1-(p-ethylphenyl)-3-(m-methylphenyl)-5-phenylformazans Molekülünün Bazı Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi

Buğse Başbuğa

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Ocak 2021

Investigation Of Some Spectroscopic Properties Of The 1- (p-ethylphenyl) -3- (m-methylphenyl) -5-phenylformazans Molecule.

Buğse Başbuğa

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Physics

Ocak 2021

1-(p-ethylphenyl)-3-(m-methylphenyl)-5-phenylformazans Molekülünün Bazı Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi

Buğse Başbuğa

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Fizik Anabilim Dalı
Atom ve Molekül 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-ethylphenyl)-3-(m-methylphenyl)-5-phenylformazans Molekülünün Bazı Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı YÜKSEK LİSANS 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. 20/01/2021

Buğse Başbuğa

İmza

ÖZET

Bu çalışmada 1-(p-ethylphenyl)-3-(m-methylphenyl)-5-phenylformazans molekülünün UV ve IR spektrumları farklı polariteye sahip yirmi çözücüde incelendi.

Çalışılan molekülün UV ve IR spektrumlarında pikler gözlendi. Seçilen çözücüye bağlı olarak maksimum UV bant (π-π* ve n-π*) ve bantlarının spektral kaymaları analizinde incelendi.

Anahtar kelimeler: 1-(p-ethylphenyl)-3-(m-methylphenyl)-5-phenylformazans molecule, formazan, UV, IR azo boya, solvatokromizim, çoklu lineer regresyon analizi, kamlet-taft parametreleri.

SUMMARY

In this study the UV and IR spectra of the 1- (p-ethylphenyl) -3- (m-methylphenyl) -5-phenylformazans molecule were examined in twenty solvents with different polarities.

Peaks were observed in the UV and IR spectra of the studied molecule. The spectral shifts of the maximum UV band (π-π * and n-π *) and bands, depending on the chosen solvent, were analyzed in the analysis.

Keywords: 1- (p-ethylphenyl) -3- (m-methylphenyl) -5-phenylformazans molecule, formazans, UV, IR, azo dye, solvatochromism, multiple linear regression analysis, kamlet-taft parameters.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET ..... **vi**

SUMMARY ..... **vii**

TEŞEKKÜR ..... **viii**

İÇİNDEKİLER ..... **ix**

ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **xi**

ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xii**

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ..... **xiii**

1. GİRİŞ **1**

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI **3**

2.1. Formazanlar Üzerinde Gerçekleşen Elektrokimyasal Çalışmalar 5

2.2. Formazanların Koordinasyon Bileşikleri 5

2.3. Formazanların Renkleri 6

2.4. Formazanlarda Renk Değişiminin Yapısal Yorumu 6

2.5. Formazanların Kullanım Alanları 7

3. SPEKTROSKOPİ **8**

3.1. Elektromanyetik Işıma ve Madde Etkileşimleri 9

3.1.1. Işımanın kırılması 9

3.1.2. Işımanın saçılması 10

3.2. Elektromanyetik Dalgaların Özellikleri 10

3.2.1. Radyo dalgaları 10

3.2.2. Kızılötesi ışınları 10

3.2.3. UV ışınları 11

3.2.4. X ışınları 11

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.3. İnfrared Spektroskpisi 11

3.3.1. Titreşim ve dönme sırasında dipol değişmeleri 12

3.3.2. Titreşim ve dönme geçişleri 12

3.3.3. Moleküler titreşim tipleri 13

3.3.4. Işın kaynakları 13

3.4. Ultraviyole Spektroskopisi 14

3.4.1. Π, σ ve n orbitalleri arasındaki geçişler 14

3.4.2. σ-σ* geçişleri 15

3.4.3. n-σ* geçişleri 15

3.4.4. n-π* ve π-π* geçişleri 15

4. MATERYAL VE YÖNTEM 17

4.1. Molekülümüzün UV Sonuçları 17

4.2. Formazan Molekülümüzün IR Ölçüm Sonuçları 27

5. BULGULAR VE TARTIŞMA 29

6. SONUÇ VE ÖNERİLER 32

KAYNAKLAR DİZİNİ 33

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

1. 1. Formazan Bileşiğinin Temel İskeleti..... 1
1. 2. Bir Heteroaril Formazan Bileşiği 1- (2-karboksifenil), 3- piridil (2), 5- fenil formazan 2
2. 1. Formazan Molekülünde Hidrojen Köprüsü (Şelat)..... 3
2. 2. a) Karanlıkta b) Işıkta..... 4
2. 3. a) cis-syn b) cis-anti c) trans-syn d) trans anti..... 6
3. 1. Elektromanyetik Tayf 8
3. 2. Işımanın Kırılması..... 9
4. 1. H12 ref 1.....17
4. 2. H12 ref 2..... 17
4. 3. H12 ref 3..... 18
4. 4. H12 ref 4..... 18
4. 5. H12 ref 5..... 19
4. 6. H12 ref 6..... 19
4. 7. H12 ref 7..... 20
4. 8. H12 ref 8..... 20
4. 9. H12 ref 9..... 21
4. 10. H12 ref 10..... 21
4. 11. H12 ref 11..... 22
4. 12. H12 ref 12..... 22
4. 13. H12 ref 13..... 23
4. 14. H12 ref 14..... 23
4. 15. H12 ref 16..... 24
4. 16. H12 ref 17..... 24
4. 17. H12 ref 18..... 25
4. 18. H12 ref 19..... 25
4. 19. H12 ref 20..... 26
4. 20. H12 ref 21..... 26
4. 21. H12 Molekülü IR Deneysel Metotlarıyla Hesaplanan Titreşim Frekansları 27

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 4. 1. H12 Molekülü IR Deneysel Metotlarıyla Hesaplanan Titreşim Frekansları. 28

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	**Açıklama**
π	Pi bağları
n	n bağları
σ	sigma
μ	mü

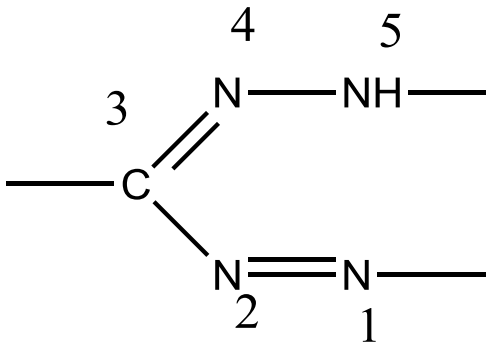
Kısaltmalar	**Açıklama**
R	Bağlı gruplar
cm	Santimetre
nm	Nanometre
mm	Milimetre
L	Litre
UV	Ultraviyole
IR	İnfrared
ESR	Elektron paramanyetik rezonans
DMF	Dimetilformamid
K	Kelvin
ref	Referans
T	Geçirgenlik

1. GİRİŞ

Formazanlar π bağlarından dolayı renkli bileşiklerdir ve azo-hidrazon konjuge çift bağlar içerir. İlk olarak Von Pechmann tarafından birçok formazan sentezlenmiştir. Kompleks metal boyaları ıslak işlemlerde ışığa karşı karşı yüksek dayanıklılık sağladığından tekstil alanında sıklıkla kullanılmaktadır. Tekstil dışında indikatör ve analitik reaktif, redox çalışmalarında işaretliyici olarak kullanılmaktadır (Tezcan ve Uzluk, 2008).

Formazanlar oksitlendiklerinde tetrazolyum tuzu oluştururlar. Tetrazolyum tuzları hücredeki enzimlerle tekrar formazanlara indirgenir ve bu durum dokuyu boyar. Formazanlar canlılığın bir göstergesi olarak kullanılır ve bu özellik tümör hücrelerindeki etkinliğin belirlenmesini sağlamaktadır. Bu özellik formazanlara duyululan ilginin artmasına neden olmaktadır (Tezcan ve Uzluk, 2008)

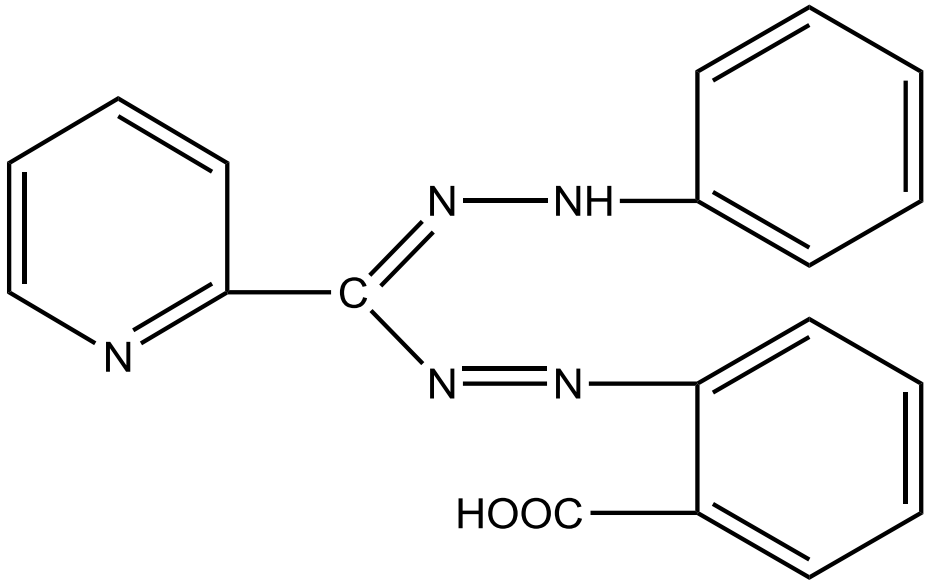
Formazanlar yapılarında –N=N–C=N-NH– bağları bulunan moleküllerdir. Bu bağlar kullanılarak çok sayıda formazan elde edilebilmektedir.



Şekil 1. 1. Formazan Bileşiğinin Temel İskeleti

Formazanlarda sübstitüentlerin yerleri yukarıdaki temel iskeletin beş atomuna verilen numaralar ile gösterilir.

Örneğin;



Şekil 1. 2. Bir Heteroaril Formazan Bileşiği 1- (2-karboksifenil), 3- piridil (2), 5-fenil formazan

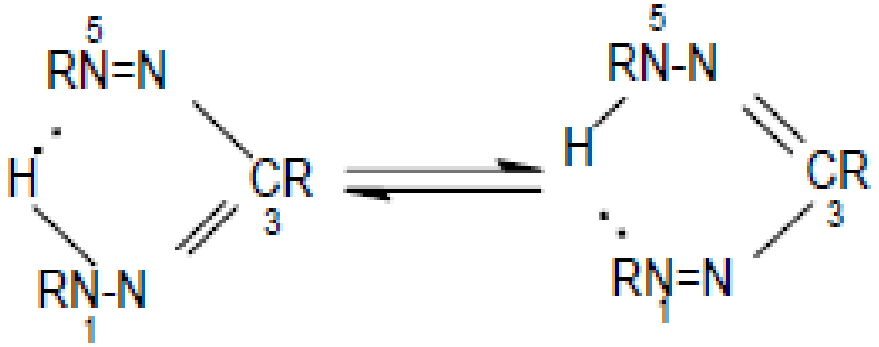
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Temel iskeletinde 1,3,5 numaralı yerlere bir heteroaril bileşiğin girmiş olmasından dolayı formazan bileşiği heteroaril grubuna aittir.

