

116002

**BAZI 5'-SÜBSTİTÜE, 2,2',3,4-TETRAHİDROKSİ-3'-
SÜLFAZOBENZEN TÜREVLERİNİN VE
İNDİYUMLA OLUŞTURDUKLARI
KOMPLEKSLERİNİN TEORİK OLARAK
HESAPLANMASI**

**Dilek Ulu
Yüksek Lisans Tezi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Aralık- 2002**

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI 5'-SÜBSTİTÜE, 2,2',3,4-TETRAHİDROKSI-3'-SÜLFAZOBENZEN TÜREVLERİNİN VE İNDİYUMLA OLUŞTURDUKLARI KOMPLEKSLERİNİN TEORİK OLARAK HESAPLANMASI

DİLEK ULU

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Halil BERBER

2002, 75 sayfa

Bu çalışmada bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevlerinin gaz ve sıvı fazda PM3 hesaplama yönteminde nötr ve proton vermiş hallerinin yarı deneysel (semi ampirik) kuantum kimyasal bilgisayar hesaplama yöntemleri ile tam geometri optimizasyonu yapılarak incelenmiştir. İncelenen moleküllerin sıvı fazda oluşum ısıları (ΔH_f), entropi değerleri (ΔS), dipol momentleri (D), elektron yükleri ve yoğunlukları, HOMO ve LUMO değerleri teorik olarak hesaplanmıştır. Elde edilen verilerden hesaplanan proton verme asitlik sabitleri ile deneysel olarak bulunan proton verme asitlik sabitleri arasındaki uyum incelenmiştir. İlk proton vermenin 8-OH'ten gerçekleştiği görülmüştür. Ayrıca birinci ve üçüncü proton vermede ikinci molekülün, ikinci ve dördüncü proton vermede sekizinci molekülün korelasyonda uyum göstermediği görülmüştür.

Gaz fazı çalışmalarında moleküllerin indiyum metaliyle oluşturdukları kompleksler ile $\text{In}(\text{OH})_3$ 'ün oluşum ısıları (ΔH_f), entropi değerleri (ΔS), dipol momentleri (D), elektron yükleri ve yoğunlukları, bağ uzunlukları, bağ açıları, HOMO ve LUMO değerleri teorik olarak hesaplanmıştır. Bu verilerden yapılan hesaplamalarda indiyum metali en karalı kompleksini sekizinci molekülle oluşturacağı, en karasızını ise dördüncü molekülle oluşturacağı görülmüştür.

Anahtar kelimeler: 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen; kuantum kimyasal çalışmalar, sıvı fazı, PM3, semi ampirik.

ABSTRACT**Master of Science Thesis****THE THEORITICAL CALCULATIONS OF SOME 5'-SUBSTITUE,
2,2',3,4-TETRAHIDROKSI-3'-SULFAZOBENZEN DERIVATIONS AND
THEIR COMPLEXES FORMED WITH INDIUM****Dilek ULU****Anadolu University****Graduate School of Natural and Applied Sciences****Chemistry Program****Adviser: Assist.Prof. Dr. Halil BERBER****2002, 75 pages**

In this study, some 5'-substitue, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sulfazobenzen derivations in gasses and liquid phases with PM3 calculation method through the experimental (semi-empiric) quantum chemical calculation methods were calculated in computer with whole geometric optimization. The examined molecules were theoretically calculated according to formulation heats (ΔH_f) in liquid phase, entropy values (ΔS), dipole moment (D), HOMO and LUMO values, bond length, bond range electron charge and density. From getting data, the harmonies were examined between acidity constants with enabled proton calculated and acidity constants with proton experimentally invented. The first proton given realition from 8-OH was seen. Besides, giving the first and the third proton secondary molecule, giving second and fourth proton eightieth molecule doesn't harmonize in correlation.

In the study of gases, phases formulated indium metal complexes with $\text{In}(\text{OH})_3$ formulation heats (ΔH_f), entropy values (ΔS), dipole moment (D), HOMO and LUMO values, bond length, bond angle electron charge and density values theoretically calculated. Indium metal is formulated most decisive complex with 8.molecule, but most non decisive complex with 4.molecule.

Keywords: 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sulfazobenze, quantum chemical studies, liquid phase, PM3; semi empiric.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında konu seçmemde yardımcı olan Sayın Doç. Dr. Ali Hüseyinli'ye ve daha sonra çalışma boyunca bilgisi ve emeğiyle bana yardımcı olan danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Halil Berber'e teşekkür ederim.

Çalışmam süresince bölüm imkanlarını kullanmamı sağlayan ve her konuda yardımcı olan, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Bölüm Başkanı sevgili hocam Sayın Prof. Dr. D. Lale Zor'a teşekkür ederim.

Yüksek Lisans yapmamı isteyen ve bu konuda beni teşviklendiren ancak bugün aramızda olmayan sevgili babama teşekkürü bir borç bilirim.

Bana emeği geçen hocalarıma ve tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Genel Bilgiler.....	1
1.1.1. Asitlik ve Bazlık Tanımları.....	1
1.1.1.1. Arrhenius Asit Baz Tanımı.....	1
1.1.1.2. Brønsted-Lowry Asit Baz Tanımı.....	2
1.1.1.3. Lewis Asit Baz Tanımı.....	3
1.1.1.4. Lux-Flood Asit Baz Tanımı.....	4
1.1.1.5. Usanovich Asit Baz Tanımı.....	5
1.2. Molekül Orbitali Kuramında Asit Baz Tanımı.....	5
1.2.1. Lewis Asit-Baz Etkileşimleri	6
1.3. İndiyum	8
1.4. Diazonyum Tuzları	9
1.4.1. Azo Bileşiklerinin Kullanım Alanları	9
1.4.2. Diazonyum Eşleşmesi	10

1.5. Moleküler Orbital Hesapları	10
1.5.1. Moleküler Mekanik Yapı Yöntemleri	13
1.5.2. Elektronik Yapı Yöntemleri	13
1.5.2.1. MOPAC7 Paket Programının Özellikleri.....	16
2. HESAPLAMALAR VE BULGULAR	18
2.1. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin semi empirik yöntemle hesaplamaları.....	18
2.1.1. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi molekülleri	18
2.2. Bilgisayar Hesaplamaları Sonucunda Elde Edilen Değerler.....	27
2.2.1. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi molekülleri moleküllerinin gaz fazda bilgisayar hesaplamaları sonucunda elde edilen değerler	27
2.2.2. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda bilgisayar hesaplamaları sonucunda elde edilen değerler.....	33
2.3. İndiyum hidroksit molekülünün $[In(OH)_3]$ gaz fazda bilgisayar hesaplamaları sonucunda elde edilen değerler.....	40
3. SONUÇ VE TARTIŞMA	45
3.1. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin termodinamik hesaplamaları.....	45
3.1.1. ΔG_f hesaplamaları	45
3.2. Sıvı faz çalışmaları	51
3.3. Gaz faz çalışmaları	61
4. KAYNAKLAR	65

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
1.1. Trialkilamin ve bor triflorürün asit-baz reaksiyonu.....	3
2.1. 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi molekülleri.....	19
2.2. Çalışmada kullanılan nötr moleküller.....	20
2.3. Çalışmada yer alan moleküllerin 21.hidroksilden bir proton vermiş halleri.....	21
2.4. Çalışmada yer alan moleküllerin 8.hidroksilden bir proton vermiş halleri.....	22
2.5. Çalışmada yer alan moleküllerin iki proton vermiş halleri.....	23
2.6. Çalışmada yer alan moleküllerin üç proton vermiş halleri.....	24
2.7. Çalışmada yer alan moleküllerin dört proton vermiş halleri	25
2.8. 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin İndiyumla oluşturdukları kompleks molekülü.....	25
2.9. Çalışmada yer alan bileşiklerin İndiyum ile oluşturdukları kompleksler	26
2.10. İndiyum hidroksit molekülü.....	26
3.1. (a) 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi molekülleri	62
(b) İndiyum hidroksit molekülü.....	62

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
1.1. Bazı Semiempirik Moleküller Orbital Yöntemleri.....	16
2.1. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerleri.....	27
2.2. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda bir proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerleri.....	28
2.3. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda iki proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerleri.....	28
2.4. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda üç proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerleri.....	29
2.5. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda dört proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerleri.....	29
2.6. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda indiyumla oluşturdukları komplekslerin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerleri.....	30
2.7. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan E_T , HOMO ve LUMO değerleri.....	30
2.8. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda 21. hidrooksitten bir proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan E_T , HOMO ve LUMO değerleri.....	31

2.9. Bazı 5'-sübstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda iki proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan E_T , HOMO ve LUMO değerleri.....	31
2.10. Bazı 5'-sübstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda üç proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan E_T , HOMO ve LUMO değerleri.....	32
2.11. Bazı 5'-sübstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda dört proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan E_T , HOMO ve LUMO değerleri.....	32
2.12. Bazı 5'-sübstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda indiyumla oluşturdukları komplekslerin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan E_T , HOMO ve LUMO değerleri.....	33
2.13. Bazı 5'-sübstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerleri.....	34
2.14. Bazı 5'-sübstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda bir 21.hidroksilden proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerleri.....	34
2.15. Bazı 5'-sübstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda bir 8.hidroksilden proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerleri.....	35
2.16. Bazı 5'-sübstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda iki proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerleri.....	35
2.17. Bazı 5'-sübstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda üç proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerleri.....	36

2.18. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda dört proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerleri.....	36
2.19. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan E_T , HOMO ve LUMO değerleri.....	37
2.20. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda 21.oksijenden bir proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan E_T , HOMO ve LUMO değerleri.....	37
2.21. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda 8.oksijenden bir proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan E_T , HOMO ve LUMO değerleri.....	38
2.22. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda iki proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM 3 metoduyla hesaplanan E_T , HOMO ve LUMO değerleri.....	38
2.23. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda üç proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM 3 metoduyla hesaplanan E_T , HOMO ve LUMO değerleri.....	39
2.24. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda dört proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan E_T , HOMO ve LUMO değerleri.....	39
2.25. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda nötr hallerinin bağ açısı değerleri.....	40
2.26. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda indiyumla oluşturdukları kompleks bileşiklerinin bağ açısı değerleri.....	40

2.27. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda nötr hallerinin dihedral açı değerleri.....	41
2.28. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda indiyumla oluşturdukları kompleks bileşiklerinin dihedral açı değerleri.....	41
2.29. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda nötr hallerinin bağ uzunluğu değerleri.....	42
2.30. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda indiyumla oluşturdukları kompleks moleküllerinin bağ uzunluğu değerleri.....	42
2.31. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda nötr hallerinin e ⁻ yükü ve e ⁻ yoğunluğu değerleri.....	43
2.32. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda indiyumla oluşturdukları kompleks moleküllerinin elektron yükü ve elektron yoğunluğu değerleri.....	43
2.33. İndiyumhidroksit molekülünün [In(OH) ₃] gaz fazda termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerleri.....	44
2.34. İndiyumhidroksit molekülünün [In(OH) ₃] gaz fazda termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan E _T , HOMO ve LUMO değerleri.....	44
2.35. In(OH) ₃ molekülünün bağ açısı değerleri.....	44
2.36. In(OH) ₃ molekülünün bağ uzunluğu değerleri.....	44
3.1. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerlerinden elde edilen ΔG _f değeri.....	45
3.2. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda bir proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerlerinden elde edile ΔG _f değeri.....	46

3.3. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda iki proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerlerinden elde edilen ΔG_f değeri.....	46
3.4. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda üç proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerlerinden elde edilen ΔG_f değeri.....	47
3.5. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda dört proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerlerinden elde edilen ΔG_f değeri.....	47
3.6. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerlerinden elde edilen ΔG_f değeri.....	48
3.7. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda 21.oksijenden bir proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerlerinden elde edilen ΔG_f değeri.....	48
3.8. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda 8.oksijenden bir proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerlerinden elde edilen ΔG_f değeri.....	48
3.9. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda iki proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerlerinden elde edilen ΔG_f değeri.....	49
3.10. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda üç proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerlerinden elde edilen ΔG_f değeri.....	50

3.11. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda dört proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerlerinden elde edilen ΔG_f değeri.....	50
3.12. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda indiyumla oluşturdukları komplekslerin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerlerinden elde edilen ΔG_f değeri	51
3.13. İndiyumun hidroksitle oluşturduğu bileşiğin gaz fazda bilgisayar hesaplamaları sonucunda elde edilen değerlerden elde edilen ΔG_f değeri.....	51
3.14. Sulu fazda çalışılan 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin PM3 metodunda 21. Hidroksilden birinci proton verme için pK_a değerleri.....	53
3.15. Sulu fazda çalışılan 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin PM3 metodunda 8. Hidroksilden birinci proton verme için pK_a değerleri.....	55
3.16. Sulu fazda çalışılan 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin PM3 metodunda ikinci proton verme için pK_a değerleri.....	57
3.17. Sulu fazda çalışılan 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin PM3 metodunda üçüncü protonu verme için pK_a değerleri.....	59
3.18. Sulu fazda çalışılan 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'- sülfazobenzen türevi moleküllerinin PM3 metodunda dördüncü proton verme için pK_a değerleri.....	60

KISALTMALAR DİZİNİ

AM1	: Austin Model 1
PM3	: MNDO yönteminin üçüncü parametrizasyonu
CNDO	: Complete Neglect of Differential Overlap (Diferansiyel Örtüşmenin Tamamen İhmali)
INDO	: Intermediate Neglect of Differential Overlap (Diferansiyel Örtüşmenin Kısmen İhmali)
NDDO	: Neglect of Diatomic Differential Overlap. (İki Atomlu Diferansiyel Örtüşmenin İhmali)
MNDO	: Modified Neglect of Diatomic Overlap. (İki Atomlu Diferansiyel Örtüşmenin Değiştirilerek İhmali)
ΔG	: Gibbs Serbest Enerjisi (kcal/ mol)
ΔH_f	: Oluşum Isısı (kcal/ mol)
ΔS	: Entropi (cal/ mol.K)
$\delta \Delta G$: Dengeye ilişkin Gibbs Serbest Enerjisi (kcal/ mol)
ϵ	: Molar Soğurma Katsayısı
(78.4)	: Suyun Dielektrik Sabiti
HOMO	: İşgal edilmiş en yüksek moleküler orbital
LUMO	: İşgal edilmemiş en düşük moleküler orbital
pK_a	: Asitlik sabiti
R	: $1,987 \times 10^{-3}$ kcal/ mol
T	: Sıcaklık (K)

1.GİRİŞ

1.1.GENEL BİLGİLER

1.1.1.Asitlik ve Bazlık Tanımları

Günümüze kadar çeşitli asitlik ve bazlık tanımları önerilmiş ve kullanılmıştır. İlk önceleri bilim adamları sulu çözeltilerdeki davranışlarına göre daha sonra asidik ve bazik özellik gösteren maddeleri inceleyerek bu maddelerin yapısal özelliklerini araştırmaya yönelerek çeşitli asit-baz tanımları geliştirmişlerdir.

1.1.1.1.Arrhenius Asit- Baz tanımı

İlk asitlik ve bazlık tanımını Arrhenius 1884'te yapmıştır. Tanıma göre proton veren maddeler asit, hidroksit veren maddeler bazdır. Bu tanıma göre asit molekülü kesinlikle proton taşımalı, baz molekülü de kesinlikle hidroksit taşımalıdır. HCl, HNO₃, H₂SO₄, vb. asit; NaOH; Ca(OH)₂, Al(OH)₃, vb. bazdır. Arrhenius'un kendisinin geliştirmiş olduğu elektrolitik ayrışma kuramına göre su iyonlaştırıcı bir çözücü olarak görev yapar. Bu görüş asit ve bazın, suyun kendi bünyesinde iyonlar cinsinden tanımlanmasına yol açtı (Tunalı ve Özkar, 1993). Su aşağıdaki dengeye göre iyonlaşır,



Suyun iyonlaşması için denge bağıntısı,

$$K_{\text{su}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

şeklindedir. K_{su} 25°C'de $1,01 \times 10^{-14}$ 'tür. Bu bağıntıdan,

$$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-] \text{ ise çözelti asidik}$$

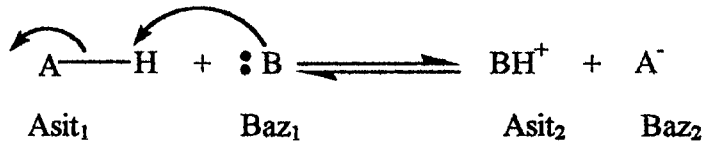
$[\text{OH}^-] < [\text{H}^+]$ ise çözelti bazik

$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ ise çözelti nötrdür.

Arrhenius'un bu asitlik bazlık tanımı, proton içermediği halde çözeltilerinde H^+ iyonu oluşturabilen asitler ile OH^- oluşturan bazları da içerecek şekilde değiştirilmiştir. Böylece tanım; asitler sudaki çözeltilerinde H^+ iyonu oluşturabilen maddeler, bazlarda OH^- iyonu oluşturabilen maddelerdir şekline getirilmiştir. Bu yeni tanıma göre pek çok ametal oksit asit, metal oksitler de baz olarak tanımlanabilmiştir (Tunalı ve Özkar, 1993).

1.1.1.2. Brönsted – Lowry Asit ve Baz Tanımı

Brönsted–Lowry'e göre proton verebilen maddeler asit, alanlar ise bazdır. Bu tanım amonyak ve su gibi proton alabilen maddelerin davranışını açıklayabilmiştir. Bu tanıma göre asidin bazla tepkimesi, asitten baza bir proton aktarımından ibarettir (Tunalı ve Özkar, 1993).



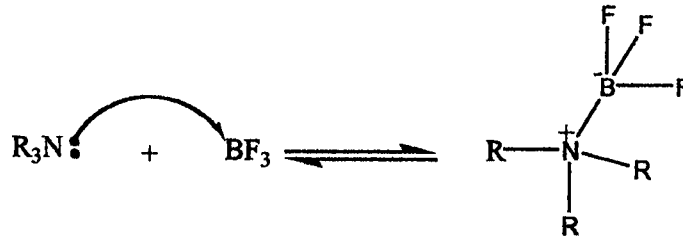
Yukarıdaki denge tepkimesinde HA asidi, B ise bazı göstermektedir. Denkliğin tersi düşünülürse BH^+ 'nin bir asit, A^- 'nin bir baz olduğu görülür. Burada AH ile A^- arasındaki fark, yalnızca protonlanmış olma veya olmamadır. Aynı maddenin protonlanmış haline asit, protonlanmamış haline de baz denir. Böylece oluşan HA ve A^- çiftine konjuge asit-baz çifti denir. Aynı şekilde BH^+ ve B^- de konjuge asit-baz çiftidir.

