Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi
Cilt 22, Sayı 2, 998-1006, 2018

Süleyman Demirel University
Journal of Natural and Applied Sciences
Volume 22, Issue 2, 998-1006, 2018

DOI: 10.19113/sdufbed.35540

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

Erol TAŞAL[*1]

[1]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. Π 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, tatrakis 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. $C_{13}H_{12}N_2O_3$ molekülünün incelenen özellikleri

2.1.1. Hesaplama detayları

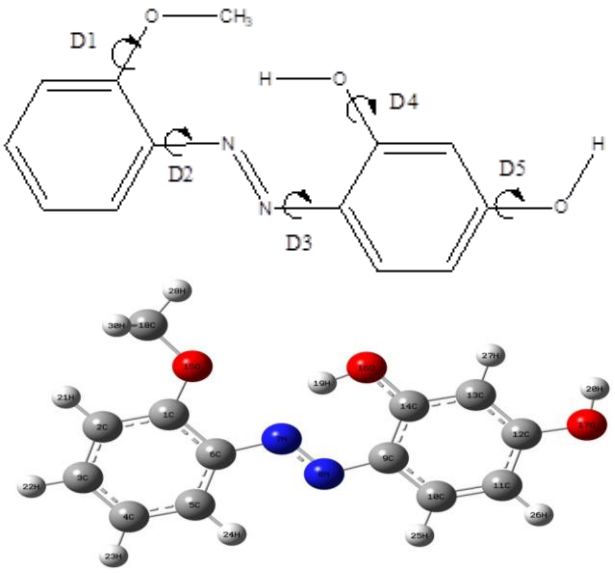
Hesaplamaların ilk adımı olarak, $C_{13}H_{12}N_2O_3$ molekülünün konformasyon analizinin en kararlı konformer yapısı elde edilmiştir. Molekülünün potansiyel enerji eğrileri HF/3-21G temel seti kullanılarak D1, D2, D3, D4 ve D5 dihedral açılarının serbest döndürülmesiyle elde edilmiştir. Bu yapıların 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 yüzeylerindeki minimum noktalarının uyum içinde olduğu doğrulanmıştır. Molekülün moleküler geometrisi için düşük enerjili konformer, HF ve DFT (B3LYP) metotlarının 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 polarizebilite ve dipol moment hesaplamaları gibi bazı moleküler özellikler, HF ve DFT (B3LYP) metotları 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

$C_{13}H_{12}N_2O_3$ 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).

$C_{13}H_{12}N_2O_3$ molekülünün farklı konformasyonlarının olası durumları D1-5'e bağlıdır. Molekülün her bir dihedrali için iç koordinat sistemi mevcuttur; böylece 3^5=243 tane olası konformer elde edilebilir [18].



Şekil 1. $C_{13}H_{12}N_2O_3$ molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p) metoduyla optimize edilmiş yapısı, dönme bağ adları ve atom numaraları

$C_{13}H_{12}N_2O_3$ molekülünün konformerlerin i 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.

$C_{13}H_{12}N_2O_3$ 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_1 konformerinin en kararlı form olduğu açıktır. Böylece çalışmada moleküllerin bu formu üzerine odaklanarak moleküler yapı ve titreşim spektrumlarının tayinleri yapılmıştır.