Formazanlar çoğunlukla ağır metallerle koyu renkte ve güç çözünen karmaşık yapılar oluştururlar. Renk verici madde olarak ilk olarak 1946'da keşvedilmiştir. Ve bu keşiften sonar önemli bir yer edinmiştir. (Gökçe, 2004)

Özellikle medikal alanda fazlasıyla geniş kullanım alanı mevcut olan tetrazolyum tuzlarıyla pek çok çalışma yapılsa da bu tuzların indirgenmesiyle oluşan formazanların yapıları yeterince incelenmemiştir.

Hunter ve Roberts formazanlarda tautomerizm ve H bağları ile gerçekleştirdikleri çalışmada, tautomeric çiftlerini ve bu iki formun erime noktası, çözünürlüğü başta olmak üzere bazı özelliklerini ayrı ayrı gözlemlemiştir. Hunter ve Roberts bu çalışmasıyla H atomunun bir hidrojen köprüsüyle şelat oluşturdugunu gözlemlemiştir (Gökçe, 2004) (Şekil 1.3.)

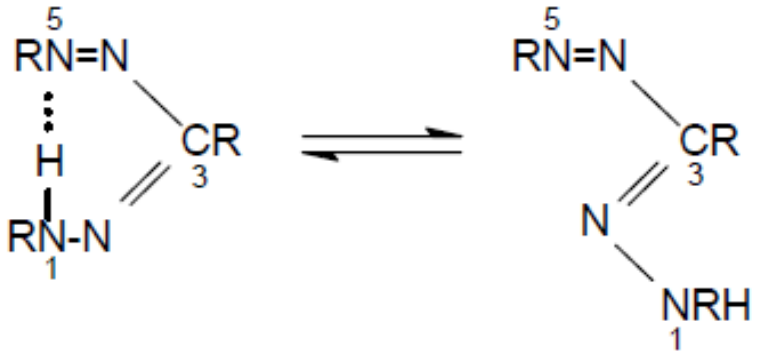


Şekil 2. 1. Formazan Molekülünde Hidrojen Köprüsü (Şelat) (Gökçe, 2004)

Metallerle kompleks oluşturmaları formazanların en önemli özelliklerinden biridir.

Formazanların kızılötesi spektrumlarına bakıldığında C=N 1500-1510 cm^{-1} de gerilme bandı şelat yapısı gösterirken, 1551-1561 cm^{-1} deki C=N gerilme bandı şelatsız yapı göstermektedir (Tezcan, H., Uzluk, E., 2008). C=N gerilme bandı 1520-1530 cm^{-1} aralığında ise şelat ve şelat olmayan yapılar eşittir. (Wang, 2000). Ayrıca, N-H gerilme bandı 3011-3090 cm^{-1} aralığında şelat yapısı gösterir.

Bunun yanı sıra formazanlarda bir rezonans durumunun var oluşu Kuhn ve Jerchel tarafından sogurma spektrumlarının ve kızılötesi difratogramlarının incelenmesiyle bulunmuştur. Ve bu durum ışıklı ortamda stereoizomet formlara dönüşmüştür. Oluşan bu yerni düzenlerin H köprüsü oluşturma olasılığı yoktur. Ve bileşik karanlık ortama geçtiğinde eski düzenine dönüşür. (Nineham, 1954)(Şekil 2.2)



Şekil 2. 2. a) Karanlıkta b) Işıkta (Gökçe, 2004)

Formazanların renkli bileşikler olması ve sübstitüente bağlı olarak dalga boyunun değişim göstermesinden ötürü UV-Vis çalışmaları da önemlidir. Formazanların UV-Vis spektrumlarında önem kazanan bantlar N=N bağındaki n→π* geçişlerinden kaynaklanan 400-600 nm arasında değişen soğurma bantlarıdır (Sherif, 1997)

İki dişli 1,3,5-trifenilformazan ve üç dişli 1-(2-hidroksifenil)-3,5 difenil formazan ve 1-(2-karboksifenil)-3,5-difenil formazan bileşiklerini methanol içerisinde $CuCl_2$ ile tetrazolyum tuzularına yüksetgenmiştir. Bu yükseltgenme havadaki oksijenin katalitik görevi üstlendiğini gözlemlemiştir. Bu çalışma ayrıca klorür tuzu yerine, asetat tuzu

kullanıldığında havasız ortamda üç dişli formazanların 1/1 oranda iki dişli formazanların 1/2 oranda kompleks oluşturduğu görülmüştür (Gökçe, 2004).

Çeşitli formazan-bakır komplekslerinde yapılan ESR çalışmaları magnetik özelliklerinin, sübstitüentlerden kayda değer ölçüde etkilendiğini göstermişlerdir ki bu, metaldeki eşlenmemiş elektronların, geri bağlanma ile ligandın π- orbital sistemine geçtiğinin kanıtı olmuştur (Kawamura, Y., vd. 1984).

2.1.Formazanlar Üzerinde Gerçekleşen Elektrokimyasal Çalışmalar

Yapılan bir çalışmada aromatic azo bileşikleri DMF ortamında elektrotlar kullanılarak çeşitli elektrokimyasal tekniklerle davranışları incelenmiştir. Bu incelemeler neticesinde bileşiklerin iki basamakta birer electron alarak indirgendiği farkına varılmıştır (Sadler, ve Bard 1968).

3-sübstitüe-1,5-difenilformazanları kuru bir ortamda, voltametrik metotlarla incelemiş ve bu bileşiklerin, tek basamakta, tersinmez olarak, iki elektron alarak tetrazol katyonuna dönüştüklerini gözlemlemişdir (Abou-Elenien, vd. 1988)

2.2.Formazanların Koordinasyon Bileşikleri

Formazanların metallerle komleks oluşturmaları en karakteristik özelliklerindendir. Meteroaril formazanlarda bu eğilim daha fazladır. Yapıya dahil olan hetero atomlarının metaller ile etkileşimleri mümkündür.

Şelat karmaşık yapıları biyolojik açıdan önem taşırlar. Bunların sentezlenmesinde tuzun seçimi bağlanacak olan metale bağlı olarak değişir. Buna bağlı olarak oluşacak kompleklerin birkaç farklı tipini elde etmek mümkündür (Kepez, 1986).

Şelat yapıları formazanın formül yapılarına ve katılan metalin koordinasyon sayısına göre değişik şekiller gösterirler. Gruplandırma metal ve heteroaril formazan oranına göre uygulanır. (Kepez, 1986)

2.3.Formazanların Renkleri

Formazanlar yaygın olarak kırmızı renkli bileşiklerdir. Ancak bunun dışında farklı çıkış ürünleri ya da yeni sübstitüentlerin bağlanması mavi, mavi-siyah renkleri gözlemlemek mümkündür.

Ludolphi primidin sınıfı ile sentezlediği formazanlarlada renk çeşitliliği sağlayamamıştır.

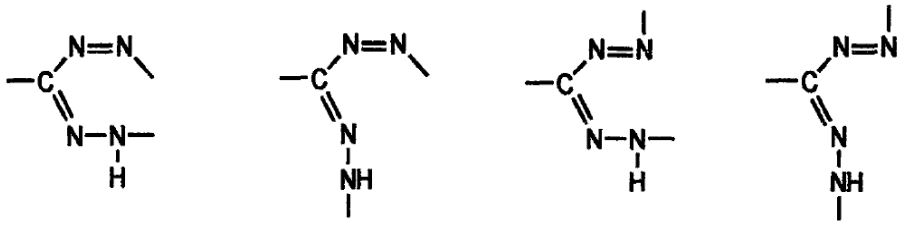
Jerchel ve Fischer değişik renklerde bileşikler elde etmek amacıyla diformazanlar sentezlemişlerdir fakat bunların renkleri kırmızı olmuştur.

Bağlama bileşeni olarak aminokinolin, aminokarbazol veya aminotiyazol ve benzeri aminlerin kullanılması da yeni boya rengi sağlayamamıştır.

Son olarak Gick ve Ried o-dianisidin ve benzaldehitfenilhidrasyon kullanarak mavi eflatun renkte bir formazan sentezlemeyi başarmıştır. Daha sonar gerçekleşen çalışmalarda kullandıkları aromatic aldehitlerden mavi renkte diformazanlar elde etmişlerdir. (Uğur, 2000)

2.4.Formazanlarda Renk Değişiminin Yapısal Yorumu

Trifenilformazanın kırmızı ve sarı renkli türlerini izole ederek ışık enerjisine maruz bıraklması sonucu kırmızıdan sarıya dönüşmüş karanlıkta ise tekrar kırmızı renge döndüğü izlenmiştir. Bu durum cis-trans izomerisyle açıklanmıştır (Şekil 2.3.).



Şekil 2. 3. a) cis-syn b) cis-anti c) trans-syn d) trans anti (Uğur, 2000)

2.5.Formazanların Kullanım Alanları

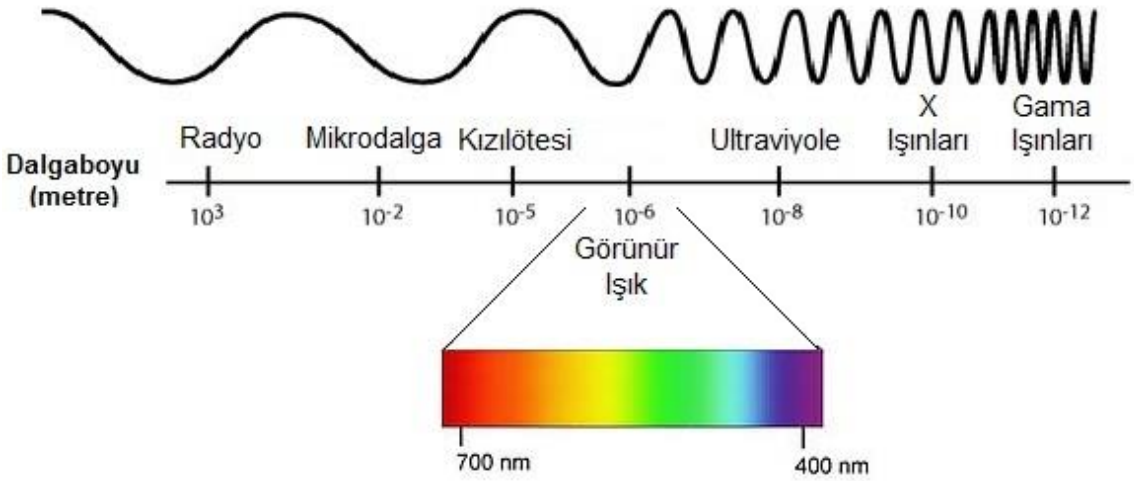
Formazanlar düşük ışık probleminden dolayı herzaman boya olarak kullanılmazlar. Sübsitüe sülfonil içeren formazan gruplarından sodyum ya da potasyum tuzları elde edilmiş bunların boayama yetenekleri incelenmiştir. 1942 yılında özel bir şirket tarafından patent alınana kadar endüstüride kullanılmamıştır. Bu patent N-fenil halkasına hidroksi ve karboksi içeren bakır karmaşık tuzlarından bahsetmiştir. Bu tür serbest formazanlara göre daha kararlı yapıya sahiptir. Sulu çözeltilerde ve endisturide yün boyama maddesi olarak kullanılmıştır (Uğur, 2000)

Tetrazolyum tuzlarının canlı organimalarda indirgenmesinden .dehidrogenaz sisteminin rolü olduğu gözlemlenmiştir. İndirgenmiş tür olan formazanın renkli olması, bir çok indirgenmiş formların tersine hava koşullarından etkilenmemesinden ötürü tetrazolyum tuzları canlı dokularıda test ayıracı olarak kullanılmaktadır. (Uğur, 2000)

3. SPEKTROSKOPİ

Spektroskopi, bir numunedeki atom, molekül ya da iyonların enerji düzeyleri arasındaki geçişleri sırasında soğurulan veya yayılan elektromanyetik ışımanın ölçülmesidir.

