

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**1,3-TİYAZOLİDİN-2,4-DİKARBOKSİLAT-Mn(II) KOMPLEKSİNİN
1,10-FENANTROLİN İLE SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK
KARAKTERİZASYONU VE DFT METODUYLA İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sümeyye ALTÜRK

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Davut AVCI

Haziran 2015

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

1,3-TİYAZOLİDİN-2,4-DİKARBOKSİLAT-MN(II) KOMPLEKSİNİN
1,10-FENANTROLİN İLE SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK
KARAKTERİZASYONU VE DFT METODUYLA İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

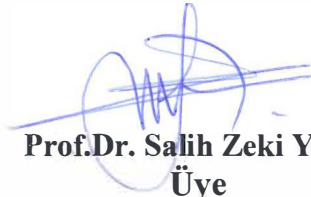
Sümeyye ALTÜRK

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Bu tez 10 / 06 /2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.



Doç.Dr. Davut Avcı
Jüri Başkanı



Prof.Dr. Salih Zeki Yıldız
Üye



Doç.Dr. Erdoğan Tarcan
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Sümeyye ALTÜRK

15.05.2015

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim boyunca çalışmalarım sırasında bana yol gösteren, bilgi ve birikimini esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç.Dr. Davut Avcı'ya, ayrıca desteğini bizden esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç.Dr. Yusuf Atalay'a, laboratuvar çalışmalarım süresince bana yardımcı olan Uzman Ömer Tamer'e ve maddi- manevi desteğini esirgemeyen aileme de sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

“Bu çalışma SAÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir. (Proje no: 2014-50-01-040)”

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|-----|
| ÖNSÖZ | i |
| İÇİNDEKİLER | ii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ..... | v |
| ŞEKİLLER LİSTESİ | ix |
| TABLOLR LİSTESİ | x |
| ÖZET | xi |
| SUMMARY | xii |
| BÖLÜM 1. | |
| GİRİŞ | 1 |
| BÖLÜM 2. | |
| SPEKTROSKOPİ | 5 |
| 2.1. İnfrared (IR) Spektroskopisi | 5 |
| 2.1.1. İki atomlu moleküllerin titreşim enerjisi..... | 7 |
| 2.1.1.1. Harmonik titreşici | 8 |
| 2.1.1.2. Harmonik olmayan (anharmonik) titreşici..... | 9 |
| 2.1.2. Çok atomlu moleküllerin titreşimleri | 10 |
| 2.1.3. Moleküler titreşim türleri | 11 |
| 2.1.4. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR)..... | 14 |
| 2.2. Raman Spektroskopisi | 15 |
| 2.2.1. Raman spektrometresi..... | 17 |
| 2.3. UV-Vis Spektroskopisi | 18 |
| 2.3.1. Elektronik geçişler | 19 |
| 2.3.2. d-d geçişleri..... | 19 |
| 2.3.3. Yük aktratım geçişleri | 19 |
| 2.3.4. UV-Vis spektrometresi | 20 |

BÖLÜM 3.

| | |
|---|----|
| HESAPLAMA YÖNTEMLERİ..... | 21 |
| 3.1. Moleküler Mekanik Yöntemler..... | 22 |
| 3.2. Elektronik Yapı Yöntemleri | 23 |
| 3.3. Schrödinger Denklemi | 23 |
| 3.4. Yarı Deneysel Yöntemler | 24 |
| 3.5. <i>Ab initio</i> Yöntemleri..... | 24 |
| 3.6. Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Metodu | 25 |
| 3.6.1. Sınırlandırılmış ve sınırlandırılmamış Hartree-Fock metotları... | 27 |
| 3.6.2. Roothaan eşitlikleri | 28 |
| 3.7. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi | 29 |
| 3.7.1. HSEH1PBE hibrit (karma) yoğunluk fonksiyon teorisi | 31 |
| 3.8. Temel Setler | 32 |
| 3.8.1. Minimal temel setleri | 33 |
| 3.8.2. Split valans (bölünmüş değerlik) temel setleri..... | 33 |
| 3.8.3. Kutuplanmış temel setleri | 33 |
| 3.8.4. Difuze temel setleri | 34 |
| 3.9. Kutuplu Süreklilik Modeli (Polarizable Continuum Model, PCM)..... | 34 |

BÖLÜM 4.

| | |
|--|----|
| MATERYAL VE YÖNTEM..... | 40 |
| 4.1.1,3-Tiyazolidin-2,4-Dikarboksilik Asit-Mn(II) Kompleksinin 1,10-Fenantrolin [Mn(tda)(phen)] ile Sentezi..... | 40 |
| 4.2. Kullanılan Ölçüm Cihazları | 40 |
| 4.2.1. UV-Vis ölçümleri..... | 40 |
| 4.2.2. FT-IR ölçümleri | 40 |
| 4.2.3. FT-Raman ölçümleri | 40 |
| 4.2.4. Gaussian 09W ve GaussView 5 | 41 |

BÖLÜM 5.

| | |
|-----------------------------------|----|
| ARAŞTIRMA SONUÇLARI..... | 44 |
| 5.1. Geometrik Optimizasyon | 44 |
| 5.2. Titreşim Frekansları | 47 |

| | |
|---|----|
| 5.3. UV-Vis Spektrumu ve Elektronik Özellikler..... | 54 |
| 5.4. Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Analizi..... | 56 |
| 5.5. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Analizi | 58 |
| 5.6. Doğal Bağ Orbital (NBO) Analizi | 59 |
| BÖLÜM 6. | |
| SONUÇ VE ÖNERİLER | 62 |
| KAYNAKLAR..... | 64 |
| ÖZGEÇMİŞ | 75 |

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

| | |
|--------------------------|--|
| A | : Soğurma (Absorbance) |
| a.u. | : Atomik birim |
| α | : Kutuplanabilirlik (Polarizabilite) |
| $\langle \alpha \rangle$ | : Ortalama kutuplanabilirlik |
| $\Delta\alpha$ | : Yönelime bağlı kutuplanabilirlik |
| $\langle \beta \rangle$ | : Birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik |
| β | : Düzlem içi bükülme |
| C | : Molar derişim |
| c | : Işık hızı |
| D_e | : Spektroskopik ayrışma enerjisi |
| DFT | : Yoğunluk fonksiyon teorisi |
| DZ | : İkili-zeta temel set |
| ζ | : Orbital üsteli |
| E | : Molekülün toplam enerjisi |
| \vec{E} | : Elektrik alan |
| $E(2)$ | : Hiperkonjugatif etkileşim ortalama enerjisi (Stabilizasyon enerjisi) |
| EA | : Elektron ilgisi |
| ED | : Elektron yoğunluğu |
| e | : Elektron yükü |
| esu | : Elektrostatik yük birimi |
| ϵ | : Molar soğurma katsayısı |
| E_{HOMO} | : En yüksek dolu molekül orbital enerjisi |
| E_{LUMO} | : En düşük boş molekül orbital enerjisi |
| $E[\rho]$ | : Elektron yoğunluğunun elektronik enerjisi |
| E_{xc} | : Değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisi |

| | |
|-----------------------------|---|
| $\epsilon_{xc}[\rho(r)]$ | : Sabit yoğunluklu her bir elektron için değiş–tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisi |
| E_{xc}^{HSE} | : HSE değiş–tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisi |
| $E_x^{HF,SR}$ | : Kısa menzil HF değiş–tokuş enerjisi |
| $E_x^{WPBE,LR}$ | : PBE değiş–tokuş fonksiyonun uzun menzil bileşeni |
| $E_x^{WPBE,SR}$ | : PBE değiş–tokuş fonksiyonun kısa menzil bileşeni |
| ϵ | : ψ Özvektörüne ait zaman bağlı Kohn–Sham operator özdeğerleri |
| ϵ_{opt} | : Optik dielektrik sabiti |
| f | : Geri çağırıcı kuvvet |
| f_1 | : Fock operatörü |
| F | : Fock matrisi |
| $\hat{\mathcal{F}}_{KS}(r)$ | : Kohn–Sham operatörü |
| η | : Kimyasal sertlik |
| Gaussian 09W | : Gaussian 09 bilgisayar paket programı |
| GaussView | : Moleküler görüntüleme programı |
| GTO | : Gaussian tipi orbitaller |
| γ | : Düzlem dışı bükülme |
| $\langle \gamma \rangle$ | : İkinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik |
| \hat{H} | : Hamiltoniyen işlemcisi |
| H | : HOMO |
| HF | : Hartree-Fock |
| HF-SCF | : Hartree-Fock öz uyumlu alan teorisi |
| HOMO | : En yüksek dolu molekül orbital |
| h | : Planck sabiti |
| IP | : İyonlaşma enerjisi |
| J_u | : Coulomb operatörü |
| χ | : Elektronegatiflik |
| χ_e | : Anharmoniklik sabiti |
| k | : Kuvvet sabiti |

| | |
|-------------|---|
| K_u | : Değiş-tokuş operatörü |
| L | : LUMO |
| LP | : Yalın çift (Lone pair) |
| LR | : Uzun menzil |
| LUMO | : En düşük boş molekül orbital |
| λ | : Dalga boyu |
| m_e | : Elektronun kutlesi |
| m_i | : İndirgenmiş kütle |
| μ | : Dipol moment |
| μ | : Kimyasal potansiyel |
| n | : Kuantum sayısı |
| ν | : Titreşim frekansı |
| $\bar{\nu}$ | : Dalga sayısı |
| ν_s | : Simetrik gerilme titreşimi |
| ν_{as} | : Asimetrik gerilme titreşimi |
| ∇^2 | : Laplasyan işlemcisi |
| ψ | : Dalga fonksiyonu |
| q_i | : Nüfus yoğunluğu |
| r | : Çekirdekler arası uzaklık |
| r_{den} | : Çekirdekler arası denge uzaklık |
| ρ | : Dalgalanma titreşimi |
| $\rho(r)$ | : Olasılık yoğunluğu |
| S | : Çakışma matrisi |
| S | : Kimyasal yumuşaklık |
| σ | : Makaslama titreşimi |
| SR | : Kısa menzil |
| STO | : Slater tipi orbitaller |
| STO-nG | : n ilkel Gaussian biçimindeki bir slater tipi orbitallerin genişlemesi |
| \hat{T} | : Kinetik enerji işlemcisi |

| | |
|--------------|---|
| T | : Geçirgenlik |
| t | : Kıvrılma titreşimi |
| TD-DFT | : Zamana bağlı yoğunluk fonksiyon teorisi |
| TZ | : Üçlü-zeta temel set |
| θ_i | : Temel fonksiyonlar seti |
| U(x) | : Morse potansiyel enerjisi |
| U_{NN} | : Çekirdek itme enerjisi |
| \hat{V} | : Potansiyel enerji işlemcisi |
| V_{xc} | : Değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim potansiyeli |
| $V^{ext}(r)$ | : Dış potansiyel |
| $v^{PCM}(r)$ | : PCM operatörü |
| Z | : Çekirdek yükü |

ŞEKİLLER LİSTESİ

| | |
|--|----|
| Şekil 2.1. İki atomlu bir molekül | 7 |
| Şekil 2.2. Harmonik titreşicinin enerji seviyeleri..... | 9 |
| Şekil 2.3. Harmonik olmayan titreşicinin enerji seviyeleri..... | 10 |
| Şekil 2.4. Simetrik ve asimetric gerilme titreşimleri | 12 |
| Şekil 2.5. Düzlem içi bükülmede makaslama titreşimi..... | 12 |
| Şekil 2.6. Düzlem içi bükülmede sallanma titreşimi | 13 |
| Şekil 2.7. Düzlem dışı bükülmede dalgalanma titreşimi..... | 13 |
| Şekil 2.8. Düzlem dışı bükülmede kıvrılma titreşimi | 14 |
| Şekil 2.9. İnfrared spektrometresinin şematik gösterimi | 15 |
| Şekil 2.10. Raman saçılmasının kuantum mekaniksel görüşe göre gösterimi | 16 |
| Şekil 2.11. Raman spektrometresinin şematik gösterimi | 17 |
| Şekil 2.12. UV-Vis spektrometresinin şematik gösterimi..... | 20 |
| Şekil 5.1. Mn(II) kompleksi için elde edilen optimize geometrik yapı | 45 |
| Şekil 5.2. Mn(II) kompleksi için FT-IR ve teorik IR spektrumların karşılaştırılması | 49 |
| Şekil 5.3. Mn(II) kompleksi için deneysel ve teorik Raman spektrumların karşılaştırılması..... | 49 |
| Şekil 5.4. Mn(II) kompleksi için deneysel UV-Vis spektrumu | 55 |
| Şekil 5.5. Mn(II) kompleksine ait HOMO-LUMO orbitalleri | 56 |
| Şekil 5.6. Kopmleks için a) moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) b) elektrostatik potansiyel (ESP) yüzeyleri | 59 |

TABLULAR LİSTESİ

| | |
|--|----|
| Tablo 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri..... | 5 |
| Tablo 3.1. Enerji ifadelerinden hesaplanan moleküler özellikler..... | 21 |
| Tablo 5.1. Mn(II) kompleksine ait bazı teorik parametreler ve karşılığı olan farklı yapılarla ait deneysel geometrik parametreler | 45 |
| Tablo 5.2. Mn(II) kompleksine ait bazı teorik parametreler ve karşılığı olan farklı yapılarla ait deneysel geometrik parametreler (Devam)..... | 46 |
| Tablo 5.3. Mn(II) kompleksi için deneysel ve teorik titreşim frekansların karşılaştırılması..... | 50 |
| Tablo 5.4. Mn(II) kompleksi için deneysel ve teorik titreşim frekansların karşılaştırılması (Devam) | 51 |
| Tablo 5.5. Mn(II) kompleksi için deneysel ve teorik titreşim frekansların karşılaştırılması (Devam) | 52 |
| Tablo 5.6. Mn(II) kompleksi için deneysel ve teorik titreşim frekansların karşılaştırılması (Devam) | 53 |
| Tablo 5.7. Mn(II) kompleksi için deneysel maksimum elektronik soğurma değerleri, teorik elektronik geçişler ve osilatör şiddetleri..... | 55 |
| Tablo 5.8. Mn(II) kompleksi için hesaplanan bazı moleküler parametreler ve NLO parametreleri..... | 58 |
| Tablo 5.9. Mn(II) kompleksi için NBO analizi | 61 |

ÖZET

Anahtar kelimeler: IR ve Raman, 1,3-Tiyazolidin-2,4-dikarboksilat, DFT hesaplamaları, Lineer olmayan optik

1,3-Tiyazolidin-2,4-dikarboksilik asit ve 1,10-fenantrolin ligandları ile Mn(II) sentezlenmiştir. FT-IR, FT-Raman ve UV-vis spektrumları kaydedilmiştir. Mn(tda)(phen) kompleksin (tda=1,3-Tiyazolidin-2,4-dikarboksilik asit, Mn= mangan (II), phen= 1,10-fenatolin) optimize moleküler geometrisi, titreşim frekansları, elektronik geçişleri, infrared ve Raman şiddetleri ve bağ özelliklerini belirlemek için HSEH1PBE/6-311++G(d,p) yoğunluk fonksiyon teorisi metodu kullanılmıştır. HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki hesaplanan küçük enerji farkları kompleks içinde yük transferinin olduğunu göstermiştir. Moleküler durgunluk, hiperkonjugatif etkileşimler, moleküller arası yük transferi ve bağ kuvvetleri doğal bağ orbital (NBO) uygulanarak incelenmiştir. DFT hesaplamaları ile kompleksin dipol moment (μ), ortalama kutuplanabilirlik ($\langle \alpha \rangle$), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$), birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik ($\langle \beta \rangle$) ve ikinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik ($\langle \gamma \rangle$) değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar kompleksin iyi bir NLO materyeli olduğunu göstermektedir.

INVESTIGATION OF SYNTHESIS, SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION AND DFT CALCULATION OF 1,3-THIAZOLIDINE-2,4-DICARBOXYLIC ACID-Mn(II) COMPLEX WITH 1,10-PHENANTHROLIN

SUMMARY

Keywords: IR and Raman, 1,3-Thiazolidine-2,4-dicarboxylic acid, DFT calculation, Nonlinear optics.

A novel Mn(II) complex with 1,3-Thiazolidine-2,4-dicarboxylic acid and 1,10 phenanthroline has been synthesized, and its FT-IR, FT-Raman and UV-vis spectra have been recorded. Density functional theory calculations with the HSEH1PBE/6-311++G(d,p) level have been used to determine optimized molecular geometries, vibrational frequencies, electronic transitions, infrared and Raman intensities and bonding features of [Mn(tda)(phen)] complex (tda=1,3-Thiazolidine-2,4-dicarboxylic acid; Mn=Manganese (II); phen=1,10 phenanthroline). The calculated small energy gap between HOMO and LUMO energies shows that the charge transfer occurs within Mn(II) complex. Molecular stability, hyperconjugative interactions and intramolecular charge transfer (ICT) and bond strength were investigated by the applying of natural bond orbital (NBO) analysis. DFT calculations have been also performed to investigate total static dipole moment (μ), the mean polarizability ($\langle \alpha \rangle$), the anisotropy of the polarizability ($\Delta\alpha$), the mean first-order static hyperpolarizability ($\langle \beta \rangle$), and the second-order static hyperpolarizability ($\langle \gamma \rangle$), for Mn(II) complex. The obtained values show that Mn(II) complex is an excellent candidate to NLO materials.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Azot, kükürt ya da her ikisini içeren hetero halkalı yapılar çok sayıda doğal ürünlerin ve farmakolojik bileşiklerinin yapılarında ortak özelliklere sahiptirler [1,2]. Tiyazolidin ve türevleri gibi halkalı yapıların sentezi kimyasal ve biyolojik etkileri nedeniyle literatürde yoğun ilgi görmüştür. Bu biyolojik aktiviteler değiştirilebilir ya da metal iyonu veya atomların koordinasyonu ile geliştirilebilmektedir [3].

Potansiyel kemoterapatik özellikleri nedeniyle tiyazol halkaları içeren bileşikler olağanüstü tıbbi değere sahip hetero halkalı bileşiklerinin ayrıca bilinen bir grubudur. Son yıllarda bakteriyel enfeksiyonlar belirgin bir şekilde artış göstermektedir. İnsan hayatındaki en ölümcül ve en yaygın hastalıkların sebeplerinin başında bakteriler gelmektedir. Birçok antibiyotiğe dirençli olan hastalık yapıcı bakteri türleri ve anti mikrobiyalere karşı direnç kazanan Gram-negatif bakterilerinin dünya çapındaki artma problemlerine karşı, tiyazolidin bazlı yeni ilaçların üretimi hayati bir öneme sahip olmuştur [1,4-7]. Ayrıca tiyazolidin bileşikleri sentezlendiği tarihten bu yana farklı gruplar veya nötr ligantlar ile tepkimeye girerek tiyazolidin bazlı yeni bileşikler elde edilmiş ve bunların anti-enflamuar, anti-mikrobiyel, anti-viral, anti-fungal, anti-bakteriyel ve anti-HIV gibi sahip oldukları birçok farklı özellikleri incelenmiştir [8-10]. Kimyada artan ilgi, sentez ve ayrıntılı yapının biyolojik aktivitesi tiyazolidin ve türevleri üzerinde ki çalışmaları hızla başlatmıştır [11]. Farklı tiyazol halkası içeren bileşikler kolorimetrik sensörler [12-14], floresanlar, boyalar [15,16], kükürt ilaçları, biyositler, mantarlar, kimyasal reaksiyon hızlandırıcıları içeren çeşitli kimyasal bileşikler ve farmakolojik [17] çalışmalarda kullanılmaktadır.

Hetero halkalı bir bileşik olan 1,10-fenantrolin ise hem analitik hem de hazırlık koordinasyon kimyasında ligant olarak yaygın kullanılmaktadır [18,19]. Katıdır ve paylaşılmamış elektron çifti iki aromatik azot içeren fenantrolin ligandını bağlayıcı katyonlarda iş birliği içinde yerleşmesini sağlar [20,21]. π -elektron yetersizliği

fenantrolini iyi bir π -alıcı yapar. Önemli floresan moleküllerin bir sınıfı olan 1,10-fenantrolin ve türevleri belirgin fotokimyasal, elektrokimyasal ve biyolojik aktiviteler sergileyerek birçok alanda yer almıştır [22]. Ayrıca bir kıyaslama ligandı olarak iyi bilinen 1,10-fenantrolin geçiş metal iyonlarının kompleksleşmesi için koordinasyon kimyasında yaygın olarak kullanılmaktadır [23]. Örneğin; 1,10-fenantrolin; Gümüş-katalizi ile elektriksiz bakır biriktirme süreçleri için hızlandırıcı olarak kullanılabilir [24], bakır(II) kompleksleri ile insanın tümör hücre çizgilerinin bir panele karşı stotoksik aktivitesini göstermiştir [25-28]. Ayrıca Mangan(II) karboksilik komplekslerinin sentezi ve yapısal karakterizasyonu özellikle fenantrolin eklenmesi ile katalizör olarak kullanılmaktadır [29,30]. Önceki çalışmalarda metal-fenantrolin kompleksleri; hücrelerin iç yapılarında stoplazmanın geri çekilmesi, nükleer parçalanma ve mitokondrinin parçalanmasını içerdiğini gösterilmiştir [31,32], maddelerin çeşitliliğinin biyo sentezinde [33,34], in vivo parazitlerinin öldürülmesinde [35] ve dioksijen taşınması[36] gibi çok sayıda biyolojik süreçlerde önemli bir rol oynamıştır. Ayrıca yeni verimli ilaçların dizayni ve mevcut ilaçların yapısal modellerinin oluşumunda istenebilen bir özelliktir [37,38].

Karboksilik asitler karboksil grubu olan organik asitlerdir, $-C(=O)OH$ formülüne sahiptirler ve genelde $-COOH$ veya CO_2H olarak yazılır [39]. Karboksilik asitler Bronsted asitleridir, yani proton vericileridir. Karboksilik asitlerin tuz ve anyonlarına karboksilat denir. Karboksilik asitlerin en basit dizisi alkanolik asitlerdir, $R-COOH$ formülüyle gösterilirler, R bir hidrojen atomu veya bir alkil grubuna karşılık gelir. Bileşiklerde birden fazla karboksilik asit grubu bulunabilir. Karboksilik asitler polar moleküllerdir ve birbirleriyle hidrojen bağları kurarlar. Yüksek sıcaklıkta, buhar fazında, karboksilik asit molekülleri çiftler halinde bulunurlar. Kısa karboksilik asitler (1-4 karbonlu) suda çözünürler, daha uzun olanları ise alkil zincirin gittikçe artan hidrofobik özelliği yüzünden çok daha az çözünürler. Eter ve alkol türü daha az polar çözücülerde çözünme eğilimleri vardır [40]. Karboksilik asitler tipik olarak zayıf asitlerdir, yani sadece kısmen H^+ katyonu ve $RCOO^-$ anyonlarına ayrışırlar.

Dikarboksilik asitler, iki karboksilik asit fonksiyonel grubu olan organik bileşiklerdir. Moleküler formüllerde bu gruplar çoğu zaman $HOOC-R-COOH$ olarak

yazılır, burda R genelde bir alkil, alkenil veya alkinil gruptur. Dikarboksilik asitler kopolimerler hazırlamak için kullanılırlar [41]. Genelde dikarboksilik asitler mono karboksilik asitlerle aynı kimyasal davranışları ve tepkimeleri gösterirler. İkinci karboksil grubunun iyonlaşması birincisinden daha zor olur. Bunun nedeni çift yüklü bir anyondan bir hidrojen iyonunun ayrışmasının tek yüklü bir anyondan ayrışmasına kıyasla daha fazla enerji gerektirmesidir.

Bu çalışmada, 1,3-tiyazolidin-2,4-dikarboksilik asit ve 1,10-fenantrolin ligandı kullanılarak mangan (II) kompleksi sentezlenmiştir [Mn(tda)(phen)] (Mn=Mangan (II), tda= 1,3-tiyazolidin-2,4-dikarboksilik asit, phen= 1,10-fenantrolin). Bu işlemlerin sonucunda, elde edilen mangan (II) koordinasyon kompleksi, FT-IR, FT-Raman ve UV-Vis spektroskopileri yardımıyla yapıları aydınlatılmıştır. İnfrared (IR) spektroskopisinin kullanılmasıyla moleküldeki çeşitli bağların titreşim frekansları kaydedilerek moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi edinilmiştir. Sentezlenen kompleksin etanol çözücüsü içerisinde morötesi ışığı soğurmasıyla elde edilen elektronik geçişler incelenmiştir. Burada gözlenecek olan metal-metal ve ligand-metal yük geçişleri incelenmiştir.

Bu deneysel çalışmalara ek olarak, sentezlenen Mn(II) kompleks yapı hakkında daha detaylı araştırmalar yapmak için yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) hesaplamaları yapılmıştır. HSEH1PBE yoğunluk fonksiyon metodu 6-311++G(d,p) temel seti ile molekülün en düşük enerjili durumu hesaplanarak yapısal parametreleri (bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)) belirlenmiştir. Hesaplamalar sonucunda elde edilen en düşük enerjili yapılar kullanılarak, kompleksin titreşim frekansları ve elektronik geçişleri yoğunluk fonksiyonel teorisi metodu ile hesaplanmıştır ve elde edilen teorik veriler deneysel karşılığı olan değerler ile karşılaştırılmıştır. Moleküllerin en yüksek dolu moleküler orbital enerjileri (E_{HOMO} , eV), ve en düşük boş moleküler orbital enerjileri (E_{LUMO} , eV) denge durumunda HSEH1PBE/6-311++G(d,p) metodu ile incelenmiştir. Bu enerjiler dikkate alınarak bazı moleküler parametreler, kimyasal sertlik (η), elektronegatiflik (χ), kimyasal potansiyel (μ) ve kimyasal yumuşaklık (S) belirlenmiştir. Moleküllerin kararlı yapıları temel alınarak, dipol moment (μ), ortalama kutuplanabilirlik ($\langle \alpha \rangle$), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$), birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik ($\langle \beta \rangle$) ve ikinci mertebeden statik

yüksek kutuplanabilirlik ($\langle \gamma \rangle$) değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen veriler maddenin doğrusal olmayan optik özelliklerinin bir göstergesidir. Bu değerler prototip olarak kullanılan para nitroanilin (*p*NA) molekülünün daha önceden hesaplanan literatür değerleri ile karşılaştırılarak maddenin doğrusal olmayan optik özellikleri teorik olarak incelenmiştir.

