

## 4-((2-methoxyphenyl)diazenyl)benzene-1,3-diol Molekülünün Bazı Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi

Erol TAŞAL\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 26480, Eskişehir

(Alınış / Received: 05.10.2017, Kabul / Accepted: 16.01.2018, Online Yayınlanma / Published Online: 28.05.2018)

### Anahtar Kelimeler

Dft,  
Hf,  
IR,  
Termodinamik  
parametreleri

**Özet:** Bu çalışmada 4-((2-methoxyphenyl)diazenyl)benzene-1,3-diol molekülünün bazı spektroskopik özellikleri incelenmiştir. Moleküllerin bu özellikleri üzerine çalışmalar güneş enerjisindeki gelişmeler açısından yararlı bilgiler sağlayabilir. Azoaromatik moleküller, boya endüstrisinde sıvı kristaller için mükemmel foto düzenleme substratları, yüksek verimli foto kırılma ortamı, asit-baz, redoks ve metalkrom indikatörleri olarak kullanıldıklarından dolayı yoğun olarak ilgi duyulan moleküllerdir. Azoaromatik moleküller optik aktuatörler ve optik bilgi depolama ortamı olarak kullanılırlar. Azo boyalar aynı zamanda ultraviyole ışığa maruz kalan katalizörler olarak fotokatalitik reaksiyonlarda da kullanılırlar.

## Investigations of Some Spectroscopic properties of 4-((2-methoxyphenyl)diazenyl)benzene-1,3-diol Molecule

### Keywords

Dft,  
Hf,  
IR,  
Thermodynamic  
paramaters

**Abstract:** In this study, some spectroscopic properties of the 4-((2-methoxyphenyl)diazenyl)benzene-1,3-diol molecule have been investigated. Studies on these properties of the molecules can provide useful information on the evolution of solar energy. Azoaromatic molecules are intensely interesting molecules because they are used as excellent photorefractive substrates for liquid crystals in the dye industry, as high-efficiency photo-refractive media, acid-base, redox and metachromatic indicators. Azoaromatic molecules are used as optical actors and optical information storage media. Azo dyes are also used in photocatalytic reactions as catalysts exposed to ultraviolet light.

### 1. Giriş

Organik kimyanın teknik sahadaki son 60 senelik gelişmesinin ağırlık merkezi organik boyalar teşkil etmiştir [1].

Kimyasal yapılarına göre sınıflandırmada en geniş grup azo boyarmaddeleridir. Azo boyarmaddeleri sayıları binleri bulan ve boyarmaddelerin en büyük ve en önemli sınıfıdır. Azo boyarmaddeleri boyama güçlerinin çok olması, ucuz çıkış maddelerinden kolayca elde edilebilmeleri, çok geniş renk aralığını kapsamaları ve iyi haslık özellikleri göstermeleri sebebiyle daha çok tercih edilir [2].

Azo bileşikleri, iki aromatik halka azo grubuyla birbirine bağlanmış olduğundan ve bu nedenle konjugasyon arttığından dolayı genellikle parlak renkli bileşiklerdir.  $\pi$  elektronlarının delokalizasyonu arttığından dolayı ışığın absorpsiyonu görünür bölgede meydana gelir. Azo bileşikleri, parlak renkli

bileşikler oldukları ve nispeten daha ucuz çıkış maddelerinden sentezlenebildikleri için boya olarak çok sık kullanılırlar [3].

Bazı renklendiricilerden çeşitli polimerleşme reaksiyonları yoluyla fonksiyonel polimerler için monomere olarak yararlanılabileceğinden dolayı bifonksiyonel renklendiricilerin tasarlanması ve sentezlenmesi son yıllarda önemlidir [4-6].

Azo polimerler çeşitli fotonik uygulamalarda mümkün olan azo kullanımlarından dolayı çok dikkat çekmektedir [7]. Son zamanlarda, pek çok önemli çalışma azo bileşiklerinin mükemmel optik hafıza ve fotoelektrik özelliklere sahip olduğunu göstermiştir [8]. Azo bileşiklerinden boya ve analitik maddeler olarak yararlanılmasının yanı sıra optik bilgi depolamak için materyal olarak da yararlanılır [9,10]. Bu bileşikler mekanistik ve sentetik organik kimyanın gelişmesinde önemli rol oynamaktadır [11,12].

Azo boyarmaddeleri sınıfı en büyük organik boyarmadde sınıfıdır [13]. Azo grubunun sayısına göre mono, bis, tris, tetrakis azo boyaları olarak adlandırılırlar [14,15].

Azo boyar moleküllerinin iki tür konformeri bulunmaktadır. Bu formlar *cis* ve *trans* formlarıdır. *Trans* izomerinin yanı sıra *cis* izomeri de izole edilebilir. *Trans-cis* izomerizmi dipol momentlerin ölçümü ile doğrulanmıştır [16].

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülünün incelenen özellikleri

#### 2.1.1. Hesaplama detayları

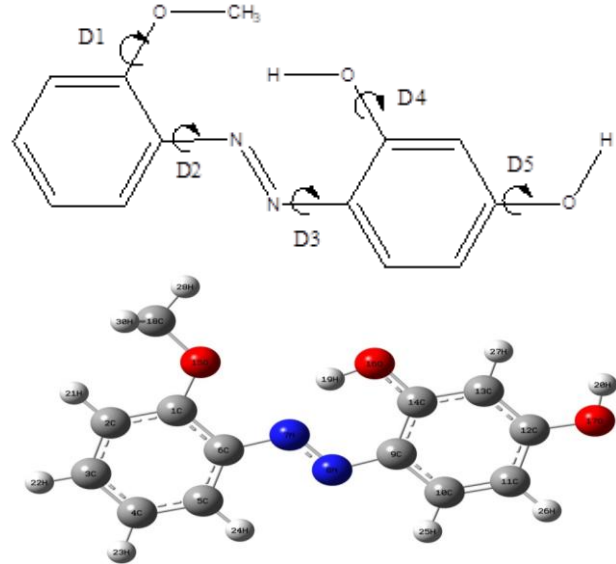
Hesaplamaların ilk adımı olarak, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülünün konformasyon analizinin en kararlı konformer yapısı elde edilmiştir. Molekülünün potansiyel enerji eğrileri HF/3-21G temel seti kullanılarak D1, D2, D3, D4 ve D5 dihedral açılarının serbest döndürülmesiyle elde edilmiştir. Bu yapıların geometrik parametreleri *ab initio* HF/3-21G metodu kullanılarak optimize edilmiştir. Düşük enerjili konformerler D1-5 dihedral açılarının potansiyel dönmeleri HF/3-21G temel setiyle elde edilmiştir. Elde edilen her bir konformasyondaki imajiner frekansın yokluğu ve potansiyel enerji yüzeyindeki minimum noktalarının uyum içinde olduğu doğrulanmıştır. Molekülün moleküler geometrisi için düşük enerjili konformer, HF ve DFT (B3LYP) metodlarının her biri için 631G(d,p), 631+G(d,p), 631++G(d,p), 6311G(d,p), 6311+G(d,p) ve 6311++G(d,p) temel setleri kullanılarak yeniden optimize edilmiştir. Her bir normal mod üzerine yansıyan iç koordinatların relatif ağırlıklarının yüzdesi Gaussian 03W programıyla hesaplanmıştır [17].

Moleküllerin atomik yük, moleküler polarizabilite ve dipol moment hesaplamaları gibi bazı moleküler özellikler, HF ve DFT (B3LYP) metodları ve 631G(d,p), 631+G(d,p), 631++G(d,p), 6311G(d,p), 6311+G(d,p) ve 6311++G(d,p) temel setleri kullanılarak yapılmıştır [17].

#### 2.1.2. Moleküllerin konformasyonel kararlılığı

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülünün konformasyonel kararlılığına etki eden beş tane zincir grubu vardır. Bu zincirler D1 (C18-O15-C1-C2), D2 (C5-C6-N7-N8), D3 (N7-N8-C9-C10), D4 (C13-C14-O16-H19) ve D5 (C13-C12-O17-H20) dihedral açıları molekülün konformasyonel esnekliğiyle ilgili olan açılardır (Şekil 1).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülünün farklı konformasyonlarının olası durumları D1-5'e bağlıdır. Molekülün her bir dihedral için iç koordinat sistemi mevcuttur; böylece 3<sup>5</sup>=243 tane olası konformer elde edilebilir [18].



