



**BAZI AZO BOYARMADDELERİN TAUTOMERİK FORMLARININ VE
FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

Hayder Artın Haseeb KAHİYAH

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

EYLÜL 2025

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Hayder Artn Haseeb KAHİYAH

19/09/2025

BAZI AZO BOYARMADDELERİN TAUTOMERİK FORMLARININ VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Hayder Artın Haseeb KAHİYAH

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Eylül 2025

ÖZET

Bu çalışma kapsamında 13 adet 2-((3-metil-4-((sübstitüe)fenldiazenil)-1H-pirazol-5-il)diazenil)-1H-indene-1,3(2H)-dion bileşiğinin tautomerik formları ve fotofiziksel özellikleri teorik olarak incelendi. Azo-hidrazon ve enol-keto tautomerisi gösteren boyarmaddeler için olası 9 tautomerden en kararlısının hidrazo-keto-hidrazo-keto tautomeri olduğu belirlendi. Hesapsal çalışmalarda Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT), B3LYP fonksiyoneli ve 6-31G+(d,p) temel seti kullanılarak taban durum geometrileri belirlendi, yapısal, elektronik ve doğrusal olmayan optik özellikleri incelendi. Boyarmaddelerin solvatokromik etkisi kloroform içerisinde Zamana Bağımlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (TD-DFT) yöntemi ile incelendi ve deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı. Ayrıca bileşiklerin elektrostatik potansiyel haritaları, sınır moleküler orbitalleri ve global reaktivlik diskriptörleri elde edildi ve sonuçlar değerlendirildi.

Bilim Kodu : 20114
Anahtar Kelimeler : Azo boyarmaddeler, tautomerleşme, pirazol, yoğunluk fonksiyonel teorisi, zamana bağımlı yoğunluk fonksiyonel teorisi
Sayfa Adedi : 77
Danışman : Prof. Dr. Ebru AKTAN

THEORETICAL INVESTIGATION OF TAUTOMERIC FORMS AND
PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF SOME AZO DYES

(M. Sc. Thesis)

Hayder Artn Haseeb KAHIYAH

GAZI UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

September 2025

ABSTRACT

In this study, the tautomeric forms and photophysical properties of 13 2-((3-methyl-4-((substituted)phenyldiazenyl)-1H-pyrazol-5-yl)diazenyl)-1H-indene-1,3(2H)-dione compounds were investigated theoretically. For dyes exhibiting azo-hydrazone and enol-keto tautomerism, the most stable of the 9 possible tautomers was determined to be the hydrazo-keto-hydrazo-keto tautomer. In computational studies, ground state geometries were determined, structural, electronic, and nonlinear optical properties were investigated using Density Functional Theory (DFT), B3LYP functional, and 6-31G+(d,p) basis set. The solvatochromic effect of the dyes was investigated in chloroform by the Time Dependent Density Functional Theory (TD-DFT) method and compared with the experimental results. In addition, electrostatic potential maps, frontier molecular orbitals, and global reactivity descriptors of the compounds were obtained, and the results were evaluated.

Science Code : 20114
Key Words : Azo dyes, tautomerization, photophysical properties, density functional theory, time dependent density functional theory
Page Number : 77
Supervisor : Prof. Dr. Ebru AKTAN

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca manevi desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yaralandığım kıymetli tez danışmanım Prof. Dr. Ebru AKTAN'a çok teşekkür ederim.

Bu araştırmadaki hesaplamalar TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA kaynaklarında) yapılmıştır. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK ULAKBİM'e teşekkür ederim.

Bütün hayatım boyunca yanımda olan aileme ve eşime teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Azo Boyarmaddeler	3
2.2. Tautomerleşme	4
2.3. Pirazol ve Pirazolonlar	6
2.4. Literatür Özeti	7
2.5. Teorik Temeller.....	12
2.5.1. Yoğunluk fonksiyonel teorisi	13
2.5.2. Zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi (TD-DFT)	15
2.5.3. Temel setler	15
2.5.4. HOMO-LUMO orbital etkileşimleri	16
2.5.5. Global reaktivlik indeksleri	17
2.5.6. Doğrusal olmayan optik (NLO) özellikler.....	17
3. ÇALIŞMANIN AMACI.....	19
4. HESAPSAL KISIM.....	21
4.1. Hesapsal Yöntemler	21
4.1.1. Molekül oluşturma.....	21

	Sayfa
4.1.2. Geometri optimizasyonu.....	21
4.1.3. Maksimum absorpsiyon dalga boylarının belirlenmesi.....	22
4.1.4. Sınır molekül orbitalleri.....	22
5. SONUÇLAR, BULGULAR VE TARTIŞMA.....	23
5.1. Tautomerleşme	23
5.1.1. 1a bileşiğinin tautomerleri ve en kararlı tautomer	23
5.2. 1a Bileşiği.....	26
5.2.1. 1a bileşiğini optimize geometrisi.....	26
5.2.2. 1a bileşiğinin MEP haritası.....	27
5.2.3. 1a bileşiğinin sınır molekül orbitalleri.....	27
5.2.4. 1a bileşiğinin UV- Vis spektrumu	28
5.3. 1b Bileşiği	29
5.3.1. 1b bileşiğini optimize geometrisi	29
5.3.2. 1b bileşiğinin MEP haritası	30
5.3.3. 1b bileşiğinin sınır molekül orbitalleri	30
5.3.4. 1b bileşiğinin UV- Vis spektrumu.....	31
5.4. 1c Bileşiği.....	32
5.4.1. 1c bileşiğini optimize geometrisi.....	32
5.4.2. 1c bileşiğinin MEP haritası.....	33
5.4.3. 1c bileşiğinin sınır molekül orbitalleri.....	33
5.4.4. 1c bileşiğinin UV- Vis spektrumu	34
5.5. 1d Bileşiği	35
5.5.1. 1d bileşiğini optimize geometrisi	35
5.5.2. 1d bileşiğinin MEP haritası	36
5.5.3. 1d bileşiğinin sınır molekül orbitalleri	36
5.5.4. 1d bileşiğinin UV- Vis spektrumu.....	37

	Sayfa
5.6. 1e Bileşiği.....	38
5.6.1. 1e bileşiğini optimize geometrisi.....	38
5.6.2. 1e bileşiğinin MEP haritası.....	39
5.6.3. 1e bileşiğinin sınır molekül orbitalleri.....	39
5.6.4. 1e bileşiğinin UV- Vis spektrumu	40
5.7. 1f Bileşiği.....	41
5.7.1. 1f bileşiğini optimize geometrisi	41
5.7.2. 1f bileşiğinin MEP haritası	42
5.7.3. 1f bileşiğinin sınır molekül orbitalleri	42
5.7.4. 1f bileşiğinin UV- Vis spektrumu	43
5.8. 1g Bileşiği	44
5.8.1. 1g bileşiğini optimize geometrisi	44
5.8.2. 1g bileşiğinin MEP haritası	45
5.8.3. 1g bileşiğinin sınır molekül orbitalleri	45
5.8.4. 1g bileşiğinin UV- Vis spektrumu.....	46
5.9. 1h Bileşiği	47
5.9.1. 1h bileşiğini optimize geometrisi	47
5.9.2. 1h bileşiğinin MEP haritası	48
5.9.3. 1h bileşiğinin sınır molekül orbitalleri	48
5.9.4. 1h bileşiğinin UV- Vis spektrumu.....	49
5.10. 1i Bileşiği	50
5.10.1. 1i bileşiğini optimize geometrisi	50
5.10.2. 1i bileşiğinin MEP haritası	51
5.10.3. 1i bileşiğinin sınır molekül orbitalleri	51
5.10.4. 1i bileşiğinin UV- Vis spektrumu.....	52

	Sayfa
5.11. 1j Bileşiği	53
5.11.1. 1j bileşiğini optimize geometrisi	53
5.11.2. 1j bileşiğinin MEP haritası	54
5.11.3. 1j bileşiğinin sınır molekül orbitalleri	54
5.11.4. 1j bileşiğinin UV- Vis spektrumu	55
5.12. 1k Bileşiği	56
5.12.1. 1k bileşiğini optimize geometrisi	56
5.12.2. 1k bileşiğinin MEP haritası	57
5.12.3. 1k bileşiğinin sınır molekül orbitalleri	57
5.12.4. 1k bileşiğinin UV- Vis spektrumu	58
5.13. 1l Bileşiği	59
5.13.1. 1l bileşiğini optimize geometrisi	59
5.13.2. 1l bileşiğinin MEP haritası	60
5.13.3. 1l bileşiğinin sınır molekül orbitalleri	60
5.13.4. 1l bileşiğinin UV- Vis spektrumu	61
5.14. 1m Bileşiği	62
5.14.1. 1m bileşiğini optimize geometrisi	62
5.14.2. 1m bileşiğinin MEP haritası	63
5.14.3. 1m bileşiğinin sınır molekül orbitalleri	63
5.14.4. 1m bileşiğinin UV- Vis spektrumu	64
5.15. Bileşiklerin Doğrusal Olmayan Optik Özellikleri	66
6. SONUÇLAR	69
KAYNAKLAR	71
ÖZGEÇMİŞ	77

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.1. Tautomerlerin gaz fazında ve metanol içerisinde toplam enerji, bağlı enerji ve dipol moment değerleri	25
Çizelge 5.2. 1a bileşiğinin optimize geometrisine ait bazı parametreler	26
Çizelge 5.3. 1b bileşiğinin optimize geometrisine ait bazı parametreler	29
Çizelge 5.4. 1c bileşiğinin optimize geometrisine ait bazı parametreler	32
Çizelge 5.5. 1d bileşiğinin optimize geometrisine ait bazı parametreler	35
Çizelge 5.6. 1e bileşiğinin optimize geometrisine ait bazı parametreler	38
Çizelge 5.7. 1f bileşiğinin optimize geometrisine ait bazı parametreler.....	41
Çizelge 5.8. 1g bileşiğinin optimize geometrisine ait bazı parametreler	44
Çizelge 5.9. 1h bileşiğinin optimize geometrisine ait bazı parametreler	47
Çizelge 5.10. 1i bileşiğinin optimize geometrisine ait bazı parametreler.....	50
Çizelge 5.11. 1j bileşiğinin optimize geometrisine ait bazı parametreler.....	53
Çizelge 5.12. 1k bileşiğinin optimize geometrisine ait bazı parametreler	56
Çizelge 5.13. 1l bileşiğinin optimize geometrisine ait bazı parametreler.....	59
Çizelge 5.14. 1m bileşiğinin optimize geometrisine ait bazı parametreler.....	62
Çizelge 5.15. Bileşiklerin deneysel ve teorik maksimum absorpsiyon dalga boyları, osilatör kuvvetleri, uyarılma enerjileri, karşılık gelen yüzde katkısı en fazla olan geçiş ler ve bu geçişlerin yüzde katkı değerleri.....	65
Çizelge 5.16. Bileşiklerin HOMO ve LUMO enerjileri, enerji band aralıkları ve global reaktiflik diskriptörleri	66
Çizelge 5.17. Bileşiklerin dipol moment, polarizebilite, anizotropik polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri	67

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Pirazolün tautomerik formları ve adlandırılmaları	6
Şekil 2.2. Pirazolon için olası tautomerik formlar ve enolat anyonunun rezonans hibritleri	7
Şekil 2.3. Karcı ve diğerleri tarafından sentezlenen pirazolon içeren disazo pirazol dispers boyarmaddelerinin sentez aşamaları.....	8
Şekil 2.4. Karcı ve diğerleri tarafından sentezlenen kumarin içeren disazo pirazol dispers boyarmaddelerinin yapıları, tautomerik formları ve sentezlenen bir bileşiğin optimize geometrisi.....	8
Şekil 2.5. Atay ve diğerleri tarafından sentezlenen indol içeren disazo pirazol dispers boyarmaddelerinin yapıları	9
Şekil 2.6. Erten ve diğerleri tarafından sentezlenen disazo pirazol dispers boyarmaddelerinin yapıları	9
Şekil 2.7. Gökalp ve diğerleri tarafından sentezlenen disazo pirazol dispers boyarmaddelerinin yapıları	10
Şekil 2.8. Gökalp ve diğerleri tarafından sentezlenen disazo pirazol dispers boyarmaddelerinden birinin HOMO-LUMO şekilleri, enerjileri, enerji band aralıkları ve MEP haritası	10
Şekil 2.9. Omar ve diğerleri tarafından sentezlenen disazo pirazol dispers boyarmaddelerinin yapıları	11
Şekil 2.10. Noser ve diğerleri tarafından sentezlenen pirazolon dispers boyarmadde 2a.....	11
Şekil 3.1. Bileşiklerin yapıları	19
Şekil 5.1. 1 bileşiğinin olası tautomerik yapıları A-I.....	23
Şekil 5.2. 1a bileşiğinin olası tautomerik yapılarının optimize geometrileri	24
Şekil 5.3. 1a bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G(d,p) optimize geometrisinin önden (üstte) ve yandan (altta) görünüşü ve atom numaraları.....	26
Şekil 5.4. 1a bileşiğinin MEP haritası.....	27
Şekil 5.5. 1a bileşiğinin HOMO ve LUMO şekilleri, enerjileri ve enerji band aralığı...	28
Şekil 5.6. 1b bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G(d,p) optimize geometrisinin önden (üstte) ve yandan (altta) görünüşü ve atom numaraları.....	29
Şekil 5.7. 1b bileşiğinin MEP haritası	30

Şekil	Sayfa
Şekil 5.8. 1b bileşiğinin HOMO ve LUMO şekilleri, enerjileri ve enerji band aralığı ..	31
Şekil 5.9. 1c bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G(d,p) optimize geometrisinin önden (üstte) ve yandan (altta) görünüşü ve atom numaraları.....	32
Şekil 5.10. 1c bileşiğinin MEP haritası.....	33
Şekil 5.11. 1c bileşiğinin HOMO ve LUMO şekilleri, enerjileri ve enerji band aralığı.	34
Şekil 5.12. 1d bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G(d,p) optimize geometrisinin önden (üstte) ve yandan (altta) görünüşü ve atom numaraları.....	35
Şekil 5.13. 1a bileşiğinin MEP haritası.....	36
Şekil 5.14. 1d bileşiğinin HOMO ve LUMO şekilleri, enerjileri ve enerji band aralığı	37
Şekil 5.15. 1e bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G(d,p) optimize geometrisinin önden (üstte) ve yandan (altta) görünüşü ve atom numaraları.....	38
Şekil 5.16. 1e bileşiğinin MEP haritası.....	39
Şekil 5.17. 1e bileşiğinin HOMO ve LUMO şekilleri, enerjileri ve enerji band aralığı.	40
Şekil 5.18. 1f bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G(d,p) optimize geometrisinin önden (üstte) ve yandan (altta) görünüşü ve atom numaraları.....	41
Şekil 5.19. 1f bileşiğinin MEP haritası	42
Şekil 5.20. 1f bileşiğinin HOMO ve LUMO şekilleri, enerjileri ve enerji band aralığı .	43
Şekil 5.21. 1g bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G(d,p) optimize geometrisinin önden (üstte) ve yandan (altta) görünüşü ve atom numaraları.....	44
Şekil 5.22. 1g bileşiğinin MEP haritası	45
Şekil 5.23. 1g bileşiğinin HOMO ve LUMO şekilleri, enerjileri ve enerji band aralığı	46
Şekil 5.24. 1h bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G(d,p) optimize geometrisinin önden (üstte) ve yandan (altta) görünüşü ve atom numaraları.....	47
Şekil 5.25. 1h bileşiğinin MEP haritası	48
Şekil 5.26. 1h bileşiğinin HOMO ve LUMO şekilleri, enerjileri ve enerji band aralığı	49
Şekil 5.27. 1i bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G(d,p) optimize geometrisinin önden (üstte) ve yandan (altta) görünüşü ve atom numaraları.....	50
Şekil 5.28. 1i bileşiğinin MEP haritası	51
Şekil 5.29. 1i bileşiğinin HOMO ve LUMO şekilleri, enerjileri ve enerji band aralığı .	52

Şekil	Sayfa
Şekil 5.30. 1j bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G(d,p) optimize geometrisinin önden (üstte) ve yandan (altta) görünüşü ve atom numaraları.....	53
Şekil 5.31. 1j bileşiğinin MEP haritası	54
Şekil 5.32. 1j bileşiğinin HOMO ve LUMO şekilleri, enerjileri ve enerji band aralığı .	55
Şekil 5.33. 1k bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G(d,p) optimize geometrisinin önden (üstte) ve yandan (altta) görünüşü ve atom numaraları.....	56
Şekil 5.34. 1k bileşiğinin MEP haritası	57
Şekil 5.35. 1k bileşiğinin HOMO ve LUMO şekilleri, enerjileri ve enerji band aralığı	58
Şekil 5.36. 1l bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G(d,p) optimize geometrisinin önden (üstte) ve yandan (altta) görünüşü ve atom numaraları.....	59
Şekil 5.37. 1l bileşiğinin MEP haritası	60
Şekil 5.38. 1l bileşiğinin HOMO ve LUMO şekilleri, enerjileri ve enerji band aralığı .	61
Şekil 5.39. 1m bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G(d,p) optimize geometrisinin önden (üstte) ve yandan (altta) görünüşü ve atom numaraları.....	62
Şekil 5.40. 1m bileşiğinin MEP haritası	63
Şekil 5.41. 1m bileşiğinin HOMO ve LUMO şekilleri, enerjileri ve enerji band aralığı	64

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

Å

Angstrom

au

Atomik birim (atomic unit)

eV

Elektronvolt

Kısaltmalar

Açıklamalar

DFT

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
(Density Fuctional Theory)

λ_{mak}

Maksimum absorpsiyon dalga boyu

NLO

Doğrusal Olmayan Optik
(Non-Linear Optical)

NMR

Nükleer Magnetik Rezonans

TD-DFT

Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
(Time Dependent Density Functional Theory)

UV- Vis

Ultraviyole görünür bölge

1. GİRİŞ

Doğal boyarmaddeler çok eski çağlardan beri insanlar tarafından kullanılmıştır. Günümüzde hala doğal boyarmaddeler dokumaları, halı ve kilimleri, kilden yapılan çömlek gibi malzemeleri boyamada kullanılmaktadırlar. Ancak bu boyarların hazırlanmaları zordur ve genellikle zayıf, parlak olmayan renkler verirler. Sentetik boyarmaddelerin ilk örneği 1856 yılında William Henry Perkin tarafından elde edilen mauveindir. Bu tarihten sonra hızla, sentetik boyarmaddelere olan ilgi artmıştır. İlk azo boyarmadde olan Bismark kahverengisini ise Martius 1862’de sentezlemiştir.

Heterosiklik bileşikler kimyada oldukça önemli bir yer tutarlar [1]. Heterosiklik bileşenler çok sayıda organik boyarmaddenin yapısında da mevcuttur. Heterosiklik bileşiklerin gübre, pestisit, herbisit, vitamin ve kozmetik endüstrileri gibi tarım kimyasalları alanında kullanımı on dokuzuncu yüzyılın başlarına dayanır. Zamanla, heterosiklik bileşiklere olan talep kat kat artmıştır. Heterosikliklerde birden fazla heteroatomun bulunması, biyomoleküllerle kovalent olmayan etkileşim sağlayan ve farmakolojik özelliklerini iyileştiren H-bağı verici-alıcı merkezleri sağlar. Bu nedenle, heterosiklik kısımlar modern ilaçların yapısında çok sık bulunur. Oksazoller, benzoksazin, diindolilmetanlar, kumarinler, dihidropiridinler, imidazoller, schiff bazları, pirazolopiridinler, tiyazolidinler, tiyofenler, pirimido [4,5-e][1,3,4] tiadiazinler, kinazolinler, tiyazoller, oksatiin ve pirazoller gibi heteroaromatik içeren çok sayıda boyarmadde sentezlenmiştir ve bunlar optik veri depolama, optik anahtarlar, doğrusal olmayan optikler, tekstil ve baskı endüstrileri, foto-refraktif polimerler, LCD renkli filtreler, redoks enzimleri için kromoforik substratlar, kimyasal sensörler, tekstil boyaları ve lazerler gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Öte yandan, heterosiklik kısım içeren azo boyaları antioksidanlar, antimikrobiyaller, antitümör, antiviral ve antidiyabetik etkiler gibi biyolojik uygulamaları nedeniyle iyi bilinmektedir. Azo boyalar lazerler, sensörler ve tekstiller gibi çeşitli endüstrilerdeki geniş uygulamaları nedeniyle kimyagerler için önemlidir [2].

NLO özelliğe sahip bileşikler tasarlanırken farklı fonksiyonel gruplar ve π -konjugasyon sistemine sahip gruplar kullanılır, böylece elektronik ve optik özellikleri değiştirmek söz konusu olabilir. Donör- π - Akzeptör (D- π - A) sistemi içeren yapıların polarize edilebilirlikleri fazladır.

Bu tez çalışmasının kapsamında Karayünlü tarafından sentzlenerek yapıları aydınlatılan ve özellikleri incelenen 13 adet disazo boyarmaddenin kuantum kimyasal hesaplamalar kullanarak teorik çalışmaları yapılmıştır. [3] Kuantum kimyasal hesaplamalar, boya kimyasında yapı-özellik ilişkisini araştırmak için birçok araştırmacı tarafından başarıyla kullanılmaktadır. DFT (Yoğunluk fonksiyonel teorisi, YFT) hesaplamaları, modern kimyada teorik çalışmalar ve malzemelerin elektronik yapısının anlaşılması için kullanılan en önemli ve uygun yöntemdir. TDDFT (zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi) tabanlı hesaplamalar, uyarılmış durumdaki elektronik yapıyı ve elektron geçişlerinde rol oynayan sınır moleküler orbitallerinin davranışını tanımlamak için giderek daha fazla kullanılmaktadır.



2. GENEL BİLGİLER

2.1. Azo Boyarmaddeler

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddeler doğal ve sentetik olarak ikiye ayrılır. Çevre dostu ve sentetik boyarmaddelere göre daha az toksik olan doğal boyalar hayvanlardan, bitkilerden ve minerallerden elde edilir [4]. Sentetik boyalar ise kimyasal olarak sentezlenir ve kullanım kolaylığı, bulunabilirliği ve çok yönlülükleri nedeniyle tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılırlar [5].

Azo boyarmaddeleri sentetik boyalardır ve doğal olarak oluşmazlar. Azo boyarmaddeleri, kimyasal yapılarında bir veya daha fazla azo grubu ($-N=N-$) içeren önemli renklendiricilerdir ve tekstil, kozmetik, baskı, gıda, kağıt üretimi ve ilaç endüstrileri gibi çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılırlar [6, 7]. Boya kimyasının en büyük üretim hacmine sahip üyeleri olan azo boyarmaddeler, en çok kullanılan sentetik renklendiricilerdir ve optik depolama, optik anahtarlama ve doğrusal olmayan optiklerdeki büyük uygulamaları nedeniyle de büyük ilgi görmüştür [8]. Azo boyarmaddeleri basit bir diazolama yöntemi ile sentezlenebilmekte ve kolaylıkla türevlendirilebilmektedirler. Benzersiz fotokimyasal/fotofiziksel özelliklere ve kararlılığa sahip yeni heteroaril/aril azo boyalarının tasarımı ve sentezinin önemi anlaşılmıştır ve bu konuda çok sayıda çalışma yapılmış ve yapılmaya devam edilmektedir [9].

Azo gruplarının sayısına (mono-azo, dis-azo, tris-azo, poli-azo ve azoik) ve içerdikleri fonksiyonel gruplara göre sınıflandırılır [10] Disazo grubu, azo boyalarının birincil ve ikincil formlarını ayırır. İlk kategori, iki molekül diazo türevi ve bir molekül bifonksiyonel bağlayıcı bileşenden oluşan bileşikler içerir. Bir amino azo molekülünü diazolayıp uygun bir ara ürüne bağlayarak ikincil diazo boyaları elde edilebilir.

Son yıllarda aromatik azo boyaları optik anahtarlar ve sensörler, doğrusal olmayan optik (NLO) cihazlar, sıvı kristal ekranlar (LCD'ler), boya duyarlı güneş hücreleri (DSSC'ler), optik kayıt cihazları, holografik ortamlar, fotodinamik terapi, moleküler motorlar ve diğer fotonik uygulamalar gibi yüksek performanslı malzemeler olarak geniş uygulama alanı bulmuştur [11-14] Azo grubu, benzen halkalarına, naftalinlere, aromatik heterosiklilere veya enolleşebilen alifatik gruplara bağlanabilir. Bunlar, farklı yoğunluktaki tonlarıyla boyanın

rengini vermek için gereklidir. Genel olarak, bir azo boyarmaddenin kimyasal yapısı bir iskelet, oksokrom gruplar ve kromoforik gruplar tarafından temsil edilir. Azo boyarmaddeleri, genellikle tekstil substratlarıyla kovalent bağlar oluşturabilen kimyasal gruplarla karakterize edilirler.

Azo boyarmaddeleri, geniş bir yelpazede elektron verici ve alıcı gruplarıyla kolayca hazırlanabildikleri için özel ilgi görmektedir [15]. Ayrıca, genellikle daha büyük elektron iletim etkilerine katkıda bulunması gereken azo köprünün iyi düzlemselliği vardır. Özellikle, azobenzenlerin NLO özelliklerinin yanı sıra, foto-indüklenen cis-trans izomerizasyonu nedeniyle fotoanahtarlama özellikleri gösterme eğilimi vardır ve bu da onların çeşitli teknolojik uygulamalarda kullanım potansiyeli olabileceğini gösterir [16] Boya kimyası çalışmaları, tipik verici-alıcı kromojenlerde, benzen halkasının bir heterosiklik halka ile değiştirilmesinin, görünür bölge spektrumlarında önemli bir batokromik kaymaya yol açtığını göstermiştir, bu da moleküler hiperpolarizasyon yeteneğinin artmasına yol açmaktadır. Azo boyarmaddelerinin insanlar ve sular üzerindeki zararlı etkileri de sözkonusudur.

2.2. Tautomerleşme

Atomların göreceli durumlarının değişmiş olduğu izomer yapılarına tautomerler denir [17] Tautomerler, rezonans sınır formülleri olmayıp enerji düzeyleri birbirine çok yakın ve atomların uygun hareketleri ile birbirine dönüşebilen izomerik bileşiklerdir. Tautomeride her zaman bir sigma bağı kopması ve oluşması vardır. Tautomeri ileri teknoloji uygulamalarında, canlı sistemlerde ve moleküler spektroskopik yöntemlerin geliştirilmesinde temel bir süreçtir. Çoğu durumda, tek bir tautomer fiziksel olarak ayrılamayabilir.

Suda ölçülen ve tahmin edilen tautomer oranlarının yer aldığı açık kaynaklı tautomer veritabanı olan Tautobase isimli veritabanında 1680 tautomer çifti bulunmaktadır [18].

171 yayından çıkarılan 2819 tautomer dizi içeren tautomerik yapılar veritabanı da mevcuttur [19].

En çok bilinen tautomeri çeşidi proton tautomerisidir (prototropi). Proton tautomerisinde bir proton molekülden ayrılır ve yine aynı molekülün başka bir atomuna bağlanır. Bu olayın tautomeri adını alabilmesi için oksijen veya azota bağlı protonların tautomerisi gibi kolay ve hızlı olması gerekir. Proton tautomerisi, kimyanın birçok alanında ve özellikle biyokimyada önemli bir rol oynar [20]. Proton transferinin temel ve/veya uyarılmış halde gerçekleşebileceği iyi bilinmektedir, ancak uyarılmış haldeki proton transferi yalnızca son yıllarda önemli bir ilgi odağı haline gelmiştir [21, 22]. Molekül içi proton transferi yoluyla uyarılmış haldeki tautomerlere yol açan moleküller genellikle lazer boyları, yüksek enerjili radyasyon dedektörleri ve moleküler bellek depolama cihazlarında, floresan problemler ve polimer koruyucular olarak kullanılır [23, 24].

Keto-enol, imin-enamin, nitroso-oksim, laktam-laktim, azo-hidrazo tautomerileri tautomerilere örnek olarak verilebilir. Keto-enol tautomerisi verebilen bileşiklerde gerek keton gerekse enol hali bir proton yitirerek tek bir enolat ara ürününü verebilir (Şekil 2.1). Bu enolat anyonunun iki rezonans yapısı vardır ve proton bunlardan birine bağlanarak diğer tautomeri verebilir.

Boyanın yapısal özellikleri, doğası ve sübstitüentlerin konumu, bu bileşiklerdeki tautomerik dengenin baskın formunu belirlemede önemli bir rol oynar [25]. Konjuge fenil halkasında elektron çeken sübstitüentler mevcut olduğunda hidrazon formlarının tercih edildiği iyi bilinmektedir. Aksine, tautomerik molekülün fenil halkasına bağlı elektron verici sübstitüent, dengeyi azo formuna dönüştürür.

Proton tautomerisi, iki veya daha fazla form arasındaki proton değişimi ile oluştuğu için, tüm moleküldeki elektronik yoğunluğun yeniden düzenlenmesine ve dolayısıyla spektral ve fotofiziksel davranışlarda önemli değişikliklere yol açar. Çözücü özellikleri gibi çevresel faktörler, çözeltilerdeki tautomerik dengenin yönünü değiştirebilir. Çözücünün polaritesi, bağlanan sübstitüentlerin elektron çekmesi veya elektron vermesinin dengeye etkisi olabilir. Genel olarak, polar protik çözücüler proton transferini desteklerken, polar olmayan çözücülerde tautomerleşme çok azdır.

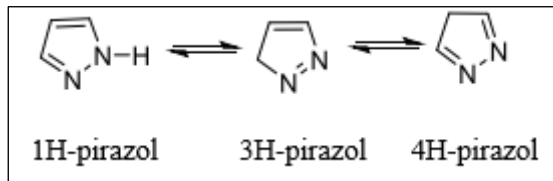
Azo-hidrazon tautomerisi, azo bileşiklerinin fizikokimyasal özelliklerini düzenleyen bir mekanizmadır [26, 27]. Belirli koşullar altında bir bileşiğin en kararlı kimyasal yapısını belirlemek, sulu çözeltilerde metalleri tespit etmek ve ölçmek için teknikler geliştirmek, azo

bileşikleri, moleküler makineler ve foto anahtarlar tasarlamak için kullanılabilen fotoindüklenmiş E-Z izomerizasyon tepkimelerine girebilmesi, zayıf floresan veren azo boyaları, belirli kanser türleri ve diğer hastalıklar için fotodinamik terapide fototermal duyarlılaştırıcı ajanlar olarak kullanılabilir. Azo bileşikleri, tekstil, kozmetik, boya, plastik ve gıda gibi çok çeşitli ürünleri oluşturur [28, 29].

2.3. Pirazol ve Pirazonlar

Pirazoller, 5 üyeli aromatik bir halka içeren, 2 tane birbirine komşu azot atomuna sahip heterosiklik bileşiklerdir. Pirazoller, farklı kullanım alanlarına sahip önemli bir heteroaromatik sınıftır. Pirazol çekirdeği, birçok ilaçta, biyolojik olarak aktif bileşiklerde, boyalarda, tarım kimyasallarında, floresan malzemelerde ve kompleks oluşturmalarının ligandlarında sıklıkla görülen bir motiftir [30-36]. Pirazol halkası birçok ilaçta bulunabilen yapısal bir elementtir. Antikanser [37], antimikrobiyal [38], antibakteriyel [39], antifungal [40], ve antioksidan [41, 42] aktivitelere sahip birçok pirazol türevi mevcuttur. Pirazol boyarmaddelerinin sentetik elyaflar üzerindeki renk ve haslık özellikleri iyi sonuçlar verir. Bu önemli bir biyolojik aktivite ve nispeten basit sentetik yöntemlerden kaynaklanmaktadır.

