



**T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PİRİDİN VE PİRİMİDİN GRUBU İÇEREN ANTİMON (III)
KOMPLEKSLERİNİN TİTREŞİMSEL ve ELEKTRONİK
PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ ve SQM ANALİZİ**

ÖZGE AÇGAR

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HATAY
EYLÜL-2018**



T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PİRİDİN VE PİRİMİDİN GRUBU İÇEREN ANTIMON (III)
KOMPLEKSLERİNİN TİTREŞİMSEL ve ELEKTRONİK
PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ ve SQM ANALİZİ**

ÖZGE AÇGAR

**FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HATAY
EYLÜL-2018**

T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PİRİDİN VE PİRİMİDİN GRUBU İÇEREN ANTIMON (III)
KOMPLEKSLERİNİN TİTREŞİMSSEL VE ELEKTRONİK
PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ VE SQM ANALİZİ**

ÖZGE AÇGAR

FİZİKANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANSTEZİ

Doç. Dr. Berna ÇATIKKAŞ danışmanlığında hazırlanan bu tez / /2018 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Berna ÇATIKKAŞ
Başkan

Doç. Dr. Cahit DEMETGÜL
Üye

Dr. Öğr. Üyesi Turgay TUNÇ

Kod No:

Prof. Dr. Erdal SERTKAYA
Enstitü Müdürü

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

07.08.2018

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.



ÖZGE AÇGAR

ÖZET

PİRİDİN VE PİRİMİDİN GRUBU İÇEREN ANTİMON (III) KOMPLEKSLERİNİN TİTREŞİMSSEL ve ELEKTRONİK PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ ve SQM ANALİZİ

Bu çalışmada üç adet L^1 :2-aminopiridin, L^2 : 2-amino-5-metilpiridin ve L^3 : 2-aminopirimidin ligantları ile oluşturulan $\text{bis}(L^{1,2,3})\text{trikloroantimon(III)}$ (**1-3**) komplekslerinin teorik olarak yapısal ve titreşimsel özellikleri DFT/B3LYP/LANL2DZ metodu ile yapısal ve titreşimsel özellikleri incelenmiştir. Bileşiklerin katı fazındaki IR spektrumlarının doğru bir şekilde işaretlenmeleri için hesaplanan harmonik frekanslar Ölçeklenmiş Kuantum Mekanik Kuvvet Alanı (SQMFF) metodolojisi kullanılarak ölçeklenmiştir. Normal mod analizi ve piklerin işaretlenmeleri SQMFF ile elde edilen toplam enerji dağılımı TED ile yapılmıştır. Bileşiklerin elektrik dipol momentleri, polarizebilite ve birinci derece hiperpolarizebilite değerleri aynı teorik metod ve baz seti kullanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca hesaplama sonuçları ile bileşiklerin değerlerde lineer olmayan optik davranış gösterebileceği belirlenmiştir. Ayrıca, moleküllerin birçok elektronik özellikleri (orbital enerjileri, iyonizasyon enerjileri, dipol momentleri, elektrostatik potansiyel yüzey haritası) hesaplanmıştır.

2018, 49 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Antimon(III) bileşikleri, İnfrared Spektroskopisi, NLO, MEP, DFT

ABSTRACT

INVESTIGATION OF VIBRATIONAL AND ELECTRONIC PARAMETERS OF ANTIMONY (III) COMPLEXES CONTAINING PYRIDINE PYRIMIDINE GROUP AND ANALYSIS OF SQM

We have carried out structural and vibrational theoretical study for three bis(L^{1,2,3})trichloroantimony(III) complexes (**1-3**), L¹:2-aminopyridine, L²: 2-amino-5-methylpyridine and L³: 2-aminopyrimidine with DFT/B3LYP/LANL2DZ method. In order to get a good assignment of the IR spectra in the solid phase of the compounds, calculated harmonic frequencies were scaled using Scaled Quantum Mechanic Force Field (SQMFF) methodology. Then, normal modes analysis and their assignments were carried out with SQM total energy distribution (TED) products. The electric dipole moment, polarizability and the first hyper polarizability values of the compounds have been calculated at the same level of theory and basis set. The calculation results also show that the compounds may have nonlinear optical (NLO) behaviour with non-zero values. Moreover, several electronic properties (frontier orbital energies, ionization energies, dipole moments, electrostatic potential map) have also been calculated.

2018, 49 pages

Key words: Antimony(III) compounds, Infrared spectra, NLO, MEP, DFT

TEŐEKKÖRLER

Tez konusunun belirlenmesinde, araştırılması ve yazımı sırasında sahip olduğu bilgi birikimi ve tecrübesi ile çalışmayı yönlendiren ve her türlü yardımı esirgemeyen saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Berna ÇATIKKAŞ' a sonsuz saygı ve teőekkürlerimi sunarım.

Sayın Dr. Öğr. Üyesi Turgay TUNÇ' a katkı ve emeklerinden dolayı teőekkürlerimi sunarım.

Sayın Prof. Dr. Nurcan KARACAN' a katkı ve emeklerinden dolayı teőekkürlerimi borç bilirim.

Maddi manevi yanımda olan aileme sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜRLER	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ	VII
KISALTMALAR	VIII
1.GİRİŞ	1
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	6
3.MATERYAL VE YÖNTEM	8
3.1. Gaussian 09W, GaussView 5	8
3.2. Molekül Titreşim Spektroskopisi	8
3.2.1. Molekül titreşimleri	8
3.2.2. İnfrared-IR Spektroskopisi	9
3.2.3 İnfrared Soğurma (Klasik Kuram).....	9
3.2.4. İnfrared Soğurma (Kuantum Mekaniksel).....	10
3.3. Moleküler Titreşim Türleri.....	11
3.4. Bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopi.....	13
3.4.1. Moleküler Modelleme ve Moleküler Modellemede Kullanılan Metotlar	13
3.4.2. Moleküler Mekanik Yöntemler	13
3.4.3. Elektronik Yapı Hesabına Dayanan Yöntemler: Ab initio ve Yarı Deneysel Yöntemler	14
3.5. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) .	14
3.6. Hesaplamalarda Kullanılan Temel Setler ve LANL2DZ	15
3.7. Geometrik Optimizasyon	19
3.8.Öncü Molekül Orbitaller (HOMO-LUMO)	20
3.9. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP)	20
3.10. Çizgisel Olmayan (NLO) Optik Özellikler	20
3.11. SQM Metodu	21
4.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	23
4.1. Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi HOMO-LUMO	23
4.2. Elektrostatik Potansiyel Yüzey Haritası (MEP).....	29
4.3. Non-Linear (NLO) Optik Özelliklerin incelenmesi	30
4.4. Titreşim Analizi.....	32
4.4.1. Dalga Sayılarının Deneysel ve Teorik karşılaştırılması, Normal Mod Analizi.....	32
5.SONUÇ VE ÖNERİLER	43
KAYNAKLAR	44



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. 1.	[1a], [2a], [3a] kompleksleri.....	2
Şekil 1. 2.	[1a] Molekülünün en kararlı geometrik şekli	3
Şekil 1. 3.	[2a] Molekülünün en kararlı geometrik şekli	4
Şekil 1. 4.	[3a] Molekülünün en kararlı geometrik şekli	4
Şekil 1. 5.	[1b] Molekülünün en kararlı geometrik şekli.....	5
Şekil 1. 6.	[2b] Molekülünün en kararlı geometrik şekli.....	5
Şekil 1. 7.	[3b] Molekülünün en kararlı geometrik şekli.....	5
Şekil 3. 1.	Molekül titreşim türleri.....	12
Şekil 4. 1.	[1a] molekülünün HOMO-LUMO enerji değeri.....	24
Şekil 4. 2.	[2a] molekülünün HOMO-LUMO enerji değeri.....	25
Şekil 4. 3.	[3a] molekülünün HOMO-LUMO enerji değeri.....	25
Şekil 4. 4.	[1b] molekülünün HOMO-LUMO enerji değeri.....	26
Şekil 4. 5.	[2b] molekülünün HOMO-LUMO enerji değeri	26
Şekil 4. 6.	[3b] molekülünün HOMO-LUMO enerji değeri	27
Şekil 4. 7.	[1a] molekülünün PDOS dağılımı	27
Şekil 4. 8.	[2a] molekülünün PDOS dağılımı	28
Şekil 4. 9.	[3a] molekülünün PDOS dağılımı	28
Şekil 4.10.	[1a] MEP.....	29
Şekil 4.11.	[2a] MEP.....	29
Şekil 4.12.	[3a] MEP.....	30
Şekil 4.13.	[1b] MEP.....	30
Şekil 4.14.	[2b] MEP.....	30
Şekil 4.15.	[3b] MEP.....	30
Şekil 4.16.	[1a] Bileşiğinin deneysel ve teorik İnfrared spektrumu karşılaştırması.....	33
Şekil 4.17.	[2a] Bileşiğinin deneysel ve teorik İnfrared spektrumu karşılaştırması.....	33
Şekil 4.18.	[3a] Bileşiğinin deneysel ve teorik İnfrared spektrumu karşılaştırması	34

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4. 1.	Hesaplanan elektronik hesaplanan HOMO- LUMO moleküler özellikler.....	24
Çizelge 4. 2.	[1a], [2a], [3a], [1b], [2b], [3b] bileşiklerinin hesaplanan polarizibilite ve hiperpolarizite sonuçları	31
Çizelge 4. 3.	SQM Hesaplamaları sonucu elde edilen RMS değerleri.....	34
Çizelge 4. 4.	[1a] bileşiğinin normal modları ve TED değerleri	35
Çizelge 4. 5.	[2a] bileşiğinin normal modları ve TED değerleri	37
Çizelge 4. 6.	[3a] bileşiğinin normal modları ve TED değerleri	40



KISALTMALAR ve SİMGELER DİZİNİ

KISALTMALAR

B3LYP	: 3 parametrelili Becke, Lee, Yang, Parr fonksiyoneli
PDOS	: Parçalı durum yoğunluğu
DFT	: Yoğunluk fonksiyonel teoremi
GAUSSIAN 09W	: Gaussian 09W paket programı
HF	: Hartree-Fock metodu
IR	: İnfrared
MP2	: 2. mertebeden Möller-Plesset teorisi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
NQR	: Nükleer Quadropol Rezonans
GAP	: Güneydoğu Anadolu Projesi
[1a]	: Bis(2-aminopiridin) trikloroantimon(III)
[1b]	: Bis(2-aminopiridin)tribromoantimon(III)
[2a]	: Bis(2-amino-5-metil piridin)trikloroantimon(III)
[2b]	: Bis(2-amino-5-metil piridin)tribromoantimon(III)
[3a]	: Bis(2-aminopirimidin)trikloroantimon(III)
[3b]	: Bis(2-aminopirimidin)tribromoantimon(III)
PES	: Potansiyel enerji yüzeyi
LDA	: Değiş tokuş fonksiyoneli
HOMO	: Maksimum dolu moleküler orbital enerjisi
LUMO	: Minimum boş moleküler orbital enerjisi
MEP	: Elektrostatik Potansiyel Yüzey Haritası
VWN	: Vosko Wilk Nusair fonksiyoneli
GTO	: Gaussian tipi orbitaller
STO	: Slater tipi orbitaller
UV	: Ultraviyole (morötesi)
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü

SİMGELER

λ	: Dalga boyu
Ψ	: Dalga fonksiyonu
μ	: Dipol moment
K	: Kuvvet sabiti
α	: Kutuplanabilirlik katsayısı
ν	: Titreşim frekansı
h	: Planck sabiti,
ϑ	: Frekans
$\vec{\mu}$: Dipol moment,
$\bar{\mu}_{nm}$: Geçiş olasılığı,
$d\tau$: Hacim elemanı,
ϑ	: Gerilme titreşimi
δ	: Açık bükülme titreşimleri
ρr	: Sallanma
δs	: Makaslama
w	: Dalgalanma
t	: Kıvrırma
τ	: Burulma
γ	: Düzlem dışı açı bükülme
(Å)	: Bağ Uzunluğu
($^{\circ}$)	: Bağ açısı
E_{str}	: Gerilme enerjisi,
E_{bend}	: Bükülme enerjisi,
E_{tors}	: Burkulma enerjisi,
E_{vdw}	: Van der Waals enerjisi,
E_{el}	: Elektrostatik enerjisi,
E_{cross}	: Çapraz etkileşme enerjisi
E^T	: Kinetik enerji,
E^J	: Elektron-elektron itme
$SbBr_3$: Antimon tribromür

1. GİRİŞ

Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) belirlediği zoonoz hastalıkları arasında en önemlilerinden biri olarak kabul edilen leishmaniasis, protozoa (tek hücreli canlılar) grubunda yer alan farklı türlerdeki leishmania parazitinin sebep olduğu bir hastalıktır (Ciaramella ve ark 1997, Desjeux 2001, Papadopoulou ve ark 2005). Leishmania cinsi protozoonlar memeli konakta hücre içinde yaşayan parazitler olup, insanlarda iç organları (VL) veya deriyi (KL) çok farklı klinik semptomlarla seyreden çeşitli hastalıklara neden olabilmektedirler (Tunç ve ark., 2006; Ashutosh ve Goyal 2007). Leishmania'nın tedavi sürecinde antimon bileşiklerinden yararlanılmaktadır (Burford ve ark., 2011) ama leishmaniasis ile ilgili kullanılan ilaçlar yan etkiye sahiptir. Ayrıca bu durum tedavinin süresini uzatmakta hatta bazen imkânsız hale getirmektedir (Tunç ve ark., 2015; Singhal ve ark., 2014).

Tunç ve arkadaşlarının (2015) yapmış olduğu çalışmada yeni etken maddeler geliştirmek amacıyla Sb(III) komplekslerinin sentezlenmiş ve anti-leishmania aktiviteleri incelenmiştir. Bu tez kapsamında Tunç ve arkadaşları tarafından (2015) ilk defa sentezlenmiş olan Sb(III) bileşiklerinin teorik olarak elektronik ve titreşimsel özelliklerinin incelenmesi amaçlanmış ve sentezlenen komplekslerin listesi aşağıda verilmiştir. Bileşiklerin numaralandırılmasında ligantlar sayılarla (1, 2, 3), $SbCl_3$ kompleksleri a ([1a], [2a], [3a]), $SbBr_3$ kompleksleri b ([1b], [2b], [3b]) harfi ile gösterilmiştir.

Azot (N)- donör atomlu hazır ligantlar ile sentezlenen kompleksler

[1a]- Bis(2-aminopiridin)trikloroantimon(III)

[1b]- Bis(2-aminopiridin)tribromoantimon(III)

[2a]- Bis(2-amino-5-metil piridin)trikloroantimon(III)

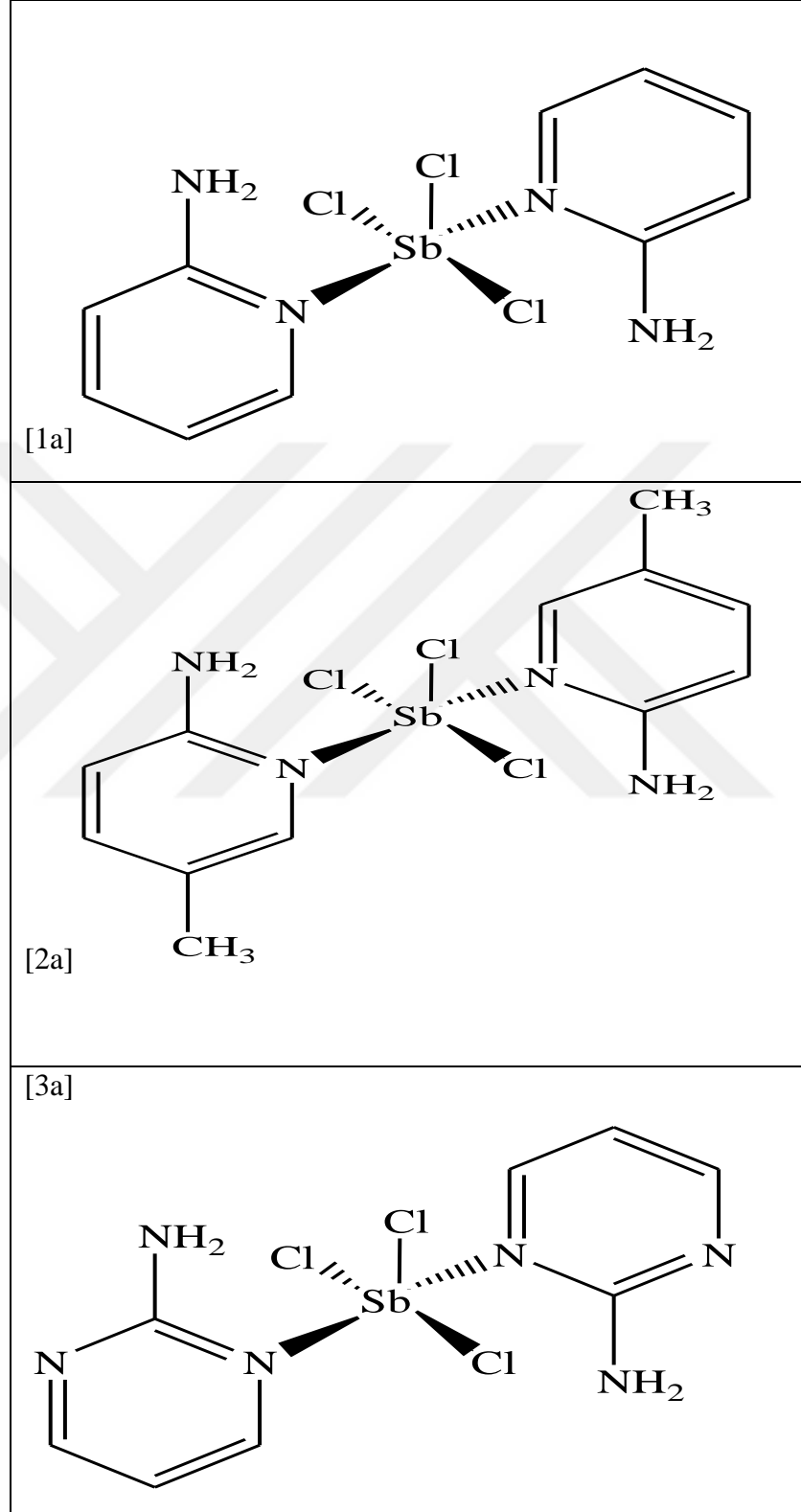
[2b]- Bis(2-amino-5-metil piridin)tribromoantimon(III)

[3a]- Bis(2-aminopirimidin)trikloroantimon(III)

[3b]- Bis(2-aminopirimidin)tribromoantimon(III)

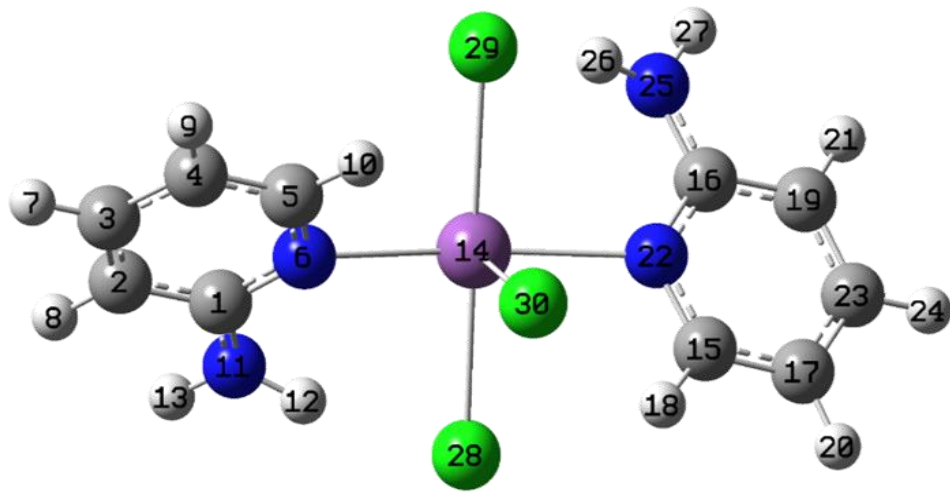
Antimon, periyodik tablonun 5A grubunda yer almaktadır. Sembol olarak Sb diye nitelendirilir. Antimon'un atom numarası 51'dir. Kolayca toz haline getirilen ve

kırılabilen gümüş beyaz renğinde katı bir elementtir. Antimon doğada mineral halinde bulunur.

