

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**AZO BOYAR MADDELERİN YAPISAL VE BAZI
SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN *ab-initio* YÖNTEMİ İLE
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÖZLEM TUĞRUL

DENİZLİ, HAZİRAN- 2018

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**



**AZO BOYAR MADDELERİN YAPISAL VE BAZI
SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN *ab-initio* YÖNTEMİ
İLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÖZLEM TUĞRUL

DENİZLİ, HAZİRAN- 2018

KABUL VE ONAY SAYFASI

ÖZLEM TUĞRUL tarafından hazırlanan “Azo Boyar Maddelerin Yapısal ve Bazı Spektroskopik Özelliklerinin *ab-initio* Yöntemi ile İncelenmesi” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 19.06.2018 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. Sevgi ÖZDEMİR KART

Üye
Doç. Dr. Pınar TUNAY TAŞLI

Üye
Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem KARABACAK ATAY

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 04/07/2018 tarih ve ..27/08... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Uğur YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.



ÖZLEM TUĞRUL

ÖZET

**AZO BOYAR MADDELERİN YAPISAL VE BAZI SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN *ab-initio* YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ**
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÖZLEM TUĞRUL
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. SEVGİ ÖZDEMİR KART)
DENİZLİ, HAZİRAN - 2018

Bu tez çalışmasında, A ve B olarak adlandırılan yeni mono azo boyar maddelerinin yapı ve bazı spektroskopik özellikleri, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve UV-vis spektroskopik yöntemler yardımı ile karakterize edildi. İlgili bileşiklerin molekül seviyesinde yapısal ve titreşim özelliklerini ve öncü molekül orbitalleri incelemek için, 6-31G(d) temel setini kullanarak Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) ve Hartree-Fock (HF) yöntemlerine dayalı hesaplamalı, kuantum kimyası simülasyonları gerçekleştirildi. *Ab-initio* hesaplama sonuçları deney sonuçları ile karşılaştırıldı. FT-IR titreşim modları, potansiyel enerji dağılımı (PED) temeline göre tayin edildi. Ölçülen ve tahmin edilen titreşim frekanslarının korelasyonları birbiriyle iyi bir şekilde uyum içindedir. Deneysel ve teorik sonuçlar arasındaki uyum, DFT ve HF yöntemlerinin yapısal, spektroskopik ve elektronik özellikler için tatmin edici sonuçlar sağlayabildiğini göstermektedir.

ANAHTAR KELİMELER: Kuantum Kimyasal Hesaplama, *Ab-initio* Hesaplama Yöntemleri, Hartree-Fock Yöntemi, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, Azo Boyar Madde.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND SOME SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF AZO DYESTUFFS BY *ab-initio* METHOD

MSC THESIS

ÖZLEM TUĞRUL

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

PHYSICS

(SUPERVISOR:PROF.DR. SEVGİ ÖZDEMİR KART)

DENİZLİ, JUNE 2018

The structural and some spectroscopic properties of new mono azo dyes molecules called as **A** and **B** are characterized via FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and UV-vis spectroscopic techniques, in this thesis. Computational quantum chemistry simulations based on Density Functional Theory (DFT) and Hartree-Fock (HF) methods, utilizing the basis set of 6-31G(d), are performed to study the molecular structure and vibrational properties and frontier molecular orbitals of the title compounds. The results of *ab-initio* computation are compared with those of the experiment. The FT-IR vibrational modes are assigned on the basis of potential energy distribution (PED). The correlations of the measured and predicted vibrational frequencies are discovered to be in good agreement with each other. A comparison between the experimental and theoretical results indicate that DFT and HF methods are able to provide satisfactory results for structural, spectroscopic and electronic properties.

KEYWORDS: Quantum Chemical Calculations, Ab-Initio Calculation Methods, Hartree-Fock Method, Density Functional Theory, Azo Dyes.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK BİLGİLER	5
2.1 Elektromanyetik Dalgalar.....	5
2.2 Elektromanyetik Spektrum Bölgeleri	6
2.2.1 Radyo Dalgaları Bölgesi.....	6
2.2.2 Mikro Dalga Bölgesi.....	7
2.2.3 Kızıl Ötesi Bölgesi.....	7
2.2.4 Görünür ve Morötesi (UV) Bölgesi	7
2.2.5 X-Işınları Bölgesi.....	7
2.2.6 γ -Işınları Bölgesi.....	8
2.3 Molekül Titreşim Spektroskopisi	8
2.4 Molekül Titreşim Türleri.....	9
2.4.1 Gerilme Titreşimleri (Stretching)	9
2.4.2 Açık Bükülme Titreşimleri (Bending).....	9
2.4.3 Düzlem Dışı Açık Bükülmesi (out of plane wending)	10
2.4.4 Burulma (Torsion)	10
2.5 Kızılötesi Spektroskopisi.....	11
2.6 Morötesi ve Görünür Bölge (UV-Vis) Spektroskopisi.....	14
2.6.1 Morötesi ve Görünür Bölge (UV-Vis) Soğurma Türleri	16
2.7 Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi.....	17
3. HESAPLAMA YÖNTEMİ.....	22
3.1 Bilgisayar Hesaplamalı Moleküler Spektroskopi.....	22
3.1.1 Moleküler Mekanik Metot	22
3.1.2 Elektronik Yapı Metodu	23
3.2 Yarı Deneysel Metotlar	23
3.3 <i>ab-initio</i> Metotları.....	23
3.4 Hartree-Fock Yöntemi.....	25
3.5 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT).....	28
3.6 B3LYP Karma –Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi.....	30
3.7 Temel Setler	31
3.8 HOMO-LUMO Moleküler Orbitalleri	32
4. MATERYAL ve HESAPLAMA DETAYLARI	34
4.1 5-amino-4-[4-(dimetilamino)fenil]diazenil]-pirazol-3-ol molekülünün (A Molekülü) sentezlenmesi	34
4.2 5-amino-4-[4-(dimetilamino)fenil]diazenil]-2-fenil-pirazol-3-on molekülünün (B Molekülü) sentezlenmesi.....	34
4.3 Deneysel Ekipmanlar	35
4.4 Çalışmada İzlenen Hesaplama Yöntemleri	36

5. BULGULAR	38
5.1 Moleküllerin Yapısal Özellikleri.....	38
5.2 Titreşim Spektroskopi Analizi.....	47
5.2.1 O-H Titreşimleri	59
5.2.2 N-H Titreşimleri	59
5.2.3 C-H Titreşimleri.....	61
5.2.4 N=N Titreşimleri.....	61
5.3 NMR Spektrum Analizi.....	62
5.4 Morötesi ve Görünür (UV-Vis) Bölge Spektroskopi Analizi	69
5.5 HOMO-LUMO Moleküler Orbital Analiz	73
5.6 Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzey Analizi	76
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	78
7. KAYNAKLAR.....	80
8. ÖZGEÇMİŞ	88

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Elektromanyetik dalgalar.....	5
Şekil 2.2: Moleküler titreşim türleri.....	11
Şekil 2.3: Fourier dönüşümlü IR spektrofotometresinin şematik gösterimi.....	13
Şekil 2.4 :Tek ve çift ışınlı fotometrelerin şematik görünümüleri	15
Şekil 2.5: NMR spektrometresinin şematik gösterimi	18
Şekil 2.6: Manyetik alanda nükleer Zeeman seviyelerinin yarılması.	21
Şekil 3.1: Temel Setlerin Tanımlanması.....	32
Şekil 4.1: A ve B moleküllerinin sentezlenme şeması.....	35
Şekil 4.2: A ve B bileşiklerinin tautomerik yapıları.	36
Şekil 5.1 : Molekül A için DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile dengeye gelmiş moleküler yapı.....	39
Şekil 5.2: Molekül B için DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile dengeye gelmiş moleküler yapı.....	39
Şekil 5.3: A molekülü a) DFT/B3LYP/6-31G(d) ve b) HF/6-31G(d) teorik FT-IR spektrumları.....	48
Şekil 5.4: B molekülü a) DFT/B3LYP/6-31G(d) ve b) HF/6-31G(d) teorik FT-IR spektrumları.....	49
Şekil 5.5: A molekülü için teorik a) DFT/B3LYP ve b) HF metotları ile hesaplanmış dalga sayılarının deneysel değerleri ile korelasyon ilişkisi.	63
Şekil 5.6: B molekülü için teorik a) DFT/B3LYP ve b) HF metotları ile hesaplanmış dalga sayılarının deneysel değerleri ile korelasyon ilişkisi.	64
Şekil 5.7: Deneysel ¹ H-NMR spektrumları a) A molekülü b) B molekülü.	65
Şekil 5.8: A molekülü Farklı çözücülerde UV-Vis Spektrumu a) Deneysel b)DFT/B3LYP c) HF	70
Şekil 5.9: B molekülü Farklı çözücülerde UV-Vis Spektrumu a)Deneysel b)DFT/B3LYP c)HF.	71
Şekil 5.10: A molekülünün a) DFT/B3LYP b)HF B3LYP seviyesiyle hesaplanmış HOMO-LUMO orbitalleri.....	74
Şekil 5.11 : B molekülünün a) DFT/B3LYP b)HF B3LYP seviyesiyle hesaplanmış HOMO-LUMO orbitalleri	75
Şekil 5.12 : a) A Molekülüne, b) B Molekülüne ait DFT/ B3LYP seviyesi ile hesaplanmış MEPs haritası.	77

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	6
Tablo 2.2 :Bazı fonksiyonel grupların frekansları	14
Tablo 3.1: Enerji türevlerinden fiziksel büyüklüklerin hesaplanması.	24
Tablo 5.1: DFT/B3LYP ve HF metodları ile hesaplanan A molekülünün bağ uzunluğu (Å^0)	40
Tablo 5.2: DFT/B3LYP ve HF metodları ile hesaplanan A molekülünün bağ açıları (0).....	41
Tablo 5.3: DFT/B3LYP ve HF metodları ile hesaplanan A molekülünün dihedral açıları (0).....	42
Tablo 5.4: DFT/B3LYP ve HF metodları ile hesaplanan B molekülünün bağ uzunluğu (Å^0).....	43
Tablo 5.5: DFT/B3LYP ve HF metodları ile hesaplanan A molekülünün bağ açıları (0).....	44
Tablo 5.6: DFT/B3LYP ve HF metodları ile hesaplanan B molekülünün dihedral açıları(0)	45
Tablo 5.7: A molekülüne ait deneysel ve 6-31G(d) baz setini kullanarak DFT/B3LYP ve HF metoduyla hesaplanmış teorik FT-IR (cm^{-1}), IR şiddetleri (km/mol) ve DFT/B3LYP ile elde edilen titreşim dalga sayılarının PED ile işaretlemeleri.....	50
Tablo 5.8: B molekülüne ait deneysel ve 6-31G(d) baz setini kullanarak DFT/B3LYP ve HF metoduyla hesaplanmış teorik FT-IR (cm^{-1}), IR şiddetleri (km/mol) ve DFT/B3LYP ile elde edilen titreşim dalga sayılarının PED ile işaretlemeleri.....	54
Tablo 5.9: DFT/B3LYP ve HF yöntemlerinden elde edilenlerle FT-IR deneysel değerlerin karşılaştırılması.....	60
Tablo 5.10: A ve B moleküllerinin DMSO çözücüsü ortamında ölçülmüş, DFT ve HF metodları ile hesaplanmış ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri, δ (ppm).....	66
Tablo 5.11: A molekülü için DMSO çözücü ortamında deneysel, DFT/B3LYP ve HF metodlarıyla hesaplanan ^1H ve ^{13}C NMR 'ın TMS 'ye göre kimyasal kayma değerleri δ (ppm).....	67
Tablo 5.12: B molekülü için DMSO çözücü ortamında deneysel, DFT/B3LYP ve HF metodlarıyla hesaplanan ^1H ve ^{13}C NMR 'ın TMS 'ye göre kimyasal kayma değerleri δ (ppm).....	68
Tablo 5.13: A ve B moleküllerinin UV-vis dalgalarını maksimum soğurduğu dalga boylarının λ_{max} (nm), deneysel ve DFT/B3LYP metodu ile hesaplanan değerleri.....	72
Tablo 5.14: Gaz fazında belirlenen DFT ve HF yöntemleri ile A ve B moleküllerinin hesaplanmış toplam (E_{toplam}), HOMO (E_{HOMO}) ve LUMO (E_{LUMO}) enerji düzeyleri, enerji band aralığı (ΔE) ve dipol momentleri (μ).....	73

SEMBOL LİSTESİ

ν	:	Gerilme
δ	:	Düzlem içi açı bükülme
γ	:	Düzlemdışı açı bükülme
τ	:	Burulma
ρ	:	Elektron yoğunluğu
\hat{H}	:	Hamiltonyen işlemcisi
Ψ	:	Dalga fonksiyonu
E	:	Molekülün toplam enerjisi
E^X	:	Değiş-tokuş enerjisi
E_{B3LYP}	:	B3LYP enerjisi
λ	:	Dalga boyu
ν	:	Frekans
k	:	Dalga sayısı
XC	:	Değiş-tokuş korelasyon terimi
FT-IR	:	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi spektrumu
UV-vis	:	Morötesi ve Görünür Bölge Spektrumu
NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans
PED	:	Potential Energy Distribution (Potansiyel Enerji Dağılımı)
GTO	:	Gaussian Tipi Orbitaller
STO	:	Slater Tipi Orbitaller
HOMO	:	Elektronlar tarafından doldurulmuş en üst orbital
LUMO	:	Elektronlar tarafından doldurulmamış en alt orbital
MEPs	:	Moleküler elektrostatik potansiyel haritaları
HF	:	Hartree-Fock (Öz-Uyumlu Alan)Teorisi
DFT	:	Density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyonel Teori)

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında her türlü desteğini aldığım, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, değerli danışmanım Prof. Dr. Sevgi ÖZDEMİR KART' a ve yardımlarından dolayı hocam Doç. Dr. H. Hüseyin KART' a teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasında kullanılan kimyasal moleküllerin sentezi ve deneysel karakterizasyonunda büyük emeği geçen değerli hocalarım Dr. Öğr.Üyesi Çiğdem KARABACAK ATAY ve Prof. Dr.Tahir TİLKİ' ye teşekkürü bir borç bilirim.

Maddi, manevi desteklerini esirgemeyen; canım çocuklarıma, değerli eşime, varlığıyla güç veren anne ve babama teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

1. GİRİŞ

Doğal boyar maddeler çok eski tarihlere dayanmakla birlikte, sentetik olanların tarihi ancak 1856 yılına kadar uzanmaktadır. Bu tarihten sonra çok hızlı bir gelişim süreci gösteren boyar madde endüstrisi, günümüzde çok farklı türde boyar madde üretebilmektedir. Azo boyar maddelerin üretimi 1870 yılında başlamış ve 1880 yılında tekstil ürünleri üzerinde geliştirilirken, 1912 yıllarında azo boyar maddelerinin metal kompleksleri sentezlenmeye başlanmıştır. 1950'den sonra ise heterosiklik bileşiklerden reaktif boyar maddeler elde edilebilmiş böylece dayanıklılıkları (haslıkları) çok daha artan boyar maddeler sentezlenmiştir (Gümrükçüoğlu ve Kocaokutgen 1990). Organik boyar maddelerin en önemli sınıfını oluşturan, azo boyalarının sayısı, diğer boyar madde sınıflarının tümünün toplamına eşittir. Kükürt ve küpe (karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen) boyar maddeleri dışında, diğer tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyarmaddelerin yapısında azo grubuna rastlanır.

Azo boyar maddeler, yapılarındaki kromofor grubu olan, azo ($-N = N-$) grubu ile karakterize edilmektedirler. Karbon atomları, sp^2 hibritleşmesine uğrayan azot atomları ile bağlanır. Azo grubuna bağlanan bu karbon atomlarından biri aromatik veya heterosiklik halka, diğeri ise enolleşebilen alifatik zincire bağlı bir grup olabilir. Bu nedenle, azo boyar moleküllerde en az bir aril grubu bulunur. Enol, bir alken molekülünde ikili bağın bulunduğu karbon atomlarından birine hidroksil grubunun bağlanmasıyla oluşan bileşiktir. Azo boyar maddeleri genel olarak, $Ar - N = N - R$ biçiminde formülize edilmektedir. Burada Ar; Aromatik halkayı ve R; Aril, heteroaril veya enolleşebilen alkil grubunu ifade eder. Doğal boyar maddelerin hiçbirinde azo grubuna rastlanmaz. Başka bir deyişle, bu sınıf boyar maddelerin hepsi sentetik olarak elde edilir. Ayrıca, sentezlerinin sulu çözelti içinde ve basit olarak elde edilebilmesi, başlangıç maddelerinin sınırsız olarak değiştirilebilmesi, çok sayıda azo boyar molekülün elde edilebilmesini mümkün kılmaktadır (Başer ve İnanıcı 1990).

Azo boyar maddeler, yapısında bulunan azo grubun sayısına bağlı olarak isimlendirilirler:

- Monoazo boyar maddeler: Bir azo grubu taşır.
- Diazo boyar maddeler: İki azo grubu taşır.
- Triazo boyar maddeler: Üç azo grubu taşır.
- Poliazo boyar maddeler: Üçten fazla azo grubu taşır.

Kimyasal bileşiklerin bir sınıfı olan azo bileşikleri, bilimsel çalışmaların yoğun bir şekilde dikkatini çekmektedir (Kirkan ve Gup 2008; Seferoğlu 2009). Genelde azo bileşikleri molekülün yapısına bağlı olarak sarı, kırmızı, turuncu, mavi ve yeşil parlak renkli bileşiklerdir. Uzun süreden beri, bu renkli özelliklerinden dolayı bu maddeler boya ve pigment olarak oldukça öneme sahiptir (Ebenso ve diğ. 2008).

Son yıllarda, organik boya olarak azo bileşikleri moleküler bilgi depolama, lineer olmayan optik elamanları ve organik foto iletkenlerle ilgili uygulama alanlarında ilginç elektronik özellikler göstermelerinden dolayı oldukça dikkat çekmişlerdir. Bugün kullanılan diazonyum tuzlarından elde edilen azo boyaların yarısına yakını endüstride kullanılmaktadır (Robert ve diğ. 2011; Zollinger 2003). Azo boyaları, duyarlı güneş pilleri (Prajongtat ve diğ. 2017), doğrusal olmayan optik sistemler (Borbone ve diğ. 2011), metalokromik indikatörler (Woodward ve diğ. 1973), algılayıcılar (Coelho ve diğ. 2018), fotokromik malzemeler (Mahmoodi ve diğ. 2017) gibi uygulamalarından dolayı sentezlenmiş endüstriyel organik boyalar olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bunun yanında, sıvı kristalli ekran (Huang ve diğ. 2004), foto-duyarlaştırıcılar (Adilee ve diğ. 2016), biyolojik-tıbbi çalışmalar (El-Sonbati ve diğ. 2017) ve elektro-optik cihazlar ve mürekkep püskürtmeli yazıcılarda (Kiani ve diğ. 2016) da kullanılmaktadır. Ayrıca azo boyaları optik kayıt ortamı (Samieh ve diğ. 2008), toner (Kirkan ve Gup 2008), ink-jet yazıcı (Gregory ve diğ. 1990), yağ çözücü olarak uygulama alanı bulan termal ve optik özelliklerinden dolayı yaygın bir şekilde çalışılmaktadır. Ek olarak, azo boyaları pamuk, ipek, yün, viskoz ve sentetik lifler gibi tekstil liflerinin boyanmasında kullanılır (Chen ve diğ. 2017). Bu kimyasal materyallerin kullanımı kolaydır, nispeten ucuzdur ve güçlü renkler sağlarlar. Son olarak, azo boyaları kimyasal maddeler, anti-bakteriyel, antifungal, anti-tümör, antioksidan aktiviteler gibi tıbbi ve farmakoloji gibi

potansiyel uygulamalara da sahiptir (Khanmohammadi ve diğ. 2017; Mohammadi ve diğ. 2015; Gouda ve diğ. 2016).

Azo boyalarının yapılarında, foto-fiziksel ve foto-kimyasal özelliklerinin eşsiz bir şekilde ortaya çıktığı proton (tautomerizasyon) süreci olduğu bilinmektedir (Gilani ve diğ. 2017). Azo boya malzemeleri üzerine birçok çalışma olmasına rağmen, azo boyar malzemelerinin yapısal ve elektronik özelliklerini açıklığa kavuşturmak için hem deneysel teknikleri hem de teorik yöntemleri kullanarak yeni azo boyalarını sentezlemek ve bunları karakterize etmek gereklidir. Kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri (Ramachandran ve diğ. 2008; Jensen 2007; Cramer 2004; Lewars 2016) malzemelerin yapısal, titreşimsel ve elektronik özelliklerini tanımlamak ve aydınlatmak için çok yararlı araçlardır.

Deneysel veriler, makul doğrulukla teorik hesaplamalar ile güçlendirilebilir. Bu noktada, deneysel çalışmaların veya bulguların güvenilirliği, teorik yöntemlerin bulgularla desteklendiği zaman artmaktadır. Bu nedenlerle teorik çalışmalara ilgi her geçen gün artmaktadır. Hesaplamalı kuantum kimyası yöntemleri azo boyalarının ve diğer birçok kimyasal bileşiklerin yapılarını ve spektroskopik özelliklerini tayin etmek için kullanılır.

Önceki çalışmalarda, (Karabacak ve Dilek 2014; Karabacak Atay ve diğ. 2016; Karabacak Atay ve diğ. 2017), bir dizi disazo ve mono azo boyasının yapısal ve spektroskopik özellikleri kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri kullanarak araştırıldı. Şener ve diğerleri, pirazol iskeleti ile disazo boyalarını sentezlemişlerdir ve FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR gibi deneysel karakterizasyon teknikleri ve teorik yaklaşımları kullanarak yapılarını ve spektroskopik özelliklerini karakterize etmişlerdir (Şener ve diğ. 2017). Yıldırım ve diğerleri yeni kumarin bazlı di-azo boyaları sentezlemiş ve teorik kuantum hesaplama yöntemlerinin yanı sıra deneysel tekniklerle yapısal ve spektroskopik özelliklerini netleştirmişlerdir (Yıldırım ve diğ. 2016).

Bu çalışmanın temel amacı, yeni sentezlenmiş monoazo boyaların yapısal ve bazı spektroskopik özelliklerini, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory, DFT) ve Hartree-Fock (HF) Teorisi bazlı *ab-initio* kuantum hesaplama

yöntemlerini kullanarak incelemektir. Yeni sentezlenen iki monoazo boyar maddeler aşağıda verilmektedir;

A Molekülü: 5-amino-4- [4- (dimetilamino) fenil] diazenil] pirazol-3-ol ,

B Molekülü: 5-amino-4- [4- (dimetilamino) fenil] diazenil] -2-fenil-pirazol-3-on.

Bu çalışmada, bu moleküllerin bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açısı gibi yapısal özellikler, titreşim frekansları, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve UV-vis gibi spektroskopik özellikleri ilk defa karakterize edildi.

Gaussian 09 hazır paket programında (Frisch ve diğ. 2009) uyarlanan *ab-initio* hesaplama yöntemi kullanılarak, A ve B azo boyar molekülleri karakterize edebilmek için aşağıdaki işlem sıralamaları uygulandı:

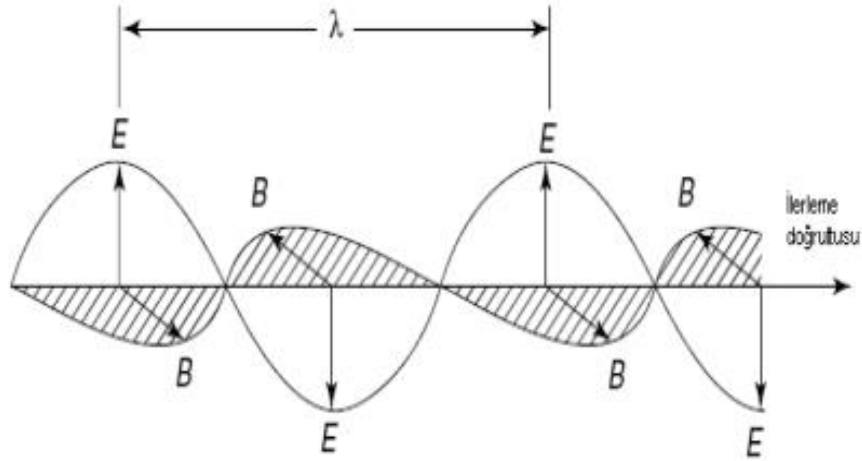
- Üç boyutlu şekli oluşturuldu,
- Denge durum geometrisi elde edildi,
- Denge durum enerjisi hesaplandı,
- FT-IR, UV-vis ve NMR spektroskopik yöntemleri ile enerjileri, bağ uzunlukları, bağ açıları, titreşim modlarına ilişkin veriler elde edildi,
- Elde edilen bulguların deneysel verileriyle karşılaştırılması yapıldı.

Bu tez çalışmasında, Bölüm 2’de temel bilgiler verilip, bazı spektroskopik yöntemler açıklanmış olup, Bölüm 3’de teorik hesaplama yöntemleri olan DFT ve HF teoremleri tanıtıldı. Bölüm 4’de bu çalışmada kullanılan materyal ve hesaplama detayları hakkında detaylı bilgi verildi. Bölüm 5’de elde edilen teorik hesaplama bulguları verilip, deneysel verilerle karşılaştırıldı ve yorumlandı. Son olarak, çalışmanın önemi ve elde edilen sonuçlar Bölüm 6’da verildi.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1 Elektromanyetik Dalgalar

Durgun bir q yükü, kendisinden r kadar uzaklıkta statik bir elektrik alan oluşturur. Hareketli bir elektrik yükü ise etrafında, elektrik alanın yanında bir de manyetik alan meydana getirir. Bu elektrik ve manyetik alanın bileşkesi, elektromanyetik dalgayı üretir (Alonso ve Finn, 1975). Elektromanyetik dalga, maddesel ortama ihtiyaç duymadan, elektrik alan ile manyetik alanın birbirine dik, sinüzoidal bir şekilde ilerlediği ve yayıldığı maddesel dalgalardır.



Şekil 2.1: Elektromanyetik dalgalar.

Şekil 2.1’de, λ elektromanyetik dalga boyunu, E elektrik alanı ve B manyetik alanı temsil etmektedir. İvmeli olarak hareket eden q yükünün meydana getirdiği elektromanyetik dalga bir enerji taşır. Elektromanyetik dalga tarafından taşınan enerjiye, elektromanyetik ışımaya denir. Bir yükün sabit hızla ilerlemesi veya durgun olması durumunda elektromanyetik ışımaya olmaz. Bunun nedeni, zamanla elektromanyetik dalga enerjisinin değişmemesidir.

2.2 Elektromanyetik Spektrum Bölgeleri

Maddeyi oluşturan moleküllerle elektromanyetik dalganın etkileşmesi sonucunda molekülün değişik enerji düzeyleri arasında geçişine sebep olur. Bu geçişler maddeye gönderilen elektromanyetik dalganın enerjisine bağlı olarak değişik spektrum bölgeleri meydana getirir (Chang 1971). Elektromanyetik dalgalar oluşma biçimlerine göre isimlendirilerek frekanslarıyla ya da dalgaboylarıyla tanımlanırlar. Tablo 2.1'de elektromanyetik spektrum bölgeleri ve ilgili spektrosopi türü verildi.

Tablo 2.1: Elektromanyetik spektrum bölgeleri.

BÖLGE	DALGABOYU	FREKANS ARALIĞI	SPEKTROSKOPİ TÜRÜ
Radyo dalgaları	10 m – 1m	$10^6 - 10^8$	NMR ve NQR
Mikrodalga	1 cm – 100 μ m	$10^{10} - 10^{12}$	ESR ve Moleküler Dönme
Kızılötesi	100 μ – 1 μ m	$10^{12} - 3 \cdot 10^{14}$	Moleküler titreşim spektroskopisi
Görünür ve morötesi	1 μ m – 10 n	$3 \cdot 10^{14} - 10^{16}$	Mor ötesi -Görünür bölge spektroskopisi
X- ışınları	100 nm – 100 pm	$3 \cdot 10^{14} - 10^{18}$	X- ışınları
γ - ışınları	100 pm – 1pm	$3 \cdot 10^{18} - 10^{20}$	Mössbauer spektroskopisi

2.2.1 Radyo Dalgaları Bölgesi

Dalga boyu 10 m – 1 m ve frekansı $10^6 - 10^8$ Hz aralığında olan bölgedir. En uzun dalga boyuna sahiptirler, bu nedenle de sıcaklıkları ve enerjileri en düşüktür. Enerji değişimi 0,001-10 J/mol aralığındadır ve bu aralık, Elektron Spin Rezonans (ESR) ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopilerinin çalışması için uygundur (Apaydın 1991).

2.2.2 Mikro Dalga Bölgesi

Dalga boyu $1\text{ cm} - 100\ \mu\text{m}$ ve frekansı $10^{10} - 10^{12}\text{ Hz}$ aralığında olan bölgedir. Bu bölgede, molekülün dönme hareketinden kaynaklanan dönme enerji seviyeleri incelenir. Mikrodalgalar, atom ve moleküllerle etkileşerek, onların hareketleri sırasında sürtünme nedeniyle ısı enerjisinin çıkmasına neden olurlar.

2.2.3 Kızıl Ötesi Bölgesi

Dalga boyları $100\ \mu - 1\ \mu\text{m}$ ve frekansları $10^{12} - 3 \times 10^{14}\text{ Hz}$ frekans aralığında olan bölgedir. Sıcak cisimler tarafından oluşturulan bu dalgalar, çoğu maddelerce kolaylıkla soğurulurlar. Kızıl ötesi ışınları soğuran cisimlerde de ısı enerjisi olarak kendini gösterirken, buna bağlı olarak sıcaklığı artar.

2.2.4 Görünür ve Morötesi (UV) Bölgesi

Spektrumun bu bölgesi, atom veya molekülün dış kabuğundaki elektronların farklı enerji düzeyleri arasındaki geçiş esasına dayanır. Bu nedenle, bu bölgedeki spektroskopiye “elektron spektroskopisi” denir. Mor-ötesi ışınlar görünür bölge dışındadır ve insan gözü tarafından algılanmaz.

2.2.5 X-Işınları Bölgesi

X-ışınları, atom ya da moleküllerde, iç yörüngelerdeki elektronların seviye atlamalarıyla oluşur. Spektrumun bu bölgesindeki ışınlar yüksek enerji taşıdıklarından canlılara zarar verir. X ışınlarının dalga boyları, kristal yapıdaki atomlar arası uzaklık ($d \approx 1\ \text{Å}$) boyutunda olduğu için, kristal yapı incelemelerinde kullanılır.