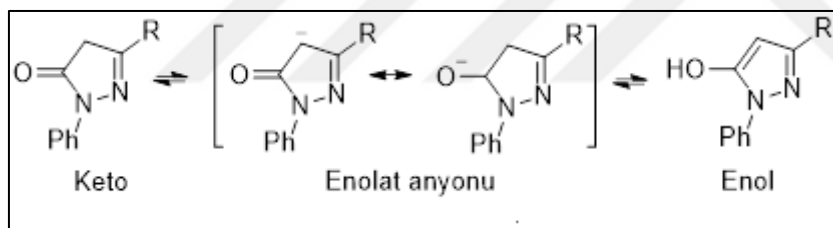
Kaynaşmış pirazol ve türevlerine sahip azo bileşenleri iyi farmakolojik özellikler göstermiş ve lifler, pamuk ve yün için imalat maddesi olarak kullanılmıştır. Pirazoller renkli fotoğrafçılıkta renk bağlayıcı, duyarlaştırıcı, süper duyarlaştırıcı, geliştirici ve renk filtresi olarak kullanılır. Ayrıca protein kinaz, antibakteriyel, anti-HIV ve nükleozid olmayan HIV-1 ters transkriptaz inhibitörleri gibi çeşitli pirazol türevlerinin patojenik enfeksiyonları önlemede etkili olduğu gösterilmiştir. Biyoorganik kimyacılar, geniş farmakolojik etki yelpazesi nedeniyle pirazol temelli azo boyalarının biyolojik olarak güçlü metal kompleksleriyle de ilgilenmektedir [43]. Pirazol, bu temel iskeleti içeren bileşiklerin isimlendirilmesini kolaylaştırmak için H ön eklerine sahip aşağıdaki üç tautomerle temsil edilir.



Şekil 2.1. Pirazolün tautomerik formları ve adlandırılmaları

Pirazolon, koordinasyon kimyası, farmasötik kimya ve fonksiyonel malzemelerde geniş bir uygulama yelpazesine sahip önemli bir heterosiklik organik bileşiktir. Pirazolon analoglarının analjezik ve antipiretik özelliklerinin keşfi çok fazla ilgi çekmiş ve araştırmacıları karşılaştırılabilir davranışa ve iyileştirilmiş tıbbi etkilere sahip yeni pirazolon türevleri elde etmeye yöneltmiş ve bunun sonucunda pirazolon çekirdeğine sahip bir dizi 7 FDA onaylı ilaç geliştirilmiştir. Antipirin (2,3-dimetil-1-fenil-5-pirazolon) ve ilgili bileşiklerin ağrı kesici ve ateş düşürücü özelliklerinin keşfi, daha iyi terapötik etkiye sahip diğer pirazolonların araştırılmasına yol açmıştır [44]. Antipirin türevlerinin siklooksijenaz izoenzimleri, trombosit tromboksan ve prostanoid sentezi üzerinde güçlü inhibitörler olarak etki gösterdiği bulunmuştur [45].

Pirazolon için olası tautomerik formlar Şekil 2.3'te verilmiştir. Azopirazolonlar, pamuk, ipek, yün, polyester ve akrilik elyafların boyanmasında, deri, kauçuk ürünleri, boya boyaları, vernikler, lakeler, doğal ve sentetik polimerler, mürekkepler, çok renkli jet baskı ve saç boyama kremleri için en etkili kumaş boyalarıdır [46-49].



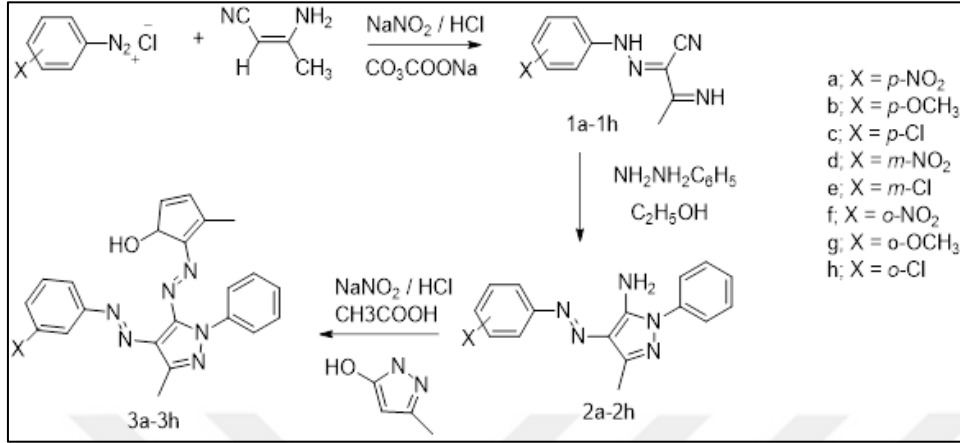
Şekil 2.2. Pirazolon için olası tautomerik formlar ve enolat anyonunun rezonans hibritleri

2.4. Literatür Özeti

Literatürde Karcı ve diğerleri tarafından çok sayıda disazo pirazol dispers boya sentezlenmiş, yapıları aydınlatılmış, boyama özellikleri, biyolojik aktiviteleri, tautomerik formları ve teorik hesaplamaları yapılmıştır. Bunlardan bazılarına aşağıda yer verilmiştir.

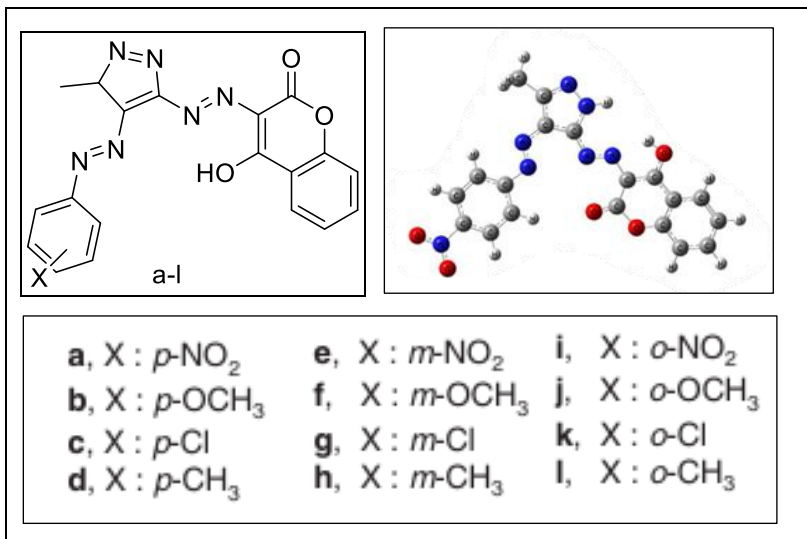
Karcı ve diğerleri, bir dizi disazo pirazol dispers boya sentezlenmiştir [50]. Bakan ve diğerleri de bu 8 disazo pirazol dispers boyayı (3a-3h), poli(laktik asit) (PLA), poli(etilen tereftalat) (PET) ve poliamid 6.6 liflerine uygulanmış, kolorimetrik ve renk haslığı özelliklerini incelemişlerdir [51]. Sentezlenen dispers boyalar, özellikle PET ve PLA

liflerinde yüksek ışık haslığı performansı sağlamıştır. Işık haslığı seviyesinin, boyalı PLA ve PA 6.6 kumaşlara kıyasla boyalı PET numunelerinde daha iyi olduğunu belirlemişlerdir.



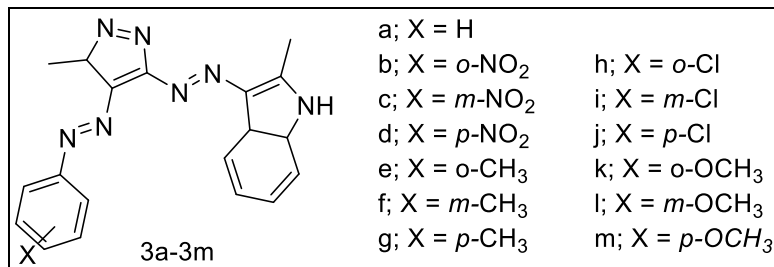
Şekil 2.3. Karcı ve diğerleri tarafından sentezlenen pirazolon içeren disazo pirazol dispers boyarmaddelerinin sentez aşamaları

Yıldırım ve diğerleri, bir dizi kumarin temelli dispers disazo boyası sentezlenmiştir [52]. Boyaların kloroformdaki λ_{mak} değerinin, kullanılan diğer çözücülerdekilere kıyasla batokromik kaymalar gösterdiği ve metanol içindeki absorpsiyon spektrumlarının baz ilavesine oldukça duyarlı olduğu belirlenmiştir. Boyaların optimize geometrileri ve spektroskopik özellikleri DFT yöntemi ile analiz edilmiş, ayrıca olası altı tautomerik formda bulunabildiği belirtilmiştir.



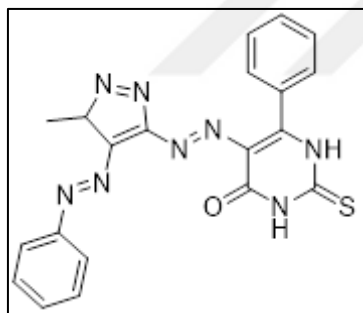
Şekil 2.4. Karcı ve diğerleri tarafından sentezlenen kumarin içeren disazo pirazol dispers boyarmaddelerinin yapıları, tautomerik formları ve sentezlenen bir bileşiğin optimize geometrisi

Atay ve diğerleri, pirazol ve indol halkaları içeren on üç dispers azo boyası sentezmiş, elektronik ve optik özelliklerini, HOMO ve LUMO enerjilerini DFT yöntemi kullanılarak belirlemişlerdir [53].



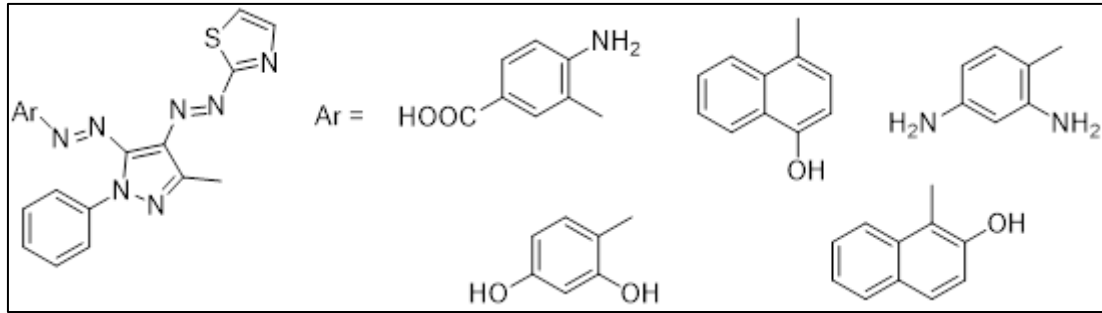
Şekil 2.5. Atay ve diğerleri tarafından sentezlenen indol içern disazo pirazol dispers boyarmaddelerinin yapıları

Erten ve diğerleri, pirazol-tiyopirimidin disazo boyalarına elde etmişler, tautomerik formları, solvatokromik davranışları ve antikanser ve antifungal potansiyelleri de dahil olmak üzere biyolojik aktiviteleri açısından incelemeler yapmışlardır [54].

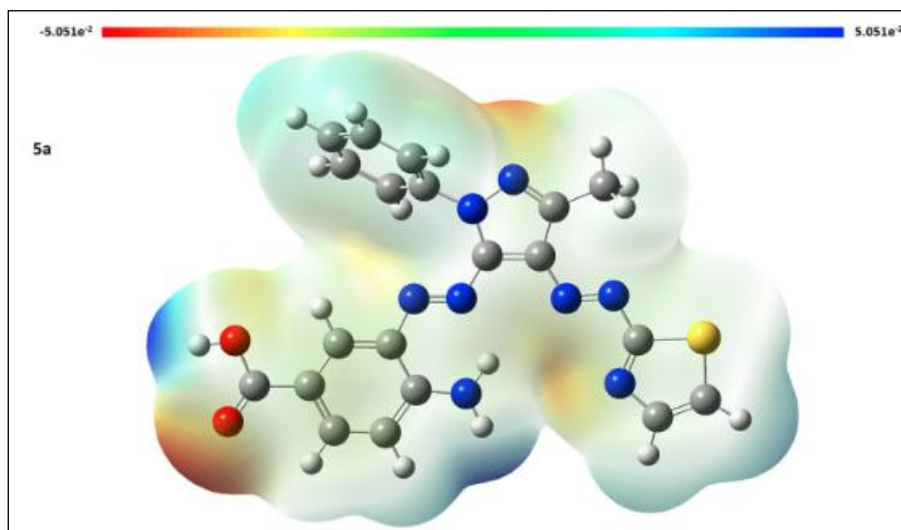
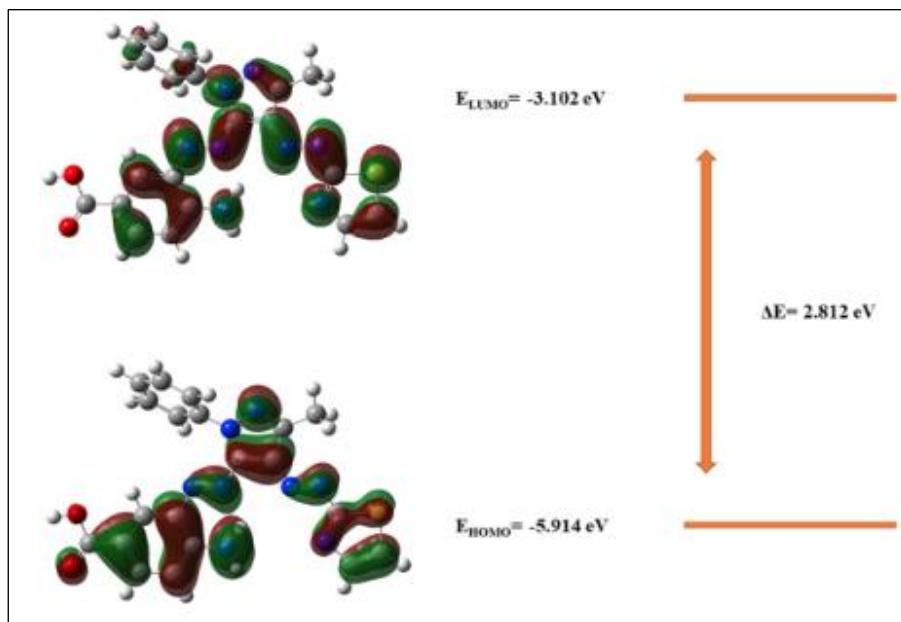


Şekil 2.6. Erten ve diğerleri tarafından sentezlenen disazo pirazol dispers boyarmaddelerinin yapıları

Bu çalışmada, Gökalp ve diğerleri tarafından aminotiyazol ve pirazol içeren on yeni disazo boyası sentezlenmiş, ¹H-NMR, FT-IR ve UV- Vis spektrumları ile yapıları doğrulanmıştır. B3LYP/6-311 G(d,p) kullanılarak temel durumda moleküler geometri, titreşim frekansı ve moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) diyagramı hesaplamak için yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanılmıştır. UV- Vis verileri ve HOMO–LUMO hesaplamaları TD-DFT yaklaşımı ile belirlenmiştir [55].

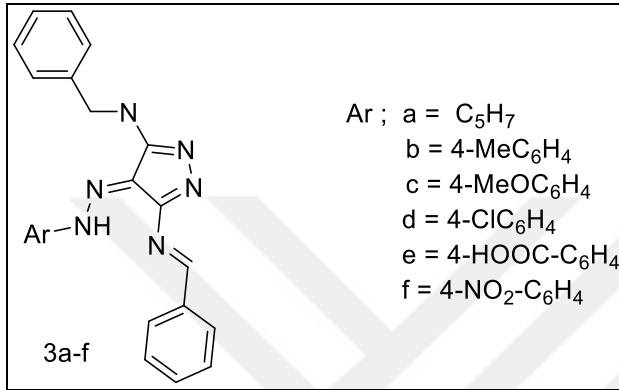


Şekil 2.7. Gökalp ve diğerleri tarafından sentezlenen disazo pirazol dispers boyarmaddelerinin yapıları



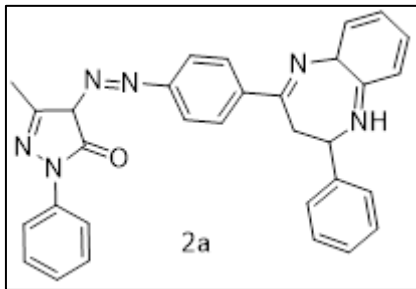
Şekil 2.8. Gökalp ve diğerleri tarafından sentezlenen disazo pirazol dispers boyarmaddelerinden birinin HOMO-LUMO şekilleri, enerjileri, enerji band aralıkları ve MEP haritası

Omar ve diğerleri, azo pirazol türevleri ve azo diamino pirazolden türetilen yeni Schiff bazları sentezlemiştir [56]. Bu dispers boyaların polyester üzerindeki boyama performansı incelenmiştir. Boyanan numunelerin yıkama, terleme, yanma ve ışık haslığı açısından haslık özellikleri değerlendirilmiştir. DFT hesaplamaları yapılan bileşiklerde tautomerler tartışılmış ve ayrıca teorik elektronik absorpsiyon spektrumları deneysel verilerle kıyaslanmıştır.



Şekil 2.9. Omar ve diğerleri tarafından sentezlenen disazo pirazol dispers boyarmaddelerinin yapıları

Noser ve diğerleri, yaptıkları çalışmada azo pirazolon türevlerini çeşitli aromatik aldehitlerle tepkimeye sokarak pirazolon kalkon 2a ve türevleri elde etmişlerdir [57]. Tüm yeni bileşikler, PI3K/Akt sinyal yolunu hedefleyerek kanser büyümesini ve metastazı önleme kabiliyetleri açısından in silico olarak değerlendirilmiştir. Pirazolon türevlerinin, halkanın güçlü aromatikliği ve YAP/TEAD Hippo sinyal yolunu doğrudan bloke eden heteroatomların varlığı nedeniyle çok çeşitli biyolojik aktivitelere sahip olduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 2.10. Noser ve diğerleri tarafından sentezlenen pirazolon dispers boyarmadde 2a

2.5. Teorik Temeller

Küçük elektronik kütle, elektron dağılımını tanımlamak için kuantum mekaniğinin kullanılmasını gerektirir, ancak nükleer kütleler yeterince ağırdır ve hareketleri klasik mekanikle iyi bir yaklaşımla tanımlanabilir. Kuantum kimyasının temel yapı taşları çekirdekler ve elektronlardır. Büyük kütle farkı, nükleer ve elektronik hareketler arasındaki bağlantının ihmal edildiği Born-Oppenheimer yaklaşımının temelini oluşturur. Elektron açısından bakıldığında, çekirdekler bu nedenle durağandır ve elektronik Schrödinger denklemi, nükleer konumlar parametre olarak alınarak çözülebilir.

Elektronik Schrödinger denklemi:

$$\hat{H} \Psi(x) = E \Psi(x) \quad (2.1)$$

Burada, Ψ sistemdeki parçacıkların x , y ve z uzaysal koordinatlarını tanımlayan bir dalga fonksiyonudur, E sistemin o durumdaki enerjisidir ve Hamilton operatörü H , elektron kinetik enerjisi, nükleer-elektron çekimi, elektron-elektron itmesi ve nükleer-nükleer itmeye karşılık gelen dört terim içerir. İkincisi, Born-Oppenheimer yaklaşımında bir ek sabittir.

$$H_e = T_{en} + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (2.2)$$

Çok değişkenli diferansiyel denklemleri çözmek için standart yaklaşım, değişkenlerin ayrılabilirliği bir koordinat kümesi bulmak ve bunları teker teker çözmektir. Bu, birden fazla elektrona sahip elektronik Schrödinger denklemi için mümkün değildir ve çekirdek-elektron etkileşimine kıyasla nispeten büyük elektron-elektron etkileşimi, merkezi alan yaklaşımını engeller. Elektron-elektron etkileşiminin ihmal edilmesi, hidrojen benzeri orbitallerden oluşan bir dalga fonksiyonuna yol açar, ancak bu, kullanışlı olması için çok zayıf bir modeldir. Niteliksel olarak doğru bir açıklama, ortalama elektron-elektron etkileşiminin dahil edildiği bir ortalama alan yaklaşımıyla elde edilebilir ve dalga fonksiyonu yaklaşımı içinde bu, Hartree-Fock (HF) yöntemi olarak bilinir. Hesaplama verimliliğini artırmak için, HF denklemlerine çeşitli yaklaşımlar yapılabilir ve temel doğruluktaki azalma, deneysel verilere göre parametrelendirmeye (kısmen) telafi edilir. Bu tür yöntemler topluca yarı deneysel yöntemler olarak adlandırılabilir.

Alternatif olarak, ortalama alan yaklaşımından kaynaklanan içsel eksiklikler, çok gövdeli düzeltmeler eklenerek azaltılabilir ve bunlara elektron korelasyon yöntemleri denir. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (YFT) temel değişken olarak elektron yoğunluğunu kullanır. YFT, büyük sistemler için elektronik yapıyı belirlemenin hesaplama açısından verimli bir yolunu sunar.

2.5.1. Yoğunluk fonksiyonel teorisi

Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (YFT), güçlü bir hesaplama yöntemidir ve kimyagerler, fizikçiler ve malzeme bilimcileri için önemli bir yöntem haline gelmiştir [58-60].

Bu konudaki asıl atılım, Hohenberg ve Kohn'un 1964'te yayınladığı ve bir sistemin temel durum enerjisinin ve diğer özelliklerinin elektron yoğunluğuyla benzersiz bir şekilde tanımlandığını gösteren bir makaleyle gerçekleşmiştir [61]. Ancak, YFT'nin geliştirilmesindeki ikinci çığır açıcı makale, 1965'te Kohn ve Sham (KS) tarafından yayınlanmıştır [62]. Bu makale, etkileşen bir elektron kümesi için Hohenberg Kohn teoremini çözmenin pratik bir yolunu önermiştir. KS teoremi, $F[\rho(r)]$ 'nin üç terimin toplamı olarak yaklaşık olarak alınması gerektiğini ileri sürmüştür: [61, 62].

$$F[\rho(r)] = E_{KE}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (2.3)$$

burada $F[\rho(r)]$ elektronların kinetik enerjisinin ve elektronlar arası etkileşimlerin katkısının toplamıdır. $E_{KE}[\rho(r)]$, gerçek sistemlerle aynı yoğunluğa sahip, etkileşmeyen elektronlardan oluşan bir sistemin kinetik enerjisidir:

$$E_{KE}[\rho(r)] = \sum_{i=0}^N \Psi_i(r) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \Psi_i(r) dr \quad (2.4)$$

İkinci terim $E_H[\rho(r)]$ elektron-elektron Coulomb enerjisi veya elektrostatik enerjidir. Hartree yaklaşımında elektrostatik enerji, iki yük yoğunluğu arasındaki klasik etkileşimden kaynaklanır ve bu etkileşim, tüm olası çift etkileşimler üzerinden toplandığında şunu verir:

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} dr_1 dr_2 \quad (2.5)$$

Enerji, E , $\int \rho(r)$ 'nin tek bir fonksiyonu olarak ifade edilir. Üçüncü terim, $E_{xc}[\rho(r)]$ değişim ve korelasyondan gelen katkıları içerir.

İki denklemin (8 ve 9) birleştirilmesi ve elektron-nükleer etkileşiminin eklenmesi, Kohn-Sham şemasında bir N-elektron sisteminin enerjisi için tam ifadeye yol açar:

$$E[\rho(r)] = \sum_{i=0}^N \Psi_i(r) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \Psi_i(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho(r)] - \sum_{A=1}^M \int \frac{Z_A}{|r-R_A|} \rho(r) dr \quad (2.6)$$

Kohn ve Sham, sistemin yoğunluğunu $\rho(r)$, bir elektronlu ortogonal orbital kümesinin kare modüllerinin toplamı olarak yazmışlardır:

$$\rho(r) = \sum_{i=0}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (2.7)$$

Elektron yoğunluğu için bu ifadeyi tanıtip uygun varyasyonel koşulu uygulayarak aşağıdaki tek elektronlu Kohn-Sham denklemleri elde edilir:

$$\left\{ -\frac{\nabla^2}{2} - \left(\sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{xc}[r_1] \right\} \Psi_i(r_1) = \epsilon_i \Psi_i(r_1) \quad (2.8)$$

Dış potansiyel, M çekirdekleriyle etkileşime uygun bir şekilde yazılır. ϵ_i orbital enerjileridir ve V_{xc} değişim-korelasyon fonksiyonelidir ve değişim-korelasyon enerjisiyle şu şekilde ilişkilidir:

$$V_{xc}[r] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2.9)$$

Toplam elektronik enerji, denklem (10)'dan hesaplanır. KS denklemlerini çözmek için kendi içinde tutarlı bir yaklaşım benimsenir [63]. Yoğunluğun ilk tahmini, denklem 12'ye girilir ve buradan bir orbital kümesi türetilir. Bu da yoğunluk için geliştirilmiş bir değere yol açar ve bu değer daha sonra ikinci yinelemede kullanılır ve yakınsama sağlanana kadar bu şekilde devam eder.

Enerji yüzeyinin birincil ilgi niceliği olduğu hesaplamalar için YFT, yukarıda tartışılan dalga fonksiyonu yöntemlerine pratik ve potansiyel olarak oldukça doğru bir alternatif sunar. Pratikte, teorinin faydası, $E_{XC}[\rho(r)]$ değeri için kullanılan yaklaşıma dayanır.

2.5.2. Zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi (TD-DFT)

Belirli bir spinin uyarılmış durumları, birden fazla Slater determinantının kombinasyonları olarak ifade edilebilir, bu nedenle DFT gibi tek Slater determinant yöntemleri uyarılmış durumları doğru bir şekilde modelleyemez. TD, dalga fonksiyonunun TD elektronik yoğunluğu tarafından düzenlenebileceğini iddia ederek DFT'yi genişletir. TD-DFT, etkileşmeyen sistem için etkileşen sistemlerin yoğunluğunu yeniden üreten bir etkin potansiyel oluşturur. Ancak, bu sistemin TD-DFT'de inşası daha zordur, çünkü herhangi bir konumdaki etkin TD potansiyeli yoğunluğun evrimine büyük ölçüde bağlıdır.

TD-DFT'nin teorik temeli, Runge-Gross (RG) teoremidir (1984). RG teoremi, bir sistemin TD-dış potansiyeli ile TD-yoğunluğu arasında, başlangıç dalga fonksiyonu verildiğinde birebir ilişkiye dayanır. Bu, $3N$ değişkene dayanan karmaşık çok gövdeli dalga fonksiyonunun, yalnızca üç değişkene bağlı olan yoğunluk tarafından tam olarak tanımlanabileceği anlamına gelir. Sonuç olarak, tüm sistem özellikleri prensip olarak yalnızca yoğunluktan belirlenebilir. DFT'nin aksine, zamana bağlı kuantum mekaniğinde evrensel bir ilke yoktur ve bu da RG teoreminin ispatını Hohenberg-Kohn teoreminden daha karmaşık hale getirir. RG teoremine dayanarak, TD-DFT'yi hesaplama açısından uygulanabilir kılmanın bir sonraki adımı, gerçek etkileşimli sistemle aynı yoğunluğu yeniden üreten hayali, etkileşimsiz bir sistem tanımlamaktır.

2.5.3. Temel setler

Temel set, teorik hesaplamaları yapmak için kullanılan bir sistemdeki atomların orbitallerinin matematiksel bir tanımıdır. Çoğu yöntem, bir temel setin belirtilmesini gerektirir. Yaklaştırma, moleküler orbitalin, temel fonksiyon olarak bilinen önceden tanımlanmış bir tek elektronlu fonksiyonlar kümesinin doğrusal bir kombinasyonu olarak ifade edilmesini içerir [59]. Bu temel fonksiyonlar genellikle atom çekirdeğinde merkezlenir ve bu nedenle atom orbitallerine biraz benzerlik gösterir [64]. Bireysel bir moleküler orbital şu şekilde tanımlanır:

$$\Phi_i = \sum_{u=1}^N c_{ui} \chi_u \quad (2.10)$$

Burada katsayılar c_{iu} moleküler orbital genişleme katsayıları olarak bilinir. $\chi_1, \dots, \chi_N$ temel fonksiyonları da normalleştirilmek üzere seçilir. Başlangıçta Slater Tipi Orbitaller (STO), hidrojen atomunun atomik orbitallerine benzerlikleri nedeniyle temel setler olarak kullanılmıştır [65]. Ancak, Slater fonksiyonları moleküler orbital hesaplamaları için en iyi seçim değildir çünkü atom orbitalleri farklı çekirdeklerde merkezlendiğinde bazı integrallerin değerlendirilmesi çok zordur [66]. Çözüm, Slater orbitallerini Gauss orbitallerine dayalı fonksiyonlarla değiştirmektir [67,68].

Yaygın bir polarize temel set, ağır (hidrojen olmayan) atomlarda polarizasyon fonksiyonlarının kullanımını gösteren 6-31G(d)'dir. Doğru hesaplamalar genellikle temel sete polarizasyon fonksiyonlarının eklenmesini gerektirir. Polarizasyon fonksiyonları, bir sonraki alt kabuktan alınan temel fonksiyonlarıdır. Temel setteki bir diğer iyileştirme ise, orbitallerin geniş bir uzay bölgesini kaplamasına olanak tanıyan, "+" ile gösterilen oldukça dağınık difüz fonksiyonların kullanılmasıdır.

2.5.4. HOMO-LUMO orbital etkileşimleri

Kimyasal bir tepkimeye katılan moleküler türlerin geometri optimizasyonu, moleküllerin özelliklerinin anlaşılmasının ve kimyasal bir yolu incelemenin ilk adımıdır. Çarpışan iki molekülün etkileşimini tahmin etmek ve böyle bir etkileşimin gerçekten bir tepkimeye yol açıp açmayacağına karar vermek için, HOMO-LUMO etkileşimlerine dayanan moleküler orbital teorisi kullanılabilir. Fukui, orbital simetrisinin önemini keşfetti ve kimyasal tepkimelerin çoğunun moleküllerin bulunduğu konumda ve bir türün en yüksek dolu moleküler orbitali (HOMO) ile diğer bileşenin en düşük boş moleküler orbitali (LUMO) arasındaki maksimum örtüşme yönünde gerçekleşmesi gerektiğini öne sürdü [69]. Bu orbitaller, moleküllerin en dış sınırlarında yer aldıkları için topluca sınır orbitalleri olarak bilinir. İki tepken arasındaki kimyasal tepkime, elektron paylaşımı yoluyla kararlı olarak bir ürün oluşturur. Kimyasal tepkimeler, bazı bağların kopması ve yeni bağların oluşumundan oluşur. Yeni bağlar oluşturmak ve eskilerini kırmak için, yük transfer etkileşimleri yoluyla elektron yoğunluğunun yeniden düzenlenmesi gerekir. Moleküller arası bölgedeki elektron yoğunluğundaki artış, reaktanın dolu moleküler orbitallerinin (MO'lar) (özellikle HOMO) ve reaktifin boş moleküler orbitallerinin (LUMO'lar) (veya tam tersi) örtüşmesinden

kaynaklanır. Fukui ve arkadaşları, HOMO ve LUMO'nun düğüm özelliklerinin, bir kimyasal tepkimedeki tepkenlerin evrimini tahmin etmede önemli olduğunu göstermiştir. İki orbital arasında elektron akışı, net bir örtüşme olmadıkça gerçekleşemez.