Asitlik ve bazlıkta en önemli özellik, asitlik ve bazlık kuvvetidir. Asitlik veya bazlık kuvveti iyonlaşma denge sabiti ile ilgili özelliktir. Tam olarak

iyonlaşabilen asitlere kuvvetli asit, bazlara da kuvvetli baz denir (Tunalı ve Özkar, 1993).

1.1.1.3. Lewis Asit – Baz Tanımı

Asitlik ve bazlığın en geniş tanımını G.N. Lewis 1923’de elektron çifti alan maddeler asit, elektron çifti veren maddeleri de baz olarak yapmıştır. Tanım kapsamına giren asitlere Lewis asidi, bazlara ise Lewis bazı denmiştir (Tunalı ve Özkar, 1993). Lewis sistemine göre karakteristik asit- baz tepkimesine örnek olarak, trialkilamin ile bor triflorür arasındaki tepkime verilebilir.



Şekil 1.1. Trialkilamin ve bor triflorürün asit-baz reaksiyonu

Trialkilaminde azot atomu üzerinde ortaklanmamış bir çift elektron çifti vardır; bor triflorürde de bor atomu oktedini tamamlayamadığı için bir elektron çifti eksikliği vardır. Moleküller birleşirken azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti azot-bor kovalent bağı oluşturur. Bu tepkimede azot atomu elektron verdiği için bu atomu içeren R_3N molekülü Lewis bazı, elektron alan B atomu içeren BF_3 molekülü de Lewis asitidir. Elektron veren atoma yani azota donör atom, elektron alan yani bor atomuna da akseptör atom denir.

Lewis tanımına göre, dış kabuğunu tam olarak doldurması için bir elektron çifti gereken atomlara sahip bileşiklerle bazların ortaklanmamış elektronların paylaşılması olasıdır. Lewis asitlerinden sadece protonun, Lewis bazıları ile oluşturdukları bileşiklere “tuz” denir. Diğer $AlCl_3$ BF_3 vb Lewis asitleriyle Lewis

bazlarının oluşturdıkları bileşiklere ise “katılma bileşikleri” veya “Lewis tuzları” denir.

Lewis asitleri üç çeşittir:

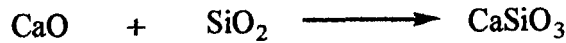
- 1-) Elektron çifti alabildiklerinden bütün katyonlar birer Lewis asitdirler.
- 2-) Değerlik kabuğunda elektron eksikliği olan ve koordinasyon sayısını artırabilen merkez atomu içeren bileşikler, Lewis asiti olarak davranırlar.
- 3-) Merkez atomlarında bir veya daha çok sayıda çoklu bağı olan CO₂ ve SO₃ gibi moleküller Lewis asiti olarak davranırlar.

Lewis bazları içinde şu genellemeler yapılabilir:

- 1-) Bütün anyonlar Lewis bazıdır. Yük yoğunluğunun artması baz kuvvetini artırır.
- 2-) Su, alkol, eter gibi ortaklanmamış elektron çifti bulunduran moleküller Lewis bazı olarak davranırlar.,
- 3-) Metal iyonları ile koordine kovalent bağ oluşturabilen alkan ve alkinler Lewis bazı olarak davranırlar.

1.1.1.4. Lux – Flood Asit – Baz Tanımı

1939 yılında yüksek sıcaklık kimyasında kullanılmak üzere Lux bir asit-baz tanımı önermiş, bu tanımı 1947 yılında Flood tarafından genişletilmiştir. Bu tanıma göre asitler oksit iyonu alan, bazlar da oksit iyonu veren maddelerdir (Tunalı ve Özkar, 1993).



Baz

Asit

Kalsiyum oksit ile silisyum dioksit arasındaki tepkimede kalsiyum oksit baz, silisyum dioksit asittir.

Lux-Flood asidinin mutlaka bir oksit olması gerekmez. Herhangi bir oksijenle bileşik de olabilir. Lewis tanımında olduğu gibi Lux- Flood tanımında da eksi yüklü bir parçacık veren madde baz olarak nitelendirilmektedir.

Burdan yola çıkılarak asit ve baz tanımları halojenür, sülfür gibi diğer anyonların alınıp verilmesine görede yapılabilir. 1952 ile 1960 yılları arasında Gutmann ve arkadaşları, bazıları klorür iyonu veren maddeler, asitleri de klorür iyonu alan maddeler olarak tanımlamıştır (Tunalı ve Özkar, 1993).

1.1.1.5. Usanovich Asit- Baz Tanımı

Rus bilgini Usanovich 1939 yılında, Lewis'in asit baz tanımını bütün elektron alışverişlerini, yani redoks tepkimelerini de kapsayacak şekilde genişletmiştir. Oysaki Lewis'e göre asit bazlıkta ortaklanmamış elektron alışverişi esastır. Usanovich'e göre ise bütün elektron alışverişi söz konusu olduğu için redoks tepkimelerine kadar genişletilmiştir.

Usanovich'e göre asitler, katyon veren, anyon veya elektron alan maddelerdir. Bazlar da anyon veya elektron veren, katyon alan maddelerdir.

1.2. Molekül Orbitali Kuramında Asit-Baz Kavramı

Tüm bu tanımlarda artı veya eksi yüklü taneciklerin alınıp, verilmesi esastır. Artı yükün alınmasının elektron verilmesine, artı yükün verilmesinin de elektron alınmasına karşı geldiği düşünülürse asitler elektron alan, bazlarda elektron veren maddeler olarak tanımlanır. Bu durumu moleküller orbital kuramı rahat bir şekilde tanımlayabilir. Bir maddenin asit olarak davranabilmesi için aldığı elektronları bırakabileceği düşük enerjili boş bir orbitale sahip olması gerekir. Yani LUMO'su düşük enerjili olan maddeler asit olarak davranırlar (Tunalı ve Özkar, 1993).

Aynı mantıkla bir maddenin baz olarak davranabilmesi için kolaylıkla verebileceği elektronlara sahip olması gerekir. Madde ancak yüksek enerji dolu

molekül orbitalinden elektron verebileceğine göre, yüksek enerjili dolu molekül orbitaline sahip olan maddeler baz olarak davranırlar. Yani HOMO'su yüksek enerjili maddeler bazdır. Örneğin BH_3 molekülünde LUMO (Bor atomu üzerindeki bağ yapmayan boş molekül orbitali) düşük enerjili olduğu için molekül elektron alabilir ve dolayısıyla asit olarak davranabilir. NH_3 molekülü ise yüksek enerjili HOMO'ya (azot atomu üzerindeki bağ yapmayan dolu moleküller orbitali) sahiptir ve gerektiğinde bu orbitaldeki elektronlarını vererek baz olarak davranır. Amonyak molekülünde LUMO bağa karşı σ^* molekül orbitalidir ve enerjisi çok yüksektir. Amonyakın Bu yüksek enerjili molekül orbitaline elektron alması çok fazla enerji gerektiren bir olay olduğundan, asit olarak davranması zordur. Bir maddenin asitliği veya bazlığı HOMO ve LUMO orbitallerinin enerjisine bağlıdır. Bir maddenin HOMO'su ne kadar yüksek enerjili ise o madde o kadar kuvvetli bazdır. LUMO enerjisi ne kadar düşük ise o madde o kadar kuvvetli asittir.

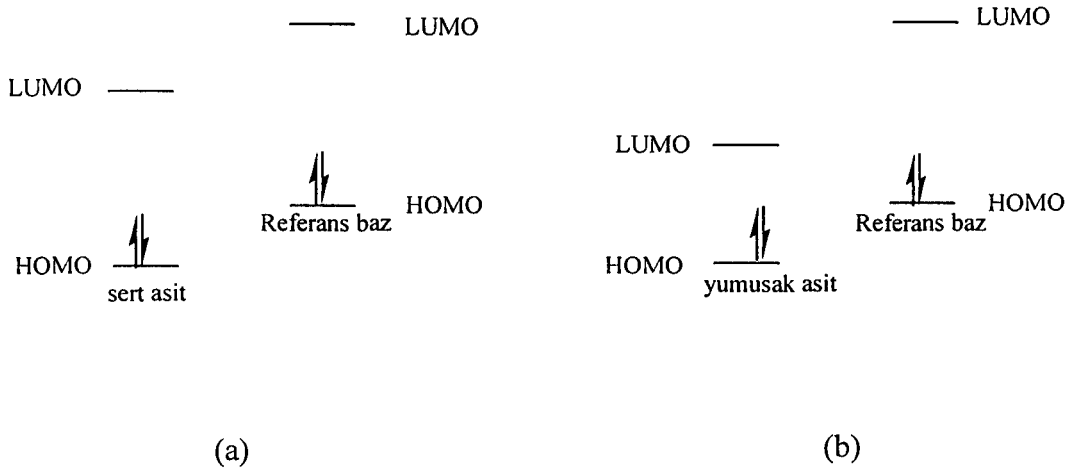
Bütün maddelerin HOMO ve LUMO enerjilerinin bulunması, bu maddelerin hem asit, hem baz olarak davranabilecekleri sonucunu doğurur. Maddeler ortama ve koşullara bağlı olarak asit ve baz olarak etki edebilirler. Bir madde kuvvetli asit karşısında baz olarak davrandığı halde, kuvvetli baz karşısında asit olarak davranabilir. Örneğin $SnCl_2$ molekülü Cl^- iyonuna karşı asit, BH_3 molekülüne karşı baz olarak davranır. Birincisinde kalay üzerindeki bağ yapmayan boş molekül orbitali (kalay atomunun molekül düzenine dik $5p$ orbitali), ikincisinde ise kalay üzerindeki bağ yapmayan dolu molekül orbitali (sp^3 hibrit orbitali) kullanır. Bir molekül bir maddeye karşı aynı anda hem asit, hem de baz olarak davranabilir. Buna en güzel örnek karbonmonoksitin geçiş metallere bağlanmasıdır. Karbonmonoksit aynı geçiş metale hem asit hem de baz olarak bağlanmaktadır. Birincisinde metale elektron verirken, ikincisinde metalden elektron almaktadır (Tunalı ve Özkar, 1993).

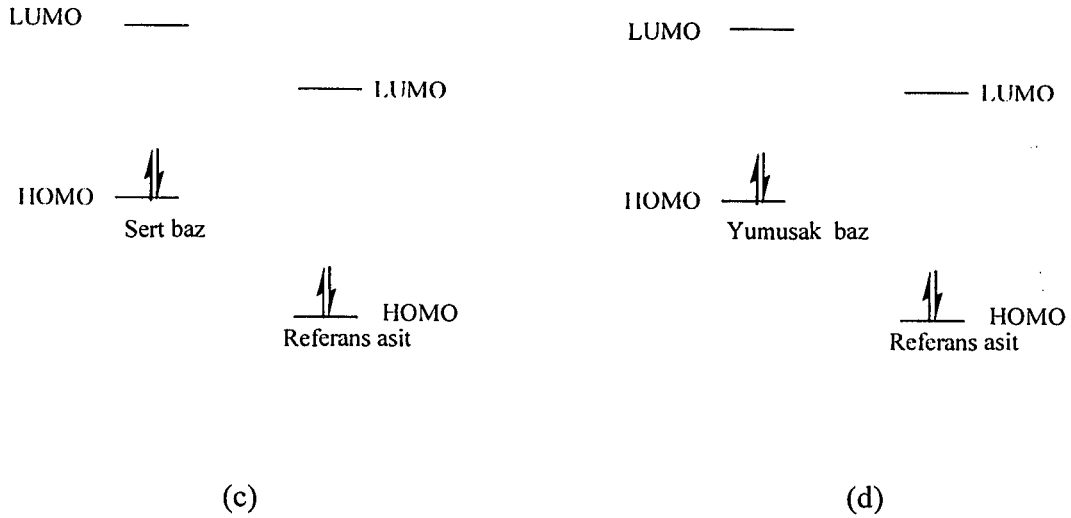
1.2.1. Lewis Asit-Baz Etkileşimleri

Lewis asit-baz etkileşimleri, Klopman tarafından uygulanan sınır orbital tartışmasının doğrultusunda moleküler orbital temelleri ile açıklanabilir.

Aşağıdaki şemaya göre Lewis asit ve bazının sınır orbitalleri bir referans bileşik ile karşılaştırılmalı olarak gösterilmiştir. (a)' da olduğu gibi, yüksek pozitif yük yoğunluğuna sahip asidik merkez içeren sert aside ilişkin HOMO-LUMO enerji seviyeli arasındaki fark büyük olduğunda, referans bazın HOMO'sunda asidin yüksek enerjili LUMO'suna transfer olmayacağından burada çok zayıf kovalent bağlanma olasılığı vardır. Eğer baz da yüksek yük yoğunluğuna sahipse burada etkin bir şekilde elektrostatik etkileşim gerçekleşecek ve sert-sert yapısı oluşacaktır. Fakat baz, düşük yüklü yumuşak bir baz ise az bir etkileşim olacağından daha az kararlı bir yapı söz konusudur. Diğer taraftan asit yumuşak bir asit ise LUMO'su düşük enerjilidir ve dolayısıyla asidin LUMO ve bazın HOMO enerji seviyeleri birbirine yakındır (b). Bu durumda bazdan aside elektron transferi ile kuvvetli kovalent etkileşimi meydana gelir. Burada yüksek yük yoğunluğu gerekli değildir ve oluşan yumuşak-yumuşak yapı kovalent bağlanma ile kararlılığını kazanır.

(c) ve (d) de ise aynı durumu bu kez bir referans asit ile sert ve yumuşak baz ile etkileşimi gösterilmiştir.





1.3. İndiyum

Çinko blende 1863 de spektroskopi vasıtası ile keşfedilmiştir. Az miktarda çinko, kurşun, magnezyum, demir, volfram ve kalay filizlerinde bulunur (Keskin, 1967). Teknikte bakır işlenmesinde yan ürün olarak ele geçer. İndiyum saf olarak elektroliz yolu ile elde edilir (Baykut, 1962). Saf element galyum ve alüminyuma benzer. Bunlar gibi çoklukla +3 değerliklidir, fakat +2 ve +1 değerlikli olarakda bazı şartlarda bileşik verebilir.

İndiyum, dövülebilen, tel halinde çekilebilen bir metal olup kurşundan daha yumuşaktır. Bu metal eritildiğinde uzun müddet sıvı halde kalabilen bir özelliğe sahiptir. İndiyumun erime noktası 154,6°C, kaynama noktası ise 2000°C dir.

+3 Oksidasyon kademesi gösteren indiyum bileşiklerinin hareket tarzları ilgili alüminyum ve galliyum bileşiklerine çok benzemekle beraber, In_2O_3 gibi oksitleri ve $In_2O_3 \cdot xH_2O$ gibi hidroksitleri daha bazik karakterlidirler (Özdemir, 1981).

InX_3 genel yapısındaki bileşikleri Lewis asidi olarak davranırlar. Nötral moleküller ve anyonlarla tetrahedral bileşikler oluştururlar ($InCl_4^-$). İndiyumun hidroksiti $In(OH)_3$ zor çözünür ve bazik özellik taşır.

İndiyum, VA grup elementleri ile 1:1 bileşikleri oluştururlar. Bu bileşikler yarı iletken özelliğe sahiptirler. Genellikle elementlerin doğrudan reaksiyonlarından elde edilirler. Nitrürlerinden InN bilinmektedir. Ancak InN $(\text{NH}_4)_3\text{InF}_6$ 'nın prolizinden elde edilir. Son derece sert ve inerttir (Sarıkahya ve Güler, 1989).

1.4. Diazonyum Tuzları

1.4.1. Azo Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Azo bileşiklerinin en çok bilinen kullanım alanı azo boyarmaddeleridir. Azo boyar maddelerinin bir çoğu yalnız yün, pamuk ve ipeği değil keten, kağıt ve daha başka bazı maddeleri her maksada uygun olacak şekilde boyar.

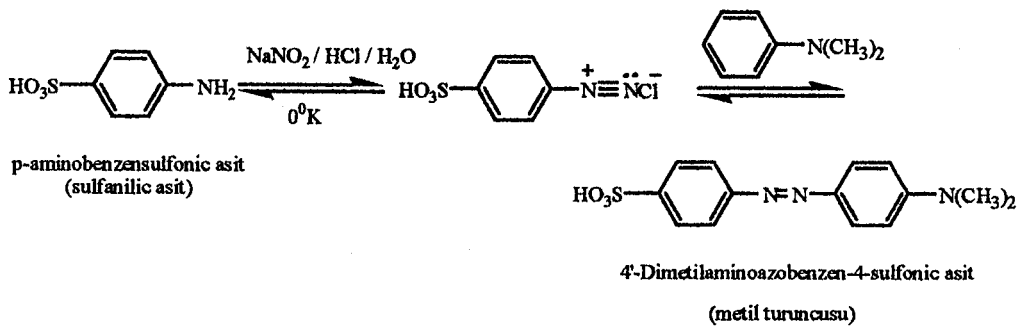
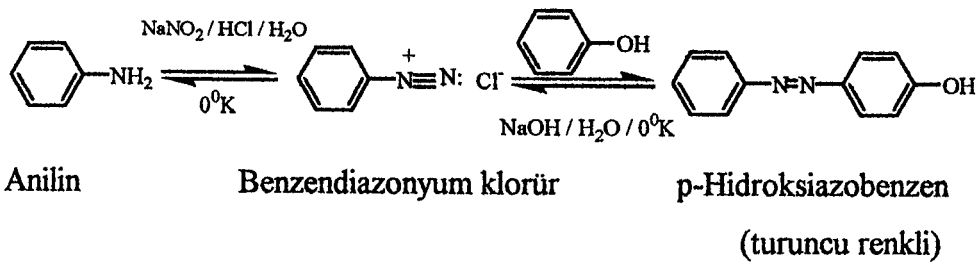
Ayrıca azo bileşiklerinin krom, kobalt, ve bakır metal kompleksleri de tekstil endüstrisinde oldukça geniş alanda kullanılmaktadır. Bu bileşikler çok parlak ve kalıcı özelliklere sahiptirler. Bazı azo bileşiklerinin de biyolojik reaksiyonlarda rol oynadıkları bilinmektedir.

