

T.C.
ORDU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**[Mn(CO)₃(bpy)(L)]⁺ (bpy: 2,2-BİPİRİDİN, L:İMİDAZOL,
METİLİMİDAZOL, BENZİMİDAZOL, FENİLİMİDAZOL)
KOMPLEKSLERİNİN CO-SALINIM ÖZELLİKLERİNE
ÇÖZÜCÜ DEĞİŞİMİNİN ETKİSİNİN TEORİK ANALİZİ**

ALİ KEMAL MEHEL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ORDU 2017

TEZ ONAY

Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Ali Kemal MEHEL tarafından hazırlanan ve Yrd. Doç. Dr. Elvan ÜSTÜN danışmanlığında yürütülen “[Mn(CO)₃(bpy)(L)]⁺ (bpy: 2,2-bipiridin, L: imidazol, metilimidazol, benzimidazol, fenilimidazol) Komplekslerinin CO-Salınım Özelliklerine Çözücü Değişiminin Etkisinin Teorik Analizi ” adlı bu tez, jürimiz tarafından 23/11/2017 tarihinde oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Elvan ÜSTÜN

Başkan : Prof. Dr. Birsen ŞENGÜL OKSAL
Kimya, Giresun Üniversitesi
Üye : Doç. Dr. Salih ALKAN
Kimya, Ordu Üniversitesi
Üye : Yrd. Doç. Dr. Elvan ÜSTÜN
Kimya, Ordu Üniversitesi

İmza :

İmza :

İmza :

ONAY:

12/12/2017 tarihinde enstitüye teslim edilen bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun 14/12/2017.. tarih ve 2017/562..sayılı kararı ile onaylanmıştır.



Enstitü Müdürü V.

Yrd. Doç. Dr. Mehmet Sami GÜLER

TEZ BİLDİRİMİ

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.



Ali Kemal MEHEL

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

[Mn(CO)₃(bpy)(L)]⁺ (bpy: 2,2-BİPİRİDİN, L: İMİDAZOL, METİLİMİDAZOL, BENZİMİDAZOL, FENİLİMİDAZOL) KOMPLEKSLERİNİN CO-SALINIM ÖZELLİKLERİNE ÇÖZÜCÜ DEĞİŞİMİNİN ETKİSİNİN TEORİK ANALİZİ

Ali Kemal MEHEL

Ordu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı, 2017
Yüksek Lisans Tezi, 70s.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Elvan ÜSTÜN

Karbon monoksit (CO) molekülü eski çağlardan beri toksik olarak bilinmekte ve “sessiz katil” olarak tanımlanmaktadır. Molekülün toksik etkisi kan yoluyla vücuda oksijen taşımakla görevli olan hemoglobin molekülüne bağlanma isteğinin oksijen molekülüne göre 230 kat daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

Yapılan bilimsel çalışmalar CO'in bu toksik etkilerini kandaki karboksihemoglobin (karbonmonoksit bağlanmış hemoglobin molekülü : COHb) oranı %10 un üzerindeyken gösterdiğini ve CO'in aslında vücutta hemoglobin degradasyonu sırasında endojen olarak sentezlendiğini göstermiştir. Buradan yola çıkarak CO'in vücut içindeki fonksiyonları araştırıldığında birçok tedavi edici etkiye ulaşılmıştır. Bu durumda tedavi edici etkinin kullanılabilmesi için vücuda ihtiyaç duyulan dokuya gerekli olduğu zamanda CO ulaştırıcı moleküllere ihtiyaç vardır. Bu amaçla sentezlenen moleküllerde molekülün CO-salınım miktarının ölçülmesi için genel geçerliliği olan yöntem Miyoglobin-Assay olarak bilinir.

Bu çalışmada daha önceden sentezlenerek karakterizasyonu yapılmış ve CO-salınım özellikleri incelenmiş [Mn(CO)₃(bpy)(L)]⁺ (bpy: 2,2-bipiridin, L: imidazol, metilimidazol, benzimidazol, fenilimidazol) kompleksleri ile CO- salınımına çözücü etkisinin teorik analizi yapılmıştır. Hesaplamalarda ORCA paket programı ve çözücü etkisinin incelenmesi için COSMO fonksiyoneli kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Çözücü etkisi, Miyoglobin-assay, CO-salınımı yapan moleküller, DFT/TDDFT.

ABSTRACT

THEORETICAL ANALYSIS OF SOLVENT EFFECT ON CO-RELASING PROPERTIES OF $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{L})]^+$ (bpy: 2,2-BIPYRIDYL, L: IMIDAZOLE, METHYLIMIDAZOLE, BENZIMIDAZOLE, PHENYLIMIDAZOLE) COMPLEXES

Ali Kemal MEHEL

Ordu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry, 2017
MSc. Thesis, 70p.

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Elvan ÜSTÜN

Carbon monoxide (CO) which is known as toxic since ancient times was defined as “silent killer”. The toxic effect of CO has arisen from the binding affinity approximately 230 times that of oxygen for hemoglobin, which transports oxygen throughout our bodies.

The scientific researches demonstrated that CO has toxicity when the carboxyhemoglobin (hemoglobin bonded CO : COHb) ratio of 10% and CO is endogenously produced in the body as a result of the degradation of hemoglobin. With the inspiration of these results, the function of CO in body was investigated and many therapeutic effects of CO have explored. In this situation, CO have to transport to the tissue by appropriate CO-releasing molecules for using the therapeutic effects of CO. The method, which is used, for analyzing CO-releasing properties of candidate molecules is known as Myoglobin-Assay.

In this study, $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{L})]^+$ (bpy: 2,2-bipyridyl, L: imidazole, methylimidazole, benzimidazole, phenylimidazole) molecules which were synthesized, characterized and analyzed CO-releasing properties, have investigated theoretically solvent effect on CO-releasing properties. ORCA package program used for calculations and COSMO functional applied for solvent effect analysis.

Keywords: Solvent effect, Myoglobin-assay, CO-releasing molecules, DFT/TDDFT.

TEŞEKKÜR

Tüm alıőmalarım boyunca her zaman bilgi ve deneyimleriyle yolumu aan değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Elvan ÜSTÜN' e en içten teőekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans derslerime giren ve değerli bilgilerinden faydalandığım Doç. Dr. Salih ALKAN, Yrd. Doç. Dr. Melek OL AYVAZ ve Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Latif KELEBEKLİ 'ye teşekkür ederim.

Bu süreçte bana destek olan ve ideallerimi gerçekleőtirmemi sağlayan değerli kızlarım Pelin, Aylin ve sevgili eőim Özgür'e yürekten teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
TEZ BİLDİRİMİ	I
ÖZET	II
ABSTRACT	III
TEŞEKKÜR	IV
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİLLER LİSTESİ	VI
ÇİZELGELER LİSTESİ	VII
SİMGELER ve KISALTMALAR	X
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Karbonmonoksit (CO) Molekülü.....	2
2.2. Metal Karboniller (Karbonil Kompleksleri).....	4
2.3. Vücudumuzda CO.....	11
3. MATERYAL ve YÖNTEM	16
3.1. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT).....	16
3.2. Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (TDDFT).....	18
3.3. Runge-Gross Teoremi.....	18
3.4. Zamana Bağlı Kohn-Sham Sistemi.....	19
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	21
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	61
6. KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ	70

ŞEKİLLER LİSTESİ

<u>Sekil No</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1	Tez kapsamında DFT/TDDFT analizleri yapılan moleküllerin genel görüntüsü ve kullanılan ligandlar.....	1
Şekil 2.1	CO enerji diyagramı.....	3
Şekil 2.2	Metal karbonil bağlanması.....	6
Şekil 2.3	Uç ve köprü karbonil bileşikleri	7
Şekil 2.4	O-bağlı karbonil kompleksi.....	8
Şekil 2.5	Co ₂ (CO) ₈ ve Fe ₂ (η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂ (CO) ₄ komplekslerinin yapıları	9
Şekil 2.6	Fe elementinin organometalik yapısı.....	10
Şekil 2.7	CO molekülünün Hemoglobine bağlanması.....	11
Şekil 2.8	CO'in kandaki artış oranına bağlı olarak gelişen semptomlar.....	12
Şekil 2.9	Hemoglobinin degradasyonu ile CO'in endojen olarak üretilmesi.....	13
Şekil 2.10	CO girişinin vücuda katı madde şeklinde ağız yoluyla sağlanmasının avantajları.....	14
Şekil 4.1	1 Molekülünün farklı çözücülerde sınır orbitallerinin ve en önemli elektronik geçişlerinin değişimi.....	56
Şekil 4.2	2 Molekülünün farklı çözücülerde moleküler orbital enerjilerinin ve HOMO – LUMO enerji aralığının değişimi.....	59

ÇİZELGELER LİSTESİ

<u>Çizelge No</u>		<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1	Fe,Co,Ni karbonil komplekslerinin titreşim frekans değerleri.....	4
Çizelge 2.2	CO karbonil ligandının merkezi atoma verdiği elektron sayısı değişimi	7
Çizelge 2.3	Karbonil komplekslerinde CO gerilme frekansları.....	7
Çizelge 2.4	Bazı ikili karbonil kompleksleri.....	8
Çizelge 4.1	1 molekülünün gaz fazında TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında Enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları, ve en önemli singlet uyarılmaları.....	21
Çizelge 4.2	1 molekülünün su içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları, ve en önemli singlet uyarılmaları.....	22
Çizelge 4.3	1 molekülünün aseton içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları.....	23
Çizelge 4.4	1 molekülünün asetonitril içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları.....	24
Çizelge 4.5	1 molekülünün dimetilsülfoksit içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları.....	25
Çizelge 4.6	1 molekülünün diklorometan içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları.....	26
Çizelge 4.7	1 molekülünün hekzan içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları.....	27
Çizelge 4.8	2 molekülünün gaz fazında TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında Enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları, ve en önemli singlet uyarılmaları.....	28
Çizelge 4.9	2 molekülünün su içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları, ve en önemli singlet uyarılmaları.....	30
Çizelge 4.10	2 molekülünün aseton içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları.....	30

Çizelge 4.11	2 molekülünün asetonitril içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları.....	31
Çizelge 4.12	2 molekülünün dimetilsülfoksit içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları.....	32
Çizelge 4.13	2 molekülünün diklorometan içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), Osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları.....	32
Çizelge 4.14	2 molekülünün hekzan içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), Osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları.....	34
Çizelge 4.15	3 molekülünün gaz fazında TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında Enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları.....	35
Çizelge 4.16	3 molekülünün su içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları.....	38
Çizelge 4.17	3 molekülünün aseton içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları.....	39
Çizelge 4.18	3 molekülünün asetonitril içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları.....	40
Çizelge 4.19	3 molekülünün dimetilsülfoksit içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları.....	41
Çizelge 4.20	3 molekülünün diklorometan içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), Osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları.....	43
Çizelge 4.21	3 molekülünün hekzan içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), Osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları.....	44
Çizelge 4.22	4 molekülünün gaz fazında TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında Enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları.....	46
Çizelge 4.23	4 molekülünün su içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları.....	48
Çizelge 4.24	4 molekülünün aseton içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları.....	50

Çizelge 4.25	4 molekülünün asetonitril içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları.....	51
Çizelge 4.26	4 molekülünün dimetilsülfoksit içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları.....	52
Çizelge 4.27	4 molekülünün diklorometan içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), Osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları.....	53
Çizelge 4.28	4 molekülünün hekzan içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), Osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları.....	55



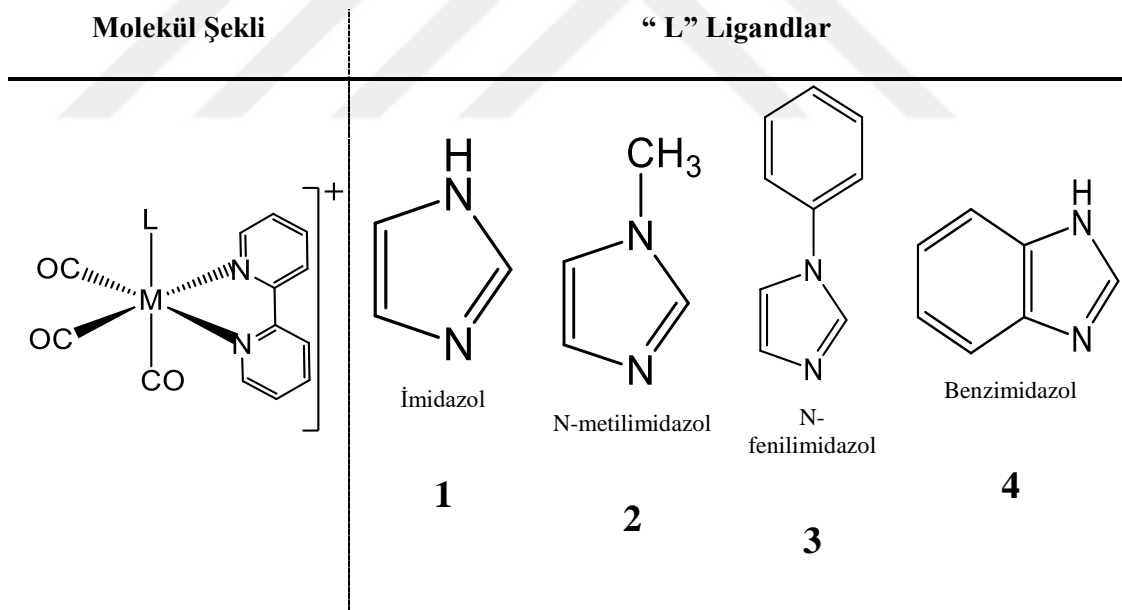
SİMGELER ve KISALTMALAR

CO	: Karbonmonoksit
COHb	: Karbonmonoksit hemoglobin
CORMs	: Karbonmonoksit salan moleküller
DCM	: Diklorometan
DFT	: Density Functional Theory (Yoğunluk fonksiyoneli teorisi)
DMSO	: Dimetilsülfoksit
eV	: Elektron volt
f_{osc}	: Osilasyon kuvveti
HOMO	: Highest Occupied Molecular Orbital (Dolu olan en yüksek enerjili moleküler orbital)
LLCT	: Ligand to Ligand Charge Transfer (Ligantdan liganda yük transferi)
LUMO	: Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Boş olan en düşük enerjili moleküler orbital)
MLCT	: Metal to Ligand Charge Transfer (Metalden liganda Yük transferi)
nm	: Nanometre
PhotoCORMs	: Foto aktiflenebilir CO-salıcı molekül
ppm	: Miligram çözünen/kilogram veya litre çözelti
TDDFT	: Time-dependent density functional theory (Zamana bağlı yoğunluk fonksiyoneli teorisi)

1. GİRİŞ

Karbon monoksit molekülünün hemoglobine bağlanma eğilimi oksijen molekülünden yaklaşık 230 kat daha yüksek olduğundan karbon monoksit hemoglobine kolaylıkla bağlanarak çok kısa sürede dokulara ulaşır ve vücuttaki karbon monoksit bağlanmış hemoglobin oranı %10 un üzerine çıktığında toksik etki belirtileri başlar ve bu oran %40 ın üzerine çıktığında komayla başlayan ve ölüme kadar giden sürece girilmiş olur. Oysa karbon monoksit molekülünün aslında vücutta endojen üretilen gazlardan biri olduğunun keşfinden yaklaşık elli yıl sonra, karbon monoksitin tedavi edici özellikleri üzerine çalışmalar başlamıştır.

2000’li yılların başından bu yana karbon monoksit salınımının ölçülmesi amacıyla pek çok metal karbonil kompleksi sentezlenmiş ve ayrıca önceden sentezlenip karakterizasyonu yapılan pek çok karbonil kompleksinin karbon monoksit salınım özellikleri incelenmiştir.



Şekil 1.1. Tez kapsamında DFT/TDDFT analizleri yapılan moleküllerin genel görüntüsü ve kullanılan ligandlar

CO salınımı incelenen metal karbonil komplekslerinde molekülün CO-salınım özellikleri kadar salınımın gerçekleşmesinden sonra kalacak artık ürünün de vücuttaki etkileri önemlidir. Bu nedenle kullanılan geçiş metalinin ve aynı şekilde kullanılan ligand(lar)ın vücuttan atılabilir olması ve bu süreçte de toksik bir etki yapmaması

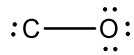
gereklidir. CO salıcı moleküller olarak metal karbonillerin kullanılmaya başlanması metal karbonil komplekslerine ilgiyi artırmıştır.

Tez kapsamında imidazol ve benzimidazol türevi ligandlar içeren $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{L})]^+$ (bpy: 2,2-bipyridyl, L: imidazole, methylimidazole, benzimidazole, phenylimidazole) tipi mangan komplekslerinin DFT/TDDFT hesap programları ile analizi yapılarak çözücünün bu moleküllerin elektronik geçişleri üzerine etkisi teorik olarak incelenmiştir.

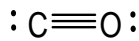
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Karbonmonoksit (CO) molekülü

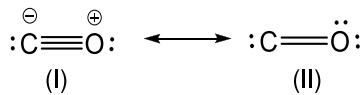
Karbonmonoksit, bir karbon ve bir oksijen atomundan oluşan, molekül formülü CO olan, molekül ağırlığı 28,01 g/mol olan bileşiktir. Atom numarası 6 olan karbon (C) ve atom numarası 8 olan oksijen (O) atomunun kovalent bağ ile bağlanması ile oluşmuştur. CO molekülünün değerlik elektron sayısı $n_v = 1(4) + 1(6) = 10$ dur. Molekül iskeleti için bir bağ gerektiğinden 2 elektron bağda kullanılır. Kalan 8 elektronun 6 sı, öncelikle daha elektronegatif atom olan oksijenin oktedini tamamlamak için kullanılır. Arta kalan 2 elektron karbon üzerinde gösterilir. Böylelikle CO için



Yapısı elde edilir. Karbon, oktedini tamamlamadığı için oksijen üzerindeki iki çift yalın elektron iki pi (π) bağı oluşturarak oktedini tamamlar. CO için elde edilen elektron-nokta yapısı



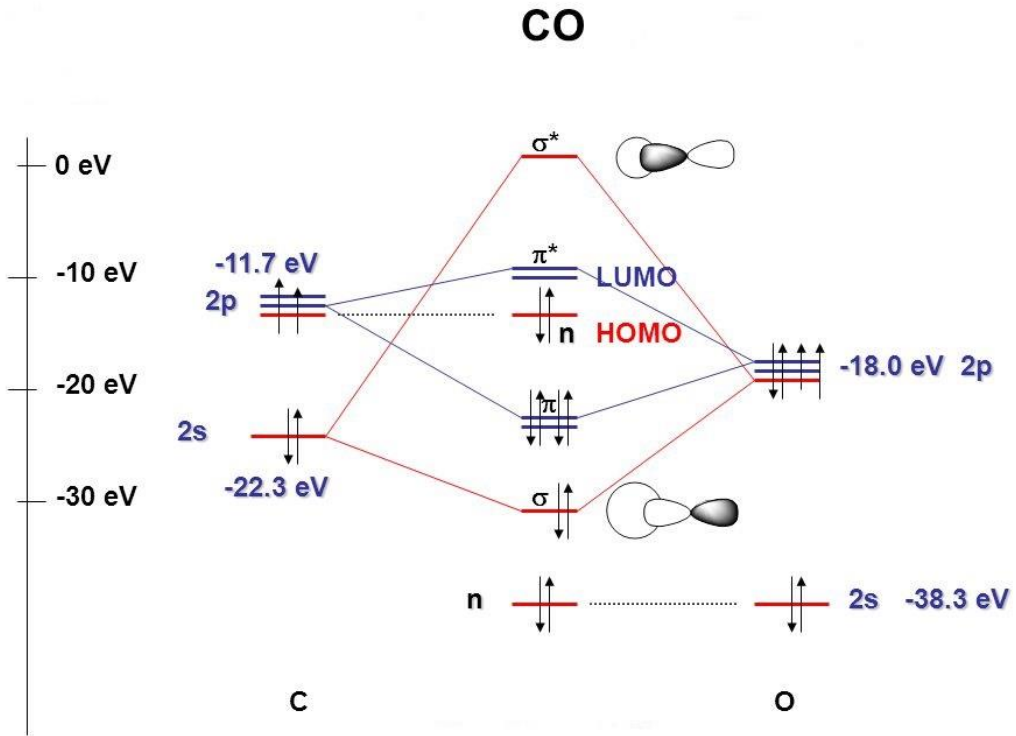
şeklindedir. Bu moleküldeki atomlar birbirlerine bir sigma (σ) ve iki π bağı ile bağlanmışlardır. CO molekülü için yazılabilecek iki rezonans yapısı şu şekildedir:



(I) ve (II) yapılarının kararlılıklarını incelendiğinde; formal yükler göz önüne alındığında, (II) yapısının daha kararlı olduğu sonucuna varılır. İkinci periyot

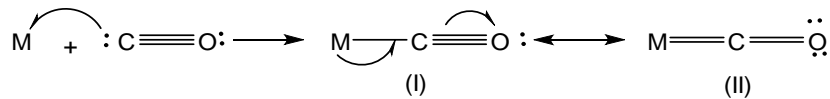
elementlerinin oktet kuralına uyan bileşikler oluşturması açısından (I) yapısı daha karardır. Yine bağ enerjileri de (I) yapısının daha karard olduğunu göstermektedir. C=O bağ enerjisi 799 kJ mol⁻¹ iken C≡O bağ enerjisi 1072 kJ mol⁻¹ dür. (I) yapısı, 1072 - 799 = 273 kJ mol⁻¹ kadar daha yüksek enerjilidir. CO molekülünün enerji diyagramı Şekil 2.1’de gösterilmiştir.

π-alıcı ligandlar, merkezi atoma elektron çifti vererek σ bağı oluşturur ve σ bağı için verdiği elektronlar ya bir hibrid orbitalinin ya da π-moleküler orbitalinin elektronlarıdır.



Şekil 2.1. CO Enerji diyagramı

π-alıcı ligandların merkezi atomdan elektron çifti alarak π bağı oluşturmasına geri bağlanma denir. Geri bağlanma ile metal-ligand bağının derecesi arttığından, bağ kısalır ve titreşim frekansı artar. Merkezi atom ile CO arasındaki bağlanma, rezonans melez yöntemi ile aşağıdaki şekilde gösterilir:



Rezonans yöntemine göre, metal-karbonil bağlanması (I) ve (II) bağlanması olmayıp, gerçek yapı, (I) ve (II)'nin kararlılıkları ölçüsünde katkı yaptığı bir melez yapıdır. (I) yapısından (II) yapısına geçiş, geri bağlanma ile olmaktadır. Geri bağlanma ne kadar fazla ise (II) yapısının katkısı o denli yüksek olacaktır. Öte yandan, geri bağlanma ile C–O bağlantısının bağ derecesi azaldığından, C–O bağı uzar ve titreşim frekansı düşer. Karbonil komplekslerinde geri bağlanma genellikle C–O titreşim frekansı ölçülerek belirlenir.

Geri bağlanma, merkezi atomun yüküne, merkezi atoma bağlı ligandların indüktif etkisine ve π bağı oluşturma eğilimine bağlıdır. Metal-karbonil bağlanması için verilen rezonans melezi yapılardan öngörüleceği gibi, merkezi atomun yükü pozitifleştikçe elektron verme eğilimi azalacağından, geri bağlanma daha az olur. Çizelge 2.1’de 4. periyot elementleri demir (Fe), kobalt (Co), nikel (Ni) ‘in karbonil komplekslerinin titreşim frekans değerleri verilmiştir. Fe, Co, Ni serisinin karbonil komplekslerinin CO titreşim frekansının soldan sağa doğru artması, merkezi atomun giderek daha pozitif bir yüke sahip olması nedeniyle geri bağlanmanın azaldığını göstermektedir.

