

4-((4-Hidroksifenil)diazetil)Benzen-1,3-Diol ve 2-((4-Hidroksifenil)Diazetil)Benzen-1,3,5-Triol Moleküllerinin Titreşim Spektroskopisi ve Moleküler Yapısının Konformasyonel Kararlılığının Ab initio Hartree–fock and Density Fonksiyon Teorisiyle İncelenmesi

Hüseyin AKBULUT

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Haziran 2014

Ab initio Hartree–Fock and Density Functional Theory Investigations
On The Conformational Stability, Molecular Structure and Vibrational Spectra
Of
4-((4-Hidroksifenil)diazenil)Benzen-1,3-Diol ve 2-((4-Hidroksifenil)Diazenil)Benzen-
1,3,5-Triol Molecules

Hüseyin AKBULUT

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Physics

June 2014

4-((4-Hidroksifenil)diazetil)Benzen-1,3-Diol ve 2-((4-Hidroksifenil)Diazetil)Benzen-
1,3,5-Triol Moleküllerinin Titreşim Spektroskopisi ve Moleküler Yapısının
Konformasyonel Kararlılığının Ab initio Hartree–fock and Density Fonksiyon Teorisiyle
İncelenmesi

Hüseyin AKBULUT

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

Danışman: Doç.Dr.Erol TAŞAL

Haziran 2014

ONAY

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Hüseyin AKBULUT'un YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "4-((4-Hidroksifenil)diazenil)Benzen-1,3-Diol ve 2-((4-Hidroksifenil)Diazenil)Benzen-1,3,5-Triol Moleküllerinin Titreşim Spektroskopisi Ve Moleküler Yapısının Konformasyonel Kararlılığının AB İnitö HF and DFT Teorisiyle İncelenmesi " başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Doç.Dr.Erol TAŞAL

İkinci Danışman: -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Doç.Dr.Erol TAŞAL

Üye : Doç.Dr.Suat PAT

Üye : Doç.Dr.Zafer BALBAĞ

Üye : Doç.Dr.Sedef DİKMEN

Üye : Y.Doç.Dr.Ertuğrul İZCİ

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada , M1 ve M2 Moleküllerinin titreşim spektroskopisi ve moleküler yapısının konformasyonel kararlılığı Ab initio Hartree–Fock and density fonksiyon teorileri ile incelenmiştir. Molekülün bu özellikleri üzerine çalışmalar güneş enerjisindeki gelişmeler açısından yararlı bilgiler sağlayabilir. Azoaromatik moleküller, boya endüstrisinde sıvı kristaller için mükemmel foto düzenleme substratları, yüksek verimli foto kırılma ortamı, asit-baz, redoks ve metalkrom indikatörleri, optik aktuatörler, optik bilgi depolama ortamı olarak kullanıldıklarından dolayı yoğun olarak ilgi duyulan moleküllerdir. Azo boyalar aynı zamanda ultraviyole ışığa maruz kalan katalizörler olarak fotokatalitik reaksiyonlarda da kullanılırlar .

SUMMARY

In this study, M1 and M2 Molecules Vibrational spectroscopy and molecular structure conformational stability ab initio Hartree-Fock and density functional theory has been studied with. Studies on the properties of the molecule in terms of developments in solar energy can provide useful information. Azo aromatic molecules in the paint industry liquid crystals the perfect photo editing substrates, highly efficient photo-refractive medium, acid-base redox and metalkro I indicator, optical actuators, optical information storage medium used because they heavily interest are molecules. Azo dyes is also exposed to ultraviolet light are also used as catalysts in reactions photocatalytic.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans bitirme tezi çalışmamı danışmanım Doç. Dr. Erol TAŞAL yönetiminde hazırladım.

Bu çalışmamın oluşumunda ve hazırlanmasında benden güler yüzünü ve yardımlarını eksik etmeyen sayın hocam Doç. Dr. Erol TAŞAL, Yüksek Lisans arkadaşım Çetin ARSLAN ve sayın Mustafa KUMALAR' a teşekkür ederim.

Ayrıca tezimde kullanılan malzemelerin karşılandığı Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Destekli Araştırma Projesi No: 200819015 araştırma projesine teşekkür ederim.

Hüseyin AKBULUT

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. BOYAR MADDELER ve ÖZELLİKLERİ	2
2.1 Renk Tanımı, Bileşiklerin ve Boyaların Renkleri.....	3
2.2 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması.....	5
2.3 Azo Boyar Maddeleri ve Azo Bileşiklerinin Bazı Özellikleri.....	7
3. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ	11
3.1 Moleküler Titreşim Spektroskopisi.....	12
3.2 Moleküler Konformasyon.....	14
4. MOLEKÜLER MODELLEME	16
4.1 Yarı-deneysel Metotlar.....	18
4.2 Ab-initio Hesaplamaları.....	19

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.2.1 Hartree-Fock teorisi.....	19
4.2.2 Çok parçacıklı pertürbasyon teorisi.....	21
4.3 Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT).....	23
4.3.1 Temel setler.....	26
4.3.2 Minimal temel setler.....	26
4.3.3 Split valans temel setler.....	28
4.3.4 Polarize temel setler.....	29
4.3.5 Difüz fonksiyonlar.....	29
4.3.6 Açık ve kapalı kabuk seçimi.....	32
5. MOLEKÜLLERDE ABSORBSİYON SPEKTROSKOPİSİ.....	33
5.1 Absorbsiyon Yapan Türler (Tanecikler).....	34
5.2 Elektronik Geçişler.....	36
5.3 Atomik Orbitaler.....	36
5.4 Moleküler Orbitaler.....	39
5.5 Moleküllerde Elektronik Geçişler.....	44
5.6 Kromoforlar.....	47
5.7 Moleküllerde Absorbsiyon Spektroskopisini Etkileyen Etkenler.....	47
5.7.1 Toplanabilirlik Kuralı.....	48
5.7.2 Konjuge Olmayan Kromoforların Etkileşmesi.....	48
5.7.3 Sterik Engeller.....	49

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5.7.4 Çözücü Etkisi.....	50
5.7.5 Sıcaklık etkisi.....	52
6.MOLEKÜLER OPTİMİZASYON VE TERMODİNAMİK PARAMETRELER.....	53
6.1 Hesaplama Detayları.....	53
6.2 Molekülün Konformasyonel Kararlılığı.....	54
6.3 Moleküler Yapı.....	64
6.4 Diğer Moleküler Özellikler.....	70
6.5 Titreşim Spektrumunun Belirlenmesi.....	76
SONUÇ, TARTIŞMA ve ÖNERİLER.....	84
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	87

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Boyar maddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması.....	5
2.2 Bazı Boyar Maddelerin Geometrik Şekilleri.....	6
2.3 Azo boyar molekülün yapısı.....	7
2.4 Azo boyar molekülün (1) <i>trans</i> izomeri, (2) <i>cis</i> izomeri.....	8
4.1 Açık kabuk (sınırsız (UHF)) ve kapalı kabuk (sınırlı (RHF)) modellerinde elektronların orbitallere yerleşimi.....	32
5.1 Elektromanyetik spektrum.....	35
5.2 s ve p orbitallerinin şekilleri.....	37
5.3 Bazı ikinci sıra elementlerinin elektron dizilişleri.....	38
5.4 Çekirdekler arası uzaklığın hidrojen molekülünün potansiyel enerjisine etkisi.....	40
5.5 Aynı faz işaretli iki hidrojen 1s atomik orbitalinin örtüşerek bir bağlayıcı moleküler orbital oluşturması.....	42
5.6 Zıt faz işaretli iki hidrojen 1s atomik orbitalinin örtüşerek bir karşıt bağlayıcı moleküler orbital oluşturması.....	43
5.7 Hidrojen molekülü için enerji şeması.....	44
5.8 Elektronik moleküler enerji seviyeleri.....	45
5.9 Olefin molekülünün geometrik izomerleri.....	50
5.10 Polar çözücülerin ($\pi \rightarrow \pi^*$) ve ($n \rightarrow \pi^*$) geçişlerini etkilemeleri $\Delta E_1 > \Delta E_2$ ve $\Delta E_4 > \Delta E_3$	51
5.11 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.....	52
6.1 Moleküllerin B3LYP/6-311++G(d,p) metoduyla optimize edilmiş yapısı, dönme bağ adları ve atom numaraları.....	54-55

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.2 M1 Molekülü için HF/3-21G metoduyla hesaplanan D1-6 dihedral açılarının dönme enerji eğrileri.....	57
6.3 M2 Molekülü için HF/3-21G metoduyla hesaplanan D1-6 dihedral açılarının dönme enerji eğrileri.....	58
6.4 M1 Molekülünün HF/3-21G ile optimize edilmiş 3 konformerinin geometrik yapısı.....	59-60-61
6.5 M2 Molekülünün HF/3-21G ile optimize edilmiş 3 konformerinin geometrik yapısı.....	62-63
6.6 Moleküllerin B3LYP ve HF metodlarının farklı temel setlerine göre atomik yük yoğunluklarındaki değişimi.....	73
6.7 Hesaplanan polarizabilitelerin farklı metodlara göre karşılaştırılması.....	75
6.8 Moleküllerin FT-IR spektrumu.....	77

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Cismin beyaz ışıktan absorpladığı ışığın dalgaboyu ile cismin görünen rengi.....	4
4.1 Gaussian temel setlerinde kullanılan difüz fonksiyonları ve polarize fonksiyonlarının moleküllere uygulanma listesi.....	30
6.1 M1 Molekülünün en kararlı konformerlerinin HF/3-21G metoduyla hesaplanan, karakteristik ve relatif termodinamik verileri.....	59
6.2 M2 Molekülünün en kararlı konformerlerinin HF/3-21G metoduyla hesaplanan, karakteristik ve relatif termodinamik verileri.....	62
6.3 M1 Molekülünün bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve dihedral açıları (°).....	65-66
6.4 M2 Molekülünün bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve dihedral açıları (°).....	66-67
6.5 M1 Molekülü için termodinamik parametreler.....	68
6.6 M2 Molekülü için termodinamik parametreler.....	69
6.7 M1 Molekülünün farklı metod ve temel setlerde hesaplanan atomik yük yoğunlukları.....	71
6.8 M2 Molekülünün farklı metod ve temel setlerde hesaplanan atomik yük yoğunlukları.....	71
6.9 M1 Molekülü için hesaplanan polarizebiliteler.....	74
6.10 M2 Molekülü için hesaplanan polarizebiliteler.....	74
6.11 M1 Molekülünün gözlemlenen ve hesaplanan IR şiddetleri.....	78-79-80
6.12 M2 Molekülünün gözlemlenen ve hesaplanan IR şiddetleri.....	81-82-83

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
M1	4-((4-Hidroksifenil)diazenil)Benzen-1,3-Diol
M2	2-((4-Hidroksifenil)Diazenil)Benzen-1,3,5-Triol
UV	Ultraviole
PES	Potansiyel Enerji Yüzeyleri
IR	İnfrared (Kızılötesi)
FT-IR	Fourier Dönüştürücü IR Spektroskopisi
Ab initio	Başlangıçtan İtibaren
F	Fock Matrisi
S	Temel Fonksiyonların Örtüşen Matrisi
C	Matris Katsayısı
HF	Hatree-Fock
DFT	Yoğunluk Fonksiyon Teorisi
MBPT	Çok Parçacıklı Pertürbasyon Teorisi
MP2	İkinci Dereceden Möller-Plesset Pertürbasyon Teorisi
HK	Hohenberg-Kohn Teoremleri
GGA	Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (Generalized Gradient Aproximation)
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımları (Local Density Approximation)
LYP	Lee-Yang-Parr
B3	Becke3
AO	Atomik Orbital
STO	Slater Tipi Orbital
STO-3G	Slater orbitalinin 3 Gaussian fonksiyonunun lineer kombinasyonu
DZ	Çiftli Zeta

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
TZ	Üçlü Zeta
E_t	Toplam Enerji
SCF	Çiftli Zeta Temel Seti (Self Consistent Field)
UHF	Sınırlandırılmamış Hartree-Fock (Unrestricted Hartree Fock)
M	Foton Absorblayan İyon veya Molekül
M^*	Uyarılmış Atom veya Molekül
LCAO	Atomik Orbitallerin Doğrusal Bileşimi (Combination of Atomic Orbitals)

1.GİRİŞ VE AMAÇ

Bu çalışmada, M1 ve M2 moleküllerinin (Eskişehir Osmangazi Üniversitesi destekli araştırma projesi no: 200819015) infrared spektrumu $4000-400\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik laboratuvarında bulunan Mattson 1000 FT-IR Spektrometresi kullanılarak katı fazda kaydedilmiştir. Spektrum incelenerek, bileşiğin olabilecek mümkün yapıları tartışılmıştır. Elde edilen titreşim frekansları deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır.

M1 ve M2 moleküllerinin (Eskişehir Osmangazi Üniversitesi destekli araştırma projesi no: 200819015) üç boyuttaki yaklaşık geometrisi GaussView programında çizilerek GAUSSIAN98 paket programında giriş verileri olarak kullanılmıştır. Bu programın yardımıyla molekülün kararlı haldeki (enerji optimizasyonu yapılmış haldeki) bağ uzunlukları, bağ açıları ve infrared titreşimleri; Yoğunluk Fonksiyon teorisi ve Ab-initio Hartree-Fock teorisi kullanılarak gaz fazında hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda değişik fonksiyoneller ve baz setleri kullanılmıştır. Teorik bağ uzunlukları, bağ açıları moleküle ilgili X-ışınlarından elde edilen deneysel verilerle karşılaştırılamamıştır. Çünkü literatürde bu verilere rastlanmamıştır. Bunun yerine piperidin molekülünün parametreleri kullanılarak karşılaştırma yapılmıştır.

2. BOYAR MADDELER ve ÖZELLİKLERİ

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

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

2.1. Renk Tanımı, Bileşiklerin ve boyaların renkleri

Renk, ışığın gözün retinasına değişik biçimde ulaşması ile ortaya çıkan bir algılamadır. Bu algılama, ışığın maddeler üzerine çarpması ve kısmen soğurulup kısmen yansımaları nedeniyle çeşitlilik gösterir ki bunlar renk tonu veya renk olarak adlandırılır. Renk olayı kişinin psikolojik durumuna ve görme organı olan göz ile de çok yakından ilgilidir. Ancak bunları dışında en önemli faktörün ışık olduğu anlaşılmıştır. Bu da fiziksel renk olarak açıklanmaktadır. Belli bir ışığın fiziksel boyutlarının ölçüsü ve rakamlarının kesin olarak tanımlanmasına da fiziksel renk denir. Bu ışık spektroskopik yöntemlerle ölçülerek incelenir.

Renk olayı nasıl ele alınırsa alınsın bir cismin rengi ortamdaki ışığın bir sonucu olarak ortaya çıkar. Örneğin kırmızı nesneye mavi ışıkla bakıldığında onu siyah olarak algılarız. Böyle bir gözlemden şu sonuç çıkarılabilir. Renk, nesnelere aydınlatan ışığa bağlı olan bir özelliktir ve ışığın bir fonksiyonudur.

Işığı ilk kez bilimsel ve sistematik olarak inceleyen bilim adamı Sir Isaac NEWTON' dur. Newton güneş ışığının karmaşık yapıda olduğunu fark etmiştir. Yaptığı bir deneyde, karanlık bir odaya küçük bir delikten gelen güneş ışığını, küçük bir cam prizmadan geçirerek renklerine ayırmış ve ışığın spektrumunu elde etmiştir. Newton tekrar bu renkli ışığı bir mercekten geçirerek beyaz ışığı elde etmiştir. Böylece tüm spektrum renklerinin beyaz ışıkta olduğunu göstermiştir.

Görünür spektral bölgede (400–800 nm arası) ışığı absorbe eden bileşikler renklidirler. Bir bileşiğin görünür rengi absorbe edilmiş olan renkle tamamlanır. Örneğin, absorpsiyon maksimumu 400–450 nm bölgesinde (menekşe renginin absorbe edilmesidir) ise bileşiğin rengi sarı-yeşildir. 580–595 nm'de sarı rengi absorbe edilmesiyle koyu-mavi renk'e sebep olur. Hipsokromik kayma, dalgaboyu'nun

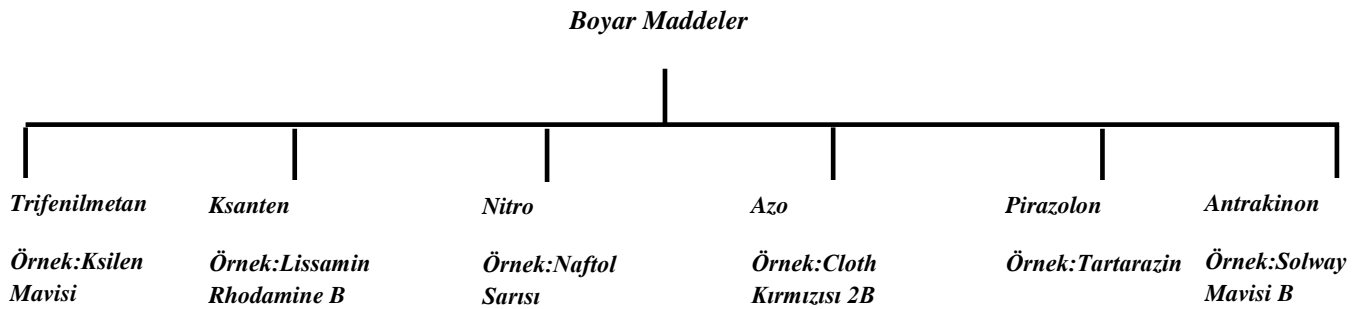
küçülmesi nedeniyle rengin koyulaşması olarak bilinirken, batokromik kayma dalgaboyu'nun büyümesi ile absorpsiyon bandına renginin daha da koyulaşması anlamına gelir. Böylece yeşilden kırmızıya, menekşe rengine, koyu maviye ve sonuç olarak yeşile renk daha koyulaşır (Nesmeyanov, et al., 1977). Çizelge 2.1'de absorplanan ışık ile cismin renk değişimine bazı örnekler verilmiştir.

Çizelge 2.1 Cismin beyaz ışıktan absorpladığı ışığın dalgaboyu ile cismin görünen rengi.

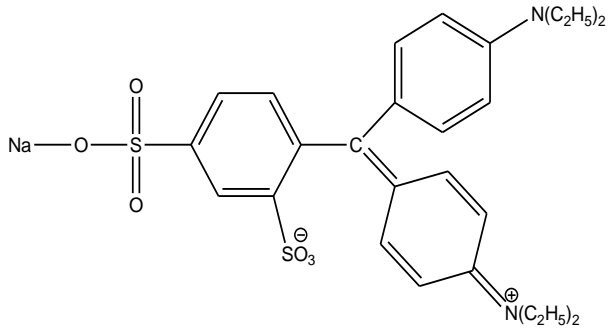
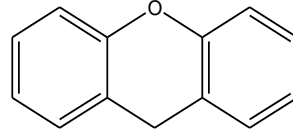
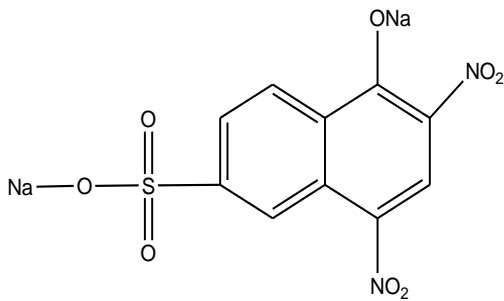
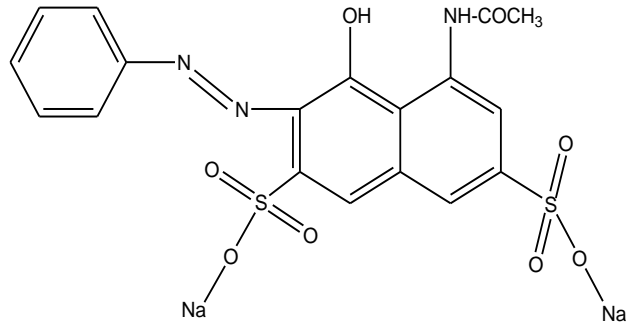
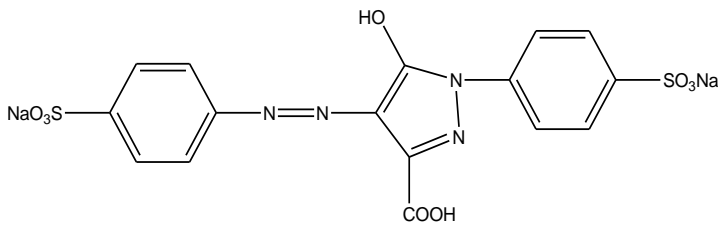
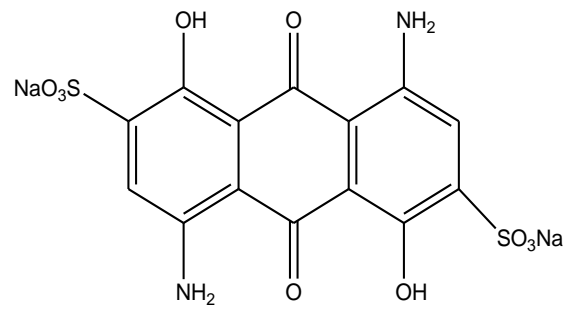
<i>Absorplanan Işığın Dalgaboyu (nm)</i>	<i>Absorplanan Renk</i>	<i>Cismin Rengi</i>
430-435 nm	Mor	Yeşilimsi sarı
435-480 nm	Mavi	Sarı
480-490 nm	Yeşilimsi mavi	Turuncu
490-500 nm	Mavimsi yeşil	Kırmızı
500-560 nm	Yeşil	Magenta
560-580 nm	Sarımsı yeşil	Mor
580-595 nm	Sarı	Mavi
595-605 nm	Turuncu	Yeşilimsi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

2.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Organik boya molekülleri, dalgaboyu ayarlanabilirlikleri, yüksek kuantum etkisi (kuantum verimi; gelen foton sayısı/çıkan foton sayısı) ve geniş dalgaboyu aralığı gibi özelliklere sahip olduklarından dolayı lazer kazancı açısından önemlidir (Drexhage, 1973). Konjuge organik boya molekülleri bir çok teknolojik uygulamalar için elektronik olaylara ve fotonik özelliklere sahip olan önemli materyallerdir (Sheats, et al., 1999). Organik boya moleküllerinin en önemli sınıfını oluşturan azo boyar maddeleri diğer boyar maddelerin sayılarına oranla çok daha fazladır. Boyar maddeleri yapısal olarak sınıflandırırken, molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi, molekülün kromofor kısmı da dikkate alınabilir. (Başer, et al.,1990) Boyar maddelerin sentezi ve pratik uygulamaları göz önüne alınarak da bir kimyasal sınıflandırma yapılabilmektedir (Şekil 2.1). Şekil 2.2'de bazı boyar maddelerin geometrik şekilleri verilmiştir.



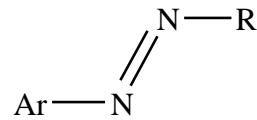
Şekil 2.1. Boyar maddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması.

**Ksilen Mavisi****Lissamin Rhodamine B****Naftol Sarısı****Cloth Kırmızısı 2B****Tartrazin****Solway Mavisi B****Şekil 2.2.** Bazı Boyar Maddelerin Geometrik Şekilleri

2.3. Azo Boyar Maddeleri ve Azo Bileşiklerinin Bazı Özellikleri

19. yüzyılda boya üzerine yapılan araştırmaların en önemli sonucu anilin esaslı boyar maddelerin bulunması olmuştur. Anilin boya, ünlü bir Alman kimyacı olan Prof. August Wilhelm Hoffmann'ın öğrencisi William Henry Perkin tarafından Londra'da, kimya bölümünün laboratuvarında raslantı sonucu keşfedilmiştir. İlk azo boyar maddeleri, Anilin Sarısı 1861'de Ch. Méne tarafından ve Bismark Kahverengisi 1863'de C. Martius tarafından üretilmiştir. (Zollinger, 1991) İlk boyalar iki basamakta ve azo eşlenme yoluyla üretilmiştir.

Azo boyar maddeleri sınıfı en büyük organik boyar madde sınıfıdır. Bunların yapılarında kromofor grup olan azo (-N=N-) grubu ile karakterize edilirler. Bu gruptaki azot atomları, sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomlarına bağlanır (Zollinger, 1991). Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik (benzen, naftalen ve türevleri) veya heterosiklik halka, diğeri ise enolleşebilen alifatik zincire bağlı bir grup olabilir. Bu nedenle molekülde en az bir aril grubu bulunur. Azo-boyar maddelerini genel olarak aşağıdaki Şekil 2.3'deki gibi gösterilebilir. (Ertan, et al.,1995,2000; Başer, et al., 1990) Azo grubunun sayısına göre mono, bis, tris, tetrakis azo boyarları olarak adlandırılırlar.



R; Aril, heteroaril veya enolleşebilen alkildir.

Şekil 2.3. Azo boyar molekülün yapısı.

ucuz olması çok sayıda azo boyar maddelerinin elde edilmesini mümkün kılar (Başer, et al.,1990). Boyama güçleri yüksek, çok geniş renk aralığını kapsayan ve iyi haslık özelliklerine sahip olan bileşiklerdir (Zollinger, 1991).

Heterosiklik bileşenlerden hazırlanan azo boyalar sentetik fabrikalarında kırmızıdan yeşilimsi-maviye kadar olan renk bölgesinde parlak ve güçlü renk tonları üretmek için geniş ölçüde incelenmektedir. (Towns, 1999) Bu sonuçlar kullanılan ticari ürünlerin yerini konvansiyonel azobenzen boyalarının almasına sebep olmuştur.

Azo boyalar dünyadaki endüstriyel boya ürünlerinin %65'ini temsil eder (Zollinger, 2003) ve optik bilgi depolama (Natansohn, et al., 2002), sıvı kristal (Ichimura, 2000) ve moleküler motor (Murakami, et al., 1997; Qu, et al., 2004) alanlarındaki yoğun ilgi görmelerine sebep olan dikkate değer bir fotoizomerleşme potansiyeline sahiptirler. İzomerleşme mekanizması (rotasyon ve inversiyon) π - π^* ve n - π^* elektronik durumlarından kaynaklanır (Crecca, et al., 2006). Bu iki elektronik durumun kesin olarak tahmin edilmesi, bu boyaların renklerinin doğru olarak belirlenmesinin yanı sıra *cis-trans* mekanizmalarını doğru olarak modellemek için gereklidir.

Azoaromatik moleküller optik aktivatörler, redoks ve metalkrom indikatör, asit-baz, yüksek verimli fotorefraktif ortam, sıvı kristaller için mükemmel fotoişaretleme substratı olarak boyar madde endüstrisindeki uygulamalarından dolayı önemli ölçüde dikkat çeken moleküllerdir. Azo boyalar UV ışığa maruz bırakılarak foto-katalitik reaksiyonlarda katalizör olarak da kullanılmaktadır (Rau, 1990; Kumar, 1992; Yaroshchuk, et al., 2001; Masoud, et al., 2004 ; Nakamura, et al., 2000; Sakthivel, et al., 2003; Muruganandham, et al., 2004; Muruganandham, et al., 2006). Birçok azo bileşiğin fotokimyası (Stasko, et al., 1993) solvatokromizm davranışları (Masoud et al., 2004; Masoud, et al., 2005; Airinel et al., 2001; Rusu, et al., 2008) ve mikro yapısı (Lippert, et al., 1993) incelendi ve rapor edildi. Azo bileşiklerin UV-vis

spektrumları üzerine çözücü etkisi yoğun şekilde çalışılmaktadır (Masoud, et al, 1983; Masoud, et al., 1991; Masoud, et al., 1993; Masoud, et al., 1999; Masoud, et al., 2001).