Elektromanyetik ışıma, uzayda yüksek hızla ilerleyen bir enerjidir. Gözlerimizle algılayabildiğimiz görünür ışık ve ısı olarak algıladığımız kızılötesi ışınları elektromanyetik ışımanın en sık rastlanan türleridir.



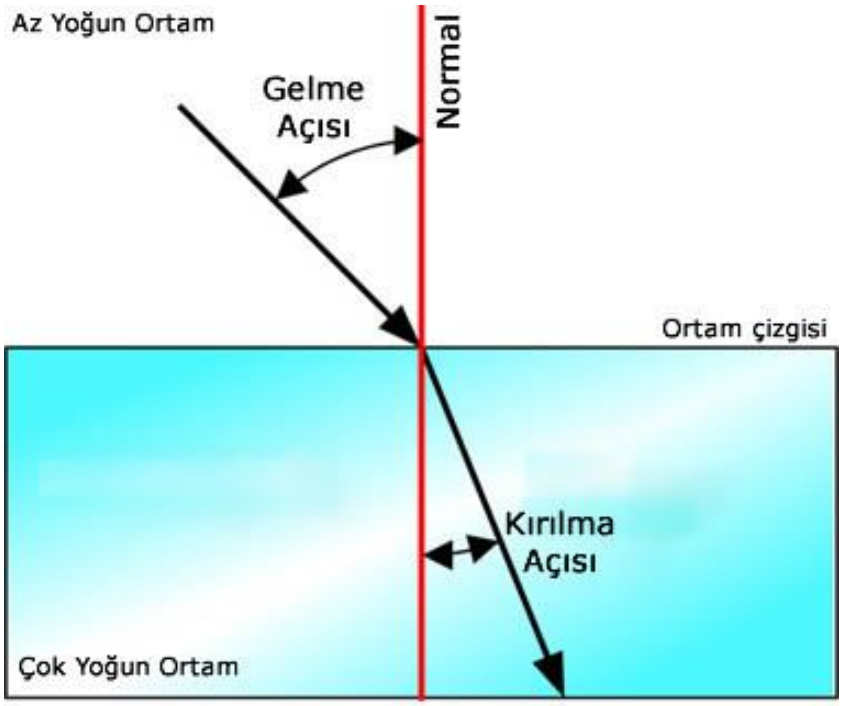
Şekil 3. 1. Elektromanyetik Tayf (Anonim, 2020)

Elektromanyetik ışınlar, hem dalga hem de tanecik özelliği göstererek haraket ederler. Bir metal yüzeyinden ışıma yoluyla elektron koparılması yada ışıma yoluyla bir madde tarafından soğrulması yada yayılması bu ışımanın tanecik özelliği gösterdiğini açıklar. Girişim ve kırınım deseni ise dalga özelliği göstermesiyle açıklanmaktadır.

3.1.Elektromanyetik Işıma ve Madde Etkileşimleri

3.1.1. Işımanın kırılması

Işıma bir ortamdan yoğunluğu başka bir ortama geçtiğinde bir bölümü yansır, bir bölümü ise ikinci ortama geçer. Yoğunluğu farklı ortama geçip yoluna devam eden ışıma frekans değiştirmez ancak yönünde ve hızında değişim meydana gelir. Bu yön değişimi kırılma olarak adlandırılır.



Şekil 3. 2. Işımanın Kırılması (Anonim, 2020)

Işığın madde içerisindeki kırınımı, maddelerin özelliklerinden biri olarak tanımlanmıştır. Refraktrometri yöntemi kırılma indisinin ölçülmesine dayanır. Bu değerler maddenin nitelve nicel analizinde ve saflık derecesinin saptanmasında kullanılmaktadır.

3.1.2. Işımanın saçılması

Fotonların numunedeki parçacıklara çarparak yön değiştirmesine saçılma adı verilir. Gökyüzünün mavi olarak gözümüze gözükmesi ışığın yansımasından dolayıdır. Işık kaynağından çıkan ışınların parlak bir yüzeye çarpıp geldiği ortama geri dönmesine saçılma denir. Saçılma olayında ısığın hızı, enerjisi, frekansı, rengi değişmez. Sadece hareket yönü değisir.

3.2.Elektromanyetik Dalgaların Özellikleri

3.2.1. Radyo dalgaları

Radyo dalgaları, iletken anten üzerinde hızlandırılan yükler tarafından oluşturulur. Dalga boyu en geniş olan elektromanyetik dalgalardır. Dalga boyu 30 cm den daha büyük olan tüm elektromanyetik dalgalar radyo dalgaları olalak adlandırılır.

Elektromanyetik tayfatki en geniş alanı radyo dalgaları kaplar. Radyo istasyonları sesi elektrik akımına dönüştürür. Elektrik akımı büyük antenlerle her yöne yayılması sağlanan elektromanyetik dalgalar üretir. Elektromanyetik dalgalar radyolarımız tarafın-dan alınarak tekrar sese dönüştürülür.

3.2.2. Kızılötesi ışınları

Kızılötesi ışınları, dalga boyları 700 nm ile 1 mm arasındaki elektromanyetik dalgalardır. Tüm sıcak cisimlerin yaydığı gözle görülemeyen elektromanyetik dalgalardır. Hayvanlar, bitkiler, eşyalar ve vücudumuz kızılötesi ışınları yayar. Termal kameralar, sıcak cisimlerden gelen bu dalgaları algılayarak görünür ışığa çevirir ve karanlık ortamlarda dahi görebilmemizi sağlar.

Canlı dokuların kızılötesi ışınlarına uzun süre maruz kalması, yanmalarına neden olabilir. Tıpta tümörlerin tespit edilmesinde kullanılır. Endüstride bilinmeyen numunelerin hangi madde olduğunun anlaşılmasında kullanılır. Bir madde kızılötesi ışınlarına maruz kalırsa, madde içindeki atomlar titreşmeye başlar. Maddedeki bileşiklerin titreşimleri bir

spektrum oluşturur. Her bileşiğin kendine has parmak izi gibi bir Kızılötesi ışını spektrumu vardır. Petroldeki bileşiklerin geneli bu yolla belirlenir.

3.2.3. UV ışınları

Güneş kaynaklı olan ultraviole ışınlarının dalga boyları 60 nm ile 400 nm arasındadır. Ultraviole ışınlarının canlılar üzerinde hem yararlı hem de zararlı etkileri vardır. Morötesi ışınlar elektrik arklarından ve gaz boşalmalarından meydana gelir.

3.2.4. X ışınları

Dalga boyu 0,001 nm ile 60 nm arasında olan elektromanyetik dalgalar X ışınılarıdır. Elektronların metal hedeflere çarptırılması sonucu metaller x-ışını yayar. X ışınları birçok maddeden geçebilir. Maddeler x-ışınlarını farklı miktarlarda absorbe eder.

3.3.İnfrared Spektroskpisi

IR spektroskopisi ışık ışınları ile kimyasal moleküller arasındaki etkileşimden geliştirilmiş bir yöntemdir. IR spektroskopisinde elektromanyetik tayfın sınırlı bir frekansındaki ışımalardan yararlanılır. 0,78µ - 1000µ arası infrared bölge ile tanımlanır. 0,78µ ile 2,50µ arası yakın IR, 2,5µ ile 15µ arası organic kimyada yararlanılan bölge ve 15µ ile 1000µ arası uzak IR olarak tanımlanır (Anonim, 2020).

Bir organik molekül tarafından soğurulan yakın bölgedeki ışınlar o molekülün titreşim ve dönme enerjilerini, uzak bölgedeki ışınlar ise sadece dönme enerjilerini etkilerler. Bu sebeple 4000cm^{-1} – 667cm^{-1} arasında dönme titreşim enerjilerinin soğurduğu bandlar gözlenir. Bandlar, dalga boyu, bağ enerjisi, atom geometrisi ve atom kütlesini bağlıdır. (Anonim, 2020)

IR spektrumlarındaki soğurma bandlarını anlayabilmek için farklı titreşim şekillerine verilen isimler kullanılır. Bunlar gerilme ve eğilme titreşimleri olarak ayrılır.

Gerilme titreşimleri atomların ortak eksende birbirine yaklaşma ve uzaklaşma hareketi olarak tanımlanır.

Eğilme titreşimleri atomlar arasındaki bağ açıları değişimi, makaslama, sallanma ve burulma olarak gözlemlenir.

3.3.1. Titreşim ve dönme sırasında dipol değişmeleri

İnfrared ışınları UV, GB ve X-ışınları ile ilgili incelenen geçişlerin tamamını oluşturacak kadar yüksek enerjiye sahip değildir. İnfrared ışınlarının soğurulması, farklı titreşim ve dönme durumları arasındaki enerji farkının küçük olmasından dolayı genellikle moleküler boyutlarla sınırlıdır.

İnfrared ışını absorplanması için bir molekülün titreşim veya dönme hareketi sonucunda, molekülün dipol momentinde net bir fark oluşmalıdır. Sadece bu şartlar sağlandığında, ışının değişim gösteren elektrik alanı ile molekül etkigösterebilir ve hareketlerinin birinin genliği değişir.

Örnek olarak hidrojen klorür gibi bir molekülün etrafındaki yük dağılımı klorun hidrojenden daha çok elektronu olması sebebiyle simetrik değildir. Bu yüzden hidrojen klorür belli dipol momente sahiptir. Dipol moment yük merkezleri arasındaki mesafeye ve yüklerin büyüklükleri arasındaki farka bağlıdır.