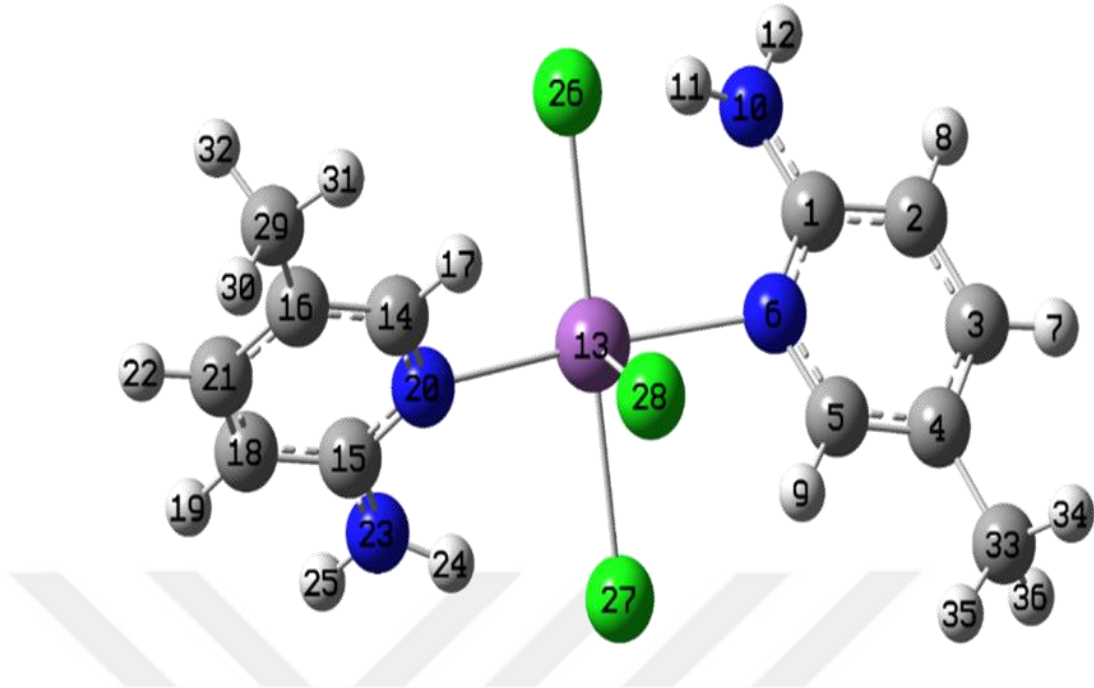


Şekil 1. 1. [1a], [2a], [3a] kompleksleri (Tunç, 2014)

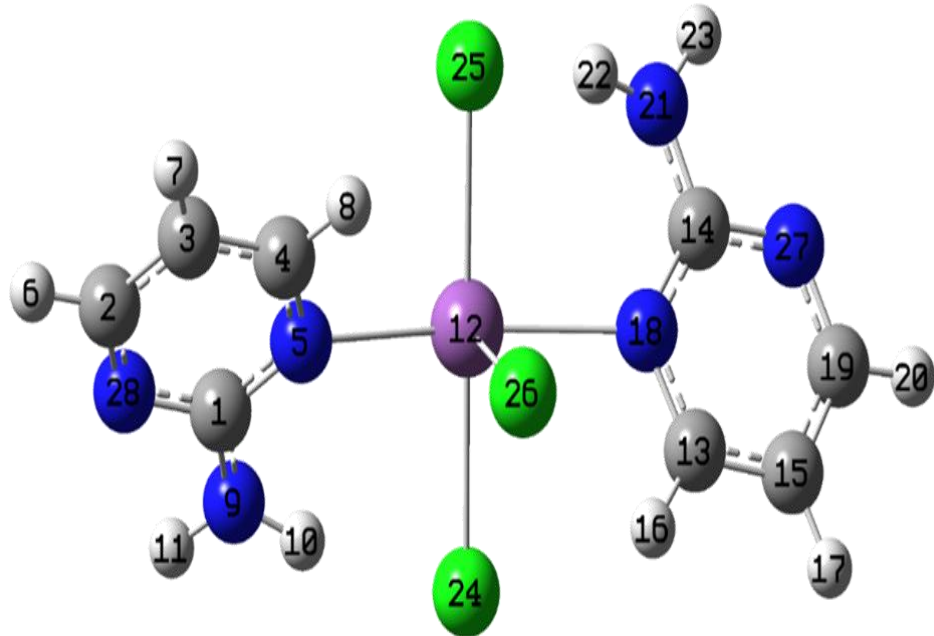
Bu çalışmada sentezlenen AntimonIII komplekslerinin yapısal parametreleri, lineer olmayan optik özellikleri, Gaussian 09 programı kullanılarak hesaplanmıştır. Moleküllerin en kararlı yapıları Şekil 1. 2-7'de gösterilmiştir. Bu çalışmadaki hesaplamalarda B3LYP/LANL2DZ metot ve baz seti kullanılmıştır. Burada molekülün üç boyutlu şekli Gauss View programında çizildi (Dennington ve ark, 2009). Molekülün modellenmesi yapıldıktan sonra en kararlı halini elde etmek için mümkün konformerleri tespit edildi. Literatürdeki hesaplamalar araştırıldı ve her bir atom için daha uygun set kararlaştırıldı. Daha sonra seçilen metotların yeterliliği ve yetersizliği araştırıldı. Çalışılan moleküllerin hesaplanabilmesi için en uygun metot ve baz setinin ne olduğuna karar verildi. Kompleksler için en uygun metot ve baz set seçimi yapıldıktan sonra, bileşiklerin her bir konformerinin potansiyel enerji yüzeyi (PES) taraması yapıldı. Yüzey taraması yapılarak bulunan mümkün konformerlerin en düşük enerjili halleri elde edildi. IR ve Raman Spektrumları teorik olarak moleküllerin elektronik özelliklerinden, çizgisel olmayan optik özellikleri, HOMO-LUMO molekül orbitalleri, yüzey potansiyel yoğunlukları, yük dağılımları elde edildi. Teorik olarak hesaplanacak moleküllerin konformasyon analizi ve en kararlı konformerleri tespit edilmiş oldu. Boltzmann dağılımı kullanılarak konformerlerin bulunma yüzdeleri hesaplandı. En kararlı yapıların en düşük enerjili hali bulunduktan sonra bu geometrik yapının deneysel değerlerle uyumlu olup olmadığı kontrol edildi. Molekül modelleme ile hesaplanan veriler deneysel ve literatürdeki sonuçlarla karşılaştırıldı ve sonuçlar yorumlandı.



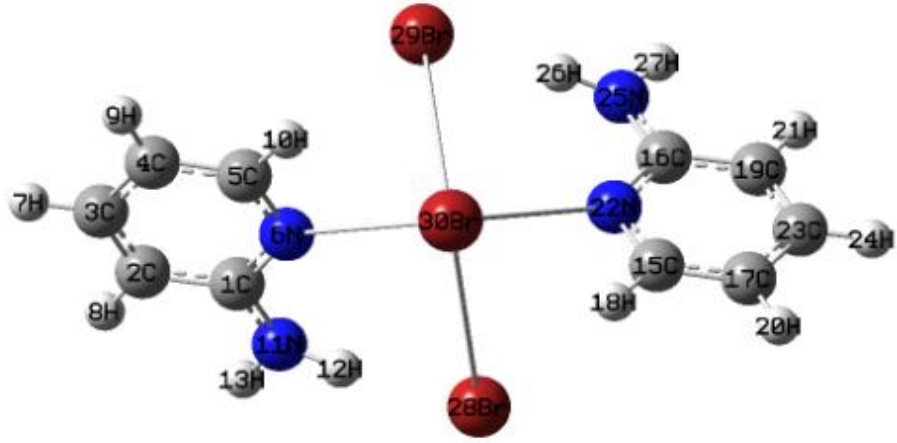
Şekil 1. 2. [1a] Molekülünün en kararlı geometrik şekli



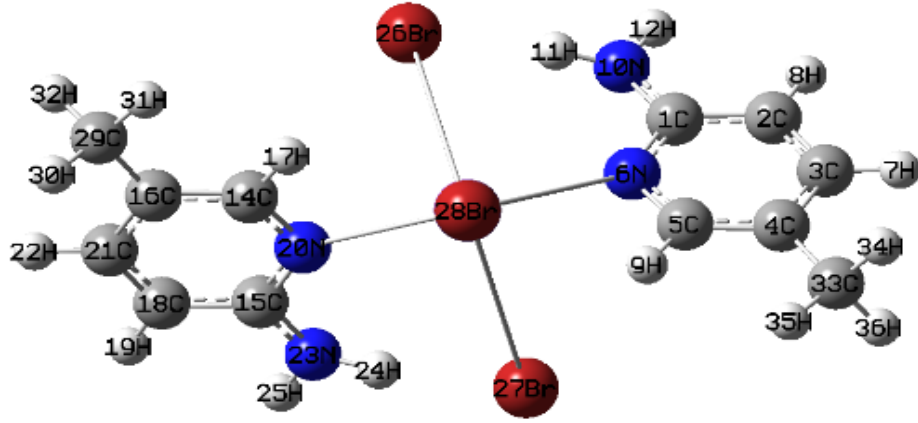
Şekil 1. 3. [2a] Molekülünün en kararlı geometrik şekli



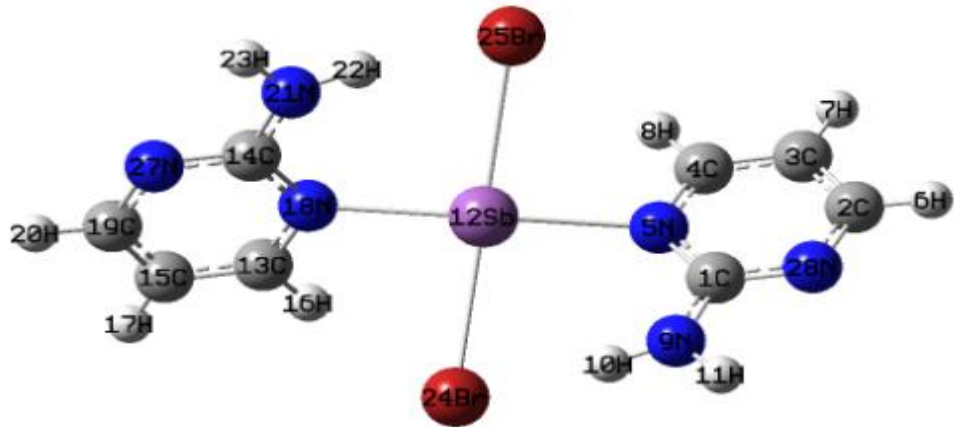
Şekil 1. 4. [3a] Molekülünün en kararlı geometrik şekli



Şekil 1. 5. [1b] Molekülünün en kararlı geometrik şekli



Şekil 1. 6. [2b] Molekülünün en kararlı geometrik şekli



Şekil 1. 7. [3b] Molekülünün en kararlı geometrik şekli

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Leishmaniasis, diğer adıyla halk arasında Şark çıbanı, Halep çıbanı, güzellik yarası olarak bilinir. 1995'ten beri GAP bölgesinde sulu tarıma geçilmesi ve tatarcık sineklerinin popülasyonundaki artış, hastalık için önemli bir tehlike arz etmektedir (Anonim, 2018).

Leishmaniasis hastalığının tedavisi için tatmin edici bir ilaç yoktur. WHO, hastalığı tedavi edebilen yeni ilaçlar geliştirilmediğinden dolayı leishmaniasis tedavisinde 1940' dan beri beş değerlikli antimon bileşiklerindeki olan meglumin antimonat (Glucantome) ve sodyum stibaglukonat (Rentositom) kullanılmaktadır. Antimon bileşiklerini 20 mg/kg/gün, 30 gün süreyle önermektedir. Bu ilaçlar hastalara kas içi enjeksiyon yoluyla verilir. Antimon bileşiklerinin halsizlik, miyalji, artralji, inatçı öksürük ve karın ağrısı gibi yan etkilere sebep olmaktadır (Uzel, 2002). Bu dezavantajlarla birlikte hastalığı tedavi edebilen yeni ilaçlar geliştirilmediğinden dolayı leishmaniasis tedavisinde ilk kullanılan ilaçlar beş değerlikli antimon bileşikleridir (Wang ve ark., 2013; Ozturk ve ark., 2013).

Antimon, 100 yıldan fazla bir süredir ilaç olarak kullanılmaktadır (Burford ve ark., 2011). Günümüzde antimon bileşiklerinin başlıca olarak Leishmaniasis tedavisi için kullanılmaktadır. Antimon bileşiklerindeki, sağlık ve eczacılık alanında antelmintik (Newlove ve ark., 2011), antitripanosomal (Navarro ve ark., 2010;Parrilha, 2012), antimikrobiyal (Chauhan ve ark., 2011;Tunç ve ark., 2015), antifungal (Singhal ve ark., 2014)ve antikanser (Ozturk ve ark., 2013; Wyllie and Fairlamb, 2006) ajanları gibi çeşitli potansiyel kullanım alanınada sahiptir. Ayrıca, antimon bileşiklerindeki, organik sentezde katalizörler olarak popüler bir yere sahiptir (Dostál ve ark., 2010; Moiseev ve ark., 2004). Pentavalent antimonialin, ilaç olarak bilinir; makrofaj ve parazit hücre içerisinde aktif Sb (III) formuna indirgenir (Baiocco ve ark., 2009; Dos Santos Ferreira ve ark., 2003; Yan ve ark., 2003). Yakın zamanda, antimon (III) komplekslerinin, fotosistem II, karbonik anhidraz ve glutatyon redüktazın güçlü inhibitörlerindeki olduğu belirlenmiştir (Karacan ve ark., 2016; Tunç ve ark., 2015).

Antimon koordinasyon küresi genellikle Sb atomunda bulunan stereokimyasal olarak aktif bir çiftin varlığına atfedilir. M – X σ^* antikör orbitalinin bir sonucu olarak ikincil bağlanma sıklıkla bu sistemlerde (Barnes ve ark., 2008) gözlenir, böylece yapısal değişimlere yol açar.

Antimon (III) kompleksleri ile teorik hesaplamalar yapılmış olmasına rağmen (Ramiez-Solis ve ark., 2012; Schulz ve ark., 2012; Fukin ve ark., 2011; Pop ve ark., 2011; Aghabozorg ve ark., 2010; Wijeratne ve ark., 2010; Ferreira ve ark., 2008; Poleschchuk ve ark., 2005; Jenkins ve ark., 2004; Karaghiosoff ve ark., 2002; Poleschchuk ve ark., 2001), literatürde antimon bileşiklerinin titreşim analizi ile ilgili çok az rapor bulunmaktadır (Voit ve ark., 2009; Virko ve ark., 2002; Cody ve ark., 1979).



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Gaussian 09W, GaussView 5

Gaussian 09W paket programı bu çalışma için Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi uygulamasının kullanıldığı programdır (Frish ve Ark., 2009). Gaussian 09W paket programı; kimyacılar, fizikçiler, fizik mühendisleri ve kimya mühendisleri tarafından kullanılan önemli bir teknolojiye sahiptir. Bu programla, moleküllerin enerjiye bağlı titreşim frekanslarını, moleküllerin enerjilerini, elektron ilgisini ve iyonlaşma enerjilerini kolaylıkla bulabiliriz (Dennington ve ark., 2009).

