinde bir değişme olur. İç dönüşümde olduğu gibi, eğer iki halin titreşim seviyeleri, örtüşürse/bu geçişin olasılığı artar. Şekil de gösterilen singlet/triplet geçişi buna bir örnektir; burada, en düşük singlet titreşim seviyesi, daha yüksek triplet titreşim seviyelerinin biri ile örtüşmektedir ve böylece spin halinde bir değişme daha muhtemeldir. Sistemler arası geçiş, iyot veya brom gibi ağır atomları içeren moleküllerde çok yaygındır.

d) Titreşimsel Durulma

Şekilde 1.12’de görüldüğü gibi, elektronik uyarılma sırasında bir molekül birçok titreşim seviyesinden herhangi birine uyarılabilir. Bununla beraber, çözültide, aşırı titreşim enerjisi, uyarılmış türlerin molekülleri ile çözücü molekülleri arasındaki çarpışmalar sonucu hemen kaybedilir; sonuç, bir enerji aktarımı ve çözücü sıcaklığındaki çok az bir artıştır. Titreşim enerji seviyeleri bakımından uyarılmış bir molekülün ortalama ömrü 10^{-12} s veya daha az olup, bu süre elektronik olarak uyarılmış bir halin ortalama ömründen önemli derecede daha kısa olduğundan, durulma işlemi çok etkilidir. Sonuç olarak, çözültiden floresans olduğu zaman, bu floresans daima uyarılmış bir elektronik halin en düşük titreşim seviyesinden bir geçiş ile ilgilidir. Bununla beraber, elektron, temel halin titreşim seviyelerinden herhangi birine dönebileceği için, birbirine yakın birçok pik oluşur. Daha sonra, daha fazla titreşimsel durulma ile elektron, hızla temel elektronik halin en düşük titreşim seviyesine dönecektir [54].

1.4. Kromoforlar

Mor ötesi ışıması, her ne kadar bir elektronun temel düzeyden uyarılmış düzeye çıkmasıyla soğuruluyorsa da, soğurulan ışımının dalgaboyu, atomların bağlanma türüyle ilgilidir. Bağların türü, yani oluşma şekli ve enerjisi, temel ve uyarılmış düzeyler arasındaki enerjiyi belirleyeceğinden, mor ötesi soğurmasına yol açan elektronik uyarılma enerjisi, elektronlardan çok bu elektronları içeren atom gruplarının özelliğine bağlıdır. Soğurma yapan elektronları bulunan atom gruplarına kromofor ($C=C$, $N=N$, $C=O$ gibi) denir. Bir kromofor, mor ötesi-görünür bölgede soğurma yapan izole fonksiyonlu grup olarak tanımlanır. Oksokrom, kromofor üzerinde soğurmanın dalgaboyunu veya şiddetini değiştiren substituent olarak tanımlanır; Oksokrom, gerçekte 200 nm’den daha yüksekte soğurma yapmayan bir fonksiyonlu gruptur. Oksokromlar, alkil grupları ve hidroksi, amino grup, halojen gibi hetero atomlu substituentlerdir [26].

Soğurmanın oksokromun varlığından (veya çözücü değişmesinden dolayı) daha yüksek dalga boyuna kaymasına kırmızıya kayma (batokromik etki) ve daha düşük dalga boyuna

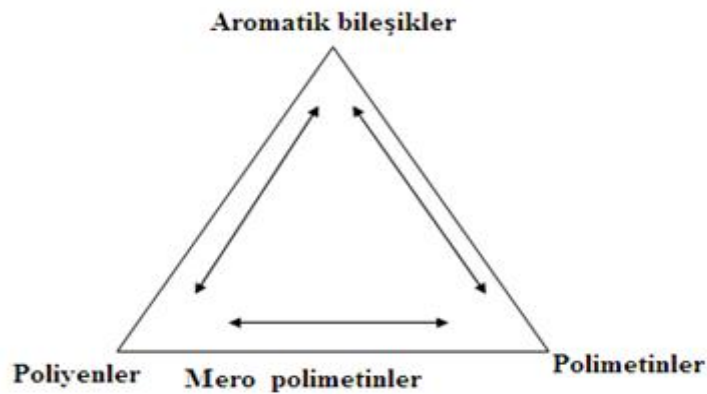
kaymasına maviye kayma (hipsokromik etki) denir. Soğurmanın şiddetinin artması, hiperkromik etki; azalması, hipokromik etki olarak bilinir.

Moleküler orbital yaklaşımında, π elektronlarının yayılımı, yani yerleşik olmayışı konjugasyonla daha da artar; orbitaller böylece dört (ya da daha fazla) atomik merkezle ilişkili olurlar. Bu yayılımın etkisi, π^* orbitalinin enerji seviyesini düşürmesiyle ona daha az anti bağ karakteri vermesidir. Absorbans maksimumları sonuç olarak daha uzun dalga boylarına kayarlar.

1.5. Moleküllerde Solvatokromizm

Solvatokromizm, çözücülerin neden olduğu, kimyasal bir yapının elektronik spektroskopik özelliklerindeki (absorbans, emissyon) tersinir değişimdir. Başka bir deyişle solvatokromizm terimi, ortamın polaritesindeki değişime eşlik eden UV/Vis absorbans bandının pozisyonundaki (ve bazen şiddet) belirgin değişiklikleri tanımlamak için kullanılır [26]. Artan çözücü polaritesi ile hipsokromik (veya maviye) kaymaya genelde negatif solvatokromizm denir. Benzer olarak, batokromik (veya kırmızıya) kaymaya pozitif solvatokromizm denir. Bu değişiklik çoğu kez çözücü çözücülerinin polaritelerindeki değişikliklerden kaynaklanır. Bu durum solvatokromik bileşiklerin yük transfer mekanizmalarını etkiler ve renk değişimine neden olur. Poli (3-alkiltiyofen)'ler solvatokromik olarak bilinirler.

Çözücünün artan polaritesinin polimerlerin rengindeki etkisi, benzer polimerin ısı azalması ile verdiği etkiye çok benzerdir; absorbans spektrumu kırmızıya kaymıştır [38-39]. İlk olarak, spektrumda çözücü etkisi sonucunda oluşan elektronik geçişler öncelikle kromofor'a ve geçişin doğasına bağlıdır ($\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ve yük geçiş absorbansı). Özellikle ilgilenen elektronik geçişler $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ ek olarak yük geçiş absorbansı. π elektronları içeren kromoforlu bileşikler π elektron yapısını göre 3 gruba ayrılırlar: aromatik bileşikler, poliyenler ve polimetinler. Aromatik ve poliyen gibi elektronik yapıların aksine polimetinler, metin zinciri boyunca yük değişimi ve eşit bağ uzunlukları ile zincir moleküller konjuge olurlar [26-35-36]. Bu bileşikler aşağıda ortak yapısal özellikleri vardır (Şekil 1.13):



Şekil 1.13. Dahne'ye göre, π -elektron sistemleriyle organik bileşiklerin sınıflandırılması [36]

1.6. Çözücü Çözünen Etkileşimleri

1.6.1. Çözeltiler

Uygun ortamlarda, farklı özellikte iki bileşenin birisi sıvı fazda olan ve çözücü olarak adlandırılan, iki maddenin farklı oranlarda karışımı ve başlangıç maddelerinden farklı özellikleri sahip olan ortamlara çözelti denir [26-58]. Çözücü olarak adlandırılan madde, çözünen olarak adlandırılan maddeden miktarca fazladır. Çözeltilerin yaklaşık olarak mol kesirleri toplam birimle kıyaslandığında küçükse seyreltik çözücüdür. Çözününün aktiflik katsayısı ($\gamma=1$) 1' e yakınsa çözücüdeki çözünen maddelerin çözeltisi ideal seyreltik çözelti olarak davranır [26-58].

Çözeltiler yoğunluk, dielektrik sabiti, kırılma indisi gibi fiziksel sabitlerle her defasında karakterize edilmeyebilir, bu tür durumlarda çözücü- çözünen molekülleri arasındaki etkileşimler devreye girer. Bu etkileşimleri tanımlayabilmek için çözücünün içyapısının bilinmesi gerekli olması yanında etkileşimleri etki derecesi büyük olmalıdır. Örneğin; su böyle bir çözücüdür. Ancak bazı çözücülerde çözücü molekülleri arasındaki etkileşimler oldukça küçüktür örneğin; hidrokarbonlar. Çözücüve çözünen molekülleri arasındaki etkileşimleri gazların kinetik teorisi ile anlayabilmek çok zor olduğu gibi, katı hal kurallarıyla uygun davranışları da azdır [26-58].

Böylece çözücüler ne rastgele çözünen materyallerin difüzyonuyla ne de kristal örgüye benzeyen sıralanmış bir yapıya sahiptir. Bununla birlikte, bir kristalde uzak aralıklarla sıralanmış, bir sıvıdaki lokal sıralamaya biraz uyar. Bu sebeple, gaz ve kristal modeller çözücülerde uygulanabilir [26-58]. Deneysel olarak kabul edilen değişkenler ve düşünülenlere göre 2 model arasında öyle geniş farklar vardır ki, sonuç olarak genel geçerli model geliştirilemeyecek kadar zordur. Gazların ve katıların aksine sıvıların yapısı etkileşimlerin karmaşık olmasından dolayı tüm toplam durumlar arasında en az bilinen durumlardır. Bu nedenle, sıvıların yapısının deneysel ve teorik açıklanması bilim insanları için ve zorlayıcı bir uğraş alanıdır [26-59].

Sıvı fazı herhangi bir teoriyle aşağıdaki durumların açıklanması gereklidir:

- Su hariç bir sıvının molar hacmi yaklaşık olarak katı fazın %10' unundan daha büyüktür.
- X-ışınımı kırınımı çalışmalarına göre, çözücüler kısa uzaklıkta sıralanmış sıvı moleküler yapı, en yakın komşunun uzaklığı neredeyse katı faz ile aynıdır. Çözücü moleküllerinin gaz fazda olduğu gibi serbestçe hareket edemezken, komşu moleküllerinin potansiyel alanında hareket ederler. Bir sıvının potansiyel enerjisi katı halinin potansiyel enerjisinden yaklaşık %10 daha fazladır. Bu yüzden, füzyon ısısı sublimleşme ısısının %10 u kadardır. Çözücülerin yapısı katı haline çok benzeyen bir çevreye sahiptir, çözücü moleküllerinin en yakın komşuları hollerdir. Bu sebeple yaklaşık olarak 10 çözücü molekülü kayıptır, azdır [26-58].

Bu güne kadar yapılan çalışmalarda sadece bir çözücünün yani suyun yapısı tam olarak anlaşılabilmıştır [26,60-61-62-63-64-65-66]. Suyun yapısını aydınlatmak için sayısız farklı modeller önerilmiştir [26,62]. Su molekülleri arasındaki en önemli ve en güçlü olan etkileşim H-bağı' dır. Su molekülleri arasında 0,1 ile 10 ps arasında hidrojen bağı bozulup yeniden oluşmaktadır [26-58]. Çözücülerin iç yapısının anlaşılması, çözücü ve çözünen etkileşim kuvvetlerinin anlaşılması için oldukça önemlidir. Ek olarak, çözücü moleküllerinin H-bağı yapma kapasitelerini anlayabilmek de çözücü-çözünen molekülleri arasındaki etkileşimleri tam anlamıyla anlayabilmemiz için gereklidir. Ancak diğer çözücü moleküllerinin iç yapıları ayrıntılı olarak bilinmemektedir. Örneğin; asetonun molekül iç yapısı metil grupların ve küçük dipol-

dipol kuvvetleri arasındaki sterik etkiyen, dimetil sülfoksit' in içyapısı güçlü dipol-dipol etkileşimlerle zorlanır [26-58].

Çözücü-çözünen arasındaki etkileşimleri anlaşılması için çözünen molekülleri çözücü molekülleri içinde çözölmelidir. Bu çözünme bilinen en eski kural olan ‘ ‘ benzer benzeri çözer’ ’ kuralıdır. Buna rağmen, “benzer benzeri çözer “ kuralından ziyade karşılıklı çözünabilirliği tanımlayan çözücü ve çözünen molekülleri arasındaki etkileşimleridir. Saf bileşikler için K_{AA} ve K_{BB} molekül içi etkileşim kuvvetleri çözücüde K_{AB} kuvvetleri tarafından kırıldığında bileşik B çözüneni A çözücüsünde çözünür [26-58]. Çözücü ve çözünenin molekülleri arasındaki etkileşim kuvvetlerinin toplamı polarite parametresi ile ilişkilidir. Sırasıyla $A \cdots A$ veya $B \cdots B$ büyük etkileşimli bileşiklerle ilgili moleküller polar ve polar olmayan olarak küçük etkileşimlerle çözünabilirliğin nicel olarak belirlenmesine izin veren 4 durum çizelge 1.1’de incelenmiştir. Bu basit düşüncelerin deneysel değerlerle açıklanması çizelge 1.2’deki gibi çözünabilirlik.

Çizelge 1.1.Çözünabilirlik ve polarite [16].

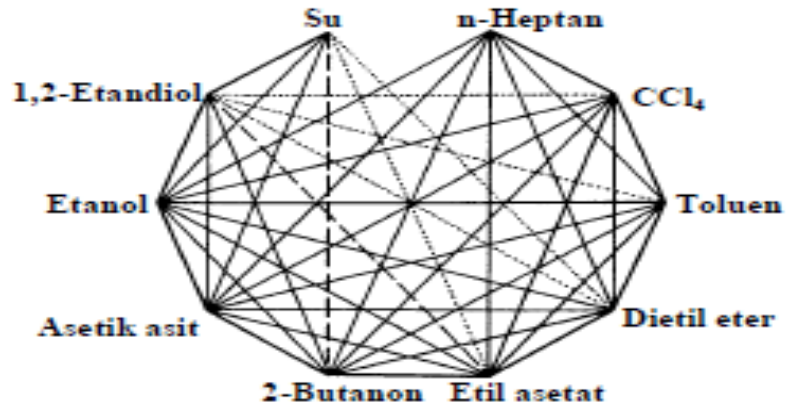
Çözünen A	Çözücü B	Etkileşim	B’deki A’nın Çözünabilirliği
		$A \cdots A$ $B \cdots B$ $A \cdots B$	
Polar olmayan	Polar olmayan	zayıf zayıf zayıf	Yüksek olabilir
Polar olmayan	Polar	zayıf güçlü zayıf	Muhtemelen düşüktür.
Polar	Polar olmayan	güçlü zayıf zayıf	Muhtemelen düşüktür
Polar	Polar	güçlü güçlü güçlü	Yüksek olabilir

*Çözücü veya çözünen için değişim zordur. * $B \cdots B$ kıymak zordur. * $A \cdots A$ kıymak zordur

Çizelge 1.2. Tetra klorometan ve aseton metan, etan, kloro metan ve dimetileter'in çözünübilirliği.

Çözünen A	Çözücü polaritesi	25 ⁰ 'de Çözünübilirlik/(mol.m ³)	
		CCl ₄	CH ₃ COCCH ₃
CH ₄	Polar olmayan	29	25
CH ₃ CH ₃	Polar olmayan	220	130
CH ₃ Cl	Polar	1700	2800
CH ₃ OCH ₃	Polar	1900	2200

Etan ve metanın çözünübilirliği polar olmayan tetra klorometan' da yüksektir. Oysa tersi klorometan ve dimetil eter için doğrudur. Organik çözücülerin karşılıklı olarak çözünübilirliği Çizelge 1.1'de verilir.



Şekil 1.14. Organik çözücülerin karışabilirliği
— tüm oranlarda karışabilir, — — — sınırlı karışabilirlik,
.. çok az karışabilirlik; çizgi yoksa karışamazlar [26]

Çözünürlük genelde, belirli sıcaklık ve basınçta çözilemeyen bir çözünene çözünenin konsantrasyonu olarak tanımlanabilir. Denklem 1.4' de tanımlanan Hildebrand'ın δ çözünürlük parametresi organik çözücülerde elektrolit 2 olmayan çözünürlüğü bulmak için kullanılır [26,67-68].

$$\delta = \left(\frac{\Delta U_v}{V_m} \right)^{1/2} = \left(\frac{\nabla H_{v-RT}}{V_m} \right)^{1/2} \quad (1.4)$$

Bu denklemde,

V_m ; Çözücünün molar hacmidir,

ΔU_v ve ΔH_v ;sıfır basınçlı bir gazı buharlaştırmak için gerekli olan molar enerji ve molar entalpi (ısı) dır.

δ , uygun büyüklükte kavite ve çözünene moleküllere yer açmak için ve çözücü moleküllerini ayırabilmek için gerekli olan işin ölçüsüdür. Bu nedenle, yüksek dereceden çözünürlüğe sahip olan moleküller için büyük δ değerine sahiptir (gaz fazının $\delta = 0$ dır). Bazı elektrolit olmayan iyi bir çözücünün çözünene yakın bir δ değerine sahiptir. İki çözücünün karışımında, birinin δ değeri yüksek ve diğerinin δ düşükse, bu iki çözücünün karışımı maddeleri daha iyi çözer [26-58].

1.6.2. Moleküller Arası Kuvvetler

Molekül içi kuvvetler kapalı kabuk molekülleri arasında meydana gelebilir [26-58]. Vander Waals kuvvetleri, gerçek gazların ideal olmayan davranışlarının sebebi olarak tanımlanabilir. Molekül içi kuvvetler iki ayrı kategoride sınıflandırılır. Birinci kategori yönelim, indüksiyon ve dispersiyon kuvvetleridir. Bu özel olmayan etkileşimlerdir. Molekül bu etkileşimlere tamamıyla doymuş olmayabilir (Tıpkı iyonlar arasındaki coulomb kuvvetlerinde olmadığı gibi). İkinci grup hidrojen-bağı kuvvetleri ve yük transferi ϵ ; vakumdaki atomun permitivitesi,

$z.e$; iyondaki yük,

r ; dipol'un merkezine iyonun uzaklığı

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

Elektron-çifti donör-akseptör kuvvetlerinden oluşur. Son grup kendine özgü olan yönlü kuvvetlerdir. İyonlar ve elektriksel olarak nötr olan moleküller arasındaki, Coulomb kuvvetleri küçük olan moleküller etkileşim kuvvetlerine sahip olmamalarına rağmen (sürekli dipol moment olması), ilk olarak, bu kuvvetler incelenecektir.

1.6.2.1. İyon-dipol kuvvetleri

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

Bir iyon-dipol etkileşiminin potansiyel enerjisi;

$$U_{İyon-Dipol} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{z.e.\mu.\cos\theta}{r^2} \quad (1.5)$$

ϵ_0 ; vakumdaki atomun permitivitesi,

$z.e$; iyondaki yük,

r ; dipol' un merkezine iyonun uzaklığı

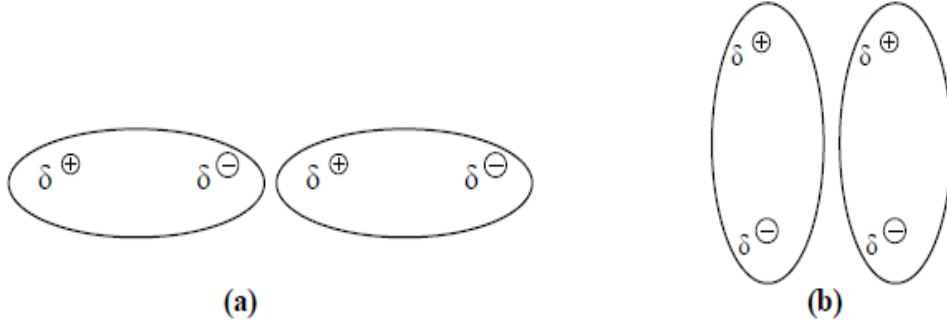
θ ; dipolun merkezi ve iyonun katılan r çizgisine göre dipol açısı.

$\theta = 0$ için $\cos\theta = 1$, örneğin; dipol durumunda dipol ve dipolün ayrılmış yüklerin lineerolarak düzenleyen cm),denklem (1.5) ile hesaplanan maksimum etkileşim enerjisi 300 K' de $U=39$ kT veya 96 kJ.mol^{-1} ' dir. Denklem (1.5) vakumdaki ($l = 0$ için) “nokta-dipol” ve $z.e$ iyonik bir yükün etkileşimi için gerekli serbest enerjiyi verir. İç atomik boşluklar için iyon-dipol etkileşimi 300 K' de termal enerji için kT ' den daha büyüktür. Tek değerlikli sodyum katyonu için ($z = +1$, yarıçapı 95 pm) komşu bir su molekülü (yarıçapı ≈ 140 pm; $\mu = 5.9.10^{-30}$)

Sabit dipol momente sahip olan moleküller dipolar moleküllerdir. Bir kaç hidrokarbon (n-hekzan, siklohekzan ve benzen) ve bazı simetrik bileşiklerden (karbondisülfid, tetraklorometan) başka 0 ve $18 \times 10^{-30} \text{ cm}$ (coulomb metre) arasında dipol momente sahip olan tüm organik çözücüler sabit dipol momente sahiptir. İyon-dipol kuvvetleri dipolar çözücülerdeki iyonik bileşiklerin çözeltileri için önemlidir.

1.6.2.2. Dipol-dipol kuvvetleri

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



Şekil 1.15. (a) İki dipol molekülünün “kuyruk ve baş” düzenlenmesi, **(b)** İki dipol molekülünün antiparalel düzenlenmesi

Şekil 1.15 (a) ‘dan da görüldüğü gibi r uzaklıktaki birbirine göre yönelmiş olan iki dipolar molekülün birbirini çekme gücü $1/r^3$ ile orantılıdır. Alternatif bir düzenleme Şekil 1.15 (b)’de gösterildiği gibi, anti-paralel düzenlemedir. Dipol molekülleri çok büyük değilse 2. düzenleme birincisinden daha karardır. Çekme enerjisi, termal enerjiden büyükse sadece 2. durum vardır. Moleküllerin termal enerjileri engelendiğinden dolayı, en uygun yönelimli dipolleri engelleyecektir. Tüm muhtemel yönelimlerin eşit olması mümkünse, yani, dipoller serbest olarak dönen moleküllere uyarsa, o zaman çekme ve itme birbirini dengeleyecektir. Denklem 1.6’ ya göre, molekülün birbirini çekmesi dipol yönelimleri güçlü olarak sıcaklığa bağlı olan, net bir çekme kuvvetine, istatistiksel olarak baskın olduğu durumdur (k =Boltzmann Sabiti, T =Mutlak sıcaklık) [26-58].

$$U_{Dipol-Dipol} = -\frac{1}{(4\pi.\epsilon_0)^2} \cdot \frac{2\mu_1^2.\mu_2^2}{3k.T.r^6} \quad (1.6)$$

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 [26-58]. Denklem 1.6’ ya göre, 500 pm uzaklıktaki $\mu = 3,3 \times 10^{-30} \text{ cm} (=1\text{D})$ ’li dipolar molekülün çiftleri için, ortalama etkileşim enerjisi yaklaşık 25°C ’de $-0,07 \text{ kJ. mol}^{-1}$ ‘dür. Bu aynı sıcaklıktaki ortalama molar kinetik enerjisi $3/2kT = 3,7$ ’den daha düşüktür. Diğer etkileşim kuvvetleri arasında, bu dipol-dipol etkileşimler dimetil sülfoksit ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$) veya N,N-dimetilformamid ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$) gibi dipolar organik çözücülerde görülür [26-69].

n-Kutuplu bir moment (ama düşük dereceden moment değil) ile nokta yüklerinin dizilmesiyle n-kutuplu olan n-polardır. Böylece bir tek kutuplu ($n=1$) bir nokta yükü vardır ve bir tek kutuplu moment tüm yükü gösterir (örneğin; Na^+ ve Cl^- iyonu). Bir dipol ($n=2$ örneğin; H_2O ; $\text{H}_3\text{C-CO-CH}_3$) tek kutuplu momentli olmayan kısmi yüklerin dizilisi (yük yok)’dır. Dört kutuplu molekül ($n=4$ örneğin; CO_2 , C_6H_6) ne net bir yükü ne de bir dipol momente sahip değildir. Sekiz kutuplu molekül ($n=8$ örneğin; CH_4 , CCl_4) ne yüke ne de bir dipole ve kuadropal momente sahip değildir. Dipol/dipol etkileşimlere ek olarak çözücülerde moleküller arası multipol/multipol etkileşimi de vardır. Bu yüzden, sekiz kutuplu tetraklara metan polar çözücünün bir türüdür [26-

69]. Relative dielektrik sabiti ($\epsilon_r = 2,2$) düşük olmasına rağmen polar çözücüler gibi davranan 1,4-dioksan, dipolar olmayan çözücünün sandalye konfigürasyonunun anormal davranışı, ideal olmayan büyük kuadrapolar yük dağılımı nedeniyle oluşur [26-70].

1.6.2.3. Dipol-İndüklenmiş Dipol Kuvvetleri

Sabit bir dipol momente (μ)'ye sahip olan bir molekülün elektrik dipolu komşu molekül deki bir dipol momenti indükleyebilir. Bu indüklenen moment sıcaklığa bağlı değildir, iki molekül arasında zaten vardır. İndüklenmiş dipol momenti, sabit dipolün indüksiyonu olan apolar molekülün büyük değerli α polarizabilitesinden daha büyük polarizabiliteye sahip olacaktır. μ_1 ve μ_2 sabit dipol momente ve α_1 ve α_2 polarizabiliteye sahip olan iki farklı molekül için etkileşimine, net dipol/indüklenmiş dipol enerjisi, indüksiyon ve debye etkileşimi denir [26-58]. Aşağıdaki denklemle ifade edilir;

$$U_{dipol -ind \ddot{u}klenmi \ddot{s} dipol} = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{\alpha_1 \cdot \mu_1^2 + \alpha_2 \cdot \mu_2^2}{r^6} \quad (1.7)$$

Sıcaklıktan bağımsız etkileşim enerjisi birbirinden 300 pm uzaklıktaki bu molekülün polarizasyon hacmi $\alpha=10 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ (örneğin; C_6H_6) uzakta olan (1D;örneğin; H-Cl) $\mu=3,3 \times 10^{-30} \text{ cm}$ olan bir dipolar molekülü için yaklaşık olarak -0,8kJ/mol 'dur [26-69]. Yüğü olmayan bir komşunun etkileşimindeki bir iyon gibi, yüklü parçacıkların apolar moleküllü aynı yolla bu moleküldeki elektron bulutuyla bozulacaktır. Nötr molekülün polarizasyonu α 'ya ve z.e yükünün itmesi tarafından uygulanan polarizasyona bağlı kalacaktır. Böyle bir etkileşimin enerjisi aşağıdaki denklemle verilir;

$$U_{iyon -ind \ddot{u}klenmi \ddot{s} dipol} = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{z^2 \cdot e^2 \cdot \alpha}{2 \cdot r^4} \quad (1.8)$$

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

1.6.2.4. Anlık Dipol-İndüklenmiş Dipol Kuvvetleri

Sabit dipol momente sahip olmayan atomlar veya molekülde bile elektronik hareketlerden dolayı oluşan sabit bir dipol moment μ vardır. Bu dipol moment komşu atomların ve molekülün elektron sistemiyle dalgalı olarak polarize edilebilir. Bu çiftlenme karşılıklı çekimle sonuçlanan aynı anda olan elektronik hareketlere de neden olur. Böyle etkileşimlere dispersiyon veya London etkileşimi denir [26-58].

Bu etkileşimin enerjisi aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$U_{Dispersiyon} = -\frac{1}{(4\pi \cdot \epsilon_0)^2} \cdot \frac{3\alpha_1 \cdot \alpha_2}{2r^6} \cdot \left(\frac{I_1 \cdot I_2}{I_1 + I_2} \right) \quad (1.9a)$$

Bu denklemde α_1 ve α_2 polarizabilite, I_1 ve I_2 iki farklı etkileşim türünün iyonizasyon potansiyelidir [26-58]. Aynı maddenin 2 molekülüne uyguladığında denklem 1.9a denklem 1.9b haline gelir.

$$U_{Dispersiyon} = -\frac{1}{(4\pi \cdot \epsilon_0)^2} \cdot \frac{3 \cdot \alpha^2 \cdot I}{4r^6} \quad (1.9b)$$

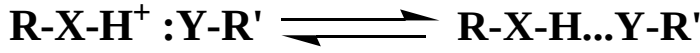
Dispersiyon kuvvetleri ($1/r^6$ bağlı olan) etkileşme de çok büyük oranda kısa mesafelidir. Dispersiyon kuvvetleri, tüm atomlar ve moleküller için geneldir. Bu atomlar ve moleküller ne serbest yüklere ne de elektrik dipol momente sahip olan moleküllerde oluşmasını sağlar. π -elektronlarının büyük polarizabiliteye sahip olmasından dolayı, özellikle, güçlü dispersiyon kuvvetleri (örneğin hidrokarbonlar) konjuge olan π -elektron sistemli moleküller arasında vardır. Ek olarak, yüksek polarizabiliteye sahip diğer dipol momentlerin çoğu için etkileşimlerin büyük bölümü dispersiyon kuvvetleriyle oluşur. Örneğin; 400°C de sıvı 2-bütanın hesaplanan kohezyon yani birbirine tutunma enerjisi %14 indükleme enerjisinden, %8 yönelimden kaynaklanan enerji ve %78 de dispersiyon enerjisini içerir [26-70]. $\alpha = 3 \times 10^{-30} \text{ m}^3$, $I=20 \times 10^{-19} \text{ J}$ ve $r=3 \times 10^{-10} \text{ m}$ 'li iki molekülün -11,3 kJ/mol (-2,7 kcal/mol) etkileşim potansiyeline sahiptir [26-71]. α , I 'nın bu değerleri ve moleküller arası ortalama uzaklık r olan, sıvı HCl için uyar. Dipol-dipol etkileşimleri, dispersiyon etkileşimlerinin büyüklüğünü kıyaslayabiliriz. Her birinin dipol momentleri $3,3 \times 10^{-30} \text{ cm}$ (=1D) olan iki dipol için aralarındaki uzaklık $r=3 \times 10^{-10} \text{ m}$ 'lik bir uzaklıkta ve yönelimlerin etkileşim enerjisi sadece -5,3 kJ/mol (-1,1 kcal/mol) olur [26-71]. Böylece, HCl ve diğer bileşikler için dispersiyon kuvvetleri sıvı halde en yakın komşunun dipol-dipol kuvvetlerinden daha büyüktür. Fakat dispersiyon enerjisi uzaklıklar arttığında azalır.

Denklem 3.6b'deki α teriminin sonucunda dispersiyon kuvvetleri moleküler hacim ve polarize olan elektronların sayısı artar. α polarizabilitesi Lorenz-Lorentz denklemine göre, molar refraktivite veya kırılma indeksine bağlıdır. Bu nedenle, kırılma indisi büyük olan çözücülerde dolayısıyla büyük optik polarizabiliteye sahip olduğundan özellikle güçlü dispersiyon kuvvetlerine sebep olur [26-58].

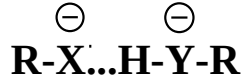
1.7. Spesifik Etkileşimler

1.7.1. Hidrojen bağı

Bir elektronegatif atom olan X ile bir hidrojen atomunun bağlanmasıyla hidroksil gruplarına ve diğer gruplara sahip olan sıvılar güçlü bağlanır ve anormal kaynama noktaları vardır. Bu gözlemler özellikle moleküller arası kuvvetlerin burada olabileceğini gösterir. Bu hidrojen atomunun koordine iki valans içermesiyle tanımlanan hidrojen köprüleri veya hidrojen bağları olarak tanımlanır. Hidrojen bağının genel bir tanımı kovalent olan bir hidrojen atomunun diğer atoma ikinci bir bağ oluşturduğunda ikinci bağ bir hidrojen bağı olarak tanımlanır [26,72-73].



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

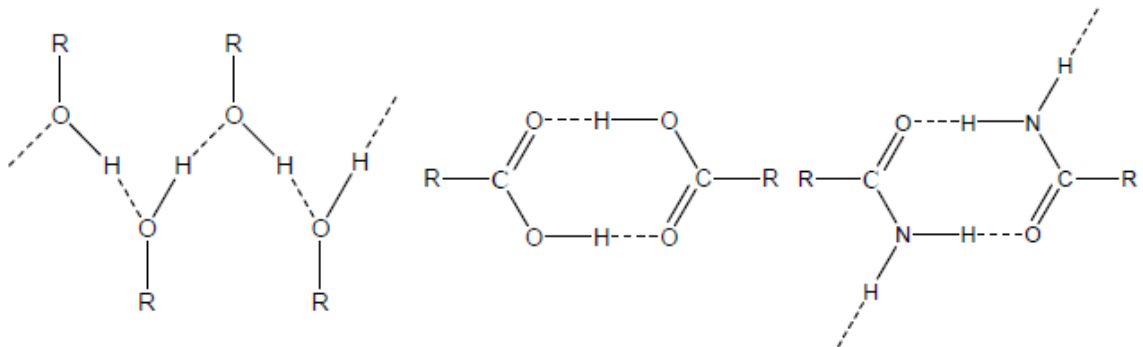


ürünü bir dipolar reaksiyonuyla oluşan Bronsted asit-bazreaksiyonundaki bir basamak olabilir. X ve Y hidrojen'den daha fazla elektronegatifliğe sahip olan (örneğin; C, N,P, O, S, F, Cl, Br, I) moleküllerdir. X ve Y aynı moleküle aitse hem molekül içi hem de moleküller arası hidrojen bağı mümkündür.

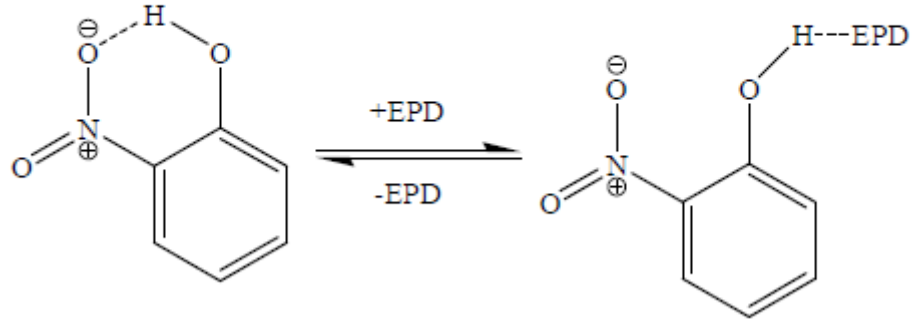
Elektron çifti donörler (yani hidrojen bağı akseptör) alkollerde, eterler ve karbonil bileşiklerinde oksijen atomlarına eklenen aminlerde ve N-heterosiklik azot atomlarıdır. Hidroksi-, amino-, karboksil ve amit grupları en önemli proton donör gruplarıdır. Güçlü hidrojen bağları O-H...O, O-H...N ve N-H...O, zayıf olan N-H...N ve daha zayıf olan Cl₂C-H...N çiftlerden oluşur. Aromatik bileşikler, alkanlar ve alkinlerin π-elektron sistemleri zayıf hidrojen bağı akseptör olarak da etkileşebilirler [26].

Aynı tip iki veya daha fazla moleküllerin arasındaki hidrojen bağı homo moleküller arası hidrojen bağı oluşur. Farklı moleküllerden oluşuyorsa, (örneğin; R-O-H...NR₃) hetero moleküller arası hidrojen bağları oluşur. Homo ve hetero moleküllerden oluşanlara, ek olarak, homo ve hetero konjuge olan hidrojen bağı da kullanılır. Homo ve hetero moleküller arası hidrojen bağının olduğu türleri narasında çözücüye bağlı dengenin bir örneği; 4-hidroksiasetofenol ve 2-(2-hekzoiletoksi) etanollerin çözeltileridir [26].

Hidrojen bağı hem moleküller arası hem de molekül içinde olabilir. Bu her iki tip hidrojen bağı çözeltideki Lewis-bazına bağlı olan 2-nitrofenolün çözeltilerde bulunur [26]. Moleküller arası hidrojen-bağı formu hidrojen-bağı olmayan çözücülerde vardır (örneğin; sikloheksan, tetraklorametan). 2-nitrofenol bir elektron çifti dönör (EPD) çözücülerdeki (örneğin; anisol) moleküller için moleküller arası hidrojen bağını kırar.

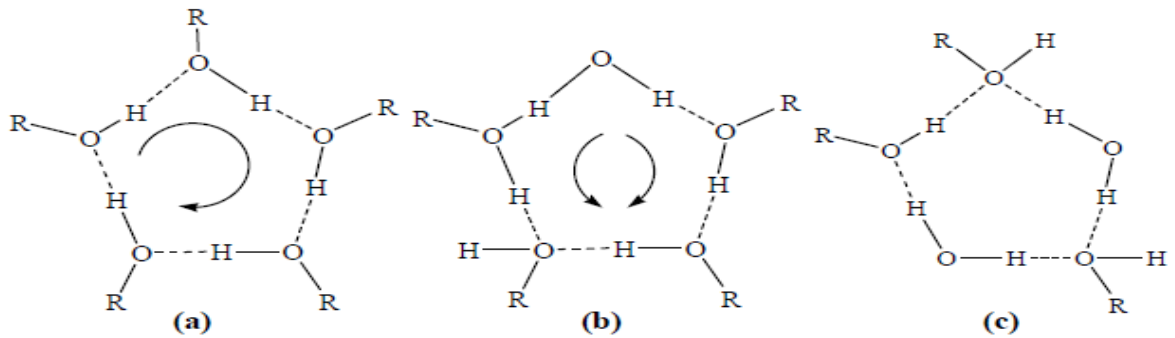


Şekil 1.16.Alkollerde, karboksilik asitlerde ve amidlerde homo moleküler arası hidrojen bağları



Şekil 1.17. α -siklodektrin (sikloheksan amilaz) molekülündeki kapalı halka Hidrojen bağı

Kapalı halka hidrojen bağları α -siklodektrin (sikloheksan amilaz)'ın hekzahidrat'ında bulunur Şekil 3.5(a)'da görüldüğü gibi makro moleküllerin su molekülleri ve hidroksil gruplarının kapalı halka O-H...O hidrojen bağıyla bağlanırlar. O-H...O hidrojen bağı aynı yönde olursa homodromik halka denir. İki parçalı zincirlerden oluşan halkalara antidromik halka denir. Rastgele oluşan zincirlerin halkalarına heterodromik halka denir [26-58].



Şekil 1.18. Kapalı halka hidrojen bağlarının üç tipi: (a) homodromik, (b) antidromik, (c) Heterodromik hidrojen bağları

Normal hidrojen bağları için bağ kırma entalpisi 13...42 kJ/mol (3...10 kcal/mol)'dir. Kıyaslamak amacıyla, kovalent tek bağları bağ bozulma entalpileri 210...420 kJ/mol (50...100 kcal/mol)'dur. Böylece, hidrojen bağları yaklaşık olarak kovalent tekli bağlarında 10 kez daha zayıfken, spesifik olmayan moleküler içi etkileşim kuvvetlerinden 10 kat daha güçlüdür.

Proton donör grupları içeren çözücüler protik çözücüler veya HBD çözücülerinden oluşur; proton akseptör gruplarını içeren çözücüler HBA çözücüler olarak isimlendirilir [26,74-75]. HBD (hidrojen bağ donör) ve HBA (hidrojen bağ akseptör) olarak kısaltma protonu alan veya iten olarak tanımlanan ve hidrojen bağı içermeyen elektron çifti anlamına gelir.

Proton iten gruplar çözücüde yoksa aprotik çözücü olur [26-74]. Fakat bazen bu tanım doğru olmayabilir. Örneğin; dipolar aprotik olan çözücüler (örneğin; CH_3SOCH_3 , CH_3CN ,

CH₃NO₂) gerçekte aprotik değildir. Güçlü bazların oluşturduğu reaksiyonlarda bu çözücüler protik çözücüler olarak davranabilirler. Bu nedenle bu aprotik terimi hidroksilik olmayan veya HBD olmayan çözücüler anlamını taşır [26].

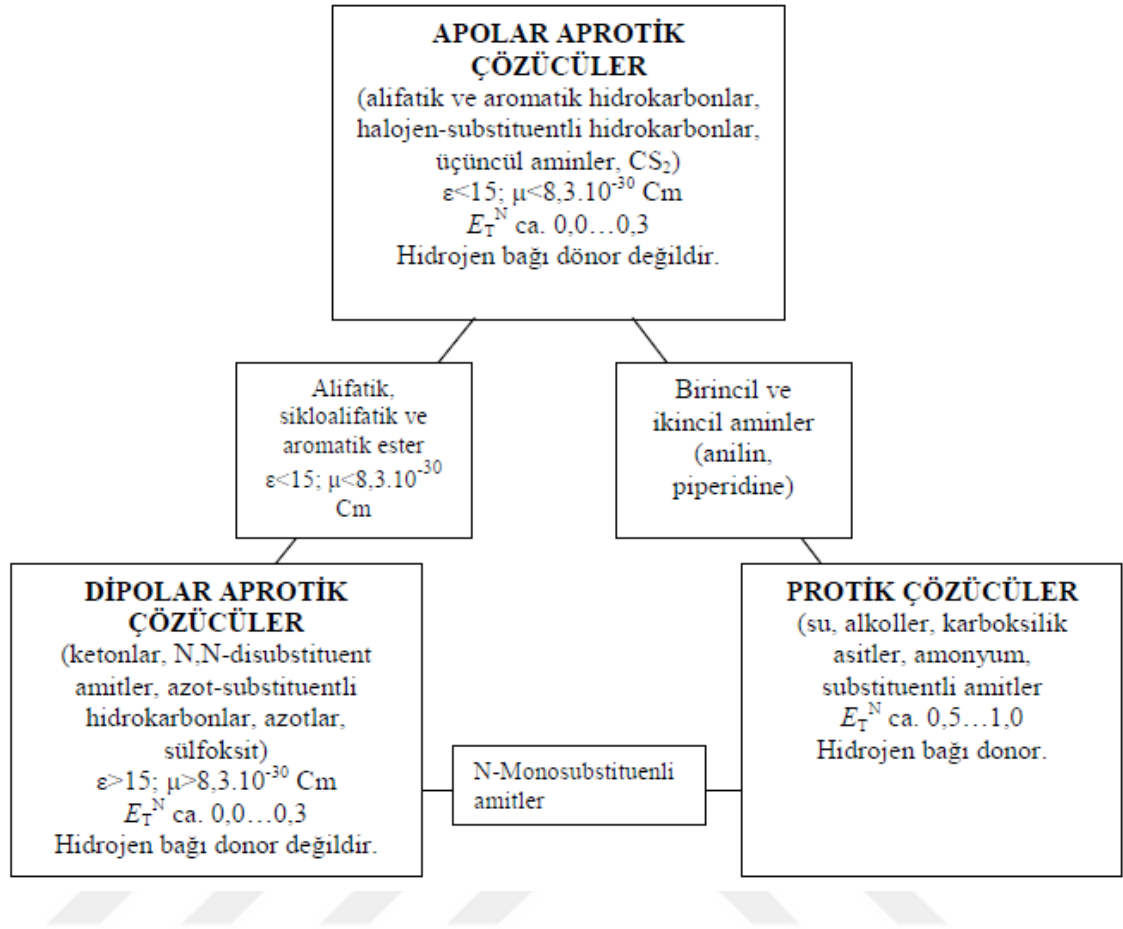
Tipik protik veya HBD çözücüler su, amonyum, alkoller, karboksilik asit ve birincil amitlerdir. Tipik HBA çözücüler aminler, eterler, ketonlar ve sulfoksit'tir. Amfi protik çözücüler hem HBD hemde HBA çözücü özelliğini ortama bağlı olarak gösteren çözücülerdir (örneğin; su, alkoller, amitler gibi).

Tip-A hidrojen bağı çözücüde, HBA-bazı veya HBD-asiti olarak davranır. Tip-B hidrojen bağı tip-A'nın tam tersi karakteristiğe sahip olan çözücülerdir. HBA/HBD çözücülerinin karışımları çözücülerin moleküler yapısı ideal çözücü davranışından farklı olması iki çözücü arasında hidrojen bağı oluşmasıdır [26-75].

1.8. Çözücülerin Sınıflandırılması

1.8.1. Çözünen -Çözücü Etkileşimine Göre Çözücülerin Sınıflandırılması

Parker dipolar aprotik çözücüler ve protik çözümler olarak adlandırılan anyonlar ve katyonlarla özel etkileşimlerine göre çözücülerini iki gruba ayırmıştır [26]. Bu ayırım çözücü moleküllerinin dipolaritesi ve hidrojen bağı oluşturabilmesi temeline dayandırılır. Bu çözücü sınıflandırılması temeli nukleofillerin protik çözücülere göre dipolar aprotik çözücülerde daha hızlı çözüldüğünden dolayı bazı SN₂ reaksiyonları anyonlar içeren karbon atomlarını doyurduğu deneysel olarak bulunmuştur. Bu durum dipolar aprotik çözücüler anyonlar daha az çözüldüğünden dolayı ve bu yüzden protik çözücülerde daha az reaktif olurlar [26]. Şekil 1.19'da görüldüğü gibi bu iki gruba apolar aprotik adındaki çözücülerin eklenmesi gereklidir.



Şekil 1.19. Organik çözücülerin Parker tarafından sınıflandırması [26]

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

Aksine, dipolar aprotik çözücüler yüksek dielektrik sabitine ($\epsilon > 15$), büyük dipol momentlerine ($\mu > 8,3 \times 10^{-30}$ cm=2,5 D) ve ortalama E_N^T değeri 0,3...0,5 arasındadır. Bu çözücüler C-H bağlarının etkili polarize edene kadar hidrojen bağ donörler olarak anyonu çözücüler olma eğilimde olmalarına rağmen genellikle büyük ve daha soft anyonlar daha iyidirler. Bu anyonların reaktivitesi dipolar aprotik çözücülerde oldukça yüksek ve çözücü protik 'den dipolar aprotik'e değiştiğinde ayrı kuvvetler tarafından artırıldığı sonucuna varılır. Protik çözücüler dipolar aprotik çözücülerden daha iyi anyon çözücüler olduğu gözlenmiş ve bunun tersi katyon içinde doğrudur. Spesifik reaksiyonlar için çözücülerin seçimi için son derece önemlidir [26-58].

1.9. Çalışmanın Amacı ve Önemi

Schiff bazı içeren bileşikler fotokromizm özelliğine sahip olmaları radyasyon şiddetini kontrol etme ve ölçme, görüntüleme sistemleri ve optik bilgisayarlar gibi değişik alanlarda kullanılmalarına imkan vermektedir.

Bu sebeplerden dolayı Schiff baz ve türevleri üzerine inceleme yapmak büyük önem arz etmektedir. Böylece, elimizde bulunan Schiff baz moleküllerinin, elektronik, fotofiziksel ve solvatokromik özelliklerinin incelenmesi, bu moleküllerin farklı kullanım alanlarının olup olmadığı ve yeni moleküllerin modellenmesinde oldukça önem arz etmektedir.

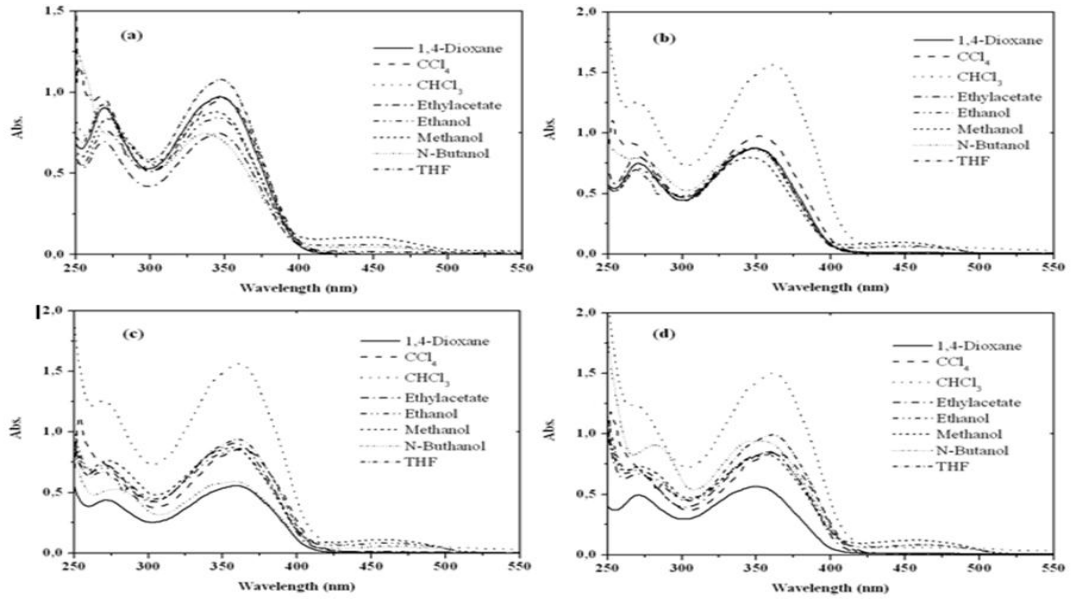
Bu çalışmanın amacı Schiff baz ve türevlerinin solvatokromik özelliklerini deneysel ve teorik yöntemlerle incelemektir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

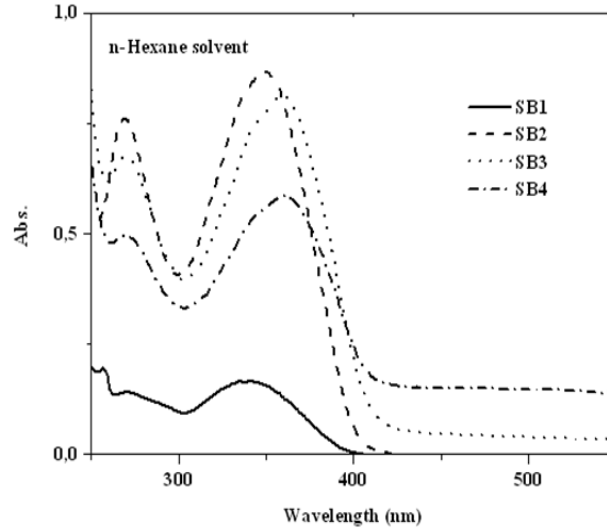
2.1. Schiff Bazların Elektronik Yapısı

Schiff bazlı bileşenler özel elektronik yapılarından dolayı çeşitli moleküller elektronik cihazları dizayn etmede kullanılmakta bilinirler. Bu çalışmada yeni simetrik Schiff baz türevlerinin solvatokromizm davranışlarını ve elektronik yapıları üzerine incelemeler yapılmıştır. Y.Gülseven.Sıdır ve arkadaşları Schiff bazların elektronik yapısı ve solvatokromizm davranışları üzerine yaptıkları çalışmada: Schiff bazların bileşenlerinde batokromik etkiler olduğunu belirtmişlerdir. Schiff bazların elektronik yapısı ve absorbands geçişleri ile ilgili yaptıkları çalışmalarda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir: 'Elektronik absorbands spektrumu bazı Schiff baz bileşiklerinde 4 elektronik geçiş gösterir. Birinci, ikinci ve üçüncü bantlar fenil halkalarındaki delokalizasyon, Schiff baz sistemindeki elektronik geçiş ve Schiff bazları ile fenil halkaları arasındaki konjugasyondan doğan elektronik geçiş $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık eder. Dördüncü band ise ESIPT (uyarılmış durumda molekül içi proton transferi) yoluyla gözlemlenir [53]. İki benzen halkası ve n- konjuge sistem arasındaki İmin gruplara (CH-N) sahip Schiff baz bileşenleri ESIPT (moleküller arası proton transferinin hareketli durumu) gibi özel elektronik yapı süreçlerine sahip oldukları için çeşitli moleküller cihazları dizayn etmede kullanılabilir [53].

Bu bileşiklerin doğrusal optik maddeye pozitif solvatokromizm gösterdikleri için doğrusal olmayan optik maddeler olarak kullanılabileceği ortaya çıkmıştır. Herhangi bir organik bileşenin spektrum davranışı hem temel hem uyarılmış durumlar da kendi yapısına ciddi oranda bağlıdır. Çözünenin, kimyasal ve fiziksel özelliğini ciddi oranda etkileneceğinden, çözücü ve çözünen etkileşimlerin araştırılması çok önemlidir [53]. Işık absorbe eden molekülün temel ve uyarılmış durumlarında aydınlatılmasından doğan moleküllerin solvatokromik davranışı fotofiziksel ve ilgili alanlar için uygun bir çalışma zeminidir. Bu bileşenler yeni farklı elektronik cihazların dizaynında çok faydalıdır. Çünkü simetrik Schiff baz molekülleri özel elektronik yapıya sahiptir.



Şekil 2.1. İncelenen SSB'lerin farklı çözeltilerdeki UV-görünür bölge spektrumu [53]



Şekil 2.2. İncelenen SSB'türevlerinin n-hexane çözücü içerisindeki UV spektrumu [53]

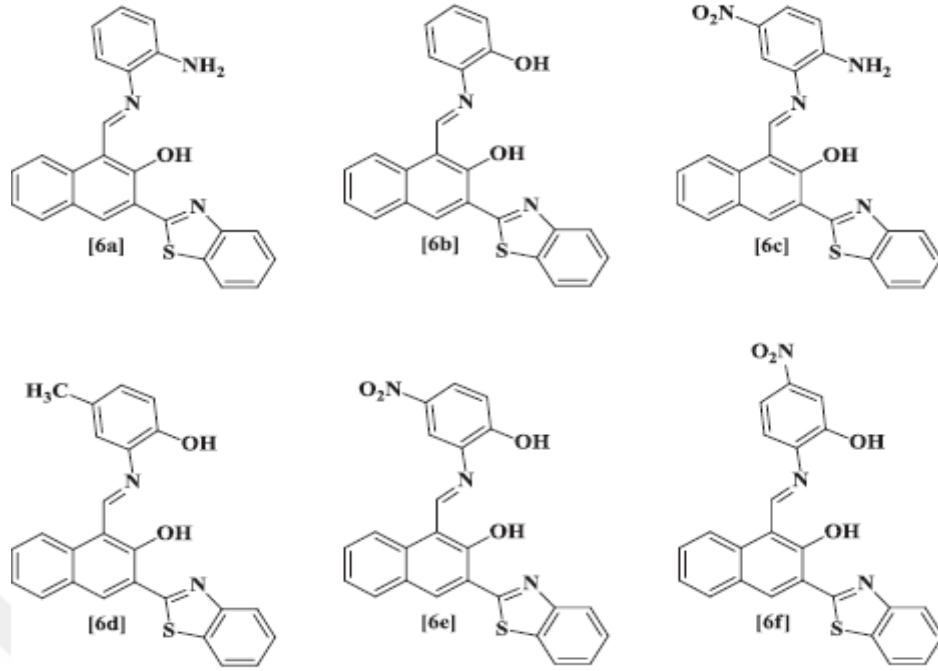
Şekil 2.1-2' de simetrik, Schiff baz türevlerinin farklı çözücüler içindeki elektronik absorpsiyon yapısını gösterir. İki ana elektronik bant 267-274 nm, (4,6436-4,250 eV) (Bant A) ve (336-362 nm), (3.6900-3.4250 eV), (Bant B)'de lokalize olmuştur. Bant A absorpsiyon $\pi \rightarrow \pi^*$, ($S_0 - S_1$) elektronik geçişi fenil halkasında fark edilir. Elektronik bant B, yoğunluk absorpsiyon piklerini gösterir çünkü $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerinin ($S_0 - S_1$) Schiff baz sisteminden gelir. Bu bant çözücü polaritesinin değişimi ile sıralanır. Ek olarak, elektronik absorpsiyon spektrumunun bazı SSB (Simetrik Schiff bazlar) türevleri A absorpsiyon bandına karşılık olarak yüksek enerji seviyesinde gözlemlenen 212-248 nm (5,8483-4,9994 eV) (A^* Bant) aralığında farklı elektronik geçişleri düzenlenir. A^* bandı Schiff baz ve fenil halkası sistemi arasında konjugasyona bağlı

olarak düzenlenir. Polar protik çözücüler (2-propanol, etanol, 1-bütanol ve metanol) içinde elektronik absorbands spektrası özellikle fenil halka grubun orto-pozisyonu ve azometin grup (-CH= N-) arasında güçlü intra moleküler hidrojen bağa bağlı olarak $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlere bağlanan 446 nm (2,7799 eV) -467nm (2,6549 eV) aralığında oluşur. Bu geçişler ESIPT süreci olarak da adlandırılan SBS türevleri içinde oluşan keto-amine tautomerizmin sonucu oluşur [53].