3.3.2. Titreşim ve dönme geçişleri

Titreşim enerji seviyeleri kuantlı olduğu için birçok molekülün kuantum halleri arasındaki enerji değişimleri orta IR bölgesindedir. Her bir titreşim birkaç dönme enerjisine sahiptir. Dolayısıyla bu durum gazların IR tayflarının birbirine yakın çizgiler oluşturmasına neden olur. Katı ve sıvılarda dönme sınırlı olduğu için ayrı ayrı titreşim dönme çizgileri görülmez onun yerine biraz daha geniş titreşim pikleri görülür.

Dönme enerji düzeylerinde değişim gerçekleşmesi için gerekli enerji çok küçük olup $100cm^{-1}$ den daha azdır. Dönme seviyeleri kuantlı olduğu için uzak IR bölgede gazların

soğurulması, kesin olarak birbirinden ayrılmış çizgilerle belirlenir. Katı yada sıvılarda moleküller arası etkileşimler çizgilerin genişleyerek devamlı bir tayf oluşmasına neden olur.

3.3.3. Moleküler titreşim tipleri

Bir molekül atomlarının birbirine göre konumları tam olarak sabit değildir. Çok sayıda dönme ve titreşim olayı sonucunda sürekli olarak değişir. Basit bir kaç atomlu bir molekül için, titreşim sayısı, özelliği ve bu titreşimler sırasında soğurulan enerji arasındaki ilişkiyi açıklamak kolaydır. Büyük moleküllerde sadece çok sayıda titreşim merkezi gözlemlenmez ve bazı titreşim merkezleri arasında etkileşim oluşur bu durumun göz önünde bulundurulması gereklidir.

3.3.4. Işın kaynakları

IR'de kullanılan ışık kaynağın IR ışıması yayan ve elektrikle 1600-200 K kadar ısınabilen sert ve katı maddelerdir.

Nerst çubuğu, uzunluğu 20 mm, çapı 1-2 mm olan nadir toprak metali oksitlerinden yapılmıştır.

Globar çubuğu, 5 mm çapında, 500 mm uzunluğunda silisyum karbürden oluşmuş bir silindirdir.

Tungsten-Flaman lambası, dalga boyu yakın IR bölgesinde ışıma yapan bir ışık kaynağıdır.

Civa-ark lambası, uzak IR bölgesi için kullanılan bir ışık kaynağıdır.

Nikrom teli, uzun ömürlü ancak düşük şiddetli bir ışık kaynağıdır.

3.4.Ultraviyole Spektroskopisi

Çalışma ilkesi, moleküler soğurulma spektroskopisi 160 nm – 780 nm arasındaki dalga boylarında ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin yada soğurulmasının ölçümünü esas alır. Bu soğurma daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklıdır. Bunun sonucu olarak moleküler soğurulma spektroskopisi bir moleküldeki grupların tanımlanmasında ve bunları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır.

3.4.1. Π, σ ve n orbitalleri arasındaki geçişler

Organik bileşiklerde 185 nm'den daha küçük dalga boylu ışınları soğuran geçilleri icelemek vakum UV bölgesine düştüğünden dolayı zordur.

Bir organic molekülde soğurmaya neden olan elektronlar şunlardır;

Bağ elektronları, π ve σ bağ orbitallerindeki elektronlar,

Oksijen, kükürt, halojenler ve azot gibi atomların çevresinde bulunan ortaklanmış electron çifleri n

İki atom orbitalinin doğrusal bileşimi ile iki tane molekül orbitali oluşur. Atomik orbitallerinden daha düşük enerjili bağ molekül orbitali ve daha yüksek antibağ molekül orbitali meydana gelir.

Sigma (σ) orbitalleri; Atomik orbitallerinin uç uca örtüşmesi ile oluşur. Bir sigma orbitalinin yük yoğunluğu bağ ekseni çevresinde simetriktir. Organik moleküllerde daha çok s-s, p-p veya s-p orbitalleri arasında meydana gelir.

Pi (π) orbitalleri, iki tane p atomik orbitallerinin yan yana örtüşmesi ile oluşurlar. Bu orbitaller bağ ekseni doğrultusunda düğüm düzlemine sahiptir. Yük yoğunlukları bağ ekseninin altında ve üstünde bulunur.

Çoğu kez bağ yapmayan orbitalin enerji düzeyi, bağ veya antibağ yapan orbitalin enerji seviyesi arasında bulunur. Organik moleküllerde dört çeşit elektronik geçiş olasılığı vardır; σ-σ*, n-π* ve π-π*.

3.4.2. σ-σ* geçişleri

Bir molekülde σ bağ orbitalindeki bir electron, vakum UV bölgesindeki bir ışını soğurarak antibağ orbitaline uyarılır, bu durumda σ-σ* geçişi oluşur. Diğer elektronik geçişlere nazaran σ-σ* geçişleri için gereken enerji çok yüksektir. Örneğin, sadece C-H bağları içeren ve dolayısıyla sadece σ-σ* geçişleri gösterebilen metan (CH_4)'ın 124 nm'de bir soğurma maksimumu vardır. Etan'ın absorpsiyon piki ise 135 nm'de görülür, bu geçiş C-C bağ elektronlarından kaynaklanır, C-C bağının kuvveti C-H bağınınkinden daha az olduğundan, bunun uyarılması daha az enerji ister.

3.4.3. n-σ* geçişleri

Bu geçişler ortaklanmamış elektron çiftleri içeren bileşiklerde (bağ yapmayan orbitalde bulunan elektronlar) gözlenir. Genelde bu geçişler n-σ* geçişlerinden daha az enerji gerektirir ve soğurma piklerinin çoğu 150-250 nm aralığındaki bölgede yer alır. Çizelgede, bazı tipik n-σ* geçişlerine ait soğurma verileri görülmektedir. Bu tip absorpsiyona özgü molar absorptiviteler düşük veya orta şiddetlidir ve çoğunlukla 100-3000 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$ aralığında yer alır.

n-σ* geçişlerine ait soğurma maksimumları, su ve etanol gibi polar çözücüler varlığında daha düşük dalga boylarına kayma eğilimindedir. Ultraviyole bölgede yer alan n-σ* pikleri veren organik fonksiyonel grupların sayısı nispeten azdır.

3.4.4. n-π* ve π-π* geçişleri

200-700 nm arasındaki spektral bölgede absorpsiyon yaptıklarından UV/GB spektroskopisinde en çok karşılaşılan geçişlerdir. Bu geçişlerin her ikisi de, π* orbitallerini içerdiğinden doymamış fonksiyonel grup içeren organik bileşiklerde gözlenir. Diğer bir deyişle, bu doymamış soğurucu merkezler kromofor olarak adlandırılır.

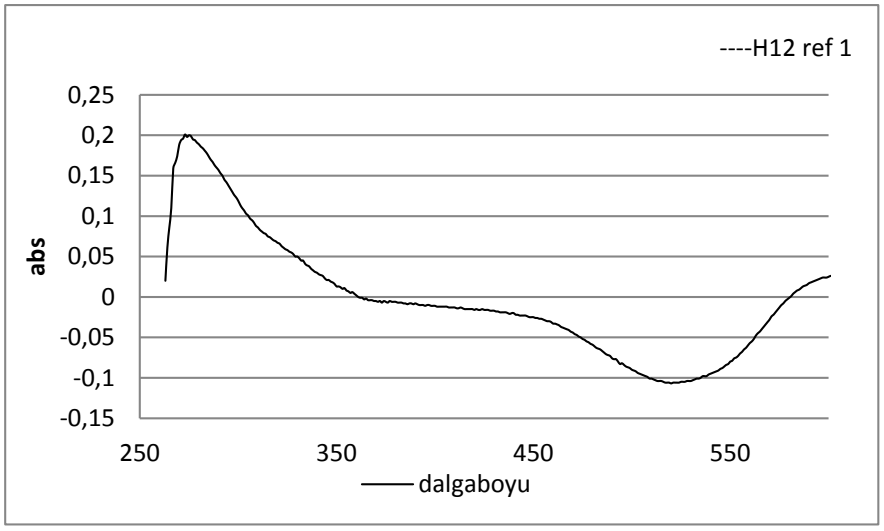
n-π* geçişlerinin molar absorptiviteleri çoğu kez düşük olup, genellikle 10-100 L.cm-1.mol-1 aralığında yer alırlar; buna karşılık π-π* geçişlerine ait değerler normal olarak 1000-10000 arasına rastlar.

Bu iki absorpsiyon tipi arasındaki diğer bir karakteristik fark, çözücünün, piklerin dalga boyu üzerindeki etkisidir. n-π* geçişlerine ilişkin pikler, genellikle çözücünün artan polarlığıyla daha düşük dalga boylarına kayar. Her zaman olmasa bile çoğu kez π-π* geçişleri için karşıt eğilim geçerlidir.

Hipsokromik kayma bağ yapmamış elektron çiftinin solvasyon etkisiyle n bağ yapmayan orbitalin enerji seviyesinin düşmesinden kaynaklanır. Bu çeşit etkilerin en şiddetlisi, su ya da alkol gibi polar hidrolitik çözücülerde, çözücü protonlanyla bağ yapmamış elektron çifti arasındaki hidrojen bağı oluşumu ile ortaya çıkar. Bu durumda n orbitallerinin enerjisi, yaklaşık olarak hidrojen bağının enerjisi kadar düşer ve yaklaşık olarak hidrojen bağının enerjisine karşılık gelen bir maviye kayma görülür.

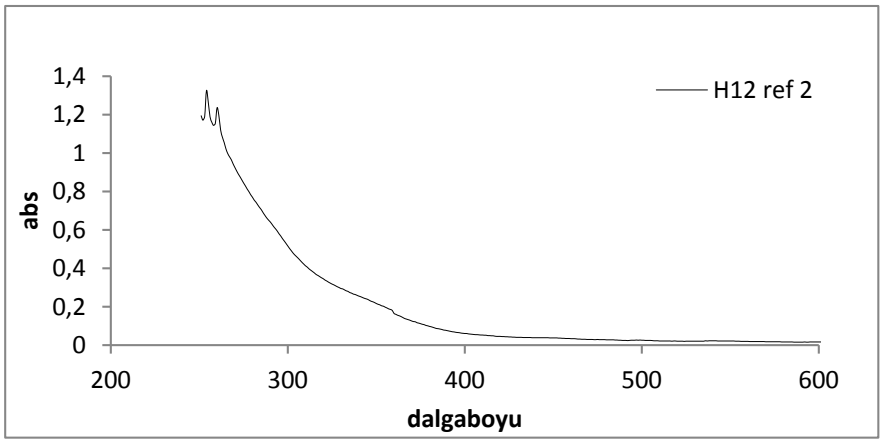
4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1.Molekülümüzün UV Sonuçları



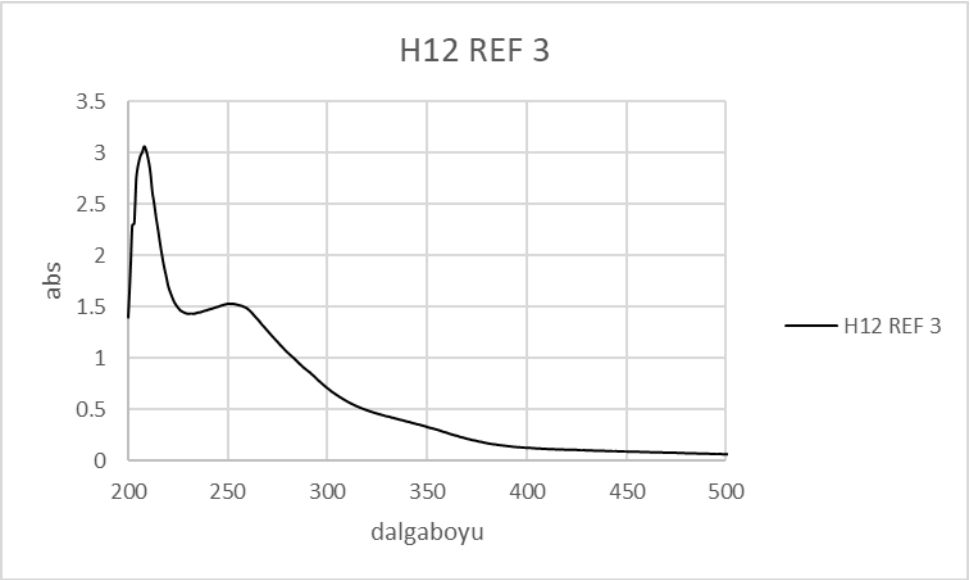
Şekil 4. 1. H12 ref 1

H12 molekülünün referans 1 çözücüsündeki π-π* elektronik geçişi 277 nm-362 nm arasında görülmektedir.