GaussView5, molekülün üç boyutlu tasarımını yapabilen, Gaussian paket programına eklenmiş olan en gelişmiş ve en güçlü grafik ara yüzdür. Bu program ile moleküler yapıların görüntüsünü alıp, istediğimiz gibi döndürebiliriz. Ayrıca bu program moleküler yapıda değişiklik yapmamıza ve Gaussian programında çalışmış olan moleküllerin sonuçlarını grafiksel olarak incelememize olanak sağlar. Gaussian programının sonuçlarını şöyle sıralayabiliriz: Moleküler yapının optimize edilmesi, moleküler yörüngeler, elektrostatik potansiyel yüzeyler, İnfrared Spektrum, NMR ve diğer spektrumların grafik halinde gösterilmesi bu program yardımıyla yapılmaktadır (Dennington ve ark., 2009).

3.2. Molekül Titreşim Spektroskopisi

3.2.1. Molekül titreşimleri

Molekül titreşim spektroskopisi, molekülün yapısını belirlemekle beraber, elektromanyetik dalgayla maddenin etkileşmesini inceler. Maddenin elektromanyetik dalgayla etkileşmesinden sonra madde tarafından soğurulan veya açığa çıkan enerji şöyle gösterilir:

$$\Delta E = h\nu = E_1 - E_0 \quad (3.1)$$

Formülde:

ΔE : İki enerji seviyesi arasındaki fark,

h : Planck sabiti,

9: Frekans anlamına gelmektedir.

Dönme olayı 10^{-10} s ve titreşim hareketi 10^{-12} saniyelik bir sürede tamamlanır. Elektronun bir elektronik düzeyden başka bir elektronik düzeye geçişi ise tahmini 10^{-15} saniyede meydana gelir. O yüzden diğer hareketler çok ağır kalır.

3.2.2. İnfrared-IR Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi özellikle kimyacılar tarafından kullanılan, görünür bölge ile mikrodalga arasında bulunan enerjinin moleküller gruplar tarafından soğurulmasının ölçümüne dayalı bir yöntemdir. İnfrared spektroskopisi: dalga boyuna, dalga sayısına ve frekansına bakılarak üç başlık altında toplanırlar (Chang, 1971). Burada İnfrared Spektrum bölgesi:

1) Yakın İnfrared Bölge: Dalga Boyu 0.78-2.5 (μm), Dalga Sayısı 12800-4000 (cm^{-1}), Frekansı $3,8 \times 10^{14} - 1,2 \times 10^{14}$ (Hz) olarak bilinir.

2) Orta İnfrared Bölgesi: Dalga Boyu 2.5-50 (μm), Dalga Sayısı 4000-200 (cm^{-1}), Frekansı $1,2 \times 10^{14} - 6,0 \times 10^{12}$ (Hz) olarak bilinir.

3) Uzak İnfrared Bölgesi: Dalga Boyu 50-1000 (μm), Dalga Sayısı 200-10 (cm^{-1}), Frekansı $6,0 \times 10^{12} - 3,0 \times 10^{11}$ (Hz) olarak yazılır (Kendal, 1966).

3.2.3 İnfrared Soğurma (Klasik Kuram)

Moleküle ait titreşim bandının İnfrared spektroskopisinde gözlenebilmesi için, molekülün titreşimi sırasında değişen elektriksel dipol momentinin olması gereklidir. Elektrik dipol momentini $\vec{\mu}$, Kartezyen koordinat sisteminde $\vec{\mu}_x$, $\vec{\mu}_y$, $\vec{\mu}_z$ olmak üzere üç bileşenden oluşur (Bransden ve Joachim., 1983). Molekülün dipol momentini basit harmonik yaklaşıma göre, φ titreşim normal koordinatının fonksiyonu olarak denge konumu etrafında, Taylor Serisi açılırsa;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \varphi_k} \right)_0 \varphi_k \right\} + \frac{1}{2} \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial \varphi_k^2} \right) \varphi_k^2 \right\} + \dots \quad (3.2)$$

elde edilir.

Burada toplam k üzerinden alınmıştır. Küçük genlikli salınımlar için, φ_k ' nin birinci dereceden terimini alıp, yüksek dereceden olan terimlerde yok sayılırsa molekülün elektriksel momenti:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \varphi_k} \right\}_0 \varphi_k \quad (3.3)$$

olarak yazılabilir (Bransden, 1998).

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}_i}{\partial \varphi_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (3.4)$$

3.2.4. İnfrared Soğurma (Kuantum Mekaniksel)

Kuantum mekaniğine göre $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ dalga fonksiyonlarıyla belirtilen tabanla uyarılmış iki titreşim enerji düzeyi arasında geçiş gerçekleşebilmesi için, ışınının soğurulma şiddetinin bir ölçüsü olan geçiş dipol momentinin sıfırdan farklı olması gerekir (Chang, 1971). Geçiş dipol momentini:

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \Psi^{(n)} \vec{\mu} \Psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (3.5)$$

olarak yazılır. Burada;

$\vec{\mu}_{nm}$: Geçiş olasılığı,

$\Psi^{(n)}$: n. uyarılmış titreşim enerji seviyesindeki molekülün dalga fonksiyonu,

$\Psi^{(m)}$: taban titreşim enerji seviyesindeki molekülün dalga fonksiyonu,

μ : elektrik dipol momentini' dir.

Burada denklem (3.3), denklem (3.5) de yerine yazılırsa:

$$\vec{\mu} = \mu_0 \int \Psi^{(n)} \Psi^{(m)} d\tau + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \varphi_k} \right)_0 \int \Psi^{(n)} \varphi_k \Psi^{(m)} d\tau \right\} \quad (3.6)$$

eşitlik (3.6) elde edilir.

$k=p$ dikkate alınrsa, temel m düzeyinden n düzeyine geçişi “(3.6)” ifadesinde dikkate alırsak;

$$\vec{\mu}_{nm} = \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \varphi_p} \right)_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^{(n)} \varphi_p \Psi^{(m)} d\tau \quad (3.7)$$

İnfrared Spektroskopisinde molekülün titreşimi sırasında değişen dipol moment varsa,

$$\frac{\partial \mu}{\partial \varphi} \neq 0 \text{ ise,}$$

titreşim IR de gözlenir. Buna İnfrared gözlem şartı denir.

3.4. Moleküler Titreşim Türleri

Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketlerini şu başlıklar altında inceleyebiliriz (Gans, 1971).

3.4.1. Gerilme titreşimi

Bağ ekseni yönünde belirli aralıklarla uzama ya da kısalma hareketlerine gerilme titreşimleri (stretching) denir. Gerilme titreşimi ϑ ile gösterilmektedir.

3.4.2. Açı bükülme titreşimleri

Açı bükülme titreşimleri δ ile gösterilir (Şekil 3. 6. b). Kendi arasında dört kısma ayrılmaktadır.

- Sallanma: İki bağ arasındaki açının yer değiştirmesine sallanma denir. ρ_r ile sembolize edilir.
- Makaslama: İki bağ arasında bulunan açının, bağlar tarafından kopmasıyla belirli aralıklarla sürdürülen değişim hareketine makaslama denir. Sembolü δ_s ile göstermektedir.
- Dalgalanma: Bir bağ ve bir düzlem arasındaki açının değişim hareketine denir. Sembolü w ile gösterilir.

- Kıvrırma: Düzlemsel ile doğrusal olmayan moleküllerde, atomlar tarafından bağların bükülmesine kıvrırma denir. t ile gösterilir.

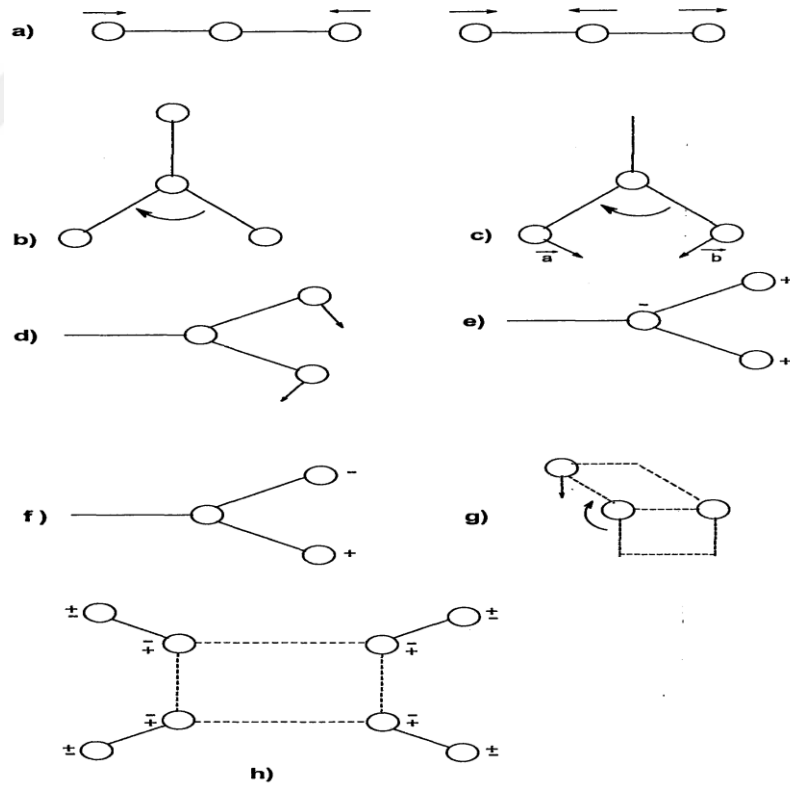
3.4.3. Burulma

İki düzlem arasındaki açının bir bağı burarak yaptığı periyodik değişim hareketidir. Sembolü τ 'dir.

3.4.4. Düzlem dışı açı bükülme

Molekül düzlemine dik doğrultudaki açı değişimine denir. Sembol olarak γ ile gösterilir.

Molekül titreşim türleri aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Şekil 3. 1. Molekül titreşim türleri

3.5. Bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopisi

Bu spektroskopisi, kimyasal reaksiyonları ve moleküler yapıyı fizik yasalarının kodlanmış olduğu bir programla hesaplar. Burada değerlendirilen metotlar; Moleküler Mekanik Metotlar ile Elektronik Yapı Teorisi Metotlarıdır. Buradaki amaç molekülün enerjisinin analitik olarak ifade edilmesini sağlayarak yazmaktır.

3.5.1. Moleküler Modelleme ve Moleküler Modellemede Kullanılan Metotlar

Bir molekülün fiziksel özelliklerinin fizik yasalarından yararlanarak bilgisayarla hesaplanmasına molekül modelleme denir. Moleküler modelleme sonucunda hesaplanan fiziksel büyüklüklerin kimya, fizik, biyoloji, malzeme bilimi ilaç sanayisi vb. alanlarda yoğun uygulaması vardır (Höltje, 2003). Moleküler modellemede çeşitli hesaplama yöntemleri kullanılır. Bu yöntemler iki gruba ayrılır:

- 1.Moleküler mekanik yöntemler
- 2.Elektronik yapı hesaplanmasında ab-initio yöntemler ve yarı deneysel yöntemler

3.5.2. Moleküler Mekanik Yöntemler

Bir molekülün enerji ile yapısını belirlemek için kullanılan hesaplama metoduna moleküler mekanik yöntemler denir. Moleküler mekanik yöntemde molekülün toplam potansiyel enerjisini minimum yapan molekül yapısı bulunur (Höltje, 2003).

Moleküler mekanik veya kuvvet alanı yaklaşımında moleküler enerji:

$$E_{FF} = E_{str} + E_{bend} + E_{tors} + E_{vdw} + E_{el} + E_{cross} \quad (3.8)$$

Eşitliği ile gösterilir. Burada:

E_{str} : gerilme enerjisi,

E_{bend} : bükülme enerjisi,

E_{tors} : burkulma enerjisi,

E_{vdw} : Van der Waals enerjisi,

E_{el} : elektrostatik enerjisi,

E_{cross} : çapraz etkileşme enerjisi olarak adlandırılır.

3.5.3. Elektronik Yapı Hesabına Dayanan Yöntemler: Ab initio ve Yarı Deneysel Yöntemler

Elektronik yapı metotlarında, kuantum mekaniğinden yararlanılır. Bir molekülün enerjisi ile diğer büyüklükleri, Schrödinger denklemi çözülerek elde edilir.

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.9)$$

İki ve daha fazla elektrona sahip atomlar için Schrödinger denkleminin tam olarak çözümü mümkün değildir. Kuantum mekaniksel sistemler için, Ab initio yöntemler matematiksel yaklaşımlar kullanılır. Burada yöntemler: yarı deneysel metotlar ve ab initio metotlar diye iki başlığa ayrılırlar (Jensen, 1999).

a)Yarı deneysel metotlar: AM1, PM3, MINDO hesaplama metotları yarı deneysel metotlardandır. Bu metotlar GAUSSIAN03, MOPAC ve AMPAC gibi çeşitli paket programlarda kodlanmıştır.

b)Ab initio metotları: Hesaplama süresi diğer yöntemlere göre oldukça fazladır ve hesaplama süresini azaltmak için bazı basitleştirmeler yapılmaktadır. Ne kadar basitleştirme yapılmaya çalışılsa da bu tür bir yöntem, moleküler yapıyla ilgili bilgilerde az miktar da dahi sapmaya sebep olabilmektedir (Kecel, 2005; Jensen, 1999).

3.6. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)

DFT modelinde enerjinin açık ifadesi molekül dalga fonksiyonları yerine, elektron yoğunluğu olan (ρ) ya bağlıdır. Molekül özelliklerinin tayininde bu metot, çok daha iyi sonuçlar verir. DFT'nin temeli ise 1964 yılında Hohenberg ve Kohn'un elektron sisteminin taban durum elektronik enerjisi elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak yazmasına kadar uzanır. Bir molekülün fiziksel büyüklükleri veya enerjisi kuantum mekaniğinin dalga fonksiyonu gösteriminde Schrödinger denkleminin çözülmesi ile elde edilir. Schrödinger denklemi,

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.10)$$

İle gösterilir. Açıklarsak,

\hat{H} : moleküldeki etkileşimleri tanımlayan operatör,

Ψ : moleküler dalga fonksiyonu,

E: moleküler sistemin değişik kararlı hallerine denk düşen enerjilerdir.

Bir model içindeki elektronların meydana getirdiği çoklu parçacık sisteminin Schrödinger denklemini çözebilmek amacıyla farklı çözümlere gereksinim duyulur. Bu yaklaşım çekirdek ve elektronları ikiye ayırır. Çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinden daha yüksek olduğundan bu iki hareket ayrı ele alınabilir. Buna Born-Oppenheimer denilmektedir. Molekülün elektronik enerjisi şu şekilde yazılabilir:

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (3.11)$$

Burada:

E^T = kinetik enerji,

E^V = çekirdek-elektron çekim ile çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisidir,

E^J = elektron-elektron itme terimidir.

$E^{XC} = E^X + E^C$ değiş-tokuş E^X ile korelasyon E^C terimidir. Korelasyon enerjisi diğer spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisine denir (Pulay, 1987; Leach, 2001). Şayet enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu Ψ ' ye bağımlı ise (HF) Hartree-Fock modeli diye söylenebilir. Eğer enerji ifadesi ρ ' ye bağlıysa bu (DFT) yoğunluk fonksiyonu modeli diye söylenebilir (Leach,2001).

3.7. Hesaplamalarda Kullanılan Temel Setler ve LANL2DZ

Moleküler sistem içindeki atomik orbitallerin matematiksel gösterimine temel setler denir ve moleküler orbitaller atomik orbitallerin doğrusal bileşiminden elde edilir. Burada atomik orbitallerin dalga fonksiyonları radyal ve açısal dalga fonksiyonlarının bir çarpımı olup, aşağıdaki şekilde gösterilir.

$$x_0 = R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\theta, \phi) \quad (3.12)$$

Atomik orbitaller için temel fonksiyonlar olarak hidrojen benzeri orbitaller yani Slater tipi orbitaller (STO) ve Gaussian tipi orbitaller (GTO) vardır ve Ab initio hesaplamaları temel fonksiyon olarak isimlendirilen Slater tipi orbitaller (STO) veya Gaussian tipi orbitaller (GTO) kullanılmasıyla yapılır. STO aşağıdaki gibi tanımlanır (Foresman, 1993).

$$x_{\text{STO}} = Y_{l,m_l} f(r) e^{-\alpha r} \quad (3.13)$$

Hesaplamalarda böyle orbitallerin kullanılması durumunda üç ve dört merkezli integrallerin değerlendirilmesi zaman alır. Bu yüzden Ab initio veya elektronik yapı hesaplamaları için temel setler, daha çok Gaussian tipi orbitaller (GTO) doğrusal bileşiminden oluşturulur. Gaussian tipi orbitaller (GTO) aşağıdaki formda verilir (Foresman, 1993).

$$x_{\text{GTO}} = Y_{l,m_l} f(r) e^{-\alpha r^2} \quad (3.14)$$

Fonksiyonlarda atomik orbitallerin açısal kısmı olan Y_l, m_l Gaussian tipi orbitaller (GTO) ve Slater tipi orbitaller (STO) için aynıdır. Sadece radyal kısımda farklılık vardır. Burada α radyal fonksiyonun büyüklüğünü belirleyen bir sabittir. Örneğin s , p_y ve d_{xy} gibi atomik orbitallerin Gaussian fonksiyonları aşağıdaki eşitliklerle verilir (Orchin, 1971).

$$g_s(\alpha, r) = \left(\frac{2\alpha}{4\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \quad (3.15)$$

$$g_y(\alpha, r) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} y e^{-\alpha r^2} \quad (3.16)$$

$$g_{xy}(\alpha, r) = \left(\frac{2048}{\pi^3}\right)^{1/4} x y e^{-\alpha r^2} \quad (3.17)$$

Burada fonksiyonlar ilkel (primitive) Gaussianlar olarak adlandırılır. Temel fonksiyonları oluşturmak için ilkel Gaussianların doğrusal bileşimi kullanılır. Örnek olarak ρ tipi temel fonksiyon ρ tipi ilkel Gaussianların doğrusal bileşiminden ibarettir.

$$\phi_\rho = \sum_\rho d_{v\rho} g_\rho \quad (3.18)$$

Kısaltılmış (contracted) Gaussianlar olarak bilinen bu fonksiyonlarda dvp verilen bir temel set içindeki katsayılarıdır. Bu kısaltılmış Gaussianlar normalizedir. Temel fonksiyon veya temel setleri meydana getirmek için kısaltılmış Gaussianların doğrusal bileşimi alınır.

$$\Psi_v = \sum_{\rho} c_{v\rho} \phi_{\rho} = \sum_{\rho} c_{v\rho} (\sum_{\rho} d_{v\rho} g_{\rho}) \quad (3.19)$$

Atom orbitalleri için çeşitli temel set önerilmiştir. Temel setler temel fonksiyonların sayısına ve türüne göre temel setler STO-3G, 3-21G, 6-31G, LANL2DZ gibi sembollerle ifade edilir. Bir temel setteki temel fonksiyon sayısı ne kadar çok ise hesaplamalardan elde edilen sonuçlar doğruya o kadar yakındır.

