

1-(p-tolyl)-3-(o-hydroxphenyl)-5-phenylformazan Molekülünün Yapısının İncelenmesi

Hamza ÖZKAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Ocak 2021

Investigation of 1-(p-tolyl)-3-(o-hydroxyphenyl)-5-phenylformazan of Molecular Structure

Hamza Özkan

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Physics

January 2021

1-(p-tolyl)-3-(o-hydroxyphenyl)-5-phenylformazan Molekölünün Yapısının İncelenmesi

Hamza ÖZKAN

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

Danışman: Prof. Dr. Erol TAŞAL

Ocak 2021

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Erol TAŞAL danışmanlığında hazırlamış olduğum ‘1-(p-tolyl)-3-(o-hydroxphenyl)-5-phenylformazan Molekülünün Yapısının İncelenmesi’ başlıklı tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 07/01/2021

Hamza ÖZKAN

İmza

ÖZET

Bu çalışmada, tıptan teknolojiye birçok kullanım alanı bulan formazanlar üzerine araştırmalar yapılacak ve formazanların yapısı, renkleri, kullanım alanları gibi konularda bilgiler verilecektir. UV ve IR spektroskopisi araştırılıp bu iki spektroskopik yöntem hakkında bilgilendirme yapılacaktır. 1-(p-tolil)-3-(o-hidroksifenil)-5-fenilformazan molekülünün yapısı UV ve IR spektroskopisi ile aydınlatılacaktır. Bileşimin görünür bölge absorpsiyonları çeşitli çözücüler içerisinde incelenecektir. Ayrıca çözücülerin spektrumları üzerine etkileri incelenecektir.

Formazanlar, geniş uygulama alanları nedeniyle önemli bir bileşik sınıfıdır. Anti-viral, anti-fungal, anti-fertilite, anti-enflamatuar, anti-tüberküloz, anti-mikrobiyal gibi çeşitli biyolojik aktivitelere sahip oldukları bilinmektedir. Formazanlar, poli-dentat ligand özellikleri nedeniyle metallerle kolayca kompleksleşir. Formazanlar ve metal kompleksleri yün ve poliamid liflerinde boya olarak kullanılır ve ayrıca çevre dostu boyalar olarak da bilinir. Formazanlar, oksitlendiklerinde tetrazolyum tuzunu oluştururlar ve tetrazolyum tuzları tekrar formazanlara indirgenir.

Anahtar Kelimeler: Formazan, IR spektroskopisi, UV spektroskopisi

SUMMARY

In this study, research will be done on formazans, which have many uses from medicine to technology, and information will be given on subjects such as the structure, colors and usage areas of formazans. UV and IR spectroscopy will be investigated and information will be given about these two spectroscopic methods. The structure of the 1-(p-tolyl) -3- (o-hydroxyphenyl) -5-phenylformazan molecule will be elucidated by UV and IR spectroscopy. Visible region absorptions of the compound will be studied in a variety of solvents. In addition, the effects of solvents on spectra will be studied.

Formazans are an important class of compounds due to their wide range of applications. It is known to have various biological activities such as anti-viral, anti-fungal, anti-fertility, anti-inflammatory, anti-tuberculosis, anti-microbial. Formazanes easily complex with metals due to their poly-dentate ligand properties. Formazans and metal complexes are used as dyes in wool and polyamide fibers and are also known as environmentally friendly dyes. Formazans form the tetrazolium salt when oxidized, and the tetrazolium salts are reduced back to formazans.

Keywords: Formazan, IR spectroscopy, UV spectroscopy

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	2
2.1. Formazanlar	2
2.1.1. İzmomerizm	4
2.1.2. Tautomerizm	5
2.1.3. Fotokromizm ve Termokromizm	6
2.2. Formazanların Sentezi ile İlgili Çalışmalar	7
2.3. Formazanların Renkleri	12
2.4. Formazanların Kullanım Alanları	13
3. MATERYAL VE YÖNTEM	15
3.1. Yazılımlar	15
3.1.1. ChemDraw	15
3.1.2. ChemBio3D	15
3.1.3. Spectrum	15
3.1.4. UV WinLab	15
3.2. Çözücüler	17
3.3. Spektroskopi	20
3.3.1. İnfrared spektroskopi	23
3.3.2. IR bölgesinde absorpsiyonu etkileyen faktörler	25
3.3.3. İnfrared spektrofotometrelerinin bölümleri ve özellikleri	26
3.3.4. Kullanım açısından infrared cihazları	28

İÇİNDEKİLER(devam)

	<u>Sayfa</u>
3.3.5. Ultraviyole spektroskopi	30
3.3.6. Elektronik geçişler	33
3.3.7. UV bölgesinde absorpsiyonu değiştiren etkiler	34
3.3.8. Işıma kaynağının özellikleri	36
3.3.9. Monokromatörler	36
3.3.10. Optik ağlar	36
3.4. Hückel Metodu	37
3.4.1. Hückel metodunun özellikleri	38
3.5. Kuvvet Alanı	39
3.5.1. Fonksiyonel form	39
3.5.2. Parametrelendirme	40
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	42
4.1. Molekül Yapısı	42
4.2. IR Analizi	51
4.3. UV Analizi	61
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	71
KAYNAKLAR DİZİNİ	73

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. 1,3,5 trifenilformazan	3
2.2. Formazanlardaki geometrik izomerizm	5
2.3. Formazanlardaki moleküler şelatlaşma ve tautomeri	6
2.4. Yan ürün diazo amino benzen	7
2.5. Diazonyum katyonunun oluşum mekanizması	8
2.6. Aldehidrazonda indüktif ve mezomerik etkiyle H ⁺ lerin asitleşmesi	9
2.7. Formazan eldesi	9
3.1. Spektrum bölgeleri	21
3.2. Gerilme titreşimleri	24
3.3. Eğilme titreşimleri	25
3.4. Dispersif spektrometresi blok diyagramı	28
3.5. FT-IR spektrometresi blok diyagramı	29
3.6. Tek ışın yollu UV-Vis spektrometre	32
3.7. Çift ışın yollu UV-Vis spektrometre	32
3.8. Elektronların uyarılma enerji seviyeleri ve elektronik geçişler	34
4.1. H ₃ molekülünün geometrik yapısı	42
4.2. H ₃ molekülünün geometrik yapısı	43
4.3. H ₃ molekülünün IR spektrumu	51
4.4. H ₃ molekülünün saf su çözücüsündeki UV spektrumu	61
4.5. H ₃ molekülünün DMSO çözücüsündeki UV spektrumu	61
4.6. H ₃ molekülünün gliserol çözücüsündeki UV spektrumu	62
4.7. H ₃ molekülünün DMF çözücüsündeki UV spektrumu	62
4.8. H ₃ molekülünün metanol çözücüsündeki UV spektrumu	63
4.9. H ₃ molekülünün etanol çözücüsündeki UV spektrumu	63
4.10. H ₃ molekülünün aseton çözücüsündeki UV spektrumu	64
4.11. H ₃ molekülünün 2-propanol çözücüsündeki UV spektrumu	64
4.12. H ₃ molekülünün i-butanol çözücüsündeki UV spektrumu	65
4.13. H ₃ molekülünün 1-butanol çözücüsündeki UV spektrumu	65

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.14. H3 molekülünün THF çözücüsündeki UV spektrumu	66
4.15. H3 molekülünün butil asetat çözücüsündeki UV spektrumu	66
4.16. H3 molekülünün etil asetat çözücüsündeki UV spektrumu	67
4.17. H3 molekülünün kloroform çözücüsündeki UV spektrumu	67
4.18. H3 molekülünün benzen çözücüsündeki UV spektrumu	68
4.19. H3 molekülünün CCl ₄ çözücüsündeki UV spektrumu	68
4.20. H3 molekülünün 1,4-dioksan çözücüsündeki UV spektrumu	69
4.21. H3 molekülünün sikloheksan çözücüsündeki UV spektrumu	69
4.22. H3 molekülünün n-hekzan çözücüsündeki UV spektrumu	70
4.23. H3 molekülünün n-pentan çözücüsündeki UV spektrumu	70

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Kullanılan çözücülerin parametre değerleri	16
4.1. H3 molekülünün element analizi	43
4.2. H3 molekülündeki atomların yük değerleri ve tipleri	44
4.3. H3 molekülü MM2 enerji minimizasyonu	45
4.4. H3 molekülünde dipol etkileşimleri	45
4.5. H3 molekülünde dihedral atomlar	47
4.6. H3 molekülünün deneysel metotlarla hesaplanan titreşim frekansları ve yaklaşık mod tanımları	52

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Cu	Bakır
Ni	Nikel
R	Fonksiyonel grup
O	Oksijen
C	Karbon
H	Hidrojen
N	Azot
NaOH	Tuz
T	Geçirgenlik
A	Absorbans
ϵ	Absorptivite katsayısı
λ	Dalga boyu

Kısaltmalar

UV	Ultraviyole
UV-Vis	Ultraviyole Görünür Bölge
IR	Infrared (Kızılötesi)
FT-IR	Fourier Transform IR Spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
H ₃	1-(p-tolil)-3-(o-hidroksifenil)-5-fenilformazan
DMSO	Dimetil Sülfoksit
DMF	Dimetilformamid
DNA	Deoksiribo Nükleik Asit
EtOH	Etanol
THF	Tetrahidrofur
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
NSR	Nükleer Spin Rezonans
¹ HNMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans
NIR	Yakın İnfrared

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ(devam)

H	Hamiltonyen
tPSA	Topolojik Polar Yüzey Alanı
Lp	Paylaşılmamış Çift
cLogP	Partisyon katsayısı
MIR	Orta İnfrared
KCAL	Kilokalori
FIR	Uzak İnfrared

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Formazanlar boyar madde olarak, kandaki redoks tepkimelerinin araştırmalarında gösterge olarak ve analitik reaktif olarak çeşitli kullanım alanları ortaya çıkarılan bileşiklerdir. Bazı formazanların koyu renkli kompleks bileşikleri çeşitli firmalarca boyar madde olarak patente bağlanmıştır. Gittikçe artan önemleri dolayısıyla özellikle bilim adamları tarafından bu bileşikler ile ilgili olarak çok sayıda çalışma yapılmış ve yayınlanmıştır.

İlk formazan bileiği 1875 yılında Friese tarafından fenil diazonyumnitrat ile nitrometanın sodyum türevinden yapılmış ve kendisi bu bileiğin fenilazonitrometan olduğunu düşünmüştür. Yapıları ise ilk olarak Von Pechmann ve Bamberger tarafından 1892 yılında incelenmiştir (Kepez, 1986).

Bu çalışmanın amacı ise kullanım alanlarına yönelik H3 molekülünün yapısını aydınlatmaktır. Ayrıca molekülün FT-IR ve UV spektrumları elde edilmiş ve ayrıntılı olarak incelenmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Formazanlar

Formazanlar, $-N=N-C=N-NH-$ zinciri bulunduran bileşiklerdir. Yapıları ilk olarak Bamberger ve Pechmann tarafından incelenmiş ve formazil bileşikleri olarak isimlendirilmiştir. Mitchell de bu adlandırmayı kullanmıştır ve yapı formazil köküne dayandırılmıştır (Uğur, 2000).

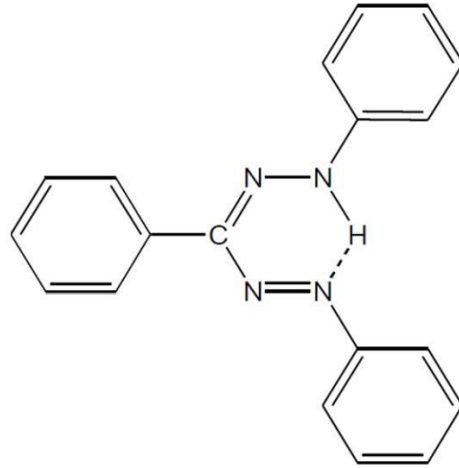
Formazanlar, azohidrazon ve p bağları içerir. Birçok formazan sentezlenmiştir. Yapısal özelliklerinin yanı sıra tautomerik ve fotokromik özellikleri de araştırılmıştır.

Ancak birden fazla formazan grubu içeren moleküllerde, süstitüe fenil gruplarının yerlerinin değişmesi ya da yerine başka grupların geçmesi durumunda isimlendirmenin kafi gelmediği anlaşılmıştır. Bu nedenle bileşikler azo bileşiklerinin fenilhidrazon türevleri olarak görülmüş ve formazil benzen temel terim olarak kabul edilmiştir.

Bu adlandırma da formazanların tautomerize olması ve buna bağlı olarak azo ikili bağının yerinin sabit olmayışı nedeniyle yetersiz kalmış ve yapıyı tam olarak niteleyememiştir. Daha sonra bu yapılar için formazan adı uygun görülmüştür.

Formazan iskeletinde bulunan 1,3,5-konumlarına farklı alifatik veya aromatik süstitüentlerin bağlanması sağlanarak çok sayıda yeni formazan bileşiği elde etmek mümkün olmuştur (Türkoğlu, 2012).

Adlandırmada formazan iskeletinin temel alındığı ve 1,3,5- konumlarına bağlanan süstitüentlerin adları sırasıyla belirtilip sonuna formazan sözcüğünün eklendiği görülmektedir (Türkoğlu, 2012). Şekil 2.1.'de bu durum görülmektedir.



Şekil 2.1. 1,3,5 trifenil formazan

Pechmann üç ana formazan sentez yöntemi ileri sürmüştür. İleri sürdüğü bu sentez yöntemlerinden en genel olanı diazonyum tuzlarının aldehitfenilhidrazonla bazik ortamdaki kenetlenmesidir.

Hunter ve Roberts formazan çiftleri üzerinde yaptıkları bir çalışmada Cu(1-2), Ni(1-2), Co(2) komplekslerini hazırlamışlardır.

Komplekslerin özellikleri araştırıldığında formazan çiftlerinin aynı madde olduğu sonucuna varılmış ve bu durum molekül içi hidrojen bağı oluşumuna ve formazanolardaki iki veya çok dişli bir kimyasal ligandın iyonik bir substrata bağlanması veya komplekslenmesine bağlanmıştır.

Formazanların yaşayabilirliğin test ayırıcı olarak kullanılabilceği de zaman içerisinde anlaşılmıştır. Yaşayan dokular tetrazolyum tuzlarını pH=7'den düşük pH'da formazana indirgeyebilmektedir. Böylece bir maddenin canlı olup olmadığı anlaşılabilir.

Formazanlar yapılarındaki π elektronlarının varlığından dolayı hem zayıf asit hem de zayıf baz özelliği gösterirler. Formazanlar ağır metallerle koyu renkli ve suda az çözünen kompleksler oluştururlar. Bu komplekslerden ilki olan nikel-formazan kompleksi Hunter ve Roberts tarafından 1941 yılında sentezlenmiştir.

Boyar madde olarak kullanılmalarının yanı sıra komplekslerin sentezi, yapısal kararlılığı ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi de önem kazanmıştır. FT-IR, UV-Vis, gibi önemli spektroskopik yöntemler kullanılarak özellikleri ve yapıları aydınlatılmıştır.

Formazanların IR spektrumlarına bakıldığında C=N gerilme bandının 1500-1510 cm^{-1} de şelat yapısı gösterdiği görülmüştür. 1551-1561 cm^{-1} deki C=N gerilme bandı ise şelatsız yapı göstermektedir. Şelat ve şelat olmayan yapıların dengede olduğu C=N gerilme bandı 1520-1530 cm^{-1} aralığındadır. Bununla birlikte, 3011-3090 cm^{-1} aralığında N-H gerilme bandı ise şelat yapısı gösterir.

Formazanların sübstitüente bağlı olarak dalga boyu değerleri değişmektedir. Formazanların UV-Vis spektrumlarında dikkat çeken bantlar N=N bağındaki 400-600 nm arasında değişen absorpsiyon bantlarıdır (Sheriff,1997).

Yapı aydınlatma çalışmaları, metal komplekslerini oluşturma ve bunların kullanımları ile ilgili oldukça fazla sayıda çalışma yapılmıştır.

Formazan iskeletinin 1,3,5- konumlarına farklı sübstitüentler bağlayarak sınırsız sayıda yeni formazan bileşikleri elde etmek mümkündür.

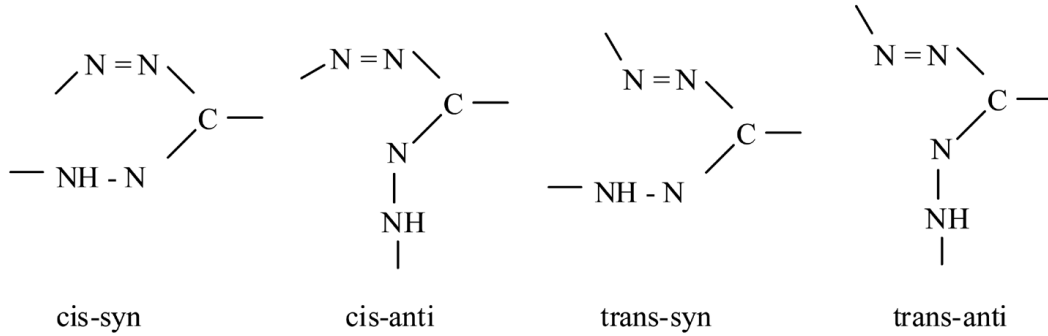
Anti-viral, anti-fungal, anti-fertilite, anti-enflamatuar, anti-tüberküloz, anti-mikrobiyal gibi çeşitli biyolojik aktivitelere sahip oldukları bilinmektedir.

2.1.1. İzomerizm

Kuhn ve Jerchel tarafından absorpsiyon spektrumlarının ve X-ışını difraktogramlarının incelenmesiyle birlikte formazanlarda rezonansın varlığı saptanmıştır.

Yapılan araştırmalara göre formazanlar ışıpta stereoizomer formlara dönüşürler. Yeni formun hidrojen köprüsü yapması mümkün değildir. Bununla birlikte karanlıkta, bileşik ilk haline dönüşür (Türkoğlu, 2012).

Molekül Şekil 2.2.'de olduğu gibi N=N bağı ve C=N bağı içerdiğinden dolayı dört tane geometrik izomerizm varlığı gösterir. N=N bağının cis/trans ve C=N syn/anti özelliği bulunur. cis/trans ve trans/anti formundaki bağlı şelat yapısı göstermezken, trans/syn hidrojen bağına içeren şelat yapısı görülmektedir. trans/syn formu şelat için en uygun olanıdır. Şelat içeren moleküller kırmızı renkte şelat yapısı içermeyenler sarı renkte olurlar.



Şekil 2.2. Formazanlardaki geometrik izomerizm (Şenöz, 2012)

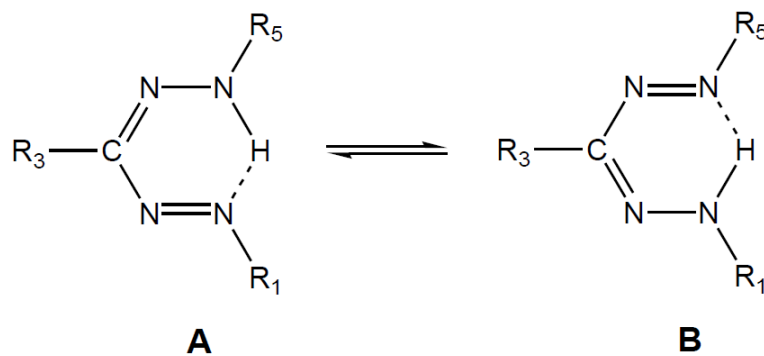
Formazanların kristal haldeki azohidrazon zincirinin konfigürasyonu sadece karbon atomuna bağlı büyük substitüent gruplar tarafından değil aynı zamanda onların geometrik izomerlerinin kararlılığını etkileyen hidrojen bağı yapma olasılığı ile de belirlenmektedir.

2.1.2. Tautomerizm

Atomların farklı düzenlerde yerleşmelerine rağmen birbirlerine dönüşebilen ve dengede olan izomer durumuna tautomerizm denir.

Formazanalarda tautomerizm, N(1) ve N(5) (R1=R5) atomlarına bağlı substitüent gruplara göre iki dejenere form arasında olduğu düşünülmektedir. Azo hidrazon zincirinde hidrojen atomunun konumu, yapının içindeki R1 ve R5 substitüentlerin özelliklerine göre önem kazanmaktadır.

Formazanlar şelatlı hidrojen yapısına sahip rezonans hibritleridir ve tautomerik özellik gösterir. Ayrıca molekülde simetri bulunur. Şekil 2.3.'te tautomeri ve şelatlaşma gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Formazanlardaki moleküler şelatlaşma ve tautomeri (Karabulut, 2015)

Tautomerik oran süstitüentlerin elektronik karakteristikleri ile belirlenmektedir. Tautomer dengenin değişimi elektron çekici veya elektron verici gruplara bağlıdır.

İlk çalışmalarda araştırmacılar, ayrılan iki tautomer tipinin ve asimetrik konumlardaki süstitüe grupların tautomer belirlemede probleme sebep olduğunu ortaya koymuşlardır. Ancak sonrasında yapılan çalışmalar, bu iki tautomer tipinden yalnızca birinin ayrılabilceğini göstermiştir. Ayrıca bu çalışmalar, formazanların şelatlanmaya yakınlığından dolayı halkalı H-köprü yapısına dikkat çekmiştir.

Asimetrik formazanlardan oluşan şelatların ayrımı mümkün olmamıştır. Sonuç olarak asimetrik konumlu bileşiklerde şiddetli sterik etki, elektronik durum ve çözücü etkisi tautomerik dengenin konumunu etkileyen en önemli faktörlerdir. Nükleer spin rezonans (NSR) spektroskopisi bu iki denge arasındaki eşitliği belirlemede önemli bir metottür. Simetrik bileşiklerle çalışılmasına oldukça uygundur.

2.1.3. Fotokromizm ve Termokromizm

Aril ve hetarilformazanların proton transferi ile fotoindüksiyon ya da termindüksiyon tarafından izomerleri olabilir.

Kuhn ve arkadaşları, 1,3,5-trifenil formazanların, benzen çözücüsünde kırmızı formda, ışık ortamında ise sarı formda kararlı olduğunu ve karanlıkta tekrar kırmızı forma dönüştüğünü görmüşlerdir. Bazı formazanların, öncelikle tek maddeler olduğu düşünülmüş olsa da daha sonra kırmızı ve sarı formları olduğu da görülmüştür.

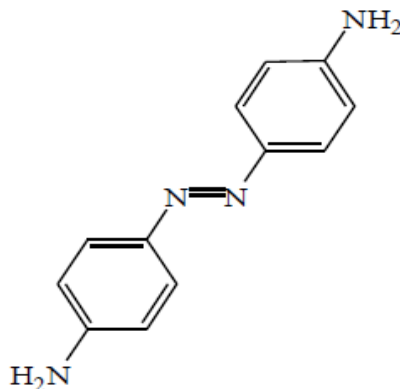
Hausser 490 nm dalga boyu ışıktaki trifenil formazanlarda kırmızı-sarı değişimin verilerini ölçmüştür. Sonuçlara göre yarılanma ömrü 17 s-1 olan kırmızı forma geri dönüşen bir ara ürün içerdiğini gözlemlemiştir.

Formazanların fotokromik özellikleri uzun zamandan beri bilinmekte ve literatürde devamlı tartışılmaktadır. Buna rağmen, onların fotokromik dönüşümleri ile ilgili detaylı mekanizma elde edilememiştir. Bu nedenle, bu konu ile ilgili yayınlar devamlı artmaktadır. Çeşitli çalışmalarda fotokromik aril formazanların spektral-kinetik karakteristikleri incelenmiştir. Substitüentlerin elektron verici özelliklerinin artmasıyla, tautomerik yapıların özellikleri ile belirlenen fotoindüklenmiş formun maksimum absorpsiyon bandının, orijinal şelat yapıya göre daha kırmızı dalga boylarına kaydığı görülmüştür. Kinetik karakteristikler ise, bu sürecin hızına ve foto-uyarılmış formlarının termal rahatlamasına bağlıdır (Barachevskii, 2001).

2.2. Formazanların Sentezi ile İlgili Çalışmalar

Sentez, üç aşamada tamamlanır. Bu aşamalar karbonil kondenzasyonu, diazolama ve kenetleme şeklindedir.

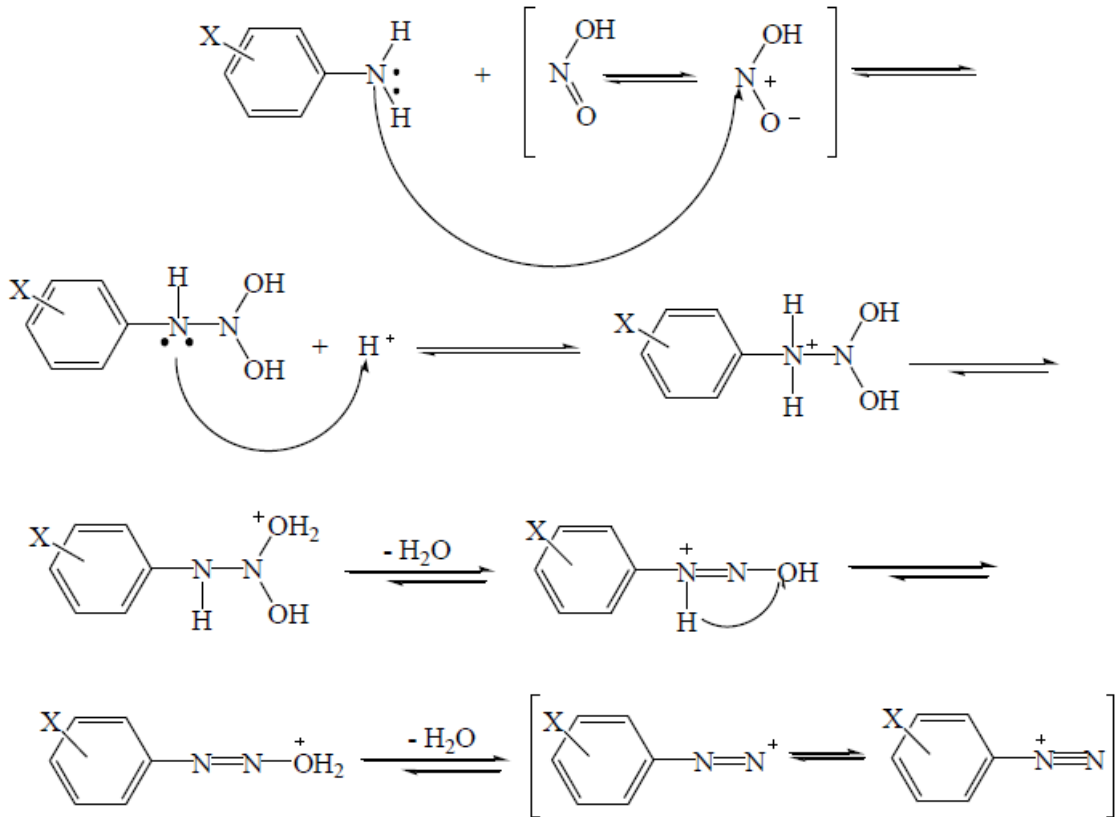
Bilindiği gibi karbonil karbonu indüktif ve mezomerik etkiler nedeniyle pozitifdir. Fenil hidrazin ise bağ oluşturmaya elektronları nedeniyle nükleofil durumundadır. Bu nedenle iki madde birleşir. Boştaki elektronlar karbonil karbonunun oktet boşluğunu doldurur. Tepkime nükleofilik katılma-ayırılma şeklinde ilerleyen bir kondenzasyon olayıdır.