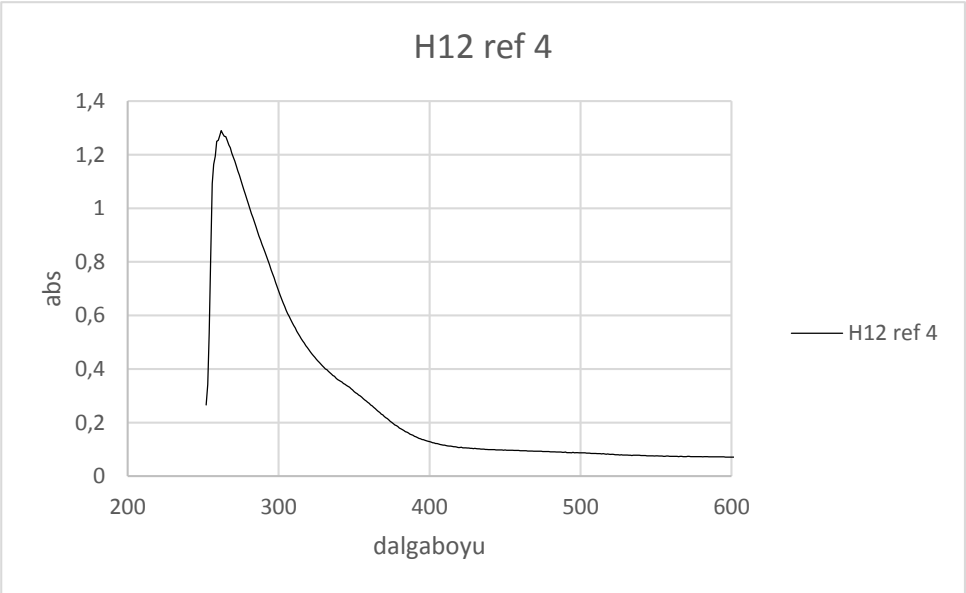
Şekil 4. 2. H12 ref 2

H12 molekülünün referans 2 çözücüsündeki π-π* elektronik geçişi 254 nm-260 nm arasında görülmektedir.



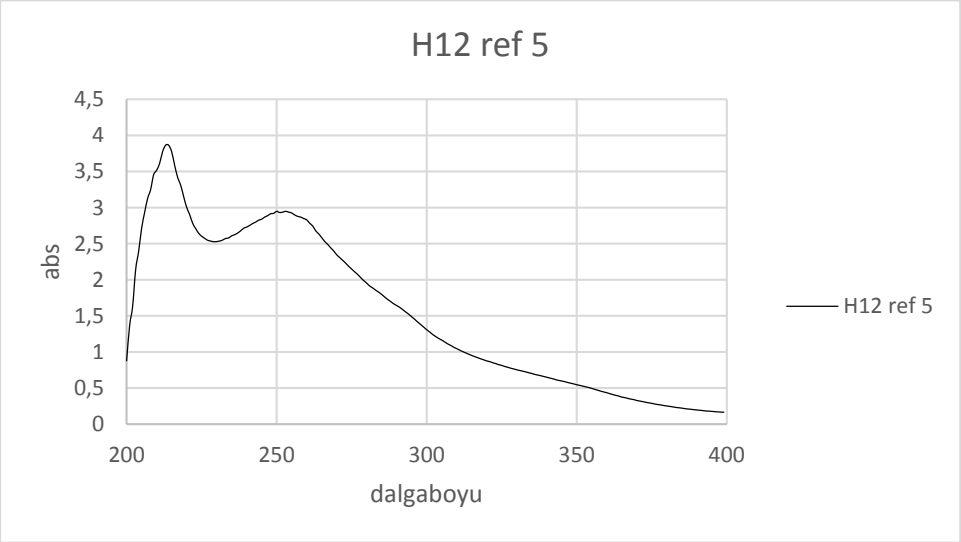
Şekil 4. 3. H12 ref 3

H12 molekülünün referans 3 çözücüsündeki π-π* elektronik geçişi 208 nm-250 nm arasında görülmektedir.



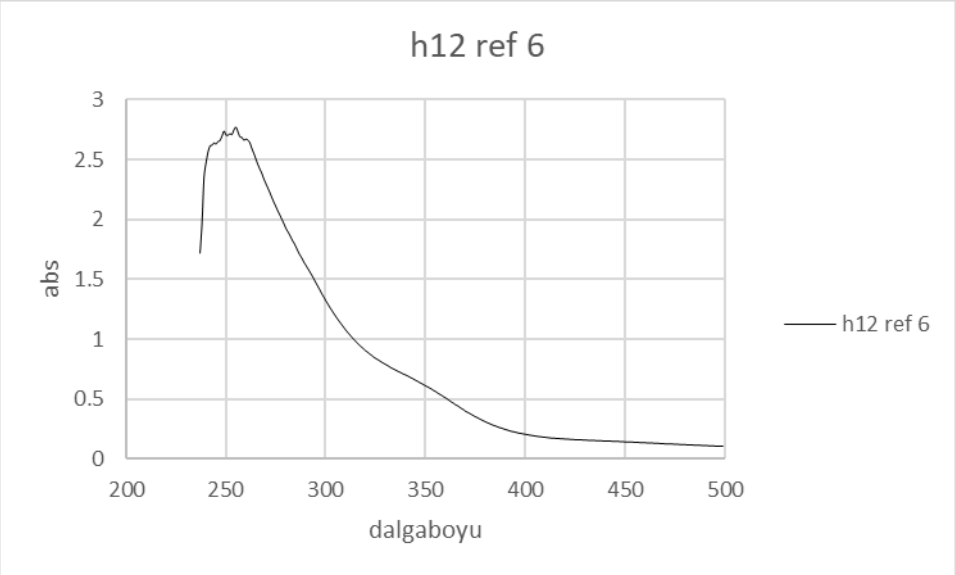
Şekil 4. 4. H12 ref 4

H12 molekülünün referans 4 çözücüsündeki π-π* elektronik geçişi 262 nm-307 nm arasında görülmektedir.



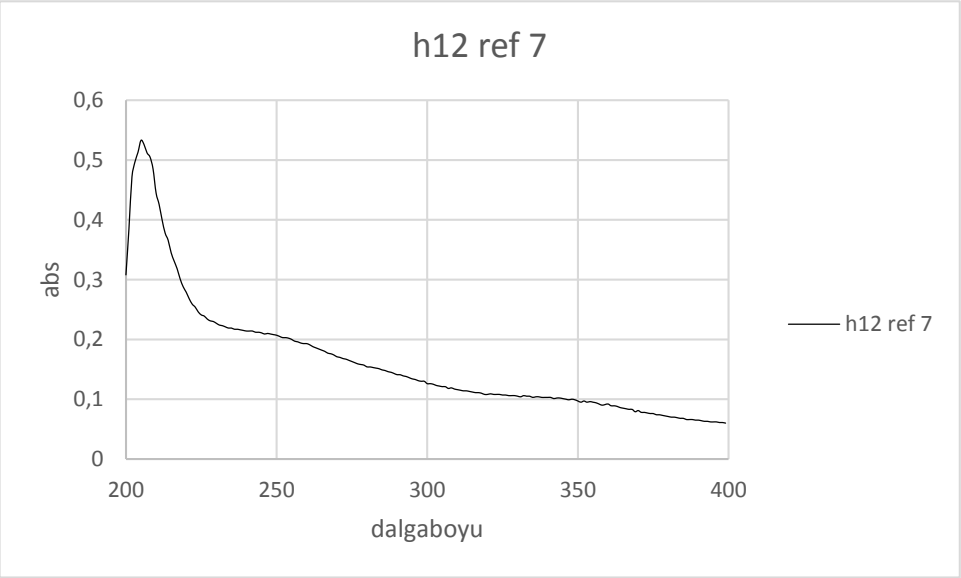
Şekil 4. 5. H12 ref 5

H12 molekülünün referans 5 çözücüsündeki π-π* elektronik geçişi 214 nm-256 nm arasında görülmektedir.



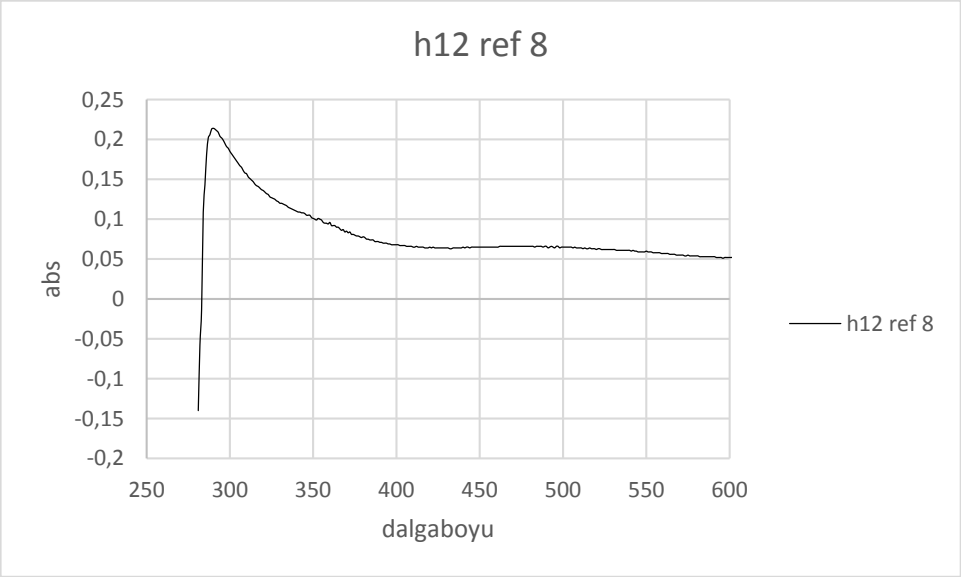
Şekil 4. 6. H12 ref 6

H12 molekülünün referans 6 çözücüsündeki π-π* elektronik geçişi 244 nm-275 nm arasında görülmektedir.