2.5.5. Global reaktiflik indeksleri

Bir molekülün enerji boşluğunu; kinetik kararlılığı, kimyasal reaktifliği, optik kararlılığı, kimyasal sertliği ve kimyasal yumuşaklığı etkiler [70, 71].

İyonlaşma enerjisi (I), atomların ve moleküllerin reaktivitesini ölçmeyi sağlar. Elektron afinitesi (A), bir ligandın bir donörden elektron alma kolaylığının bir ölçüsüdür. Yüksek

iyonlaşma enerjisi, malzemenin kararlı ve kimyasal olarak inert olduğunu gösterir. Sertlik (S) ve yumuşaklık (η), bileşiğin moleküler kararlılığı ve reaktivitesi hakkında bilgi verir. Elektrofilitite indeksi (ω), elektronlar verici ve alıcı arasında serbestçe hareket ettiğinde dağılan enerji miktarının ölçüsüdür [72-74].

2.5.6. Doğrusal olmayan optik (NLO) özellikler

Doğrusal Olmayan Optik (NLO) maddeler bir sinüzoidal dalganın polarizasyonda simetrik olmayan bir dalgalanmaya neden olur. Dipol moment;

$$\mu = \mu_0 + \alpha_{ij} E_j + \beta_{ijk} E_j E_k + \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots \quad (2.11)$$

polarizasyon;

$$P = P_0 + \chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \quad (2.12)$$

eşitlikleri ile ifade edilir. Burada;

μ_0 = Ortamın dipol momenti, α_{ij} = Lineer polarizebilite, P_0 = Ortamın polarizasyonu,

α = Moleküler polarizebilite, β = Birinci hiperpolarizebilite, γ = İkinci hiperpolarizebilite

$\chi(n)$ = n. derece ($n=1, 2, 3, \dots$) elektriksel duyarlılıktır.

Dipol moment; $\mu = \sqrt{(\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)}$ (2.13)

α = Polarizasyon,

İzotropik polarizasyon;

$$\alpha = 1/3(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (2.14)$$

β = Birinci derece hiperpolarizibilite;

$$\beta = \sqrt{(\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)} \quad (2.15)$$

$\beta_x, \beta_y, \beta_z$ değerleri ise aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

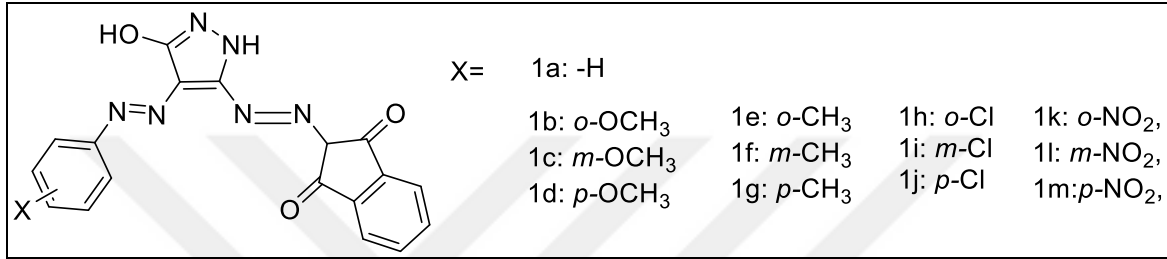
$$\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} \quad (2.16)$$

$$\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{yyz} \quad (2.17)$$

$$\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{xzz} + \beta_{yyz} \quad (2.18)$$

3. ÇALIŞMANIN AMACI

Bu tez çalışması kapsamında daha önceden sentezleri gerçekleştirilen ve yapısal formülleri aşağıda verilen 13 adet 2-((Z)-(3-metil-4-((E)-(süstitüe)phenldiazenil)-1H-pirazol-5-yl)diazenil)-1H-indene-1,3(2H)-dion bileşiğinin tautomerik formları ve fotofiziksel özellikleri teorik olarak incelenecektir. Çalışılması düşünülen yapıların yapısal formülleri aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.1. Bileşiklerin yapıları

Teorik çalışmaları yapılan bileşikler Karayünlü tarafından yüksek lisans çalışmaları kapsamında yapılmıştır. Karayünlü, hazırladığı Yüksek Lisans Tezinde anilin ve türevlerinin diazolanması, etil siyanoasetat ile kenetlenmesi, hidrazin ile halka kapanması ve 1,3-indandion ile kenetlenmesi sonucu orijinal onüç bileşik elde etmiştir [3]. Elde edilen azo sınıfı boyarmaddelerin yapılarını spektroskopik yöntemlerle aydınlatmış ve polar, apolar, protik, aprotik çözücülerde görünür bölge soğurma spektrumlarını almıştır. Ayrıca bu bileşiklerin λ_{max}'ları üzerine seyrelmenin, asidin ve bazın etkileri ve yine ayrıca λ_{max}'ları üzerine süstitüent etkileri araştırılmıştır.

Daha önce kuantum mekanik yöntemleri ile çalışmaları yapılmamış olan bileşiklerin, hesaplamalı yöntemle taban durum geometrileri, elektronik ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Bu çalışma ile elde edilen teorik çalışma sonuçlarının daha önce elde edilen deneysel çalışmalarla bütünleyici olması amaçlanmıştır. Teorik çalışmalar, X ışınları kırınımı sonuçları olmayan bileşiklerin yapıları hakkında bilgi edinmemizi sağlamıştır. Boyarmadde alanının yanısıra yukarıda belirtildiği gibi birçok alanda uygulama alanı bulabilecek olan bu bileşiklerle ilgili daha fazla ve detaylı bilgiler elde edilmesi hedeflenmiştir.



4. HESAPSAL KISIM

4.1. Hesapsal Yöntemler

4.1.1. Molekül oluşturma

Boyarmaddelerin ilk tahmini yapısı GaussView kullanılarak modellendi. Moleküller, Z-matris olarak bilinen bağlantı tanımı kullanılarak oluşturuldu. Z-matris gösteriminde, moleküldeki atomlar, önceki atomlardan birine olan bağ uzunluğu, önceki iki atoma yapılan bağ açısı ve önceki üç atoma yapılan dihedral açı ile tanımlanır.

4.1.2. Geometri optimizasyonu

Gaussian16 programının giriş bölümü, moleküler yük ve spin çokluğu, atomların sembolleri ve moleküler yapının, kartezyen koordinatlar veya bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılar açısından moleküler geometriyi tanımlayan Z-matris gösterimi biçiminde bir tanımdan oluşur. Gerçekleştirilecek olan iş, yani tek nokta hesaplaması, geometri optimizasyonu veya frekans hesaplaması, uygun temel set ve kullanılacak teori seviyesi ile birlikte belirtilir.

Gaz fazında geometri optimizasyonu için anahtar kelimelere ek olarak, çözelti fazı hesaplamasında çözücü türü ve çözücü belirtilir. SCRF=(SOLVENT=WATER, PCM). (SCRF) anahtar kelimesi, hesaplamanın çözelti fazında olduğu anlamına gelir ve çözücünün varlığında, çözünen maddenin çözücü reaksiyon alanı içindeki bir boşluğa yerleştirilmesiyle bir hesaplama yapılmasını gerektirir. Çözelti fazı hesaplamaları için dielektrik süreklilik yaklaşımı olan PCM (IEFPCM) kullanılmıştır. İntegral denklem biçimselliği varyantını

(IEFPCM) kullanan Polarize Edilebilir Süreklilik Modeli (PCM), varsayılan SCRF yöntemidir. Bu yöntem, çözünen madde boşluğunu, üst üste binen bir dizi küre aracılığıyla oluşturur [75-78].

Moleküllerin geometri optimizasyonları Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) ve B3LYP yöntemi ile yapıldı. Bileşiklerin Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) haritaları aynı yöntemle elde edilmiştir.

4.1.3. Maksimum absorpsiyon dalga boylarının belirlenmesi

Bileşiklerin kloroform içerisinde TD-DFT/B3LYP yöntemi ve 6-31G+(d,p) temel seti ile kloroform içerisinde maksimum absorpsiyon dalga boyu, osilatör kuvveti, karşılık gelen geçişler ve yüzde katkıları belirlenmiştir. Elde edilen teorik λ_{mak} değerleri deneysel λ_{mak} değerleri ile karşılaştırılmıştır.

4.1.4. Sınır molekül orbitalleri

Sınır orbitalleri olan HOMO ve LUMO enerjileri, aynı hesaplama yöntemiyle çözücü içerisinde yapıldı. Ayrıca Global reaktivlik diskriptörleri hesaplanmıştır. Hesaplan titreşim frekanslarının sıfır olarak teyit edilerek, bu yapıların global minimum olduğundan emin olunmuştur.

Hesaplamalarda Gaussian 16 ve GaussView05 paket programları kullanılmıştır.

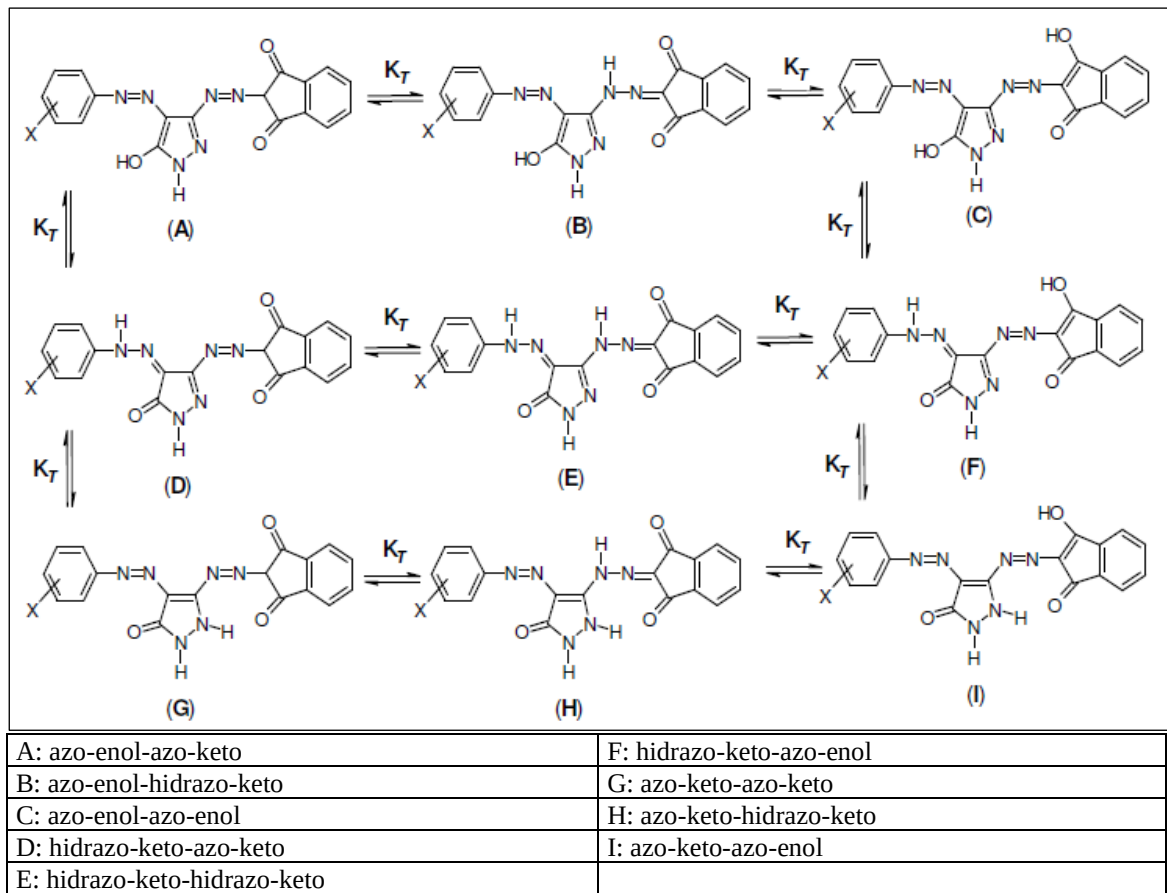
5. SONUÇLAR, BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Tautomerleşme

5.1.1. 1a bileşiğinin tautomerleri ve en kararlı tautomer

2-((3-metil-4-(fenildiazenil)-1H-pirazol-5-il)diazenil)-1H-inden-1,3(2H)-dion (1)

bileşiğinin olası 9 tautomerik yapısı, A-I ile kodlanarak aşağıda verildiği gibidir.



Şekil 5.1. 1 bileşiğinin olası tautomerik yapıları A-I.

Belirtilen bu 9 tautomerin DFT/B3LYP geometri optimizasyonları yapılarak toplam enerji değerleri kıyaslandı. Bu yapılar, Şekil 5.1’de ve yapıların optimize geometrileri Şekil 5.2’de, enerjileri ve dipol momentleri Tablo 5.1’de görülmektedir. Enerji değeri en yüksek olan E tautomerinin en kararlı tautomer olduğu belirlendi.

$$\frac{N_i}{N_j} = \left(\frac{g_i}{g_j}\right) e^{[-(E_i - E_j)/RT]} \quad (5.1)$$

Burada, T 298,15 K, i ve j indisleri yüksek ve düşük enerjiyi, g bu enerjide bulunan tautomerlerin sayısını temsil eder.

Çizelge 5.1. Tautomerlerin gaz fazında ve metanol içerisinde toplam enerji, bağıl enerji ve dipol moment değerleri

Tautomer	Toplam Enerji (au)	ΔE(au)	ΔE(kkal)	Dipol Moment (D)
Gaz Fazı				
A	-1247,2533	0,0438	1,1918	1,308
B	-1247,2821	0,0150	0,4071	4,350
C	-1247,2599	0,0372	1,0120	5,159
D	-1247,2685	0,0286	0,7788	2,744
E	-1247,2971	0,0000	0,0000	5,761
F	-1247,2749	0,0222	0,6049	6,381
G	-1247,2418	0,0331	0,9001	8,333
H	-1247,2744	0,0227	0,6169	7,630
I	-1247,2375	0,0596	1,6207	9,251
Tautomer	Toplam Enerji (au)	ΔE(au)	ΔE(kkal)	Dipol Moment (D)
Metanol				
A	-1247,2769	0,0433	0,9177	1,804
B	-1247,3038	0,0163	0,3462	6,182
C	-1247,2810	0,0391	0,8297	7,785
D	-1247,2923	0,0278	0,5902	4,614
E	-1247,3201	0,0000	0,0000	8,546
F	-1247,1730	0,1472	3,1214	9,977
G	-1247,2705	0,0497	1,0533	12,747
H	-1247,3016	0,0186	0,3937	11,636
I	-1247,2792	0,0409	0,8672	12,579

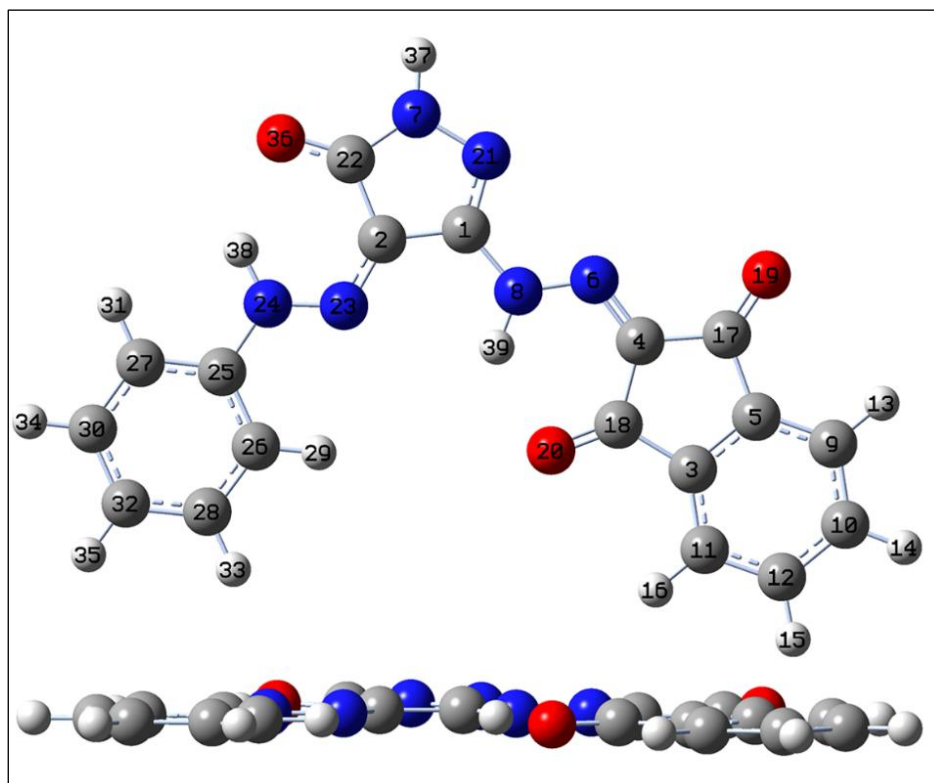
Boltzmann dağılımına göre yapılan hesaplamadan DFT/B3LYP/6-31+G(d) hesaplama sonuçlarına göre gaz fazında ve metanol içerisinde %100 oranında Tautomer E nin bulunduğu belirlenmiştir. En kararlı tautomerin, tautomer E olduğu Çizelge 5.1.'de görülmektedir.

Karayünlü, bileşiklerin deneysel çalışmalarında çözücü özelliklerinin değişmesiyle, bileşiklerin bulundukları tautomerik yapılarında anlamlı bir değişimin olmadığı saptanmıştır, dolayısıyla biz de bütün boyarmaddelerin en kararlı tautomeri olarak hidrazo-keto-hidrazo-keto tautomerini temel aldık.

5.2. 1a Bileşiği

5.2.1. 1a bileşiğini optimize geometrisi

1a bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G(d) optimize geometrisi ve atom numaraları Şekil 5.3.'de, optimize geometrisine ait parametreler Çizelge 5.2.'de verilmiştir.



Şekil 5.3. 1a bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G(d,p) optimize geometrisinin önden (üstte) ve yandan (altta) görünüşü ve atom numaraları

Çizelge 5.2. 1a bileşiğinin optimize geometrisine ait bazı parametreler

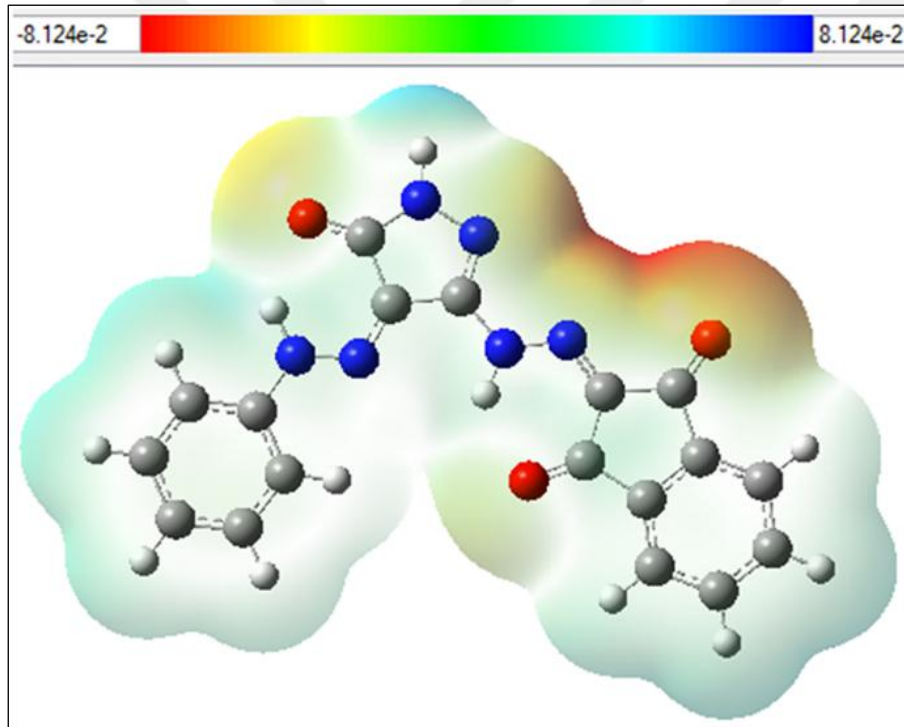
Bağ uzunluğu (Å)		Bağ açısı (°)		Dihedral açı (°)	
N7-N21	1,393	N7-N21-C1	105,6	C4-N6-N8-C1	179,8
C22-N7	1,365	C30-C27-H38	120,4	C26-C25-C27-H31	180,1
N8-N6	1,317	C26-C28-H33	119,1	O20-C18-C4-C6	-180,0
N23-N24	1,305	N24-C25-C26	121,8	H35-C32-C30-C27	-180,0
O20-C18	1,236	N23-C2-C1	127,1	C27-C25-N24-N23	-179,3
C4-N6	1,307	C3-C17-O19	126,0	C1-C2-C22-O36	-180,0
O35-C22	1,244	N6-N8-H38	119,4	C1-N8-N23-N24	-179,7

1a bileşiğinde N7-N21, N8-N6 ve N23-N24 bağ uzunlukları sırasıyla 1,393 Å, 1,317 Å ve 1,305Å bulunmuştur. C4-N6 bağ uzunluğu 1,307 Å, O35-C22 bağ uzunluğu 1,244 Å olarak

belirlenmiştir. Moleküldeki H bağı uzunluklarına bakıldığında, O35-----H37-N24 H bağı 2,01408 Å ve O20-----H38-N8 H bağı 1,98097 Å olarak belirlenmiştir. C1-N8-N6-C4 dihedral açısı 179,9°, O20-C18-C4-C6 dihedral açısı -0,144°, C1-N8-N23-N24 dihedral açısı -179,7° olarak belirlenmiştir. Benzen halkasının da C27-C25-N24-N23 torsiyon açısının -179,3° olması, bileşiğin düzlemselliğini desteklemektedir.

5.2.2. 1a bileşiğinin MEP haritası

1a bileşiğinin Şekil 5.4'te verilen elektron yoğunluğu dağılım haritasına bakıldığında mavi renkli bölgelerin pirazolon hidrojen atomu üzerinde, kırmızı renkli bölgelerin ise indandion halkası oksijen atomu üzerinde olduğu görülmektedir.

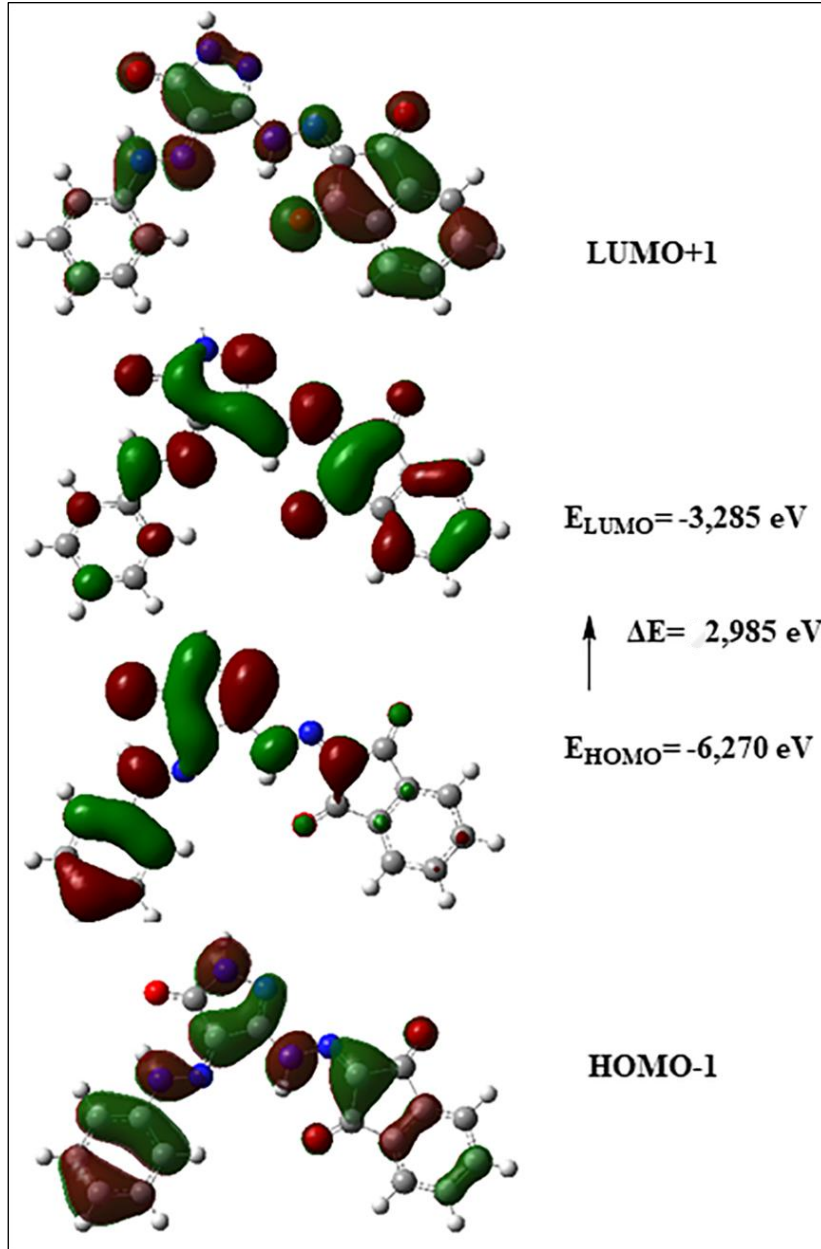


Şekil 5.4. 1a bileşiğinin MEP haritası

5.2.3. 1a bileşiğinin sınır molekül orbitalleri

1a bileşiğinin maksimum absorpsiyon değeri ağırlıklı olarak HOMO-1'den LUMO+1 orbitaline geçişlere karşılık gelmektedir. Figür 4'te verilen HOMO ve LUMO orbitallerine bakıldığında; LUMO nun enerjisi -3,285 eV, HOMO nun enerjisi -6,270 eV dur. Enerji

aralığı ($\Delta E = \text{LUMO-HOMO}$) 2,985 eV dur. HOMO orbitali indandionun benzen halkası dışında molekülün tamamına, LUMO orbitali ise molekülün tamamına dağılmıştır.



Şekil 5.5. 1a bileşiğinin HOMO ve LUMO şekilleri, enerjileri ve enerji band aralığı

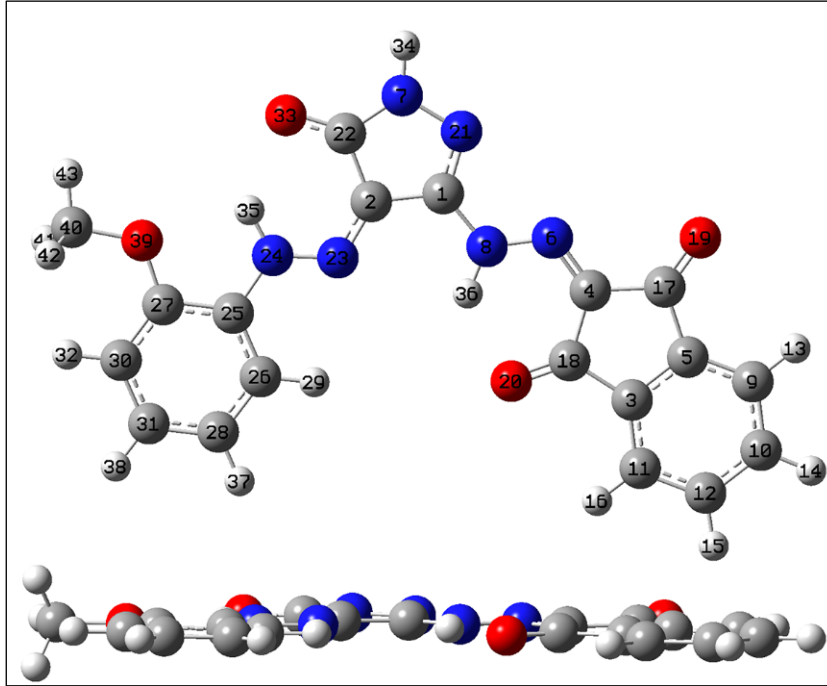
5.2.4. 1a bileşiğinin UV- Vis spektrumu

1a bileşiğinin kloroform içerisinde TD-DFT/B3LYP yöntemi ve 6-31G+(d,p) temel seti ile kloroform içerisinde elde edilen teorik maksimum absorpsiyon dalga boyu 442 nm, deneysel maksimum absorpsiyon dalga boyu 446 nm'dir. Osilatör kuvveti, karşılık gelen yüzde

katkısı en fazla olan geçiş ler %87,30 yüzde katkısı ile $H-1 \rightarrow L$ geçişi ve %8,47 yüzde katkısı ile $H-1 \rightarrow L+2$ geçişidir

5.3. 1b Bileşiği

5.3.1. 1b bileşiğini optimize geometrisi



Şekil 5.6. 1b bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G(d,p) optimize geometrisinin önden (üstte) ve yandan (altta) görünüşü ve atom numaraları

Çizelge 5.3. 1b bileşiğinin optimize geometrisine ait bazı parametreler

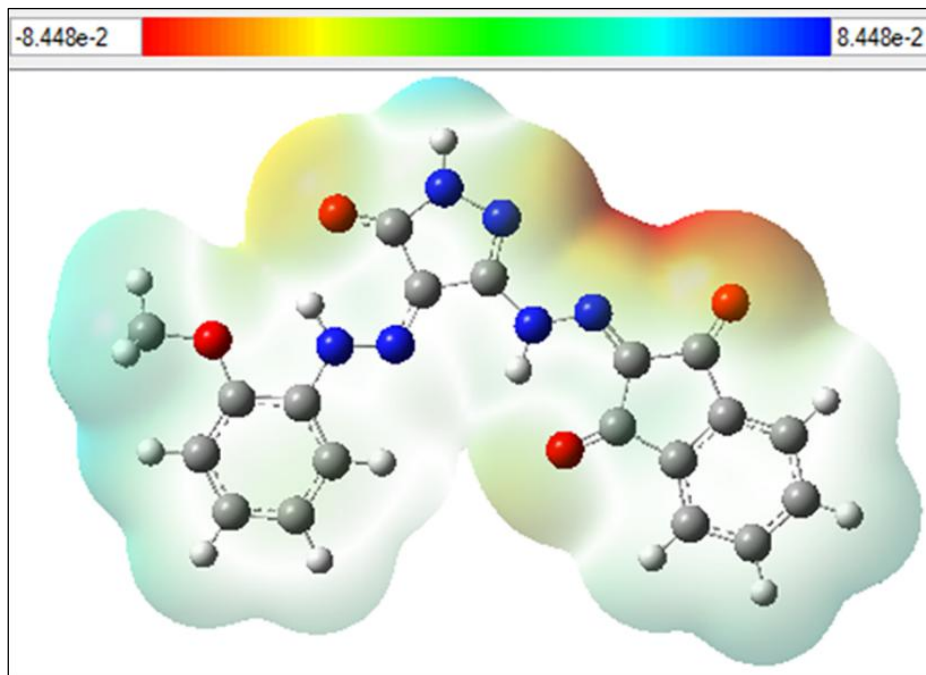
Bağ uzunluğu (Å)		Bağ açısı (°)		Dihedral açısı (°)	
C40-O39	1,432	C40-O39-C27	119,0	O39-C27-C25-N24	0,0
C27-C25	1,415	C25-N24-H35	118,9	N23-C2-C22-O33	-0,2
H35-N24	1,027	N23-C2-C22	128,9	C1-N8-N6-C4	-179,8
N23-C2	1,314	H34-N7-N21	118,7	O20-C18-C4-C17	179,8
C1-N21	1,307	C1-N8-H35	118,7	H16-C11-C3-C5	180,0
O19-C17	1,223	O20-C18-C4	125,8	H34-N7-C22-O23	-0,1
O20-C18	1,236	O19-C17-C5	126,6	H36-N8-N6-C4	0,1

1b bileşiğinde N23-C2 ve C1-N21 bağ uzunlukları sırasıyla 1,314 ve 1,377 Å bulunmuştur. O20-C18 bağ uzunluğu 1,236 Å olarak belirlenmiştir. Moleküldeki H bağ uzunluklarına bakıldığında, O35-----H37-N24 H bağı 2,01408 Å ve O20-----H38-N8 H bağı 1,98097 Å

olarak belirlenmiştir. C1-N8-N6-C4 dihedral açısı $-179,8^\circ$, O20-C18-C4-C17 dihedral açısı $179,8^\circ$ olarak belirlenmiştir.