BÖLÜM 2. SPEKTROSKOPİ

Spektroskopi, madde ile ışın arasındaki etkileşimleri ve bu etkileşim sonucu maddenin atomik veya moleküler özelliklerindeki değişimleri inceleyen bilim dalıdır. Spektroskopik yöntemlerde maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenebilir ve nitel ya da nicel analizler yapılabilir. Elektronların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri incelemek için “Atomik Spektrum”, atomların molekül içindeki kararlılığını ve moleküller arası etkileşimleri araştırmak için “Moleküler Spektroskopi” den yararlanır [42].

Elektromanyetik ışınımın molekül ile etkileşmesi sonucu molekülün enerji düzeyleri arasındaki geçişler oluşur. Elektromanyetik ışınımın enerjisinin şiddetine bağlı olarak değişik spektrum bölgelerine ayrılmıştır (Tablo 2.1.) [42].

Tablo 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri

| Bölge | Dalga Boyu | Spektroskopi Türü |
|----------------------------|----------------|--------------------------------------|
| Radyo frekans | 10 m – 1 m | NMR |
| Mikrodalga | 1 cm – 100 µm | ESR ve moleküler dönme |
| Kırmızı-altı / İnfrared | 100 µm – 1 µm | Moleküler dönme ve titreşim |
| Görünür bölge ve Mor ötesi | 1 µm – 10 nm | Elektronik geçişler (Dış \bar{e}) |
| X-Işınları | 10 nm – 100 pm | Elektronik geçişler (İç \bar{e}) |
| Gama (γ) Işınları | 100 pm – 10 pm | Nükleer geçişler |

2.1. İnfrared (IR) Spektroskopisi

IR spektroskopisi organik ve inorganik yapıların analizinde kullanılan en genel spektroskopi yöntemlerindedir. Moleküllerin bir titreşim ve dönme seviyeleri arasındaki geçişleriyle sağlanan enerjideki çeşitli değişimlerden kaynaklandığını varsayılarak açıklanabilir. Bu spektroskopi yönteminin temel amacı herhangi bir

bileşiğın yapısı hakkında kimyasal fonksiyonel grupların belirlenmesi ve analiz edilmesidir.

Infrared spektroskopisi bölgesinde tüm frekansları içeren elektromanyetik dalga örnek madde üzerine gönderilir ve soğrulan ışın incelenir [43]. Molekülde ν frekanslı bir ışın soğurulduğunda molekülün μ dipol momentı bu frekansta titreşecektir, böyle bir titreşim spektrumun infrared bölgesine düşer.

IR spektroskopisi dalga boyuna bağılı olarak yakın, orta ve uzak olmak üzere üç bölgeye ayrılır. Uzak infrared; dalga sayısı $200 \text{ cm}^{-1} - 10 \text{ cm}^{-1}$ arasındadır, ağır atomlar içeren bileşiklerin titreşim frekansları ve örgü titreşimleri bu bölgede incelenir. Orta infrared; molekül titreşimlerinin çoğu bu bölgeye düştüğünden en önemli ve en çok kullanılan bölgedir bu yüzden infrared bölge olarak tanımlanır, dalga sayısı $4000 \text{ cm}^{-1} - 200 \text{ cm}^{-1}$ arasındadır. Yakın infrared; dalga sayısı $12800 \text{ cm}^{-1} - 4000 \text{ cm}^{-1}$ arasındadır, molekül titreşimlerinin üst tonları ve harmonikleri bu bölgede incelenir [44].

Soğrulan ışın bir elektriksel dipol momentı değışikliğı meydana getiriyorsa bu soğurma IR soğurmasıdır ve seçim kurallarında gerekli şart; klasik teoriye göre bir titreşimin aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki değışimin sıfırdan farklı olmalı [45].

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right) \neq 0 \quad (2.1)$$

Kuantum mekaniksel teoriye göre $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ile belirlenen taban ve uyarılmış titreşim enerji düzeyleri arasındaki geğış dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olmalı,

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \vec{\mu} \psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (2.2)$$

Burada, $\vec{\mu}$: elektriksel dipol moment, $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$: uyarılmış ve taban enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonlarıdır.

2.1.1. İki atomlu moleküllerin titreşim enerjisi

İki atomun elektronik düzenlenme sonucunda bu iki atom arasında kararlı bir bağ oluşur. Her iki atom pozitif yüklü çekirdekler arasındaki itme kuvveti ve ikisi etrafındaki elektron bulutlarının çekirdekleri çekmesi gibi karşılıklı kuvvetler etkisi altında belli bir denge uzaklığında durur. Bu durumda kuvvetler dengelenmiştir ve sistemin toplam enerjisi minimumdur. Atomları birine doğru yaklaştırılarak sıkıştırılırsa itici kuvvet hemen artar, bunun aksine atomlar ayrılacak biçimde çekilirse çekme kuvvetlerinden dolayı bir araya gelmeye çalışırlar. Bağ uzunluğunu bozacak her türlü teşebbüs bir enerji girişini gerektirir. Minimum enerji durumunda atomlar arasındaki uzaklığa bağ uzunluğu denir. Bağın uzaması ve sıkışması bir yayın durumuna benzetilebilir (Şekil 2.1) [46],



Şekil 2.1. İki atomlu bir molekül

ve Hooke yasasına uyar.

$$f = -k(r - r_{den}) \quad (2.3)$$

Burada, f : Geri çağırıcı kuvvet, k : Kuvvet sabiti, r : Çekirdekler arası uzaklık. Bu durumda enerji eğrisi parabol şeklindedir ve enerji ifadesi

$$E = \frac{1}{2}k(r - r_{den})^2 \quad (2.4)$$

biçiminde yazılır. İki atomlu molekülün bu modeli harmonik titreşici olarak bilinir.

2.1.1.1. Harmonik titreşici

Harmonik titreşici modeline göre yay esnek olarak hareket eder ve atomlar denge noktasından uzaklaştığında iki atomlu molekülün potansiyel enerjisi artar. Yay gibi elastik bağın bir titreşim frekansı, sistemin kütesine ve kuvvet sabitine aşağıdaki ifadeyle bağlıdır.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_i}} \quad (2.5)$$

Burada m_i : indirgenmiş kütle olmak üzere,

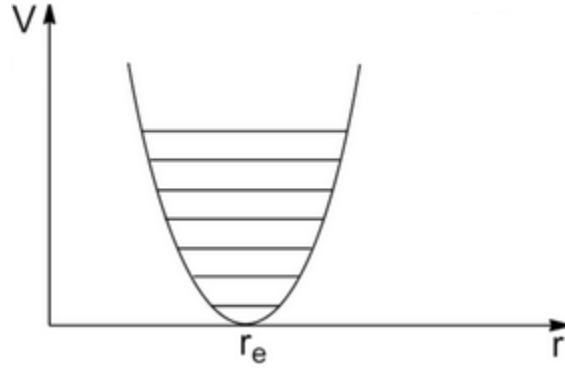
$$m_i = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (2.6)$$

İndirgenmiş parçacığın kütlesi m_i nin hareketi potansiyel enerji eğrisinin (Şekil 2.2) sınırları ile sınırlıdır ve enerji seviyeleri kuantizedir,

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (2.7)$$

ile verilir. Burada $n=0,1,2,3\dots$ tam değerler alabilen titreşim kuantum sayısıdır, ν : harmonik frekanstır. Titreşim spektroskopisi için en yaygın olarak kullanılan enerji birimi dalga sayısı (cm^{-1}) biçimindedir ve enerji ifadesi şu şekilde ifade edilir [47].

$$\bar{E} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \bar{\nu} \quad (2.8)$$



Şekil 2.2. Harmonik titreşicinin enerji seviyeleri

2.1.1.2. Harmonik olmayan (anharmonik) titreşici

Gerçek moleküller elastik olmalarından dolayı potansiyel eğrisi parabolde sapma gösterir ve buna anharmonik hal denir. Titreşimin anharmonik oluşu bize molekülün gerçek titreşim enerji düzeylerini verir ve Morse potansiyel enerjisi kullanılır. Morse potansiyeli,

$$U(x) = D_e [1 - e^{-ax}]^2 \quad (2.9)$$

ile verilir. Burada, D_e kimyasal ayrışma enerjisi, a moleküle bağlı bir sabittir. Morse fonksiyonu Schrödinger denkleminde yerine konularak titreşim enerji düzeyleri,

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu - \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 h\nu\chi_e \quad (2.10)$$

ile bulunur. Burada, χ_e anharmoniklik sabiti olup ikinci terim bir düzeltme terimidir. Bu düzeltme terimi titreşim enerjisi düzeylerinin farklarındaki azalmayı düzeltmektedir ve

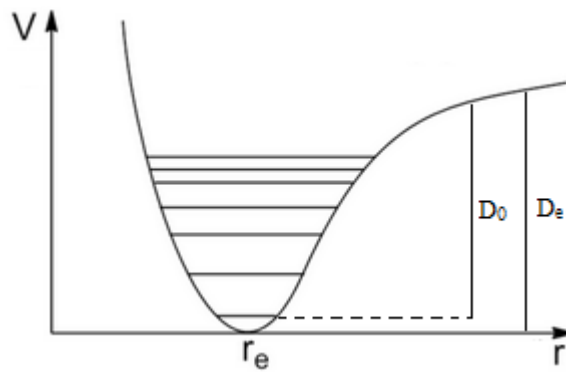
$$\chi_e = \frac{h\nu}{4D_e} \quad (2.11)$$

ile verilir. Sıfır nokta enerjisi;

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu \left(1 - \frac{1}{2} \chi_e \right) \quad (2.12)$$

ile verilir. Potansiyel enerji eğrisinin (Şekil 2.3) minimum ölçülen ayrışma enerjisi D_e , sıfır nokta enerjisinin eklenmesiyle D_0 elde edilir [47].

$$D_0 = D_e - \frac{E_0}{hc} \quad (2.13)$$



Şekil 2.3. Harmonik olmayan titreşimin enerji seviyeleri

2.1.2. Çok atomlu moleküllerin titreşimleri

Bir molekülün temel titreşim modları, bütün atomlarının aynı faz ve frekansta fakat farklı genlikte yaptıkları basit harmonik hareket titreşimleridir. N atomlu bir molekülün $3N$ serbestlik derecesi vardır. Lineer olmayan bir molekül için 3 eksen boyunca öteleme ve 3 eksen etrafında dönme titreşimleri vardır. Bu molekülün titreşim serbestlik dereceleri sayısı $3N-6$, molekül lineer olması durumunda $3N-5$ temel titreşim elde edilir. Kapalı halka oluşturmayan N atomlu bir molekül için $N-1$ bağ gerilmesi ve $2N-5$ (molekül lineer ise $2N-4$) açılı bükülmesi titreşimleri vardır.

Molekül titreşimlerini açıklamak için iki atomlu basit bir sistem ele alınabilir ve gerilme frekansını belirlemek için m_1 ve m_2 kütlelerine sahip atomları bir bağ üzerindeki titreşimleri Hook kanuna göre yapılabilir. Buna göre frekans,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_i}} \quad (2.14)$$

m_i indirgenmiş kütle olmak üzere,

$$m_i = \frac{1}{\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}} \quad (2.15)$$

eşitliği ile bulunur. IR spektroskopisinde kullanılan birim dalga sayısı olduğundan dolayı frekansta bu birimde verilmelidir. Dolayısıyla frekans,

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m_i}} \quad (2.16)$$

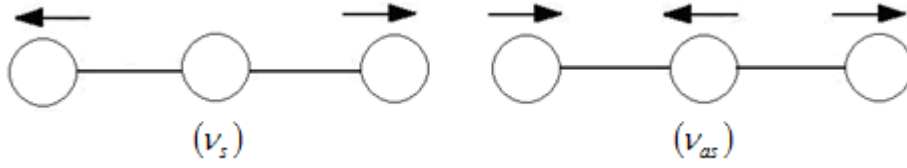
formülüyle hesaplanır. Burada c ışık hızıdır.

2.1.3. Moleküler titreşim türleri

IR ışınları, moleküllerde elektronik uyarılmaya yetecek enerjiye sahip olmadığından ancak moleküllerin titreşim ve dönme enerjilerini uyarabilir. Bu düzeylerin uyarılması molekülün geometrisine, bağların kuvvetine ve bağda bulunan atomların büyüklüklerine göre farklılık gösterir [49].

Bir molekülün yapacağı temel titreşim hareketleri:

Gerilme titreşimi (stretching): Bağın eksen doğrultusunda uzaması veya kısılması hareketidir. Bağların periyodik olarak uzaması veya kısılması simetrik gerilme (ν_s), bağlardan biri uzarken diğerinin kısılması asimetrik gerilme (ν_{as}) olarak adlandırılır (Şekil 2.4).

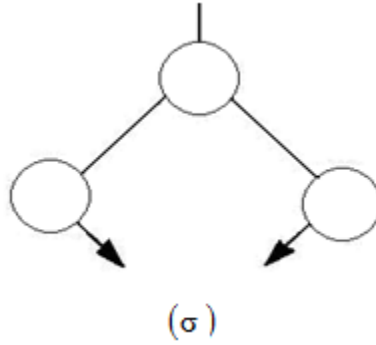


Şekil 2.4. Simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri

Bükülme titreşimi (Bending): Bağ açılarının değişmesi ve atom gruplarının molekül içindeki hareketidir. Bükülme hareketleri;

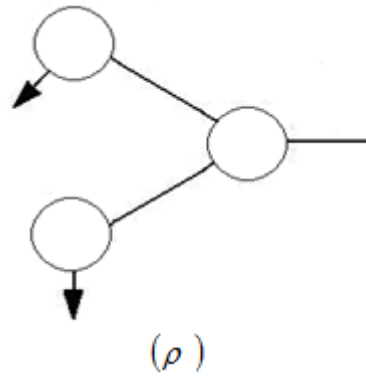
Düzlem içi bükülme (In plane bending) (β): İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişmesi hareketidir.

Makaslama (Scissoring) (σ): İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Düzlem içi bükülmede makaslama titreşimi

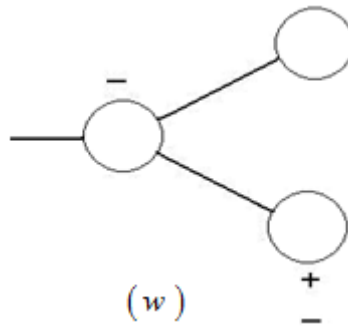
Sallanma (Rocking) (ρ): İki bağ veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Düzlem içi bükülmede sallanma titreşimi

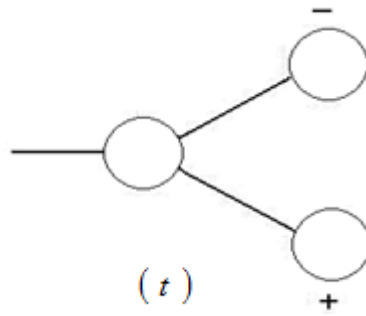
Düzlem dışı bükülme (Out-of plane bending) (γ): Genellikle kapalı halka oluşturan moleküllerde görülür, atomların molekül içinde hareketidir.

Dalgalanma (Wagging) (w): Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Düzlem dışı bükülmede dalgalanma titreşimi

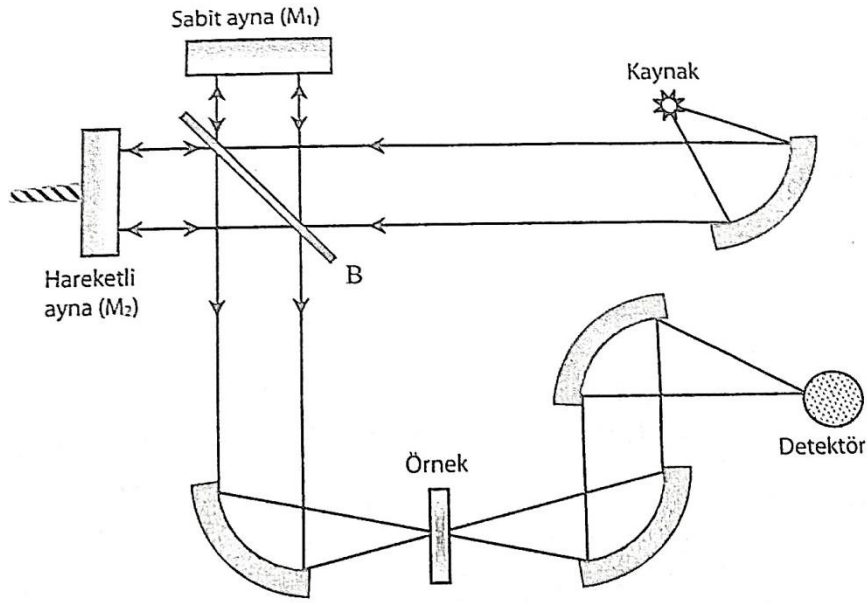
Kıvrılma (Twisting) (t): Lineer ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir.



Şekil 2.8. Düzlem dışı bükülmede kıvrılma titreşimi

2.1.4. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR)

Fourier dönüşümlü spektroskopisinde monokromatör kullanılmaz, ışık kaynağından gelen tüm frekansların örnek ile aynı anda etkileşimi sağlanır ve tüm frekansları içeren bilgilerin zamanla değişimi incelenir. Kullanılan infrared ışın kaynağı elektrikle 1500 ile 2000 K'e kadar ısıtılabilen inert katılardır. FT-IR spektroskopisi temel olarak radyasyon kaynağı, interferometre ve dedektörden ibarettir. Genelde kullanılan interferometreler bir Michelson interferometresidir. (Şekil 2.9)'da görüldüğü gibi iki ayna ve bir ışın yarıcı B olmak üzere üç aktif bileşenden oluşur. İki ayna birbirine diktir ve ışın yarıcı bir yarı geçirgen cihazdır. Işık kaynağından ayrıldıktan sonra B'de yeniden birleştirilen ışınlar B'yi terk ederken M1 ve M2 aynalarının uzaklıklarına bağlı olarak yapıcı ve yıkıcı girişimler yapar. Buna göre, eğer yol uzunlukları eşit veya dalga boyunun tam katları ise B'yi terk eden ışın yapıcı girişim yani parlak demet verir. Eğer fark dalga boyunun tek katı ise B'de birbirini yok eder ve yıkıcı girişim oluşur. M2 aynası düzgün olarak B'ye yaklaşıp uzaklaştığından algılayıcı dedektör şiddeti artan ve azalan ışınım görür yani algılayıcı karmaşık şiddet dalgalanmaları görür, fakat Fourier dönüşümün hesaplanması ile asıl frekanslar kolayca bulunur [46].



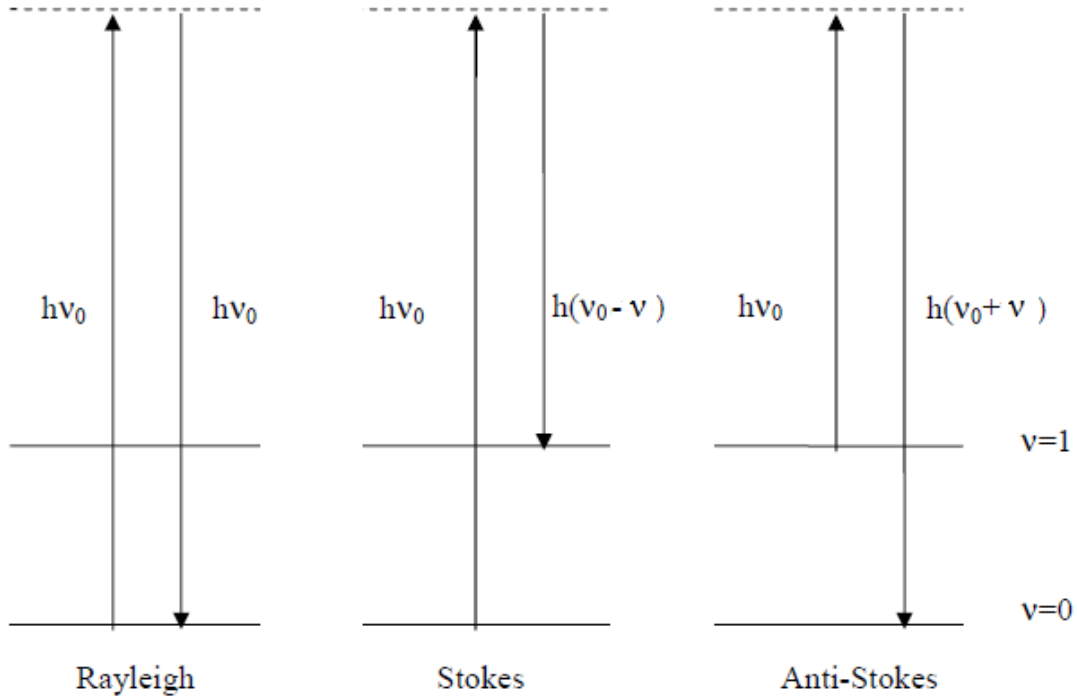
Şekil 2.9. İnfrared spektrometresinin şematik gösterimi [46]

2.2. Raman Spektroskopisi

Molekülün titreşim geçişleri, infrared spektroskopisinin tamamlayıcısı olan Raman spektroskopisi ile incelenir. Raman spektroskopisinde, görünür veya morötesi bölgede tek frekanslı elektromanyetik dalganın molekül ile etkileşimi sonucunda saçılan foton analiz edilir.

Kuantum teorisine göre; elastik çarpışmada molekülün titreşim ve dönme enerjisi değişmediği için saçılan fotonların enerjisi ile gelen fotonun enerjisi aynıdır. Böylece gelen ve saçılan fotonların frekansları da aynı olur. Bu tür saçılmalar Rayleigh saçılmasıdır. Raman spektroskopisinde ise molekül üzerine ν_0 frekanslı bir foton gönderildiğinde, saçılan foton gelen fotondan farklı frekansa sahiptir. Raman spektroskopisi soğurmayı içermediği için bu spektroskopi türünde infrared spektroskopisindeki yasaklanan geçişler gözlenebilir. Bu yüzden bu iki titreşim spektroskopisi metodu birbirini tamamlayan karakterdedirler. Gelen ve saçılan fotonlar arasındaki fark, elektromanyetik spektrum bölgesindeki infrared bölgeye karşılık gelir ve saçılan foton enerjisinde $h\nu$ kadar bir azalma olur. Saçılan fotonun enerjisi $h(\nu_0 - \nu)$ olarak belirlenir ve bu fotonlar Stokes çizgilerine sahip olurlar. Fakat molekül birinci uyarılmış titreşim enerji düzeyinde ise molekül daha üst kararsız

titreşim enerji düzeylerine geçer ve foton artan bir enerji $h(\nu_0+\nu)$ ile saçılır ve taban titreşim düzeyine geçeceklerdir, bu fotonlar Anti-Stokes çizgilerini meydana getirirler (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Raman saçılmasının kuantum mekaniksel görüşüne göre gösterimi

Klasik görüşüne göre; başlangıçta bir elektrik dipol momentine sahip olmayan moleküllerde elektron ve çekirdek yükleri üst süte binerler. Molekül üzerine ν_0 frekansına sahip elektromanyetik dalganın gönderildiğinde elektrik alanı ($E=E_0\sin 2\pi \nu_0 t$) molekülün elektron ve çekirdek yüklerine zıt yönlü kuvvet etki eder ve dış kuvvet sebebiyle moleküller değişime uğrar. Bu nedenle molekül üzerinde bir elektriksel dipol momentini oluşur. Diğer yandan molekül başlangıçta bir elektriksel dipol momentine sahipse bu dipol moment değişir. Molekülün oluşan veya değişen elektriksel dipol momentini,

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (2.17)$$

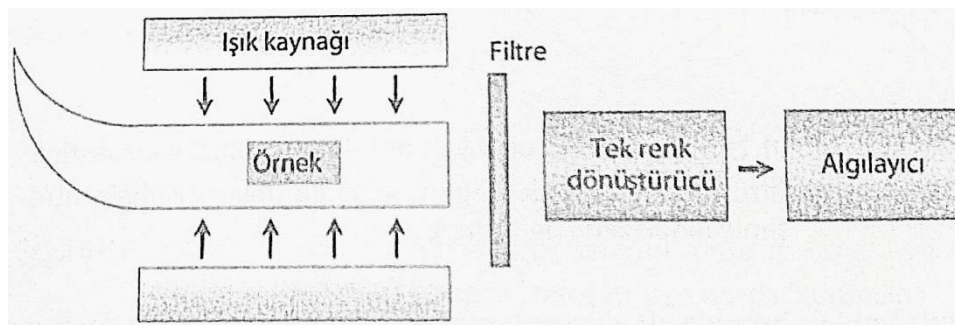
ile verilir. Burada, $\vec{\mu}$ indüklenmiş elektriksel dipol moment, \vec{E} elektrik alan vektörü, α molekülün kutuplanma yatkınlığı (kutuplanabilirliği) ve moleküle bağlıdır. Yani bağ uzunluğu arttıkça kutuplaşma yatkınlığı artar.

Molekül üzerine ν_0 frekanslı bir dalga gönderilirse bu elektromanyetik dalganın titreşen elektrik alan etkisiyle $\vec{\mu}$ elektriksel dipol momentini titreşir. Klasik görüşe göre gönderilen dalga ile aynı frekansta bir elektromanyetik dalga yayınlarsa Rayleigh saçılması denir. Molekülün $(\nu_0 \pm \nu)$ frekanslarındaki saçılmalar Stokes ve Anti-Stokes saçılmaları olan Raman saçılmalarıdır ve bu şiddetlerinin eşit olduğunu gösterir. Sonuç olarak Raman spektroskopisinin gözlenebilmesi için kutuplanma yatkınlığının değişmesi gerekir. Bu Raman aktiflik için seçim kuralıdır ve genel olarak şu şekilde gösterilir [48]:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right) \neq 0 \quad (2.18)$$

2.2.1. Raman spektrometresi

Raman spektrumları bir numuneye gönderilen güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlama yolu ile elde edilir (Şekil 2.11). Burada algılayıcı gelen ışınımına dik olmalıdır. İncelenecek örnekler bir kapiler cam veya kuvarz tüpte tutularak yüzeyine gönderilen lazerin yaptığı saçılmalar ve yansımalar toplanarak algılayıcıya gönderilmesi ile örneğin yüzey haritası elde edilir. Işınlama süresince saçılan ışının spektrumu belirli bir açıdan ölçümüne dayanır [46].