Aşağıda çeşitli temel setler hakkında açıklama yapılmıştır (Orchin, 1971).

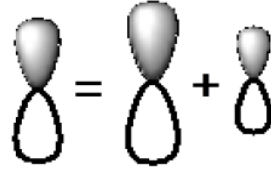
Minimal temel setler: Molekülde bulunan her atom için minimum sayıda temel fonksiyon kullanan temel setlerdir. Minimal temel setlerde bir molekül için kullanılacak olan temel fonksiyon sayısı moleküldeki atom sayısına ve atom orbital sayısına bağlıdır. Örnek olarak STO-3G temel seti burada bir minimal 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 gösterir. STO-3G temel setine göre CH₄ molekülü için kullanılacak temel fonksiyon sayısı şu şekilde bulunur: Hidrojen ve karbon atomlarının konfigürasyonları aşağıdaki gibidir.

[H]: 1s

[C]: 1s, 2s, 2px, 2py, 2pz

Buradaki konfigürasyonlara göre kullanılacak temel fonksiyon sayısı 4x1(H)+1x5(C)=9 olarak bulunur.

Yarılmış değerlik temel setleri: Moleküldeki atomların iç kabuklarda bulunan orbitallerinin yarılmadığını, fakat her değerlik orbitalinin büyüklükleri farklı olan iki orbitale yarıldığını kabul eden temel setlere denir. Bu temel setlere göre orbitalin şekli değişmez fakat 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.

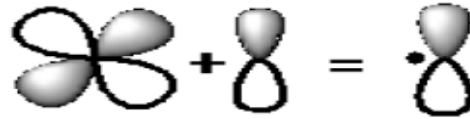
Yarılmış değerlik temel setlerine göre CH₄ molekülü için kullanılacak temel fonksiyon sayısı şu şekilde bulunur. Hidrojen ve karbon atomlarının yarılmış değerlik temel setlerine göre konfigürasyonları aşağıdaki gibidir:

[H]: 1s, 1s*

[C]: 1s, 2s, 2s*, 2px, 2px*, 2py, 2py*, 2pz, 2pz*

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

Polarize temel setler: Bu 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. Örnek olarak 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 setlerde 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.

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.

Yüksek açısall momentumlu temel setler: Dağınık 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 dağınık 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. Periyodik tablonun üçüncü periyodundan sonraki atomlar için kullanılan temel setler oldukça farklıdır. Örneğin LANL2DZ seti bunlardan birisidir. Bu temel set belli sayıda iç elektron için etkin iç potansiyel (ECP) kullanır.

3.8. Geometrik Optimizasyon

Geometrik optimizasyon, potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırır. Geometrik optimizasyon, moleküle ait en kararlı geometrik yapının bulunmasını hedefler. Bu hesaplama yöntemi uygulanırken moleküle ait birden çok kararlı yapı meydana gelebilir. Bu hesaplamının temel amacı en kararlı noktayı bulmaktır (Jensen, 1999).

3.9. Molekül Orbitaler (HOMO-LUMO)

Öncü moleküler orbitaler, elektrik, optik özellikler ve kimyasal reaksiyonlarda önemli rol oynar (Fleming, 1976).

Bir molekülün maksimum enerjili dolu moleküler orbitali kısaca HOMO ile minimum enerjili boş moleküler orbitali ise LUMO ile gösterilir. Bir molekülün tepkime verme yatkınlığı büyük ölçüde HOMO ve LUMO orbitaleri tarafından belirlenir. Bir atoma elektron eklemek yahut atomdan elektron eksiltmek için gereken enerjiyi belirlemek açısından öncü orbitaler oldukça önem taşırlar çünkü elektron eklendiğinde LUMO'ya eklenir ve elektron eksiltildiğinde HOMO'dan eksiltilir. HOMO ve LUMO arasındaki bölge ise band aralığı olarak isimlendirilmektedir. Bu değer bir molekülün uyarılabilirliğinin bir ölçüsüdür. O zaman, daha küçük bir band aralığına sahip bir molekül daha kolay uyarılacaktır.

3.10. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP)

Hesaplanmış elektron yoğunluğu yüzeyinin renkli kodlanmış bir haritasına moleküler elektrostatik potansiyel haritası denir. Elektrostatik potansiyel haritasında molekülün 'dıştaki' elektronları çok kuvvetle çektiği bölgeler mavi renktedir. Buradaki bölgeler genellikle molekülün en pozitif yüklü yerleridir. Pozitif yükler diğer moleküllerden elektron çeker. Molekülün 'dıştaki' elektronları kuvvetle iten bölgeleri elektrostatik potansiyel haritasında kırmızı renk ile gösterilmiştir ve burada bulunan bölgeler çoğunlukla negatif yük bölgelerini belirtmektedir. Renk kodları mavi ile başlayıp kırmızıya doğru sıralanmaktadır (Solomons ve ark., 2002).

3.11. Lineer Olmayan (NLO) Optik Özellikler

Madde ortamında ışığın halini inceleyen fiziğin alt dallarından biridir. Yalnızca lazerler tarafından sağlananlar gibi çok yüksek ışık şiddetlerinde gözlenmektedir. Lineer olmayan maddeler doğrusal olmayan bilgi işlem teknolojisinde önemli rol oynar.

Lineer olmayan optik özellikler; sinyal işleme, optik bellek cihazları gibi bilgi işlem teknolojisinde önemli rol oynar (Xuan X., ve ark., 2007). Non- Lineer özellik gösteren optiksel malzemeler elektro-optik, veri toplama ile alma, bilgisayar ve gösteri teknolojisi alanlarındaki potansiyel uygulamaları nedeniyle literatürde çokça araştırılmaktadır.

Hızlı bilgi erişimi ve optiksel depolama uygulamaları için; organik materyaller, önemli materyallerdir. Organik materyallerde optik özellikler polarizebilibiteyle belirlenmektedir. Bir atom ya da molekülün polarizebilibitesi, çekirdek ile elektronların kararlı durumlarından kolayca yer değiştirebildiklerinin bir ölçüsüdür (Demir, 2006).

3.12. SQM Metodu

Bu metotta kullanılan yöntemler, aşağıda sırasıyla verilmiştir:

- İncelenecek olan molekülün yaklaşık geometrisinin veri olarak girilmesi.
- Geometrik optimizasyon seçilir. Kullanılacak olan temel set seçilir, daha sonra enerjinin birinci analitik türevleri alınarak hesaplanır. Molekülün en düşük enerjiye ait geometrisi bulunmuş olur.
- Geometrik optimizasyon neticesinde sonuca varılan geometri veri olarak girilerek hesaplama modeli ayarlanır.
- Daha sonra kuvvet sabitlerinden yararlanılarak titreşim frekansları harmonik yaklaşım metoduyla analiz edilir.
- Analiz edilen titreşim frekansları deneysel değerler ile örtüşmesi amacıyla mevcut ölçekleme etkenlerinden yararlanılarak ölçeklenir.

1970 de HF modeliyle yapılan hesaplamalar kuvvet sabitleri ile titreşim frekanslarıyla alakalı aşağıdaki sonuçları meydana getirmiştir (Pulay, 1979).

- 1.Köşegen gerilme kuvvet sabitleri doğru geometride hesaplandığı zaman sistematik olarak %10-%15 büyük hesaplar.
- 2.Köşegen bükülme kuvvet sabitleri %20-%30 büyük hesaplar ama yine sistematik,

3.Köşegen dışı çiftlenim kuvvet sabitlerindeki hata oranı %10-%30 arasında değişebilmektedir. Daha az sistematiktir.

Hesaplanan kuvvet sabitlerindeki hata oranı sonuç olarak titreşim frekansını da etkilemektedir (Pulay, 1974).

Ölçekleme, Pulay ve arkadaşları ile düzenli bir şekilde, bir model olarak geliştirilmiş, kullanılmıştır. Örneğin; Pulay ve arkadaşları HF/4-21 G ve HF/4-21 G* metotları için ölçeklemeyi sistematik haline getirmişlerdir. Bu model HF/4-21 G ve HF/4-21 G* tabanlı SQM metodu diye isimlendirilmiştir (Pulay, 1983). Bu metot ile yapılan çalışmalar aynı zamanla yapılan çalışmalar ile kıyaslandığında en iyi sonucu veren çalışmalardır.

Bu yöntemde, moleküler geometri doğal iç koordinatlar yardımıyla hesaplanır.

Burada:

- Orta büyüklükteki moleküller için doğal iç koordinatların gruplandırılması Pulay ve Fogarasi tarafından önerilmiştir (Pulay, 1974; Fogarasi, 1992). Her bir grup için ölçekleme faktörleri tanımlanmıştır. Kartezyen koordinatlarda hesaplanan teorik kuvvet sabitleri doğal iç koordinatlara çevrilir. Burada F_{ij}^{teo} herhangi bir model ile (HF, DFT, ...) hesaplanmış teorik kuvvet sabiti, F_{ij}^{SQM} ise ölçeklenmiş kuvvet sabiti olmak üzere aralarındaki ilişki aşağıdaki gibidir.

$$F_{ij}^{SQM} = (S_i S_j)^{1/2} F_{ij}^{teo} \quad (3.20)$$

Burada yer alan S_i ve S_j sırasıyla i. ile j. doğal iç koordinatlara denk düşen ölçekleme faktörleridir. Sonuçta bu yöntemle analiz edilen değerler ve deneysellerle kıyaslandığında birbirlerini dengelemelidirler (Fogarasi, 1992, Fogarasi, 1985; Pongor, 1992)

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Yapılan bu çalışmada [1a], [1b], [2a], [2b], [3a] ve [3b] bileşikleri (Şekil 1. 2-7) geometrik yapıları optimize edilerek, verilen en düşük enerjili geometrilerinin yapı parametreleri, elektronik özellikleri ve titreşim frekansları ile İnfrared şiddetleri belirlenmiştir. Teorik olarak hesaplanan bu değerler, deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. Kompleks moleküllerin çizgisel olmayan optik özellikleri aynı metot ve baz seti kullanılarak hesaplanmıştır. Daha sonra üre molekülünün hiperpolarizibilite değeri ile karşılaştırılmıştır. Tüm bileşiklere ait HOMO-LUMO enerjileri ve elektrostatik potansiyel haritası çizilerek elektron yoğunluğunun dağılımı grafik üzerinde belirgin hale gelmiştir. Elektronik yüzey haritası ile ortaya çıkan yüzey molekülün elektron ilgisinin hangi bölgelerde olduğu hakkında bize bilgi vermektedir. En son kısımda ise kompleks moleküllerinin deneysel olarak kaydedilen İnfrared Şiddetleri de titreşim tablosunda gösterilmiştir. Titreşim frekanslarının işaretlemeleri yapılırken SQM Programı kullanılmış ve ölçekleme yapılmıştır.

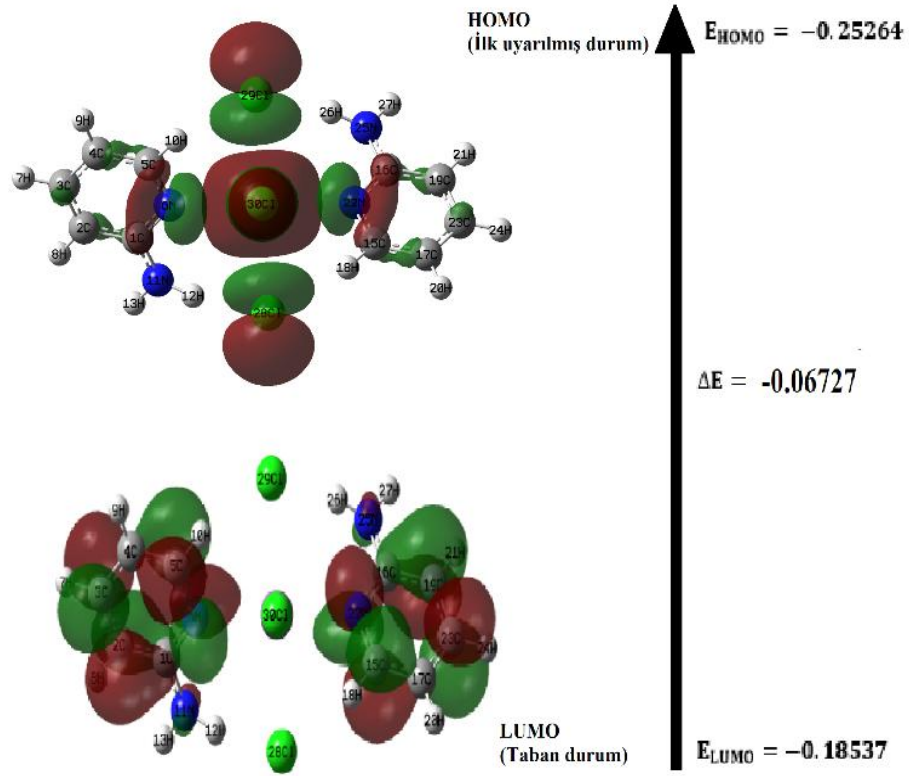
Bu çalışmada moleküllerin yapısına en uygun, en iyi metot ve baz seti seçilmeye özen gösterilmiştir ve [1a], [1b], [2a], [2b], [3a] ve [3b] kompleks molekülleri için B3LYP/LANL2DZ seti kullanılmıştır. Burada tüm yoğunluk fonksiyon teorisi hesaplamaları Gaussian09 programı ile yapılmıştır.

4.1. Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi HOMO-LUMO

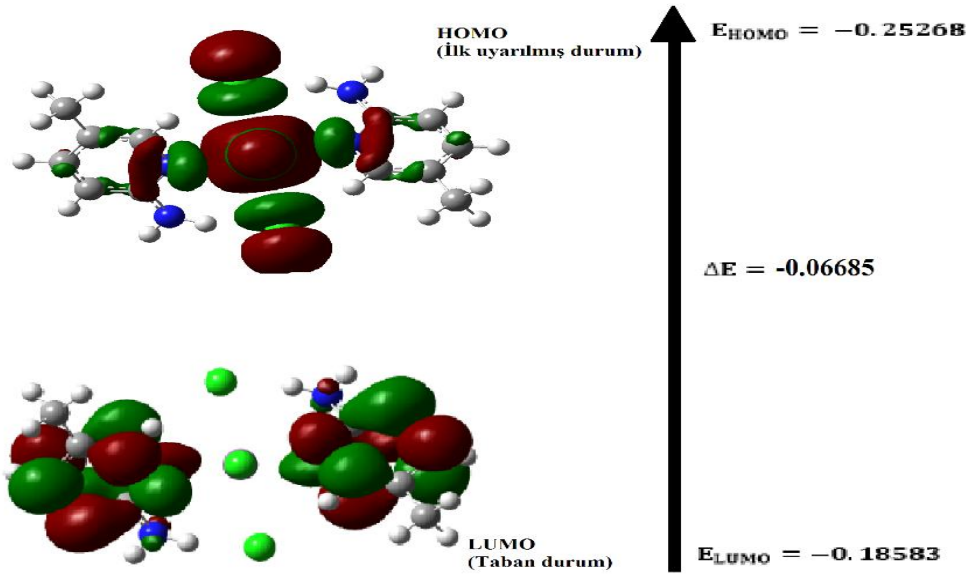
Kovalent bağlı bileşiklerde, elektronların atom orbitallerinin oluşturduğu moleküler orbitallerde bulunduğu bilinmektedir. Buradaki orbitallerin hepsi farklı enerjilere sahiptirler. Moleküler orbital incelendiğinde bazı orbitaller dolu iken; bazı orbitallerin boş olduğu gözlenmektedir. Dolu olan en yüksek enerjili orbitale HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), boş olan en düşük enerjili moleküler orbitale LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) denir. LANL2DZ seti kullanılarak elektronik molekül özellikleri hesaplanmıştır. Hesaplanan elektronik moleküler özellikler Çizelge 4. 1.' de verilmektedir.

