

**OKSİMLERİN YAPISAL
ÖZELLİKLERİ VE
ETKİNLİKLERİNİN KUANTUM
KİMYASAL YÖNTEMLERLE
İNCELENMESİ**

**GÖKÇE KILIÇ ÇELİK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
2007**

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1.GİRİŞ.....	1
1.1 Oksimlerin Genel Özellikleri	2
1.2. Flotasyonun Tanımı.....	4
1.3. Flotasyonun Uygulama Alanları	4
1.4. Flotasyon Reaktiflerinin Sınıflandırılması	5
1.5. Neden Yeni Flotasyon Reaktiflerine İhtiyaç Duyulur?	6
1.6.Yeni Kimyasalların Seçimi ve Dizayını	7
1.7. Kolektörler	9
1.7.1. Tiyo Kolektörleri	10
1.7.2. Ticari Olmayan Şelat Tipi Kolektörler.....	15
1.7.3. Tiyo Olmayan Kolektörler	18
1.8. Oksimlerin Flotasyon Kolektörü Olarak Etkinliği İle İlgili Daha Önce Yapılmış Çalışmalar	20
1.9. Bu Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	21
2.YÖNTEM ve TEKNİKLER	22
2.1.Moleküler Orbital Teorinin Temelleri.....	22
2.1.1. Hamiltonian İşlemcisi.....	22
2.1.2. Varyasyon İlkesi.....	24
2.1.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	25
2.1.4. Atomik Orbitalerin Doğrusal Bileşimi (AODB).....	26
2.1.5. Seküler Eşitlik	28
2.1.6. Hückel Yöntemi	30
2.1.7. Hartree Çarpım Dalga Fonksiyonu.....	31
2.1.8. Hartree Hamiltonianı	32
2.1.9. Elektron Spini ve Antisimetri.....	34
2.1.10. Slater Determinantı.....	36

2.1.11. Hartree-Fock Self Consistent Field Yöntemi	39
2.2. Yarı-Deneysel Yöntemler.....	42
2.2.1. Extended Hückel Yöntemi	42
2.2.2. CNDO Yöntemi.....	45
2.2.3. INDO Yöntemi	45
2.2.4. MNDO Yöntemi.....	45
2.2.5. AM1 Yöntemi.....	45
2.2.6. PM3 Yöntemi	46
2.3. Ab Initio Yöntemi	46
2.3.1. Ab Initio Felsefesi	46
2.3.2. Temel Setler	47
2.3.2.1. Fonksiyonel Yapılar	48
2.3.2.2. Contracted Gaussian Fonksiyonları.....	49
2.3.2.3. Single- ζ , Multiple- ζ ve Split Valens.....	51
2.3.2.4. Polarize Fonksiyonlar.....	52
2.3.2.5. Diffuse Fonksiyonlar	53
2.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT).....	54
2.4.1. Lokal Yoğunluk Yöntemi (LDA).....	59
2.4.2. Genelleştirilmiş Gradient Yöntemi (GGM)	60
2.5. Çözücü Fazı Hesaplamaları.....	61
2.6. Hesaplama Yöntemi	62
3. BULGULAR	64
3.1. Bu Çalışmada İncelenen Oksim Türevleri	64
3.2. Gaz Fazında Oksim Karbonuna Farklı –R Grupları Bağlı SALO Türevleri İçin Elde Edilen Bulgular	67
3.3. Gaz Fazında Benzen Halkasının Farklı Konumlarına –OCH ₃ Grupları Bağlı OHAPO Türevleri İçin Elde Edilen Bulgular	70
3.4. Gaz Fazında SALO ve OHNAO Bileşikleri İçin Elde Edilen Bulgular.....	74
3.5. Su Fazında Oksim Karbonuna Farklı -R Grupları Bağlı SALO Türevleri İçin Elde Edilen Bulgular	78
3.6. Su Fazında Benzen Halkasının Farklı Konumlarına –OCH ₃ Grupları Bağlı OHAPO Türevleri İçin Elde Edilen Bulgular	80
3.7. Su Fazında SALO ve OHNAO Bileşikleri İçin Elde Edilen Bulgular.....	82
3.8. İncelenen Oksim Türevlerinin Optimize Geometrilerinin Gaz Fazında ve 6-31G** Temel Seti Kullanılarak Elde Edilen HOMO- LUMO Orbitallerinin Çizimi	84
3.8.1. SALO Molekülünün HOMO ve LUMO Çizimleri	84

3.8.2. OHAPO Molekülünün HOMO-LUMO Çizimleri	85
3.8.3. OHBUPO Molekülünün HOMO-LUMO Çizimleri.....	85
3.8.4. OHBZPO Molekülünün HOMO-LUMO Çizimleri	86
3.8.5. OHNAO Molekülünün HOMO-LUMO Çizimleri.....	87
3.8.6. 2H3MeAPO Molekülünün HOMO-LUMO Çizimleri.....	88
3.8.7. 2H4MeAPO Molekülünün HOMO ve LUMO Çizimleri	88
3.8.8. 2H5MeAPO Molekülünün HOMO-LUMO Çizimleri.....	89
3.8.9. 2H6MeAPO Molekülünün HOMO-LUMO Çizimleri.....	90
4. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	91
4.1. Oksim Karbonuna Farklı -R Grupları Bağlı SALO Türevleri İle İlgili Elde Edilen Sonuçlar	92
4.2. Benzen Halkasının Farklı Konumlarına -OCH ₃ Grupları Bağlı OHAPO Türevleri İle İlgili Sonuçlar	96
4.3. SALO ve OHNAO Bileşikleri İle İlgili Sonuçlar	97
5. KAYNAKLAR.....	101
6. ÖZGEÇMİŞ.....	105

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

OKSİMLERİN YAPISAL ÖZELLİKLERİ VE ETKİNLİKLERİNİN KUANTUM KİMYASAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Gökçe ÇELİK
Cumhuriyet Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hülya YEKELER

Bu çalışmada, salisilaldoksim ve türevlerinden, orto-hidroksi asetofenon oksim (OHAPO), orto-hidroksi bütirofenon oksim (OHBUPO), orto-hidroksi benzofenon oksim (OHBZPO), orto-hidroksi naftaldoksim (OHNAO), 2-hidroksi-3-metoksi asetofenon oksim (2H3MeAPO), 2-hidroksi-4-metoksi asetofenon oksim (2H4MeAPO), 2-hidroksi-5-metoksi asetofenon oksim (2H5MeAPO) ve 2-hidroksi-6-metoksi asetofenon oksim (2H6MeAPO) bileşikleri gaz fazında ve su fazında, B3LYP/6-31G** düzeyinde, DFT (Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi) yöntemi kullanılarak incelendi.

İncelenen bileşiklerin E ve Z izomerlerine ait en düşük enerjili geometrileri bulundu. ΔE ve ΔG değerleri hesaplanarak kararlı izomerin E izomeri olduğuna karar verildi. Daha sonra herbir bileşik için bu kararlı izomerlerin Mulliken ve CHELP-G yükleri ile elektrostatik potansiyelleri, dipol momentleri, HOMO ve LUMO enerjileri hesaplanarak HOMO ve LUMO orbitallerinin çizimleri yapıldı. Aynı hesaplamalar su fazında SCIPCM yöntemi kullanılarak gerçekleştirildi ve bulgular gaz fazı sonuçlarıyla karşılaştırıldı.

Sonuç olarak elde edilen verilerden, incelenen bileşiklerin flotasyon kollektörü olarak etkinliği hakkında bir sıralama yapıldı. Buna göre; oksim karbonuna bağlı -R grubunun etkinliği arttırdığı ve etkinlik sıralamasının OHBUPO> OHAPO> OHBZPO >SALO şeklinde değiştiği, benzen halkasına elektron verici grup (metoksi grubu) bağlandığında etkinliğin 3 ve 5 konumlarında

maksimum olduğu, ayrıca oksim işlevsel grubunun bağlı olduğu aromatik halkanın büyümesinin de etkinliği artırıcı bir rol oynadığı sonuçlarına ulaşılmıştır.

Anahtar kelimeler: DFT, flotasyon, kollektör, oksim, salisilaldoksim

SUMMARY

MSc Thesis

INVESTIGATION OF STRUCTURAL PROPERTIES AND ACTIVITIES OF OXIMES BY QUANTUM CHEMICAL METHODS

Gökçe ÇELİK
Cumhuriyet University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Department

Advisor: Doç. Dr. Hülya YEKELER

Salicylaldoxime and its derivatives which are orto-hydroxy acetophenone oxime (OHAPO), orto-hydroxy butyrophenone oxime (OHBUPO), orto-hydroxy benzophenone oxime (OHBZPO), 2-hydroxy-1- naphaldoksime (OHNAO), 2-hydroxy-3-methoxy acetophenone oxime (2H3MeAPO), 2-hydroxy-4-methoxy acetophenone oxime (2H4MeAPO), 2-hydroxy-5-methoxy acetophenone oxime (2H5MeAPO) and 2-hydroxy-6-methoxy acetophenone oxime (2H6MeAPO) have been investigated by the DFT (Density Functional Theory) method at B3LYP/6-31G** level of theory in gas and water phases.

The geometries of E and Z isomers of the investigated compounds having minimum energy have been determined. From the calculated ΔE and ΔG values, E structure has been found to be stable isomer. Then for the E isomer of each compound, Mulliken and CHELP-G charges, electrostatic potentials, dipole moments, HOMO and LUMO energies are calculated and HOMO and LUMO orbitals are drawn. Same calculations have been carried out in water phase by SCIPCM method and the obtained results have been compared with the results of the gas phase.

As a result, a ranking has been made about activity of those compounds as a flotation collector by using the achieved data. According to this conclusion, those results have been achieved: -R group which is bounded to oxime carbon

increases the activity and it changes the rank of the activity into OHBUPO> OHAPO> OHBZPO >SALO, activity is maximum when electron releasing group (methoxy group) is bound to benzene ring at 3th and 5th carbon atoms and growing of the aromatic ring which oxime functional group is bound also has an effect to increase the activity.

Keywords: DFT, flotation, collector, oxime, salicylaldoxime

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım hocam Doç. Dr. Hülya YEKELER'e teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca, tezimin dilbilgisi düzeltmelerinde bana yardımcı olan ve manevi desteğini de eksik etmeyen arkadaşım Arş. Gör. Elvan ÜSTÜN'e ve Gaussian programını öğrenmemde bana yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Nihat KARAKUŞ'a yardımlarından ötürü teşekkür ediyorum. Çalışmam süresinde manevi desteğini esirgemeyen eşim Ali Uğur ÇELİK'e ve aileme de teşekkür ediyorum.