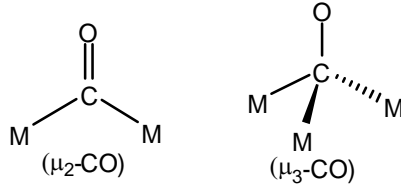
Çizelge 2.1. Fe,Co ve Ni karbonil komplekslerinin titreşim frekans değerleri

	$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$	$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$	$\text{Ni}(\text{CO})_4$
$\nu(\text{cm}^{-1})$	1790	1890	2060

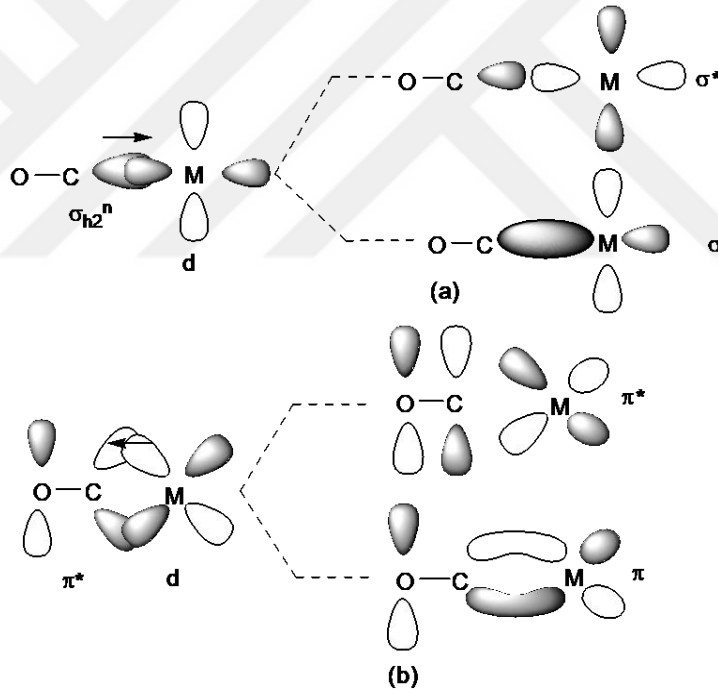
2.2. Metal Karboniller (Karbonil Kompleksleri)

Karbonilin geçiş metale bağlanarak oluşturduğu koordinasyon bileşiklerine “metal karboniller” ya da “metal karbonil kompleksleri” denir. Metal karboniller, organometalik bileşiklerin (en az bir metal-karbon (M-C) bağı içeren) sigma bağlı kompleksler grubuna girmektedir. Çünkü karbonil ligandı sigma karakterli moleküler orbitaldeki elektronlarını vererek metale bağlanır. Karbonil ligandlarını içeren ilk kompleks 1867’de sentezlenmiş olup $[\text{PtCl}_2(\text{CO})]_2$ dir. İlk ikili karbonil kompleksi 1890 yılında Mond tarafından sentezlenen $\text{Ni}(\text{CO})_4$ tür (İkili karbonil kompleksi sadece aynı tür merkezi atom ve karbonil ligandlarını içerir) (Mond, Langer ve Quincke, 1890). 1891’de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, 1907’de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ve $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 1927’de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ve 1928’de $\text{W}(\text{CO})_6$ sentezlenmiştir (Hileman, 1976). Çeşitli karbonil kompleksleri sentezlenerek özellikleri incelenmektedir (Chen ve ark., 2001; Pearson ve ark., 2001;

orbitaline merkezi atomdan elektron alarak geri bağlanma yapar. Bu bağlanma ile metal-CO bağı π -karakteri kazanır [Şekil 2.2 (b)]. Bu iki bağlanma sinerjik etki yaratır. Diğer bir anlatımla, birbirini karşılıklı olarak kuvvetlendirir. CO, iki ya da üç geçiş metaline köprü olarak bağlanır. Aşağıda verilen ilk bağlanmada C–O bağlantısının bağ derecesi 2, ikincisinde ise 1’dir.



İlkinde iki merkezi atoma, ikincisinde üç merkezi atoma bağlandığından, adının önüne sırasıyla μ_2 - ve μ_3 - simgeleri getirilir. CO bu bağlanmalarda her bir merkezi atoma bir elektron verici olarak davranır.



Şekil 2.2. Metal karbonil bağlanması

(a) σ bağının oluşumu

(b) π bağının (geri bağlanmanın) oluşumu

Çizelge 2.2. CO karbonil ligandının merkezi atoma verdiği elektron sayısı

değişimi

Ligand	Bağlanma şekli	Verdiği elektron sayısı*	
		Yöntem A	Yöntem B
CO (karbonil)	M—C≡O (uç)	2	2
	$\begin{array}{c} M \\ \diagdown \\ C=O \\ \diagup \\ M \end{array}$ (köprü)**	1	1

*Yöntem A: Nötr atom yöntemi, Yöntem B: Yükseltgenme basamağı yöntemi.

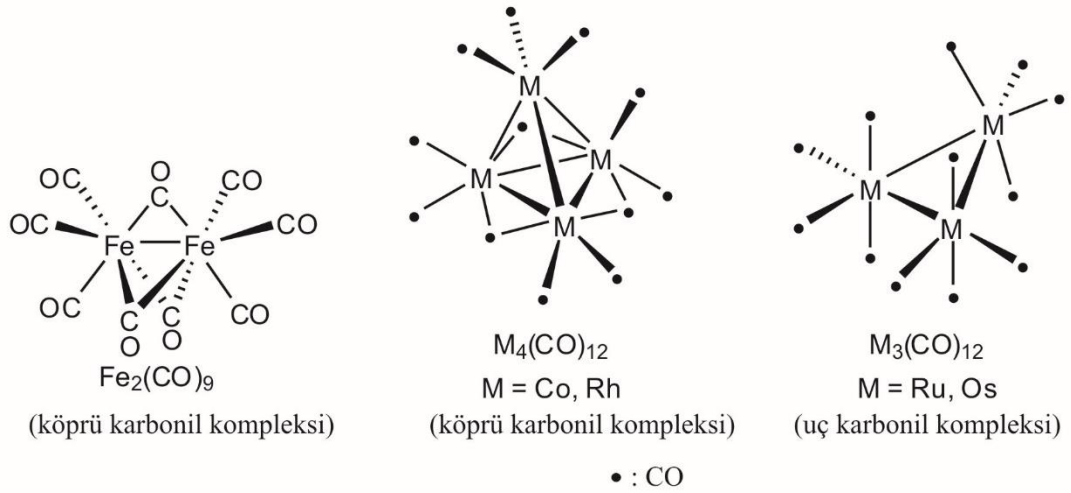
**Köprü bağlanmada, ligand her bir merkezi atoma bir elektron verir.

Bağ derecesi ile frekans arttığından, $\nu_{\mu_3\text{-CO}} < \nu_{\mu_2\text{-CO}} < \nu_{\mu_1\text{-CO}}$ yazılabilir. Çizelge 2.3'de karbonil komplekslerinin uç ve köprü bağlanmalarının CO gerilme frekans değerleri verilmiştir.

Çizelge 2.3. Karbonil komplekslerinde CO gerilme frekansları

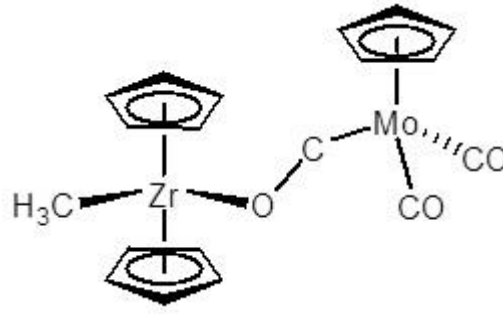
CO bağlanma türü	Uç-CO	μ_2 -CO	μ_3 -CO
Frekans (cm ⁻¹)	1850–2120	1700–1860	1600–1700

CO'nun uç ve köprü bağlandığı bazı komplekslerin yapıları Şekil 2.3'de görülmektedir.



Şekil 2.3. Uç ve köprü karbonil bileşikleri

CO, bazı durumlarda oksijen tarafından da bağlanabilir. Köprü karbonil komplekslerinin AlCl₃ gibi Lewis asitleri ile etkileşiminden O-bağlı kompleksler elde edilmiştir. O-bağlı karbonil kompleksleri izokarboniller olarak da adlandırılır. Şekil 2.4'de O-bağlı karbonil kompleksine örnek verilmiştir.



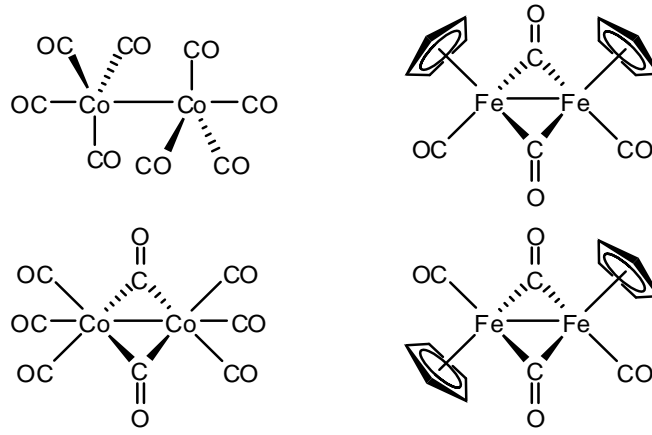
Şekil 2.4. O- bağlı karbonil kompleksi

Karbonil kompleksleri tek çekirdekli ve çok çekirdekli olmak üzere iki grupta toplanır. Tek çekirdekli ikili karbonil komplekslerine $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ve $\text{Cr}(\text{CO})_6$; çok çekirdekli $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ve $\text{Os}_4(\text{CO})_{16}$ örnek verilebilir. Bazı ikili karbonil kompleksleri Çizelge 2.4' de gösterilmiştir.

Çizelge 2.4. Bazı ikili karbonil kompleksleri

Tek çekirdekli	İki çekirdekli	Üç çekirdekli	Dört çekirdekli
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	$\text{Tc}_3(\text{CO})_{12}$	$\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$	$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	$\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$
$\text{W}(\text{CO})_6$	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$	
$\text{Ru}(\text{CO})_5$	$\text{Rh}_2(\text{CO})_8$		
$\text{Os}(\text{CO})_5$	$\text{Ir}_2(\text{CO})_8$		
$\text{Ni}(\text{CO})_4$			

Tek çekirdekli karbonil komplekslerinde CO, sadece uç bağlanma yaparken, çok çekirdekli komplekslerde uç (terminal) ve/veya köprü bağlanma yapmaktadır. Şekil 2.5'de görüldüğü gibi $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ karbonil kompleksinin uç ve köprü olmak üzere iki izomeri vardır. Yine Şekil 2.5'de görüldüğü gibi $\text{Fe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4$ kompleksinde ise iki karbonil uç, iki karbonil ise köprü bağlanmıştır. Bu kompleksin cis ve trans olmak üzere iki geometrik izomeri vardır.



Şekil 2.5. Co₂(CO)₈ ve Fe₂(η⁵-C₅H₅)₂(CO)₄ komplekslerinin yapıları.

İkili karbonil kompleksleri birçok yolla sentezlenebilir (Chen ve ark., 2001; Pearson ve ark., 2001; Dötz ve ark., 2003; Oh ve ark., 2003; Herrick ve ark., 2004; Dinh ve ark., 2005). En çok kullanılan bazı sentez yöntemleri şunlardır:

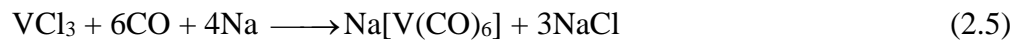
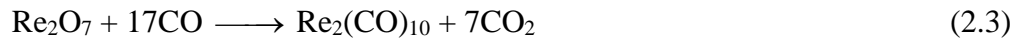
- a.** Doğrudan sentez: Geçiş metali CO ile doğrudan tepkimeye sokulur (Mond ve ark., 1890). Doğrudan sentez, en kolay nikel ile gerçekleşir. Çünkü nikel, CO ile oda sıcaklığında ve 1 atm de tepkime verir:



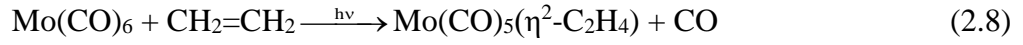
Ni(CO)₄ uçucu ve zehirli bir sıvıdır. Yüksek sıcaklıkta geri yöndeki tepkime gerçekleşir. İleri ve geri yöndeki tepkimelerin bir arada uygulanmasıyla saf nikel elde edilir. Demir metalinin CO ile tepkimeye girmesi, yüksek sıcaklık ve basınç gerektirmektedir:



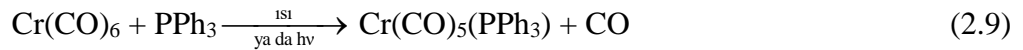
- b.** İndirgeyerek karbonilleme: Geçiş metal bileşiği, CO ile ya da CO ile birlikte uygun bir indirgen ile tepkimeye sokulur. Çoğu metal karboniller bu yolla sentezlenir:



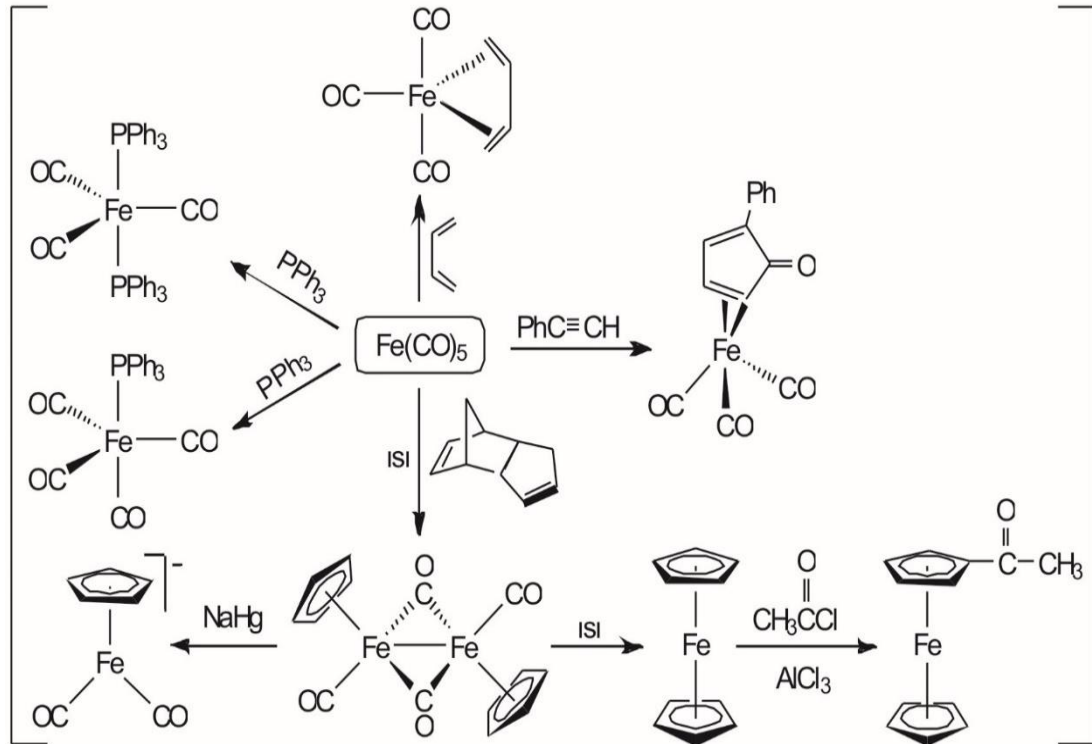
- c.** Termal ya da fotokimyasal tepkimeler: Bu yöntemde bir karbonil kompleksinden bir diğer karbonil kompleksi sentezlenir:



Karbonil komplekslerinin en yaygın tepkimeleri CO ligandının ayrılmasına dayanır. Isı ya da morötesi ışınlarla başlatılan tepkimede CO'ın ayrılması ile 16-elektronlu bir ara ürün oluşur. Bu ara ürün ortamda bulunan bir diğer ligand ile 18-elektronlu kararlı bir kompleks verir:



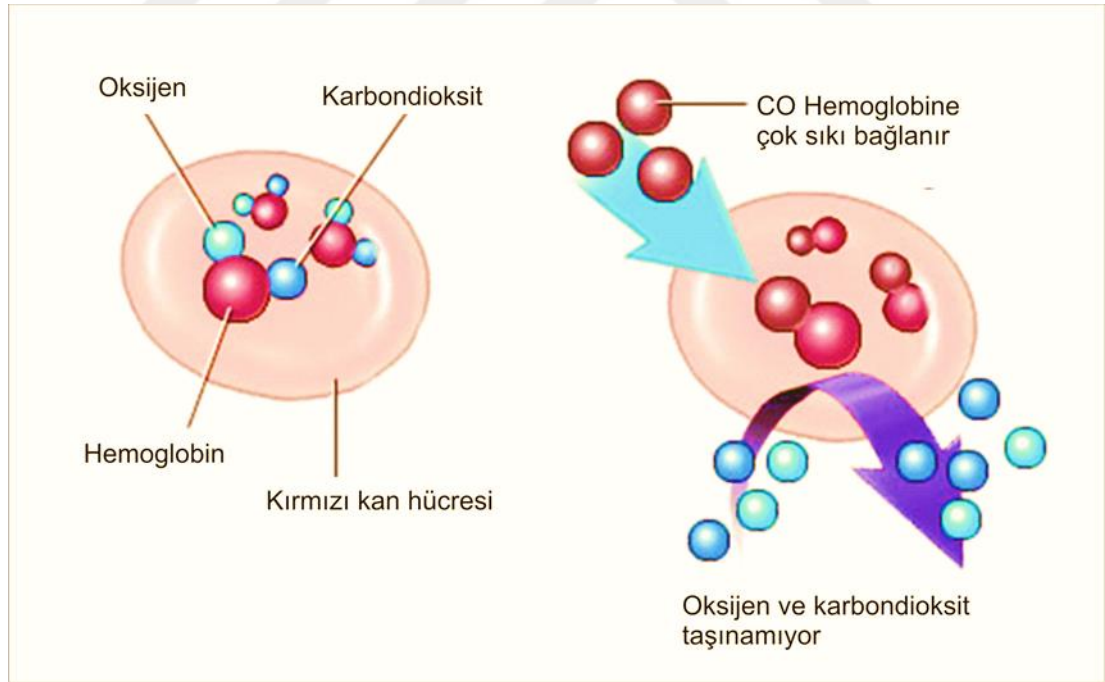
Bu yolla birçok karbonil kompleksi sentezlenmiştir. Bazı karbonil komplekslerinde CO'ın başka bir ligandla yer değiştirmesi oldukça kolay gerçekleşir. Örneğin, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 'teki dört karbonil de R_3P ile yer değiştirir, sırasıyla, $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)$, $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{CO})(\text{PR}_3)_3$ ve $\text{Ni}(\text{PR}_3)_4$ oluşur. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 'ten sentezlenen bazı bileşikler Şekil 2.6'da şematize edilmiştir.



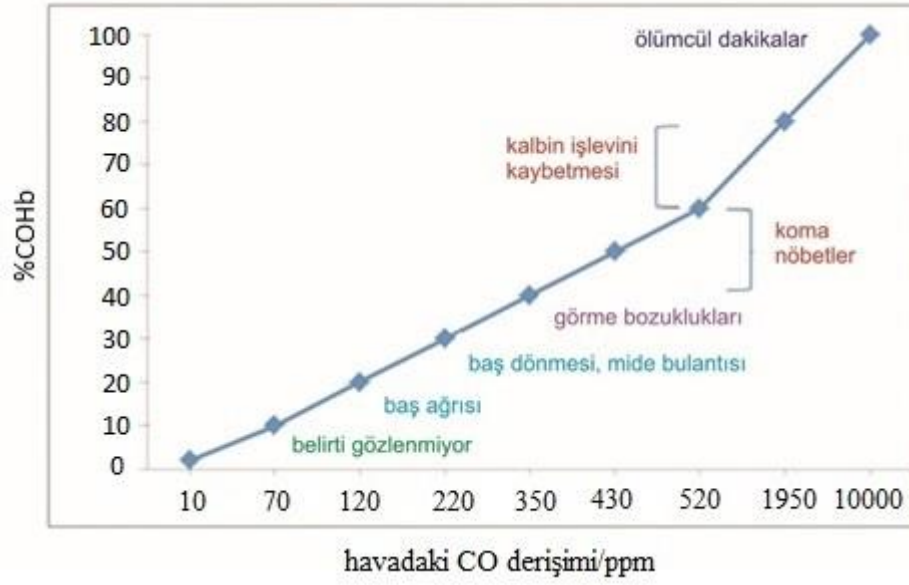
Şekil 2.6. Demir elementinin organometalik kimyası

2.3. Vücudumuzda CO

Kanda oksijeni dokulara hemoglobin taşır. CO gazı solunan hava ile kana geçer, CO hemoglobine, oksijenden yaklaşık 230 kat daha hızlı bağlanır (Hemoglobinin merkez atomu demire bağlanır). Ve bu bağlanma gerçekleşirse Hemoglobin oksijen yerine CO taşır. Hemoglobine, oksijenin yerine CO'ın bağlanması Şekil 2.7'de gösterilmiştir. Ortamdaki bütün CO'ler bitmeden oksijen bağlanamaz. Kanda oksihemoglobin yerine karboksihemoglobin artar, dokulara oksijen taşınmaz ve hücre ölümü meydana gelir. Kalp, beyin ve diğer organlar çalışamaz hale gelir. Bu nedenle tatsız, kokusuz ve renksiz olduğu için “sessiz katil” de denir. COHb'nin kandaki oranının artışı ile görülen semptomlar Şekil 2.8'de görülmektedir. COHb oranı %20 li değerlerde iken baş ağrısı başlar, mide bulantısı ve kusma ile devam eder. Oran % 50 lere vardığında ölümcül sonuçlar ortaya çıkar. CO zehirlenmesinde ilk belirtiler baş ağrısı, mide bulantısı, yorgunluk hissi ve nezle halidir. Kandaki COHb oranı % 50 lere vardığında ölümcül olurken, % 10 un altında iken ölümcül bir gaz değildir (Alberto ve Motterlini, 2007; Foresti ve ark., 2008; Mann, 2012; Romeo ve ark., 2012).