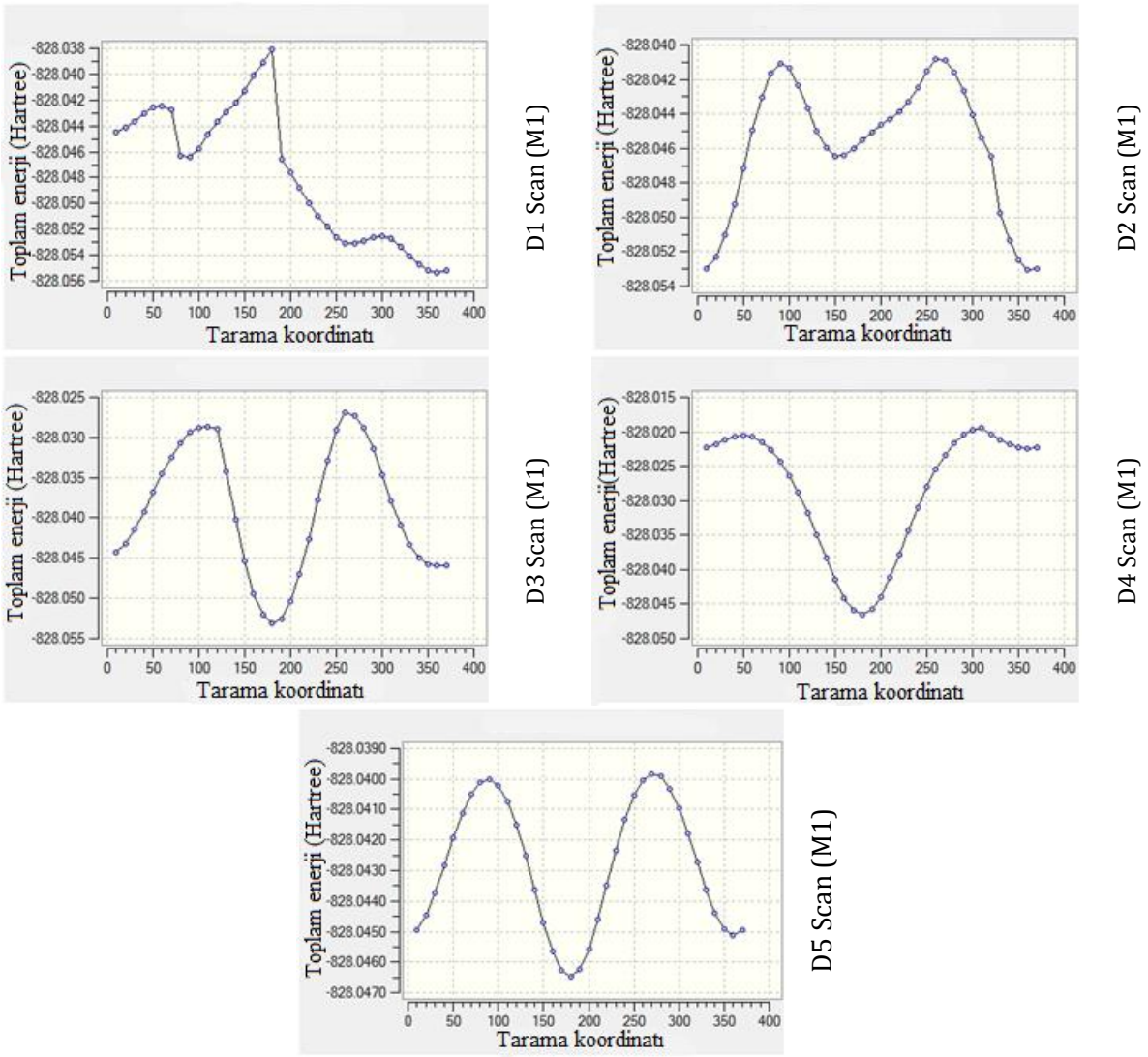
2.1.3. Moleküler yapı

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

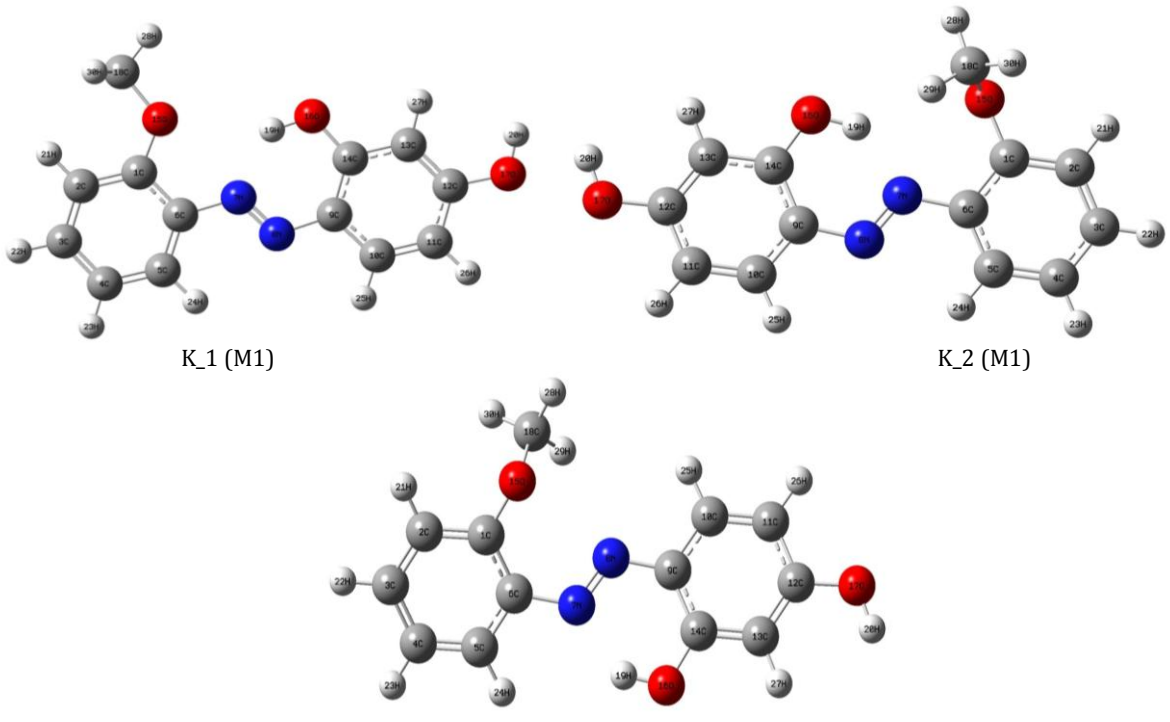
6311G(d,p) ve 6311++G(d,p) temel setleriyle optimize edilmiş bağ uzunlukları ve dihedral açıları Tablo 2' de verilmiştir.