5.3.2. 1b bileşiğinin MEP haritası

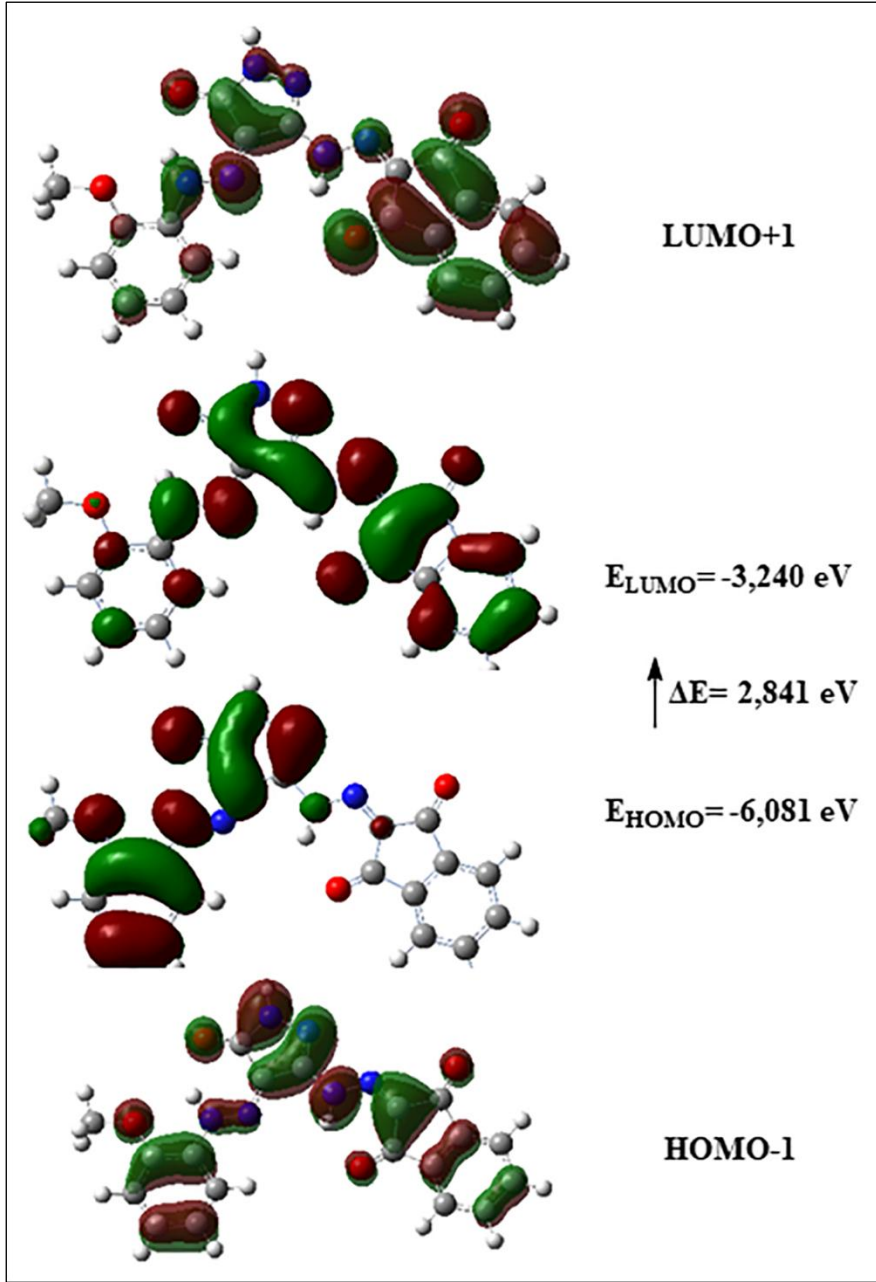
1b bileşiğinin Şekil 5.7’te verilen elektron yoğunluğu dağılım haritasına bakıldığında mavi renkli bölgelerin pirazolon hidrojen atomu üzerinde, kırmızı renkli bölgelerin ise indandion halkası oksijen atomu üzerinde olduğu görülmektedir.



Şekil 5.7. 1b bileşiğinin MEP haritası

5.3.3. 1b bileşiğinin sınır molekül orbitalleri

1a bileşiğinin maksimum absorpsiyon değeri ağırlıklı olarak HOMO-1’den LUMO+1 orbitaline geçişlere karşılık gelmektedir. Figür 4’te verilen HOMO ve LUMO orbitallerine bakıldığında; LUMO nun enerjisi $-3,240$ eV, HOMO nun enerjisi $-6,081$ eV dur. Enerji aralığı ($\Delta E = \text{LUMO-HOMO}$) $2,841$ eV dur. HOMO orbitali indandion dışında molekülün tamamına, LUMO orbitali ise metoksi grubu dışında molekülün tamamına dağılmıştır.



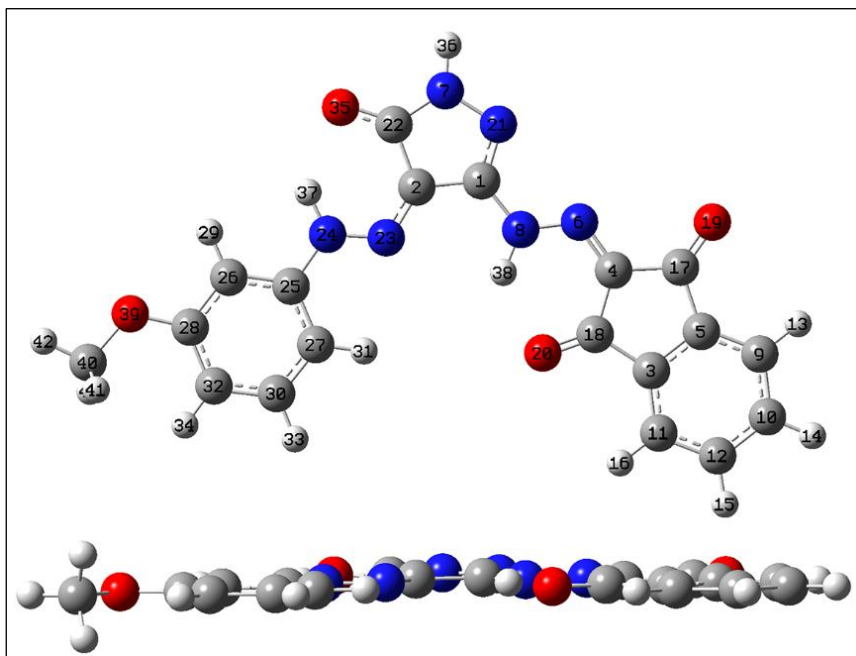
Şekil 5.8. 1b bileşiğinin HOMO ve LUMO şekilleri, enerjileri ve enerji band aralığı

5.3.4. 1b bileşiğinin UV- Vis spektrumu

1a bileşiğinin kloroform içerisinde TD-DFT/B3LYP yöntemi ve 6-31G+(d,p) temel seti ile kloroform içerisinde elde edilen teorik maksimum absorpsiyon dalga boyu 466 nm, deneysel maksimum absorpsiyon dalga boyu 457 nm'dir. Osilatör kuvveti 0,6053, karşılık gelen yüzde katkısı en fazla olan geçiş ler %92,45 yüzde katkısı ile H-1→L geçişidir.

5.4. 1c Bileşiği

5.4.1. 1c bileşiğini optimize geometrisi



Şekil 5.9. 1c bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G(d,p) optimize geometrisinin önden (üstte) ve yandan (altta) görünüşü ve atom numaraları

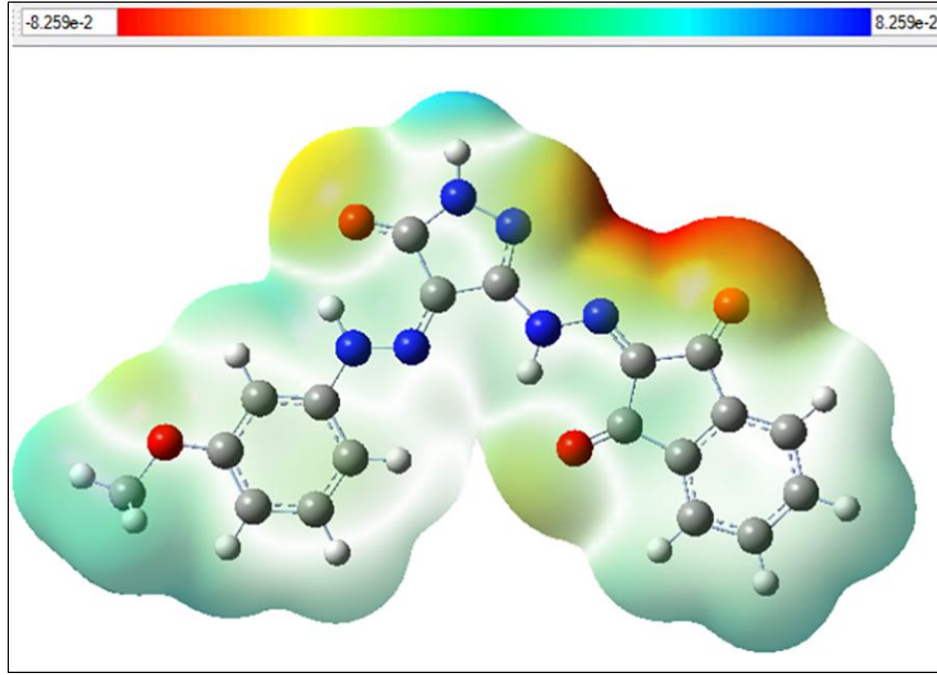
Çizelge 5.4. 1c bileşiğinin optimize geometrisine ait bazı parametreler

Bağ uzunluğu(Å)		Bağ açısı (°)		Dihedral açı (°)	
C27-H31	1,082	H29-C26-C25	121,3	H41-C40-O39-C28	61,3
C25-N24	1,408	H37-N24-N23	118,2	H29-C26-C25-C27	-180,0
N23-C2	1,313	O35-C22-C2	128,0	N24-N23-C2-C1	180,0
N7-N21	1,393	N7-N21-C1	105,6	C38-N8-N6-C4	0,0
C1-N8	1,386	H38-N8-N6	119,6	H36-N7-N21-C1	-180,0
O20-C18	1,236	O20-C18-C4	125,8	O20-C18-C3-C11	0,0
C4-N6	1,307	O19-C17-C5	126,7	C1-N8-N6-C4	-180,0

1c bileşiğinde N7-N21 ve N23-C2 bağ uzunlukları sırasıyla 1,393 Å ve 1,313 Å bulunmuştur. C4-N6 bağ uzunluğu 1,307 Å olarak belirlenmiştir. Moleküldeki H bağ uzunluklarına bakıldığında, O35-----H37-N24 H bağı 2,01561 Å ve O20-----H38-N8 H bağı 1,98745 Å olarak belirlenmiştir. C1-N8-N6-C4 dihedral açısı -180,0°, N24-N23-C2-C1 dihedral açısı 180° olarak belirlenmiştir.

5.4.2. 1c bileşiğinin MEP haritası

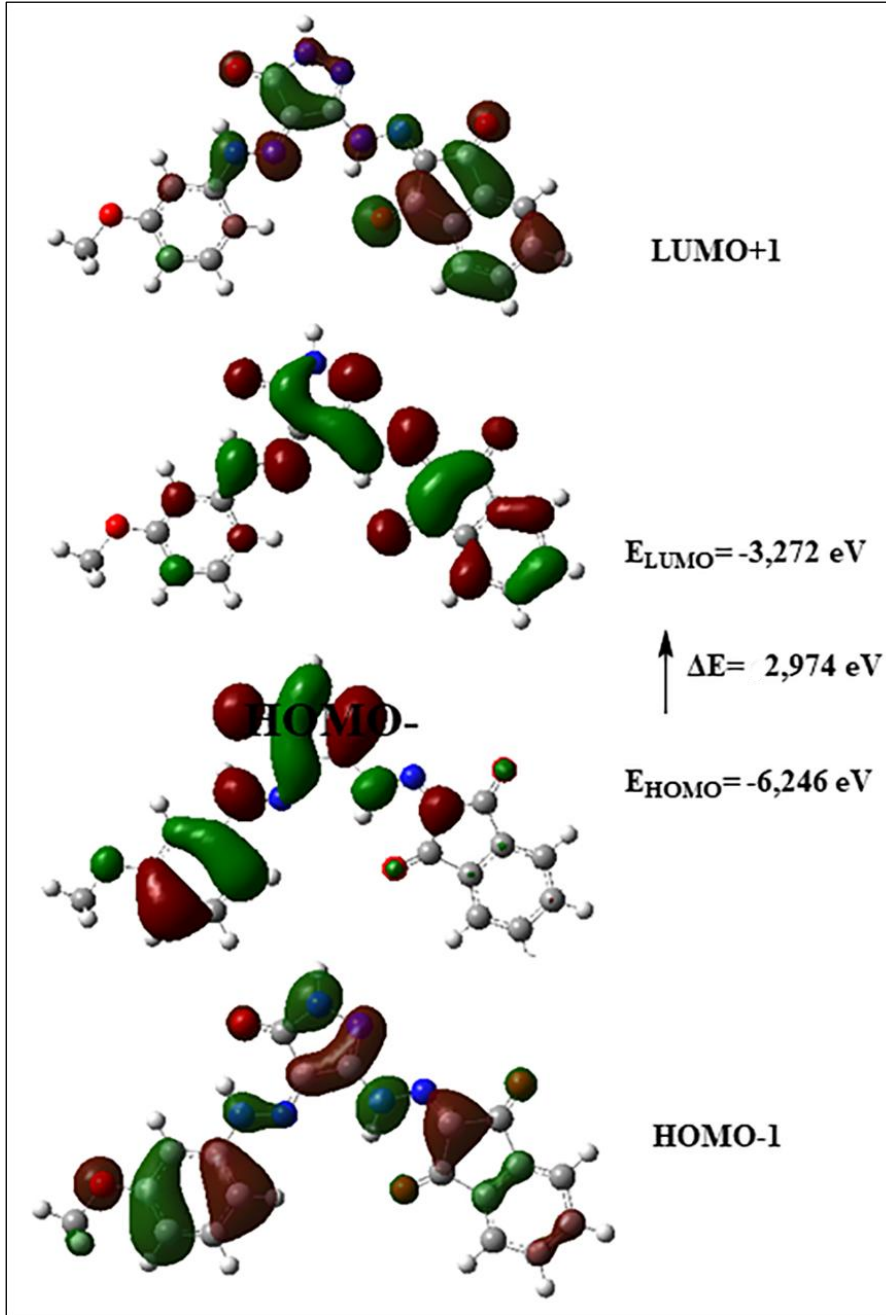
1c bileşiğinin Şekil 5.10’da verilen elektron yoğunluğu dağılım haritasına bakıldığında mavi renkli bölgelerin pirazolon hidrojen atomu üzerinde, kırmızı renkli bölgelerin ise indandion halkası oksijen atomu üzerinde olduğu görülmektedir.



Şekil 5.10. 1c bileşiğinin MEP haritası

5.4.3. 1c bileşiğinin sınır molekül orbitalleri

1a bileşiğinin maksimum absorpsiyon değeri ağırlıklı olarak HOMO-1’den LUMO+1 orbitaline geçişlere karşılık gelmektedir. Şekil 5.11’de verilen HOMO ve LUMO orbitallerine bakıldığında; LUMO nun enerjisi -3,373 eV, HOMO nun enerjisi -6,247 eV dur. Enerji aralığı ($\Delta E = \text{LUMO} - \text{HOMO}$) 2,974 eV dur. HOMO orbitali indandionun benzen halkası ve metoksi grubunun metili dışında molekülün tamamına, LUMO orbitali ise ve metoksi grubu dışında molekülün tamamına dağılmıştır.



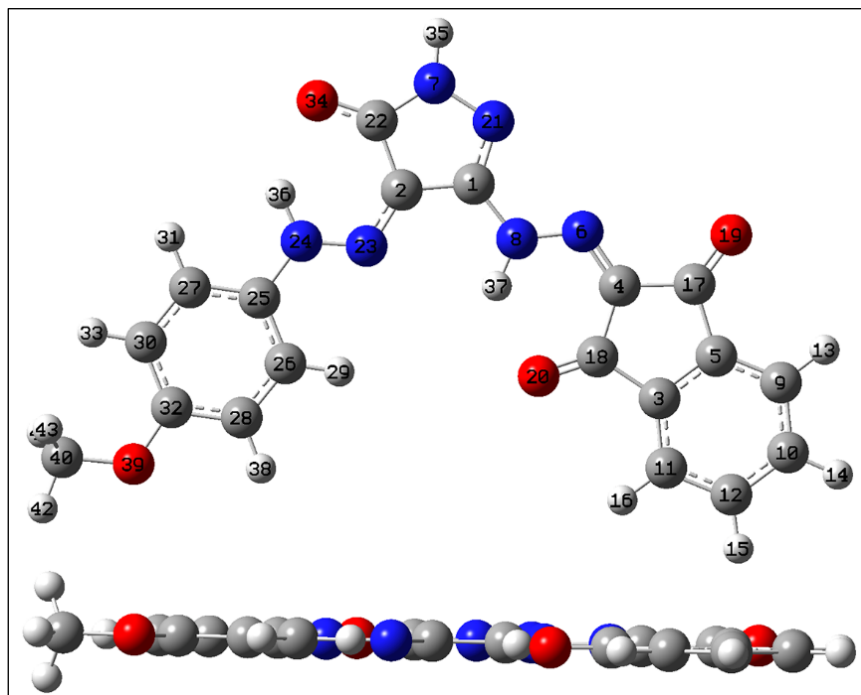
Şekil 5.11. 1c bileşiğinin HOMO ve LUMO şekilleri, enerjileri ve enerji band aralığı

5.4.4. 1c bileşiğinin UV- Vis spektrumu

1a bileşiğinin kloroform içerisinde TD-DFT/B3LYP yöntemi ve 6-31G+(d,p) temel seti ile kloroform içerisinde elde edilen teorik maksimum absorpsiyon dalga boyu 458 nm, deneysel maksimum absorpsiyon dalga boyu 443 nm'dir. Osilatör kuvveti 0,3877, karşılık gelen yüzde katkısı en fazla olan geçiş ler %95,88 yüzde katkısı ile H→L geçişidir.

5.5. 1d Bileşiği

5.5.1. 1d bileşiğini optimize geometrisi



Şekil 5.12. 1d bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G(d,p) optimize geometrisinin önden (üstte) ve yandan (altta) görünüşü ve atom numaraları

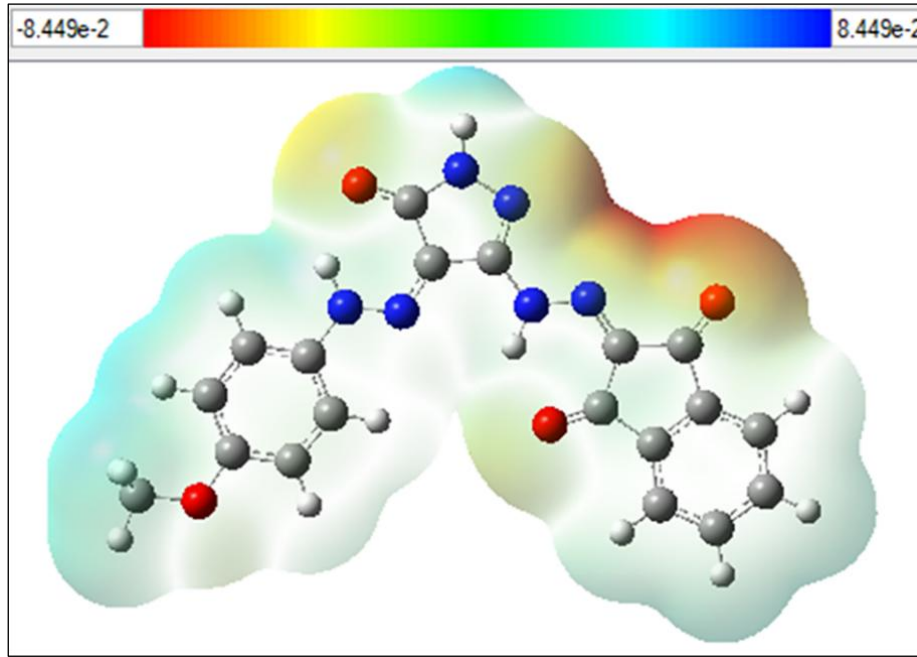
Çizelge 5.5. 1d bileşiğinin optimize geometrisine ait bazı parametreler

Bağ uzunluğu(Å)		Bağ açısı (°)		Dihedral açı (°)	
C27-H31	1,082	H29-C26-C25	121,3	H41-C40-O39-C28	61,28
C25-N24	1,408	H37-N24-N23	118,2	H29-C26-C25-C27	-180,0
N23-C2	1,313	O35-C22-C2	128,0	N24-N23-C2-C1	180,0
N7-N21	1,393	N7-N21-C1	105,6	C38-N8-N6-C4	0,0
C1-N8	1,386	H38-N8-N6	119,6	H36-N7-N21-C1	-180,0
O20-C18	1,236	O20-C18-C4	125,8	O20-C18-C3-C11	0,0
C4-N6	1,307	O19-C17-C5	126,7	C1-N8-N6-C4	-180,0

1d bileşiğinde N7-N21 ve C1-N8 bağ uzunlukları sırasıyla 1,393 Å ve 1,386 Å bulunmuştur. C4-N6 bağ uzunluğu 1,307 Å, O35-C22 bağ uzunluğu 1,244 Å olarak belirlenmiştir. Moleküldeki H bağı uzunluklarına bakıldığında, O35-----H37-N24 H bağı 2,04849 Å ve O20-----H38-N8 H bağı 1,98165 Å olarak belirlenmiştir. C1-N8-N6-C4 dihedral açısı -180,0° ve H36-N7-N21-C1 dihedral açısı -180,0° olarak belirlenmiştir.

5.5.2. 1d bileşiğinin MEP haritası

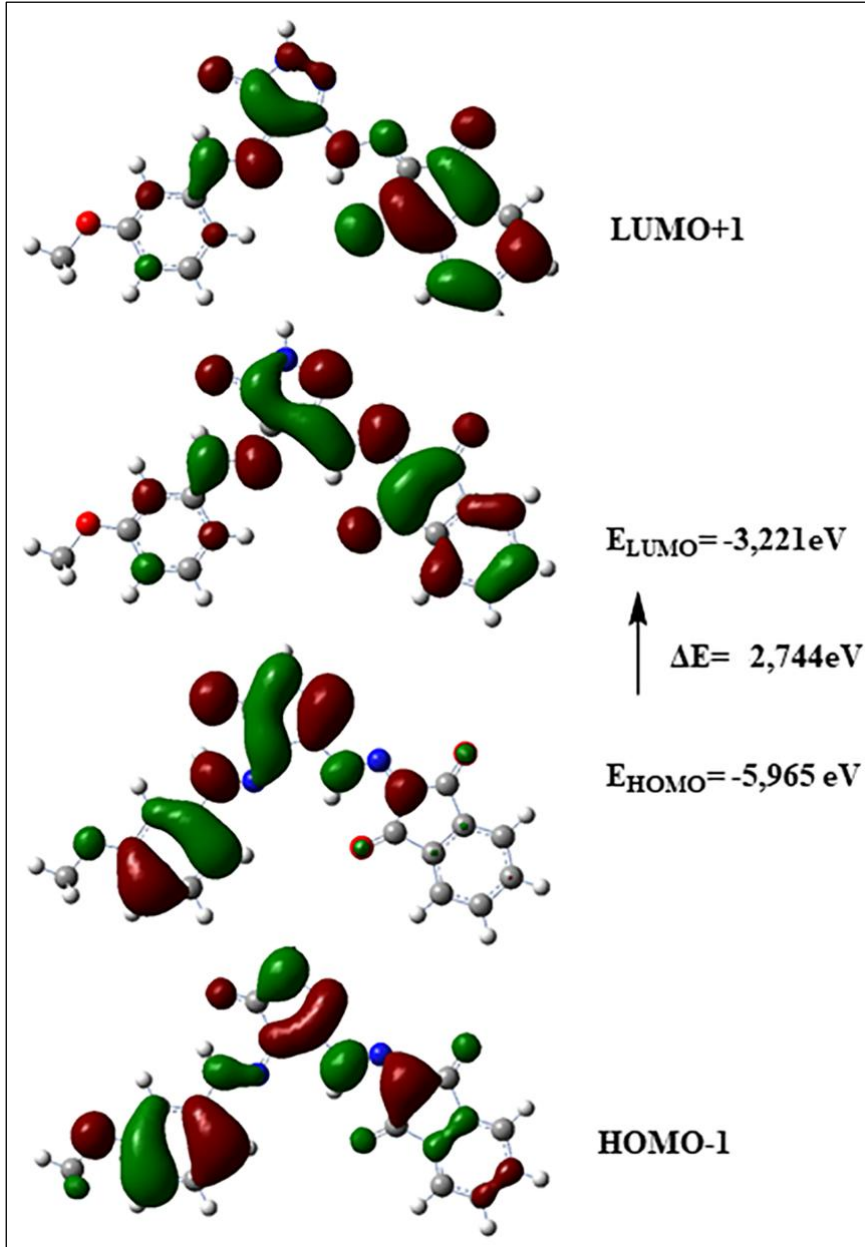
1d bileşiğinin Şekil 5.13’de verilen elektron yoğunluğu dağılım haritasına bakıldığında mavi renkli bölgelerin pirazolon hidrojen atomu üzerinde, kırmızı renkli bölgelerin ise indandion halkası oksijen atomu üzerinde olduğu görülmektedir.



Şekil 5.13. 1a bileşiğinin MEP haritası

5.5.3. 1d bileşiğinin sınır molekül orbitalleri

1d bileşiğinin maksimum absorpsiyon değeri ağırlıklı olarak HOMO-1’den LUMO+1 orbitaline geçişlere karşılık gelmektedir. Şekil 5.14’de verilen HOMO ve LUMO orbitallerine bakıldığında; LUMO nun enerjisi -3,221 eV, HOMO nun enerjisi -5,965 eV dur. Enerji aralığı ($\Delta E = \text{LUMO-HOMO}$) 2,744 eV dur. HOMO orbitali diazenil indandion dışında molekülün tamamına, LUMO orbitali ise metoksi grubunun metili dışında molekülün tamamına dağılmıştır.



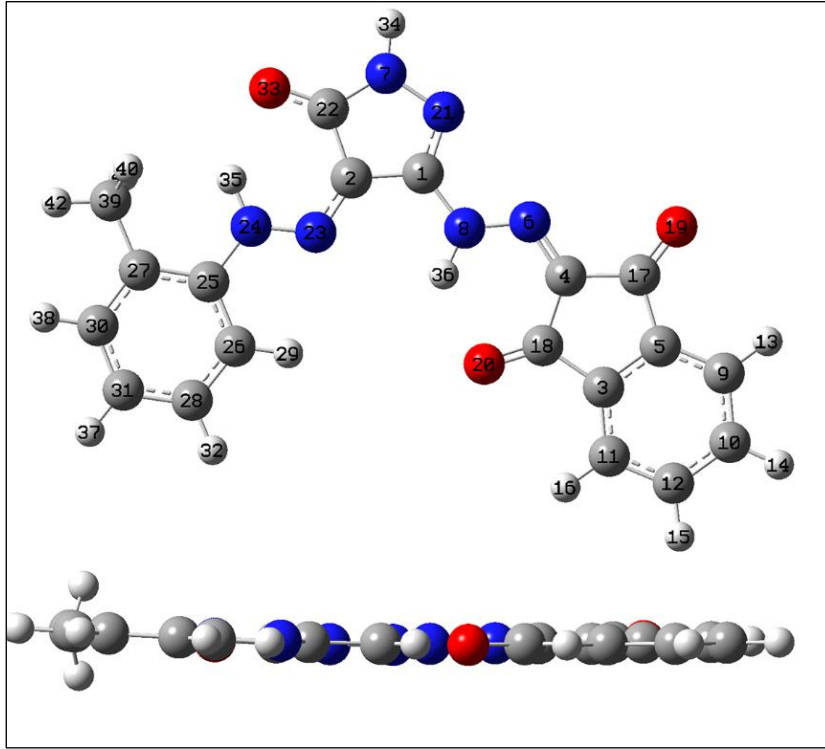
Şekil 5.14. 1d bileşiğinin HOMO ve LUMO şekilleri, enerjileri ve enerji band aralığı

5.5.4. 1d bileşiğinin UV- Vis spektrumu

1a bileşiğinin kloroform içerisinde TD-DFT/B3LYP yöntemi ve 6-31G+(d,p) temel seti ile kloroform içerisinde elde edilen teorik maksimum absorpsiyon dalga boyu nm, deneysel maksimum absorpsiyon dalga boyu 463 nm'dir. Osilatör kuvveti 0,3877, karşılık gelen yüzde katkısı en fazla olan geçiş % 91,86 yüzde katkısı ile H-1 $\rightarrow$ L geçişidir.