Polimerik azo boyaları uzun zamandan beri holografik kayıta kullanılmaktadır. Bazı non-lineer azo boyar maddeleri ise yarı iletken elektroniklerde ve fiber optik transmasyonlarda ve fotoreaktif meteryallerde kullanılmaktadır. Ayrıca lineer ve non-lineer bazı azo polimerleri de değişik amaçlı optiksel depolama aygıtlarında kullanılmaktadır.

Heterosiklik azo boyaları termal kağıtların yapımında kullanılır. Çeşitli azo bileşikleri ise, püskürtmeli yazıcıların mürekkebinde ve toner yapımında, faz transfer katalizinde ve toksik atık sularının indirgenmesinde kullanılır.

1.4.2. Diazonyum Eşleşmesi

Aril diazonyum tuzları aromatik bileşiklere karşı elektrofil olarak etki ederler. Bu reaksiyon çiftleşme olarak bilinir, arilazofenoller ve arilazoaminlerin üretimi için uygundur. Ana ürün, normal olarak maddenin süstitüentinin en uçtaki diazonyum nitrojen atomunu para konumunda aktif hale getirerek sonuçlanan bir reaksiyondur.



Diazonyum eşleşmesinin reaksiyonunun ürünleri normal olarak son derece konjuge, renkli bileşiklerdir. Diazonyum eşleşmesinin reaksiyonları, ilk başlarda organik kimyanın gelişiminde boyar maddelerin kaynağı olarak ilgilenilmiştir. Bugün bile azotlu boyalar boyar maddelerin yapımında önemli bir yüzdendir. Kimyanın çok entelektüel değerde ve teknolojiye boya yöntemlerini geliştirmedeki akışkanlığına karşı ve kumaş yapısında çeşidin uygunluğuna boya öncülük eder.

1.5. Moleküler Orbital Hesapları

Günümüzde moleküllerin bir çok özellikleri deney yapmaya gerek kalmadan hesaplamaya başlamıştır. Bir tek deneyle moleküler yapı, oluşum ısı,

dipol moment, iyonlaşma potansiyeli, elektron yükleri, elektron yoğunlukları gibi bir çok bilgiyi verebilecek bir yöntem yoktur.

Heteroaromatik maddelerin yapı-etki ve yapı-enerji ilişkilerinin incelenmesi kimyanın birçok dalında önemli bir yer almaktadır. Heteroaromatik maddelerin birçok fizikokimyasal özelliklerin incelenmesi, maddenin sıvı bir ortamda çözülmesi ve reaktiflerin bu ortama eklenmesi veya ortamda oluşturulmasını gerektirir. Oluşan reaksiyonun birçok fizikokimyasal özellikleri, fiziksel organik kimyanın dönüştürülebilir teknikler ile ölçülmesini gerektirir. Bu teknikler ile çok miktarda güvenilir veriler elde edilmesine karşın birçok karmaşık bunların uygulanabilme alanını sınırlamakta ve elde edilen verilerin değerlendirilmesini güçleştirmektedir. Her şeyden önce verilen bir çözücünde incelenebilen yapısal etkiler heteroaromatik molekül ile reaksiyon ortamının etkileşmesi sonucu oluşan yan reaksiyonlar nedeniyle sınırlıdır. Örneğin heteroaromatik maddelerin tautomerik dengeleri çözücünün proton donör veya proton akseptör özelliklerine sıkı bir şekilde bağlıdır. Diğer taraftan asitli ortam ve bir katalizörün varlığı normal olarak elektrofilik heteroaromatik süstitüsyonda istenmeyen yan ürün oluşumunu ve bir çok durumda kinetik olarak takip edilmeyecek bir mekanizma izlemesine neden olur. Hatta bir çok heteroaromatik nükleofilik süstitüsyon kuvvetli bazik ortamda bu reaksiyonun konjuge-baz ve heteroaromatik substratın arasında oluşacak protropik denge de etkilenebilir. Farklı çözücü sistemleri heteroaromatik süstitüsyon yönelmeleri saptar, ancak bu etkinin değerlendirilmesi çeşitli fiziksel olaylar tarafından engellenir. Örneğin, dipol moment gibi elektron yoğunluğu dağılımı ile ilgili bir özellik gözlenmek istendiğinde substrat molekülleri arasındaki olası hidrojen bağı gözönüne alınmalıdır.

Tüm bu güçlükleri yenmek için en iyi çözüm heteroaromatik maddelerin fizikokimyasal ölçümlerinin gaz fazında yapılmasıdır. Son yıllarda gaz fazında çok duyarlı incelemelerin yapılmasını sağlayan deneysel yöntemleri ile tatmin edici Moleküller Orbital hesaplama yöntemleri geliştirmek mümkün olmuştur. Gaz fazı reaktifliğinin çalışılmasında iki yönlü yarar vardır. Birincisi, reaksiyonun

hız sabitleri ve denge sabitlerinin gaz fazı değerleri ile sıvı fazındaki sabitlerinin direk karşılaştırılması sonucu iyon solvasyonunun bulunabilmesi; ikincisi ise, gaz fazı reaktivite verileri molekülün temel ve gerçek özelliklerinin elde edilmesi olarak sağlanması ve yeni moleküllerin yapıları ve diğer özelliklerinin önceden belirlenmesini sağlamasıdır.

Kimyasal araştırmalarda moleküllerin yapılarını anlamak için çoğu kez modeller üzerinde çalışılır. Son zamanlarda modellerin yerini bilgisayarlarda kimyasal çizim programları almaya başlamıştır. Bununla da yetinmeyip fiziğin temel kanunlarının bir kısmını veya tümünü esas alarak kimyasal yapıları ve reaksiyonları taklit ederek bilgisayarlarla kimya hesaplamaları (computational chemistry) adı verilen bir yöntem geliştirilmiştir. Bilgisayarlarla kimya hesaplamaları kimyacılar reaksiyonları ve bileşikleri deneysel olarak inceleme yerine kimyasal olayları bilgisayarla çalışma olanağı sağlar. Bazı yöntemler sadece kararlı molekül değil aynı zamanda kısa ömürlü, kararsız ara ürünleri ve hatta geçiş hallerini modellemekte kullanılır. Bu yolla, gözlem yoluyla elde edilmesi mümkün olmayan moleküller ve reaksiyonlara ait bir bilgi elde etmiş oluruz.

Moleküller Orbital hesaplama yöntemleri iki alanda incelenebilir (Bingham ve ark., 1975). Moleküller mekanik ve elektronik yapı kuramı içerisinde yarı deneysel (Semi empirik) moleküller orbital yöntemleri ve ab-initio yöntemleri yer alır. Her ikisi de aynı temel hesaplamaları gerçekleştirir. Bunlar;

- i-) Belli bir molekül yapısının enerjisini hesaplama
- ii-) Geometri optimizasyonu gerçekleştirme
- iii-) Molekül içinde atomlar arası hareketten meydana gelen titreşim frekanslarını hesaplama

1.5.1. Moleküller Mekanik Yapı Yöntemleri

Moleküller mekanik hesaplamaları moleküller yapının basit klasik-mekanik modelinin oluşturulmasını sağlar. Moleküller mekanik yöntemler bir çok bilgisayar programında mevcuttur.Örneğin; HYPERCHEM, QUATA, SYBYL, ALCHEM, MACMIMIC, PC MODEL, CHEM 3D, MACROMODEL. Her biri kendine özgü güç alanıyla karakterize edilir.Bu güç alanı şunlardan oluşur;

i-) Molekülü meydana getiren atomların yerleşimi ile bu molekülün potansiyel enerjisinin nasıl değiştiğini tanımlayan eşitlikler verir.

ii-) Kendine özgü kimyasal şartlar içinde bir elementin karakteristik özelliğini tanımlar. Atom tiplerini, hibritleşmeye, yüke ve atomun bağlı olduğu diğer atomun tipine göre oluşturur.

iii-) Bir veya daha fazla parametre seti içerir. Bu parametreler bağ uzunluğunu, bağ açılarını enerji bileşenleri ile ilişkili eşitliklerde kullanılan kuvvet sabitlerini tayin eder.

Ayrıca moleküller mekanik binlerce meydana gelmiş çok büyük sistemleri inceleme imkanı verir. Enzimler gibi büyük yapılı sistemler için bile tepkime ısı ve konformasyon kararlılıkları gibi incelikler hesaplanabilir. Fakat bu yöntemlerle elektronik yapıya bağlı olan özellikler yada elektronik yapı hakkında bilgi edinilemez. Bir tepkime sistemi modellenerek bağ oluşumu ya da bağ parçalanmasını içeren işlemler yapılamaz (Bingham ve arkadaşları, 1975).

1.5.2. Elektronik Yapı Yöntemleri

Elektronik yapı yöntemleri klasik fizikten daha çok kuantum mekaniğinin kanunlara kullanılır.Kuantum mekaniği bir molekülün enerjisini ve enerji ile ilişkili diğer özelliklerin Schrödinger eşitliğinin çözülmesiyle elde edebileceği ifade eder.

$$H\psi = E\psi$$

Elektronik yapı yöntemleri bu eşitliği çeşitli matematiksel ile çözümlenmeye çalışır ve iki grupta incelenir.

a-) Ab-intio yöntemler

b-) Semi-Empirik Moleküller Orbital (SE-MO) yöntemler

a-) Ab-initio yöntemler: Temel prensiplerden türetilmiş ve parametreler kullanılmadan yapılan hesaplama uygulamalarıdır. Teoride bir çok basitleştirici yaklaşım ve ön kabuller içerir. Hesaplamalar daha doğru ve komplikedir.

Teoride Born –Oppenheimer yaklaşımı kullanılmaktadır. Bu yaklaşımda atom çekirdeğinin sabit olduğu ancak elektronların çekirdek etrafında hareket ettiği göz önüne alınır. Bu durum ise elektronik dalga fonksiyonlarının nükleer hareketlerden etkilenmediği anlamındadır.

Ab-initio moleküller orbital yöntemleri kuantum mekaniksel temellere dayanır ve bu yöntemler ile elektronik yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Teoride bir tepkime sistemi tam olarak modellenebilir. Hesaplama süresi moleküller orbital yöntemlere binlerce kez daha fazladır. Hesaplama süresini azaltmak için geometrilerde ve kullanılan parametrelerde bazı basitleşmeler yapılabilir. Ancak bu basitleşmeler kesin olmayan sonuçların elde edilmesine neden olur. Doğru değerden sapmaları çok azdır.

b-) Yarı deneysel yöntemler: Yan deneysel moleküller orbital (SE-MO) yöntemleri, Ab-intio moleküller orbital yöntemleri gibi kuantum mekaniksel esaslara dayanır. Bu yöntemlerde moleküller özelliklerin deneysel değerlerine yakın sonuçlar verecek parametreler mevcuttur. Etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplama süresi, Ab-intio yöntemlerinin hesaplama süresi ile karşılaştırılmayacak kadar azdır. Çok küçük sistemler için kullanılacağı gibi büyük kimyasal sistemler içinde kullanılabilir. SEMO, MOPAC, AMPAC, HYPERCHEM, HUCKEL, EXTENDED, HONDO gibi

program isimleri ile bulunmaktadır. Bunlar Schrödinger eşitliinin yaklaşık formunu çözmektedir (Bingham ve arkadaşları, 1975).

MNDO/3, INDO yönteminin geliştirilmiş halidir. Analitik olarak bir merkezli itme integrali geliştirmek ziyade bunlara yakın parametreler kullanılır. MINDO/3, MINDO yönetimin in sonucusudur. Otomatik geometrik optimizasyonu ile kullanımı kolay olan ilk paket programıdır.

MINDO, MINDO/3 versiyonunun daha gelişmiş hali değildir, fakat NDDO yaklaşımından daha bağımsız bir metottur. INDO'dan ziyade NDDO, moleküller için sistematik MINDO/3 hatalarından saklanmak için gereklidir.

Ab-intio hesaplamalarının yanında MINDO/3 ve MNDO'nun avantajı hızlı olmasının yanı sıra (MINDO/3, MNDO'dan yaklaşık 1,5 kat daha hızlıdır) aynı zamanda büyük moleküllerin yarı deneysel moleküller orbital yöntemlerle mümkün kılar. MINDO'nun MINDO/3'den en önemli avantajı her bir elementi için özel parametreler ihtiyacı bulmasıdır. Örneğin; azot-lityum bağı bileşikleri hesaplamak için MNDO sadece lityum bileşik grupları parametrize etmeye ihtiyaç duyar. MINDO/3 ikinci sıra elementleri yanlış sonuç verir. İyi sonuçlar verdiği alanlar ise karbokatyonlar, karbonil bileşiklerinin proton ilgisi ve basir primer aminleridir. MINDO/3 floropridlerin yarı deneysel moleküller orbital yöntemi ile hesaplamalarında MNDO'ya tercih edilir. MNDO, MINDO/3 eksik özelliğiyeniden hidrojen bağı üretmede başarısız olmalarıdır. MNDO, MNDO/3'e kıyasla daha az dallanma hatası içerir. MINDO/3'ten en önemli avantajı daha polar moleküller için uygulanmasıdır. Austin Model 1 adı verilen AM1 yönteminin geliştirilmiş halidir (Bingham ve arkadaşları, 1975). Bu yöntem esas olarak moleküldeki büyük itmeleri ortadan kaldırmak için MNDO yönteminin çekirdek-çekirdek itme fonksiyonlarda küçük bir değişiklik yapılmasıyla oluşturulmuştur. MNDO-PM olarak adlandırılan ve MNDO'nun üçüncüsü parametrisasyonu olduğunu göstermek için PM3 şeklinde yarı deneysel moleküller orbital yöntemlerindeki deneysel oluşum ısısı ve deneysel olarak gözlenen geometrileri 25°C oluşturulmak üzere optimize edilmiştir. Kesinlikle denge ve dengedeki geometrisini oluşturmak için değildir.

Çizelge 1.1 Bazı Semiempirik Moleküller Orbital Yöntemler

Kısaltma	Tanım
CNDO	Complete Neglect of Differential Overlap
INDO	Intermediate Neglect of Differential Overlap. Özellikle singlet ve triplet yarılımlarında iyi sonuçlar verir.
MINDO/ 3	Modifiied INDO. Oluşum ısılarında doğruya yakın sonuçlar verir.
NDDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap. Farklı atomlar üzerindeki orbitaller arasındaki örtüşmeyi ihmal eder.
MNDO	Modified Neglect of Differential Overlap. NDDO yaklaşımına benzer. Özellikle oluşum ısıları ve diğer moleküler özellikler hakkında iyi sonuçlar verir.
AM1	Austin Model 1. MNDO yönteminin çekirdek- çekirdek itme fonksiyonlarında küçük bir değişiklikle oluşturulmuştur.
PM3	MNDO yönteminin üçüncü parametrizasyonudur. En son geliştirilen Semiempirik Moleküler Orbital yöntemlerindedir.

1.5.2.1. MOPAC 7 Paket Programının Özellikleri

Son yıllarda moleküller orbital yöntemlerini yapısında bulunduran MOPAC, AMPAC ve MNDO 88 gibi paket programlar geliştirilmiştir. MOPAC, James J.P.Stewart tarafından geliştirilen paket programlarındadır. Daha sonra MOPAC6 ve MOPAC7 geliştirilmiştir. Bu programların hepsi benzer özelliklere sahiptir. MOPAC7 ise diğer üç paket programın önemli özelliklerini de bünyesinde toplamıştır.

MOPAC7, kimyasal yapıları ve tepkimeleri çalışmak için geliştirilmiş ve NNDO, MINDO/3, AM1 ve PM3 gibi yarı deneysel moleküller orbital yöntemlerinden oluşmuş bir paket programdır. Bu programla moleküller , redikaller, iyonlar ve polimerler için oluşum ısı gibi termodinamik özellikler,

titreşim frekansı, kuvvet sabitleri, bağ dereceleri hesaplanabilir. Tepkimeler için geçiş hali yapıları ve bu yapılara ait özellikler bulunabilir. Ayrıca MOPAC6'da yapılmayan sıvı faz hesapları MOPAC7 ile yapılabilir.

Yarı deneysel moleküller orbital hesaplamaları en çok kullanılan fonksiyonu moleküller geometrileri optimize etmek ve bu optimize geometrilere karşı gelen ΔH_f (oluşum ısısı) gibi nicelikleri hesaplamaktır. Optimizasyondaki hesaplanan molekülü tanımlayan kartezyen yada intermal koordinatlarla (bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları) verilmiş yaklaşık bir geometri optimize edilir ve enerji minimumuna indirilir. Geometri enerji değeri değişmeyinceye kadar değiştirilir. Bunun ölçüsünde gradient norm değerini o olması durumudur. Gradient norm, atomik konumların bir fonksiyonu olarak moleküller sistemin enerjisinin değişim hızıdır. Sıfır gradient değeri geometrinin minimum enerjide olduğunu gösterir. MOPAC7 programında önerilen gradient norm değeri 0,4 ve alt değerleridir. Program çalıştıktan sonra oluşum ısısı, iyonlaşma enerjisi, yük dağılımı ve dipol momentini değerlerini vererek durur. Kullanıcının isteğine göre belirli opsiyonlar yazılarak istenilen özellikler hesaplanabilir (Bingham ve arkadaşları, 1975).