2.1.4. $C_{13}H_{12}N_2O_3$ molekülünün hesaplanan polarizebiliteleri

Tablo 3' de birçok metot ve temek setle hesaplanan polarizebilite değerleri vardır. En büyük dipol polarizebite; $C_{13}H_{12}N_2O_3$ molekülü için 115,1 olarak DFT/6-31++G(d,p) metoduyla hesaplanmıştır. Bu değerler moleküllerin altı ayrı doğrultuda ortaya çıkan polarizebilitelerinin ortalamasıdır.



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



K_1 (M1) K_2 (M1)

K_3 (M1)

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

Tablo 1. $C_{13}H_{12}N_2O_3$ molekülünün en kararlı konformerlerinin HF/3-21G metoduyla hesaplanan, karakteristik ve relatif termodinamik verileri

Konformerler	D1	D2	D3	D4	D5	E_T (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_T toplam enerji, ΔE relatif enerji

Tablo 2. $C_{13}H_{12}N_2O_3$ molekülünün bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve dihedral açılar (°)

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. $C_{13}H_{12}N_2O_3$ Molekülünün Hesaplanan Termodinamik Parametreleri

$C_{13}H_{12}N_2O_3$ molekülünün bazı termodinamik parametrelerin değerleri (örneğin sıfır-noktası titreşim enerjisi, E_{HOMO}, E_{LUMO}, 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_v) için aynı durum geçerli değildir. C_v 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 temek 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.

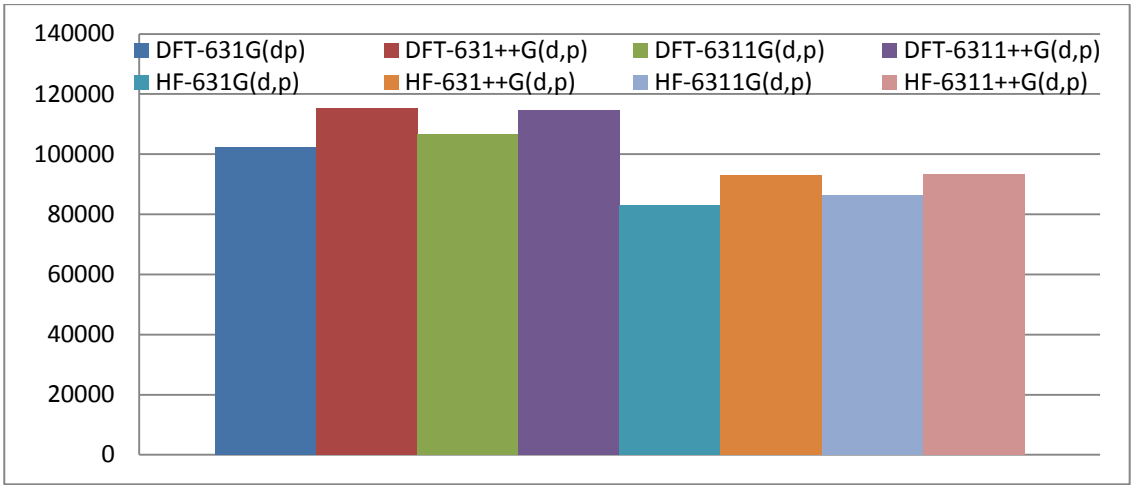
Tablo 5 ve 6' daki sonuçlar ve ilgili şekiller yük yoğunluğu dağılımını farklı temel setlere bağlı olarak değiştiğini gösterir. Temel setlerdeki yük yoğunluğu değişim sebebi polarizebilitedir. Tüm metotların ve temek setlerin atomik yük yoğunluklarının hesaplamaları göz önüne alınırsa $C_{13}H_{12}N_2O_3$ 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 polarizebilitesini hesaplamaktır. Bu çalışmanın amaçlarından biri de molekülün moleküler polarizebilitesi üzerindeki metotların ve temek setlerin etkisini incelemektir. Aşağıdaki denklemde, α ikinci dereceden bir rank tensörüdür ve <α> dipol polarizebilite diye adlandırılır.