Birçok azo bileşiği metal iyonların tespit edilmesi için kromojenik ayıraç olarak kullanılmaktadır (Issa, et al., 2002; Amin, et al., 1996). Bu tip ayıraçların kullanımı moleküllerin UV spektral özelliklerine bağlıdır. (Issa, et al., 1992; Haessener, et al., 1985; Trawen, et al., 1985) Azo bileşikleri için çözücü ortamın absorpsiyon bant konumu üzerindeki etkisi ve spektral özellik-yapı korelasyonlarını konu alan birçok makale yayınlanmıştır.

Lineer olmayan optik ve bilgi depolama aygıtlarında materyal olarak kullanıldıklarından dolayı azobenzen ve türevlerinin fotofiziksel özellikleri çok dikkat çekicidir (Sekkat, et al., 1992 ; Ikeda, et al., 1995; Berg, et al., 1996). Azo boya ların fotolüminesans ve absorpsiyon spektroskopisi üzerine çalışmalar yapmak güneş enerjisinde yararlı bilgiler sağlayabilir (Reichardt, 1991). Çözücüler fiziksel ve kimyasal süreçlerde önemli bir rol oynar (Lakowicz, 1983; Marcus, 1998). Çözücü etkilerini tanımlamada ilgi polarite etkisi üzerine odaklanır.

Azo bileşiklerin yapısı, özellikle OH grubu içerenler, kromoforik doğasından ve orto-fenolik hidroksil grubunun hidrojen bağı yapma karakterinden dolayı birçok araştırmaya konu olmuştur. (Kupleskaya, et al., 1988; Barek, et al., 1982; Myasodova, et al.,1977) Bu özellikler onları metal kompleks çalışmaları ve katyonik türlerin spektroskopik özelliklerinin belirlenmesinde yararlı kılar. Üstelik bu bileşiklerin bazıları biyolojik sistemlerde tümör üretmek için inhibitör olarak kullanılır.

3. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

Spektroskopi elektromanyetik ışına ile madde arasındaki etkileşmeyi inceleyerek moleküllerin geometrik ve elektronik yapılarını, aralarındaki etkileşmeyi vb. birçok bilgiyi elde etmek için kullanılan bir yöntemdir. Molekül, elektromanyetik dalgayla etkileştiğinde, sahip olduğu enerji miktarı bu dalgayı soğurması ve yayması ile değişir. Soğurulan ve yayılan elektromanyetik dalganın frekansı, bant şiddeti, molekülün bağ uzunlukları, bağ kuvvetleri ve kararlılığı gibi önemli bilgilere ulaşmamızı sağlar.

Serbest bir molekülün toplam iç enerjisi, elektron hareketi, dönme hareketi ve titreşim hareketi olarak adlandırılan üç tip harekete karşılık gelen enerjilerin toplamı şeklinde ifade edilebilir. Born-Oppenheimer adı verilen bu yaklaşımın dayandığı temel, elektronların kütesinin çekirdeklerin kütesinden çok daha küçük olmasıdır. Bu nedenle elektronik enerji, çekirdeğin elektronik enerjisine göre çok büyük olduğundan ikisi arasındaki etkileşme ihmal edilir. Sonuç olarak toplam enerji, çekirdek ve elektron enerjilerinin toplamı şeklindedir. Çekirdek enerjisi de çekirdeklerin titreşim ve molekülün bütününe dönme hareketinden kaynaklanır. Titreşim enerjisi dönme enerjisinden yaklaşık 10^3 kat büyük olduğundan Born-Oppenheimer yaklaşımına göre ihmal edilir.

Molekülün saf dönme spektrumu mikrodalga spektroskopisi ile titreşim ve titreşim-dönme infrared (IR) spektroskopisi ile, elektronik spektrumu ise görünür ve mor-ötesi (UV) spektroskopisi ile incelenir. Dönme ve titreşim spektroskopileri ayrıca farklı bir teknik olan Raman spektroskopisi ile de incelenebilir.

3.1. Moleküler Titreşim Spektroskopisi

Titreşim spektroskopisi (IR ve Raman), maddenin kırmızı altı ışınlarını absorblaması veya yayması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. Homo nükleer moleküller (N_2 , O_2 ve Cl_2 gibi) hariç bütün moleküller kırmızı altı ışınlarını absorblarlar ve kırmızı altı spektrumu verir. Homo nükleer moleküller de Raman aktif moleküllerdir. CO_2 gibi polar moleküllerin titreşimleri ise Raman spektrumlarında gözlenmezler.

Moleküller üzerlerine düşen elektromanyetik enerjiyi absorblarlar. Bu arada bağın gerilmesi sonucu atomlar birbirine yaklaşır veya uzaklaşır. Eğer atom sayısı ikiden fazla ise bağlar arasındaki açı değişir. Moleküldeki bağlar, açılar ve kütleler (atomlar) farklı olduğu için her birinin titreşim enerjisi de farklıdır ve bununla birlikte dönme, sallanma, eğilme gibi karışık titreşimler gözlenecektir.

Moleküldeki her bir atomun konumunu ve hareketini tanımlamak için üç kartezyen koordinat kullanılırsa, N atomlu bir molekülü tanımlamak için toplam $3N$ kartezyen koordinat gerekecektir. Bu koordinatların tümü ($3N$) sistemin serbestlik derecesini belirtir. Molekülün $3N$ serbestlik derecesinin üçü tüm sistemin ötelenme hareketlerine, diğer üçü ise dönme hareketlerine bağlı olduğu için N atomlu molekülün titreşim serbestlik derecesi $3N-6$ olarak bulunur. Molekül lineer ise, moleküler dönme hareketi moleküler eksene dik çizilebilen sadece iki eksen etrafında oluşabilir. Böylece lineer moleküller için 3 tam öteleme ve 2 tam dönme toplam $3N$ serbestlik derecesinden çıkarılır ve $3N-5$ iç titreşim serbestlik derecesi kalır. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketleri oldukça karışıktır. Bir molekülün titreşimini “normal titreşim” dediğimiz, molekülün bütün atomlarının farklı fazda ve farklı frekansta yaptıkları titreşim hareketleri ile inceleyebiliriz. Bir moleküler sistemde her normal titreşim sonucunda titreşimsel enerji seviyeleri oluşur ve seçim kuralı uygun ise, titreşimsel enerji

seviyelerindeki $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$ geçişine karşılık gelen absorpsiyon bandı gözlenir. Bundan başka overton ve kombinasyon bantları da gözlenebilir. Bu bantların şiddetleri, normal titreşim bantlarına göre daha küçüktür.

- İnfared Spektroskopisi

İnfared (IR) spektroskopisi yöntemi ile kırmızı-altı bölgedeki elektromanyetik dalganın madde ile etkileşimi sonucu soğurulan ışın incelenerek molekülün yapısı hakkında bilgi edinilir. IR spektroskopisi üç bölgede incelenir.

Uzak-IR bölgesinde ağır atomların titreşimleri ve örgü titreşimleri incelenir. Bu bölge $200-10 \text{ cm}^{-1}$ aralığındadır. Yakın-IR bölgede molekül titreşim frekanslarının üsttonları ve harmonikleri $12000-4000 \text{ cm}^{-1}$ aralığında incelenir. Orta-IR bölge $4000-200 \text{ cm}^{-1}$ aralığındadır. Çoğu moleküllerin titreşimi orta-kırmızı altı bölgesine düşer. IR spektroskopisinde bir titreşim frekansının gözlenebilmesi için molekülün değişen bir elektrik dipol momentinin olması gereklidir. Molekülün titreşimi sırasında değişen dipol moment ile elektromagnetik dalganın elektrik alan bileşeni etkileşir ve enerji alışverişi olur. Dolayısıyla enerji seviyeleri arasında geçişler meydana gelir. O halde geçiş olabilmesi için;

$$\mu_{nm} = \int \Psi_n^* \mu_{nm} \Psi_m d\tau \neq 0 \quad (3.1)$$

olmalıdır. Ψ_n ve Ψ_m Üst ve alt taban titreşim dalga fonksiyonları, μ_{nm} elektrik dipol momentini, $d\tau$ ise hacim elemanıdır. Geçiş momenti, geçiş esnasındaki ışımının şiddetini belirler. Şiddet ise μ_{nm} 'nin büyüklüğünün karesiyle orantılıdır. Bu şiddet, klasik düşüncedeki dipol momentin titreşim genliğine karşılık gelir. Benzer şekilde, klasik düşüncede genliğin sıfır olduğu geçişin yasak olduğu durumda, kuantum mekaniksel olarak $\mu_{nm} = 0$ 'dır.

Günümüzde, IR spektrometrelerinin kayıt hızının düşüklüğü, dalga boyu kalibrasyonu ve duyarlılığın azlığı gibi bazı sorunların giderilmesini sağlamak amacıyla, Fourier Dönüştürücü IR Spektroskopisi kullanılmaktadır (FT-IR). Bu spektroskopi cihazında her dalga tek tek taranmadığı için spektrum çok daha hızlı alınabilmekte ve yarık kullanılmadığı için duyarlık değişmeden yüksek ayırmalı bir spektrum elde edilmektedir.

3.2. Moleküler Konformasyon

Verilen bir molekülün veya bir yapının konfigürasyonları molekülde izomerlere sebep olan atomlar veya atom gruplarının uzaydaki bağlarının düzenlenmesini tanımlar. Bu, bir asimetric “çift bağ” veya normal olarak bir karbon atomunun dört farklı süstitüent gruba sahip olduğu “asimetri merkezi” için bağların düzeninin belirlenmesi anlamına gelir. İzomerleşme, “geometrik izomerleşme” ve “optik izomerleşme” olmak üzere iki gruba ayrılır. Verilen bir yapı için olası izomer sayısı $2^n \times 2^m = 2^{n+m}$ olarak verilir. Burada n “asimetric çift bağ” sayısı, m ise “asimetri” merkezleridir. Nobel Ödülünü ilk kazanan Van’t Hoff’un bu formülü bugün hala temel bir öneme sahiptir. Van’t Hoff 2^{n+m} formülünün başarı sebebini çift bağların “sınırlı” rotasyonu ve tek bağların “serbest” rotasyonu temeline dayandırmıştır. “Geometrik izomerleşme” moleküldeki serbest bağların rotasyonuna dayandırılırken, “optik izomerleşme” kiralite veya ayna görüntüsü fikrine dayandırılır (Barton, 1969).

Moleküllerde konformasyonel kararlılık ve reaksiyon mekanizması hakkında ayrıntılı bilgilerin elde edilmesi potansiyel enerji yüzeylelerinin (PES) hesaplanmasını gerektirir. Bu, atom koordinatlarına bağlı olan toplam enerji değişiminin hesaplanmasını gerektirdiği anlamına gelir. PES hesaplamaları sırasında en önemli sorun kararlı noktaların bulunmasıdır. PES grafiklerinde iki minimum yapı arasında bir geçiş

yapısı bulunur. Kararlı noktalarda toplam enerjinin (E) bütün bağımsız x_i koordinatlarına göre birinci türevi sifira eşit olmalıdır (Denklem 3.2).

$$\frac{\partial E}{\partial x_i} = 0 \text{ (her bir } i \text{ için)} \quad (3.2)$$

Toplam enerjinin minimum noktasında ikinci türevinin matrisi sadece pozitif özdeğerler alır (Denklem 3.3).

$$f_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j} \quad (3.3)$$

Toplam enerjinin birinci türevi bir minimumdan başka bir minimuma geçiş noktasında sadece negatif bir özdeğer alır. Toplam enerjinin minimumları sistemin kararlı yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Geçiş noktalarında ise sistem geçiş halinde bulunmaktadır. Çok atomlu organik moleküllerde PES hesaplarında en zor taraf toplam enerjinin hesaplanmasıdır. (Dimoglo, et al.,2005) Bunun sebebi yüzeyi çok sayıda noktalarla taramanın gerekli olmasıdır.

4. MOLEKÜLER MODELLEME

Günümüzde bilgisayar donanımlarının gelişmesiyle birlikte modelleme programları da hızla gelişmektedir. Çok basit modeller, oldukça karmaşık sistemlerin simülasyonu için kullanıldığında, moleküler modellemeler enerji hesaplamalarına dayanan daha odaklı deneylerin yapılmasına önemli katkılar sağlamıştır.

Durağan haldeki dalganın enerji hesaplamalarında zamandan bağımsız Schrödinger denklemi aşağıdaki eşitlikle verilir (Bloach, 1997):

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (4.1)$$

Burada E enerji, \hat{H} hamiltonyen operatörü ve $\psi(\vec{r})$ elektronların ve çekirdeğin durumuna bağlı olan moleküler sistemin dalga fonksiyonudur. Bu fonksiyon bir özdeğer eşitliğidir. Buradaki $\psi(\vec{r})$ özfonksiyon olup E enerji değerleri özdeğerlerdir.

Hamiltonyen operatörü aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (4.2)$$

Burada \hat{T} kinetik enerji operatörü, \hat{V} ise potansiyel enerji operatörüdür.

Parçacıkların kütesine ve koordinatlarına bağlı olan kinetik enerji operatörü T aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$T = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_k \frac{1}{m_k} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (4.3)$$

Potansiyel enerji terimi olan V , elektron-çekirdek, elektron-elektron ve çekirdek-çekirdek kuvvetlerinin katkısı sonucu ortaya çıkmaktadır.

$$V = -\sum_i \sum_I \left(\frac{Z_I e^2}{\Delta r_{iI}} \right) + \sum_i \sum_{j>i} \left(\frac{e^2}{\Delta r_{ij}} \right) + \sum_I \sum_{J>I} \left(\frac{Z_I Z_J e^2}{\Delta r_{IJ}} \right) \quad (4.4)$$

Eşitlik 4.4'te alt simge olarak belirtilen küçük harfler elektronlarla ilgili, büyük harf alt simgeler ise çekirdeklerle ilgilidir. e , Elektron yükü, Z atom sayısı ve Δr uygun iki parçacık arasındaki uzaklıktır. Bu etkileşmeler doğrultusunda elektronik ve nükleer hareketler birbirlerinden ayrılırlar. Çok küçük kütleli olan elektronlar nükleer durumdaki her bir değişime çok hızlı bir şekilde uyarlar. Born-Oppenheimer yaklaşımı altında, molekülün toplam dalga fonksiyonu, elektronik koordinatların dalga fonksiyonu ve nükleer koordinatların dalga fonksiyonu olmak üzere ikiye ayrılır. Hamiltonyen ise elektronik Hamiltonyen (4.5) ve nükleer Hamiltonyen (4.6) olmak üzere iki bölüme ayrılır:

$$H^{elec} = T^{elec}(\vec{r}) + V^{elec}(\vec{r}) + V^{elec-nuc}(\vec{R}, \vec{R}) \quad (4.5)$$

$$H^{nuc} = T^{nuc}(\vec{R}) + E^{ef}(\vec{R}) \quad (4.6)$$

Burada E^{ef} , etkin nükleer potansiyel olan nükleer koordinatların parametreye bağıllığını gösterir ve sistemin potansiyel enerji yüzeyini tanımlar.

Moleküler yapının geometri optimizasyonu, farklı nükleer koordinatların düzenlemeleri için, elektronik Schrödinger denklemlerinin tekrarlanarak çözümlenmesine bağlıdır. Molekülün minimize enerjisi nükleer koordinatların düzenlenmesi üzerine yapılan denemelerle bulunabilir. Minimum enerji elde edildiğinde, parçacık konformasyonu üzerinde çalışılan sistemin birçok özellikleri hesaplanabilir. Diğer taraftan, hesaplanan titreşim spektrumları ile çekirdeğe ait Schrödinger denklemi çözülmüş olur.

4.1.Yarı-deneysel Metotlar

Yarı-deneysel metotlar elektron-elektron etkileşmelerine ait iki elektron integrallerini hesaplamak yerine önceden deneysel olarak elde edilen bilgilerden oluşturulmuş parametreleri kullanırlar (Yarkony, 1995). Bu yöntem kimya alanındaki sistemlerde kuantum mekaniği hesaplarını kolaylaştırır. Bunun sonucunda sistemler çok iyi bir şekilde çalışılabilir. Bunun gibi bilgisayar hesap metotları sadece birer örnektir ve eğer sistem, hesapları kolay kontrol edilebilmek için kısaltılmış ise büyük sistemler için Schrödinger denklemini tamamen çözenin bir avantajı yoktur. Yarı-deneysel metotlar, çoğu zaman çok iyi dengelenmiş olarak düşünülebilir ve verilerin tahminlerinde yeterli derecede kesin sonuçlar verebilir derecede kusursuzdurlar. Çok atomlu sistemleri çalışmak için de oldukça hızlıdır. Yarı-deneysel hesaplar bir çok moleküler yapı için kimya kitaplarında geniş olarak açıklanmaktadır (Murrell, et al.,1971). Pratik olarak *ab initio* metotları ile elde edilen moleküllerin boyutlarından daha büyük moleküller her zaman ilgi odağı oluşturacağından, yarı-deneysel molekül orbital (MO) teori düzeylerinin gelişmeye ve uygulanmaya devam edeceği kesindir. Yarı-deneysel metotlar, performans geliştirmek üzere deneysel düzeltmelerde kullanılan Hartree-Fock teorisinin basitleştirilmiş sürümleri olarak düşünülebilir.

Ab initio hesaplama metotlarının yetersiz kaldığı biyolojik makro moleküller üzerinde yapılacak hesaplamalarda deney verileri ile uyumlu ve oldukça hızlı

hesaplamalar gerçekleştirebilmeleri açısından avantajlıdır. Bu metotlarda *ab initio* metoduna göre daha az veriye ihtiyaç duyulur. Bu nedenle avantaj sağlamaktadır. Fakat deneysel verilere veya *ab initio* verilerine ihtiyaç duyar. *Ab initio* metodu kadar kesin sonuçlar vermez (Van Zee, et al.,2006). Yarı-deneysel metotlardan en çok kullanılanları AM1, MNDO, MNDO/3, INDO, PM3, ZDO, CNDO metotlarıdır.

4.2. *Ab-initio* Hesaplamaları

Ab initio Türkçe karşılığı “başlangıçtan itibaren” olan Latince bir terimdir. *Ab initio* yöntemler, sözü edilen basamakları içeren hesaplamaları incelenen sistemdeki tüm elektronları ve etkileşimleri hesaba katarak gerçekleştirir. Bunu yaparken baştan sona kadar sadece kullanılan yöntemde bulunan ihtimal ve yaklaşımları kullanır. Bu hesaplamalar, Hartree-Fock hesaplamaları ile başlar ve daha sonra korelasyon olarak bilinen elektron-elektron etkisini hesaba katan düzeltmelerle devam eder.

4.2.1. Hartree-Fock teorisi

Ab initio yöntemlerinin ve yarı deneysel kuantum mekaniksel yöntemlerin çoğunun başlangıç noktası Hartree-Fock alan yöntemidir (Hartree, D.R., 1930). Yöntem ilk olarak D.R. Hartree tarafından ortaya atılmış ve daha sonraları V. Fock ve J.C. Slater tarafından geliştirilmiştir (Atkins, et al.,1997). Hartree-Fock alan teorisinin dayandığı yaklaşım, moleküldeki elektronların ve çekirdeklerin etkilerinden kaynaklanan enerjinin ortalaması kadar enerjili küresel bir alan içinde hareket ettiğidir. Bu yaklaşım kullanılarak Schrödinger denklemi sadece bu elektron ve ortalama potansiyel enerji için çözülür. Bu çözümde, kürenin içindeki toplam elektrik yükünü hesaba katmak yerine, elektron ile çekirdek arasındaki uzaklık değiştikçe bu yükünde değişeceği kabul edilir.

Gerçekte bu doğru olmadığından hesaplamalar dalga fonksiyonlarının yaklaşık şekillerinden başlar. Schrödinger denklemi bu elektron için çözülür ve hesaplamalar atom veya moleküldeki tüm elektronlar için tekrarlanır. Elde edilen dalga fonksiyonları kullanarak ortalama potansiyel enerji hesaplanır. Hesaplamalara, bir aşama sonunda elde edilen geliştirilmiş dalga fonksiyonları hesaplama aşamanın başlangıcındaki dalga fonksiyonları ile aynı kalıncaya kadar devam edilir.

Elektronik yapı teorisinin temeli parçacık teorisinden bağımsız olan, öz uyumlu alan teorisine dayanır (SCF, self-consistent-field) (Hohle, et al.,1986). Hartree-Fock teorisinin ilginç bir özelliği, bu modelin MO kavramını bir elektronun hareketini diğer tüm elektronların ortalama çekim alanında tanımlayan tek elektron fonksiyonlarının delokalizesi olarak vermesidir.

Öz uyumlu alan teorisi metotlarında, enerji dağılımına göre “en iyi” tek konfigürasyonlu formun çok elektron fonksiyonunu elde etmek amacıyla, moleküler orbitaller değişken olarak optimize edilmektedir (Denklem 4.7).

$$\frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_o \quad (4.7)$$

Bir dalga fonksiyonu durumundaki Slater determinantın değişim prensibinin uygulaması (parçacıkların fermiyonlar olduğu durumlar) (Atkins, et al.,1997) Roothaan-Hall denklemlerini (Gaussian tipi veya Slater tipi olarak tanımlanan ve ortonormal olmayan temel setlerdeki Hartree-Fock denklemi) ortaya çıkarır. Bu eşitlik matris formunda (4.8) denklemiyle ifade edilir:

$$FC = SC\varepsilon \quad (4.8)$$

Burada F Fock matrisi olarak adlandırılır. C matris katsayısı, S temel fonksiyonların örtüşen (overlap) matrisi (n , kullanılan temel fonksiyonların sayısı olmak üzere $n \times n$ matrisi) ve ε , orbital enerjilerinin matrisidir (diyagonal). Bu eşitlik kapalı kabuk

molekülleri veya sırasıyla, tüm molekül orbitalleri veya atomik orbitalleri çift olarak işgal edilmiş atomlara uygulanır. Aynı zamanda bu durum sınırlandırılmış Hartree-Fock teorisi (RHF) olarak bilinir. Hartree-Fock metodundan türetilen enerjiler beraberinde her zaman SCF yaklaşık tanımlarından kaynaklanan bir hatayı içerir. Çünkü elektron hareketlerinin anlık korelasyonu ihmal edilir ve metot bu hatayı sadece ortalama bir şekilde ele alır (Hehre, et al.,1986). Deneysel olarak elde edilemeyen bir miktar olan bu hata, korelasyon enerjisi olarak adlandırılır.

Korelasyon enerjisi (E_{cor}) Hartree-Fock limitindeki (E_{HF}) enerji ile bir sistemin relativistik olmayan kesin enerjisi (E_{NR}) arasındaki fark olarak tanımlanır (Crecca, et al., 2006).

$$E_{cor} = E_{NR} - E_{HF} \quad (4.9)$$

Bu enerji her zaman negatif olacaktır. Çünkü Hartree-Fock enerjisi daha üst seviyedeki kesin enerji ile sınırlanır.

HF hesaplamalarında elektronik bağıntıyı içermeyen kısım çok bilinen korelasyon edilmiş metodlarda başarılıdır. HF teorisi sıklıkla, pek çok ayrıntılı teorik metotlar için iyi bir başlama noktasını sağlar ki, bu elektronik Schrödinger denkleminin daha iyi yaklaşımlarıdır (Örneğin; çok parçacıklı pertürbasyon teorisi (MBPT) ve yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT)).

4.2.2. Çok parçacıklı pertürbasyon teorisi

Fizik ve kimyanın birçok dallarında olduğu gibi, sayısal kuantumsal kimyada da pertürbasyon teorisinin uygun hesaplamaları kullanılır. Pertürbasyon teorisinde

özdeğer ve özfonksiyon olarak bilinen, H Hamiltonyeni ve H_o işlemcisi birbirlerinden çok az miktarda farklıdır (Denklem 4.10).

$$H = H_o + H' \quad (4.10)$$

Bu denklemde H' , pertürbe olmamış H_o hamiltonyenin çok küçük bir değişimidir. Pertürbasyon işlemi, öz fonksiyon uygulamalarının pertürbasyon davranışı zayıf bir şekilde birleşebilir (ya da hiçbir zaman birleşmez) ve öz fonksiyonlarının, hatta pertürbe olmamış Hamiltonyenin tam bir seti genellikle elde edilemez. Pertürbe edilmemiş dalga fonksiyonundaki atomlar ve moleküllerin pertürbasyon davranışını Hartee-Fock fonksiyonu olarak ileri sürülmesiyle, MBPT'nin bu şekli Möller-Plesset pertürbasyon teorisi olarak bilinir. Doğru bir Hamiltonyen operatörünün öz fonksiyonları ψ_i ve buna uygun enerjileri E_i şeklindedir. Sıfırıncı derecedeki Hamiltonyenin enerji ve öz fonksiyonları E ve ψ_i olarak yazılır. Böylece temel haldeki dalga fonksiyonu ve enerjisiyle E ve ψ_o şeklindedir. (Möller, et al.,1934; Moore, 1972) Doğru Hamiltonyen H_o 'ın özdeğerleri derece geliştirme de mümkün olan şemanın tasarlanmasıyla aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$H = H_o + \lambda H' \quad (4.11)$$

λ , 0 ile 1 arasında değişen bir parametredir. λ Sıfır olduğunda H sıfırıncı düzey Hamiltonyene eşittir. Fakat λ bir olduğunda H gerçek değere eşittir. H 'nin öz fonksiyon (ψ_i) ve özdeğerleri (E_i) λ katsayısına bağlı ifade edilirse:

$$\psi_i = \psi_i^{(o)} + \lambda \psi_i^{(1)} + \lambda^2 \psi_i^{(2)} \dots = \sum_{n=0} \lambda^n \psi_i^n \quad (4.12)$$

olur.

$$E_i = \sum_{n=0} \lambda^n E_i^n \quad (4.13)$$

Bu eşitlik, E_i^1 birinci düzey enerji düzeltmesi, E_i^2 ikinci düzey enerji düzeltmesi şeklindedir. Bu enerjiler özfonksiyonlardan elde edilir:

$$\begin{aligned}
E_i^0 &= \int \psi_i^{(0)} H_0 \psi_i^0 d\tau \\
E_i^1 &= \int \psi_i^{(0)} H' \psi_i^{(0)} d\tau \\
E_i^2 &= \int \psi_i^{(0)} H' \psi_i^{(1)} d\tau
\end{aligned} \tag{4.14}$$

Enerji düzeltmelerini belirlemek için dalga fonksiyonlarını verilen sırada belirlemek gerektiği bundan dolayıdır. Möller-Plesset pertürbasyon teorisi ikinci dereceden (MP2)'yi araştırırken, elektron korelasyonunu birleştiren yoğunluk fonksiyon teorisinin yanında en kolay metodu tanımlar. Genelde geometriler veya enerjilerin tahminiyle ilgili olan hesaplamalar için, MP2 metodu daha iyi bir seçim olarak düşünülür. Diğer yandan; titreşimsel spektrumların tahminiyle ilgili olan, günümüzde genel bir ortak karar vardır ki DFT metodu MP2'den daha iyi sonuçlar sağlar (Miaskiewicz, et al.,1997).