5.6. 1e Bileşiğı

5.6.1. 1e bileşiğini optimize geometrisi



Şekil 5.15. 1e bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G(d,p) optimize geometrisinin önden (üstte) ve yandan (altta) görünüşü ve atom numaraları

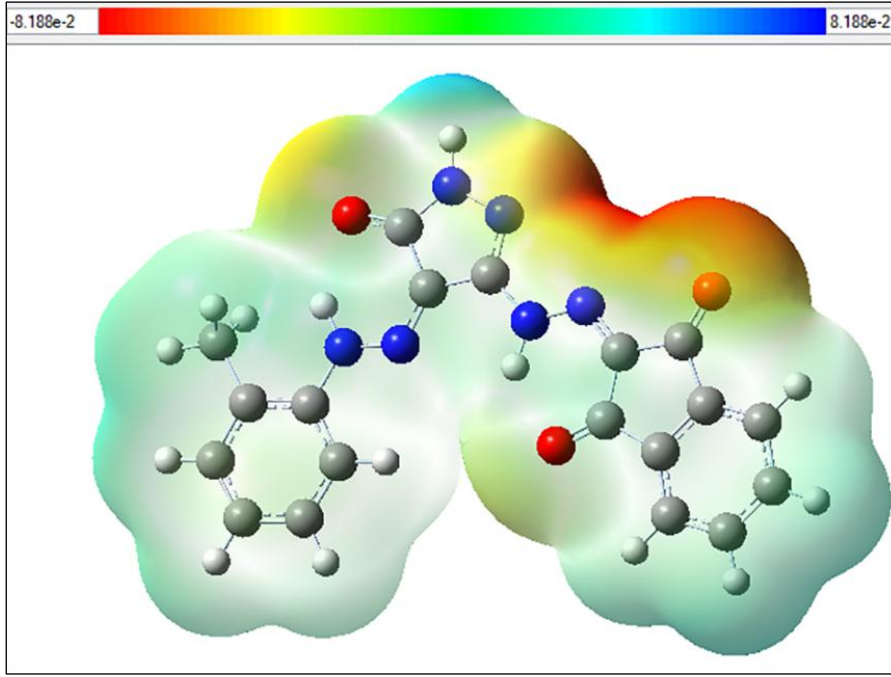
Çizelge 5.6. 1e bileşiğinin optimize geometrisine ait bazı parametreler

Bağ uzunluğu(Å)		Bağ açısı (°)		Dihedral açı (°)	
N24-N23	1,305	O33-C22-C2	128,1	C25-N24-N23-C2	-179,9
N23-C2	1,314	N7-N21-C1	105,5	O33-C22-N7-N21	-180,0
C1-N21	1,307	N8-N6-C4	118,0	C2-C1-N8-N6	-178,9
O33-C22	1,243	O19-C17-C4	128,1	O19-C17-C4-C18	-179,7
C1-N8	1,387	O20-C18-C3	127,7	C4-C18-C3-C5	0,1
N6-C4	1,308	C2-C1-N8	123,2	C5-C3-C18-O20	-179,9
O20-C18	1,236	C22-N7-N21	114,5	C1-N8-N6-C4	-180,0

1e bileşiğinde C1-N21 ve N23-N24 bağ uzunlukları sırasıyla 1,307 Å ve 1,305Å bulunmuştur. C1-N8 bağ uzunluğu 1,377 Å olarak belirlenmiştir. Moleküldeki H bağı uzunluklarına bakıldığında, O35-----H37-N24 H bağı 2,00073Å ve O20-----H38-N8 bağı 1,98209 Å olarak belirlenmiştir. C1-N8-N6-C4 ve O33-C22-N7-N21 dihedral açıları -180,0° olarak belirlenmiştir.

5.6.2. 1e bileşiğinin MEP haritası

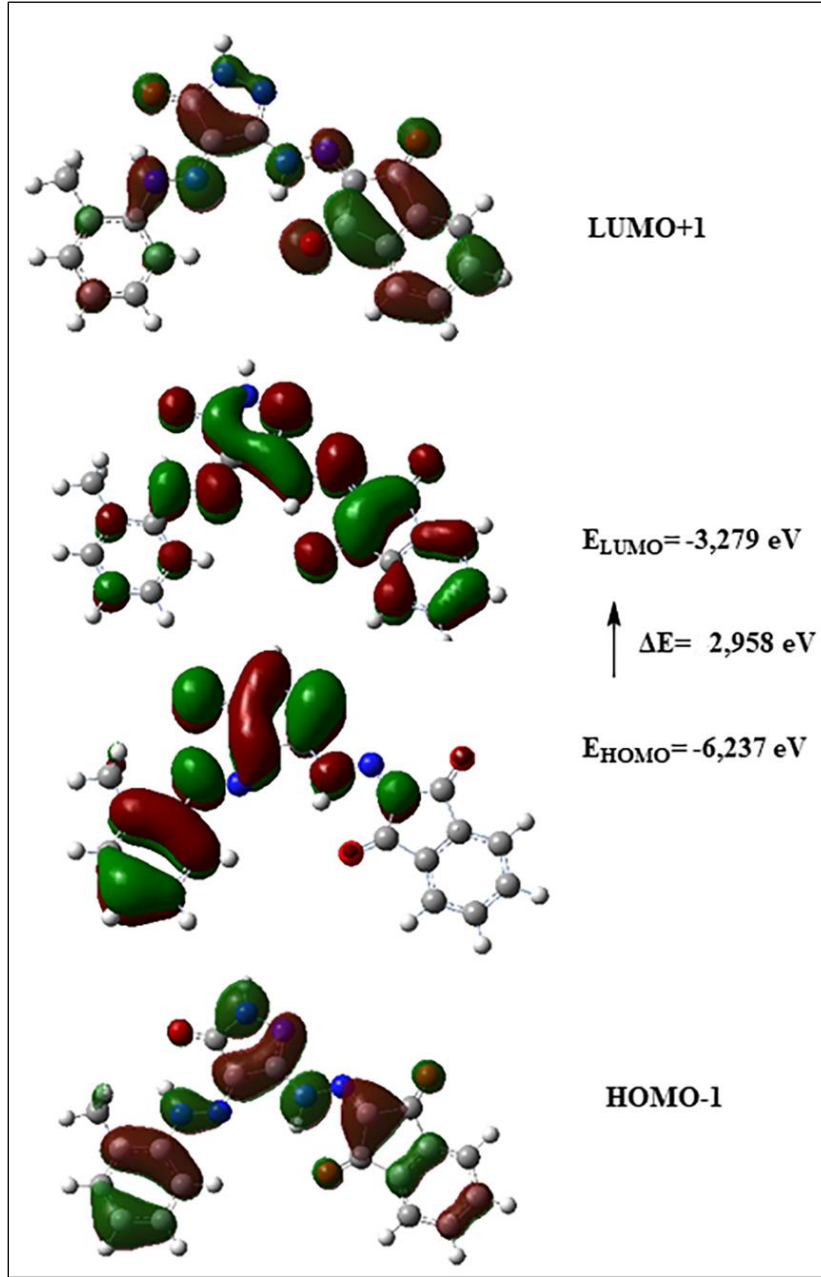
1e bileşiğinin Şekil 5.16’da verilen elektron yoğunluğu dağılım haritasına bakıldığında mavi renkli bölgelerin pirazolon hidrojen atomu üzerinde, kırmızı renkli bölgelerin ise indandion halkası oksijen atomu üzerinde olduğu görülmektedir.



Şekil 5.16. 1e bileşiğinin MEP haritası

5.6.3. 1e bileşiğinin sınır molekül orbitalleri

1a bileşiğinin maksimum absorbsiyon değeri, ağırlıklı olarak HOMO-1’den LUMO+1 orbitaline geçişlere karşılık gelmektedir. Şekil 5.17’de verilen HOMO ve LUMO orbitallerine bakıldığında; LUMO nun enerjisi -3,279 eV, HOMO nun enerjisi -6,237 eV dur. Enerji aralığı ($\Delta E = \text{LUMO} - \text{HOMO}$) 2,958 eV dur. HOMO orbitali indandionun benzen halkası dışında molekülün tamamına, LUMO orbitali ise metil grubu dışında molekülün tamamına dağılmıştır.



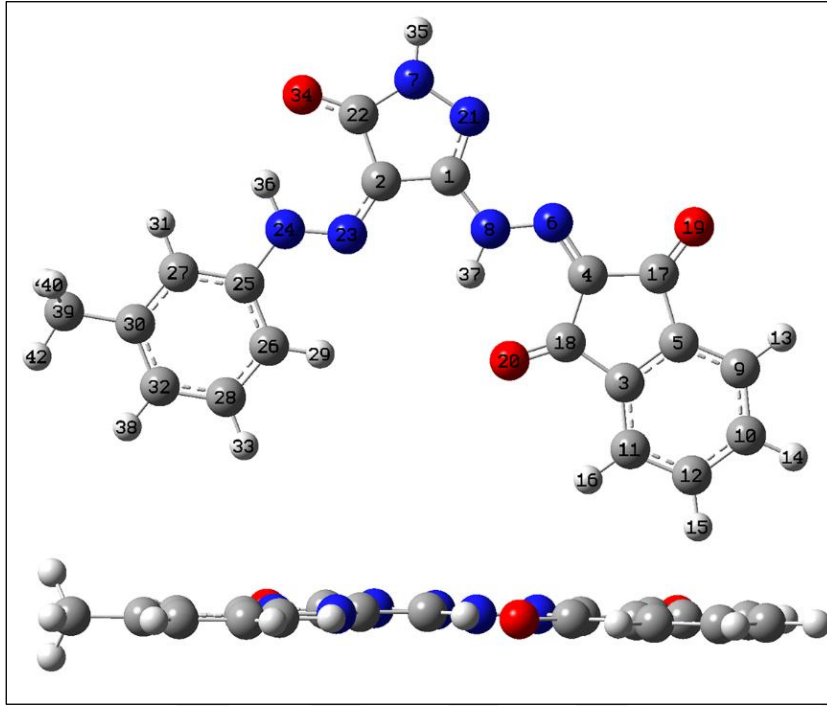
Şekil 5.17. 1e bileşiğinin HOMO ve LUMO şekilleri, enerjileri ve enerji band aralığı

5.6.4. 1e bileşiğinin UV- Vis spektrumu

1e bileşiğinin kloroform içerisinde TD-DFT/B3LYP yöntemi ve 6-31G+(d,p) temel seti ile kloroform içerisinde elde edilen teorik maksimum absorpsiyon dalga boyu 455 nm, deneysel maksimum absorpsiyon dalga boyu 448 nm'dir. Osilatör kuvveti 0,5787, karşılık gelen yüzde katkısı en fazla olan geçiş % 92,65 yüzde katkısı ile H-1→L geçişidir.

5.7. 1f Bileşiğı

5.7.1. 1f bileşiğini optimize geometrisi



Şekil 5.18. 1f bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G(d,p) optimize geometrisinin önden (üstte) ve yandan (altta) görünüşü ve atom numaraları

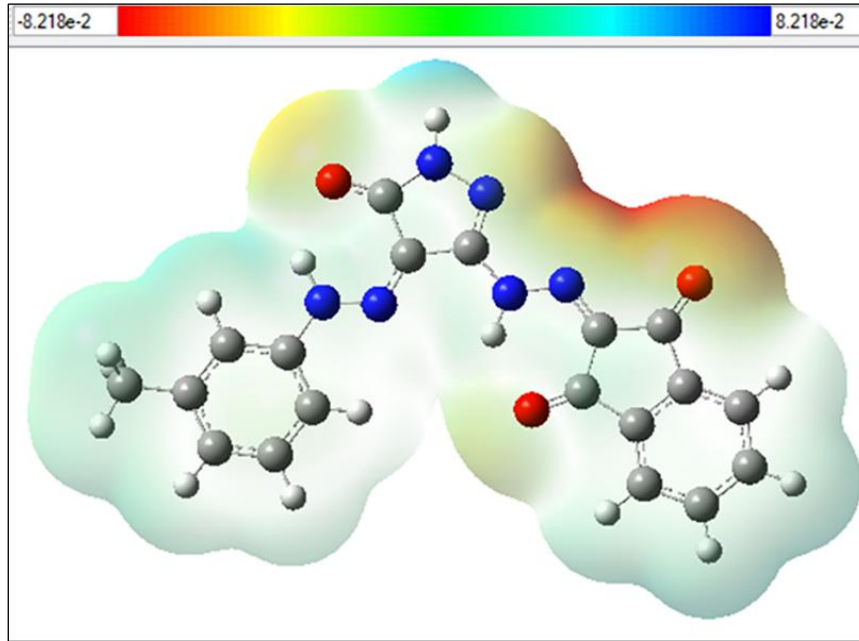
Çizelge 5.7. 1f bileşiğinin optimize geometrisine ait bazı parametreler

Bağ uzunluğu(Å)		Bağ açısı (°)		Dihedral açısı (°)	
C25-N24	1,408	O20-C18-C3	127,7	H31-C27-C25-N24	0,0
N24-N23	1,305	H37-N8-C1	118,8	N29-C2-C22-O34	0,0
H37-N8	1,026	C2-N23-N24	117,9	H35-N7-N21-C1	180,0
C1-C2	1,446	H29-C26-C25	120,3	H37-N8-N6-C4	0,0
N21-N7	1,393	H41-C39-C30	111,2	O20-C18-C3-C11	0,0
O34-C22	1,245	O34-C27-C2	128,0	C17-C4-N6-N8	-180,0
O20-C18	1,236	H35-N7-N21	118,6	C5-C9-H13-C10	180,0

1f bileşiğinde N7-N21 ve C1-C2 bağ uzunlukları sırasıyla 1,393 Å ve 1,446 Å bulunmuştur. C25-N24bağ uzunluğu 1,408 Å olarak belirlenmiştir. Moleküldeki H bağı uzunluklarına bakıldığında, O35-----H37-N24 H bağı 2,01250 Å ve O20-----H38-N8 H bağı 1,98170 Å olarak belirlenmiştir. H35-N7-N21-C1 dihedral açısı 180,0°, O20-C18-C3-C11 dihedral açısı 0,0° olarak belirlenmiştir.

5.7.2. 1f bileşiğinin MEP haritası

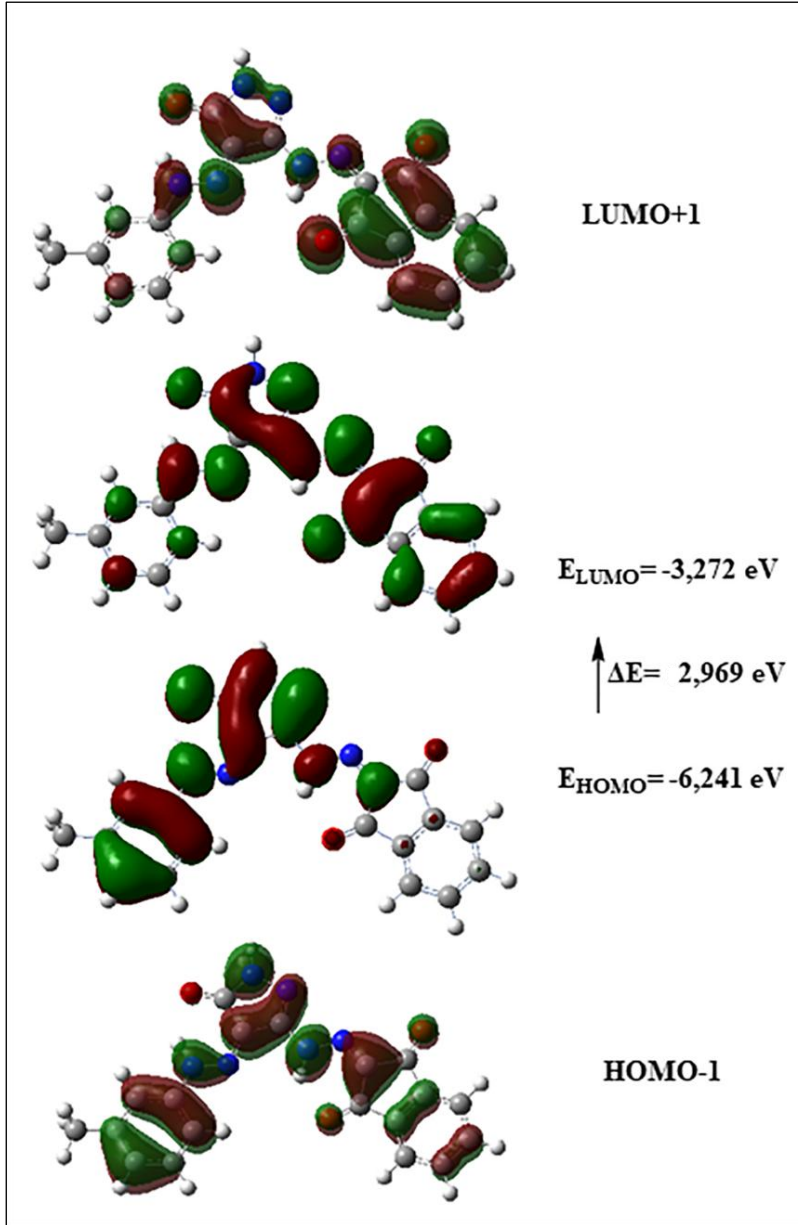
1f bileşiğinin Şekil 5.19’da verilen elektron yoğunluğu dağılım haritasına bakıldığında mavi renkli bölgelerin pirazolon hidrojen atomu üzerinde, kırmızı renkli bölgelerin ise indandion halkası oksijen atomu üzerinde olduğu görülmektedir.



Şekil 5.19. 1f bileşiğinin MEP haritası

5.7.3. 1f bileşiğinin sınır molekül orbitalleri

1f bileşiğinin maksimum absorpsiyon değeri ağırlıklı olarak HOMO-1’den LUMO+1 orbitaline geçişlere karşılık gelmektedir. HOMO-1 den LUMO orbitaline geçişlere karşılık gelmektedir. Şekil 5.20’de verilen HOMO ve LUMO orbitallerine bakıldığında; LUMO nun enerjisi -3,285 eV, HOMO nun enerjisi -6,270 eV dur. Enerji aralığı ($\Delta E = \text{LUMO} - \text{HOMO}$) 2,985 eV dur. HOMO orbitali indandionun benzen halkası dışında molekülün tamamına, LUMO orbitali ise molekülün tamamına dağılmıştır.



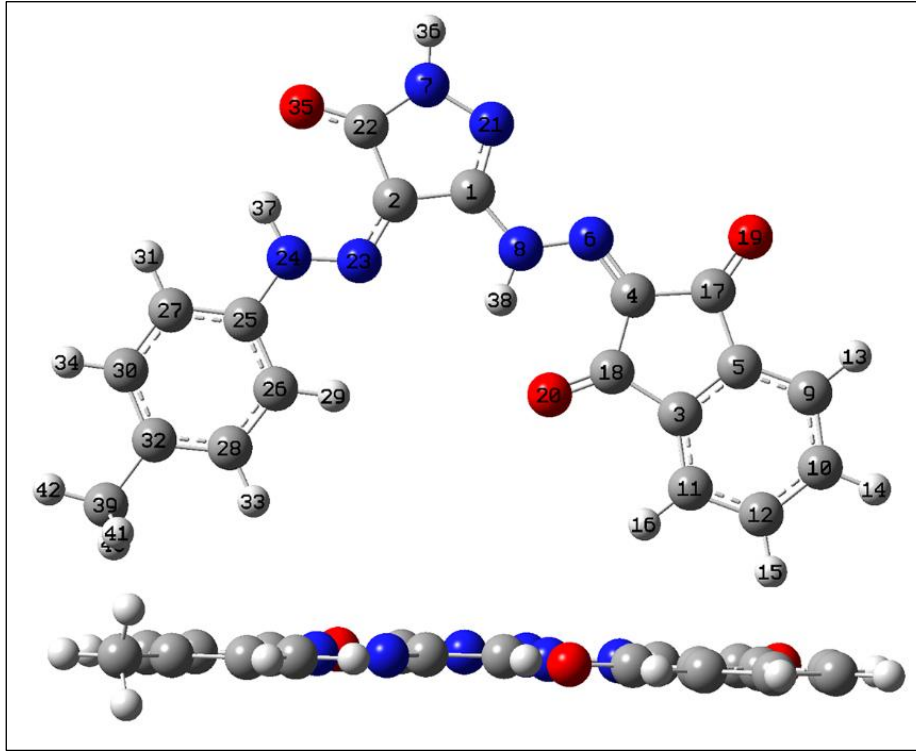
Şekil 5.20. 1f bileşiğinin HOMO ve LUMO şekilleri, enerjileri ve enerji band aralığı

5.7.4. 1f bileşiğinin UV- Vis spektrumu

1e bileşiğinin kloroform içerisinde TD-DFT/B3LYP yöntemi ve 6-31G+(d,p) temel seti ile kloroform içerisinde elde edilen teorik maksimum absorpsiyon dalga boyu 450 nm, deneysel maksimum absorpsiyon dalga boyu 393 nm'dir. Osilatör kuvveti 0,5354, karşılık gelen yüzde katkısı en fazla olan geçiş % 91,71 yüzde katkısı ile H-1→L geçiştir.

5.8. 1g Bileşiği

5.8.1. 1g bileşiğini optimize geometrisi



Şekil 5.21. 1g bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G(d,p) optimize geometrisinin önden (üstte) ve yandan (altta) görünüşü ve atom numaraları

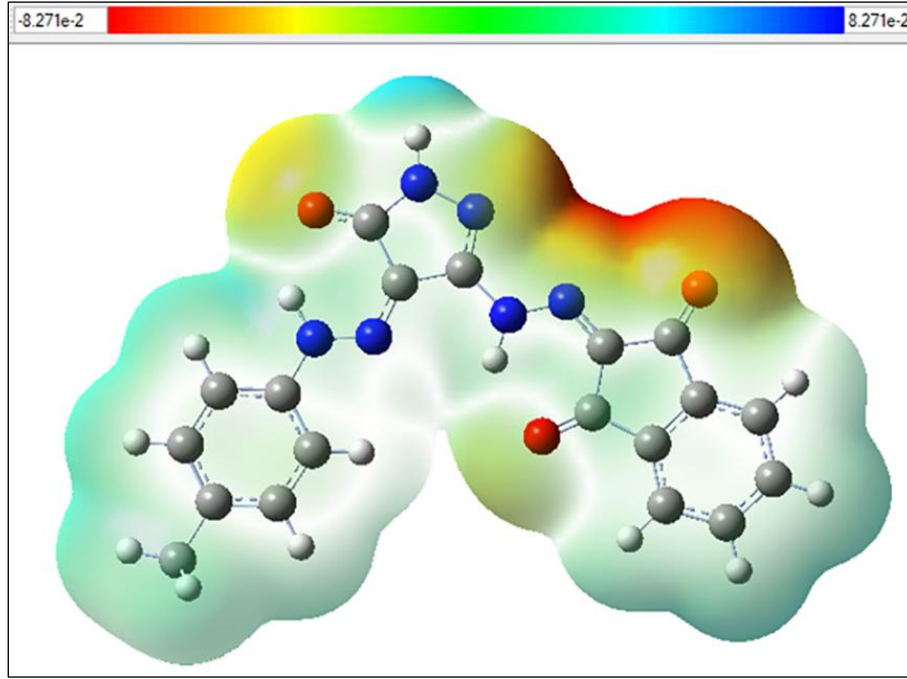
Çizelge 5.8. 1g bileşiğinin optimize geometrisine ait bazı parametreler

Bağ uzunluğu(Å)		Bağ açısı (°)		Dihedral açı (°)	
H31-C27	1,087	C25-N24-H31	119,6	H31-C27-C25-N24	0,0
C25-C23	1,304	O35-C22-C2	128,0	O35-C22-C2-N23	0,0
C2-C1	1,446	H38-N8-N6	119,5	H36-N7-N21-C1	-180,0
N8-N6	1,317	O20-C18-C4	125,8	H38-N8-N6-C4	0,0
C4-C18	1,478	O19-C17-C5	126,6	O20-C18-C3-C11	0,0
H38-N8	1,026	H16-C11-C3	120,8	O19-C17-C5-C3	-180,0
O19-C17	1,223	C1-N8-N6	121,6	C3-C5-C9-H13	-180,0

1g bileşiğinde N8-N6 ve O19-C17 bağ uzunlukları sırasıyla 1,317 Å ve 1,223 Å bulunmuştur. C2-C1 bağ uzunluğu 1,346 Å olarak belirlenmiştir. Moleküldeki H bağ uzunluklarına bakıldığında, O35-----H37-N24 H bağı 2,00566 Å ve O20-----H38-N8 H bağı 1,98283 Å olarak belirlenmiştir. H36-N7-N21-C1dihedral açısı ve C3-C5-C9-H13 dihedral açısı -180,0° olarak belirlenmiştir.

5.8.2. 1g bileşiğinin MEP haritası

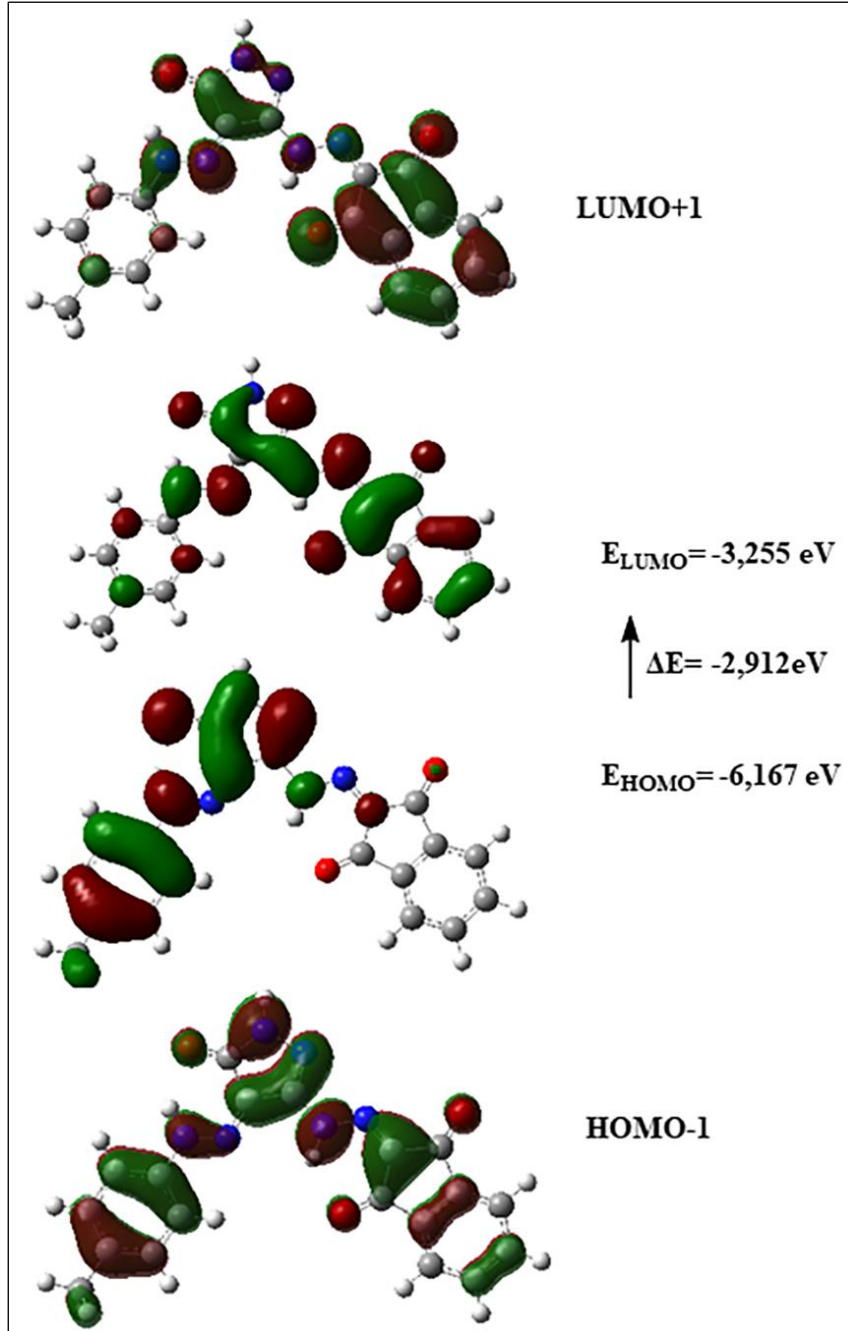
1g bileşiğinin Şekil 5.22’te verilen elektron yoğunluğu dağılım haritasına bakıldığında mavi renkli bölgelerin pirazolon hidrojen atomu üzerinde, kırmızı renkli bölgelerin ise indandion halkası oksijen atomu üzerinde olduğu görülmektedir.



Şekil 5.22. 1g bileşiğinin MEP haritası

5.8.3. 1g bileşiğinin sınır molekül orbitalleri

1a bileşiğinin maksimum absorpsiyon değeri, ağırlıklı olarak HOMO dan LUMO orbitaline geçişlere karşılık gelmektedir. Şekil 5.23’de verilen HOMO ve LUMO orbitallerine bakıldığında; LUMO nun enerjisi -3,255 eV, HOMO nun enerjisi -6,167 eV dur. Enerji aralığı ($\Delta E = \text{LUMO-HOMO}$) 2,912 eV dur. HOMO orbitali indandionun benzen halkası dışında molekülün tamamına, LUMO orbitali ise metil grubu dışında molekülün tamamına dağılmıştır.



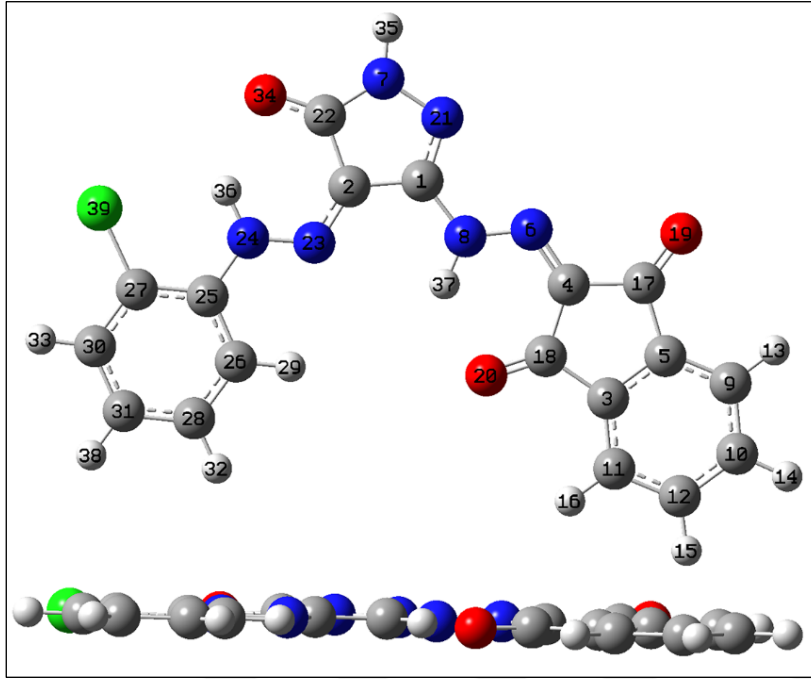
Şekil 5.23. 1g bileşiğinin HOMO ve LUMO şekilleri, enerjileri ve enerji band aralığı

5.8.4. 1g bileşiğinin UV- Vis spektrumu

1e bileşiğinin kloroform içerisinde TD-DFT/B3LYP yöntemi ve 6-31G+(d,p) temel seti ile kloroform içerisinde elde edilen teorik maksimum absorpsiyon dalga boyu 458 nm, deneysel maksimum absorpsiyon dalga boyu 449 nm'dir. Osilatör kuvveti 0,6321, karşılık gelen yüzde katkısı en fazla olan geçiş % 96,27 yüzde katkısı ile H→L geçişidir.