Şekil 2.11. Raman spektrometresinin şematik gösterimi [46]

2.3. UV–Vis Spektroskopisi

UV–Vis spektroskopisi 160–780 nm dalga boyları arasında monokromatik ve I_0 şiddetinde olan bir ışık, kalınlığı b olan bir hücrede bulunan çözültideki herhangi bir molekül tarafından soğurulması ile şiddet azalır ve I olarak hücreyi terk eder. Bu spektroskopi hücredeki çözültinin geçirgenliğinin (T) veya soğurmanın (A) ölçümüne dayanır. UV–Vis spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiklerin analizinde kullanılmaktadır. Molekülerin dalga boyundaki ışımının soğurulması sonucu ortaya çıkan azalma Beer-Lambert eşitliği ile verilir.

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon bc \quad (2.19)$$

Burada, A : Soğurma, ϵ : Molar soğurma katsayısı (L/mol.cm), c : Molar derişim, b : Hücrenin kalınlığı. Hücreyi terk eden ve giren ışık şiddetleri arasındaki geçirgenlik;

$$T = I/I_0 = 10^{-\epsilon bc} \quad (2.20)$$

Bu spektroskopide maddenin soğurduğu enerji, yapısında bulunan bir elektronu bir üst enerji seviyesine çıkardığından dolayı morötesi ve görünür bölge spektroskopisine elektronik spektroskopi de denir.

Bir elektronu uyuracak enerjiye sahip UV–Vis ışını molekül tarafından soğurulduğunda UV–Vis cihazı yardımıyla bir spektrum haline dönüştürülür. Bu elektronik uyarılma esnasında titreşim ve dönme enerji seviyelerine de bir uyarım söz konusu olduğundan dolayı dalga boyuna karşı soğurma şiddeti olarak çizilen spektrumlar çizgi şeklinde olmayıp soğurma çizgisi genişleyerek soğurma bandına dönüşür [49].

Moleküllerde bulunan elektronlar buldukları orbitallere göre farklı çekim kuvvetleri etkisi altında kalır. Atom gruplarında soğurma yapan değerlik elektronları üç tip geçiş yapar.

2.3.1. Elektronik geçişler

UV bölgesinde π , σ ve n orbitalleri arasında ortaya çıkan yüksek enerjili geçişlerdir. Organik moleküllerde σ ve π bağı geçişleri oluşturan atomik orbitaller σ^* ve π^* karşı bağ orbitallerini de oluşturur. Bağ yapmayan orbitaldeki elektronlar n elektronu olarak adlandırılır ve bağ yapmadıklarından dolayı karşı bağ orbitaline sahip değildirler. Organik moleküllerde dört tür elektronik geçiş olasıdır;

- i. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişler: UV-Vis bölge spektrumunda gözlenmez ve diğer elektronik geçişlere göre gereken enerji oldukça yüksektir.
- ii. $n \rightarrow \sigma^*$ geçişler: Ortaklanmamış elektron çiftleri içeren bileşiklerde gözlenir. Genelde $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişlerinden daha az enerji gerektirir ve soğurma piklerinin çoğu 150–250 nm aralığındaki bölgede yer alır.
- iii. $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişler: 200–700 nm arasındaki spektral bölgede absorpsiyon yaptıklarından UV-Vis bölge spektroskopisinde en çok karşılaşılan geçişlerdir. Bu geçişler π^* orbitallerini içerdiğinden dolayı doymamış fonksiyonel grup içeren organik bileşiklerde gözlenir.

2.3.2. d-d geçişleri

Koordinasyon komplekslerinde d ve f orbitalleri arasında gözlenir, atomdan atoma elektron geçişi söz konusu değildir. d - d geçişleri elektromanyetik spektrumun yakın IR, UV-Vis bölgesinde gerçekleşir. Metalin d orbitalindeki bir elektron aynı metalin diğer bir d orbitaline geçmesi olayıdır. Genelde yasaklı geçişlerdir bu nedenle ışık soğurması zayıftır.

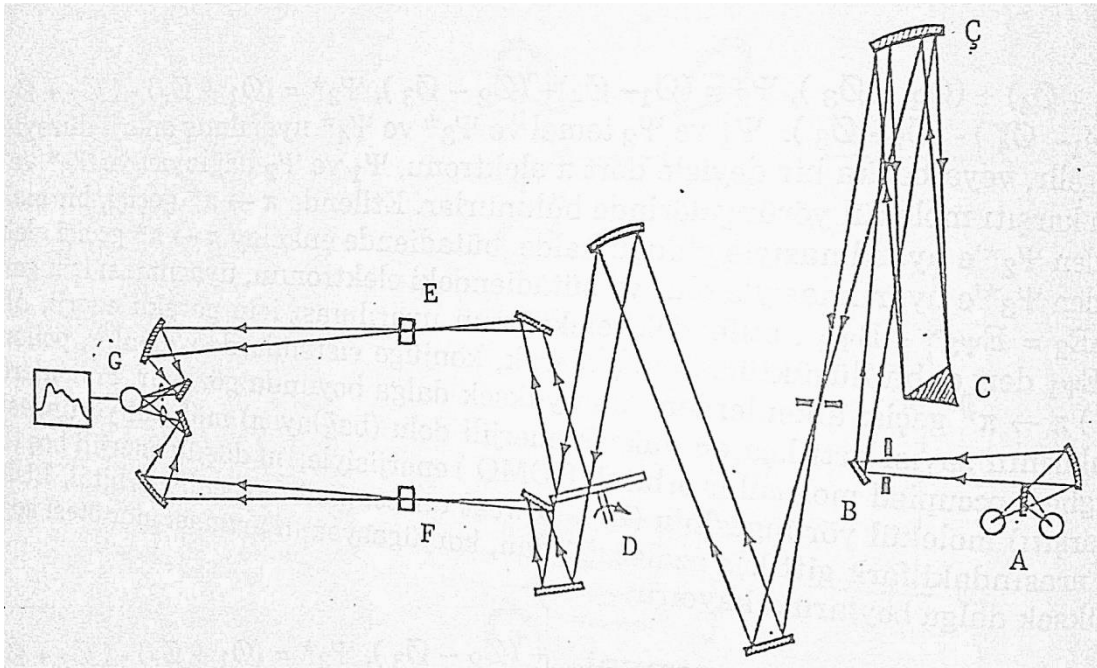
2.3.3. Yük aktarım geçişleri

Bu geçişlerde elektron ligand orbitali olan bir molekül orbitalinden metal orbitali karakterinde olan diğer bir molekül orbitaline (veya tersine) geçmesidir. Bu geçiş sonucunda atomların başlangıç ve son hallerindeki yüklerde önemli değişiklik olur.

Bu tür geçişlerin büyük çoğunluğu izinli geçişler olduğundan dolayı olasılığı fazladır ve ışık soğurması çok şiddetlidir [50].

2.3.4. UV-Vis spektrometresi

Bu spektrometrede hem UV hem de görünür bölgede çalıştığından dolayı iki farklı ışık kaynağı kullanılır. Öncelikle ışın kaynağından çıkan ışın bir yarıklık ve yansıtıcı aynalar yardımıyla monokromatör prizma üzerine düşürülür. Prizmadan çıkan ışın demeti uygun yerleştirilmiş ve yavaşça dönen bir döner aynaya çarparak yansır, ışın demetinin dalga boyu aynayı yavaşça döndürerek değiştirir. Işın demetini değiştiren bir ayna yardımıyla iki demete ayrılır ve biri örnek çözeltisi hücrelerinden, diğeri çözünücü hücrelerinden geçirilir ve sırasıyla örneğe gelen ışın demetini ve referans ışın demetini olarak adlandırılır. Bu tür çift ışın demetli bir spektrometrede her iki ışın demetini detektör üzerine yansıtılır (Şekil 2.12). Örneğin belli bir frekansta soğurma yapması sonucu örnekten gelen ve referans ışın demetlerinin şiddetleri arasındaki fark detektörde alternatif akım sinyaline çevrilerek kaydedicide soğurma bandı olarak kaydedilir [51].



Şekil 2.12. UV-Vis spektrometresinin şematik gösterimi [51]

BÖLÜM 3. HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

Bilgisayar teknolojisindeki hızlı gelişmelere paralel olarak sürekli yeni hesaplama yöntemleri geliştirilerek, yöntemlerin hızı ve güvenilirlikleri ile birlikte deneysel sonuçlara olan yakınlıkları da artmaya başlamıştır. Bir moleküle ait özellikleri hesaplamak için sistemin enerjisinin analitik ifadesinin bilinmesi gerekir. Moleküler enerji genel olarak elektronik, öteleme, dönme ve titreşim enerjilerin toplamı şeklinde yazılır. Moleküler modelleme yöntemindeki amaç toplam enerji ifadesini yazabilmektir. Çünkü bir molekülün enerji ifadesi biliniyorsa diğer özellikleri de bulunabilir. Bu hesaplamalara genel bir bakış Tablo 3.1 de verilir.

Tablo 3.1. Enerji ifadelerinden hesaplanan moleküler özellikler [52]

| Enerji Türevi | Gözlenen Özellik |
|---|--|
| $\frac{dE}{d\varepsilon_i}$ | Dipol moment |
| $\frac{d^2E}{d\varepsilon_\alpha d\varepsilon_\beta}$ | Kutuplanabilirlik |
| $\frac{d^3E}{d\varepsilon_\alpha d\varepsilon_\beta d\varepsilon_\gamma}$ | Birinci mertebeden yüksek kutuplanabilirlik |
| $\frac{dE}{dx_i}$ | Çekirdek üzerine kuvvetler; potansiyel yüzey üzerindeki sabit noktalar, denge ve geçiş durumu yapıları |
| $\frac{d^2E}{dx_i dx_j}$ | Harmonik kuvvet sabitleri; harmonik titreşimler frekanslar |
| $\frac{d^2E}{dx_i d\varepsilon_\alpha}$ | Dipol türevleri; harmonik yaklaşım içinde infrared şiddetleri |
| $\frac{d^3E}{dx_i d\varepsilon_\alpha d\varepsilon_\beta}$ | Kutuplanabilirlik türevi; Raman şiddetleri |

Bu hesaplamalarda kullanılan yöntemler, moleküler mekanik yöntemler ve elektronik yapı yöntemler olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Her iki yöntemde benzer hesaplamalar yapar, aynı zamanda her birinin iyi ya da kötü olduğu durumlar vardır. Bu hesaplamalardan bazıları, moleküler yapı ve enerjinin hesaplanması, geometri optimizasyonu, bağ enerjileri, infrared ve Raman spektrumları, manyetik özellikler ve titreşim frekansları [53].

3.1. Moleküler Mekanik Yöntemler

Moleküler mekanik hesaplamalar bir molekül sistemindeki çekirdekler arası etkileşimleri göz önüne alıp deneysel verileri kullanarak moleküler yapıları ve enerjileri hesaplar. Bu nedenle Moleküler Mekanik yöntemlerde elektronik yapı hakkında bilgi edinilemez [54].

Moleküler mekanik yöntemlerde bir molekül, yaylarla birbirine bağlanmış kütlelerden oluşan bir sistem gibi düşünülür. Moleküldeki etkileşimler ikiye ayrılır;

- i. Bağ yapan atomlar arasındaki etkileşimler:

Bağ gerilmesi ($E_{gerilme}$)

Açı bükülmesi ($E_{bükülme}$)

Burulma ($E_{burulma}$)

Çapraz etkileşimler ($E_{etkileşim}$)

- ii. Bağ yapmayan atomlar arasındaki etkileşimler:

Elektrostatik ($E_{elektrostatik}$)

Van der Waals ($E_{vdwaals}$)

Yukarıdaki verilere göre atomların birbirlerine göre konumlarından kaynaklanan atomlar arası etkileşimlerin toplam enerjisi aşağıdaki gibi verilir [55].

$$E_{\text{top}} = E_{\text{gerilme}} + E_{\text{bükülme}} + E_{\text{burulma}} + E_{\text{etkileşim}} + E_{\text{elektrostatik}} + E_{\text{vdwaals}} \quad (3.1)$$

3.2. Elektronik Yapı Yöntemleri

Elektronik yapı yöntemler kuantum mekaniksel yasaları kullanır. Kuantum mekaniksel olarak bir atom ya da molekülün enerjisi ve diğer büyüklükleri Schrödinger denkleminin çözümüyle belirlenir.

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (3.2)$$

Burada \hat{H} hamiltoniyen işlemcisidir. Bu denklemin çözümü için yaklaşım metotları kullanılır. Bu metotlar yarı deneysel yöntemler ve *ab initio* yöntemleri olarak ikiye ayrılır.

3.3. Schrödinger Denklemi

Bir molekülün enerjisini ve buna bağlı olarak diğer fiziksel özelliklerini Schrödinger denklemi çözülerek kuantum mekaniksel yöntemlerle belirlenebilir. Schrödinger denklemin en genel formu,

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (3.3)$$

ile verilir. Burada, ψ parçacığın hareketini karakterize eden dalga fonksiyonudur ve sistem ile ilgili tüm bilgiyi içerir, \hat{H} hamiltoniyen işlemcisi, E enerji özdeğeridir. Hamiltoniyen işlemcisi, kinetik enerji \hat{T} ve potansiyel enerji \hat{V} işlemcilerinin toplamıdır.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (3.4)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V \quad (3.5)$$

burada ∇^2 Laplasyen işlemcisidir. Zamana bağlı Schrödinger denklemi,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\psi(\vec{r}, t) = i\hbar\frac{\partial\psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (3.6)$$

ile verilir. Eğer dış potansiyel zamandan bağımsız ise,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (3.7)$$

ifadesi ile gösterilir. Tüm kuantum mekaniksel hesaplamalar Schrödinger denklemin çözümüne dayanır ve Schrödinger denklemi sadece bir boyutlu kutuda bir elektronlu hidrojen atomu gibi birkaç sistem için tam olarak çözülebilmektedir. Bu yüzden Schrödinger denklemi birden fazla elektron içeren bir sistem için tam olarak çözülemez, böyle sistemler için Schrödinger denklemin çözümü imkânsız olduğundan dolayı hesaplama yapılırken bazı yaklaşımlar uygulanmakta ve yaklaşık dalga fonksiyonları kullanılmaktadır.

3.4. Yarı Deneysel Yöntemler

Temeli kuantum mekaniğine dayanarak moleküler mekanik yöntemler gibi deneysel olarak belirlenen parametreleri kullanır. Bu yöntemler moleküler mekanik yöntemlerden farklı olarak daha yavaş, çok yönlü ve moleküllerin elektronik özelliklerinin hesaplanmasında kullanılabilir. INDO (Intermediate Neglecting of Differential Overlap, Diferansiyel çakışmanın bir kısmının ihmali), MINDO (Modified INDO, Düzeltilmiş INDO metodu), AM1 (Austin Modeli 1), PM3 (Parametric Method Number 3, Parametrik metot sayı 3) ve CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap, Diferansiyel çakışmaları tamamen ihmal etme metodu) hesaplama yöntemleri yarı deneysel yöntemlerden bazılarıdır [56].

3.5. *Ab initio* Yöntemleri

Ab initio Yöntemleri moleküler mekanik ve yarı deneysel yöntemlerin tersine deneysel parametreler kullanılmaz ve schrödinger dalga denkleminin çözümüne

dayanır. *Ab initio* hesaplamalarında iki farklı matematiksel yaklaşım kullanılır; Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan metodu (HF-SCF) ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT). Bu metotlar moleküllerin yapılarının tayin edilmesi, spektroskopik, elektronik ve linner olmayan optik özellikler gibi moleküler özellikleri araştırmak için ideal metotlardır.

3.6. Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Metodu

Hartree-Fock öz uyumlu alan teorisi (HF-SCF) modeline göre elektron- elektron itme etkileşimleri için ortalama bir potansiyel temel alınır ve enerji dalga fonksiyonu ψ ye göre ifade edilir. Bu yaklaşık enerjinin mutlak enerjiden yüksek veya eşit olarak hesaplandığı varyasyonel hesaplamalardır. HF hesaplamalarında merkezi alan yaklaşıklığı kullanılır. Bu yüzden HF hesaplamaları sonucu elde edilen değerler daima mutlak enerji değerinden yüksek olur.

Bu metot çok elektronlu atomlar için Schrödinger denklemini birçok basit tek elektron denklemine bölmektedir ve her bir elektron için tek elektronlu dalga fonksiyonunu elde etmek üzere çözülür ve ortalama küresel potansiyel bulunur. Varyasyon prensibine göre sistemin enerjisi;

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (3.8)$$

ile verilir. Burada \hat{H} : Sistemin hamiltonian işlemcisi, ψ : Deneme dalga fonksiyonu. Her biri r_i serbestlik derecesine sahip n elektronlu bir moleküler sistem için dalga fonksiyonu,

$$\psi = \psi_a(1) \cdot \psi_b(2) \dots \psi_z(n) \quad (3.9)$$

şeklinde verilir ve n elektronlu bir sistem için Hamiltoniyen işlemcisi,

$$\hat{H} = T_e + V_{ce} + V_{ee} + V_{cc} \quad (3.10)$$

olarak verilir. Bu ifadede her bir terimin eşitlikleri atomik birimde denk (3.11)'deki gibidir.

$$T_e = \sum_{i=1}^n \frac{-\nabla_i^2}{2}; V_{ce} = \sum_i^n \sum_A^N \frac{-Z_A}{r_{iA}}; V_{ee} = \sum_i^n \sum_j^n \frac{1}{r_{ij}}; V_{cc} = \sum_A^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.11)$$

burada, A ve B çekirdekler, i ve j elektronlar, Z çekirdek yükü, T_e elektronların kinetik enerji, V_{ce} elektron- çekirdek etkileşim enerjisi, V_{ee} elektron-elektron etkileşim enerjisi, V_{cc} çekirdek-çekirdek etkileşim enerjisidir [59].

Moleküler bir sistem için Schrödinger denklemin çözümü Born-Oppenheimer yaklaşımı üzerine teşkil edilir. Bu yaklaşıma göre, çekirdeğin kütlesi elektronların kütlesinden çok daha büyük ve elektronlar çekirdeğe göre daha hızlı hareket ettiklerinden dolayı çekirdeklerin hareketi elektronların hareketinin yanında ihmal edilebilir [57]. Bu durumda Schrödinger denklemini elektronlar ve çekirdekler için iki bağımsız kısım olarak ele almayı sağlar. Geleneksel olarak moleküler yapı hesaplamalarında hamiltoniyenin çekirdek-çekirdek itme enerjisi hesaplanmaz sadece eşitliğin sonuna klasik terim olarak eklenir fakat elektron-elektron itmeleri çok önemlidir ve eksiksiz olarak işleme tabi tutulmalıdır. Hartree-Fock metodunda elektron-elektron itmelerini ortalama bir yolda işleme tabi tutar ve her bir elektron çekirdeğin alanında ve diğer $n-1$ elektronun ortalama alanında hareket ettiği düşünülür. Bu yöntemin uygulanması her bir spinorbitalleri için Hartree-Fock eşitliklerine önderlik eder. $\psi_a(1)$ spin orbitali için rastgele olarak ψ_a 'ya atanan elektron-1 durumunda Hartree-Fock denklemi [58],

$$f_1 \psi_a(1) = E_a \psi_a(1) \quad (3.12)$$

İle verilir. Bu denklem bir özdeğer denklemidir ve her bir elektron için öz uyumlu alan yöntemiyle çözülebilir. Burada, E_a spin orbital enerjisi, f_1 Fock operatörü:

$$f_1 = h_1 + \sum_u \{2J_u(1) - K_u(1)\} \quad (3.13)$$

Bu denklemde, h_1 tek elektron hamiltoniyeni, J_u Coulomb operatörü, K_u değiş-tokuş operatörüdür.

$$J_u(1)\varphi_a(1) = \left\{ \int \varphi_u^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \varphi_u(2) d\tau_2 \right\} \varphi_a(1) \quad (3.14)$$

$$K_u(1)\varphi_a(1) = \left\{ \int \varphi_u^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \varphi_a(2) d\tau_2 \right\} \varphi_u(1) \quad (3.15)$$

Coulomb ve değiş-tokuş operatörlerinin anlamlarının benzer olmasına rağmen Coulomb operatörü iki elektronun yük dağılımlarının karşılıklı etkileşmesini ifade eder ve elektronların spin durumlarından bağımsızdır, değiş-tokuş operatörü ise elektronların özdeşliği ve antisimetrik dalga fonksiyonları ile ifade edilmeleri sonucu ortaya çıkmış ve elektronların spin durumlarının aynı olmasına bağlıdır.

3.6.1. Sınırlandırılmış ve sınırlandırılmamış Hartree-Fock metotları

John Pople tarafından açık kabuklu (çok elektronlu bir sistemde eşlenmemiş elektronların bulunması) ve kapalı kabuklu (çok elektronlu bir sistemde eşlenmiş elektronların bulunması) sistemlerin daha güvenilir sonuçlar vermesi amacıyla geliştirilmiştir ve mevcut iki çeşit metot kullanılmıştır. Birincisi sınırlandırılmış Hartree-Fock metodudur. Bu metot da α ve β spin durumlarına sahip elektronlar çiftlenmiş olarak aynı uzaysal orbitallere yerleşmiş olarak düşünülür ve hesaplamalarda her bir α ve β spinli elektronların birlikte ve ayrı ayrı etkileşimleri dikkate alınır. İkincisi ise sınırlandırılmamış Hartree-Fock metodudur. Bu metot da α ve β spin durumlarına sahip elektronlar farklı uzaysal orbitallere yerleştiği düşünülür. Her bir α elektronu kendi arasında etkileşir ve aynı şekilde her bir β elektronu da kendi arasında etkileşir, o yüzden bu yöntemde her bir α ve β spinli elektronlar için farklı Fock operatörü kullanılır. Her bir durum için ayrı ayrı hesaplamalar yapılarak elde edilen sonuçlar toplanır ve sistemin kararlı durum enerjilerine ulaşılır [59].

3.6.2. Roothaan eşitlikleri

HF metodu kullanılarak atomların yapılarını incelemek mümkün olmuştur, fakat bir molekülün yapısının incelenmesinde yetersiz kalmıştır. 1951 öncesine kadar C.C.J. Roothaan ve G.G. Hall bağımsız olarak spinorbitalleri genişletmek için temel fonksiyonların bir bilinen setinin kullanılmasını önerdi. Bu öneri, HF metodunun tek elektronlu moleküler yörüngemsilerinin, atomik yörüngemsilerin lineer toplamı şeklinde yazılabildiğidir [60].

Başlangıçta elektron-1 ile oluşturulan $\psi_a(1)$ uzaysal fonksiyon için

$$\left\{ h_1 + \sum_u (2J_u - K_u) \right\} \psi_a(1) = E_a \psi_a(1) \quad (3.16)$$

denklemini oluşturulur ve elektron-1 için Hartree-Fock denklemini yazılır. Coulomb ve değiş-tokuş operatörleri sadece uzaysal koordinatlar cinsinden tanımlanır. Daha sonra M tane θ_j temel fonksiyonların seti tanımlanır ve her bir uzaysal dalga fonksiyonu ψ_i bu fonksiyonların lineer kombinasyonu şeklinde yazılır.

$$\psi_i = \sum_{j=1}^M c_{ji} \theta_j \quad (3.17)$$

Burada, c_{ji} bilinmeyen katsayılardır. M temel fonksiyon setinden, M lineer bağımsız konum dalga fonksiyonları elde edilebilir ve hesaplanan dalga fonksiyonlarının problemi elde edilen c_{ji} katsayılarından birine dönüştürülür.

$$f_1 \sum_{j=1}^M c_{ja} \theta_j(1) = E_a \sum_{j=1}^M c_{ja} \theta_j(1) \quad (3.18)$$

$$\sum_{j=1}^M c_{ja} \langle \theta_i(1) | f_1 | \theta_j(1) \rangle = E_a \sum_{j=1}^M c_{ja} \langle \theta_i(1) | \theta_j(1) \rangle \quad (3.19)$$

$$\sum_{j=1}^M F_{ij} c_{ja} = E_a \sum_{j=1}^M S_{ij} c_{ja} \quad (3.20)$$

$$\sum_{j=1}^M c_{ja} (F_{ij} - E_a S_{ij}) = 0 \quad (3.21)$$

Burada, F_{ij} Fock matrisi, S_{ij} çakışma matrisidir. Roothaan eşitlikleri sıradan olmayan çözüme sahiptir ve sadece (3.16) da verilen seküler denklemi sağlar:

$$\det|F - E_a S| = 0 \quad (3.22)$$

Bu eşitlik hem diferansiyel hem de integral terimleri içerdiğinden dolayı direkt olarak çözülmeyebilir. Bu yüzden bir öz uyumlu alan kabul edilmelidir. Her bir iterasyonla yeni bir c_{ja} katsayıları seti elde edilir ve başlangıçta tahmin edilen katsayılar arasında bir uyum aranır. Eğer uyum varsa elde edilen katsayılarla moleküler orbitaller oluşturulur, uyum yok ise yakınsama ölçütü sağlanıncaya kadar işlem devam eder [58].