4.2.3. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT)

Yoğunluk Fonksiyon Teorisi; Thomas-Fermi modelinde kendi köklerini içermesine rağmen, DFT, Hohenberg-Kohn (HK) teoremleri kadar sağlam bir teorik yapı üzerine kurulu değildir. Bu gösterimlerin ilki temel durumdaki elektron yoğunluğuyla çok parçacıklı sistemin temel hal dalga fonksiyonu arasındaki birebir eşleştirmeye dayanır (Miaskiewicz, et al.,1997). İkinci HK teoremi temel hal yoğunluğunun sistemin toplam elektronik enerjisini minimize ettiğini kanıtlar. Genel olarak, fonksiyon yaklaşımları için, elektron yoğunluk (ρ) fonksiyonun toplam elektronik enerjisi bir kaç terimden oluşur. Bu terimler; $E_T(\rho)$ kinetik enerji, $E_V(\rho)$ elektron-çekirdek etkileşim terimi, $E_H(\rho)$ elektron-elektron Coulomb enerjisi ve $E_{XC}(\rho)$ elektron-elektron etkileşmelerinin geriye kalan kısmını içeren değiş-tokuş ve korelasyon katkı terimidir.

$$E(\rho) = E_T(\rho) + E_V(\rho) + E_H(\rho) + E_{XC}(\rho) \quad (4.15)$$

Sistemin temel durum özelliklerinin yoğunlukla belirtilmesi çok önemli bir sonuçtur. Hatalı bir yoğunluk doğru enerji üstündeki enerjiyi verir.

Değiş-tokuş ve korelasyon enerji yaklaşımları $E_{XC}(\rho)$, Yerel Yoğunluk Yaklaşımları (LDA-Local Density Approximation) ve Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA-Generalized Gradient Approximation) olmak üzere iki genel yaklaşımı kullanır (Langreth vd, 1980). LDA'da $\rho(r)$ düzlem yoğunluğuna sahip homojen elektron gazının çevresine ait değişim-korelasyon enerjisi tanımlanır. Kohn ve Sham'ın açıkladığı gibi, değişim-korelasyon enerjisi, çok parçacıklı bir sistemin değiş-tokuş ve korelasyon özelliklerine göre artar. (4.16) Eşitliği LDA için verilen bu durumu açıklar (Kohn, et al.,1965):

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{XC}[\rho(r)]\rho(r)dr \quad (4.16)$$

Burada $\varepsilon_{XC}[\rho(r)]$ homojen elektron gazındaki elektron başına değişim korelasyon enerjisidir.

Bu metod, sistemin $\rho(r)$ yük yoğunluğunun çok yavaş değiştiği yerler için yaygın olarak kullanılır. Fakat, kuvvetli korelasyon sistemlerinde ve model kırılmalarında belirtilen bu tanımlamalar yetersiz kalır.

LDA'nın yetersiz kaldığı, düzgün olmayan yük yoğunluklarınının değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi için GGA'da uygulanan yerel yoğunluğu temsil eden gradyent düzeltmeleri içeren $\nabla\rho(r)$ terimi kullanılır. Bu durum, değiş-tokuş ve korelasyon

enerjisinin sadece elektron yoğunluğuna değil aynı zamanda yoğunluğun türevlerine bağlı olduğunu gösterir ve Denklem (4.17) ile verilir:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{XC}[\rho(r)]\rho(r)dr + \int F_{XC}[\rho(r), \nabla\rho(r)]dr \quad (4.17)$$

Burada F_{XC} denklemde düzeltme olarak seçilmiştir ve E_{XC} limitlerinin belirlenmesini sağlar. Hala gelişmesi gereken bu metot çok açık bir metot değildir.

Hibrid fonksiyonları LDA ve GGA fonksiyonlarına göre daha fazla gelişmiştir. En iyi bilinen fonksiyonlardan birisi Becke3 (B3) hibrid değişim fonksiyonudur .Bu fonksiyon genellikle Lee-Yang-Parr (LYP) korelasyonu ile birlikte kullanılır. Becke, B3LYP fonksiyonundaki bu üç parametre değerlerini, atomik enerji, iyonlaşma potansiyeli, proton ilgisi gibi deneysel verilere göre ayarlamıştır. HF değişimleri gibi artan hibrid notasyonları değiş-tokuş ve korelasyon terimlerinden başlayan DFT tanımları ile birleştirilerek, B3LYP için aşağıdaki eşitlik verilir:

$$E_{XC} = a_o E_X^{HF} + (1-a_o) E_X^{LDA} + a_x \Delta E_X^B + (1-a_o) E_C^{VWN} + a_c \Delta E_C^{LYP} \quad (4.18)$$

Burada değiş-tokuş ve korelasyon parametreleri olan a_o , a_x ve a_c 'nin değerleri sırasıyla, 0,20, 0,72 ve 0,81 olarak belirlenmiştir. Bu değerler, çeşitli sistemlerin termodinamik ve spektroskopik özelliklerinden türetilmiştir.

Sonuç olarak, başarılı bir konformasyon analizi birkaç hesaplama tekniği uygulamaları ile her zaman elde edilebilir. Elde edilen teorik enerjilerde MP2 düzeyinde hesaplanan veriler genellikle deneysel verilerden daha fazla uyum gösterirler. Deneysel titreşim spektrumları, daha verimli ve istenen koşullarda olan bilgisayar kaynakları kullanılarak, DFT hesaplamaları ile daha iyi türetilir.

4.3.1. Temel setler

Moleküler orbitallerin yaklaşık olarak oluşturulabilmesi için moleküldeki her atoma bir grup temel fonksiyonu karşılık getirilerek temel kümeleri oluşturulur. Teorik bir hesaplama, bir teorik model ve bir temel set kombinasyonundan oluşur. (Foresman, et al.,1996) Kullanılan her bir model ve temel set çifti Schrödinger eşitliğinde farklı bir yaklaşımı temsil eder.

Elektronik yapı hesaplamalarında temel setler bir moleküldeki moleküler orbitalleri oluşturmak için gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonlarını kullanır. Gaussian programı, içerdikleri fonksiyonların tipi ve sayısına göre sınıflandırılabilen temel setlerin kullanımını sunar. Temel setler, bir molekül içindeki her bir atom için bir grup temel fonksiyonu tanımlar. Bu temel fonksiyonlar, gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonundan oluşmuşlardır. Sıkıştırılmış (contracted) fonksiyonlar, bileşen gaussian fonksiyonlarının primitif fonksiyonları olarak adlandırılır.

4.3.2. Minimal temel setler

Sıkıştırılmış Gaussian-Tipi fonksiyonlar temel fonksiyonlar olarak kullanıldığında, Minimal temel bir set hem valans atomik orbital (AO) hem de her bir çekirdek için ayrı ayrı sıkıştırılmış bir fonksiyonu içerir (Hehre, et al.,1986).

STO-3G, hidrojen başına sadece bir temel fonksiyona, lityumdan neona kadar olan atomlar için atom başına beş fonksiyon ($1s$, $2s$, $2px$, $2py$, ve $2pz$) ve Na-Ar ($1s$, $2s$, $2px$, $2py$, $2pz$, $3s$, $3px$, $3py$, $3pz$) arası olan ikinci sıra elementler için de dokuz fonksiyona sahiptir. STO-3G temel seti ve diğer minimal temel setleri organik molekül geometrilerinin yeniden düzenlenmesinde genellikle iyi sonuçlar verir.

Minimal temel setler sabit büyüklükte atomik tipi orbitaller kullanır. STO-3G temel seti minimal bir temel settir. Temel fonksiyon başına üç Gaussian (3G) primitif fonksiyonu kullanır. "STO" ise Slater tipi orbital demektir. STO-3G temel seti her bir Slater orbitalinin 3 Gaussian fonksiyonunun lineer kombinasyonundan oluştuğunu belirtir. Slater tipi orbitaller moleküler orbital hesaplamalarında kullanmak için matematiksel olarak uygun olmadıklarından daha fazla sayıda fonksiyon gerektirse Gaussian tipi fonksiyonlar tercih edilir. Minimal temel setlerin pek çok eksiklikleri vardır. Minimal temel setlerin kullanımı özellikle oksijen ve flor gibi periyodun sonundaki atomları içeren bileşikler için problemler yaratır. Böyle atomlar daha çok elektron taşıdıkları halde periyodun başlarındaki atomlarla aynı sayıda temel fonksiyonları ile tanımlanırlar. Minimal temel setlerin diğer bir dezavantajı da elektron dağılımının küresel olmayan yönlerini tanımlayamamasıdır. Minimal bir temel sette karbon gibi ikinci sıra bir element için $2px$, $2py$ ve $2pz$ fonksiyonlarının eşdeğer olması zorunludur. Fakat pek çok bileşik için bu doğru değildir. Minimal bir temel setteki fonksiyonlarını sayısının iki katı alan bir temel set double zeta temel set olarak tanımlanır. Basit Gaussian fonksiyonlarının genel formu:

$$\theta_{ijk}(r_1 - r_c) = (x_1 - x_c)^i (y_1 - y_c)^j (z_1 - z_c)^k e^{-\alpha(r_1 - r_c)} \quad (4.19)$$

şeklinindedir. Burada, i , j , k birer pozitif tamsayı ve α pozitif bir katsayıdır. x_c , y_c , z_c kullanılan koordinat sisteminin merkezinin koordinatlarıdır ve x_1 , y_1 , z_1 ise elektronun kartezyen koordinatlarıdır.

Eğer;

$i+j+k = 0$ ise kullanılan Gaussian fonksiyonu s-tipi,

$i+j+k = 1$ ise p-tipi

$i+j+k = 2$ ise d-tipi

$i+j+k = 3$ ise f-tipi olarak adlandırılır.

4.3.3. Split valans temel setler

3-21G, 6-31G ve 6-311G Temel setleri split-valans temel setlerinde çok yaygın olarak kullanılır. 3-21G, 6-31G ve 6-311G temel setleri, hem enerjiler hem de moleküler özellikler için minimal temel setinden daha kesin sonuçlar verir.

Split valans temel setlerinde her bir AO iç kabuğu (çekirdek) (örneğin, Li-Ne atomları için 1s), K (n=1) primitif Gaussianların lineer bir kombinasyonu olan tek bir sıkıştırılmış Gaussian tipi fonksiyon tarafından verilir. Her bir AO valans kabuğu (örneğin, Li – Ne atomları için 2s ve 2p) sırasıyla (N=0 olduğu yerde, çiftli zeta (DZ) valans temeli ile sonuçlanan) ya L (n=2) ve M (n=3) primitif Gaussianlarından oluşan iki temel fonksiyon seti, ya da sırasıyla (üç zeta (TZ) valans temeli ile sonuçlanan) L, M ve N primitif Gaussian fonksiyonlarından oluşan üç temel fonksiyon setleri ile gösterilir.

Çiftli zeta temel yaklaşımı, iç kabuk orbitallerini tek bir fonksiyon ile valans orbitallerini ise fonksiyon sayısının iki katı ile tanımlamaktır. Bu yaklaşımın temel mantığı, iç orbitallerin bir molekülden diğerine pek az değişmesi ve kimyasal özelliklere etki etmemesidir. Örneğin 3-21G temel seti, iç kabuk orbitallerinin üç primitif Gaussian fonksiyonunun kombinasyonundan oluştuğunu, valans orbitallerinin her biri için iki temel fonksiyonunun ve bu temel fonksiyonlarından birinin 2 diğerinin 1 primitif Gaussian fonksiyonundan oluştuğunu ifade eder. Benzer şekilde üçlü split valans temel setleri de (6-311G gibi) valans orbitallerinin her biri için üç temel fonksiyonu tanımlar. Böyle temel setler elektron korelasyon metodlarında, elektronlar arasındaki etkileşimlerin tanımlanmasında yararlıdır. Bazı büyük temel setler de atomların periyodik tabloda buldukları yerlere bağlı olarak farklı polarizasyon fonksiyonları kullanır. Örneğin 6-311G (3df, 2df, p) temel seti, periyodik tabloda ikinci ve daha yüksek sıradaki ağır atomlara 3d fonksiyonu ve 1f fonksiyonu, ilk sıradaki ağır atomlara 1f ve 2d fonksiyonları, hidrojen atomlarına ise 1p fonksiyonu ekler (periyodik

tablonun sıralarını numaralarken, kuantum kimyacılar H ve He atomlarını göz ardı ederler).

4.3.4. Polarize temel setler

Polarizasyon fonksiyonları, karbon atomları için “d”, hidrojen atomları için “p” ve geçiş metalleri için “f” isimlerini alırlar. Örnek olarak 6-31G(d) ve 6-31G(d,p) temel kümelerini gösterebiliriz.

Bu temel set ağır atomlara “d” fonksiyonlarını hidrojen atomlarına “p” fonksiyonlarını ekler. Çoklu polarizasyon fonksiyonları içeren temel setler de vardır. Örneğin 6-31G(2d) temel seti her bir ağır atom başına bir yerine iki "d" fonksiyonu ekler. 6-311++G(3df, 3pd) temel seti valans bölge fonksiyonlarının üç setini, hidrojen ve ağır atomlar üzerine difüz fonksiyonlarını ve çoklu polarizasyon fonksiyonlarını (ağır atomlara 3d, 1f fonksiyonu ve hidrojen atomlarına 1d, 3p fonksiyonu) ekler.

4.3.5. Difüz fonksiyonlar

6-31+G(d) temel seti, 6-31G(d) temel setinin ağır atomlarına difüz fonksiyonların eklenmiş halidir. 6-31++G(d), hidrojen atomlarına da difüz fonksiyonların eklendiğini gösterir.

Farklı temel fonksiyonların kullanılması ile farklı enerji değerleri bulunur. Örneğin bir minimal temel setinde, E_1 toplam enerji ise, çiftli zeta temel seti ile SCF (Self Consistent Field) hesaplaması tekrarlandığında bulunan E_2 enerjisi, E_1 den daha düşük olacaktır. Çiftli-zeta temel setine polarizasyon fonksiyonları eklenerek SCF

tekrarlanırsa E_2 den daha düşük bir enerji bulunur. Bu enerji elde edilmiş şekilde temel setleri büyüterek her defasında toplam elektronik enerji daha fazla iyileştirilebilir. Temel setin daha fazla iyileştirilmesi enerjiyi önemli ölçüde değiştirmez. Moleküler bağda ortaklanmamış elektron çiftleri içeren moleküller (anyonlar), uyarılmış seviyedeki sistem durumlarına difüz fonksiyonların dahil edilmesi ile, yörüngelerin uzayda daha geniş bir bölge işgal etmelerini sağlar. Baz kümelerine “difüz” fonksiyonların dahil edilmesi “+” veya “++” işaretlerin eklenmesi ile temsil edilir. “+” İşareti hidrojen atomu dışında kalan diğer ağır atomlar için difüz fonksiyonlarının kümeye dahil edildiğini, “++” işareti ise hem ağır atomların hem de hidrojen atomunun difüz fonksiyonlarının kümeye dahil edildiğini gösterir. (Atkins, et al.,1997) Örnek olarak 6-31+G ve 6-31++G temel kümelerini verilebilir. Çizelge 4.1'de bazı difüz ve polarize fonksiyonlarının moleküller uygulanma listeleri verilmiştir.

Çizelge 4.1. Gaussian temel setlerinde kullanılan difüz fonksiyonları ve polarize fonksiyonlarının moleküllere uygulanma listesi (Hawkins, 1975).

Temel Set	Uygulaması	Polarize Fonksiyonlar	Difüz Fonksiyonları
STO-3G	H-Xe	*	
3-21G	H-Xe	* veya **	+
6-21G	H-Cl	(d)	
4-31G	H-Ne	(d) veya (d,p)	
6-31G	H-Kr	(3df,3pd)	++
6-311G	H-Kr	(3df,3pd)	++
D95	H-Cl <i>Na ve Mg hariç</i>	(3df,3pd)	++
D95V	H-Ne	(d) or (d,p)	++
SHC	H-Cl	*	
CEP-4G	H-Rn	* (<i>sadece Li-Ar</i>)	

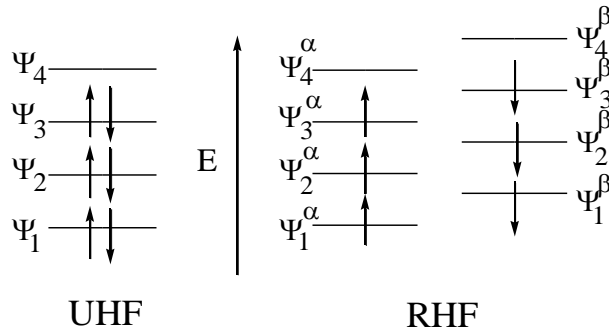
Çizelge 4.1 (devam)

CEP-31G	H-Rn	* (sadece Li-Ar)	
CEP-121G	H-Rn	* (sadece Li-Ar)	
LanL2MB	H-Ba, La-Bi		
LanL2DZ	H, Li-Ba, La-Bi		
SDD, SDDAII	<i>Hepsi (Fr ve Ra hariç)</i>		
cc-pV(DTQ5)Z	H-He, B-Ne, Al-Ar, Ga-Kr	<i>Tanımı kapsayan</i>	AUG- ön eki eklenerek
cc-pV6Z	H, B-Ne	<i>Tanımı kapsayan</i>	AUG- ön eki eklenerek
SV	H-Kr		
SVP	H-Kr	<i>Tanımı kapsayan</i>	
TZV and TZVP	H-Kr	<i>Tanımı kapsayan</i>	
MidiX	H, C-F, S-Cl, I, Br	<i>Tanımı kapsayan</i>	
EPR-II, EPR-III	H, B, C, N, O, F	<i>Tanımı kapsayan</i>	
UGBS	H-Lr	UGBS(1,2,3)P	
MTSmall	H-Ar		
DGDZVP	H-Xe		
DGDZVP2	H-F, Al-Ar, Sc-Zn		
DGTZVP	H, C-F, Al-Ar		

4.3.6. Açık ve kapalı kabuk seçimi

Gaussian hesaplamalarında teori düzeyi ve baz kümesi belirlendikten sonra, elektron spininin nasıl ele alınacağını gösteren açık ve kapalı kabuk (closed/open shell) modellerinden birisinin seçilmesi gerekmektedir. Bu iki seçenek sırasıyla, sınırlandırılmamış ve sınırlandırılmış hesaplamalar olarak da bilinirler. Kapalı kabuk sistemindeki elektron sayısı her zaman çifttir ve her orbital bir çift elektronla tamamen dolmuştur. Bu tür sistemler için Hartree-Fock hesaplamaları yapılırken her bir çift elektrondan α spinli (spin yukarı) olanların ve β spinli (spin aşağı) olanların spin-orbital uzay bileşenlerinin aynı olduğu kabul edilir. Bu durumda yapılan hesaplama “sınırlanmış Hartree-Fock” (RHF-Restricted Hartree Fock) hesaplamasıdır. Tamamen dolmamış orbitalleri olan sistemlerde ise “sınırlanmamış Hartree-Fock”, (UHF-Unrestricted Hartree Fock) hesaplamaları kullanılır (Foresman, et al.,1996).

Sınırlanmamış hesaplar; uyarılmış seviyeler veya tek sayıda elektronu olan moleküller (örneğin iyonlar) için gereklidir. Gaussian programında açık kabuk hesapları U harfi ile ve kapalı kabuk hesapları da R harfi ile belirtilir. (Leach, 1996) Örneğin Hartree Fock teori düzeyi kullanılan bir hesapta UHF veya RHF anahtar sözcükleri kabuk seçimini belirler (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Açık kabuk (sınırsız (UHF)) ve kapalı kabuk (sınırlı (RHF)) modellerinde elektronların orbitallere yerleşimi.

5. MOLEKÜLLERDE ABSORBSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Mor ötesi ışınması, dalgaboyu 10–400 nm olan ışımadır ve elektromanyetik spektrumda X-ışınları ve görünür bölge arasında bulunur (Şekil 5.1). 10–200 nm bölgesine uzak mor ötesi ve 200–400 nm bölgesi mor ötesi (veya yakın mor ötesi) denir; 400–800 nm bölgesi görünür bölgedir (Erdik, 1998).

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

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

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

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

Kuantum mekaniğine göre, müsaade edilen P değerleri 0,1–1 arasında bulunur. P değeri 0,1–1 olan moleküllerin absorbsiyon katsayıları 10^4 – 10^5 arasında değişir. Molar absorbtivitelere 10^3 den küçük olan moleküllere, düşük şiddetli moleküller denir.

Bunlar yasaklanmış denem geçişlerde meydana gelir. Böyle moleküllerin geçiş olasılık katsayıları 0,01'den küçüktür.

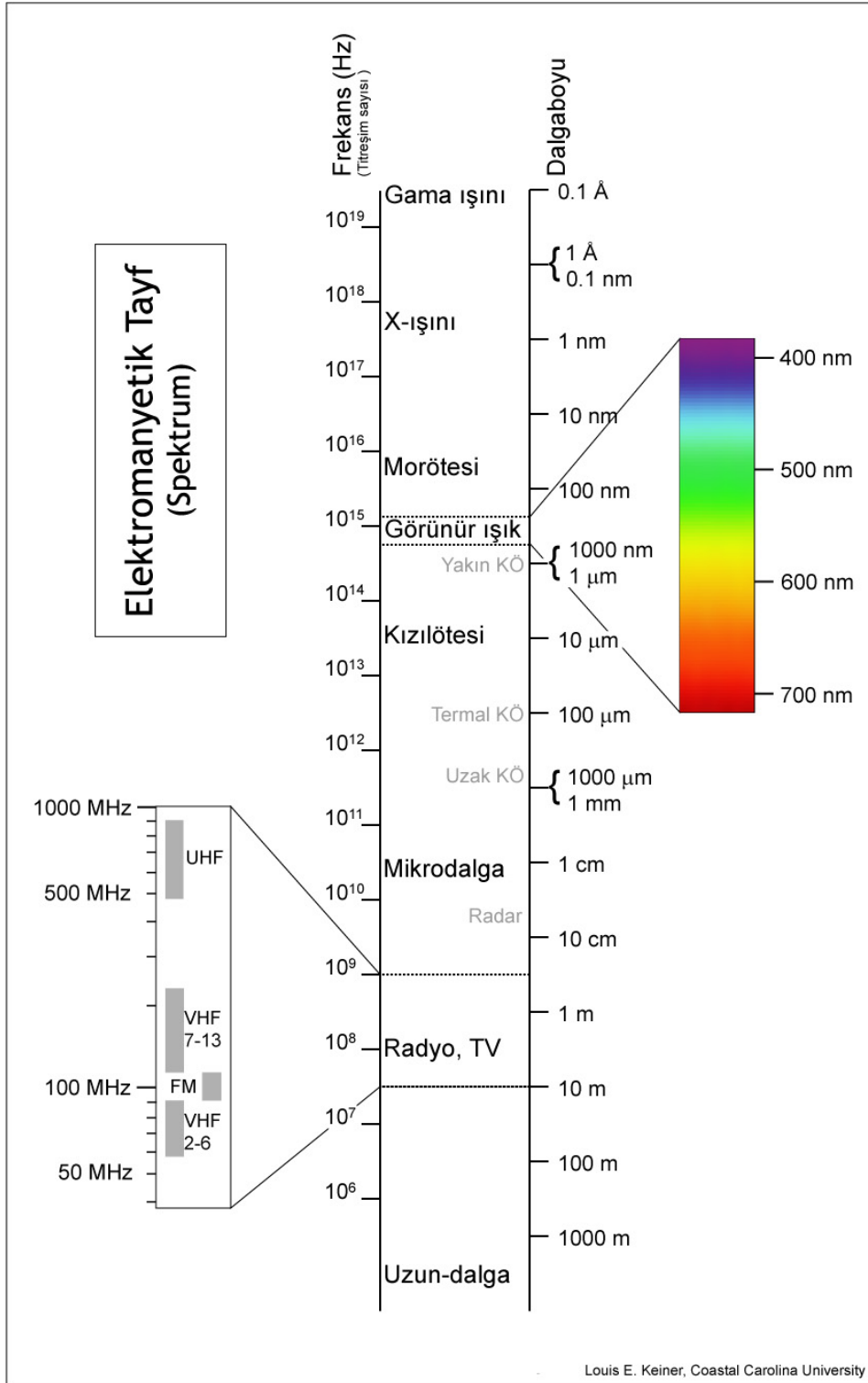
5.1.Absorbsiyon Yapan Türler (Tanecikler)

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

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



Şekil 5.1 Elektromanyetik spektrum.

5.2. Elektronik Geçişler

Elektronik geçişler, üç temel gruba ayrılırlar. Bunlar :

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

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

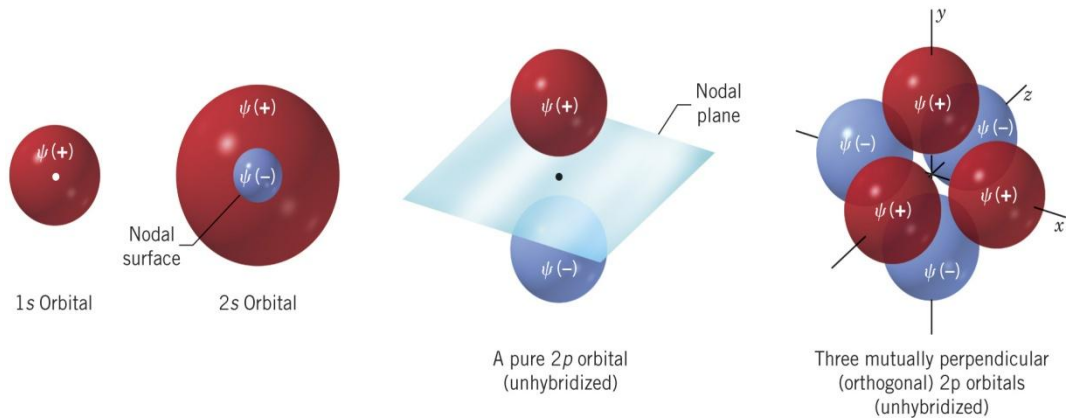
5.3. Atomik Orbitaller

Schrödinger'in 1926'daki önerisinden kısa bir süre sonra, elektronun dalga fonksiyonu için tam bir fiziksel açıklama, kuantum mekaniğinin ilk uygulayıcıları tarafından gerçekleştirildi. Birkaç ay sonra Max Born ψ 'nin karesine tam bir fiziksel anlam verebileceğini belirtti. Born'a göre belirli bir yer (x,y,z) için ψ^2 , elektronun uzayda o yerde *bulunma olasılığını* belirtir. Eğer ψ^2 uzayın bir birim hacminde büyükse, elektronun o hacimde bulunma olasılığı yüksektir. Buna elektron olasılık yoğunluğu büyük denir. Eğer uzayın başka bir birim hacmi için ψ^2 küçükse, elektronun orada bulunma olasılığı düşüktür¹. Üç boyutta ψ^2 'nin çizimleri, atomik yapı modelleri

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

olarak kullandığımız s, p ve d atomik orbitallerinin bildiğimiz şekillerini oluşturur (Hart, et al., çeviri editörü: Tahsin Uyar, 2005; Solomon, 2003; Bransden, 1999).

