

**KARBAMATLARIN FLOTASYON  
KOLEKTÖRLERİ OLARAK  
ETKİNLİKLERİ**

**Burak TÜZÜN  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
2010**

KARBAMATLARIN FLOTASYON  
KOLEKTÖRLERİ OLARAK  
ETKİNLİKLERİ

Burak TÜZÜN

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman: Prof. Dr. Hülya YEKELER

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ'NE**

Bu çalışma, jürimiz tarafından, Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

**Başkan:** Prof. Dr. Hülya YEKELER  
**Üye:** Yrd. Doç. Dr. Nihat KARAKUŞ  
**Üye:** Yrd. Doç. Dr. Özlem KAYA

ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylıyorum.

/ /2010

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ**  
**Prof. Dr. Sezai ELAGÖZ**

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosunun 05.01.1984 tarihli toplantısında kabul edilen ve daha sonra 30.12.1993 tarihinde C. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğünce hazırlanan ve yayınlanan “Yüksek Lisans ve Doktora Tez Yazım Kılavuzu” adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

ÖZET  
Yüksek Lisans Tezi

KARBAMATLARIN FLOTASYON KOLEKTÖRLERİ OLARAK  
ETKİNLİKLERİ

Burak TÜZÜN  
Cumhuriyet Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Bölümü

Danışman: Prof. Dr. Hülya YEKELER

Bu çalışmada karbamat türevlerinden, N-etoksikarbonil-O-metil tiyonokarbamat, N-etoksikarbonil-O-etil tiyonokarbamat, N-etoksikarbonil-O-izopropil-tiyonokarbamat, N-etoksikarbonil-O-fenil tiyonokarbamat, N-etoksikarbonil-O-etoksietil tiyonokarbamat, N-fenil-O-etil tiyonokarbamat, N-fenil-O-fenil tiyonokarbamat, N-fenil-O-sikloheksil tiyonokarbamat, N-fenil-O-izopropil tiyonokarbamat, N-n-propil-O-etil tiyonokarbamat ve etil etoksi karbonil tiyoüre bileşikleri gaz fazında, DFT (yoğunluk fonksiyonel teori) tarafından optimize edildi. Bütün hesaplamalar Gaussian paket programı kullanılarak B3PW91/ lanl2dz basis setinde optimize edilip frekansları hesaplandı. Ab initio hesaplamaları, Hartree-Fock (HF) ve yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) gibi, farklı grupları içeren tiyonokarbamat moleküllerin özellerine bakılmış ve enerjileri hesaplanmıştır. Yapısal bilgiler, bağıl enerjiler, atomik yük, en yüksek enerjili dolu moleküler orbitaller (HOMO) ve en düşük enerjili boş moleküler orbitallere (LUMO) ait veriler yapılan hesaplamalar sonucunda elde edildi. Moleküllerin hesaplanan özellikleri mineral yüzeyi ve şelat molekülleri arasındaki etkileşimleri açıklamak için kullanıldı. Sadece N-etoksi karbonil O-etil tiyonokarbamat molekülü için sıvı faz hesaplaması yapılmıştır.

Özetle, teorik olarak elde edilen sonuçların literatürde verilen sonuçlarla oldukça uyumlu olduğu görüldü.

**Anahtar kelimeler:** Flotasyon, kolektör, tiyonokarbamat, ab initio, metal kompleks

## SUMMARY

Msc Thesis

## EFFICIENCIES OF CARBAMATES AS FLOTATION COLLECTORS

Burak TÜZÜN

Cumhuriyet University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Chemistry Department

Advisor: Prof. Dr. Hülya YEKELER

Thionocarbamate and its derivatives which are N-ethoxycarbonyl-O-methyl thionocarbamate, N-ethoxycarbonyl-O-ethyl thionocarbamate, N-ethoxycarbonyl-O-isopropyl thionocarbamate, N-ethoxycarbonyl-O-phenyl thionocarbamate, N-ethoxycarbonyl-O-ethoxyethyl thionocarbamate, N-phenyl-O-ethyl thionocarbamate, N-phenyl-O-phenyl thionocarbamate, N-phenyl-O-cyclohexyl thionocarbamate, N-phenyl-O-isopropyl thionocarbamate, N-n-propyl-O-ethyl thionocarbamate and ethyl ethoxy carbonyl thiourea have been investigated by the DFT (Density Functional Theory) Method. All calculations were made using the Gaussian 03 program. The initial molecular modelings of all molecules were optimized by B3PW91 methods. The obtained geometries were further optimized at the B3PW91/ LANL2DZ level using Gaussian package. Ab initio calculation methods, such as Hartree-Fock (HF) and density functional theory (DFT), offered an effective tool in the study of properties and energies of various collectors. Thus, the structural information, relative energies, atomic charges, highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energies and compositions about thionocarbamate containing different N-substituent groupings were obtained by the ab initio. The calculated properties of the free molecules are the useful information for better understanding the interaction and bond formation between the chelating molecule and the mineral surface. The solvent effect calculation has carry out on N-ethoxy carbonyl O-ethyl thionocarbamate molecule.

Summary, theoretical obtained results are very good agreement with the experimental data reported in the literature.

**Keywords:** Flotation, collector, thionocarbamate, ab initio, metal complex

## İçindekiler

|                                                          |    |
|----------------------------------------------------------|----|
| 1. <b>GİRİŞ</b> .....                                    | 2  |
| 1.1 Flotasyon İşlemi      3                              |    |
| 1.1.1. Karbonik Asitlerin Kükürt Ve Azot Türevleri ..... | 8  |
| 1.3. Bu Konuda Yapılan Çalışmalar                        | 10 |
| 1.4. Bu Çalışmanın Amacı ve Kapsamı      16              |    |
| 2. <b>YÖNTEM VE TEKNİKLER</b> .....                      | 17 |
| 2.1. Moleküler Orbital (MO) Kuramı                       | 18 |
| 2.1.1. Basit Hückel Metodu-Teorisi .....                 | 20 |
| 2.3.Extended Hückel Metodu                               | 23 |
| 2.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı      23                  |    |
| 2.2.1. Tek Elektron Yaklaşımı.....                       | 24 |
| 2.5. Ab İnitio Hesaplamaları      25                     |    |
| 2.5.1. Hartree Kendisiyle Uyumlu Alan Yöntemi .....      | 25 |
| 2.6. Hartree-Fock Eşitliği      26                       |    |
| 2.6.1 Slater Determinantları      26                     |    |
| 2.6.2. Atomik Ve Moleküler Enerjinin Hesaplanması .....  | 28 |
| 2.6.3. Varyasyon İlkesi.....                             | 31 |
| 2.6.4. Minimum enerji; Hartree-Fock eşitliği.....        | 32 |
| 2.6.5. HF eşitliğinin anlamı .....                       | 35 |
| 2.7. Roothaan Metodu      36                             |    |
| 2.9. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)      38          |    |
| 2.10. Basis (Temel) Setler      40                       |    |
| 2.10.1. Minimal basis setler.....                        | 40 |
| 2.10.2. Split-Valance Basis Setler .....                 | 41 |
| 2.10.3. Polarize Basis Setler .....                      | 41 |
| 2.10.4. Diffuse fonksiyonları içeren basis setler .....  | 41 |
| 2.10.5. Yüksek Açısız Momentumlu Temel Setler .....      | 42 |
| 2.11. Çözücü Fazı Hesaplamaları      42                  |    |
| 3. <b>BULGULAR</b> .....                                 | 43 |
| 3.1 Bu Çalışmada İncelenen Flotasyon Reaksiyonları       | 44 |
| 3.2. Bulgular                                            | 48 |
| 3.3. Yapıların HOMO-LUMO ve ESP gösterimleri      93     |    |

|                                |     |
|--------------------------------|-----|
| 4. <b>TARTIŞMA SONUÇ</b> ..... | 103 |
| 5. <b>KAYNAKLAR</b> .....      | 111 |
| 6. <b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....       | 116 |



## ŞEKİLLER DİZİNİ

- Şekil 3.1.** N-etoksi karbonil O-metil thionokarbamat (1A), bakır ( $\text{Cu}^+$ ) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan bakır N-etoksi karbonil O-metil thionokarbamat (1A-Cu) ait optimize yapılar..... 46
- Şekil 3.2.** N-etoksi karbonil O-etil thionokarbamat (1B), bakır ( $\text{Cu}^+$ ) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan bakır N-etoksi karbonil O-etil thionokarbamat (1B-Cu) ait optimize yapılar.....49
- Şekil 3.3.** N-etoksi karbonil O-izopropil thionokarbamat (1C), bakır (Cu) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan bakır N-etoksi karbonil O-izopropil thionokarbamat (1C-Cu) ait optimize yapılar.....51
- Şekil 3.4.** N-etoksi karbonil O-fenil thionokarbamat(1D), bakır (Cu) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan bakır N-etoksi karbonil O-fenil thionokarbamat (1D-Cu) ait optimize yapılar.....53
- Şekil 3.5.** N-etoksi karbonil O-(2-metoksietil) thionokarbamat (1E), bakır (Cu) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan bakır N-etoksi karbonil O-(2-metoksietil) thionokarbamat (1E-Cu) ait optimize yapılar .....55
- Şekil 3.6.** N-fenoksi karbonil O-etil thionokarbamat (2A), bakır (Cu) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan bakır N-fenoksi karbonil O-etil thionokarbamat (2A-Cu) ait optimize yapılar.....57
- Şekil 3.7.** N-fenoksi karbonil O-fenil thionokarbamat (2B), bakır (Cu) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan bakır  $\text{O}_s$ -fenil  $\text{O}_o$ - fenil alkoksikarbonil alkilkarbammat (2B-Cu) ait optimize yapılar.....59
- Şekil 3.8.** N-fenoksi karbonil O-sikloheksil thionokarbamat (2C), bakır (Cu) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan bakır N-fenoksi karbonil O-sikloheksil thionokarbamat (2C-Cu) ait optimize yapılar .....61
- Şekil 3.9.** N-fenoksi karbonil O-izopropil thionokarbamat (2D), bakır (Cu) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan bakır N-fenoksi karbonil O-izopropil thionokarbamat (2D-Cu) ait optimize yapılar.....63
- Şekil 3.10.** N-propoksi karbonil O-etil thionokarbamat (3A), bakır (Cu) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan bakır N-propoksi karbonil O-etil thionokarbamat (3A-Cu) ait optimize yapılar.....65
- Şekil 3.11.** Etil etoksi karbonil tiyoürea (Üre), bakır (Cu) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan bakır Etil etoksi karbonil tiyoürea (Üre-Cu) ait optimize yapılar.....67
- Şekil 3.12.** N-etoksi karbonil O-metil thionokarbamat (1A), demir (Fe) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan demir N-etoksi karbonil O-metil thionokarbamat (1A-Fe) ait optimize yapılar.....69
- Şekil 3.13.** N-etoksi karbonil O-etil thionokarbamat (1B), demir (Fe) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan demir N-etoksi karbonil O-etil thionokarbamat (1B-Fe) ait optimize yapılar.....71

- Şekil 3.14.** N-etoksi karbonil O-izopropil thionokarbamat (1C), demir (Fe) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan demir N-etoksi karbonil O-izopropil thionokarbamat (1C-Fe) ait optimize yapılar.....73
- Şekil 3.15.** N-etoksi karbonil O-fenil thionokarbamat(1D), demir (Fe) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan demir N-etoksi karbonil O-fenil thionokarbamat (1D-Fe) ait optimize yapılar.....75
- Şekil 3.16.** N-etoksi karbonil O-(2-metoksietil) thionokarbamat (1E), demir (Fe) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan demir N-etoksi karbonil O-(2-metoksietil) thionokarbamat (1E-Fe) ait optimize yapılar .....77
- Şekil 3.17.** N-fenoksi karbonil O-etil thionokarbamat (2A), demir (Fe) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan demir N-fenoksi karbonil O-etil thionokarbamat (2A-Fe) ait optimize yapılar.....79
- Şekil 3.18.** N-fenoksi karbonil O-fenil thionokarbamat (2B), demir (Fe) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan demir N-fenoksi karbonil O-fenil thionokarbamat (2B-Fe) ait optimize yapılar.....81
- Şekil 3.19.** N-fenoksi karbonil O-sikloheksil thionokarbamat (2C), demir (Fe) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan demir N-fenoksi karbonil O-sikloheksil thionokarbamat (2C-Fe) ait optimize yapılar.....83
- Şekil 3.20.** N-fenoksi karbonil O-izopropil thionokarbamat (2D), demir (Fe) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan demir N-fenoksi karbonil O-izopropil thionokarbamat (2D-Fe) ait optimize yapılar .....85
- Şekil 3.21.** N-propoksi karbonil O-etil thionokarbamat (3A), demir (Fe) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan demir N-propoksi karbonil O-etil thionokarbamat (3A-Fe) ait optimize yapılar.....87

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                          |         |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| <b>Çizelge 3.1.</b> N-etoksi karbonil O-metil thionokarbamat ve N-etoksi karbonil O-metil thionokarbamat bakırla olan kompleksine ait yapısal parametreler                               | .....47 |
| <b>Çizelge 3.2.</b> N-etoksi karbonil O-metil thionokarbamat (1A) ve bakır kompleksine ait enerji değerleri (kcal mol <sup>-1</sup> ).....                                               | 48      |
| <b>Çizelge 3.3.</b> N-etoksi karbonil O-metil thionokarbamat'ın bakırla olan etkileşmesine ait $\Delta E$ , $\Delta H$ ve $\Delta G$ değerleri (kcal.mol <sup>-1</sup> ).....            | 48      |
| <b>Çizelge 3.4.</b> N-etoksi karbonil O-etil thionokarbamat (1B) ve bakır kompleksine ait yapısal parametreler                                                                           | .....49 |
| <b>Çizelge 3.5.</b> N-etoksi karbonil O-etil thionokarbamat (1B) ve bakır kompleksine ait enerji değerleri (kcal mol <sup>-1</sup> ).....                                                | 50      |
| <b>Çizelge 3.6.</b> N-etoksi karbonil O-etil thionokarbamat (1B)'in bakırla olan etkileşmesine ait $\Delta E$ , $\Delta H$ ve $\Delta G$ değerleri (kcal.mol <sup>-1</sup> ).....        | 50      |
| <b>Çizelge 3.7.</b> N-etoksi karbonil O-izopropil thionokarbamat'ın bakırla etkileşmesine ait yapısal parametreler (kcal.mol <sup>-1</sup> ).....                                        | 51      |
| <b>Çizelge 3.8.</b> N-etoksi karbonil O-izopropil thionokarbamat (1C) ve bakır kompleksine ait enerji değerleri (kcal.mol <sup>-1</sup> ).....                                           | 52      |
| <b>Çizelge 3.9.</b> N-etoksi karbonil O-izopropil thionokarbamat'ın bakırla olan etkileşmesine ait $\Delta E$ , $\Delta H$ ve $\Delta G$ değerleri (kcal.mol <sup>-1</sup> ).....        | 52      |
| <b>Çizelge 3.10.</b> N-etoksi karbonil O-fenil thionokarbamat'ın bakırla etkileşmesine ait yapısal parametreler.....                                                                     | 53      |
| <b>Çizelge 3.11.</b> N-etoksi karbonil O-fenil thionokarbamat (1D) ve bakır kompleksine ait enerji değerleri (kcal mol <sup>-1</sup> ).....                                              | 54      |
| <b>Çizelge 3.12.</b> N-etoksi karbonil O-fenil thionokarbamat'ın bakırla olan etkileşmesine ait $\Delta E$ , $\Delta H$ ve $\Delta G$ değerleri (kcal.mol <sup>-1</sup> ).....           | 54      |
| <b>Çizelge 3.13.</b> N-etoksi karbonil O-(2-metoksietil) thionokarbamat'ın bakırla etkileşmesine ait yapısal parametreler.....                                                           | 55      |
| <b>Çizelge 3.14.</b> N-etoksi karbonil O-(2-metoksietil) thionokarbamat (1E) ve bakır kompleksine ait enerji değerleri (kcal mol <sup>-1</sup> ).....                                    | 56      |
| <b>Çizelge 3.15.</b> N-etoksi karbonil O-(2-metoksietil) thionokarbamat'ın bakırla olan etkileşmesine ait $\Delta E$ , $\Delta H$ ve $\Delta G$ değerleri (kcal.mol <sup>-1</sup> )..... | 56      |
| <b>Çizelge 3.16.</b> N-fenoksi karbonil O-etil thionokarbamat'ın bakırla etkileşmesine ait yapısal parametreler                                                                          | .....57 |
| <b>Çizelge 3.17.</b> N-fenoksi karbonil O-etil thionokarbamat (2A) ve bakır kompleksine ait enerji değerleri (kcal mol <sup>-1</sup> ).....                                              | 58      |
| <b>Çizelge 3.18.</b> N-fenoksi karbonil O-etil thionokarbamat'ın bakırla olan etkileşmesine ait $\Delta E$ , $\Delta H$ ve $\Delta G$ değerleri (kcal.mol <sup>-1</sup> ).....           | 58      |

|                                                                                                                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Çizelge 3.19.</b> N-fenoksi karbonil O-fenil thionocarbamat'ın bakırla etkileşmesine ait yapısal parametreler.....                                                                 | 59 |
| <b>Çizelge 3.20.</b> N-fenoksi karbonil O-fenil thionokarbamate (2B) ve bakır kompleksine ait enerji değerleri (kcal mol <sup>-1</sup> ).....                                         | 60 |
| <b>Çizelge 3.21.</b> N-fenoksi karbonil O-fenil thionokarbamate'ın bakırla olan etkileşmesine ait $\Delta E$ , $\Delta H$ ve $\Delta G$ değerleri (kcal.mol <sup>-1</sup> ).....      | 60 |
| <b>Çizelge 3.22.</b> N-fenoksi karbonil O-sikloheksil thionokarbamat'ın bakırla etkileşmesine ait yapısal parametreler.....                                                           | 61 |
| <b>Çizelge 3.23.</b> N-fenoksi karbonil O-sikloheksil thionokarbamate (2C) ve bakır kompleksine ait enerji değerleri (kcal mol <sup>-1</sup> ).....                                   | 62 |
| <b>Çizelge 3.24.</b> N-fenoksi karbonil O-sikloheksil thionokarbamat'ın bakırla olan etkileşmesine ait $\Delta E$ , $\Delta H$ ve $\Delta G$ değerleri (kcal.mol <sup>-1</sup> )..... | 62 |
| <b>Çizelge 3.25.</b> N-fenoksi karbonil O-izopropil thionokarbamat'ın bakırla etkileşmesine ait yapısal parametreler.....                                                             | 63 |
| <b>Çizelge 3.26.</b> N-fenoksi karbonil O-izopropil thionokarbamate (2D) ve bakır kompleksine ait enerji değerleri (kcal mol <sup>-1</sup> ).....                                     | 64 |
| <b>Çizelge 3.27.</b> N-fenoksi karbonil O-izopropil thionokarbamat'ın bakırla olan etkileşmesine ait $\Delta E$ , $\Delta H$ ve $\Delta G$ değerleri (kcal.mol <sup>-1</sup> ).....   | 64 |
| <b>Çizelge 3.28.</b> N-propoksi karbonil O-etil thionocarbamat'ın bakırla etkileşmesine ait yapısal parametreler.....                                                                 | 65 |
| <b>Çizelge 3.29.</b> N-propoksi karbonil O-etil thionokarbamate (3A) ve bakır kompleksine ait enerji değerleri (kcal mol <sup>-1</sup> ).....                                         | 66 |
| <b>Çizelge 3.30.</b> N-propoksi karbonil O-etil thionokarbamat'ın bakırla olan etkileşmesine ait $\Delta E$ , $\Delta H$ ve $\Delta G$ değerleri (kcal.mol <sup>-1</sup> ).....       | 66 |
| <b>Çizelge 3.31.</b> Etil etoksi karbonil tiyoürea'ın bakırla etkileşmesine ait yapısal parametreler .....                                                                            | 67 |
| <b>Çizelge 3.32.</b> Etil etoksi karbonil tiyoürea (ÜRE) ve bakır kompleksine ait enerji değerleri (kcal mol <sup>-1</sup> ).....                                                     | 68 |
| <b>Çizelge 3.33.</b> Etil etoksi karbonil tiyoürea'ın bakırla olan etkileşmesine ait $\Delta E$ , $\Delta H$ ve $\Delta G$ değerleri (kcal.mol <sup>-1</sup> ).....                   | 68 |
| <b>Çizelge 3.34.</b> N-etoksi karbonil O-metil thionokarbamate'ın demirle olan etkileşmesi ait yapısal parametreler.....                                                              | 69 |
| <b>Çizelge 3.35.</b> N-etoksi karbonil O-metil thionokarbamat'ın demirle olan etkileşmesine ait enerji değerleri (kcal mol <sup>-1</sup> ).....                                       | 70 |
| <b>Çizelge 3.36.</b> N-etoksi karbonil O-metil thionokarbamat'ın demirle olan etkileşmesine ait $\Delta E$ , $\Delta H$ ve $\Delta G$ değerleri (kcal.mol <sup>-1</sup> ).....        | 71 |

- Çizelge 3.37.** N-etoksi karbonil O-etil thionokarbamat'ın demirle etkileşmesine ait yapısal parametreler .....71
- Çizelge 3.38.** N-etoksi karbonil O-etil thionokarbamat'ın bakırla olan etkileşmesine ait enerji değerleri ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ).....72
- Çizelge 3.39.** N-etoksi karbonil O-etil thionokarbamat'ın bakırla olan etkileşmesine ait  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta G$  değerleri ( $\text{kcal.mol}^{-1}$ ).....72
- Çizelge 3.40.** N-etoksi karbonil O-izopropil thionokarbamat'ın demirle etkileşmesine ait yapısal parametreler.....73
- Çizelge 3.41.** N-etoksi karbonil O-izopropil thionokarbamat'ın bakırla olan etkileşmesine ait enerji değerleri ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ).....74
- Çizelge 3.42.** N-etoksi karbonil O-izopropil thionokarbamat'ın bakırla olan etkileşmesine ait  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta G$  değerleri ( $\text{kcal.mol}^{-1}$ ).....74
- Çizelge 3.43.** N-etoksi karbonil O-fenil thionokarbamat'ın demirle etkileşmesine ait yapısal parametreler.....75
- Çizelge 3.44.** N-etoksi karbonil O-fenil thionokarbamat'ın bakırla olan etkileşmesine ait enerji değerleri ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ).....76
- Çizelge 3.45.** N-etoksi karbonil O-fenil thionokarbamat'ın bakırla olan etkileşmesine ait  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta G$  değerleri ( $\text{kcal.mol}^{-1}$ ).....76
- Çizelge 3.46.** N-etoksi karbonil O-(2-metoksietil) thionokarbamat'ın demirle etkileşmesine ait yapısal parametreler.....77
- Çizelge 3.47.** N-etoksi karbonil O-(2-metoksietil) thionokarbamat'ın bakırla olan etkileşmesine ait enerji değerleri ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) .....78
- Çizelge 3.48.** N-etoksi karbonil O-(2-metoksietil) thionokarbamat'ın bakırla olan etkileşmesine ait  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta G$  değerleri ( $\text{kcal.mol}^{-1}$ )..... 78
- Çizelge 3.49.** N-fenoksi karbonil O-etil thionokarbamat'ın demirle etkileşmesine ait yapısal parametreler .....79
- Çizelge 3.50.** N-fenoksi karbonil O-etil thionokarbamat'ın bakırla olan etkileşmesine ait enerji değerleri ( $\text{kcal mol}^{-1}$ )..... 80
- Çizelge 3.51.** N-fenoksi karbonil O-etil thionokarbamat'ın bakırla olan etkileşmesine ait  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta G$  değerleri ( $\text{kcal.mol}^{-1}$ ).....80
- Çizelge 3.52.** N-fenoksi karbonil O-fenil thionokarbamat'ın demirle etkileşmesine ait yapısal parametreler.....81
- Çizelge 3.53.** N-fenoksi karbonil O-fenil thionokarbamat'ın bakırla olan etkileşmesine ait enerji değerleri ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ).....82
- Çizelge 3.54.** N-fenoksi karbonil O-fenil thionokarbamat'ın bakırla olan etkileşmesine ait  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta G$  değerleri ( $\text{kcal.mol}^{-1}$ ).....82

- Çizelge 3.55.** N-fenoksi karbonil O-sikloheksil thionokarbamat'ın demirle etkileşmesine ait yapısal parametreler.....83
- Çizelge 3.56.** N-fenoksi karbonil O-sikloheksil thionokarbamat'ın bakırla olan etkileşmesine ait enerji değerleri (kcal mol<sup>-1</sup>) .....84
- Çizelge 3.57.** N-fenoksi karbonil O-sikloheksil thionokarbamat'ın bakırla olan etkileşmesine ait  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta G$  değerleri (kcal.mol<sup>-1</sup>).....84
- Çizelge 3.58.** N-fenoksi karbonil O-izopropil thionokarbamat'ın demirle etkileşmesine ait yapısal parametreler.....85
- Çizelge 3.59.** N-fenoksi karbonil O-izopropil thionokarbamat'ın bakırla olan etkileşmesine ait enerji değerler (kcal mol<sup>-1</sup>) .....86
- Çizelge 3.60.** N-fenoksi karbonil O-izopropil thionokarbamat'ın bakırla olan etkileşmesine ait  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta G$  değerleri (kcal.mol<sup>-1</sup>).....86
- Çizelge 3.61.** N-propoksi karbonil O-etil thionokarbamat'ın demirle etkileşmesine ait yapısal parametreler.....87
- Çizelge 3.62.** N-propoksi karbonil O-etil thionokarbamat'ın bakırla olan etkileşmesine ait enerji değerleri (kcal mol<sup>-1</sup>).....88
- Çizelge 3.63.** N-propoksi karbonil O-etil thionokarbamat'ın bakırla olan etkileşmesine ait  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta G$  değerleri (kcal.mol<sup>-1</sup>).....88
- Çizelge 3.64.** Etil etoksi karbonil tiyoüre'nin demirle etkileşmesine ait yapısal parametreler .....89
- Çizelge 3.65.** Etil etoksi karbonil tiyoüre'nin bakırla olan etkileşmesine ait enerji değerleri (kcal mol<sup>-1</sup>) .....90
- Çizelge 3.66.** Etil etoksi karbonil tiyoüre'nin bakırla olan etkileşmesine ait  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta G$  değerleri (kcal.mol<sup>-1</sup>).....90

## TEŐEKKÜR

Tez çalıőmam sűresince gerek kaynak, gerekse ilgisinden, bilgisinden ve deneyiminden yararlandıđım danıőman hocam Sayın Prof. Dr. Hűlya YEKELER'E sonsuz teőekkűrlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olan, moral desteklerini űzerimden esirgemeyen Ayhan űNGÖRDű ve Sabri BAYLAV'a sonsuz teőekkűrler.

Baőta annem ve babam olmak űzere, ablama çalıőmalarım sırasında bana maddi ve manevi her tűrlű destekleri için teőekkűr ederim.

## 1. GİRİŞ

Flotasyon, gravimetrik yöntemlerle zenginleştirilmesi mümkün olmayan, çok ince boyutlu cevherlerin zenginleştirilmesinde kullanılan bir fizikokimyasal ayırma yöntemidir. Bu yöntemde, tanelerin farklı yüzey özelliklerinden ve pülp içerisinde oluşturulan hava kabarcıklarından faydalanılır. Tanelerin birbirinden ayrılması; hava kabarcığı ile temas kuran tanelerin (hidrofoblar) yukarıya doğru, kuramayan tanelerin (hidrofiller) ise aşağıya doğru hareketi ile gerçekleşir.

Madencilikte mekanizasyonun artması ve yüksek tenörlü cevher yataklarının tükenmesi sonucunda; tane boyutu çok ince olan cevherleri işleme zorunluluğu flotasyon teknolojisinin büyük bir ivme ile gelişmesine ön ayak olmuştur. Ayrıca, gıda, kimya ve çevre mühendisliği gibi alanlarda flotasyon teknolojisinin yaygınlaşması değişik alanlar için değişik tiplerde flotasyon aygıtlarının geliştirilmesine olanak sağlamıştır. Günümüzde, atık suların arıtılması (askıdaki katıların ve yağların giderilmesi), geri dönüşümlü kâğıttan mürekkeplerin uzaklaştırılması, endüstriyel atıklardan ağır metallerin temizlenmesi, et ve süt sektörlerinde kirleticilerin ve yağların giderilmesi için yaygın olarak flotasyon teknolojisinden faydalanılmaktadır. Cevher hazırlama alanında ise 100'den fazla mineralin flotasyon işlemi ile zenginleştirildiği bilinen bir gerçektir (Bakır, çinko, nikel, gümüş, manganez, kromit, kobalt, tungsten, bor mineralleri ve kükürt gibi).

Flotasyon yöntemini oluşturan fiziksel olaylar şunlardır: ince öğütülmüş bir cevherin su ile karışması ile meydana gelen pulpa hava kabarcıkları (köpükler) sokulursa, bazı mineral taneleri hava kabarcıklarına yapışırlar, diğer mineraller ise bu özelliği göstermez ve su içinde oldukları gibi kalırlar. Pulpun içinde yukarıya doğru çıkan hava kabarcıkları kendilerine yapışan mineralleri de yukarıya çıkarırlar. Bu köpük tabakası uygun bir araç ile toplanır ve toplanan köpüğe flotasyon konsantresi denir. Cevherin durumuna göre bir veya birkaç konsantre elde edilebilir.

Ortak flotasyon özellikleri olan ve birbirine benzer minerallerin aynı zamanda flote olarak yalnız bir konsantre halinde toplanmasına "kollektif flotasyon", benzer flotasyon özellikleri olan minerallerin birbirinden ayrılması için yapılan flotasyona ise "selektif flotasyon" denir. Köpük, film ve yağ flotasyonu olmak üzere üç tip flotasyon yöntemi bulunmaktadır. En çok kullanılanı ve bizimde anlattığımız köpük flotasyonudur. Flotasyonun en çok kullanıldığı alan, metal sülfürü minerallerinin konsantrasyonudur. Bütün oksit mineraller ve metal olmayan mineraller flotasyon yöntemiyle konsantre edilir. Düşük tenörlü cevherleri herhangi bir yöntemle konsantre etmek mümkün fakat



iktisadi açıdan ve flotasyon tesisinin kurulması kolay olduğundan flotasyon metodu kullanılır. Bugün flotasyon biyoteknolojide başvurulan temel işlemlerdendir. (su arıtımı, et sanayi...)

### 1.1 Flotasyon İşlemi

Flotasyon, en kısa ifadeyle cevherleri yüzdürme yoluyla zenginleştirme yöntemidir. Aynı zamanda flotasyon, sulu ortamda bir cevherin içinde bulunan minerallerden bazılarını su yüzeyine çıkararak suyun dibinde kalan diğer minerallerden ayırma işlemidir. Sudan ağır olan minerallerin tanelerinin suyun yüzeyine çıkabilmeleri mineral tanelerinin yüzey geriliminin etkisi ile sağlanır, bu da mineral yüzeyinin ne dereceye kadar ıslanmama özelliğinde olduğuna bağlıdır. Mineralin yoğunluğu ve bunun gibi tamamıyla fiziksel olaylar flotasyon ayırmasında önemli rol oynamazlar. Tane büyüklüğü 100 veya 150 mikrondan daha küçük olan ince öğütülmüş cevherler için en iyi zenginleştirme metodu ve en çok kullanılan metod flotasyon metodudur.

Flotasyon işleminin gerçekleştirildiği ilk makineler olan mekanik hücreler, cevher zenginleştirmede 1920'li yıllardan beri kullanılmaktadır. Ancak, bu uygulamada tane boyutunun inceliğiyle (örneğin şlam flotasyonunda) bu makinelerden yüksek verimli ve yüksek tenörlü konsantreler üretmek neredeyse imkansızdır. Bu makinelerde üretilen hava kabarcıklarının sayısının az ve boyutunun büyük olması nedeniyle şlam boyutlu (< 20 µm) tanelerin kabarcıklarla çarpışma ve kabarcığa yapışma olasılığı çok düşüktür. Ayrıca, çok ince cevherlerin artan yüzey alanları nedeniyle flotasyonda hem reaktif tüketimi hem de su ile konsantreye gang taşınımı artmaktadır.

Yukarıda bahsedilen sakıncaları ortadan kaldırmak ve daha düşük maliyetle daha seçimli konsantreler üretebilmek amacıyla son 40 yıl içerisinde farklı prensiplerle çalışan 100'ün üzerinde flotasyon aygıtı (hücre) geliştirilmiştir.

Yeni geliştirilen bu flotasyon aygıtlarının, "çok sayıda ve çok ince boyutta kabarcık üretebilme" gibi bir ortak özelliği bulunmaktadır. Bu yüzden, bu makinelerde yapılan flotasyona çoğu zaman "mikro kabarcık flotasyonu" da denilmektedir. Bilindiği gibi flotasyonda kabarcık sayısının arttırılması ve boyutunun küçültülmesi ile hem verim artmakta hem de çok ince boyutlu taneler daha etkili bir şekilde zenginleştirilebilmektedir.

Reaktif flotasyon sürecinin en önemli parçasıdır. Flotasyonun geliştirilmeye başlandığı ilk yıllarda iyi flotasyon reaktifleriyle büyük gelişmeler sağlandı. İşlem sürecindeki gelişmeler, çokça zaman, enerji ve dikkat çok etkili ayrıştırma ve yoğunlaştırma sonuçları elde etmek için belirtecin seçilmesine harcanmıştır. Ticari işletmelerde eklenen belirtecin kontrolü flotasyon stratejisinin en önemli parçasıdır.

Reaktiflerin sınıflandırılması, özel belirteçlerin fonksiyonlarına göre yapılmaktadır. Burada reaktifler kolektör, köpürtücü, batırıcı ve düzenleyici olarak sınıflara ayrılırlar. Kimyasallardan binlercesi flotasyon belirteci olarak ya önerilir ya da test edilir. Günümüzde ise bu belirteçlerden yüzlercesi flotasyonda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Kolektör organik kimyasal bileşiklerin epeyce büyük bölümünü oluşturmaktadır. Suda ayrıştırmak için kolektörün gücüne göre, farklı gruplara ayrılmıştır. İyon kolektörleri heteropolar organik molekülerden meydana gelir. Yük sonuçlarına bağlı olarak, kolektörler kationun ve ya anyonun karakterine bürünürler. Anyonik kolektörler, oksihidril ve sülfhidril olmak üzere iki sınıfa ayrılmıştır.

Kationik kolektörler kimyasal bileşiklerdir. Bu kimyasal bileşiklerde hidrokarbon radikali protonlanır. Bu belirteçler aminlerdir. Birincil aminler en önemli flotasyon kolektörüdür.

İyonik olmayan kolektörler iki gruba ayrılırlar. Birinci grubun üyeleri iki değerlikli sülfür içeren belirteçlerdir. İkinci grubun üyeleri ise apolar hidrokarbon yağları içerir.

Köpürtücüler heteropolar yüzey-aktif bileşikleridir. Bu bileşikler hava kabarcığı-su ara yüzeyinde adsorbilme özelliğine ve suyun düşük yüzey gerilimine sahiptirler. Sıvı fazda onlar hava kabarcıklarının direnci artar, dolayısıyla kabarcıklara hidrofobik parçacıklara olan ilgi daha iyi olmasını sağlar. Yüzey gerginliği hava kabarcığının büyüklüğünü etkiler. Köpüklerin bazılarının etkisi pulp pH'a daha çok bağlıdır. Örneğin krezol yüksek pH'da iyonik bileşiklere dönüşür. Kuinolin asitik pH'da zayıf flotasyon belirtecidir.

Farklı pH değerlerinde flotasyon kolektörleri asit ve nötral etkinliklerine göre iki grupta toplanır. Asitik köpürtücüler iki alt gruba ayrılırlar. Birincisi asitik fenol (krezol, dimetilfenol) ve alkilsülfonat (yüzey aktif maddesi). İkinci grup ise köpüklerin en önemli grubu nötral gruptur. Bunlarda halkasal alkoller, alifatik alkoller, alkoksi parafinler ve diollerdir.

Düzenleyiciler ise aktivatör, batırıcı madde, pH düzenleyiciler flotasyon sürecinin düzenleyicisi ve değiştiricisi olarak literatürlerde örnek gösterilirler. Bu belirteçlerin ana amacı mineral yüzeyindeki kolektörün hareketlerini değiştirmektir ve flotasyon sürecinin seçiciliği yönetmektir.

Bazı durumlarda, düzenleyiciler mineral yüzeyiyle direkt etkileşirler (sfalerit ile bakır sülfat) ve kolektörlerle mineralin etkileşimi için ortam hazırlanır. Bu belirteçler aktivatör olarak adlandırılırlar.

Düzenleyicilerin üçüncü grubu ise pH düzenleyicidir. Bu doğrultuda pulptaki hidrojen iyonlarının konsantrasyonunu değiştirmesiyle birlikte pulpun iyonik durumunu değiştirmiş olur.

Genelde kolektörler moleküler yapıları polar veya apolar olmak üzere iki gruba ayrılan organik kimyasallardır.