Şekil 1. C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p) metoduyla optimize edilmiş yapısı, dönme bağ adları ve atom numaraları

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülünün konformerlerini elde etmek için, dihedral açılarının tarama prosedürü D1-5 dihedral açılarını her bir sabit değerlerinde uygulanarak diğer bütün geometrik parametreleri HF/3-21G metoduyla optimize edildi. D1-5 dönme koordinatlarının değişimi 10° lik adımlarla 0° den 360° ye kadar hesaplanmıştır ve Şekil 2' de gösterilmiştir.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülüne ait konformerlerin HF/3-21G metoduyla optimize edilmiş geometrileri Şekil 3' te gösterilmiştir ve gaz fazı relatif enerjileri, karakteristik dönme açıları, bazı relatif termodinamik parametreleri ve dipol momentleri Tablo 1' de listelenmiştir. K<sub>1</sub> konformerinin en kararlı form olduğu açıktır. Böylece çalışmada moleküllerin bu formu üzerine odaklanarak moleküler yapı ve titreşim spektrumlarının tayinleri yapılmıştır.

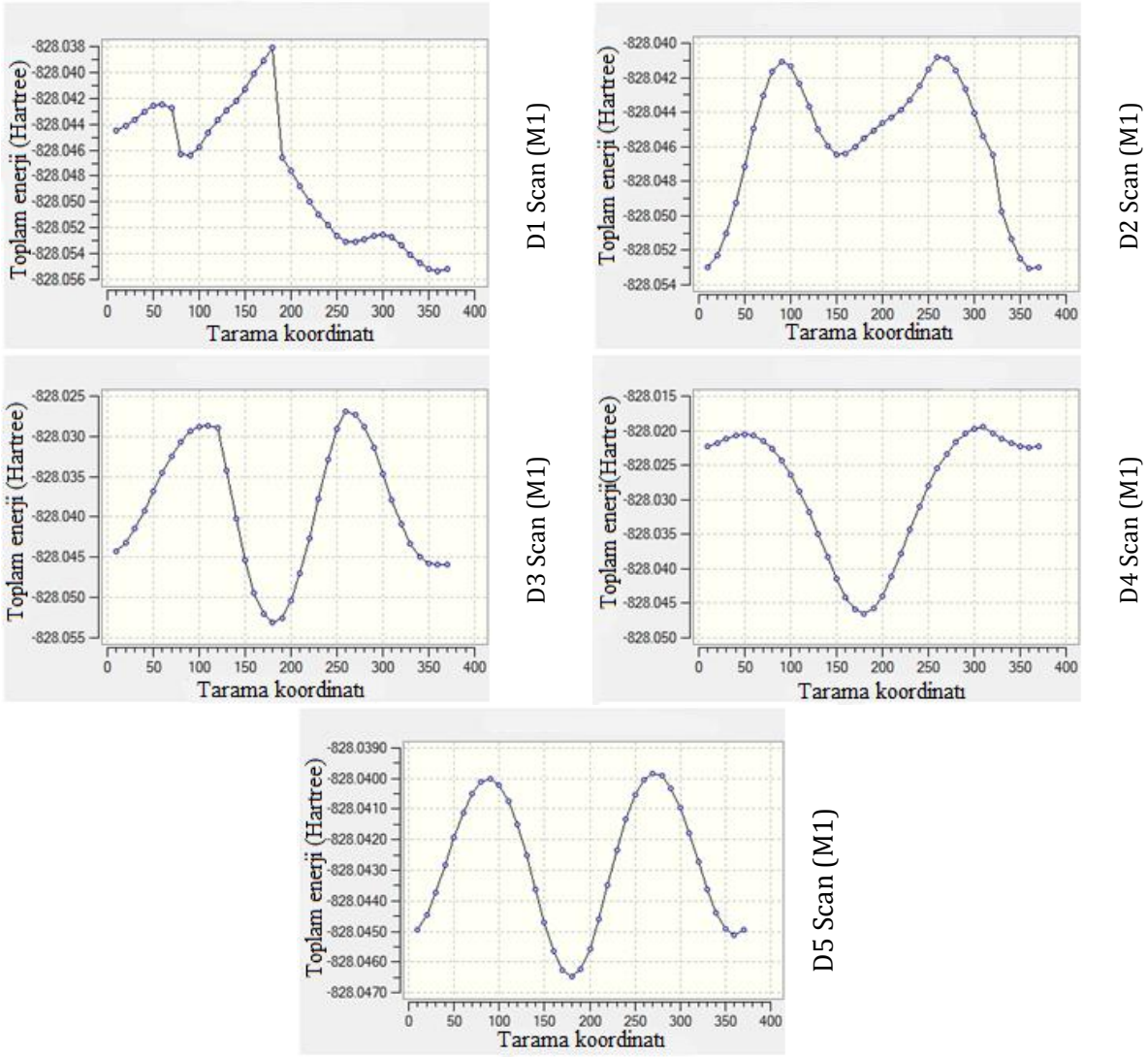
#### 2.1.3. Moleküler yapı

Moleküllerinin şematik gösterimi ve B3LYP/6-311++G(d,p) metoduyla optimize edilmiş yapısı gösterilmiştir (Şekil 1). Moleküllerin *ab initio* HF ve DFT (B3LYP) metodları ve 631G(d,p), 631++G(d,p),

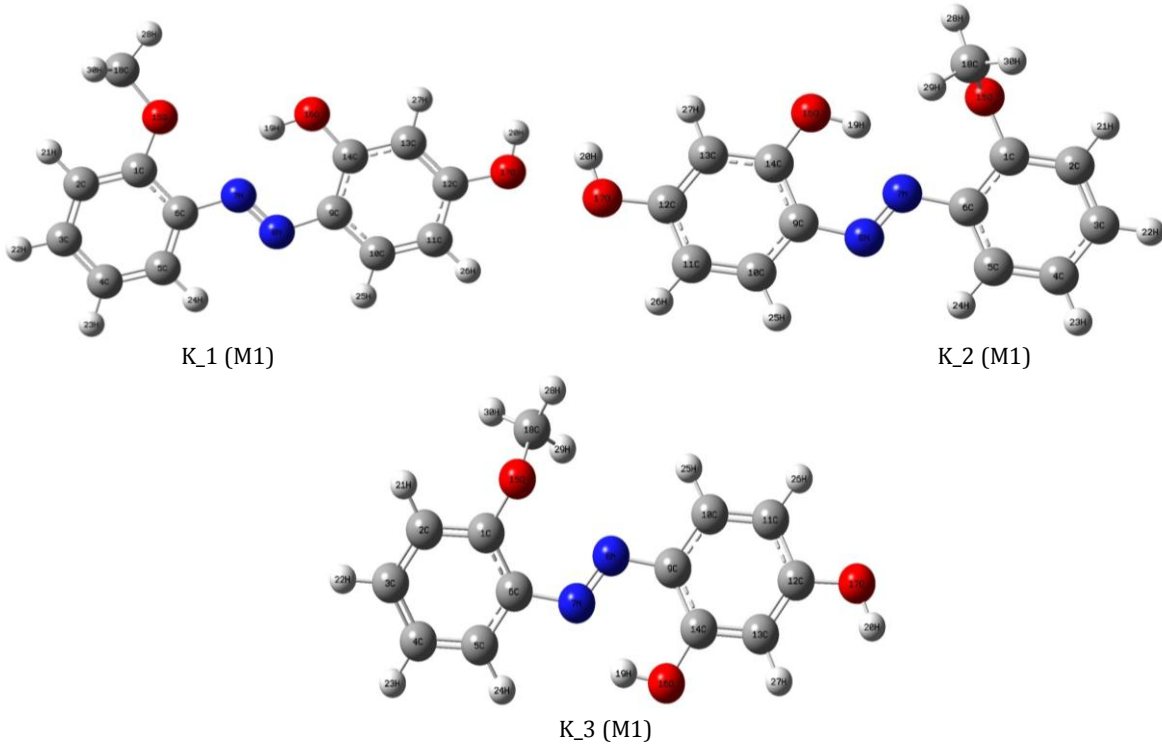
6311G(d,p) ve 6311++G(d,p) temel setleriyle optimize edilmiş bağ uzunlukları ve dihedral açıları Tablo 2' de verilmiştir.

#### 2.1.4. C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülünün hesaplanan polarizabiliteleri

Tablo 3' de birçok metot ve temel setle hesaplanan polarizabilite değerleri vardır. En büyük dipol polarizabilite; C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülü için 115,1 olarak DFT/6-31++G(d,p) metoduyla hesaplanmıştır. Bu değerler moleküllerin altı ayrı doğrultuda ortaya çıkan polarizabilitelerinin ortalamasıdır.