5.9. 1h Bileşiği

5.9.1. 1h bileşiğini optimize geometrisi



Şekil 5.24. 1h bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G(d,p) optimize geometrisinin önden (üstte) ve yandan (altta) görünüşü ve atom numaraları

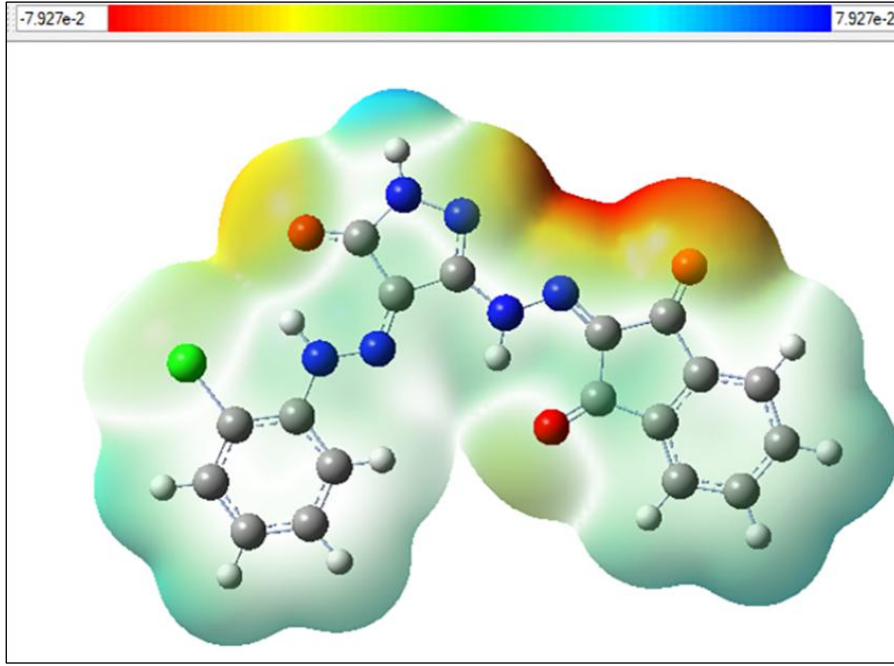
Çizelge 5.9. 1h bileşiğinin optimize geometrisine ait bazı parametreler

Bağ uzunluğu (Å)		Bağ açısı (°)		Dihedral açı (°)	
C25-N24	1, 403	C25-N24-N23	121,2	H29-C26-C25-N24	0,0
N23-C2	1, 309	O34-C22-C2	127,9	H37-N8-C1-C2	1,4
O34-C22	1, 242	H37-N8-C1	118,9	O19-C17-C4-N6	0,2
C2-C1	1, 449	N6-C4-C10	128,4	C18-C4-C17-O19	-179,8
H37-N8	1, 026	C19-C17-C5	126,7	H16-C11-C12-H15	0,0
O20-C18	1, 236	O20-C18-C4	125,8	O22-C18-C4-N6	-0,1
O19-C17	1,224	N7-N21-C1	105,8	N23-C2-C1-N8	0,2

1h bileşiğinde N23-C2 ve C1-C2 bağ uzunlukları sırasıyla 1,309 Å ve 1,449 Å bulunmuştur. O20-C18 bağ uzunluğu 1,236 Å olarak belirlenmiştir. Moleküldeki H bağı uzunluklarına bakıldığında, O35-----H37-N24 H bağı 2,03441 Å ve O20-----H38-N8 H bağı 1,97885Å olarak belirlenmiştir. H29-C26-C25-N24 dihedral açısı ve H16-C11-C12-H15 dihedral açısı 0,0° olarak belirlenmiştir.

5.9.2. 1h bileşiğinin MEP haritası

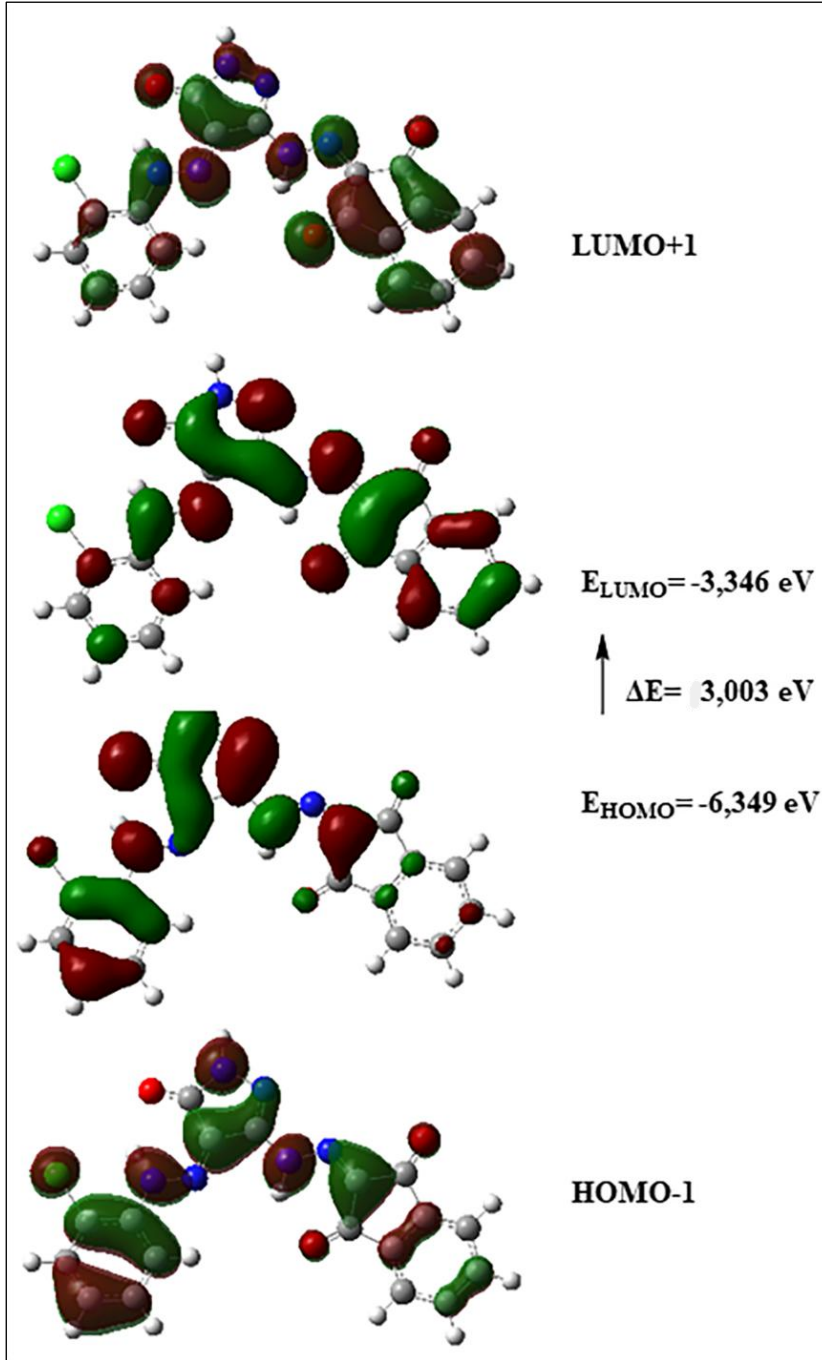
1h bileşiğinin Şekil 5.25'te verilen elektron yoğunluğu dağılım haritasına bakıldığında mavi renkli bölgelerin pirazolon hidrojen atomu üzerinde, kırmızı renkli bölgelerin ise indandion halkası oksijen atomu üzerinde olduğu görülmektedir.



Şekil 5.25. 1h bileşiğinin MEP haritası

5.9.3. 1h bileşiğinin sınır molekül orbitalleri

1a bileşiğinin maksimum absorpsiyon değeri, ağırlıklı olarak HOMO-1'den LUMO+1 orbitaline geçişlere karşılık gelmektedir. Şekil 5.26'da verilen HOMO ve LUMO orbitallerine bakıldığında; LUMO nun enerjisi -3,346 eV, HOMO nun enerjisi -6,349 eV dur. Enerji aralığı ($\Delta E = \text{LUMO-HOMO}$) 3,003 eV dur. HOMO orbitali molekülün tamamına, LUMO orbitali ise klor atomu dışında molekülün tamamına dağılmıştır.



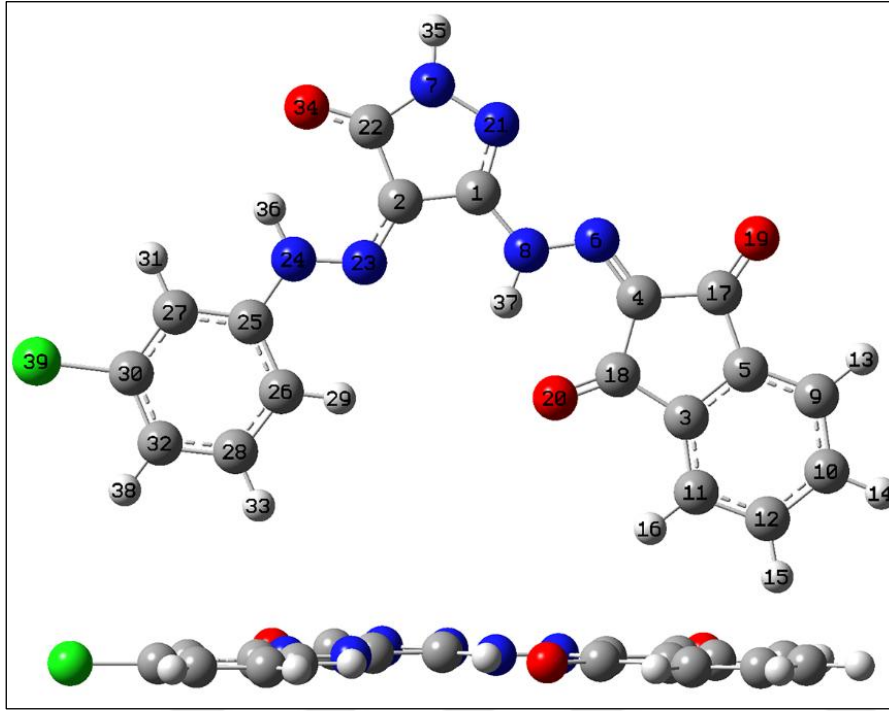
Şekil 5.26. 1h bileşiğinin HOMO ve LUMO şekilleri, enerjileri ve enerji band aralığı

5.9.4. 1h bileşiğinin UV- Vis spektrumu

1h bileşiğinin kloroform içerisinde TD-DFT/B3LYP yöntemi ve 6-31G+(d,p) temel seti ile kloroform içerisinde elde edilen teorik maksimum absorpsiyon dalga boyu 440 nm, deneysel maksimum absorpsiyon dalga boyu 418 nm'dir. Osilatör kuvveti 0,4148, karşılık gelen yüzde katkısı en fazla olan geçiş % 81,87 yüzde katkısı ile H-1 $\rightarrow$ L+1 geçişidir.

5.10. 1i Bileşiği

5.10.1. 1i bileşiğini optimize geometrisi



Şekil 5.27. 1i bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G(d,p) optimize geometrisinin önden (üstte) ve yandan (altta) görünüşü ve atom numaraları

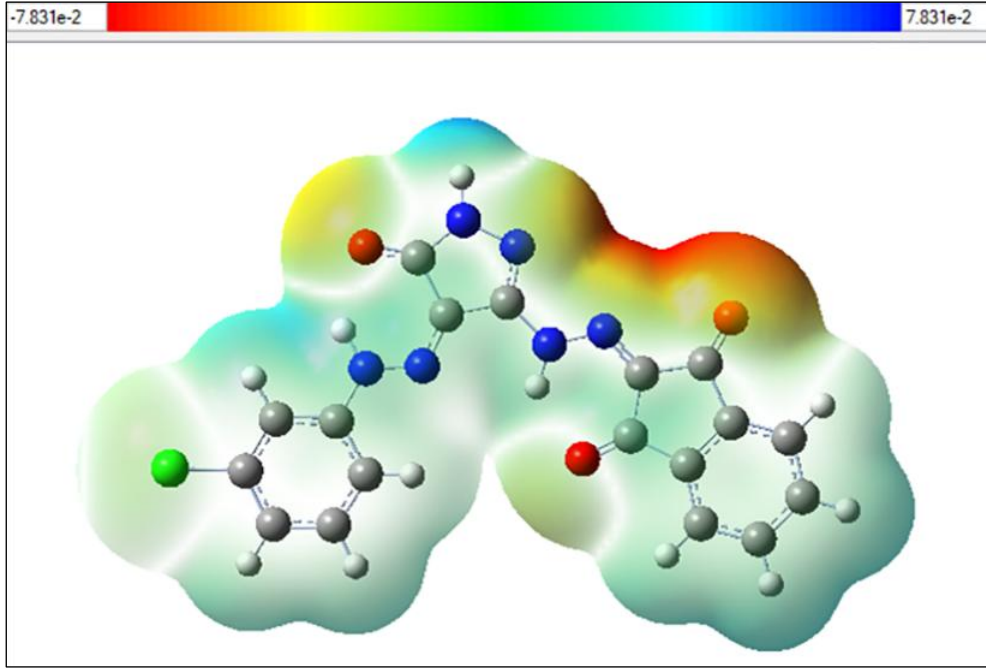
Çizelge 5.10. 1i bileşiğinin optimize geometrisine ait bazı parametreler

Bağ uzunluğu(Å)		Bağ açısı (°)		Dihedral açısı (°)	
C25-N24	1,405	C25-N24-N23	121,9	H29-C26-C25-N24	0,0
N23-C2	1,311	O34-C22-N7	129,0	N23-C2-C22-O34	0,0
C1-N21	1,306	N21-C1-N8	124,6	H35-N7-N21-C1	180,0
N7-C22	1,365	C4-C18-O20	125,7	H37-N8-N6-C4	0,0
N8-N6	1,318	O19-C17-C5	126,7	H15-C12-C11-H16	0,0
C4-C18	1,479	H37-N8-C1	119,0	H38-C32-C28-H33	0,0
H37-N8	1,026	H29-C26-C25	120,1	C2-C1-N21-N7	0,0

1i bileşiğinde N8-N6 ve C25-N24 bağ uzunlukları sırasıyla 1,318 Å ve 1,405 Å bulunmuştur. C4-C18 bağ uzunluğu 1,479 Å olarak belirlenmiştir. Moleküldeki H bağı uzunluklarına bakıldığında, O35-----H37-N24 H bağı 2,00261 Å ve O20-----H38-N8 H bağı 1,97985 Å olarak belirlenmiştir. C2-C1-N21-N7 dihedral açısı ve H37-N8-N6-C4 dihedral açısı 0,0° olarak belirlenmiştir.

5.10.2. 1i bileşiğinin MEP haritası

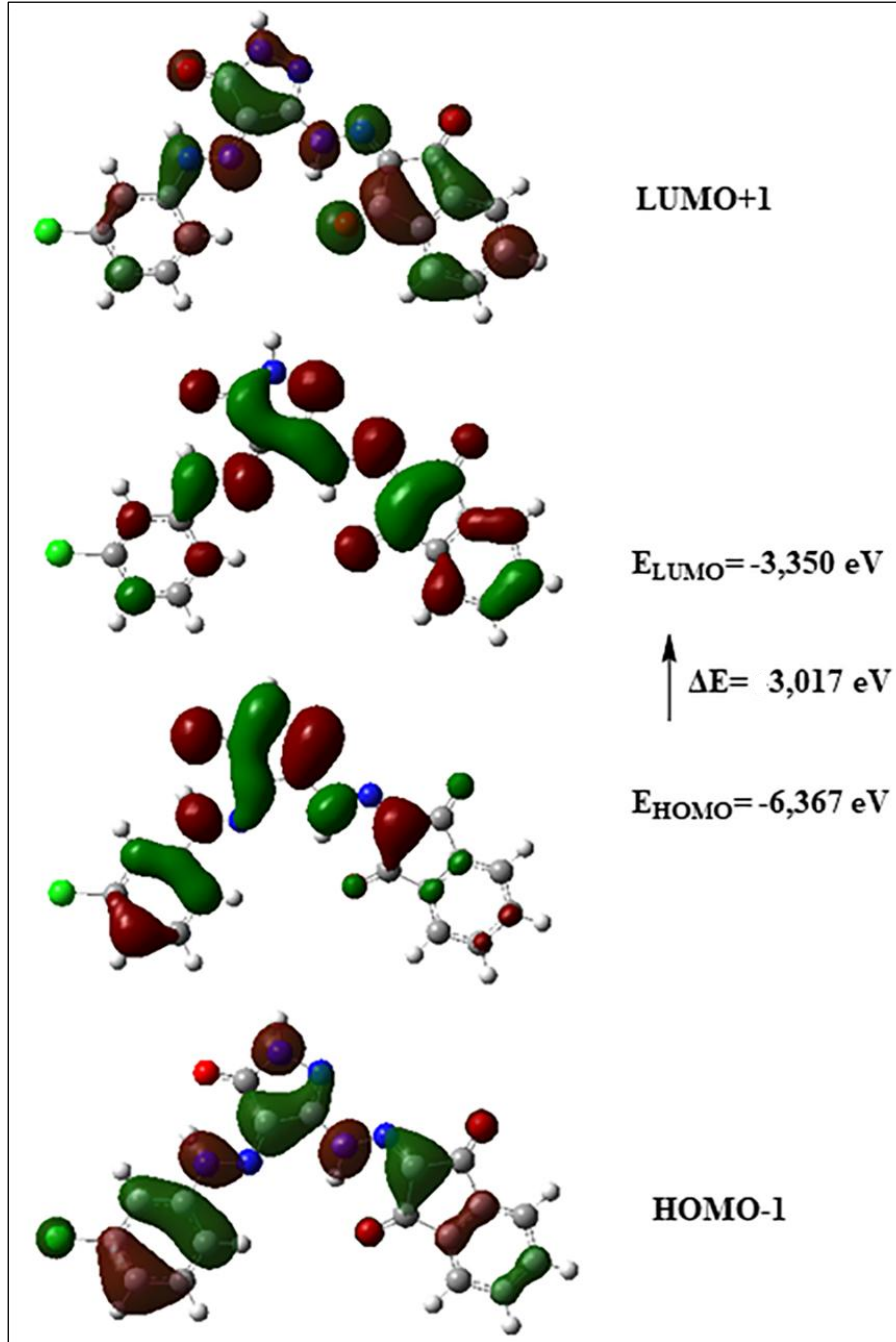
1i bileşiğinin Şekil 5.28’te verilen elektron yoğunluğu dağılım haritasına bakıldığında mavi renkli bölgelerin pirazolon hidrojen atomu üzerinde, kırmızı renkli bölgelerin ise indandion halkası oksijen atomu üzerinde olduğu görülmektedir.



Şekil 5.28. 1i bileşiğinin MEP haritası

5.10.3. 1i bileşiğinin sınır molekül orbitalleri

1i bileşiğinin maksimum absorpsiyon değeri, ağırlıklı olarak HOMO-1’den LUMO+1 orbitaline geçişlere karşılık gelmektedir. Şekil 5.29’da verilen HOMO ve LUMO orbitallerine bakıldığında; LUMO nun enerjisi -3,285 eV, HOMO nun enerjisi -6,270 eV dur. Enerji aralığı ($\Delta E = \text{LUMO} - \text{HOMO}$) 2,985 eV dur. HOMO orbitali indandionun benzen halkası dışında molekülün tamamına, LUMO orbitali ise molekülün tamamına dağılmıştır.



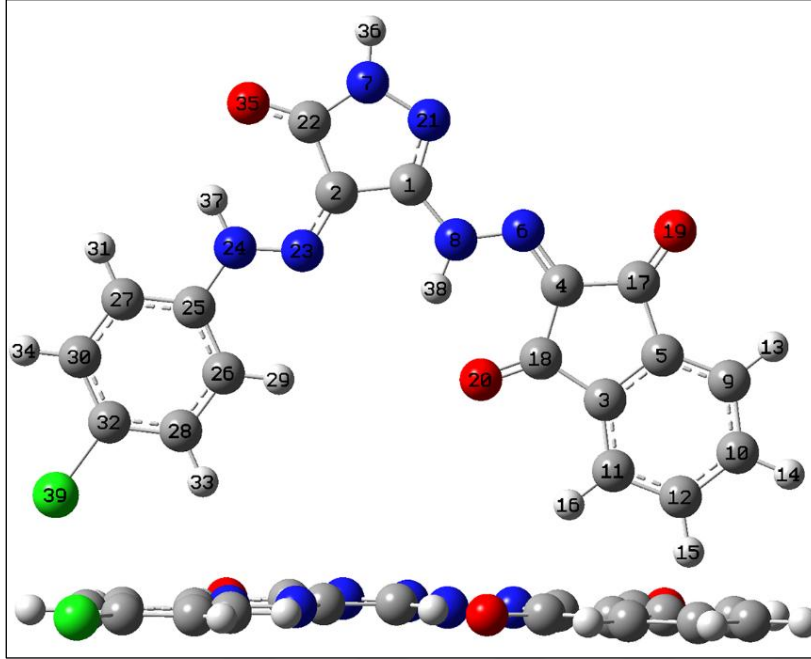
Şekil 5.29. 1i bileşiğinin HOMO ve LUMO şekilleri, enerjileri ve enerji band aralığı

5.10.4. 1i bileşiğinin UV- Vis spektrumu

1i bileşiğinin kloroform içerisinde TD-DFT/B3LYP yöntemi ve 6-31G+(d,p) temel seti ile kloroform içerisinde elde edilen teorik maksimum absorpsiyon dalga boyu 383 nm, deneysel maksimum absorpsiyon dalga boyu 435 nm'dir. Osilatör kuvveti 0,3853, karşılık gelen yüzde katkısı en fazla olan geçiş % 82,50 yüzde katkısı ile H-1 $\rightarrow$ L+1 geçişidir.

5.11. 1j Bileşiği

5.11.1. 1j bileşiğini optimize geometrisi



Şekil 5.30. 1j bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G(d,p) optimize geometrisinin önden (üstte) ve yandan (altta) görünüşü ve atom numaraları

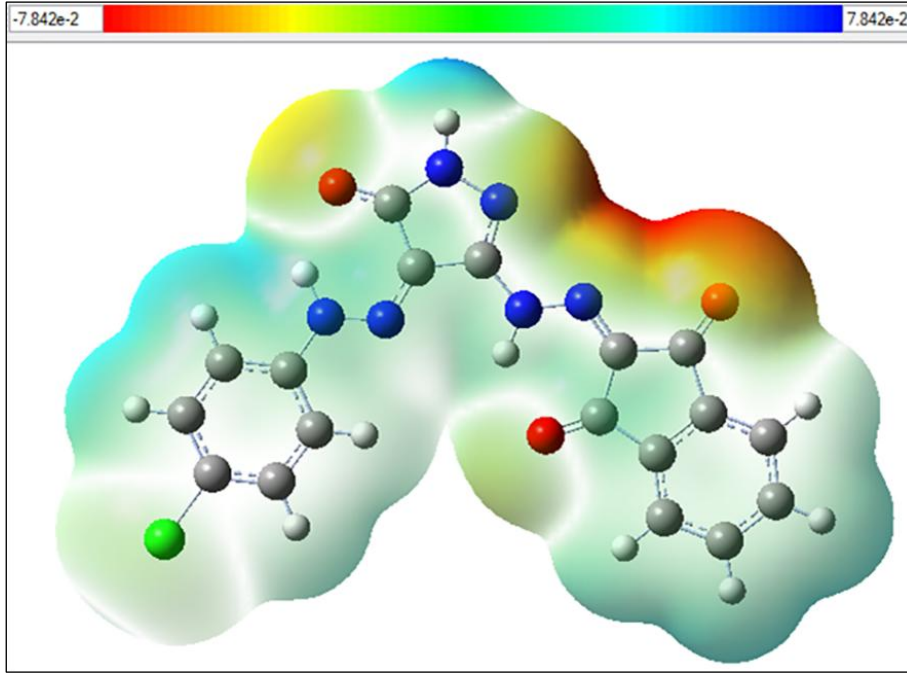
Çizelge 5.11. 1j bileşiğinin optimize geometrisine ait bazı parametreler

Bağ uzunluğu (Å)		Bağ açısı (°)		Dihedral açı (°)	
H31-C27	1,086	C25-C27-H31	120,3	H16-C11-C3-C18	0,0
C25-N24	1,405	C28-C26-H29	120,3	C5-C17-O19-C4	-180,0
N23-C2	1,312	H37-N24-N23	118,2	N6-N8-H38-C1	180,0
C1-N8	1,385	O35-C22-C2	127,8	N21-N7-H36-C22	180,0
N6-C4	1,307	H35-N7-N21	118,6	C2-N23-N24-H37	0,0
O20-C18	1,236	H38-N8-C1	118,8	H29-C26-C25-C27	-180,0
O19-C17	1,223	N6-C4-C18	128,4	CL39-C32-C30-H34	0,0

1j bileşiğinde N23-C2 ve C25-N24 bağ uzunlukları sırasıyla 1,312 Å ve 1,405 Å bulunmuştur. C1-N8 bağ uzunluğu 1,385 Å olarak belirlenmiştir. Moleküldeki H bağ uzunluklarına bakıldığında, O35-----H37-N24 H bağı 2,14141Å ve O20-----H38-N8 H bağı 1,97338 Å olarak belirlenmiştir. N6-N8-H38-C1dihedral açısı ve N21-N7-H36-C22 dihedral açısı 180,0° olarak belirlenmiştir.

5.11.2. 1j bileşiğinin MEP haritası

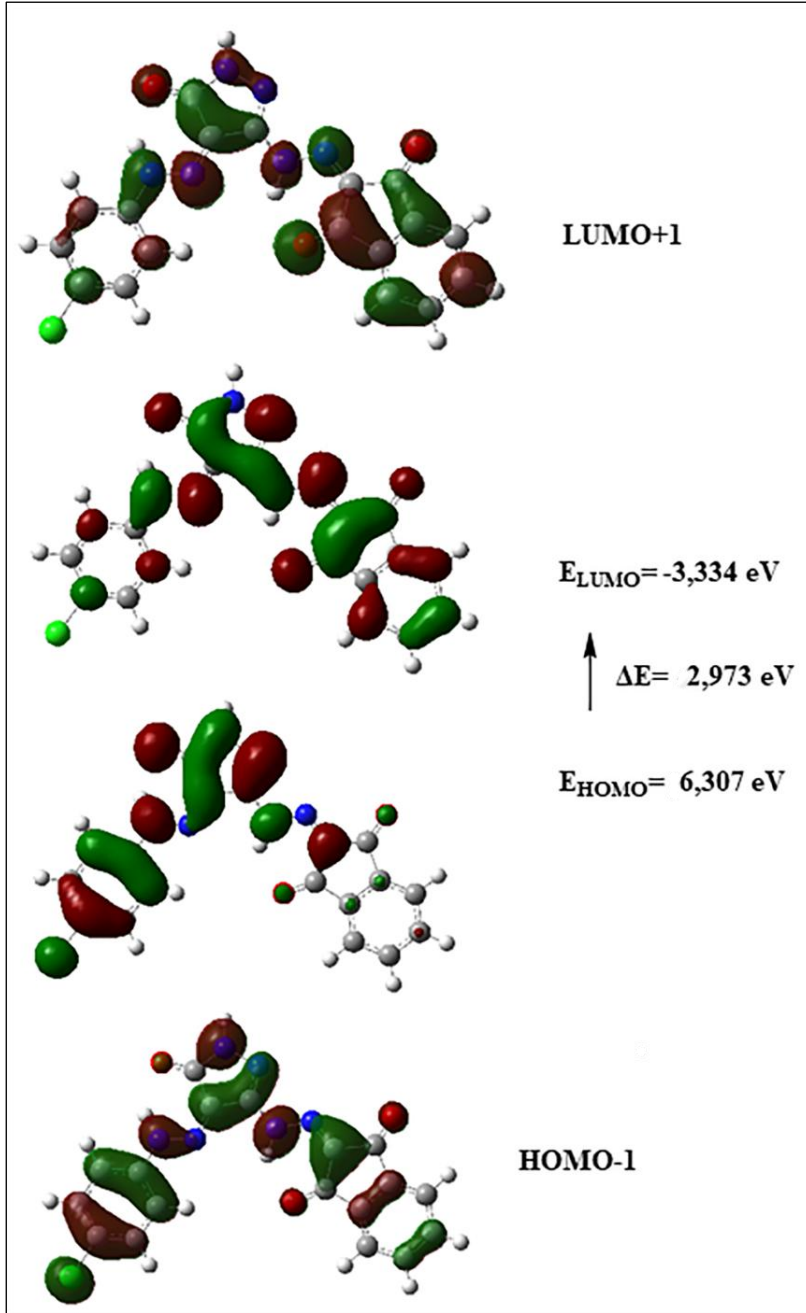
1j bileşiğinin Şekil 5.31’de verilen elektron yoğunluğu dağılım haritasına bakıldığında mavi renkli bölgelerin pirazolon hidrojen atomu üzerinde, kırmızı renkli bölgelerin ise indandion halkası oksijen atomu üzerinde olduğu görülmektedir.



Şekil 5.31. 1j bileşiğinin MEP haritası

5.11.3. 1j bileşiğinin sınır molekül orbitalleri

1j bileşiğinin maksimum absorpsiyon değeri, ağırlıklı olarak HOMO-1’den LUMO+1 orbitaline geçişlere karşılık gelmektedir. Şekil 5.32’de verilen HOMO ve LUMO orbitallerine bakıldığında; LUMO nun enerjisi -3,285 eV, HOMO nun enerjisi -6,270 eV dur. Enerji aralığı ($\Delta E = \text{LUMO} - \text{HOMO}$) 2,985 eV dur. HOMO orbitali indandionun benzen halkası dışında molekülün tamamına, LUMO orbitali ise klor atomu dışında molekülün tamamına dağılmıştır.



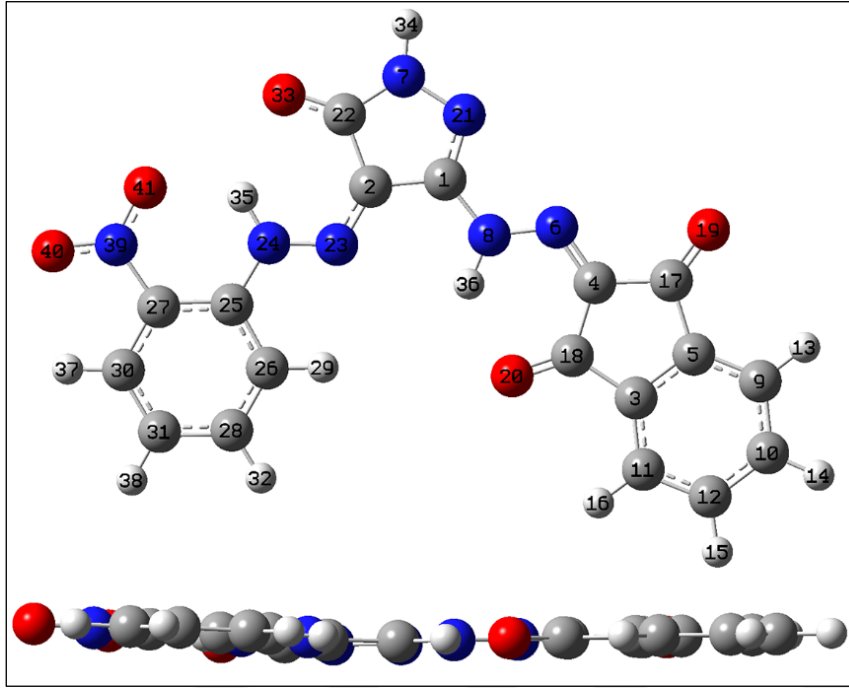
Şekil 5.32. 1j bileşiğinin HOMO ve LUMO şekilleri, enerjileri ve enerji band aralığı

5.11.4. 1j bileşiğinin UV- Vis spektrumu

1j bileşiğinin kloroform içerisinde TD-DFT/B3LYP yöntemi ve 6-31G+(d,p) temel seti ile kloroform içerisinde elde edilen teorik maksimum absorpsiyon dalga boyu 453 nm, deneysel maksimum absorpsiyon dalga boyu 403 nm'dir. Osilatör kuvveti, karşılık gelen yüzde katkısı en fazla olan geçiş %82,70 yüzde katkısı ile H-1 $\rightarrow$ L+1 geçişidir.