Kolektör molekülünün apolar kısmı suyla reaksiyon vermeyen ve su geçirmez hidrokarbon radikalidir. Bazı heteropolar moleküler yapıların en tipik örneği oleik asit tuzudur.

Kolektörlerin yapıları ve kimyasal bileşimleri suyla olan ilişkilerini aktiviteyle tanımlar. Kolektörler apolar hidrokarbon sıvılarıdır ve sudan ayrıldıkları için kolektör olarak kullanılır. Kolektörlerin amacı su geçirmez mineraller haline gelmesi sebebiyle, bu kolektörler sulu çözeltilerde ayrışabilmek için onları gücüyle ilgili ve su geçirmez etki veren iyonların türüne göre sınıflandırılabilir.

Geçirmez iyon yapıları hidrokarbon radikalleri içerir, su geçirmezlik özelliği mineraller sağlar. Bu radikaller serbest halde bulunmazlar ve mineral yüzeyine kendi kendilerine direkt bağlanamazlar. Dolayısıyla diğer atomlar diğer gruplarını içeren su geçirmez radikaller karbon radikale bağlanırlar, bu mineral yüzeyiyle radikal arasındaki bağlanmadır. Bu bağlayıcı gruplar solidophilic grup olarak adlandırılır. Kolektörlerin su geçirmez etkileri hidrokarbon radikallerinin yapıları ve uzunluklarıyla direkt ilgilidir. Solidophil grupların etkileri mineral yüzeyleriyle etkileşimleri, kolektör ilgisinin gücüyle ve seçiciliğiyle ilgilidir. Bütün bunların hepsi solidophilic grupların bileşimi ve yapısına bağlıdır. Onların iyon ayrışma özelliklerine göre ve solidophil gruplar iki grup altında sınıflandırılmıştır.

1. İyonlaşmış bileşikler, suda iyonlarına ayrılırlar
2. İyonlaşmayan kolektörler, bunlar suda çözünmeyen apolar bileşiklerdir. Bunlara ilk örnek hidrokarbon bileşikleridir.

Kolektörler iyonlaşabilen bileşiklerdir. Bunlarda kendi aralarında iki gruba ayrılır.

1. Anyon kolektörleri
2. Katyon kolektörleri

Anyon kolektörleri flotasyon da yaygın bir şekilde kullanılır.

#### 1.1.1. Karbonik Asitlerin Kükürt Ve Azot Türevleri

Karbonik asitlerin kükürt ve azot türevleri en çok kullanılan kolektörlerdir. Günümüzde karbonik asitlerin sülfür mineral flotasyonlarında önemli bir kolektör olarak kullanılmaktadır.

Tablo1.1 büyük tiyol kolektörlerinin sınıflandırması

| Adı                   | Ana yapı | Monotiyol | Ditiyol | Tritiyol |
|-----------------------|----------|-----------|---------|----------|
| Mercaptan             | R-OH     | R-SH      |         |          |
| Tiyolkarboksilik asit |          |           |         |          |
| Tiyolkarbonik asit    |          |           |         |          |
| Tiyolkarbamik asit    |          |           |         |          |
| ve ya                 |          |           |         |          |
| Tiyoüre               |          |           |         |          |
| Fosforik asit         |          |           |         |          |

|                            |  |  |  |  |
|----------------------------|--|--|--|--|
| Mercapto-<br>benztiyoazole |  |  |  |  |
| Organik sülfür             |  |  |  |  |

*S-N-dialkiltiyokarbamat*

Bu kolektör C. N. Dudenko tarafından keşfedilmiştir ve Gincvetment’de bu kolektörü geliştirilmiştir. Bu belirtecin sentezi için başlangıç materyalli alkiltritiyokarbonik asittir. Bu ester-alkiltritiyokarbonik asitten alkil halojen tuzuyla tepkimeye girer. Bu asit S-N-dialkil tiyokarbamati elde etmek için birincil aminle tepkimeye girer.

Tablo.1.2. S-N dialkilditiyokarbamatın fiziksel özellikleri

| R                                | R <sup>1</sup>                  | Safılık           | Kaynama noktası (°C) | Spesifik yoğunluğu (20 °C, g/cm <sup>3</sup> ) |
|----------------------------------|---------------------------------|-------------------|----------------------|------------------------------------------------|
| n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | Saf               | 105-107              | 1,0810                                         |
| n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | Teknolojik saflık | -                    | 0,9991                                         |
| C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>  | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | Teknolojik saflık | -                    | 0,9717                                         |

*O-N- dialkiltiyonokarbamat*

Tiyonokarbamatın genel formülünden (2), bu molekül solidophilic grubun (-O-[C=S]-NH-) bağlanma şekillinden bu molekülün ksantat (1) ve dialkilditiyonokarbamatla (3) benzer bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.

(1) ksantat      (2) dialkiltiyonokarbamat      (3) dialkilditiyonokarbamat

Dialkiltiyonokarbamat merkezdeki karbon atomundan bağlanması diğer iki molekülden oldukça farklıdır. İlk ticari O-N-dialkiltiyonokarbamatlardan bir tanesi Dow Z-200'dur. Bu O-isopropil-N-etiltiyonokarbamattır.

Dialkiltiyonokarbamatın sentezlenmesi farklı birçok yolla başarılmıştır. Bu yollar benzer prensipten ve farklı iki metottan oluşmaktadır. Birinci metot iki basamaklı reaksiyondan oluşmaktadır.

İkinci metot ise tek basamaklı bir reaksiyondur.

Tablo1.3 Farklı Tiyonokarbamatların Fiziksel Özellikleri

| R                                 | R <sup>1</sup>                  | Sentez metodu | Ağırlık (%) | Kaynama noktası (°C) | Spesifik yoğunluğu (20 °C, g/cm <sup>3</sup> ) |
|-----------------------------------|---------------------------------|---------------|-------------|----------------------|------------------------------------------------|
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>     | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | I             | 35          | 56-57                | 1,0339                                         |
| n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | I             | 10          | 90-95                | 0,9579                                         |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>     | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | I             | 13          | 94                   | 0,9904                                         |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>     | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | II            | 39          | 87                   | 1,0054                                         |
| n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | I             | 11          | 103                  | 0,9866                                         |
| n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | II            | 31          | 101                  | 0,9916                                         |
| İso-C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | I             | 42          | 97                   | 0,9958                                         |
| İso-C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub>                 | I             | 35          | 90-91                | 1,0290                                         |
| n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   | CH <sub>3</sub>                 | II            | 66          | 104                  | 1,0013                                         |

Bu belirteçler çözünmez sıvılardır ve soluk kahverengindedir. Bunlar sülfür minerallerinin flotasyonunda yaygın bir şekilde kullanılır. Tiyonokarbamat aktif bakır-sphalerites için iyi bir kolektördür.

### 1.3. Bu Konuda Yapılan Çalışmalar

Flotasyon son zamanlarda, değerli mineralleri geri kazanmak ve molekül gruplarınımineralleri parçalarına ayırmak için kullanılmıştır. Kaynakların sınırlılığı, mineral ham maddesinin karşılanamaması, düşük kalitedeki cevherlerin işleme

ihtiyaçları, safsızlıklar sebebiyle yeni flotasyon teknikleri geliştirilmiştir. (A. M. Marabini ve arkadaşları 2005)

Flotasyon işlemi oldukça karmaşıktır, çünkü değişik birçok yöntem (bağımsız) flotasyonu etkiler. Değişik zamanlarda yapılan çalışmalar, flotasyon uygulamaları için yaptıkları işlemler son derece verimsiz ve bazen de yanıltıcı olmuştur. Çünkü değişik birçok yöntem tepkisi ve değişken ölçümlerini etkilemektedir. Bu etkileşimin tanımlanması işlemlerinde, bazı sistemler bizim bu olayı anlamamızda büyük yardımları olmuştur. (D. R. Nagraj ve arkadaşları 2002)

Bazı değişkenlerin etkilerinin araştırılması için tek mineral kullanıldığı temel çalışmalar, ya yığın flotasyonda başarıya ulaşmak için bu gerekli optimum seviyeyi tahmin etmekte yetersiz kalmaktadır. (D. R. Nagraj ve arkadaşları 2002)

Flotasyon işlemi sırasında yapılması en zor kısım seçici kolektör tabakasının ayrılmasıdır. Mineral yüzeyinin hidrofobikliği sabit kabarcık-partikül birleşmesinin oluşumu için önemlidir ve bunun sonucu olarak flotasyon işlemleriyle mineral partikülleri geri kazanılır. Sülfür minerallerinin bazıları kolektörsüz yüzebilme özelliğine sahip olmasına rağmen, kolektörler onların doğal hidrofobikliğini arttırmasıyla adsorbe edilmesi daha kolaylaşır. (Gregory A. Hope ve arkadaşları 2005)

Genellikle flotasyonda çalışılan kolektörler yüzeyseldir, Van der Waals ve elektrostatik bağlar yoluyla minerallerin yüzeyine bağlanır ve onları tek bir mineralden daha çok bütün mineral için (örneğin; sülfid mineralleri) aktiftirler. (A. M. Marabini ve arkadaşları 2005)

Belirli metalik minerallerin saflaştırılmasındaki güçlük, cevherin ayrılması ve ya mineralin yüzey özelliklerinin flotasyonla tepki vermede oldukça zayıf olmasından ileri gelmektedir. Metal flotasyonunda bu basit sakıncaların üstesinden gelmek için, verilen mineralle bağlanmadaki seçicilik özelliği kullanılarak araştırmalar yapıldı. (A. M. Marabini ve arkadaşları 2005)

Şelatlaşma belirteçleri, bir veya daha fazla halkanın oluşmasıyla, iki veya daha fazla fonksiyonel grubun vasıtasıyla metale bağlanmasıyla oluşan büyük organik molekülleri meydana getiren belirteçlerdir. Bu özellikleriyle özel bir sınıf altında toplanırlar. (A. M. Marabini ve arkadaşları 2005)

Şelatlaşma tepkimelerinde kullanılan belirteçler özgül ve seçiciliğinden ve dikkate değer yüksek kararlılıklarıyla tanımlanırlar. Onların yüksek kararlılıkları ve seçiciliği elektronik ve sterik faktörlere bağlıdır. Bütün şelat belirteçleri, metal atomuna bağlanırken elektron çiftini veren en ufak grup olarak tanımlanırlar. Bu halkanın oluşması



için elektron verici bağı kovalent bağı yanında oluşmasına öncülük eder. (A. M. Marabini ve arkadaşları 2005)

Şelat bileşikler geçiş metalleri ve hafif metallerle tepkimesi için onların seçiciliği, belirtecin türünü belirler, bu belirteçler metalik minerallerin flotasyonunda kullanılır. (A. M. Marabini ve arkadaşları 2005)

Şelat parçacıkları çok fazla hidrofob olmasına rağmen, bu flotasyonu sağlamak için yeterli değildir, çünkü mevcut şelat belirteçleri hemen hemen hepsinin uzun hidrokarbon zinciri yoktur. Dolayısıyla yeni şelat belirteçleri uzun hidrokarbon zincirli ve metal katyonları verenler için, şelatlaşma gruplarının katılmasıyla sentezlenir. (A. M. Marabini ve arkadaşları 2005)

İdeal kolektörleri meydana getirmek için, bu yeni şelat kolektörlerinin dizaynında takip edilen termodinamik ve yapısal ölçütleri belirlemek zorunludur. Bu ölçütler alifatik zincirin yapısı, molekülün polar ve apolar parçalarının her ikisinin kombinasyonu ile ilgilidir. (A. M. Marabini ve arkadaşları 2005)

Kolektörler, hem porfir cevherinden bakır minerallerinin flotasyonu için yüksek benzerlikli, hem de pirit flotasyonu karşı yüksek seçicidir, örneğin alkoksikarbonil tiyonokarbamat ve alkoksikarbonil tiyore, ksantat popüler kolektörler oldukları kanıtlanmıştır. (D. R. Nagraj ve arkadaşları 2002)

N-allil-o-alkil tiyonokarbamat (ATC) kolektör ailesinin en son geliştirilen üyesidir. Bu kolektör bakır sülfür ve bakırla aktive edilmiş çinko minerallerinin endüstriyel flotasyonda çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. (D. R. Nagraj ve arkadaşları 2002)

İlk yapılan çalışmalar, bu kolektörlerin köpürme özelliğini ve zincir uzunluğunun flotasyon işleminin önemlisi olduğunu göstermiştir. Birçok kolektörde, kolektör zincir uzunluğundaki artış, genellikle flotasyonu da arttırdığı yapılan deneysel çalışmalarla kanıtlanmıştır. (D. R. Nagraj ve arkadaşları 2002)

Tiyol kolektörleri, sülfür minerallerinin flotasyonla geri kazanımını artırmak için kullanılır. Ksantat, ditiyolfosfat, tiyonokarbamat, ksantojen esteri gibi kolektörler arasında en yaygın kullanılanıdır. Ksantat güçlü ve genellikle fiyatı düşük bir kolektördür, bununla birlikte onların düşük seçiciliği ve bozulmasının kolaylığı kimyasal şirketlerini alternatif kolektörler aramaya yönlendirmiştir. Metal ksantat tuzları sülfür minerallerinin büyük bir çoğunluğuyla etkileşir, bu nedenle seçicilik eklenen belirteç kullanılmazsa düşüktür. Örneğin; bazı işletmeler yüksek kireç tüketimi sonucunun da demir sülfür minerallerinin flotasyonu düşürmek için yüksek pH

değerlerinde çalışmak zorundadır. Buna ilaveten, tıyonokarbamat asidik çözeltilerde ksantattan daha kararlıdır, onların asidik-daire kolektörleri olarak ta kullanılması mümkündür. Son zamanlarda, geliştirilen yeni kolektörlerin endüstride birçok faydası görüldü, asidik ve nötral pH çözeltilerinde seçiciliği çok yüksekti, kirecin büyük miktarda kullanılarak oluşan problemler ve alkali tüketimi bu problemler karşısında önemsenmedi.( G. Fairthorne ve arkadaşları 1997)

Mineral endüstrisinin ihtiyaçlarını cevaplayabilmek için, bakır minerallerinin yüksek seçicilikte yeni flotasyon kolektörleri geliştirmek zorunda kalmıştır. Bu etoksi karbonil tiyoüre, etoksi karbonil tıyonokarbamat, tıyonokarbamat bunlara bazı örnekler. Tıyoüre altının geri kazanımında yaygın olarak kullanılmasına rağmen, tiyoürenin türevleri bakır sülfür minerallerinin ayrılmasında son zamanlarda daha fazla kullanılmaya başlanmıştır. ( G. Fairthorne ve arkadaşları 1997)

Tıyo ligandları, alıcı atom ve ya geçiş metal iyonlarının boş d-orbitallerine tıyonokarbamat sülfür atomundan elektron verir. Birçok tiyol kolektörü bir diğer verici atom olarak da genellikle nitrojen, fosfor veya oksijen içerir. Minerallerin ayrılması için şelat belirteçlerinin tasarlanmasında onların etkileri ve ligand kompleksinde ki verici atomların rolü ve özellikleri Nagaraj tarafından yeniden incelendi. Oksijen içeren ligandlar, örneğin hidroksi oksim bakır oksit minerallerinin flotasyonla ayrılması için kullanıldı. Oksijen içeren ayırıcılar çok seçici değildir. Ama Seryakova ve çalışma arkadaşları oksijen içeren ayırıcılar ile metal iyonlarının ayrılması süresince kompleks asit ayırıcıları için, protonlanan bazı ligandlarla birlikte çoğu metal koordinasyon küresinin oksijen içeren ayırıcıların seçiciliğine dayandığı görülmüştür. Genellikle oksijen içeren ligandlar, kompleks asitlerin ve nötr şelatin oluşmasıyla metal iyonları ayrılır. Bir diğer taraftan nötr sülfür içeren ayırıcılar, özellikle tıyonokarbonil grupları, onların yapısında bulunan sülfür atomu Ag, Au, Hg, Pd ve Cu'a güçlü bir şekilde bağlanır. Seryakova ve arkadaşları çeşitli metal iyonları için TC'nin etkinliğini araştırdı ve TC, Ag ve Hg iyonları hatta Cu, Au, Ti, Se sulu çözeltilerinde ayırıcılar için özellikle seçici olduğunu yapmış olduğu deneysel çalışmalarla kanıtladı. ( G. Fairthorne ve arkadaşları 1997)

Bakır sülfür yüzeyleriyle tiyoüre ve tıyonokarbamatın etkileşiminin seçiciliği yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır. Yüzeyde seçicilik metal iyon özgünlüğünü belirtir, üstelik karakteristik yüzey özellikleri, örneğin adsorpsiyon ve elektrik çift tabaka etkisi, mineral-çözelti ara yüzeyindeki açıklık, bütünüyle sistemin fiziksel özelliklerinin tanımlanmasında bilinmesi gereken özelliklerdir. ( G. Fairthorne ve arkadaşları 1997)

Sülfür minerallerinin flotasyonla geri kazanımı genellikle tiyol kolektörlerinin eklenmesiyle yükselmiştir. Kolektörün performansı hem onun kolektör gücüne gösterir, hem de onun seçiciliğine bağlıdır. Ksantat, diksantojen ve metal ksantatı oluşturmak için sülfür minerallerinin büyük bir çoğunluğuyla etkileşir ve dolayısıyla seçicilik eklenen belirtecin kullanımı haricinde düşüktür. Örneğin, kirecin büyük miktarı demir sülfür minerallerinin flotasyonunu bastırmak için eklenir, bu hem maliyet artışına hem de eğer alçıtaşını çökelme için fabrika performansında azalışa sebep olur. (D. Fornasiero 1997)

Ksantat, sülfür mineral flotasyonunda tiyol kolektörleri arasında en fazla kullanılanlarından biridir. Güçlü bir kolektör olmasına rağmen, onların kararsızlık özelliği ve seçicilik özelliğindeki eksik sebebiyle dezavantajlı olması sıkıntı yaratmaktadır (Dautzenberg ve arkadaşları 1984; Maillot ve arkadaşları 1984; De Donato ve arkadaşları 1990; Montalti ve arkadaşları 1991).

Glembotskii tiyol kolektörlerinin toplama gücünü molekülün aktif merkezinin elektron yoğunluğuyla direkt orantılı olduğunu ileri sürmüştür, örneğin sülfür. Kolektör elektron-alıcı substitüente rağmen, kuvvetli bir kolektör yapmak için, elektron-verici substitüentin aktif merkezdeki elektron yoğunluğunun artması gerektiğini ileri sürmüştür. Nötral kolektörlerde benzer fikirlerin uygulanmasında, Glembotskii tiyonokarbamatın reaktivitesi substituent gruplara bağlı olduğunu yapmış olduğu deneylerle kanıtlanmıştır.

Bogdanov ve arkadaşları moleküler orbital teoremi yardımıyla tiyonokarbamatın reaktivitesini açıkladılar. Onlar  $\pi$ -bağı oluşmasında tiyonokarbamatın sülfür atomundaki boş *d*-orbitalleriyle yüzeydeki bakır atomunun *d*-orbitallerine çakıştığını düşünmektedirler. Nitrojen atomundaki elektron yoğunluğu elektron-verici substituentlerin olmasından dolayı artmaktadır.

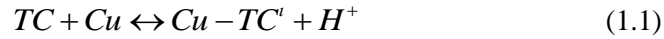
O-izopropil-N-etiltiyokarbamat (IPETC) kolektörü bakır mineralleri ve bakır-aktif sphaleritenin flotasyonu için tavsiye edilir ve asidik çemberde etkili olması ve alkalik ortamda piritte karşı daha iyi seçici olması yararlı özellikleridir. ( Ronald Woods ve arkadaşları 1998)

Leppinen ve arkadaşları FTIR spektrometresini kullanarak sülfür mineralleriyle IBECTC ve IPETC' nin adsorpsiyonu çalışılmıştır. Onlar, tiyonokarbamat 4-10 pH'de çok güçlü adsorbe ettiği bulundu ve IPETC yüksek pH değerlerinde oksijen ve sülfür sayesinde pH 6'nın altında onun sülfür atomuyla bu minerallere bağlandığı sonucuna varılırdı. ( Ronald Woods ve arkadaşları 1998)

Sonraki çalışmalarda, bakırlı sülfürle, aktif-bakırlı çinko sülfür ve bakırlı IBECTC'nin etkileşiminin Yoon ve Mielczarski, FTIR spektroskopisi nitrojene bağlı

hidrojen atomunun ayrılmasını içeren adsorpsiyonu çalıştılar. Bu bakır(I) tiyonokarbamat kompleksi yüzeyinde şekillenir ve bu karbonil grubunun oksijeni ve tiyonokarbamatte sülfür atomunun ikisi de ve yüzeyde mineral kafesinde meydana gelen bakır arasındaki bağlanmayı içeren altı-üyelî şelat meydana gelir. ( Ronald Woods ve arkadaşları 1998)

Yoon ve Basilio anotsal süreçle hidrojen atomunun ayrılmasını tanımladı.



TC tiyonokarbamat ve  $TC'$  nitrojene bağlı hidrojen atomunun olmadığı halidir. ( Ronald Woods ve arkadaşları 1998)

Bu süreç örneğinin (1) reaksiyonu tek basamakta meydana gelir, ama Yoon ve Basilio tiyonokarbamat ve diğer tiyol kolektörlerinin adsorpsiyonu EC mekanizmasını içerir. Bu mekanizma mineral yüzeyinde çözeltide metal iyonun ayrılması için elektrokimyasal basamakta ilk oksitlenme olur, sonra bu iyon metal kolektör bileşikleriyle çökelek oluşturmak için kimyasal reaksiyon meydana gelir. Bu gösterir ki,  $Cu^+$  konsantrasyonu, örneğin; IPETC'nin bakırla reaksiyonu için bulunan sadece  $10^{-19}$  mol  $dm^{-3}$ . (9.2 pH'da 0.6 V) Bu değer EC mekanizmasının meydana gelmesi için adsorpsiyon oldukça çok düşüktür. ( Ronald Woods ve arkadaşları 1998)

Yoon ve Basilio ilgili bileşiklerin bakır kompleksleri için pK değerlerinin ölçümünden IBECTC ve IPETC için reaksiyonun tersinme potansiyeli hesaplandı. Bu potansiyel FTIR spektroskopisi tiyonokarbamatın adsorpsiyonuyla ilgili değerinin 1 V daha negatif olduğu bulunmuştur. Dolayısıyla, onlar reaksiyon (1) düşünülen potansiyelin üstünde meydana geldiği için tiyonokarbamat adsorpsiyonu büyük ölçüde tersinemezdir. ( Ronald Woods ve arkadaşları 1998)

Cu | IPETC sisteminin raman spektroeletrokimyasal çalışmaları kombinasyonu mineral yüzeyinde IPETC'in adsorpsiyonu için başka açıklamalarda oluşmuştur. Raman spektroskopisi FTIR'dan tamamlayıcı bilgiler sağlar, spektrum her iki tekniği molekülün titreşimsel enerji seviyeleri arasındaki geçişlerini sağlar. Yüzeyde artan raman saçılma spektroskopisi gümüş, bakırda etilksantatın ve bakırda tiyoürenin adsorpsiyonun araştırılmasında uygulanır. ( Ronald Woods ve arkadaşları 1998)

Kolektör reaksiyonları sülfür mineralleri, pirit, bakırlı pirit, galenitle araştırıldı. IBECTC ve BECTU onların karbonil oksijeni tiyol sülfüre bağlanarak bakır iyonuyla altı-üyelî halka kompleksi oluştururlar. IBECTC ve BECTU mineral yüzeyiyle bu kolektörlerin etkileşiminin mekanizmasında bazı bilgilerin sağlanmasında moleküllerin

heteroatom substituentlerinde çok benzer yapılara ve ince farklılıklara sahiptir. ( Ronald Woods ve arkadaşları 1998)

Kolektör ve pH konsantrasyonun bakırlı pirit, pirit galenitin flotasyonunda IBECTC, IPETC ve BECTU'nun kolektör performansının karşılaştırılması yapılır ve bu sonuçlar sülfür mineral yüzeyinde bu kolektörlerin adsorpsiyon çalışmalarıyla ilişkilidir. Bu kolektörlerin seçiciliği bakırlı pirit-pirit ve bakırlı pirit-galenit karışımı içeren karıştırılmış mineral flotasyon deneylerinde test edilir. ( Ronald Woods ve arkadaşları 1998)

Son çalışmalar, ab initio hartree-fock(HF) ve HF “dalga fonksiyonu” kuantum mekanizma hesaplamaları, moleküler sistemlerdeki hesaplamalar için en iyi sonuçları veren metod kuantum kimyası olarak kabul edilir. (L. Nyberg 2001)

DFT'nin büyük moleküllerdeki hesaplamalar içinde faydalıdır. Periyodik tabloda eşitliğin uygulanabilirliği onun daha ileri üstünlüklerinden biridir. Bu hafif metal atomları içeren moleküller için de yapılabilir. Bu, program GAUSSIAN en ideal kullanımı DFT metotlarıyla birleştirmesiyle değişmiştir. (L. Nyberg 2001)

GAUSSIAN metoduyla birçok farklı DFT alternatifleri mevcuttur. Bunlar madeni metal içeren moleküllerde farklı DFT metotların karşılaştırılmasıyla ilgili çalışmalardır, bunlar tanımlanandan çok uzaktır. Bunlar ( bakır, altın ve gümüşün içeren) geçiş metal bileşiklerine uygulanan dalga fonksiyon metodunun incelenmesidir. Şimdiki araştırmalarda GAUSSIAN DFT metotlarının performansı, standart dalga fonksiyon metoduna ve daha önemli olan deneysel verilerle karşılaştırılır. Bunu yapabilmek için, hesaplamalar bakır, altın, gümüş atomları içeren farklı moleküllerden meydana gelir. Moleküllerin seçimi ilgili deneysel verilerle onlarla ilişkisinden ve deneysel verilerin elde edilebilirliğinden tanımlanır. Bundan önceki çeşitli hesaplamalarla, geometriler, titreşimsel frekanslar ve ayırma enerjileri gibi veriler farklı metotların belirlenmesi için kriter olarak kullanılmıştır. (L. Nyberg 2001)

#### 1.4. Bu Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmanın amacı, tiyonokarbamat bileşiklerinin flotasyondaki etkinliği araştırmaktır. Bu konuyla ilgili yıllardır pek çok deneysel çalışma yapılmasına rağmen, teorik çalışmaların oldukça sınırlı olduğu görülmüştür. Tiyonokarbamat molekülleri son yıllarda kullanılan en önemli kolektörlerden biridir. Tiyonokarbamat moleküllerinin metal atomları karşısında etkinlikleri üzerine yapılan bu çalışmada: Tiyonokarbamat

moleküllerin farklı R- grupları bağlayarak flotasyon kolektörü olarak etkinlikleri araştırmaya çalışılmış ve bağlı R- gruplarının etkinliği nasıl etkilendiği bu çalışma içinde gösterilmeye çalışılmıştır.

## 2. YÖNTEM VE TEKNİKLER

Bu çalışma Eylül 2007- Haziran 2010 tarihleri arasında Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Organik Kimya Bilim Dalında yapıldı. Çalışmada, ab initio moleküler orbital yöntemleri içeren GAUSSIAN 03 paket programından yararlanıldı. Bilgisayar olarak kişisel imkanlarla alınmış olan Intel core 2 T5250 1.5 GHZ,1024 MB, 160 GB HD taşınabilir bilgisayar kullanıldı.

### 2.1. Moleküler Orbital (MO) Kuramı

Moleküler orbital kuramı hesaplamalı kimyanın temelini oluşturur. Moleküler orbital kuramına göre; moleküler orbitallerin, atomik orbitallerin çizgisel bileşiminden meydana geldiği ve atomik orbitallerin özelliklerini taşımaya devam ettiği varsayılır. Moleküler orbital kuramı; atomik orbitallerin birbirleri ile etkileşimlerinin ve bunun sonucu olarak moleküler orbitalleri oluşumu üzerine kurulan ve özellikle kovalent bağların oluşumunu açıklamada oldukça başarılı olan bir teoridir. Kuantum fiziğinden yararlanılarak orbitallerin hangi durumlarda bağ oluşturacaklarını açıklamaya çalışır.

Moleküler mekanik klasik fizik, modern fizik; modern fiziğin temeli oluşturan kuantum mekaniği ve ab initio, yarı deneysel, yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanmaktadır.

Moleküler mekanik, modern fizikten önceki fiziğe ve klasik fizik üzerinde temellendirilmiştir. Modern fiziğin temel taşlarından biri kuantum mekaniğidir. *Ab initio*, Yarıdeneysel, yoğunluk fonksiyon teorisi kuantum kimyasıyla ilgilidir.

Fizikte kullanılan “mekanik” genel olarak, yerçekimi gibi güçlerin etkisindeki kütlelerin davranışları inceler. Moleküler elektronlar ve çekirdekten oluşmaktadır. Kuantum kimyası temelde çekirdeksel yükler tarafından elektro-manyetik hareketlerin etkisindeki elektronların hareketlerini inceler. Moleküldeki elektronların hareketlerinin ve böylelikle moleküler yapılarının ve reaksiyonlarının anlaşılması, kuantum mekaniğine ve özellikle kuantum kimyasına (Schrödinger eşitliği) konusudur. Dolayısıyla Schrödinger eşitliğinin yol açtığı kuantum mekaniğindeki gelişmeler ve sonra Hückel tarafından kimyaya kazandırılan Schrödinger eşitliğinin uygulamalarıyla kuantum kimyasının başladığı düşünülmektedir.

1926 yılında birbirinden bağımsız ve eş zamanlı olarak Erwin Schrödinger, Werner Heisenberg ve Paul Dirac tarafından atomik ve moleküler yapıyla ilgili yeni bir

kuram öne sürülmüştür. Schrödinger'in dalga mekaniği ve Heisenberg'in kuantum mekaniği adını verdiği bu kuram, moleküllerde bağlanmayı modern anlamda anlamamıza yardımcı olmuştur.

Schrödinger tarafından öne sürülen kuantum mekaniği eşitliği, kimyacıların çoğu tarafından kullanılan biçimdir. Schrödinger'in yayınında elektronların hareketi elektronların dalga özelliğini hesaba katacak şekilde tanımlanmıştır. Schrödinger bir proton ve elektrondan oluşan sistemin "hidrojen atomu" toplam enerjisi için matematiksel bağıntıyı dalga eşitliği denen bir diğer bağıntıya dönüştürecek bir yol geliştirmiştir. Bu eşitlik daha sonra dalga fonksiyonları denen bir dizi çözümü verecek şekilde çözülmüştür.

Dalga fonksiyonları genellikle yunan harfi psi ( $\psi$ ) ile gösterilir ve her bir dalga fonksiyonu ( $\psi$  fonksiyonu) elektron için farklı bir hale karşılık gelir. Her bir halin, o halin dalga fonksiyonundan hesaplanabilen belirgin bir enerjisi vardır.

Her bir hal bir ya da iki elektron barındırabilecek bir düzeydir. Hidrojen atomu için olan dalga eşitliği çözümleri daha yüksek elementlerin elektronları için düzeylerin belirlenmesinde de kullanılabilir.

Bir dalga eşitliği iki önemli özelliğin hesaplanması için basit bir araçtır: (a) elektronun ait olduğu haldeki enerjisi ve (b) düzeyin belirli yerlerinde bir elektronun bulunabilmesinin bağlı olasılığı. Çekirdeğe göre uzayda belirli bir nokta için hesaplanan dalga eşitliği değeri, bir pozitif sayı ya da negatif sayı olabilir. Bu işaretlere bazen faz işaretleri de denir. Bunlar dalgaları tanımlayan bütün eşitliler için tipik işaretlerdir.

Schrödinger'in 1926'daki önerisinden kısa bir süre sonra, elektron dalga fonksiyonu için tam bir fiziksel açıklama, kuantum mekaniğinin ilk uygulayıcıları tarafından gerçekleştirildi. Birkaç ay sonra Max Born  $\psi$ 'nin karesine tam fiziksel anlam verilebileceğini belirtti. Born'a göre belirli bir yer ( $x,y,z$ ) için  $\psi^2$ , elektronun uzayda o yerde bulunma olasılığı belirtir. Eğer  $\psi^2$  uzayın bir birim hacminde büyükse, elektronun o hacimde bulunma olasılığı yüksektir. Eğer uzayın başka bir birim hacmi için  $\psi^2$  küçükse, elektronun orada bulunma olasılığı düşüktür.

Kimya için atomik orbitallerin en büyük yararı, atomların molekülleri oluşturmak için nasıl bir araya geldiklerinin anlaşılması amacıyla atomik orbitallerin model olarak kullanılmasıdır. Kovalent bağlar kimyanın incelenmesinde temeldir. Örneğin; H-H bağının oluşumunun açıklamasının, daha karmaşık moleküllerin bağlarının açıklanmasıyla aynı ya da en azından benzer olduğunu bilinmektedir.



Bağ oluşumu için önemli bir sorun vardır. Elektronun temelde hareketsiz olduklarını ve birbirlerine yaklaşan çekirdeklerin arasındaki bölgede bulduklarını varsaydık. Elektronlar hareket ederler ve Hiesenberg belirsizlik kuramına göre bir elektronun yerini ve momentini aynı anda bilemeyiz. Bu nedenle yukarıdaki örnekte olduğu gibi elektron belirli bir yerde tutamayız.

Kuantum mekaniğine ve orbitallere dayanan bir model kullanarak bu sorundan kaçınılmaktadır, çünkü böylelikle elektronu belli yerlerde bulunma olasılığı ( $\psi^2$ ) ile tanımlanmaktadır. Elektronun nerede bulunabileceğini kesin olarak söylenemediği için, elektronun bu şekilde alınması belirsizlik kuramına ters düşmez.

### 2.1.1. Basit Hückel Metodu-Teorisi

Hückel metodunun türevleri (BHM veya basit Hückel teorisi, Hückel MO metodu, HMO metodu olarak da adlandırılan) fazla özenli bir çalışma olmaması sebebiyle çok fazla eleştirilir. Buna rağmen daha fazla kabul gören görüşler, Schrödinger eşitliğini geliştirmek için kullanılan görüşle ilerleme göstermiştir. Bu metot basit uygulamalardan daha kullanışlı fikirlere sahip olmasıyla daha güçlü metotları geliştirmekte ve daha kullanışlı sonuçlar vermektedir. (E. Lewars 2003)

Schrödinger eşitliği:

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - V)\psi = 0 \quad [2.1]$$

Sonra çok basit cebirsel kullanımı yeniden yazılırsa:

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2m}\nabla^2 + V\right)\psi = E\psi \quad [2.2]$$

Kuantum mekaniği ile bir molekülün enerjisini ve buna bağlı diğer fiziksel özelliklerini tayin etmek için aşağıdaki Schrödinger eşitliğini çözmek gerekir.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad [2.3]$$

Eşitlik (2.3)'teki  $\hat{H}$ , Hamiltonian işlemcisini,  $\Psi$  sistemin dalga fonksiyonunu, E ise elektronik enerjyi ifade eder. Orada ki  $\hat{H}$ :

$$\hat{H} = \left( -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + V \right) \quad [2.4]$$

Hamiltonian işlemcisi sistemin toplam enerjisidir. Sistemin toplam enerjisi beş ayrı enerji biriminden oluşur. Bunlar, elektronların kinetik enerjisi, çekirdeklerin kinetik enerjisi, elektronlarla çekirdekler arasındaki çekim potansiyeli, elektron-elektron itmeleri ve çekirdek-çekirdek itmeleridir. Hamiltonian işlemcisi matematiksel olarak şöyle ifade edilir. (E. Lewars 2003)

$$H = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 - \sum_i \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum \frac{e^2 Z_k Z_l}{r_{kl}} \quad [2.5]$$

Eşitlik [2.5]'deki  $i$  elektronları,  $k$  ve  $l$  çekirdekleri,  $h$  Planck sabitinin  $2\pi$ 'ye bölünmüş değerini simgelerken,  $m_k$  çekirdek kütlelerini,  $m_e$  elektron kütlelerini,  $\nabla^2$  laplacian operatörünü,  $e$  elektronun yükünü,  $Z$  atom numarasını, ve  $r_{ab}$   $a$  ve  $b$  parçacıkları arasındaki uzaklığı belirtir.  $\Psi$   $3n$  koordinatlarının fonksiyonudur ve  $n$  parametresi (elektronlar ve çekirdekler) her bir partikül için  $x$ ,  $y$  ve  $z$  kartezyen koordinatlarında partikül sayılarının toplamıdır. Kartezyen koordinatlarında çalışılırsa, Laplacian işlemcisi şu şekilde yazılır.