2.2.6 γ -Işınları Bölgesi

100 pm – 1 pm dalga boylu ve 10^{18} Hz – 10^{20} Hz frekans değerleri ile en geniş aralıktaki spektrum bölgesidir. Radyoaktif çekirdeklerin belirli nükleer tepkimeler boyunca yaydığı elektromanyetik dalgalarıdır. Canlılar, dokularınca emildiğinde zarar gördüğü bu ışıklardan, kurşun bloklar ile korunurlar.

2.3 Molekül Titreşim Spektroskopisi

Spektroskopi, madde ile elektromanyetik dalgaın etkileşmesini inceleyen bilim dalına denir (Woodward 1972). Söz konusu madde; atom, molekül, elektron ya da iyon olabilir. Maddenin, elektromanyetik ışığa ile kendine özgü bir ilişkisi vardır. Bu tür incelemelerin sonucunda, molekülün yapısıyla ilgili olarak; simetri, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar hakkında bilgilerle birlikte, molekülün fiziksel ve kimyasal yapısı hakkında da bilgi elde edilir. Moleküler yapının taban durumu geometrisine bağlı olarak molekülün titreşim modlarını bulmak, titreşim analizinde temel amaçtır.

Serbest bir molekül için toplam enerji; öteleme, dönme, titreşim, elektronik ve nükleer dönme enerjileri olmak üzere beş kısımda ele alınır. Bunlardan öteleme enerjisi sürekli bir enerji olduğu için dikkate alınmaz. Nükleer dönme enerjisi ise diğerlerinin yanında çok küçük olduğundan ihmal edilebilir (Whiffen 1971).

Born-Oppenheimer yaklaşımı, titreşim, dönme ve elektronik enerjilerinin birbirinden çok farklı olduğunu varsayar. Buna göre toplam enerji; titreşim, dönme ve elektronik enerjilerinin toplamı şeklinde yazılabilir (Bransden ve Joachim 1983).

$$E_T = E_{tit} + E_{dön} + E_{elek} \quad . \quad (2.1)$$

Titreşim seviyeleri elektronik seviyelerinden 10^3 kez daha yakındır. Yaklaşık olarak, bu enerji aralıklarının birbiriyle karşılaştırılması;

$$\Delta E_{elek} \approx \Delta E_{tit} \times 10^3 \approx \Delta E_{dön} \times 10^6 \quad , \quad (2.2)$$

biçimindedir (Banwell 1983).

2.4 Molekül Titreşim Türleri

N tane atoma sahip bir molekül eksenini, doğrusal ise $3N-5$ tane, doğrusal değilse $3N-6$ tane türde titreşim kipine sahiptir. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketini dört gruba ayırarak incelenebilir (Alpert ve diğ. 1964):

1. Gerilme titreşimleri;
 - a-) Simetrik gerilme,
 - b-) Anti simetrik (asimetrik) gerilme.
2. Açık bükülme titreşimleri;
 - a-) Makaslama,
 - b-) Sallanma,
 - c-) Dalgalanma,
 - d-) Kıvrılma.
3. Düzlem dışı açı bükülmesi.
4. Burulma.

Moleküler titreşim türlerinin davranış biçimleri Şekil 2.2'de gösterildi (Bishop 1973; Gündüz 2002; Pavia ve diğ. 2009; Ertuğrul 2011; Öztürk 2011).

2.4.1 Gerilme Titreşimleri (Stretching)

Bağ eksenini doğrultusunda bulunan molekülün, periyodik olarak uzama kısalma hareketidir. Yer değiştirme vektörü bağ uzunluğundaki değişimi verir. Molekülün tüm bağlarının uzaması ya da kısılması hareketine simetrik gerilme titreşimi denir. Bağların biri veya birkaçı uzarken diğerinin kısalmaya durumunda ise harekete asimetrik gerilme denir. Gerilme titreşimleri, ν ile gösterilir.

2.4.2 Açık Bükülme Titreşimleri (Bending)

Molekülde üç atomu birbirine bağlayan, iki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişmesi sonucu oluşan titreşim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri, bağ doğrultusuna diktir. Açık bükülme titreşimleri, δ ile gösterilir ve dört grupta incelenir:

a) Makaslama (Scissoring): Molekölün bulunduğu düzlem içinde, bağ uzunlukları değişmeden, iki bağ arasındaki açının periyodik olarak artıp azaldığı titreşim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve zıt yöndedir. δ ile gösterilir.

b) Sallanma (Rocking): İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. Bağ uzunluğu ve açının değeri değişmez. ρ ile gösterilir.

c) Dalgalanma (Wagging): Bir bağa bağlı atom ya da atom grubu ile molekül düzlemi arasındaki açının değişimi olarak tanımlanır. Molekölün tüm atomları denge konumunda düzlemsel iken, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir ve w ile gösterilir.

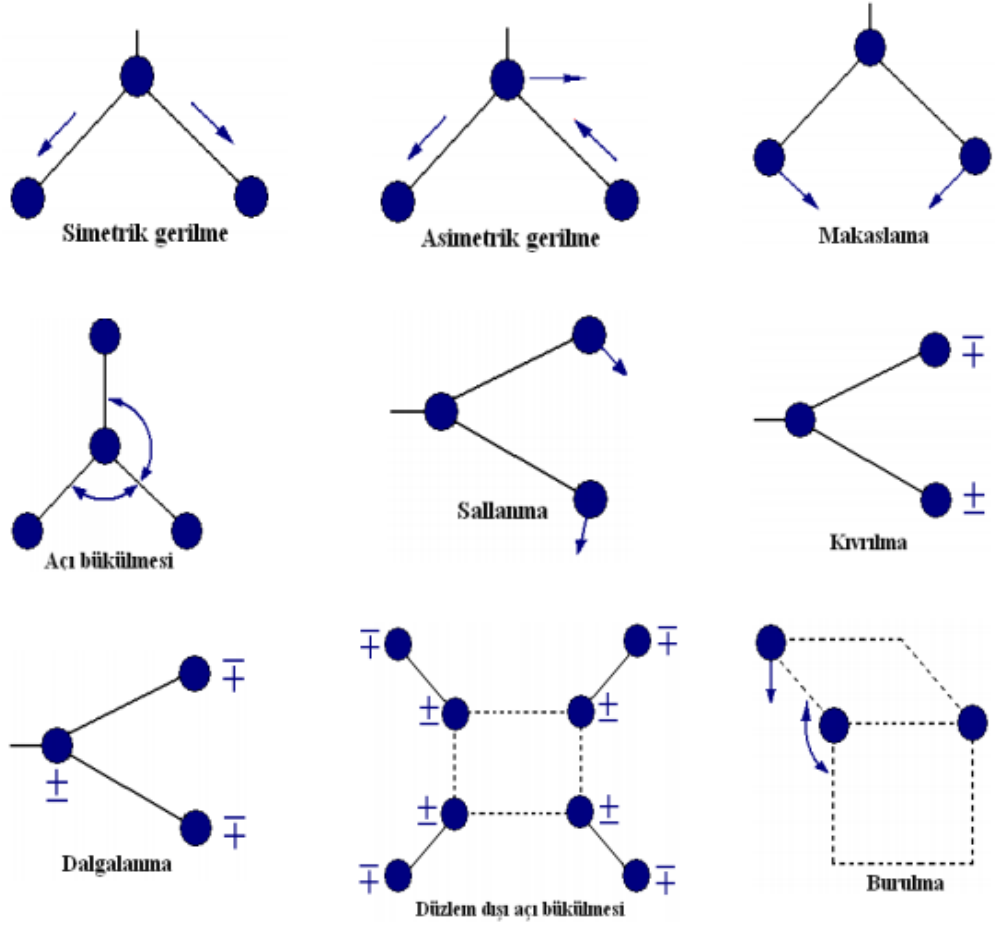
d) Kıvrırma (Twisting): Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atom tarafından bükülmesi ile oluşan titreşim türüdür. Yer değiştirme vektörü bağ doğrultusuna diktir. Burada bağın deformasyonu söz konusu değildir ve t ile gösterilir.

2.4.3 Düzlem Dışı Açı Bükülmesi (out of plane angle bending)

Atomların düzleme dik bir biçimde, birbirlerine zıt yönde hareket etmeleri sonucunda oluşan ve düzlemin yok olmasına neden olan titreşim hareketidir. Düzlem dışı açı bükülme hareketi γ ile gösterilir.

2.4.4 Burulma (Torsion)

İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açıyı deforme ederek, periyodik olarak değişim hareketi olarak tanımlanır ve τ ile gösterilir.



Şekil 2.2: Moleküler titreşim türleri (Öztürk, 2011).

2.5 Kızılötesi Spektroskopisi

Kızılötesi (IR) bölgede elektromanyetik ışının madde ile etkileşimini, kızılötesi spektroskopisi inceler. Kızılötesi spektroskopinde, kızılötesi bölgede elektromanyetik ışın, numune üzerine gönderilir, geçen ya da soğurulan ışın incelenir (Atkins 1985). Bir elektromanyetik dalga numuneye gönderildiği zaman, numune elektromanyetik dalganın bir bölümünü enerji olarak soğurur. Soğurulan bu enerji, soğurma spektrumudur. Kızılötesi spektroskopisi kimyasal yapının incelenmesinde kullanılan önemli tekniklerden birisidir. En önemli avantajlarından birisi de molekülün her faz durumunda çalışılması için imkân sağlamasıdır (Stuart 2004).

Soğurulma miktarı incelenen numuneye göre değişiklik gösterir. Bu değişim numunenin miktarına, yapısına ve gönderilen ışının dalga boyuna bağlıdır. Geçen ışık şiddetinin, dalga sayısının fonksiyonu olarak çizilmesi ile kızılötesi spektrumu elde edilir. Dalga sayısı birimi (cm^{-1}) ve birim uzunluk başına düşen dalga sayısı olarak tanımlanır. Dalga sayısı (k) ve dalga boyu (λ) birbirine dönüştürülebilir:

$$k = 1/\lambda \quad . \quad (2.3)$$

İki atomlu bir molekülün, basit harmonik osilatör gibi davrandığı kabulü ile titreşim enerjisi, Schrödinger dalga denkleminin çözümünden:

$$E_{tit} = (n + 1/2)h\nu , \quad (2.4)$$

olarak bulunur. Bu durumda frekans:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} , \quad (2.5)$$

ile verilir. Burada, k kuvvet sabiti, μ sistemin indirgenmiş kütlesidir. Bu ifadede n sıfırdan itibaren tüm sayıları alabilen kuantum sayısıdır. $\Delta\nu = \pm 1$ geçiş kuralı olmak üzere dalga sayısı cinsinden titreşim enerjisi:

$$\bar{E} = k(n + 1/2) \quad . \quad (2.6)$$

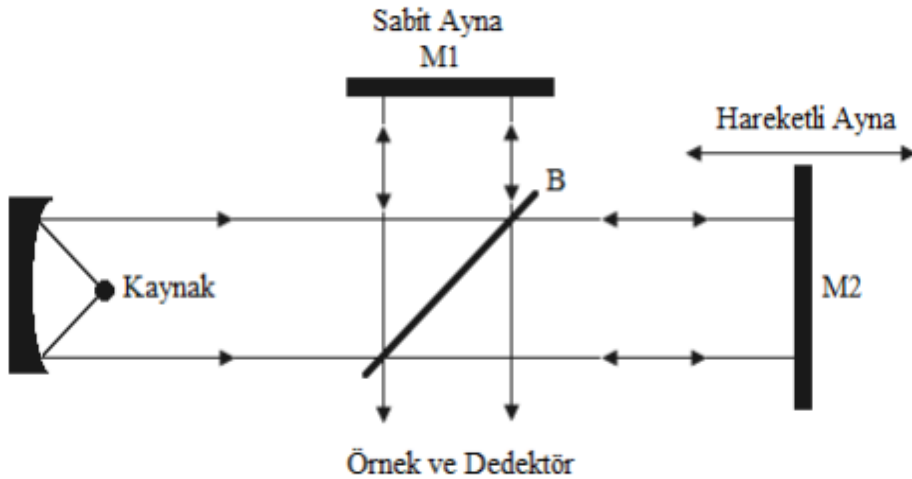
şeklindedir. Böylece dalga sayısı da aşağıdaki denklem ile verilir:

$$k = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad . \quad (2.7)$$

Taban durumunda ($n=0$) titreşim enerjisi $E_{tit} = 1/2 h\nu$ olup, sıfır nokta enerjisidir. Dönme enerjisinin en küçük değeri de sıfırdır, fakat en küçük titreşim enerjisi $E_{tit} = 1/2 h\nu$ olup, mutlak sıfırda bile sıfır değildir. Bu Heisenberg belirsizlik ilkesine de uygundur (Yurdakul 2010).

Kızılötesi spektrumları alınırken, sağladığı avantajlar nedeniyle Fourier dönüşümlü spektrometreler (FT-IR) tercih edilmektedir. FT-IR yönteminde her dalga boyu tek tek tarama gerektirmez. Böylece yarıç veya prizma kullanılmadığından, duyarlık değişmez ve yüksek ayırmalı spektrum birkaç saniyede kaydedilir (Woodward 1972). IR spektroskopisinde monokromatörden geçirilen ışın tek dalga boyuna indirilir. FT-IR spektrometresinde ise ışık iki demete ayrılır, sonra bu kısımlar birleştirilip girişim deseni oluşturan Michelson interferometresi (girişim ölçeri) kullanılır.

Şekil 2.3’de görüldüğü gibi, kaynağın yayınladığı monokromatik ışın, B’nin M1 ve M2 aynalarına olan uzaklığına bağlı olarak, yapıcı veya yıkıcı girişim meydana getirir. Burada, B’de yol farkı dalga boyunun tam katları ise yapıcı girişim, eğer yol farkı dalga boyunun katları değilse yıkıcı girişim oluşur. Hareketli olan M2 aynası B’den uzaklaştıkça ya da B’ye yaklaştıkça dedektör ışınımının şiddetindeki değişimi algılanır. Kaynağın ν_1 ve ν_2 frekanslı iki farklı monokromatik ışın yayması durumunda, M1 ve M2 aynaları tarafından gerçekleştirilen girişim ν_1 ve ν_2 frekanslarının farklı olması ile daha karmaşık bir hal alır. Bu da matematiksel Fourier dönüşüm yapılarak basitleştirilir. Burada aynanın zamana karşı hareketi çok-kanallı bilgisayar yardımıyla dedektörden gelen sinyalleri toplar.



Şekil 2.3: Fourier dönüşümlü IR spektrofotometresinin şematik gösterimi.

Buradan elde edilen bilgilerle, numuneye ait molekülün analizi yapılır. Fiziksel ve kimyasal özellikleri bu bilgilerle birleştirilir. Böylece, molekülün yapısı belirlenir. Son olarak, elde edilen spektrum ile aynı koşullarda bilinen bileşiklerin çekilmiş spektrumları karşılaştırılır. Organik bileşiklerin yapısında, fonksiyonel gruplar vardır. Bu yüzden numunenin kızılötesi spektrumunu değerlendirip ve güvenilirliği fazla olan soğurma bantlarından, maddede bulunan fonksiyonel grupların varlığını tespit edebilmek için fonksiyonel grupların frekansları ile karşılaştırılır. Buradan hareketle maddenin hangi madde olduğu belirlenir. Tablo 2.2’de bazı fonksiyonel grupların frekansları verildi.

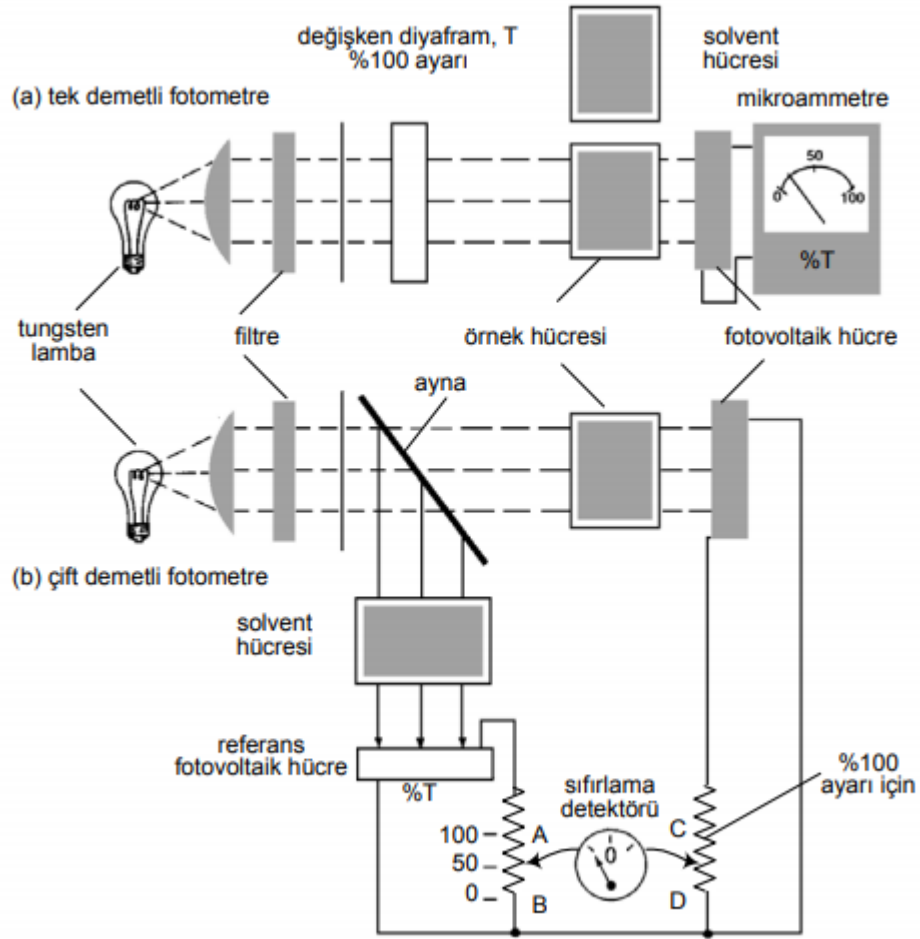
Tablo 2.2 : Bazı fonksiyonel grupların frekansları (Rao 1963).

GRUP	GÖSTERİM	TİTREŞİM DALGA SAYISI (CM ⁻¹)
-O-H gerilme	$\nu(\text{OH})$	3640 – 3600
-N-H gerilme	$\nu(\text{NH})$	3500 – 3380
-C-H gerilme (aromatik halkalarda)	$\nu(\text{CH})$	3100 – 3000
-C-H gerilme	$\nu(\text{CH})$	3000 – 2900
-CH ₃ gerilme	$\nu(\text{CH}_3)$	2962±10 – 2872±5
-CH ₂ gerilme	$\nu(\text{CH}_2)$	2926±10 – 2853±10
-C≡C gerilme	$\nu(\text{CC})$	2260 – 2100
-C≡N gerilme	$\nu(\text{CN})$	2200 – 2000
-C=O gerilme	$\nu(\text{CO})$	1800 – 1600
-NH ₂ bükülme	$\delta(\text{NH}_2)$	1600 – 1540
-CH ₂ bükülme	$\delta(\text{CH}_2)$	1465 – 1450
-CH ₃ bükülme	$\delta(\text{CH}_3)$	1450 – 1375
C-CH ₃ bükülme	$\rho(\text{CH}_3)$	1150 – 850
-S=O gerilme	$\nu(\text{SO})$	1080 – 1000
-C=S gerilme	$\nu(\text{CS})$	1200 – 1050
-C-H düzlem dışı açı bükülme	$\gamma(\text{CH})$	650 – 800

2.6 Morötesi ve Görünür Bölge (UV-Vis) Spektroskopisi

Morötesi ve görünür bölge (UV-Vis) spektroskopisi moleküllerde elektronik geçişlerin sebep olduğu spektrumları inceler. Bu bölge 100 – 700 nm aralığını kapsar ki, 100 – 200 nm aralığı Vakum UV, 200-400 nm aralığı UV ve 400 – 700 nm aralığı ise görünür bölge olarak adlandırılır. Morötesi ve görünür bölge spektrometreleri genellikle üç kısımdan meydana gelirler. Bunlar; ışın kaynağı, monokromatör ve detektördür. Işın kaynağı olarak morötesi ve görünür bölgede dalga yayan kaynak

kullanılır. Monokromatör olarak prizma ya da kırınım ızgaraları kullanılır. Fotoelektrik tüp veya foto çoğaltıcı tüpler de dedektör olarak kullanılmaktadır. UV-Vis spektrofotometrelerinde kullanılacak ışık herhangi bir frekanslı morötesi veya görünür bölgeden seçilir. Işık numuneden geçtikten sonra geçirgenliği ya da soğurganlığı tespit edilir. Şekil 2.4’de tek ve çift kanallı fotometrelerin çalışma prensibi şematik olarak gösterildi. Tek ışık yollu spektrofotometrelerde kaynaktan çıkan ışık monokromotöre gönderilir ve bir aralıktan geçirilerek numune üzerine düşürülür. Çift ışık yollu spektrofotometrelerde ise iki farklı monokrometre vardır; iki farklı dalga boyunda ışık, dönebilen bir ışık bölücü yardımıyla numune ile ard arda etkileşir.



Şekil 2.4 :Tek ve çift ışınlı fotometrelerin şematik görünümü
(http://www.bayar.edu.tr/besergil/7_BOLUM_4.pdf).

Mor ötesi ve görünür bölge ışınları maddeyi oluşturan atomların bağ elektronlarının uyarılmasına neden olur. Bu uyarılma, temel halden uyarılmış haldeki titreşim ve dönme enerji seviyelerine dolacak şekilde gerçekleşir. Temel enerji seviyesi E_0 , moleküllerin titreşim ve dönme enerjilerinin toplamına eşittir:

$$\Delta E_0 = E_v + E_r \quad . \quad (2.8)$$

Burada v ; v_0, v_1, v_2, \dots titreşim enerji seviyelerini ve r ; r_0, r_1, r_2, \dots titreşim enerji seviyeleri arasındaki dönme enerji seviyelerini gösterir. Burada her titreşim enerji seviyesi alt enerji seviyesinde dönme enerji seviyesine sahiptir. Aynı şekilde birinci uyarılmış enerji seviyesi E_1 de yine titreşim ve dönme enerji seviyelerini içerir. İşte bu uyarılma, elektronların temel enerji E_0 seviyesinden, bir üst enerji E_1 seviyesine geçmesidir. Bunun sonucunda da, test edilen maddede bulunan bağların tipleri ile ilişkili dalga boylarında soğurma pikleri elde edilir. Bu dalga boyu, bir elektronik geçiş için ihtiyaç duyulan enerjiyi ifade eder. Elektronik geçişler üç grupta incelenir:

- π , σ , ve n elektronları,
- d ve f elektronları,
- yük-transfer elektronları .

Organik moleküllerde dört tür elektronik geçiş olasıdır. Bunlar: $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ ve $\sigma \rightarrow \sigma^*$ dır . Burada, π elektronları, çift ya da üçlü bağlarda bulunur ve σ bağlardan daha zayıftır. σ elektronları, çoklu bir bağın en kuvvetli elemanıdır. Tek ya da çoklu bağlarda bulunur. n elektronlar ise bağ oluşturmaya yatkın değildirler, bunlara serbest elektronlar da denir.

2.6.1 Morötesi ve Görünür Bölge (UV-Vis) Soğurma Türleri

$\pi \rightarrow \pi^*$ soğurması: Doymamış bileşiklerin yapısında bulunan, π bağlarındaki elektronlar ile gerçekleşen soğurmadır.

$n \rightarrow \pi^*$ soğurması: Doymamış bileşiklerde, bağ oluşumunda kullanılmayan elektronlara sahip çok atomlu yapılarda bulunan, n elektronları ile gerçekleşen soğurmadır.

n→σ* soğurması: Doymuş bileşiklerde, bağ oluşumunda kullanılmayan elektronlara sahip çok atomlu yapılarda bulunan n elektronları ile gerçekleşen soğurmadır.

σ→σ* soğurması: Doymuş bileşiklerde yani alkanlarda C-C ve C-H arasındaki σ bağlarındaki elektronlar ile gerçekleşen soğurmadır.

σ→π* ve π→σ* soğurmaları: Yapısında doymuş ve doymamış bağ içeren bileşiklerin σ ve π elektronları ile gerçekleşen soğurmadır.

Soğurma şiddeti geçirgenlik T ile gösterilir ve aşağıda verilen denklem ile tanımlanır:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad . \quad (2.9)$$

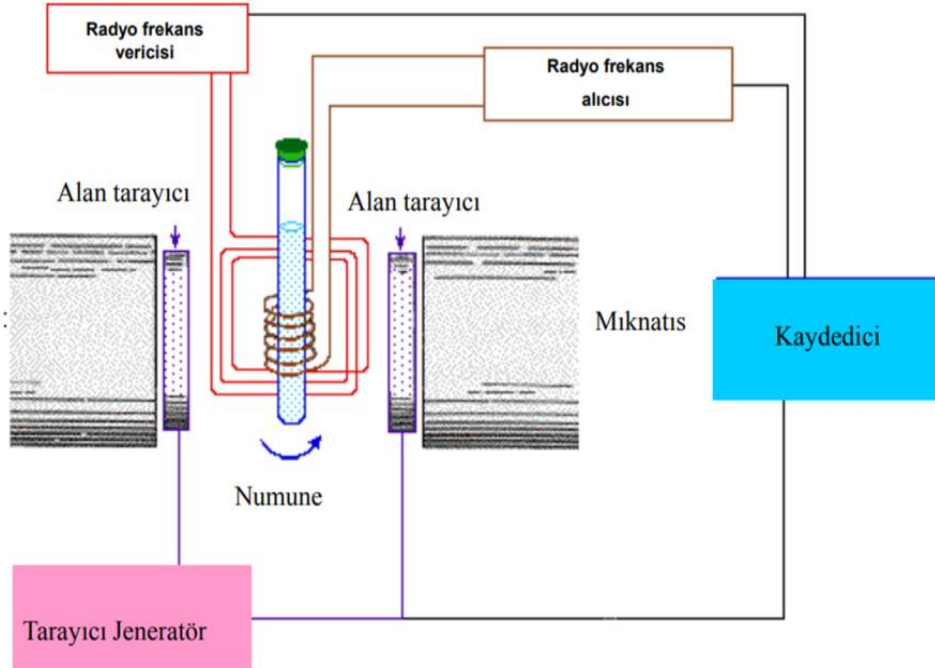
Burada, I_0 radyasyonun örneğe çarpmadan önceki şiddeti, I radyasyonun örneğe çarptıktan sonraki şiddetidir (Beşergil 2015).

2.7 Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi

En genel ifadesi ile Nükleer Manyetik Rezonans (NMR); analiz edilecek numunenin içindeki hidrojen atomu çekirdeğinde protonların bir radyo frekans kaynağından gelen belirli frekansta bir elektromanyetik enerjiyle karşılaştığında enerjiyi soğurması olayıdır.

NMR yöntemi ile bir çekirdeğin spininin, uygulanan bir dış manyetik alan yardımıyla değiştirilip rezonansı sağlanır. Rezonans iki farklı enerji seviyesi arasındaki geçiş ile yani alt enerji seviyesinden üst enerji seviyesine geçiş sağladığında meydana gelir. Bu geçiş için gerekli olan enerjiye rezonans enerjisi denir. Manyetik rezonans görüntüleme ve NMR spektroskopisinde bu enerji kullanılır. Şekil 2.5'den de görüldüğü gibi, bir NMR spektrometresi, bir mıknatıs, radyo frekans vericisi, dedektör/radyo frekans alıcısı ve kaydedeci olmak üzere dört kısımdan oluşur. Burada numune (proton içeren bir bileşik) homojen alan içine yerleştir ve daha homojen bir alan elde etmek için döndürülür. Proton manyetik alanda farklı enerji seviyelerine dağılır. Radyo frekans vericisinin meydana getirdiği

değişken alan numuneye gönderilir ve bu alan frekansı rezonans sağladığında enerji soğrulur. Radyo frekans alıcısı kaybolan enerjiyi ölçer, kaydedici de bunu sinyal olarak kaydeder. Elektronlar ve protonlar kendi eksenleri etrafında dönen, yani spin hareketi yapan yüklü taneciklerdir. Bu nedenle dönme hareketi sırasında etraflarında bir elektrik alan oluştururlar. Elektrik alan mutlaka bir manyetik alan doğurduğundan, her iki parçacık da meydana getirdiği manyetik alanda manyetik dipole sahiptir.



Şekil 2.5: NMR spektrometresinin şematik gösterimi (<http://w3.balikesir.edu.tr/~hnamli/oya/nmr/hnmr.php>).

Spinlerinden dolayı manyetik momente sahip olan elektron ve çekirdekler, bir dış manyetik alana girdiği zaman belirli bir potansiyel enerjiye sahip olurlar. Parçacığın manyetik momenti ve uygulanan manyetik alanın şiddetine bağlı olarak, bu potansiyel enerjiyi değiştirir (Yurdakul 2010). Protonun spin hareketi, çembersel akım gibidir ve etrafında bir manyetik alan oluşturur. Bir dış manyetik alan yokken, nükleer spinlerin dağılımı rastgeledir. Sisteme bir dış manyetik alan uygulandığında, spinler uygulanan alana paralel ve antiparalel olarak yönlendirilerek nükleer manyetik momentler oluştururlar:

$$\mu_l = g_N \frac{e\hbar}{2m_p c} [l(l+1)]^{\frac{1}{2}} \quad . \quad (2.10)$$

Bağıntıda geçen; g_N çekirdek (nükleer) çarpanı, m_p protonun kütlesi, c ışık hızı ve e elektronun yükü l spin kuantum sayısı ve $\hbar[l(l+1)]^{\frac{1}{2}}$ ise çekirdeğin spin açısai momentum vektörünün büyüklüğüdür.