3.7. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) moleküler sistemin temel hal özelliklerini incelemeye kullanılan geleneksel yaklaşımlardan yarı-deneysel ve HF metotlarına göre alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Bu teoriye göre temel haldeki elektronik enerji tamamen elektron olasılık yoğunluğu (ρ) ile belirlenir ve bu yoğunluğa bağlı enerji $E(\rho)$ ile tanımlanır. Teori ilk kez 1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından yapılarak sistemin taban durum özellikleri tanımlanmıştır [54]. Bu teorinin pratik uygulamasını Hartree-Fock'a benzer bir yapıda metodu formüle eden Kohn ve Sham tarafından geliştirildi. Bu formülasyonda matematiksel olarak HF orbitallerine benzer şekilde elektron yoğunluğu taban fonksiyonların linner kombinasyonu olarak ifade edildi. Olasılık yoğunluğu,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i|^2 \quad (3.23)$$

formülü ile verilir. Kohn ve Sham tarafından gösterildiği gibi n elektronlu bir sistemin E taban durum elektronik enerjisi,

$$\begin{aligned} E(\rho) = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \psi_i^*(\vec{r}_1) \nabla_1^2 \psi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 - \sum_{A=1}^N \int \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}} \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \\ & + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] \end{aligned} \quad (3.24)$$

ile verilir. Burada birinci terim elektronların kinetik enerjisi, ikinci terim elektron çekirdek arası çekici enerji, üçüncü enerji Coulmb etkileşimi, dördüncü terim ise değiş-tokuş karşılıklı etkileşme enerjisidir. Moleküler sisteme ait tüm elektronların etkileşimlerini dikkate alan DFT'nin diğer hesaplama yöntemleri üzerinde bir üstünlük kurmasını sağlayan nedenlerden biri değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşimi hesaba katmasıdır [61]. Değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisi,

$$E_{XC} = \int dr \rho(r) \epsilon_{XC}[\rho(r)] \quad (3.25)$$

ile verilir. Burada $\epsilon_{XC}[\rho(r)]$ sabit yoğunluklu bir elektron gazı için her bir elektron için değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisidir. Elektron orbitalleri için Kohn-Sham eşitlikleri aşağıdaki gibidir.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) \right\} \psi_i(\vec{r}_1) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}_1) \quad (3.26)$$

Burada, ε_i Kohn-Sham orbital enerjisi, V_{XC} değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisidir ve

$$V_{XC}[\rho] = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (3.27)$$

ile verilir. Eğer E_{XC} bilinirse V_{XC} kolayca hesaplanabilir. Kohn ve Sham eşitlikleri bir öz uyumlu alan şeklinde çözümlür. Başlangıçta yük yoğunluğu ρ tahmin edilir. Daha sonra E_{XC} 'nin yoğunluğa bağlılığı için bazı yaklaşımlar kullanılarak bir sonraki durumda r 'nin bir fonksiyonu olarak V_{XC} hesaplanır. Süreç yoğunluk, değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisi bir tolerans içinde yakınsayınca kadar tekrarlanır, daha sonra elektronik enerji hesaplanır [58].

3.7.1. HSEH1PBE hibrit (karma) yoğunluk fonksiyon teorisi

DFT, moleküllerin değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjilerinde iyi sonuç vermesi ile tam enerji ifadesinin hesabı için, yalnız HF ya da DFT modelleri yerine her ikisinin de enerji ifadeleri toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılarak hibrit (karma) modeller üretilmiştir. Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) metodu son zamanlarda değiş-tokuş karşılıklı etkileşme enerjisi E_{XC} 'yi daha doğru hesaplayabilmek için geliştirilmiş hibrit (karma) yöntemlerden biridir ve HSEH1PBE literatürde HSE06 olarak bilinir [62-66]. PBE; Perdew, Bruke and Ernzerhof'un fonksiyonu [67,68]. HSE, HF'nin uzun menzil (LR) kısmını perdelemek için perdelenmiş Coulomb potansiyelini yalnızca değiş-tokuş etkileşimine uygulamayı önermektedir. Buna göre, elektronların Coulomb itmesi gibi Hamiltonyen'in diğer tüm Coulomb etkileşimleri perdelenmeyecektir. Coulomb operatörü eşitliğin sağ tarafındaki ilk terim kısa menzil (Short-Range, SR) ve ikinci terim uzun menzil (Long-Range, LR) olmak üzere,

$$\frac{1}{r} = \frac{erfc(\omega r)}{r} + \frac{erf(\omega r)}{r} \quad (3.28)$$

ile verilir. Burada $erfc(\omega r) = 1 - \text{erf}(\omega r)$ tamamlayıcı hata fonksiyonudur (complementary error function). Denklemden $\omega = 0$ için LR terimi sıfır olur ve SR terimi tüm Coulomb operatörüne eşit olur, $\omega \rightarrow \infty$ için ise tersi olur. HSE fonksiyonunun değiş-tokuş etkileşim enerji ifadesi,

$$E_{XC}^{HSE} = aE_X^{HF,SR}(\omega) + (1 - a)E_X^{\omega PBE,SR}(\omega) + E_X^{\omega PBE,LR}(\omega) + E_C^{PBE} \quad (3.29)$$

şeklinde verilmektedir. Burada, $E_X^{HF,SR}$ kısa menzil HF değiş-tokuş enerjisi $E_X^{\omega PBE,SR}$ ve $E_X^{\omega PBE,LR}$ PBE değiş-tokuş fonksiyonunun kısa ve uzun menzil bileşenleri, ω ayırma parametresidir (splitting parameter) ve a sabit parametre (mixing parameter) ve değeri $1/4$ 'tür [64].

3.8. Temel Setler

Temel set, atomik yörüngelerin matematiksel olarak ifade edilmesidir. Kuantum mekaniksel yöntemler kullanılarak moleküler yapı hesaplamalarının başarısı kullanılan yöntem kadar doğru setin seçimine de bağlıdır. İyi bir temel set moleküle ait yörüngeleri iyi tanımlamalı ve matematiksel işlemlerde kolaylık sağlamalıdır. Atom ve küçük yapıdaki moleküler sistem için en yaygın kullanılan temel setler Slater tipi orbitaller (STO) ve Gaussian tipi orbitallerdir (GTO).

Slater tipi orbitaller Hartree-Fock hesaplamalarında bilinen en iyi tür analitik orbitallerdir. STO'lar genel olarak $e^{-\xi r}$ ile karakterize edilir. Özellikle atom ve küçük moleküllerde çok iyi sonuç verir fakat üç veya daha fazla atomlu moleküller için HF SCF hesaplamaları zor ve pratik değildir. Bu problemi ortadan kaldırmak için Gaussian tipi orbitaller oluşturulmuştur. Gaussian tipi orbitaller işleme konulması *ab initio* hesaplamalarının bilgisayar ile yapılabilir hale gelmesinde büyük rol oynamıştır. GTO'lar $e^{-\xi r^2}$ ile karakterize edildiklerinden dolayı elektron itme integrallerinin kolay bir şekilde hesaplanmasını sağlar. Kartezyen Gaussian fonksiyonları,

$$\theta(\vec{r}_1 - \vec{r}_c) = (x_1 - x_c)^i (y_1 - y_c)^j (z_1 - z_c)^k e^{-\alpha|\vec{r}_1 - \vec{r}_c|^2} \quad (3.30)$$

şeklinde verilir. Burada r Kartezyen koordinatları gösterir, i, j, k negatif olmayan tam sayılar ve α pozitif üsteldir. $i + j + k = 0$ olduğu zaman s-tipi Gaussian orbitali denir, $i + j + k = 1$ olduğunda p-tipi Gaussian orbitali ve $i + j + k = 2$ durumunda d-tipi Gaussian orbitali denir. Farklı merkezli iki Gaussian'ın çarpımı olan GTO'ların en önemli avantajı iki merkez arasında bir noktada merkezlenmiş tek bir Gaussian ile ifade edilir olmasıdır, yani dört merkezli elektron integralleri iki merkezli integrallere indirgenerek ifade edilebileceğidir [69]. GTO'lar integral hesaplamalarında başarılı olsa da atomik çekirdeklerde orbitalleri iyi ifade edemezler, bu yüzden integral hesaplamalarında GTO'nun doğrusal bileşimini kullanarak STO kadar doğru sonuçlara erişmek için daha geniş bir temel set kullanılmalıdır. Atomik orbitaller için yaygın kullanılan temel setler:

3.8.1. Minimal temel setleri

GTO'ların lineer kombinasyonu kullanılarak elde edilen basit fonksiyonlara denir ve STO-nG ile gösterilir. Burada n kullanılan GTO sayısını ifade eder. En yaygın kullanılan minimal temel setleri STO-3G ve STO-6G'dir [70].

3.8.2. Split valans (bölünmüş değerlik) temel setleri

En küçük temel setin yetersizliği, İkili-zeta (DZ) ve Üçlü-zeta (TZ) temel setlerin hesaplama gereksinimi arasında bir uzlaşmadır. Bir molekül oluşurken atomların her değerlik orbitaline iki temel fonksiyon karşılık gelirken her iç kabuk orbitaline bir temel fonksiyon karşılık gelir. En yaygın kullanılan Split valans temel setleri:

3-21G: İç kabuk fonksiyonları 3 GTO'dan oluşurken, değerlik fonksiyonları 2 GTO'dan oluşan bir temel seti ile 1 GTO'dan oluşan temel setine bölünüştür [71,72].

6-31G: İç kabuk fonksiyonları 6 GTO'dan oluşurken, değerlik fonksiyonları 1 GTO ve 3 GTO'dan oluşur [73,74].

3.8.3. Kutuplanmış temel setleri

Atom orbitallerinin kutuplanmış karakterini belirlemek için bölünmüş orbitallerin açıl momentum kuantum sayısı yüksek Gaussian fonksiyonları eklenerek oluşturulur. Bu fonksiyonlar karbon atomları için d, hidrojen atomları için p ve geçiş metalleri için f sembolleri ile temsil edilir. Bu temel seti aynı zamanda sonunda * (6-31G*) varsa bütün ağır atomlara, ** (6-31G**) varsa diğer yıldız fonksiyonun hidrojen atomlarında eklenmiş olduğunu gösterir [70].

3.8.4. Difuze temel setleri

Difuze temel setine sahip sistemlerde elektronları çekirdekten çok uzak olan sistemler, çiftlenmemiş elektronlara sahip moleküller ve eksi yüke sahip diğer sistemlerde önemlidir. Bu temel set uyarılmış ve iyonik moleküllerde elektron yoğunluğunu molekülün temel durumuna göre daha dağınık olma durumunu matematiksel olarak modellemek için eklenir. Difuze fonksiyonların varlığı “+” işareti ile belirlenir. Eğer sonuna + eklenmiş ise (6-31+G) bütün ağır atomlara, ++ varsa (6-31++G) fonksiyon hem ağır atomlar hemde hidrojen atomuna da eklenmiş olduğunu gösterir [70].

3.9. Kutuplu Süreklilik Modeli (Polarizable Continuum Model, PCM)

Miertus ve Tomasi tarafından önerilen [75] PCM yöntemi molekül için yapılan hesaplamalara çözücü etkisini dâhil etmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde göre çözünen molekül için moleküler yüzey tanımlanır ve çözücü ile etkileşimi hesaplanır. Yoğunluk fonksiyon teorisinde moleküler sistemin toplam enerjisi,

$$E[\rho^{el}] = \int h(r)\rho^{el}(r)dr + \int V^{ext}(r)\rho^{el}(r)dr + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho^{el}(r)\rho^{el}(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{XC}[\rho^{el}] + U_{NN} \quad (3.31)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $h(r)$ kinetik ve çekirdek çekim terimlerini içerir, $V^{ext}(r)$ dış potansiyel, U_{NN} çekirdek itme enerjisi ve $E_{XC}[\rho^{el}]$ değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisidir. Çözününün serbest enerjisi aşağıdaki gibi yazılır.

$$\mathcal{G} = E[\rho^{el}] + \mathcal{G}_i[\rho^{el}] \quad (3.32)$$

Burada \mathcal{G}_i çözününün elektron yoğunluğuna bağlıdır. Gaz fazında ve çözücünde molekül için Kohn-Sham (KS) operatörleri eşitlik (3.31) ve (3.32)'den bulunur.

$$\hat{\mathcal{F}}_{KS}^0(r) = h(r) + V^{ext}(r) + \int \frac{\rho^{el}(r')}{|r - r'|} dr' + v_{XC}[\rho^{el}](r) \quad (3.33)$$

$$\hat{\mathcal{F}}_{KS}(r) = \hat{\mathcal{F}}_{KS}^0(r) + v^{PCM}(r) \quad (3.34)$$

Burada PCM operatörü şu şekilde yazılabilir,

$$v^{PCM}(r) = \int \int \phi(s) Q(\epsilon; s, s') \frac{1}{|s' - r|} ds ds' \quad (3.35)$$

ve

$$v_{XC}[\rho^{el}] = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho^{el}(r)} \quad (3.36)$$

KS operatörünün $\psi_i(r)$ özverktörleri elektronik yoğunluğu bulmak için kullanılabilir.

$$\rho^{el}(r) = \sum_i n_i |\psi_i(r)|^2 \quad (3.37)$$

Burada n_i i orbitalin işgal numarasıdır. Dış potansiyel zamanla değişiyorsa zamana bağlı Kohn-Sham eşitliği [76-80] aşağıdaki gibi olur.

$$\left[h(r) + V^{ext}(r, t) + \int \frac{\rho^{el}(r')}{|r - r'|} t dr' + v_{XC}[\rho^{el}](r, t) + v^{PCM}(r, t) \right] \psi_i(r, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(r, t) \quad (3.38)$$

Yoğunluğun ani değişimi ile zamana bağlı olarak benzer yoğunluk fonksiyonu kullanılarak yaygın olarak kullanılan adyabatik yaklaşımı ile $v_{XC}[\rho^{el}](r, t) = v_{XC}[\rho^{el}](r)$ yazılmasına olanak sağlar. Zamana bağlı özelliklerin birçoğu dış potansiyel değişiminin $\delta V(t)$ sonucu olarak elektronik yoğunluğun birinci dereceden değişimine bakılarak hesaplanabilir. Yoğunluk değişimi zamana bağlı KS orbitallerin terimlerinde ifade edilir.

$$\delta \rho^{el}(r, \omega) = \sum_{st} \delta P_{st}(\omega) \psi_s(r) \psi_t(r) \quad (3.39)$$

Dış potansiyelde KS eşitliğini birinci dereceye genişletilerek yoğunluk değişimi,

$$\delta P_{st}(\omega) = \frac{n_s - n_t}{(\epsilon_s - \epsilon_t) - \omega} [\delta v_{st}(\omega) + \delta v_{st}^{SCF}(\omega)] \quad (3.40)$$

bulunur. Burada ϵ_s, ϵ_t ; ψ_s, ψ_t özvektörlerine ait zamana bağlı KS operatörün özdeğerleridir, n_s, n_t ilgili işgal numaraları. Eşitlik (3.40) ta KS operatöründe bütün terimlerin değişimini göstermek için elektron yoğunluğuna bağlı kullanılan $v^{SCF}(r, \omega)$ ifadesi aşağıdaki gibidir.

$$v^{SCF}(r, \omega) = \int \frac{\delta \rho^{el}(r', \omega)}{|r - r'|} dr' + v_{XC}[\delta \rho^{el}](r) + v^{PCM}[\delta \rho^{el}](r) \quad (3.41)$$

PCM operatöründen katkı şu şekilde tanımlanır.

$$v^{PCM}[\delta\rho^{el}](r) = \int \int \delta\phi(s', \omega) Q(\epsilon_{opt}; s, s') \frac{1}{|s' - r|} ds ds' \quad (3.42)$$

$$\delta\phi(s', \omega) = \int \frac{\delta\rho^{el}(r', \omega)}{|s' - r'|} dr' \quad (3.43)$$

Eşitlik (3.43)'teki nicelikler elektronik yoğunluğun yerine yoğunluk değişimi kullanılarak klasik olarak hesaplandı.

Eşitlik 38'de, yalnızca sıfırdan farklı elemanlar dolu ve sanal sıfıncı mertebe orbitalleri ile ilgilidir. i,j dolu ve a,b sanal orbitalleri gösteren alışılmış düzende eşitlik 40 aşağıdaki gibi yeniden yazılabilir.

$$(\epsilon_a - \epsilon_i + \omega)\delta P_{ia} + \sum_{jb} K_{ia,jb} \delta P_{jb} + \sum_{jb} K_{ia,bj} \delta P_{bj} = -\delta V_{ia}(\omega) \quad (3.44)$$

$$(\epsilon_a - \epsilon_i + \omega)\delta P_{ai} + \sum_{jb} K_{ai,bj} \delta P_{bj} + \sum_{jb} K_{ai,jb} \delta P_{jb} = -\delta V_{ai}(\omega) \quad (3.45)$$

Ayrılmış bir sistem için bağlantı (coupling) matrisi K'nın elemanları,

$$\begin{aligned} K_{st,uv}^0 &= \iint \psi_s^*(r) \psi_t(r) \frac{1}{|r - r'|} \psi_u^*(r') \psi_v(r') dr dr' \\ &+ \iint \psi_s^*(r) \psi_t(r) \frac{\delta^2 E_{XC}}{\delta\rho^{el}(r) \delta\rho^{el}(r')} \\ &\times \psi_u^*(r') \psi_v(r') dr dr' \end{aligned} \quad (3.46)$$

şeklinde yazılır. PCM terimi hesaplandığında bağlantı (coupling) matrisi şu şekilde olur.

$$K_{st,uv} = K_{st,uv}^0 + \iint \phi_{st}(s') Q(\epsilon_{opt}; s', s) \phi_{uv}(s) ds' ds \quad (3.47)$$

$$\phi_{st}(s) = - \int \psi_s^*(r) \frac{1}{|s-r|} \psi_t(r) dr \quad (3.48)$$

Eşitlik (3.47)'de PCM karşılıklı matris optik dielektrik sabitine bağlı ($\epsilon_{opt} = n^2$), dış potansiyel değişiminin $\delta V(\omega)$ sonucu olarak bu terim çözünen etkileşim yoğunluğunda ani bir değişim nedeniyle PCM etkileşim operatörün değişimi anlatılırken kullanılır. İlgili frekanslar elektronik geçişlerin menzilindedir bu yüzden çözücü polarizasyonun sadece elektronik kısımları üstlenilerek dengede kalabilir. Gerekirse yukarıdaki bütün denklemlere uygun spin etiketler atanabilir, eşitlik (3.44) ve (3.45)'te KS orbitalleri yerine atomik temel fonksiyonların terimlerinde ifade edilir. Bu durumda bağlantı matrisi şu şekilde yazılabilir.

$$\begin{aligned} K_{\mu\nu,\sigma\tau}^0 &= \iint \chi_\mu^*(r) \chi_\nu(r) \frac{1}{|r-r'|} \chi_\sigma^*(r') \chi_\tau(r') dr dr' \\ &+ \iint \chi_\mu^*(r) \chi_\nu(r) \frac{\delta^2 E_{XC}}{\delta \rho^{el}(r) \delta \rho^{el}(r')} \\ &\times \chi_\sigma^*(r') \chi_\tau(r') dr dr' \end{aligned} \quad (3.49)$$

$$K_{\mu\nu,\sigma\tau} = K_{\mu\nu,\sigma\tau}^0 + \iint \phi_{\mu\nu}(s') \times Q(\epsilon_{opt}; s', s) \phi_{\sigma\tau}(s) ds ds' \quad (3.50)$$

Eğer çözücü reaksiyon alanı sonlu yüklerin terimlerinde ifade edilirse bağlantı matrisin elemanları

$$K_{st,uv} = K_{st,uv}^0 + \sum_{I,J}^{kye} \phi_{st}(s_I) Q_{IJ}(\epsilon_{opt}) \phi_{uv}(s_J) \quad (3.51)$$

moleküler orbital bazında ve

$$K_{\mu\nu,\sigma\tau} = K_{\mu\nu,\sigma\tau}^0 + \sum_{I,J}^{kye} \phi_{\mu\nu}(s_I) Q_{IJ}(\epsilon_{opt}) \phi_{\sigma\tau}(s_J) \quad (3.52)$$

atomik orbital bazında olur. Sonlu yükler yerleştirildiğinde küçük yüzey elemanların (kye) toplamları üzerinden alınır. Eşitlik (3.44) ve (3.45) uyum içinde aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\left[\begin{pmatrix} A & B \\ B^* & A^* \end{pmatrix} - \omega \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \delta P \\ \delta P^* \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \delta v \\ \delta v^* \end{pmatrix} \quad (3.53)$$

Burada

$$A_{ai,bj} = \delta_{ab} \delta_{ij} (\epsilon_a - \epsilon_i) + K_{ai,bj} \quad (3.54)$$

$$B_{ai,bj} = K_{ai,jb} \quad (3.55)$$

Eşitlik (3.53) birinci derece moleküler özelliklerini hesaplamak için kullanılabilir, elektronik uyarılma enerjilerini hesaplamak için ayrıca kullanılabilir. Eşitlik (3.53)'ün çözümü için geliştirilen benzer yöntemler PCM katkısının varlığında kullanılabilir [81].

BÖLÜM 4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. 1,3-Tiyazolidin-2,4-Dikarboksilik Asit–Mn(II) Kompleksinin 1,10–Fenantrolin [Mn(tda)(phen)] ile Sentezi

40 ml su-etanol karışımında 1,3-tiyazolidin-2,4-dikarboksilik asit (H₂tda) [1 mmol] çözülerek 1:1 oranında mangan'ın (MnCl₂) [1 mmol] ve 1,10-fenantrolin'in (phen) [1 mmol] sulu çözeltileri ilave edildi. Elde edilen çözelti 4 saat karıştıktan sonra süzüldü. Oda sıcaklığında iki hafta buharlaşmaya bırakıldı.

4.2. Kullanılan Ölçüm Cihazları

4.2.1. UV-Vis ölçümleri

Sentezlenen kompleksin elektronik spektrumu etanol çözeltilisinde Agilent 8453 UV-Vis spektrometresi kullanılarak 200-900 nm aralığında kaydedildi.

4.2.2. FT-IR ölçümleri

Kompleksin IR çalışmalarında SHIMADZU IR-PRESTIGE-2 spektrometresi kullanıldı ve 600-4000 cm⁻¹ aralığında FT-IR spektrumu kaydedildi.

4.2.3. FT-Raman ölçümleri

Kompleksin Raman ölçümleri ise Kaiser RAMANRXN1 spektrometresinde kullanılarak 200-3200 cm⁻¹ aralığında ölçüldü.

4.2.4. Gaussian 09W ve GaussView 5

Bu çalışmada yapılan hesaplamalar moleküler sistemlerin yapı ve özelliklerini hesaplamada kullanılan kapsamlı bir program olan Gaussian 09W [82] paket programı kullanılmıştır. GaussView 5 [83] ise Gaussian 09W programında giriş dosyalarını hazırlamak ve elde edilen sonuçları görselleştirmek için kullanılan bir grafik ara yüzüdür. Bu çalışmada incelenen kompleksin teorik hesaplamaları DFT yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan DFT hesaplamalarında HSEH1PBE yoğunluk fonksiyon metodu kullanılmıştır ve temel set olarak 6-311++G(d,p) seçilmiştir. Moleküllerin spektroskopik özellikleri incelenmiştir.

Kompleksin kararlı yapısı bulundu ve geometrik yapı parametreleri (bağ uzunlukları ve bağ açıları) hesaplandı.

Kompleksin titreşim frekansları (IR ve Raman) hesaplandı ve teorik IR değerlerin deneysel değerlere daha fazla uyuşması için teorik olarak hesaplanan frekans değerleri 0.9614 ile çarpılarak skala edildi.

Kompleksin elektronik spektrumu gaz fazında ve etanol çözücünde optimize edilen yapı üzerinden time-dependent (TD)-HSEH1PBE metodu kullanılarak hesaplandı. En yüksek dolu molekül orbital enerjileri (E_{HOMO}) ve en düşük boş molekül orbital enerjileri (E_{LUMO}) denge durumunda HSEH1PBE metodu ve seçilen temel seti ile incelendi. Bu enerjiler kullanılarak kimyasal sertlik (η),

$$\eta = \frac{(IP - EA)}{2} \quad (4.1)$$

elektronegatiflik (χ),

$$\chi = \frac{(IP + EA)}{2} \quad (4.2)$$

kimyasal potansiyel (μ),

$$\mu = -\frac{(IP + EA)}{2} \quad (4.3)$$

kimyasal yumuşaklık (S),

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (4.4)$$

(4.1– 4.4) denklemleriyle moleküler parametreler hesaplandı. Burada IP iyonlaşma enerjisi ve EA elektron ilgisi olmak üzere $IP \sim -E_{HOMO}$ ve $EA \sim -E_{LUMO}$ dır [84, 85]

Kompleksün moleküller arası etkileşimleri daha iyi anlamak için optimize yapılar üzerine doğal bağ orbitali (NBO) analizi yapıldı. Bu analiz sonucunda molekül içi ve moleküller arası bağlar, yük transferi ve konjugatif etkileşimler hakkında bilgi edinildi. Her bir verici (i) ve alıcı (j) için kararlılık enerjisi $E^{(2)}$ aşağıdaki denklemle ifade edilir [86-89].

$$E^{(2)} = \Delta E_{ij} = q_i \frac{F(i,j)^2}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \quad (4.5)$$

Burada q_i verici orbital de nüfus yoğunluğu, ε_i ve ε_j NBO Fock matrisinin köşegen elemanları, $F(i,j)$ NBO Fock matrisinin köşegen olmayan elemanlarını gösterir.

Hesaplamalara getireceği katkı ve farklılıkları gözlemlemek için HSEH1PBE/6-311++G(d,p) temel seti ile moleküllerin kararlı yapıları temel alınarak, moleküllerin dipol momenti (μ), ortalama kutuplanabilirlik ($\langle a \rangle$), yönelime bağlı kutuplanabilirlik (Δa), birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik ($\langle \beta \rangle$) ve ikinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik ($\langle \gamma \rangle$) değerleri aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplandı.

$$\langle a \rangle = \frac{(a_{xx} + a_{yy} + a_{zz})}{3} \quad (4.6)$$

$$\Delta a = \left\{ \frac{1}{2} \left[(a_{xx} - a_{yy})^2 + (a_{yy} - a_{zz})^2 + (a_{zz} - a_{xx})^2 \right] \right\}^{1/2} \quad (4.7)$$

$$\langle \beta \rangle = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (4.8)$$

denklemleri ile verilir. Burada a_{xx} , a_{yy} , a_{zz} Kartezyen bileşenler, $\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz}$, $\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{yxx} + \beta_{yzz}$, $\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{zyy} + \beta_{zxx}$ olarak verilir [90]. Elde edilen sonuçlar atomik birimde verilir dolayısıyla a değerleri 0.1482×10^{-24} esu ve β değerleri 8.6393×10^{-33} esu ile çarpılarak elektrostatik birime çevrilir.