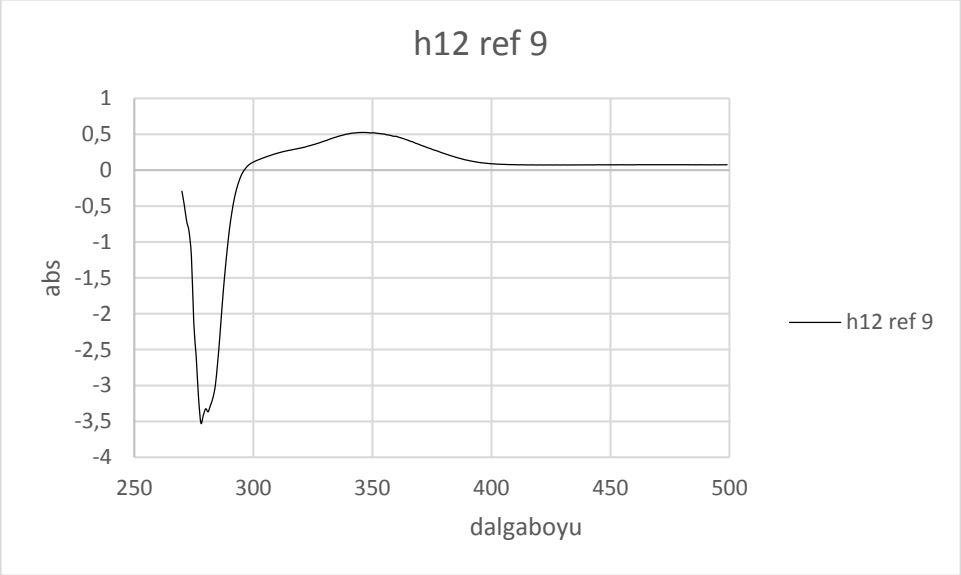
Şekil 4. 7. H12 ref 7

H12 molekülünün referans 7 çözücüsündeki π-π* elektronik geçişi 200 nm-220 nm arasında görülmektedir.



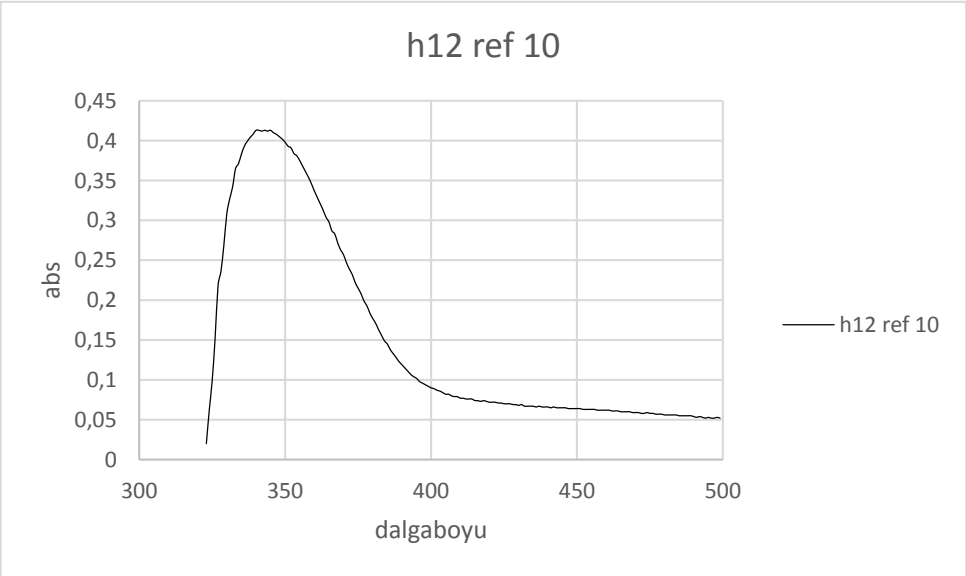
Şekil 4. 8. H12 ref 8

H12 molekülünün referans 8 çözücüsündeki π-π* elektronik geçişi 290nm-310 nm arasında görülmektedir.



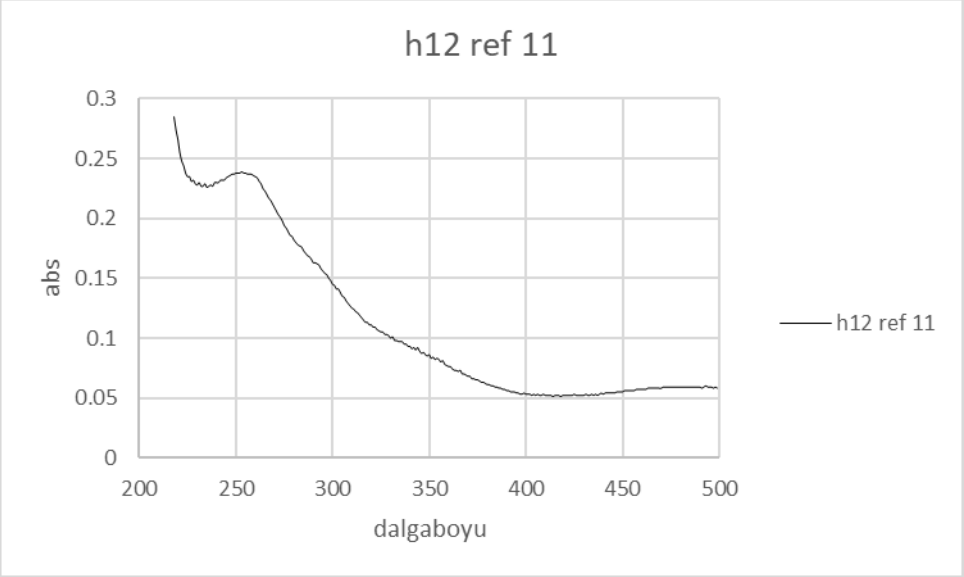
Şekil 4. 9. H12 ref 9

H12 molekülünün referans 9 çözücüsündeki π-π* elektronik geçişi 375nm-400 nm arasında görülmektedir.



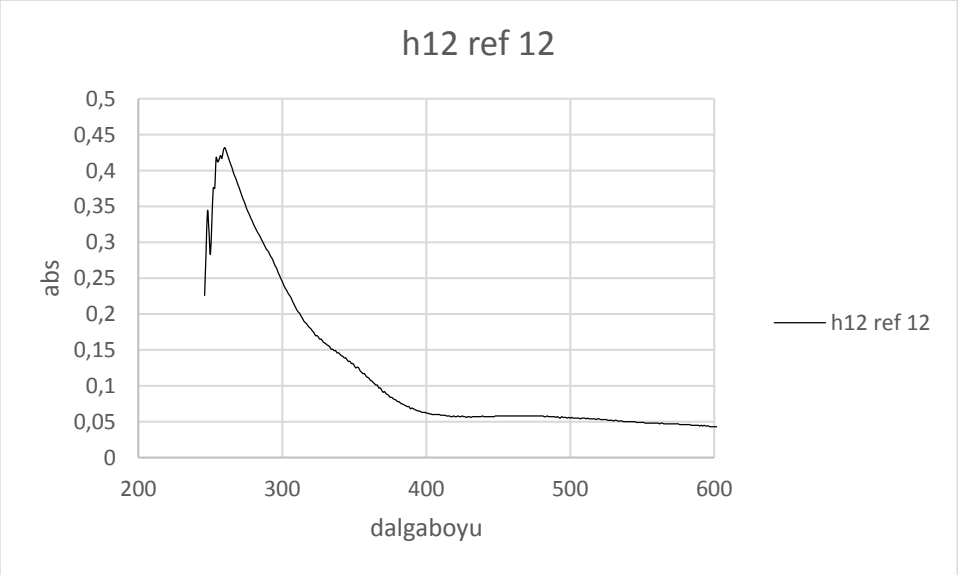
Şekil 4. 10. H12 ref 10

H12 molekülünün referans 10 çözücüsündeki π-π* elektronik geçişi 325 nm-380 nm arasında görülmektedir.



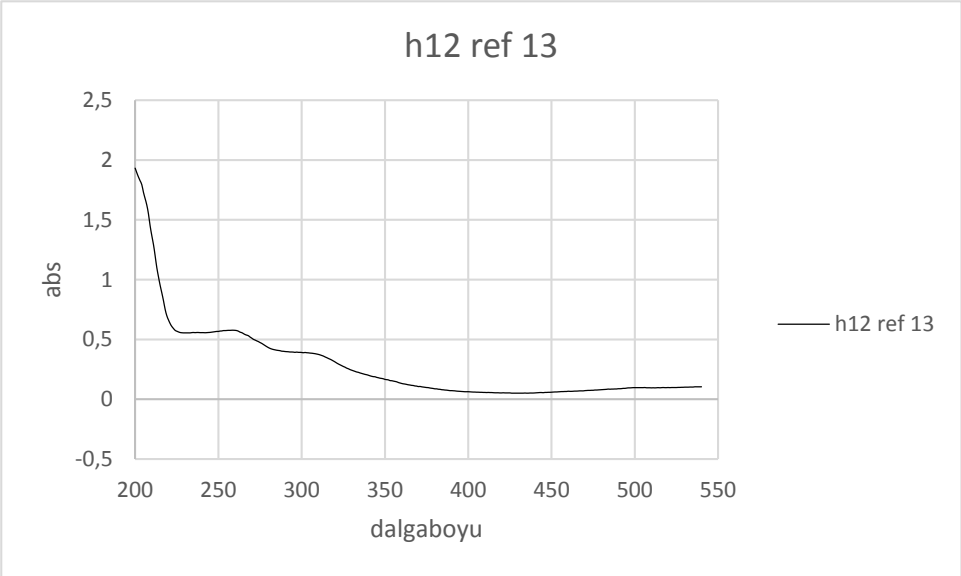
Şekil 4. 11. H12 ref 11

H12 molekülünün referans 11 çözücüsündeki π-π* elektronik geçişi 225 nm-275 nm arasında görülmektedir.