Protonun H_0 şiddetinde homojen bir manyetik alana maruz kalması durumunda, çekirdek manyetik dipolü, alan eksenini etrafında presesyon hareketi yapar. Bu hareket nedeniyle manyetik alanda, parçacık belirli bir potansiyel enerjiye sahip olur:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 \quad . \quad (2.11)$$

Burada, μ manyetik moment ve H_0 uygulanan manyetik alan şiddetidir ve E potansiyel enerjidir. Presesyon hareketinin açısai hızı ω , Larmor frekansı olarak adlandırılır.

$$\omega = \gamma H_0 \quad . \quad (2.12)$$

Burada, γ 'ya jiromanyetik oran denir. Bu oran manyetik dipol momentumun açısai momentuma oranıdır:

$$\gamma = \frac{\mu_l}{\hbar [l(l+1)]^{\frac{1}{2}}} \quad . \quad (2.13)$$

Çekirdeğin manyetik momentini, çekirdeğin γ jiromanyetik sabitine ve m manyetik kuantum sayısına bağılıdır:

$$\mu = \gamma \frac{\hbar m}{2\pi} \quad . \quad (2.14)$$

Denklem (2.14)'deki μ değeri, Denklem (2.11) enerji formülünde yerine konulduğunda, manyetik alanın etkisindeki bir çekirdeğin, kaç farklı enerji düzeyinde olabileceği, spin kuantum sayısı ile belirlenebilir:

$$E_{\zeta} = \frac{\gamma \hbar H_0 m}{2\pi} \quad . \quad (2.15)$$

Burada, E_C çekirdeğin potansiyel enerjisidir. Bir çekirdeğin m manyetik kuantum sayısı ile l spin kuantum sayısı arasında aşağıdaki gibi bir ilişki vardır:

$$m = -l, (-l + 1), (-l + 2), \dots, 0, \dots, (l - 1), (l - 2), l \quad . \quad (2.16)$$

Her bir atomun, vereceği pik sayısı NMR spektroskopisinde $(3l + 1)$ eşitliği ile bulunur. Spin $1/2$ için $\mu_I = -1/2$ ve $\mu_I = +1/2$ olmak üzere iki manyetik kuantum sayısına sahip olan çekirdek için iki enerji seviyesi (E_1 ve E_2) elde edilir:

$$E_1 = - \frac{1}{2} \frac{\gamma \hbar H_0}{2\pi}$$

ve (2.17)

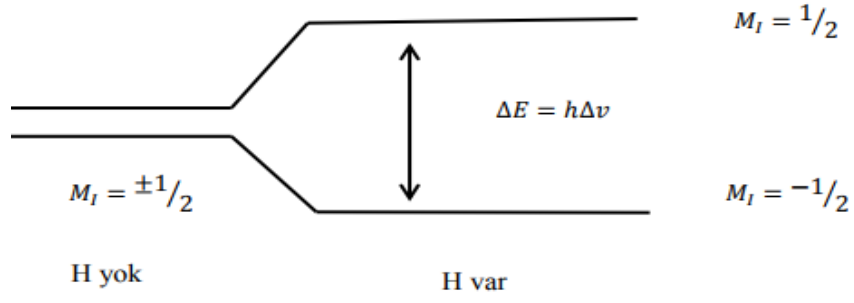
$$E_2 = + \frac{1}{2} \frac{\gamma \hbar H_0}{2\pi}$$

İki enerji seviyesi farkı ;

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \gamma \frac{\hbar H_0}{2\pi} \quad (2.18)$$

ifadesi ile tanımlanır.

Elektronlar veya çekirdekler bir dış manyetik alanın etkisinde olmadıkları zaman enerji düzeyleri arasında bir fark yoktur, yani bu parçacıkların enerjileri katlıdır. Ancak manyetik momenti olan bu parçacıklar bir manyetik alan ile etkileştirildiğinde belirli enerji düzeylerine yarılabılırlar (Zeeman yarılmaları). Şekil 2.6'da manyetik alanda nükleer Zeeman seviyelerinin yarılmaları şematik olarak gösterildi. M_I , μ_I 'nin H üzerindeki izdüşüm manyetik spin kuantum sayısıdır, β_N ise nükleer magnetondur ($\beta_N = e\hbar/2m_p c$).



Şekil 2.6: Manyetik alanda nükleer Zeeman seviyelerinin yarılmaması.

Elektromanyetik dalganın frekansı ν rezonans şartını sağladığı zaman, ΔE enerji farkı,

$$\Delta E = h\Delta\nu = g_N\beta_N H_0 \quad (2.19)$$

şeklinde yazılır. Bu durumda, en basit nükleer manyetik rezonans elde edilmiş olur.

Özetlersek organik bileşiklerde yapı aydınlatılmasında, kullanılan en güçlü teknik NMR spektroskopisidir. Manyetik alanda tutulan ve spini yani dönme hareketi olan bir çekirdeğin, uygun frekanstaki bir radyo dalgası ile rezonansa girmesi ilkesine dayanmaktadır. Günümüzde yapı tayininde çok sıklıkla kullanılan NMR analizleri ^1H ve ^{13}C -NMR analizleridir. Farklı radyo dalgaları ile farklı kimyasal çevreye sahip çekirdeklerin, uygulanan manyetik alanlarda rezonansa girmesine kimyasal kayma denir. İncelenen madde ile karşılaştırma maddelerinin kimyasal kayma değerleri kıyaslanarak yapı analizi yapılabilir (Ersöz 2010).

3. HESAPLAMA YÖNTEMİ

3.1 Bilgisayar Hesaplamalı Moleküler Spektroskopi

Moleküllerin yapısı ve spektroskopik özellikleri incelenirken, bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopi iki ana grupta incelenir. Bunlar, Moleküler Mekanik ve Elektronik Yapı metodlarıdır. Her bir metod, benzer tip hesaplamalar yapar ;

- Molekülün enerjisini hesaplar,
- Geometrik optimizasyon yapar. Molekülün en düşük enerjili yani denge durumu geometrisi, geometrik optimizasyondur. Bu da temelde enerjinin atomik koordinatlara göre birinci türevi ile bulunur.
- Molekülün titreşim frekanslarını hesaplar. Moleküldeki atomların hareketinden kaynaklanan molekülün titreşim frekanslarının hesabı da enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevinden elde edilmektedir.

3.1.1 Moleküler Mekanik Metot

Bir molekülün yapısını ve enerjisini belirlemek için kullanılan hesaplama metodlarından biri de Moleküler mekanik metottur. Sistem atomlarının arasındaki etkileşimleri klasik mekanik kanunları ile tanımlar. Bu metotla hesaplamalar yapılırken, elektron etkileşimleri doğrudan hesaba katılmaz. Onun yerine sistemin iyonları arasındaki etkileşimler dikkate alınır. Elektronik etkiler ise hesaplama dolaylı bir şekilde dahil edilmektedir. Bu nedenle, yapılan hesaplamalar oldukça hızlıdır, bu da metot için önemli bir avantajdır. Öte yandan elektronik etkilerin hesaba katılmaması nedeniyle kimyasal problemlerin çözümü bu yöntemle başarısızdır (Foresman ve Frisch 1996).

3.1.2 Elektronik Yapı Metodu

Elektronik yapı metotları, Moleküler mekanik metodların tersine, klâsik fizik yasalarının yerine kuantum mekaniksel yasaları kullanarak çalışır. Elektronik yapı metotları iki kısma ayrılır:

- Yarı deneysel metotlar,
- Ab-initio metotları.

3.2 Yarı Deneysel Metotlar

Yarı deneysel metotlarda, hesaplamaları kolaylaştırmak için deneysel verilerden elde edilen parametreler, yarı-deneysel (semiemprical) yöntemlerde kullanılmaktadır. Diğer bir deyişle, bilinen bazı deneysel ölçüm sonuçları, teorik hesaplamalarda kullanılır ve Schrödinger denkleminde yaklaşık çözümler elde edilmeye çalışılır. Yarı- deneysel hesaplama tekniklerinin pek çoğunda, sistemin sahip olduğu orbitaller küresel simetrik olarak ele alınırken, sadece valans elektronlarını göz önünde bulundurulur. Yarı- deneysel hesaplama metodları yüzlerce atomdan meydana gelen büyük sistemlerin özelliklerini incelemeye bir öngörü ortaya koymak amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır.

3.3 ab-initio Metotları

Latince “başlangıçtan itibaren” anlamında kullanılan ab-*initio* terimi, deneysel verileri içermeyen, direkt teorik prensiplerden meydana gelen hesaplamalar için kullanılan kuantum mekaniksel yaklaşımlardır. Bu yaklaşımların kullanılması sonucu molekül yapısı ve buna bağlı olarak değişim gösteren parametrelerle ilgili önemli sonuçlar elde edilir.

Ab-*initio* hesaplamalarda sıklıkla kullanılan yaklaşımlar, Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan (SCF) ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisidir (Young 2001). Ab-*initio* hesapları genel olarak oldukça iyi sonuçlar verir. Molekül küçüldükçe sonuçların kesinliği de artar. Ab-*initio* yöntemlerinin avantajı, bütün yaklaşımlar yeterli

küçüklükten yola çıkılarak yapıldığı zaman, kesin bir sonuca yaklaşıyor olması, dezavantajı ise hesaplama süresinin oldukça uzun olmasıdır.

GAUSSIAN, GAMESS, HYPERCHEM, CACHE vs... *ab-initio* yöntemlerinin kullanıldığı bazı paket programlardır. Bu paket programların tamamı yukarıda bahsedildiği üzere, değişik mertebelerden analitik türevler kullanır. Tablo 3.1’de enerjinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabileceği yer almaktadır.

Tablo 3.1: Enerji türevlerinden fiziksel büyüklüklerin hesaplanması (Pulay, 1987; Bahat, 2000).

TÜREV	HESAPLANABİLEN BÜYÜKLÜKLER
$\frac{\partial E_e}{\partial R}$	Atomlara etki eden kuvvetler, Molekülün geometrisi, Kararlı noktalar.
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial R_j}$	Kuvvet sabitleri, Temel titreşim frekansları, Kızıl ötesi ve Raman spektrumları, Titreşim genlikleri.
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial \epsilon_j}$	Dipol moment türevleri, Harmonik yaklaşımda Kızıl ötesi şiddeti.
$\frac{\partial^3 E_e}{\partial R_i \partial \epsilon_j \partial \epsilon_k}$	Kutuplanabilirlik türevleri, Harmonik yaklaşımda Raman şiddetleri.

Tablo 3.1’de, E_e Toplam enerji, R Atomik koordinatlar, ϵ : Elektrik alan bileşenlerine karşılık gelir (Pulay 1969).

Doğadaki, sistemler hem parçacık hem de dalga karakteri gösterirler. Bu durum klasik yöntemler ile açıklanamaz. Enerjinin kesikliliği, parçacıkların girişim yapması veya tünelleme gibi konuların açıklanması kuantum mekaniği ve onun temel denklemi olan Schrödinger denklemi ile mümkündür. Schrödinger denkleminin

çözümü ψ dalga fonksiyonunu verir. Sistemin bütün fiziksel özellikleri bu dalga fonksiyonundan çıkarılabilir. Schrödinger denklemi en genel olarak,

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (3.1)$$

şeklindedir. Burada \hat{H} moleküler etkileşmeleri tanımlayan bir operatör, Ψ moleküler dalga fonksiyonu, E ise moleküler sistemin kararlı durumlarına karşılık gelen enerjisidir. Schrödinger denklemi bir elektronlu atomlar için tam çözümlenebilir. Schrödinger denkleminin çok parçacıklı atomlar için çözülebilir olması için bazı yaklaşımların yapılması gerekir. Çok parçacıklı Schrödinger denklemini bir-elektron denklemine dönüştürmek için birçok yöntem geliştirilmiştir. Hartree-Fock Yöntemi ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi bunlara örnek olarak verilebilir.

3.4 Hartree-Fock Yöntemi

Hartree-Fock yaklaşımı *ab-initio* yöntemlerin en yaygın türü ve merkezi alan yaklaşımının öncüsüdür. Merkezi alan yaklaşımı, atom ya da moleküldeki bir elektronun, çekirdek ve diğer elektronların oluşturduğu bir ortalama küresel potansiyel içinde hareket ettiğini kabul eder ve Coloumb elektron-elektron itme potansiyelini, başlangıçta hesaba katılmaz. Ancak, daha sonra elektron korelasyonu olarak hesaba alınır (Brasden 1999). HF yönteminin temel noktası, çok elektron problemini tek elektron problemine indirgemektir. Bunun için üç temel yaklaşım kullanılarak çözüme ulaşılmaya çalışılır. İlk olarak, çekirdek ve elektronların hareketlerini ayırır. Çekirdeğin hızını elektronların hızı yanında çok düşük olduğundan ihmal eder. Buna “Born-Oppenheimer” yaklaşımı denir. Schrödinger denkleminin kütleden bağımsız bu yeni şekline elektronik Schrödinger denklemi denir. Ancak buna rağmen elektronik Schrödinger denkleminin çözümü oldukça zordur. Rölativistik olmayan Schrödinger denkleminin bu durumda şu halde olacaktır:

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ei})\Psi_e = E_e \Psi_e \quad (3.2)$$

Burada, hamiltonyeni ifade eden ilk terim elektronların kinetik enerjisini terimi, ikinci terim elektron-elektron etkileşim enerjisini ve üçüncü terim elektron-iyon etkileşim enerjisini ifade eder.

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} + \sum_{i<j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \Psi_e = E_e \Psi_e \quad . \quad (3.3)$$

Born-Oppenheimer yaklaşımı ile değişken sayısında azalma olsa da bu yaklaşım, moleküler enerji seviyeleri ve dalga fonksiyonlarının hesaplanmasında yeterli değildir. Bu problemin aşılmasında, ikinci yaklaşım olarak atomik orbital lineer kombinasyonu (linear combination of atomic orbitals, LCAO) yaklaşımı kullanılmıştır. Bu yaklaşımında atomların lineer kombinasyonları dikkate alınır. Bir molekülde bulunan çekirdekler birbirlerinden ne kadar uzakta ise kovalent bağı meydana getiren elektronlar atomik orbitallerde bulunur. Buna göre, molekülün dalga fonksiyonu kendini oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının toplamı olacak şekilde LCAO yönteminde yazılır (Lveine 1983).

Hartree-Fock yaklaşımı denilen üçüncü yaklaşımda, elektronların hareketlerinin ayrıştırılması yöntemi ele alınır. Çok elektronlu dalga fonksiyonu, tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımlarının toplamları halinde yazılır:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N,) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(\vec{r}_i) \quad . \quad (3.4)$$

i. sıradaki elektrona etki eden potansiyel aşağıdaki eşitlik ile verilir :

$$V_i(\vec{r}) = V_{iyon}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \quad . \quad (3.5)$$

Burada, iyon ve Hartree potansiyelleri aşağıdaki gibi ifade edilir:

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

ve

$$V_H(\mathbf{r}) = -\int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.6)$$

i. elektrona etkiyen Hartree potansiyelindeki yoğunluk terimi;

$$\rho(\mathbf{r}') = \sum_{i \neq j} |\Psi_j(\mathbf{r}')|^2 \quad (3.7)$$

ile verilir. Sistemin Hamiltoniyeni aşağıdaki eşitlik ile tanımlanır.

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i(\mathbf{r}) \quad . \quad (3.8)$$

Toplam enerjinin beklenen değerini en küçük yapan tek elektron dalga fonksiyonları Hartree denklemi ile verilir:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{iyon}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) + \sum_{j \neq i} \int d\mathbf{r}' \frac{\Psi_j(\mathbf{r}')^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad . \quad (3.9)$$

(3.9) denklemi orbitaller için öz uyumlu (self consistent) olarak çözüldüğünde, sistemin dalga fonksiyonu elde edilir. Hartree-Fock yaklaşımında sistemin dalga fonksiyonu, antisimetri özelliğini de sağlayacak şekilde seçilir. Elektronlardan oluşan sistemin dalga fonksiyonu, Pauli dışarlama ilkesi gereği, sistemdeki iki elektronun yer değiştirmesi altında antisimetrik olmalıdır:

$$\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N) = -\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N) \quad . \quad (3.10)$$

Bu denklemi sağlayan en basit dalga fonksiyonu, Slater determinanı ifadesini oluşturur;

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{r}_1) & \chi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \chi_1(\mathbf{r}_N) \\ \chi_2(\mathbf{r}_1) & \chi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \chi_2(\mathbf{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_N(\mathbf{r}_1) & \chi_N(\mathbf{r}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad . \quad (3.11)$$

Burada, χ_i ($i = 1, 2, \dots, N$) atomik orbitalleri, r_j ($j = 1, 2, \dots, N$) elektronların konum vektörlerini ve N sistemdeki parçacık sayısını ifade etmektedir. $1/\sqrt{N!}$ sabiti ise normalizasyon katsayısıdır. Her sütun indisi elektronlardan birini, her satır indisi de tek-parçacık durumlarından birini göstermektedir. Aradığımız antisimetri özelliği bu dalga fonksiyonunda bulunmaktadır. Her iki elektron yer değiştirdiğinde determinantın iki sütunu yer değiştirmiş olur. İki sütunun yer değiştirmesiyle determinant işaret değiştirdiği için, bu dalga fonksiyonu antisimetrik özelliğini taşır (Karaoğlu 2008). Buradan hareketle Hartree-Fock denklemini tekrar düzenleyecek olursak (3.12) Denklemi elde edilir;

$$\left[\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{iyon}(\mathbf{r}) \right) + \sum_j \int d\mathbf{r}' \frac{|\Psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \Psi_i(\mathbf{r}) - \sum_j \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \int d\mathbf{r}' \frac{\Psi_j^*(\mathbf{r}') \Psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Psi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.12)$$

Son terim değiş-tokuş terimidir, σ_i, σ_j spinleri aynı olduğunda sıfırdan farklıdır. Değiş-tokuş terimi yerel olmadığından Hartree Fock denkleminin çözümü oldukça zordur. Hartree-Fock yaklaşımının dezavantajı, elektronlar arasındaki korelasyon etkileşimi göz önüne almamasıdır. Korelasyon hesaba katılmadığı için bu yöntemle yapılan hesaplamalar değerlerinde, enerji gerçek değerinden daha büyük çıkar (Sholl ve Steckel 2009).

3.5 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Bu modelde molekül dalga fonksiyonları ve elektron yoğunluğu $\rho(\mathbf{r})$ hesaplanır. Bu metot ile HF potansiyelinde eksik olan değiş-tokuş korelasyon etkileşmesi hesaba katılır. N elektronlu bir sistem için yazılan Schrodinger denklemi, N tane tek elektron Schrodinger denklemine indirgenir (Hohenberg ve Kohn 1964):

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(r) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon \Psi_i(\mathbf{r}) \quad . \quad (3.13)$$

Buradaki $\Psi_i(\mathbf{r})$ 'ler tek elektron dalga fonksiyonları ve $V(\mathbf{r})$ tek elektronun tüm etkileşimlerini içeren potansiyel terimidir:

$$V(r) = V_d(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (3.14)$$

Buradaki potansiyel ifadesinde ilk terim elektronların iyonlarla olan etkileşimi, ikinci terim diğer elektronlarla olan etkileşimi, üçüncü terim ise değiş-tokuş ve korelasyon etkileşimidir. Bu yöntemde, enerji ifadesi yoğunluğun fonksiyonu cinsinden, Kohn ve Sham, (Kohn ve Sham 1965) Denklemler (3.13) ve (3.14) de verilen teoremleri kullanarak bugün Kohn Sham denklemleri olarak bilinen, enerji fonksiyoneli minimum yapan yoğunluğun bulunabileceği denklemleri vermiştir:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \frac{\rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad . \quad (3.15)$$

Burada, ilk terim elektronların kinetik enerji terimi, ikinci terim elektron-elektron etkileşmesinden kaynaklanan potansiyel enerji, üçüncü terim ise değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi ve son terim de dış potansiyelden kaynaklanan enerji terimidir.

DFT teorisinde yoğunluk fonksiyonelleri ab-initio yöntemindeki temel fonksiyonlara benzer şekildedir. Gerçek yoğunlukları tam olarak anlaşılabilen basit sistemlerin yoğunluğunu elde edilebilecek şekilde uygun parametreler denenerek türetilirler. Bunlar BLYP, B3LYP (Becke 1993; Lee ve diğ. 1988) gibi kısaltılmış isimler programlarda fonksiyonel olarak bulunurlar.

Birçok molekül için DFT metodunun, HF hesaplamalarını daha ileriye taşıdığı ve hassaslaştırdığı gözlenmiştir. Ab-initio yöntemine göre zamandan daha çok tasarruf edildiğinden, büyük moleküllere uygulama imkanı sunmuştur. DFT, atom ve moleküllerin elektronik yapılarını daha iyi anlamak için oluşturulmuş bir yaklaşımdır. 1990'larda ilgi görmeye başlamış ve önemli gelişmeler kaydedilmiştir. HF metodundan farkı ise şöyledir: HF teorisinde çok-elektronlu dalga fonksiyonu, Slater determinantı ile ifade edilir ki, bu determinant N tane dalga fonksiyonunu

hesaplayacak şekilde kurulur ve N-elektronlu dalga fonksiyonu hesaplanır. Kohn ve Sham, HF eşitliklerindeki değiş- tokuş potansiyel teriminden farklı, sadece elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olan daha genel bir değiş-tokuş korelasyon (ilgisi) potansiyel terimi geliştirerek Schrödinger denklemini çözmeyi başardılar (Kohn ve Sham 1965). DFT metodunda korelasyon potansiyelinin, yük yoğunluğuna bağımlılığı sistemin toplam enerjisinde yer almaktadır:

$$E_{DFT} = E_{iç} + E_{Çekirdek} + E_{Coulomb} + E_{XC}(\rho) \quad (3.16)$$

Burada, $E_{iç}$ çekirdekle tek elektronun etkileşme enerjisi, $E_{Çekirdek}$ çekirdeğin konumu için çekirdekler arası itici enerji, $E_{Coulomb}$ elektronlar arasındaki itme enerjisi ve $E_{xc}(\rho)$ elektron yük yoğunluğuna bağlı olan değiş tokuş korelasyon enerjisidir. Denklem (3.16)'da verilen, E_{XC} ifadesi, “değiş-tokuş” ve “korelasyon” olarak iki kısma ayrılır:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad . \quad (3.17)$$

Bu denklemdeki her terim yine birer fonksiyoneldir. $E_x[\rho]$ değiş-tokuş fonksiyoneli, $E_c[\rho]$ ise korelasyon fonksiyonelidir. Bu fonksiyonellerin formu bilinmediğinden, yoğunluğun fonksiyoneli olarak yazmak zordur. Bunun için iki yaklaşım olan yerel yoğunluk yaklaşımı (local density approximation, LDA) (Sholl ve Steckel 2009) ve genelleştirilmiş gradiyent yaklaşımı (generalized gradient approximation, GGA) (Perdew ve diğ. 1996) geliştirilmiştir. LDA yaklaşımı, yalnızca elektron yoğunluğuna bağlıdır. GGA yaklaşımı, hem elektron yoğunluğuna, hem de onun gradyentine bağlıdır.

3.6 B3LYP Karma –Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Deneylerle uyumlu ve en çok kabul gören değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini tanımlamak için oluşturulmuş üç parametrelili B3LYP olarak da bilinen Becke karma metodudur. Becke'nin geliştirdiği üç parametrelili hibrit fonksiyonelleri (Becke 1993) Lee, Yang ve Parr tarafından (Lee ve diğ. 1988) tanımlanan korelasyon fonksiyonelleri ile birleştirilerek, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi için karma bir model geliştirilmiştir:

$$E_{B3LYP}^{xc} = C_{HF}E_{HF}^X + C_{DFT}E_{DFT}^{xc} \quad . \quad (3.18)$$

Denklem (3.18)'deki C katsayıları deneyler ile belirlenen sabitlerdir. Bu modelde değiş tokuş ve korelasyon enerjisi aşağıdaki eşitlik ile verilir:

$$E_{B3LYP}^{xc} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X + E_{LDA}^X) + c_1(E_{B88}^X + E_{VWN3}^c) + c_2(E_{LYP}^c + E_{VWN3}^c). \quad (3.19)$$

Burada, c_0 , c_1 ve c_2 terimleri sabittir. Becke'nin yaptığı çalışmalara göre (Becke 1993) öne çıkan karma modeller BLYP ve B3LYP olarak bilinir:

$$E_{B3LYP} = E_v + E_j + E_{B3LYP}^{xc} \quad . \quad (3.20)$$

Bu modelde, Schrödinger denklemi ve benzer denklemler, elektron yoğunluğu değişimini tanımlayan, fonksiyoneller kullanılarak ozulur ve buradan çok elektronlu sistemlerin temel özellikleri saptanır.

3.7 Temel Setler

Kısmi bir diferansiyel denklemin ozumunde kullanılan, matematiksel fonksiyonun sınıflandırılması, temel set olarak ifade edilir. Sistemin istenilen kimyasal özelliklerinin oluşturulabilmesi için optimize edilen atomik orbitaller daraltılmış Gaussian tipi fonksiyonların toplamıyla temsil edilir. Molekül orbital, atomik orbitallerin lineer kombinasyonu olarak ifade edilir. Başka bir değişle, temel set, moleküler orbitallerin elde edilmesinde kullanılan atomik orbitallerden oluşan fonksiyon seti olarak tanımlanabilir (Dorsett ve White 2000).

Slater tipi orbitaller (STO) genel olarak iki atomlu moleküllerde, küresel simetriye sahip orbitalleri ifade etmede kullanılırken, Gaussian tipi orbitaller (GTO) ise eksenel simetrideki elektron dağılımına sahip moleküler orbitallerin oluşturulmasında kullanılır. Kuramsal hesaplamalarda amaç, moleküllerin özelliklerini matematiksel olarak ifade edebilmektir. Bu özelliği taşıyan ve en

önemlilerinden birisi de moleküler orbitallerdir. Bu orbitalleri tanımlayabilmek için temel setler kullanılır. Temel setler iki kısımda incelenir: Minimal temel setler ve genişletilmiş temel setlerdir. Minimal temel setler orbitallerin en temel durumlarını tanımlarlar. Genişletilmiş temel setler ise atom çekirdeğinden düzensiz yük değişmelerinin uzaklaşmasına ve böylece kimyasal bağın türünün düzeltilmesini sağlayan polarizasyon fonksiyonları eklenmesiyle oluşan baz setidir. Her bir temel setin nasıl okunacağını anlamak önemlidir. Şekil 3.1’de gösterildiği gibi, temel set iç yörüngedeki orbitallerin üç Gaussian fonksiyonundan, valans yörüngesindekilerin ise iç p-fonksiyonu iki, dış p-fonksiyonu ise bir Gaussian fonksiyonundan oluşmuş anlamına gelmektedir.



Şekil 3.1: Temel Setlerin Tanımlanması.

Bu tez çalışmasında kullandığımız 6-31G(d) temel setinde ise iç kabuk temel fonksiyonlar altı GTO’dan oluşmuş olup, iç valans orbitali üç tane GTO ve dış valans orbitali ise bir tane GTO içerir. Ayrıca 3-21G, 4-31G, 6-21G, 6-31G ve 6-311G temel setleri en çok tercih edilen oluşturulmuş valans temel setlerine örnek verilebilir.

3.8 HOMO-LUMO Moleküler Orbitalleri

Moleküler orbitaller (HOMO-LUMO) ve enerjileri, molekülün optik ve elektriksel özelliklerinin belirlenmesinde rol oynarlar. Ayrıca kuantum kimyası için çok önemli parametrelerdir (Fukui 1982). HOMO (Highest Occupied Molecular

Orbital) ve LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) sırasıyla en yüksek moleküler orbital ve en düşük boş moleküler orbitaldir. LUMO bir elektronu kabul etme yeteneğine karşılık gelirken, HOMO bir elektron verme yeteneğini temsil eder. HOMO ve LUMO moleküler orbital arasındaki enerji farkı, bileşiklerin denge koşulu için önemli bir değer olan HOMO-LUMO bant boşluğu olarak adlandırılır. HOMO ve LUMO, sonlu moleküler orbitaller (Finite Molecular Orbital, FMO) olarak bilinirler.

4. MATERYAL ve HESAPLAMA DETAYLARI

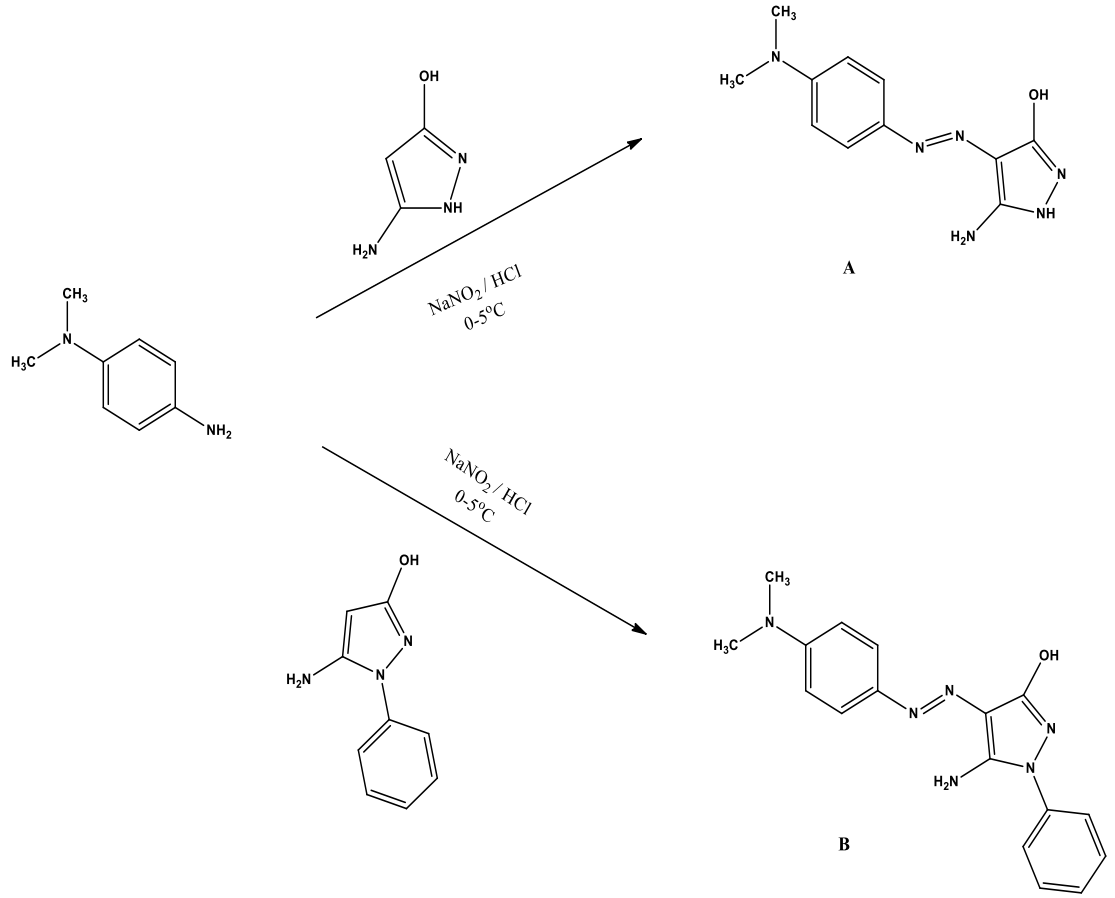
Bu tez çalışmasında yeni azo boyar maddeleri olan A Molekülü ve B molekülü Süleyman Demirel Üniversitesi-Kimya Bölümü laboratuvarlarında sentezlenmiş ve tez çalışmasında ilgili yöntemler için kullanılmıştır (Karabacak Atay ve diğ. 2018).