Şekil 2.  $C_{13}H_{12}N_2O_3$  molekülü için HF/3-21G metoduyla hesaplanan D1-5 dihedral açılarını dönme enerji eğrileri



Şekil 3.  $C_{13}H_{12}N_2O_3$  molekülünün HF/3-21G ile optimize edilmiş 3 konformerinin geometrik yapısı

**Tablo 1.** C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülünün en kararlı konformerlerinin HF/3-21G metoduyla hesaplanan, karakteristik ve relatif termodinamik verileri

| Konformerler | D1  | D2  | D3   | D4   | D5   | E <sub>T</sub> (Hartree) | ΔE (kcal/mol) | μ (Debye) |
|--------------|-----|-----|------|------|------|--------------------------|---------------|-----------|
| K_1          | 0   | 0   | 180  | 180  | -180 | -828.055329              | 0.00          | 3.58      |
| K_2          | -94 | 4   | -180 | -180 | -178 | -828.053100              | 1.40          | 2.25      |
| K_3          | -86 | 154 | 179  | 179  | 180  | -828.046480              | 5.55          | 2.10      |

E<sub>T</sub> toplam enerji, ΔE relatif enerji

**Tablo 2.** C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülünün bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve dihedral açıları (°)

| Parametreler     | Referanslar              |        |        |        |        |        |        |        |        |  |
|------------------|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--|
| Bağ uzunluğu (Å) |                          |        |        |        |        |        |        |        |        |  |
| C1-O15           |                          | 1.360  | 1.361  | 1.357  | 1.358  | 1.345  | 1.344  | 1.342  | 1.342  |  |
| O15-C18          |                          | 1.420  | 1.424  | 1.422  | 1.423  | 1.401  | 1.403  | 1.401  | 1.401  |  |
| C6-N7            | 1.405;1.408;1.428; 1.419 | 1.405  | 1.406  | 1.404  | 1.405  | 1.414  | 1.415  | 1.415  | 1.415  |  |
| N7-N8            | 1.260;1.268;1.254; 1.276 | 1.276  | 1.274  | 1.270  | 1.269  | 1.225  | 1.224  | 1.220  | 1.220  |  |
| N8-C9            | 1.428;1.401;1.424; 1.380 | 1.387  | 1.388  | 1.386  | 1.387  | 1.402  | 1.403  | 1.403  | 1.403  |  |
| C12-O17          |                          | 1.360  | 1.364  | 1.359  | 1.362  | 1.343  | 1.344  | 1.342  | 1.343  |  |
| C14-O16          |                          | 1.335  | 1.338  | 1.333  | 1.336  | 1.327  | 1.328  | 1.326  | 1.326  |  |
| O17-H20          |                          | 0.967  | 0.967  | 0.963  | 0.963  | 0.943  | 0.943  | 0.941  | 0.941  |  |
| O16-H19          |                          | 1.007  | 1.006  | 1.000  | 1.000  | 0.955  | 0.955  | 0.952  | 0.953  |  |
| r<C-C> benzen    | 1,390                    | 1.402  | 1.403  | 1.400  | 1.400  | 1.389  | 1.390  | 1.388  | 1.389  |  |
| r<C-H> aromatik  | -                        | 1.085  | 1.085  | 1.083  | 1.083  | 1.074  | 1.074  | 1.074  | 1.074  |  |
| r<C-H> alifatik  | -                        | 1.095  | 1.095  | 1.093  | 1.093  | 1.083  | 1.083  | 1.084  | 1.084  |  |
| Bağ açısı (°)    |                          |        |        |        |        |        |        |        |        |  |
| 2C-1C-15O        | 121.7                    | 124.2  | 124.1  | 124.2  | 124.1  | 124.0  | 123.9  | 124.0  | 123.9  |  |
| 6C-1C-15O        | 117.9                    | 116.2  | 116.3  | 116.3  | 116.4  | 116.6  | 116.7  | 116.7  | 116.8  |  |
| 1C-15O-18C       |                          | 118.6  | 118.9  | 118.8  | 118.9  | 120.1  | 120.3  | 120.2  | 120.2  |  |
| 1C-6C-7N         | 116.7;115.9              | 116.4  | 116.3  | 116.4  | 116.3  | 116.1  | 116.1  | 116.1  | 116.1  |  |
| 6C-7N-8N         | 112.8                    | 116.4  | 116.8  | 116.7  | 116.9  | 116.7  | 116.9  | 116.9  | 117.0  |  |
| 7N-8N-9C         | 114.6                    | 115.4  | 115.6  | 115.7  | 115.7  | 116.8  | 116.8  | 116.8  | 116.8  |  |
| 8N-9C-14C        | 131.9                    | 124.8  | 124.8  | 124.8  | 124.9  | 125.8  | 125.8  | 125.7  | 125.8  |  |
| 8N-9C-10C        | 115.7                    | 116.5  | 116.5  | 116.5  | 116.5  | 115.5  | 115.6  | 115.6  | 115.6  |  |
| 9C-14C-16O       |                          | 121.9  | 121.8  | 122.1  | 122.1  | 123.7  | 123.7  | 123.8  | 123.8  |  |
| 13C-14C-16O      |                          | 118.9  | 118.2  | 118.7  | 118.6  | 117.1  | 117.0  | 117.0  | 117.0  |  |
| 11C-12C-17O      |                          | 116.8  | 116.7  | 116.9  | 116.8  | 117.2  | 117.2  | 117.3  | 117.3  |  |
| 13C-12C-17O      |                          | 122.1  | 122.0  | 122.1  | 122.0  | 121.8  | 121.8  | 121.9  | 121.8  |  |
| θ<C-C-C> benzen  | 120.3                    | 120.0  | 120.0  | 120.0  | 120.0  | 120.0  | 120.0  | 120.0  | 120.0  |  |
| Dihedral açı (°) |                          |        |        |        |        |        |        |        |        |  |
| 3C-2C-1C-15O     |                          | 180.0  | -180.0 | 180.0  | -180.0 | 180.0  | 180.0  | 180.0  | 180.0  |  |
| 2C-1C-15O-18C    |                          | 0.000  | 0.000  | 0.000  | 0.000  | 0.000  | 0.000  | 0.000  | 0.000  |  |
| 7N-6C-1C-15O     |                          | 0.000  | 0.000  | 0.000  | 0.000  | 0.000  | 0.000  | 0.000  | 0.000  |  |
| 6C-1C-15-18C     |                          | 180.0  | 180.0  | 180.0  | -180.0 | -180.0 | -180.0 | -180.0 | -180.0 |  |
| 1C-6C-7N-8N      | -178.4                   | 180.0  | 180.0  | -180.0 | -180.0 | -180.0 | -180.0 | -180.0 | -180.0 |  |
| 6C-7N-8N-9C      |                          | -180.0 | -180.0 | -180.0 | -180.0 | 180.0  | -180.0 | 180.0  | 180.0  |  |
| 7N-8N-9C-10C     |                          | 180.0  | 180.0  | 180.0  | 180.0  | -180.0 | 180.0  | -180.0 | -180.0 |  |
| 7N-8N-9C-14C     | 0.04                     | -0.006 | 0.000  | -0.006 | -0.003 | 0.004  | 0.000  | 0.004  | 0.004  |  |
| 8N-9C-14C-16O    |                          | 0.000  | 0.000  | 0.000  | 0.000  | 0.000  | 0.000  | 0.000  | 0.000  |  |
| 12C-13C-14C-16O  |                          | -180.0 | -180.0 | -180.0 | -180.0 | 180.0  | -180.0 | 180.0  | 180.0  |  |
| 10C-11C-12C-17O  |                          | -180.0 | 180.0  | 180.0  | 180.0  | -180.0 | -180.0 | -180.0 | -180.0 |  |
| 14C-13C-12C-17O  |                          | -180.0 | -180.0 | 180.0  | -180.0 | -180.0 | -180.0 | -180.0 | -180.0 |  |

### 2.1.5. C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Molekülünün Hesaplanan Termodinamik Parametreleri

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülünün bazı termodinamik parametrelerin değerleri (örneğin sıfır-noktası titreşim enerjisi, E<sub>HOMO</sub>, E<sub>LUMO</sub>, termal düzeltme enerjisi vb.) Tablo 4' de listelenmiştir. Sıfır-noktası titreşim enerjisi, DFT (B3LYP) metodunda HF metoduna göre çok daha düşüktür. Aynı durum dipol moment içinde söz konusudur. Dipol moment değerleri DFT (B3LYP) metodunda HF metoduna göre düşük değerde olduğu görülmektedir. Ancak toplam entropisi (S) ve temek ısı kapasitesi (C<sub>v</sub>) için

aynı durum geçerli değildir. C<sub>v</sub> ve S için saptanan değerler DFT (B3LYP) metodunda HF metoduna göre daha yüksektir.

### 2.1.6. Diğer moleküler özellikler

Molekülün dipol moment ve enerji değerleri hesaplanıp Tablo 4' de gösterilmiştir. Dipol moment, moleküler yük dağılımını yansıtır ve üç boyutlu bir vektör olarak verilir. Bundan dolayı molekül içindeki yük hareketini şekille açıklamak için kullanılabilir.