5.12. 1k Bileşiği

5.12.1. 1k bileşiğini optimize geometrisi



Şekil 5.33. 1k bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G(d,p) optimize geometrisinin önden (üstte) ve yandan (altta) görünüşü ve atom numaraları

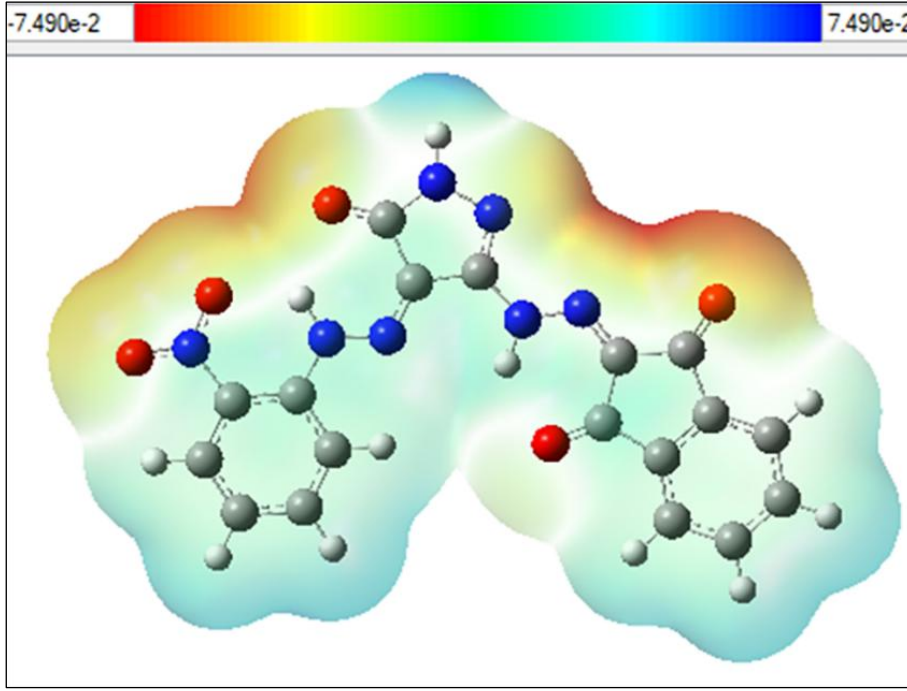
Çizelge 5.12. 1k bileşiğinin optimize geometrisine ait bazı parametreler

Bağ uzunluğu (Å)		Bağ açısı (°)		Dihedral açı (°)	
O40-N39	1,233	H29-C26-C25	118,5	H16-C11-C3-C18	0,0
H37-C30	1,082	O41-N39-C27	118,8	C4-C17-C5-O19	-179,9
C25-N24	1,396	H35-N24-N23	121,1	N6-N8-H36-C1	179,8
N23-C2	1,302	O20-C18-C4	125,7	N21-N7-C22-O33	-179,9
C1-N8	1,384	H36-N8-N6	119,5	C2-N23-N24-H35	-0,7
C4-N6	1,306	C5-C17-O20	126,7	H41-N39-C27-C25	0,9
O19-C17	1,223	H37-C30-C27	118,2	H29-C26-C28-H32	0,0

1k bileşiğinde N23-C2 ve O19-C17 bağ uzunlukları sırasıyla 1,302 Å ve 1,223 Å bulunmuştur. C4-N6 bağ uzunluğu 1,306 Å olarak belirlenmiştir. Moleküldeki H bağları uzunluklarına bakıldığında, O35-----H37-N24 H bağı 2,13603 Å ve O20-----H38-N8 H bağı 1,97720 Å olarak belirlenmiştir. C4-C17-C5-O19 dihedral açısı ve N21-N7-C22-O33 dihedral açısı -179,9° olarak belirlenmiştir.

5.12.2. 1k bileşiğinin MEP haritası

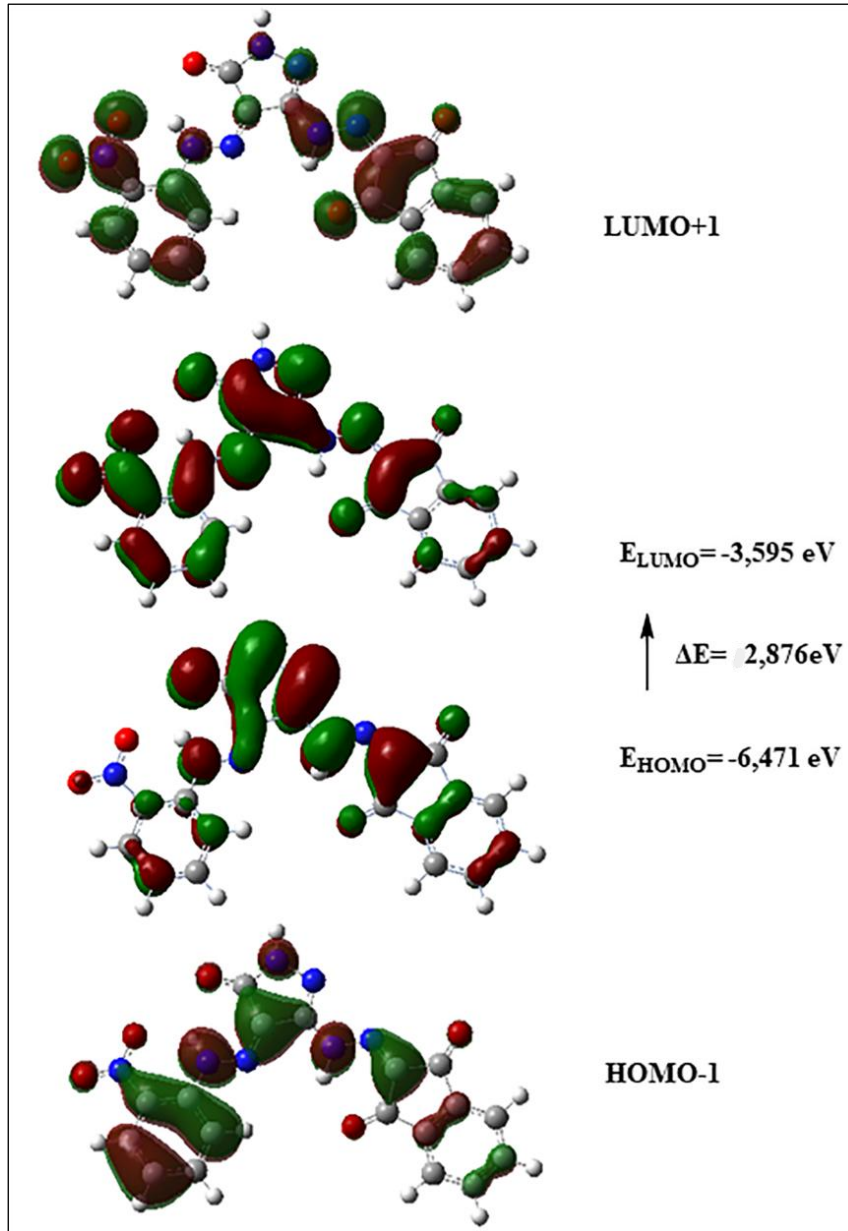
1k bileşiğinin Şekil 5.34'te verilen elektron yoğunluğu dağılım haritasına bakıldığında mavi renkli bölgelerin pirazolon hidrojen atomu üzerinde, kırmızı renkli bölgelerin ise indandion halkası oksijen atomu üzerinde olduğu görülmektedir.



Şekil 5.34. 1k bileşiğinin MEP haritası

5.12.3. 1k bileşiğinin sınır molekül orbitalleri

1a bileşiğinin maksimum absorpsiyon değeri, ağırlıklı olarak HOMO-1 den LUMO orbitaline geçişlere karşılık gelmektedir. Şekil 5.35'de verilen HOMO ve LUMO orbitallerine bakıldığında; LUMO nun enerjisi -3,595 eV, HOMO nun enerjisi -6,471 eV dur. Enerji aralığı ($\Delta E = \text{LUMO-HOMO}$) 2,876 eV dur. HOMO orbitali ağırlıklı olarak diazenil pirazolon üzerine olmak üzere molekülün tamamına dağılmıştır. LUMO orbitali ise molekülün tamamına dağılmıştır.



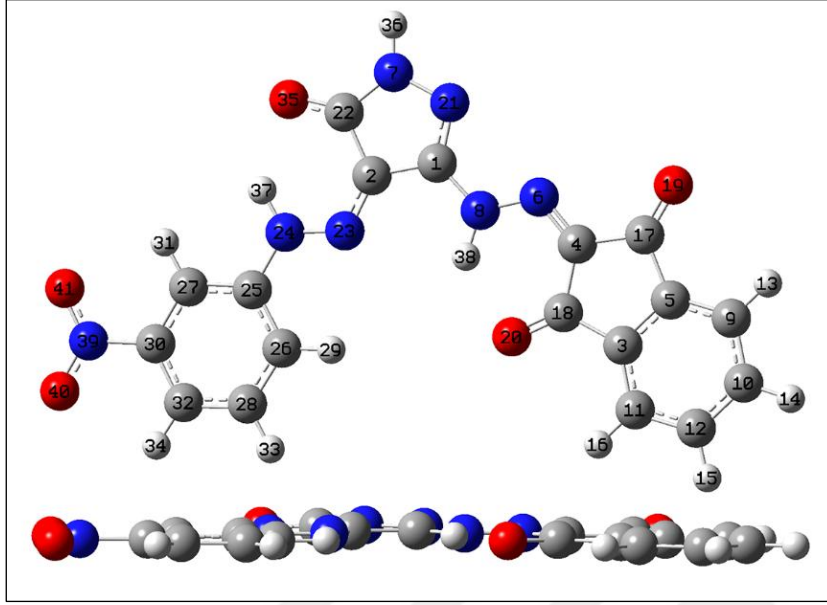
Şekil 5.35. 1k bileşiğinin HOMO ve LUMO şekilleri, enerjileri ve enerji band aralığı

5.12.4. 1k bileşiğinin UV- Vis spektrumu

1k bileşiğinin kloroform içerisinde TD-DFT/B3LYP yöntemi ve 6-31G+(d,p) temel seti ile kloroform içerisinde elde edilen teorik maksimum absorpsiyon dalga boyu 447 nm, deneysel maksimum absorpsiyon dalga boyu 436 nm'dir. Osilatör kuvveti, karşılık gelen yüzde katkısı en fazla olan geçiş % 67,87 yüzde katkısı ile H-1→L geçişidir.

5.13. 11 Bileşiği

5.13.1. 11 bileşiğini optimize geometrisi



Şekil 5.36. 11 bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G(d,p) optimize geometrisinin önden (üstte) ve yandan (altta) görünüşü ve atom numaraları

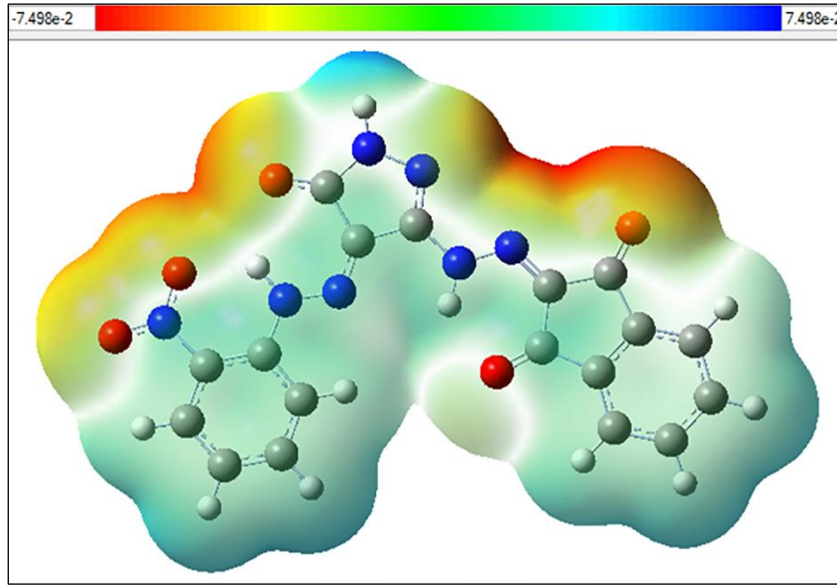
Çizelge 5.13. 11 bileşiğinin optimize geometrisine ait bazı parametreler

Bağ uzunluğu(Å)		Bağ açısı (°)		Dihedral açı (°)	
O40-N39	1,233	O40-N39-O41	122,6	O40-N39-O41-C27	-180,0
C25-N24	1,396	H38-C30-C27	118,3	C30-C31-C28-C26	0,1
N23-C2	1,302	H36-N24-C25	119,3	H36-N24-N23-C2	0,7
C22-O34	1,236	O34-C22-C2	128,0	O34-C22-N7-N21	179,9
H35-N7	1,011	H35-N7-N21	118,5	C1-N8-N6-C4	180,0
C1-N21	1,304	C1-N8-N6	121,8	O20-C18-C4-C17	-179,8
N8-N6	1,319	O20-C18-C4	125,7	H15-C12-C11-C3	180,0

11 bileşiğinde N8-N6 ve N23-C2 bağ uzunlukları sırasıyla 1,319 Å ve 1,302 Å bulunmuştur. C1-N21 bağ uzunluğu 1,304 Å olarak belirlenmiştir. Moleküldeki H bağ uzunluklarına bakıldığında, O35-----H37-N24 H bağı 2,13603 Å ve O20-----H38-N8 H bağı 1,97720 Å olarak belirlenmiştir. C1-N8-N6-C4 dihedral açısı ve H15-C12-C11-C3 dihedral açısı 180,0° olarak belirlenmiştir.

5.13.2. 11 bileşiğinin MEP haritası

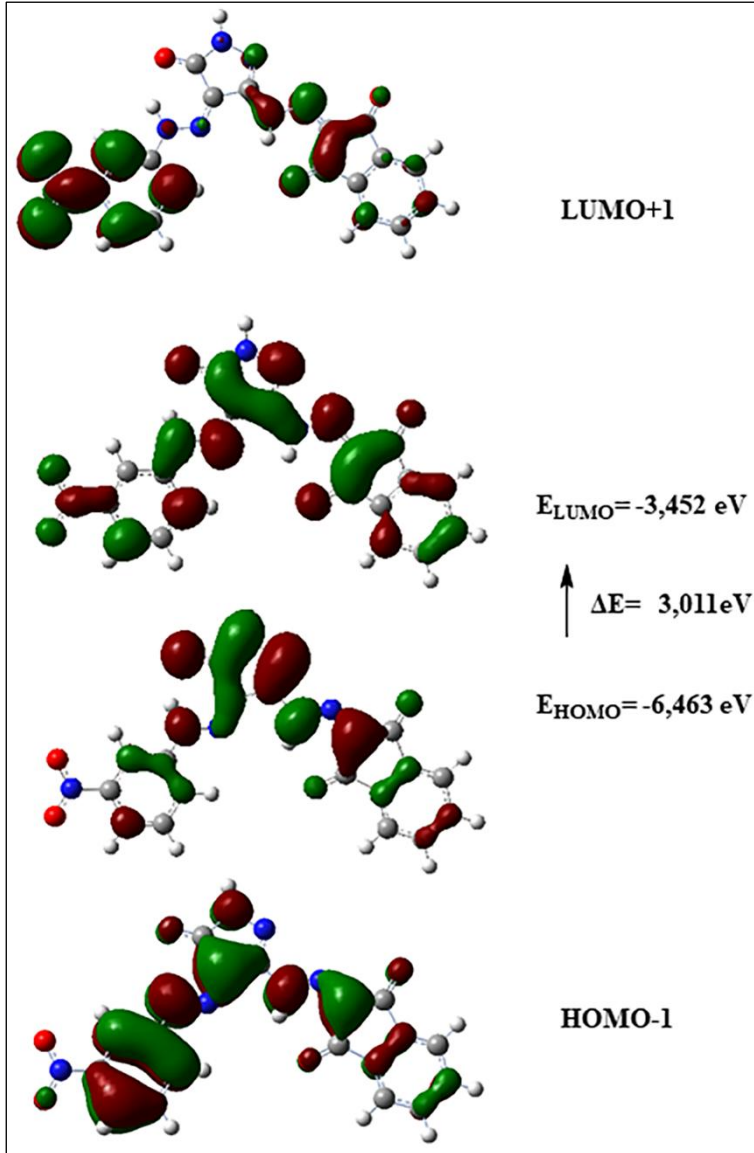
11 bileşiğinin Şekil 5.37’de verilen elektron yoğunluğu dağılım haritasına bakıldığında mavi renkli bölgelerin pirazolon hidrojen atomu üzerinde, kırmızı renkli bölgelerin ise indandion halkası oksijen atomu üzerinde olduğu görülmektedir.



Şekil 5.37. 11 bileşiğinin MEP haritası

5.13.3. 11 bileşiğinin sınır molekül orbitalleri

1a bileşiğinin maksimum absorpsiyon değeri, ağırlıklı olarak HOMO-1’den LUMO orbitaline geçişlere karşılık gelmektedir. Şekil 5.38’de verilen HOMO ve LUMO orbitallerine bakıldığında; LUMO nun enerjisi -3,452 eV, HOMO nun enerjisi -6,463 eV dur. Enerji aralığı ($\Delta E = \text{LUMO-HOMO}$) 3,011 eV dur. HOMO orbitali nitro grubu dışında molekülün tamamına, LUMO orbitali ise molekülün tamamına dağılmıştır.



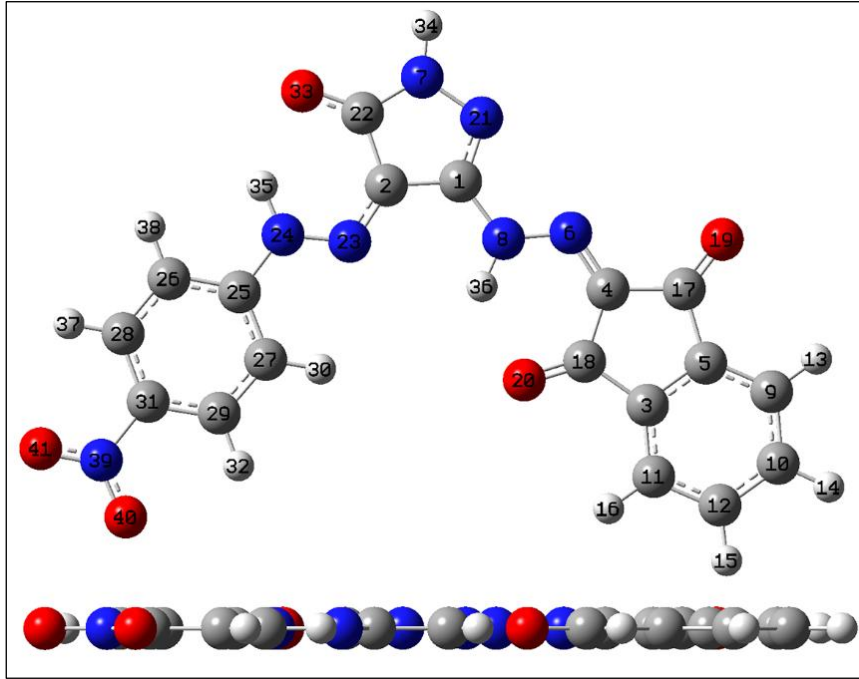
Şekil 5.38. 11 bileşiğinin HOMO ve LUMO şekilleri, enerjileri ve enerji band aralığı

5.13.4. 11 bileşiğinin UV- Vis spektrumu

11 bileşiğinin kloroform içerisinde TD-DFT/B3LYP yöntemi ve 6-31G+(d,p) temel seti ile kloroform içerisinde elde edilen teorik maksimum absorpsiyon dalga boyu 478 nm, deneysel maksimum absorpsiyon dalga boyu 422 nm'dir. Osilatör kuvveti 0,3055, karşılık gelen yüzde katkısı en fazla olan geçiş % 43,72 yüzde katkısı ile H-1 $\rightarrow$ L geçişi geçişidir.

5.14. 1m Bileşiğı

5.14.1. 1m bileşiğini optimize geometrisi



Şekil 5.39. 1m bileşiğinin B3LYP/ 6-31+G(d,p) optimize geometrisinin önden (üstte) ve yandan (altta) görünüşü ve atom numaraları

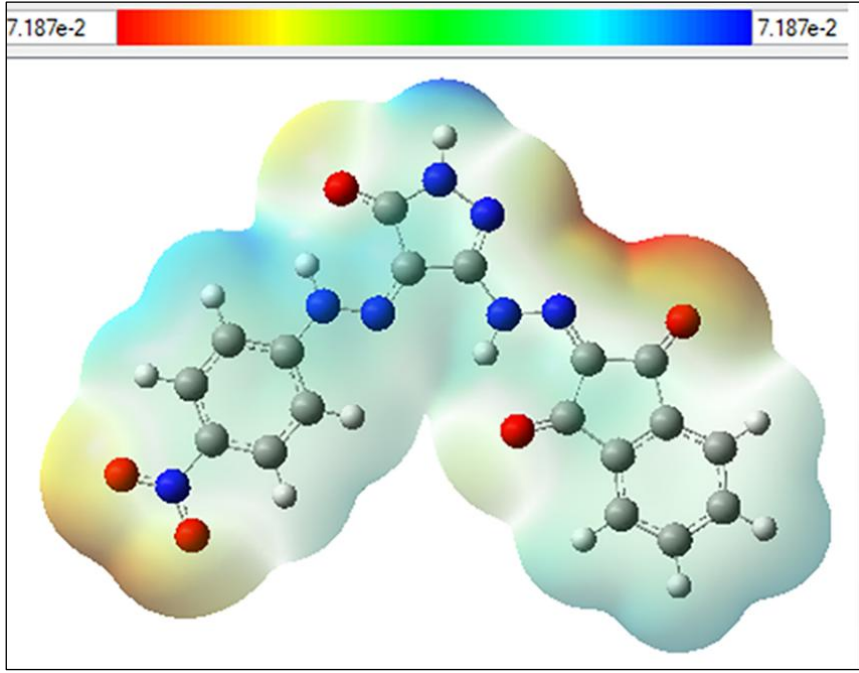
Çizelge 5.14. 1m bileşiğinin optimize geometrisine ait bazı parametreler

Bağ uzunluğu (Å)		Bağ açısı (°)		Dihedral açı (°)	
O19-C17	1,223	C5-C17-O19	126,8	O19-C17-C4-N6	0,0
C4-C18	1,480	O20-C18-C4	125,6	C5-C3-C18-O20	-180,0
N6-N8	1,320	N6-N8-H36	119,4	H30-C27-C25-N24	0,0
N23-N24	1,316	C1-C2-N23	126,8	N23-C2-C22-O33	0,0
H30-C27	1,082	N24-C25-C27	121,7	H30-C27-C25-N24	0,0
H38-C26	1,085	O33-C22-N7	129,3	O41-N39--O40-C31	-180,0
C1-C2	1,451	H34-N7-N21	118,6	H32-C29-C27-H30	0,0

1m bileşiğinde N8-N6 ve N23-N24 bağ uzunlukları sırasıyla 1,320 Å ve 1,316Å bulunmuştur. C4-C18bağ uzunluğu 1,480 Å olarak belirlenmiştir. Moleküldeki H bağı uzunluklarına bakıldığında, O35-----H37-N24 H bağı 2,01561 Å ve O20-----H38-N8 H bağı 1,98745 Å olarak belirlenmiştir. C5-C3-C18-O20 dihedral açısı ve O41-N39--O40-C31 dihedral açısı -180,0° olarak belirlenmiştir.

5.14.2. 1m bileşiğinin MEP haritası

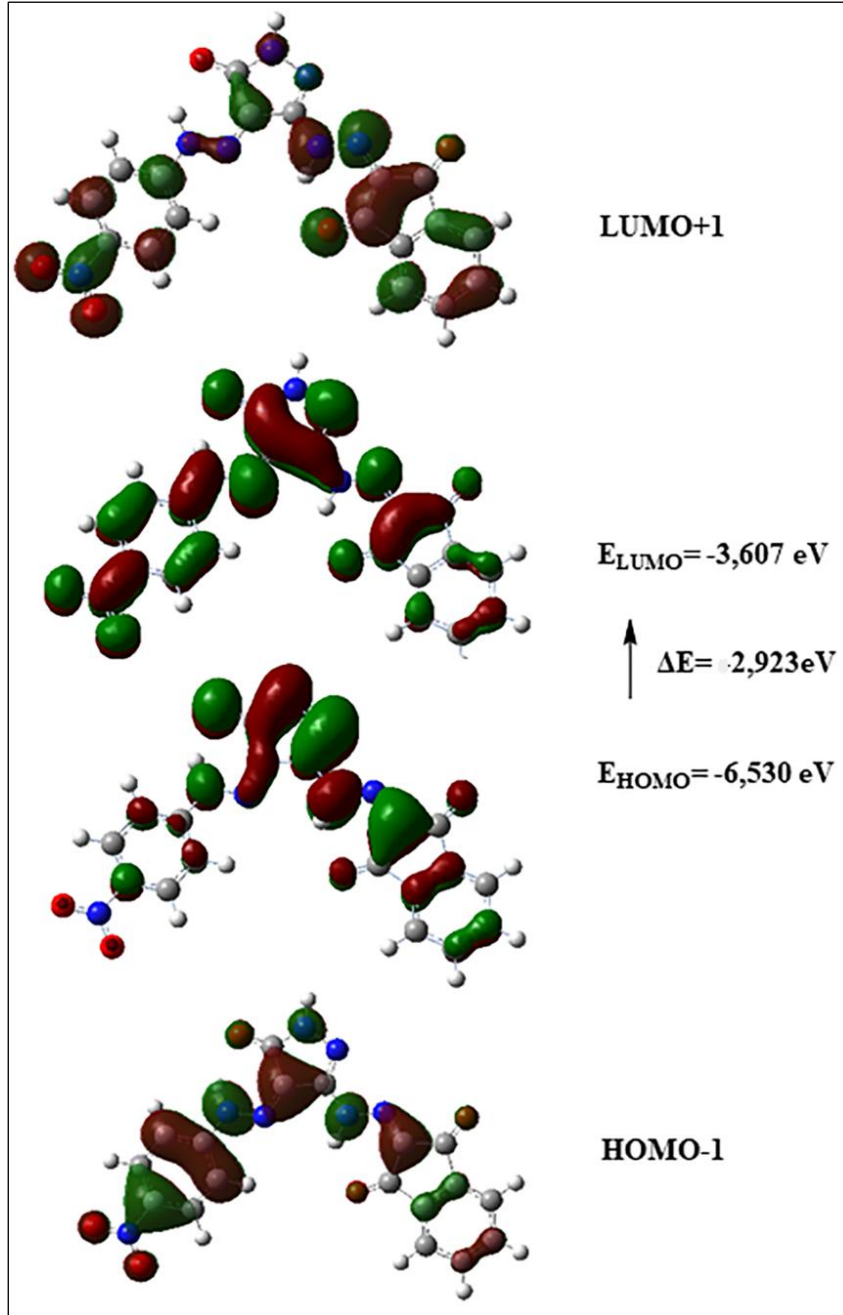
1m bileşiğinin Şekil 5.40'da verilen elektron yoğunluğu dağılım haritasına bakıldığında mavi renkli bölgelerin pirazolon hidrojen atomu üzerinde, kırmızı renkli bölgelerin ise indandion halkası oksijen atomu üzerinde olduğu görülmektedir.



Şekil 5.40. 1m bileşiğinin MEP haritası

5.14.3. 1m bileşiğinin sınır molekül orbitalleri

1m bileşiğinin maksimum absorpsiyon değeri, ağırlıklı olarak HOMO-1'den LUMO orbitaline geçişlere karşılık gelmektedir. Şekil 5.41'de verilen HOMO ve LUMO orbitallerine bakıldığında; LUMO nun enerjisi -3,607 eV, HOMO nun enerjisi -6,530 eV dur. Enerji aralığı ($\Delta E = \text{LUMO-HOMO}$) 2,923 eV dur. HOMO orbitalleri, ağırlıklı olarak pirazolon ve diazeil grupları üzerinde olacak şekilde molekülün tamamına dağılmıştır. LUMO orbitalleri molekülün tamamına dağılmıştır.



Şekil 5.41. 1m bileşiğinin HOMO ve LUMO şekilleri, enerjileri ve enerji band aralığı

5.14.4. 1m bileşiğinin UV- Vis spektrumu

1l bileşiğinin kloroform içerisinde TD-DFT/B3LYP yöntemi ve 6-31G+(d,p) temel seti ile kloroform içerisinde elde edilen teorik maksimum absorpsiyon dalga boyu 418 nm, deneysel maksimum absorpsiyon dalga boyu 440 nm'dir. Osilatör kuvveti 0,7712, karşılık gelen yüzde katkısı en fazla olan geçiş % 88,47 yüzde katkısı ile H-1→L geçişidir.

Bileşiklerin kloroform içerisinde belirlenen deneysel ve teorik maksimum absorpsiyon dalga boyları, osilatör kuvvetleri, uyarılma enerjileri, karşılık gelen yüzde katkısı en fazla olan geçişlerden katkı değeri en fazla olan geçişler ve bu geçişlerin yüzde katkı değerleri Çizelge 15'de verilmiştir. Deneysel ve teorik maksimum absorpsiyon dalga boylarına bakıldığında, teorik λ_{mak} değerlerinin deneysel sonuçlara göre 1-57 nm daha uzun dalga boyunda çıktığı, sadece 1m bileşiğinde deneysel sonucun 22 nm daha uzun dalga boyunda olduğu görülmektedir. Boyarmaddelerin molar absorptivite katsayısı, yani boyama güçleri ile ilişkili olan osilatör kuvvetleri ise 0,3055-0,7712 aralığında bulunmuştur. Uyarılma enerjileri 2,5924-2,8499 eV aralığındadır.

Çizelge 5.15. Bileşiklerin deneysel ve teorik maksimum absorpsiyon dalga boyları, osilatör kuvvetleri, uyarılma enerjileri, karşılık gelen yüzde katkısı en fazla olan geçişler ve bu geçişlerin yüzde katkı değerleri

Bileşik	Deneysel	Teorik			
	λ_{mak}^a	λ_{mak}	f	$E_{\text{uyarılma}}(\text{eV})$	Geçişler (w (%))
1a	442	446	0,4715	2,7830	H-1→L (87,30)
1b	457	466	0,6053	2,6625	H-1→L (92,45)
1c	443	458	0,3877	2,7092	H-1→L (95,88)
1d	463	464	0,6082	2,6702	H-1→L (91,86)
1e	448	455	0,5787	2,7239	H-1→L (92,65)
1f	393	450	0,5354	2,7545	H-1→L (91,71)
1g	449	458	0,6321	2,7091	H→L (96,27)
1h	418	440	0,4148	2,8189	H-1→L+1 (81,87)
1i	383	435	0,3853	2,8499	H-1→L+1 (82,50)
1j	403	453	0,5235	2,7340	H-1→L+1 (82,70)
1k	436	447	0,6993	2,7717	H-1→L (67,87)
1l	422	478	0,3055	2,5924	H-1→L (43,72)
1m	440	418	0,7712	2,9643	H-1→L (88,47)

^a: Kloroform içerisinde

HOMO ve LUMO arasındaki enerji boşluğu, elektronegatiflik (χ), elektronik potansiyel (μ), sertlik (η), yumuşaklık (s) ve küresel elektrofilisite indeksi (ω) gibi reaktivitenin küresel indekslerinin belirlenmesinde kullanılabilir ve Koopmans teoremine göre [73, 74] Çizelge deki formüllere göre hesaplanmıştır.

$\Delta E_H = 2,985$ eV dur. Elektron çeken gruplar olan -Cl ve $-\text{NO}_2$, -H süstitüentinin değerlerine kıyasla E_{HOMO} ve E_{LUMO} 'yu hemen hemen aynı oranda azaltmaktadır. $\Delta E_{m-\text{NO}_2} (3,011 \text{ eV}) > \Delta E_{p-\text{NO}_2} (2,923 \text{ eV}) > \Delta E_{o-\text{NO}_2} (2,976 \text{ eV})$ sıralaması ve $\Delta E_{m-\text{Cl}} (3,017 \text{ eV}) > \Delta E_{o-\text{Cl}} (3,003 \text{ eV}) > \Delta E_{p-\text{Cl}} (2,933 \text{ eV})$ sıralaması sözkonusudur.