Çizelge 4. 1. Hesaplanan elektronik HOMO - LUMO moleküler özellikler

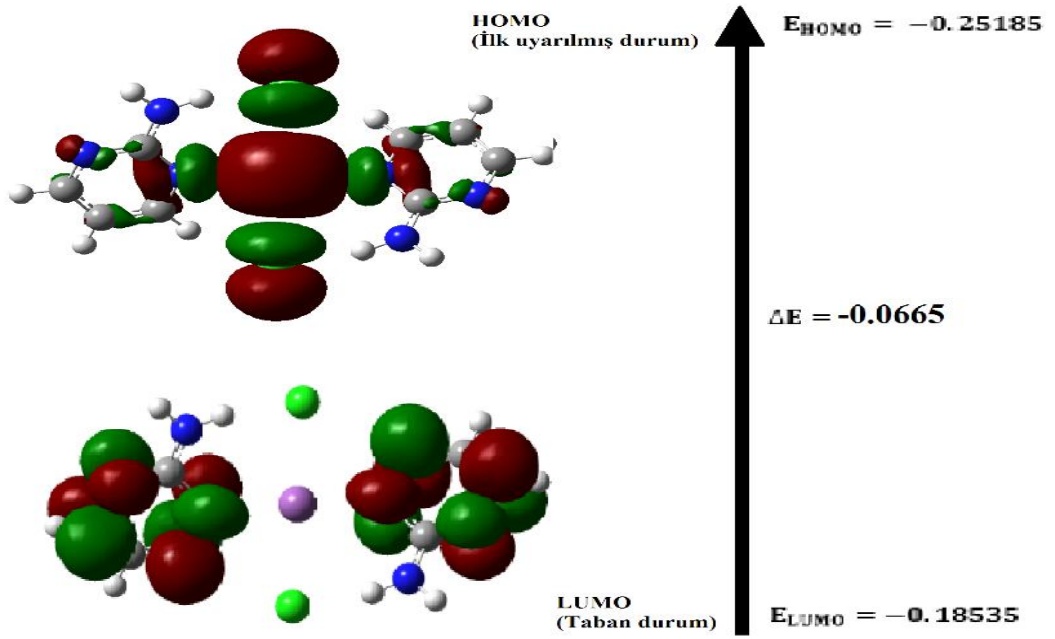
Moleküler (eV)	Özellikler	[1a]	[2a]	[3a]	[1b]	[2b]	[3b]
E_{LUMO}		-0.18537	-0.18583	-0.18535	-0.18598	-0.18641	-0.18610
E_{HOMO}		-0.25264	-0.25268	-0.25185	-0.25870	-0.25891	-0.25773
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$		-0.06727	-0.06685	-0.06650	-0.07272	-0.07250	-0.07163
İyonizasyon Potansiyeli		0.25264	0.25268	0.25185	0.25870	0.25891	0.25773
Elektron İlgisi (Eİ)		0.18537	0.18583	0.18535	0.18598	0.18641	0.18610
Kimyasal Sertlik (η)		0.03364	0.03343	0.03325	0.03636	0.03625	0.03582
Elektronegatiflik (χ)		0.21901	0.21926	0.21860	0.22234	0.22266	0.22192
Kimyasal Potansiyel (μ)		-0.21901	-0.21926	-0.21860	-0.22234	-0.22266	-0.22192
Yumuşaklık (S) ev^{-1}		14.8654	14.9588	15.0375	13.7513	13.7931	13.9606
		7	6	9	8	0	3
Elektrofilisite indeksi (ω)		0.71300	0.71911	0.71859	0.67980	0.68383	0.68751



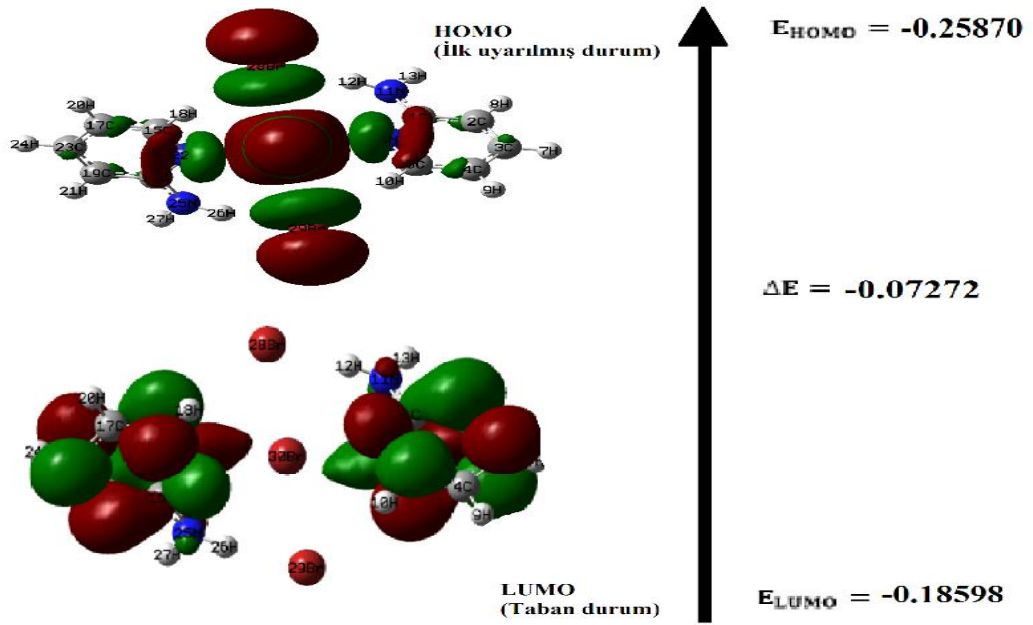
Şekil 4. 1. [1a] molekülünün HOMO-LUMO enerji değeri



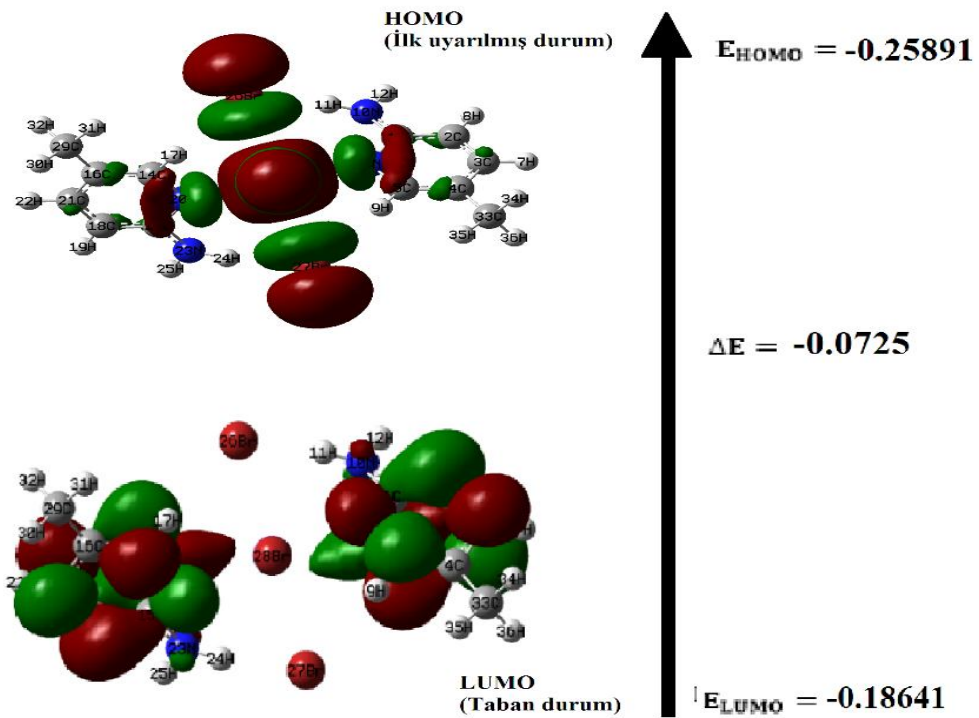
Şekil 4. 2. [2a] molekülünün HOMO-LUMO enerji değeri



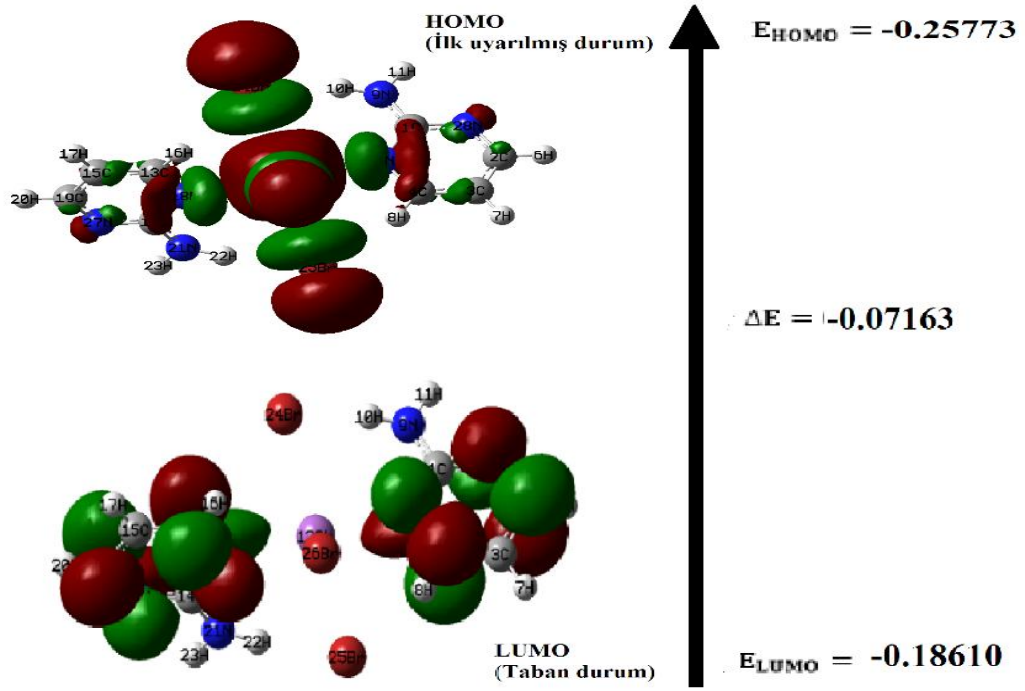
Şekil 4. 3. [3a] molekülünün HOMO-LUMO enerji değeri



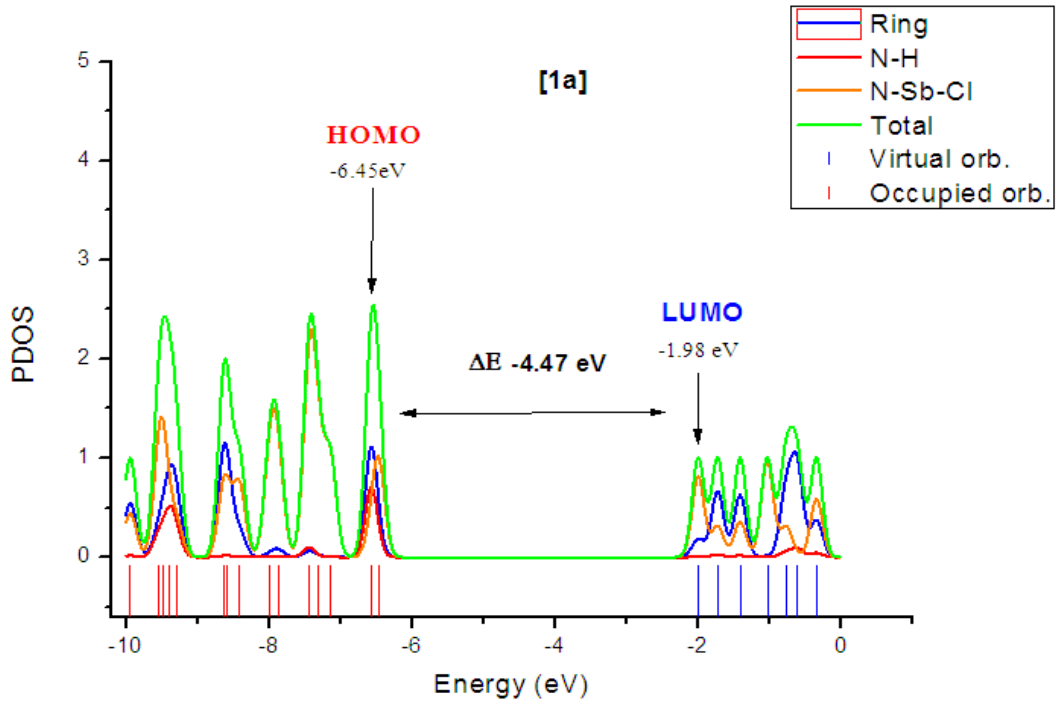
Şekil 4. 4. [1b] molekülünün HOMO-LUMO enerji değeri



Şekil 4. 5. [2b] molekülünün HOMO-LUMO enerji değeri

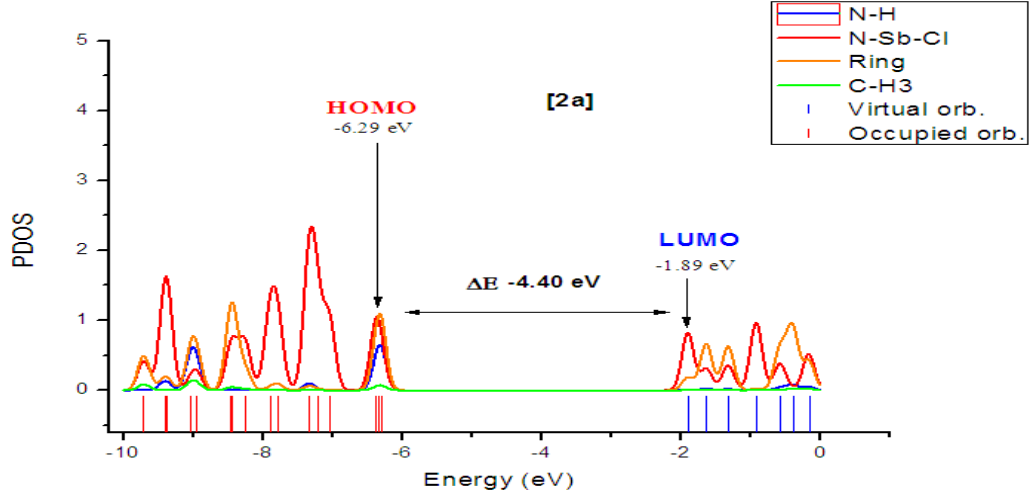


Şekil 4. 6. [3b] molekülünün HOMO-LUMO enerji değeri



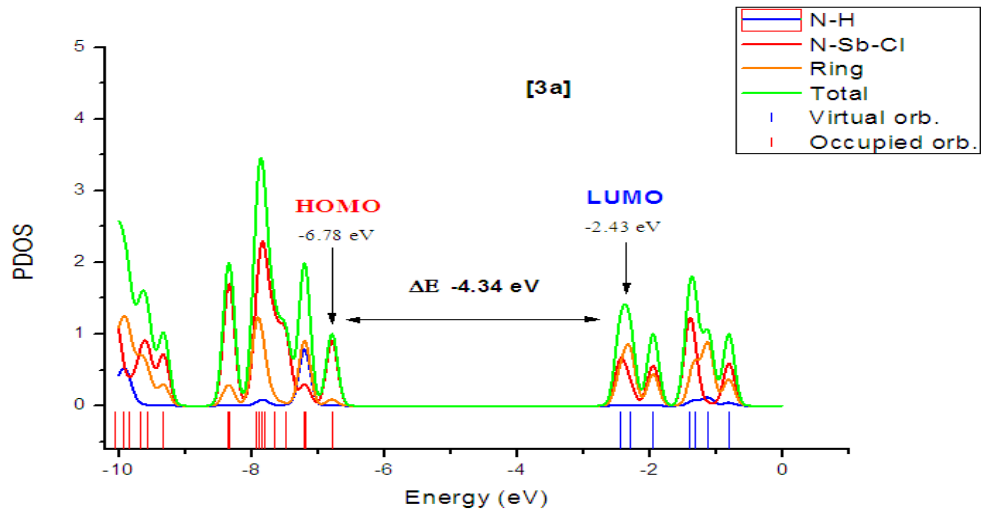
Şekil 4. 7. [1a] molekülünün PDOS dağılımı

[1a] Molekülü için kısmi durum yoğunluk (PDOS) eğrileri incelendiğinde: HOMO değeri -6.45 eV iken LUMO değeri -1.98 eV olarak görülmüştür. Burada enerji farkı değeri: -4.47 eV bulunmuştur.



Şekil 4. 8. [2a] molekülünün PDOS dağılımı

[2a] Molekülü için kısmi durum yoğunluk (PDOS) eğrileri incelendiğinde: HOMO değeri -6.29 eV iken LUMO değeri -1.89 eV olarak görülmüştür. Burada enerji farkı değeri: -4.40 eV bulunmuştur.



Şekil 4. 9. [3a] molekülünün PDOS dağılımı

[3a] Molekölü için kısmi durum yoğunluk (PDOS) eğrileri incelendiğinde: HOMO değeri -6.78 eV iken LUMO değeri -2.43 eV olarak görölmüştür. Burada enerji farkı değeri: -4.34 eV bulunmuştur.

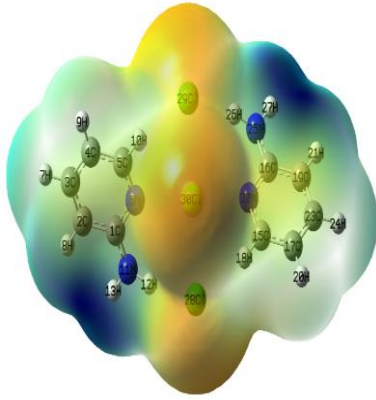
4.2. Elektrostatik Potansiyel Yüzey Haritası (MEP)

MEP, moleköl etkileşmelerini anlamada, moleküllerin biyolojik özelliklerini belirlemede, hidrojen bağı etkileşimlerini tanımlamada, moleküllerin kristal davranışlarını incelemeye kullanılmaktadır (Murray ve Sen, 1996).

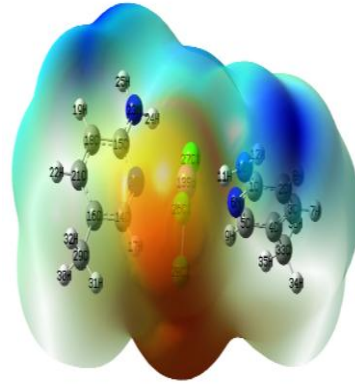
Elektronca zengin bölge koyu kırmızı ile gösterilirken; elektronca fakir bölge mavi renkli olarak görölmektedir. Kırmızı renkli kısımlar daha negatif bölgeleri belirtir yani elektronca daha fazla bölge olarak nitelendirilir.

Şekil 4.10-15' de görölen skalada elektron yoğunluğu potansiyeli şu sıraya göre azalmaktadır: kırmızı > turuncu > sarı > yeşil > cam göbeği > mavi.

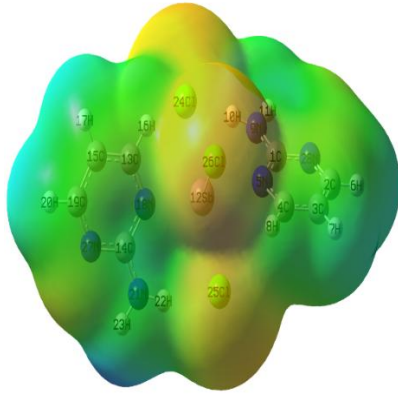
[1a], [1b], [2a], [2b], [3a] ve [3b] moleküllerinin MEP yüzeyleri B3LYP/LANL2DZ metot ve baz seçimine göre çizilmiştir.