Gökçe ÇELİK

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil-1.1 Oksimlerin genel yapısı.....	3
Şekil-1.2 Cahn-Ingold-Prelog sistemine göre oksimlerde E ve Z izomerleri.....	3
Şekil 1.3 Ksantat (Ditiyokarbonat) molekülünün yapısı.....	11
Şekil 1.4 Ditiyofosfat molekülünün yapısı.....	11
Şekil 1.5 Bakır oksit mineralinin flotasyonunda SALO'nun işlevi.....	17
Şekil-3.1 Bu çalışmada incelenen bileşiklerin moleküler yapısı ve önemli atomların numaraları.....	64
Şekil-3.2 SALO ve türevlerinin moleküler yapısı.....	67
Şekil-3.3a 2-Hidroksi-3-metoksi asetofenonoksim (2H3MeAPO) bileşiğinin syn ve anti izomerlerinin molekül yapısı.....	70
Şekil-3.3b 2-Hidroksi-4-metoksi asetofenonoksim (2H4MeAPO) bileşiğinin syn ve anti izomerlerinin molekül yapıları.....	70
Şekil-3.3c 2-Hidroksi-5-metoksi asetofenonoksim (2H5MeAPO) bileşiğinin syn ve anti izomerlerinin molekül yapıları.....	70
Şekil-3.3d 2-Hidroksi-6-metoksi-asetofenonoksim (2H6MeAPO) bileşiğinin syn ve anti izomerlerinin molekül yapıları.....	71
Şekil-3.4a -Salisilaldoksim (SALO) bileşiğinin syn ve anti izomerlerinin molekül yapıları.....	74
Şekil-3.4b -2-Hidroksi-1-naftaldoksim (OHNAO) bileşiğinin syn ve anti izomerlerinin molekül yapıları.....	74

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Yeni ticari sülfür minerali kolektörleri.....	12
Çizelge 1.2. Yeni ticari olmayan şelat tipi kolektörler.....	16
Çizelge 1.3. Ticari sülfürsüz minerallerin kolektörleri.....	19
Çizelge-3.1 SALO, OHAPO, OHBUPO ve OHBZPO moleküllerinde bazı atomların, gaz fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanmış Mulliken yükleri.....	67
Çizelge-3.2 SALO, OHAPO, OHBUPO ve OHBZPO moleküllerinde bazı atomların, gaz fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanmış CHELP-G Yükleri.....	67
Çizelge-3.3 SALO, OHAPO, OHBUPO ve OHBZPO moleküllerinde bazı atomların, gaz fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanmış Elektrostatik Potansiyelleri (atomik birim).....	68
Çizelge-3.4 SALO, OHAPO, OHBUPO ve OHBZPO moleküllerinin syn ve anti izomerlerinin, gaz fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanmış toplam ve Zero Point enerjileri, ΔE ve ΔG değerleri.....	68
Çizelge-3.5 SALO, OHAPO, OHBUPO ve OHBZPO moleküllerinin syn ve anti izomerlerinin, gaz fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanmış HOMO ve LUMO enerjileri ile dipol momentleri.....	68
Çizelge-3.6 SALO, OHAPO, OHBUPO ve OHBZPO bileşiklerinin gaz fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan optimize geometrilerine ait yapısal parametreler.....	69
Çizelge-3.7 OHAPO, 2H3MeAPO, 2H4MeAPO, 2H5MeAPO ve 2H6MeAPO bileşiklerinde bazı atomların gaz fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan Mulliken Yükleri.....	71
Çizelge-3.8 OHAPO, 2H3MeAPO, 2H4MeAPO, 2H5MeAPO ve 2H6MeAPO bileşiklerinde bazı atomların gaz fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan CHELP-G Yükleri.....	71
Çizelge-3.9 OHAPO, 2H3MeAPO, 2H4MeAPO, 2H5MeAPO ve 2H6MeAPO bileşiklerinde bazı atomların gaz fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan Elektrostatik Potansiyelleri (atomik birim).....	72

- Çizelge-3.10** OHAPO, 2H3MeAPO, 2H4MeAPO, 2H5MeAPO ve 2H6MeAPO bileşiklerinin syn ve anti izomerlerinin, gaz fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan toplam ve Zero Point enerjileri ile ΔE ve ΔG değerleri.....72
- Çizelge-3.11** OHAPO, 2H3MeAPO, 2H4MeAPO, 2H5MeAPO ve 2H6MeAPO bileşiklerinin anti (kararlı) izomerinin, gaz fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan HOMO, LUMO enerjileri ve dipol momentleri.....72
- Çizelge-3.12** OHAPO, 2H3MeAPO, 2H4MeAPO, 2H5MeAPO ve 2H6MeAPO bileşiklerinin gaz fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan optimize geometrilerine ait yapısal parametreler.....73
- Çizelge-3.13** SALO ve OHNAO bileşiklerinde bazı atomların, gaz fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan Mulliken Yükleri.....74
- Çizelge-3.14** SALO ve OHNAO bileşiklerinde bazı atomların, gaz fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan CHELP-G Yükleri.....75
- Çizelge-3.15** SALO ve OHNAO bileşiklerinde bazı atomların, gaz fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan Elektrostatik Potansiyelleri (atomik birim).....75
- Çizelge-3.16** SALO ve OHNAO bileşiklerinin anti ve syn izomerlerinin, gaz fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan toplam ve Zero Point enerjileri ile ΔE ve ΔG değerleri.....76
- Çizelge-3.17** SALO ve OHNAO bileşiklerinin anti (kararlı) izomerlerinin, gaz fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan HOMO ve LUMO enerjileri ile dipol momentleri.....76
- Çizelge-3.18** SALO ve OHNAO bileşiklerinin gaz fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan optimize geometrilerine ait yapısal parametreler.....77
- Çizelge-3.19** SALO, OHAPO, OHBUPO ve OHBZPO moleküllerinde bazı atomların, su fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan Mulliken Yükleri.....78
- Çizelge-3.20** SALO, OHAPO, OHBUPO ve OHBZPO moleküllerinin su fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanmış HOMO, LUMO enerjileri, toplam ve Zero Point enerjileri ile dipol momentleri.....78
- Çizelge-3.21** SALO, OHAPO, OHBUPO ve OHBZPO bileşiklerinin su fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan optimize geometrilerine ait yapısal parametreler.....79
- Çizelge-3.22** OHAPO, 2H3MeAPO, 2H4MeAPO, 2H5MeAPO ve 2H6MeAPO bileşiklerinde bazı atomların su fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan Mulliken Yükleri.....80

- Çizelge-3.23** OHAPO, 2H3MeAPO, 2H4MeAPO, 2H5MeAPO ve 2H6MeAPO bileşiklerinin su fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan HOMO, LUMO enerjileri ile toplam ve Zero Point enerjileri, dipol momentleri.....80
- Çizelge-3.24** OHAPO, 2H3MeAPO, 2H4MeAPO, 2H5MeAPO ve 2H6MeAPO bileşiklerinin su fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan optimize geometrilerine ait yapısal parametreler.....81
- Çizelge-3.25** SALO ve OHNAO bileşiklerinde bazı atomların, su fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan Mulliken Yükleri.....82
- Çizelge-3.26** SALO ve OHNAO bileşiklerinin, su fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan HOMO, LUMO enerjileri, toplam ve Zero Point enerjileri ile dipol momentleri.....82
- Çizelge-3.27** SALO ve OHNAO bileşiklerinin su fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan optimize geometrilerine ait yapısal parametreler.....83

1.GİRİŞ

Bir metal katyonunun inorganik veya organik iyonlarla veya polar inorganik ve organik moleküllerle verdiği katılma ürünlerine koordinasyon bileşikleri, koordinasyon bileşiklerine de metal kompleksi veya sadece kompleks denir. Koordinasyon bileşiklerini inceleyen bilim dalına koordinasyon kimyası denir (Gündüz, 1998).

Koordinasyon bileşiklerindeki katyona merkez atomu adı verilir. Koordinasyon bileşiklerinde katyon veya merkez atomuna bağlı olan yüklü ve yüksüz gruplara ligant denir. Yüklü ligantlara CN^- , Cl^- , $C_2O_4^{2-}$ gibi iyonlar, yüksüz ligantlara da H_2O , NH_3 , $H_2NCH_2CH_2NH_2$ gibi moleküller örnek verilebilir (Gündüz, 1998).

Koordinasyon bileşikleri canlı yapılarda hayati öneme sahiptirler. Hayatın devamı için gerekli olan hemoglobindeki hemin prostetik grubu bu tür bileşiklere örnektir.

Metalle şelat oluşturan bileşiklerde önemli koordinasyon bileşikleridir. Şelat kelimesi Latince yengeç kısıgacı anlamına gelir (Miessler, 2002). Bu isim şelat oluşturan bileşiklerin metalle iki veya daha fazla atom (genelde O, N, S veya P) üzerinden bağlanıp 4, 5 veya 6'lı kapalı bir heterohalka oluşturmasından ileri gelir. 6'lı halka daha kararlı kabul edilmekle beraber, ksantat molekülünde olduğu gibi dört üyeli ve kararlı halka yapıları da mevcuttur. Şelat oluşturan organik bileşikler metal iyonlarına karşı oldukça seçicilerdir. Dolayısıyla bu tür bileşikler metalürjide çok büyük öneme sahiptir. Özellikle flotasyon kollektörü olarak etkinlikleri dikkat çekicidir. Flotasyon kollektörlerinin yaklaşık %90'ı şelat oluşturan bileşiklerdir (Ackerman ve ark., 1999).

Bir bileşiğin metalle şelat oluşturması için iki önemli koşulu sağlaması gerekir: Bileşik uygun işlevsel gruba ve bu işlevsel grup metalle kapalı halkalı bir yapıyı oluşturacak geometriye sahip olmalıdır. Ancak bu iki özellik, her zaman bileşik metal arasında şelat oluşması için yeterli değildir. Örneğin, eğer uygun pH değeri sağlanamamışsa, iki tane donör (elektron verici) atoma sahip bir ligant

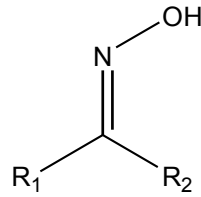
yalnız tek atomu ile metale bağlanabilir ve dolayısıyla şelat oluşturamaz (Somasundaran ve Nagaraj, 1984).

Oksimler koordinasyon bileşiklerinde ligant olarak kullanılan önemli bir bileşik sınıfıdır. Oksim kimyası Tschugaef'in Ni'in gravimetrik ölçümleri için ayıraç olarak dimetil glioksimi tanımlamasıyla aktif hale geldi. Oksim ligant olarak geçiş metalleri kimyasının gelişmesinde önemli rol oynamıştır. Bu gelişmelere pekçok makalede değinilmiştir. Bu makalelerde önce Chakravorty bazı basit oksimlerin (vic-Dioksım), kinonmonoksım, karbonil, imin, pridin, azo, hidroksi ve amidoksım kimyasal yapılarından bahsetmiştir (Chakravorty, 1974). Bertrand ve Eller geçiş metalleri ile oksimlerin bağlarını açıklamışlardır. Mehrota basit vic-dioksım içeren komplekslerin sentezi, yapıları ve reaktiviteleri ile ilgilenmiştir. Tasler ve arkadaşları fenolik oksım ligantlarının koordinasyonunu tanımladılar. Chanduri metal oksimat stratejisi kullanarak ligant bloklu, çeşitli homo ve hetero metalik paramagnetik kompleksler sentezledi. Sentezlenen bu moleküller magnetizm alanına önemli katkılar sağladı. Oksımato grubu, bileşiği değişik bölgelerdeki ortalama ferromagnetiklikten, güçlü antiferromagnetikliğe doğru etkileyebilir (Constantinos ve ark., 2005).

Oksimlerin tarımda, eczacılıkta son ve ara ürün, anti-oksidant ve prepolimer reaktifleri olarak kullanılması, oksimlerin gelişmekte olan uygulama alanları arasındadır (F. Purtaş, 2006).

1.1 Oksimlerin Genel Özellikleri

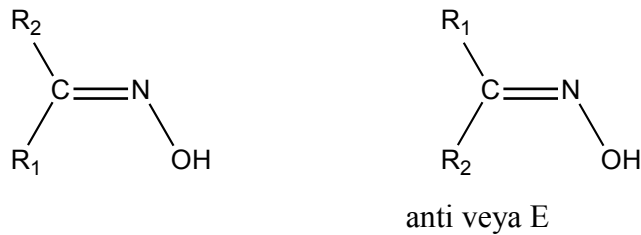
Oksimler aldehit ve ketonların hidroksilaminle reaksiyonları sonunda oluşan, yapısında karbon-azot ikili bağı taşıyan bileşiklerdir. Oksim ismi, oksiminin kısaltmasıdır ve eğer aldehitlerden elde edilmişse aldoksım, ketondan elde edilmişse ketoksım olarak isimlendirilir (Kurtoğlu ve Serin, 2006).



Şekil-1.1 Oksimlerin genel yapısı ($R_2=H$ ise aldoksim, $R_2=$ alkil grubu ise ketoksim)

Oksim bileşikleri şelat oluşturma, biyolojik olarak parçalanabilme, oksijen tutma özelliklerinin yanısıra biyolojik ve fotokimyasal reaksiyonlardaki farklı etkinlikleriyle tanınır. Son yıllarda oksimler boyar maddeler için ara ürün olarak, yakıtlarda oktan miktarının artırılmasında, manyetik teyp bantlarının yapısında, değerli metallerin geri kazanılmasında (flotasyon işleminde- oksimlerin bu çalışmada incenen özellikleri), tatlandırıcılarda, parfümlerde ve kozmetik nemlendiricilerde kullanılır. Oksim ligantları analitik kimyada ayıraç ve bunun yanısıra bazı kimyasal uygulamalarda katalizör olarak kullanılır. Dimetil glioksim ve salisilaldoksim iki önemli ayıraçtır ve analitik kimyada kullanılır. Bu oksimler pH kontrollü olarak Ni(II), Pd(II) ve Cu(II) gibi metallerle oldukça sağlam ve renkli bileşikler oluştururlar (Constantinos ve ark., 2005).

