



**Co(IV)–OKSO MERKEZİNDE O–O BAĞ
OLUŞUMUNUN KUANTUM KİMYASAL İNCELENMESİ**

Ufuk ŞAHİN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

OCAK 2020

Ufuk ŞAHİN tarafından hazırlanan “Co(IV)–OKSO MERKEZİNDE O–O BAĞ OLUŞUMUNUN KUANTUM KİMYASAL İNCELENMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi KİMYA Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Yavuz DEDE

Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Prof. Dr. Nurcan KARACAN

Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Dr. Ersin Emre ÖREN

Biyomedikal Mühendisliği, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 03/01/2020

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Ufuk ŞAHİN

03/01/2020

Co(IV)–OKSO MERKEZİNDE O–O BAĞ OLUŞUMUNUN KUANTUM
KİMYASAL İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Ufuk ŞAHİN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2020

ÖZET

Su ayrıştırma işlemi için nötral koşullarda yüksek aktiflik gösteren ve kararlı olan su oksidasyonu katalizörü geliştirmek zorlu bir işlemdir. Bunun nedeni kullanılacak katalizörün birçok ihtiyacı karşılaması ve çoklu elektron transferi içermesidir. İridium, Rutenyum merkezli su oksidasyonu katalizörleri gibi yüksek aktiflik gösteren katalizörlerin kararsız, toksit ve pahalı olması nedeniyle yeni arayışlara gidilmiştir. Bu alanda kobalt merkezli katalizörler yüksek aktiflik ve kararlılıklarıyla ideal adaylar arasındadır. Bu çalışmamda deneysel olarak hazırlanmış ve deneysel olarak oksijen çıkışının gözlendiği su oksidasyonu katalizörü $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ 'nin elektronik yapı analizleri yapıldı. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT, *DFT*) ve Kendi İçinde Uyumlu Tam Aktif Uzay (*CASSCF*) yöntemleri ile hesaplanan Kobalt-Bor yapısı, Kobalt-Su yapısı referans alınarak incelendi ve sistemlerin elektronik yapılarının analizi yapıldı.

Bilim Kodu : 20119
Anahtar Kelimeler : Co(IV)–Okso, Kuantum kimyası, Su oksidasyonu, Katalizör, Oksijen, CASSCF, DFT
Sayfa Adedi : 80
Danışman : Doç. Dr. Yavuz DEDE

QUANTUM CHEMICAL ANALYSIS OF O–O BOND FORMATION AT Co(IV)–OXO
CENTER

(M. Sc. Thesis)

Ufuk ŞAHİN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2020

ABSTRACT

Developing a water oxidation catalyst which exhibits both high activity and stability under neutral conditions is a challenging process for water splitting. The main reason is that catalyst has to meet many requirements and contains multiple electron transfers. New searches have been made because high-activity catalysts such as iridium and ruthenium-based water oxidation catalysts are unstable, toxic and expensive. In this field, cobalt-centered catalysts are among the ideal candidates with high activity and stability. In this study, electronic structure analysis of experimentally prepared water oxidation catalyst $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ was investigated. Cobalt-Boron structure calculated by Density Functional Theory (DFT) and Complete Active Space Self-Consistent Field (CASSCF) methods. Cobalt-Boron structure was examined by reference to Cobalt-Water structure and the electronic structures of the systems were analyzed.

Science Code : 20119

Key Words : Co(IV)–Okso, Quantum chemistry, Water oxidation, Catalyst, Oxygen, CASSCF, DFT

Page Number : 80

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Yavuz DEDE

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının oluşumunda, planlanmasında, araştırılmasında ve yürütülmesinde verdiği önemli destekler için danışmanım Doç. Dr. Yavuz DEDE'ye teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans boyunca desteklerini esirgemeyen laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Büyük destekleri ve sevgilerinden dolayı babam Fedai ŞAHİN'e, annem Şükriye ŞAHİN'e, ablam Asiye YÜKSEL'e ve canım kardeşim Ecrin Naz ŞAHİN'e teşekkür ederim.

Son olarak zor zamanımda yanımda olan ve arkadaşlıkları ile beni ileri taşıyan Erdinç EKİM'e, Batuhan AYRIBAŞ'a, Kaan MINGİR'a ve Tolga TAŞTİMUR'a teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	5
2.1. Oksijen Çevrimi Reaksiyonları (<i>Oxygen Evolution Reaction, OER</i>).....	5
2.2. Katalizörler.....	5
2.3. Su Oksidasyonu Mekanizması İncelenmesi.....	7
2.4. Su Oksidasyonu Döngüsünde O–O Mekanizmasının İncelenmesi.....	11
3. GEREÇ VE YÖNTEM	19
3.1. Kuantum Kimyası Temeli	19
3.2. Varyasyon Teorisi	20
3.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	21
3.4. Potansiyel Enerji Yüzeyi.....	21
3.5. Hartree Fock Teorisi	22
3.6. Temel Setler	24
3.7. Elektron Korelasyonu.....	26
3.8. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi.....	27
3.9. Çok Konfigürasyonlu Metotlar	28
3.10. Kendi İçinde Uyumlu Tam Aktif Uzay.....	29

	Sayfa
3.11. Hesapsal detaylar	30
4. BULGULAR VE YORUM.....	35
4.1. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi İle Çalışılan Moleküller	35
4.2. Merz-Kollman Atom Yükleri.....	39
4.3. Yapıların CASSCF Metodu ile İncelenmesi	41
4.4. Çalışılan Diğer Sistemler	46
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	51
KAYNAKLAR	53
EKLER.....	59
EK-1. ⁴ L _{1a} 'nın UM061/LANL2DZ seviyesinde optimize yapısı	60
EK-2. ⁴ L _{1b} 'nin UM061/LANL2DZ seviyesinde optimize yapısı	61
EK-3. ³ L _{2a} 'nın UM061/LANL2DZ seviyesinde optimize yapısı	62
EK-4. ³ L _{2a} 'nin UM061/LANL2DZ seviyesinde optimize yapısı	63
EK-5. L _{3a} 'nın UM061/LANL2DZ seviyesinde optimize yapısı.....	64
EK-6. L _{3b} 'nin UM061/LANL2DZ seviyesinde optimize yapısı	65
EK-7. ⁴ L _{1a} 'nın UM061/Def2TZVP seviyesinde optimize yapısı	66
EK-8. ⁴ L _{1b} 'nin UM061/Def2TZVP seviyesinde optimize yapısı	67
EK-9. L _{2a} 'nın UM061/Def2TZVP seviyesinde optimize yapısı.....	68
EK-10. L _{2b} 'nin UM061/Def2TZVP seviyesinde optimize yapısı	69
EK-11. L _{3a} 'nın UM061/Def2TZVP seviyesinde optimize yapısı.....	70
EK-12. L _{3b} 'nin UM061/Def2TZVP seviyesinde optimize yapısı	71
EK-13. ⁴ L _{1a} 'nın uWB97XD/Def2TZVP seviyesinde optimize yapısı.....	72
EK-14. ⁴ L _{1a} 'nın uwb97xd/Def2TZVP seviyesinde optimize yapısı	73
EK-15. ⁴ L _{1a} 'nın UB3LYP/Def2TZVP seviyesinde optimize yapısı.....	74
EK-16. ⁴ L _{1b} 'nin UB3LYP/Def2TZVP seviyesinde optimize yapısı.....	75
EK-17. L _{2a} 'nın UB3LYP/Def2TZVP seviyesinde optimize yapısı	76

	Sayfa
EK-18. L _{2b} 'nin UB3LYP/Def2TZVP seviyesinde optimize yapısı.....	77
EK-19. L _{3a} 'nin UB3LYP/Def2TZVP seviyesinde optimize yapısı.....	78
EK-20. Co merkeze tek taraflı borat ekmesi ile elde edilen yapının temel hal için UB3LYP/ Def2TZVP seviyesinde optimize yapısı.....	79
ÖZGEÇMİŞ.....	80



ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. L_{1a} ve L_{1b} yapılarının çeşitli teorik seviyelerde rölatif enerjileri.....	36
Çizelge 4.2. Çalışılan sistemlerin UM06L/cc-pVTZ//Def2TZVP seviyesinde rölatif enerjileri	36
Çizelge 4.3. L_{1a} ve L_{1b} yapıları için Co–O bağının UM06L/cc-pVTZ//Def2TZVP ve UM06L /cc-pVTZ//LANL2DZ seviyelerinde Ångström (Å) cinsinden uzunlukları	37
Çizelge 4.4. L_{2a} ve L_{2b} yapıları için O–O bağının UM06L/ cc-pVTZ // Def2TZVP seviyesinde Ångström (Å) cinsinden uzunlukları.....	37
Çizelge 4.5. L_{3a} ve L_{3b} yapıları için R bağının (O–O bağı) UM06L/cc-pVTZ//Def2TZVP seviyesinde Ångström (Å) cinsinden uzunlukları.....	38
Çizelge 4.6. L_{1a} ve L_{1b} 'nin farklı spin durumlarında MP2 doğrulanmış CAS(11,11) / cc-pVTZ seviyesi kullanılarak elde edilen enerjileri	41
Çizelge 4.7. Çalışılan moleküllerde temel hal durumları için .MP2/cc-pVTZ/ /B3LYP/ Def2TZVP seviyesi için LUMO enerjileri (eV).....	47
Çizelge 4.8. Çalışılan moleküllerde temel hal durumları için MP2/ cc-pVTZ // B3LYP/ Def2TZVP teori seviyesi için LUMO enerjileri (eV) farkları.....	48

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Fotosistem II’de su ayırma reaksiyonu çevrimi. CaMn_4O_5 kümesi için olabilecek oksidasyon yapıları	2
Şekil 2.1. Katalizörlü ve katalizörsüz ortamda enerji-reaksiyon kordinatı grafiği	6
Şekil 2.2. İridyum komplekslerinin katalizör olarak kullanıldığı, önerilen oksijen çevrimi yolu.....	7
Şekil 2.3. Tek metal merkezli su oksidasyonu katalizörlerinde O–O bağı oluşumu	8
Şekil 2.4. Çoklu metal merkezli su oksidasyonu katalizörlerinde O–O bağı oluşumu...	9
Şekil 2.5. Suyun nüleofilik atağı (kırımızı) ve radikalik eşleşme mekanizmasının (mavi) su oksidasyonu döngüsünde gösterimi	11
Şekil 2.6. O–O bağı oluşumunun enerji profili.....	12
Şekil 2.7. Kobalt yapısının oksijen çevrimi reaksiyon yolları	13
Şekil 2.8. Çalışılan sistemlerin UM06L/cc-pVTZ teorik seviyede yapısal ve elektronik özellikleri.....	15
Şekil 2.9. Co^{IV} -O merkezinde O–O bağı oluşumu.....	16
Şekil 2.10. CAS(11,11) / LANL2DZ seviyesinde aktif uzay orbital plotları ve NOON değerleri	17
Şekil 2.11. π^* 1 dxz ve π^* 2 dxy’nin <i>Lozenged orbitalleri</i> olarak gösterimi	18
Şekil 4.1. Çalışılan sistemlerin temel hallerinin optimize durumdaki yapıları	35
Şekil 4.2. Co–O merkezinde O–O bağı oluşumu.....	39
Şekil 4.3. L_{1a} ve L_{1b} temel halleri için UM06L/cc-pVTZ//Def2TZVP teori seviyesinde <i>Merz-Kollman</i> atom yükleri.....	40
Şekil 4.4. L_{2a} ve L_{2b} temel halleri için UM06L/cc-pVTZ//Def2TZVP teori seviyesinde <i>Merz-Kollman</i> atom yükleri.....	40
Şekil 4.5. L_{3a} ve L_{3b} temel halleri için UM06L/cc-pVTZ//Def2TZVP teori seviyesinde <i>Merz-Kollman</i> atom yükleri	40
Şekil 4.6. L_{1a} ve L_{1b} ’nin temel hallerinin CAS(11,11)/cc-pVTZ seviyesinde LUMO plotları, Enerjileri (eV) ve NOON değerleri	42
Şekil 4.7. L_{1a} ve L_{1b} ’nin temel hallerinin CAS(11,11)/cc-pVTZ seviyesinde aktif uzay orbital plotları, enerjileri (eV) ve NOON değerleri	43

Şekil	Sayfa
Şekil 4.8. L_{1a} ve L_{1b} 'nin temel hallerinin CAS(11,11)/cc-pVTZ seviyesinde aktif uzay orbital plotları, enerjileri (eV) ve NOON değerleri	44
Şekil 4.9. Co d_{yz} -O p_y ve Co d_{xz} -O p_x orbitallerinin <i>Lozenged orbitalleri</i> olarak gösterimi.	45
Şekil 4.10. Çalışılan Co merkezli yapının kristal halinin bir kısmı	46
Şekil 4.11. Çalışılan moleküllerde temel hal durumları için MP2 /cc-pVTZ // B3LYP / Def2TZVP teori seviyesi için LUMO plotları ve Enerjileri (eV) ve enerji farkları	49



SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

Å	Ångström (10^{-10} m)
E	Enerji
H	Hamiltonian Operatörü
kal	Kalori
M	Metal Merkez
me	Elektron yükü ($1,602 \times 10^{-19}$ C)
Ψ	Dalga Fonksiyonu
h	İndirgenmiş <i>Planck</i> sabiti ($1,055 \times 10^{-34}$ J.s)

Kısaltmalar

Açıklamalar

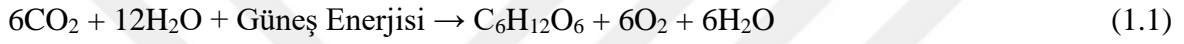
a.u.	Atomik Birim (<i>Atomic Unit</i>)
CAS	Tam Aktif Uzay (<i>Complete Active Space</i>)
CASSCF	Kendi İçinde Uyumlu Tam Aktif Uzay (<i>Complete Active Space Self-Consistent Field</i>)
HOMO	En Yüksek Dolu Moleküler Orbital (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
L _{1a}	Kobalt Bor yapısı
L _{1b}	Kobalt Su yapısı
L _{2a}	Kobalt Bor yapısına OH atağı sonucunda elde edilen yapı
L _{2b}	Kobalt Su yapısına OH atağı sonucunda elde edilen yapı
L _{3a}	Kobalt Bor yapısına H ₂ O atağı sonucunda elde edilen yapı
L _{3b}	Kobalt Bor yapısına H ₂ O atağı sonucunda elde edilen yapı
LUMO	En Düşük Dolu Olmayan Moleküler Orbital (<i>Lowest unoccupied Molecular Orbital</i>)
MCSCF	Çok Konfigürasyonlu Yakın Dejenere Pertürbasyon Teorisi (<i>Multi-Configurational Self-Consistent Field</i>)

Kısaltmalar	Açıklamalar
MO	Moleküler Orbital (<i>Molecular Orbital</i>)
NOON	Doğal orbital doluluk sayısı (<i>Natural Orbital Occupation Number</i>)
OER	Oksijen Çevrimi Reaksiyonu (<i>Oxygen Evolution Reaction</i>)
PCET	Proton Eşleşmiş Elektron Transferi (<i>Proton-Coupled Electron Transfer</i>)
PES	Potansiyel Enerji Yüzeyi (<i>Potential Energy Surface</i>)
PSII	Fotosistem II (<i>Photosystem II</i>)
STO	Slater Tipi Orbital (<i>Slater Type Orbital</i>)
YFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (<i>Density Functional Theory, DFT</i>)

1. GİRİŞ

Fotosentez; bitkilerin, alglerin ve bazı bakterilerin güneşten elde ettiği enerjiyi kimyasal enerjiye dönüştürme işlemidir. Genel olarak iki çeşit fotosentez vardır: oksijenik ve anojenik fotosentez [1].

Oksijenik fotosentez sırasında, güneş enerjisi elektronları sudan (H_2O) karbondioksit (CO_2) transfer eder, bu sayede glikoz oluşur. Bu transfer sırasında CO_2 indirgenir yani elektron alır, H_2O ise elektron kaybeder ve yükseltgenmiş olur. Oksijenik fotosentez kısaca ortamdaki CO_2 'yi alırken O_2 üretimi yapmaktadır [2].

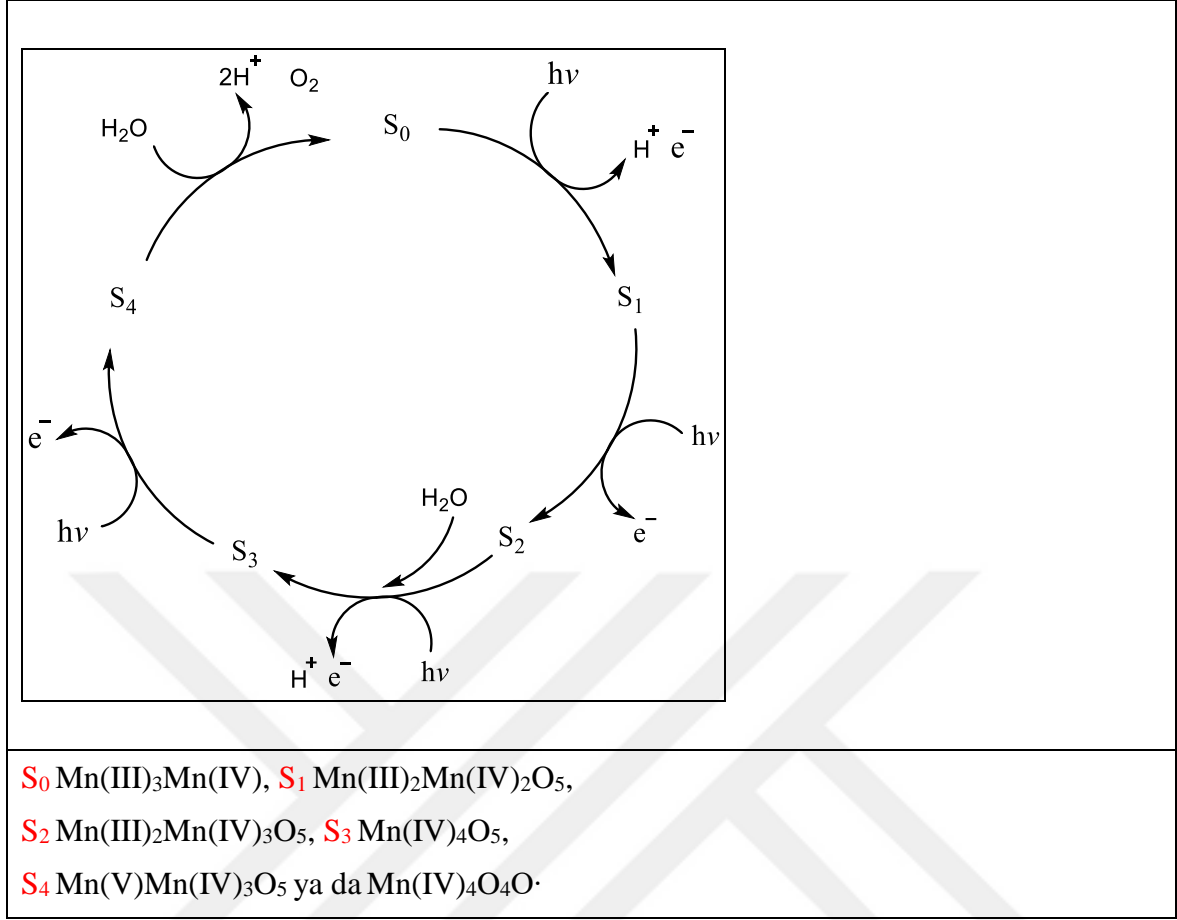


Tepkimede (1.1) altı adet karbondioksit molekülü on iki adet su molekülü ile güneş enerjisiyle tepkimeye girmektedir. Tepkime sonucunda tek bir karbonhidrat molekülü ile beraber altı adet oksijen ve su ortaya çıkmaktadır [1].

Biyolojik sistemlerdeki biyolojik su oksidasyonu; tepkime koordinatlarını, proton hareketini ve su erişimini kontrol eden Fotosistem II'deki (PSII) bir protein ortamında bulunan $CaMn_4O_5(H_2O)_4$ kümesi ile katalizlenir [1-4]. Bu küme, suyu moleküler oksijene çevirebilen tek biyokimyasal katalizördür.



Doğada su oksidasyonu çevrim işlemi beş adımdan oluşmaktadır. Şekil 1.1'de PS II'de gerçekleşen oksijen üretimi çevrimi verilmiştir [5]. Şekilde verildiği üzere S_0 'dan S_2 'ye giderken güneş enerjisi ile ortamdaki proton ve elektron kopmaktadır. S_3 adımında ortama H_2O katılırken proton ve elektron kopma işlemi devam eder. S_3 yapısından S_4 'e geçerken güneş enerjisi ile elektron kopar ve son adımda ortama giren su ile moleküler oksijen elde edilir. Döngü bu şekilde devam eder.



Şekil 1.1. Fotosistem II’de su ayırma reaksiyonu çevrimi. CaMn₄O₅ kümesi için olabilecek oksidasyon yapıları (Şekil 1.1 “The Nature of Chemical Bonds of the CaMn₄O₅ Cluster in Oxygen Evolving Complex of Photosystem II: Jahn-Teller Distortion and Its Suppression by Ca Doping in Cubane Structures, K. Yamaguchi,*[a] et al.” makalesinden alınmıştır)

Su oksidasyonu, suyu ayırma işleminde, doğal ve yapay fotosentezde öncelikli reaksiyondur. Bu nedenle aktifliği yüksek, güçlü su oksidasyonu katalizörleri yapımı güneş enerjisini sürdürülebilir bir şekilde kullanmak için gereklidir. Diğer bir deyişle yapay bir fotosentez sistemi oluşturmanın temelidir.

Homojen ve heterojen katalizörlerin temsilcileri olarak moleküler katalizörler ve inorganik nano parçacıklar, belli avantajlara sahiptir ve geniş çapta incelenmiştir [4, 6-11]. Birçok homojen ve heterojen su oksidasyonu katalizörleri bilinmesine rağmen bu katalizörler istenen şartların hepsini taşımamaktadır [12].

Su oksidasyonu reaksiyonunu gerçekleştirmek için katalizör geliştirme işlemi zor bir işlemdir. Kullanılacak katalizör birçok ihtiyacı karşılamak zorundadır. Bunlar: ılımlı

koşullarda (nötr pH, oda sıcaklığı ve atmosferik basınçta) yüksek aktiflik göstermesi; diğer gerçekleşecek reaksiyonlardan ürünün rahat bir şekilde alınabilmesi; uzun süre kullanımda kararlı olması ya da kendini onarabilmesi/yenileyebilmesi; toksik yapıda olmaması, çevre dostu olması; farklı koşullara ve durumlara uyumluluk sağlayabilmesidir. Bu ölçütlerin hepsinin bir arada elde edilmesi oldukça zordur, bundan dolayı öncelik yüksek aktiflik göstermesidir [9].

Son dönemlerde yüksek verimli ve düşük potansiyelde, kararlı su oksidasyonu katalizörü üretiminde büyük çabalar verilmiştir. IrO_2 ve RuO_2 gibi katalizörler, Oksijen Çevrimi Reaksiyonu (*Oxygen Evolution Reaction, OER*) için yüksek aktifliğe sahip katalizörler olsalar da yüksek maliyet ve alkali ortamda kararlı olmamaları nedeniyle tercih edilmemektedir. Bu nedenle aktiflikleri asal metallere rakip, toprakta bol bulunan materyaller kullanılarak yapılacak yeni katalizörlerin keşfine ihtiyaç duyulmaktadır [13].