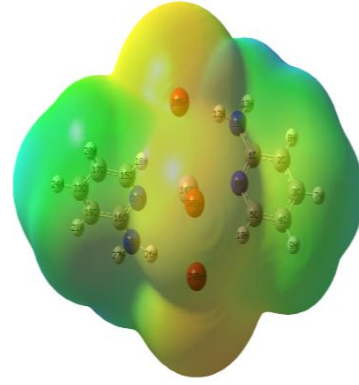
Şekil 4. 10. [1a] MEP



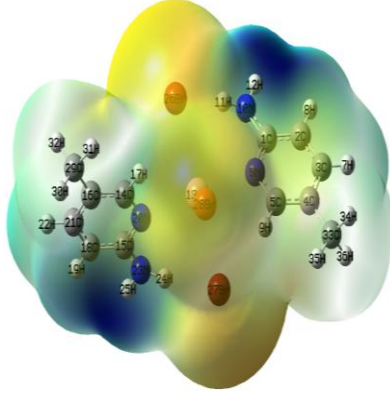
Şekil 4. 11. [2a] MEP



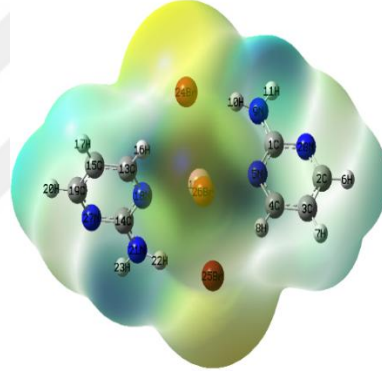
Şekil 4. 12. [3a] MEP



Şekil 4. 13. [1b] MEP



Şekil 4. 14. [2b] MEP



Şekil 4. 15. [3b] MEP

4.3. Çizgisel Olmayan (NLO) Optik Özelliklerin incelenmesi

Çizgisel olmayan optik özellik gösteren moleküllerin araştırılması ve geliştirilmesi günümüzde önemli bir yere sahiptir. Çizgisel olmayan optik özelliğin günümüz teknolojisinde telekomünikasyon, sinyal işleme, çevrimiçi gibi stratejik birçok kullanım alanına sahiptir. Çizgisel olmayan optik özellik gösteren moleküller: optik mantık, optik hafıza, optik anahtar ve optik modülasyon gibi yeteneklere sahiptir (Zhang ve ark., 2002; Ashraf ve ark., 2013)

Bu çalışmada [1a], [1b], [2a], [2b], [3a] ve [3b] kompleks molekülleri için çizgisel olmayan optik özelliklerden; $\langle \mu \rangle$: dipol moment, $\langle \Delta_\alpha \rangle$: yönelime bağlı kutuplanabilirlik, $\langle \alpha \rangle$: kutuplanabilirlik ile $\langle \beta \rangle$: temel durumda yüksek mertebeli kutuplanabilirlik değerleri DFT/B3LYP metodu ile hesaplandı. Burada lineer polarizebilite: α dipol momente $\mu = \alpha E$ ' dir. Dış elektrik alanının Taylor serisine açılımı:

$$E = E^0 - \mu_\alpha F_\alpha - (1/2)\alpha_\alpha F_\alpha F_\beta - (1/6)\beta_{\alpha\beta\gamma} F_\alpha F_\beta F_\gamma + \dots \quad (4.1)$$

şeklinde olup,

$$\text{Dipol moment: } \mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (4.2)$$

$$\text{Polarizebilite: } \alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}), \quad (4.3)$$

$$\Delta_\alpha = 2^{-1/2} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6\alpha_{xx}^2]^{1/2} \quad (4.4)$$

$$\beta_0 = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (4.5)$$

hesaplamaları yapılmıştır. Hesaplama sonuçlar Çizelge 4. 2. gösterilmektedir. Çizelgede görüldüğü gibi [3b] kompleks molekülünün $\beta_{\text{tot}}/\beta_{\text{tot(üre)}}$ değeri en fazla iken [3a] molekülünün $\beta_{\text{tot}}/\beta_{\text{tot(ürea)}}$ değeri en düşük hesaplanmıştır. Bu nedenle [3b] bileşiğinin çizgisel olmayan optik özelliği en fazla iken, [3a] bileşiğinin çizgisel olmayan optik özelliği en düşüktür. $\beta_{\text{tot}}/\text{ürea}$ değeri için set olarak B3LYP/LANL2DZ kullanılmıştır.

Çizelge 4. 2. [1a], [2a], [3a], [1b], [2b], [3b] bileşiklerinin hesaplanan polarizibilite ve hiperpolarizite sonuçları

Molekül	$\langle \alpha \rangle$ (a.u.)	$\Delta \alpha$ (a.u.)	β_{tot} (a.u.)	β_{tot} (esu)	$\beta_{\text{tot}}/\beta_{\text{tot(üre*)}}$
[1a]	207.55	116.11	75.41	6.51E-31	1.96
[2a]	233.64	122.97	92.33	7.98E-31	2.40
[3a]	199.89	119.60	5.84	5.05E-32	0.15
[1b]	236.11	101.90	50.11	4.33E-31	1.30
[2b]	262.03	114.29	37.98	3.28E-31	0.99
[3b]	228.73	106.92	198.62	1.72E-30	5.16
Ure*	27.10	11.23	79.26	6.85E-31	2.06

*Bu çalışmada üre molekülü B3LYP / LANL2DZ seviyesinde hesaplanmıştır.

4.4. Titreşim Analizi

4.4.1. Dalga Sayılarının Deneysel ve Teorik karşılaştırılması, Normal Mod Analizi

Molekülün harmonik titreşimsel dalga sayıları; B3LYP/LANL2DZ temel seti sayesinde hesaplandı.

NH₂ Grup Titreşimleri:

Alifatik aminlerin N-H gerilme titreşimleri 3450 – 3160 cm⁻¹ aralığındadır. [1a] bileşiğinin NH₂ asimetrik titreşimi 3290 cm⁻¹ de simetrik titreşimler ise 3303 cm⁻¹ ve 3561 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Bunlara karşılık gelen asimetrik ve simetrik NH₂ titreşimleri ise 3296 cm⁻¹, 3298 cm⁻¹ ve 3560 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. [1a] bileşiğin infrared spektrumu Şekil 4. 16'da frekans tablosu ise Çizelge 4. 4.'de görülmektedir. [2a] nolu bileşiğe ait NH₂ gerilme titreşimleri 3302 cm⁻¹'de, [3a] nolu bileşikte ise 3281 cm⁻¹ ve 3523 cm⁻¹ de görülmüştür [2a] ve [3a] bileşiklerinin spektrumları sırasıyla Şekil 4. 17 ve 18'de ve normal modlar Çizelge 4. 5.ve 4. 6.'da verilmektedir.

C-H Titreşimleri:

Karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimleri 3000 – 3200 cm⁻¹ aralığında görülmesi beklenir. [1a] numaralı bileşiğin C-H gerilme titreşimleri 3166, 3140 ve 3100 cm⁻¹ de FT-IR spektrumunda görülmektedir (Çizelge 4. 4.). [2a] numaralı bileşiğin C-H titreşimleri 3185, 3158, 3123, cm⁻¹, [3a] numaralı bileşiğin ise 2941 ve 2921 cm⁻¹ de işaretlenmiştir (Çizelge 4. 5.-6.).

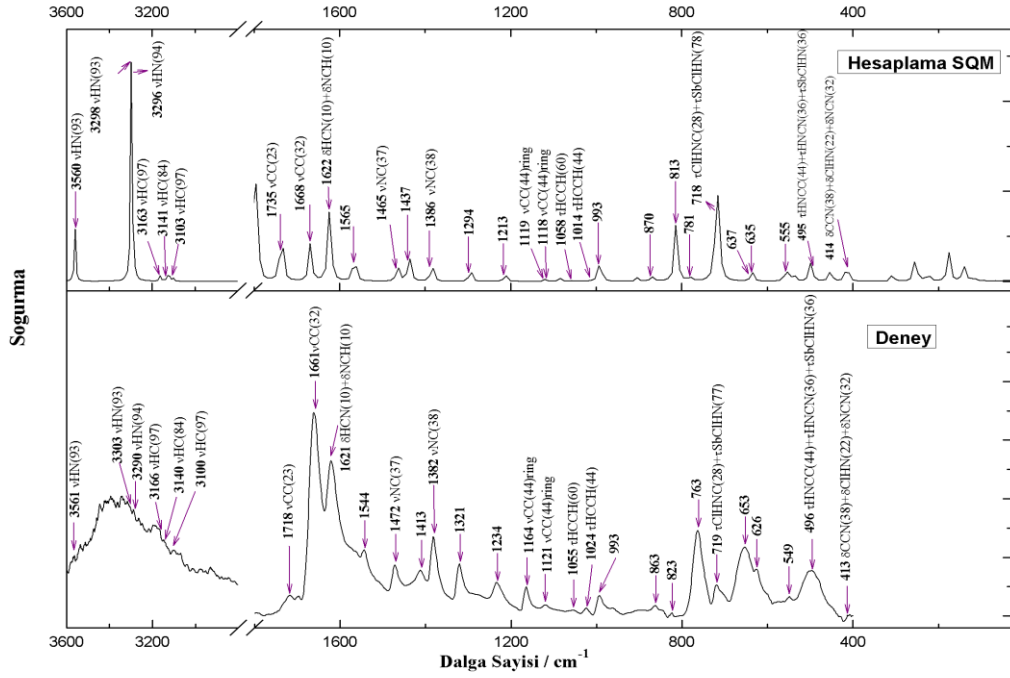
(CH₃) Temel Titreşimleri:

Sadece [2a] numaralı bileşik (CH₃) grubuna sahip olduğundan bu temel titreşimler 3039, 3005 ve 2930 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Bunlara karşılık gelen SQM frekanslar ise sırasıyla 3050, 3015 ve 2945 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4. 5.).

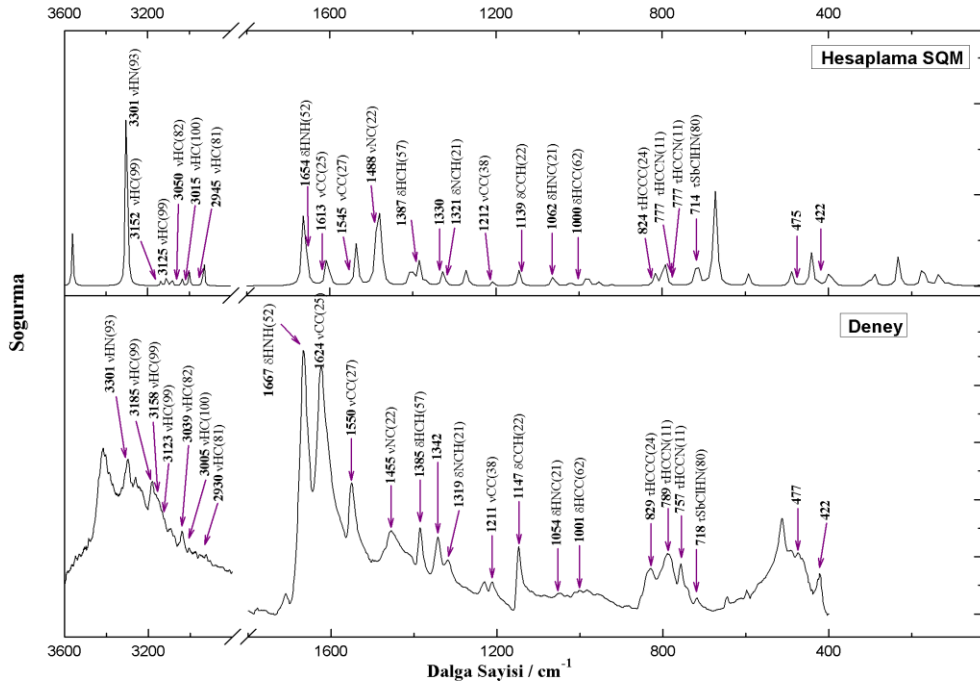
C-N Titreşimleri:

Çizelge 4. 4. de görülen IR spektrumunda C – NH₂, δCCN bükülme 481 cm⁻¹ de NC deformasyon 432 cm⁻¹ de görülmektedir.

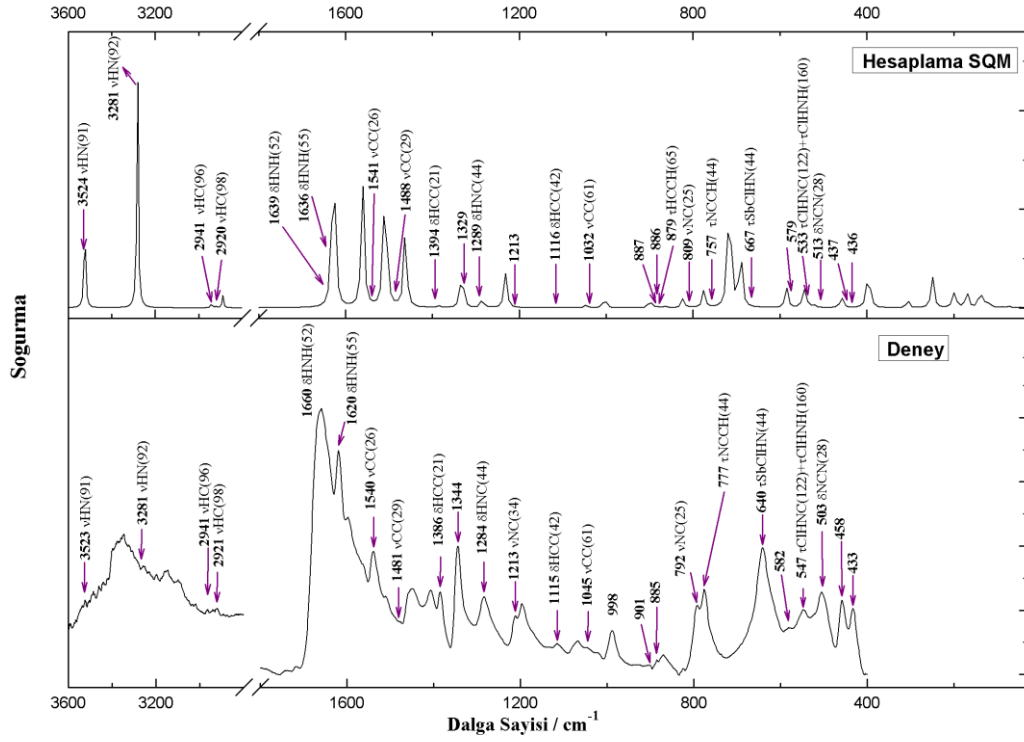
CN gerilme titreşimleri 1434 cm^{-1} de İnfrared spektrumunda gözlenmiş ve bu pike karşılık gelen titreşim 437 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. 16. [1a]- Bileşiğinin deneysel ve teorik İnfrared spektrumu karşılaştırması



Şekil 4. 17. [2a]- Bileşiğinin deneysel ve teorik İnfrared spektrumu karşılaştırması



Şekil 4. 18. [3a]- Bileşiğinin deneysel ve teorik İnfrared spektrumu karşılaştırması

Titreşim frekansları hesaplanmış olan üç moleküle () ait RMS hataları bölgelere ayrılarak Çizelge 4. 3. da verilmektedir. Burada RMS hatalar 14 ve 12 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4. 3. SQM Hesaplamaları sonucu elde edilen RMS değerleri

	[1a]	[1b]	[1c]
RMS	14.02	13.61	12.29
Parmak izi bölgesi öncesi	15.11	16.15	15.11
Parmak izi bölgesi (500-2500 cm^{-1})	13.27	12.33	13.27
Parmak izi bölgesi sonrası	0.39	14.96	0.39

Bu çalışma kapsamında incelenen bileşiklerin normal modların teorik ve deneysel titreşim frekansları ve teorik İnfrared şiddetleri ile normal modların titreşimlerinin işaretlemeleri ile TED yüzdeleri Çizelge 4. 4.-6.'da gösterilmiştir.