Oksim grubu ($R_2C=N-OH$) organik kimya için önemli bir gruptur. $C=C$ çift bağı için geçerli olan izomer tipleri $C=N$ çift bağı içinde mümkündür. Adlandırma Cahn-Ingold-Prelog sistemine göre yapılır ve karbon atomuna bağlı iki grup içinden büyük olan öncelik taşır. Eğer önceliği fazla olan grup ile $-OH$ grubu çift bağı aynı tarafındaysa Z (Almanca Zusammen yani “beraber”), farklı tarafındaysa E (Almanca Entgegen “karşı”) diye adlandırılır. Oksimler için, Z izomeri syn, E izomeri ise anti olarak isimlendirilebilir (Constantinos ve ark., 2005)



Şekil-1.2 Cahn-Ingold-Prelog sistemine göre oksimlerde E ve Z izomerleri (R_1 grubunun R_2 'ye göre önceliği fazladır.)

Oksimler katı fazda genellikle intermoleküler hidrojen bağı yaparlar. Hidrojen bağı genelde O—H---N arasında olmakla beraber, N—O---H arasında da mümkündür.

1.2. Flotasyonun Tanımı

Sulu ortamda, hava kabarcıkları (köpükler) kullanılarak, katı-katı partikül karışımının, ıslanma özelliklerinden yararlanılarak birbirinden ayrıldığı yönteme flotasyon denir. Flotasyonla bir mineral cevherinden istenilen mineralin ayrılması için, mineral partikül yüzeyinin hidrofobik olması gerekir. İnce öğütülmüş bir cevherin su ile karışmasıyla meydana gelen pulpa, hava kabarcıkları gönderilirse, hidrofobik partiküller hava kabarcıklarıyla yüzeye çıkarken, hidrofilik olanlar pulpun içinde kalırlar. Bu işleme köpük flotasyonu denir. Flotasyon iki şekilde gerçekleştirilebilir. Eğer ayrılmak istenilen değerli mineraller oluşan köpüğe yapışarak mineral cevherinden alınıyorsa buna direkt flotasyon denir. Bu işlem sonucunda oluşan ve değerli minerallerce zengin köpük ürününe de flotasyon konsantresi denir. Eğer değersiz mineraller yüzdürülüp değerli minerallerden ayrılırsa bu işlemede ters flotasyon denir.

1.3. Flotasyonun Uygulama Alanları

Flotasyonun bulunması 20.yy da madencilik ve metalurjide yaşanan en önemli gelişmelerden biri olarak görülmektedir ve bu yöntem sayesinde katı yakıt kaynaklarının ve cevherlerin ekonomik bir şekilde işlenmesi sağlanmıştır. Flotasyon yaygın olarak mineral endüstrisinde kullanılmakla beraber, diğer pek çok alanda da bu yöntemden yararlanılır. Günümüzde flotasyonun kullanıldığı başlıca alanlar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Plastiklerin ayrılmasında (Shibata, 1996; Drelich 1999),
- Şehirselle atıklardan plastiklerin geri kazanılmasında (Shen, 2002),

- Yazılı materyallerden mürekkebin uzaklaştırılmasında (kağıtların işlenmesinde) (Moon ve Nagaraj, 1998; Ven, 2001),
- Atık sularının arıtılmasında (Rubio, 2002),
- Yağlı evsel atıkların arıtılmasında (Zheng ve Zhao, 1993),
- Kirli toprağın temizlenmesinde (Mulleneers, 1999; Szymocha, 2000),
- Karışık iyon-değiştirme reçinelerinin ayrılmasında (Lee, 2002),
- Uçucu küllerden yanmamış karbonun ayrılmasında (Kawatra ve Eisele, 1996),
- Baca gazı temizleyicilerindeki kalıntının bileşenlerine ayrılmasında (Kawatra ve Eisele, 1995)
- Bakır atıklarının işlenmesinde
- Atık camların geri kazanılmasında

1.4. Flotasyon Reaktiflerinin Sınıflandırılması

Flotasyonda, ıslatma işleminin kimyasal kontrolünün etkin bir biçimde yapılması gerekir. Yüzey etkileşmelerinin flotasyona uygun hale gelmesi için çeşitli flotasyon reaktifleri kullanılır. Bu kimyasalların flotasyon sistemindeki işlevleri aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Katı yüzeylerin suyla ıslatılabilirliğini (hidrofilliğini) ayarlamak
- Çözeltinin kimyasal ve elektrokimyasal özelliklerini kontrol etmek
- Katı partiküllerin toplanma ve dağılmalarının kontrol etmek
- Köpük oluşumunun ve kararlılığını sağlamak

Flotasyon reaktifleri işlevlerine göre beş sınıfta toplanır: Kollektörler, depresantlar, aktivatörler, düzenleyiciler ve köpürtücüler.

Çoğu materyaller ve mineraller sulu ortamda hidrofilik özellik gösterirler. Bu, minerallerin yüzeylerinde bulunan pozitif veya negatif elektriksel yükten kaynaklanır. Yüzey yükleri hidrojen ve hidroksil iyonlarıyla birlikte polar su moleküllerini de çekerler. Bu minerallerin flotasyonla ayrılabilmesi için, hidrofilik olan partikül yüzeylerinin bazı kimyasallarla hidrofobik yapılması

gerekir. Minerallerin hidrofobik karakterlerini artırarak, hidrofobik olan hava kabarcıklarına tutunmalarını sağlayan bu kimyasallara kollektör denir. Buna karşın grafit, molibdenit ve talk gibi bazı mineraller doğal hidrofobik karakterde olduğu için bu minerallerin flotasyonunda kollektör kullanmaya gerek yoktur.

Flotasyonda minerallerin hava kabarcıklarına tutunarak yüzeye çıkmaları sağlandığı için, oluşan köpüklerin dayanıklı olması gerekir. Ancak hava ile su arasındaki yüzey gerilimi fazla olduğu için ($7.2 \cdot 10^{-4} \text{ Nm}^{-1}$) bu dayanıklılık yüzey aktif bazı kimyasalların ortama eklenmesiyle sağlanır. Bunun için kullanılan kimyasallara köpürtücü denir.

Flotasyonda amaç, bir ya da daha fazla mineralin seçici olarak diğer minerallerden ayrılması olduğundan, kollektörlerin seçici olarak bazı mineral yüzeylerine tutunmaları gerekir. Kollektörlerin seçicilikleri aktivatör (canlandırıcı) ve depresant (bastırıcı) denilen bazı düzenleyici maddelerle belirlenir.

Ancak burada dikkat edilmesi gereken, bu sınıflandırmanın ortamdaki ortama değişebileceğidir. Örneğin, kollektör olarak kullanılan bazı kimyasallar başka minerallerin flotasyonunda aynı özelliği göstermeyebilir. Ya da, bir mineral için aktivatör olarak kullanılan bir madde, başka bir mineral için depresant gibi davranabilir. Dolayısıyla, her bir kimyasalın pek çok mineral için etkinliğinin ve seçiciliğinin çok iyi bilinmesi gerekir.

1.5. Neden Yeni Flotasyon Reaktiflerine İhtiyaç Duyulur?

Yüksek tenörlü, yani değerli minerallerce zengin ve işlenmesi kolay olan cevherlerin tüketilmiş olması, dolayısıyla düşük tenörlü, yayılmış ve karmaşık cevherlerin temel mineral kaynağı olması, etkin ve ekonomik flotasyon sağlayan yeni flotasyon reaktiflerinin bulunması ihtiyacını doğurmuştur. Bu kadar zor işlenebilen cevherlerin flotasyonu için günümüzde kullanılacak flotasyon reaktiflerinin bazı temel özelliklere sahip olması gerekir. Bu özellikler; belirli anyonlarla ya da katyonlarla etkileşebilme ve yüksek seçicilik sağlayabilme, düşük pH'larda da etkili olabilme, çevre dostu olma, kimyasal kararlılığa sahip

olma, yükseltgenme ve indirgenmelere karşı dirençlilik, minerallerin ya da metallerin yüksek geri kazanımını sağlayabilme şeklinde sıralanabilir. Bu kimyasalların belirlenmesinde en önemli faktör, seçiciliğin ve yüksek geri kazanımın sağlanması gibi görünse de, günümüzde mineral endüstrisinde ve teknolojide yaşanan gelişmeler göstermiştir ki, çevresel faktörler de seçicilik kadar önemli bir rol oynamaktadır. Son yıllarda mineral endüstrisinde bazı sektörlerde bir düşüş gözlenirse de köpük flotasyonunda kullanılacak olan yeni kimyasalların dizaynı ve geliştirilmesi hala önemini koruyan bir alandır. Bunun nedeni ise endüstride çevre dostu ve ekonomik, yüksek seçiciliği olan bu kimyasallara ihtiyaç duyulmasıdır.

Partiküllerin iri veya ince taneli olmasına göre, bilinen kimyasal yapılarda değişikliklere ihtiyaç vardır. Örneğin, sülfürsüz minerallerin (demir cevheri, sülfür-oksit karışımı mineraller, nadir toprak metalleri, titanyum mineralleri, kalay oksitleri vb.) ayrılmasını geliştirmek ve düşük maliyetle yüksek geri kazanım elde etmek için daha seçici ve etkin kimyasallara gerek vardır (Nagaraj, 1999). Yaygın olarak kullanılan fuel oil (gaz yağı) ya da kerosen ile yüzdürülmesi zor olan, düşük kalorili ya da oksitlenmiş kömürün işlenmesinde, ayrıca kül ve kirliliğe neden olan pirit oluşumunu engellenmesinde de yeni kimyasallara gerek vardır.

1.6.Yeni Kimyasalların Seçimi ve Dizaynı

Yıllardır köpük flotasyonunun gerçekleştirilmesine yardımcı olmak amacıyla birçok kimyasal madde bulunmuştur. Günümüzde, modern flotasyon uygulamalarında çok geniş bir çeşitlilikte, hem inorganik hem organik pek çok maddenin kullanılması gerekir. Başlarda, bulunan bu maddelerin çoğunun yetersiz ve hatalı sonuçlar vermesine rağmen, moleküler yapıların dizaynı/modifikasyonu ve detaylı yüzey kimyası çalışmalarıyla flotasyon reaktifi olarak kullanılan bu maddelerin kimyasal formüllerine karşı daha bilimsel yaklaşımlar gelişmiştir. Bu çalışmaların sonuçları, yeni kimyasal yapıların sentezinde ve araştırılmasında önemli bir ilerlemeye sebep olmuş ve flotasyon kimyasının anlaşılmasını sağlamıştır. Özellikle, mineral partikülleri ile flotasyon reaktifleri arasındaki

etkileşimi ve bu etkileşimin ıslatma ve flotasyonda ne gibi etkileri olduğunun anlaşılmasını sağlamıştır. Sonuç olarak, flotasyon reaktifleri konusundaki çalışmalar, araştırmacıları katı partiküllerin hidrofobikliğini arttıran yüzey aktif kimyasalları (kollektörler) ve katı yüzeylerinin suyla etkileşimini arttıran (depresantlar) yüzey aktif kimyasalları geliştirmeye yönlendirmiştir.