Su oksidasyonu katalizörleri arasında kobalt oksitler reaktivite, yapısal kararlılık ve yüksek oksidatif kimyasal çevrede dayanıklılığı sebebiyle önemli adaylardır [8, 14, 15]. Literatürde kobalt oksitlerin (Co_2O_3 , Co_3O_4 , CoOOH) yanı sıra kobalt borat ve kobalt fosfat sistemleri de mevcuttur [7, 16]. Genel olarak kobalt merkezli katalizör yapımı için iki yeni metot geliştirilmiştir. İlki *doping* denilen diğer metal iyonlarının kobalt okside eklenmesidir. İkinci metot ise farklı anyonlar aracılığı ile kobalt merkezli yapılar oluşturulmasıdır. İlk metot ile NiCo_2O_4 , [15] $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$, [16], CoAl_2O_4 , [17], $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{O}_4$ [18] ve $\text{Co}_{2.25}\text{Cr}_{0.75}\text{O}_4$ [19] gibi çok metalli oksitler hazırlanmıştır. Kobalt okside farklı metal iyonlarının bağlanması Co_3O_4 'e kıyasla OER'ye etkiyi artırmıştır. İkinci metotta ise oksit grubu yerine borür, nitrit, fosfit, siyanür, fosfür gibi anyon grubu kullanılır. Bunlar arasında kobalt fosfat çeşitlilik, kolay sentezi, fosfat iyonlarının su oksidasyonu içindeki aktivitesi ve sağlamlığından dolayı çalışılmıştır [14, 17, 18]. Bu alanda çalışılan önemli metal fosfat yapıları $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$, NaCoPO_4 , LiCoP_2O_7 , LiCoPO_4 ve $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 'dir [19, 20].

Çalışmamda Dr. Ferdi Karadaş ve ekibi tarafından geliştirilen yeni kobalt merkezli katalizör, $\text{Co}_3(\text{BO})_3$, nötral koşullarda incelendi. Elektrokimyasal ve karakterizasyon çalışmaları hazırlanan katalizörlerin 3-14 pH aralığında kararlı olduğunu göstermiştir. Katalizör çalışması sonucu oksijen çıkışı gözlenmiştir. Çalışmamda bu katalizörün

(Co₃(BO)₃) elektronik yapısını aydınlatmak için kuantum kimyası yöntemleri kullanılmıştır.



2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Oksijen Çevrimi Reaksiyonları (*Oxygen Evolution Reaction, OER*)

Oksijen çevrimi, bir seri kimyasal reaksiyon ile sudan moleküler oksijen elde etme işlemidir. Sudan moleküler oksijen eldesi, oksijenik fotosentez, elektroliz ve çeşitli oksitlerin termal ayrılması ile gerçekleşebilir [21].

Tepkime iki su molekülünün (H_2O), dört proton (H^+), dört elektron ve bir oksijen molekülü oluşturmasıyla gerçekleşir.



Bu yarı reaksiyon endotermiktir ve bu reaksiyonun gerçekleşmesi için $113,5 \text{ kkal mol}^{-1}$ (4.92 eV , standart koşullarda) enerjiye ihtiyaç vardır. Bu enerji ihtiyacı termodinamik minimumdur, yani sonraki safhalarda O–O bağı oluşumu, ürünün ortaya çıkması gibi basamakların kinetik bariyerlerinin geçilemeyeceğini düşünmemiz gerekmektedir. Pratikte bu bariyerlerin oldukça büyük olduğu görülmektedir. Bu nedenle termodinamik olarak yapılması gereken işlem katalizör üretmektir.

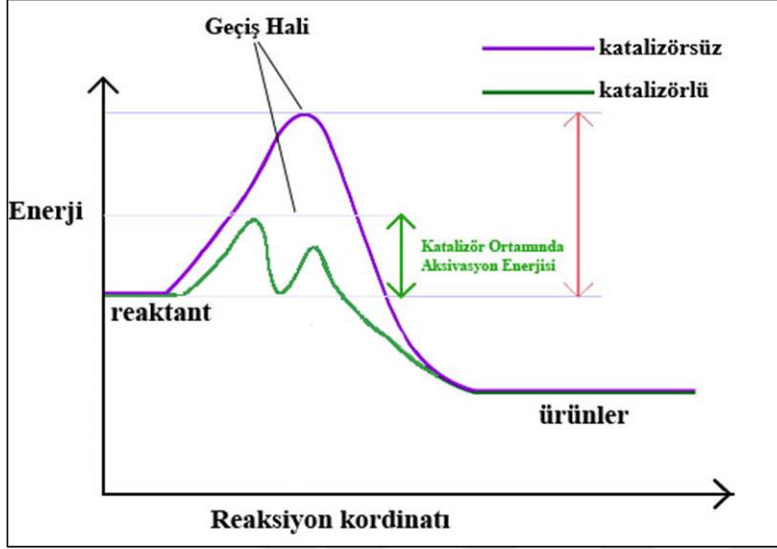
Her O_2 molekülü eldesi için dört elektron gerekmektedir ve kinetik olarak çoklu elektron transferi tercih edilmez. OER’de her adımda bir elektron transferi gerçekleşmektedir. OER elektrokatalizörlerinin reaksiyonu hızlandırması ve potansiyeli azaltması istenir. Çok az sayıda metalin asidik halde, oksidatif potansiyel altında kullanışlı olmasından ötürü araştırmacılar birçok metal merkezli aday alkalik ortamda OER katalizörü olarak araştırmışlardır.

2.2. Katalizörler

Katalizörler, kimyasal reaksiyonu hızlandıran ama reaksiyon tarafından etkilenmeyen bileşenlerdir. Tepkime sonunda katalizörde değişim olmaz. Kimyasalların reaksiyona girmesi için, bağların yeniden düzenlenmesi gerekmektedir.



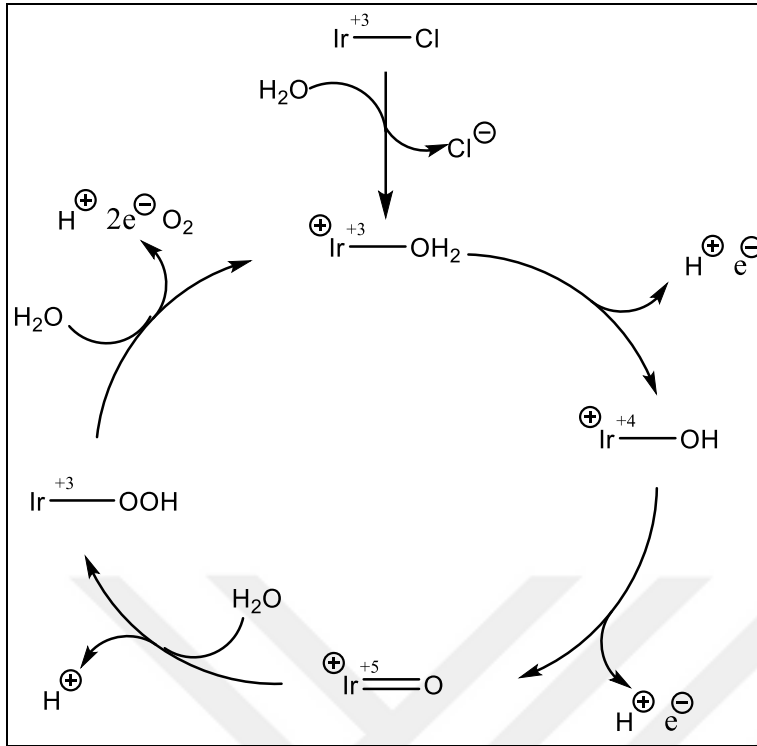
Geçiş haline ulaşmak için enerjiye ihtiyaç vardır. Bu enerjiye aktivasyon enerjisi denir. Şekil 2.1’de gösterildiği üzere ürün oluşumu için reaktantın geçiş haline ulaşabileceği enerjiye ihtiyaç vardır.



Şekil 2.1. Katalizörlü ve katalizörsüz ortamda enerji-reaksiyon kordinatı grafiği

Bu aktivasyon enerjisi kimyasal tepkimenin gerçekleşmesi için geçilmesi gereken bariyer olarak düşünülebilir. Eğer bariyer geçilirse, moleküller ürün haline geçebilirler. Eğer reaktantların enerjileri geçiş haline geçemeyecek kadar küçükse ürün oluşamaz. Katalizörler tepkimenin farklı bir yol izlemesini sağlar ve bu yolun aktivasyon enerjisi daha düşük olur.

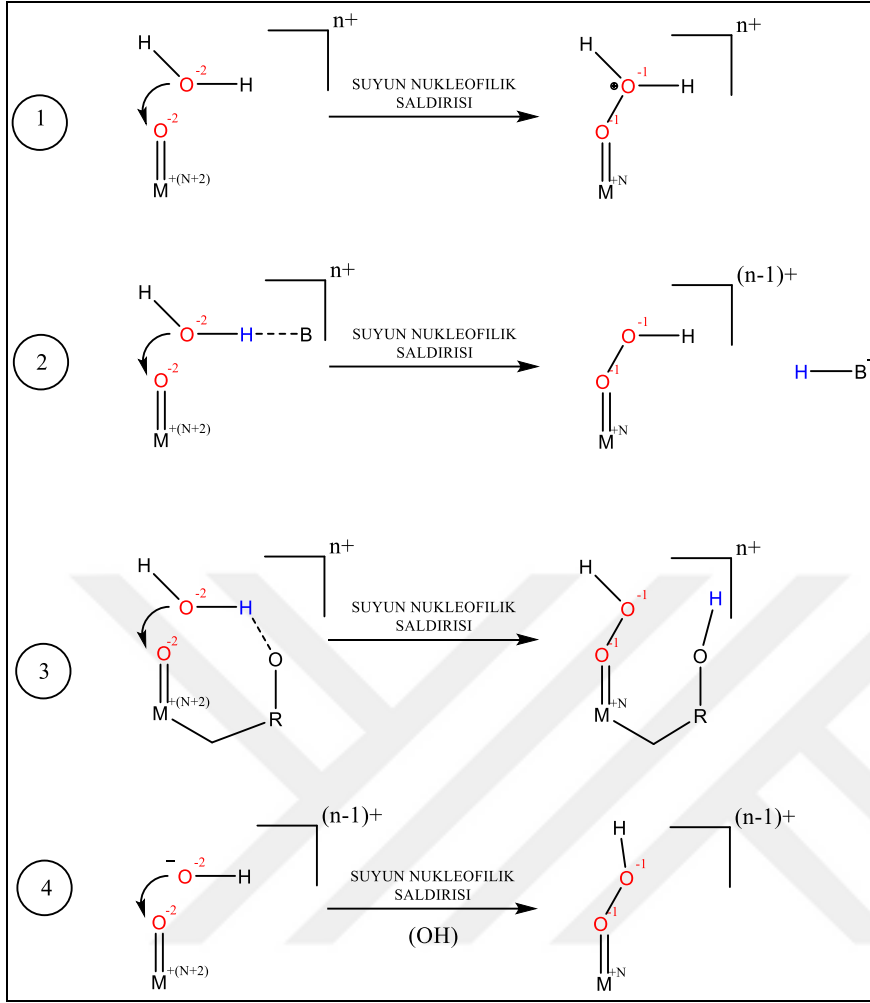
Şu ana kadar fotosistem II’yi taklit ederek yapılan birçok katalizör bulunmaktadır. Tüm su oksidasyonu materyalleri arasında ise 7, 8 ve 9. geçiş metal oksitleri özel bir yere sahiptir. Mangan, doğada PS II’de gözüken oksijen çevrimi işleminin başlangıç noktasıdır. Ruthenyum ve iridyum, periyodik tabloda mangana yakın bulunurken su oksidasyonu işleminde başarılıdırlar. Bunun sebebi düşük pH değerlerinde kararlı olmalarıdır. Özellikle iridyumun geçiş metalleri içinde aktif ve oksijen çevrimi için kararlı olduğu tespit edilmiştir. Şekil 2.2.’de iridyum merkezli katalizör için önerilen oksijen çevrimi gösterilmiştir. İlk adımda Cl^- ligandı yerine su molekülü gelmiş ve katyonik Ir(III) su yapısı oluşmuştur. Ortaya çıkan perokso ara ürününün oksidasyonu O_2 ürününü verir ve katalizör H_2O ile yenilenir. [22]



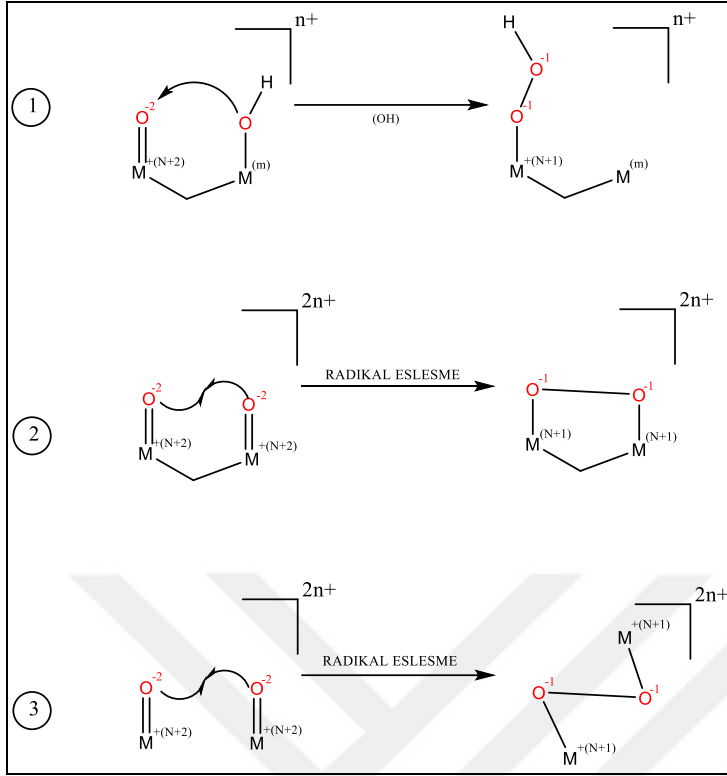
Şekil 2.2. İridyum komplekslerinin katalizör olarak kullanıldığı, önerilen oksijen çevrimi yolu (Şekil 2.2. “Blakemore, J. D.; Schley, N. D.; Balcells, D.; Hull, J. F.; Olack, G. W.; Incarvito, C. D.; Eisenstein, O.; Brudvig, G. W.; Crabtree, R. H. 2010, Half-Sandwich Iridium Complexes for Homogeneous Water-Oxidation Catalysis. J. Am. Chem. Soc. 132, 16017–16029.” makalesinden alınmıştır)

2.3. Su Oksidasyonu Mekanizması İncelenmesi

Katalitik olarak su oksidasyonu birkaç adımla sıralanabilir: Suyun oksidasyonu işlemi, metal-okso adımına ulaşmak için ($\text{M}=\text{O}$) oksidasyon, ortamdaki proton uzaklaştırma ve oksijen-oksijen bağı oluşmasıdır. O_2 bağı oluşumunun iki şekilde olma olasılığı önerilmektedir. Bu adımlar suyun nükleofilik atağı ve iki metal-okso'nun etkileşimidir (radikal eşleşme). Katalizörün türüne göre birçok şekilde bu reaksiyonlar gerçekleşebilir. (Bunların bir kısmı tek metal merkezli yapılar için Şekil 2.3. ve çoklu metal merkezli yapılar için Şekil 2.3.2' de incelenmiştir.) O_2 'nin ortamdaki ayrılışı, $\text{O}-\text{O}$ bağı oluşumuna bağlıdır [9].



Şekil 2.3. Tek metal merkezli su oksidasyonu katalizörlerinde O–O bağı oluşumu (Şekil 2.3. “Schilling, M. and S. Luber, 2019, Chapter Two - Insights into artificial water oxidation—A computational perspective, in *Advances in Inorganic Chemistry*, R. van Eldik and C.D. Hubbard, Editors. Academic Press. p. 61-114.” makalesinden alınmıştır)



Şekil 2.4. Çoklu metal merkezli su oksidasyonu katalizörlerinde O–O bağı oluşumu (Şekil 2.4 “Schilling, M. and S. Luber, 2019, Chapter Two - Insights into artificial water oxidation—A computational perspective, in *Advances in Inorganic Chemistry*, R. van Eldik and C.D. Hubbard, Editors. Academic Press. p. 61-114.” makalesinden alınmıştır)

Şekil 2.3 ve Şekil 2.4 için M formal oksidasyon durumundaki herhangi bir redoks aktif metal merkezini, B baz çözeltisini, +N aktif metal merkezini göstermek için, türlerin toplam yükünü $n+$ ile, bimoleküler reaksiyonlar için ise $2n+$ kullanılmıştır. Formal oksidasyon durumundaki N ve toplam yükü gösteren n her zaman aynı sayısal değerdedir.

Şekil 2.3’de incelenen tek metal merkezli su oksidasyonu katalizörü için önerilen mekanizma incelendiğinde **1** numaralı adımda metal merkeze suyun nükleofilik atağı ile oksijen–oksijen bağı oluşumu gösterilmiştir. **2** ve **3** numarada suyun nükleofilik atağı ile oksijen–oksijen bağı oluşurken ortamdan hidrojen ayrılmasıyla gerçekleşen mekanizma ve son olarak hidroksilin metal merkeze bağlı oksijene bağlanması sonucu oluşan mekanizma verilmiştir.

Şekil 2.4’de iki metal merkezli yapılar için oksijen–oksijen bağı oluşumu mekanizmaları verilmiştir. İlk olarak hidroksit ligandı moleküler arası nükleofilik gibi davranabilir. İkinci olarak oksidasyon devamında ikinci metal–okso yapısı oluşabilir ve molekül içi radikalik

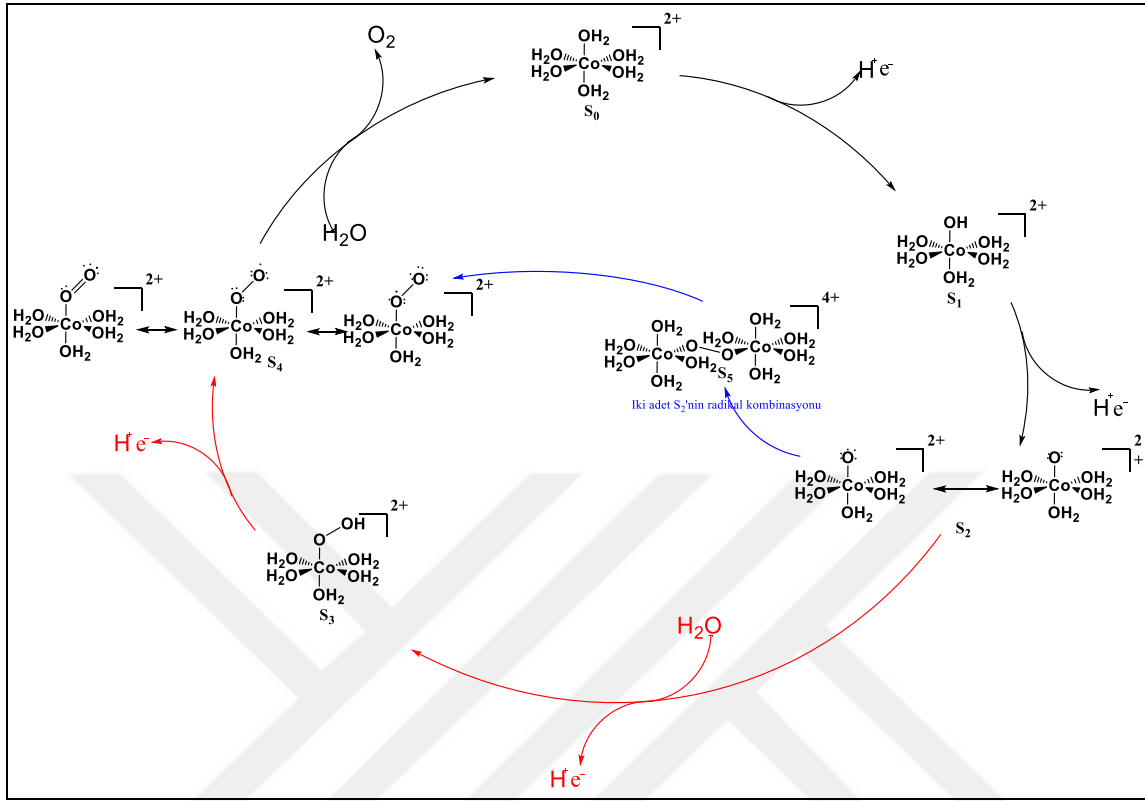
atakla oksijen–oksijen bağı oluşabilir. Son olarak moleküller arasında oksijen–oksijen bağı oluşması da mümkündür.

Katalitik döngü elektron ve proton transferleri ile başlar. Yük birikmesini engellemek için elektron transferlerini proton transferleri takip eder. Eğer elektron ve proton transferi uyumlu olarak beraber gerçekleşirse buna proton eşleşmiş elektron transferi (*Proton-Coupled Electron Transfer*, PCET) denir. Proton ve elektron transferleri metal-okso türlerine öncülük eder ki bu O–O bağı oluşumu için ön koşuldur [9].

Tek metal merkezli ve su ile bağı oluşturmuş bir yapı ($M-OH_2^{n+}$) iki PCET işleminin ardından metal-okso ($M=O^{n+}$) yapısına dönüşür. Metal merkez iki farklı oksidasyon durumunda bulunabilir. Bunlar iyonik ($M^{+(n+2)}+O^{-2}$) ya da nötr ($M^{+n}+O^0$) yapılar olabilir. Bu metal-okso yapıları rezonans yapıdır. ($M=O \leftrightarrow M-O^*$). Bu durum başka bir oksidasyon pozisyonunu önerir ($M^{+(n+1)}+O^{-1}$). Metal-ligand etkileşimi, oksidasyon işleminde metalin *d* orbitallerinde elektron boşluğunun olduğu durumlarda beklenen bir gerçekleşir [6].

Bilinmesi gerekir ki oksidasyon pozisyonları, sistemdeki elektron sayısını anlamamız için kullandığımız bir araçtır. Oksidasyon pozisyonlarının kuantum kimyasal olarak kesin bir açıklaması yoktur. Fakat teorik olarak elektron yoğunluğundan ya da dalga fonksiyonundan oksidasyon pozisyonlarını anlamak için teknikler bulunmaktadır [23-27].

2.4. Su Oksidasyonu Döngüsünde O–O Mekanizmasının İncelenmesi

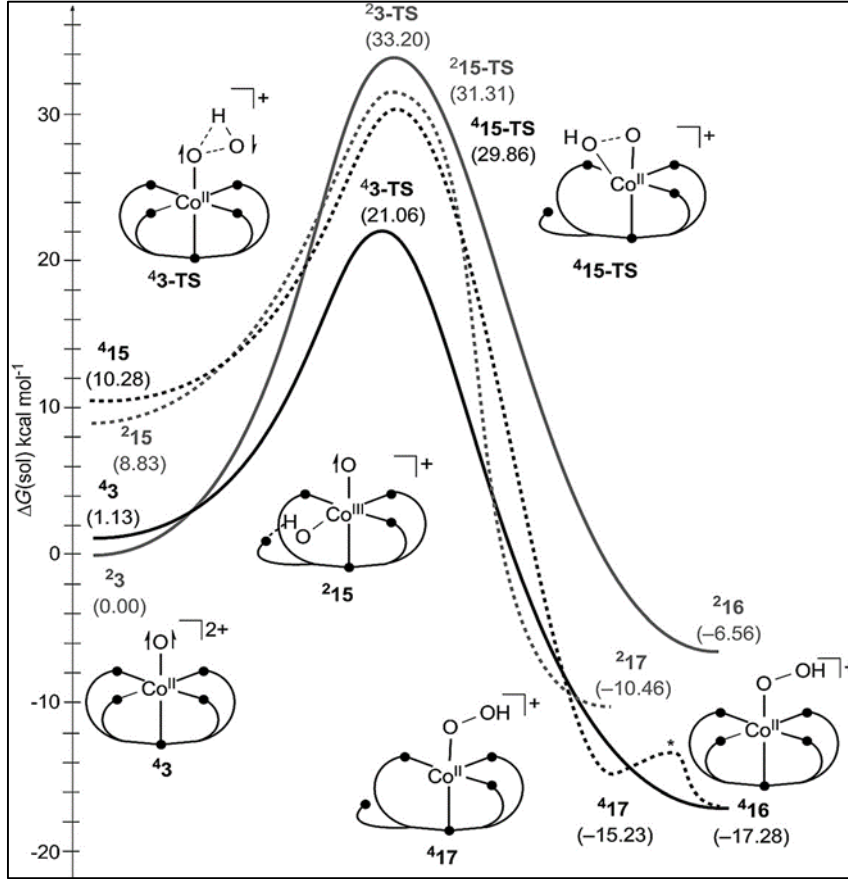


Şekil 2.5. Suyun nükleofilik atağı (kırmızı) ve radikalik eşleşme mekanizmasının (mavi) su oksidasyonu döngüsünde gösterimi (Şekil 2.5 “Schilling, M., et al., 2016 Computational Investigation and Design of Cobalt Aqua Complexes for Homogeneous Water Oxidation. The Journal of Physical Chemistry C., 120(15): p. 7966-7975.” Makalesinden alınmıştır)

Şekil 2.5’te suyun nükleofilik atağı ve radikalik eşleşmesi sonucu oluşan mekanizmalar görülmektedir. Heksa-su kompleksi (S_0) iki PCET sonunda S_2 yapısını oluşturur. S_2 yapısının iki adet rezonans yapısı bulunmaktadır. Suyun nükleofilik atağından sonra S_3 ’e ilerleyen PCET adımı gerçekleşir. Bu yapılar hidroperoksi ligandı içerirler. Bu yapı son kez PCET adımından geçerek S_4 yapısını oluşturur. Son olarak ligandın yerini çevredeki bir su molekülü alır ve oksijen çıkışı gerçekleşir. Alternatif mekanizma olarak radikal eşleşme mekanizması gösterilebilir. Bu mekanizmada iki oksil radikali O–O bağı oluştururlar [17].