Mulliken yük yoğunluğu dağılımları her bir atomun elektron popülasyonu belirlenerek hesaplandı. Çeşitli

metotlar ve temel setler kullanılarak hesaplanan Mulliken yük yoğunluklarının değerleri Tablo 5 ve 6' da listelenmiştir. Sonuçların daha iyi anlaşılabilmesi için grafik gösterimi Şekil 5' de gösterilmiştir. Atomların Mulliken yük yoğunluğu birçok farklı temel setlerle hesaplanmıştır.

Tablo 5 ve 6' daki sonuçlar ve ilgili şekiller yük yoğunluğu dağılımını farklı temel setlere bağlı olarak değiştiğini gösterir. Temel setlerdeki yük yoğunluğu değişim sebebi polarizabilitedir. Tüm metotların ve temel setlerin atomik yük yoğunluklarının hesaplamaları göz önüne alınırsa  $C_{13}H_{12}N_2O_3$  molekülü için; C3, C4, C5, N7, N8, O15, O16 ve O18

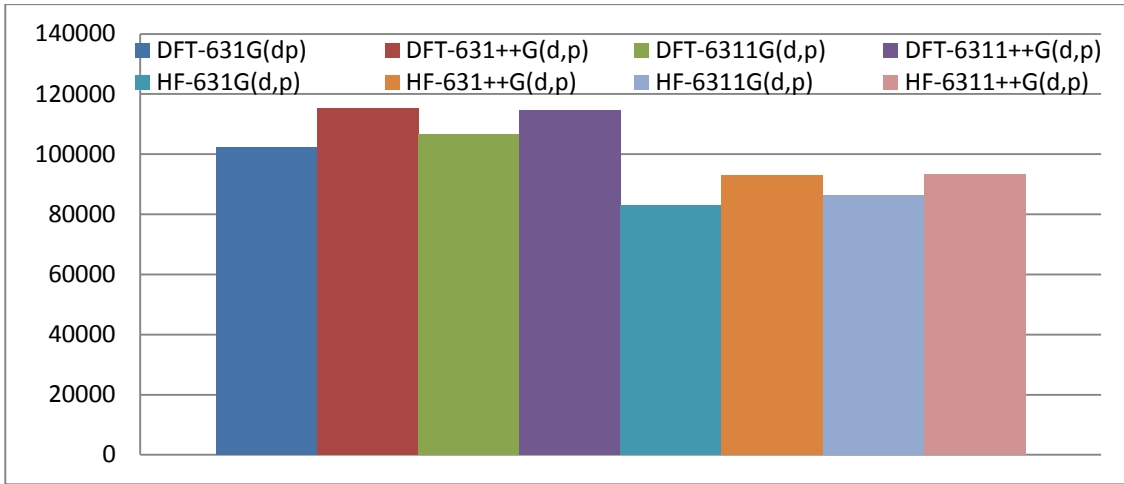
atomlarının donör (verici), negatif yüklü olduğu söylenebilir. C1 ve C14 atomları ise akseptör (alıcı), pozitif yüklüdür (Tablo 5).

Elektronların dağılımı hakkındaki bilgi edinmenin bir başka yolu dipol polarizabilitesini hesaplamaktır. Bu çalışmanın amaçlarından biri de molekülün moleküler polarizabilitesi üzerindeki metotların ve temel setlerin etkisini incelemektir. Aşağıdaki denklemde,  $\alpha$  ikinci dereceden bir rank tensördür ve  $\langle\alpha\rangle$  dipol polarizabilite diye adlandırılır.

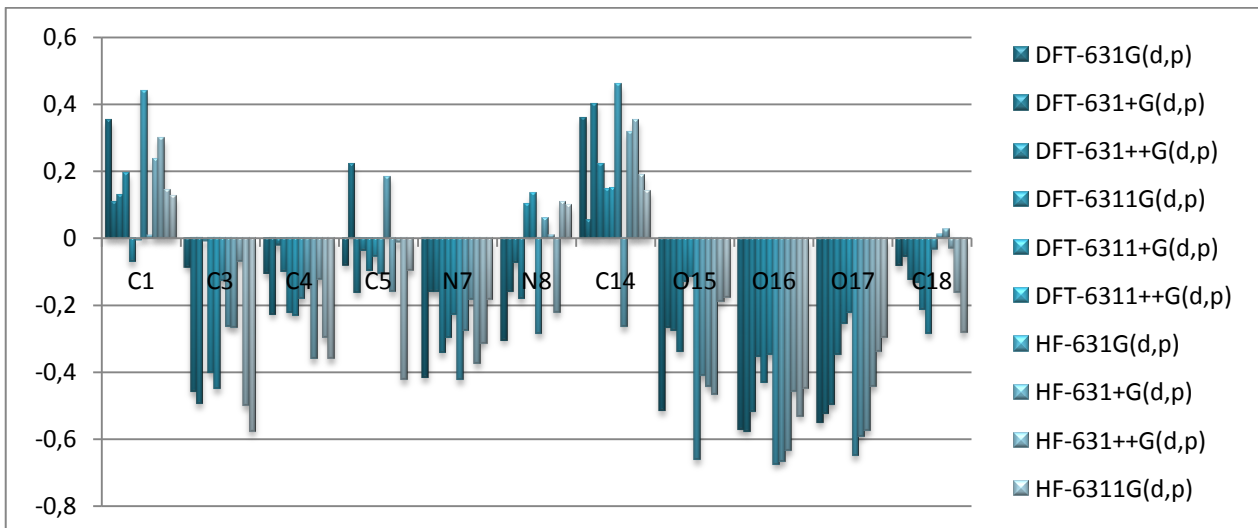
$$\langle\alpha\rangle = 1/3(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (1)$$

**Tablo 3.**  $C_{13}H_{12}N_2O_3$  molekülü için hesaplanan polarizabilite değerleri

| Temel setler     | $\alpha_{xx}$ | $\alpha_{xy}$ | $\alpha_{yy}$ | $\alpha_{xz}$ | $\alpha_{yz}$ | $\alpha_{zz}$ | $\langle\alpha\rangle$ |
|------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|------------------------|
| DFT-631G(d,p)    | 364.1         | 10.32         | 178.4         | 0.001         | 0.004         | 60.80         | 102.3                  |
| DFT-631++G(d,p)  | 387.0         | 10.53         | 196.3         | 0.001         | 0.006         | 97.09         | 115.1                  |
| DFT-6311G(d,p)   | 370.7         | 10.25         | 185.0         | 0.001         | 0.004         | 73.26         | 106.5                  |
| DFT-6311++G(d,p) | 384.6         | 10.16         | 195.8         | -0.005        | -0.021        | 96.87         | 114.6                  |
| HF-631G(d,p)     | 272.3         | 2.757         | 162.4         | -0.001        | 0.003         | 59.96         | 82.90                  |
| HF-631++G(d,p)   | 286.8         | 2.464         | 175.3         | -0.001        | 0.004         | 93.27         | 92.97                  |
| HF-6311G(d,p)    | 277.3         | 2.634         | 167.5         | -0.001        | 0.003         | 71.88         | 86.55                  |
| HF-6311++G(d,p)  | 287.2         | 2.320         | 176.1         | -0.001        | 0.003         | 93.84         | 93.24                  |



**Şekil 4.** Polarizabilite değerleri



**Şekil 5.**  $C_{13}H_{12}N_2O_3$  molekülünün DFT ve Hd metotlarının farklı temel setlerine göre atomik yük yoğunluklarındaki değişimi