4.1 5-amino-4-[4-(dimetilamino)fenil]diazetil]-pirazol-3-ol molekülünün (A Molekülü) sentezlenmesi

0,02 mol N, N-dimetil-p-fenilendiamin bileşiğine 10 ml hidroklorik asit eklendi ve karışım, bir tuz-buz banyosunda 0-5°C'de manyetik olarak karıştırıldı. Çözeltiye 1 saat boyunca damla damla 1,4 g NaNO₂ (5 ml su içinde) eklendi ve diazonyum tuzu oluşturuldu. Bir başka beherde, kenetleme bileşiği, 0-5 °C'de 0,02 mol 3-amino-5-hidroksipirazol üzerine 1,2 g Na₂CO₃ + 0,4 g NaOH çözeltileri (su içinde) ilave edilerek hazırlandı. Diazotizasyondan sonra, hazırlanan diazonyum tuzu, kenetleme maddesine damla damla eklendi ve 0-5°C' de 4 saat boyunca bir tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılmaya devam edildi. Karışım, oda sıcaklığında pH 6'ya ayarlandı, karıştırıldı ve vakumda soğuk su ile süzüldü. Uygun çözücüler karışımında kristalize edildi (Karabacak Atay ve diğ. 2018).

4.2 5-amino-4-[4- (dimetilamino)fenil] diazenil]-2-fenil-pirazol-3-on molekülünün (B Molekülü) sentezlenmesi

5-amino-4-[4-(dimetilamino)fenil]diazetil]-2-fenil-pirazol-3-on (B, molekülü) A molekülünde gerçekleştirilen prosedürü izlenerek sentezlendi. Bununla birlikte, 3-amino-5-hidroksipirazol yerine, 3-amino-1-fenil-2-pirazolin-5-on, B molekülünün sentezinde bir kenetleme maddesi olarak kullanıldı (Karabacak Atay ve diğ. 2018). A ve B bileşiklerinin sentez şemaları, Şekil 4.1'de verildi.



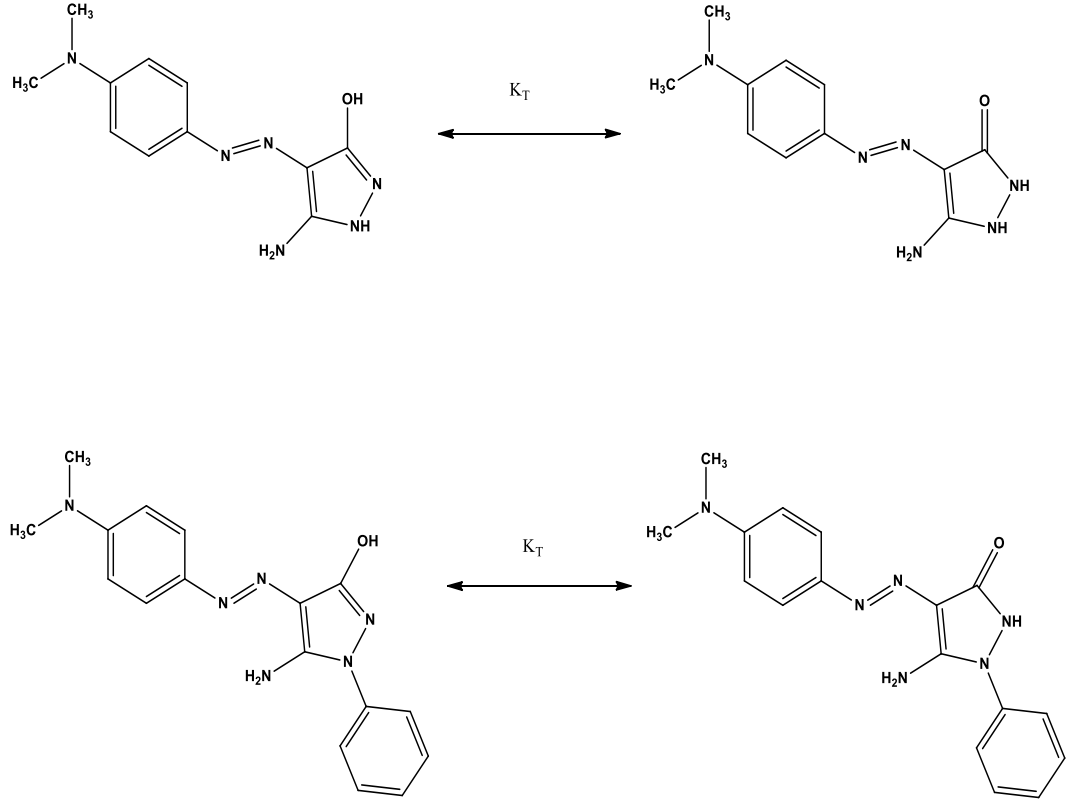
Şekil 4.1: A ve B moleküllerinin sentezlenme şeması.

Bir molekülün yapısında bulunan en az bir çift bağ ve bir hidrojen atomunun yer değiştirmesi, yani başka bir moleküle dönüşmesi olayına tautomerleşme ve bu moleküllere de tautomerler adı verildi. Şekil 4.1’de A ve B moleküllerinin totomerik yapıları gösterildi.

4.3 Deneysel Ekipmanlar

IR spektrumları bir Shimadzu IR Prestige-21 Fourier Dönüşüm-Kızılötesi (FT-IR) spektrofotometresinde kaydedildi. A ve B molekülleri için nükleer manyetik rezonans spektrumları Bruker Avance 125 MHz kullanılarak ölçüldü. Tüm dalga boyları Shimadzu UV-1601 çift ışınlı spektrofotometre ile kaydedildi. Moleküllerin

erime noktalar için Smart SMP30 Stuart erime noktası aparatı kullanıldı (Karabacak Atay ve diğ. 2018).



Şekil 4.2: A ve B bileşiklerinin totomerik yapıları.

4.4 Çalışmada İzlenen Hesaplama Yöntemleri

Bu tez çalışmasında, sentezlenen mono azo boyaların yapısal özellikleri ve titreşim frekanslarının elde edilmesi için, DFT ve HF yöntem bazlı ab-initio hesaplamaları gerçekleştirildi (Karabacak Atay ve diğ. 2018). Bu kuantum mekaniksel hesaplamalar, GAUSSIAN 09 hazır paket programı (Frisch ve diğ. 2009) kullanılarak elde edildi. Çalışmada kullanılan moleküller, hesaplamalı kimya yöntemleri ile, C simetrisi göz önünde bulundurularak 6-31G(d) temel seti (Foresman 1996, Frisch 2009) ile DFT/B3LYP ve HF metodlarıyla moleküllerin temel durum kararlı yapısını elde etmek için optimize edildi.

Azo boyar maddelerinin titreşim frekanslarını elde etmek için, optimizasyon işleminde kullanılan temel set, hesaplama yöntemleri kullanıldı ve FT-IR spektrumu oluşturuldu. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR manyetik kayma sabitleri, kloroform, asetik asit, metanol, dimetilformamid (DMF) ve dimetilsülfoksit (DMSO) çözücülerinde Gauge Atomik Orbitaller (GIAO) kapsamında hesaplandı. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri, bir referans olarak tetrametilsilan (TMS) dikkate alınarak analiz edildi. Titreşimsel Enerji Dağılımları Analiz programı (VEDA 4) (Jamroz 2004), her bir titreşim frekansı için Potansiyel Enerji Dağılımı (PED) hesaplamasında kullanıldı. PED hesaplamaları, molekülün iç koordinatların herbir titreşim moduna göre göreceli katkısını göstermektedir. Böylece, her modun karakteri açıklanabilir. Deneysel bantlardaki molekül katkılarını belirleyebilmek için moleküllerin PED hesaplamaları ile normal titreşim modları karakterize edildi.

DFT ve HF gibi hesaplamalı kuantum kimya yöntemlerinde, elektron korelasyonunun tam olarak dahil edilmemesi ve sonlu temellerin kullanılması bazı sistematik hatalara yol açmaktadır. Moleküllerin doğru titreşim spektrumlarını belirlemek için DFT ve HF hesaplama yöntemleri sırasıyla, 0,9614 ve 0,8953 düzeltme faktörleri ile çarpıldı (Scott ve diğ. 1996).

Bu çalışmada, göz önüne alınan azo boyaların UV-vis spektrum analizleri, kloroform, metanol, dimetilformamid (DMF) dimetilsülfoksit (DMSO) ve asetik asit gibi farklı çözücülerde 6-31G (d) temel seti ile B3LYP seviyesini kullanan Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (TD-DFT) (https://www.q-chem.com/qchem-website/manual/qchem43_manual/sect-tddft.html) kullanılarak çalışıldı.

Moleküllerin dengeye ulaşmış yapıları kullanılarak moleküler orbital analizi gerçekleştirildi ve elektrostatik potansiyel dağılımı haritası Gauss-View programında görüntülendi.

5. BULGULAR

Bu bölümde, bileşik yapıları Bölüm 4’de verilen A ve B moleküllerinin kuantum kimyasal hesaplama yöntemi ile elde edilen bulgularına yer verildi. Bu azo boyar maddelerin yapısal, FT-IR, UV-Vis ve NMR spektral özellikleri, moleküler elektrostatik yüzey analizi ve HOMO-LUMO enerji band aralığı sunulup, deneysel verilerle karşılaştırıldı.

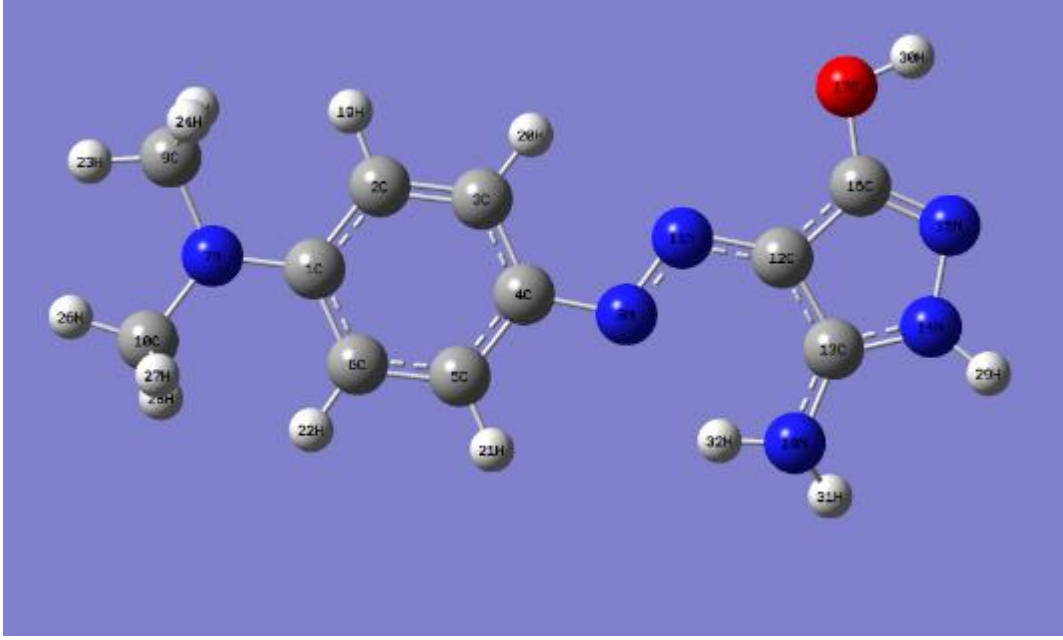
5.1 Moleküllerin Yapısal Özellikleri

Gaussian 09 paket programında uyarlanmış DFT/B3LYP/6-31G(d) ve HF bazlı yöntemlerini kullanarak, öz-uyumlu alan (self-consistent field) prensibi altında A ve B molekülleri serbest bırakıldı ve optimize edilmiş geometrik yapıları tayin edildi. Gaussian 09 paket programı, çok parçacıklı sistemlerin davranışını temsil eden Schrödinger denklemini çözmek için yaptığı çeşitli yaklaşımlar ile sistemin optimizasyonunu yaparak, taban durumuna ait moleküler geometrisini, bağ açılarını, bağ uzunluklarını ve enerjisini belirleyerek moleküler yapının şekil ve bağlanmalarını öğrenmemizi sağlamıştır.

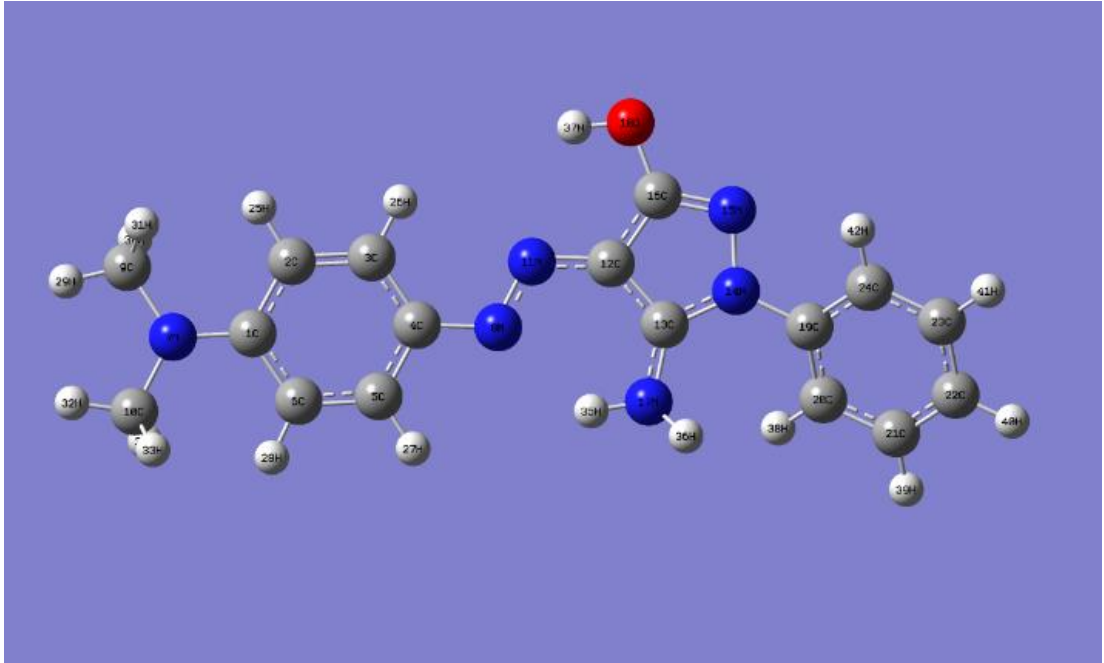
Şekil 5.1’de A molekülünün, Şekil 5.2’de B molekülünün atomları numaralandırılmış bir şekilde denge halindeki moleküler yapıları gösterildi. Moleküllerin geometrisi C_1 nokta grup simetrisine sahiptir. A molekülü, 32 atom ve 90 temel titreşim moduna sahiptir. Bu atomların 11 tanesi C atomu, 6 tanesi N atomu, 14 tanesi H atomu ve 1 tanesi de O atomudur. Diğer bir yanda B molekülü atomların 17 tanesi C atomu, 7 tanesi N atomu, 18 tanesi H atomu ve 1 tanesi de O atomundan oluşan 42 atomlu bir molekül olup, 120 temel titreşim modunu ihtiva eder. A molekülünün B molekülü ile yapısındaki temel fark, 29H atomu (Şekil 5.1) yerine, B molekülünde benzen halkasının (Şekil 5.2) bulunmasıdır.

Moleküllerin bağ açısı, bağ uzunluğu ve dihedral açı gibi optimize edilmiş yapısal parametreleri sırasıyla A molekülü için Tablo 5.1, Tablo 5.2 ve Tablo 5.3’de; B molekülü için Tablo 5.4, Tablo 5.5 ve Tablo 5.6’da verildi. A molekülün yapısı 33

bağ uzunluğu, 52 bağ açısı ve 67 dihedral açısıyla ve B Molekülün yapısı 44 bağ uzunluğu, 70 bağ açısı ve 95 dihedral açısı ile belirlendi.



Şekil 5.1: Molekül A için DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile dengeye gelmiş moleküler yapı.



Şekil 5.2: Molekül B için DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile dengeye gelmiş moleküler yapı.

Deneyisel yapı analizi sonuçları bulunmadığı için, simüle edilen yapısal parametreler deneysel verilerle karşılaştırılmadı. İki farklı yöntem (DFT ve HF) ile elde edilen sonuçlar hemen hemen birbirine yakın çıkmıştır. A molekülündeki 29 H atomu yerine benzen halkası yerleştirildiğinde B molekülü oluşturulduğu ifade edilmişti. Tablo 5.1 ve Tablo 5.4 incelendiğinde, yerleştirilen bu bölge yakınlarındaki C-N ve C-O bağlarının uzunlukları azalırken, diğer bağlarda pek değişme gözlenmemektedir. Bu bağ açılarına bakıldığında, bu benzen halkasına yakın atomlar arasındaki açılarda değişim kaydedilirken, uzak bölgelerde farklılık bulunmamaktadır.

Tablo 5.1: DFT/B3LYP ve HF metodları ile hesaplanan A molekülünün bağ uzunluğu (Å^0) (Karabacak Atay ve diğ. 2018).

	BAĞ UZUNLUĞU(Å^0)	SEMBOOLİK BAĞ UZUNLUĞU GÖSTERİMİ	DFT/ B3LYP/ 6-31G(D)	HF /6-31G(D)
1.	R(1,2)	C1-C2	1,4190	1,4067
2.	R(1,6)	C1-C6	1,4144	1,3997
3.	R(1,7)	C1-N7	1,3868	1,3792
4.	R(2,3)	C2-C3	1,3846	1,3766
5.	R(2,19)	C2-H19	1,0837	1,718
6.	R(3,4)	C3-C4	1,4065	1,3919
7.	R(3,20)	C3-H20	1,0846	1,0729
8.	R(4,5)	C4-C5	1,4012	1,3834
9.	R(4,8)	C4-N8	1,4085	1,4158
10.	R(5,6)	C5-C6	1,3885	1,3826
11.	R(5,21)	C5-H21	1,0869	1,0755
12.	R(6,21)	C6-H21	1,0833	1,0717
13.	R(7,9)	N7-C9	1,4531	1,4437
14.	R(7,10)	N7-C10	1,4523	1,443
15.	R(8,11)	N8-N11	1,2773	1,2288
16.	R(9,23)	C9-H23	1,0917	1,0801
17.	R(9,24)	C9-H24	1,1015	1,087
18.	R(9,25)	C9-H25	1,0968	1,087
19.	R(10,26)	C10-H26	1,0916	1,0801
20.	R(10,27)	C10-H27	1,1017	1,0872
21.	R(10,28)	C10-H28	1,097	1,0872
22.	R(11,12)	N11-C12	1,3732	1,3783
23.	R(12,13)	C12-C13	1,4117	1,3936
24.	R(12,16)	C12-C16	1,430	1,419
25.	R(13,14)	C13-N14	1,3503	1,3302
26.	R(13,18)	C13-N18	1,3691	1,344
27.	R(14,15)	N14-N15	1,390	1,3753
28.	R(14,29)	N14-H29	1,0081	0,9916
29.	R(15,16)	N15-C16	1,3168	1,2884
30.	R(16,17)	C16-O17	1,3481	1,3291
31.	R(17,30)	O17-H30	0,9731	0,9501
32.	R(18,31)	N18-H31	1,0128	0,992
33.	R(18,32)	N18-H32	1,0196	0,994

Tablo 5.2: DFT/B3LYP ve HF metodları ile hesaplanan A molekülünün bağ açıları (⁰) (Karabacak Atay ve diğ. 2018).

	BAĞ AÇILARI (⁰)	SEMBOLİK BAĞ AÇISI GÖSTERİMİ	DFT/ B3LYP/ 6-31G(D)	HF /6-31G(D)
1.	A(2,1,6)	C2-C1-C6	117,2757	117,1774
2.	A(2,1,7)	C2-C1-N7	121,2575	121,2686
3.	A(6,1,7)	C6-C1-N7	121,4657	121,554
4.	A(1,2,3)	C1-C2-C3	121,4113	121,4468
5.	A(1,2,19)	C1-C2-H19	120,1175	120,3439
6.	A(3,2,19)	C3-C2-H19	118,4711	118,2093
7.	A(2,3,4)	C2-C3-C4	120,9083	120,8804
8.	A(2,3,20)	C2-C3-H20	120,4077	119,6847
9.	A(4,3,20)	C4-C3-H20	118,6834	119,4349
10.	A(3,4,5)	C3-C4-C5	118,0162	118,0658
11.	A(3,4,8)	C3-C4-N8	125,0821	124,9514
12.	A(5,4,8)	C5-C4-N8	116,9009	116,9827
13.	A(4,5,6)	C4-C5-C6	121,5946	121,6906
14.	A(4,5,21)	C4-C5-H21	118,4882	118,8601
15.	A(6,5,21)	C6-C5-H21	119,9158	119,4492
16.	A(1,6,5)	C1-C6-C5	120,7885	120,739
17.	A(1,6,22)	C1-C6-H22	120,5009	120,7377
18.	A(5,6,22)	C5-C6-H22	118,7105	118,5233
19.	A(1,7,9)	C1-N7-C9	119,6992	120,2300
20.	A(1,7,10)	C1-N7-C10	119,4861	120,0083
21.	A(9,7,10)	C9-N7-C10	118,6038	119,7617
22.	A(4,8,11)	C4-N8-N11	114,9755	115,5259
23.	A(7,9,23)	N7-C9-H23	109,087	109,2315
24.	A(7,9,24)	N7-C9-H24	112,7591	111,9403
25.	A(7,9,25)	N7-C9-H25	111,1199	111,9332
26.	A(23,9,24)	H23-C9-H24	108,2255	107,7368
27.	A(23,9,25)	H23-C9-H25	107,5397	107,7337
28.	A(24,9,25)	H24-C9-H25	107,9375	108,0923
29.	A(7,10,26)	N7-C10-H26	109,156	109,3025
30.	A(7,10,27)	N7-C10-H28	112,7315	111,9074
31.	A(7,10,28)	N7-C10-H27	111,0719	111,8988
32.	A(26,10,27)	H26-C10-H27	108,2319	107,7526
33.	A(26,10,28)	H26-C10-H28	107,5618	107,7492
34.	A(27,10,28)	H27-C10-H28	107,9183	108,0600
35.	A(8,11,12)	N8-N11-C12	115,0618	116,3661
36.	A(11,12,13)	N11-C12-C13	130,242	130,7726
37.	A(11,12,16)	N11-C12-C16	126,2164	125,8396
38.	A(13,12,16)	C13-C12-C16	103,4767	103,3878
39.	A(12,13,14)	C12-C13-N14	106,3628	106,3228
40.	A(12,13,18)	C12-C13-N18	128,3364	129,4004
41.	A(14,13,18)	N14-C13-N18	125,2704	124,2768
42.	A(13,14,15)	C13-N14-N15	113,145	113,0951
43.	A(13,14,29)	C13-N14-H29	127,4017	128,0188
44.	A(15,14,29)	N15-N14-H29	118,1751	118,8862
45.	A(14,15,16)	N14-N15-C16	103,6076	103,9156
46.	A(12,16,15)	C12-C16-N15	113,3683	113,2787
47.	A(12,16,17)	C12-C16-O17	124,7427	124,4726
48.	A(15,16,17)	N15-C16-O17	121,8869	122,2487
49.	A(16,17,30)	C16-O17-H30	106,4947	108,3431
50.	A(13,18,31)	C13-N18-H31	117,2468	122,0691
51.	A(13,18,32)	C13-N18-H32	110,4744	117,619
52.	A(31,18,32)	H31-N18-H32	115,7694	120,3119

Tablo 5.3: DFT/B3LYP ve HF metodları ile hesaplanan A molekülünün dihedral açıları (⁰) (Karabacak Atay ve diğ. 2018).

	DIHEDRAL AÇILAR	SEMBOLİK DIHEDRAL AÇI GÖSTERİMİ (⁰)	DFT/B3LYP/ 6-31G(D)	HF/ 6-31G(D)
1.	D(6,1,2,3)	C6-C1-C2-C3	0,8173	0,0028
2.	D(6,1,2,19)	C6-C1-C2-H19	-179,0972	-179,998
3.	D(7,1,2,3)	N7-C1-C2-C3	-178,8181	-179,9949
4.	D(7,1,2,19)	N7-C1-C2-H19	1,2674	0,0043
5.	D(2,1,6,5)	C2-C1-C6-C5	-0,8168	-0,003
6.	D(2,1,6,22)	C2-C1-C6-H22	179,0653	179,997
7.	D(7,1,6,5)	N7-C1-C6-C5	178,8178	179,9947
8.	D(7,1,6,22)	N7-C1-C6-H22	-1,3002	-0,0052
9.	D(2,1,7,9)	C2-C1-N7-C9	-8,9402	-0,055
10.	D(2,1,7,10)	C2-C1-N7-C10	-171,8179	-179,959
11.	D(6,1,7,9)	C6-C1-N7-C9	171,4398	179,9474
12.	D(6,1,7,10)	C6-C1-N7-C10	8,5621	0,0433
13.	D(1,2,3,4)	C1-C2-C3-C4	-0,3525	-0,0011
14.	D(1,2,3,20)	C1-C2-C3-H20	179,9253	179,9994
15.	D(19,2,3,4)	H19-C2-C3-C4	179,5634	179,9997
16.	D(19,2,3,20)	H19-C2-C3-H20	-0,1588	0,0002
17.	D(2,3,4,5)	C2-C3-C4-C5	-0,1358	-0,0005
18.	D(2,3,4,8)	C2-C3-C4-N8	-179,808	-179,9997
19.	D(20,3,4,5)	H20-C3-C4-C5	179,5912	179,999
20.	D(20,3,4,8)	H20-C3-C4-N8	-0,0811	-0,0003
21.	D(3,4,5,6)	C3-C4-C5C6	0,1318	0,0003
22.	D(3,4,5,21)	C3-C4-C5-H21	-179,4358	-179,9984
23.	D(8,4,5,6)	N8-C4-C5-C6	179,8311	179,9996
24.	D(8,4,5,21)	N8-C4-C5-H21	0,2635	0,0008
25.	D(3,4,8,11)	C3-C4-N8-N11	0,6049	0,0013
26.	D(5,4,8,11)	C5-C4-N8-N11	-179,0707	-179,9979
27.	D(4,5,6,1)	C4-C5-C6-C1	0,3602	0,0015
28.	D(4,5,6,22)	C4-C5-C6-H22	-179,5239	-179,9985
29.	D(21,5,6,1)	H21-C5-C6-C1	179,9217	-179,9997
30.	D(21,5,6,22)	H21-C5-C6-H22	0,0376	0,0002
31.	D(1,7,9,23)	C1-N7-C9-H23	179,0936	-179,9861
32.	D(1,7,9,24)	C1-N7-C9-H24	-60,6372	-60,7529
33.	D(1,7,9,25)	C1-N7-C9-H25	60,7004	60,7889
34.	D(10,7,9,23)	C10-N7-C9-H23	-17,8783	-0,0818
35.	D(10,7,9,24)	C10-N7-C9-H24	102,3908	119,1514
36.	D(10,7,9,25)	C10-N7-C9-H25	-136,2716	-119,3068
37.	D(1,7,10,26)	C1-N7-C10-H26	-179,0013	179,9985
38.	D(1,7,10,27)	C1-N7-C10-H27	60,6919	60,7195
39.	D(1,7,10,28)	C1-N7-C10-H28	-60,5666	-60,7322
40.	D(9,7,10,26)	C9-N7-C10-H26	17,9338	0,094
41.	D(9,7,10,27)	C9-N7-C10-H27	-102,373	-119,1849
42.	D(9,7,10,28)	C9-N7-C10-H28	136,3685	119,3634
43.	D(4,8,11,12)	C4-N8-N11-C12	-178,8366	-180,0009
44.	D(8,11,12,13)	N8-N11-C12-C13	3,4769	-0,0004
45.	D(8,11,12,16)	N8-N11-C12-C16	-179,9491	179,9974
46.	D(11,12,13,14)	N11-C12-C13-N14	175,7288	179,9956
47.	D(11,12,13,18)	N11-C12-C13-N18	-6,2168	-0,0076
48.	D(16,12,13,14)	C16-C12-C13-N14	-1,4293	-0,0025
49.	D(16,12,13,18)	C16-C12-C13-N18	176,625	179,9943
50.	D(11,12,16,15)	N11-C12-C16-N15	-176,9633	-179,997
51.	D(11,12,16,17)	N11-C12-C16-O17	2,5225	0,0019
52.	D(13,12,16,15)	C13-C12-C16-N15	0,3481	0,0013
53.	D(13,12,16,17)	C13-C12-C16-O17	179,8339	180,0002
54.	D(12,13,14,15)	C12-C13-N14-N15	2,1092	0,0031
55.	D(12,13,14,29)	C12-C13-N14-H29	168,8247	179,9884

Tablo 5.3: (Devamı)

56.	D(18,13,14,15)	N18-C13-N14-N15	-176,0216	-179,9939
57.	D(18,13,14,29)	N18-C13-C14-H29	-9,3061	-0,0086
58.	D(12,13,18,31)	C12-C13-N18-H31	146,5201	179,9537
59.	D(12,13,18,32)	C12-C13-N18-H32	10,9377	0,0304
60.	D(14,13,18,31)	N14-C13-N18-H31	-35,7666	-0,0501
61.	D(14,13,18,32)	N14-C13-N18-H32	-171,3491	-179,9734
62.	D(13,14,15,16)	C13-N14-N15-C16	-1,8524	-0,0022
63.	D(29,14,15,16)	H29-N14-N15-C16	-169,9012	-179,9891
64.	D(14,15,16,12)	N14-N15-C16-C12	0,8437	0,0005
65.	D(14,15,16,17)	N14-N15-C16-O17	-178,6586	-179,9984
66.	D(12,16,17,30)	C12-C16-O17-H30	-179,3405	-179,9989
67.	D(15,16,17,30)	N15-C16-O17-H30	0,1035	-0,0002

Tablo 5.4: DFT/B3LYP ve HF metodları ile hesaplanan B molekülünün bağ uzunluğu (Å^0) (Karabacak Atay ve diğ. 2018).