Yeni flotasyon reaktiflerinin moleküler dizaynında bilimsel yaklaşımın başlangıç noktası, kimyasal molekülün işlevsel gruplarındaki N, O, S ve P gibi elektron veren atomlarla, kimyasalla etkileşeceği düşünülen (genellikle metal atomları) yüzey arasındaki elektron alış-verişinin değerlendirilmesidir. Kimyasalın moleküler yapısının geliştirilmesinde mineralin kimyası önemli bir etkidir. Moleküler yapı-aktiflik ilişkisi, kimyasalın kullanılma potansiyelini belirlemek için de değerlendirilmelidir. Kollektörlerin ve depresantların dizaynına

temel gruplarla başlanabilir. Örneğin, sülfür mineralleri için $\text{—}\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}$ ve sülfürsüz mineraller içinde $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}$ gruplarıyla birlikte, molekülün uygun yerlerine ilave elektron verici atomlar konulur. Kollektörler için yapının kalanına hidrofobik hidrokarbon zincirleri, depresantlar içinse hidroksil ya da karbonil grupları içeren hidrokarbon zinciri eklenerek yapı oluşturulabilir. Hidrokarbonun moleküler yapısındaki değişiklikler, yapının kollektör ya da depresant özelliklerini etkiler. Yeni yüzey aktif flotasyon reaktiflerinin moleküler dizaynı için temel iki basamağın takip edilmesi önerilmiştir (Paradip, 1997):

1. Mineralin yüzeyine tutunabilecek belirli (spesifik) polar işlevsel grupların belirlenmesi ve seçilmesi.
2. Ne amaçla kullanılacağına bağlı olarak yüzey aktif molekülün kalanının dizaynı (kollektör için apolar ve yeterince hidrofobik karbon zinciri, depresant için hidrofilik karbon zinciri ve dağıtıcılar için düşük molekül ağırlıklı polimerler).

Flotasyon reaktiflerinin dizaynı için diğer bir yaklaşımda, molekül yapısının aktiflik ile ilişkisinin değerlendirilmesidir. Homolog molekül serileriyle yapılan çalışmalar, her bir süstitüentin molekülün beklenen özelliklerine

etkisinin anlaşılmasını ve önemli yapısal parametrelerin tanımlanmasını sağlamıştır. Marabini ve çalışma arkadaşları, yeni şelat tipi molekül yapıları sentezlediler. Bu yeni molekülleri, kollektör özelliklerine molekül geometrisinin etkisini incelemek için, detaylı ve sistematik flotasyon çalışmalarında kullandılar (Marabini, 1988). Bu sonuçlar, iyi kollektör özelliği olan alifatik-aromatik karışımı şelat tipi moleküllerin dizaynında, bazı yapısal özelliklerin göz önünde bulundurulması gerektiğini gösterdi. Benzen halkasına bağlı alkil grubunun en uygun konumu işlevsel gruptaki elektron verici atomun karşısındadır. Alkil grubunun düzlemsel olması ve aromatik halkaya bir eter oksijeni ile bağlanması en uygun molekül yapısıdır. Optimum alkil zinciri uzunluğu 3-6 karbon arasındadır. Lin ve Wang 1989 yılında 6 yeni organofosfor yapısında flotasyon kimyasalı geliştirdiler ve bunların molekül yapılarıyla özellikleri arasındaki ilişkiyi incelediler. Zincir uzunluğu, elektronik ve sterik etkiler ve molekül içi hidrojen bağları gibi etkenleri incelediler (Lin ve Wang, 1989). Molekül yapılar ve aktiflik ilişkisine göre, uygun alkil fonksiyonel grubuna kovalent bağlı kükürt içeren bir kollektörün, sülfür minerallerinin gösterdiği doğal hidrofobik karakteri azalttığı tahmin edildi (Klimpel ve Fee, 1993). Bu da, dialkil sülfür tipi kollektör moleküllerinin dizaynına yardımcı olmuştur. Molekül yapı-aktiflik yaklaşımının incelenmesi, moleküldeki işlevsel gruplar ve onların apolar bileşenlerinin neden olduğu sterik etkileri belirleme olanağı da vermiştir. Bu etkiler, sonuç olarak, katı partiküllerin ıslatılabilirlik özelliklerini değiştirmeleri istenilen yüzey aktif maddelerin kollektör yada depresant olma özelliklerini belirlerler. Örneğin ariltiyofosfatlarda, monotiyo fonksiyonel grup seçici altın kollektörüken, ditiyofonksiyoneli kükürt ve altın kollektörü ve aynı zamanda mükemmel bir PbS (galen) kollektörüdür (Nagaraj, 1997). Alkil zincirli bir aril sübstitüenti ise, ditiyofosfatı zayıf bir PbS kollektörü yapar.

1.7. Kollektörler

Kollektör işlevi olduğu bilinen çok sayıda molekül olduğu halde, kullanılan ticari kollektörler son 20 yılda çok az değişmiştir. Flotasyon

kimyasının teorisini anlama yönünde önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Ancak yine de endüstride kullanılacak yeni kollektörlerin bulunması için temel prensiplerle yarı deneysel testlerin birleşimine ihtiyaç duyulmaktadır.

Yaygın bulunan metal katyonlarını içeren minerallerin etkin bir biçimde ayrılması için, mineral-seçici (spesifik) kimyasal reaktiflerin belirlenmesi veya dizaynının gerçekleştirilmesi zorunludur. Bu tür reaktiflere bir örnek oktil hidrokсамattır. Oktil hidrokсамat bakır yüzeyiyle yalnızca hidratlı bakır silikat minerali (cyrsocolla) ile şelat oluşturur, bakır sülfürle oluşturmaz.

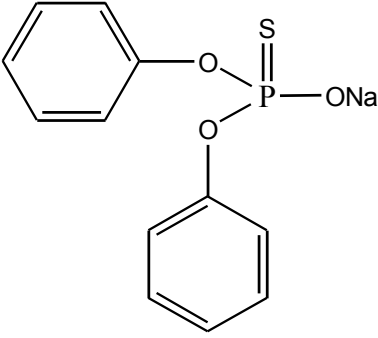
Güçlü metal ve mineral seçiciliğine sahip ve çok iyi kollektör özelliği olan yeni kimyasal reaktiflerin araştırılmasında, flotasyon araştırmacıları ve mühendisler, metallerle şelat oluşturan organik reaktiflerin seçiciliklerinin ve etkinliklerinin çok iyi olduğunu bulmuşlardır. Kollektör kimyasındaki gelişmelerin büyük çoğunluğu, şelat oluşturmak için gerekli iki tane elektron verici atoma sahip işlevsel grup içeren reaktiflerin bulunması yönündedir. Şelatlaşmanın gerçekleşmesi için molekül, metalle kapalı bir halka oluşturacak en az iki tane elektron verici atom içeren bir işlevsel gruba sahip olmalıdır. Şelat tipi kollektör molekülleri S, N, O ve daha az yaygın olarak P gibi, ligant atomlarını içeren işlevsel gruplara sahip olmalıdır. Daha sonra, heterohalkalı bir molekül oluşturacak şekilde iki yada daha fazla ligant atomuyla metale bağlanmalıdır. Şelatlaşma reaktifleri, şelat halkanın kapanmasını ve metal katyonuna bağlanmayı sağlayan elektron verici atomun türüne göre sınıflandırılırlar. S-S, S-N, N-N, N-O ve O-O gibi iki dişli ligantlar kollektör işlevi görürler. Şelat tipi kollektörler alışlagelmiş diğer kollektörlere alternatif olarak düşünülmektedir. Bazı istisnalar dışında, yeni ticari kollektörler şelat tipi kollektör ailesindedir.

1.7.1. Tiyo Kollektörleri

Tiyo kollektörleri, sülfür minerallerine karşı güçlü bir ilgiye sahip işlevsel grup içeren yüzey aktif moleküllerdir. Çünkü kükürt atomu karbona yada fosfora oksijenden daha iyi bağlanır. Günümüzde, sülfür minerallerinin flotasyonu için yaygın olarak kullanılan ve en çok bilinen tiyo kollektörü ksantattır (ya da

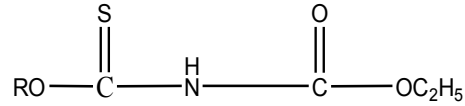
tiyoüreler ve merkaptobenzotiyazollardır. Çizelge1.1’de sülfür minerallerinin flotasyonunda günümüzde kullanılan ticari tiyo bileşikleri verilmiştir.

Çizelge 1.1. Yeni ticari sülfür minerali kolektörleri

Kollektör	Uygulamaları
<p>Dialkil monotiyo fosfat</p> $\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \text{---} \text{P} \text{---} \text{ONa} \\ \diagup \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \end{array}$	<p>Bakır ve altın cevherlerinde Bazik pH’da seçici altın flotasyonu sağlar</p>
<p>Diaril monotiyo fosfat</p> 	<p>Bakır ve altın cevherlerinde Bazik pH’da seçici altın flotasyonu sağlar</p>
<p>N-allil-O-alkil tiyonokarbamat</p> $\text{RO} \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \end{array} \text{---} \text{NHCH}_2 \text{---} \text{CH}=\text{CH}_2$	<p>Bakır ve çinko flotasyonunda Porfiril cevherinden bakır sülfür flotasyonunu sağlar.</p>

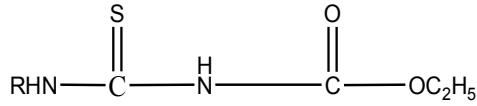
Etoksi karbonil alkil
tiyonokarbamat

Bakır sülfürler ve değerli metallerin
flotasyonunda, ayrıca piritten
kalkopiritin ayrılmasında kullanılır



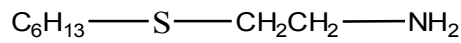
Etoksi karbonil alkil tiyoüre

Bakır sülfür ve değerli metallerin
flotasyonunda, ayrıca piritten
kalkopirit ve bakır aktif
sfalerit ayrılmasında kullanılır.



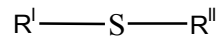
Alkil tiyoetil amin

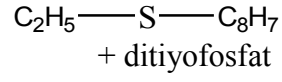
Kalkopirit, sfalerit ve değerli
metalleri içeren minerallerin
geri kazanımında kullanılır.



Dialkil sülfür

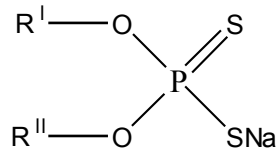
Piritten kalkopiritin ayrılmasında
kalkopirit, molibdenit ve
pentlanitin geri kazanımında
kullanılır.





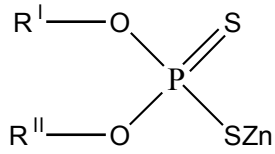
Serbest altın bulunduran kompleks altın cevherlerinin ve bakır sülfürlerin flotasyonunda kullanılır.

Asimetrik sodyum dialkil
ditiyofosfat



Cu-Zn cevherlerinden
kalkopiritin ayrılmasında kullanılır.

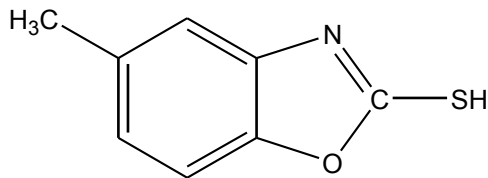
Porfiril, Cu-Mo cevherinden
molibdenitin geri kazanımında
kullanılır



Cu-Zn cevherinden sfaleritin
ayrılmasında kullanılır

R^{I} = izobutil, R^{II} = amil

5-metil-2-merkaptobenzooksazol



Cu-Pb-Zn karışık
sülfür cevherlerinin flotasyonunda

Tiyonokarbamatlar, tiyoüreler, tiyoeteraminler, mono ve ditiyofosfatlar, merkaptobenzotiyazollar ve bunların türevleri flotasyonda kullanılan ticari kollektörlerdir. Dialkil sülfür dışında bu kollektörlerin hepsi iki dişli şelatlaşma reaktifleridir ve metal-şelat halkasında en az bir tane kükürt atomu bulundurlar. Bakır sülfürlerin flotasyonu ve değerli minerallerin geri kazanımı bu yeni tiyo kollektörlerinin temel uygulama alanlarıdır. Asimetrik dialkil ditiyofosfatların sodyum ve çinko tuzları bakır sülfür minerallerine karşı alışılagelmiş diğer kollektörlerden çok daha iyi sonuçlar vermişlerdir. Alkoksikarbonil tiyonokarbamatlar ve tiyoüreler porfiril cevherinin flotasyonunda bakır sülfür minerallerine karşı çok iyi kollektör etkinliğine sahiptirler ve pirit flotasyonu için yüksek seçicilik gösterirler.