Bir orbital uzayın herhangi bir bölgesinde bir elektronun bulunma olasılığı fazla olduğu yerlerde olabilir. Şekil 5.3'te s ve p orbitallerinin şekilleri gösterilmiştir. Çekirdekten çok fazla uzaklıklarda bir elektronun bulunma olasılığı çok az da olsa vardır. Bir orbitali göstermek için kullandığımız tipik hacimler, elektronun bulunma olasılığının %90-95'ini içeren hacimlerdir (Solomon, 2003). Tüm s orbitalleri küreseldir (Şekil 5.2). 2s orbitalleri $\psi=0$ olan bir düğüm yüzeyi içerirler. (Solomon, 2003) 2s orbitalinin en iç kısmında ψ_{2s} negatiftir.



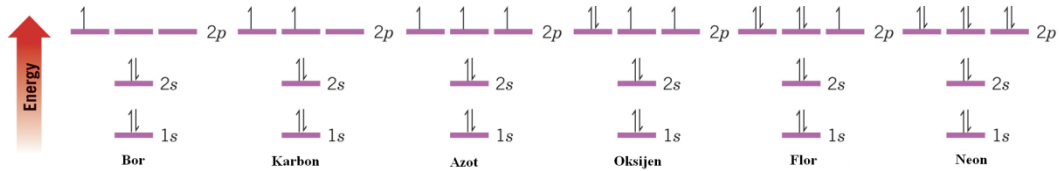
Şekil 5.2 s ve p orbitallerinin şekilleri.

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

elektronun bulunma olasılığı ψ^2 'dir ve ψ^2 her zaman pozitifdir. Bu nedenle, elektronun 1p orbitalinin (-) küresinde bulunma olasılığı (+) küresindekiyle aynıdır (Solomon, 2003).

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

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



Şekil 5.3 Bazı ikinci sıra elementlerinin elektron dizilişleri.

- **Aufbau kuralı:** Orbitaller en düşük enerjiliden başlayarak doldurulur.
- **Pauli dışarlama kuralı:** Her bir orbitale elektron spinleri eşleşmiş en fazla iki elektron yerleşebilir. Elektron kendi eksenini etrafında döner. Bir elektron iki dönme yönünden sadece birini seçmek zorundadır. Bu yönleri genellikle \uparrow ya da \downarrow şeklindeki oklarla gösteririz. Bu nedenle spinleri eşleşmiş iki elektron $\uparrow\downarrow$ ile

gösterilir. Eşleşmemiş elektronlar aynı orbitalde bulunmazlar ve bunlar $\uparrow\uparrow$ (ya da $\uparrow\downarrow$) şeklinde gösterilirler. Bir elektron aynı kuantum sayılarına sahip orbitallerde bulunamaz.

- **Hund kuralları:** Üç p orbitali gibi eşit enerjili orbitallerin her birine, spini eşleşmemiş bir elektronu, her bir dejenere orbitalde bir elektron olacak şekilde yerleştiririz. Sonra, her bir dejenere orbitale spinleri eşleşecek şekilde ikinci birer elektron yerleştirmeye başlarız (Zengin, et al.,1998; Hart, et al., çeviri editörü: Tahsin Uyar, 2005; Solomon, 2003; Bransden, 1999).

5.4. Moleküler Orbitaller

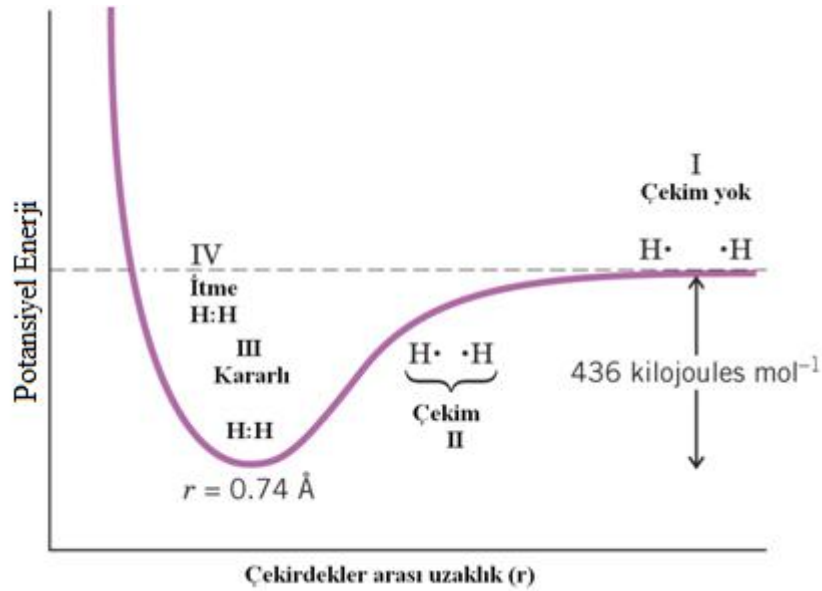
Atomik orbitallerin en büyük yararı, atomların molekülleri oluşturmak için nasıl bir araya geldiklerinin anlaşılması amacıyla atomik orbitallerin model olarak kullanılmasıdır. Kovalent bağların incelenmesi temeldir. İki hidrojen atomu bir hidrojen molekülü oluşturmak için bir araya gelirse kovalent bağ 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 5.4 görülmektedir.

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

çekirdekler birbirlerine daha da yaklaşırsa (IV), pozitif yüklü iki çekirdeğin itmesi fazlaşır ve sistem enerjisi artar.

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



Şekil 5.4 Çekirdekler arası uzaklığın hidrojen molekülünün potansiyel enerjisine etkisi.

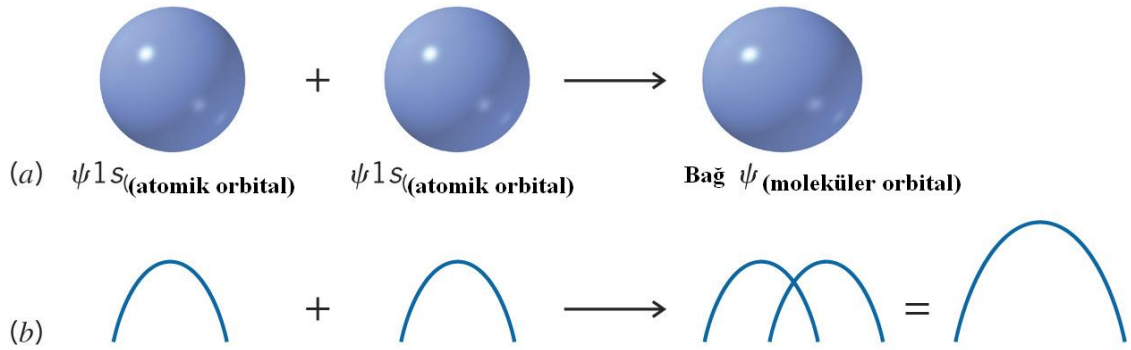
Orbitallere dayanan bir model kullanarak, elektronu belli yerlerde bulunma olasılığı (ψ^2) ile tanımlanır. Elektronun konumu kesin olarak, belirlenemediği için elektronun bu şekilde ele alınması belirsizlik kuramına ters düşmez. Böylelikle sadece elektron yoğunluğu olasılığının büyük ya da küçük olduğunu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

İki hidrojen atomu bir hidrojen molekülü oluşturmak için bir araya geldiğinde, hidrojen atomları birbirlerine yaklaştıkça $1s$ orbitalleri (ψ_{1s}) örtüşmeye başlar. Atomlar

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

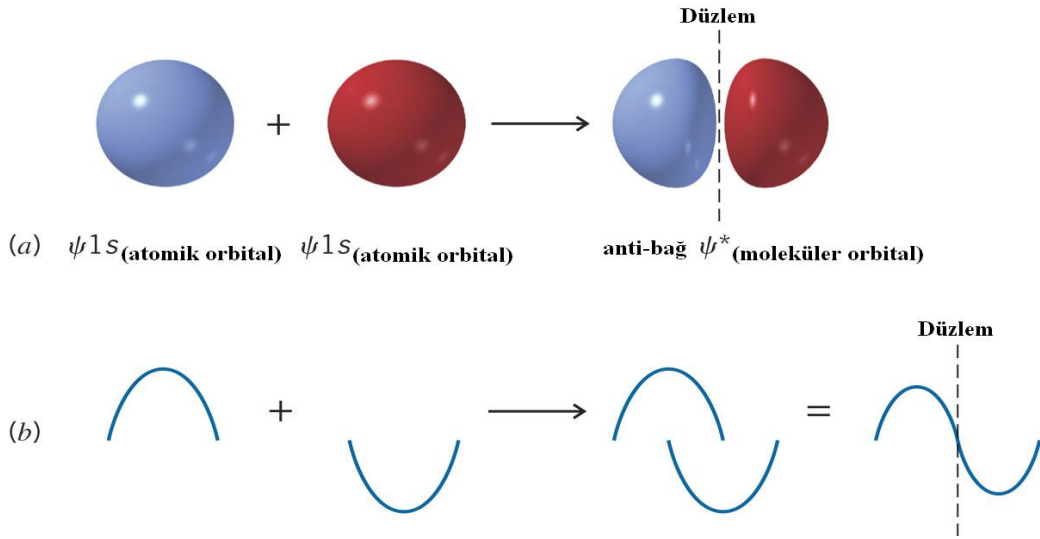
Atomik orbitaller moleküler orbitalleri oluşturmak için bir araya geldiklerinde, oluşan moleküler orbital sayısı bunları oluşturan atomik orbitallerin sayısına eşittir. Bu nedenle, hidrojen molekülü oluşumunda, iki atomik orbitalden iki moleküler orbital meydana gelir. Dalga fonksiyonları aynı ya da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

Bağlayıcı moleküler orbital (ψ_{molek}) olan bir moleküler orbital, hidrojen molekülünün en düşük enerjili ya da temel haldeki iki elektronunu içerir (Şekil 5.5). Bu orbital, atomik orbitaller katılmasıyla bir araya gelirler ve bu, *aynı faz işaretli atomik orbitallerin örtüşmesi* anlamına gelir. Bu örtüşme iki çekirdek arasındaki bölgede dalga fonksiyonunun *kuvvetlenmesine* yol açar. Dalga fonksiyonunun kuvvetlenmesi, iki çekirdek arasındaki ψ değerinin büyümesi yanında ψ^2 'nin de büyümesi anlamına gelir. Bunun ötesinde, ψ^2 elektronun uzayın bu bölgesinde bulunma olasılığıdır. Elektron bulunma olasılığı çekirdekler arasındaki bölgede artırılarak bağ oluşumunu sağlamış olur. Bu bölgede elektron yoğunluğu fazla olduğundan çekirdeklerin elektronları çekme kuvvetleri iki çekirdek arasındaki (ve iki elektron arasındaki) itme kuvvetinden büyüktür. Dolayısıyla bu çekici kuvvet, atomları bir arada tutar (Zengin, et al.,1998; Hart, et al., çeviri editörü: Tahsin Uyar, 2005; Solomon, 2003) (Bransden, 1999).



Şekil 5.5 Aynı faz işaretli iki hidrojen 1s atomik orbitalinin örtüşerek bir bağlayıcı moleküler orbital oluşturması.

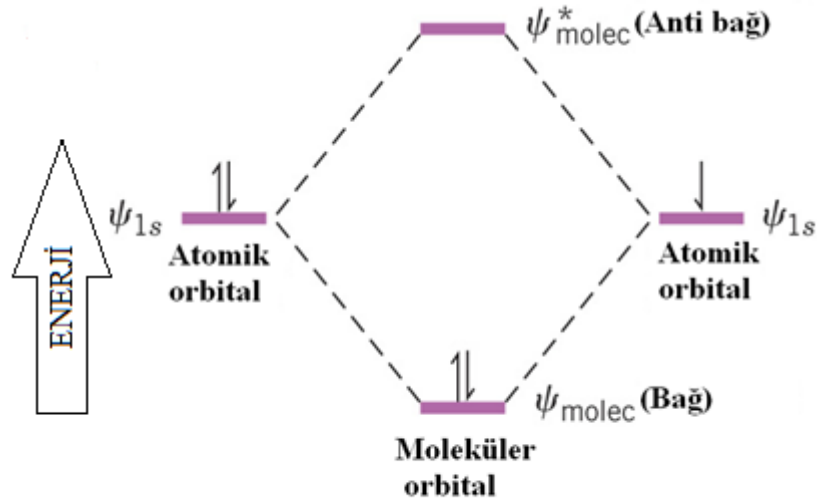
Karşıt bağlayıcı moleküler orbital (ψ^*_{molek}) denen ikinci orbital, molekülün temel halindeki elektronları içermez. Bu moleküler orbital Şekil 5.6 'da gösterilen çıkarılma ile oluşur. Burada *zıt fazlı orbitaller örtüştüğü* için dalga fonksiyonları iki çekirdeğin arasındaki bölgede girişim yapar ve bir düğüm oluşturur. Düğümde $\psi=0$ 'dır ve düğümün iki tarafında ψ küçüktür. Bunun sonucunda çekirdekler arası bölgede ψ^2 küçük olur. Eğer karşıt bağlayıcı orbitalde elektronlar bulunursa, bu elektronlar çekirdekler arası bölgeden kaçınırlar. Çekirdekler, elektronlar nedeniyle çok küçük bir kuvvetle birbirini çekerler. İtici kuvvetler (iki çekirdek arasında ve iki elektron arasında) çekici kuvvetlerden daha büyük olur. Karşıt bağlayıcı orbitalde elektronların bulunması, atomları bir araya getirici değil, uzaklaştırıcı etki yapar (Solomon, 2003).



Şekil 5.6 Zıt faz işaretli iki hidrojen 1s atomik orbitalinin örtüşerek bir karşıt bağlayıcı moleküler orbital oluşturması.

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

Atomik orbitaller gibi moleküler orbitaller de bir elektron için belirli enerji haline karşılık gelir. Hidrojen molekülünün bağlayıcı moleküler orbitalindeki bir elektronun bağl enerjisinin, ψ_{1s} atomik orbitalindeki az olduğunu hesaplamalar göstermektedir. Karşıt bağlayıcı moleküler orbitalindeki bir elektronun enerjisinin ψ_{1s} atomik orbitalindeki enerjisinden epeyce fazla olduğunu da göstermektedir (Solomon, 2003).



Şekil 5.7 Hidrojen molekülü için enerji şeması.

Hidrojen molekülünün moleküler orbitallerinin enerji şeması Şekil 5.7'de gösterilmiştir. Elektronlar moleküler orbitallere atomik orbitallerdekiyle aynı şekilde yerleşmiştir. İki elektron, toplam enerjisi iki atomik orbitalden az olan bağlayıcı moleküler orbitalde (zıt spinli olarak) bulunur. Bu hale hidrojen molekülünün en düşük elektronik hali ya da temel hali denir (Hart, et al., çeviri editörü: Tahsin Uyar, 2005; Solomon, 2003; Bransden, 1999).

5.5. Moleküllerde Elektronik Geçişler

Bir molekülde absorpsiyona katkıda bulunan elektronlar;

1. Atomlar arası bağ oluşumuna doğrudan katılan ve dolayısıyla birden fazla atomla ilişkili olanlar;

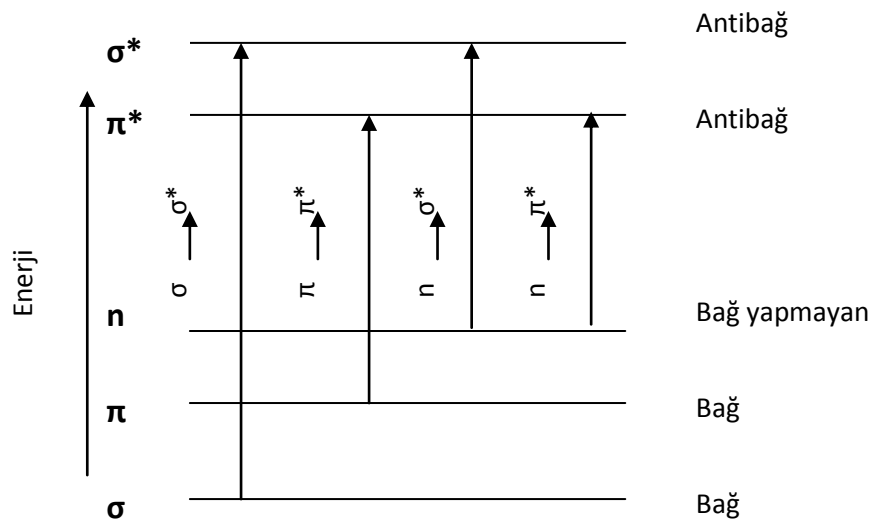
2. Esas olarak oksijen, halojenler, kükürt ve azot gibi atomların çevresinde bulunan ve bağ yapmayan veya ortaklanmamış dış elektronlardır.

Kovalent bağların oluşumu, bağ oluşturan elektronların iki atomun merkezleri etrafındaki alanda, bu merkezler arasındaki itme kuvvetleri en az düzeye indirecek şekilde hareket etmesine bağlı olarak gerçekleşir. Bağ elektronlarınca işgal edilmiş ve

sınırı kesin belli olmayan alanlara *Moleküler Orbitaller* denir. Atomik orbitallerin çakışmasından ortaya çıktığı düşünülebilir. İki atomik orbitalin birleştiğinde, ya düşük enerjili bir bağ molekül orbitali veya yüksek enerjili bir anti bağ molekül orbitali oluşur. Kararlı halde bir molekülün elektronları, bağ orbitallerini işgal eder (Skoog, et al., 1998; Pavia, et al., 2001; Erdik,1998) (Gündüz, 2004).

Organik moleküllerde tek bağlarla ilgili molekül orbitalleri sigma (σ) orbitalleri olarak gösterilir ve buna karşılık olan elektronlar σ elektronlarıdır. Bir organik moleküldeki çift bağ, iki tür 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 (Skoog, et al., 1998; Pavia, et al., 2001; Gündüz, 2004).

Bu orbitallerdeki elektronlar ışığı absorbe ettiklerinde 4 tür elektronik geçiş meydana gelir (Şekil 5.8). Bu geçişler $\sigma - \sigma^*$, $n - \sigma^*$, $\pi - \pi^*$ ve $n - \pi^*$ geçişleridir.



Şekil 5.8 Elektronik moleküler enerji seviyeleri.

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

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

b) $n \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri

Ortaklanmamış elektron çiftleri içeren doymuş bileşikler (bağ yapmayan elektronlar taşıyanlar), $n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri gösterebilirler. Genelde bu geçişler $\sigma \rightarrow \sigma^*$ tipinden daha az enerji gerektirir ve absorbsiyon piklerinin çoğunun 200 nm'nin altında görüldüğu 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, absorbsiyon piklerini deneysel olarak elverişli spektral bölgeye (200–700 nm) getirir. Bu geçişlerin her ikisi de, π orbitallerini sağlamak üzere doymamış fonksiyonel gruplara gereksinim duyarlar. Organik kromofor bulunduran moleküller bu geçişleri gösterirler.

n , π^* haline uyardıma ilişkin piklerin molar absorptiviteleri çoğu kez düşük olup, normal de 10^1 - 10^2 L cm⁻¹ mol⁻¹ aralığında yer alırlar; buna karşılık $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait değerler olarak normal olarak 10^3 - 10^4 arasına rastlar. Bu iki absorbsiyon tipi arasındaki diğer bir karakteristik fark, çözücünün, piklerin dalgaboyu üzerine etkisidir (Skoog, et al., 1998; Pavia, et al., 2001; Gündüz, 2004; Erdik,1998).

5.6. Kromoforlar

Mor ötesi ışınması, her ne kadar bir elektronun temel düzeyden uyarılmış düzeye çıkmasıyla soğuruluyorsa da, soğurulan ışınmanın dalgaboyu, atomların bağlanma türüyle ilgilidir. Bağların türü, yani oluşma şekli ve enerjisi, temel ve uyarılmış düzeyler arasındaki enerjiyi belirleyeceğinden, mor ötesi soğurmasına yol açan elektronik uyarılma enerjisi, elektronlardan çok bu elektronları içeren atom gruplarının özelliğine bağlıdır. Soğurma yapan elektronları bulunan atom gruplarına *kromofor* (C=C, N=N, C=O gibi) denir. Bir kromofor, mor ötesi – görünür bölgede soğurma yapan izole fonksiyonlu grup olarak tanımlanır. *Oksokrom*, kromofor üzerinde soğurmanın dalgaboyunu veya şiddetini değiştiren substituent olarak tanımlanır; oksokrom, gerçekte 200 nm'den daha yüksekte soğurma yapmayan bir fonksiyonlu gruptur. Oksokromlar, alkil grupları ve hidroksi, amino grup, halojen gibi heteroatomlu substituentlerdir. Soğurmanın oksokromun varlığından (veya çözücü değişmesinden dolayı) daha yüksek dalgaboyuna kaymasına *kırmızıya kayma* (*batokromik etki*) ve daha düşük dalgaboyuna kaymasına *maviye kayma* (*hipsokromik etki*) denir. Soğurmanın şiddetinin artması, *hiperkromik etki*; azalması, *hipokromik etki* olarak bilinir.

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

5.7. Moleküllerde Absorbsiyon Spektroskopisini Etkileyen Etkenler

Mor ötesi spektrumlarında soğurma değerlerinin değişmesine neden olan etkenler, spektrumun alındığı koşullara bağlı olan dış etkenler ve molekül yapısına bağlı olan yapısal etkenler olmak üzere iki bölümde toplanabilir. Önemli yapısal etkenler

toplanabilirlik kuralı, konjuge olmayan kromoforların etkileşmesi (Transannular etkiler) ve sterik engeller; dış etkenler, sıcaklık ve çözücü etkisi olarak bilinir.

5.7.1. Toplanabilirlik Kuralı

Mor ötesi spektrumları için aşağıdaki önemli iki özellik vardır.

i) Aynı kromofora sahip moleküller aynı mor ötesi spektrumlarını verirler.

ii) İki izole kromoforun soğurması birbirinden bağımsızdır ve iki izole kromoforu içeren bir molekülün mor ötesi soğurması, bu kromoforların (veya yalnız bu kromoforları içeren bileşiklerin) mor ötesi soğurmalarının grafik olarak toplanmasına eşittir.

Toplanabilirlik kuralı, bilinmeyen ve çeşitli model bileşiklerin mor ötesi spektrumları verileri yani soğurma 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 (Erdik,1998).

5.7.2. Konjuge Olmayan Kromoforların Etkileşmesi

Molekül de çift bağı karbonil grubu ve kromoforlar, izole kromoforlar olması durumunda, molekülün mor ötesi spektrum verilerinin, izole çift bağı ve karbonil grubu soğurmalarının mor ötesi grafik toplanması ile elde edilen spektrumun verilerinden farklı olmaması gerekir. Bununla beraber, bazı durumlarda ve özellikle halkalı sistemlerde, molekül geometrisi C=C ve C=O molekül yörüngelerinin üst üste gelmesine yol açar, bu da izole C=C ve C=O içeren yapının beklenen mor ötesi

spektrumunu değiştirerek $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ soğurmalarının kırmızıya kaymasına neden olur (Erdik,1998).

5.7.3. Sterik Engeller

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

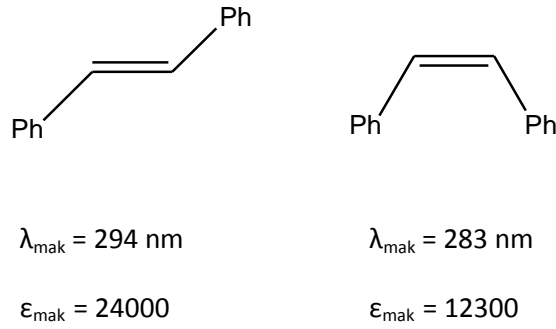
- i) Konformasyonun etkisi
- ii) Geometrik izomerinin etkisi
- iii) Diğer sterik engel etkileri

a) Konformasyonun etkisi

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

b) Geometrik izomerler

Olefinlerde *cis* izomerler için düzlemsel yapıya ulaşma olanağı, substituentlerin sterik etkisinden dolayı *trans* izomerlere göre daha zor olduğu için uyarılma durumu daha kararsızdır ve sonuçta *cis* izomerleri *trans* izomerlerine göre daha düşük dalgaboyunda ve daha düşük şiddette soğurma yaparlar (Erdik,1998). şekil 5.9 da Olefin molekülünün *cis* ve *trans* izomeri gösterilmiştir.



Şekil 5.9 Olefin molekülünün geometrik izomerleri.

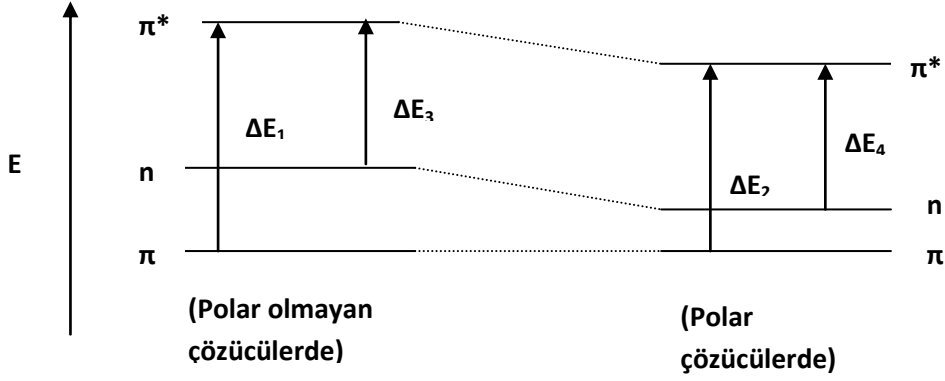
c) Diğer sterik engellik etkileri

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

5.7.4. Çözücü Etkisi

Çözücünün polarlığının artmasıyla ($\pi \rightarrow \pi^*$) geçişi uzun dalgaboyuna kayar. Bu kayma, şöyle açıklanabilir. Çözücünün dipol momenti çözünen madde üzerinde etkiyle bir dipol moment meydana getirir. π Orbitalinin oldukça derli toplu ve az polarize 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 5.10'da bu durum görülmektedir. Bunun sonucu $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin enerjisi düşer ve bu geçişin absorpsiyonu daha uzun dalgaboylarına kayar. Absorpsiyonun bu şekilde daha uzun dalgaboylarına kayması, genellikle azdır.

Bu kayma polarlığın azalmasıyla daha da azalır. Çözücünün polarlığının etkisi esas ($n \rightarrow \pi^*$) geçişi üzerinde görülür (Gündüz, 2004. Erdik,1998; Skoog, et al., 1998).

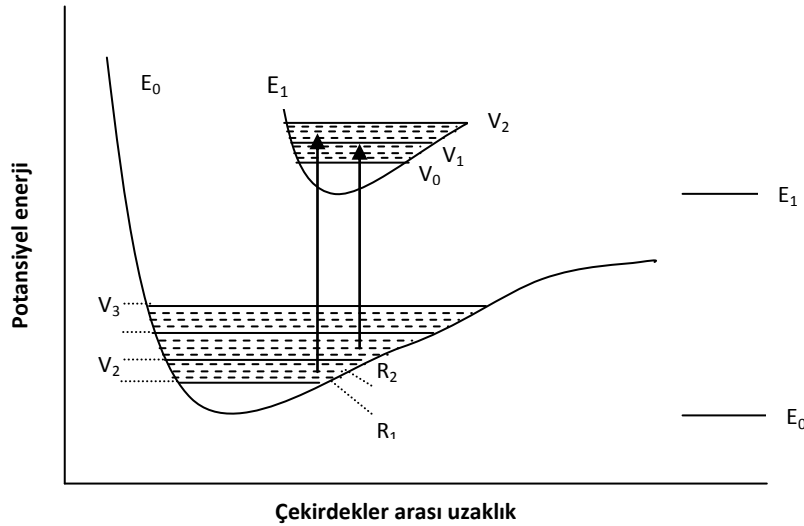


Şekil 5.10 Polar çözücülerin ($\pi \rightarrow \pi^*$) ve ($n \rightarrow \pi^*$) geçişlerini etkilemeleri $\Delta E_1 > \Delta E_2$ ve $\Delta E_4 > \Delta E_3$.