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad [2.6]$$

Hamiltonian operatörü kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamını ifade eder. Potansiyel enerji,  $V(x,y,z)$  koordinatlarının olmadığı fonksiyonudur.

$$H = T + V = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z) \quad [2.7]$$

Schrödinger eşitliğinin eigenvalue formulasyonu Hückel metodunun türevlerinin başlangıç noktasıdır. Moleküllere eşitlik 2.3'de uygulanır, dolayısıyla bu bağlamda  $\hat{H}$  ve  $\psi$ , sırasıyla moleküler Hamiltonian ve dalgafonksiyonudur. (E. Lewars 2003)

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

buradan

$$\hat{\Psi}\hat{H}\Psi = E\Psi^2 \quad [2.8]$$

Bu eşitlik aynı zamanda  $\hat{H}\Psi^2 = E\Psi^2$  aynı değildir. İntegralı alınır ve yeniden düzenlenir

$$E = \frac{\int \Psi \hat{H} \Psi dv}{\int \Psi^2 dv} \quad [2.9]$$

İntegral değişkeni  $dv$  uzaysal koordinatlarla ilgili olan ( $x, y, z$  kartezyen koordinat sistemi) integralleri gösterir ve tüm uzayın integralı içermektedir, çünkü bu molekülde elektronların alanı vardır ve bu yüzden  $\Psi$  fonksiyonunun değişkendir. (E. Lewars 2003)

Atomik orbitallerin lineer örtüşme moleküler dalgafonksiyonu  $\Psi$  yaklaşımıdır. Bu atomik orbitallerin lineer örtüşmesi yaklaşımına karşı olan postülat, basit fonksiyonların birleşmesinden sentezlenir. Bu basit fonksiyon olarak adlandırılır. Bu fonksiyon temel setleri içermektedir. Moleküler orbitallerin hesaplanmasındaki bu yol Pauling'in ve Lennard-Jones'un önermelerine dayanmaktadır. Atomik orbitallerin lineer örtüşmesi için önemli ilk uygulaması BHM'dir. Burada  $p$  atomik orbitalleri, nispeten büyük moleküllerin  $\pi$  atomik orbitalleri optimizasyonla atomik orbitallerin toplamını gösterir ve Fischer ve Coulson tarafından hidrojen moleküllerinin düşük elektronik durumlarının tümünün uygulamalarını vermek için birleşmiştir. Bu fonksiyonlar genellikle molekülerin atomlarına yerleşiktir. Bu prensipte dalgafonksiyonu yeterince uygun temel fonksiyonun kullanılmasından sebebiyle tam olarak doğru yaklaşımı elde etmeye çalışmışlardır. İlk başta, Hückel metodunun basitleştirilmiş türevinde her bir atomun moleküler orbitale katkı yaptığı temel fonksiyonuyla sadece iki atomlu bir molekülü düşüneceğiz. Moleküler orbitalleri veren farklı atomlardaki örtüşen temel fonksiyonlar, atomik hibrid orbitalleri vermek için aynı atom üzerinde birleşen atomik orbitallere biraz benzeyen molekülü işgal eder.  $n$  temel fonksiyonun her zaman  $n$  moleküler orbital verir. (E. Lewars 2003)

Lineer örtüşmüş atomik orbital yaklaşımı şöyledir:

$$\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 \quad [2.10]$$

Orada  $\phi_1$  ve  $\phi_2$  1 ve 2 numaralı atomlardaki temel fonksiyonlarını ve  $c_1, c_2$  en iyi  $\psi$  edinmek için ayarlanmış katsayıdır ve eşitlik [2.9]'da yerine bunu elde ederiz:

$$E = \frac{\int (c_1\phi_1 + c_2\phi_2) \hat{H} (c_1\phi_1 + c_2\phi_2) dv}{\int (c_1\phi_1 + c_2\phi_2)^2 dv} \quad [2.11]$$

Eşitlik [2.11]'de terimler çarpılırsa eğer bu elde edilir.

$$E = \frac{C_1^2 H_{11} + 2C_1 C_2 H_{12} + C_2^2 H_{22}}{C_1^2 S_{11} + 2C_1 C_2 S_{12} + C_2^2 S_{22}} \quad [2.12]$$

Burada;

$$\begin{aligned} H_{11} &= \int \phi_1 \hat{H} \phi_1 dv, & H_{12} &= \int \phi_1 \hat{H} \phi_2 dv = H_{21} = \int \phi_2 \hat{H} \phi_1 dv \\ H_{22} &= \int \phi_2 \hat{H} \phi_2 dv, & S_{11} &= \int \phi_1^2 dv \\ S_{12} &= \int \phi_1 \phi_2 dv = S_{21} = \int \phi_2 \phi_1 dv, & S_{22} &= \int \phi_2^2 dv \end{aligned} \quad [2.13]$$

eşitlik [2.12] ve [2.13]'deki  $H_{ij}$  operatör değildir. Dolayısıyla şapka verilmez, onlar temel fonksiyon  $\phi$  ve  $\hat{H}$  içeren integrallerdir.

### 2.3. Extended Hückel Metodu

Basit Hückel metodunda, Fock matriksi katsayıları ve enerjileri vermek için diyagonal matristir. Basit Hückel metodu ve extended Hückel metodu, çakışan matrikslerin ele alınması ve Fock matriksi elemanlarının ele alınışı bakımından birbirlerinden farklıdır. Extended Hückel metodu Hoffmann tarafından basitleştirilmiş ve yaygınlaştırılmıştır. (F. Jensen 2001)

### 2.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Elektron ve çekirdek hareketlerini ayırma yaklaşımına Born- Oppenheimer yaklaşımı denir ve bu yaklaşım kuantum kimyasının temelini oluşturur. N kütle ve n elektron içeren bir sistem için Schrödinger denkleminin çözümünde, sistem; çekirdek ve

elektron olmak üzere iki kısma ayrılabilir. Bunun nedeni çekirdeğin kütlesinin elektronun kütlesinden binlerce kat daha fazla olmasıdır. Elektroların hızı çekirdeğin hızından çok fazla olduğu için çekirdekler az bir şekilde hareket ettiğinden elektronlar anında karalı duruma gelirler. Elektron sistemi adyabatik bir şekilde çekirdek sistemi takip eder. Bu durumda elektronların enerjisi, sıfır yaklaşımında, çekirdeklerin sadece koordinatlarına bağlı, ama hızına bağlı değildir. Adyabatik yaklaşımda önce elektron denklemleri çözülür. İkinci aşamada bu enerji, çekirdeklerin titreşim problemi çözümünde, çekirdeklerin ortalama potansiyel enerjisi olarak alınır. (E. Lewars 2003)

$$\psi = \psi_n \psi_e \quad [2.14]$$

Yukarıdaki eşitlikte,  $\psi_n$  çekirdek dalgafonksiyonu,  $\psi_e$  ise elektronik dalga fonksiyonu. Born-Oppenheimer yaklaşımının kullanılmasıyla moleküler enerji

$$E = \int_0^{\infty} \psi^* \hat{H} \psi d\tau \quad [2.15]$$

eşitliği ile gösterilir. Burada  $\psi$ - moleküldeki tüm elektronların hareketini gösteren dalga fonksiyonudur. Molekülün mümkün olan en düşük enerjisi  $E_0$ , varyasyon teoremine göre aşağıdaki gibi yazılır:

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \geq E_0 \quad \phi \text{ normalize edilmiş dalgafonksiyonu}$$

### 2.2.1. Tek Elektron Yaklaşımı

Çekirdek ve elektron hareketleri ayrıldığı zaman bile Schrödinger denklemleri çok elektronlu ve karmaşık bir sistem şeklinde kalmaktadır. Elektron Hamiltonianında bulunan  $1/r_{ij}$  terimi Schrödinger denkleminin çözümü zorlaştırdığından bu terimden kurtulmak için elektronların koordinatlarını ayrı ayrı değerlendirmek gerekmektedir. Elektronların koordinat ayrımında en hassas ve en iyi bilinen metot Hartree-Fock metodudur. Bilindiği gibi, Hartree-Fock metodunda her bir elektron etkin ortalama bir alan içinde hareket etmektedir. Bu alan, bütün çekirdek sistemi ve diğer elektron sistemleri ile oluşmuştur. İşin en zor tarafı bu etkin alanı bulmaktır. Matematiksel olarak

bu probleme bakıldığında, lineer olmayan integrodiferansiyel denklem sistemleri ile karşılaşmaktadır. Bu problem iterasyon metodu ile çözülmektedir. Bu denklemlerin çözümü kendi içinde uyumlu alan metodu ile yapılmaktadır. (E. Lewars 2003)

## 2.5. Ab İnitio Hesaplamaları

Basit Hückel metodu (BHM) ve extended Hückel metodu (EHM) her ikisi de Schrödinger eşitliğine dayanır. Bu, kuantum mekanizma metoduyla yapılır. Her ikisi de hesaplanan parametrelerin gerçek değerleri vermesi için deneysel niteliklere bağlıdır.

Kuantum mekaniği uygulamaları kimyasal parametrelerin ölçümüne karşı yapılan ayarlamalara güvenmez, dolayısıyla ilk prensip “baştan başa” anlamına gelen *ab initio*'dur. Fiziksel anlamda ise sistemin bütün elektronlarının göz önüne alındığını belirtir. Şu bir gerçektir ki; ab initio hesaplamaları temel fiziksel sabitleri, Planck sabitini, ışık hızını, elektronun yükü gibi sonuçları verir, onların gerçek sayısal değerini elde etmek için ölçülür, ama kimyasal teori evrenin temel fiziksel parametrelerini hesaplamak umulandan daha zordur. (E. Lewars 2003)

### 2.5.1. Hartree Kendisiyle Uyumlu Alan Yöntemi

Ab initio hesaplamalarının en basit yöntemi Hartree-Fock (HF) hesaplamalarıdır. Modern moleküller HF hesaplamaları 1928'de Hartree tarafından atomun ilk hesaplamaları yapıldı. Hartree-Fock hesaplamalarının temel problemi çok elektronlu atomlar (veya moleküler) için elektron-elektron itmesinden dolayı Schrödinger eşitliğinin tam analitik çözümü mümkün olmasıydı. Dolayısıyla helyum atomu için Schrödinger eşitliği SI birim sisteminde şöyledir:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0r_1} + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0r_{12}} \right] \Psi = E\Psi \quad [2.16]$$

Burada m elektronun kütlesi (kg), e protonun yükü (coulomb, pozitif), değişken  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_{12}$  çekirdekten 1 ve 2 elektronlarının uzaklıkları (metre),  $Z=2$  çekirdekteki protonların sayısı,  $\epsilon_0$  uzayın düzensizliğidir. (E. Lewars 2003)

Hamiltonian atomik birimler kullanılarak daha kolay yazılabilir. Planck sabiti, elektron kütlesi, proton yükü ve uzayın düzensizliği gibi birimler ( $h / 2\pi$ ,  $m$ ,  $e$ ,  $4\pi\epsilon_0$ ) sayısal olarak bire eşittir ( $h= 2\pi$ ,  $m=1$ ,  $e=1$  ve  $\epsilon_0= 1/ 4\pi$ ).

## 2.6. Hartree-Fock Eşitliği

### 2.6.1 Slater Determinantları

Hartree dalga fonksiyonu bir-elektron fonksiyonun orbitalleri olarak adlandırılır. Slater dalga fonksiyonu ne küresel bir orbital ne de spin orbitaldir. Spin orbital  $\psi$  (spin) küresel bir fonksiyondur ve spin fonksiyonu  $\alpha$  ve  $\beta$  ile gösterilir.

$$\begin{aligned}\Psi (\text{spin } \alpha) &= \Psi (\text{küresel } \alpha) = \Psi (x, y, z) \alpha & [2.17] \\ \Psi (\text{spin } \beta) &= \Psi (\text{küresel } \beta) = \Psi (x, y, z) \beta\end{aligned}$$

Fonksiyon  $\psi$  (küresel) çeşitli  $x,y,z$  koordinatlarına sahiptir, dolayısıyla spin fonksiyonları  $\alpha$  ve  $\beta$  onların çeşitli spin koordinatlarıdır, bazen  $\xi$ ,  $\omega$  olarak da gösterilebilir. Bilindiği üzere operatör ve eigen değerleriyle dalga fonksiyonu  $\psi$  uygundur, enerji operatörü ve enerji eigen değeri olarak söylenir. (E. Lewars 2003)

Slater dalga fonksiyonu Hartree fonksiyonundan farklıdır. Çünkü hem spin orbitallerinden çok küresel orbitallerden oluşmuştur, hem de tek-elektron fonksiyonun basit bir hali değildir, ama elemanları fonksiyon olan bir determinanttır. Kapalı sistemler için Slater dalga fonksiyonunu (Slater determinantları) yapmak için  $\alpha$ 'dan ve ayrı olarak  $\beta$ 'dan çoğaltılmış küresel orbitaller tarafından iki spin orbital yapmak için dolu küresel orbitallerin her biri kullanılır. (E. Lewars 2003)

Dört elektronun oluşturduğu kapalı sistem için Slater determinantları yazılmak istenirse: İki küresel moleküler orbitale ihtiyaç vardır. Çünkü her birine maksimum iki elektron yerleşebilir; her bir küresel orbital ( $\psi$ ) iki spin orbital yapmak için kullanılır,  $\psi$  (küresel)  $\alpha$  ve  $\psi$  (küresel)  $\beta$ . Determinantların ilk satırı boyunca, dolu küresel orbitaller kullanılarak art arda gelecek şekilde ilk  $\alpha$  spin orbitali, ilk  $\beta$  spin orbitali, ikinci  $\alpha$  spin orbitali ve ikinci  $\beta$  spin orbitali yazılır. Elektronlardan birine dört spin orbitali arasında geçişe izin verilir. Bu anlamda ilk sıra bütün dört spinli orbitallerine ayrılmıştır. Determinantların ikinci sırası ilkinen benzer şekilde yapılır. Burada iki elektrondan daha

çok bir elektron olması tercih edilir. Ayrıca üçüncü ve dördüncü sıralar da üçüncü ve dördüncü elektrondan söz edilir. Bunun sonucunda determinant şöyledir:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) & \psi_2(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\alpha(2) & \psi_2(2)\beta(2) \\ \psi_1(3)\alpha(3) & \psi_1(3)\beta(3) & \psi_2(3)\alpha(3) & \psi_2(3)\beta(3) \\ \psi_1(4)\alpha(4) & \psi_1(4)\beta(4) & \psi_2(4)\alpha(4) & \psi_2(4)\beta(4) \end{vmatrix} \quad [2.18]$$

$1/\sqrt{4!}$  Faktörü dalga fonksiyonun normalizasyonunu sağlar. Bu Slater determinantları her bir küresel orbitalde iki elektrondan daha fazlasına izin vermez. Çünkü her bir küresel orbital için bir-elektron dalga fonksiyonudur ve bu  $\psi$ 'yı antisimetrik olmasını sağlar. Bazı araştırmacılar elektronlar için sıra formatını kullanır. O format şöyledir:

$$\Psi' = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(3)\alpha(3) & \psi_1(4)\alpha(4) \\ \psi_1(1)\beta(1) & \psi_1(2)\beta(2) & \psi_1(3)\beta(3) & \psi_1(4)\beta(4) \\ \psi_2(1)\alpha(1) & \psi_2(2)\alpha(2) & \psi_2(3)\alpha(3) & \psi_2(4)\alpha(4) \\ \psi_2(1)\beta(1) & \psi_2(2)\beta(2) & \psi_2(3)\beta(3) & \psi_2(4)\beta(4) \end{vmatrix} \quad [2.19]$$

Slater determinantları Pauli dışarlama prensibine göre yazılır, bu prensibe göre kuantum numaraları aynı olan iki elektronu kabul etmez. Bu atom için şöyledir:  $\psi$ 'nın (x, y, z) üç kuantum numarası  $n, l, m_m$  ve  $\alpha$  ve  $\beta$ 'nin spin kuantum numarası  $m_s$  her hangi bir elektron için benzer olabilir, iki sıra özdeştir ve dolayısıyla belirleyiciliği kaybolmuştur. (E. Lewars 2003)

$2n$  elektronları için Slater determinantlarının genel şekli  $2n \times 2n$  determinanti şeklindedir.

$$\Psi_{2n} = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}}$$



$$X \begin{vmatrix} \Psi_1(1)\alpha(1) & \Psi_1(1)\beta(1) & \Psi_2(1)\alpha(1) & \Psi_2(1)\beta(1) & \dots & \Psi_n(1)\beta(1) \\ \Psi_1(2)\alpha(2) & \Psi_1(2)\beta(2) & \Psi_2(2)\alpha(2) & \Psi_2(2)\beta(2) & \dots & \Psi_n(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \Psi_1(2n)\alpha(2n) & \Psi_1(2n)\beta(2n) & \Psi_2(2n)\alpha(2n) & \Psi_2(2n)\beta(2n) & \dots & \Psi_n(2n)\beta(2n) \end{vmatrix} \quad [2.20]$$

2n-elektronu için atom ve molekülerinin toplam dalga fonksiyonunun Slater determinantları 2n spin orbitalleriyle 2n elektronları ve 2n sütunlarıyla 2n sırası şeklinde 2n x 2n determinantdır; çünkü bu kapalı-kabuk uzayıdır.  $\psi$  küresel orbitallerinin sayısı elektronlarının sayısının yarısıdır.

### 2.6.2. Atomik Ve Moleküler Enerjinin Hesaplanması

HF eşitliğinin hesaplanmasında,  $\psi$  toplam dalga fonksiyonu teriminde atom ve molekülleri ifade etmek için; enerji  $\psi\alpha$  ve  $\psi\beta$  moleküler spin orbitallerinin her biri küçültülür. Bu eşitliğin türetilmesi önemli cebirsel işlemleri içerir, bu aynı zamanda ara ifadenin yazıya dökümünü yapmak oldukça zordur. (E. Lewars 2003)

Bu Schrödinger eşitliğiyle sistemin enerjisi şöyle hesaplanır:

$$E = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad [2.21]$$

Burada  $\psi$  toplam dalga fonksiyonu olarak belirlenmiştir ve yararlanılan kompleksin konjuge  $\psi^*$ 'dan kompleks fonksiyonu  $\psi$  olmasını sağlar; bu E, atom ve ya moleküllerinin enerjisinin gerçek olması sağlar. Eğer  $\psi$  komplekse,  $\Psi^* \Psi d\tau = |\Psi|^2$  eşitliği olabilir olmasına rağmen,  $\psi^2 d\tau$  gelecek sayılar değildir. İntegrasyon her bir elektron için bir spin koordinat ve üç küresel koordinattan oluşur. Burada  $d\tau$  ile sembolize edilir. Bunun anlamı  $dx dy dz d\xi$ 'dir, dolayısıyla 2n-elektron sistemleri için bu integraller aslında 4 x 2n şeklindedir. Ortonormal fonksiyonların kullanıldığını düşünülür. Çünkü bu enerjinin kökeninde birkaç integral yokmuş gibi düşünülür. Alışılmış normalizasyon fonksiyonlarıyla çalışıldığında payda birimde yapılır, ve eşitlik (2.10) şöyle yazılır:

$$E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau \quad [2.22]$$

ve ya integral için daha yoğun Dirac sistemi kullanılır. (E. Lewars 2003)

$$E = (\Psi|\hat{H}|\Psi) \quad [2.23]$$

Buradan anlaşıldığı gibi ilk  $\Psi$  gerçekte  $\Psi^*$  ve integrasyon çeşitliliği uzay ve spin koordinatıdır.

Eşitlik 2.23'de Slater determinanı  $\Psi$  için (ve  $\Psi^*$ ) ve Hamiltonian'ın ayrıntılı halı bir sonraki eşitlikte gösterilmiştir. Örnek olarak  $\mu$  atomik çekirdek ve  $2n$  elektronlu ( $\mu$  inci atom çekirdeği  $Z_\mu$  yüküdür) molekülün eşitliği helyum Hamiltonian'ının en basit halidir.

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{2n} -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\text{TÜM } \mu,i} \frac{Z_\mu}{r_{\mu i}} + \sum_{\text{TÜM } i,j} \frac{1}{r_{ij}} \quad [2.24]$$

Helyum Hamiltonianı, eşitlik (2.24)'deki moleküler Hamiltonian çekirdek-elektron çekiminin potansiyel enerji terimi, elektronun kinetik enerjisi terimin ve elektron-elektron itme potansiyel enerji terimlerinden meydana gelir. Bu gerçekte elektronik Hamiltonian'dır. Çünkü çekirdek-çekirdek itme potansiyel enerji terimi ihmal edilir; Born-Oppenheimer yaklaşımından bu elektronik enerjiye eklenir sonra bu hesaplanır, (zero-point enerjinin, titreşimsel enerjinin hesaplanması) "frozen çekirdek" ile molekül için toplam moleküler enerjiyi verir, çekirdekler arasındaki potansiyel enerjinin hesaplanması önemsizdir:

$$V_{NN} = \sum_{\text{TÜM } \mu,\nu} \frac{Z_\mu Z_\nu}{r_{\mu\nu}} \quad [2.25]$$

Eşitlik 2.23'de Slater determinanı ve moleküler Hamiltonianı verir, sonra cebirsel değişiklikler yapılır. (E. Lewars 2003)

$$E = 2 \sum_{i=1}^n H_{ij} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad [2.26]$$

2n-elektronlu moleküllerin elektronik enerjisi için eşitlik 2.26'deki bu terim şöyle olur;

$$H_{ii} H_{ii} = \int \Psi^*(1) \hat{H}^{core}(1) \Psi(1) dv \quad [2.27]$$

burada;

$$\hat{H}^{core}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{TÜM \mu} \frac{Z_\mu}{r_{\mu i}} \quad [2.28]$$

Operatör  $\hat{H}^{core}$  olarak adlandırılır. Çünkü bu  $H_{ii}$ 'a dönüşür, nükleer “çekirdeğin” çekimi altında hareket eden tek bir elektronun elektronik enerjisi, tüm diğer elektronların çıkarılmasıyla;  $H_{ii}$ 'i H, He<sup>+</sup>, H<sub>2</sub><sup>+</sup> ve ya C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>9+</sup>'nın elektronik enerjisidir. (Not  $\hat{H}^{core}(1)$  çekirdek  $\mu$ 'nun her birine elektronun çekiminin potansiyel enerjisini ve ayrıca elektron 1'in kinetik enerjisini gösterir.) bu eşitlikte parantezdeki 1 benzer elektronun  $\psi_1^*$ ,  $\psi_1$  ve  $\hat{H}^{core}$ 'de olduğu göz önüne alındığını gösterir. Eşitlik 2.27'deki integrasyon sadece uzaysal koordinatlarla ilgilidir ( $dv = dx dy dz, dt$  değil) çünkü spin koordinatlar “integrasyon dışıdır”. Burada üç integrasyon değişkeniyle (x, y, z) ayrılır ve integrasyon üç bölümlüdür. (E. Lewars 2003)

$$J_{ij} J_{ij} = \int \psi_i^*(1) \psi_i(1) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \psi_j^*(2) \psi_j(2) dv_1 dv_2 \quad [2.29]$$

J coulomb integralıdır, bu  $\psi_i$ 'deki ve  $\psi_j$ 'deki elektronlar arasındaki uzaklığı,  $\psi_i$  ve  $\psi_j$  orbitallerinin yük bulutları arasındaki elektrostatik itmeyi gösterir. Bu ölçülemeyecek kadar küçük hacimli elementlerle  $dv$  arasında itmeleri içeren potansiyel enerji teriminin tümü olarak integral düşünülmesi mümkündür. Burada 1 ve 2 olarak işaretlenmiş iki elektron düşünülürse. İntegral J ve K diğer elektrondan dolayı yük bulutunun ortalama elektrostatik itmenin oluşması için her bir elektrona izin verir. J, potansiyel enerjinin dengelenmemiş elektrostatik itmenin bir benzeri olduğunu göstermesi sebebiyle bu pozitifdir. Eşitlik 2.27'deki  $H_{ii}$  için integrasyon uzaysal koordinatlarla ilgilidir, çünkü spin koordinatlar integrasyon dışındadır. Bu altı farklı integrasyondur: elektron 1 ( $dv_1$ ) için x,y,z ve elektron 2 ( $dv_2$ ) için x,y,z dolayısıyla

integrasyon altı katlı olur. *Ab initio* Coulomb integralı  $J$ , basit Hückel teoremindeki Coulomb integralı olarak bilinen integralle aynı değildir; bu  $\alpha = \int \phi_i \hat{H} \phi_i d\mathbf{v}$ 'dir ve  $p$  orbitali  $\phi_i$ 'de elektronun kabaca en az enerjisini gösterir. *Ab initio* Coulomb integralı böylede gösterilir. (E. Lewars 2003)

$$J_{ij} = \int \psi_i^*(1) \psi_i(1) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \psi_j^*(2) \psi_j(2) d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \quad [2.30]$$

Ama bu 2.18 aynısı değildir. Bu 1 ve 2 nolu elektronlar arasındaki itmeyi göstermemektedir.

$$K_{ij} K_{ij} = \int \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \psi_i(2) \psi_j(1) d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \quad [2.31]$$

$K$  değiştirme integralı olarak adlandırılır; matematiksel olarak bu, Slater determinantı genişletme terimini sadece elektronların değişmesinde farklı meydana gelir. Bu  $1/r_{12}$ 'nin her iki tarafındaki terim elektronun değişmesiyle birlikte değişir. Bu zor bir fiziksel açıklamaya sahiptir, ama eşitlik 2.26'de görüldüğü gibi,  $J$ 'nin etkisi azaltmak,  $J$ 'yi düzeltmek için kullanılan  $K$  bizi ilgilendirir ( $K$  ve  $J$  her ikisi de pozitif ve  $K$  daha küçüktür). Yani  $J$  ile bağlantısında iki taraflı olarak  $\psi_i, \psi_j$  yük bulutu itmesin söz edilmesinden dolayı elektrostatik potansiyel enerji azalır. İtmedeki bu azalış antisimetrik dalga fonksiyonuyla parçaların etkisiyle meydana gelir, iki elektron benzer spin orbitallerde bulunamazlar. Ama bu elektronlar zıt spinlere sahiplerse benzer uzaysal orbitallerde bulunabilirler, dolayısıyla benzer spindeki iki elektron birbirlerini  $J$  tarafından hesaba katılan coulombic itmesinden beklenenden çok daha fazla iterler. (E. Lewars 2003)

### 2.6.3. Varyasyon İlkesi

Eşitlik 2.23'den hesaplanan enerji,  $\hat{H}$  enerji operatörünün beklenen değeridir. Kuantum mekaniğinde bir operatör üzerindeki dalga fonksiyonun integralı, örnek olarak  $E$  eşitlik 2.23'de  $\hat{H}$  üzerinde  $\Psi$ 'nin integralıdır, bu operatörün beklenen değeridir. Beklenen değer fiziksel niteliklerin değeri operatör tarafından bulunur. Sistemin ölçülebilir özelliklerinden her biri kuantum mekanik operatördür ve operatör üzerinden

dalga fonksiyonunun integralı tarafından bu özellikler kuantum operatörü tarafından hesaplanır. Enerji operatörünün  $\hat{H}$  beklenen değeri moleküler enerjisidir. Tabii ki bu enerji doğru olur, molekülün doğru enerjisi dalga fonksiyonu  $\Psi$  ve Hamiltonian değeri doğrudur. Varyasyon teorem durumu molekülün doğru hal-durum enerjisine eşit ve ya daha büyük olduğu eşitlik 2.23'den hesaplanır. Teorem kuantum kimyasında oldukça önemlidir: Bu teorem bize her hangi hal durum enerjisini molekülün doğru enerjisine eşit ve ya daha büyük olduğu eşitlik 2.23 kullanılarak varyasyonla hesaplanır. Pratikte her hangi bir moleküler dalga fonksiyonu doğru dalga fonksiyonuna sadece tahmini olarak eşitlik 2.23'de hesaplanabilir ve dolayısıyla varyasyonla hesaplanan moleküler enerji doğru enerjiden daha büyüktür. HF enerji varyasyonludur, dolayısıyla varyasyon teoremi en azından doğru enerjinin bazı göstergelerini ve bizim dalga fonksiyonumuzun ne kadar iyi olduğunu bize verir. Düzeltilmiş enerji, hesaplanmış enerjinin en azını, en iyi dalga fonksiyonunu verir ve HF metodundan hesaplamalarının temelini oluşturur. (E. Lewars 2003)

#### 2.6.4. Minimum enerji; Hartree-Fock eşitliği

HF eşitliği atomik ve moleküler orbitaller  $\psi$  ile ilgili minimum enerjiden eşitlik 2.15'den elde edilir. Minimizasyon orbitallerin ortonormal kalarak sınırlandırılmasıyla uygulanır. Minimize fonksiyon tanımlanmayan Langrangian çarpanı tarafından yapılan engellemeye maruz kalır. Minimizasyonda çakışan integrallar S sabit olmalıdır ( $=\delta_{ij}$ , yani 0 veya 1) ve minimumda enerji de sabittir. Dolayısıyla  $E_{\min}$ 'da  $S_{ij}$  ve E'nin her hangi bir lineer kombinasyonda sabittir.

$$E + \sum_{i=1}^n \sum_{i=1}^n l_{ij} S_{ij} = \text{sabit} \quad [2.32]$$

Burada ki  $l_{ij}$  Langrangian çarpanı; fiziksel olarak ne olduğu bilinmez. S'nın  $\psi$ 'ye olan etkisiyle değişmektedir. (E. Lewars 2003)

$$dE + d \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n l_{ij} S_{ij} = 0 \quad [2.33]$$

2.22’de ve eşitlik 2.15’den E ifadesinin yerine konur. Bunu oluştur:

$$2 \sum_{i=1}^n d H_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{i=1}^n (2d J_{ij} - d K_{ij}) + \sum_{i=1}^n \sum_{i=1}^n l_{ij} d S_{ij} = 0 \quad [2.34]$$

Moleküler orbital  $\psi$  ile ilgili minimize enerjinin bu metodu, Hückel eşitliğini veren az özenli metotta atomik orbital birlikte etkisi c ile ilgili minimizasyona oldukça benzer. Bu PES’de bağıl minimumu bulmak için oldukça benzerdir, ama bu durumda enerjiyle geometriye gelince değişir. Bu metot eşitlik 2.12’yle başlar ve E’nin minimum değerini bulmak için MO’nun değişmesi sebebiyle, bu varyasyon metodu olarak adlandırılır. Varyasyon teoremi sonuçların doğru enerjiye eşit veya daha büyük olduğunu hesaplayarak, bu enerjiyi temin eder. (E. Lewars 2003)

$H_{ii}, J_{ij}, K_{ij}$  ve  $S_{ij}$ ’nin tanımlanmasından bu elde edilir:

$$dH_{ii} = \int d\psi_i^*(1) \hat{H}^{core}(1) \psi_i(1) dv_1 + \int \psi_i^*(1) \hat{H}^{core}(1) d\psi_i(1) dv_1 \quad [2.35]$$

$$dJ_{ij} = \int d\psi_i^*(1) \hat{J}_j(1) \psi_i(1) dv_1 \\ + \int d\psi_j^*(1) \hat{J}_i(1) \psi_j(1) dv_1 + \text{Kompleks çekimi} \quad [2.36]$$

$$dK_{ij} = \int d\psi_i^*(1) \hat{K}_j(1) \psi_i(1) dv_1 \\ + \int d\psi_j^*(1) \hat{K}_i(1) \psi_j(1) dv_1 + \text{Kompleks çekimi} \quad [2.37]$$

burada

$$\hat{J}_j(1) = \int \psi_i^*(2) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \psi_i(2) dv_2 \quad [2.38]$$

ve

$$\widehat{K}_i(\mathbf{1}) \psi_j(\mathbf{1}) = \psi_i(\mathbf{1}) \int \psi_i^*(\mathbf{2}) \left( \frac{\mathbf{1}}{r_{12}} \right) \psi_j(\mathbf{2}) d\mathbf{v}_2 \quad [2.39]$$

ve  $\widehat{J}_j$  ve  $\widehat{K}_i$  için benzer bir şekilde

$$dS_{ij} = \int d\psi_i^*(\mathbf{1}) \psi_j(\mathbf{1}) d\mathbf{v}_1 + \psi_i^*(\mathbf{1}) d\psi_j(\mathbf{1}) d\mathbf{v}_1 \quad [2.40]$$

Eşitlik 2.23, 2.24, 2.25, 2.26 ve eşitlik 2.29'deki terimler  $dH$ ,  $dJ$ ,  $dK$  ve  $dS$  için kullanılmıştır.

$$2 \sum_{i=1}^n \int d\psi_i^*(\mathbf{1}) \left[ \widehat{H}^{core}(\mathbf{1}) \psi_i(\mathbf{1}) + \sum_{j=1}^n (2\widehat{J}_j(\mathbf{1}) - \widehat{K}_j(\mathbf{1})) \psi_i(\mathbf{1}) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{n/2} l_{ij} \psi_j(\mathbf{1}) \right] d\mathbf{v} \\ + \textit{kompleks çekim} = \mathbf{0} \quad [2.41]$$

MO bağımsız olarak değişmesi ve sol tarafındaki ifadenin sıfır olmasından dolayı, eşitlik 2.30'un her iki tarafı da sıfıra eşittir.

$$2 \sum_{i=1}^n \int d\psi_i^*(\mathbf{1}) \left[ \widehat{H}^{core}(\mathbf{1}) \psi_i(\mathbf{1}) + \sum_{j=1}^n (2\widehat{J}_j(\mathbf{1}) - \widehat{K}_j(\mathbf{1})) \psi_i(\mathbf{1}) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{n/2} l_{ij} \psi_j(\mathbf{1}) \right] d\mathbf{v} \\ = \mathbf{0} \quad [2.42]$$

Bu da

$$\widehat{H}^{core}(\mathbf{1}) \psi_i(\mathbf{1}) + \sum_{j=1}^n (2\widehat{J}_j(\mathbf{1}) - \widehat{K}_j(\mathbf{1})) \psi_i(\mathbf{1}) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{n/2} l_{ij} \psi_j(\mathbf{1}) d\mathbf{v} = \mathbf{0} \quad [2.43]$$

Aynı zamanda

$$\left[ \hat{H}^{core}(\mathbf{1}) + \sum_{j=1}^n (2\hat{J}_j(\mathbf{1}) - \hat{K}_j(\mathbf{1})) \right] \psi_i(\mathbf{1}) = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{n/2} l_{ij} \psi_j(\mathbf{1}) \quad [2.44]$$

Eşitlik (2.33) şöyle yazılabilir.

$$\hat{F} \psi_i(\mathbf{1}) = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{n/2} l_{ij} \psi_j(\mathbf{1}) \quad [2.45]$$

buradaki  $\hat{F}$  Fock operatörüdür.

$$\hat{F} = \hat{H}^{core}(\mathbf{1}) + \sum_{j=1}^n (2\hat{J}_j(\mathbf{1}) - \hat{K}_j(\mathbf{1})) \quad [2.46]$$

burada eigenvalue eşitliğini elde etmeye çalışırız, çünkü biz eigenvalue ve eigenvektörlerini elde etmek için matris diagonalization elde etmek için bazı eşitliklerin matris formunu kullanabilmeye çalışırız. (E. Lewars 2003)

#### 2.6.5. HF eşitliğinin anlamı

HF eşitliği zaman  $\psi_i$ , enerji değerini  $\epsilon_i$  elde etmek için dalga fonksiyonunda Fock operatörünün  $\hat{F}$  sahte eigenvalue eşitlikleri iler sürülmektedir. Sahte eigenvalue doğru eigenvalue eşitliğinde, operatör onun hareketlerindeki fonksiyonu desteklemez. HF eşitliğinde  $\hat{F}$   $\psi$ 'yı desteklemez. Çünkü operatör  $\hat{K}$  ve  $\hat{J}$  içermektedir. Eşitliklerin her biri tek elektron içindir, dolayısıyla HF operatörü  $\hat{F}$  tek-elektron operatörüdür ve her bir uzaysal moleküler orbital  $\psi$  tek-elektron fonksiyonudur. İki elektron uzaysal orbitalde yerleşir çünkü bu elektronların her birinin *tam* tanımlanması spin/unction  $\alpha$  ve ya  $\beta$  ve her bir elektron farklı spin orbitalde hareket etmeye ihtiyacı vardır. Bu sonuçlar uzaysal orbital  $\psi$  deki iki elektronun benzer kuantum numaralarına sahip değildir (atomik 1s orbitali için, bir elektron  $n=1, l=0, m=0$  ve  $s=1/2$  kuantum numaralarına sahiptir ve diğeri  $n=1, l=0, m=0$  ve  $s=-1/2$ ). Dolayısıyla Pauli dışarılama prensibi bozular. (E. Lewars 2003)

*Fonksiyon*  $\psi$  uzaysal moleküler (ve ya atomik) orbitalleri veya dalga fonksiyonu (spin fonksiyonlarıyla beraber) toplam moleküler dalga fonksiyonu  $\psi$  (eşitlik 2.20) Slater determinanı olarak yazılan ve ya daha ayrıntılı bir şekilde yazılmaya çalışılır. Enerji  $\epsilon_i$  ile ilgili olarak, gerçekte:



$$\varepsilon_i = \int \psi_i \hat{F} \psi_i d\nu \quad [2.47]$$

Eşitlik (2.35)'de ki  $\hat{F}$ 'nin tanımlanmasıyla şöyle olur:

$$\varepsilon_i = \int \psi_i(\mathbf{1}) \hat{H}^{core}(\mathbf{1}) \psi_i(\mathbf{1}) d\nu + \sum_{j=1}^n (2\hat{J}_j(\mathbf{1}) - \hat{K}_j(\mathbf{1})) \quad [2.48]$$

yani

$$\varepsilon_i = \int H_{ii}^{core} + \sum_{j=1}^n (2\hat{J}_j(\mathbf{1}) - \hat{K}_j(\mathbf{1})) \quad [2.49]$$