2. HESAPLAMALAR VE BULGULAR

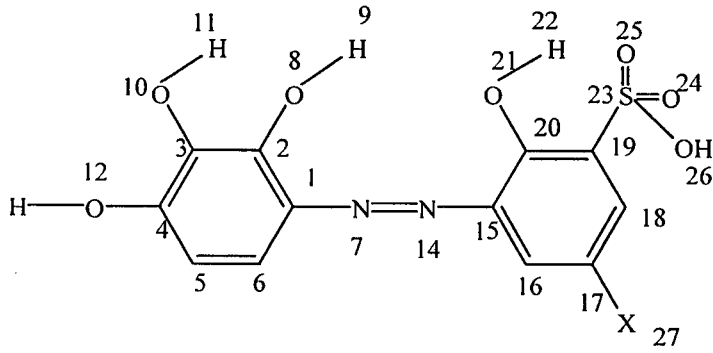
2.1. Bazı 5'-sübstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevlerinin semi empirik yöntemle hesaplamaları

Bazı 5'-sübstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevleri ile çalışmalar sıvı ve gaz fazında metalli ve metallsiz olarak yapıldı. Moleküler orbital hesaplamalarında tüm yapıların çizimleri, ilk geometrik tahminleri ve hesaplamaları Cs Chem Office Pro programı ile yapıldı (Cs Chem Office Pro programı Cs Chem Draw, Cs Chem 3D, Pro ve Cs MOPAC Pro paket programlarını içermektedir) (Chemoffice, 1997). Molekül orbital çalışmaları Cs Chem Office Pro programı içersinde yer alan ve semi empirik (yarı deneysel) hesap yapan Cs MOPAC Pro paket programındaki PM3 hesaplama yöntemi kullanarak pentium 4, 256mb RAM PC bilgisayarında yapıldı.

Sıvı ve gaz fazda yapılan çalışmalarda, moleküllerin nötr ve proton verme hallerinin hesapları yapıldı. Bu hesaplamalardan oluşum ısıları (ΔH_f), toplam enerjileri (E_T), dipol moment değerleri (D), HOMO-LUMO enerjileri, entalpi (ΔS), bağ açıları, bağ uzunlukları, dihedral açılar, elektron yoğunlukları ve elektron yükleri hesaplandı.

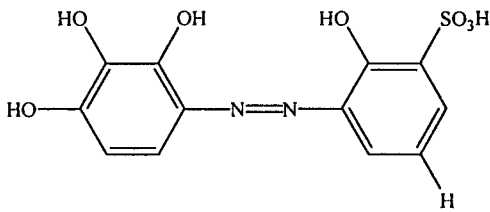
2.1.1. Bazı 5'-sübstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi molekülleri

Aşağıdaki Şekil 2.1.de 5'-sübstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin genel ifadesi verilmiştir. Şekil 2.3.de bir proton vermiş, Şekil 2.4.de iki proton vermiş, Şekil 2.5.de üç proton vermiş, Şekil 2.5.de dört proton vermiş halleri, Şekil 2.2de ise 5'-sübstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin indiyumla oluşturdukları komplekslerin şekilleri verilmiştir.

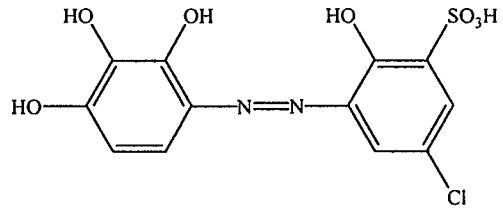


X= -H, -Cl, -Br, -I, -CH₃, -NO₂, -COOH, -SO₃H

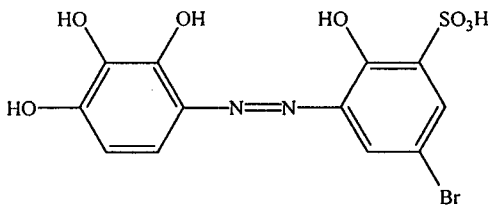
Şekil 2.1. 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi molekülleri



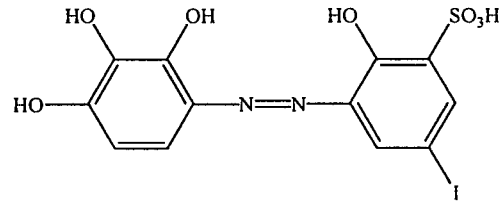
(1)



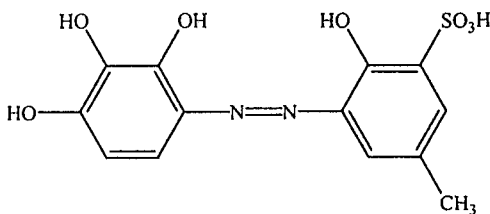
(2)



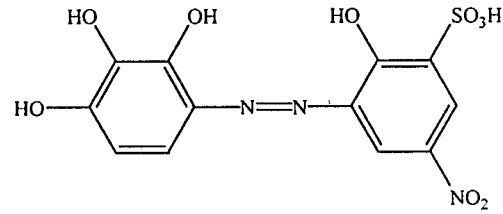
(3)



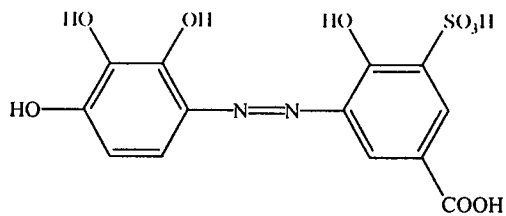
(4)



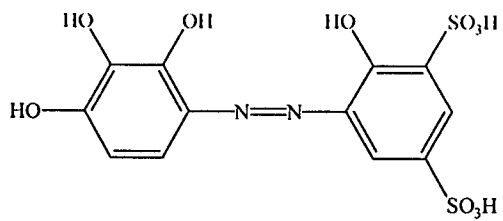
(5)



(6)

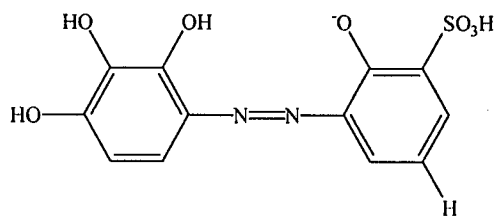


(7)

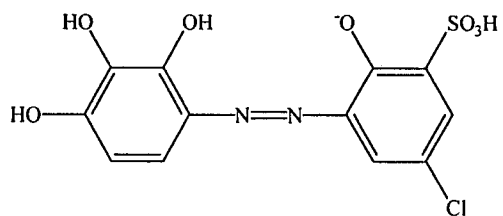


(8)

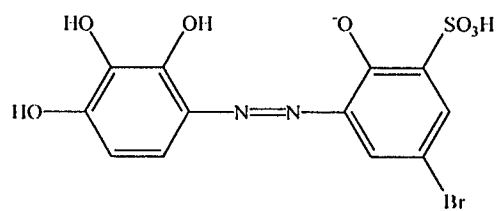
Şekil 2.2. Çalışmada kullanılan nötr moleküller



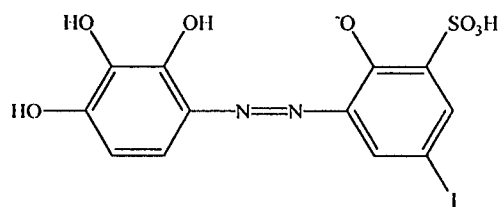
(1a1)



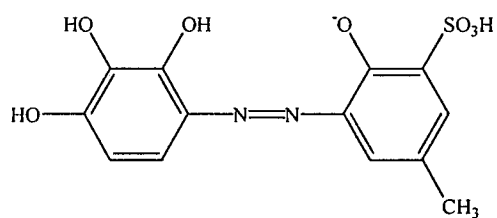
(2a1)



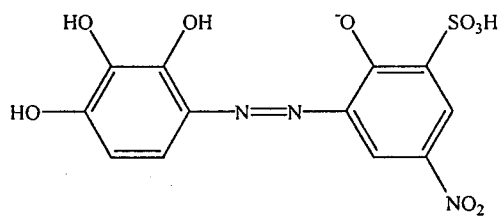
(3a1)



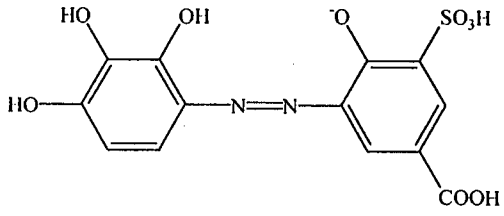
(4a1)



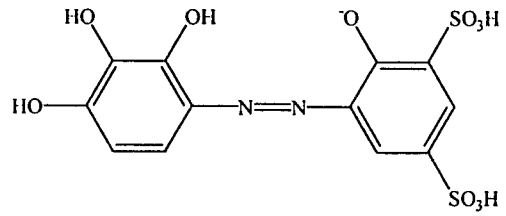
(5a1)



(6a1)

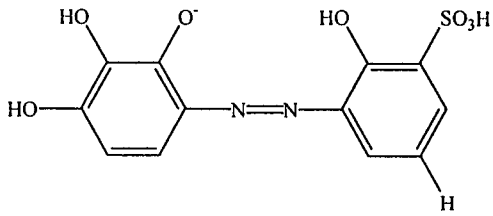


(7a1)

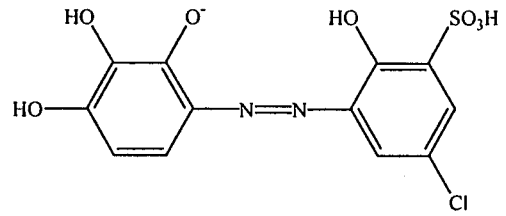


(8a1)

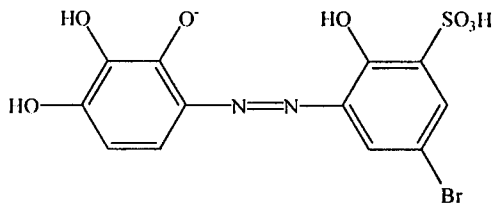
Şekil 2.3. Çalışmada yer alan moleküllerin 21.hidroksilden bir proton vermiş halleri



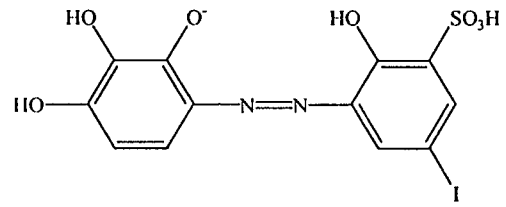
(1a2)



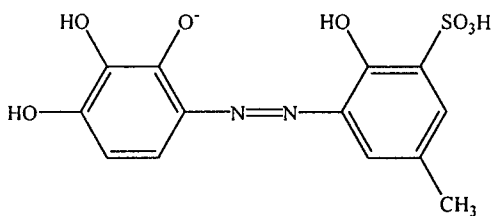
(2a2)



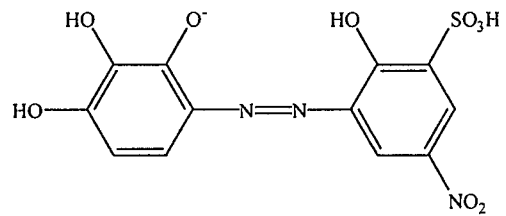
(3a2)



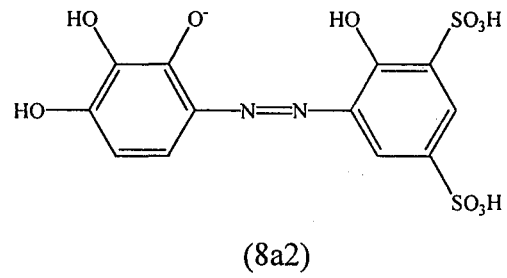
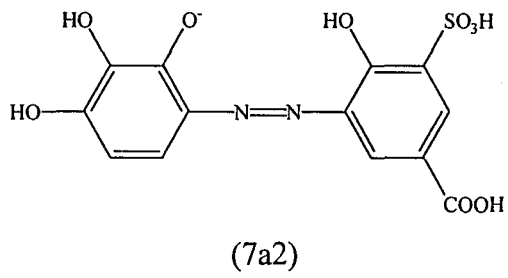
(4a2)



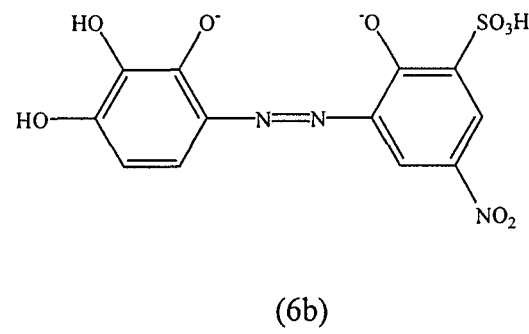
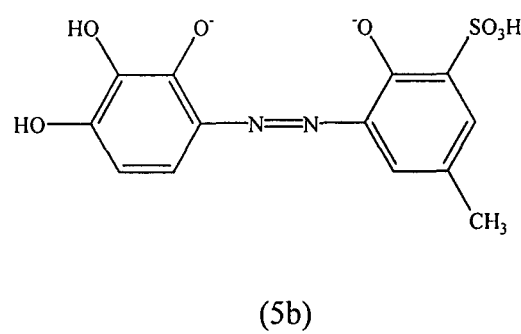
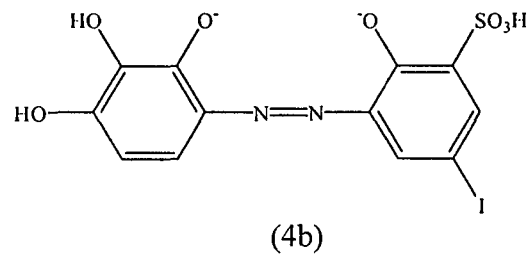
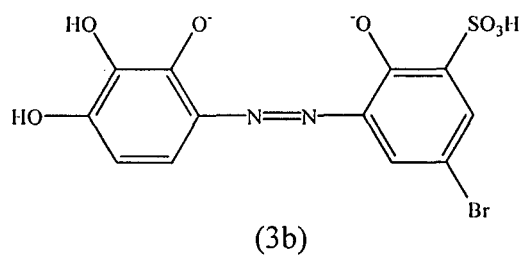
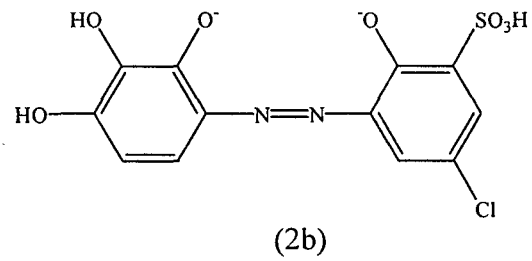
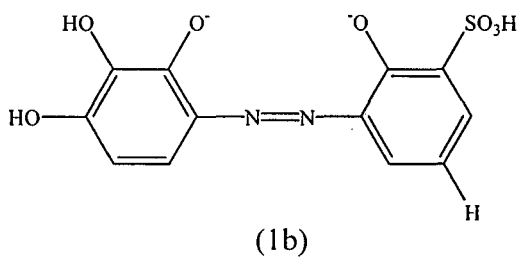
(5a2)

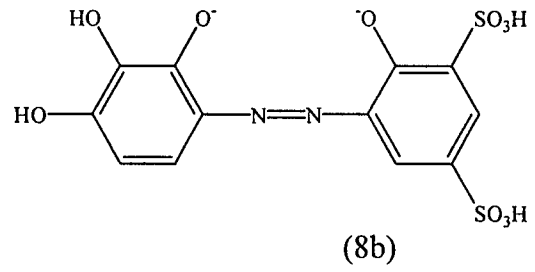
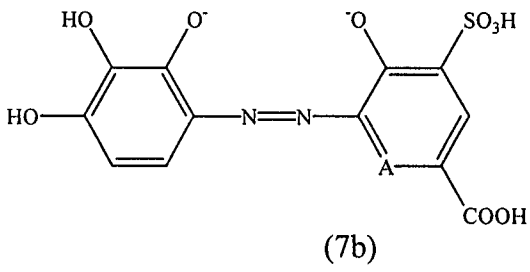


(6a2)

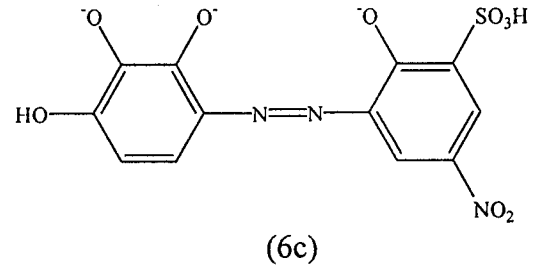
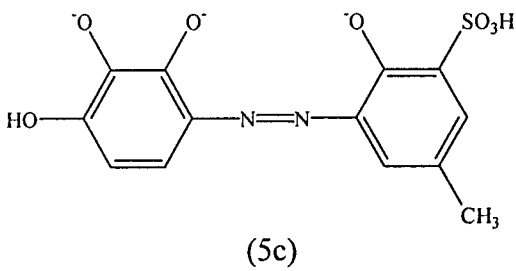
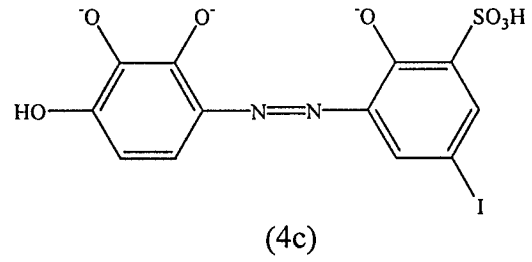
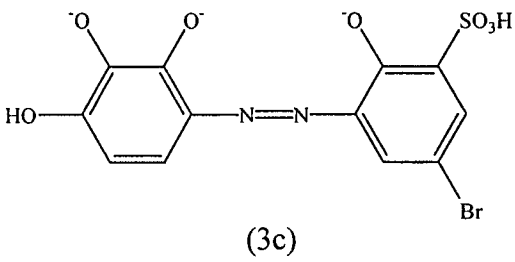
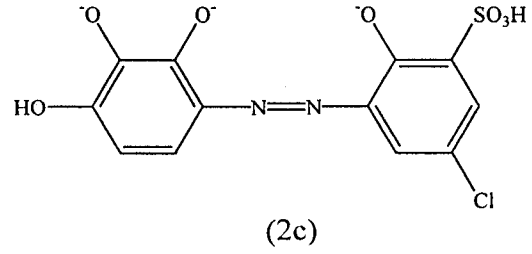
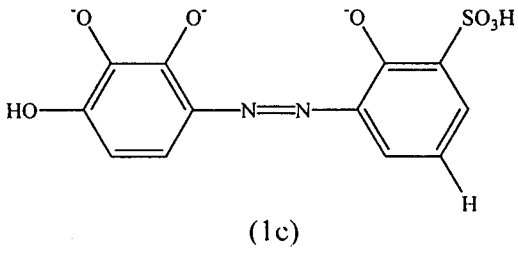