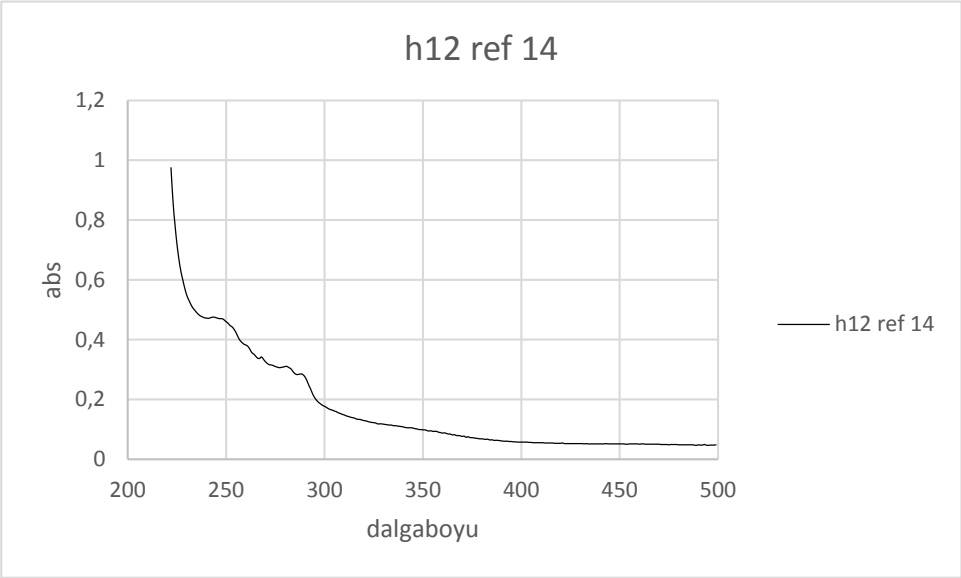
Şekil 4. 12. H12 ref 12

H12 molekülünün referans 12 çözücüsündeki π-π* elektronik geçişi 275 nm-300 nm arasında görülmektedir.



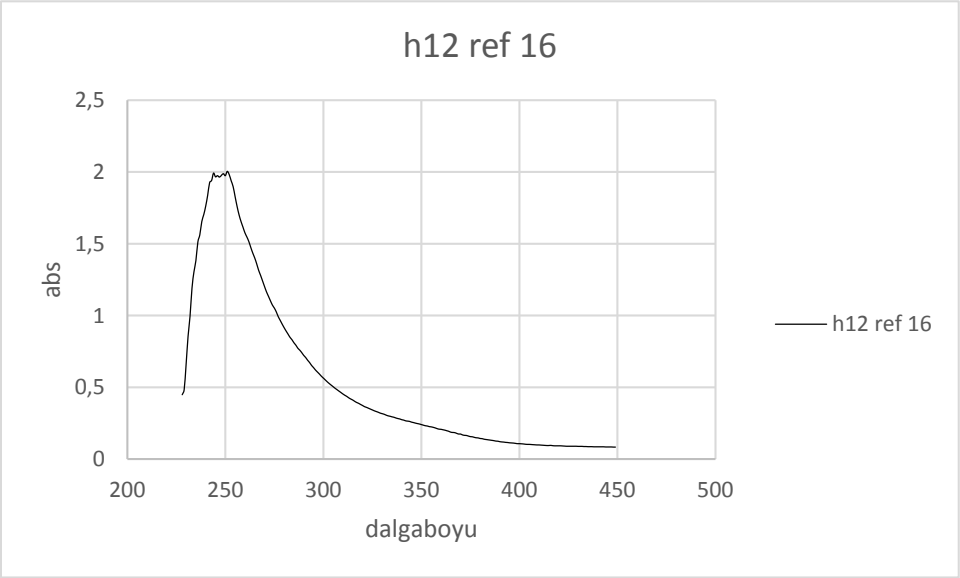
Şekil 4. 13. H12 ref 13

H12 molekülünün referans 13 çözücüsündeki π-π* elektronik geçişi 225 nm-375 nm arasında görülmektedir.



Şekil 4. 14. H12 ref 14.

H12 molekülünün referans 14 çözücüsündeki π-π* elektronik geçişi 240 nm-362 nm arasında görülmektedir.



Şekil 4. 15. H12 ref 16

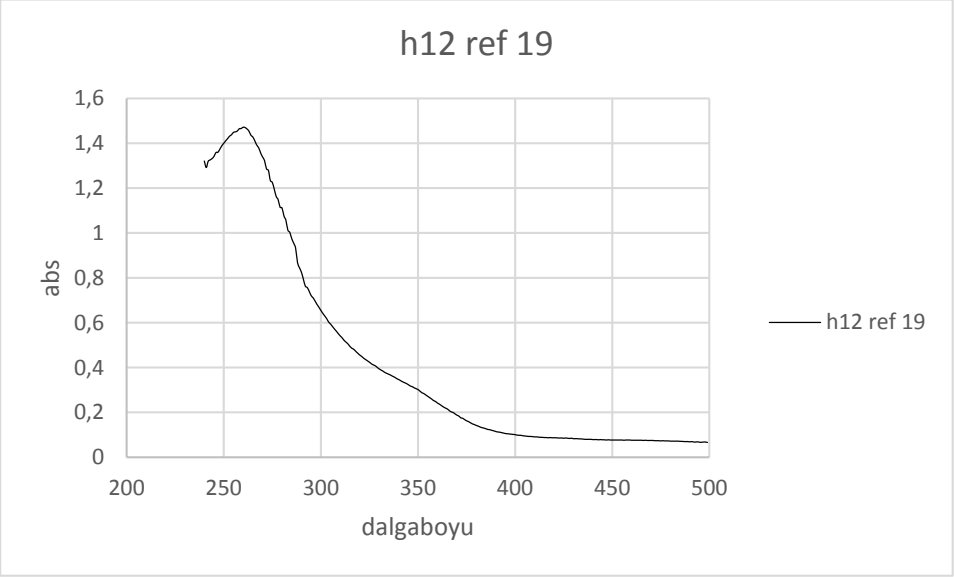
H12 molekülünün referans 16 çözücüsündeki π-π* elektronik geçişi 230 nm-275 nm arasında görülmektedir.

Şekil 4. 16. H12 ref 17

H12 molekülünün referans 17 çözücüsündeki π-π* elektronik geçişi 240 nm-362 nm arasında görülmektedir.

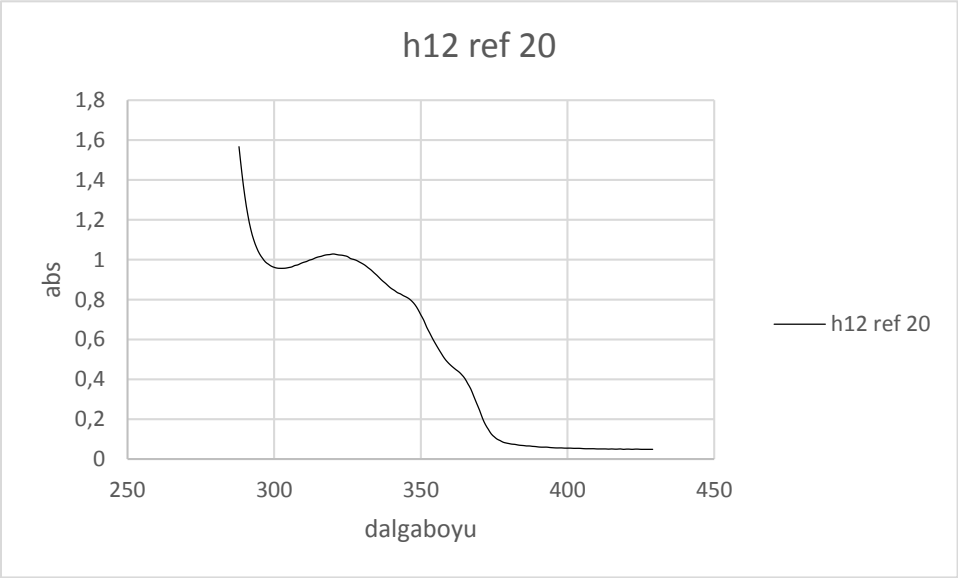
Şekil 4. 17. H12 ref 18

H12 molekülünün referans 18 çözücüsündeki π-π* elektronik geçişi 233 nm-262 nm arasında görülmektedir.



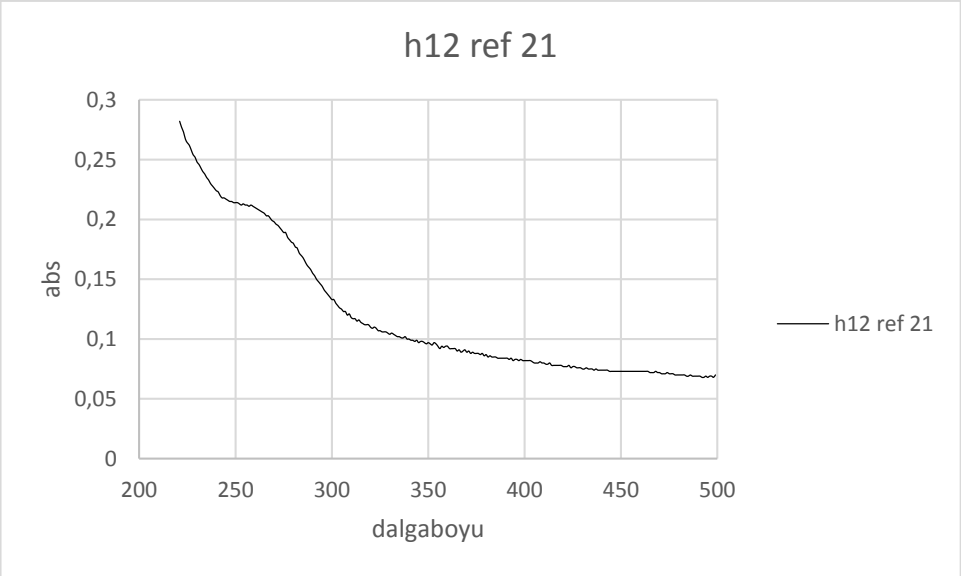
Şekil 4. 18. H12 ref 19

H12 molekülünün referans 19 çözücüsündeki π-π* elektronik geçişi 240 nm-275 nm arasında görülmektedir.