Şekil 2.4. Yan ürün diazo amino benzen

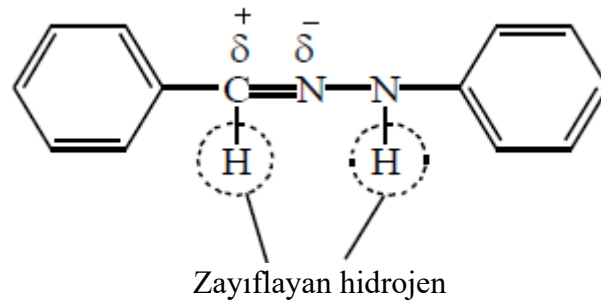
Nitröz asit oluşumu ile ortamın asitliği diazonyum tuzunun kararlılığını etkiler. Ortamda diazonyum tuzu anilinle reaksiyona girerek diazo amino benzen oluşumuna sebep olur. Şekil 2.4.' te yan ürün gösterilmiştir.

Aromatik diazolama yöntemiyle, anilin ve sübtitüe anilinler diazolanarak diazonyum tuzları elde edilebilir. Reaksiyon mekanizması Şekil 2.5.'deki gibidir. Tepkime asidik ortamda gerçekleşir. Çok hızlı ekzotermik bir tepkimedir.



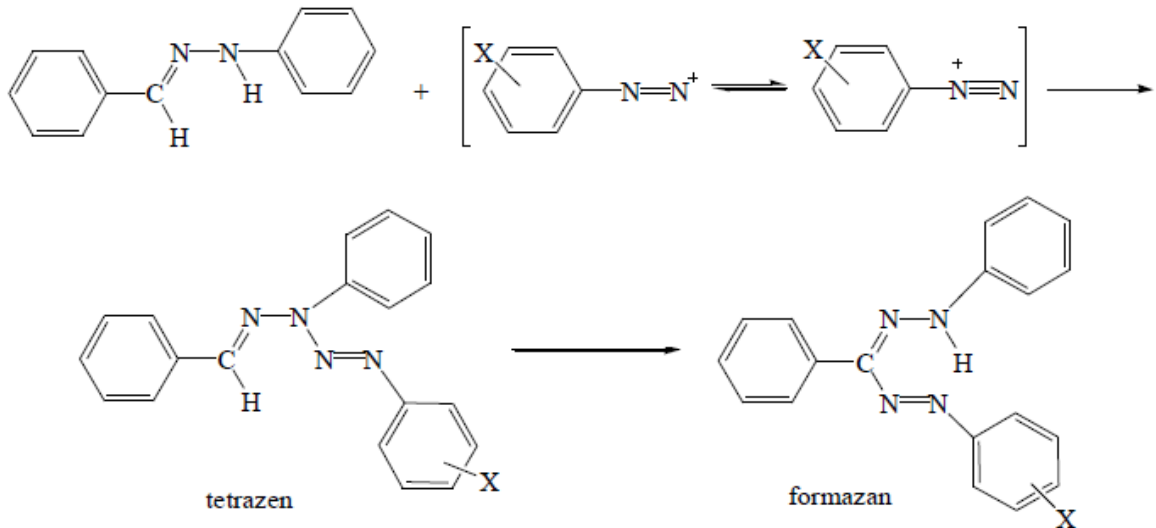
Şekil 2.5. Diazonyum katyonunun oluşum mekanizması

Kenetlenme tepkimeleri, diazonyum bileşiklerinin elektron verici atom veya gruplarla aromatik halkanın azot kaybetmeden bağlanarak azo bileşiklerini oluşturduğu tepkimelerdir. Bu tepkimede diazonyum tuzu ile birinci basamakta elde ettiğimiz sübtitüe fenilhidrazonların reaksiyona girmesi de bir kenetlenme türüdür ve bu reaksiyon bazik ortamda gerçekleşir. Şekil 2.6.'da da görüldüğü üzere aldehidazonun aldehit karbonu indüktif ve mezomerik etkilerle pozitifleşmiş ve bu karbona bağlı hidrojen zayıflamıştır.



Şekil 2.6. Aldehidrazonda indüktif ve mezomerik etkiyle H'lerin asitleşmesi

Aldehidrazon, diazonyum katyonu ile tepkimesinde imin azotundaki hidrojen üzerinden kenetlenerek tetrazen verir ve tetrazen formazana dönüşür. Reaksiyon mekanizması Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Formazan eldesi

Piridin, ara ürün olan fenilhidrazon bileşiğinde diazo eşleşme reaksiyonlarında güçlü bir katalizör görevi görmektedir. Çünkü piridin proton kaybını sağlar. Diazonyum tuzları ile arilhidrazonların reaksiyonunda çözeltilerdeki pH seviyesine bağlı olarak farklı ürünler elde edilebilmektedir. Asidik çözeltilerde, özellikle pH seviyesi 3'ten küçük çözeltilerde halka substitüsyon ürünleri, pH seviyesi 3-8 arasındaki reaksiyonlarda ise kararsız, hızlı bir şekilde formazan izomerlerine dönüşebilen sarı renkli bir ara ürün elde edilmiştir. pH seviyesinin 9'dan büyük olduğu çözeltilerde ise yalnızca formazan elde edilmiştir.

Diazolama pH'ı 2 civarında olan çözeltide gerçekleştirilmelidir. Yüksek olan pH değerlerinde amin bileşiği, suda daha az çözünür. Bununla birlikte hidrojen iyonu derişimi düşük olduğunda diazonyum bileşiği amin bileşiği ile diazoamino bileşimini oluşturur. Ayrıca sodyum nitrit aşırı miktarda kullanılmamalıdır. Çünkü nitritin fazla kullanımı diazonyum tuzunun kararlılığını olumsuz etkiler.

Diazolama işlemi 0 ile -5°C arasındaki sıcaklıklarda yapılır. Çünkü nitroz asidinin düşük sıcaklıkta çözünürlüğü daha fazladır. Ayrıca mineral asitli ortamda, zehirli azot oksitlerin açığa çıkma olasılığı, soğukta daha azdır. Bununla birlikte, bu sıcaklıklarda diazonyum bileşikleride daha karardır (Erdik, 1987).

Formazan sentezi ile ilgili ilk çalışmalar Pechmann tarafından yapılmış ve Pechmann ikincil hidrazonların formazan vermediğini ileri sürmüştür. Busch ve Pfeiffer ise imin hidrojeninin rolü olduğunu ve ilk kenetlenmenin bu hidrojen üzerinde olduğunu ve ikincil hidrazonların formazan oluşturmayacağını belirtmiştir. Ayrıca, tepkimenin tetrazen(azohidrazon) üzerinden gerçekleştiğini belirtmişlerdir.

Sonraki yıllarda çalışmalar sürdürülmüş, benzendiazonyum klorür ile benzaldehit-p-tolilhidrazondan ve p-toluendiazonyum klorür ile benzaldehitfenilhidrazondan yeni formazanlar elde edilmiştir. Bu formazanlar aynı yapısal özelliklere sahiptir. Asimetrik formazanların indirgenmiş ve bunun sonucunda dört farklı yeni ürün elde edilmiştir. Bu formazanların tautomerize olduğu fikri öne sürülmüştür.

Formazanların kullanım alanlarının oldukça geniş bir yelpazeye sahip olması, sentezleri ile ilgili farklı çalışmaları da beraberinde getirmiştir. Arildiazonyum tuzları ile arilaldehit arilhidrazonların kenetlenmesinde faz transfer katalizörü kullanılarak trifenil formazan yüksek verimle elde edilmiştir (Katritzky vd.,1995). Bis diazonyum tuzları ile siyanoasetik asidi kenetleyerek, taç yapılı makrosiklik siyano formazanlar sentezlenmiştir (Abbas, 1998).

Yapılan bir çalışmada 1-sübstitüeli fenil 3,5-difenil formazanlar -orto, -meta ve -para konumlarının her üçü için de sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin yapıları hem IR hem de

UV-Görünür bölge spektroskopisiyle aydınlatılmaya çalışılmış ve deneysel sonuçları teorik çalışmalarla desteklenmiştir (Tezcan ve Tokay, 2010).

Bazı çift süstitüeli formazanların yapıları UV-Görünür bölge spektroskopisi, IR, ¹H NMR ve GC-MS yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Süstitüentlerin elektron verici ve elektron çekici olmalarına göre etkileri incelenmiştir (Tezcan, 2008).

Bazı 3-süstitüentli formazanların spektral özelliklerine süstitüentlerin etkisi UV-Görünür bölge spektroskopisiyle incelenmiş ve Hammett süstitüent katsayılarıyla süstitüent etkisi arasında doğrusal bir ilişki tespit edilmiştir (Tezcan ve Özkan, 2003).

Kenetlenmenin oluşmasını inceleyen Kuhn ve Jerchel temel yapı olarak piridin kullanmışlar ve başarılı neticeler elde etmişlerdir. O zamandan beri piridin kullanılmakta ve piridinin azo kenetlenme tepkimelerinde katalizör işlevi gördüğü belirtilmektedir.

Hauser ve arkadaşları benzaldehitfenilhidrazon ile α -naftilaminin diazonyum tuzunu kenetlemişler ve N-naftilformazanın oluştuğunu görmüşlerdir. Ancak bu işlemi benzaldehit- α -naftilhidrazon ve benzendiazyum tuzu ile gerçekleştirdiklerinde kenetlenme naftil halkasının 4- konumunda meydana gelmiş ve sonuçta benzaldehit(4-benzilazonaftil)-hidrazon oluşmuştur.

Hauptmann ve Perisse benzaldehitfenilhidrazon ile benzendiazyum tuzlarının farklı pH seviyelerinde reaksiyona girmeleri sonucunda farklı ürünlerin oluştuğunu belirlemişlerdir.

P-tolilhidrazon kullanılarak 3-metoksikarbonil-1-fenil-5-p-tolilformazan elde edilmiş ve bu formazan etanollü NaOH çözeltisiyle serbest asidine hidroliz edilmiştir. Ayrıca p-Toluendiazyum klorür ile etilhidrojen mezokalit fenilhidrazondan elde edilen 3-etoksikarbonil-5-fenil-1-p-tolil formazanın da yine aynı aside hidroliz olduğu görülmüştür.

Pechmann ve Runge formazanların tautomerize olduğunu gösteren bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada, benzendiazyum klorür ile benzaldehit-p-tolil hidrazondan

elde ettikleri formazanın, p-toluendiazonyum klorür ile benzaldehitfenilhidrazondan elde ettikleri formazan ile aynı özelliklere sahip olduğunu saptamışlardır.

Hunter ve Roberts yeni formazan çiftleri ve bunların komplekslerini sentezlemişler ve bu bileşiklerin özelliklerini incelediklerinde formazan çiftlerinin aynı madde olduğu sonucuna varmışlardır. Bu durumu molekül içi hidrojen bağına ve formazanların organik materyaller için kimyasal ayırma aygıtı olmalarına bağlamışlardır. Hunter ve Roberts bu durumu, moleküldeki H atomunun, R₂' nin bağlı olduğu N atomuna sıkıca bağlı olmaması ve bu N atomu ile R₃'ün bağlı olduğu N atomuyla oluşturduğu şelat yapıdan dolayı aynı ölçüde bağlı olmasıyla açıklamışlardır.

2.3. Formazanların Renkleri

Formazanlar genel olarak kırmızı renkli bileşiklerdir. Bununla birlikte farklı renk aralığında formazanlar da sentezlenmek istenmiştir.

Jerchel ve Fischer yeni diformazanlar, Kuhn ve arkadaşları da yeni diformazan ve triformazanlar sentezleyerek değişik renkte formazan elde etmek istemişler fakat bunların renkleri de kırmızı olmuştur.

Aminokinolin, aminotiyazol, aminokarbazol veya dehidro-tiyo-p-toluidin gibi heteroaromatik aminler, kenetlenme bileşeni olarak kullanılmış ancak yine yeni bir renk elde edilememiştir.

Ludolphi'ye ait çalışmalarda kullanılan pirimidin sınıfı formazanlarla da renk çeşitliliği elde edilememiştir.

En sonunda, Gick ve Ried benzaldehitfenilhidrazon ve o-dianisidin kullanarak mavi-eflatun renkte bir formazan elde etmişlerdir. Daha sonraki çalışmalarda heteroaromatik veya aromatik aldehitlerden elde edilen bazı fenilhidrazonları ve o-dianisidini kullanarak mavi renkte diformazanlar elde etmeyi başarmışlardır.

Bununla birlikte Ried ve Gick, tereftalaldehit-bis-fenilhidrazon ve o-dianisidinden siyah renge sahip bir formazan da sentezlemeyi başarmışlardır.

2.4. Formazanların Kullanım Alanları

Formazanlar yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Altın, platin, paladyum, gümüş gibi değerli metallerin eser miktarlarını tayin etmede ayraç olarak kullanılmış, güvenilir sonuçlar vermiştir.

Mikroorganizmalar için toksik madde olarak kullanılmıştır. Ayrıca klinik laboratuarlarda test ayracı olarak da kullanılmıştır.

Jeolojik örneklerden elde edilen çözeltilerde, soy metallerin güvenilir şekilde tespit edilmesi için iyon değişimi ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu gibi ayırıştırma, ön değiştirme ve özültme safhalarda da formazanlar yaygın şekilde kullanılmıştır.

Biformazanın yükseltgenme ürünü, çeşitli hayvan dokularına uygulanmış ve dehidrojenasyon ölçülmüştür.

Ayçiçeğinde bulunan tümörlü dokular tespit edilmesinde 2,3,5- trifeniltetrazolyum klorür çeşitli iyot türleri ile birlikte kullanılmıştır.

1,3,5,-trifenil formazanın 480nm'de absorbanası ölçülerek arsenik, spektrofotometrik olarak tayin edilmiş ve çelikteki arsenik miktarı tespit edilmiştir.

N-fenil halkasında o-hidroksi ve o-karboksi grupları bulunduran formazanların bakır kompleks tuzları üzerinde çalışılmış olup bu formazanların serbest formazanlardan daha kararlı olduğu ve sulu çözeltide şiddetli renk verdiği saptanmış, yün boyamada kullanılmışlardır (Nineham, 1955).

1,3,5-trifenilformazan yükseltgenerek 2,3,5-trifeniltetrazolyum elde edilmiş ve bitki hayvan dokularında tetrazolyum tuzlarının indirgenmesinden enzimlerin sorumlu olduğunu belirlenmiştir.

Nötr çözeltilerde elma, limon, portakal, mantar, genç yaprak, boğa spermi, ve yumurtanın trifeniltetrazolyumu trifenilformazana indirgediği saptanmıştır. Yapılan bütün çalışmalarda, biyolojide indirgenme indikatörü olarak kullanılabilceği görülmüştür. Formazanın çoğu indirgenmiş formun aksine havadan etkilenmemesi nedeniyle tetrazolyum tuzları canlı dokuların test ayraçları olarak kullanılmaktadır.

Tere tohumlarına 2,3-difenil-5-n-undesil tetrazolyum klorür çözeltisi emdirildiğinde çimlenmenin normal şekilde gerçekleştiği ama oluşan bitki kısımları ve köklerin yeşil değil kırmızı renkte olduğu görülmüştür.

Brucella-ring olarak adlandırılan test ile tetrazolyum tuzu formazana indirgenerek brucella mikrobunun varlığı tespit edilmiştir (Wood, 1950).

Memelilerin dokularındaki tümörlerin erken teşhisi konusunda tetrazolyum tuzları ile çalışılmış ancak kırmızı lekenin belirlenme gücünü nedeniyle başarı sağlanamamıştır.

İndirgen şekerin trifeniltetrazolyumu trifenilformazana indirgediği saptanmış ve bu tepkime kağıt kromatografisinde indirgen şekerin kantitatif tayininde kullanılmıştır(60).

Biyolojik materyallerdeki çinko ve civa izini saptamak için 3-merkaptio-1,5-di-β-naftiltilyoformazan kullanılmıştır. Ayrıca 3-karboksi-1,5-difenil-formazan bileşiği de gümüş tayininde kullanılmıştır.

Son zamanlarda aynı özelliğe dayalı olarak kanser ilaçlarının değerlendirilmesinde, yani hangi hastaya hangi ilacın etkili olacağını belirlemede denenmiş ve olumlu sonuçlar alınmıştır (Tezcan, 2002).

Anti-viral, anti-mikrobiyal, anti-enflamatuar, analjezik, anti-fungal, anti-kanser, anti-HIV aktivitelerine sahip olan formazanların önemli medikal uygulamaları vardır. Ayrıca daha birçok formazanın, anti-fertilite, anti-parkinson ve anti-konvülsan aktivitelerine sahip olması beklenmektedir. Bununla birlikte antiviral aktiviteler, bitkiler ve hayvanlar üzerinde olumlu sonuç vermiştir (Mariappan, 2010).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Yazılımlar

3.1.1. ChemDraw

ChemDraw ilk olarak 1985 yılında David A. Evans ve Stewart Rubenstein tarafından geliştirilen bir molekül editörüdür. Şirket 2011 yılında PerkinElmer'e satıldı. ChemDraw, Chem3D ve ChemFinder ile birlikte ChemOffice program paketinin bir parçasıdır ve Macintosh ve Microsoft Windows için kullanılabilir.

3.1.2. ChemBio3D

ChemBio3D, moleküler grafikleri ve titiz hesaplama yöntemlerini kullanarak büyük kimyasal ve biyolojik modellerin yapısını ve özelliklerini keşfetmeye olanak tanır. Yapı tarayıcısı, analiz ve karşılaştırma için küçük yapı kümelerini ve özelliklerini görüntülemeyi sağlar. ChemOffice program paketinin bir parçasıdır ve Macintosh ve Microsoft Windows için kullanılabilir.

3.1.3. Spectrum

PerkinElmer tarafından üretilen Spectrum yazılım paketleri enstrüman kontrolü, veri dönüşümleri ve güçlü rapor tasarımcısı modülü içerir. Makrolar, denklem düzenleyicisi, spektral arama ve Beers Law nicel yöntem oluşturma da dahildir. Ek yazılım paketleri (Adulterant Screen ve Spectrum Touch gibi) ve Spectrum 10 için çoklu kullanıcı lisansları mevcuttur.

3.1.4. UV WinLab

UV WinLab, en yeni PerkinElmer LAMBDA 365, 650, 750, 850, 950, 1050 serisi için cihaz kontrol ve veri işleme yazılımıdır. Geniş bir yelpazeyeyle birleştirilmiş farmasötik, üretim, endüstriyel, gıda veya akademik laboratuvarlar için tasarlanmıştır.

3.2. Çözücüler

Yapılan araştırmada kullanılan çözücüler Çizelge 3.1.'de özellikleriyle birlikte verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan çözücü parametrelerinin değerleri

	Çözücüler	ϵ	n	$f(n)$	$f(\epsilon)$	β	α
1	Su	78,36	1,333	0,280	0,963	0,47	1,17
2	DMSO	46,45	1,4793	0,373	0,938	0,76	0,00
3	Gliserol	42,5	1,4746	0,370	0,933	0,51	1,21
4	DMF	36,71	1,4305	0,343	0,923	0,69	0,00
5	Metanol	32,66	1,3284	0,277	0,913	0,66	0,98
6	Etanol	24,55	1,3614	0,299	0,887	0,75	0,86
7	Aseton	20,56	1,3587	0,297	0,867	0,48	0,08
8	2-Propanol	19,92	1,3772	0,310	0,863	0,84	0,76
9	i-Butanol	17,93	1,3959	0,322	0,849	0,84	0,79
10	1-Butanol	17,51	1,3993	0,324	0,846	0,84	0,84
11	THF	7,58	1,4072	0,329	0,687	0,55	0,00
12	Butil asetat	6,17	1,3719	0,306	0,633	0,45	1,12
13	Etil asetat	6,02	1,3724	0,306	0,626	0,45	0,00
14	Kloroform	4,81	1,4459	0,353	0,559	0,00	0,44
15	Toluen	2,38	1,4969	0,383	0,315	0,11	0,00
16	Benzen	2,27	1,5589	0,417	0,297	0,10	0,00
17	CCl ₄	2,24	1,4601	0,361	0,292	0,00	0,00
18	1,4-Dioksan	2,21	1,4224	0,338	0,287	0,37	0,00
19	Sikloheksan	2,02	1,4262	0,341	0,254	0,00	0,00
20	n-Hekzan	1,88	1,3749	0,308	0,227	0,00	0,00
21	n-Pentan	1,84	1,3575	0,296	0,219	0,00	0,00

Saf su, organik ve inorganik maddelerden arındırılmış damıtılmış sudur. Hemen her çözelti ve çalışma damıtılmış su ile yapılır. Farklı su kullanılmışsa bunu belirtmek gereklidir. Pratikte en fazla bir defa damıtılmış su kullanılır. Ancak özel durumlarda iki defa damıtılmış su ile çalışılmaktadır.

Dimetil sülfoksit (DMSO) renksiz ve sıvı haldedir. Bu bileşik önemli bir polar çözücüdür. Cilde kolayca nüfuz eder, ağızda sarımsak gibi bir tat bırakır. Rus bilim adamı Alexander Zaytsev, tarafından 1866 yılında keşfedilmiş ve 1867 yılında özellikleri rapor edilmiştir. Dimetil sülfoksit kraft hamurundan elde edilir ve dimetil sülfidin bir yan ürünüdür. Dimetil sülfidin oksijen ya da azot dioksit ile oksidasyonu DMSO'yu verir.

DMSO, polar çözücü olup, dimetil formamit, dimetil asetamit, N-metil-2-pirolidon, ve HMPA gibi maddelerden daha az toksik bir yapıya sahiptir. DMSO kimyasal reaksiyonlarda çözücü tuz olarak ve özellikle de Finkelstein reaksiyonları ve diğer nükleofilik yerdeğiştirme içeren kimyasal reaksiyonlar için çözücü olarak kullanılmaktadır.

Gliserol, sıvı halde bulunan polar organik bir trihidroksi alkoldür. Hafifçe tatlı, zehirleyici olmayan bir sıvıdır. Su ve alkol ile karışır; asetonda çözünür. Tıbbi gliserin şeker hastalığında şeker olarak ayrıca dıştan deriye uygulanan merhemlerle kullanılır. Ayrıca dinamit yapımında da kullanılır. Trinitrogliserin ve nitrik asitle birleştirilerek dinamit yapılabilir. Sadece nitrik asit ile birleştirildiğinde ise çok güçlü olan nitro gliserin yapımında kullanılır.

Gliserol, şurup kıvamındaki bu renksiz sıvı suda çözülebilmektedir. Hayvansal ve bitkisel yağ maddelerinin içinde bulunur. Deriye uygulandığında lipitlerin yapısına katılır. Tıpta yumuşatıcı olarak, endüstride sabun ve özel dokumaların yapımında kullanılır. Yağlı maddelerin sabunlaştırılmasıyla elde edilen gliserol, bir trihidrik alkoldür; yani her biri farklı bir karbon atomuna bağlı üç hidroksil grubu içerir. Gliserol gıdalarda su aktivitesi değerinin düşürülmesine yardımcı olur.

Dimetilformamid(DMF) organik bir bileşiktir. Su ve birçok organik madde ile karışabilen renksiz bir sıvıdır. DMF bir organik çözücüdür. Saf DMF kokusuzdur ancak ticari tip DMF, dimetilamine bozunduğu için kötü bir kokuya sahip olabilir. Bozunma kalıntıları argon gibi inert gazlarla temizlenebilir. Adından da anlaşılacağı üzere dimetilformamid formik asidin amididir. DMF yüksek kaynama noktasına sahip polar aprotik bir çözücüdür.

Metanol ya da metil alkol en basit yapıya sahiptir. Formülü CH_3OH şeklindedir. Geçmişte odunun damıtılması ile elde edildiğinden odun alkolü de denir. Günümüzde metanol, karbonmonoksit ile hidrojenin yüksek basınç altında yüksek sıcaklıklarda üretilir. Renksiz, uçucu, zehirli bir sıvıdır.

Saf metanol 1 atm'de 64,6 derecede kaynayan akışkan bir sıvı olup, parlak olmayan mavimsi bir alevle yanar. Bütün organik çözücülerde her oranda çözünür. Çok az

miktardaki metanol dahi canlı organizma için zehirdir. Kalıcı yaralar, bozukluklar meydana getirir.

Etanol, renksiz, hafif, hoş kokulu, uçucu ve yanıcı bir sıvıdır. Çözücü olarak kullanılmaktadır. Kimyasal formülü C_2H_6O olup EtOH ya da C_2H_5OH olarak da ifade edilmektedir. Etanol iki karbonlu bir mono-alkoldür. Dimetil eterin izomeridir. Gün ışığında fark edilmeyen mavi, dumansız bir alevle yanar.

Aseton(propanon ya da dimetil keton), $(CH_3)_2CO$ formüllü organik kimyasaldır. Keskin, hoş kokulu, yanıcı, zehirli olmayan renksiz bir sıvıdır. Çözücü olarak çokça kullanılır. Sağlığa zararlı değildir. Kapalı formülü C_3H_6O olarak gösterilir. Kaynama noktası $56\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Su, etanol ve eterle her oranda birleşir. Aseton ile sodyum nitrozil bazik ortamda karıştırılırsa kırmızı çökeltme olur, aseton saptanır. Önemli bir tepkimesi bazik ortamda iyotla verdiği iyodoform oluşumudur. Yağ, kauçuk ve diğer maddelerin çözücüsü olarak kullanılır. Ayrıca boya, izopren, kloroform, bromoform ve iyodoform gibi ürünlerin elde edilmesinde öncü madde olarak kullanılır.

İzopropil alkol (propan-2-ol), C_3H_8O , C_3H_7OH veya $CH_3CHOHCH_3$ (bazen i-PrOH şeklinde de temsil edilir) kimyasal formüllerine sahip bileşiktir. Renksiz ve yanıcıdır. Güçlü bir kokusu vardır. Alkol karbon atomunun diğer iki karbon atomuna ve propil grubunun hidroksil grubuna bağlı olduğu bu bileşik -bazen $(CH_3)_2CHOH$ şeklinde de gösterilir- ikincil alkolün en basit örneğidir. 1-propanol'ün yapısal izomeridir. Metanol ve etilen glikol kadar toksik değildir.

1-Bütanol C_4H_9OH formülüne sahip, 4 karbonlu bir birincil alkoldür. Alkol izomerleri arasında 2-bütanol, izobütanol ve tert-Bütanol bulunur. Dietil eterin izomeridir. N-bütanol doğal olarak şeker ve karbonhidratların içinde az miktarda bulunur.

Tetrahidrofuran, kısaca THF olarak bilinen, $(CH_2)_4O$ formüllü bir siklik eterdir. Suda çözünen, organik bir sıvıdır. Polar olduğundan iyi bir çözücüdür. Zehirli değildir. Asit katalizöründe 1,4-bütandiolün dehidrasyonu ile üretilir, bu yöntem etanolden dietil eter üretimiyle aynı yöntemdir. Bütandiol, asetilen ile formaldehitin birleşiminin hidrojenasyonu ile elde edilir. Ayrıca THF, furanın hidrojenlenmesi ile de üretilebilir.