Şekil 2.7. CO molekülünün Hemoglobine bağlanması



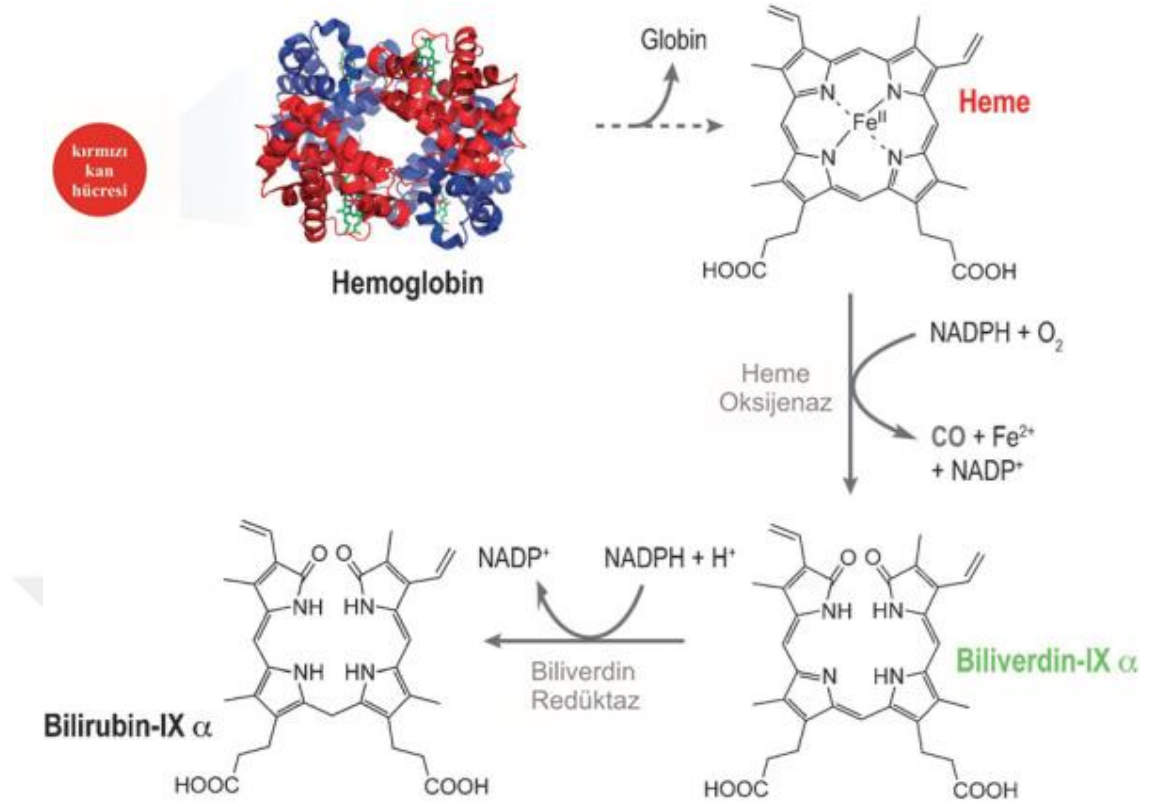
Şekil 2.8. CO'nun kandaki artış oranına bağlı olarak gelişen semptomlar

CO'nun insan vücudunda endojen olarak üretildiğinin bulgularını 1949 yılında Sjöstrand ortaya koymuştur. 1968 yılında ise Tenhunen, Marver ve Schmid, hemoglobinin degradasyonunda (Şekil 2.9), hem molekülünün, hem oksijenaz enzimi ile CO, Fe⁺² ve biliverdin (çok kısa süre sonra bilirubine dönüşmektedir) oluşturduğunu gösteren çalışması ile CO'nun vücutta endojen olarak sentezlendiğine açıklık getirmiştir.

Hastalık durumunda kandaki CO miktarının, sağlıklı durumdakinden daha fazla olduğu bununda iyileşme için gerekli olduğunu gösteren çalışmalar ardından gelmiştir (Johnson ve ark., 2003; Ryter ve Otterbein, 2004; Motterlini ve ark., 2005; Wu ve Wang, 2005; Motterlini ve Otterbein, 2010).

Toksik olan NO ve H₂S molekülünün pek çok hastalıkta iyileştirici etkisi üzerine çalışmalar günümüzde de halen devam etmektedir (Boczkowski ve ark., 2006; Johnson ve ark., 2007; Mann ve Motterlini, 2007; Farrugia ve ark., 2014).

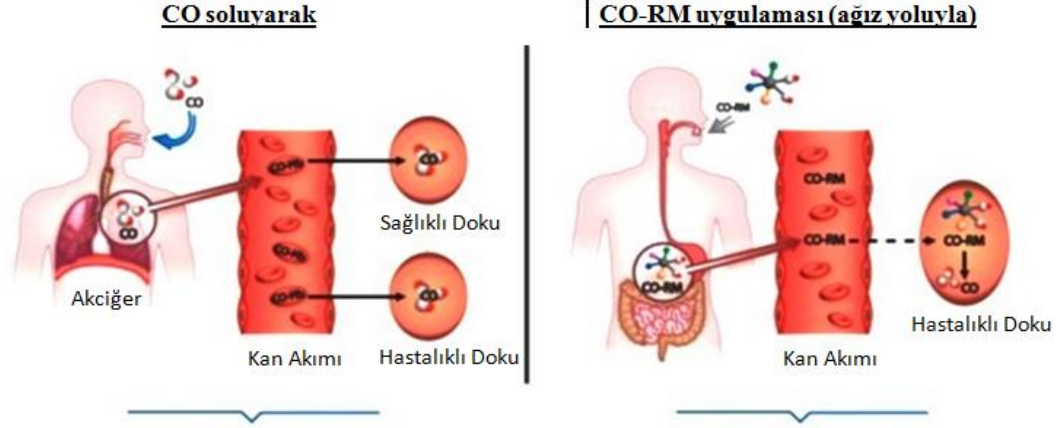
CO molekülünü gaz halinde, hastalıkları tedavi etmekte kullanmak deneysel ve pratik sorunlar ortaya çıkarmıştır. CO'ü gaz olarak almak risklidir; zahmetli ve kontrol edilememektedir. Tedavi amaçlı olsa da fazlası ölümcül sonuçlara varan sıkıntılı durumlar oluşturmaktadır.



Şekil 2.9. Hemoglobinin degradasyonu ile CO'nin endojen olarak üretilmesi

Bu sorunun çözümü; daha kolay ve uygulanabilir görünen yöntem kimyasal bir tepkime sonucu CO çıkaran moleküller kullanmak ya da yapısında CO bulunduran molekülleri tedavi amacıyla kullanmaktır. Bu yüzden bu amaçla en iyi aday CO molekülünü yapısında ligand olarak bulunduran metal karbonil kompleksleridir. Bir molekülün CO salınımının: Düzenli, kontrol edilebilir ve ihtiyaç duyulan, zamanda ve bölgede olması beklenir. CO salınımının çok hızlı olması da çok yavaş olması da sorun olarak değerlendirilebilir. Şekil 2.10'da CO'ü gaz olarak ya da katı olarak ağız yoluyla almanın avantaj ve dezavantajları özetlenmiştir.

CO salıcı molekülleri kullanmak, CO'nin yukarıda bahsedilen istenmeyen etkilerini engellemenin bir yoludur. CO salınımı incelenen moleküller CORMs olarak adlandırılmıştır. CO ve CORMs moleküllerinin tedavi edici ve biyolojik aktiviteleri üzerine çeşitli çalışmalar yayınlanmış ve günümüzde de yayınlanmaya devam etmektedir.



Zahmetli
Kontrol edilemiyor
Yüksek
Var
Hastanede

Doz kontrolü
Doku özgünlüğü
CO yüklemesi
Spesifik donanım
Uygulama şekli

Sorunsuz
Kontrol edilebilir
Düşük
Yok
Ayakta

Şekil 2.10. CO girişinin vücuda katı madde şeklinde ağız yoluyla sağlanmasının avantajları

Bu çalışmalara Bang ve ark., (2014) tarafından yapılan antibakteriyel aktivite, Chora ve ark., (2007) tarafından yapılan antioksidan aktivite, Chlopicki, (2006) tarafından yapılan antikoagülatif aktivite, Wang ve ark., (2007) tarafından yapılan antiapoptoz aktivite çalışmaları Sammut ve ark., (1998) tarafından yapılan vazodilatör çalışmaları örnek olarak verilebilir. CO ve CO-salıcı moleküller ile klinik öncesi seviyede pek çok çalışmada devam etmektedir (Motterlini ve ark., 2002; Clark ve ark., 2003; Foresti ve ark., 2004; Bani-Hani ve ark., 2006; Ryan ve ark., 2006; Niesel ve ark., 2008; Hasegawa ve ark., 2010). Karbon monoksit ve CO-salıcı moleküllerin tedavi edici özellikleri üzerine klinik öncesi çalışmalar Motterlini ve Otterbein, (2010) tarafından geniş bir şekilde özetlenmiştir.

CO salınımının ölçülmesi amacıyla 2000 li yıllardan itibaren pek çok metal karbonil kompleksleri sentezlenmiş ve CO salınım özellikleri incelenmiştir. CO salınımı incelenecek metal karbonil komplekslerinin yapısında CO harici ligandlar da önemlidir. CO harici ligandlar CO salınım kapasitesini, hızını, molekülün çözünürlüğünü ve kararlılığını etkiler. CO salınım incelenen metal karbonil komplekslerinde molekülün CO salınım özellikleri kadar salınımın gerçekleşmesinden sonra kalacak artık ürünün de vücuttaki etkileri önemlidir. Bu amaçla anti-hipertansif ve antifungal özellikleri bilinen benzimidazol ve imidazolin kullanılmıştır (Çetinkaya ve ark., 1997). Yapılan biyoaktivite çalışmalarında imidazolin antihiperglisemik,

antiinflamatuar, antihipertansif, antihiperkollestrolemik ve antidsepresan özellikler göstermiştir (Dardonville ve Rozas, 2004; Macinnes ve Duty, 2004; Guinchard ve ark., 2007; Tyagi ve ark., 2007; Schlenk ve ark., 2008; Crouch, 2009; Liu, 2009). Benzimidazol molekülünün biyoaktivite özellikleri ise antifungal, antihipertansif ve antiinflamatuar etkileridir (Clark ve ark., 1996; Poeta ve ark., 1998; Mishra ve Sinha, 2002; Küçükbay ve ark., 2003; Arjmand ve ark., 2005; Özdemir ve ark., 2005; Sondhi ve ark., 2006; Shah ve ark., 2008; Sharma ve ark., 2010; Bansal ve ark., 2012; Haque ve ark., 2012; Garcia-Gallego ve Bernardes, 2014; Üstün ve ark., 2016). Kullanılan geçiş metalinin ve aynı şekilde kullanılan ligand(lar)ın vücuttan atılabilir olması ve bu süreçte de toksik bir etki yapmaması gereklidir. CO salınımı özellikleri incelenecek molekülün merkezi atomu da önemlidir. Molekül CO salınımı yaptıktan sonra artık maddenin dokuya zarar vermemesi ve vücut tarafından kolaylıkla atılması gerekir. Bir kompleks molekülün yapısında ligand olarak bulunan CO molekülü çeşitli yollarla kopabilir. Bu bir yer değiştirme tepkimesi ile olabileceği gibi kendiliğinden koparak bozunma tepkimesi ile de olabilir (Romanski ve ark., 2011, 2012; Bohlender ve ark., 2014; Jiang, Long, Wang, Chen, Liu, 2014). Metal karbonil komplekslerinin pek çoğunun UV ve Görünür bölge ışığına çok duyarlı olduğu bilinmektedir. Hatta UV ışığı kullanarak yeni metal karbonil komplekslerinin sentezlenmesi kullanılan bir yöntemdir. Dolayısıyla CO-salınımının sağlanması için molekülü belirli dalga boylarında ışıkla etkileştirmek bir yöntem olarak değerlendirilmiştir. Bu tür belirli dalga boylarında ışığın CO-salınımı için kullanıldığı CO-salıcı moleküllere photoCORMs denir. PhotoCORMs moleküller gün ışığında belirli süre tutulduklarında da yapılarındaki karbonmonoksitin bir kısmını ya da tamamını saldıkları halde karanlık ortamda bekletildiklerinde herhangi bir bozunma göstermezler (Kretschmer ve ark., 2011; Huber ve ark., 2012; Pfeiffer ve ark., 2013; Nagel ve ark., 2014; Demir ve ark., 2016; Üstün ve ark., 2016; Üstün ve ark., 2017). Bilimsel kaynaklar mangan karbonil komplekslerinin etkili PhotoCORM molekülleri olduklarını göstermektedir (Pfeiffer ve ark., 2009; Dördelmann ve ark., 2012; Govender ve ark., 2013).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT)

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT), Thomas ve Fermi'nin öncülük ettiği çalışmalara dayanmaktadır. Hohenberg-Kohn ve Kohn-Sham teoremleri DFT'nin temel prensiplerini oluşturmuştur. Çok elektronlu sistemlerin temel durum özelliklerini açıklamak için ortaya atılmıştır. Çok elektronlu bir sistemin kuantum mekaniksel hareketlerini açıklamak için sistemin çok elektronlu dalga fonksiyonunu çözmek zorunludur. Bu çözüm elektron sayısı arttıkça çözülmesi gereken denklem sayısının artmasından dolayı zorlaşır. Çok elektronlu sistemde Schrödinger denkleminin çözümü oldukça zordur. Çok elektronlu sistemin Schrödinger denklemini çözmek için DFT kullanılır. DFT çok parçacıklı sistemin kuantum mekaniksel özelliklerini, dalga fonksiyonunu tanımlayarak işlem yapmak yerine, elektronların yük yoğunlukları yardımı ile tanımlayarak bulmaya çalışır. Sistemde N tane elektron varsa elektron sisteminin dalga fonksiyonu $3N$ tane değişkenin fonksiyonudur. Yoğunluk fonksiyoneli teorisinde bir dışsal $V_{dış}(r)$ potansiyeli içerisinde etkileşen elektron sisteminin elektronik yapısı, elektronik yük yoğunluğu $n(r)$ vasıtası ile tamamen bilinmektedir. Çok parçacıklı bir sistemde r noktasında $V_{dış}(\vec{r})$ potansiyeline sahip olan N tane elektron olsun. Bu sistem için Hamiltonyen,

$$H = \sum_i \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + \sum_i V_{du}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.1)$$

ile verilir. N elektronlu sistem için Denklem 3.1' ile verilen Schrödinger denklemi, N tane tek elektronlu Schrödinger denklemine indirgenildiğinde,

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \Psi_i(\vec{r}) \quad (3.2)$$

şeklinde verilir. Buradaki $\Psi_i(\vec{r})$ 'ler tek elektron dalga fonksiyonları ve $V(\vec{r})$ tek elektronun tüm etkileşimlerini içeren terimdir.

$$V(\vec{r}) = V_{du}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \quad (3.3)$$

Burada $V_{du}(\vec{r})$ iyonlarla olan etkileşimi, $V_H(\vec{r})$ diğer elektronlarla olan etkileşimi, $V_{XC}(\vec{r})$ ise değiş-tokuş korelasyon etkileşimini gösterir.

Hohenberg ve Kohn DFT'yi homojen olmayan elektron gazının taban durumunu belirlemek için geliştirmişlerdir (Hohenberg ve Kohn, 1964). Bu sistemde parçacık yoğunluğu,

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots \vec{r}_N \quad (3.4)$$

şeklinde verilir. Burada Ψ_0 sistemin taban durumu dalga fonksiyonudur. Kohn ve Sham, Hohenberg ve Kohn teoremini kullanarak, enerji fonksiyonelinin minimum yapan yoğunluğun bulunabileceği Kohn-Sham denklemleri olarak bilinen denklemleri

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \int d\vec{r}' d\vec{r} \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + \int (\vec{r})V_{du}(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.5)$$

şeklinde ifade etmişlerdir. Yoğunluk fonksiyonelinin

$$V_{etk} = \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{du}(\vec{r}) \quad (3.6)$$

şeklinde tanımlanması ve

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.7)$$

şeklinde verilen yoğunluğa göre minimize edilmesiyle

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{etk}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \Psi_i(\vec{r}) \quad (3.8)$$

denklemini elde edilir. Bu denklem öz uyumlu çözümlenmelidir. Bunun için başlangıç yoğunluğundan V_{etk} hesaplanır. Denklem 3.8'de V_{etk} yerine yazılır ve Ψ_i ler bulunur. Denklem 3.7'den Ψ_i 'lerden yararlanarak yoğunluk elde edilir. Yoğunluk elde edildikten sonra Denklem 3.5'de yerine yazılarak sistemin taban enerji durumu bulunur.

DFT'nin önemli özellikleri

1. Orjinal DFT, bir taban durum teorisidir.
2. DFT açık durumlu sistemlere ve manyetik özellikli katılara uygulanabilmektedir.
3. DFT, lokalize ve delokalize fonksiyonların her ikisini de kullanabilmektedir.

4. DFT, uyarlanmış durumlara ve zamana bağlı potansiyellere de uygulanabilmektedir.
5. Hybrid DFT/Hartree-Fock metodları bulunmaktadır şeklinde sıralanabilir.

DFT'nin avantajları; bilgisayar zamanını çok fazla kullanmazlar, hesaplamalara elektron korelasyonunu dahil etmişlerdir. Bu yöntem proteinler, spin camları, karbon nano tüpler ve yüzey fiziği gibi karmaşık materyallerin yapılarını açıklamada başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. DFT'de temel değişken olarak çok parçacık dalga fonksiyonu kullanılmaz, bunun yerine tek parçacık yoğunluğu kullanılır. Malzemelerin elektronik yapı hesaplamalarındaki rolü büyüktür. DFT'de toplam elektron yoğunluğu tek elektron yoğunluklarına ayrıştırılabilir.

3.2. Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (TDDFT)

Zamana bağlı yoğunluk fonksiyoneli teorisi (TDDFT), yoğunluk fonksiyoneli teorisinin bir uzantısıdır. Hesaplama ve kavramsal temelleri benzerdir. TDDFT manyetik ve elektriksel alanlar gibi zamana bağlı potansiyellerin varlığında sistemin özelliklerini ve dinamiklerini araştırmak için kullanılan kuantum mekanik teoridir. Zaman bağımlı dalga fonksiyonunun, zaman bağımlı elektronik yoğunluğa eşdeğer olduğunu ve etkili olan türetimi göstermek için aynı yoğunluğu geri getiren hayali bir sistemin potansiyelidir. TDDFT'de belirli bir an içindeki zamana bağlı etkin potansiyel, önceki tüm zamanlarda yoğunluğun derişimine bağlıdır. İzole edilmiş sistemlerin uyarılan durumlarının ve katıların enerjilerinin hesaplanması TDDFT'nin en önemli uygulama alanlarıdır. TDDFT hesaplamaları dışsal potansiyel değişimi yapıldığında elektron yoğunluğunun nasıl değiştiği üzerine kuruludur.

TDDFT'nin temelini Hohenberg-Kohn (1964) oluşturmuş olup, daha sonra Runge-Gross (1984) zamana bağlı yoğunluk fonksiyoneli teoremini geliştirmişlerdir.

3.3. Runge-Gross Teoremi

Runge ve Brüt, Hamiltonyen'in zaman bağımlı bir skaler alan varlığında tek bileşenli bir sistemi ele aldığını düşünmüşler,

$$\hat{H}(t) = \hat{T} + V_{ext}(t) + \hat{W} \quad (3.9)$$

Burada T kinetik enerji operatörü, W elektron-elektron etkileşimi ve $V_{ext}(t)$ elektron sayısı ile birlikte sistemi tanımlayan dış potansiyel. Nominal olarak, dış potansiyel,

elektronların sistemin çekirdeğiyle etkileşimini içerir. Önemsiz olmayan zaman bağımlılığı için, örneğin zaman bağımlı bir elektrik veya manyetik alandan ortaya çıkabilecek zamana bağlı potansiyel mevcuttur. Gövde dalga fonksiyonu tek bir başlangıç durumunda zaman bağımlı Schrödinger denkleminde göre gelişir;

$$\hat{H}(t) \left| \Psi(t) \right\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left| \Psi(t) \right\rangle, \quad \left| \Psi(0) \right\rangle = \left| \Psi \right\rangle \quad (3.10)$$

Schrödinger denklemini başlangıç noktası olarak kullanan Runge-Brüt teoremi, her zaman yoğunluğun benzersiz bir şekilde dış potansiyelini belirlediğini gösteriyor. Bu iki basamakta yapılır:

1. Harmonik potansiyelin belirli bir zaman boyunca bir Taylor diziliminde genişletilebileceğini varsayarsak, katkı sabitinden daha farklı iki dış potansiyelin farklı akım yoğunlukları ürettiği gösterilmiştir .
2. Süreklilik denklemleri kullanılarak , sonlu sistemler için farklı akım yoğunlukları farklı elektron yoğunluklarına karşılık geldiği gösterilir.

3.4. Zamana Bağlı Kohn-Sham Sistemi

Belirli bir etkileşim potansiyeli için Runge-Gross teoremi, dış potansiyelin yoğunluğu tek başına belirlediğini gösterir. Kohn-Sham yaklaşımları, etkileşen sisteme eşit yoğunluğu oluşturmak için etkileşimsiz bir sistemi (etkileşim potansiyeli sıfır olan) seçer. Bunu yapmanın avantajı etkileşimsiz sistemlerin çözülmesinin kolaylığıdır. Etkileşimde olmayan bir Hamiltonyen'i belirleyen $V_s(r, t)$ veya $V_{KS}(r, t)$ olarak adlandırılan bir potansiyel belirlemektir, H_s ,

$$\hat{H}_s(t) = \hat{T} + V_s(t) \quad (3.11)$$

Ki bu da bir determinant dalga fonksiyonunu belirler.

$$\hat{H}_s(t) \left| \Phi(t) \right\rangle = i \frac{\partial}{\partial t} \left| \Phi(t) \right\rangle, \quad \left| \Phi(0) \right\rangle = \left| \Phi \right\rangle \quad (3.12)$$

Denklemleri bir dizi N orbitalleri ile inşa edilmiş olan,

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(r, t) \right) \phi_i(r, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(r, t) \quad \phi_i(r, 0) = \phi_i(r) \quad (3.13)$$

zaman bağımlı yoğunluk üretir

$$\rho_s(r, t) = \sum_{i=1}^{N_b} f_i(t) |\phi_i(r, t)|^2 \quad (3.14)$$

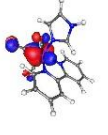
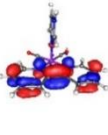
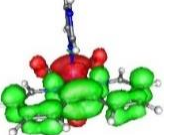

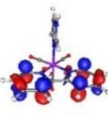
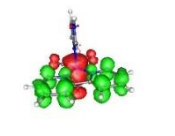
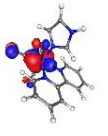
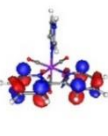
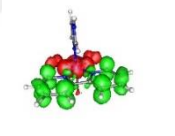
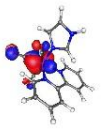
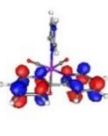
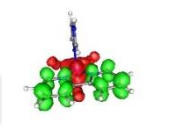

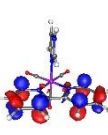
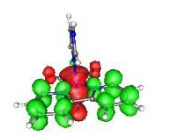
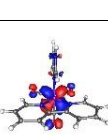
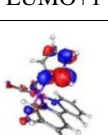
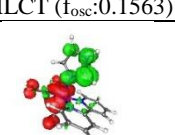
Öyle ki ρ_s , her zaman etkileşen sistemin yoğunluğuna eşittir:

$$\rho_s(r, t) = \rho(r, t) \quad (3.15)$$

Bu çalışmada; $[\text{Mn}(\text{CO})_3(2,2\text{-bipiridin})(\text{imidazol})]^+$ **(1)**, $[\text{Mn}(\text{CO})_3(2,2\text{-bipiridin})(\text{metilimidazol})]^+$ **(2)**, $[\text{Mn}(\text{CO})_3(2,2\text{-bipiridin})(\text{fenilimidazol})]^+$ **(3)**, $[\text{Mn}(\text{CO})_3(2,2\text{-bipiridin})(\text{benzimidazol})]^+$ **(4)** komplekslerinin geometri optimizasyonları ve elektronik geçişler ORCA (Neese, 2006, 2009, 2012) paket programının 2.8 versiyonu kullanılarak yapıldı. Geometri optimizasyonunda hem RI-BP86 hem de RIJCOSX-B3LYP fonksiyonellerine TZV temel setine tightscf ve grid4 opsiyonları eklenerek kullanıldı (Goerigk ve Grimme, 2011). Skalar bağıl etkiler için ZORA biçimi tercih edilirken hesaplamaları hızlandırmak amacıyla ayrıca TZV/J yardımcı temel setinden faydalanıldı. Temel set def2-TZVP/def2-TZVP/J olarak düzenlendi. Bütün hesaplamalarda çözücü etkisini değerlendirebilmek için COSMO çözücü modeli kullanıldı. Elektronik geçişlerin hesaplanması sırasında aynı hesaplama girdileri kullanılırken temel olarak sadece RI-BP86 alındı.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