	BAĞ UZUNLUĞU(Å)	SEMBOİLİK BAĞ UZUNLUĞU GÖSTERİMİ	DFT/ B3LYP/ 6-31G(D)	HF /6-31G(D)
1.	R(1,2)	C1-C2	1,4194	1,4059
2.	R(1,6)	C1-C6	1,4151	1,3992
3.	R(1,7)	C1-N7	1,3843	1,3873
4.	R(2,3)	C2-C3	1,3843	1,3767
5.	R(2,25)	C2-H25	1,0837	1,0713
6.	R(3,4)	C3-C4	1,4068	1,3912
7.	R(3,26)	C3-H26	1,0844	1,0727
8.	R(4,5)	C4-C5	1,4025	1,3838
9.	R(4,8)	C4-N8	1,4054	1,4141
10.	R(5,6)	C5-C6	1,3875	1,3822
11.	R(5,27)	C5-H27	1,0866	1,0752
12.	R(6,28)	C6-H28	1,0833	1,0711
13.	R(7,9)	N7-C9	1,4531	1,4474
14.	R(7,10)	N7-C10	1,4525	1,4466
15.	R(8,11)	N8-N11	1,2793	1,2284
16.	R(9,29)	C9-H29	1,0915	1,0804
17.	R(9,30)	C9-H30	1,1011	1,0895
18.	R(9,31)	C9-H31	1,0971	1,0830
19.	R(10,32)	C10-H32	1,0915	1,0804
20.	R(10,33)	C10-H33	1,0973	1,0831
21.	R(10,34)	C10-H34	1,1013	1,0898
22.	R(11,12)	N11-C12	1,3664	1,3773
23.	R(12,13)	C12-C13	1,4064	1,3877
24.	R(12,16)	C12-C16	1,4289	1,419
25.	R(13,14)	C13-N14	1,3624	1,3375
26.	R(13,17)	C13-N17	1,3681	1,3598
27.	R(14,15)	N14-C15	1,4040	1,3825
28.	R(14,19)	N14-C19	1,4150	1,4151
29.	R(15,16)	N15-C16	1,3108	1,2843
30.	R(16,18)	C16-O18	1,3464	1,3296
31.	R(17,35)	N17-H35	1,0187	0,997
32.	R(17,36)	N17-H36	1,0131	0,9967
33.	R(18,37)	O18-H37	0,9746	0,9494
34.	R(19,20)	C19-C20	1,4022	1,3869
35.	R(19,24)	C19-C24	1,4015	1,3889
36.	R(20,21)	C20-C21	1,3957	1,387
37.	R(20,38)	C20-H38	1,0846	1,0738
38.	R(21,22)	C21-C22	1,3947	1,3832
39.	R(21,39)	C21-H39	1,0867	1,0752

Tablo 5.4: (Devamı)

40.	R(22,23)	C22-C23	1,3977	1,3877
41.	R(22,40)	C22-H40	1,0862	1,0750
42.	R(23,24)	C23-C24	1,3921	1,3822
43.	R(23,41)	C23-H41	1,0866	1,0751
44.	R(24,42)	C24-H42	1,0834	1,0725

Tablo 5.5: DFT/B3LYP ve HF metodları ile hesaplanan A molekülünün bağ açıları (⁰) (Karabacak Atay ve diğ. 2018).

	BAĞ AÇILARI (⁰)	SEMBOOLİK BAĞ AÇISI GÖSTERİMİ	DFT/ B3LYP/ 6-31G(D)	HF /6-31G(D)
1.	A(2,1,6)	C2-C1-C6	117,2585	117,0325
2.	A(2,1,7)	C2-C1-N7	121,2451	121,2893
3.	A(6,1,7)	C6-C1-N7	121,4956	121,6733
4.	A(1,2,3)	C1-C2-C3	121,3611	121,5127
5.	A(1,2,25)	C1-C2-H25	120,0904	120,4388
6.	A(3,2,25)	C3-C2-H25	118,5485	118,0484
7.	A(2,3,4)	C2-C3-C4	121,0418	120,9196
8.	A(2,3,26)	C2-C3-H26	120,0313	119,3533
9.	A(4,3,26)	C4-C3-H26	118,9265	119,727
10.	A(3,4,5)	C3-C4-C4-5	117,8699	118,0051
11.	A(3,4,8)	C3-C4-N8	125,4798	125,3395
12.	A(5,4,8)	C5-C4-N8	116,6496	116,6552
13.	A(4,5,6)	C4-C5-C6	121,6539	121,6312
14.	A(4,5,27)	C4-C5-H27	118,3614	118,8164
15.	A(6,5,27)	C6-C5-H27	119,9838	119,5509
16.	A(1,6,5)	C1-C6-C5	120,8088	120,8936
17.	A(1,6,28)	C1-C6-H28	120,4702	120,8252
18.	A(5,6,28)	C5-C6-H28	118,7209	118,2812
19.	A(1,7,9)	C1-N7-C9	119,8861	118,7739
20.	A(1,7,10)	C1-N7-C10	119,6807	118,631
21.	A(9,7,10)	C9-N7-C10	118,9000	116,8008
22.	A(4,8,11)	C4-N8-N11	115,6014	116,1798
23.	A(7,9,29)	N7-C9-H29	109,1075	109,0116
24.	A(7,9,30)	N7-C9-H30	112,6327	112,8700
25.	A(7,9,31)	N7-C9-H31	111,1797	110,9822
26.	A(29,9,30)	H29-C9-H30	108,1812	108,2600
27.	A(29,9,31)	H29-C9-H31	107,6005	107,1709
28.	A(30,9,31)	H30-C9-H31	107,9727	108,3539
29.	A(7,10,32)	N7-C10-H32	109,1600	109,0538
30.	A(7,10,33)	N7-C10-H33	111,1498	110,8501
31.	A(7,10,34)	N7-C10-H34	112,6127	112,9138
32.	A(32,10,33)	H32-C10-H33	107,624	107,209
33.	A(32,10,34)	H32-C10-H34	108,1889	108,2883
34.	A(33,10,34)	H33-C10-H34	107,9412	108,337
35.	A(8,11,12)	N8-N11-C12	115,9401	117,1053
36.	A(11,12,13)	N11-C12-C13	132,5486	132,6707
37.	A(11,12,16)	N11-C12-C16	123,2699	123,4369
38.	A(13,12,16)	C13-C12-C16	104,0681	103,8498
39.	A(12,13,14)	C12-C13-N14	106,3391	106,4277
40.	A(12,13,17)	C12-C13-N17	126,9703	128,8494
41.	A(14,13,17)	N14-C13-N17	126,6800	124,7101
42.	A(13,14,15)	C13-N14-N15	112,2621	112,3094
43.	A(13,14,19)	C13-N14-C19	129,015	128,702
44.	A(15,14,19)	N15-N14-C19	118,5773	118,8691
45.	A(14,15,16)	N14-N15-C16	103,9018	104,3883

Tablo 5.5: (Devamı)

46.	A(12,16,15)	C12-C16-N15	113,4055	113,0077
47.	A(12,16,18)	C12-C16-O18	124,9244	125,4963
48.	A(15,16,18)	N15-C16-O18	121,6700	121,4958
49.	A(13,17,35)	C13-N17-H35	110,8471	113,3553
50.	A(13,17,36)	C13-N17-H36	117,2661	116,9405
51.	A(35,17,36)	H35-N17-H36	116,4624	115,4936
52.	A(16,18,37)	C16-O18-H37	105,7299	108,6824
53.	A(14,19,20)	N14-C19-C20	120,8751	120,6756
54.	A(14,19,24)	N14-C19-C24	119,0173	119,0574
55.	A(20,19,24)	C20-C19-C24	120,0993	120,2623
56.	A(19,20,21)	C19-C20-C21	119,5602	119,6453
57.	A(19,20,38)	C19-C20-H38	120,1917	120,0037
58.	A(21,20,38)	C21-C20-H38	120,2063	120,3406
59.	A(20,21,22)	C20-C21-C22	120,6022	120,3805
60.	A(20,21,39)	C20-C21-H39	119,2042	119,4041
61.	A(22,21,39)	C22-C21-H39	120,1834	120,206
62.	A(21,22,23)	C21-C22-C23	119,4344	119,5936
63.	A(21,22,40)	C21-C22-H40	120,2668	120,219
64.	A(23,22,40)	C23-C22-H40	120,2957	120,1852
65.	A(22,23,24)	C23-C22-C24	120,694	120,5304
66.	A(22,23,41)	C22-C23-H41	120,0521	120,0299
67.	A(24,23,41)	C24-C23-H41	119,2533	119,439
68.	A(19,24,23)	C19-C24-C23	119,5882	119,5701
69.	A(19,24,42)	C19-C24-H42	118,8574	119,2471
70.	A(23,24,42)	C23-C24-H42	121,5499	121,1763

Tablo 5.6: DFT/B3LYP ve HF metodları ile hesaplanan B molekülünün dihedral açıları ($^{\circ}$) (Karabacak Atay ve diğ. 2018).

	DIHEDRAL AÇILAR	SEMBOİLİK DİHEDRAL AÇI GÖSTERİMİ ($^{\circ}$)	DFT/ B3LYP/ 6-31G(D)	HF /6-31G(D)
1.	D(6,1,2,3)	C6-C1-C2-C3	-0,8346	-0,7801
2.	D(6,1,2,25)	C6-C2-C2-H25	179,1006	179,3585
3.	D(7,1,2,3)	N7-C1-C2-C3	178,8499	178,4304
4.	D(7,1,2,25)	N7-C1-C2-H25	-1,2148	-1,431
5.	D(2,1,6,5)	C2-C1-C6-C5	0,8336	0,8508
6.	D(2,1,6,28)	C2-C1-C6-H28	-179,0695	-179,1565
7.	D(7,1,6,5)	N7-C1-C6-C5	-178,8500	-178,3564
8.	D(7,1,6,28)	N7-C1-C6-H28	1,2468	1,6363
9.	D(2,1,7,9)	C2-C1-N7-C9	7,4565	15,409
10.	D(2,1,7,10)	C2-C1-N7-C10	173,1836	167,7673
11.	D(6,1,7,9)	C6-C1-N7-C9	-172,8724	-165,4173
12.	D(6,1,7,10)	C6-C1-N7-C10	-7,1453	-13,0591
13.	D(1,2,3,4)	C1-C2-C3-C4	0,3098	0,3137
14.	D(1,2,3,26)	C1-C2-C3-H26	-179,9103	-179,8412
15.	D(25,2,3,4)	H25-C2-C3-C4	-179,6264	-179,8217
16.	D(25,2,3,26)	H25-C2-C3-H26	0,1535	0,0234
17.	D(2,3,4,5)	C2-C3-C4-C5	0,2369	0,1069
18.	D(2,3,4,8)	C2-C3-C4-N8	179,9389	179,9441
19.	D(26,3,4,5)	H26-C3-C4-C5	-179,5453	-179,7377
20.	D(26,3,4,8)	H26-C3-C4-N8	0,1567	0,0995
21.	D(3,4,5,6)	C3-C4-C5-C6	-0,2345	-0,0307
22.	D(3,4,5,27)	C3-C4-C5-H27	179,4356	179,5308
23.	D(8,4,5,6)	N8-C4-C5-C6	-179,963	-179,8821
24.	D(8,4,5,27)	N8-C4-C5-H27	-0,2929	-0,3206
25.	D(3,4,8,11)	C3-C4-N8-N11	-0,1173	-1,5531
26.	D(5,4,8,11)	C5-C4-N8-N11	179,588	178,2861
27.	D(4,5,6,1)	C4-C5-C6-C1	-0,3154	-0,4673

Tablo 5.6: (Devamı)

28.	D(4,5,6,28)	C4-C5-C6-H28	179,5894	179,5398
29.	D(27,5,6,1)	H27-C5-C6-C1	-179,9802	179,9743
30.	D(27,5,6,28)	H27-C5-C6-H28	-0,0755	-0,0186
31.	D(1,7,9,29)	C1-N7-C9-H29	-178,7225	179,0676
32.	D(1,7,9,30)	C1-N7-C9-H30	61,1316	58,7352
33.	D(1,7,9,31)	C1-N7-C9-H31	-60,2054	-63,1206
34.	D(10,7,9,29)	C10-N7-C9-H29	15,4395	26,211
35.	D(10,7,9,30)	C10-N7-C9-H30	-104,7064	-94,1213
36.	D(10,7,9,31)	C10-N7-C9-H31	133,9565	144,0228
37.	D(1,7,10,32)	C1-N7-C10-H32	178,8103	179,4962
38.	D(1,7,10,33)	C1-N7-C10-H33	60,2495	61,6900
39.	D(1,7,10,34)	1-N7-C10-H34	-61,0111	-60,0781
40.	D(9,7,10,32)	C9-N7-C10-H32	-15,322	-27,6071
41.	D(9,7,10,33)	C9-N7-C10-H33	-133,8829	-145,4134
42.	D(9,7,10,34)	C9-N7-C10-H34	104,8565	92,8185
43.	D(4,8,11,12)	C4-N8-N11-C12	179,1069	179,6020
44.	D(8,11,12,13)	N8-N11-C12-C13	-2,3843	-1,0709
45.	D(8,11,12,16)	N8-N11-C12-C16	-177,8591	-178,2915
46.	D(11,12,13,14)	N11-C12-C13-N14	-177,0876	-178,4621
47.	D(11,12,13,17)	N11-C12-C13-N17	4,0382	2,8094
48.	D(16,12,13,14)	C16-C12-C13-N14	-0,9870	-0,8507
49.	D(16,12,13,17)	C16-C12-C13-N17	-179,8612	-179,5791
50.	D(11,12,16,15)	N11-C12-C16-C15	176,6539	177,9799
51.	D(11,12,16,18)	N11-C12-C16-O18	-3,2168	-1,8498
52.	D(13,12,16,15)	C13-C12-C16-N15	0,0891	0,0843
53.	D(13,12,16,18)	C13-C12-C16-O18	-179,7815	-179,7454
54.	D(12,13,14,15)	C12-C13-N14-N15	1,5762	1,3509
55.	D(12,13,14,19)	C12-C13-N14-C19	177,0620	177,2751
56.	D(17,13,14,15)	N17-C13-N14-N15	-179,5453	-179,8538
57.	D(17,13,14,19)	N17-C13-N14-C19	-4,0595	-3,9295
58.	D(12,13,17,35)	C12-C13-N17-H35	-11,4754	-13,7431
59.	D(12,13,17,36)	C12-C13-N17-H36	-148,588	-151,9322
60.	D(14,13,17,35)	N14-C13-N17-H35	169,8717	167,7406
61.	D(14,13,17,36)	N14-C13-N17-H36	32,7591	29,5515
62.	D(13,14,15,16)	C13-N14-N15-C16	-1,4929	-1,2803
63.	D(19,14,15,16)	C19-N14-N15-C16	-177,4998	-177,6488
64.	D(13,14,19,20)	C13-N14-C19-C20	34,9834	46,7729
65.	D(13,14,19,24)	C13-N14-C19-C24	-146,063	-134,0071
66.	D(15,14,19,20)	N15-N14-C19-C20	-149,7744	-137,5333
67.	D(15,14,19,24)	N15-N14-C19-C24	29,1792	41,6867
68.	D(14,15,16,12)	N14-N15-C16-C12	0,8125	0,6876
69.	D(14,15,16,18)	N14-N15-C16-O18	-179,3121	-179,4749
70.	D(12,16,18,37)	C12-C16-O18-H37	0,8200	-0,1926
71.	D(15,16,18,37)	N15-C16-O18-H37	-179,0405	-180,0088
72.	D(14,19,20,21)	N14-C19-C20-C21	-179,3875	-179,3285
73.	D(14,19,20,38)	N14-C19-C20-H38	2,9611	1,8434
74.	D(24,19,20,21)	C24-C19-C20-C21	1,6702	1,461
75.	D(24,19,20,38)	C24-C19-C20-H38	-175,9812	-177,3671
76.	D(14,19,24,23)	N14-C19-C24-C23	-179,9789	-179,8336
77.	D(14,19,24,42)	N14-C19-C24-H42	-0,7413	-0,7447
78.	D(20,19,24,23)	C20-C19-C24-C23	-1,0169	-0,6103
79.	D(20,19,24,42)	C20-C19-C24-H42	178,2206	178,4785
80.	D(19,20,21,22)	C19-C20-C21-C22	-1,0007	-1,1577
81.	D(19,20,21,39)	19C-C20-C21-H39	-179,8373	179,9575
82.	D(38,20,21,22)	H38-C20-C21-C22	176,6504	177,6664
83.	D(38,20,21,39)	H38-C20-C21-H39	-2,1862	-1,2184
84.	D(20,21,22,23)	C20-C21-C22-C23	-0,3190	0,0063
85.	D(20,21,22,40)	C20-C21-C22-H40	-179,6799	-179,4572
86.	D(39,21,22,23)	H39-C21-C22-C23	178,5062	178,8821
87.	D(39,21,22,40)	H39-C21-C22-H40	-0,8547	-0,5814
88.	D(21,22,23,24)	C21-C22-C23-C24	0,9852	0,8559
89.	D(21,22,23,41)	C21-C22-C23-H41	-179,3077	-179,4625
90.	D(40,22,23,24)	H40-C22-C23-C24	-179,654	-179,6804
91.	D(40,22,23,41)	H40-C22-C23-H41	0,0531	0,0011

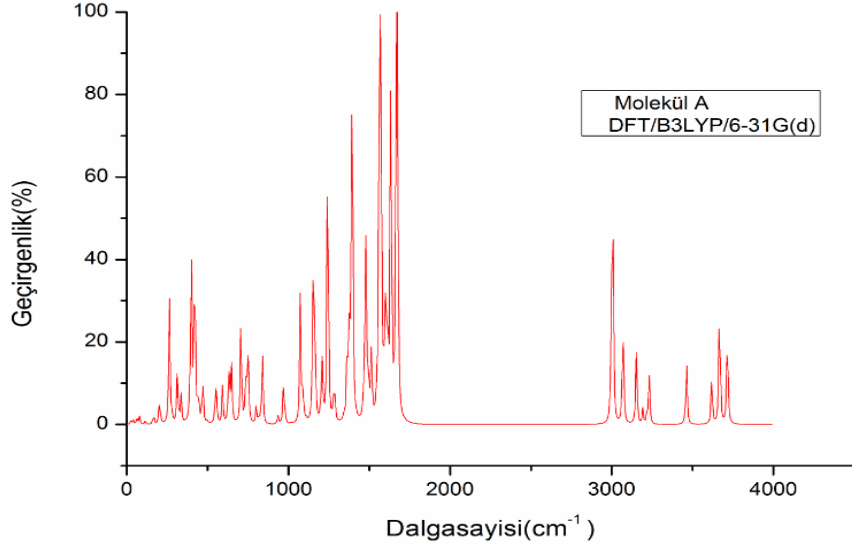
Tablo 5.6: (Devamı)

92.	D(22,23,24,19)	C22-C23-C24-C19	-0,3175	-0,5541
93.	D(22,23,24,42)	C22-C23-C14-H42	-179,5339	-179,6249
94.	D(41,23,24,19)	H41-C23-C24-C19	179,9731	179,7624
95.	D(41,23,24,42)	H41-C23-C24-H42	0,7567	0,6917

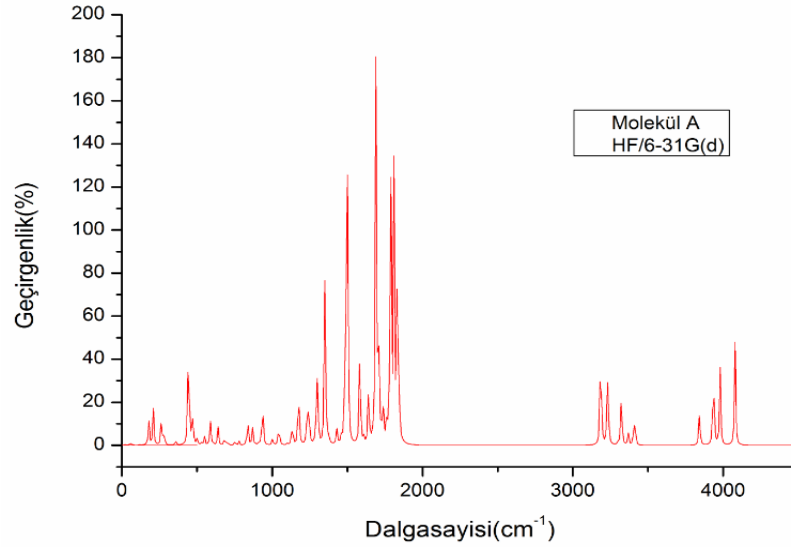
5.2 Titreşim Spektroskopi Analizi

Literatürde, hem deneysel hem de kuantum kimyası hesaplamaları ile kimyasal bileşiklerini karakterize edebilmek için titreşim spektroskopi analizi sıkça kullanılır. Bu çalışmada, molekülün spektroskopik özelliklerinin belirlenmesi için frekans hesaplama analizi yapıldı. A ve B moleküllerinin 6-31G(d) temel seti kullanılarak DFT/B3LYP ve HF bazlı *ab-initio* simülasyon yöntemleri ile hesaplanan FT-IR spektrumları Şekil 5.3 ve Şekil 5.4’de gösterildi. Her iki molekül için de DFT ve HF yöntemleriyle hesaplanan teorik verileri ve önemli titreşim modları, temel titreşim modlarının işaretlemeleri ile birlikte Tablo 5.7 ve Tablo 5.8’de listelendi. Ayrıca, bazı belirli deneysel sonuçlar da aynı tabloda verilmiş olup, teorik sonuçları ile karşılaştırıldı. A molekülünün, 90 titreşim modundan, 31 modu gerilme titreşimi, diğer 30 tanesi açılı bükülme titreşimi ve kalan 29 mod da burulma titreşimi biçimindedir. Bu molekül 30 tane C-H titreşim moduna sahiptir. B molekülü, 41 mod gerilme titreşimi, 40 mod açılı bükülme titreşimi ve 39 mod burulma titreşimi olmak üzere 120 titreşim moduna sahiptir. B molekülü ise 45 tane C-H titreşim modunda davranmaktadır.

Hesaplanan frekanslar, hem elektron korelasyon etkileri ve hem de temel set eksikliklerinden dolayı deneysel verilerden yüksek elde edilmiştir. *Ab-initio* metodları ile elde edilen harmonik frekanslar, deneysel frekanslar ile karşılaştırılabilmesi için de uygun düzeltme faktörü ile çarpıldı. Molekülün titreşim spektrumunu anlamlı bir şekilde belirlemek için DFT/B3LYP metodu için 0,9614 ve HF metodu için 0,8953 düzeltme faktörleri kullanıldı (Scott ve Radon 1996). Çok atomlu moleküller yapılarında, titreşim bantlarının karmaşık olası nedeniyle moleküle ait tüm bantların işaretlenmesi çok zordur. Bu nedenle, bu çalışmada sadece karakteristik gerilme titreşim bantları tanımlandı.

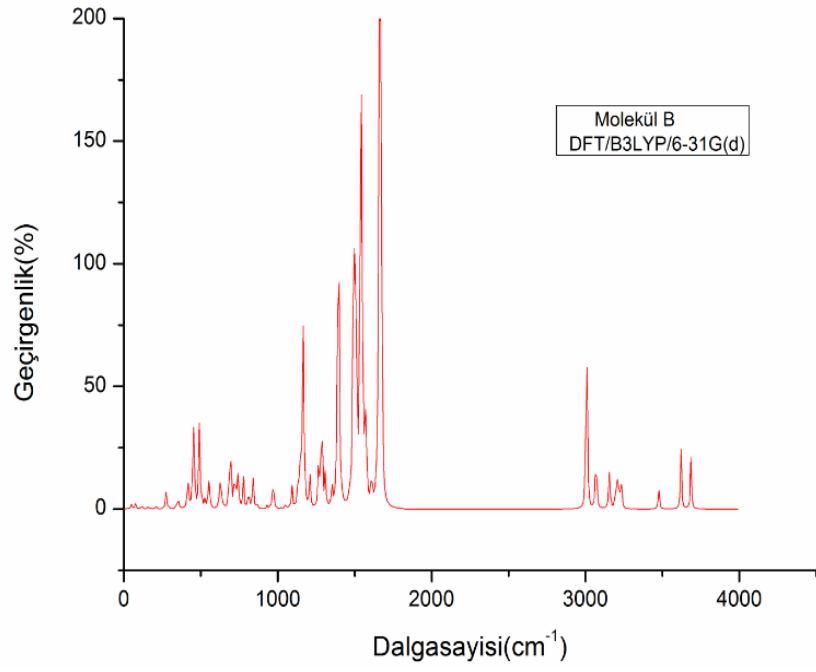


a)

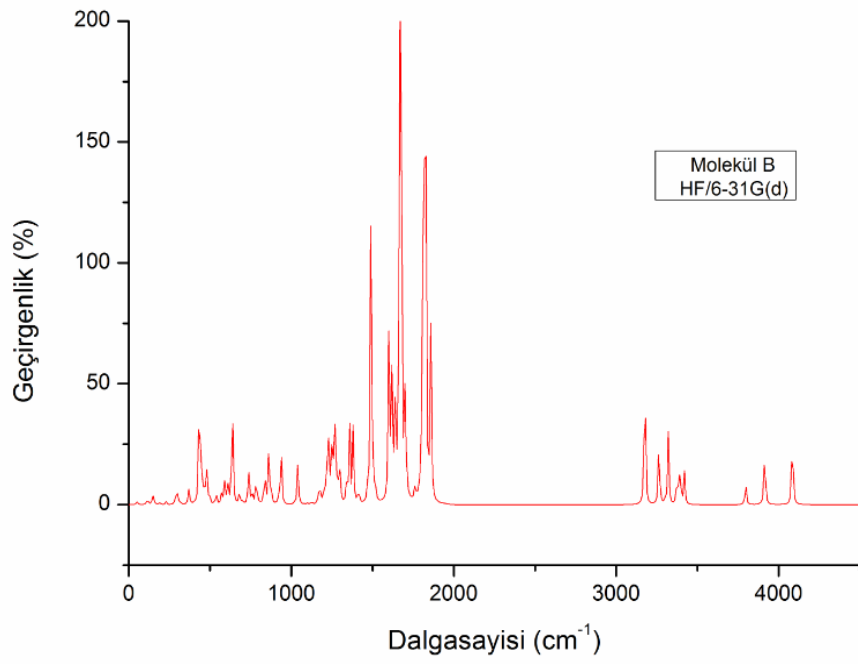


b)

Şekil 5.3: A molekülü a) DFT/B3LYP/6-31G(d) ve b) HF/6-31G(d) teorik FT-IR spektrumları.



a)



b)

Şekil 5.4: B molekülü a) DFT/B3LYP/6-31G(d) ve b) HF/6-31G(d) teorik FT-IR spektrumları.

Tablo 5.7: A molekülüne ait deneysel ve, DFT/B3LYP ve HF metoduyla hesaplanmış teorik FT-IR, I^{IR} IR şiddetleri (km/mol) ve DFT/B3LYP ile elde edilen titreşim dalga sayılarının (cm^{-1}) PED ile işaretlemeleri. Parantez içindeki PED % 10'un üzerindeki değerleri kapsamaktadır. Ölçekleme faktörleri DFT/B3LYP ve HF için sırasıyla 0,9614 ve 0,8953 olarak alındı (Karabacak Atay ve diğ. 2018).