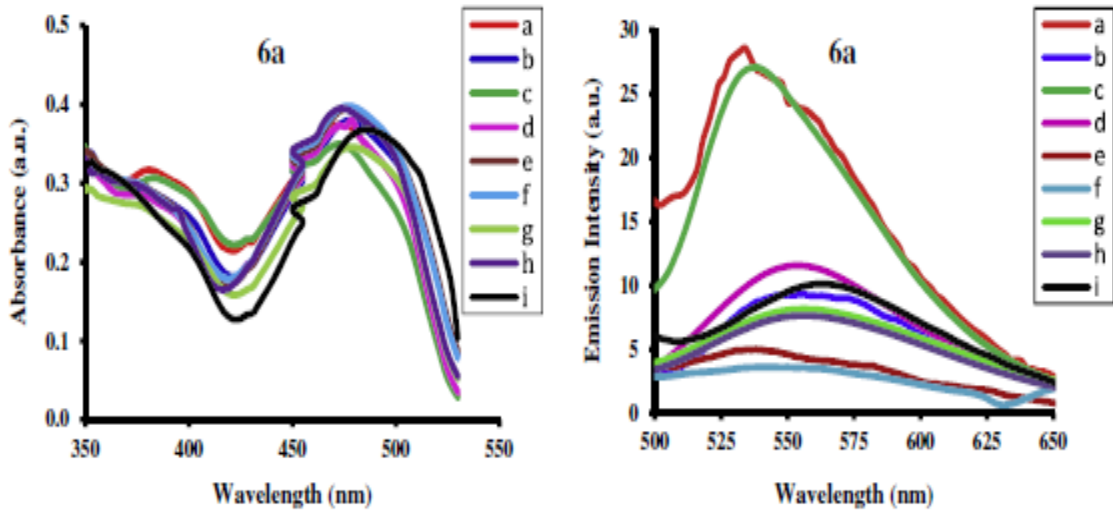
Çizelge 2.1. İncelenen SBB’lerin UV-görünür spektrumdaki maksimum dalgaboyu (nm) ve molar eksitasyon katsayısı ($\epsilon_{\max}=10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [53].

Molecule	DMF	Acetone	1,4-Dioxane	DMSO	2-Propanol	CCl ₄	Etylacetate	Ethanol	N-Butanol	N-hexane	THF	Toluen	CHCl ₃	Methanol
SB1					229(7.20)			233(12.01)	236 (1.56)	233(3.17)	235(15.47)			228(14.59)
	270(8.76)		269(9.04)	272(6.18)	271(4.48)	267(9.73)	269(6.96)	270(7.62)	281(7.28)	271(1.41)	287(6.82)		269.5(9.095)	271(8.35)
	348(9.67)	348(8.54)	347(9.72)	350(7.16)	347(4.73)	350(9.61)	346(7.46)	346(8.42)	336(7.44)	340(1.65)	347(10.77)	349(8.40)	348.5(9.65)	344(8.77)
								447(0.62)	450(0.47)					444(1.08)
SB2				254(8.41)	228(9.05)		248(7.64)	233(11.60)	233(14.62)	212(15.92)	234(12.53)			228(12.14)
										230(13.12)	269(6.96)			
	272(6.35)		270(7.49)	274(8.18)	270(5.39)	267(9.13)	270(8.05)	271(7.48)	271(7.92)	269(7.61)	288(5.36)		269(12.56)	271(7.03)
	350(7.54)	348(9.43)	351(8.73)	351(10.66)	348(6.05)	352(9.73)	348(8.75)	348(8.75)	345(8.71)	349(8.68)	351(8.72)	352(8.18)	361(15.63)	347(7.97)
					446(0.34)			449(0.67)	452(0.60)				465(0.59)	446(0.96)
SB3					231(9.23)			235(16.17)	229(14.72)	214 (14.87)	235(17.48)			230(19.31)
										233(15.75)	270(6.70)			
	274(7.63)		271(4.37)	274(6.86)	272(3.89)		271(7.28)	271(7.02)	278(5.27)	270(6.76)	288(5.68)		269(12.56)	273(7.61)
	359(9.64)	356(8.47)	359(5.55)	360(8.95)	359(4.51)	362(8.62)	359(9.03)	360(8.51)	359(5.90)	360(8.14)	360(9.39)	362(8.08)	361(15.63)	356(8.708)
				454(0.27)	457(0.39)			461(0.83)	467(0.52)				470(0.59)	458(1.10)
SB4					230(1.96)			235(16.17)		217(9.69)				231(18.29)
					234(1.96)		271(6.69)	271(7.01)	282(9.07)	235(10.23)				
										271(9.69)	270(7.08)		267(12.36)	272 (7.29)
	275(6.61)		271(4.94)	274 (6.35)	270(1.18)									
	360(8.18)	359(7.52)	350(5.63)	361 (7.97)	361(0.97)	363(8.46)	359(8.48)	359(8.50)	351(9.41)	360(5.86)	361(9.93)	363(8.22)	362(15.02)	357(8.26)
								461(0.83)	462(0.82)				465(0.62)	456(1.20)

Schiff bazların elektronik yapıları ile ilgili yapılan diğer bir çalışma ise Manjeree A. ve arkadaşlarının Schiff baz türevlerinden olan 3-(1,3-benzotiyozol-2-yl)-2-hidroksinaftalen-1-karbaldehid’nin fotofiziksel özellikleri üzerine yapılan çalışmadır. Yapılan bu çalışmada (Manjeree A. ve arkadaşlarının): Şekil 2.4’te verilen moleküllerin absorbands ve emisyon durumları verilmiş olup tüm moleküller farklı polaritelerde ölçülmüştür. Bu çözücüler polaritelerde kırılma indislerinde dielektrik sabitlerde ve farklı ortamlar sağlayan hidrojen bağlarının gücünde değişkenlik gösterir [54]. Çeşitli polaritelerin çözücülerini genellikle moleküllerin absorbands ve emisyon davranışı üzerine etki gösterir. 10 ppm’ de çözeltinin yoğunlaşması ile oda sıcaklığında analizler yapılmıştır. İncelenen moleküllerin absorbands, eksitasyon (uyarım) ve emisyon değerlerinin dalga boyları Şekil 2.5’te verilmiştir.



Şekil 2.3.Sentezlenmiş 6a-6f Schiff bazlarının yapıları [54]



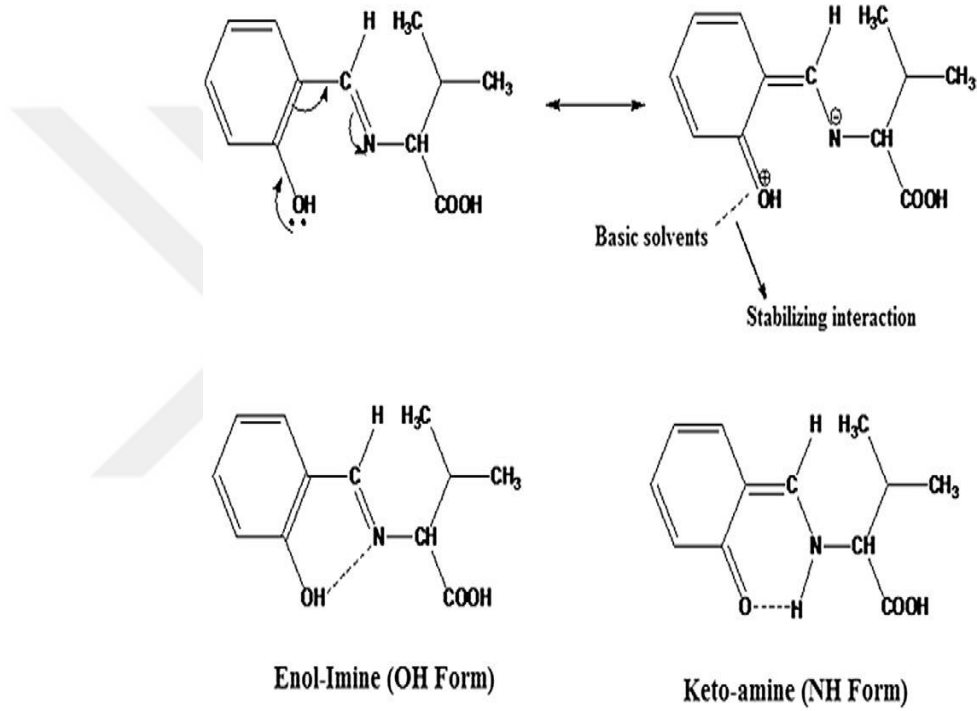
a = DCM, b = THF, c =Kloform, d = Etil Aseton, e = Aseton, f = Metanol, g = Etanol, h = Acetonitrile, i = DMF.

Şekil 2.4. Schiff bazların (6a) fotofiziksel özellikleri üzerinde çözücü polaritesinin etkisi [54]

Manjeree A. ve arkadaşlarının Schiff baz türevlerinden olan 3-(1,3-benzotiyozol-2-yl)-2-hidroksinaftalen-1- karbaldehid'in fotofiziksel özellikleri üzerine yaptıkları çalışmada: 6a da bütün çözücülerde 467-482 nm aralığında maksimum absorbans görülmüştür [54]. Diğer

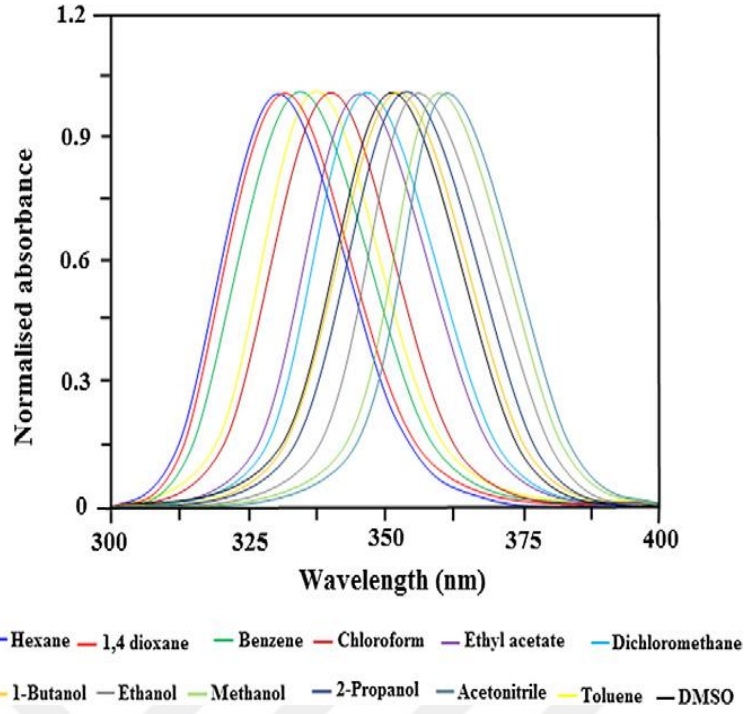
çözücüler karşılaştırıldığında DMF içinde kırmızıya kayma olduğu gözlenmiştir. 6b-6e molekülerinde 467-479 nm aralığında daha kısa absorbands maksiması ve 494-504 nm aralığında daha uzun absorbands maksiması gözlenir. Metil grubu gerçekleştiren zayıf elektronların yanı sıra nitro grubu geri çeken elektronların varlığı absorbsiyon spektrumunda herhangi bir değişiklik getirmez. 6a-6d Schiff bazlarının absorbands değerleri tüm çözücülerde neredeyse benzerdir. 6e-6f Schiff bazları örneğinde absorbands değerleri değişmemiştir ve metanol ve asetonitril içinde düşük seviyede gözlenmiştir’’[54].

Jayaraman Jayabharathi ve arkadaşlarının Schiff bazların kemosensör DFT temeli ESIPT süreci: Taft ve Catalan solvatokromizm ile ilgili çalışmasında: Schiff baz bileşenleri katı durumda H (hidrojen) atomu geçişiyle hidroksil O (Oksijen) atomdan imin N (azot) atoma yükselen ilginç fotokromik ve termokromik özellikler gösterirler [55].



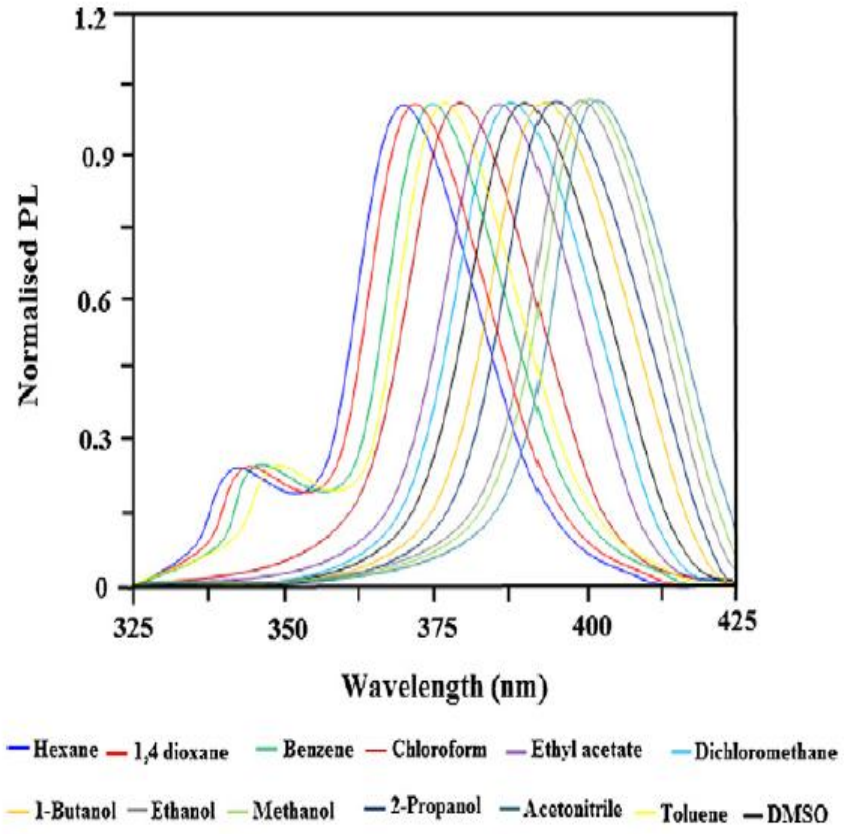
Şekil 2.5. Kromoforun rezonans yapısının stabilizasyonu [55]

Çeşitli moleküller cihazlar dizaynında proton değişimleri çok faydalıdır. Genellikle O-hidroksil Schiff bazlar iki olası tautomerik form gösterir. Bunlar enol- imin (OH) ve keton- amin (NH) formlarıdır. Schiff bazların tautomeri, iki tip moleküller içi hidrojen bağına bağlılığı gözlenmiştir: O-H...N enol imin içinde ve N-H...O keton amin içinde [55]. UV-görünür bölge spektrasında Schiff bazlar protik ve aprotik çözücülerde 200- 600 nm aralığında kaydedilmiştir. Bağ dioksan içinde 332,3 nm ' de uygun $\pi - \pi^*$ geçişi görünür bu geçiş Şekil 4.6' da verilmiştir [55].

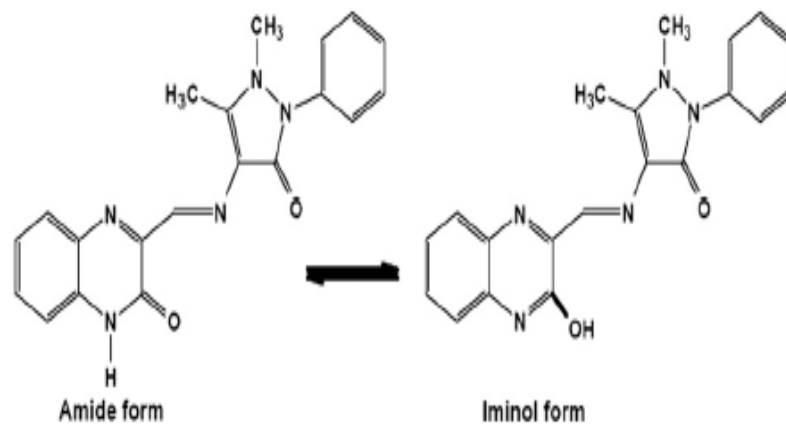


Şekil 2.6. HBMBA'nın (o-Hidroksil Schiff Baz) normalize edilmiş absorbans spektrumu

Bu Schiff bazda absorbans spektrasının genişliği çözücü polaritesinin bağlı ve kırmızıya kayma hidroksil çözücülerin içinde gözlenir. Absorbans bandındaki daha geniş kırmızıya kayma hidroksil grup ile bütanol arasındaki etkileşimlerin uygun stabilizesinde gerçekleşir. Böylece Schiff bazlar burada aromatik sistemlerin π elektronlarının bulutu ile $\text{CH}=\text{N}$ ve $\text{N}=\text{N}$ bağlarında daha büyük delokalizasyon oluşur. HBMBA'nın absorbsiyon bandında etanol içinde 357,6 nm'de görülür. Schiff bazlarının (HBMBA) UV-görünür spektrumunda katı durumda optik band gap değeri 2,21 eV bulunur. Daha küçük band gap kütleden moleküllerin vakum enerji seviyeleri arasında kolay elektronik geçişlerini tetikler. Ve floresans özelliği yanında yüksek elektrikli konduktiviteye sahiptir. Çeşitli çözücüler içerisinde Schiff bazların floresans emisyon spektrumu Şekil 2.7'de verilmiştir.



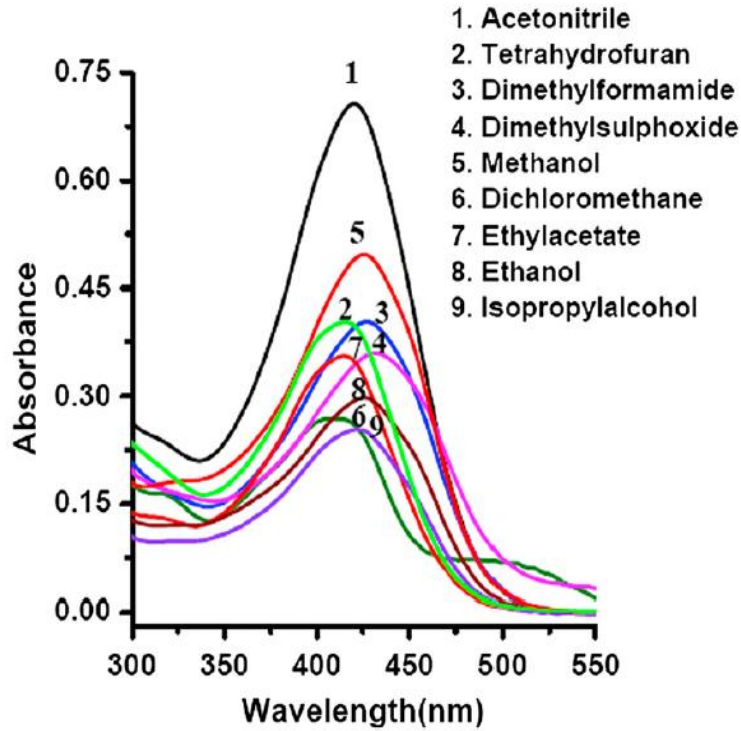
Şekil 2.7. HBMBA'nın normalize edilmiş emisyon spektrası [55]



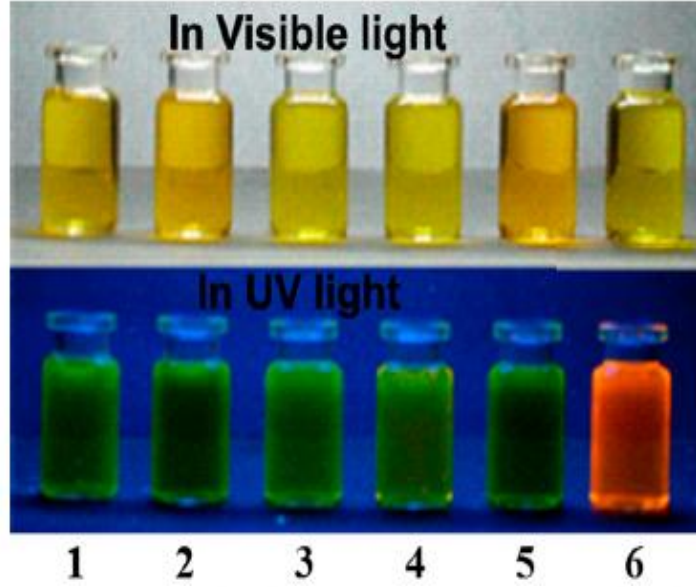
Şekil 2.8. HQCAAP içinde amide- iminol tautomerizmi [56]

V.Arun, S.Mathew ve arkadaşlarının, HQCAAP (3-hidroksi-quinoxalin-2-karboksilidin-4-aminoantipyrin) 'nın, tautomerizmi, solvatokromizm ve nonlinear optik özelliklerinin floresansı ile ilgili yaptıkları çalışmada ise: absorbans spektrumuna çözücü etkisi araştırılmış ve HQCAAP'nın katı durumda ve çözücü içinde ve farklı polariteler de absorbans kaydedilmiştir. Çözeltinin konsantrasyonu 10^{-5} mol^{-1} dir. HQCAAP'nın katı düzeyde difüzyonu 253 nm, 482 nm ve 625 nm' lerde görülmüştür. İlk olarak uygun $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi heterosiklik quinoksaline halkasında ve ikinci olarak uygun $n \rightarrow \pi^*$ geçişi $-\text{C}=\text{N}-$ grubunun quinoksaline halkasında 482 nm' de görülür. 625 nm'de omuz bandı moleküller içi proton transferine bağlı olabilir [56]. Quinoksaline zincirlerinin $n \rightarrow \pi^*$ geçişi 355 nm civarında bir omuz band olarak görünür. 400 nm üzerinde ortalanmış bağ azometin grubunun $n \rightarrow \pi^*$ geçişine bağlıdır [56].

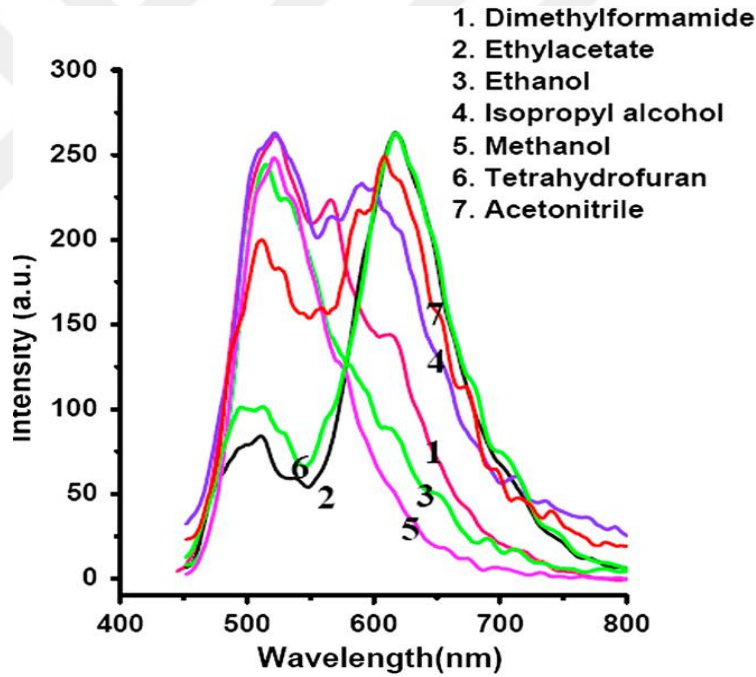
Değişik çözeltilerde HQCAAP'nın en uzun dalga boylarında absorbans bandı 415-431 nm aralığında ve çözücü polaritesinin artışı ile absorbans bandının artışı görülmektedir. Bu pozitif solvatokromizm uyarılmış durumların dipol moment değişikliklerinin etkisine bağlı olabilir ve hidrojen bağı gücü içinde değişir bu durum Şekil 2.8' deki grafikte verilmiştir. Buna ek olarak, bileşik HQCAAP UV ışığında farklı renkler gösterir ve bu bize bileşiğin floresans davranışını incelememizi sağlar. UV- görünür ışıktaki bileşke tarafında gösterilen farklı renklerin karşılaştırılması Şekil 2.9' da gösterilmektedir. İki uyarılmış dalga boyunda (270 ve 430 nm) değişken çözeltiler içinde (10^{-5} L^{-1}) bileşkelerin fotoluminesans spektrası kaydedilmiştir ve tanımlanabilir değildir [56].



Şekil 2.9. Çeşitli çözeltilerde HQCAAP'nın en uzun dalga boyunda absorbans bandı [56]



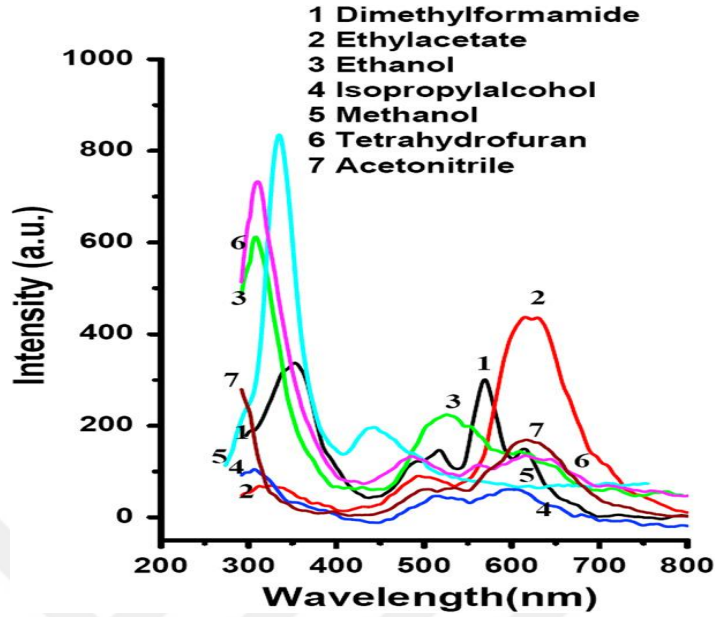
Şekil 2.10. UV-görünür ışıktaki farklı renklerle sergilenmiş HQCAAP ile gösterimi [56]



Şekil 2.11. İncelenen çözücülerde HQCAAP' nın PL spektrasi, eksitasyon dalga boyu 430 nm [56]

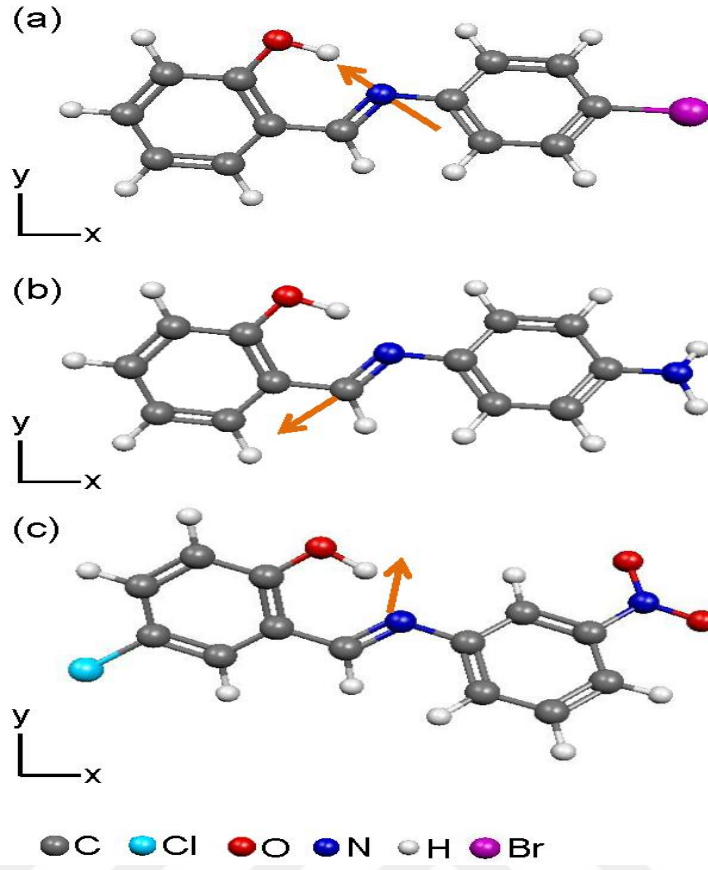
HQCAAP' nın 430 nm' de eksitasyon dalga boyu tüm diğer çözücülerde çok iyi çözünmüş çift floresans bantları ile metanol ve etanol içinde tek pik gösterir. Bu durum Şekil 2.12' de gösterilmiştir [56]. Bununla birlikte HQCAAP' nın 270 nm' de eksitasyon dalga boyu tüm diğer çözücülerde çok iyi çözünmüş çift floresans bantları ile metanol ve etanol içinde Şekil 2.13' de verilmiştir. Daha iyi polar çözücülerde emisyon maksimumu kısa dalga boyuna kayar, bunlar taban seviyeden, uyarılmış seviyenin daha az polar olduğu molekülleri gösteren negatif

solvatokromizmdir. Çeşitli çözücülerdeki Stokes kayması 80-207 nm’ de değiştiği görülür. Artan çözücü polaritesinde Stokes kayması düşer [56].



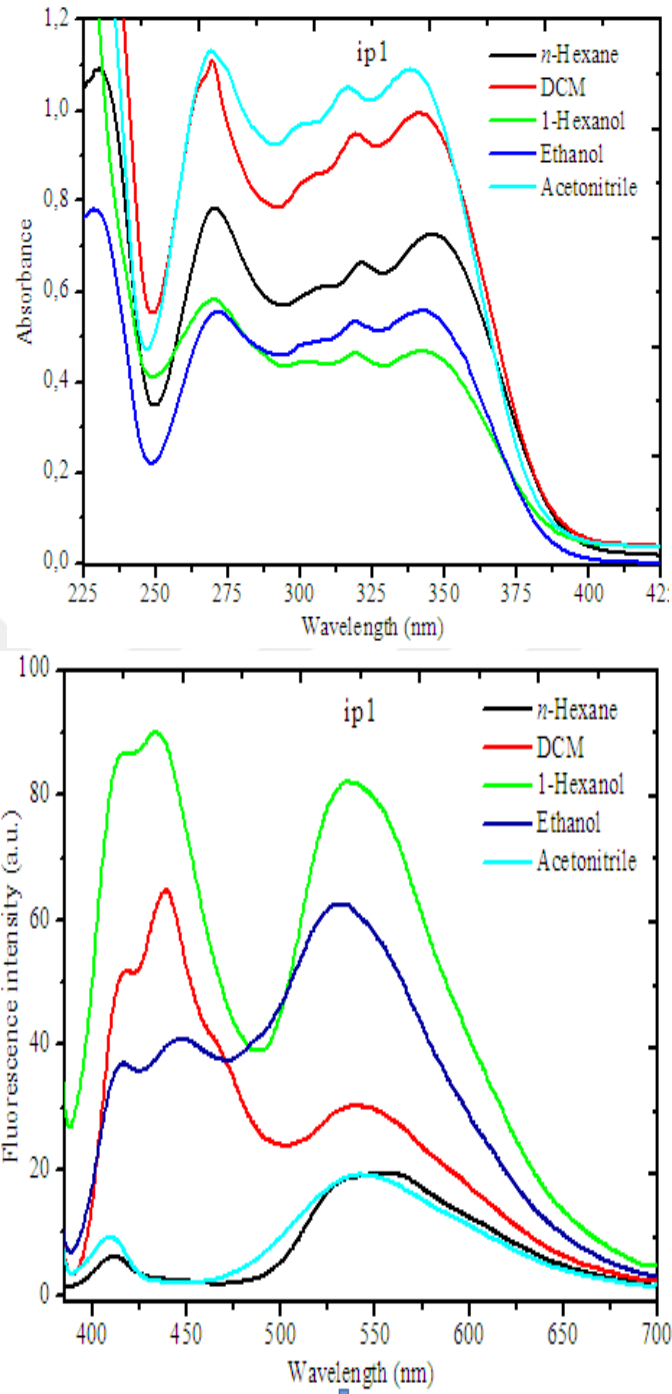
Şekil 2.12. İncelenen çözücülerde HQCAAP’ nın PL spektrumunda eksitasyon dalga boyu 270 nm [56]

Schiff bazların elektronik yapısı üzerine yapılan diğer bir çalışma ise Sıdır ve arkadaşlarının temel ve uyarılmış durum dipol momentin ortaya çıkışı ve elektronik yapı üzerindeki dış elektrik alana etkisi; 2-fenol (fenilimin) metil fenil türevleri üzerine solvatokromizm ve teorik çalışmalarıdır. Bu çalışmada, ip1, ip2 ve ip3 farklı çözücüler içerisinde dağınık absorbtasyon durumunda ve floresans spektraları Şekil 2.14-16’da verilmiştir. İp2 için Stokes kayması değişimi düzenli değildir. Bununla birlikte Stokes kayması ip1 ve ip3 için uyarılma altında sınırlandırılmış moleküller geometri değişimi gösteren çözücü polarite artarken çok düşük korelasyon katsayısı ile azalmaya meyillidir.



Şekil 2.13. GGA optimize edilmiş moleküllerinin yapıları ve (a) ip1, (b) ip2 and (c) ip3 taban durum dipole momentinin yönleri [57]

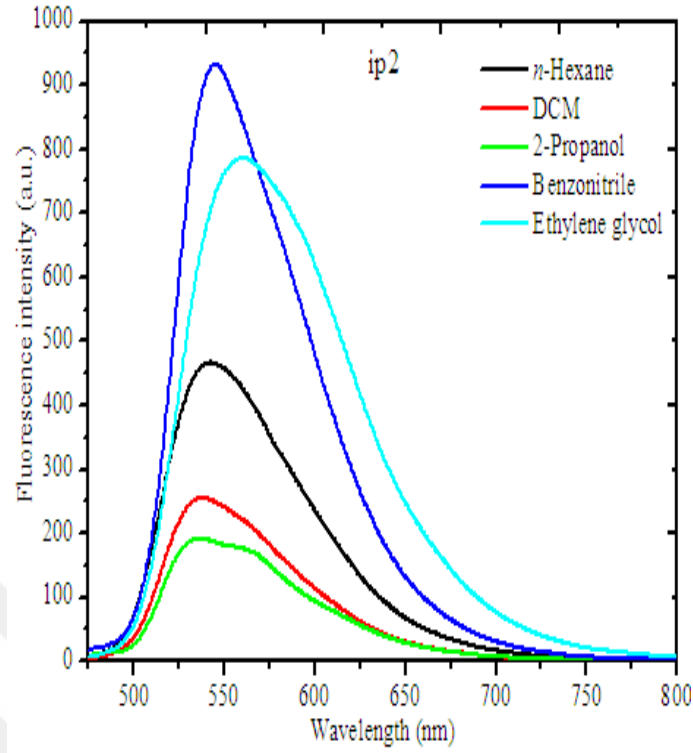
Daha büyük stokes kaymaları ip1 için n-butil asetat, ip2 için n-hekzan ve ip3 için etilen glükol içinde sırasıyla $11144\text{-}8216\text{ cm}^{-1}$ ve 10723 cm^{-1} aralıklarında gözlemlenmiştir.



Şekil 2.14. İp1 'in seçilen çözeltilerde absorbasyon ve floresans spektrası [57]

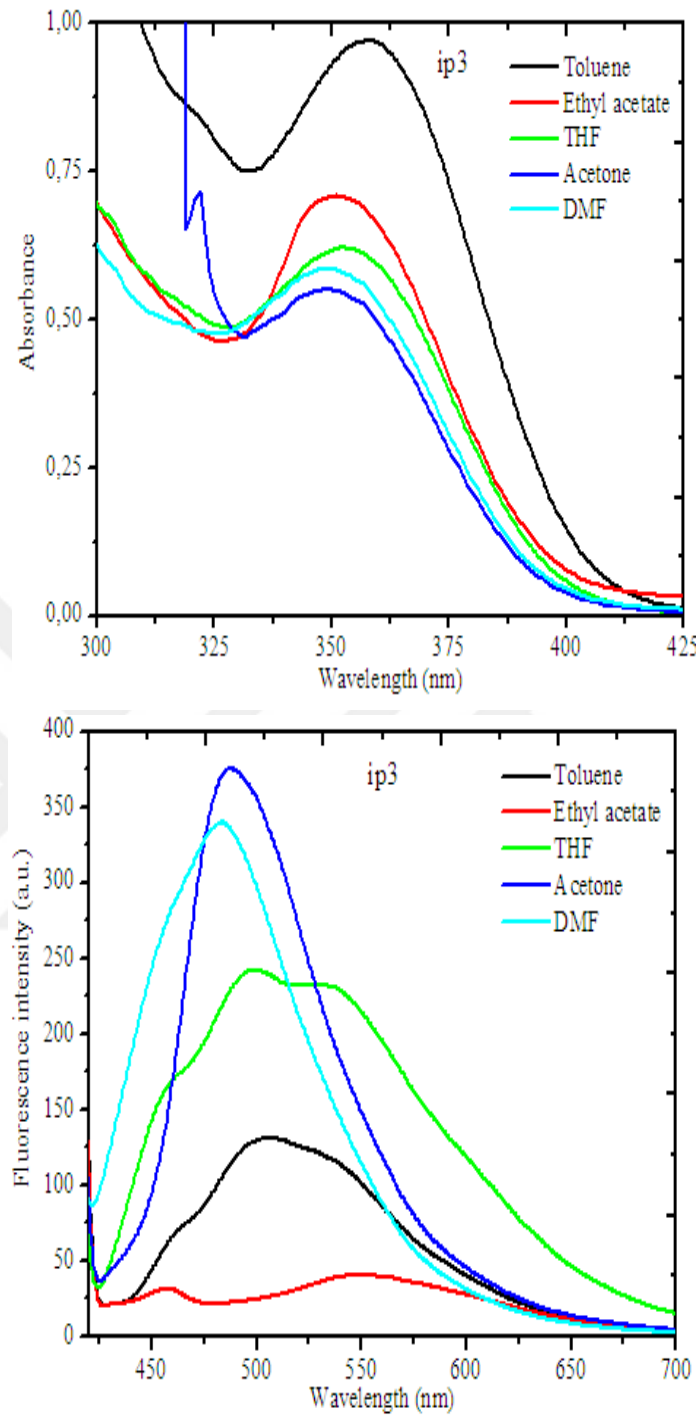
Aynı çözeltilerde bileşiğin floresans ve UV-görünür bölge spektrasında birinci band, omuz bandı ile görülür. İp1, ip2 ve ip3 için absorbas bandı maksiması sırasıyla 339-346 nm, 374-392 nm ve 345-358 nm dir [57].

İp1 için floresans bandları 421-552 nm, ip2 için 533-560 nm ve ip3 için 483-568 nm'de gözlenir.



Şekil 2.15.İp2 'in seçilen çözeltiler de absorbasyon ve floresans spektrası [57]

İlk olarak uygun $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi aromatik halkasında ve ikinci olarak uygun $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi $-\text{C}=\text{N}-\text{N}$ arasındaki konjugasyondan kaynaklı oluşur [57]. Floresanstaki ve absorbans ikinci pik ise $n \rightarrow \pi^*$ geçişi, ortaklanmamış elektron çifti ve çözücü etkisinde oluşur. İp1 ve ip3'te azalan çözücü polaritesinde kayma hipsokromik ve ip2 de batokromik kayma gözlenir. İp1, ip2 ve ip3'te seçilen çözeltiler de absorbans ve floresans spektrası Şekil 2.14-16'da verilmiştir.



Şekil 2.16. İp3'in seçilen çözeltilerde absorbasyon ve floresans spektrası [57]

2.2.Schiff Bazların Kullanım Alanları

Schiff bazlarının oldukça geniş çalışma alanları bulunmaktadır. Bu bileşiklerin metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından, boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır. İnhibitör olarak kullanılan Schiff bazlarının, benzen halkası üzerinde bulunan fonksiyonel grupların türüne bağlı olarak inhibisyon etkilerinin değiştiği, korozyon davranışında sıcaklığın etkisi ve diğer termodinamik parametreler tayin edilerek bu bileşiklerin mükemmel inhibitörler olduğu bulunmuştur.

Schiff bazları biyolojik aktivitelerinden dolayı kimyanın çeşitli alanları ve biyokimya açısından önemlidir. Ayrıca, fotokromizm (ışığa ile etkileşince renk değiştirme) özelliğine sahip olmaları radyasyon şiddetini kontrol etme ve ölçme, görüntü sistemleri ve optik bilgisayarlar gibi değişik alanlarda kullanımlarına yol açmıştır. Genelde renksiz katılar olmalarına rağmen bazıları renklidir. Bu özelliklerinden yararlanılarak 16 boya endüstrisinde kullanılabilirler (fenilen mavisi ve naftol mavisi gibi) [40].

Ayrıca parfüm ve ilaç endüstrisinde de oldukça yaygın kullanıma sahiptirler. Bu bileşiklerin sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu gibi özelliklerinin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada kullanımları da önem taşımaktadır. Bunun dışında elektronik gösteri sistemleri içinde sıvı kristal olarak, kauçuk hızlandırıcı ve kimyasal aracı olarak da kullanılabilirler. Schiff bazları ayrıca gungisid (mantar öldürücü) ve insektisit (böcek öldürücü) ilaçların bileşimine de katılmaktadırlar. Schiff bazları birçok önemli bileşiğin (arendiazonyum nitratları, Narilarenkarboksiamidler, aminler ve siyanoaminler, β -lactamlar, vb.) hazırlanmasında ara üründür. Schiff bazları hem katalitik hidrojenasyon hem de kimyasal reaktiflerle istenilen aminlere indirgenebilirler [40]. Böylece daha komplike aminler elde edilebilir.

Salisilaldehidin etilendiamin ve propilendiamin gibi alkilen diaminlerle kondensasyonu sonucu meydana gelen Schiff bazları gazolin içinde metal deaktivatörü olarak kullanılır. Polisiloksan ve PVC'nin stabilizasyonu için disalisiliden propilendiamin kullanılmaktadır. Aynı zamanda bu Schiff bazının nikel şelatının termoplastik reçineler için ışık stabilizatörü olarak kullanılmasının uygun olduğu bildirilmiştir [40]. Özellikle, salisilaldehitin çok dişli ligandları kullanılarak sentezlenen Schiff bazlarının, geçiş metalleri ile çok kararlı karmaşık bileşikler oluşturması özelliğinden yararlanılarak, iyon seçici elektrot yapımında da kullanılmaktadır. Sentezledikleri dört dişli Schiff bazı ligandı ile alüminyum iyon-seçici elektrodun performansını değerlendirmişlerdir [41-42]. Bu sebeple Schiff bazlı dört dişli ligandların metal kompleksleri anorganik kimyada büyük öneme sahiptir. Dört dişli ligandları içeren Schiff bazlarının metal kompleksleri enzimler için birer model olup, bunun yanında biyolojik aktivite de göstermektedirler. Sterik etkiye sahip salisilaldiminler güçlü birer antioksiyent olup yağların kokuşmasını önlemede sıkça kullanılmaktadır [41-43]. Bunların yanı sıra Schiff baz komplekslerinin antikanser aktivitesine sahip olmasından dolayı da tıp dünyasındaki önemi giderek artmakta ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır [41-44]. Ayrıca fareler üzerinde yapılan in vivo araştırmalar ise Schiff bazlarının Ascites Carcinoma Virüsüne karşı aktivitesinin oldukça yüksek olduğunu göstermiştir [41-45]. Özellikle Schiff bazlarının platin komplekslerinin antitümöral aktivite, nitro ve halo türevlerinin hem

antimikrobiyal hem de antitümöral aktivite gösterdiği bilinmektedir [41]. Yapılan birçok araştırmada bazı Schiff bazlarının farklı oranlarda antimikrobiyal aktivite gösterdiği görülmüştür.

3.MATERYAL VE METOD

3.1. Çoklu Lineer Regrasyon Analizi

Çok özel olmayan ve çok özel çözücü-çözünen etkileşimleri, çözme gücü veya çözme yeteneği olan bir çözücünün, çözücü-çözünen moleküller etkileşim mekanizmalarının pek çok farklı türünün sonucunda ortaya çıkar. Çözücü etkisi substituent etkilerinden daha çok özel ve daha karmaşıktır. Bu durumda, Hammett denklemi olan Lineer Gibbs serbest enerji denklemi de bu ilişkileri iyi vurgular [26-58]. Çözeltinin, iki ve daha çok özelliğini hesaba katabilmek için genel şekli aşağıda bulunan çoklu parametre uygulamaları ile denenir.

$$A = A_0 + b.B + c.C + d.D \dots \dots \quad (3.1)$$

Burada A; çözücünün verilen (logK, logk, h.v...vb.) çözücüye bağlı fizikokimyasal özelliğinin değeridir. A_0 ; gaz fazdaki ve çözücüdeki bu özelliğin değerine uyan istatistiksel niceliktir. B, C, D... farklı çözücü-çözünen etkileşim mekanizmalarını hesaba katan bağımsız ama tamamlayıcı çözücü parametrelerini temsil eder: b, c, d farklı e çözücü-çözünen etkileşim mekanizmaları A özelliğine olan duyarlılığını tanımlayan regrasyon katsayılarıdır. Böyle bir denklem iyi seçilen p çözücü parametrelerinin bir çoğu için uygulanabilir. Bu yöntemin başarısı özel istatistiksel metotlar olarak incelenebilir [26,77-78]. Çeşitli çözücü-çözünen etkileşim mekanizmalarının çözücü polaritesinin ayrı tutulması biçimseldir ve hatta teorik olarak geçerli olmasa bile etkileşimler çiftlenmiş olabileceğinden dolayı birbirinden bağımsız uygulanamaz. Buna rağmen, bu ayrılma yapılsa bile sonuç parametreleri böyle çoklu korelasyonları ile çözücü etkisini açıklamak için kullanılabilir, böylece çözücüdeki etkileşimlerinin büyüklüğü ve tipi ile ilgili bilgiler sağlar. Denklem 3.1 'in temelinde tek çözücü parametrelerinin genelde başarısızlık gözlenir. Herhangi bir deneysel çözücü parametresi denklemi içeren çeşitli etkileşim mekanizmalarını aynı bağıl duyarlılığa sahip olan uygulanabilen sonuçtur.

Denklem 3.1'de çözücü etkileri için çoklu etkileşimlerinin bazı önemli özellikleri daha önce Kamlet, Abboud ve Taft tarafından çalışıldı ve uygulandı [26-79]. 58 Ek olarak, Koppel ve Palm'ın uygulamaları genel de daha çoktur. Örneğin; çok özel olmayan ve çok özel çözücü-çözünen etkileşimlerini ayrı olarak düşünmek gereklidir ve daha sonra çözücü Lewis asit etkileşimleri (HBA çözünen / HBD çözücü) ve çözücü Lewis baz etkileşimleri (HBD çözünen / HBD çözücü) olarak ayrılır. Solvatokromik parametre olarak α , β ve π^* kullanılan çoklu parametre denklemi aşağıdaki gibi " Lineer çözelti enerji ilişkileri (LSER) " yeniden yazılır.

$$A = A_0 + s(\pi^* + d\delta) + a\alpha + b \quad (3.2)$$

Çözücü özelliği A, UV/Vis, IR, NMR ve ESR spektrumunda maksimum absorbands pozisyonu olabileceği gibi denge sabiti veya oranın logaritmasıdır. A_0 referans çözücüsü örneğin

sikloheksanda bu çözücü özelliğinin regrasyon değeridir. π^* çözücü dipolarite/polarizabilitenin bir indeksidir. Bu parametre çözücünün dielektrik etkisinin ölçüsüyle bir yük ve bir dipolün kararlılığının çözücü yeteneğinin ölçüsüdür. Örneğin, baskın bir grup dipol ile HBD olmayan alifatik çözücüler gibi seçilen çözücülerin bir grubu için π^* değerleri çözücü dipol moment oranıdır. π^* skalası DMSO için 1'e Sikloheksan için 0'dan seçilmiştir. π^* değeri polarizasyon ve polarizabilite etkileşimlerinin ölçüsü olarak Koppel-Palm denkleminde dielektrik sabiti (bağıl geçirgenlik) ve kırılma indisinin kullanımı uygundur. Bu nedenle ϵ ve n 'nin fonksiyonları kullanılabilir [26-58]. δ , ani polarizabilite değişimi düzeltme terimidir. Klor içermeyen substituentli alifatik çözücüler için 0, poli klorsubstituentli alifatikler için 0,5 ve aromatik çözücüler için 1'dir. δ teriminin büyüklüğü ve işareti çözücü özelliğinin A'nın üzerindeki gözlenen çözücü dipolaritesi/polarizabilite değişimleriyle ilişkilidir [26-58].

α , Koppel ve Palm'ın Lewis asit parametresi ϵ 'ye uyan çözücü hidrojen bağı donörün bir ölçüsüdür. Çözücü-çözünen hidrojen bağına bir proton iten çözücüyeteneğidir. α -skalası metanol için yaklaşık 1'e HBD olmayan çözücüler (örneğin; sikloheksan) için 0'a yakındır [26-58].

β , Koppel ve Palm'ın Lewis bazı parametresi B'ye uyan ve çözücü akseptör (HBA) bazı çözücünün bir ölçüsüdür. Çözücü-çözünen hidrojen bağında bir proton alan çözücünün yeteneği (veya bir elektron çiftini iten) tanımlanabilir. β -skalası hekza metil fosforik asit tiyaramide için yaklaşık 1'e HBD olmayan çözücüler 59 (örneğin; sikloheksan) için 0'a yakındır. Denklemdaki s, d, a ve b regrasyon katsayıları gösteren çözücü parametresinin çözücüye bağlı çözünen özelliklerininbağıl hassaslığının ölçüsüdür. α , β ve π^* skalasının normalizasyonundan a/s, b/s ve a/b oranları çözücü parametrelerini gösteren relatif katkılarının ölçülerini sağlar [26-58]. Denklem 3.2 kullanılarak sayısız reaksiyon oranları ve denge, spektroskopik bilgi ve çeşitli diğer çözücüye bağlı süreçleri çoklu lineer regresyonların korelasyon analizlerinde kullanabilir [26-58].

Çözücülerin makroskopik özelliklerine dayanan parametrelerin başarısızlığından dolayı, deneysel çözücü-indüklenmiş kaymaları ile iyi korelasyon değerleri olması için çözücü indeksleriyle elektronik absorbans spektrumu üzerine ortam etkisi ifade eden deneysel metotlar geliştirilmiştir [26]. Çözeltilerin çözücü etkilerini tanımlayabilmek için geliştirilen pek çok deneysel ifade vardır; Kamlet-Taft ilişkisi çok başarılıdır.

$$v_{max} = v_o + s\pi^* + a\beta + b\alpha \quad (3.3)$$

Hem teorik hem de deneysel metotlar klasik ve kuantum mekaniksel modellere dayanan işlemler elektronik spektra üzerine çözücü etkisini tanımlamak için kullanılmıştır. Elektronik absorbans frekansına bağlı olan çözücülerini tanımlamak için denklemler pratik amaçlar için biraz komplekstir. Bazı uygulamalar genelde dielektrik sabiti, kırılma indisi veya fonksiyonları gibi ortamların fiziksel parametrelerine bağlı çözücü-indüklenmiş kaymalarını ifade etmek için kullanılmıştır. Fakat bu metotlar çok özel çözücü-çözünen etkileşimleri (hidrojen bağı, dönör akseptör etkileşimler vb.) katkısını tanımlayamadığından dolayı yetersizdir. Elektronik spektroskopisi, sıvı ortamlardaki lokal kuvvet alanları ile bilgi veren birkaç metot'dan birisidir. Gaz fazdan sıvı çözeltide spektral aktif olan moleküllerin elektronik absorbsiyon spektroskopisindeki frekans değişimleri absorbans bandlarının elektronik düzeylerinin çözelti enerjileri arasındaki farkı ölçer [26]. Böylece, Bakhshiev'in teorik sonuçları ile uyumlu olan,

spektral olarak aktif olan moleküllerdeki elektronik absorbands bandının dalga 60 sayısındaki ($\Delta_v = \nu_{\text{çözeltili}} - \nu_{\text{buhar}}$) kaymaları buhar fazından çözelti fazına geçildiğinde aşağıdaki denklemle ifade edilir;

$$hcv^a = \left[\frac{2\mu_T(\mu_T - \mu_V \cos \phi) \varepsilon - 1}{a^3} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{\mu_T^2 - \mu_V^2}{a^3} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} + \Delta_{V_{sa\phi,polars}} \quad (3.4)$$

h: Planck sabiti, c: ışık hızı, a moleküller etkileşim küresinin ortalama yarıçapı μ_T ve μ_V , taban ve uyarılmış durumun dipol momentleri, ϕ dipol momentleri arasındaki açı, ε çözücünün dielektrik sabiti ve n çözücünün dielektrik sabitidir. Denklem 3.3' te birinci terim frekans kaymalarının yöneltilmiş-indüklenmenin bileşenlerini tanımlar ve $\Delta_{V_{sa\phi,polars}}$, polarizasyon kuvvetlerinin katkısının ifadesi olmakla birlikte Bakhshiev teorisiyle aşağıdaki denkleme bağlıdır;

$$f(n) = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (3.5)$$

Denklem 3.3'de, V_{max} absorbands bandının maksimumu, ν_0 gaz faz absorbands frekansı, s, a ve b çözücü özellikleri moleküler elektron bulutunun bağlı hassassızlıkları çevreleyen çözücünden bağımsız katsayılarıdır. Böylece π^* dielektrik etkinin gücüyle bir yük ve bir dipolün kararlı olması çözücünün yeteneğinin ölçüsüdür [26,79-83]. Bu durumda, çözücü ve spektral aktif moleküller arasındaki asidik ve bazik çözücü parametreleri (α, β) anlamlandırılmasıyla polarite ve polarizabilite çözücü fonksiyonları ve çok özel etkileşimleri ifade edilen çok özel olmayan etkileşimleri ayrılmış olabilecektir. Denklem 3.3'deki katsayılar fiziksel anlamları ifade etmediğinde Bakhshiev teorisi elektronik geçişi içeren dipol momentleriyle ifade eder.

3.2. Dipol Moment Tayini

3.2.1. Taban Durumunda Dipol Moment Tayini

Bilot-Kawski metodu

Kawski ve onunla ortak çalışanlar değişen geçirgenlik katsayısı (ε) ve kırılma indeksini (n) farklı çözücülerde absorbands ($\tilde{\nu}_a$) ve floresans ($\tilde{\nu}_f$) bandı kaymaları için basit kuantum mekaniksel denklemi elde etti. Formülasyona göre, absorbands farkı ve toplamı, $\tilde{\nu}_a$, ve floresans maksimumu $\tilde{\nu}_f(\text{cm}^{-1})$ 'yi bağımsız denklemler takip edilerek oluşturuldu;

$$\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f = m^{(1)} f(\varepsilon, n) + \text{sabit} \quad (3.6)$$

$$\tilde{\nu}_a + \tilde{\nu}_f = -m^{(2)} [f(\varepsilon, n) + 2\rho(n)] + \text{sabit} \quad (3.7)$$

(3.6) ve (3.7) denklemlerinden $m^{(1)}$ ve $m^{(2)}$ 'nin eğimleri elde edilir. Bu denklemlerin ilişkileri çözünen moleküllerin temel ve uyarılmış durumda dipol momentlerini hesaplamak içinde kullanılabilir [84].