Çizelge 5.16. Bileşiklerin HOMO ve LUMO enerjileri, enerji band aralıkları ve global reaktivlik diskriptörleri

	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$I=-E_H$	$A=-E_L$	$\Delta E=E_L-E_H$	$\chi=(I+A)/2$	$\mu=-\chi$	$\eta=(I-A)/2$	$S=1/2\eta$	$\omega=\mu^2/2\eta$
1a	-6,270	-3,285	6,270	3,285	2,985	4,778	-4,778	1,493	0,746	11,412
1b	-6,081	-3,240	6,081	3,240	2,841	4,661	-4,661	1,421	0,710	10,860
1c	-6,246	-3,272	6,246	3,272	2,974	4,759	-4,759	1,487	0,744	11,324
1d	-5,965	-3,221	5,965	3,221	2,744	4,593	-4,593	1,372	0,686	10,548
1e	-6,237	-3,279	6,237	3,279	2,958	4,758	-4,758	1,479	0,740	11,319
1f	-6,241	-3,272	6,241	3,272	2,969	4,757	-4,757	1,485	0,742	11,312
1g	-6,167	-3,255	6,167	3,255	2,912	4,711	-4,711	1,456	0,728	11,097
1h	-6,349	-3,346	6,349	3,346	3,003	4,848	-4,848	1,502	0,751	11,749
1i	-6,367	-3,350	6,367	3,350	3,017	4,859	-4,859	1,509	0,754	11,803
1j	-6,307	-3,334	6,307	3,334	2,973	4,821	-4,821	1,487	0,743	11,619
1k	-6,471	-3,595	6,471	3,595	2,876	5,033	-5,033	1,438	0,719	12,666
1l	-6,463	-3,452	6,463	3,452	3,011	4,958	-4,958	1,506	0,753	12,288
1m	-6,530	-3,607	6,530	3,607	2,923	5,069	-5,069	1,462	0,731	12,845

Band aralığı değeri 2–3 eV arasında olan malzemeler veya moleküller, birçok teknolojik uygulama için ideal yarı iletken özellikleri gösterir. Bu aralık, hem görünür ışıkla etkileşim için uygundur hem de yeterli kararlılık sağlar. Çalıştığımız moleküllerin band aralıkları yaklaşık 2,7–3,0 eV civarındadır ve orta band aralığındadır. Bu da bu moleküllerin muhtemelen yarı iletken özellik gösterdiğini, yani optik ve elektronik uygulamalara uygun olabileceğini gösterir. Bu moleküller organik elektronik, fotokataliz, optik sensörler gibi alanlarda kullanım potansiyeline sahiptirler.

Elektron veren gruplar olan $-OCH_3$ ve $-CH_3$, $-H$ süstitüentinin değerlerine kıyasla E_{HOMO} ve E_{LUMO} 'yu arttırmış, band aralıkları değerlerini ise azaltmıştır. Özellikle $p-OCH_3$ 'de E_{HOMO} ve E_{LUMO} 'ya kıyasla daha fazla arttığı için ΔE_{p-OCH_3} (2,744 eV) oldukça azalmıştır. Küçük band aralıkları bu bileşiklerin daha reaktif olabileceğini ifade eder.

5.15. Bileşiklerin Doğrusal Olmayan Optik Özellikleri

Bileşiklerin NLO özellikleri kloroformda B3LYP yöntemi ve 6-31G+(d,p) temel seti ile yapılmıştır. Karşılaştırma amacıyla üre kullanılmıştır. Üre için değerler $\mu_t= 5,11$ D, $\alpha_t= 5,70 \times 10^{-24}$ esu ve $\beta_t=2,56 \times 10^{-30}$ esu'dur. Toplam moleküler dipol moment (μ_t), hiperpolarizebilite (α_t), birinci derece hiperpolarizabilite (β_t) ve bileşenleri Çizelge 5.17'de verildi.

Bileşiklerin β değerleri üreninkinden 160-730 katı daha büyük çıkmıştır. Toplam dipol momenti üreninki ile kıyaslandığında en büyük olan 1k bileşiğidir ve 11,2 katı büyük çıkmıştır, toplam birinci derece hiperpolarize edilebilirliği en yüksek olan 1b bileşiğidir ve ürenin β değerinin 730 katı daha büyüktür. 1b bileşiği için β_{xyy} , en yüksek değere sahiptir ve bu, elektron dağılımının xyy-doğrultusunda en fazla olduğunu ifade eder.

Elde edilen birinci dereceden hiperpolarizebilite değerleri, boyarmaddelerin doğrusal optik malzemelerin geliştirilmesinde kullanım potansiyelleri olabileceğini göstermektedir.

Çizelge 5.17. Bileşiklerin dipol moment, polarizebilite, anizotropik polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri

	1a	1b	1c	1d	1e
μ_x	-0,45138	-1,46467	-1,14753	-1,53094	0,62962
μ_y	-2,96347	-3,09067	-3,49761	-3,1993	-2,78356
μ_z	-0,02994	-0,54832	-0,00003	-0,56093	0,00823
μt (D)	7,62	8,81	3,68	9,13	7,25
α_{xx}	641,80831	690,8863986	682,536489	700,256856	667,596024
α_{xy}	-4,4547286	-4,6503607	-14,4794837	35,3375366	5,6620091
α_{yy}	519,61544	536,9993666	534,11253	565,881569	536,1663519
α_{xz}	0,8742997	1,323394	0,0011661	7,3288024	0,4081712
α_{yz}	1,2922445	64,3906727	0,0007259	67,6092382	-1,7164047
α_{zz}	152,63311	177,7161805	166,870676	178,12101	163,291059
αt (D)(10^{-24})	6,49	6,94	6,83	7,13	6,75
β_{xxx}	9618,3549	-15091,3773	11395,5602	16009,7534	-10634,1017
β_{xxy}	1928,6074	-16949,1288	1588,85054	6464,58258	2377,03569
β_{xyy}	4180,8397	24863,22045	3698,11251	8492,32081	-4450,56269
β_{yyy}	1024,0485	7269,52392	-425,53933	5273,81522	1141,30571
β_{xxz}	8,01186	-22856,5549	0,01574	1084,84035	-13,74222
β_{xyx}	-31,2788	-7096,78845	0,06813	1382,91703	-34,37787
β_{yyz}	-22,70791	-6760,83048	0,46596	891,16542	25,59344
β_{xzz}	66,62385	-3738,2989	112,27421	287,2166	-96,47135
β_{yzz}	-197,64647	1253,4496	-244,53741	44,63709	-214,59887
β_{zzz}	1,42787	-1647,18616	-0,00128	-29,07083	2,80864
βt (esu)(10^{-30})	122	285	132	238	134
	1f	1g	1h	1i	1j
μ_x	0,9119	-1,02951	0,2133	0,32323	-0,39135
μ_y	-2,95665	-3,20744	-3,35237	-2,75774	-2,071
μ_z	0	0	-0,02535	-0,0001	-0,00016
μt (D)	7,87	8,56	8,54	7,06	5,36
α_{xx}	673,17616	669,2199621	661,99842	677,894322	660,6049529
α_{xy}	9,12424	0,6224987	-19,324708	-17,1127948	-3,0774618
α_{yy}	531,29667	554,210331	533,6398	523,564953	562,0594614
α_{xz}	-0,0007374	-0,0000297	1,1506673	0,0025355	0,0067941
α_{yz}	-0,0020328	-0,0000521	0,9165879	0,0034712	0,0052171

Çizelge 5.17. (devam) Bileşiklerin dipol moment, polarizebilite, anizotropik polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri

α_{zz}	163,49026	163,4284684	158,79664	158,651639	158,5233645
$\alpha t (D)(10^{-24})$	6,76	6,85	6,69	6,72	6,82
β_{xxx}	-10936,139	12642,50388	9452,14021	9861,98339	12027,63978
β_{xxy}	2099,8688	3276,74888	1762,65336	1462,0224	3050,11075
β_{xyy}	-4131,4807	5278,02493	3912,11761	3336,62468	4797,26165
β_{yyy}	354,37709	995,54595	514,33871	-554,12187	27,96998
β_{xxz}	-0,15162	0,23879	10,99364	0,665	0,40384
β_{xyz}	0,00636	-0,0426549	-21,75146	-0,23889	-0,2041
β_{yyz}	0,45752	-0,42711	-13,88837	0,35355	0,25825
β_{xzz}	-100,09723	95,65989	109,50649	120,37207	94,29104
β_{yzz}	-184,27312	-152,96491	-203,25261	-178,49208	-139,02787
β_{zzz}	0,00753	0,00017	0,95544	-0,00311	-0,004
$\beta t(esu)(10^{-30})$	132	160	118	115	148
	1k	1l	1m		
μ_x	-1,79974	1,94029	-1,21038		
μ_y	4,02688	-2,65339	-0,41759		
μ_z	-0,10373	0,00009	0,00001		
$\mu t (D)$	11,22	8,36	3,25		
α_{xx}	690,70543	683,2817791	685,620245		
α_{xy}	-20,646609	-23,6462611	-6,8111195		
α_{yy}	549,12543	537,9819171	590,680577		
α_{xz}	0,1490344	-0,0029475	-0,0006504		
α_{yz}	-1,7077019	-0,0017847	0,0004208		
α_{zz}	156,94041	156,7022574	156,522165		
$\alpha t (D)(10^{-24})$	6,9	6,81	7,08		
β_{xxx}	-4318,8443	6425,45712	-4179,34015		
β_{xxy}	-691,09608	1153,37597	-2581,44575		
β_{xyy}	-2547,5724	2863,79499	1204,07771		
β_{yyy}	-1173,151	-1335,72521	-4944,53097		
β_{xxz}	123,98303	0,48195	-0,92994		
β_{xyz}	-23,83816	0,22003	-0,57374		
β_{yyz}	21,71102	-0,10249	-0,34661		
β_{xzz}	-166,09679	177,02126	-140,14688		
β_{yzz}	206,64932	-162,93559	-90,38202		
β_{zzz}	-7,19121	0,00959	0,00049		
$\beta t(esu)(10^{-30})$	62,4	81,8	71,1		

(α ; 1 au = $0,1482 \times 10^{-24}$ esu, β ; 1 au = $8,6393 \times 10^{-33}$ esu)

6. SONUÇLAR

Teorik hesaplamaları yapılan ve 13 bileşikten oluşan bir seri disazo boyarmadde için yapılan çalışmalar, daha önceden yapılan deneysel çalışmaları tamamlayıcı niteliktedir ve X ışınları kırınımı sonuçları olmayan bileşiklerin yapıları hakkında bilgi edinmemizi sağlamıştır.

Gaz fazı ve metanol içerisinde 1a bileşiğinin DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) hesaplama yöntemine göre elde edilen 9 tautomerinin optimize geometrileri arasında en kararlı olanının hidrazo-keto-hidrazo-keto yapısı olduğu görülmüştür ve bu tautomer 2 tane N-H---O hidrojen bağı içermektedir. Boltzmann dağılımına göre yapılan hesaplamadan hem gaz fazında ve hem de metanol içerisinde %100 oranında hidrazo-keto-hidrazo-keto tautomeri bulunduğu hesaplanmıştır. Çözücünün polaritesi tautomerik dengede etkili olabilir. Genel olarak, polar protik çözücüler proton transferini desteklediği için çözücü olarak metanol seçilmiştir.

Sınır moleküler orbitaller üzerindeki elektron yoğunluk dağılımını gösteren Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) haritaları bileşiklerin elektronik davranışları hakkında görsel ve kimyasal öngörü sağlamıştır. Kırmızı bölgeler, elektrofilik saldırı için olası en reaktif bölgeler olan oksijen atomları üzerinde yer almaktadır. Mavi bölgeler, tüm hidrojen atomlarının etrafında yer almakla birlikte özellikle NH hidrojeni üzerinde yoğundur, nükleofilik saldırı için olası bölgeleri göstermektedir.

Moleküllerin kloroformiçindeki deneysel UV- Vis absorpsiyon spektroskopisi sonuçları, TD-DFT hesaplama sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Teorik λ_{mak} değerlerinin deneysel sonuçlara göre 1-57 nm daha uzun dalga boyunda çıktığı, sadece 1m bileşiğinde deneysel sonucun 22 nm daha uzun dalga boyunda olduğu görülmüştür. Sübstitüent etkilerine bakıldığında, genel olarak elektron çeken grupların elektron veren gruplara göre daha kısa dalga boyuna kaymaya neden olduğu görülmüştür. Boyarmaddelerin molar absorptivite katsayıları, yani boyama güçleri ile ilişkili olan osilatör kuvvetleri ve uyarılma enerjileri belirlenmiştir.

Elektron veren gruplar olan -OCH₃ ve -CH₃, HOMO'nun elektron yoğunluğunu -OCH₃ ve -CH₃ grubuna kaydırmıştır. Elektron çeken gruplar olan -Cl ve -NO₂ ise LUMO'nun elektron yoğunluğunu -Cl ve -NO₂ gruplarına kaydırmıştır.

Boyarmaddelerin üre ile kıyaslandığında birinci hiperpolarizibilite değerleri (β) yüksek çıkmıştır. En yüksek değer *o*-OCH₃ grubu taşıyan 1b bileşiğine aittir. Genel olarak elektron veren gruplar içeren bileşiklerin hiperpolarizibilite değerleri daha yüksektir. En küçük β değerleri ise -NO₂ grupları içeren bileşikler için bulunmuştur. Elde edilen β değerleri, boyarmaddelerin NLO kullanım potansiyelleri olabileceğini göstermektedir.



KAYNAKLAR

1. Aksungur, T., Aydiner, B., Seferoğlu, N., Özkütük, M., Arslan, L., Reis, Y. ve Seferoğlu, Z. (2017). Coumarin-indole conjugate donor-acceptor system: Synthesis, photophysical properties, anion sensing ability, theoretical ve biological activity studies of two coumarin-indole based push-pull dyes. *Journal of Molecular Structure*, 1147, 364–379.
2. Ayare, N. N., Sharma, S., Sonigara, K. K., Prasad, J., Soni, S. S. ve Sekar, N. (2020). Synthesis ve computational study of coumarin thiophene-based D- π -A azo bridge colorants for DSSC ve NLOphoric application. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 394, 112466.
3. Karayünlü, İ. (2008). *Bazı 2-[5-Hidroksi-4-(süstitüefenilazo)-2H-pirazol-3-ilazo]-indan 1,3-dion türevlerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi*. Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 78-82.
4. Drumond Chequer, F. M., de Oliveira, G. A. R., Anastacio Ferraz, E. R., Carvalho, J., Boldrin Zanoni, M. V. ve de Oliveir, D. P. (2013). Textile dyes: dyeing process ve environmental impact. M. Günay (Edt.), *Eco-friendly textile dyeing and finishing*. InTech, London, 151–176.
5. Benkhaya, S., El Harfi, S. ve El Harfi, A. (2017). Classifications, properties ve applications of textile dyes: A review. *Applied Journal of Environmental Engineering Science*, 3, 311–320.
6. Benkhaya, S., M'rabet, S. ve El Harfi, A. (2020). Classifications, properties: recent synthesis v applications of azo dyes. *Heliyon*, 6(1), e03271.
7. Jurgen, F. (2010). TDDFT-calculations of Vis/NIR absorbing compounds. *Dyes and Pigments*, 84, 36–53.
8. Shankarling, G. S., Deshmukh, P. P. ve Joglekar, A. R. (2017). Process intensification in azo dyes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 3302–3308.
9. Aktan, E. ve Uyar, T. (2017). Hetarylazopyrazolone dyes based on benzothiazole ve benzimidazole ring systems: Synthesis, spectroscopic investigation, ve computational study. *Journal of Chemistry*, 2017, 8659346.
10. Landge, S. M., Tkatchouk, E., Benítez, D., Lanfranchi, A., Elhabiri, M., Goddard, W. A. ve Aprahamian, I. (2011). Isomerization mechanism in hydrazone-based rotary switches: lateral shift, rotation, or tautomerization? *Journal of the American Chemical Society*, 133, 9812–9823.
11. Lee, H. Y., Song, X., Park, H., Baik, M. ve Lee, D. (2010). Torsionally responsive C3 symmetric azo dyes: azo-hydrazone tautomerism, conformational switching, ve application for chemical sensing. *Journal of the American Chemical Society*, 132, 12133–12144.

12. Greb, L. ve Lehn, J. M. (2014). Light-driven molecular motors: imines as four-step or two-step unidirectional rotors. *Journal of the American Chemical Society*, 136, 13114–13117.
13. Zhang, L., Cole, J. M., Waddell, P. G., Low, K. S. ve Liu, X. (2013). Relating electron donor ve carboxylic acid anchoring substitution effects in azo dyes to dye-sensitized solar cell performance. *ACS Sustainable Chemical Engineering*, 1, 1440–1452.
14. Merino, E. (2011). Synthesis of azobenzenes: The coloured pieces of molecular materials. *Chemical Society Reviews*, 40, 3835–3853.
15. Georgiev, A., Stoilov, A., Dimov, D., Yordanov, D., Zhivkov, I. ve Weiter, M. (2019). Synthesis ve photochromic properties of some N-phthalimide azo-azomethine dyes. DFT quantum mechanical calculations on imine-enamine tautomerism ve trans-cis photoisomerization. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 210, 230–244.
16. Uyar, T. (1988). *Organik tepkimeler*. Ankara: Okan Yayıncılık, 32-35.
17. Wahl, O. ve Sander, T. (2020). Tautobase: An open tautomer database. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 60(3), 1085–1089.
18. Dhaked, D. K., Guasch, L. ve Nicklaus, M. C. (2020). Tautomer database: A comprehensive resource for tautomerism analyses. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 60(3), 1090–1100.
19. Kleemann, A., Engel, J., Kutscher, B. ve Reichert, D. (1999). *Pharmaceutical substances* (3rd ed.). Stuttgart/New York: Thieme, 48-52.
20. Schmidt, A. ve Dreger, A. (2011). Recent advances in the chemistry of pyrazoles: Properties, biological activities, ve syntheses. *Current Organic Chemistry*, 15, 1423–1463.
21. Zollinger, H. (1991). *Color chemistry: Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*. Weinheim: VCH, 77-95.
22. Carter, F. L. (Ed.). (1987). *Molecular electronic devices II*. New York: Marcel Decker, 65-72.
23. Durr, H. ve Bouas-Lauren, H. (Eds.). (1990). *Photochromism: Molecules and systems*. Amsterdam: Elsevier, 66-78.
24. Nagaoka, S. ve Nagashima, U. (1989). Intramolecular proton transfer in various electronic states of o-hydroxybenzaldehyde. *Chemical Physics*, 136(2), 153–163.
25. Schmidt, G. M. J. (1976). Solid state photochemistry. D. Ginsburg (Ed.), *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (c. 5). Weinheim: VCH, 167–303.
26. Gilani, A. G., Moayedi, S., Rufchahi, E. M. ve Mirzaei, M. (2023). Synthesis, spectroscopic, ve structural studies of substituent effect on the solvatochromic, tautomeric, ve halochromic behavior of 2-methylated arylazoquinoline dyes along with DFT calculations. *Journal of Molecular Liquids*, 384, 122094.

27. Gözel, A., Kose, M., Karakas, D., Atabey, H., McKee, V. ve Kurtoglu, M. (2014). Spectral, structural ve quantum chemical computational ve dissociation constant studies of a novel azo-enamine tautomer. *Journal of Molecular Structure*, 1074, 449–456.
28. Ramasamy, P., Mani, A., Sneha, B., Nivetha, E., Venkatesan, M. ve Rajendiran, N. (2025). Azo-hydrazo tautomerism in Sudan Red-B ve cyclodextrin/Sudan Red-B doped ZnO nanomaterials. *Journal of Molecular Structure*, 1329, 141423.
29. Seferoğlu, N. ve Toprakcioğlu, G. (2019). Detailed theoretical characterization of azo chromophores containing dicyanomethylene acceptor ve various coupling components by DFT. *Journal of Molecular Structure*, 1181, 360–372.
30. Özdemir, S. P. (2025). Tekstil materyallerinin renklendirilmesinde kullanılan antibakteriyel azo bileşikleri. *Recep Tayyip Erdoğan University Journal of Science and Engineering*, 6(1), 452–475.
31. Lamberth, C. (2007). Heterocycles pyrazole. *Chemistry in Crop Protection*, 71, 1467–1502.
32. Elguero, J. (1984). Pyrazoles ve their benzo derivatives. A. R. Katritzky ve C. W. Rees (Eds.), *Comprehensive heterocyclic chemistry* (c. 5). Oxford: Pergamon, 167–303.
33. Maliyappa, M. R., Keshavayya, J. ve Mahanthappa, M. (2020). 6-Substituted benzothiazole based dispersed azo dyes having pyrazole moiety: Synthesis, characterization, electrochemical ve DFT studies. *Journal of Molecular Structure*, 1199, 126959.
34. Jachak, M. N., Bagul, S. M., Birari, D. R., Ghagare, M. G., Kazi, M. A., Toche, R. B. ve Mathad, V. T. (2010). Synthesis ve fluorescence properties of donor-acceptor-substituted novel dipyrazolo [3,4-b:3',4'-d] pyridines (DPP). *Journal of Fluorescence*, 20, 787–796.
35. Bremer, A., Ruff, C. M., Girnt, D., Müllich, U., Rothe, J., Roesky, P. W., Panak, P. J., Karpov, A., Müller, T. J. J., Denecke, M. A. ve Geist, A. (2012). 2,6-Bis(5-(2,2-dimethylpropyl)-1H-pyrazol-3-yl)pyridine as a ligand for efficient actinide(III)/lanthanide(III) separation. *Inorganic Chemistry*, 51, 5199–5207.
36. Keter, F. K. ve Darkwa, J. (2012). The potential of pyrazole-based compounds in medicine. *BioMetals*, 25, 9–21.
37. Dougan, S. J., Melchart, M., Habtemariam, A., Parsons, S. ve Sadler, P. J. (2006). Phenylazo-pyridine ve phenylazo-pyrazole chlorido ruthenium(II) arene complexes: Arene loss, aquation, ve cancer cell cytotoxicity. *Inorganic Chemistry*, 45, 10882–10894.
38. Bakr, E. A., Al-Hefnawy, G. B., Awad, M. K., Abd-Elatty, H. H. ve Youssef, M. S. (2018). New Ni(II), Pd(II) ve Pt(II) complexes coordinated to azo pyrazolone ligand with a potent anti-tumor activity: Synthesis, characterization, DFT ve DNA cleavage studies. *Applied Organometallic Chemistry*, 32, 4104.

39. Ibrahim, S. A., El-Gahami, M. A., Khafagi, Z. A. ve El-Gyar, S. A. (1991). Structure ve antimicrobial activity of some new azopyrazolone chelates of Ni(II) ve Cu(II) acetates, sulfates, ve nitrates. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 43, 1–7.
40. Abunada, N. M., Hassaneen, H. M., Kandile, N. G. ve Miqdad, O. A. (2008). Synthesis ve antimicrobial activity of some new pyrazole, fused pyrazolo[3,4-d]pyrimidine ve pyrazolo[4,3-e][1,2,4]triazolo[1,5-c]pyrimidine derivatives. *Molecules*, 13, 1501–1517.
41. Seth, S. ve Aravindakshan, K. K. (2012). Versatile ligational behavior of azopyrazolone derived from hydralazine. *Journal of Coordination Chemistry*, 65, 1493–1503.
42. Abadi, A. H., Haleem, E. A. A. ve Hassan, G. S. (2003). Synthesis of novel 1,3,4-trisubstituted pyrazole derivatives ve their evaluation as antitumor ve antiangiogenic agents. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 51, 838–844.
43. Ezawa, M., Garvey, D. S., Janero, D. R., Khanapure, S. P., Letts, A. M., Ranatunge, R. R., Schwalb, D. J. ve Young, D. V. (2005). Design of a heteroaryl modified 1,5-disubstituted pyrazole cyclooxygenase-2 (COX-2) selective inhibitor. *Letters in Drug Design & Discovery*, 2, 40–43.
44. Kovalchukova, O. V., Abbas, A., Rana, A. T., Strashnova, S. B. ve Strashnov, P. V. (2018). Tautomeric transformations ve electronic structures of azopyrazolone dyes ve their metal complexes. *Reviews in Inorganic Chemistry*, 38(3), 87–101.
45. Rall, T. W., Nies, A. S., Goodman, T. P. ve Gilman, S. (1996). *The pharmacological basis of therapeutics* (8th ed.). Oxford: Pergamon Press, 96-98.
46. Kalyanaraman, B. ve Sohnle, P. G. (1985). Generation of free radical intermediates from foreign compounds by neutrophil-derived oxidants. *The Journal of Clinical Investigation*, 75, 1618–1622.
47. Babür, B., Seferoğlu, N. ve Seferoğlu, Z. (2018). A coumarin-pyrazolone based fluorescent probe for selective colorimetric ve fluorimetric fluoride detection: Synthesis, spectroscopic properties ve DFT calculations. *Journal of Molecular Structure*, 1161, 218–225.
48. Athira, L. S., Balachandran, S. ve Annaraj, J. (2019). Molecular structure, spectroscopic, solvatochromic, dyeing performance ve biological evaluations of heterocyclic azo dye, 4-(E) (4-hydroxy-2-methylphenyl)diazenyl-1,5-dimethyl-2-phenyl-1,2 dihydro-3H-pyrazol-3-one. *Journal of Molecular Structure*, 1195, 556–569.
49. Khalil, A. K., Hassan, M. A. ve Mohamed, M. M. (2005). Metal salt-catalyzed diazocoupling of 3-substituted-1H-pyrazol-2-in-5-ones in aqueous medium. *Dyes and Pigments*, 66(3), 241–245.
50. Singh, G., Chandra, P. ve Sachan, N. (2020). Chemistry ve pharmacological activities of pyrazole ve pyrazole derivatives: A review. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*, 65(1), 201–214.

51. Karcı, F. ve Bakan, E. (2015). New disazo pyrazole disperse dyes: Synthesis, spectroscopic studies ve tautomeric structures. *Journal of Molecular Liquids*, 206, 309–317.
52. Bakan, E., Karcı, F. ve Avinc, O. (2018). Synthetic fiber dyeing with new pyrazole disperse dyes ve their colorimetric ve fastness properties. *Fibers and Polymers*, 19, 670–681.
53. Yıldırım, F., Demirçalı, A., Karcı, F., Bayrakdar, A., Taşlı, P. T. ve Kart, H. H. (2016). New coumarin-based disperse disazo dyes: Synthesis, spectroscopic properties ve theoretical calculations. *Journal of Molecular Liquids*, 223, 557–565.
54. Atay, C. K., Kara, Y., Gökalp, M., Kara, I., Tilki, T. ve Karcı, F. (2016). Disazo dyes containing pyrazole ve indole moieties: Synthesis, characterization, absorption characteristics, theoretical calculations, structural ve electronic properties. *Journal of Molecular Liquids*, 215, 647–655.
55. Erten, G., Demirçalı, A. ve Yardımcı, B. K. (2025). Pyrazole-thiopyrimidine disazo dyes: Synthesis, solvatochromic properties, ve biological activities. *Journal of Molecular Structure*, 1335, 141915.
56. Gökalp, M., Tilki, T. ve Atay, C. K. (2023). Newly synthesized aminothiazole based disazo dyes ve their theoretical calculations. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 44(2), 860–882.
57. Omar, A. Z., Mohamed, M. G. ve Hamed, E. A. (2023). Characterization, DFT calculations ve dyeing performance on polyester fabrics of some azo disperse dyes containing pyrazole ring. *Journal of Saudi Chemical Society*, 27(1), 101594.
58. Noser, A. A., Salem, M. M. ve Baren, M. H. (2024). Discovering the inhibition of YAP/TEAD Hippo signaling pathway via new pyrazolone derivatives: Synthesis, molecular docking ve biological investigations. *Scientific Reports*, 14, 28859.
59. Hinchliffe, A. (2003). *Molecular modelling for beginners*. Chichester: Wiley, 112-122.
60. Foresman, J. B. ve Frisch, A. (1996). *Exploring chemistry with electronic structure methods*. Pittsburgh: Gaussian Inc, 65-78.
61. Sholl, D. S. ve Steckel, J. A. (2009). *Density functional theory: A practical introduction*. Hoboken: John Wiley & Sons, 32-38.
62. Hohenberg, P. ve Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(B), 864–871.
63. Kohn, W. ve Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange ve correlation effects. *Physical Review*, 140, A1133–A1138.
64. Parr, G. (1983). Density functional theory. *Annual Review of Physical Chemistry*, 34, 631–656.
65. Almlöf, J., Helgaker, T. ve Taylor, P. (1988). Gaussian basis sets for high quality ab initio calculations. *The Journal of Chemical Physics*, 92, 3029–3033.

66. Andzelm, J., Klubokowski, M. ve Radzio-Andzelm, T. (1984). *Gaussian basis sets for molecular calculations*. Amsterdam: Elsevier, 95-102.
67. Feller, D. ve Davidson, E. (1986). Basis set selection for molecular calculations. *Chemical Reviews*, 86, 681–696.
68. Huzinaga, S. (1965). Gaussian-type functions for polyatomic systems. *The Journal of Chemical Physics*, 42, 1293–1302.
69. Huzinaga, S. ve Domskey, B. (1971). Appropriate atomic function. *The Journal of Chemical Physics*, 54, 2283–2284.
70. Fukui, K. (1971). Recognition of stereochemical paths by orbital interaction. *Accounts of Chemical Research*, 4, 57–64.
71. Arjunan, V., Santhanam, R., Rani, T., Rosi, H. ve Mohan, S. (2013). FTIR, FT-Raman, FT-NMR ve quantum chemical investigations of 3-acetylcoumarin. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 109, 79–89.
72. Rakini Chandrasekaran, J. H., Devi, D. ve Meenakshi, R. (2024). Molecular structure, spectroscopic investigation, frontier molecular orbital ve global reactivity descriptors analysis of 2-(2-nitrovinyl) thiophene for anti-corrosion ve DSSC applications. *Chemical Papers*, 78, 3273–3296.
73. Parr, R. G. ve Pearson, R. G. (1983). Absolute hardness: Companion parameter to absolute electronegativity. *Journal of the American Chemical Society*, 105, 7512–7516.
74. Parr, R. G., Donnelly, R. A., Levy, M. ve Palke, W. E. (1978). Electronegativity: The density functional viewpoint. *The Journal of Chemical Physics*, 68, 3801–3807.
75. Lee, C., Yang, W., Parr, R. G. ve Gazquez, J. L. (1998). A hardness ve softness theory of bond energies ve chemical reactivity. *Computational and Theoretical Chemistry*, 5, 135–152.
76. Miertuš, S., Scrocco, E. ve Tomasi, J. (1981). Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of ab initio molecular potentials for the prediction of solvent effects. *Chemical Physics*, 55, 117–129.
77. Pascual-Ahuir, J. L., Silla, E. ve Tuñón, I. (1994). GEPOL: An improved description of molecular surfaces. 3. A new algorithm for the computation of a solvent-excluding surface. *Journal of Computational Chemistry*, 15, 1127–1138.
78. Cossi, M., Barone, V., Cammi, R. ve Tomasi, J. (1996). Ab initio study of solvated molecules: A new implementation of the polarizable continuum model. *Chemical Physics Letters*, 255, 327–335.
79. Mennucci, B. ve Tomasi, J. (1997). Continuum solvation models: A new approach to the problem of solute's charge distribution ve cavity boundaries. *The Journal of Chemical Physics*, 106, 5151–5158.



Gazili olmak ayrıcalıktır...