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

5.7.5. Sıcaklık etkisi

Şekil 5.11’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 (Skoog, et al., 1998; Pavia, et al., 2001; Gündüz, 2004. Erdik,1998).



Şekil 5.11 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.

6. MOLEKÜLER OPTİMİZASYON VE TERMODİNAMİK PARAMETRELER

6.1. Hesaplama Detayları

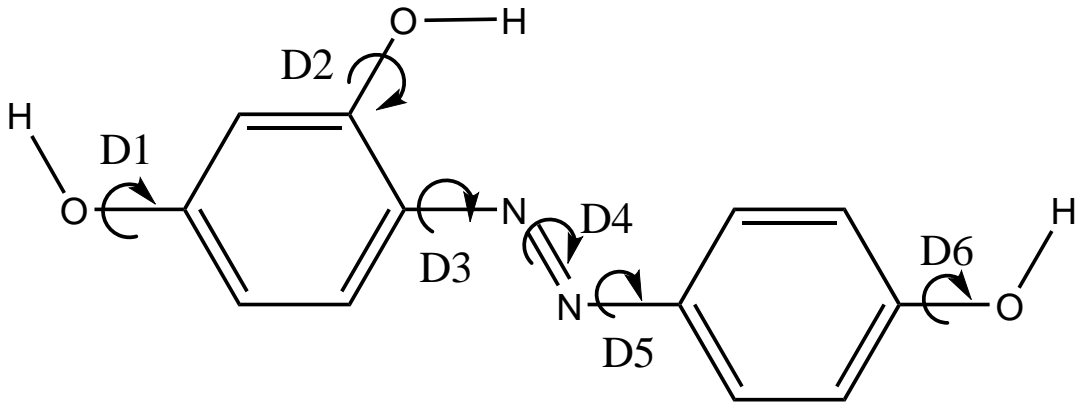
Katıhal FT-IR spektrumu, Mattson 1000 FT-IR Spektrometresi kullanılarak KBr tekniğiyle 4000-400 cm^{-1} bölgesi arasında kaydedilmiştir.

Hesaplamaların ilk adımı olarak, M1 ve M2 moleküllerinin (Eskişehir Osmangazi Üniversitesi destekli araştırma projesi no: 200819015) konformasyon analizinin en kararlı konformer yapısı elde edildi. Moleküllerin potansiyel enerji eğrileri HF/3-21G temel seti kullanılarak D1, D2, D3, D4, D5 ve D6 dihedral açılarının serbest döndürülmesiyle elde edilmiştir. Bu yapıların geometrik parametreleri *ab initio* HF/3-21G metodu kullanılarak optimize edilmiştir. Düşük enerjili konformerler D1-6 dihedral açılarının potansiyel dönmeleri HF/3-21G temel setiyle elde edilmiştir. Elde edilen her bir konformasyondaki imajiner frekansın yokluğu ve potansiyel enerji yüzeylerindeki minimum noktalarının uyum içinde olduğu doğrulanmıştır (Kumalar, 2009). Molekülün moleküler geometrisi için en düşük enerjili konformer, HF (Moller and Plesset, 1934) ve DFT (B3LYP) (Hohenberg, 1964) metodlarının her biri için, 631G(d,p), 631+G(d,p), 631++G(d,p), 6311G(d,p), 6311+G(d,p) ve 6311++G(d,p) temel setleri kullanılarak yeniden optimize edilmiştir. Herbir normal mod üzerine yansıyan iç koordinatların relatif ağırlıklarının yüzdesi Gaussian 03W programıyla hesaplanmıştır (Frisch et al., 2003).

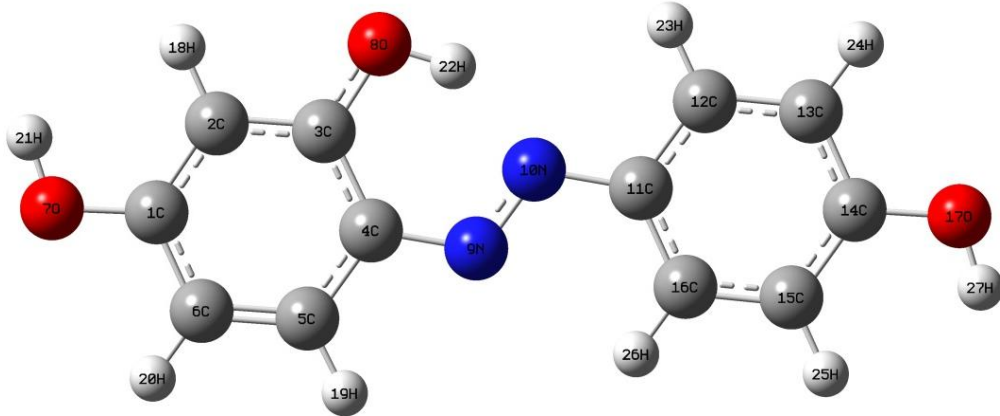
Moleküllerin atomik yük, moleküler polarizebilite ve dipol moment hesaplamaları gibi bazı moleküler özellikler, HF ve DFT (B3LYP) metodları ve 631G(d,p), 631+G(d,p), 631++G(d,p), 6311G(d,p), 6311+G(d,p) ve 6311++G(d,p) temel setleri kullanılarak yapılmıştır (Dennington et al., 2003).

6.2. Moleküllerin Konformasyonel Kararlılığı

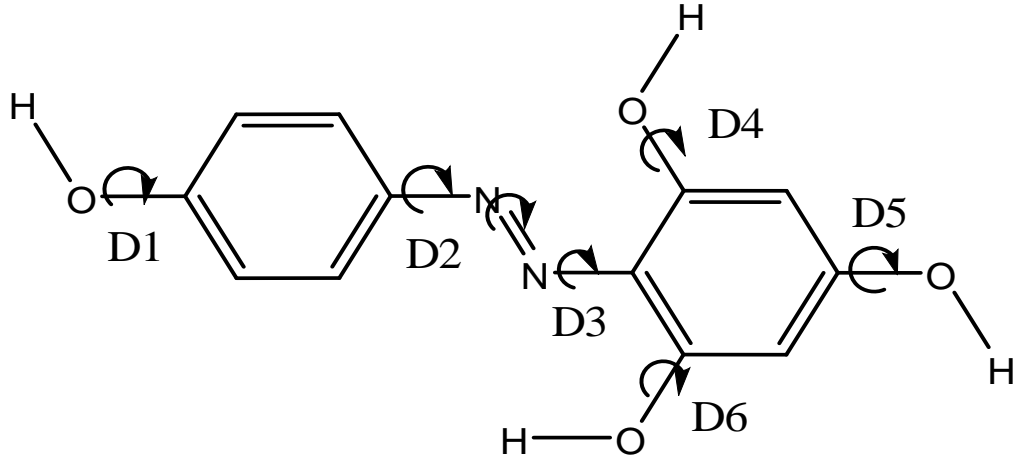
Moleküllerin konformasyonel kararlılığına etki eden altı tane zincir grubu vardır. Bu zincirler M1 molekülü için D1 (C6-C1-O7-H21), D2 (C2-C3-O8-H22), D3 (C5-C4-N9-N10), D4 (C4-N9-N10-C11), D5 (N9-N10-C11-C12) ve D6 (C13-C14-O17-H27), M2 molekülü için D1 (C2-C3-O15-H22), D2 (C1-C2-N7-N8), D3 (N7-N8-C9-C10), D4 (C11-C10-O16-H20), D5 (C11-C12-O18-H21) ve D6 (C13-C14-O17-H19) dihedral açıları molekülün konformasyonel esnekliğiyle ilgili olan açılardır (Şekil 6.1).



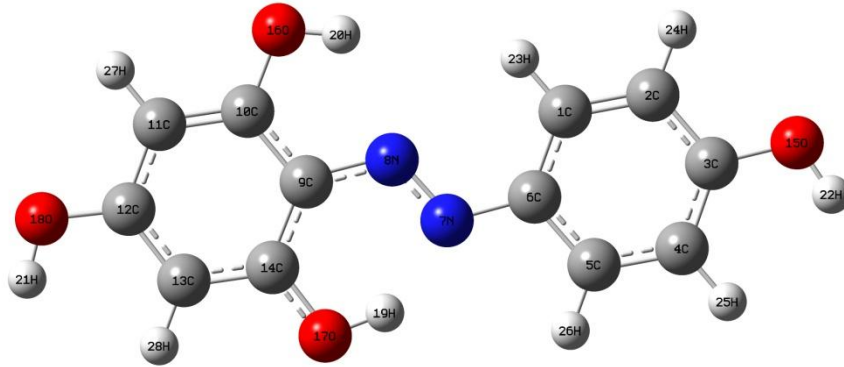
M1



M1



M2

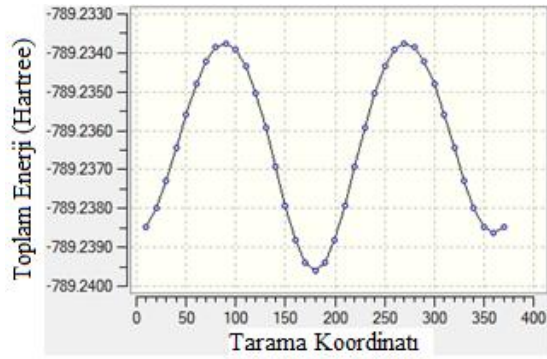


M2

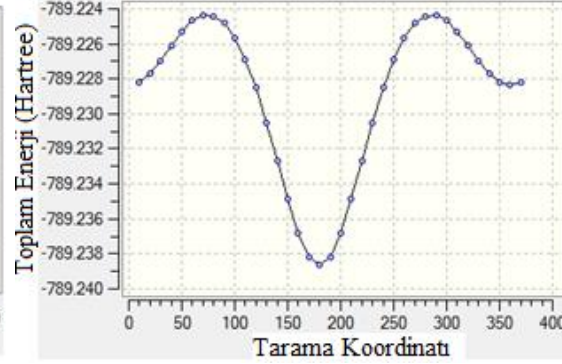
Şekil 6.1. Moleküllerin B3LYP/6-311++G(d,p) metoduyla optimize edilmiş yapısı,
dönme bağ adları ve atom numaraları (GaussView)

Bu moleküllerin farklı konformasyonlarının olası durumları D1-6'ya bağlıdır. Molekülünün her bir dihedrali için üç koordinat sistemi mevcuttur; böylece $3^6=729$ tane olası konformer elde edilebilir (Tasal, et al., 2010).

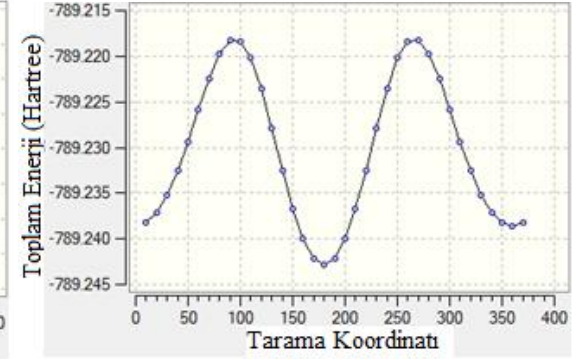
Moleküllerin konformerlerini elde etmek için, dihedral açılarının tarama prosedürü D1-6 dihedral açılarının her bir sabit değerlerinde uygulanarak, diğer bütün geometrik parametreleri HF/3-21G metoduyla optimize edilmiştir. D1-6 dönme koordinatlarının değişimi 10° lik adımlarla 0° den 360° ye kadar hesaplanmıştır ve Şekil 6.2 ve Şekil 6.3'te gösterilmiştir.



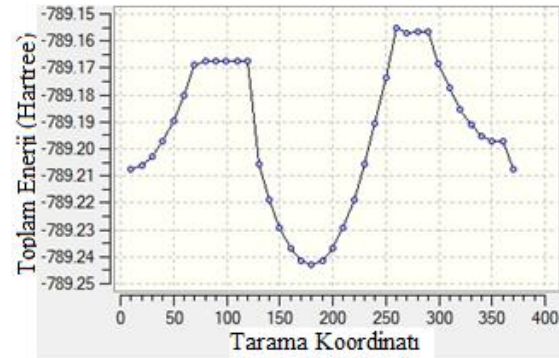
D1 Scan (M1)



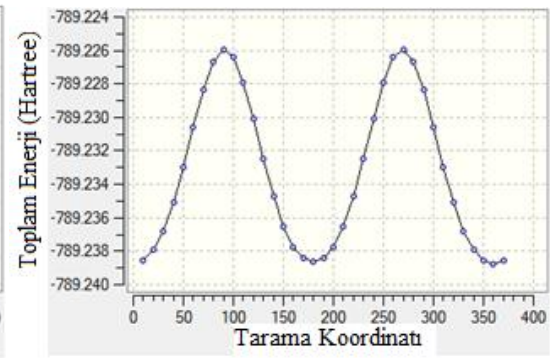
D2 Scan (M1)



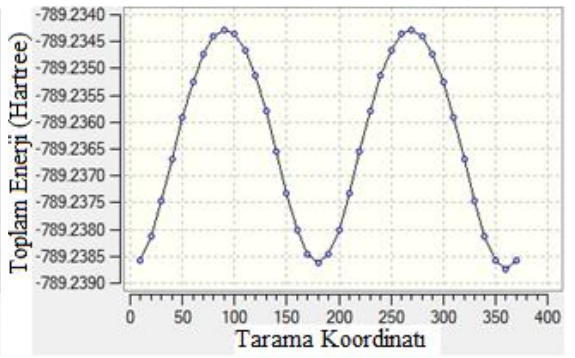
D3 Scan (M1)



D4 Scan (M1)

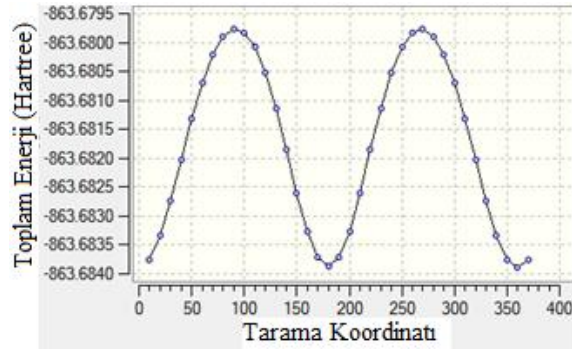


D5 Scan (M1)

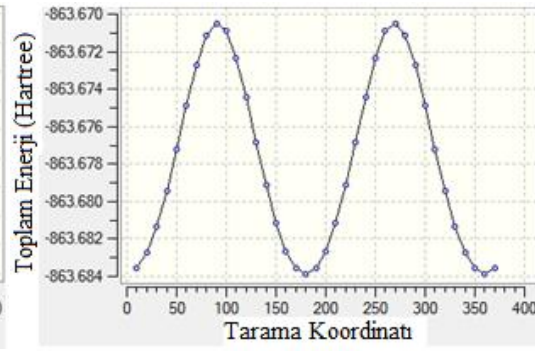


D6 Scan (M1)

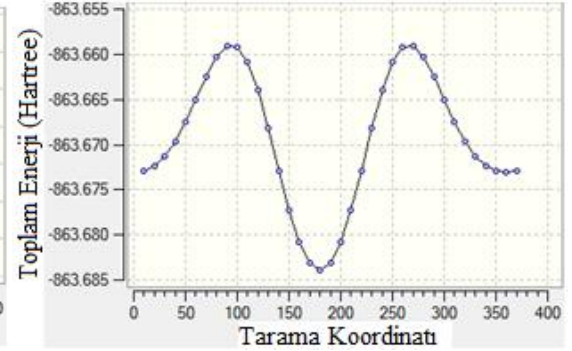
Şekil 6.2. M1 Molekölü için HF/3-21G metoduyla hesaplanan D1-6 dihedral açılarının dönme enerji eğrileri (GaussView).



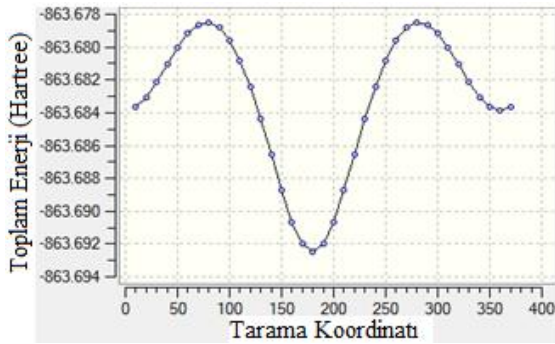
D1 Scan (M2)



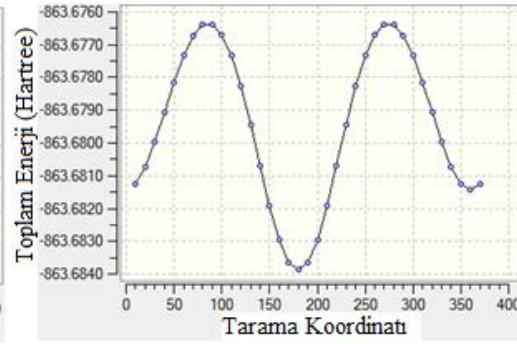
D2 Scan (M2)



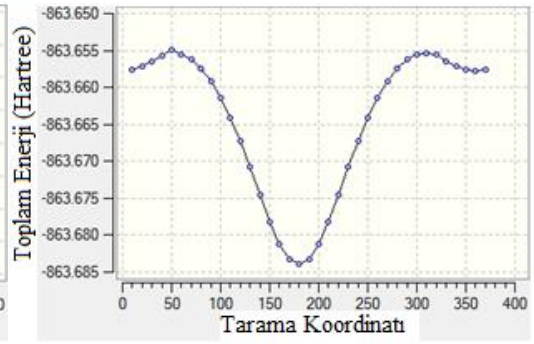
D3 Scan (M2)



D4 Scan (M2)



D5 Scan (M2)



D6 Scan (M2)

Şekil 6.3. M2 Molekölü için HF/3-21G metoduyla hesaplanan D1-6 dihedral açılarının dönme enerji eğrileri (GaussView).

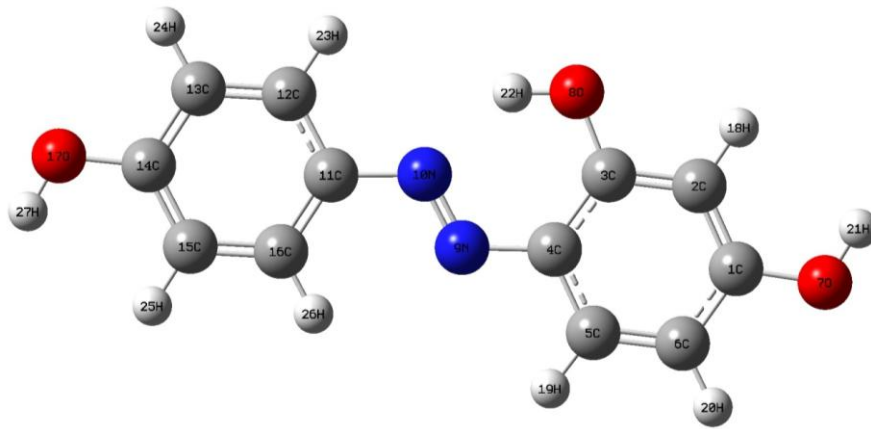
Konformerlerin HF/3-21G metoduyla optimize edilmiş geometrileri Şekil 6.4 ve Şekil 6.5'te gösterilmiştir ve gaz fazı relatif enerjileri, karakteristik dönme açıları, bazı relatif termodinamik parametreleri ve dipol momentleri Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.2 de listelenmiştir. K_1 konformerlerinin en kararlı form olduğu açıktır. Böylece çalışmada moleküllerin bu formu üzerine odaklanarak moleküler yapı ve titreşim spektrumlarının tayinleri yapılmıştır.

Çizelge 6.1. M1 Molekülünün en kararlı konformerlerinin HF/3-21G metoduyla hesaplanan, karakteristik ve relatif termodinamik verileri

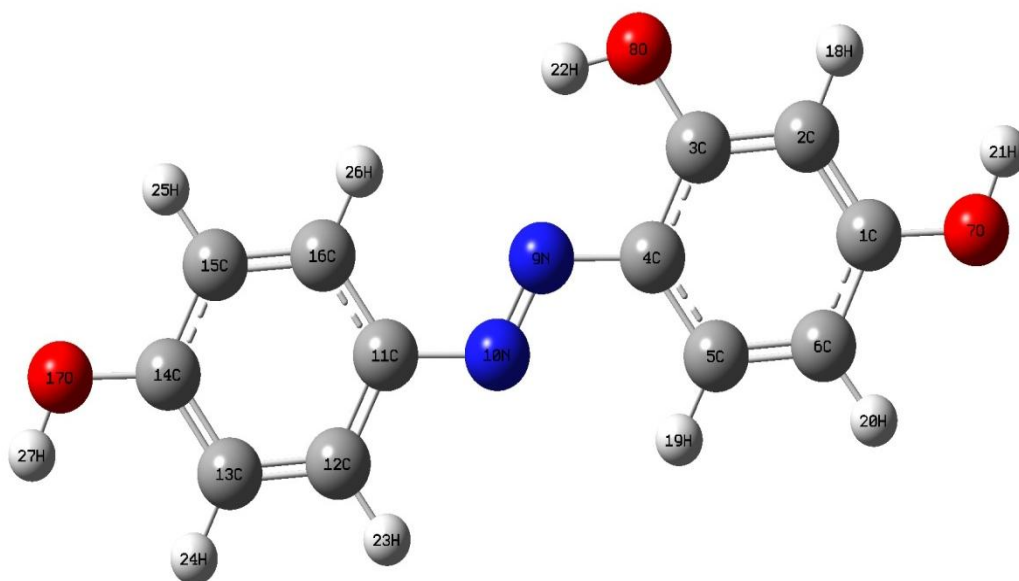
M1

Konformerler	D1	D2	D3	D4	D5	D6	E_T (Hartree)	ΔE (kcal/mol)	μ (Debye)
K_1	-180	-180	180	-180	180	-180	-789,244171	0,00	1,76
K_2	180	180	0	-180	180	0	-789,239787	2,75	1,90
K_3	0	180	0	-180	180	0	-789,238741	3,41	4,78
K_4	0	180	0	-180	180	0	-789,228365	9,92	2,02

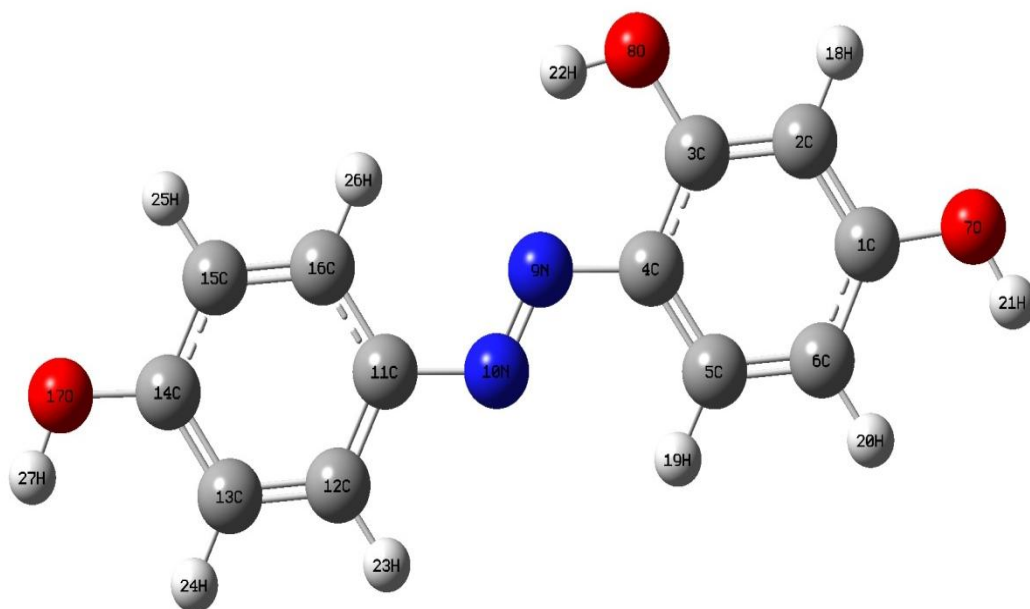
E_T toplam enerji, ΔE ; relatif enerji



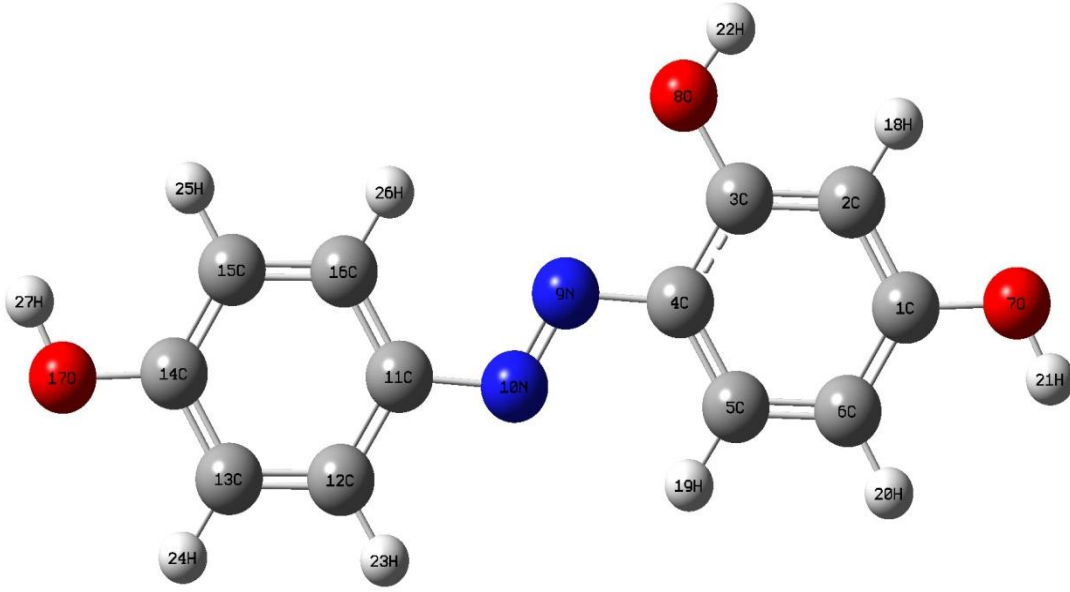
K_1 (M1)



K_2 (M1)



K_3 (M1)



K_4 (M1)