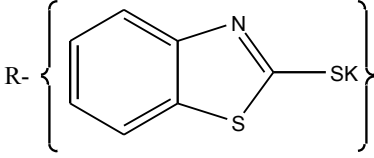
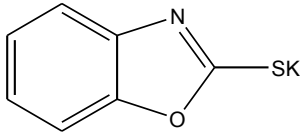
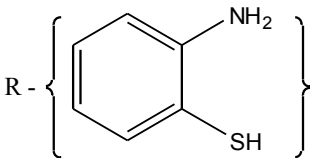
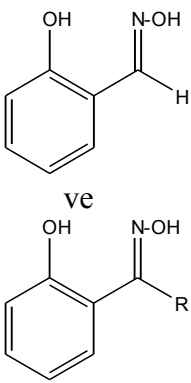
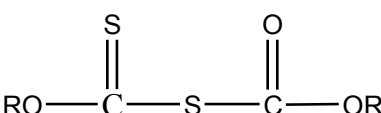
Kollektör türünün seçimi sülfür minerallerinin flotasyon performansında önemli etkilere sahiptir. Çizelge 1.1'de listelenmiş olan kollektörler iki grupta sınıflandırılabilir; suda çözünmeyen yüksüz kollektörler ve suda çözünen yüklü kollektörler. Suda çözünmeyen yüklü kollektörlere tiyonokarbamatlar ve dialkil sülfürler örnektir ve flotasyon pulpunun doğal pH'ında etkinlikleri en iyidir. Bu hidrofobik kollektörler kalkopirit, molibdenit, pentlandit ve serbest altın gibi doğal olarak yüzen minerallerin flotasyonunda kullanılır ve az miktarda kollektör eklenmesiyle optimum flotasyon sağlanır (Klimpel, 1999b). Ksantatlar ve mono-ditiyofosfatlar gibi suda çözünen yüklü kollektörler doğal olarak yüzen demir sülfür gibi türlerin flotasyonunu engellerler ve fazla miktarda kireçle birlikte bu kollektörlerin fazlaca eklenmesi gerekmektedir. Kalkosit, sfalerit, galen, temel metal sülfürleri ve pirit flotasyonunda yüklü kollektörler, yüksek pH'larda iyi performans gösterirler.

1.7.2. Ticari Olmayan Şelat Tipi Kollektörler

Yakın geçmişte bazı yeni şelat tipi reaktifler sentezlenmiş ve bunların sülfürlü ve sülfürsüz minerallerdeki kollektör özellikleri test edilmiş, fakat bunlar henüz flotasyon endüstrisinde kullanılmaya başlanmamıştır. Çizelge 1.2'de bazı

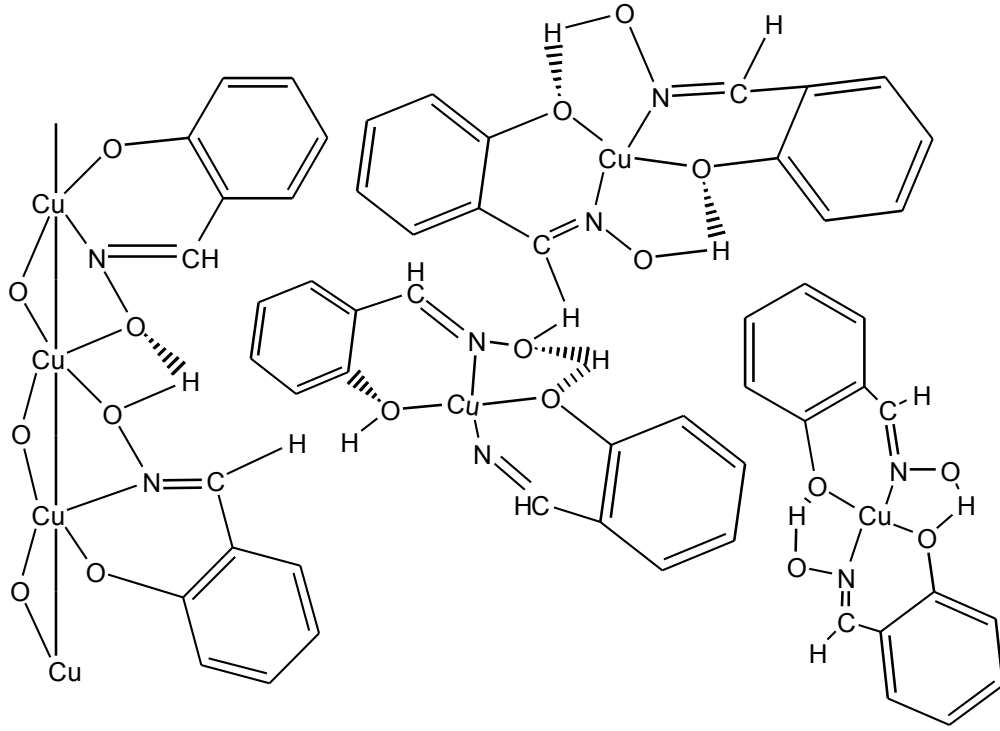
şelat tipi reaktifler, bunların moleküler yapıları ve kullanıldıkları alanlar listelenmiştir.

Çizelge 1.2. Yeni ticari olmayan şelat tipi kolektörler

Kolektörler	Uygulamaları
<p>Merkaptobenzotiyazol türevleri</p>  <p>Merkapto benzooksazol türevleri</p>  <p>Aminotiyofenol türevleri</p>  <p>Salisilaldoksim türevleri</p>  <p>Ksantojen format türevleri</p> 	<p>Kurşun ve çinko oksit cevherlerinin flotasyonunda kullanılır.</p> <p>Cu-Pb-Zn sülfür cevherlerinden kalkopirit flotasyonunda</p> <p>Bakır sülfür ve seçici pirit flotasyonunda kullanılır.</p> <p>Pb-Zn oksit cevherlerinin ve bakır oksit minerallerinin flotasyonunda kullanılır.</p> <p>Malakit, serüzit ve simitsonit flotasyonunda kullanılır.</p> <p>Bakır sülfürlerin flotasyonunda kullanılır.</p>

Bakır şelatları oluşturduğu bilinen merkaptobenzol türevleri, piritin atık olduğu Cu-Pb-Zn sülfür cevheri flotasyonunda kalkopirite karşı seçiciliği olan yeni kollektörler olarak keşfedilmiştir (Marabini, 1993). Bu şelatlaşma reaktifleri, karbon atomuna bağlanmış S ve N atomlarıyla bakır yüzeyine bağlanarak sülfür mineralleriyle 4 'lü bakır şelatı oluştururlar. Ortamdaki piritle etkileşmediği yalnızca bakır sülfüre karşı seçici olduğu bulunan diğer N-S iki dişli liganları da süstitüe tiyoürelendir (Ackerman, 1999).

Bakır oksit minerallerinin direkt flotasyonu için 5-n-butoksi -2-aminotiyofenolün potasyum tuzu sentezlenmiş ve hidratlı bakır silikat minerali kollektörü olarak etkinliği test edilmiştir (Barbaro, 1997). Sıradan tiyo kollektörleri kurşun ve çinko oksit mineralleri ile iyi bir biçimde etkileşemez. Kurşun şelatı oluşturan merkaptobenzotiyazol işlevsel grubu ve aromatik halkaya 6 konumunda eter oksijeniyle bağlı alkil zinciri içeren yeni reaktif molekülleri, serüzitin ($PbCO_3$) direkt flotasyonunda çok iyi kollektör özelliği gösterir (Marabini, 1989). Bu moleküler yapı, kurşunla seçici olarak şelat oluşturan bir tane işlevsel grup, hidrofobikliği artıran bir alkil zinciri ve alifatik zincirin halkaya bağlanmasını sağlayan bir oksijen atomunun birleşmesiyle oluşur. Oksijen atomunun varlığı molekülün sudaki çözünürlüğünü arttırır. Ana ve yan zincirlerde süstitüe alkil grupları içeren salisilaldoksim (SALO) türevleri sentezlenmiş ve malakit, serüzit ve simitsonit ($ZnCO_3$) minerallerine karşı kollektör özellikleri incelenmiştir. SALO türevlerinin moleküler yapısı serüzit ve simitsonitin flotasyonunu etkilediği fakat malakit flotasyonunda bir etkisi olmadığı için SALO kollektörleriyle bu üç mireralin seçici bir şekilde ayrılması mümkün değildir. Bakır oksit mineralinin flotasyonunda SALO'nun nasıl bir işleve sahip olduğu Şekil 1.5'de gösterilmiştir.

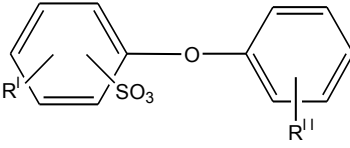
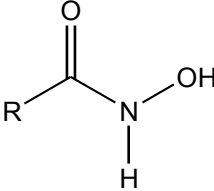


Şekil 1.5 Bakır Oksit mineralinin flotasyonunda SALO'nun işlevi

1.7.3. Tiyo Olmayan Kollektörler

Son yıllarda tiyo olmayan (kükürt içermeyen) kollektörlerle ilgili gelişmeler çok azdır ve sadece birkaç kimyasal grubu sülfürsüz minerallerin flotasyonunda kullanılabilir. Bunun sonucunda yağ asitleri, aminler ve petrol sülfonatları gibi reaktifler günümüzde flotasyon endüstrisinde sülfürsüz minerallerin flotasyonu için kullanılır. Daha sonraları bulunan kollektörler ise alkil hidroksamatlar, sülfosüksinamidler, alkil fosfatlar, fosfonik asitler ve amfoterik kollektörlerdir. Ancak bunların özellikle son 20 yıldaki uygulama alanları sınırlıdır (Nagaraj, 1999). Çizelge 1.3 sülfürsüz mineraller için iki yeni ticari kollektörle ilgili bilgi vermektedir.

Çizelge 1.3. Ticari sülfürsüz minerallerin kolektörleri

Kollektör	Uygulamaları
Alkil diaril oksit monosülfonat 	Seçici oksit mineralleri flotasyonu
Alkil hidroksamat 	Kaolinden renkli safsızlıkların (TiO ₂) uzaklaştırılmasında

Alkil diariloksit monosülfonatlar, oksitlerin flotasyonunda sıradan karboksilli grup içeren kolektörlere göre üstün özelliklere sahiptir. Örneğin, bu kolektörlerde belirli pH aralığında çalışılması gibi bir sınırlama yoktur. Hidroksamatların kaolin flotasyonundaki başarısından sonra bu grup moleküller ticari kolektörler olarak kullanılmaya başlanmıştır (Yoon ve Hilderbrand, 1986). Bunların, kaolindeki TiO₂ gibi renkli safsızlıkların uzaklaştırılmasında kullanılmaya başlanması sülfürsüz minerallerin flotasyonundaki önemli ilerlemelerden biridir.

Hidroksamatların kullanımı renkli safsızlıkları uzaklaştırılması için yıllardır kullanılan yağ asitlerine göre pek çok avantaja sahiptir. Mesela kaolin flotasyonu için gerekli hidroksamat miktarı diğer kolektörlere göre çok azdır ve hidroksamatların köpürtücü özelliğinden dolayı flotasyonda köpürtücü kullanmaya ihtiyaç duyulmayabilir (Willis, 1999).

1.8. Oksimlerin Flotasyon Kollektörü Olarak Etkinliği İle İlgili Daha Önce Yapılmış Çalışmalar

Yıllardır pekçok molekülün flotasyon kollektörü olarak etkinliği deneysel olarak araştırılmıştır. Bu çalışmalara ve yeni kollektörlere olan ihtiyaç günümüzde de devam etmektedir. Özellikle şelat oluşturan kollektörlerin seçiciliklerinin yüksek olması ve metallerle oluşturdukları bileşiklerin daha kararlı olması, araştırmacıları bu moleküllere yönlendirmiştir. Oksimler de şelat oluşturan kollektör türüne bir örnektir. Dolayısıyla, oksimlerin de kollektör olarak etkinliğine yönelik pekçok deneysel çalışma yapılmıştır.