(Eşitlik (2.35)'de operatör  $\hat{J}$  ve  $\hat{K}$ , eşitlik (2.37)'de integral J ve K'daki integrasyon tarafından dönüştürülür). Eşitlik (2.38)  $\varepsilon_i$  molekülde diğer tüm elektronlarla birbirlerini etkilemesi için  $\psi_i$  konusunda elektronların enerjisini gösterir:  $H_{ii}^{core}$  eşitlik (2.17) (elektron-çekirdek potansiyel enerjisi) çekirdeksel merkezin çekimi ve onun hareketi (kinetik enerji) sebebiyle elektronların enerjisidir. 2J-K teriminin toplamı, değişme-düzelme (K yoluyla) coulombic itmesi (J'den) atom ve ya molekülde diğer tüm elektronlarla elektronun etkileşiminden meydana geldiğini gösterir. (E. Lewars 2003)

## 2.7. Roothaan Metodu

Sınırlı Hartree-Fock metodunda sistemin çok elektronlu dalga fonksiyonu  $\psi_{HF}$ , tek elektronlu anti simetrik dalga fonksiyonlarının ( $\varphi_p$ ) çarpımı ile ifade edilir ve bu fonksiyonlara moleküler orbital (MO) fonksiyonları denir. Her bir MO de spinleri zıt olan iki tane elektron bulunduğu düşünülürse bu durumda çok elektronlu dalga fonksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\begin{aligned} & \psi_{HF}(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \dots, \mathbf{N}) \\ &= \sqrt{\frac{1}{N!}} |\varphi_1(\mathbf{1})\alpha(\mathbf{1})\varphi_2(\mathbf{2})\beta(\mathbf{2}) \dots \varphi_{N/2}(N-1)\alpha(N-1)\varphi_{N/2}(N)\beta(N)| \quad [2.50] \end{aligned}$$

Tek elektronlu dalga fonksiyonu  $\varphi_p$  ortonormalizasyon olarak bir taban oluşturur.

$$\delta_{PQ} = \int \varphi_P^*(1) \varphi_Q(1) dV_1 \quad [2.51]$$

Bu durumda ortalama toplam enerjisi (atom ile birim cinsinden) aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\begin{aligned} E = & 2 \sum_{P=1}^{N/2} \int \varphi_P^*(1) \hat{h}_1 \varphi_P(1) dV_1 + \\ & 2 \sum_{P,Q=1}^{N/2} \left\{ 2 \int \varphi_P^*(1) \varphi_P(1) \frac{1}{|r_1-r_2|} Q_Q^*(2) Q_Q(2) dV_1 dV_2 - \right. \\ & \left. \int Q_P^*(1) \frac{1}{|r_1-r_2|} \int Q_Q^*(1) Q_P(2) dV_1 dV_2 \right\} \end{aligned} \quad [2.52]$$

burada  $\hat{h}_1$  çekirdeğin sabit olarak kabul edildiği alandaki elektron Hamiltonianıdır.

$$\hat{h}_1 = -\frac{1}{2} \Delta_1 - \sum_A \frac{Z_A}{|r_1 - R_A|} \quad [2.53]$$

Burada kütleler  $R_A$  noktasında bulunur ve  $Z_A$  yükünü taşır. Molekülü oluşturan bütün çekirdeklerin toplamı alınır.  $\hat{h}_1$  operatörü çekirdek Hamiltonianı olarak bilinir. Tek elektronlu  $\varphi_p$  fonksiyonlarını bulmak için, [2.51] şartlarına göre [2.41] fonksiyoneli minimize edilerek integral diferansiyel denklemleri elde edilir. Aşağıdaki gibi yazılan bu denklemleri olarak bilinir.

$$\begin{aligned} & \varphi_P(1) \varepsilon_P - \hat{h}_1 \varphi_P(1) \\ & + \sum_{Q=1}^{N/2} \left\{ \left( \int \varphi_Q^*(2) \frac{1}{|r_1-r_2|} \varphi_Q(2) dV_2 \right) \varphi_P(1) \right. \\ & \left. - \left( \int Q_P^*(2) \frac{1}{|r_1-r_2|} \varphi_P(2) dV_2 \right) \varphi_Q(1) \right\} \end{aligned} \quad [2.54]$$

burada  $P=1,2,\dots, N/2$ 'dir. Pratik olarak bu problemlerin çözümü için yaklaşım yöntemleri kullanılır. Sık kullanılan Roothaan Metodunda, moleküler orbitaller ( $\varphi_P$ ) fonksiyonları, sabit tutulmuş taban fonksiyonlarının lineer kombinasyonları olarak yazılır.

$$\varphi_P = \sum_{i=1}^{NO} \chi_i C_{iP} \quad [2.55]$$

Burada NO: taban fonksiyonlarının sayısal ifadesidir. Tek elektronlu fonksiyonlara göre [2.53] denkleminin minimizasyonu moleküler orbitallerin katsayılarından oluşmuş denklem sistemini verir ve bu denklemler Roothaan denklemleri olarak bilinir ve matris şeklinden aşağıdaki gibi yazılır.

$$FC = SCE$$

$$F_{IJ} = h_{IJ} + \sum_{k,l=1}^{n=1} P_{KL} \left( \{IJ|KL\} - \frac{1}{2} \{IK|LJ\} \right) \quad [2.56]$$

## 2.9. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Moleküllerinin enerji ve geometrisini hesaplamada üç ana metot vardır; moleküler mekanik, ab initio metodu ve Yarıdeneysel metodu. Moleküler mekanik, molekülün top ve yay modeline dayanır. Ab initio metotları moleküler orbital teorisini, atomik ve moleküler sistemlerin özelliklerinin incelenmesine dayanır. Yarıdeneysel metotlar, çok kompleksli SCF Yarıdeneysel teoriye ve buna ilave olarak Hückel ve extended Hückel teorisinden Schrödinger eşitliğine dayanır. Aslında onların “deneysel” yönleri ab initio metodundaki matematiksel işlemlerden kullanmamasından ileri gelmektedir. Ab initio ve yarı deneysel yaklaşımların her ikisi de molekülerin dalga fonksiyonunu hesaplar. Üstelik dalga fonksiyonu atom ve ya moleküller için ölçülebilir bir özellik değildir, bu fiziksel olarak gözle görülebilir bir şey de değildir. (E. Lewars 2003)

Yoğunluk fonksiyonel teori dalga fonksiyonuyla açıklanamaz, ama elektron olasılık yoğunluk fonksiyonu ve elektron yoğunluk fonksiyonu  $\rho(x, y, z)$  tarafından tanımlanan yük yoğunluğu ve ya basit elektron yoğunluğu olarak adlandırılır. Hacim elemanları  $dx, dy, dz$ 'de elektronun bulunma olasılığı,  $x, y, z$  koordinatlarının  $\rho(x, y, z)$   $dx, dy, dz$  olmasıyla mümkündür.  $\rho$ 'nın birimleri mantık olarak hacim<sup>-1</sup>'dir, çünkü  $dx, dy, dz$ 'nin birimleri hacimdir,  $\rho(x, y, z) dx, dy, dz$  katkısız sayılardır. Burada elektrondaki yük göz önünde tutulursa,  $\rho$  elektronik yükün  $\rho(x, y, z) dx, dy, dz$  birimi ve elektronik yükün hacim<sup>-1</sup> birimine sahiptir. (E. Lewars 2003)

DFT'nin *ab initio* metodunun özel bir türü olarak göz önünde tutulmalıdır. DFT fonksiyonelinin, geleneksel *ab initio* teorisinin aksine doğru matematiksel formu tam olarak bilinmemektedir. *Ab initio* teoride temel eşitliklerin doğru matematiksel formları ve Schrödinger eşitliği tam olarak bilinmemektedir. Geleneksel *ab initio* teorisinde, dalga fonksiyonu yüksek korelasyon seviyesine ve büyük temel setlere gitmek için geliştirildi. DFT'de bu fonksiyonel ilerlemek için şimdiye kadar hiç yol olduğu bilinmiyordu. Biri yüksek seviyeli *ab initio* hesaplamalarının ve deneyle sonuçların karşılaştırılmasının ve sezginin yardımıyla ilerlemenin bir yolu olduğunu buldu. DFT bir yarı deneyseldir, ama deneysel parametreleri çok az kullanır. (E. Lewars 2003)

Born yorumunda her hangi bir X noktasında bir dalga fonksiyonun ( $\psi$ ) karesi o noktadaki dalga fonksiyonu için olasılık yoğunluğudur.  $|\psi|^2 d_x d_y d_z$  bu nokta etrafındaki sonsuz hacimdeki  $d_x d_y d_z$ 'deki bulunan elektronun bir momentteki mümkünlüğüdür. Çoklu elektron dalga fonksiyonu için dalga fonksiyonu  $\psi$  ve elektron yoğunluğu  $\rho$  arasındaki ilişki çok karmaşıktır, ama bu  $\rho(x, y, z)$  tek-determinant dalga fonksiyonun ( $\psi$ ) tek elektron spatial dalga fonksiyonlarıyla ( $\psi_i$ ) olan bağıntısı şu şekilde gösterir.

$$\rho = \sum_{i=1}^n n_i |\psi_i|^2 \quad [2.59]$$

2n elektronlarının toplamı için kapalı kabuk moleküllerinin her biri için  $n_i=2$  ve n dolu moleküler orbitallerin ( $\psi_i$ ) toplamıdır. Eşitlik 2.59'de sadece tek-determinant dalga fonksiyonu ( $\psi_i$ ) uygulanmaktadır, ama çoklu-determinant dalga fonksiyonları için konfigürasyon etkileşim uygulamalarından meydana gelmektedir. Bunlar benzer

eşitliklerdir.  $\rho(x, y, z) dx dy dz$  için  $\rho(r) dr$ 'dir, burada r koordinat (x, y, z) ile noktanın vektörüdür. (E. Lewars 2003)

Elektron yoğunluğu  $\rho$ 'dan ziyade dalga fonksiyonu moleküler geometriyi bulmak için ve enerjisini hesaplanmak için kullanılır. Bu dalga fonksiyonu yaklaşımı üzerinden geliştirilmiştir, çünkü n-elektronlu molekülerde elektron yoğunluğu sadece üç spatial koordinatın (x, y, z) fonksiyonudur, ama dalga fonksiyonu 4n koordinatın fonksiyonudur. Yoğunluk fonksiyonel teori elektron yoğunluğundan atom ve moleküllerin tüm özelliklerini hesapladığı görülmektedir. (E. Lewars 2003)

## 2.10. Basis (Temel) Setler

Moleküldeki moleküler orbitallerin matematiksel gösterimidir. Temel set ile elektronun hareketi uzayın belli bir bölgesinde tanımlanır. Moleküler orbitalleri oluşturmak için Gaussian fonksiyonları çizgisel bileşimleri kullanılır.

Gaussian tipi temel fonksiyonlar genel olarak

$$\mathbf{g}(\alpha, \vec{r}) = c x^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad [2.60]$$

şeklinde gösterilir.  $\vec{r}$  x,y,z bağlıdır.  $\alpha$  ise radyal fonksiyonun büyüklüğünü belirtmektedir.  $e^{-\alpha r^2}$  terimi normalisasyon sabitidir. s, p<sub>y</sub> ve d<sub>xy</sub> gibi temel fonksiyonların Gaussian tipi temel fonksiyonları matematiksel olarak aşağıdaki eşitliklerle tanımlanır.

$$\mathbf{g}_s(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2}$$

$$\mathbf{g}_y(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} e^{-\alpha r^2}$$

$$\mathbf{g}_{xy}(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{1/4} e^{-\alpha r^2}$$

### 2.10.1. Minimal basis setler

Bir minimal basis set her bir atomdaki tüm dolu orbitalleri göstermek için gerekli olan fonksiyonların sayısını içerir. STO-nG'de n her bir orbitali göstermek için Gaussianda fonksiyonu sayıdır.

### 2.10.2. Split-Valance Basis Setler

Bunlar iç ve dış orbitallerde kullanılan fonksiyon sayısını ikikatinı çıkarır ve iç tabakadaki elektronları tektek bir fonksiyonla tanımlar. Bunun nedeni iç tabakadaki orbitallerin değerlik orbitalleri gibi kimyasal özellikleri çok fazla etkilemeyeceği düşünülür. 3-21G'de 3 iç orbitalleri tanımlamak için kullanılan gaussian fonksiyonu sayısı, 2 iç tabakadaki, 1 ise dış tabakayı ifade eden değerlik tabakasını tanımlamakta kullanılan gaussian fonksiyon sayısı.

### 2.10.3. Polarize Basis Setler

Bu basis setlerde hidrojen için p fonksiyonları diğer elementler için d fonksiyonları basis sette eklenir. Polarize basis setlerin kullanımı \* işaretiyle kullanılır. İlk yıldız işareti ağır atomları için d fonksiyonları eklendiğini gösterir. İkinci yıldız ağır atomlara d, hidrojenlere p orbitallerini eklendiğini gösteriyor.

### 2.10.4. Diffuse fonksiyonları içeren basis setler

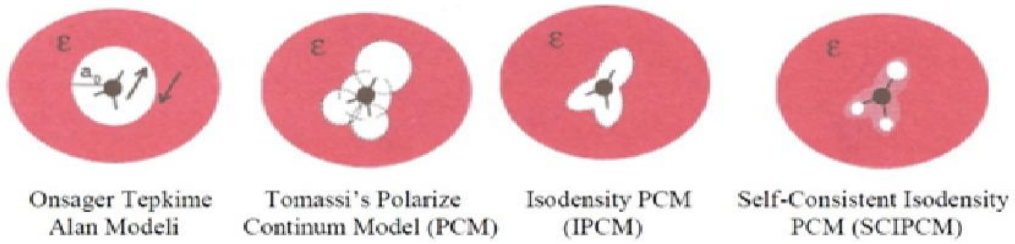
Şu ana kadar olan temel basis setlerin temel eksikliği bağa girmeyen elektron çifti içeren moleküllerde ve anyonlardaki gibi sistemlerde çekirdekden uzak bir konumda yük içeren sistemlerde yetersiz kalmasıdır. Bu nedenle diffuse fonksiyonlar mutlaka basis sete eklenmelidir. Bu basis setler (+) ile gösterilir. 3-21+G burada "+" s ve p tipi gaussian fonksiyon setini içerir ve bu setin ağır atomlara eklendiğini gösterir. 3-21++G diffuse fonksiyonların hem ağır atomlara hemde hidrojen atomlarına eklendiğini gösterir.

### 2.10.5. Yüksek Açısallı Momentumlu Temel Setler

Bu basis setler elektron korelasyonu yönteminde elektron etkileşimini tanımlamak için kullanılır. Yüksek F hesaplamalarında buna gerek duyulmaz. 6-311++G(3df, 3pd) burada parantez içindeki 3df ağır atomlar için 3 set d fonksiyonu 1 set f fonksiyonu, 3pd ise hidrojen atomları için 3 set p fonksiyonu 1 set d fonksiyonu eklendiğini göstermektedir.

### 2.11. Çözücü Fazı Hesaplamaları

Gaussain yapılan hesaplamalarda, bir çözücü belirtilmediği sürece yapılan hesaplamalar gaz fazındadır. Çözücü fazı hesaplamalarında SCRF (Self-Consistent Reaction Field) yöntemi kullanılarak yapılır. Bu yöntemde hesaplamalar çözücüyü özdeş dielektrik sabitini ( $\epsilon$ ) sahip sürekli bir tepkime alanına, molekülün etrafındaki boşluklara göre (cavity) değişen 4 modelde yapılmaktadır.



Bu 4 modelden ilki ve en basit hesaplama yapanı Onsager Tepkime Alan modelidir. Bu model çözünen ile çözücü arasında  $\mathbf{a}_0$  yarıçapına sahiptir. Bu yöntem molekülleri saran küresel bir boşluk olduğunu varsaymaktadır.

Molekülün dipolü, tepkime ortamında bir dipol momentte neden olur ve bu çözünen madde ters yönde bir dipol momentte sahiptir.

İkinci model Polarize Continuum model (PCM)'dir. Bu modelde Tomasi ve arkadaşları PCM hesaplamalarının üç terimin toplamından oluştuğunu ve bu üç terimin toplamı moleküler serbest enerjiyi meydana getirdiğini söylemiştir.

$$G = G_{es} + G_{dr} + G_{cav} \quad [2.61]$$

Bu terimler sırasıyla es elektrostatik enerjiyi ifade etmektedir, dr ise serbest enerjiye itme-çekme katkısını ve son olarak cav ise boşluk (cavity) enerjisi olarak tanımlanmaktadır.

Bu model birbiriyle kesişen atomik kürelerden oluşmaktadır. Bu atomik küreler atomların yarı çaplarından büyüktür.

Üçüncü model ise İso-density (PCM) modelidir. Bu model moleküllerin sabit bir elektron yoğunluğuna sahip olduğu bir yüzey olartak tanımlanır.

Dördüncü ve en son geliştirilen model ilk üç modelin yetersizliğinden geliştirilmiştir. Üçüncü model olan İso-density PCM (İPCM) modeli isodensity yüzeyiyle elektron yoğunluğunun boşluğuyla etkileşir. Bu etkileşmeyi gidermek için Self-Consistent İso-density PCM (SCIPCM) modeli geliştirilmiştir.

## 2.12. Hesaplama Yöntemi

Bu tez çalışmasında incelenen reaksiyonlara ait hesaplamaların birçoğu gaz fazında yapılmıştır. Hesaplamalar, DFT( Density Functional Theory) yöntemini içeren B3PW91/ LANL2DZ düzeyinde yapılmıştır. Tiyonokarbamat türevlerinin sağ ve sol konumlarına bağlanan farklı -R (alkil) grupları GaussView 5,0 paket programı kullanılarak çizilmiştir. Bu -R grupları kendi etrafında 360<sup>0</sup> döndürülerek scan edilip, en kararlı yapıları bulunmuştur. Bu yapılar Gaussian 09W paket programı kullanılarak optimize edilmiştir.

Optimize edilen yapıların frekans değerleri hesaplandı. Yapılan hesaplamalar sonucunda sıfır nokta enerjisi ZPE (zero point energy), H (entalpi) ve gibbs serbest enerji değerleri elde edilmiştir. Bu değerlerden yararlanılarak tepkime enerjisi ( $\Delta E$ ), tepkime entalpisi ( $\Delta H$ ), tepkime serbest enerji ( $\Delta G$ ) değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler standart koşullarda (298,15 K ve 1 atm) hesaplanmıştır.



$$\Delta E = E_{\text{ürünler}} - E_{\text{tepkenler}} \quad [2.62]$$

$$H = E + RT \quad [2.63]$$

$$\Delta H = H_{\text{ürünler}} - H_{\text{tepkenler}} \quad [2.64]$$

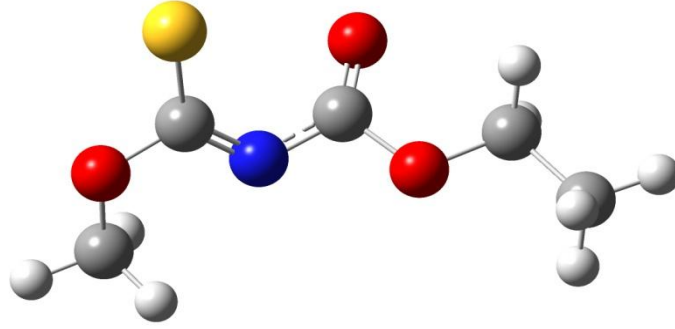
$$G = H - TS \quad [2.65]$$

$$\Delta G = G_{\text{ürünler}} - G_{\text{tepkenler}} \quad [2.66]$$

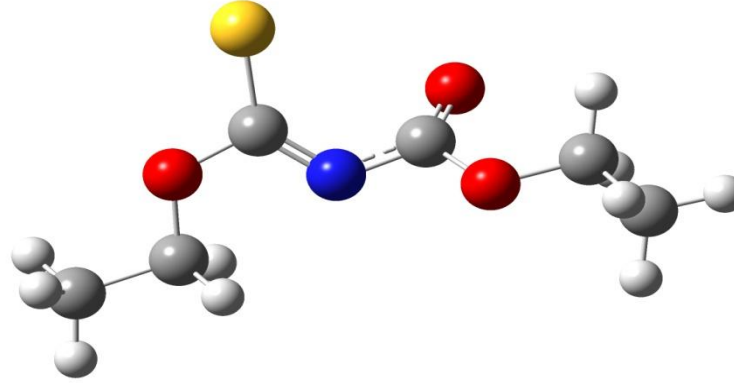
### 3. BULGULAR

#### 3.1 Bu Çalışmada İncelenen Flotasyon Reaksiyonları

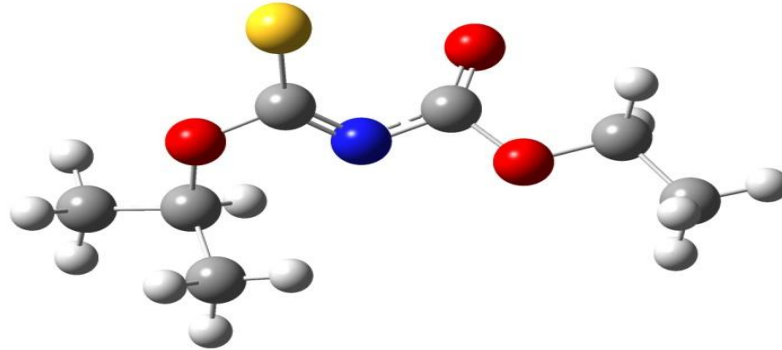
##### 1.) N-etoksi karbonil O-metil tionokarbamat (1A)



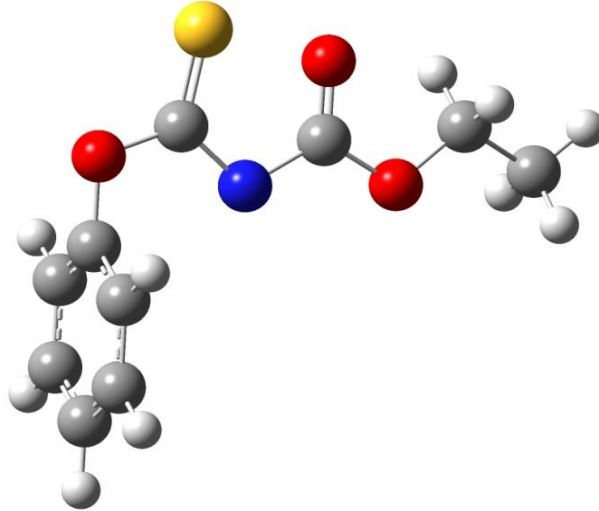
##### 2.) N-etoksi karbonil O-etil tionokarbamat (1B)



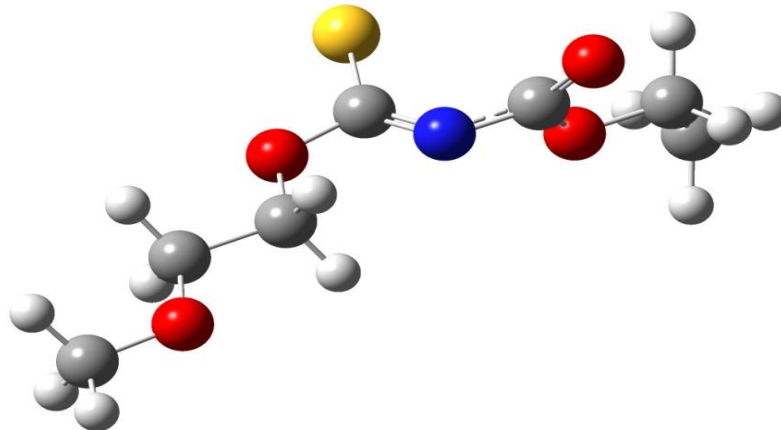
##### 3.) N-etoksi karbonil O-izopropil tionokarbamat (1C)



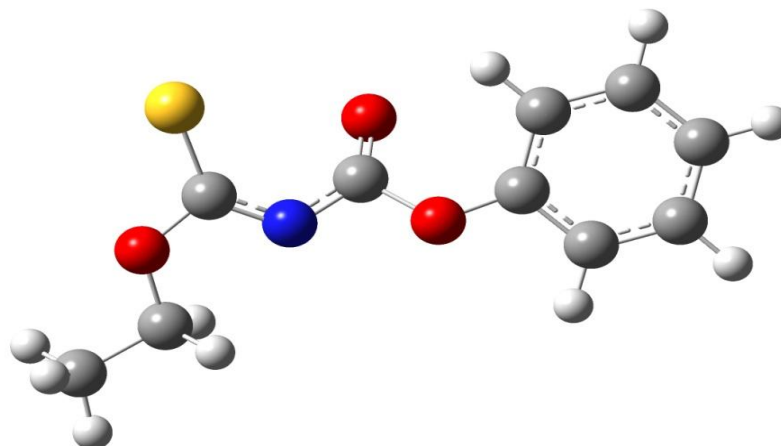
4.) N-etoksi karbonil O-fenil tiyonokarbamat(1D)



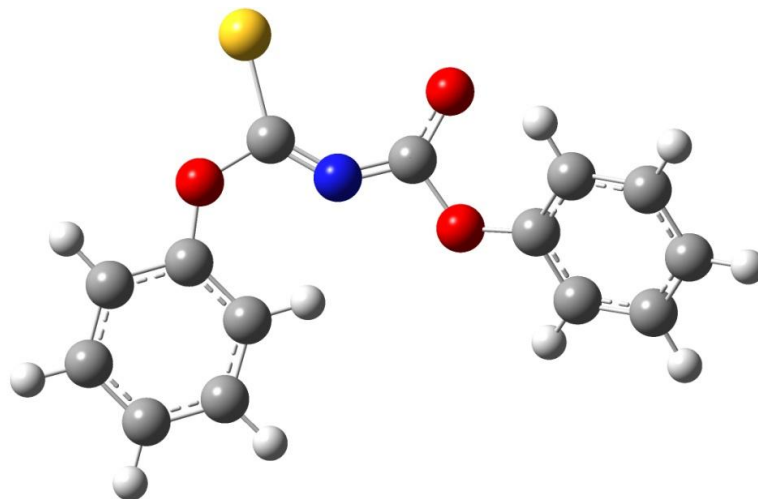
5.) N-etoksi karbonil O-(2-metoksietil) tiyonokarbamat (1E)



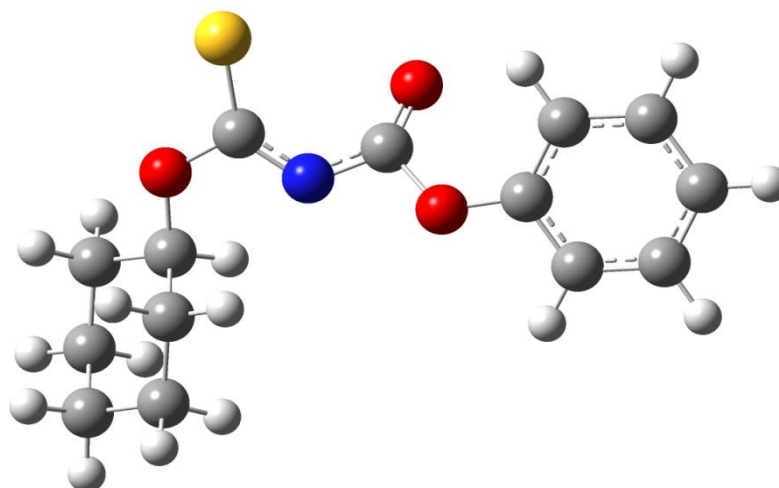
6.) N-fenoksi karbonil O-etil tiyonokarbamat (2A)



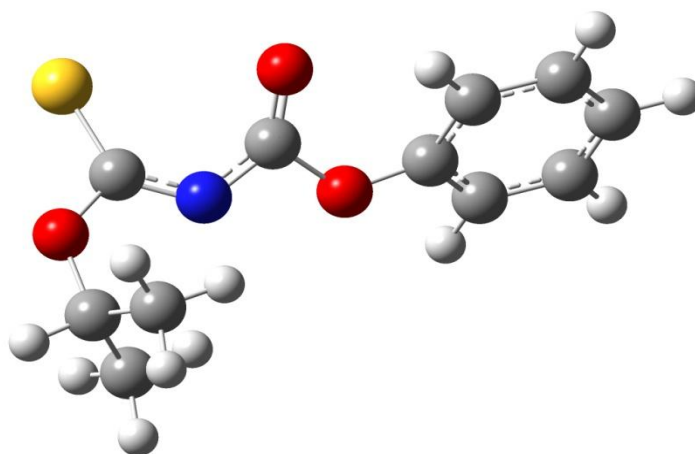
7.) N-fenoksi karbonil O-fenil tisonokarbamat (2B)



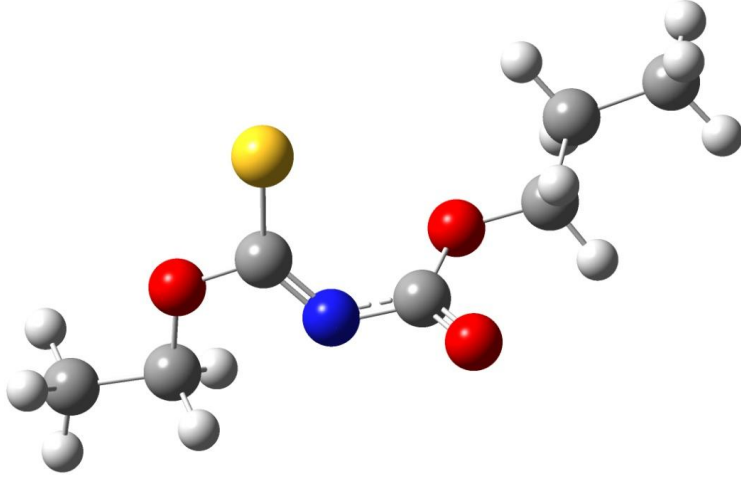
8.) N-fenoksi karbonil O-sikloheksil tisonokarbamat (2C)



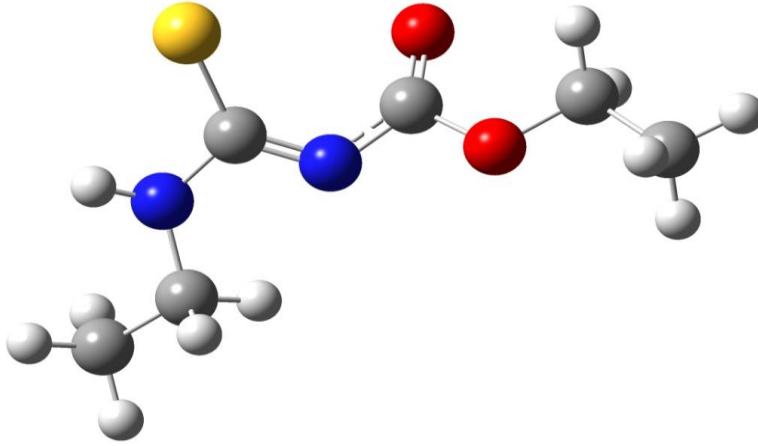
9.) N-fenoksi karbonil O-izopropil tisonokarbamat (2D)



10.) N-propoksi karbonil O-etil tyonokarbamat (3A)



11.) Etil etoksi karbonil tiyoüre (ÜRE)

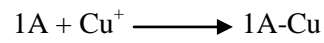


## 3.2. Bulgular

### 3.1.1. Bakır'ın Flotasyonu

#### 1.) N-etoksi karbonil O-metil tiyonokarbamat (1A)

Şekil 3.1. N-etoksi karbonil O-metil tiyonokarbamat (1A), bakır ( $\text{Cu}^+$ ) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan bakır N-etoksi karbonil O-metil tiyonokarbamat (1A-Cu) ait optimize yapılar



Şekil 3.2. Bundan sonraki bütün tablolarda yukarıda numarayla belirtilen atomlar arasındaki yapısal parametreler verilecektir.

Çizelge 3.1. N-etoksi karbonil O-metil tiyonokarbamat ve N-etoksi karbonil O-metil tiyonokarbamat bakırla olan kompleksine ait yapısal parametreler ( yapılan hesaplamalar B3pw31/ lan12dz basis setinde hesaplanmıştır.)

| Parametreler <sup>a</sup> | 1A     | 1A-Cu   |
|---------------------------|--------|---------|
| r(C1O1)                   | 1,4563 | 1,4580  |
| r(O1C2)                   | 1,4098 | 1,3964  |
| r(C2S)                    | 1,7397 | 1,7662  |
| r(C2N)                    | 1,3237 | 1,3279  |
| r(NC3)                    | 1,3477 | 1,3434  |
| r(C3O2)                   | 1,2561 | 1,2808  |
| r(C2O3)                   | 1,4244 | 1,4033  |
| r(O3C4)                   | 1,4579 | 1,4636  |
| r(SCu)                    | -      | 2,4077  |
| r(Ocu)                    | -      | 2,1190  |
| <(C1O1C2)                 | 117,04 | 117,16  |
| <(O1C2S)                  | 114,87 | 113,87  |
| <(O1C2N)                  | 113,95 | 115,64  |
| <(SC2N)                   | 131,04 | 130,45  |
| <(C2NC3)                  | 129,34 | 127,24  |
| <(NC3O2)                  | 130,82 | 129,67  |
| <(NC3O3)                  | 109,95 | 111,79  |
| <(C3O3C4)                 | 115,03 | 115,50  |
| <(O2C3O3)                 | 118,96 | 118,46  |
| $\tau$ (C1O1C2S)          | 179,67 | -176,67 |
| $\tau$ (C1O1C2N)          | -3,88  | 4,96    |
| $\tau$ (O1C2NC3)          | 163,02 | -160,90 |
| $\tau$ (SC2NC3)           | -21,26 | 21,07   |
| $\tau$ (C2NC3O2)          | -45,57 | 27,80   |
| $\tau$ (C2NC3O3)          | 140,35 | -155,18 |
| $\tau$ (NC3O3C4)          | 175,55 | -176,48 |
| $\tau$ (O2C3O3C4)         | 1,67   | 0,89    |
| $\tau$ (NC2SCu)           |        | -33,89  |
| $\tau$ (NC3O2Cu)          |        | -41,87  |

|       |        |        |
|-------|--------|--------|
| $\mu$ | 7,9620 | 9,6521 |
|-------|--------|--------|

<sup>a</sup>Bu ve bundan sonraki çizelgelerde bağ uzunlukları angstrom (Å), bağ açıları derece birimiyle verilmiştir.