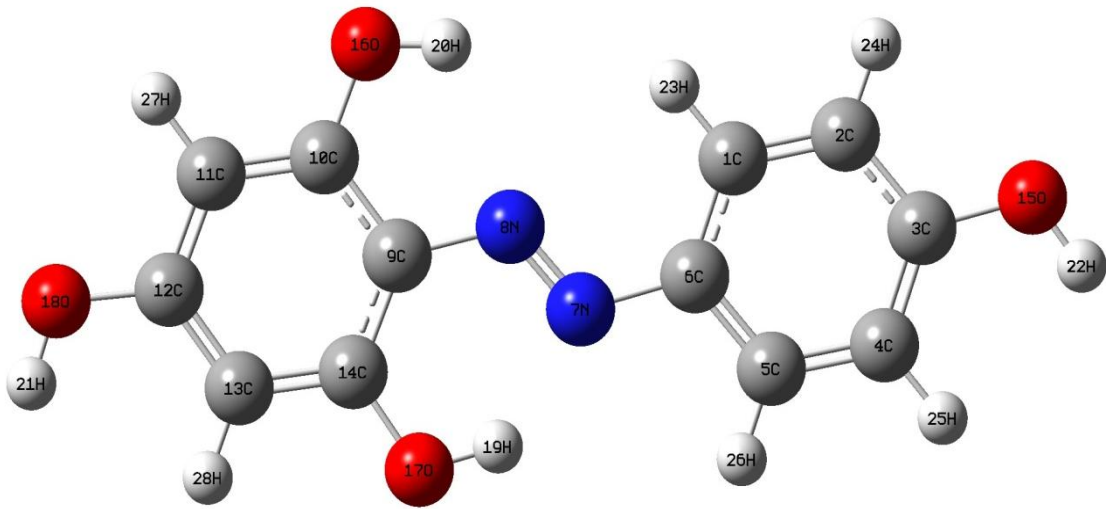
Şekil 6.4. M1 Molekülünün HF/3-21G ile optimize edilmiş 3 konformerinin geometrik yapısı (GaussView)

Çizelge 6.2. M2 Molekülünün en kararlı konformerlerinin HF/3-21G metoduyla hesaplanan, karakteristik ve relatif termodinamik verileri

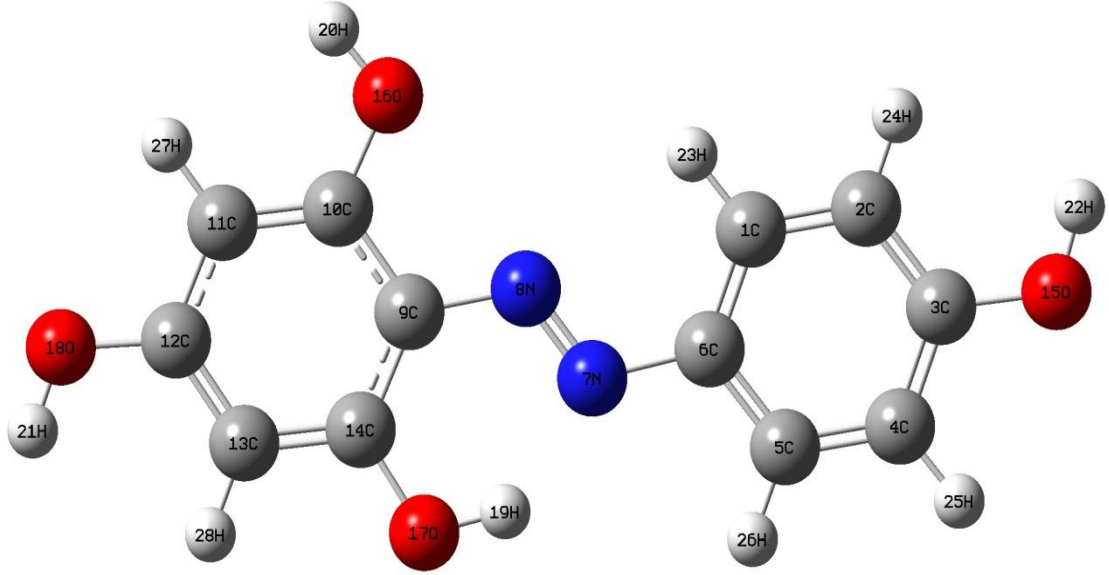
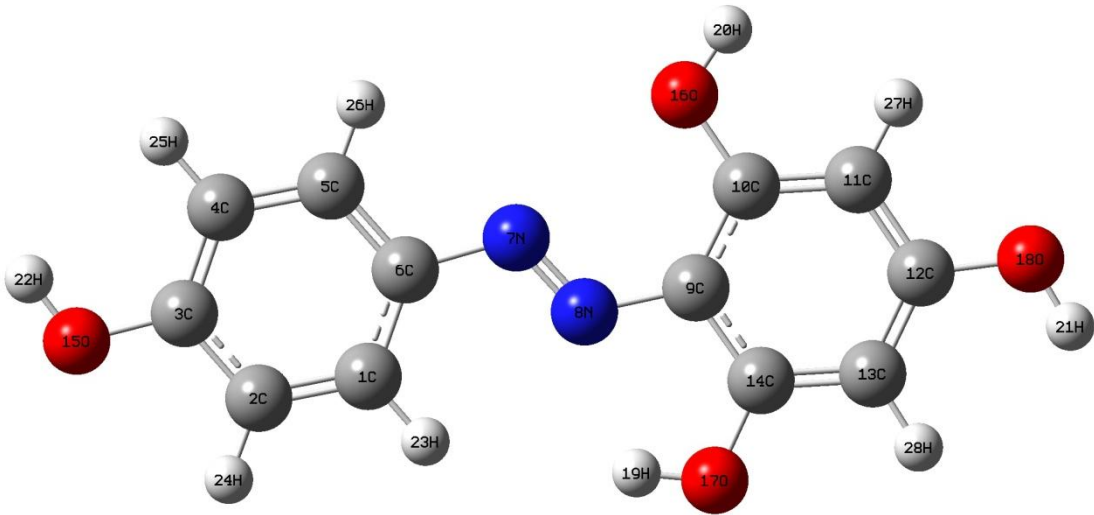
M2

Konformerler	D1	D2	D3	D4	D5	D6	E_T (Hartree)	ΔE (kcal/mol)	μ (Debye)
K_1	-180	0	180	180	180	-180	-863,692462	0,00	4,14
K_2	0	0	180	0	180	180	-863,683899	5,37	2,34
K_3	180	0	0	0	-180	180	-863,673095	12,15	1,90

E_T toplam enerji, ΔE ; relatif enerji



K_1 (M2)

**K_2 (M2)****K_3 (M2)**

Şekil 6.5. M2 Molekülünün HF/3-21G ile optimize edilmiş 3 konformerinin geometrik yapısı (GaussView)

6.3. Moleküler Yapı

Moleküllerin şematik gösterimi ve B3LYP/6-311++G(d,p) metoduyla optimize edilmiş yapısı gösterilmiştir. Moleküllerin *ab initio* HF ve DFT (B3LYP) metodları ve 631G(d,p), 631+G(d,p), 631++G(d,p), 6311G(d,p), 6311+G(d,p) ve 6311++G(d,p) temel setleriyle optimize edilmiş bağ uzunlukları ve dihedral açıları Çizelge 6.3 ve Çizelge 6.4' te verilmiştir.

Moleküllerin bağ uzunluklarının, bağ açılarının ve dihedral açılarının geometrik optimizasyonu, simetri sınırlandırması olmadan optimize edilmiştir. Optimize edilmiş moleküler yapı teorik olarak elde edilen sonuçlara göre incelenmiş ve yorumlanmıştır. Çizelge 6.3 ve Çizelge 6.4'te bulunan DFT B3LYP metoduyla hesaplanmış bağ açıları ve dihedral açılar HF metoduyla uyum içindedir fakat HF metoduyla hesaplanan bağ uzunluklarının, DFT (B3LYP) metoduyla hesaplanan bağ uzunluklarından biraz daha kısa olduğu görülmüştür.

O18=C12-C13		121,4	121,4	121,5	121,4	122	121,4	121,3	121,3	121,3	121,3	121,3	121,3
C13-C14=O17		119,4	119,4	119,5	119,5	118,5	119,7	117,6	117,6	117,6	117,5	117,5	117,6
O17=C14-C9		120,7	120,7	120,7	120,5	121,9	120,6	122,2	122,2	122,2	122,2	122,2	122,2
C14-C9-N8		126,1	126,1	126	126	125,5	126	126,5	126,5	126,5	126,6	126,6	126,5
$\theta<C-C-C>$		120,0	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0
Dihedral açısı (°)													
O15=C3-C4-C5		-180,0	-180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	-180,0	180,0	180,0	-180,0	180,0
C4-C5-C6-N7		180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	-180,0	180,0	180,0	-180,0	180,0
N7-C6-C1-C2		-180,0	-180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	-180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
C1-C2-C3=O15		180,0	-180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	-180,0	180,0	180,0	-180,0	180,0
C5-C6-N7-N8		180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
N8-N7-C6-C1		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C6-N7-N8-C9		-180,0	-180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
N7-N8-C9-C10		-180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
N8-C9-C10-C11		180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	-180,0	180,0
N8-C9-C10-O16		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
O16=C10-C11-C12		180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	-180,0	180,0	180,0	-180,0	180,0
C10-C11-C12=O18		-180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	-180,0	180,0
O18=C12-C13-C14		-180,0	-180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
C12-C13-C14=O17		180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	-180,0	180,0	180,0	-180,0	180,0
O17=C14-C9-N8		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
O17=C14-C9-C10		-180,0	-180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
C14-C9-C10=O16		180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
C13-C14-C9-N8		-180,0	-180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	-180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
C14-C9-N8-N7		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
$\varphi<C-C-C-C>$		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Moleküllerin bazı termodinamik parametrelerin değerleri (örneğin sıfır-noktası titreşim enerjisi, E_{HOMO} , E_{LUMO} , termal düzeltme enerjisi vb.) Çizelge 6.5 ve Çizelge 6.6' da listelenmiştir. Sıfır-noktası titreşim enerjisi, DFT (B3LYP) metodunda HF metoduna göre çok daha düşüktür.

Çizelge 6.5. M1 Molekülü için termodinamik parametreler

Termodinamik parametreler	DFT/631G(d,p)	DFT/631+G(d,p)	DFT/631++G(d,p)	DFT/6311G(d,p)	DFT/6311+G(d,p)	DFT/6311++G(d,p)	HF/631G(d,p)	HF/631+G(d,p)	HF/631++G(d,p)	HF/6311G(d,p)	HF/6311+G(d,p)	HF/6311++G(d,p)
Toplam enerji (a.u.)	-798,456	-798,426	-798,493	-798,647	-798,666	-798,666	-793,708	-793,731	-793,731	-793,872	-793,89	-793,886
Sıfır-noktası (kJ mol ⁻¹)	536,2	534,3	534,3	534,1	532,2	532,3	578,1	575,8	575,8	574,8	573	573
Enerjinin termal düzeltmesi (kJ mol ⁻¹)	572,4	570,8	570,8	570,4	569	569,1	612,5	610,6	610,6	609,4	608,1	608
Entalpinin termal düzeltmesi (kJ mol ⁻¹)	574,9	573,3	573,3	572,9	571,5	571,6	615	613	613	611,9	610,5	610,5
Gibbs serbest enerjisinin termal düzeltmesi (kJ mol ⁻¹)	427,6	425,2	425,1	425,1	422,7	422,9	470,5	467,5	467,5	466,9	464,4	464,4
Cv (Isı kapasitesi)												
(J mol ⁻¹ K ⁻¹)												
Toplam	230,8	232,1	232,1	231,5	233,4	233,2	216,7	218,2	218,2	217,7	219,2	219,2
Ötellenme	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
Dönme	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
Titreşim	205,8	207,2	207,1	206,6	208,4	208,2	191,7	193,3	193,3	192,8	194,3	194,3
S (Entropi)												
Cal/Mol-Kelvin												
Toplam	494,1	496,8	496,9	495,6	499,1	498,9	484,8	488,1	488,2	486,3	490,1	490
Ötellenme	176,6	176,6	176,6	176,6	176,6	176,6	176,6	176,6	176,6	176,6	176,6	176,6
Dönme	138,3	138,3	138,3	138,3	138,3	138,3	138,2	138,2	138,2	138,2	138,2	138,2
Titreşim	179,3	181,9	182	180,8	184,2	184	170	173,3	173,4	171,5	175,3	175,2
E _{HOMO} (eV)	-5,589	-5,953	-5,952	-5,828	-6,008	-6,008	-7,754	-7,96	-7,959	-7,874	-7,979	-7,978
E _{LUMO} (eV)	-1,876	-2,271	-2,27	-2,141	-2,338	-2,338	1,754	1,387	0,955	1,568	1,346	0,92
E _g =E _{LUMO} - E _{HOMO} (eV)	3,713	3,682	3,682	3,687	3,67	3,67	9,508	9,347	8,914	9,442	9,325	8,899
Dipol Moment (D)	1,301	1,407	1,406	1,271	1,383	1,382	1,483	1,495	1,495	1,454	1,494	1,494

Çizelge 6.6. M2 Molekülü için termodinamik parametreler

Termodinamik parametreler	DFT/6-311++G(d,p)	DFT/6-311G+(d,p)	DFT/6-311G(d,p)	DFT/6-31++G(d,p)	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-31G(d,p)	HF/6-311G++(d,p)	HF/6-311G+(d,p)	HF/6-311G(d,p)	HF/6-31G++(d,p)	HF/6-31G+(d,p)	HF/6-31G(d,p)
Toplam enerji (a.u.)	-873,919	-873,919	-873,898	-873,724	-873,724	-873,684	-868,774	-868,774	-868,758	-868,599	-868,6	-868,574
Sıfır-noktası (kJ mol ⁻¹)	544,4	544,9	546,5	546,5	546,7	548,8	586,9	587,1	588,9	589,6	589,9	592,3
Enerjinin termal düzeltmesi (kJ mol ⁻¹)	584,1	584,5	585,7	585,8	586	587,8	622,1	622,3	623,7	624,6	624,8	629,3
Entalpinin termal düzeltmesi (kJ mol ⁻¹)	586,6	586,9	588,2	588,3	588,5	590,3	624,6	624,8	626,2	627	627,3	631,8
Gibbs serbest enerjisinin termal düzeltmesi (kJ mol ⁻¹)	429,4	430,3	432,2	432,1	433,3	436,1	481,2	481,5	483,8	484,1	484,5	479,2
Cv (Isı kapasitesi)												
(J mol ⁻¹ K ⁻¹)												
Toplam	250,8	250,3	248,7	249,5	249,2	247,8	228,2	229,9	226,4	227,1	226,8	233,5
Ötelenme	12,47	12,47	12,47	12,47	12,47	12,47	12,47	12,47	12,47	12,47	12,47	12,47
Dönme	12,47	12,47	12,47	12,47	12,47	12,47	12,47	12,47	12,47	12,47	12,47	12,47
Titreşim	225,9	225,3	223,7	224,5	224,3	222,8	203,3	203,1	201,4	202,2	201,8	208,6
S (Entropi)												
Cal/Mol-Kelvin												
Toplam	527,1	525,3	523	524,2	520,4	517,1	480,9	480,7	477,8	479,4	479	511,8
Ötelenme	177,4	177,4	177,4	177,4	177,4	177,4	177,4	177,4	177,4	177,4	177,4	177,4
Dönme	140,1	140,1	140,1	140,1	140,1	140,1	140	140	140	140	140	140
Titreşim	209,6	207,8	205,5	206,6	202,8	199,6	163,5	163,3	160,4	162	161,6	194,4
E _{HOMO} (eV)	-6,075	-6,075	-5,883	-6,019	-6,02	-5,649	-8,087	-8,088	-7,981	-8,069	-8,07	-7,871
E _{LUMO} (eV)	-2,489	-2,489	-2,258	-2,418	-2,419	-1,995	0,857	1,138	1,399	0,888	1,183	1,578
E _g =E _{LUMO} - E _{HOMO} (eV)	3,586	3,586	3,625	3,601	3,601	3,654	8,944	9,226	9,38	8,957	9,254	9,449
Dipol Moment (D)	3,323	3,322	3,235	3,334	3,337	3,226	3,704	3,705	3,655	3,729	3,731	3,689

6.4. Diğer Moleküler Özellikler

Moleküllerin dipol moment ve enerji değerleri hesaplanıp Çizelge 6.7 ve Çizelge 6.8' te gösterilmiştir. Dipol moment, moleküler yük dağılımını yansıtır ve üç boyutlu bir vektör olarak verilir. Bundan dolayı molekül içindeki yük hareketini şekille açıklamak için kullanılabilir.

Mulliken yük yoğunluğu dağılımları herbir atomun elektron popülasyonu belirlenerek hesaplanmıştır. Çeşitli metodlar ve temel setler kullanılarak hesaplanan Mulliken yük yoğunluklarının değerleri Çizelge 6.7 ve Çizelge 6.8' te listelenmiştir. Sonuçların daha iyi anlaşılabilmesi için grafiksel gösterimi Şekil 6.6' da gösterilmiştir. Atomların Mulliken yük yoğunluğu birçok farklı temel setlerle hesaplanmıştır.

Çizelge 6.7 ve Çizelge 6.8' deki sonuçlar ve ilgili şekiller yük yoğunluğu dağılımının farklı temel setlere bağlı olarak değiştiğini gösterir. Temel setlerdeki yük yoğunluğu değişim sebebi polarizebilitedir. Tüm metodların ve temel setlerin atomik yük yoğunluklarının hesaplamaları göz önüne alınırsa, M1 molekülü için; , C4, C5, O7, O8, N9, N10, C12 ve O17 atomlarının donör (verici), negatif yüklü olduğu söylenebilir. C3 ve C6atomları ise akseptör (alıcı), pozitif yüklüdür (Çizelge 6.7). M2 molekülü için ise; C5, N7, N8, O15, O16, O17 ve O18 atomlarının donör (verici), negatif yüklü olduğu söylenebilir. C14 atomları ise akseptör (alıcı), pozitif yüklüdür. (Çizelge 6.8).

Çizelge 6.7. M1 Molekülünün farklı metod ve temel setlerde hesaplanan atomik yük yoğunlukları (GaussView)

Temelsetler	C3	C4	C5	C6	O7	O8	N9	N10	C12	O17
DFT/631G(d,p)	0,357	0,221	-0,091	-0,12	-0,549	-0,571	-0,309	-0,412	-0,094	-0,552
DFT/631+G(d,p)	-0,057	-0,373	-0,478	0,414	-0,523	-0,552	-0,107	-0,059	-0,218	-0,527
DFT/631++G(d,p)	0,414	-0,775	-0,036	-0,087	-0,495	-0,5	-0,055	-0,057	-0,371	-0,5
DFT/6311G(d,p)	0,221	0,021	-0,052	-0,099	-0,348	-0,351	-0,19	-0,345	-0,061	-0,352
DFT/6311+G(d,p)	-0,217	-0,274	-0,346	0,278	-0,253	-0,372	-0,004	-0,047	-0,202	-0,261
DFT/6311++G(d,p)	0,069	-0,579	-0,016	-0,15	-0,22	-0,306	0,02	-0,001	-0,264	-0,231
HF/631G(d,p)	0,453	0,125	-0,087	-0,217	-0,647	-0,669	-0,294	-0,427	-0,117	-0,651
HF/631+G(d,p)	-0,347	-0,675	0	0,345	-0,59	-0,647	0,03	-0,135	0,225	-0,593
HF/631++G(d,p)	0,26	-0,724	0,154	-0,135	-0,573	-0,622	0,036	-0,117	-0,203	-0,578
HF/6311G(d,p)	0,35	0,022	-0,02	-0,153	-0,44	-0,451	-0,23	-0,378	-0,048	-0,446
HF/6311+G(d,p)	0,255	-0,262	-0,131	-0,004	-0,339	-0,475	0,032	-0,041	-0,478	-0,344
HF/6311++G(d,p)	0,174	-0,723	0,14	-0,165	-0,296	-0,406	0,046	0,04	-0,266	-0,308

Çizelge 6.8. M2 Molekülünün farklı metod ve temel setlerde hesaplanan atomik yük yoğunlukları (GaussView)

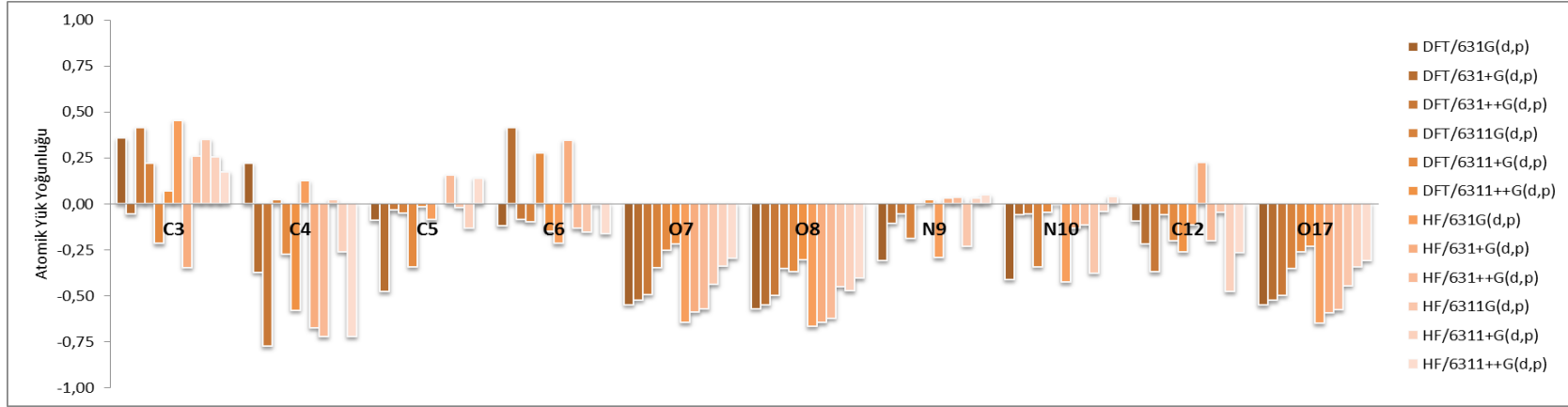
Temel Setler	C5	N7	N8	C14	O15	O16	O17	O18
DFT/6-311++G(d,p)	-0,237	0,125	-0,239	0,101	-0,225	-0,2	-0,298	-0,213
DFT/6-311G+(d,p)	-0,181	0,126	-0,28	0,105	-0,262	-0,267	-0,371	-0,252
DFT/6-311G(d,p)	-0,065	-0,356	-0,256	0,24	-0,351	-0,34	-0,35	-0,345
DFT/6-31++G(d,p)	-0,415	-0,09	-0,247	0,815	-0,498	-0,444	-0,509	-0,491
DFT/6-31+G(d,p)	-0,33	-0,121	-0,298	0,071	-0,525	-0,45	-0,552	-0,521
DFT/6-31G(d,p)	-0,095	-0,421	-0,367	0,366	-0,55	-0,558	-0,571	-0,548
HF/6-311G++(d,p)	0,052	0,2	-0,274	0,09	-0,303	-0,304	-0,398	-0,288
HF/6-311G+(d,p)	-0,156	0,198	-0,327	0,123	-0,343	-0,364	-0,465	-0,334
HF/6-311G(d,p)	-0,05	-0,392	-0,281	0,378	-0,444	-0,437	-0,447	-0,434
HF/6-31G++(d,p)	-0,21	-0,128	-0,126	0,511	-0,573	-0,562	-0,624	-0,567
HF/6-31G+(d,p)	0,251	-0,035	-0,222	0,032	-0,59	-0,604	-0,655	-0,59
HF/6-31G(d,p)	-0,117	-0,432	-0,347	0,482	-0,649	-0,653	-0,667	-0,643

Elektronların dağılımı hakkındaki bilgi edinmenin bir başka yolu dipol polarizebilitesini hesaplamaktır. Bu çalışmanın amaçlarından biri de molekülün moleküler polarizebilitesi üzerindeki metodların ve temel setlerin etkisini incelemektir.

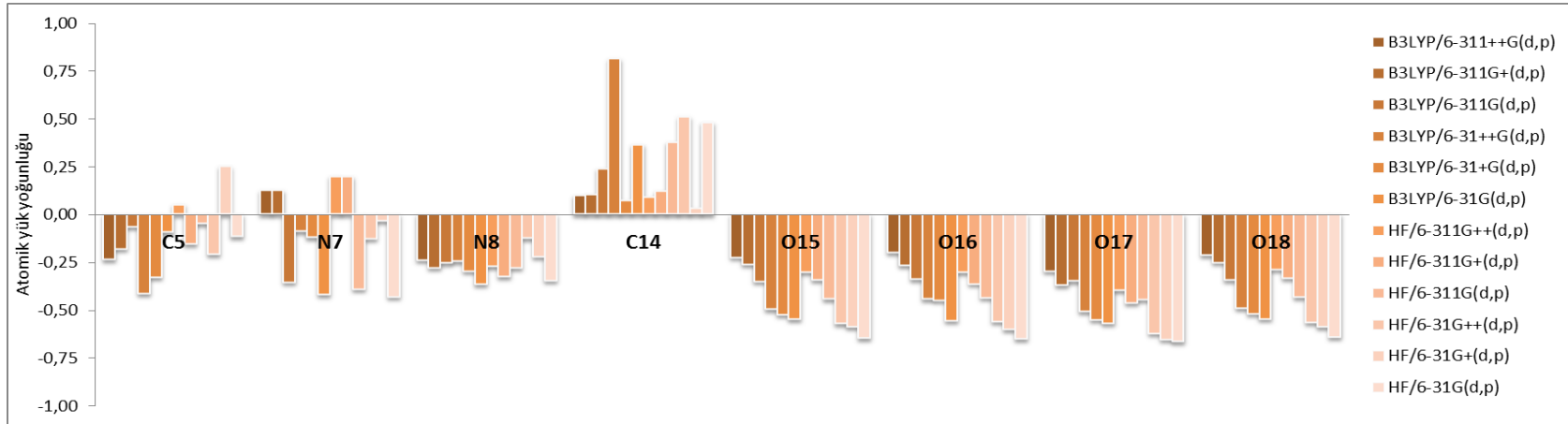
Denklem 1' de, α ikinci dereceden bir rank tensörüdür ve $\langle\alpha\rangle$ dipol polarizebilite diye adlandırılır.

$$\langle\alpha\rangle=1/3(\alpha_{xx}+\alpha_{yy}+\alpha_{zz}) \quad (6.1)$$

M1



M2



Şekil 6.6. Moleküllerin B3LYP ve HF metodlarının farklı temel setlerine göre atomik yük yoğunluklarındaki değişimi (GaussView)

Çizelge 6.9 ve Çizelge 6.10’ da birçok metod ve temel setle hesaplanan polarizebilite değerleri vardır. Şekil 6.7’ den görüleceği gibi en büyük dipol polarizebilite; M1 molekülü için (216,40) B3LYP/6-31++G(d,p) metoduyla, M2 molekülü için ise (223,92) B3LYP/6-31++G(d,p) metoduyla hesaplanmıştır.