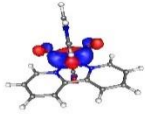
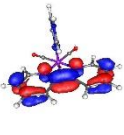
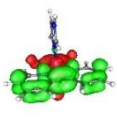
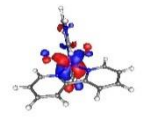
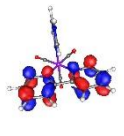
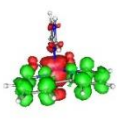
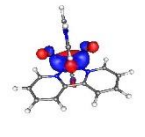
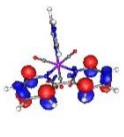
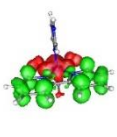
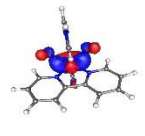

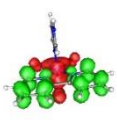
Çizelge 4.1. 1 molekülünün gaz fazında TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında Enerji (nm), osilasyon kuvveti(f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları

hal	moleküler orbitaller		temel geçişler	
3	 HOMO – 2	513.6 nm → (% 45.0)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.0399)
5	 HOMO	436.1 nm → (% 53.0)	 LUMO+2	 MLCT (f_{osc} :0.0161)
6	 HOMO-2	411.7 nm → (% 73.6)	 LUMO+1	 MLCT (f_{osc} :0.0113)
9	 HOMO-2	383.5 nm → (% 72.4)	 LUMO+2	 MLCT (f_{osc} :0.0139)
10	 HOMO-1	374.5 nm → (% 33.6)	 LUMO+1	 MLCT (f_{osc} :0.1563)
13	 HOMO	309.7 nm → (% 79.8)	 LUMO+3	 MLCT (f_{osc} :0.0933)

Çizelge 4.1’de 1 molekülünün gaz fazındaki elektronik geçişleri incelenmiştir. Elektronik geçişler arasında en yüksek osilasyon kuvvetine sahip olup UV-Görünür Bölge spektrumunda en güçlü bandı vermesi beklenen 374.5 nm de gözlenen 10 numaralı geçiştir. Bu geçiş bir MLCT olarak etiketlenebilir. Geçiş en büyük katkıyı %33.6 ile HOMO-1 → LUMO+1 yönündeki elektron akışından almaktadır. Bandın oluşmasına katkı veren diğer geçişlerde metalden bipyridin ligandına elektron akışını işaret etmektedir. Geçişler arasında en yüksek osilasyon şiddetli ikinci geçiş ise 309.7

nm de hesaplanan bir MLCT geçiştir. Bu geçiş merkezi mangan metalinden imidazol ligandına doğru bir elektron akışından kaynaklanmaktadır. Bu geçişe en büyük katkı %79.8 ile HOMO → LUMO+3 yönlü geçiştten gelmektedir. Çizelgeye genel olarak bakıldığında ise belirlenen sınırlar içinde molekülün spektrumuna katkının hep MLCT geçişlerinden kaynaklandığı açıkça görülür. Bu katkı genellikle metalden bipiridin ligandına elektron akışından kaynaklanan katkılardan gerçekleşirken sadece 13 numaralı geçişte metalden 1 ligandına geçiştten kaynaklanan bir band beklenebilir.

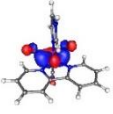
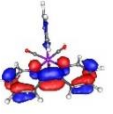
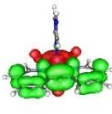
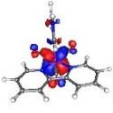
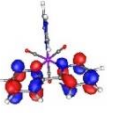
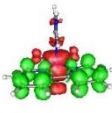
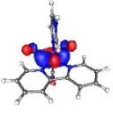
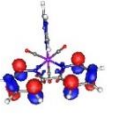
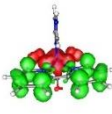
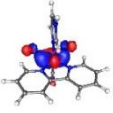
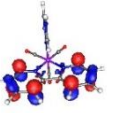
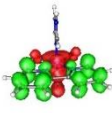
Çizelge 4.2. 1 molekülünün su içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları

hal	moleküler orbitaller			temel geçişler
3	 HOMO-2	480.4 nm → (% 54.2)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.0415)
6	 HOMO	408.6 nm → (% 68.6)	 LUMO+2	 MLCT (f_{osc} :0.0248)
7	 HOMO-2	388.4 nm → (% 51.7)	 LUMO+1	 MLCT (f_{osc} :0.0231)
9	 HOMO-2	361.7 nm → (% 46.7)	 LUMO+1	 MLCT (f_{osc} :0.0725)

1 molekülünün su içindeki formunun belirlenen anlamlı sınırların içine çok daha az geçişinin karşılık geldiği görülür (Çizelge 4.2). Bu geçişlerin osilasyon kuvvetlerine genel olarak bakıldığında gaz fazına göre nispeten daha yüksektir. En yüksek osilasyon kuvvetine sahip 9 numaralı geçiş merkez metalden bipiridin ligandına elektron akışını gösteren bir MLCT dir. Fakat bu gaz fazındaki en yüksek osilasyonun dalga boyundan farklı olarak 361.7 nm de gözlenmektedir. Bu durum molekülün olası UV-Görünür Bölge spektrumunda daha düşük dalga boyuna kaymanın göstergesidir. Tabloya genel

olarak bakıldığında metal \rightarrow bipiridin geçişi haricinde başka bir geçişin spektruma katkı vermediği görülür. Örneğin gaz fazında gözlenen metal \rightarrow imidazol geçişi su içinde dikkate değer bir katkı vermekten uzaktır. Ayrıca bu tabloya bakıldığında bir birine yakın dalga boylarındaki yüksek osilasyon kuvvetleri molekülün olası UV-Görünür gölge spektrumunda maksimum noktası tam belirgin olmayan yayvan bir bandı işaret etmektedir.

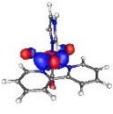
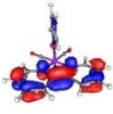
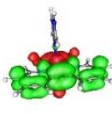
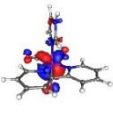
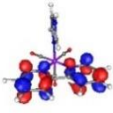
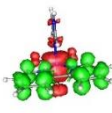
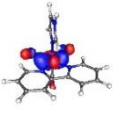
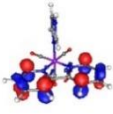
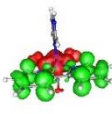
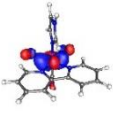
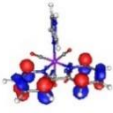
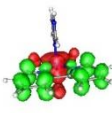
Çizelge 4.3. 1 molekülünün aseton içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları

hal	moleküler orbitaller			temel geçişler
3	 HOMO-2	489.5 nm \rightarrow (% 53.5)	 LUMO	 MLCT (f_{osc} :0.0411)
6	 HOMO	415.9 nm \rightarrow (% 67.2)	 LUMO+2	 MLCT (f_{osc} :0.0237)
7	 HOMO-2	396.4 nm \rightarrow (% 54.6)	 LUMO+1	 MLCT (f_{osc} :0.0215)
9	 HOMO-2	366.5 nm \rightarrow (% 43.7)	 LUMO+1	 MLCT (f_{osc} :0.0788)

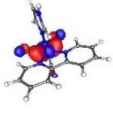
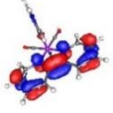
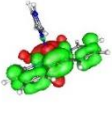

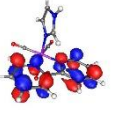
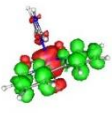
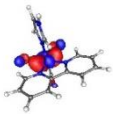
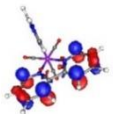
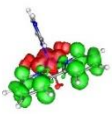
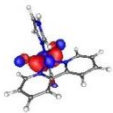
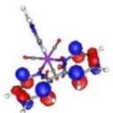
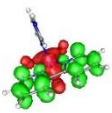
1 molekülünün aseton içinde hesaplanan moleküler orbitalleri ve elektronik geçişleri osilasyon kuvvetleri, katkı veren orbitaller, geçiş türleri açısından genel olarak değerlendirildiğinde su fazındaki hesaplama sonuçlarına oldukça benzemektedir (Çizelge 4.3). Aseton içinde belirlenen sınırlar içinde katkı verebilen sadece 4 geçiş vardır. Bu geçişlerden osilasyon kuvveti en yüksek olan geçiş su molekülündekine benzer şekilde 0.0788 osilasyon kuvveti ile 9 numaralı geçiştir. Bu geçiş 366.5 nm de gözlenmesi beklenen HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 geçiştir. Geçiş merkezi mangan metalinden bipiridin ligandına elektron akışını gösteren bir MLCT geçiştir. Molekülün aseton içinde çözülmüş halinin de olası absorpsiyon spektrumunda geniş

bir band gözlenmesi beklenir. Gaz fazından farklı olarak aseton ve su içinde olası geçişlerin sayısının azalması osilasyon kuvvetinin artması COSMO opsiyonu kullanılarak yapılan hesapların getirebilmesi muhtemel farklılığın da bir göstergesi olarak değerlendirilebilir. Diğer yandan, bu molekülün en yüksek osilasyon kuvvetli geçişinin olası dalga boyunun su içindeki dalga boyuna oranla daha yüksek olduğunun da belirtilmesi gerekir.

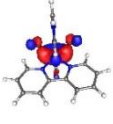
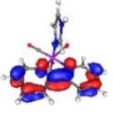
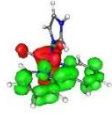
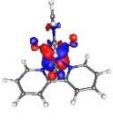
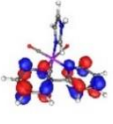
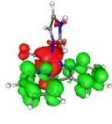
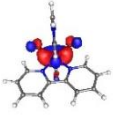
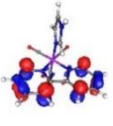
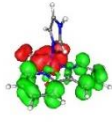
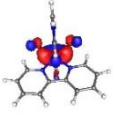
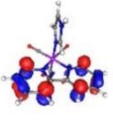
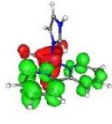
Çizelge 4.4. 1 molekülünün asetonitril içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları

hal	moleküler orbitaller		temel geçişler
3	 HOMO - 2	484.4 nm → (% 53.9)	 LUMO  MLCT(f_{osc} :0.0413)
6	 HOMO	411.8 nm → (% 68.0)	 LUMO+2  MLCT(f_{osc} :0.0243)
9	 HOMO-2	392.0 nm → (% 53.0)	 LUMO+1  MLCT(f_{osc} :0.0223)
9	 HOMO-2	363.9 nm → (% 45.3)	 LUMO+1  MLCT(f_{osc} :0.0753)

Çizelge 4.5. 1 molekülünün dimetilsülfoksit içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), osilasyon kuvveti(f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları

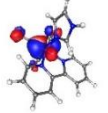
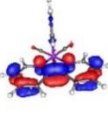
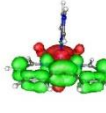
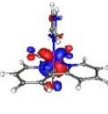
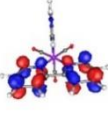
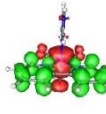
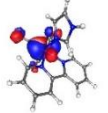

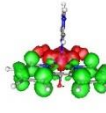
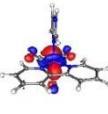

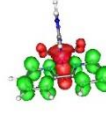
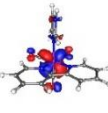
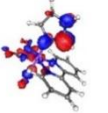
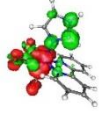
hal	moleküler orbitaller			temel geçişler
3	 HOMO - 2	494.2nm → (% 54.0)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.0404)
6	 HOMO	419.5 nm → (% 68.3)	 LUMO+2	 MLCT(f_{osc} :0.0240)
7	 HOMO-2	401.2 nm → (% 52.5)	 LUMO+1	 MLCT(f_{osc} :0.0220)
9	 HOMO-2	369.4 nm → (% 45.9)	 LUMO+1	 MLCT(f_{osc} :0.0729)

Çizelge 4.6. 1 molekülünün diklorometan içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), Osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları

hal	moleküler orbitaller			temel geçişler
3	 HOMO - 2	505.4 nm → (% 51.8)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.0406)
6	 HOMO	428.5 nm → (% 65.2)	 LUMO+2	 MLCT(f_{osc} :0.0220)
7	 HOMO-2	410.5 nm → (% 59.0)	 LUMO+1	 MLCT(f_{osc} :0.0188)
9	 HOMO-2	375.6 nm → (% 38.3)	 LUMO+1	 MLCT(f_{osc} :0.0858)

1 molekülünün asetonitril, diklorometan ve dimetilsülfoksit içindeki hesaplamaları da elektronik geçişlerin türleri, osilasyon kuvvetleri, gözlenmesi beklenen elektronik geçiş sayıları, katkı veren moleküler orbitaller gibi bakımlarından birbirlerine oldukça benzerlik göstermektedirler (Çizelge 4.4-6). Bu üç çözücüde de su ve asetonada olduğu gibi çalışma kapsamında belirlenen kriterlere uyan yalnızca 4 geçiş vardır. Bu geçişlerin hepsi merkezi mangan metalinden bipiridin ligandına elektron akışının sebep olduğu MLCT ler olarak etiketlenir ve moleküldeki imidazol ligandının elektronik geçişlere katkısını görmek mümkün olmaz. En yüksek osilasyon kuvvetine sahip 9 numaralı geçiş bütün çözücülerde HOMO-2 → LUMO+1 geçişine karşılık gelmektedir. Fakat diğer polar çözücülerden farklı olarak diklorometan içinde yapılan hesaplamalar molekülün olası UV-Görünür Bölge spektrumunun maksimum noktasının 375.6 nm de gözlenmesi beklenir. Bu durum gaz fazından farklı olarak daha uzun dalga boylu bir geçişle kırmızıya kayma olasılığını gösterir.

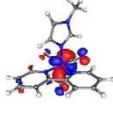


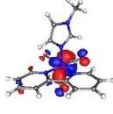
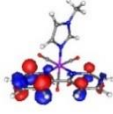

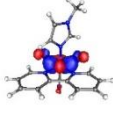
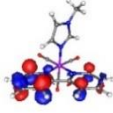
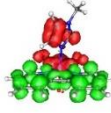
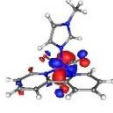
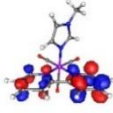
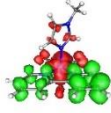
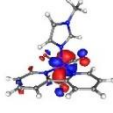
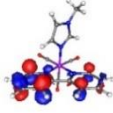
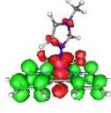
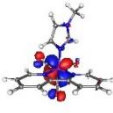
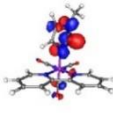
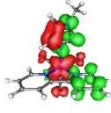
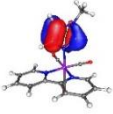
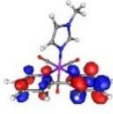
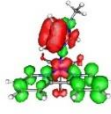
Çizelge 4.7. 1 molekülünün hekzan içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), Osilasyon kuvveti(f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları

hal	moleküler orbitaller			temel geçişler
3	 HOMO - 2	542.3 nm → (% 47.0)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.0385)
5	 HOMO	459.6 nm → (% 57.1)	 LUMO+2	 MLCT(f_{osc} :0.0169)
7	 HOMO-2	443.1 nm → (% 70.5)	 LUMO+1	 MLCT(f_{osc} :0.0121)
10	 HOMO-1	390.0 nm → (% 35.4)	 LUMO+1	 MLCT(f_{osc} :0.1286)
14	 HOMO	309.6 nm → (% 82.5)	 LUMO+3	 MLCT(f_{osc} :0.0815)

1 molekülünün apolar bir çözücüde çözünmesi mümkün değildir. Fakat çalışma kapsamında hekzan içinde molekülün teorik olarak nasıl bir tepki vereceği incelenmek istenmiştir. Bu hesap aslında hesaplamalı kimyanın önümüze serdiği kolaylıklardan bir tanesidir. Çizelge 4.7 bu hesaplamanın bir özeti niteliğindedir. Öncelikle dikkat çeken şey polar çözücülerden daha fazla sayıda olası elektronik geçiş gözlenme ihtimalidir. Bu bakımdan apolar çözücü içindeki hesap daha çok gaz fazındaki hesaplamaya benzemektedir. Olası geçişlerin osilasyon şiddetleri nispeten düşmüş ve osilasyona katkı veren orbitallerin sayısı artmıştır. Elektronik geçişlerin tamamı yine MLCT olarak tanımlanabilir geçişlerdir. Fakat 14 numaralı ve 0.0815 osilasyon şiddeti ile hiçte zayıf olarak düşünülemez 309.6 nm de gözlenmesi beklenen geçiş merkezi mangan metalinden imidazol ligandına geçişi göstermektedir. Çizelge 4.7 incelendiğinde en yüksek osilasyon şiddetine sahip olan 10 numaralı geçiş tıpkı gaz

fazındaki hesap gibi bir HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 geçişine karşılık gelmektedir ve geçişin osilasyon kuvveti 0.1286 ile polar çözücülere göre oldukça yüksek bir değerdedir.

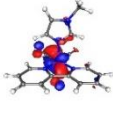
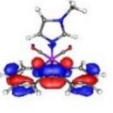

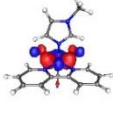
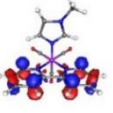
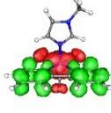
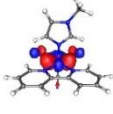
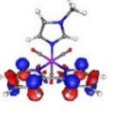
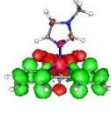
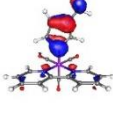

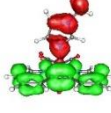
Çizelge 4.8. 2 molekülünün gaz fazında TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında Enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları

hal	moleküler orbitaller			temel geçişler
3	 HOMO-1	522.1 nm \longrightarrow (% 49.6)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.0433)
5	 HOMO-1	429.3 nm \longrightarrow (% 49.8)	 LUMO+1	 MLCT(f_{osc} :0.0106)
6	 HOMO-2	410.0 nm \longrightarrow (% 48.9)	 LUMO+1	 MLCT(f_{osc} :0.0108)
8	 HOMO-1	402.6 nm \longrightarrow (% 69.9)	 LUMO+2	 MLCT(f_{osc} :0.0143)
10	 HOMO-1	374.3 nm \longrightarrow (% 31.3)	 LUMO+1	 MLCT(f_{osc} :0.1741)
12	 HOMO	308.7 nm \longrightarrow (% 47.8)	 LUMO+3	 MLCT(f_{osc} :0.0186)
13	 HOMO-3	308.5 nm \longrightarrow (% 62.3)	 LUMO+2	 LLCT(f_{osc} :0.0205)

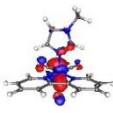

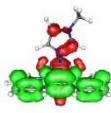
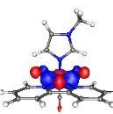
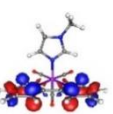
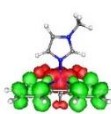
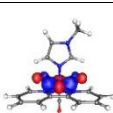
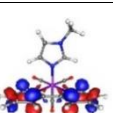
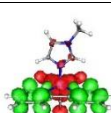
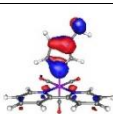
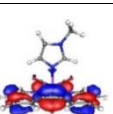
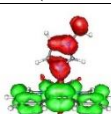
2 molekülünün optimizasyonu yapıldıktan sonra elektronik geçişleri gaz fazında ve farklı çözücüler içinde teorik olarak incelenmiştir. Gaz fazı için yapılan incelemeler Çizelge 4.8' de özetlenmektedir. Ana hatları ile bakıldığında molekülde elektronik

geçişleri genellikle merkezi mangan metalinden çift dişli bipyridin ligandına elektron akışından kaynaklanan MLCT ler olduğu görülür. Bu genellemeden farklı olarak 12 numaralı 0.0186 osilasyon kuvvetine sahip zayıf bir Mn → metilimidazol MLCT geçişi 308.7 nm de; 13 numaralı 0.0205 osilasyon kuvvetine sahip zayıf sayılabilecek bir LLCT geçişi 308.5 nm de dikkat çekicidir. Fakat imidazol türevi ligandın katkı sağladığı bu iki geçişin dalga boylarının birbirine çok yakın olması ayrı ayrı gözlenmelerini engelleyecektir. Molekülün gaz fazındaki en yüksek osilasyon şiddetine sahip geçişi 0.1741 osilasyon şiddeti ile HOMO-1 → LUMO+1 orbitalleri arasındaki elektron akışından %31.3 oranında katkı alan 374.3 nm deki 10 numaralı MLCT geçişidir. Bu geçiş çizimi incelendiğinde geçişe metilimidazol ligandının da katkısı olduğu görülür. Bu geçişin az miktarda da olsa imidazol → bipyridin elektron akışından etkilendiğini de gösterir. Benzer bir katkı yorumunun 6 numaralı geçiş içinde yapılabileceği çok açıktır. Çünkü geçiş çizimine bakıldığında metilimidazol ligandının dikkate değer şekilde katkı verdiği açık şekilde görülmektedir. Bu molekülün gaz fazındaki değerlendirilmesine bakıldığında olası bir UV-Görünür Bölge spektrumunda 374 nm de temiz bir maksimum vermesi beklenir. Fakat gerçek durumda bu değerlendirmeleri çözücü içindeki etkileşimler belirleyecektir.