Çizelge 3.2. N-etoksi karbonil O-metil tiyonokarbamat (1A) ve bakır kompleksine ait enerji değerleri (Hartree)

|      | 1A          | Cu          | 1A-Cu       |
|------|-------------|-------------|-------------|
| E    | -485,555179 | -195,870169 | -681,74895  |
| H    | -485,554235 | -195,869225 | -681,748007 |
| G    | -485,606448 | -195,887440 | -681,803505 |
| LUMO | 0,13206     | -0,37003    | -           |
| HOMO | -0,03783    | -0,56753    | -           |

$$\Delta E = E_{1A-Cu} - (E_{1A} + E_{Cu+})$$

$$\Delta H = H_{1A-Cu} - (H_{1A} + H_{Cu+})$$

$$\Delta G = G_{1A-Cu} - (G_{1A} + G_{Cu+})$$

Çizelge 3.3. N-etoksi karbonil O-metil tiyonokarbamat'ın bakırla olan etkileşmesine ait  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta G$  değerleri (kcal mol<sup>-1</sup>)

|            |           |
|------------|-----------|
| $\Delta E$ | -203,064  |
| $\Delta H$ | -203,6564 |
| $\Delta G$ | -195,3946 |



## 2.) N-etoksi karbonil O-etil tiyonokarbamat (1B)



Şekil 3.3. N-etoksi karbonil O-etil tiyonokarbamat (1B), bakır ( $\text{Cu}^+$ ) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan bakır N-etoksi karbonil O-etil tiyonokarbamat (1B-Cu) ait optimize yapılar



Çizelge 3.4. N-etoksi karbonil O-etil tiyonokarbamat (1B) ve bakır kompleksine ait yapısal parametreler

|           | 1B     | 1B-Cu  |
|-----------|--------|--------|
| r(C1O1)   | 1,4525 | 1,4659 |
| r(O1C2)   | 1,4097 | 1,3957 |
| r(C2S)    | 1,7406 | 1,7672 |
| r(C2N)    | 1,3234 | 1,3283 |
| r(NC3)    | 1,3479 | 1,3433 |
| r(C3O2)   | 1,2560 | 1,2801 |
| r(C2O3)   | 1,4239 | 1,4053 |
| r(O3C4)   | 1,4581 | 1,4635 |
| r(SCu)    | -      | 2,4084 |
| r(Ocu)    | -      | 2,1186 |
| <(C1O1C2) | 117,62 | 117,66 |
| <(O1C2S)  | 114,88 | 113,93 |
| <(O1C2N)  | 114,08 | 115,78 |
| <(SC2N)   | 130,91 | 130,25 |

|                   |        |         |
|-------------------|--------|---------|
| <(C2NC3)          | 129,34 | 127,13  |
| <(NC3O2)          | 130,76 | 129,64  |
| <(NC3O3)          | 109,99 | 111,80  |
| <(C3O3C4)         | 115,05 | 115,53  |
| <(O2C3O3)         | 118,97 | 118,49  |
| $\tau$ (C1O1C2S)  | 179,88 | -176,80 |
| $\tau$ (C1O1C2N)  | -3,61  | 4,86    |
| $\tau$ (O1C2NC3)  | 163,34 | -160,77 |
| $\tau$ (SC2NC3)   | -20,86 | 21,22   |
| $\tau$ (C2NC3O2)  | -47,13 | 28,40   |
| $\tau$ (C2NC3O3)  | 138,94 | -154,65 |
| $\tau$ (NC3O3C4)  | 176,66 | -176,51 |
| $\tau$ (O2C3O3C4) | 1,91   | 0,79    |
| $\tau$ (NC2SCu)   | -      | -34,08  |
| $\tau$ (NC3O2Cu)  | -      | -42,93  |
| $\mu$             | 7,7244 | 8,7049  |

Çizelge 3.5. N-etoksi karbonil O-etil tiyonokarbamat (1B) ve bakır kompleksine ait enerji değerleri (Hartree)

|      | 1B          | Cu          | 1B-Cu       |
|------|-------------|-------------|-------------|
| E    | -524,824958 | -195,870169 | -721,018729 |
| H    | -524,824014 | -195,869225 | -721,017785 |
| G    | -524,879581 | -195,887440 | -721,078711 |
| LUMO | 0,13224     | -0,37003    | -           |
| HOMO | -0,03833    | -0,56753    | -           |

Çizelge 3.6. N-etoksi karbonil O-etil tiyonokarbamat (1B)'in bakırla olan etkileşmesine ait  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta G$  değerleri (kcal mol<sup>-1</sup>)

|            |             |
|------------|-------------|
| $\Delta E$ | -203,063426 |
| $\Delta H$ | -203,655795 |
| $\Delta G$ | -195,588436 |

## 3.) N-etoksi karbonil O-izopropil tiyonokarbamat (1C)

Şekil 3.4. N-etoksi karbonil O-izopropil tiyonokarbamat (1C), bakır (Cu) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan bakır N-etoksi karbonil O-izopropil tiyonokarbamat (1C-Cu) ait optimize yapılar

Çizelge 3.7. N-etoksi karbonil O-izopropil tiyonokarbamat'ın bakırla etkileşmesine ait yapısal parametreler

|           | 1C     | 1C-Cu  |
|-----------|--------|--------|
| r(C1O1)   | 1,4732 | 1,4772 |
| r(O1C2)   | 1,4099 | 1,3951 |
| r(C2S)    | 1,7401 | 1,7681 |
| r(C2N)    | 1,3242 | 1,3298 |
| r(NC3)    | 1,3472 | 1,3428 |
| r(C3O2)   | 1,2561 | 1,2806 |
| r(C2O3)   | 1,4240 | 1,4044 |
| r(O3C4)   | 1,4582 | 1,4633 |
| r(SCu)    | -      | 2,4016 |
| r(Ocu)    | -      | 2,1209 |
| <(C1O1C2) | 118,75 | 119,07 |
| <(O1C2S)  | 114,76 | 113,70 |
| <(O1C2N)  | 114,60 | 116,36 |
| <(SC2N)   | 130,49 | 129,91 |
| <(C2NC3)  | 129,40 | 127,29 |

|                   |         |        |
|-------------------|---------|--------|
| <(NC3O2)          | 130,72  | 129,84 |
| <(NC3O3)          | 110,01  | 111,66 |
| <(C3O3C4)         | 115,07  | 115,58 |
| <(O2C3O3)         | 118,99  | 118,42 |
| $\tau$ (C1O1C2S)  | -178,90 | 177,84 |
| $\tau$ (C1O1C2N)  | 4,84    | -3,43  |
| $\tau$ (O1C2NC3)  | -163,77 | 159,75 |
| $\tau$ (SC2NC3)   | 20,69   | -21,76 |
| $\tau$ (C2NC3O2)  | 47,02   | -28,15 |
| $\tau$ (C2NC3O3)  | -139,02 | 154,87 |
| $\tau$ (NC3O3C4)  | -176,67 | 176,35 |
| $\tau$ (O2C3O3C4) | -1,90   | -0,99  |
| $\tau$ (NC2SCu)   | -       | 34,67  |
| $\tau$ (NC3O2Cu)  | -       | 42,50  |
| $\mu$             | 7.9379  | 9,2062 |

Çizelge 3.8. N-etoksi karbonil O-izopropil tiyonokarbamat (1C) ve bakır kompleksine ait enerji değerleri (Hartree)

|      | 1C          | Cu          | 1C-Cu       |
|------|-------------|-------------|-------------|
| E    | -564,094485 | -195,870169 | -760,288164 |
| H    | -564,093541 | -195,869225 | -760,287220 |
| G    | -564,152205 | -195,887440 | -760,350942 |
| LUMO | 0,13160     | -0,37003    | -           |
| HOMO | -0,03899    | -0,56753    | -           |

Çizelge 3.9. N-etoksi karbonil O-izopropil tiyonokarbamat'ın bakırla olan etkileşmesine ait  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta G$  değerleri (kcal mol<sup>-1</sup>)

|            |           |
|------------|-----------|
| $\Delta E$ | -203,0056 |
| $\Delta H$ | -203,5980 |
| $\Delta G$ | -195,3418 |

## 4.) N-etoksi karbonil O-fenil tiyonokarbamat(1D)

Şekil 3.5. N-etoksi karbonil O-fenil tiyonokarbamat(1D), bakır (Cu) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan bakır N-etoksi karbonil O-fenil tiyonokarbamat (1D-Cu) ait optimize yapılar

Çizelge 3.10. N-etoksi karbonil O-fenil tiyonokarbamat'ın bakırla etkileşmesine ait yapısal parametreler

|           | 1D     | 1D-Cu  |
|-----------|--------|--------|
| r(C1O1)   | 1,3951 | 1,3932 |
| r(O1C2)   | 1,4336 | 1,4120 |
| r(C2S)    | 1,7309 | 1,7760 |
| r(C2N)    | 1,3149 | 1,3290 |
| r(NC3)    | 1,3521 | 1,3357 |
| r(C3O2)   | 1,2532 | 1,2927 |
| r(C2O3)   | 1,4193 | 1,4042 |
| r(O3C4)   | 1,4598 | 1,4622 |
| r(SCu)    | -      | 2,3492 |
| r(Ocu)    | -      | 2,0489 |
| <(C1O1C2) | 127,29 | 128,25 |
| <(O1C2S)  | 113,14 | 111,73 |
| <(O1C2N)  | 115,14 | 117,78 |
| <(SC2N)   | 131,65 | 130,48 |

|                   |         |         |
|-------------------|---------|---------|
| <(C2NC3)          | 129,07  | 128,33  |
| <(NC3O2)          | 130,63  | 129,99  |
| <(NC3O3)          | 109,57  | 112,02  |
| <(C3O3C4)         | 115,18  | 115,88  |
| <(O2C3O3)         | 119,55  | 117,93  |
| $\tau$ (C1O1C2S)  | 171,02  | -172,59 |
| $\tau$ (C1O1C2N)  | -6,58   | 7,87    |
| $\tau$ (O1C2NC3)  | -162,88 | 155,55  |
| $\tau$ (SC2NC3)   | 20,04   | -23,87  |
| $\tau$ (C2NC3O2)  | 45,45   | -23,92  |
| $\tau$ (C2NC3O3)  | -140,29 | 158,71  |
| $\tau$ (NC3O3C4)  | -176,61 | 174,79  |
| $\tau$ (O2C3O3C4) | -1,62   | -2,92   |
| $\tau$ (NC2SCu)   | -       | 35,52   |
| $\tau$ (NC3O2Cu)  | -       | 36,19   |
| $\mu$             | 8,3637  | 8,3669  |

Çizelge 3.11. N-etoksi karbonil O-fenil tiyonokarbamat (1D) ve bakır kompleksine ait enerji değerleri (Hartree)

|      | 1D          | Cu          | 1D-Cu       |
|------|-------------|-------------|-------------|
| E    | -677,139141 | -195,870169 | -873,392539 |
| H    | -677,138197 | -195,869225 | -873,331595 |
| G    | -677,199185 | -195,887440 | -873,397755 |
| LUMO | 0,09498     | -0,37003    | -           |
| HOMO | -0,05534    | -0,56753    | -           |

Çizelge 3.12. N-etoksi karbonil O-fenil tiyonokarbamat'ın bakırla olan etkileşmesine ait  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta G$  değerleri (kcal mol<sup>-1</sup>)

|            |           |
|------------|-----------|
| $\Delta E$ | -202.8293 |
| $\Delta H$ | -203.4217 |
| $\Delta G$ | -195,2370 |

## 5.) N-etoksi karbonil O-(2-metoksietil) tiyonokarbamat (1E)

Şekil 3.6. N-etoksi karbonil O-(2-metoksietil) tiyonokarbamat (1E), bakır (Cu) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan bakır N-etoksi karbonil O-(2-metoksietil) tiyonokarbamat (1E-Cu) ait optimize yapılar

Çizelge 3.13. N-etoksi karbonil O-(2-metoksietil) tiyonokarbamat'ın bakırla etkileşmesine ait yapısal parametreler

|           | 1E     | 1E-Cu  |
|-----------|--------|--------|
| r(C1O1)   | 1,4604 | 1,4622 |
| r(O1C2)   | 1,4129 | 1,3984 |
| r(C2S)    | 1,7396 | 1,7665 |
| r(C2N)    | 1,3207 | 1,3263 |
| r(NC3)    | 1,3497 | 1,344  |
| r(C3O2)   | 1,2553 | 1,2803 |
| r(C2O3)   | 1,4211 | 1,4019 |
| r(O3C4)   | 1,4586 | 1,4634 |
| r(SCu)    | -      | 2,4018 |
| r(Ocu)    | -      | 2,1233 |
| <(C1O1C2) | 117,62 | 117,92 |
| <(O1C2S)  | 114,65 | 113,58 |
| <(O1C2N)  | 113,93 | 115,68 |
| <(SC2N)   | 131,30 | 130,71 |

|                   |         |        |
|-------------------|---------|--------|
| <(C2NC3)          | 129,17  | 127,22 |
| <(NC3O2)          | 130,50  | 129,64 |
| <(NC3O3)          | 110,05  | 111,70 |
| <(C3O3C4)         | 115,10  | 115,64 |
| <(O2C3O3)         | 119,18  | 118,57 |
| $\tau$ (C1O1C2S)  | 179,96  | 177,01 |
| $\tau$ (C1O1C2N)  | 3,33    | -4,38  |
| $\tau$ (O1C2NC3)  | -163,87 | 161,07 |
| $\tau$ (SC2NC3)   | 20,19   | -20,60 |
| $\tau$ (C2NC3O2)  | 48,20   | -28,29 |
| $\tau$ (C2NC3O3)  | -137,73 | 154,79 |
| $\tau$ (NC3O3C4)  | -176,37 | 175,71 |
| $\tau$ (O2C3O3C4) | -1,54   | -1,58  |
| $\tau$ (NC2SCu)   | -       | 34,12  |
| $\tau$ (NC3O2Cu)  | -       | 41,36  |
| $\mu$             | 8,5099  | 9,7276 |

Çizelge 3.14. N-etoksi karbonil O-(2-metoksietil) tiyonokarbamat (1E) ve bakır kompleksine ait enerji değerleri (Hartree)

|      | 1E          | Cu          | 1E-Cu       |
|------|-------------|-------------|-------------|
| E    | -639,243654 | -195,870169 | -835,436805 |
| H    | -639,242710 | -195,869225 | -835,435861 |
| G    | -639,305645 | -195,887440 | -835,504519 |
| LUMO | 0,12967     | -0,37003    | -           |
| HOMO | -0,04194    | -0,56753    | -           |

Çizelge 3.15. N-etoksi karbonil O-(2-metoksietil) tiyonokarbamat'ın bakırla olan etkileşmesine ait  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta G$  değerleri (kcal mol<sup>-1</sup>)

|            |           |
|------------|-----------|
| $\Delta E$ | -202,6743 |
| $\Delta H$ | -203,2667 |
| $\Delta G$ | -195,4277 |



## 6.) N-fenoksi karbonil O-etil tyonokarbamat (2A)

Şekil 3.7. N-fenoksi karbonil O-etil tyonokarbamat (2A), bakır (Cu) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan bakır N-fenoksi karbonil O-etil tyonokarbamat (2A-Cu) ait optimize yapılar

Çizelge 3.16. N-fenoksi karbonil O-etil tyonokarbamat'ın bakırla etkileşmesine ait yapısal parametreler

|           | 2A     | 2A-Cu   |
|-----------|--------|---------|
| r(C1O1)   | 1,4654 | 1,4661  |
| r(O1C2)   | 1,4039 | 1,3947  |
| r(C2S)    | 1,7313 | 1,7739  |
| r(C2N)    | 1,3220 | 1,3303  |
| r(NC3)    | 1,3367 | 1,3362  |
| r(C3O2)   | 1,2501 | 1,2814  |
| r(C2O3)   | 1,4566 | 1,42224 |
| r(O3C4)   | 1,3896 | 1,3944  |
| r(SCu)    | -      | 2,3704  |
| r(Ocu)    | -      | 2,0889  |
| <(C1O1C2) | 117,94 | 117,71  |
| <(O1C2S)  | 115,37 | 113,66  |
| <(O1C2N)  | 113,76 | 116,09  |

|                   |        |         |
|-------------------|--------|---------|
| <(SC2N)           | 130,71 | 130,21  |
| <(C2NC3)          | 128,70 | 127,59  |
| <(NC3O2)          | 132,40 | 130,38  |
| <(NC3O3)          | 107,31 | 109,89  |
| <(C3O3C4)         | 124,99 | 125,00  |
| <(O2C3O3)         | 120,04 | 119,64  |
| $\tau$ (C1O1C2S)  | 179,81 | 176,88  |
| $\tau$ (C1O1C2N)  | -4,83  | 4,84    |
| $\tau$ (O1C2NC3)  | 159,40 | -158,81 |
| $\tau$ (SC2NC3)   | -25,18 | 23,26   |
| $\tau$ (C2NC3O2)  | -34,19 | 24,96   |
| $\tau$ (C2NC3O3)  | 151,42 | -158,35 |
| $\tau$ (NC3O3C4)  | 178,92 | 179,46  |
| $\tau$ (O2C3O3C4) | 3,71   | -3,44   |
| $\tau$ (NC2SCu)   | -      | -33,23  |
| $\tau$ (NC3O2Cu)  | -      | -40,79  |
| $\mu$             | 8,9294 | 8,2021  |

Çizelge 3.17. N-fenoksi karbonil O-etil tiyonokarbamat (2A) ve bakır kompleksine ait enerji değerleri (Hartree)

|      | 2A          | Cu          | 2A-Cu       |
|------|-------------|-------------|-------------|
| E    | -677,140854 | -195,870169 | -873,333137 |
| H    | -677,139910 | -195,869225 | -873,332193 |
| G    | -677,199939 | -195,887440 | -873,398895 |
| LUMO | 0,08798     | -0,37003    | -           |
| HOMO | -0,05274    | -0,56753    | -           |

Çizelge 3.18. N-fenoksi karbonil O-etil tiyonokarbamat'ın bakırla olan etkileşmesine ait  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta G$  değerleri (kcal mol<sup>-1</sup>)

|            |           |
|------------|-----------|
| $\Delta E$ | -202,1296 |
| $\Delta H$ | -202,7220 |
| $\Delta G$ | -195,5137 |

## 7.) N-fenoksi karbonil O-fenil tiyonokarbamat (2B)

Şekil 3.8. N-fenoksi karbonil O-fenil tiyonokarbamat (2B), bakır (Cu) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan bakır N-fenoksi karbonil O-fenil tiyonokarbamat (2B-Cu) ait optimize yapılar

Çizelge 3.19. N-fenoksi karbonil O-fenil tiyonokarbamat'ın bakırla etkileşmesine ait yapısal parametreler

|           | 2B     | 2B-Cu  |
|-----------|--------|--------|
| r(C1O1)   | 1,3984 | 1,3866 |
| r(O1C2)   | 1,4253 | 1,4209 |
| r(C2S)    | 1,7237 | 1,8514 |
| r(C2N)    | 1,3235 | 1,3203 |
| r(NC3)    | 1,3417 | 1,3173 |
| r(C3O2)   | 1,2478 | 1,3354 |
| r(C2O3)   | 1,4498 | 1,4364 |
| r(O3C4)   | 1,3926 | 1,3844 |
| r(SCu)    | -      | 2,2352 |
| r(Ocu)    | -      | 1,9934 |
| <(C1O1C2) | 127,87 | 128,26 |
| <(O1C2S)  | 113,52 | 107,33 |
| <(O1C2N)  | 115,06 | 119,18 |

|                   |         |         |
|-------------------|---------|---------|
| <(SC2N)           | 131,33  | 133,38  |
| <(C2NC3)          | 128,44  | 136,77  |
| <(NC3O2)          | 132,07  | 132,36  |
| <(NC3O3)          | 107,03  | 11,48   |
| <(C3O3C4)         | 125,11  | 123,35  |
| <(O2C3O3)         | 120,69  | 115,80  |
| $\tau$ (C1O1C2S)  | -173,02 | 172,90  |
| $\tau$ (C1O1C2N)  | 160,15  | -10,04  |
| $\tau$ (O1C2NC3)  | -23,24  | -177,76 |
| $\tau$ (SC2NC3)   | 23,24   | -1,65   |
| $\tau$ (C2NC3O2)  | -33,82  | -0,24   |
| $\tau$ (C2NC3O3)  | 151,44  | -173,08 |
| $\tau$ (NC3O3C4)  | 178,93  | -151,32 |
| $\tau$ (O2C3O3C4) | 3,47    | 3,454   |
| $\tau$ (NC2SCu)   | -       | 1,77    |
| $\tau$ (NC3O2Cu)  | -       | 0,73    |
| $\mu$             | 8,5350  | 4,2377  |

Çizelge 3.20. N-fenoksi karbonil O-fenil tiyonokarbamat (2B) ve bakır kompleksine ait enerji değerleri (Hartree)

|      | 2B          | Cu          | 2B-Cu        |
|------|-------------|-------------|--------------|
| E    | -829,453659 | -195,870169 | -1025,650199 |
| H    | -829,452714 | -195,869225 | -1025,649255 |
| G    | -829,519075 | -195,887440 | -1025,720286 |
| LUMO | 0,07647     | -0,37003    | -            |
| HOMO | -0,06758    | -0,56753    | -            |

Çizelge 3.21. N-fenoksi karbonil O-fenil tiyonokarbamat'ın bakırla olan etkileşmesine ait  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta G$  değerleri (kcal mol<sup>-1</sup>)

|            |           |
|------------|-----------|
| $\Delta E$ | -204,8010 |
| $\Delta H$ | -205,3751 |
| $\Delta G$ | -196,8942 |

## 8.) N-fenoksi karbonil O-sikloheksil tiyonokarbamat (2C)

Şekil 3.9. N-fenoksi karbonil O-sikloheksil tiyonokarbamat (2C), bakır (Cu) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan bakır N-fenoksi karbonil O-sikloheksil tiyonokarbamat (2C-Cu) ait optimize yapılar

Çizelge 3.22. N-fenoksi karbonil O-sikloheksil tiyonokarbamat'ın bakırla etkileşmesine ait yapısal parametreler

|           | 2C     | 2C-Cu  |
|-----------|--------|--------|
| r(C1O1)   | 1,4700 | 1,4718 |
| r(O1C2)   | 1,4043 | 1,3945 |
| r(C2S)    | 1,7303 | 1,7737 |
| r(C2N)    | 1,3337 | 1,3317 |
| r(NC3)    | 1,5357 | 1,3345 |
| r(C3O2)   | 1,2503 | 1,2814 |
| r(C2O3)   | 1,4567 | 1,4241 |
| r(O3C4)   | 1,3899 | 1,3947 |
| r(SCu)    | -      | 2,3680 |
| r(Ocu)    | -      | 2,0910 |
| <(C1O1C2) | 119,14 | 118,99 |
| <(O1C2S)  | 115,27 | 113,50 |
| <(O1C2N)  | 114,22 | 116,53 |

|                   |         |         |
|-------------------|---------|---------|
| <(SC2N)           | 130,34  | 129,93  |
| <(C2NC3)          | 128,76  | 127,82  |
| <(NC3O2)          | 132,37  | 130,86  |
| <(NC3O3)          | 107,33  | 109,89  |
| <(C3O3C4)         | 125,01  | 124,63  |
| <(O2C3O3)         | 120,06  | 119,44  |
| $\tau$ (C1O1C2S)  | -179,98 | 174,32  |
| $\tau$ (C1O1C2N)  | 4,02    | -7,49   |
| $\tau$ (O1C2NC3)  | -159,04 | 158,51  |
| $\tau$ (SC2NC3)   | 25,71   | -23,66  |
| $\tau$ (C2NC3O2)  | 33,36   | -23,81  |
| $\tau$ (C2NC3O3)  | -152,21 | 159,72  |
| $\tau$ (NC3O3C4)  | -178,12 | -179,66 |
| $\tau$ (O2C3O3C4) | -2,89   | 3,42    |
| $\tau$ (NC2SCu)   | -       | 34,18   |
| $\tau$ (NC3O2Cu)  | -       | 38,49   |
| $\mu$             | 9.9772  | 10.0922 |

Çizelge 3.23. N-fenoksi karbonil O-sikloheksil tiyonokarbamat (2C) ve bakır kompleksine ait enerji değerleri (Hartree)

|      | 2C          | Cu          | 2C-Cu        |
|------|-------------|-------------|--------------|
| E    | -833,020865 | -195,870169 | -1029,213010 |
| H    | -833,019920 | -195,869225 | -1029,212066 |
| G    | -833,087585 | -195,887440 | -1029,285642 |
| LUMO | 0,08719     | -0,37003    | -            |
| HOMO | -0,05402    | -0,56753    | -            |

Çizelge 3.24. N-fenoksi karbonil O-sikloheksil tiyonokarbamat'ın bakırla olan etkileşmesine ait  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta G$  değerleri (kcal mol<sup>-1</sup>)

|            |           |
|------------|-----------|
| $\Delta E$ | -202.0430 |
| $\Delta H$ | -202.6360 |
| $\Delta G$ | -194,9138 |

## 9.) N-fenoksi karbonil O-izopropil tiyonokarbamat (2D)

Şekil 3.10. N-fenoksi karbonil O-izopropil tiyonokarbamat (2D), bakır (Cu) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan bakır N-fenoksi karbonil O-izopropil tiyonokarbamat (2D-Cu) ait optimize yapılar

Çizelge 3.25. N-fenoksi karbonil O-izopropil tiyonokarbamat'ın bakırla etkileşmesine ait yapısal parametreler

|           | 2D     | 2D-Cu  |
|-----------|--------|--------|
| r(C1O1)   | 1,4813 | 1,4815 |
| r(O1C2)   | 1,3996 | 1,3907 |
| r(C2S)    | 1,7326 | 1,7791 |
| r(C2N)    | 1,3347 | 1,3310 |
| r(NC3)    | 1,3361 | 1,3347 |
| r(C3O2)   | 1,2498 | 1,2823 |
| r(C2O3)   | 1,4600 | 1,4257 |
| r(O3C4)   | 1,3895 | 1,3940 |
| r(SCu)    | -      | 2,3614 |
| r(Ocu)    | -      | 2,0859 |
| <(C1O1C2) | 123,05 | 122,58 |
| <(O1C2S)  | 114,62 | 112,76 |
| <(O1C2N)  | 115,47 | 117,95 |

|                   |         |         |
|-------------------|---------|---------|
| <(SC2N)           | 129,77  | 129,24  |
| <(C2NC3)          | 128,41  | 127,97  |
| <(NC3O2)          | 132,81  | 130,74  |
| <(NC3O3)          | 107,00  | 109,70  |
| <(C3O3C4)         | 125,01  | 124,69  |
| <(O2C3O3)         | 119,94  | 119,44  |
| $\tau$ (C1O1C2S)  | 179,02  | -176,49 |
| $\tau$ (C1O1C2N)  | 2,74    | 5,30    |
| $\tau$ (O1C2NC3)  | -159,25 | -157,80 |
| $\tau$ (SC2NC3)   | 25,14   | 24,33   |
| $\tau$ (C2NC3O2)  | 32,56   | 24,51   |
| $\tau$ (C2NC3O3)  | -153,25 | -159,15 |
| $\tau$ (NC3O3C4)  | -179,46 | 177,22  |
| $\tau$ (O2C3O3C4) | -4,39   | -5,97   |
| $\tau$ (NC2SCu)   | -       | -33,64  |
| $\tau$ (NC3O2Cu)  | -       | -41,24  |
| $\mu$             | 9,1003  | 8,4948  |

Çizelge 3.26. N-fenoksi karbonil O-izopropil tiyonokarbamat (2D) ve bakır kompleksine ait enerji değerleri (Hartree)

|      | 2D          | Cu          | 2D-Cu       |
|------|-------------|-------------|-------------|
| E    | -716,40495  | -195,870169 | -912,597797 |
| H    | -716,404005 | -195,869225 | -912,596853 |
| G    | -716,467414 | -195,887440 | -912,665999 |
| LUMO | 0,08774     | -0,37003    | -           |
| HOMO | -0,05229    | -0,56753    | -           |

Çizelge 3.27. N-fenoksi karbonil O-izopropil tiyonokarbamat'ın bakırla olan etkileşmesine ait  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta G$  değerleri (kcal mol<sup>-1</sup>)

|            |           |
|------------|-----------|
| $\Delta E$ | -202,4836 |
| $\Delta H$ | -203,0766 |
| $\Delta G$ | -195,2464 |



## 10.) N-propoksi karbonil O-etil tiyonokarbamat (3A)

Şekil 3.11. N-propoksi karbonil O-etil tiyonokarbamat (3A), bakır (Cu) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan bakır N-propoksi karbonil O-etil tiyonokarbamat (3A-Cu) ait optimize yapılar

Çizelge 3.28. N-propoksi karbonil O-etil tiyonokarbamat'ın bakırla etkileşmesine ait yapısal parametreler

|           | 3A     | 3A-Cu  |
|-----------|--------|--------|
| r(C1O1)   | 1,4627 | 1,4658 |
| r(O1C2)   | 1,4096 | 1,3954 |
| r(C2S)    | 1,7401 | 1,7678 |
| r(C2N)    | 1,3238 | 1,3278 |
| r(NC3)    | 1,3475 | 1,3437 |
| r(C3O2)   | 1,2559 | 1,2801 |
| r(C2O3)   | 1,4244 | 1,4033 |
| r(O3C4)   | 1,4559 | 1,4616 |
| r(SCu)    | -      | 2,4060 |
| r(Ocu)    | -      | 2,1207 |
| <(C1O1C2) | 117,59 | 117,72 |
| <(O1C2S)  | 114,90 | 113,86 |
| <(O1C2N)  | 114,06 | 115,84 |
| <(SC2N)   | 130,91 | 130,25 |

|                   |         |        |
|-------------------|---------|--------|
| <(C2NC3)          | 129,38  | 127,17 |
| <(NC3O2)          | 130,80  | 129,64 |
| <(NC3O3)          | 109,98  | 11,74  |
| <(C3O3C4)         | 115,13  | 115,70 |
| <(O2C3O3)         | 118,95  | 118,55 |
| $\tau$ (C1O1C2S)  | -179,66 | 177,63 |
| $\tau$ (C1O1C2N)  | 3,84    | -4,13  |
| $\tau$ (O1C2NC3)  | -162,98 | 161,22 |
| $\tau$ (SC2NC3)   | 21,23   | -20,89 |
| $\tau$ (C2NC3O2)  | 46,55   | -28,94 |
| $\tau$ (C2NC3O3)  | -139,54 | 153,89 |
| $\tau$ (NC3O3C4)  | -176,20 | 176,68 |
| $\tau$ (O2C3O3C4) | -1,47   | -0,82  |
| $\tau$ (NC2SCu)   | -       | 33,23  |
| $\tau$ (NC3O2Cu)  | -       | 44,19  |
| $\mu$             | 9,0892  | 6,0093 |

Çizelge 3.29. N-propoksi karbonil O-etil tiyonokarbamat (3A) ve bakır kompleksine ait enerji değerleri (Hartree)

|      | 3A          | Cu          | 3A-Cu       |
|------|-------------|-------------|-------------|
| E    | -564,089281 | -195,870169 | -760,282807 |
| H    | -564,088336 | -195,869225 | -760,281863 |
| G    | -564,147812 | -195,887440 | -760,346283 |
| LUMO | 0,13151     | -0,37003    | -           |
| HOMO | -0,03886    | -0,56753    | -           |

Çizelge 3.30. N-propoksi karbonil O-etil tiyonokarbamat'ın bakırla olan etkileşmesine ait  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta G$  değerleri (kcal mol<sup>-1</sup>)

|            |           |
|------------|-----------|
| $\Delta E$ | -202,9096 |
| $\Delta H$ | -203,4857 |
| $\Delta G$ | -195,1749 |

## 11.) Etil etoksi karbonil tiyoürea (ÜRE)

Şekil 3.12. Etil etoksi karbonil tiyoürea (Üre), bakır (Cu) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan bakır Etil etoksi karbonil tiyoürea (Üre-Cu) ait optimize yapılar

Çizelge 3.31. Etil etoksi karbonil tiyoürea'in bakırla etkileşmesine ait yapısal parametreler

|           | üre    | üre-Cu |
|-----------|--------|--------|
| r(C1O1)   | 1,4562 | 1,4594 |
| r(O1C2)   | 1,3909 | 1,3815 |
| r(C2S)    | 1,7721 | 1,7931 |
| r(C2N)    | 1,3334 | 1,3355 |
| r(NC3)    | 1,3416 | 1,3420 |
| r(C3O2)   | 1,2586 | 1,2773 |
| r(C2O3)   | 1,4328 | 1,4074 |
| r(O3C4)   | 1,4588 | 1,4628 |
| r(SCu)    | -      | 2,4229 |
| r(Ocu)    | -      | 2,1552 |
| <(C1O1C2) | 124,15 | 123,91 |
| <(O1C2S)  | 115,90 | 115,56 |
| <(O1C2N)  | 114,62 | 115,93 |

|                   |        |        |
|-------------------|--------|--------|
| <(SC2N)           | 129,32 | 128,44 |
| <(C2NC3)          | 129,40 | 126,88 |
| <(NC3O2)          | 131,64 | 130,19 |
| <(NC3O3)          | 109,77 | 111,51 |
| <(C3O3C4)         | 114,96 | 115,47 |
| <(O2C3O3)         | 118,32 | 118,19 |
| $\tau$ (C1O1C2S)  | 179,06 | 176,69 |
| $\tau$ (C1O1C2N)  | -4,86  | -5,83  |
| $\tau$ (O1C2NC3)  | 160,88 | 160,56 |
| $\tau$ (SC2NC3)   | -23,72 | -22,34 |
| $\tau$ (C2NC3O2)  | -40,92 | -27,99 |
| $\tau$ (C2NC3O3)  | 145,18 | 155,68 |
| $\tau$ (NC3O3C4)  | 176,47 | 177,16 |
| $\tau$ (O2C3O3C4) | 1,65   | 0,35   |
| $\tau$ (NC2SCu)   | -      | 35,37  |
| $\tau$ (NC3O2Cu)  | -      | 44,20  |
| $\mu$             | 6,8031 | 9,0402 |

Çizelge 3.32. Etil etoksi karbonil tiyoürea (ÜRE) ve bakır kompleksine ait enerji değerleri (Hartree)

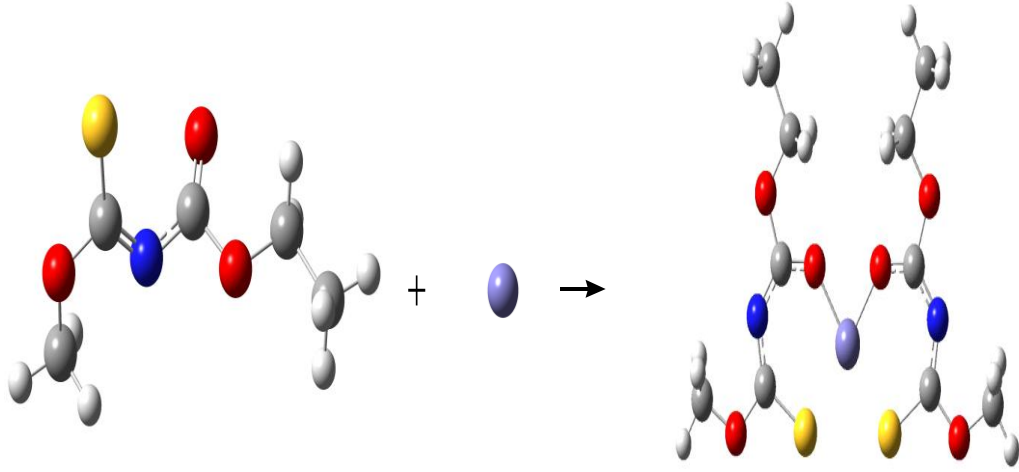
|      | Üre         | Cu          | Üre-Cu      |
|------|-------------|-------------|-------------|
| E    | -504,963363 | -195,870169 | -701,158688 |
| H    | -504,962419 | -195,869225 | -701,157744 |
| G    | -505,018184 | -195,887440 | -701,219408 |
| LUMO | 0,14574     | -0,37003    | -           |
| HOMO | -0,03388    | -0,56753    | -           |

Çizelge 3.33. Etil etoksi karbonil tiyoürea'nın bakırla olan etkileşmesine ait  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta G$  değerleri (kcal mol<sup>-1</sup>)

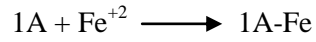
|            |           |
|------------|-----------|
| $\Delta E$ | -204,0385 |
| $\Delta H$ | -204,6309 |
| $\Delta G$ | -196,9024 |

## 3.1.2. Demir'in Flotasyonu

## 1.) N-etoksi karbonil O-metil tiyonokarbamat (1A)



Şekil 3.13. N-etoksi karbonil O-metil tiyonokarbamat (1A), demir (Fe) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan demir N-etoksi karbonil O-metil tiyonokarbamat (1A-Fe) ait optimize yapılar



Çizelge 3.34. N-etoksi karbonil O-metil tiyonokarbamat'ın demirle etkileşmesine ait yapısal parametreler

|           | 1A     | 1A-Fe  | Fe-1A  |
|-----------|--------|--------|--------|
| r(C1O1)   | 1,4563 | 1,4436 |        |
| r(O1C2)   | 1,4098 | 1,4289 |        |
| r(C2S)    | 1,7397 | 1,7649 |        |
| r(C2N)    | 1,3237 | 1,3356 | 1,3355 |
| r(NC3)    | 1,3477 | 1,3376 |        |
| r(C3O2)   | 1,2561 | 1,2918 | 1,2919 |
| r(C2O3)   | 1,4244 | 1,4338 |        |
| r(O3C4)   | 1,4579 | 1,4513 |        |
| r(SCu)    | -      | 2,3133 |        |
| r(Ocu)    | -      | 1,9134 |        |
| <(C1O1C2) | 117,04 | 116,07 |        |
| <(O1C2S)  | 114,87 | 113,58 | 113,59 |
| <(O1C2N)  | 113,95 | 115,24 |        |

|                   |        |         |         |
|-------------------|--------|---------|---------|
| <(SC2N)           | 131,04 | 131,11  |         |
| <(C2NC3)          | 129,34 | 123,97  |         |
| <(NC3O2)          | 130,82 | 131,50  |         |
| <(NC3O3)          | 109,95 | 112,29  |         |
| <(C3O3C4)         | 115,03 | 114,51  |         |
| <(O2C3O3)         | 118,96 | 116,15  |         |
| $\tau$ (C1O1C2S)  | 179,67 | 177,44  | -177,45 |
| $\tau$ (C1O1C2N)  | -3,88  | -0,21   | 0,19    |
| $\tau$ (O1C2NC3)  | 163,02 | 179,16  | -179,15 |
| $\tau$ (SC2NC3)   | -21,26 | 2,00    | -2,02   |
| $\tau$ (C2NC3O2)  | -45,57 | 1,23    | -1,23   |
| $\tau$ (C2NC3O3)  | 140,35 | 178,79  | -178,77 |
| $\tau$ (NC3O3C4)  | 175,55 | 177,77  | -177,73 |
| $\tau$ (O2C3O3C4) | 1,67   | -4,25   | 4,13    |
| $\tau$ (NC2SCu)   |        | -2,19   | 2,22    |
| $\tau$ (NC3O2Cu)  |        | -3,75   | 3,78    |
| $\mu$             | 7,9620 | 10,1666 | 10,1666 |