Katalizör geliştirilmesinde yeni stratejiler belirleyebilmek için tek metal merkezli sistemlerin nasıl O–O bağı oluşturduğu anlaşılmalıdır. Normalde yüksek değerlikli metal okso yapılarının su ile bağ yapıp O–O bağı oluşturur. Bununla beraber oksin radikal ara

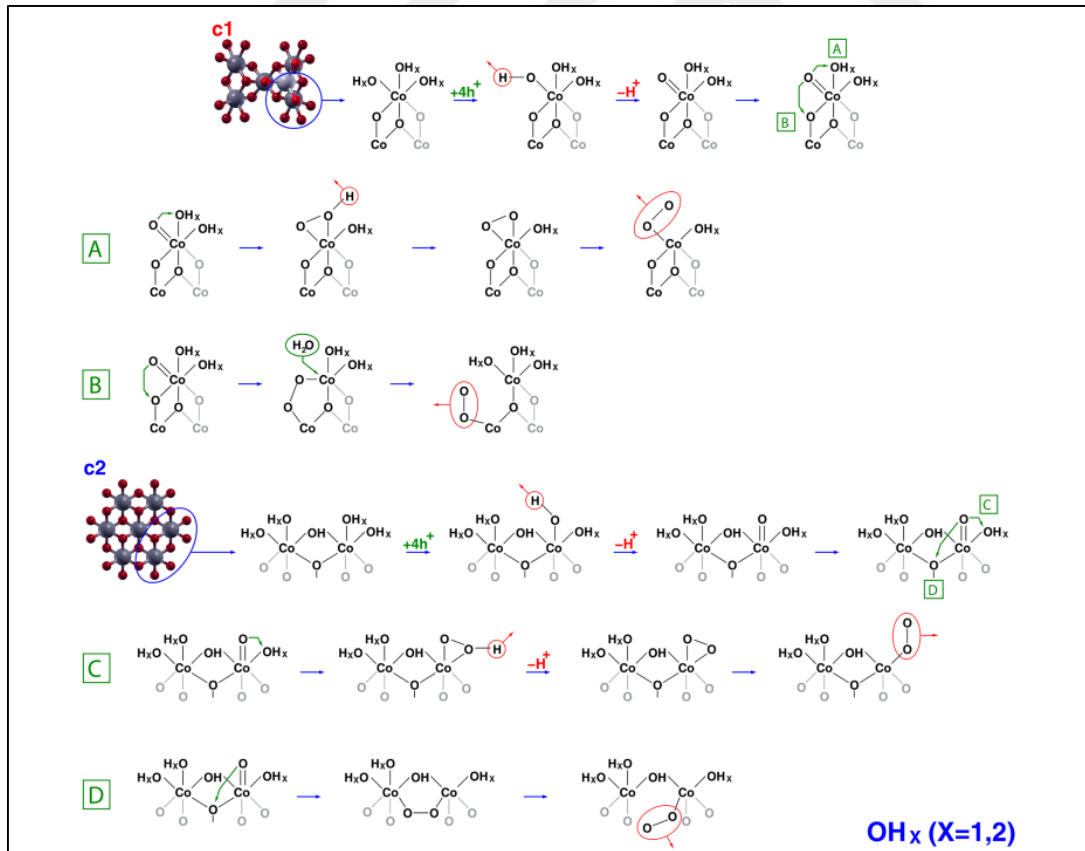
maddelerin, çok çekirdekli Mn merkezli PS II kompleksinde O–O bağ oluşumu için gerekli olduğu öne sürülmüştür [28]. O–O bağı, radikalik oksijen grubunun başka oksijene saldırması ile oluşmaktadır [29].



Şekil 2.6. O–O bağı oluşumunun enerji profili (Şekil 2.5 “Crandell, D.W., et al., 2015. How a [Co(IV) a bond and a half O](2+) fragment oxidizes water: involvement of a biradicaloid [Co(II)-(O)](2+) species in forming the O–O bond. ChemSusChem, 8(5): p. 844-52.” Makalesinden alınmıştır)

Şekil 2.6 dublet ve kuartet yapılar için molekül içi ve moleküller arası rotaları göstermektedir. Moleküller arası yollar tam çizgi ile gösterilirken, molekül içi mekanizmalar noktalı çizgi ile gösterilmiştir. Dublet yapı gri renk ile kuartet yapı ise siyah renkle verilmiştir. En düşük enerji yolu moleküller arası hidroksitin nükleofilik atağı ile kuartet spin yapısında olup, enerjisi 21 kkal mol⁻¹'dir. 43-TS 'inde O–O arası bağ uzunluğu 2,439Å ve hidroksit oksijene yan tarafından atak yapmıştır [29].

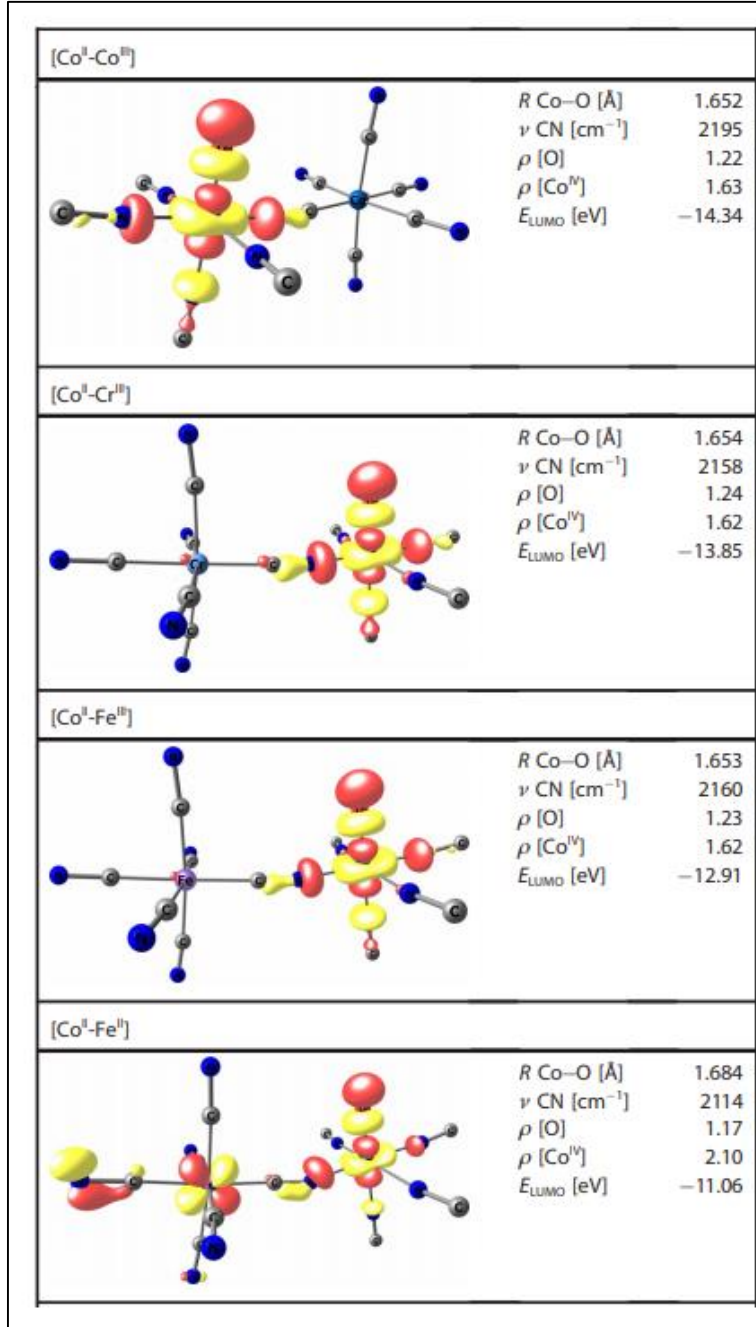
Şekil 2.6'da $^{415}\text{-TS}$ 'de gösterilen hidroksil ve okso ligandları arasındaki moleküller arası eşleşme ile oluşan bariyer $29.9 \text{ kkal mol}^{-1}$ 'dir. Bu bariyer, moleküller arası O–O eşleşme bariyeri olan $21.1 \text{ kkal mol}^{-1}$ ve 215 enerjisi $8.8 \text{ kkal mol}^{-1}$ 'in toplamına eşittir. Bu durumda bir ligand yüksek reaktif Co^{IV} metal merkezini kararlı hale getirirken, iki oksijen içeren ligandın iki cis pozisyonunu işgal etmesine izin verecek bir şekilde tasarlanabilirse molekül içi O–O bağı oluşumu gerçekleşebilir. Diğer bir deyişle prensipte moleküller arası ve molekül içi O–O eşleşme geçiş enerjisi nedeniyle ve hidroksit reaktantının koordinasyonundan dolayı moleküller arası mekanizma tercih edilmektedir. İlginç bir şekilde hem dublet hem de kuartet yapılar, moleküller arası O–O eşleşmesinde neredeyse benzer bariyerler vermektedir. Buda moleküller arası eşleşmenin tam aksine kuartet için belirgin bir avantaj sağlamaktadır. Bununla beraber 214 'te hidroksit iyonunun $[\text{Co}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{OH})_2]^{2+}$ 'a moleküller arası nükleofilik atağı düşünülmüş ve 43 'deki molekülüne suyun nükleofilik atağındaki bariyerler incelenmiştir. Reaksiyon bariyerlerinin yüksek olması nedeniyle bu olasılık ihmal edilmiştir [29].



Şekil 2.7. Kobalt yapısının oksijen çevrimi reaksiyon yolları (Şekil 2.7. “Mattioli, G., et al., Reaction pathways for oxygen evolution promoted by cobalt catalyst. J Am Chem Soc, 2013. 135(41): p. 15353-63.” makalesinden alınmıştır)

Mattioli ve ekibinin O_2 oluşumunu inceledikleri çalışmalar Şekil 2.7’de gösterilmiştir. Tüm işlemlerde O_2 molekülünün oluşumu ortamdan dört elektronun uzaklaşmasıyla başlamaktadır. Elektronlarından uzaklaşması Co–OH gruplarının birinden proton ayrılmasına sebep olup Co–oksil oluşumunu sağlamaktadır. Burada görülen bir başka özellik ise Co=O grubu her zaman O–O bağı oluşturacak şekilde oluşmaktadır. Bu durum B ve D yollarında olduğu gibi oksijen atomunun geminal eşleşmesiyle ya da A ve C yollarındaki gibi aynı kobalta bağlı oksijenler ile olmaktadır. Araştırmalarında yüksek bariyerler ile karşılaştıklarından suyun oksil grubuna nükleofilik atağın gerçekleştiği mekanizmayı incelememişlerdir [30].

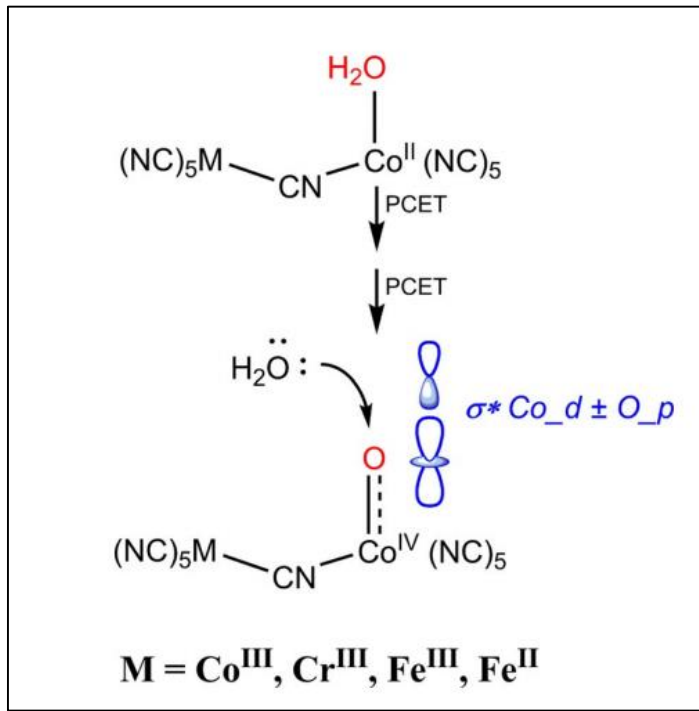
Çizelge 2.8’deki çalışmada iki metal merkezi içiren, katalitik olarak Co^{II} metal bölgesinden bir siyanür köprüsü ile ayrılan, ikinci metal olarak Fe^{II} , Fe^{III} , Cr^{III} ve Co^{III} katyonik serisinin kullanıldığı katalizörler incelenmişlerdir [11].



Şekil 2.8. Çalışılan sistemlerin UM06L/cc-pVTZ teorik seviyede yapısal ve elektronik özellikleri (Şekil 2.8. “Karadaş.F. et al., Tuning the Electronic Properties of Prussian Blue Analogues for Efficient Water Oxidation Electrocatalysis: Experimental and Computational Studies. Chemistry – A European Journal, 2018. 24(19): p. 4856-4863.” makalesinden alınmıştır)

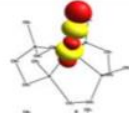
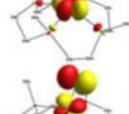
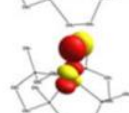
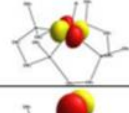
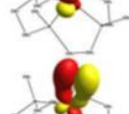
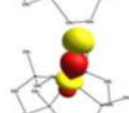
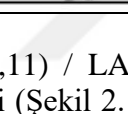
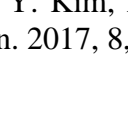
Çalışmada sistemlerin katalitik aktivite için moleküler temeli aydınlatmak adına CN gerilme frekansları ve moleküler orbitaller incelenmiştir. $\nu(\text{CN})$ cinsinden hesaplanan eğilim, deney sonuçları ile benzerlik göstermekte ve Co bölgesinden elektron yoğunluğunun akışını göstermektedir. Daha önemlisi, O–O bağı oluşumu, Co–O

merkezine suyun atağını analiz ederek anlaşılabilir. Suyun oksijen atomu, Co–O merkezi üzerinde boş bir orbital aramaktadır ki buna en uygun aday LUMO’dur. LUMO kobaltın *d* orbitalleri ve oksijenin *p* orbitallerinden oluşmaktadır. Şekil 2.8 incelendiğinde düşük LUMO enerjileri fark edilmektedir. Bu durum Co^{IV}–O merkezinin daha fazla elektron ilgisine sahip olmasını, bu sayede suyun atağının daha kolay olmasını sağlayacaktır. Çalışmada sistem kuartettir ve üç eşleşmemiş elektrondan ikisi kobalt, bir tanesi oksijen üzerindedir. Ancak bu üç elektronun, kobaltın *d* orbitali ve oksijenin *p* orbitalinde, Co–O bağı üzerinde paylaşıldığı düşünülebilir [11].



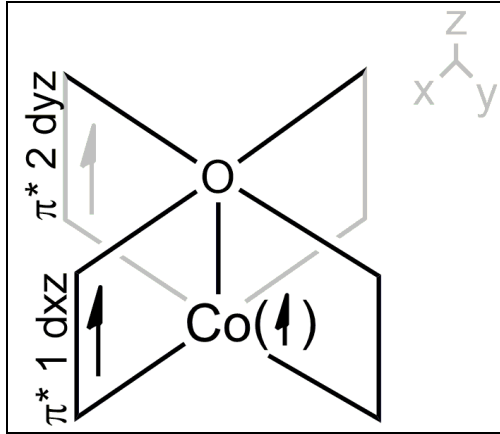
Şekil 2.9. Co^{IV}-O merkezinde O–O bağı oluşumu (Şekil 2.9 “Karadaş.F. , et al., Tuning the Electronic Properties of Prussian Blue Analogues for Efficient Water Oxidation Electrocatalysis: Experimental and Computational Studies. Chemistry – A European Journal, 2018. 24(19): p. 4856-4863. “ makalesinden alınmıştır)

Reaktivite, Şekil 2.9’da özetlendiği gibi, suyun saldırısının gerçekleşeceği düşük enerjili LUMO’nun elde edilmesi ile ilişkilidir [11].

#	NO	NOON	Character
82		0.263	$\sigma^* - dz^2$
81		1.004	$\sigma^* - dx^2 - y^2$
80		1.089	$\pi^* 2 - dyz$
79		1.095	$\pi^* 1 - dxz$
75		1.979	nb - dxy
77		1.886	$\pi 2 - dxz$
76		1.894	$\pi 1 - dyz$
78		1.759	$\sigma - dz^2$

Şekil 2.10. CAS(11,11) / LANL2DZ seviyesinde aktif uzay orbital plotları ve NOON değerleri (Şekil 2.10. “B. Wang, Y.-M. Lee, W.-Y. Tcho, S. Tussupbayev, S.-T. Kim, Y. Kim, M. S. Seo, K.-B. Cho, Y. Dede, B. C. Keegan, et al., Nat. Commun. 2017, 8, 14839” makalesinden alınmıştır)

Şekil 2.10’da Wang ve ekibi tarafından hazırlanan yapının CAS(11,11)/LANL2DZ seviyesinde aktif uzay orbital plotları ve orbital dolulukları verilmiştir. Şekilde eşleşmemiş elektronların olduğu orbitaller 79, 80 ve 81 numaraları ile gösterilmiştir. Bu eşleşmemiş elektronlardan iki tanesinin(79 ve 80 no’lu orbitaller) kobalt–oksijen bağının üzerinde olduğu belirtilmiştir. Bu iki orbital birbirlerine dik konumda buldukları için bu orbitaller üzerinde bulunan elektronların kobalt ya da oksijen üzerinde bulunduğunu söyleyemeyiz. Bu durum Şekil 2.11 incelendiği zaman daha iyi anlaşılabilir. Şekilde belirtildiği üzere elektronlar birbirine dik konumlanmıştır. Üçüncü eşleşmemiş elektron Co $d_{x^2-y^2}$ orbitalinde bulunmaktadır. Hesaplamlarda bağ derecesi 1.39 bulunmuştur. Eldeki veriler ışığında yapının çift bağ özelliği gösterirken kolbat okso yapısına uzak olduğu anlaşılmıştır. Son olarak LUMO Co $d_x^2 - O p_z$ ’den oluşmaktadır.



Şekil 2.11. $\pi^* 1 dxz$ ve $\pi^* 2 dxy$ 'nin *Lozenge orbitalleri* olarak gösterimi (Şekil 2.11 “B. Wang, Y.-M. Lee, W.-Y. Tcho, S. Tussupbayev, S.-T. Kim, Y. Kim, M. S. Seo, K.-B. Cho, Y. Dede, B. C. Keegan, et al., Nat. Commun. 2017, 8, 14839” makalesinden alınmıştır)

Özetle su ayırma işleminde suyun oksidasyonu en zorlu basamaktır ve su oksidasyonu için uygun katalizör geliştirmek gerekmektedir. Ir, Ru gibi önemli katalizörler toksiklik, kararlılık ve maliyet gibi sebepler nedeniyle uygun adaylar değildirler. Ancak O₂ eldesi mekanizması hakkında fikir sahibi olmamızı sağlarlar. Son dönemlerde üzerinde çokça çalışılan Co merkezli katalizörler kararlılıkları sebebiyle bu pozisyon için önemli adaylardır. Bu katalizörler birçok araştırma grubu tarafından incelenmiştir.

Su oksidasyonu işlemi için birçok mekanizma önerilmiştir. Önerilen mekanizmalar ışığında O–O bağ oluşumu ve O₂ eldesi analiz edilmesi gereken bir kısımlardır. O₂ bağı Co–O merkezine suyun atağı ile oluşmaktadır, dolayısıyla suyun O atomu Co–O merkezi üzerinde boş bir orbital aramaktadır ki en uygun aday LUMO’dur. Çalışılacak katalizörde Co–O LUMO incelenmesi O–O bağı oluşumuna dair fikirler verebilir. Bu çalışmada literatürdeki araştırmalar ışında Co merkezli Co-borat ve Co-su yapıları incelenmiştir.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

Klasik fizik yasalarının makro sistemlerdeki başarısına karşın mikro sistemlerdeki yetersizliği yeni teorilere yönlendirmiştir. Temelinde *Schrödinger* denklemini barındıran kuantum mekaniği, bir sistemdeki elektron, proton, nötron gibi parçacıkların özelliklerinin açıklanmasına yardımcı olur.

3.1. Kuantum Kimyası Temeli

Kuantum kimyası dalga fonksiyonlarının çözümüyle ilgilenen kimya alt dalıdır. Tek elektronlu sistemler için çözümü mümkün olan *Schrödinger* denklemi, çok elektronlu sistemler için çözülemez. Bu sebeple yaklaşık çözümler yapılmaktadır. *Schrödinger* denklemi;

$$H(\Psi) = E(\Psi) \quad (3.1)$$

ile ifade edilebilir.

Denklemden (3.1) *H* Hamiltonian operatörünü temsil eder ve sistemdeki toplam enerjiyi verir. Bu enerjiler: elektron ve çekirdeğin kinetik enerjisi, elektronların çekirdeğe ilgisi ve elektronlar ile çekirdekler arası itmeden oluşur. Matematiksel olarak formül denklem 3.1.2'de verilmiştir.

$$H = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 - \sum_i \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{k<l} \frac{e^2 Z_k Z_l}{r_{kl}} \quad (a1) \quad (3.2)$$

Denklem 3.2'de *i* ve *j* elektronlar, \hbar Planck sabitinin 2π ile bölümünden eldesi, m_e elektronun kütlesi, m_k *k* çekirdeğinin kütlesi, ∇^2 Laplacian operatörü, *e* elektronun yükü, *Z* atom numarası, r_{ab} *a* ve *b* parçacıkları arasındaki uzaklığı belirtmektedir. Denklem 3.2'de Hamiltonian operatörü kinetik enerji ve potansiyel enerji parçalarından oluşmaktadır. Potansiyel enerji terimleri (Son 3 kısım) klasik mekanikteki terimlere benzerken parçacık için kinetik enerji $|\mathbf{p}|^2/2m$ yerine kinetik enerji operatörünün eigen değeri olarak belirtilmiştir [31, 32].

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (3.3)$$

3.2. Varyasyon Teorisi

Kuantum teorisine göre eğer bir sistemin moleküler dalga fonksiyonu varsa o sistemin fiziksel özellikleri elde edilebilir. Fakat sistemi en iyi şekilde inceleyebilmek için en iyi dalga fonksiyonuna ihtiyaç duyulmaktadır. *Schrödinger* denklemi çok elektronlu sistemler için çözülemediğinden, çözüm için farklı yollar aranmalıdır. Bu yollardan birisi yaklaşım metotlarını kullanmaktır. Varyasyon metodu, sisteme ait en düşük enerjiyi hesaplamak, sistemin temel ve uyarılmış hallerini bulabilmek için kullandığımız metotlardandır. Bu amacımıza ulaşmak için dalga fonksiyonlarını enerjilerine bakarak değerlendirebiliriz. Bu değerlendirmede düşük olan enerjinin daha iyi olduğunu söyleyebiliriz [31, 33].