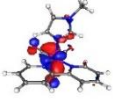

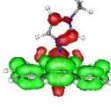

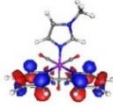


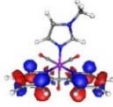
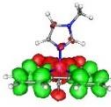
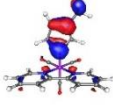
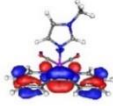
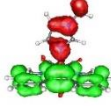
Çizelge 4.9. 2 molekülünün su içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları

hal	molekülerorbitaller			temelgeçişler
2	 HOMO-1	528.2 nm → (% 74.8)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.0498)
8	 HOMO-2	380.5 nm → (% 34.6)	 LUMO+1	 MLCT(f_{osc} :0.0544)
9	 HOMO-2	378.0 nm → (% 65.3)	 LUMO+1	 MLCT(f_{osc} :0.0368)
14	 HOMO-5	316.1 nm → (% 87.4)	 LUMO	 LLCT(f_{osc} :0.0321)

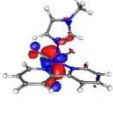

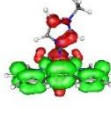
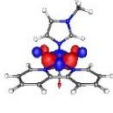
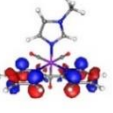

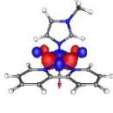
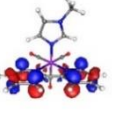
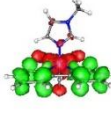
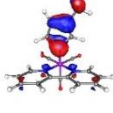
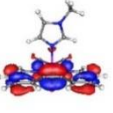
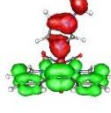
Çizelge 4.10. 2 molekülünün aseton içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları

hal	molekülerorbitaller			temelgeçişler
2	 HOMO-1	537.5 nm → (% 88.1)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.0498)
8	 HOMO-2	389.7 nm → (% 54.4)	 LUMO+1	 MLCT(f_{osc} :0.0374)
9	 HOMO-2	381.2 nm → (% 45.4)	 LUMO+1	 MLCT(f_{osc} :0.0592)
14	 HOMO-5	317.6 nm → (% 87.6)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.0299)

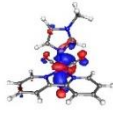



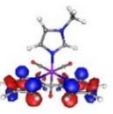
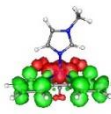
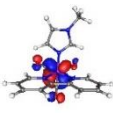
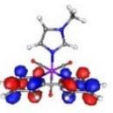
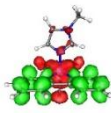
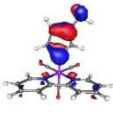
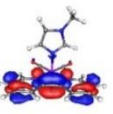
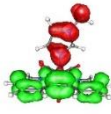
Çizelge 4.11. 2 molekülünün asetonitril içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), osilasyon kuvveti(f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları

hal	moleküler orbitaller			temel geçişler
2	 HOMO-1	532.4 nm → (% 79.9)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.0498)
8	 HOMO-2	384.4 nm → (% 43.3)	 LUMO+1	 MLCT(f_{osc} :0.0471)
9	 HOMO-2	379.5 nm → (% 56.6)	 LUMO+1	 MLCT(f_{osc} :0.0464)
14	 HOMO-5	316.8 nm → (% 87.5)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.0312)

Çizelge 4.12. 2 molekülünün dimetilsülfoksit içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), osilasyon kuvveti(f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları


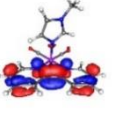

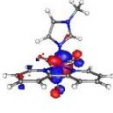
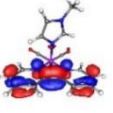
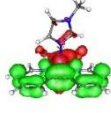
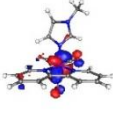
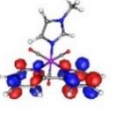
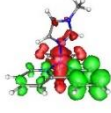
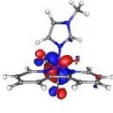
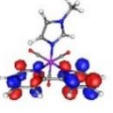
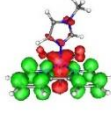
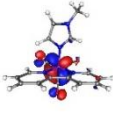
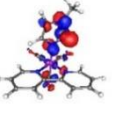
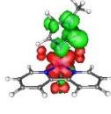
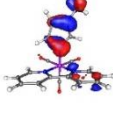
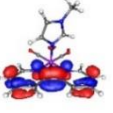
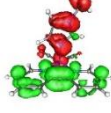
hal	molekülerorbitaler			temelgeçişler
2	 HOMO-1	544.0 nm → (% 77.6)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.0486)
8	 HOMO-2	391.4 nm → (% 39.9)	 LUMO+1	 MLCT(f_{osc} :0.0488)
9	 HOMO-2	387.5 nm → (% 60.0)	 LUMO+1	 MLCT(f_{osc} :0.0416)
14	 HOMO-5	323.0 nm → (% 87.5)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.0310)

Çizelge 4.13. 2 molekülünün diklorometan içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), Osilasyon kuvveti(f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları

hal	molekülerorbitaler			temelgeçişler
2	 HOMO-1	553.7 nm → (% 84.9)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.0486)
8	 HOMO-2	405.5 nm → (% 74.7)	 LUMO+1	 MLCT(f_{osc} :0.0196)
9	 HOMO	387.7 nm → (% 44.0)	 LUMO+2	 MLCT(f_{osc} :0.0852)
14	 HOMO-5	320.4 nm → (% 87.5)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.0266)

2 molekülünün su, aseton, asetonitril, DMSO ve diklorometan içinde de optimizasyonu yapılarak elektronik geçişlerin enerjisi, katkı yapan moleküler orbitaller, osilasyon kuvveti ve türü ile ilgili bilgiler alınmasını sağlayan DFT/TDDFT hesaplamaları yapılmıştır (Çizelge 4.9-4.13). Çözücü katkısının COSMO fonksiyonu ile değerlendirildiği hesaplamalarda 5 çözücü içinde 300 nm- 600 nm aralığında 4 tane osilasyon şiddeti belirlenen aralıklarda elektronik geçiş tespit edildi. Bu geçişlerin hepsi hesaplamalarda 2, 8, 9 ve 14 numara ile etiketlenen geçişlerdir. Bu geçişlerden osilasyon şiddeti en yüksek olan geçişler HOMO-2 → LUMO+1 geçişleridir. Bu geçişler çizelgelerdeki moleküler orbital çizimlerinden de anlaşılacağı üzere merkezi mangan metalinden çift dişli bipiridin ligandına elektron akışından kaynaklanan MLCT geçişleridir. En yüksek osilasyon şiddetine sahip geçişler su içinde 380.5 nm, aseton içinde 381.2 nm, asetonitril içinde 379.5 nm, dimetil sülfoksit içinde 391.4 nm ve diklorometan içinde ise 387.7 nm de gözlenebilir olarak hesaplanmıştır. Tablolar ayrıntılı incelendiğinde en yüksek osilasyon kuvvetine sahip geçişler diklorometan ve asetonda 9 numaralı geçiş olarak kendini gösterirken; dimetilsülfoksit, asetonitril ve suda 8 numaralı geçiş olarak etiketlenmiştir. Bu geçişlere katkı yapan orbitaller aynı olduğu için elektronik geçiş görüntüleri ve orbital katkılarının oranları birbirinden farklıdır. Molekülün aynı çözücüler içinde 2 numaralı geçiş olarak etiketlenen ve 530 nm civarında gözlenen geçişleri ise temel olarak yine metalden bipiridin ligandına bir akış dolayısıyla kaynaklanan MLCT olmasına rağmen; geçiş çizimlerinde bu bandın oluşabilmesi için imidazol ligandından hatırı sayılır bir katkımında olduğu açıktır. Fakat molekülün polar çözücülerinin tamamında 14 numaralı geçiş olarak tanımlanan ve 315-323 nm aralığında gözlenen oldukça temiz bir LLCT geçişi dikkat çekicidir. Çünkü çözücünün değerlendirildiği hesaplamalarda özellikle polar çözücülerde üçüncül liganddan elektron akışının bu kadar açık şekilde görünmesi bu hesaplamaların molekülün uygulamalarının değerlendirilmesi açısından önemlidir. Bu LLCT geçişi HOMO-5 → LUMO geçişine karşılık gelmektedir. Polar çözücüler içindeki bu hesaplamalarda 1 nolu molekülde olduğu gibi birbirine yakın ve osilasyon şiddeti yüksek elektronik geçişler olası UV-Görünür Bölge spektrumunda geniş bir bant da gözlenmesinin sebebidir.


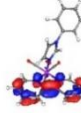

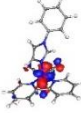

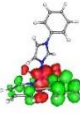
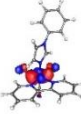


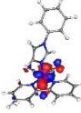

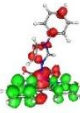
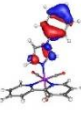


Çizelge 4.14. 2 molekülünün hekzan içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), Osilasyon kuvveti(f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları

hal	Moleküler orbitaller			Temel geçişler
2	 HOMO-2	608.5 nm → (% 58.1)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.0125)
3	 HOMO-1	570.9 nm → (% 44.5)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.0357)
7	 HOMO-1	429.7 nm → (% 57.5)	 LUMO+2	 MLCT(f_{osc} :0.0202)
10	 HOMO	397.3 nm → (% 29.8)	 LUMO+2	 MLCT(f_{osc} :0.1389)
13	 HOMO	320.8 nm → (% 59.1)	 LUMO+3	 MLCT(f_{osc} :0.0289)
15	 HOMO-5	308.0 nm → (% 69.6)	 LUMO	 LLCT(f_{osc} :0.0117)

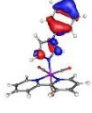
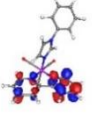
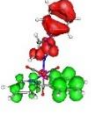
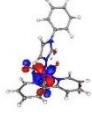
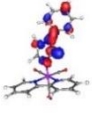
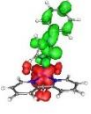
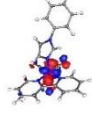
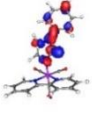
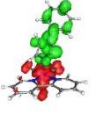
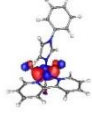
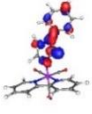
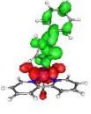
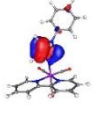
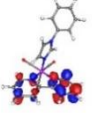
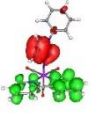
2 molekülü içinde 1 molekülü için olduğu gibi normalde bu değerlendirmelerin çözünürlük sorunu dolayısıyla yapılamayacağı hekzan içinde hipotetik hesaplamaları yapılmıştır (Çizelge 4.14). Bu hesaplamalarla molekülün ve programın çözücü farkına verdiği karşılık ile ilgili öngörü oluşturmaya çalışılmıştır. Hesaplamalarda genel olarak polar çözücülerden daha fazla osilasyon kuvveti beklenen değerlerde elektronik geçiş tespit edilmiştir. Bu geçişler molekülün doğasından da beklendiği üzere genel olarak MLCT olarak etiketlenebilecek geçişlerdir. Örneğin en yüksek şiddette band verebileği düşünülen 397.3 nm olarak hesaplanan HOMO → LUMO+2 geçişinin osilasyon kuvveti 0.1389 olarak tespit edilmiştir. Burada en güçlü bandın hem gaz

fazına hem de polar çözücülere göre oldukça uzun bir dalga boyunda hesaplandığı dikkate değer bir konudur. Hekzan içinde ki hesaplamada 13 numaralı elektronik geçiş olarak etiketlenen geçiş metalden metilimidazole elektron akışının görüldüğü bir MLCT dir. Bu geçiş 320.8 nm de gözlenebileceği hesaplanan bir HOMO → LUMO+3 geçişidir. Polar çözücülerde bu dalga boyu imidazol ligandından bipyridine akışı tetiklerken apolar çözücüde bir MLCT geçişine sebep olmaktadır. Diğer taraftan, polar çözücülerde 320 nm civarında gözlenen LLCT geçişlerinin dalga boyu apolar çözücü örneğinde 308 nm ye kadar düşmüştür. Çizelgede HOMO-5 → LUMO orbital etkileşimine karşılık gelen 0.0117 osilasyon şiddetli temiz geçiş bu durumun bir örneğidir.

Çizelge 4.15. 3 molekülünün gaz fazında TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında Enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları

hal	molekülerorbitaler			temelgeçişler
3	 HOMO-1	527.6 nm → (% 51.5)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.0432)
7	 HOMO-1	431.0 nm → (% 48.2)	 LUMO+1	 MLCT(f_{osc} :0.0115)
8	 HOMO-2	411.3 nm → (% 58.7)	 LUMO+1	 MLCT(f_{osc} :0.0132)
12	 HOMO-1	376.0 nm → (% 25.0)	 LUMO+1	 MLCT(f_{osc} :0.1358)
13	 HOMO-3	361.0 nm → (% 87.2)	 LUMO+1	 MLCT(f_{osc} :0.0474)



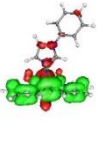





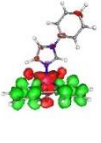

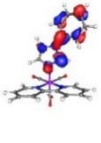
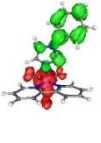

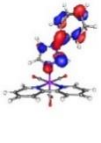



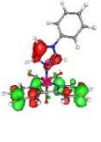


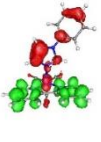
Çizelge 4.15. 3 molekülünün gaz fazında TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında Enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları “devamı”

14	 HOMO-3	348.5 nm → (% 95.8)	 LUMO+2	 MLCT(f_{osc} :0.0142)
16	 HOMO	339.3 nm → (% 87.8)	 LUMO+3	 MLCT(f_{osc} :0.0414)
18	 HOMO-1	324.5 nm → (% 90.7)	 LUMO+3	 MLCT(f_{osc} :0.0205)
20	 HOMO-2	310.6 nm → (% 92.7)	 LUMO+3	 MLCT(f_{osc} :0.0307)
21	 HOMO-5	306.7 nm → (% 88.0)	 LUMO+2	 LLCT(f_{osc} :0.0229)



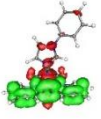

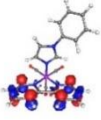

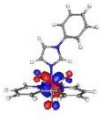
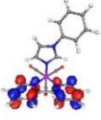
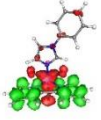

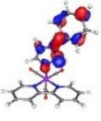
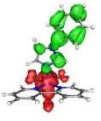

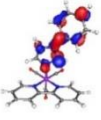
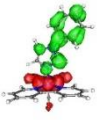


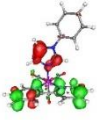

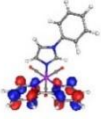
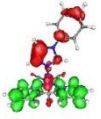
3 molekülünün optimizasyonu yapıldıktan sonra elektronik geçişleri gaz fazında ve farklı çözücüler içinde teorik olarak incelenmiştir. Gaz fazı için yapılan incelemeler Çizelge 4.15’de özetlenmektedir. Diğer moleküllerdeki gibi 3 molekülünde de elektronik geçişlerin genellikle MLCT geçişleri olduğu görülür. Geçişlerden 0.1358 ile en yüksek osilasyon kuvvetine sahip geçiş 376.0 nm de gözlenen MLCT dir. Bu geçişe en büyük katkı merkez metalinden bipyridin ligandına geçiş ile olsa da fenilimidazol ligandından bipyridine geçişinde elektronik geçiş katkısının olduğu açıktır. Olası UV-Görünür Bölge spektrumunda gözlenmesi beklenen bu maksimumdan daha uzun dalga boyunda 3, 7 ve 8 numaralı geçiş olarak tabloda etiketlenmiş 527.6 nm, 431.0 nm ve 411.3 nm de kendini gösteren 3 tane elektronik geçiş hesaplanmıştır. Fakat bu elektronik geçişlerin osilasyon kuvveti oldukça düşük olduğundan olası spektrumda bu geçişlerin band olarak kendini göstermesi beklenmez. Bu üç geçişin hem katkı veren moleküler orbitaller değerlendirildiğinde hem de

elektronik geçiş çizimi değerlendirildiğinde sadece merkez atomundan çift dişli liganda geçişi içerdiği ve imidazol türevi ligandan neredeyse hiç katkı almadığı görülür. Diğer taraftan 376 nm den daha kısa dalga boylu elektronik etkileşimler incelendiğinde bu sınırın altında artık fenilimidazoln katkısının net şekilde gözlenmeye başladığı değerlendirilebilir. rneği 13 ve 14 numaralı geçişler 361.0 nm ve 348.5 nm de hesaplanmıştır ve femilimidazol ligandından bipiridin ligandına elektron akışını göstermektedir. Bunlardan 361.0 nm de ki geçişin osilasyon kuvveti nispeten yüksek olamsına rağman çok yakınında gözlenmesi beklenen maksimum dolayısıyla spektrumda gözlenemez. Ayrıca 339.3 nm, 324.5 nm ve 310.6 nm de hesaplanan 16, 18 ve 20 numaralı geçişler bundan önce incelenen moleküllerde bu kadar net incelememişti. Bu osilasyon kuvveti nispeten güçlü geçişler merkezi mangan metalinden imidazol türevi liganda elektron akışını gösteren geçişlerdir. Bunlardan osilasyon kuvveti 0.0414 ile en yüksek olan geçiş HOMO → LUMO+3 geçişine karşılık gelirken diğer iki geçiş sırasıyla HOMO-1 ve HOMO-2 orbitallerinden LUMO+3 orbitaline geçişi sembolize etmektedir. Bu durumda LUMO+3 orbitalinin tamamen fenilimidazol ligandından oluştuğu görülür. Gaz fazındaki son elektronik geçiş ise HOMO-5 → LUMO+2 orbitalleri arasındaki elektron akışını sembolize eden 0.0229 osilasyon şiddetindeki bir LLCT dir. Bu geçiş 306.7 nm de oldukça yüksek enerjide gerçekleşebilir ve bu geçişe merkezi geçiş metalinin hiçbir etkisi bulunmamaktadır.

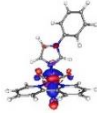

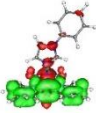

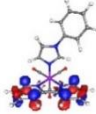
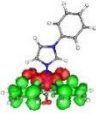

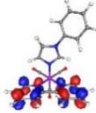
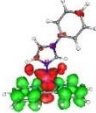
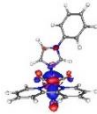
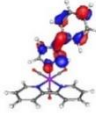
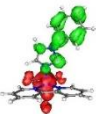

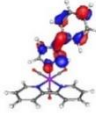
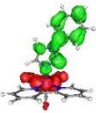
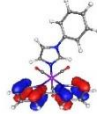

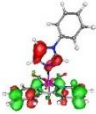

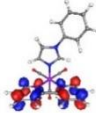
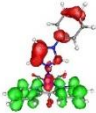
Çizelge 4.16. 3 molekülünün su içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları

hal	moleküler orbitaller			temel geçişler
2	 HOMO-1	526.3 nm → (% 88.5)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.473)
10	 HOMO-2	383.2 nm → (% 77.1)	 LUMO+1	 MLCT(f_{osc} :0.0200)
11	 HOMO	369.3 nm → (% 42.5)	 LUMO+2	 MLCT(f_{osc} :0.0845)
16	 HOMO-1	348.1 nm → (% 84.1)	 LUMO+3	 MLCT(f_{osc} :0.0684)
18	 HOMO-2	336.1 nm → (% 93.2)	 LUMO+3	 MLCT(f_{osc} :0.0154)
19	 HOMO-6	304.1 nm → (% 48.5)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.1959)
25	 HOMO-5	301.8 nm → (% 71.4)	 LUMO+2	 MLCT(f_{osc} :0.0997)


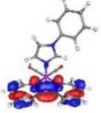
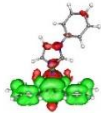
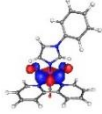
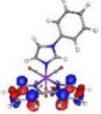


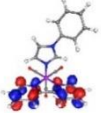
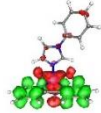

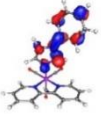
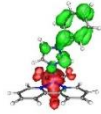
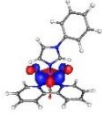
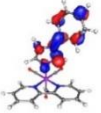
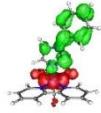
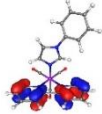
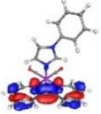
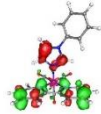
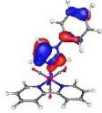
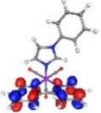
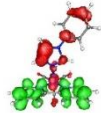
Çizelge 4.17. 3 molekülünün aseton içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları

hal	molekülerorbitaler			temelgeçişler
2	 HOMO-1	535.7 nm → (% 91.3)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.0475)
10	 HOMO-2	391.9 nm → (% 85.7)	 LUMO+1	 MLCT(f_{osc} :0.0119)
11	 HOMO	373.5 nm → (% 47.5)	 LUMO+2	 MLCT(f_{osc} :0.0961)
16	 HOMO-1	352.7 nm → (% 82.4)	 LUMO+3	 MLCT(f_{osc} :0.0673)
18	 HOMO-2	340.9 nm → (% 93.8)	 LUMO+3	 MLCT(f_{osc} :0.0174)
19	 HOMO-6	305.8 nm → (% 46.2)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.1801)
25	 HOMO-5	302.3 nm → (% 67.9)	 LUMO+2	 MLCT(f_{osc} :0.1123)

Çizelge 4.18. 3 molekülünün asetonitril içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları

hal	molekülerorbitaler			temelgeçişler
2	 HOMO-1	530.4 nm → (% 90.9)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.0474)
10	 HOMO-2	387.1 nm → (% 81.5)	 LUMO+1	 MLCT(f_{osc} :0.0158)
11	 HOMO	371.1 nm → (% 46.0)	 LUMO+2	 MLCT(f_{osc} :0.0901)
16	 HOMO-1	350.2 nm → (% 84.7)	 LUMO+3	 MLCT(f_{osc} :0.0680)
18	 HOMO-2	338.6 nm → (% 93.8)	 LUMO+3	 MLCT(f_{osc} :0.0165)
19	 HOMO-6	304.7 nm → (% 48.2)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.1903)
25	 HOMO-5	302.2 nm → (% 70.1)	 LUMO+2	 MLCT(f_{osc} :0.1048)


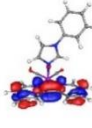
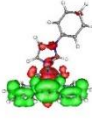

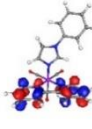
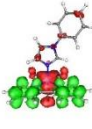

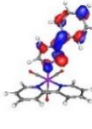
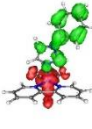

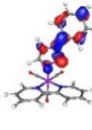
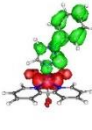

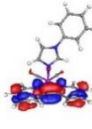
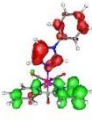

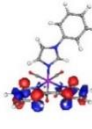
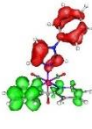
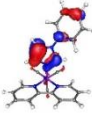
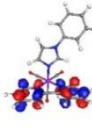
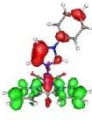
Çizelge 4.19. 3 molekülünün dimetilsülfoksit içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları

hal	molekülerorbitaler			temelgeçişler
2	 HOMO-1	541.7 nm → (% 89.9)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.0462)
10	 HOMO-2	395.7 nm → (% 79.9)	 LUMO+1	 MLCT(f_{osc} :0.0169)
11	 HOMO	376.8 nm → (% 44.7)	 LUMO+2	 MLCT(f_{osc} :0.0866)
16	 HOMO-1	359.0 nm → (% 84.6)	 LUMO+3	 MLCT(f_{osc} :0.0663)
18	 HOMO-2	349.3 nm → (% 93.8)	 LUMO+3	 MLCT(f_{osc} :0.0156)
19	 HOMO-6	305.3 nm → (% 48.6)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.1923)
25	 HOMO-5	306.4 nm → (% 70.7)	 LUMO+2	 MLCT(f_{osc} :0.1013)

3 molekülünün su, aseton, asetonitril ve dimetilsülfoksit içinde hesaplanan elektronik geçişleri elektronik geçişlerin etiketi, geçişe katkı veren orbitallerin türü bakımından oldukça benzerdir (Çizelge 4.16-19). Fakat bu moleküle ait elektronik geçiş analizleri diğer iki moleküle göre değerlendirildiğinde ilginç farklılıklar göstermektedir. Diğer moleküllerin hesaplamaları incelendiğinde 370 nm-380 nm aralığında metalden bipiridin ligandına elektron akışına karşılık gelen bir maksimum gözlenmesi

beklenirken 3 molekülünde birisi yine 370 nm civarında diğer ise 300 nm ile 307 nm arasında fenilimidazol → bipyridin arasındaki elektronik geçişe karşılık gelen ikinci bir maksimum noktasını hesaplamalar göstermektedir. Bu ikinci maksimum molekülün gaz fazı hesaplamalarında kendini göstermemesine rağmen polar çözücülerde kendini net şekilde göstermektedir. Buna göre molekülün diklorometan haricindeki polar çözücülerdeki hesaplamalarında 19 numaralı geçişe karşılık osilasyon kuvvetinin en yüksek olduğu geçiş hesaplanmıştır. Bu geçişleri molekülün su içindeki geçişleri üzerinden yorumlanırsa: Su içinde yapılan hesaplamada 19 numaralı geçiş 304.1 nm de 0.1959 osilasyon şiddetine sahiptir. Bu osilasyon şiddeti sıradan bir elektronik geçişin üstünde olduğundan şiddetli bir band gözlenmesi beklenir. Geçişe katkı yapan orbital etkileşimleri % 48.5 oranıyla HOMO-6 → LUMO orbitalleridir ve her iki orbitalde bipyridin ligandına ait olduğu için bir ILCT olarak değerlendirilebilir. Fakat geçişin çizimine bakıldığında imidazol katkısında görülür ve bu çizimle geçiş daha çok bir LLCT olarak kendini göstermektedir. Ayrıca 301.8 nm de gözlenebileceği hesaplanan ve 0.0997 osilasyon şiddetine sahip geçiş ise hem katkı veren orbitaller bakımından hemde elektronik geçişin çizimi bakımından tam bir LLCT geçişidir. Su içindeki hesaplamalar için yapılan yorumlar aseton, asetonitril ve dimetilsülfoksit içinde sayısal değerlerin haricinde aynıdır. Su içinde 3 molekülünün 16 ve 18 numaralı geçişlere karşılı gelen MLCT geçişlerinde de fenilimidazolün katkısı vardır. Bu geçişler sırasıyla 348.1 nm de ve 336.1 nm de osilasyon şiddeti 0.0684 ve 0.0154 olan ve HOMO-1 ve HOMO-2 orbitalinden LUMO+3 orbitaline geçişleri göstermektedir. 11 numaralı geçiş 19 numaralı geçişten sonra osilasyon şiddeti en yüksek ikinci geçiştir. 369.3 nm de gözlenmesi beklenir ve merkezi metal üzerinde konumlu HOMO orbitalinden bipyridin ligandı üzerinde konumlu LUMO+2 orbitaline elektron akış dolayısıyla oluştuğu anlaşılır. Bu geçiş haricinde daha uzun dalga boylu ve dolayısıyla daha düşük enerjili iki tane daha geçiş belirlenen sınırlar içinde su için yapılan hesaplamalarda yerini almıştır. Bunlar 526.3 nm de HOMO-1 → LUMO ve HOMO-2 → LUMO+1 yönlü MLCT geçişleridir.