Mod	DFT B3LYP/6-31G(d)			FT-IR (cm^{-1})			Deney	Mod Türleri
	Ölçeksiz	Ölçekli	I^{IR}	Ölçeksiz	Ölçekli	I^{IR}		
1	3715,42	3572,00	82,87	4079,05	3651,97	146.39	3360	ν OH(100)
2	3666,82	3525,28	99,26	3979,17	3562,55	107.70		ν NH(100)
3	3618,42	3478,75	39,87	3935,60	3523,54	136.95		ν NH(83)+ ν NH(17)
4	3462,02	3328,39	51,14	3842,44	3440,14	54.19	3150	ν NH(17)+ ν NH(82)
5	3233,29	3108,49	13,96	3417,41	3059,61	12,90	2880	ν CH(40)+ ν CH(53)
6	3230,94	3106,23	22,08	3411,24	3054,08	24.71		ν CH(88)
7	3218,85	3094,60	8,63	3400,17	3044,17	8,66		ν CH(56)+ ν CH(43)
8	3192,60	3069,37	11,29	3368,66	3015,96	17.46		ν CH(95)
9	3153,00	3031,29	53,00	3322,89	2974,98	85.43	2790	ν CH(46)+ ν CH(46)
10	3140,49	3019,27	2,30	3302,17	2956,43	2,68		ν CH(45)+ ν CH(45)
11	3070,23	2951,72	52,87	3232,94	2894,45	94.69		ν CH(12)+ ν CH(79)
12	3067,22	2948,83	30,00	3228,76	2890,71	23.85	2360	ν CH(12)+ ν CH(79)
13	3006,53	2890,48	133,58	3191,34	2857,21	48.56		ν CH(54)+ ν CH(33)
14	2998,42	2882,68	79,18	3182,22	2849,04	103.78		ν CH(31)+ ν CH(53)
15	1675,14	1610,48	166,00	1843,76	1650,72	103.34		ν NC(21)+ δ HNH(38)
16	1668,57	1604,16	364,34	1832,25	1640,41	240.31		ν CC(27)+ ν CC(12)+ δ CCC(10)
17	1634,31	1571,23	295,42	1810,39	1620,84	369.01		ν NC(40)+ δ NCC(11)
18	1611,84	1549,62	89,73	1788,32	1601,08	402.09		ν CC(25)+ ν CC(21)
19	1597,64	1535,97	92,16	1762,98	1578,40	34.15		ν NC(10)+ ν CC(10)+ δ HNN(12)+ δ HNH(31)
20	1576,82	1515,95	108,94	1736,65	1554,82	69.28		ν OC(22)+ δ CNN(17)

Tablo 5.7: (Devami)

21	1564,96	1504,55	411,95	1710,64	1531,54	105,52	
22	1557,34	1497,23	21,48	1691,55	1514,44	584,33	$\delta\text{HCH}(21)+\delta\text{HCH}(27)$
23	1544,57	1484,95	5,23	1684,73	1508,34	21,96	$\nu\text{CH}(56)+\nu\text{CH}(43)$
24	1517,37	1458,80	10,73	1670,76	1495,83	2,87	$\delta\text{HCH}(21)+\delta\text{HCH}(19)+\delta\text{HCH}(20)+\delta\text{HCH}(16)$
25	1512,49	1454,11	40,26	1643,32	1471,26	6,22	$\delta\text{HCH}(17)+\delta\text{HCH}(17)+\delta\text{HCH}(24)+\delta\text{HCH}(11)$
26	1509,64	1451,37	2,49	1641,93	1470,02	72,29	$\delta\text{HCH}(12)+\delta\text{HCH}(25)+\delta\text{HCH}(26)+\delta\text{HCH}(13)$
27	1498,39	1440,55	23,96	1636,76	1465,39	0,01	1520 $\nu\text{NN}(20)+\nu\text{CC}(13)+\nu\text{CC}(10)$
28	1481,62	1424,43	134,81	1608,89	1440,44	8,98	$\nu\text{NC}(15)+\nu\text{NC}(10)+\nu\text{CC}(22)+\delta\text{HNC}(15)$
29	1473,61	1416,73	42,73	1590,01	1423,54	13,70	$\nu\text{NN}(29)+\delta\text{HCH}(13)+\delta\text{HCH}(11)+\delta\text{HCH}(10)$
30	1461,70	1405,28	11,09	1581,88	1416,26	127,75	$\nu\text{NN}(30)+\nu\text{CC}(11)$
31	1395,23	1341,37	336,01	1501,30	1344,11	379,69	$\nu\text{NC}(31)$
32	1385,89	1332,39	29,50	1490,68	1334,61	109,86	$\nu\text{NC}(16)+\delta\text{HNN}(15)$
33	1375,14	1322,06	56,48	1481,64	1326,51	47,32	$\nu\text{CC}(11)+\delta\text{HNN}(11)$
34	1363,10	1310,48	61,40	1460,48	1307,57	9,14	$\nu\text{NC}(10)+\delta\text{HNN}(28)+\delta\text{HCC}(10)$
35	1342,21	1290,40	3,02	1430,85	1281,04	21,20	$\delta\text{HCC}(15)$
36	1284,08	1234,51	35,03	1374,30	1230,41	15,95	$\nu\text{CC}(18)+\nu\text{NC}(19)+\nu\text{NC}(18)$
37	1273,62	1224,46	2,23	1351,26	1209,78	241,54	$\nu\text{NC}(27)+\delta\text{HCC}(11)+\delta\text{HCC}(12)$
38	1243,07	1195,09	250,92	1304,54	1167,95	10,11	$\nu\text{NC}(13)+\nu\text{NN}(10)+\delta\text{HOC}(47)$
39	1209,08	1162,41	42,79	1301,65	1165,37	94,69	$\tau\text{HCNC}(11)+\tau\text{HCNC}(11)$
40	1202,05	1155,65	11,11	1288,30	1153,41	25,67	$\delta\text{HCC}(12)+\delta\text{HCC}(21)$
41	1163,05	1118,16	94,87	1258,41	1126,65	0,00	$\nu\text{NC}(11)+\nu\text{CC}(13)+\nu\text{OC}(10)+\delta\text{HNC}(14)$
42	1155,85	1111,23	3,34	1243,96	1113,72	77,48	$\nu\text{CC}(10)+\delta\text{HCC}(11)+\delta\text{HCC}(23)+\delta\text{HCC}(17)+\delta\text{HCC}(12)$
43	1154,46	1109,90	14,80	1243,59	1113,39	2,59	$\delta\text{HCH}(12)+\tau\text{HCNC}(10)+\tau\text{HCNC}(31)+\tau\text{HCNC}(16)$
44	1150,78	1106,36	83,56	1228,55	1099,92	27,65	$\delta\text{HCH}(10)+\tau\text{HCNC}(47)+\tau\text{HCNC}(15)$
45	1109,54	1066,71	3,19	1179,23	1055,76	20,57	$\delta\text{HNC}(31)+\delta\text{NNC}(23)$
46	1090,73	1048,63	27,55	1175,03	1052,00	77,46	$\nu\text{NC}(14)+\nu\text{NC}(14)+\tau\text{HCNC}(15)+\tau\text{HCNC}(12)+\tau\text{HCNC}(14)+\tau\text{HCNC}(11)$

Tablo 5.7: (Devami)

47	1073,15	1031,73	98,00	1134,06	1015,32	36,36	vNN(53)
48	1021,23	981,81	0,79	1108,59	992,52	0,54	vCC(37)+δCCC(24)+δCCC(15)
49	982,26	944,34	1,26	1100,98	985,71	2,14	τHCCC(15)+ τHCCC(65)
50	970,84	933,37	38,60	1076,43	963,73	0,49	vNC(25)+vNC(25)
51	948,65	912,03	0,50	1044,83	935,44	35,62	τHCCC(64)+ τHCCC(17)
52	934,28	898,22	6,70	1002,81	897,82	11,39	vCC(19)+vCC(14)+δNNC(19)+δCNN(15)
53	839,49	807,09	47,40	936,17	838,15	75,55	τHCCC(43)+ τHCCC(16)+γNCCC(17)
54	829,99	797,95	7,14	913,30	817,68	3,53	vCC(14)+vCC(12)+vNC(11)
55	813,65	782,24	3,30	885,13	792,46	2,55	τHCCC(23)+ τHCCC(16)+ τHCCC(49)
56	800,77	769,86	11,68	869,10	778,11	24,27	vNC(13)+vNC(10)+δCNN(16)+δNCC(10)+δNNC(23)
57	749,34	720,42	65,20	836,82	749,20	42,01	τNNCC(13)+γHCNC(19)
58	737,95	709,47	24,35	804,94	720,66	0,04	τCCCC(11)+ τCCCC(13)+ τCCCC(15)+γNCCC(10)
59	732,86	704,57	10,92	780,39	698,68	5,28	vNC(10)+δCCC(18)
60	706,00	678,75	82,21	753,43	674,55	6,66	τHNC(34)+ τCNNC(13)+ τCCCC(15)
61	655,10	629,81	3,16	704,38	630,63	4,84	vCC(10)+δCCC(11)+δCCC(27)+δNCC(12)
62	645,87	620,94	51,60	684,19	612,56	12,83	τHNCN(18)+ τCNNC(12)+γOCNC(12)+γNNCC(14)
63	629,95	605,63	41,10	639,48	572,53	25,51	vOC(11)
64	592,55	569,68	26,87	605,42	542,03	4,30	δNNC(11)+δNCC(10)+δCCN(16)+δNCN(12)+δOCN(16)
65	553,86	532,48	26,36	588,68	527,05	35,19	δCNC(19)+γNCCC(11)
66	545,68	524,62	11,00	550,05	492,46	11,12	δCNC(11)+γNCCC(17)+γNCCC(12)
67	497,57	478,36	1,78	533,07	477,26	4,02	δNCC(19)+δNCC(11)+δCNC(24)
68	469,37	451,25	35,95	502,08	449,51	10,02	τHOCC(40)+γOCNC(14)
69	445,67	428,47	12,08	481,38	430,98	2,59	δCNC(11)+δCNC(26)
70	440,36	423,36	8,70	471,57	422,20	24,89	τCCCC(33)
71	423,38	407,04	59,64	466,18	417,37	18,01	τHNNC(18)+γNNCC(22)

Tablo 5.7: (Devamı)

72	417,31	401,20	62,89	443,86	397,39	186,93	τ HOCC(30)+ τ CCCC(26)
73	411,79	395,89	14,09	437,20	391,43	0,61	δ CNN(10)+ δ CNC(13)+ τ HNCN(10)
74	398,06	382,69	134,44	366,31	327,96	0,25	τ HNCN(38)+ τ CCNN(16)
75	335,04	322,11	21,21	357,23	319,83	6,37	δ NCN(23)+ τ NCCN(10)
76	313,04	300,96	36,33	290,08	259,71	2,19	δ NCN(23)+ τ NCCN(11)
77	280,94	270,10	4,45	281,43	251,96	11,23	δ NCC(23)+ δ CNC(22)
78	263,43	253,26	74,93	263,25	235,69	48,25	τ HNNC(39)+ τ CNNC(26)+ τ NNCC(17)
79	260,86	250,79	22,72	234,41	209,87	0,36	τ NNCC(16)+ τ CCNN(21)+ γ CCCN(14)
80	212,01	203,83	0,51	216,81	194,11	0,36	δ OCN(11)
81	202,92	195,09	19,05	209,19	187,29	50,75	τ CNNC(14)+ τ NNCC(27)
82	194,79	187,27	1,50	178,16	159,51	38,07	τ CNNC(11)+ τ NNCC(24)
83	165,87	159,47	4,94	174,50	156,23	0,71	δ CCN(12)+ τ NNCC(15)
84	162,01	155,76	1,47	123,27	110,36	0,59	δ CCN(15)+ δ NCC(10)+ τ NNCC(11)
85	114,39	109,97	2,79	63,89	57,20	4,07	τ CCCC(15)+ τ NCCN(26)
86	79,86	76,78	5,70	50,96	45,62	0,00	τ CNCC(13)+ γ CCCN(28)
87	66,89	64,31	1,37	46,93	42,02	1,75	τ CNCC(59)+ γ CCCN(13)
88	61,45	59,08	3,83	23,74	21,25	1,14	δ NNC(31)+ δ CCN(12)+ δ CNN(24)+ δ NCC(21)
89	38,78	37,28	3,43	105,67	94,61	5,75	τ CCCC(17)+ τ CNNC(17)+ γ CCCN(12)+ γ NCCC(17)
90	24,52	23,57	2,48	382,67	342,60	229,39	τ NNCC(51)+ τ CCNN(19)+ τ CNCC(10)

PED: Potansiyel Enerji Dağılımı, v; gerilme, δ ; düzlem içi bükülme, γ ; düzlem dışı bükülme, τ ; burulma.

Tablo 5.8: B molekülüne ait deneysel, ve DFT/B3LYP ve HF metoduyla hesaplanmış teorik FT-IR, I^{IR} IR şiddetleri (km/mol) ve DFT/B3LYP ile elde edilen titreşim dalga sayılarının (cm^{-1}) PED ile işaretlemeleri. Parantez içindeki PED % 10'un üzerindeki değerleri kapsamaktadır. Ölçekleme faktörleri DFT/B3LYP ve HF için sırasıyla 0,9614 ve 0,8953 olarak alındı (Karabacak Atay ve diğ. 2018).

Mod	DFT B3LYP/6-31G(d)		FT-IR (cm^{-1})		Deney	Mod Türleri
	Ölçeksiz	Ölçekli	HF	HF		
		I^{IR}			I^{IR}	İşaretleme [PED]>10%
1	3685,50	3543,24	61,41	4084,59	3656,933	120,35 3440 ν OH (100)
2	3621,14	3481,36	73,31	3913,82	3504,043	90,38 3300 ν NH (21)+ ν NH (79)
3	3476,07	3341,89	27,07	3797,07	3399,517	32,18 ν NH (79)+ ν NH (21)
4	3244,55	3119,31	0,34	3421,32	3063,108	18,69 ν CH (97)
5	3233,13	3108,33	18,71	3418,87	3060,914	23,25 ν CH (42)+ ν CH (48)
6	3231,15	3106,43	22,43	3416,45	3058,748	1,52 3200 τ HCC(85)
7	3223,20	3098,78	3,40	3401,99	3045,802	6,51 3120 ν CH(87)+ ν CH(10)
8	3218,05	3093,83	8,55	3399,31	3043,402	5,72 ν CH(52)+ ν CH(47)
9	3210,44	3086,52	40,16	3387,43	3032,766	44,47 ν CH(10)+ ν CH(60)+ ν CH(21)
10	3196,26	3072,88	18,27	3374,79	3021,449	13,38 ν CH(41)+ ν CH(53)
11	3195,63	3072,28	9,02	3373,63	3020,411	18,90 ν CH(94)
12	3187,02	3064,00	1,97	3361,72	3009,748	0,49 ν CH(38)+ ν CH(36)+ ν CH(23)
13	3156,15	3034,32	54,05	3320,09	2972,477	86,25 3000 ν CH(52)+ ν CH(41)
14	3143,79	3022,44	2,23	3302,63	2956,845	5,13 ν CH(40)+ ν CH(52)
15	3069,06	2950,59	58,16	3263,67	2921,964	72,83 2740 ν CH(14)+ ν CH(75)
16	3066,67	2948,30	24,88	3260,12	2918,785	19,47 ν CH(74)+ ν CH(14)
17	3010,59	2894,38	151,46	3179,21	2846,347	96,43 ν CH(52)+ ν CH(32)
18	3002,68	2886,78	79,05	3170,82	2838,835	64,84 ν CH(30)+ ν CH(51)
19	1676,31	1611,60	179,88	1858,92	1664,291	220,91 ν NC(27)+ ν CC(14)+ δ HNH(10)
20	1668,35	1603,95	494,92	1828,66	1637,199	406,35 ν CC(24)+ ν CC(11)
21	1663,23	1599,03	58,42	1818,15	1627,79	377,00 ν NC(15)+ ν NC(13)+ δ HNH(22)

Tablo 5.8: (Devami)

22	1659,04	1595,00	484,50	1808,67	1619,302	237,46		vNC(14)+vCC(19)
23	1643,84	1580,39	20,74	1802,35	1613,644	26,06		vCC(24)+vCC(20)+δCCC(11)
24	1610,20	1548,05	42,92	1790,00	1602,587	4,45		vCC(27)+vCC(21)
25	1575,19	1514,39	71,84	1763,42	1578,79	23,00		NCC(10)+δHNN(15)
26	1570,31	1509,70	63,39	1703,78	1525,394	95,49		δHNN(12)
27	1558,28	1498,13	36,37	1700,70	1522,637	71,46		δHCH(23)+δHCH(23)
28	1548,73	1488,95	196,85	1682,52	1506,36	10,35		δHCC(12)+δHCC(12)+δHCC(15)+δHCC(12)
29	1545,33	1485,68	13,09	1678,53	1502,788	330,28		δHCH(28)+δHCH(29)
30	1539,48	1480,06	710,33	1667,74	1493,128	715,84		vOC(19)+δCNN(13)
31	1518,35	1459,74	13,81	1664,46	1490,191	2,24		δHCH(23)+δHCH(20)+δHCH(17)+δHCH(19)
32	1513,39	1454,97	86,94	1647,73	1475,213	8,64		δHCH(15)+δHCH(17)+δHCH(13)+δHCH(12)
33	1510,28	1451,98	5,39	1640,51	1468,749	2,79		δHCH(20)+δHCH(15)+δHCH(25)+δHCH(17)
34	1507,27	1449,09	172,49	1638,27	1466,743	113,67		δHCC(11)+δHCC(15)
35	1497,15	1439,36	237,28	1620,84	1451,138	148,01	1500	vCC(13)+vNN(16)+vCC(10)
36	1490,14	1432,62	180,34	1607,28	1438,998	10,67		vNC(14)
37	1474,47	1417,56	18,01	1602,02	1434,289	244,00		vNN(27)+δHCH(10)+δHCH(11)+δHCH(11)+δHCH(10)
38	1464,14	1407,62	7,51	1586,55	1420,438	3,59		vNN(27)+vCC(10)
39	1411,10	1356,63	18,96	1515,48	1356,809	27,15		vNC(16)+vNC(11)
40	1394,79	1340,95	551,47	1491,83	1335,635	400,15		vNC(34)
41	1378,24	1325,04	22,83	1475,00	1320,568	3,16		vCC(11)+vCC(11)+vCC(15)
42	1368,44	1315,62	0,33	1472,75	1318,553	19,54		vCC(12)+vCC(15)+δHCC(21)+δHCC(12)+δHCC(19)
43	1352,46	1300,26	22,63	1418,60	1270,073	8,83		δHCC(17)+δHCC(14)+δHCC(16)+δHCC(13)
44	1349,39	1297,30	5,84	1408,16	1260,726	8,46		vCC(13)+vCC(25)+δHCC(11)
45	1310,05	1259,48	40,45	1380,78	1236,212	93,66		vNC(20)+δHNC(17)
46	1287,02	1237,34	146,78	1358,11	1215,916	112,86		δHOC(23)

Tablo 5.8: (Devami)

47	1282,59	1233,08	5,11	1339,56	1199,308	18,85	$v_{CC}(10)+\delta_{HOC}(20)$
48	1267,27	1218,35	75,13	1302,88	1166,468	1,52	$v_{NC}(20)+\delta_{HOC}(13)+\delta_{HCC}(11)+\delta_{HCC}(11)$
49	1211,43	1164,67	7,84	1300,97	1164,758	30,96	$\delta_{HCC}(13)+\delta_{HCC}(16)+\delta_{HCC}(10)+\delta_{HCC}(12)$
50	1209,68	1162,99	29,43	1297,60	1161,741	6,60	$\tau_{HCNC}(10)$
51	1201,88	1155,49	3,19	1286,47	1151,777	30,20	$\delta_{HCC}(14)+\delta_{HCC}(21)$
52	1193,17	1147,11	0,20	1272,05	1138,866	106,63	$\delta_{HCC}(15)+\delta_{HCC}(37)+\delta_{HCC}(23)$
53	1167,14	1122,09	266,06	1254,11	1122,805	126,02	$v_{CC}(11)+v_{NC}(15)+\delta_{HNC}(19)$
54	1156,90	1112,24	3,45	1242,46	1112,374	2,73	$\delta_{HCC}(10)+\delta_{HCC}(18)+\delta_{HCC}(16)+\delta_{HCC}(11)$
55	1155,54	1110,94	2,64	1233,34	1104,209	52,01	$\tau_{HCNC}(21)+\tau_{HCNC}(13)+\tau_{HCNC}(12)+\tau_{HCNC}(11)$
56	1150,94	1106,51	86,67	1225,17	1096,895	106,25	$\tau_{HCNC}(29)+\tau_{HCNC}(35)$
57	1133,75	1089,99	51,00	1205,30	1079,105	30,10	$v_{NC}(12)+v_{NN}(10)$
58	1109,40	1066,58	1,28	1185,33	1061,226	3,75	$v_{CC}(16)+\delta_{CH}(12)$
59	1092,28	1050,12	27,49	1175,62	1052,533	25,99	$v_{NC}(14)+v_{NC}(14)+\tau_{HCNC}(15)+\tau_{HCNC}(12)+\tau_{HCNC}(12)+\tau_{HCNC}(15)$
60	1074,60	1033,12	1,34	1165,94	1043,866	9,25	$v_{NN}(31)+\delta_{HCC}(11)+\delta_{CCC}(12)$
61	1051,60	1011,01	6,27	1126,02	1008,126	1,07	$v_{CC}(23)+v_{CC}(22)$
62	1020,81	981,41	1,00	1124,59	1006,845	2,37	$\delta_{CCC}(36)+\delta_{HCC}(10)+\delta_{CCC}(24)+\delta_{CCC}(14)$
63	1017,65	978,37	0,16	1106,01	990,2108	0,20	$\delta_{CCC}(34)+\delta_{CCC}(19)+\delta_{CCC}(17)$
64	995,97	957,53	0,71	1101,75	986,3968	1,27	$\tau_{HCCC}(12)+\tau_{HCCC}(20)+\tau_{HCCC}(34)+\tau_{HCCC}(13)$
65	974,54	936,92	4,14	1099,03	983,9616	0,16	$\tau_{HCCC}(15)+\tau_{HCCC}(55)$
66	974,50	936,88	0,21	1091,05	976,8171	0,33	$\tau_{HCCC}(22)+\tau_{HCCC}(32)+\tau_{HCCC}(13)+\tau_{HCCC}(16)$
67	970,78	933,31	41,04	1081,49	968,258	0,38	$v_{NC}(22)+v_{NC}(23)$
68	951,69	914,95	3,75	1046,20	936,6629	7,54	$v_{CC}(12)+v_{CC}(12)+\delta_{NNC}(12)+\delta_{CNN}(15)$
69	951,07	914,36	0,44	1040,20	931,2911	44,80	$\tau_{HCCC}(63)+\tau_{HCCC}(16)$
70	929,94	894,04	4,50	1021,22	914,2983	2,28	$\tau_{HCCC}(29)+\tau_{HCCC}(33)+\tau_{HCCC}(24)$
71	864,56	831,19	7,18	957,38	857,1423	0,71	$v_{CC}(16)+v_{NC}(10)$

Tablo 5.8: (Devami)

72	859,11	825,95	0,55	937,55	839,3885	76,25	$\tau\text{HCCC}(24)+\tau\text{HCCC}(21)+\tau\text{HCCC}(21)+\tau\text{HCCC}(25)$
73	838,48	806,11	49,73	925,02	828,1704	13,78	$\tau\text{HCCC}(40)+\tau\text{HCCC}(18)+\gamma\text{NCCC}(18)$
74	812,74	781,37	2,30	914,46	818,716	0,28	$\tau\text{HCCC}(25)+\tau\text{HCCC}(10)+\tau\text{HCCC}(15)+\tau\text{HCCC}(46)$
75	809,45	778,21	23,27	874,65	783,0741	33,42	$v\text{NC}(16)$
76	776,39	746,42	42,52	860,22	770,155	56,83	$\tau\text{HCCC}(19)+\tau\text{HCCC}(26)+\tau\text{HCCC}(20)+\gamma\text{NCCC}(18)$
77	743,83	715,12	31,28	836,14	748,5961	49,45	$\delta\text{CCC}(19)$
78	741,66	713,03	11,57	804,79	720,5285	2,50	$\tau\text{CCCC}(14)+\tau\text{CCCC}(16)+\tau\text{CCCC}(18)+\gamma\text{NCCC}(13)$
79	727,79	699,70	40,20	791,61	708,7284	13,43	$\gamma\text{OCNC}(10)+\gamma\text{NNCC}(20)$
80	715,18	687,57	21,48	778,58	697,0627	21,28	$\tau\text{HCCC}(11)+\tau\text{HCCC}(10)+\tau\text{CCCC}(17)+\tau\text{CCCC}(15)+\tau\text{CCCC}(22)$
81	694,36	667,56	71,44	758,22	678,8344	11,86	$\tau\text{HNCN}(22)+\gamma\text{OCNC}(11)$
82	687,60	661,06	16,57	740,92	663,3457	37,99	
83	682,18	655,85	22,99	730,17	653,7212	6,36	$\delta\text{CCC}(21)$
84	652,31	627,13	1,71	702,54	628,9841	4,04	$v\text{CC}(11)+\delta\text{CCC}(10)+\delta\text{CCC}(24)$
85	636,56	611,99	15,75	682,84	611,3467	14,35	$\delta\text{CCC}(10)+\delta\text{CCC}(14)$
86	631,64	607,26	5,25	676,20	605,4019	1,91	$v\text{NN}(11)$
87	622,50	598,47	37,63	636,86	570,1808	155,30	$\tau\text{HNCN}(26)+\tau\text{CNCC}(15)+\gamma\text{NNCC}(11)$
88	555,21	533,78	39,51	607,49	543,8858	29,52	$\delta\text{CNC}(26)$
89	545,29	524,24	9,61	588,58	526,9557	28,55	$\gamma\text{NCCC}(24)+\gamma\text{CCNC}(18)$
90	526,72	506,39	10,16	571,69	511,8341	13,72	$\tau\text{CCCC}(15)+\gamma\text{NCCC}(34)$
91	505,41	485,90	13,22	537,37	481,1074	13,61	$\delta\text{CCN}(12)+\delta\text{NCC}(17)+\delta\text{CNC}(18)$
92	489,76	470,86	99,03	499,65	447,3366	6,60	$\tau\text{HOCC}(91)$
93	456,70	439,07	56,44	486,82	435,8499	6,91	$\delta\text{CNC}(14)+\tau\text{HNCN}(22)$
94	451,62	434,19	51,37	479,64	429,4217	36,13	$\tau\text{HNCN}(22)$
95	449,50	432,15	39,09	467,60	418,6423	13,69	$\delta\text{CNC}(13)+\delta\text{CNC}(13)$
96	442,58	425,50	2,65	463,19	414,694	7,29	$\tau\text{CCCC}(25)$

Tablo 5.8: (Devamı)

97	426,92	410,44	1,84	458,26	410,2802	4,61	τ CCCC(14)+ τ CCCC(22)
98	415,66	399,62	35,12	443,74	397,2804	109,39	τ CCCC(21)+ τ CCCC(13)
99	412,45	396,53	5,64	431,61	386,4204	93,54	τ CNNC(11)
100	368,94	354,70	2,24	402,50	360,3583	1,71	δ CNC(12)
101	351,28	337,72	15,92	371,55	332,6487	19,45	τ NNCC(20)+ τ NCCN(13)+ γ NNCC (16)+ γ CCNC (14)
102	338,33	325,27	2,53	363,92	325,8176	2,32	δ CCC(16)+ δ NCC(20)+ τ CNNC(11)
103	289,16	278,00	3,47	315,30	282,2881	3,21	δ NCC(38)
104	274,74	264,14	7,11	302,55	270,873	7,33	δ CNC(10)+ τ NNCC(14)
105	273,09	262,55	13,17	295,47	264,5343	15,87	δ NCC(16)+ γ CCCN(10)
106	257,19	247,26	1,01	286,09	256,1364	7,29	δ CNC(12)+ τ CCCC(15)+ τ CCCC(21)+ τ CCCC(12)
107	213,05	204,83	1,55	233,74	209,2674	0,31	τ CCNC(22)+ γ OCNC (14)+ γ CCCN (12)
108	207,83	199,81	2,73	229,83	205,7668	3,21	δ OCN(10)
109	188,54	181,26	0,34	199,87	178,9436	0,64	
110	171,94	165,30	1,20	187,64	167,9941	2,47	τ CCNC(10)+ τ NCCN(12)+ γ NCCN (18)
111	156,51	150,47	2,34	162,70	145,6653	2,43	δ NCC(18)
112	120,55	115,90	2,66	147,41	131,9762	14,65	τ CCCC(12)+ τ NCCN(17)
113	106,95	102,82	2,19	115,73	103,6131	8,11	δ CCN(12)+ δ CNC(21)
114	77,07	74,10	6,25	106,74	95,56432	1,58	γ CCCN (16)
115	71,78	69,01	0,54	63,86	57,17386	0,45	τ CNCC(57)+ γ CCCN(10)
116	65,27	62,75	1,46	51,74	46,32282	1,80	τ CNCC(37)+ τ CNCC(14)+ γ NCCN (20)
117	49,79	47,87	5,75	51,38	46,00051	1,90	τ CNCC(23)+ γ CCCN (15)
118	40,04	38,49	0,37	40,40	36,17012	0,38	δ NNC(24)+ δ NCC(21)+ δ CNN(20)
119	28,09	27,01	0,19	26,51	23,7344	0,18	τ CCNN(39)+ τ NCCN(10)
120	21,77	20,93	0,51	16,53	14,79931	0,62	τ NNCC (10)+ τ CCNN(25)+ τ CCNC(12)+ τ NCCN(10)+ τ CNNC(27)

PED: Potansiyel Enerji Dağılımı, v ; gerilme, δ ; düzlem içi bükülme, γ ; düzlem dışı bükülme, τ ; burulma.

Tablo 5.8 ve Tablo 5.9 incelendiğinde, bazı önemli O-H, N-H, C-H ve N=N titreşimlerin FT-IR teorik sonuçları ile deneysel değerleri karşılaştırıldı.

5.2.1 O-H Titreşimleri

Moleküler yapıdaki hidroksil grupları, gerilme titreşim hareketi sergilerler. Serbest hidroksil grubu bulunan ya da hidrojen bağı içermeyen moleküller 3550 - 3700 cm^{-1} bandında güçlü gerilme titreşim hareketi yaparlar (Teimouri ve diğ. 2009). Eğer molekül fenol grupları ve hidrojen bağı içeriyorsa O-H gerilme titreşim bandı 3200-3550 cm^{-1} bölgesine doğru azalır (Dabbagh ve diğ. 2008; Mahadevan ve diğ. 2012).

A molekülünün O-H gerilme titreşimlerinin dalga sayısı DFT/B3LYP/6-31G(d) metoduyla 3572 cm^{-1} , HF metoduyla 3652 cm^{-1} olarak hesaplandı. Deneysel O-H gerilme titreşiminin değeri ise 3360 cm^{-1} olarak ölçüldü. B molekülünün O-H titreşimlerine bakıldığında, DFT/B3LYP/6-31G(d) ve HF metodları ile sırasıyla 3543 cm^{-1} ve 3656 cm^{-1} olarak bulunurken, 3440 cm^{-1} olarak da ölçüldü. B molekülünün O-H titreşimleri dalga sayısı A molekülüne göre karşılaştırıldığında, hesaplamalarda fazla değişim göstermezken, ölçümde daha fazla çıkmıştır (Tablo 5.9).

5.2.2 N-H Titreşimleri

N-H (Amin grubu) titreşimleri literatürde 3380-3500 cm^{-1} aralığındadır (Rao 1963). A molekülünün N-H gerilme titreşimleri gerçekleştirilen simülasyonlarda DFT/B3LYP (HF) metodlarıyla 3328 cm^{-1} (3440 cm^{-1}) olarak hesaplandı ve deneysel N-H dalga sayısı ise 3150 cm^{-1} değerinde gözlemlendi. B molekülünün N-H bağları gerçekleştirilen simülasyon ve ölçümlere göre sırasıyla 3481 cm^{-1} (DFT/B3LYP), 3504 cm^{-1} (HF) ve 3300 cm^{-1} 'de titreşim göstermektedir. A molekülüne 29H atomu yerine benzen halkası eklendiğinde, N-H titreşim frekansı artmaktadır (Tablo 5.9).

Tablo 5.9: DFT/B3LYP ve HF yöntemlerinden elde edilenlerle FT-IR deneysel değerlerin karşılaştırılması.

MOLEKÜL	FT-IR DALGA SAYISI (cm ⁻¹)											
	DENEY				TEORİK (DFT)				TEORİK (HF)			
	X-H	Ar-H	Alifatik-H	N=N	X-H	Ar-H	Alifatik-H	N=N	X-H	Ar-H	Alifatik-H	N=N
A	3360 (OH)	2880	2360	1520	3572 (OH)	3108	3031	1441	3652 (OH)	3060	2975	1465
	3150 (NH)	2790			3328 (NH)		2949		3440 (NH)		2891	
B	3440 (OH)	3200	3000	1500	3543 (OH)	3106	3034	1439	3657 (OH)	3059	2972	1451
	3300 (NH)	3120	2740		3481 (NH)	3099	2951		3504 (NH)	3046	2922	

5.2.3 C-H Titreşimleri

FT-IR spektroskopi ölçümlerine göre, C-H titreşimleri genelde 3000 - 3100 cm^{-1} aralığında bulunur (Krishnakumar ve Xavier 2003). Tablo 5.9’da verildiği üzere, A molekülü önemli üç farklı dalga boyunda C-H titreşimleri göstermektedir. DFT hesaplamalarına göre sırasıyla 3108 cm^{-1} , 3031 cm^{-1} ve 2948 cm^{-1} , HF hesaplamalarına göre de 3059 cm^{-1} , 2974 cm^{-1} ve 2980 cm^{-1} bulundu. Bunlara karşılık gelen ölçümler ise sırasıyla 2880 cm^{-1} ve 2790 cm^{-1} ve 2360 cm^{-1} ’dir. A molekülüne 29H atomu yerine benzen halkası eklendiğinde, ekstra bir tane daha önemli titreşim dalga sayısı ortaya çıkmakta ve bu dalga sayısı diğerlerinin arasında bir değerdir: DFT; 3106 cm^{-1} , 3098 cm^{-1} , 3034 cm^{-1} ve 2950 cm^{-1} , HF: 3058 cm^{-1} , 2972 cm^{-1} ve 2921 cm^{-1} , 3034 cm^{-1} ’dir. Öte yandan ölçümler incelendiğinde, dalga sayılarının değerleri artma göstermektedir: 3200 cm^{-1} , 3120 cm^{-1} , 3000 cm^{-1} ve 2740 cm^{-1} .