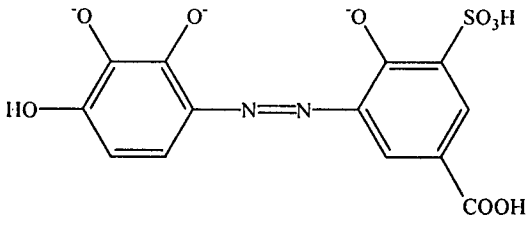
Şekil 2.4.Çalışmada yer alan moleküllerin 8.hidroksilden bir proton vermiş halleri



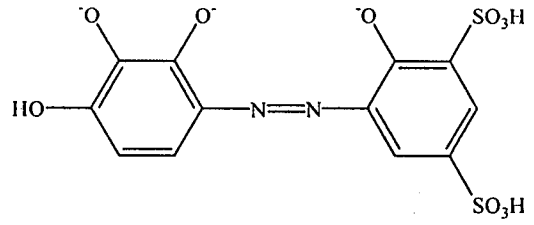


Şekil 2.5. Çalışmada yer alan moleküllerin iki proton vermiş halleri



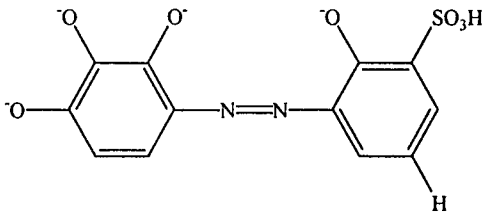


(7c)

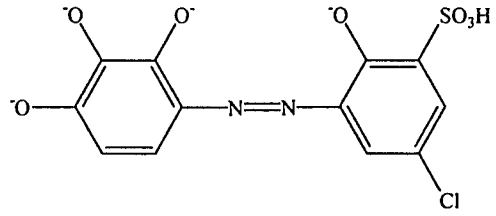


(8c]

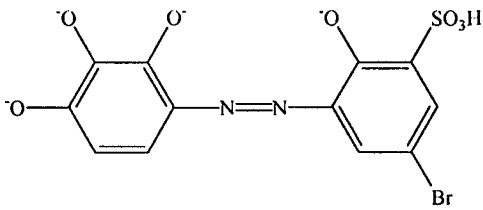
Şekil 2.6. Çalışmada yer alan moleküllerin üç proton vermiş halleri



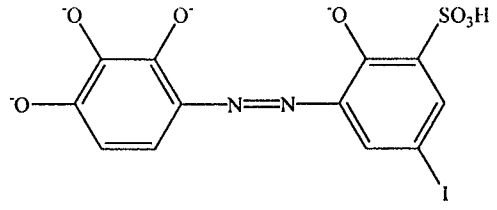
(1d)



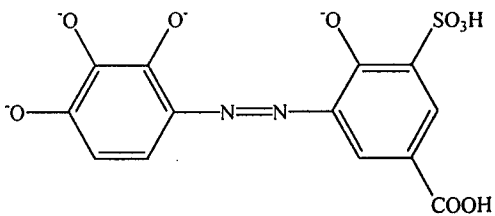
(2d)



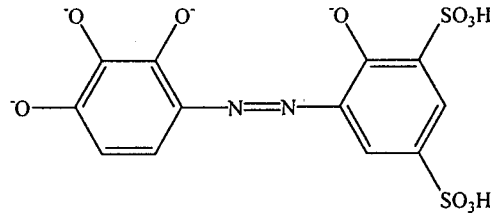
(3d)]



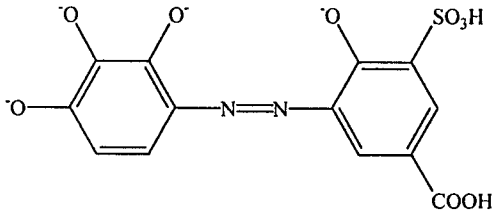
(4d)



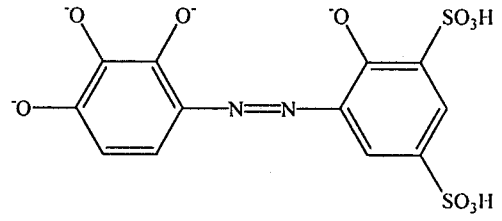
(5d)



(6d)

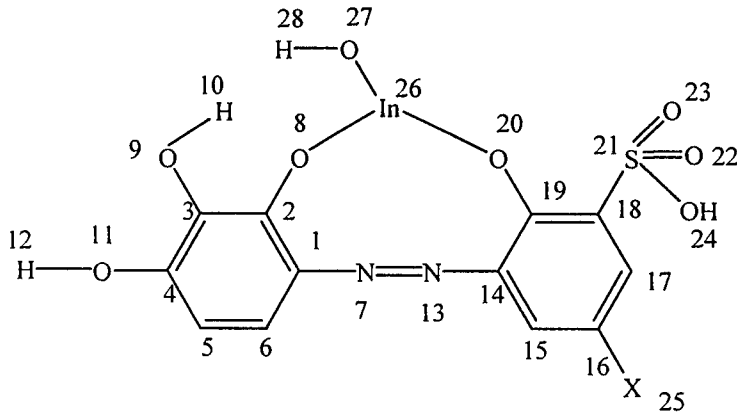


(7d)

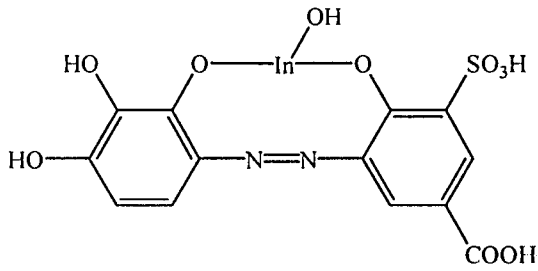


(8d)

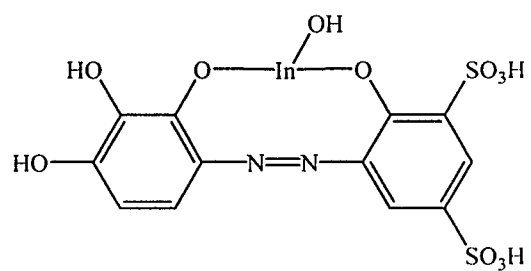
Şekil 2.7. Çalışmada yer alan moleküllerin dört proton vermiş halleri



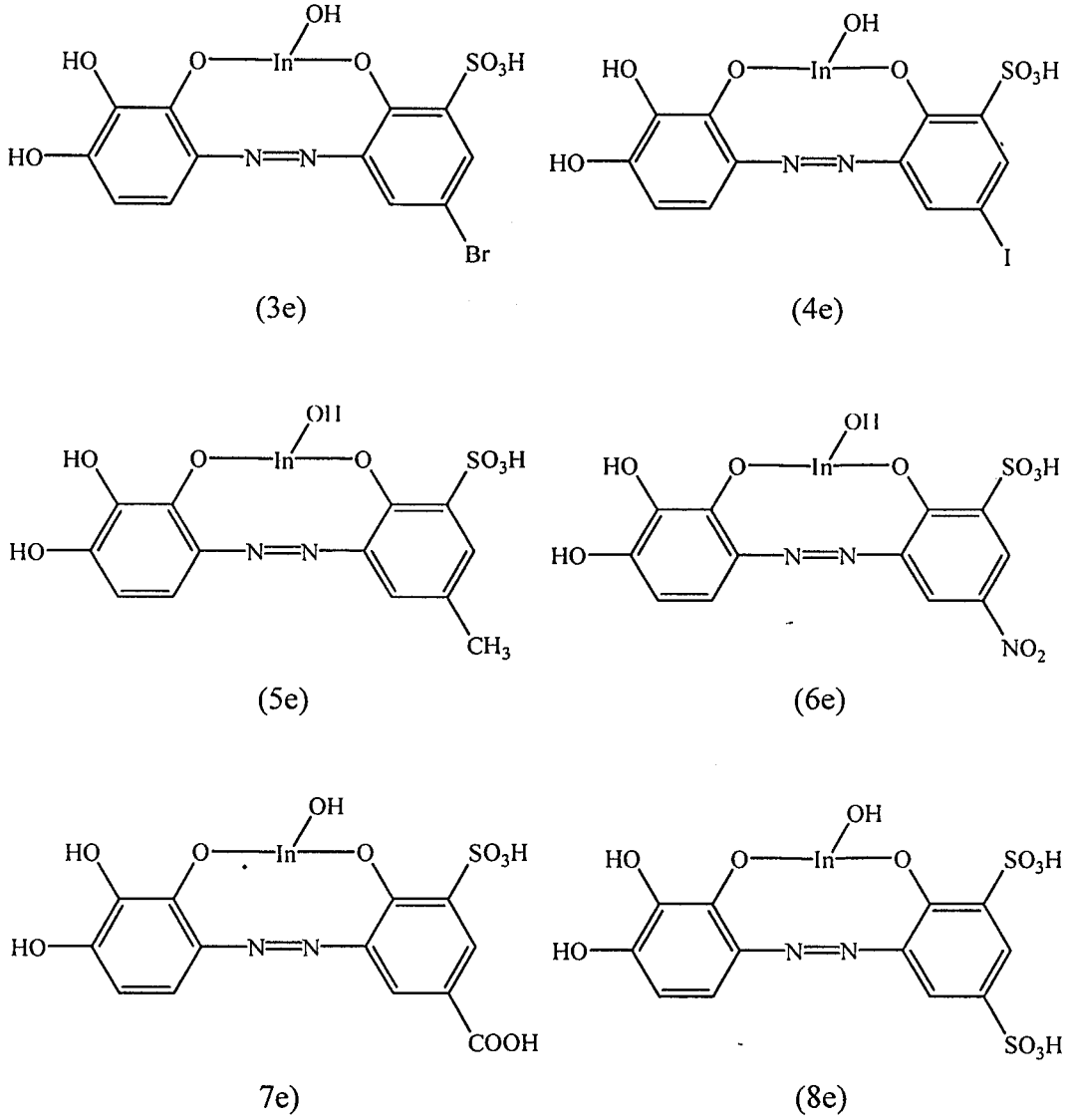
Şekil 2.8. 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin indiyumla oluşturdukları kompleks molekülü



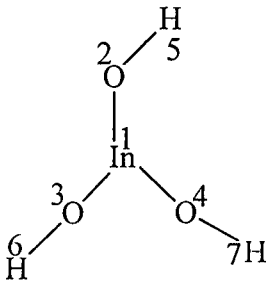
(1e)



(2e)



Şekil 2.9. Çalışmada yer alan moleküllerin İndiyum ile oluşturdukları kompleksler



Şekil 2.10. İndiyum hidroksit molekülü

2.2. Bilgisayar Hesaplamaları Sonucunda Elde Edilen Değerler

2.2.1. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda bilgisayar hesaplamaları sonucunda elde edilen değerler

5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi molekülleri gaz fazında ve $T=298^{\circ}\text{K}$ 'deki ΔH_f , ΔS ve D değerlerinin nötr halleri Çizelge 2.1'de, proton vermiş halleri Çizelge 2.2- 2.3'de ve indiyum ile oluşturduğu kompleksin değerleri ise Çizelge 2.6'de verildi. E_T , HOMO ve LUMO değerlerinin nötr halleri ise Çizelge 2.7'de, proton vermiş halleri Çizelge 2.8- 2.11'de ve indiyumla oluşturduğu kompleksin değerleri ise Çizelge 2.12'de verildi.

Çizelge 2.1. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin nötr hallerinin gaz fazda termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerleri

Bileşik	$\Delta H_f(\text{kcal/mol})$	$\Delta S(\text{cal/mol})$	D
1	-203,6120	124,1411	4,152
2	-209,2799	130,6319	3,351
3	-195,0276	133,0011	3,278
4	-181,3802	133,5842	3,715
5	-212,8265	128,6817	4,339
6	-211,3494	132,3616	3,203
7	-292,7014	131,3837	1,955
8	-323,0677	136,2235	1,746

Çizelge 2.2. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda bir proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerleri

Bileşik	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (cal/mol)	D
1a	-252,9622	124,5450	20,204
2a	-262,3976	131,1004	20,506
3a	-249,2035	130,1732	20,507
4a	-234,8527	130,8943	20,489
5a	-270,0993	126,1229	23,194
6a	-278,4687	132,9714	22,045
7a	-351,4587	134,9063	20,045
8a	-387,5087	136,5296	20,880

Çizelge 2.3. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda iki proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerleri

Bileşik	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (cal/mol)	D
1b	-246,3744	119,2135	26,662
2b	-257,2534	125,7181	27,273
3b	-234,4669	128,5191	25,284
4b	-220,1633	128,9210	25,316
5b	-255,6580	123,5896	26,723
6b	-267,5029	130,5697	26,084
7b	-336,7954	129,2365	24,075
8b	-377,4150	133,5289	26,815

Çizelge 2.4. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda üç proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerleri

Bileşik	$\Delta H_f(\text{kcal/mol})$	$\Delta S(\text{cal/mol})$	D
1c	-142,0024	118,0262	27,267
2c	-155,8298	124,8870	28,662
3c	-143,8506	124,2086	29,451
4c	-130,1424	124,8976	29,920
5c	-151,5753	122,7261	27,362
6c	-177,9622	123,3944	30,055
7c	-244,3371	125,0250	27,209
8c	-281,9718	130,6001	52,555

Çizelge 2.5. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda dört proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerleri

Bileşik	$\Delta H_f(\text{kcal/mol})$	$\Delta S(\text{cal/mol})$	D
1d	65,0064	113,3296	18,088
2d	-	-	-
3d	-124,1009	112,4629	63,638
4d	134,628	114,0657	-
5d	-37,5899	129,3184	146,543
6d	-13,6670	118,8010	43,196
7d	-46,7283	120,1325	38,844
8d	-151,3575	121,4055	84,917

Çizelge 2.6. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda indiyumla oluşturdukları komplekslerin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerleri

Bileşik	$\Delta H_f(\text{kcal/mol})$	$\Delta S(\text{cal/mol})$	D
1e	-204,2590	131,6119	7,373
2e	-209,7800	138,0586	6,564
3e	-195,6930	133,3506	6,504
4e	-182,6180	134,6494	7,050
5e	-213,2710	136,3269	7,560
6e	-212,3880	136,8145	4,283
7e	-293,5522	138,5476	4,772
8e	-324,5451	143,3417	4,846

Çizelge 2.7. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin nötr hallerinin gaz fazda termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan E_T , HOMO, LUMO değerleri

Bileşik	E_T	HOMO	LUMO
1	-1140,6766	-8,9456	-0,9469
2	-4442,0418	-8,9888	-1,0753
3	-4478,6712	-8,9947	-1,1125
4	-4413,8025	-8,9726	-1,0590
5	-4290,3820	-8,9371	-0,9132
6	-4872,0433	-9,1254	-1,5429
7	-4847,0302	-9,0001	-1,1671
8	-5207,5331	-9,0417	-1,2971

Çizelge 2.8. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda 21.hidroksitten bir proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan E_T , HOMO, LUMO değerleri

Bileşik	E_T	HOMO	LUMO
1a1	-4127,4840	-4,5687	2,1879
2a1	-4429,0125	-4,6978	2,0475
3a1	-4465,6878	-4,8225	2,0193
4a1	-4400,7886	-4,7832	2,0218
5a1	-4277,5329	-4,7872	2,0363
6a1	-4859,6212	-5,5751	1,7672
7a1	-4834,2455	-5,0950	1,9747
8a1	-5195,4264	-5,5183	1,8326

Çizelge 2.9. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda iki proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan E_T , HOMO, LUMO değerleri

Bileşik	E_T	HOMO	LUMO
1b	-4111,8656	-1,3642	5,6862
2b	-4413,8944	-1,4949	5,5210
3b	-4449,7160	-1,4289	5,3803
4b	-4384,8189	-1,4378	4,9094
5b	-4261,5740	-1,3925	5,7044
6b	-4843,8130	-1,6403	5,0769
7b	-4818,2769	-1,4807	5,5042
8b	-5179,6560	-1,6997	5,3580

Çizelge 2.10. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda üç proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan E_T , HOMO, LUMO değerleri

Bileşik	E_T	HOMO	LUMO
1c	-4092,0070	3,0921	8,8097
2c	-4393,7260	2,8906	8,5638
3c	-4430,4539	2,7975	7,8165
4c	-4365,5826	2,7479	7,3768
5c	-4241,7278	3,0730	8,7850
6c	-4824,5974	2,7149	7,4100
7c	-4798,9349	2,9161	7,8270
8c	-5175,5172	2,5622	7,3100

Çizelge 2.11. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda dört proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan E_T , HOMO, LUMO değerleri

Bileşik	E_T	HOMO	LUMO
1d	-4067,6975	7,2175	11,8635
2d			
3d	-4414,2648	2,5661	7,6656
4d	-	-	-
5d	-4038,97884	0,5794	-
6d	-4800,9549	6,6342	10,5882
7d	-4775,0331	6,8638	10,9354
8d	-5139,1879	3,6566	8,5105

Çizelge 2.12. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda indiyumla oluşturdukları komplekslerin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan E_T , HOMO, LUMO değerleri

Bileşik	E_T	HOMO	LUMO
1e	-29303,2613	-9,0128	-2,2953
2e	-4773,1459	-9,0678	-2,3750
3e	-4809,7824	-9,0773	-2,3928
4e	-4744,9386	-9,0169	-2,4127
5e	-4621,4837	-8,9878	-2,2691
6e	-5203,1707	-9,2783	-2,6950
7e	-5178,1495	-9,1145	-2,4629
8e	-5539,1111	-9,1923	-2,5622

2.2.2. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda bilgisayar hesaplamaları sonucunda elde edilen değerler

5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda ($\epsilon=78,4$) ve $T=298K$ 'deki ΔH_f , ΔS ve D değerlerinin nötr halleri Çizelge 2.13'de, proton vermiş halleri Çizelge 2.14-2.18'de verildi. E_T , HOMO ve LUMO değerleri Çizelge 2.19'da, proton vermiş halleri Çizelge 2.20-2.24'de verildi.