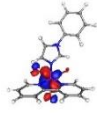



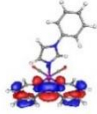

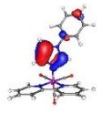
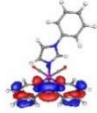
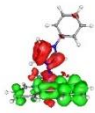
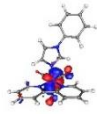
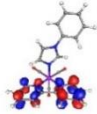
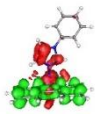
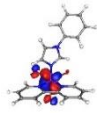
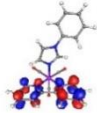
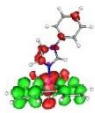
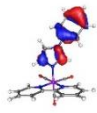

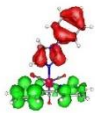
Çizelge 4.20. 3 molekülünün diklorometan içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), Osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları

hal	molekülerorbitaler			temelgeçişler
2	 HOMO-1	552.4 nm → (% 83.4)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.0471)
11	 HOMO	381.1 nm → (% 41.8)	 LUMO+2	 MLCT(f_{osc} :0.1061)
16	 HOMO-1	361.1 nm → (% 71.6)	 LUMO+3	 MLCT(f_{osc} :0.0644)
18	 HOMO-2	348.6 nm → (% 93.8)	 LUMO+3	 MLCT(f_{osc} :0.0191)
19	 HOMO-6	317.4 nm → (% 29.7)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.1138)
21	 HOMO-5	332.2 nm → (% 40.9)	 LUMO+1	 MLCT(f_{osc} :0.0487)
25	 HOMO-5	300.9 nm → (% 57.3)	 LUMO+2	 MLCT(f_{osc} :0.1307)

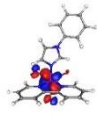
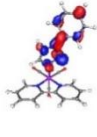
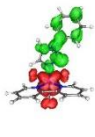

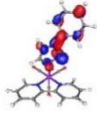
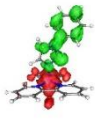

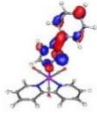
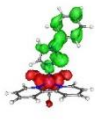
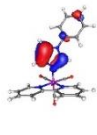
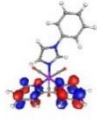
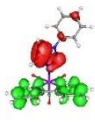
Diğer taraftan 3 molekülünün diklorometan içindeki hesaplamaları gaz fazı hesaplamasından farklılıklar içerdiği gibi diğer polar çözücülerden de farklılıklar bulundurmaktadır (Çizelge 4.20). Her şeyden önce DCM içindeki hesaplamalar belirlenen kriterler içinde 0.0487 osilasyon şiddeti ile hiç de zayıf olmayan fazladan bir elektronik geçiş içermektedir. 21 olarak etiketlenen bu geçiş fenilimidazol konumlu HOMO-5 orbitalinden LUMO+1 orbitaline elektron akışını içeren 332.2 nm de

gözlenmesi beklenen bir LLCT dir. Ayrıca diğer polar moleküllerde iki tane maksimum beklenirken DCM içindeki hesaplamalarda maksimum sayısının iki olması yada 317.4 nm de gözlenen dalga boyundan sonra oluşacak bir platodan sonra 300.9 nm de tekrar maksimuma yükselişin gözlenmesi beklenir. Bu geçişlerden 19 numaralı geçişin diğer moleküllerde olduğu gibi ILCT karakteride taşıyan bir LLCT olması beklenirken 25 numaralı geçiş diğer çözücülerde olduğu gibi bir fenilimidazolden bipiridine temiz bir LLCT dir. Bu durumların dışında hesaplamalar diğer polar moleküllere ait hesaplamalarla sayısal değerlerin haricinde benzerlik göstermektedir.

Çizelge 4.21. 3 molekülünün hekzan içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), Osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları

hal	molekülerorbitaler			temelgeçişler
2	 HOMO	609.1 nm → (% 88.0)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.0144)
3	 HOMO-2	577.0 nm → (% 56.3)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.0320)
8	 HOMO-5	440.2 nm → (% 40.7)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.0128)
9	 HOMO-1	424.2 nm → (% 53.6)	 LUMO+2	 MLCT(f_{osc} :0.0100)
12	 HOMO	395.8 nm → (% 24.2)	 LUMO+2	 MLCT(f_{osc} :0.1299)
13	 HOMO-3	417.4 nm → (% 94.5)	 LUMO+1	 MLCT(f_{osc} :0.0245)

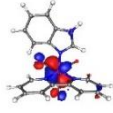
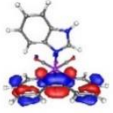
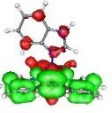

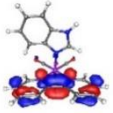
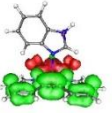
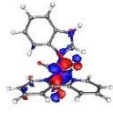
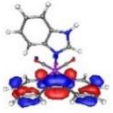
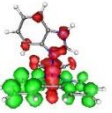
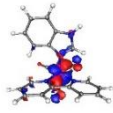
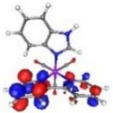
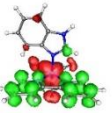
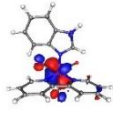
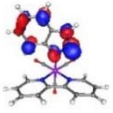
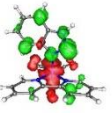
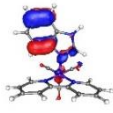
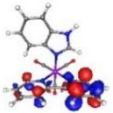
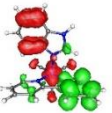
Çizelge 4.21. 3 molekülünün hekzan içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), Osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları “devamı”

15	 HOMO	374.3 nm → (% 71.2)	 LUMO+3	 MLCT(f_{osc} :0.0153)
17	 HOMO-1	365.1 nm → (% 74.3)	 LUMO+3	 MLCT(f_{osc} :0.0436)
20	 HOMO-2	341.8 nm → (% 88.0)	 LUMO+3	 MLCT(f_{osc} :0.0264)
21	 HOMO-5	330.6 nm → (% 77.2)	 LUMO+2	 MLCT(f_{osc} :0.0461)


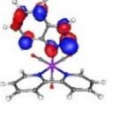
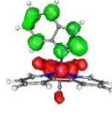
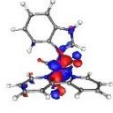
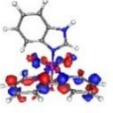

3 molekülünün hekzan içinde hipotetik tasarlanan hesaplamalarına bakıldığında elektronik geçişlerin gözleendiği yaklaşık dalga boyları, elektronik geçişlere katkı yapan orbitallerin türleri ve maksimum band sayıları bakımından gaz forma kaba bir benzerlik gösterirken polar çözücülerden tamamen farklı sonuçlar gözlenmektedir (Çizelge 4.21). Molekülün hekzan içinde en yüksek osilasyon kuvvetine sahip geçişi 0.1299 osilasyon ile merkezi metale konumlu HOMO orbitalinden bipyridin üzerine konumlu bipyridine doğrudur. Bu geçişin 395.8 nm de gözlenmesi beklenir. Bu değer daha önceki hesaplamalara göre oldukça uzun dalga boylarına doğru kaymıştır. Polar çözücülerde ki elektronik geçişler incelendiğinde geçişlerin karşılık geldiği dalga boylarının genellikle aynı olduğu görülür. Örneğin 370 nm civarında başlayan metal → bipyridin geçişi daha kısa dalga boylarına doğru kayarken 300-310 nm civarında LLCT geçişleri kendini gösterir ve 310-370 nm arasında da metal → imidazol geçişleri sıklıkla vardır. Fakat hekzan içinde yapılan hesaplamalarda bu olası düzenin bozulduğu görülür. Molekülün 3 numaralı geçişinde 577.0 nm de temiz bir metal → bipyridin MLCT ler gözlenirken 440.2 nm deki 8 numaralı ve 424.2 nm deki 9 numaralı geçişler de imidazol → bipyridin LLCT nin toplam elektronik geçişe katkısının oldukça yüksek olduğu geçişin çiziminden net şekilde anlaşılır. Oysaki hemen sonraki

geçiş olup aynı zamanda da molekülün heksan içindeki maksimumu olarak etiketlediğimiz geçişte imidazol türevi ligandın geçişe katkısı oldukça azalmıştır. 13 numaralı geçiş ise zayıf olmayan bir LLCT geçişidir. 15, 17 ve 20 numaralı geçiş ise metal \rightarrow imidazol geçişlerini bulunduran MLCT lerdir ve HOMO, HOMO-1 ve HOMO-2 den LUMO+3 e elektron aktarmını içeren bu geçişlerden 365.1 nm deki 17 numaralı geçişin osilasyon şiddeti hiç de zayıf değildir. Son olarak 330.6 nm de etkili bir LLCT ile çizelge sona ermektedir.

Çizelge 4.22. 4 molekülünün gaz fazında TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300- 600 nm aralığında Enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları

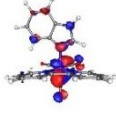
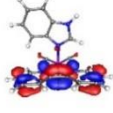

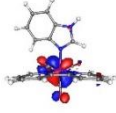
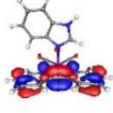
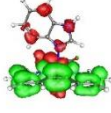
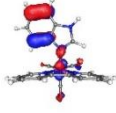
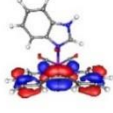
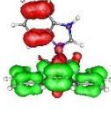
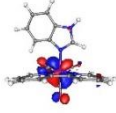
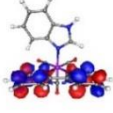
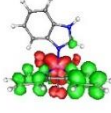
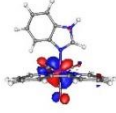
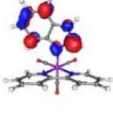

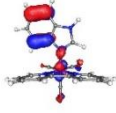
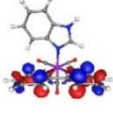
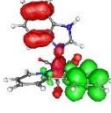
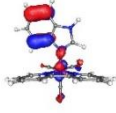
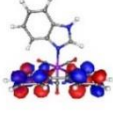
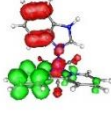
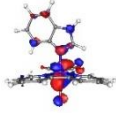
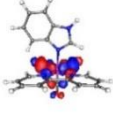
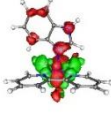
hal	molekülerorbitaller			temelgeçişler
2	 HOMO-1	572 nm \longrightarrow (% 37.9)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.0279)
3	 HOMO-2	549.5 nm \longrightarrow (% 63.4)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.0253)
8	 HOMO	419.0 nm \longrightarrow (% 47.2)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.0198)
11	 HOMO	390.3 nm \longrightarrow (% 24.7)	 LUMO+2	 MLCT(f_{osc} :0.1269)
14	 HOMO-1	349.2 nm \longrightarrow (% 42.3)	 LUMO+3	 MLCT(f_{osc} :0.0372)
15	 HOMO-4	343.3 nm \longrightarrow (% 69.0)	 LUMO+1	 MLCT(f_{osc} :0.0351)

Çizelge 4.22. 4 molekülünün gaz fazında TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300- 600 nm aralığında Enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları “devamı”

17	 HOMO-2	336.3 nm → (% 80.8)	 LUMO+3	 MLCT(f_{osc} :0.0192)
19	 HOMO	301.0 nm → (% 70.7)	 LUMO+4	 MLCT(f_{osc} :0.0427)

4 molekülünün optimizasyonu yapıldıktan sonra elektronik geçişleri gaz fazında ve farklı çözücüler içinde teorik olarak incelenmiştir. Bu molekülün çizelgelere genel olarak bakıldığında ilk dikkat çeken özelliği polar moleküller içinde yapılan hesaplamalarda band sayısındaki azalmanın gözlenmemesidir. Gaz fazı için yapılan incelemeler Çizelge 4.22’de özetlenmektedir. Diğer moleküllerdeki gibi 4 molekülünde de elektronik geçişlerin genellikle MLCT geçişleri olduğu görülür. Molekülde belirlenen kriterlere uyan 8 tane elektronik geçiş hesaplanmıştır. Bunlardan en yüksek osilasyon şiddetine sahip olması dolayısıyla 390.3 nm de HOMO → LUMO+2 geçişinin katkısının en yüksek olduğu MLCT nin maksimum olması beklenir. Bu geçişten daha yüksek enerjili bölgede de HOMO, HOMO-1, HOMO-2 den LUMO ya geçişlerin sağladığı üç tane MLCT geçiş hesaplanmıştır. Ayrıca HOMO → LUMO+4 geçişinin büyük oranda katkı verdiği ve 301.0 nm de hesaplanan geçişte bir metal → bipiridin MLCT geçiş olarak etiketlenir. Bu geçişleri haricindeki diğer 3 geçişe benzimidazol ligandının etkili katkısı dikkat çekicidir. Bunlardan 349.2 nm deki HOMO-1 → LUMO+3 ve 336.3 nm deki HOMO-2 → LUMO+3 geçişi merkezi mangan metalinden benzimidazole elektron akışını gösteren MLCT lerdir. Molekülün gaz formunun hesaplamalarındaki tek LLCT geçişi HOMO-4 den LUMO+1 e geçişin katkısının yüksek olduğu 0.0351 osilasyon şiddetine sahip 343.3 nm de gözlenmesi beklenen 15 numaralı geçiştir.

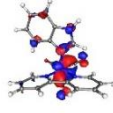
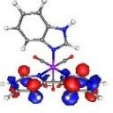
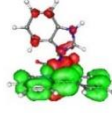
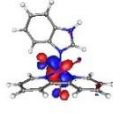

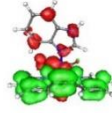
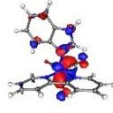
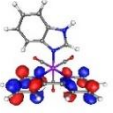
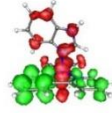
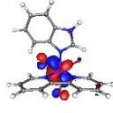
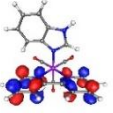
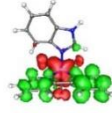
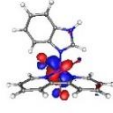
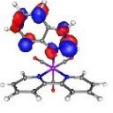
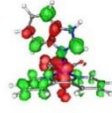
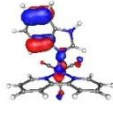

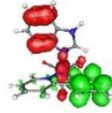
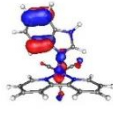
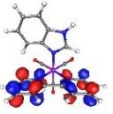
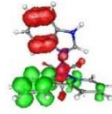
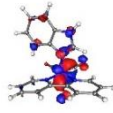
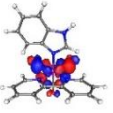
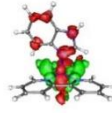
Çizelge 4.23. 4 molekülünün su içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları

hal	molekülerorbitaller			temelgeçişler
1	 HOMO	580.9 nm → (% 79.9)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.0148)
2	 HOMO-1	546.4 nm → (% 78.6)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.0238)
5	 HOMO-4	447.2 nm → (% 83.9)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.0111)
9	 HOMO-1	376.5 nm → (% 60.5)	 LUMO+2	 MLCT(f_{osc} :0.0700)
15	 HOMO-1	329.8 nm → (% 45.8)	 LUMO+3	 MLCT(f_{osc} :0.0365)
16	 HOMO-4	350.2 nm → (% 59.3)	 LUMO+1	 MLCT(f_{osc} :0.0210)
17	 HOMO-4	333.0 nm → (% 40.9)	 LUMO+2	 MLCT(f_{osc} :0.0467)
19	 HOMO	303.6 nm → (% 83.2)	 LUMO+4	 MLCT(f_{osc} :0.0226)

Diğer moleküllerin polar çözücüler içindeki yüksek benzerlikleri değerlendirildiğinde 4 molekülünün polar çözücüler içinde oluşan farklılıklarına

dikkat çekmekte fayda vardır (Çizelge 4.23). Molekülün su ve dimetilsülfoksit içindeki hesaplamaları katkı veren orbitallerin türleri ve yaklaşık görülme bölgeleri açısından birbirine çok benzerlik göstermektedir. Her iki çözücüde de osilasyon şiddeti en yüksek geçiş 9 numaralı geçiş olmak üzere belirlenen kriterlere uyan toplam 8 geçiş hesaplanmıştır. Maksimum band HOMO-1 → LUMO+2 geçişine karşılık gelen bir MLCT iken su içinde maksimum band bölgesi 376.5 nm de hesaplanmışken DMSO içinde 384.1 nm de hesaplanmıştır. Molekülün su ve DMSO içindeki maksimumu çok temiz bir metal → bipyridin geçişi iken bu geçiş haricindeki bütün geçişlere az ya da çok molekülün bütün ligandalarının katkısının olması dikkat çekicidir. Örneğin molekülün su içindeki hesaplamaları incelendiğinde 0.0238 osilasyon şiddetli ve 546.4 nm de gözlenmesi beklenen geçişte katkısı en yüksek orbitaller HOMO-1 ve LUMO geçişleri iken bu geçişin elektronik yapısı incelendiğinde benzimidazol ligandı üzerindeki azot atomları üzerinden de bipyridin ligandına elektron akışı olmaktadır. Benzer şekilde 303.6 nm de gözlenmesi beklenen HOMO → LUMO+4 geçişine benzimidazol ligandının belirgin etkisi dikkat çekicidir.



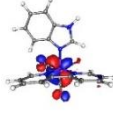

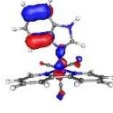


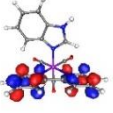
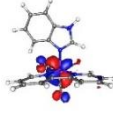
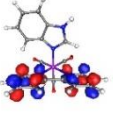
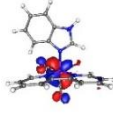
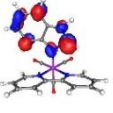
Çizelge 4.24. 4 molekülünün aseton içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları

hal	molekülerorbitaler			temelgeçişler
1	 HOMO	592.4 nm → (% 76.7)	 LUMO+1	 MLCT(f_{osc} :0.0135)
2	 HOMO-1	556.8 nm → (% 74.9)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.0259)
8	 HOMO	408.5 nm → (% 70.6)	 LUMO+2	 MLCT(f_{osc} :0.0111)
9	 HOMO-1	382.0 nm → (% 55.0)	 LUMO+2	 MLCT(f_{osc} :0.0696)
15	 HOMO-1	329.6 nm → (% 38.0)	 LUMO+3	 MLCT(f_{osc} :0.0352)
16	 HOMO-4	357.0 nm → (% 71.7)	 LUMO+1	 MLCT(f_{osc} :0.0211)
17	 HOMO-4	336.3 nm → (% 54.1)	 LUMO+2	 MLCT(f_{osc} :0.0390)
19	 HOMO-1	303.6 nm → (% 83.3)	 LUMO+4	 MLCT(f_{osc} :0.0255)

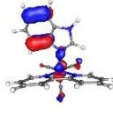
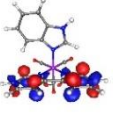
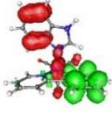
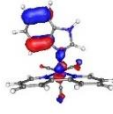
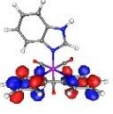
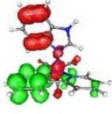

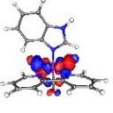
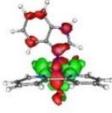
4 molekülünün aseton içinde yapılan hesaplamalarında su ile yapılanla kıyaslandığında; su için yapılan hesaplamalarda bulunan 5 numaralı elektronik

geçişin yerini 8 numaralı elektronik geçişin aldığı görülür (Çizelge 4.24). Bu geçişin yerini aldığı geçiş gibi oldukça düşük osilasyon kuvvetine sahip olduğu bir HOMO → LUMO+2 geçişi olduğu görülür. Geçiş yapısında LLCT geçişlerini barındıran bir MLCT geçiştir. Bunun dışında aseton için yapılan hesaplamalarda sayısal değerler haricinde bariz bir farklılık göze çarpmaz. Diğer taraftan 4 molekülünün asetonitril içindeki hesaplamalarda düşük osilasyon şiddetli 5 geçişinin de geri geldiği görülür (Çizelge 4.25).