Schrödinger denkleminde Ψ_0 'ı gerçek temel hal dalga fonksiyonu ve E_0 'ı gerçek temel hal enerjisi olarak kabul edersek bu durumda *Schrödinger* denklemi:

$$\hat{H}\Psi_0 = E\Psi_0 \quad (3.4)$$

olur.

Elimizdeki sistemin temel enerjisini (E_0) ve temel hal fonksiyonunu (Φ_0) bilmediğimizi varsayalım. Φ_0 burada yaklaşık temel hal dalga fonksiyonunu göstermektedir.

$$E_0 = \frac{\int \Psi_0^* \hat{H} \Psi_0 dT}{\int \Psi_0^* \Psi_0 dT} = \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} \quad (3.5)$$

Temel Hal bulmak için Φ tahmini yaptığımız zaman ortalama enerji:

$$E_\Phi = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (3.6)$$

Şeklinde bulunur. Seçilen Φ fonksiyonu, varyasyon teorisine göre her zaman $E_\Phi \geq E_0$ olacaktır. Sistemin temel hal enerjisini bulmak için dalga fonksiyonunun kalitesi, karşılık geldiği enerjinin azlığı ile anlaşılır. Buradan özetle bulunan tahmini temel hal enerjisi ne kadar az ise gerçek temel hal enerjisine o kadar yakın demektir.

3.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Çok elektronlu sistemlerde, *Schrödinger* denkleminin yaklaşık çözümü için kullanılan yaklaşımlardan *Born-Oppenheimer* yaklaşımıdır. Bu yaklaşım, çekirdeklerin elektronlardan daha büyük ve çok yavaş olması sebebiyle çekirdeğin hareketini sabit düşünüp, elektron hareketleri ile ilgilenir. Bu yaklaşımda çekirdek hareketsiz kabul edildiğinden çekirdeğin kinetik enerji, elektron-çekirdek çekmesinden oluşan potansiyel enerjisindeki korelasyon ve çekirdek-çekirdek etkileşiminden oluşan potansiyel enerji ihmal edilebilir. Bu durumda *Schrödinger* denklemi;

$$(H_{el} + V_N)\Psi_{el}(q_i; q_k) = E_{el}\Psi(q_i; q_k) \quad (3.7)$$

olur.

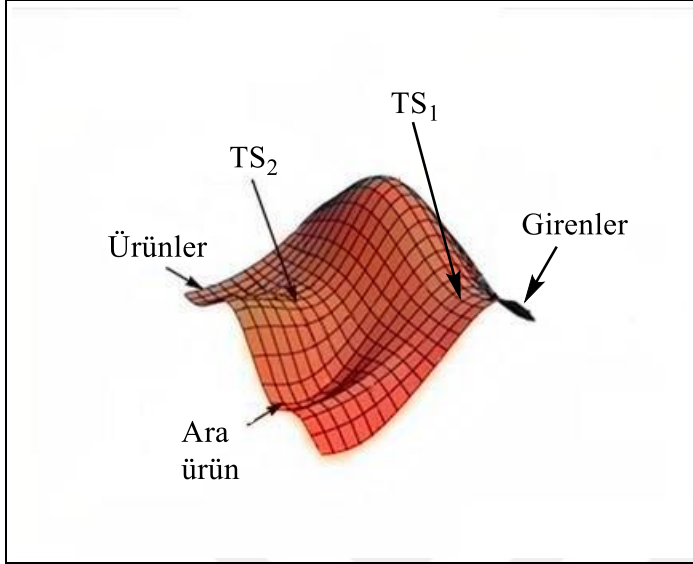
Born-Oppenheimer yaklaşımında “*el*” alt indisi sadece elektronlara ait operatörleri kapsamaktadır. H_{el} denklem 3.7’deki birinci, üçüncü ve dördüncü terimleri kapsarken V_N terimi çekirdek-çekirdek arasındaki itme enerjisidir. Elektronik koordinatlardan q_i bağımsız değişkenler, q_k çekirdek koordinatlarıdır. *Born-Oppenheimer* yaklaşımı olmadan potansiyel enerji yüzeyi (PES) hesaplaması sıkıntılı olur, çünkü PES yüzeyi tüm olası çekirdek koordinatlarıdaki E_{el} tarafından tanımlanır [31-33].

3.4. Potansiyel Enerji Yüzeyi

Bilgisayarlar sayesinde kimya alanı artık moleküllerin elektronik modellemesine ulaşabiliyor. Bu alan deneysel sonuçları yorumlamada önemli role sahiptir. Bu hesaplar reaksiyon mekanizmalarını değerlendirmede, molekül yapılarını tahmin etmede kullanılabilir. Deneysel verilere tamamlayıcı nitelikte olan bu yöntemler yaptığımız yorumları güvenilir kılar.

Kimyasal bir durumu incelerken sadece tek moleküler yapıyı incelemek yeterli olmayabilir. Kimyasal formül için olabilecek tüm yapıları hesaba katmak daha doğru olacaktır. Bunu da *Born-oppenheimer* yaklaşımı sayesinde elimizdeki kimyasal formülün tüm potansiyel enerji yüzeyini hesaplayarak sağlayabiliriz. Potansiyel enerji yüzeyi, (*Potential Energy Surface*, PES) kimyasal formüldeki atomların olası tüm dizilişleri ile

meydana gelen hiper yüzeye denir. PES'in $3N-6$ kordinat uzayı vardır. (N , atom sayısı ≥ 3) [31, 32, 34].



Şekil 3.1. Temsili potansiyel enerji yüzeyi (TS, *transition structure*, geçiş yapısı)

Potansiyel enerji yüzeyi üzerinde incelediğimiz önemli noktalar; moleküler yapı için denge hallerini veren, enerjinin minimum olduğu noktalar ve geçiş halini gösteren eyer noktalarıdır. Potansiyel enerji yüzeyinde minimum enerjili nokta molekülün denge halini verirken, reaktanttan ürüne giden yol, geçiş durumuna dair bilgi verir.

3.5. Hartree Fock Teorisi

Hartree-Fock metodu (HF), çok parçacıklı sistemlerin dalga fonksiyonunu ve enerjisini belirlemek için kullanılan bir yaklaşım teoremidir. Teorem çok elektronlu sistemler için bir teknik olsa da bu yaklaşımda elektronlar tek parçacık olarak düşünülür. Her elektron diğer elektronları etkin potansiyel olarak hisseder. Bu yaklaşımda çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonu, tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılır [31, 35-37].

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) \quad (3.8)$$

Bu form ikna edici olmasına rağmen, fermiyonları tanımlayan bir dalga fonksiyonunun antisimetrik olması gerektiğini belirten antisimetri ilkesini yerine getirmekte başarısız olmaktadır. Bunu görmek için iki elektronlu bir sistemde;

$$\Psi_{HP}(1,2) = \Psi_1(1)\Psi_2(2)$$

1. elektron ve 2. elektron yerlerini deđiştirildiđinde;

$$\Psi_{HP}(2,1) = \Psi_1(2)\Psi_2(1)$$

$$\Psi_{HP}(1,2) \neq -\Psi(2,1)$$

ve antisimetri prensibine göre birden fazla elektron içeren bir atom için geçerli bir dalga fonksiyonu değildir.

Bu sebeple dalga fonksiyonuna anti simetri özelliği kazandırmak için;

$$\Psi(1,2) = \Psi_1(1)\Psi_2(2) - \Psi_2(1) - \Psi_1(2)$$

$$\Psi(2,1) = \Psi_1(2)\Psi_2(1) - \Psi_2(2) - \Psi_1(1)$$

$$\Psi(1,2) = -\Psi(2,1) \quad (3.9)$$

N sayıda elektron ile çözüme ulaşmak için determinant kullanmamız gerekmektedir.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \cdots & \chi_N(x_1) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \cdots & \chi_N(x_N) \end{bmatrix} \quad (3.10)$$

Bu işleme *slater determinanti* adı verilmektedir. *Slater* determinanti ile her elektron tüm orbitaller ile ilişkilendirilmiştir.

Eğer bu iki elektronun aynı orbitalde olduğunu düşünürsek;

$$\Psi_1 = \Psi_2$$

$$\Psi(1,2) = \Psi_1(1)\Psi_1(2) - \Psi_1(1)\Psi_1(2) = 0 \quad (3.11)$$

olur.

Buradan hareketle aynı orbitalde iki elektron varsa dalga fonksiyonunun sıfır olduğunu görürüz. Burada *Pauli dışlama ilkesininde* söylediği tek orbitalde 2'den fazla aynı spinli elektron olamayacağını görmekteyiz.

3.6. Temel Setler

Temel setler, moleküler orbitalleri oluşturmak için belli katsayılarla doğrusal bir kombinasyon olarak genişletilmiş fonksiyonlar kümesidir. İlk zamanlarda kuantum kimyasında *Slater tipi orbitaller* (STO) hidrojen atomunun eigen fonksiyonlarına benzerliklerinden ötürü temel fonksiyonlar olarak kullanılıyordu [31, 38].

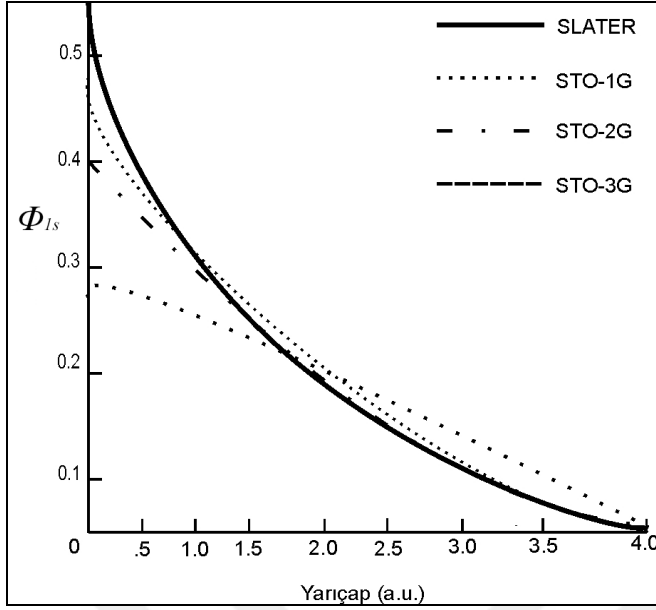
$$\Phi_{abc}^{STO}(x, y, z) = Nx^a y^b z^c e^{-\zeta r} \quad (3.12)$$

Denklem 3.12'de N normalizasyon sabiti; a , b , c açısal momentum; ζ (zeta) orbitalin genişliğini kontrol etmektedir.

Hesaplama açısından *SCF (self-consistent field)* prosedürü sırasında hesaplanması gereken integraller sayısal olarak hesaplanmalıdır. Bu durum STO'yu daha doğru yapsa da oldukça uzun hesaplama sürelerine neden olmaktadır. Buna çözüm olarak *Gaussian tipi orbitallerin* (GTO) lineer kombinasyonları kullanılarak STO'yu taklit etmesi sağlanmaktadır [39].

$$\Phi_{abc}^{GTO}(x, y, z) = Nx^a y^b z^c e^{-\zeta r^2} \quad (3.13)$$

Denklem 3.13'de a , b , c açısal momentumu belirtirken, ζ orbital genişliğini kontrol etmektedir. GTO'lar aslında orbital değildirler, sadece basit fonksiyonlardır. Moleküler hesaplamalarda GTO'lara düzenleme yapılması gerekmektedir.



Şekil 3.2. 1s Slater Fonksiyonunun STO-1G, STO-2G ve STO-3G seviyelerinde karşılaştırmaları

İlk kez *Hehre, Stewart and Pople* (1969) tarafından periyodik tablodaki birçok atom için STO'ları taklit edecek sayıda GTO'lar belirlenmiştir. STO'larla yapılan hesaplamalar karşılaştırıldığında ideal hesaplama süresi ve doğruluk kombinasyonunun GTO karşılığı üç bulunmuştur.

STO-3G temel seti “tekli ζ ” seti ya da minimal set olarak bilinmektedir. Bu terminoloji her atomik orbital için tek temel fonksiyon olduğunu belirtir. *Double zeta* her atomik orbital için iki, *triple-zeta* her atomik orbital için üç temel fonksiyon olduğunu belirtir. Farklı boyutlarda fonksiyonlara sahip olmak, diğer atomlar yaklaştığında orbitalin büyüyüp küçülmesini sağlar.

Diğer atomlar yaklaştıkça, atomun orbitalleri bir tarafa yönelmek isteyebilir. Eğer bir *s* orbitali *p* orbitali ile karışmışsa, bir yönde polarize olabilir. *p* orbitalleri *d* orbitalleri ile karışmışsa polarize olabilirler. Örnek olarak minimal temel sette hidrojen atomu üzerindeki tek temel fonksiyon *1s* atom orbitalini hesaplayan fonksiyondur. Temel sete polarizasyon eklendiğinde ayrıca *p*-fonksiyonu da temel sete eklenir. Polarizasyon fonksiyonları temel sete esneklik ekler, bu sayede moleküler orbitaller daha asimetric olabilirler. Bu durum atomlar arası bağ açısından önemlidir, çünkü diğer atomlar elektronların çevresini değiştirip küresel simetriyi bozarlar.

Split Valance (SV) temel setleri iki ya da daha fazla temel seti her valans atomik orbitale 2 STO uygular ama iç kabuk atomik orbitaline tek STO uygular. SV'nin temel seti iç kabuk atomik orbitalleri için minimaldir, valance atomik orbitaller için ikili zeta (üçlü, dörtlü...) kullanır. Split Valance set her atomik valance atomik orbital için kullanılan STO sayısına göre isimlendirilirler [40].

3.7. Elektron Korelasyonu

Moleküler orbitaller, *Hartree-Fock* teorisinde *Fock* matriksinin eigenvektörleridir. *Hartree-Fock* sadece bir yaklaşımdır ama dalga fonksiyonlarını tek Slater determinantı olarak belirttiğinden ve her elektronun diğer elektronlar ile ortalama yük dağılımı ile etkileştiğinden tam doğru sonuçlar alınamayabilir.

Elektronlar *Coulomb* yasasına göre birbirlerini iterler. *Hartree-Fock* elektron-elektron arasındaki bu itme yerine, her elektronun itmesi ile oluşan ortalama elektron yükü bulutuyla değiştirmektedir. Bu durum hem dalga fonksiyonunda hem de enerjide hataya neden olmaktadır. Bu enerji hatasına toplam korelasyon enerjisi denir. Enerjideki toplam hata her elektron çifti için ortalama 1 eV kadardır. Dağılma kuvvetleri elektron korelasyonu nedeniyle olduğundan *Hartree-Fock*, *Van der Waals* komplekslerinde sorun teşkil etmektedir [31, 33, 41].

Korelasyon enerjisi, gerçek enerji ve Hartree-Fock enerjisi arasındaki enerjidir.

$$E_{corr} = -E_{exact} - E_{HF}^{\infty} \quad (3.14)$$

Normalde E_{exact} tam enerjisi bilinmemektedir, ancak bazen verilen tek elektron temel setinden hesaplanabilir. Bu sayede temel set korelasyon enerjisini hesaplanabilir.

$$E_{corr}^{basis} = E_{exact}^{basis} - E_{HF}^{basis} \quad (3.15)$$

Birçok durumda, korelasyon enerjisini farklı fiziksel kökenlere sahip iki bölüme ayırmak daha uygundur. Bağların kırıldığı ve oluştuğu kimyasal reaksiyonlar için ve çoğu uyarılma durumu için, korelasyon enerjisinin büyük kısmı *Hartree-Fock* konfigürasyonunun yanı sıra sadece birkaç ekstra konfigürasyon ekleyerek elde edilebilir. Korelasyon enerjisinin bu kısmı, farklı konfigürasyonlar arasındaki dejenerasyondan kaynaklanmaktadır. Korelasyon

enerjisinin ikinci kısmının fiziksel kökeni, elektronların hareketinin dinamik korelasyonudur [41].

3.8. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Çok atomlu moleküllerin birden fazla çekirdeğe sahip olmalarından dolayı kuantum kimyasal hesaplamaları çift atomlu moleküllere göre daha zordur. Çift atomlu moleküllerin elektronik dalga fonksiyonları sadece çekirdekler arası uzaklığa bağlıdır. Fakat çok atomlu moleküllerde birden fazla parametre devreye girmektedir.

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT, *Density functional theory*) metodu, elektronların korelasyonlu hareketinin yaklaşık olarak uygulanması dolayısıyla *Hartree-Fock* göre daha gelişmiştir. Elektron korelasyonu uygulaması diğer korelasyonlu dalga fonksiyonu metotlarına göre daha kolaydır (MP2, CCSD, CCSD(T)) [31-33].

Hohenberg-Kohn teoreminin ilk ilkesine göre çok elektronlu sistemlerin temel halinin özellikleri sadece elektron yoğunluğuna bağlıdır. İkinci teorem ise temel hal enerjisini minimize eden elektron yoğunluğunun sistemin doğru elektron yoğunluğu olduğunu belirtir [42, 43].

Yoğunluğun fonksiyonunu nasıl kinetik enerji olarak hesaplayacağımız bilinmemektedir. Bundan dolayı *Kohn-Sham YFT* en yaygın kullanılan yaklaşım biçimidir. Bu prosedür, yoğunluğun kinetik enerjisini, yoğunluğa karşılık gelen tek *slater determinantı* halinde dalga fonksiyonu olarak hesaplamaktır. *Hartree-Fock*'a benzerliğinden dolayı *slater determinantının* kinetik enerjilerini nasıl hesaplandığı bilinmektedir [44].

Yoğunluk fonksiyoneli metotlarında, molekülün enerjisi elektron yoğunluğunun fonksiyoneliidir. Elektron yoğunluğu ise elektronun pozisyonunu belirten (elektronun x, y, z eksenleri) değişkenlerin fonksiyonudur. Elektron sayısına bakılmaksızın, elektron yoğunluk fonksiyonu daima bu üç değişken üzerine kuruludur. Elektron yoğunluğunun *F* fonksiyoneli bize molekülün enerjisini verir. Burada elektron sayısını arttırdığımızda matematiksel sorun yaşanmamaktadır.

YFT yönteminde amaç F fonksiyoneli bulmaya çalışmaktır ve bu yaklaşımlarla yapılmaktadır. Bundan dolayıdır ki birçok YFT metodu olmakta dolayısıyla birçok yaklaşım yöntemi bulunmaktadır.

Elektron yoğunluklarını matematiksel olarak gösteren ve moleküler enerjileri ile bağlantılarını tanımlayan *Kohn-Sham* teorisi en basit biçimde aşağıdaki formülle gösterilebilir.

$$E_{DFT}[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.16)$$

Denklem 3.16'de E enerji, T elektronların kinetik enerjisi, E_{ne} çekirdek-elektron çekim enerjisi, J elektron-elektron itme enerjisi, E_{xc} elektron-elektron itme-korelasyon enerjisini belirtmektedir. Denklem incelendiğinde tüm terimlerin ρ 'nin fonksiyoneli (elektron yoğunluğu), yani üç pozisyonadan oluşan (x, y, z) fonksiyon olduğu görülmektedir. $-T$, E_{ne} , J ve E_{xc} fonksiyoneldir ve amaç bu dört fonksiyonelin değerini bulmaktır.

Elektron değişim korelasyonu hesaplamak için birçok yöntem bulunmaktadır. Elektron korelasyonu, moleküldeki ya da atomdaki bir elektronun diğer elektronları nasıl gördüğünü belirler. Denklem 3.16'deki ilk üç değer *ab initio* ya da *semi-empirical* metodlar ile belirlenebilir ki bu durum YFT'yi sınıflandırmada sorun çıkarmaktadır. Bazı kimyagerler *ab initio*, bazılarıysa *semi empirical* metodları tercih etmektedir.

3.9. Çok Konfigürasyonlu Metotlar

Çok Konfigürasyonlu Kendi İçinde Tutarlı Alan (*Multi-Configurational Self-Consistent Field, MCSCF*) kimyasal sistemi açıklamada tek elektron konfigürasyonunun açıklamada yeterli olmadığı durumlarda kullanılan yaklaşım biçimidir. Bu olay genelde bağ oluşan ya da bağ kırıldığı reaksiyonlarda, diradikallerde ve ilk sıra geçiş metallerinde görülür [31, 33, 45].

Unrestricted Hartree-fock niteliksel olarak gerçek enerji eğilimi verirken, sonuçlar sayısal olarak kaliteli değildir. Ayrıca dalga fonksiyonu, spin operatörünün eigen fonksiyonu değildir. Spin eigen fonksiyonunu korumak üzere, kapalı kabuk molekülünde tek bir kovalent bağın homolitik olarak kırılması için sıfır dereceli dalga fonksiyonuna en az iki

determinant dahil etmek gerekir. Çünkü ayrışma sırasında iki dejenere elektron konfigürasyonu olması gerekir.

MCSCF yönteminde, *CI* formatındaki dalga fonksiyonunu *Slater* determinantlarının lineer bir kombinasyonu olarak yazar. *CI* katsayıları, *CI* dalga fonksiyonlarında her zamanki gibi değişken olarak belirlenir. Bununla birlikte, orbitaller *Hartree-Fock* teorisinde olduğu gibi tek bir *Slater* determinantının enerjisini en aza indirenlere değil, *MCSCF* dalga fonksiyonunun *CI* enerjisini en aza indirenlere göre elde edilir.

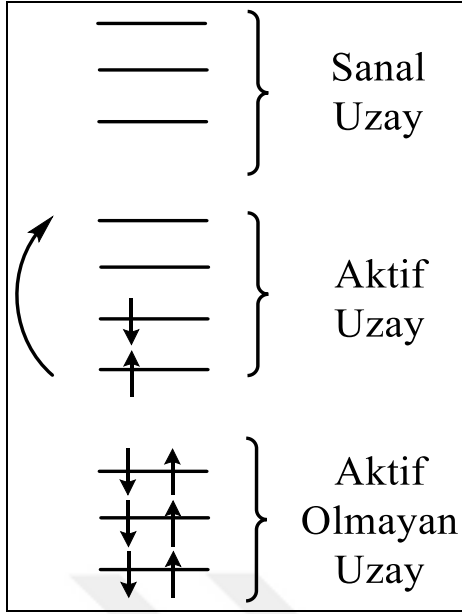
MCSCF dalga fonksiyonu *CI* formattında denklem 3.16'deki gibi yazılır.

$$\Psi_{MCSCF} \Phi_I = \sum_I^{CI} c_I \Phi_I \quad (3.17)$$

Denklem 3.17'de Φ_I kullanıcı tarafından dalga fonksiyonuna dahil edilmek üzere seçilen birbirinden farklı *slater* determinantını gösterir. Eğer bu determinantlar elle seçilmişse genel *MCSCF* dalga fonksiyonudur. Eğer determinantlar belirli aktif orbital kümesi içinde oluşturulabilecek tüm olasılıkların tümü olarak seçilmişse, Kendi İçinde Uyumlu Tam Aktif Uzay (*CASSCF*) dalga fonksiyonudur. *CASSCF* metodunda kullanıcı sadece aktif uzayı seçer. Dalga fonksiyonları *CASSCF* metodunda *MCSCF* metoduna göre sonuca daha kolay yaklaşır.

3.10. Kendi İçinde Uyumlu Tam Aktif Uzay

Kendi İçinde Uyumlu Tam Aktif Uzay (*Complete Active Space Self-Consistent Field*, *CASSCF*), herhangi sayıda determinantın ya da *CSF*'lerin *CI* vektörünün genişlemesinde kullanılmasıyla üç alt uzaya bölünerek tanımlanan özel *MCSCF* yöntemidir [46].