Çözünen polarizabilite izotropik olarak olarak tanımlanırsa bu eşitlikle $2x/a^3 = 1$ [23] burada α polarizabilite ve a çözünen Onsager kavite yarıçapı, $f(\varepsilon, n)$ ve $\varrho(n)$ aşağıdaki gibi tanımlanabilir;

$$f(\varepsilon, n) = \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad (3.8)$$

$$\varrho(n) = \frac{3}{2} \left(\frac{n^4 - 1}{(n^2 + 2)^2} \right) \quad (3.9)$$

Onsager'in reaksiyon alan teorisine göre;

$$m^{(1)} = \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{hca^3} \quad (3.10)$$

ve

$$m^{(2)} = \frac{2(\mu_e^2 - \mu_g^2)}{hca^3} \quad (3.11)$$

Burada μ_g ve μ_e sırasıyla temel ve uyarılmış durumda polarizabilite ve h Planck sabiti ($6.63 \times 10^{-34} \text{ js}^{-1}$), c vakuumdaki ışık hızı ($3 \times 10^8 \text{ js}^{-1} \text{ ms}^{-1}$), a çözünen Onsager'in etkileşim yarıçapıdır [84]. Bu parametreler $m^{(1)}$ ve $m^{(2)}$, absorpsiyon ve floresans bandı maksimumlarının (Denk.(3.6) ve (3.7)) farkı ve toplamı düz çizgilerin eğimlerinin korelasyonu ile elde edilir. Bu simetri dikkate alınarak incelenen molekülün elektronik geçiş üzerinde değişmeden kalır ve bu temel ve uyarılmış durumların dipol momentleri paraleldir, aşağıdaki ifadeler denklem (3.10) ve (3.11)'ye dayanarak elde edilir [84].

$$\mu_g = \frac{m^{(2)} - m^{(1)}}{2} \left(\frac{hca^3}{2m^{(1)}} \right)^{1/2} \quad (3.12)$$

$$\mu_e = \frac{m^{(1)} + m^{(2)}}{2} \left(\frac{hca^3}{2m^{(1)}} \right)^{1/2} \quad (3.13)$$

$$\mu_g = \frac{m^{(2)} + m^{(1)}}{m^{(2)} - m^{(1)}} \mu_g, \quad (m^{(2)} > m^{(1)}) \text{ için} \quad (3.14)$$

Genellikle, dipol momentler μ_g ve μ_e birbirlerine paralel değildir. Ancak denklem (3.15)'de verilen φ açısı yapar.

$$\cos \varphi = \frac{1}{2\mu_g\mu_e} \left[(\mu_g^2 + \mu_e^2) - \frac{m^{(1)}}{m^{(2)}} (\mu_e^2 - \mu_g^2) \right] \quad (3.15)$$

Bu kısa aralık çözünen ve çözücü molekülleri arasındaki spesifik etkileşimler, hidrojen bağı gibi, böyle dielektrik solvatokromik fonsiyon $f(\epsilon, n)$ sapmalar olarak gözlenen yukarıda belirtilen teoride dikkate alınmamıştır.

3.2.2. Uyarılmış Durumda Dipol Moment Tayini

Lippert-Mataga, Bakhsiev ve Kawski-Chamma-Viallet metodları:

Deneysel olarak temel ve uyarılmış düzeyde Lippert-Mataga (Denk.3.16), Bakhsiev (Denk.3.12) ve Kawski-Chamma-Viallet (Denk.5.18) tarafından önerilen denklemler kullanılarak singlet durumda dipol moment solvatokromik metod olarak ayrıca tanımlanmıştır [84].

$$\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f = m_{L-M} F_{Lippert-Mataga}(\epsilon, n) + sabit \quad (3.16)$$

$$\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f = m_B F_{Bakhsiev}(\epsilon, n) + sabit \quad (3.17)$$

$$\frac{\tilde{\nu}_a + \tilde{\nu}_f}{2} = -m_{K-C-V} F_{Kawski-Chamma-Viallet}(\epsilon, n) + sabit \quad (3.18)$$

Burada;

$$m_{L-M} = \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{hca^3} \quad (3.19)$$

$$m_B = \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{hca^3} \quad (3.20)$$

$$m_{K-C-V} = \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{hca^3} \quad (3.21)$$

Sırasıyla $\tilde{\nu}_a$ ve $\tilde{\nu}_f$ absorban ve floresans maksimum dalga sayısı (cm^{-1}), $F_{Lippert-Mataga}(\epsilon, n)$, $F_{Kawski-Chamma-Viallet}(\epsilon, n)$ çözücü fonksiyonları sırasıyla denklem (3.22-24)'de verilmiştir. m_{L-M} , m_B ve m_{K-C-V} ise sırasıyla (Denk.3.22-24) lineer doğrusal eğride bulunan eğimlerdir [84].

$$F_{Lippert-Mataga}(\epsilon, n) = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (3.22)$$

$$F_{Bakhsiev}(\varepsilon, n) = \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (3.23)$$

$$F_{Kawski - Chamma - Viallet}(\varepsilon, n) = \left[\frac{2n^2 + 1}{2(n^2 + 1)} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) + \frac{3(n^4 - 1)}{2(n^2 + 2)^2} \right] \quad (3.24)$$

3.2.3. Moleküller-Mikroskopik Çözücü Parametreleri

Reichardt'ın varsaydığı yarıdeneysel çözücü polarite parametresi E_T^N , dielektrik sabiti (ε) ve refreaktivite indeksi (n) içeren çözücü hacim polarite fonksiyonları kullanımında daha çok spektral kayma ile ilişkilidir [84]. Dipol momenteki değişim, aşağıdaki denklem kullanılarak değerlendirilmektedir;

$$\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f = m_{E_T^N} E_{T+sabit}^N \quad (3.25)$$

E_T^N , Reichardt'ın normalize edilmiş çözücü polaritesi ilişkili çözücüde standart bir betaine rengin absorpsiyon dalga sayısına bağlı solvatokromik bir parametredir (Denk.(3.26)) [84].

$$E_T^N = \frac{E_T(30)_{\text{çözücü}} - E_T(30)_{TMS}}{E_T(30)_{su} - E_T(30)_{TMS}} = \frac{E_T(30)_{\text{çözücü}} - 30.7}{32.4} \quad (3.26)$$

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

$$E_T(30)_i = hcN\tilde{\nu}_{ai} = 2.8591 \times 10^{-3} \tilde{\nu}_{ai} (kcalmol^{-1}) \quad (3.27)$$

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

$$m_{E_T^N} = 11307.6 \left[\left(\frac{\delta\mu}{\delta\mu_B} \right)^2 \left(\frac{a_B}{a} \right)^3 \right] \quad (3.28)$$

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 3.28'in sağlanması:

$$\mu_e = \sqrt{\frac{mE_T^N 81}{11307.6(6.2/a)^3}} \quad (3.29)$$

E_T^N , (Denk. 3.25) kullanılarak mikroskopik çözücü polariteye karşı Stokes kaymasının doğrusal grafikten sağlanan eğimidir [84].

3.3. Kuantum Mekaniksel Yöntemler

Bu prensipleri kullanan hesaplama yöntemleri (KMY), MD (MolekülerDinamik) yöntemlerine nazaran çok daha karmaşık ve uzun hesaplamalar yaparlar. Genel olarak çok elektronlu sistemleri basitleştirmeye yönelik prensiplerdir.

Çok elektronlu Schrödinger denklemini daha basit ve pratik hale getiren 3 önemli yaklaşım vardır ki bunları kullanan yöntemlere ‘Hartree-Fock’ modelleri denir.

3.3.1. Hartree-Fock modelleri

3.3.1.1. Hartree-Fock yaklaşımı

Hartree N elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonunu tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde ifade etmiştir. Elektronların hareketlerinin ayrıştırılması yöntemidir. Çok elektronlu dalga fonksiyonu, tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımlarının toplamaları halinde yazılır ve bir determinanta dönüştürülür. Buna Slater determinantı denir [52].

Slater Determinatı:

$$\psi(1,2, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} X_1(1)X_2(1)X_3(1)X_4(1) \dots \dots \dots X_n(1) \\ X_1(2)X_2(2)X_3(2)X_4(2) \dots \dots \dots X_n(2) \\ X_1(3)X_2(3)X_3(3)X_4(3) \dots \dots \dots X_n(3) \\ \vdots \\ X_1(n)X_2(n)X_3(n)X_4(n) \dots \dots \dots X_n(n) \end{vmatrix}$$

$X_i = \phi(r)\alpha$ yada $X_i = \phi(r)\beta$ dir. Burada, $X_i = X_1, X_2, X_3$.(orbitaller) temsil etmektedir, $(n) = (1), (2), (3)$.(elektronlar) sayılarını almaktadır. ϕ Atomik orbitali, $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ normalizasyon sabitini, α, β spini temsil eder.

Satırlar bir elektronun farklı orbitallerde bulunma olasılığını gösterir. Sütunlar bir orbitalde farklı elektronların bulunma olasılığını gösterir. Determinantta iki satırın yer değiştirmesi durumunda determinantın işareti değişir. Bu durum dalga fonksiyonunun anti simetrikliğine karşılık gelir. İki tane özdeş sütun varsa determinantın değeri sıfır olur. Bu durum Pauli dışarlama ilkesine karşılık gelir. Çoğu uygulamada işlemi basitleştirmek için, Slater determinantının sol üst köşesinden sağ alt köşesine uzanan köşegen elemanları kullanılır. Bu, Slater determinantının kısaltılmış şeklidir. Hartree-Fock metodu kapalı kabuk sistem elektronlarını tek bir Slater determinatı ile göstermektedir. Molekül orbitalleri, bir elektronun, her bir elektronun ortalama potansiyel enerji alanında hareket etmesi esitliğinin çözümünden

elde edilmektedir. Bu bağımsız tanecik modeli, elektronların hareketi arasındaki korelasyonu yok saymaktadır.

Her bir moleküler orbitalin atomik orbitallerin lineer kombinasyonu halinde değerlendirilmesi LCAO yaklaşımıdır.

$$\Psi_i = \sum C_{i\mu} \phi_\mu \quad (3.30)$$

Burada, Ψ_i dalga fonksiyonunu temsil eder. C_i = katsayılar, $\phi = \phi_i$, μ = Atomik orbitaller dir. Bu yaklaşım sayesinde problem en iyi fonksiyonu bulmak yerine basitleşerek en iyi lineer katsayıları bulmak haline dönüşür. ϕ_μ 'yi s, p, d, f vs. gibi atomik orbitaller olarak düşünebiliriz. Aslında bunlar “Gaussian Basis Functions“ denilen fonksiyonların lineer kombinasyonlarıdır. ‘Gaussian basis functions’ denklem 3.31’ de gösterildiği gibi x, y, z cinsinden polinomların r^2 li bir exponansiyel ile çarpımlarıdır.

$$x^l y^m z^n e^{-\alpha r^2} \quad (3.31)$$

Burada α sabit bir sayıdır ve fonksiyonun çapının büyüklüğünü gösterir. Polinomun derecesine göre bu fonksiyonlar s, p, d vs. diye isimlendirilir. Denklem 3.31’de üstlerdeki tamsayıların (l, m, n) toplamı sıfır ise: s , üstlerdeki tamsayıların toplamı 1 ise : p , üstlerdeki tamsayıların toplamı 2 ise: d fonksiyonu oluşur.

3.3.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

HF metodunda elektron-elektron etkileşmelerinde korelasyon etkileri dikkate alınmadığı için elektronlar arasındaki etkileşim potansiyel enerjisi gerçek enerjiden bir miktar fazla olmakta, HF enerjisi gerçek toplam enerjiye bir üst limit oluşturmaktadır. Bir sistemin göreceli olmayan tam enerjisi (E_0) ile Hartree- Fock metoduyla elde edilen (E_0) arasındaki farka korelasyon enerjisi (E_{corr}) denir.

$$E_{corr} = E_0 - E_{HF} \quad (3.32)$$

DFT, elektron korelasyon problemine alternatif bir yaklaşım sunar. N elektronlu bir sistemde DFT, HF metodunda olduğu gibi bireysel olarak elektronların hareketleriyle ilgilenmez. DFT uzayın herhangi bir noktasında lokalize olmuş elektron yoğunluklarıyla ilgilenir. HF metodunda sisteme ait dalga fonksiyonlarının yerini, DFT de sistemin elektron yoğunluk fonksiyonları almaktadır.

DFT metotları ile elektronik enerji şu şekilde tanımlanır:

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (3.33)$$

Burada E^T elektronların hareketinden ortaya çıkan kinetik enerjiye ait terim, E^V çekirdek elektron çekimlerine ve çekirdek çiftlerinin itmesine ait potansiyel enerjiyi

tanımlayan terimleri içerir. E^J elektron-elektron itmesine ait terimdir. E^{XC} geriye kalan diğer elektron-elektron etkileşimlerini kapsar. Kısaca değişim-korelasyon terimi olarak adlandırılır.

E^{XC} terimi denklem 3.34’de görüldüğü gibi genellikle “değişim” ve “korelasyon” olarak iki kısma ayrılır.

$$E^{XC}(p)=E^X(p) + E^C(p) \quad (3.34)$$

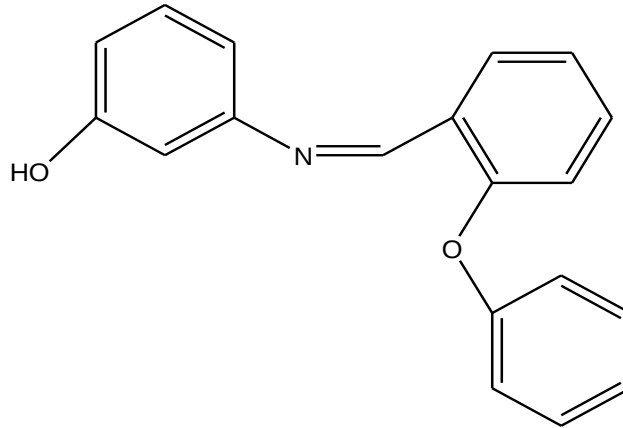
Bu denklemdeki her terim yine birer fonksiyoneldir. $E^X(p)$ değişim fonksiyoneli, $E^C(p)$ ise korelasyon fonksiyonelidir.

3.4. Teorik ve Deneysel

3.4.1.Deneysel Materyal ve Metod

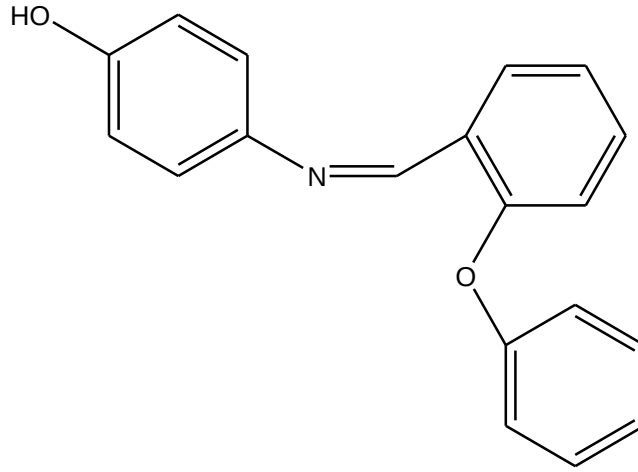
Bu çalışma da, incelenen moleküllerin Şekil 3.1’de moleküllerin şekilleri ve IUPAC isimleri görülmektedir. İncelenen moleküllerin sentezi Yrd.Doç.Dr. Halil Berber tarafından yapılmıştır.

Bu incelenen Schiff baz ve türevlerinin yaklaşık olarak, $6,9 \times 10^{-5}$ molar olarak hazırlandı. Kullanılan çözücüler %99,9 saflıkta ve spektroskopik grade olup, Sigma firmasında alındı(DimetilFormamid(DMF),Dimetilsulfoksit (DMSO), Tetrahidrofuran(THF), Metanol, 2-Propanol, 1-Propanol, Aseton, Etil asetat, 1,4-Dioksan, Butil asetat, o-Ksilen, Dietil eter, Diklorometan (DCM),n-Hekzan, n-Pentan, Toluen, Sikloheksan, Benzen, Kloroform, Asetonitril, Etanol, 1-Butanol,1-Heptanol, 1-Oktanol, İso-butanol, 1-Hekzanol, Etilen glisol, Benzonitril). 1cm kalınlığına sahip kuartz hücre içerisindeki örneklerin elektronik absorpsiyon spektrumları UV- Perkin Elmer Lambda-35 UV-Vis spektrofotometre’de (200-700 nm’de) oda sıcaklığında ölçüldü. Aynı çözeltilerin eletronik emissyon spektrumları Perkin Elmer LS-55 Floresans spektrometre’de oda sıcaklığında ölçüldü.

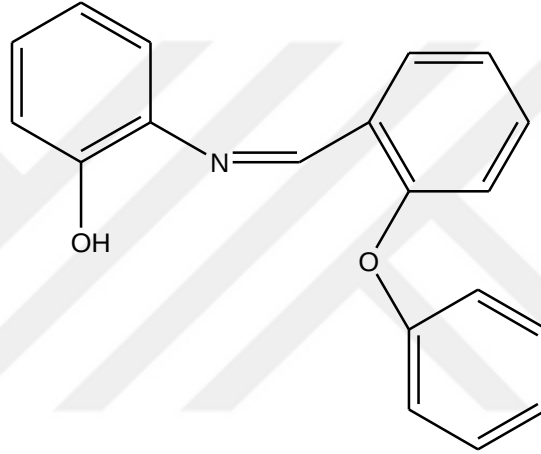


MOLEKÜL 1

(Z)-3-(2-fenoksi benziliden amino) fenol (G1)



MOLEKÜL 2
(Z)-4-(2-fenoksi benzilden amino) fenol (G2)



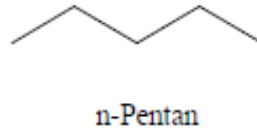
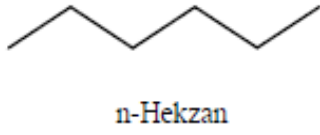
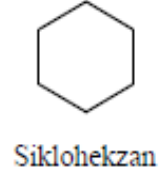
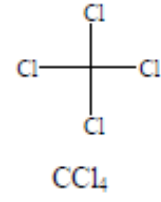
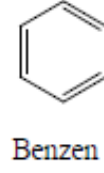
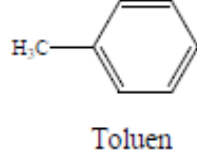
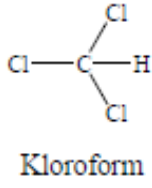
MOLEKÜL3
(Z)-2-(2-fenoksi benziliden amino) fenol (G3)

Şekil 3.1. İncelenen Schiff baz moleküllerinin şekilleri ve IUPAC isimleri

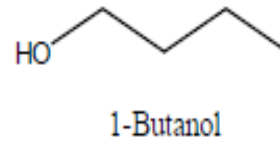
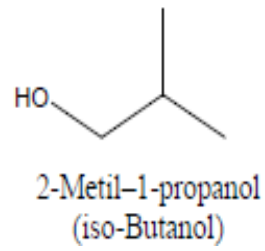
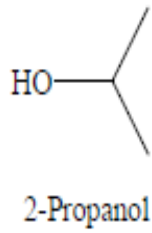
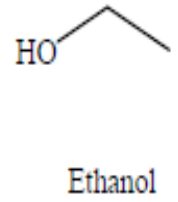
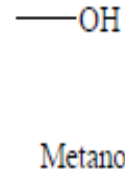
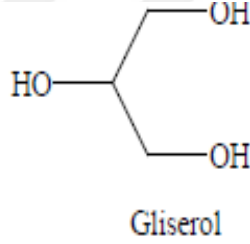
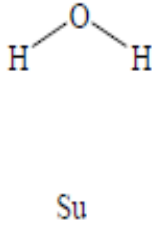
Ultraviyole ve görünür alanda yapılan niteleyici analiz ve niceleyici analiz için kullanılan bu çözücülerin ışığı absorbe ettikleri dalgaboyları çizelge 3.1’de verilmiştir [26].

3.4.1.1. Kullanılan Çözücüler

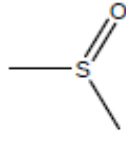
1) Polar olmayan çözücüler



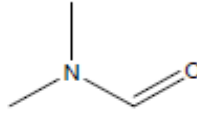
2) Polar protik çözücüler



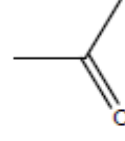
3) Polar Aprotik çözücüler



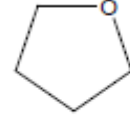
Dimetilsülfoksit



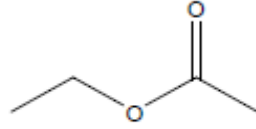
N,N-dimetilformamid



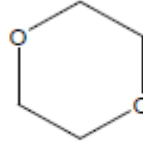
Aseton



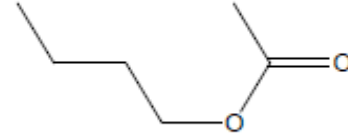
Tetrahidrofuran



Etil asetat



1,4-Dioksan



Butil asetat

Çizelge 3. 1. Kullanılan çözücülerin absorblama sınırları [26].

Su	190 nm' den sonra absorbans yapmaz
DMSO	300 nm' den sonra absorbans yapmaz
Gliserol	-
DMF	270 nm' den sonra absorbans yapmaz
Metanol	290 nm' den sonra absorbans yapmaz
Etanol	210 nm' den sonra absorbans yapmaz
Aseton	330 nm' den sonra absorbans yapmaz
2-Propanol	245 nm' den sonra absorbans yapmaz
1-Butanol	210nm' den sonra absorbans yapmaz
THF	-
Butil Asetat	-
Etil Asetat	310nm' den sonra absorbans yapmaz
Kloroform	300nm' den sonra absorbans yapmaz
Toluen	-
Benzen	280nm' den sonra absorbans yapmaz
CCl₄	260 nm' den sonra absorbans yapmaz
1,4-Dioksan	290 nm' den sonra absorbans yapmaz
Sikloheksan	210nm' den sonra absorbans yapmaz
n-Hekzan	210 nm' den sonra absorbans yapmaz
n-Pentan	-
Benzonitril	300nm' den sonra absorbans yapmaz
o-Ksilen	295 nm' den sonra absorbans yapmaz
Kloroform	245nm' den sonra absorbans yapmaz
1,1-Diklorometan	235nm' den sonra absorbans yapmaz
n-Butanol	210nm' den sonra absorbans yapmaz

3.4.2. Teorik Materyal ve Metod

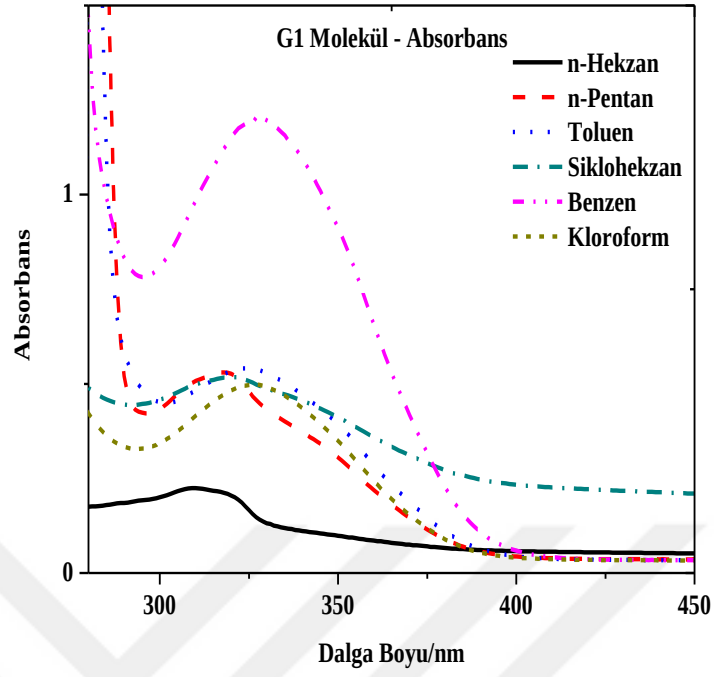
Çalışmamızda incelenen moleküllerinin moleküler yapısı ve elektronik yapısı B3LYP/6-31G (d,p) temel seti kullanılarak DFT/B3LYP teorisi baz alınarak taban durumunda hesaplanmış ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. İncelenen Schiff bazı türevlerinin, moleküler elektrostatik potansiyeli (MEP), dipol moment, çözücü kabul yüzeyi (SAS), polarizabilitesi, hiperpolarizabilitesi, yasak enerji aralığı ($E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}} = \Delta E$), HOMO ve LUMO değerleri B3LYP/6-31G (d,p) yöntemi kullanılarak gaz faz, benzen ve etanol içerisinde hesaplandı. Ayrıca DFT ve TD-DFT yöntemleri kullanılarak G1, G2 ve G3 moleküllerinin UV dalga boyu spektrumları ve uyarılmış durumda, singlet ve triplet durumda enerjileri gaz faz, benzen ve etanol içinde hesaplanmıştır. Bitlis Eren Üniversitesi Merkezi Laboratuvar HPCS (Yüksek Kapasiteli Bilgisayar Sistemi) bilgisayarı kullanılarak hesaplanmıştır.

4. BULGULAR

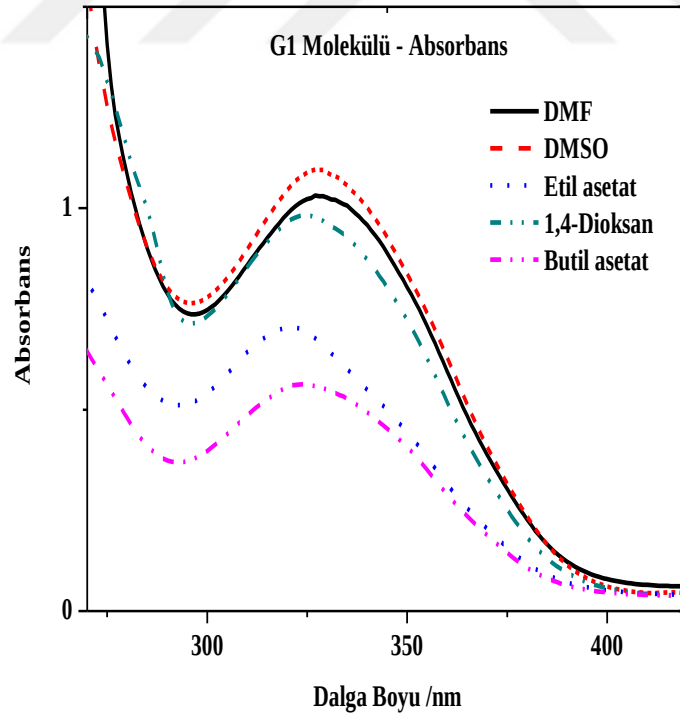
4.1.(Z)-3-(2-Fenoksi Benziliden Amino) Fenol Molekölü Absorbsiyon ve Floresans Spektrumuna Çözücü Etkisi

Bu çalışmada, farklı polariteli çözücüler içinde incelenen moleküllerin elektronik absorpsiyon spektrumları yorumlanmıştır. Elektronik geçiş mekanizmaları Kamlet-Taft parametreleri, Catalan parametreleri, Marcus optik dielektrik fonksiyonu ve Reichardt-Dimroth E_T çözücü parametresi kullanılarak lineer çözelti enerji ilişkisi (LSER) incelenmiştir.

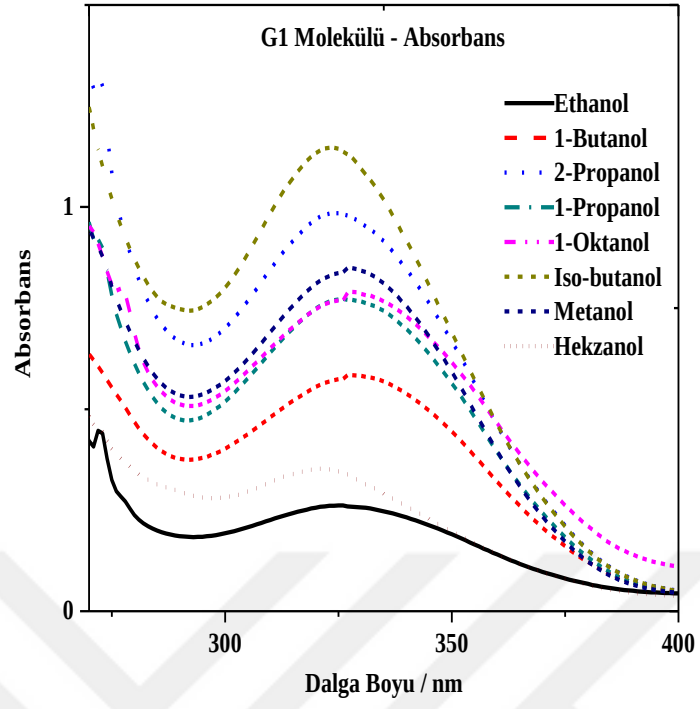
Maksimum dalga boyları (nm) ve molar eksitasyon katsayısı ($\epsilon = 10^4 M^{-1} cm^{-1}$) UV-görünür bölgedeki spektrumları ise Çiz 4.1’de listelenmiştir. G1 molekülü için ultraviyole absorpsiyon spektrumunda gözlenen dalgaboyları ve molar absorbtivite değerleri görülmektedir. Çizelge 4.1’de görüldüğü üzere bazı çözücülerde dört band gözlenmiştir. Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3’de molekül 1 için, polar olmayan, polar aprotik ve polar protik çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu görülmektedir. Birinci, ikinci ve üçüncü bantlar fenil halkalarındaki delokalizasyon, Schiff baz sistemindeki elektronik geçiş ve Schiff bazları ile fenil halkaları arasındaki konjugasyondan doğan elektronik geçiş $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık gelir. Diğer bir ifade ile bandlardan birincisi 316–329 nm (3,92-3,77eV) ve ikincisi 259–279 nm (4,78- 4,44eV), N=CH aromatik halkalardan dolayı $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişleri meydana gelir. Üçüncü band 223–259 nm (5,56-4,78eV) benzendeki delokalizasyondan kaynaklı oluşan $\pi-\pi^*$ geçişine uyar. Dördüncü band ise bütün çözücülerde gözlemlenmeyip sadece benzonitrilde 344 nm (3,60 eV) gözlemlenmiş olup azometin grup (-CH= N-) arasında çözücü-çözünen arasındaki etkileşimden kaynaklı $n \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık gelir.



Şekil 4.1. G1'in polar olmayan çözücülerde asorbans spektrumu



Şekil 4.2. G1 'in polar aprotik çözücülerde asorbans spektrumu



Şekil 4.3. G1'in polar protik çözücülerde asorbans spektrumu

Çizelge 4.1.G1'in UV spektrumunda gözlenen dalgaboyları (λ nm) ve molar absortivite (ϵ) değerleri.

Çözücü	λ_{abs} (nm)	ν (cm^{-1})	ABS	ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_{abs} (nm)	ν (cm^{-1})	ABS	ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_{abs} (nm)	ν (cm^{-1})	ABS	ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_{abs} (nm)	ν (cm^{-1})	ABS	ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)
n-Pentan	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	318	31446	0,53	7577
n-Hekzan	254	39370	-	-	-	-	-	-	310	32258	0,22	3206	320	31250	0,20	2928
Siklohekzan	255	39215	0,39	5575	261	38314	0,70	10009	269	37174	0,60	8692	322	31055	0,51	7380
1,4-Dioksan	255	39215	0,74	10598	261	38314	1,70	24420	-	-	-	-	325	30769	0,98	14029
Benzen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	328	30487	1,20	17218
Toluen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	324	30864	0,54	7730
o-Ksilen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	327	30581	0,67	9609
Dietileter	265	37735	-	-	269	37174	1,51	21686	272	36764	1,48	21235	327	30581	0,76	10923
Kloroform	254	39370	1,69	24182	-	-	-	-	-	-	-	-	328	30487	0,49	7098
EtilAsetat	-	-	0,74	10631	-	-	-	-	-	-	-	-	321	31152	0,70	10065
n-ButilAsetat	-	-	-	-	268	37313	0,66	9570	-	-	-	-	326	30674	0,56	8007
THF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	327	30581	1,31	1871
DCM	263	38022	-	-	268	37313	0,98	14042	-	-	-	-	325	30769	0,76	10933
1-Oktanol	263	38022	1,10	15765	268	37313	0,95	13708	276	36231	0,79	11329	329	30395	0,78	11272
1-Heptanol	265	37735	1,01	14479	269	37174	1,73	24733	273	36630	1,57	22525	325	30769	0,82	11755
1-Hekzanol	249	40160	1,72	24627	255	39215	1,00	14328	261	38314	0,84	12090	321	31152	0,35	5036
1-Butanol	-	-	0,934	13347	260	38461	0,71	10161	-	-	-	-	331	30211	0,57	8282
iso-Butanol	255	39215	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	323	30959	1,14	16384

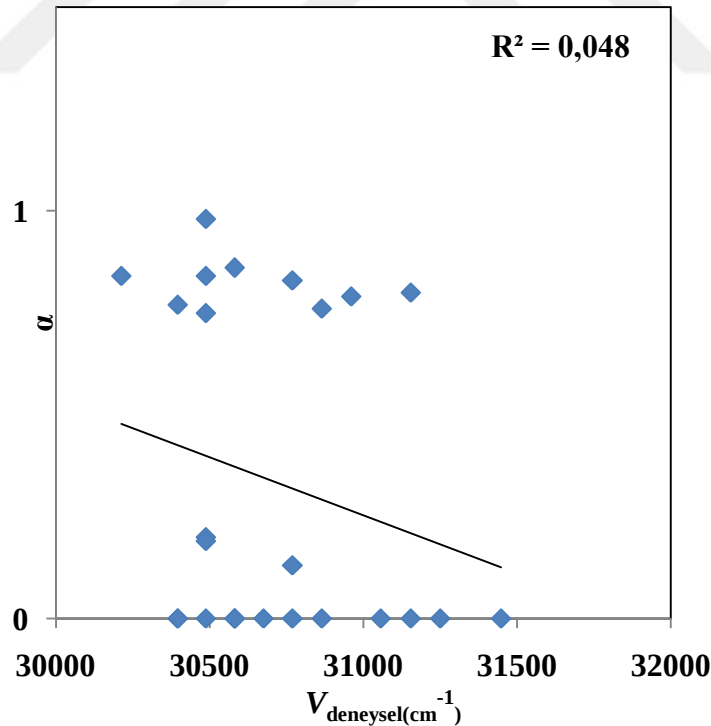
2-Propanol	258	38759	1,8	26505,3	262	38167	1,62	23215	272	36764	1,33	19049	324	30864	0,98	14064
Aseton	-	-	1,65	23643	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-Propanol	269	37174	-	-	271	36900	0,92	13158	-	-	-	-	328	30487	0,77	11001
Etanol	258	38759	1,03	14804	265	37735	0,51	7339	27	37037 0	0,44	6384	327	30581	0,25	3701
Benzonitril	-	-	0,50	7153	316	31645	0,83	11893	344	29069	0,45	6562	-	-	-	-
Metanol	225	44444	-	-	259	38610	1,09	15603	-	-	-	-	328	30487	0,84	12130
DMF	-	-	1,7	25304	-	-	-	-	-	-	-	-	329	30395	1,02	14710
Asetonitril	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	328	30487	1,02	14710
EtilenGlikol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	328	30487	1,2	17218
DMSO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	329	30395	1,01	15639

UV ışığı altındaki moleküllerin elektronik yapısında değişimleri anlamak için kimyasal yöntemlerden olan çoklu lineer regrasyon analizi çözücülerin farklı parametreleri kullanılarak incelenir. Bu incelemelerde Kamlet-Taft solvatokromizm α , β ve π^* yani hidrojen bandı donör ve hidrojen bandı akseptör ve dipolarite/polarizibiltedir. Ancak dipolarite ve polarizibilite enerji olarak $f(\epsilon)$ ve $f(n)$ fonksiyonları kullanılmıştır. Burada dielektrik ve kırılma indisi fonksiyonları solvatokromik kaymalar üzerine etkisini incelemek için kullanılır. Bu metodlar solvatokromik Lineer çözelti enerji ilişkileri (LSER) olarak nitelendirilir.

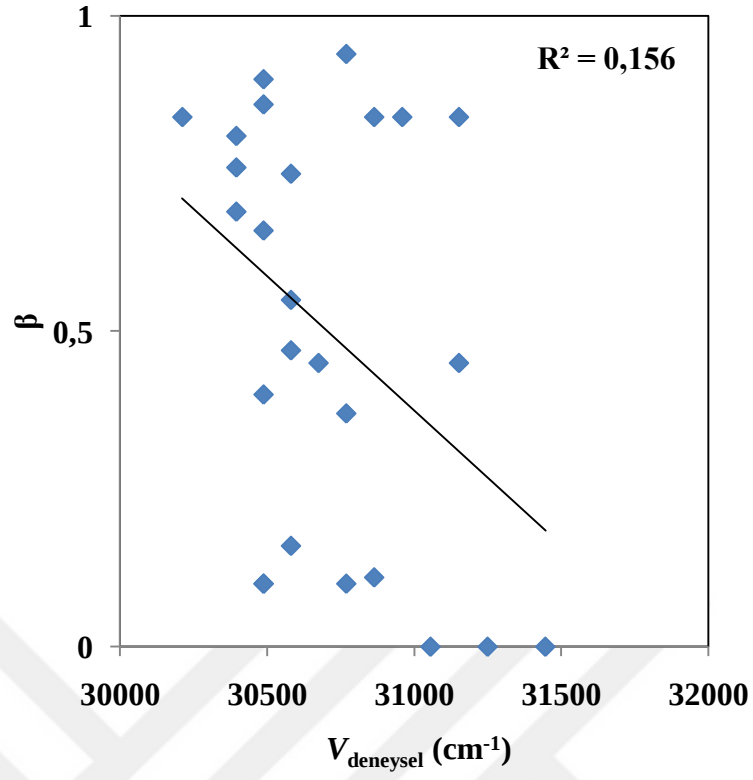
Solvatokromik parametre olarak kullanılan çoklu parametre denklemi aşağıdaki gibi “Lineer çözelti enerji ilişkileri (LSER)’”;

$$\vartheta_{max} = C_0 + C_1 f(n) + C_2 f(\epsilon) + C_3 \beta + C_4 \alpha \quad (4.1)$$

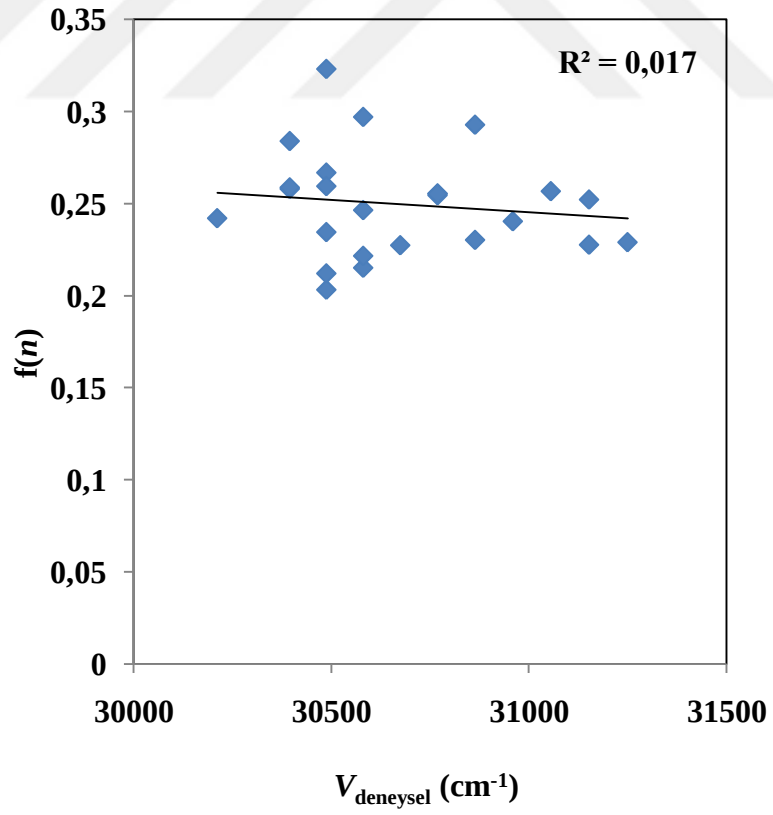
Şekil 4.8’de çoklu lineer regrasyon analizinde bulunan katsayılar yerine konularak elde edilen ve deneysel olarak bulunan frekansları arasındaki korelasyon grafiği verilmiştir ($R^2=0,617$). G1 için, $\pi \rightarrow \pi^*$ e geçişi dielektrik fonksiyonuna lineer olarak bağlıdır. Bununla birlikte, β (hidrojen bağ akseptor) ile daha iyi uyum içerisindedir. Bu $-N=CH-$ ’den kaynaklanan $\pi-\pi^*$ geçişlerinde dielektrik ve hidrojenbağ akseptor parametrelerine bağlı olduğu görülmüştür. Ancak, hidrojen bağ donör (α) ve elektronik polarizabilite ($f(n)$) ile $V_{deneyse}(cm^{-1})$ arasında herhangi bir korelasyon bulunamamıştır.



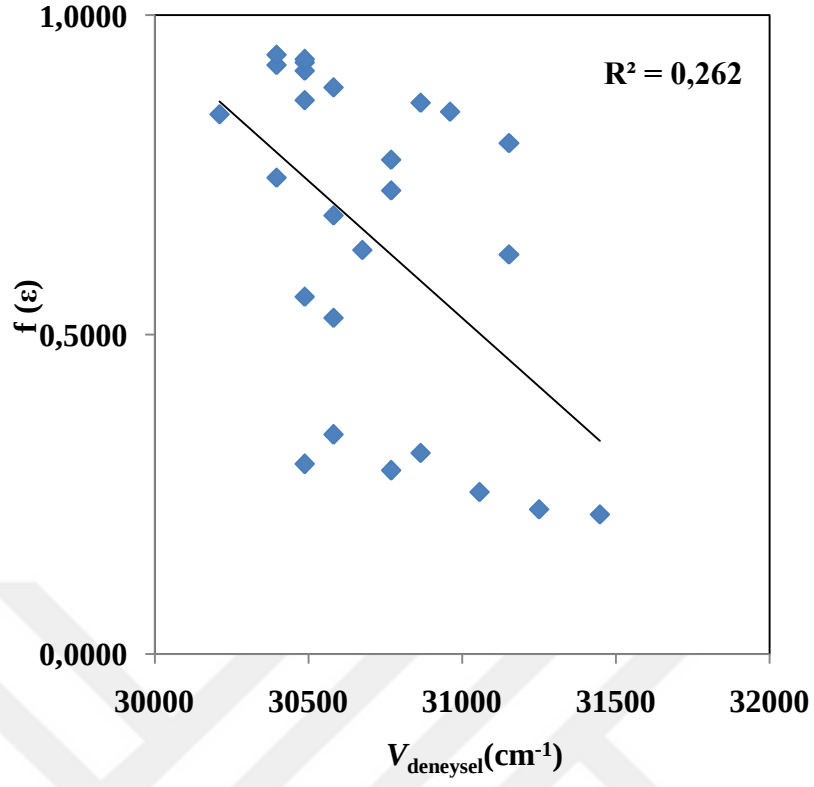
Şekil 4.4. G1’in α fonksiyonuna karşı, $V_{deneyse}(cm^{-1})$ frekans grafiği



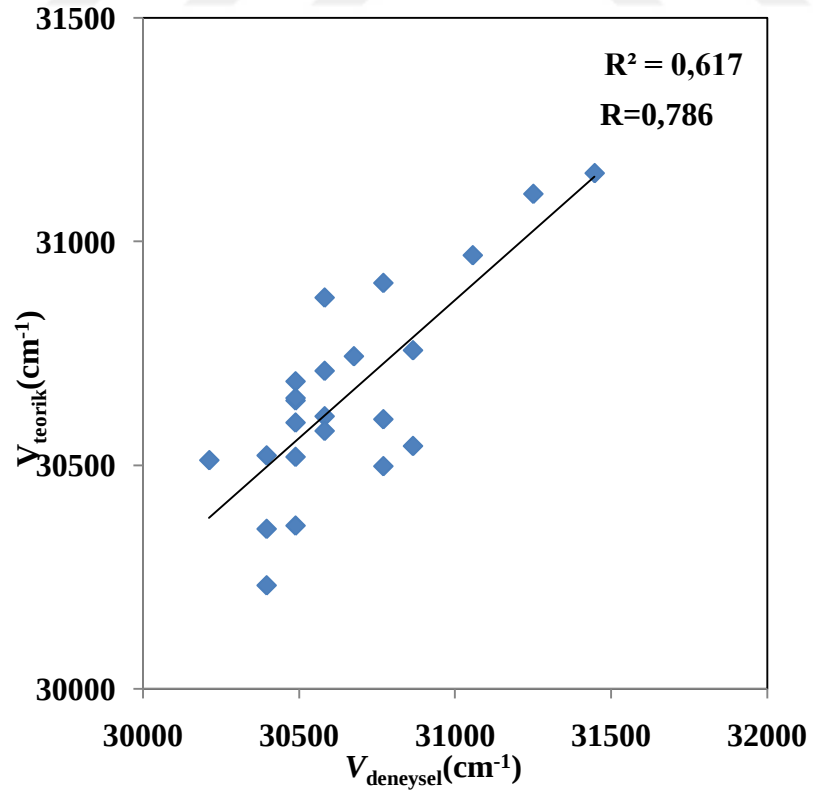
Şekil 4.5. G1'in β fonksiyonuna karşı, $V_{\text{deneyssel}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ frekans grafiği



Şekil 4.6. G1'in $f(n)$ fonksiyonunun grafiğine karşı, $V_{\text{deneyssel}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ frekans grafiği



Şekil 4.7. G1'in $f(\epsilon)$ fonksiyonuna karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği



Şekil 4.8. G1'in $V_{\text{teorik}}(\text{cm}^{-1})$ frekansına karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği

G1'in Kamlet-Taft parametresi kullanılarak elde edilen korelasyon grafiklerinde genel etkileşimlerin olduğu görülmüştür.

G1 'in absorbands spektrumu için Kamlet-Taft parametresi kullanılarak elde edilen LSER modeli;

$$V_{\max} = 32243 - 423.95 f(n) - 776.37 f(\epsilon) - 121.80 \beta + 49.75 \alpha$$

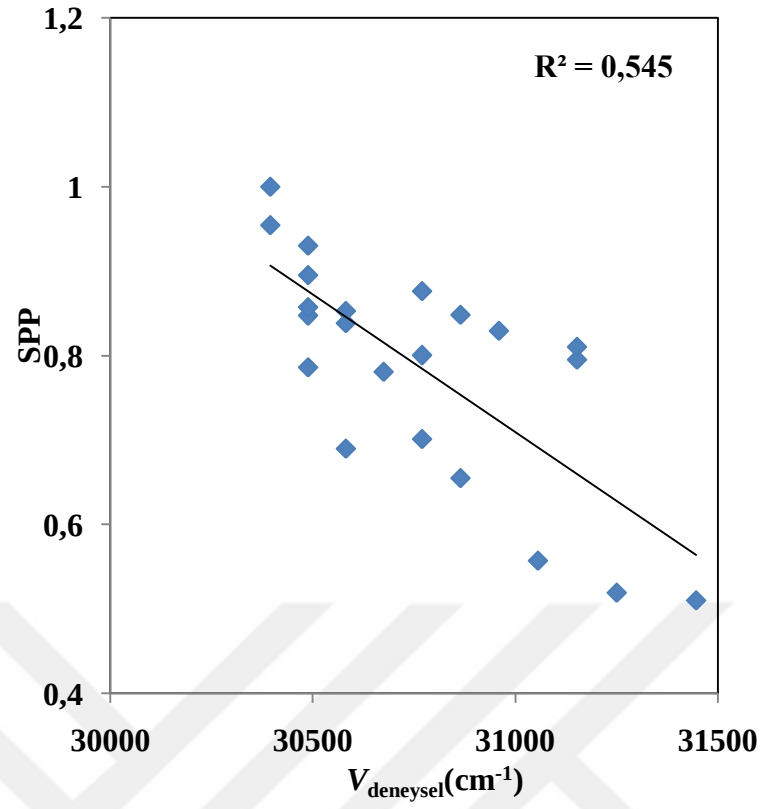
$$R = 0,786; R^2 = 0,617; F = 0,759; P = 0,001$$

G1'in çoklu lineer regresyon analizi kullanılarak elde edilen solvatokromizm katsayıları (Denklem 4.1) verilmiştir. Burada C_0 molekülün gaz fazdaki soğurma maksimum değerini gösterir. C_1 'in katsayısı negatif olduğu için maksimum absorbands bandında batokromik kayma meydana geldiği söyleyebiliriz. $|C_2|$ değerinin $|C_1|$ 'den büyük olması incelenen $\pi-\pi^*$ elektronik geçiste yönelmiş indüksiyon etkileşiminin kuvvetlerinin ($f(n)$), dispersiyon-polarizasyon katkısının $f(\epsilon)$ 'nin katkısından fazla olduğunu gösterir. $|C_3|$ 'ün $|C_4|$ 'den fazla olması demek ortamın H-bağı yapma isteğinin, yapmama isteğinden fazla olduğunu göstermiştir. İncelenen 23 çözücü için (Etil asetat, 1-Hekzanol, İso-bütanol'da yok) absorbands spektrumu 318-329 nm' de polarite arttıkça batokromik kayma meydana geldiği görülmüştür.

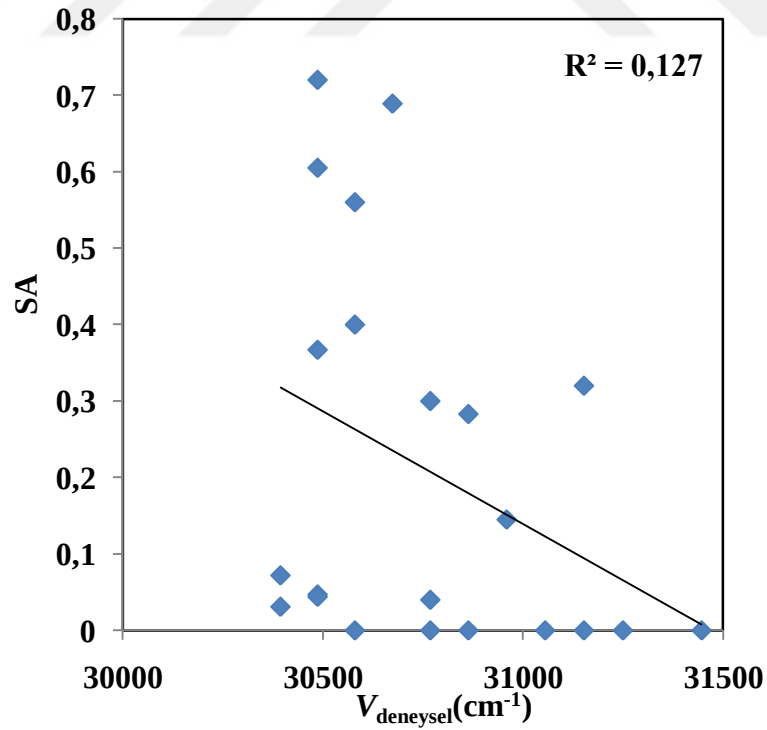
Diğer bir solvatokromik metod ise Catalan parametreleri kullanılarak yapılır. Catalan parametresi; $\vartheta_{\max}$, çözücü polaritesine bağlı maksimum absorbands tanımlar.

$$\vartheta_{\max} = C_5 + C_6 SPP + C_7 SA + C_8 SB \quad (4.2)$$

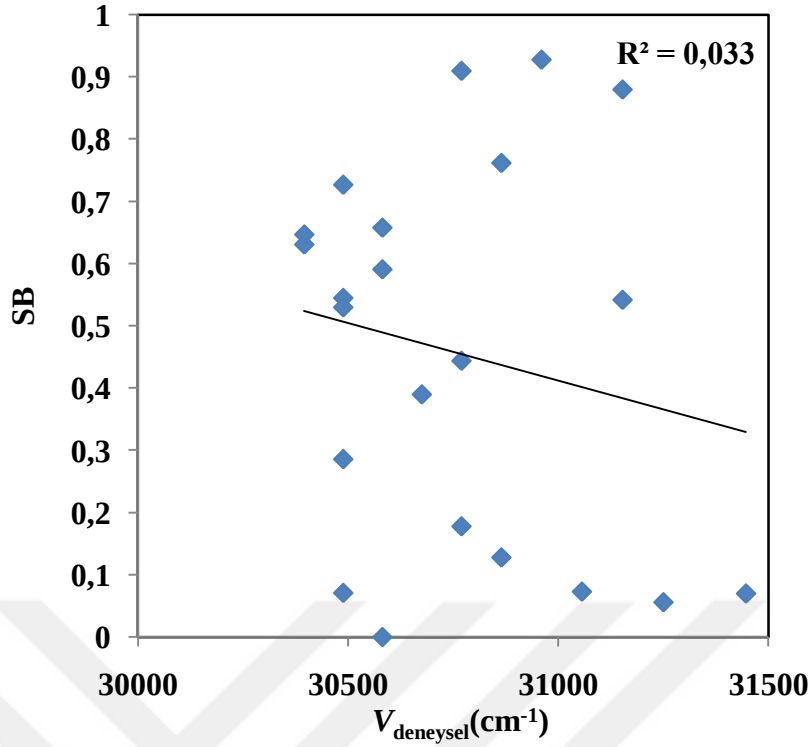
Burada SPP çözücü dipolarite/polarizibilite, SA çözücü hidrojen bağı akseptör ya da asidikliği, SB ise hidrojen bağı donör veya bazikliği tanımlar. Çalışmada bulunan korelasyon değerleri (R^2) incelenen elektronik geçişlerde çoklu lineer regresyonda kullanılan parametrelere bağlılığını belirtir. Ayrıca C_5 molekülün gaz fazdaki soğurma çizgisinin maksimum değerini gösterir. Catalan parametreside solvatokromik metodta LSER olarak nitelendirilir.



Şekil 4.9.G1'in Catalan parametresi, SPP değerine karşın, $V_{deneysel}(cm^{-1})$ frekans grafiği

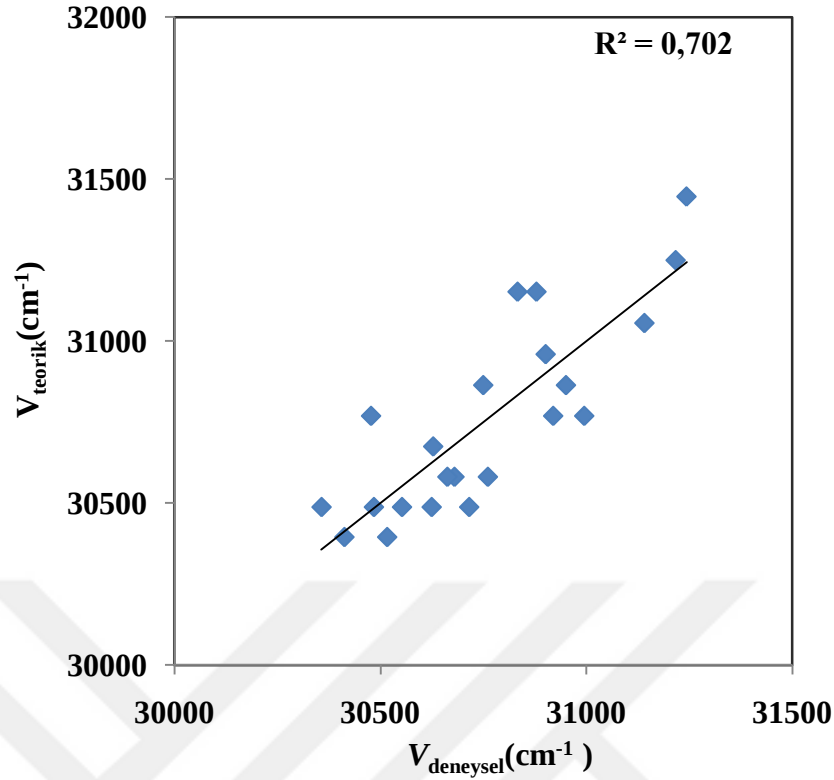


Şekil 4.10. G1'in Catalan parametresi, SA değerine karşı, $V_{deneysel}(cm^{-1})$ frekansı



Şekil 4.11.G1'in Catalan parametresi, SB değerine karşı, $V_{deneysel}(cm^{-1})$ frekansı

Şekil 4.12'de Catalan parametresine göre bulunan katsayılar yerine konularak elde edilen ve deneysel olarak bulunan frekansları arasındaki korelasyon grafiği verilmiştir ($R^2=0,702$). G1 için, SPP çözücü dipolarite/polarizibilite fonksiyonu ile $V_{deneysel}(cm^{-1})$ frekansı arasında bir uyum görülmektedir ($R^2=0,545$). Ancak, SA çözücü hidrojen bağı akseptör ya da asidikliği, SB ise hidrojen bağı donör veya baziklik ile $V_{deneysel}(cm^{-1})$ arasında herhangi bir korelasyon bulunamamıştır.