Çizelge 2.13. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin nötr hallerinin sıvı fazda termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerleri

Bileşik	$\Delta H_f(\text{kcal/mol})$	$\Delta S(\text{cal/mol})$	D
1	-247,7218	122,8383	6,069
2	-254,0254	133,0043	5,128
3	-240,8337	130,9954	5,100
4	-226,7673	134,9499	5,639
5	-256,9760	127,7544	6,232
6	-275,5224	133,6652	4,559
7	-342,0672	135,8892	3,157
8	-398,4494	141,0903	2,661

Çizelge 2.14. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda bir 21.hidroksilden proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerleri

Bileşik	$\Delta H_f(\text{kcal/mol})$	$\Delta S(\text{cal/mol})$	D
1a1	-342,4653	127,5559	22,742
2a1	-350,3059	135,9723	22,354
3a1	-337,9434	132,7886	22,146
4a1	-323,5195	134,5602	22,248
5a1	-352,1808	133,8656	26,773
6a1	-378,1172	132,6295	21,689
7a1	-445,4176	131,2838	20,111
8a1	-498,4619	138,1147	23,451

Çizelge 2.15. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda bir 8.hidroksilden proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerleri

Bileşik	$\Delta H_f(\text{kcal/mol})$	$\Delta S(\text{cal/mol})$	D
1a2	-343,9287	127,5855	4,530
2a2	-349,6389	128,5885	5,210
3a2	-336,6976	131,7183	5,468
4a2	-322,6592	134,4645	4,861
5a2	-352,9567	131,9655	3,883
6a2	-372,6678	137,4064	11,122
7a2	-443,2900	-	4,928
8a2	-493,7759	140,7328	9,808

Çizelge 2.16. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda iki proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerleri

Bileşik	$\Delta H_f(\text{kcal/mol})$	$\Delta S(\text{cal/mol})$	D
1b	-444,9617	119,1366	29,259
2b	-452,8999	125,1113	28,732
3b	-437,4386	125,2233	25,126
4b	-422,7583	133,2283	25,359
5b	-452,1673	125,5563	27,714
6b	-477,2046	128,5110	26,179
7b	-545,9935	138,0122	23,596
8b	-596,1946	143,1656	24,095

Çizelge 2.17. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda üç proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerleri

Bileşik	$\Delta H_f(\text{kcal/mol})$	$\Delta S(\text{cal/mol})$	D
1c	-528,6536	120,5565	18,096
2c	-535,8400	120,7563	18,374
3c	-523,4280	127,8582	18,443
4c	-508,7918	129,5960	17,920
5c	-536,9843	128,4173	18,464
6c	-561,1529	129,5192	21,889
7c	-630,8192	132,9766	16,664
8c	-661,1226	132,7223	52,785

Çizelge 2.18. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda dört proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerleri

Bileşik	$\Delta H_f(\text{kcal/mol})$	$\Delta S(\text{cal/mol})$	D
1d	-609,5486	118,4826	18,989
2d	-615,6233	123,0878	16,116
3d	-605,1569	121,1009	16,218
4d	-584,8494	129,4117	8,610
5d	-618,6711	118,3799	21,496
6d	-645,7528	125,1815	15,413
7d	-704,8080	127,3779	18,840
8d	-151,3575	81,2311	-

Çizelge 2.19. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin nötr hallerinin sıvı fazda termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan E_T , HOMO, LUMO değerleri

Bileşik	E_T	HOMO	LUMO
1	-4142,5895	-9,2265	-0,9281
2	-4443,9822	-9,2300	-0,9720
3	-4480,6575	-9,2513	-0,9954
4	-4509,8905	-9,0500	-0,9783
5	-4292,2965	-9,1950	-0,9330
6	-4874,8261	-9,2549	-1,0977
7	-4969,2714	-9,2454	-0,9600
8	-5211,2335	-9,2070	-0,9340

Çizelge 2.20. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda 21.oksijenden bir proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan E_T , HOMO, LUMO değerleri

Bileşik	E_T	HOMO	LUMO
1a1	-4131,3652	-8,3292	-0,9063
2a1	-4432,8246	-8,3025	-0,9717
3a1	-4474,2564	-8,0422	-0,9634
4a1	-4404,6336	-8,2858	-0,9581
5a1	-4281,0923	-8,2304	-0,9310
6a1	-4863,9423	-8,7832	-0,8998
7a1	-4838,3199	-8,5425	-0,8918
8a1	5200,2378	-8,6660	-0,8457

Çizelge 2.21. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda 8.oksijenden bir proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan E_T , HOMO, LUMO değerleri

Bileşik	E_T	HOMO	LUMO
1a2	-4131,4287	-8,1130	-0,8928
2a2	-4432,7957	-8,1270	-0,9977
3a2	-4469,4819	-8,1179	-1,0293
4a2	-4404,5963	-8,1281	-0,9953
5a2	-4281,1259	-8,1169	-0,8913
6a2	-4863,7060	-8,1605	-1,0560
7a2	-4838,2276	-8,1346	-0,9486
8a2	5200,0346	-8,0920	-0,8948

Çizelge 2.22. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda iki proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan E_T , HOMO, LUMO değerleri

Bileşik	E_T	HOMO	LUMO
1b	-4120,4772	-8,1238	-0,5908
2b	-4421,9408	-8,1911	-0,3204
3b	-4458,5177	-8,0957	-0,6596
4b	-4393,6043	-8,0928	-0,6435
5b	-4270,0954	-8,0274	-0,6424
6b	-4852,9065	-8,1983	-0,5502
7b	-4827,3486	-8,1552	-0,5468
8b	-5189,1432	-8,1187	-0,5545

Çizelge 2.23. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda üç proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan E_T , HOMO, LUMO değerleri

Bileşik	E_T	HOMO	LUMO
1c	-4108,7737	-7,2738	-0,5647
2c	-4410,2048	-7,3115	-0,6662
3c	-4446,9139	-7,3118	-0,6923
4c	-4382,0024	-7,3212	-0,6221
5c	-4258,4408	-7,2664	-0,5508
6c	-4841,2141	-7,2630	-0,5755
7c	-4815,6943	-7,3081	-0,5640
8c	-5191,9587	-6,4249	-

Çizelge 2.24. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda dört proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan E_T , HOMO, LUMO değerleri

Bileşik	E_T	HOMO	LUMO
1d	-4096,9490	-6,8610	-0,0031
2d	-4398,3318	-6,8362	-0,1643
3d	-4435,1253	-6,8882	-0,1970
4d	-4369,9679	-6,7903	-0,4226
5d	-4246,6504	-6,8623	-0,0349
6d	-4829,5500	-6,8666	-0,5781
7d	-4803,5701	-6,7825	-0,4813
8d	-5139,1879	3,6566	8,5105

2.2.3. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi molekülleri ve bu moleküllerin indiyumla oluşturdukları komplekslerin gaz fazda bilgisayar hesaplamaları sonucunda elde edilen değerler

Gaz fazında ve T=298K'deki hesaplamada metalsiz moleküllerin bağ açısı Çizelge 2.25'de, dihedral açıları Çizelge 2.27'de, bağ uzunlukları Çizelge 2.29'da ve elektron yükü ve elektron yoğunlukları Çizelge 2.31'de; metali moleküllerin bağ açıları Çizelge 2.26'da, dihedral açıları Çizelge 2.28'de, bağ uzunlukları Çizelge 2.30'da ve elektron yükü ve elektron yoğunlukları Çizelge 2.32'de verildi.

Çizelge 2.25. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda nötr hallerinin bağ açısı değerleri (°)

Bağ Açısı	Moleküller							
	1	2	3	4	5	6	7	8
O(8)C(2)C(1)	124	124,1	124,1	124,1	124	124,1	124,1	124,1
O(21)C(20)C(15)	116,1	115,9	115,7	115,8	116,1	116,1	116,1	116,3
C(1)N(7)N(14)	120,5	120,6	120,6	120,6	120,5	120,7	120,6	120,6
C(15)N(14)N(7)	119,1	119,1	119,1	119,1	119,1	119	119,1	119,3

Çizelge 2.26. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda indiyumla oluşturdukları kompleks bileşiklerinin bağ açısı değerleri(°)

Bağ Açısı	Moleküller							
	1e	2e	3e	4e	5e	6e	7e	8e
O(8)C(2)C(1)	121,9	121,8	121,8	124,6	121,9	121,7	121,8	121,7
O(20)C(19)C(14)	123,3	123,1	122,9	120,2	123,3	123,1	123,1	123,3
C(1)N(7)N(13)	124,5	124,5	124,5	121,7	124,4	124,5	124,4	124,5
C(14)N(13)N(7)	121,3	121,3	121,4	123,5	121,4	121,5	121,5	121,4
In(26)O(8)C(2)	110,4	110,4	110,4	112,9	110,4	110,4	110,4	110,4
In(26)O(20)C(19)	114,7	114,4	114,6	111,8	114,2	115,5	114,9	115,5
O(8)In(26)O(20)	126,7	126,4	126,5	125,8	126,3	127,2	126,8	127,3

Çizelge 2.27. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda nötr hallerinin dihedral açı değerleri(°)

Dihedral Aç	Moleküller							
	1	2	3	4	5	6	7	8
O(8)C(2)C(1)N(7)	-0,5	-0,5	-0,5	-0,5	-0,5	-0,3	0	-0,5
O(21)C(20)C(15)N(14)	5,5	5,8	5,8	5,7	5,4	6,1	-4,9	-4,3
C(1)N(7)N(14)C(15)	-179,2	-179,2	-179,2	-179,3	-179,2	-179,3	179,1	179

Çizelge 2.28. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda indiyumla oluşturdukları kompleks bileşiklerinin dihedral açı değerleri(°)

Dihedral Aç	Moleküller							
	1e	2e	3e	4e	5e	6e	7e	8e
O(8)C(2)C(1)N(7)	1,6	1,9	1,8	8,5	1,8	1,6	1,7	1,6
O(20)C(19)C(14)N(13)	17,3	15,4	15,3	2,1	15,3	16,9	15,1	17,3
C(1)N(7)N(13)C(14)	168,7	168,8	168,8	168,2	168,6	168,9	168,8	168,8
In(26)O(8)C(2)C(1)	-10,1	-10,5	-10,5	35,1	-10,4	-10,2	-10,5	-10,4
In(26)O(20)C(19)C(14)	29,6	31,7	31,6	-11,8	31,5	29,7	31,2	28,8
O(8)In(26)O(20)C(19)	-121,2	-122,2	-122,1	98	-122	-120,9	121,5	-120,3
O(20)In(26)O(8)C(2)	96,3	96,1	96,1	-121	96,4	95,4	96	95,9

Çizelge 2.29. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda nötr hallerinin bağ uzunluğu değerleri(°A)

Bağ Uzunluğu	Moleküller							
	1	2	3	4	5	6	7	8
O(8)C(2)	1,366	1,366	1,366	1,366	1,366	1,366	1,366	1,366
C(2)C(1)	1,137	1,413	1,413	1,413	1,413	1,414	1,413	1,413
C(1)N(7)	1,441	1,440	1,440	1,440	1,441	1,438	1,440	1,439
N(7)N(14)	1,229	1,229	1,229	1,229	1,229	1,230	1,229	1,230
N(14)C(15)	1,452	1,452	1,452	1,452	1,453	1,454	1,453	1,453
C(15)C(20)	1,421	1,423	1,425	1,424	1,421	1,424	1,422	1,422
C(20)O(21)	1,351	1,350	1,349	1,350	1,352	1,342	1,346	1,343

Çizelge 2.30. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda indiyumla oluşturdukları kompleks bileşiklerinin bağ uzunluğu değerleri(°A)

Bağ Uzunluğu	Moleküller							
	1e	2e	3e	4e	5e	6e	7e	8e
O(8)C(2)	1,336	1,336	1,336	1,336	1,336	1,338	1,337	1,337
C(2)C(1)	1,424	1,424	1,424	1,423	1,424	1,425	1,424	1,424
C(1)N(7)	1,432	1,431	1,431	1,421	1,432	1,430	1,431	1,431
N(7)N(13)	1,242	1,242	1,242	1,244	1,242	1,241	1,242	1,242
N(13)C(14)	1,431	1,433	1,432	1,440	1,432	1,431	1,433	1,433
C(14)C(19)	1,433	1,432	1,435	1,440	1,430	1,437	1,434	1,436
C(19)O(20)	1,319	1,320	1,319	1,317	1,322	1,308	1,314	1,309
O(8)In(26)	2,092	2,091	2,090	2,066	2,091	2,087	2,073	2,073
O(20)In(26)	2,07	2,072	2,072	2,100	2,071	2,075	2,089	2,088

Çizelge 2.31. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda nötr hallerinin elektron yükü ve elektron yoğunluğu değerleri

Bileşik		1	2	3	4	5	6	7	8
7.N	e ⁻ yükü	0,0196	0,0249	0,0247	0,0213	0,0196	0,0288	0,0286	0,0205
	e ⁻ yoğ	4,9804	4,9751	4,9753	4,9787	4,9804	4,9712	4,9714	4,9795
8.O	e ⁻ yükü	-0,2766	-0,2759	-0,2766	-0,2771	-0,2765	-0,2769	-0,2775	-0,2773
	e ⁻ yoğ	6,2766	6,2759	6,2766	6,2771	6,2765	6,2769	6,2775	6,2773
10.O	e ⁻ yükü	-0,2733	-0,2752	-0,2746	-0,2744	-0,2732	-0,2743	-0,2746	-0,2738
	e ⁻ yoğ	6,2733	6,2752	6,2746	6,2744	6,2732	6,2743	6,2746	6,2738
12.O	e ⁻ yükü	-0,2775	-0,2796	-0,2776	-0,2780	-0,2774	-0,2779	-0,2775	-0,2781
	e ⁻ yoğ	6,2775	6,2796	6,2776	6,2780	6,2774	6,2779	6,2777	6,2781
14.N	e ⁻ yükü	-0,0402	-0,406	-0,0422	-0,0385	-0,0403	-0,0430	-0,0448	-0,0361
	e ⁻ yoğ	5,0402	5,0406	5,0421	5,0385	5,0403	5,0430	5,0448	5,0361
21.O	e ⁻ yükü	-0,2977	-0,2890	-0,2891	-0,2916	-0,2978	-0,2740	-0,2841	-0,2828
	e ⁻ yoğ	6,2977	6,2890	6,2891	6,2916	6,2978	6,2740	6,2841	6,2828

Çizelge 2.32. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda indiyumla oluşturdukları kompleks bileşiklerinin elektron yükü ve elektron yoğunluğu değerleri

Bileşik		1e	2e	3e	4e	5e	6e	7e	8e
7.N	e ⁻ yükü	0,0074	0,0112	0,0117	0,0106	0,0071	0,0188	0,0123	0,0148
	e ⁻ yoğ	4,9926	4,9888	4,9883	4,9894	4,9929	4,9812	4,9877	4,9852
8.O	e ⁻ yükü	-0,2402	-0,2395	-0,2394	-0,2397	-0,2403	-0,2379	-0,2398	-0,2397
	e ⁻ yoğ	6,2402	6,2395	6,2394	6,2397	6,2403	6,2379	6,2398	6,2397
10.O	e ⁻ yükü	-0,2015	-0,2010	-0,2009	-0,2011	-0,2016	-0,1994	-0,2007	-0,2005
	e ⁻ yoğ	6,2015	6,2010	6,2009	6,2011	6,2016	6,1994	6,2007	6,2005
12.O	e ⁻ yükü	-0,1987	-0,1981	-0,1980	-0,1982	-0,1988	-0,1965	-0,1979	-0,1976
	e ⁻ yoğ	6,1987	6,1981	6,1980	6,1982	6,1988	6,1965	6,1980	6,1976
14.N	e ⁻ yükü	-0,0528	-0,0066	-0,0064	-0,0059	-0,0051	-0,0125	-0,0076	-0,0118
	e ⁻ yoğ	5,0053	5,0066	5,0064	5,0059	5,0052	5,0125	5,0076	5,0118
21.O	e ⁻ yükü	-0,2587	-0,2560	-0,2558	-0,2567	-0,2590	-0,2441	-0,2514	-0,2487
	e ⁻ yoğ	6,2587	6,2560	6,2558	6,2567	6,2590	6,2441	6,2514	6,2487

2.2.3. İndiyum hidroksitin gaz fazda bilgisayar hesaplamaları sonucunda elde edilen değerler

Gaz fazında ve $T=298K$ 'deki hesaplamada ΔH_f , ΔS ve D değerleri Çizelge 2.33'de, E_T , HOMO ve LUMO değerleri Çizelge 2.34'de, bağ açısı Çizelge 2.35'de ve bağ uzunluğu Çizelge 2.36'da verildi.

Çizelge 2.33. İndiyumun hidroksitin $[In(OH)_3]$ gaz fazda termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerleri

Molekül	$\Delta H_f(kcal/mol)$	$\Delta S(cal/mol)$	D
$In(OH)_3$	-93,2651	83,0454	2,398

Çizelge 2.34. İndiyumun hidroksitin $[In(OH)_3]$ gaz fazda termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan E_T , HOMO ve LUMO değerleri

Molekül	E_T	HOMO	LUMO
$In(OH)_3$	-980,3074	-11,6594	-2,0604

Çizelge 2.35. $In(OH)_3$ molekülünün bağ açısı değerleri

Molekül	Bağ Açısı($^\circ$)		
$In(OH)_3$	O(3)In(1)O(2)	O(4)In(1)O(2)	O(4)In(1)O(3)
	119,4	119	119,4

Çizelge 2.36. $In(OH)_3$ bileşiğinin bağ uzunluğu değerleri

Molekül	Bağ Uzunluğu($^\circ A$)		
$In(OH)_3$	In(1)O(2)	In(1)O(3)	In(1)O(4)
	2,081	2,080	2,080

3. SONUÇ VE TARTIŞMA

3.1. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin termodinamik hesaplamaları

3.1.1. ΔG_f hesaplamaları

Bilgisayar hesaplamalarından elde edilen ΔH_f , ΔS değerlerinden ΔG_f aşağıdaki şekilde hesaplandı.

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T \Delta S \quad (1)$$

$$\Delta G_f = -247,7218 \text{ kcal/mol} - (298^\circ \text{K} \times 122,8383 \text{ cal/mol} \times 10^{-3})$$

$$\Delta G_f = -284,3276 \text{ kcal/mol}$$

Eşitlik 1 kullanılarak hesaplanan ΔG_f değerleri Çizelge 3.1-3.13'de verildi.