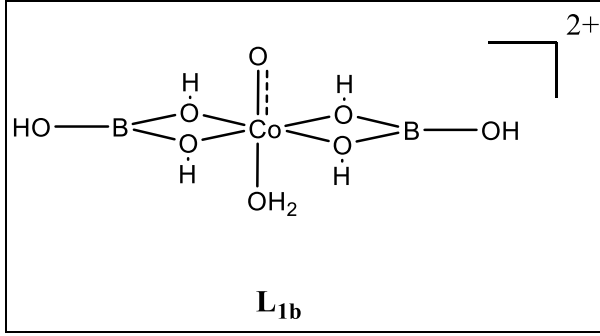


Şekil 3.3. CASSCF yaklaşımında üç orbital alt uzayının şematik gösterimi (Şemadaki ok aktif uzaydaki elektron uyarılmalarını göstermektedir)

Aktif olmayan uzay olarak ifade edilen ilk uzayda tüm orbitaller ikili olarak dolmuştur. Aktif uzay olarak ifade edilen ikinci uzayda ise orbital yüzeyinde *full-CI* açılımı dikkate alınır. Aktif uzaydaki elektron ve orbitaller çalışılan sistem ile ilgili en fazla katkıyı sağlarlar. Orbitallerin doluluk sayısı 0 ile 2 arasında tam sayı olmayan sayılardır. Son olarak sanal uzay ise dolu olmayan orbitalleri ifade eder. Moleküler uzay şematik olarak Şekil 3.3’de gösterilmiştir. Bu metod CI açılımında determinant sayısını ya da *CSF*’leri azaltır. Çünkü bu metod *SRCI* ya da *MRCI* metodlarındaki gibi tüm orbitallerdeki tüm elektronları incelemek yerine *MC* dalga fonksiyonunu belli sayıda elektron ve belli sayıda orbital ile limitler. Bundan dolayı *CASSCF* metodu “kara kutu” metodu olarak nitelendirilemez, çalışılacak aktif orbitaller için sistem ile ilgili ön bilgi gerekmektedir. *CI* açılması, orbital ve elektron sayısı ile katlanarak arttığı için aktif uzaya eklenebilecek elektron ve orbital sayısının sınırlı olması *CASSCF* yöntemini sınırlayan durumlardandır. *CAS* yöntemi konfigürasyon uzayı oluşturulması için tek yöntem değildir ancak birçok kimyasal uygulamada en çok başarılı olan ve kabul gören yöntemdir. [46]

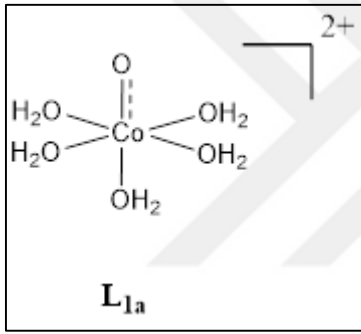
3.11. Hesapsal detaylar

Çalışmamda kobalt merkezli katalizörler ile çalışılmıştır. Şekil 3.4’de L_{1b} ile kobalt-bor yapısı gösterilmiştir. Çalışılan yapı kristal bir yapı olduğu için, yapının kimyasal özelliklerini taşıdığı düşünülmesi bir şekilde yeniden modellendi.



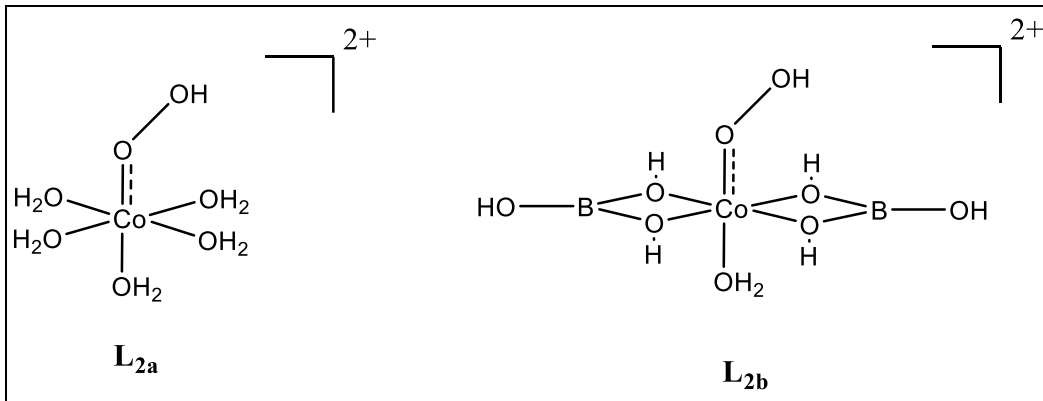
Şekil 3.4. L_{1b} ile temsil edilen Kobalt-bor yapısı

L_{1b} (Şekil 3.4.) yapısına referans karşılaştırma amacıyla kobalt-su yapısı L_{1a} ile gösterilmiştir. Bu yapıda L_{1b}'de (Şekil 3.5.) olduğu gibi kobalt ve kobalta bağlı oksijen arasındaki bağ incelenmiştir.

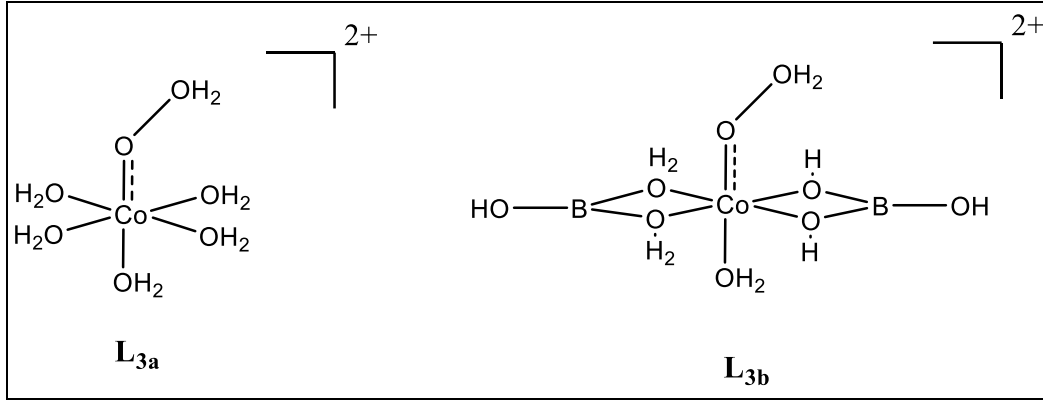


Şekil 3.5. L_{1a} ile temsil edilen kobalt-su yapısı.

L_{1a} ve L_{1b} yapılarının OH ile tepkimeleri L_{2a} ve L_{2b} (Şekil 3.6.), OH₂ ile tepkimeleri ise L_{3a} ve L_{3b} (Şekil 3.7.) ile temsil edilmektedir.

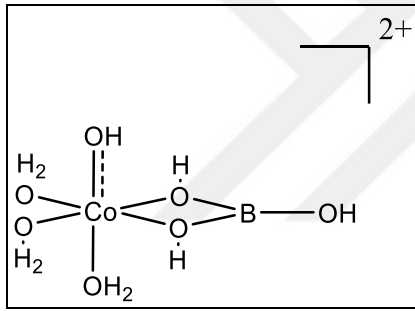


Şekil 3.6. L_{3a} ve L_{3b} yapılarından hidrojen ayrılmasıyla elde edilen ve L_{2a} ve L_{2b} ile temsil edilen yapılarının gösterimi



Şekil 3.7. L_{1a} ve L_{1b} yapılarının H_2O ile tepkimesi sonucu oluşan L_{3a} ve L_{3b} ile temsil edilen yapılarının gösterimi

Son olarak yapıda borun etkisini incelemek için yapının tek tarafında borat olacak şekilde yapı modellenmiştir. Bu yapı Şekil 3.8.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Tek taraflı borun etkisi araştırılan Co-B sistemi

Çalışılan tüm sistemler öncelikle Yoğunluk Fonksiyoneli Yöntemi ile Gaussian09 [47] yazılımı kullanılarak çalışıldı. Çalışılan tüm sistemlerde ilk olarak Minnesota grubu tarafından geliştirilen; geçiş metalleri, inorganik ve organometaller için tasarlanmış M06L fonksiyoneli [48, 49], Becke'nin 3 parametrelili değişim korelasyonlu fonksiyoneli olan B3LYP (*Hartree-Fock* değişim korelasyonunda 3 parametre ve dinamik elektron korelasyonunu geri kazandıran fonksiyonel Lee Yang ve Parr korelasyonunu kullanır) fonksiyonelleri ile Def2TZVP[50], ve LANL2DZ (Los Alamos ECP) [51-53] temel setleri kullanılarak geometri optimizasyonları hesaplamaları yapıldı. Sonraki aşamalarda Grimme'nin D2 dispersiyon modelini kullanan ω B97XD [54] fonksiyonelleri ve MP2 [55] (Møller-Plesset pertürbasyon teorisi) kullanılarak geometri optimizasyonları yapıldı. Optimize edilen sistemlerin tek nokta enerji hesaplarında temel set olarak Dunning'nin korelasyonlu temel setlerinden cc-pVTZ [56, 57] kullanıldı.

CASSCF hesaplamaları için GAMESS-US [58] yazılımı kullanılmıştır. M06L fonksiyoneli ile cc-pVTZ temel seti kullanılarak geometrileri optimize edildi. Aktif yüzey Co'nun *d* orbitalleri ve O'nin *p* orbitalleri dahil olacak şekilde 11 orbitale 11 elektron biçiminde oluşturuldu. CAS doğal orbitalleri (*Natural Orbitals*) dikkatlice analiz edildi. Doğal orbitallerin elektron yoğunlukları 0 ile 2 arasında belirlendi. Doğal orbitaller incelendiğinde Co'nun *3d* ve O'nin *2p* orbitalleri aktif uzay içerisinde olduğu gözlemlendi.



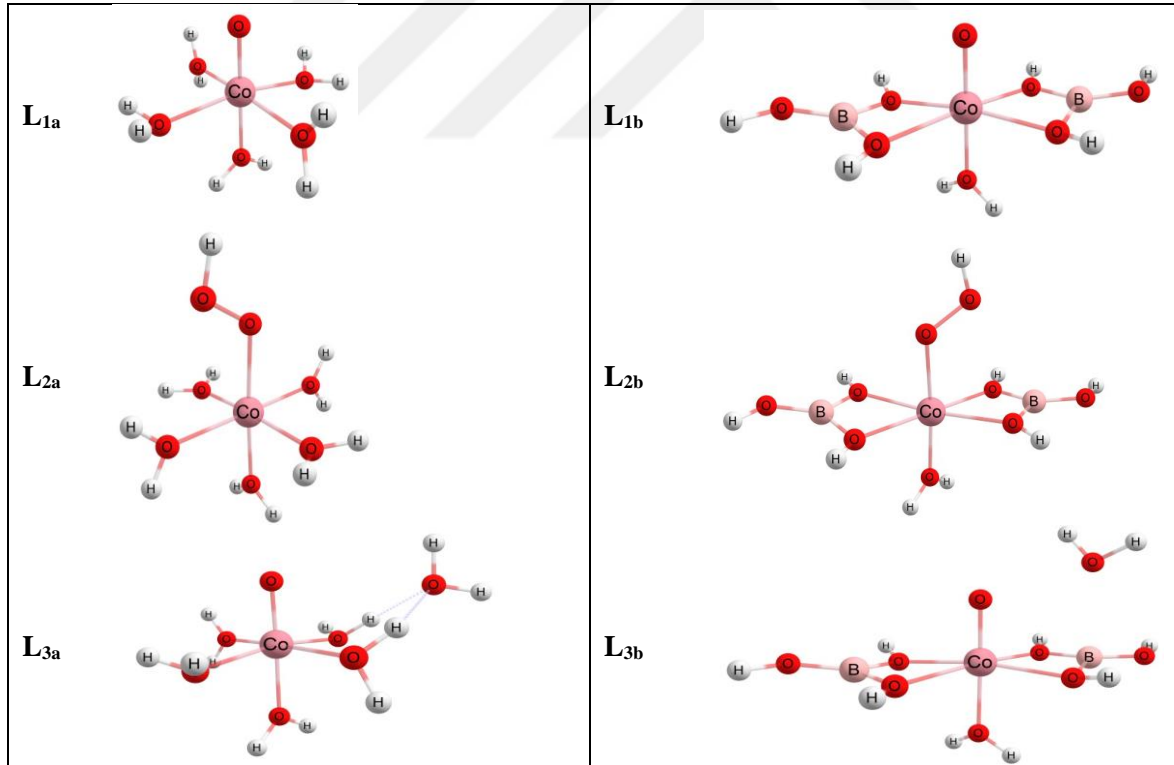


4. BULGULAR VE YORUM

4.1. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi İle Çalışılan Moleküller

Elimizdeki moleküller ilk olarak yoğunluk fonksiyoneli teorisi (YFT) ile çalışılmıştır. Bunun nedeni metodunun hesapsal analizlerde doğru sonuç verirken hesaplama süresinde fazla artış gerektirmemesidir. Bu metodlar çoğu zaman birçok uygulamada standart model olarak düşünülmektedir. Bununla beraber metodların dezavantajlarından birisi modele uygun metodun belirlenmesidir. Çalışılacak metodu seçimde literatür taraması yapılmalıdır.

Çalışmamda öncelikle elektro-katalitik olarak suyun oksidasyonunu gerçekleştiren Co-borat ve Co-okso molekülleri hesaplamalı kimya teknikleri ile modellendi. Oksijen-oksijen bağ oluşumu farklı spin yüzeylerinde UM06L/cc-pVTZ//Def2TZVP teorik seviyesinde çalışıldı.



Şekil 4.1. Çalışılan sistemlerin temel hallerinin optimize durumdaki yapıları

Bu yapılar için uygun YFT metodu bulunması için çeşitli metodlarda denemeler yapılmıştır. Metod seçiminde literatürden elde edilen bilgiler esas alınmıştır. Şekil 4.1’de Co-okso (L1a) ve Co-borat (L1b) yapıları için çalışılan metodlar ve enerjileri verilmiştir.

Çalışılan tüm metodlarda ara spin durumu temel hal olarak bulunmuştur. Şekil 4.1.'de çalışılan sistemlerin temel hallerinin optimize edilmiş yapıları verilmiştir. L_{1a} ve L_{1b} yapıları suyun tepkimeye girmeden önceki yapılarını verirken, L_{2a} , L_{2b} , L_{3a} ve L_{3b} su nükleofilik atağı ve bu atak sonucu ortamdan H^+ kopmasıyla elde edilen yapılardır. L_{3a} yapısı dışındaki yapılarda kobalta bağlı oksijen atomu ile suyun oksijen atomu arasında etkileşim görülmektedir. L_{3a} yapısında katalizörün sadece bir kısmını çalıştırdığımızdan dolayı, suyun oksijen atomu ile kobalta bağlı oksijen atomu tam etkileşimde bulunmamaktadır.

Çizelge 4.1. L_{1a} ve L_{1b} yapılarının çeşitli teorik seviyelerde rölatif enerjileri

	Co-okso (L_{1a}) $\Delta E(\text{kcal mol}^{-1})$			Co-borat(L_{1b}) $\Delta E(\text{kcal mol}^{-1})$		
	2	4	6	2	4	6
2S+1						
UM06L/LANL2DZ	14,6	0,0	4,6	17,9	0,0	6,2
UM06L/Def2TZVP	16,2	0,0	8,2	16,0	0,0	8,8
UB3LYP/Def2TZVP	18,2	0,0	7,4	11,3	0,0	5,7
UWB97XD/Def2TZVP	12,9	0,0	4,1	7,5	0,0	2,1

Çizelge 4.2. Çalışılan sistemlerin UM06L/cc-pVTZ//Def2TZVP seviyesinde rölatif enerjileri

2S+1	L_{1a} $\Delta E(\text{kcal mol}^{-1})$	L_{1b} $\Delta E(\text{kcal mol}^{-1})$	L_{3a} $\Delta E(\text{kcal mol}^{-1})$	L_{3b} $\Delta E(\text{kcal mol}^{-1})$
2	20,2	20,5	23,8	12,9
4	0,0	0,0	0,0	0,0
6	8,1	8,6	8,4	7,5

Çizelge 4.3. L_{1a} ve L_{1b} yapıları için Co–O bağının UM06L/cc-pVTZ//Def2TZVP ve UM06L /cc-pVTZ//LANL2DZ seviyelerinde Ångström (Å) cinsinden uzunlukları

L_{1a}

L_{1b}

	UM06L /cc-pVTZ//LANL2DZ			UM06L/cc-pVTZ//Def2TZVP		
Ligand	2	4	6	2	4	6
L_{1a}	1,887	1,633	1,798	1,613	1,587	1,739
L_{1b}	1,698	1,637	1,835	1,643	1,590	1,734

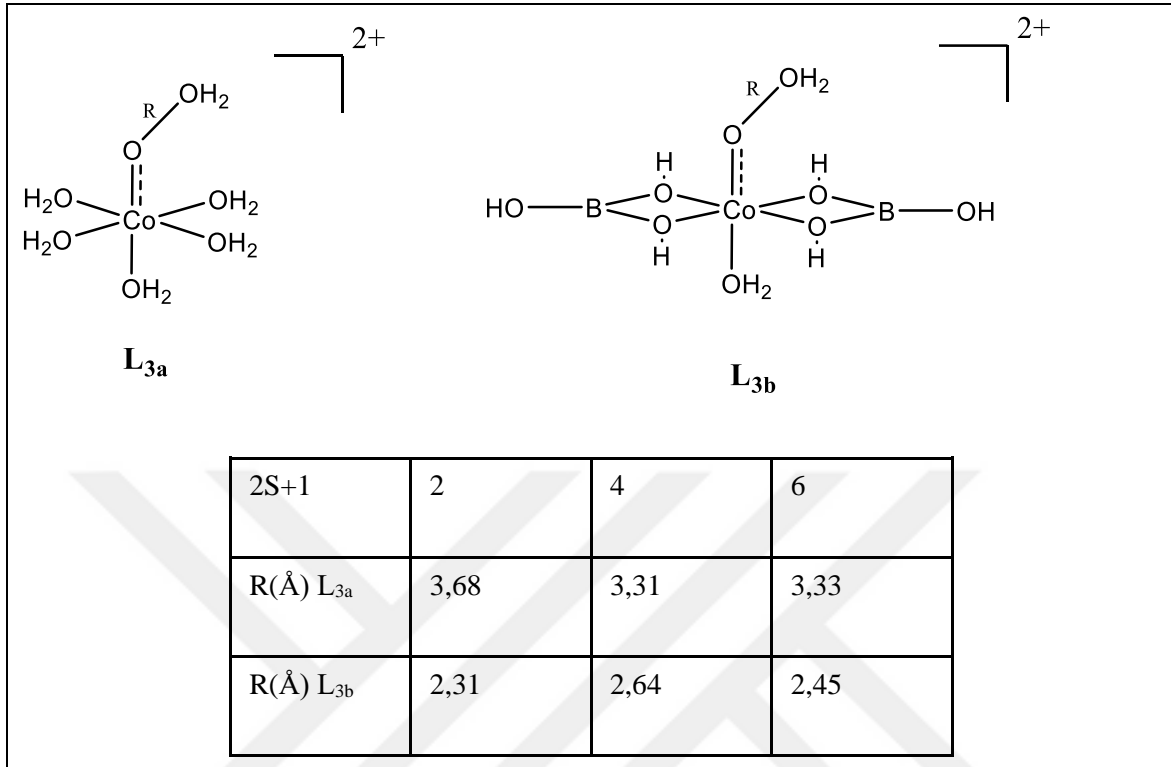
Çizelge 4.4. L_{2a} ve L_{2b} yapıları için O–O bağının UM06L/ cc-pVTZ // Def2TZVP seviyesinde Ångström (Å) cinsinden uzunlukları

L_{2a}

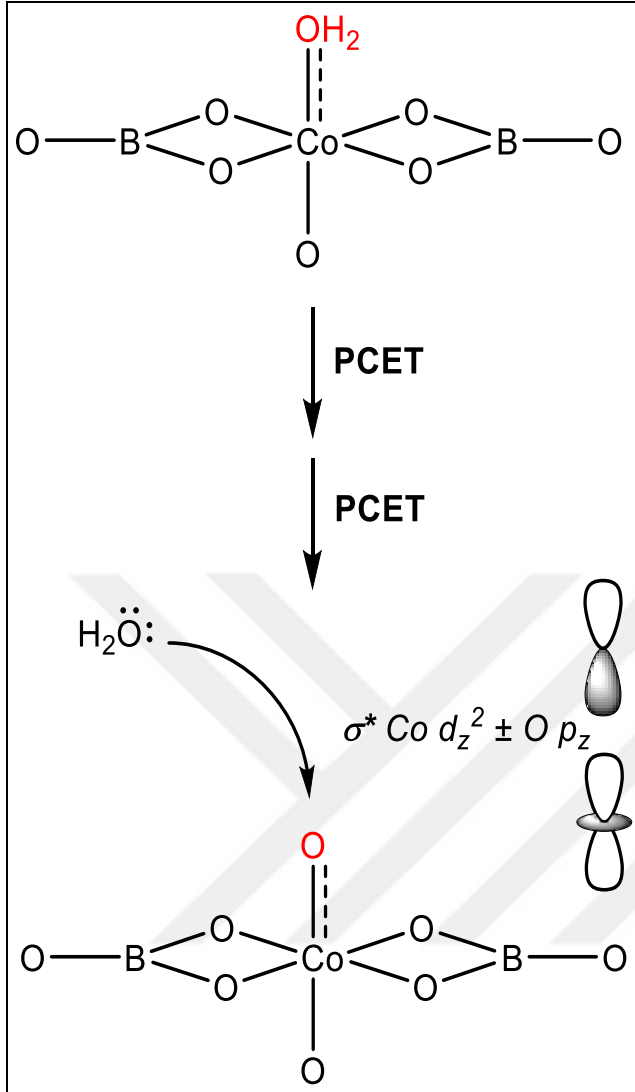
L_{2b}

$2S+1$	1	3	5
R(Å) L_{2a}	1,35	1,31	1,33
R(Å) L_{2b}	1,34	1,31	1,33

Çizelge 4.5. L_{3a} ve L_{3b} yapıları için R bağı için (O–O bağı) UM06L/cc-pVTZ//Def2TZVP seviyesinde Ångström (Å) cinsinden uzunlukları



Bağ uzunluğu atomların birbiri arasındaki uzaklığı tanımlar. Bağ uzunlukları birçok etkene bağlı değişebilir. Bunlar elektron ilgisi, atomların boyutu, elektronegatiflikleri arasındaki fark, molekülün yapısı gibi etkenlere bağlıdır. Bağ uzunluğu bağ enerjisi hakkında bilgi verir. Çizelge 4.3, 4.4 ve 4.5’ de çalışılan sistemlerde çeşitli bağların uzunları *Ångström* cinsinden verilmiştir. Çizelge 4.3’de L_{1a} ve L_{1b} yapıları için Co–O bağı uzunlukları YFT yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Her iki sistem içinde temel halde bağ uzunluklarının daha kısa olduğu ve iki sistem karşılaştırıldığında L_{1b} yapısının bağ uzunluğu L_{1a} yapısının bağ uzunluğu arasında fazla fark olmadığını görüyoruz. Aradaki düşük uzunluk farkı dolayısı ile yapıların benzer olduğu konusunda ön fikire sahip olabiliriz. Çizelge 4.4’de L_{2a} ve L_{2b} temel halde bağ uzunluklarının aynı olduğunu, Çizelge 4.5’de L_{3a} ’nın bağ uzunluğunun L_{3b} ’den daha uzun olduğu görülmektedir. L_{3a} bağ uzunluğunun daha fazla olmasının nedeni, sistemin yapısından dolayı, optimizasyon hesapları sonucu oluşan hatalardan kaynaklanmaktadır.