Herhangi bir molekül için Kleinman simetri ifadeleri [91,92] kullanılarak ikinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik ($\langle \gamma \rangle$) kartezyen koordinatlarda aşağıdaki şekilde yazılır.

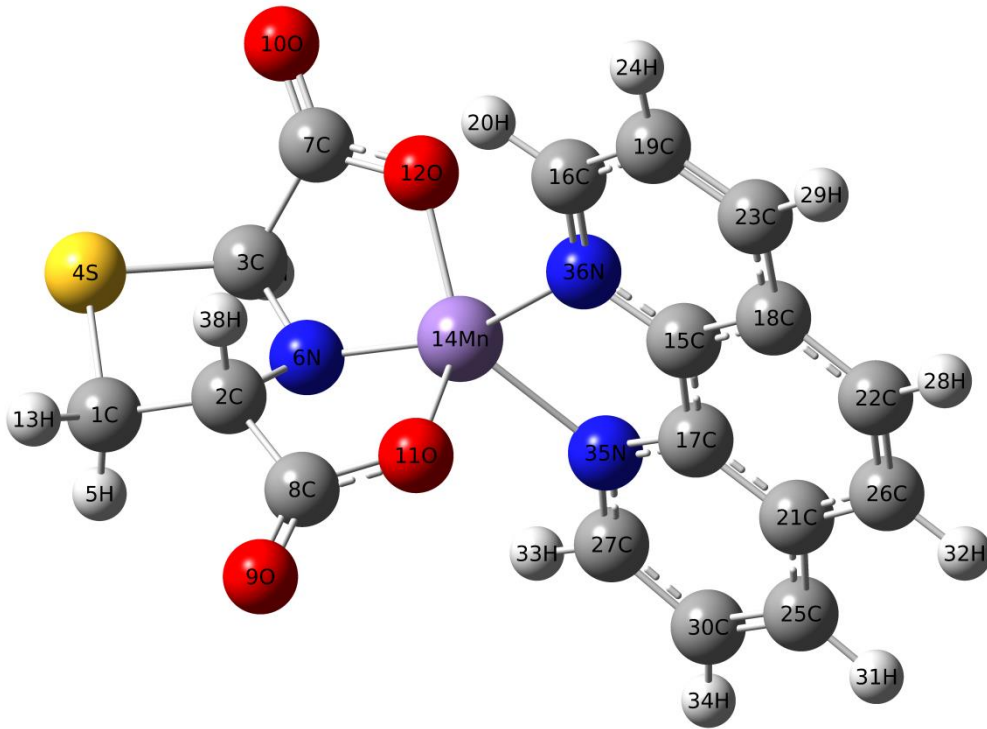
$$\langle \gamma \rangle = \frac{1}{5} [\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz})] \quad (4.9)$$

Bu denklemlerden yararlanılarak Mn(II) kompleksin 2. ve 3. mertebeden lineer olmayan optik özellikleri HSEH1PBE/6-311++G(d,p) yöntemiyle mikroskopik olarak incelendi.

BÖLÜM 5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI

5.1. Geometrik Optimizasyon

Kompleks yapıya ait optimize geometrik yapı numaralandırılmış biçimde Şekil 5.1’de verilmiştir. Molekül HSEH1PBE/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak optimize edilmiştir. Mangan (II) iyonu yapıda pentahedron (beş yüzlü) geometrisine sahip ve 1,3-tiyazolidin-2,4-dikarboksilik asit (tda) ligandı ile oksijen ve azot atomları üzerinden üç dişli, 1,10-fenantrolin (phen) ligandı ile azot atomu üzerinden iki dişli olarak koordine olmuştur. Yapıya ilişkin optimize geometrik parametreler (bağ uzunlukları ve bağ açıları) Tablo 5.1 ve 5.2’de listelenmiştir. Kompleksin yapı analizi deneysel olarak çalışılmadığından elde edilen teorik sonuçlar daha önce deneysel olarak çalışılmış farklı moleküler yapılardaki benzer parametrelerin sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Mn(II) kompleksinde hesaplama sonucunda O12-Mn-N6 ve N36-Mn-N35 bağ açıları sırasıyla 81.98° ve 78.40° olarak bulundu. Bu açıların daha önce sentezlenmiş farklı komplekslere ait benzer atomlar arası açı değerleri 81.13° ve 72.5° [93,94] ile uyumlu olduğu görülmüştür. Mn-tda kompleksinde Mn-N ve Mn-O bağ uzunlukları 1.7747 ve 1.892 Å olarak hesaplandı, bu uzunlukların daha önce yayınlanan farklı metal-tda komplekslerine ait sonuçlar 2.117 ve 2.038 Å [93] ile karşılaştırıldı. Mangan-1,10-fenantrolin kompleksinde ise Mn-N bağ uzunlukları 2.0603–2.043 Å ve bu sonuçlar daha önce yayınlanan Mn-phen kompleksine ait sonuçlarla karşılaştırıldı 2.268–2.297 Å [94]. Tablo 5.2’den görüldüğü gibi küçük sapmalar farklı komplekslerdeki elektronik yapı farklılığından kaynaklandığı açıktır. Sonuç olarak, Mn(II) kompleksinin teorik ve deneysel geometrik parametrelerinin iyi bir uyum içinde olduğu söylenebilir.



Şekil 5.1. Mn(II) kompleksi için elde edilen optimize geometrik yapı

Tablo 5.1. Mn(II) kompleksine ait bazı teorik parametreler ve karşılığı olan farklı yapılara ait deneysel geometrik parametreler

| Parametreler | Deneysel | HSEH1PBE/6-311++G(d,p) |
|----------------------------|------------|------------------------|
| <i>Bağ uzunlukları (Å)</i> | | |
| Mn14- N6 | 2.117 [93] | 1.774 |
| Mn14- N35 | 2.268 [94] | 2.060 |
| Mn14- N36 | 2.297 [94] | 2.043 |
| Mn14- O12 | 2.038 [93] | 1.892 |
| Mn14- O11 | | 1.938 |
| C8- O11 | | 1.311 |
| C8- O9 | | 1.209 |
| C2- N6 | 1.386 [1] | 1.452 |
| C2- H38 | | 1.107 |
| C1- S4 | 1.786 [1] | 1.843 |
| C3- N6 | | 1.433 |
| C3- S4 | 1.755 [1] | 1.847 |

Tablo 5.2. Mn(II) kompleksine ait bazı teorik parametreler ve karşılığı olan farklı yapılara ait deneysel geometrik parametreler (Devam)

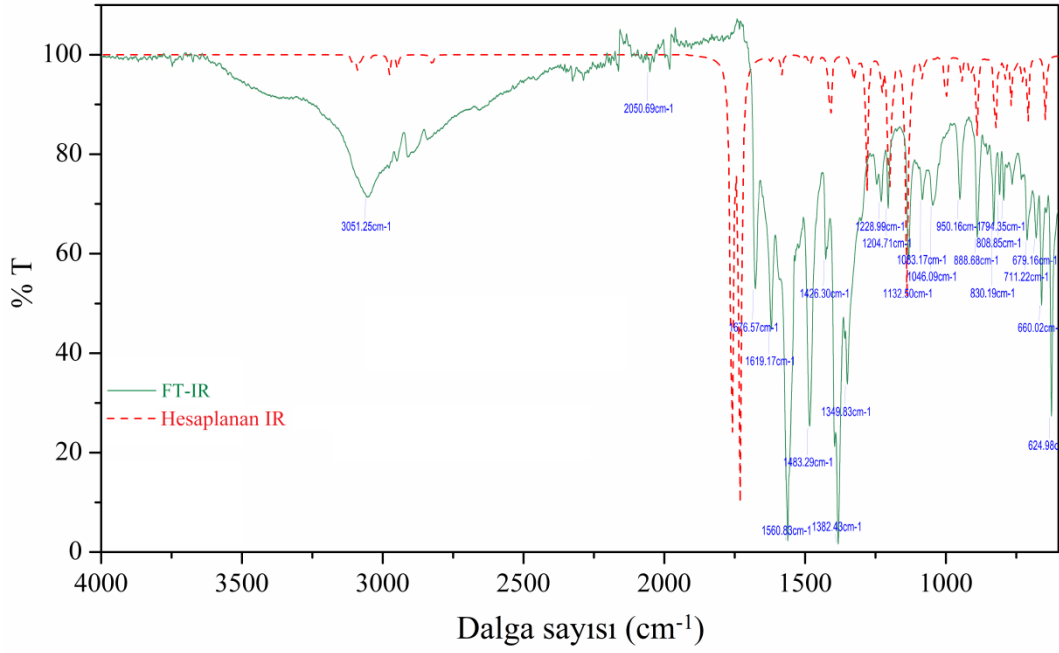
| Parametreler | Deneysel | HSEH1PBE/6-311++G(d,p) |
|------------------------|------------|------------------------|
| C7- O10 | | 1.199 |
| C7- O12 | | 1.330 |
| C27- N35 | | 1.323 |
| C17- N35 | | 1.351 |
| C15- N36 | | 1.349 |
| C16- N36 | | 1.322 |
| <i>Bağ açıları (°)</i> | | |
| N35- C17- C15 | | 115.9 |
| C17- C15- N36 | | 115.7 |
| C15- N36- C16 | | 118.4 |
| N36- C16- C19 | | 121.9 |
| C18- C15- N36 | | 123.9 |
| C17- N35- C27 | | 118.4 |
| N35- C27- C30 | | 122.3 |
| C21- C17- N35 | | 123.7 |
| N36- Mn14- N35 | 72.5 [94] | 78.4 |
| O12- Mn14- O11 | | 132.2 |
| O12- Mn14- N6 | 81.1 [93] | 81.9 |
| O11- MN14- N6 | | 83.3 |
| O11- C8- O9 | | 126.2 |
| O9- C8- C2 | | 125.3 |
| O11- C8- C2 | | 108.4 |
| H38- C2- N6 | | 107.7 |
| C2- N6- C3 | 115.1 [1] | 110.6 |
| N6- C3- H37 | | 111.0 |
| C3- C7- O12 | | 109.8 |
| C3- C7- O10 | | 125.1 |
| O10- C7- O12 | 125.0 [93] | 124.9 |
| C7- C3- S4 | | 118.1 |
| C3- S4- C1 | 93.1 [1] | 91.4 |

5.2. Titreşim Frekansları

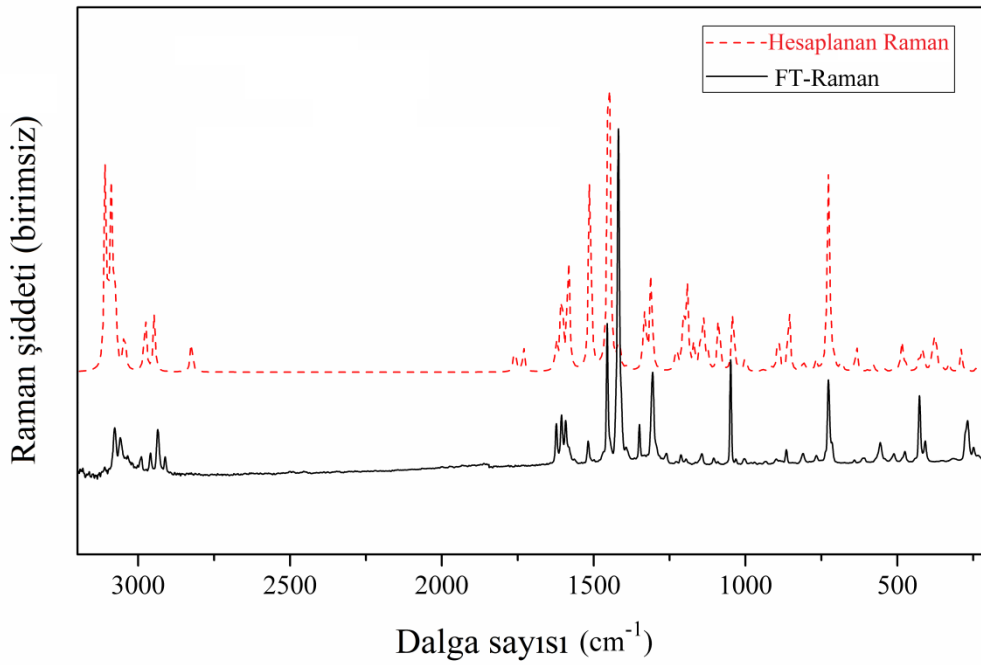
Çalışmanın bu bölümünde, sentezlenen kompleksin titreşim frekansları HSEH1PBE/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan IR şiddetleri geçiş kuvvetlerinin tanımlanmasına izin verir. Deneysel IR spektrumlar genellikle ya % geçirme ya da soğurma biriminde rapor edilir. Bunun yanı sıra Raman aktivitelerde teorik olarak hesaplandı. Açık şekilde, bu durumlar Şekil 5.2 ve 5.3'te gösterilmektedir ve IR şiddetleri Tablo 5.3-5.6'da verilmektedir. Karmaşık modların tüm bandlara katkısını tam olarak gözlemlemek zordur. Bunun için gözlenen piklerin kolay şekilde işaretlenmesi için iç koordinatların frekansa katkılarının yüzde ağırlıklıkları dikkate alınarak titreşim frekansların işaretlemeleri yapıldı. Şekil 5.2 ve 5.3'te teorik spektrumların piklerin konumları genel olarak deneysel spektrumların pikleri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Bu spektrumlar kalitatif olarak uyumlu olmasına rağmen şiddetlerde küçük farklılıklar, hesaplamaların gaz fazında yapılması ve deneysel ölçümlerdeki harmonik olmayan ve band örtüşme etkilerinden kaynaklandığı şeklinde yorumlanabilir.

Sentezlenen Mn(II) kompleksi için aromatik halkalara ait $\nu(\text{CH})$ gerilme titreşimleri $3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ aralığında olduğu görülür [95]. 1,10-fenantrolin ligandı için CH gerilme titreşimleri FT-Raman spektrumunda 3110.37 , 3077.37 ve 3059.39 cm^{-1} pikler gözlenirken FT-IR'de karşılık gelen pik ise 3051.25 cm^{-1} olarak gözlemlendi. Teorik olarak $3108.40\text{--}3072.73\text{ cm}^{-1}$ aralığında hesaplandı. 1,3-tiyazolidin-2,4-dikarboksilik asit için $\nu(\text{CH})$ gerilme titreşimleri FT-Raman spektrumunda 2959.45 ve 2935.57 cm^{-1} olarak gözlemlendi. Bu pikler $3045.43\text{--}2824.21\text{ cm}^{-1}$ aralığında hesaplandı. 1,10-fenantrolin için CC gerilme titreşimleri FT-IR'de 1619.17 cm^{-1} ve FT-Raman'da 1622.89 cm^{-1} gözlenmiştir. Teorik hesaplama sonucu karşılık gelen pik 1623.52 cm^{-1} olarak % 27 katkı ile bulundu. 1,3-tiyazolidin-2,4-dikarboksilik asit için hesaplanan CC gerilme titreşimleri ise 1324.33 cm^{-1} ve %6.8 katkı ile bulundu. Mn(II) kompleksinde CC titreşim gerilmeleri $1623.52\text{--}1019.18\text{ cm}^{-1}$ aralığında teorik olarak hesaplandı. FT-IR'de $1619.17\text{--}1046.09\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve FT-Raman'da $1622.89\text{--}1031.97\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. Silverstein ve Webster C–N gerilme titreşimleri $1328\text{--}1266\text{ cm}^{-1}$ aralığında belirlemiştir. Yapılan hesaplama sonucunda C–N gerilme titreşimleri 1338.46 cm^{-1} olarak bulundu, FT-IR için 1349.83 cm^{-1} olarak

gözlendi, FT-Raman spektrumunda karşılık gelen pik 1349.08 cm^{-1} dir. C-S gerilme titreşimleri FT-IR'de $888.68\text{-}660.02 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir ve $888.81\text{-}646.54 \text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Metal komplekslerde karboksilik grup iyonik, tek dişli, kenetleme yada köprüleme gibi farklı konfigürasyonlar alabilir. $\Delta\nu$ (karboksilik grubun asimetrik ve simetrik gerilmeleri arasındaki titreşimler) arasındaki bağda genel eğilim ve COO^- grubunun koordinasyon türleri iyi bilinmektedir: (1) Tek dişli komplekslerde $\Delta\nu$ değerleri iyonik kompleksler için hesaplanan $\Delta\nu$ değerlerinden çok daha büyük, (2) kenetleme komplekslerinde $\Delta\nu$ değerlerinin iyonik değerlerden önemli ölçüde daha az, (3) köprüleme kompleksleri için $\Delta\nu$ değerleri kenetleme komplekslerin değerlerinden daha büyük ve iyonik değerlere daha yakın olduğunu gösterir. Karboksilat grubunun en önemli karakteristik özelliği $1690\text{-}1655 \text{ cm}^{-1}$ aralığında şiddetli tek bir bantın gözlenmesidir [96]. $\nu(\text{CO})$ gerilme titreşimi nedeniyle COO^- gerilme titreşimleri $1320\text{-}1210 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenir [97]. HSEH1PBE metodu ile yapılan hesaplamalar sonucunda gözlenen kuvvetli bantlar 1759.84 ve 1730.62 cm^{-1} , diğer soğurma bantları ise 1280.68 ve 1201.17 cm^{-1} olarak gözlendi. Bu sonuç metal koordinasyon bağlarının kuvvetli olduğunu gösterir. MnO gerilme titreşimlerinde gözlenen pik 749.35 cm^{-1} , teorik olarak bulunan pik ise 789.69 cm^{-1} dir.



Şekil 5.2. Mn(II) kompleksi için FT-IR ve teorik IR spektrumların karşılaştırılması



Şekil 5.3. Mn(II) kompleksi için deneysel ve teorik Raman spektrumların karşılaştırılması

Tablo 5.3. Mn(II) kompleksi için deneysel ve teorik titreşim frekansların karşılaştırılması

| Kip | İşaretlemeler (İç koordinatların frekansa katkılarının % ağırlıkları) | FT-IR | RAMAN | HSEH1PBE/6-311++G(d,p) | | |
|-----|---|---------|----------|------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| | | | | Frek. ^a | <i>I</i> _{IR} ^b | <i>I</i> _R ^c |
| 108 | $\nu(\text{CH})$ 79.8 phen | | 3110.37 | 3108.40 | 3.6 | 211.05 |
| 107 | $\nu(\text{CH})$ 78.5 phen | | | 3107.82 | 1.8 | 251.7 |
| 106 | $\nu_{\text{as}}(\text{CH})$ 78.6 phen | | | 3097.15 | 1.3 | 76.66 |
| 105 | $\nu(\text{CH})$ 75.2 phen | 3051.25 | | 3088.59 | 10.1 | 324.6 |
| 104 | $\nu_{\text{as}}(\text{CH})$ 74.6 phen | | | 3086.38 | 0.4 | 53.18 |
| 103 | $\nu_{\text{as}}(\text{CH})$ 76.9 phen | | | 3078.69 | 1.3 | 77.7 |
| 102 | $\nu_{\text{as}}(\text{CH})$ 70.7 phen | | 3077.37 | 3078.11 | 2.2 | 96.35 |
| 101 | $\nu_{\text{as}}(\text{CH})$ 78.2 phen | | 3059.388 | 3072.73 | 0.06 | 54.2 |
| 100 | $\nu_{\text{as}}(\text{CH})$ 62.5 tda | | | 3045.43 | 3.07 | 102.03 |
| 99 | $\nu(\text{CH})$ 72.9 tda | | 2959.446 | 2976.88 | 14.6 | 139.51 |
| 98 | $\nu(\text{CH})$ 52.3 tda | | 2935.568 | 2947.08 | 10.4 | 119.68 |
| 97 | $\nu(\text{CH})$ 45.8 tda | | | 2824.21 | 8.9 | 75.4 |
| 96 | $\nu(\text{CO})$ 31.8 tda+ $\nu(\text{CC})$ 8 tda+ $\beta(\text{CCO})$ 11.5 tda | | | 1759.84 | 621.7 | 45.07 |
| 95 | $\nu(\text{CO})$ 26.5 tda+ $\nu(\text{CC})$ 7.7 tda+ $\beta(\text{CCO})$ 10.8 tda | 1676.57 | | 1730.62 | 731.1 | 37.89 |
| 94 | $\nu(\text{CC})$ 27 phen+ $\beta(\text{CCH})$ 15 phen+ $\beta(\text{CCC})$ 5.4 phen+ $\beta(\text{CCN})$ 4.6 phen | 1619.17 | 1622.89 | 1623.52 | 2.8 | 44.6 |
| 93 | $\nu(\text{CC})$ 20.7 phen + $\nu(\text{CN})$ 6.1 phen+ $\beta(\text{CCH})$ 16.6 phen + $\beta(\text{CCC})$ 9.9 phen+ $\beta(\text{CCN})$ 4 phen | | 1606.63 | 1605.35 | 0.6 | 154.7 |
| 92 | $\nu(\text{CC})$ 14.3 phen+ $\beta(\text{CCH})$ 18.9 phen + $\beta(\text{CCC})$ 2.3 phen+ $\beta(\text{CCN})$ 2.1 phen + $\beta(\text{HCN})$ 5.5 phen | | 1592.769 | 1584.10 | 4.4 | 79.6 |
| 91 | $\nu(\text{CC})$ 17.1 phen+ $\nu(\text{CN})$ 7 phen+ $\beta(\text{CCH})$ 21.8 phen+ $\beta(\text{CCC})$ 2.2 phen+ $\beta(\text{HCN})$ 2.9 phen | 1560.83 | | 1583.33 | 9.5 | 124.89 |
| 90 | $\nu(\text{CC})$ 14.3 phen+ $\nu(\text{CN})$ 9.9 phen+ $\beta(\text{CCH})$ 13.8 phen+ $\beta(\text{HCN})$ 9.4 phen | | 1518.65 | 1512.09 | 5.1 | 349.19 |
| 89 | $\nu(\text{CC})$ 18.2 phen+ $\nu(\text{CN})$ 4 phen+ $\beta(\text{CCH})$ 37.2 phen | 1483.29 | | 1483.82 | 8.9 | 2.3 |
| 88 | $\nu(\text{CC})$ 28.4 phen+ $\nu(\text{CN})$ 4.7 phen+ $\beta(\text{CCH})$ 25.7 phen+ $\beta(\text{CCN})$ 4.8 phen | | 1454.661 | 1450.08 | 2.9 | 683.69 |
| 87 | $\beta(\text{CCH})$ 10.3 tda+ $\beta(\text{SCH})$ 5.9 tda+ $\beta(\text{HCH})$ 15.1 tda+ $\gamma(\text{HCCN})$ 12.12 tda + $\gamma(\text{HCSC})$ 15.1 tda | 1426.30 | | 1421.14 | 2.33 | 6.8 |
| 86 | $\nu(\text{CC})$ 14.5 phen+ $\beta(\text{CCH})$ 42.2 phen+ $\beta(\text{HCN})$ 2.5 phen | | 1418.135 | 1416.14 | 11.0 | 44.7 |
| 85 | $\nu(\text{CC})$ 6.8 phen+ $\nu(\text{CN})$ 5.8 phen+ $\beta(\text{CCH})$ 24.6 phen+ $\beta(\text{HCN})$ 11.1 phen | | | 1409.60 | 50.1 | 1.03 |
| 84 | $\beta(\text{HCC})$ 54.6 phen | 1382.43 | | 1391.05 | 0.2 | 5.3 |
| 83 | $\nu(\text{CC})$ 26.7 phen+ $\nu(\text{CN})$ 15.8 phen+ $\beta(\text{CCH})$ 15.2 phen+ $\beta(\text{CCC})$ 4.1 phen | 1349.83 | 1349.08 | 1338.46 | 7.3 | 17.35 |
| 82 | $\nu(\text{CC})$ 4.6 phen+ $\nu(\text{CN})$ 5.4 phen+ $\beta(\text{CCH})$ 13.9 phen+ $\beta(\text{HCN})$ 10.9 phen | | | 1330.48 | 3.4 | 91.47 |
| 81 | $\nu(\text{CC})$ 6.8 tda+ $\beta(\text{CCH})$ 15.3 tda + $\gamma(\text{HCNC})$ 7.4 tda+ $\gamma(\text{HCNMn})$ 7.5 tda+ $\gamma(\text{HCCO})$ 7 tda | | | 1324.33 | 18.2 | 4.98 |
| 80 | $\nu(\text{CC})$ 15.3 phen+ $\nu(\text{CN})$ 11.9 phen+ $\beta(\text{CCH})$ 22 phen | | 1306.155 | 1310.48 | 3.8 | 156.2 |
| 79 | $\nu(\text{CC})$ 2.6 tda+ $\nu(\text{CO})$ 2.3 tda+ $\beta(\text{CCH})$ 4.1 tda+ $\beta(\text{NCH})$ 7 tda+ $\gamma(\text{SCCH})$ 6.3 tda+ $\gamma(\text{HCCO})$ 13.6 tda | | | 1280.68 | 109.6 | 4.16 |
| 78 | $\nu(\text{CN})$ 4.8 phen+ $\beta(\text{CCH})$ 21.2 phen+ $\beta(\text{CCC})$ 6.5 phen+ $\beta(\text{HCN})$ 10.7 phen | | | 1239.05 | 1.1 | 0.86 |
| 77 | $\nu(\text{CN})$ 2.9 tda+ $\beta(\text{CCH})$ 5 tda+ $\beta(\text{SCH})$ 2 tda+ $\beta(\text{NCH})$ 8.6 tda + $\gamma(\text{HCSC})$ 8.4 tda+ $\gamma(\text{HCCO})$ 13.4 tda | 1228.99 | 1212.529 | 1227.71 | 25.8 | 37.37 |