Oksimlerin kollektör olarak etkinliğinin incelenmesi 1939 yılında Dewitt tarafından yapılan çalışmalar kadar eskiye dayanır. Daha sonra hidroksi oksimleri, bakır spesifik kollektörler olarak mineral zenginleştirme işlemlerinde kullanılmıştır (Nagaraj ve Somasundaran, 1979). Marabini, alifatik-aromatik gruplar ile alkoksi-aromatik hidrokarbon zincirleri içeren yeni sentetik şelat reaktiflerini kollektör olarak kullanmıştır. Bu çalışmaları sonucunda, moleküllerin kollektör etkinliği için önemli yapısal gereklilikler önermiştir. Örneğin; benzen halkasındaki alkil veya alkoksi grubu elektron verici hetero atomun karşısında bulunmalıdır (Marabini, 1991). Morley, ortohidroksi ariloksimlerinin organik geçiş metali komplekslerinde, elektronik ve yapısal etkilerle ilgili bazı araştırmalar yapmıştır. Morley ayrıca, salisilaldoksim molekülü ve onun bakır şelatlarının kristallografik çalışmalarını yapmıştır (Morley, 1987). Bis(salisilaldoksimato N, O) bakır(II) kompleksleri için kristallografik çalışmalar, N-O bağ uzunluğunun, azot atomuna bağlı süstitüentten bağımsız olarak, $2.7 \pm 0.01 \text{ \AA}$ değerinden fazla değişmediğini göstermiştir. Syal, salisilaldoksim (SALO) molekülünün farklı metal komplekslerinin IR spektrumlarını çalışmıştır (Syal, 1973). SALO molekülünün demir(II), kobalt(II), nikel(II), bakır(II) ve çinko metalleri ile yaptığı kompleksler Luo tarafından çalışılmıştır. Bu çalışmalar, SALO molekülünün bu metallerle hem 1:1 hem de 1:2 komplekslerini oluşturduğunu göstermiştir (Luo, 1985). Agarwal ve arkadaşları, salisilaldoksim ve o-hidroksi naftaldoksim moleküllerinin bazı divalent 3d metal iyonları ile

oluşturduğu komplekslerin manyetik ve spektroskopik özelliklerini çalışmışlardır (Agarwal, 1984).

1.9. Bu Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Şelat oluşturan bileşiklerin, flotasyon işleminde kullanılan kollektörlerden en önemlisi ve en çok çalışılanı olduğuna daha önce değinildi. Bu moleküllerin etkinliklerinin iyi bilinmesi kuşkusuz, flotasyon için son derece önemlidir. Ancak, bu konu ile ilgili yıllardır pek çok deneysel çalışma yapılmasına rağmen, teorik çalışmalar son derece sınırlıdır. Flotasyon işleminin ve kullanılan reaktiflerin son derece pahalı olması, bu alanda teorik çalışmaların önemini artırır. Bu çalışmanın amacı da, önemli kollektör çeşitlerinden olan hidroksil oksim moleküllerinin etkinliğini teorik olarak açıklamaktır. Bir hidroksil oksim olan salisilaldoksim bileşiğinin farklı noktalarına, alkil ve alkoksil gruplarının bağlanmasıyla oluşan salisilaldoksim (SALO) türevlerinin flotasyon kollektörü olarak etkinliklerini araştırmak, ayrıca bu bağlı grupların kollektör etkinliğini ne şekilde değiştirdiğini teorik olarak göstermek de bu çalışmanın kapsamındadır. SALO türevleri flotasyon işlemi dışında, biyoaktif ligant olarak da önemli bir uygulama alanına sahiptir. Farklı oksim türevleri ve bunların metal kompleksleri ilaç yapımında, enzim inhibitörü olarak ve nitrojen oksit sentezinde ara ürün olarak kullanılır (J. Georgieva, 2006). Örneğin, bazı asetofenon oksim türevleri, mantarlar ve gram-pozitif bakterilere karşı antimikrobiyal etkinliğe sahiptir (L. Rajabi, 2005). Dolayısıyla bu çalışmanın sonuçları yalnız flotasyon işlemi için değil, biyokimya açısından da önemli olacaktır.

2.YÖNTEM ve TEKNİKLER

2.1.Moleküler Orbital Teorinin Temelleri

Moleküler orbital teoriiyi iyi kavrayabilmek için kuantum mekaniğinin temel özelliklerini iyi bilmek gerekir. Kuantum mekaniği, bütün kimyasal sistemler için Ψ ile gösterilen bir dalga fonksiyonu olduğunu ve bu dalga fonksiyonunun uygun bir işlemciyle (fonksiyonla) sistemin gözlenebilir bir özelliğine dönüştürülebileceğini söyler. Bu matematiksel olarak ifade edilir;

$$\nu\Psi = e \Psi \quad [2.1]$$

şeklinde olur. Burada, ν operatör (işlemci) ve e ise sistemin bir özelliğini belirten skaler bir değerdir. Denklem bir matris denklemdir ve Ψ özdeğer fonksiyonu, e ise bu fonksiyonun özdeğeridir. Denklemde Ψ , N elementli bir sütun matrisi iken ν , NxN elementli bir kare matris ve e de skaler bir sabittir.

2.1.1. Hamiltonian İşlemcisi

Eşitlik [2.1]'deki gibi bir denklemden, sistem enerjisi E'yi bir özdeğere dönüştüren işlemciye Hamiltonian işlemcisi denir.

$$H \Psi = E \Psi \quad [2.2]$$

Bu denkleme Schrödinger denklemi denir. Hamiltonian işlemcisi sistemin toplam enerjisine beş ayrı katkıyı hesaba katar. Bunlar; elektronların kinetik enerjisi, çekirdeklerin kinetik enerjisi, elektronlarla çekirdekler arasındaki çekim potansiyeli, elektron-elektron itmeleri ve çekirdek-çekirdek itmeleri. Hamiltonian işlemcisi matematiksel olarak ifade edilirse aşağıdaki denklem elde edilir:

$$H = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 - \sum_i \sum_k \frac{Z e^2}{r_{ik}} - \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{k < l} \frac{Z^2 e^2}{r_{kl}} \quad [2.3]$$

Burada, i ve j elektronları, k ve l çekirdekleri, \hbar Planck sabitinin 2π 'ye bölünmüş değerini, m_e elektronun kütlesini, m_k çekirdeğin kütlesini, ∇ Laplacian işlemcisini, e elektronun yükünü, Z atom numarasını ve r_{ab} ise a ve b parçacıkları

arası uzaklığı belirtir. Dikkat edilirse, Hamiltonian işlemcisi kinetik enerji ve potansiyel enerji terimlerinin toplamından oluşmuştur.

$$H = T + V \quad [2.4]$$

Potansiyel enerji terimleri (son üç terim) klasik mekanikteki gibi ifade edilir. Ancak kinetik enerji terimi, kinetik enerji işlemcisinin bir özdeğeri olarak ifade edilir.

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad [2.5]$$

Verilen bir molekül için eşitlik (2.2)'deki gibi herbiri farklı E özdeğerlerini veren pekçok Ψ özdeğer fonksiyonu mevcuttur. Yani, E_i özdeğerine sahip Ψ_i 'lerden oluşan tam bir küme vardır. Bu dalga fonksiyonları ortonormaldir.

$$\int \Psi_i \Psi_j = \delta_{ij} \quad [2.6]$$

Burada, δ_{ij} Kronecker delta olarak tanımlanır ve $i=j$ olduğunda 1, $i \neq j$ olduğunda ise 0 değerini alır. Ortonormal kelimesi aslında iki özelliği birden belirtir. “Ortogonal” kelimesi, eşitlik [2.6]'daki integralin $i \neq j$ olduğunda sıfıra eşit olduğunu, “normal” kelimesi ise $i=j$ olduğunda integralin 1'e eşit olduğunu belirtir. Gösterimi kolaylaştırmak için bütün çoklu integraller 3 boyutlu hacim elemanı dr boyunca tek bir integral olarak gösterilir.

$$\int \Psi_i \Psi_j = \delta_{ij} \quad [2.7]$$

Eşitlik [2.2] belirli bir Ψ_i değeri için yazılır ve eşitliğin sol tarafı Ψ_j ile çarpılıp integral alınır;

$$\int \Psi_j \int \Psi_i \Psi_j = \int \Psi_j E_i \Psi_i \quad [2.8]$$

olur. E skaler bir değer olduğu için integralin dışına alınır ve eşitlik

$$\int \Psi_j E_i \Psi_i = E_i \int \Psi_j \Psi_i = E_i \delta_{ij} \quad [2.9]$$

haline dönüşür.

2.1.2. Varyasyon İlkesi

Kuantum mekaniği uygulamalarının genişliği, eğer bir moleküler dalga fonksiyonu varsa, eşitlik [2.8]'de ki Hamiltonian gibi uygun bir işlemci seçerek molekülün fiziksel bir özelliğini hesaplanabilmesini sağlamasından kaynaklanır. Maalesef bu eşitliklerin hiçbiri ortonormal bir moleküler dalga fonksiyonu kümesi sağlamaz. Fakat, işlemcisi Hamiltonian olan, uygun elektronik ve çekirdek koordinatlarına sahip, keyfi bir ϕ dalga fonksiyonu seçilebilir. Tam bir ortonormal Ψ_i dalga fonksiyonu kümesi tanımlandığı için, ϕ fonksiyonunun Ψ_i dalga fonksiyonlarının doğrusal bileşimi olması gerekir.

$$\phi = \sum_i c_i \Psi_i \quad [2.10]$$

Henüz herbir Ψ_i değerleri bilinmediği gibi c_i katsayıları da bilinmiyor. ϕ 'nin normallik koşulu katsayılar için bazı kısıtlamalar getirir;

$$\begin{aligned} \int \phi^* \phi &= \int \left(\sum_i c_i^* \Psi_i^* \right) \left(\sum_j c_j \Psi_j \right) \\ &= \sum_{ij} c_i^* c_j \int \Psi_i^* \Psi_j \\ &= \sum_{ij} c_i^* c_j \delta_{ij} \\ &= \sum_i |c_i|^2 \end{aligned} \quad [2.11]$$

ϕ dalga fonksiyonuna karşılık gelen enerji hesaplanırsa;

$$\begin{aligned} \int \phi^* \hat{H} \phi &= \int \left(\sum_i c_i^* \Psi_i^* \right) \hat{H} \left(\sum_j c_j \Psi_j \right) \\ &= \sum_{ij} c_i^* c_j \int \Psi_i^* \hat{H} \Psi_j \\ &= \sum_{ij} c_i^* c_j H_{ij} \\ &= \sum_i |c_i|^2 E_i \end{aligned} \quad [2.12]$$

olur.

Böylece, seçilen ϕ 'ye karşılık gelen enerji, c_i katsayılarından bulunabilir (aynı zamanda Ψ_i 'nin ortonormal kümesiyle oluşan ϕ ve karşılık gelen E_i 'ler de bulunabilir). Bulunan E_i enerjileri kümesinde bir tane en düşük değere sahip E_0 olmalı. Bu enerji değerine temel hal enerjisi denir ve değeri de E_0 olarak alınır; eşitlik [2.11] ve [2.12]'yi birleştirerek aşağıdaki ifade yazılabilir;

$$\int \int \dots [2.13]$$

Katsayıların gerçel sayılar oldukları kabul edilirse, c_i^2 sifıra eşit veya sıfırdan büyük olmalıdır. Ayrıca $(E_i - E_0)$ değeri de sifıra eşit veya sıfırdan büyük olmalıdır. Dolayısıyla;

$$\int \int \dots [2.14]$$

$$\int \int \dots [2.15]$$

olur (eğer dalga fonksiyonu, ϕ , normalize ise, eşitlik [2.15]'de payda 1 değerini alır).