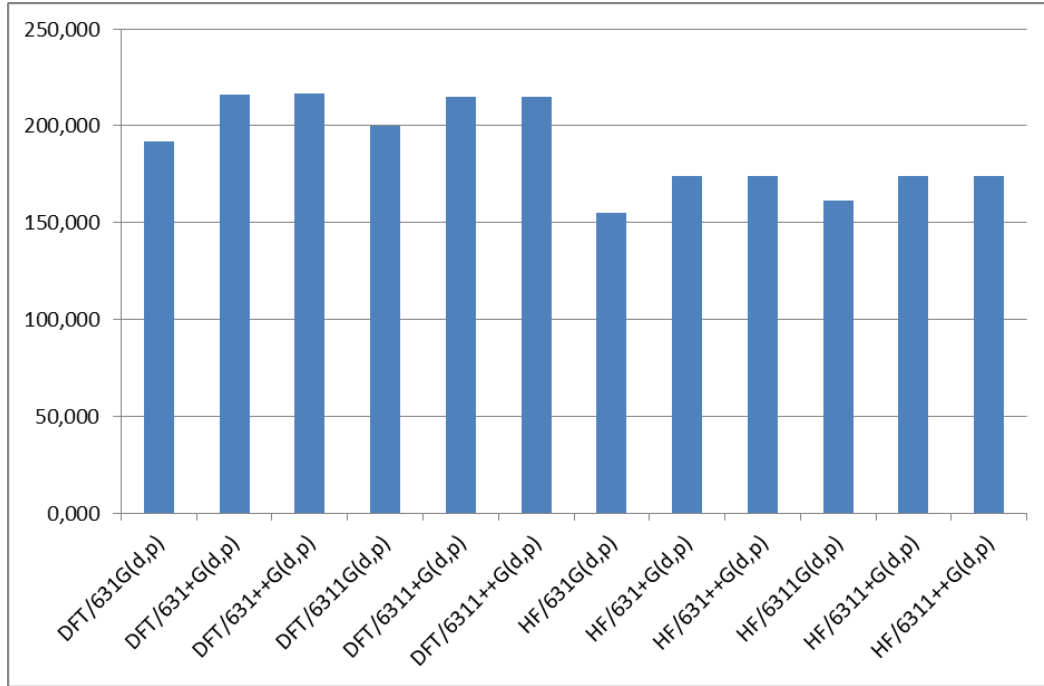
Çizelge 6.9. M1 Molekülü için hesaplanan polarizebiliteler (GaussView)

Temelsetler	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}	$\langle\alpha\rangle$
DFT/631G(d,p)	374,371	4,089	151,002	0	-0,002	51,081	192,151
DFT/631+G(d,p)	394,56	5,071	167,794	-0,002	-0,001	86,238	216,197
DFT/631++G(d,p)	394,614	-5,054	167,885	0,003	0,004	86,702	216,4
DFT/6311G(d,p)	379,068	4,429	156,9	-0,001	-0,002	63,166	199,711
DFT/6311+G(d,p)	392,051	5,08	166,797	-0,001	-0,002	86,416	215,088
DFT/6311++G(d,p)	392,142	5,098	166,757	-0,003	0,005	86,549	215,149
HF/631G(d,p)	272,438	6,93	141,304	0	-0,002	50,655	154,799
HF/631+G(d,p)	284,4	-7,681	153,761	0	0,002	83,163	173,775
HF/631++G(d,p)	284,44	-7,678	153,778	0	0,002	83,593	173,937
HF/6311G(d,p)	276,265	7,075	145,902	0	-0,002	62,512	161,56
HF/6311+G(d,p)	284,605	7,62	153,994	0	-0,001	84,025	174,208
HF/6311++G(d,p)	284,668	7,611	154,044	0	-0,002	84,178	174,297

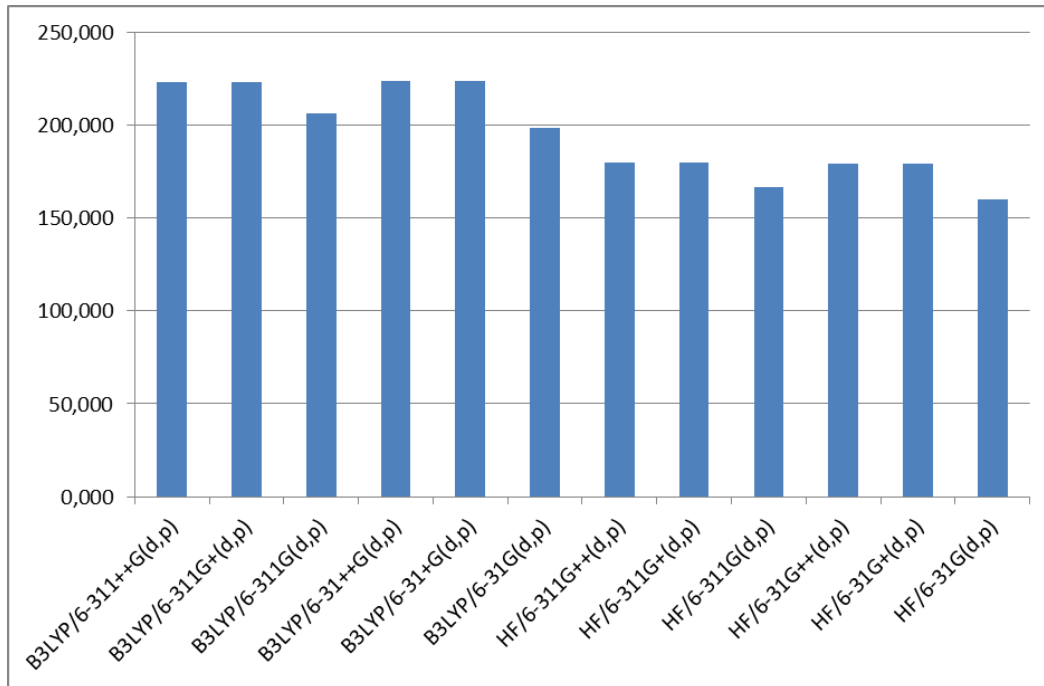
Çizelge 6.10. M2 Molekülü için hesaplanan polarizebiliteler (GaussView)

Temel Setler	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}	$\langle\alpha\rangle$
DFT/6-311++G(d,p)	406,198	-2,641	174,949	0,001	0	88,01	223,052
DFT/6-311G+(d,p)	406,102	-2,644	174,873	0,001	0	87,863	222,946
DFT/6-311G(d,p)	391,05	-2,861	163,388	0	-0,001	64,744	206,394
DFT/6-31++G(d,p)	407,65	-2,616	175,948	0	-0,001	88,164	223,921
DFT/6-31+G(d,p)	407,51	2,611	175,891	0,001	0	87,759	223,72
DFT/6-31G(d,p)	383,635	-2,86	157,958	0	-0,001	52,803	198,132
HF/6-311G++(d,p)	295,369	-6,02	158,333	0	-0,001	85,196	179,633
HF/6-311G+(d,p)	295,325	6,023	158,287	0	0,001	85,041	179,551
HF/6-311G(d,p)	285,817	-5,99	149,319	0	-0,001	63,972	166,369
HF/6-31G++(d,p)	294,765	6,029	158,056	0	0,001	84,651	179,157
HF/6-31G+(d,p)	294,725	6,029	158,032	0	0,001	84,266	179,008
HF/6-31G(d,p)	281,674	-5,912	144,984	0	-0,001	52,354	159,671

M1



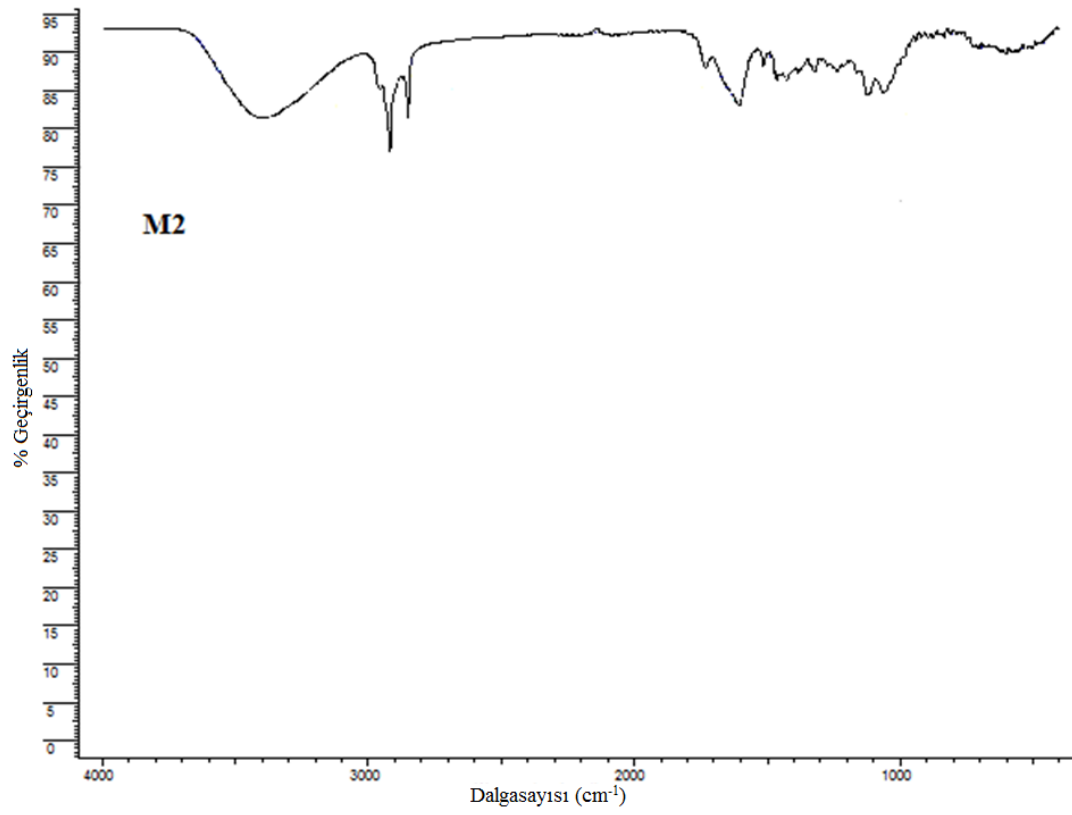
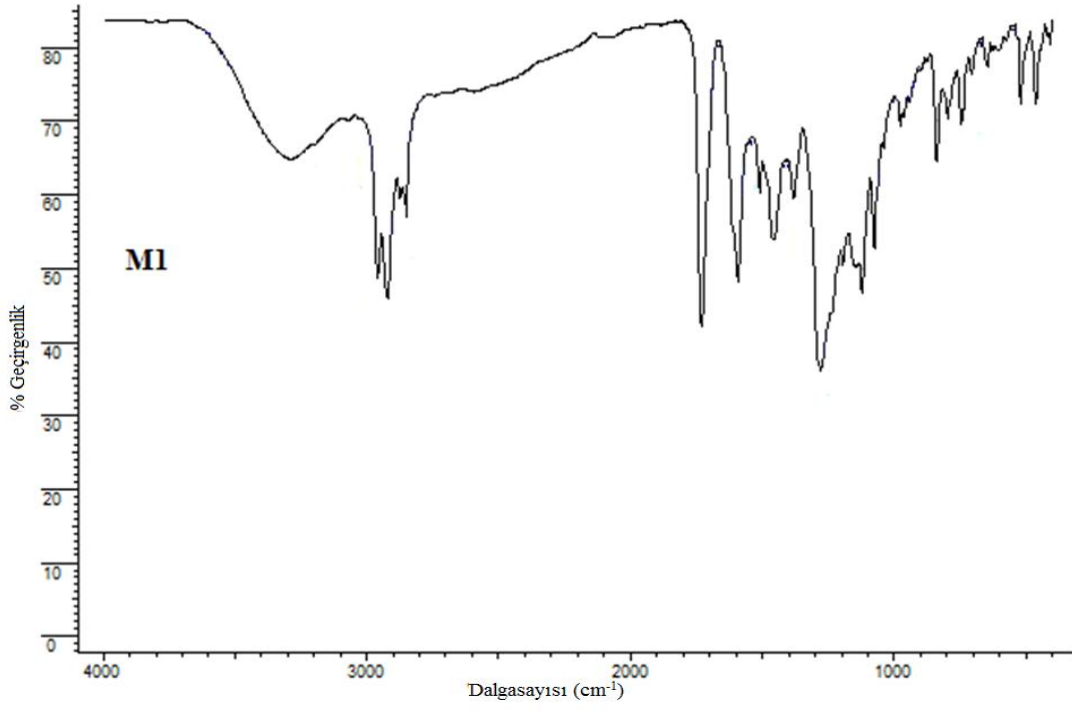
M2



Şekil 6.7. Hesaplanan polarizebilitelerin farklı metodlara göre karşılaştırılması.

6.5. Titreşim Spektrumunun Belirlenmesi

Moleküllerin gözlemlenen titreşim frekansları ve analizleri temel bandlar ve kombine IR bandları vasıtasıyla incelendi ve tartışıldı. Moleküllerin FT-IR spektrumu Şekil 6.8’ de gösterilmiştir. Moleküllerin farklı metodlar kullanılarak hesaplanan, gözlenen frekansları, mutlak ve relatif şiddetleri ve olası titreşimler Çizelge 6.11 ve Çizelge 6.12’ de gösterilmiştir. Teorik hesaplamalar moleküllerin gaz fazına aittir ve deneysel sonuçlar katı-hal spektrumuna aittir. Farklı metodlar ve temel setlerle hesaplanan titreşim frekansları deneysel verilerle karşılaştırıldı ve uyum içinde olduğu görüldü. IR spektrumunda hesaplanan bazı bandlar deneysel spektrumda görülmemiştir.



Şekil 6.8. Moleküllerin FT-IR spektrumu (Mattson 1000 FT-IR Spektrometresi).

Çizelge 6.11. M1 Molekülünün gözlemlenen ve hesaplanan IR şiddetleri (GaussView- Mattson 1000 FT-IR Spektrometresi)

DeneySEL	DFT(B3LYP)												HF												Mod Tanımları
	6-311++G(d,p)		6-311+G(d,p)		6-311G(d,p)		6-31++G(d,p)		6-31+G(d,p)		6-31G(d,p)		6-311++G(d,p)		6-311+G(d,p)		6-311G(d,p)		6-31++G(d,p)		6-31+G(d,p)		6-31G(d,p)		
	IR	Int.	IR	Int.	IR	Int.	IR	Int.	IR	Int.	IR	Int.	IR	Int.	IR	Int.	IR	Int.	IR	Int.	IR	Int.	IR	Int.	
3778, vw	3831	109	3832	108	3828	98	3825	103	3825	103	3820	80	4186	132	4186	132	4185	124	4191	131	4191	131	3831	109	ç.z O-H
3774, vw	3828	141	3828	141	3824	128	3821	135	3821	135	3817	107	4181	158	4181	159	4179	149	4186	157	4186	157	3828	141	ç.z O-H
3302, m	3210	1	3211	1	3212	1	3229	1	3229	1	3230	1	3965	257	3965	257	3966	249	3975	248	3975	247	3210	1	O-H
3293, m	3208	5	3208	5	3208	7	3226	6	3226	6	3228	7	3378	1	3378	1	3381	1	3401	1	3401	1	3208	5	O-H
3286, m	3200	7	3200	7	3200	9	3218	8	3218	8	3220	10	3369	6	3370	6	3370	7	3393	6	3393	6	3200	7	ş. O-H
3283, m	3189	2	3189	2	3190	2	3206	1	3206	1	3207	2	3361	8	3361	8	3362	9	3385	8	3385	8	3189	2	O-H
3276, m	3182	1	3182	1	3182	1	3199	2	3199	2	3200	3	3348	2	3349	2	3349	3	3371	2	3371	2	3182	1	O-H
3213, m	3171	20	3171	22	3169	26	3189	14	3189	14	3190	15	3341	6	3341	6	3342	7	3364	6	3364	6	3171	20	
3209, m	3153	218	3154	233	3152	209	3167	27	3167	27	3165	30	3333	11	3333	11	3333	12	3356	11	3356	11	3153	218	
3202, m	3150	73	3150	57	3148	61	3104	274	3104	274	3080	243	3313	25	3313	25	3312	28	3336	25	3336	25	3150	73	
1729, s	1665	442	1665	442	1671	427	1672	473	1673	474	1685	453	1846	8	1846	8	1850	9	1853	8	1854	8	1665	442	
1669, vw	1644	295	1644	295	1649	260	1653	292	1653	292	1664	246	1800	673	1800	673	1805	655	1808	687	1808	688	1644	295	
	1629	17	1629	17	1632	40	1636	14	1636	14	1645	55	1786	26	1787	26	1792	22	1795	23	1795	23	1629	17	
1593, s	1624	81	1624	81	1627	64	1630	86	1630	86	1640	54	1778	22	1778	22	1781	20	1785	18	1785	18	1624	81	
1557, m	1547	145	1547	144	1553	135	1553	140	1553	140	1567	119	1762	136	1762	136	1766	130	1768	147	1768	147	1547	145	C=C
	1538	27	1538	27	1542	30	1545	27	1545	27	1554	38	1672	283	1672	283	1676	290	1680	271	1681	271	1538	27	C=C
1510, m	1517	57	1517	57	1521	51	1524	54	1525	53	1535	37	1661	27	1661	27	1665	28	1669	29	1669	29	1517	57	
	1476	114	1476	115	1480	137	1482	119	1482	119	1491	139	1611	118	1611	118	1616	128	1620	114	1620	115	1476	114	
1457, s	1456	87	1456	87	1462	87	1462	92	1462	92	1474	94	1584	32	1584	32	1588	36	1591	29	1591	29	1456	87	
	1435	18	1435	18	1440	24	1444	16	1444	16	1449	31	1509	82	1509	82	1518	85	1506	90	1506	90	1435	18	
1383, m	1369	17	1369	17	1373	24	1381	17	1381	17	1389	24	1457	52	1457	52	1463	54	1467	64	1467	64	1369	17	
	1355	32	1355	32	1363	37	1366	28	1366	28	1379	33	1452	58	1452	58	1454	54	1457	44	1457	44	1355	32	
	1348	89	1348	89	1355	78	1356	95	1356	95	1371	81	1390	239	1390	240	1397	225	1399	236	1399	237	1348	89	

	1329	14	1329	14	1330	11	1333	22	1333	22	1337	15	1375	15	1375	15	1379	6	1382	16	1382	16	1329	14	
	1285	478	1285	476	1297	349	1296	465	1296	464	1314	343	1371	71	1371	71	1374	81	1378	66	1378	66	1285	478	
1278, vs	1279	10	1279	12	1283	109	1287	12	1287	14	1294	112	1349	249	1349	247	1355	290	1353	170	1353	170	1279	10	-N=N-
1237, s	1251	36	1251	35	1254	33	1255	31	1255	31	1261	26	1334	24	1334	24	1338	15	1339	4	1339	4	1251	36	
	1222	79	1222	80	1225	138	1229	102	1229	104	1238	245	1322	299	1323	300	1327	274	1328	395	1328	394	1222	79	
	1212	189	1212	187	1220	149	1220	146	1220	144	1232	17	1307	27	1307	26	1311	32	1310	10	1310	10	1212	189	
1195, s	1191	158	1191	158	1198	193	1188	120	1188	119	1201	169	1266	66	1266	66	1266	67	1272	74	1272	74	1191	158	
	1187	285	1186	286	1192	243	1185	338	1185	338	1196	301	1238	20	1238	20	1240	23	1244	26	1244	26	1187	285	
	1169	45	1169	45	1169	41	1173	59	1173	58	1176	50	1231	57	1231	58	1235	54	1238	85	1238	86	1169	45	
1140, s	1133	96	1133	95	1132	96	1136	79	1136	79	1138	82	1196	113	1196	112	1197	122	1205	110	1205	110	1133	96	
1121, s	1120	20	1120	20	1120	20	1123	21	1123	21	1125	19	1182	14	1183	14	1183	16	1193	14	1193	14	1120	20	
1041, m	1019	0	1019	0	1019	0	1019	1	1019	1	1022	0	1096	1	1096	1	1098	0	1101	1	1101	1	1019	0	
	991	13	991	13	991	11	992	12	992	12	995	9	1087	0	1092	0	1097	0	1094	0	1099	0	991	13	
978, m	969	0	974	0	978	1	967	0	972	0	970	2	1080	2	1083	2	1087	2	1086	2	1090	2	969	0	
965, w	957	3	963	2	963	4	959	4	963	2	964	1	1064	17	1064	17	1075	1	1073	1	1073	1	957	3	
	953	2	955	2	962	0	957	0	958	2	961	0	1063	1	1063	1	1065	15	1069	16	1069	16	953	2	
	938	6	938	6	939	4	939	5	939	5	943	4	1002	4	1002	4	1004	5	1005	4	1005	4	938	6	
875, w	883	76	885	73	879	80	901	70	904	67	889	79	942	83	944	86	945	84	944	92	947	95	883	76	
	850	4	850	4	852	3	852	4	852	4	856	3	921	76	925	69	921	81	924	83	927	82	850	4	
839, m	847	45	849	50	849	37	848	55	851	61	851	35	908	5	910	9	912	9	912	5	915	9	847	45	
	827	65	830	63	823	57	832	61	835	61	826	57	908	8	908	5	910	5	912	9	912	5	827	65	
	815	0	816	0	820	11	819	7	818	2	819	1	904	3	907	2	909	6	908	4	910	2	815	0	
	812	5	814	6	815	5	815	3	816	4	818	8	845	20	845	20	846	20	849	19	849	19	812	5	
798, w	796	22	796	22	798	20	798	20	798	20	801	16	811	3	811	3	812	3	814	2	814	2	796	22	
744, w	756	3	756	3	757	2	757	3	757	3	759	2	798	6	791	10	809	11	798	9	784	12	756	3	
	726	0	708	1	736	1	728	1	715	1	730	2	780	2	770	1	794	1	778	3	762	10	726	0	
706, w	709	0	685	0	720	1	711	1	695	0	711	0	722	82	722	86	728	19	727	90	725	82	709	0	
	656	7	656	7	657	7	655	8	655	8	657	7	713	7	717	3	717	67	711	0	717	0	656	7	

647, w	643	4	645	4	655	3	643	3	648	4	654	1	703	9	703	9	705	8	704	9	705	9	643	4
610, vw	617	7	617	7	617	7	616	7	616	7	618	7	660	11	660	11	661	11	661	11	661	11	617	7
	604	14	604	14	605	13	603	14	603	14	605	13	642	13	642	13	642	13	642	13	643	13	604	14
545, vw	537	28	537	29	543	25	540	26	540	27	546	12	597	39	597	38	602	33	597	37	597	37	537	28
521, w	527	56	527	56	527	54	526	55	526	55	527	53	566	48	566	48	566	47	567	48	567	48	527	56
	486	10	486	9	487	8	486	9	486	9	488	7	518	4	519	4	526	3	520	3	521	3	486	10
	469	4	469	4	474	2	471	3	472	2	475	1	513	5	513	5	514	5	514	6	514	6	469	4
464, w	467	39	467	39	467	36	465	36	465	36	467	33	497	35	497	35	498	34	498	33	498	34	467	39
445, vw	431	3	430	3	433	0	433	1	433	2	433	0	474	3	474	3	478	1	476	2	476	2	431	3
420, vw	418	0	417	0	423	0	420	0	420	0	423	1	459	0	459	0	465	0	461	0	462	0	418	0
	405	5	405	5	406	5	405	5	405	5	408	119	432	6	432	6	432	6	432	6	432	6	405	5
	373	1	373	1	399	111	387	107	388	110	406	5	399	1	399	1	406	0	401	0	401	0	373	1
	364	118	364	117	379	9	376	17	377	12	380	18	379	8	379	8	380	8	379	9	379	9	364	118
	357	8	356	8	364	105	355	8	355	8	373	103	348	132	348	133	373	136	365	138	365	138	357	8
	325	105	325	107	358	8	352	109	352	110	358	8	283	120	284	121	314	126	305	127	306	127	325	105
	261	0	261	0	261	0	260	0	260	0	261	0	274	0	274	0	275	0	275	0	275	0	261	0
	251	1	252	1	257	0	257	0	258	0	260	0	248	0	249	0	254	0	251	0	252	0	251	1
	221	0	219	0	224	0	224	0	222	0	226	0	235	3	236	3	243	1	242	1	242	1	221	0
	203	0	203	0	204	0	202	0	202	0	204	0	217	2	217	2	220	1	217	1	218	1	203	0
	196	0	196	0	198	0	197	0	197	0	199	0	209	0	209	0	210	0	209	0	209	0	196	0
	98	0	98	0	100	0	99	0	100	0	101	0	100	0	100	0	103	0	101	0	101	0	98	0
	71	3	71	2	72	3	71	2	71	2	72	2	74	2	74	2	74	2	74	2	74	2	71	3
	41	0	41	0	41	0	41	0	41	0	41	0	46	1	46	1	47	1	46	1	46	1	41	0
	28	1	28	1	30	1	30	1	30	1	33	1	23	1	23	1	26	1	24	1	24	1	28	1

Çizelge 6.12. M2 Molekülünün gözlemlenen ve hesaplanan IR şiddetleri (GaussView- Mattson 1000 FT-IR Spektrometresi)

Deneysel	DFT(B3LYP)												HF												Mod Tanımları
	6-311++G(d,p)		6-311+G(d,p)		6-311G(d,p)		6-31++G(d,p)		6-31+G(d,p)		6-31G(d,p)		6-311++G(d,p)		6-311+G(d,p)		6-311G(d,p)		6-31++G(d,p)		6-31+G(d,p)		6-31G(d,p)		
	IR	Int.	IR	Int.	IR	Int.	IR	Int.	IR	Int.	IR	Int.	IR	Int.	IR	Int.	IR	Int.	IR	Int.	IR	Int.	IR	Int.	
3832, vw	3831	129	3831	129	3828	117	3824	120	3824	121	3820	96	4184	153	4184	153	4183	143	4189	151	4189	151	4193	134	
3780, vw	3828	148	3828	148	3825	133	3822	143	3821	142	3817	112	4180	161	4180	161	4179	152	4185	160	4185	160	4190	142	
	3677	97	3677	97	3666	93	3678	87	3678	88	3655	83	4133	165	4133	165	4132	158	4139	158	4140	158	4141	150	
3374, s	3219	1	3219	1	3220	1	3239	0	3238	0	3243	0	3964	231	3964	231	3964	226	3973	224	3973	224	3972	217	
	3214	1	3214	1	3215	1	3232	2	3231	2	3232	3	3381	3	3381	3	3383	3	3405	0	3405	0	3409	0	
	3193	211	3191	72	3191	30	3209	6	3209	6	3210	7	3381	0	3381	0	3382	1	3404	3	3404	3	3403	4	
	3191	3	3190	80	3189	35	3206	4	3205	4	3207	5	3353	5	3353	5	3353	5	3376	5	3376	5	3377	6	
	3188	26	3188	89	3187	166	3198	10	3197	10	3198	11	3350	6	3350	6	3351	8	3372	6	3372	6	3372	8	
	3179	2	3179	1	3178	1	3174	23	3174	23	3173	26	3341	7	3341	7	3341	8	3364	7	3364	7	3366	8	
3039, w	3157	26	3157	26	3155	29	3143	232	3143	232	3128	208	3317	25	3318	25	3317	28	3340	25	3340	25	3339	28	
1733, m	1685	696	1685	696	1691	658	1692	727	1692	727	1705	668	1843	47	1843	47	1848	42	1850	40	1850	40	1857	56	
	1647	190	1647	190	1652	169	1656	200	1656	202	1667	171	1802	953	1802	953	1807	894	1810	953	1810	954	1820	828	
	1626	248	1626	248	1630	261	1632	241	1632	240	1642	269	1791	155	1791	155	1795	185	1799	180	1799	179	1808	239	
1605, s	1621	115	1621	115	1623	105	1628	119	1628	120	1635	100	1771	112	1771	111	1775	90	1778	64	1778	64	1787	68	
1560, w	1549	92	1549	91	1557	77	1555	88	1555	88	1570	61	1767	256	1767	257	1771	270	1773	314	1773	315	1781	292	
	1537	59	1537	59	1543	66	1544	55	1544	54	1558	70	1672	250	1672	250	1676	254	1681	239	1681	239	1689	231	
1514, m	1528	93	1528	94	1533	79	1535	94	1535	93	1547	72	1656	4	1656	4	1661	5	1663	8	1663	8	1673	11	
1491, w	1487	27	1487	27	1492	21	1495	36	1495	36	1503	13	1641	142	1641	142	1647	135	1649	133	1649	133	1661	124	
1463, m	1461	55	1461	55	1465	49	1469	41	1469	41	1478	19	1586	17	1586	17	1590	22	1593	15	1593	15	1602	21	
1428, m	1448	120	1449	119	1457	154	1453	121	1453	121	1469	183	1525	136	1525	136	1533	149	1530	145	1530	145	1546	165	
1384, m	1399	41	1399	41	1411	55	1408	53	1408	54	1427	82	1499	116	1499	116	1509	118	1499	125	1499	125	1514	145	
	1368	106	1368	107	1372	132	1379	104	1379	104	1387	134	1451	51	1451	51	1453	65	1456	44	1456	44	1460	61	