Tablo 5.4. Mn(II) kompleksi için deneysel ve teorik titreşim frekanslarının karşılaştırılması (Devam)

| Kip | İşaretlemeler (İç koordinatların frekansa katkılarının % ağırlıkları) | FT-IR | RAMAN | HSEH1PBE/6-311++G(d,p) | | |
|-----|---|---------|----------|------------------------|------------|---------|
| | | | | Frek. ^a | I_{IR}^b | I_R^c |
| 76 | $\nu(\text{CC})$ 8.2 phen+ $\nu(\text{CN})$ 3.1 phen+ $\beta(\text{CCH})$ 35.5 phen+ $\beta(\text{CCC})$ 2 phen+ $\beta(\text{HCN})$ 2 phen | | | 1207.61 | 5.6 | 12.2 |
| 75 | $\nu(\text{CC})$ 7 phen+ $\nu(\text{CN})$ 2.8 phen+ $\beta(\text{CCH})$ 20.6 phen | 1204.71 | | 1205.69 | 13.2 | 44.2 |
| 74 | $\nu(\text{CO})$ 4.1 tda+ $\beta(\text{CCH})$ 2.8 tda+ $\beta(\text{NHC})$ 3.4 tda+ $\beta(\text{CCO})$ 2.2 tda + $\gamma(\text{HCCN})$ 2.3 tda+ $\gamma(\text{HCCO})$ 5.2 tda+ $\gamma(\text{HCNMn})$ 2.2 tda+ $\gamma(\text{SCCH})$ 3.9 tda | | | 1201.17 | 121.7 | 28.5 |
| 73 | $\nu(\text{CC})$ 4.7 phen+ $\beta(\text{CCH})$ 34.1 phen+ $\beta(\text{HCN})$ 6.8 phen | | | 1192.62 | 1.3 | 112.1 |
| 72 | $\beta(\text{CCH})$ 8.5 tda+ $\beta(\text{SCH})$ 8 tda + $\gamma(\text{HCSC})$ 3.2 tda+ $\gamma(\text{HCNC})$ 6.9 tda+ $\gamma(\text{HCNMn})$ 7 tda+ $\gamma(\text{HCCO})$ 3.9 tda | | | 1189.25 | 31.1 | 16.78 |
| 71 | $\nu(\text{CC})$ 2.8 tda+ $\nu(\text{CN})$ 4.1 tda+ $\beta(\text{CCH})$ 11.5 tda+ $\beta(\text{SCH})$ 7.6 tda + $\gamma(\text{HCSC})$ 4.5 tda+ $\gamma(\text{HCNC})$ 8.8 tda+ $\gamma(\text{HCNMn})$ 3.6 tda | | | 1169.23 | 1.7 | 40.09 |
| 70 | $\nu(\text{CN})$ 7.4 tda+ $\beta(\text{SCH})$ 4.1 tda+ $\beta(\text{NCH})$ 2.4 tda+ $\gamma(\text{SCCH})$ 2 tda+ $\gamma(\text{HCCN})$ 5.3+ $\gamma(\text{HCCO})$ 7.8 tda+ $\gamma(\text{HCNMn})$ 3.4 tda | | 1143.154 | 1147.33 | 30.5 | 53.4 |
| 69 | $\nu(\text{CC})$ 8.4 tda+ $\nu(\text{CO})$ 8 tda+ $\beta(\text{CCH})$ 2.1 tda+ $\beta(\text{CCO})$ 4.2 tda+ $\beta(\text{OCO})$ 3.8 tda+ $\beta(\text{COMn})$ 2.1 tda | 1132.50 | | 1137.43 | 218.1 | 61.4 |
| 68 | $\beta(\text{HCC})$ 58.6 phen | | | 1124.74 | 2.6 | 18.08 |
| 67 | $\beta(\text{HCC})$ 40.2 phen | | | 1124.07 | 9.7 | 5.5 |
| 66 | $\beta(\text{CCH})$ 4.7 tda+ $\beta(\text{SCH})$ 3.3 tda+ $\beta(\text{NCH})$ 2.6 tda+ $\gamma(\text{HCCN})$ 5.4 tda+ $\gamma(\text{HCSC})$ 3.3 tda+ $\gamma(\text{HCCO})$ 2.3 tda | | | 1120.22 | 7.0 | 1.6 |
| 65 | $\beta(\text{HCC})$ 29.5 phen | | 1104.61 | 1088.98 | 3.3 | 65.86 |
| 64 | $\beta(\text{CCH})$ 6.8 tda+ $\beta(\text{SCH})$ 7 tda+ $\beta(\text{NCH})$ 2.5 tda+ $\gamma(\text{HCCN})$ 2.8 tda+ $\gamma(\text{HCSC})$ 2.4 tda+ $\gamma(\text{CCCO})$ 2.4 tda+ $\gamma(\text{HCCO})$ 5.9 tda | 1083.17 | | 1083.11 | 14.1 | 21.08 |
| 63 | $\nu(\text{CC})$ 5.7 phen+ $\beta(\text{CCN})$ 4.7 phen+ $\beta(\text{HCN})$ 4.9 phen+ $\beta(\text{CCC})$ 4.1 phen+ $\beta(\text{CCH})$ 17.6 phen | | | 1073.60 | 2.5 | 0.08 |
| 62 | $\nu(\text{CC})$ 15.5 phen+ $\beta(\text{CCH})$ 24.7 phen+ $\beta(\text{HCN})$ 4.4 phen | 1046.09 | 1048.552 | 1040.81 | 3.1 | 97.59 |
| 61 | $\nu(\text{CC})$ 8.9 phen+ $\beta(\text{CCH})$ 10.1+ $\beta(\text{CCN})$ 15.2 phen+ $\beta(\text{CCC})$ 4.4 | | 1031.967 | 1019.18 | 1.1 | 4.9 |
| 60 | $\nu(\text{NMn})$ 2.7 tda+ $\beta(\text{SCH})$ 4.6 tda+ $\gamma(\text{HCCN})$ 5.8 tda+ $\gamma(\text{HCCC})$ 7 tda+ $\gamma(\text{HCCH})$ 3.3 tda | | 1003.470 | 999.86 | 43.5 | 22.75 |
| 59 | $\tau(\text{HCCH})$ 20.1 phen+ $\gamma(\text{NCCH})$ 8.4 phen+ $\gamma(\text{HCNMn})$ 4.1 phen+ $\gamma(\text{HCCC})$ 12.9 phen | | | 970.53 | 0.3 | 0.56 |
| 58 | $\tau(\text{HCCH})$ 23.2 phen+ $\gamma(\text{NCCH})$ 4.8 phen+ $\gamma(\text{HCNMn})$ 3.1 phen+ $\gamma(\text{HCCC})$ 14.9 phen | | | 966.21 | 0.5 | 0.26 |
| 57 | $\tau(\text{HCCH})$ 19.2 phen+ $\gamma(\text{HCCC})$ 32.2 phen | 950.16 | | 950.15 | 0.2 | 0.6 |
| 56 | $\gamma(\text{HCCC})$ 5 tda+ $\gamma(\text{CCCO})$ 2.9 tda+ $\gamma(\text{CCOMn})$ 2 tda | | | 944.67 | 19.0 | 2.3 |
| 55 | $\tau(\text{HCCH})$ 14.7 phen+ $\gamma(\text{HCCC})$ 23.3 phen+ $\gamma(\text{HCNC})$ 5 phen+ $\gamma(\text{HCNMn})$ 6.1 phen | | | 937.85 | 1.3 | 1.0 |
| 54 | $\tau(\text{HCCH})$ 12.4 phen+ $\gamma(\text{HCCC})$ 22.7 phen+ $\gamma(\text{HCNC})$ 6 phen+ $\gamma(\text{HCNMn})$ 7.1 phen | | | 931.60 | 0.3 | 0.7 |
| 53 | $\beta(\text{SCH})$ 8 tda+ $\gamma(\text{HCCH})$ 9.9 tda+ $\gamma(\text{HCCC})$ 12.4 tda+ $\gamma(\text{HCCN})$ 8 tda+ $\gamma(\text{HCSC})$ 6 tda | | | 913.33 | 17.8 | 6.2 |
| 52 | $\nu(\text{NMn})$ 4.3 phen + $\beta(\text{CCC})$ 4.6 phen | | | 895.06 | 7.1 | 27.04 |
| 51 | $\nu(\text{CS})$ 2.2 tda + $\nu(\text{CO})$ 2.1 tda | 888.68 | | 888.81 | 54.5 | 27.76 |

Tablo 5.5. Mn(II) kompleksi için deneysel ve teorik titreşim frekanslarının karşılaştırılması (Devam)

| Kip | İşaretlemeler (İç koordinatların frekansa katkılarının % ağırlıkları) | FT-IR | RAMAN | HSEH1PBE/6-311++G(d,p) | | |
|-----|--|--------|---------|------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| | | | | Frek. ^a | <i>I</i> _{IR} ^b | <i>I</i> _R ^c |
| 50 | $\nu(\text{NMn})$ 6.2 phen + $\beta(\text{CCC})$ 6.8 phen+ $\beta(\text{CCN})$ 11.2 phen+ $\beta(\text{MnNC})$ 4 phen | | 865.503 | 856.90 | 1.2 | 95.03 |
| 49 | $w(\text{CCCH})$ 36.1 phen+ $\gamma(\text{HCCN})$ 5.7 phen+ $\gamma(\text{HCNMn})$ 4.1 phen | 830.19 | | 824.59 | 73.5 | 0.37 |
| 48 | $\gamma(\text{SCCO})$ 5 tda+ $\gamma(\text{NCCO})$ 4 tda+ $\gamma(\text{HCCO})$ 5.8 tda+ $\gamma(\text{CCNC})$ 2.1 tda+ $\gamma(\text{CCNMn})$ 3.1 tda+ $\gamma(\text{CCOMn})$ 3.8 tda+ $\gamma(\text{OCOMn})$ 2 tda | 808.85 | 810.718 | 810.46 | 5.8 | 13.5 |
| 47 | $\gamma(\text{HCCC})$ 9.2 phen+ $\gamma(\text{CCCC})$ 17.2 phen+ $\gamma(\text{NCCC})$ 10.6 tda+ $\gamma(\text{CCNMn})$ 4 phen+ $\gamma(\text{NCCH})$ 4 phen | | | 801.81 | 0.1 | 3.35 |
| 46 | $\nu(\text{SC})$ 2 tda+ $\nu(\text{OMn})$ 2.4 tda+ $\beta(\text{OCO})$ 2.3 tda+ $\gamma(\text{CCCO})$ 2.8 tda+ $\gamma(\text{NCCO})$ 2 tda+ $\gamma(\text{HCCO})$ 2.1 tda | 794.35 | | 789.69 | 15.5 | 2.47 |
| 45 | $\gamma(\text{HCCC})$ 27 phen+ $\gamma(\text{HCCN})$ 9.2 phen | | | 779.89 | 0.1 | 0.2 |
| 44 | $\nu(\text{SC})$ 2.6 tda+ $\nu(\text{OMn})$ 3.8 tda+ $\beta(\text{OCO})$ 3.4 tda+ $\beta(\text{COMn})$ 2.2 tda | | 766.790 | 767.68 | 33.3 | 13.0 |
| 43 | $\gamma(\text{HCCC})$ 55.7 phen+ $\gamma(\text{HCCN})$ 10.3 phen | | | 752.01 | 7.6 | 0.8 |
| 42 | $\gamma(\text{HCCS})$ 5.6 tda+ $\gamma(\text{HCCO})$ 4.5 tda+ $\gamma(\text{OCCC})$ 4 tda+ $\gamma(\text{NCCO})$ 2.9 tda | | | 729.70 | 18.3 | 66.37 |
| 41 | $\nu(\text{NMn})$ 4.7 phen+ $\beta(\text{CCC})$ 4.5 phen | | 727.406 | 725.57 | 1.2 | 217.02 |
| 40 | $\beta(\text{CCC})$ 15.4 phen + $\beta(\text{NCC})$ 6 phen | 711.22 | | 710.19 | 5.8 | 12.2 |
| 39 | $\gamma(\text{NCCC})$ 21.9 phen+ $\gamma(\text{HCCC})$ 6.6 phen+ $\gamma(\text{HCCN})$ 4.5 phen+ $\gamma(\text{CCCC})$ 4.1 phen | | | 708.36 | 42.8 | 4.68 |
| 38 | $\nu(\text{SC})$ 9.4 tda+ $\beta(\text{CCC})$ 2.3 tda+ $\beta(\text{CCS})$ 2.8 tda | 679.16 | | 683.65 | 2.5 | 13.07 |
| 37 | $\nu(\text{SC})$ 3.3 tda+ $\nu(\text{OMn})$ 2.7 tda | 660.02 | 641.822 | 646.54 | 44.8 | 2.04 |
| 36 | $\nu(\text{MnN})$ 6.9 phen+ $\beta(\text{HCC})$ 4.1 phen+ $\beta(\text{CCC})$ 11.8 phen+ $\beta(\text{CCN})$ 9.8 phen | 624.98 | | 634.33 | 2.0 | 33.9 |
| 35 | $\gamma(\text{NCCC})$ 8.9 phen+ $\gamma(\text{CCCC})$ 9.8 phen | | 610.769 | 596.84 | 0.2 | 2.08 |
| 34 | $\gamma(\text{NCCO})$ 5.1 tda+ $\gamma(\text{CNMnN})$ 2.7 tda | | | 577.99 | 17.7 | 8.57 |
| 33 | $\beta(\text{CCC})$ 16.7 phen+ $\beta(\text{CCN})$ 6.1 phen | | 556.041 | 548.09 | 1.5 | 4.48 |
| 32 | $\gamma(\text{CNMnO})$ 4.1 tda+ $\gamma(\text{NCCO})$ 2.9 tda+ $\gamma(\text{COMnO})$ 2.6 tda | | | 541.65 | 10.2 | 2.16 |
| 31 | $\gamma(\text{CCCC})$ 10.8 phen + $\gamma(\text{NCCC})$ 5.3 phen+ $\gamma(\text{CCNMn})$ 4.2 phen+ $\gamma(\text{NCCN})$ 2.8 phen | | | 537.13 | 0.1 | 0.66 |
| 30 | $\gamma(\text{OMnNC})$ 3+ $\gamma(\text{NMnNC})$ 5.1+ $\gamma(\text{HCSC})$ 2.1 tda | | 510.819 | 513.68 | 9.3 | 4.6 |
| 29 | $\beta(\text{CCC})$ 13.1 phen | | | 496.66 | 1.2 | 1.5 |
| 28 | $\gamma(\text{NMnNC})$ 2.1 | | | 494.83 | 0.3 | 0.88 |
| 27 | $\gamma(\text{COMnN})$ 2.4 | | | 485.41 | 3.7 | 34.17 |
| 26 | $\gamma(\text{COMnO})$ 2.1 tda | | 475.376 | 473.97 | 3.1 | 12.99 |
| 25 | $\gamma(\text{NCCC})$ 6.4 phen+ $\gamma(\text{CCCC})$ 5.4 phen | | | 449.65 | 7.4 | 0.35 |
| 24 | $\gamma(\text{CCCC})$ 5 phen+ $\gamma(\text{CCNC})$ 2.8 phen+ $\gamma(\text{NMnNC})$ 2.6 | | 427.302 | 427.82 | 24.3 | 19.5 |
| 23 | $\gamma(\text{CCCC})$ 6.3 phen | | | 417.15 | 2.8 | 20.19 |
| 22 | $\gamma(\text{CCCC})$ 4.1 phen | | 407.951 | 411.29 | 20.9 | 7.9 |
| 21 | $\nu(\text{OMn})$ 3.1 tda+ $\gamma(\text{CNMnN})$ 10.4 | | | 384.75 | 15.1 | 22.06 |
| 20 | $\nu(\text{CS})$ 2.1 tda+ $\nu(\text{NMn})_{\text{as}}$ 2.3 tda | | | 373.89 | 3.2 | 54.29 |

Tablo 5.6. Mn(II) kompleksi için deneysel ve teorik titreşim frekanslarının karşılaştırılması (Devam)

| Kip | İşaretleme (İç koordinatların frekansa katkılarının % ağırlıkları) | FT-IR | RAMAN | HSEH1PBE/6-311++G(d,p) | | |
|-----|--|-------|---------|------------------------|------------|---------|
| | | | | Frek. ^a | I_{IR}^b | I_R^c |
| 19 | $\nu(\text{OMn})$ 2.6 tda | | | 352.26 | 9.5 | 4.1 |
| 18 | $\gamma(\text{HCSC})$ 4.3 tda+ $\gamma(\text{CCCO})$ 2.8 tda | | | 329.76 | 1.3 | 8.7 |
| 17 | $\beta(\text{MnNC})$ 9.6 phen | | | 289.38 | 1.0 | 24.85 |
| 16 | $\gamma(\text{CCCC})$ 10.4 phen+ $\gamma(\text{CCNMn})$ 4.5 phen | | 268.508 | 264.67 | 1.5 | 1.35 |
| 15 | $\nu(\text{OMn})$ 2 tda+ $\gamma(\text{HCCN})$ 3.4 tda | | 249.043 | 239.20 | 7.5 | 5.88 |
| 14 | $\gamma(\text{CCCC})$ 8.4 phen+ $\gamma(\text{NCCC})$ 6.1 phen | | | 226.60 | 2.4 | 0.7 |
| 13 | $\nu(\text{MnN})$ 2.1 phen+ $\gamma(\text{CNMnO})$ 2.3 tda+ $\gamma(\text{COMnO})$ 2.2 tda | | | 212.18 | 0.08 | 1.47 |
| 12 | $\gamma(\text{NMnNC})$ 2.1 | | | 188.05 | 1.2 | 2.87 |
| 11 | $\gamma(\text{OMnNC})$ 2.1 | | | 179.20 | 2.6 | 2.25 |
| 10 | $\nu(\text{MnN})$ 2.7 tda+ $\gamma(\text{CCNMn})$ 3.1 tda+ $\gamma(\text{CNMnO})$ 5.7+ $\gamma(\text{OCOMn})$ 3.6 tda | | | 170.17 | 4.5 | 3.35 |
| 9 | $\nu(\text{NMn})$ 2.1 phen+ $\gamma(\text{CCNMn})$ 2.4 phen | | | 155.84 | 4.1 | 2.68 |
| 8 | $\nu(\text{NMn})$ 2.5 phen | | | 145.46 | 1.3 | 0.7 |
| 7 | $\gamma(\text{HCSC})$ 7.1 tda+ $\gamma(\text{CCSC})$ 7.1 tda+ $\gamma(\text{HCCO})$ 5.2 tda+ $\gamma(\text{NCCO})$ 5.5 tda+ $\gamma(\text{OCOMn})$ 2.2 tda+ $\gamma(\text{CNMnO})$ 2.1 tda+ $\gamma(\text{CCNMn})$ 2.1 tda | | | 134.31 | 6.9 | 0.9 |
| 6 | $\gamma(\text{SCCO})$ 4.5 tda+ $\gamma(\text{NCCO})$ 4.5 tda+ $\gamma(\text{HCCO})$ 4.9 tda+ $\gamma(\text{OCOMn})$ 8.3 tda+ $\gamma(\text{CCOMn})$ 3 tda+ $\gamma(\text{CCOMn})$ 2 tda+ $\gamma(\text{COMnN})$ 5.3 | | | 124.89 | 1.5 | 0.59 |
| 5 | $\gamma(\text{OMnNC})$ 9+ $\gamma(\text{NMnNC})$ 5.5+ $\gamma(\text{CCCC})$ 9.8 phen+ $\gamma(\text{NCCC})$ 4.9 phen | | | 84.41 | 3.8 | 0.49 |
| 4 | $\gamma(\text{HCCO})$ 5.9 tda+ $\gamma(\text{NCCO})$ 5.9 tda+ $\gamma(\text{SCCO})$ 5.7 tda+ $\gamma(\text{CCOMn})$ 3.3 tda+ $\gamma(\text{COMnN})$ 2.2 tda+ $\gamma(\text{OCOMn})$ 5.8 tda+ $\gamma(\text{NCSC})$ 4.1 tda+ $\gamma(\text{SCCC})$ 2.3 tda+ $\gamma(\text{NCCC})$ 2.3 tda+ $\gamma(\text{HCSC})$ 2.1 tda+ $\gamma(\text{HCNC})$ 2.2 tda+ $\gamma(\text{COMnN})$ 6.4 | | | 62.01 | 3.1 | 2.5 |
| 3 | $\gamma(\text{CNMnN})$ 4.5+ $\gamma(\text{OMnNC})$ 2.2+ $\gamma(\text{OCOMn})$ 2.1 tda | | | 44.13 | 1.5 | 8.6 |
| 2 | $\gamma(\text{CCNMn})$ 16.3 phen+ $\gamma(\text{HCNMn})$ 5.2 phen+ $\gamma(\text{NMnNC})$ 6 phen+ $\gamma(\text{NMnNC})$ 15.6+ $\gamma(\text{OMnNC})$ 14.7 | | | 29.32 | 0.7 | 5.39 |
| 1 | $\beta(\text{OMnO})$ 2.1 tda+ $\beta(\text{OMnN})$ 3 tda+ $\beta(\text{NMnN})$ 4.6+ $\gamma(\text{SCCC})$ 2 tda+ $\gamma(\text{NCCC})$ 2 tda+ $\gamma(\text{HCNC})$ 2.1 tda+ $\gamma(\text{COMnN})$ 15.6 | | | 25.57 | 1.3 | 5.56 |

ν : Gerilme; β : Düzlem içi bükülme; γ : Düzlem dışı bükülme; t : kıvrılma; w : dalgalanma; ^a Skala edilmiş frekanslar (cm^{-1}); ^b I_{IR} infrared şiddeti (km mol^{-1}); ^c I_R Raman aktif. ($\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$).

5.3. UV-Vis Spektrumu ve Elektronik Özellikler

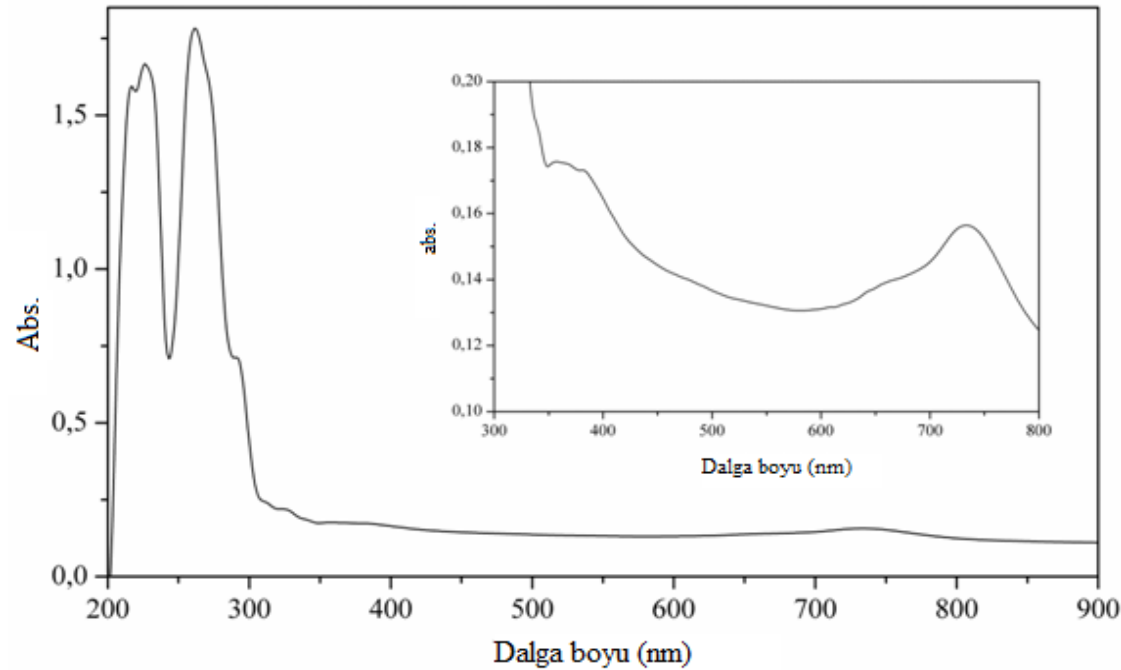
Mn(II) kompleksine ait UV-Vis spektrumu etanol çözücüsünde kullanılarak 200-900 nm aralığında elde edilmiştir. Teorik UV-Vis hesaplamaları ise gaz fazında ve etanol çözücüsü time dependent (TD)-HESH1PBE metodu ve 6-311++G(d,p) temel seti ile yapılmıştır. Kompleksin deneysel UV-Vis grafiği Şekil 5.4'te verilmiştir. Elde edilen deneysel ve teorik sonuçlar Tablo 5.7'de özetlenmiştir. Elektronik geçişlere en büyük katkıların hangi moleküler orbitalden geldiği SWizard programı [98] kullanılarak belirlendi. TD-DFT hesaplamaları sonucunda elektronik soğurmanın en yüksek dalga boyu 711.55 nm olarak bulundu ve H-1→L+3(%51), H-2→L+3(%22), H-1→L+2(%11) üç elektronik geçiş kipleri ile oluşturuldu. Bu soğurulan pik etanol çözücünde 732.74 nm olarak gözlemlendi. Şekil 5.4'te görüldüğü üzere yüksek dalga boyu soğuruma pikleri $d_{Mn} \rightarrow d_{Mn}$ ve $tda/phen \rightarrow d_{Mn}$ geçişleri ile oluşturulmaktadır. Diğer yüksek dalga boyların geçişleri 641.80 ve 608.49 nm olarak gözlemlendi. Etanol çözücünde 515.70 ve 440.76 nm, gaz fazında ise 589.92 ve 537.73 nm olarak hesaplandı.

Bir molekülün moleküler reaktifliği elektrik ve optik özelliklerinin tanımlanmasında Frontier molekül orbitali (FMO) önemlidir [99]. Mn(II) frontier molekül orbitali HSEH1PBE/6-311++G(d,p) metodu ile hesaplanmıştır ve HOMO ve LUMO Şekil 5.5'te ve enerji değerleri Tablo 5.8'de verilmiştir. HOMO enerjisi iyonlaşma potansiyeli ile ilgilidir ve molekülün elektron verme yeteneğini, LUMO enerjisi ise elektron ilgisi ile ilgilidir ve molekülün elektron alma yeteneğini temsil eder. HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı 2.17 eV'tur. HOMO ve LUMO enerji değerleri kullanılarak moleküler parametreler η , χ , μ ve S hesaplandı. Bu parametrelerin sonuçları Tablo 5.8'de verildi. HOMO ve LUMO arasındaki enerji aralığı büyük ise molekül kararlı yapıda, küçük ise daha reaktif molekül olduğunu temsil eder.