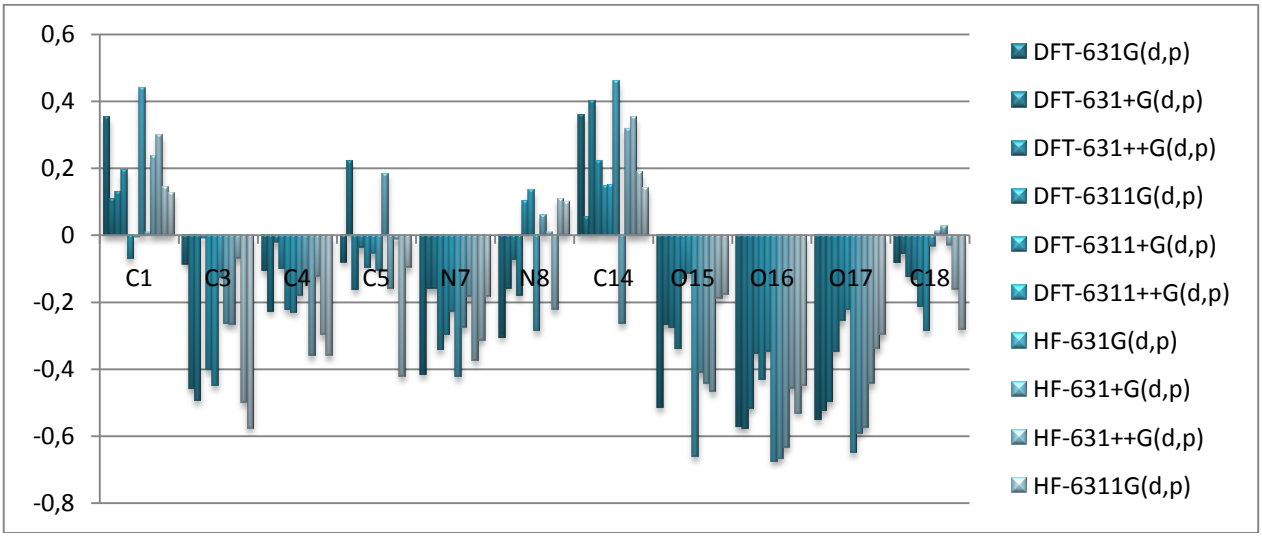
$$<\alpha>=1/3(\alpha_{xx}+\alpha_{yy}+\alpha_{zz}) \quad (1)$$

Tablo 3. $C_{13}H_{12}N_2O_3$ molekülü için hesaplanan polarizebiliteler

Temel setler	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}	<α>
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. Polarizebiliteler