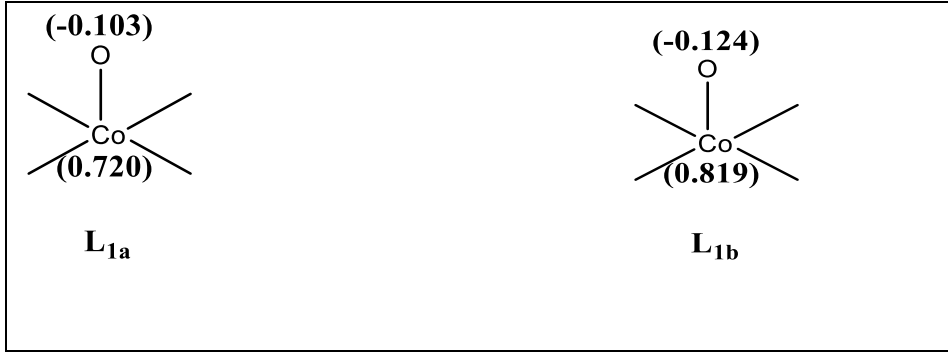


Şekil 4.2. Co–O merkezinde O–O bağı oluşumu

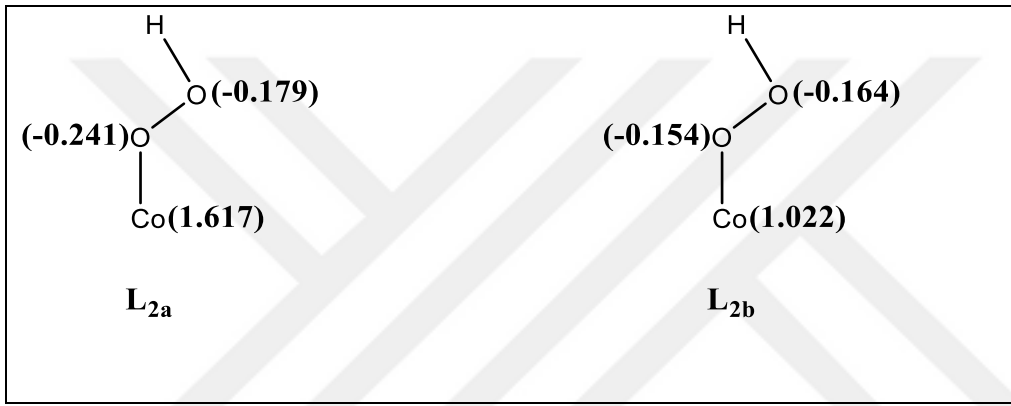
Literatürdeki veriler [30, 59] ve çalışma grubumuzun araştırmaları [11, 18] doğrultusunda suyun oksidasyonu için gereken PCET (*Proton Coupled Electron Transfer*) adımları Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Suyun oksidasyonu, substrata bağlı aqua merkezinden formal $\text{Co}^{\text{IV}}\text{-oxo}/\text{Co}^{\text{III}}\text{-O}\cdot$ parçası $\text{Co}^{\text{II}}(\text{OH}_2) \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}(\text{OH}) \rightarrow \text{Co}^{\text{IV}}(\text{O})/\text{Co}^{\text{III}}\text{-(O}\cdot)$ adımlarını gerçekleştirecektir. $\text{Co}^{\text{IV}}(\text{O})$ adımı sonrası, suyun atağı ile O–O bağı oluşabilir.

4.2. Merz-Kollman Atom Yükleri

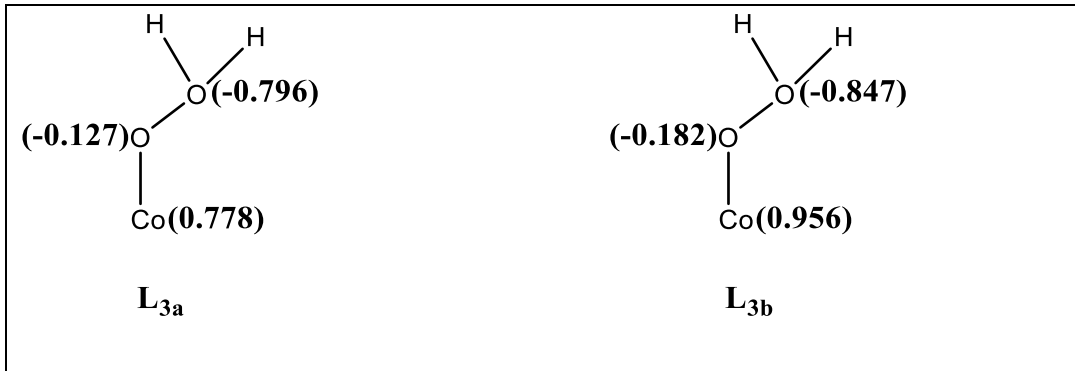
Yapıların *Merz-Kollman* atom yükleri incelenmiştir.



Şekil 4.3. L_{1a} ve L_{1b} temel halleri için UM06L/cc-pVTZ//Def2TZVP teori seviyesinde Merz-Kollman atom yükleri



Şekil 4.4. L_{2a} ve L_{2b} temel halleri için UM06L/cc-pVTZ//Def2TZVP teori seviyesinde Merz-Kollman atom yükleri



Şekil 4.5. L_{3a} ve L_{3b} temel halleri için UM06L/cc-pVTZ//Def2TZVP teori seviyesinde Merz-Kollman atom yükleri

Şekil 4.3, 4.4 ve 4.5'de L_{1a} , L_{1b} , L_{2a} , L_{2b} , L_{3a} ve L_{3b} yapılarının kobalt ve oksijen atomları için Merz-Kollman atom yükleri verilmiştir. L_{1a} , L_{1b} ve L_{2a} , L_{2b} sistemleri için kobalt atomunun yükü boratlı sistemlerde daha yüksek iken L_{2a} ve L_{2b} sistemlerinde bu durum tam tersi olarak görülmektedir.

4.3. Yapıların CASSCF Metodu ile İncelenmesi

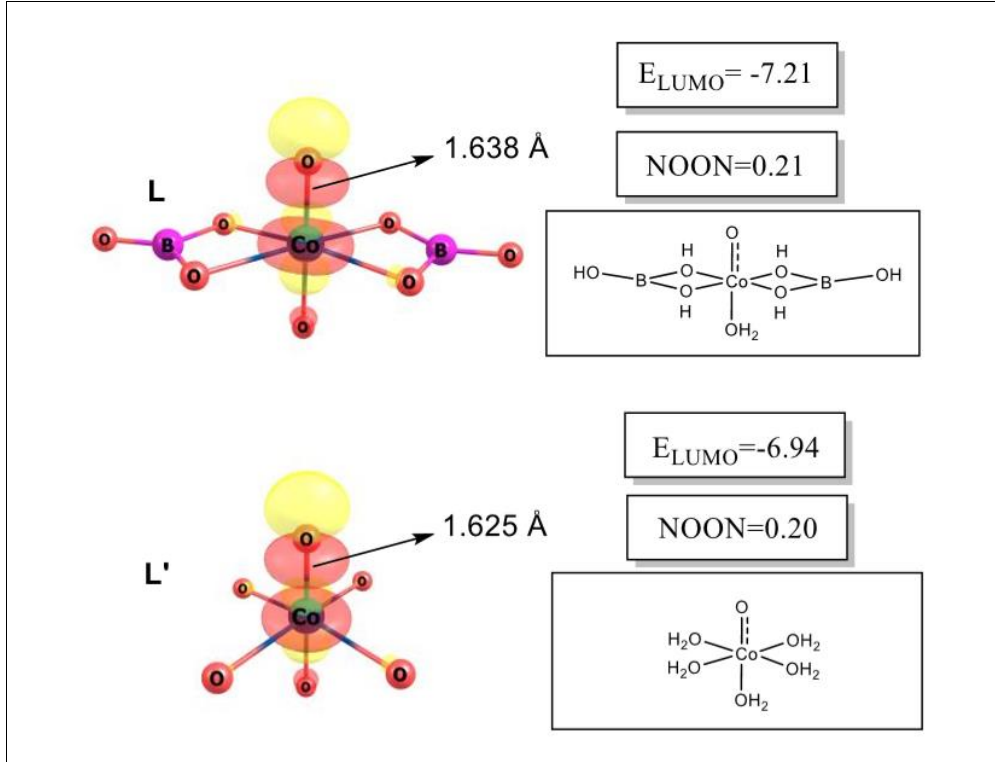
Co-borat katalizörünün katalitik performansını incelemek için Kendi İçinde Uyumlu Tam Aktif Uzay (*Complete Active Space Self Consistent Field*, CASSCF) metodu ile elektronik yapı hesaplamaları yapılmıştır.

Co okso/oksil üzerindeki LUMO enerjisi oksijen-oksijen bağı oluşumunun moleküler temelini anlamak için yararlı bir kuantum tanımlayıcıdır. Şekil 4.6'da gösterildiği üzere LUMO, suyun elektron çiftini kabul edici orbitaldir. Molekül orbital etkileşimlerine göre LUMO'nun Co d_z^2 ve oksijen p_z orbital karakterleri göstermesi beklenir. Bu noktada kuantum kimyasal hesaplamalarımızın iki ana hedefi bulunmaktadır. Bunlar orbital etkileşimlerine göre Co-borat sisteminin elektronik yapı analizlerini yapmak ve bor atomunun Co yüzeyinde elektronik yapıya nasıl özellikler kazandırdığını inceleyerek gelecek hesaplara ışık tutmaktır. Bu amaçlar doğrultusunda Şekil 4.7 ve 4.8 oluşturulmuştur.

Hesaplarımız doğrultusunda L_{1a} ve L_{1b} temel spin halleri dörtlü spin olarak görülmektedir. İncelemelerimizde düşük ve yüksek spin hallerinin enerjileri ile temel hal enerjisi arasındaki farkın fazla olduğu gözlenmiştir. (Çizelge 4.6) Bu nedenle reaktivite ara spin durumundadır.

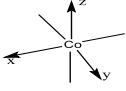
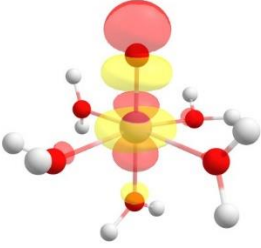
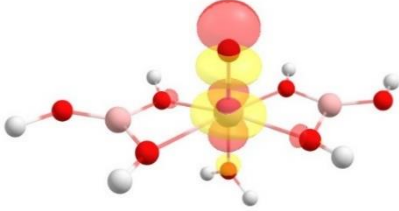
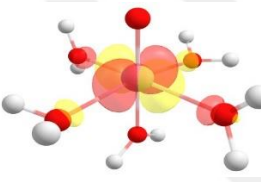
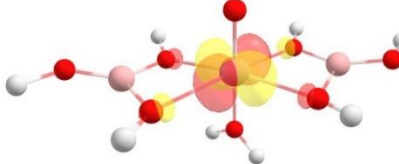
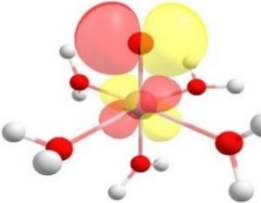
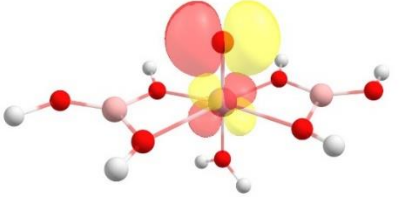
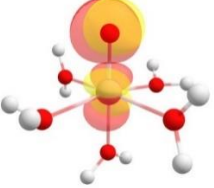
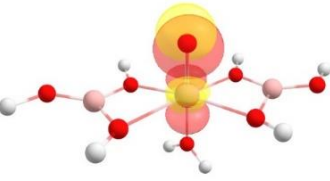
Çizelge 4.6. L_{1a} ve L_{1b} 'nin farklı spin durumlarında MP2 doğrulanmış CAS(11,11) / cc-pVTZ seviyesi kullanılarak elde edilen enerjileri

2S+1	L_{1a} (kkal mol ⁻¹)	L_{1b} (kkal mol ⁻¹)
2	23,20	23,42
6	8,98	19,48
4	0,00	0,00

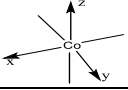
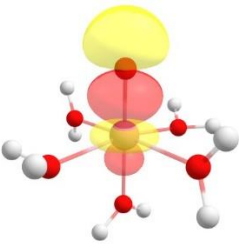
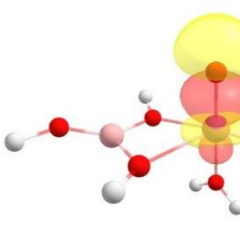
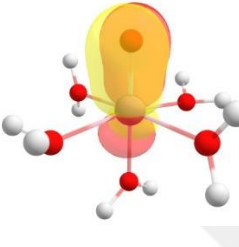
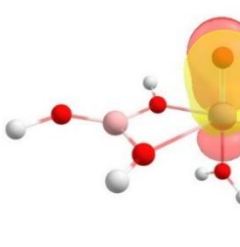
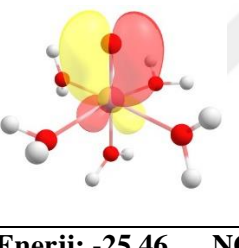
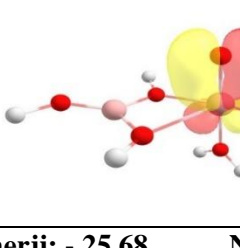
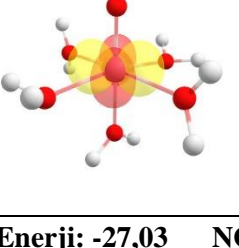
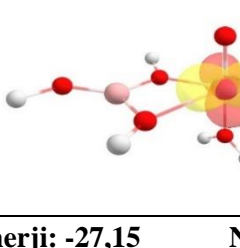


Şekil 4.6. L_{1a} ve L_{1b} 'nin temel hallerinin CAS(11,11)/cc-pVTZ seviyesinde LUMO plotları, Enerjileri (eV) ve NOON değerleri

L_{1a} ve L_{1b} arasındaki önemli farklardan birisi Şekil 4.6'da gösterildiği gibi Co-O bağının borat yapısında daha uzun olmasıdır (1,638 Å ve 1,625 Å). Bu da okso/oksil kısmının metale daha gevşek bağlandığını, bununla beraber oksijen-oksijen bağ oluşumunun daha kolay olacağı hakkında ipucu vermektedir.

L_{1a}		L_{1b}
	44-56 <i>Co d_{z² - O p_z}</i>	
Enerji: -6,94 NOON:0,20		Enerji: -7,21 NOON:0,21
	43-55 <i>Co d_{x²-y²}</i>	
Enerji: -14,67 NOON:1,00		Enerji: -15,03 NOON:1,00
	42-54 <i>Co d_{xz} - O p_x</i>	
Enerji: -17,89 NOON:1,09		Enerji: -18,07 NOON:1,10
	41-53 <i>Co d_{yz} - O p_y</i>	
Enerji: -17,91 NOON:1,09		Enerji: -18,16 NOON:1,10

Şekil 4.7. L_{1a} ve L_{1b}'nin temel hallerinin CAS(11,11)/cc-pVTZ seviyesinde aktif uzay orbital plotları, enerjileri (eV) ve NOON değerleri

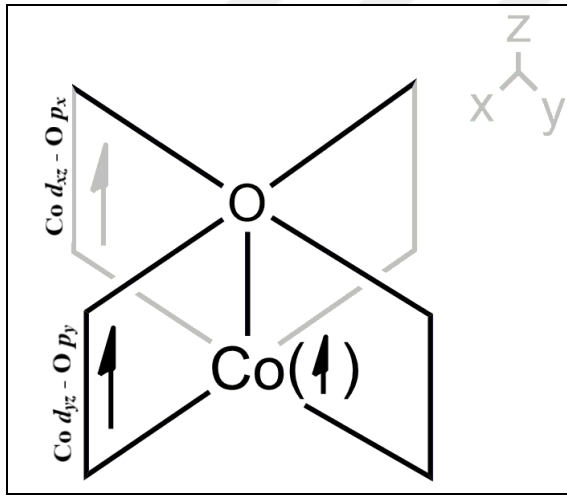
L_{1a}		L_{1b}
	40-52 <i>Co d_z² + O p_z</i>	
Enerji: -24,45 NOON:1,81		Enerji: -24,42 NOON:1,80
	39-51 <i>Co d_{yz} + O p_y</i>	
Enerji: -25,43 NOON:1,89		Enerji: -25,37 NOON:1,88
	38-50 <i>Co d_{xz} + O p_x</i>	
Enerji: -25,46 NOON:1,89		Enerji: -25,68 NOON:1,89
	37-49 <i>Co d_{xy}</i>	
Enerji: -27,03 NOON:1,97		Enerji: -27,15 NOON:1,97

Şekil 4.8. L_{1a} ve L_{1b}'nin temel hallerinin CAS(11,11)/cc-pVTZ seviyesinde aktif uzay orbital plotları, enerjileri (eV) ve NOON değerleri

Şekil 4.7. ve 4.8'de verilen orbitaller elektronik yapı hakkında daha detaylı bilgi sunmaktadır. İki yapı için de Co–O bağı üzerinde üç adet eşleşmemiş elektron bulunmaktadır. Bu benzer sistemler için daha önceki bulgular ile uyumludur.

Simetriye bağılı olarak $Co d_{xy}$ her iki sistem için de en az önem teşkil eden orbitaldir ve elektron çifti içermektedirler. Bu orbitali Co–O bağı üzerinde π bağı takip etmektedir (L_{1b} için 50, 51 and L_{1a} için 38, 39) En yüksek çift elektron içeren orbital $Co dz^2$ ve $O p_z$ orbitalleridir. (Şekil 4.3.3)

Devamında iki sistem için de tek elektron içeren moleküler orbitaller gelmektedir. L_{1b} sistemi için 51 numaralı orbital 53 numaralı orbitale, 50 numaralı orbital ise 54 numaralı orbitale karşılık gelmektedir. Aynı durum L_{1a} sistemi için 41 ve 39 ile 42 ve 38 arasında da gözlenmektedir. Eşleşmemiş orbitaller incelendiğinde ilk olarak $Co d_{yz} - O p_y$ orbitalleri iki yapı için de gözlenmektedir. Bu orbitali $Co d_{xz} - O p_x$ orbitali izlemektedir. Eşleşmemiş bu iki elektronun bulunduğu orbitaller incelendiğinde, orbitallerin birbirlerine dik pozisyonda olduğu ve burdan hareketle elektronların kobalt ya da oksijen üzerinde değil, kobalt–oksijen bağı üzerinde olduğu söylenebilir. Bu durum Şekil 4.9’da daha iyi bir şekilde incelenebilmektedir. Sonuncu eşleşmemiş elektron $Co d_{x^2-y^2}$ orbitalinde kobalt üzerinde bulunmaktadır. Bu bilgileri literatür bilgileri ile uyumludur. [60]



Şekil 4.9. $Co d_{yz} - O p_y$ ve $Co d_{xz} - O p_x$ orbitallerinin *Lozenged orbitalleri* olarak gösterimi.

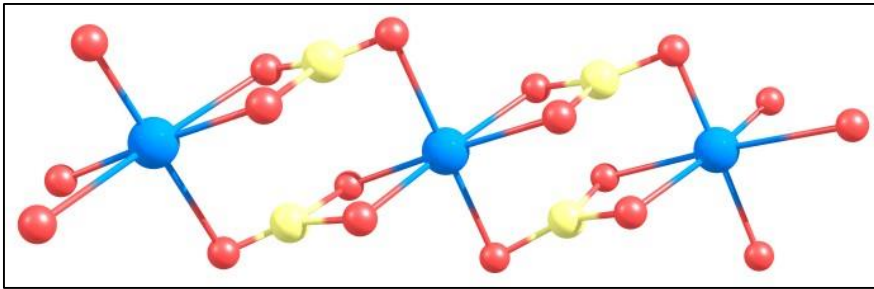
Kısaca hesaplamalar göstermiştir ki dörtlü spin yapısına ait eşleşmemiş üç elektron Co–O bağı üzerinde ve Co üzerinde bulunmaktadır. Bundan dolayı Co merkezi için $Co^{IV}(O)$ ya da $Co^{III}-(O\bullet)$ tanımları eksik tanımlardır ve tamamen yapı incelendiğinde, yapının hibrit $Co^{IV}(O)/Co^{III}-(O\bullet)$ konfigürasyonu olduğunu önermektedir. Dörtlü sistem hibrit özelliğini desteklemek için Co–O bağı derecesine bakılabilir. Co–Borat sistemi için Co–O bağı üzerinde bulunan elektron sayısı 5,57 elektrondur. Bağ yapmayan orbitallerde (53, 54, 56) toplamda 2,41 elektron bulunmaktadır. Hesaplamalar sonucunda bağ derecesi (5,57 – 2,41)

$/ 2=1,58$ olarak bulunmaktadır. (L_{1a} yapısı için bağ derecesi 1.60'dır.) Bağ derecesi bir yandan çift bağ karakteri gösterirken diğer yandan da Co=okso yapısına uzaktır. Son zamanlarda benzer elektronik yapılar ve bunların Co-okso / oksil sistemleri için reaktivite ile ilişkisi gösterilmiştir [60]. Dahası 1,6 bağ derecesi okso duvarının kırılmadığını ama oksijen üzerinde mevcut bir radikal karakter olduğunu göstermektedir [60]. Kısaca yüksek valent ve reaktif kobalt gruplarının hibrit Co-okso/oksil yapısı özelliği gösterdiği görülmektedir.

Su oksidasyonu mekanizmasının doğasını anlamak için kobalt oksijen bağı önemli olduğundan elimizdeki ligandın okso ve ya oksil türü yapısında olduğunu tam olarak tanımlayamayız. Bununla birlikte, kuantum kimyasal hesaplamalarımız ve özellikle yukarıda bahsedilen orbital analizimiz, yapının sadece Co=okso bölgesi olarak belirtilmesinin yanlış olduğunu ve elektronik yapının hibrit tipte olduğunu, dolayısıyla Co-okso / oksil olarak daha iyi bir şekilde adlandırıldığını göstermektedir.

Co-borat sisteminin Co-su sistemine göre performansı incelendiğinde LUMO enerjileri belirleyici rol üstlenmektedir. Şekil 4.6.'da Co d_{z^2} ve O p_z 'den oluşan σ^* moleküler orbital düşük enerjilerde (-7,21 vs -6,94 eV) incelenmiştir. Co-borat yapısının LUMO değerinin daha düşük olduğu, bununla beraber yapının daha fazla elektron ilgisine sahip olacağı için suyun atağı daha kolay olacaktır [18].