	1346	243	1346	244	1353	248	1357	274	1357	273	1370	255	1399	331	1399	334	1407	323	1403	526	1403	512	1415	432	
1321, m	1333	24	1333	23	1333	28	1336	5	1336	5	1341	9	1393	250	1393	248	1400	237	1401	23	1401	39	1412	95	
	1309	409	1310	411	1317	408	1315	410	1315	412	1329	462	1382	36	1382	36	1385	39	1392	32	1392	31	1397	34	
1292, w	1288	178	1288	178	1300	149	1296	159	1297	160	1316	105	1359	49	1359	49	1365	83	1364	28	1364	28	1372	72	
1273, m	1277	45	1277	44	1283	34	1282	39	1282	38	1294	24	1354	99	1354	99	1360	127	1358	80	1358	80	1366	121	
	1245	206	1245	207	1255	206	1245	232	1245	233	1264	242	1336	202	1336	203	1343	169	1335	281	1335	282	1347	259	
1236, m	1226	65	1226	65	1229	60	1233	50	1233	50	1240	45	1304	30	1305	30	1309	39	1310	18	1310	18	1318	26	
	1195	17	1195	17	1201	24	1200	12	1200	12	1213	13	1285	135	1286	135	1288	123	1293	122	1293	121	1300	109	
	1188	242	1188	241	1196	275	1185	192	1185	193	1198	261	1266	97	1266	97	1266	96	1271	96	1271	96	1274	97	
1165, m	1171	127	1171	128	1172	311	1175	147	1175	147	1180	374	1235	196	1235	196	1239	191	1241	232	1241	232	1247	222	
	1167	316	1167	317	1171	77	1171	329	1171	327	1179	25	1221	154	1222	153	1226	155	1231	154	1231	154	1236	156	
	1123	24	1123	24	1123	22	1125	26	1125	26	1129	22	1188	27	1188	28	1190	27	1197	22	1197	22	1201	20	
	1105	35	1105	35	1111	24	1110	28	1110	28	1121	15	1180	10	1180	10	1183	8	1188	8	1188	8	1194	5	
	1018	0	1018	0	1018	0	1019	2	1019	2	1021	1	1095	0	1095	0	1096	0	1100	0	1100	0	1103	0	
	1015	3	1015	3	1016	1	1018	1	1018	1	1020	0	1093	0	1093	0	1095	0	1098	0	1098	0	1101	0	
985, w	970	0	977	0	977	0	968	0	974	0	973	0	1086	0	1091	0	1094	0	1093	0	1097	0	1099	0	
940, w	937	4	945	2	945	4	942	3	947	2	944	3	1053	1	1056	1	1062	2	1061	1	1065	1	1071	1	
	934	5	934	5	935	5	935	5	935	5	939	5	995	11	995	11	997	11	998	10	998	10	1002	11	
877, vw	860	88	864	88	861	100	881	72	885	70	867	90	940	76	941	77	944	76	940	83	944	87	948	79	
853, vw	854	2	854	2	856	1	856	2	856	2	860	1	911	3	911	40	912	3	915	3	916	42	918	3	
846, vw	844	25	848	27	849	15	846	44	849	47	851	23	907	13	911	3	909	10	911	17	915	3	915	12	
	823	22	831	19	812	11	827	27	833	22	821	16	905	37	908	8	899	30	909	37	913	9	913	41	
810, vw	808	6	811	7	809	6	812	6	814	8	814	7	881	57	887	57	880	94	883	70	891	70	887	90	
791, vw	799	30	799	30	801	27	801	28	801	28	803	24	848	22	848	22	848	21	851	21	851	21	853	19	
	788	54	797	54	781	64	795	52	799	53	784	53	807	2	809	3	825	4	810	6	810	6	814	17	
729, w	723	0	727	0	739	1	732	0	722	0	728	3	782	0	777	0	795	0	772	0	774	0	791	1	
707, w	703	1	708	1	724	1	702	2	702	0	709	0	727	20	730	21	735	15	733	59	735	51	737	43	
	664	9	664	9	665	9	663	10	663	10	665	9	716	53	718	52	724	37	716	18	719	25	727	25	

	645	0	650	0	657	3	647	1	649	1	659	15	710	9	710	9	711	9	711	9	711	9	713	9	
642,w	644	12	644	12	645	12	643	13	643	13	645	12	690	13	690	13	692	13	692	14	692	14	694	14	
	610	21	614	18	628	67	616	54	617	45	631	77	681	34	684	32	690	48	679	32	682	28	690	45	
	609	0	609	0	610	0	610	0	610	0	614	10	653	0	653	0	653	0	655	0	655	0	657	0	
605,w	600	7	600	7	609	31	600	7	604	55	612	0	639	3	639	3	640	3	641	3	641	3	642	3	
582,w	583	82	585	86	601	6	596	45	600	7	602	6	595	37	595	37	600	33	594	37	595	38	601	21	
528,w	533	13	534	14	540	14	535	14	536	16	543	5	562	25	562	25	562	23	563	25	563	25	563	23	
516,w	519	26	519	26	519	24	518	27	518	27	518	24	529	6	529	6	547	102	540	98	544	103	561	115	
506,w	502	3	502	3	503	3	501	3	501	3	504	3	517	98	521	100	530	6	529	6	529	6	531	7	
470,w	468	73	468	73	468	68	467	69	467	69	468	61	499	59	499	59	500	57	500	58	500	58	501	54	
	437	1	438	0	441	0	439	0	441	0	441	0	487	3	488	2	492	1	488	1	489	0	493	1	
416,vw	416	0	417	0	421	0	418	0	420	0	421	2	456	0	456	0	461	0	457	0	459	0	462	0	
405,vw	404	28	404	28	405	26	404	28	404	29	409	109	433	33	433	33	433	32	433	33	433	33	435	33	
	372	21	372	25	401	102	391	103	391	105	406	27	399	1	399	1	403	3	399	1	399	1	404	50	
	372	2	372	2	379	8	375	9	376	7	381	27	394	0	394	0	401	1	396	8	397	5	402	1	
	365	89	366	86	374	2	370	2	370	2	374	2	370	11	370	11	390	119	384	116	384	119	397	86	
	343	10	343	10	362	106	351	112	351	112	372	95	366	121	366	123	371	10	370	11	370	11	371	10	
	325	107	326	109	344	9	343	10	343	10	345	10	300	122	300	123	327	127	318	128	318	129	337	140	
	261	1	263	1	273	0	268	0	268	0	275	0	260	3	261	3	272	2	265	3	266	2	274	2	
	234	2	234	2	235	2	233	2	234	2	236	2	251	2	251	2	252	2	252	2	252	2	253	2	
	230	2	230	2	231	2	232	3	232	3	233	3	242	0	244	0	251	2	248	1	248	1	253	2	
	207	1	207	1	208	1	209	1	208	1	211	1	229	5	229	5	230	3	230	4	231	4	232	3	
	197	0	197	0	198	0	196	1	196	1	198	1	205	0	205	0	209	0	206	0	207	0	210	0	
	185	0	186	0	190	0	187	0	186	0	191	0	205	0	205	0	206	0	206	0	206	0	207	0	
	94	0	94	0	95	0	95	0	95	0	97	0	96	0	96	0	98	0	96	0	97	0	99	0	
	67	1	67	1	68	1	66	1	66	1	68	1	70	1	71	1	71	1	71	1	71	1	72	1	
	39	1	39	1	39	1	40	1	40	1	40	1	43	0	43	0	43	0	43	0	43	0	43	0	
	9	0	11	0	10	0	11	0	17	0	19	0	-13	0	-12	0	-7	0	-12	0	-9	0	8	0	

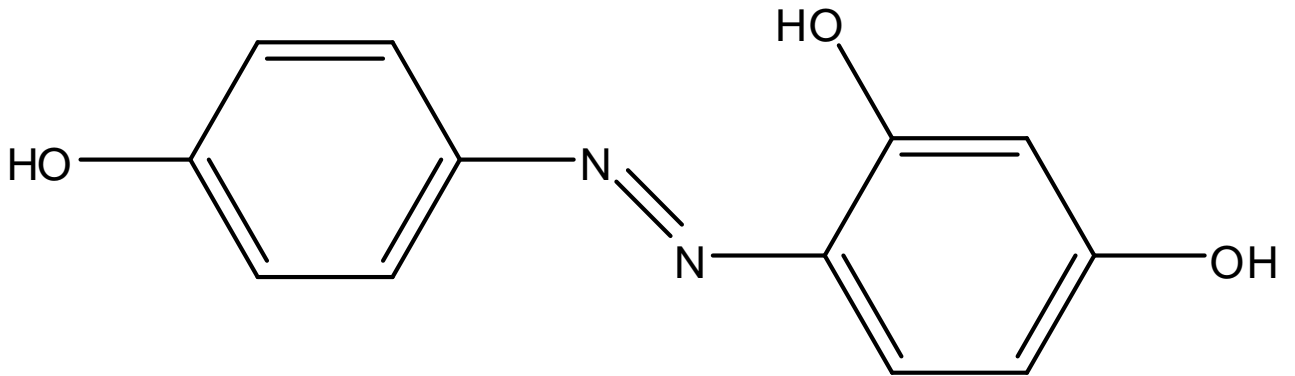
SONUÇ, TARTIŞMA ve ÖNERİLER

Moleküllerin titreşimlerinin belirlenmesi ve analizi FT-IR spektrumundan belirlenmiştir. Çoğu kararlı konformerin kararlı geometrisi HF/3-21G metoduyla bulunmuştur. Hiçbir simetriye bağlı kalmadan geometrik parametreler, titreşim frekansları ve bazı moleküler özellikler DFT (B3LYP) ve HF metodları ile hesaplanmıştır. Deneysel verilerle teorik veriler kıyaslandığı zaman DFT (B3LYP) metodunun HF metoduna göre çok daha iyi sonuçlar verdiği görülür.

M1 Molekülünün IR Spektrumu incelendiğinde -N=N- gerilme titreşim piki 1383 cm^{-1} gözlenir. Bu pikin düşük alanda gelmesinin nedeni molekülde mezomerik elektron itici özelliği olan -OH grubunun bulunmasından kaynaklanabilir.

Halkalardaki -OH gruplarına ait geniş bir band halinde ortaya çıkmış ve 2920 cm^{-1} deki aromatik C-H gruplarının spektrumuyla örtüşerek $2920\text{-}3275\text{ cm}^{-1}$ e kadar geniş bir pik görülmektedir.

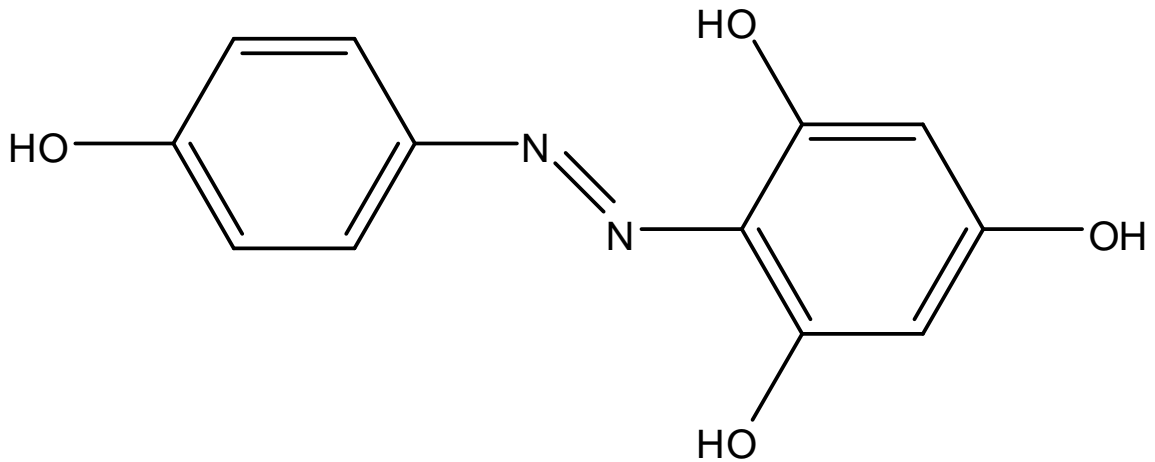
$1592,5\text{ cm}^{-1}$ ve 1457 cm^{-1} deki pikler fenil halkalarının olduğunu gösteren piklerdir.



M2 Molekülünün IR Spektrumu incelendiğinde -N=N- gerilme titreşim piki 1384 cm^{-1} gözlenir. Bu pikin düşük alanda gelmesinin nedeni molekülde mezomerik elektron itici özelliği olan -OH grubunun bulunmasından kaynaklanabilir.

Halkalardaki -OH gruplarına ait geniş bir band halinde ortaya çıkmış ve $2917,5\text{ cm}^{-1}$ deki aromatik C-H gruplarının spektrumuyla örtüşerek $2917,5\text{-}3382\text{ cm}^{-1}$ e kadar geniş bir pik görülmektedir.

1604 cm^{-1} ve $1472,5\text{ cm}^{-1}$ deki pikler fenil halkalarının olduğunu gösteren piklerdir.



Her iki molekülde de geometrik yapılarından dolayı K_1 konformerlerinin daha kararlı oldukları görülmektedir.

GaussView programı ile yapılan hesaplamalar sonucunda atomik yük yoğunlukları hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre M1 molekülünde 8 tane donör (verici) atom ve 2 tane akseptör (alıcı) atom bulunurken, M2 molekülünde 7 tane donör (verici) atom ve 1 tane akseptör (alıcı) atom bulunmaktadır.

Yapılan hesaplamalar sonucunda; en büyük dipol polarizebilite; M1 molekölü için (216,40) B3LYP/6-31++G(d,p) metoduyla, M2 molekölü için ise (223,92) B3LYP/6-31++G(d,p) metoduyla hesaplanmıştır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Airinel A., Rusu E. and Dorohoi D., 2001, Solvent influence on the electronic absorption spectra of some azoaromatic compounds, *Spectrosc. Lett.*, 34(1), 65-74.
- Amin, A.S., Mostafa, M.M. and Issa, R.M., 1996, *Talanta*, 44, 311.
- Atkins, P.W. and Friedman, R.S., 1997, *Molecular Quantum Mechanics*, Third Edition, Oxford University Press, Malta.
- Barek, J., Berka, A. and Borek, V., 1982, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 47, 495.
- Barton, D.H.R., 1969, The Principle of conformational analysis, Nobel Lecture, December 11.
- Başer, İ. ve İnanıcı Y., 1990, Boyar madde Kimyası, Marmara üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Marmara Üniv. Yayınları, No:482.
- Berg, R.H., Hvlisted, S. and Ramanujam, P.S., 1996, *Nature*, 383, 505.
- Bloch, S.C., 1997, *Classical and Quantum Harmonic Oscillators*, John Wiley and sons, inc, New york.
- Bransden, B.H. and Joachain, C.J., Çevirenler: Köksal, F. ve Gümüş, H., 1999, *Atom ve Molekül Fiziği*, Bilim Yayıncılık, 675 s.
- Braude, E.A., 1950, Studies in light absorption part IX, *J. Chem. Soc.*, 379-384.
- Boyd, S.N., In:Clark, G.L.(ed.), 1961, *The encyclopedia of chemistry*, Asia Publishing House, 325 p.
- Christen, M., Funderburk, L., Halevi, E.A., Lewis, G.E., ve Zollinger, H., *Helv. Chim. Acta*, 49,1376(1966).
- Crecca, C.R. and Roitberg, A.E., 2006, *J. Phys. Chem. A*, 110, 8188.
- Curtin, D.Y., ve Tveten, J.L., *J. Org. Chem.*, 14, 411(1961).
- Dimoglo, A. and Kandemirli, F., 2005, *Moleküler Orbital Teorisinin Prensipleri ve Uygulamaları*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kocaeli Üniversitesi, Turkey.
- Drexhage K.H., in: F.P. Schafer (Ed.), 1973, *Structure and Properties of Lazer Dyes*, Topics in Applied Physics, Springer-Verlag, Berlin,144-193.

- Erdik, E., 1998, Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Kitapevi, 2. Baskı, 531 s.
- Ertan, N. and Eydurhan, F., 1995 , The synthesis of some hetarylazopyridone and solvent effects on their absorption spectra, *Dyes and Pigments*, 27(4), 313–320.
- Ertan, N., 2000, Synthesis of some hetarylazopyrazolone dyes and solvent effects on their absorption spectra, *Dyes and Pigments*, 44(1), 41-48.
- Fierz-David, H.E., ve Blangey, I., Fundamental processes of dye chemistry, Interscience, New York, USA(1949).
- Foresman, J. B. and Frish, E. M., 1996, Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods, Second Edition, Gaussian Inc., U.S.A.
- Froyen, P., *Acta Chem. Scand.*, 25, 983, 2781(1971).
- Gaussian03 Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery J. A. Jr., Vreven T., Kudin K. N., Burant J. C., Millam J. M., Iyengar S. S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J. E., Hratchian H. P., Cross J. B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P. Y., Morokuma K., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Zakrzewski V. G., Dapprich S., Daniels A. D, Strain M. C., Farkas O., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Gonzalez C., and Pople J. A., Gaussian 03W (Revision B.04), Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (2003).
- Gündüz, T., 2004, Instrumental Analiz, Gazi Kitapevi, 7. baskı, 1357 s.
- Haessener, R., Mustroph, H. and Borsdort, B., 1985, *J. Prakt. Chem.*, 327, 555.
- Haken, H. ve Wolf, H.C., Çeviri: Okur, İ., 2008, Molekül Fiziği ve Kuantum Kimyası, Değişim Yayınları, 627 s.
- Hart, H., Hart, D. and Craine, L. E., Çeviri Editörü: Tahsin Uyar, 2005, Organic Chemistry, Palme Yayıncılık, 570 s.
- Hartree, D.R., 1930, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24 (1928) 328. V.A. Fock, *Z. Phys.*, 15,126.

- Hawkins, D.T., 1975, A Bibliography on the Physical and Chemical Properties of Water (1969–1974), *J. Sol. Chem.* 4, 625.
- Hehre, W.J., Radom, L., Schleyer, P.V.R. and Pople, J.A., 1986, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York.
- Hughes, E.D., Ingold, C.K., ve Ridd, J.H., *J. Chem. Soc.*, 58, 65, 70, 77, 82, 86(1958).
- Hunig, S., Balli, H., Frisch, K.H., Herrmann, H., Kobrich, G., Werner, H., Grigat, Muller, E., Nother, F. H. and Oette, K.-H., *Angew. Chem.*, 1958, 70, 215.
- Hunig, S., Balli, H., Breither, E., Bruhne, F., Geiger, H., Grigat, E., Müller, F., ve Quast, H., *Angew.Chem.*, 74, 818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1, 640(1962).
- Ichimura, K., 2000, *Chem. Rev.*, 100, 1847.
- Ikeda, T. and Tsutsumi, O., 1995, *Science*, 268, 1873.
- Issa, R.M., Assar, S.S. and Dessouki, H.A., 1992, *Egypt. J. Chem.*, 35, 321.
- Issa, R.M., Gaber, M. and Khedr, A.M., 2002, *Egypt. J. Anal. Chem.*, 10, 23.
- Kohn, W and Sham, L.J. 1965, *Phys. Rev.*, 140 A, 1133.
- Kumalar Mustafa, 2009, 7-Asetoksi-6-(2,3-dibromopropil)-4,8-dimetilkumarin ve Kumarin 481 Moleküllerinin İnfrared Titreşim Spektroskopisi ve NMR Çalışmaları, ESOĞÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi.
- Kumar G.S., 1993, *Azo functional polymers: functional group approach in macromolecular design*, Technomic publishing co.Inc. : Lancaster, Basel.
- Kumar, GS., 1992, *Azo functional polymers*. Lancaster: Technomic Publ.
- Kupleskaya, N.B., Tikhonova, T.N. and Kashin, A.N., 1988, *J. Anal. Chem. USSR (Zh. Anal. Khim.)*, 43, 2070.
- Lakowicz, J.R., 1983, *Principle of fluorescence spectroscopy*, New York, Plenum Pres.
- Lippert, T., Wokaun, A., Stebani, J., Nuyken, O. and Ihlemann, J., 1993, *J. Angew. Makromol. Chem.*, 213(1), 127–55.
- Marcus, Y., 1993, The properties of organic liquids that are relevant to their use as solvating solvents, *Chem. Soc. Rev.*, 22, 409-416.
- Masoud, M.S. and Hammud, H.H., 2001, Electronic spectral parameters of the azo indicators: methyl red, methyl orange, PAN, and fast black K-salt , *Spectrochim. Acta Part A*, 57, 977–984.

- Masoud, M.S., Abdallah, A.A., Kheiri, F.M.N., 1983, *Indian Textile J.*, 94,103.
- Masoud, M.S., Khalil, E.A., 1991, *Polym. J. Chem.*, 65, 933.
- Masoud, M.S., Hagag, S.S., El-Nahas, H.M. and Abd El-Hi, N., 1993, *Acta Chim. Hungarica*, 130, 783.
- Masoud, M.S., Hasanein, A.A., Ghonaim, A.K., Khalil, E.A. and Mahmoud, A.A., 1999, *Zeitschrift Phy. Chem. Bd.*, 209, 223.
- Masoud, M.S. and Hammad, H.H., 2001, *Spectrochim. Acta Part A*, 57(5), 977–984.
- Masoud, M.S., Ali, A.E., Shaker, M.A. and Ghani, M.A., 2004, *Spectrochim. Acta Part A*, 60(13), 3155–9.
- Masoud, M.S., Ali, A.E., Shaker, M.A. and Ghani, M.A., 2004, *Spectrochim Acta Part A*, 60(13), 3155–3159.
- Masoud, M.S., Ali, A.E., Shaker, M.A. and Ghani, M.A., 2005, *Spectrochim Acta Part A*, 61(13–14), 3102–3107.
- Miaskiewicz, K. and Smith, D. A., 1997, *Chem. Phys. Letter.*, 270, 376.
- Moore, W. J., 1972, *Physical Chemistry*, Longman, Fifth edition.
- Möller, C. and Plesset, M. S., 1934, *Phys. Rev.*, 46, 618.
- Murakami, H., Kawabuchi, A., Kotoo, K., Kunitake, M. and Nakashima, N., 1997, *J. Am. Chem.Soc.*, 119, 7605.
- Murrell J.N., and Harget A.J., 1971, *Semi-empirical self-consistent-field molecular orbital theories of molecules*, Wiley-Interscience.
- Muruganandham, M. and Swaminathan, M., 2004, *Sol Energy Mater Sol Cells*, 81(4), 439-57.
- Muruganandham, M., Shabana, N. and Swaminathan, M., 2006, *J. Mol. Catal. A Chem*, 246(1–2), 154–61.
- Myasodova, A.S., Ivanov, V.M. and Busev, A.I., 1977, *J. Anal. Chem. USSR (Zh. Anal. Khim.)*, 32, 391.
- Nakamura, H., Shimoda, A., Ishii, K. and Kadokawa, T., 1986, *Arch.Int.Pharmacodyn*, 282,16–25.
- Nakamura, T. and Shibusawa, T., *Textile. Res. J.*, 70(9), 801–809.
- Natansohn, A. and Rochon P., 2001, *J. Chem Can*, 79,1093-1100.

- Natansohn, A. and Rochon, P., 2002, Chem. Rev., 102, 4139.
- Nesmeyanov, A.N. and Nesmeyanov N. A., 1977, Fundamentals of organic chemistry, Volume 2.
- Nomura, Y., Anzai, H., Tarao, R., ve Shiomi, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 37, 967(1964).
- Okubo, M., Aratani, H., Gondo, T., Takhashi, T., ve Koga, K., Bull.Chem. Soc. Jpn., 56, 199. 203, 788(1983).
- Pavia, D. I., Lampman, G. M. and Kriz G.S., Physics Editor: Vondeling J., 2001, Introduction to Spectroscopy, Third Edition, Thomson Learning, 579 p.
- Qu, D.H., Wang, Q.C., Ren, J. and Tian, H., 2004, Org. Lett., 6, 2085.
- Rau H., In: Rabek JK editor., 1990, Photochemistry and photophysics, vol. 2. Boca Raton, FL:CRC Pres.
- Reichardt C., 2005, Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, VCH, New York, 629p.
- Rusu, E., Dorohoi, D.-O. and Airinei, A., 2008, Solvatochromic effects in the absorption spectra of some azobenzene compounds, Journal of Molecular Structure, 887,216-219.
- Schmitt, C.C., Moritz, C.A., Pizzolatti, M.G., ve Yunes, R.A., Bull. Chem. Soc. Jpn.,62,3684(1989).
- Sekkat, Z. and Dumont, M., 1992, Appl. Phys. B, 54, 486.
- Sheats J.R. and Barbara P.F., 1999, Accounts Chem. Res. 32, 191–192.
- Skoog, D. A., Holler, F.J. and Nieman, T. A., Çeviri Editörleri: Kılıç E., Köseoğlu F. ve Yılmaz H., 1998, Principles of Instrumental Analysis, Bilim yayıncılık, 849s.
- Solomons, T.W., ve Fryhle, C.B., *Organik kimya*, Literatür yayıncılık, İstanbul(2002).
- Stasko, A., Adamcik, V., Lippert, T., Wokaun, A., Dauth, J. and Nuyken, O., 1993, Makromol, Chem., 194, 3385–3391.
- Taşal. E., Sıdır. İ, Sıdır. Yadiğar .G., Kumalar. M., 2010, Journal of Molecular Structure 964,134-151

Taşal, e., et.,all., Bazı azo-boyar maddelerin doğrusal olmayan optik özelliklerinin saptanması, sıcaklığa, çözeltiliye ve zamana bağlı moleküler soğurma ve fotolüminesans spektrumlarının deneysel ve kuramsal incelenmesi Eskişehir Osmangazi Üniversitesi destekli araştırma projesi no: 200819015 proje yöneticisi, erol taşal. proje başlama tarihi : 09/05/2008 ,proje bitiş tarihi :10/2/2012.

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

Trawen, V.F., Tsygchenkova, A.M. and Strepanov, B.I., 1985, Zh. Org. Khim., 21, 1539.

Van Zee, L., Skillman, E. D. and Haynes, M. P., 2006, Astrophys. J., 637, 269-282.

Yarkony D.R., 1995, Modern electronic structure theory, World Scientific.

Yaroshchuk, O., Sergan, T., Lindau, J., Leve, S.N., Kelly, J. and Chien, L.C., 2001, J. Chem. Phys.,114(12), 5330–5337.

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