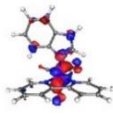
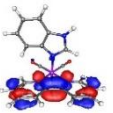
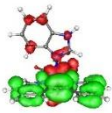
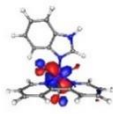

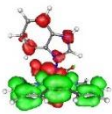
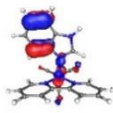
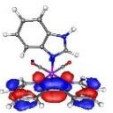

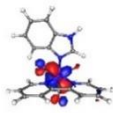
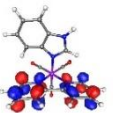
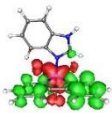
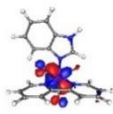

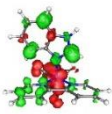
Çizelge 4.25. 4 molekülünün asetonitril içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları

hal	molekülerorbitaller		temelgeçişler
1	 HOMO	586.0 nm → (% 78.6)	 LUMO MLCT(f_{osc} :0.0142)
2	 HOMO-1	551.0 nm → (% 77.0)	 LUMO MLCT(f_{osc} :0.0247)
5	 HOMO-4	450.7 nm → (% 83.6)	 LUMO MLCT(f_{osc} :0.0106)
8	 HOMO	404.4 nm → (% 69.0)	 LUMO+2 MLCT(f_{osc} :0.0105)
9	 HOMO-1	378.9 nm → (% 58.4)	 LUMO+2 MLCT(f_{osc} :0.0703)
15	 HOMO-1	329.7 nm → (% 42.9)	 LUMO+2 MLCT(f_{osc} :0.0362)

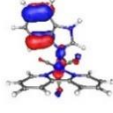

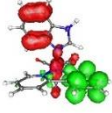
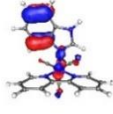
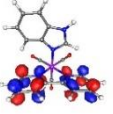
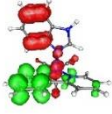
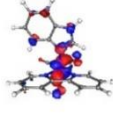

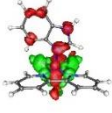
Çizelge 4.25. 4 molekülünün asetonitril içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları “devamı”

16	 HOMO-4	353.5 nm → (% 65.8)	 LUMO+1	 MLCT(f_{osc} :0.0208)
17	 HOMO-4	334.3 nm → (% 47.4)	 LUMO+2	 MLCT(f_{osc} :0.0436)
19	 HOMO	303.6 nm → (% 83.4)	 LUMO+4	 MLCT(f_{osc} :0.0238)

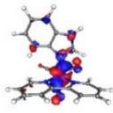
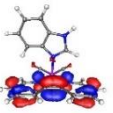

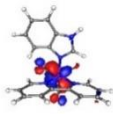
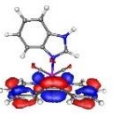
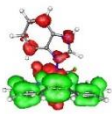
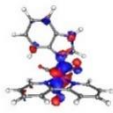
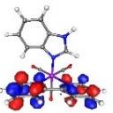

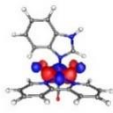
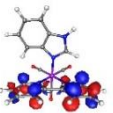


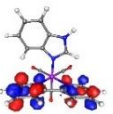
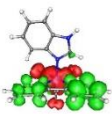
Çizelge 4.26. 4 molekülünün dimetilsülfoksit içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları

hal	molekülörbitaller		temelgeçişler	
1	 HOMO	599.2 nm → (% 79.1)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.0141)
2	 HOMO-1	563.2 nm → (% 77.7)	 LUMO+1	 MLCT(f_{osc} :0.0238)
5	 HOMO-4	462.1 nm → (% 83.7)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.0106)
9	 HOMO-1	384.1 nm → (% 59.3)	 LUMO+2	 MLCT(f_{osc} :0.0691)
15	 HOMO-3	331.7 nm → (% 44.1)	 LUMO+2	 MLCT(f_{osc} :0.0361)

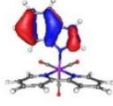
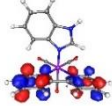
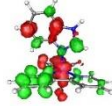
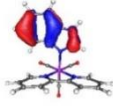
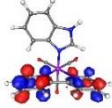
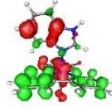
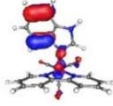
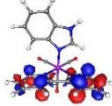
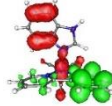
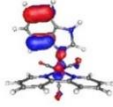
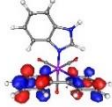
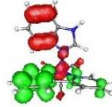
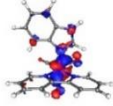
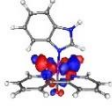
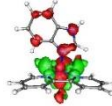
Çizelge 4.26. 4 molekülünün dimetilsülfoksit içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları “devamı”

16	 HOMO-4	363.3 nm → (% 63.5)	 LUMO+1	 MLCT(f_{osc} :0.0202)
17	 HOMO-4	339.3 nm → (% 44.9)	 LUMO+2	 MLCT(f_{osc} :0.0441)
19	 HOMO	304.3 nm → (% 83.4)	 LUMO+4	 MLCT(f_{osc} :0.0232)

Çizelge 4.27. 4 molekülünün diklorometan içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), Osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları

hal	molekülörbitaller		temelgeçişler	
1	 HOMO	613.6 nm → (% 71.7)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.0113)
2	 HOMO-1	574.7 nm → (% 68.9)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.0286)
8	 HOMO	418.1 nm → (% 69.3)	 LUMO+2	 MLCT(f_{osc} :0.0114)
9	 HOMO-2	400.7 nm → (% 65.3)	 LUMO+1	 MLCT(f_{osc} :0.0279)
10	 HOMO-1	395.6 nm → (% 36.5)	 LUMO+2	 MLCT(f_{osc} :0.0554)

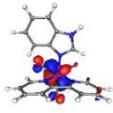




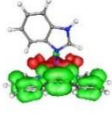
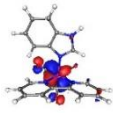
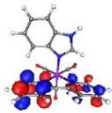
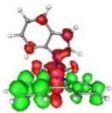
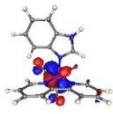
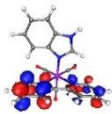

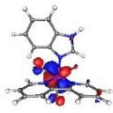
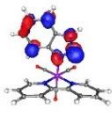
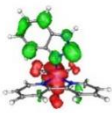
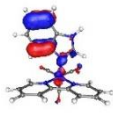

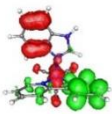
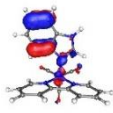
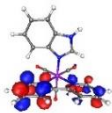
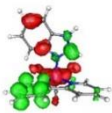
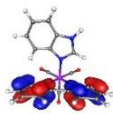

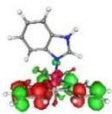
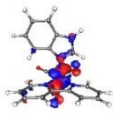

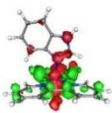
Çizelge 4.27. 4 molekülünün diklorometan içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), Osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları “devamı”

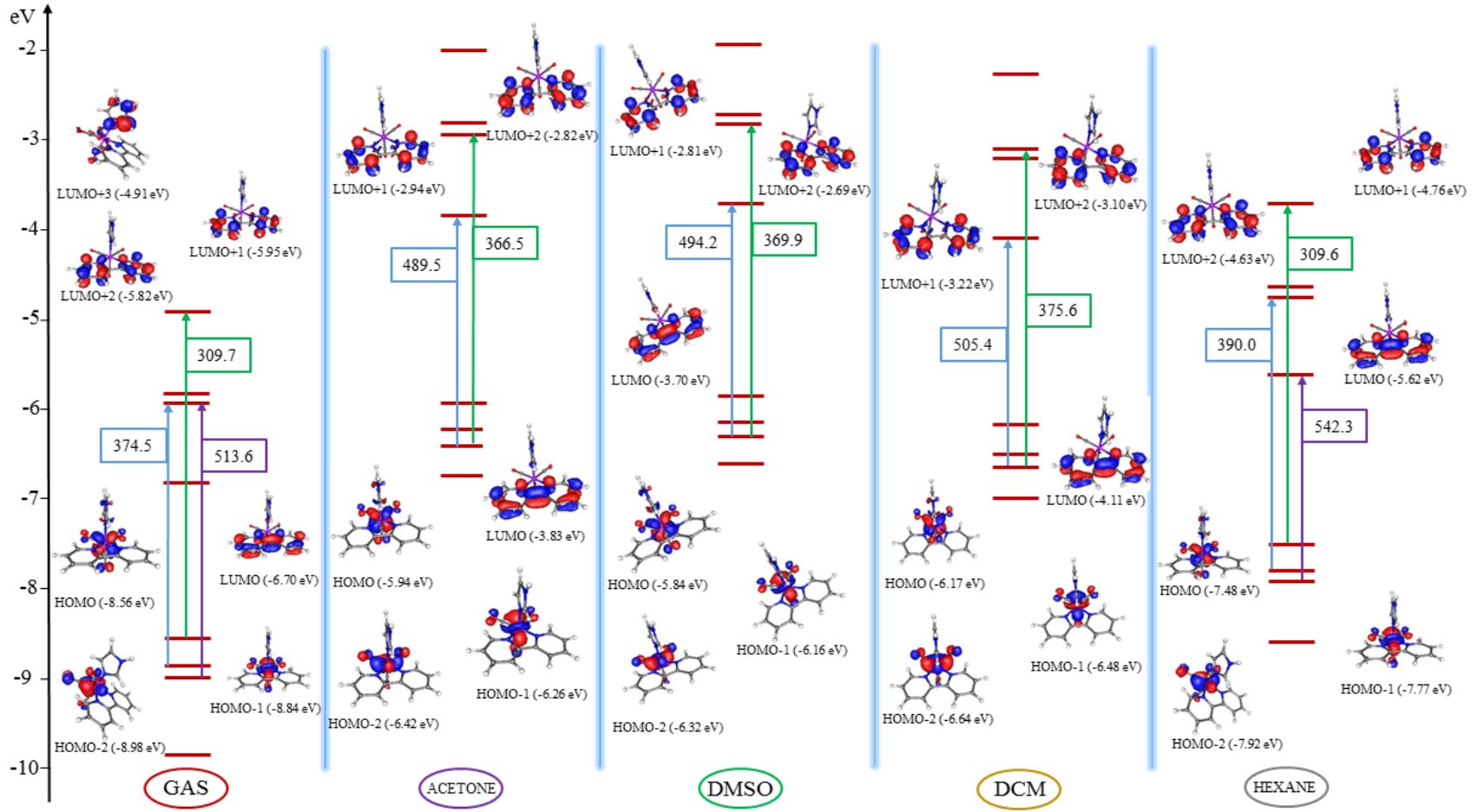
14	 HOMO-3	335.6 nm → (% 40.9)	 LUMO+2	 MLCT(f_{osc} :0.0145)
15	 HOMO-3	337.4 nm → (% 54.7)	 LUMO+2	 MLCT(f_{osc} :0.0281)
16	 HOMO-4	367.0 nm → (% 78.6)	 LUMO+1	 MLCT(f_{osc} :0.0224)
17	 HOMO-4	343.8 nm → (% 65.0)	 LUMO+2	 MLCT(f_{osc} :0.0287)
19	 HOMO	303.0 nm → (% 79.7)	 LUMO+4	 MLCT(f_{osc} :0.0359)

4 molekülünün diklorometan içindeki hesaplamaları diğer moleküllerin diklorometan hesaplamaları gibi polar çözücüler içinde en fazla değişiklik gösterendir (Çizelge 4.27). Diğer çözücüler için yapılan hesaplamalardaki bütün elektronik geçişler DCM ile yapılan hesaplamalarda aynı özellikli moleküler orbital katkıları ve elektronik geçiş özellikleri ile yer bulurken, bu molekülde 14 numaralı geçiş Benzimidazol molekülünün hesaplamalarına dahil olmuştur. Bu geçiş yapısında ILCT ve MLCT de içeren oldukça kompleks bir LLCT geçişidir. Osilasyon şiddeti oldukça düşük olduğu ve daha yüksek osilasyon şiddetli 15 numaralı geçişe dalga boyu olarak çok yakın olduğundan olası UV-Görünür Bölge Spektrumunda gözlenmesi beklenmez.

Çünkü bu hipotetik hesaplamada diğer apolar çözücü hesaplamalarında olduğu gibi maksimum band sayısının ikiye çıktığı görülür. Molekülün hekzan içindeki hesaplamalarının detayları Çizelge 4.28’ de incelenebilir.

Çizelge 4.28. 4 molekülünün heksan içinde TDDFT/BP86 ile hesaplanan 300-600 nm aralığında enerji (nm), Osilasyon kuvveti (f_{osc}), temel orbital katkıları ve en önemli singlet uyarılmaları

hal	molekülerorbitaller			temelgeçişler
2	 HOMO-1	610.4 nm → (% 48.0)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.0324)
3	 HOMO-2	594.2 nm → (% 81.4)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.0133)
8	 HOMO	435.9 nm → (% 57.1)	 LUMO+2	 MLCT(f_{osc} :0.0149)
10	 HOMO-1	405.3 nm → (% 39.0)	 LUMO+2	 MLCT(f_{osc} :0.1095)
14	 HOMO-1	356.5 nm → (% 44.2)	 LUMO+3	 MLCT(f_{osc} :0.0351)
15	 HOMO-4	371.1 nm → (% 73.4)	 LUMO+1	 MLCT(f_{osc} :0.0286)
17	 HOMO-4	337.3 nm → (% 48.7)	 LUMO+2	 MLCT(f_{osc} :0.0159)
19	 HOMO-3	399.6 nm → (% 55.3)	 LUMO	 MLCT(f_{osc} :0.2430)
20	 HOMO	300.2 nm → (% 83.8)	 LUMO+4	 MLCT(f_{osc} :0.0141)



Şekil 4.1. 1 molekülünün farklı çözücülerde sınır orbitallerinin ve en önemli elektronik geçişlerinin değişimi

Tez kapsamında hesaplamaları yapılan moleküllerin çözücü türüne bağlı olarak moleküler orbital enerjilerinin ve elektronik geçişlerinin değişiminin incelenmesi planlanmıştır. Bu kapsamda moleküllerin pek çok farklı çözücü içinde optimizasyonu yapılmış olmasına rağmen elektronik geçişleri gaz formunun yanında aseton, DMSO, diklorometan içinde ve ayrıca apolar çözücüde meydana gelen değişikliğin incelenebilmesi içinde heksan incelenmiştir.

Elektronik geçiş tablolarının yorumlarından da anlaşılacağı üzere çözücü türü hem moleküler orbitallerin enerjilerinde hem de elektronik geçişlerde farklar meydana getirmektedir. Bu etkileri daha kolay inceleyebilmek için 1 molekülünün moleküler orbital enerjilerindeki ve elektronik geçişlerindeki değişim örnek olarak seçilmiş ve değişim Şekil 4.1' de daha da ayrıntılandırılmıştır.

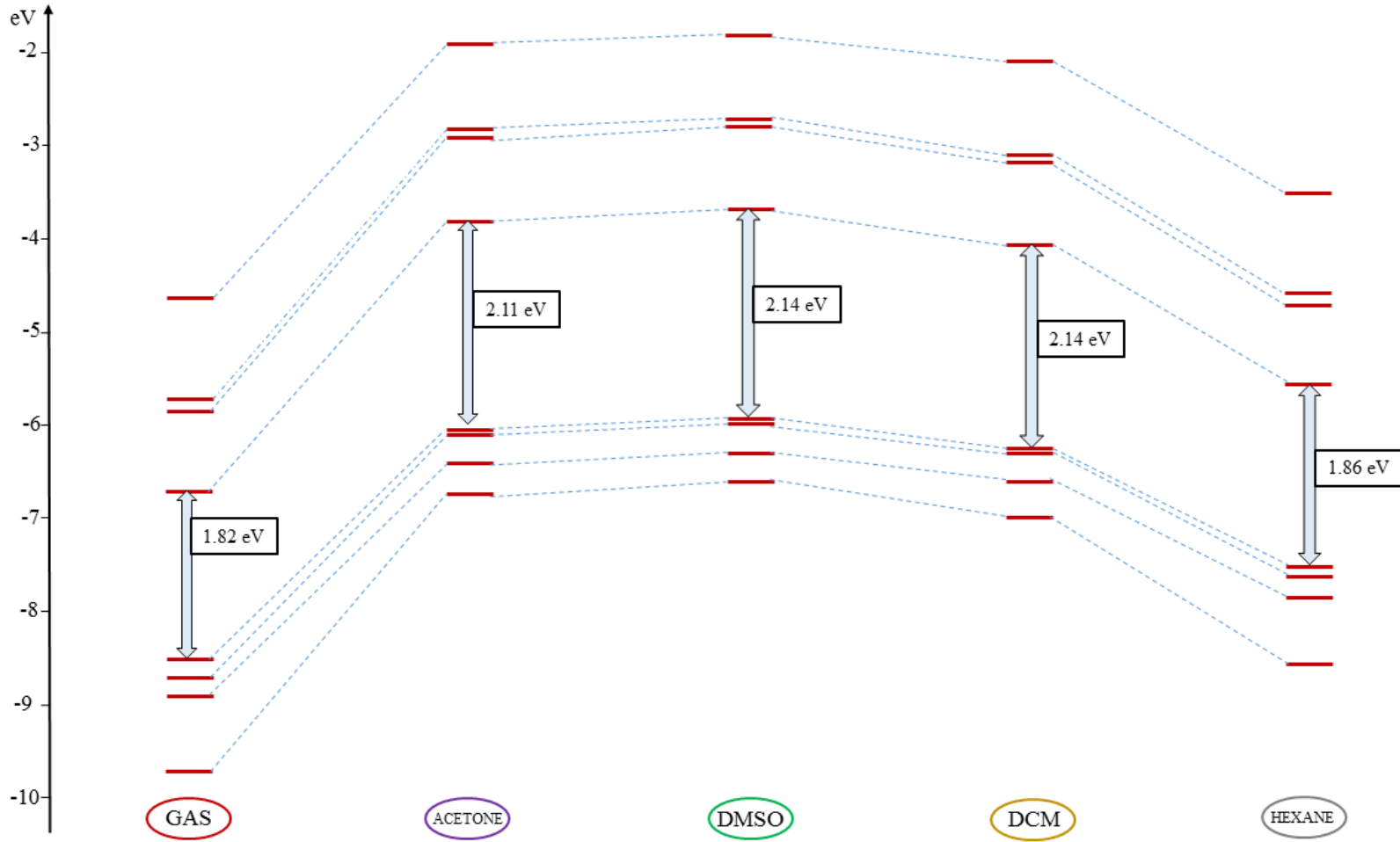
Şekil 4.1 incelendiğinde 1 molekülünün gaz formundaki moleküler orbital enerjilerinin en düşük olduğu görülür. Enerjiler polar çözücülerdeki hesaplara gelindiğinde belirgin bir artış göstermektedir. Apolar çözücü olan heksanda ise gaz fazına göre daha yüksek fakat polar çözücülere göre daha düşük moleküler orbital enerji değerleri kendini göstermektedir.

Molekülün gaz fazındaki HOMO orbitalinin enerjisi -8.56 eV iken heksan içinde yapılan hesaplamalarda değer -7.48 eV'a çıkmaktadır. Moleküllerin sentezi sırasında kullanılan aseton ve diklorometan içinde bu değerler sırasıyla -5.94 eV ve -6.17 eV iken, molekülün CO-salınım analizi sırasında kullanılan DMSO içinde HOMO orbitalinin enerjisi -5.84 eV olarak hesaplanmıştır. Diğer taraftan yine Şekil 4.1' de 1 molekülünün gaz fazında ve aseton, DMSO, diklorometan ve heksan içinde osilasyon şiddeti dolayısıyla en önemli elektronik geçişleri incelenmiştir. Değerlendirme yapılırken osilasyon şiddeti 0.04 ün üzerinde olan elektronik geçişler olası UV-Görünür Bölge spektrumunda gözlenmesi olası geçişler olarak değerlendirilmiştir. Gaz fazında ve heksan içinde belirlenen kritere uygun 3 tane elektronik geçiş beklenirken aseton, DMSO ve diklorometan içinde bu geçişlerin sayısı 2 de kalmaktadır. Bu geçişlerin hesaplandığı dalga boyları da birbirinden farklılık göstermektedir.

Gaz fazında en yüksek osilasyon şiddetine sahip geçiş 374.5 nm ve heksan içinde 390.0 nm de beklenmektedir. Oysaki en yüksek osilasyon şiddetine sahip geçiş polar

çözücülerde 366.5 nm, 369.9 nm ve 375.6 nm de beklenir. Gaz fazında ve hekzan içinde HOMO → LUMO+3 geçişine karşılık sırasıyla 309.7 nm ve 309.6 nm de geçiş beklenirken, bu geçiş polar çözücüler içinde kendine yer bulamamaktadır. Bütün fazlarda 490-542 nm aralığında güçlü bir geçişin gözlenmesi beklenirken bu geçiş apolar formda 500 nm in üzerine çıkarken polar çözücüler içinde 500 nm civarında kalmaktadır.





Şekil 4.2. 2 molekülünün farklı çözücülerde moleküler orbital enerjilerinin ve HOMO – LUMO enerji aralığının değişimi

Tez kapsamında hesaplamaları yapılan moleküllerin moleküler orbitallerinin enerjilerinin değişiminin ve molekülün tepkime özelliklerinin incelenmesi için çok önemli olan HOMO-LUMO geçişi arasındaki enerji farkı molekül 2 seçilerek Şekil 4.2’de değerlendirilmiştir. Molekülün gaz fazı hesaplamalarında elde edilen moleküler orbital enerjilerinin Şekil 4.1’deki sonuçlara benzer şekilde daha düşük enerjili olduğu açıktır. Gaz fazı hesaplamalarına en yakın sonuç hekzan için yapılan hipotetik hesaplamada görölür. Bu hesaplamalara göre molekülün polar çözücüler içinde orbital enerjilerinin arttığı açıktır. Şekil 4.2’de ayrıca moleküllerin farklı çözücülerde HOMO-LUMO enerji farkları da değerlendirilmiştir. Buna göre gaz fazında yapılan hesaplamada HOMO-LUMO enerji farkı 1.82 eV olarak hesaplanırken bu değer hekzan için biraz artarak 1.86 eV olarak hesaplanmıştır. Bu enerji farkı polar çözücülerde artmaktadır. Değer aseton, DMSO ve diklorometan içinde sırasıyla 2.11 eV, 2.14 eV ve 2.14 eV olarak hesaplanmıştır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez kapsamında imidazol ve benzimidazol türevi ligandlar içeren $[Mn(CO)_3(bpy)(L)]^+$ (bpy: 2,2-bipyridyl, L: imidazole, methylimidazole, benzimidazole, phenylimidazole) tipi mangan komplekslerinin DFT/TDDFT hesap programları ile analizi yapılarak çözücünün bu moleküllerin elektronik geçişleri üzerine etkisi teorik olarak incelenmiştir. İncelemeler sonunda varılan sonuç ve öneriler aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır.

Teorik temelli hesap programları deneysel sonuçlarla oldukça iyi uyum sağlayan ve kimya alanında madde/malzeme ve zaman kaybını büyük oranda önleyen oldukça kullanışlı yöntemlerdir. Fakat hesap için seçilen fonksiyonellerin doğruluğu kadar hesap koşullarının olabildiğince deneysel koşullarla uyum içinde olması da deneyselle en yakın sonuçların elde edilmesi açısından önemlidir. Tez çalışmasında yapılan hesap sonuçlarından yola çıkılacak olursa; bu tür hesaplamalarda bilimsel literatürde genellikle gaz fazı hesaplamaları kullanılmasına rağmen çözücü koşullarının da sonuçlarda etkili olduğu açıktır. Bu nedenle teorik hesaplamalar sırasında olası deneysel koşullara en uygun koşulların kullanılan hesap programının izin verdiği kısıtlamalar dahilinde kullanılması gerekir.

Kimyasal türlerin özellikle biyoaktivite çalışmaları yapılırken türün uygun bir çözücüde çözülerek özelliklerinin incelenmesi gerekir. Bu tür çalışmalarda kullanılan çözücüler kısıtlıdır. Bu çözücüler olası gerçek uygulamalarda soruna sebep olmayacak biyouyumlu türlerden seçilir. Fakat seçilen bu çözücüler moleküllerin enerji durumlarında değişikliğe sebep olabileceği gibi sonuçlarda farklılık yaratabilirler. Bu durumda özellikle biyoaktivite çalışmalarında genel kabul edilirliliği bilinen yöntemlerde dahil olmak üzere çözücü farklılıklarının değerlendirilmesi gerçeğe en yakın sonuçların elde edilmesi ve tekrarlanabilir sonuçlar açısından önemlidir.