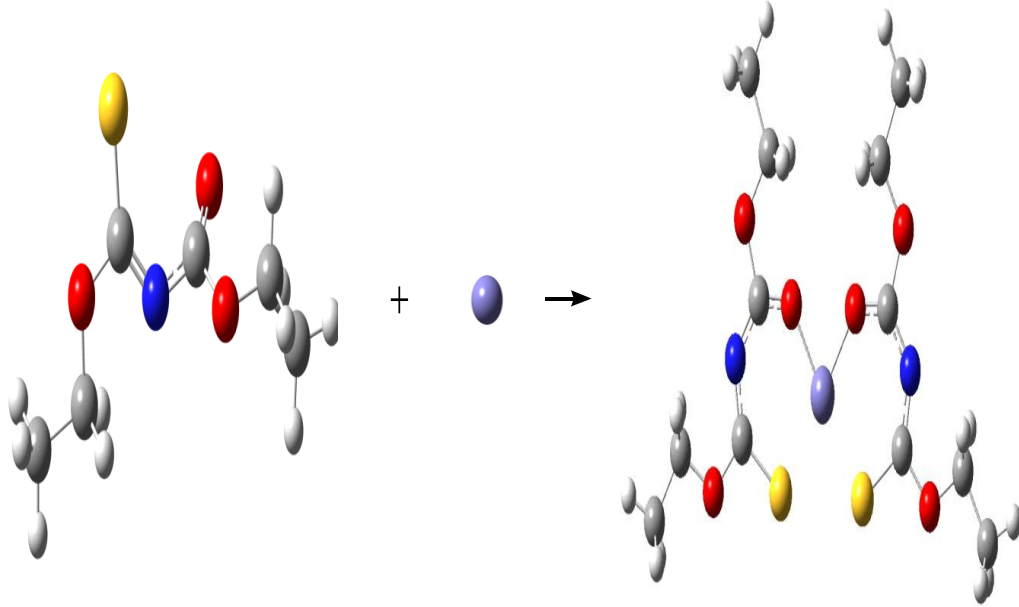
Çizelge 3.35. N-etoksi karbonil O-metil tiyonokarbamat'ın demirle olan etkileşmesine ait enerji değerleri (Hartree)

|      | 1A          | Fe          | 1A-Fe        |
|------|-------------|-------------|--------------|
| E    | -971,110358 | -122,362887 | -1094,446034 |
| H    | -971,18847  | -122,361943 | -1094,445090 |
| G    | -971,212896 | -122,379991 | -1094,531712 |
| LUMO | 0,13206     | 0,85505     | -            |
| HOMO | -0,03783    | -1,03591    | -            |

Çizelge 3.36. N-etoksi karbonil O-metil tiyonokarbamat'ın demirle olan etkileşmesine ait  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta G$  değerleri (kcal mol<sup>-1</sup>)

|            |           |
|------------|-----------|
| $\Delta E$ | -610,4346 |
| $\Delta H$ | -611,6199 |
| $\Delta G$ | -589,1216 |

## 2.) N-etoksi karbonil O-etil tiyonokarbamat (1B)



Şekil 3.14. N-etoksi karbonil O-etil tiyonokarbamat (1B), demir (Fe) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan demir N-etoksi karbonil O-etil tiyonokarbamat (1B-Fe) ait optimize yapılar

Çizelge 3.37. N-etoksi karbonil O-etil tiyonokarbamat'ın demirle etkileşmesine ait yapısal parametreler

|           | 1B     | 1B-Fe  | Fe-1B  |
|-----------|--------|--------|--------|
| r(C1O1)   | 1,4525 | 1,4507 | 1,4507 |
| r(O1C2)   | 1,4097 | 1,4291 | 1,4291 |
| r(C2S)    | 1,7406 | 1,7645 | 1,7645 |
| r(C2N)    | 1,3234 | 1,3354 | 1,3354 |
| r(NC3)    | 1,3479 | 1,3383 | 1,3383 |
| r(C3O2)   | 1,2560 | 1,2911 | 1,2911 |
| r(C2O3)   | 1,4239 | 1,4330 | 1,4330 |
| r(O3C4)   | 1,4581 | 1,4515 | 1,4515 |
| r(SCu)    | -      | 2,1314 | 2,1314 |
| r(Ocu)    | -      | 1,9143 | 1,9142 |
| <(C1O1C2) | 117,62 | 116,67 | 116,67 |
| <(O1C2S)  | 114,88 | 113,56 | 113,56 |

|                   |        |         |        |
|-------------------|--------|---------|--------|
| <(O1C2N)          | 114,08 | 115,24  | 115,24 |
| <(SC2N)           | 130,91 | 131,12  | 131,13 |
| <(C2NC3)          | 129,34 | 123,89  | 123,89 |
| <(NC3O2)          | 130,76 | 131,54  | 131,54 |
| <(NC3O3)          | 109,99 | 112,27  | 112,27 |
| <(C3O3C4)         | 115,05 | 114,53  | 114,53 |
| <(O2C3O3)         | 118,97 | 116,14  | 116,14 |
| $\tau$ (C1O1C2S)  | 179,88 | -177,49 | 177,41 |
| $\tau$ (C1O1C2N)  | -3,61  | 0,10    | -0,10  |
| $\tau$ (O1C2NC3)  | 163,34 | -178,94 | 177,96 |
| $\tau$ (SC2NC3)   | -20,86 | -1,27   | 1,98   |
| $\tau$ (C2NC3O2)  | -47,13 | -1,20   | 1,20   |
| $\tau$ (C2NC3O3)  | 138,94 | -178,83 | 178,84 |
| $\tau$ (NC3O3C4)  | 176,66 | -177,56 | 177,56 |
| $\tau$ (O2C3O3C4) | 1,91   | 4,40    | -4,40  |
| $\tau$ (NC2SCu)   | -      | 2,08    | -2,09  |
| $\tau$ (NC3O2Cu)  | -      | 3,79    | -3,81  |
| $\mu$             | 7,7244 | 8,1104  | 8,1104 |

Çizelge 3.38. N-etoksi karbonil O-etil tisonokarbamat'ın demirle olan etkileşmesine ait enerji değerleri (Hartree)

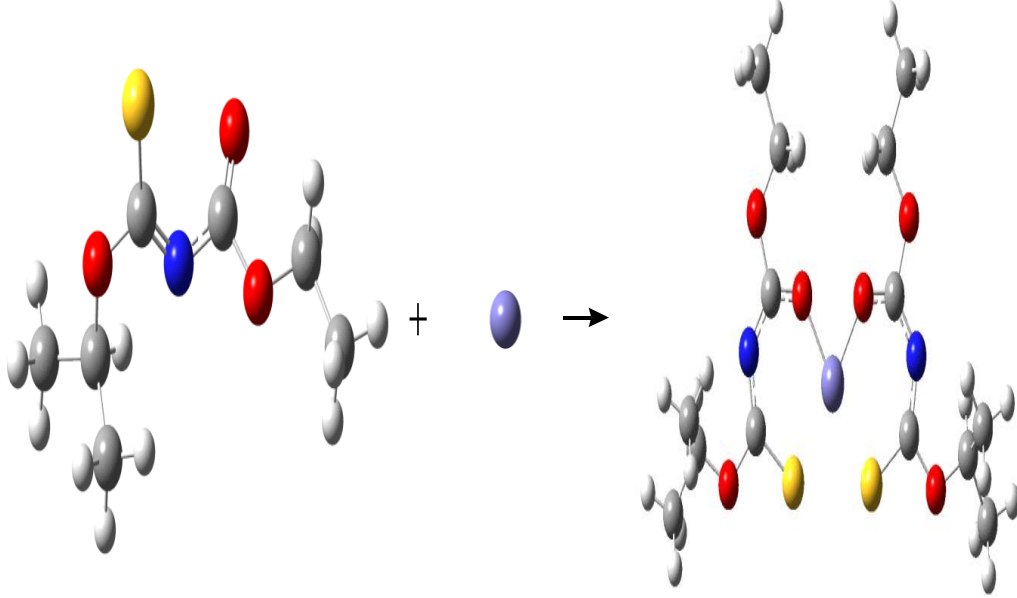
|      | 1B           | Fe          | 1B-Fe        |
|------|--------------|-------------|--------------|
| E    | -1049,649916 | -122,362887 | -1172,986626 |
| H    | -1049,648028 | -122,361943 | -1172,985682 |
| G    | -1049,759162 | -122,379991 | -1173,080390 |
| LUMO | 0,13224      | 0,85505     | -            |
| HOMO | -0,03833     | -1,03591    | -            |

Çizelge 3.39. N-etoksi karbonil O-etil tisonokarbamat'ın demirle olan etkileşmesine ait  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta G$  değerleri (kcal mol<sup>-1</sup>)

|            |           |
|------------|-----------|
| $\Delta E$ | -611,0834 |
| $\Delta H$ | -612,2682 |
| $\Delta G$ | -590,6351 |



## 3.) N-etoksi karbonil O-izopropil tyonokarbamat (1C)



Şekil 3.15. N-etoksi karbonil O-izopropil tyonokarbamat (1C), demir (Fe) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan demir N-etoksi karbonil O-izopropil tyonokarbamat (1C-Fe) ait optimize yapılar

Çizelge 3.40. N-etoksi karbonil O-izopropil tyonokarbamat'ın demirle etkileşmesine ait yapısal parametreler

|           | 1C     | 1C-Fe  | Fe-1C  |
|-----------|--------|--------|--------|
| r(C1O1)   | 1,4732 | 1,4601 | 1,4601 |
| r(O1C2)   | 1,4099 | 1,4316 | 1,4316 |
| r(C2S)    | 1,7401 | 1,7232 | 1,7232 |
| r(C2N)    | 1,3242 | 1,3368 | 1,3368 |
| r(NC3)    | 1,3472 | 1,3368 | 1,3368 |
| r(C3O2)   | 1,2561 | 1,2914 | 1,2914 |
| r(C2O3)   | 1,4240 | 1,4330 | 1,4330 |
| r(O3C4)   | 1,4582 | 1,4517 | 1,4517 |
| r(SCu)    | -      | 2,3100 | 2,3101 |
| r(OCu)    | -      | 1,9151 | 1,9151 |
| <(C1O1C2) | 118,75 | 117,80 | 117,79 |
| <(O1C2S)  | 114,76 | 113,45 | 113,45 |

|                   |         |         |        |
|-------------------|---------|---------|--------|
| <(O1C2N)          | 114,60  | 115,59  | 115,59 |
| <(SC2N)           | 130,49  | 130,87  | 130,87 |
| <(C2NC3)          | 129,40  | 124,15  | 124,15 |
| <(NC3O2)          | 130,72  | 131,54  | 131,54 |
| <(NC3O3)          | 110,01  | 112,23  | 112,23 |
| <(C3O3C4)         | 115,07  | 114,55  | 114,55 |
| <(O2C3O3)         | 118,99  | 116,18  | 116,18 |
| $\tau$ (C1O1C2S)  | -178,90 | -178,02 | 178,00 |
| $\tau$ (C1O1C2N)  | 4,84    | -0,85   | 0,83   |
| $\tau$ (O1C2NC3)  | -163,77 | -177,98 | 177,98 |
| $\tau$ (SC2NC3)   | 20,69   | -1,41   | 1,41   |
| $\tau$ (C2NC3O2)  | 47,02   | -1,06   | 1,06   |
| $\tau$ (C2NC3O3)  | -139,02 | -178,61 | 178,61 |
| $\tau$ (NC3O3C4)  | -176,67 | -177,78 | 177,78 |
| $\tau$ (O2C3O3C4) | -1,90   | 4,25    | -4,26  |
| $\tau$ (NC2SCu)   | -       | 1,41    | -1,41  |
| $\tau$ (NC3O2Cu)  | -       | 3,25    | -3,26  |
| $\mu$             | 7,9379  | 7,6535  | 7,6535 |

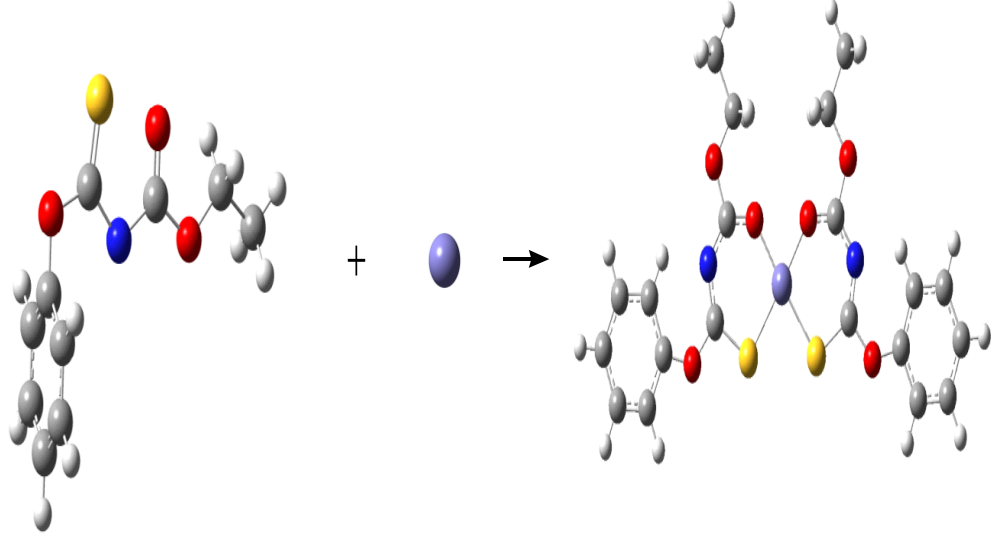
Çizelge 3.41. N-etoksi karbonil O-izopropil tiyonokarbamat'ın demirle olan etkileşmesine ait enerji değerleri (Hartree)

|      | 1C           | Fe          | 1C-Fe        |
|------|--------------|-------------|--------------|
| E    | -1128,18897  | -122,362887 | -1251,526827 |
| H    | -1128,187082 | -122,361943 | -1251,525883 |
| G    | -1128,30441  | -122,379991 | -1251,625344 |
| LUMO | 0,13160      | 0,85505     | -            |
| HOMO | -0,03899     | -1,03591    | -            |

Çizelge 3.42. N-etoksi karbonil O-izopropil tiyonokarbamat'ın demirle olan etkileşmesine ait  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta G$  değerleri (kcal mol<sup>-1</sup>)

|            |           |
|------------|-----------|
| $\Delta E$ | -611,8032 |
| $\Delta H$ | -612,9879 |
| $\Delta G$ | -590,4506 |

## 4.) N-etoksi karbonil O-fenil tyonokarbamat (1D)



Şekil 3.16. N-etoksi karbonil O-fenil tyonokarbamat(1D), demir (Fe) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan demir N-etoksi karbonil O-fenil tyonokarbamat (1D-Fe) ait optimize yapılar

Çizelge 3.43. N-etoksi karbonil O-fenil tyonokarbamat'ın demirle etkileşmesine ait yapısal parametreler

|           | 1D     | 1D-Fe  | Fe-1D  |
|-----------|--------|--------|--------|
| r(C1O1)   | 1,3951 | 1,3775 | 1,3775 |
| r(O1C2)   | 1,4336 | 1,4257 | 1,4257 |
| r(C2S)    | 1,7309 | 1,7601 | 1,7601 |
| r(C2N)    | 1,3149 | 1,3358 | 1,3358 |
| r(NC3)    | 1,3521 | 1,3338 | 1,3338 |
| r(C3O2)   | 1,2532 | 1,2906 | 1,2906 |
| r(C2O3)   | 1,4193 | 1,4221 | 1,4221 |
| r(O3C4)   | 1,4598 | 1,4549 | 1,4549 |
| r(SCu)    | -      | 2,2831 | 2,2831 |
| r(Ocu)    | -      | 1,9200 | 1,9200 |
| <(C1O1C2) | 127,29 | 129,36 | 129,36 |
| <(O1C2S)  | 113,14 | 111,80 | 111,80 |
| <(O1C2N)  | 115,14 | 117,27 | 117,27 |

|                   |         |         |         |
|-------------------|---------|---------|---------|
| <(SC2N)           | 131,65  | 130,92  | 130,92  |
| <(C2NC3)          | 129,07  | 124,02  | 124,02  |
| <(NC3O2)          | 130,63  | 131,54  | 131,54  |
| <(NC3O3)          | 109,57  | 112,11  | 112,11  |
| <(C3O3C4)         | 115,18  | 115,06  | 115,06  |
| <(O2C3O3)         | 119,55  | 116,33  | 116,33  |
| $\tau$ (C1O1C2S)  | 171,02  | -179,98 | -179,99 |
| $\tau$ (C1O1C2N)  | -6,58   | 0,00    | -0,00   |
| $\tau$ (O1C2NC3)  | -162,88 | -179,99 | -179,98 |
| $\tau$ (SC2NC3)   | 20,04   | -0,00   | -0,00   |
| $\tau$ (C2NC3O2)  | 45,45   | -0,00   | -0,00   |
| $\tau$ (C2NC3O3)  | -140,29 | 179,99  | -180,00 |
| $\tau$ (NC3O3C4)  | -176,61 | -179,99 | 179,99  |
| $\tau$ (O2C3O3C4) | -1,62   | 0,00    | -0,00   |
| $\tau$ (NC2SCu)   | -       | 0,00    | 0,00    |
| $\tau$ (NC3O2Cu)  | -       | 0,00    | -0,00   |
| $\mu$             | 8,3637  | 7.33130 | 7.3313  |

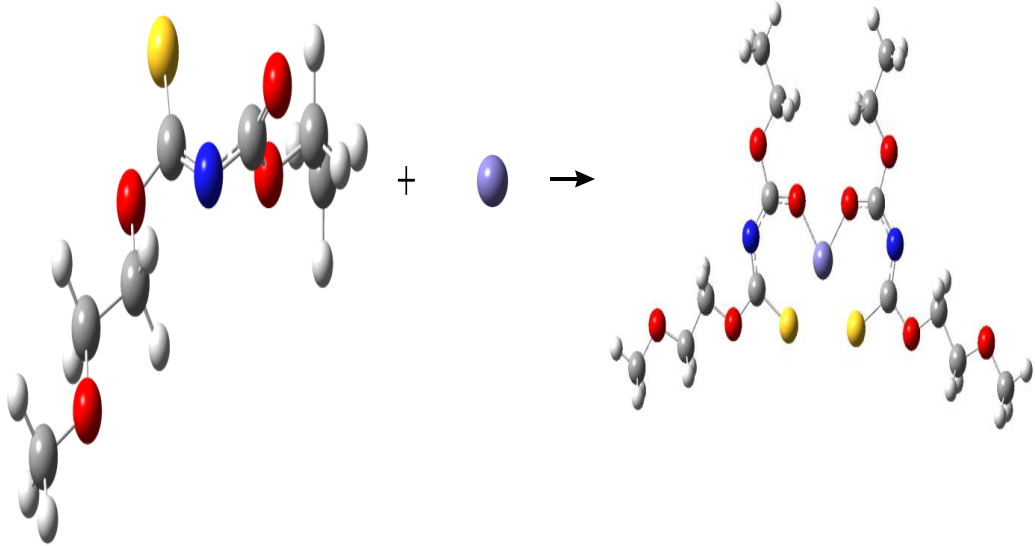
Çizelge 3.44. N-etoksi karbonil O-fenil tiyonokarbamat'ın demirle olan etkileşmesine ait enerji değerleri (Hartree)

|      | 1D           | Fe          | 1D-Fe        |
|------|--------------|-------------|--------------|
| E    | -1354,278282 | -122,362887 | -1477,634997 |
| H    | -1354,276394 | -122,361943 | -1477,634053 |
| G    | -1345,39837  | -122,379991 | -1477,737114 |
| LUMO | 0,09498      | 0,85505     | -            |
| HOMO | -0,05534     | -1,03591    | -            |

Çizelge 3.45. N-etoksi karbonil O-fenil tiyonokarbamat'ın demirle olan etkileşmesine ait  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta G$  değerleri (kcal mol<sup>-1</sup>)

|            |           |
|------------|-----------|
| $\Delta E$ | -623,6368 |
| $\Delta H$ | -624,8212 |
| $\Delta G$ | -601,6269 |

## 5.) N-etoksi karbonil O-(2-metoksietil) tyonokarbamat (1E)



Şekil 3.17. N-etoksi karbonil O-(2-metoksietil) tyonokarbamat (1E), demir (Fe) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan demir N-etoksi karbonil O-(2-metoksietil) tyonokarbamat (1E-Fe) ait optimize yapılar

Çizelge 3.46. N-etoksi karbonil O-(2-metoksietil) tyonokarbamat'ın demirle etkileşmesine ait yapısal parametreler

|           | 1E     | 1E-Fe  | Fe-1E  |
|-----------|--------|--------|--------|
| r(C1O1)   | 1,4604 | 1,4502 | 1,4502 |
| r(O1C2)   | 1,4129 | 1,4318 | 1,4318 |
| r(C2S)    | 1,7396 | 1,7635 | 1,7634 |
| r(C2N)    | 1,3207 | 1,3341 | 1,3341 |
| r(NC3)    | 1,3497 | 1,3381 | 1,3381 |
| r(C3O2)   | 1,2553 | 1,2918 | 1,2918 |
| r(C2O3)   | 1,4211 | 1,4304 | 1,4304 |
| r(O3C4)   | 1,4586 | 1,4519 | 1,4519 |
| r(SCu)    | -      | 2,3103 | 2,3103 |
| r(Ocu)    | -      | 1,9141 | 1,9142 |
| <(C1O1C2) | 117,62 | 116,90 | 116,90 |
| <(O1C2S)  | 114,65 | 113,33 | 113,33 |

|                   |         |        |         |
|-------------------|---------|--------|---------|
| <(O1C2N)          | 113,93  | 115,10 | 115,09  |
| <(SC2N)           | 131,30  | 131,49 | 131,49  |
| <(C2NC3)          | 129,17  | 123,79 | 123,79  |
| <(NC3O2)          | 130,50  | 131,31 | 131,31  |
| <(NC3O3)          | 110,05  | 112,35 | 112,35  |
| <(C3O3C4)         | 115,10  | 114,60 | 114,60  |
| <(O2C3O3)         | 119,18  | 116,28 | 116,28  |
| $\tau$ (C1O1C2S)  | 179,96  | 176,20 | 176,22  |
| $\tau$ (C1O1C2N)  | 3,33    | -1,12  | 1,10    |
| $\tau$ (O1C2NC3)  | -163,87 | 178,90 | -178,90 |
| $\tau$ (SC2NC3)   | 20,19   | 2,17   | -2,17   |
| $\tau$ (C2NC3O2)  | 48,20   | 1,15   | -1,15   |
| $\tau$ (C2NC3O3)  | -137,73 | 178,80 | -178,80 |
| $\tau$ (NC3O3C4)  | -176,37 | 177,65 | -177,64 |
| $\tau$ (O2C3O3C4) | -1,54   | -4,32  | 4,32    |
| $\tau$ (NC2SCu)   | -       | -2,30  | 2,30    |
| $\tau$ (NC3O2Cu)  | -       | -3,84  | 3,83    |
| $\mu$             | 8,5099  | 1,8220 | 1,8220  |

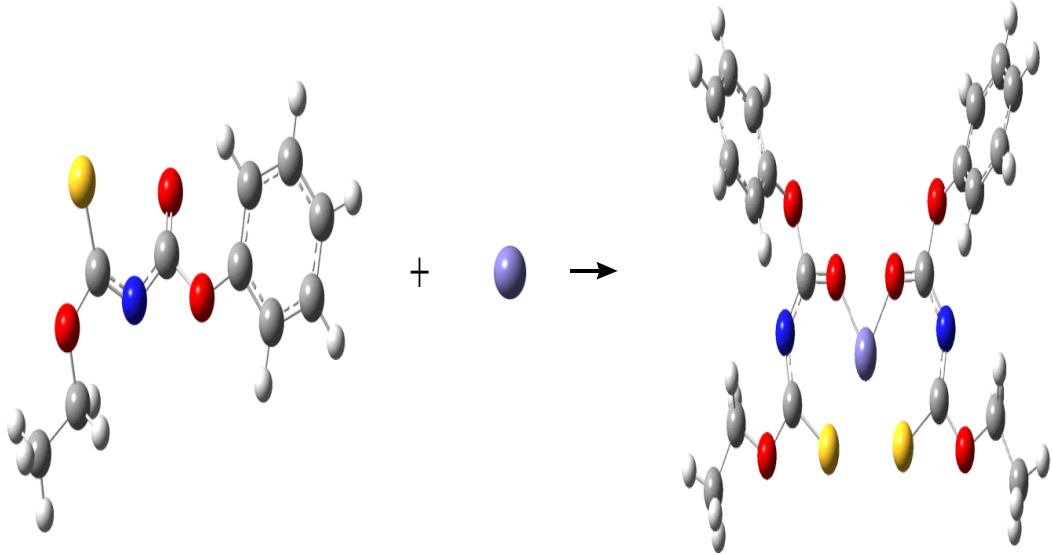
Çizelge 3.47. N-etoksi karbonil O-(2-metoksietil) tyonokarbamat'ın demirle olan etkileşmesine ait enerji değerleri (Hartree)

|      | 1E           | Fe          | 1E-Fe        |
|------|--------------|-------------|--------------|
| E    | -1278,487308 | -122,362887 | -1401,826232 |
| H    | -1278,48542  | -122,361943 | -1401,825288 |
| G    | -1278,61129  | -122,379991 | -1401,933864 |
| LUMO | 0,12967      | 0,85505     | -            |
| HOMO | -0,04194     | -1,03591    | -            |

Çizelge 3.48. N-etoksi karbonil O-(2-metoksietil) tyonokarbamat'ın demirle olan etkileşmesine ait  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta G$  değerleri (kcal mol<sup>-1</sup>)

|            |           |
|------------|-----------|
| $\Delta E$ | -612,4727 |
| $\Delta H$ | -613,6575 |
| $\Delta G$ | -591,4797 |

## 6.) N-fenoksi karbonil O-etil tiyonokarbamat (2A)



Şekil 3.18. N-fenoksi karbonil O-etil tiyonokarbamat (2A), demir (Fe) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan demir N-fenoksi karbonil O-etil tiyonokarbamat (2A-Fe) ait optimize yapılar

Çizelge 3.49. N-fenoksi karbonil O-etil tiyonokarbamat'ın demirle etkileşmesine ait yapısal parametreler

|           | 2A     | 2A-Fe  | Fe-2A  |
|-----------|--------|--------|--------|
| r(C1O1)   | 1,4654 | 1,4546 | 1,4546 |
| r(O1C2)   | 1,4039 | 1,4182 | 1,4183 |
| r(C2S)    | 1,7313 | 1,7678 | 1,7670 |
| r(C2N)    | 1,3220 | 1,3287 | 1,3290 |
| r(NC3)    | 1,3367 | 1,3456 | 1,3453 |
| r(C3O2)   | 1,2501 | 1,2804 | 1,2804 |
| r(C2O3)   | 1,4566 | 1,4449 | 1,4454 |
| r(O3C4)   | 1,3896 | 1,3743 | 1,3342 |
| r(SCu)    | -      | 2,3317 | 2,3382 |
| r(Ocu)    | -      | 1,8787 | 1,8799 |
| <(C1O1C2) | 117,94 | 116,99 | 116,98 |
| <(O1C2S)  | 115,37 | 113,48 | 113,50 |
| <(O1C2N)  | 113,76 | 115,82 | 115,83 |

|                   |        |         |         |
|-------------------|--------|---------|---------|
| <(SC2N)           | 130,71 | 130,68  | 130,65  |
| <(C2NC3)          | 128,70 | 124,23  | 124,25  |
| <(NC3O2)          | 132,40 | 131,69  | 131,76  |
| <(NC3O3)          | 107,31 | 114,41  | 114,34  |
| <(C3O3C4)         | 124,99 | 122,90  | 122,83  |
| <(O2C3O3)         | 120,04 | 113,50  | 113,50  |
| $\tau$ (C1O1C2S)  | 179,81 | -177,99 | 178,22  |
| $\tau$ (C1O1C2N)  | -4,83  | 2,23    | -2,24   |
| $\tau$ (O1C2NC3)  | 159,40 | -179,81 | -179,45 |
| $\tau$ (SC2NC3)   | -25,18 | 0,42    | -0,02   |
| $\tau$ (C2NC3O2)  | -34,19 | 4,50    | -3,78   |
| $\tau$ (C2NC3O3)  | 151,42 | 176,75  | -176,09 |
| $\tau$ (NC3O3C4)  | 178,92 | 45,18   | -45,77  |
| $\tau$ (O2C3O3C4) | 3,71   | -141,11 | 140,47  |
| $\tau$ (NC2SCu)   | -      | -3,11   | 2,39    |
| $\tau$ (NC3O2Cu)  | -      | -5,23   | 3,96    |
| $\mu$             | 8,9294 | 5,5835  | 5,5835  |

Çizelge 3.50. N-fenoksi karbonil O-etil tiyonokarbamat'ın demirle olan etkileşmesine ait enerji değerleri (Hartree)

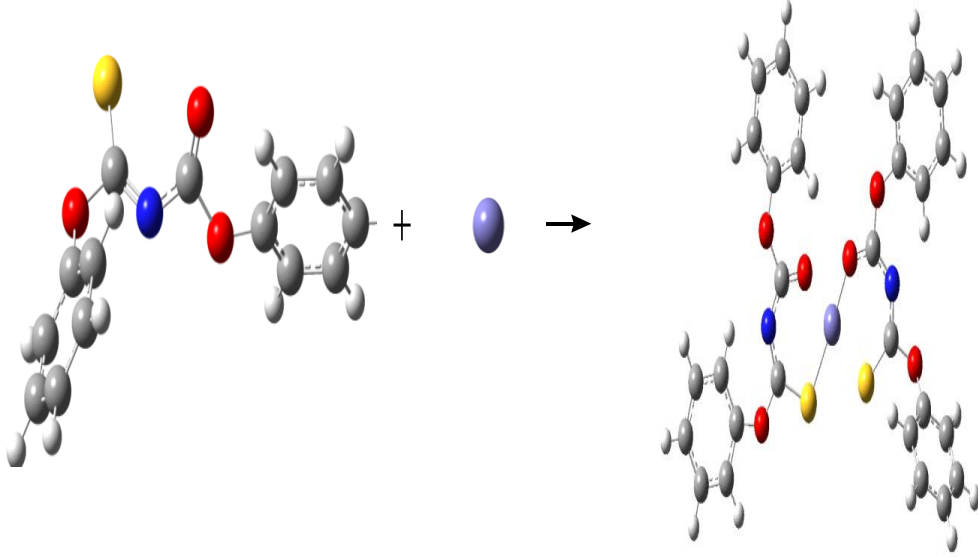
|      | 2A           | Fe          | 2A-Fe        |
|------|--------------|-------------|--------------|
| E    | -1354,281708 | -122,362887 | -1477,628088 |
| H    | -1354,27982  | -122,361943 | -1477,627142 |
| G    | -1354,399878 | -122,379991 | -1477,729711 |
| LUMO | 0,08798      | 0,85505     | -            |
| HOMO | -0,05274     | -1,03591    | -            |

Çizelge 3.51. N-fenoksi karbonil O-etil tiyonokarbamat'ın demirle olan etkileşmesine ait  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta G$  değerleri (kcal mol<sup>-1</sup>)

|            |           |
|------------|-----------|
| $\Delta E$ | -614,1514 |
| $\Delta H$ | -618,3349 |
| $\Delta G$ | -590,0348 |



## 7.) N-fenoksi karbonil O-fenil tiyonokarbamat (2B)



Şekil 3.19. N-fenoksi karbonil O-fenil tiyonokarbamat (2B), demir (Fe) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan demir N-fenoksi karbonil O-fenil tiyonokarbamat (2B-Fe) ait optimize yapılar

Çizelge 3.52. N-fenoksi karbonil O-fenil tiyonokarbamat'ın demirle etkileşmesine ait yapısal parametreler

|           | 2B     | 2B-Fe  | Fe-2B  |
|-----------|--------|--------|--------|
| r(C1O1)   | 1,3984 | 1,3826 | 1,3813 |
| r(O1C2)   | 1,4253 | 1,4178 | 1,4494 |
| r(C2S)    | 1,7237 | 1,7611 | 1,7675 |
| r(C2N)    | 1,3235 | 1,3343 | 1,3281 |
| r(NC3)    | 1,3417 | 1,3348 | 1,3331 |
| r(C3O2)   | 1,2478 | 1,2787 | 1,2943 |
| r(C2O3)   | 1,4498 | 1,4233 | 1,4281 |
| r(O3C4)   | 1,3926 | 1,3918 | 1,3791 |
| r(SCu)    | -      | 2,2797 | 2,3211 |
| r(Ocu)    | -      | 1,9365 | 1,8848 |
| <(C1O1C2) | 127,87 | 129,26 | 120,24 |
| <(O1C2S)  | 113,52 | 111,51 | 116,25 |
| <(O1C2N)  | 115,06 | 117,50 | 112,01 |

|                   |         |         |         |
|-------------------|---------|---------|---------|
| <(SC2N)           | 131,33  | 130,98  | 131,53  |
| <(C2NC3)          | 128,44  | 123,92  | 125,00  |
| <(NC3O2)          | 132,07  | 131,65  | 130,58  |
| <(NC3O3)          | 107,03  | 110,07  | 118,13  |
| <(C3O3C4)         | 125,11  | 125,70  | 129,03  |
| <(O2C3O3)         | 120,69  | 118,26  | 111,23  |
| $\tau$ (C1O1C2S)  | -173,02 | -178,87 | -76,04  |
| $\tau$ (C1O1C2N)  | 160,15  | 1,05    | 110,37  |
| $\tau$ (O1C2NC3)  | -23,24  | 179,46  | 175,34  |
| $\tau$ (SC2NC3)   | 23,24   | -0,61   | 3,60    |
| $\tau$ (C2NC3O2)  | -33,82  | -0,94   | 2,11    |
| $\tau$ (C2NC3O3)  | 151,44  | 179,37  | 179,25  |
| $\tau$ (NC3O3C4)  | 178,93  | -179,64 | 7,03    |
| $\tau$ (O2C3O3C4) | 3,47    | 0,62    | -175,29 |
| $\tau$ (NC2SCu)   | -       | 0,70    | -5,45   |
| $\tau$ (NC3O2Cu)  | -       | 2,20    | -2,65   |
| $\mu$             | 8,5350  | 4,6076  | 4,6076  |

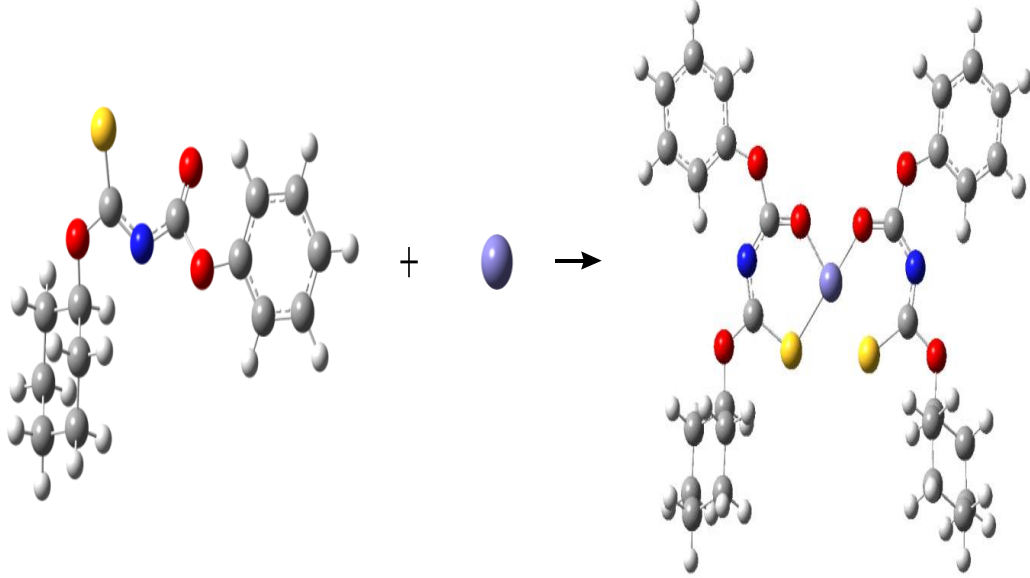
Çizelge 3.53. N-fenoksi karbonil O-fenil tiyonokarbamat'ın demirle olan etkileşmesine ait enerji değerleri (Hartree)

|      | 2B           | Fe          | 2B-Fe        |
|------|--------------|-------------|--------------|
| E    | -1658,907318 | -122,362887 | -1782,275307 |
| H    | -1658,905428 | -122,361943 | -1782,274363 |
| G    | -1659,03815  | -122,379991 | -1782,386440 |
| LUMO | 0,07647      | 0,85505     | -            |
| HOMO | -0,06758     | -1,03591    | -            |