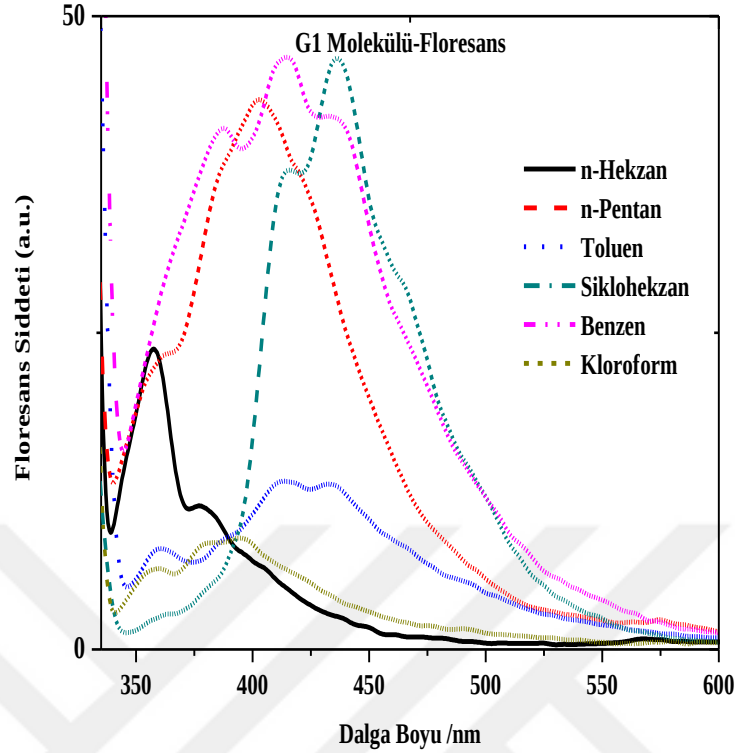
Şekil 4.12. G1'in Catalan parametresi, $V_{\text{teorik}} (\text{cm}^{-1})$ frekansına karşı, $V_{\text{deneysel}} (\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği

G1'in absorbands spektrumu için Catalan parametresi kullanılarak elde edilen LSER modeli;

$$V_{\text{max}} = 32335 - 2204.8SPP - 240.67SA + 461.429SB$$

$$R=0,884; R^2=0,703; F=14,191; P=0,000$$

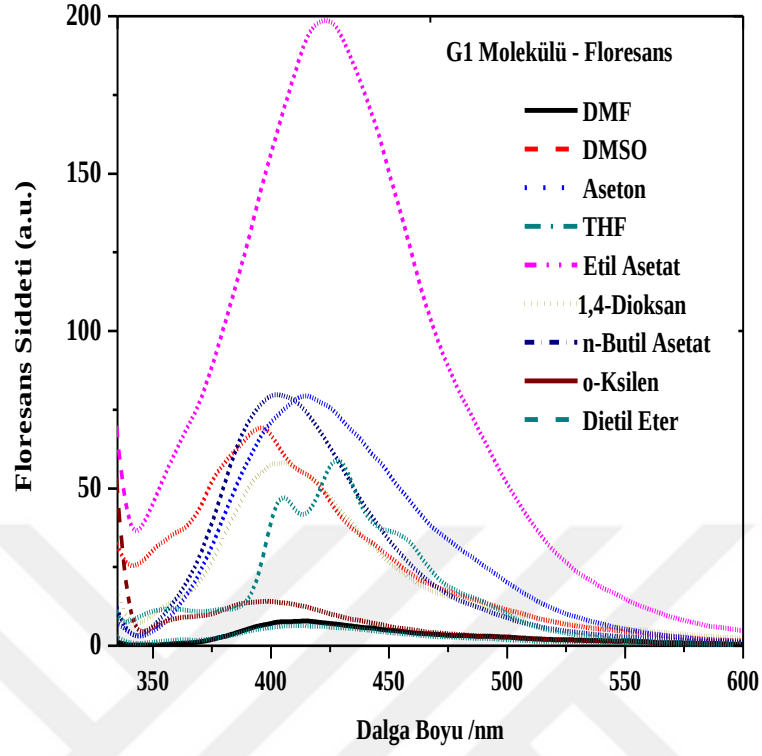
G1' in Catalan parametresine göre; $|C_5|$ gaz fazındaki maksimum soğurma değeri 32335 olarak görülmüştür. SPP parametresinin katsayısı deneysel polarite ve polarizabilite ile korele edilebilmektedir. C_6 katsayısı (-) ise negatif ise batokromik etkiye, (+) olduğunda ise hipsokromik etki meydana gelmektedir. Batokromik etki maksimum bandın daha düşük enerjilere kaymasına sebep olurken, hipsokromik'de daha yüksek enerjilere kaymasına sebep olur. Dalga boyu polarite artmasıyla daha yüksek enerjilere kayması demektir. C_6 katsayısı negatif(-) olduğu için batokromik etki meydana gelmektedir. $|C_8|$ değerinin $|C_7|$ 'den büyük olması ise incelenen $\pi-\pi^*$ elektronik geçişte hidrojen bağı donör yani bazikliğin daha fazla olduğunu göstermiştir. C_8 değerinin pozitif değerde olması ise G1 molekülünde pozitif solvatokromizm olduğunu göstermektedir. Bu durumda moleküldeki kromofor'un kararsız olduğu söylenebilir. 23 çözücü kullanılmıştır (çıkartılan çözücüler; Benzen, o-Ksilen, 1-Oktanöl).



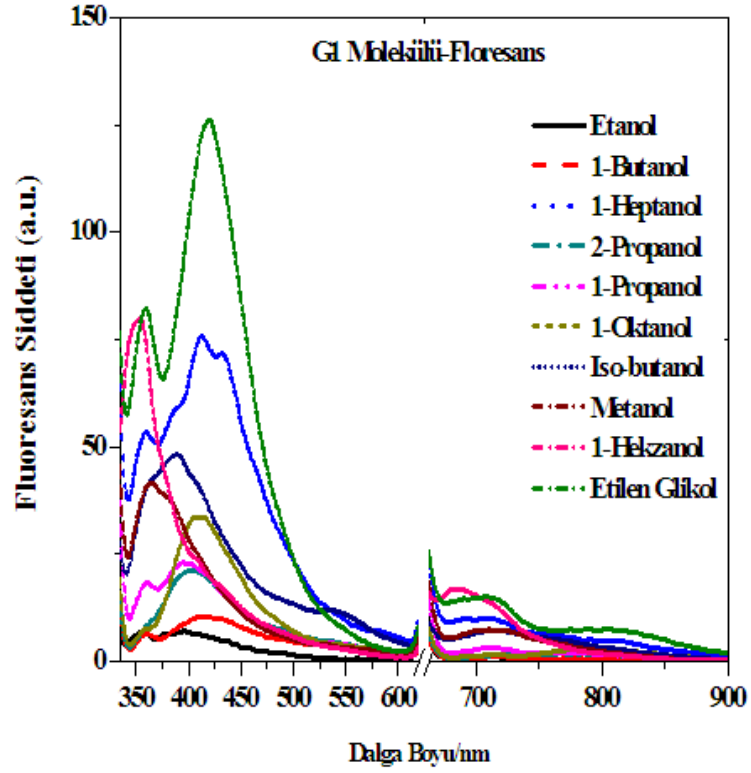
Şekil 4.13. G1'in polar olmayan çözücülerde floresans spektrumu

Şekil 4.13-15'de verilen G1 molekülünün emisyon özellikleri farklı polaritelerde ölçülmüştür. Bu çözücüler polaritelerde kırılma indislerinde dielektrik sabitlerde ve farklı ortamlar sağlayan hidrojen bağlarının gücünde değişkenlik gösterir. Çeşitli polaritelerin çözücüleri genellikle moleküllerin absorpsiyon ve emisyon davranışı üzerine etki gösterir. İncelenen G1 molekülünün, eksitasyon (uyarım) ve emisyon değerlerinin dalga boyları Şekil 4.13,4.14,4.15'de verilmiştir.

G1'in incelenen çözücülerdeki floresans spektrumu birinci band-N=CH- ile fenil halkaları arasındaki konjugasyondan doğan elektronik geçiş $\pi^* \rightarrow \pi$ geçişine karşılık geldiği gözlenmiştir. İkinci band ise sadece belirli (n-Hexane, Benzen, Dietileter, Dikloromethan, iso-Butanol, Kloroform, 1-Heptanol, 1-Butanol, Sikloheksan, Etil Asetat, THF, 1-Oktanol, 1-Hekzanol, Etanol, Asetonitril, Etilen glikol ve DMSO) çözücülerde gözlemlenmiş olup -N=CH-gruptaki elektronlarından kaynaklı $\pi^* \rightarrow n$ geçişine karşılık gelebilir.



Şekil 4.14. G1'in polar aprotik çözücülerde floresans spektrumu

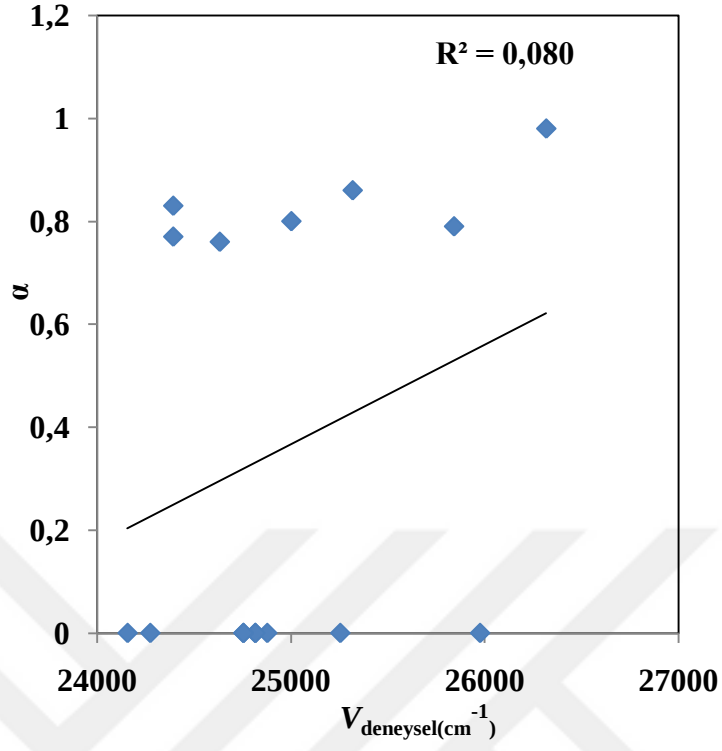


Şekil 4.15.G1'in polar protik çözücülerde floresans spektrumu

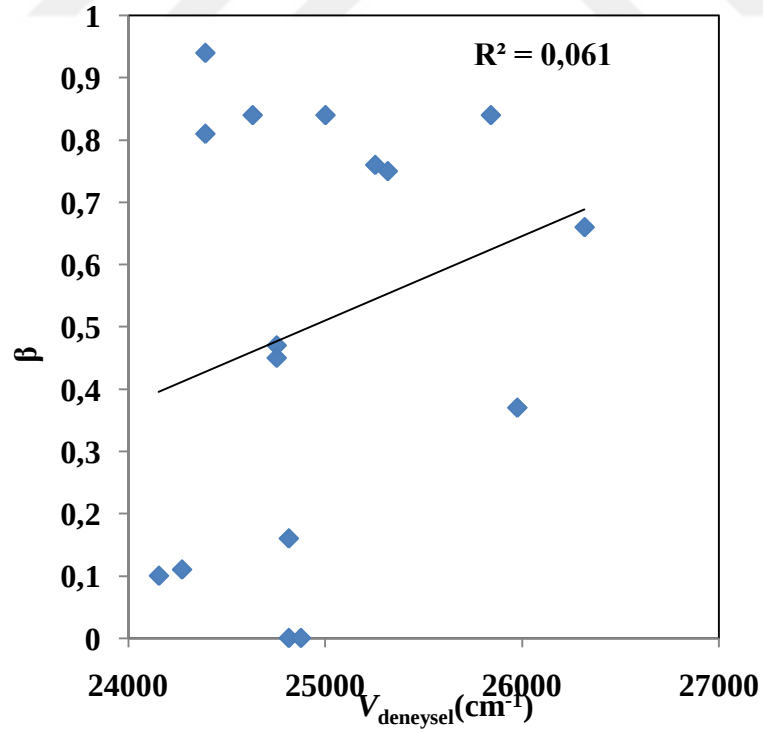
Bu çalışmada, G1'in farklı çözücüler içerisinde floresans spektraları Şekil 4.13-15'de verilmiştir. G1 için Stokes kayması değişimi düzenli değildir. G1'in floresans spektrumunda azalan çözücü polaritesinde batokromik kayma gözlenir. Çizelge. 4.2'de G1 için floresans spektrumu $\lambda_{PL}(nm)$ ve frekansları $V(cm^{-1})$ verilmiştir.

Çizelge 4.2. G1 için floresans spektrumu λ_{PL} (nm) ve frekansları ν (cm^{-1}).

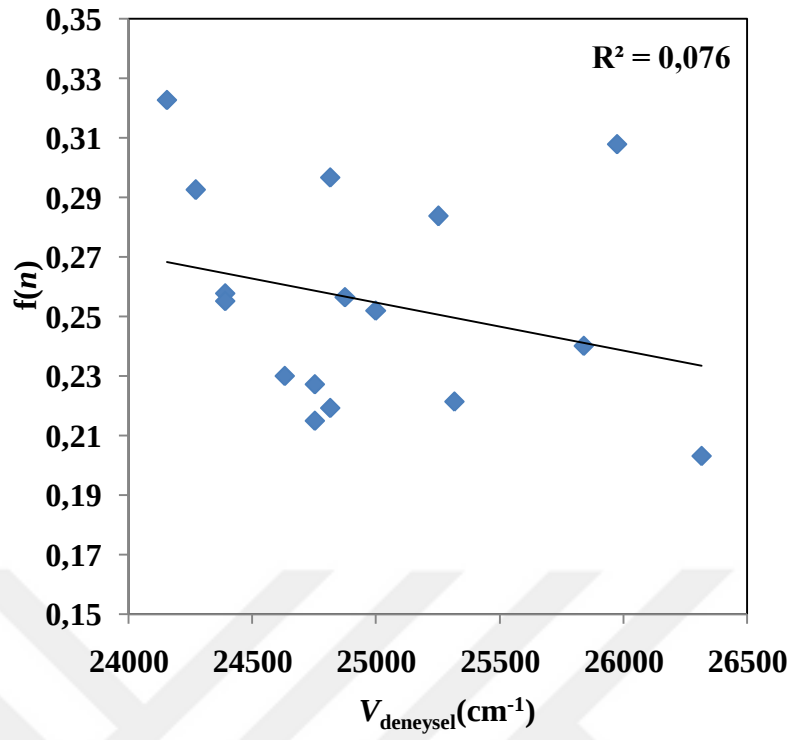
Çözücü	λ_{PL1} (nm)	ν (cm^{-1})	λ_{PL2} (nm)	ν (cm^{-1})	λ_{PL3} (nm)	ν (cm^{-1})
n-Pentan	360	27777	406	24630	-	-
n-Hekzan	-	-	358,5	27894	381	26246
Sikloheksan	360	27777	404	24752	431	23201
1,4-Dioksan	-	-	404	24752	-	-
Benzen	-	-	415	24096	436,5	22909
Toluen	360,5	27739	409,5	24420	-	-
o-Ksilen	364	27472	398	25125	-	-
Dietileter	360,5	-	405	24691	427,5	23391
Kloroform	386	25906	415	24096	437,5	22857
EtilAsetat	-	-	424	23584	740,5	13504
n-ButilAsetat	402,5	24844	-	-	-	-
THF	362,5	27586	412,5	24242	421	23752
DCM	-	-	407	24570	-	-
1-Oktanöl	359	27855	406	24630	415	24096
1-Heptanol	359,5	27816	385,5	-	433	23094
1-Hekzanöl	353,5	28288	-	-	646	15479
1-Butanol	359	27855,	410,5	24360	416,5	24009
iso-Butanol	389,5	25673	-	-	542	18450
2-Propanöl	-	-	404,5	24721	-	-
Aseton	-	-	-	-	415,5	24067
1-Propanöl	359,5	27816	395	25316	-	-
Etanol	357	28011	378,5	26420	393,5	25412
Benzonitril	378	26455	382,5	26143	-	-
Metanol	364,5	27434	381,5	26212	-	-
DMF	351,5	28449	40,56	246548,	415	24096
Asetonitril	355,5	28129	380	26315	395,5	25284
EtilenGliköl	360	27777	420	23809	712	14044
DMSO	396	25252	416	24038	753,5	13271



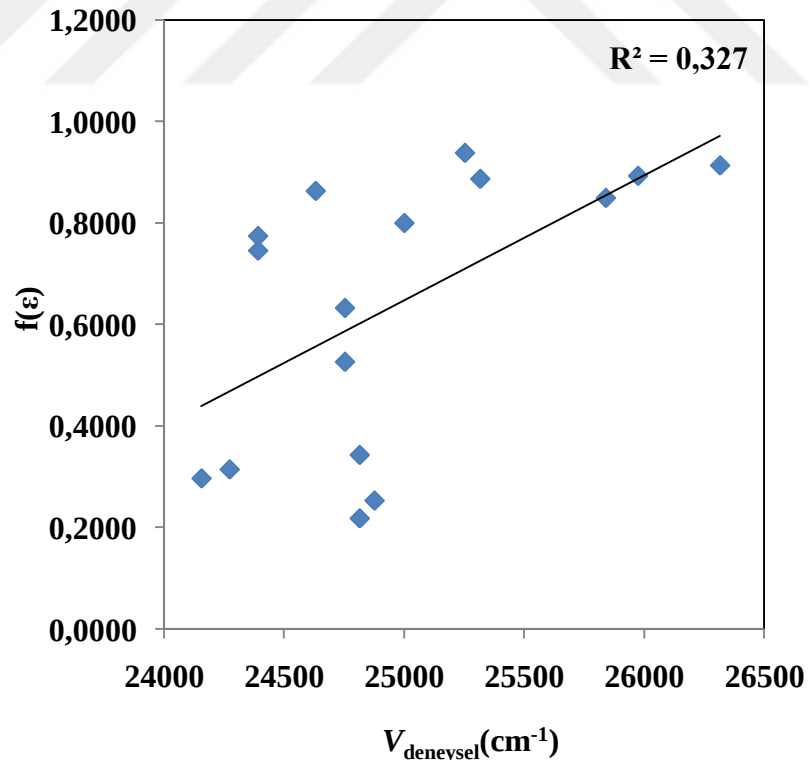
Şekil 4.16. G1'in PL, karşı α fonksiyonuna karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği



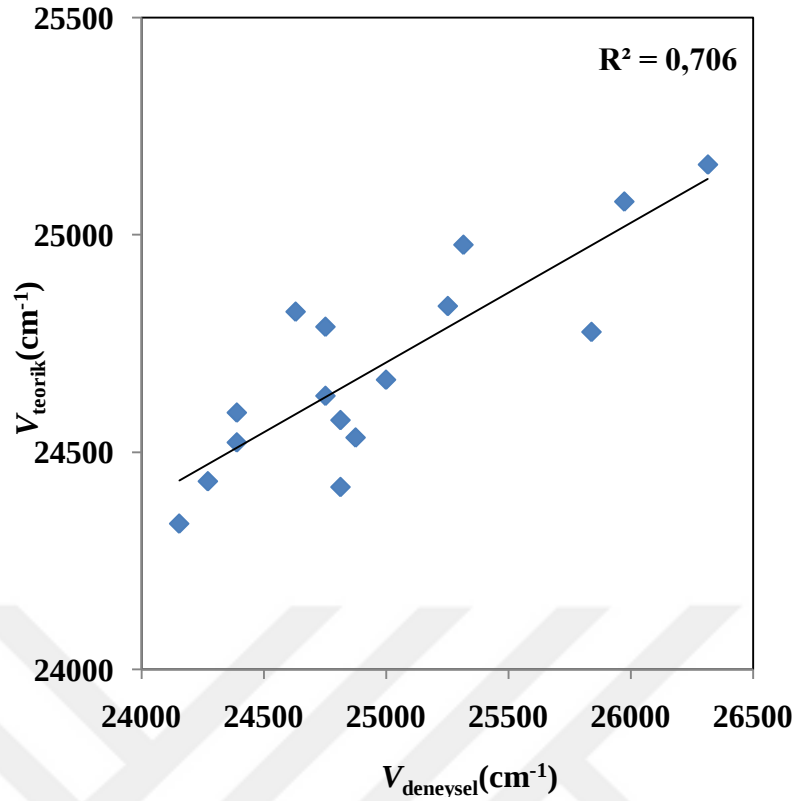
Şekil 4.17. G1'in PL, β fonksiyonuna karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği



Şekil 4.18. G1'in PL, $f(n)$ fonksiyonuna karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği



Şekil 4.19. G1'in PL, $f(\epsilon)$ fonksiyonuna karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği



Şekil 4.20. G1'in PL, $V_{\text{teorik}}(\text{cm}^{-1})$ frekansına karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği

Şekil 4.20'de G1 için floresans spektrumunda, çoklu lineer regrasyon analizinde bulunan katsayılar yerine konularak elde edilen ve deneysel olarak bulunan frekansları arasındaki korelasyon grafiği verilmiştir ($R^2=0,706$). G1 için, $\pi \rightarrow \pi^* + e$ geçişi dielektrik fonksiyonuna lineer olarak bağlıdır. Bu $-N=CH-$ 'den kaynaklanan $\rightarrow$ geçişlerinde polarite $f(\epsilon)$ parametresine bağlı olduğu görülmüştür. Ancak, hidrojen bağ donör (α), β (hidrojen bağ akseptör) ve elektronik polarizabilite $f(n)$ ile $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ arasında herhangi bir korelasyon bulunamamıştır.

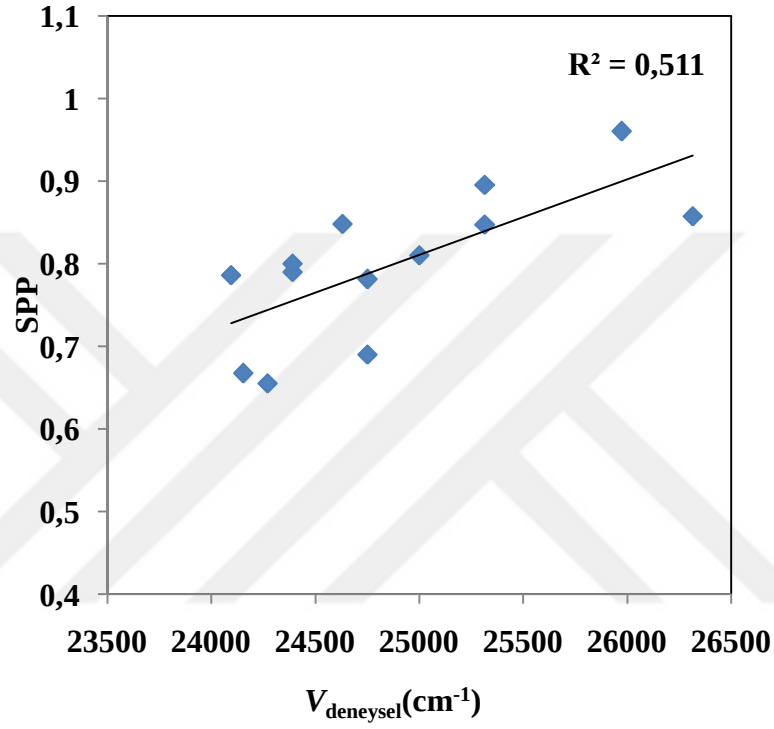
G1 'in floresans spektrumu için Kamlet-Taft parametresi kullanılarak elde edilen LSER modeli;

$$V_{\text{max}} = 27847 - 4379 f(n) + 4052.207 f(\epsilon) - 3022 \beta + 482 \alpha$$

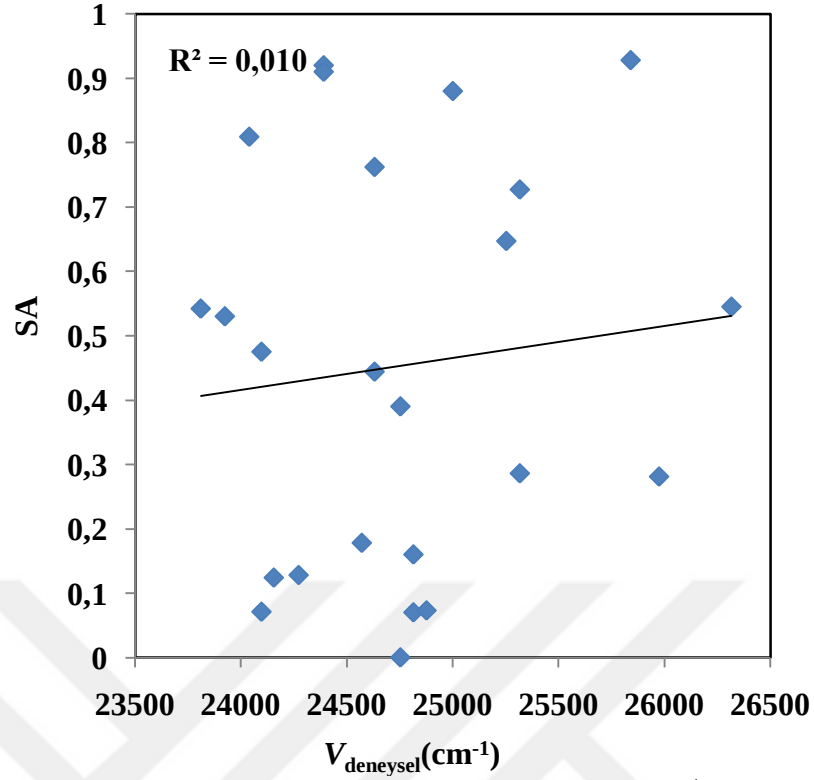
$$R = 0,867 ; R^2 = 0,752 ; F = 8,324 ; P = 0,002$$

Ayrıca floresans spektrumunu hesaplayabilmek için, Kamlet-Taft solvatokromizm (Denklem 4.1) kullanılmıştır. G1'in çoklu lineer regrasyon analizi kullanılarak elde edilen floresans spektrumu solvatokromizm katsayıları hesaplanarak verilmiştir. Burada C_0 molekülün gaz fazdaki floresans maksimum değerini gösterir. C_1 katsayısı negatif olduğu için maksimum floresans bandında batokromik kayma meydana geldiğini söyleyebiliriz. $|C_1|$ değerinin $|C_2|$ 'den büyük olması incelenen $\pi-\pi^*$ elektronik geçiste yönelmiş dispersiyon-polarizasyon kuvvetlerinin katkısı($f(\epsilon)$), indüksiyon etkileşiminin katkısından ($f(n)$)'den fazla olduğunu

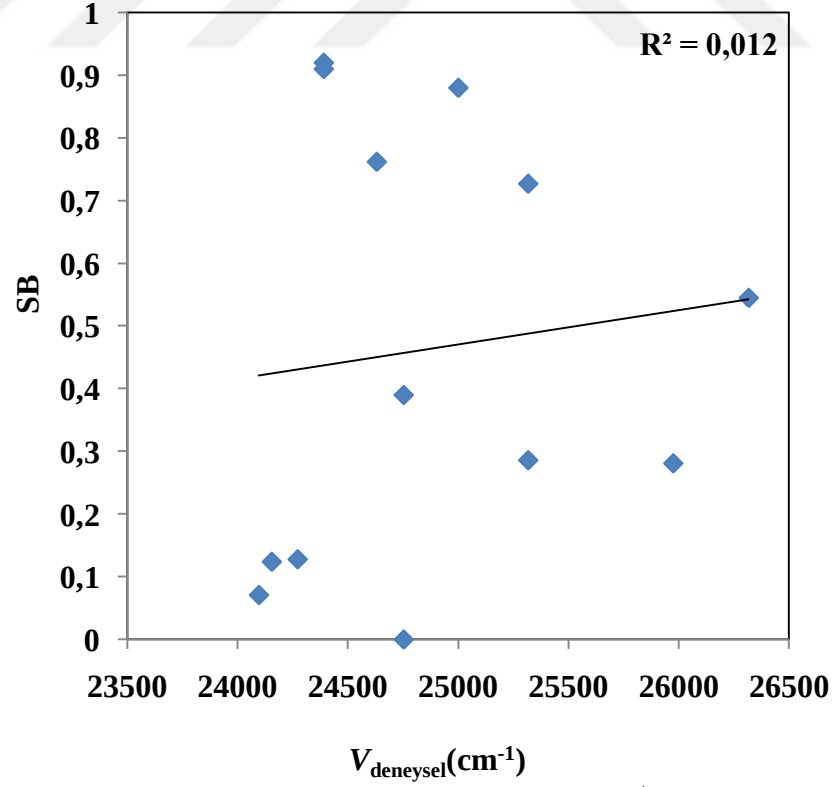
gösterir. $|C_3|$ 'ün $|C_4|$ 'ten fazla olması demek ortamın H-bağı yapma isteğinin yapmama isteğinden fazla olduğunu göstermiştir. İncelenen 16 çözücü içinde (Etilen glikol, Kloroform, Etil asetat, DCM, 1,4-Dioksan, 1-Butanol, Aseton, Asetonitril) floresans spektrumu, π - π^* geçişlerinin çözücü polaritesi arttıkça düzensiz olarak batokromik kayma meydana geldiği görülmüştür.



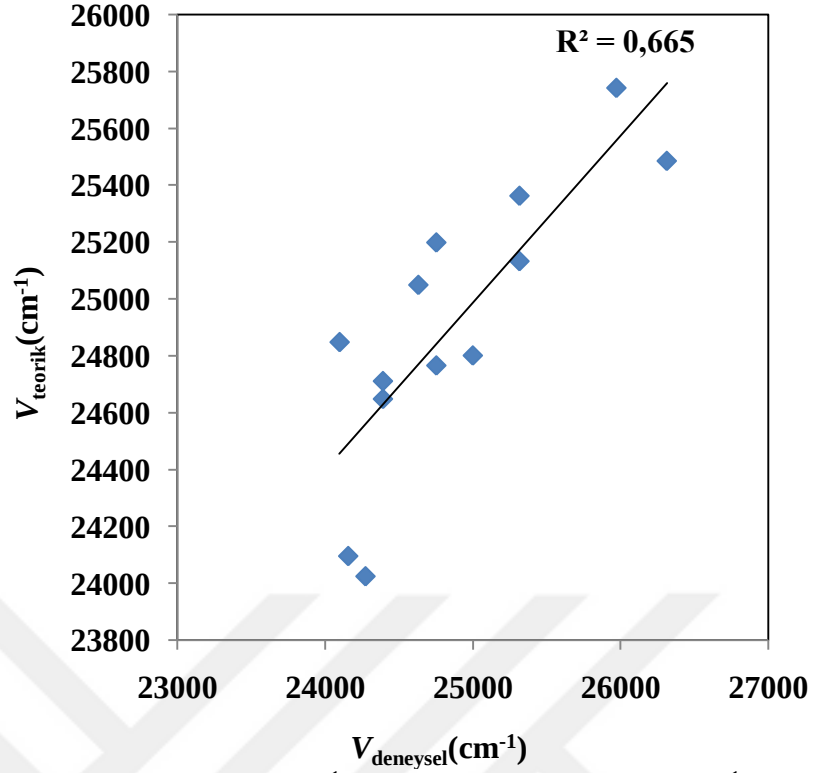
Şekil 4.21.G1'inPL, SPP fonksiyonuna karşı, $V_{deneysel}(cm^{-1})$ frekans grafiği



Şekil 4.22.G1'in PL, SA değerine karşı, $V_{deneysel} (cm^{-1})$ frekans grafiği



Şekil 4.23.G1'in PL, SB değerine karşı, $V_{deneysel} (cm^{-1})$ frekans grafiği



Şekil 4.24. G1'in PL, $V_{teorik}(cm^{-1})$ frekansına karşı, $V_{deneyisel}(cm^{-1})$ frekans grafiği

Şekil 4.24'de Catalan parametresine göre bulunan katsayılar yerine konularak elde edilen ve deneysel olarak bulunan frekansları arasındaki korelasyon grafiği verilmiştir ($R^2=0,612$). G1 için, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi SPP çözücü dipolarite/polarizabilite fonksiyonunun katkısı daha fazladır ($R^2=0,511$). Ancak, SA çözücü hidrojen bağı akseptör ya da asidikliği, SB ise hidrojen bağı donör veya baziklik ile $V_{deneyisel}(cm^{-1})$ arasında herhangi bir korelasyon bulunamamıştır.

Catalan parametresine göre G1 molekülünün floresans spektrumu denklem 4.2 kullanılarak hesaplanmıştır. G1'in Catalan parametresine göre analiz sonuçları bulunarak katsayılar yerleştirilmiştir. G1'in floresans spektrumu için Catalan parametresi kullanılarak elde edilen LSER modeli;

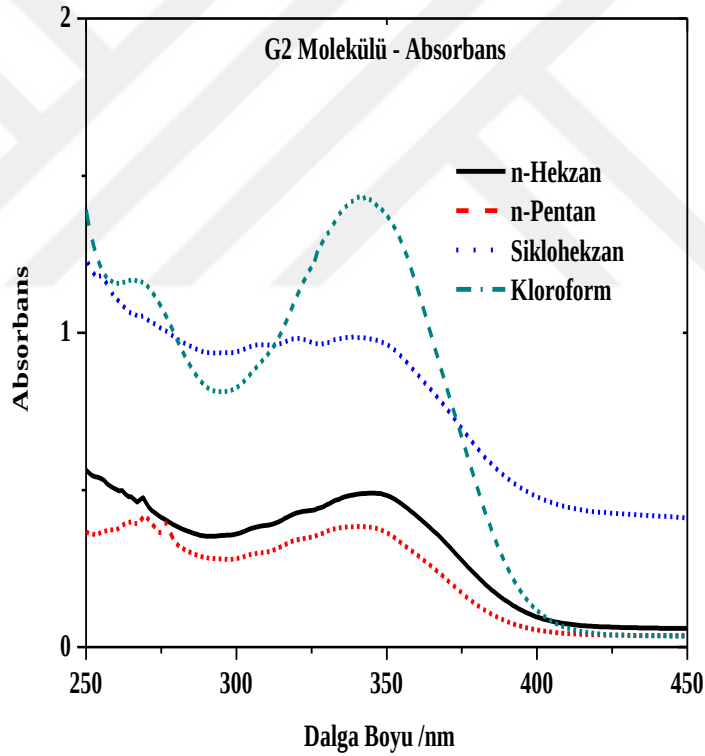
$$V_{max} = 203117.501 + 5759.988 SPP + 846.430SA - 514.674SB$$

$$R=0,782; R^2=0,612; F=5,263; P=0,020$$

G1' in Catalan parametresine göre; SPP parametresinin katsayısı deneysel polarite ve polarizabilite ile korele edilebilmektedir. Dolayısıyla katsayısı C_6 (–) ise negatif ise batokromik etkiye, (+) olduğunda ise hipsokromik etki meydana gelmektedir. Burada C_6 değeri pozitif olduğundan hipsokromik etki meydana gelmiştir. $|C_7|$ değerinin $|C_8|$ 'den büyük olması ise incelenen çözücülerde $\pi-\pi^*$ elektronik geçiste hidrojen bağı akseptör yani asidikliğin daha fazla olduğunu göstermiştir.

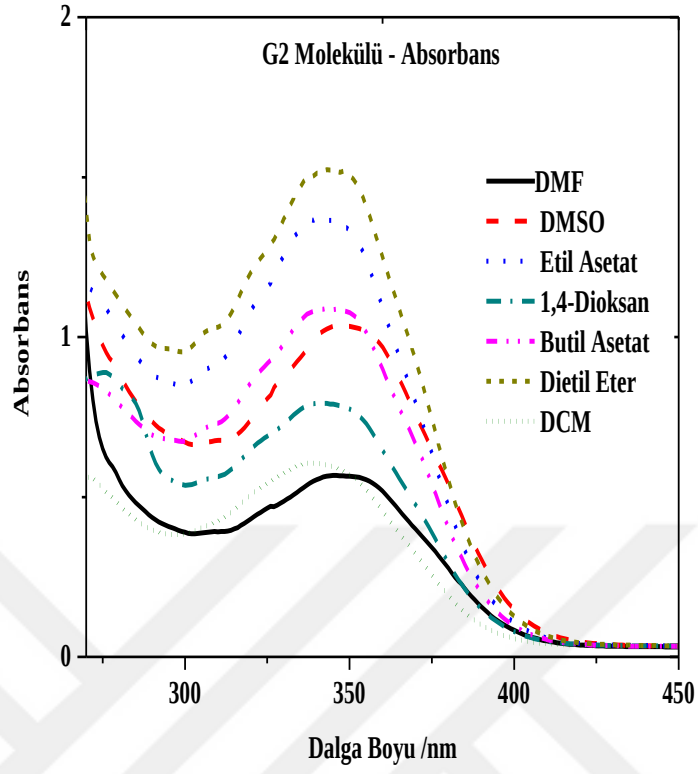
4.2. (Z)-4-(2-Fenoksi Benziliden Amino) Fenol Molekölü Absorbsiyon ve Floresans Spektrumuna Çözücü Etkisi

Bu bölümde G2'nin farklı polariteli çözücüler içinde elektronik absorbsiyon spektrumları yorumlanmıştır. Ayrıca elektronik geçiş mekanizmaları Kamlet-Taft parametreleri, Catalan parametreleri, Marcus optik dielektrik fonksiyonu ve Reichardt-Dimroth E_T çözücü parametresi kullanılarak lineer çözelti enerji ilişkisi (LSER) incelenmiştir. Maksimum dalga boyları (nm) ve molar eksitasyon katsayısı ($\epsilon = 10^4 M^{-1}cm^{-1}$) UV-görünür bölgedeki spektrumları ise Çiz 4.3' de listelenmiştir. G2 molekölü için ultraviyole absorbsiyon spektrumunda gözlenen dalgaboyları ve molar absorbtivite değerleri görülmektedir. Çizelge 4.3' de görüldüğü üzere bazı çözücülerde dört band gözlenmiştir. Şekil 4.25, 4.26 ve 4.27'de molekül 2 için polar olmayan ve polar aprotik, protik çözücülerdeki absorbsans spektrumu görülmektedir.

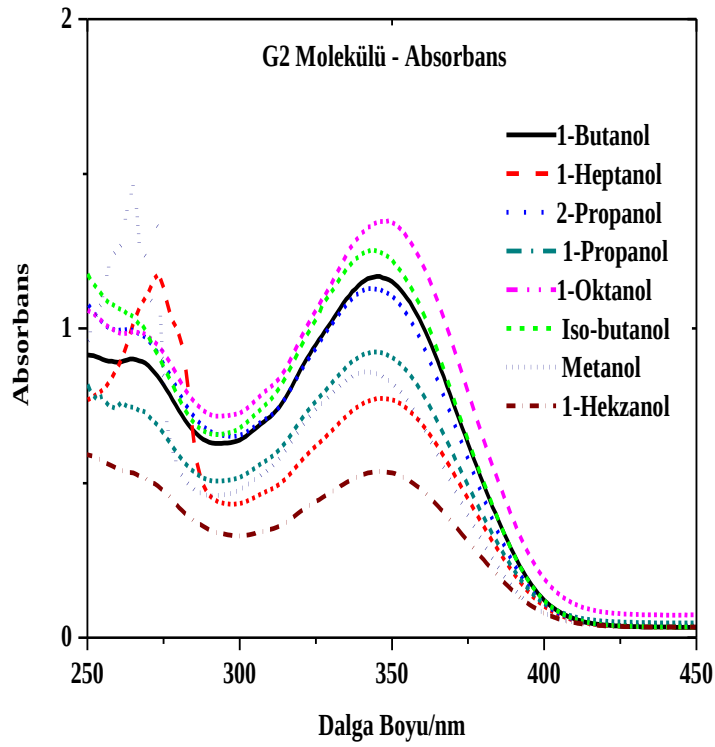


Şekil 4.25. G2'in polar olmayan çözücülerde asorbans spektrumu

Bu dört bandtan birincisi 340-350 nm (3,65-3,54eV) ve ikincisi 269-328 nm (4,6-3,7eV)' de N=CH aromatik halkalardan kaynaklı $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleri meydana gelir. Üçüncü band 208–269nm (5,96-4,60 eV)' de benzendeki delokalizasyondan kaynaklı oluşan $\pi-\pi^*$ geçişine karşılık gelir. Dördüncü band ise bütün çözücülerde gözlemlenmeyip sadece o-Ksilen'de 382nm (3,25eV) gözlemlenmiş olup azometin grup (-CH = N-) arasında çözücü-çözünen arasındaki etkileşimden kaynaklı $n \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık gelir.



Şekil 4.26. G2'in polar aprotik çözücülerde absorbans spektrumu

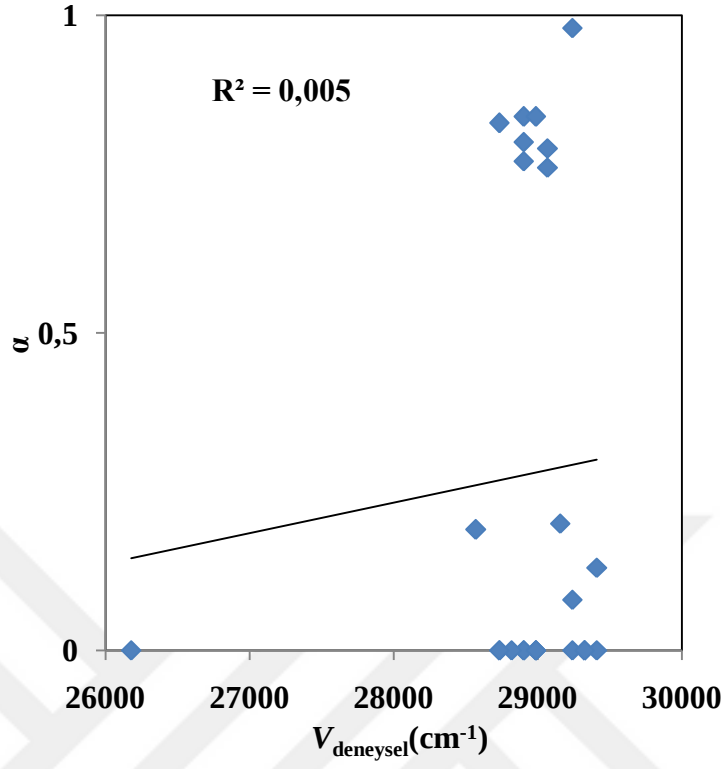


Şekil 4.27. G2'in polar protik çözücülerde absorbans spektrumu

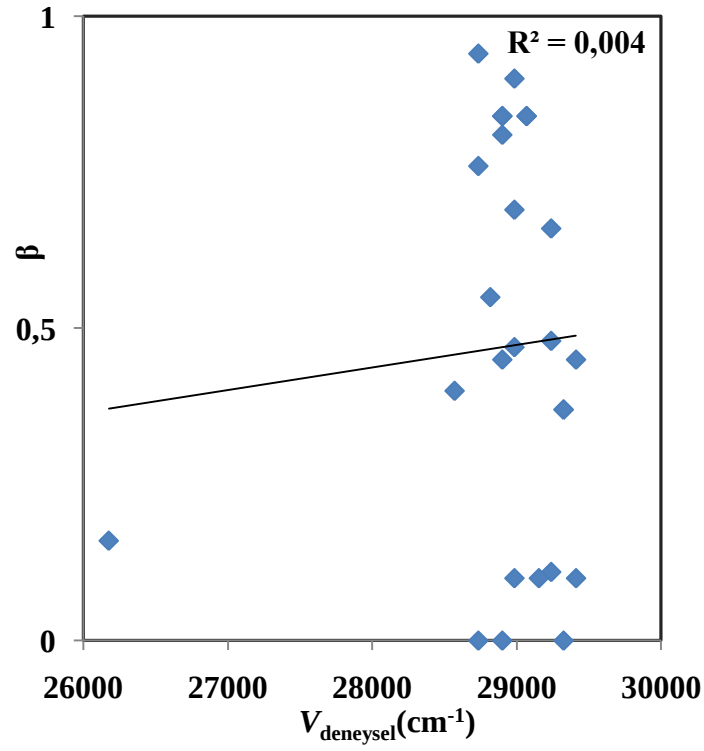
Çizelge 4.3. G2'nin UV spektrumu dalgalıoyları (λ_{nm}), frekans ($\nu_{cm^{-1}}$) ve molar absortivite (ϵ) değeri.

Çözücü	λ_{abs} (nm)	$\nu(cm^{-1})$	ABS	ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_{abs} (nm)	$\nu(cm^{-1})$	ABS	ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_{abs} (nm)	$\nu(cm^{-1})$	ABS	ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_{abs} (nm)	$\nu(cm^{-1})$	ABS	ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)
n-Pentan	-	-	-	-	270	37037	0,41	5904	277	36101	0,39	5642	341	29325	0,38	5516
n-Hekzan	269	37174	0,47	6785	-	-	-	-	321	31152	0,42	6131	346	28901	0,49	7001
Sikloheksan	-	-	-	-	-	-	-	-	322	31055	0,97	13998	348	28735	0,97	13885
1,4-Dioksan	-	-	-	-	275	36363	0,88	12709	283	35335	0,88	12678	341	29325	0,79	11347
Benzen	-	-	-	-	-	-	-	-	281	35587	1,01	14568	345	28985	0,99	14243
Toluen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	342	29239	0,63	9084
o-Ksilen	-	-	-	-	-	-	-	-	328	30487	1,22	17486	382	26178	0,99	14181
Dietileter	262	38167	1,49	21294	265	-	1,41	-	307	32573	1,02	14590	345	28985	1,52	21740
Kloroform	267	37453	1,16	16636	-	-	-	-	-	-	-	-	343	29154	1,43	20453
EtilAsetat	-	-	-	-	269	37174	1,16	16581	-	-	-	-	340	29411	1,37	19582
n-ButilAsetat	269	37174	0,86	12374	-	-	-	-	-	-	-	-	346	28901	1,08	15521
THF	-	-	-	-	277	36101	4,05	57967	282	35460	3,42	48862	347	28818	1,22	17561
DCM	269	1779384	0,56	-	-	-	-	-	-	-	-	-	340	29411	0,60	86561
1-Oktanöl	266	37593	0,98	14123	-	-	-	-	-	-	-	-	346	28901	1,34	19223
1-Heptanol	-	-	-	-	271	36900	1,13827	16261	279	35842	1,00	14372	348	28735	0,77	11036
1-Hekzanöl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	346	28901	0,53	7674
1-Butanol	265	37735	0,90	12873	-	-	-	-	-	-	-	-	346	28901	1,16	16685
iso-Butanol	264	37878	1,04	14915	-	-	-	-	-	-	-	-	344	29069	1,25	17891
2-Propanöl	265	37735	0,99	14206	-	-	-	-	-	-	-	-	344	29069	1,12	16073
Aseton	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	342	29239	0,80	11450
1-Propanöl	261	38314	0,75	10842	-	-	-	-	-	-	-	-	345	28985	0,92	13194
Etanol	231	4329	0,63	9092	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

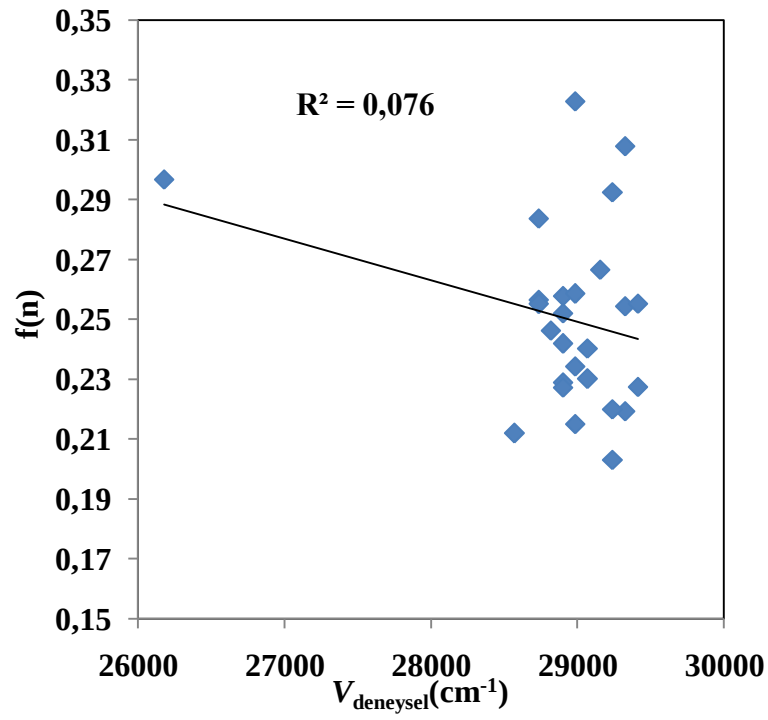
Benzonitril	-	-	-	-	-	-	-	-	316	31645	1,04	14954	341	29325	0,88	12690
Metanol	265	37735	1,46	20885	272	36764	1,34	19254	-	-	-	-	342	29239	0,85	12276
DMF	-	-	-	-	276	36231	0,62	8918	-	-	-	-	345	28985	0,56	81000
Asetonitril	-	-	-	-	-	-	-	-	327	30581	3,53	50527	350	28571	0,80	11500
EtilenGlikol	-	-	-	-	-	-	-	-	327	30581	0,39	5657	-	-	-	-
DMSO	-	-	-	-	276	36231	0,95	13611	-	-	-	-	348	28735	1,03	14808



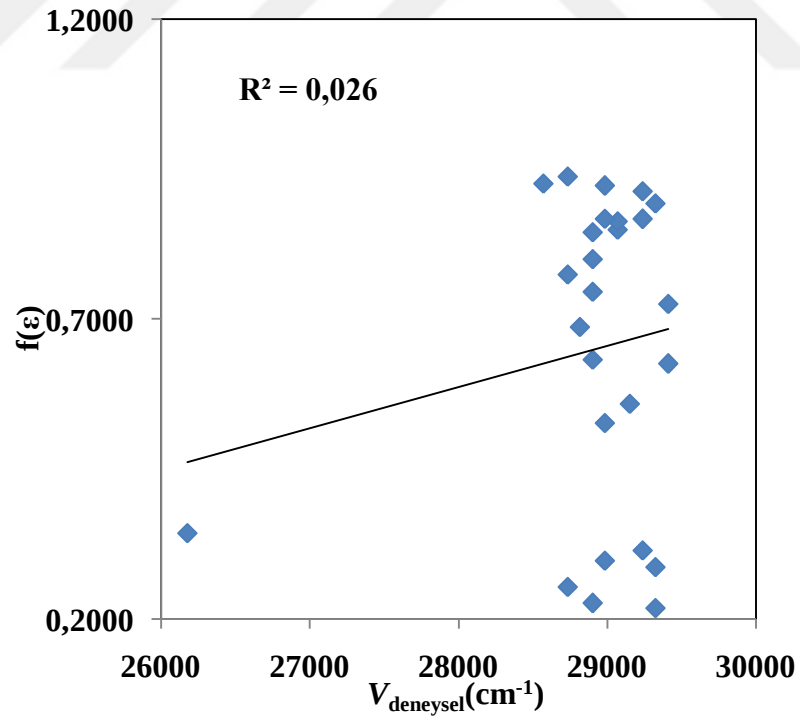
Şekil 4.28. G2 'in α fonksiyonuna karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği



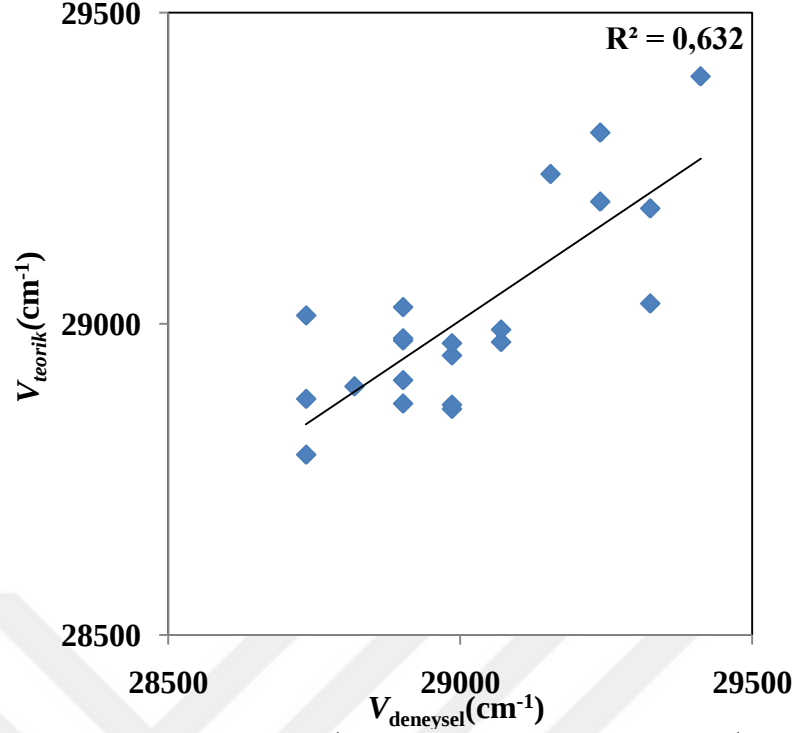
Şekil 4.29. G2 'in β fonksiyonuna karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekansı grafiği



Şekil 4.30. G2'nin, $f(n)$ fonksiyonuna karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği



Şekil 4.31. G2'nin, $f(\varepsilon)$ fonksiyonuna karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği



Şekil 4.32. G2'nin, $V_{teorik}(cm^{-1})$ frekansına karşı, $V_{deneysel}(cm^{-1})$ frekans grafiği

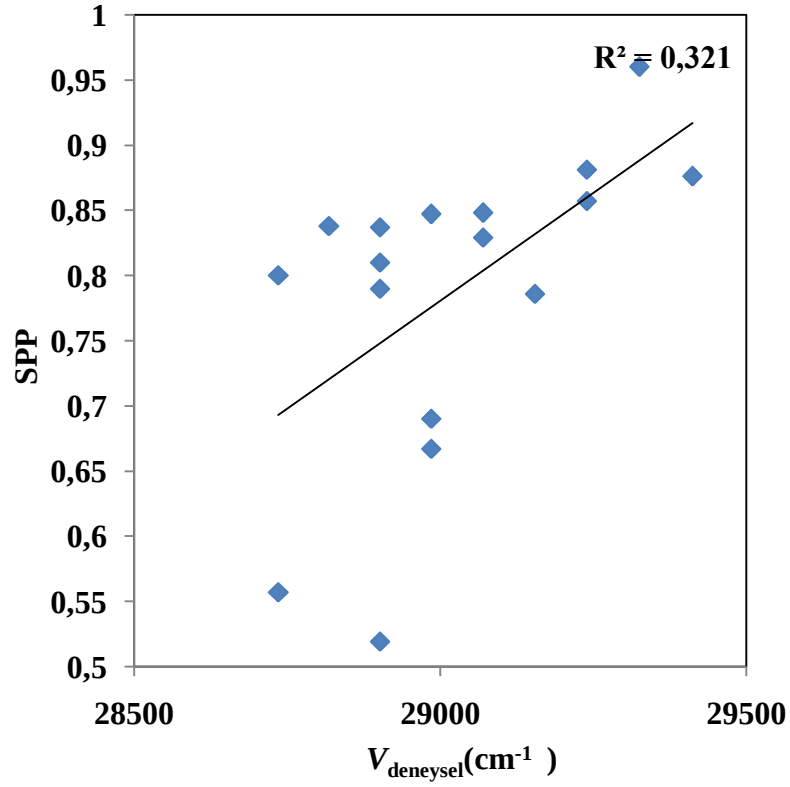
Şekil 4.32'de çoklu lineer regresyon analizinden bulunan katsayılar yerine konularak elde edilen ve deneysel olarak bulunan frekansları arasında korelasyon grafiği verilmiştir ($R^2=0,632$). G2 için $-N=CH-$ 'den kaynaklanan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde hidrojen bağı parametresi ile lineer olarak bağlılığı vardır. Ancak Şekil 4.28, 4.29, 4.30 ve 4.31'den de görüldüğü gibi α , β , $f(\epsilon)$ ve $f(n)$ ile $V_{deneysel}(cm^{-1})$ arasında herhangi bir korelasyon bulunmamıştır.