**Tablo 4.** C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülü için termodinamik parametreler

| Termodinamik parametreler   | DFT       | DFT        | DFT         | DFT        | DFT         | DFT          |
|---|-----------|------------|-------------|------------|-------------|--------------|
|   | 631G(d,p) | 631+G(d,p) | 631++G(d,p) | 6311G(d,p) | 6311+G(d,p) | 6311++G(d,p) |
| Toplam enerji (a.u.)  | -837.758  | -837.793   | -837.793    | -837.955   | -837.971    | -837.972     |
| Sıfır-noktası (kJ mol <sup>-1</sup> )                               | 610.8     | 609.0      | 608.9       | 608.0      | 606.8       | 606.5        |
| Enerjinin termal düzeltmesi (kJ mol <sup>-1</sup> )                 | 650.6     | 649.0      | 648.9       | 648.0      | 647.1       | 646.8        |
| Entalpinin termal düzeltmesi (kJ mol <sup>-1</sup> )                | 653.1     | 651.5      | 651.4       | 650.5      | 649.5       | 649.3        |
| Gibbs serbest enerjisinin termal düzeltmesi (kJ mol <sup>-1</sup> ) | 497.7     | 495.9      | 495.7       | 494.8      | 493.3       | 493.0        |
| Cv (Isı kapasitesi) (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )          |           |            |             |            |             |              |
| Toplam  | 249.3     | 250.4      | 250.5       | 250.1      | 251.2       | 251.4        |
| Ötelenme  | 12.5      | 12.5       | 12.5        | 12.5       | 12.5        | 12.5         |
| Dönme   | 12.5      | 12.5       | 12.5        | 12.5       | 12.5        | 12.5         |
| Titreşim  | 224.4     | 225.5      | 225.5       | 225.2      | 226.3       | 226.5        |
| S (Entropi) Cal/Mol-Kelvin  |           |            |             |            |             |              |
| Toplam  | 521.4     | 522.1      | 522.2       | 522.3      | 523.9       | 524.2        |
| Ötelenme  | 177.3     | 177.3      | 177.3       | 177.3      | 177.3       | 177.3        |
| Dönme   | 140.1     | 140.1      | 140.1       | 140.1      | 140.1       | 140.1        |
| Titreşim  | 204.0     | 204.6      | 204.7       | 204.9      | 206.5       | 206.8        |
| E <sub>HOMO</sub> (eV)  | -5.537    | -5.891     | -5.891      | -5.779     | -5.948      | -5.947       |
| E <sub>LUMO</sub> (eV)  | -1.849    | -2.238     | -2.238      | -2.121     | -2.307      | -2.306       |
| Eg=E <sub>LUMO</sub> -E <sub>HOMO</sub> (eV)                        | 3.689     | 3.653      | 3.653       | 3.659      | 3.641       | 3.641        |
| Dipol Moment (D)  | 2.307     | 2.468      | 2.469       | 2.402      | 2.485       | 2.483        |
| Termodinamik parametreler   | HF        | HF         | HF          | HF         | HF          | HF           |
|   | 631G(d,p) | 631+G(d,p) | 631++G(d,p) | 6311G(d,p) | 6311+G(d,p) | 6311++G(d,p) |
| Toplam enerji (a.u.)  | -832.728  | -832.751   | -832.751    | -832.897   | -832.911    | -832.911     |
| Sıfır-noktası (kJ mol <sup>-1</sup> )                               | 657.5     | 655.3      | 655.3       | 653.7      | 652.2       | 652.0        |
| Enerjinin termal düzeltmesi (kJ mol <sup>-1</sup> )                 | 695.4     | 693.6      | 693.5       | 691.8      | 690.6       | 690.5        |
| Entalpinin termal düzeltmesi (kJ mol <sup>-1</sup> )                | 697.9     | 696.1      | 696.0       | 694.3      | 693.1       | 692.9        |
| Gibbs serbest enerjisinin termal düzeltmesi (kJ mol <sup>-1</sup> ) | 544.7     | 541.9      | 541.9       | 540.8      | 538.4       | 538.3        |
| Cv (Isı kapasitesi) (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )          |           |            |             |            |             |              |
| Toplam  | 233.7     | 235.1      | 235.1       | 234.7      | 235.9       | 236.0        |
| Ötelenme  | 12.5      | 12.5       | 12.5        | 12.5       | 12.5        | 12.5         |
| Dönme   | 12.5      | 12.5       | 12.5        | 12.5       | 12.5        | 12.5         |
| Titreşim  | 208.8     | 210.1      | 210.2       | 209.7      | 210.9       | 211.0        |
| S (Entropi) Cal/Mol-Kelvin  |           |            |             |            |             |              |
| Toplam  | 513.7     | 517.0      | 516.9       | 514.7      | 518.8       | 518.7        |
| Ötelenme  | 177.3     | 177.3      | 177.3       | 177.3      | 177.3       | 177.3        |
| Dönme   | 140.0     | 140.0      | 140.0       | 140.0      | 140.0       | 140.0        |
| Titreşim  | 196.3     | 199.7      | 199.5       | 197.4      | 201.5       | 201.4        |
| E <sub>HOMO</sub> (eV)  | -7.689    | -7.894     | -7.893      | -7.813     | -7.915      | -7.914       |
| E <sub>LUMO</sub> (eV)  | 1.781     | 1.380      | 0.994       | 1.577      | 1.340       | 0.939        |
| Eg=E <sub>LUMO</sub> -E <sub>HOMO</sub> (eV)                        | 9.471     | 9.274      | 8.887       | 9.390      | 9.255       | 8.853        |
| Dipol Moment (D)  | 2.813     | 2.890      | 2.892       | 2.824      | 2.883       | 2.881        |

**Tablo 5.** C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molekülünün farklı metot ve temel setlerde hesaplanan atomik yük yoğunlukları

| Temel setler     | C1     | C3     | C4     | C5     | N7     | N8     | C14    | O15    | O16    | O17    | C18    |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| DFT-631G(dp)     | 0.351  | -0.085 | -0.105 | -0.080 | -0.416 | -0.303 | 0.359  | -0.515 | -0.572 | -0.550 | -0.082 |
| DFT-631+G(dp)    | 0.109  | -0.457 | -0.226 | 0.221  | -0.159 | -0.157 | 0.053  | -0.267 | -0.566 | -0.522 | -0.056 |
| DFT631++G(dp)    | 0.128  | -0.494 | -0.214 | -0.161 | -0.159 | -0.073 | 0.402  | -0.275 | -0.516 | -0.495 | -0.123 |
| DFT-6311G(dp)    | 0.194  | -0.083 | -0.099 | -0.039 | -0.341 | -0.180 | 0.220  | -0.338 | -0.352 | -0.348 | -0.133 |
| DFT6311+G(dp)    | -0.070 | -0.401 | -0.221 | -0.095 | -0.297 | 0.103  | 0.146  | -0.128 | -0.430 | -0.256 | -0.212 |
| DFT6311++G(dp)   | -0.005 | -0.448 | -0.229 | -0.055 | -0.226 | 0.133  | 0.150  | -0.116 | -0.346 | -0.220 | -0.283 |
| HF-631G(dp)      | 0.438  | -0.127 | -0.179 | -0.104 | -0.423 | -0.285 | 0.458  | -0.660 | -0.673 | -0.649 | -0.032 |
| HF-631+G(dp)     | 0.007  | -0.265 | -0.138 | 0.183  | -0.275 | 0.059  | -0.264 | -0.410 | -0.665 | -0.590 | 0.011  |
| HF-631++G(dp)    | 0.236  | -0.267 | -0.358 | -0.159 | -0.185 | 0.009  | 0.317  | -0.443 | -0.633 | -0.573 | 0.026  |
| HF-6311G(dp)     | 0.297  | -0.070 | -0.123 | -0.013 | -0.374 | -0.221 | 0.352  | -0.466 | -0.456 | -0.442 | -0.030 |
| HF-6311+G(dp)    | 0.144  | -0.499 | -0.297 | -0.422 | -0.312 | 0.109  | 0.188  | -0.190 | -0.531 | -0.339 | -0.161 |
| HF-6311++G(dp)   | 0.126  | -0.576 | -0.360 | -0.096 | -0.183 | 0.099  | 0.141  | -0.175 | -0.449 | -0.297 | -0.281 |
| Temel setler     | C1     | C2     | C3     | N7     | N8     | C11    | C12    | C13    | C14    | O15    | O16    |
| DFT/631G(d,p)    | -0.105 | -0.076 | -0.095 | -0.317 | -0.307 | -0.070 | -0.125 | 0.346  | -0.198 | -0.538 | -0.551 |
| DFT/631+G(d,p)   | -0.345 | -0.053 | -0.211 | -0.011 | -0.121 | 0.098  | 0.281  | -0.304 | 0.408  | -0.433 | -0.523 |
| DFT/631++G(d,p)  | -0.163 | -0.135 | -0.195 | 0.002  | -0.111 | 0.561  | -0.102 | -0.141 | 0.387  | -0.442 | -0.494 |
| DFT/6311G(d,p)   | -0.097 | -0.086 | -0.094 | -0.213 | -0.192 | -0.009 | -0.095 | 0.165  | -0.151 | -0.328 | -0.349 |
| DFT/6311+G(d,p)  | -0.463 | -0.071 | -0.241 | 0.187  | -0.161 | -0.185 | -0.076 | -0.166 | 0.216  | -0.195 | -0.258 |
| DFT/6311++G(d,p) | -0.211 | -0.315 | -0.160 | 0.197  | -0.102 | 0.100  | -0.196 | -0.366 | 0.488  | -0.159 | -0.219 |
| HF/631G(d,p)     | -0.159 | -0.143 | -0.155 | -0.334 | -0.300 | -0.072 | -0.215 | 0.426  | -0.300 | -0.637 | -0.648 |
| HF/631+G(d,p)    | -0.417 | -0.129 | -0.268 | 0.021  | -0.136 | -0.172 | 0.223  | -0.450 | 0.631  | -0.535 | -0.507 |
| HF/631++G(d,p)   | -0.202 | -0.165 | -0.267 | -0.064 | -0.007 | 0.361  | -0.050 | -0.216 | 0.398  | -0.535 | -0.569 |
| HF/6311G(d,p)    | -0.099 | -0.090 | -0.097 | -0.272 | 0.234  | 0.029  | -0.147 | 0.281  | -0.206 | -0.425 | -0.439 |
| HF/6311+G(d,p)   | -0.561 | -0.114 | -0.223 | 0.165  | -0.159 | -0.197 | -0.232 | -0.074 | 0.089  | -0.287 | -0.338 |
| HF/6311++G(d,p)  | -0.325 | -0.452 | -0.231 | 0.128  | -0.040 | 0.310  | -0.185 | -0.515 | 0.504  | -0.249 | -0.293 |