2.1.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Gerçekte doğru dalga fonksiyonunu göstermek son derece zordur; çünkü bütün parçacıkların (elektronlar ve protonlar) birbirleriyle olan etkileşimlerinin de hesaba katılması gerekir. Eşitlik [2.3]'deki Hamiltonian, tüm bu etkileşimleri (çekme, itme terimleri) gösterir. Bu haliyle denklemini çözmek çok zor olduğu için bazı yaklaşımlar geliştirilmiştir.

Born-Oppenheimer yaklaşımının temeli, çekirdek ve elektron hareketlerinin birbirinden ayrılmasına dayanır. Çekirdeğin (protonun) kütlesi elektronun kütlesinin yaklaşık 1800 katı olduğu için elektronlara göre çok daha yavaş hareket eder. Bu durumda çekirdek elektronlara göre hareketsiz kabul edilebilir. Schrödinger denklemini çözülürken, hamiltonian işlemcisi, çekirdek koordinatlarına bağlı bir denklemlerle elektron koordinatlarına bağlı bir denkleme ayrılabilir.

$$\hat{H} = \dots + \dots + \dots + \dots + \dots \quad [2.16]$$

Eşitlik [2.16]'da $T_{\text{ç}}=0$ alınabilir (Çekirdek elektronlara göre hareketsiz kabul edilir). Çekirdeğin sabit bir konumu için $V_{\text{çç}}$ sabit kabul edilerek denklem çözüldükten sonra sonuca eklenir. Bu durumda elektronik Hamiltonian aşağıdaki hale gelir:

$$\hat{H} = -\sum_i \dots \sum_k \sum_i \dots \sum_j \sum_{i>j} \dots \quad [2.17]$$

Çekirdek-çekirdek itme terimi;

$$V_{\text{çç}} = \sum_k \sum_{l>} \dots \quad [2.18]$$

olur (çekirdek konumları sabit olduğu sürece sabittir). Bu durumda elektronik Schrödinger denklemi;

$$(\hat{H} + \dots) \psi_{\dots} = \dots \psi_{\dots} \quad [2.19]$$

şeklinindedir. Elektronik Schrödinger denkleminin özdeğeri “elektronik enerji” olarak tanımlanır.

2.1.4. Atomik Orbitalerin Doğrusal Bileşimi (AODB)

Dalga fonksiyonunu bulmak için rastgele belirlenen dalga fonksiyonlarından oluşan bir tam küme oluşturulur ve en doğru dalga fonksiyonunu bulmak için de her bir dalga fonksiyonunun özdeğeri olan enerji değerinin küçüklüğüne bakılır. En küçük enerji değerini veren dalga fonksiyonu en iyi olarak tanımlanır ve bu dalga fonksiyonunun diğer özelliklerine de diğer işlemcilerle bakılır. Fakat burada sorulması gereken soru, bir matematiksel fonksiyonun uygun dalga fonksiyonunu oluşturmak için nasıl seçileceğidir. Bu soru matematikte sıklıkla sorulan bir sorudur. Yani rastgele bir fonksiyon nasıl daha uygun fonksiyonların bileşimiyle gösterilebilir? Burada daha uygun (daha iyi) denilen fonksiyonlar temel set diye tanımlanır.

Sistemin bir elektron ve bir çekirdekten oluştuğu varsayalım. Bu durumda dalga fonksiyonunu tanımlamaya ihtiyaç kalmazdı. Yapılması gereken, eşitlik [2.19]'un tam çözümünü bulmak olurdu. Bu durumda belirlenen özdeğer fonksiyonları, hidrojen tipi atomik orbitallere benzer: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, vs. Fakat daha karmaşık moleküler orbitaller çizilecekse, bu atomik orbitallere ihtiyaç olacaktır. Eşitlik [2.10]'da rastgele seçilen dalga fonksiyonu, doğru dalga fonksiyonlarının doğrusal bileşimi olarak ifade edilmiş

$$\Phi = \sum_{i=1}^N \phi_i \quad [2.20]$$

Burada, Φ moleküler dalga fonksiyonunu, ϕ_i ise atomik dalga fonksiyonunu gösterir. N tane ϕ_i dalga fonksiyonu kümesine temel set denir (eğer a_i 'ler lineer bağımsızsa, yani eşitlik 2.20 sıfıra eşitse) ve herbir ϕ_i dalga fonksiyonu a_i katsayılarıyla bağlantılıdır. Bu ifadeye atomik orbitallerin doğrusal bileşimi denir.

Eşitlik [2.20]'de temel setin konumu hakkında herhangi bir bilgi yoktur. Yani orbitallerin atomun merkezinde mi konumlandığı yoksa başka bir şekilde mi tanımlandığı belirtilmemiştir. Bu ifade dalga fonksiyonunu sadece bir matematik fonksiyonu olarak ele alır.

Hatırlanırsa dalga fonksiyonunun karesi olasılık yoğunluğunu verir. Yani bir bakıma, dalga fonksiyonu, elektronun bulunma olasılığının yüksek veya düşük olduğu noktaları gösteren bir harita gibidir. Bu durumda baz fonksiyonunda elektronun bulunma ihtimalinin yüksek olduğu noktaları gösterecek şekilde seçilir. Örneğin, bir hidrojen atomunun bir karbon atomuyla yaptığı bağı göstermek için doğrultusu bağ eksenini boyunca uzanan bir p orbitali seçilir. Bu durumda elektron yoğunluğunun bağ eksenini boyunca daha fazla olduğu gösterilmiş olur. Buna karşın küresel simetrik s orbitallerini bağ eksenini boyunca çizerekte elektron yoğunluğu gösterilebilir. Bu da uzayda elektron yoğunluğunun daha doğru bir şekilde gösterilmesini sağlar.

Dikkat edilirse, eşitlik [2.20]'deki toplamda N sayısı, bir üst sınırı ifade eder. Yani sonsuz sayıda temel set yoktur. Fakat ne kadar çok baz fonksiyonu varsa, doğru moleküler orbitale o kadar yaklaşılr.

2.1.5. Seküler Eşitlik

Tahmini dalga fonksiyonunun enerjisini hesaplamak için eşitlik [2.15] ve [2.20] kullanılır.

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi \, d\tau}{\int \psi^* \psi \, d\tau} \\
 &= \frac{\sum_{ij} \int \psi_i^* \hat{H} \psi_j \, d\tau}{\sum_{ij} \int \psi_i^* \psi_j \, d\tau} \\
 &= \frac{\sum_{ij} H_{ij}}{\sum_{ij} S_{ij}}
 \end{aligned} \tag{2.21}$$

Burada pay ve paydadaki integraller için, H_{ij} ve S_{ij} kısaltmaları kullanıldı. Bu matris elemanlarının çözümü daha zordur; çünkü, atomik orbital temel setleri ortonormal değildir. Eşitlik [2.21]'de H_{ij} rezonans integrali ve S_{ij} ise örtüşme integralidir. Örtüşme integrali fiziksel olarak, benzer fazlı iki baz fonksiyonunun uzayda ne derece örtüştüğünün bir göstergesidir. Rezonans integralini tanımlamak o kadar kolay değildir. Ancak, büyük örtüşme integrali veren orbitallerin rezonans integrallerinin de büyük olacağı söylenebilir. H_{ii} rezonans integrali ele alınırsa, i baz fonksiyonuyla gösterilen tek bir elektronun enerjisidir.

Varyasyon ilkesine göre, bir elektronun “gerçek” temel-hal dalga fonksiyonuna yaklaşıldıkça daha düşük enerji değerleri elde edilir. Dolayısıyla, bir temel set seçildiği zaman baz fonksiyonunun bütün olası doğrusal bileşimleri için enerjiyi minimumlaştıran a_i katsayılarına ulaşılmak istenir. Matematikten

bilindiği gibi, bir fonksiyonun minimum olabilmesi için fonksiyonun bütün serbest değişkenlerine göre türevinin sıfır olması gerekir.

$$\frac{\partial}{\partial} - \quad \forall \text{ için} \quad [2.22]$$

Eşitlik [2.22]'deki kısmi türev eşitlik [2.21]'e uygulanır. Denklemin sağlanması için toplam N tane değişken için, N tane a_k 'ya bağlı denklem elde edilir. Bu durumda;

$$\sum_{i=1}^N \dots = \quad \forall \text{ için} \quad [2.23]$$

olur. Bu N tane eşitlikten oluşan denklem kümesi, N tane bilinmeyen (a_i katsayıları) içerir. N bilinmeyenli N tane denklemi çözmek için bilinmeyenlerin (a_i) katsayılarının (bu durumda $H_{ki}-ES_{ki}$) oluşturduğu determinantın sıfıra eşit olması gerekir. Yani;

$$\begin{vmatrix} H_{11} - & - & - & - \\ H_{21} - & - & - & - \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N1} - & - & - & - \end{vmatrix} = \quad [2.24]$$

Eşitlik [2.24]'e seküler eşitlik denir. Bu denklemlerin N tane E enerjisi değerini veren kökü vardır. Yani burada; N tane E_j enerjisi bulunmalıdır. Bu N tane E değerlerinin bazıları birbirine eşit olabilir, bu durumda yozlaşmış (dejenere) enerjileri verir. Ayrıca bu E_j değerlerini eşitlik [2.23]'de yerine koyularak a_{ij} katsayıları da hesaplanabilir. Bu katsayılar verilen temel set için, optimum dalga fonksiyonunun bulunmasını sağlar.

$$\Phi_j = \sum_{i=1}^N \quad [2.25]$$

Tek elektronlu bir sistemde, en düşük enerjili moleküler orbital “temel hal” ve yüksek enerjili orbitaller ise “uyarılmış hal” olarak tanımlanır. Bu orbitaller farklı moleküler orbitaller olduklarına göre farklı baz fonksiyonu katsayılarına sahiptirler.

Bir moleküler sistemin optimum dalga fonksiyonunu bulmak için aşağıdaki basamaklar takip edilir:

- 1) N tane baz fonksiyonundan oluşan bir tam küme (set) seçilir.
- 2) Bu baz fonksiyonlarından oluşan N^2 tane H_{ij} ve S_{ij} değerleri bulunur.
- 3) Seküler determinant kullanılarak, seküler eşitliğin N tane E_j kökleri bulunur.
- 4) E_j 'nin N tane değeri için eşitlik [2.23]'deki lineer seti çözülerek bu moleküler orbital için a_{ij} temel set katsayıları bulunur.

Bu işlemlerle bulunan bütün MO'lar ortogonaldır.

2.1.6. Hückel Yöntemi

Hückel Yöntemi, 1930 yılında Erich Hückel tarafından doymamış ve aromatik hidrokarbonların π -elektronlarıyla ilgili temel bilgiler için geliştirilmiştir. Atomik orbitallerin çizgisel bileşiminden oluşan moleküler orbitaller m_l kuantum sayısına göre (0,1,2,...) σ , π , δ ,... vb şeklinde isimlendirilir. Bir π -MO bağ eksenini boyunca antisimetrik moleküler orbital, σ -MO ise bağ eksenine göre simetrik olan moleküler orbitaldir. Hückel yaklaşımının temeli ise, σ ve π elektronlarının ayrılabilir olduğu fikrine dayanır. Yani toplam enerji σ ve π -elektronlarının enerjileri toplamı olarak gösterilebilir.

$$E_{\text{Top}} = E_{\pi} + E_{\sigma} \quad [2.26]$$

Dolayısıyla bu yaklaşıma göre, toplam dalga fonksiyonu σ ve π -elektronlarının dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde yazılır. Hamiltonian işlemcisi de σ ve π Hamiltonian işlemcilerinin toplamı şeklinde ifade edilir.

$$\Psi_{\pi} = \Psi_{\sigma} + \Psi_{\pi} \quad [2.27]$$

$$\hat{H}(1,2,\dots,n) = \dots + \dots + \dots \quad [2.28]$$

Hatırlanırsa, Schrödinger denkleminde, Hamiltonian işlemcisi elektron-elektron itmelerini gösteren bir terim içermekteydi. Hamiltonian işlemcisi eşitlik [2.28]'deki gibi yazılırsa, σ -elektronlarıyla π -elektronları arasındaki itme terimini içermediği için doğru Hamiltonian olmaz. Ama Hückel yöntemi yaklaşık bir yöntemdir ve Schrödinger denkleminin tam çözümüyle ilgilenmez. Bu yöntem, π -

elektronlarının yük dağılımları ve π orbitalleri arasındaki tepkimelerle ilgili çok yararlı bilgiler verdiği için organik kimyada vazgeçilmez bir yöntemdir.