Çizelge 3.1. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerlerinden elde edilen ΔG_f değeri

Bileşik	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (cal/mol)	ΔG_f (kcal/mol)
1	-203,6120	124,1411	-166,6179
2	-209,2799	130,6319	-248,2082
3	-195,0276	133,0011	-234,6619
4	-181,3802	133,5842	-221,1883
5	-212,8265	128,6817	-251,1736
6	-211,3494	132,3616	-250,7932
7	-292,7014	131,3837	-331,8537
8	-323,0677	136,2235	-363,6623

Çizelge 3.2. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda bir proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerlerinden elde edilen ΔG_f değeri

Bileşik	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (cal/mol)	ΔG_f (kcal/mol)
1a	-252,9622	124,5450	-290,0766
2a	-262,3976	131,1004	-301,4655
3a	-249,2035	130,1732	-287,9951
4a	-234,8527	130,8943	-273,8593
5a	-270,0993	126,1229	-307,6839
6a	-278,4687	132,9714	-318,0942
7a	-351,4587	134,9063	-391,6608
8a	-387,5087	136,5296	-428,1945

Çizelge 3.3. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda iki proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerlerinden elde edilen ΔG_f değeri

Bileşik	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (cal/mol)	ΔG_f (kcal/mol)
1b	-246,3744	119,2135	-281,9000
2b	-257,2534	125,7181	-294,7174
3b	-234,4669	128,5191	-272,7656
4b	-220,1633	128,9210	-258,5818
5b	-255,6580	123,5896	-292,4877
6b	-267,5029	130,5697	-306,4127
7b	-336,7954	129,2365	-375,3079
8b	-377,4150	133,5289	-417,2066

Çizelge 3.4. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda üç proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerlerinden elde edilen ΔG_f değeri

Bileşik	$\Delta H_f(\text{kcal/mol})$	$\Delta S(\text{cal/mol})$	$\Delta G_f(\text{kcal/mol})$
1c	-142,0024	118,0262	-177,1442
2c	-155,8298	124,8870	-193,0461
3c	-143,8506	124,2086	-180,8648
4c	-130,1424	124,8976	-167,3619
5c	-151,5753	122,7261	-188,1477
6c	-177,9622	123,3944	-214,7337
7c	-244,3371	125,0250	-281,5946
8c	-281,9718	130,6001	-320,8906

Çizelge 3.5. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda dört proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerlerinden elde edilen ΔG_f değeri

Bileşik	$\Delta H_f(\text{kcal/mol})$	$\Delta S(\text{cal/mol})$	$\Delta G_f(\text{kcal/mol})$
1d	65,0064	113,3296	31,2342
2d	-	-	-
3d	-124,1009	112,4629	-157,6148
4d	134,628	114,0657	100,6364
5d	-37,5899	129,3184	-76,1268
6d	-13,6670	118,8010	-49,0697
7d	-46,7283	120,1325	-82,5278
8d	-151,3575	121,4055	-187,5363

Çizelge 3.6. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerlerinden elde edilen ΔG_f değeri

Bileşik	$\Delta H_f(\text{kcal/mol})$	$\Delta S(\text{cal/mol})$	$\Delta G_f(\text{kcal/mol})$
1	-247,7218	122,8383	-284,3276
2	-254,0254	133,0043	-293,6607
3	-240,8337	130,9954	-279,8703
4	-226,7673	134,9499	-266,9823
5	-256,9760	127,7544	-295,0468
6	-275,5224	133,6652	-315,3546
7	-342,0672	135,8892	-382,5622
8	-398,4494	141,0903	-440,4943

Çizelge 3.7. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda 21.oksijenden bir proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerlerinden elde edilen ΔG_f değeri

Bileşik	$\Delta H_f(\text{kcal/mol})$	$\Delta S(\text{cal/mol})$	$\Delta G_f(\text{kcal/mol})$
1a1	-342,4653	127,5559	-380,4769
2a1	-350,3059	135,9723	-390,8256
3a1	-337,9434	132,7886	-377,5144
4a1	-323,5195	134,5602	-363,6184
5a1	-352,1808	133,8656	-392,0728
6a1	-378,1172	132,6295	-417,6408
7a1	-445,4176	131,2838	-484,5402
8a1	-498,4619	138,1147	-539,6200

Çizelge 3.8. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda 8. oksijenden bir proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerlerinden elde edilen ΔG_f değeri

Bileşik	$\Delta H_f(\text{kcal/mol})$	$\Delta S(\text{cal/mol})$	$\Delta G_f(\text{kcal/mol})$
1a2	-343,9287	127,5855	-381,9492
2a2	-349,6389	128,5885	-387,9583
3a2	-336,6976	131,7183	-375,9497
4a2	-322,6592	134,4645	-362,7296
5a2	-352,9567	131,9655	-392,2824
6a2	-372,6678	137,4064	-413,6149
7a2	-443,2900	138,4711	-484,5544
8a2	-493,7759	140,7328	-535,7143

Çizelge 3.9. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda iki proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerlerinden elde edilen ΔG_f değeri

Bileşik	$\Delta H_f(\text{kcal/mol})$	$\Delta S(\text{cal/mol})$	$\Delta G_f(\text{kcal/mol})$
1b	-444,9617	119,1366	-480,4644
2b	-452,8999	125,1113	-490,1831
3b	-437,4386	125,2233	-474,7551
4b	-422,7583	133,2283	-462,1406
5b	-452,1673	125,5563	-500,7330
6b	-477,2046	128,5110	-515,5009
7b	-545,9935	138,0122	-587,1211
8b	-596,1946	143,1656	-638,8580

Çizelge 3.10. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda üç proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerlerinden elde edilen ΔG_f değeri

Bileşik	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (cal/mol)	ΔG_f (kcal/mol)
1c	-528,6536	120,5565	-564,5794
2c	-535,8400	120,7563	-571,8254
3c	-523,4280	127,8582	-561,5297
4c	-508,7918	129,5960	-547,4114
5c	-536,9843	128,4173	-575,2527
6c	-561,1529	129,5192	-599,7496
7c	-630,8192	132,9766	-670,4462
8c	-661,1226	132,7223	-700,6738

Çizelge 3.11. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin sıvı fazda dört proton vermiş hallerinin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerlerinden elde edilen ΔG_f değeri

Bileşik	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (cal/mol)	ΔG_f (kcal/mol)
1d	-609,5486	118,4826	-644,8564
2d	-615,6233	123,0878	-651,8371
3d	-605,1569	121,1009	-641,2450
4d	-584,8494	129,4117	-623,4141
5d	-618,6711	118,3799	-653,9483
6d	-645,7528	125,1815	-683,0569
7d	-704,8080	127,3779	-742,7666
8d	-151,3575	81,2311	-175,5644,

Çizelge 3.12. Bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin gaz fazda indiyumla oluşturdukları komplekslerin termodinamik özelliklerinin PM3 metoduyla hesaplanan değerlerinden elde edilen ΔG_f değeri

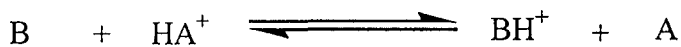
Bileşik	$\Delta H_f(\text{kcal/mol})$	$\Delta S(\text{cal/mol})$	$\Delta G_f(\text{kcal/mol})$
1e	-204,2590	131,6119	-243,4793
2e	-209,7800	138,0586	-250,9215
3e	-195,6930	133,3506	-235,4315
4e	-182,6180	134,6494	-222,7435
5e	-213,2710	136,3269	-253,8964
6e	-212,3880	136,8145	-253,1587
7e	-293,5522	138,5476	-3348394
8e	-324,5451	143,3417	-367,2609

Çizelge 3.13. İndiyum hidroksit molekülünün gaz fazda bilgisayar hesaplamaları sonucunda elde edilen değerlerinden elde edilen ΔG_f değeri

Bileşik	$\Delta H_f(\text{kcal/mol})$	$\Delta S(\text{cal/mol})$	$\Delta G_f(\text{kcal/mol})$
In(OH) ₃	-93,2651	83,0454	-118,0126

3.2. Sıvı faz çalışmaları

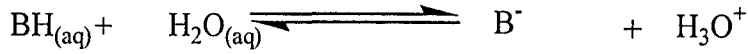
a -) Genel



$$\text{Asitlik} : \delta \Delta G_{BH^+} = [\Delta G_{(B)} + \Delta G_{(HA^+)}] - [\Delta G_{(BH^+)} + \Delta G_{(A)}]$$

$$\text{Bazlık} : \delta \Delta G_B = [\Delta G_{(BH^+)} + \Delta G_{(A)}] - [\Delta G_{(B)} + \Delta G_{(HA^+)}]$$

b -) Sulu faz



$$\text{Asitlik : } \delta \Delta G_{\text{BH}} = [\Delta G_{(\text{BH})} + \Delta G_{(\text{H}_2\text{O})}] - [\Delta G_{(\text{B}^-)} + \Delta G_{(\text{H}_3\text{O}^+)}] \quad (2)$$

$$\text{Bazlık : } \delta \Delta G_{\text{B}^-} = [\Delta G_{(\text{B}^-)} + \Delta G_{(\text{H}_3\text{O}^+)}] - [\Delta G_{(\text{BH})} + \Delta G_{(\text{H}_2\text{O})}] \quad (3)$$

Sulu fazda BH asitinin konjuge bazı B⁻'nin standart serbest enerji değişimi yukarıdaki reaksiyona göre eşitlik (2) den hesaplanır.

Sulu fazda B⁻ bazının standart serbest enerji değişimi yukarıdaki reaksiyona göre eşitlik (3) den hesaplanır.

Sulu çözeltide PM3 hesaplarına göre H₃O⁺ ve H₂O'nun ΔH_f sırası ile 61,37 kcal/mol ve -61,92 kcal/mol'dür ve H₃O⁺ ve H₂O'nun ΔS sırası ile 45,99cal/mol.K ve 45,00cal/mol.K'dir. Bunlara göre H₃O⁺ ve H₂O için hesaplanan standart serbest enerji (ΔG_f) değerleri sırasıyla 47,66 kcal/mol ve – 75,33kcal/mol olarak hesaplandı.

$$\text{pK}_{\text{a}(\text{BH})} = \frac{\delta \Delta G_{\text{BH}}}{2,303 \text{ RT}} \quad (4)$$

$$\text{pK}_{\text{a}(\text{B}^-)} = \frac{\delta \Delta G_{\text{B}^-}}{2,303 \text{ RT}} \quad (5)$$

Çalışılan moleküllerin sulu fazda pK_a değerleri, eşitlik (3) ve (5)'den hesaplanan δΔG_{B⁻} ve pK_{aB⁻} değerleri aşağıdaki şekilde hesaplandı.

Molekül 1'inbirinci proton vermesinin hesaplanması;

$$\delta \Delta G_{B^-} = [\Delta G_{(B^-)} + \Delta G_{(H_3O^+)}] - [\Delta G_{(BH)} + \Delta G_{(H_2O)}]$$

$$\delta \Delta G_{B^-} = \Delta G_{(B^-)} + \Delta G_{(H_3O^+)} - \Delta G_{(BH)} - \Delta G_{(H_2O)}$$

$$\delta \Delta G_{B^-} = \Delta G_{(B^-)} + 47,66 - \Delta G_{(BH)} - (-75,33)$$

$$\delta \Delta G_{B^-} = [\Delta G_{(B^-)} - \Delta G_{(BH)}] - 122,99$$

$$\delta \Delta G_{B^-} = [-380,4769 - (-284,3276)] - 122,99$$

$$\delta \Delta G_{B^-} = -219,1393$$

$$pK_{a(B^-)} = -160,6948$$

$$pK_{a(B^-)} = \frac{-219,1393}{2,303 \cdot 1,987 \cdot 10^{-3} \cdot 298}$$

$$pK_{a(B^-)} = -160,6948$$

Eşitlik 3 ve 5 kullanılarak hesaplanan $\delta \Delta G_{B^-}$ ve $pK_{a(B^-)}$ değerleri çizelge 3.14 – 3.17’de verildi.

Çizelge 3.14. Sulu fazda çalışılan 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin PM3 metodunda 21.hidroksilden birinci proton verme için pK_a değerleri

Konjuge asit (B)	Konjuge baz (B ⁻)	$\delta \Delta G_{B(B^-)^a}$ (kkal/mol)	$pK_a (B^-)^b$	$pK_a(\text{deneysel})^c$ 10^{-4}	pK_a^d 10^{-4}
1	1a1	-219,1393	-160,6948	4,95	5,3997
2	2a1	-220,1549	-161,4396	0,181	-
3	3a1	-223,6341	-163,9909		
4	4a1	-219,6261	-161,0518		
5	5a1	-220,0160	-161,3377		
6	6a1	-225,2762	-165,1950	4,29	4,4712
7	7a1	-224,9680	-164,9690	4,25	4,5179
8	8a1	-222,1157	-162,8774	5,85	4,9494

^aEşitlik 3 den hesaplandı

^bEşitlik 5 den hesaplandı

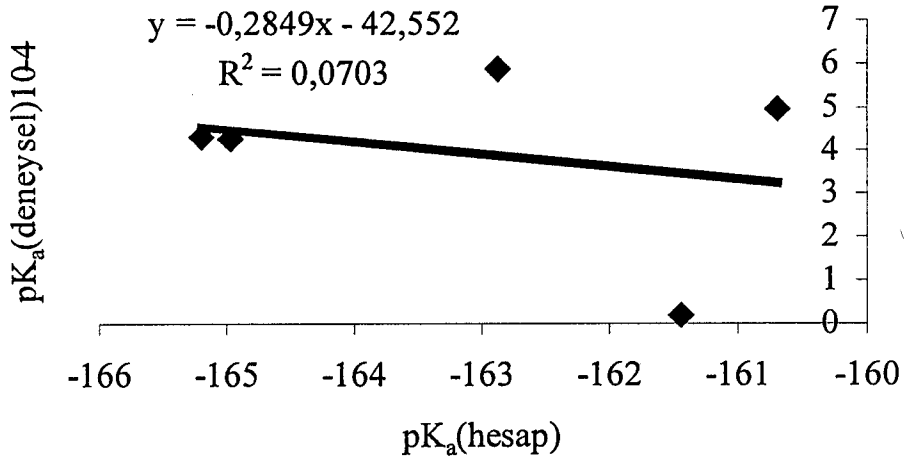
^aEşitlik 3 den hesaplandı.

^bEşitlik 5 den hesaplandı.

^cLiteratür bilgilerinden alınan değerler: (Guseyinov (Hüseyinli), 1982; Gambarov ve Guseyinov (Hüseyinli), 1977, 1978, 1980; Gambarov ve arkadaşları, 1982; Savvin ve arkadaşları, 1986)

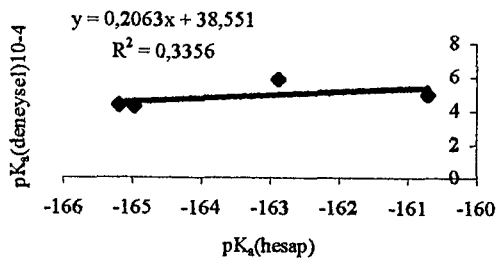
^dHesaplanan pK_a ile deneysel pK_a değerlerinin koralasyonundan hesaplanan pK_a değeri

Çalışılan moleküllerin Eşitlik 5'den hesaplanan pK_a ve deneysel pK_a değerleri grafiğe geçirilerek (a) grafikleri çizildi. Aradaki koralasyona göre uyum göstermeyen 2. değer çıkarılarak (b) grafikleri çizildi.



(a)

Gafik 3.1. (a) Çalışılan moleküllerin 21. hidroksilden bir proton vererek hesaplanan pK_a ile deneysel pK_a değerlerinin grafiği



(b)

Grafik 3.1. (b) Çalışılan moleküllerin 21. hidroksitten bir proton vererek hesaplanan pK_a ile deneysel pK_a değerlerinin uyum göstermeyen 2. noktanın çıkarılması ile elde edilen grafiği

Çizelge 3.15. Sulu fazda çalışılan 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin PM3 metodunda 8.hidroksilden birinci proton verme için pK_a değerleri

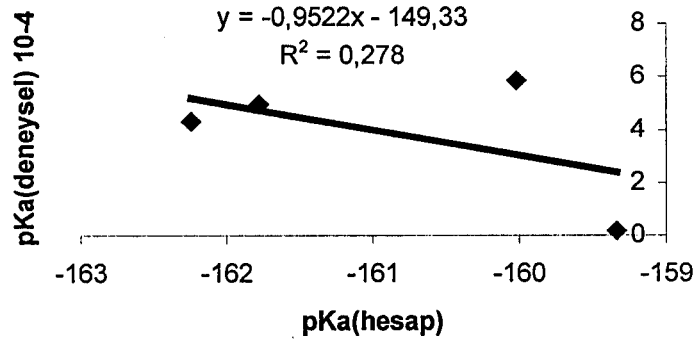
Konjuge asit (B)	Konjuge baz (B ⁻)	$\delta \Delta G_B(B^-)^a$ (kkal/mol)	$pK_a(B^-)^b$	$pK_a(\text{deneysel})^c$ 10^{-4}	pK_a^d 10^{-4}
1	1a2	-220,6116	-161,7745	4,95	4,3259
2	2a2	-217,2876	-159,3370	0,181	1,8974
3	3a2	-219,0694	-160,6436		
4	4a2	-218,7373	-160,4000		
5	5a2	-220,2256	-161,4914		
6	6a2	-221,2503	-162,2428	4,29	4,7925
7	7a2	-	-	4,25	-
8	8a2	-218,2100	-160,0134	5,85	-

^aEşitlik 3 den hesaplandı

^bEşitlik 5 den hesaplandı

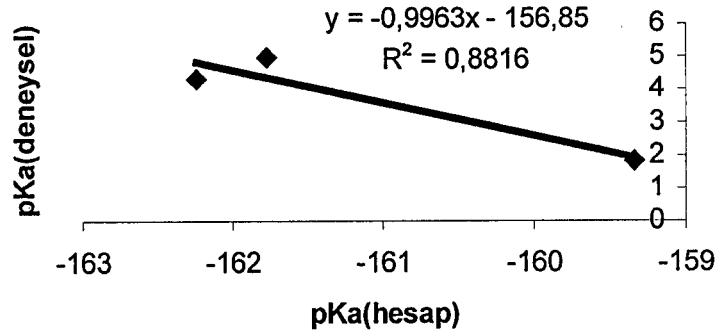
^cLiteratür bilgilerinden alınan değerler: (Guseyinov (Hüseyinli), 1982; Gambarov ve Guseyinov (Hüseyinli), 1977, 1978, 1980; Gambarov ve arkadaşları, 1982; Savvin ve arkadaşları, 1986).