Çizelge 4. 4. [1a] bileşiğinin TED değerleri ve normal titreşim frekansları

No	Frek ^{Har}	I _{IR}	Frek ^{SQM}	I _{IR} ^{SQM}	IR ^{Deneyssel}	İşaretleme ve Toplam Enerji Dağılımı > %10
1	A	20	0.53	17	0.57	δCISbN(12)+δCIHN(12)
2	A	27	4.28	27	4.27	τHCISbCl(36)+τHCIClH(71)
3	A	45	3.22	45	3.21	tSbCIHN(242)
4	A	45	0.57	45	0.55	δCIHN(28)+tSbCIHN(94)
5	A	69	1.89	69	1.89	tSbCIHN(76)+τHCIClH(12)
6	A	89	0.76	89	0.76	δCISbN(28)+τCIHNC(98)+τCIHNC(114)
7	A	95	2.28	94	2.11	δHCISb(14)+δSbClH(14)+τSbCIHN(108)
8	A	116	12.62	116	13.34	δHCISb(26)+δSbClH(26)+τCIHNC(50)+τCIHNC(32)+τHCISbCl(20)
9	A	126	1.24	124	1.25	δCISbCl(72)
10	A	126	0.82	127	0.97	δHCISb(37)+δSbClH(37)+τCIHNC(52)+τCIHNC(58)
11	A	135	8.22	136	8.50	δCIHN(70)+τSbCIHN(42)+τHCISbCl(22)
12	A	141	48.69	141	46.76	vClH(52)+δHCISb(16)+δSbClH(16)
13	A	143	0.35	144	0.56	vClH(70)+δCIHN(28)+τCIHNC(48)+τCIHNC(42)
14	A	177	97.33	176	96.49	τHCISbCl(30)
15	A	182	0.78	180	0.31	δCIHN(36)+τCIHNC(80)+τCIHNC(62)
16	A	221	23.37	222	2.70	vClSb(68)
17	A	222	3.07	224	23.53	τCIHNC(21)
18	A	238	0.92	240	1.66	
19	A	255	89.39	254	85.25	vClSb(68)
20	A	307	23.52	305	24.83	vClSb(94)
21	A	438	31.84	414	60.33	413 w δCCN(38)+δCIHN(22)+δNCN(32)
22	A	438	6.13	416	2.52	δCCN(34)+δNCN(28)+δCIHN(34)
23	A	440	43.78	450	16.59	
24	A	446	10.52	454	17.67	τCIHNC(23)
25	A	485	21.66	495	17.60	496 m τHNCC(44)+τHNCN(36)+τSbCIHN(36)
26	A	487	59.33	499	49.89	τHNCC(48)+τHNCN(40)+τSbCIHN(96)
27	A	533	19.00	538	15.18	
28	A	534	34.87	539	13.03	
29	A	572	2.76	555	12.94	549 w
30	A	573	8.77	557	33.02	
31	A	655	27.25	635	29.88	626 m
32	A	657	1.07	637	0.59	653 m
33	A	706	94.67	713	95.23	τCIHNC(28)+τSbCIHN(78)
34	A	711	324.86	718	330.54	719 w τCIHNC(28)+τSbCIHN(76)
35	A	766	12.18	781	13.11	763 m
36	A	768	0.11	782	2.76	
37	A	798	69.48	813	67.69	
38	A	798	124.62	813	119.86	823 w

Çizelge 4. 4 (devam). [1a] bileşiğinin TED değerleri ve normal titreşim frekansları

No		Frek ^{Har}	I _{IR}	Frek ^{SQM}	I _{IR} ^{SQM}	IR ^{Deneysel}	İşaretleme ve Toplam Enerji Dağılımı > %10
39	A	850	30.23	870	16.39	863	w
40	A	852	0.17	871	0.18		
41	A	889	4.25	904	3.90		
42	A	889	8.49	904	7.73		
43	A	988	0.01	991	79.50		
44	A	988	0.11	993	0.41	993	w
45	A	1003	76.76	1014	1.13		τHCCH(44)
46	A	1007	1.37	1014	0.08	1024	w τHCCH(44)
47	A	1033	2.18	1058	1.62	1055	w τHCCH(60)
48	A	1033	0.17	1058	0.16		τHCCH(60)
49	A	1064	14.05	1084	7.96		δHNC(48)
50	A	1065	1.65	1085	1.55		δHNC(52)
51	A	1076	4.92	1119	6.65	1121	w νCC(44)ring
52	A	1077	0.03	1119	0.15	1164	m νCC(44)ring
53	A	1165	8.52	1213	23.82		
54	A	1166	2.47	1213	1.71	1234	m
55	A	1206	20.18	1294	26.30		
56	A	1206	11.25	1294	14.08	1321	m
57	A	1321	74.24	1384	56.18		νNC(39)
58	A	1323	0.50	1386	2.75	1382	m νNC(38)
59	A	1377	57.44	1437	78.11	1413	m
60	A	1377	9.80	1438	10.76		
61	A	1393	0.07	1464	39.15		νNC(36)
62	A	1394	0.20	1465	11.02	1472	m νNC(37)
63	A	1483	40.11	1565	36.35	1544	m
64	A	1483	24.26	1565	60.17		
65	A	1538	162.37	1622	155.81	1621	s δHCN(10)+δNCH(10)
66	A	1540	88.42	1625	91.10		dHCN(10)+dNCH(10)
67	A	1605	118.35	1668	98.82	1661	s νCC(32)
68	A	1605	36.55	1668	24.25		νCC(32)
69	A	1663	24.09	1735	19.55	1718	w νCC(23)
70	A	1663	199.51	1736	172.41		νCC(24)
71	A	1710	267.53	1794	246.68		δHNH(62)
72	A	1712	99.04	1795	85.35		δHNC(20)+δHNH(62)
73	A	3209	9.99	3103	10.81	3100	m νHC(97)
74	A	3209	2.86	3103	2.54		νHC(97)
75	A	3229	32.04	3123	31.71		νHC(85)
76	A	3229	5.65	3123	5.80		νHC(84)
77	A	3248	0.64	3140	0.49		νHC(84)
78	A	3248	4.32	3141	4.47	3140	m νHC(84)

Çizelge 4. 4 (devam). [1a] bileşiğinin TED değerleri ve normal titreşim frekansları

No	Frek ^{Har}	I _{IR}	Frek ^{SQM}	I _{IR} ^{SQM}	IR ^{Deneyisel}	İşaretleme ve Toplam Enerji Dağılımı > %10
79	A	3270	17.66	3163	0.95	vHC(97)
80	A	3270	0.74	3163	17.18	3166 m vHC(97)
81	A	3438	810.54	3296	814.11	3290 m vHN(94)
82	A	3438	1.87	3298	1.77	3303 m vHN(93)
83	A	3711	125.95	3560	124.96	3561 m vHN(93)
84	A	3711	49.51	3560	49.90	vHN(93)

^{Har} Harmonik Titreşim Frekansları.

^{IR} Infrared Şiddetleri.

^{Frek} SQM: SQM frekansı.

v, gerilme; δ , bükülme; τ , burulma.

^f vw, çok zayıf; w, zayıf; m, orta; s, güçlü; vs, çok güçlü.

Çizelge 4. 5. [2a] bileşiğinin TED değerleri ve normal titreşim frekansları

No	Frek ^{Har}	I _{IR}	Frek ^{SQM}	I _{IR} ^{SQM}	IR ^{Deneyisel}	İşaretleme ve Toplam Enerji Dağılımı > %10
1	A	27	0.28	28	4.57	τ SbClHN(32)+ τ HClSbCl(32)+ τ HClClH(67)
2	A	28	4.40	28	0.35	τ SbClHN(60)
3	A	34	0.21	33	0.19	δ ClHN(24) + τ SbClHN(65)
4	A	38	3.24	37	3.25	δ HClSb(23) + τ SbClHN(173)
5	A	69	1.38	66	0.87	τ SbClHN(46) + τ HClClH(21)
6	A	86	0.26	79	0.00	
7	A	89	3.36	81	1.04	
8	A	94	0.13	85	0.31	δ ClHN(30) + τ ClHNC(73)+ τ ClHNH(80)
9	A	94	0.00	86	2.63	τ SbClHN(78)
10	A	107	6.34	104	2.80	δ HClSb(30) + τ ClHNC(21)+ τ HClSbCl(31)
11	A	119	0.10	108	0.05	δ HClSb(61)
12	A	121	6.86	112	8.81	τ HClSbCl(29)
13	A	124	0.00	120	0.07	δ ClHN(25) + τ ClHSb(22)
14	A	127	5.99	126	4.40	vClH(22)+ δ ClSbCl(66)
15	A	136	50.90	133	50.38	δ HClSb(63) + τ SbClHN(25)
16	A	159	4.02	153	8.37	vClH(42)+ τ SbClHN(21)

Çizelge 4. 5 (devam). [2a] bileşiğinin TED değerleri ve normal titreşim frekansları

No	Frek ^{Har}	I _{IR}	Frek ^{SQM}	I _{IR} ^{SQM}	IR ^{Deneyse}	İşaretleme ve Toplam Enerji Dağılımı > %10
17	A	162	1.56	157	1.09	vCIH(85)
18	A	173	3.90	162	1.92	τCIHNC(13)+τSbCIHN(28) + τCIHNC(13)
19	A	177	98.07	171	80.29	τSbCIHN(43)+τHCISbCl(39)
20	A	228	0.38	226	1.16	vCISb(84)
21	A	240	98.65	231	94.54	vCISb(77)
22	A	304	22.89	285	5.10	vCISb(10)+δCCC(55)
23	A	323	37.29	286	16.71	
24	A	325	0.35	289	3.32	
25	A	328	2.74	291	23.45	
26	A	328	0.00	305	13.26	vCISb(80)
27	A	447	0.00	383	0.64	δCIHN(21)
28	A	449	0.14	383	3.16	δCIHN(23)
29	A	452	45.67	391	64.18	
30	A	455	22.24	403	2.02	δCIHN(32)
31	A	474	30.18	422	2.73	
32	A	477	57.83	422	6.27	422 w
33	A	488	4.25	434	26.53	τCIHNC(46)+τCIHNH(94)
34	A	488	2.36	438	85.53	τCIHNC(102)+τCIHNH(158)
35	A	543	20.73	475	29.57	477 m
36	A	544	42.91	475	18.06	
37	A	675	47.89	588	37.99	
38	A	677	10.54	590	0.46	
39	A	696	80.73	663	82.08	τSbCIHN(105)
40	A	702	305.85	668	248.45	τSbCIHN(111)
41	A	766	1.45	678	16.46	
42	A	767	3.23	679	42.62	
43	A	785	35.55	713	48.40	τSbCIHN(50)+stressCC(21)
44	A	787	8.40	714	33.30	718 vw τSbCIHN(80)
45	A	856	36.79	777	62.84	757 w τHCCN(11)
46	A	856	64.12	777	38.33	789 w τHCCN(11)
47	A	860	44.85	823	34.59	
48	A	863	1.13	824	0.01	829 w τHCCC(24)
49	A	943	0.47	824	5.81	τHCCC(49)

Çizelge 4. 5 (devam). [2a] bileşiğinin TED değerleri ve normal titreşim frekansları

No		Frek ^{Har}	I _{IR}	Frek ^{SQM}	I _{IR} ^{SQM}	IR ^{Deneyse}	İşaretleme ve Toplam Enerji Dağılımı > %10
50	A	943	0.38	827	0.25		
51	A	1015	2.86	896	0.96		τHCCH(41)
52	A	1015	0.45	896	5.69		τHCCH(41)
53	A	1017	0.05	947	3.18		δHCC(26)
54	A	1017	1.30	947	0.03		δHCC(26)
55	A	1060	47.42	974	53.30		
56	A	1061	2.11	975	0.58		
57	A	1088	36.58	1000	8.63		δHCC(62)
58	A	1089	0.00	1000	4.84	1001vw	δHCC(62)
59	A	1093	8.29	1062	37.44	1054vw	δHNC(21)
60	A	1093	7.48	1063	0.02		δHNC(22)
61	A	1191	44.40	1139	31.12		δCCH(22)
62	A	1191	14.42	1139	12.26	1147m	δCCH(22)
63	A	1257	21.21	1212	12.06		vCC(38)
64	A	1259	0.42	1212	0.20	1212w	vCC(38)
65	A	1324	43.63	1275	63.02		vNC(48)
66	A	1325	1.12	1277	0.61		vNC(49)
67	A	1381	72.99	1321	41.14	1319w	δNCH(21)
68	A	1382	12.77	1322	2.35		δNCH(21)
69	A	1386	5.62	1330	41.12		
70	A	1386	0.64	1330	19.15	1342m	
71	A	1446	18.47	1367	0.64		δHCH(28)
72	A	1446	35.17	1367	1.47		δHCH(28)
73	A	1456	16.85	1376	9.28		vCC(24)+vNC(22)
74	A	1456	9.23	1376	1.32		vCC(24)+vNC(22)
75	A	1517	7.15	1387	7.64	1385m	δHCH(57)
76	A	1517	15.58	1387	13.61		δHCH(57)
77	A	1522	17.04	1405	25.25		
78	A	1522	9.87	1406	36.28		
79	A	1559	238.17	1488	250.73	1455m	vNC(22)
80	A	1560	137.23	1489	142.99		vNC(23)
81	A	1603	111.12	1545	114.88		vCC(27)

Çizelge 4. 5 (devam) . [2a] bileşiğinin TED değerleri ve normal titreşim frekansları

No	Frek ^{Har}	I _{IR}	Frek ^{SQM}	I _{IR} ^{SQM}	IR ^{Deneyse}	İşaretleme ve Toplam Enerji Dağılımı > %10
82	A	1603	19.45	1545	24.89	1550vs vCC(27)
83	A	1676	7.26	1613	11.23	vCC(25)
84	A	1677	86.14	1613	97.31	1624vs vCC(25)
85	A	1708	264.15	1651	240.48	δHNH(54)
86	A	1709	106.91	1654	105.85	1667vs δHNH(52)
87	A	3039	66.84	2945	66.86	2930m vHC(81)
88	A	3039	19.90	2946	19.90	vHC(81)
89	A	3110	19.37	3015	26.55	3005m vHC(100)
90	A	3110	26.27	3015	18.95	vHC(100)
91	A	3147	24.96	3050	25.31	3039m vHC(82)
92	A	3147	4.61	3050	4.24	vHC(81)
93	A	3198	22.47	3099	22.94	vHC(93)
94	A	3198	2.42	3099	2.37	vHC(92)
95	A	3225	29.30	3125	28.92	vHC(99)
96	A	3225	6.37	3125	6.37	3123s vHC(99)
97	A	3253	0.06	3152	0.06	3158vs vHC(99)
98	A	3253	15.35	3152	14.67	3185vs vHC(99)
99	A	3443	803.07	3299	804.95	vHN(94)
100	A	3444	0.97	3301	1.00	3301vs vHN(93)
101	A	3712	119.09	3559	118.31	vHN(93)
102	A	3712	51.95	3559	52.00	vHN(93)

^{Har} Harmonik Titreşim Frekansları.

^{IR} Infrared Şiddetleri.

^{Frek} SQM: SQM frekansı.

v, gerilme; δ, bükülme; τ, burulma.

^f vw, çok zayıf; w, zayıf; m, orta; s, güçlü; vs, çok güçlü.

Çizelge 4. 6. [3a]bileşiğinin TED değerleri ve normal titreşim frekansları

No	Frek ^{Har}	I _{IR}	Frek ^{SQM}	I _{IR} ^{SQM}	IR ^{Deneyse}	İşaretleme ve Toplam Enerji Dağılımı > %10
1	A 28	1,08	28	1,12A	28	τSbCIHN(26)+τHCISbCl(34)+ τHCICIH(71)
2	A 29	0,38	28	0,50		δCIHN(24)
3	A 47	0,86	45	1,09		δCIHN(34)+τSbCIHN(120)

Çizelge 4. 6 (devam). [3a]bileşiğinin TED değerleri ve normal titreşim frekansları

No	Frek ^{Har}	I _{IR}	Frek ^{SQM}	I _{IR} ^{SQM}	I _{IR} ^{SQM}	I _{IR} ^{Deneyisel}	İşaretleme ve Toplam Enerji Dağılımı > %10
4	A 49	1,58	46	1,45			τSbCIHN(203)
5	A 74	4,33	72	3,94			τHCIClH(17) δHCISb(31)+τCIHN(62)+ τCIHNH(80)
6	A 90	2,28	86	2,59			τSbCIHN(42)
7	A 95	0,90	92	1,01			δHCISb(104)+τCIHN(42)+ τCIHN(34)
8	A 118	17,02	114	0,85			δHCISb(34)+τCIHN(30)+ τCIHNH(44)+τHCISbCl(48)
9	A 123	3,18	114	5,57			δCISbCl(72)
10	A 124	0,01	122	8,52			δCIHN(47)
11	A 132	7,45	128	11,98			vCIH(58)+δHCISb(28)
12	A 141	0,08	138	53,92			vCIH(48)+δCIHN(48)+τCIHN(24)
13	A 142	51,93	138	0,87			vCIH(20)
14	A 174	69,54	167	30,99			vCIH(45)
15	A 182	3,72	172	5,81			τSbCIHN(109)
16	A 215	35,84	192	58,17			τSbCIHN(109)
17	A 221	5,45	200	1,52			vCISb(84)+τSbCIHN(38)
18	A 235	0,67	229	0,70			vCISb(86)
19	A 254	92,37	248	92,71			vCISb(94)
20	A 309	25,03	306	21,75			
21	A 440	5,75	372	8,09			
22	A 441	7,32	373	2,67			
23	A 447	113,30	391	113,28			δNCN(60)+δCIHN(30)
24	A 453	0,30	400	5,55			δNCN(44)+δCIHN(50)
25	A 531	9,99	436	9,69		433w	
26	A 532	27,39	437	22,22		458m	
27	A 593	1,01	513	6,70		503m	δNCN(28)
28	A 593	1,22	513	10,28			δNCN(28)
29	A 606	15,46	527	10,75			τCIHN(72)+τCIHNH(115)
30	A 607	47,45	533	49,77		547w	τCIHN(122)+τCIHNH(160)
31	A 662	47,67	577	59,48			
32	A 664	0,66	579	0,27		582w	
33	A 732	54,50	667	9,53		640s	τSbCIHN(44)
34	A 736	354,18	667	7,34			τSbCIHN(46)
35	A 820	46,25	691	98,93			τHNCN(22)+τSbCIHN(108)
36	A 820	115,53	695	439,38			τHNCN(22)+τSbCIHN(162)
37	A 825	10,40	757	13,08			τNCCH(44)
38	A 826	25,34	757	34,36		777m	τNCCH(44)
39	A 865	39,87	809	27,15		792m	vNC(25)
40	A 869	0,38	812	0,02			vNC(23)
41	A 991	0,43	823	1,35			τHCCH(21)+τCCCH(22)
42	A 991	5,57	823	2,58			τHCCH(22)+τCCCH(22)

Çizelge 4. 6 (devam). [3a]bileşiğinin TED değerleri ve normal titreşim frekansları

No	Frek ^{Har}	I _{IR}	Frek ^{SQM}	I _{IR} ^{SQM}	I _{IR} ^{Deneyisel}	İşaretleme ve Toplam Enerji Dağılımı > % 10
43	A 1000	3,10	842	5,30		τHCCH(65)
44	A 1000	0,41	842	2,98		τHCCH(65)
45	A 1016	1,02	886	21,80	885vw	
46	A 1016	0,03	887	0,37	900vw	
47	A 1039	37,86	993	31,26		
48	A 1041	0,07	994	0,00		
49	A 1097	4,06	1032	9,59		vCC(61)
50	A 1097	0,82	1032	0,30	1045vw	vCC(61)
51	A 1167	1,64	1116	1,09	1115vw	δHCC(42)
52	A 1167	0,00	1116	0,03		δHCC(42)
53	A 1274	73,16	1211	97,26		vNC(34)
54	A 1275	4,19	1213	5,85	1213w	vNC(34)
55	A 1343	80,18	1289	40,57	1284m	δHNC(44)
56	A 1345	0,08	1289	0,06		δHNC(44)
57	A 1399	90,30	1329	85,09		
58	A 1400	27,45	1329	24,31	1344s	
59	A 1471	6,00	1394	1,84	1386m	δHCC(21)
60	A 1471	1,11	1394	0,02		δHCC(20)
61	A 1537	166,39	1444	275,25		vNC(45)
62	A 1538	39,79	1445	81,93		vNC(46)
63	A 1574	316,61	1488	316,01	1481w	vCC(29)
64	A 1575	102,97	1488	98,07		vCC(29)
65	A 1632	21,32	1541	21,89	1540s	vCC(26)
66	A 1632	293,27	1541	308,64		vCC(25)
67	A 1693	438,55	1636	321,62	1620vs	δHNH(55)
68	A 1694	131,19	1639	102,47	1660vs	δHNH(52)
69	A 3218	40,24	2889	39,71		vHC(95)
70	A 3218	0,42	2889	0,40		vHC(95)
71	A 3253	0,13	2920	0,12	2920m	vHC(98)
72	A 3253	4,18	2920	3,71		vHC(98)
73	A 3274	13,99	2941	13,95	2941m	vHC(96)
74	A 3274	0,49	2941	0,49		vHC(96)
75	A 3453	720,71	3281	723,94	3281s	vHN(92)
76	A 3453	0,32	3282	0,30		vHN(91)
77	A 3706	259,05	3523	257,49		vHN(91)
78	A 3706	57,77	3524	57,77	3523m	vHN(91)

^{Har} Harmonik Titreşim Frekansları.