5.2.4 N=N Titreşimleri

Moleküldeki $-\text{N}=\text{N}-$ karakteristik bağlanma yapısı, işaretleme tablolarında görüleceği üzere, A molekülü için 27. titreşim modunda (Tablo 5.7), B molekülü için 35. titreşim modunda (Tablo 5.8) yer almaktadır. Burada A molekülünün DFT/B3LYP metodu ile hesaplanan titreşim değerleri 1440,55 cm^{-1} , HF metoduyla 1465,39 cm^{-1} ve deneysel 1520 cm^{-1} olarak elde edildi. Bu değerlere karşılık B molekülünde ise 1439,36 cm^{-1} , 1451,14 cm^{-1} ve 1500 cm^{-1} dir. Benzen halkasının eklenmesi, bu karakteristik bağın titreşimini değiştirmemiştir. Bu modlarda C-C titreşimlerinden katkı gelse de değerler $-\text{N}=\text{N}-$ bağı için fonksiyonel grup tablosu değerleri ile uyumludur.

A ve B moleküllerinin her iki simülasyon metodu ile hesaplanmış dalga sayıları deneysel değerleri ile karşılaştırıldı. Korelasyonları $y = a + bx$ lineer denklemi altında oluşturuldu. Burada a ve b fit sabitleridir. A ve B molekülleri için korelasyon ilişkileri sırasıyla Şekil 5.5 ve Şekil 5.6’de sunuldu. Şekillerde görüldüğü

üzere hesaplanan dalga sayısı ile deneysel dalga sayısı doğrusal korelasyon içerisindedir.

A molekülü için FT-IR korelasyon eşitlikleri DFT/B3LYP ve HF yöntemleri için sırasıyla $y = 0,8460x + 219,0989$ ($R^2 = 0,9081$) , $y = 0,8394x + 230,9081$ ($R^2 = 0,9384$) olarak bulundu.

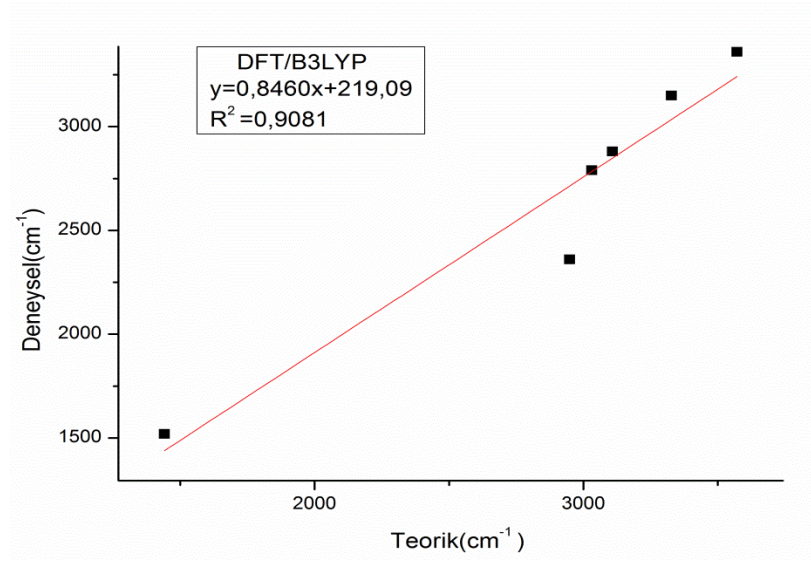
B molekülü için de bu işlemler tekrar edildi ve $y = 0,9216x + 182,4846$ ($R^2 = 0,9694$) (DFT) ve $y = 0,8981x + 255,6069$ ($R^2 = 0,9514$) (HF) eşitlikleri elde edildi. Bu eşitlikler ve grafikler incelendiğinde, her iki yöntemle elde edilen frekans değerleri deneysel verilerle uyumlu olduğu sonucuna ulaşabiliriz.

5.3 NMR Spektrum Analizi

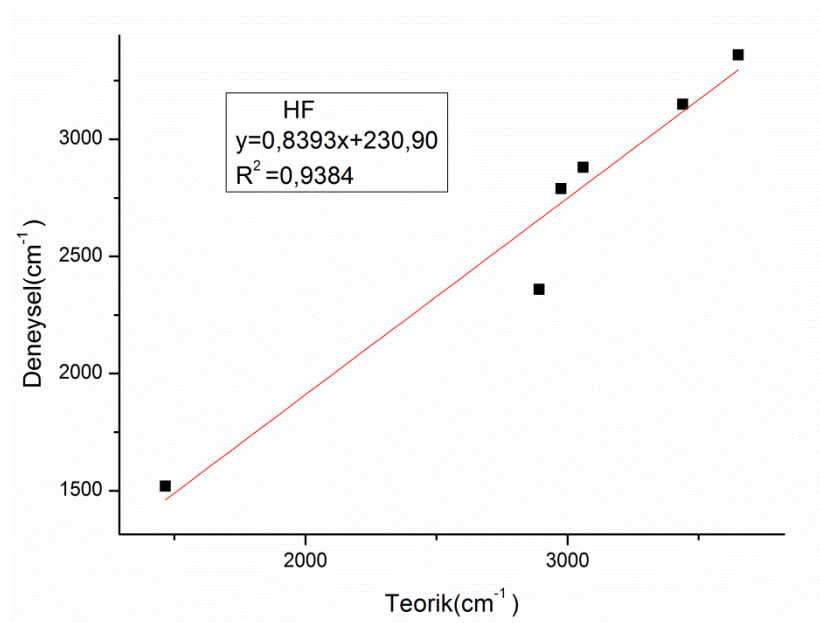
Bu tez çalışmasında, A ve B moleküllerinin ^1H ve ^{13}C –NMR spektrumları, Gaussian 09 paket programında düzenlenen GIAO (Gauge-Including Atomic Orbital) yöntemi ile elde edildi. Deneysel NMR çalışmasında çözücü olarak DMSO kullanıldığı için, *ab-initio* simülasyon hesaplamalarında çözücü etkisi DMSO olarak dahil edildi.

A ve B moleküllerinin deneysel ^1H -NMR spektrumları, Şekil 5-7’de gösterilmekte olup, teorik hesaplamaları ve deneysel verileri ile karşılaştırılması Tablo 5.10’da verildi. A molekülü, pirozol için 10,31 ppm (NH_2) ve 12,86 ppm (OH)’de geniş pikler göstermektedir. Diğer kimyasal kayma değerleri, aromatik H için 5,69-7,37 ppm ve alifatik H için de 2,90 ppm değerlerinde ölçüldü. B molekülü, pirazolün 13,18 ppm (NH_2)’de geniş pik sergilediği gözlemlendi. Diğer kimyasal kayma değerleri 6,23-7,94 ppm (aromatik H) ve 2,93 ppm (alifatik H) olarak kaydedildi.

Hesaplanan ^1H ve ^{13}C kimyasal kayma değerleri her iki metot ile A molekül için Tablo 5.11 ve B molekül için Tablo 5.12’de listelendi. Bu tablolarda ^1H -NMR deneysel verileri mevcut olmakla birlikte ^{13}C -NMR ölçümleri bulunmamaktadır.

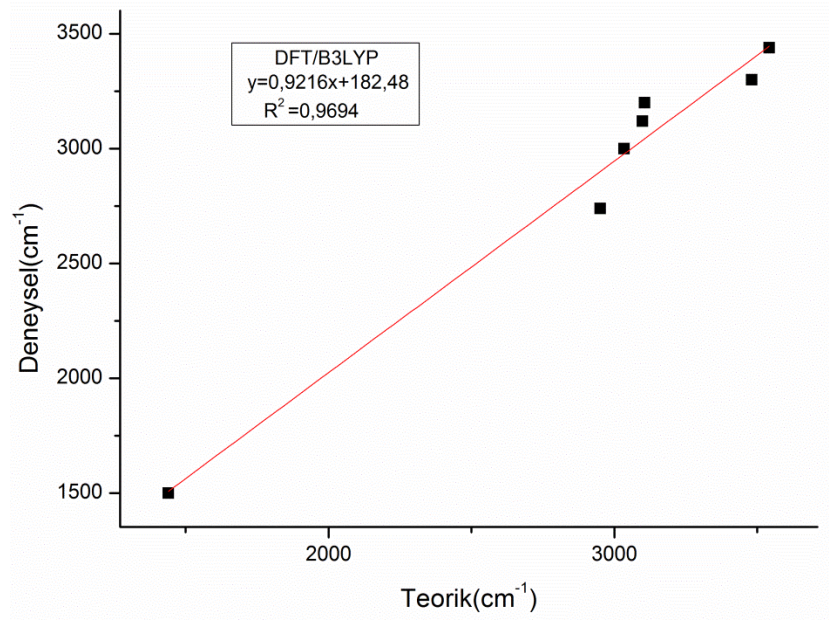


a)

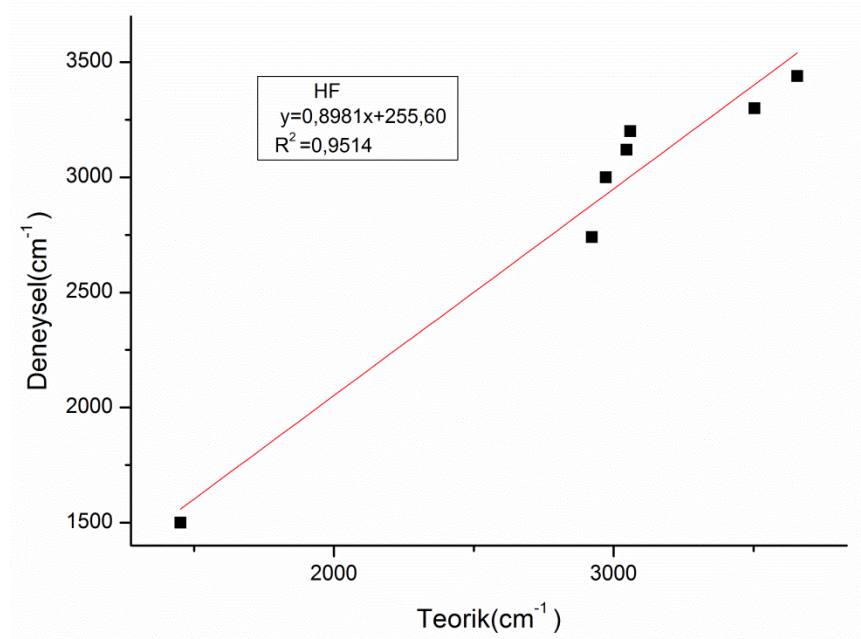


b)

Şekil 5.5: A molekülü için teorik a) DFT/B3LYP ve b) HF metodları ile hesaplanmış dalga sayılarının deneysel değerleri ile korelasyon ilişkisi.

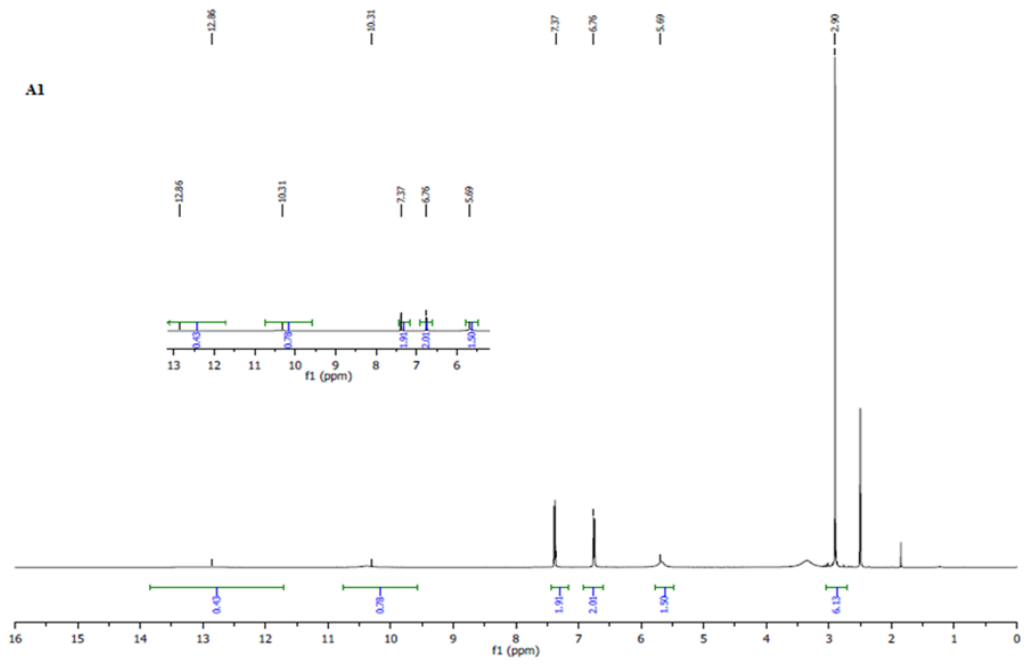


a)

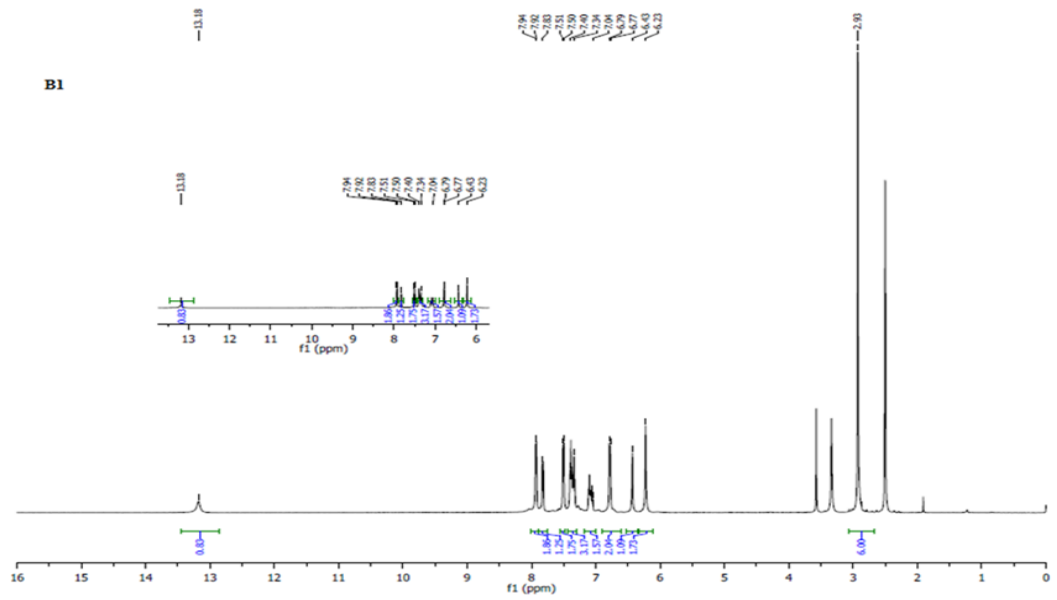


b)

Şekil 5.6: B molekülü için teorik a) DFT/B3LYP ve b) HF metodları ile hesaplanmış dalga sayılarının deneysel değerleri ile korelasyon ilişkisi.



a)



b)

Şekil 5.7: Deneysel ^1H -NMR spektrumları a) A molekülü ve b) B molekülü.

Tablo 5.10: A ve B moleküllerinin DMSO çözücüsü ortamında ölçülmüş, DFT ve HF metodları ile hesaplanmış ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri, d (ppm).

¹ H-NMR (d, ppm, DMSO-d ₆)									
DENEY			DFT/B3LYP (TEORİK)			HF (TEORİK)			
Alifatik-H	Aro-H	X-H	Alifatik-H	Aro-H	X-H	Alifatik-H	Aro-H	X-H	
A	2.90 (d. 6H CH ₃)	5.69-7.37 (m. 4H)	10.31 (NH ₂)	2.46-2.96(d. 6H CH ₃)	6.23-7.29 (m. 4H)	3.05-6.43(NH ₂)	2,17-2,55 (d. 6H CH ₃)	6,19-7,75 (m. 4H)	3,08-6,16 (NH ₂)
		12.86 (OH)			4.43(OH)			4,82 (OH)	
B	2.93 (d. 6HCH ₃)	6.23-7.94 (m. 9H)	13.18 (NH ₂)	2.50-2.96 (d. 6H CH ₃)	6.23-7.33 (m. 9H)	3.43-6.39 (NH ₂)	2,19-2,55 (d. 6H CH ₃)	6,22-7,41 (m. 9H)	3,48-6,21 (NH ₂)
					5.62 (OH)			5,81 (OH)	

Tablo 5.11: A molekülü için DMSO çözücü ortamında deneysel , DFT/B3LYP ve HF metodlarıyla hesaplanan ^1H ve ^{13}C NMR 'ın TMS 'ye göre kimyasal kayma değerleri d (ppm).

ATOM	NMR (ppm)		
	DENEYSEL	DFT/B3LYP	HF
H20	5,69-7,37	7,2999	7,7515
H21		6,9900	7,4586
H19		6,2397	6,1945
H22		6,2510	6,2312
H29		6,4704	6,6116
H30	12,86	4,4327	4,8247
H31	10,31	3,0535	3,0869
H32		6,4397	6,1661
H25	2,90	2,9681	2,5588
H28		2,9660	2,5574
H27		2,7436	2,2078
H24		2,7171	2,1971
H26		2,4772	2,1792
H23		2,4659	2,1711
C16		142,6777	144,1225
C1		133,6366	134,4224
C4		128,8832	120,3668
C13		125,5178	131,2606
C5		117,0041	115,4314
C3		101,3629	101,1836
C12		100,2305	85,6644
C2		98,9807	90,9468
C6		97,9195	90,2066
C10		32,5351	20,3909
C9		32,4392	20,3516

Tablo 5.12: B molekülü için DMSO çözücü ortamında deneysel , DFT/B3LYP ve HF metodlarıyla hesaplanan ¹H ve ¹³C NMR 'ın TMS 'ye göre kimyasal kayma değerleri d (ppm).

ATOM	NMR (ppm)		
	DENEYSEL	DFT/B3LYP	HF
H42	6,23-7,94	7,3368	7,4116
H26		7,2891	7,7331
H25		6,2498	6,1892
H27		7,0186	7,5007
H28		6,2394	6,2201
H41		7,2073	7,2362
H38		7,1537	7,2408
H39		7,1538	7,2153
H40		6,9400	6,9352
H35		13,18	6,3920
H36	3,4340		3,4828
H37		5,6222	5,8149
H31	2,93	2,9623	2,5510
H33		2,9399	2,5468
H30		2,7743	2,2461
H34		2,7559	2,2567
H32		2,5111	2,2020
H29		2,5013	2,1942
C16		144,2465	144,6164
C1		133,775	134,8806
C4		128,3394	119,5860
C19		125,145	121,2571
C13		123,06	129,0962
C5		117,6821	116,3273
C23		116,2756	112,6186
C21		115,3596	111,7165
C22		111,671	106,9412
C24		108,6458	103,7657
C20		104,4775	100,4093
C12		101,904	86,7842
C3		101,0471	101,1896
C2		99,0252	90,5650
C6		97,8248	89,8647
C9		32,5492	20,3737
C10		32,4305	20,4076

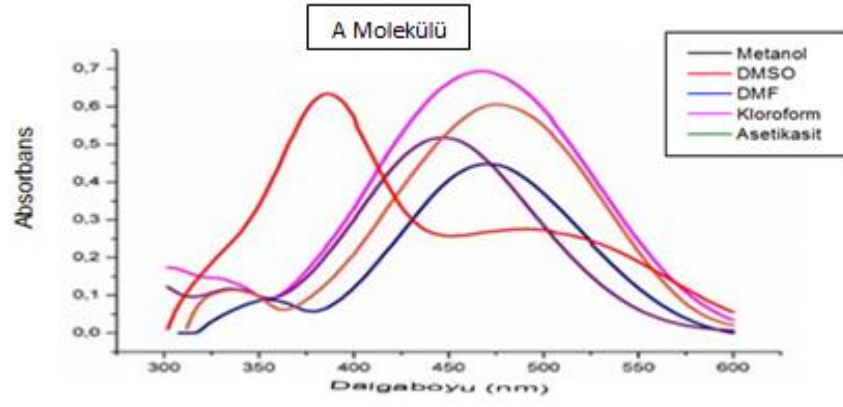
5.4 Morötesi ve Görünür (UV-Vis) Bölge Spektroskopi Analizi

A ve B bileşiklerinin soğurma spektrumları deneysel ve teorik olarak incelendi. UV-vis spektrum analizi için farklı polaritelere sahip beş farklı çözücü (metanol, asetik asit, dimetilsülfoksit, kloroform ve dimetilformamit) seçildi. A ve B moleküllerinin UV-vis soğurma spektrumlarının deneysel ve teorik DFT/B3LYP ve HF metodlarıyla hesaplanmış değerleri, sırasıyla Şekil 5.8 ve Şekil 5.9'de sergilendi. Soğurmaların maksimum olduğu dalga boyları λ_{\max} (nm) için TD-DFT hesaplama sonuçları her iki molekül için Tablo 5.13'de listelendi ve deneysel değerleri ile karşılaştırıldı.

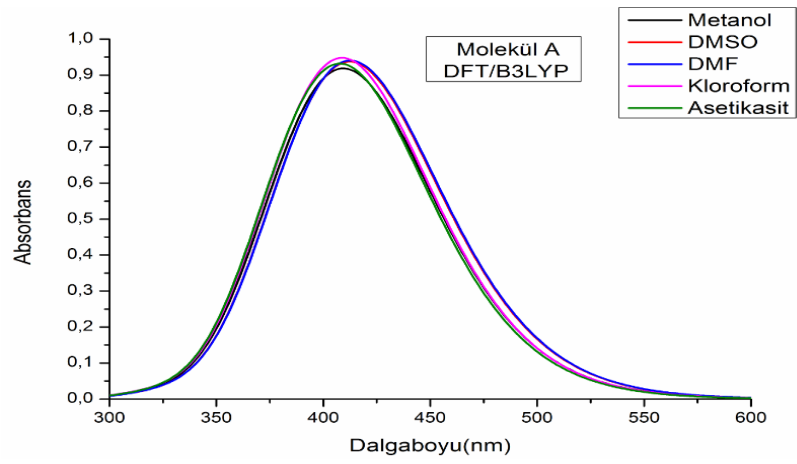
A molekülünün UV-spektrumu incelendiğinde, metanol hariç tüm çözücülerde 2 tane maksimum absorpsiyon bantı gözlenmektedir. Birinci maksimumlar incelendiğinde, DMSO ve asetik asitin λ_{\max} değerlerinin kloroforma göre daha batokromik kayma, DMF nin λ_{\max} değerinin ise daha hipsokromik kayma gösterdiği tespit edilmiştir. İkinci λ_{\max} değerleri incelendiğinde ise asetik asitin λ_{\max} değerinin kloroforma göre daha batokromik kayma, DMSO, DMF ve metanolun λ_{\max} değerlerinin ise daha hipsokromik kayma gösterdiği görülmüştür.

B molekülünün UV-spektrumu incelendiğinde, metanol, DMSO ve DMF çözücülerinde tek maksimum gözlenirken, asetik asit ve kloroformda 2 tane maksimum absorpsiyon bantı gözlenmektedir. Grafik ve tablodan da görüldüğü gibi, tüm çözücülerin λ_{\max} değerlerinin kloroformun λ_{\max} değerine göre daha hipsokromik kayma gösterdiği tespit edilmiştir. Asetik asit ve kloroformun birinci maksimumları incelendiğinde ise asetik asitin λ_{\max} değerinin kloroformun λ_{\max} değerine göre daha batokromik kayma gösterdiği görülmüştür.

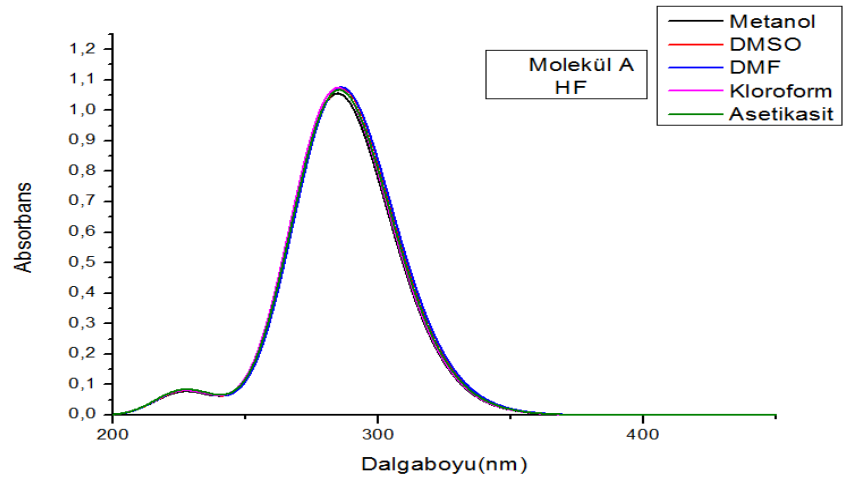
TD-DFT yönteminden elde edilen A ve B molekülleri için λ_{\max} değerleri, Şekil 5.8 b-c ve Şekil 5.9 b-c'da gösterildiği gibi, tüm çözücüler için kayda değer bir değişim göstermezken, ölçümlerde mono azo boyar maddeler her bir çözücü için farklı dalga boylarında UV-vis dalgalarını soğurmaktadır. Tablo 5.13'de listelendiği üzere, farklı deneysel ve teorik λ_{\max} (nm) değerleri birbiriyle uyumlu olup, teorik sonuçlar en fazla A molekülü için %17, B molekülü için %11 civarı hata ile deneysel değerlerinden uzaktadır. A molekülü 410 nm civarı, B molekülü ise 430 nm civarı dalga boylarında ışığı soğurduğu DFT hesaplamalarından anlaşılmaktadır.



a)

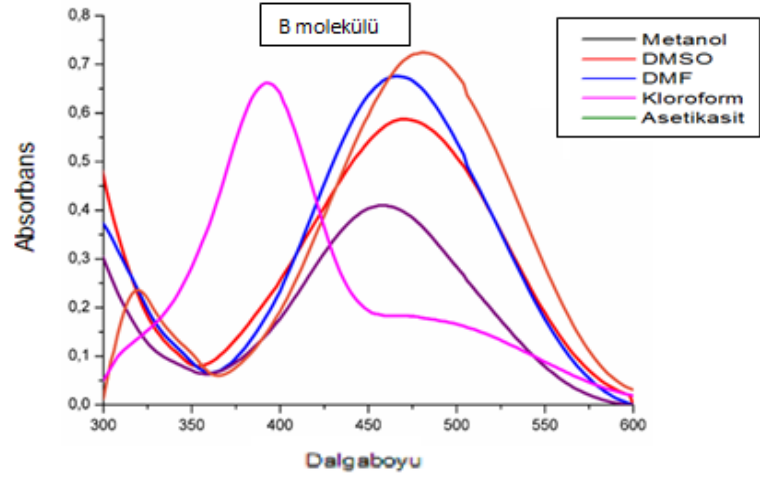


b)

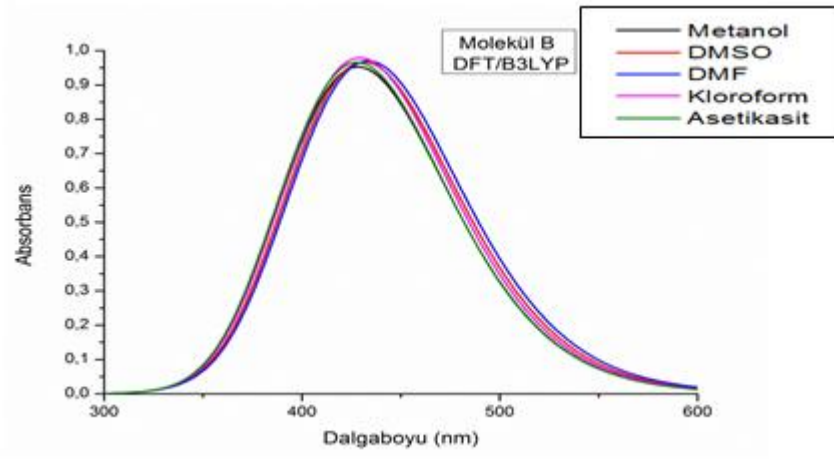


c)

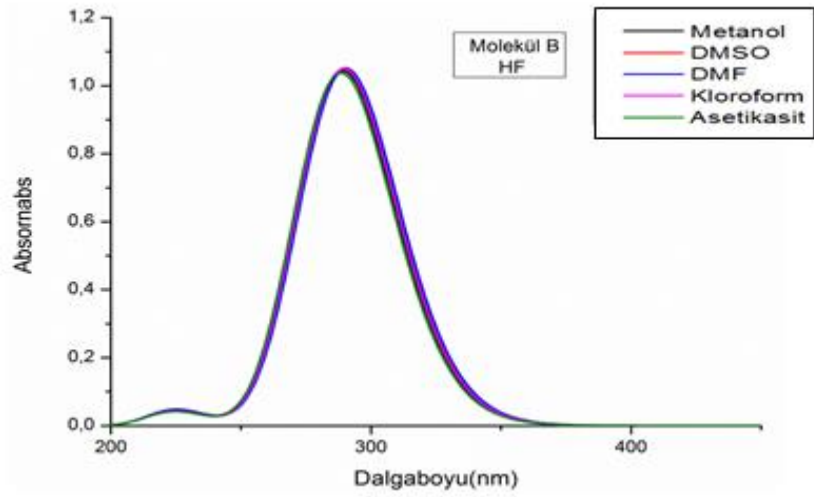
Şekil 5.8: A molekölü için farklı çözücülerde UV-Vis Spektrumu: a) Deneysel b) DFT/B3LYP ve c) HF



a)



b)



c)

Şekil 5.9: B molekülü için farklı çözücülerde UV-Vis Spektrumu: a) Deneysel b) DFT/B3LYP ve c) HF

Tablo 5.13: A ve B moleküllerinin UV-vis dalgalarının maksimum soğurduğu dalga boylarının λ_{\max} (nm), deneysel ve DFT/B3LYP metodu ile hesaplanan değerleri.