Ayrıca G2'nin Kamlet-Taft parametresi denklem 4.1 kullanılarak elde edilen solvatokromizm katsayıları aşağıdaki gibi bulunmuştur; G2'nin absorbands spektrumu için Kamlet-Taft parametresi kullanılarak elde edilen LSER modeli;

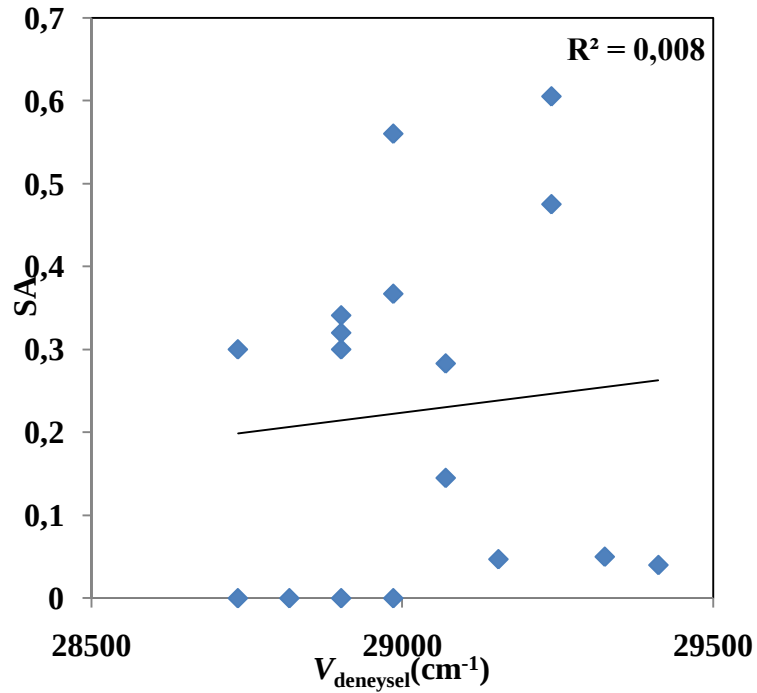
$$V_{max} = 29348 - 2577f(n) + 1071(\epsilon) - 1005\beta + 223\alpha$$

$$R = 0,819; R^2 = 0,670; F = 7,618; P = 0,001$$

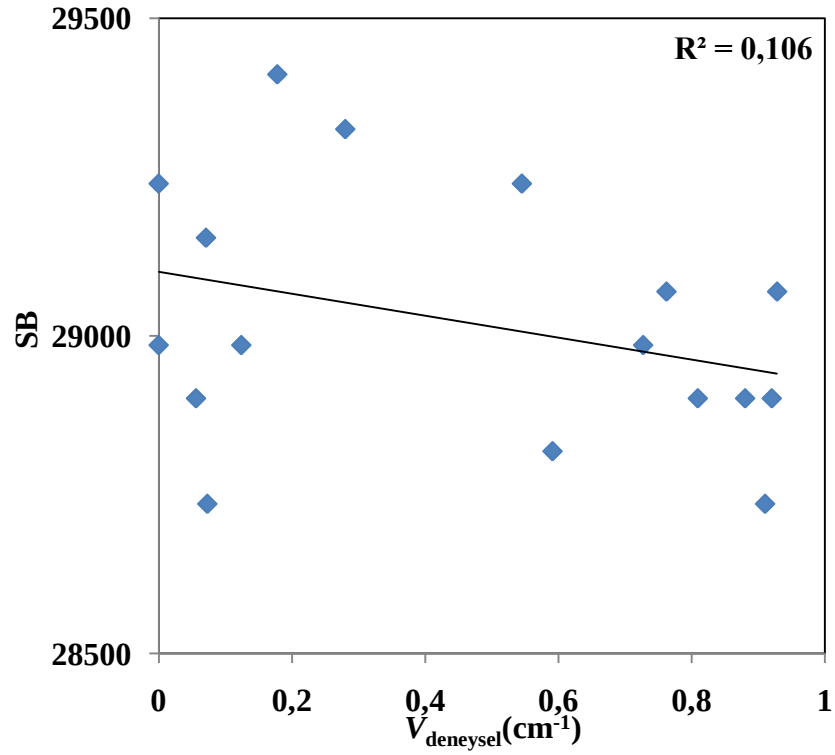
Burada C_0 molekülün gaz fazdaki soğurma maksimum değerini gösterir. C_1 negatif olduğu için maksimum absorbands bandında batokromik kayma meydana geldiği söyleyebiliriz. $|C_1|$ değerinin $|C_2|$ 'den büyük olması, maksimum absorbands bandında dispersion-polarizasyon etkileşimleri dipolar-indüksiyon etkileşimlerinden daha fazladır. Batokromik etki dispersion-polarizasyon etkileşimleri ile meydana gelmiştir. $|C_3|$ 'ün $|C_4|$ 'den fazla olması demek ortamın H-bağının bağ yapma isteği, yapmama istediğinden fazla olduğunu göstermiştir. İncelenen 20 çözücü için (Etil asetat, Toluen, 1,4-Dioksan, Benzen ve Asetonitril yok) absorbands spektrumu yaklaşık olarak 341-348 nm'de batokromik kayma meydana geldiği görülmüştür.



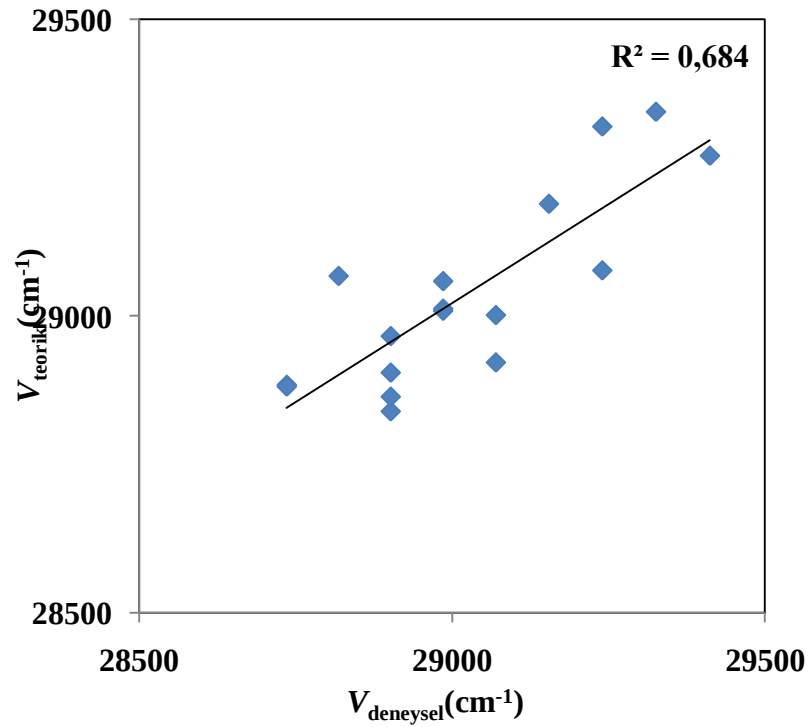
Şekil 4.33.G2'nin Catalan parametresi, SPP değerine karşın, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği



Şekil 4.34.G2'nin Catalan parametresi, SA değerine karşın, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği



Şekil 4.35. G2'nin Catalan parametresi, SB değerine karşın, $V_{deneysel} (cm^{-1})$ frekans grafiği



Şekil 4.36. G2'nin Catalan, $V_{teorik} (cm^{-1})$ frekansına karşın, $V_{deneysel} (cm^{-1})$ frekans grafiği

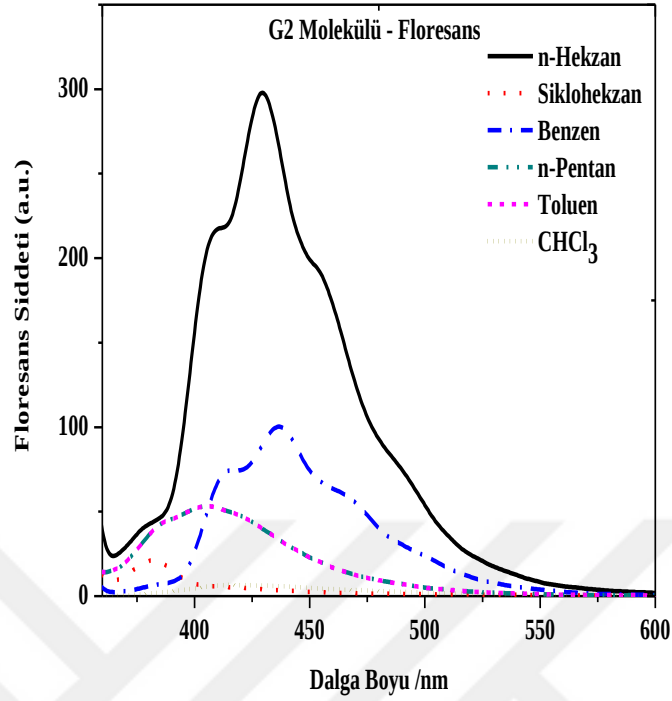
Şekil 4.36’de Catalan parametresine göre UV-vis spektrumunda bulunan katsayılar yerine konularak elde edilen ve deneysel olarak bulunan frekansları arasında korelasyon grafiği verilmiştir ($R^2=0,684$). G2 için, $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine SPP çözücü dipolarite/polarizibilite fonksiyonun katkısı daha fazladır ($R^2=0,321$). Ancak, SA çözücü hidrojen bağı akseptör ya da asidikliği, SB ise hidrojen bağı donör veya baziklik ile $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ arasında herhangi bir korelasyon bulunamamıştır.

G2’in absorbans spektrumu için Catalan parametresi kullanılarak elde edilen LSER modeli;

$$V_{\text{max}} = 28164 + 1339SPP - 54SA - 372SB$$

$$R=0,781; R^2=0,600; F=7,30; P=0,003$$

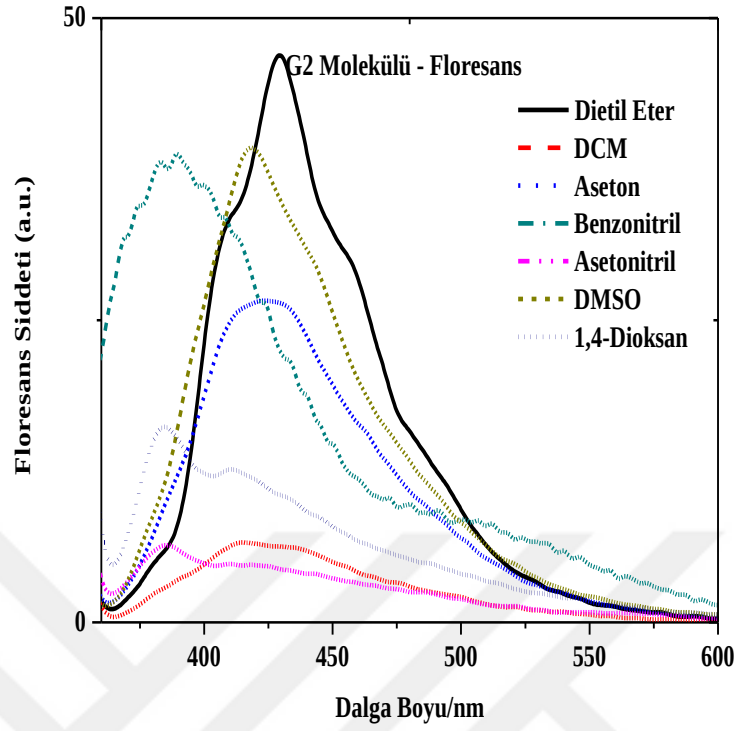
n-Pentan, 1-4-Dioksan, Toluene, DMF, Etil asetat, n-Butil asetat, DMF, Asetonitril ve DMSO çözücüleri hesaba katılmamıştır. C_6 katsayısı (–) negatif ise batokromik etkiye, (+) olduğunda ise hipsokromik etki meydana gelmektedir. Batokromik etki maksimum bandın daha düşük enerjilere kaymasına sebep olurken, hipsokromik’de daha yüksek enerjilere kaymasına sebep olur. Dalga boyu polarite artmasıyla daha yüksek enerjilere kayması demektir. G2’ in Catalan parametresine göre, C_6 katsayısı (+) olduğundan hipsokromik etki meydana gelmiştir. Dalga boyu polarite artmasıyla daha yüksek enerjilere kayması demektir. Ayrıca $|C_8|$ değerinin $|C_7|$ ’den büyük olması incelenen $\pi-\pi^*$ elektronik geçişte hidrojen bağı donör yani bazikliğin daha fazla olduğunu göstermiştir. Çözücü baziklik katsayısının mutlak değeri çözücü asitlik katsayısının mutlak değerinden daha büyüktür. Böylece molekülün bazikliği, asitliğinden daha çok etkilemektedir. C_8 değerinin negatif değerde olması G2 molekülünde negatif solvatokromizm olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.37. G2'nin polar olmayan çözücülerde floresans spektrumu

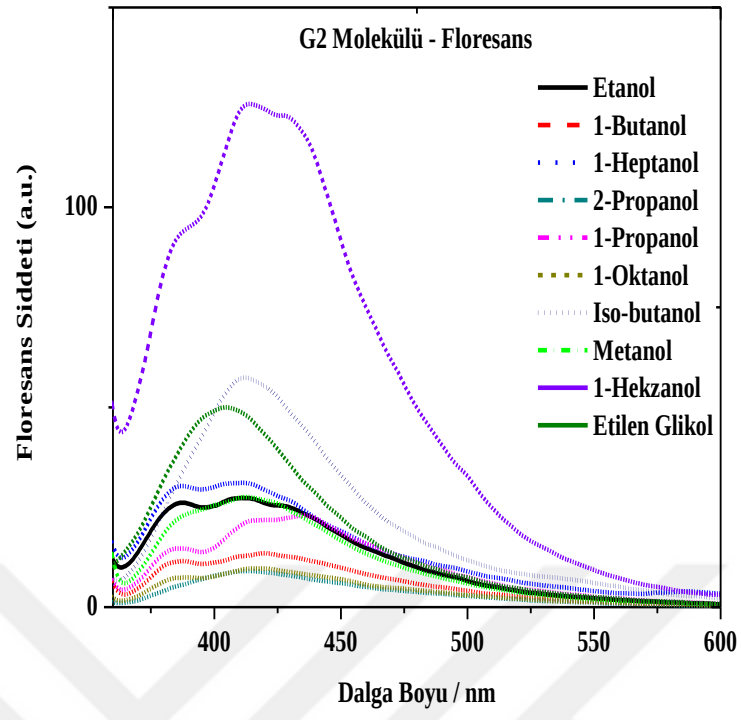
Şekil 4.37-39'da G2 molekülünün floresans özellikleri farklı polaritelerde ölçülmüştür. Bu çözücüler polaritelerde kırılma indislerinde dielektrik sabitlerde ve farklı ortamlar sağlayan hidrojen bağlarının gücünde değişkenlik gösterir. Çeşitli polaritelerin çözücülerini genellikle moleküllerin absorpsiyon ve emisyon davranışı üzerine etki gösterir. 10 ppm' de çözeltinin yoğunlaşması ile oda sıcaklığında analizler yapılmıştır. İncelenen G2 molekülünün, eksitasyon (uyarım) ve emisyon değerlerinin dalga boyları Şekil 4.37-39'da verilmiştir.

G2'nin incelenen çözücülerdeki floresans spektrumu birinci band-N=CH- ile fenil halkaları arasındaki konjugasyondan doğan elektronik geçiş $\pi^* \rightarrow \pi$ geçişine karşılık geldiği gözlemlenmiştir. İkinci band ise sadece belirli(n-Pentan, n-Hekzan, Benzen, Dietileter, Kloroform, DCM, 1-Hekzanol, 1-Butanol, Aseton, 1-Propanol, DMSO ve Etanol) çözücülerde gözlemlenmiş olup -N=CH- gruptaki elektronlarından kaynaklı $\pi^* \rightarrow n$ geçişine karşılık gelebilir.



Şekil 4.38. G2'in polar aprotik çözücülerde floresans spektrumu

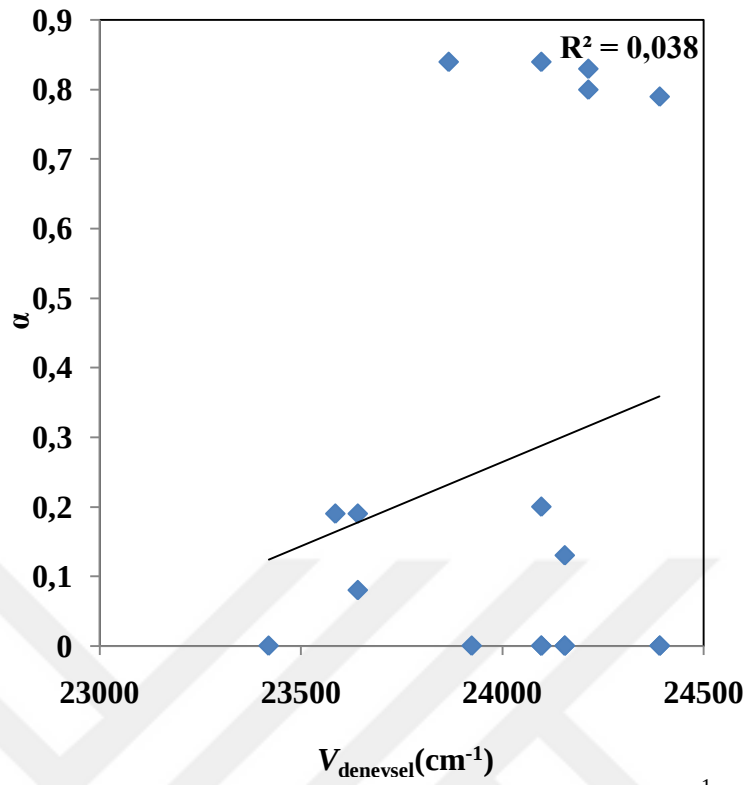
Bu çalışmada, G2'nin farklı çözücüler içerisinde floresans spektralları Şekil 4.37-39'da verilmiştir. G2 için Stokes kayması değişimi düzenli değildir. G2'in azalan çözücü polaritesinde batokromik kayma gözlenir. Çizelge 4.4'de G2 için floresans spektrumu $\lambda_{PL}(nm)$ ve frekansları $\nu(cm^{-1})$ verilmiştir.



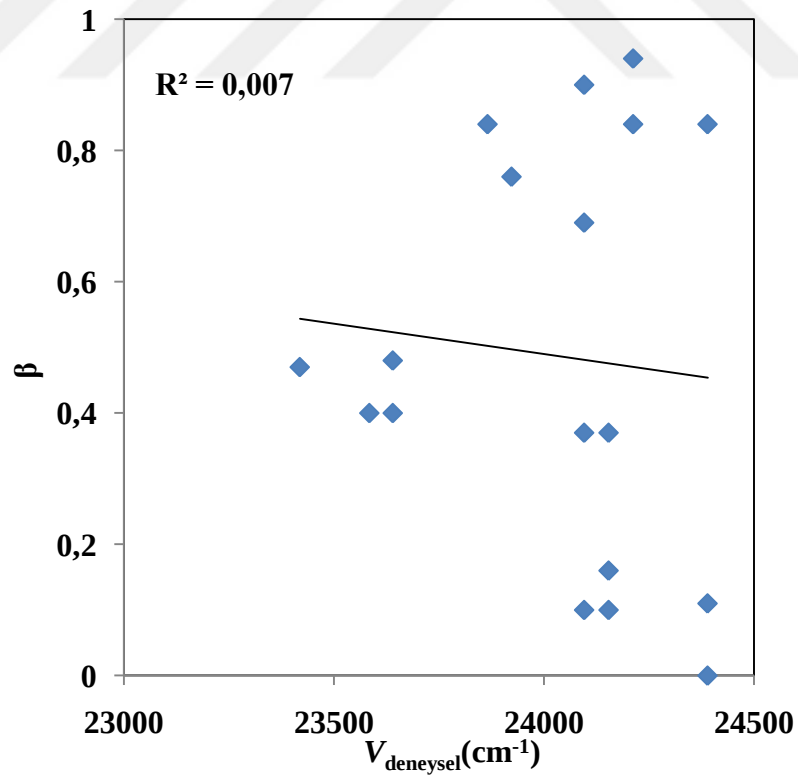
Şekil 4.39. G2'nin polar protik çözücülerde floresans spektrumu

Çizelge 4.4.G2'nin PL spektrumunda gözlenen dalgalınları λ_{PL} (nm) ve frekansları ν (cm⁻¹).

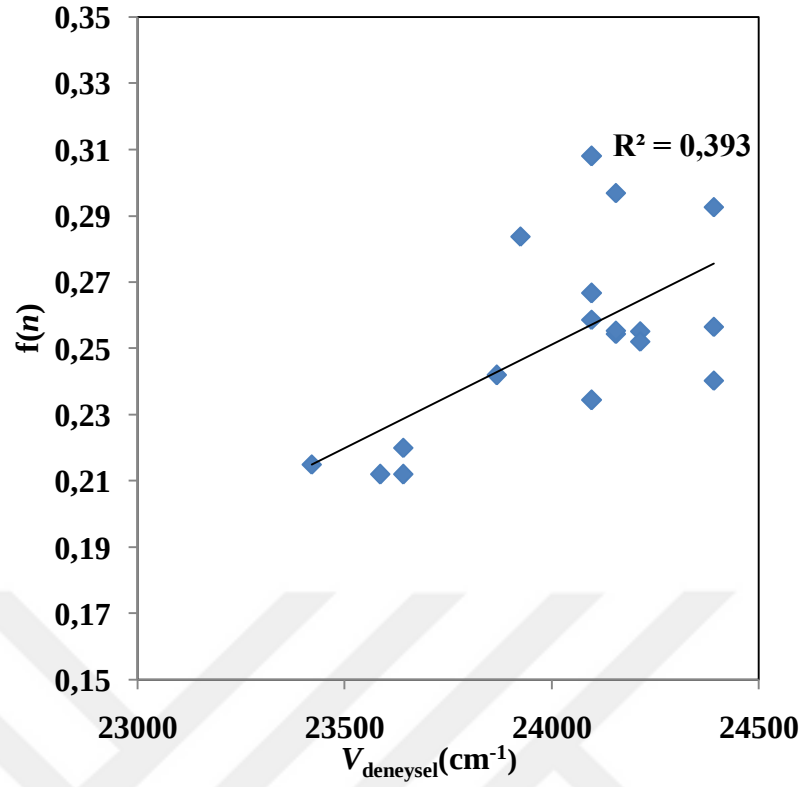
Çözücü	λ_{PL1} (nm)	ν (cm ⁻¹)	λ_{PL2} (nm)	ν (cm ⁻¹)	λ_{PL3} (nm)	ν (cm ⁻¹)
n-Pentan	385	25940,34	407	24570,02	427	23419,21
n-Hekzan	-	-	410	24360,54	430	23228,81
Sikloheksan	382	26143,79	-	-	-	-
1,4-Dioksan	384	26007,81	412	24271,84	-	-
Benzen	-	-	416	24038,46	438	22831,05
Toluen	403	24813,91	-	-	-	-
o-Ksilen	383	26109,66	-	-	-	-
Dietileter	-	-	-	-	430	23255,81
Kloroform	-	-	-	-	421	23724,79
EtilAsetat	391	25542,78	410	24360,54	-	-
n-ButilAsetat	389	25706,94	408	24479,81	-	-
THF	431	23174,97	418	23923,44	-	-
DCM	-	-	415	24067,39	436	22935,78
1-Oktanöl	387	25839,79	415	24067,39	-	-
1-Heptanol	387	25806,45	414	24154,59	-	-
1-Hekzanöl	386	25873,22	412	24242,42	429	23310,02
1-Butanol	388	25773,21	-	-	420	23781,21
iso-Butanol	-	-	412	24271,84	-	-
2-Propanöl	-	-	411	24330,91	-	-
Aseton	-	-	-	-	424	23557,13
1-Propanöl	385	25940,34	416	24038,46	436	22909,51
Etanol	387	25839,79	410	24360,54	429	23310,02
Benzonitril	387	25839,79	-	-	-	-
Metanol	-	-	413	24183,81	-	-
DMF	-	-	-	-	-	-
Asetonitril	385	25940,34	-	-	-	-
EtilenGliköl	404	24721,88	-	-	-	-
DMSO	-	-	419	23866,35	-	-



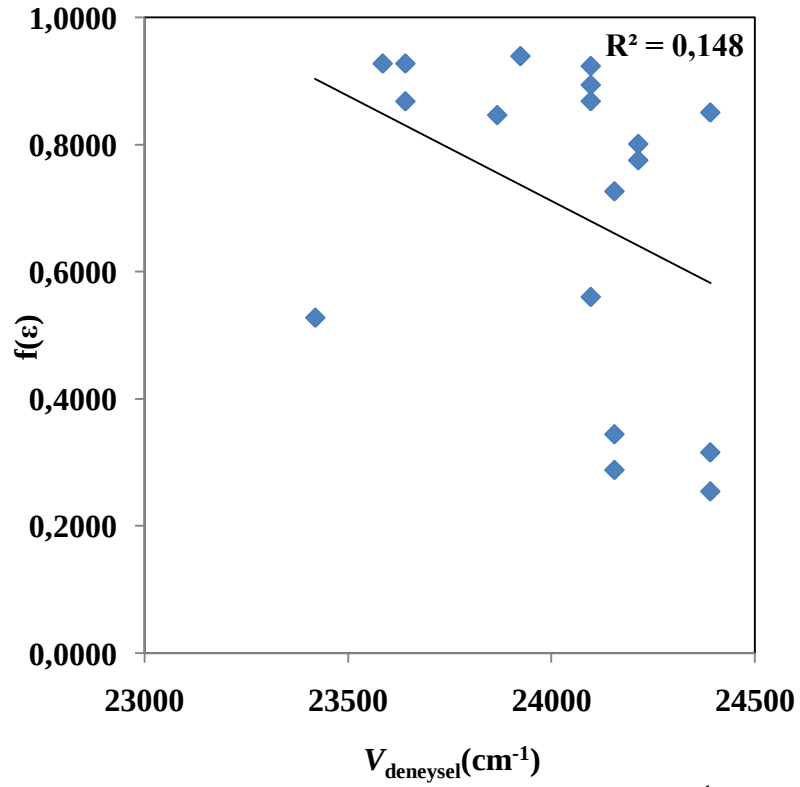
Şekil 4.40. G2'nin PL, α fonksiyonuna karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grfiği



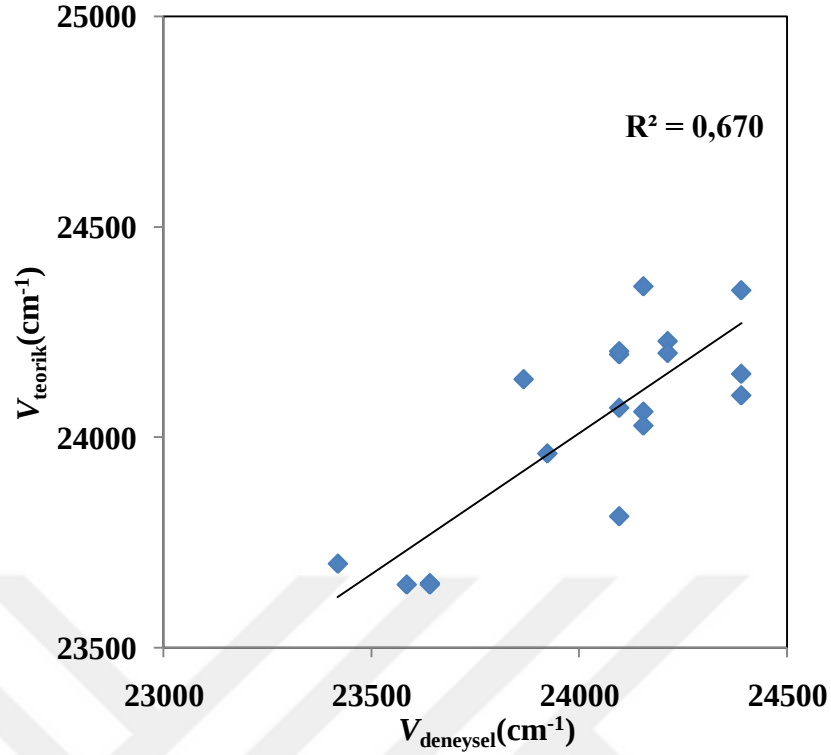
Şekil 4.41. G2'nin PL, β fonksiyonuna karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği



Şekil 4.42. G2'nin PL, $f(n)$ fonksiyonuna karşı, $V_{\text{deneyisel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği



Şekil 4.43. G2'nin PL, $f(\epsilon)$ fonksiyonuna karşı, $V_{\text{deneyisel}}(\text{cm}^{-1})$ frekansının grafiği



Şekil 4.44.G2'nin PL, $V_{\text{teorik}}(\text{cm}^{-1})$ frekansına karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği

Şekil 4.44'de G2 için floresans spektrumunda, çoklu lineer regresyon analizinde bulunan katsayılar yerine konularak elde edilen ve deneysel olarak bulunan frekansları arasındaki korelasyon grafiği verilmiştir ($R^2=0,670$). G2 için, $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişi dielektrik fonksiyonuna lineer olarak bağlıdır. $f(n)$ ile $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ arasında daha iyi bir uyum bulunmuştur ($R^2=0,393$). Ancak, hidrojen bağ donör (α), β (hidrojen bağ akseptör), elektronik polarizabilite) ve $f(\epsilon)$ ile $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ arasında herhangi bir korelasyon bulunamamıştır.

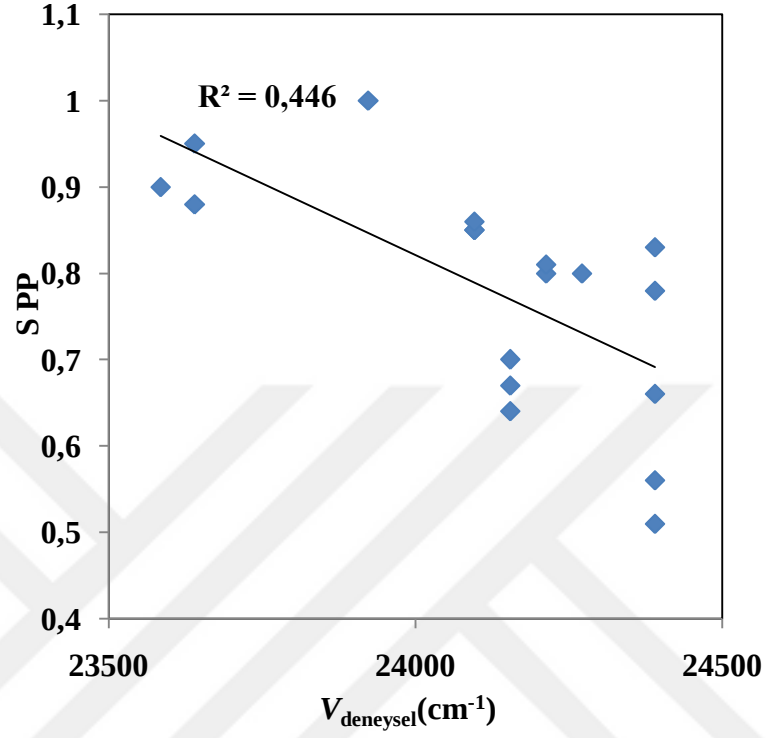
G2'nin floresans spektrumu için Kamlet-Taft parametresi (Denk 4.1) kullanılarak elde edilen LSER modeli aşağıdaki gibi bulunmuştur;

$$V_{\text{max}} = 22540 + 6622 f(n) - 349 f(\epsilon) - 171 \beta + 517 \alpha$$

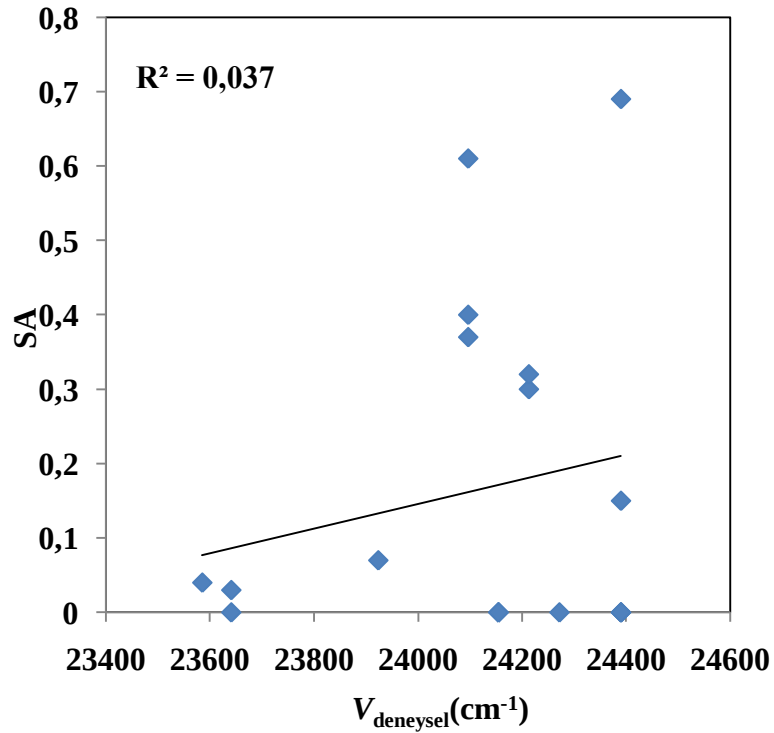
$$R = 0,671; R^2 = 0,819; F = 6,618; P = 0,004$$

Burada C_0 molekülün gaz fazdaki floresans maksimum değerini gösterir. $|C_1|$ değerinin $|C_2|$ 'den büyük olması incelenen $\pi-\pi^*$ elektronik geçiste yönelmiş dispersiyon-polarizasyon katkısı ($f(\epsilon)$), indüksiyon etkileşiminin ($f(n)$) kuvvetlerinin katkısından fazla olduğunu gösterir. $|C_4|$ 'ün $|C_3|$ 'ten fazla olması demek ortamın H-bağını bağ yapmama isteği, yapma istediğinden fazla olduğunu göstermiştir. İncelenen 18 çözücü için (n-Pentan, n-

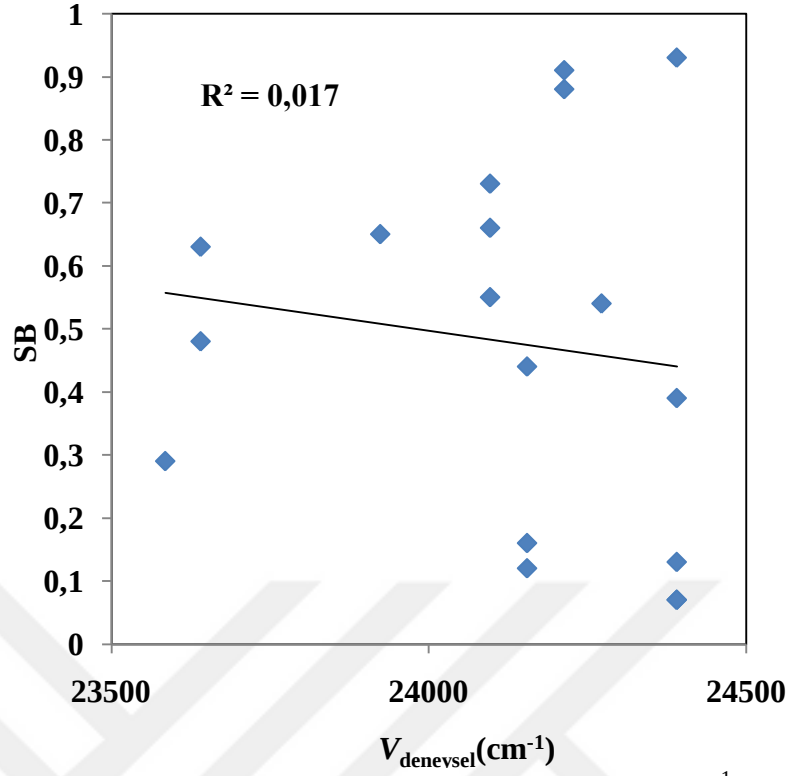
Hekzan, Benzen, Etil Asetat, n-Butil Asetat, ve 1-Oktanöl yok) floresans spektrumunda batokromik kayma meydana geldiği görülmüştür.



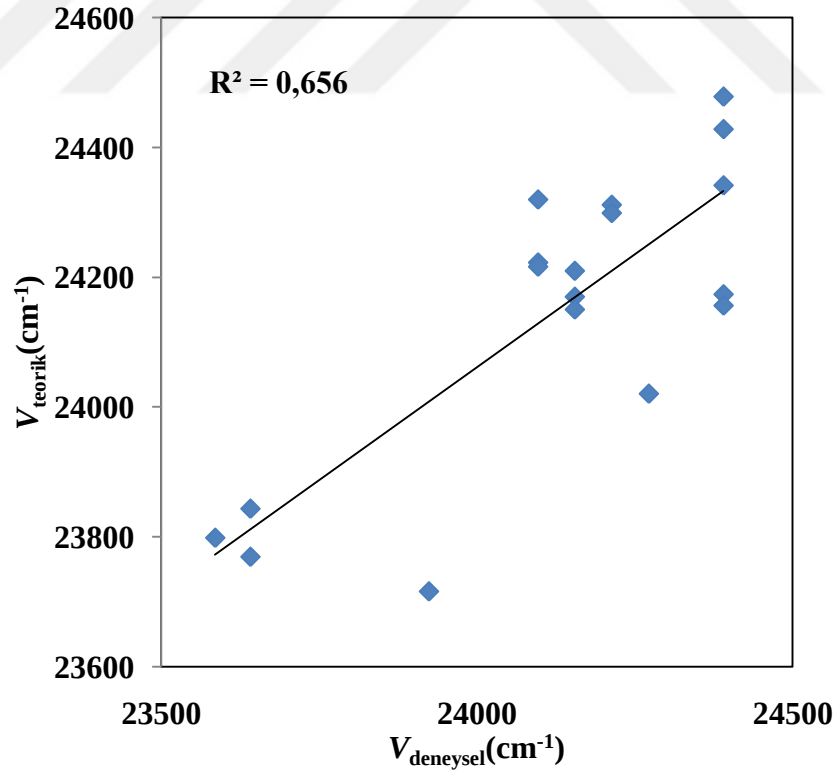
Şekil 4.45.G2'nin Catalan PL spektrumu, SPP değerine karşı, $V_{deneyse}(cm^{-1})$ frekans grafiği



Şekil 4.46. G2'nin PL Catalan parametresi, SA değerine karşı, $V_{deneyse}(cm^{-1})$ frekans grafiği



Şekil 4.47. G2'nin PL Catalan parametresi, SB değerine karşı, $V_{deneysel}(cm^{-1})$ frekans grafiği



Şekil 4.48. G2'nin Catalan PL, $V_{teorik}(cm^{-1})$ frekansına karşı, $V_{deneysel}(cm^{-1})$ frekans grafiği

Şekil 4.48’de Catalan parametresine göre floresans spektrumunda bulunan katsayılar yerine konularak elde edilen ve deneysel olarak bulunan frekansları arasında korelasyon grafiği verilmiştir ($R^2=0,656$). G2 için, $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine SPP çözücü dipolarite/polarizibilite fonksiyonun katkısı daha fazladır ($R^2=0,446$). Ancak, SA çözücü hidrojen bağı akseptör ya da asidikliği, SB ise hidrojen bağı donör veya baziklik ile $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ arasında herhangi bir korelasyon bulunamamıştır.

G2 ‘nin floresans spektrumu için Catalan parametresi kullanılarak elde edilen LSER modeli;

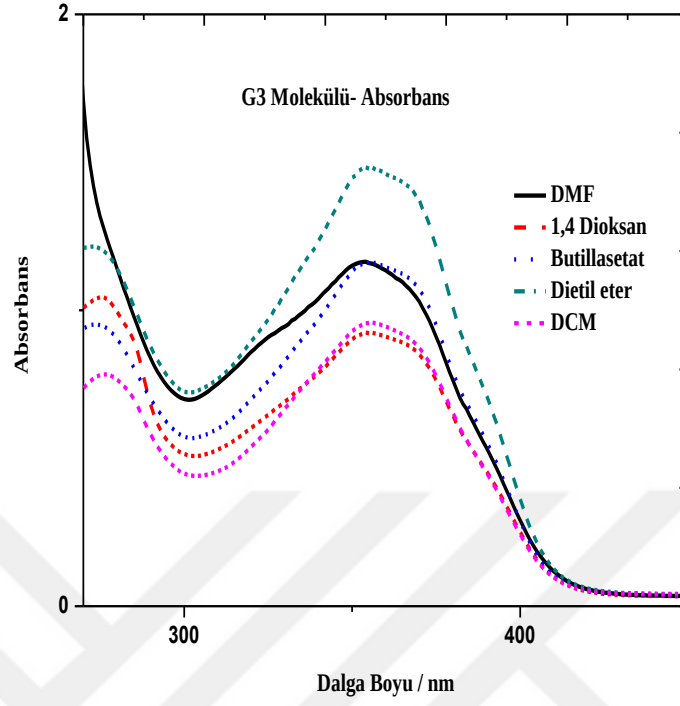
$$V_{\text{max}} = 25574 - 2225SPP + 356SA + 467SB$$

$$R=0,858 ; R^2 =0,736; F=13,038; P=0,000$$

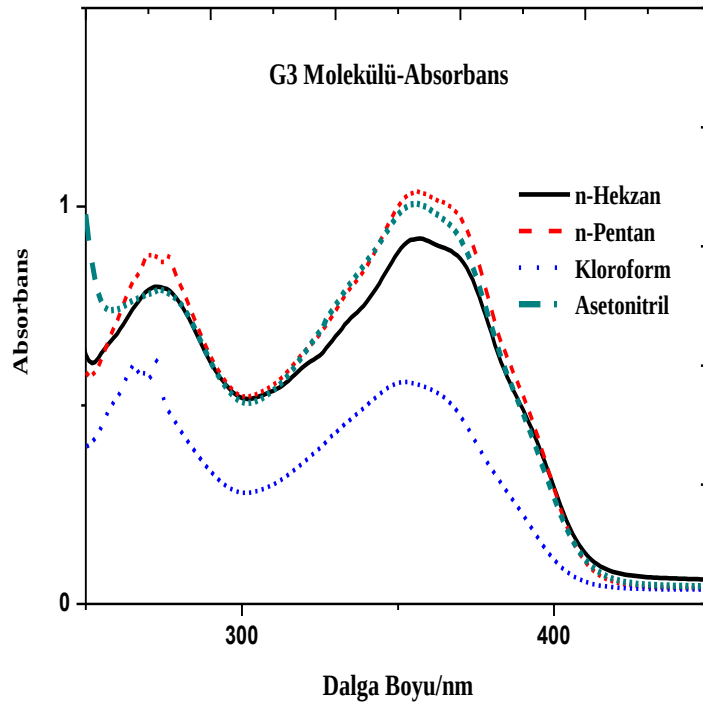
G2’ in Catalan parametresine göre; SPP parametresinin katsayısı deneysel polarite ve polarizabilite ile korele edilebilmektedir. Dolayısıyla katsayısı C_6 (–) ise negatif ise batokromik etkiye, (+) olduğunda ise hipsokromik etki meydana gelmektedir. Burada C_6 değeri negatif olduğundan batokromik etki meydana gelmiştir. $|C_8|$ değerinin $|C_7|$ ’den büyük olması ise incelenen çözücülerde $\pi-\pi^*$ elektronik geçişte hidrojen bağı donör yani bazikliğin daha fazla olduğunu göstermiştir.

4.3. (Z)-2-(2-Fenoksi BenzilidenAmino)Fenol Molekülü Absorbsiyon ve Floresansın SpektrumunaÇözücü Etkisi

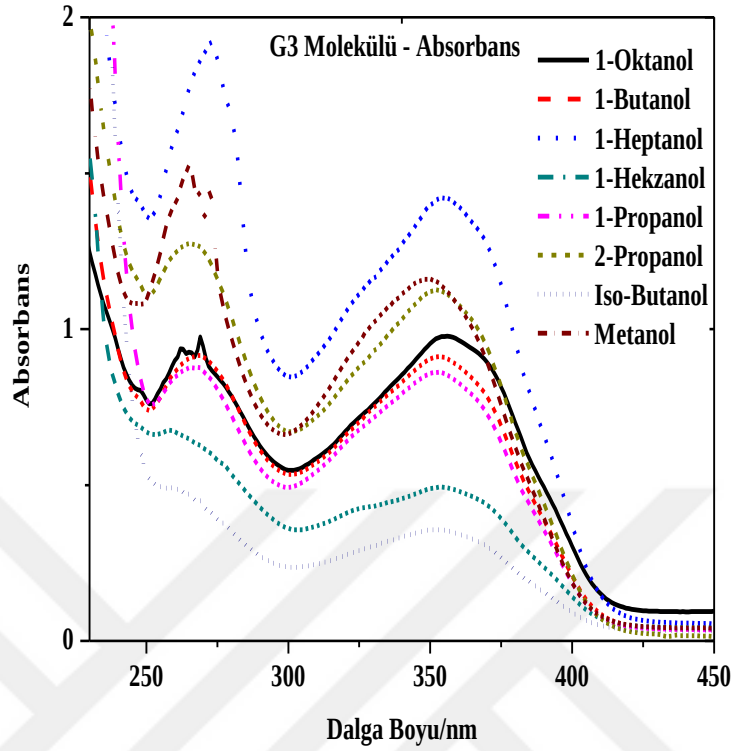
Bu bölümde G3’in farklı polariteli çözücüler içinde elektronik absorbans spektrumları yorumlanmıştır. Ayrıca elektronik geçiş mekanizmaları Kamlet-Taft parametreleri, Catalan parametreleri, Marcus optik dielektrik fonksiyonu ve Reichardt-Dimroth E_T çözücü parametresi kullanılarak lineer çözelti enerji ilişkisi (LSER) incelenmiştir.



Şekil 4.49. G3'in polar olmayan çözücülerde asorbans spektrumu



Şekil 4.50. G3'in polar aprotik çözülerde absorbans spektrumu



Şekil 4.51. G3'in polar protik çözücülerde asorbans spektrumu

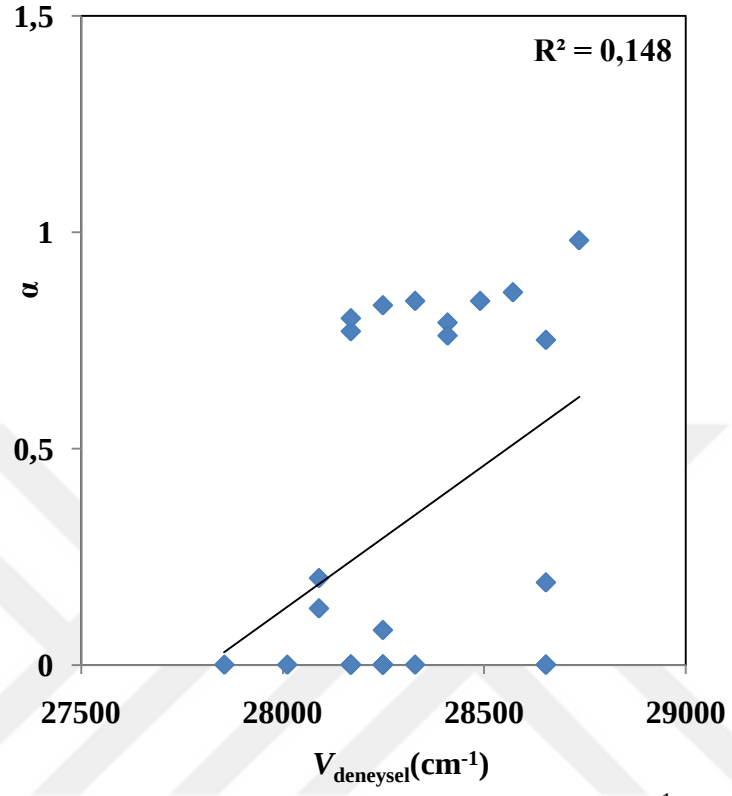
Maksimum dalga boyları (nm) ve molar eksitasyon katsayısı ($\epsilon = 10^4 M^{-1} cm^{-1}$) UV-görünür bölgedeki spektrumları ise Çiz 4.5' de listelenmiştir. G3 molekülü için ultraviyole absorpsiyon spektrumunda gözlenen dalgalı boyları ve molar absorbtivite değerleri görülmektedir. Çizelge 4.5' de görüldüğü üzere bazı çözücülerde dört band gözlenmiştir. Şekil 4.49, 4.50 ve 4.51'de molekül 3 için polar protik, aprotik ve polar olmayan çözücülerdeki absorbans spektrumu görülmektedir.

Bu dört bandtan birincisi 348-359 nm (3,56-3,45eV) ve ikincisi 269-325 nm (4,6-3,8 eV)' de N=CH aromatik halkalardaki konjugasyondan kaynaklı $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleri meydana gelir. Üçüncü band 226-265nm (5,48-4,67eV)' de benzendeki delokalizasyondan kaynaklı oluşan $\pi-\pi^*$ geçişine karşılık gelir. Dördüncü band ise bütün çözücülerde gözlemlenmeyip Toluen, Aseton, DMSO, Benzen, Dietileter ve 1,4 Dioksan'da 363-381 nm (3,41-3,25 eV)' de gözlemlenmiş olup elektronik absorbans spektrası özellikle fenil halka grubun orto-konumundaki -OH grubu ve azometin grup (-CH= N-) arasında güçlü molekül içi hidrojen bağına bağlı $n \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık gelir. Bu geçişler ESIPT süreci olarak da adlandırılan SBS türevleri içinde oluşan keto-amine tautomerizmin sonucu oluşur.

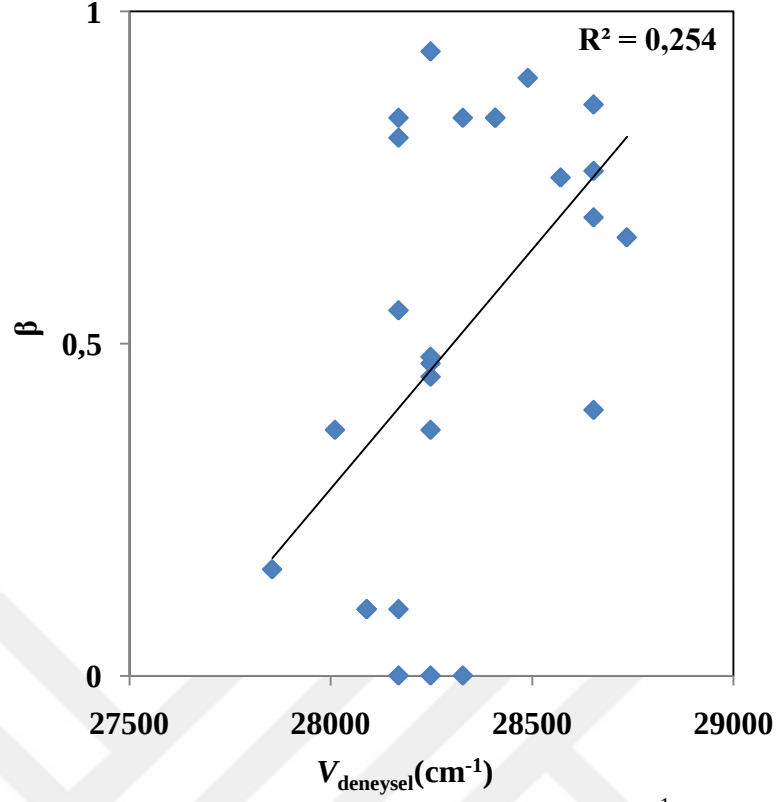
Çizelge 4.5. G3'in UV spektrumu dalgalıoyları (λ nm), frekans(ν cm^{-1}) ve molar absortivite (ϵ) değeri.