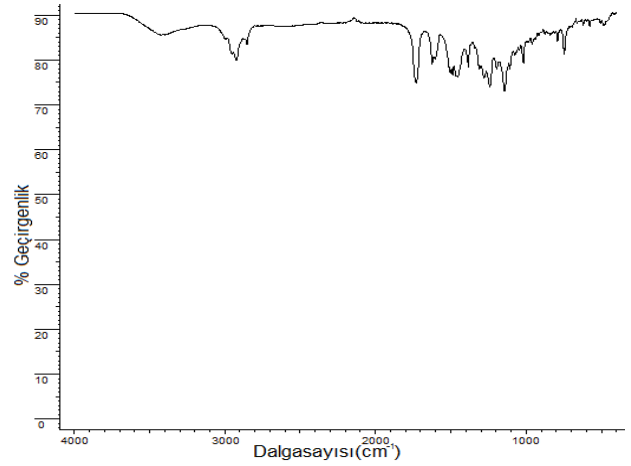


### 2.1.7. $C_{13}H_{12}N_2O_3$ molekülünün titreşim spektrumlarının belirlenmesi

Katıhal FT-IR spektrumu PerkinElmer Spectrum 100IR spektrometresi kullanılarak KBr tekniğiyle 4000-450  $cm^{-1}$  bölgesi arasında kaydedilmiştir.

Molekülün gözlemlenen titreşim frekansları ve analizi temel bandlar ve kombine IR bandları vasıtasıyla incelenmiş ve tartışılmıştır. Moleküllerin FT-IR spektrumu Şekil 6'da gösterilmiştir. Moleküllerin farklı metotlar kullanılarak hesaplanan, gözlenen frekansları, mutlak ve relatif şiddetleri ve olası titreşimler Tablo 7'de gösterilmiştir. Teorik hesaplamalar moleküllerin gaz fazına aittir ve deneysel sonuçlar katıhal spektrumuna aittir. Farklı metotlar ve temel setlerle hesaplanan titreşim frekansları deneysel verilerle karşılaştırılmış ve uyum içinde olduğu görülmüştür. IR spektrumunda

hesaplanan bazı bandlar deneysel spektrumda görülmemiştir.



Şekil 6.  $C_{13}H_{12}N_2O_3$  molekülünün FT-IR spektrumu

Tablo 7.  $C_{13}H_{12}N_2O_3$  molekülünün gözlemlenen ve hesaplanan IR şiddetleri

|          | DFT(B3LYP)    |      |             |      |              |      |            |      | HF            |      |             |      |              |      |            |      |
|----------|---------------|------|-------------|------|--------------|------|------------|------|---------------|------|-------------|------|--------------|------|------------|------|
|          | 6-311++G(D,P) |      | 6-311G(D,P) |      | 6-31++G(D,P) |      | 6-31G(D,P) |      | 6-311++G(D,P) |      | 6-311G(D,P) |      | 6-31++G(D,P) |      | 6-31G(D,P) |      |
| DENEYSEL | IR            | int. | IR          | int. | IR           | int. | IR         | int. | IR            | int. | IR          | int. | IR           | int. | IR         | int. |
| 3774, vw | 3828          | 120  | 3825        | 109  | 3821         | 115  | 3817       | 90   | 4181          | 143  | 4180        | 134  | 4186         | 141  | 4190       | 125  |
| 3313, w  | 3212          | 11   | 3212        | 11   | 3230         | 13   | 3230       | 14   | 3916          | 293  | 3918        | 287  | 3926         | 286  | 3929       | 275  |
|          | 3208          | 6    | 3210        | 6    | 3227         | 5    | 3228       | 8    | 3378          | 5    | 3380        | 4    | 3401         | 5    | 3401       | 5    |
|          | 3208          | 3    | 3209        | 7    | 3227         | 6    | 3228       | 6    | 3375          | 11   | 3375        | 15   | 3397         | 12   | 3396       | 17   |
|          | 3188          | 1    | 3189        | 1    | 3206         | 1    | 3207       | 2    | 3369          | 7    | 3370        | 8    | 3392         | 7    | 3394       | 9    |
|          | 3186          | 18   | 3186        | 23   | 3203         | 22   | 3204       | 25   | 3347          | 21   | 3348        | 2    | 3371         | 22   | 3370       | 3    |
|          | 3170          | 4    | 3169        | 1    | 3188         | 13   | 3189       | 15   | 3347          | 2    | 3348        | 26   | 3370         | 2    | 3369       | 28   |
|          | 3170          | 10   | 3168        | 16   | 3187         | 1    | 3187       | 1    | 3332          | 11   | 3332        | 13   | 3355         | 11   | 3357       | 13   |
|          | 3139          | 14   | 3139        | 15   | 3157         | 14   | 3156       | 15   | 3328          | 2    | 3328        | 2    | 3351         | 2    | 3349       | 2    |
| 3117, w  | 3084          | 266  | 3079        | 251  | 3088         | 35   | 3085       | 38   | 3288          | 28   | 3290        | 29   | 3312         | 27   | 3309       | 29   |
|          | 3071          | 33   | 3067        | 38   | 3029         | 239  | 3021       | 65   | 3231          | 44   | 3230        | 50   | 3254         | 45   | 3253       | 51   |
|          | 3010          | 76   | 3006        | 75   | 3022         | 112  | 3007       | 253  | 3168          | 67   | 3167        | 65   | 3187         | 71   | 3185       | 65   |
| 1731, s  | 1662          | 508  | 1668        | 478  | 1670         | 532  | 1682       | 491  | 1847          | 4    | 1853        | 6    | 1855         | 5    | 1861       | 3    |
|          | 1631          | 55   | 1635        | 52   | 1640         | 55   | 1650       | 52   | 1799          | 528  | 1804        | 515  | 1807         | 539  | 1818       | 511  |
| 1625, s  | 1623          | 54   | 1627        | 57   | 1630         | 43   | 1641       | 59   | 1778          | 182  | 1783        | 167  | 1786         | 178  | 1796       | 160  |
|          | 1618          | 49   | 1621        | 42   | 1625         | 62   | 1634       | 43   | 1770          | 4    | 1775        | 4    | 1778         | 2    | 1788       | 3    |
|          | 1541          | 102  | 1547        | 98   | 1547         | 93   | 1562       | 81   | 1756          | 157  | 1761        | 145  | 1763         | 165  | 1772       | 152  |
|          | 1528          | 60   | 1533        | 52   | 1535         | 60   | 1545       | 49   | 1662          | 69   | 1666        | 78   | 1670         | 60   | 1679       | 67   |
|          | 1517          | 45   | 1521        | 53   | 1524         | 51   | 1534       | 42   | 1654          | 135  | 1658        | 137  | 1663         | 139  | 1671       | 138  |
| 1501, s  | 1504          | 77   | 1506        | 72   | 1509         | 69   | 1518       | 73   | 1629          | 42   | 1631        | 41   | 1636         | 40   | 1642       | 42   |
|          | 1494          | 9    | 1495        | 8    | 1499         | 8    | 1507       | 6    | 1622          | 8    | 1623        | 7    | 1628         | 7    | 1634       | 5    |
| 1489, s  | 1487          | 9    | 1490        | 9    | 1492         | 11   | 1501       | 15   | 1615          | 13   | 1619        | 25   | 1623         | 13   | 1630       | 50   |
|          | 1473          | 42   | 1476        | 56   | 1477         | 47   | 1485       | 58   | 1609          | 97   | 1613        | 94   | 1617         | 94   | 1627       | 69   |
| 1457, s  | 1453          | 134  | 1458        | 125  | 1459         | 147  | 1470       | 124  | 1596          | 32   | 1599        | 36   | 1603         | 33   | 1609       | 39   |
|          | 1432          | 63   | 1438        | 81   | 1440         | 59   | 1448       | 97   | 1501          | 102  | 1511        | 103  | 1499         | 117  | 1512       | 129  |
| 1385, s  | 1356          | 18   | 1364        | 45   | 1367         | 13   | 1380       | 43   | 1456          | 82   | 1463        | 71   | 1466         | 78   | 1478       | 58   |
|          | 1348          | 77   | 1355        | 38   | 1359         | 47   | 1370       | 36   | 1426          | 46   | 1428        | 50   | 1433         | 59   | 1437       | 73   |
|          | 1343          | 61   | 1345        | 63   | 1354         | 106  | 1363       | 73   | 1403          | 215  | 1406        | 213  | 1411         | 205  | 1416       | 195  |
| 1309, s  | 1307          | 24   | 1309        | 31   | 1312         | 37   | 1318       | 56   | 1369          | 140  | 1373        | 170  | 1377         | 110  | 1382       | 143  |
| 1281, s  | 1280          | 291  | 1283        | 291  | 1289         | 292  | 1296       | 304  | 1364          | 11   | 1367        | 5    | 1371         | 6    | 1375       | 5    |
|          | 1273          | 143  | 1276        | 129  | 1283         | 134  | 1290       | 102  | 1333          | 70   | 1337        | 74   | 1340         | 27   | 1345       | 12   |
|          | 1248          | 60   | 1250        | 63   | 1251         | 49   | 1257       | 49   | 1327          | 15   | 1330        | 16   | 1335         | 15   | 1339       | 111  |
|          | 1218          | 39   | 1223        | 212  | 1225         | 111  | 1238       | 206  | 1323          | 315  | 1327        | 285  | 1327         | 382  | 1336       | 284  |
|          | 1213          | 174  | 1220        | 18   | 1222         | 85   | 1228       | 3    | 1306          | 2    | 1308        | 2    | 1311         | 9    | 1316       | 3    |
| 1195, s  | 1200          | 4    | 1204        | 4    | 1204         | 5    | 1210       | 3    | 1297          | 15   | 1300        | 19   | 1302         | 3    | 1307       | 8    |
| 1145, vs | 1185          | 213  | 1191        | 249  | 1186         | 16   | 1195       | 265  | 1278          | 3    | 1282        | 3    | 1279         | 3    | 1286       | 3    |
|          | 1183          | 95   | 1183        | 40   | 1183         | 306  | 1189       | 49   | 1240          | 44   | 1243        | 46   | 1246         | 55   | 1251       | 53   |
|          | 1167          | 1    | 1171        | 1    | 1170         | 1    | 1178       | 1    | 1226          | 66   | 1227        | 65   | 1234         | 69   | 1237       | 65   |
| 1074, m  | 1134          | 74   | 1133        | 118  | 1137         | 64   | 1139       | 84   | 1201          | 4    | 1202        | 10   | 1212         | 3    | 1214       | 5    |
|          | 1132          | 45   | 1133        | 6    | 1136         | 38   | 1139       | 23   | 1192          | 195  | 1192        | 200  | 1202         | 193  | 1204       | 203  |
|          | 1066          | 19   | 1068        | 22   | 1070         | 21   | 1076       | 26   | 1162          | 49   | 1164        | 46   | 1165         | 50   | 1171       | 45   |
|          | 1051          | 50   | 1054        | 46   | 1056         | 43   | 1064       | 31   | 1135          | 15   | 1137        | 14   | 1141         | 14   | 1146       | 11   |
|          | 992           | 11   | 994         | 1    | 993          | 11   | 996        | 7    | 1098          | 0    | 1108        | 0    | 1109         | 0    | 1114       | 0    |
| 985, m   | 981           | 1    | 992         | 9    | 983          | 1    | 987        | 1    | 1080          | 3    | 1087        | 3    | 1087         | 2    | 1092       | 2    |