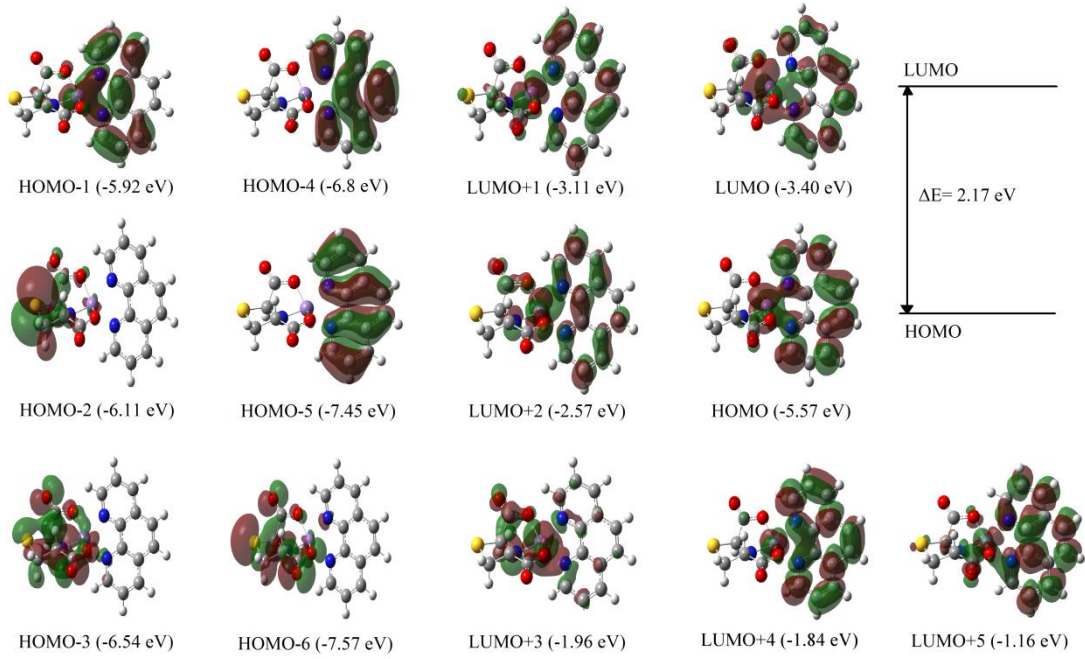
Tablo 5.7. Mn(II) kompleksi için deneysel maksimum elektronik soğurma değerleri, teorik elektronik geçişler ve osilatör şiddetleri

| Deneysel λ (nm) (etanol) | HSEH1PBE | | HSEH1PBE | | Başlıca katkılar | | |
|-------------------------------------|---------------------------------------|------------------|--|------------------|------------------|--------------|--------------|
| | 6-311++G(d,p) λ (nm) (gaz) | Osilatör Şiddeti | 6-311++G(d,p) λ (nm) (etanol) | Osilatör Şiddeti | | | |
| 732.74 | 729.17 | 0.0001 | 711.55 | 0.0001 | H-1→L+3(%51) | H-2→L+3(%22) | H-1→L+2(%11) |
| 641.80 | 589.92 | 0.0143 | 515.70 | 0.0010 | H-2→L+5(%28) | H-1→L+5(%26) | H→L+5(%14) |
| 608.49 | 537.73 | 0.0013 | 440.76 | 0.0441 | H→L(%56) | H→L+2(%13) | H-2→L(%12) |
| 292.76 | 415.09 | 0.0245 | 351.59 | 0.0562 | H-2→L+2(%49) | H→L+2(%14) | H-2→L(%12) |
| 261.64 | 399.02 | 0.0211 | 312.85 | 0.0408 | H-5→L(%64) | H-3→L+3(%7) | H→L+3(%6) |
| 226.50 | 352.60 | 0.0232 | 304.81 | 0.0322 | H-6→L(%83) | H-4→L+1(%11) | |
| 217.02 | 346.90 | 0.0022 | 295.42 | 0.0025 | H-3→L+1(%77) | H-4→L+1(%8) | |

H: HOMO, L:LUMO



Şekil 5.4. Mn(II) kompleksi için deneysel UV-Vis spektrumu



Şekil 5.5. Mn(II) kompleksi için HOMO - LUMO orbitalleri

5.4. Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Analizi

Dipol moment molekül içinde enerji hareketinin bir göstergesi olarak kullanılmaktadır. Bir molekülün kutuplanabilirliği, molekülün dipol momentinin uygulanan elektrik alana gösterdiği tepki olarak tanımlanabilir. Moleküler sistemlerin birinci ve ikinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirliklerin önemi moleküle ait yükü belirlemede kilit bir rol oynayan alıcı ve verici gruplar arasında elektronik iletişimin verimliliğine bağlı olmasıdır. Kutuplanabilirlik uygulanan elektrik alanın yönüne bağlı olarak anizotropik (yönelime bağlı) ya da izotropik olarak adlandırılır. Moleküle uygulanan dış elektrik alana dipol momentin tepkisi doğrusal değilse bu tepkiye yüksek mertebeli kutuplanabilirlik denir.

Bu çalışmada incelenen kompleksin kararlı yapısı temel alınarak, dipol moment (μ), ortalama kutuplanabilirlik ($\langle \alpha \rangle$), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$), 2. ve 3. mertebeden NLO özellikleri birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik ($\langle \beta \rangle$) ve ikinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik ($\langle \gamma \rangle$) değerleri için kuantum kimyasal hesaplama yöntemlerinden HSEH1PBE metodu ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak teorik olarak incelendi. Elde edilen sonuçlar

Tablo 5.8’de listelendi. Konjuge sistemlerde, π elektronlarının yerelliğinin bozulması aromatikliğin bir ölçüsü olarak sık sık refere edilir [100]. Benzer şekilde π elektronlarının yerelliğinin bozulmasını belirten aromatiklik, dipol kutuplanabilirlik tensörleri yoluyla bulunabilir [100,101]. Hinchliffe ve Soscún M. [102] tarafından beş üyeli heterosiklik pirrol, furan ve tiyofen halkalarında HF ve MP2 metotları ile farklı temel setlerde $\langle \alpha \rangle$ ve $\Delta\alpha$ değerleri hesaplanmıştır. HF/6-31+G(3d,3p) modelinde $\langle \alpha \rangle$ değişimi, tiyofen>pirrol>furan şeklindedir [102]. Bu değişim aynı zamanda benzene göre, aromatikliğin değişimi olan benzen>tiyofen>pirrol>furan sıralamasını vermektedir. Bu hesaplamalardan farklı olarak Kamada ve çalışma arkadaşları [103] tarafından $\langle \alpha \rangle$ ve $\Delta\alpha$ değerleri farklı metotlarda ve temel setlerde hesaplanmıştır. Furan ve tiyofen için HF/6-31+G(d,p) modelinde $\langle \alpha \rangle$ ve $\Delta\alpha$ değerleri sırasıyla 43.309 a.u., 19.894 a.u. (furan için), 57.355 a.u. ve 30.506 a.u. (tiyofen için) olarak bulunmuştur. Bu çalışmadaki Mn(II) kompleksinde yer alan elektron sağlayıcı tiyazodilin ve elektron çekici grup 1,10 fenantrolin halkalarının $\langle \alpha \rangle$ ve $\Delta\alpha$ sonuçları üzerindeki etkisinin kayda değer olduğu açıktır (Bkz. Tablo 5.8). Aynı zamanda bu komplekste $\langle \alpha \rangle$ ve $\Delta\alpha$ değişimlerinin yukarıda verilen farklı heterosiklik halkalarla kıyaslandığında daha büyük olması beklenmektedir. Bu durum bilindiği gibi moleküler yapı büyüklüğü ile $\langle \alpha \rangle$ ve $\Delta\alpha$ değerleri arasında doğru orantılı bir ilişki olduğunu göstermektedir. Hesaplanan μ , $\langle \alpha \rangle$ ve $\Delta\alpha$ değerleri literatürde farklı moleküllerde yapılan teorik ve deneysel çalışmalarla kıyaslandığında sonuçların benzer olduğu görülebilir [88,89,102–109].

Kompleks için μ , $\langle \alpha \rangle$, $\langle \beta \rangle$ ve $\langle \gamma \rangle$ değerleri 12.376 Debye, 43.913×10^{-24} esu, 41.689×10^{-30} esu ve 121.06×10^{-36} esu olarak hesaplandı ve NLO’da prototip olarak kullanılan para nitroanilin (pNA) [110,111] molekülün sonuçları ile karşılaştırıldı. Kompleksin birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik değeri pNA molekülünden 2.69 kat, ikinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik 8.07 kat, dipol moment 5.07 kat ve ortalama kutuplanabilirlik 1.17 kat daha yüksektir. Sonuç olarak sentezlenen kompleksin hesaplanan $\langle \beta \rangle$ ve $\langle \gamma \rangle$ parametreleri pNA’ya göre daha yüksek değerlerde elde edilmesi onun iyi bir NLO materyeli olduğu şeklinde yorumlanabilir.

Tablo 5.8. Mn(II) kompleksi için hesaplanan bazı moleküler parametreler ve NLO parametreleri

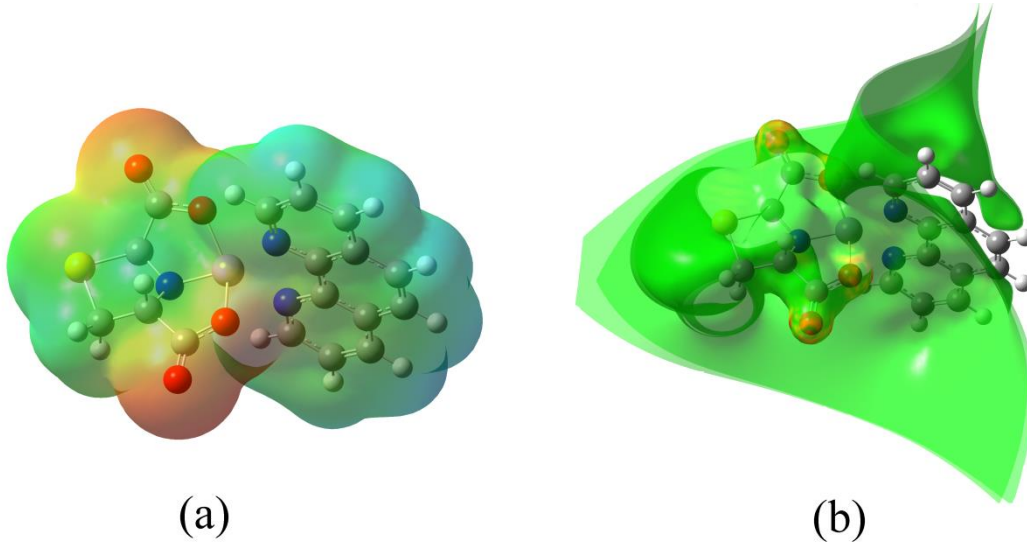
| Parametreler | HSEH1PBE/6-311++G(d,p) |
|------------------------|------------------------|
| μ_x | 12.058 |
| μ_y | -1.337 |
| μ_z | -2.448 |
| μ | 12.376 |
| μ | 2.44 ^a |
| α_{xx} | 58.356 |
| α_{yy} | 44.724 |
| α_{zz} | 28.659 |
| $\langle\alpha\rangle$ | 43.913 |
| $\Delta\alpha$ | 25.747 |
| $\langle\alpha\rangle$ | 22 ^b |
| β_x | 41.446 |
| β_y | -2.3915 |
| β_z | -3.8109 |
| $\langle\beta\rangle$ | 41.689 |
| $\langle\beta\rangle$ | 15.5 ^c |
| γ_{xxxx} | 357.157 |
| γ_{yyyy} | 42.6501 |
| γ_{zzzz} | 22.5022 |
| γ_{xxyy} | 58.8687 |
| γ_{xxzz} | 22.2628 |
| γ_{yyzz} | 10.3729 |
| $\langle\gamma\rangle$ | 121.06 |
| γ | 15 ^d |
| E_{HOMO} (eV) | -5.5713 |
| E_{LUMO} (eV) | -3.4003 |
| ΔE | 2.1709 |
| χ (eV) | 4.4858 |
| η (eV) | 1.0854 |
| S (eV) | 0.9213 |
| μ (eV) | -4.4858 |

^{a,b,c,d} pNA sonuçları [110,111].

5.5. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Analizi

Moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri elektron yoğunluğu ile ilgilidir. MEP yüzeyi üzerindeki kırmızı ve sarı ile belirtilen bölgeler negatif yüklü ve elektron yoğunluğunun fazla olduğu bölgeyi temsil eder. Mavi ile belirtilen bölgeler pozitif yüklerin olduğu bölgelerdir. Yeşil ile belirtilen bölgeler ise potansiyelin olmadığı nötr olduğu bölgeleri temsil eder [112]. Molekülün HSEH1PBE/6-311++G(d,p) metodunda optimize edilmiş moleküler geometri kullanılarak elde edilen MEP yüzeyi Şekil 5.6'da verilmiştir. MEP yüzeyindeki sonuçlara göre negatif potansiyele

sahip bölge elektronegatif atomlar üzerindedir ve negatif elektrostatik potansiyel (ESP) bölgeleri elektronegatif atomların yalın çiftleriyle genellikle ilişkilidir. MEP haritasını incelediğimizde negatif potansiyel karboksilik grup üzerindeyken pozitif potansiyel ise hidrojen atomları etrafında bulunmaktadır. Kükürt atomu sarı renk ile çevrili yani negatif potansiyele sahiptir, diğer karbon atomları ise sıfır potansiyele (nötr) sahiptirler.



Şekil 5.6. Kompleks için a) moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) b) elektrostatik potansiyel (ESP) yüzeyleri

5.6. Doğal Bağ Orbital (NBO) Analizi

Doğal bağ orbital analizli molekül içi ve moleküller arası bağlar, moleküler sistemde yük transferi ya da konjugatif etkileşimleri incelemek için etkili bir metottur [113]. Büyük $E^{(2)}$ değeri elektron alıcı ve elektron vericiler arasındaki etkileşimlerin daha şiddetli olduğunu gösterir. Kompleksin NBO analizi HSEH1PBE/6-311++G(d,p) metodu ile optimize olmuş yapı için hesaplandı ve Tablo 5.9'da verilmektedir. Hesaplanan NBO sonuçlarından anlaşıldığı gibi kompleks içinde kararlı enerjiler oksijen, azot ve kükürt'ün yalın çifti (LP) ve mangan (II) atomunun yalın olmayan çifti (LP*) için hesaplanmıştır. Örneğin, en önemli etkileşim enerjisi LP(1) N35 ve LP(4)Mn14 arasında 1658.50 kcal/mol olarak bulundu. $\pi(\text{C15- C18}) \rightarrow \pi^*(\text{C16- N36})$ ve $\pi(\text{C19- C23}) \rightarrow \pi^*(\text{C16- N36})$ etkileşimleri konjuge π bağlarında yüksek elektron yoğunluğu (1.57282 and 1.68339) ve π^* bağlarında düşük elektron

yoğunluğu (0.35570–0.35570) nedeniyle 1,10-fenantrolin halkasında π bağlarının konjugasyonu ve etkileşim enerjileri sırasıyla 14.39 ve 79.16 kcal/mol olarak hesaplandı. Mangan(II) iyonunun yalın olmayan çifti ile 1,3-tiyazolidin-2,4-dikarboksilik asitte (C1-C2, C2-N6 C3-N6, C3-C7 ve C2-C8) bağ orbitallerin arasında kuvvetli hiperkonjugatif etkileşimler 129.64 ve 729.97 kcal/mol aralığında bulundu. Yük transfer etkileşimleri π ve π^* orbitalleri arasında orbital örtüşmesi ile moleküller arası yük transferin sonuçları sistemin kararlı yapılarını oluşturulmaktadır. Hiperkonjugatif etkileşim enerjileri moleküler arası yük transferinin varlığını ve kompleksin iyi bir NLO özelliklerine sahip olduğunu gösterir.

Tablo 5.9. Mn(II) kompleksi için NBO analizi

| Verici | Tür | ED(i)(e) | Alıcı | Tür | ED(i)(e) | E(2) ^a (kcal/mol) | E(j)-E(i) ^b (a.u) | F(i,j) ^c (a.u) |
|------------|-----|----------|-------------|-----|----------|------------------------------|------------------------------|---------------------------|
| C1- C2 | σ | 1.97198 | LP*(5) Mn14 | | 0.25658 | 710.51 | 0.27 | 0.414 |
| C2- N6 | σ | 1.96764 | LP*(5) Mn14 | | 0.25658 | 351.81 | 0.29 | 0.300 |
| C3- N6 | σ | 1.98056 | LP*(5) Mn14 | | 0.25658 | 129.64 | 0.31 | 0.129 |
| C2- C8 | σ | 1.97270 | LP*(5) Mn14 | | 0.25658 | 300.82 | 0.14 | 0.192 |
| C3- C7 | σ | 1.97036 | LP*(4) Mn14 | | 0.42532 | 437.30 | 0.31 | 0.367 |
| C3- C7 | σ | 1.97036 | LP*(5) Mn14 | | 0.25658 | 724.97 | 0.37 | 0.489 |
| N6- Mn14 | σ | 1.93553 | C8- O9 | π* | 0.25880 | 29.45 | 0.52 | 0.117 |
| N6- Mn14 | σ | 1.93553 | C7- O10 | σ* | 0.21640 | 3.64 | 1.17 | 0.059 |
| C7- O10 | π | 1.98831 | C17- C21 | π* | 0.39853 | 381.60 | 0.03 | 0.180 |
| C7- O10 | π | 1.98831 | LP*(4) Mn14 | | 0.42532 | 179.52 | 0.12 | 0.145 |
| C7- O12 | σ | 1.98609 | LP*(4) Mn14 | | 0.42532 | 245.53 | 2.73 | 0.821 |
| C8- O9 | π | 1.98755 | C8- O9 | π* | 0.25880 | 38.69 | 0.78 | 0.166 |
| C15- C18 | π | 1.57282 | C16- N36 | π* | 0.35570 | 14.39 | 0.25 | 0.055 |
| C17- N35 | σ | 1.92290 | LP*(5) Mn14 | | 0.25658 | 301.19 | 1.14 | 0.548 |
| C19- C23 | π | 1.68339 | C16- N36 | π* | 0.35570 | 79.16 | 0.08 | 0.070 |
| C22- C26 | σ | 1.97877 | C27- N35 | σ* | 0.02233 | 74.27 | 3.87 | 0.479 |
| LP(1) S4 | | 1.98646 | LP*(5) Mn14 | | 0.25658 | 325.58 | 0.78 | 0.480 |
| LP(1) O9 | | 1.97932 | C27-C30 | σ* | 0.01971 | 418.89 | 0.02 | 0.071 |
| LP(1) O9 | | 1.97932 | LP*(5) Mn14 | | 0.25658 | 6.06 | 0.27 | 0.038 |
| LP(1) O10 | | 1.97852 | LP*(5) Mn14 | | 0.25658 | 21.68 | 0.26 | 0.074 |
| LP(1) O11 | | 1.93743 | LP*(5) Mn14 | | 0.25658 | 315.33 | 0.10 | 0.168 |
| LP(3) O12 | | 1.63547 | LP*(5) Mn14 | | 0.25658 | 108.61 | 0.06 | 0.072 |
| LP(2) O12 | | 1.70950 | C7- O10 | π* | 0.21640 | 23.42 | 0.43 | 0.091 |
| LP(5) Mn14 | | 0.25658 | N6- Mn14 | σ* | 0.21424 | 46.22 | 0.39 | 0.246 |
| LP(1) N6 | | 1.63166 | LP*(3) Mn14 | | 0.60885 | 79.79 | 0.24 | 0.132 |
| LP(1) N35 | | 1.69986 | LP*(4) Mn14 | | 0.42532 | 1658.50 | 0.08 | 0.331 |
| LP(1) N36 | | 1.67870 | LP*(3) Mn14 | | 0.60885 | 71.94 | 0.29 | 0.139 |

ED = electron yoğunluğu; ^a E(2) hiperkonjugatif etkileşimin ortalama enerjisi (stabilizasyon enerjisi); ^b verici ve alıcı *i* ve *j* NBO orbitalleri arasındaki enerji farkı; ^c F(*i*, *j*) *i* ve *j* NBO orbitalleri arasındaki Fock matrisin elemanları.

BÖLÜM 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında sentezlenen Mn(II) kompleksin yaklaşık geometrisi oluşturuldu. Oluşturulan geometri Gaussian 09 paket programında DFT/HSEH1PBE metodu ve 6-311++G(d,p) temel setinde optimize edildi. Kompleksin optimize molekül yapısı ve optimizasyon enerjisi bulundu. Öncelikle kompleks için yapısal parametreler (bağ uzunluğu, bağ açıları) elde edilmiştir. Kompleksin yapı analizi deneysel olarak çalışılmadığı için sonuçlar daha önce çalışılan farklı moleküler yapılarıdaki benzer parametrelerin sonuçları ile karşılaştırılması yapılmıştır ve sonuçların yaklaşık olarak uyumlu olduğu görülmüştür. Daha sonra kompleks için titreşim frekansları HSEH1PBE/6-311++G(d,p) metodunda hesaplanmıştır ve deneysel olarak elde edilen verilerle karşılaştırılmıştır. Bu spektrumlar kalitatif olarak uyumlu olmasına rağmen şiddetlerde küçük farklılıklar, hesaplamaların gaz fazında yapılması ve deneysel ölçümlerdeki harmonik olmayan ve band örtüşme etkilerinden kaynaklandığı şeklinde yorumlanabilir. Mn(II) kompleksi 38 atom ve 108 temel titreşim kiplerinden oluşur. C=O, C=C ve C=N gerilme titreşimleri IR ve Raman spektrumlarında şiddetli ve aktif olduğu görülmüştür. Titreşim frekansların incelenmesinin ardından UV-Vis spektrumu incelenmiştir ve deneysel spektrum etanol çözelti kullanılarak elde edilmiştir. Teorik UV-Vis hesaplamaları ise gaz fazında çözücü olarak ve etanol çözücünde optimize edilen yapı üzerinden TD-HESH1PBE/6-311++G(d,p) metodu ile hesaplanmıştır. Elektronik geçişlere en büyük katkıların hangi moleküler orbitalden geldiğini SWizard programı kullanılarak belirlendi. Yüksek dalga boyu soğuruma pikleri d→d geçişlerinden metal–metal ve ligant–metal geçişleri ile oluşturulmaktadır. Hesaplama sonucunda etanol çözücünde elektronik soğurmanın en yüksek dalga boyu 711.55 nm olarak bulundu ve H-1→L+3(%51), H-2→L+3(%22), H-1→L+2(%11) üç elektronik geçiş kipleri ile oluşturuldu. Bu soğurulan pik 732.74 nm olarak gözlemlendi. Daha sonra moleküllerin kararlı yapıları temel alınarak dipol moment, ortalama kutuplanabilirlik, yönelime bağlı kutuplanabilirlik, birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik ve ikinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik, HOMO ve LUMO enerjileri

hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar maddenin doğrusal olmayan optik özelliklerinin bir göstergesidir ve bu değerler daha önceden hesaplanan literatür değerleri ile karşılaştırılarak maddenin doğrusal olmayan optik özellikleri incelenmiştir. Hesaplanan $\langle \beta \rangle$ ve $\langle \gamma \rangle$ değerleri NLO ya özgü pNA ile elde edilmiş sonuçlarla karşılaştırıldı. Karşılaştırma sonucunda $\langle \beta \rangle$ nın değeri pNA molekülünden 2.69 kat, $\langle \gamma \rangle$ 'nın değeri ise 8.07 kat daha büyük olduğu gözlemlenmiştir. NLO özellikleri atomik halkada moleküler orbital teorisi ve Koopmans'ın teoremi ile hem iyonlaşma potansiyeli hem de elektron ilgisinin elektron transferi ile ilişkilidir. Bu enerjiler dikkate alınarak kimyasal sertlik, elektronegatiflik, kimyasal potansiyel ve kimyasal yumuşaklık parametreleri hesaplandı. Güçlü yük transfer etkileşimleri kimyasal sertliğin (η) düşük değerleri ile ilişkilendirilir. NLO parametreleri β ve γ moleküllerde yük transfer etkileşimleri daha güçlü olduğundan $\beta = 1/\eta$ ve $\gamma = 1/\eta$ ilişkisinin olduğu sonucu çıkarılır. Elde edilen HOMO ve LUMO enerji farkı 2.17 eV olarak bulundu, bu enerji aralığının küçük olması kompleksin kolay polarize edilebileceğini ve önemli NLO özelliklerinin olduğunu gösterir. MEP yüzey haritası, negatif potansiyele sahip bölgelerin elektronegatif atomlar üzerinde, pozitif potansiyele sahip bölgelerin ise hidrojen atomlarının etrafında olduğunu göstermiştir. Hesaplanan NBO sonuçlarında kompleks içinde kararlı enerjiler oksijen, azot ve kükürt'ün yalın çifti (LP) ve mangan (II) atomunun yalın olmayan çifti (LP*) için hesaplanmıştır, en önemli etkileşim enerjisi LP(1) N35 ve LP(4)Mn14 arasında 1658.50 kcal/mol olarak bulundu. NBO analizi, molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerin olduğu gösterildi, moleküler sistemde yük transferi ya da konjugatif etkileşimler incelendi. Kararlılık enerjisi ikinci mertebe pertürbasyon teorisi ile elde edildi.