Bütül etanoat olarak da bilinen n-Bütül asetat, oda sıcaklığında renksiz, yanıcı bir sıvı olan bir esterdir. Diğer kimyasallarla birlikte, karakteristik tatlar verdiği ve tatlı bir muz veya elma kokusuna sahip olduğu birçok meyve türünde bulunur.

Etil asetat, $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ formülüne sahip bir organik bileşiktir. Bu renksiz sıvı bileşik, bazı yapıştırıcılar ve aseton gibi armut suyuna benzer tatlı bir kokuya sahiptir. Zehirli değildir. Etil asetat, etanol ve asetik asitin esteri olup, sanayide güçlü bir çözücü olması nedeniyle sık üretilen bir maddedir.

Kloroform ya da triklorometan, anestezik etkisi olan hoş kokulu ve zehirli bir organik bileşiktir. Kimyasal formülü CHCl_3 'tür. Ağır, renksiz, uçucu bir sıvı olup $61\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kaynar. Yoğunluğu $1,48\text{ g/cm}^3$ 'tür. Yağları çözer. Kimyasal işlemlerde çok kullanılır. Suda dibe çöker. Çözücü olarak kullanılır. Triklorometan, metil triklorür, metenil triklorür olarak da bilinir.

Önceden toluol olarak da bilinen toluen, tinerin karakteristik kokusuna sahip renksiz, suda çözünmeyen bir sıvıdır. Toluen, bir fenil grubuna bağlı CH_3 dan oluşan mono-substituent benzen türevidir. Bundan dolayı toluenin sistematik adı metil benzen dir. Toluen bir aromatik hidrokarbondur. Ayrıca patlayıcı madde yapımında kullanılır.

Benzen, aren veya aromatik hidrokarbonlar olarak adlandırılan organik bileşikler sınıfının en basit üyesidir. Renksiz, alevlenebilen, kaynama noktası $80,1\text{ }^\circ\text{C}$, erime noktası $5,5\text{ }^\circ\text{C}$ olan bir sıvıdır. Moleküler formülü C_6H_6 'dır. Benzen, endüstriyel bakımdan kıymetli olduğu gibi yapısı bakımından da kimya çalışmalarında önemlidir.

Benzen, karbon atomlarının düzlemde düzgün altıgen şeklinde dizilmesinden meydana gelen bir yapıya sahiptir. Karbonlar arasında mesafe 1397 angströmdür . Köşelerde bulunan her karbon atomuna bir hidrojen atomu bağlıdır. Ayrıca değişik konformasyon yapılarında bulunabilir. Uzaysal olarak şekli düzlemsel şekline oranla oldukça farklıdır.

Karbon tetraklorür, tanınan adıyla organik tetraklorometan, formülü CCl_4 olan organik bileşiktir. Eskiden soğutucu gazların üretiminde, temizlik maddesi olarak ve

yangın söndürücülerde yaygın olarak kullanılmıştır. Düşük seviyelerde tespit edilebilen bir kokuya sahip, renksiz bir sıvıdır. Düşük sıcaklıklarda yanıcılık yoktur.

1,4-Dioksan, eter olarak sınıflandırılan heterosiklik bir organik bileşiktir. Dietil etere benzer hafif bir kokusu olan renksiz bir sıvıdır. Bileşik genellikle basitçe dioksan olarak adlandırılır. Çünkü diğer dioksan izomerlerine nadiren rastlanır.

Sikloheksan, molekülü bir tane halka bulunduran sikloalkanlara dahil olan bir bileşiktir. Sikloheksan renksiz, yanıcı bir sıvıdır. Çeşitli yollardan eldesi mümkündür. Sikloheksanın erime sıcaklığı 6,47 °C, kaynama sıcaklığı ise 80,74 °C'dir.

Hekzan, düz zincirli bir alkandır. Laboratuvarlarda yağ çözücü olarak, ayrıca sanayide organik çözücü olarak kullanılmaktadır. Formülü C_6H_{14} olan hekzan, sağlığa zararlı olduğu için heptanın türevi kullanılmaktadır. Hekzanın inhalasyonunda zehirlenmeler olmaktadır. Reaktivitesi düşük olduğundan iyi bir çözücü olarak yapıstırıcıların içinde kullanılır. Kuvvetli oksidanlar ile şiddetli tepkimeye girerek yangına ve patlamaya neden olabilir. Hekzan buharı havadan ağır olduğu için, zeminde yayılarak uzak mesafelerde tutuşmalara neden olabilmektedir.

N-Pentan normal koşullar altında renksiz ve sıvı halde bulunan bir kimyasal maddedir. Genel formülü C_5H_{12} şeklindedir. İsmi Latince 5 manasına gelen penta sözcüğünden gelmektedir. Kaynama noktası 36,1 °C Erime noktası: -129,8 °C' dir. Yoğunluğu 626 kg/m^3 olup molar kütlesi 72,15 g/moldür.

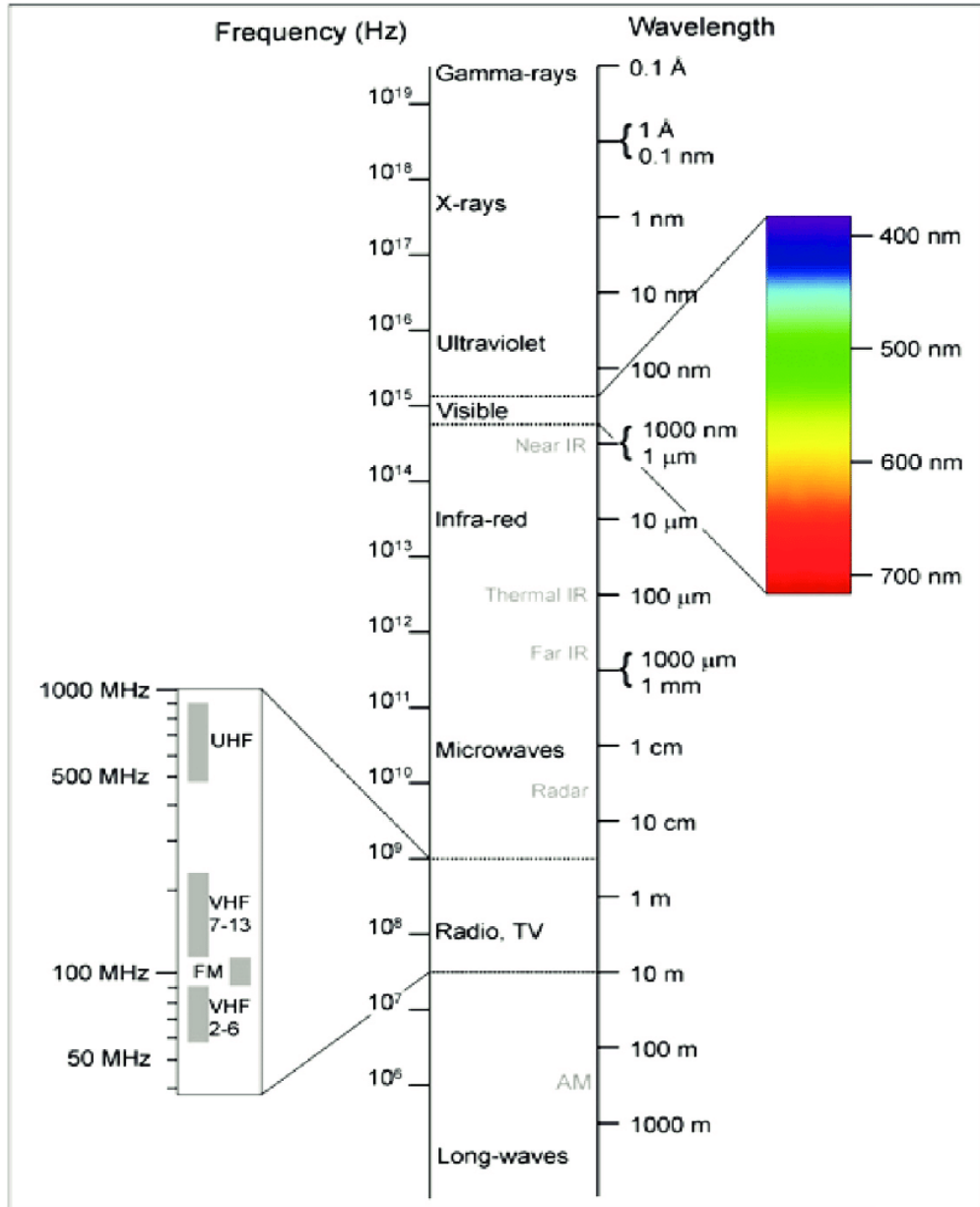
3.3. Spektroskopi

Spektroskopi, ışın ve madde etkileşimini inceler. Atom, iyon ve moleküllerin bir enerji düzeyinden başka bir enerji düzeyine geçişleri sırasında absorplanan veya yayılan elektromanyetik ışımının ölçülmesi ve yorumlanmasıyla molekül yapısı ve özellikleri hakkında bilgi verir.

Moleküler ve atomik spektroskopi olmak üzere ikiye ayrılır. Bu yöntemler absorplanan veya yayılan ışın miktarının ölçülmesine dayanır. Atomik spektroskopi

yalnızca elektronik geçişleri, moleküler spektroskopi ise buna ek olarak, titreşim geçişleri ve dönme geçişlerini de inceler. Öteleme enerjisi ihmal edilebilir.

Titreşim spektrumları IR bölgesinde, elektronik spektrumlar ise UV ve görünür bölge üzerinde incelenmektedir. Işıma türleri elektromanyetik spektrum ile sınıflandırılabilir. Elektromanyetik spektrum, ışığa ait en uzun dalga boyundan en kısa dalga boyuna kadar olan aralığı kapsar. Elektromanyetik spektrum enerji dalga ve frekans arasındaki ilişkiden ötürü sadece dalga boyu değil, frekans ve enerjiye göre de tanımlanır. Şekil 3.1.'de elektromanyetik spektrum gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Spektrum Bölgeleri

Işıma türleri en uzun dalga boyundan en kısa dalga boyuna göre sırası ile radyo dalgaları, mikrodalga, kızılötesi (infrared, IR), görünür bölge, morötesi (ultraviyole, UV), X-ışınları ve gamma ışımalarıdır.

Radyo dalgaları, en uzun dalga boyuna sahip ışımadır. Ayrıca en düşük enerji ve en düşük sıcaklığa da sahiptirler. Bu dalgalar yüklü taneciklerin ivmeli hareketleriyle elde edilir.

Mikrodalgalar, 1 mm ve 1 m arasındaki radyo dalgalarının en kısası olan elektromanyetik dalgalardır. Mikrodalgalar radar sistemlerinde, mikrodalga fırınlarda, telefon sistemlerinde kullanılır. Moleküllerin dönme enerjileri arasında geçişlerin olduğu bu bölgede meydana gelir mikrodalgalar maddenin atomik ve moleküler açıdan incelenmesinde de kullanılır.

Kızılötesi dalgalar, Görünür bölge ve mikrodalgalar arasında yer alan görünür ışığın en uzun dalga boyuna sahip ışması olan bu kızılötesi dalgalar ısı şeklinde yayılan dalgalardır. Bu ışınlar maddenin sıcaklığına bağlı olarak atomların enerji düzeylerindeki değişimler ve tanecik titreşimleriyle oluşur. Moleküller kızılötesi ışınları soğurduklarında atomları titreşir ve sıcaklıkları artar. Maddenin kimyasal analizinde ve moleküllerin titreşimlerinin incelenmesinde kullanılır. Ayrıca gece görüş sistemlerinde, termal görüntüleme, tıp alanında kullanılmaktadır.

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

Morötesi dalgalar, görünür ışıktan daha kısa boya sahip olan ışımalarıdır. Dalga boylarına göre yakın UV ve uzak UV dalgalar olarak adlandırılır. Kimyasal tepkimelerde, astronomik çalışmalarda, spektroskopi gibi alanlarda morötesi ışıklardan yararlanır. Dış kabukta bulunan elektronların enerji düzeyleri arasındaki geçişlerine dayanır (Sağlam, 2019).

X-ışınları, morötesi ışınlar göre daha küçük dalga boylu ve daha yüksek enerjili ışımlardır. Yüksek enerjili olmalarından ötürü tehlikelidirler. İç kabuktaki elektronların geçişleri bu bölgede gerçekleşir. Bu bölgedeki spektroskopiye X-ışınları spektroskopisi adı verilmiştir. Tanısal yöntemler, medikal görüntüleme, kanser tedavisi ve element analizleri kullanım alanları arasındadır.

Gamma ışınları, en küçük dalga boyuna sahip ışımlardır. Çekirdek tepkimelerinde ortaya çıkar. Atom çekirdeği hakkında bilgi edinmemizi olanak sağlar. Gama ışınları canlı hücreleri öldürebilir, bu özelliğinden dolayı tıpta, kanserli hücreleri öldürmek için kullanılmaktadır. Ayrıca nükleer tıpta görüntüleme amacıyla da kullanılır.

3.3.1. İnfrared spektroskopi

IR spektroskopisi, ışık ışınları ile analizlenen kimyasal molekül arasındaki etkileşimi esas alarak geliştirilmiş spektroskopik yöntemlerden birisidir. IR spektroskopisinde de elektromanyetik spektrumun belli bir bölgesindeki belli frekanstaki ışınımdan yararlanılmaktadır.

IR spektroskopisi molekülün titreşim ve dönme enerji seviyelerinin ölçümüne dayanır. IR bölgesinde birim olarak dalga sayısına bakılır. IR ışınmasının dalga sayısı 12500-20 cm^{-1} aralığındadır. IR bölgesi, yakın IR (NIR), orta IR (MIR) ve uzak IR (FIR) olarak üç kategoride gruplanır. Yakın IR 12500-4000 cm^{-1} bölgesinde, orta IR (MIR) 4000-400 cm^{-1} bölgesinde ve uzak IR 400-20 cm^{-1} bölgesinde yer alır. Spektroskopide en çok kullanılan bölge orta IR bölgesidir. Organik bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında orta IR bölgesi, anorganik bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında ise uzak IR bölgesi kullanılır (Sağlam, 2019).

Bu bölgede moleküle ait titreşim geçişleri incelenir. Elektriksel dipol momentindeki değişimin etkisiyle titreşim spektrumları meydana gelir. Atomlar sürekli hareket halindedir ve bu durum titreşim hareketi oluşturur. Bu titreşimler ise gerilme ve eğilme titreşimleri olmak üzere iki şekildedir.

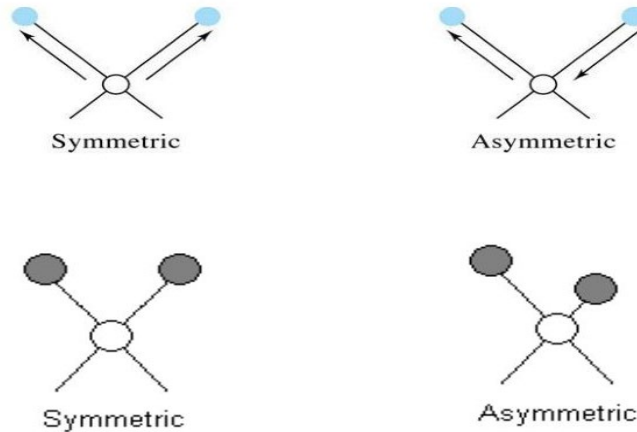
Bir molekül tarafından absorplanan yakın IR alandaki ışınlar o molekülün vibrasyonel (titreşimsel) ve rotasyonel (dönmeye ait) enerjilerini, uzak IR alandaki ışınlar ise sadece rotasyonel enerjilerini etkiler. Vibrasyonel-rotasyonel enerji değişikliği için gerekli olan ışınlarının absorplanması sonucu bunlara ait bantlar gözlenir. Bantların çıktığı dalga boyu, atomların kütlelerine, bağ kuvveti değişimine ve atomların geometrisine bağlıdır. Enerji ile dalga boyu arasında ters bir orantı olduğu halde (ışınların dalga boyu büyüdüğünde enerjileri düşer), enerji ile dalga sayısı ve frekans arasında doğru orantı vardır. Bantların şiddeti ultraviyoledeki gibi ya transmittans (T) ya da absorbans (A) olarak belirtilir.

$$A = \log_{10} 1/T \quad (3.1)$$

IR spektrumlarındaki absorpsiyon bantlarını tanımak için, çeşitli titreşim şekillerine verilen isimleri bilmek gerekir. Ayrıca, IR alanda gönderilen ışınların absorplanmasına temel oluşturan ve enerji gereksinimini yaratan hareketler de bu titreşim hareketleridir. Bunlar gerilme titreşimleri ve eğilme titreşimleri olarak iki grupta toplanırlar.

Gerilme titreşimi moleküldeki bağ uzunluklarının değişmesidir. Bu titreşim türü simetrik gerilme ve asimetrik gerilme olarak iki gruba ayrılır (Skoog ve West, 1980). İki atomun yaklaşma ve uzaklaşma hareketleridir. Şekil 3.2.'de gösterilmiştir.

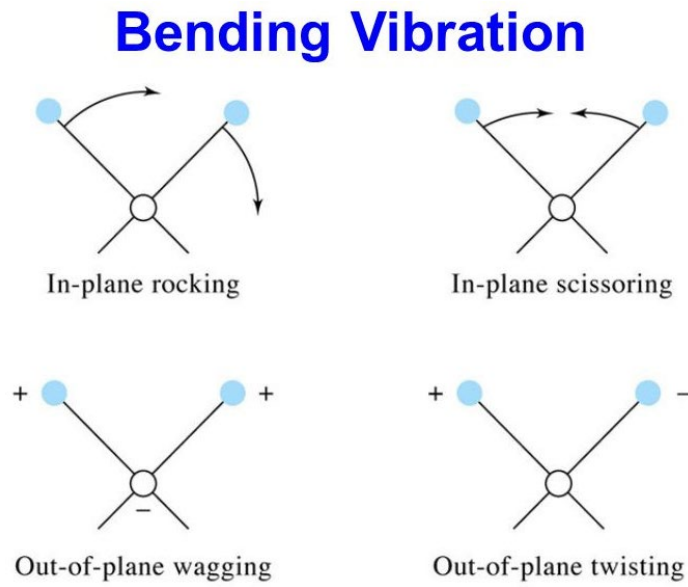
Stretching Vibration



Şekil 3.2. Gerilme Titreşimleri

Titreşim türleri ikiden fazla atom içeren moleküllerden oluşur. Gerilme titreşimleri bir yayın iki ucuna bağlı iki kütlede oluşan bir modele benzetilerek incelenebilir. Kütlelerden birinin yay eksenini boyunca hareket ettirilmesi bir titreşim yaratır; buna basit harmonik hareket denir (Skoog ve West, 1980).

Eğilme titreşimleri atomlar arasındaki bağ açıları değişmelerinden ibarettir. Şekil 3.3.'te görüldüğü gibi kesilme, bükülme, sallanma, burulma olmak üzere dört çeşit titreşim türüne ayrılmaktadır.



Şekil 3.3. Eğilme Titreşimleri

3.3.2. IR bölgesinde absorpsiyonu etkileyen faktörler

Hidrojen bağı etkisinde elektronegatif bir atomdaki hidrojen pozitif yüklenir ve bunun sonucunda başka bir elektronegatif atom ile bağ yapar. Hidrojen bağının oluşması bağa ait olan kuvvet sabitini değiştirir ve titreşim bandında yüksek veya düşük frekansa doğru kaymalar meydana gelir.

İndüktif ve mezomerik etkide elektron yoğunluğunda değişime sebep olan etkilere bağlı olarak bağların uzayıp kışalmasına neden olur ve bağ kuvvetlerini değiştirir. Bu durum frekansta kaymalara sebep olur.

Bir başka etki de konjugasyon etkisidir. Bileşiğin yapısındaki çift bağların arasında tek bağların bulunmasına konjuge bağ, bunların rezonans haline ise konjugasyon denir (Ersöz, 2010).

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

Ayrıca molekül dışı etkiler de mevcuttur. Bu etkiler arasında nem, numunenin uygun yöntemlere göre hazırlanması ve çözücü seçimi gibi etkiler yer alır.

3.3.3. İnfrared spektrofotometrelerinin bölümleri ve özellikleri

IR analizleri için kullanılan alet tek ya da çift ışınlı olabilir. Bunlardan tek ışınlılar daha ziyade rutin analizlerde kullanılır. Modern aletler ise, çift ışınlı olup bunlardan bazıları gereğinde tek ışınlı alet olarak da kullanılabilir. Çift ışınlı modern bir alet ışık kaynağı, fotometre, monokromatör, detektör sistemi ve kaydedici olmak üzere başlıca beş kısımdan oluşmaktadır. En son geliştirilen aletler ise, bilgisayar bağlantılı olup aletle iletişim (örneğin; teknik ayarların yapılması, spektrum tipinin belirlenmesi, spektrumun çizdirilmesi vb. işlemler), bilgisayar aracılığıyla olmaktadır.

Işık kaynağı elektrik akımı ile ısıtıldığında, istenen şiddetteki radyasyonu devamlı şekilde yayan bir cisimdir. Bu amaçla en çok Nernst flamanı ve Globar çubuklar kullanılır. Nernst flamanı zirkonyum oksid, toryum oksid ve trityum ya da seryum oksit karışımından oluşan küçük bir çubuktur. Bu çubuk 1800 C ye ısıtıldığında infrared için gerekli olan dalga boylarında ışık yayar. Nernst flamanının kendisi soğukken iletken olmadığı için sekonder bir elektrikli ısıtıcıya gereksinim vardır. Globar çubuk ise, silisyum karbürden ibaret küçük bir çubuk olup, 1200 C ye ısıtıldığında etkin bir infrared kaynağına dönüşür.

Işık kaynağından çıkan radyasyon, aynalar vasıtasıyla iki eşit ışık demetine ayrılır. Bunlardan biri referans bölümünden, diğeri ise örnek bölümünden geçer.

Referans ve örnekten geçen ışınlar fotometre alanına gelir ve burada düzenleyici ayna aracılığı ile referans ve örneğin ışınları, tek bir ışın şekline dönüştürülür. Bu da giriş yarığından geçerek monokromatöre ulaşır.

Fotometreden çıkan ışınlar, bunları paralel olarak yansıtan ayna yardımıyla bir ayraç düzeneği ya da aynı işlevi görecekt prizma grubu üzerine gönderilir. Işın burada bir frekans alanı içinde farklı enerji düzeyindeki ışınlara ayrılmış duruma geçerken, küçük bir bölümü de yeniden ışığı paralel yayan aynaya yansıtılır. Çok dar frekans alanlı bir radyasyon ise detektör bölümüne girer. Eğer monokromatör bir prizma ile birleştirilmişse, çıkış yarığından geçen radyasyonun frekansı özel bir aynanın dönüşü ile değiştirilecektir. Bu amaçla kalsiyum florür, sezyum bromür ve sodyum klorür prizmaları kullanılır, fakat tümünde bazı frekans alanlarındaki ayırıştırma, çözümüleme yetisi istenenden daha düşük olduğundan, difraksiyon düzeneğinden yararlanır.

Hatta yüksek çözümüleme yetili IR spektrofotometrelerinde, prizmalar yerine iki ya da daha çok dispersiyon düzeneği kullanılmak suretiyle çok iyi çözümülemeler elde edilmektedir.

İnfrared radyasyon detektörleri foton ve termal detektör olmak üzere iki tiptir. Termal detektörler thermocouple, bolometre ve pnömatik (ya da Golay) detektörler olmak üzere birkaç çeşittir.

Bunlardan thermocouple birbirinden farklı metallere yapılmış iki şeritten ibaret olup uçlarından birleşmişlerdir. Bağlanma yerlerinden biri monokromatörden çıkan alternatif sinyalin ışık enerjisi aracılığıyla ısınır.

Bolometreler çok düşük sıcaklık derecesini ölçen detektörler olup, ayrıca duyarlılığı arttırmak için vakumda çalışırlar. Golay detektörleri ise, absorban olmayan bir gaz içerir. Bu gaz ışık enerjisi ile ısıtıldığında genişler ve eğilebilen bir aynayı hareket ettirir. Genişleme derecesi ve buna bağlı olarak aynanın hareketi, ısınma derecesi ile orantılı olur.

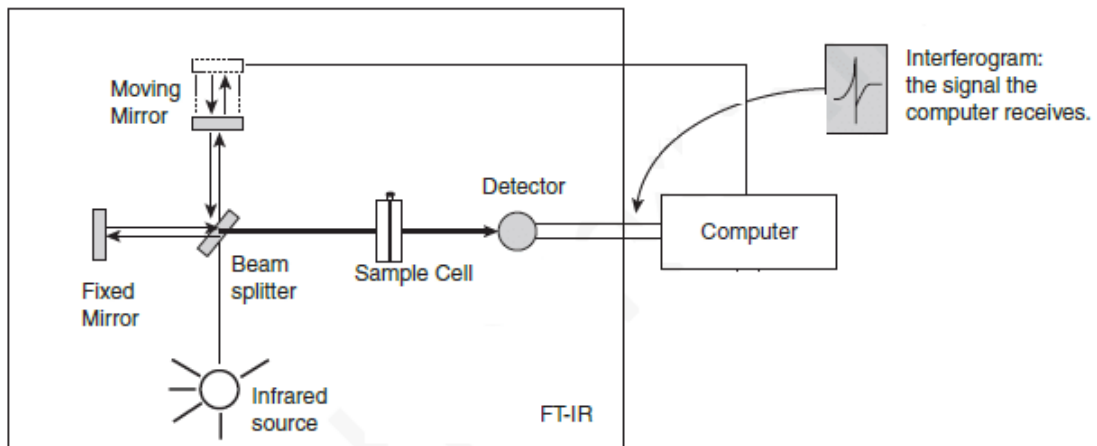
İncelenen örnek enerji absorbladığı zaman, örnek ve referans ışınlarının ışık enerjilerinde değişiklik olur. Bunun üzerine detektör sistemi bir sinyal oluşturur. Bu sinyal

kuvvetlenir ve hafifletici tarağını hareket ettiren kısma gelir. Hafifletici tarak, mekanik olarak kaydedicinin kalemine bağlıdır ve bu şekilde analizlenen örneğin (geçirgenliği), dalga boyunun bir fonksiyonu olarak kaydedilmek suretiyle IR spektrumu alınır.