Tablo 7. Devamı

|         |     |     |     |     |     |     |     |    |      |    |      |     |      |     |      |     |
|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|------|----|------|-----|------|-----|------|-----|
| 959, m  | 960 | 2   | 964 | 2   | 960 | 3   | 962 | 1  | 1073 | 2  | 1084 | 2   | 1081 | 3   | 1086 | 4   |
|         | 952 | 4   | 962 | 3   | 954 | 10  | 956 | 5  | 1065 | 17 | 1066 | 16  | 1070 | 16  | 1073 | 14  |
|         | 938 | 7   | 939 | 6   | 944 | 52  | 942 | 5  | 1002 | 5  | 1004 | 6   | 1004 | 5   | 1008 | 6   |
|         | 927 | 58  | 924 | 59  | 938 | 7   | 936 | 66 | 959  | 1  | 967  | 1   | 964  | 1   | 971  | 1   |
| 875, w  | 859 | 0   | 868 | 1   | 863 | 0   | 868 | 0  | 922  | 76 | 921  | 79  | 924  | 84  | 928  | 94  |
|         | 845 | 4   | 845 | 4   | 845 | 4   | 847 | 4  | 904  | 14 | 908  | 21  | 908  | 16  | 913  | 11  |
| 839, w  | 829 | 73  | 824 | 70  | 834 | 66  | 827 | 65 | 898  | 4  | 898  | 5   | 901  | 4   | 903  | 4   |
| 810, w  | 816 | 2   | 822 | 5   | 819 | 12  | 819 | 1  | 845  | 97 | 851  | 88  | 849  | 101 | 855  | 82  |
| 792, m  | 783 | 4   | 785 | 5   | 785 | 4   | 789 | 4  | 835  | 5  | 836  | 6   | 839  | 5   | 841  | 5   |
| 771, w  | 763 | 59  | 769 | 57  | 766 | 63  | 772 | 45 | 831  | 3  | 835  | 8   | 825  | 5   | 829  | 11  |
|         | 757 | 11  | 758 | 8   | 757 | 2   | 759 | 2  | 810  | 3  | 811  | 3   | 813  | 3   | 816  | 3   |
|         | 755 | 3   | 756 | 2   | 750 | 6   | 749 | 6  | 796  | 27 | 807  | 22  | 797  | 46  | 803  | 45  |
| 712, w  | 716 | 0   | 725 | 0   | 718 | 0   | 715 | 0  | 770  | 60 | 767  | 63  | 772  | 44  | 771  | 59  |
| 663, w  | 650 | 0   | 657 | 3   | 649 | 0   | 656 | 1  | 717  | 5  | 728  | 3   | 714  | 4   | 727  | 1   |
|         | 645 | 4   | 651 | 0   | 645 | 3   | 651 | 0  | 693  | 1  | 694  | 1   | 694  | 1   | 696  | 1   |
| 622, w  | 623 | 16  | 624 | 16  | 623 | 16  | 625 | 16 | 664  | 20 | 665  | 20  | 665  | 20  | 667  | 20  |
| 597, w  | 588 | 14  | 589 | 14  | 587 | 14  | 589 | 13 | 629  | 9  | 630  | 9   | 630  | 9   | 632  | 8   |
| 558, vw | 559 | 0   | 566 | 0   | 560 | 0   | 565 | 0  | 614  | 1  | 620  | 1   | 615  | 1   | 621  | 0   |
|         | 542 | 15  | 543 | 15  | 542 | 14  | 544 | 13 | 579  | 16 | 580  | 16  | 581  | 16  | 582  | 16  |
| 516, vw | 512 | 49  | 513 | 47  | 512 | 49  | 513 | 45 | 555  | 17 | 559  | 14  | 556  | 16  | 561  | 7   |
| 507, w  | 506 | 12  | 509 | 10  | 509 | 11  | 511 | 4  | 547  | 36 | 548  | 36  | 547  | 36  | 549  | 35  |
| 482, w  | 482 | 10  | 482 | 9   | 480 | 10  | 481 | 8  | 516  | 14 | 517  | 13  | 517  | 13  | 518  | 12  |
| 464, w  | 463 | 4   | 466 | 2   | 465 | 3   | 467 | 0  | 507  | 3  | 512  | 2   | 509  | 3   | 513  | 1   |
| 422, vw | 423 | 11  | 424 | 11  | 422 | 11  | 425 | 11 | 443  | 11 | 445  | 0   | 443  | 11  | 445  | 0   |
|         | 402 | 0   | 408 | 7   | 405 | 1   | 411 | 44 | 440  | 0  | 444  | 11  | 440  | 0   | 445  | 11  |
|         | 359 | 112 | 392 | 105 | 382 | 115 | 400 | 77 | 382  | 6  | 383  | 6   | 381  | 7   | 383  | 7   |
|         | 355 | 6   | 357 | 5   | 354 | 6   | 357 | 6  | 349  | 96 | 373  | 127 | 365  | 126 | 383  | 143 |
|         | 320 | 1   | 327 | 0   | 327 | 1   | 329 | 0  | 339  | 31 | 348  | 3   | 343  | 6   | 349  | 2   |
|         | 297 | 1   | 298 | 1   | 298 | 1   | 300 | 1  | 314  | 1  | 315  | 1   | 315  | 1   | 317  | 1   |
|         | 259 | 0   | 265 | 0   | 268 | 0   | 270 | 1  | 275  | 1  | 281  | 1   | 276  | 1   | 283  | 1   |
|         | 234 | 0   | 240 | 0   | 239 | 0   | 243 | 0  | 249  | 0  | 253  | 0   | 250  | 0   | 254  | 0   |
|         | 220 | 0   | 221 | 0   | 224 | 0   | 223 | 0  | 227  | 1  | 228  | 0   | 227  | 1   | 228  | 0   |
|         | 219 | 1   | 220 | 0   | 219 | 1   | 220 | 0  | 214  | 0  | 226  | 0   | 223  | 0   | 228  | 0   |
|         | 195 | 3   | 195 | 3   | 195 | 3   | 196 | 3  | 206  | 3  | 211  | 1   | 207  | 1   | 213  | 1   |
|         | 189 | 0   | 191 | 0   | 192 | 0   | 194 | 1  | 206  | 1  | 206  | 3   | 206  | 3   | 207  | 3   |
|         | 111 | 0   | 113 | 0   | 113 | 0   | 114 | 0  | 106  | 0  | 112  | 0   | 110  | 0   | 113  | 0   |
|         | 92  | 4   | 96  | 4   | 96  | 4   | 95  | 4  | 79   | 4  | 81   | 5   | 73   | 4   | 80   | 5   |
|         | 64  | 1   | 65  | 1   | 64  | 1   | 65  | 1  | 64   | 1  | 64   | 1   | 64   | 1   | 65   | 1   |
|         | 50  | 2   | 50  | 2   | 50  | 2   | 49  | 2  | 52   | 2  | 53   | 2   | 52   | 2   | 53   | 2   |
|         | 31  | 0   | 29  | 0   | 32  | 0   | 29  | 0  | 19   | 0  | 21   | 0   | 22   | 0   | 22   | 0   |