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

Tablo 4. $C_{13}H_{12}N_2O_3$ molekülü için termodinamik parametreler

Termodinamik parametreler	DFT 631G(d,p)	DFT 631+G(d,p)	DFT 631++G(d,p)	DFT 6311G(d,p)	DFT 6311+G(d,p)	DFT 6311++G(d,p)
Toplam enerji (a.u.)	-837.758	-837.793	-837.793	-837.955	-837.971	-837.972
Sıfır-noktası (kJ mol^{-1})	610.8	609.0	608.9	608.0	606.8	606.5
Enerjinin termal düzeltmesi (kJ mol^{-1})	650.6	649.0	648.9	648.0	647.1	646.8
Entalpinin termal düzeltmesi (kJ mol^{-1})	653.1	651.5	651.4	650.5	649.5	649.3
Gibbs serbest enerjisinin termal düzeltmesi (kJ mol^{-1})	497.7	495.9	495.7	494.8	493.3	493.0
Cv (Isı kapasitesi) (J mol^{-1} K^{-1})						
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_{HOMO} (eV)	-5.537	-5.891	-5.891	-5.779	-5.948	-5.947
E_{LUMO} (eV)	-1.849	-2.238	-2.238	-2.121	-2.307	-2.306
$Eg=E_{LUMO}-E_{HOMO}$ (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 631G(d,p)	HF 631+G(d,p)	HF 631++G(d,p)	HF 6311G(d,p)	HF 6311+G(d,p)	HF 6311++G(d,p)
Toplam enerji (a.u.)	-832.728	-832.751	-832.751	-832.897	-832.911	-832.911
Sıfır-noktası (kJ mol^{-1})	657.5	655.3	655.3	653.7	652.2	652.0
Enerjinin termal düzeltmesi (kJ mol^{-1})	695.4	693.6	693.5	691.8	690.6	690.5
Entalpinin termal düzeltmesi (kJ mol^{-1})	697.9	696.1	696.0	694.3	693.1	692.9
Gibbs serbest enerjisinin termal düzeltmesi (kJ mol^{-1})	544.7	541.9	541.9	540.8	538.4	538.3
Cv (Isı kapasitesi) (J mol^{-1} K^{-1})						
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_{HOMO} (eV)	-7.689	-7.894	-7.893	-7.813	-7.915	-7.914
E_{LUMO} (eV)	1.781	1.380	0.994	1.577	1.340	0.939
$Eg=E_{LUMO}-E_{HOMO}$ (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

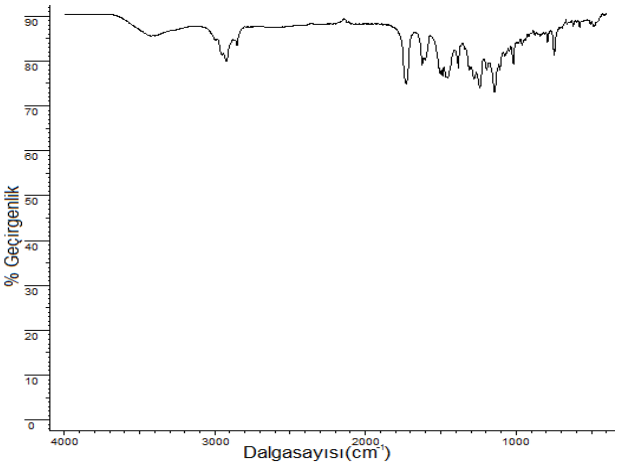
Tablo 5. $C_{13}H_{12}N_2O_3$ molekülünün farklı metot ve temel setlerde hesaplanan atomik yük yoğunlukları

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	0359	-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 açılarının ve dihedral açılarının 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 açılar HF metoduyla uyum içindedir ancak HF metoduyla hesaplanan bağ uzunlukları DFT metoduyla hesaplananlardan 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 polarizebilitenin 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 polarizebilitenin 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 cm^{-1} de –N=N– gerilmesine ait tipik pik gözlenmiştir. Spektrumda 3117 cm^{-1} den başlayıp 3774 cm^{-1} e kadar uzanan yayvan band –OH titreşimlerinin varlığını göstermektedir. 771 cm^{-1} deki pik benzen halkasındaki manosubsititasyonun yani H'in bulunduğunu gösterir. 792 cm^{-1} deki pik ise aromatik halkadaki 1,2,4-trisubstitue grupların olduğunu gösterir. 1625 ve 1457 cm^{-1} deki bandlar fenil halkalarının

olduğunu gösteren temel piklerdir. Aromatik halkadaki C-O gerilmesinin piki 1281 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 Hyperpolarizebilities and Enhanced Thermal Stabilities, Journal American Chemical Society, 115, 1259-1260.

[5] Hendrickx, E., Wang, JF., Maldonado, J.L., ve Peyghambarıan, 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., Hashımoto, K., Fujıshıma, A., 1990. Difference Between the Electrochemical Reductivities of *Trans* and *Cis* İsomers 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., Fristh, 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.