4.4. Çalışılan Diğer Sistemler



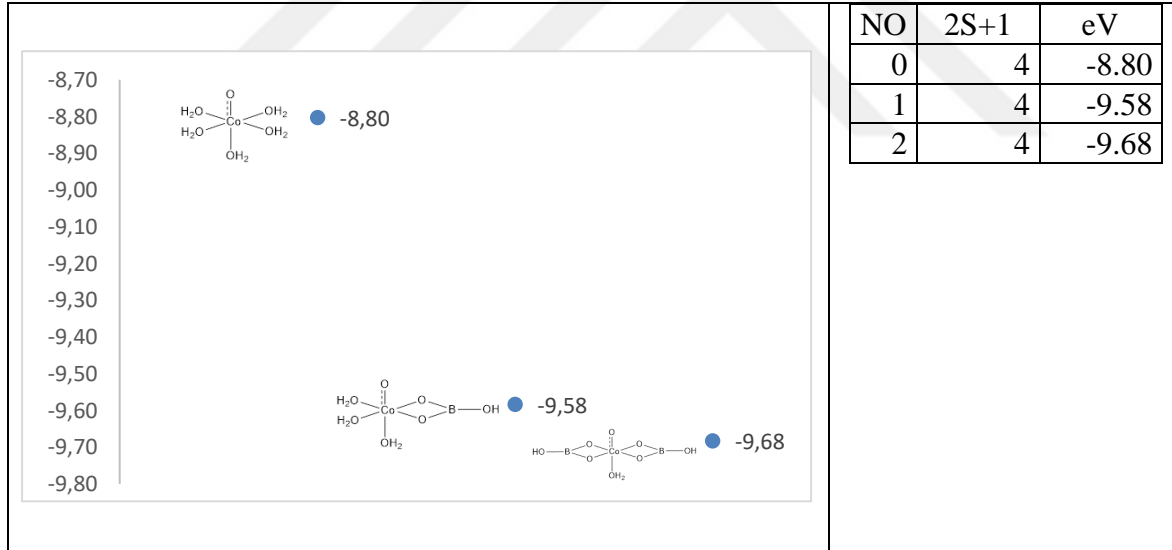
Şekil 4.10. Çalışılan Co merkezli yapının kristal halinin bir kısmı

Hesaplarımızda kristal yapıdan borat iyonu çıkarıldığı zaman da iki tarafı boş kobalt atomu düzeni aldığı görülmektedir. Aktif türün doğası irdelendiğinde, yüzeyde iki boşluk bulunan kobalt atomları da dikkate alınmalıdır. LUMO karakterinin ve enerjisinin kimyasal bozulmalara tepkisi, yani Co bölgesinden bir borat ligandı çıkarıldığı zaman birden fazla

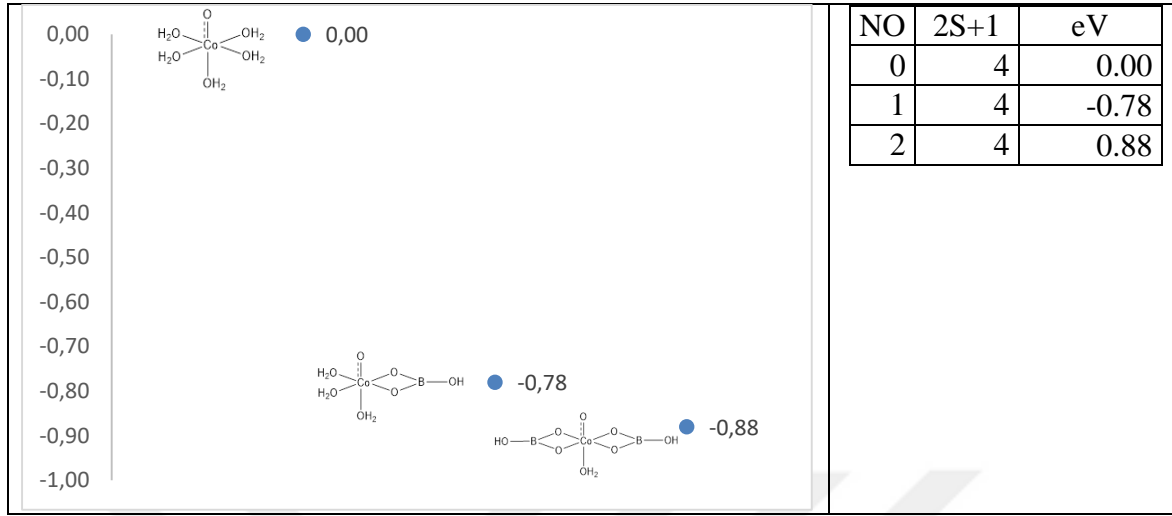
su substratına koordine edilmesi durumunda herhangi bir fark olup olmadığı incelenmiştir. Hesaplamalarda görülmüştür ki LUMO her zaman $Co d_{z^2} + Op_z$ moleküler orbitalidir. Bu durum Co bölgesi çevresinde oluşturulan borat ligandı boşluk sayısından (bir veya iki) bağımsız olarak, reaktivite Co-okso / oksil parçasının etkili bir şekilde değişmeyen elektronik yapısından kaynaklanır. Ayrıca, LUMO'nun elektrofilliğinin borat liganlarının eklenmesiyle arttığı gözlenmiştir. Bu nedenle, O–O bağını oluşturmak için suyun Co–okso / oksil parçasına saldırısı, Co-borat bölgesinde daha kolay olur [18].

Bununla beraber üç borat bağlanmış Co merkezli yapıda göz önünde bulundurulmuştur ve yapının hala $Co d_{z^2} + Op_z$ LUMO düzeninde olduğu gözlenmiştir. Serbest suyun Co-okso / oksil parçasının oksijen atomuna nükleofilik saldırısı, bu nedenle su oksidasyonu mekanizmasındaki ana adımdır.

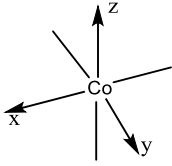
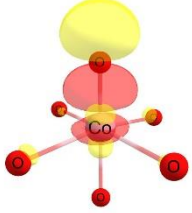
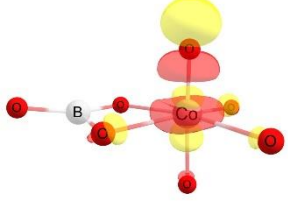
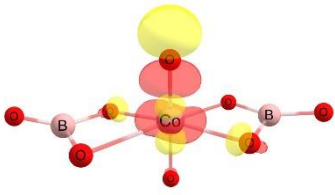
Çizelge 4.7. Çalışılan moleküllerde temel hal durumları için MP2/cc-pVTZ/ /B3LYP/ Def2TZVP seviyesi için LUMO enerjileri (eV)



Çizelge 4.8. Çalışılan moleküllerde temel hal durumları için MP2/ cc-pVTZ // B3LYP/ Def2TZVP teori seviyesi için LUMO enerjileri (eV) farkları



Çizelge 4.7’de kobalt merkezli yapılarda temel hal durumları için MP2/cc-pVTZ//B3LYP/Def2TZVP seviyesinde LUMO enerjileri karşılaştırılmıştır. Temel hal dörtlü spin durumudur. Yapının borat ligandı olmadan LUMO enerjisi -8.80 eV, tek tarafından borat eklendiği zaman -9.58 eV, iki tarafından borat eklendiğinde -9.68 eV olduğunu görmekteyiz. Ayrıca Çizelge 4.8’de yapıların LUMO enerjileri arasındaki farklar gösterilmiştir. LUMO enerjileri arasındaki farklar göstermektedir ki yapıya bor eklendikçe LUMO enerjisi düşmektedir. Bu sonuçlar ise sisteme borat ligandı eklendikçe elektron ilgisinin arttığı, dolayısıyla O–O bağının daha kolay oluşacağını gösterir.

		E_{LUMO} (eV)	-8.80	0.00
		E_{LUMO} (eV)	-9.58	-0.78
		E_{LUMO} (eV)	-9.68	-0.88

Şekil 4.11. Çalışılan moleküllerde temel hal durumları için MP2 /cc-pVTZ // B3LYP / Def2TZVP teori seviyesi için LUMO plotları ve Enerjileri (eV) ve enerji farkları

Şekil 4.11’de Co merkezli yapılarda temel hal durumları için MP2/cc-pVTZ//B3LYP/Def2TZVP seviyesinde LUMO plotları gösterilmektedir. Şekilde gösterildiği üzere LUMO orbitali her zaman $Co d_{z^2} + O p_z$ orbitalidir. Bu durum hesaplarımızın birbiri ile uyumlu olduğunu göstermektedir.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada kobalt merkezli katalizörün elektronik yapısı incelenmiştir. CASSCF yöntemi ile çalışılan ve incelenen yapıda görülmüştür ki kobalt–oksijen üzerindeki eşleşmemiş elektronların bir tanesi kobalt üzerinde, iki tanesi birbirine dik konumda kobalt–oksijen bağı üzerindedir. Bağ derecesi de dikkate alınarak inceleme sonucunda kobalt–oksijen bağının kobal–okso ya da kobalt–oksil yapıları yerine, hibrit kobalt–okso/oksil olduğunu söylemek daha doğru olur. Yapının aktifliğini incelemek için LUMO’ları incelememiz gereklidir. Kobalt–borat ve kobalt–su yapılarında LUMO’lara baktığımızda kobalt–borat yapısının daha elektronegatif olduğunu görmekteyiz. Bunun nedeni kobalt merkezi çevresindeki borik asitin, kobalt–oksijen merkezinin elektron ilgisini artırmasıdır. Bu durum ise katalizörün aktifliği arttırmakta ve suyun nükleofilik atağının kobalt–borat yapısına daha kolay olacağını göstermektedir. Ayrıca kobalt–borat ve kobalt–su yapısı için bağ uzunlukları karşılaştırıldığında, kobalt–borat bağ uzunluğunun daha fazla olduğu, bu da oksijenin daha kolay kopacağını göstergesidir. Yapılan hesaplamaların deneysel verilerle uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Katalizörümüz kristal bir yapı olduğu için bazı bölgelerinde bozulmalar olabilir. Bunu incelemek için kobalt-borat merkezli yapı, tek ve iki tarafı boş olacak şekilde tekrar oluşturulmuştur. Hesaplamalar göstermiştir ki tüm yapılarda kobalt–oksijen merkezi $Co\ dz^2 - O\ pz$ orbital düzenindedir. Burdan yola çıkarak kobalt–oksijen bölümünün, çevresindeki borata bağlı olmadan yapısını koruduğunu söyleyebiliriz.

Boratin katalizöre etkisi de incelenmiştir. Yapıya borat eklendikçe LUMO’nun düştüğü, dolayısıyla elektron ilgisinin arttığı gözlenmiştir.

Bu çalışmada, deneysel verilerle orantılı olarak borat gruplarının kobalt bazlı katalizörlere dahil edilmesinin, verimli katalizörlerin geliştirilmesinde uygun bir yöntem olduğu gösterilmiştir.



KAYNAKLAR

1. Hall, D. O. and Rao, K. K. (1993). *Photosynthesis* (Fourth Edition). Cambridge: Cambridge University Press, 122.
2. Fenton, J. M., Pellin, M. J., Govindjee and Kaufmann, K. (1979). Primary photochemistry of the reaction center of photosystem I. *Federation of European Biochemical Societies Letters*, 100, 1-4.
3. Najafpour, M. M., Moghaddam, A. N. and Allakhverdiev, S. I. (2012). Biological water oxidation: lessons from nature. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics*, 1817(8), 1110-1121.
4. Barber, J. (2017). Photosynthetic water splitting by the Mn₄Ca₂O_x catalyst of photosystem II: its structure, robustness and mechanism. *Quarterly Reviews of Biophysics*, 50, 13
5. Yamaguchi, K., Yamanaka, S., Isobe, H., Saito, T., Kanda, K., Umena, Y., Kawakami, K., Shen, J.-R., Kamiya, N., Okumura, M., Nakamura, H., Shoji, M. and Yoshioka, Y. (2013). The nature of chemical bonds of the CaMn₄O₅ cluster in oxygen evolving complex of photosystem II: Jahn-Teller distortion and its suppression by Ca doping in cubane structures. *International Journal of Quantum Chemistry*, 113(4), 453-473.
6. Ashley, D. C. and Baik, M. H., (2016) The electronic structure of [Mn(V)=O]: What is the connection between oxyl radical character, physical oxidation state, and reactivity? *American Chemical Society Catalysis*, 6(10), 7202-7216.
7. Das, D., Pattanayak, S., Singh, K. K., Garai, B. and Sen Gupta, S., (2016). Electrocatalytic water oxidation by a molecular cobalt complex through a high valent cobalt oxo intermediate. *Chemical Communications*, 52(79), 11787-11790.
8. Jiao, F. and Frei, H., (2009). Nanostructured cobalt oxide clusters in mesoporous silica as efficient oxygen-evolving catalysts. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(10), 1841-1844.
9. Schilling, M. and Lubner, S. (2019). Chapter Two - Insights into artificial water oxidation—A computational perspective trans. *Advances in Inorganic Chemistry*, 74, 61-114.
10. Turhan, E. A., Nune, S. V. K., Ülker, E., Şahin, U., Dede, Y. and Karadas, F., (2018). Water oxidation electrocatalysis with a cobalt-borate-based hybrid system under neutral conditions. *Chemistry – A European Journal*, 24(41), 10372-10382
11. Alsaç, E. P., Ülker, E., Nune, S. V. K., Dede, Y. and Karadas, F., (2018). Tuning the electronic properties of prussian blue analogues for efficient water oxidation electrocatalysis: Experimental and computational studies. *Chemistry – A European Journal*, 24(19), 4856-4863.
12. Ye, S., Ding, C. and Li, C. (2019). Chapter one - Artificial photosynthesis systems for catalytic water oxidation Trans.) *Advances in Inorganic Chemistry*, 74, 3-59.

13. Lee, Y., Suntivich, J., May, K. J., Perry, E. E. and Shao-Horn, Y. (2012). Synthesis and activities of rutile IrO₂ and RuO₂ nanoparticles for oxygen evolution in acid and alkaline solutions. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(3), 399-404.
14. Esswein, A. J., McMurdo, M. J., Ross, P. N., Bell, A. T. and Tilley, T. D., (2009). Size-dependent activity of Co₃O₄ nanoparticle anodes for alkaline water electrolysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(33), 15068-15072.
15. Kanan, M. W. and Nocera, D. G. (2008). In situ formation of an oxygen-evolving catalyst in neutral water containing phosphate and Co²⁺. *Science*, 321(5892), 1072-1075.
16. Wasylenko, D. J., Palmer, R. D., Schott, E. and Berlinguette, C. P. (2012). Interrogation of electrocatalytic water oxidation mediated by a cobalt complex. *Chemical Communications*, 48(15), 2107-2109.
17. Schilling, M., Patzke, G. R., Hutter, J. and Luber, S. (2016). Computational investigation and design of cobalt aqua complexes for homogeneous water oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(15), 7966-7975.
18. Turhan, E. A., Nune, S. V. K., Ulker, E., Sahin, U., Dede, Y. and Karadas, F., (2018). Water oxidation electrocatalysis with a cobalt-borate-based hybrid system under neutral conditions. *Chemistry*, 24(41), 10372-10382.
19. Kim, H., Park, J., Park, I., Jin, K., Jerng, S. E., Kim, S. H., Nam, K. T. and Kang, K., (2015). Coordination tuning of cobalt phosphates towards efficient water oxidation catalyst. *Nature Communications*, 6(1), 8253.
20. Li, S., Wang, Y., Peng, S., Zhang, L., Al-Enizi, A. M., Zhang, H., Sun, X. and Zheng, G., (2016). Co-Ni-Based Nanotubes/Nanosheets as efficient water splitting electrocatalysts. *Advanced Energy Materials*.
21. Gong, M. and Dai, H. (2015). A mini review of NiFe-based materials as highly active oxygen evolution reaction electrocatalysts. *Nano Research*, 8(1), 23-39.
22. Blakemore, J. D., Schley, N. D., Balcells, D., Hull, J. F., Olack, G. W., Incarvito, C. D., Eisenstein, O., Brudvig, G. W. and Crabtree, R. H., (2010). Half-sandwich iridium complexes for homogeneous water-oxidation catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 132(45), 16017-16029.
23. Sit, P. H. L., Car, R., Cohen, M. H. and Selloni, A., Simple, (2011). Unambiguous Theoretical Approach to Oxidation State Determination via First-Principles Calculations. *Inorganic Chemistry*, 50(20), 10259-10267.
24. Thom, A. J. W., Sundstrom, E. J. and Head-Gordon, M., (2009). LOBA: A localized orbital bonding analysis to calculate oxidation states, with application to a model water oxidation catalyst. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(47), 11297-11304.
25. Aullón, G. and Alvarez, S., (2009). Oxidation states, atomic charges and orbital populations in transition metal complexes. *Theoretical Chemistry Accounts*, 123(1), 67-73.

26. Vidossich, P. and Lledós, A., (2014). The use of localised orbitals for the bonding and mechanistic analysis of organometallic compounds. *Dalton Transactions*, 43(29), 11145-11151.
27. Reeves, K. G. and Kanai, Y. (2014). Theoretical oxidation state analysis of Ru-(bpy)₃: Influence of water solvation and Hubbard correction in first-principles calculations. *The Journal of Chemical Physics*, 141(2), 024305.
28. Klooster, W. T., Koetzle, T. F., Siegbahn, P. E. M., Richardson, T. B. and Crabtree, R. H. (1999). Study of the N–H···H–B dihydrogen bond including the crystal structure of BH₃NH₃ by neutron diffraction. *Journal of the American Chemical Society*, 121(27), 6337-6343
29. Crandell, D. W., Ghosh, S., Berlinguette, C. P. and Baik, M. H. (2015). How a [Co(IV) a bond and a half O](2+) fragment oxidizes water: involvement of a biradicaloid [Co(II)-(O)](2+) species in forming the O-O bond. *ChemSusChem*, 8(5), 844-52.
30. Mattioli, G., Giannozzi, P., Amore Bonapasta, A. and Guidoni, L., (2013). Reaction pathways for oxygen evolution promoted by cobalt catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 135(41), 15353-63,
31. Cramer, C. J. (2002). *Essentials of computational chemistry: Theories and models* West sussex. England, New York: J. Wiley, 120-250.
32. Lewars, E. G. (2011). *Computational chemistry - Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*. Berlin: Springer, 60-110.
33. Jensen, F. (2007). *Introduction to computational chemistry* (2nd Edition). New Jersey: Wiley, 50-86.
34. Shin, S., (1955). A new method of drawing the potential energy surface. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 28(7), 450-453.
35. İnternet: Sherrill, C. D. (2000). *Introduction to Hartree-Fock Molecular Orbital Theory*. School of Chemistry and Biochemistry Georgia Institute of Technology. URL: <http://vergil.chemistry.gatech.edu/courses/chem6485/pdf/hf-intro.pdf>, Son Erişim Tarihi: 05.04.2019.
36. Roothaan, C. C. J. (1951). New developments in molecular orbital theory. *Reviews of Modern Physics*, 23(2), 69-89.
37. Pople, J. A. and Nesbet, R. K., (1954). Self-consistent orbitals for radicals. *The Journal of Chemical Physics*, 22(3), 571-572.
38. Collins, J. B., Schleyer, P. v. R., Binkley, J. S. and Pople, J. A., (1976). Self-consistent molecular orbital methods. XVII. Geometries and binding energies of second-row molecules. A comparison of three basis sets. *The Journal of Chemical Physics*, 64(12), 5142-5151.
39. Hehre, W. J., Stewart, R. F. and Pople, J. A., (1969). Self-consistent molecular-orbital methods. i. use of gaussian expansions of slater-type atomic orbitals. *The Journal of Chemical Physics*, 51(6), 2657-2664.

40. Levine, I. N. (2000). *Quantum chemistry* (5th edition). New York: City University of New York, 32-65.
41. İnternet: Sherrill, C. D. *Introduction to Electron Correlation*. School of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology. URL: <http://vergil.chemistry.gatech.edu/courses/chem6485/pdf/intro-e-correlation.pdf>, Son Erişim Tarihi: 11.06.2019.
42. Hohenberg, P. and Kohn, W., (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B), B864-B871.
43. Kohn, W. and Sham, L. J., (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133-A1138.
44. Pople, J. A., Gill, P. M. W. and Johnson, B. G., (1992). Kohn—Sham density-functional theory within a finite basis set. *Chemical Physics Letters*, 199(6), 557-560.
45. İnternet: Sherrill, C. D. (2004). The Multiconfigurational Self-Consistent-Field Method *School of Chemistry and Biochemistry Georgia Institute of Technology*. URL: <http://vergil.chemistry.gatech.edu/notes/mcscf.pdf>, Son Erişim Tarihi: 14.07.2019.
46. İnternet: Townsend, J., Kirkland, J. K. and Vogiatzis, K. D. (2019). Chapter 3 - Post-Hartree-Fock methods: configuration interaction, many-body perturbation theory, coupled-cluster theory Trans.). In Blinder, S. M. and House, J. E. (Ed.) *Mathematical Physics in Theoretical Chemistry* (ed., Vol. pp. 63-117). Elsevier. URL: https://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/toulouse/enseignement/introduction_pt_cc.pdf, Son Erişim Tarihi: 14.07.2019.
47. İnternet: M. J. Frisch, G. W. T., 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, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, (2009). *Gaussian 09 Gaussian, Inc., Wallingford CT*. URL: <https://gaussian.com/g09citation/>, Son Erişim Tarihi: 14.07.2019.
48. Dunning, T. H. and Hay, P. J. (1977). Methods of electronic structure theory. H. F. Schaefer (Ed.). *Modern theoretical chemistry*. New York: Plenum Press, 1.
49. Zhao, Y. and Truhlar, D. G., (2006). A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 125(19), 194101.

50. Weigend, F. and Ahlrichs, R. (2005). Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(18), 3297-3305.
51. Hay, P. J. and Wadt, W. R., (1985). Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *The Journal of Chemical Physics*, 82(1), 270-283.
52. Wadt, W. R. and Hay, P. J. (1985). Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi. *The Journal of Chemical Physics*, 82(1), 284-298.
53. Hay, P. J. and Wadt, W. R. (1985). Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *The Journal of Chemical Physics*, 82(1), 299-310.
54. Chai, J. D. and Head Gordon, M., (2008). Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(44), 6615-6620.
55. Frisch, M. J., Head-Gordon, M. and Pople, J. A., (1990). A direct MP2 gradient method. *Chemical Physics Letters*, 166(3), 275-280.
56. Kendall, R. A., Jr., T. H. D. and Harrison, R. J., (1992). Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. *The Journal of Chemical Physics*, 96(9), 6796-6806.
57. Dunning Jr, T. H. (1989). Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of Chemical Physics*, 90(2), 1007-1023.
58. Schmidt, M. W., Baldridge, K. K., Boatz, J. A., Elbert, S. T., Gordon, M. S., Jensen, J. H., Koseki, S., Matsunaga, N., Nguyen, K. A., Su, S., Windus, T. L., Dupuis, M. and Montgomery Jr, J. A., (1993). General atomic and molecular electronic structure system. *Journal of Computational Chemistry*, 14(11), 1347-1363.
59. Wasylenko, D. J., Palmer, R. D. and Berlinguette, C. P., (2013). Homogeneous water oxidation catalysts containing a single metal site. *Chemical Communications*, 49(3), 218-227.
60. Wang, B., Lee, Y.-M., Tcho, W.-Y., Tussupbayev, S., Kim, S.-T., Kim, Y., Seo, M. S., Cho, K.-B., Dede, Y., Keegan, B. C., Ogura, T., Kim, S. H., Ohta, T., Baik, M.-H., Ray, K., Shearer, J. and Nam, W. (2017). Synthesis and reactivity of a mononuclear non-haem cobalt(IV)-oxo complex. *Nature Communications*, 8(1), 14839.