vw: very weak; w: weak; m: medium; s: strong; vs very strong

### 3. Bulgular ve Sonuç

Azoaromatik moleküller optik aktuatörler ve optik bilgi depolama ortamı olarak kullanılırlar. Azo boyalar aynı zamanda ultraviyole ışığa maruz kalan katalizörler olarak fotokatalitik reaksiyonlarda da kullanılırlar.

$C_{13}H_{12}N_2O_3$  molekülünün bağ uzunluklarının, bağ açıların ve dihedral açıların geometrik optimizasyonu, simetri sınırlandırılması olmadan optimize edildi. Optimize edilmiş moleküler yapı teorik olarak elde edilen sonuçlara göre incelendi ve yorumlandı. Tablo 2' de bulunan DFT metoduyla hesaplanmış bağ açıları dihedral açıları HF metoduyla uyum içindedir ancak HF metoduyla hesaplanan bağ uzunlukları DFT metoduyla hesaplanandan biraz kısadır.

Termodinamik parametrelere baktığımızda, sıfır noktası titreşim enerjisinin DFT metodunda HF metoduna göre oldukça iyi sonuçların elde edildiğini gördük.

Tüm moleküller, elektronlarla doldurulmuş ve yüksek dolu moleküler orbitale (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbitale (LUMO) sahiptirler.  $C_{13}H_{12}N_2O_3$  molekülü için  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$  ve  $E_{LUMO}-E_{HOMO}$  değerleri Tablo

4' de verilmiştir. LUMO-HOMO enerjisi farkının minimum olması polarizebilenin yüksek olması anlamına gelir.  $C_{13}H_{12}N_2O_3$ 'nin Tablo 3' deki en yüksek polarizebilite değerine baktığımızda LUMO-HOMO enerji farkının en düşük olduğu temek setin en yüksek değere sahip olan polarizebilenin temel seti ile aynı olduğu görülecektir.

$C_{13}H_{12}N_2O_3$  molekülünün polarizebilite değerleri HF metodunda, DFT (B3LYP) metoduna göre daha düşük olduğu görülür.

Titreşim spektrumunun belirlenmesinde, molekülün katıhal spektrumunun sahip olduğu bazı pikleri deneysel verilerde gözlemleyebildik. Ancak deneysel ve teorik verilerin uyum içinde olduğu görülür.

$C_{13}H_{12}N_2O_3$  molekülünün titreşim spektrumu incelendiğinde  $1457\text{ cm}^{-1}$  de  $-N=N-$  gerilmesine ait tipik pik gözlenmiştir. Spektrumda  $3117\text{ cm}^{-1}$  den başlayıp  $3774\text{ cm}^{-1}$  e kadar uzanan yayvan band  $-OH$  titreşimlerinin varlığını göstermektedir.  $771\text{ cm}^{-1}$  deki pik benzen halkasındaki manosubstitasyonun yani H'in bulunduğunu gösterir.  $792\text{ cm}^{-1}$  deki pik ise aromatik halkadaki 1,2,4-trisubstitue grupların olduğunu gösterir.  $1625$  ve  $1457\text{ cm}^{-1}$  deki bandlar fenil halkalarının



olduğunu gösteren temel piklerdir. Aromatik halkadaki C-O gerilmesinin piki  $1281\text{ cm}^{-1}$  de görülmektedir.

### Kaynakça

- [1] Eyüboğlu, Ü., Okaygün, I., Yaraş, F. 1983. Doğal Boyalarla Yün Boyama, İstanbul, 36s.
- [2] Solomons, T. W., Fryhle, C. B. 2002. Organik Kimya. Literatür Yayıncılık, İstanbul, 74s.
- [3] Boyd, S. N., In:Clark, G. L. ed. 1961. The Encyclopedia of Chemistry. Asia Publishing House, 325p.
- [4] Moylani C. R., Twieg, RJ., LEE, VY., Swanson, SA., 1993. Nonlinear Optical Chromophores with Large Hyperpolarizabilities and Enhanced Thermal Stabilities, Journal American Chemical Society, 115, 1259-1260.
- [5] Hendrickx, E., Wang, JF., Maldonado, J.L., ve Peyghambarian, N.,1998. Synthesis and Characterization of Highly Efficient Photorefractive Polymer Composites with Long Phase Stability, Macromolecules, 31, 734-739.
- [6] Kumar, G.S., 1993. Azo Functional Polymers: Functional Group Approach in Macromolecular Design. Technomic Publishing Company Inc. Lancaster, Basel
- [7] Liu, Z.F., Hashimoto, K., Fujishima, A., 1990. Difference Between the Electrochemical Reductivities of *Trans* and *Cis* Isomers of an Azo Compound in the Assembled Monolayer Film, Nature, 347, 658.
- [8] Russ, H.W., Toppe, H., 1994. Fate and Impact of Microplastics in Marine Ecosystems, Europe Pattern Applied, 629, 667.
- [9] Peng, X.J., Yang, J.Z., 1998. Spectroscopic Techniques Study on the Quenching Mechanism of Cytochrome B5 Affected by Cu(II), China Image Science Practise, 4, 5.
- [10] Little, R.D., Venegas, G., 1978. A New Mild Method for The Synthesis of Azo Compounds, Journal Organic Chemistry 43, 2921-2923.
- [11] Hashim, A.B., Elie, A.J., Noel, C., 1996. Unusual and Efficient (Z)-Stereoselective Peterson Synthesis of 2-diethoxyphosphonyl-1-alkoxy-3-methylpenta-1,3-diens. Their use in the diels-alder reaction, Tetrahedron Letters, 37, 2951-2954.
- [12] Lipscomb, W. N., Prigogine, I. 2002. Numerical Quantum Dynamics. Kluwer Academic Publishers, New York, 138s.
- [13] Zollinger, H. 1991. Color Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, 2nd ed., VCH, Weinheim.
- [14] Ertan, N. and Eyduran, F., 1995. The Synthesis of Some Hetarylazopyridone and Solvent Effects on Their Absorption Spectra, Dyes and Pigments, 27(4), 313-320.
- [15] Başer, İ., İnanıcı Y. 1990. Boyar Madde Kimyası, Marmara Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Marmara Üniversitesi Yayınları, No:482.
- [16] Hunin, S., Ballı, H., Frith, K. H., Herrmann, H., Kobrich, G., Werner, H., Grigat, Muller, E., Ikeda, T. and Tsutsumi, O., 1995. Optical Switching and Image Storage by Means of Azobenzene Liquid-Crystal Films, Science, 268, 1873.
- [17] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery, J. A. Jr., Vreven, T., Kudin, K. N., Burant, J. C., Millam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., Cross, J. B., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cui, Q., Baboul, A. G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Gonzalez, C., Pople, J. A. 2003. Gaussian 03W (Revision B.04), Gaussian, Inc., Pittsburgh PA.
- [18] Taşal, E., Sıdır İ., Gülseven Sıdır. Y., Kumalar. M., 2010. Quantum chemical studies on tautomerism and basicity behavior of some 1,2,4-triazole derivatives, Journal of Molecular Structure, 964, 134-151.