Çizelge 3.54. N-fenoksi karbonil O-fenil tiyonokarbamat'ın demirle olan etkileşmesine ait  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta G$  değerleri (kcal mol<sup>-1</sup>)

|            |           |
|------------|-----------|
| $\Delta E$ | -630,7113 |
| $\Delta H$ | -631,8973 |
| $\Delta G$ | -607,6171 |

## 8.) N-fenoksi karbonil O-sikloheksil tiyonokarbamat (2C)



Şekil 3.20. N-fenoksi karbonil O-sikloheksil tiyonokarbamat (2C), demir (Fe) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan demir N-fenoksi karbonil O-sikloheksil tiyonokarbamat (2C-Fe) ait optimize yapılar

Çizelge 3.55. N-fenoksi karbonil O-sikloheksil tiyonokarbamat'ın demirle etkileşmesine ait yapısal parametreler

|           | 2C     | 2C-Fe  | Fe-2C  |
|-----------|--------|--------|--------|
| r(C1O1)   | 1,4700 | 1,4538 | 1,4528 |
| r(O1C2)   | 1,4043 | 1,4275 | 1,4564 |
| r(C2S)    | 1,7303 | 1,7801 | 1,7740 |
| r(C2N)    | 1,3337 | 1,3263 | 1,3298 |
| r(NC3)    | 1,5357 | 1,3409 | 1,3387 |
| r(C3O2)   | 1,2503 | 1,2823 | 1,2798 |
| r(C2O3)   | 1,4567 | 1,4315 | 1,4342 |
| r(O3C4)   | 1,3899 | 1,3769 | 1,3779 |
| r(SCu)    | -      | 2,3273 | 2,3002 |
| r(Ocu)    | -      | 1,8917 | 1,9108 |
| <(C1O1C2) | 119,14 | 119,23 | 119,61 |
| <(O1C2S)  | 115,27 | 119,39 | 119,80 |
| <(O1C2N)  | 114,22 | 110,87 | 110,65 |

|                   |         |         |         |
|-------------------|---------|---------|---------|
| <(SC2N)           | 130,34  | 129,56  | 129,34  |
| <(C2NC3)          | 128,76  | 125,00  | 125,00  |
| <(NC3O2)          | 132,37  | 131,54  | 132,04  |
| <(NC3O3)          | 107,33  | 116,88  | 116,57  |
| <(C3O3C4)         | 125,01  | 129,46  | 129,33  |
| <(O2C3O3)         | 120,06  | 111,51  | 111,36  |
| $\tau$ (C1O1C2S)  | -179,98 | -20,83  | 15,13   |
| $\tau$ (C1O1C2N)  | 4,02    | 163,36  | -169,47 |
| $\tau$ (O1C2NC3)  | -159,04 | 177,91  | -175,36 |
| $\tau$ (SC2NC3)   | 25,71   | 2,69    | -0,53   |
| $\tau$ (C2NC3O2)  | 33,36   | 2,94    | -0,28   |
| $\tau$ (C2NC3O3)  | -152,21 | -179,98 | -178,50 |
| $\tau$ (NC3O3C4)  | -178,12 | 4,57    | -4,70   |
| $\tau$ (O2C3O3C4) | -2,89   | -177,78 | 176,71  |
| $\tau$ (NC2SCu)   | -       | -4,81   | 0,81    |
| $\tau$ (NC3O2Cu)  | -       | -4,76   | 0,53    |
| $\mu$             | 9,9772  | 10,4155 | 10,4155 |

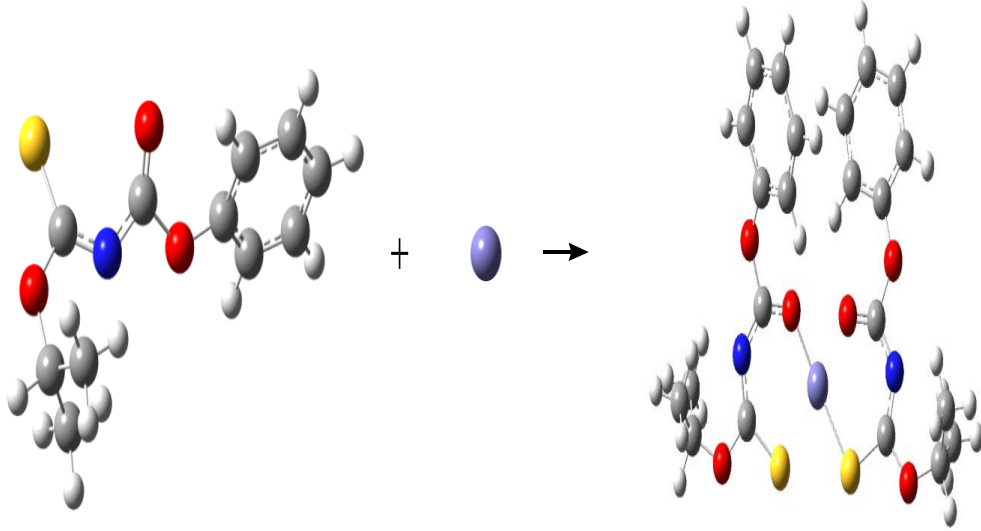
Çizelge 3.56. N-fenoksi karbonil O-sikloheksil tiyonokarbamat'ın demirle olan etkileşmesine ait enerji değerleri (Hartree)

|      | 2C          | Fe          | 2C-Fe        |
|------|-------------|-------------|--------------|
| E    | -1666,04173 | -122,362887 | -1789,388326 |
| H    | -1666,03984 | -122,361943 | -1789,387382 |
| G    | -1666,17517 | -122,379991 | -1789,503371 |
| LUMO | 0,08719     | 0,85505     | -            |
| HOMO | -0,05402    | -1,03591    | -            |

Çizelge 3.57. N-fenoksi karbonil O-sikloheksil tiyonokarbamat'ın demirle olan etkileşmesine ait  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta G$  değerleri (kcal mol<sup>-1</sup>)

|            |           |
|------------|-----------|
| $\Delta E$ | -617,2870 |
| $\Delta H$ | -618,4730 |
| $\Delta G$ | -595,0110 |

## 9.) N-fenoksi karbonil O-izopropil tyonokarbamat (2D)



Şekil 3.21. N-fenoksi karbonil O-izopropil tyonokarbamat (2D), demir (Fe) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan demir N-fenoksi karbonil O-izopropil tyonokarbamat (2D-Fe) ait optimize yapılar

Çizelge 3.58. N-fenoksi karbonil O-izopropil tyonokarbamat'ın demirle etkileşmesine ait yapısal parametreler

|           | 2D     | 2D-Fe  | Fe-2D  |
|-----------|--------|--------|--------|
| r(C1O1)   | 1,4813 | 1,4675 | 1,4671 |
| r(O1C2)   | 1,3996 | 1,4166 | 1,4190 |
| r(C2S)    | 1,7326 | 1,7639 | 1,7717 |
| r(C2N)    | 1,3347 | 1,3351 | 1,3276 |
| r(NC3)    | 1,3361 | 1,3344 | 1,3381 |
| r(C3O2)   | 1,2498 | 1,2854 | 1,2957 |
| r(C2O3)   | 1,4600 | 1,4332 | 1,4373 |
| r(O3C4)   | 1,3895 | 1,3846 | 1,3872 |
| r(SCu)    | -      | 2,2834 | 2,3392 |
| r(Ocu)    | -      | 1,9384 | 1,8893 |
| <(C1O1C2) | 123,05 | 121,77 | 121,75 |
| <(O1C2S)  | 114,62 | 112,75 | 112,44 |
| <(O1C2N)  | 115,47 | 117,28 | 117,39 |
| <(SC2N)   | 129,77 | 129,96 | 120,13 |

|                   |         |         |         |
|-------------------|---------|---------|---------|
| <(C2NC3)          | 128,41  | 125,03  | 125,17  |
| <(NC3O2)          | 132,81  | 132,14  | 131,23  |
| <(NC3O3)          | 107,00  | 109,42  | 110,77  |
| <(C3O3C4)         | 125,01  | 126,54  | 123,51  |
| <(O2C3O3)         | 119,94  | 118,42  | 127,58  |
| $\tau$ (C1O1C2S)  | 179,02  | -178,16 | -178,99 |
| $\tau$ (C1O1C2N)  | 2,74    | 1,92    | 2,45    |
| $\tau$ (O1C2NC3)  | -159,25 | -176,44 | -176,27 |
| $\tau$ (SC2NC3)   | 25,14   | 3,66    | 5,48    |
| $\tau$ (C2NC3O2)  | 32,56   | 3,00    | 8,45    |
| $\tau$ (C2NC3O3)  | -153,25 | -177,54 | -179,22 |
| $\tau$ (NC3O3C4)  | -179,46 | -174,49 | 149,22  |
| $\tau$ (O2C3O3C4) | -4,39   | -5,95   | -36,66  |
| $\tau$ (NC2SCu)   | -       | -3,63   | -10,23  |
| $\tau$ (NC3O2Cu)  | -       | -8,65   | -13,67  |
| $\mu$             | 9,1003  | 8,3986  | 8,3986  |

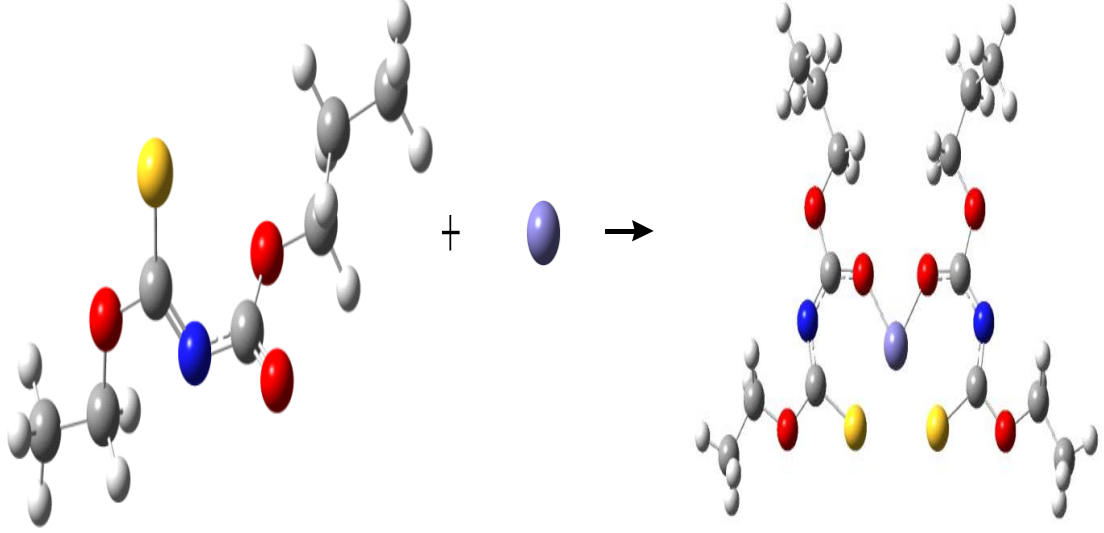
Çizelge 3.59. N-fenoksi karbonil O-izopropil tiyonokarbamat'ın demirle olan etkileşmesine ait enerji değerleri (Hartree)

|      | 2D           | Fe          | 2D-Fe        |
|------|--------------|-------------|--------------|
| E    | -1432,8099   | -122,362887 | -1556,163674 |
| H    | -1432,80801  | -122,361943 | -1556,162730 |
| G    | -1432,934828 | -122,379991 | -1556,269887 |
| LUMO | 0,08774      | 0,85505     | -            |
| HOMO | -0,05229     | -1,03591    | -            |

Çizelge 3.60. N-fenoksi karbonil O-izopropil tiyonokarbamat'ın demirle olan etkileşmesine ait  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta G$  değerleri (kcal mol<sup>-1</sup>)

|            |           |
|------------|-----------|
| $\Delta E$ | -621,7913 |
| $\Delta H$ | -622,9772 |
| $\Delta G$ | -599,3145 |

## 10.) N-propoksi karbonil O-etil tiyonokarbamat (3A)



Şekil 3.22. N-propoksi karbonil O-etil tiyonokarbamat (3A), demir (Fe) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan demir N-propoksi karbonil O-etil tiyonokarbamat (3A-Fe) ait optimize yapılar

Çizelge 3.61. N-propoksi karbonil O-etil tiyonokarbamat'ın demirle etkileşmesine ait yapısal parametreler

|           | 3A     | 3A-Fe  | Fe-3A  |
|-----------|--------|--------|--------|
| r(C1O1)   | 1,4627 | 1,4504 | 1,4504 |
| r(O1C2)   | 1,4096 | 1,4295 | 1,4293 |
| r(C2S)    | 1,7401 | 1,7644 | 1,7643 |
| r(C2N)    | 1,3238 | 1,3363 | 1,3365 |
| r(NC3)    | 1,3475 | 1,3374 | 1,3373 |
| r(C3O2)   | 1,2559 | 1,2915 | 1,2914 |
| r(C2O3)   | 1,4244 | 1,4331 | 1,4331 |
| r(O3C4)   | 1,4559 | 1,4506 | 1,4506 |
| r(SCu)    | -      | 2,3116 | 2,3104 |
| r(Ocu)    | -      | 1,9132 | 1,9140 |
| <(C1O1C2) | 117,59 | 116,70 | 116,70 |
| <(O1C2S)  | 114,90 | 113,57 | 131,58 |
| <(O1C2N)  | 114,06 | 115,26 | 115,26 |

|                   |         |         |         |
|-------------------|---------|---------|---------|
| <(SC2N)           | 130,91  | 131,11  | 131,10  |
| <(C2NC3)          | 129,38  | 123,86  | 123,85  |
| <(NC3O2)          | 130,80  | 131,60  | 130,62  |
| <(NC3O3)          | 109,98  | 112,21  | 112,20  |
| <(C3O3C4)         | 115,13  | 114,76  | 114,76  |
| <(O2C3O3)         | 118,95  | 116,41  | 116,13  |
| $\tau$ (C1O1C2S)  | -179,66 | 117,31  | -177,29 |
| $\tau$ (C1O1C2N)  | 3,84    | -0,42   | 0,43    |
| $\tau$ (O1C2NC3)  | -162,98 | 179,24  | -179,23 |
| $\tau$ (SC2NC3)   | 21,23   | 1,99    | -1,99   |
| $\tau$ (C2NC3O2)  | 46,55   | 1,28    | -1,29   |
| $\tau$ (C2NC3O3)  | -139,54 | 178,96  | -178,37 |
| $\tau$ (NC3O3C4)  | -176,20 | 178,34  | -178,34 |
| $\tau$ (O2C3O3C4) | -1,47   | -3,59   | 3,58    |
| $\tau$ (NC2SCu)   | -       | -2,40   | 2,39    |
| $\tau$ (NC3O2Cu)  | -       | -3,51   | 3,54    |
| $\mu$             | 9,0892  | 10.6846 | 10.6846 |

Çizelge 3.62. N-propoksi karbonil O-etil tiyonokarbamat'ın demirle olan etkileşmesine ait enerji değerleri (Hartree)

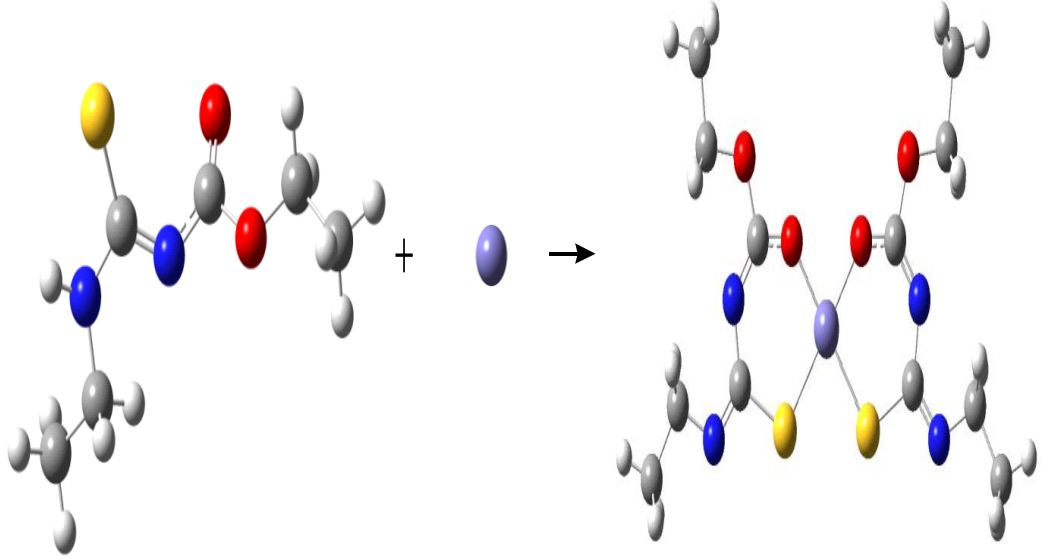
|      | 3A           | Fe          | 3A-Fe        |
|------|--------------|-------------|--------------|
| E    | -1128,178562 | -122,362887 | -1251,515900 |
| H    | -1128,176672 | -122,361943 | -1251,514956 |
| G    | -1128,295624 | -122,379991 | -1251,615345 |
| LUMO | 0,13151      | 0,85505     | -            |
| HOMO | -0,03886     | -1,03591    | -            |

Çizelge 3.63. N-propoksi karbonil O-etil tiyonokarbamat'ın demirle olan etkileşmesine ait  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta G$  değerleri (kcal mol<sup>-1</sup>)

|            |           |
|------------|-----------|
| $\Delta E$ | -611,4775 |
| $\Delta H$ | -612,6635 |
| $\Delta G$ | -589,6895 |



## 11.) Etil etoksi karbonil tiyoürea (ÜRE)



Şekil 3.20. Etil etoksi karbonil tiyoürea (üre), demir (Fe) ve bunların etkileşmesi sonucu oluşan demir etil etoksi karbonil tiyoürea (üre-Fe) ait optimize yapılar

Çizelge 3.64. Etil etoksi karbonil tiyoürea'nin demirle etkileşmesine ait yapısal parametreler

|           | üre    | üre-Fe | Fe-üre |
|-----------|--------|--------|--------|
| r(C1O1)   | 1,4562 | 1,4696 | 1,4696 |
| r(O1C2)   | 1,3909 | 1,3143 | 1,3143 |
| r(C2S)    | 1,7721 | 1,8469 | 1,8468 |
| r(C2N)    | 1,3334 | 1,3948 | 1,3948 |
| r(NC3)    | 1,3416 | 1,3184 | 1,3183 |
| r(C3O2)   | 1,2586 | 1,2870 | 1,2870 |
| r(C2O3)   | 1,4328 | 1,4185 | 1,4186 |
| r(O3C4)   | 1,4588 | 1,4526 | 1,4526 |
| r(SCu)    | -      | 2,2574 | 2,2576 |
| r(Ocu)    | -      | 1,9237 | 1,9238 |
| <(C1O1C2) | 124,15 | 117,68 | 117,67 |
| <(O1C2S)  | 115,90 | 116,06 | 116,06 |
| <(O1C2N)  | 114,62 | 120,80 | 120,80 |

|                   |        |         |         |
|-------------------|--------|---------|---------|
| <(SC2N)           | 129,32 | 123,18  | 123,12  |
| <(C2NC3)          | 129,40 | 125,53  | 125,53  |
| <(NC3O2)          | 131,64 | 133,52  | 133,52  |
| <(NC3O3)          | 109,77 | 115,00  | 115,01  |
| <(C3O3C4)         | 114,96 | 117,19  | 117,18  |
| <(O2C3O3)         | 118,32 | 111,46  | 111,46  |
| $\tau$ (C1O1C2S)  | 179,06 | 179,60  | 179,62  |
| $\tau$ (C1O1C2N)  | -4,86  | 0,06    | 0,05    |
| $\tau$ (O1C2NC3)  | 160,88 | -178,55 | -178,58 |
| $\tau$ (SC2NC3)   | -23,72 | 1,92    | 1,87    |
| $\tau$ (C2NC3O2)  | -40,92 | 0,51    | 0,51    |
| $\tau$ (C2NC3O3)  | 145,18 | -179,64 | -179,62 |
| $\tau$ (NC3O3C4)  | 176,47 | -0,08   | -0,09   |
| $\tau$ (O2C3O3C4) | 1,65   | -179,79 | 179,79  |
| $\tau$ (NC2SCu)   | -      | -2,59   | -2,53   |
| $\tau$ (NC3O2Cu)  | -      | -1,83   | -1,79   |
| $\mu$             | 6,8031 | 9,0534  | 9,0534  |

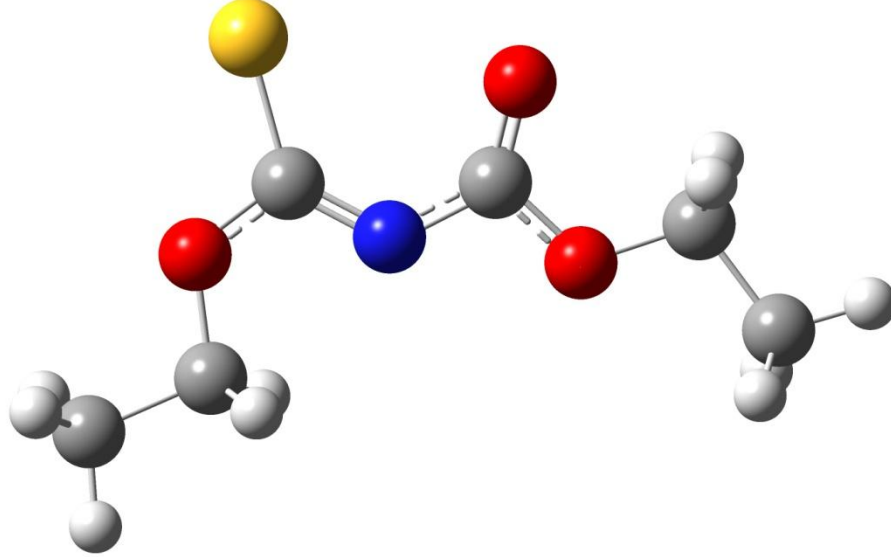
Çizelge 3.65. Etil etoksi karbonil tiyüürea'nin demirle olan etkileşmesine ait enerji değerleri (Hartree)

|      | Üre          | Fe          | Üre-Fe       |
|------|--------------|-------------|--------------|
| E    | -1009,926726 | -122,362887 | -1132,119528 |
| H    | -1009,924838 | -122,361943 | -1132,118583 |
| G    | -1010,036368 | -122,379991 | -1132,209998 |
| LUMO | 0,14574      | 0,85505     | -            |
| HOMO | -0,03388     | -1,03591    | -            |

Çizelge 3.66. Etil etoksi karbonil tiyüürea'nin demirle olan etkileşmesine ait  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta G$  değerleri (kcal mol<sup>-1</sup>)

|            |           |
|------------|-----------|
| $\Delta E$ | -106,7300 |
| $\Delta H$ | -105,5458 |
| $\Delta G$ | -129,4934 |

## 3.2.3. Sıvı faz hesaplamaları



Şekil 3.21. N-etoksi karbonil O-etil tiyonokarbamat (1B) su fazında yapılan hesaplamasına ait optimize yapılar

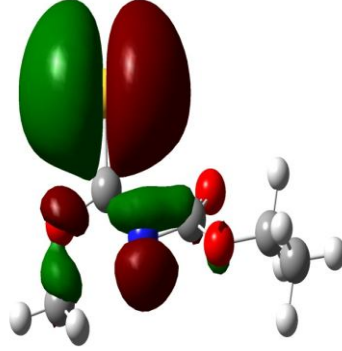
Çizelge 3.67. N-etoksi karbonil O-etil tiyonokarbamat'in ait yapısal parametreler

|           | 1B     |
|-----------|--------|
| r(C1O1)   | 1,4020 |
| r(O1C2)   | 1,3349 |
| r(C2S)    | 1,7205 |
| r(C2N)    | 1,2990 |
| r(NC3)    | 1,3595 |
| r(C3O2)   | 1,2014 |
| r(C2O3)   | 1,3421 |
| r(O3C4)   | 1,4169 |
| r(SCu)    | -      |
| r(Ocu)    | -      |
| <(C1O1C2) | 120,53 |
| <(O1C2S)  | 112,45 |
| <(O1C2N)  | 114,53 |

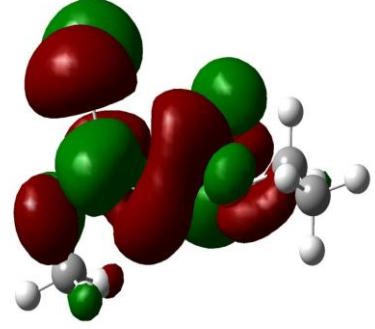
|                   |         |
|-------------------|---------|
| <(SC2N)           | 133,00  |
| <(C2NC3)          | 124,59  |
| <(NC3O2)          | 131,34  |
| <(NC3O3)          | 108,39  |
| <(C3O3C4)         | 120,25  |
| <(O2C3O3)         | 117,31  |
| $\tau$ (C1O1C2S)  | -179,63 |
| $\tau$ (C1O1C2N)  | 0,83    |
| $\tau$ (O1C2NC3)  | -178,42 |
| $\tau$ (SC2NC3)   | 2,16    |
| $\tau$ (C2NC3O2)  | -176,25 |
| $\tau$ (C2NC3O3)  | -179,43 |
| $\tau$ (NC3O3C4)  | -0,15   |
| $\tau$ (O2C3O3C4) | -179,63 |
| $\tau$ (NC2SCu)   | -       |
| $\tau$ (NC3O2Cu)  | -       |
| $\mu$             | 7,7244  |

## 3.3. Yapıların HOMO-LUMO ve ESP gösterimleri

## 1.) N-etoksi karbonil O-metil tiyonokarbamat (1A)



HOMO

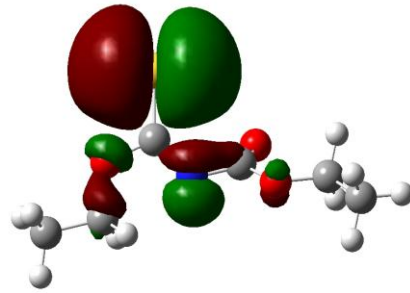


LUMO

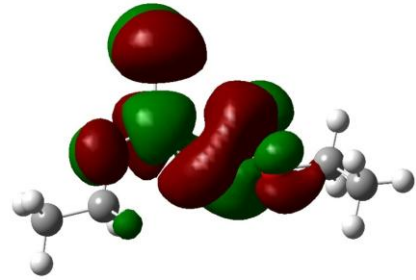


ESP

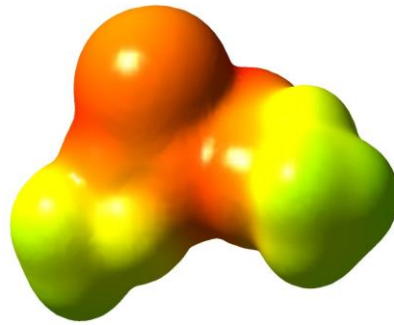
## 2.) N-etoksi karbonil O-etil tiyonokarbamat (1B)



HOMO

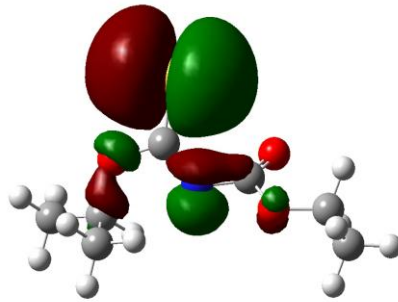


LUMO

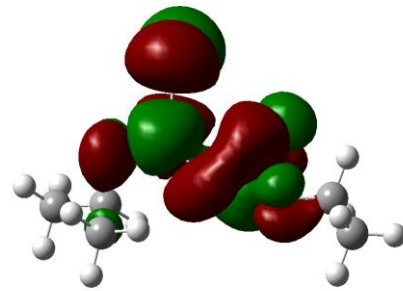


ESP

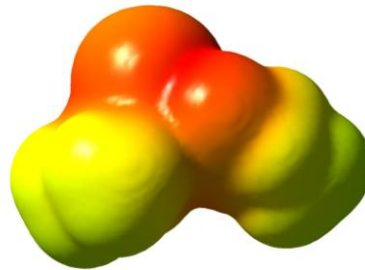
## 3.) N-etoksi karbonil O-izopropil tiyonokarbamat (1C)



HOMO

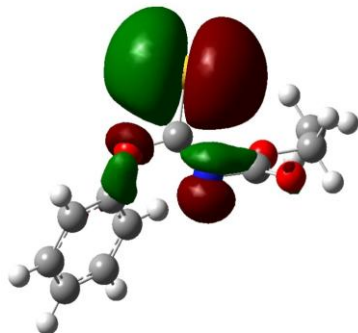


LUMO

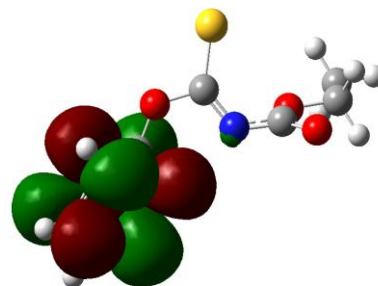


ESP

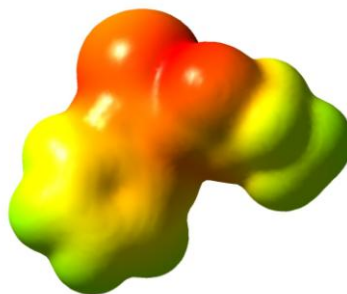
## 4.) N-etoksi karbonil O-fenil tiyonokarbamat (1D)



HOMO

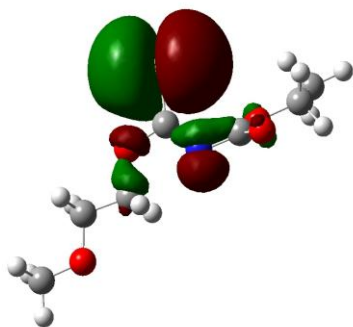


LUMO

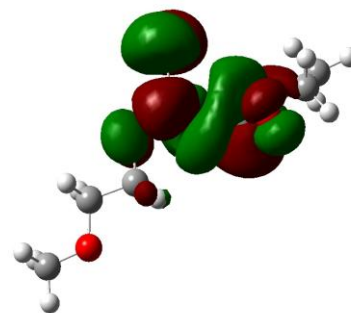


ESP

## 5.) N-etoksi karbonil O-(2-metoksietil) tiyonokarbamat (1E)



HOMO

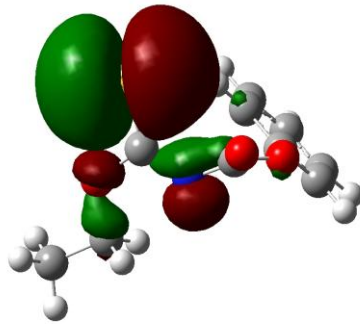


LUMO

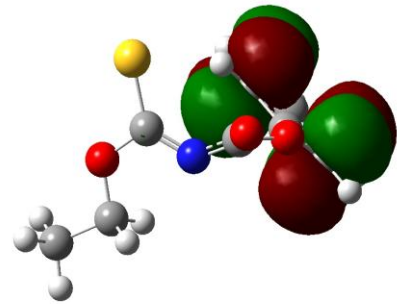


ESP

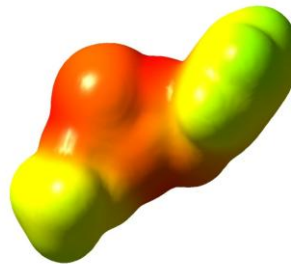
## 6.) N-fenoksi karbonil O-etil tiyonokarbamat (2A)



HOMO



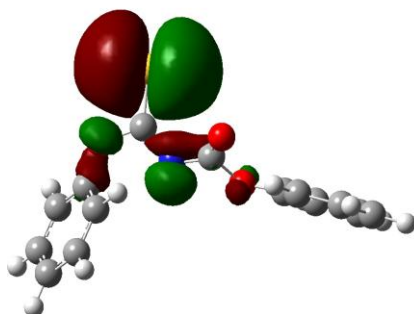
LUMO



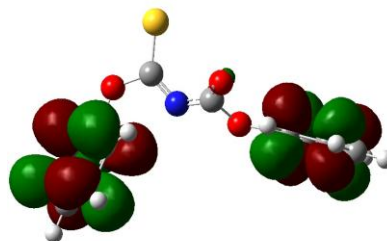
ESP



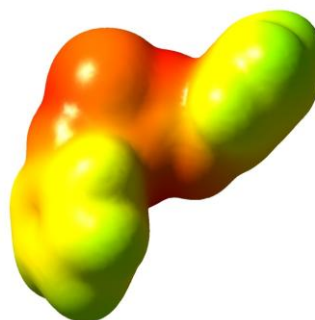
## 7.) N-fenoksi karbonil O-fenil tiyonokarbamat (2B) HOMO-LUMO



HOMO

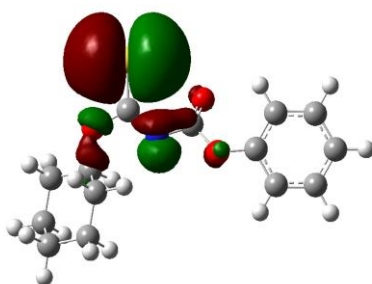


LUMO

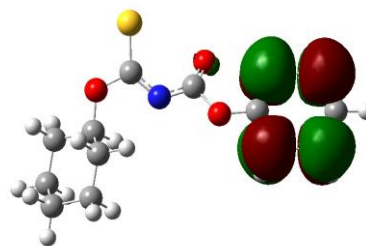


ESP

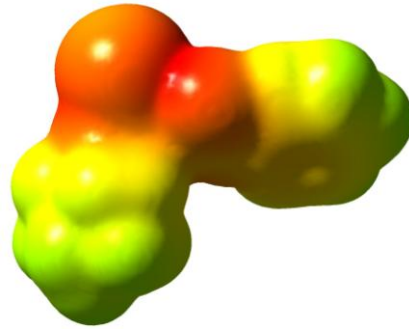
## 8.) N-fenoksi karbonil O-siklohekszil tiyonokarbamat (2C) HOMO-LUMO



HOMO

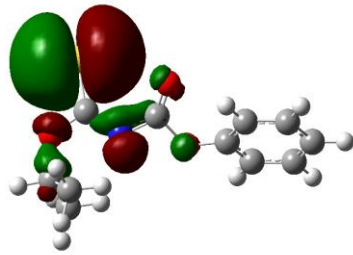


LUMO

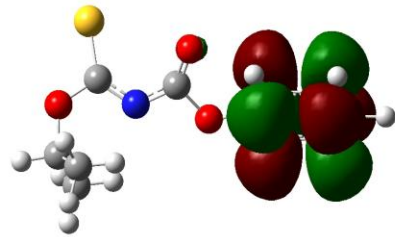


ESP

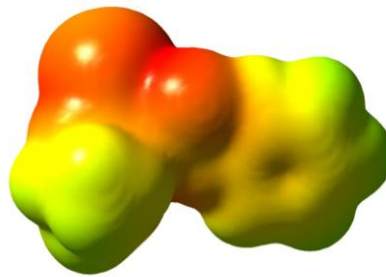
## 9.) N-fenoksi karbonil O-izopropil tiyonokarbamat (2D) HOMO-LUMO



HOMO

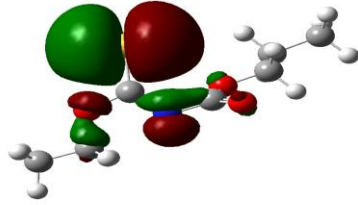


LUMO

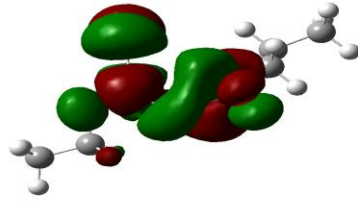


ESP

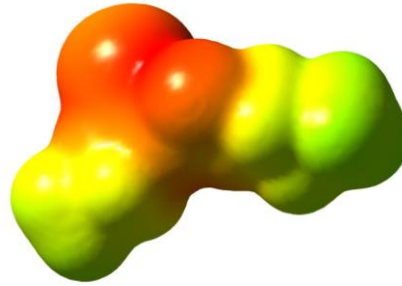
## 10.)N-propoksi karbonil O-etil tisonokarbamat (3A) HOMO-LOMO



HOMO

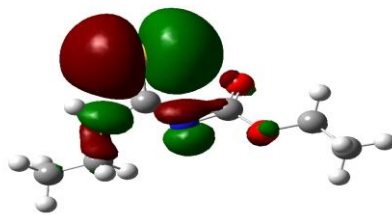


LUMO

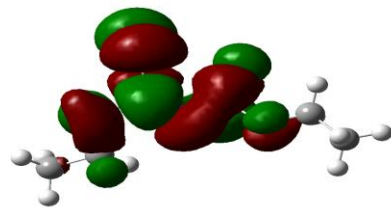


ESP

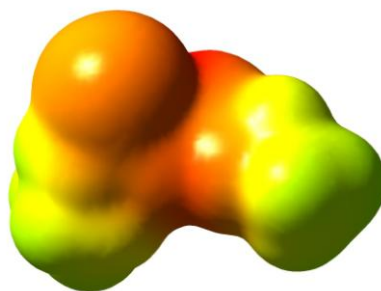
## 11.)Etil etoksi karbonil tiyoürea (ÜRE) HOMO-LOMO



HOMO



LUMO



ESP

|     | O1         | C1        | S         | N         | C2       | O2        | O3        |
|-----|------------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|
| 1A  | -0,284065  | -0,175135 | -0,262656 | -0,176215 | 0,278353 | -0,356682 | -0,339515 |
| 1B  | -0,284384  | -0,182527 | -0,264676 | -0,175374 | 0,276351 | -0,356323 | -0,339005 |
| 1C  | -0,299917  | -0,174968 | -0,261846 | -0,189755 | 0,276597 | -0,339251 | -0,356465 |
| 1D  | -0,313616  | -0,223111 | -0,215484 | -0,179932 | 0,294741 | -0,343685 | -0,340422 |
| 1E  | -0,294895  | -0,184993 | -0,260458 | -0,170553 | 0,280020 | -0,353695 | -0,336160 |
| 2A  | -0,277997  | -0,180770 | -0,225708 | -0,164943 | 0,243425 | -0,335968 | -0,360917 |
| 2B  | -0,308566  | -0,225415 | -0,181311 | -0,172810 | 0,266450 | -0,324741 | -0,364324 |
| 2C  | -0,301576  | -0,194659 | -0,220300 | -0,169381 | 0,239788 | -0,336429 | -0,361775 |
| 2D  | -0,294286  | -0,164529 | -0,221891 | -0,177453 | 0,245971 | -0,333366 | -0,366176 |
| 3A  | -0,283768  | -0,186091 | -0,263345 | -0,175686 | 0,272200 | -0,354061 | -0,339466 |
| ÜRE | -0,350663* | -0,225814 | 0,316849  | -0,181879 | 0,264977 | -0,367522 | -0,346110 |

\*üre molekülünde bu atom azot atomudur.