Çözücü	λ_{abs} (nm)	N (cm^{-1})	$\epsilon(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$	ABS	λ_{abs} (nm)	ν (cm^{-1})	ABS	ν (cm^{-1})	λ_{abs} (nm)	ν (cm^{-1})	ABS	$\epsilon(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$	λ_{abs} (nm)	ν (cm^{-1})	ABS	$\epsilon(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$
n-Pentan	230	43478	25239	1,76	270	37037	0,87	12540	355	28169	1,03	14790	-	-	-	-
n-Hekzan	-	-	-	-	273	36630	0,79	11408	354	28248	0,91	13084	367	27247	0,88	12692
Sikloheksan	262	38167	23804	1,66	269	37174	1,62	23272	353	28328	1,27	18281	-	-	-	-
1,4-Dioksan	-	-	-	-	275	36363	1,04	14911	354	28248	0,92	13204	367	27247	0,87	12570
Benzen	-	-	-	-	316	31645	1,06	15175	355	28169	1,17	16798	366	27322	1,14	16332
Toluen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	381	26246	1,95	27917
o-Ksilen	-	-	-	-	-	-	-	-	359	27855	1,07	15359	-	-	-	-
Dietileter	-	-	-	-	273	36630	1,21	17373	354	28248	1,48	21185	363	27548	1,44	20655
Kloroform	-	-	-	-	274	36496	0,79	11295	356	28089	1,00	14390	-	-	-	-
EtilAsetat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-ButilAsetat	-	-	-	-	274	36496	0,95	13604	354	28248	1,16	16583	367	27247	1,10	15831
THF	278	35971	54680	3,82	-	-	-	-	355	28169	1,13	16180	-	-	-	-
DCM	-	-	-	-	276	36231	0,78	11190	356	28089	0,95	13690	-	-	-	-
1-Oktanöl	262	38167	13376	0,93	269	37174	0,97	13925	355	28169	0,97	13947	-	-	-	0
1-Heptanol	273	36630	27436	1,92	280	35714	1,68	24024, 24286	354	28248	1,42	20293	-	-	-	-
1-Hekzanöl	-	-	-	-	324	30864	0,42	6026	355	28169	0,49	7027	-	-	-	-
1-Butanol	269	37174	13084	0,91	-	-	-	-	353	28328	0,91	13030	-	-	-	-
iso-Butanol	-	-	-	-	-	-	-	-	352	28409	0,35	5108	-	-	-	-
2-Propanöl	267	37453	18144	1,2	-	-	-	-	352	28409	1,12	16082	-	-	-	-
Aseton	-	-	-	-	-	-	-	-	354	28248	0,73	10534	366	27322	0,69	9883
1-Propanöl	265	37735	12511	0,87	-	-	-	-	351	28490	0,86	12287	-	-	-	-
Etanol	260	38461	17806	1,24	265	37735	1,25	17892	350	28571	1,16	16592	-	-	-	-
Benzonitril	-	-	-	-	315	31746	1,17	16758	357	28011	1,42	20425	-	-	-	-
Metanol	265	37735	21781	1,52	272	36764	1,44	20617	348	28735	1,59	22850	-	-	-	-
DMF	277	36101	17753	1,24	-	-	-	-	349	28653	1,16	16609	-	-	-	-
Asetonitril	265	37735	8564	0,59	273	36764	0,61	8828, 8849, 8879, 8917, 964	349	28653	0,55	17980	-	-	-	-

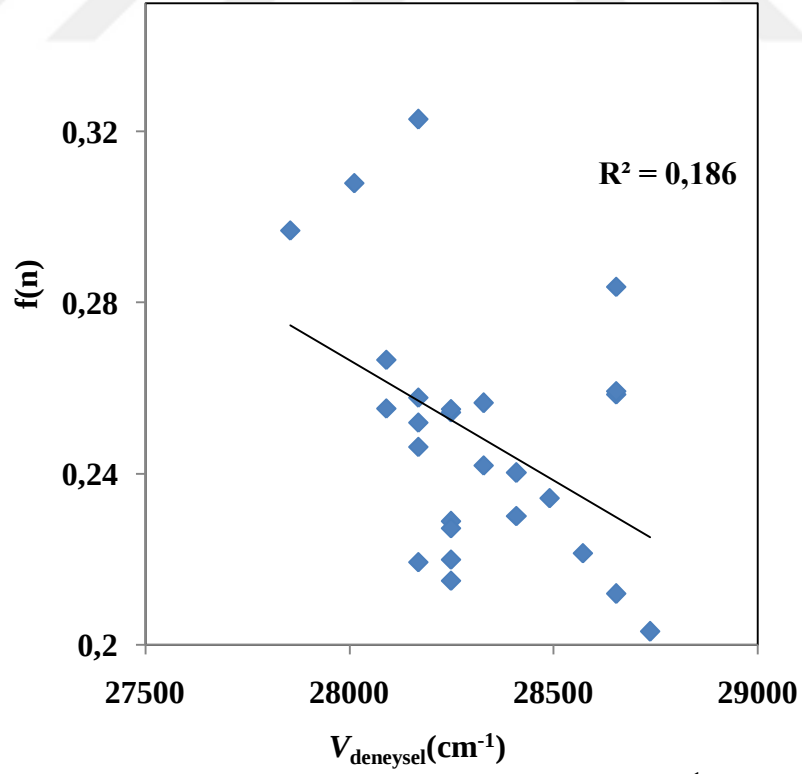
Etilenglikol	263	38022	5556	0,38	278	35971	0,33	4756	349	28653	0,31	4537	-	-	-	-
DMSO	-	-	-	-	325	30769	0,62	8874	349	28653	0,68	9833	373	26809	0,56	8101



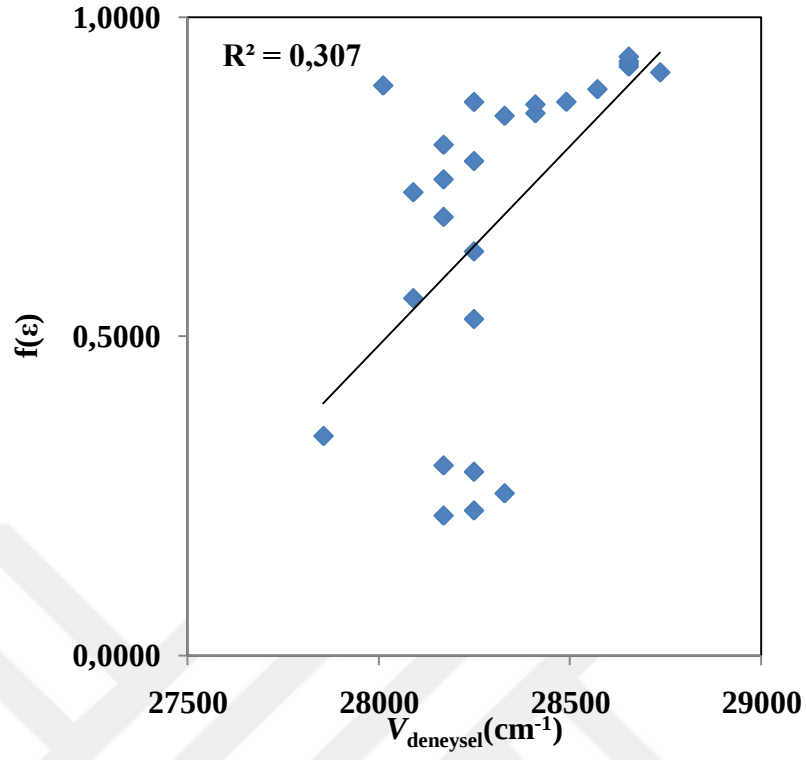
Şekil 4.52. G3'in α fonksiyonuna karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekanss grafiği



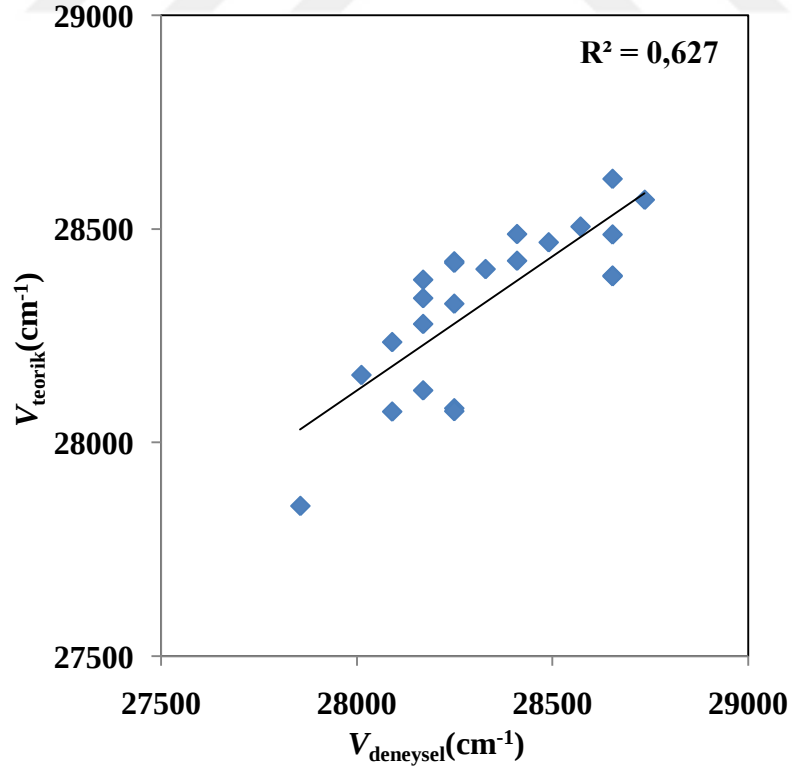
Şekil 4.53. G3'in β fonksiyonuna karşı, $V_{\text{deneyse}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği



Şekil 4.54. G3'in $f(n)$ fonksiyonuna karşı, $V_{\text{deneyse}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği



Şekil 4.55. G3'in $f(\epsilon)$ fonksiyonuna karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği



Şekil 4.56. G3'in $V_{\text{teorik}}(\text{cm}^{-1})$ fonksiyonuna karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği

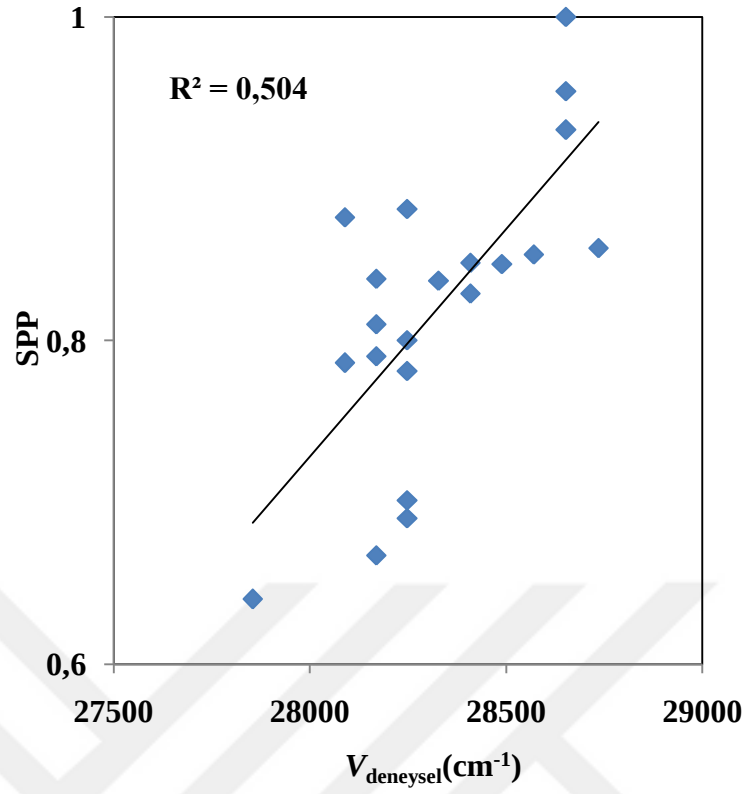
Şekil 4.56'da Kamlet-Taft parametresi ile bulunan katsayılar yerine konularak elde edilen ve deneysel olarak bulunan frekansları arasında korelasyon grafiği verilmiştir ($R^2=0,627$). G3 için $-N=CH-$ 'dan kaynaklanan $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişleri $f(n)$ elektronik polarizabilite fonksiyonu Şekil 4.54'de görüldüğü gibi herhangi bir korelasyon bulunmamıştır. İncelenen $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerin Şekil 4.53 ve 4.52'de görüldüğü gibi hidrojen bağı akseptör (β) ve hidrojen bağı donör (α) kontrolünde gerçekleşmediğini gösterir. Şekil 4.55' de ise incelenen $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerin $f(\epsilon)$ polarite fonksiyonu kontrolü altında gerçekleştiğini gösterir.

Denklem 4.1 kullanılarak elde edilen G3'in çoklu lineer regrasyon analizi Kamlet-Taft sonuçları solvatokromizm katsayıları, hesaplanmıştır. G3'in absorbands spektrumu için Kamlet-Taft parametresi kullanılarak elde edilen LSER modeli;

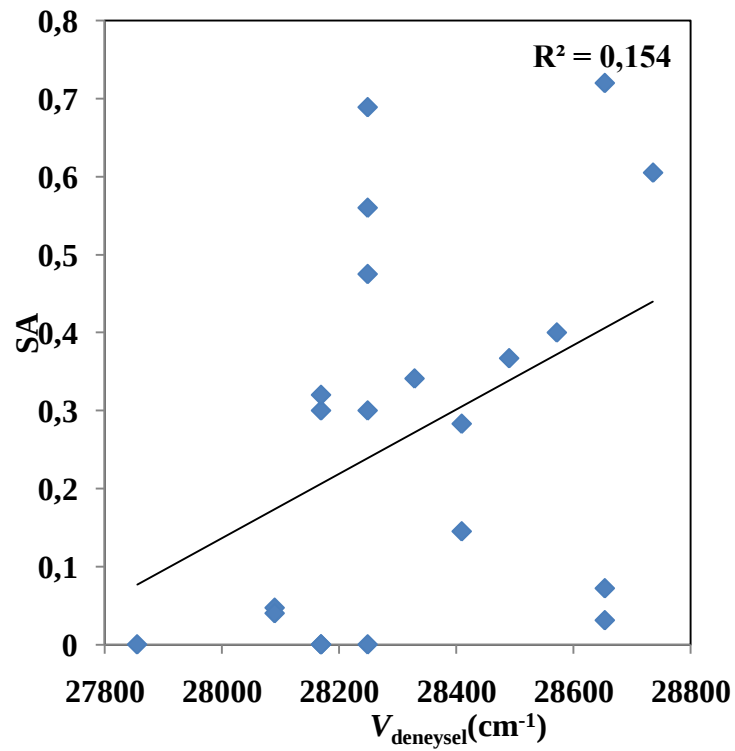
$$V_{\max} = 29066 - 4874f(n) + 571f(\epsilon) + 223\beta - 180\alpha$$

$$R = 0,792 ; R^2 = 0,627 ; F = 7,578 ; P = 0,001$$

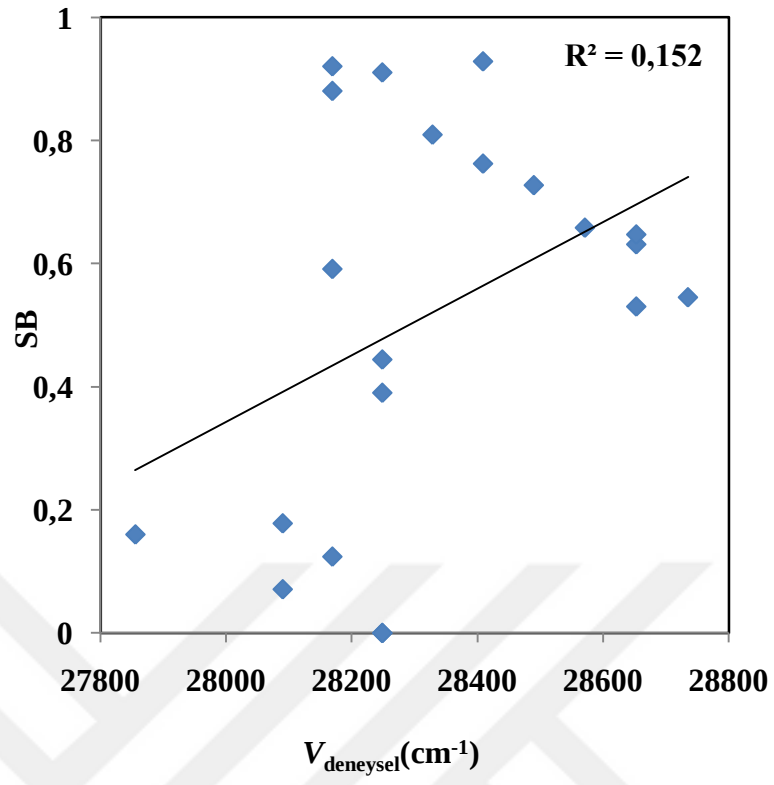
$|C_1|$ değerinin $|C_2|$ 'den büyük olması incelenen $\pi-\pi^*$ elektronik geçişte yönelmiş dispersiyon-polarizasyon kuvvetlerinin ($f(\epsilon)$) katkısının, indüksiyon etkileşiminin katkısının ($f(n)$)'nin katkısından fazla olduğunu gösterir. $|C_3|$ 'ün $|C_4|$ 'den fazla olması demek ortamın H-bağı yapma isteğinin, H-bağı yapmama isteğinden fazla olduğunu göstermiştir. İncelenen 23 çözücü için (n-Butil Asetat, Sikloheksan, Benzen ve Aseton yok) absorbands spektrumunda batokromik kayma meydana geldiği görülmüştür.



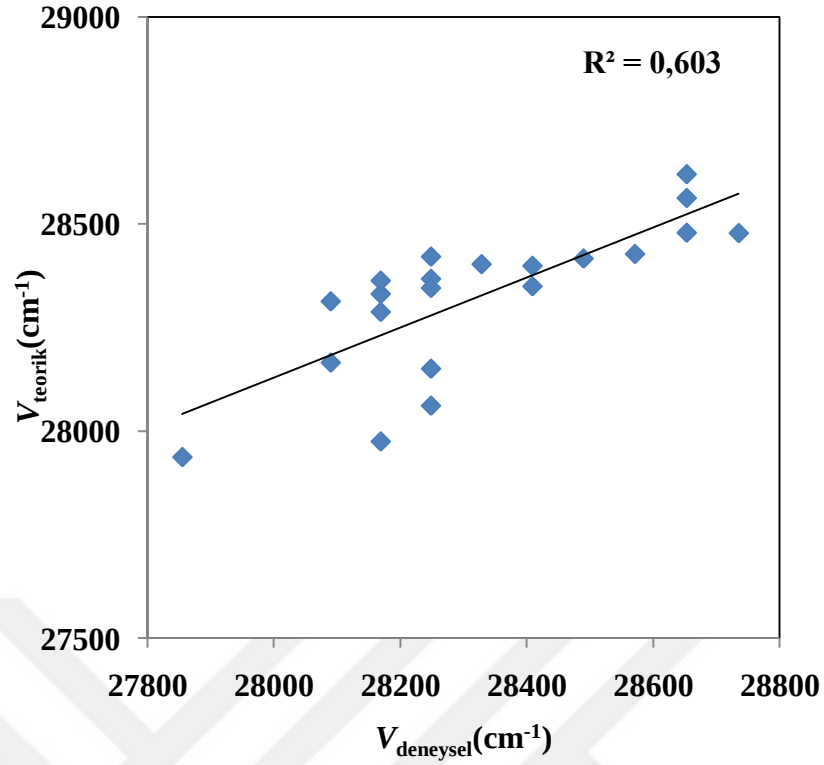
Şekil 4.57. G3'in Catalan parametresi, SPP değerine karşın, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği



Şekil 4.58. G3'in Catalan parametresi, SA değerine karşın, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği



Şekil 4.59. G3'in Catalan parametresi, SB değerine karşın, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği



Şekil 4.60. G3'in Catalan, $V_{\text{teorik}}(\text{cm}^{-1})$ frekansına karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği

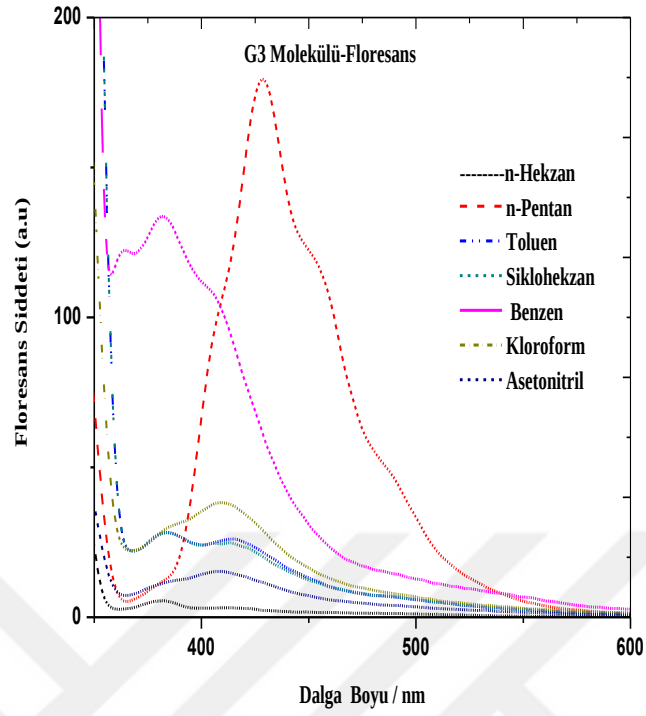
Şekil 4.60'da G3 için UV-vis spektrumunda Catalan parametresinde bulunan katsayılar yerine konularak elde edilen ve deneysel olarak bulunan frekansları arasında korelasyon grafiği verilmiştir ($R^2=0,603$). SPP çözücü dipolarite/polarizibilite fonksiyonu ile $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ daha uyumludur ($R^2=0,504$). Ancak, SA çözücü hidrojen bağı akseptör ya da asidikliği, SB ise hidrojen bağı donör veya baziklik ile $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ arasında herhangi bir korelasyon bulunamamıştır. Çalışmada bulunan korelasyon değerleri (R^2) incelenen elektronik geçişlerde çoklu lineer regresyonda kullanılan parametrelere bağlılığını belirtir.

Denklem 4.2 kullanılarak G3'in absorbands spektrumu Catalan parametresi hesaplanmıştır. G3'in absorbands spektrumu için Catalan parametresi kullanılarak elde edilen LSER modeli;

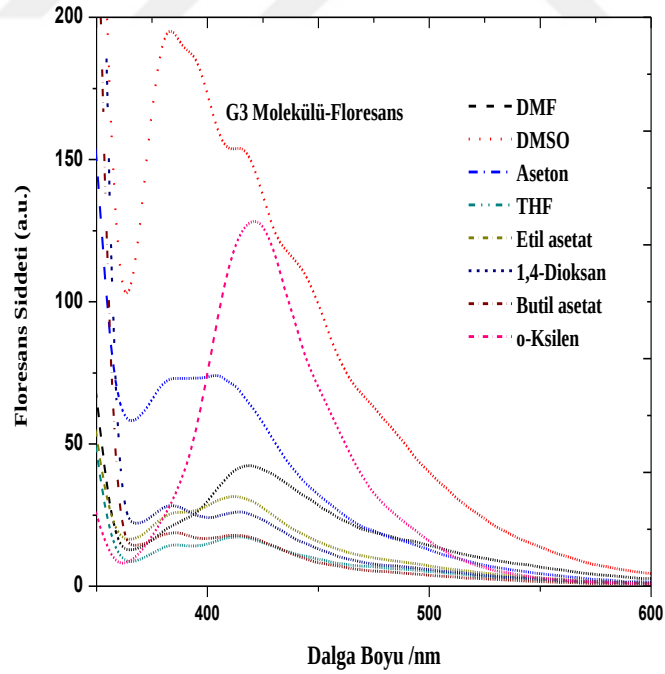
$$V_{\text{max}} = 26935 + 1538SPP + 274SA + 106SB$$

$$R=0,777 ; R^2 = 0,603 ; F=8,614 ; P=0,001$$

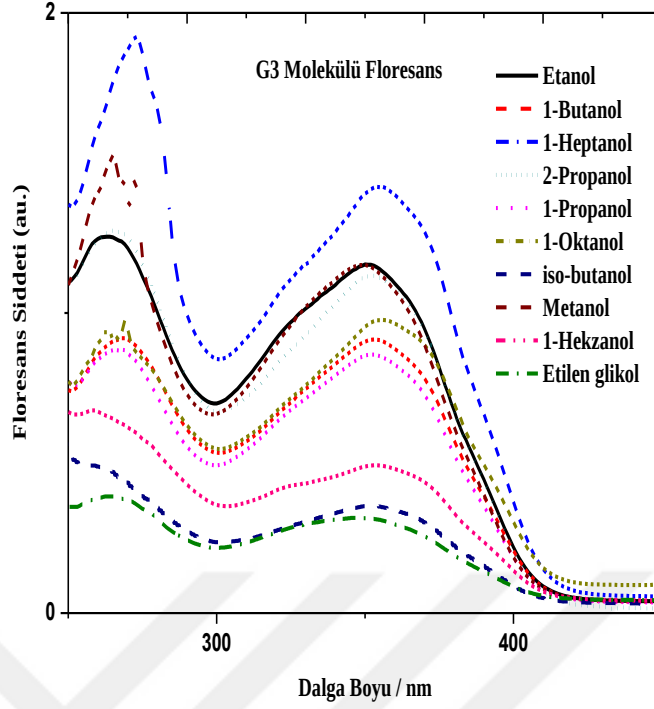
Bu hesaplama için n-Pentan, n-Hekzan, Sikloheksan, Benzonitril ve Asetonitril hesaba katılmamıştır. Ayrıca Etil Asetat'da absorbands gözlenmemiştir. G3' in Catalan parametresine göre; $|C_5|$ değerinin $|C_6|$ 'dan büyük olması incelenen çözücülerde uyarılmış durumdaki enerji değerinin temel durumdaki enerji değerinden büyük olduğunun gösterir. $|C_7|$ değerinin $|C_8|$ 'den büyük olması ise incelenen çözücülerde $\pi-\pi^*$ elektronik geçişte hidrojen bağı akseptör yani asidikliğin daha fazla olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.61. G3'in polar olmayan çözücülerde floresans spektrumu



Şekil 4.62. G3'in polar aprotik çözücülerde floresans spektrumu

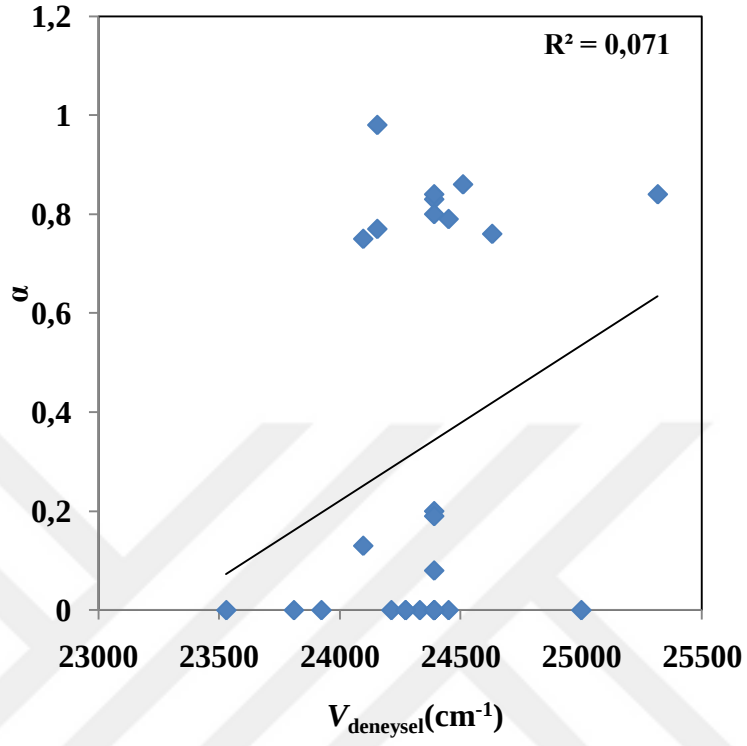


Şekil 4.63. G3'in polar protik çözücülerde floresans spektrumu

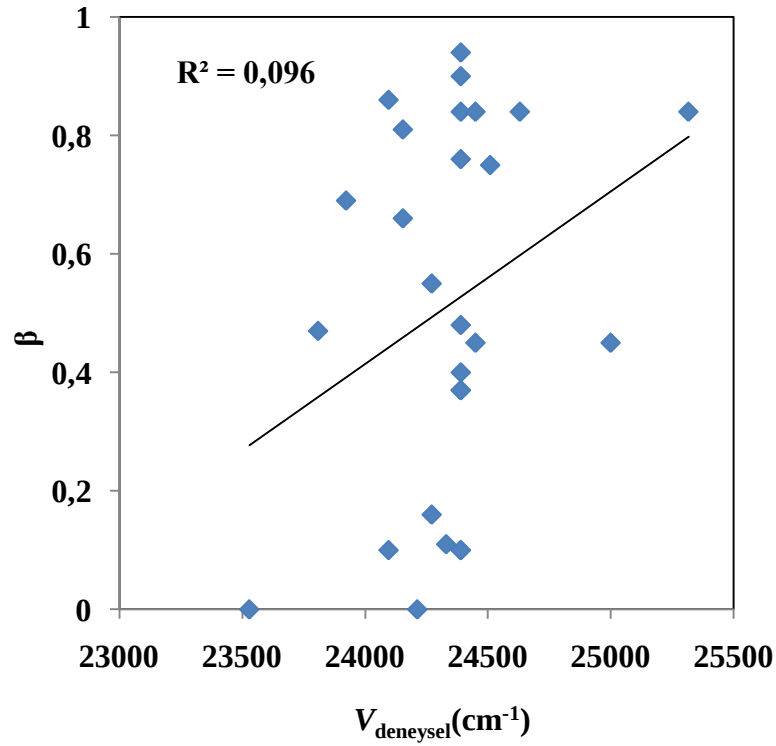
Şekil 4.61-63'de görülen G3 molekülünün floresans spektrumlarının grafikleri farklı polaritelerde ölçülmüştür. Bu çözücüler polaritelerde kırılma indislerinde dielektrik sabitlerde ve farklı ortamlar sağlayan hidrojen bağlarının gücünde değişkenlik gösterir. Çeşitli polaritelerin çözücülerini genellikle moleküllerin absorpsiyon ve emisyon davranışı üzerine etki gösterir. İncelenen G3 molekülünün, eksitasyon (uyarım) ve emisyon değerlerinin dalga boyları Şekil 4.61-63'de verilmiştir. G3'in incelenen çözücülerdeki floresans spektrumu birinci band $-N=CH-$ ile fenil halkaları arasındaki konjugasyondan doğan elektronik geçiş $\pi^* \rightarrow \pi$ geçişine karşılık geldiği gözlemlenmiştir. İkinci band ise sadece belirli (n-Pentan, n-Hekzan, Benzen, Dietileter, Kloroform, THF, DCM, 1-Hekzanol, 1-Butanol, Aseton, 1-Propanol ve Etanol) çözücülerde gözlemlenmiş olup $-N=CH-$ gruptaki elektronlarından kaynaklı $\pi^* \rightarrow n$ geçişine karşılık gelebilir.

Çizelge 4.6. G3'in PL spektrumunda gözlenen dalgalıyları $\lambda_{PL}(\text{nm})$ ve frekansları $\nu(\text{cm}^{-1})$.

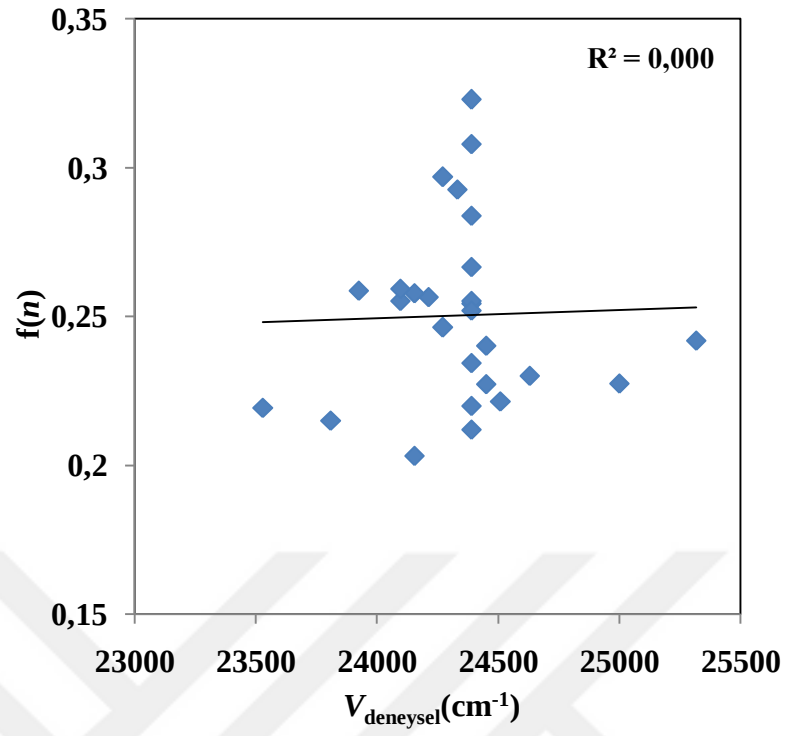
Çözücü	λ_{PL1} (nm)	$\nu(\text{cm}^{-1})$	λ_{PL2} (nm)	$\nu(\text{cm}^{-1})$	λ_{PL3} (nm)	$\nu(\text{cm}^{-1})$
n-Pentan	385,5	25940,3	407	24570	427	23419,2
n-Hekzan	-	-	410	24360,5	430	23228,8
Sikloheksan	382,5	26143,7	-	-	-	-
1,4-Dioksan	384,5	26007,8	412	24271,8	-	-
Benzen	-	-	416	24038,4	438	22831
Toluen	403	24813,9	-	-	-	-
o-Ksilen	383	26109,6	-	-	-	-
Dietileter	-	-	-	-	430	23255,8
Kloroform	-	-	-	-	421	23724,7
EtilAsetat	391	25542,7	410	24360,5	-	-
n-ButilAsetat	389	25706,9	408	24479,8	-	-
THF	-	-	418	23923,4	431	23174,9
DCM	-	-	415	24067,3	436	22935,7
1-Oktanöl	387	25839,7	415	24067,3	-	-
1-Heptanol	387	25806,4	414	24154,5	-	-
1-Hekzanol	386	25873,2	412	24242,4	429	23310,0
1-Butanol	388	25773,2	-	-	420	23781,2
iso-Butanol		-	412	24271,8	-	-
2-Propanöl	-	-	411	24330,9	-	-
Aseton	-	-	-	-	424	23557,1
1-Propanöl	385	25940,3	416	24038,4	436	22909,5
Etanol	387	25839,7	410	24360,5	429	23310,0
Benzonitril	387	25839,7	-	-	-	-
Metanol	-	-	413	24183,8	-	-
DMF		-	-	-		-
Asetonitril	385	25940,3	-	-	-	-
EtilenGliköl	404	24721,8	-	-	-	-
DMSO	-	-	419	23866,3	-	-



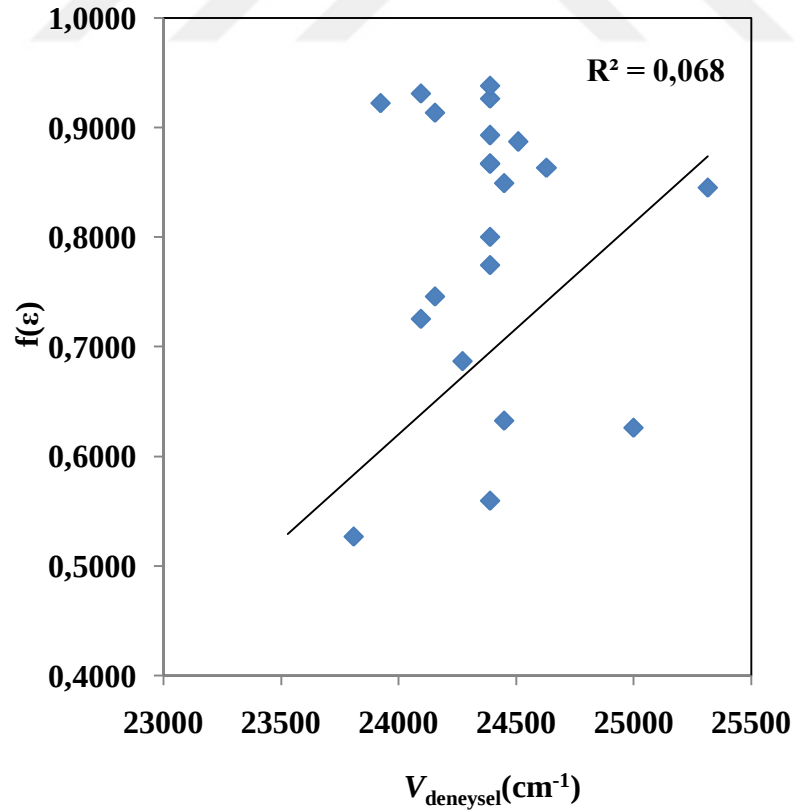
Şekil 4.64. G3'in PL spektrumu, α fonksiyonuna karşı, $V_{deneysel}(cm^{-1})$ frekans grafiği



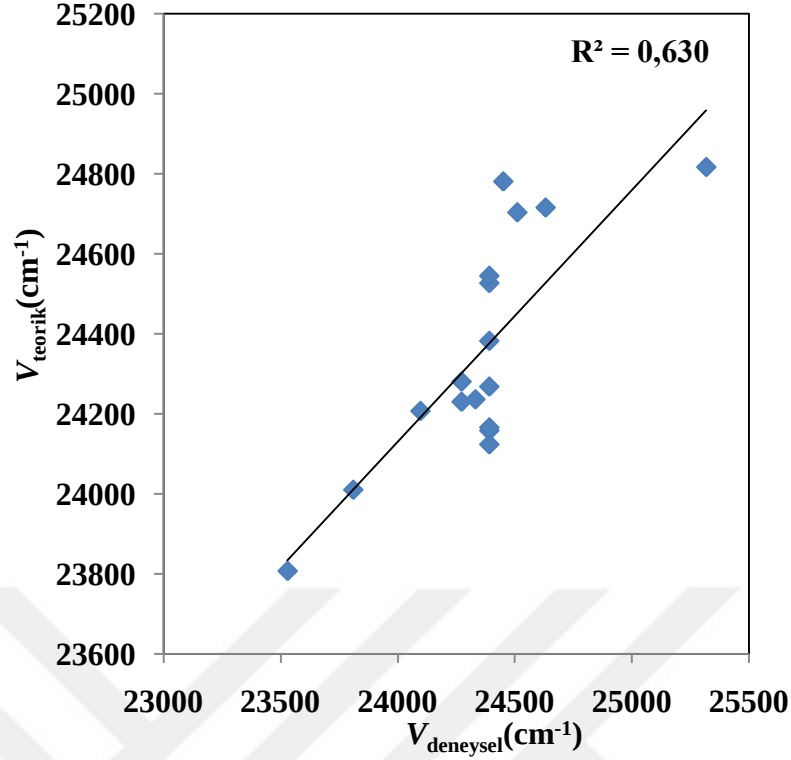
Şekil 4.65. G3'in PL spektrumu, β fonksiyonuna karşı, $V_{deneysel}(cm^{-1})$ frekans grafiği



Şekil 4.66.G3'PL spektrumu, $f(n)$ fonksiyonuna karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği



Şekil 4.67.G3'in PLspektrumu, $f(\varepsilon)$ fonksiyonuna karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği



Şekil 4.68. G3'in PL spektrumu, $V_{\text{teorik}} (\text{cm}^{-1})$ frekansına karşı, $V_{\text{deneysel}} (\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği

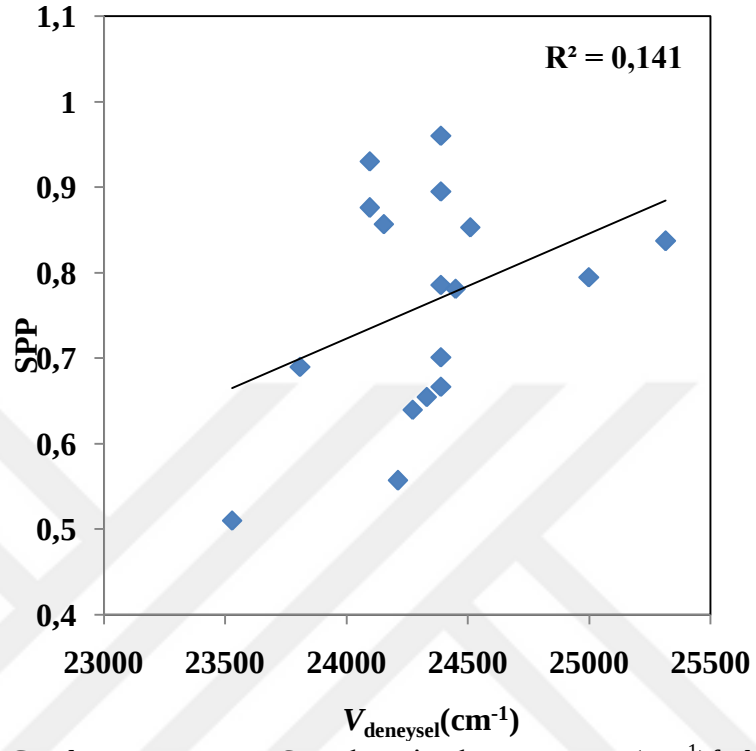
Şekil 4.68'de G3 için floresans spektrumunda, çoklu lineer regresyon analizinde bulunan katsayılar yerine konularak elde edilen ve deneysel olarak bulunan frekansları arasındaki korelasyon grafiği verilmiştir ($R^2=0,630$). G1 için, $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişi dielektrik fonksiyonuna lineer olarak bağlıdır. Ancak, hidrojen bağ donör (α), β (hidrojen bağ akseptör) ve elektronik polarizabilite $f(n)$ ve $f(\epsilon)$ ile $V_{\text{deneysel}} (\text{cm}^{-1})$ arasında herhangi bir korelasyon bulunamamıştır.

G3'in çoklu lineer regrasyon analizi kullanılarak elde edilen floresans spektrumu katsayıları Kamlet-Taft parametresi spektrum sonuçları hesaplanmıştır. G3'in floresans spektrumu için Kamlet-Taft parametresi kullanılarak elde edilen LSER modeli;

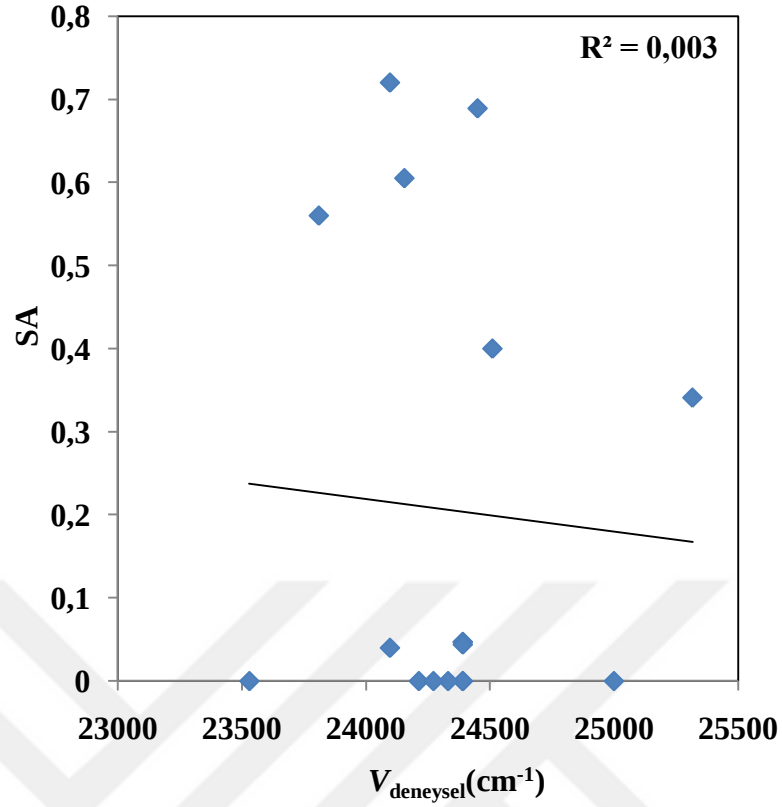
$$V_{\text{max}} = 22647 + 5067f(n) + 217f(\epsilon) + 335\beta + 568\alpha$$

$$R = 0,704 ; R^2 = 0,630 ; F = 5,113 ; P = 0,012$$

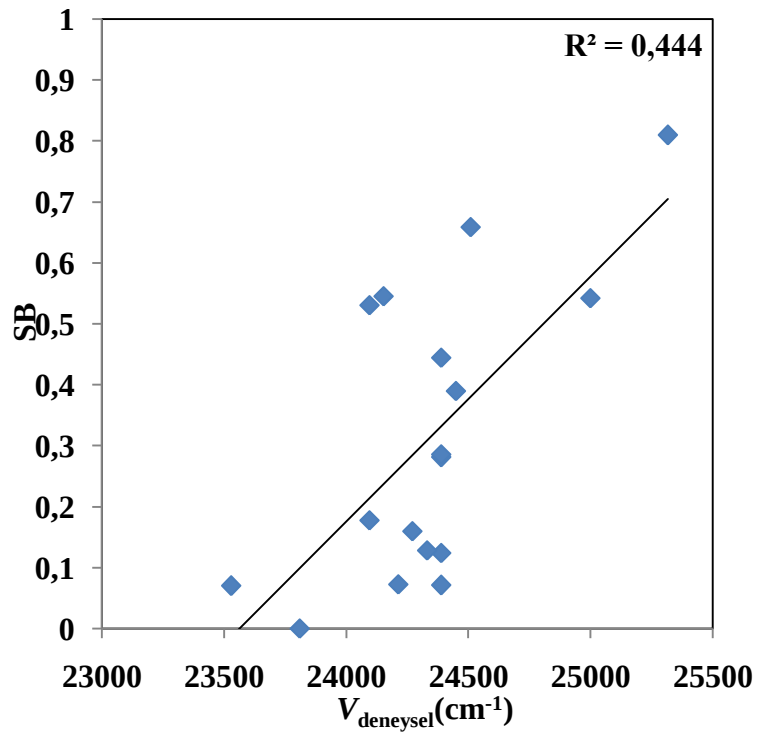
Burada C_0 molekülün gaz fazdaki emisyon maksimum değerini gösterir. $|C_1|$ değerinin $|C_2|$ 'den büyük olması incelenen $\pi-\pi^*$ elektronik geçişte yönelmiş dispersiyon-polarizasyon kuvvetlerinin katkısı ($f(\epsilon)$), indüksiyon etkileşiminin ($f(n)$) katkısından fazla olduğunu gösterir. $|C_4|$ 'ün $|C_3|$ 'ten fazla olması demek ortamın H-bağını bağ yapmama isteği, yapma istediğinden fazla olduğunu göstermiştir. İncelenen 17 çözücü için (1-Propanol, 1-Hekzanol, 1-Heptanol, Metanol, DMF, Etilen glikol, Etil Asetat, n-Butil Asetat, ve 1-Oktanol, Sikloheksan yok) floresans spektrumunda batokromik kayma meydana geldiği görülmüştür



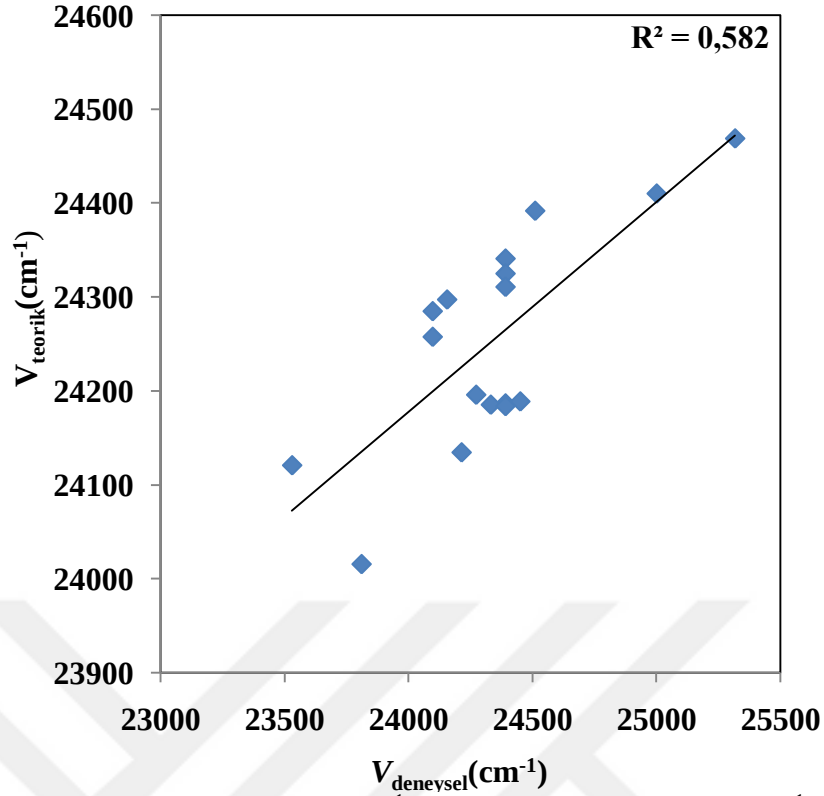
Şekil 4.69.G3'in PL Catalan parametresi, SPP değerine karşı, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği



Şekil 4.70. G3'in Catalan parametresi SA değerine karşı, $V_{\text{deneyisel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği



Şekil 4.71. G3'in PL Catalan parametresi, SB değerine karşı, $V_{\text{deneyisel}}(\text{cm}^{-1})$ frekans grafiği



Şekil 4.72. G3'inCatalan PL, $V_{teorik}(cm^{-1})$ frekansına karşı, $V_{deneysel}(cm^{-1})$ frekans grafiği

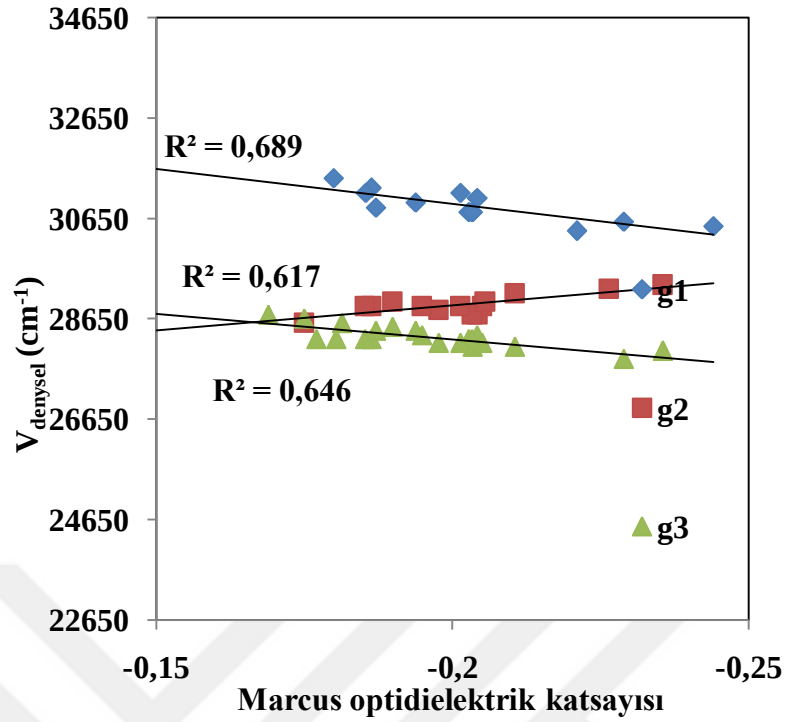
Şekil 4.72'de Catalan parametresine göre floresans spektrumunda bulunan katsayılar yerine konularak elde edilen ve deneysel olarak bulunan frekansları arasında korelasyon grafiği verilmiştir ($R^2=0,582$). G3 için, $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine SB ise hidrojen bağı donör veya baziklik ile $V_{deneysel}(cm^{-1})$ arasında daha iyi uyum sağlanmıştır ($R^2=0,444$). Ancak, SA çözücü hidrojen bağı akseptör ya da asidikliği ve SPP çözücü dipolarite/polarizibilite fonksiyonu ile herhangi bir korelasyon bulunamamıştır.

G3'in Catalan parametresi floresans spektrumu denklem 4.2 kullanılarak hesaplanmıştır. G3'in floresans spektrumu için Catalan parametresi kullanılarak elde edilen LSER modeli;

$$V_{max} = 23844 + 268SPP - 639SA + 1346SB$$

$$R=0,774 ; R^2 = 0,600; F=6,487; P=0,006$$

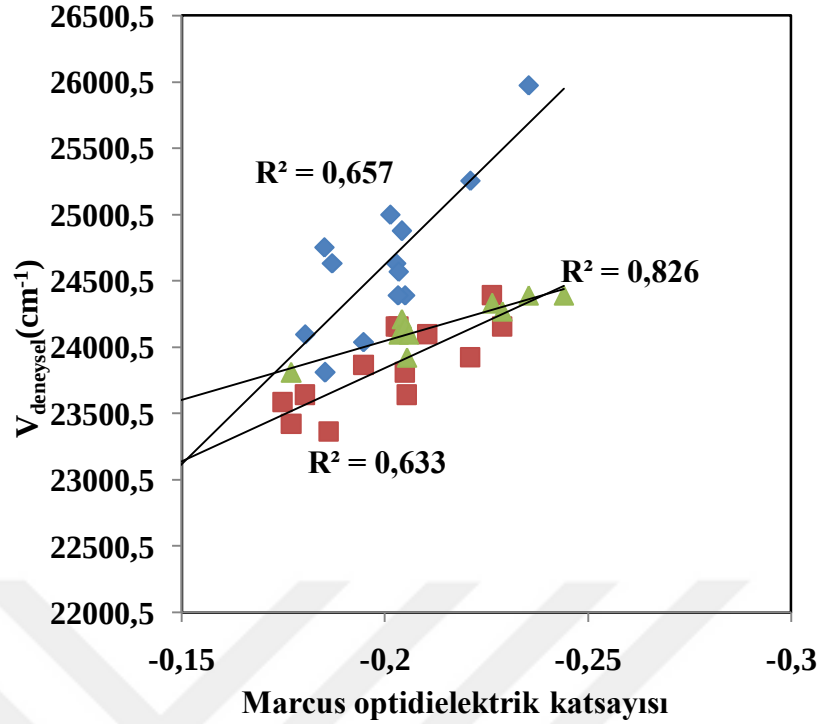
G3' in Catalan parametresine göre; SPP parametresinin katsayısı deneysel polarite ve polarizabilite ile korele edilebilmektedir. Dolayısıyla katsayısı C_6 (–) ise negatif ise batokromik etkiye, (+) olduğunda ise hipsokromik etki meydana gelmektedir. Burada C_6 değeri pozitif olduğundan hipsokromik etki meydana gelmiştir. $|C_8|$ değerinin $|C_7|$ 'den büyük olması ise incelenen çözücülerde $\pi-\pi^*$ elektronik geçişte hidrojen bağı donör yani bazikliğin daha fazla olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.73. G1,G2 ve G3'in UV spektrumu, $V_{deneyse}(cm^{-1})$ frekansına karşı, Marcus optidielektrik katsayısı fonksiyon grafiği

Marcus optidielektrik parametresine karşı maksimum absorbands bandına karşılık çizilen linner korelasyondan moleküllerin uyarılmış dipole moment taban durum dipol momentinin zıt olduğu anlamına gelmektedir. Şekil 4.73'te G1,G2 ve G3 moleküllerinin UV spektrumu, $V_{deneyse}(cm^{-1})$ frekansına karşı, Marcus optidielektrik katsayısı fonksiyon grafiği verilmiştir. G1, G2 ve G3 korelasyon değerleri sırasıyla, G1 $R^2=0,689$, G2 $R^2=0,617$ ve G3 $R^2=0,646$ olarak hesaplanmıştır. G1 daha büyük korelasyona sahip olduğundan global etkileşimleri daha büyük olduğu söylenebilir.

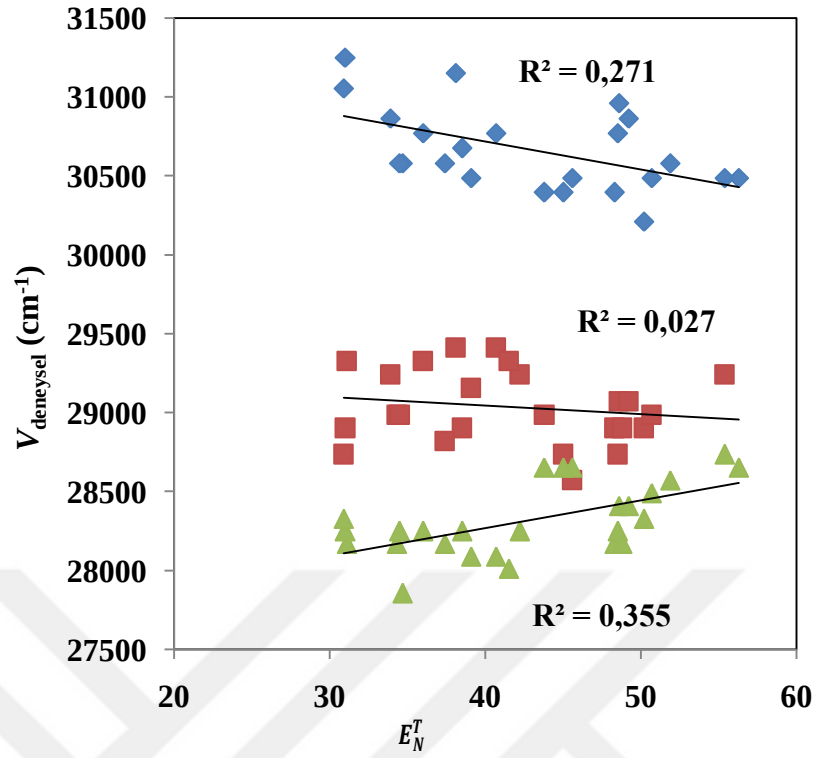
Hesaplamalar yapılırken G1 için, Toluen, Dietil ether, Kloroform, THF, n-Butilasatat, 1-Octanol, 1-Butanol, Aseton, 1-Propanol, Etanol, Benzonitril, Methanol, DMF, Acetonitril ve Etilen glikol hesaba katılmamıştır. G2 için, Toluen, Dietil ether, Aseton, 2-Propanol, Methanol, DMF, Acetonitril ve Etilen glikol, iso-Butanol, n-Pentan, 1,4-Dioksan, Benzen, DCM, o-Ksilen ve Etil asetat hesaba katılmamıştır. G3 için ise, Toluen, Benzen, Etil asetat, n-Pentan, DMF, Etilen glikol ve DMSO hesaba katılmamıştır.