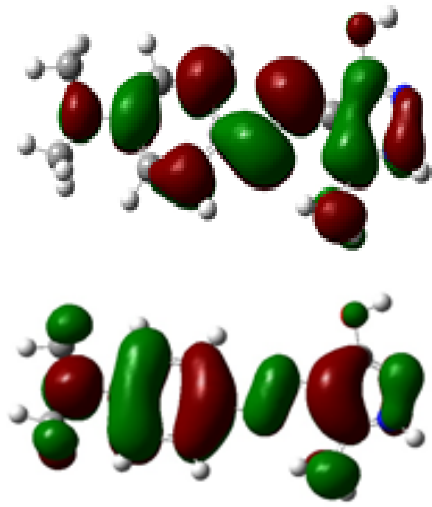
MOLEKÜL	λ_{\max} (nm)									
	DENEYSEL					DFT /B3LYP				
	DMSO	DMF	Metanol	Asetik Asit	Kloroform	DMSO	DMF	Metanol	Asetik Asit	Kloroform
A	472-356	448-336	470	492-386	476-338	413	413	410	409	409
B	466	460	472	470-392	482-320	432	434	429	428	430

5.5 HOMO-LUMO Moleküler Orbital Analiz

Bu tez çalışmasında, A ve B moleküllerinin kararlı olduğu orbital enerji düzeylerini araştırmak için elektronik hesaplamalar her iki yöntem kullanılarak gerçekleştirildi. Moleküllerin reaktivitesi hakkında bilgi edinebilmek amacıyla A ve B moleküllerine ait HOMO-LUMO orbital analizi sonucu ile elde edilen orbital diyagramları sırasıyla Şekil 5.10 ve Şekil 5.11’de seğilendi. Ayrıca her iki molekül için hesaplanan toplam enerjiler, HOMO ve LUMO enerjileri, HOMO-LUMO band aralığı (ΔE) ve dipol momentleri (μ), Tablo 5.14’de verildi. A ve B molekülleri için DFT metodu ile hesaplanan en düşük boş moleküler orbital (LUMO) enerjileri, sırasıyla gaz fazlarında -0,0471 ve -0,0583 a.u olarak tahmin edilirken bunlara karşılık gelen en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) enerjileri sırasıyla -0,1725 ve -0,1778 a.u olarak bulundu. Bu sonuçlara göre, HF yöntemi kullanılarak hesaplanan enerji değerleri DFT yöntemininkine göre daha yüksek çıkmıştır. Bu yüzden HF metodu ile hesaplanan mutlak HOMO-LUMO enerji band aralığı DFT metodu ile bulunan değerine göre daha büyük çıkması beklenendir. Bu mutlak ΔE değerleri, A molekülü için 0,1255 a.u (DFT) ve 0,1436 a.u (HF), ve B molekülü için 0,1195 (DFT) ve 0,3476 (HF) olarak hesaplanıldı. Ayrıca B molekülünün dipol momentleri A molekülden daha büyük olduğu bu tabloda sunulmuştur.

Tablo 5.14: Gaz fazında belirlenen DFT ve HF yöntemleri ile A ve B moleküllerinin hesaplanmış toplam (E_{toplam}), HOMO (E_{HOMO}) ve LUMO (E_{LUMO}) enerji düzeyleri, enerj band aralığı (ΔE) ve dipol momentleri (μ).

	A Molekülü		B Molekülü	
	DFT	HF	DFT	HF
E_{toplam} (a.u)	-831,2589	-826,1631	-1062,3164	-1055,7114
E_{HOMO} (a.u)	-0,1725	-0,2491	-0,1778	-0,2609
E_{LUMO} (a.u)	-0,0471	-0,1056	-0,0583	0,0867
ΔE (a.u)	-0,1255	-0,1436	-0,1195	-0,3476
μ (D)	3,2828	3,6215	5,8686	5,4351

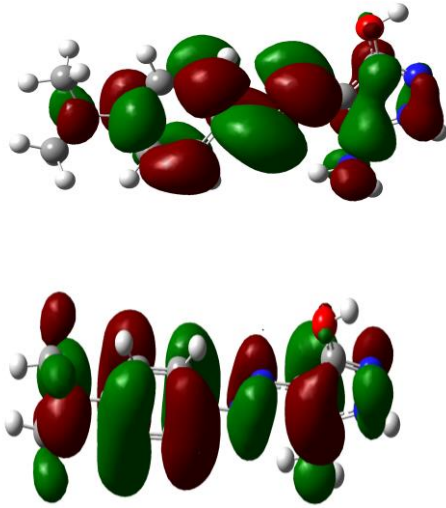


$$E_{\text{LUMO}} = -0,047078 \text{ (a.u)}$$

$$\Delta E = -0,1255 \text{ (a.u)}$$

$$E_{\text{HOMO}} = -0,17252 \text{ (a.u)}$$

a)



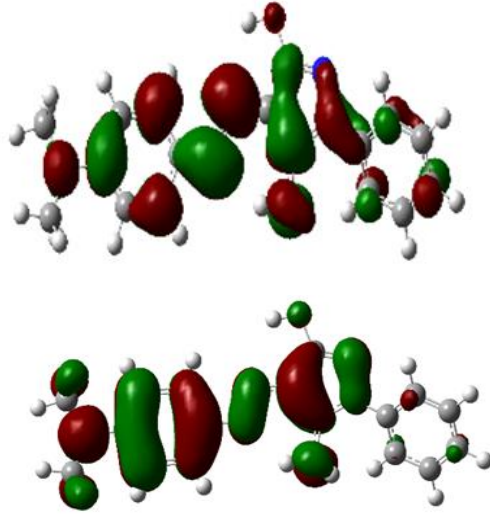
$$E_{\text{LUMO}} = -0,10569 \text{ (a.u)}$$

$$\Delta E = -0,1436 \text{ (a.u)}$$

$$E_{\text{HOMO}} = -0,24912 \text{ (a.u)}$$

b)

Şekil 5.10: A molekülünün a) DFT/B3LYP ve b) HF seviyeleri ile hesaplanmış HOMO-LUMO orbitalleri.

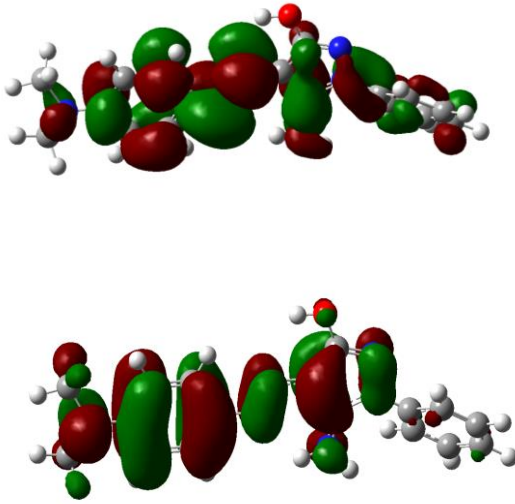


$$E_{\text{LUMO}} = -0,05833 \text{ (a.u)}$$

$$\Delta E = -0,1195 \text{ (a.u)}$$

$$E_{\text{HOMO}} = -0,17779 \text{ (a.u)}$$

a)



$$E_{\text{LUMO}} = -0,08671 \text{ (a.u)}$$

$$\Delta E = -0,3476 \text{ (a.u)}$$

$$E_{\text{HOMO}} = -0,26093 \text{ (a.u)}$$

b)

Şekil 5.11: B molekülünün a) DFT/B3LYP ve b) HF seviyeleri ile hesaplanmış HOMO-LUMO orbitalleri.

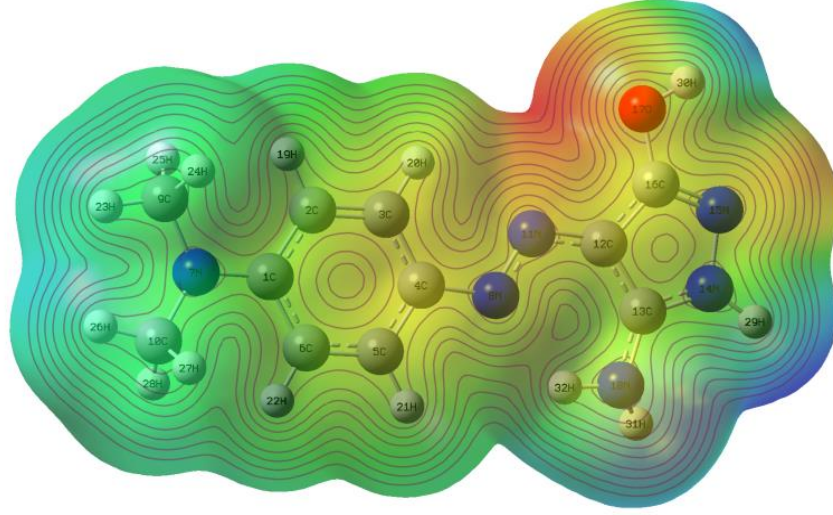
5.6 Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzey Analizi

Moleküler etkileşmeleri anlayabilmek için, yük dağılımının bilinmesi gerekir. MEPs olarak da bilinen, moleküler elektrostatik potansiyel haritaları, molekülün yük dağılımını üç boyutlu olarak görmemizi sağlar. A ve B moleküllerinin, yük dağılımını anlayabilmek amacıyla B3LYP/6-31G(d) seviyesiyle yapılan hesaplama sonuçları, GaussView moleküler görselleştirme programı kullanılarak üç boyutlu olarak görsel hale getirildi. A ve B molekülleri için elde edilen bu moleküler elektrostatik potansiyel yüzey haritaları Şekil 5.12'de gösterildi.

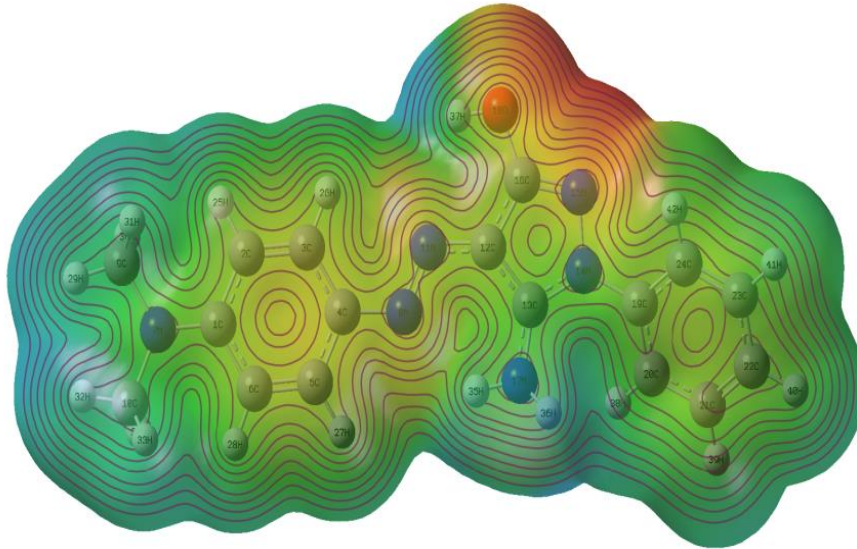
MEPs haritalarında kırmızı renkli bölgeler elektron yoğunluğunun zengin olduğu atom veya atom grupları bölgelerini (nükleofilik bölgeleri) gösterirken, mavi olan bölgeler elektron yoğunluğu fakir olan atom veya atom grupları bölgelerini (elektrofilik bölgeleri) göstermektedir.

MEPs haritaları, elektrofilik saldırı için en uygun atomik bölgenin A molekülünde 17O atomu ve çevresi olduğunu, diğer taraftan nükleofilik süreç için en uygun bölgenin 29H ve 31H atomlarının olduğunu bölgeyi işaret etmektedir (Şekil 5.12 a).

B molekülünde ise elektrofilik saldırı için en uygun atomik bölgenin, 18O ve 15N atomları ve çevresi olduğunu, nükleofilik süreç için ise en uygun bölgenin 35H ve 36H atomlarının olduğu Şekil 5.12 b'de görülmektedir.



a)



b)

Şekil 5.12: a) A Molekülüne, b) B Molekülüne ait DFT/ B3LYP seviyesi ile hesaplanmış MEPs haritası.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, iki yeni mono azo boyar maddeler; (**A Molekülü:** 5-amino-4-[4-(dimetilamino)fenil]diazenil]pirazol-3-ol ve **B Molekülü:** 5-amino-4-[4-(dimetilamino)fenil]diazenil]-2-fenil-pirazol-3-on) sentezlendi ve yapıları ve FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve UV-vis gibi spektroskopik yöntemlerle karakterize edildi. İki mono azo boyasının solvatokromik özellikleri, kloroform, asetik asit, metanol, DMF ve DMSO çözücülerindeki görünür soğurma özelliklerine göre değerlendirildi.

Sentezlenen moleküllerin karakterizasyonları için deneysel değerlerin yanı sıra hem DFT hem de HF teorik *ab-initio* hesaplamalar sonuçları bu tez çalışmasında sergilendi. Moleküllerin geometrileri, 6-31G(d) temel seti dahil olmak üzere hem DFT hem de HF yöntemleri ile optimize edildi. Bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları gibi yapısal parametreler ve temel titreşim modları belirlen. Tahmin edilen titreşimsel sonuçlar, mevcut deneysel veriler ile karşılaştırıldı. DFT ve HF yöntemlerinden hesaplanan titreşim frekansları, deneysel gözlemlerle karşılaştırıldığında benzer davranışları göstermektedir. Hesaplanan harmonik frekansların değerleri bu ölçülen değerlerinden biraz olsun sapmıştır. Sonuçlar arasındaki farklılığın bu nedeni, harmonik etkilerin ihmal ve kuantum kimyasal yöntemlerin denge anında atomların birbirine uyguladığı kuvvet değerlerini daha büyük çıkarmasına yönelik genel eğilimi olabileceğine bağlanmaktadır. Korelasyon grafiklerinden görüldüğü üzere, DFT ve HF yöntemlerinden hesaplanan teorik frekansların gözlenen verilerle uygun olduğu korelasyon katsayılarının değerinin bire yaklaşmasından anlaşılmaktadır.

Bu çalışmada, sentezlenen mono azo boyaların hidrojen ve karbon atomlarının pozisyonları, deneysel ölçümlerin yanı sıra DFT ve HF yöntemlerine göre hesaplanmış ¹H ve ¹³C NMR kimyasal kaymaları ile belirlendi. Mono azo boyaların UV-Vis dalgalarının soğrulma analizleri farklı çözeltilerde gerçekleştirildi ve çözelti etkisi tartışıldı. Orbital enerjileri, HOMO-LUMO enerji band aralığı, dipol momentleri ve elektrostatik yük dağılımları gibi elektronik özellikler öncü moleküler orbital analizi ile hesaplandı.

Yeni sentezlenen A ve B mono azo boyar molekülleri için gerçekleştirilen hem deneysel hem de teorik araştırma sonuçları, literatürde ilk kez bu çalışmada sunuldu. Teorik ve deneysel veriler birbiriyle karşılaştırılmıştır. Teorik ve deneysel verilerin birbirleriyle iyi bir uyum içinde olduğu görülmektedir.

Bu çalışma; DFT ve HF yöntemlerine dayalı *ab-initio* hesaplamalarının, mono azo boyaların kimyasal maddelerinin yapısal, titreşim ve elektronik özelliklerini incelemek için güçlü araçlar olduğunu göstermektedir.

7. KAYNAKLAR

AL-Adilee, K. J., Abass, A. K., Taher, A. M., “Synthesis of some transition metal complexes with new heterocyclic thiazolyl azo dye and their uses as sensitizers in photo reactions”, *Journal of Molecular Structure*, 1108, 378-397, (2016).

Alonso, M. and Finn, E.J., *University Physics, Quantum and Statistical Physics*, Massachusetts: Addison Wesley, 3-4, (1975).

Alpert, N. L., Keiser, W. E., Szymanski, H. A., *IR Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*, New York: Plenum Press, 370, (1964).

Apaydın, F., *Magnetik Rezonans*, Ankara: Hacettepe Üniversitesi Ders Kitapları, (1991).

Atkins, P. W., *Quanta Oxford University Oxford: Clarendon press.*, 19-35, (1985).

Bahat, M., “Kinazolin Molekülünün Kuvvet Alanının DFT B3LYP/6-31G* Tabanlı SQM Metodu ile Hesabı ve Bazı Hofmann-Tipi Komplekslerin Titreşimsel Spektroskopi ile İncelenmesi”, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2000).

Banwell, C. N., *Fundamentals of Mol. Spect.*, 3.ed., London: Mc.Graw Hill, (1983).

Başer, İ. ve İnanıcı, Y., *Boyarmadde Kimyası*, İstanbul: Marmara Üniversitesi Yayınları, 49-67, (1990).

Becke, A. D., “Density Functional Thermochemistry III. The Role of Exact Exchange”, *J. Chem. Phys.*, 98 (7), 5648-5652, (1993).

Beşergil, B., “Enstrümantal Analiz [online]”, (15Nisan).
<http://www.bayar.edu.tr/besergil/>

Beşergil, B., “Ultraviyole Ve Görünür (Visible) Spektrofotometre [online]”, (31.05.18) http://www.bayar.edu.tr/besergil/7_BOLUM_4.pdf

Bishop, D. M., *Group Theory and Chemistry*, Oxford: Claredon Press., 294p, (1973).

Borbone, F., Carella, A., Ricciotti, L., Tuzi, A., Roviello, A., Barsella, A., “High nonlinear optical response in 4-chlorothiazole-based azo dyes”, *Dyes and Pigments*, 88,(3), 290-295, (2011).

Bransden, B. H. and Joachim, C.J., *Physics of Atom and Molecules*, London: Longman, (1983).

Brasden, B. H., Joachain, C. J., Çeviri: Köksal, F., Gümüş, H., *Atom ve Molekül Fiziği*, Samsun: Ondokuz Mayıs Üniversitesi, 687, (1999).

Chang, R., *Basic Principles of Spectroscopy*, New York: Mc Graw-Hill, (1971).

Chen, X., Deng, Q., Lin, S., Du, C., Zhao, S., Hu, Y., Yang, Z., Lyu, Y., Han, J., “A new approach for risk assessment of aggregate dermal exposure to banned azo dyes in textiles”, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 91, 173-178, (2017).

Coelho, F. L., De Ávila Braga, C., Zanotto, G. M., Gil, E. S., Campo, L. F., Gonçalves, P. F. B., Rodembusch, F. S., Santos, F. S., “Low pH optical sensor based on benzothiazole azo dyes”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 259, 514-525, (2018).

Cramer, C. J.; *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, New Jersey: John Wiley & Sons Ltd., (2004).

Dabbagh, H. A., Teimouri, A., Chermahini, A. N., Shahraki, M., “DFT and ab initio study of structure of dyes derived from 2-hydroxy and 2, 4- dihydroxy benzoic acids”, *Spectrochim. Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 69(2), 449-459, (2008).

Dorsett, H., White, A., *Overview of Molecular Modelling and Ab initio Molecular Orbital Methods Suitable for Use with Energetic Materials*, Australia: Defence Science and Technology Organisation, 36, (2000).

Ebenso, E .E., Alemu, H., Umoren, S.A. and Obot, I.B., “Inhibition of mild steel corrosion in Sulphuric Acid using Alizarin yellow G.G. Dye and Synergistic Iodide Additive”, *Int. J. Electrochem. Sci.* 3.1325-1339, (2008).

El-Sonbati, A. Z., Diab, M. A., El-Bindary, A. A., Shoair, A. F., Hussein, M. A., El-Boz, R. A., “Spectroscopic, thermal, catalytic and biological studies of Cu(II) azo dye complexes”, *Journal of Molecular Structure*, 1141, 186-203, (2017).

Ersöz, A., Aletli Analiz, Eskişehir: Anadolu Üniversitesi Yayınları, (2010).

Ertuğrul, R., *ab-Initio* ve DFT Metodlarını Kullanarak Tıpta Önemli Bazı Moleküllerin Yapı ve Titreşimlerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 166, Ankara, (2011).

Foresman, J. B., Frisch, A. E., Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Pittsburgh: Gaussian Inc, PA, 2757-2762, (1996).

Frisch, M. J. et al., Gaussian 09, Revision A.1, Wallingford CT: Gaussian, Inc., 270-271, (2009).

Frisch, M., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., ... & Cross, J. B., “Gaussian 09, revision A. 02” *Gaussian Inc.*, Wallingford:Gaussian Inc., 270, 271, (2009).

Fukui, K., *Science* 218, 747-754, (1982).

Gilani, A. G., Taghvaei V., Rufchahi E.M., Mirzaei M., “ Photo-physical and structural studies of some synthesized arylazoquinoline dyes”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 185, 111-124, (2017).

Gouda, M. A., Fakhr, H., Margret, E., Girges, M., Berghot, M. A., “Synthesis and antitumor evaluation of thiophene based azo dyes incorporating pyrazolone moiety”, *Journal of Saudi Chemical Society*, 20(2), 151-157, (2016).

Gregory, P. D., Waring, R. and Hallas, G., The Chemistry and Application of Dyes, London: Plenum Press, 18 -20, (1990).

- Gümrükçüoğlu, İ. E., ve Kocaokutgen, H., Bazı Azo Boyar Maddelerinin Sentezi, Samsun : OMÜ yayımları, 1-3, (1990).
- Gündüz, T., Instrümental Analiz, Ankara: Gazi Kitapevi Tic. Ltd. , 1357, (2002).
- Hohenberg, P., Kohn, W., “Inhomogeneous electron gas”, *Physical Review*, 136(3B), B864, (1964).
- Huang, D. D., Pozhidaev, E. P., Chigrinov, V. G., Cheung, H. L., Ho, Y. L., Kwok, H. S., “Photo-aligned ferroelectric liquid crystal displays based on azo-dye layers”, *Displays*, 25(1), 21-29, (2004).
- Jamroz, M. H., Vibrational Energy Distribution Analysis: VEDA 4 Program, Warsaw: Spectroscopy and Molecular Modeling Group , (2004).
- Jensen, F., Introduction to Computational Chemistry, 2. Edition, England: John Wiley & Sons Ltd., (2007).
- Karabacak Atay, Ç., Kara, Y., Gökalp, M., Kara, İ., Tilki, T., Karcı, F., “ Disazo dyes containing pyrazole and indole moieties: Synthesis, characterization, absorption characteristics, theoretical calculations, structural and electronic properties”, *J. Mol. Liq.* 215, 647–655, (2016).
- Karabacak Atay, Ç., Gökalp, M., Özdemir Kart, S., Tilki, T., “Mono azo dyes derived from 5-nitroanthranilic acid: Synthesis, absorption properties and DFT calculations”, *J. Mol. Struct.*, 1141, 237-244, (2017).
- Karabacak Atay, Ç., Ozdemir Kart,S., Gökalp, M.,Tuğrul, Ö., Tilki, T., “Characterization, Absorption Properties Of Newly Synthesized Mono Azo Dyes: Experimental And Theoretical Approach”, *Submitted to SCI Journal*, (2018)
- Karabacak, Ç., Dilek, O.,“Synthesis, solvatochromic properties and theoretical calculation of some novel disazo indole dyes”, *J. Mol. Liq.*, 199, 227-236, (2014).
- Karaoğlu, B., Kuantum Mekaniğine Giriş, Ankara: Seçkin Yayınevi, 237- 255, (2008).

Khanmohammadi, H., Arab, V., Rezaeian, K., Talei, G.R., Pass, M., Shabani, N., “Diaminomaleonitrile-based azo receptors: Synthesis, DFT studies and their antibacterial activities”, *Journal of Molecular Structure*, 1129, 169-178, (2017).

Kiani, S., Zakerhamidi, M. S., Tajalli, H., “Hydrogen bonding intermolecular effect on electro-optical response of doped 6PCH nematic liquid crystal with some azo dyes”, *Optical Materials*, 55, 121-129, (2016).

Kirkan, B. and Gup, R. Synthesis of New Azo Dyes and Copper (II) Complexes Derived from Barbituric Acid and 4-Aminobenzoylhydrazone”, *Turk. J. Chem.*, 32, 9-17, (2008).

Krishnakumar, V., Xavier, R. J., “ Normal coordinate analysis of 2-mercapto and 4, 6-dihydroxy-2-mercapto pyrimidines”, *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 41(8), 597-601, (2003).

Lee, C., Yang, W., Parr, R. G., “ Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density”, *Physical review B*, 37(2), 785, (1988).

Lewars, E. G., *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*, 3. Edition, Netherlands: Springer, (2016).

Lveine I. N., *Quantum Chemistry*, Boston : Alloy and Bacon Inc., (1983).

Mahadevan, D., Periandy, S., Karabacak, M., Ramalingam, S., Puviarasan, N., “Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman and UV-vis) investigation and frontier molecular orbitals analysis on 3-methyl-2-nitrophenol using hybrid computational calculations”, *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 86, 139-151, (2012).

Mahmoodi, N. O., Rahimi, S., Nadamani, M. P., “Microwave-assisted synthesis and photochromic properties of new azo-imidazoles”, *Dyes and Pigments*, 143, 387-392, (2017).

Mohammadi, A., Khalili, B., Tahavor, M., “Novel push–pull heterocyclic azo disperse dyes containing piperazine moiety: Synthesis, spectral properties, antioxidant activity and dyeing performance on polyester fibers”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 150, 799-805, (2015).

Namlı, H., “NMR spektrometresi [online]”, (31.05.18) <http://w3.balikesir.edu.tr/~hnamli/oya/nmr/hnmr.php>

Öztürk, N., “Zeolitler Üzerine Adsorbe Edilen Bazı Polimerlerin ve Fitalizon Metal Bileşiklerinin Kırmızıaltı ve Mikro-Raman Spektroskopileri İle İncelenmesi.” Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 158, Isparta, (2011).

Pavia, D. L., Lampman, G. M., Introduction to Spectroscopy, USA: Brooks/Cole, 656, (2009).

Perdew, J. P., Burke, K. and Ernzerhof, M., “ Generalized Gradient Approximation Made Simple.” *Physical Review Letters*, 77-18, 3865-3868, (1996).

Prajongtat, P., Suramitr, S., Nokbin, S., Nakajima, K., Mitsuke, K., Hannongbua, S., “Density functional theory study of adsorption geometries and electronic structures of azo-dye-based molecules on anatase TiO₂ surface for dye-sensitized solar cell applications”, *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 76, 551-561, (2017).

Pulay P., “Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules-i. Theory” , *Molecular Physics*, 197, 17, (1969).

Pulay, P., Analytical Dervative Methods in Quantum Chemistry, Ab Initio Methods in Quantum Chemistry, edited by K. P. Lawley 11nd ed., New Jersey: John Wiley & Sons Ltd, 118-14, (1987).

Q-Chem Chemical Company Ltd. “Time-Dependent Density Functional Theory (TDDFT) [online]”, (31.05.18) https://www.q-chem.com/qchem-website/manual/qchem43_manual/sect-tddft.html

Ramachandran, K. I., Deepa, G., Namboori, K., Computational Chemistry and Molecular Modelling, Principles and Applications, Berlin: Heidelberg Springer-Verlag, 134-142, (2008).

Rao, C., Chemical Application of Infrared Spectroscopy, New York: Academic Press mc., (1963).

Robert, T. M., Robert, N. B. and Bhattacharjee, S.K., Organic Chemistry, 6th edition, New Delhi: Pearson Prentice Hall, 1096 -1097, (2011).

Samieh, F., Ahmad, M. T., Hooshang, H. and Hojatollah, K., "A synthesis of some new 4-arylidene-5(4H)-oxoazoloneazo dyes and an evaluation of their solvatochromicbehaviour." *Arkivoc*,14, 115-123, (2008).

Scott, A. P., Radon, L. "Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree–Fock, Møller–Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors", *J. Phys. Chem.*, 100, 41, 16502-16513, (1996).

Seferoglu, Z. A., "Study on tautomericequilibria of new hetarylazo-6-aminouracils", *Arkivoc*,8, 42-57, (2009).

Sholl, D. S. and Steckel, J.A. "Density Functional Theory, A Practical Introduction", New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, 15- 217, (2009).

Stuart, B. H., Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications University of Technology, England : John Wiley & Sons, 223-224, (2004).

Şener, N., Bayrakdar, A., Kart, H. H., Şener, I., "A combined experimental and DFT investigation of disazo dye having pyrazole skeleton", *J. Mol. Struc.*, 1129, 222-230, (2017).

Teimouri, A., Emami, M., Chermahini, A. N., & Dabbagh, H. A., " Spectroscopic, quantum chemical DFT/HF study and synthesis of [2.2. 1] hept-2'-en-2'-amino-N-azatricyclo [3.2. 1.0 2, 4] octane", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71(5), 1749-1755, (2009).

Whiffen , D. H., Spectroscopy , Second Edition, London: Longman, 36-155, (1971).

Woodward, C., Freiser, H., “Sulphonated azo-dyes as extractive metallochromic reagents” , *Talanta*, 20(4), 417-420, (1973).

Woodward, L. A., Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spectroscopy, Oxford: 252-270, (1972).

Yıldırım, F., Demirçalı, A., Karcı, F., Bayrakdar, A., Tunay Taşlı, P., Kart, H. H., “New coumarin-based disperse disazo dyes: Synthesis, spectroscopic properties and theoretical calculations”, *J. Mol. Liq.*, 223, 557–565, (2016).

Young, D. C., Computational Chemistry A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems (Electronics), New York: John Wiley and Sons, 381, (2001).

Yurdakul, Ş., Spektroskopi ve Grup Teorisinin Temelleri, Ankara: Gazi Kitabevi, 53-75, (2010).

Zollinger, H., Color Chemistry. Syntheses, Properties: Application of Organic Dyes and Pigments, Third revised edition, Zurich: Wiley-VCH, (2003).

8. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Özlem TUĞRUL

Doğum Yeri ve Tarihi : DENİZLİ,1976

Lisans Üniversite : Dokuz Eylül Üniversitesi

Elektronik posta : o.tugrul@hotmail.com

İletişim Adresi : Bağbaşı Mah. Yunus Emre Cad. Bizim Evler
Sitesi NO:18/B DENİZLİ

Konferans listesi :

Karabacak Atay, Ç., Ozdemir Kart,S., Gökalp, M.,Tuğrul, Ö.,Tilki, T.,
“Characterization, Absorption Properties Of Newly Synthesized Mono Azo Dyes:
Experimental And Theoretical Approach”, *Submitted to SCI Journal*, (2018).