^{I_{IR}} Infrared Şiddetleri.

^{Frek} SQM: SQM frekansı.

v, gerilme; δ, bükülme; τ, burulma.

^f vw, çok zayıf; w, zayıf; m, orta; s, güçlü; vs, çok güçlü.

5.SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada antimon(III) komplekslerinin titreşim özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) hesaplama sonuçları ile gözlenen İnfrared spektrumları karşılaştırılmıştır. Bileşiklerin moleküler orbitalleri; HOMO-LUMO enerjileri ve bunlarla ilgili moleküler özellikleri belirlenmiştir. MEP analizi ile tüm bileşiklerin pozitif ve negatif kısımları harita üzerinde ortaya konulmuştur. Bileşiklere ait temel titreşimlerinin RMS ve ortalama sapma değerleri belirlenerek deneysel ve teorik frekansların iyi bir uyum içinde olduğunu görülmüştür. Bileşiklerin teorik hesaplama sonucu elektronik ve titreşimsel özellikleri hakkında bilgi edinilmiştir.



KAYNAKLAR

- A.B. Wijeratne, J. Gracia, S.H. Yang, P. Kroll, D.W. Armstrong, K.A. Schug, 2010. New structural insight for antimony(III)-tartrate, **Inorg. Chem. Commun.** 13 1504–1508.
- A. Ramírez-Solís, M. Hô, J. Hernández-Cobos, I. Ortega-Blake, 2012. Theoretical studies on the optimal X (OH)₃–H₂O (X=N, P, Sb) complexes: Interaction energies and topological analysis of the electronic density, **Chem. Phys. Lett.** 524, 20–24.
- A. Schulz, A. Villinger, 2012. Binary Pnictogen Azides-An Experimental and Theoretical Study: [As(N₃)₄][–], [Sb(N₃)₄][–], and [Bi(N₃)₅(dmsO)]^{2–}, **Chem. - A Eur. J.** 18, 2902–2911.
- Ashraf, M., Teshome, A., Kay, A. J., Gainsford, G. J., Bhuiyan, M. D. H., Asselberghs, I., Clays, K. 2013. NLO chromophores containing dihydrobenzothiazolylidene and dihydroquinolinylidene donors with an azo linker: synthesis and optical properties. **Dye and Pigments**, 98, 82-92
- Andraud, C., Brotin, T., Garcia, C. Pelle, F., Goldner, P., Bigot, B.A., Collet, 1994. Theoretical and experimental investigations of the nonlinear optical properties of vanillin, polyenovanillin, and bisvanillin derivatives **J. Am. Chem. Soc.** 116, 2094-2102.
- Anonim, 2018. <http://biyologlar.com/sark-cibani>. Erişim Tarihi: 05.09.2018.
- Becke A.D., 1993. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, **J. Chem. Phys.** 98, 5648.
- Bransden, B. H., Joachim, C. J., 1983. **Physics of Atom and Molecules**, Logman, 386-505, London.
- Bransden, B. H., Joachim, C. J., 1998. **Atom ve Molekül Fiziği**, Ed. Köksal, F. ve Gümüş, H., Bilim Yayıncılık, 389 – 426, Samsun.
- C. Dos Santos Ferreira, P. Silveira Martins, C. Demicheli, C. Brochu, M. Ouellette, F. Frézar, 2013. Thiol-induced reduction of antimony(V) into antimony(III): A comparative study with trypanothione, cysteinyl-glycine, cysteine and glutathione, **BioMetals**. 16, 441–446.
- C.A. Cody, L. Dicarolo, R.K. Darlington, 1979. Vibrational and Thermal Study of Antimony Oxides, **Inorg. Chem.** 18, 1572–1576.
- Ciaramella P, Oliva G, Luna R D, Gradoni L, Ambrosio R, Cortese L, Scalone A, Persechino A., 1997. A retrospective clinical study of canine leishmaniasis in 150 dogs naturally infected by *Leishmania infantum*. **Vet Rec.**; 141: 539–543.
- Csizmadia, G. L., 1990. **Computational Adv. in Organic Chem., Molecular Str. and Reactivity**, Ed. By Öğretir C., Csizmadia G. L., NATO ASI series, Kluwer Academic Publishers, 125.
- D. V. Moiseev, V.A. Morugova, A. V. Gushchin, A.S. Shavirin, Y.A. Kursky, V.A. Dodonov., 2004. Tetraphenylantimony carboxylates in the cascade Pd-catalyzed C-phenylation reaction of methyl acrylate in the presence of peroxide, **J. Organomet. Chem.** 689, 731–737.
- Dennis G. R., Gentle, I. R., Ritchie, G. L. D., Andrieu, C. G., 1983. Field-gradient-induced birefringence in dilute solutions of furan, thiophen and selenophen in cyclohexane, **Journal of Chem. Soc. Faraday Trans.** 2,79, 539-545
- Desjeux, P. 2001. Worldwide increasing risk factors for leishmaniasis. **Medical Microbiology and Immunology**. 190(1-2): 77-79.

- E.I. Voit, A.E. Panasenko, L.A. Zemnukhova, 2009. Vibrational spectroscopic and quantum chemical study of antimony (III) oxide, **J. Struct. Chem.** 50,60–66.
- F. Wang, H. Yin, C. Yue, S. Cheng, M. Hong, 2013. Syntheses, structural characterization, in vitro cytotoxicities and DNA-binding properties of triphenylantimony di(N-oxy phthalimide) and di(N-oxy succinimide) complexes, **J. Organomet. Chem.** 738, 35.
- Fleming, I., 1976. **Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions**. Wiley, London.
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, 2009. **Gaussian 09**, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT.
- G.K. Fukin, E. V. Baranov, C. Jelsch, B. Guillot, A.I. Poddel'Sky, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov, 2011. Experimental and theoretical investigation of topological and energetic characteristics of Sb complexes reversibly binding molecular oxygen, **J. Phys. Chem. A.** 115, 8271–8281.
- G.B. Ferreira, E. Hollauer, N.M. Comerlato, J.L. Wardell, 2008. An experimental and theoretical study of the electronic spectra of tetraethylammonium [bis(1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolato)M(III)] and tetraethylammonium [bis(1,3-dithiole-2-one-4,5-dithiolato)M(III)] (M = Sb or Bi), *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 71, 215–229.
- Gönül R, Arun SS, Dodurka T, Handemir E., 2002. **Bir köpekte leishmania infantum olgusu**. *Turk J Vet Anim Sci*, 26, 689-694.
- H.P.S. Chauhan, A. Bakshi, S. Bhatiya, 2011. Synthesis, spectroscopic characterization and antibacterial activity of antimony(III) bis(dialkyldithiocarbamate)alkyldithiocarbonates, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 81, 417–423.
- Haken H., Wolf H.C., 1995. **Molecular Physics and Elements of QUANTUM Chemistry**, ISBN 3-540-58363-7 and ISBN 0-387-58363-7, p:123, 124, New York.
- H.D.B. Jenkins, I. Krossing, J. Passmore, I. Raabe, 2004. A computational study of $\text{Sb}_n\text{F}(5n)$ ($n=1-4$) - Implications for the fluoride ion affinity of $n\text{SbF}(5)$, **J. Fluor. Chem.** 125, 1585–1592.
- H. Aghabozorg, F. Manteghi, M. Ghadermazi, M. Mirzaei, A. R. Salimi, H. Eshtiagh-Hosseini, 2010. Synthesis, X-Ray characterization and molecular structure of a novel supramolecular compound of antimony(III); Theoretical investigation on molecular and electronic properties based on the ab initio HF and various DFT methods, **J. Iran. Chem. Soc.** 7, 500–509.
- I.I. Ozturk, O.S. Urgut, C.N. Banti, N. Kourkoumelis, A.M. Owczarzak, M. Kubicki, K. Charalabopoulos, S.K. Hadjikakou, 2013. Synthesis, structural characterization

- and cytotoxicity of the antimony(III) chloride complex with N,N-dicyclohexyldithiooxamide, *Polyhedron*. 52, 1403–1410.
- Jensen, F., 1999. "Introduction to Computational Chemistr", **John Wiley & Sons Ltd**, 440-462.
- K. Singhal, V.K. Sahu, P. Singh, P. Raj, 2014. DFT-based prediction of antifungal and insecticidal activities of perfluorophenyl antimony(III) and antimony(V) chlorides, **Med. Chem. Res.** 23,1758–1767.
- K. Fukui, 1982. **Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions**, Science, pp. 747-754.
- K. Singhal, V.K. Sahu, P. Singh, P. Raj, 2014. DFT-based prediction of antifungal and insecticidal activities of perfluorophenyl antimony(III) and antimony(V) chlorides, **Med. Chem. Res.** 23,1758–1767.
- K. Karaghiosoff, T.M. Klapötke, B. Krumm, H. Nöth, T. Schütt, M. Suter, 2002. Experimental and theoretical characterization of cationic, neutral, and anionic binary arsenic and antimony azide species, **Inorg. Chem.** 41, 170–179.
- Kecel, S., 2005. Kinaldin (quinaldine) molekülünün titreşimsel spektrumunun, kuantum kimyasal hesaplama yöntemleriyle yorumlanması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kendal D.N., 1966. **Applied Infrared Spectroscopy Reinhold Publishing Co.**, New York.
- Kohn, W., Sham, L. J., 1965. Self consistent equations including exchange and correlation effects, **Phys. Rev. A**, 140,1133-1138.
- L.C. Pop, D. Mac-Leod Carey, A. Muñoz-Castro, L. Silaghi-Dumitrescu, A. Castel, R. Arratia-Pérez, 2011. Relativistic calculations of aminotroponimate complexes containing group 15 (P, As, Sb, Bi) elements, *Polyhedron*. 30, 841–845.
- L. Dostál, R. Jambor, A. Růžička, R. Jirásko, E. Černošková, L. Beneš, F. de Proft, 2010. [2 + 2] Cycloaddition of Carbon Disulfide to NCN-Chelated [†] Organoantimony(III) and Organobismuth(III) Sulfides: Evidence for Terminal Sb–S and Bi–S Bonds in Solution [‡], **Organometallics**. 29, 4486–4490.
- Leach R. A., 2001. **Molecular modelling, 2.Baskı**, Prentice Hill, 165-200.
- M. Navarro, C. Gabbiani, L. Messori, D. Gambino, 2010. Metal-based drugs for malaria, trypanosomiasis and leishmaniasis: Recent achievements and perspectives, *Drug Discov. Today*. 15, 1070–1078.
- M.S. Karacan, M. V. Rodionova, T. Tunç, K.B. Venedik, S. Mamaş, A. V. Shitov, S.K. Zharmukhamedov, V. V. Klimov, N. Karacan, S.I. Allahverdiev, 2016. Characterization of nineteen antimony (III) complexes as potent inhibitors of photosystem II , carbonic anhydrase , and glutathione reductase, *Photosynth. Res.* 130, 167–182.
- Miehlich, B., Savin A., Stoll, H., Preuss. H., 1989. "Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr", **Chemical Physics Letter**, 157(3): 200-206.
- Murray, J.S., Sen, K., 1996. **Molecular Electrostatic Potentials Concepts and Applications. Elsevier**, 665p. Amsterdam.
- N. Burford, Y. Carpenter, E. Conrad, C.D.L. Saunders, 2011. The Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth, in: Hongzhe Sun (Ed.), *Biol. Chem. Arsenic, Antimony Bismuth*, **John Wiley & Sons Ltd.**, pp. 1–18.
- N. a. Barnes, S.M. Godfrey, R.G. Pritchard, S. Ratcliffe, *The Reaction of N' - Di- tert -butylthiourea (dtbtu) with Antimony(III) Halides - Formation of the*

- Triply Bridged [(dtbtu)SbX₂ (μ-X)₂ (μ-dtbtu)SbX₂ (dtbtu)] (X = Cl, Br) Dimers, **Eur. J. Inorg. Chem.**, 3661–3667.
- N. Burford, Y. Carpenter, E. Conrad, C.D.L. Saunders, 2011. The Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth, in: Hongzhe Sun (Ed.), *Biol. Chem. Arsenic, Antimony Bismuth*, **John Wiley & Sons Ltd.**, pp. 1–18.
- Nakamoto, K., 1997. “**Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**”, 5th ed., Wiley, 51 -179, New York.
- O.K. Poleshchuk, E.L. Shevchenko, V. Branchadell, M. Lein, G. Frenking, 2005. Energy analysis of the chemical bond in group IV and V complexes: A density functional theory study, **Int. J. Quantum Chem.** 101, 869–877.
- O.K. Poleshchuk, E.L. Kalinina, J.N. Latosińska, J. Koput, 2001. Application of density functional theory to the analysis of electronic structure and quadrupole interaction in dimers of transition and non-transition elements, **J. Mol. Struct.** 574, 233–243.
- Orchin M., Jaffe H. H., 1971. **Symmetry, Orbitals and Spectra (S.O.S) Wiley-Interscience**. New York, London, Sydney, Toronto (57).
- Papadopoulou C, Kostoula A, Dimitriou D, Panagiou A, Bobojianni C, Antoniadis G., 2005. Human and canine leishmaniasis in asymptomatic and symptomatic population in Northwestern Greece. **Journal of Infection.** 50(1): 53-60.
- Pulay, P., Meyer, W., 1974. “Comparison of the ab initio force constant of ethane, ethylene and acetylene”, **Mol. Phys.**, 27: 473-475.
- Pulay, P., 1979. Fogorasi, G., Pang, F., Bogs, J.E., “Systematic ab initio gradient calculation of molecular geometries, force constants and dipole moment derivatives” **J. Am. Chem. Soc.**, 105: 7037-7040.
- Pulay, P., 1987. Analytical derivative methods in quantum chemistry, *Ab initio Methods in Quantum Chemistry-II*, Ed. By Lawley K. P., **John Wiley & Sons Ltd.**, 43,78. New York.
- Roy Dennington, Todd Keith and John Millam, 2009. Semichem Inc., Shawnee Mission KS. **GaussView**, Version 5.
- S. Wyllie, A.H. Fairlamb, 2006. Differential toxicity of antimonial compounds and their effects on glutathione homeostasis in a human leukaemia monocyte cell line., **Biochem. Pharmacol.** 71, 257–67.
- S. Yan, F. Li, K. Ding, H. Sun, 2003. Reduction of pentavalent antimony by trypanothione and formation of a binary and ternary complex of antimony(III) and trypanothione, **J. Biol. Inorg. Chem.** 8, 689–697.
- S. Virko, T. Petrenko, a Yaremko, R. Wysokiński, D. Michalska, 2002. Density functional and ab initio studies of the molecular structures and vibrational spectra of metal triiodides, MI₃ (M=As, Sb, Bi), **J. Mol. Struct. THEOCHEM.** 582, 137–142.
- Solomons, T. W. G. & Fryhle, C. B., 2002. **Organic Chemistry**, 7th Edition, 1260.
- T. Tunç, M.S. Karacan, H. Ertabaklar, M. Sari, N. Karacan, O. Büyükgüngör, 2015. Antimony(III) complexes with 2-amino-4,6-dimethoxypyrimidines: Synthesis, characterization and biological evaluation, **J. Photochem. Photobiol. B Biol.** 153, 206–214.
- T. Tunç, Y. Koç, L. Açık, M.S. Karacan, N. Karacan, 2015. DNA cleavage, antimicrobial studies and a DFT-based QSAR study of new antimony(III) complexes as glutathione reductase inhibitor, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 136, 1418–1427.

- Uzel, N., 2002. Visseral leishmaniasis (Kala-azar), Neyzi O, Erturul T (eds): **Pediatri, 3.baskı**, Nobel Tıp Kitabevleri, İstanbul, s.596-8.
- Zhang, G., Wu, Y., Fu, P., Wang, G., Liu, H., Fan, G. and Chen, C., 2002. **Journal of Physics and Chemistry of Solid**, 63, 145.
- Xuan X., Wang J., Zhao Y., Zhu J. 2007. **J. Raman Spectrosc.**, 38, 865–872.



ÖZGEÇMİŞ

Yazar, 1990 yılında Gaziantep’ de doğdu. İlkokul, Ortaokul ve Lise öğrenimini Gaziantep’ de tamamladı. Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden 2015 yılında birincilikle mezun oldu. Halen Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans yapmaktadır.