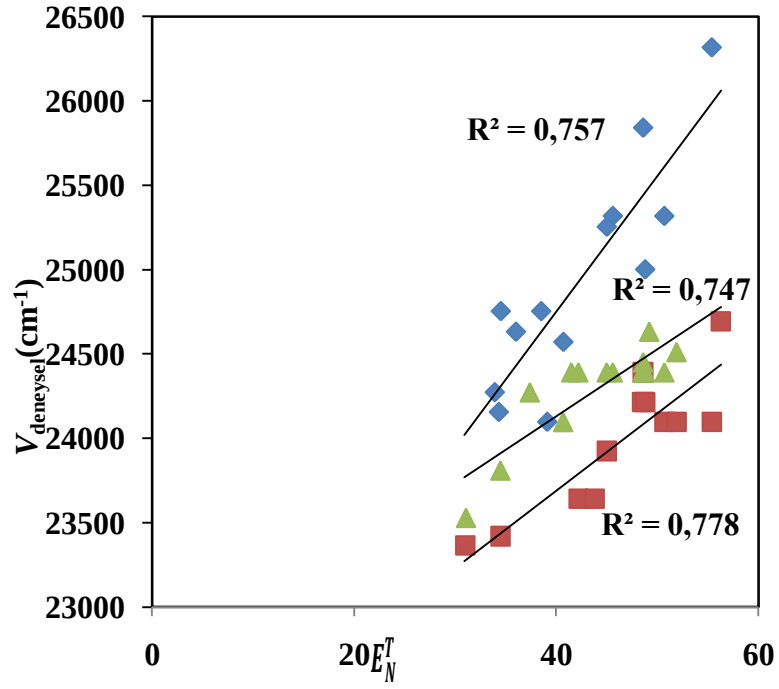
Şekil 4.74. G1,G2 ve G3'in PL spektrumu, $V_{deneysel}(cm^{-1})$ frekansına karşı, Marcus optidielektrik katsayısı fonksiyon grafiği

Şekil 4.74'te G1,G2 ve G3 moleküllerinin floresans spektrumu, $V_{deneysel}(cm^{-1})$ frekansına karşı, Marcus optidielektrik katsayısı fonksiyon grafiği verilmiştir. G1, G2 ve G3 korelasyondeğerleri sırasıyla, G1 $R^2=0,657$, G2 $R^2=0,826$ ve G3 $R^2=0,633$ olarak hesaplanmıştır. G2 daha büyük korelasyona sahip olduğundan global etkileşimleri daha büyük olduğu söylenebilir.

Hesaplamalar yapılırken G1 için, Toluen, Dietil ether, Benzen, n-Pentan, n-Hekzan, Kloroform, THF, 1-Octanol, o-Ksilen,1-Bütanol, Aseton, Etil asetat, 1-Propanol, Etanol, Methanol, DMF ve Etilenglikol hesaba katılmamıştır. G2 için, Toluen, Dietil ether, n-Pentan, Sikloheksan, Benzen, Kloroform, THF, n-Butil asetat, 2-Propanol, 1-Propanol, o-Ksilen, Etanol, Metanol, iso-Butanol, Etilenglikol, 1-Heptanol,1-Hekzanol, Benzonitril ve Asetonitril hesaba katılmamıştır.G3 için, n-Pentan, n-Hekzan, THF, 1-Butanol, iso-Butanol, 1-Heptanol, 1-Hekzanol, 1,4-Dioksan, Kloroform, Etil asetat, n-Butilasetat,2-Propanol, 1-Propanol, Metanol, Etanol, Acetonitril, iso-Butanol, DMSO ve Aseton hesaba katılmamıştır.



Şekil 4.75. G1,G2 ve G3'in UV, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekansına karşı, Reichardt E_N^T grafiği



Şekil 4.76. G1,G2 ve G3'in PL, $V_{\text{deneysel}}(\text{cm}^{-1})$ frekansına karşı, Reichardt E_N^T grafiği

Şekil 4.76'de Reichardt parametresine karşılık maximum absorbans bandına karşılık çizilen lineer korelasyon verilmiştir. Reichardt parametresi spesifik etkileşimleri ihmal etmektedir. Ek olarak lineer ilişkiden moleküllerde batokromik etkinin söz konusu olduğu görülmektedir. G1, G2 ve G3 korelasyon değerleri sırasıyla, G1 $R^2=0,271$, G2 $R^2=0,027$ ve G3 $R^2=0,355$ olarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar yapılırken G1 için, o-Ksilen, Aseton, Benzonitril ve 1-Hekzanol hesaba katılmamıştır. G2 için, Toluen, o-Ksilen, Etanol ve Etilen glikol hesaba katılmamıştır. G3 için, Etil Asetat ve Toluen hesaba katılmamıştır.

Şekil 4.76'da ise Reichardt parametresine karşılık floresans maksimum bandına karşılık çizilen lineer korelasyon verilmiştir. G1, G2 ve G3 korelasyon değerleri sırasıyla, G1 $R^2=0,757$, G2 $R^2=0,747$ ve G3 $R^2=0,778$ olarak hesaplanmıştır. G3'in daha büyük korelasyona sahip olduğu görülmüştür. Hesaplamalar yapılırken G1 için, n-Pentan, Sikloheksan, o-Ksilen, Aseton, Benzonitril, 1-Octanol, 1-Heptanol, 1-Butanol, 2-Propanol, DMF, Etil Asetat ve Etilenglikol hesaba katılmamıştır. G2 için, Toluen, o-Ksilen, n-Pentan, Sikloheksan, 1,4-Dioksan, Benzen, Kloroform, Etil Asetat, n-Butil Asetat, 1-Octanol, 1-Butanol, Metanol ve Asetonitril hesaba katılmamıştır. G3 için ise, Sikloheksan, 1,4-Dioksan, Benzen, Toluen, o-Ksilen, Kloroform, Etil Asetat, n-Butil Asetat, 1-Oktanol, 1-Butanol, Metanol, DMF ve Etilenglikol hesaba katılmamıştır.

4.4. İncelenen Moleküller İçin Dipol Moment Tayini Hesapları

G1, G2 ve G3 için Onsager kavite yarıçapı (a_o) değerleri aşağıdaki gibi Suppor yöntemi ile hesaplanmıştır.

$$a_o = \left(\frac{3M}{4\pi d N_A} \right)^{1/3} \quad (4.3)$$

- d : Çözücü yoğunluğu(g/cm³)
- N_A : Avagadro sayısı
- M : Molekül ağırlığı(g/mol)

İncelenen G1, G2 ve G3 molekülleri için moleküler ağırlıkları, 289,33 (kg/mol) olarak bulunmuştur. Denklemdaki V molar hacim ve DFT-B3LYP/6-311G(d,p) temel seti baz alınarak hesaplanmıştır. G1, G2 ve G3 molekülleri için Onsager kavite yarıçapı sırasıyla (Denk: 4.3), $a_o = 3,90A^0$, $a_o = 5,35A^0$, $a_o = 5,34 A^0$ olarak bulunmuştur. Çizelge 4.7' de G1,G2 ve G3 için temel ve uyarılmış düzeyde hesaplanan Onsager kavite yarıçapı ve dipol momentleri (Debye) verilmiştir.

Temel durumda dipol moment G1, G2 ve G3 için sırasıyla $\mu_g = 2,131 D$, $\mu_g = 1,800 D$ ve $\mu_g = 6,495 D$ 'dir. Uyarılmış durumda G1,G2 ve G3 için Lipperte-Mataga metodo ile hesaplanan dipol momentler sırasıyla $\mu_{e(L-M)} = 5,42 D$, $\mu_{e(L-M)} = 9,619 D$ ve $\mu_{e(L-M)} = 10,176 D$ olarak bulunmuştur. Uyarılmış durumda G1,G2 ve G3 için Kowski-

Chamma-Viallet yöntemleri ile hesaplanan dipol momentler sırasıyla $\mu_{e(K-C-V)} = 4,035D$, $\mu_{e(K-C-V)} = 3,969D$ ve $\mu_{e(K-C-V)} = 8,822D$ 'dir. Ayrıca Uyarılmış durumda G1,G2 ve G3 için Reichardt yöntemi ile hesaplanan dipol momentler sırasıyla $\mu_{e(R)} = 3,550D$, $\mu_{e(R)} = 3,607D$ ve $\mu_{e(R)} = 8,329D$ olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.7. G1,G2 ve G3 için temel ve uyarılmış düzeyde hesaplanan Onsager kavite yarıçapı ve dipol momentleri(Debye).

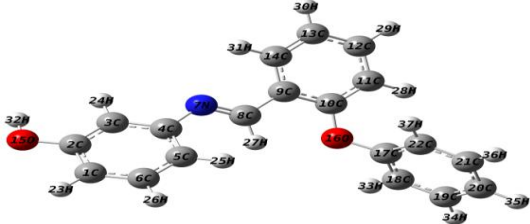
Molekül	$a_o (A^0)$	μ_g^a	$\mu_{e(L-M)}^b$	$\mu_{e(B)}^c$	$\mu_{e(K-C-V)}^d$	$\mu_{e(R)}^e$	$(\frac{\mu_e}{\mu_g})^f$
G1	3,90	2,131	5,422	4,035	4,035	3,550	1,89
G2	5,35	1,800	9,619	3,969	3,969	3,607	2,21
G3	5,34	6,495	10,176	8,822	8,822	8,329	1,36

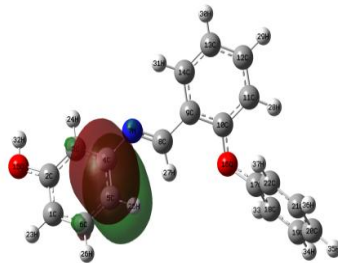
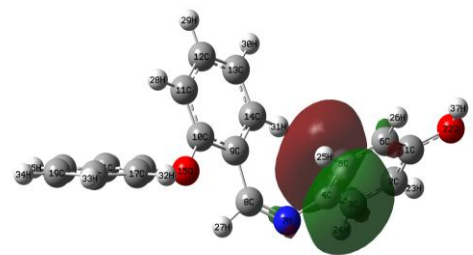
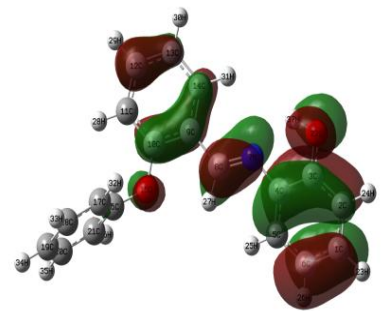
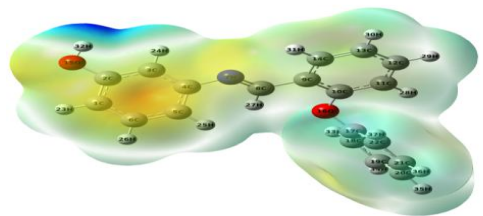
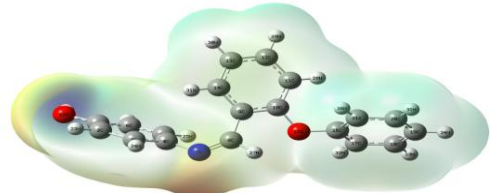
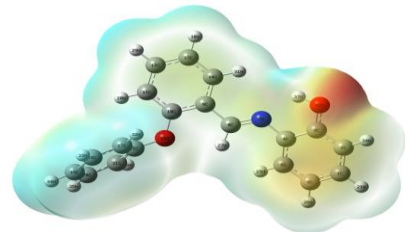
Çizelge 4.8'de için G1, G2 ve G3 için Lipperte-Mattaga, Kawski-Chamma-Viallet ve Reichardt korelasyon spektral sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.8. İncelenen moleküller için Lipperte-Mattaga, Kawski-Chamma-Viallet ve Reichardt korelasyon spektral sonuçları.

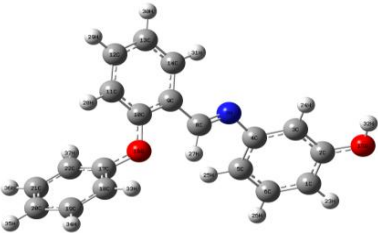
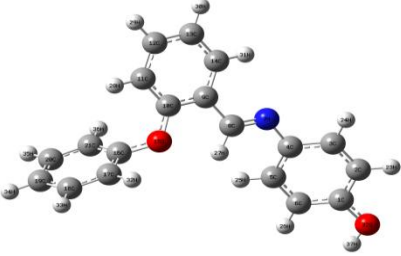
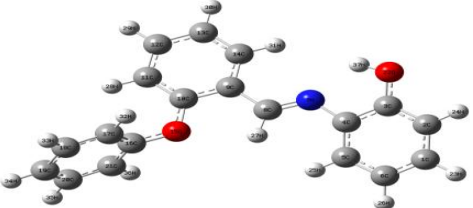
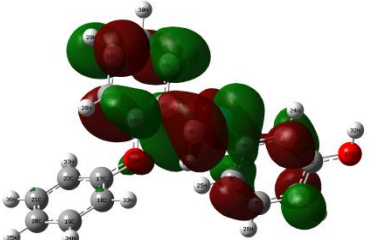
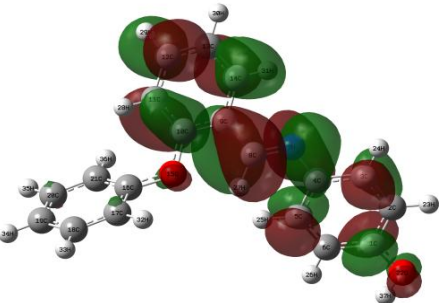
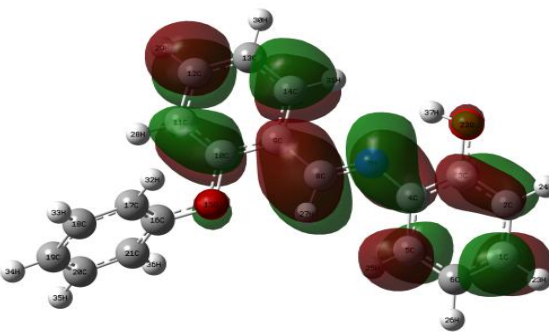
Denklem	Eğim(m)	$y = ax + b$	Kor(R^2)	İncelenen çözücülerin korelasyon numaraları	N
G1					
Lippert-Mattaga	$m_{L-M} = 1824,1$	5730,6	0,95	7, 13, 16, 17,19	5
Bakhshiev	$m_B = 610,3$	5713,7	0,9312	7, 14, 16, 17,19	5
Kawski-Chamma-Viallet	$m_{K-C-V} = 1976,5$	28539	0,9119	1, 3,7, 8, 10, 11, 14,17,27	9
Reichardt	$m_R = 1128,9$	5679,2	0,97	8, 11, 15,19, 27	5
G2					
LippertMattaga	$m_{L-M} = 6736,7$	3011,9	0,9292	15, 16, 21,24,26,28	6
Bakhshiev	$m_B = 518,43$	4319,6	0,9271	3,11,16,18,28	5
Kawski-Chamma-Viallet	$m_{K-C-V} = 1378,9$	27301	0,9905	6,9,15,17,20,25	6
Reichardt	$m_R = 1196,7$	4327,6	0,9135	3,11,14,17,24,26,28	7
G3					
Lippert-Mattaga	$m_{L-M} = 1502,3$	3516,6	0,9436	7,9,11,15,18	5
Bakhshiev	$m_B = 600,52$	3511,6	0,9437	7.9.11.15.18.22	6
Kawski-Chamma-Viallet	$m_{K-C-V} = 3952,2$	29139	0,9129	22,23,25,26,27	5
Reichardt	$m_R = 1240,7$	3629,2	0,9602	4.3.11.12.13.24.26.27.28	9

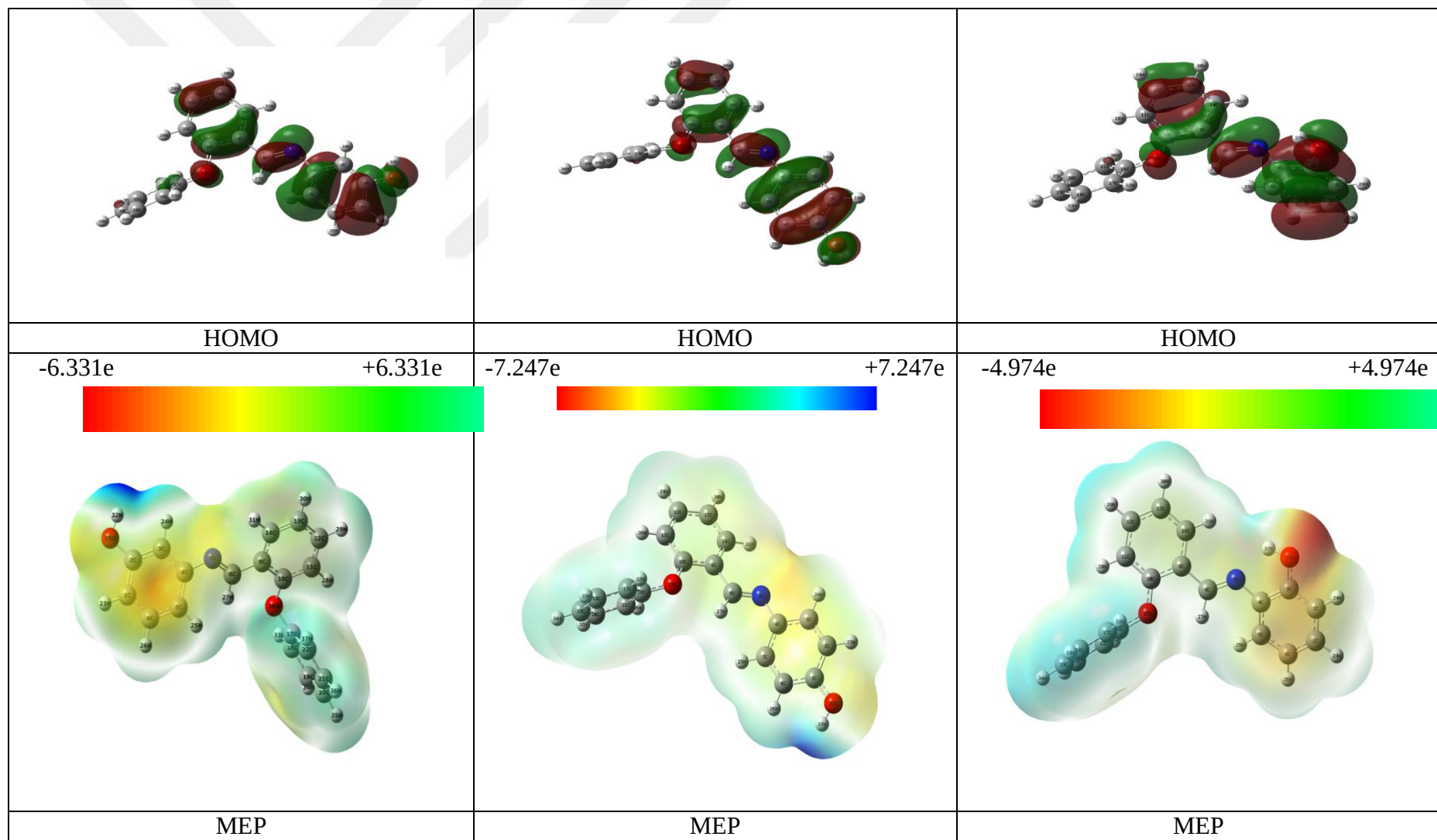
4.5. Kuantum Kimyasal Hesaplamalar

G1	G2	G3
		

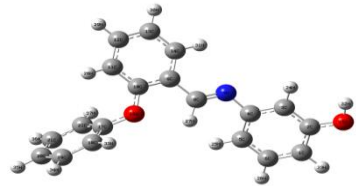
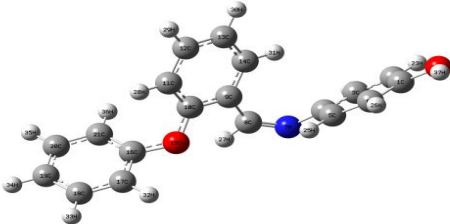
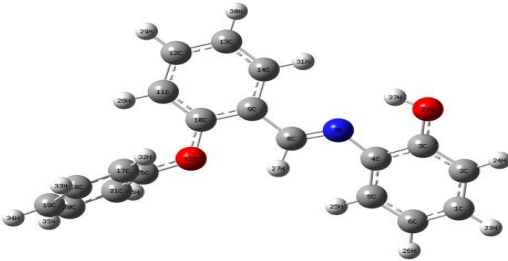
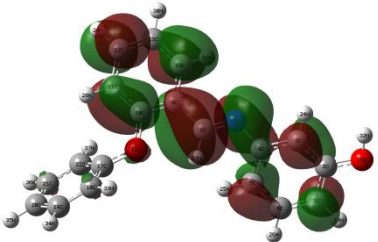
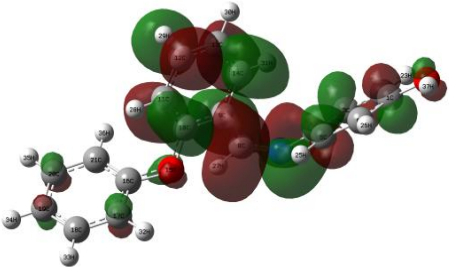
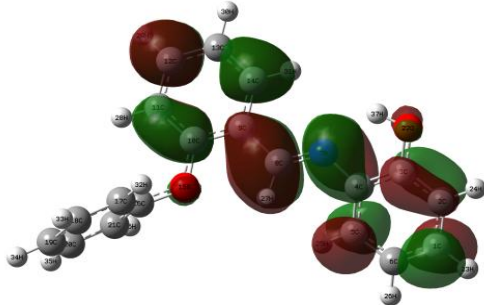
		
HOMO	HOMO	HOMO
-0.102e +0.102e	-0.108e +0.108e	-6.297e +6.297e
		
		
MEP	MEP	MEP

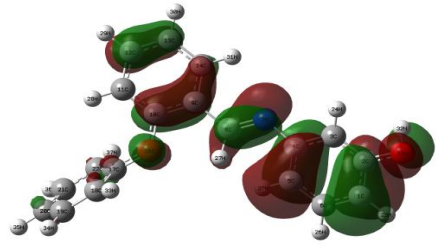
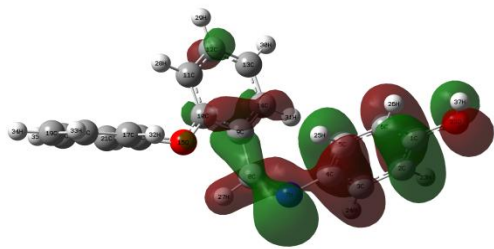
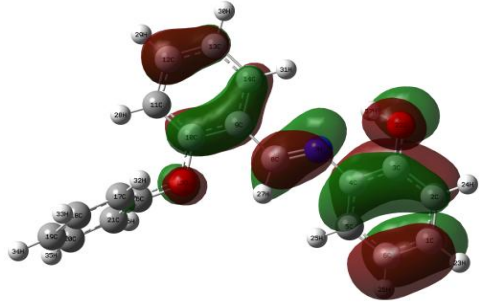
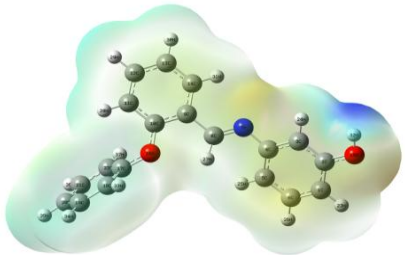
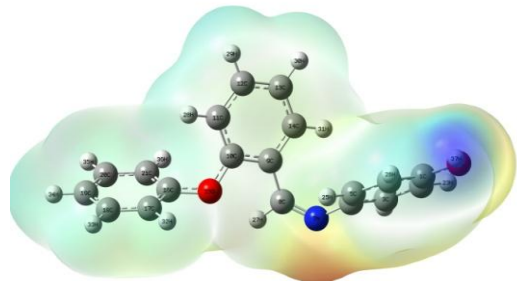
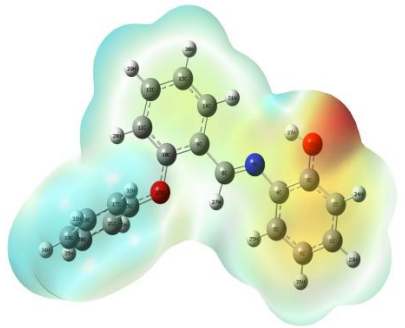
Şekil 4.77. Gaz fazında G1, G2 ve G3'in geometrik yapısı, HOMO, LUMO ve MEP yapısı

G1	G2	G3
		
		
LUMO	LUMO	LUMO



Şekil 4.78. Etanol içinde G1, G2 ve G3'in, LUMO, HOMO ve MEP yapısı

G1	G2	G3
		
		
LUMO	LUMO	LUMO

		
HOMO	HOMO	HOMO
-0.6075e +0.675e 	-0.6372e +0.6372e 	-4.614e +4.614e 
		
MEP	MEP	MEP

Şekil 4.79. Benzen içinde G1, G2 ve G3'in LUMO, HOMO ve MEP yapısı

Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) ve Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO); Kovalent bağlı bileşiklerde elektronların, atom orbitallerinin oluşturduğu moleküler orbitallerde bulunduğu düşünülmektedir. Bu orbitallerin de her birinin değişik enerjileri vardır. Bazı orbitaller dolu, bazıları da boştur, atom orbitallerinde olduğu gibi. Yani, aslında Hidrojen atomunun 2s, 3s, 3p gibi atom orbitallerinin hepsi mevcuttur. Sadece dolu değildir o kadar. Buna benzer olarak, moleküler orbitallerde de boş olan en düşük enerjili moleküller orbitaler LUMO, dolu olan en yüksek enerjili orbitale de HOMO denilmektedir. Bir molekül oluştuğu zaman meydana gelen molekül orbitalleri bize elektronların molekül üzerindeki dağılımı hakkında çok fazla bilgi vermektedir. Şekil 4.77-79'da G1, G2 ve G3 molekülü için DFT/B3LYP metodu ile gaz faz, benzen ve etanol içinde hesaplanan moleküler yapı, HOMO, LUMO ve MEP (moleküller elektrostatik potansiyel)'leri verilmiştir. HOMO, LUMO elektron dağılımı iyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisi açısından oldukça önemlidir. Yani molekülden koparılacak olan elektronun hangi orbitalden geleceği, bu orbitalin enerjisi ve hangi atomlar üzerinde olduğu. Örneğin, temel olarak oksijen ve azot gibi bir atomlar üzerinde yoğunlaşmış bir orbitalden elektron koparmak çok kolay olmayacaktır.

G1, G2 ve G3 molekülleri için gaz faz, benzen ve etanol içinde DFT/B3LYP teorisi ve 6-31G(d,p)temel set ile hesaplanan HOMO-LUMO ve $\Delta E_{(ELUMO-EHOMO)}$ çizelge 4.9' da verilmiştir. G1 gaz faz için, $E_{HOMO} = -5,93$ eV ve $E_{LUMO} = -1,83$ eV ve $\Delta E_{(ELUMO-EHOMO)} = 4,10$ eV, G1 benzen, $E_{HOMO} = -6,02$ eV ve $E_{LUMO} = -1,89$ eV ve $\Delta E_{(ELUMO-EHOMO)} = 4,13$ eV ve G1 etanol içinde, $E_{HOMO} = -6,14$ eV ve $E_{LUMO} = -1,98$ eV ve $\Delta E_{(ELUMO-EHOMO)} = 4,16$ eV olarak hesaplanmıştır. G2 gaz faz için, $E_{HOMO} = -5,62$ eV ve $E_{LUMO} = -1,62$ eV ve $\Delta E_{(ELUMO-EHOMO)} = 4$ eV, G2 benzen, $E_{HOMO} = -5,59$ eV ve $E_{LUMO} = -1,59$ eV ve $\Delta E_{(ELUMO-EHOMO)} = 4$ eV ve G2 etanol içinde, $E_{HOMO} = -5,84$ eV ve $E_{LUMO} = -1,92$ eV ve $\Delta E_{(ELUMO-EHOMO)} = 3,92$ eV ve G3 gaz faz için, $E_{HOMO} = -5,72$ eV ve $E_{LUMO} = -2,04$ eV ve $\Delta E_{(ELUMO-EHOMO)} = 3,68$ eV, G3 benzen, $E_{HOMO} = -5,81$ eV ve $E_{LUMO} = -2,07$ eV ve $\Delta E_{(ELUMO-EHOMO)} = 3,74$ eV ve G3 etanol içinde, $E_{HOMO} = -5,94$ eV ve $E_{LUMO} = -2,15$ eV ve $\Delta E_{(ELUMO-EHOMO)} = 3,79$ eV olarak hesaplanmıştır. En yüksek enerjili molekül orbitali olan HOMO'daki elektronlar, iyonlaşma esnasında ilk olarak kopacak olan elektronlardır ve elektronun sonsuzdaki enerjisi sıfır ve molekülde iyonlaşmadan sonra orbital düzeyinde çok fazla bir geri düzenleme olmadığı da kabul edilirse; İyonlaşma enerjisi = - HOMO ve elektron ilgisi = - LUMO olduğu görülür. ΔE enerji farkı reaktantların etkileşimini ve reaksiyonlarının kolay olmayacağına hatta imkansız olabileceğini göstermiştir. G1, G2 ve G3 moleküllerinin, en yüksek yasak enerji aralığının ($\Delta E_{(ELUMO-EHOMO)}$), etanol içinde olduğu görülmüştür. Bu durum polaritenin yasak enerji aralığına etkisi olduğunu göstermiştir.

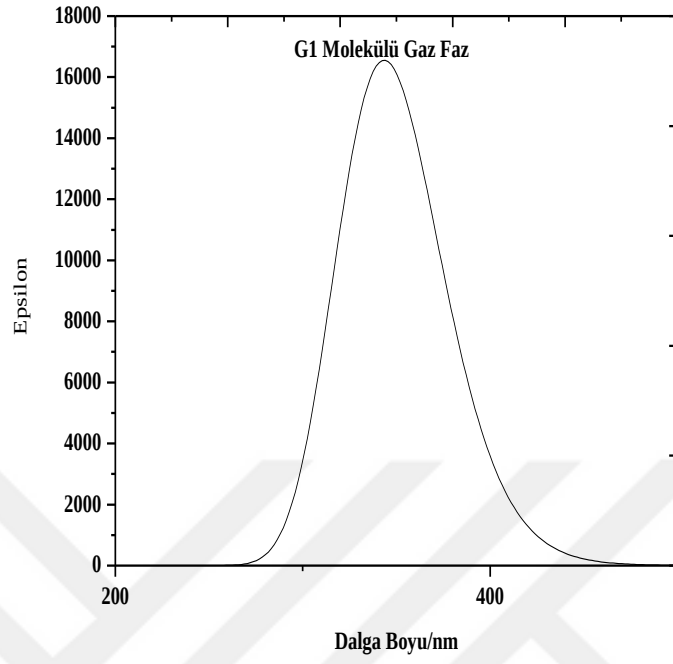
Şekil 4.77-79'da G1, G2 ve G3 molekülü için DFT/B3LYP metodu ile gaz faz, benzen ve etanol içinde hesaplanan MEP (moleküller elektrostatik potansiyel)'leri verilmiştir. MEP bir molekülün elektrostatik potansiyeli hakkında bilgi verir ve relatif polaritesini anlamak için görsel bir metod sunar. Şekil 4.77-79'da görüldüğü gibi molekülün tümünde elektron yoğunluğu düzgün bir dağılım göstermektedir. MEP (moleküller elektrostatik potansiyel) haritasında ortaya çıkan yüzey, aynı zamanda moleküler büyüklüğü tanımlamaktadır. Şekil 4.77-79 incelendiğinde, nötral form için elektron yoğunluğunun en yüksek olduğu bölgelerin (kırmızı bölge) oksijen atomlarının civarında olduğu ve zengin polariteye sahip olduğu, elektron yoğunluğunun en düşük olduğu bölgelerin (mavi bölge) H atomlarının civarında olduğu ve sarı renk yoğunluğunun olduğu bölgelerde azda olsa elektronca zenginliği olduğu görülmüştür. Şekil 4.77-79' da

görüldüğü gibi nükleofik saldırıya maruz kalan negatif bölgelerin OH bölgelerinde oksijen atomları ve Schiff bazlardaki nitrojen atomları ve benzen halkasındaki meta pozisyonundaki atomlarıdır. Aksine moleküllere elektrofolik saldırıların olduğu pozitif potansiyele sahip bölgeler hidrojen bölgeleri ve benzen halkasındaki hidrojen ve karbon atomlarıdır.

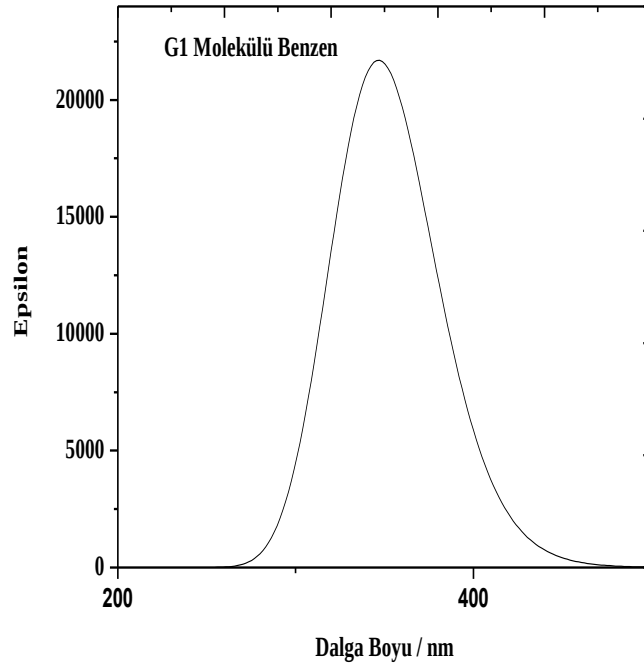
Dipol moment moleküler yük dağılımını tetikler ve üç boyutlu bir vektör olarak verilmiştir. Bu nedenle, molekül boyunca yük hareketini resimlemek için tanımlayıcı olarak kullanılabilir. Dipol momentin molekül içindeki yönü pozitif ve negatif yüklerin merkezine bağlıdır. Çizelge 4.9.'da görüldüğü gibi G3 molekülü en yüksek dipol momente sahiptir, bu yüzden, diğer moleküller arasında en yüksek yük dağılımına sahiptir. Bu G3 molekülü üzerindeki ündüktüf ve sterik etkilerden kaynaklıdır. Yani, G3 molekülünün dipol momentini G2 ve G1 molekülünden daha büyüktür. Bir moleküldeki dipol moment esas olarak bağlı olmayan tip dipol-dipol etkileşimler dahil molekül içi etkileşimleri incelemekte kullanılan önemli bir durumdur. G3 molekülünün daha düşük orbital enerji bağı ve yüksek dipol momentini diğer moleküllerle karşılaştırıldığında daha yüksek aktivitesinin olduğunu gösterir. Salvatokromik kaymalar büyük bir dipol momentin karakteristiğini gösterir.

Çizelge 4.9. G1, G2 ve G3'in gaz faz, benzen ve etanol içinde HOMO-LUMO, MEP, $\Delta E_{(LUMO-HOMO)}$ ve dipol momentleri.

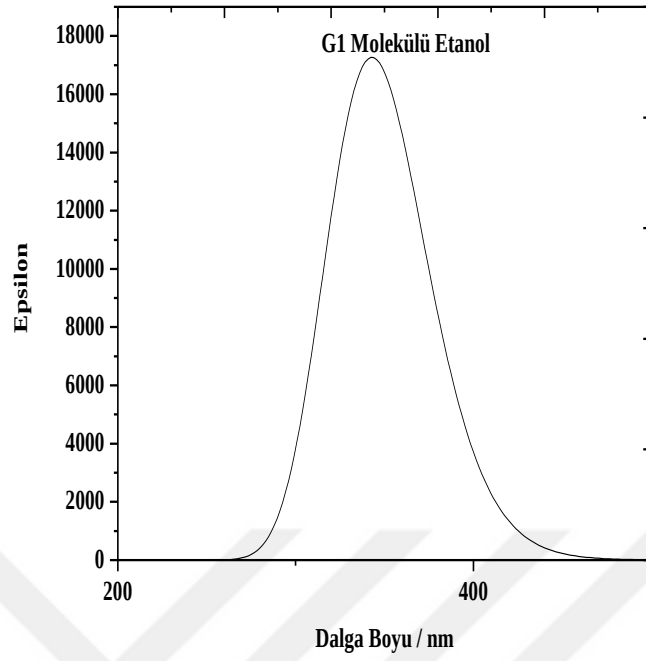
G1	Gaz Faz	Benzen	Etanol
HOMO	-5.93 (eV)	-6.02 (eV)	-6.14(eV)
LUMO	-1.83 (eV)	-1.89(eV)	-1.98(eV)
Dipol moment (Debye)	X= -3.0075 Y= 0.6956 Z= 0.0657 Total=3.0876	X= -3.5389 Y= 0.7161 Z= 0.1043 Total=3.6121	X=-4.4028 Y= 0.6264 Z= 0.2507 Total=4.4542
$\Delta E_{(LUMO-HOMO)}$	4.10 (eV)	4.13 (eV)	4.16(eV)
G2	Gaz Faz	Benzen	Etanol
HOMO	-5.62 (eV)	-5.59 (eV)	-5.84 (eV)
LUMO	-1.62 (eV)	-1.59(eV)	-1.92 (eV)
Dipol Moment(Debye)	X= 2.5132 Y= -1.9179 Z= 0.8777 Total=3.2810	X= -3.0833 Y= 2.9734 Z= 2.1892 Total=4.8105	X= 3.6419 Y= 2.8054 Z= 1.2925 Total=4.7754
$\Delta E_{(LUMO-HOMO)}$	4 (eV)	4 (eV)	3.92 (eV)
G3	Gaz Faz	Benzen	Etanol
HOMO	-5.72(eV)	-5.81 (eV)	-5.94 (eV)
LUMO	-2.04(eV)	-2.07 (eV)	-2.15 (eV)
Dipol Moment (Debye)	X= -4.2243 Y= -0.3956 Z= -0.2387 Total=4.2495	X= 4.9903 Y= 0.5032 Z= 0.3187 Total=5.0258	X= -5.7116 Y=-0.5621 Z= -0.3707 Total=5.7512
$\Delta E_{(LUMO-HOMO)}$	3.68(eV)	3.74 (eV)	3.79(eV)



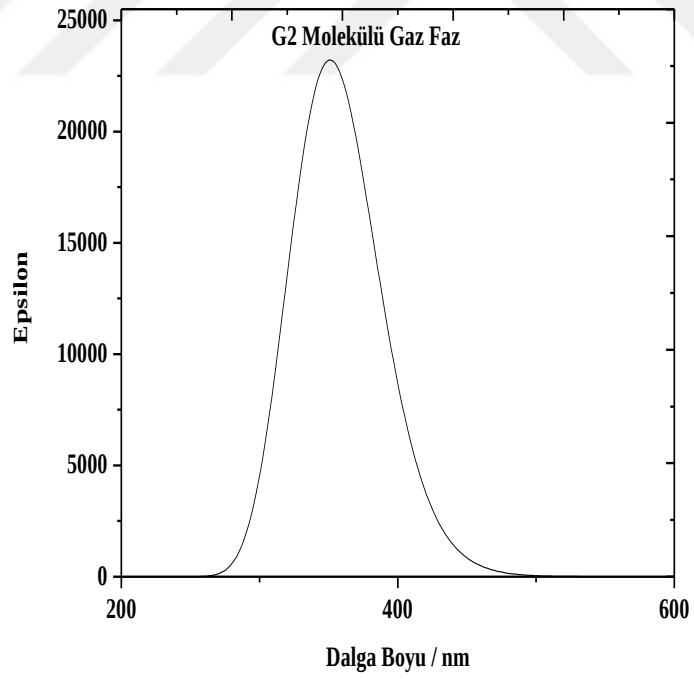
Şekil 4.80. G1'in gaz fazında UV spektrumu



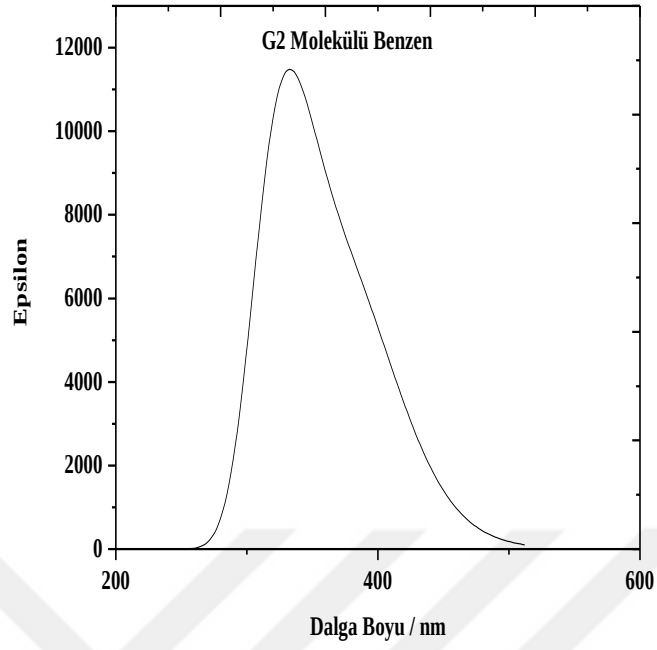
Şekil 4.81. G1'in benzen içinde UV spektrumu



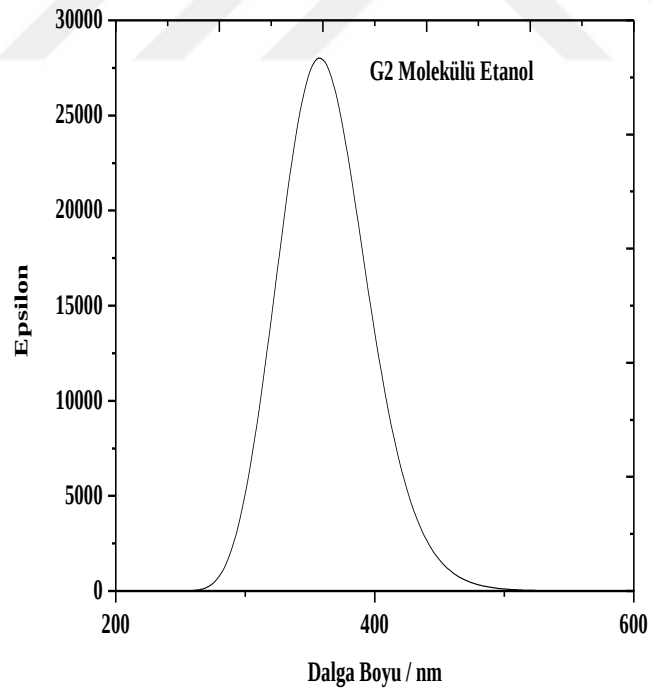
Şekil 4.82. G1'in etanol içinde UV spektrumu



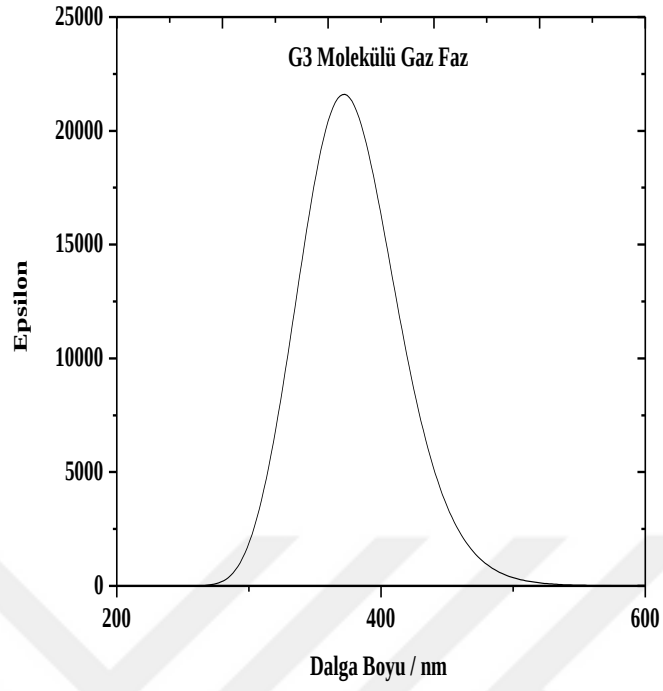
Şekil 4.83. G2'nin gaz fazında UV spektrumu



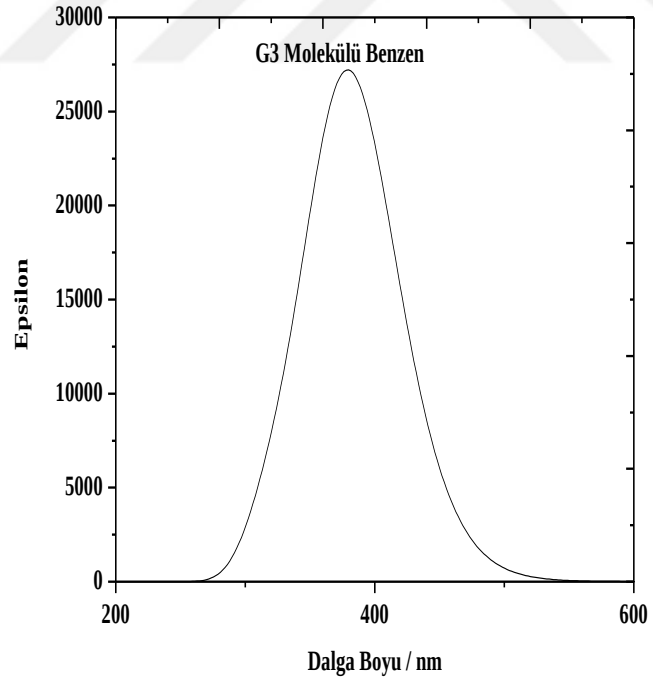
Şekil 4.84. G2'nin benzen içinde UV spektrumu



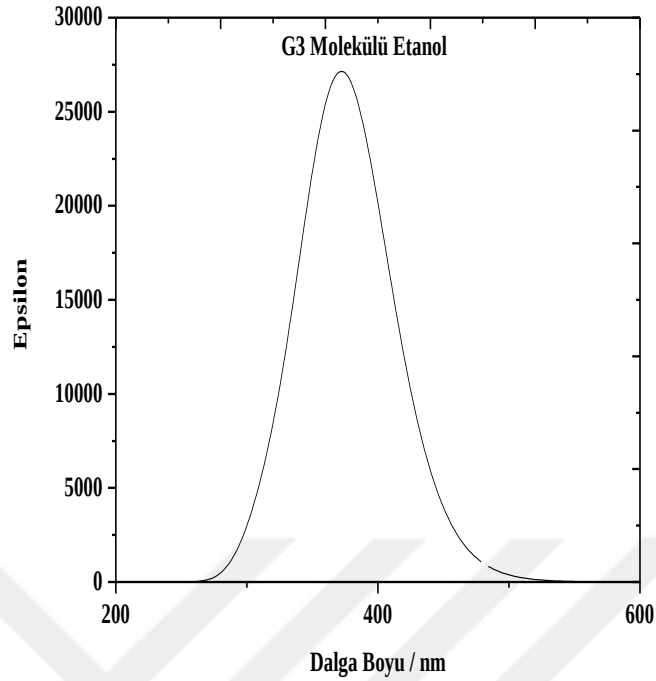
Şekil 4.85. G2'nin etanol içindeUV spektrumu



Şekil 4.86. G3'in gaz fazda UV spektrumu



Şekil 4.87. G3'in benzen içinde UV spektrumu



Şekil 4.88. G3'in etanol içinde UV spektrumu

Bileşiklerin UVspektrumlarının TD-DFT ile hesaplanması için kullanılan fonksiyonel/temel setin geometri optimizasyonlarında kullanılanla aynı olması gerekmektedir. DFT ve TD-DFT yöntemleri kullanılarak, gaz faz, benzen ve etanol içerisinde hesaplandı. G1, G2 ve G3 moleküllerinin UV dalga boyu spektrumları ve uyarılmış durumda, Singlet ve Triplet durumda enerjileri gaz faz, benzen ve etanol içinde hesaplanmıştır. Şekil 4.80-88'de G1,G2 ve G3 moleküllerinin gaz faz, benzen ve etanol içinde UV spektrumları verilmiştir. Ayrıca çizelge 4.10'de G1' in gaz, benzen ve etanol içinde eksitasyon enerjisi ve osilatör kuvvetleri verilmiştir. Çizelge 4.10'de görüldüğü gibi G1 gaz fazda uyarılmış durumda dalga boyu 348,41 nm dir. Ayrıca uyarılmış durum 76>77 orbitallerinde HOMO→LUMO enerjisi 3,5585 eV, Singlet-A değeri 0,67151 ve osilatör kuvveti $f=0,2832$ dir. G1 benzende, uyarılmış durumda dalga boyu 350,98 nm,76>77 orbitallerinde HOMO→LUMO enerjisi 3,5325 eV, Singlet- A değeri 0,67942 ve osilatör kuvveti $f=0,4169$ dir. Etanol içinde uyarılmış durum 76>77 orbitallerinde HOMO→LUMO enerjisi 3,5565 eV Singlet-A değeri 0,67062, dalga boyu 348,62 nm ve osilatör kuvveti $f= 0,2883$ dir.

Çizelge 4.11'de G2' nin gaz, benzen ve etanol içinde eksitasyon enerjisi ve osilatör kuvvetleri verilmiştir.G2 gaz fazda, uyarılmış durumda dalga boyu 358,77 nm, 76>77 orbitallerinde HOMO→LUMO enerjisi 3,4558 eV, Singlet- A değeri 0,67654 ve osilatör kuvveti $f=0.4430$ dir. G2 benzende, uyarılmış durumda dalga boyu 330,61 nm, 76>77 orbitallerinde HOMO→LUMO enerjisi 3,7502 eV, Singlet- A değeri 0,66433 ve Osilatör kuvveti $f=0,1494$ dir. G2 etanolda, uyarılmış durumda dalga boyu 363,15 nm, 76>77 orbitallerinde HOMO→LUMO enerjisi 3,4141 eV ve Singlet- A değeri 0,68913 ve Osilatör kuvveti $f=0,6050$ dir.

Çizelge 4.12’de G3’ in gaz, benzen ve etanol içinde eksitasyon enerjisi ve osillatör kuvvetleri verilmiştir. G3 gaz fazda, uyarılmış durumda dalga boyu 358,77 nm, 76>77 orbitallerinde HOMO→LUMO enerjisi 3,4558 eV, Singlet- A değeri 0,67654 ve osillatör kuvveti f=0,4430 dir. G3 benzende, uyarılmış durumda dalga boyu 383,53 nm, 76>77 orbitallerinde HOMO→LUMO enerjisi 3,2327 eV, Singlet- A değeri 0, 69770 ve osillatör kuvveti f=0,6158 dir. G3 etanolda, uyarılmış durumda dalga boyu 375,80 nm, 76>77 orbitallerinde HOMO→LUMO enerjisi 3,2992 eV ve Singlet- A değeri 0,69561 ve osillatör kuvveti f=0,6180 dir.

Çizelgelerde görülen Singlet ve Triplet durumlar elektrik dipol geçişleridir. UV spektrumunda, Singlet durum izinli geçişlerdir ve deneysel olarak gözlenir. Triplet durum ise yasaklı geçişlerdir. Triplet durum deneysel olarak gözlenmez ve teorik olarak görülür. Ayrıca moleküllerin aynı çözücüde deneysel ve teorik olarak dalga boyu farklarının olması enerji farkına yol açıyor. Bu durum farklı etkileşimlerin olduğunu gösteriyor.

Çizelge 4.10. G1’ in gaz, benzen ve etanol içinde eksitasyon enerjisi ve Osillatör kuvvetleri.

G1 Gaz Faz				
Uyarılmış Durum 1:	Triplet-A	Enerji	Dalga Boyu	F
76 -> 77	0.60573	2.5937 eV	478.02 nm	f= 0.0000
Uyarılmış Durum 2:	Triplet-A			
73 -> 77	0.44345	3.2554 eV	380.86 nm	f=0.0000
Uyarılmış Durum 3:	Triplet-A			
74 -> 77	0.47060	3.5037 eV	353.86 nm	f=0.0000
Uyarılmış Durum 4:	Singlet-A			
76 -> 77	0.67151	3.5585 eV	348.41 nm	f=0.2832
Uyarılmış Durum 5:	Singlet-A			
74 -> 77	0.59542	3.6050 eV	343.92 nm	f=0.0028
Uyarılmış Durum 6:	Singlet-A			
75 -> 77	0.63105	3.7224 eV	333.07 nm	f=0.1379
G1 Benzen içinde				
Uyarılmış Durum 1:	Triplet-A	Enerji	Dalga Boyu	F
76 -> 77	0.60848	2.6074 eV	475.52 nm	f=0.0000

Uyarılmış Durum 2:				
73 -> 77	0.41154	3.2650 eV	379.73 nm	f=0.0000
Uyarılmış Durum3:				
74 -> 77	0.56255	3.5259 eV	351.64 nm	f=0.0000
Uyarılmış Durum 4:	Singlet-A			
76 -> 77	0.67942	3.5325 eV	350.98 nm	f=0.4169
Uyarılmış Durum 5:				
74 -> 77	0.54256	3.6065 eV	343.78 nm	f=0.0643
Uyarılmış Durum 6:				
75 -> 77	0.57036	3.8424 eV	322.68 nm	f=0.0933
G1 Etanol içinde				
Uyarılmış Durum 1:	Triplet-A	Enerji	Dalga Boyu	F
76 -> 77	0.60691	2.5860 eV	479.44 nm	f=0.0000
Uyarılmış Durum 2:				
73 -> 77	0.41267	3.2475 eV	381.79 nm	f=0.0000
Uyarılmış Durum 3:				
75 -> 77	0.52196	3.5166 eV	352.57 nm	f=0.0000
Uyarılmış Durum 4:	Singlet-A			
76 -> 77	0.67062	3.5565 eV	348.62 nm	f=0.2883
Uyarılmış Durum 5:				
75 -> 77	0.53428	3.6375 eV	340.85 nm	f=0.0144
Uyarılmış Durum 6:				
74 -> 77	0.53442	3.8909 eV	318.65 nm	f=0.1547

Çizelge 4. 11.G2'nin gaz, benzen ve etanol içinde eksitasyon enerjisi ve Osilatör kuvvetleri.