^dHesaplanan pK_a ile deneysel pK_a değerlerinin korelasyonundan hesaplanan pK_a değeri.



(a)

Grafik 3.2. (a) Çalışılan moleküllerin 8. hidroksilden bir proton vererek hesaplanan pK_a ile deneysel pK_a değerlerinin grafiği



(b)

Grafik 3.2. (b) Çalışılan moleküllerin 8. hidroksilden bir proton vererek hesaplanan pK_a ile deneysel pK_a değerlerinin uyum göstermeyen 2. noktanın çıkarılması ile elde edilen grafiği

Çizelge 3.14 ve Çizelge 3.15’de moleküllerin ilk proton vermesinin 8.-OH’tan mı yoksa 21. -OH’tan mı olacağı incelendi. Hesaplama sonuçlarından ve Grafik 3.1 ve Grafik 3.2 incelendiğinde en iyi koralasyon Grafik 3. 2. (b)de olduğu görüldü. Buradan da ilk proton vermenin 8.-OH’den gerçekleşeceğini söyleyebiliriz. Grafiklerde 2.nolu noktanın yani molekül 2’nin uyum sağlamadığını söyleyebiliriz.

Çizelge 3.16. Sulu fazda çalışılan 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi molcküllerinin PM3 metodunda ikinci proton verme için pK_a değerleri

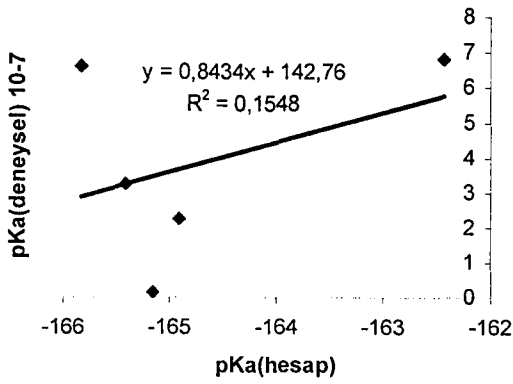
Konjuge asit (B)	Konjuge baz (B')	$\delta \Delta G_B(B^-)^a$ (kkal/mol)	pK _a (B ⁻) ^b	pK _a (deneysel) ^c 10 ⁻⁷	pK _a ^d 10 ⁻⁷
1a2	1b	-221,5052	-162,4336	6,80	6,6270
2a2	2b	-225,2148	-165,1539	0,150	1,9356
3a2	3b	-221,7454	-162,6097		
4a2	4b	-222,4010	-163,0905		
5a2	5b	-231,4406	-169,7194		
6a2	6b	-224,8760	-164,9055	2,25	2,3640
7a2	7b	-225,5567	-165,4046	3,24	1,5032
8a2	8b	-226,1337	-165,8276	6,59	-

^aEşitlik 3 den hesaplandı

^bEşitlik 5 den hesaplandı

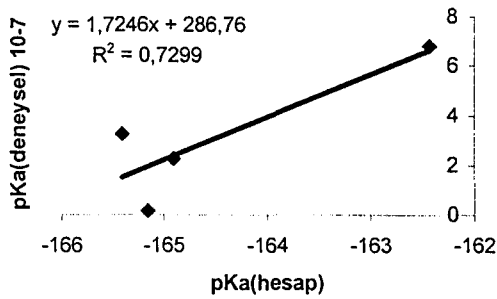
^cLiteratür bilgilerinden alınan değerler: (Guseyinov (Hüseyinli), 1982; Gambarov ve Guseyinov (Hüseyinli), 1977, 1978, 1980; Gambarov ve arkadaşları, 1982; Savvin ve arkadaşları, 1986)

^dHesaplanan pK_a ile deneysel pK_a değerlerinin koralasyonundan hesaplanan pK_a değeri



(a)

Grafik 3.3. (a) Çalışılan moleküllerin iki proton vererek hesaplanan pK_a ile deneysel pK_a değerlerinin grafiği



(b)

Grafik 3.3. (b) Çalışılan moleküllerin iki proton vererek hesaplanan pK_a ile deneysel pK_a değerlerinin uygun olmayan noktaların çıkarılması ile elde edilen grafiği

İkinci proton verme için Çizelge 3.16 ve Grafik 3.3 incelendiğinde, uyum sağlamayan 8.nokta çıkarıldığında tüm noktaların deneysel değer ile uyum içinde olduğu gözlemlendi.

Çizelge 3.17. Sulu fazda çalışılan 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin PM3 metodunda üçüncü proton verme için pK_a değerleri

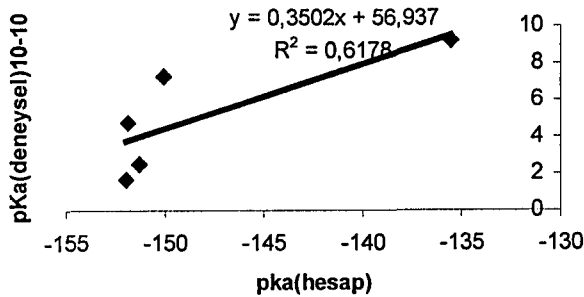
Konjuge asit (B)	Konjuge baz (B ⁻)	$\delta \Delta G_B(B^-)^a$ (kcal/mol)	pK _a (B ⁻) ^b	pK _a (deneysel) ^c 10 ⁻¹⁰	pK _a ^d 10 ⁻¹⁰
1b	1c	-207,1050	-151,8701	4,71	3,7521
2b	2c	-204,6323	-150,0569	7,22	4,3871
3b	3c	209,7646	-153,8204		
4b	4c	-208,2608	-152,7176		
5b	5c	-197,5097	-144,8339		
6b	6c	-207,2387	-151,9681	1,68	3,7178
7b	7c	-206,3151	-151,2909	2,50	3,9549
8b	8c	-184,8058	-135,5181	9,21	9,4786

^aEşitlik 3 den hesaplandı

^bEşitlik 5 den hesaplandı

^cLiteratür bilgilerinden alınan değerler (Guseyinov (Hüseyinli), 1982; Gambarov ve Guseyinov (Hüseyinli), 1977, 1978, 1980; Gambarov ve arkadaşları, 1982; Savvin ve arkadaşları, 1986)

^dHesaplanan pK_a ile deneysel pK_a değerlerinin koralasyonundan hesaplanan pK_a değeri



(a)

Grafik 3.4. (a) Çalışılan moleküllerin üç proton vererek hesaplanan pK_a ile deneysel pK_a değerlerinin grafiği

Üçüncü proton verme çalışmaları Çizelge 3.17 ve Grafik 3.4 incelendiğinde deneysel değerlerin teorik hesaplamalarla elde edilen değerlerle uyum içerisinde olduğunu söyleyebiliriz.

Çizelge 3.18. Sulu fazda çalışılan 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin PM3 metodunda dördüncü proton verme için pK_a değerleri

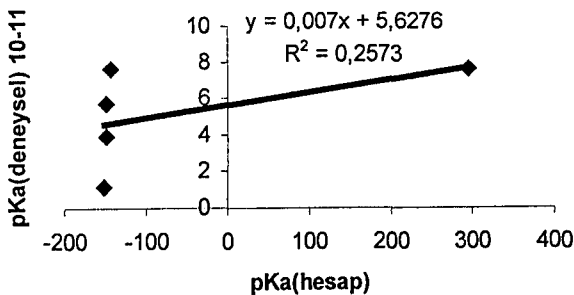
Konjuge asit (B)	Konjuge baz (B ⁻)	$\delta \Delta G_B(B^-)^a$ (kkal/mol)	$pK_a(B^-)^b$	$pK_a(\text{deneysel})^c$ 10^{-11}	pK_a^d 10^{-11}
1c	1d	-203,2670	-149,0557	3,93	3,9137
2c	2d	-203,0017	-148,8612	5,72	4,0535
3c	3d	-202,7053	-148,6438		
4c	4d	-171,1514	-125,5053		
5c	5d	-201,6856	-147,8961		
6c	6d	-206,2973	-151,2778	1,15	2,3166
7c	7d	-195,3104	-143,2211	7,61	8,1069
8c	8d	402,1194	294,8741	7,64	-

^aEşitlik 3 den hesaplandı

^bEşitlik 5 den hesaplandı

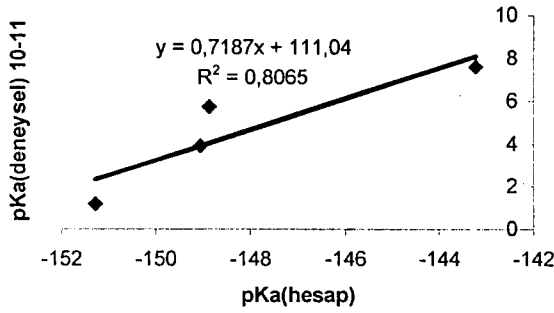
^cLiteratür bilgilerinden alınan değerler: (Guseyinov (Hüseyinli), 1982; Gambarov ve Guseyinov (Hüseyinli), 1977, 1978, 1980; Gambarov ve arkadaşları, 1982; Savvin ve arkadaşları, 1986)

^dHesaplanan pK_a ile deneysel pK_a değerlerinin korelasyonundan hesaplanan pK_a değeri



(a)

Grafik 3.5. (a) Çalışılan moleküllerin dört proton vererek hesaplanan pK_a ile deneysel pK_a değerlerinin grafiği



(b)

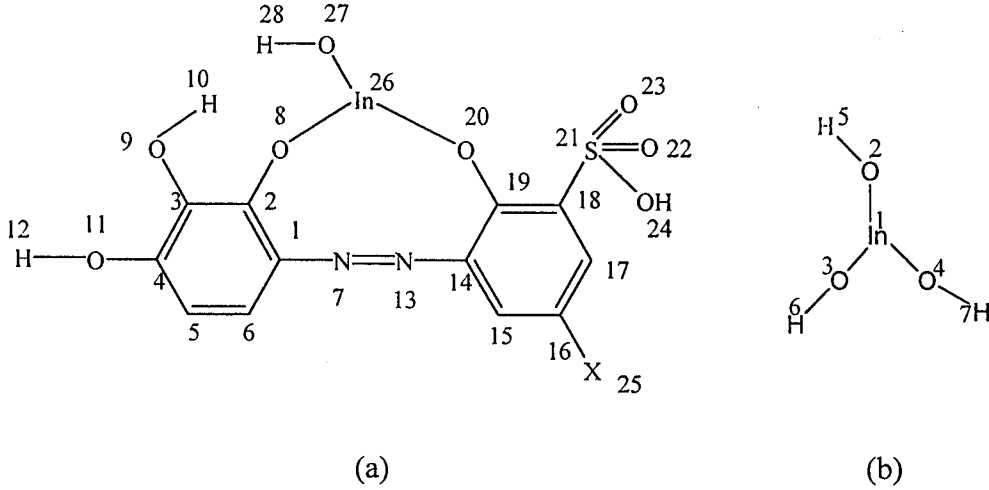
Grafik 3.5. (b) Çalışılan moleküllerin üç proton vererek hesaplanan pK_a ile deneysel pK_a değerlerinin uygun olmayan noktaların çıkarılması ile elde edilen grafiği

Dördüncü proton verme çalışmalarında Çizelge 3.18 ve Grafik 3.5 incelendiğinde 8.noktanın çıkarılması durumunda deneysel değerlerle uyum gösterdiği görülmektedir. Bu sonuçlardan deneysel pK_a değerlerinin PM3 metoduyla hesaplanan teorik hesaplamalarla 1ve 3 proton vermede moleküller 2. nokta ile, 2 ve 4 proton vermede moleküller 8.nokta ile uyum göstermediği, bu noktaların çıkarılması durumunda uyum gösterdiğini söyleyebiliriz.

3.3. Gaz faz çalışmaları

Gaz fazı çalışmalarında 3'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi moleküllerinin In ile oluşturacağı kompleks bileşiklerinde süstitüentın kompleks oluşumuna etkisi incelendi. Bunun için ilk önce $In(OH)_3$ 'ün oluşturduğu bileşiğin ideal bağ uzunluğu ve bağ açıları ile In'un 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi molekülleri ile oluşturduğu komplekslerin bağ uzunluğu ve bağ açılarının ne kadar saptığı incelendi.

Şekil 3.1' incelendiğinde hesaplanan kompleks moleküllerinin bağ açısı ve bağ uzunluğu değerlerinden indiyum hidroksite en yakın değerde olan moleküller diğerlerine kıyasla daha kararlı olacaktır.



Şekil 3.1. (a) 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi molekülleri

(b) İndiyum hidroksit molekülü

Çizelge 2.35'de indiyum hidroksitin bağ açısı değeri yaklaşık (119°) olarak hesaplandı. Çizelge 2.26'da gaz fazında indiyumun bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi molekülleri ile oluşturduğu komplekslerinin bağ açısı değerleri verilmiştir.

Moleküller	1	2	3	4	5	6	7	8
Bağ Açısı ($^\circ$)	126,7	126,4	126,5	125,8	126,3	127,2	126,8	127,3

Bu değerler incelendiğinde indiyum hidroksitin ideal bağ açısı değerine 119° ye en yakın değer molekül 4 olduğu görülmektedir.

Çizelge 2.36'da indiyum hidroksitin bağ uzunluğu değeri yaklaşık $2,08\text{Å}$ olarak hesaplandı. Çizelge 2.30'da gaz fazında indiyumun bazı 5'-süstitüe,

2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi molekülleri ile oluşturduğu komplekslerinin bağ uzunluğu değerleri aşağıda verilmiştir.

Moleküller	1	2	3	4	5	6	7	8
Bağ Uzunluğu (Å°)								
O(8)In(26)	2,092	2,091	2,090	2,066	2,091	2,087	2,073	2,073
O(20)In(26)	2,070	2,072	2,072	2,100	2,071	2,075	2,089	2,088

Bu değerler incelendiğinde indiyum hidroksitin ideal bağ uzunluğu değerine (2,08°) en yakın değer in molekül 8 olduğu görülmektedir.

Gaz fazında bazı 5'-süstitüe, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sülfazobenzen türevi molekülleri ile indiyumla oluşturdukları kompleks moleküllerin oransal kararlılıkları (Relative Stability) RS değerleri eşitlik (6)'dan hesaplandı.

$$RS = \Delta H_{f(\text{metalli})} - \Delta H_{f(\text{metalsiz})} \quad (6)$$

$$\Delta H_{f(\text{metalli})} = \text{Metalli formunun oluşum ısısı (kcal)}$$

$$\Delta H_{f(\text{metalsiz})} = \text{Metalsiz formunun oluşum ısısı (kcal)}$$

Molekül 1'in RS'nin hesaplanması

$$RS = -204,2590 - (-203,6120)$$

$$RS = -0,6470$$

Eşitlik 6 kullanılarak hesaplanan RS değerleri aşağıdaki şekilde bulundu. Bu değerler incelendiğinde moleküllerin In ile oluşturacağı komplekslerin kararlılık sıralaması aşağıdaki şekilde sıralanır.

Moleküller	4	6	7	3	1	2	5	8
RS	-1,2378	-1,0386	-0,8508	-0,6654	-0,6470	-0,5001	-0,4774	1,4774

Bu değerler incelendiğinde moleküllerin In ile oluşturacağı komplekslerde molekül 4 en kararlı kompleksi oluşturacağını molekül 8'in ise en kararsız kompleksi oluşturacağını, diğer moleküllerin ise yukarıda verildiği sırada yer alacağını söyleyebiliriz.

KAYNAKLAR

BAYKUT, F., *Anorganik kimya*, İstanbul Üniv. Yay., İstanbul (1962).

BERBER, H., "*Bazı biyolojik aktif makrohalkalı bileşikler üzerinde deneysel ve teorik çalışmalar*", Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (1997).

BINGHAM, R. C., DEWAR, M. J. S. VE LO, D. C., *J. Ame. Chem. Soc.* **97**, 1285, (1975).

Cs Chemoffice Ultra 4.5, Cambridge scientific computing inc., Cambridge soft corporation 875 Massachusetts Auenue Cambridge, Massacchsetts, 02139, USA (1997).

GAMBAROV, D. G. ve GUSEYİNOV (HÜSEYİNLİ), A. G., USSR Patent, 559158 (1977).

GAMBAROV, D. G. ve GUSEYİNOV (HÜSEYİNLİ), A. G., "*A new reagent for the photometric determination of Mo:2,3,4-trioxy-4-sulphoazobenzene*", *Zh. Anal. Chem.*, **33**, 7, 1343 (1978).

GAMBAROV, D. G. ve GUSEYİNOV (HÜSEYİNLİ), A. G., "*Determination of tungsten(VI) in samples*", *J. Zavod. Lab.*, **4**, 297 (1980).

GAMBAROV, D. G., AYUBOVA, A. M. ve GUSEYİNOV (HÜSEYİNLİ), A. G., "*Comparative study of reactions between molybdenum(vi) and some pyrogallol-based monoazo compounds*", *Zh. Anal. Chem.*, **37**, 12, 2190 (1982).

GUSEYİNOV (HÜSEYİNLİ) A. G., "*A new monoazo reagents synthesized with helping pyrogallol for the photometric determination of Bi, Mo and W*", Doktora Tezi, Moskova Devlet Üniversitesi, Moskova, USSR (1982).

KESKİN, H., *Temel kimya dersleri*, İstanbul Üniv. Yay., İstanbul (1967)

ÖZDEMİR, H.İ., “*Genel anorganik ve teknik kimya*”, İstanbul Teknik Kitaplar, İstanbul (1981).

SARIKAHYA Y., GÜLER, Ç. ve SARIKAHYA, F., *Genel kimya*, Ege Üniv. Yay., İzmir (1989).

SAVVİN, S. B., GUSEYİNOV(HÜSEYİNLİ), A. G., ve AKİMOVA, T.G., “*Electrochromatographic investigation of monoazo compounds*”, J. Azerb. Khim., 1, 84 (1986).

TUNALI, N.K. ve ÖZKAR, S., *Anorganik kimya*, Gazi Üniv. Yay., Ankara (1993).