Şekil 4. 19. H12 ref 20

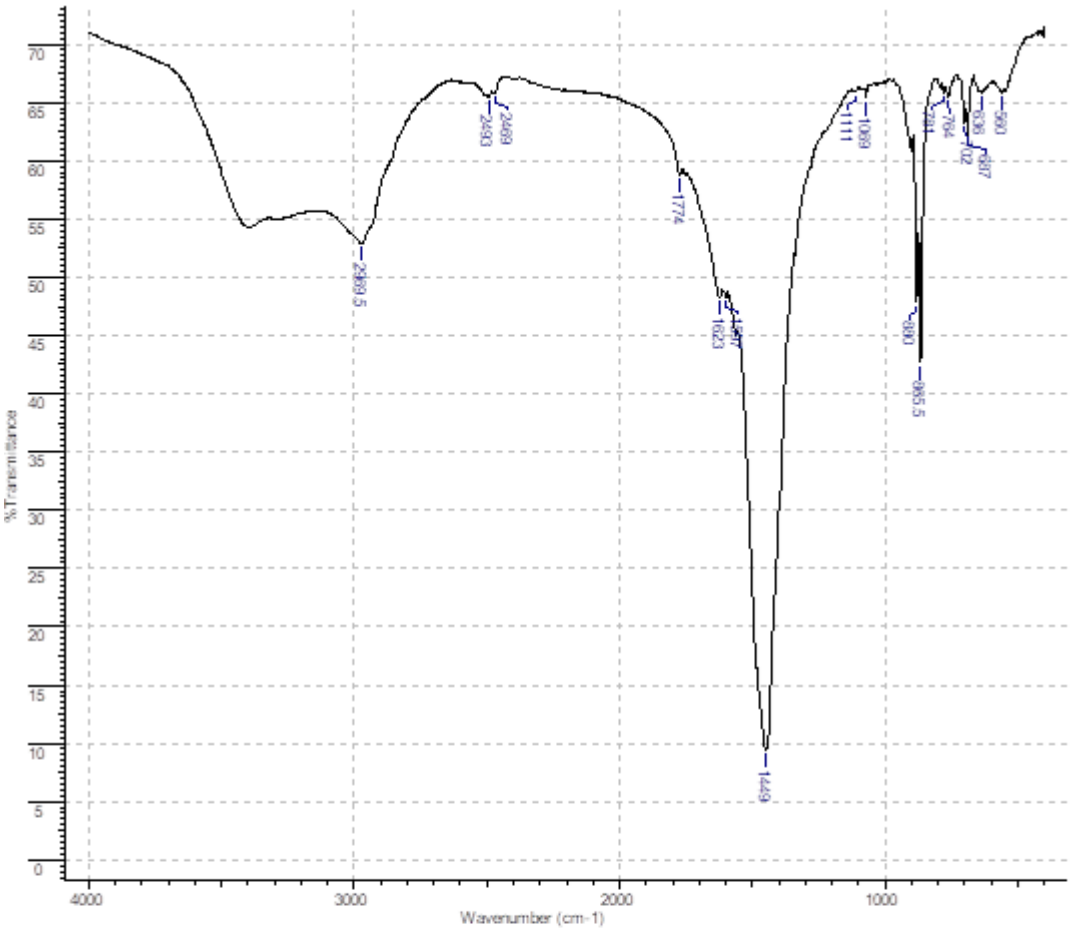
H12 molekülünün referans 20 çözücüsündeki π-π* elektronik geçişi 300 nm-348 nm arasında görülmektedir.



Şekil 4. 20. H12 ref 21

H12 molekülünün referans 21 çözücüsündeki π-π* elektronik geçişi 243 nm-302 nm arasında görülmektedir.

4.2.Formazan Molekülümüzün IR Ölçüm Sonuçları



No	cm-1	%T	Intensity
1	560.00	65.844	VW
2	636.00	65.841	VW
3	687.00	62.053	W
4	702.00	63.232	W
5	764.00	65.544	VW
6	781.00	65.772	VW
7	865.50	42.674	M
8	880.00	47.845	M
9	1069.00	65.349	VW
10	1111.00	65.904	VW
11	1449.00	9.373	VS
12	1597.00	48.223	M
13	1623.00	48.206	M
14	1774.00	58.771	W
15	2469.00	65.741	VW
16	2493.00	65.439	VW
17	2969.50	52.869	W

Şekil 4. 21. H12 Molekülü IR Deneysel Metotlarıyla Hesaplanan Titreşim Frekansları

Çizelge 4. 1. H12 Molekülü IR Deneysel Metotlarıyla Hesaplanan Titreşim Frekansları

No	cm^{-1}	%T	Intensity	Yaklaşık mod tanımlamaları
1	2969,5	52.869	Güçlü, Geniş	N-H Stretching Modu CH_3 Titreşim Modu
2	2493.00	65.439	Geniş, Zayıf	N-H Stretching Modu CH_3 Titreşim Modu
3	2469.00	65.741	Güçlü, Zayıf	N-H Stretching Modu CH_3 Titreşim Modu
4	1449.00	9.373	Güçlü, Dar	C=N Gerilme Modu O-H Gerilme Modu C-N Gerilme Modu C-H Düzlem İçi Egilme Modu
5	1069.00	65.349	Orta, Sivri	N=N Gerilme Modu C-C Gerilme Modu C-N Gerilme Modu C-H Düzlem içi Egilme Modu
6	880.00	47.845	Güçlü, Sivri	C-H Düzlem Dışı Eğilme Modu C-C Gerilme Modu C-N Gerilme Modu -C-N-N-C Bükülme Modu

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

H12 molekülünün referans 1 çözücüsündeki π-π* elektronik geçişi 277 nm-362 nm arasında görüldü.

H12 molekülünün referans 2 çözücüsündeki π-π* elektronik geçişi 254 nm-260 nm arasında görüldü.

H12 molekülünün referans 3 çözücüsündeki π-π* elektronik geçişi 208 nm-250 nm arasında görüldü.

H12 molekülünün referans 4 çözücüsündeki π-π* elektronik geçişi 262 nm-307 nm arasında görüldü.

H12 molekülünün referans 5 çözücüsündeki π-π* elektronik geçişi 214 nm-256 nm arasında görüldü.

H12 molekülünün referans 6 çözücüsündeki π-π* elektronik geçişi 244 nm-275 nm arasında görüldü.

H12 molekülünün referans 7 çözücüsündeki π-π* elektronik geçişi 200 nm-220 nm arasında görüldü.

H12 molekülünün referans 8 çözücüsündeki π-π* elektronik geçişi 290nm-310 nm arasında görüldü.

H12 molekülünün referans 9 çözücüsündeki π-π* elektronik geçişi 375nm-400 nm arasında görüldü.

H12 molekülünün referans 10 çözücüsündeki π-π* elektronik geçişi 325 nm-380 nm arasında görüldü.

H12 molekülünün referans 11 çözücüsündeki π-π* elektronik geçişi 225 nm-275 nm arasında görüldü.

H12 molekülünün referans 12 çözücüsündeki π-π* elektronik geçişi 275 nm-300 nm arasında görüldü.

H12 molekülünün referans 13 çözücüsündeki π-π* elektronik geçişi 225 nm-375 nm arasında görüldü.

H12 molekülünün referans 14 çözücüsündeki π-π* elektronik geçişi 240 nm-362 nm arasında görüldü.

H12 molekülünün referans 16 çözücüsündeki π-π* elektronik geçişi 230 nm-275 nm arasında görüldü.

H12 molekülünün referans 17 çözücüsündeki π-π* elektronik geçişi 240 nm-362 nm arasında görüldü.

H12 molekülünün referans 18 çözücüsündeki π-π* elektronik geçişi 233 nm-262 nm arasında görüldü.

H12 molekülünün referans 19 çözücüsündeki π-π* elektronik geçişi 240 nm-275 nm arasında görüldü.

H12 molekülünün referans 20 çözücüsündeki π-π* elektronik geçişi 300 nm-348 nm arasında görüldü.

H12 molekülünün referans 21 çözücüsündeki π-π* elektronik geçişi 243 nm-302 nm arasında görüldü.

2069.5 cm^{-1}'de, güçlü, geniş olarak N-H stretching modu, CH_3 titreşim modu IR pikleri görüldü.

2493,00 cm^{-1}'de, geniş, zayıf olarak N-H stretching modu, CH_3 titreşim modu IR pikleri görüldü.

2469,00 cm^{-1}'de, geniş, zayıf olarak N-H stretching modu, CH_3 titreşim modu IR pikleri görüldü.

1449,00 cm^{-1}'de, güçlü, dar olarak C=N gerilme modu, O-H gerilme modu, C-N gerilme modu, C-H düzlem düzlem içi eğilme modu IR pikleri görüldü

.

1069,00 cm^{-1}'de, orta, sivri olarak, N=N gerilme modu, C-C gerilme modu, C-N gerilme modu, C-H düzlem içi eğilme modu IR pikleri görüldü

880,00 cm^{-1}'de, güçl, sivri olarak, C-H düzlem dışı eğilme modu, C-C gerilme modu, C-N gerilme modu, -C-N-N-C bükülme modu IR pikleri görüldü.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sonuç olarak bu çalışmada çözücünün soğurma tayfına etkisini göstermek amacıyla farklı polaritedeki çözücüler için UV ve IR ölçümleri alındı ve UV spektrumlarında genel olarak 2 ve daha fazla band değeri olduğu görülmüştür.

IR spektrumları ise 990-1069 cm^{-1} aralığında C-C gerilme bandları ve 2069.5-2469 cm^{-1} aralığında CH_3 Gerilme titreşimleri litaretür ile uyumlu olarak beklendiği gibidir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Abou-Elenien, G. M. (1988). Voltammetric studies on some substituted-3-cyano-1,5-diphenylformazans in nonaqueous medium. Journal of Indian Chemical Sociaty, LXV(253-257).

Anonim, https://diyot.net/elektromanyetik-dalgalar/, erişim tarihi:10.11.2020

Anonim, http://www.karmabilgi.net/isigin-kirilmasi-7-sinif/ erişim tarihi:10.11.2020

Anonim, https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/51386/mod_resource/content/0/IR%20spektroskopisi.pdf, erişim tarihi:10.10.2020

Gökçe, G. (2004). Trifenilformazan Ve Bazı Türevlerinin Elektrokimyasal Davranışlarına Kompleks Oluşumunun Etkisinin Incelenmesi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, 1-7s.

Kawamura, Y., Nishiguchi, H. O., Yamauchi, J. And Deguchi, Y. (1984). Ferromagnetic interactions in formazanyl – copper complexes. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 57(1441 – 1445).

Kawamura, Y., Yoshino, M., Murakami, K. (1984). Kinetics of the inhibition by naphtholsulfonate compounds of AMP deaminase from chicken erythrocytes. Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Protein Structure and Molecular Enzymology, 791(3), 364-369.

Kepez, M. (1986). Heteroaril Formazanlar. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 2(45-47).

Nineham, A. W. (1954). The chemistry of formazans and tetrazolium salts. Chemical Reviews, 55(355-436).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Sadler, J. L. (1968). The electrochemical reduction of aromatic azo compaund. journal of the american chemical society(1979-1989).

Sherif, O. E. (1997). Effects on the electronic absorption spectra of some substitued diarlyformazans (Cilt 128). Monatshefte für Chemie.

Tezcan, H., Uzluk, E. (2008). Electrochemical studies of bis [1-substituted (eNO2, eCOOH, eCl, eBr)phenyl-3,5-diphenylformazanato]nickel(II) complexes. Dyes and Pigments, 77(635-645).

Tezcan, H., Uzluk, E. (2008). The synthesis and spectral properties of 1,3-substituted phenyl-5-phenylformazans and their Ni(II) complexes. 76(733-740).

Uğur, E. (2000). N, N''-Difenil-N',N'''-Bis (sübstitüefenil)-C,C'-p-Fenilen Diformazanların Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması ve Farklı Çözücüler İçinde Absorpsiyon Spektrumlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi.

Wang, J. (2000). Analytical Electrochemistry, (Cilt 2nd Edition). Wıley-VCH.