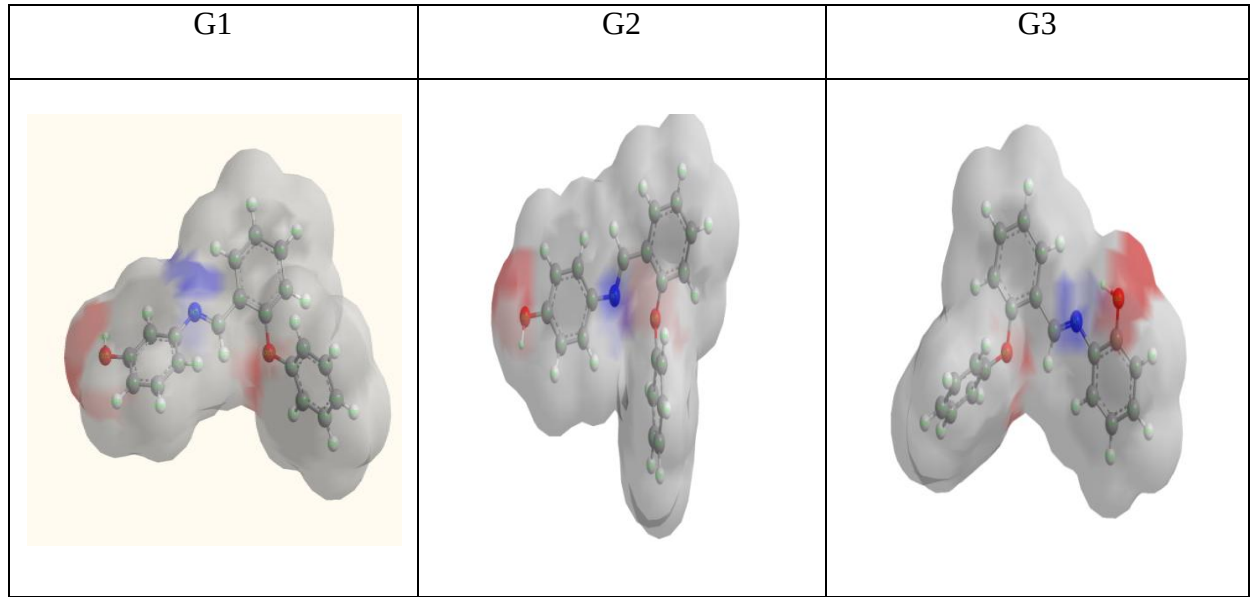
G2 Gaz Fazda				
Uyarılmış Durum 1:	Triplet-A	Enerji	Dalga Boyu	F
76 -> 77	0.66057	2.4295 eV	510.34 nm	f=0.0000
Uyarılmış Durum 2:	Triplet-A			
75 -> 77	0.44602	3.2861 eV	377.30 nm	f=0.0000
Uyarılmış Durum 3:	Singlet- A			
76 -> 77	0.67654	3.4558 eV	358.77 nm	f=0.4430
Uyarılmış Durum 4:	Triplet-A			
75 -> 77	0.47751	3.6292 eV	341.63 nm	f=0.0000
Uyarılmış Durum 5:	Singlet-A			
75 -> 77	0.66943	3.7175 eV	333.51 nm	f=0.0958
Uyarılmış Durum 6:				
74 -> 77	0.54200	3.8006 eV	326.22 nm	f=0.1081
G2 Benzen İçinde				
Uyarılmış Durum 1:	Triplet-A	Enerji	Dalga Boyu	F
76 -> 77	0.65525	2.6135 eV	474.40 nm	f=0.0000
Uyarılmış Durum 2:	Singlet-A			
76 -> 77	0.69337	3.2092 eV	386.34 nm	f=0.1241
Uyarılmış Durum 3:	Triplet-A			
75 -> 77	0.46254	3.3071 eV	374.91 nm	f=0.0000
Uyarılmış Durum 4:	Triplet-A			

76 -> 80	0.49457	3.6587 eV	338.87 nm	f=0.0000
Uyarılmış Durum 5:	Singlet-A			
75 -> 77	0.66433	3.7502 eV	330.61 nm	f=0.1494
Uyarılmış Durum 6:	Singlet-A			
76 -> 78	0.53250	3.8010 eV	326.19 nm	f=0.1153
G2 Etanol içinde				
Uyarılmış Durum 1:	Triplet-A	Enerji	Dalga Boyu	F
76 -> 77	0.66270	2.4265 eV	510.95 nm	f=0.0000
Uyarılmış Durum 2:				
75 -> 77	0.49723	3.3084 eV	374.76 nm	f=0.0000
Uyarılmış Durum 3:	Singlet-A			
76 -> 77	0.68913	4141 eV	363.15 nm	f=0.6050
Uyarılmış Durum:4	Triplet-A			
75 -> 77	0.42781	3.5846 eV	345.88 nm	f=0.0000
Uyarılmış Durum 5:	Singlet-A			
75 -> 77	0.67748	3.7652 eV	329.29 nm	f=0.0854
Uyarılmış Durum 6:				
74 -> 77	0.53646	3.8373 eV	323.10 nm	f=0.1138

Çizelge 4.12. G3'in gaz, benzen ve etanol içinde eksitasyon enerjisi ve Osilatör kuvvetleri.

G3 Gaz fazda				
Uyarılmış Durum1:	Triplet-A	Enerji	P	f
76 -> 77	0.66057	2.4295 eV	510.34 nm	f=0.0000
Uyarılmış Durum 2:				
75 -> 77	0.44602	3.2861 eV	377.30 nm	f=0.0000
Uyarılmış Durum 3:	Singlet-A			
76 -> 77	0.67654	3.4558 eV	358.77 nm	f=0.4430
Uyarılmış Durum 4:	Triplet-A			
75 -> 77	0.47751	3.6292 eV	341.63 nm	f=0.0000
Uyarılmış Durum 5:	Singlet-A			
75 -> 77	0.66943	3.7175 eV	333.51 nm	f=0.0958
Uyarılmış Durum 6:				
74 -> 77	0.54200	3.8006 eV	326.22 nm	f=0.1081
G3 Benzen İçinde				
Uyarılmış Durum1:	Triplet-A	Enerji	P	F
76 -> 77	0.65268	2.2629 eV	547.91 nm	f=0.0000
Uyarılmış Durum 2:	Singlet-A			
76 -> 77	0.69770	3.2327 eV	383.53 nm	f=0.6158
Uyarılmış Durum 3:	Triplet-A			
75 -> 77	0.61445	3.2752 eV	378.55 nm	f=0.0000
Uyarılmış Durum 4:				
74 -> 77	0.59836	3.4480 eV	359.58 nm	f=0.0000

Uyarılmış Durum 5:	Singlet-A			
75 -> 77	0.68808	3.5897 eV	345.39 nm	f=0.0907
Uyarılmış Durum 6:				
74 -> 77	0.65245	3.8282 eV	323.87 nm	f=0.0951
G3 Etanol İçinde				
Uyarılmış Durum 1:	Triplet-A	Enerji	P	F
76 -> 77	0.65611	2.2941 eV	540.46 nm	f=0.0000
Uyarılmış Durum2:	Singlet-A	3.2992 eV	375.80 nm	f=0.6180
76 -> 77	0.69561			
Uyarılmış Durum 3:	Triplet-A			
75 -> 77	0.63311	3.3070 eV	374.91 nm	f=0.000
Uyarılmış Durum 4:				
74 -> 77	0.60286	3.4375 eV	360.68 nm	f=0.0000
Uyarılmış Durum 5:	Singlet-A			
75 -> 77	0.69210	3.5788 eV	346.44 nm	f=0.0516
Uyarılmış Durum 6:				
74 -> 77	0.63735	3.8333 eV	323.44 nm	f=0.1019



Şekil 4.89. G1,G2 ve G3 moleküllerinin çözücü kabul yüzeyi SAS

Elektronik yapı hesaplanırken deneysel sonuçları desteklemek amacıyla DFT ve TD-DFT yöntemleri kullanılarak G1, G2 ve G3 moleküllerinin, vacuum ortamında (hiçbir etkileşimi olmayan) çözücü kabul yüzeyi hesaplanarak şekil 4.89'daki gösterim elde edilmiştir. G1, G2 ve G3 molekülleri için atomik yük ve elektron yoğunluğunun her bir atom için eşit olmayan yük dağılımları araştırılmıştır. Bağların kutuplaşmış karakterlerini tanımlarken ve elektron yoğunluğunun büyüklüğünü karakterize ederken elektron bulutu üç boyutlu olarak bakılır. Atomik yük ile elektron yoğunluğu arasındaki ilişki doğrudan bulunmaz. Ancak komşu atom tipleri ve yarıçapları çeşitli parametreler verir. Moleküller arası yük transferini bulmanın ikinci bir yolu yörünge topolojilerine bakmaktır. Molekül içindeki yük transferi ile ilgili bilgileri aydınlatmak için vakum ve çözücü ortamda HOMO ve LUMO'ları hesaplanır. HOMO (highest Occupied Molecular orbital) enerjisi molekülün elektron verme (π donor), LUMO (Lowest un Occupied Molecular orbital) enerjisi molekülün elektron alma (π akseptör) yeteneği olarak tanımlanır. Genellikle molekülün kimyasal aktivitesi HOMO ve LUMO enerjileri farkı ile hesaplanır. Daha küçük enerji boşluğuna HOMO elektronları yerleşir. Çözücü içerisindeki stabil enerji ve 3D HOMO ve LUMO grafiği Şekil 4.89'da verilmiştir.

İncelen moleküllerin çözücü kabul yüzeyi SAS Şekil 4.89'da verilmiştir. Çözücü ile etkileşim yapılarını gösteren SAS, belirgin çözücü-çözünen etkileşimlerini açıklamak için kullanılır. Şekil 4.89'da görüldüğü gibi G1, G2 ve G3'de kırmızı alanlar hidrokarbon içinde OH grubunun oksijen atomu ile çözücü etkileşim alanlarını göstermektedir. Koyu kırmızı alanlar çözücü ile O atomu etkileşimlerini göstermektedir. Ayrıca Mavi alanlar çözücü yüzeyinin N atomları ile etkileşimini göstermektedir. Görüldüğü gibi pozitif faz kırmızı ve negatif faz mavi bölgeyi gösterir. G1, G2 ve G3' in çözücü arasındaki etkileşiminin oksijen ve azot atomları tarafından kontrol edildiği açıktır. Bu etkileşimler belirgin çözücü-çözünen etkileşimlerine bağlıdır.

5.SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada fotokromizm özelliğine sahip olmaları radyasyon şiddetini kontrol etme ve ölçme, görüntüleme sistemleri ve optik bilgisayarlar gibi değişik alanlarda kullanılan Schiff bazı içeren (Z)-3-(2-fenoksi benziliden amino), (Z)-4-(2-fenoksi benziliden amino) ve (Z)-2-(2-fenoksi benziliden amino) molekülleri incelenmiştir.

Bu incelemeler için, G1,G2ve G3 moleküllerinin ultraviyole ve floresans spektrumları farklı polariteye sahip 28 farklı çözücü içinde oda sıcaklığında ölçülmüştür.Polar protik, polar aprotik ve polar olmayan çözücülerdeki UV spektrumlarında moleküllerin dört bant gözlemlenmiş olup, bu bantların üçü elektronik geçiş bantlarının fenil halkalarındaki delokalizasyon, -N=CH- sistemindeki elektronik geçiş ve dalga boyları -N=CH- ile fenil halkaları arasındaki konjugasyondan doğan elektronik geçiş $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık geldiği gözlenmiştir. Dördüncü band ise sadece belirli çözücülerde gözlemlenmiş olup -N=CH- ile çözücü arasındaki etkileşimden ve sistemdeki n elektronlarından kaynaklı $n \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık gelir.

İncelenen floresans spektrumunda ise birinci band, elektronik geçiş bantlarının fenil halkalarındaki delokalizasyon, -N=CH- sistemindeki elektronik geçiş ve -N=CH- ile fenil halkaları arasındaki konjugasyondan doğan elektronik geçiş $\pi^* \rightarrow \pi$ geçişine karşılık geldiği gözlenmiştir.İkinci band ise sadece belirli çözücülerde gözlemlenmiş, olup moleküllerdeki Schiff baz yapısındaki yük transferi ve sistemdeki n elektronlarından kaynaklı $\pi^* \rightarrow n$ geçişine karşılık gelir.

Moleküllerin çözücü-çözünen etkileşimlerini analiz etmek için lineer çözünme enerjisi ilişkisi (LSER) yöntemi kullanılmıştır. Çözücü-çözünen etkileşimleri, Kamlet-Taft parametreleri, Catalan parametreleri, Marcus optik dielektrik fonksiyonu ve Reichardt-Dimroth çözücü parametresi kullanılarak multi-lineer regresyon analiz (MLRA) ile belirlenmiştir.

G1 için Kamlet-Taft parametresinde C_1 'in katsayısı negatif olduğu için maksimum absorbans bandında batokromik kayma meydana gelmiştir. $|C_2|$ değerinin $|C_1|$ 'den büyük olması incelenen $\pi-\pi^*$ elektronik geçişte yönelmiş indüksiyon etkileşim kuvvetlerinin $f(n)$, dispersiyon-polarizasyon katkısının $f(\epsilon)$ 'inin katkısından fazla olduğunu gösterir. $|C_3|$ 'ün $|C_4|$ 'den fazla olması demek ortamın H-bağı yapma isteğinin, yapmama isteğinden fazla olduğunu göstermiştir. İncelenen 23 çözücü için absorbans spektrumu 318-329 nm'de batokromik kayma meydana geldiği görülmüştür.

G1' in Catalan parametresine göre; $|C_5|$ gaz fazındaki maksimum soğurma değeri 32335 olarak görülmüştür. C_6 katsayısı negatif (-) olduğu için batokromik etki meydana gelmektedir. $|C_8|$ değerinin $|C_7|$ 'den büyük olması ise incelenen $\pi-\pi^*$ elektronik geçişte hidrojen bağı donör yani bazikliğın daha fazla olduğunu göstermiştir. C_8 değerinin pozitif değerde olması ise G1 molekülünde pozitif solvatokromizm olduğunu göstermektedir. Bu durumdaki molekülün kromofor'nun kararsız olduğu görülür. G1 için, SPP çözücü dipolarite/polarizibilite fonksiyonu ile $V_{deneyse}$ (cm^{-1}) frekansı arasında bir uyum görülmektedir ($R^2=0,545$). Ancak, SA çözücü hidrojen bağı akseptör ya da asidikliği, SB ise hidrojen bağı donör veya baziklik ile $V_{deneyse}(\text{cm}^{-1})$ arasında herhangi bir korelasyon bulunamamıştır.

G1 için floresans spektrumunda, çoklu lineer regrasyon analizinde bulunan katsayılar yerine konularak elde edilen ve deneysel olarak bulunan frekansları arasındaki korelasyon $R^2=0,706$ bulunmuştur. G1 için, $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişi dielektrik fonksiyonuna lineer olarak bağlıdır. Bu elektronik geçiş $-N=CH-$ ’den kaynaklanan geçişlerinde polarite $f(\epsilon)$ parametresine bağlı olduğu görülmüştür. Ancak, hidrojen bağ donör (α), β (hidrojen bağ akseptör) ve elektronik polarizabilite $f(n)$ ile $V_{deneyse}(cm^{-1})$ arasında herhangi bir korelasyon bulunamamıştır.

G1’ in floresans spektrumunda Catalan parametresine göre ise; $|C_5|$ gaz fazındaki maksimum soğurma değeri 32335 olarak görülmüştür. C_6 katsayısı negatif(-) olduğu için batokromik etki meydana gelmektedir. $|C_8|$ değerinin $|C_7|$ ’den büyük olması ise incelenen $\pi-\pi^*$ elektronik geçişte hidrojen bağ donör yani bazikliğın daha fazla olduğunu göstermiştir. C_8 değerinin pozitif değerde olması ise G1 molekülünde pozitif solvatokromizm olduğunu göstermektedir. Bu durumda moleküldeki kromofor’un kararsız olduğunu göstermiştir.

G2’nin Kamlet-Taft parametresine göre absorbands spektrumunda elde edilen solvatokromizm hesaplanmıştır. Burada C_0 molekülün gaz fazdaki soğurma maksimum değerini gösterir. C_1 negatif olduğu için maksimum absorbands bandında batokromik kayma meydana geldiğini söyleyebiliriz. $|C_1|$ değerinin $|C_2|$ ’den büyük bulunmuştur. Bu durum maksimum absorbands bandında dispersion-polarizasyon etkileşimleri dipolar-indüksiyon etkileşimlerinden daha fazla olduğunu gösterir. Batokromik etki dispersion-polarizasyon etkileşimleri ile meydana gelmiştir. $|C_3|$ ’ün $|C_4|$ değerinden büyük bulunmuştur. yani H-bağının bağ yapma isteği, yapmama istediğinden fazla olduğu görülmüştür. İncelenen 20 çözücü için absorbands spektrumu yaklaşık olarak 341-348 nm’de batokromik kayma meydana geldiği görülmüştür.

Absorbans spektrumunda Kamlet-Taft parametresinde bulunan G2 için bulunan katsayılar yerine konularak elde edilen ve deneysel olarak bulunan frekansları arasında korelasyon $R^2=0,632$ olarak bulunmuştur. G2 için $-N=CH-$ ’den kaynaklanan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde hidrojen bağ parametresi ile lineer olarak bağlılığı vardır. Ancak α , β , $f(\epsilon)$ ve $f(n)$ ile $V_{deneyse}(cm^{-1})$ arasında herhangi bir korelasyon bulunamamıştır.

G2’in absorbands spektrumunda Catalan parametresine göre analiz ise sonuçları; G2’ in Catalan parametresine göre, C_6 katsayısı (+) olduğundan hipsokromik etki meydana gelmiştir. Dalga boyu polarite artmasıyla daha yüksek enerjilere kayar. Ayrıca $|C_8|$ değerinin $|C_7|$ ’den büyük olması incelenen $\pi-\pi^*$ elektronik geçişte hidrojen bağ donör yani bazikliğın daha fazla olduğunu göstermiştir. Çözücü baziklik katsayısının mutlak değeri çözücü asitlik katsayısının mutlak değerinden daha büyüktür. Böylece molekülün bazikliği, asitliğinden daha çok etkilemektedir. C_8 değerinin negatif değerde olması G2 molekülünde negatif solvatokromizm olduğunu göstermektedir.

Catalan parametresine göre UV-vis spektrumunda bulunan katsayılar yerine konularak elde edilen ve deneysel olarak bulunan frekansları arasında korelasyon $R^2=0,684$ olarak bulunmuştur. G2 için, $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine SPP çözücü dipolarite/polarizabilite fonksiyonun katkısı daha fazladır ($R^2=0,321$). Ancak, SA çözücü hidrojen bağ akseptör ya da asidikliği, SB ise hidrojen bağ donör veya baziklik ile $V_{deneyse}(cm^{-1})$ arasında herhangi bir korelasyon bulunamamıştır.

G2’nin floresans spektrumu Kamlet-Taft parametresi solvatokromizm davranışları incelenmiştir. Burada C_0 molekülün gaz fazdaki soğurma maksimum değerini gösterir. C_1 negatif olduğu için maksimum absorbands bandında batokromik kayma meydana geldiği söyleyebiliriz. $|C_1|$ değerinin $|C_2|$ ’den büyük olması, maksimum absorbands bandında dispersion-

polarizasyon etkileşimleri dipolar-indüksiyon etkileşimlerinden daha fazladır. Batokromik etki dispersion-polarization etkileşimleri ile meydana gelmiştir. $|C_3|$ 'ün $|C_4|$ 'den fazla olması demek ortamın H-bağının bağ yapma isteği, yapmama istediğinden fazla olduğunu göstermiştir. İncelenen 20 çözücü için absorbans spektrumu yaklaşık olarak 341-348 nm'de çözücü polaritesi arttıkça düzensiz olarak batokromik kayma meydana geldiği görülmüştür.

G2 için floresans spektrumunda, Kamlet-Taft parametresinde bulunan katsayılar yerine konularak elde edilen ve deneysel olarak bulunan frekansları arasındaki korelasyon $R^2=0,670$ olarak bulunmuştur. G2 için, $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişi dielektrik fonksiyonuna lineer olarak bağlıdır. $f(n)$ ile $V_{deneyse}(cm^{-1})$ arasında daha iyi bir uyum bulunmuştur ($R^2=0,393$). Ancak, hidrojen bağ donör (α), β (hidrojen bağ akseptör), elektronik polarizabilite) ve $f(\epsilon)$ ile $V_{deneyse}(cm^{-1})$ arasında herhangi bir korelasyon bulunamamıştır.

G2'in floresans spektrumu Catalan parametresine göre analiz sonuçları G2' nin. Burada C_6 değeri negatif olduğundan batokromik etki meydana gelmiştir. $|C_8|$ değerinin $|C_7|$ 'den büyük olması ise incelenen çözücülerde $\pi-\pi^*$ elektronik geçişte hidrojen bağı donör yani bazikliğinin daha fazla olduğunu göstermiştir.

Catalan parametresine göre floresans spektrumunda bulunan katsayılar yerine konularak elde edilen ve deneysel olarak bulunan frekansları arasında korelasyon $R^2=0,656$ olarak bulunmuştur. G2 için, $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine SPP çözücü dipolarite/polarizabilite fonksiyonunun katkısı daha fazladır ($R^2=0,446$). Ancak, SA çözücü hidrojen bağı akseptör ya da asidikliği, SB ise hidrojen bağı donör veya baziklik ile $V_{deneyse}(cm^{-1})$ arasında herhangi bir korelasyon bulunamamıştır.

G3'in çoklu lineer regrasyon analizi Kamlet-Taft parametresinde ise $|C_1|$ değerinin $|C_2|$ 'den büyük olması incelenen $\pi-\pi^*$ elektronik geçişte yönelmiş dispersiyon-polarizasyon kuvvetlerinin $f(\epsilon)$ katkısının, indüksiyon etkileşiminin katkısının $f(n)$ 'nin katkısından fazla olduğunu gösterir. $|C_3|$ 'ün $|C_4|$ 'den fazla olması demek ortamın H-bağı yapma isteğinin, H-bağı yapmama isteğinden fazla olduğunu göstermiştir. absorbans spektrumu çözücü polaritesi arttıkça düzensiz olarak batokromik kayma meydana geldiği görülmüştür.

G3'in Kamlet-Taft parametresi ile bulunan katsayılar yerine konularak elde edilen ve deneysel olarak bulunan frekansları arasında korelasyon $R^2=0,627$ olarak bulunmuştur. G3 için $N=CH-$ 'dan kaynaklanan $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişleri $f(n)$ elektronik polarizabilite fonksiyonu ile herhangi bir korelasyon bulunamamıştır. Ayrıca $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerin $f(\epsilon)$ polarite fonksiyonu kontrolü altında gerçekleşir.

G3'in absorbans spektrumu Catalan parametresine göre; ayrıca absorbans gözlenmemiştir. G3' in Catalan parametresine göre; $|C_5|$ değerinin $|C_6|$ 'dan büyük olması incelenen çözücülerde uyarılmış durumdaki enerji değerinin temel durumdaki enerji değerinden büyük olduğunu gösterir. $|C_7|$ değerinin $|C_8|$ 'den büyük olması ise incelenen çözücülerde $\pi-\pi^*$ elektronik geçişte hidrojen bağı akseptör yani asidikliğinin daha fazla olduğunu göstermiştir. Catalan parametresine göre floresans spektrumunda bulunan katsayılar yerine konularak elde edilen ve deneysel olarak bulunan frekansları arasında korelasyon $R^2=0,582$ olarak bulunmuştur. G3 için, $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine SB ise hidrojen bağı donör veya baziklik ile $V_{deneyse}(cm^{-1})$ arasında daha iyi uyum sağlanmıştır ($R^2=0,444$). Ancak, SA çözücü hidrojen bağı akseptör ya da asidikliği ve SPP çözücü dipolarite/polarizabilite fonksiyonu ile herhangi bir korelasyon bulunamamıştır.

Marcus optidielektrik parametresine karşı maksimum absorbands bandına karşılık çizilen linner korelasyondan moleküllerin uyarılmış dipol momentini taban durum dipol momentinin zıt olduğu anlamına gelmektedir. G1,G2 ve G3 moleküllerinin UV spektrumu, $V_{deneysel}(cm^{-1})$ frekansına karşı, Marcus optidielektrik katsayısı fonksiyonu korelasyon değerleri sırasıyla, G1 $R^2=0,689$, G2 $R^2=0,617$ ve G3 $R^2=0,646$ olarak hesaplanmıştır. G1 daha büyük korelasyona sahip olduğundan global etkileşimlerinin daha büyük olduğu söylenebilir.

G1,G2 ve G3 moleküllerinin floresans spektrumu, G1, G2 ve G3 Marcus optidielektrik katsayı fonksiyon, $V_{deneysel}(cm^{-1})$ frekansına karşı, sırasıyla, G1 $R^2=0,657$, G2 $R^2=0,826$ ve G3 $R^2=0,633$ olarak hesaplanmıştır. G2 daha büyük korelasyona sahip olduğundan global geçişleri daha büyüktür.

Reichardt parametresi spesifik etkileşimleri ihmal etmektedir. Ek olarak lineer ilişkiden moleküllerde batokromik etkinin söz konusu olduğu görülmektedir. G1, G2 ve G3 korelasyon değerleri sırasıyla, G1 $R^2=0,271$, G2 $R^2=0,027$ ve G3 $R^2=0,355$ olarak hesaplanmıştır.

G1, G2 ve G3 'in Reichardt parametresine karşılık floresans maksimum bandına karşılık çizilen lineer korelasyon değerleri sırasıyla, G1 $R^2=0,757$, G2 $R^2=0,747$ ve G3 $R^2=0,778$ olarak hesaplanmıştır. G3'in daha büyük korelasyona sahip olduğu görülmüştür.

Dipol moment moleküler yük dağılımını tetikler ve üç boyutlu bir vektör olarak verilmiştir. Dipol momentin molekül içindeki yönü pozitif ve negatif yüklerin merkezine bağlıdır.

Uyarılmış ve taban durumunda dipol momentleri, Lippert-Mataga, Bakhsiev ve Kawski-Chamma-Viallet metodları ile deneysel olarak hesaplanmıştır. Hesaplamalarda varılan sonuçlar belirtildiği gibidir; Temel durumda dipol moment G1, G2 ve G3 için sırasıyla $\mu_g = 2,131 D$, $\mu_g = 1,800 D$ ve $\mu_g = 6,495 D$ 'dir. Uyarılmış durumda G1,G2 ve G3 için Lipperte-Mataga metodo ile hesaplanan dipol momentler sırasıyla $\mu_{e(L-M)} = 5,42 D$, $\mu_{e(L-M)} = 9,619 D$ ve $\mu_{e(L-M)} = 10,176 D$ olarak bulunmuştur. Uyarılmış durumda G1, G2 ve G3 için Kawski-Chamma-Viallet yöntemleri ile hesaplanan dipol momentler sırasıyla $\mu_{e(K-C-V)} = 4,035 D$, $\mu_{e(K-C-V)} = 3,969 D$ ve $\mu_{e(K-C-V)} = 8,822 D$ 'dir. Ayrıca Uyarılmış durumda G1,G2 ve G3 için Reichardt yöntemi ile hesaplanan dipol momentler sırasıyla $\mu_{e(R)} = 3,550 D$, $\mu_{e(R)} = 3,607 D$ ve $\mu_{e(R)} = 8,329 D$ olarak hesaplanmıştır. Bütün durumlar için G3 in uyarılmış durumda daha büyük dipol momente sahiptir.

Ayrıca teorik olarak DFT yöntemi ile hesaplanan G1, G2 ve G3 moleküllerinden, G3 en yüksek dipol momente sahiptir. Bu G3 molekülü üzerindeki ündüktüf ve sterik etkilerden kaynaklıdır. Yani, G3 molekülünün dipol momentini G2 ve G1 molekülünden daha büyüktür. Bir moleküldeki dipol moment esas olarak bağlı olmayan tip dipol-dipol etkileşimler dahil molekül içi etkileşimleri incelemekte kullanılan önemli bir durumdur. G3 molekülünün daha düşük orbital enerji bağı ve yüksek dipol momentini diğer moleküllerle karşılaştırıldığında daha yüksek aktivitesinin olduğunu gösterir. Salvatokromik kaymalar büyük bir dipol momentin karakteristiğini gösterir.

Dipol momentini bir sistemin dipol gibi davranma ölçütüne verilen isimdir. Dipol momentini kutupsal kovalent bağların ölçülen kutupsallığıdır. Aralarında bağ olan iki atomun birbirlerine olan uzaklıklarıyla, yüklerinin çarpımı şeklinde tanımlanır. SI birimi Coulomb metre'dir.

H₂O molekülü polardır. Bu demektir ki su molekülünün yapısı doğrusal değildir. Oksijen atomu üzerindeki bağ yapmayan elektronlar bulunmaktadır. Bağ elektronlar hem çekirdek tarafından hemde bağlı atomlar tarafından çekilir. Bağ yapmayan elektronlar ise sadece çekirdek tarafından çekildiği için boşluğa daha rahat yayılırlar. Bu nedenle bağ elelektronları, bağ yapmayan elektronlar tarafından itildiği için bağ açıları beklenenden küçük olur. Su molekülü en basit elektrik dipol örneğidir. Elektrik dipol tanımında zıt yüklerden bahsedildiği halde, su molekülü bir elektrik dipol gibi davranır. Su molekülünün asimetrisi daha pozitif hidrojen atomuna doğru işaret edilen simetri düzlemindeki bir dipol momentine yol açar. Bu dipol momentin ölçülen büyüklüğü 1,85D sahiptir. Taban durumunda G1, G2 ve G3 moleküllerinin dipol momentleri, su molekülü karşılaştırıldığında; G1=2,131D, G2 1,800D ve G3=6,495D dir. G2 suya yakın bir değer göstermiştir. G3 ise daha yüksek dipol momente sahip olduğu görülmüştür. G1,G2 ve G3 molekülleri solvatokromik özellik gösterdiği ve dipol momentleri yüksek olduğu görülmüştür.

Ayrıca bu çalışmada, Schiff bazı türevlerinin, dipol momentleri moleküler elektrostatik potansiyeli (MEP), atomik yükleri, çözücü kabul yüzeyi (SAS), yasak enerji aralığı ($E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} = \Delta E$), HOMO ve LUMO kuantum kimyasal hesaplar kullanılarak hesaplanmıştır.

G1 gaz faz için, $E_{\text{HOMO}} = -5,93 \text{ eV}$ ve $E_{\text{LUMO}} = -1,83 \text{ eV}$ ve $\Delta E_{(\text{ELUMO-EHOMO})} = 4,10 \text{ eV}$, G1 benzen, $E_{\text{HOMO}} = -6,02 \text{ eV}$ ve $E_{\text{LUMO}} = -1,89 \text{ eV}$ ve $\Delta E_{(\text{ELUMO-EHOMO})} = 4,13 \text{ eV}$ ve G1 etanol içinde, $E_{\text{HOMO}} = -6,14 \text{ eV}$ ve $E_{\text{LUMO}} = -1,98 \text{ eV}$ ve $\Delta E_{(\text{ELUMO-EHOMO})} = 4,16 \text{ eV}$ olarak hesaplanmıştır. G2 gaz faz için, $E_{\text{HOMO}} = -5,62 \text{ eV}$ ve $E_{\text{LUMO}} = -1,62 \text{ eV}$ ve $\Delta E_{(\text{ELUMO-EHOMO})} = 4 \text{ eV}$, G2 benzen, $E_{\text{HOMO}} = -5,59 \text{ eV}$ ve $E_{\text{LUMO}} = -1,59 \text{ eV}$ ve $\Delta E_{(\text{ELUMO-EHOMO})} = 4 \text{ eV}$ ve G2 etanol içinde, $E_{\text{HOMO}} = -5,84 \text{ eV}$ ve $E_{\text{LUMO}} = -1,92 \text{ eV}$ ve $\Delta E_{(\text{ELUMO-EHOMO})} = 3,92 \text{ eV}$ ve G3 gaz faz için, $E_{\text{HOMO}} = -5,72 \text{ eV}$ ve $E_{\text{LUMO}} = -2,04 \text{ eV}$ ve $\Delta E_{(\text{ELUMO-EHOMO})} = 3,68 \text{ eV}$, G3 benzen, $E_{\text{HOMO}} = -5,81 \text{ eV}$ ve $E_{\text{LUMO}} = -2,07 \text{ eV}$ ve $\Delta E_{(\text{ELUMO-EHOMO})} = 3,74 \text{ eV}$ ve G3 etanol içinde, $E_{\text{HOMO}} = -5,94 \text{ eV}$ ve $E_{\text{LUMO}} = -2,15 \text{ eV}$ ve $\Delta E_{(\text{ELUMO-EHOMO})} = 3,79 \text{ eV}$ olarak hesaplanmıştır. En yüksek enerjili molekül orbitali olan HOMO'daki elektronlar, iyonlaşma esnasında ilk olarak kopacak olan elektronlardır ve elektronun sonsuzdaki enerjisi sıfır ve molekülde iyonlaşmadan sonra orbital düzeyinde çok fazla bir geri düzenleme olmadığı da kabul edilirse; İyonlaşma enerjisi = - HOMO ve elektron ilgisi = - LUMO olduğu görülür. ΔE enerji farkı reaktantların etkileşimini ve reaksiyonlarının etkileşimlerinin imkansız olduğunu göstermiştir. G1, G2 ve G3 moleküllerinin, en yüksek yasak enerji aralığının ($\Delta E_{(\text{ELUMO-EHOMO})}$), etanol içinde olduğu görülmüştür. Bu durum polaritenin yasak enerji aralığına etkisi olduğunu göstermiştir.

MEP bir molekülün elektrostatik potansiyeli hakkında bilgi verir ve relatif polaritesini anlamak için görsel bir metod sunar. G1,G2 ve G3 için molekülün tümünde elektron yoğunluğu düzgün bir dağılım göstermektedir. MEP (moleküller elektrostatik potansiyel) haritasında ortaya çıkan yüzey, aynı zamanda moleküler büyüklüğü tanımlamaktadır. G1, G2 ve G3 için görüle nötral form için elektron yoğunluğunun en yüksek olduğu bölgelerin (kırmızı bölge) oksijen atomlarının civarında olduğu ve zengin polariteye sahip olduğu, elektron yoğunluğunun en düşük olduğu bölgelerin (mavi bölge) H atomlarının civarında olduğu ve sarı renk yoğunluğunun olduğu bölgelerde azda olsa elektronca zenginliği olduğu görülmüştür. Ayrıca nükleofik saldırıya maruz kalan negatif bölgelerin OH bölgelerinde oksijen atomları ve Schiff bazlardaki nitrojenatomlarıve benzen halkasındaki meta pozisyonundaki atomlarıdır. Aksine moleküllere elektrofolik saldırıların olduğu pozitif potansiyele sahip bölgeler hidrojen bölgeleri ve benzen halkasındaki hidrojen ve karbon atomlarıdır.

Bileşiklerin UV spektrumlarının TD-DFT ile hesaplanması için kullanılan fonksiyonel/temel setin geometri optimizasyonlarında kullanılanla aynı olması gerekmektedir. G1, G2 ve G3 moleküllerinin UV dalga boyu spektrumlarında, DFT ve TD-DFT yöntemleri kullanılarak, gaz faz, benzen ve etanol içerisinde hesaplanmıştır. ve uyarılmış durumda, Singlet ve Triplet durumda enerjileri gaz faz, benzen ve etanol içinde hesaplanmıştır.

G1 gaz fazda uyarılmış durumda dalga boyu 348,41 nm dir. Ayrıca uyarılmış durum $76>77$ orbitallerinde HOMO→LUMO enerjisi 3,5585 eV, Singlet-A değeri 0,67151 ve osilatör kuvveti $f=0.2832$ dir. G1 benzende, uyarılmış durumda dalga boyu 350,98 nm, $76>77$ orbitallerinde HOMO→LUMO enerjisi 3,5325 eV, Singlet- A değeri 0,67942 ve osilatör kuvveti $f=0.4169$ dir. Etanol içinde uyarılmış durum $76>77$ orbitallerinde HOMO→LUMO enerjisi 3,5565 eV Singlet-A değeri 0,67062, dalga boyu 348,62 nm ve osilatör kuvveti $f=0.2883$ dir.

G2' nin gaz, benzen ve etanol içinde eksitasyon enerjisi ve osilatör kuvvetleri verilmiştir. G2 gaz fazda, uyarılmış durumda dalga boyu 358,77 nm, $76>77$ orbitallerinde HOMO→LUMO enerjisi 3,4558 eV, Singlet- A değeri 0,67654 ve osilatör kuvveti $f=0.4430$ dir. G2 benzende, uyarılmış durumda dalga boyu 330,61 nm, $76>77$ orbitallerinde HOMO→LUMO enerjisi 3,7502 eV, Singlet- A değeri 0,66433 ve osilatör kuvveti $f=0.1494$ dir. G2 etanolda, uyarılmış durumda dalga boyu 363,15 nm, $76>77$ orbitallerinde HOMO→LUMO enerjisi 3,4141 eV ve Singlet- A değeri 0,68913 ve osilatör kuvveti $f=0.6050$ dir.

G3' in gaz, benzen ve etanol içinde eksitasyon enerjisi ve osilatör kuvvetleri verilmiştir. G3 gaz fazda, uyarılmış durumda dalga boyu 358,77 nm, $76>77$ orbitallerinde HOMO→LUMO enerjisi 3,4558 eV, Singlet- A değeri 0,67654 ve osilatör kuvveti $f=0,4430$ dir. G3 benzende, uyarılmış durumda dalga boyu 383,53 nm, $76>77$ orbitallerinde HOMO→LUMO enerjisi 3,2327 eV, Singlet- A değeri 0, 69770 ve osilatör kuvveti $f=0,6158$ dir. G3 etanolda, uyarılmış durumda dalga boyu 375,80 nm, $76>77$ orbitallerinde HOMO→LUMO enerjisi 3,2992 eV ve Singlet- A değeri 0,69561 ve osilatör kuvveti $f=0,6180$ dir.

Singlet ve Triplet durumlar elektrik dipol geçişleridir. UV spektrumunda, Singlet durum izinli geçişlerdir ve deneysel olarak gözlenir. Triplet durum ise yasaklı geçişlerdir. Triplet durum deneysel olarak gözlenmez ve teorik olarak görülür. Ayrıca moleküllerin aynı çözücünde deneysel ve teorik olarak dalga boyu farklarının olması enerji farkına yol açıyor. Bu durum farklı etkileşimlerin olduğunu gösteriyor.

Ayrıca incelenen moleküllerin TD-DFT yöntemi ile çözücü kabul yüzeyi SAS hesaplanmıştır. Çözücü ile etkileşim yapılarını gösteren SAS, belirgin çözücü-çözünen etkileşimlerini açıklamak için kullanılır. G1, G2 ve G3'de kırmızı alanlar hidrokarbon içinde OH grubunun oksijen atomu ile çözücü etileşim alanlarını göstermektedir. Koyu kırmızı alanlar çözücü ile O atomu etkileşimlerini göstermektedir. Ayrıca Mavi alanlar çözücü yüzeyinin N atomları ile etkileşimini göstermektedir. Görüldüğü gibi pozitif faz kırmızı ve negatif faz mavi bölgeyi gösterir. G1, G2 ve G3' in çözücü arasındaki etkileşiminin oksijen ve azot atomları tarafından kontrol edildiği açıktır. Bu etkileşimler belirgin çözücü-çözünen etkileşimlerine bağlıdır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] SDU Journal of Science (E-Journal), 2013. 8 (2): 163-174.
- [2] Reddy K. H, Lingappa Y, 1994. Synthesis and characterization of copper (II) complexes of physiologically active tridentate Schiff bases, Indian Journal of Chemistry Section A, 33, 919-923.
- [3] Kuduk J, Trynda L, 1994. Impact of K PtCl₆ on the structure of human serum albumin and its binding ability of heme and bilirubin, Journal of Inorgic Biochemistry, 53 (4): 249-260.
- [4] Salman S.R, Farrant, R.D, Lindon J.C, 1991. Studies of tautomerism in 2-hydroxy naphthaldehyde Schiff bases by multinuclear magnetic resonance, Spectroscopy Letters, 24 (9): 1071-1078.
- [5] Gaber M, Issaf R.M, Aly A, Ayad M.I, 1989. Studies of Ti(IV) and Zr(IV) chelates with N₂O₂; schiff bases of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde with aromatic diamines, Thermochimica Acta., 155, 309-316.
- [6] Thangadurai T.D, Gowr, M, Natarajan K, 2002. Synthesis and Characterisation of Ruthenium(III) Complexes Containing Monobasic Bidentate Schiff Bases and Their Biological Activities, Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry., 32, 329-343.
- [7] Ramesh R, Sivagamasundari M, 2003. Synthesis, Spectral and Antifungal Activity of Ru(II) Mixed---Ligand Complexes, Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry., 33, 899-910.
- [8] Soliman A.A, Linert W, 1999. Investigations on new transition metal chelates of the 3-methoxysalicylidene- 2-aminothiophenol Schiff base, Thermochimica. Acta., 338, 67-75.
- [9] Anthonysamy A., Balasubramanian S., 2005. Synthesis, spectral, thermal and electrochemical studies of nickel (II) complexes with N₂O₂ donor ligands, Inorganic Chemistry Communications., 8, 908-911.
- [10] Özbülül A, 2006. Oligofenol Esaslı Yeni Tip Oligomer Schiff Bazlarının Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ç.Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü.
- [11] Şener M.K, 1999. Bazı Tridentat Schiff Bazları ve Geçiş Metal Şelat Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Antimikrobiyal Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, K.S.Ü. Fen – Edebiyat Fakültesi.

- [12] Costamagna J, Vargas J, Latorre A, and Mena G,1992. Coordination Chemistry Reviews., 119,67-88.
- [13] Serins G, 1988. Hidroksi Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Tekstil Boyamacılığında Kullanabilirliğinin İncelenmesi, T.Kimya D.C, 12(3): 325-331.
- [14] Mederos, A, Dominiquez, S, Hernandez M.R, Sancız Jand Brito, F, 1999.Coordination Chemistry Reviews, 193-195
- [15] Anderson Sanders, J.K , 1995. J.Chem.Soc.Perkin Trans., 1, 2247-2254.Alva, K.S.,Lee,T.S, Kumar, J, Tripathy, S. K, 1998. Chem. Mater.,10:1270-1285.
- [16] Us, Ş. Çok Dişli Ligandların Yeni Koordinasyon bileşiklerinin sentezi yapılarının aydınlatılması ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi.
- [17] Orgel, L. E, 1960. An Introduction to The Transition-Metal Chemistry Ligand Field. 300s.
- [18] Patai, S, 1975. The Chemistry of The Hydrazo, Azo and Azoxy Groups.Part I and II, Jhon Willey & Sons, London.
- [19] Tümer, M, Köksal, H. and Serin, S, 1996. Synthesis, characterization and thermal studies of mononuclear and binuclear complexes of copper(II) with Schiff bases derived from 1-phenyl-2,3-dimethyl- 4-Amino-5-pyrazolone, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 26, 1589-1598.
- [20]Serin, S, 1980. 1,3-difenil-2-to-,5-bis(hidroksimino)-1,2,4,5-tetrahidroimidazol eldesi, geometrik izomerleri ve geçiş metalleri ile kompleks formasyonları, Doktora tezi, K.T.Ü. Fen Bil. Enst, Trabzon.
- [21] Scovill, J. P, Klayman, D.L, Franchino, F, 1982. J. Med. Chem., 25, 1261.
- [22]West, D. X. and Pannel, K, 1989, Trans. Metal Chem., 14, 457.
- [23] Zishen, W, Zigi, G. and Zhenhuan, Y, 1990. Synthesis, characterization and anticancer activity of L-alanin Schiff base complexes of copper(II), zinc(II), nickel(II) and cobalt(II), Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem, 20(3), 335-344.
- [24] Tümer M, Köksal H and Serin S, 1996. Synthesis, characterization and thermal studies of mononuclear and binuclear complexes of copper(II) with Schiff basesderived from 1-phenyl-2,3-dimethyl- 4-Amino-5-pyrazolone, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.,26,1589-1598.

- [25] Tümer, M., Köksal, H. and Serin, S., 1996. Synthesis, characterization and thermal studies of mononuclear and binuclear complexes of copper(II) with Schiff bases derived from 1-phenyl-2,3-dimethyl- 4-Amino-5-pyrazolone, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 26, 1589-1598.
- [26] GülsevenSıdır,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).
- [27] Erdik E, 1998. Organik Kimyada Spektroskopik Yontemler, Gazi Kitapevi, 2. Baskı, s.531.
- [28]Gunduz T, 2004. İ nstrumental Analiz, Gazi Kitapevi, 7. baskı, 1357 s.
- [29] Pavia, D. I, Lampman G. M. and Kriz G.S, Physics Editor: Vondeling J, 2001.Introduction to Spectroscopy, Third Edition, Thomson Learning, p.579 .
- [30] Skoog, D. A, Holler, F.J. and Nieman, T. A., Ceviri Editorleri: Kılıc E., Koseoğlu F.ve Yılmaz H., 1998. Principles of Instrumental Analysis, Bilim yayıncılık,s. 849
- [31] Haken, H Wolf H.C, Ceviri: Okur, D, 2008. Molekul Fiziği ve KuantumKimyası,Değişim Yayınları, s.627 .
- [32] Solomon, G. and Fryhle G, Ceviri Editorleri: Okay, G. ve Yıldırım Y, 2002. OrganicChemistry, Literatur Yayıncılık, s.1308.
- [33] Bransden, B.H. and Joachain, C.J., Cevirenler: Köksal, F. ve Gumus, H, 1999.Atomve Molekul Fiziği, Bilim Yayıncılık, s, 675 .
- [34] Aygun E, Zengin D.M, 1998. Atom ve Molekul Fiziği, Bilim Yayıncılık, s. 273.
- [35] Hart H, Hart D. and Craine L, E., Ceviri Editoru: Tahsin Uyar, 2005. Organic Chemistry, Palme Yayıncılık, s.570.
- [36] Dahne S. and Moldenhaver F, 1985. Progr. Phys. Org. Chem,15, 1.

- [37] Fabian J. and Hartmann H., 1975. π -Electron Structure of Polymethines, J. Mol. Struct., 27, 67.
- [38] Bozkurt G, Fotokromik Bileşiklerin Sentezi ve İncelenmesi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı.
- [39] Laurent H.B, Durr H, 2001. Organic Photochromism, Iupac Technical Report, 73, 639-665.
- [40] Koçer S, 2012. Liken Metabolit Usnik Bazı Aril-Aminofenoller ile Schiff Bazları Türevleri ve Metal Aktiviteleri ve Metal Komplekslerinin Sentezi Antimutajenik ve Antimikrobiyal Aktivitelerinin Araştırılması. Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı.
- [41] Aydın E, 2006. Bazı Schiff Bazlarının Antimikrobiyal Aktiviteleri, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı, Ankara.
- [42] Abbaspour A, Esmailbeig A.R, Jarrahpour A.A, Khajeh B. and Kia R, 2002. Talanta, 58(2), 397-403.
- [43] Taş E, Kılıç A, Aslanoğlu M, Kaplan Ö, İlhan S. and Ulusoy M, 2005. Dört dişlisililalimin Schiff bazı ligandları ile bunların Co(II) ve Cu(II) komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve redoks özellikleri. XIX. Ulusal Kimya Kongresi, 328 s, Kuşadası.
- [44] Muttart E.L, Rhodin T.N, Band E, Brucker G.F. and Pretzer W.R, 1979. Chem Rev., 79-91.
- [45] Patel V. K, Vasanwala A. M. and Jejurkar C. R, 1989. Synthesis of mixed Schiff base complexes of Cu (II) and Ni (II) and their spectral, magnetic and antifungal studies. Indian Journal of Chemistry, 28A, 719-721.
- [46] Uluçay İ.E, 2013. Doğal Bileşikler Usnik Asit ve Naringenin Silika-Jele Bağlanması ve Metal Komplekslerinin Sentezlenmesi: Katı Faz Ekstraksiyon Özellikleri ve Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı.

- [47] Costamagna J, Vargas J, Latorre R, Alvarado A, Mena G, 1992. Coordination compounds of copper, nickel and iron with Schiff bases derived from hydroxynaphthaldehydes and salicylaldehydes. *Coordination Chemistry Reviews* 119, 67-88.
- [48] Garnovskii A.D, Nivorozhkin A.L, Minkin V.I, 1993. Ligand environment and the structure of schiff base adducts and tetracoordinated metal-chelates. *Coordination Chemistry Reviews* 126, 1-69.
- [49] Ismail Z.K, El-Dissouky A, Shehata A.Z, 1997. Spectroscopic and magnetic studies on some Copper (II) complexes of antipyrine schiff base derivatives. *Polyhedron*, 16, 2909-2916.
- [50] Juhasz L, Dinya Z, Antus S, Gunda T.E, 2000. A new approach for the synthesis of naturally occurring dihydrobenzo[b]furan-type neolignans of potential biological activity. *Tetrahedron Letters* 41, 2491-2494.
- [51] Higashio Y, S. ve Shoji T, 2001. Heterocyclic compounds such as pyrroles, pyridines, pyrrolidines, piperidines, indoles, imidazole and pyrazines. *Applied Catalysis A: General*, 221, 197-207.
- [52] Kumar K.N. ve Ramesh R, 2004. Synthesis, characterization, redox property and biological activity of Ru(II) carbonyl complexes containing O,N-donor ligands and heterocyclic bases. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60, 2913-2918.
- [53] Gülseven Sıdır Y, Sıdır İ, Berber H, Türkoğlu G, 2014. Solvatochromism behavior and Electronic Structure of Some Symmetric 2-aminophenol Schiff Base Derivatives, *Journal of Molecular Liquids*, 199, 560-567.
- [54] Manjaree A, Satam Rahul D, 2012. Telore, Nagaiyan Sekar Photophysical properties of Schiff's bases from 3-(1,3-benzothiazol-2-yl)-2-hydroxy naphthalene-1-carbaldehyde Tinctorial Chemistry Group, India. *Biomolecular Spectroscopy*, 95 589-595.

- [55] Jayabharathi J, Thanikachalam J, Vennila M, Jayamoorthy K, 2014. DFT based ESIPT process of luminescent chemosensor: Taft and Catalan Solvatochromism. *Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 132, 678–686.
- [56] V. Arun S, Mathew P.P, Robinson M, Jose V.P.N, Nampoori K.K.M, Yusuff, 2010. The tautomerism, solvatochromism and non-linear optical properties of fluorescent 3-hydroxyquinoxaline-2-carboxalidine-4-aminoantipyrine. *Dyes and Pigments*, 87 149157.
- [57] Sıdır İ, Gülseven Sıdır Y, Berber H, Demiray F, 2014. Emerging ground and excited states dipole moment and external electric field effect on electronic structure. A solvatochromism and theoretical study on 2-((phenylimino)methyl)phenol derivatives. *Journal of Molecular Liquids*. 197, 386–394.
- [58] Reichardt C, 2005. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH, New York, 629 p.
- [59] Partington J.R, 1964. *A History of Chemistry*, MacMillan, London, New York, Vol. 4, Chapter XX.
- [60] Hawkins D.T, 1975. A Bibliography on the Physical and Chemical Properties of Water (1969-1974), in *J. Sol. Chem*, 4, 625.
- [61] Franks F, 2000. *Water-A Matrix of Life*, 2nd ed., Royal Society of Chemistry, Cambridge/U.K.
- [62] Franks F. (ed.), 1982. *Water-A Comprehensive Treatise*, Vols 1-7, Plenum Press, London, 1972-1982.
- [63] Ball P, 1999. *H₂O- A Biography of Water*, Weidenfeld and Nicolson, London, 417 p.
- [64] Wicke E, 1966. *Angew. Chem*, 78, 1.
- [65] Horne R. A. (ed.), 1972. *Water and Aqueous Solutions-Structure, Thermodynamics and Transport Processes*, Wiley, New York.
- [66] Horne R. A, in a. F. Scott (ed.), 1968. *The Structure of Water and Aqueous Solutions*, Survey of Progress in Chemistry, 4, 1.

- [67] Hildebrand H, Prausnitz J. M, Scott R.L, 1970. Regular and Related Solutions, Van Nostrand-Reinhold, Princeton.
- [68] Barton A.F.M, 1983. Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters, CRC Pres, Boca Raton/Florida.
- [69] Tomasi J, Mennucci B, Cappelli C, 2001. Solvent and Solutions as Assemblies of Interacting Molecules, in G. Wypych (ed.): Handbook of Solvents, Chemtec Publishing, Toronto and William Andrew, Publishing, New York, Chapter 8.1, p.419-504.
- [70] Meyer E. F Wagner R. E, 1966. Cohesive Energies in Polar Organic Liquids, J. Phys. Chem., 70(10), 3162-3168.
- [71] Yader C. H, 1977. J. Chem. Educ, 54, 402.
- [72] Joesten, M. D. and Schaad, L.J., 1974, Hydrogen Bonding, Dekker, New York.
- [73] Oğretir, C., Editor: Putz, M.V. Transworld Research Network 37/661, Fort, P.O., 2007, The Hydrogen Bonding in Life, In advanced in quantum chemical bonding structures, Trivandrum-695 023.
- [74] Parker A. J, 1962. Quant. Rev., London, 16, 163.
- [75] Kamlet M. J. and Taft R. W, 1976. The solvatochromic comparison method. 2. The. alpha.-scale of solvent hydrogen-bond donor (HBD) acidities, J. Am. Chem.Soc. 98(10), 377, 2886-2894.
- [76] www.kimyamuhendisi.com
- [77] Shorter J, 1982. Correlation Analysis of Organic Reactivity- With Particular Reference to Regression, Research Studies Press, Chichester.
- [78] Shorter J, 1973. Correlation Analysis in Organic Chemistry- An Introduction to Linear Free Energy Relationships, Clarendon Press, Oxford.
- [79] Kamlet M. J, Taft R. W, 1982. Linear solvation energy relationships. 20. Intrav. intermolecular hydrogen bonding by some 2-nitroaniline and 2-nitrophenol derivatives, J. Org. Chem., 47(9), 1734-1738.

- [80] Kamlet, M. J. and Taft, R. W., 1976, The solvatochromic comparison method. 2. The α -scale of solvent hydrogen-bond donor (HBD) acidities, J. Am. Chem.Soc. 98(10), 377, 2886-2894.
- [81] Kamlet M.J, Abboud J.L.M, Abraham M.H, Taft R.W, 1983. Linear Solvation Energy Relationships., J Org Chem, 48, 2877-2888.
- [82] Kamlet M.J, Abboud J.L.M, Taft R.W, 1977. The solvatochromic comparison method. 6. The π^* scale of solvent polarities, J. Am. Chem. Soc., 99(18),6027-6038.
- [83] Slater JC, 1929. The theory of complex spectra.Physical Review.,34(10): 1293.
- [84] İ Sıdır, Y Gülsven Sıdır, 2015. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 135 (2015) 560-567.

ÖZ GEÇMİŞ

1982 yılında Bitlis’ te doğdu. İlköğretimi ve ortaokulu Mehmetçik İlköğretim Okulu’ndan ve liseyi Tatvan Atatürk Lisesi’nde tamamladı. 2009 yılında kazandığı Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü’nden 2012 yılında mezun oldu. Eylül 2013’de Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda yüksek lisansa başladı. Haziran 2016’da yüksek lisansını tamamladı. Yabancı dili İngilizce’dir

Oğrenim Durumu:

- 1. Fizik Lisans:** Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Fakültesi, İzmir, 2012
- 2. Fizik Yüksek Lisans: Bitlis Eren Üniversitesi,** Fen Bilimleri Enstitüsü, Bitlis, 2016.

İlgi Alanları:

Moleküler spektroskopi, Solvatokromizm, Çözücü-Çözünen Etkileşimleri.

Tezler:

Lisans Tezi: “Elektronik Yapı Hesaplarında Multigrid Yöntemi”

Dokuz Eylül Üniversitesi, Fizik Bölümü, 2012.

Yüksek Lisans Tezi: “Bazı Schiff Baz Bileşiklerinin Elektronik ve Fotofiziksel Özellikleri Üzerine İncelemeler”

Yurt İçi Poster Bildiriler:

1.G.Pirbudak, Y.Gülseven Sıdır, İ.Sıdır “3-Florabenzalaldehit’in molekül yapısı, titreşim frekansları ve elektronik yapılarının incelenmesi”, 1.Ulusal Hesaplamalı Kimya Çalıştayı, P55,29-31 Mayıs 2014, Van.

Uluslar Arası Poster Bildiriler:

1.G.Pirbudak, Y.Gülseven Sıdır, İ.Sıdır, H.Berber “Solvatocromic Behaviors of (2-Phenoxybenzylideneamino) Phenol derivatives”, International Physics Conference At the Anatolian Peak, 01-PP09, 25-27 February 2016, Erzurum, Turkey.

Adı Soyadı

Gülşen PİRBUDAK