3.3.4. Kullanım açısından infrared cihazları

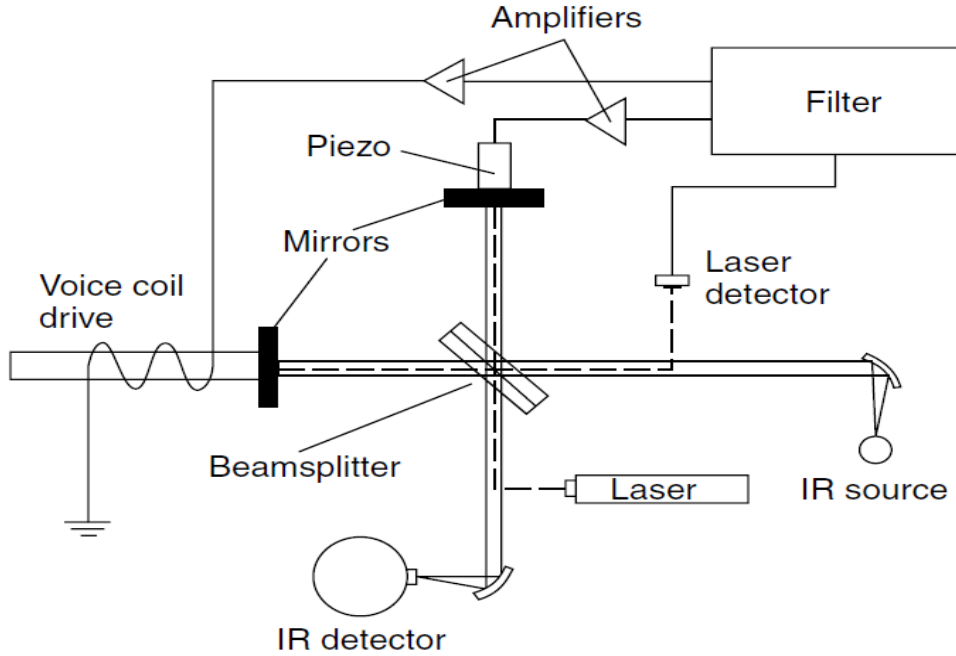
İnfrared spektroskopisinde yararlanılan üç tip ticari cihaz bulunmaktadır. Dispersif optik ağı spektrofotometreler özellikle kalitatif çalışmalarda kullanılır. Fourier dönüşüm özellikli çok amaçlı cihazlar hem kalitatif hem de kantitatif IR ölçümlerinde kullanılır. Ayrıca atmosferdeki birçok organik maddenin absorpsiyon, emisyon ve yansıma spektroskopisi ile kantitatif tayininde kullanılmak üzere geliştirilmiş dispersif olmayan fotometreler de mevcuttur.

Şekil 3.4.'te görülen dispersif spektrometrelerde tüm dalga boyları için tek tek ölçüm alınır. Buna bağlı olarak spektrum elde etmek için geçen süre uzar. Bu cihazlar, IR ışınım absorbe edildiği için her spektrum bölgesinde aynı hassasiyetle çalışmazlar. Bu durumu ortadan kaldırmak için Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektroskopisi kullanılmaktadır. Çünkü Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektroskopisi çift ışın demetlidir ve daha gelişmiş olan versiyondur. Günümüzde ise dispersif spektrometre kullanımı yerini tamamen FT-IR spektrometresine bırakmıştır (Sağlam, 2019).



Şekil 3.4. Dispersif spektrometresi blok diyagramı

Şekil 3.5.'de görülen FT-IR spektrometrelerinde Michelson interferometresi kullanılır ve Michelson interferometresi çift ışın demetlidir. Kaynaktan gelen ışın interferometrede ikiye ayrılır. Daha sonra aynanın hareketiyle iki ışın arasında bir yol farkı oluşur ve son olarak ışınlar tekrar bir araya getirilir. İnterferogram dedektördeki ışın şiddetidir ve optik yol farkına bağlıdır. Oluşan interferogram sinyali dijital hale getirilip fourier dönüşümü yapılır ve sonuçta spektrum elde edilir. Bahsedilen dönüşümün kullanıldığı bu tekniğin kısa adı FT-IR olarak bilinir. FT-IR spektrometreleri, dispersif spektrometrelere göre daha hızlıdır ve bu spektrometreler daha güvenilir sonuçlar verir (Sağlam, 2019).



Şekil 3.5. FT-IR spektrometresi blok diyagramı

1980'lere kadar infrared ölçümlerinde en yaygın kullanılan cihazlar dispersif spektrofotometrelerdi. Fakat günümüzde Fourier dönüşümlü spektrometreler hız, güvenilirlik ve kullanım kolaylıkları nedeniyle bu cihazların yerini almaktadır.

Fourier dönüşümlü spektrometrelerde çok az optik eleman kullanıldığından detektöre ulaşan ışınların şiddeti dispersif cihazlara göre daha büyük olmaktadır ve daha büyük sinyal/gürültü gözlenebilmektedir. Ayrıca bu cihazların ayırım güçleri büyük ve dalga boyu tekrarlanabilirliği iyidir. Bu da birbiri ile örtüşerek oluşan karmaşık spektrumlardaki çizgilerin analizini mümkün kılmaktadır.

Fourier dönüşümlü cihazların bir diğer üstünlüğü, numunedeki, bütün elementlerin sinyallerinin detektöre aynı zamanda gelmesinden kaynaklanır. Bu özellik, spektrumun tümünü bir saniye veya daha az bir süre içinde alma olanağı yaratmaktadır. Sadece ekonomik açıdan cazip olmaları göz önüne alınarak dispersif cihazlar halen kullanılmaktadır.

3.3.5. Ultraviyole spektroskopi

UV spektroskopisi daha çok kantitatif amaçla kullanılan bir spektroskopik yöntemdir. UV ve görünür bölge ışınları ile moleküllerin etkileşmesine dayandığından “moleküler spektroskopi” türlerinden biridir. Bu etkileşim sonucunda moleküllerin bağ elektronları uyarılır. Çünkü UV ışınlarının enerjileri moleküllerin dış tabaka elektronlarının enerji seviyesindedir. Böylece uygun enerjiyi alan dış tabaka elektronları kısa bir süreliğine karşı bağ orbitallerine geçerler. Bu olaya “ışının absorplanması” denir. Işının absorplanması sonucunda molekülün enerjisi kısa süreliğine artmıştır. Ancak bu hal kararlı bir hal olmadığından molekül tekrar temel hal enerjisine döner.

Moleküldeki elektronik geçişlerin incelendiği bölgedir. UV ve görünür bölge ışınları atomdaki elektronların uyarılmasına neden olduğundan bu iki bölge birlikte kullanılır ve kısaca UV-Vis olarak adlandırılır. UV bölgesi 10-200 nm aralığında uzak UV, 200-400 nm aralığında yakın UV olarak ayrılır ve görünür bölge ise 400-700 nm aralığındadır. UV-Vis spektroskopisi organik ve inorganik bileşiklerin yapı tayininde, nitelik (kalitatif) ve nicelik (kantitatif) analizinde kullanılan bir yöntemdir. Elektronların uyarılmasıyla elektronik geçişlere sebep olduğundan elektronik spektroskopi olarak da adlandırılır (Ersöz, 2010).

Molekül uygun ışını absorpladığında bir “elektronik geçiş” söz konusu olduğundan bu spektroskopiye, elektronik spektroskopi de denir. Molekülün yapısında π bağları veya ortaklanmamış elektron çiftleri bulunduğu alman spektrumda bu elektronların geçişlerine karşılık bazı absopsiyon bandları gözlenir. Bu nedenle UV-Vis spektroskopisine, çifte bağlar ve ortaklanmamış elektron çifti spektroskopisi de denir. Molekülde çok sayıda elektronik enerji seviyesi ve onlara eşlik eden titreşimsel ve rotasyonel enerji seviyeleri bulunduğundan elde edilen spektrumlar bantlar şeklindedir.

Moleküler absorpsiyon spektroskopisi 160-780 nm dalga boyları arasındaki ışığın b ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorpsiyonunun (A) ölçümüne dayanır. Bu absorpsiyon daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır; sonuç olarak moleküler absorpsiyon spektroskopisi ile bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır. UV-Vis spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin analizinde kullanılmaktadır.

Özetle; yapılarında çifte bağlar ve ortaklanmamış elektron çiftleri bulunduran C=O, C=C, C=N, CHO, CN, NO₂ gibi kromofor gruplar taşıyan moleküllerin UV-Vis spektrumları bir veya birden çok absorpsiyon bandı verir. Bu absorpsiyon bandlarındaki absorpsiyonlar ölçülerek ilgili kromofor grubu taşıyan molekülün kantitatif tayini yapılabilir. Organik moleküllerin olduğu kadar inorganik moleküllerin de UV-Vis absorpsiyon spektrumları alınabilir. Işının absorplanması olayı iki tür bileşikte de aynıdır. Ancak farklı teorilerle açıklanır.

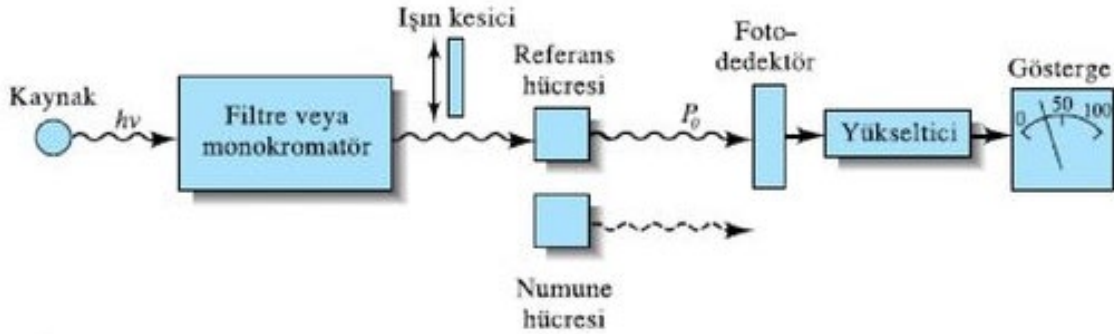
UV-Vis absorpsiyon spektrumunda x ekseninde genellikle dalga boyu, y ekseninde ise numuneye gönderilen ışının absorplanma miktarını temsil eden absorpsiyon değeri bulunur. Işın kaynağından gelen ışının bir kısmı çözeltideki moleküller tarafından absorplandığından çözeltiden geçen ışının şiddetinde azalma olur. Bu azalma Beer Kanunu ile ifade edilir.

$$A = \epsilon bc \quad (3.2)$$

Denklemden, A absorpsiyon, ϵ absorptivite katsayısı, b ışın yolu ve c çözeltinin konsantrasyonunu ifade eder. A birimsizdir. b cm olarak verilebilir. Beer Kanunu absorpsiyon ışın yolu ve çözeltinin konsantrasyonu ile doğrusal ilişkili olduğunu gösterir. ϵ değeri bilindiğinde molekülün belli konsantrasyonunun belli ışın yolunda vereceği absorpsiyon bulunabilir. Bunun tersi de doğrudur. Yani ϵ bilindiğinde absorpsiyon ölçülerek konsantrasyon bulunabilir. Bununla birlikte ϵ değerinin, ölçümlerin yapıldığı anda belirlenmesi yani kalibrasyon grafiğinin numunenin ölçümüyle aynı anda hazırlanması gerekir. Çünkü okunan absorpsiyon değerleri gün içinde değişebileceği gibi cihazdan cihaza da farklılıklar gösterebilir.

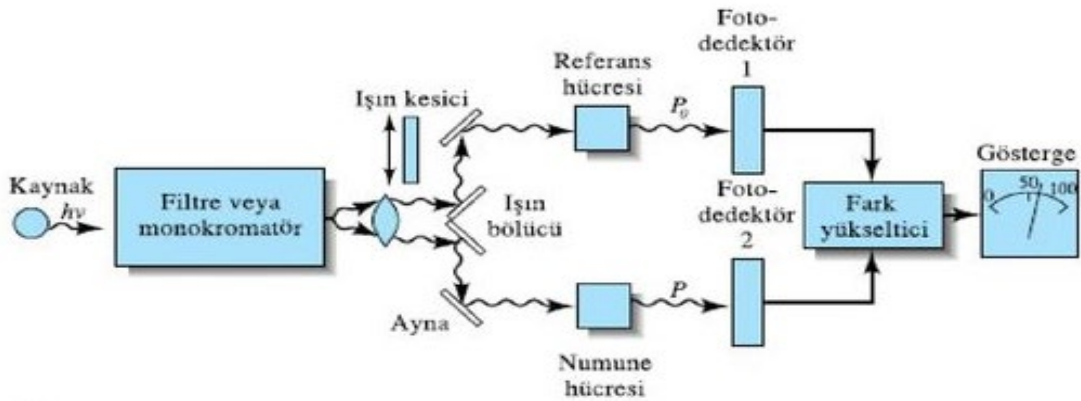
UV-Vis cihazları 200-900 nm arasında çalışır. N_2 ve O_2 molekülleri, 160 ve 200 nm'de absorpsiyon yaptıkları için 200 nm altındaki dalgaboylarında vakumlu UV cihazları kullanılır. UV ve görünür bölgede kullanılan spektrofotometreler ; tek ışın demetli ve çift ışık demetli olarak ikiye ayrılır.

Şekil 3.6.'daki gibi tek ışın yollu spektrofotometrede aynı dalga boyunda çözücüye karşı ışın yolu kapatılarak sıfır geçirgenlik ayarı ve ışın yolu açılarak %100 geçirgenlik ayarı yapılır veya bilgisayar kontrollü cihazlarda çözücünün spektrumu alınır ve analitin spektrumundan çıkarılarak, çözücünden kaynaklanan absorpsanın girişi önlenir.



Şekil 3.6. Tek ışın yollu UV-Vis spektrometre

Şekil 3.7.'deki gibi çift ışın yollu cihazlarda her dalga boyu için ayrı ayrı 0 ve 100 ayarları yapmak yerine, monokromatörden çıkan ışık eşit şiddete iki demete bölünerek birinin ölçülecek örneğe, diğerinin çözücünün bulunduğu kaba gönderilmesiyle ölçüm süresi azaltılır. Böylece örnekteki geçirgenlik değeri sürekli olarak çözücününki ile karşılaştırılmış olur.



Şekil 3.7. Çift ışın yollu UV-Vis spektrometre

3.3.6. Elektronik geçişler

Atomlar arası bağ oluşturan ve azot, oksijen, gibi heteroatomlarda olduğu gibi bağ yapmayan ortaklanmamış elektronlar, absorpsiyona katkıda bulunan elektronlardır. Elektronik geçişler Şekil 3.8.'de gösterilmiştir.

Elektronların tek bağ yaptığı orbitale sigma (σ), çift bağ yaptığı orbitale pi (π) orbitali denir. Oluşan bağlar sırası ile σ bağı ve π bağı olarak adlandırılır. Ayrıca n harfi moleküldeki bağ yapmayan ortaklanmamış elektronları adlandırmada kullanılır.

UV-Vis bölgesinde σ ve π elektronları enerji soğurarak karşıt bağ olarak olan σ^* ve π^* enerji seviyelerine geçiş yapar. ($\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$)

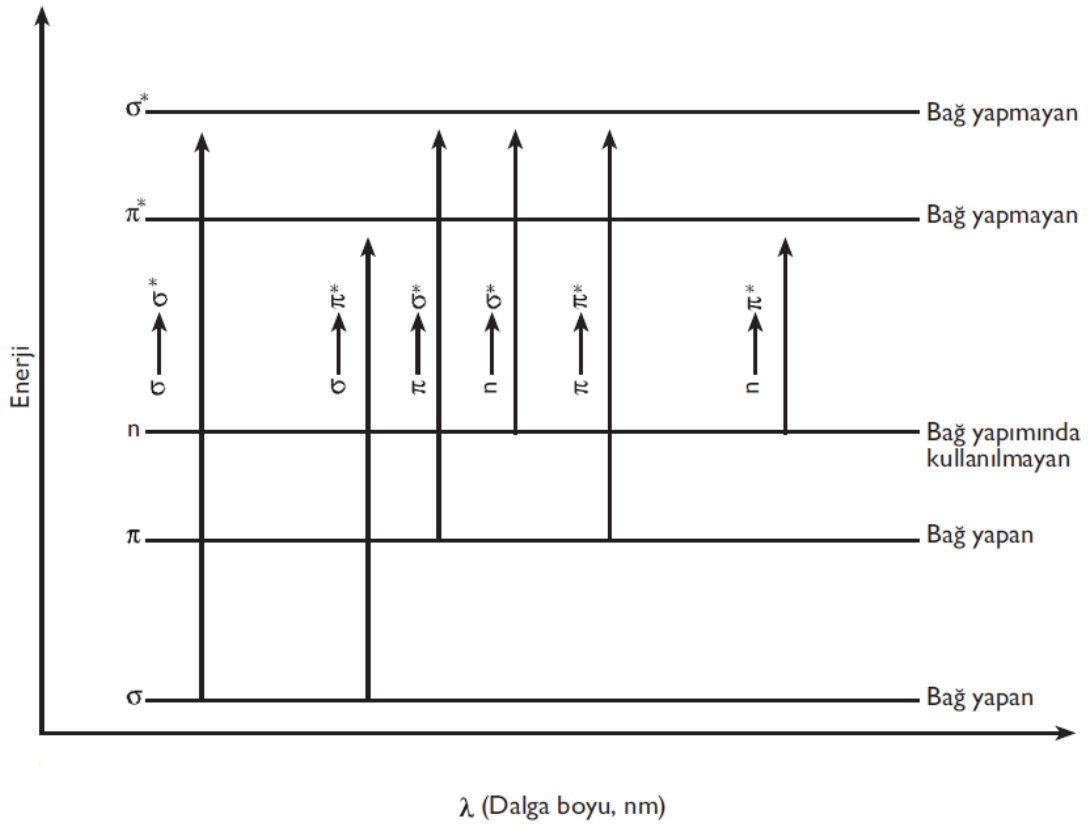
n elektronlarının uyarılmış durumda karşılığı yoktur. Bu elektronlar da karşıt bağ yapan σ^* ve π^* enerji seviyelerine uyarılırlar. ($n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$)

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri diğer geçişlere göre yüksek enerjilidir. 180 nm dalga boyunun altındaki değerlerde gerçekleşir. Bu bölge uzak UV bölgesine karşılık gelmektedir. Bu yüzden UV-Vis bölgesinde absorpsiyon vermez.

$n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri Ortaklanmamış veya bağ yapmayan n elektronlarında görülür. Bu geçiş türü $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişlerine göre daha az enerji gerektirir.

$n \rightarrow \pi^*$ geçişleri en çok görülen geçişlerdendir. Bunda bu geçişlerin spektrumun görünür bölge alanında gerçekleşmesi önemli rol oynar. En yüksek dalga boyuna sahip olan geçişlerdir. Bu geçişler 200-700 nm olan daha az enerjili ışınlarla gerçekleşir.

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri en çok görülen geçişlerden bir diğeridir. Bu geçişler de $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde olduğu gibi 200-700 nm olan daha az enerjili ışınlarla gerçekleşir. Bu geçişler arasındaki fark ise absorpsiyon piklerindedir. Çözücüler bu iki geçiş esnasında absorpsiyon piklerinin farklı şekilde etkiler. yani $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinde kırmızıya kayma oluşurken $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde maviye kayma gerçekleşir.



Şekil 3.8. Elektronların uyarılma enerji seviyeleri ve elektronik geçişler (Ersöz, 2010)

3.3.7. UV bölgesinde absorpsiyonu değiştiren etkiler

Bu etkiler, absorpsiyon değerlerinin değişmesini sebep olur ve molekülün yapısından kaynaklanan etkilerdir.

Toplanabilirlik kuralı kromofor belirlenmesi işlemidir. Kromofor belirlenirken bilinen bir bileşiğin spektrumu ile bilinmeyen bir bileşiğin spektrumu karşılaştırılır. Eğer bileşikler aynı kromofora sahip ise moleküller aynı spektrumu verir. Aynı atomda bulunan kromoforların absorpsiyonları birbirinden bağımsızdır ve bu kromoforların absorpsiyonlarının grafikleri toplanarak eşitlik sağlanır.

Konjugasyon etkisi molekülün kimyasal yapısından kaynaklanır. Bu durum spektrumda absorpsiyon ve şiddet değişimine sebep olur. Bu etki hem bağ yapan hem de bağ yapmayan elektronların enerji seviyelerini düşürür. Yapıda maviye veya kırmızıya kayma şeklinde değişim görülebilir.

Sterik engel etkisine molekülün geometrisi sebep olur. Moleküler orbitaller ve elektronlar arasındaki etkileşme değişir. Sterik engelde iki durum söz konusudur. Bunlar konformasyon etkisi ve geometrik izomerizmdir.

Konformasyon etkisi fonksiyonel grupların düzlemdeki yerleri ile ilgilidir. Fonksiyonel gruplar düzlemin aynı tarafında ise bu durum cis-, farklı tarafında ise bu durum trans- olarak adlandırılır. Bu iki durum sterik yönden kararlılığı değişmesine sebep olur ve enerji değerlerinde değişim meydana gelir.

Geometrik izomerizm etkisi cis trans izomerlerin kararlılık durumları ile açıklanır. trans izomerler sterik etkiye neden olmazken cis izomerler sterik etkiye neden olmaktadır. cis izomerler trans izomerlerine göre daha kararsız yapıdadır ve bu durum absorpsiyonda daha yüksek enerjiye kayma gösterir.

Rezonans etkisi π elektronları ile konjuge durumdaki heteroatoma ait n elektronlarının arasında gerçekleşen etkidir. π ve elektronları rezonansa girer. Rezonansta atomların yerleri değişmez fakat elektronların yerleri değişir. Bu durumda dalga boyunda kaymalar gözlenir.

İndüktif etki bir atomun bağ oluşturan elektronları kendine çekmesidir. Bu durum bağ oluşumu süresince etkilidir ve etki atomdan uzaklaştıkça azalır. Moleküldeki π elektronları bu etki altındadır.

Temel halden uyarılmış duruma geçişte sıcaklık bu uyarılmayı etkiler ve spektrum değişir. Sıcaklık azaldıkça spektrumda gözlenen soğurma bandının daha keskin olduğu görülmektedir.

UV-Vis bölgesinde spektrum alınırken genellikle çözücüye ihtiyaç duyulur. Burada önemli iki durum vardır. Çözücü ile bileşik arasında reaksiyon gerçekleşmemeli ve absorpsiyon olmamalıdır. yoksa spektrumda değişimler gözlenir. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde π orbitalleri kararlı ve az polarize olur. Fakat π^* orbitali daha kolay polarize olabildiğinden çözücünün dipol momentinin etkisiyle daha uzun dalga boylarına kayar. Çözücü etkisi

$n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde de görülür ve n orbitali çözücünden daha çok etkilenir. Bu durum daha kısa dalga boylarına kaymalara sebep olur.

3.3.8. Işıma kaynağının özellikleri

Enerjisi büyük olmalı, sürekli bir spektrum vermeli enerjisi sabit olmalıdır. UV bölgede döteryum lambaları kullanılır. 160-360 nm arasındaki bütün ışınları verir. Görünür bölgede tungsten halojen lambalar ya da ksenon ark lambaları kullanılır. 320-2500 nm dalgaboyu aralığındaki ışınları verir.

3.3.9. Monokromatörler

Monokromatörler spektral taramaları yapabilmek için tasarlanmıştır. UV, görünür bölge ve IR için kullanılan monokromatörler olarak mercekler, pencereler, optik ağı, prizmalar kullanılmaktadır. Başlıca üç kısımdan meydana gelir: Işıma demetinin giriş ve çıkış aralıkları mercek sistemi dispersiyon sistemleri (prizma veya optik ağı).

3.3.10. Optik ağlar

Geçirgen optik ağlar, düz bir cam veya geçirgen düz bir levha üzerine eşit olarak çizilen geçirgen olmayan çizgilerden oluşur. Geçirgen ve geçirgen olmayan aralıkların birbirine eşit ve birkaç cm boyunca çizilmiş olması gerekir. İyi optik ağlar cm'de 6000'e yakın çizgi içerir.

Diğer bir optik ağı çeşidi plan yansıtma optik ağların da çalışma prensibi geçirgen optik ağlarınkine benzerdir. Parlak ve cilalı bir metal yüzeyi eşit aralıklarla oluklu hale getirilirse yansıtmalı bir optik ağı elde edilir.

$$\lambda = d (\sin\alpha + \sin\beta) / n \quad (3.3)$$

Geliş açısı α , sabit kabul edilirse; β açısının değerine göre n'in 1,2,3 gibi çeşitli mertebeden değerleri için değişik dalgaboyları elde edilir.

3.4. Hückel Metodu

Erich Hückel tarafından 1930'da önerilen Hückel yöntemi veya Hückel moleküler yörünge teorisi, etilen gibi π -delokalize moleküllerde π -elektronlarının moleküler yörüngelerinin enerjilerinin belirlenmesi için atomik ve moleküler orbitallerin çok basit doğrusal bir kombinasyonudur. $4n+2$ π -elektronları için döngüsel ve düzlemsel sistemlerin aromatikliği Hückel'in kuralının teorik temelidir.

Atomik orbital tanımını aşağıdaki şekildedir.

$$\pi^\mu = \sum_{i=1}^N c_i^\mu p_z^i \quad (3.4)$$

İlgili matrisler hesapları aşağıdaki şekildedir.

$$H_{ij} = \int p_z^i H p_z^j d\tau \quad (3.5)$$

$$S_{ij} = \int p_z^i p_z^j d\tau \quad (3.6)$$

$$S_{ij} = 1, i = j \quad (3.7)$$

$$S_{ij} = 0, i \neq j \quad (3.8)$$

Hamiltonyenler hesapları aşağıdaki şekildedir.

$$H_{ii} = \int p_z^i H p_z^i d\tau \equiv \alpha \quad (3.9)$$

$$H_{ij} = \int p_z^i H p_z^j d\tau \equiv \beta \text{ (i,j komşu)} \quad (3.10)$$

$$\mathbf{H} \cdot \mathbf{c}^\mu = E_\mu \mathbf{S} \cdot \mathbf{c}^\mu \Rightarrow \mathbf{H} \cdot \mathbf{c}^\mu = E_\mu \mathbf{c}^\mu \quad (3.11)$$

Toplam enerji hesabı aşağıdaki şekildedir.

$$E_{\text{toplam}} = \sum_{i=1}^N E_i \quad (3.12)$$

Daha sonra, bu bağlamda heteroatomlar olarak bilinen karbon dışındaki atomları içeren piridin, pirol ve furan gibi konjuge moleküllere genişletildi. Yöntemin genişletilmiş Hückel yöntemi olarak bilinen σ -elektronlarını içerecek şekilde daha dramatik bir uzantısı, Roald Hoffmann tarafından geliştirilmiştir. Genişletilmiş Hückel yöntemi, genel olarak organik moleküller için (sadece düzlemsel sistemler değil) bir dereceye kadar kantitatif doğruluk sağlar ve Woodward-Hoffmann kuralları için hesaplama doğrulaması sağlamak için kullanılmıştır.

Orijinal yaklaşımı Hoffmann'ın uzantısından ayırmak için, Hückel yöntemi aynı zamanda basit Hückel yöntemi olarak da bilinir. Basitliğine rağmen, orijinal haliyle Hückel yöntemi, birçok yaygın molekül için niteliksel olarak doğru ve kimyasal olarak yararlı tahminlerde bulunur ve bu nedenle güçlü ve yaygın olarak öğretilen bir eğitim aracıdır.

3.4.1. Hückel metodunun özellikleri

Yöntemin birkaç özelliği vardır. Kendisini konjuge hidrokarbonlarla sınırlar. Yalnızca π elektron moleküler orbitaller dahil edilmiştir. Çünkü bunlar, bu moleküllerin kimyasal ve spektral özelliklerinin çoğunu belirler. σ elektronlarının molekülün çerçevesini oluşturduğu varsayılır ve σ bağlanabilirliği iki π orbitalinin etkileşip etkileşmediğini belirlemek için kullanılır. Bununla birlikte, σ elektronlarının oluşturduğu orbitaller ihmal edilir ve π elektronlarıyla etkileşime girmediği varsayılır. Bu, σ - π ayrılabilirliği olarak adlandırılır. Düzlemsel moleküllerde σ ve π orbitallerinin ortogonalitesi ile doğrulanır. Bu nedenle, Hückel yöntemi düzlemsel veya neredeyse düz olan sistemlerle sınırlıdır.