EKLER

EK-1. ${}^4L_{1a}$ 'nın UM061/LANL2DZ seviyesinde optimize yapısı

Atom	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Co	-0.000001000000	0.000009000000	-0.132317000000
O	2.044417000000	0.291614000000	-0.106373000000
O	-0.306990000000	1.994557000000	0.062787000000
O	-2.044417000000	-0.291613000000	-0.106370000000
O	0.306990000000	-1.994555000000	0.062697000000
O	-0.000011000000	0.000048000000	-1.765314000000
O	0.000013000000	-0.000063000000	1.827027000000
H	0.122075000000	-0.804989000000	2.366369000000
H	-0.122066000000	0.804792000000	2.366473000000
H	2.587801000000	0.379464000000	-0.913723000000
H	2.586856000000	0.393389000000	0.698098000000
H	1.187162000000	-2.378686000000	-0.122806000000
H	-0.398116000000	-2.641378000000	-0.139669000000
H	-2.586844000000	-0.393465000000	0.698099000000
H	-2.587814000000	-0.379373000000	-0.913720000000
H	-1.187162000000	2.378707000000	-0.122666000000
H	0.398118000000	2.641396000000	-0.139520000000

EK-2. ${}^4L_{1b}$ 'nin UM061/LANL2DZ seviyesinde optimize yapısı

Atom	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Co	0.142747000000	-0.033831000000	-0.178622000000
O	-1.343232000000	1.350023000000	-0.172568000000
O	1.612724000000	-1.409118000000	-0.459406000000
O	2.153159000000	0.727545000000	-0.337336000000
O	-1.872968000000	-0.789712000000	-0.060609000000
O	-0.005182000000	0.005382000000	-2.120805000000
O	0.269478000000	-0.067840000000	1.453194000000
B	-2.465861000000	0.480202000000	0.017832000000
B	2.750861000000	-0.540509000000	-0.409548000000
O	-3.674768000000	0.962437000000	0.195634000000
O	3.973161000000	-1.020865000000	-0.446905000000
H	-4.546377000000	0.569705000000	0.348707000000
H	4.857173000000	-0.626776000000	-0.416942000000
H	-0.545201000000	0.650361000000	-2.615006000000
H	0.449464000000	-0.619481000000	-2.716408000000
H	2.614013000000	1.580744000000	-0.263205000000
H	-2.322499000000	-1.645421000000	0.046820000000
H	1.697986000000	-2.375234000000	-0.354047000000
H	-1.404207000000	2.310606000000	-0.013023000000

EK-3. ${}^3L_{2a}$ 'nın UM061/LANL2DZ seviyesinde optimize yapısı

Atom	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Co	-0.283506000000	0.217160000000	0.112560000000
O	-0.352291000000	0.105881000000	2.208531000000
O	0.992796000000	1.865153000000	0.195357000000
O	0.046627000000	-0.033667000000	-1.938018000000
O	-1.595436000000	-1.425139000000	0.029766000000
O	1.524052000000	-0.978880000000	0.441068000000
O	-1.977966000000	1.359970000000	-0.058538000000
H	-2.867684000000	0.974278000000	-0.156961000000
H	-2.018658000000	2.333742000000	-0.072935000000
H	0.349992000000	-0.257147000000	2.780821000000
H	-1.100578000000	0.413384000000	2.753367000000
H	-1.918382000000	-1.906445000000	0.813654000000
H	-1.727360000000	-1.965367000000	-0.770980000000
H	-0.562520000000	0.220887000000	-2.655376000000
H	0.870787000000	-0.408658000000	-2.303701000000
H	1.441738000000	2.265924000000	-0.571163000000
H	1.273522000000	2.304341000000	1.018984000000
O	2.291330000000	-1.195280000000	-0.684690000000
H	3.103758000000	-1.695215000000	-0.384762000000

EK-4. ${}^3L_{2a}$ 'nin UM061/LANL2DZ seviyesinde optimize yapısı

Atom	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Co	0.088375000000	-0.047119000000	-0.345594000000
O	-1.441938000000	1.398062000000	-0.051975000000
O	1.619777000000	-1.511192000000	-0.405289000000
O	2.139931000000	0.633714000000	-0.264455000000
O	-1.932238000000	-0.758980000000	-0.112961000000
O	-0.012230000000	0.115533000000	-2.356872000000
O	0.350134000000	-0.196654000000	1.784871000000
B	-2.520633000000	0.501158000000	0.119888000000
B	2.730629000000	-0.646032000000	-0.273412000000
O	-3.740119000000	0.915800000000	0.419373000000
O	3.969904000000	-1.100136000000	-0.201435000000
H	-4.577966000000	0.451314000000	0.553812000000
H	4.827991000000	-0.663557000000	-0.107257000000
H	-0.785352000000	0.451839000000	-2.846566000000
H	0.702574000000	-0.118582000000	-2.977139000000
H	2.625735000000	1.471255000000	-0.191144000000
H	-2.403896000000	-1.607299000000	-0.092569000000
H	1.736820000000	-2.476864000000	-0.423373000000
H	-1.565013000000	2.357182000000	0.053603000000
O	-0.776241000000	-0.014953000000	2.557219000000
H	-0.476260000000	-0.102445000000	3.508476000000

EK-5. L_{3a}'nın UM06l/LANL2DZ seviyesinde optimize yapısı

Atom	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Co	-0.218272000000	0.070749000000	0.000000000000
O	-0.339383000000	0.126088000000	2.086537000000
O	0.739840000000	1.901808000000	0.000000000000
O	-0.339383000000	0.126088000000	-2.086537000000
O	-1.589908000000	-1.450880000000	0.000000000000
O	1.147137000000	-0.896555000000	0.000000000000
O	-1.884849000000	1.249147000000	0.000000000000
H	-2.800656000000	0.914200000000	0.000000000000
H	-1.850914000000	2.223887000000	0.000000000000
H	0.284196000000	-0.312748000000	2.693172000000
H	-1.020981000000	0.619010000000	2.578314000000
H	-1.760880000000	-1.979215000000	0.802456000000
H	-1.760880000000	-1.979215000000	-0.802456000000
H	-1.020981000000	0.619010000000	-2.578314000000
H	0.284196000000	-0.312748000000	-2.693172000000
H	1.200744000000	2.219940000000	-0.799576000000
H	1.200744000000	2.219940000000	0.799576000000
O	3.302366000000	-0.955947000000	0.000000000000
H	3.488895000000	-1.491735000000	-0.802119000000
H	3.488895000000	-1.491735000000	0.802119000000

EK-6. L_{3b}'nin UM061/LANL2DZ seviyesinde optimize yapısı

Atom	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Co	0.150875000000	-0.035248000000	-0.111094000000
O	-1.392925000000	1.401020000000	-0.183046000000
O	1.653403000000	-1.454723000000	-0.437957000000
O	2.177454000000	0.690738000000	-0.297076000000
O	-1.895928000000	-0.756463000000	-0.051969000000
O	0.013315000000	0.008264000000	-2.118922000000
O	0.279663000000	-0.066169000000	1.564334000000
B	-2.482534000000	0.515894000000	0.016414000000
B	2.768128000000	-0.577486000000	-0.408230000000
O	-3.712171000000	0.972168000000	0.196011000000
O	4.006056000000	-1.033509000000	-0.490804000000
H	-4.558908000000	0.526701000000	0.338912000000
H	4.869532000000	-0.596777000000	-0.486776000000
H	-0.583981000000	0.602764000000	-2.608143000000
H	0.508926000000	-0.568496000000	-2.728181000000
H	2.647055000000	1.538409000000	-0.241003000000
H	-2.365385000000	-1.601692000000	0.030558000000
H	1.765072000000	2.420407000000	-0.391335000000
H	-1.507175000000	2.363230000000	-0.093937000000
O	-0.994575000000	0.189068000000	3.186103000000
H	-0.785911000000	-0.645242000000	3.663343000000
H	-0.559987000000	0.947953000000	3.636225000000

EK-7. ${}^4L_{1a}$ 'nın UM061/Def2TZVP seviyesinde optimize yapısı

Atom	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Co	-0.000181000000	-0.000160000000	-0.155525000000
O	1.911204000000	0.881383000000	-0.081689000000
O	-0.999641000000	1.766369000000	0.074116000000
O	-1.911638000000	-0.880770000000	-0.082787000000
O	1.001081000000	-1.765805000000	0.073498000000
O	0.000182000000	0.000295000000	-1.742642000000
O	-0.000972000000	-0.001075000000	1.856254000000
H	0.389761000000	-0.685499000000	2.415329000000
H	-0.390161000000	0.684351000000	2.415190000000
H	2.331779000000	1.236393000000	-0.877146000000
H	2.247706000000	1.391594000000	0.666967000000
H	1.949843000000	-1.719078000000	-0.120839000000
H	0.675881000000	-2.562768000000	-0.370927000000
H	-2.247145000000	-1.392755000000	0.665113000000
H	-2.332033000000	-1.234975000000	-0.878714000000
H	-1.948672000000	1.720965000000	-0.119227000000
H	-0.673807000000	2.562918000000	-0.370582000000

EK-8. ${}^4L_{1b}$ 'nin UM061/Def2TZVP seviyesinde optimize yapısı

Atom	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Co	0.124058000000	-0.044789000000	-0.199538000000
O	-1.364717000000	1.341185000000	-0.260683000000
O	1.585316000000	-1.430003000000	-0.490346000000
O	2.145853000000	0.700025000000	-0.476276000000
O	-1.919777000000	-0.784323000000	-0.102447000000
O	-0.042928000000	-0.063022000000	-2.190226000000
O	0.264683000000	-0.025905000000	1.383860000000
B	-2.455210000000	0.486549000000	0.032426000000
B	2.705702000000	-0.565629000000	-0.422903000000
O	-3.632506000000	0.976364000000	0.332931000000
O	3.921590000000	-1.046515000000	-0.340965000000
H	-4.399111000000	0.427819000000	0.525120000000
H	4.706809000000	-0.492108000000	-0.302862000000
H	-0.578565000000	0.546822000000	-2.712613000000
H	0.327444000000	-0.733766000000	-2.777392000000
H	2.666494000000	1.504091000000	-0.373229000000
H	-2.412358000000	-1.580520000000	0.124563000000
H	1.693911000000	-2.350124000000	-0.214616000000
H	-1.418220000000	2.268566000000	0.006608000000

EK-9. L_{2a}'nın UM06l/Def2TZVP seviyesinde optimize yapısı

Atom	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Co	-0.139819000000	0.111219000000	0.091802000000
O	-0.458050000000	0.105166000000	2.219762000000
O	0.882069000000	1.885808000000	0.246949000000
O	0.178601000000	0.118007000000	-2.032891000000
O	-1.300890000000	-1.572519000000	-0.094461000000
O	1.557673000000	-1.007111000000	0.566476000000
O	-1.898948000000	1.256001000000	-0.253854000000
H	-2.795911000000	0.909085000000	-0.317249000000
H	-1.971511000000	2.214718000000	-0.186545000000
H	0.088116000000	-0.309856000000	2.897312000000
H	-1.193197000000	0.521514000000	2.683139000000
H	-1.626171000000	-2.111689000000	0.636567000000
H	-1.418435000000	-2.083864000000	-0.904059000000
H	-0.416223000000	0.558321000000	-2.650465000000
H	0.881320000000	-0.274153000000	-2.562782000000
H	1.363516000000	2.319344000000	-0.467867000000
H	1.158957000000	2.299829000000	1.073291000000
O	2.315484000000	-1.392756000000	-0.430835000000
H	3.056033000000	-1.898468000000	-0.021050000000

EK-10. L_{2b}'nin UM06l/Def2TZVP seviyesinde optimize yapısı

Atom	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Co	0.084909000000	-0.032455000000	-0.246687000000
O	-1.424175000000	1.392902000000	0.044918000000
O	1.599999000000	-1.475204000000	-0.280278000000
O	2.206939000000	0.650217000000	-0.357770000000
O	-2.028617000000	-0.724876000000	-0.159027000000
O	-0.051624000000	0.053373000000	-2.259255000000
O	0.394359000000	-0.067726000000	1.810606000000
B	-2.536317000000	0.545265000000	0.077160000000
B	2.720861000000	-0.636364000000	-0.288954000000
O	-3.748459000000	1.014895000000	0.301031000000
O	3.942439000000	-1.130811000000	-0.240368000000
H	-4.524027000000	0.448058000000	0.305388000000
H	4.722336000000	-0.570239000000	-0.258140000000
H	-0.771530000000	-0.293983000000	-2.798973000000
H	0.599526000000	0.437617000000	-2.857964000000
H	2.787316000000	1.413790000000	-0.289226000000
H	-2.597286000000	-1.498120000000	-0.102583000000
H	1.742917000000	-2.427868000000	-0.259878000000
H	-1.565800000000	2.340856000000	0.144172000000
O	-0.667974000000	-0.177782000000	2.569561000000
H	-0.325804000000	-0.209503000000	3.493466000000

EK-11. L_{3a}'nın UM06l/Def2TZVP seviyesinde optimize yapısı

Atom	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Co	-0.343051000000	0.004599000000	-0.115612000000
O	1.021862000000	1.519178000000	0.335396000000
O	-1.677816000000	1.515454000000	-0.490868000000
O	-1.744145000000	-1.540306000000	-0.450784000000
O	0.936767000000	-1.356532000000	0.651533000000
O	0.210145000000	-0.103876000000	-1.600759000000
O	-1.108763000000	0.077799000000	1.747961000000
H	-0.714755000000	-0.373374000000	2.505877000000
H	-1.746894000000	0.730302000000	2.064225000000
H	1.938778000000	1.236484000000	0.122026000000
H	1.052158000000	1.931157000000	1.208293000000
H	1.865128000000	-1.137921000000	0.379633000000
H	0.773273000000	-2.278551000000	0.405444000000
H	-2.496699000000	-1.746606000000	0.117106000000
H	-1.934034000000	-1.900676000000	-1.326381000000
H	-2.416138000000	1.350465000000	-1.094753000000
H	-1.260123000000	2.333743000000	-0.800504000000
O	3.197183000000	-0.107430000000	-0.164008000000
H	3.524464000000	-0.201003000000	-1.068848000000
H	3.995351000000	-0.102477000000	0.381632000000

EK-12. L_{3b}'nin UM06l/Def2TZVP seviyesinde optimize yapısı

Atom	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Co	0.306827000000	-0.084492000000	-0.109697000000
O	-1.145255000000	1.316867000000	0.003232000000
O	1.737809000000	-1.464160000000	-0.593494000000
O	2.324151000000	0.659236000000	-0.511560000000
O	-1.726136000000	-0.808581000000	0.065771000000
O	0.020592000000	0.024679000000	-2.093250000000
O	0.575522000000	-0.158929000000	1.463015000000
B	-2.230110000000	0.460802000000	0.323685000000
B	2.864592000000	-0.610475000000	-0.585475000000
O	-3.422132000000	0.956438000000	0.574920000000
O	4.080391000000	-1.103279000000	-0.647894000000
H	-4.174144000000	0.389609000000	0.766733000000
H	4.865114000000	-0.547796000000	-0.653539000000
H	-0.656246000000	0.576004000000	-2.505302000000
H	0.272771000000	-0.665734000000	-2.719026000000
H	2.866608000000	1.451355000000	-0.444243000000
H	-2.204243000000	-1.602132000000	0.325861000000
H	1.868906000000	-2.398734000000	-0.389499000000
H	-1.155179000000	2.220793000000	0.340498000000
O	-1.666997000000	0.333347000000	2.768188000000
H	-1.279248000000	-0.289287000000	3.393915000000
H	-1.993523000000	1.054025000000	3.321557000000

EK-13. ${}^4L_{1a}$ 'nın uWB97XD/Def2TZVP seviyesinde optimize yapısı

Atom	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Co	-0.000269000000	-0.000222000000	-0.127669000000
O	-1.762678000000	-1.143565000000	-0.056912000000
O	1.091697000000	-1.699618000000	0.063382000000
O	1.762193000000	1.143152000000	-0.058569000000
O	-1.092155000000	1.699325000000	0.062407000000
O	-0.000577000000	-0.000871000000	-1.696680000000
O	0.000102000000	0.000607000000	1.871811000000
H	-0.427792000000	0.665234000000	2.424050000000
H	0.428234000000	-0.663528000000	2.424458000000
H	-2.250493000000	-1.448262000000	-0.830570000000
H	-2.237922000000	-1.423364000000	0.732649000000
H	-2.009797000000	1.700673000000	-0.239287000000
H	-0.696751000000	2.535228000000	-0.217288000000
H	2.237741000000	1.423636000000	0.730566000000
H	2.249698000000	1.447199000000	-0.832677000000
H	2.009247000000	-1.701234000000	-0.238591000000
H	0.696194000000	-2.535778000000	-0.215404000000

EK-14. ${}^4L_{1a}$ 'nın uwb97xd/Def2TZVP seviyesinde optimize yapısı

Atom	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Co	-0.19988800000	0.14669300000	0.11281300000
O	-0.36157900000	0.20329000000	2.11971700000
O	0.90762700000	1.85609200000	0.17946600000
O	-0.04259200000	0.09140100000	-1.89199100000
O	-1.40041900000	-1.49308100000	0.04016800000
O	1.56897500000	-1.05845500000	0.45096000000
O	-1.97898000000	1.35200100000	-0.08455300000
H	-2.88131300000	1.02394300000	-0.14249000000
H	-2.01750200000	2.31301700000	-0.08217400000
H	0.19291800000	-0.24510700000	2.76595300000
H	-1.08312900000	0.64305300000	2.57963500000
H	-1.63090300000	-2.03552500000	0.80072600000
H	-1.53862500000	-2.01783700000	-0.75452500000
H	-0.63791800000	0.57096000000	-2.47627200000
H	0.65690500000	-0.31032500000	-2.41636500000
H	1.38275300000	2.23976400000	-0.56381200000
H	1.27417800000	2.22263500000	0.99024200000
O	2.25791400000	-1.39352800000	-0.59758200000
H	3.02180100000	-1.91407200000	-0.27293000000

EK-15. ${}^4L_{1a}$ 'nın UB3LYP/Def2TZVP seviyesinde optimize yapısı

Atom	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Co	-0.000247000000	-0.000245000000	-0.122322000000
O	-1.725432000000	-1.220687000000	-0.065295000000
O	1.105253000000	-1.705392000000	0.081127000000
O	1.725142000000	1.219994000000	-0.067012000000
O	-1.105712000000	1.705115000000	0.079946000000
O	-0.000527000000	-0.000939000000	-1.704095000000
O	0.000069000000	0.000595000000	1.887450000000
H	-0.430158000000	0.668390000000	2.443261000000
H	0.430666000000	-0.666687000000	2.443593000000
H	-2.224286000000	-1.476486000000	-0.856413000000
H	-2.278653000000	-1.396375000000	0.710260000000
H	-2.000846000000	1.742297000000	-0.295367000000
H	-0.666553000000	2.541494000000	-0.148097000000
H	2.278407000000	1.396849000000	0.708246000000
H	2.223522000000	1.475410000000	-0.858553000000
H	2.000126000000	-1.742873000000	-0.294783000000
H	0.665901000000	-2.541848000000	-0.146268000000

EK-16. ${}^4L_{1b}$ 'nin UB3LYP/Def2TZVP seviyesinde optimize yapısı

Atom	x(Å)	y(Å)	z(Å)
27	0.001384000	-0.048156000	0.000754000
8	1.743642000	0.079539000	-0.960347000
8	-1.740827000	0.079728000	0.961715000
8	-1.914564000	0.020359000	-1.248878000
8	1.917697000	0.021720000	1.250253000
8	0.000977000	1.938962000	0.000026000
8	0.001675000	-1.643310000	0.001324000
5	2.683128000	-0.068071000	0.107218000
5	-2.680066000	-0.069300000	-0.105898000
8	3.957635000	-0.239122000	-0.164198000
8	-3.954457000	-0.241223000	0.165500000
1	4.648386000	-0.344722000	0.502264000
1	-4.645054000	-0.347806000	-0.500966000
1	0.614731000	2.498494000	-0.499018000
1	-0.613193000	2.498505000	0.498547000
1	-2.28564600	-0.079775000	-2.135849000
1	2.288933000	-0.077733000	2.137235000
1	-1.994934000	-0.208176000	1.853197000
1	1.997956000	-0.207745000	-1.851969000

EK-17. L_{2a}'nın UB3LYP/Def2TZVP seviyesinde optimize yapısı

Atom	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Co	-0.202663000000	0.177489000000	0.103610000000
O	-0.355311000000	0.215014000000	2.217284000000
O	0.920179000000	1.955795000000	0.182580000000
O	0.021259000000	0.082447000000	-1.999740000000
O	-1.412808000000	-1.542977000000	0.001325000000
O	1.602627000000	-0.987845000000	0.394040000000
O	-1.988412000000	1.339967000000	0.047406000000
H	-2.869402000000	1.001918000000	-0.164634000000
H	-2.030627000000	2.305767000000	0.016864000000
H	0.262412000000	-0.155705000000	2.863384000000
H	-1.102685000000	0.586959000000	2.705748000000
H	-1.846878000000	-1.967144000000	0.754786000000
H	-1.422805000000	-2.173367000000	-0.732340000000
H	-0.588342000000	0.476009000000	-2.639329000000
H	0.746027000000	-0.319800000000	-2.498251000000
H	1.525093000000	2.279789000000	-0.499181000000
H	1.096271000000	2.458598000000	0.990169000000
O	2.175399000000	-1.521916000000	-0.660814000000
H	2.960888000000	-2.016076000000	-0.325922000000

EK-18. L_{2b}'nin UB3LYP/Def2TZVP seviyesinde optimize yapısı

Atom	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Co	0.069967000000	-0.063592000000	-0.186546000000
O	-1.475242000000	1.124211000000	-0.044213000000
O	1.614539000000	-1.243281000000	-0.435496000000
O	2.456009000000	0.826687000000	-0.220235000000
O	-2.260434000000	-0.969290000000	-0.117978000000
O	-0.003562000000	0.144857000000	-2.118953000000
O	0.307326000000	-0.316877000000	1.619152000000
B	-2.654019000000	0.327933000000	0.058414000000
B	2.819677000000	-0.484637000000	-0.316315000000
O	-3.804105000000	0.942882000000	0.283545000000
O	3.965231000000	-1.149251000000	-0.322907000000
H	-4.645117000000	0.476123000000	0.356392000000
H	4.823295000000	-0.715259000000	-0.247729000000
H	-0.650760000000	0.687235000000	-2.591079000000
H	0.453332000000	-0.434529000000	-2.745044000000
H	3.122543000000	1.522455000000	-0.168286000000
H	-2.903181000000	-1.689241000000	-0.116034000000
H	1.678150000000	-2.205243000000	-0.342270000000
H	-1.529673000000	2.059983000000	0.198750000000
O	-0.572147000000	0.232699000000	2.453947000000
H	-0.251840000000	-0.021821000000	3.350089000000

EK-19. L_{3a}'nın UB3LYP/Def2TZVP seviyesinde optimize yapısı

Atom	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Co	0.246932000000	-0.049197000000	-0.161436000000
O	-1.232282000000	1.257562000000	-0.027540000000
O	1.713590000000	-1.343927000000	-0.535929000000
O	2.446310000000	0.758027000000	-0.535637000000
O	-1.881807000000	-0.863136000000	0.034931000000
O	-0.012585000000	0.043587000000	-2.130601000000
O	0.525814000000	-0.098585000000	1.430633000000
B	-2.349615000000	0.414374000000	0.265544000000
B	2.893811000000	-0.539312000000	-0.538514000000
O	-3.520516000000	0.954868000000	0.537264000000
O	4.072431000000	-1.131125000000	-0.546580000000
H	-4.307395000000	0.436760000000	0.743192000000
H	4.910152000000	-0.652068000000	-0.552552000000
H	-0.661127000000	0.608736000000	-2.575003000000
H	0.432669000000	-0.512723000000	-2.785942000000
H	3.050964000000	1.510854000000	-0.524338000000
H	-2.437473000000	-1.644178000000	0.147367000000
H	1.794196000000	-2.278478000000	-0.290696000000
H	-1.228063000000	2.160151000000	0.323832000000
O	-1.530011000000	0.326567000000	2.836488000000
H	-1.394842000000	-0.431858000000	3.421673000000
H	-1.561153000000	1.093095000000	3.427276000000

EK-20. Co merkeze tek taraflı borat ekmesi ile elde edilen yapının temel hal için UB3LYP/Def2TZVP seviyesinde optimize yapısı

Atom	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Co	-0.012486000000	-0.005377000000	-0.055258000000
O	-2.167225000000	-0.693328000000	0.170049000000
O	1.086892000000	-1.696255000000	0.077185000000
O	1.782785000000	1.074318000000	-0.088682000000
O	-1.459317000000	1.409415000000	0.161698000000
O	-0.086039000000	-0.026337000000	-1.639323000000
O	0.161156000000	0.021083000000	1.943105000000
H	-0.387990000000	0.559003000000	2.534079000000
H	0.481190000000	-0.754434000000	2.431050000000
H	2.115857000000	1.559272000000	0.681962000000
H	2.092998000000	1.530739000000	-0.886687000000
H	2.029877000000	-1.591864000000	-0.138285000000
H	0.781946000000	-2.505891000000	-0.366551000000
B	-2.631397000000	0.609636000000	0.092212000000
O	-3.816126000000	1.169884000000	-0.014289000000
H	-4.649631000000	0.685503000000	-0.066880000000
H	-1.516416000000	2.343892000000	-0.091762000000
H	-2.762429000000	-1.452233000000	0.104299000000

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : Şahin, Ufuk
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 30.01.1991, Ankara
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (535) 860 21 65
 e-mail : ufuksahinc@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Bölümü	Devam Ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Bölümü	2015
Lise	Uluğbey Anadolu Lisesi	2009

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2018	Ticaret Bakanlığı	Kimyager

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Turhan, E. ., Nune, S. V., Ülker, E. , Şahin, U. , Dede, Y. and Karadas, F., (2018). Water Oxidation Electrocatalysis with a Cobalt Borate-Based Hybrid System Under Neutral Conditions. Chem. Eur. J

Hobiler

Fantastik kitaplar, bilim tarihi, video oyunları, felsefe, din tarihi, masa tenisi.



GAZİ GELECEKTİR..