Çizelge 3.70. Tiyonokarbamat türevlerinin Mülliken atomik yüklerinin toplu gösterimi

#### 4. TARTIŞMA SONUÇ

Şelat oluşturan bileşikler flotasyonda önemli bir yere sahiplerdir. Bir ligandın metalle şelat oluştururken yüksek enerjili dolu orbitale sahip olması gerekir. Metalin de düşük enerjili boş değerlik orbitalleri olmalıdır. Bu çalışmada incelenen tiyonokarbamat ve türevleri metalle şelat oluştururken O ve S atomlarıyla oluşturduğu bağla 6 üyeli halka oluşturur.

#### Tiyonokarbamat

#### Tiyonokarbamat metalle oluşturduğu şelat

Tiyonokarbamat molekülleri başka bir atom ve ya molekülle tepkimeye girerse kendi HOMO'suyla diğer atom ve ya molekülün LUMO'su etkileşecektir.

Kendi kendisi ile reaksiyona girerek dimerleşme, polimerleşme vs. yapacaksa kendi HOMO'su ve kendi LUMO'su etkileşecektir.

Çizelge 4.1. B3pw91 /lanl2dz basis setinde tiyonokarbamat türevlerinin HOMO-LUMO enerji değerleri.(hartree biriminde)

|    | HOMO     | LUMO    |
|----|----------|---------|
| 1A | -0,03783 | 0,13206 |
| 1B | -0,03833 | 0,13224 |
| 1C | -0,03899 | 0,13160 |
| 1D | -0,05534 | 0,09498 |

|                  |          |          |
|------------------|----------|----------|
| 1E               | -0,04194 | 0,12967  |
| 2A               | -0,05274 | 0,08798  |
| 2B               | -0,06758 | 0,07647  |
| 2C               | -0,05402 | 0,08719  |
| 2D               | -0,05229 | 0,08774  |
| 3A               | -0,03886 | 0,13151  |
| Üre              | -0,03388 | 0,14574  |
| Cu <sup>+</sup>  | -0,56753 | -0,37003 |
| Fe <sup>2+</sup> | -1,03591 | -0,85505 |

1'inci grup moleküllerin aktiviteleri bakımından kendi aralarında karşılaştırmak gerekirse. HOMO enerji değerlerini en yüksek olandan en düşük olana göre sıralamamız gerekir: 1A (-0.03783 hartree) > 1B (-0.03833 hartree) > 1C (-0.03899 hartree) > 1E (-0.04194 hartree) > 1D (-0.05534 hartree). Bu beş molekülün aktiviteleri karşılaştırmak istenirse. Yüksek HOMO değerine sahip olan molekül aktivitesi daha yüksektir. Bu yüksek aktiviteye sahip olmasına neden olan en büyük etmen elektron salıcı ya da çekici grupların moleküllere bağlı olmasıdır. Bu moleküllerde bağlı olan farklı gruplara bakıldığında 1A'ya (-CH<sub>3</sub>), 1B'ye (-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1C'ye (-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1D'ye (-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 1E'ye (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>) bağlı olduğu görülmektedir. Tiyonokarbamat türevlerine bağlı olan yapıların elektron salıcılıklarına bakılarak, bağlı oldukları atomların üzerindeki yükü nasıl etkilediklerine bakılır. Bu gruplar elektron salıcı oldukları için bağlı oldukları atom ve ya atom gruplarının yükünü artırır.

Bu gruplar bağlı oldukları molekülde şelatlaşmanın gerçekleştiği oksijen ve kükürt atomları etkilerler. Bu gruplar elektron salıcı oldukları için bu iki atomun Mülliken yükleri yüklerini artırır. Bu doğrultuda oksijen ve kükürt atomlarının Mülliken yüklerinin en fazla olduğu molekülün aktivitesi en fazladır. Bu moleküllerin Mülliken yüklerine bakıldığında en düşük olduğu molekül 1D molekülüdür. Bu molekülde bağlı olan grup (-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)'dur. Bu grup rezonansla yapıya elektron verirken, indüktif olarak elektron çeker. Rezonans etki indüktif etkiden daha baskındır. Bu da şelatlaşmanın gerçekleştiği oksijen ve kükürt atomlarının Mülliken yüklerini etkiler. 1D molekülünde şelatlaşmanın gerçekleştiği atomların Mülliken yüklerine bakıldığında (S (-0,215484), O<sub>2</sub> (-0,343685)) olduğu görülmektedir. Metal atomları elektrophil yapıda olduğu için bağlanacağı atomların elektron yoğunluğunun daha negatif olmasını ister. HOMO-LUMO değerleri ve şelatlaşmanın gerçekleştiği kükürt ve oksijen atomlarının

Mülliken yüklerine bakıldığında şelatlaşmanın en zor olduğu molekülün 1D molekülü olduğu sonucuna varılır.

1A, 1B, 1C moleküllerine sırasıyla bağlı olan gruplar (-CH<sub>3</sub>), (-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), (-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) elektron salıcı gruplardır. Burada metil en az elektron salıcı gruptur, bunu etil sonra da izopropil izler. Bu grupların şelatlaşmanın gerçekleştiği oksijen ve kükürt atomlarını etkilemesi beklenir. Ama bu durum tam tersi bir yük dağılımıyla karşı karşıya kalınmıştır. Bu şu şekilde açıklanabilir: Mülliken yükleri atomlar üzerinde kabaca bir yük hesabı yapar. Tam doğru değer veremediğinden buradaki değerinde tam doğru olması beklenemez. 1E yapısı ise elektron salıcı olmasına rağmen bünyesinde bulundurduğu -OCH<sub>3</sub> ile elektron çeker. Buda yapının aktivitesini azaltarak, metal atomlarıyla olan etkileşiminin azalmasına sebep olmuştur.

2'inci grup moleküllerin aktiviteleri bakımından kendi aralarında karşılaştırmak gerekirse. HOMO enerji değerlerini en yüksek olandan en düşük olana göre sıralamamız gerekir: 2D (-0.05229 hartree), 2A (-0.05274 hartree), 2C (-0.05402 hartree), 2B (-0.06758 hartree) şeklindedir. HOMO enerji değeri yüksek olanın aktivitesi yüksektir. Bu yüksek aktiviteye sahip olmasına neden olan en büyük etmen elektron salıcı ya da çekici grupların moleküllere bağlı olmasıdır. Bu moleküllerde bağlı olan farklı gruplara bakıldığında 2A'ya (-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2B'ye (-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 2C'ye (-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 2D'ye (-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) bağlı olduğu görülmektedir. Bu gruplar -R grupları oldukları için elektron salıcı gruplardır. Bağlı olan -R gruplarında karbon sayısı artıka elektron salıcı özelliğinde artış gözlenir. Bu da bağlı oldukları atomların elektron yoğunluklarını etkilerler.

2A, 2B, 2C, 2D moleküllerine bağlı olan gruplar elektron salıcılıklarına göre sıralanırsa, izopropil ilk başta gelir bunu etil, sikloheksil, en son da fenil şeklinde sıralanır. Bu durumu Mülliken atomik yüklerinde destekler. Bu burada şelatlaşmanın gerçekleştiği oksijen ve kükürt atomlarına bakmak gerekir. İlk olarak oksijen atomunun Mülliken yüklerine bakılırsa (O2 nolu atom): 2A (-0.335968), 2B (-0.324741), 2C (-0.336429), 2D (-0.333366) dir. Kükürtün Mülliken yüküne bakılırsa (S atomu): 2A (-0.225708), 2B (-0.181311), 2C (-0.220300), 2D (-0.221891) dir. Bu grup moleküller arasında aktivitesi en az olanı bulunmak istenirse. En düşük HOMO değerine sahip olan 2B molekülü olduğu görülmektedir. Bu molekülde bağlı olan grup (-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)'dur. Bu grup rezonansla yapıya elektron verirken, indüktif olarak elektron çeker. Rezonans etki indüktif etkiden daha baskındır. Bu da şelatlaşmanın gerçekleştiği oksijen ve kükürt atomlarının Mülliken yüklerini etkiler. 2B molekülünde şelatlaşmanın gerçekleştiği atomların Mülliken yüklerine bakıldığında (S (-0,181311), O2 (-0,324741)) olduğu



görülmektedir. Metal atomları elektrofil yapıda olduğu için bağlanacağı atomların elektron yoğunluğunun daha negatif olmasını ister. HOMO-LUMO değerleri ve şelatlaşmanın gerçekleştiği kükürt ve oksijen atomlarının Mülliken yüklerine bakıldığında şelatlaşmanın en zor olduğu molekülün 2B molekülü olduğu sonucuna varılır.

2D molekülünde bağlı olan izopropil grubu elektron salıcı özellik göstermektedir. Bu durum 2B molekülüne göre şelatlaşmanın gerçekleştiği oksijen ve kükürt atomları Mülliken yükünü de arttırmıştır. Bu artış oksijen ve kükürt atomunu elektrofile karşı daha etkin yapmıştır. Bu sebeple şelat oluşumu kolaylaştırır. Şelat oluşumunda bir sıramla yapmak istenirse:  $2A > 2D > 2C > 2B$ 'dir.

3'üncü grubunda olan 3A molekülüyle üre molekülünü aktiviteleri bakımından kendi aralarında karşılaştırmak gerekirse. HOMO enerji değerlerini en yüksek olandan en düşük olana göre sıralamamız gerekir: 3A (-0.03886 hartree), üre (-0.03888 hartree) şeklindedir. Bu iki molekülün aktiviteleri karşılaştırıldığında, bu iki tiyonokarbamat türevi molekülünde bağlı farklı gruplara bakıldığında 3A'ya (-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>), üre'ye (-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) bağlı olduğu görülmektedir. Bu iki moleküle bağlı gruplara bakıldığında 3A molekülüne bağlı olan grup daha fazla elektron salıcı gruptur. Bu da şelat oluşturan atomlar üzerinde ki elektron yoğunluğunu artmasına sebep olmaktadır. Elektron yoğunluğunun artması daha kolay şelat oluşturmaya sebep olacaktır. Bu iki molekül karşılaştırılırken bir başka etmen göz önünde bulundurulmalıdır. 3A'daki oksijen molekülü üre molekülünde azot atomu olmuştur. Azot atomu daha az elektro negatif olması şelat oluşturan kükürt ve oksijen atomları üzerindeki elektron yoğunluğunu etkilemiştir. Bunun sonucu olarak HOMO enerji değeri daha az olmuş ve etkinliği azaltmıştır.

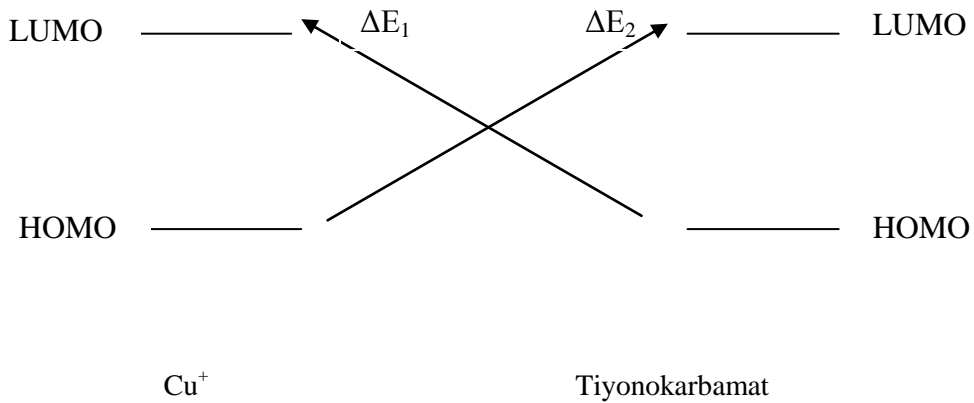
Bu grupların Mülliken yüklerine bakılırsa, bağlı oldukları atomlar 3A oksijen, üre ise azottur. Bu fark Mülliken yük dağılımına etkisi bakıldığından 3A'nın bağlı olduğu oksijen atomunda Mülliken yükü -0.283768, üre'nin bağlı olduğu azot atomunun Mülliken yükü ise -0.0350663'dür. Bu fark şelatlaşmanın meydana geldiği oksijen ve azot atomlarını da etkilemiştir. Şelatlaşmanın meydana geldiği oksijen atomunun mülliken yükleri karşılaştırılsa; 3A (-0.354061), üre'de (-0.367522) dir. Kükürt atomunun mülliken yüklerine bakılırsa 3A (-0.263345), üre'de (-0.316849) dir. Bu fark HOMO değerlerine etki etmiştir. 3A'nın HOMO enerji değeri (-0.03886), üre'nin HOMO enerji değeri ise (-0.03388) dir. Mülliken yüklerine bakıldığında daha negatif yüklü olan atomlarının şelatlaşma için daha aktif olması beklenir. Ama HOMO enerji değeri daha

yüksek olan 3A'nın Mülliken yükleri daha düşüktür. Buna sebep olan şeyin ise Mülliken yükleri hesaplamalarının molekül üzerinde kaba bir hesaplama sonucu meydana gelen sonuçlar olduğundan bu kadar sapma göstermesi normaldir.

PMO (Orbital Etkileşimleri ile Organik Tepkimelerin Yorumlanması) teorisinin temeli HOMO-LUMO arasındaki enerji farkına dayanır. Buradaki fikir şudur: etkileşen moleküler orbitallerin enerji seviyeleri ne kadar birbirine yakınsa etkileşim o kadar kuvvetlidir. Yani HOMO-LUMO enerji farkı ne kadar küçükse reaktantların etkileşimi o kadar kuvvetli olacak ve reaksiyon o kadar kolay olacaktır.

PMO teorisinin ikinci önemli tezi şudur: yalnızca simetrisi birbirine uyan orbitaller etkileştiğinde bağ oluşabilir, yani reaksiyon gerçekleşebilir. Bu demektir ki moleküler orbital dalga fonksiyonlarının şekli ve işaretleri de önemlidir.

Tepkimelerde etkileşen maddeleri reaktivliklerine göre sıraya sokmak istenirse, atomların elektronegatifliklerini bilmek gerekir. Hatta bazen bu da yeterli değildir. Reaktiflerin HOMO ve LUMO enerji seviyeleri hakkında da kabaca fikir sahibi olmak gerekebilir. Pozitif olan veya elektronca fakir olan (elektrofil) grupların LUMO'ları ne kadar düşükse o kadar reaktiftir. Benzer olarak elektronca zengin (nükleofiller) atomların da HOMO'larının yüksek olmaları gerekir. Yani, HOMO'su daha yüksek olan atom daha iyi nükleofil, LUMO'su daha düşük olan atom ise daha iyi elektrofil olmuş olur.



$$\Delta E_1: \text{Tiyonokarbamat}_{\text{HOMO}} - \text{Cu}^+_{\text{LUMO}}$$

$$\Delta E_2: \text{Cu}^+_{\text{HOMO}} - \text{Tiyonokarbamat}_{\text{LUMO}}$$

Moleküllerin bakır atomuyla olan etkileşimlerin de aralarında bağ oluşturması için gerekli olan elektronları hangi yolu izleyerek meydana getireceğini karar vermek gerekir. Bulmak için  $\Delta E_1$  ve  $\Delta E_2$ 'nin enerji değerleri hesaplanır. Daha az enerjiye sahip olan yolu tercih eder. Çünkü daha az enerji gerektiren yolun oluşması da daha kolaydır.

Bu değerler ışığında moleküllerin kolektör olarak etkinliğini belirleyen en önemli etkenlerden biri olan  $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$  enerjileridir. Yukarıdaki formüller kullanılarak hesaplamalar yapılırsa, moleküllerin daha az enerji gerektiren  $\Delta E_1$  yolunu tercih edeceği hesaplandı. HOMO-LUMO enerji değerlerine baktığımızda, 1A molekülünün LUMO enerji düzeyinin 1B'den daha düşük olduğu, tam tersine 1A'nın HOMO'su 1B'ninkinden daha yüksek olduğudur. Dolayısıyla da 1B molekülü daha etkin olmasına rağmen, HOMO'sundan bir elektronun LUMO'suna geçmesi daha güçtür. Çünkü daha fazla enerji gerektirir. Oysa 1A molekülünde  $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$  enerji farkı daha düşük olduğundan dolayı elektron geçişi daha kolay olacaktır.

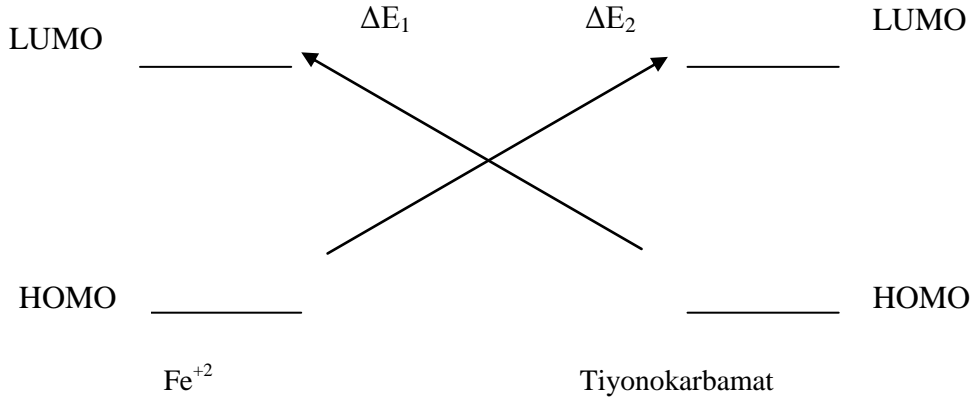
Buna benzer bir şekilde tiyonokarbamat türevlerinin tümünü bir sıraya dizmek gerekirse:  $1B < 1A < 1C < 3A < 1E < 1D < 2A < 2D < 2C < 2B$ 'dir.

Bu sıralama tiyonokarbamat türevlerinin HOMO enerji değeriyle, metal atomlarının LUMO'su arasında oluşan  $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$  değeridir.  $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$  değeri ne kadar büyükse tiyonokarbamat türevlerinin HOMO'sunda bulunan bir elektronun bakır atomunun LUMO'suna geçmesi o kadar zordur.

Bu sıralama sonucunda  $\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$  farkı ne kadar büyük metal atomlarıyla şelat oluşturması o kadar güçleşecektir.  $\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$  fark ne kadar azsa o kadar kolay şelat oluşturacak ve etkinliği o kadar yüksek olacaktır.

Teorik bu değerlerin literatürdeki deneysel değerlerle karşılaştırıldığında uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Literatürdeki deneysel geri dönüşüm değerlerine bakıldığında 1B molekülü için 83.2 geri dönüşüm değerine sahiptir, 1C molekülünün geri dönüşüm değeri 90.8'dir. Bu sonuçlar teorik değerlerle karşılaştırıldığında deneysel değerlerle uyumlu olduğu görülmüştür. Bu değerlerin ışığında  $1B < 1C$  olduğu teorik olarak da ispatlanmıştır. Buradan 1C yapısının 1B yapısına göre daha etkin olduğu görülmüştür.

2. gruptaki moleküllerin geri dönüşüm değerleri karşılaştırıldığında 2A molekülünün geri dönüşüm değeri 90.1'dir, 2D molekülünün geri dönüşüm değeri ise 90.9'dur. Bu değerlerin teorik değerlerle eşleştiği görülmüştür. Bu değerler ışığında  $2A < 2D$  olduğu teorik olarak da ispatlanmıştır. Buradan 2D yapısının 2A yapısına daha etkin olduğu görülmüştür.



$$\Delta E_1: \text{Tiyonokarbamat}_{\text{HOMO}} - Fe^{+2}_{\text{LUMO}}$$

$$\Delta E_2: Fe^{+2}_{\text{HOMO}} - \text{Tiyonokarbamat}_{\text{LUMO}}$$

Yukarıda bakır atomunda olduğu gibi burada etkileşim hangi yolu tercih edeceğini bulmak için  $\Delta E_1$  ve  $\Delta E_2$ 'nin enerji değerleri hesaplanır. Daha az enerjiye sahip olan yolu tercih eder.

Demir için teorik bu değerlerin literatürdeki deneysel değerlerle karşılaştırıldığında uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Literatürdeki deneysel geri dönüşüm değerlerine bakıldığında 1B molekülü için 38.2 geri dönüşüm değerine sahiptir, 1C molekülünün geri dönüşüm değeri 67.3'dir. Bu sonuçlar teorik değerlerle karşılaştırıldığında deneysel değerlerle eşleştiği görülmüştür. Bu değerlerin ışığında  $1B < 1C$  olduğu teorik olarak da ispatlanmıştır. Buradan 1C yapısının 1B yapısına göre daha etkin olduğu görülmüştür.

2. gruptaki moleküllerin geri dönüşüm değerleri karşılaştırıldığında 2A molekülünün geri dönüşüm değeri 71,9'dir, 2D molekülünün geri dönüşüm değeri ise 68,1'dur. Bu değerlerin teorik değerlerle eşleştiği görülmüştür. Bu değerler ışığında  $2D < 2A$  olduğum teorik olarak da ispatlanmıştır. Buradan 2A yapısının 2D yapısına daha etkin olduğu görülmüştür.

Yapılan bu hesaplamaların b3PW91/ lanl2dz basis setinde gaz fazında yapılmıştır. Flotasyon işlemi gerçekte sulu ortamda gerçekleşir, bunun için gaussında sıvı faz hesaplamaları geliştirilmiştir. Bu hesaplamalarda molekül sanki sulu ortamdaymış

gibi çözücünün elektron yoğunluğu ve dipol momentinden etkilenir. Burada sadece bir tane hesaplama sıvı fazda yapılmıştır. 1B molekülü su fazında optimize edilmiştir. Yapılan bu optimizasyon sonucunda elde edilen yapı incelendiğinde, gaz fazında yapılan hesaplamalardan farklı olduğu görülmüştür. Bu farklılık bağlarda uzama ve buna bağlı olarak bağ açılarında artmadır. Buna sebep olan şeyse çözücü fazın dipol momenti ve elektron yoğunluğudur.

Son olarak, incelenen tüm bileşiklerin HOMO-LUMO orbitallerinin çizimleri incelendiğinde, bu çalışmayı ve daha önce yapılan deneysel çalışmaları doğrulayan bir sonuç çıkmaktadır. Son olarak moleküllerin elektrostatik potansiyellerine bakılır. Elektrostatik potansiyel gösterimleri bize molekülde elektron yoğunluğunun nerede fazla olduğunu gösterir. Metal atomları elektrofil yapıda olduğu için elektron yoğunluğu fazla olan atomlarla bağ yapar. Elektrostatik potansiyel çizimleri bize bu konuda yardımcı olur. Elektrostatik potansiyel çizimine göre maviden yeşile oradan sarıya en son kırmızı renge doğru elektron yoğunluğu artmaktadır. Yani, bu çizimler de kırmızı ile gösterilen noktalar elektronca zengindir. Tiyonokarbamat molekülündeki şelatlaşmada görev alan kükürt ve oksijen atomları çizilen elektrostatik potansiyel çizimlerine bakıldığında bu iki atomun etrafı kırmızı renkle gösterilmiştir. Moleküldeki diğer atomların etrafı sarı ve yeşildir. Bunun anlamı elektron yoğunluğunun kükürt ve oksijen atomlarının etrafında artmaktadır. Elektron yoğunluğunun bu iki atom etrafında artması şelat oluşumunun bu iki atom üzerinden olduğu göstermektedir. Elektrofil gibi davranan metal atomlarıyla şelat oluşumu elektron yoğunluğu nerede daha fazlaysa onunla daha kolay bağ oluşturacaktır. Buda bize bağlanmanın doğru yerden gerçekleştiğini göstermektedir.

Buna ilaveten HOMO orbitallerinin konumu da etkinlik için iyi bir göstergedir. Etkileşmenin nerede olacağını HOMO-LUMO'lar arasındaki elektron geçişinin hangi atomlar arasında olacağını ve şelatlaşmanın için gerekli olan bağın hangi atomdan yapılacağını göstermektedir.

## 5. KAYNAKLAR

- Ackerman, P., Harris, G., Klimpel, R., Aplan, F., (1987) Evaluation of Flotation Collectors for Copper Sulfides and Pyrite, I. Common Sulfhydryl Collectors, *International Journal of Mineral Processing*, 21, 105-127
- Bachrach, S., (2007) *Computational Organic Chemistry*, Wiley-Interscience, Kanada
- Benedini, V.D., Antunes, P.A., Cavalheiro, E.T.G., Chierice G.O., Thermoanalytical and Solution Stability Studies of Hexamethylenedithiocarbamates, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17 680-688
- Bingham, A.L., Drake, J.E., Hurthouse, M.B., LighthM.E., Kumar, R., Ratnami, R., (2006) Synthesis, Spectroscopic Characterization and Structural Studies of Bromodioxodimethylsulfoxide (N,N-Dialkyldithiocarbamate and O-alkyl dithiocarbonate) Molybdenum (VI) Complexes: Crystal Structures of  $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{OSMe}_2)_2$  and  $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , *Polyhedron*, 25, 3238-3244
- Chanturiya, V.A., Matveeva, T.N., Lantsova, L.B., (2003) Investigation into Products of Dimethyl Dithiocarbamate and Xanthate Sorption on Sulfide Minerals of Copper-Nickel Ores, *Minerals Dressing*, 39. 281-286
- Cramer, C., (2004) *Essentials of Computational chemistry*, Wiley-Interscience, England
- Cundeva, K., Stafilov, T., (1997) Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Zinc After Colloid Precipitate Flotation with Hydrated iron (III) Oxide and Iron (III) Tetramethylenedithiocarbamate as Collectors, *Talanta*, 44, 451-456
- Cundeva, K., Stafilov, T., Pavlovska G., (2007) Fe(III) Heptahydratedithiocarbamate as a New Collector for Flotation Separation and Preconcentration of Cr, Cu and Pb from Fresh Waters Before Their Determination by ETAAS, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 18, 1207-1214
- Cundeva, K., Stafilov, T., Pavlovska G., (2000) Flotation Separation of Cobalt and Copper from Fresh Waters and Their Determination by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Microchemical Journal*, 65, 165-175

- Cundeva, K., Stafilov, T., Pavlovska G., (1998) Comparison of Hexamethylenedithiocarbamate and Tetramethylenedithiocarbamate as Flotation Reagents for the Concentration of Zinc, *Fresenius Journal Analyt. Chemistry*, 361, 213-216
- Cundeva, K., Stafilov, T., Pavlovska G., Zendelovzka, D., (2003) Flotation Method for Selective of Silver, Cadmium, Chromium, Manganese, Thallium and Zinc from Aragonite Before Atomic Absorption Spectrometric Determination, *Separation Science and Technology*, 38, 1111-1124
- Cundeva, K., Stafilov, T., Zajkova Paneva, V., (2005) Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry Method for Determination of Trace Metals in Alkaline-Earth Matrices After Flotation Separation, *Spectrochimica Acta*, 60, 403-407
- Cundeva, K., Stafilov, T., Zendelovzka, D., (2000) Applicability of Hydrated Iron(III) Oxide and Dithiocarbamates as Collector for Flotation Preconcentration of Manganese in Traces Before its ETAAS Determination, *Mikrochimica Acta*, 135, 55-61
- Dell'Amica, D.B., Calderazzo, F., Labella, L., Marchetti, F., Mazzoncini, I., (2006) N,N-Dimethylcarbamato Complexes of Zinc, *Inorganic Chimica Acta*, 359, 3371-3374
- Ekmekçi, Z., Şahin, A. N., (2006) Köpük Görüntüsü ve Flotasyon Performansı Arasındaki İlişkinin Görüntü Analiz Sistemi ile İncelenmesi, *Madencilik*, 2, 27-28
- Flores-Holguin, N., Glossman-Mitnik, D., (2005) CHIH-DFT Determination of the Reactivity sites of the Antiparasitic drug mefloquine, *Journal of Molecular Structure*, 723, 231-234
- Fornasiero, D., Shen, W., (1997) Effect of collectors, Conditioning pH and Gases in the Separation of Sphalerite from Pyrite, *Minerals Engineering*, 11, 145-158
- Gece, G., Bilgiç, S., (2009) NaCl Ortamında Çeliğin Korozyonuna Bazı Halkalı Azot Bileşiklerinin İnhibisyon Etkilerinin Deneysel ve Teorik Yöntemlerle İncelenmesi, *Korozyon Derneği*
- Guang-yi, L., Hong, Z., Tai-gen, D., (2005) The Separation of Cu/Fe Sulfide Minerals at Slightly Alkaline Conditions by Using Ethoxycarbonyl

Thionocarbamates as Collectors: Theory and Practice, *Minerals Engineering*, 19, 1380-1384

- Hacifazlıoğlu, H., (2007) Alternatif Flotasyon Yöntemlerinin Tanınması, *Madencilik*, 46, 23-41
- Hayward, D., (2002) *Quantum Mechanics for Chemists*, Royal Society of Chemistry, United Kingdom
- Hinchliffe, A., (2008) *Molekular Modelling for Beginners*, Wiley-Interscience, United Kingdom
- Hope, G. A., Woods, R., Parker, G. K., Watling, K. M., Buckley, F. M., (2005) Spectroelectrochemical Investigations of Flotation Reagent-Surface Interaction, *Minerals Engineering*, 19, 561-570
- Jensen, F., (2001) *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley-Interscience, England
- Ivanov, S., (2006) *Theoretical and Quantum Mechanics Fundamentals for Chemists*, Springer, Netherlands
- Koch, W., Holthousen, M., (2001) *A chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-Interscience, New York.
- Kojuncu, Y., Bundalevska J.M., Ay, Ü., Cundeva K., Stafilov, T., Akçin G., (2004) Atomic Absorption Spectrometry Determination of Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn and Tl, Traces in Seawater Following Flotation Separation, *Separation Science and Technology*, 39, 2751-2765
- Leppinen, J., Basilio, C., (1988) FTIR Study of Thionocarbamate Adsorption on Sulfide Minerals, *Colloids and Surface*, 32, 113-125
- Lewars, E., (2003) *Computational Chemistry Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*, Kluwer Academic Publishers, New York.
- Liu, G. vd (2008) Investigation of the Effect of N-substituents on Performance of Thionocarbamates as Selective Collectors for Copper Sulfides by Ab Initio Calculations, *Minerals Engineering*, 21, 1050-1054
- Marabini, A. M., Ciriachi, M., Plescia, P., Barbaro, M., (2007) Chelating Reagents for Flotation, *Minerals Engineering*, 20, 1014-1025



- Mielczarski, J., Yoon, R., (1988) Spectroscopic studies of Structure of the Adsorption Layer of Thionocarbamate, *Journal of Colloid and Interface Science*, 131, 423-432
- Mielczarski, J., Yoon, R., (1991) Spectroscopic studies of Structure of the Adsorption Layer of Thionocarbamate 2. On Cuprous Sulfide, *ACS Publications*, 7, 101-108
- Nyberg, G. vd (2001) DFT Calculations for Cu-, Ag- and Au- Containing Molecules, *J. Phys. Chem.*, 105, 7905-7916
- Pecina, E.T., Uribe, A., Nava, F., Finch, J.A., (2006) The Role of Copper and Lead in the Activation of Pyrite in Xanthate and Non-xanthate Systems, *Minerals Engineering*, 19, 172-179
- Porento, M., Hirva, P., (2002) Theoretical Studies on the Interaction of Anionic Collectors with  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  ions, *Theoretical Chemistry Accounts*, 107, 200-205
- Ralston, J., Fairthorne, G., Fornasiero, D., (1997) Formation of a Copper-Butyl Ethoxycarbonyl Thiourea Complex, *Analytica Chimica Acta*, 346, 237-248
- Ralston, J., Fairthorne, G., Fornasiero, D., (1997) Interaction of Thionocarbamate and Thiourea Collectors With Sulphide Minerals: a Flotation and Adsorption Study, *International Journal of Mineral Processing*, 50, 227-242
- Ralston, J., Fairthorne, G., Fornasiero, D., (1996) Solution Properties of Thionocarbamate Collectors, *International Journal of Mineral Processing*, 46, 137-153
- Sağdıncı, S., (2007) 5-Nitro-1h-İndol-2,3-Dion-3-(N-Feniltiyö semikarbazon) molekülünün infrared spektroskopisi ve teorik incelenmesi, *BAÜ FBE Dergisi*, 9,3-16
- Seryakova, İ. V., Vorobiova, G. A., Glembotsky, A. V., Zolotov, A., (1975) Extraction of Metals by Neutral Sulfur-Containing Extractants, *Analytica Chimica Acta*, 77, 183-190
- Sheridan, M.S., Nagaraj, D.R., Fornasiero, D., Ralston, J., (2002) The Use of a Factorial Experimental Design to Study Collector Properties of N-allyl-O-alkyl Thionocarbamate Collector in the Flotation of a Copper Ore, *Minerals Engineering*, 15, 333-340

- Smar, V., Klimpel, R., Aplan, R., (1994) Evaluation of Chemical and Operational Variables for the Flotation of a Copper Ore Part-I- Collector Concentration, frother Concentration, and Air Flow Rate, *International Journal of Mineral Processing*, 42, 225-240
- Vigdergauz, V.E., Sharader, E.A., Sarkisova, L.M., Kuznetsova, I.N., (2006) Estimate of the Long-Range Interactions Between Hydrophobic Surface as Applied to Flotation of Sulfide Minerals, *Journal of Mining Science*, 42, 506-512
- Vircavs, M., Pelne, A., Rone, V., Vircava, D., (1992) Oxidation Product of Ammonium Pyrrlidin-1-ylidithioformate as a Coprecipitator for the Preconcentration of Vanadium, Cobalt, Zinc, Arsenic, Iron, Cadmium, Selenium and Mercury from Aqueous Solution, *Analyst*, 117, 1013-1017
- Woods, R., Hope, G. A., (1998) a SERS Spectroelectrochemical Investigation of the Interaction of O-isopropyl-N-ethylthionocarbamate with Copper Surfaces, *Colloids and Surfaces*, 146, 63-74
- Yun-Lung Fu, Wang, S.S., vd. (1989) Neutral Hydrocarboxycarbonyl Thionocarbamate Sulfide Collectors, United States Patent, RE.32827, Jan 10
- Yun-Lung Fu, Wang, S.S., vd. (1984) Collectors and Froth Flotation Processes for Metal Sulfide Ores, UK Patent Application, GB 2163068, Feb 19
- Zajkova Panevo, V., Cundeva, K., Stafilov, T., (2007) Flotation Separation of Trace Elements from Alkaline-Earth Matrices by Co(III) Hexamethylenedithiocarbamate before ICP-AES Determination, *Geostandards and Geoanalytical Research*, 31, 51-60

## 6. ÖZGEÇMİŞ

23.03.1982 tarihinde İzmir'de doğdum. İlk ve orta dereceli okulları sırasıyla Karşıyaka'da okudum. İzmir Anadolu dış ticaret meslek lisesini bitirdikten sonra 2002 yılında Cumhuriyet üniversitesi kimya bölümünü kazandım.

2007 yılında kimya bölümü bitirdikten aynı yılda kimya bölümünde yüksek lisansa başladım. 2009 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Organik Kimya Anabilim Dalında araştırma görevlisi oldum. Halen bu görevimi sürdürmekteyim. Bekarım.