Yöntem, varyasyonel yöntemi atomik orbitallerin doğrusal kombinasyonuna uygulamaya ve bu atomik orbitallerin örtüşme, rezonans ve Coulomb integrallerine ilişkin basitleştirici varsayımlar yapmaya dayanmaktadır. Schrödinger denklemini çözmeye çalışmaz ve ne temel atomik orbitallerin işlevsel formu ne de Hamiltonyenin ayrıntıları dahil değildir.

Hidrokarbonlar için, yöntem atomik bağlantıyı tek girdi olarak alır. Ampirik parametrelere yalnızca heteroatomlar eklendiğinde ihtiyaç duyulur.

Yöntem, belirli bir molekül için kaç enerji seviyesinin bulunduğunu, hangi seviyelerin dejenere olduğunu tahmin eder ve moleküler yörünge enerjilerini iki parametre cinsinden ifade eder. Sistemleri nitel veya yarı nicel anlamda anlamak ve karşılaştırmak için, bu parametreler için açık sayısal değerler genellikle gerekli değildir.

Ayrıca yöntem, π çerçevesindeki her atom için yük yoğunluğunun, herhangi iki atom arasındaki fraksiyonel bağ sırasının ve genel moleküler dipol momentinin hesaplanmasını da sağlar.

3.5. Kuvvet Alanı

Kimya ve moleküler modelleme bağlamında bir kuvvet alanı, moleküller içindeki atomlar arasındaki ve ayrıca moleküller arasındaki kuvvetleri tahmin etmek için kullanılan hesaplama yöntemidir. Daha doğrusu, kuvvet alanı, moleküler mekanik, moleküler dinamik veya Monte Carlo simülasyonlarında bir atom sisteminin veya iri taneli parçacıkların potansiyel enerjisini hesaplamak için kullanılan fonksiyonel form ve parametre setlerini ifade eder. Seçilen bir enerji fonksiyonu için parametreler fizik ve kimya deneylerinden, kuantum mekaniğindeki hesaplamalardan veya her ikisinden elde edilebilir.

Kuvvet alanları atomlar arası potansiyellerdir ve klasik fizikteki kuvvet alanlarıyla aynı kavramı kullanır. Tüm atom kuvveti alanları, hidrojen dahil olmak üzere bir sistemdeki her tür atom için parametreler sağlarken, birleşik atomlar arası potansiyeller, metil gruplarındaki hidrojen ve karbon atomlarını ve metilen köprülerini tek bir etkileşim merkezi olarak ele alır. Genellikle proteinler, nükleik asitler ve çok bileşenli kompleksler gibi makromoleküllerin uzun süreli simülasyonlarında kullanılan kaba taneli potansiyeller, daha yüksek hesaplama verimliliği için kimyasal ayrıntıları feda eder.

3.5.1. Fonksiyonel form

Moleküler mekanikteki potansiyel enerjinin temel işlevsel formu, kovalent bağlarla bağlanan atomların etkileşimleri için bağlı terimleri ve uzun menzilli elektrostatik ve van der Waals kuvvetlerini tanımlayan bağlı olmayan (kovalent olmayan olarak da

adlandırılan) terimleri içerir. Terimlerin özel ayrışması kuvvet alanına bağlıdır, ancak bir toplam enerji alanındaki toplam enerji için genel bir form aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$E(\text{toplam}) = E(\text{bağlı}) + E(\text{bağlı olmayan}) \quad (3.13)$$

$$E(\text{bağlı}) = E(\text{bağ}) + E(\text{açı}) + E(\text{dehidral}) \quad (3.14)$$

$$E(\text{bağlı olmayan}) = E(\text{elektrostatik}) + E(\text{van der Waals}) \quad (3.15)$$

Bağ ve açı terimleri genellikle bağ kopmasına izin vermeyen ikinci dereceden enerji fonksiyonları ile modellenir. Daha yüksek gerilmede bir kovalent bağın daha gerçekçi bir açıklaması, Morse potansiyeli ile sağlanır. İki yözlü enerjinin işlevsel formu bir kuvvet alanından diğerine değişkendir. Aromatik halkaların ve diğer konjuge sistemlerin düzlemselliğini güçlendirmek için ek olarak uygun olmayan burulma terimleri ve açılar ve bağ uzunlukları gibi farklı dahili değişkenlerin bağlanmasını tanımlayan çapraz terimler eklenebilir. Ayrıca bazı kuvvet alanları hidrojen bağları için açık terimler içerir.

Bağlı olmayan terimler hesaplama açısından en yoğun terimlerdir. Popüler bir seçim, etkileşimleri ikili enerjilerle sınırlamaktır. Van der Waals terimi genellikle bir Lennard-Jones potansiyeli ve Coulomb yasası ile elektrostatik terim ile hesaplanır, ancak her ikisi de elektronik polarizasyonu hesaba katmak için sabit bir faktörle tamponlanabilir veya ölçeklenebilir. Bu enerji ifadesiyle ilgili çalışmalar, 1970'lerden beri biyomoleküllere odaklandı ve 2000'li yılların başlarında metaller, seramikler, mineraller ve organik bileşikler dahil olmak üzere periyodik tablodaki bileşiklere genelleştirildi.

3.5.2. Parametrelendirme

Bazı kuvvet alanları, bir parçacığın etkili yükünün komşularıyla elektrostatik etkileşimlerden etkilenebileceği polarize edilebilirlik için açık modeller içerir. Çekirdek-kabuk modelleri yaygındır ve polarize edilebilir atomu temsil eden pozitif yüklü bir çekirdek parçacığı ve yay benzeri bir harmonik osilatör potansiyeli yoluyla çekirdek atoma bağlanmış negatif yüklü bir parçacığı içerir. Son örnekler, metallerde ve polarize edilebilir

biyomoleküler kuvvet alanlarında görüntü yüklerini yeniden üreten sanal elektronlara sahip polarize edilebilir modelleri içerir.

Polarize edilebilirlik için bu tür serbestlik derecelerinin eklenmesi ile, parametrelerin yorumlanması daha zor hale gelir ve keyfi uyum parametrelerine yönelik riski artırır ve uyumluluk azalır. Yerel elektrostatik alanı tekrar tekrar hesaplama ihtiyacı nedeniyle hesaplama masrafı artar. Polarize edilebilir modeller, temel kimyasal özellikleri yakaladığında ve net atomik yük nispeten doğru olduğunda iyi performans gösterir.

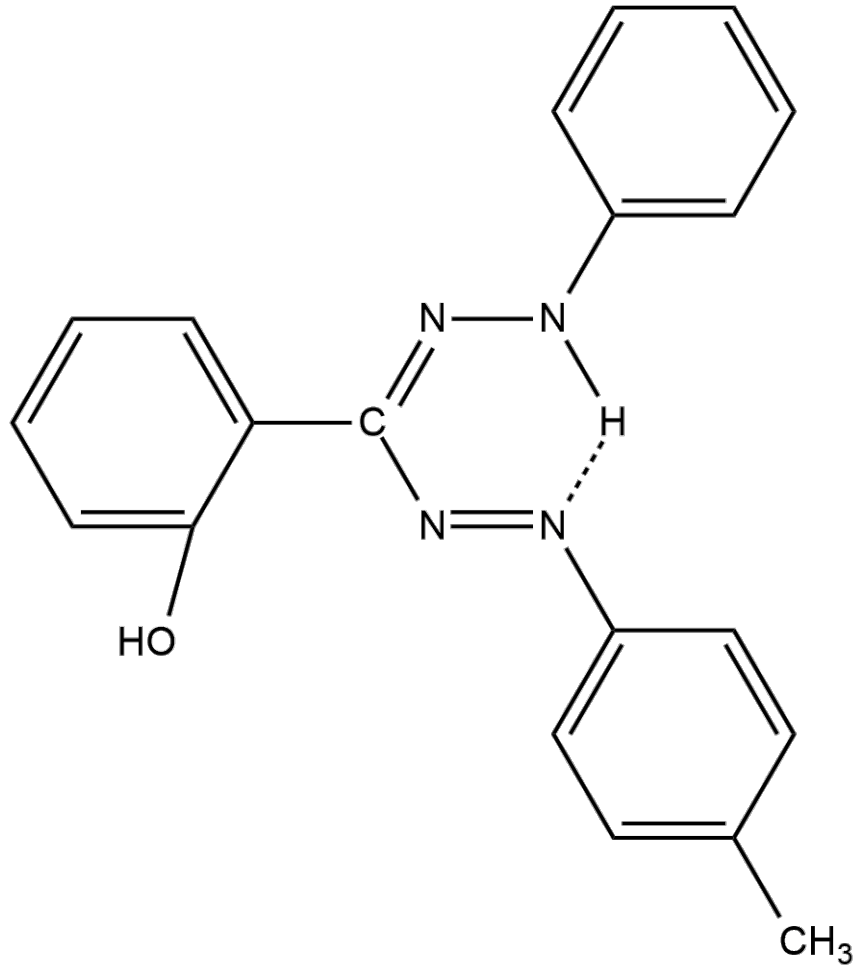
Tarihsel olarak, bir kuvvet alanının parametrizasyonuna yönelik birçok yaklaşım kullanılmıştır. Çok sayıda klasik kuvvet alanı nispeten şeffaf olmayan parametrizasyon protokollerine dayanıyordu. Son zamanlarda yeni kuvvet alanlarını parametreleştirmek ve kullanıcıların bugüne kadar parametreleştirilmemiş kimyalar için kendi parametre setlerini geliştirmelerine yardımcı olmak için çeşitli otomatik araçlar kullanıma sunulmuştur. Kimyasal bilginin girdisi olmadan yarı otomasyon veya tam otomasyonun kullanılması, atomik yükler düzeyinde parametrelerin atanması için tutarsızlıkları artırması muhtemeldir. Ayrıca parametrelerin yorumlanabilirliğini ve performansını da azaltabilir.

Ara yüz kuvvet alanı, periyodik tüm bileşikler için tek bir enerji ifadesi varsayar ve parametrelerin tam yorumlanabilirliği ve uyumluluğunun yanı sıra yüksek doğruluk sağlayan standartlaştırılmış simülasyon protokolleri ile titiz doğrulamayı kullanır.

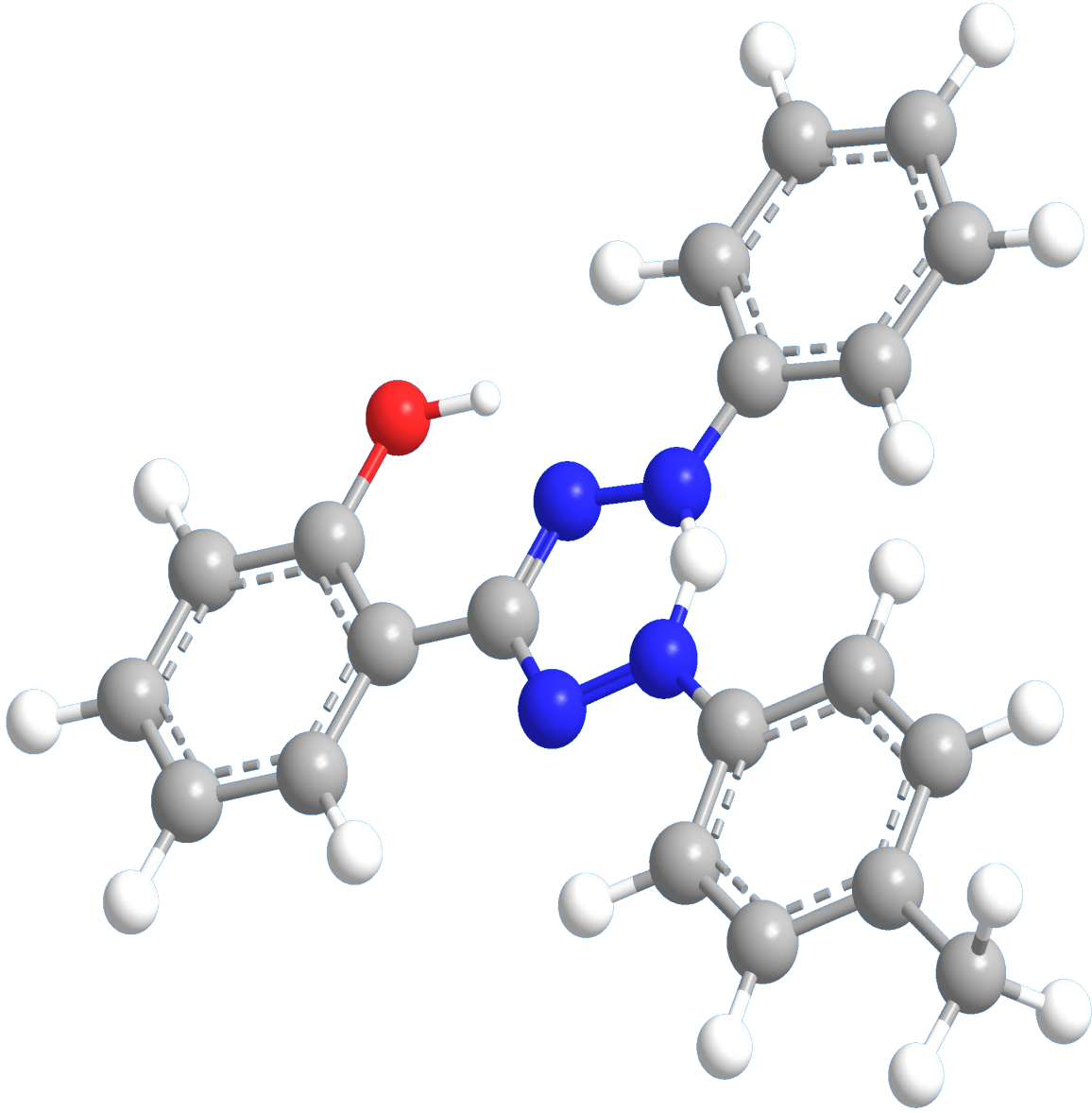
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Molekül Yapısı

1-(p-tolil)-3-(o-hidroksifenil)-5-fenilformazan molekülünün moleküler ağırlığı 330.383'tür ve toplamda 43 atomludur. Belirtilen izotopik bileşime sahip bir iyonun veya molekülün hesaplanan kütlesi 330.148'dir. Molekülün kapalı formülü $C_{20}H_{18}N_4O$ 'dir. Molekülün cLogP değeri 6.107, tPSA değeri 59.750'dir. Molekülün geometrik şekli ChemBioDraw Ultra programı yardımıyla çizilmiştir. Program yardımıyla element analizi yapılmıştır. Şekil 4.1. ve 4.2.'de molekülün geometrik hali gösterilmiştir.



Şekil 4.1. H3 molekülünün geometrik yapısı



Şekil 4.2. H3 molekülünün geometrik yapısı

H3 molekülüne ait element analizi Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Moleküldeki atomların yük değerleri ve atom tipleri ChemBio3D Ultra programı yardımıyla belirlenmiştir ve Çizelge 4.2' de gösterilmiştir. Hückel metodu ve Merck moleküler kuvvet alanı kullanılmıştır.

Çizelge 4.1. H3 molekülünün element analizi

C	%72.710
H	%5.490
N	%16.960
O	%4.840

Çizelge 4.2. H3 molekülündeki atomların yük değerleri ve atom tipleri

ATOM	YÜK (HÜCKEL)	ATOM TİPİ (MMFF94)
C(1)	-0.094	AROMATIC CARBON, E. G. IN BENZENE, PYRIDIN
C(2)	-0.081	AROMATIC CARBON, E. G. IN BENZENE, PYRIDIN
C(3)	-0.132	AROMATIC CARBON, E. G. IN BENZENE, PYRIDIN
C(4)	0.211	AROMATIC CARBON, E. G. IN BENZENE, PYRIDIN
C(5)	-0.022	AROMATIC CARBON, E. G. IN BENZENE, PYRIDIN
C(6)	-0.101	AROMATIC CARBON, E. G. IN BENZENE, PYRIDIN
C(7)	0.176	SP2 CARBON IN C=N
N(8)	-0.372	IMINE NITROGEN
N(9)	-0.251	IMINE NITROGEN
N(10)	0.890	
N(11)	0.851	ENAMINE OR ANILINE NITROGEN, DELOC. LP
H(12)	0.322	
C(13)	0.0003	AROMATIC CARBON, E. G. IN BENZENE, PYRIDIN
C(14)	-0.223	AROMATIC CARBON, E. G. IN BENZENE, PYRIDIN
C(15)	-0.075	AROMATIC CARBON, E. G. IN BENZENE, PYRIDIN
C(16)	-0.313	AROMATIC CARBON, E. G. IN BENZENE, PYRIDIN
C(17)	-0.041	AROMATIC CARBON, E. G. IN BENZENE, PYRIDIN
C(18)	-0.231	AROMATIC CARBON, E. G. IN BENZENE, PYRIDIN
C(19)	0.007	AROMATIC CARBON, E. G. IN BENZENE, PYRIDIN
C(20)	-0.235	AROMATIC CARBON, E. G. IN BENZENE, PYRIDIN
C(21)	-0.090	AROMATIC CARBON, E. G. IN BENZENE, PYRIDIN
C(22)	-0.167	AROMATIC CARBON, E. G. IN BENZENE, PYRIDIN
C(23)	-0.063	AROMATIC CARBON, E. G. IN BENZENE, PYRIDIN
C(24)	-0.230	AROMATIC CARBON, E. G. IN BENZENE, PYRIDIN
O(25)	-0.351	ENOLIC OR PHENOLIC OXYGEN
C(26)	-0.141	ALKYL CARBON, SP3
H(27)	0.025	H ATTACHED TO C
H(28)	0.025	H ATTACHED TO C
H(29)	0.029	H ATTACHED TO C
H(30)	0.023	H ATTACHED TO C
H(31)	0.067	H ATTACHED TO C
H(32)	0.024	H ATTACHED TO C
H(33)	0.025	H ATTACHED TO C
H(34)	0.025	H ATTACHED TO C
H(35)	0.031	H ATTACHED TO C
H(36)	0.068	H ATTACHED TO C
H(37)	0.022	H ATTACHED TO C
H(38)	0.024	H ATTACHED TO C
H(39)	0.025	H ATTACHED TO C
H(40)	0.214	ENOLIC OR PHENOLIC HYDROXYL HYDROGEN
H(41)	0.039	H ATTACHED TO C
H(42)	0.044	H ATTACHED TO C
H(43)	0.044	H ATTACHED TO C

ChemBio3D programı yardımıyla enerji minimizasyonu ile ilgili değerler elde edilmiştir. Ayrıca yine aynı program kullanılarak dipol etkileşimler ve dehidral atomlara ait değerler belirlenmiştir. Bu bilgiler sırasıyla Çizelge 4.3., 4.4. ve 4.5.'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. H3 molekülü MM2 enerji minimizasyonu

GERİLME	2.626
BÜKÜLME	21.318
GERİLME-BÜKÜLME	-0.035
BURULMA	19.622
-1,4 VDW OLMAYAN	-3.271
1,4 VDW OLAN	33.383
DİPOL/DİPOL	-0.295
TOPLAM ENERJİ	73.3480 KCAL/MOL

Çizelge 4.4. H3 molekülünde atomların dipol etkileşimleri

ATOMLAR	DİPOL(1)	MU(1)	DİPOL(2)	MU(2)	R12(A)	E
C(7)-N(8)-N(9)-Lp(45)	C(7)-N(8)	0.583	N(9)-Lp(45)	0.600	18.356	0.436
C(7)-N(8)-O(25)-Lp(47)	C(7)-N(8)	0.583	O(25)-Lp(47)	0.900	36.352	0.096
C(7)-N(8)-O(25)-Lp(47)	C(7)-N(8)	0.583	O(25)-Lp(47)	0.900	36.352	0.096
C(7)-N(8)-H(40)-O(25)	C(7)-N(8)	0.583	H(40)-O(25)	0.700	32.946	0.079
C(7)-N(8)-O(25)-Lp(48)	C(7)-N(8)	0.583	O(25)-Lp(48)	0.900	37.403	0.152
C(7)-N(8)-O(25)-Lp(48)	C(7)-N(8)	0.583	O(25)-Lp(48)	0.900	37.403	0.152
C(7)-N(8)-O(25)-Lp(48)	C(7)-N(8)	0.583	O(25)-Lp(48)	0.900	37.403	0.152
C(7)-N(8)-H(40)-O(25)	C(7)-N(8)	0.583	H(40)-O(25)	0.700	32.946	0.079
C(7)-N(8)-C(26)-C(22)	C(7)-N(8)	0.583	C(26)-C(22)	0.300	60.512	0.013
C(7)-N(8)-C(26)-C(22)	C(7)-N(8)	0.583	C(26)-C(22)	0.300	60.512	0.013
C(7)-N(9)-O(25)-Lp(48)	C(7)-N(9)	0.583	O(25)-Lp(48)	0.900	29.229	-0.064
C(7)-N(9)-O(25)-Lp(48)	C(7)-N(9)	0.583	O(25)-Lp(48)	0.900	29.229	-0.064
C(7)-N(9)-O(25)-Lp(48)	C(7)-N(9)	0.583	O(25)-Lp(48)	0.900	29.229	-0.064
N(8)-Lp(44)-O(25)-Lp(48)	N(8)-Lp(44)	0.600	O(25)-Lp(48)	0.900	44.550	0.060

Çizelge 4.4. H3 molekülünde atomların dipol etkileşimleri(devam)

N(8)-Lp(44)-H(40)-O(25)	N(8)-Lp(44)	0.600	H(40)-O(25)	0.700	40.339	0.040
C(7)-N(9)-H(40)-O(25)	C(7)-N(9)	0.583	H(40)-O(25)	0.700	23.900	-0.304
C(7)-N(8)-H(40)-O(25)	C(7)-N(8)	0.583	H(40)-O(25)	0.700	32.946	0.079
C(7)-N(8)-O(25)-Lp(47)	C(7)-N(8)	0.583	O(25)-Lp(47)	0.900	36.352	0.096
C(7)-N(8)-O(25)-Lp(47)	C(7)-N(8)	0.583	O(25)-Lp(47)	0.900	36.352	0.096
C(7)-N(8)-O(25)-Lp(47)	C(7)-N(8)	0.583	O(25)-Lp(47)	0.900	36.352	0.096
C(7)-N(8)-O(25)-Lp(48)	C(7)-N(8)	0.583	O(25)-Lp(48)	0.900	37.403	0.152
C(7)-N(8)-O(25)-Lp(47)	C(7)-N(8)	0.583	O(25)-Lp(47)	0.900	36.352	0.096
C(7)-N(9)-O(25)-Lp(48)	C(7)-N(9)	0.583	O(25)-Lp(48)	0.900	29.229	-0.064
C(7)-N(9)-O(25)-Lp(48)	C(7)-N(9)	0.583	O(25)-Lp(48)	0.900	29.229	-0.064
C(7)-N(8)-O(25)-Lp(48)	C(7)-N(8)	0.583	O(25)-Lp(48)	0.900	37.403	0.152
N(8)-Lp(44)-O(25)-Lp(47)	N(8)-Lp(44)	0.600	O(25)-Lp(47)	0.900	43.774	-0.017
C(7)-N(8)-O(25)-Lp(47)	C(7)-N(8)	0.583	O(25)-Lp(47)	0.900	36.352	0.096
C(7)-N(9)-O(25)-Lp(47)	C(7)-N(9)	0.583	O(25)-Lp(47)	0.900	27.952	0.020
N(8)-Lp(44)-O(25)-Lp(47)	N(8)-Lp(44)	0.600	O(25)-Lp(47)	0.900	43.774	-0.017
N(9)-Lp(45)-O(25)-Lp(47)	N(9)-Lp(45)	0.600	O(25)-Lp(47)	0.900	25.842	-0.267
C(7)-N(8)-O(25)-Lp(48)	C(7)-N(8)	0.583	O(25)-Lp(48)	0.900	37.403	0.152
C(7)-N(9)-O(25)-Lp(48)	C(7)-N(9)	0.583	O(25)-Lp(48)	0.900	29.229	-0.064
N(8)-Lp(44)-O(25)-Lp(48)	N(8)-Lp(44)	0.600	O(25)-Lp(48)	0.900	44.550	0.060
C(7)-N(8)-O(25)-Lp(48)	C(7)-N(8)	0.583	O(25)-Lp(48)	0.900	37.403	0.152
C(7)-N(8)-O(25)-Lp(48)	C(7)-N(8)	0.583	O(25)-Lp(48)	0.900	37.403	0.152
C(7)-N(9)-O(25)-Lp(48)	C(7)-N(9)	0.583	O(25)-Lp(48)	0.900	29.229	-0.064
N(9)-Lp(45)-O(25)-Lp(48)	N(9)-Lp(45)	0.600	O(25)-Lp(48)	0.900	26.871	-0.042

Çizelge 4.4. H3 molekülünde atomların dipol etkileşimleri(devam)

O(25)-Lp(48)-C(26)-C(22)	O(25)-Lp(48)	0.900	C(26)-C(22)	0.300	95.732	-0.005
--------------------------	--------------	-------	-------------	-------	--------	--------

Çizelge 4.5. H3 molekülünde dihedral atomlar

DİHEDRAL ATOMLAR	OMEGA	V1	V2	V3	ET
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	0.294	-0.930	80.000	0.000	-0.930
C(6)-C(1)-C(2)-H(28)	179.458	0.000	90.000	-10.600	0.001
H(27)-C(1)-C(2)-C(3)	-178.857	0.000	90.000	-10.600	0.003
H(27)-C(1)-C(2)-H(28)	0.308	0.000	150.000	0.000	0.000
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-0.261	-0.930	80.000	0.000	-0.930
C(2)-C(1)-C(6)-H(30)	-179.944	0.000	90.000	-10.600	0.000
H(27)-C(1)-C(6)-C(5)	178.891	0.000	90.000	-10.600	0.003
H(27)-C(1)-C(6)-H(30)	-0.793	0.000	150.000	0.000	0.003
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.335	-0.930	80.000	0.000	-0.930
C(1)-C(2)-C(3)-H(29)	179.591	0.000	90.000	-10.600	0.000
H(28)-C(2)-C(3)-C(4)	-178.830	0.000	90.000	-10.600	0.003
H(28)-C(2)-C(3)-H(29)	0.427	0.000	150.000	0.000	0.001
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-1.000	-0.930	80.000	0.000	-0.928
C(2)-C(3)-C(4)-O(25)	-178.580	0.000	162.500	0.000	0.010
H(29)-C(3)-C(4)-C(5)	179.750	0.000	90.000	-10.600	0.000
H(29)-C(3)-C(4)-O(25)	2.170	0.000	162.500	0.000	0.023
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0.990	-0.930	80.000	0.000	-0.930
C(3)-C(4)-C(5)-C(7)	-179.769	-0.930	80.000	0.000	0.000
O(25)-C(4)-C(5)-C(6)	178.360	0.000	162.500	0.000	0.013
O(25)-C(4)-C(5)-C(7)	-2.399	0.000	162.500	0.000	0.029
C(3)-C(4)-O(25)-H(40)	161.699	20.000	17.000	-20.000	-0.207
C(3)-C(4)-O(25)-Lp(47)	-78.992	0.000	0.000	0.000	0.000
C(3)-C(4)-O(25)-Lp(48)	43.768	0.000	0.000	0.000	0.000
C(5)-C(4)-O(25)-H(40)	-15.746	20.000	17.000	-20.000	0.409
C(5)-C(4)-O(25)-Lp(47)	103.562	0.000	0.000	0.000	0.000
C(5)-C(4)-O(25)-Lp(48)	-133.677	0.000	0.000	0.000	0.000
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-0.390	-0.930	80.000	0.000	-0.930
C(4)-C(5)-C(6)-H(30)	179.270	0.000	90.000	-10.600	0.001
C(7)-C(5)-C(6)-C(1)	-179.670	-0.930	80.000	0.000	0.000
C(7)-C(5)-C(6)-H(30)	-0.009	0.000	90.000	-10.600	-10.600
C(4)-C(5)-C(7)-N(8)	179.780	10.000	150.000	0.000	0.000
C(4)-C(5)-C(7)-N(9)	-2.394	10.000	150.000	0.000	10.257
C(6)-C(5)-C(7)-N(8)	-0.992	10.000	150.000	0.000	10.044
C(6)-C(5)-C(7)-N(9)	176.834	10.000	150.000	0.000	0.047
C(5)-C(7)-N(8)-N(10)	167.636	0.000	100.000	0.000	0.459
C(5)-C(7)-N(8)-Lp(44)	-45.923	0.000	100.000	0.000	51.611

Çizelge 4.5. H3 molekülünde dihedral atomlar(devam)

N(9)-C(7)-N(8)-N(10)	-10.275	0.000	100.000	0.000	0.318
N(9)-C(7)-N(8)-Lp(44)	136.166	0.000	100.000	0.000	47.966
C(5)-C(7)-N(9)-N(11)	-108.864	0.000	100.000	0.000	89.546
C(5)-C(7)-N(9)-Lp(45)	57.253	0.000	100.000	0.000	70.739
N(8)-C(7)-N(9)-N(11)	69.003	0.000	100.000	0.000	87.161
N(8)-C(7)-N(9)-Lp(45)	-124.880	0.000	100.000	0.000	67.297
C(7)-N(8)-N(10)-H(12)	5.444	0.000	100.000	0.000	0.090
C(7)-N(8)-N(10)-C(19)	-172.868	0.000	100.000	0.000	0.154
C(7)-N(8)-N(10)-Lp(46)	135.477	0.000	100.000	0.000	49.168
Lp(44)-N(8)-N(10)-H(12)	-69.772	0.000	100.000	0.000	88.046
Lp(44)-N(8)-N(10)-C(19)	111.916	0.000	100.000	0.000	86.069
Lp(44)-N(8)-N(10)-Lp(46)	60.261	0.000	100.000	0.000	75.393
C(7)-N(9)-N(11)-H(12)	-65.592	0.000	0.000	0.000	0.000
C(7)-N(9)-N(11)-C(13)	-84.228	0.000	100.000	0.000	98.989
Lp(45)-N(9)-N(11)-H(12)	127.682	0.000	0.000	0.000	0.000
Lp(45)-N(9)-N(11)-C(13)	109.046	0.000	100.000	0.000	89.352
N(8)-N(10)-H(12)-N(11)	5.491	0.000	0.000	0.000	0.000
C(19)-N(10)-H(12)-N(11)	6.180	0.000	0.000	0.000	0.000
Lp(46)-N(10)-H(12)-N(11)	-9.556	0.000	0.000	0.000	0.000
N(8)-N(10)-C(19)-C(20)	-143.502	0.000	100.000	0.000	35.379
N(8)-N(10)-C(19)-C(24)	98.333	0.000	100.000	0.000	97.900
H(12)-N(10)-C(19)-C(20)	-144.501	0.000	0.000	0.000	0.000
H(12)-N(10)-C(19)-C(24)	97.334	0.000	0.000	0.000	0.000
Lp(46)-N(10)-C(19)-C(20)	-102.429	0.000	100.000	0.000	95.368
Lp(46)-N(10)-C(19)-C(24)	139.406	0.000	100.000	0.000	42.341
N(9)-N(11)-H(12)-N(10)	-1.056	0.000	0.000	0.000	0.000
C(13)-N(11)-H(12)-N(10)	6.512	0.000	0.000	0.000	0.000
N(9)-N(11)-C(13)-C(14)	157.236	0.000	150.000	0.000	22.458
N(9)-N(11)-C(13)-C(18)	-23.601	0.000	150.000	0.000	24.045
H(12)-N(11)-C(13)-C(14)	3.398	0.000	0.000	0.000	0.000
H(12)-N(11)-C(13)-C(18)	-177.440	0.000	0.000	0.000	0.000
N(11)-C(13)-C(14)-C(15)	14.976	0.000	150.000	0.000	10.017
N(11)-C(13)-C(14)-H(31)	-172.817	0.000	150.000	-10.600	0.198
C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	14.222	-0.930	80.000	0.000	-0.433
C(18)-C(13)-C(14)-H(31)	-173.571	0.000	90.000	-10.600	0.083
N(11)-C(13)-C(18)-C(17)	-13.876	0.000	150.000	0.000	0.863
N(11)-C(13)-C(18)-H(35)	173.057	0.000	150.000	-10.600	0.185
C(14)-C(13)-C(18)-C(17)	-13.022	-0.930	80.000	0.000	-0.512
C(14)-C(13)-C(18)-H(35)	173.911	0.000	90.000	-10.600	0.075
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-7.269	-0.930	80.000	0.000	-0.798
C(13)-C(14)-C(15)-H(32)	172.275	0.000	90.000	-10.600	0.120

Çizelge 4.5. H3 molekülünde dihedral atomlar(devam)

H(31)-C(14)-C(15)-C(16)	-179.354	0.000	90.000	-10.600	0.001
H(31)-C(14)-C(15)-H(32)	0.189	0.000	150.000	0.000	0.000
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-1.843	-0.930	80.000	0.000	-0.922
C(14)-C(15)-C(16)-H(33)	172.521	0.000	90.000	-10.600	0.112
H(32)-C(15)-C(16)-C(17)	178.610	0.000	90.000	-10.600	0.004
H(32)-C(15)-C(16)-H(33)	-7.025	0.000	150.000	0.000	0.224
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	1.746	-0.930	80.000	0.000	-0.922
C(15)-C(16)-C(17)-H(34)	-178.800	0.000	90.000	-10.600	0.003
H(33)-C(16)-C(17)-C(18)	-172.116	0.000	90.000	-10.600	0.125
H(33)-C(16)-C(17)-H(34)	7.338	0.000	150.000	0.000	0.2447
C(16)-C(17)-C(18)-C(13)	4.995	-0.930	80.000	0.000	-0.868
C(16)-C(17)-C(18)-H(35)	178.639	0.000	90.000	-10.600	0.004
H(34)-C(17)-C(18)-C(13)	-174.458	0.000	90.000	-10.600	0.062
H(34)-C(17)-C(18)-H(35)	-0.814	0.000	150.000	0.000	0.003
N(10)-C(19)-C(20)-C(21)	-106.709	10.000	150.000	0.000	141.163
N(10)-C(19)-C(20)-H(36)	74.274	0.000	150.000	0.000	138.981
C(24)-C(19)-C(20)-C(21)	-1.029	-0.930	80.000	0.000	-0.927
C(24)-C(19)-C(20)-H(36)	179.955	0.000	90.000	-10.600	0.000
N(10)-C(19)-C(24)-C(23)	96.316	10.000	150.000	0.000	152.635
N(10)-C(19)-C(24)-H(39)	-84.092	0.000	150.000	0.000	148.411
C(20)-C(19)-C(24)-C(23)	0.703	-0.930	80.000	0.000	-0.929
C(20)-C(19)-C(24)-H(39)	-179.704	0.000	90.000	-10.600	0.000
C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	0.649	-0.930	80.000	0.000	-0.929
C(19)-C(20)-C(21)-H(37)	-179.220	0.000	90.000	-10.600	0.001
H(36)-C(20)-C(21)-C(22)	179.685	0.000	90.000	-10.600	0.000
H(36)-C(20)-C(21)-H(37)	-0.184	0.000	150.000	0.000	0.000
C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	0.089	-0.930	80.000	0.000	-0.930
C(13)-N(11)-H(12)-N(10)	6.512	0.000	0.000	0.000	0.000
N(9)-N(11)-C(13)-C(14)	157.236	0.000	150.000	0.000	22.458
N(9)-N(11)-C(13)-C(18)	-23.601	0.000	150.000	0.000	24.045
H(12)-N(11)-C(13)-C(14)	3.398	0.000	0.000	0.000	0.000
H(12)-N(11)-C(13)-C(18)	-177.440	0.000	0.000	0.000	0.000
N(11)-C(13)-C(14)-C(15)	14.976	0.000	150.000	0.000	10.017
N(11)-C(13)-C(14)-H(31)	-172.817	0.000	150.000	-10.600	0.198
C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	14.222	-0.930	80.000	0.000	-0.433
C(18)-C(13)-C(14)-H(31)	-173.571	0.000	90.000	-10.600	0.083
N(11)-C(13)-C(18)-C(17)	-13.876	0.000	150.000	0.000	0.863
N(11)-C(13)-C(18)-H(35)	173.057	0.000	150.000	-10.600	0.185
C(14)-C(13)-C(18)-C(17)	-13.022	-0.930	80.000	0.000	-0.512
C(14)-C(13)-C(18)-H(35)	173.911	0.000	90.000	-10.600	0.075
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-7.269	-0.930	80.000	0.000	-0.798

Çizelge 4.5. H3 molekülünde dihedral atomlar(devam)

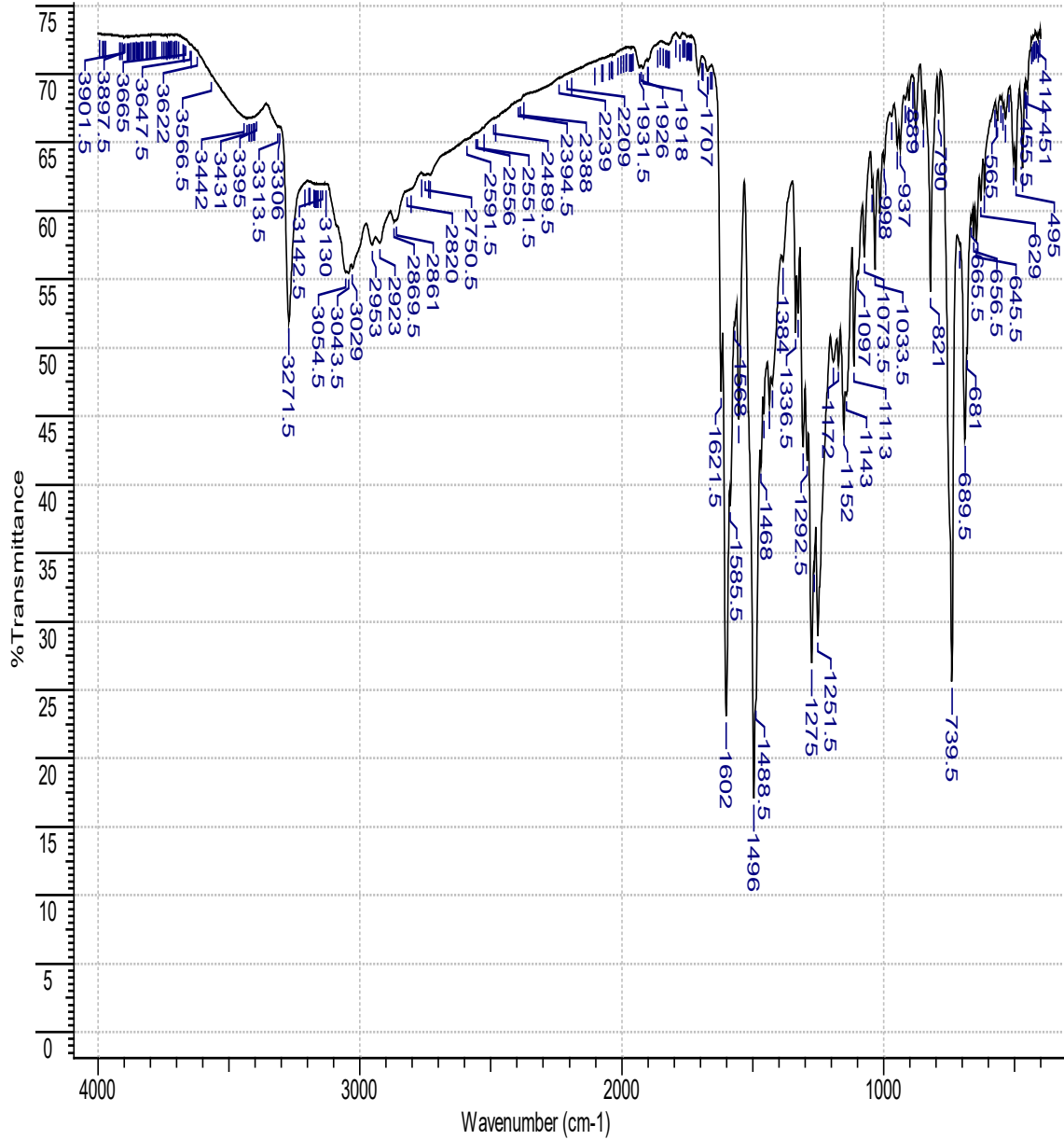
C(13)-C(14)-C(15)-H(32)	172.275	0.000	90.000	-10.600	0.120
H(31)-C(14)-C(15)-C(16)	-179.354	0.000	90.000	-10.600	0.001
H(31)-C(14)-C(15)-H(32)	0.189	0.000	150.000	0.000	0.000
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-1.843	-0.930	80.000	0.000	-0.922
C(14)-C(15)-C(16)-H(33)	172.521	0.000	90.000	-10.600	0.112
H(32)-C(15)-C(16)-C(17)	178.610	0.000	90.000	-10.600	0.004
H(32)-C(15)-C(16)-H(33)	-7.025	0.000	150.000	0.000	0.224
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	1.746	-0.930	80.000	0.000	-0.922
C(15)-C(16)-C(17)-H(34)	-178.800	0.000	90.000	-10.600	0.003
H(33)-C(16)-C(17)-C(18)	-172.116	0.000	90.000	-10.600	0.125
H(33)-C(16)-C(17)-H(34)	7.338	0.000	150.000	0.000	0.2447
C(16)-C(17)-C(18)-C(13)	4.995	-0.930	80.000	0.000	-0.868
C(16)-C(17)-C(18)-H(35)	178.639	0.000	90.000	-10.600	0.004
H(34)-C(17)-C(18)-C(13)	-174.458	0.000	90.000	-10.600	0.062
H(34)-C(17)-C(18)-H(35)	-0.814	0.000	150.000	0.000	0.003
N(10)-C(19)-C(20)-C(21)	-106.709	10.000	150.000	0.000	141.163
N(10)-C(19)-C(20)-H(36)	74.274	0.000	150.000	0.000	138.981
C(24)-C(19)-C(20)-C(21)	-1.029	-0.930	80.000	0.000	-0.927
C(24)-C(19)-C(20)-H(36)	179.955	0.000	90.000	-10.600	0.000
N(10)-C(19)-C(24)-C(23)	96.316	10.000	150.000	0.000	152.635
N(10)-C(19)-C(24)-H(39)	-84.092	0.000	150.000	0.000	148.411
C(20)-C(19)-C(24)-C(23)	0.703	-0.930	80.000	0.000	-0.929
C(20)-C(19)-C(24)-H(39)	-179.704	0.000	90.000	-10.600	0.000
C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	0.649	-0.930	80.000	0.000	-0.929
C(19)-C(20)-C(21)-H(37)	-179.220	0.000	90.000	-10.600	0.001
H(36)-C(20)-C(21)-C(22)	179.685	0.000	90.000	-10.600	0.000
H(36)-C(20)-C(21)-H(37)	-0.184	0.000	150.000	0.000	0.000
C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	0.089	-0.930	80.000	0.000	-0.930
C(20)-C(21)-C(22)-C(26)	179.902	-0.270	100.000	0.000	0.000
H(37)-C(21)-C(22)-C(23)	179.958	0.000	90.000	-10.600	0.000
H(37)-C(21)-C(22)-C(26)	-0.229	0.000	125.000	0.000	0.000
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-0.416	-0.930	80.000	0.000	-0.930
C(21)-C(22)-C(23)-H(38)	179.585	0.000	90.000	-10.600	0.000
C(26)-C(22)-C(23)-C(24)	179.773	-0.270	100.000	0.000	0.000
C(26)-C(22)-C(23)-H(38)	-0.226	0.000	125.000	0.000	0.000
C(21)-C(22)-C(26)-H(41)	-54.997	0.000	0.000	-0.240	-0.004
C(21)-C(22)-C(26)-H(42)	65.418	0.000	0.000	-0.240	-0.005
C(21)-C(22)-C(26)-H(43)	-175.760	0.000	0.000	-0.240	-0.003
C(23)-C(22)-C(26)-H(41)	124.809	0.000	0.000	-0.240	-0.236
C(23)-C(22)-C(26)-H(42)	-114.776	0.000	0.000	-0.240	-0.236
C(23)-C(22)-C(26)-H(43)	4.046	0.000	0.000	-0.240	-0.237

Çizelge 4.5. H3 molekülünde dihedral atomlar(devam)

C(22)-C(23)-C(24)-C(19)	0.014	-0.930	80.000	0.000	-0.930
C(22)-C(23)-C(24)-H(39)	-179.590	0.000	90.000	-10.600	0.000
H(38)-C(23)-C(24)-C(19)	-179.987	0.000	90.000	-10.600	0.000
H(38)-C(23)-C(24)-H(39)	0.409	0.000	150.000	0.000	0.001

4.2. IR Analizi

Molekülün IR spektrumu Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Molekülün alınan IR spektrumuna göre görülen yaklaşık mod tanımları ise Çizelge 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.3. H3 molekülünün IR Spektrumu

Çizelge 4.6. H3 molekülünün deneysel metotlarla hesaplanan titreşim frekansları ve yaklaşık mod tanımları

CM-1	%T	INTENSITY	YAKLAŞIK MOD TANIMLAMALARI
469.50	63.148	W	-C-N-N-C- BENDING VIBRATIONS C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE)
495.00	62.274	W	-C-N-N-C- BENDING VIBRATIONS C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE)
565.00	66.563	W	-C-N-N-C- BENDING VIBRATIONS C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE)
569.00	67.164	W	-C-N-N-C- BENDING VIBRATIONS C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE)
575.50	67.870	VW	-C-N-N-C- BENDING VIBRATIONS C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE)
615.00	61.578	W	-C-N-N-C- BENDING VIBRATIONS C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE)
629.00	60.752	W	-C-N-N-C- BENDING VIBRATIONS C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE)

Çizelge 4.6. H3 molekülünün deneysel metotlarla hesaplanan titreşim frekansları ve yaklaşık mod tanımları(devam)

645.50	57.705	W	-C-N-N-C- BENDING VIBRATIONS C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE)
656.50	58.147	W	-C-N-N-C- BENDING VIBRATIONS C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE)
665.50	59.233	W	-C-N-N-C- BENDING VIBRATIONS C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE)
681.00	49.553	M	-C-N-N-C- BENDING VIBRATIONS C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE)
689.50	43.299	M	-C-N-N-C- BENDING VIBRATIONS C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE)
710.00	57.565	W	-C-N-N-C- BENDING VIBRATIONS C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE)
739.50	25.616	S	N-H OUT OF PLANE BENDING MODE
790.00	67.084	W	-C-N-N-C- BENDING VIBRATIONS C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE)

Çizelge 4.6. H3 molekülünün deneysel metotlarla hesaplanan titreşim frekansları ve yaklaşık mod tanımları(devam)

821.00	54.081	S, STRONG, GÜÇLÜ, DAR	-C-N-N-C- BENDING VIBRATIONS C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE)
849.00	66.402	S, STRONG, GÜÇLÜ, DAR	-C-N-N-C- BENDING VIBRATIONS C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE)
877.50	66.051	W	-C-N-N-C- BENDING VIBRATIONS C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE)
889.00	69.867	VW	-C-N-N-C- BENDING VIBRATIONS C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE)
903.50	68.025	VW	-C-N-N-C- BENDING VIBRATIONS C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE)
917.00	68.129	S, STRONG, GÜÇLÜ, SİVRİ	-C-N-N-C- BENDING VIBRATIONS C-H OUT OF PLANE BENDING C-C BENDINGS VIBRATIONS MODE C-N TORSION MODES
937.00	64.468	S, STRONG, GÜÇLÜ, SİVRİ	-C-N-N-C- BENDING VIBRATIONS C-H OUT OF PLANE BENDING C-C BENDINGS VIBRATIONS MODE C-N TORSION MODES

Çizelge 4.6. H3 molekülünün deneysel metotlarla hesaplanan titreşim frekansları ve yaklaşık mod tanımları(devam)

947.50	64.799	S, STRONG, GÜÇLÜ, SİVRİ	-C-N-N-C- BENDING VIBRATIONS C-H OUT OF PLANE BENDING C-C BENDINGS VIBRATIONS MODE C-N TORSION MODES
970.00	66.915	S, STRONG, GÜÇLÜ, SİVRİ	-C-N-N-C- BENDING VIBRATIONS C-H OUT OF PLANE BENDING C-C BENDINGS VIBRATIONS MODE C-N TORSION MODES
998.00	63.527	S, STRONG, GÜÇLÜ, SİVRİ	-N=N- GERİLME MODU (STRECHING MODE) C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1014.50	59.809	S, STRONG, GÜÇLÜ, SİVRİ	-N=N- GERİLME MODU (STRECHING MODE) C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1033.50	55.701	S, STRONG, GÜÇLÜ, SİVRİ	-N=N- GERİLME MODU (STRECHING MODE) C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1044.00	61.652	S, STRONG, GÜÇLÜ, SİVRİ	-N=N- GERİLME MODU (STRECHING MODE) C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1073.50	56.622	S, STRONG, GÜÇLÜ, SİVRİ	-N=N- GERİLME MODU (STRECHING MODE) C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE)

Çizelge 4.6. H3 molekülünün deneysel metotlarla hesaplanan titreşim frekansları ve yaklaşık mod tanımları(devam)

1097.00	55.414	S, STRONG, GÜÇLÜ, SİVRİ	-N=N- GERİLME MODU (STRECHING MODE) C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE) -O-H IN PLANE BENDING MODE
1113.00	48.621	S, STRONG, GÜÇLÜ, SİVRİ	-N=N- GERİLME MODU (STRECHING MODE) C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE) -O-H IN PLANE BENDING MODE
1143.00	46.561	S, STRONG, GÜÇLÜ, SİVRİ	-N=N- GERİLME MODU (STRECHING MODE) C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE) -O-H IN PLANE BENDING MODE
1152.00	44.007	S, STRONG, GÜÇLÜ, SİVRİ	-N=N- GERİLME MODU (STRECHING MODE) C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE) -O-H IN PLANE BENDING MODE
1172.00	48.668	S, STRONG, GÜÇLÜ, SİVRİ	-N=N- GERİLME MODU (STRECHING MODE) C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE) -O-H IN PLANE BENDING MODE
1191.50	48.983	S, STRONG, GÜÇLÜ, SİVRİ	-N=N- GERİLME MODU (STRECHING MODE) C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE) -O-H IN PLANE BENDING

Çizelge 4.6. H3 molekülünün deneysel metotlarla hesaplanan titreşim frekansları ve yaklaşık mod tanımları(devam)

1251.50	28.933	M, MEDIUM, ORTA, SİVRİ	(STRECHING MODE) C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1265.50	33.884	M, MEDIUM, ORTA, SİVRİ	(STRECHING MODE) C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1275.00	26.984	M, MEDIUM, ORTA, SİVRİ	(STRECHING MODE) C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1292.50	41.828	M, MEDIUM, ORTA, SİVRİ	(STRECHING MODE) C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1307.50	42.743	M	(STRECHING MODE) C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1327.00	52.503	M	(STRECHING MODE) C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1336.50	51.105	M	(STRECHING MODE) C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1384.00	56.325	S, STRONG, GÜÇLÜ, SİVRİ	-N=N- GERİLME MODU (STRECHING MODE) C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1425.50	47.375	S, STRONG, GÜÇLÜ, SİVRİ	-N=N- GERİLME MODU (STRECHING MODE) C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE)

Çizelge 4.6. H3 molekülünün deneysel metotlarla hesaplanan titreşim frekansları ve yaklaşık mod tanımları(devam)

1436.50	45.817	S, STRONG, GÜÇLÜ, SİVRİ	-N=N- GERİLME MODU (STRECHING MODE) C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1457.50	45.142	S, STRONG, GÜÇLÜ, SİVRİ	-N=N- GERİLME MODU (STRECHING MODE) C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1468.00	41.236	S, STRONG, GÜÇLÜ, SİVRİ	-N=N- GERİLME MODU (STRECHING MODE) C-C GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE) C-N GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1488.50	23.972	S, STRONG, GÜÇLÜ, SİVRİ	C=N GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1496.00	17.079	VS	C=N GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1552.50	44.786	M	C=C GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1568.00	51.712	M	C=C GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1585.50	38.421	S	C=C GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1602.00	23.116	S	C=C GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1621.50	46.822	M	C=C GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1654.50	70.598	VW	C=C GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1661.00	70.623	VW	C=C GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1670.00	70.254	VW	C=C GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1672.50	70.263	VW	C=C GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1675.00	70.266	VW	C=C GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1690.00	71.247	VW	C=C GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1694.00	71.275	VW	C=C GERİLME MODU (STRECHING MODE)

Çizelge 4.6. H3 molekülünün deneysel metotlarla hesaplanan titreşim frekansları ve yaklaşık mod tanımları(devam)

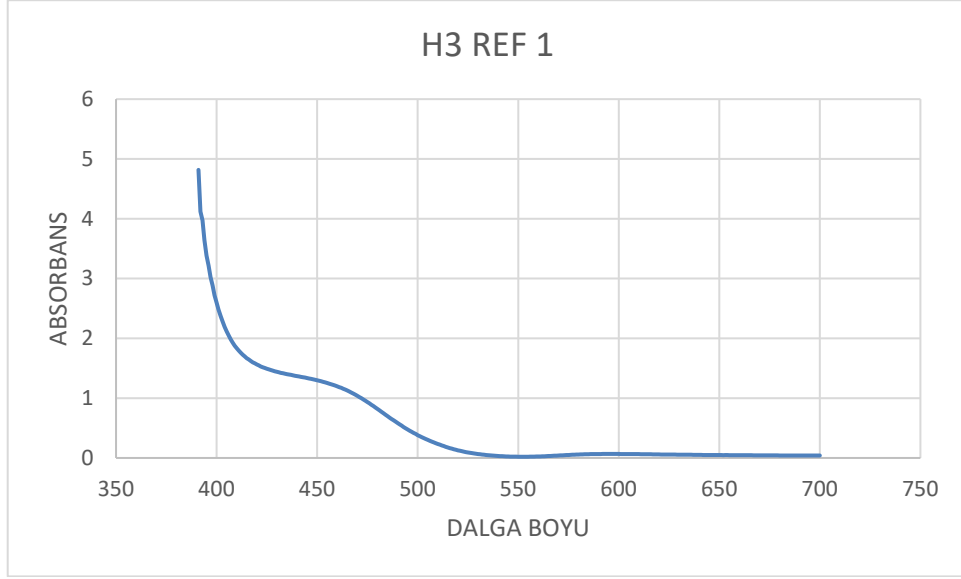
1707.00	70.021	VW	C=C GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1734.00	72.690	VW	C=C GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1738.00	72.729	VW	C=C GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1740.50	72.722	VW	C=C GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1744.00	72.752	VW	C=C GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1746.50	72.769	VW	C=C GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1751.50	72.701	VW	C=C GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1759.50	72.926	VW	C=C GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1764.00	72.931	VW	C=C GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1766.00	72.921	VW	C=C GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1778.50	72.610	VW	C=C GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1793.50	72.977	VW	C=C GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1819.50	72.168	VW	C=C GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1821.50	72.170	VW	C=C GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1827.50	72.207	VW	C=C GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1832.00	72.195	VW	C=C GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1841.50	72.321	VW	C=C GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1853.00	72.391	VW	C=C GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1863.50	72.205	VW	C=C GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1898.00	71.003	VW	C=C GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1902.00	71.000	VW	C=C GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1918.00	70.440	VW	C=C GERİLME MODU (STRECHING MODE)
1926.00	70.593	VW	C=C GERİLME MODU (STRECHING MODE)

Çizelge 4.6. H3 molekülünün deneysel metotlarla hesaplanan titreşim frekansları ve yaklaşık mod tanımları(devam)

1931.5		W	N-H GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE)
2750.5		VW	N-H ROCKING MODU (ROCKING MODU)
2820		VW	N-H ROCKING MODU (ROCKING MODU)
2861		VW	N-H ROCKING MODU (ROCKING MODU)
2869.5		VW	N-H ROCKING MODU (ROCKING MODU)
2923		S, STRONG, GÜÇLÜ, DAR	N-H ROCKING MODU (ROCKING MODU)
2953		S, STRONG, GÜÇLÜ, DAR	N-H ROCKING MODU (ROCKING MODU)
3029		S, STRONG, GÜÇLÜ, GENİŞ	N-H GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE)
3043.5		S, STRONG, GÜÇLÜ, GENİŞ	N-H GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE)
3054.5		S, STRONG, GÜÇLÜ, GENİŞ	N-H GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE)
3271.5		S, STRONG, GÜÇLÜ, GENİŞ	C-H GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE)
3395		M, MEDIUM, ORTA, GENİŞ	C-H GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE)
3431		M, MEDIUM, ORTA, GENİŞ	C-H GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE)
3442		M, MEDIUM, ORTA, GENİŞ	C-H GERİLMESİ MODU (STRECHING MODE)

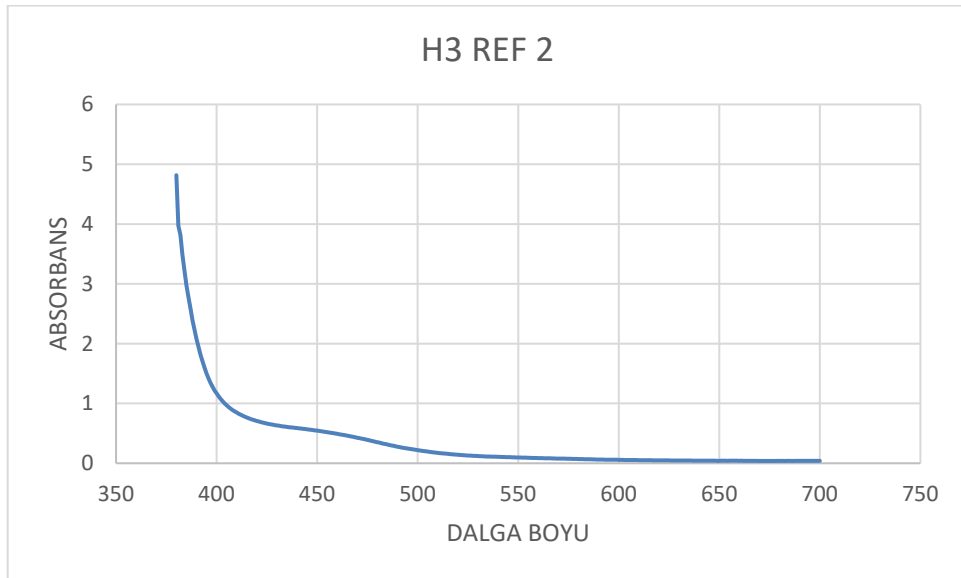
4.2. UV Analizi

Molekölün UV absorpsiyon spektrumları farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde alındı. Molekölün çözücüler içindeki UV spektrumları Şekil 4.4-23'te gösterilmiştir.



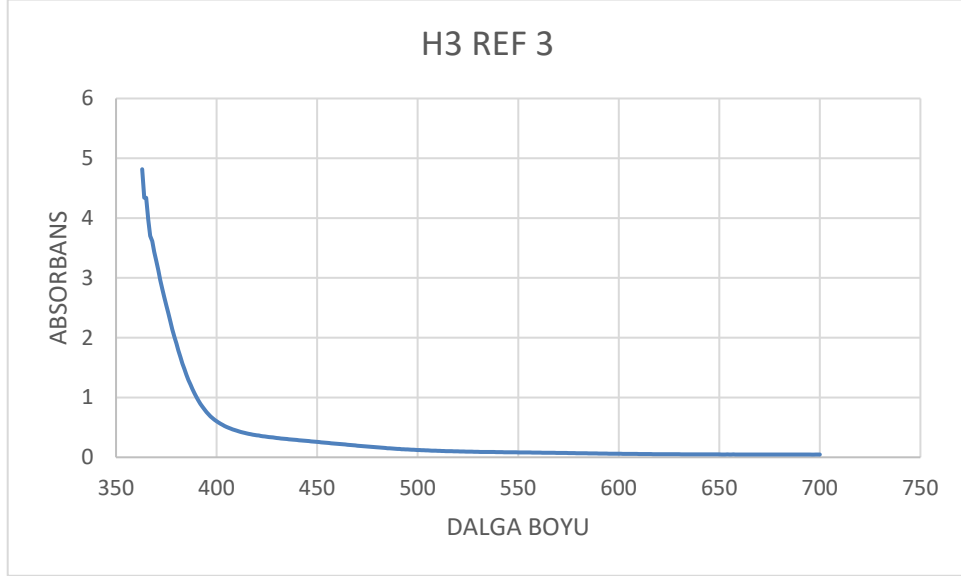
Şekil 4.4. H3 molekülünün saf su çözücüsündeki UV spektrumu

H3 molekülünün saf su çözücüsündeki π - π^* elektronik geçişi 420 nm-475 nm arasında görülmektedir.



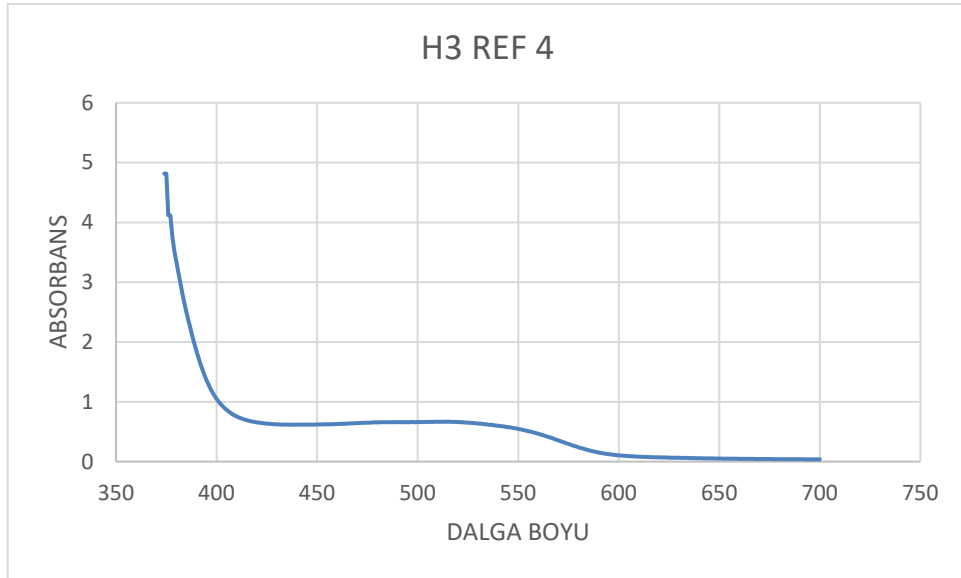
Şekil 4.5. H3 molekülünün DMSO çözücüsündeki UV spektrumu

H3 molekülünün DMSO çözücüsündeki π - π^* elektronik geçişi 450 nm-500 nm arasında görülmektedir.



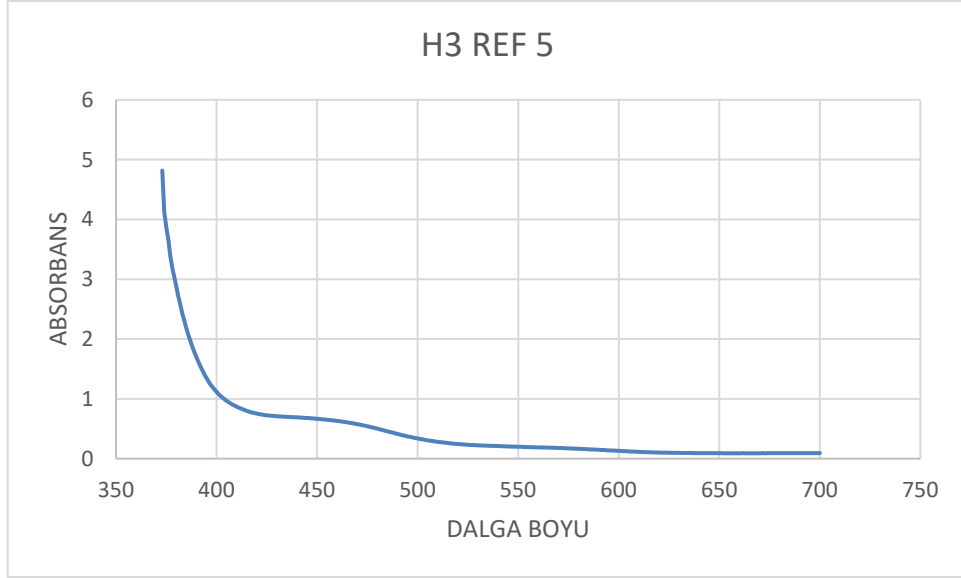
Şekil 4.6. H3 molekülünün gliserol çözücüsündeki UV spektrumu

H3 molekülünün gliserol çözücüsündeki π - π^* elektronik geçişi 400 nm-450 nm arasında görülmektedir.



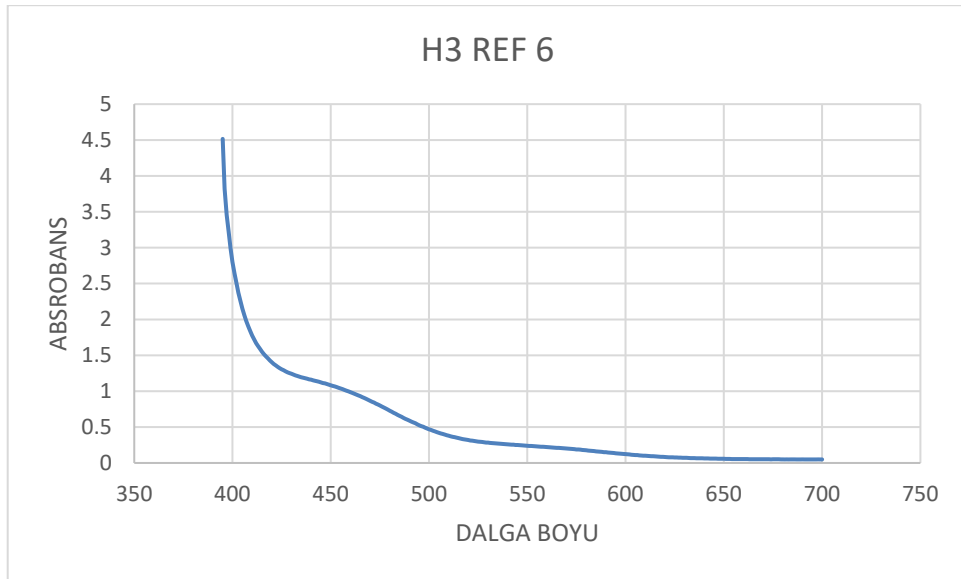
Şekil 4.7. H3 molekülünün DMF çözücüsündeki UV spektrumu

H3 molekülünün DMF çözücüsündeki π - π^* elektronik geçişi 450 nm-500 nm arasında görülmektedir.



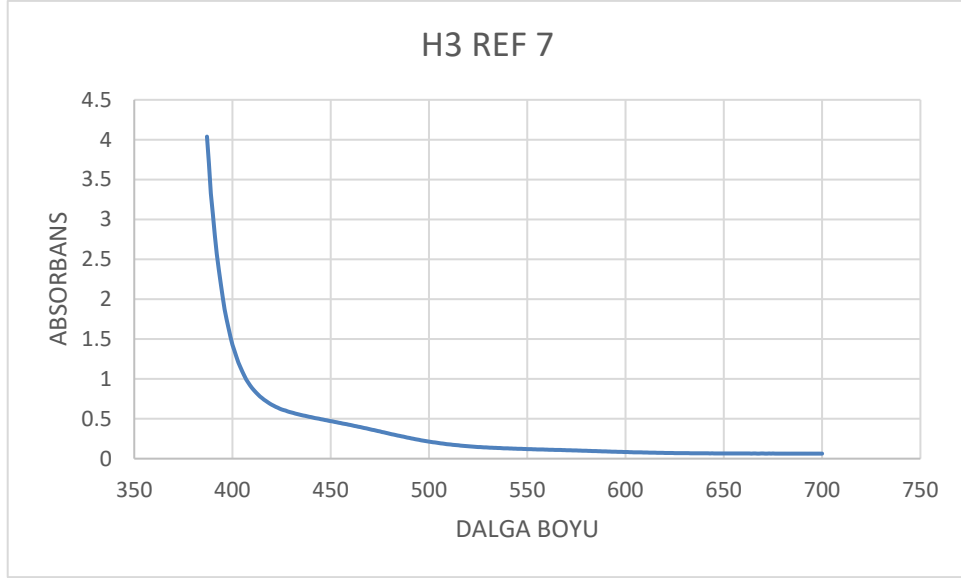
Şekil 4.8. H3 molekülünün metanol çözücüsündeki UV spektrumu

H3 molekülünün metanol çözücüsündeki π - π^* elektronik geçişi 400 nm-500 nm arasında görülmektedir.



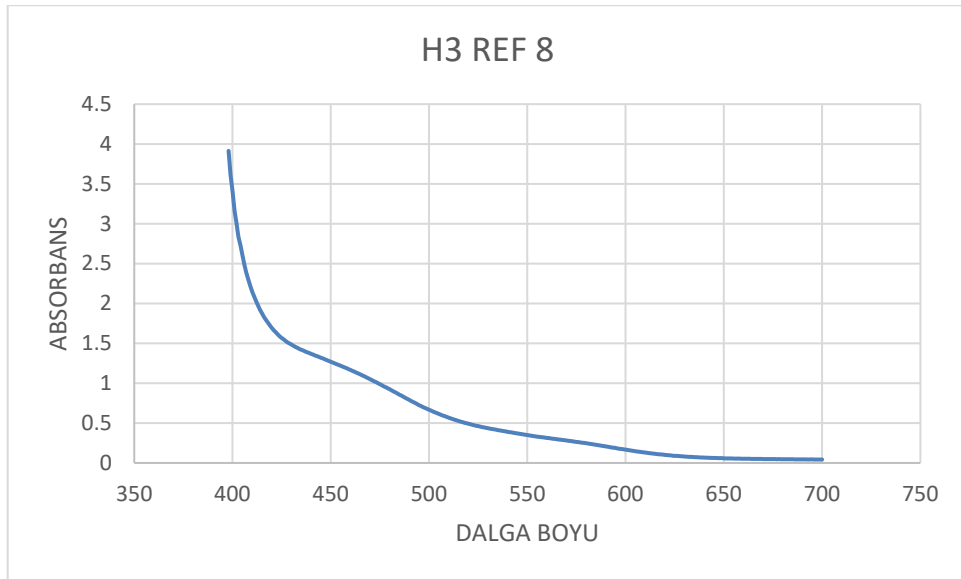
Şekil 4.9. H3 molekülünün etanol çözücüsündeki UV spektrumu

H3 molekülünün etanol çözücüsündeki π - π^* elektronik geçişi 425 nm-450 nm arasında görülmektedir.



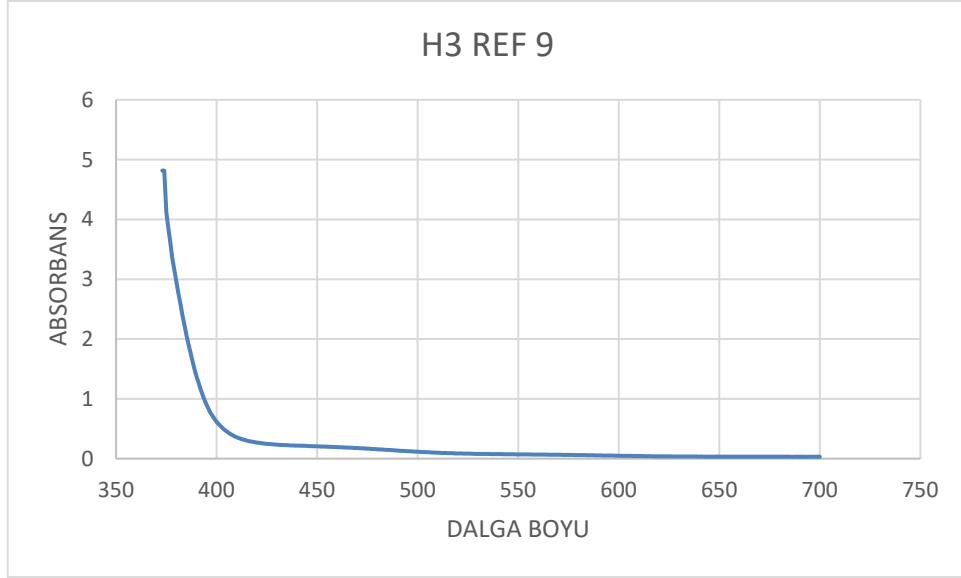
Şekil 4.10. H3 molekülünün aseton çözücüsündeki UV spektrumu

H3 molekülünün aseton çözücüsündeki π - π^* elektronik geçişi 400 nm-450 nm arasında görülmektedir.



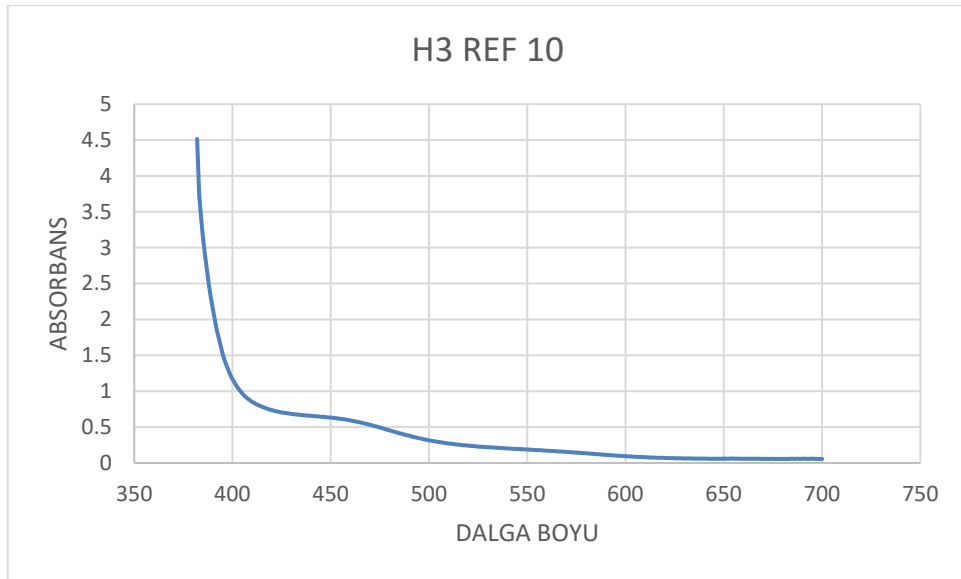
Şekil 4.11. H3 molekülünün 2-propanol çözücüsündeki UV spektrumu

H3 molekülünün 2-propanol çözücüsündeki π - π^* elektronik geçişi 400 nm-450 nm arasında görülmektedir.



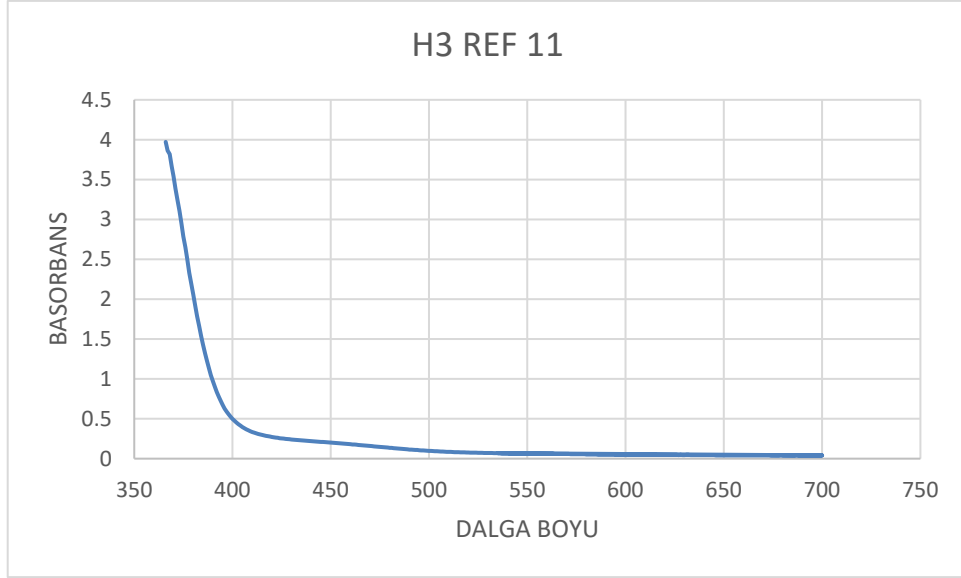
Şekil 4.12. H3 molekülünün i-butanol çözücüsündeki UV spektrumu

H3 molekülünün i-butanol çözücüsündeki π - π^* elektronik geçişi 400 nm-450 nm arasında görülmektedir.



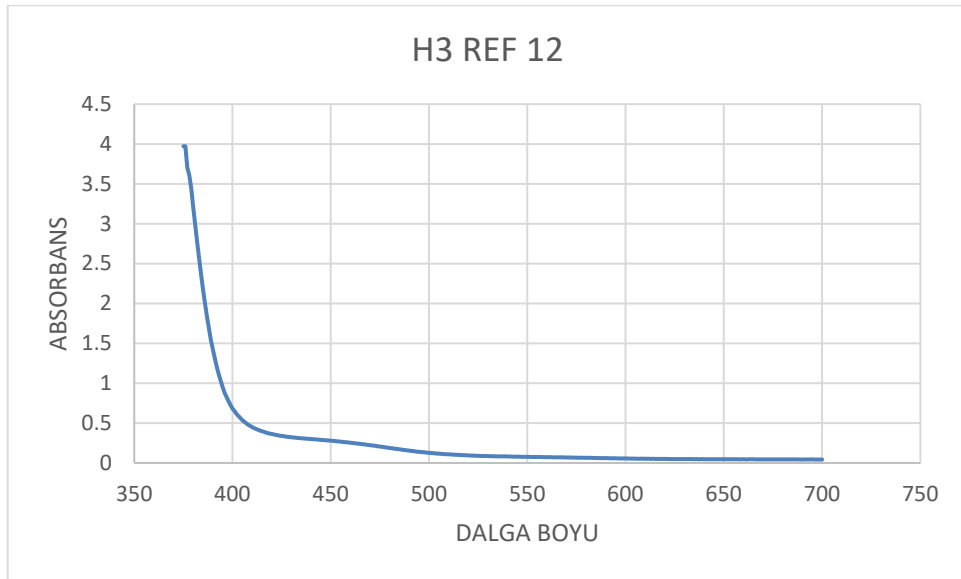
Şekil 4.13. H3 molekülünün 1-butanol çözücüsündeki UV spektrumu

H3 molekülünün 1-butanol çözücüsündeki π - π^* elektronik geçişi 400 nm-450 nm arasında görülmektedir.



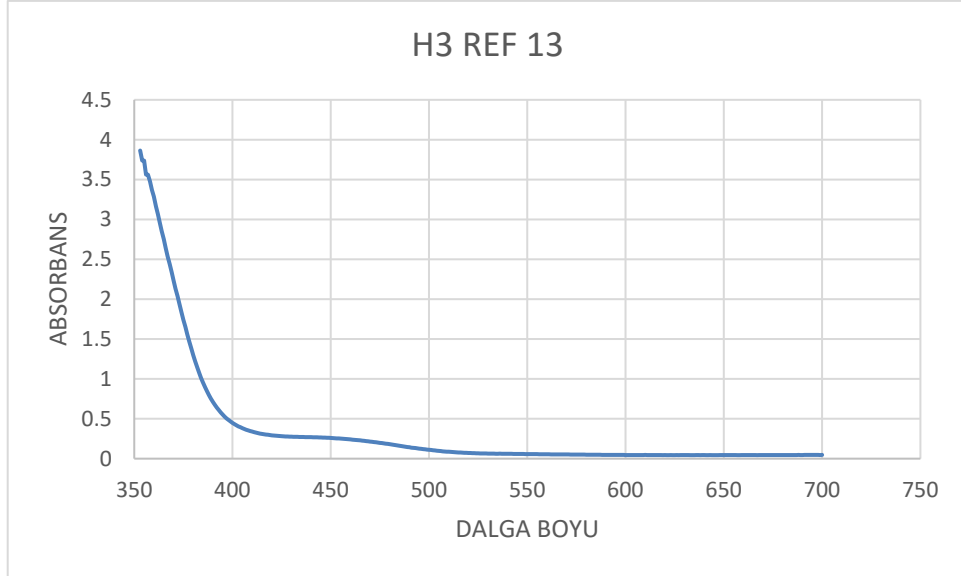
Şekil 4.14. H3 molekülünün THF çözücüsündeki UV spektrumu

H3 molekülünün THF çözücüsündeki π - π^* elektronik geçişi 400 nm-450 nm arasında görülmektedir.



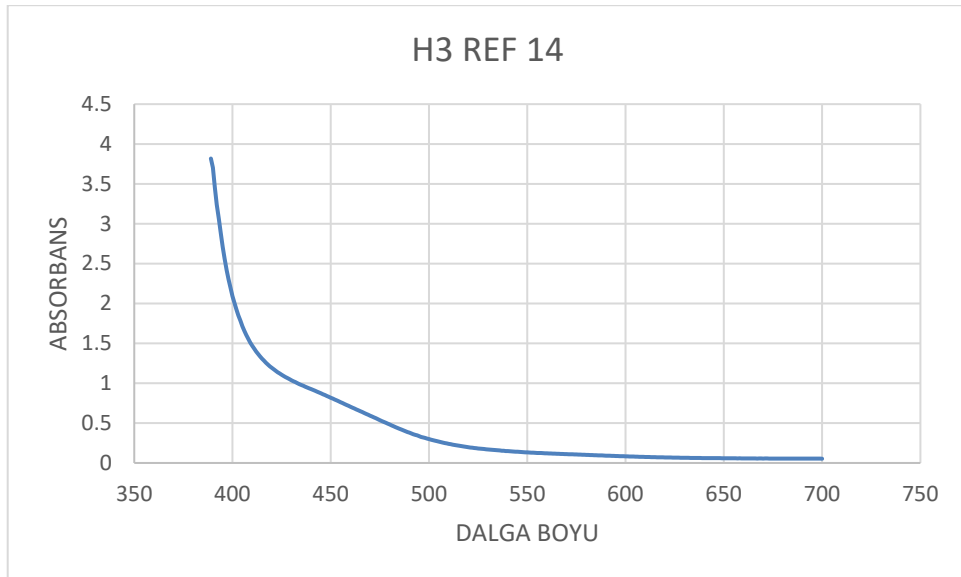
Şekil 4.15. H3 molekülünün butil asetat çözücüsündeki UV spektrumu

H3 molekülünün butil asetat çözücüsündeki π - π^* elektronik geçişi 400 nm-450 nm arasında görülmektedir.



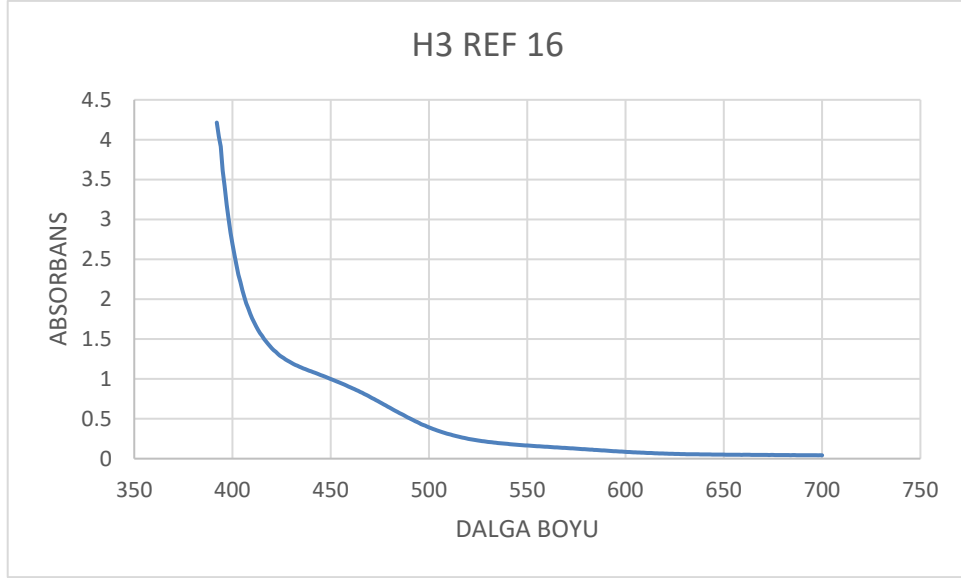
Şekil 4.16. H3 molekülünün etil asetat çözücüsündeki UV spektrumu

H3 molekülünün etil asetat çözücüsündeki π - π^* elektronik geçişi 400 nm-450 nm arasında görülmektedir.



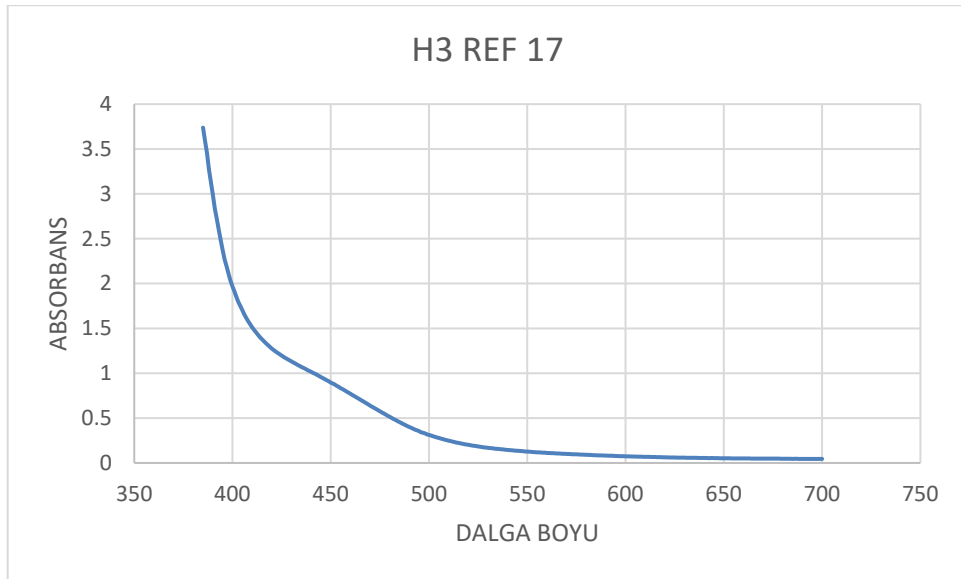
Şekil 4.17. H3 molekülünün kloroform çözücüsündeki UV spektrumu

H3 molekülünün kloroform çözücüsündeki π - π^* elektronik geçişi 400 nm-450 nm arasında görülmektedir.



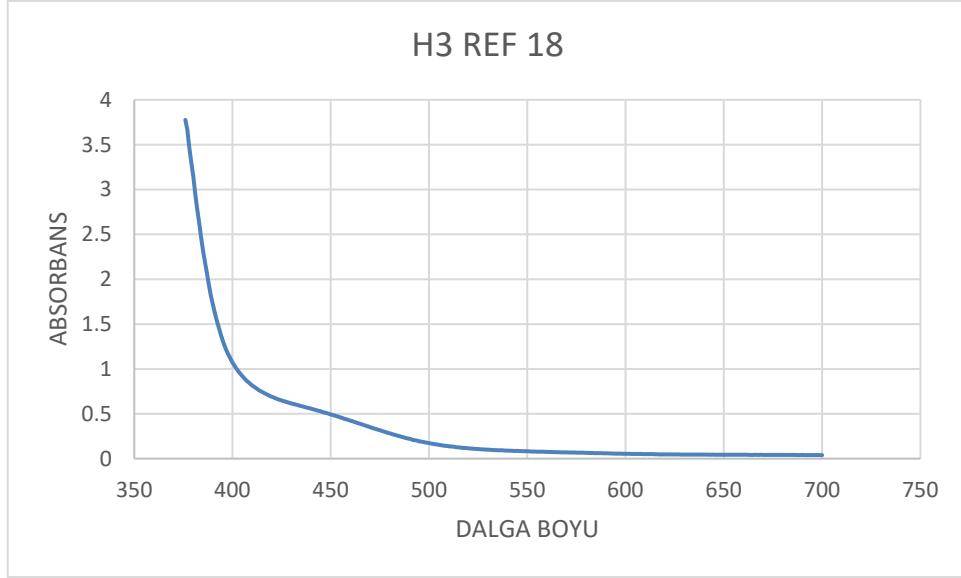
Şekil 4.18. H3 molekülünün benzen çözücüsündeki UV spektrumu

H3 molekülünün benzen çözücüsündeki π - π^* elektronik geçişi 400 nm-450 nm arasında görülmektedir.



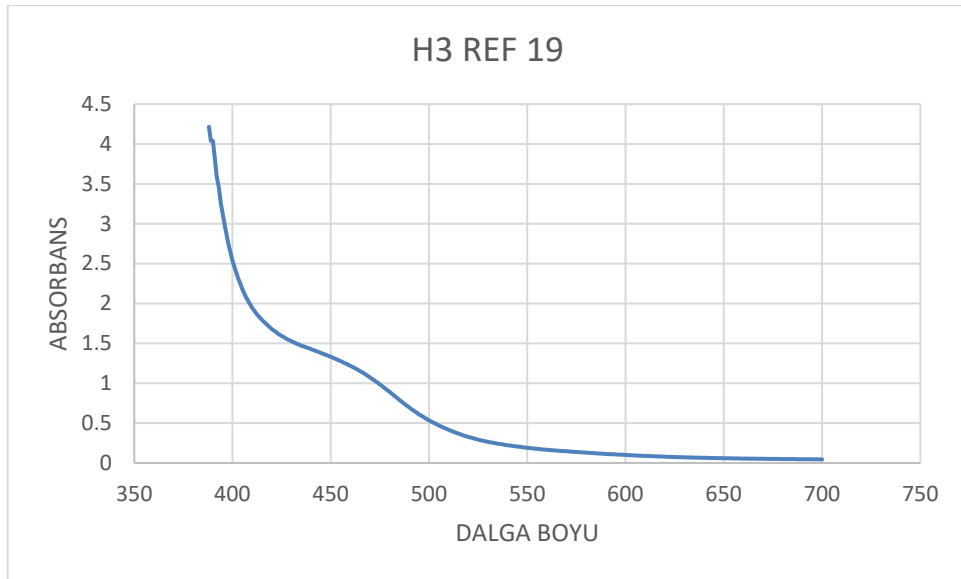
Şekil 4.19. H3 molekülünün CCl₄ çözücüsündeki UV spektrumu

H3 molekülünün CCl₄ çözücüsündeki π - π^* elektronik geçişi 400 nm-450 nm arasında görülmektedir.



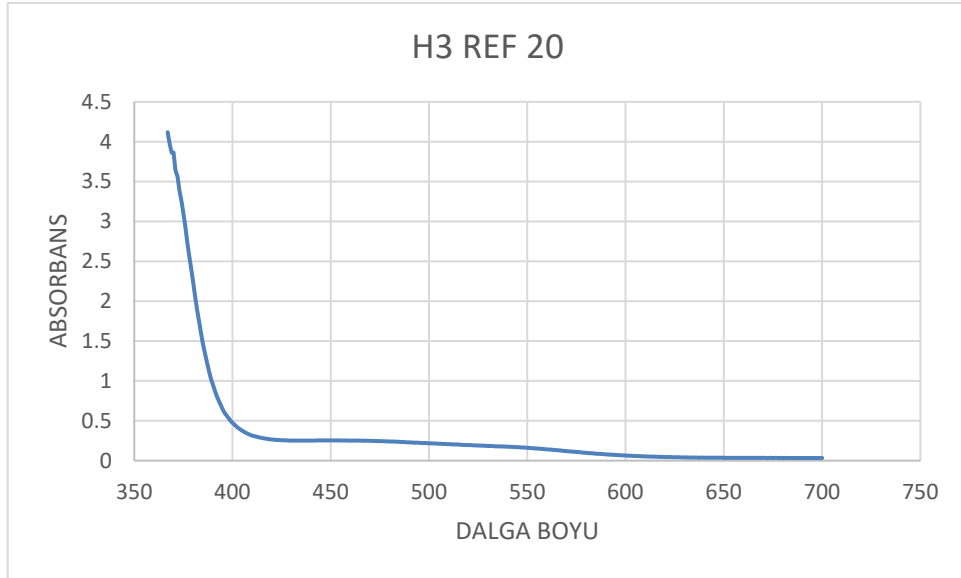
Şekil 4.20. H3 molekülünün 1,4-dioksan çözücüsündeki UV spektrumu

H3 molekülünün 1,4-dioksan çözücüsündeki π - π^* elektronik geçişi 400 nm-450 nm arasında görülmektedir.



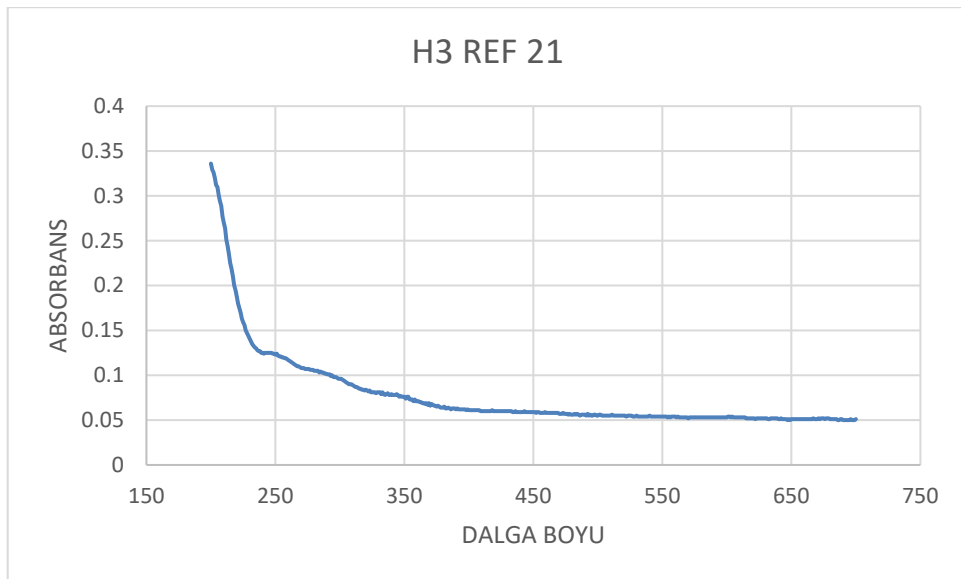
Şekil 4.21. H3 molekülünün sikloheksan çözücüsündeki UV spektrumu

H3 molekülünün sikloheksan çözücüsündeki π - π^* elektronik geçişi 400 nm-450 nm arasında görülmektedir.



Şekil 4.22. H3 molekülünün n-hekzan çözücüsündeki UV spektrumu

H3 molekülünün n-hekzan çözücüsündeki π - π^* elektronik geçişi 400 nm-450 nm arasında görülmektedir.



Şekil 4.23. H3 molekülünün n-pentan çözücüsündeki UV spektrumu

H3 molekülünün n-pentan çözücüsündeki π - π^* elektronik geçişi 250 nm-350 nm arasında görülmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, formazanlar üzerine araştırmalar yapılmıştır. Formazanların yapısı, formazan sentezi, formazanların renkleri ve formazanların kullanım alanları gibi konularda bilgiler verilmiştir. Moleküldeki atomların yük değerleri ve atom tipleri Hückel metodu ve Merck moleküler kuvvet alanı kullanılarak belirlenmiştir.

UV ve IR spektroskopi araştırılıp bu iki spektroskopik yöntem hakkında bilgilendirme yapılmıştır. 1-(p-tolil)-3-(o-hidroksifenil)-5-fenilformazan molekülünün yapısı UV ve IR spektroskopi ile aydınlatılmıştır. Bileşiğin görünür bölge absorpsiyonları çeşitli çözücüler içerisinde incelenmiştir. Ayrıca çözücülerin spektrumlar üzerine etkileri incelenmiştir.

IR spektrumları incelendiğinde 469-904 cm^{-1} aralığında -C-N-N-C- eğilme, C-C gerilme ve C-N gerilme titreşimleri görülmektedir. 998-1468 cm^{-1} aralığında -N=N- gerilme, C-C gerilme ve C-N gerilme titreşimleri görülmektedir. 1552-1926 cm^{-1} aralığında C=C gerilme titreşimi görülmektedir. 1930-3443 cm^{-1} aralığında N-H gerilme, N-H eğilme ve C-H gerilme titreşimleri görülmektedir.

Ayrıca bu çalışmada çözücünün absorpsiyon spektrumuna etkisini aydınlatmak amacıyla farklı polaritelere sahip çözücüler içinde UV spektrumları alınmıştır. Bu UV spektrumlarında genel olarak λ_{max} değerlerinin 400-500 nm aralığında olduğu görülmüş ve bu değerlerin konjuge π bağlarından dolayı $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerine karşılık geldiği belirlenmiştir. Her bir çözücünün farklı λ_{max} değeri vermesi, çözücülerin polaritelerinin etkisiyle açıklanmaktadır. Bu durum, çözücülerin polarlığına bağlı olarak spektrumda daha kısa veya uzun dalga boyuna kaymalar gösterir.

Sonuç olarak yapılan bu çalışmada, incelenen molekül hakkında bilgiler verilmiş ve bu bilgilere ışığında formazanların uygulama alanları nedeniyle önemli bir bileşik sınıfı olduğu görülmüştür. Anti-viral, anti-fungal, anti-fertilite, anti-enflamatuvar, anti-tüberküloz, anti-mikrobiyal gibi çeşitli biyolojik aktivitelere sahip oldukları bilinmektedir. Ayrıca tıpta kanser ilaçlarının değerlendirilmesinde canlılığın test ayıracı olarak kullanılmaktadır.

Bunların yanı sıra formazanlar, poli-dentat ligand özellikleri nedeniyle metallerle kolayca kompleksleşir. Formazanlar ve metal kompleksleri yün ve poliamid liflerinde boya olarak kullanılır ve çevre dostu boyalar olarak da bilinir. Formazanların birçok alanda çeşitli uygulamalar için yararlı olabileceği görülmüştür. Bununla birlikte yukarıda bahsi geçen kullanım alanlarına ve yeni çalışma alanlarına katkı sağlayabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abou-Elenien, G. M., 1994, Electrochemical Studies on Some Pyrazole, Oxadiazole and Thiadiazole Derivatives, *J. Electroanal Chem.*, 375, 301.
- Abbas, A. A., 1998, New Synthesis of 28- and 30- Crown-formazans and Bis-formazans, *Tetrahedron*, 54, 12421-8.
- Athinson, E., Melvinand, S., Fox, S. W., 1950, Some Properties of 1,3,5-Triphenyltetrazolium Chloride and Several Lodo Derivatives, *Science*, 111, 385.
- Aziz, D. M., 2006, Assessment of Bovine Sperm Viability by MTT Reduction Assay, *Animal Reproduction, Science*, 92, 1-8.
- Bamberger E., Wheelwright E., 1892, Ueber die Einwirkung von diazobenzol auf acetessigäther, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 25, 3201–3213.
- Barachevskii, V.A., 2001, Dependence of the spectral-kinetic characteristics of photochromic arylformazans on their structure, *Sci. Appl. Photogr.* 46, 54-60
- Brown, D. A., Bögge, H., Lipunova, G. N., Müller, A., Plass, W., Walsh, K. G., 1998, Iron and Manganese Complexes of Benzothiazolylformazans, *Inorg. Chim. Acta*, 280, 30-38.
- Cossi M., Barone V., 2001, Time-dependent density functional theory for molecules in liquid solutions, *The Journal of Chemical Physics*, 115.
- Domiano, P., Nardelli, M., Balsamo, A., Macchia, B. & Macchia, F., (1979), "Crystal and structure of p-methoxybenzyl 2 α -methyl-2 β (R)-acetoxy8methoxy)methyl] 6 β -phenoxyacetomidopenam-3 α -carboxylate *Acta Cryst.*, B35, 1363-137.
- Guillaumont D., Nakamura S., 2000, Calculation of the absorption wavelength of dyes using time-dependent density-functional theory (TD-DFT), *Dyes and Pigments*, 46, 85–92.
- Hunter, L. and Roberts, C.B., 1941, The azo group as a chelating group. Part V. Metallic derivatives of arylazo-oximes and of formazyl compounds, *J. Chem. Soc.*, 823-826.
- Kato, T., Loo, B.H., Yokomoku, M., Butsugan, Y., Sim, K. Y., Fujishima, A., (1995), "Photoelectrochemical reduction of tetrazolium salts to formazans on surface of semiconductor powder in alcohol solution", *Spectroscopy Letters*, 28(6), 849-859.
- Kepez, M., 1986, Heteroaril formazanlar, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 2, 45-57.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

- Kozlova, N.N., Starikova, Z.A., Agre, V.M., Chernikova, N. Yu., D'yakova, I. A., (1991), "Unusually short intramolecular N-H...N hydrogen bond in 15,16-dihydro-7-phenyl-5H-dibenzo-[b, i]-[1,11,4,5,7,8]-dioxatetraazacylotridecyne", *Journal of Structural Chemistry*, 32, 4, 552-555.
- Kuhn R., Jerchel D., 1941, Über invertseifen, VIII. Mitteil.: Reduktion von tetrazoliumsalzen durch bakterien, gärende hefe und keimende samen, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 74, 949–952.
- Lewis, J. W., Sandorfy, C., 1983, A Spectroscopic Study of Photochromic 4,4'-Bis(3,5-diphenylformazyl)biphenyl, *J. Phys. Chem.*, 87, 4885-4887.
- Lewis, J. W., Sandorfy, C., 1983, Infrared Absorption and Resonance Raman Scattering of Photochromic Triphenylformazans, *Can. J. Chem.*, 61, 809-816.
- Mariappan, G., Korim, R., Joshi, N. M., Alam, F., Hazarika, R., Kumar, D., Uriah, T., 2010, Synthesis and biological evaluation of formazan derivatives, *Journal of Advanced Pharmaceutical Technology Research*, 1, 196-400.
- Nineham, A. W., 1955, The chemistry of formazans and tetrazolium salts, *Chemical Reviews*, 55, 355-483.
- Pechmann, H. V., 1892, Ueber die Einwirkung von Diazobenzol auf Malonsäure, *Chemische Berichte*, 25, 2, 3175-3190.
- Plumb, J. A., Milroy, R., Kaye. S.B., 1989, Effects Of The pH Dependence of 3-(4,5-Dimethylthiazol-2-yl)-2,5-Diphenyl-Tetrazolium Bromide-Formazan Absorption on Chemosensitivity Determined by a Novel Tetrazolium-Based Assay, *Cancer Research*, 49, 4435-4440.
- Sağlam, S., 2019, 1-(o-tolyl)-3-(o-hidroksifenil)-5-fenilformazan molekülünün bazı spektroskopik özellikleri, Yüksek Lisans tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 69 s.
- Saraç, K., 2017, 4-klorometil-6-etoksikumarin bileşiğinin deneysel ve kuantum kimyasal hesaplamaları, *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi B-Teorik Bilimler*, 5, 2, 120-128.
- Sherif, O. E., 1997, Effects on the electronic absorption spectra of some substituted diarylformazans, *Monatshefte für Chemie*, 128, 981-990.
- Skoog, D. A., West, D. M., 1980, *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders College, p.769.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

- Taşal, E., 2018, 2-((4-Hidroksifenil)Diazenil)Benzen-1,3,5-Triol molekülünün titreşim spektroskopisi ve moleküler yapısının konformasyonel kararlılığının ab initio Hartree-Fock ve Density Fonksiyon Teorisi ile incelenmesi, Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 3, 1, 1-19.
- Taşal, E., 2018, 4-((2-methoxyphenyl)diazenyl)benzene-1,3-diol molekülünün bazı spektroskopik özelliklerinin incelenmesi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 22, 2, 998-1006.
- Tezcan, H., Can, S., Tezcan, R., 2002, The synthesis and spectral properties determination of 3-substituted phenyl-1,5-diphenylformazans, *Dyes and Pigments*, 52, 121-127.
- Tezcan, H., 2008, Synthesis and spectral properties of some bis-substitutes formazans, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 69, 971-979.
- Tezcan, H., Aksu, M. L., 2010, Electrochemical properties of 1-(o-, m-, p- nitrophenyl)-3-(m-nitrophenyl)-5-phenylformazans and their nickel complexes, *Turkish Journal of Chemistry*, 34, 465-479.
- Tezcan, H., Uzluğ, E., Aksu, M. L., 2008, Electrochemical and structural properties of 1,3-substituted (-Cl, -Br) phenyl-5-phenylformazans, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 619-620, 105-116.
- Tezcan, H., Uzluğ, E., 2007, The synthesis and spectral properties of 1,3-substituted phenyl-5-phenylformazans and their Ni(II) complexes, *Dyes and Pigments*, 76, 733-740.
- Tiers, G. V.D., Plovan S. and Searles Jr.S., 1960, Proton Nuclear Resonance Spectroscopy X. Rapid Tautomerization of Formazans, 285, 25
- Türkoğlu, G., 2012, Bazı yeni formazan türevlerinin sentezi, yapılarının aydınlatılması ve bazı fiziksel sabitlerinin belirlenmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 183 s.
- Uğur, E., 2000, N,N''-difenil-N', N'''-bis (süstitüefenil)-C, C'-p-fenilen diformazanların sentezi, yapılarının aydınlatılması ve farklı çözücüler içinde absorpsiyon spektrumlarının incelenmesi, Yüksek Lisans tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 80 s.
- Uchiumi, A., Tanaka, H., 1989, Chelating Resins Containing Formazane Derivatives as Functional Groups and Their Sorption of Metal Ions *Analytical Science*, 5, 425-428.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

- Uchiumi, A., Kawase, A., 1991, Reaction of Pyridylformazane Derivatives with Transition Metal Ions, *Analytical Science*, 7, 119- 124.
- Venkatesan, P., Anand, B. Ve Matheswaran, P., 2009, Influence of formazan derivatives on corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid medium, *E-Journal of Chemistry*, 6, 438-444.
- Wahl, H., 1954, Le Bris M.T., Di-azo Derivatives of 1,2-Dimethylbenzothiazolium Salts, *Bull. Soc. Chem.*, 587.
- Wan, H., Williams, V., Doherty P., A study of the Reproducibility of the MTT Test, *J. Mater Sci. Mater Med.*, 5, 154–159.
- Wang, J., 2000, *Analytical Electrochemistry*, 2nd Edition, Wiley-VCH, p.236.
- Wood, R. M., 1950, Brucella Ring Test Antigen Prepared by Reduction of Tetrazolium Salt, *Science*, 112, 86.
- Yıldırım, E., 2013, Yeni 1,3-disüstitüe formazan ve bis-formazanların sentezi ve yapılarının spektroskopik yöntemlerle aydınlatılması, Yüksek Lisans tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 81 s.
- Yüksek, H., Aytemiz, F., Medetalibeyoğlu, H., Bahçeci, Ş., 2016, DFT/B3LYP ve HF metodları kullanılarak 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin teorik özelliklerinin incelenmesi, *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 5, 2, 44-64.
- Zaidman, A. V., Pervova, I. G., Vilms, A. I., Belov, G. P., Kuyumov, R. R., Slepukhin, P. A., Lipunov, I. N., 2011, Synthesis, Characterization and Ethylene Oligomerization Studies of Nickel(II)based New Formazane Derivatives, *Inorganica Chim. Acta*, 367, 29-34.
- Zeif, A.P., Shchegoleva, L.N. Lipunova, G.N., Novikova, A.P. ve Bednyagina, N.P., 1970, Structure of aromatic and heterocyclic formazans. II. MO LCAO calculations of π -electron systems of formazans, *Zhur. Org. Khim.*, 6, 1332-1337.
- Zhang, H.Y., Sun, W.X., Wu, Q.A., Zhang, H.Q. ve Chen, Y.Y., 2000, Study on 1,5-bis(2carboxyphenyl)-3-phenylformazan and its complexes, *Synt. And React. in Inorganic, Metal-Org. and Nano-Metal Chem.*, 30, 571-575.
- Zsoldos-Mády, V., Pintér, I., Sándor, P., Peredy-Kajtá, M. ve Messmer A., 2001, New evidence for isomerism of the formazyl group. synthesis of selectively protected 2-deoxy-galactose formazans, *J. Carbohydrate Chemistry*, 20, 747-754.