Tez kapsamında analizi yapılan moleküller metal karbonil komplekslerinin son yıllardaki kullanım alanlarından CO-salınımının incelenmesi için sentezlenmiş fotoaktiflenebilir türlerdir. Bu fotoaktifleme işleminde moleküllerin UV-Görünür Bölge spektrumunda verdiği bandlara bağlı olarak kullanılacak dalga boyuna karar verilir. Oysa bu dalga boyu moleküllerin çözeltisinin hazırlanması sırasında kullanılan çözücünün türüne bağlı olarak değişir. Çünkü çözücü türü moleküllerin MLCT ve

LLCT geçişlerinde değişikliğe sebep olmaktadır. Bu durumda moleküllerin CO-salınımının ölçülmesi için kullanılan Myoglobin-Assay yönteminin de çözücü türü açısından değerlendirilmesi gerekir.

Tez kapsamında çalışılan moleküllerdeki öncelikli elektronik geçişler MLCT geçişleridir. Bu geçişlerde en büyük katkı ise merkezi mangan metalinden ve moleküle çift dişli bağlı 2,2-birpiridin ligandına elektron akışından kaynaklanmaktadır. Bu durumda molekülün CO-salınımına daha uygun kabul edilen uzun dalga boylarına çıkabilmesi için birpiridin ligandının türevlendirilmesi teorik hesaplar sonucunda önerilir.

Tez kapsamında çalışılan moleküllere imidazol ve benzimidazol türevi ligandların bağlanmasının sebebi bu moleküllerin karakterizasyonunun yayınlandığı çalışmada bu türlerin biyoaktivitesi olarak açıklanmıştır. Bu durumda beklenen aktiviteye daha uygun moleküllerin türevlendirme işinin tercihen halojenler gibi elektronegatifliği yüksek süstitüentlerle yapılması tavsiye edilebilir.

KAYNAKLAR

- Alberto, R., Motterlini, R. 2007. Chemistry and biological activities of CO-releasing molecules (CORMs) and transition metal complexes. Dalton Transactions journal, 11: 1651-1660.
- Arjmand, F., Mohani, B., Ahmad, S. 2005. Synthesis, antibacterial, antifungal activity and interaction of CT-DNA with a new benzimidazole derived Cu(II) complex. European Journal of Medicinal Chemistry, 40: 1103-1110.
- Atkin, A., Lynam, J., Moulton, B., Sawle, P., Motterlini, R., Boyle, N., Pryce, M., Fairlamb, I. 2011. Modification of the deoxy-myoglobin/carbonmonoxy-myoglobin UV-Vis assay for reliable determination of CO-release rates from organometallic carbonyl complexes. Dalton Transactions journal, 40: 5755-5761.
- Bang, C. S., Kruse, R., Demirel, I., Önnberg, A., Söderquist, B., Persson, K. 2014. Multiresistant uropathogenic extended-spectrum β -lactamase (ESBL)-producing Escherichia coli are susceptible to the carbon monoxide releasing molecule-2 (CORM-2). Microbial Pathogenesis, 66: 29–35.
- Bani-Hani, M. G., Greenstein, D., Mann, B. E., Green, C. J., Motterlini, R. 2006. A carbon monoxide-releasing molecule (CORM-3) attenuates lipopolysaccharide-And interferon- γ -induced inflammation in microglia. Pharmacological Reports, 58: 132–144.
- Bansal, Y., Silakari, O. 2012. The therapeutic journey of benzimidazoles a review. Bioinorganic and Medicinal Chemistry Journal, 20: 6208-6236
- Boczkowski, J., Poderoso, J., Motterlini, R. 2006. CO-metal interaction: vital signaling from a lethal gas. International Union of Biochemistry and Molecular Biology Journal, 31(11): 614-621.
- Bohlender, C., Glaser, S., Klein, M., Weisser, J., Thein, S., Neubauer, U., Popp, J., Wyrwa, R., Schiller, A. 2014. Light-triggered CO release from nanoporous non-wovens. Journal American Materials Chemistry B, 2: 1454-1463.
- Charraborty, I., Carrington, S., Mascharak, P. 2014. Photodelivery of CO by designed photoCORMs: Correlation between absorption in the visible region and metal-CO bond labilization in carbonyl complexes. Journal Chem Med Chem, 9: 1266-1274.
- Chen, X., Femia, F. J., Babich, J., Zubieta, J. 2001 Synthesis and characterization of rhenium (I) tricarbonyl complexes with the bidantate ligands o-(diphenylphospino) benzaldehyde (P \cap O) and o-[(diphenylphospino) benzylidene] analine (P \cap N),The International Inorganic Chemistry, 315: 147-152.
- Chora, A., Fontoura, P., Cunha, A., Pais, F., Cardoso, S., Ho, P. 2007. Heme oxygenase-1 and carbon monoxide suppress autoimmune neuroinflammation, The Journal of clinical Investigation, 117: 438–447.
- Çetinkaya, B., Çetinkaya, E., Hitchcock, P., Lappert, M., Özdemir, İ. 1997. Synthesis and characterization of 1-alkyl-2-imidazoline complexes of noble metals: crystal

- structure of trans $[\text{PtCl}_2\{\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{N}(\text{Et})\text{CH}_2\text{CH}_2\}(\text{PEt}_2)]$. *Journal Chemistry Society Dalton Transactions*, 8: 1359-1362.
- Dinh, L., Hampel, F., Gladysz, J. 2005. Syntheses and structure of missing links among polybromocyclopentadienyl rhenium and manganese tricarbonyl complexes. *Journal Organometallic Chemistry*, 690: 493-503.
- Dördelmann, G., Pfeiffer, H., Birkner, A., Schatzschneider, U. 2011. Silicium dioxide nanoparticles as carriers for photoactivatable co-releasing molecules (PhotoCORMs). *Inorganic Chemistry*, 50: 4362–4367.
- Dötz, K., Szesni, N., Nieger, M., Nöttigen, K. 2003. Reaction of complex ligands: Part 95. Chromium tricarbonyl complexes of polysubstituted naphthohydroquinones: Regioselective synthesis via [3+2+1]-benzannulation and haptotropic rearrangement. *Journal Organometallic Chemistry*, 671: 58-74.
- Fairlamb, I., Duhme-Klair, A., Lynam, J., Moulton, B., O'Brien, C., Sawle, P., Hammad, J., Motterlini, R. 2006. η^4 -pyrone iron(0)carbonyl complexes as effective CO-releasing molecules (CO-RMs). *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 16: 995-998.
- Fairlamb, I., Lynam, J., Moulton, B., Taylor, I., Duhme-Klair, A., Sawle, P., Motterlini, R. 2007. η^1 -2-pyrone metal carbonyl complexes as CO-releasing molecules (CO-RMs): A delicate balance between stability and CO liberation. *Journal Dalton Transactions*, 33: 3603-3605.
- Foresti, R., Bani-Hani, M., Motterlini, R. 2008. Use of carbon monoxide as a therapeutic agent: promises and challenges. *European Journal of Intensive Care Medicine*, 34: 649-658.
- Foresti, R., Hammad, J., Clark, J., Johnson, T., Mann, B., Friebe, A., Green, C., Motterlini, R. 2004. Vasoactive properties of CORM-3, a novel water-soluble carbon monoxide-releasing molecule. *British Journal of Pharmacology*, 142: 453-460.
- Gang, X., Zhao, X., Song, H., Wang, J., Tang, L. 2006. Synthesis and crystal structure of $(\text{L})_2\text{W}(\text{CO})_4\cdot\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (L=1-phenacylimidazole). *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 25(6): 663-666.
- Garcia-Gallego, S., Bernardes, G. 2014. Carbon-monoxide-releasing molecules for the delivery of the therapeutic CO in vivo. *A Journal of the Gesellschaft Deutscher Chemiker*, 53: 2-12.
- Gonzales, M., Mascharak, P. 2014. "Photoactive metal carbonyl complexes as potential agents for targeted CO delivery". *Journal of Inorganic Biochemistry*, 133: 127-135.
- Govender, P., Pai, S., Schatzschneider, U., Smith, G. 2013. Next generation PhotoCORMs: polynuclear tricarbonylmanganese(I)-functionalized polypyridyl metallodendrimers. *Journal of Inorganic Chemistry*, 52,(9): 5470-5478.
- Gross, E. K. U., Ullrich, C., Gossman U. 1995. Density Functional Theory of Time Dependent systems: Density Functional Theory, edited by: Gross E.K.U. and Dreizler R. New York, USA, Plenum Press B:149- 337.

- Guinchard, X., Valle'e, Y., Denis, J. N. 2007. Total Synthesis of Marine Sponge Bis(indole) Alkaloids of the Topsentin Class. *The Journal of Organic Chemistry*, 72: 3972-3975.
- Haque, R., Iqbal, M., Ahamed, M., Majid, A., Hameed, Z. 2012. Design, synthesis and structural studies of meta-xylyl linked bis-benzimidazolium salts: potential anticancer agents against human colon cancer. *Chemistry Central Journal*, 6: 68.
- Hasegawa, U., van der Vlies, A., Simeoni, E., Wandrey, C., Hubbell, J. 2010. Carbon monoxide-releasing micelles for immunotherapy. *Journal American Chemistry Society*, 132: 18273-18280.
- Herrick, R., Wrona, I., McMicken, N., Jones, G., Ziegler C., Shew, J. 2004. Preparation and characterization of rhenium(I) compounds with amino ester derivatived dimine ligands. Investigations of Luminescence. Crystal structures of $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{pyca}-\beta\text{-Ala-OEt})$ and $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{pyca-L-Asp(OMe)-OMe})$. *Journal Organometallic Chemistry*, 689: 4848-4855.
- Hewison, L., Crook, S., Johnson, T., Mann, B., Adams, H., Plant, S., Sawle, P., Motterlini, R. 2010. Iron indenyl carbonyl compounds: CO-releasing molecules. *Dalton Transactions Journal*, 39: 8967-8975.
- Hileman, J. C., Huggins, D. K., Kaesz, H. D. 1962. Derivatives of Technetium Carbonyl. Synthesis and Properties of the Carbonyl Halides and the Pentacarbonyl Hydride. *Inorganic Chemistry*, 1 (4): 933-938.
- Huber, W., Linder, R., Niesel, J., Schatzschneider, U., Spingler, B., Kunz, P. C. 2012. A comparative study of tricarbonylmanganese photoactivatable CO releasing molecules (PhotoCORMs) by using the myoglobin assay and time-resolved IR spectroscopy. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 19: 3140-3146.
- Hohenberg, P., Kohn, W. 1964. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136 (3B): 864-B871.
- Jaouen, G., Top, S., Vessieres, A., Alberto, R. 2000. New paradigms for synthetic pathways inspired by bioorganometallic chemistry. *Journal Organometallic Chemistry*, 600: 23-26.
- Jaouen, G., Vessieres, A. 1993. Bioorganometallic Chemistry: A future direction for transition metal organometallic chemistry. *Journal American Chemistry Society*, 26: 361-369.
- Jiang, X., Long, L., Wang, H., Chen, L., Liu, X. 2014. Diiron hexacarbonyl complexes as potential CO-RMs: CO-releasing initiated by a substitution reaction with cycteamine and structural correlation to bridging linkag". *Dalton Transactions*, 43: 9968-9975.
- Johnson, T., Mann, B., Clark, J., Foresti, R., Green, C., Motterlini, R. 2003. Metal Carbonyls: A New Class of Pharmaceutical ? a Journal of the Gesellschaft Deustcher Chemiker, 42: 3722-3729.
- Johnson, T., Mann, B., Teasdale, I., Adams, H., Foresti, R., Green, C., Motterlini, R. 2007. Metal carbonyls as pharmaceuticals? $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{glycinate})]$, a CO-releasing molecule with an extensive aqueous solution chemistry. *Dalton Transactions Journal*, 15: 1500-1508.

- Kohn, S, Sham, L.J.,1965. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review Journal* 140: A1133 - A1138.
- Kretschmer, R., Gessner, G., Görls, H., Heinemann, S., Westerhausen, M. 2011. Dicarbonyl-bis(cysteamine)iron(II): A light induced carbon monoxide releasing molecule based on iron (CORM-S1). *Journal of Inorganic Biochemistry*, 105: 6-9.
- Kunz, P., Huber, W., Rojas, A., Schatzschneider, U., Spingler, B. 2009. Tricarbonylmanganese(I) and -rhenium(I) complexes of imidazol-based phosphane ligands: Influence of the substitution pattern on the CO release properties. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 35: 5358-5366.
- Küçükbay, H., Durmaz, R., Orhan, E., Günal, S. 2003. Synthesis, antibacterial and antifungal activities of electron-rich olefins derived benzimidazole compounds. *II Farmaco Journal*, 58: 431-737.
- Law, N., Caudle, M., Pecoraro, V. 1998. Manganese Redox Enzymes and Model Systems: Properties, Structures, and Reactivity. *Advances in Inorganic Chemistry Journal*, 46: 305.
- Liu, H., Wang, P., Zhao, Q., Chen, X., Liu, B., Zhang, B., Zheng, Q. 2014. Synthesis, toxicity and biodistribution of CO-releasing molecules containing $M(CO)_5$ (M=Mo, W and Cr). *Applied Organometallic Chemistry*, 28: 169-179.
- Mann, B., Motterlini, R. 2007. CO and NO in medicine. *From the Journal Chemical Communications*, 41: 4197-4208.
- Motterlini, R., Otterbein, L., 2010. The therapeutic potential of carbon monoxide. *Nature Reviews Drug Discovery Journal*, 9, 728-743.
- Neese, F. 2006. A critical evaluation of DFT, including time-dependent DFT, applied to bioinorganic chemistry. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 11: 702–711.
- Neese, F. 2009. Prediction of molecular properties and molecular spectroscopy with density functional theory: From fundamental theory to exchange-coupling. *Coordination Chemistry Reviews*, 253: 526–563.
- Neto, J., Nakao, A., Kimizuka, K., Romanosky, A., Stolz, D., Uchiyama, T. et al. 2004. Protection of transplant-induced renal ischemia-reperfusion injury with carbon monoxide. *American Journal of Physiology*, 287: 79–89.
- Niesel, J., Pinto, A., Peindy N'Dongo, H. W., Merz, K., Ott, I., Gust, R., Schatzschneider, U. 2008. Photoinduced CO release, cellular uptake and cytotoxicity of a tris (pyrazolyl) methane (tpm) manganese tricarbonyl complex. *Chemical communications (Cambridge, England)*, 1798–1800.
- Oh, M., Reingold, J., Carpenter, G., Sweigart, D. 2003. Hydrogen-bonded networks from η^5 -semiquinone complexes of manganese tricarbonyl. *Journal Organometallic Chemistry*, 687: 78-84.
- Ong, K., Tan, T., Cheung, W. 1997. Potassium permanganate poisoning a rare cause of fatal self poisoning. *Emergency Medicine Journal*, 14: 43–45.

- Özdemir, İ., Şahin, N., Gök, Y., Demir, S., Çetinkaya, B. 2005. In situ generated 1-alkylbenzimidazole-palladium catalyst for Suzuki coupling of aryl chlorides. *Journal of Molecular Catalyst A:Chemical*, 234: 181-185.
- Pfeiffer, H., Sowik, T., Schatzschneider, U. 2013. Bioorthogonal oxime ligation of a Mo(CO)₄(N-N) CO-releasing molecule (CORM) to a TGF-binding peptide. *Journal of Organometallic Chemistry*, 734: 17–24.
- Pfeiffer, H., Rojas, A., Niesel, J., Schatzschneider, U. 2009. Sonogashira and 'Click' reactions for the N-terminal and side-chain functionalization of peptides with [Mn(CO)₃(tpm)]⁺-based CO-releasing molecules (tpm=tris(pyrazolyl)methane. *Dalton Transactions Journal*, 22: 4292-4298.
- Rimmer, R., Pierri, A., Ford, P. 2012. Photochemically activated carbon monoxide release for biological targets. Toward developing air stable photoCORMs labilized by visible light. *Coordination Chemistry Reviews journal*, 256: 1500-1519.
- Romanski, S., Kraus, B., Guttentag, M., Schlundt, W., Rücker, H., Adler, A., Neudörfl, J., Alberto, R., Amslinger, S., Schmalz, H. 2012. Acyloxybutadiene tricarbonyl iron complexes as enzyme-triggered CO-releasing molecules (ET-CORMs): a structure-activity relationship study. *Dalton Transactions Journal*, 41: 13862-13875.
- Romanski, S., Rücker, H., Stammellou, E., Guttentag, M., Neudörfl, J., Alberto, R., Amslinger, S., Yard, B., Schmalz, H. 2012. Iron diphenylphosphate tricarbonyl complexes os water-soluble enzym-triggered CO-releasing molecules (ET-CORMs). *American Society Chemical Journal*, 31: 5800-5809.
- Romao, C., Blatter, W., Seixas, J., Bernardes, G. 2012. Developing drug molecules for therapy with carbon monoxide. *Chemical Society Reviews Journal*, 41: 3571-3583.
- Ryan, M., Jernigan, N., Drummond, H., McLemore, G., Rimoldi, J., Poreddy, S., Gadepalli, R., Stec, D. 2006. Renal vascular responses to CORM-A1 in the Mouse. *Pharmacological Research Journal*, 54: 24-29.
- Ryter, S., Otterbein, L. 2004. Carbon monoxide in biology and medicine. *BioEssays Journal*, 26: 270–280.
- Sammut, IA., Foresti, R., Clark, J., Exon, D., Vesely, M., Sarathchandra, P. 1998. Carbon monoxide is a major contributor to the regulation of vascular tone in aortas expressing high levels of haeme oxygenase-1, *Br. Journal Pharmacological*, 125: 1437–1444.
- Scapens, D., Adams, H., Johnson, T., Mann, B., Sawle, P., Aqil, R., Perrior, T., Motterlini, R. 2007. [(η-C₅H₄R)Fe(CO)₂X], X=Cl, Br, I, NO₃, CO₂Me and [(η-C₅H₄R)Fe(CO)₃]⁺, R=(CH₂)_nCO₂Me (n=0-2), and CO₂CH₂CH₂OH: a new group of CO-releasing molecules. *Dalton Transactions Journal*, 43: 4962-4973.
- Schatzschneider, U. 2010. Photoactivated Biological Activity of Transition-Metal Complexes. *European Journal Inorganic Chemistry*, 10: 1451-1467.

- Schatzschneider, U. 2011. Photo-CORMs: Light-triggered release of carbon monoxide from the coordination sphere of transition metal complexes for biological applications. *Inorganica Chimica Acta Journal*, 374: 19-23.
- Schlenk, M., Ott, I., Gust, R. 2008. Cobalt-alkyne complexes with imidazoline ligands as estrogenic carriers: synthesis and pharmacological investigations. *Journal of Medicinal Chemistry*, 51: 7318-7322.
- Shah, D., Sharma, M., Bansal, Y., Bansal, G., Singh, M. 2008. Angiotensin II-AT1 receptor antagonists: Design, synthesis and evaluation of substituted carboxamido benzimidazole derivatives, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 43: 1808-1812.
- Sjöstrand, T. 1949. Endogenous formation of carbon monoxide in man. *Nature international weekly journal of science*, 164: 580-581.
- Sondhi, S., Singh, N., Kumar, A., Lozach, O., Meijer, L. 2006. Synthesis, anti-inflammatory, analgesic and kinase (CDK-1, CDK-5 and GSK-3) inhibition activity evaluation of benzimidazole/benzoxazole derivatives and some Schiff's bases. *Bioinorganic and Medicinal Chemistry*, 14: 3758-3765.
- Tenhunen, R., Marver, H., Schmid, R. 1968. The enzymatic conversion of heme to bilirubin by microsomal heme oxygenase, *Proceeding of the National Academy of sciences*. 61: 748-755.
- Tyagi, R., Tyagi, K., Pandey, S. K. 2007. Imidazoline and its derivatives: an overview. *Journal of Oleo Science*, 56: 211-222.
- Üstün, E., Çol Ayvaz, M., Sönmez Çelebi, M., Aşci, G., Demir, S., Özdemir, I. 2016. Structure, CO-releasing property, electrochemistry, DFT calculation, and antioxidant activity of benzimidazole derivative substituted [Mn(CO)₃(bpy)L]PF₆ type novel manganese complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 450: 182-189.
- Üstün, E., Demir, S., Coşkun, F., Kaloğlu, M., Şahin, O., Büyükgüngör, O., Özdemir, İ. 2016. A theoretical insight for solvent effect on myoglobin assay of W(CO)₄L₂ type novel complexes with DFT/TDDFT. *Journal of Molecular Structure*, 1123: 433-440.
- Üstün, E., Özgür, A., Coşkun, K. A., Demir, S., Özdemir, İ., Tutar, Y. 2016. CO-releasing properties and anticancer activities of manganese complexes with imidazole/benzimidazole ligands. *Journal of Coordination Chemistry*, 69 (22): 3384-3394.
- Üstün, E., Özgür, A., Coşkun, K. A., Demir Düşünceli, S., Özdemir, İ., Tutar, Y. 2017. Anticancer activities of manganese-based photoactivatable CO-releasing complexes (PhotoCORMs) with benzimidazole derivative ligands. *Transition Metal Chemistry*, 42 (4): 331-337.
- Wang, P., Liu, H., Zhao, Q., Chen, Y., Liu, B., Zhang, B., Zhen, Q. 2014. Synthesis and evaluation of drug-like properties of CO-releasing molecules containing ruthenium and group 6 metals. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 74: 199-215.

- Wang, X., Wang, Y., Kim, H., Nakahira, K., Ryter, S., Choi, A. 2007. Carbon monoxide protects against hyperoxia-induced endothelial cell apoptosis by inhibiting reactive oxygen species formation. *Journal of Biological Chemistry*, 282: 1718–1726.
- Wu, L., Wang, R. 2005. Carbon monoxide: endogenous production, physiological functions, and pharmacological applications. *Pharmacological Reviews journal*, 57: 585–630.
- Yang, Y., Li, B., Zhang, L., Guan, Y. 2014. Triphenylamine based benzimidazole and benzothiazole: Synthesis and applications in fluorescent chemosensors and laser dyes. *Journal of Luminescence*, 145: 895–898.
- Yapıörer, E. 2010. TeO₂ Kristalinin Lineer ve Lineer Olmayan Optik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek lisans tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilimdalı, Adana.
- Young, R., Critchley, J., Young, K., Freebairn, R., Reynolds, A., Lolin, Y. 1996. Fatal acute hepatorenal failure following potassium permanganate ingestion. *Human & Experimental Toxicology*, 15: 259–261.
- Zobi, F., Blacque, O. 2011. Reactivity of 17 e⁻ complex [Re(II)Br₄(CO)₂]²⁻ with bridging aromatic ligands. Characterization and CO-releasing properties. *Dalton Transactions Journal*, 40: 4994-5001.
- Zobi, F., Blacque, O., Jacobs, R., Schaub, M., Bogdanova, A. 2012. 17 e⁻ rhenium dicarbonyl CO-releasing molecules on a cobalamin scaffold for biological application. *Dalton Transactions Journal*, 41: 370-378.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ali Kemal MEHEL
Doğum Yeri : Ünye
Doğum Tarihi : 20.10.1975
Yabancı Dili : İngilizce
E-mail : alikemalmehel@gmail.com
İletişim Bilgileri : Ünye Belediyesi ÜNYE ORDU

Öğrenim Durumu :

Derece	Bölüm/ Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Kimya	Ondokuz Mayıs Üniversitesi	1996
Y. Lisans	Kimya	Ordu Üniversitesi	2017

İş Deneyimi:

Görev	Görev Yeri	Yıl

Yayımlar :

- 1.
- 2.