Genel olarak, DFT metotları deneysel sonuçlarla daha uyumlu olduğu bilinmektedir. Bu durum bu çalışmada da doğrulanmıştır. Bu çalışmada Mn(II) kompleksi için elde edilen tüm sonuçlar, bundan sonra bu kompleks oluşumunda kullanılan 1,3-tiyazolidin-2,4-dikarboksilik asit ve 1,10-fenantrolin ligantlı farklı moleküler yapılarda özellikle lineer olmayan optik özelliklerin araştırılması ve optoelektronik teknolojisindeki uygulamalarda yapılacak tüm çalışmalarda dikkate alınabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Barros-García, F.J., Bernalte-García, Á., Cumbreira, F.L., Lozano-Vila, A.M., Luna-Giles, F., Meléndez-Martínez, J.J., Ortiz, Á. L., Synthesis molecular characterization by infrared spectroscopy, and crystal structure determination by X-ray powder diffractometry of $[ZnCl_2(TdTz)]$ [$TdTz = 2-(3,4-dichlorophenyl) imino-N-(2-thiazin-2-yl)thiazolidine$], *Polyhedron*, 24:1975-1982, 2005.
- [2] Lucke, A.J., Tyndall, J.D.A., Singh, Y., Fairlie, D.P., Designing supramolecular structures from models of cyclic peptide scaffolds with heterocyclic constraints, *J. Mol. Graphics and Modell.* 21: 341-355, 2003.
- [3] Bolos, C.A., Papazisis, K.T., Kortsaris, A.H., Voyatzi, S., Zambouli, D., Kyziakidis, D.A., Antiproliferative activity of mixed-ligand dien-Cu(II) complexes with thiazole, thiazoline and imidazole derivatives, *J. Of Inorg. Biochem*, 88: 25-36, 2002.
- [4] Gududuru, V., Hurh, E., Dalton, J.T., Miller, D.D., Synthesis and antiproliferative activity of 2-aryl-4-oxo-thiazolidin-3-yl-amides for prostate cancer. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 14: 5289-5293, 2004.
- [5] Upadhyay, A., Srivastava, S.K., Srivastava, S.D., Conventional and microwave assisted synthesis of Some new N-[(4-oxo-2-substituted aryl-1,3-thiazolidine)-acetamidyl]-5-nitroindazoles and its antimicrobial activity *Eur. J. Med. Chem.* 45:3541-3548, 2010.
- [6] Taranalli, A.D., Thimmaiah, N.V., Srinivas, S., Saravanan, E., anti-inflammatory, analgesic and anti ulcer activity of certain thiazolidinones, *A.J. Pharm. and Clinical Res.*, 2:79-83, 2009.
- [7] Balzarini, J., Orzeszko, B., Maurin, J.K., Orzeszko, A., Synthesis and anti-HIV studies of 2-adamantyl-substituted thiazolidin-4-ones, *Eur. J. Med. Chem.*, 42:993-1003, 2007.
- [8] Qin, Y.-J., Wang, P.-F., Makawana, J.A., Wang, Z.-C., Wang, Z.-N., Gu, Y.-., Jiang, A.-Q., Zhu, H.-L., Design, synthesis and biological evaluation of metronidazole– thiazole derivatives as antibacterial inhibitors, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 24:5279–5283, 2014.
- [9] Ottana, R., Maccari, R., Barreca, M. L., Bruno, G., Rotondo, A., Rossi, A., Chiricosta, G., Di Paola, R., Sautebin, L., Cuzzocrea, S., Vigorita, M. G., 5-Arylidene-2-imino-4-thiazolidinones: Design and synthesis of novel anti-inflammatory agents, *Bioorg. Med. Chem.*, 13:4243-4252, 2005.

- [10] Qiu, K.M., Wang, H.H., Wang, L.M., Luo, Y., Yang, X.H., Wang, X.M., Zhu, H.L., Design, synthesis and biological evaluation of pyrazolyl-thiazolinone derivatives as potential EGFR and HER-2 kinase inhibitors, *Bioorg. Med. Chem.* 20:2010-2018, 2012.
- [11] Rašović, A., Koch, A., Kleinpeter, E., Rade Marković, Studies of the regioselective ring-opening/closing mode of functionally different thiazolidine type enamines: en route to the synthesis of trithiazapentalene derivatives, *Tetrahedron*, 69:10849-10857, 2013.
- [12] Sarıgüney, A.B., Saf, A.Ö., Coşkun, A., A newly synthesized thiazole derivative as a fluoride ion chemosensor: Naked-eye, spectroscopic, electrochemical and NMR studies, *Spectrochimica Acta Part A: Mol. and Biomol. Spect.*, 128:575–582, 2014.
- [13] Helal, A., Thao, N.T.T., Lee, S.W., Kim, H.S., Thiazole-based chemosensor II: synthesis and fluorescence sensing of fluoride ions based on inhibition of ES IPT, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 66:87–94, 2010.
- [14] Patel, M.P., Thumar, N.J., Synthesis, characterization and in vitro microbial evaluation of some new 4H-chromene and quinoline derivatives of 1H-pyrazole, *J. Heterocycl. Chem.* 49:1169–1178, 2012.
- [15] Tintcheva, I., Maximova, V., Deligeorgiev, T., Zaneva, D., Ivanov, I., New asymmetric monomethine cyanine dyes for nucleic-acid labelling: absorption and fluorescence spectral characteristics, *J. Photochem. Photobiol. A*, 130:7-11, 2000.
- [16] Rucker, V.C., Foister, S., Melander, C., Dervan, P.B., Sequence specific fluorescence detection of double strand DNA, *J. Am. Chem. Soc.* 125:1195-1202, 2003.
- [17] Wang, Q., Li, H., Li, Y., Huang, R., Synthesis and herbicidal activity of 2-cyano-3-(2-chlorothiazol-5-yl)methylaminoacrylates, *J. Agric. Food Chem.* 52:1918-1922, 2004.
- [18] Liu, T.-F., Lin, H.-K., Zhu, S.-R., Wang, Z.-M., Wang, H.-G., Sun, H.-W., Leng, X.-B., Chen, Y.-T., Synthesis and structure of Mn(II) and Zn(II) complexes containing 1,10-phenanthroline unit, *J. Mol. Struct.*, 605:117-122, 2002.
- [19] Reedijk, J., In: G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty (ed), *Comprehensive Coordination Chemistry*, vol. 2, Pergamon, Oxford, UK, 1987.
- [20] Bazzicalupi, C., Bencini, A., Fusi, V., Giorgi, C., Paoletti, P., Valtancoli, B., Lead complexation by novel phenanthroline-containing macrocycles, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3:393-400, 1999.

- [21] Sammes, P.G., Yahioğlu, G., 1,10-Phenanthroline: A versatile ligand, *Chem. Rev.*, 23:327-334, 1994.
- [22] Xiao, B., Zhao, J., Liu, X., Wang, P., Yang, Q., Synthesis of 1,10-phenanthroline functionalized periodic mesoporous organosilicas as metal ion-responsive sensors, *Microporous and Mesoporous Materials*, 199:1–6, 2014.
- [23] Gayathri, P., Kumar, A.S., Electrochemical behavior of the 1,10-phenanthroline ligand on a multiwalled carbon nanotube surface and its relevant electrochemistry for selective recognition of copper ion and hydrogen peroxide sensing, *Langmuir*, 30:10513–10521, 2014.
- [24] Liu, C.R., Chou, N.K., Li, C.H., Chen, H.R., Lee, C.L., 1,10-Phenanthroline as an accelerator for Ag nanoparticle-catalysed electroless copper deposition, *Applied Surface Science*, 317:181–187, 2014.
- [25] Pivetta, T., Trudu, F., Valletta, E., Isaia, F., Castellano, C., Demartin, F., Tuveri, R., Vascellari, S., Pani, A., Novel copper(II) complexes as new promising antitumour agents. A crystal structure of $[\text{Cu}(1,10\text{-phenanthroline-5,6-dione})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OCIO}_3)](\text{ClO}_4)$, *J. Inorg. Biochem.*, 141:103–113, 2014.
- [26] Pivetta, T., Cannas, M.D., Demartin, F., Castellano, C., Vascellari, S., Verani, G., Isaia, F., Synthesis, structural characterization, formation constants and in vitro cytotoxicity of phenanthroline and imidazolidine-2-thione copper(II) complexes *J. Inorg. Biochem.*, 105:329–338, 2011.
- [27] Pivetta, T., Isaia, F., Verani, G., Cannas, C., Serra, L., Castellano, C., Demartin, F., Pilla, F., Manca, M., Pani, A., Mixed-1,10-phenanthroline–Cu(II) complexes: Synthesis, cytotoxic activity versus hematological and solid tumor cells and complex formation equilibria with glutathione *J. Inorg. Biochem.* 114:28–37, 2012.
- [28] Pivetta, T., Isaia, F., Trudu, F., Pani, A., Manca, M., Perra, D., Amato, F., Havel, J., Development and validation of a general approach to predict and quantify the synergism of anti-cancer drugs using experimental design and artificial neural Networks, *Talanta* 115:84–93, 2013.
- [29] Viossat, V., Lemoine, P., Dayan, E., Dung, N.-H., Viossat, B., Synthesis, crystal structure and IR spectroscopy of $\text{MnII}(2\text{-IC})_2(\text{NC})(\text{DMSO})$ and $[\text{MnII}(2\text{-IC})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]/\text{DMA}$; (2-HIC, indole-2-carboxylic acid; phen, 1,10-phenanthroline; NC, 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline; DMSO, dimethyl sulfoxide; DMA, dimethyl acetamide); catalysts for the disproportionation of hydrogen peroxide, *Polyhedron*, 22:1461–1470, 2003.

- [30] Devereux, M., Curran, M., McCann, M., Casey, M.T., McKee, V., Manganese(II) salicylate complexes as H₂O₂ disproportionation catalysts: x-ray crystal structure of [Mn(Hsal)₂(bipy)]¹H₂O (Hsal = salicylic acid, bipy = 2,2'-bipyridine), *Polyhedron*, 15:2029-2033, 1996.
- [31] Deegan, C., McCann, M., Devereux, M., Coyle, B., Egan, D. A., In vitro cancer chemotherapeutic activity of 1,10-phenanthroline (phen), [Ag₂(phen)₃(mal)].2H₂O, [Cu(phen)₂(mal)]. 2H₂O and [Mn(phen)₂(mal)]. 2H₂O (MalH₂=malonic acid) using human cancer cells, *Cancer Lett.*, 247:224–233, 2007.
- [32] Coyle, B., Kinsella, P., McCann, M., Devereux, M., O'Connor, R., Clynes, M., Kavanagh, K., Induction of apoptosis in yeast and mammalian cells by exposure to 1,10-phenanthroline metal complexes, *Toxicol. In Vitro* 18:63–70, 2004.
- [33] Anichina, J., Zhao, X., Bohme, D. K., Metal- and ligation-dependent fragmentation of [M(1,10-Phenanthroline)_{1,2,3}]²⁺ Cations with M) Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn: Comparison between the gas phase and solution, *J. Phys. Chem. A*, 110:10763-10769, 2006.
- [34] Cooper, C.E., In proc. free radical damage and its control; Rice- Evans, C. A. Burdon, R. H., (ed.); Elsevier Science B.V.: Amsterdam, pp. 67, 1994.
- [35] Slingaard, A., Mahoney, J. R., Thiocyanate Is the major substrate for eosinophil peroxidase in physiologic fluids, *J. J. Biol. Chem.*, 266:4903–4910, 1991.
- [36] Frausto da Silva, J. J. R., Williams, R. J. P., In *The Biological chemistry of the elements: the inorganic chemistry of life*, (ed.); Clarendon Press: Oxford, 1991.
- [37] Turro, N.J., Barton, J.K., Tomalia, D.A., Molecular recognition and chemistry in restricted reaction spaces. photophysics and photoinduced electron transfer on the surfaces of micelles, dendrimers, and DNA, *Acc. Chem. Res.*, 24:332–340, 1991.
- [38] Barto, J.K., Danishefsky, A.T., Goldberg, J.M., Tris(phenanthroline) ruthenium(II): Stereoselectivity in binding to DNA, *J. Am. Chem. Soc.*, 106:2172-2176, 1984.
- [39] Moss, G.P., Smith, P.A.S., Tavernier, D., Glossary of class names of organic compounds and reactive intermediates based on structure, *Pure and Applied Chem.*, 7:1307-1375, 1995.
- [40] Morrison, R.T., Boyd, R.N., *Organic Chemistry*, 6th (ed.); Prentice-Hall, New York, 1992.

- [41] Cornils, B., Lappe, P., Dicarboxylic acids, aliphatic in ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, (ed); Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [42] Chang, R., Basic principles of spectroscopy, (ed); McGraw Hill, New York, 1971.
- [43] Wilson, E.B., Decius, J.C., Cross, P.C., Molecular vibrations the theory of infrared and raman vibrational spectra, (ed); McGraw Hill, New York, pp. 388, 1995.
- [44] Banwell, C.N., Fundamentals of Molecular Spectroscopy, (ed); Mc.Graw Hill, London, pp. 60-81, 1983.
- [45] Bransden, B.H., Joachin, C.J., Physics of atoms molecules, (ed); Longman, London, 1983.
- [46] Köksal, F., Köseoğlu, R., Spektroskopi ve lazerlere giriş, (ed); Nobel yayın, Ankara, Türkiye, 2010.
- [47] Atkins, P.W., Friedman, R.,S., Molecular Quantum Mechanics, (ed); Oxford University Press, 1997.
- [48] Hollas, J.M., Modern Spectroscopy, (ed); John Wiley & Sons, England, 2004.
- [49] Gündüz, T., İnrümentel analiz, (ed); Gazi Kitapevi, Ankara, Türkiye, 2004.
- [50] Ölmez, H., Yılmaz, V.T., Anorganik kimya: Temel kavramlar, 3.genişletilmiş baskı, (ed); Otak Form-Ofset Basım, Samsun, Türkiye 2004.
- [51] Erdik, E., Organik kimyada spektroskopik yöntemler, (ed); Gazi kitapevi, Ankara, Türkiye, 2008.
- [52] Gauss, J., Molecular properties, published in modern methods and algorithms of quantum chemistry, proceedings. Second edition, J. Grotendorst (ed.); John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series, 3:541-592, 2000.
- [53] Ramachandran, K.I., Deepa, G., Namboori, K., Computational chemistry and molecular modeling: Principles and applications. (ed); Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. KG, D. Berlin, pp. 397, 2008.
- [54] Mueller, M., Fundamentals of quantum chemistry: Molecular spectroscopy and modern electronic structure computations. (ed); Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, USA, pp. 265, 2001.

- [55] Jensen, F., Introduction to computational chemistry. (ed); John Willey & Sons, Inc., Chichester, UK, pp. 599, 2007.
- [56] Young, D.C., Computational chemistry: A practical guide for applying techniques to real-world problems., (ed); John Wiley & Sons, Inc., NewYork, USA, pp. 370, 2001.
- [57] Born, M., Oppenheimer, J.R., Zur quantentheorie der molekeln. Ann. Phys., 84: 457-484, 1927.
- [58] Avcı, D., Heteroatom içeren bazı aromatik moleküllerin lineer olmayan optik ve spektroskopik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi, Doktora tezi, Sakarya Üniversitesi, 2009.
- [59] Özdemir, N., Bazı piridin-2,6-diimin metal komplekslerinin kristal ve moleküler yapılarının deneysel ve teorik yöntemlerle incelenmesi, Doktora tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, 2010.
- [60] Roothaan, C.C.J., A Study of two-center integrals useful in calculations on molecular structure I, J. Chem. Phys., 19:1445-1458, 1951.
- [61] Baerends, E.J., Gritsenko, O.V., A quantum chemical view of density functional theory, J. Phys. Chem., 101:5383-5403, 1997.
- [62] Heyd, J., Scuseria, G.E., Efficient hybrid density functional calculations in solid: assessment of the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional, J. Chem. Phys., 121:1187-92, 2004.
- [63] Heyd, J., Scuseria, G.E., Assessment and validation of a screened Coulomb hybrid density functional, J. Chem. Phys., 120:7274-80, 2004.
- [64] Heyd, J., Peralta, J.E., Scuseria, G.E., Martin, R.L., Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the HeydScuseria-Ernzerhof screened hybrid functiona, J. Chem. Phys., 123, 174101: 1-8, 2005.
- [65] Heyd, J., Scuseria, G.E., Ernzerhof, M., Hybrid functional based on a screened Coulomb potential, J. Chem. Phys., 124, 219906:1, 2006.
- [66] Krukau, A.V., Vydrov, O.A., Izmaylov, A.F., Scuseria, G.E., Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functional, J. Chem. Phys., 125, 224106:1-5, 2006.
- [67] Perdew, J.P., Bruke, K., Ernzerhof, M., Generalized gradient approximation made simple, Phys. Rew. Lett., 77:3865-3868, 1996.
- [68] Perdew, J.P., Bruke, K., Ernzerhof, M., Errata: Generalized gradient approximation made simple, Phys. Rew. Lett., 78:1396, 1997.

- [69] Hincliffe, A., *Ab initio Determination of molecular properties*, (ed); Bistol Adam Hilger, Bristol, pp. 152, 1987.
- [70] Foresman, J.B., Frisch, \AA ., *Exploring chemistry with electronic structure methods*, (ed); Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA.
- [71] Binkley, J.S., Pople, J.A., Hehre, W.J., *Self-consistent molecular orbital methods. 21. small split-valence basis sets for first-row elements*, *J. Am Chem. Soc.*, 102:939-947, 1980.
- [72] Dobbs, K.D., Hehre, W.J., *Molecular orbital theory of the properties of inorganic and organometallic compounds. 6. Extended basis sets for second-row transition metals*, *J. Comput. Chem.*, 8:880-893, 1987.
- [73] Ditchfield, R., Hehre, W.J., Pople, J.A., *Self-consistent molecular-orbital methods. IX. an extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules*, *J. Chem. Phys.*, 54:724-728, 1971.
- [74] Binning Jr., R.C., Curtiss, L. A., *Compact contracted basis sets for third-row atoms: Ga–Kr.*, *J. Comput. Chem.*, 11:1206-1216, 1990.
- [75] Miertus, S., Scrocco, E., Tomasi, J., *Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilizaion of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects*, *J. Chem. Phys.*, 55:117-129, 1981.
- [76] Runge, E., Gross, E. K. U., *Density- functional theory for time-dependent systems*, *Phys. Rev. Lett.*, 52: 997-1000, 1984.
- [77] Casida, M. K., *In Recent advances in density functional methods, part I*, (ed.); D. P. Chong, Singapore, 1995.
- [78] Petersilka, M., Gossmann, U. J., Gross, E. K. U., *Excitation energies from time-dependent density-functional theory*, *Phys. Rev. Lett.*, 76:1212-1215, 1996.
- [79] Stratmann, R.E., Scuseria, G.E., Frisch, M.J., *An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules*, *J. Chem. Phys.*, 109:8218-8224, 1998.
- [80] van Gisbergen, S.J.A., Snijders, J.G., Baerends, E.J., *Implementation of time-dependent density functional response equations*, *Comput. Phys. Commun*, 118:119-138, 1999.
- [81] Cossia, M., Barone, V., *Time-dependent density functional theory for molecules in liquid solutions*, *J. Chem. Phys.*, 115:4708-4717, 2001.

- [82] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J.A., Peralta, Jr., J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Kobayashi, R., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, O., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J., Fox D.J.: Gaussian 09, Rev D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- [83] Dennington, R., Keith, T., Millam, J.: Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, GaussView, Version 5, 2009.
- [84] Koopmans, T., Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms, *Physica* (Elsevier), 1:104-113, 1934.
- [85] Pearson, R.G., Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory, *Pac. Natl. Acad. Sci. USA*, 83:8440-8441, 1986.
- [86] Pir, H., Gunay, N., Avcı, D., Atalay, Y., Molecular structure, vibrational spectra, NLO and NBO analysis of bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide, *Spectrochim. Acta A*, 96:916–924, 2012.
- [87] Nandi, P.K., Mandal, K., Kar, T., Theoretical study of static second-order nonlinear optical properties of push-pull heteroquinonoid dimmers, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 760:235-244, 2006.
- [88] Hurst, G.J.B., Dupuis, M., Clementi, E., Ab initio analytic polarizability, first and second hyperpolarizabilities of large conjugated organic molecules: Applications to polyenes C₄H₆ to C₂₂H₂₄, *J. Chem. Phys.*, 89: 385-395, 1988.
- [89] Perrin, E., Prasad, P.N., Mougnot, P., Dupuis, M., Ab initio calculations of polarizability and second hyperpolarizability in benzene including electron correlation treated by Møller-Plesset theory, *J. Chem. Phys.*, 91: 4728-4732, 1989.
- [90] Mahalakshmi, G., Balachandran, V., Molecular structure, vibrational spectra (FT-IR and FT-Raman) and natural bond orbital analysis of 4-Aminomethylpiperidine: DFT study, *J. Mol. Struct.*, 1063:109–122, 2014.

- [91] Kleinman, A., Nonlinear dielectric polarization in optical media, *Phys. Rev.*, 126:1977-1979, 1962.
- [92] Levine, B.F., Bethea, C.G., Second and third order hyperpolarizabilities of organic molecules, *J. Chem. Phys.*, 63:2666-2682, 1975.
- [93] Di Credico, B., Reginato, G., Gonsalvi, L., Peruzzini, M., Rossin, A., Selective synthesis of 2-substituted 4-carboxy oxazoles, thiazoles and thiazolidines from serine or cysteine amino acids, *Tetrahedron*, 67:267-274, 2011.
- [94] Lemoine, P., Viossat, V., Dayan, E., Nguyen-Huy, D., Viossat, B., Synthesis, crystal structure and IR spectra of complexes of Mn(II) by indole-2-carboxylic or isoquinoline-1-carboxylic acids and 1,10-phenanthroline, *J. Chem. Crystallogr.*, 40:852-858, 2010.
- [95] Varsanyi, G., Assignments for Vibrational spectra of seven hundred benzene derivatives, (ed); Academic Kiaclo, Budapest, 1973.
- [96] Smith, C.B., Infrared spectral interpretation, (ed); CRC Press, New York, 1999.
- [97] Coates, J., Interpretation of infrared spectra, a practical approach in: *Encyclopedia of analytical chemistry* R.A. Meyers, (ed.); Chichester, England, 2000.
- [98] Gorelsky, S.I., SWizard program revision 4.5, (ed); University of Ottawa, Ottawa, Canada, 2010.
- [99] Fleming, I., Frontier orbitals and organic chemical reactions, (ed); John Wiley u. Sons, London/ New York/ Sydney/ Toronto, pp. 249, 1976.
- [100] Lazzeretti, P., Tossel, J.A., Coupled Hartree-Fock calculations of the electric dipole polarizability and first hyperpolarizability of some inorganic benzenes, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 236:403-410, 1991.
- [101] Hinchliffe, A., Soscún M., H.J., Ab initio studies of the dipole polarizabilities of conjugated molecules Part 4. The dipole polarizability and first hyperpolarizability of o-benzyne and related molecules, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 313:265-273, 1994.
- [102] Hinchliffe, A., Soscún M., H.J., Ab initio studies of the dipole Polarizabilities of conjugated molecules Part 5. The five membered heterocyclics C₄H₄E (E = BH, AlH, CH₂, SiH₂, NH, PH, O and S), *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 331:109-125, 1995.

- [103] Kamada, K., Ueda, M., Nagao, H., Tawa, K., Sugino, T., Shmizu, Y., Ohta, K., Molecular design for organic nonlinear optics: polarizability and hyperpolarizabilities of furan homologues investigated by ab initio molecular orbital method, *J. Phys. Chem. A*, 104:4723-4734, 2000.
- [104] Cheng, L.-T., Tam, W., Stevenson, S.H., Meredith, G.R., Rikken, G., Marder, S.R., Experimental investigation of organic molecular nonlinear optical polarizabilities, methods and results on benzene and stilbene derivatives, *J. Phys. Chem.*, 95:10631-10643, 2001.
- [105] Avcı, D., Başoğlu, A., Atalay, Y., Effects of Different Basis Sets and Donor-Acceptor Groups on Linear and Second-Order Nonlinear Optical Properties and Molecular Frontier Orbital Energies, *Int. J. Quant. Chem.*, 111:130–147, 2011.
- [106] Calabrese, J.C., Cheng, L.-T., Green, J.C., Marder, S.R., Tam W., Molecular second-order optical nonlinearities of metallocenes, *J. Am. Chem. Soc.*, 113:7227-7232, 1991.
- [107] Cheng, L.-T., Tam, W., Marder, S.R., Stiegman, A.E., Rikken, G., Spangler, C.W., Experimental investigations of organic molecular nonlinear optical polarizabilities. A study of conjugation dependences, *J. Phys. Chem.*, 95:10643-10652, 1991.
- [108] Xenides, D., Maroulis, G., Basis set and electron correlation effects on the first and second static hyperpolarizability of SO₂, *Chem. Phys. Lett.*, 319:618-624, 2000.
- [109] Hinchliffe, A., Machado, H.J.S., Density functional studies of molecular polarizabilities. 10. fulvenes and fulvalenes, *Int. J. Mol. Sci.*, 1:39-48, 2000.
- [110] Cheng, L.T., Tam, W., Stevenson, S.H., Meredith, G.R., Rikken, G., Marder, S.R., Fluorinated and non-fluorinated electro-optic copolymers: determination of the time and temperature stability of the induced electro-optic coefficient, *J. Phys. Chem.*, 95:10631-10643, 1991.
- [111] Kaatz, P., Donley, E.A., Shelton, D.P., A comparison of molecular hyperpolarizabilities from gas and liquid phase measurements, *J. Chem. Phys.*, 108:849–856, 1998.
- [112] Luque, F.J., Orozco, M., Bhadane, P.K., Gadre, S.R., SCRF calculation of the effect of water on the topology of the molecular electrostatic potential, *J. Phys. Chem.*, 97:9380- 9384, 1993.
- [113] Weinhold, F., Landis, C., Valency and bonding: A natural bond orbital donor– acceptor perspective, (ed); Cambridge University Press, Cambridge, 2005.

ÖZGEÇMİŞ

Sümeyye Altürk, 01.08.1987 de Suveylıh/Ürdün’de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Suveylıh’te tamamladı. 2013 yılında Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü’nü bitirdi. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi Fizik Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı.