



**T. C.
SİVAS CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**[Tp(CO)₂Mo≡C-Ph]²⁺ ve [L(CO)₂Mo≡C-Ph]⁺
ALKİLİDİN KOMPLEKSLERİNİN
HESAPLAMALI KİMYA İLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zinet ZAIM

(201592051022)

KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI : Doç Dr. Duran KARAKAŞ

**SİVAS
OCAK 2019**

Zinet ZAİM' in hazırladığı ve “[TP(CO)₂MO≡C-PH]²⁺ ve L(CO)₂MO≡CPH] alkilidin komplekslerinin hesaplamalı kimya ile incelenmesi” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANA BİLİM DALI**’ nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Duran KARAKAŞ** _____

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. Erol ASİLTÜRK** _____

Fırat Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Doç. Dr. Koray SAYIN** _____

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi

Bu tez, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. İsmail ÇELİK

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu' nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)' nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.



*Bu tez, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (CÜBAP) Komisyonu tarafından **F-580** Nolu proje kapsamında desteklenmiştir.*



Bütün hakları saklıdır.

Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

Zinet ZAİM , 2019

ETİK

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)' nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi ,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılmayan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

24.04.2019

TEŞEKKÜR

Bu çalıőmanın yürütölmesi sırasında ilgi ve desteğini üzerimden eksik etmeyen , çalıőtıęım zaman dahilinde bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım , araőtırmamın uygulama kısmında yardımcı olup bana sabır gösteren tez danıőmanım Doç. Dr. Duran KARAKAŞ ‘ a teőekkürü bir borç bilirim.

Herkesin hayatında saygıyla eğileceği , akademik ve sosyal yaőamında yol gösteren , çalıőmamı bilimsel temeller ıőıęında őekillendiren , kelimelerle anlatılamayacak saygının mimarı kıymetli hocam Doç. Dr. Koray SAYIN ‘ a őükranlarımı sunarım. Eğitim-öğretim hayatımda bana katlandığınız ve sabır gösterdiğiniz için çok teşekkür ederim.

Bana bu imkanı sağlayan , inanan ve desteklerini esirgemeyen kıymetli Zaim ailesine teőekkürlerimi ve őükranlarımı sunarım.

Bu çalıőmam sırasında bana maddi manevi destek veren isimlerini tek tek yazamadığım herkese teşekkür ederim.

Baş öğretmenin bir sözüyle bu durumu sonlandırmak isterim. ‘‘ Eğer bir gün benim sözlerim bilimle ters düşerse bilimi seçin. Mustafa Kemal ATATÜRK ‘‘

Bilimli nice yıllara...

Zinet ZAİM

ÖZET

[Tp(CO)₂Mo≡C-Ph]²⁺ ve [L(CO)₂Mo≡C-Ph]⁺ ALKİLİDİN KOMPLEKSLERİNİN HESAPLAMALI KİMYA İLE İNCELENMESİ

Zinet ZAİM

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Duran KARAKAŞ

2019, 78 + xviii Sayfa

Alkilidin kompleksleri alkin metatez tepkimelerini katalizler ve yeni alkin bileşikleri oluştururlar. Kuantum kimyasal hesaplama metotlarının geliştirilmesi ve bilgisayar teknolojisinin ilerlemesi metatez tepkimelerinin mekanizmasının anlaşılmasına ve komplekslerin moleküler özelliklerinin açıklanmasına öncülük etti.

Bu çalışmada, varsayımsal [Tp(CO)₂Mo≡C-Ph]²⁺ [Tp=hidrido tris(pirazolil) borat] ve [L(CO)₂Mo≡C-Ph]⁺ [L=hidrido 2-fenoksi bis(pirazolil) borat] alkilidin komplekslerinin moleküler özellikleri kuantum kimyasal hesaplamalar yoluyla araştırıldı.

Kompleksler çeşitli sıcaklıklarda DFT/B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde optimize edildi. Sıcaklık artışıyla kararlılığın azaldığı bulundu. Yapısal parametreler, titreşim spektrumları, elektronik spektrumları ve NMR spektrumlarından molekülerin bozuk oktahedral geometride olduğu öngörüldü. Komplekslerin elektronik yapılarını tahmin etmek için Mulliken ve NBO yük analizleri, moleküler elektrostatik potansiyel haritaları, moleküler orbital enerji diyagramları ve öncü orbitallerin kontur diyagramları hesaplandı ve yorumlandı. Komplekslerin moleküler özelliklerini öngörmek için bazı elektronik yapı tanımlayıcıları hesaplandı ve tartışıldı.

Anahtar Kelimeler: Alkilidin, karbonil, hidrido tris(pirazolil) borat, hidrido 2-fenoksi bis(pirazolil) borat, hesaplamalı kimya

ABSTRACT

INVESTIGATION OF $[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$ ve $[\text{L}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^+$ ALKYLIDYNE COMPLEXES WITH COMPUTATIONAL CHEMISTRY

Zinet ZAİM

Master Thesis

Department Of Chemistry

Süpervisor: Doç. Dr. Duran KARAKAŞ

2019, 78 + xviii Pages

Alkylidyne complexes catalyze alkyne metathesis reactions and form new alkyne compounds. The development of quantum chemical calculation methods and progress of computer technology led to the understanding of the mechanism of metathesis reactions and the elucidation of the molecular properties of complexes.

In this work, the molecular properties of hypothetical $[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$ [Tp = hydrido tris (pyrazolyl) borate] and $[\text{L}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^+$ [L = hydrido 2-phenoxy bis (pyrazolyl) borate] alkylidyne complexes were investigated by quantum chemical calculations.

The complexes are optimized at DFT/B3LYP/LANL2DZ/6-31G (d) level at different temperatures. It was found that as the temperature increased, the stability decreased. Molecular structure of complexes are predicted to be distorted octahedral from structural parameters, vibrational spectra, electronic spectra and NMR spectra. Mulliken and NBO charge analyzes, molecular electrostatic potential maps, molecular orbital energy diagrams, and contour diagrams of frontier orbitals were calculated and interpreted to estimate the electronic structures of the complexes. Some electronic structure descriptors have been calculated and discussed to predict the molecular properties of complexes.

Keywords: Alkylidyne, carbonyl, hydrido tris (pyrazolyl) borate, hydrido 2-phenoxy bis (pyrazolyl) borate, computational chemistry

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	viii
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Baş grup organometalik bileşikleri.....	1
1.2 d-blok organometalik bileşikleri.....	2
1.3 Alkilidin ligantları ve alkilidin (karbin) kompleksleri.....	2
1.4 Alkilidin (karbin) komplekslerinde bağlanma.....	3
1.5 Alkilidin (Karbin) komplekslerinin sentezi.....	3
1.6 Alkilidin komplekslerinin kullanım alanları.....	5
1.7 $[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$ ve $[\text{L}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^+$ alkilidin kompleksleri.....	7
2 YÖNTEM VE TEKNİKLER.....	10
2.1 Moleküler Mekanik (MM) Yöntemleri.....	11
2.2 Yarı Deneysel (Semi-Emprical) Yöntemler.....	11
2.3 Ab initio moleküler orbital yöntemleri.....	12
2.3.1 Hartree-Fock (HF) yöntemi.....	13
2.3.2 Yoğunluk fonksiyonel teori (DFT).....	17
Hibrit Fonksiyonelleri:	20
2.4 Temel setler.....	21
2.4.1 Minimal temel setler.....	21
2.4.2 Yarılmış (split) değerlik temel setleri.....	22
2.4.3 Polarize temel setler.....	23

2.4.4 Dağınık (diffuse) fonksiyonları içeren temel setler.....	23
2.4.5 Yüksek açısal momentumlu temel setler.....	24
2.4.6 Üçüncü sıra ötesi atomlar için kullanılan temel setler.....	24
2.5 Moleküler Geometri.....	24
2.5.1 X-ışınları kırınımı yöntemi.....	25
2.5.2 Geometri optimizasyonu.....	25
2.6 Titreşim spektroskopisi.....	26
2.6.1 Bağ gerilme titreşimleri.....	26
2.6.2 Açık bükülme titreşimleri.....	26
2.6.3 Titreşim enerjisi.....	27
2.6.4 Titreşim Frekansı.....	28
2.6.5 Titreşim spektrumunda gözlenebilen pikler.....	29
a) Temel titreşim pikleri.....	29
b) Üstton pikleri.....	29
c) Kombinasyon pikleri.....	29
2.6.6 İnfrared aktiflik.....	29
2.6.7 Moleküllerin IR spektrumlarının hesaplanması.....	30
2.7 Moleküllerin elektronik absorpsiyon spektrumları.....	31
2.7.1 Yük Aktarım Geçişleri.....	31
2.7.2 Ligant Alan ($d \rightarrow d$) Geçişleri.....	33
2.7.3 Elektronik absorpsiyon spektrumlarının hesaplanması ve yorumlanması.....	33
2.8 Moleküllerin NMR spektrumları.....	35
2.8.1 NMR spektrumu veren çekirdekler.....	35
I=0 olan çekirdekler.....	35
I>0 olan çekirdekler.....	35
2.8.2 Eşdeğer Atomlar.....	36

2.8.3	Kimyasal Kayma.....	37
2.8.4	NMR spektrumu hesaplanması ve yorumlanması.....	38
2.9	Elektronik Yapı Tanımlayıcıları.....	39
2.9.1	HOMO ve LUMO enerjisi.....	39
2.9.2	İyonlaşma enerjisi (I) ve elektron ilgisi (A).....	40
2.9.3	Enerji boşluğu (ΔE)	40
2.9.4	Sertlik (η), Yumuşaklık (σ), Elektronegatiflik (χ) ve Kimyasal Potansiyel (CP)	40
2.9.5	Elektrofilite indeksi (ω).....	41
2.9.6	Dipol moment (μ).....	41
2.9.7	Polarlanabilirlik (α).....	42
2.10	Bu çalışmada kullanılan yöntem ve teknikler.....	42
3	AMAÇ	44
4	BULGULAR VE TARTIŞMA	45
4.1	Komplekslerin termokimyası.....	45
4.2	Komplekslerin optimize yapıları ve moleküler yapı parametreleri.....	47
4.3	Komplekslerin IR spektrumları ve piklerin etiketlenmesi.....	50
4.4	Komplekslerin UV-VIS spektrumları ve bandların etiketlenmesi.....	55
4.5	Komplekslerin NMR spektrumları ve kimyasal kayma değerleri.....	59
4.6	Komplekslerin yük analizleri.....	65
4.7	Komplekslerin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları.....	67
4.8	Moleküler orbital enerji diyagramları ve öncü orbitallerin kontur diyagramları.....	68
4.9	Komplekslerin bazı elektronik yapı tanımlayıcıları.....	70
5	SONUÇLAR	73
6	KAYNAKLAR	74



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1	Bazı baş grup elementlerinin organometalik bileşikleri.....	1
Şekil 2	Bazı d-blok elementlerinin organometalik bileşikleri.....	2
Şekil 3	Karbin komplekslerinde σ ve π - bağının oluşumunda orbital örtüşmeleri.....	3
Şekil 4	Alkilidin komplekslerinin alkinler ile metatez tepkimeleri.....	5
Şekil 5	a) $[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}(\text{NPCy}_3)\{\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2\}_2]$ b) $[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}(\text{NPr}_3)\{\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2\}_2]$ fosforan iminato tungsten alkilidin kompleksleri.....	5
Şekil 6	$[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}(\text{NPCy}_3)\{\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2\}_2]$ ve $[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}(\text{NPr}_3)\{\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2\}_2]$ katalizörlüğünde 3-pentini benzil eterin çapraz metatezi.....	6
Şekil 7	$[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}(\text{NPCy}_3)\{\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2\}_2]$ ve $[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}(\text{NPr}_3)\{\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2\}_2]$ katalizörlüğünde bis(3-pentini)adipatin halka kapanma alkin metatezi.....	6
Şekil 8	$[\text{PhC}\equiv\text{W}(\text{L})\{\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2\}_2]$ (Kompleks (a) için L= 1,3-di-tert-butylimidazolidin-2-iminato, ve kompleks (b) için L=4,5-dimetil-1,3-di-tert-butylimidazolin-2-iminato) kompleksleri.....	6
Şekil 9	3-pentini benzil eterin homojen eşleşme tepkimesi. Tepkime Şekil 8 deki kompleks (a) ve kompleks (b) tarafından katalizlenmektedir.....	7
Şekil 10	(a) $[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$ ve (b1), (b2) $[\text{L}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^+$ karbin komplekslerinin şematik yapıları.....	7
Şekil 11	Ligant koni açısı.....	9
Şekil 12	Çok atomlu moleküllerdeki bağ gerilme titreşimleri.....	26
Şekil 13	Çok atomlu moleküllerdeki açı bükülme titreşimleri.....	27
Şekil 14	Moleküllerin harmonik ve anharmonik titreşim enerji düzey diyagram.....	28
Şekil 15	LMCT geçişi için MOED.....	32
Şekil 16	MLCT geçişi için MOED.....	32
Şekil 17	Sulu çözeltide $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ kompleksinin elektronik spektrumu.....	33

Şekil 18	C_6H_5X molekülünde eşdeğer atomlar.....	36
Şekil19	(a)[Tp(CO) ₂ Mo≡C-Ph] ²⁺ ve (b) [L(CO) ₂ Mo≡C-Ph] ⁺ komplekslerinin B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde elde edilmiş optimize yapıları.....	47
Şekil20	Tp(CO) ₂ Mo≡C-Ph] ²⁺ kompleksinin B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanmış IR spektrumu.....	51
Şekil 21	[L(CO) ₂ Mo≡C-Ph] ⁺ kompleksinin B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanmış IR spektrumu.....	51
Şekil 22	[Tp(CO) ₂ Mo≡C-Ph] ²⁺ kompleksinin TD-B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyede hesaplanmış UV-VIS spektrumu.....	55
Şekil 23	[Tp(CO) ₂ Mo≡C-Ph] ²⁺ kompleksinin bazı orbitallerinin kontur diyagramı.....	56
Şekil 24	[L(CO) ₂ Mo≡C-Ph] ⁺ kompleksinin TD-B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyede hesaplanmışUV-VIS spektrumu.....	57
Şekil 25	[L(CO) ₂ Mo≡C-Ph] ⁺ kompleksinin bazı orbitallerinin kontur diyagramları.....	59
Şekil26	[Tp(CO) ₂ Mo≡C-Ph] ²⁺ kompleksinin GIAO metodu ile B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan ¹ H-NMR spektrumu.....	60
Şekil27	[Tp(CO) ₂ Mo≡C-Ph] ²⁺ kompleksinin GIAO metodu ile B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan ¹³ C-NMR spektrumu.....	60
Şekil28	[L(CO) ₂ Mo≡C-Ph] ⁺ kompleksinin GIAO metodu ile B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan ¹ H-NMR spektrumu.....	61
Şekil29	L(CO) ₂ Mo≡C-Ph] ⁺ kompleksinin GIAO metodu ile B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d)seviyesinde hesaplanan ¹³ C-NMR spektrumu.....	61
Şekil30	(a)[Tp(CO) ₂ Mo≡C-Ph] ²⁺ ve (b)[L(CO) ₂ Mo≡C-Ph] ⁺ komplekslerinin B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyede elde edilmiş MEP haritaları.....	67
Şekil31	(a)[Tp(CO) ₂ Mo≡C-Ph] ²⁺ ve (b) [L(CO) ₂ Mo≡C-Ph] ⁺ kompleksleri için B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyede elde edilmiş MOED.....	68
Şekil32	(a)[Tp(CO) ₂ Mo≡C-Ph] ²⁺ ve (b) [L(CO) ₂ Mo≡C-Ph] ⁺ kompleksleri için B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyede elde edilmiş öncü orbital kontur diyagramları.....	69

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1	Bazı fosfin ligantlarının koni açıları ve $NiL_4 \rightleftharpoons NiL_3 + L$ tepkimesinin ayrışma sabitleri.....	9
Çizelge 2	Bazı hesaplama seviyeleri ve ölçü faktörleri.....	31
Çizelge 3	NMR aktif çekirdeklerin verileri.....	36
Çizelge 4	^{19}F in ikili bileşik ve iyonlarının kimyasal kayma verileri.....	38
Çizelge 5	$[Tp(CO)_2Mo\equiv C-Ph]^{2+}$ ve $[L(CO)_2Mo\equiv C-Ph]^+$ komplekslerinin çeşitli sıcaklıklardaki termokimyasal parametreleri.....	45
Çizelge 6	$[Tp(CO)_2Mo\equiv C-Ph]^{2+}$ kompleksinin B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanmış bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları ($^\circ$).....	48
Çizelge 7	$[L(CO)_2Mo\equiv C-Ph]^+$ kompleksinin B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanmış bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları ($^\circ$).....	49
Çizelge 8	$[Tp(CO)_2Mo\equiv C-Ph]^{2+}$ kompleksinin IR spektrumunda gözlenen piklerin etiketlenmesi.....	52
Çizelge 9	$[L(CO)_2Mo\equiv C-Ph]^+$ kompleksinin IR spektrumunda gözlenen piklerin etiketlenmesi.....	53
Çizelge 10	$[Tp(CO)_2Mo\equiv C-Ph]^{2+}$ kompleksinin UV-VIS spektrumundaki bandların dalga boyları, elektronik geçişler ve dalga fonksiyon katsayıları.....	56
Çizelge 11	$[L(CO)_2Mo\equiv C-Ph]^+$ kompleksinin elektronik spektrumundaki band dalga boyları, elektronik geçişler ve her uyarma için dalga fonksiyon katsayıları.....	58
Çizelge 12	$[Tp(CO)_2Mo\equiv C-Ph]^{2+}$ kompleksinin GIAO metodu ile hesaplanan 1H -NMR ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri (ppm).....	62
Çizelge 13	$[L(CO)_2Mo\equiv C-Ph]^+$ kompleksinin GIAO metodu ile hesaplanan 1H -NMR ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri (ppm).....	63
Çizelge 14	$[Tp(CO)_2Mo\equiv C-Ph]^{2+}$ ve $[L(CO)_2Mo\equiv C-Ph]^+$ komplekslerinde atomlar için B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyede hesaplanmış Mulliken ve NBO yükleri.....	66

Çizelge 15 $[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$ ve $[\text{L}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^+$ komplekslerinin
B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyede hesaplanmış bazı tanımlayıcıları.....71



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

IR	:	Infrared Bölgesi
AML	:	Austin Model 1
UV	:	Ultra Viole Bölgesi
PM3	:	Parametrik Metot 3
NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans
$E^C_{(P)}$:	Korelasyon Fonksiyonelleri
E^{XC}	:	Değiş- Tokuş Korelasyon Potansiyeli
HF	:	Hartree-Fock Metodu
INDO	:	Intermediate Neglect Of Differential Overlap
SCF	:	Kendinden Uyumlu Alan Teorisi
STO	:	Slater Tipi Orbital
LUMO	:	En Düşük Boş Moleküler Orbital
GTO	:	Gaussian Tipi Orbital
HOMO	:	En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
MM	:	Moleküler Mekanik Yöntemi
DFT	:	Yoğunluk Fonksiyon Metotları
UV-VIS	:	Ultra Viole Görünür Bölge
MEP	:	Moleküler Elektostatik Potansiyel Metodu
E_{HOMO}	:	HOMO nun Enerjisi
η	:	Sertlik
E_{LUMO}	:	LUMO nun Enerjisi
σ	:	Yumuşaklık
ΔE	:	HOMO-LUMO Enerji Boşluğu

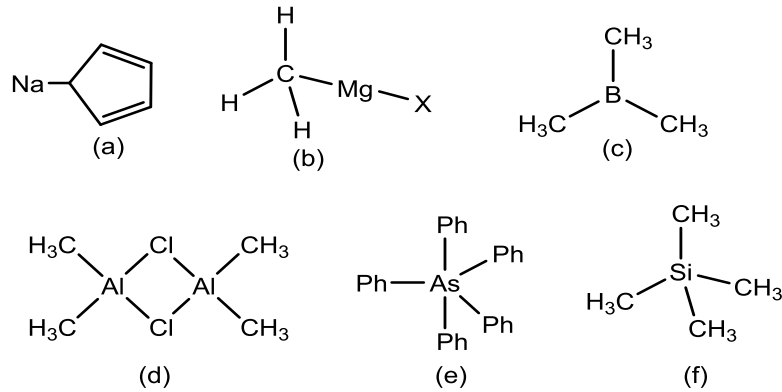
χ	:	Elektronegativite
I	:	İyonlaşma Enerjisi
A	:	Elektron İlgisi
CP	:	Kimyasal Potansiyel
ω	:	Elektrofilisite İndeksi
μ	:	Dipol Moment
α	:	Polarlanabilirlik
E	:	Elektrik Alanı
H	:	Entalpi
C_v	:	Isı Kapasitesi
S	:	Entropi

1.GİRİŞ

En az bir tane metal-karbon bağı içeren bileşikler organometalik bileşikler olarak adlandırılır. Bu bağlamda metalik son eki bor, silisyum ve arsenik gibi yarı metalleri gerçek metallere aynı kapsamda yorumlamaktadır. Bu bileşiklerde alkil, alken, alkin, karbonil, nitrosil, dinitrojen, dioksijen, fenil ve türevleri gibi ligandlar bulunur. Organometalik bileşikler baş grup organometalik bileşikleri ve d- ve f blok organometalik bileşikleri olmak üzere iki kısımda incelenebilir [1].

1.1 Baş grup organometalik bileşikleri

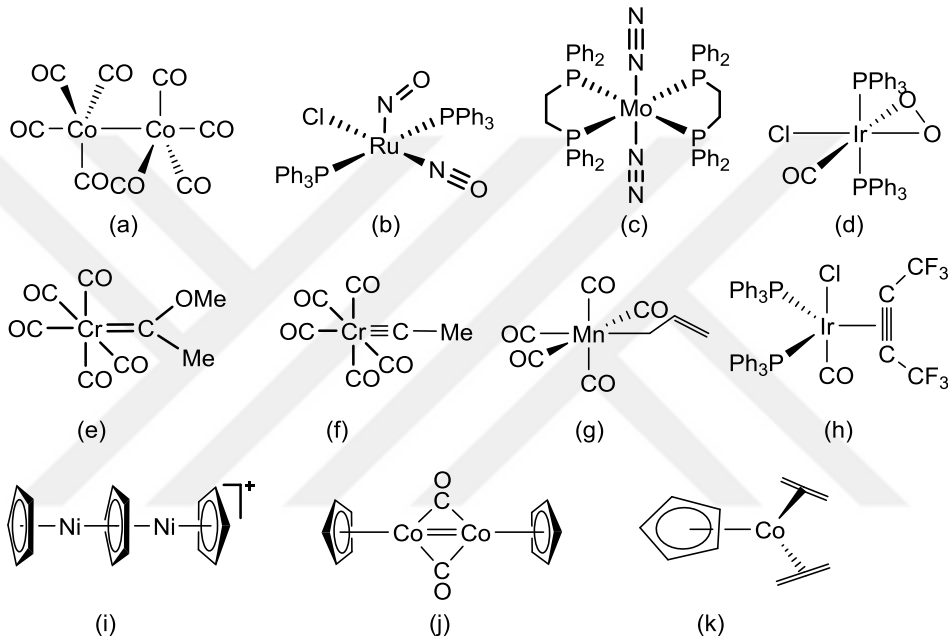
E. C. Frakland baş grup organometalik kimyanın öncülerindedir. Frakland çinko grubunu da baş grup elementlerine dahil etmiştir. 1848 de $Zn(CH_3)_2$ yi ilk sentezleyen kişidir. Bunu izleyen 14 yıl içinde $Zn(C_2H_5)_2$, $Hg(CH_3)_2$, $Sn(C_2H_5)_4$ ve $B(CH_3)_3$ bileşiklerini sentezlemiştir. Organo çinko bileşiklerinin organik sentezlerdeki kullanımını da geliştirmiş ve organometalik terimini kimya sözlüğüne katmıştır. Lityum, magnezyum, bor alüminyum ve silisyumun organik türevleri yirminci yüzyılın başlarında önemli ölçüde dikkat çekmiştir. Bunlar ve diğer gelişmeler organometalik bileşiklerin alken polimerleşme katalizörleri olarak kullanılması ile sonuçlanmıştır. Şekil 1 de gösterildiği gibi baş grup elementleri daha çok alkil, fenil, siklopentadienil ve türevleri ile organometalik bileşikleri oluşturmaktadır.



Şekil 1 Bazı baş grup elementlerinin organometalik bileşikleri

1.2 d-blok organometalik bileşikleri

1960 lı yıllardan sonra organometalik bileşiklerdeki sentez araştırmaları d-blok bileşikleri üzerine odaklanmıştır. p-blok metallerinin temel organometalik kimyası yirminci yüzyılın başlarında önemli ölçüde anlaşılmasına rağmen, d ve f bloktaki elementlerin organometalik kimyası daha yakın zamanlarda gelişmiştir. 1950 lerin ortalarından itibaren bu alan ilginç yeni tepkimeler, alışılmamış yapılar, organik sentez uygulamaları ve endüstriyel katalizörleri kapsayan ve yıldızı parlayan bir dala dönüşmüştür. Şekil 2 de verildiği gibi d-blok metalleri çok çeşitli organik ligantlar ile organometalik bileşikler oluşturabilir.



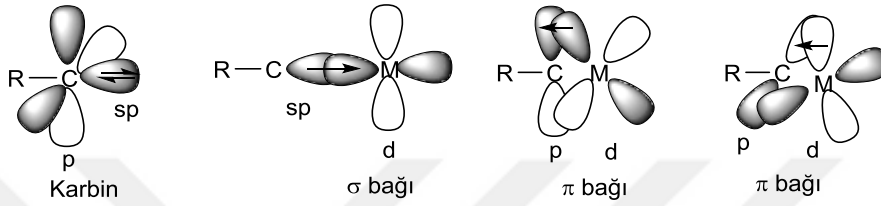
Şekil 2 Bazı d-blok elementlerinin organometalik bileşikleri

1.3 Alkilidin ligantları ve alkilidin (karbin) kompleksleri

$:\dot{C}-R$ ($R=H$, alkil, aril, $SiMe_3$, NEt_2 , PMe_3 , SPh , Cl) genel formülüne sahip ligantlara karbin ya da alkilidin ligantları [2], bu ligantların $L_nM\equiv C-R$ tipi komplekslerine karbin ya da alkilidin kompleksleri denir. $:\dot{C}-R$ ligantları monohapto ligantlardır ve metale bir σ -bağı ve iki (d,p)-örtüşmeli π -bağı içeren $M\equiv C$ bağı ile bağlıdır. Karbin ligandı nötr atom yöntemine göre üç elektron verici, yükseltgenme basamağı yöntemine göre ise ($:CR^+$ olarak düşünülür) iki elektron vericidir. Karbin karbonunun hibritleşme türü sp dir. Hibrit orbitallerinden biri $C-R$ bağını oluşturur, diğerisi ise yalnız çift bulundurur. Hibritleşmeye katılmayan iki p orbitali ise boştur.

1.4 Alkilidin (karbin) komplekslerinde bağlanma

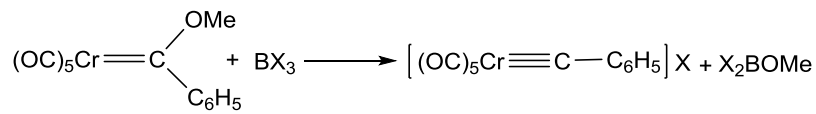
Metal-karbin bağlanmasında merkezi atomun d orbitali ile sp hibrit orbitalinin örtüşmesinden σ bağı, merkezi atomun dolu d orbitalleri ile karbinin boş p orbitallerinin örtüşmesinden iki π bağı oluşur [3]. Karbin komplekslerinde σ ve π bağının oluşumunda orbital örtüşmeleri Şekil 3 de verilmiştir.



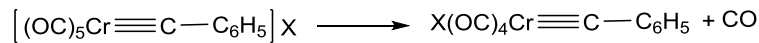
Şekil 3 Karbin komplekslerinde σ ve π - bağının oluşumunda orbital örtüşmeleri

1.5 Alkilidin (Karbin) komplekslerinin sentezi

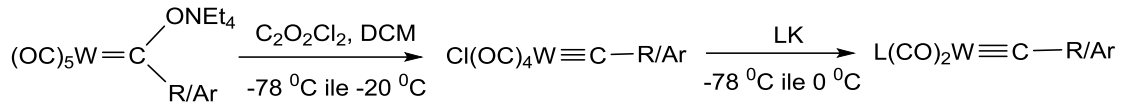
Karbin komplekslerinin sentezinde çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Bunlardan biri Fischer yöntemidir. İlk karbin kompleksi 1975 te Fischer ve Schubert tarafından bu yöntemle sentezlendi [4]. Bu yöntemde karben kompleksi BX_3 ($X= Cl, Br, I$) tipi Lewis asitleriyle tepkimeye sokulduğunda, Lewis asidi önce karben karbonuna bağlı oksijen atomuna saldırır ve metoksi grubu BX_3 tipi Lewis asidine bağlanır. Çünkü Fischer karben kompleksler elektrofille karşı reaktiftir.



Sonra ara üründen CO çıkar ve halojen karbin grubuna trans konuma bağlanır.



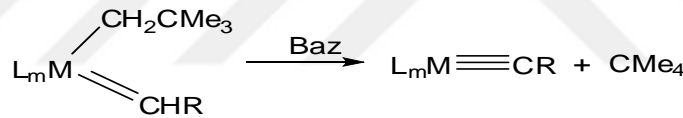
Karbin komplekslerini hazırlamada bir diğer yöntem Mayr yöntemidir [5]. Çok pratik bir yöntem olan bu yöntemde, karben kompleksleri okzalil klorür ile diklorometan çözücüsünde düşük sıcaklıklarda tepkimeye sokularak halojenür içeren bir karbin ara ürünü oluşur. Bu ara ürün üzerine yine düşük sıcaklıklarda kuvvetli çok dişli bir ligant ilave edilerek karbin kompleksi hazırlanır.



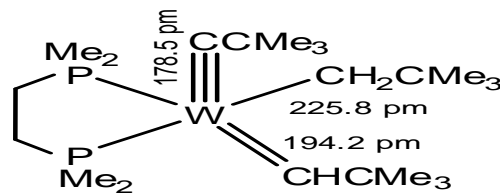
Burada DCM dikloro metan, $\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ okzalil klorür (Okzalato ligandında iki oksijen yerine iki Cl geçmiş), LK Tp ligandından önemli farklılıkları olan üç dişli bir liganttır.

Stone ve çalışma grubu $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{C}-\text{Ar}$ ve $\text{Tp}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-\text{Tol}$ tipi karbin komplekslerini hazırlamada Mayr prosedürünü kullandı. Burada Cp=siklopentadienil, Tp=hidrido tris(pirazolil) borat ve Tol=p-tolil dir [6-8]. İlâveten Mayr yöntemi kullanılarak, A. Sarkar ve çalışma grubu tarafından yeni Fischer $\text{L}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-\text{R/Ar}$ tipi tungsten karbin kompleksleri sentezlendi [9]. Burada L üç dişli -1 yüklü bir liganttır. Bu çalışmada sentezlenen komplekslerin termal olarak kararlı, katı halde havada stabil ve oda sıcaklığında uzun süreli depolamada ayrışmadığı bulunmuştur.

Karbin (alkilidin) kompleksleri Schrock karben komplekslerinin bazlarla etkileşmesinden de sentezlenebilir. Çünkü Schrock karben kompleksleri nükleofillere karşı reaktiftir [10, 11].



1979 da Churchill ve Young tarafından aşağıda açık yapısı verilen ve alkil, karben ve karbin ligantlarını içeren ilginç bir kompleks sentezlenmiştir. Komplekste ölçülen M-C bağ uzunlukları bağ dereceleri ile uyumludur.



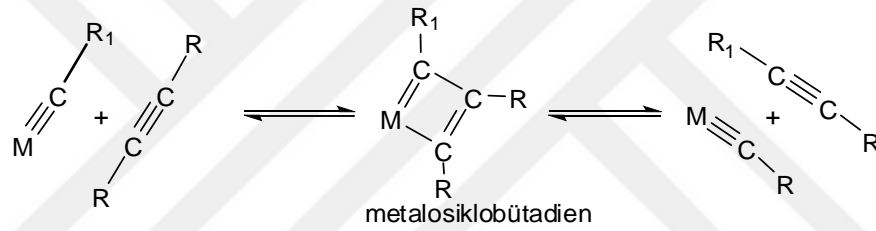
Nötr atom yöntemine göre kompleks için elektron sayımı şu şekildedir.

$$ne = 6e(\text{W}) + 3e(\text{karbin}) + 2e(\text{karben}) + 1e(\text{alkil}) + 4e(\text{PMe}_2\text{-PMe}_2) = 16e$$

1.6 Alkilidin komplekslerinin kullanım alanları

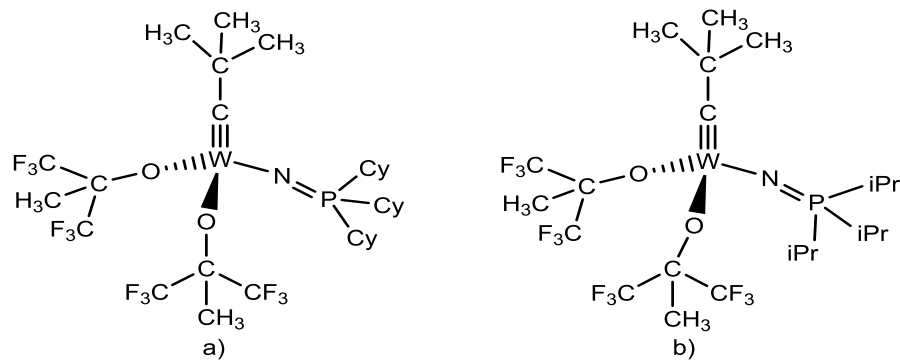
Geçiş metali-karbon çoklu bağlı kompleksler organometalik kimyada büyük ilgi görür. Geçiş metal-karben kompleksleri organik sentez için metot geliştirme bağlamında kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır [12]. Buna karşılık, karbin komplekslerinin kimyası, bu komplekslerin çoğunun termal kararsızlığı yüzünden, sınırlı bir şekilde çalışılmıştır [13-18]. Metal karbon üçlü bağının reaktivitesini ayarlamaya izin veren ve termal kararlılık katan yeni ligantların geliştirilmesi önemli bir araştırma konusu olmaya devam etmektedir.

Alkilidin komplekslerinin temel kullanım alanlarından birisi metatez tepkimeleridir. Alkinler alkilidin komplekslerinin katalizörlüğünde metatez tepkimeleri verir [19]. Bu tepkimelerde ara ürünün metalosiklobütadien olduğuna inanılır. Tepkimenin mekanizması Şekil 4 deki gibidir.



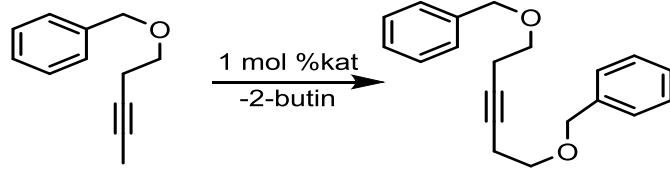
Şekil 4 Alkilidin komplekslerinin alkinler ile metatez tepkimeleri

Şematik yapıları Şekil 5 te verilen fosforan iminato tungsten alkilidin kompleksleri 2011 yılında M. Tamm ve çalışma grubu tarafından sentezlenmiş ve sentezlenen alkiliden komplekslerinin alkin metatezinde oldukça etkin katalizörler olduğu bulunmuştur [20].

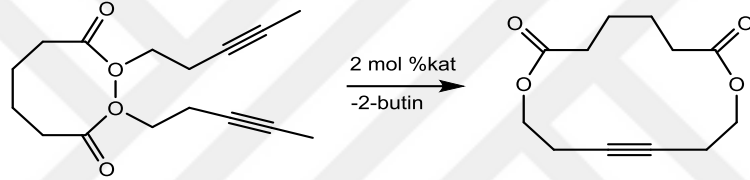


Şekil 5 a) $[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}(\text{NPCy}_3)\{\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2\}_2]$ b) $[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}(\text{NPr}_3)\{\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2\}_2]$ fosforan iminato tungsten alkilidin kompleksleri

$[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}(\text{NPCy}_3)\{\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2\}_2]$ ve $[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}(\text{NPiPr}_3)\{\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2\}_2]$ alkilidin kompleksleri 3-pentinil benzil eterin çapraz metatezinde (Şekil 6) ve bis(3-pentinil)adipatın halka kapanma metatezinde (Şekil 7) katalizör olarak kullanılmış ve oldukça etkin katalizörler olduğu bulunmuştur.

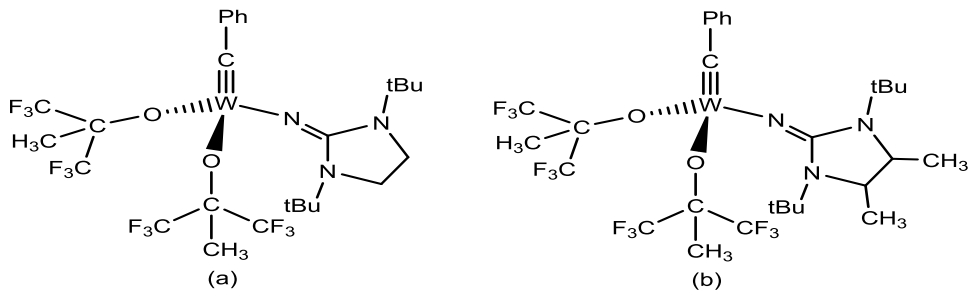


Şekil 6 $[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}(\text{NPCy}_3)\{\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2\}_2]$ ve $[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}(\text{NPiPr}_3)\{\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2\}_2]$ katalizörlüğünde 3-pentinil benzil eterin çapraz metatezi

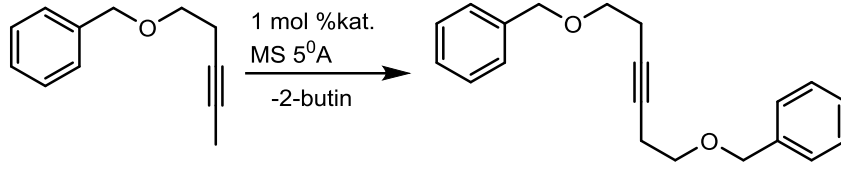


Şekil 7 $[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}(\text{NPCy}_3)\{\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2\}_2]$ ve $[\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{W}(\text{NPiPr}_3)\{\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2\}_2]$ katalizörlüğünde bis(3-pentinil)adipatın halka kapanma alkin metatezi

Şematik yapıları Şekil 8 de verilen tungsten alkilidin kompleksleri 2013 yılında M. Tamm ve çalışma grubu tarafından sentezlenmiş [21] ve sentezlenen alkilidin komplekslerinin 5 Å boyutlu moleküler elek ve düşük katalizör yüklemelerinde (1 mol%) oda sıcaklığında 3-pentinil benzil eterin homojen eşleşme tepkimesi için etkin katalizörler olduğu bulunmuştur (Şekil 9).



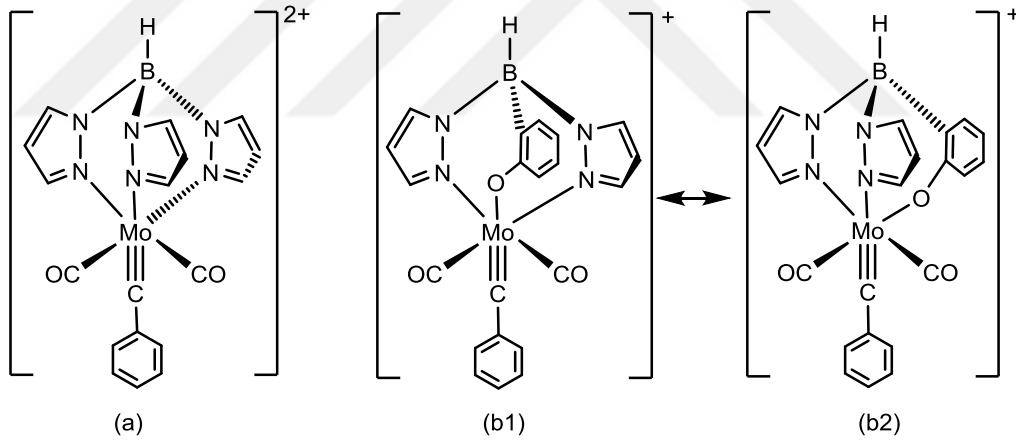
Şekil 8 $[\text{PhC}\equiv\text{W}(\text{L})\{\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2\}_2]$ (Kompleks (a) için $\text{L} = 1,3\text{-di-tert-butylimidazolidin-2-iminato}$, ve kompleks (b) için $\text{L} = 4,5\text{-dimetil-1,3-di-tert-butylimidazolin-2-iminato}$) kompleksleri



Şekil 9 3-pentinil benzil eterin homojen eşleşme tepkimesi. Tepkime Şekil 8 deki kompleks (a) ve kompleks (b) tarafından katalizlenmektedir

1.7 [Tp(CO)₂Mo≡C-Ph]²⁺ ve [L(CO)₂Mo≡C-Ph]⁺ alkilidin kompleksleri

Bu çalışmada varsayımsal [Tp(CO)₂Mo≡C-Ph]²⁺ ve [L(CO)₂Mo≡C-Ph]⁺ karbin kompleksleri üzerine B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde gaz fazda kuantum kimyasal hesaplamalar yapıldı. Burada Tp= Hidrido tris(pirazolil) borat ve L=Hidrido 2-fenoksi bis(pirazolil) borattır. Komplekslerin şematik yapıları Şekil 10 da verildi.



Şekil 10 (a) [Tp(CO)₂Mo≡C-Ph]²⁺ ve (b1), (b2) [L(CO)₂Mo≡C-Ph]⁺ karbin komplekslerinin şematik yapıları

[L(CO)₂Mo≡C-Ph]⁺ kompleksi için iki izomer yapı yazılabilir. Bunlar L ligandındaki okso grubunun karbin karbonuna trans (b1) ve karbonile trans (b2) olduğu yapılardır. Şekil 10 da görüldüğü gibi Tp ve L ligantları birbirine benzerdir. Tek fark L ligandında Tp ligandındaki bir pirazolil halkası yerine 2-fenoksi grubunun geçtiği görülmektedir. Ligantlar yüklerine göre negatif yüklü ligant grubuna dahil edilir. Tp ligandı BH₄⁻ türevi olup -1 yüklü, L ligandı ise oksijenin yükünün de -1 olması nedeniyle -2 yüklü

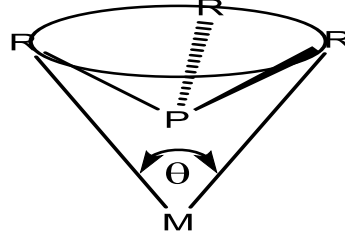
düşünülebilir. Her iki ligant da üç dişli olup, merkezi atomun üç koordinasyonunu doymaktadır. Tp ligandında verici atomlar üç tane azot atomu, L ligandında ise iki azot bir oksijen atomudur. Her iki liganttaki verici azot atomları nötral olup sterik sayıları üç ve hibritleşme türleri sp^2 dir. Verici oksijen atomu ise negatif yüklü olup sterik sayısı dört ve hibritleşme türü sp^3 tür. Bu değerlendirmelere göre Tp ligandı σ -bağlı ligant grubuna, L ligandı ise π -verici ligant grubuna dahil edilebilir. Çünkü σ -bağlı ligantlarda düşük enerjili boş orbital yoktur. Böyle ligantlar hibrit orbitallerindeki yalın çiftleri merkezi atoma verir ve sadece σ -bağ oluştururlar. π -verici ligantlarda da düşük enerjili boş orbital yoktur. Bu tür ligantlar hem σ -bağ hem de π -bağ için merkezi atomun uygun simetrik d-orbitallerine elektron vererek bağlanırlar. Merkezi molibden atomunun +3 yükseltgenme basamağında olduğu kabul edildiğinde varsayımsal $[Tp(CO)_2Mo\equiv C-Ph]^{2+}$ ve $[L(CO)_2Mo\equiv C-Ph]^+$ kompleksleri oluşturulabilir. Tp ve L ligantları üç dişli olduğundan üç koordinasyon küresini, iki CO ligandı iki koordinasyon küresini ve bir alkilidin ($:C-Ph$) ligandı da bir koordinasyon küresini doyurur. Böylelikle her iki komplekste merkezi molibden atomunun koordinasyon sayısı altı olur.

Bu çalışmada Tp ve L ligantlarının molibden alkilidin komplekslerinin yapısal, elektronik ve moleküler özellikleri kuantum kimyasal hesaplamalar yoluyla araştırıldı. Kuantum kimyasal hesaplama metodlarının geliştirilmesi ve araştırmalarda kullanılması moleküllerin elektronik yapılarının ve bağlanmalarının hesaplanmasına ve görselleştirilmesine yardımcı oldu ve daha derin bir kavramsal anlayışa öncülük etti [22-24].

Hidrido tris(pirazolil) borat (Tp) ve siklopentadienil (Cp) tipi ligandlar geçiş metal kimyasında mükemmel seyirci ligantlar olarak bilinir [25-29]. Bu ligant sınıflarının her ikisi de metallere güçlü bir şekilde bağlanır ve oluşan kompleksler genellikle nükleofilik ve elektrofilik ataklara karşı dirençlidir. İki pirazolil ve bir fenoksi vericisi içeren L ligandı ise simetrik olmayan bir Tp ligand benzeri olarak göz önüne alınabilir. Özet olarak, bu tip ligantların oluşturduğu kompleksler havaya ve sıcaklığa karşı kararlı Fischer tipi karbin kompleksleri olarak bilinir.

Bu tip ligantların havaya karşı kararlı kompleks oluşturmalarında sterik etki ve M-L bağ kuvvetinin rolü büyüktür. M-L bağının kuvvetli olması ayrışmayı zorlaştırıcı rol oynarken Tp ve L ligantlarının büyük hacimli olması birleşme tepkimelerini engeller. Bu sterik etkiler özellikle fosfinler ve benzer ligantlar için araştırılmıştır. Tolman sterik etkileri açıklamak için koni açısı kavramı kullanmıştır [30,31]. Koni açısı bir ligandın en dış atomlarının van der Waals yarıçaplarını içine alan bir koninin tepe açısıdır. Koni açısının

tanımı Şekil 11 de, bazı fosfin ligantlarının koni açıları ve $NiL_4 \rightleftharpoons NiL_3 + L$ tepkimesinin ayrışma sabitleri Çizelge 1 de verilmiştir.



Şekil 11 Ligant koni açısı

Çizelge 1 Bazı fosfin ligantlarının koni açıları ve $NiL_4 \rightleftharpoons NiL_3 + L$ tepkimesinin ayrışma sabitleri

L	θ (Derece)	K_d
$P(CH_3)_3$	118	$<10^{-9}$
$P(C_2H_5)_3$	137	1.2×10^{-5}
$PPh_2(CH_3)$	136	5.0×10^{-2}
PPh_3	145	Çok büyük
$P(tBu)_3$	182	Çok büyük

Çizelge 1 de görüldüğü gibi koni açısı arttıkça verilen tepkimenin ayrışma sabiti (K_d) artmaktadır. Bu sonuç koni açısının artmasının sterik itmeleri artırdığını ve ayrışma tepkimesinin istemli hale geldiğini göstermektedir. Bu çalışmada kullanılan Tp ve L ligantları da koni açısı büyük olan ligantlardır. M-L bağının kuvvetli olması ayrışma tepkimesini, koni açısının büyük olması birleşme tepkimelerini engelleyeceği söylenebilir. Bu nedenle kompleksler havaya karşı dirençli, ve Tp gibi ligantlar da mükemmel seyirci ligantlar olarak bilinir. Ayrıca Tp, Cp ve burada sözü edilen L ligantları metal karbon üçlü bağının reaktivitesini ayarlayan ve komplekse termal kararlılık katan yeni ligantlar olarak göz önüne alınabilir. Böyle ligantların geliştirilmesi hala önemli bir araştırma konusu olmaya devam etmektedir [9]. Belki de sterik etkisi yüksek ligantlı karbin komplekslerinin katalitik etkisi bu tür ligantların $M \equiv C$ bağının reaktivitesini ayarlamasından kaynaklanmaktadır.

2. YÖNTEM VE TEKNİKLER

Kuantum teorisinin geliştirilmesinden sonra kuantum mekaniği yasaları atom ve moleküllere uygulanmaya başlandı. Son zamanlarda bilgisayar teknolojisinin gelişmesiyle kuantum teorisine dayanan kimyasal hesaplamalar daha da yaygınlaştı. Prensip olarak kuantum teorisi ile moleküllerin kimyasal özellikleri hesaplanabilir ve öngörülebilir. Hesaplanabilen özelliklerden bazıları şunlardır [32]:

1. Moleküler enerjiler (toplam enerji, entalpi, Gibbs serbest enerji) ve yapılar
2. Geçiş hallerinin yapıları ve enerjileri (Aktifleşme enerjileri)
3. Bağlar ve tepkime enerjileri
4. Moleküler orbitaller
5. Multipole momentler
6. Atomik yükler ve elektrostatik potansiyeller
7. Süstitüent etkileri
8. Elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri
9. Titreşim frekansları (IR ve Raman spektrumları)
10. Elektronik geçişler (UV/Vissible spektrumları)
11. Magnetik perdeleme etkileri (NMR spektrumları)
12. Termokimyasal özellikler
13. Tepkime mekanizmaları
14. Polarizibilite ve hiperpolarizibiliteler

Hesaplama yolu ile bir öngörünün yapılması birçok bakımdan çok faydalıdır. Örneğin farmakolojide yeni bir ilaç geliştirilmeden önce hesaplama ile ilacın yapısı hakkında ön bilgiye sahip olmak ve ilaçta istenen özellikleri belirlemek zaman ve maddi kayıpları ortadan kaldırır.

Teorik kimya, kimyayı matematiksel yöntemlerle tanımlar. Kimyasal yapıları ve tepkimeleri temel fizik yasalarına dayanarak açıklamaya çalışır. Hesaplamalı kimya ise teorik kimyacılar tarafından geliştirilmiş matematiksel yöntemleri uygular ve elde edilen sonuçları yorumlar. Böylece deneysel kimya ile teorik kimya arasında bir köprü kurar.

Deneysel alışmaları desteklemek ya da deneysel çalışma yapmadan elde edilecek sonuçları önceden tahmin edebilmek amacıyla hesaplamalı kimya kullanılır. Hesaplamalı kimyada kullanılan üç tür yöntem vardır. Bunlar moleküler mekanik (MM) yöntemleri, yarı denel (semi-emprical) yöntemler ve ab initio moleküler orbital yöntemleridir.

2.1 Moleküler Mekanik (MM) Yöntemleri

Moleküler mekanik yöntemler kimyasal sistemlerin özelliklerini açıklamada klasik mekanik kurallarını kullanır. Çekirdekler arasındaki etkileşimleri klasik mekanik kuralları ile tanımlar. Atomik ve moleküler sistemdeki elektronları göz önüne almaz. Elektronlar göz önüne alınmadığından temel set kullanımı gerekmez. Bu nedenle elektronik yapıya bağlı olan elektronik özellikler elde edilemez.

Gaussian programında mevcut  moleküler mekanik metodu vardır. Bunlar AMBER [33], DREIDING [34] ve UFF [35] metotlarıdır. Moleküler mekanik hesaplamaları, kuvvet alanını oluşturan fonksiyonları ve parametreleri belirlemek için atom tiplerini kullanır. Karbon gibi tek bir element için, birçok farklı MM atom tipi olabilir. Atom tipleri hibritleşme, kimyasal evre, yük gibi parametrelere göre özelleştirilir. Gaussian, UFF ve DREIDING hesaplamaları için atom tiplerini otomatik olarak tahsis eder. Ancak, AMBER hesaplamaları tüm atom tiplerinin özelleştirilmesini gerektirir.

Bu yöntemlerle hesaplama süresi oldukça kısadır. Temel durumdaki sistemlerin enerjisini hesaplamada oldukça başarılıdır. Polimerler ve enzimler gibi büyük moleküler yapılı sistemlerin tepkime entalpisi ve konformasyon kararlılıkları gibi parametreleri hesaplanabilir.

2.2 Yarı Deneysel (Semi-Emprical) Yöntemler

Yarı deneysel yöntemler kuantum mekaniği yasalarına göre hesaplama yapar. Atomların iyonlaşma enerjileri veya moleküllerin dipol momentleri gibi deneysel verilere dayanarak belirli integralleri yok sayarak veya parametreleştirerek Hartree-Fock hesaplama hızını artırır ve düşük doğruluk sağlar. Bu nedenle bu yöntemler çok hızlıdır, büyük moleküllere uygulanabilir ve parametrelendirmede kullanılan moleküllere benzer moleküllere uygulandığında doğru sonuçlar verebilir.

Performansı artırmak için empirik (deneysel verilerden elde edilen) düzeltmeler kullanılarak Hartree-Fock teorisinin basitleştirilmiş versiyonlarıdır. Etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplama süresi kısalmıştır. Bu yöntemler genellikle, temel teorik varsayımların bazılarını kodlayan kısaltmalarla ifade edilir. Gaussian programında PM6 [35], PDDG [36], AM1, PM3 [37], PM3MM, INDO ve CNDO olarak kısaltılmış yedi farklı yarı deneysel yöntem vardır.

Modern yarı deneysel yöntemler örtüşme matrisi S nin birim matris ile değiştirildiği NDDO (Neglect of Differential Diatomic Overlap) yaklaşımına dayanmaktadır. Bu Hartree-Fock seküler denklemin $|H-ES| = 0$ daha basit bir denklemle $|H-E| = 0$, yer değiştirmesine olanak sağlar. NDDO yaklaşımına dayanan yarı deneysel metotlar, AM1 (Austin model 1), PM3 (Parametrik metot 3) ve PDDG metotlarıdır. INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) ve CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) gibi daha eski metotlar daha basit integral şemaları kullanır.

2.3 Ab initio moleküler orbital yöntemleri

Ab initio moleküler orbital metotları en doğru sonuçlar veren ve en uygun olan metotlardır. Çünkü bu metotlar gerçek sistemlere en iyi matematiksel yaklaşımı sağlar. Ab initio terimi baştan başlayarak anlamına gelir ve hesaplamaların kuantum mekaniği yasalarına dayandığını ifade eder. Kuantum mekaniğinde atom çekirdeği ve elektronların yükü, kütleleri, Planck sabiti ve ışık hızı gibi temel fiziksel sabitlerin değerleri kullanılır. Ab initio moleküler orbital yöntemleri kimyasal sistemler için Schrödinger eşitliğini matematiksel yaklaşımların bir serisine uyan fonksiyonların bir temel setini kullanarak çözer.

Bu yöntemlerle moleküllerin yapısal, elektronik ve moleküler özellikleri araştırılabilir. Geometrilere, izomer yapıları ve enerjileri belirlenebilir. IR, UV-VIS ve NMR spektrumları çizilebilir. Moleküler orbitalleri ve moleküler orbital enerji diyagramları elde edilebilir. Moleküldeki atomların yükleri, moleküler elektrostatik potansiyel haritaları hesaplanabilir.

Ab initio moleküler orbital hesaplamaları için sistemin genel yapısı ve elektronik durumu göz önüne alınarak metot, temel set ve elektron spininin seçimi gerekir. Moleküler özellikler geometri optimizasyonundan değerlendirilebilir. Ab initio moleküler orbital hesaplamaları geniş bir yelpazede moleküler sistemler için kimyasal özelliklerin doğru kantitatif tahminini sağlayabilir. Bununla birlikte ab initio metotları bilgisayar kaynakları

üzerinde önemli bir yer işgal eder. Teorik metot ve temel setin seçimi hesaplamanın süresini belirler. Böylelikle bir sofistike metot ve büyük temel set daha doğru sonuçlar sağlar. Fakat daha kapsamlı bilgisayar kaynağı gerektirir. Bu yüzden büyük moleküller üzerinde yapılan zamanlamalı hesaplamalar minimal temel setli temel teori (Hartree Fock yaklaşımı) kullanılarak yapılabilir. Oysa basit iki atomlu moleküller arasındaki kimyasal tepkimeler üzerindeki hesaplamalar modelleme kimyasının daha kapsamlı metotları (MP2, MP3, MP4, CISD, CCSD, CCSD(T)) ve temel setleri ile yapılabilir. Ayrıca çok büyük sistemler üzerindeki hesaplamalar yarı deneysel metotlar ve moleküler mekanik metotlar gibi daha az karmaşık metotlar ile yapılabilir.

2.3.1 Hartree-Fock (HF) yöntemi

SCF yöntemi hesaplamalı fizik ve kimyada çok elektronlu bir sistemin temel durum dalga fonksiyonunu ve temel durum enerjisini belirlemek için kullanılan yaklaşık bir yöntemdir. Yeni literatürde HF yöntemi olarak da bilinen SCF yöntemi ab initio yöntemlerinin başlangıç noktasıdır. HF hesaplamaları, SCF yöntemi ve değişim (varyasyon) yaklaşımını içerir. Şimdi Schrödinger eşitliğinin Hamiltonian formunda, Hamiltonian işlemcisini daha yakından inceleyelim [38].

$$H \Psi = E \Psi \quad (2.1)$$

Buradaki Hamiltonian işlemcisi kinetik ve potansiyel enerji terimlerini içerir.

$$H = T + V \quad (2.2)$$

Kuantum mekaniğinde kinetik enerji bütün elektronların Laplace işlemcilerinin toplamı olarak verilir.

$$T = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \quad (2.3)$$

Kuantum mekaniğinde enerji için atomik birimler kullanılır. Atomik birimlerde enerji birimi Hartree dir. $1\text{Hartree} = 27.204 \text{ eV} = 627.51 \text{ kcal/mol}$ dür. Kütle birimi bir elektronun kütlesi ve yük birimi bir elektronun yüküdür. Laplace işlemcisi kartezyen koordinatlarla aşağıdaki gibi verilir

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2.4)$$

Potansiyel enerji V ise çekirdek ile elektronlar arasındaki elektrostatik çekimleri, çekirdekler arası elektrostatik itmeleri ve elektronlar arası elektrostatik itmeleri içerir.

$$V = \sum_{r<s} \frac{Z_r Z_s}{r_{rs}} - \sum_{r,i} \frac{Z_r}{r_{ri}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

Burada elektronlar için i ve j , çekirdekler için r ve s , alt indislerini kullanılacaktır. Z_r ve Z_s r ve s çekirdekleri üzerindeki çekirdek yükleri ve r_{xy} ise x ve y parçacıkları arasındaki uzaklıktır. Bu x ve y , r ve s çekirdekleri ya da i ve j elektronları olabilir. Bu kinetik ve potansiyel enerji terimleri Schrödinger eşitliğinde yerine konulduğunda eşitlik şu şekilde olur.

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_i \left[\left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \sum_{r,i} \frac{Z_r}{r_{ri}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \right] + \sum_{r<s} \frac{Z_r Z_s}{r_{rs}} - E \right\} \Psi = 0 \quad (2.6)$$

Bu eşitlikte $1/r_{ij}$ lerin toplamı olan terim kuantum mekaniğinde birçok probleme sebep olur. Elektron-elektron itmeleri anlamına gelen bu terim HF yönteminde ihmal edilir. Bu durumda (2.6) eşitliği aşağıdaki formda yazılır.

$$\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) + \sum_{r,i} \frac{Z_r}{r_{ri}} \right] \Psi = \left(E - \sum_{r<s} \frac{Z_r Z_s}{r_{rs}} \right) \Psi \quad (2.7)$$

Bu son eşitlik Born-Oppenheimer yaklaşımına göre yazılmıştır. Bu yaklaşım çekirdek kütlelerinin elektron kütlelerine göre çok büyük olduğunu, çekirdeklerin elektronlardan çok daha yavaş hareket ettiğini, elektronların sabit çekirdek etrafında hareket eden parçacıklar olarak düşünülebileceğini ve çekirdeklerin kinetik enerjisinin sıfır kabul edilebileceğini öngörür [38].

HF yönteminde çok elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonu Ψ , tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olur [39].

$$\Psi = \psi_a^\alpha(1) \psi_a^\beta(2) \dots \psi_z^\beta(N_e) \quad (2.8)$$

Bu eşitlik N_e elektronlu kapalı kabuk bir molekül için dalga fonksiyonudur. Bu dalga fonksiyonunda α -spinli elektron 1 ψ_a moleküler orbitalinde, β -spinli elektron 2 ψ_a moleküler orbitalinde bulunur ve böyle devam eder. Dalga fonksiyonu Pauli ilkesine ve herhangi bir elektron çiftinin permutasyonunda işaret değişimine uymalıdır. Bu durumu sağlamak için, dalga fonksiyonu uygun işaretli bütün olası permütasyonların toplamı olarak yazılır.

$$\Psi = \psi_a^\alpha(1)\psi_a^\beta(2)\dots\psi_z^\beta(N_e) - \psi_a^\alpha(2)\psi_a^\beta(1)\dots\psi_z^\beta(N_e) + \dots \quad (2.9)$$

Bu toplamda N_e tane terim vardır ve tüm toplam aşağıdaki gibi Slater determinant olarak yazılabilir.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N_e}} \begin{vmatrix} \psi_a^\alpha(1) & \psi_a^\beta(1) & \dots & \dots & \psi_z^\alpha(1) \\ \psi_a^\alpha(2) & \psi_a^\beta(2) & \dots & \dots & \psi_z^\beta(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_a^\alpha(N_e) & \psi_a^\beta(N_e) & \dots & \dots & \psi_z^\beta(N_e) \end{vmatrix} \quad (2.10)$$

Burada ilk çarpan moleküler orbital bileşenlerinin normalize olması durumunda dalga fonksiyonunun normalizasyonunu sağlar. Bu determinant dalga fonksiyonu varyasyon ilkesi ile birleştirildiği zaman

$$f_1 \psi_m(1) = \epsilon_m \psi_m(1) \quad (2.11)$$

elde edilir. Varyasyon ilkesi, bir deneme dalga fonksiyonunun enerjisi hesaplamak için kullanılması durumunda, hesaplanan enerjinin gerçek enerjiden asla düşük olamayacağını belirtir. Bu eşitlik Schrödinger eşitliğinin bir modifiye versiyonudur ve Hartree-Fock eşitliği olarak bilinir. Burada f_1 Fock işlemcisi olarak bilinir ve şöyle bir forma sahiptir.

$$f_1 = h_1 + \sum_m \{2J_m(1) - K_m(1)\} \quad (2.12)$$

Buradaki toplam tüm dolu orbitalleri kapsar. h , J ve K işlemcilerdir. Bunlardan ilki olan h işlemcisi çekirdek Hamiltonianıdır.

$$h_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - j_0 \sum_r \frac{Z_r}{r_{1r}} \quad (2.13)$$

Burada I moleküldeki çekirdekleri gösteriyor ve $j_0 = e^2/4\pi\epsilon_0$ dır. Coulomb işlemcisi J şöyle tanımlanır.

$$J_m(1)\psi_a(1) = j_0 \int \psi_a(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_m^*(2)\psi_m(2) d\tau_2 \quad (2.14)$$

Bu işlemci ψ_a orbitalindeki elektron 1 ile ψ_m orbitalindeki elektron 2 arasındaki itmeyi temsil eder. Karşılıklı değişim (takas) işlemcisi K ise şu şekilde tanımlanır.

$$K_m(1)\psi_a(1) = j_0 \int \psi_m(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_m^*(2)\psi_a(2) d\tau_2 \quad (2.15)$$

Bu integral spin korelasyonu yüzünden olan elektron-elektron itmesinin modifikasyonunu gösterir. Kısacası Fock işlemcisi aşağıdaki etkileşimleri göz önüne alır.

- a) ψ_m deki elektronun kinetik enerjisini
- b) ψ_m deki elektron ile moleküldeki çekirdekler arasındaki etkileşim potansiyel enerjisini
- c) ψ_m deki elektron ile moleküldeki diğer elektronlar arasındaki itme etkileşimlerini
- d) Moleküldeki elektronlar arasındaki spin korelasyonlarının etkilerini

Fock işlemcisi elektron 1 üzerine diğer bütün elektronların etkilerini dahil eder. Bu yüzden Fock işlemcisinin detaylı formu bu elektronların dalga fonksiyonlarına bağlıdır. Bu dalga fonksiyonlarının başlangıç formu tahmin edilir, onlar Fock işlemcisinin tanımında kullanılır ve Hartree-Fock eşitliği çözülür. Ondan sonra bu işlem yeni bulunan dalga fonksiyonlarını kullanarak devam ettirilir ve seçilen bir kriter içinde her hesaplama döngüsü değişmeyen dalga fonksiyonları ve enerjileri elde edene kadar sürdürülür. Bu hesaplama süreci öz uyumlu alan (self-consistent field, SCF) yöntemi olarak bilinir.

Hartree-Fock eşitliğini çözmek için moleküler orbitaller N_b tane X_0 atomik orbitalinin doğrusal bileşimi olarak ifade edilir.

$$\Psi_m = \sum_{\chi_0=1}^{N_b} c_{0m} \chi_0 \quad (2.16)$$

Bu ifadelere temel set denir. Burada N_b temel setin büyüklüğünü, X_0 atomik orbital dalga fonksiyonunu ve c_{0m} katsayıları gösterir. ψ_m için Hartree-Fock eşitliğinin çözümü c_{0m} katsayılarının değerlerinin belirlenmesine karşılık gelir. Böyle bir doğrusal bileşim yönteminin kullanımı Roothaan eşitlikleri olarak bilinen ve bir matris formda ifade edilebilen eşitliklerin bir setine götürür.

$$F_c = S_c \epsilon \quad (2.17)$$

Burada F Fock operatöründen oluşturulmuş $F_{ab} = \int X_a(1) f_1 X_b(1) d\tau_1$ elemanlı bir matris, S örtüşme integrallerinden oluşturulmuş $S_{ab} = \int X_a(1) X_b(1) d\tau_1$ elemanlı bir matris, c ve ϵ ise, sırasıyla, c_{0m} orbital katsayılarından ve ϵ_m moleküler orbital enerjilerinden oluşturulmuş matrislerdir.

2.3.2 Yoğunluk fonksiyonel teori (DFT)

Yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) 1920 lerde geliştirilen kuantum mekaniğinden, özellikle Thomas-Fermi-Dirac modelinden ve 1950 lerde Slater in kuantum kimyasındaki çalışmalarından ortaya çıkan bir yöntemdir. Moleküler yapının hesaplanması için son yıllarda en yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bu yöntem daha az hesapsal çaba, daha düşük hesaplama süresi gerektirir ve bazı durumlarda (özellikle geçiş metal komplekslerinde) bu yöntemle hesaplanan veriler denel verilerle Hartree-Fock yönteminden elde edilen verilerden daha uyumlu olur.

DFT yönteminin odak noktası, Ψ dalga fonksiyonundan çok, ρ elektron yoğunluğudur. 'Fonksiyonel' adı şu gerçekten gelir. Molekülün enerjisi, $E(\rho)$ elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu ve elektron yoğunluğu ise $\rho(r)$ elektronun konumunun bir fonksiyonudur. Matematikte fonksiyonun fonksiyonu, fonksiyonel olarak adlandırılır. Bu nedenle yönteme 'yoğunluk fonksiyonel teori' denir. Yöntemde elektron yoğunluğunu oluşturmak için dolu orbitaller kullanılır ve elektron olasılık yoğunluğu aşağıdaki eşitlikten oluşturulur [39].

$$\rho(r) = \sum_m |\psi_m(r)|^2 \quad (2.18)$$

ve enerjiler aşağıdaki Kohn-Sham eşitliğinden hesaplanır.

$$\left\{ h_1 + j_0 \int \frac{\rho(2)}{r_{12}} d\tau_2 + E^{xc}(1) \right\} \psi_m(1) = E_m \psi_m(1) \quad (2.19)$$

Bu eşitlik E^{xc} terimi hariç Hartree-Fock eşitliğine benzerdir. Bu eşitlikte sol tarafta h_1 ile gösterilen ilk terim bir elektron kinetik ve potansiyel enerji katkısını veren moleküler Hamiltonian dır. Sol taraftaki ikinci terim elektron 1 ile elektron 2 arasındaki itme potansiyel enerjisidir. E^{xc} terimi değiş-tokuş korelasyon potansiyeli olarak adlandırılır. DFT hesaplamalarında ilk önce elektron yoğunluğu tahmin edilir. Kohn-Sham eşitlikleri öz uyumlu alan yöntemi ile iteratif olarak çözülür. E_m ve Ψ_m elde edilir. Kohn ve Sham'ın çalışmasını takiben ortaya çıkan DFT yöntemleri tarafından kullanılan yaklaşık fonksiyoneller elektronik enerjiiyi çeşitli kısımlara ayırır [40].

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{xc} \quad (2.20)$$

Burada E^T elektronların hareketinden ortaya çıkan kinetik enerji terimi, E^V çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisini tanımlayan

potansiyel enerji terimidir. E^J elektron-elektron itme terimidir. Çekirdek-çekirdek itmeleri hariç bütün terimler elektron yoğunluğu olan ρ nun bir fonksiyonudur. Bu nedenle fonksiyonel olarak ifade edilir. E^J aşağıdaki ifade ile verilir.

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(r_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(r_2) dr_1 dr_2 \quad (2.21)$$

$E^T + E^V + E^J$ toplamı yük dağılımının klasik enerjisine karşılık gelir. E^{XC} diğer elektron-elektron etkileşimlerini içine alan değiş-tokuş korelasyon terimidir. E^{XC} terimi enerjiye katkı yapan geri kalan terimleri göz önüne alır. Bu enerjiler kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrikliğinden ortaya çıkan değiş-tokuş enerjisi ve tekli elektronların hareketindeki dinamik korelasyondan ortaya çıkan korelasyon enerjisidir.

Hohenberg ve Kohn E^{XC} nin tamamıyla elektron yoğunluğundan belirleneceğini gösterdi. Genel olarak pratikte E^{XC} terimi yalnızca spin yoğunlukları ve onun olası bileşenlerini içeren bir integralle verilir.

$$E^{XC}(\rho) = \int f(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r), \nabla \rho_\alpha(r), \nabla \rho_\beta(r)) d^3r \quad (2.22)$$

Burada ρ_α α spin yoğunluğunu, ρ_β β spin yoğunluğunu ve ρ toplam elektron yoğunluğunu ($\rho_\alpha + \rho_\beta$) gösterir. E^{XC} genellikle aynı-spin ve karışık-spin etkileşimlerine karşılık gelen *değiş-tokuş* ve *korelasyon* bölümleri olmak üzere iki kısma ayrılır

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (2.23)$$

Bu eşitlikteki üç terim de elektron yoğunluğuna bağlıdır ve eşitliğin sağ tarafındaki iki terimi tanımlayan fonksiyoneller *değiş-tokuş* fonksiyonelleri [$E^X(\rho)$] ve *korelasyon* fonksiyonelleri [$E^C(\rho)$] olarak adlandırılır. Her bileşen iki farklı tipe sahip olabilir. *Lokal* fonksiyoneller yalnızca elektron yoğunluğu ρ ya bağlıdır. Oysa gradient-düzeltilmiş fonksiyoneller hem elektron yoğunluğu ρ ya hem de onun değişim ölçüsü olan $\nabla \rho$ ya bağlıdır. Lokal yoğunluk yaklaşımında değiş-tokuş fonksiyoneli aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} d^3r \quad (2.24)$$

Burada ρ , r nin bir fonksiyonudur. Eşitliğin bu şekli uniform bir elektron gazının değiş-tokuş enerjisini ifade etmektedir. Bununla birlikte LDA moleküler sistemleri tanımlamada eksikliklere sahiptir.

Becke gradient değiş-tokuş fonksiyoneli LDA değiş-tokuş fonksiyoneline bağlı olarak aşağıdaki gibi formüle etti [41].

$$E_{\text{Becke88}}^X = E_{\text{LDA}}^X - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3r \quad (2.25)$$

Bu formül yaygın olarak kullanılmaktadır. Burada $x = \rho^{4/3} |\nabla \rho|$, γ inert gaz atomların bilinen değiş-tokuş enerjisine uygun hale getirme parametresidir. Becke onun değerini 0.0042 Hartree olarak tanımlamıştır. Becke fonksiyoneli daha açık bir hale getiren bu eşitlik LDA değiş-tokuş fonksiyoneline bir düzeltme olarak tanımlanır.

Benzer olarak lokal ve gradient-düzeltilmiş korelasyon fonksiyonelleri vardır. Örneğin Perdew ve Wang tarafından lokal korelasyon fonksiyoneli için verilen ifade şöyledir [42].

$$E^C = \int \rho \varepsilon_C(r_s(\rho(r)), \zeta) d^3r \quad (2.26)$$

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3}$$

$$\zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta}$$

$$\varepsilon_C(r_s, \zeta) = \varepsilon_C(\rho, 0) + a_C(r_s) \frac{f(\zeta)}{f'(0)} (1 - \zeta^4) + [\varepsilon_C(\rho, 1) - \varepsilon_C(\rho, 0)] f(\zeta) \zeta^4$$

$$f(\zeta) = \frac{[(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2]}{2^{4/3} - 2}$$

Perdew ve Wang formülü Vosko, Wilk ve Nusair (VWN) korelasyon fonksiyoneli ile yakından ilişkilidir [43]. Yukarıdaki eşitliklerde r_s yoğunluk parametresi ve ζ spin polarizasyonudur. $\zeta=0$, α ve β yoğunluklarına karşılık gelir. $\zeta=1$ bütün α yoğunluğuna ve $\zeta=-1$ bütün β yoğunluğuna karşılık gelir. $f(0)=0$ ve $f(\pm 1)=1$ olduğuna dikkat ediniz. ε_C için genel ifade hem r_s hem de ζ ya bağlıdır. İfadenin son terimi karışık spin durumları için bir interpolasyon işlevi görür. $\varepsilon_C(r_s, 0)$, $\varepsilon_C(r_s, 1)$ ve $-a_C(r_s)$ değerlerini hesaplamak için aşağıdaki G fonksiyonu kullanılır.

$$G(r_s, A, \alpha_1, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, P) = -2A(1 + \alpha_1 r_s) \left(1 + \frac{1}{2A(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^{P+1})} \right) \quad (2.27)$$

Bu eşitlikte r_s hariç G için bütün argümanlar üniform elektron gazı (bulutu) üzerine doğru hesaplamaları üretmek için Perdew ve Wang tarafından çözülen parametrelerdir. Bu parametreler seti $\varepsilon_C(r_s, 0)$, $\varepsilon_C(r_s, 1)$ ve $-a_C(r_s)$ nin her birini değerlendirmek için kullanıldığında G nin değeri farklı olur.

Daha önce tartıştiğimiz değiş-tokuş fonksiyoneline benzer tarzda, lokal korelasyon fonksiyonu bir düzeltme gradienti ekleyerek iyileştirilebilir.

Saf DFT yöntemleri bir değiş-tokuş fonksiyoneli ile bir korelasyon fonksiyonelinin eşleşmesinden oluşur. Örneğin iyi bilinen B3LYP fonksiyoneline Becke'nin gradient değiş-tokuş fonksiyoneli ile Lee, Yang ve Parr'ın gradient düzeltilmiş korelasyon fonksiyoneli eşleşir [44].

Hibrit Fonksiyonelleri: Pratikte öz uyumlu Kohn-Sam DFT hesaplamaları SCF hesaplamasına benzer tarzda bir iteratif prosedür ile yapılır. Hartree-Fock teori ile DFT arasında böyle bir benzerlik olduğu Kohn ve Sam tarafından bildirilmiştir.

Hartree-Fock teori formülasyonunun bir parçası olarak bir değiş-tokuş terimi içerir. Son zamanlarda Becke DFT değiş-tokuşu ile HF nin bir karışımını içeren fonksiyonelleri şu şekilde formüleştirdi [45].

$$E_{\text{hibrit}}^{\text{XC}} = c_{\text{HF}} E_{\text{HF}}^{\text{X}} + c_{\text{DFT}} E_{\text{DFT}}^{\text{XC}} \quad (2.28)$$

Burada c ler sabitlerdir. Örneğin bir Becke tarzı üç-parametre fonksiyoneli aşağıdaki ifade ile tanımlanabilir.

$$E_{\text{B3LYP}}^{\text{XC}} = E_{\text{LDA}}^{\text{X}} + c_0 (E_{\text{HF}}^{\text{X}} - E_{\text{LDA}}^{\text{X}}) + c_x \Delta E_{\text{B88}}^{\text{X}} + E_{\text{VWN3}}^{\text{C}} + c_c (E_{\text{LYP}}^{\text{C}} - E_{\text{VWN3}}^{\text{C}}) \quad (2.29)$$

Burada c_0 parametresi HF ve LDA değiş-tokuşunun herhangi bir karışımına izin veren bir sabittir. İlaveten LDA değiş-tokuşuna Becke gradient düzeltmesi olan c_x parametresi de dahil edilir. Benzer olarak VWN3 lokal korelasyon fonksiyoneli kullanılır ve bu fonksiyonel obsiyonel olarak LYP korelasyon düzeltmesi olan c_c parametresiyle düzeltilir. B3LYP fonksiyoneline bu parametre değerleri Becke tarafından özelleştirilmiştir. Becke bu parametre değerlerini atomlaşma enerjisi, iyonlaşma enerjisi, proton ilgisi ve G1 molekül setinde birinci sıra atomik enerjileri uygun hale getirerek $c_0=0.20$, $c_x=0.72$ ve $c_c=0.81$ şeklinde belirledi. Becke'nin çalışmasında VWN3 ve LYP den daha çok Perdew-Wang'ın korelasyon fonksiyoneli kullandığına dikkat ediniz.

LYP için Perdew ve Wang'ın 1991 gradient düzeltilmiş korelasyon fonksiyonelinin yer değiştirilmesi gibi, aynı tarzda bileşen fonksiyonelleri değiştirerek ve üç parametrenin değerlerini ayarlayarak farklı fonksiyoneller oluşturulabilir.

2.4 Temel setler

Bir moleküler sistem içindeki atomik orbitallerin matematiksel gösterimine temel set denir. Moleküler orbitaller atomik orbitallerin doğrusal bileşiminden elde edilir. ψ_m moleküler orbitali N tane ϕ_ρ atomik orbitalinden oluşmuşsa doğrusal bileşim şu şekilde yazılır.

$$\psi_m = \sum_{\phi\rho=1}^N c_{\rho m} \phi_\rho \quad (2.30)$$

Burada N temel setin büyüklüğünü, ϕ_ρ atomik orbital dalga fonksiyonunu ve $c_{\rho m}$ ρ atomunun ϕ_ρ atomik orbitalinin m inci moleküler orbitale olan katkısını gösterir. Atomik orbitallerin dalga fonksiyonları radyal ve açısal dalga fonksiyonlarının çarpımı olup, şu şekilde gösterilir.

$$\phi_\rho = R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\theta, \phi) \quad (2.31)$$

Atomik orbitaller için temel fonksiyonlar olarak hidrojen benzeri orbitaller, Slater tipi orbitaller (STO) ve Gaussian tipi orbitaller (GTO) vardır. Ab initio hesaplamalarında temel fonksiyon olarak STO ya da GTO kullanılır. STO aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$\phi_{\text{STO}} = Y_{l,m_l} f(r) e^{-\alpha r} \quad (2.32)$$

Hesaplamalarda STO kullanılması durumunda üç ve dört merkezli integrallerin değerlendirilmesi aşırı zaman alır. Bu nedenle ab initio hesaplamalarında daha çok GTO kullanılır. Gaussian tipi orbitaller şu formda verilir.

$$\phi_{\text{GTO}} = Y_{l,m_l} f(r) e^{-\alpha r^2} \quad (2.33)$$

Bu fonksiyonlarda atomik orbitallerin açısal kısmı olan Y_{l,m_l} GTO ve STO için aynıdır. Sadece radyal kısımda farklılık vardır. Burada α radyal fonksiyonun büyüklüğünü belirleyen bir sabittir. Temel setler, temel fonksiyonların sayısına ve türüne göre STO-3G, 3-21G, 6-31G, LANL2DZ gibi sembollerle gösterilir. Bir temel setteki temel fonksiyon sayısı arttıkça elde edilen sonuçlar doğru olur. Aşağıda bazı temel setler açıklanmıştır [32].

2.4.1 Minimal temel setler

Moleküldeki her atom için minimum sayıda temel fonksiyon kullanan temel setlerdir. Minimal temel setlerde bir molekül için kullanılacak temel fonksiyon sayısı moleküldeki atom sayısına ve atom orbital sayısına bağlıdır. Örneğin STO-3G temel seti bir minimal

temel settir. Bu temel setteki STO, temel fonksiyon olarak Slater tipi orbitallerin kullanıldığını ve 3G terimi ise temel fonksiyon başına üç tane ilkel Gaussian fonksiyonunun kullanıldığını ifade eder. STO-3G temel setine göre CH₄ molekülü için kullanılacak temel fonksiyon sayısı şu şekilde bulunur. Hidrojen ve karbon atomlarının konfigürasyonları şöyledir.

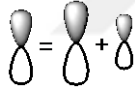
[H]: 1s

[C]: 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z

Bu konfigürasyonlara göre kullanılacak temel fonksiyon sayısı $4 \times 1(\text{H}) + 1 \times 5(\text{C}) = 9$ bulunur.

2.4.2 Yarılmış (split) değerlik temel setleri

Moleküldeki atomların iç kabuklarda bulunan orbitallerinin yarılmadığını, ancak her değerlik orbitalinin büyüklükleri farklı olan iki orbitale yarıldığını kabul eden temel setlerdir. Bu temel setlere göre orbitalin şekli değişmez ancak büyüklüğü değişir. Aşağıda gösterildiği gibi karbon atomunun bir p orbitalinin büyüklükleri farklı olan iki orbitale yarıldığı kabul edilir.



Böylelikle kullanılacak temel fonksiyon sayısı arttığından hesaplamalardan elde edilen sonuçlar daha doğrudur. 3-21G ve 6-31G gibi temel setler yarılmış değerlik temel setleridir. Yarılmış değerlik temel setlerine göre CH₄ molekülü için kullanılacak temel fonksiyon sayısı şu şekilde bulunur. Hidrojen ve karbon atomlarının yarılmış değerlik temel setlerine göre konfigürasyonları şöyledir.

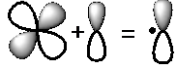
[H]: 1s, 1s*

[C]: 1s, 2s, 2s*, 2p_x, 2p_x*, 2p_y, 2p_y*, 2p_z, 2p_z*

Bu konfigürasyonlara göre kullanılacak temel fonksiyon sayısı $4 \times 2(\text{H}) + 1 \times 9(\text{C}) = 17$ bulunur. 3-21G ve 6-31G temel setleri için kullanılacak temel fonksiyon sayıları aynı, ancak temel fonksiyon başına kullanılacak ilkel Gaussian fonksiyonları sayısı farklıdır.

2.4.3 Polarize temel setler

Polarize temel setler hidrojene bazı p fonksiyonlarını, karbon, azot ve oksijen gibi ağır atomlara d fonksiyonlarını ve geçiş metallerine f fonksiyonlarını katan temel setlerdir. Böylelikle hem kullanılan temel fonksiyon sayısı artmakta hem de orbital şekli değişmektedir. Örneğin karbon atomuna d fonksiyonunun katılması ile orbital şekli aşağıdaki gibi değişir.



6-31G(d)=6-31G* ve 6-31G(d,p)=6-31G** temel setleri polarize temel setlerdir. Bunlardan ilki orta büyüklükteki sistemleri içeren hesaplamalarda yaygın olarak kullanılan ve ağır atomlara d fonksiyonunun katıldığını gösteren bir polarize temel settir. İkinci temel set ise p fonksiyonunu hidrojene ve d fonksiyonunu ağır atomlara katan bir polarize settir.

Temel fonksiyon sayısı daha da artırılarak elde edilen polarize temel setler de vardır. Örneğin 6-31G(2d,2p) temel seti her ağır atom başına bir yerine iki d fonksiyonunun, her bir hidrojen atomu başına iki p fonksiyonunun katıldığını belirtir.

2.4.4 Dağınık (diffuse) fonksiyonları içeren temel setler

s ve p tipi orbitallerin uzayın daha büyük bir bölümünü işgal ettiğini varsayan temel setlerdir. Bu tür temel setler genellikle elektronları çekirdekten uzak olan sistemler için önemlidir. Böyle sistemlere, eşleşmemiş elektronları olan moleküller, negatif yük içeren sistemler, uyarılmış durumdaki sistemler, radikaller, düşük iyonlaşma enerjisine sahip olan sistemler örnek verilebilir. Temel setlere dağınık fonksiyonların katılması + işaretiyle gösterilir.

6-31+G(d)=6-31+G* ve 6-31++G(d,p)=6-31+G** temel setleri dağınık fonksiyonları içeren temel setlerdir. Bunlardan ilki ağır atomlara d fonksiyonuna ilaveten dağınık fonksiyonların da katıldığını belirtir. İkinci temel set ise ağır atomlara d, hidrojene p fonksiyonunun katıldığını ayrıca ağır atomlara ve hidrojene dağınık fonksiyonların katıldığını gösteren bir temel settir.

2.4.5 Yüksek açısall momentumlu temel setler

Dağınlık fonksiyonları içeren temel setlerde polarize fonksiyon sayısı artırılarak çoklu polarize fonksiyonları içeren temel setler elde edilir. Bu tür temel setler yüksek açısall momentumlu temel setler olarak bilinir.

6-311++G(2df,2pd) temel seti yüksek açısall momentumlu bir temel settir. Bu temel set her bir ağır atoma iki tane d ve bir tane f fonksiyonunun katıldığını, hidrojen atomlarına ise iki tane p ve bir tane d fonksiyonunun katıldığını, ayrıca ağır atomlara ve hidrojene dağınlık fonksiyonların katıldığını da belirtir. Yüksek açısall momentumlu temel setler, özellikle DFT ve MP2 gibi elektron korelasyon yöntemlerinde tercih edilir. HF hesaplamalarında gerek duyulmaz.

Periyodik tabloda atomların buldukları periyoda göre bazı büyük temel setler kullanılır. Örneğin yüksek açısall momentumlu 6-311+G(3df,2df,p) temel seti ikinci ve daha yüksek periyotlarda bulunan atomlar için kullanılır.

2.4.6 Üçüncü sıra ötesi atomlar için kullanılan temel setler

Periyodik tablonun üçüncü periyodundan sonraki atomlar için kullanılan temel setler oldukça farklıdır. LANL2DZ (Los Alamos National Laboratory 2 Double-Zeta), CEP-4G (Compact effective potentials) ve SDD temel setleri bunlardan üçüdür. Bu temel setler belli sayıda iç elektron için etkin iç potansiyel (ECP) kullanır.

2.5 Moleküler Geometri

Moleküler geometri moleküldeki atomların üç boyutlu düzenlenmesidir. Moleküllerin erime ve kaynama noktaları, yoğunlukları, çözünürlükleri, sertlikleri, yumuşaklıkları, asitlik ve bazlıkları, iyonlaşma enerjileri, elektron ilgileri, elektronegatiflikleri gibi moleküler özellikler molekül geometrisine bağlıdır. Kısaca bütün fiziksel ve kimyasal özellikler molekül geometrisi ile ilişkilidir. Molekül geometrileri denel olarak X-ışınları kırınımı yöntemi ile hesapsal olarak geometri optimizasyonu ile bulunabilir.

2.5.1 X-ışınları kırınımı yöntemi

Molekül geometrisi, moleküllerde ve katılarda denel olarak X-ışınları kırınımı yöntemi ile belirlenir [1]. X-ışınları yapı tayini anorganik kimyada organik kimyadakinden daha önemli rol oynar. Çünkü anorganik moleküller ve katılar yapı ve bağ yönünden çok çeşitlidir. Bu nedenle spektroskopik verilerden çıkarılan sonuçlar organik moleküller için yeterli, fakat yeni anorganik moleküllerin kesin tanımlanması için yeterince başarılı değildir.

X-ışınları kırınımı yöntemine göre yapısı bulunacak bileşiğin tek kristali X-ışın yolu üzerine yerleştirilir. Kristal, X-ışınlarını belirli bir açıda kırar ve dedektör kırılan ışın doğrultusunda yerleştirilerek kırılan şiddet ölçülür. Bilgisayar denetiminde her kırınım için dedektör taranır, şiddet kaydedilir ve depolanır. Genellikle 1000 den fazla kırınım için şiddet ve konum verileri toplanır. Bu kırınım ve konum verilerinden atomların dizilişi için bir deneme yapısı elde edilir. Deneme yapısı ile X-ışınları kırınımı şiddetlerinden hesaplanan yapı arasında tatmin edici bir uyum bulunana kadar işleme devam edilir.

Moleküllerin X-ışınları yapısı ORTEP diyagramı (Oak Ride Thermal Ellipsoid Program) olarak verilir. ORTEP diyagramı katı haldeki moleküllerde atomların konumlarını bağ uzunluklarını ve bağ açılarını gösterir.

2.5.2 Geometri optimizasyonu

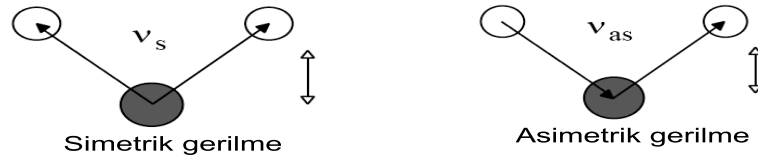
Hesaplamalı kimyada molekül geometrileri, moleküllerdeki atomların konumları, bağ uzunlukları ve bağ açıları geometri optimizasyonu ile yani iş tipi olarak (opt) seçimiyle elde edilir. Bunun için molekülün yaklaşık yapısı çizilir, bir yöntem ve bir temel set seçilip optimize yapı bulunur. Optimize yapıdan moleküllerin birçok moleküler özelliği öngörülebilir. Bunlar arasında molekülün toplam enerjisi, moleküler orbitallerinin enerjileri, moleküler orbitallerin kontur diyagramları, moleküler orbital katsayıları, dipol moment, titreşim frekansları ve IR sapektrumu, atomik yükler, sıcaklığa bağlı toplam enerjiler, kararlı izomerler, moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları, sertlikleri, yumuşaklıkları, asitlikleri, bazlıkları, iyonlaşma enerjileri, elektron ilgileri, elektronegatiflikleri gibi birçok moleküler özellik öngörülebilir.

2.6 Titreşim spektroskopisi

Titreşim hareketleri moleküllerin özel bir hareket türü olup, moleküllerdeki atomların bağ uzunluklarını veya bağ açılarını değiştirecek şekilde yaptıkları hareketlerdir. N atomlu bir molekülün $3N$ tane hareketi vardır. Bunlardan 3 tanesi x, y ve z eksenleri doğrultusundaki öteleme hareketlerine ait olduğundan kalan $3N-3$ tane hareket dönme ve titreşime aittir. Doğrusal olmayan moleküller için x, y ve z eksenleri etrafındaki 3 tane dönme hareketi $3N-3$ ten çıkarıldığında kalan $3N-6$ tane hareket titreşim hareketidir. Doğrusal bir molekülde ise z eksenini etrafındaki dönme enerji gerektirmediğinden x ve y eksenleri etrafındaki 2 tane dönme hareketi $3N-3$ ten çıkarıldığında kalan $3N-5$ hareket titreşim hareketleridir. Doğrusal olmayan moleküllerin $3N-6$ ve doğrusal moleküllerin $3N-5$ tane hareketine molekülün *temel titreşim hareketleri* denir. Bir molekülün temel titreşim hareketleri bağ gerilme ve açı bükülme titreşimleri olmak üzere ikiye ayrılır.

2.6.1 Bağ gerilme titreşimleri

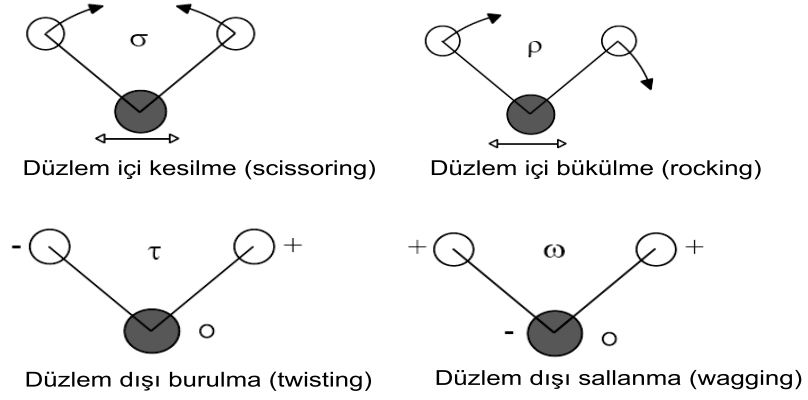
Moleküllerin bağ uzunluklarını değiştiren titreşimlerdir. Bunlar kendi içinde simetrik bağ gerilme (ν_s) ve antisimetrik bağ gerilme (ν_{as}) titreşimleri olmak üzere ikiye ayrılır. Bir molekülde bağ gerilme titreşim hareketlerinin sayısı $N-1$ e eşittir. Şekil 12 de çok atomlu moleküllerdeki simetrik ve asimetric bağ gerilme titreşimleri gösterilmiştir.



Şekil 12 Çok atomlu moleküllerdeki bağ gerilme titreşimleri

2.6.2 Açı bükülme titreşimleri

Moleküllerin bağ açılarını değiştiren titreşim hareketleridir. Düzlem içi açı bükülme ve düzlem dışı açı bükülme titreşimleri olmak üzere ikiye ayrılır. Doğrusal olmayan bir molekül $2N-5$, doğrusal bir molekül ise $2N-4$ tane açı bükülme moduna sahiptir ve çok atomlu moleküllerde dört tip açı bükülme hareketi vardır. Bunlar kesilme (scissoring), bükülme (rocking), sallanma (wagging) ve burulma (twisting) dir. Çok atomlu bir moleküldeki açı bükülme titreşim tipleri Şekil 13 de görülmektedir.



Şekil 13 Çok atomlu moleküllerdeki açı bükülme titreşimleri

2.6.3 Titreşim enerjisi

Titreşim hareketlerinden kaynaklanan enerjiye *titreşim enerjisi* denir. Bir molekülün titreşim hareketlerinin harmonik olduğu kabul edilirse titreşim enerjisi kuantum mekaniksel olarak türetilen

$$E_v = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)h\nu \quad (2.34)$$

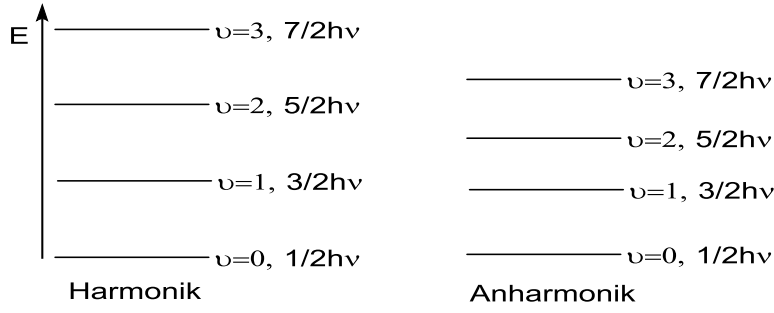
bağıntısı ile verilir [46]. Burada ν (upsilon) titreşim kuantum sayısı olup $\nu=0, 1, 2, \dots$ değerlerini alır. Her titreşim kuantum sayısı belli bir enerjiye karşılık geldiğinden titreşim enerjisi kuantlıdır. Her molekülün titreşim enerjisi kendine özgü değerlerdedir. Titreşim enerji bağıntısına göre $\nu=0$ ve $\nu=1$ enerji düzeyleri arasındaki enerji farkı

$$\Delta E_v = (1 + 1/2)h\nu - (0 + 1/2)h\nu = h\nu \quad (2.35)$$

bulunur. Bu, ardışık iki titreşim enerji düzeyi arasındaki enerji farkının $h\nu$ ye eşit olduğunu gösterir. Moleküllerin titreşimleri anharmonik olduğundan yukarıdaki bağıntının daha doğru formu

$$E_v = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)h\nu - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 h\nu x_e + \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3 h\nu y_e - \dots \quad (2.36)$$

şeklinde dir. Burada x_e ve y_e anharmoniklik sabitleridir. $|x_e| > |y_e|$ olduğundan çoğunlukla ilk terim kullanılır. Moleküller için harmonik ve anharmonik titreşim enerji düzey diyagramı Şekil 14 te verilmiştir.



Şekil 14 Moleküllerin harmonik ve anharmonik titreşim enerji düzeyi diyagramı

Şekil 14 deki ilk diyagram gerçekte harmonik titreşimler için geçerlidir. Moleküllerdeki titreşimler anharmoniktir. Anharmonik titreşimci de titreşim kuantum sayısı arttıkça titreşim enerji düzeyleri giderek birbirine yaklaşır.

Titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişlere titreşimsel geçişler denir. Titreşimsel geçişler için seçim kuralı $\Delta\nu = \pm 1$ dir. Bir molekülde $\Delta\nu = \pm 1$ geçişine karşılık gelen titreşim frekansları molekülün temel titreşim modlarının frekanslarıdır. Örneğin H₂O molekülünde bu geçişe karşılık üç frekans söz konusudur. Çünkü molekülün üç temel titreşim modu vardır. Dört temel titreşim modu olan CO₂ içinde üç frekans söz konusudur. Bunun nedeni CO₂ de iki açılı bükülme titreşiminin eş enerjili olmasıdır.

2.6.4 Titreşim Frekansı

Titreşim enerji bağıntısında $\nu = c\bar{\nu}$ olduğundan iki atomlu bir molekülün harmonik titreşim yaptığı düşünülürken titreşim frekansı cm^{-1} olarak

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.37)$$

bağıntısı ile verilir. Burada μ indirgenmiş kütle olup bağlı atomların kütleleri m_1 ve m_2 olmak üzere indirgenmiş kütle

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \frac{1}{N_A} \quad (2.38)$$

bağıntısından bulunur. Bağıntıda m_1 ve m_2 tek bir atomun kütleleri, M_1 ve M_2 ise bağlı atomların mol kütleleridir. k ise bağ kuvvet sabitidir. Bağ kuvvet sabiti bağ kuvvetinin nicel bir ölçüsüdür. Birimi SI da N/m, CGS de dyn/cm dir. Bazı kaynaklarda mdyn/A⁰ birimi kullanılır. 1 mdyn/A⁰=10⁵ dyn/cm dir. Burada $\bar{\nu}$ dalga sayısı olmasına rağmen geleneksel

olarak titreşim spektroskopisinde frekans olarak adlandırılır. Bu bağıntıdan hesaplanan değerlerden yararlanarak hangi pikin hangi bağ gerilme titreşimine ait olduğu öngörülür. İnfrared spektrumlarının bu yolla analizine *fonksiyonel grup analizi* denir.

2.6.5 Titreşim spektrumunda gözlenebilen pikler

Titreşimsel geçişler için gerekli ışınların dalga boyları elektromagnetik spektrumun orta IR bölgesine tekabül ($500-3500 \text{ cm}^{-1}$) eder. Bu nedenle bir molekülde titreşimsel geçişleri sağlamak için molekül üzerine infrared ışınları gönderilir. Işın soğuran molekül daha üst titreşim enerji düzeylerine çıkar. Yani molekül titreşimsel olarak uyarılmış duruma geçer. Moleküllerdeki titreşimlerin anharmonikliği nedeniyle bir molekülün IR spektrumunda deneysel olarak üç tür pik gözlenebilir.

a) Temel titreşim pikleri: $\Delta v = \pm 1$ geçişine karşılık gelen piklerdir. Bu pikler diğer piklere göre genellikle daha şiddetlidir. Örneğin H_2O molekülünün spektrumunda 1545 , 3652 ve 3756 cm^{-1} de gözlenen pikler temel titreşim pikleridir.

b) Üstton pikleri: Moleküler titreşimlerin anharmonik olması nedeniyle $\Delta v = \pm 2, \pm 3$, olan geçişlere karşılık gözlenen piklerdir. Temel titreşim piklerinin frekansları ν_1, ν_2 ve ν_3 ise, üstton pikleri $\sim 2\nu_1, \sim 3\nu_1$ ya da $\sim 2\nu_2$ gibi frekanslarda gözlenir.

c) Kombinasyon pikleri: Frekansları temel titreşim piklerinin frekanslarının toplamına ya da farkına eşit veya yakın olan piklerdir. Temel titreşim frekansları ν_1, ν_2 ve ν_3 olan bir molekülün spektrumunda $\sim(\nu_1+\nu_2), \sim(\nu_1-\nu_2)$ ya da $\sim(\nu_1+\nu_3)$ gibi frekanslarda gözlenen piklerdir.

2.6.6 İnfrared aktiflik

Bir molekülün her titreşim modu infrared spektrumunda bir pik vermeyebilir. İnfraredde gözlenen modlar *infrared aktif* mod olarak adlandırılır. Bir titreşimsel geçişin infrared spektrumunda gözlenebilirliği IR pikinin şiddeti ile ilgilidir. Bir infrared absorpsiyon pikinin şiddetti aşağıdaki integralin karesi ile orantılıdır [46].

$$\int \psi_0 \mu \psi_j d\tau \quad (2.39)$$

Burada ψ_0 , temel durumdaki molekülün titreşim dalga fonksiyonu ve ψ_j ise titreşimsel olarak uyarılmış molekülün titreşim dalga fonksiyonudur. $\mu = \sum e r$ olup titreşimsel geçiş

esnasında yük göçünü temsil eder ve bu nedenle *geçiş momenti* olarak adlandırılır. Geçiş momentinin x, y ve z eksenleri üzerindeki bileşenleri x, y ve z olmak üzere $\mu = \mu_x + \mu_y + \mu_z$ yazılabilir. Buna göre yukarıdaki integral, aşağıda gösterildiği gibi üç integralin toplamı olarak düşünülür.

$$e \left[\int \psi_0 x \psi_j d\tau + \int \psi_0 y \psi_j d\tau + \int \psi_0 z \psi_j d\tau \right] \quad (2.40)$$

Bir titreşimsel geçişin infraredde gözlenebilmesi için bu integrallerden en az biri sıfırdan farklı olmalıdır. Temel durumdaki moleküllerin titreşim dalga fonksiyonları (ψ_0) daima tam simetriktir. ψ_j titreşim modu da x, y ve z koordinatlarından en az biri ile aynı simetri türünde ise yukarıdaki integral sıfırdan farklı olacaktır. Bunun anlamı bir titreşim modu x, y ve z koordinatlarından en az biri ile aynı simetri türünde ise infrared aktiftir ve infrared spektrumunda pik verir demektir.

2.6.7 Moleküllerin IR spektrumlarının hesaplanması

Hesaplamalı kimyada bütün temel titreşim modlarına ait frekanslar hesaplanır. Yani hesaplamalı kimyada üstton ve kombinasyon pikleri elde edilmez. Ancak bazı temel titreşim modlarının absorpsiyon şiddetleri düşüktür. Absorpsiyon şiddeti düşük olan titreşim modları infrared inaktif demektir. Bir titreşim modunun şiddeti molar absorpsiyon katsayısı ile ilgilidir. Molar absorpsiyon katsayısının tanımı şöyledir [47].

$$\epsilon = \frac{A}{bc} = \frac{1}{\text{cm} \frac{\text{mol}}{L}} = \frac{L}{\text{mol.cm}} \quad (2.41)$$

Genellikle molar absorpsiyon katsayısı (şiddeti) düşük olan titreşim modları değerlendirilmeye alınmaz.

Hesaplamalı kimyada optimizasyon sürecinde iş tipi olarak opt+freq seçildiğinde moleküller optimize edilir ve titreşim frekansları hesaplanır. Molekül temel durumda (Ground State) yani bir lokal minimumda ise molekülün tüm titreşim frekansları pozitifdir. Yani sanal frekans sayısı sıfırdır. Optimize yapının titreşim frekansları, moleküler titreşimlerin harmonik olduğu varsayılarak hesaplanır. Bu nedenle sadece temel titreşim bandları ve frekansları elde edilir. Her hesaplama seviyesinde anharmonik frekansları elde etmek için bir ölçü faktörü vardır. Bu ölçü faktörü ile harmonik frekanslar çarpılarak anharmonik frekanslar elde edilir. Bazı hesaplama seviyeleri ve ölçü faktörleri Çizelge 2 de verilmiştir [32,48].

Çizelge 2 Bazı hesaplama seviyeleri ve ölçü faktörleri

Metot	Ölçü Faktörü	
	Frekans	ZPE/Termal
HF/3-21G	0.9085	0.9409
HF/6-31G(d)	0.8929	0.9135
BLYP/6-31G(d)	0.9940	1.0119
B3LYP/6-31G(d)	0.9613	0.9804
B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d,p)	0.9611	-

IR spektrumunda gözlenen pik sayısı, pikin konumu (cm^{-1} olarak frekansı) ve pikin molar absorpsiyon katsayısı (şiddeti) göz önüne alınarak moleküler yapı belirlenir.

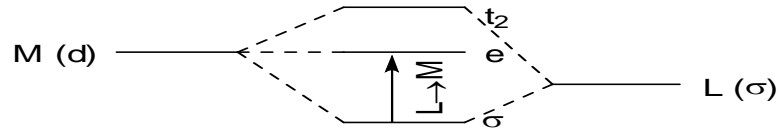
2.7 Moleküllerin elektronik absorpsiyon spektrumları

Moleküllerdeki elektronik geçişleri inceleyen spektroskopi dalına elektronik spektroskopi, elektronik spektroskopiden elde edilen sinyaller topluluğuna da elektronik spektrum denir. Her izinli elektronik geçiş, elektronik spektrumda bir çizgi verir. Elektronik geçişle birlikte dönme ve titreşimsel geçişler de olduğundan elde edilen sinyal bir band şeklindedir. Elektronik geçişler için gerekli enerji elektromagnetik spektrumun UV-VIS bölgesine tekabül eder. Geçiş metal komplekslerinde ya da organometalik bileşiklerde görülen elektronik geçişler iki grupta grupta toplanabilir. Bunlar yük aktarım geçişleri ve $d \rightarrow d$ veya ligant alan geçişleridir.

2.7.1 Yük Aktarım Geçişleri

Yük aktarım geçişleri liganttan metale (LMCT), metalden liganda (MLCT), bir liganttan başka bir liganda (LL'CT) ve bir ligant içi (ILCT) yük transfer (CT) geçişleri olmak üzere dörde ayrılır [49]. Bu geçişler π verici ve π alıcı ligantlardan kaynaklanır ve genellikle UV bölgede gözlenir.

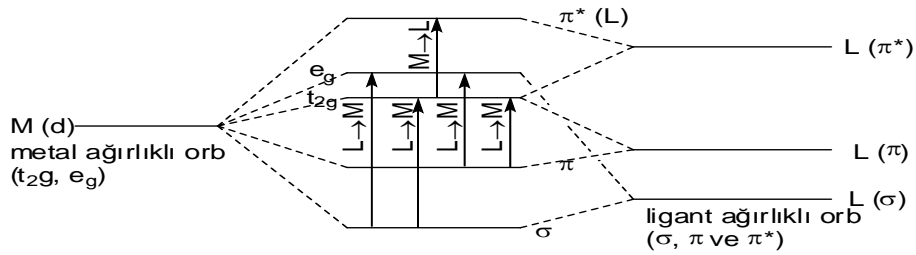
Şekil 15 te görüldüğü gibi LMCT geçişinde elektron ligant ağırlıklı bir orbitalden metal ağırlıklı bir orbitale geçer.



Şekil 15 LMCT geçişi için MOED

Bu geçişin gözleendiği komplekslerde ligant yalın çiftler bulundurur ve metal düşük enerjili boş orbitale sahiptir [46]. LMCT geçişlerinin en belirgin örnekleri yüksek değerlikli metallerin tetraoksoanyonlarıdır. Bunlara $[\text{CrO}_4]^{2-}$, $[\text{MnO}_4]^-$ ve $[\text{ReO}_4]^-$ örnek verilebilir. Bilindiği gibi bu iyonlar tetrahedral geometridedir. Metal katyonları d elektronları içermediğinden e orbitalleri boştur. Şekil 15 te görüldüğü gibi yük aktarım geçişinde okso ligandının yalın çiftlerinden biri e orbitaline geçer.

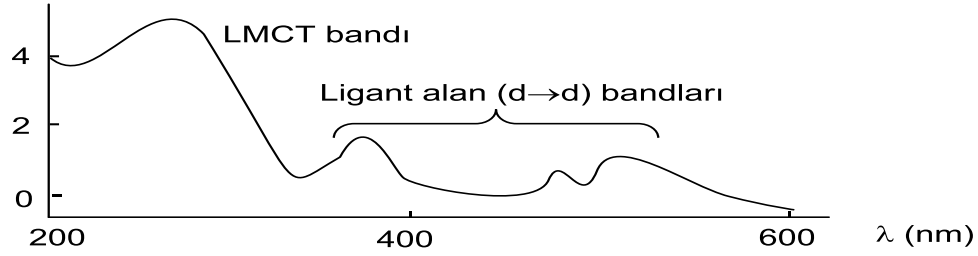
MLCT geçişi, metal ağırlıklı bir orbitalden ligant ağırlıklı bir orbitale elektronun geçmesidir. Bu geçişler özellikle piridin ve bipyridin gibi aromatik ligant içeren komplekslerde gözlenir [46]. Fe^{2+} nın kolorimetrik tayininde kullanılan tris(bipyridin)demir (II) kompleksinin kırmızı rengi MLCT geçişinden ileri gelir. Şekil 16 da görüldüğü gibi Fe^{2+} nın d orbitalindeki bir elektron bipyridinin π^* moleküler orbitaline geçer.



Şekil 16 MLCT geçişi için MOED

Geçiş metal komplekslerinin elektronik spektrumlarında gözlenen yük aktarım bantları şiddetlerine ve çözücü etkisine bakılarak diğer bantlardan ayırt edilebilir. Yük aktarım bantlarının şiddeti oldukça yüksektir. Bu bantları belirlemenin bir diğer yolu, çözücü etkisini gözlemektir. Çözücü ile bu bantların konumu değişmektedir. Ayrıca komplekse yeni bir ligant ilavesi ligant alan bantlarında önemli değişikliklere neden olur. Sulu çözeltide $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ kompleksinin şematik elektronik spektrumu Şekil 17 de

verilmiştir [46]. Bu spektrum üzerinde yük aktarım bandı ve ligant alan bantları etiketlenmiştir.



Şekil 17 Sulu çözeltide $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ kompleksinin elektronik spektrumu

2.7.2 Ligant Alan ($d \rightarrow d$) Geçişleri

Kristal alan kuramının en büyük başarısı komplekslerin $d \rightarrow d$ geçişlerinden kaynaklanan elektronik spektrumlarını açıklayabilmesidir. Bu kurama göre kristal alanda yarılmaya uğrayan d orbitalleri arasında elektronik geçişler olmakta ve bu geçişler elektronik spektrumda soğurma bantları vermektedir. $d \rightarrow d$ geçişi kavramı kristal alan kuramına göre geçerli bir kavramdır. Komplekslerde metal-ligant etkileşimi kovalent karakter taşıdığından d orbitalleri saf d orbitalleri olarak düşünülemez ve bu nedenle $d \rightarrow d$ geçişleri yerine ligant alan geçişleri teriminin kullanılması daha uygundur. Ligant alan geçişlerinden kaynaklanan elektronik spektrumların analizinde başlangıç noktası, serbest metal iyonudur. Serbest metal iyonunun elektron konfigürasyonuna karşılık gelen terim sembolleri belirlenir. Kompleks geometrisine bağlı olarak terimlerin yarıлма şemaları çizilir. Elektronik geçişler için seçim kuralları göz önüne alınarak olası geçişler belirlenir. Komplekslerin renkleri görünür bölgede ışın soğurmasından kaynaklandığından bu geçişlerden oluşan bandlar görünür bölgede ortaya çıkar.

2.7.3 Elektronik absorpsiyon spektrumlarının hesaplanması ve yorumlanması

Hesaplamalı kimyada moleküllerin elektronik olarak uyarılmış durumlarını da modellemek olasıdır. Hesaplamalı kimya yöntemleriyle moleküllerin uyarılmış elektronik durumları modellenerek elektronik absorpsiyon spektrumları ve bir absorpsiyon bandını oluşturan elektronik geçişler belirlenebilir. Bunun için önce molekül uygun bir seviyede optimize edilir. Çıktı dosyası alınıp giriş dosyası yapılır ve optimizasyon seviyesinde iş tipi olarak

'enerji' seçilip, zaman bağımlı (TD) hesap yapılır. Bu hesapta dolu moleküler orbitallerden boş moleküler orbitallere kaç tane elektronik geçişin inceleneceği kullanıcı tarafından belirlenir ve durum sayısı giriş dosyasında belirtilir. Ayrıca uyarma ile elde edilecek durumların spin katlılıkları (singlet veya triplet) belirlenir.

Elektronik spektrumları yorumlamada önce spektrum incelenir, absorpsiyon katsayısı ya da osilatör kuvveti yüksek olan bandlar göz önüne alınır. Çünkü absorpsiyon katsayısı düşük olan elektronik geçişler yasak olan geçişlerdir. Yasak olan geçişler gözlenebilir şiddette bir absorpsiyon bandı oluşturmazlar. Bu bandları oluşturan elektronik geçişler bulunur. Elektronik geçişlerin olduğu orbitallerin karakterleri (OC)

$$\%OC = \frac{n^2}{\sum n^2} \times 100 \quad (2.42)$$

bağıntısından belirlenir [49]. Bağıntıda n atomik orbital katsayısı ve $\sum n^2$ belli bir moleküler orbitaldeki bütün atomik orbital katsayılarının kareleri toplamıdır. n değerleri hesap çıktı dosyasından alınır. Sadece atomik orbital katsayıları göz önüne alınarak da orbital karakterleri belirlenebilir. Bunun için bir moleküler orbitaldeki atomik orbital katsayılarını incelemek yeterlidir. Çünkü bir moleküler orbital katsayısı büyük olan atomik orbitalin karakterini taşır. Absorpsiyon bandı birden çok elektronik geçişten oluşmuş ise geçiş karakteri (TC)

$$\%TC = \frac{t^2}{\sum t^2} \times 100 \quad (2.43)$$

bağıntısından bulunarak, geçişin ağırlıklı olarak hangi orbitaller arasında olduğu belirlenir [49]. Burada t her uyarma için dalga fonksiyon katsayısı ve $\sum t^2$ bir bandı oluşturan elektronik geçişlerin dalga fonksiyon katsayılarının kareleri toplamıdır. t değerleri TD hesap çıktı dosyalarından alınır. Geçiş karakteri sadece her uyarma için dalga fonksiyon katsayıları incelenerek de belirlenebilir. Çünkü dalga fonksiyon katsayısı büyük olan geçişin geçiş karakteri yüksektir.

Bu değerlendirmelere göre bir bandın bir yük aktarım geçişinden mi, bir yoksa d→d geçişinden mi oluştuğu bulunabilir. Yük aktarım geçişinden oluşmuşsa türü (MLCT, LMCT, LL'CT ve ILCT) belirlenmiş olur. d→d geçişi ise hangi tür d orbitalleri arasında gerçekleştiği bulunabilir.

2.8 Moleküllerin NMR spektrumları

Spine sahip atom çekirdekleri içeren kimyasal türler bir magnetik alana konulduğunda, atom çekirdeğinin magnetik momenti ile uygulanan magnetik alanın magnetik momentinin farklı yönelmeleri sonucu, atom çekirdeğinin bulunduğu enerji düzeyi yarılmaya uğrar. Bu yarıma sonucu ortaya çıkan enerji düzeylerine *magnetik enerji düzeyleri* denir. Çekirdeği spine sahip atom içeren bir kimyasal türün magnetik alanda ortaya çıkan magnetik enerji düzeyleri nedeniyle ışın soğurmasını inceleyen spektroskopik yöntem *nükleer magnetik rezonans spektroskopisi* (NMR) denir. NMR de soğurulan ışının dalga boyu 3×10^9 nm ve daha büyük dalga boylarıdır. Bu aralık elektromagnetik spektrumda radyo dalgaları bölgesine tekabül eder.

2.8.1 NMR spektrumu veren çekirdekler

Çekirdek spinine sahip olan çekirdekler NMR spektrumu verirler. Bir çekirdeğin çekirdek spinine sahip olabilmesi için proton sayısı ve kütle numarasından en az biri tek sayı olmalıdır. Çekirdek spin kuantum sayısı (I) olan bir çekirdek bir magnetik alana konulduğunda $2I+1$ tane enerji düzeyi içerir. Örneğin $I=1/2$ olan bir çekirdek magnetik alanda $2(1/2)+1=2$ tane enerji düzeyi içerir. Magnetik alanda meydana gelen bu yarıma nedeniyle çekirdeği spine sahip atom bulduran kimyasal türler ışın soğurur. NMR spektroskopisinde çekirdekler spinlerine göre iki gruba ayrılabilir.

$I=0$ olan çekirdekler: Bu tür çekirdekler magnetik momenti olmayan ^{12}C , ^{16}O gibi kütle numarası ve proton sayısı çift olan çekirdeklerdir. Çift protonlu veya kütle numaralı çekirdeklerde proton-proton ve nötron-nötron etkileşimleri sonucu magnetik özellik kaybolur. Bunların protonları kendi ekseni etrafında dönmediğinden spin kuantum sayıları sıfırdır. Bu nedenle böyle çekirdekler NMR spektrumu vermezler.

$I>0$ olan çekirdekler: Böyle çekirdeklerde proton sayısı ve kütle numarasından en az biri tektir. Bu nedenle böyle çekirdekler bir magnetik momente sahiptirler ve NMR spektrumu verirler. İnorganik kimyada NMR spektrumlarında en sık kullanılan çekirdekler ve spin kuantum sayıları Çizelge 3 de verilmiştir [50].

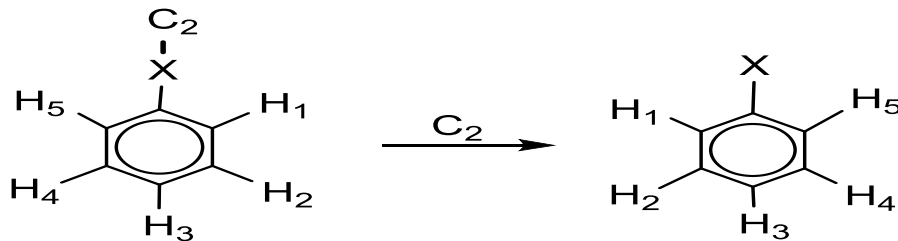
Çizelge 3 NMR aktif çekirdeklerin verileri

Çekirdek	I	Çekirdek	I
^1H	1/2	^{27}Al	5/2
^{10}B	3	^{29}Si	1/2
^{11}B	3/2	^{31}P	1/2
^{13}C	1/2	^{51}V	7/2
^{14}N	1	^{55}Mn	5/2
^{15}N	1/2	^{59}Co	7/2
^{17}O	5/2	^{63}Cu	3/2
^{19}F	1/2	^{75}As	3/2

2.8.2 Eşdeğer Atomlar

Bir molekülün NMR spektrumunun değerlendirilmesi için eşdeğer atom kavramının bilinmesi gerekir. Çünkü eşdeğer atomlar NMR spektrumunda tek pik verirler. Bir molekülde C_n işlemi ile birbiri yerine geçen atomlara eşdeğer atomlar denir. Eşdeğer atomların kimyasal çevreleri aynıdır [46].

Benzende altı hidrojen atomu eşdeğer olup bir pik verirler. Çünkü bir hidrojeni diğer tüm hidrojenlerin yerine geçirecek C_n elemanları mevcuttur. Oysa C_6H_5X molekülünde beş hidrojen atomunun tümü eşdeğer değildir. Şekil 18 de gösterildiği gibi C_6H_5X molekülü sadece C_2 elemanına sahiptir. C_2 işlemi ile H_1 , H_5 in ve H_2 ise H_4 ün yerine geçer. Bu nedenle H_1 ile H_5 ve H_2 ile H_4 eşdeğer atomlardır. C_6H_5X molekülünün ^1H -NMR spektrumunda üç pik gözlenir. Organik kimyada C_6H_5X molekülündeki H_1 ve H_5 konumlarının orto, H_2 ve H_4 konumlarının meta ve H_3 konumunun para konum olarak adlandırılması bu konumların eşdeğer olması nedeniyledir.



Şekil 18 C_6H_5X molekülünde eşdeğer atomlar

Üçgen bipiramidal PF_5 molekülünde, ekvatoryel düzlemdeki flor atomları C_2 ve C_3 işlemleri ile aksiyel konumdaki flor atomları ise C_2 işlemleri ile birbirini yerine geçer. Ancak molekülde aksiyel florları ekvatoryel florların yerine geçecek bir dönme eksenini mevcut değildir. O halde PF_5 molekülünde kimyasal çevreleri bakımından iki farklı flor kümesi vardır. Kümelerden birini aksiyel florlar, diğerini ekvatoryel florlar oluşturur. Bu nedenle üçgen bipiramidal PF_5 molekülünün ^{19}F -NMR spektrumunda iki pik gözlenir.

2.8.3 Kimyasal Kayma

Spine sahip bir çekirdeğin rezonans frekansının kimyasal çevresine bağlı olarak değişmesine *kimyasal kayma* denir. Bir molekülde bulunan spine sahip çekirdek çevresinde kuvvetli elektron çekiciler varsa çekirdek elektronları tarafından daha az perdelenir. Daha az perdelenen çekirdek daha yüksek frekansta soğurma yapar. Örneğin CH_3F için $\delta_H = 4.3$ ppm CH_3Cl için $\delta_H = 3.3$ ppm dir. CH_3F deki hidrojen çekirdekleri elektronları tarafından daha az perdelenmiş olduğundan yüksek δ_H değerine sahiptir. Ancak kimyasal kaymaya başka faktörler de etki ettiğinden her zaman perdeleme ile açıklanamayabilir.

Kimyasal kayma değerleri δ ile gösterilir ve δ ppm olarak ifade edilir. ppm uygulanan radyo dalgaları frekansının milyonda biri olarak tanımlanır. Proton NMR spektrumlarında δ değerleri tetrametilsilan $Si(CH_3)_4$ protonları referansına göre verilir. TMS protonları en fazla perdelenmiş olduğundan sinyalinin en sağda gözlemlendiği kabul edilir.

Kimyasal kayma verileri, verilen bir çekirdeğin elektron yoğunluğu ile ilgili bilgiler sağlar. Örneğin ^{19}F in ikili bileşik ve iyonlarının kimyasal kayma verileri Çizelge 4 de verilmiştir. Bu çizelgedeki verilerden bütün NMR aktif çekirdekler için aşağıdaki genellemeler yapılabilir [50].

a) Hetero atomun elektronegatifliği azaldıkça flor çekirdeği daha fazla perdelenir. Böylelikle ^{19}F rezonansı daha düşük frekansa kayar. Bu durum CF_4 , SiF_4 ve GeF_4 serisinde açık bir şekilde görülür.

b) Hetero atomun hibrit orbitallerinin s karakteri azaldıkça flor çekirdeği daha fazla perdelenir ve ^{19}F rezonansı daha düşük frekansa kayar. Örneğin PF_3 te fosfor atomu sp^3 hibritleşmesi yapmış ve s karakteri yaklaşık %25 ve PF_5 te sp^3d hibritleşmesi yapmış ve s karakteri yaklaşık %20 dir. Bu moleküller için ^{19}F kimyasal kayması PF_3 için -36 ppm ve PF_5 için -78 ppm dir. Benzer eğilimler SF_4 , SF_6 ve SeF_4 , SeF_6 molekülleri için de görülür.

c) Eşdeğer olmayan flor atomları için farklı kimyasal kaymalar gözlenir. Örneğin SF₄, ClF₃ ve BrF₅ için iki farklı rezonans gözlenmiştir. SF₄ te aksiyel florlar için +70 ppm de rezonans gözlenirken ekvatoryel florlar için +116 ppm de rezonans gözlenmiştir. Bu piklerin yerleri sp² ve pd hibritlerinin elektronegatiflikleri ile uyumludur. SeF₄ molekülünün oda sıcaklığında bir rezonans vermesi hızlı bir şekilde geometri değişimi yüzündendir.

Çizelge 4 ¹⁹F in ikili bileşik ve iyonlarının kimyasal kayma verileri

Bileşik	δ (ppm)	Bileşik	δ (ppm)
BF ₃	-133	SF ₄	+116, +70
BF ₄ ⁻	-150	SF ₆	+70
CF ₄	-67	SeF ₄	+62
SiF ₄	-165	SeF ₆	+50
SiF ₆ ²⁻	-128	TeF ₄	-27
GeF ₄	-178	ClF ₃	+114, +2
NF ₃	+140	BrF ₃	-24
NF ₄ ⁺	+215	BrF ₅	+270, +140
PF ₃	-36	IF ₅	+60
PF ₅	-78	IF ₇	+164

2.8.4 NMR spektrumu hesaplanması ve yorumlanması

Hesaplamalı kimya yöntemleriyle moleküllerin NMR spektrumları da hesaplanabilir. Bunun için önce molekül uygun bir seviyede optimize edilir. Optimize yapı alınıp giriş dosyası yapılır ve iş tipi olarak NMR seçilir. Optimizasyonda kullanılan seviyede yöntem olarak GIAO (Gauge-Independent Atomic Orbital) ve CSGT (Continuous Set of Gauge Transformations) gibi yöntemlerden biri seçilerek NMR hesabı yapılır ve spektrum elde edilir. Spektrum üzerinden veya çıktı dosyalarından faydalanarak NMR kimyasal kayma değerleri bulunur. TMS için de aynı hesap yapılır. Örneğin kimyasal kayma değerleri TMS ye göre aşağıdaki eşitliklerden hesaplanır [51].

$$\delta_C = \sum C_{(TMS)} - \sum C_{(örnek)} \quad (2.44)$$

$$\delta_H = \sum H_{(TMS)} - \sum H_{(örnek)} \quad (2.45)$$

NMR spektroskopisi yapısal analiz amacıyla kullanılan bir spektroskopik yöntemdir. Örneğin C_2H_6O kapalı formülüne sahip bir maddenin alkol mü yoksa eter mi olduğu 1H -NMR spektroskopisi ile anlaşılabilir. Bileşik CH_3CH_2OH formülüne sahip bir alkol ise, molekülde üç farklı kimyasal çevreye sahip hidrojen olduğundan 1H -NMR spektrumunda üç çizgi beklenir. CH_3OCH_3 formülüne sahip bir eter ise moleküldeki hidrojenler aynı kimyasal çevreye sahip olduğundan 1H -NMR spektrumunda tek çizgi beklenir. Sinyalin şiddeti hidrojen sayısı ile orantılı olduğundan CH_3CH_2OH ın çizgi oranları 1:2:3 tür. CH_3OCH_3 için ise şiddetli bir çizgi beklenir.

2.9 Elektronik Yapı Tanımlayıcıları

Elektronik yapıya bağlı olan ve molekülün elektronik yapısından elde edilen tanımlayıcılara elektronik yapı tanımlayıcıları denir. Moleküllerin kimyasal aktivitesi bu tanımlayıcılara bağlıdır. Elektronik yapı tanımlayıcıları yarı deneysel veya ab-initio hesaplamalarından elde edilir. Bunlar arasında HOMO enerjisi (E_{HOMO}), LUMO enerjisi (E_{LUMO}), İyonlaşma enerjisi (I), Elektron ilgisi (A), LUMO-HOMO enerji boşluğu (ΔE), sertlik (η), yumuşaklık (σ), elektronegativite (χ), kimyasal potansiyel (CP), elektrofilisite indeksi (ω), dipol moment (μ), ve polarlanabilirlik veya polarizibilite (α) sayılabilir. Bu tanımlayıcıların nasıl hesaplandığı ve ne anlama geldiği aşağıda açıklanmıştır.

2.9.1 HOMO ve LUMO enerjisi

HOMO en yüksek enerjili dolu moleküler orbitali, LUMO ise en düşük enerjili boş moleküler orbitali gösterir. Gaussian çıktı dosyasında molekülün moleküler orbital enerji diyagramı (MOED) verilir. Bu diyagramda HOMO, LUMO orbitalleri ve enerjileri verilir. Enerjiler Hartree birimindedir. $1H=27.204$ eV dir. HOMO dan daha düşük enerjili orbitaller sırasıyla HOMO-1, HOMO-2, ... ve LUMO dan daha yüksek enerjili orbitaller ise LUMO+1, LUMO+2, ... olarak gösterilebilir. Bazı durumlarda HOMO dan daha düşük enerjili ve LUMO dan daha yüksek enerjili orbitaller işlevsel orbitaller olarak davranabilir.

HOMO yüksek enerjili ise molekülün elektron verme eğilimi yüksek, LUMO düşük enerjili ise molekülün elektron alma eğilimi yüksektir. Başka bir deyişle HOMO su yüksek enerjili olan iyi bir Lewis bazı, LUMO su düşük enerjili olan ise iyi bir Lewis asidi olarak değerlendirilebilir [52].

2.9.2 İyonlaşma enerjisi (I) ve elektron ilgisi (A)

Gaz fazda ya da izole durumda bir kimyasal türden bir elektron koparmak için gereken enerjiye iyonlaşma enerjisi denir. İyonlaşma enerjisi temel haldeki bir türün dolu en yüksek enerjili orbitalinin enerjisiyle ilgilidir. Elektron ilgisi gaz fazda bir kimyasal türün bir elektron alma tepkimesindeki enerji değişimidir. Alınacak elektron temel haldeki bir türde en düşük enerjili boş orbitale gireceğinden, elektron ilgisi en düşük enerjili boş orbitalin enerjisi ile ilgili olmalıdır. Kopmans teoremine göre kimyasal türlerin iyonlaşma enerjileri ve elektron ilgileri öncü orbitallerinin enerjilerine bağlı olup aşağıdaki bağıntılar ile verilir [52].

$$I = -E_{HOMO} \quad (2.46)$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (2.47)$$

2.9.3 Enerji boşluğu (ΔE)

Bir molekülün enerji boşluğu LUMO ve HOMO enerjilerine bağlı olup

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (2.48)$$

bağıntısından hesaplanır. Enerji boşluğu molekülün başka bir moleküle karşı aktivitesinin bir ölçüsüdür [52]. Eğer enerji boşluğu düşük ise elektron dağılımı kolaylıkla bozulabilir. Elektron dağılımının kolay bozulması polarlanabilirliğin yüksek olmasına neden olur. Bu nedenle düşük enerji boşluğuna sahip moleküller büyük ve çok elektrondur. Ayrıca düşük enerji boşluğu optik özellik ve optik iletkenlik sağlar.

2.9.4 Sertlik (η), Yumuşaklık (σ), Elektronegatiflik (χ) ve Kimyasal Potansiyel (CP)

Sert türler küçük ve polarlanabilirliği düşük, yumuşak türler ise büyük ve polarlanabilirliği yüksektir. Sert yumuşak asit baz kavramına (Hard and soft acids and bases, HSAB) göre sert asitler sert bazlarla, yumuşak asitler yumuşak bazlarla daha kuvvetli etkileşir. Mutlak elektronegatiflik (Mulliken elektronegatifliği) türün iyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisinin aritmetik ortalamasıdır. Elektronegatifliği büyük olan türler daha güçlü elektron alıcılar olarak göz önüne alınabilir. Kimyasal potansiyel kısmi molar Gibbs serbest enerjisi olarak tanımlanır. Saf madde için kimyasal potansiyel maddenin Gibbs serbest enerjisidir. O halde kimyasal potansiyeli düşük olan maddenin etkinliği düşük olur [52].

Moleküllerin mutlak sertliği, yumuşaklığı, mutlak elektronegatifliği ve kimyasal potansiyeli için ilk nicel bağıntılar 1987 de R. G. Pearson tarafından önerilmiştir [53]. Pearson'a göre mutlak sertlik (η), yumuşaklık (σ), mutlak elektronegatiflik (χ) ve kimyasal potansiyel (CP) iyonlaşma enerjisi (I) ve elektron ilgisine (A) bağlı olup

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad (2.49)$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (2.50)$$

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad (2.51)$$

$$CP = -\chi \quad (2.52)$$

bağıntılarından hesaplanabilir. Bu eşitliklere göre HOMO ve LUMO enerjilerinin bilinmesi durumunda kimyasal türlerin mutlak sertliği, yumuşaklığı, mutlak elektronegatifliği ve kimyasal potansiyeli hesaplanabilmektedir.

2.9.5 Elektrofilisite indeksi (ω)

R. G. Parr ve arkadaşları elektrofilisite indeksi olarak adlandırılan bir tanımlayıcı önerdiler. Parr ve arkadaşlarına göre elektrofilisite indeksi alıcı-verici arasındaki maksimum elektron akışı nedeniyle enerji azalışının bir ölçüsüdür ve

$$\omega = \frac{CP^2}{2\eta} \quad (2.53)$$

eşitliği ile verilir [54]. Tanıma göre elektrofilisite indeksi yüksek olan tür alıcı-verici ile etkileşmesi durumunda daha fazla elektron akışı olmaktadır. Bu elektron akışı enerjiyi daha fazla düşürmektedir.

2.9.6 Dipol moment (μ)

Dipol moment moleküllerin polarlığının bir ölçüsüdür [52]. Sürekli bir dipol momente sahip olan moleküller polar, sürekli bir dipol momente sahip olmayan moleküller apolar molekül olarak sınıflandırılır. İki atomlu moleküllerde bağ dipol momentleri atomlar üzerindeki yük ile yükler arası uzaklığın çarpımı olup Cm veya Debye (D) birimi ile

verilir. 3.33564×10^{-30} Cm=1D dir. Çok atomlu moleküllerin dipol momentleri bağ dipolleri, atom dipolleri ve formal yük dipollerinden kaynaklanabilir. Moleküllerin dipol momentleri arttıkça polarlığının arttığı söylenebilir. Dipol momentleri büyük olan moleküller arasında daha güçlü dipol-dipol etkileşimlerinden ve dipol momentleri küçük olan moleküller arasında ise daha güçlü London etkileşiminden söz edilebilir.

2.9.7 Polarlanabilirlik (α)

Polarlanabilirlik, bir kimyasal türün elektron bulutunun bir elektrik alanı tarafından ne kadar çarpıtıldığına bir ölçüsüdür. Elektrik alanı kimyasal türe yakın bir katyon veya anyondan kaynaklanabilir. Bir türün elektron bulutunun çarpıtılması kolaysa, polarlanabilirliği yüksektir. Küçük ve az elektron içeren kimyasal türlerin elektronları çekirdeklere daha sıkı bağlı olduğundan polarlanabilirliği düşük, büyük ve elektron sayısı fazla olanların ise polarlanabilirliği yüksektir. Polarlanabilirlik (α) indüklenmiş dipol moment (μ) ve elektrik alanı (E) arasında

$$\mu = \alpha E \quad (2.54)$$

ilişkisi vardır. Dipol moment Cm, elektrik alan kuvveti C/m² birimleri ile veilirse, polarlanabilirlik birimi m³ veya Cm²/V dir.

2.10 Bu çalışmada kullanılan yöntem ve teknikler

Bu çalışmada varsayımsal $[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$ ve $[\text{L}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^+$ karbin kompleksleri üzerine kuantum kimyasal hesaplamalar yapıldı. Kompleks yapılarının çizimi, hesap giriş dosyalarının hazırlanması ve hesap sonuçlarının görselleştirilmesinde GaussView 5.0.8 programı [56], hesaplamaların yapılmasında Gaussian 09 AS64L-G09 RevD.01 programı [57] ve görselleştirilmiş sonuçların düzenlenmesi ve word dosyası olarak kaydedilmesinde ChemDraw Professional 17.0 programı kullanıldı. Söz konusu programlar F-308 ve F-372 CÜBAP projeleri ile temin edilmiş olup çalışır durumdadır.

Optimize yapı hesaplamaları yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) metodu temelli B3LYP hibrit fonksiyoneli ile yapıldı. Hesaplamalarda LANL2DZ/6-31G(d) karışık temel seti kullanıldı. Bu karışık temel set ile merkezi molibdenyum atom orbitalleri iç potansiyel içeren LANL2DZ temel seti ile, komplekste geri kalan atom orbitalleri 6-31G(d) temel seti ile temsil edildi. 6-31G(d) temel seti hidrojen dışı atomlara d fonksiyonlarını katan polarize

temel settir. Hesaplamalar gaz fazda ve 200, 298.15 ve 400 K sıcaklıklarında yapıldı. Bu sıcaklıklarda termodinamik parametreler hesaplandı. Komplekslerin termodinamik parametrelerinin sıcaklığa bağılılığı incelendi. Komplekslerin radikal olmadığı göz önüne alındı. Bu nedenle katlılık singlet düşünülerek kapalı kabuk hesaplamalar yapıldı. $[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$ kompleksinin yükü +2 ve $[\text{L}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^+$ kompleksinin yükü +1 alındı. Optimizasyon sonucu hiçbir negatif frekans hesaplanmadı. Bu sonuç hesaplanan yapıların temel durumda olduğunu gösterir.

Optimizasyon hesaplamalarından $[\text{L}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^+$ kompleksinin kararlı izomeri belirlendi. Her iki kompleks için molekül yapı parametreleri ve kompleks geometrileri öngörüldü. Yapısal analiz için komplekslerin titreşim spektrumu elde edildi ve piklerin etiketlenmesi yapıldı. TD/B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde komplekslerin elektronik spektrumları hesaplandı ve spektrumlardaki bantların hangi elektronik geçişlerden kaynaklandığı araştırıldı. GIAO/B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları hesaplandı ve TMS standardına göre kimyasal kayma değerleri bulundu. Bu hesapların hepsi yapısal analiz için yapıldı. Moleküler yapısı belirlenen komplekslerin Mulliken ve NBO yükleri hesaplandı ve atomik yükler yorumlandı. Komplekslerin MEP haritaları çıkarılarak aktif bölgeleri belirlendi. MOED hesaplandı ve öncü orbitallerin kontur diyagramları elde edildi. Moleküler özellikleri öngörmek için bazı elektronik yapı tanımlayıcıları hesaplandı ve yorumlandı.

3. AMAÇ

Alkilidin komplekslerinin temel kullanım alanlarından biri metatez tepkimeleridir. Alkinler alkilidin kompleksleri katalizörlüğünde metatez tepkimeleri vererek yeni alkin bileşikleri oluştururlar. Son yıllarda kuantum kimyasal hesaplama metotların geliştirilmesi bu tür tepkimelerin anlaşılmasında, moleküllerin yapısal, elektronik ve moleküler özelliklerinin açıklanmasında ve bağlanmalarının görselleştirilmesinde daha derin bir kavramsal anlayışa öncülük etti.

Bu çalışmada Tp [hidrido tris(pirazolil) borat] ve L [hidrido 2-fenoksi bis(pirazolil) borat] ligantlarını içeren varsayımsal $[Tp(CO)_2Mo\equiv C-Ph]^{2+}$ ve $[L(CO)_2Mo\equiv C-Ph]^+$ alkilidin (karbin) komplekslerinin yapısal, elektronik ve moleküler özellikleri kuantum kimyasal hesaplamalar yoluyla araştırıldı. Hesaplamalarda yoğunluk fonksiyonel teori yöntemi (DFT) kullanıldı.

Bu amaca ulaşabilmek için Tp ve L ligandlarını içeren molibden alkilidin kompleksleri DFT/B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde çeşitli sıcaklıklarda optimize edildi. Termokimyasal parametrelerin sıcaklığa bağlılığı incelendi. Komplekslerin moleküler yapıları, titreşim spektrumları, elektronik spektrumları, NMR spektrumları hesaplandı ve yorumlandı. Mulliken yükleri ve NBO analizleri yapıldı. Komplekslerin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları elde edildi. Komplekslerin moleküler orbital enerji diyagramları (MOED) hesaplandı, öncü orbitallerin kontur diyagramları görselleştirildi. Optimize yapılardan bazı elektronik yapı tanımlayıcıları hesaplandı ve yorumlandı.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Komplekslerin termokimyası

Alkilidin komplekslerinin çoğunun termal kararsızlığı yüzünden, sınırlı bir şekilde çalışıldığı daha önce belirtilmişti. Burada varsayımsal $[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$ ve $[\text{L}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^+$ alkilidin komplekslerinin termal kararlılıkları incelenecektir. Bunun için kompleksler B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde 1.00 atm basınç ve 200, 298.15 ve 400 K sıcaklıklarında gaz fazda optimize edildi. Optimizasyon sonucu hiç bir sanal frekans elde edilmedi. Bu komplekslerin minimum enerjili temel durumda olduğunu gösterir. Şekil 10 da görüldüğü gibi $[\text{L}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^+$ kompleksi için iki konformer yapı (b1 ve b2) düşünüldü. Komplekslerin termokimyasal parametreleri Çizelge 5 te verildi.

Çizelge 5 $[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$ ve $[\text{L}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^+$ komplekslerinin çeşitli sıcaklıklardaki termokimyasal parametreleri

Kompleksler	Termokimya	Sıcaklık (K)		
		200	298.15	400
Kompleks (a)	E ^a	-1265.443285	-1265.430659	-1265.413215
	H ^a	-1265.442652	-1265.429715	-1265.411948
	C _v ^b	67.354	94.164	120.152
	S ^b	143.455	176.124	208.105
Konformer (b1)	E ^a	-1346.385892	-1346.372480	-1346.353853
	H ^a	-1346.385258	-1346.371536	-1346.352586
	C _v ^b	71.076	100.394	128.406
	S ^b	147.732	182.373	216.481
Konformer (b2)	E ^a	-1346.398431	-1346.385045	-1346.366444
	H ^a	-1346.397798	-1346.384101	-1346.365177
	C _v ^b	70.935	100.218	128.270
	S ^b	148.319	182.908	216.924

^a Hartree, ^b cal/molK

Çizelge 5 ten görüldüğü gibi $[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$ kompleksinin termokimyasal parametreleri olan toplam enerji (E), entalpi (H), ısı kapasitesi (C_v) ve entropi (S) değerlerinin hepsi sıcaklık arttıkça artmaktadır. Bu termokimyasal parametreler ile sıcaklık arasındaki ilişki aşağıdaki eşitliklerle verilir.

$$E = 0.21T^2 + 22.46T - 1265456302.34 \quad R^2 = 1$$

$$H = 0.21T^2 + 25.62T - 1265456302.26 \quad R^2 = 1$$

$$C_v = -0.09T^2 + 317.97T + 7358.5 \quad R^2 = 1$$

$$S = 0.3232T + 79.136 \quad R^2 = 0.9997$$

Çizelge 5 teki verilerden $[\text{L}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^+$ kompleksinin iki konformerinden konformer (b2) nin bütün sıcaklıklarda daha kararlı olduğu görülmektedir. Bu sonuç konformer (b2) nin sentezleneceğini göstermektedir. Şekil 10 dan görüldüğü gibi (b1) konformerinde L ligandındaki fenoksi oksijeni karbin karbonuna trans konumda iken, (b2) konformerinde karbonil karbonuna trans konumdadır. Hem karbonil hem de karbin ligantları π -alıcı ligant sınıfına dahil edilebilir. Spektrokimyasal seride CO en kuvvetli π -alıcı ligant olduğundan trans konumuna fenoksi oksijeni gibi bir π -verici ligandın bağlanması durumunda kompleksin daha kararlı olacağı değerlendirilebilir. $[\text{L}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^+$ kompleksinin (b2) konformerinin termokimyasal parametreleri ile sıcaklık arasındaki ilişkiler aşağıda verilmiştir.

$$E = 0.23T^2 + 21.19T - 1346411918.71 \quad R^2 = 1$$

$$H = 0.23T^2 + 24.35T - 1346411918.62 \quad R^2 = 1$$

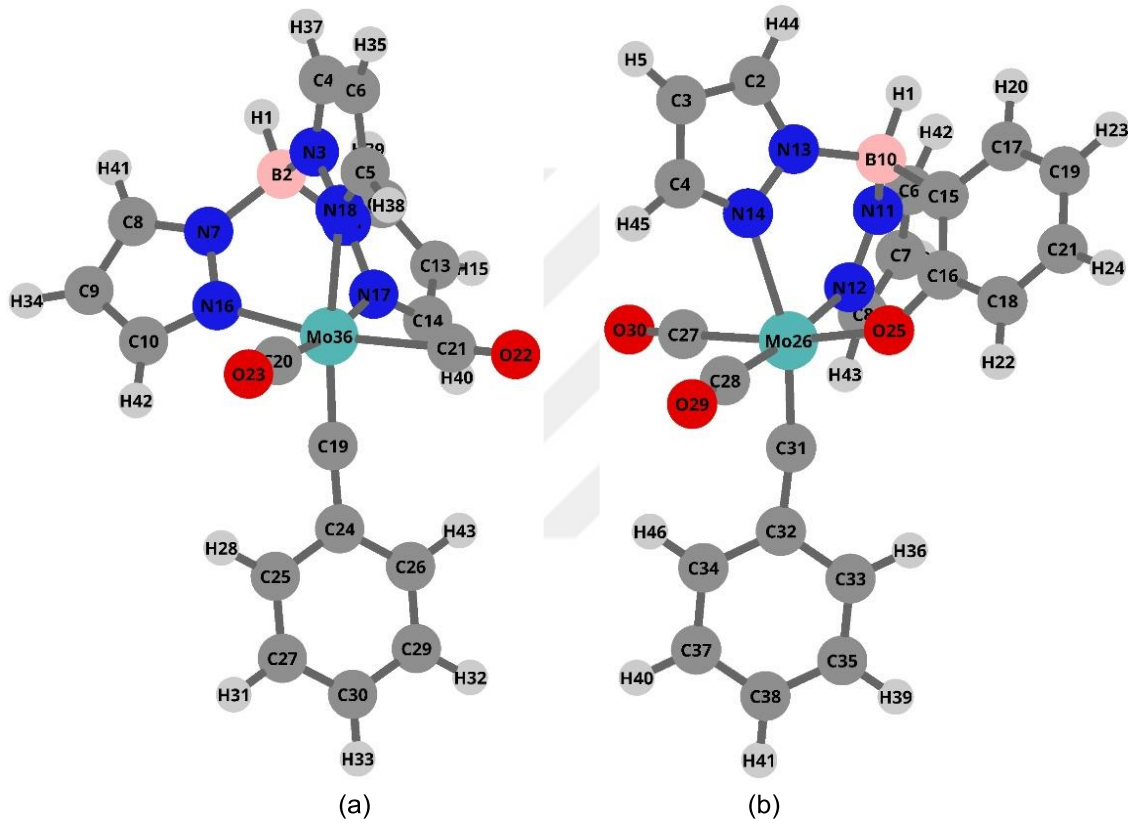
$$C_v = -0.1146T^2 + 355.45T + 4430.1 \quad R^2 = 1$$

$$S = -0.0921T^2 + 398.31T + 72343 \quad R^2 = 1$$

Bu eşitliklerde R^2 değerleri bire oldukça yakın olduğundan çeşitli sıcaklıklardaki termokimyasal parametreler bu eşitliklerden hesaplanabilir. Eşitliklerden sıcaklık arttıkça toplam enerji, entalpi, ısı kapasitesi ve entropinin arttığı görülmektedir. Bu sonuç sıcaklık artışıyla komplekslerin kararlılığının da azaldığını göstermektedir.

4.2 Komplekslerin optimize yapıları ve moleküler yapı parametreleri

Yöntem ve teknikler bölümünde molekül geometrilerinin denel olarak X-ışınları kırınımı yöntemi ile hesapsal olarak geometri optimizasyonu ile bulunabileceği belirtilmişti. $[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$ ve $[\text{L}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^+$ komplekslerinin standart şartlarda (1.00 atm basınç ve 298.15 K) gaz fazda B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde elde edilen kararlı optimize yapıları Şekil 19 da atom etiketleriyle birlikte verildi.



Şekil 19 (a) $[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$ ve (b) $[\text{L}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^+$ komplekslerinin B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde elde edilmiş optimize yapıları

Komplekslerin bağ uzunlukları ve bağ açıları B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanmış optimize yapılardan elde edildi ve Çizelge 6 ve Çizelge 7 de verildi.

Çizelge 6 $[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$ kompleksinin B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanmış bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ	Uzunluk (Å)	Bağ	Açı (°)
Mo36-N16	2.077	N16-Mo36-N17	87.1
Mo36-N17	2.077	N16-Mo36-N18	87.6
Mo36-N18	2.287	N16-Mo36-C19	104.2
Mo36-C19	1.853	N16-Mo36-C20	89.4
Mo36-C20	2.198	N16-Mo36-C21	170.7
Mo36-C21	2.198	N17-Mo36-N18	87.6
C19-C24	1.398	N17-Mo36-C19	104.2
C20-O23	1.133	N17-Mo36-C20	170.7
N3-N18	1.369	N17-Mo36-C21	89.3
N7-N16	1.378	N18-Mo36-C19	163.5
N11-N17	1.378	N18-Mo36-C20	83.6
N3-C4	1.352	N18-Mo36-C21	83.6
N7-C8	1.337	C19-Mo36-C20	85.0
N11-C12	1.337	C19-Mo36-C21	85.0
N16-C10	1.370	C20-Mo36-C21	92.9
N17-C14	1.370	H1-B2-N3	111.6
N18-C5	1.347	H1-B2-N7	109.8
B2-N3	1.532	H1-B2-N11	109.8
B2-N7	1.567	N3-B2-N7	109.3
B2-N11	1.567	N3-B2-N11	109.3
B2-H1	1.192	N7-B2-N11	106.8
C4-C6	1.388	C24-C19-Mo36	172.9
C26-C29	1.384		

Çizelge 7 $[L(CO)_2Mo\equiv C-Ph]^+$ kompleksinin B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanmış bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ	Uzunluk (Å)	Bağ	Açı (°)
Mo26-N12	2.145	N12-Mo26-N14	88.6
Mo26-N14	2.321	N12-M26-O25	89.3
Mo26-O25	1.975	N12-Mo26-C27	84.1
Mo26-C27	2.146	N12-Mo26-C28	173.6
Mo26-C28	2.134	N12-Mo26-C31	102.7
Mo26-C31	1.827	N14-Mo26-O25	90.5
C31-C32	1.420	N14-Mo26-C27	83.6
C27-O30	1.139	N14-Mo26-C28	85.0
C28-O29	1.140	N14-Mo26-C31	164.1
N11-N12	1.371	O25-Mo26-C27	171.3
N13-N14	1.362	O25-Mo26-C28	90.2
O25-C16	1.314	O25-Mo26-C31	100.6
C15-C16	1.442	C27-Mo26-C28	95.6
C16-C18	1.430	C27-Mo26-C31	86.5
N11-C6	1.342	C28-Mo26-C31	83.7
N12-C8	1.354	H1-B10-N11	105.7
N13-C2	1.348	H1-B10-N13	107.0
N14-C4	1.346	H1-B10-C15	109.5
B10-N11	1.572	N11-B10-N13	109.5
B10-N13	1.552	N11-B10-C15	112.6
B10-C15	1.630	N13-B10-C15	112.1
B10-H1	1.202	C32-C31-Mo26	171.0
C3-H5	1.080		

Çizelge 6 ve 7 den görüldüğü $[Tp(CO)_2Mo\equiv C-Ph]^{2+}$ kompleksi için Mo36-N18 ve $[L(CO)_2Mo\equiv C-Ph]^+$ kompleksi için Mo26-N14 bağları diğer Mo-N bağlarından daha uzundur. Mo36-N18 ve Mo26-N14 bağlarının uzunlukları sırasıyla 2.287 ve 2.321 Å dır. Bu bağların trans konumunda karbin ligandı bulunmaktadır. Mo-C(karbin) bağ uzunlukları $[Tp(CO)_2Mo\equiv C-Ph]^{2+}$ ve $[L(CO)_2Mo\equiv C-Ph]^+$ komplekslerinde sırasıyla 1.853 ve 1.827 Å dır. Görüldüğü gibi bu bağlar daha kısadır. Bu sonuç Mo-C(karbin) bağlanmasının daha

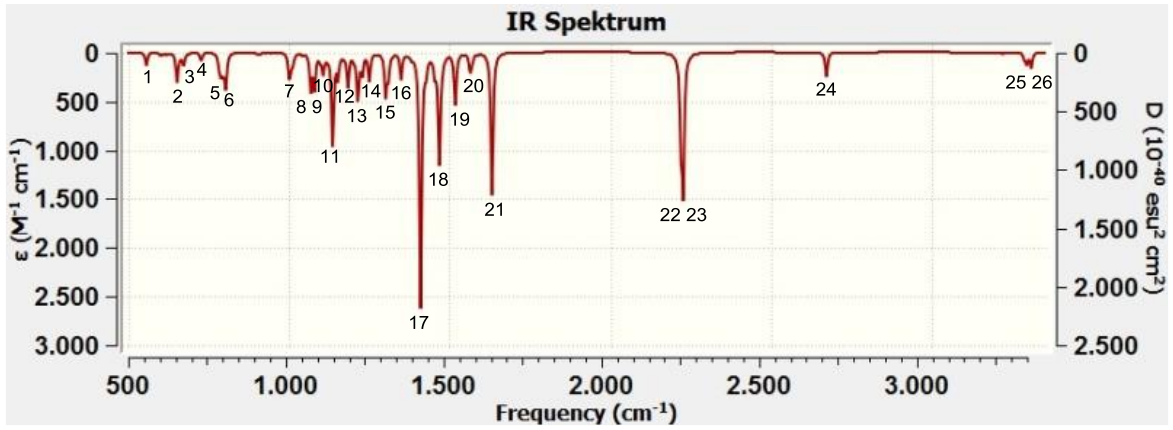
kuvvetli olduğunu ve karbin karbonunun daha kuvvetli geri bağlanma yaptığını gösterir. Bu sonuç birçok diğer karbin komplekslerinin ki ile uyumludur. Diğer birçok karbin kompleksinde M-C(karbin) uzunluğu 1.765-1.878 Å arasında verilmiştir [58]. Mo-C(karbin) bağının daha kuvvetli olması kendisine trans konumdaki bağların zayıflamasına ve uzamasına neden olmuştur. Kompleksler için hesaplanan diğer bağ uzunlukları beklenen değerlerle ve bağ dereceleriyle uyumludur.

$[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$ kompleksinde merkezi molibden çevre geometrisinin bozuk oktahedral, Tp ligandındaki bor atom çevre geometrisinin bozuk tetrahedral ve karbin karbonu çevre geometrisinin ise doğrusala yakın olduğu söylenebilir. Bağ açılarından görüldüğü gibi merkezi metal atom çevresinde cis açılar 90 dereceye ve trans açılar 180 dereceye yakındır. Ancak siterik itmeler ve şelat etki nedeniyle N16-Mo36-C19 ve N17-Mo36-C19 açıları 90 dereceden oldukça sapmıştır. Tp ligandındaki bor çevresi açıların 109.5 derece olması beklenir. Bu açılar hemen hemen ideale yakındır.

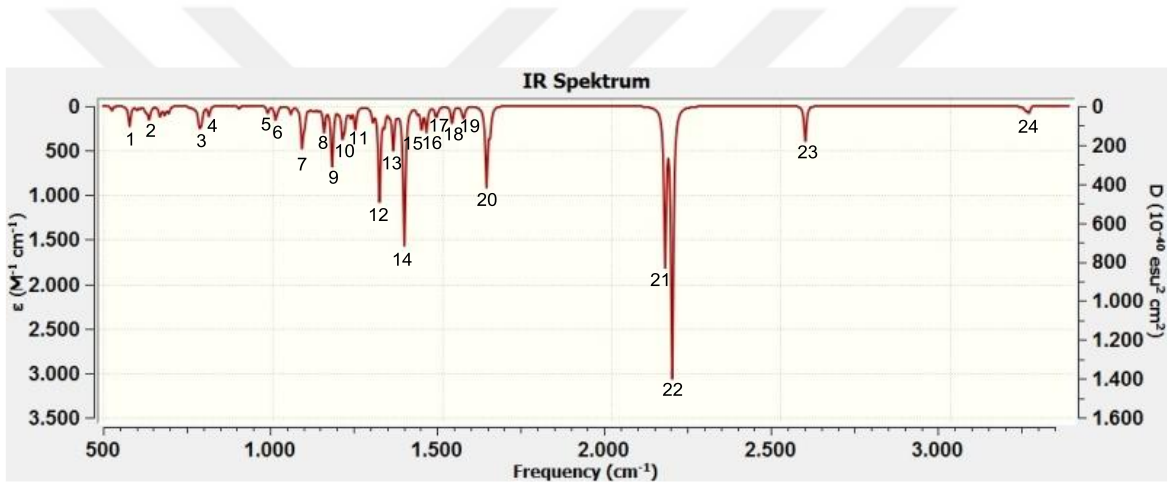
$[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$ kompleksinde ise L ligandının asimetrikliği yüzünden merkezi molibden çevresi ideal oktahedralden daha fazla uzaklaşmıştır. L ligandındaki bor çevresinin ve karbin karbonu çevresinin ideale yakın olduğu bağ açılarından görülmektedir. Benzer alkilidin komplekslerinde benzer bağ açıları deneysel olarak elde edilmiştir [9].

4.3 Komplekslerin IR spektrumları ve piklerin etiketlenmesi

$[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$ ve $[\text{L}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^+$ komplekslerinin IR spektrumları B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplandı. Hesaplanan IR spektrumları Şekil 20 ve Şekil 21 de pik numaralarıyla birlikte verildi.



Şekil 20 $[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$ kompleksinin B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanmış IR spektrumu



Şekil 21 $[\text{L}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^+$ kompleksinin B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanmış IR spektrumu

Şekil 20 ve Şekil 21 de numaraları verilen piklerin titreşim mod numarası, frekansı ve piklerin etiketlenmesi Çizelge 8 ve Çizelge 9 da verildi. Çizelgelerdeki frekanslar harmonik frekanslardır. Hesaplama seviyesi için literatürde ölçü faktörüne rastlanmadı. Hesaplama seviyesine yakın bir seviye olan B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d,p) için ölçü faktörü 0.9611 dir. Pik etiketlemesi titreşimsel enerji dağılımı analizi (VEDA) programıyla yapıldı.

Çizelge 8 $[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$ kompleksinin IR spektrumunda gözlenen piklerin etiketlenmesi

Pik No	Mod No	Frekans (cm^{-1})	Etiketleme
1	34	556.6	B (C-C-Mo), T (C-C-C-C)
2	41	651.6	S (Mo-C), B (C-C-C),
3	43	671.4	T (H-C-C-C), T (C-C-C-C)
4	46	726.8	S (N-B), O (C-B-N-N)
5	48	788.1	B (N-B-N), O (N-N-N-B)
6	51	803.5	T (H-C-C-N), T (H-C-C-C)
7	65	1000.7	B (C-C-C)
8	71	1068.0	B (C-N-N)
9	72	1079.5	B (H-C-C)
10	74	1105.7	T (H-B-N-N)
11	77	1135.8	S (N-C)
12	81	1183.5	S (N-N)
13	84	1213.7	B (H-C-C)
14	87	1249.7	S (C-C), S (N-N), S (N-B), B (H-C-C)
15	88	1300.8	S (N-C)
16	91	1348.6	S (N-C), B (H-C-C)
17	93	1409.5	S (C-C), S (Mo-C)
18	98	1467.9	S (C-C), B (C-N-N)
19	101	1517.4	S (C-C), B (H-C-C)
20	103	1565.2	S (C-C), S (N-C), B (H-C-C)
21	106	1631.7	S (C-C)
22	107	2219.4	S (O-C)
23	108	2226.5	S (O-C)
24	109	2672.1	S (B-H)
25	120	3295.1	S (C-H)
26	122	3309.8	S (C-H)

B: Bending, T: Torsion, S: Stretching, O: Out of plane

Çizelge 9 $[L(CO)_2Mo\equiv C-Ph]^+$ kompleksinin IR spektrumunda gözlenen piklerin etiketlenmesi

Pik No	Mod No	Frekans	Etiketleme
1	38	577.9	B (C-C-C), T (C-N-N-C)
2	43	635.1	B (O-C-C), B (C-C-C)
3	45	667.6	S (Mo-C), B (C-C-C)
4	53	781.8	T (H-C-C-C), T (C-C-C-C)
5	70	1008.4	B (C-C-C)
6	77	1086.9	S (C-C), B (N-N-C), B (H-C-C)
7	84	1152.0	S (N-C), T (H-B-C-C)
8	85	1175.8	S (C-C), S (C-B), B (H-C-C), B (H-B-C)
9	88	1206.3	S (N-C), S (N-N)
10	92	1244.3	S (C-C), S (N-N), S (N-B), B (H-C-C)
11	94	1315.4	S (O-C) fenoksi
12	98	1356.3	S (C-C) fenoksi
13	100	1388.9	S (C-C), S (Mo-C)
14	102	1439.7	S (N-C), B (C-N-N), B (H-C-C)
15	103	1454.3	B (H-C-C)
16	106	1483.9	S (C-C), B (H-C-C), B (C-C-N)
17	108	1529.5	S (C-C), B (H-C-C)
18	110	1563.7	S (C-C), B (H-C-C)
19	113	1631.7	S (C-C), B (H-C-C)
20	114	1642.2	S (C-C)
21	115	2158.9	S (O-C)
22	116	2179.8	S (O-C)
23	117	2572.6	S (B-H)
24	125	3230.6	S (C-H)

B: Bending, T: Torsion, S: Stretching

Şekil 8, Şekil 9 ve Çizelge 20, Çizelge 21 göz önüne alındığında komplekslerin IR spektrumlarında 500-1000 cm^{-1} bölgesinde genel olarak eğilme ve torsiyon titreşimleri görülmektedir. Eğilme ve torsiyon titreşimlerinin yapı aydınlatmada önemli bir işlevselliği yoktur. Ancak bu bölgede Mo-C(karbin) gerilme titreşimlerine ilişkin pik hesaplanmıştır. Çizelge 8 ve Çizelge 9 dan görüldüğü gibi $[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$ (Tp kompleksi) için iki numaralı pik (651.6 cm^{-1}) ve $[\text{L}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^+$ (L kompleksi) için üç numaralı pik (667.6 cm^{-1}) Mo-C(karbin) bağ gerilme titreşimine aittir. Eşitlik (2.37) ye göre bağlı atomların titreşim frekanslarının indirgenmiş kütleleri ile ters orantılı olduğu görülmektedir. Bu nedenle Mo-C gerilme titreşiminin düşük frekansta gözlenmesi beklenen bir durumdur.

Diğer yandan Tp kompleksinde 17 ve L kompleksinde 13 numaralı pikler C-C bağ gerilmesiyle birlikte olan Mo-C gerilmesi nedeniyle ortaya çıkmaktadır. Bu pikler daha çok C-C bağ gerilmesine ait olarak düşünülür. Çünkü hesap sonuçlarından C-C gerilme şiddetinin daha büyük olduğu gözlemlendi.

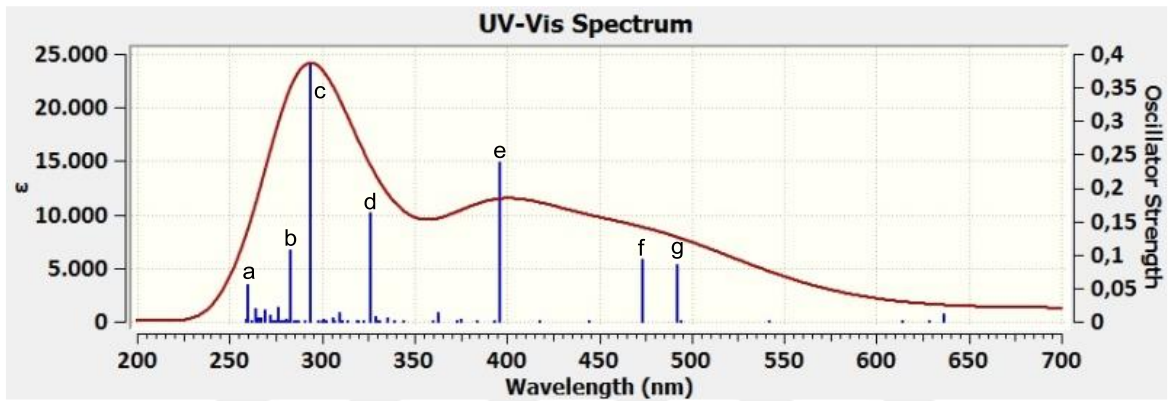
Komplekslerin IR spektrumunda 1000-1650 cm^{-1} bölgesinde çok sayıda pik ortaya çıkmıştır. Bu bölge tekli ve ikili bağ gerilme titreşimlerinin gözlemlendiği bölgedir. Bu bölgede C-C, C=C, N-N, C-N, C=N, B-N, C-O(fenoksi) bağ gerilme titreşimlerine ve bazı eğilme titreşimlerine ait pikler hesaplanmıştır.

Her iki kompleks için de C-O gerilmelerine ait olan pikler çok belirgindir. Tp kompleksi için 22 ve 23, L kompleksi için ise 21 ve 22 numaralı pikler C-O gerilme titreşimlerine aittir. Her iki kompleks için bu frekanslar karbonil gerilme bölgesindedir. Komplekslerin IR spektrumunda göze çarpan bir başka pik B-H gerilmeleri ile ilgilidir. B-H gerilme titreşimleri ile ilgili frekanslar Tp kompleksinde 2672.1 ve L kompleksinde 2572.6 cm^{-1} de hesaplanmıştır.

3000 cm^{-1} civarında C-H, N-H, O-H gerilmeleri gözlenir. Bu bağlar tekli bağ olmalarına rağmen yüksek frekansta gözlenmelerinin nedeni indirgenmiş kütlelerin küçük olmasıdır. Eşitlik (2.37) ye göre indirgenmiş kütlelerin küçük olması titreşim frekansının büyük olmasını gerektirir.

4.4 Komplekslerin UV-VIS spektrumları ve bandların etiketlenmesi

Komplekslerin UV-VIS spektrumları standart şartlarda TD-B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplandı ve $[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$ kompleksinin UV-VIS spektrumu Şekil 22 de verildi. Elektronik geçişlerin bir band oluşturabilmesi için izinli olması gerekir. İzinli elektronik geçişler için molar soğurma katsayısı 1000 L/mol.cm den büyük olmalıdır. Molar soğurma katsayıları büyük olan elektronik geçişler etiketlenmiş olarak şekil üzerinde gösterildi.



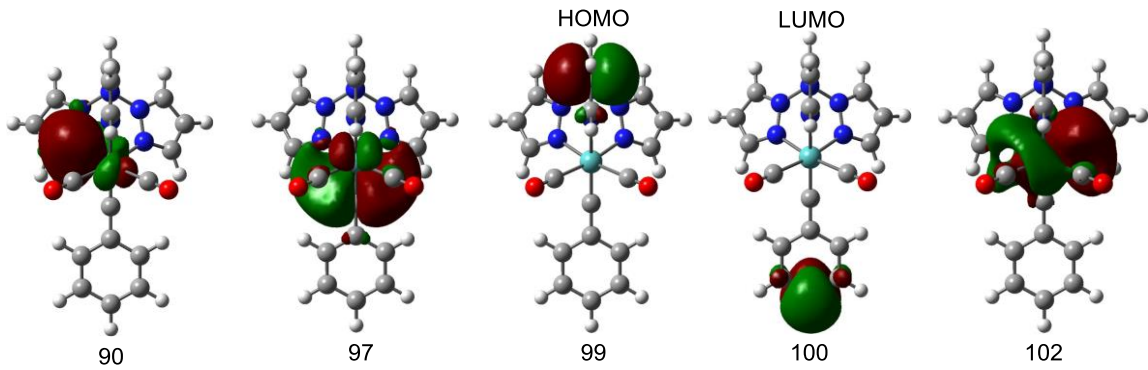
Şekil 22 $[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$ kompleksinin TD-B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyede hesaplanmış UV-VIS spektrumu

Şekil 22 den görüldüğü gibi $[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$ kompleksinin UV-VIS spektrumunda bir band ve bir omuz vardır. Bandın oluşumuna katkısı en yüksek olan pik c piki, omuzun oluşumuna katkısı en yüksek olan pik ise e pikidir. c ve e piklerini oluşturan elektronik geçişler ve her uyarma için dalga fonksiyon katsayıları Çizelge 10 da verildi.

Çizelge 10 $[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$ kompleksinin UV-VIS spektrumundaki bandların dalga boyları, elektronik geçişler ve dalga fonksiyon katsayıları

Pik	Dalga boyu (nm)	Elektronik geçişler	Dalga fonksiyon katsayısı
c	294.1	86 →100	0.19983
		95 →102	0.14459
		97 →102	0.57581
		98 →101	0.23823
e	396.2	90 →100	0.60118
		92 →100	0.26054
		93 →100	0.13006
		98 →101	-0.18705

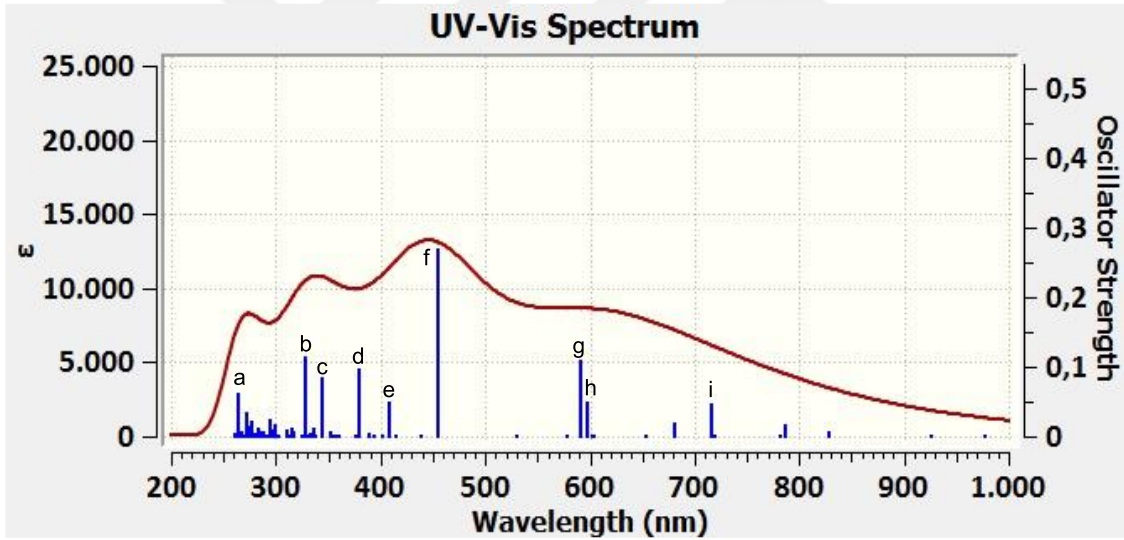
c pikini oluşturan elektronik geçişlerin dalga fonksiyon katsayıları incelendiğinde 97→102 elektronik geçişinin geçiş katsayısının en yüksek olduğu görülür. Bu bulgu c pikinin ya da ana bandın oluşumunda en yüksek katkı 97→102 elektronik geçişinden geldiğini gösterir. Aynı şekilde e omuzunun ağırlıklı olarak 90 →100 elektronik geçişinden oluştuğu değerlendirilebilir. 90, 97, 100 ve 102. moleküler orbitallerin karakterleri moleküler orbital katsayılarından ya da bu orbitallerin kontur diyagramlarından bulunabilir. Bu moleküler orbitallerin kontur diyagramları Şekil 23 de verildi. 99. Moleküler HOMO olduğundan bu moleküler orbitalin kontur diyagramında Şekil 23 te verildi.



Şekil 23 $[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$ kompleksinin bazı orbitallerinin kontur diyagramı

97→102 elektronik geçişinin değerlendirilmesi şöyledir. 97. inci moleküler orbital molibden d orbitali ile karbin karbonu p orbitalinin örtüşmesinden oluşan Mo-C(karbin) bir $d\pi$ moleküler orbitaldir. 102. inci moleküler orbital ise daha çok merkezi molibden çevresinde yoğunlaşmış ve molibden değerlik orbitallerinden oluşmuş bir karşıbağ orbitali gibi görünmektedir. Bu değerlendirmeye göre elektron $d\pi$ orbitalinden (97) merkezi atom orbitaline (102) geçmektedir. Diğer bir ifade ligand orbitalinden metal orbitaline yük transfer geçişi (LMCT) olarak değerlendirilebilir.

90→100 elektronik geçişinin değerlendirilmesi daha basittir. 90 moleküler orbital pirazol halkasında verici azot p orbitali ile molibden d orbitalinin örtüşmesinden oluşan bir $d\pi$ orbitalidir. 100. üncü moleküler orbital ise fenil halkası üzerinde bir π^* moleküler orbitaldir. Bu değerlendirmeye göre 90→100 geçişi LL'CT geçişi olarak yorumlanabilir. $[L(CO)_2Mo\equiv C-Ph]^+$ kompleksinin UV-VIS spektrumu Şekil 24 de verildi.



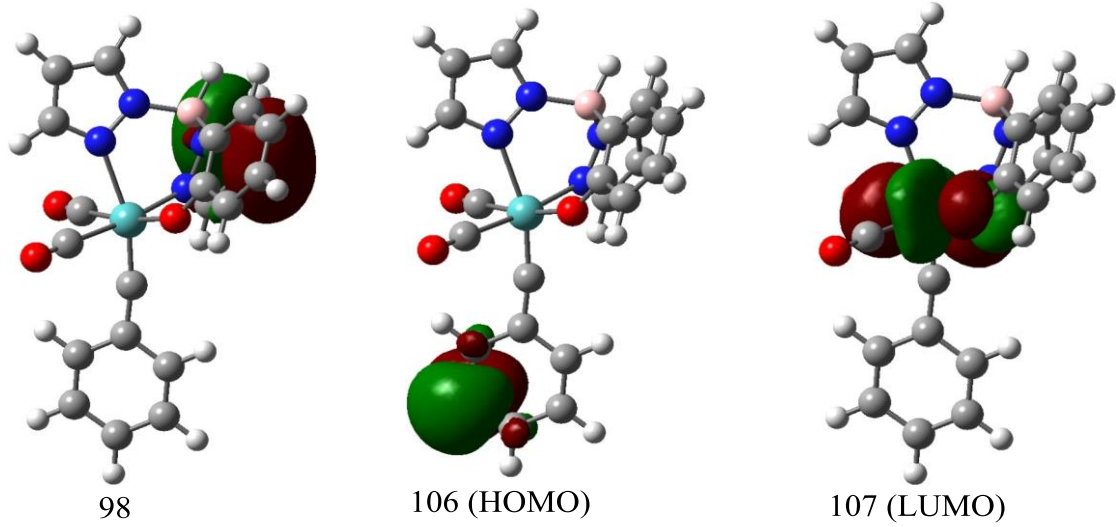
Şekil 24 $[L(CO)_2Mo\equiv C-Ph]^+$ kompleksinin TD-B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyede hesaplanmış UV-VIS spektrumu

Şekil 24 den görüldüğü gibi $[L(CO)_2Mo\equiv C-Ph]^+$ kompleksinin UV-VIS spektrumunda bir band üç omuz vardır. Bandın oluşumuna katkısı en yüksek olan pik f piki, omuzların oluşumuna katkısı en yüksek olan pikler ise a, b ve g pikleridir. a, b, f ve g piklerini oluşturan elektronik geçişler ve her uyarma için dalga fonksiyon katsayıları Çizelge 11 de verildi.

Çizelge 11 $[L(CO)_2Mo\equiv C-Ph]^+$ kompleksinin elektronik spektrumundaki band dalga boyları, elektronik geçişler ve her uyarma için dalga fonksiyon katsayıları

Pik etiketi	Dalga boyu (nm)	Elektronik geçişler	Dalga fonksiyon katsayısı
a	263.7	88 →107	-0.16683
		89 →107	0.42686
		92 →107	-0.12246
		99 →109	0.11115
		102 →109	-0.33148
		102 →110	0.10011
		103 →109	-0.12107
		105 →112	-0.15637
		106 →112	0.13373
b	327.7	94 →107	0.13596
		99 →108	0.14937
		100 →108	0.28752
		102 →108	0.34226
		102 →109	-0.10826
		103 →108	-0.13306
		104 →108	-0.15575
		105 →108	0.33512
		106 →108	-0.14999
		106 →109	-0.12839
106 →110	-0.11784		
f	454.9	97 →107	0.16291
		98 →107	0.62095
		100 →107	-0.12452
		105 →107	0.17343
		106 →107	0.11716
g	591.2	98 →107	0.15028
		99 →107	0.55982
		102 →107	-0.19250
		103 →107	-0.11011
		105 →107	-0.25483
		106 →107	-0.22841

Burada omuzlar çok belirgin olmadığı için sadece temel pik f yorumlanacaktır. f piki ağırlıklı olarak 98→107 elektronik geçişinden oluşmaktadır. $[L(CO)_2Mo\equiv C-Ph]^+$ kompleksinin 98, 106 (HOMO) ve 107 moleküler orbitallerinin kontur diyagramları Şekil 25 te verildi.



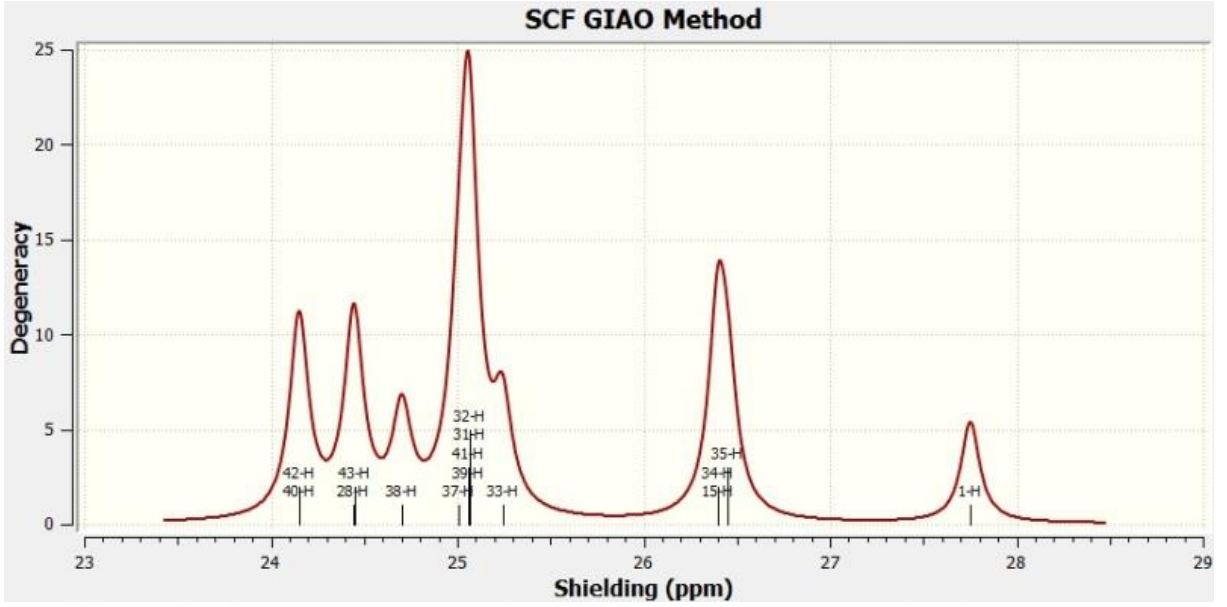
Şekil 25 $[L(CO)_2Mo\equiv C-Ph]^+$ kompleksinin bazı orbitallerinin kontur diyagramları

Şekil 25 den görüldüğü gibi 98 moleküler orbital pirazol halkasındaki π moleküler orbitalleri, 106 moleküler orbital (HOMO) fenil halkasındaki π moleküler orbitalleri ve 107 moleküler orbital (LUMO) ise merkezi molibden d orbitalleri ile fenoksi oksijeni p orbitallerinden oluşan $d\pi^*$ orbitallerini göstermektedir. f bandını oluşturan $98 \rightarrow 107$ elektronik geçişi ligant π orbitalinden Mo-O $d\pi^*$ orbitaline olmaktadır. Bu nedenle bu elektronik geçiş liganttan metale yük aktarım geçişi (LMCT) olarak değerlendirilebilir.

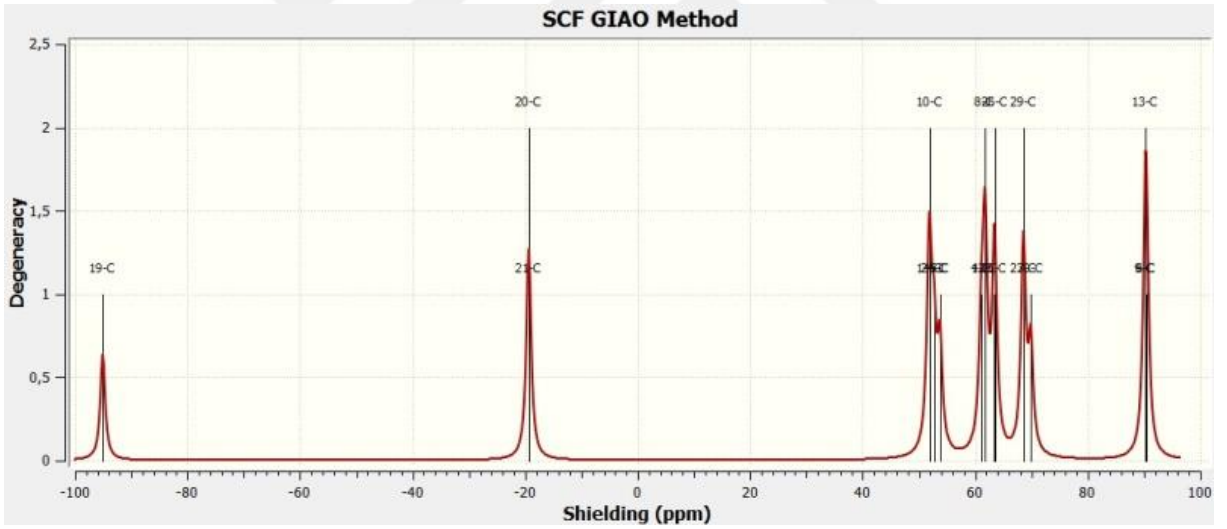
Bu bulgulara göre $[Tp(CO)_2Mo\equiv C-Ph]^{2+}$ ve $[L(CO)_2Mo\equiv C-Ph]^+$ komplekslerinin ana bandı ilkinde 294.1 nm ve ikincisinde 454.9 nm dalga boyunda gözlenmesine rağmen her ikisinde de ana bandların LMCT geçişlerine ait olduğu söylenebilir.

4.5 Komplekslerin NMR spektrumları ve kimyasal kayma değerleri

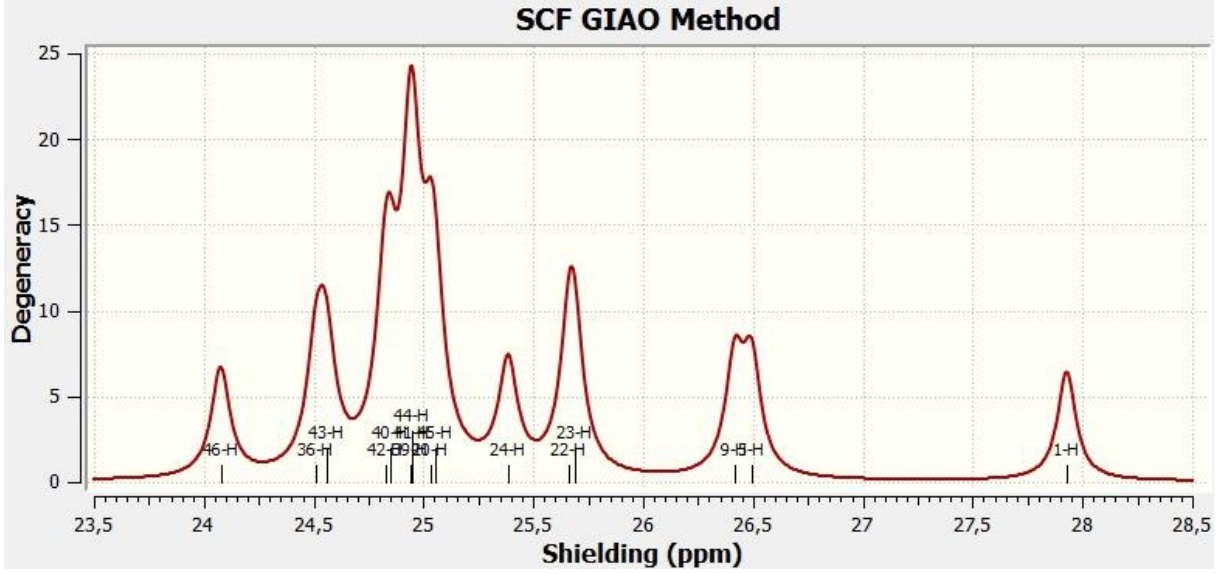
Komplekslerin 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları ve kimyasal kayma değerleri Gauge-Independent Atomic Orbital (GIAO) metodu ile B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplandı. Komplekslerin NMR spektrumları referanssız, kimyasal kayma değerleri ise tetrametilsilan (TMS) referans alınarak verildi. $[Tp(CO)_2Mo\equiv C-Ph]^{2+}$ ve $[L(CO)_2Mo\equiv C-Ph]^+$ komplekslerinin hesaplanan 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 26-29 da verildi.



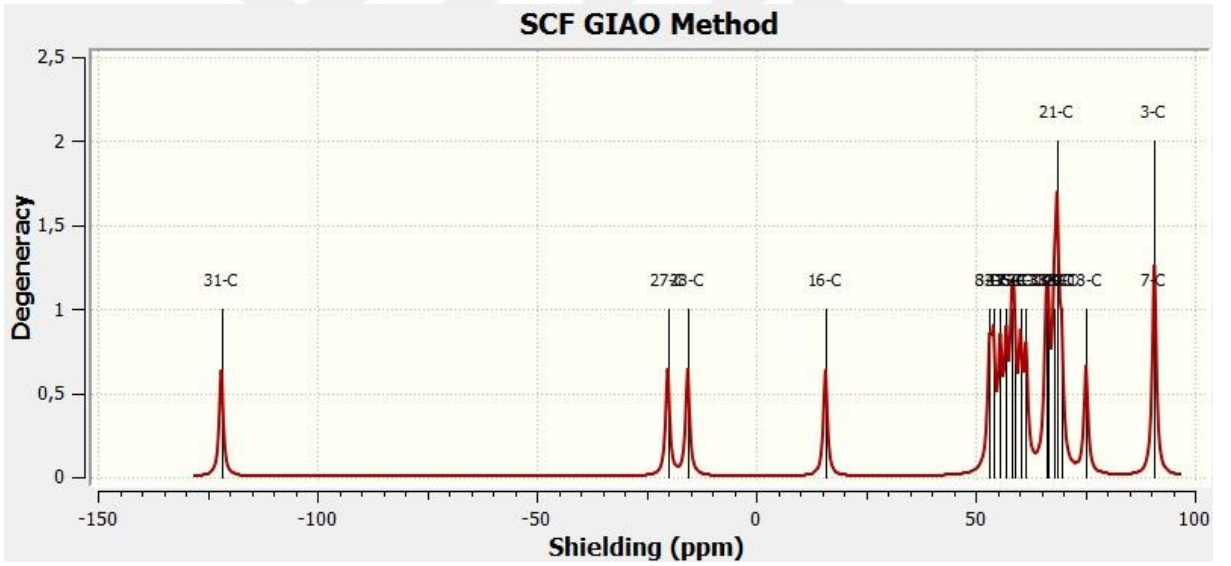
Şekil 26 $[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$ kompleksinin GIAO metodu ile B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 27 $[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$ kompleksinin GIAO metodu ile B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



Şekil 28 [L(CO)₂Mo≡C-Ph]⁺ kompleksinin GIAO metodu ile B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan ¹H-NMR spektrumu



Şekil 29 [L(CO)₂Mo≡C-Ph]⁺ kompleksinin GIAO metodu ile B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan ¹³C-NMR spektrumu

Tetrametil silan için de GIAO metodu ile B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde NMR spektrumları hesaplandı ve kimyasal kayma değerleri elde edildi. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri sırasıyla 32,4 ve 193,0 ppm olarak hesaplandı. TMS için hesaplanan bu değerler referans alınarak (2,44)-(2,45) eşitliklerine göre komplekslerin

$^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ kimyasal kayma değerleri hesaplandı ve Çizelge 12 ve Çizelge 13 te verildi.

Çizelge 12 $[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$ kompleksinin GIAO metodu ile hesaplanan $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ kimyasal kayma değerleri (ppm)

$^1\text{H-NMR}$			$^{13}\text{C-NMR}$		
Etiketleme	Σ_{H}	$\delta(\text{ppm})$	Etiketleme	Σ_{C}	$\delta(\text{ppm})$
1H	27.75	4.65	6C	90.44	102.6
35H	26.45	5.95	13C	90.29	102.7
34H	26.40	6.00	9C	90.29	102.7
15H	26.40	6.00	30C	69.88	123.1
33H	25.24	7.16	27C	68.58	124.4
31H	25.06	7.34	29C	68.58	124.4
32H	25.06	7.34	25C	63.44	129.5
39H	25.06	7.34	26C	63.44	129.6
41H	25.06	7.34	8C	61.75	131.2
37H	25.00	7.39	12C	61.75	131.2
38H	24.70	7.70	4C	61.12	131.9
43H	24.45	7.95	5C	53.73	139.3
28H	24.45	7.95	24C	52.66	140.3
40H	24.15	8.25	10C	51.84	141.2
42H	24.15	8.25	14C	51.84	141.2
			20C	-19.35	212.4
			21C	-19.36	212.4
			19C	-95.07	288.1

Çizelge 13 $[L(CO)_2Mo\equiv C-Ph]^+$ kompleksinin GIAO metodu ile hesaplanan 1H -NMR ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri (ppm)

1H -NMR			^{13}C -NMR		
Etiketleme	Σ_H	δ (ppm)	Etiketleme	Σ_C	δ (ppm)
1H	27.93	4.47	3C	90.82	102.2
5H	26.49	5.91	7C	90.74	102.3
9H	26.42	5.98	18C	75.20	117.8
23H	25.69	6.71	19C	69.60	123.4
22H	25.66	6.74	21C	68.67	124.3
24H	25.38	7.02	35C	68.55	124.4
45H	25.05	7.35	37C	67.94	125.1
20H	25.03	7.37	38C	66.60	126.4
44H	24.95	7.45	33C	66.09	126.9
41H	24.94	7.46	34C	61.51	131.5
39H	24.94	7.46	2C	60.25	132.7
40H	24.84	7.56	6C	58.81	134.2
42H	24.82	7.58	15C	58.28	134.7
43H	24.56	7.84	17C	57.01	136.0
36H	24.51	7.89	4C	55.64	137.4
46H	24.08	8.32	32C	54.08	138.9
			8C	53.23	139.8
			16C	15.81	177.2
			28C	-15.58	208.6
			27C	-20.13	213.1
			31C	-121.87	314.9

Komplekslerin 1H -NMR spektrumları ve 1H -kimyasal kayma değerleri incelendiğinde üç sonuç göze çarpar. Birincisi bazı hidrojenleri kimyasal kayma değerleri bir biri ile aynıdır. Bu sonuç hidrojenlerin eşdeğer olduğunu gösterir. Çünkü eşdeğer atomlar NMR spektrumunda aynı kimyasal kayma değerine sahip olurlar. İkincisi karbona bağlı hidrojenleri kimyasal kaymasının 5.9-8.4 ppm aralığında değiştiği görülüyor. Bu aralık oldukça dar bir aralıktır. 1H -NMR kimyasal kaymalarının böyle bir aralıkta çıkmasının nedeni hidrojenlerin hepsinin sp^2 hibritleşmesi yapmış karbon atomlarına bağlı olmasıdır.

Aradaki küçük farklılıklar elektronegatif atoma olan uzaklıkla ilgilidir. Üçüncü sonuç ise bor atomuna bağlı hidrojenin kimyasal kayması diğerlerinden daha farklı olup yaklaşık 4.5 ppm civarındadır. Bu durum hem borun elektronegatifliği ile hem de hibritleşme türüyle açıklanabilir. Bor atomunun sp^3 hibritleşmesi yaptığından hibrit orbitallerinin s karakteri karbonlara göre daha düşük olup %25 dir. S karakteri azaldıkça çekirdekler elektronlar tarafından daha çok perdelenir. Çok perdelenen çekirdekler düşük kimyasal kayma değerinde gözlenirler.

Komplekslerde çeşitli kimyasal çevrelere sahip karbon atomları mevcut olduğundan ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri daha farklıdır. Öncelikle karbin karbonunun kimyasal kayma değeri diğerlerinden daha yüksektir. Tp kompleksi için $^{19}C=288.1$ ppm ve L kompleksi için $^{31}C=314.9$ ppm hesaplanmıştır. Genel olarak $M\equiv C-$ bağlanması yapmış karbon atomu kimyasal kaymasının 235-401 ppm arasında olduğu bildirilmektedir [19]. Bu çalışmada hesaplanan kimyasal kayma değerleri bu sonuçlarla uyumludur. Hesaplanan karbonil karbonu kimyasal kayma değerleri de 210 ppm civarındadır. Deneysel olarak $M-CO$ bağlı karbonil bileşikleri için ^{13}C kimyasal kayma değerleri genel olarak 177-275 ppm aralığındadır [19]. Bu çalışmada hesaplanan değerler bu aralıkla uyum içindedir. $[L(CO)_2Mo\equiv C-Ph]^+$ kompleksinde ^{16}C kimyasal kayması (177.2 ppm) da diğerlerinden farklıdır. Bu değer fenoksi grubu oksijeninin bağlı olduğu karbona aittir. Oksijenin elektronegatifliğinin yüksek olması ^{16}C karbonu üzerinde elektron yoğunluğunun azalmasına ve çekirdeğinin daha az perdelenmesine neden olur. Az perdelenen çekirdek yüksek kimyasal kayma değerine sahip olur.

Çizelge 12 ve 13 den görüldüğü gibi diğer karbon atomlarının kimyasal kayması 100-140 ppm arasındadır. Bu değerler karbon atomlarının kimyasal çevresine ve hibritleşme türüne ve eşdeğerliğine göre değişmektedir. Çevresinde elektronegatif atomlar bulunan karbonların daha yüksek kimyasal kayma değerine sahip oldukları değerlendirilebilir.

$[Tp(CO)_2Mo\equiv C-Ph]^{2+}$ ve $[L(CO)_2Mo\equiv C-Ph]^+$ komplekslerinin geometri optimizasyonu, IR, UV-VIS ve NMR spektrumları yapı belirleme için çalışılmıştır. Bu incelemelerin sonuçlarının benzer denel sonuçlarla uyumlu olduğu yapılan değerlendirmelerden görülmektedir.

4.6 Komplekslerin yük analizleri

Moleküllerin elektronik özelliklerini tahmin etmenin en kestirme yollarından birisi moleküldeki atomların yüklerini bilmektir. Moleküldeki atomların yüklerini hesaplamak için Mulliken yöntemi, doğal bağ orbitalleri (NBO) yöntemi gibi yöntemler vardır. Bu çalışmada $[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$ ve $[\text{L}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^+$ komplekslerinde atomların Mulliken ve NBO yükleri hesaplandı. Hesaplanan Mulliken ve NBO yükleri Çizelge 14 de verildi.

Çizelge 14 incelendiğinde her iki kompleks için, merkezi molibden atomunun Mulliken yükü pozitif, NBO yükü negatif; karbin karbonunun Mulliken yükü negatif, NBO yükü pozitifdir. Bu bir tezatlık olarak görülebilir. Ancak iki yöntemin kullandığı varsayımlar farklı olduğundan hesap sonuçlarının kıyaslanması doğru olmaz.

Komplekslerin her ikisinde de merkezi molibden +3 yüklü varsayılarak hesaplamalar yapıldı. Mulliken yöntemine göre hesaplanmış molibden yükünün Tp kompleksinde +0.946 ve L kompleksinde +0.843 olarak hesaplanması molibdenin ligandlardan elektron aldığını ve kompleks oluşturduğunu gösterir. Çizelge 14 ten görüldüğü gibi NBO yöntemine göre hesaplanan molibden yükleri daha negatif olmuştur.

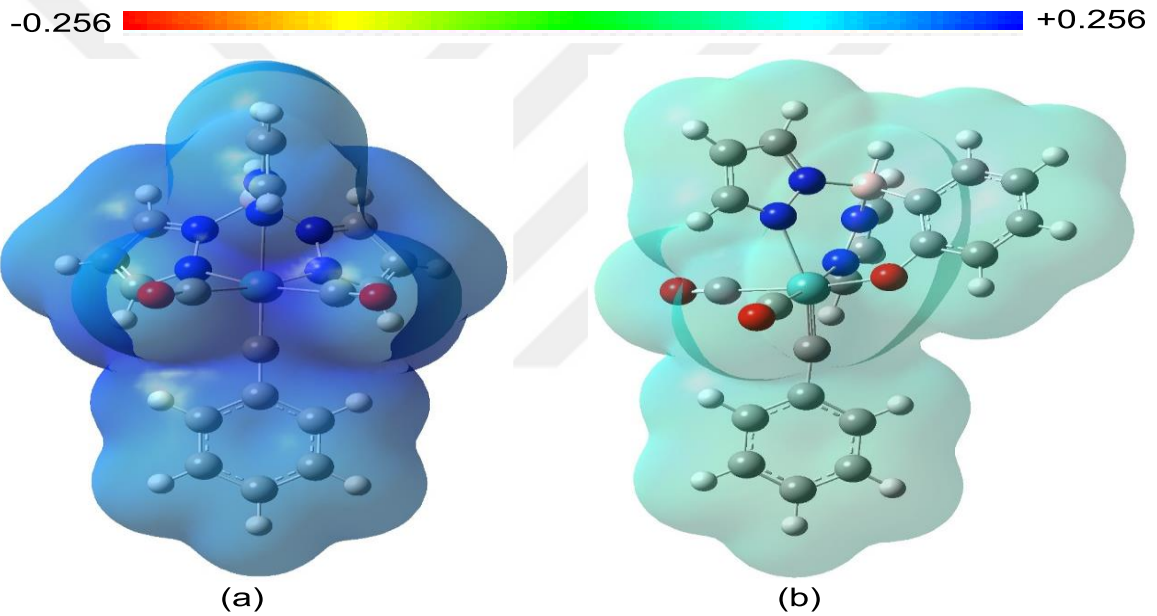
Komplekslerdeki karbin karbonunun Mulliken yöntemine göre hesaplanmış elektronik yükleri incelendiğinde Tp kompleksi için -0.161 (19C) ve L kompleksi için -0.184 (31C) olduğu görülür. Karbin karbonunun NBO yöntemine göre hesaplanmış elektronik yükleri ise pozitif olup, Tp kompleksi için 0.312 (19C) ve L kompleksi için 0.267 (31C) dir.

Çizelge 14 $[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$ ve $[\text{L}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^+$ komplekslerinde atomlar için B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyede hesaplanmış Mulliken ve NBO yükleri

$[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$			$[\text{L}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^+$		
Etiketleme	Mulliken	NBO	Etiketleme	Mulliken	NBO
2B	0.484	0.620	2C	0.060	0.018
3N	-0.252	-0.353	3C	-0.234	-0.335
4C	0.067	0.040	4C	0.029	-0.012
5C	0.031	0.012	6C	0.073	0.041
6C	-0.221	-0.316	7C	-0.232	-0.326
7N	-0.249	-0.327	8C	0.042	0.003
8C	0.101	0.110	10B	0.344	0.458
9C	-0.212	-0.292	11N	-0.243	-0.306
10C	0.062	0.031	12N	-0.385	-0.260
11N	-0.249	-0.327	13N	-0.241	-0.319
12C	0.101	0.110	14N	-0.318	-0.312
13C	-0.212	-0.292	15C	0.075	-0.254
14C	0.062	0.031	16C	0.310	0.378
16N	-0.417	-0.234	17C	-0.223	-0.218
17N	-0.417	-0.234	18C	-0.133	-0.199
18N	-0.339	-0.317	19C	-0.085	-0.129
19C	-0.161	0.312	21C	-0.133	-0.236
20C	0.298	0.754	25O	-0.556	-0.417
21C	0.298	0.754	26Mo	0.843	-0.296
22O	-0.124	-0.319	27C	0.280	0.752
23O	-0.124	-0.319	28C	0.254	0.742
24C	0.077	-0.203	29O	-0.178	-0.366
25C	-0.136	-0.137	30O	-0.172	-0.361
26C	-0.136	-0.137	31C	-0.184	0.267
27C	-0.115	-0.219	32C	0.071	-0.200
29C	-0.115	-0.219	33C	-0.148	-0.159
30C	-0.087	-0.108	34C	-0.154	-0.169
36Mo	0.946	-0.272	35C	-0.125	-0.227
			37C	-0.124	-0.225
			38C	-0.108	-0.175

4.7 Komplekslerin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları

Moleküllerdeki atomların yükleri göz önüne alınarak molekülün nükleofilik ve elektrofilik ataklara uygun bölgeleri belirlenebilir. Bunun için MEP haritaları hesaplanır. Bu haritalarda molekül yüzeyinde renkler kırmızıdan maviye kadar değişir. MEP haritalarında kırmızı bölge elektron yoğunluğunun en yüksek, mavi bölge elektron yoğunluğunun en düşük olduğu yerdir. Dolayısıyla molekül kırmızı bölgesinden nükleofillere, mavi bölgesinden elektrofillere atak yapabilir. Bu çalışmada Tp ve L ligandlarının alkilidin komplekslerinin MEP haritaları B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde elde edilmiş optimize yapılarından hesaplandı ve Şekil 30 da verildi.

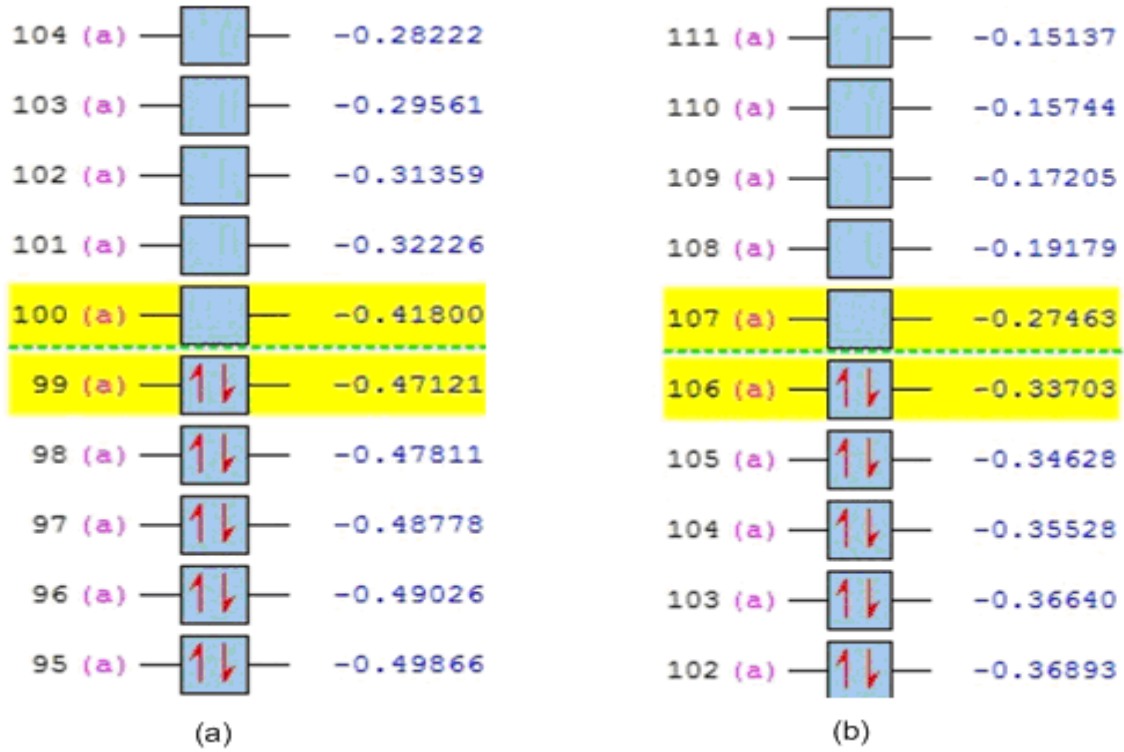


Şekil 30 (a) $[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$ ve (b) $[\text{L}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^+$ komplekslerinin B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyede elde edilmiş MEP haritaları

Aynı elektriksel yük alanında elde edilmiş olan MEP haritalarından moleküllerin elektrofilliği ya da nükleofilliği kıyaslanabilir. Şekil 30 incelendiğinde $[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$ kompleksinin MEP haritasının daha mavi olduğu görülür. Mavi elektron yoğunluğunun düşük olduğunu ifade eder. Elektron yoğunluğu düşük olan molekülün elektronötralite ilkesi gereği elektrofilliği yüksek olmalıdır. Bu değerlendirmeye göre Tp kompleksi L kompleksinden daha elektrofilettir. Bu durum komplekslerin yükleri ile de uyum içindedir.

4.8 Moleküler orbital enerji diyagramları ve öncü orbitallerin kontur diyagramları

Ab initio yöntemleri moleküler orbital kuramına dayalı hesaplama yaparlar. Moleküler orbital kuramına göre molekül oluşumunda atomların orbitalleri etkileşerek (örtüşerek) moleküler orbitaller oluştururlar. Oluşan moleküler orbital sayısı etkileşen atom orbitali sayısına eşittir. Molekülün elektronları oluşan moleküler orbitallere girer. Moleküler orbitallerin belli bir şekli ve enerjisi vardır. Moleküler orbitallerin enerjilerine göre sıralanmasıyla elde edilen diyagramlara moleküler orbital enerji diyagramı (MOED) denir. Bu çalışmada Tp ve L ligandlarını içeren karbin komplekslerinin MOED ları B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyede hesaplandı. HOMO-4 ile LUMO+4 arası moleküler orbitallerin enerji diyagramları Şekil 31 de verildi.

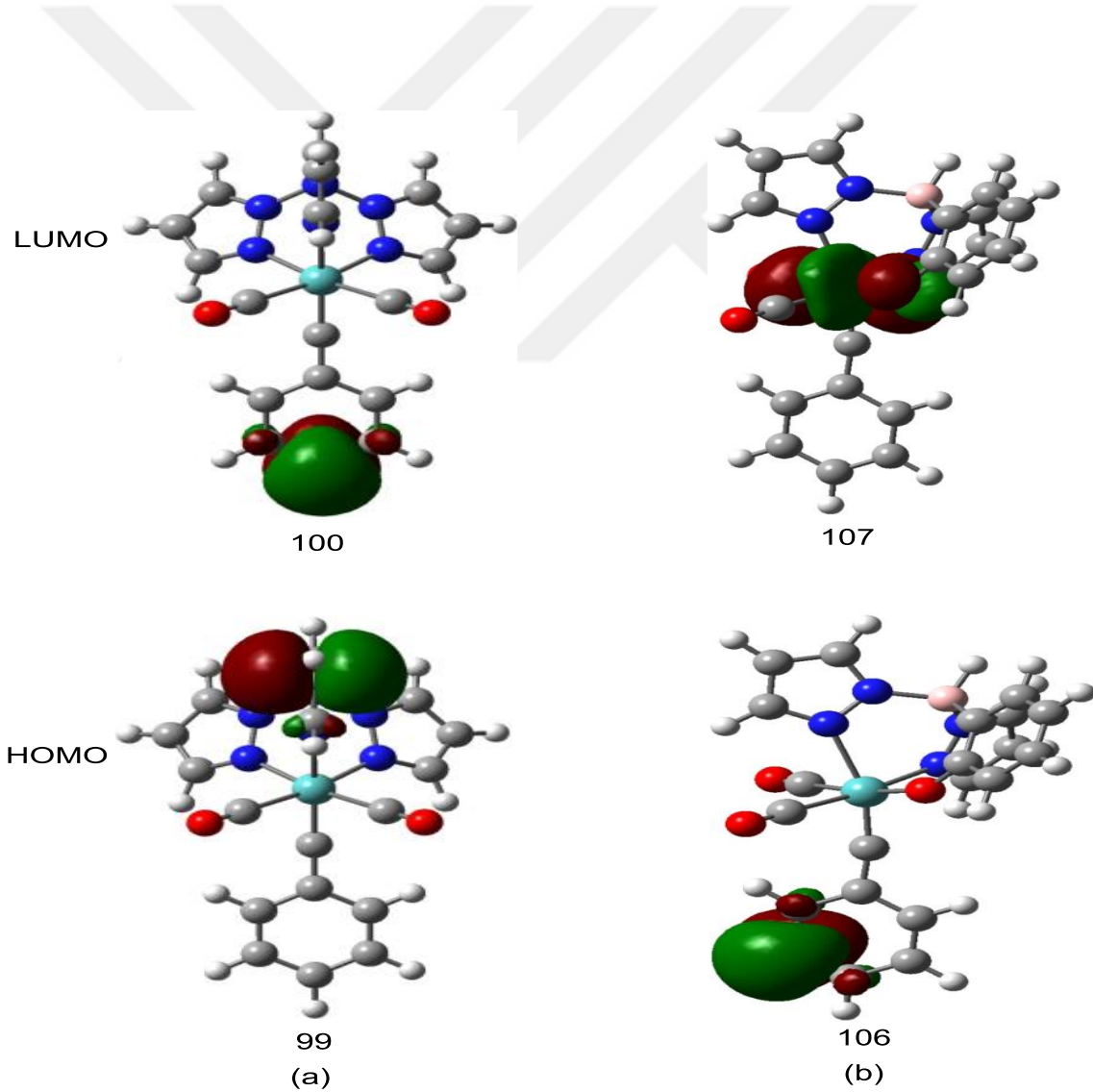


Şekil 31 (a) $[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$ ve (b) $[\text{L}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^+$ kompleksleri için B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyede elde edilmiş MOED

Şekil 31 de sarı renkle gösterilen orbitallere frontier (öncü) orbitaller denir. Bunlardan elektron içeren enyüksek enerjili olanına HOMO, elektron içermeyen en düşük enerjili olanına LUMO denir. $[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$ kompleksi için HOMO orbitali 99 numaralı,

"a" simetrlili ve -0.47121 Hartree enerjili orbital iken, LUMO orbitali 100 numaralı, "a" simetrlili ve -0.41800 Hartree enerjili orbitaldir. Burada orbital enerjileri Hartree birimindedir. 1Hartree=27.204 eV dir. Bazı durumlarda özellikle simetrik moleküllerde HOMO ya da LUMO orbitalleri birden çok orbital olabilir. Örneğin ligantlar sadece σ -bağlı ise ML_6 tipi düzgün oktahedral geometrili bir komplekste HOMO t_{2g} simetrlili üç orbitalden, LUMO ise e_g^* simetrlili iki orbitalden ibaret olur.

Moleküler özelliklerden HOMO ve LUMO orbitalleri enerjileri ve şekilleri sorumludur. Moleküler orbitallerin şekillerine kontur diyagramı denir. Hesaplamalı kimya çalışmalarında moleküler özellikleri açıklamak için genellikle bu diyagramlardan yararlanır. Araştırılan komplekslerin öncü orbitallerinin kontur diyagramları Şekil 32 de verildi.



Şekil 32 (a) $[Tp(CO)_2Mo\equiv C-Ph]^{2+}$ ve (b) $[L(CO)_2Mo\equiv C-Ph]^+$ kompleksleri için B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyede elde edilmiş öncü orbital kontur diyagramları

Bu diyagramlara göre $[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$ kompleksinin HOMO su bor atomu üzerinde, LUMO su fenil halkası üzerinde yoğunlaşmıştır. Diğer taraftan $[\text{L}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^+$ kompleksinin HOMO su fenil halkası üzerinde, LUMO su ise merkezi molibden üzerinde yoğunlaşmıştır.

4.9 Komplekslerin bazı elektronik yapı tanımlayıcıları

Yöntem ve teknikler bölümünde bu çalışmada hesaplanacak bazı elektronik yapı tanımlayıcıları hakkında bilgi verildi. Bunlar arasında HOMO enerjisi (E_{HOMO}), LUMO enerjisi (E_{LUMO}), iyonlaşma enerjisi (I), elektron ilgisi (A), LUMO-HOMO enerji boşluğu (ΔE), sertlik (η), yumuşaklık (σ), elektronegativite (χ), kimyasal potansiyel (CP), elektrofilitite indeksi (ω), dipol moment (μ), ve polarlanabilirlik (α) sayılabilir. Eşitlik (2.46)-(2.53) den görüldüğü gibi μ , ve α dışındaki elektronik yapı tanımlayıcıları E_{HOMO} ve E_{LUMO} dan hesaplanabilir. μ ve α ise hesap dosyasından doğrudan alınabilir.

$[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$ ve $[\text{L}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^+$ komplekslerinin HOMO ve LUMO enerjileri Şekil 31 de gösterilmiştir. $[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$ kompleksi için $E_{\text{HOMO}} = -0.47121 \text{ H} = -12.81880 \text{ eV}$, $E_{\text{LUMO}} = -0.41800 \text{ H} = -11.37127 \text{ eV}$ ve $[\text{L}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^+$ kompleksi için $E_{\text{HOMO}} = -0.33703 \text{ H} = -9.16856 \text{ eV}$ ve $E_{\text{LUMO}} = -0.27463 \text{ H} = -7.47103 \text{ eV}$ dir. Komplekslerin HOMO ve LUMO enerjilerine göre Eşitlik (2.46)-(2.53) den hesaplanan elektronik yapı tanımlayıcıları Çizelge 15 de verildi.

$[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$ ve $[\text{L}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^+$ kompleksleri arasındaki temel fark Tp ve L ligandlarının farklı olmasıdır. Tp ve L ligandları arasındaki fark ise L ligandında bor atomuna bir pirazolil halkası yerine bir fenoksi halkası bağlanmasıdır. Farklılık böylesine küçük olmasına rağmen Çizelge 15 den görüldüğü gibi komplekslerin hesaplanan elektronik yapı tanımlayıcıları birbirinden oldukça farklıdır. Özellikle dipol moment ve polarlanabilirlik dışındaki tanımlayıcılar HOMO ve LUMO enerjilerine bağlı olduğundan komplekslerin HOMO ya da LUMO larının farklı olması diğer özelliklerinde farklı olmasını gerektirir. Ancak komplekslerin hem dipol momentleri hem de polarlanabilirlikleri de yeterince birbirinden farklıdır.

Çizelge 15 $[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$ ve $[\text{L}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^+$ komplekslerinin B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyede hesaplanmış bazı tanımlayıcıları

Tanımlayıcı (birimi)	$[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$	$[\text{L}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^+$	
E_{HOMO}	eV	-12.81880	-9.16856
E_{LUMO}	eV	-11.37127	-7.47103
I	eV	12.81880	9.16856
A	eV	11.37127	7.47103
ΔE	eV	1.44753	1.69753
η	eV	0.72376	0.84876
σ	eV^{-1}	1.38166	1.17818
χ	eV	12.09503	8.31979
CP	eV	-12.09503	-8.31979
ω	eV	101.06164	40.77630
μ	D	3.57569	1.90489
α	\AA^3	345.60233	390.18133

HOMO enerjisi iyonlaşma enerjisi ile ilişkili olduğundan ikisinin bir arada değerlendirilmesi uygundur. Tp kompleksinin HOMO enerjisinin L kompleksininkinden daha düşük olduğu çizelgeden görülmektedir. HOMO enerjisinin düşük olması iyonlaşma enerjisinin daha yüksek olmasına neden olacağından Tp kompleksinin iyonlaşma enerjisi yüksektir. LUMO enerjisi de elektron ilgisiyle ilişkilidir. Yine Tp kompleksinin LUMO enerjisi düşük elektron ilgisi daha yüksektir.

Enerji boşluğu, sertlik, yumuşaklık, elektronegatiflik ve kimyasal potansiyel ile ilişkili olduğundan hepsi birlikte değerlendirilebilir. Enerji boşluğu büyük olan türler daha sert, küçük olanlar daha yumuşaktır. L kompleksinin ΔE değeri daha yüksek olduğundan Tp kompleksinden daha serttir.

Mulliken elektronegatifliği iyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisinin aritmetik ortalaması olarak tanımlanır. I ve A değerleri yüksek olanın χ değeri de yüksek ve CP si daha düşük olacaktır. Çizelge 15 den görüldüğü gibi Tp kompleksinin I ve A değerleri L kompleksinden yüksek olduğundan χ değeri yüksek ve CP değeri daha düşük bulunmuştur.

Elektrofilisite indeksi yüksek olan türün elektrofilliği daha yüksek demektir. Bir elektrofil bir nükleofil ile daha kuvvetli etkileşir ve bu etkileşimde daha fazla elektron akışı olmaktadır. Bu elektron akışı enerjiyi daha fazla düşürmektedir. Çizelge 15 den görüldüğü gibi Tp kompleksinin ω değeri L kompleksinden daha yüksek olduğundan Tp kompleksi daha elektrofildir denir. Bu sonuç MEP haritalarından elde edilen sonuçla uyum içindedir.

Dipol moment bileşiklerin polarlıklarının bir ölçüsüdür. Dipol momenti sıfırdan büyük olan moleküllere polar moleküller denir. Bu anlamda incelenen komplekslerin her ikisi de polardır.

Polarlanabilirlik molekülün elektron bulutunun yumuşaklığı olarak tanımlanabilir. Çizelge 15 deki verilere göre, L kompleksinin polarlanabilirliği Tp kompleksinden daha yüksektir. Polarlanabilirliği (α) ve hiperpolarlanabilirliği (β) üreden ($\alpha=5.07079 \text{ \AA}^3$, $\beta=5.30 \times 10^{-28} \text{ cm}^5/\text{esu}$) daha yüksek olan maddelerin optik materyal yapımında kullanılabileceği belirtilmektedir [59]. Her iki kompleksin polarlanabilirlikleri üreden daha yüksektir. Kompleksler polarlanabilirliklerine göre optik materyal yapımında kullanılabilir.

5. SONUÇLAR

$[\text{Tp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^{2+}$ ve $[\text{L}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C-Ph}]^+$ kompleksleri B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyede 200, 298.15 ve 400 K sıcaklıklarında gaz fazda optimize edildi. Optimizasyon sonuçlarından sıcaklık artışıyla komplekslerin kararlılığının azaldığı bulundu.

Geometri optimizasyonundan moleküler yapı parametreleri ve titreşim spektrumları hesaplandı. Hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve IR spektrumlarına göre komplekslerin her ikisinde bozuk oktahedral geometride olduğu önerildi. Zaman bağımlı TD-B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyede çözümle UV-VIS spektrumları elde edildi. Spektrumlardaki ana bandların ligandan metale yük yük transferinden (MLCT) kaynaklandığı bulundu. GIAO-B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyede komplekslerin NMR spektrumları hesaplandı. $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ kimyasal kayma değerlerinin kompleks geometrisine uygun olduğu değerlendirildi.

Mulliken ve NBO yük analizleri, moleküler elektrostatik potansiyel haritaları, moleküler orbital enerji diyagramları ve öncü orbitallerin kontur diyagramları ile komplekslerin elektronik yapıları incelendi. Yük analizinden kompleks oluşumunda merkezi molibden atomunun elektronik yükünün azaldığı bulundu. MEP haritalarından Tp kompleksinin L kompleksinden daha elektrofil olduğu değerlendirildi. Moleküler orbital enerji diyagramlarından Tp kompleksinin HOMO enerjisinin, L kompleksinkinden daha düşük olduğu görüldü. Öncü orbital kontur diyagramlarından Tp kompleksi HOMO su bor atomu üzerinde, LUMO su fenil halkası üzerinde yoğunlaştığı, L kompleksinde ise HOMO fenil halkası üzerinde, LUMO merkezi molibden üzerinde konumlandığı bulundu.

Komplekslerin moleküler özelliklerini öngörmek için bazı elektronik yapı tanımlayıcıları hesaplandı. Komplekslerin HOMO ve LUMO enerjilerinin birbirinden oldukça farklı olduğu görüldü. Tp kompleksinin sertliğinin, elektronegatifliğinin, elektrofilisite indeksinin ve dipol momentinin daha yüksek, polarlanabilirliğinin daha düşük olduğu bulundu. Ayrıca komplekslerin her ikisinin polarlanabilirliklerinin NLO standardı olan üreden daha yüksek olduğu değerlendirildi.

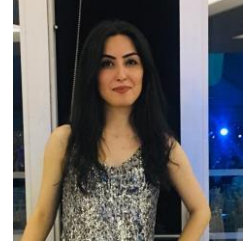
6. KAYNAKLAR

- [1] **D. F. Shriver, P. W. Atkins**, *Anorganik Kimya, Üçüncü baskıdan çeviri*, Çevirenler: **S. Özkar, B. Çetinkaya, A. Gül, Y. Gök**, *Bilim Yayıncılık*
- [2] **H. Fischer, P. Hoffmann, F. R. Kreissl, R. R. Schrock, K. Weiss** (1988). Carbyne complexes, VCH, Weinheim
- [3] **C. Kaya** (2011). *İnorganik Kimya*, Cilt 2, 3. baskı, *Palme yayıncılık, Ankara*
- [4] **E.O.Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Muller, G. Huttner, H. Lorenz**, *Angew* (1973). *Chem. Int. Ed. Engl.* 12 564
- [5] **G. A. McDermott, A. M. Dorries, A. Mayr** (1987) . *Organometallics* 6 925
- [6] **S. J. Dossett, A. F. Hill, J. C. Jeffery, F. Marken, P. Sherwood, F.G.A** (1988) . *Stone, J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2453
- [7] **J. R. Fernandez, F. G. A. Stone**, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1988) 3035
- [8] **I. J. Hart, A. F. Hill, F. G. A. Stone**, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1989) 2261
- [9] **D. Hazra, D. K. Sinha-Mahapatra, V. G. Puranik, A. Sarkar** (2003). *Journal of Organometallic Chemistry* 671 52-57
- [10] **H. P. Kim, R. J. Angelici** (1987) . *Adv. Organomet. Chem.*, 27 51
- [11] **E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner, H. Lorenz**, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl* (1973). 12 564, *Angew. Chem* (1973) . 85 618.
- [12] **F. Z. Doerwald** (1998) , *Metal Carbenes in Organic Synthesis*, *Wiley-VCH, Weinheim*,.
- [13] **B. E. Woodworth, P. S. White, J. L. Templeton**, *J. Am. Chem. Soc.* (1998) 120 9028
- [14] **B. E. Woodworth, D. S. Frohnhopfel, P. S. White, J. L. Templeton** (1998). *Organometallics* 17 1655
- [15] **D. S. Frohnhopfel, P. S. White, J. L. Templeton** (2000) *Organometallics* 19 1497
- [16] **A. E. Enriquez, P. S. White, J. L. Templeton**, *J. Am. Chem. Soc.* (2001) 123 4992
- [17] **A. E. Enriquez, J. L. Templeton** (2002) *Organometallics* 21 852

- [18] **B. Schwenger, J. Schleu, N. Burzlaff, C. Karl, H. Fischer** (2002) *J. Organomet. Chem.* 641 134
- [19] **G. L. Miessler, D. A. Tarr, Çev. Ed.: N. Karacan, P. Gürkan** (2002) *İnorganik Kimya*, İkinci baskıdan çeviri, *Palme Yayıncılık, Ankara* 509
- [20] **X. Wu, C. G. Daniliuc, C. G. Hrib, M. Tamm** (2011) *Journal of Organometallic Chemistry*, 696 4147-4151
- [21] **S. Lysenko, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm** (2013) *Journal of Organometallic Chemistry* 744 7
- [22] **A. D. Clauss, S. F. Nelsen** (2009). *J. Chem. Educ* 86 955
- [23] **S. E. Barrows, T. H. Eberlein** (2004). *J. Chem. Educ.* 81 1529
- [24] **B. J. Esselman, N. J. Hill** (2015). *J. Chem. Educ.* 92 660
- [25] **S. Trofimenko** (1993) . *Chem. Rev.* 93 943
- [26] **S. Trofimenko** (1986) *Prog. Inorg. Chem.* 34 115
- [27] **S. Trofimenko** (1979). *Acc. Chem. Res.* 4 17
- [28] **P. M. Maitlis** (1981) . *Chem. Soc. Rev.* 1
- [29] **S. G. Davies, J. P. McNally, A. J. Smallridge** (1990) *Adv. Organomet. Chem.* 30 1
- [30] **C. A. Tolman** (1970) *J. Am. Chem. Soc.*, 92 2953
- [31] **C. A. Tolman** (1977) . *Chem. Rev.*, 77 313
- [32] **J. B. Foresman, A. E. Frisch** (1994) . *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Second Ed., Gaussian, Inc., Pittsburg, PA,
- [33] **W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz Jr., D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell, and P. A. Kollman** (1995) . *J. Am. Chem. Soc.* 117 5179
- [34] **S. L. Mayo, B. D. Olafson** (1990) . *W. A. Goddard III, J. Phys. Chem.*, 94 8897
- [35] **A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell** (1992) . *W. A. Goddard III, W. M. Skiff, J. Am. Chem. Soc.*, 114 10024
- [36] **I. Tubert-Brohman, C. R. W. Guimaraes** (2004) *M. P. Repasky, and W. L. Jorgensen, J. Comp. Chem.*, 25 138

- [37] **M. J. S. Dewar, M. L. McKee, and H. S. Rzepa** (1978). *J. Am. Chem. Soc.*, 100 3607
- [38] **M. Orchin, H. H. Jaffe, Symmetry** (1971) . *Orbitals and Spectra (S.O.S)*, Wiley-interscience, Division of John Wiley and Sons, Inc, New York, London, Sidney, Toronto
- [39] **P. Atkins, J. de Paula** (2010) . *Atkins Physical Chemistry, Ninth. Ed.*, Oxford University Press, 401
- [40] **W. Kohn and L. J. Sham** (1965) *Phys. Rev.*, 140 A1133
- [41] **D. Becke** (1988) *Phys. Rev.*, A, 38 3098
- [42] **P. Perdew, Y. Wang** (1992) . *Phys. Rev.*, B, 45 13244
- [43] **S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair** (1980) . *Canadian J. Phys.*, 58 1200
- [44] **C. Lee, W. Yang and R. G. Parr** (1988) . *Phys. Rev.*, B, 37 785
- [45] **D. Becke** (1993) . *J. Chem. Phys.*, 98 5648
- [46] **C. Kaya, D. Karakaş** (2010) . *Moleküler Simetri, Palme Yayıncılık, Ankara* 280
- [47] **B. Andes Hess, L. J. Schaad** (1986) . *Chem. Rev.*, 86 709
- [48] **K. K. Irikura, R.D. Johnson, R. N. Kacker** (2005) . *J. Phys. Chem. A.*, 109 8430
- [49] **D. Karakaş, S. E. Kariper** (2014) *Journal of Molecular Structure*, 1062 77
- [50] **J. R. Bowser** (1993) . *Inorganic Chemistry, Cole Publishing Company, Pacific Grove, California*
- [51] **N. Gövdeli, D. Karakaş** (2018) . *Journal of Molecular Structure*, 1163 94
- [52] **S. E. kariper, K. Sayin, D. Karakaş** (2017) . *Journal of Molecular Structure*, 1149 473
- [53] **R. G. Pearson** (1988) . *Inorg. Chem.* 27 734
- [54] **R. G. Parr, W. Yang** (1989) . *Density-functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Univ. Press, New-York,
- [55] **P. S. Zhao, R. O. Li, J. Song, M. P. Guo, Bull** (2008) . *Korean Chem. Soc.* 29 546
- [56] **R. D. Dennington II, T. A. Keith, J. M. Millam** (2009) . *GaussView 5.0*, Wallingford, CT,

- [57] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery Jr. J.A., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, Ö., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J., Fox, D.J. (2009) . *Gaussian 09, Revision A.1, Gaussian Inc, Wallingford CT*
- [58] A. Mayr, H. Hoffmeister (1993) . *Adv. Organomet. Chem.* 32 227
- [59] M. Köse, C. Hepokur, D. Karakaş, V. McKee, M. Kurtoğlu, *Polyhedron* (2016) . 117 652



7. ÖZGEÇMİŞ

ZİNET ZAİM

Yeşilpınar mahallesi Zümre sokak EYÜP/İSTANBUL

e-mail: zinetzaim@hotmail.com

Tel: 0541 898 00 34

EĞİTİM

1. Mahmutbey Lisesi
2. Afyon Kocatepe Üniversitesi, Çay Meslek Yüksek Okulu , Kimya teknolojisi
3. Cumhuriyet Üniversitesi Fen Fakültesi , Kimya (Lisans)
4. Cumhuriyet Üniversitesi Eğitim Fakültesi (Pedagojik Formasyon)
5. Cumhuriyet Üniversitesi , Anorganik Kimya (Yüksek Lisans...)

ÇALIŞTIĞI KURUMLAR / BRANŞ

1. Sivas Final Koleji / Kimya Öğretmeni
2. Sivas Halk Eğitim Merkezi / Kimya Öğretmeni
3. İstanbul Birey Özel Öğretim Kursu / Kimya Öğretmeni
4. Özel Genç Kültür Temel Lisesi / Kimya Öğretmeni