Atomik orbitallerin çizgisel bileşiminin varyasyon ilkesiyle uygulamasının daha iyi anlaşılması için Hückel yönteminin uygulamasından biraz bahsetmek gerekir. Daha önce seküler determinantın (eşitlik 2.24), enerjinin a_k katsayısına göre kısmi türevinin alınmasıyla elde edildiği anlatılmıştı. Hückel yöntemiyle bu determinantın çözümü aşağıdaki şekildedir:

- 1) H_{ii} , karbonun π orbitali üzerindeki bir elektronun enerjisini verir. Tüm H_{ii} integralleri eşit kabul edilir, $H_{ii}=\alpha$ alınır. Bu integral hesaplanmaz (basit Hückel).
- 2) Eğer atom i ve atom j birbirleriyle komşu ise $H_{ij}=\beta$ olarak yazılır ve komşu atomlardaki orbitallerin birbirleriyle etkileşim enerjisini verir. Eğer i ve j atomları komşu değilse $H_{ij}=0$ olur.
- 3) Örtüşme matrisi;

$$S_{ij} = \delta_{ij}$$

şeklinde tanımlanır. Dolayısıyla herhangi bir karbon atomunun 2p orbitalinin kendisiyle örtüşmesi 1'i, başka bir p orbitaliyle örtüşmesi 0'ı verir. Yani; eğer $i=j$ ise $S_{ij}=1$, $i \neq j$ ise $S_{ij}=0$ alınır.

2.1.7. Hartree Çarpım Dalga Fonksiyonu

Schrödinger denklemini tek-elektron Hamiltonianını kullanarak biraz daha detaylı incelemek gerekir. Hamiltonian işlemcisindeki terimler, bir elektronunun kinetik enerjisi ve çekirdek-elektron çekim potansiyeli olduğu için Hamiltonian işlemcisi “ayrılabilir” dir denir ve

$$H = \sum_{i=1}^N h_i \quad [2.29]$$

şeklinde yazılır. Burada N elektron sayısı ve h_i 'de tek-elektron Hamiltonian işlemcisidir.

$$h_i = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{k=1}^M \frac{1}{r_{ik}} \quad [2.30]$$

Eşitlik [2.30]'da M çekirdek sayısını gösterir.

Tek-elektron Hamiltonian'ının özdeğer fonksiyonu, tek-elektron Schrödinger denklemini sağlamalıdır.

$$h_i \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad [2.31]$$

Eşitlik [2.29]'daki Hamiltonian ayrılabilir olduğu için, çok elektron özdeğer fonksiyonları tek-elektron özdeğer fonksiyonlarının çarpımı şeklinde yazılabilir.

$$\Psi_{i_1, i_2, \dots, i_N} = \Psi_{i_1} \Psi_{i_2} \dots \Psi_{i_N} \quad [2.32]$$

Eşitlik [2.31]'deki gibi bir dalga fonksiyonu “Hartree Çarpım” dalga fonksiyonu olarak tanımlanır.

$$\begin{aligned} H \Psi_{i_1, i_2, \dots, i_N} &= \Psi_{i_1} \Psi_{i_2} \dots \Psi_{i_N} \\ &= \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{k=1}^M \frac{1}{r_{ik}} \right) \Psi_{i_1} \Psi_{i_2} \dots \Psi_{i_N} \\ &= \varepsilon_{i_1} \Psi_{i_1} \Psi_{i_2} \dots \Psi_{i_N} + \varepsilon_{i_2} \Psi_{i_1} \Psi_{i_2} \dots \Psi_{i_N} + \dots + \varepsilon_{i_N} \Psi_{i_1} \Psi_{i_2} \dots \Psi_{i_N} \\ &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \Psi_{i_1} \Psi_{i_2} \dots \Psi_{i_N} \end{aligned} \quad [2.33]$$

Bu ifadeden anlaşılacağı gibi çok-elektron dalga fonksiyonu, tek-elektron dalga fonksiyonunun enerji özdeğerlerinin toplamıdır. Eğer bütün Ψ dalga fonksiyonları normalize ise $\Psi_{H\check{C}}$ 'de normalizedir. ($|\Psi_{H\check{C}}\rangle = |\Psi_{i_1}\rangle |\Psi_{i_2}\rangle \dots |\Psi_{i_N}\rangle$)

2.1.8. Hartree Hamiltonianı

Eşitlik [2.29] ve [2.30]'da verilen Hamiltonian, elektronlar arası etkileşim terimini içermediğinden yetersizdir. Çünkü bu hesaplamalar sadece, elektronların kinetik enerjisine ve çekirdek-elektron etkileşimine değil, bütün elektronların

birbirleri arasındaki ikili etkileşimlerine de bağlıdır. Bu durumda doğru Hamiltonianı kullanarak enerji hesaplamak için Hartree Çarpımı dalga fonksiyonunun ne gibi bir faydası olduğu sorulabilir. Amaç, $\langle \Psi_{\dots}, \Psi_{\dots} \rangle$ değerini minimize edecek Ψ orbitalerini bulmaktır. Varyasyon hesabı uygulanarak, her bir Ψ_i orbitalinin kendi h_i işlemcisinin özdeğer fonksiyonu olduğu gösterilebilir. h_i aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$h_i = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{k=1}^N \frac{1}{r_{ik}} \quad [2.34]$$

Bu ifadede son terim bütün dolu orbitallerdeki j elektronların etkileşim potansiyelidir.

$$V_{ij} = \sum_{j \neq i} \int \rho_j \frac{1}{r_{ij}} \quad [2.35]$$

Burada ρ_j , j elektronu için yük yoğunluğudur. Eşitlik [2.34]'deki elektron-elektron itme terimi olan son terim elektron-çekirdek çekim potansiyeli olan ikinci terime oldukça benzer. Aralarındaki fark, ikinci terimde çekirdek nokta yük kabul edilirken, son terimde elektronların yükü, tüm uzaya yayıldığı için, dalga fonksiyonu aracılığıyla integral alınarak hesaplanır. $\rho_j = \psi_j^2$ olduğu için önce her bir Ψ hesaplanmalıdır. Bunu gerçekleştirmek için 1928 yılında Hartree “self consistent field” (SCF), yani; kendi içinde tutarlı alan modelini öne sürmüştür. SCF yönteminin ilk basamağı olarak, bütün dolu moleküler orbitaler için Ψ dalga fonksiyonları yazılır ve bu dalga fonksiyonları tek-elektron Hamiltonian işlemcisi h_i 'ı oluşturmak için kullanılır. Eşitlik [2.31]'deki diferansiyel denklemlerin çözümüyle, yeni bir Ψ dalga fonksiyonları kümesi elde edilir ve bu büyük olasılıkla ilk oluşturulandan daha doğrudur. Böylece bu dalga fonksiyonları için yeni tek-elektron Hamiltonian işlemcileri oluşturulur (her bir ρ yük yoğunluğu bulunarak). Bu işlemler tekrar edilerek daha iyi Ψ kümeleri bulunur. Bu şekilde tekrarlanan işlemler sonunda, öyle bir noktaya gelinirki, yeni oluşturulan Ψ ile bir önceki işlemde oluşturulan Ψ arasında belirli bir eşik değeri kadar fark olur. Bu noktada son elde edilen dalga fonksiyonları kümesine “converged” yani uyumlu

SCF orbitalleri denir (Bu eşik değeri örneğin, toplam elektronik enerji için 10^{-6} a.b. veya herbir moleküler orbitalin enerji özdeğeri arasındaki fark bu değerden büyük olmayacak şekilde olur). Eşik değerini daha küçük tutup daha doğru enerji değerlerine ulaşılabilir, ancak bu durumda hesaplamaların süresi oldukça uzar ve daha gelişmiş bilgisayar olanaklarına ihtiyaç duyulur.

Dikkat edilirse, eşitlik [2.34]'de, her bir h işlemcisinin toplamıyla tanımlanan 'ayrılabilir' Hamiltonian işlemcisi, eşitlik [2.33]'deki Ψ_{HC} dalga fonksiyonunun özdeğeridir. Ayrılabilir Hamiltonian, elektronların etkileşimlerinin gözardı edildiği bir sistemi ifade eder (herbir elektron etkileştiği diğer elektronla sabit bir potansiyel oluşturur). Elektron etkileşimlerini ihmal eden Hamiltonian, gerçek Hamiltoniandan uzaktır. Ancak burada herbir h , ilgili elektronun diğer bütün elektronlarla ikili etkileşimlerini kapsar (Örneğin; h_i tıpkı h_j gibi, i ve j elektronları arasındaki etkileşimi verir). Dolayısıyla bütün tek-elektron h_i işlemcilerinin özdeğerleri toplanırsa (eşitlik 2.33), elektron etkileşimlerinin ihmal edildiği sistemin hamiltonianının özdeğerini verir. Bu durumda herbir ikili elektron-elektron etkileşimi iki kere toplanmış olur. Bunu düzeltmek için, $E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ doğrudan hesaplanmak yerine aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$E = \sum_i \epsilon_i \sum_{j \neq i} \iint_{\tau_{ij}} \frac{1}{r_{ij}} |\psi_i|^2 |\psi_j|^2 d\tau_i d\tau_j \quad [2.36]$$

Burada, ϵ_i i 'inci moleküler orbitalin enerjisidir. Eşitlik [2.34]'de tanımlanan tek-elektron Hamiltonianı kullanılarak, tek-elektron Schrödinger denklemi çözülür. ρ yük yoğunluğunun yerine dalga fonksiyonunun karesi alınır (eşitlikteki double integral "Coulomb İntegrali"dir ve J_{ij} olarak gösterilir).

2.1.9. Elektron Spini ve Antisimetri

Bütün elektronlar bir spin kuantum sayısı ile gösterilir. Elektron spin fonksiyonu, S_z işlemcisinin bir özdeğer fonksiyonudur ve sadece $\pm\hbar/2$ özdeğerini alır. Spin özdeğer fonksiyonları ortonormaldir ve genellikle α ve β şeklinde gösterilir. Spin kuantum sayısı, kuantum mekaniğin elektronlara uygulandığının

doğal bir sonucudur. Kuantum mekaniğin diğer bir sonucu da Pauli dışarlama ilkesi olarak bilinir. Pauli dışarlama ilkesine göre, iki elektron aynı kuantum sayılarını alamaz. Sonuç olarak verilen bir moleküler orbitalde (yani spin sayısı hariç diğer bütün kuantum sayıları tanımlanmış) geriye kalan kuantum sayısını tanımlamak için sadece iki ihtimal vardır ; α ve β . Böylece, bir moleküler orbitalde en fazla iki elektron bulunabilir.

Kuantum mekaniğin bu kurallarını hatırladıktan sonra, eğer aynı spinli (mesela α) iki elektronlu bir sistem için, temel-hal Hartree-Çarpım dalga fonksiyonu yazılırsa;

$$^3\Psi_{\uparrow\uparrow} = \psi_{\uparrow} \alpha \psi_{\uparrow} \alpha \quad [2.37]$$

elde edilir. Sol üst indisteki 3 sayısı triplet elektronik düzeyi (paralel spinli iki elektron), ψ_{\uparrow} ve ψ_{\uparrow} ise, farklı ortonormal orbitalleri (aksi takdirde elektron 1 ve elektron 2 aynı kuantum sayısına sahip olur) gösterir. Pauli dışarlama ilkesi aslında kuantum mekaniğinin çok daha genel bir kuralından ortaya çıkmıştır. Buna göre, eğer iki elektronun koordinatları yerdeğiştiriyorsa elektronik dalga fonksiyonu işaret değiştirir. Bu şekildeki dalga fonksiyonuna “antisimetrik” denir. Permutasyon işlemcisi P_{ij} , elektron i ile elektron j’nin koordinatlarını değiştiren işlemci olarak tanımlanır, bu durumda N elektronlu bir sistem için Pauli ilkesi;

$$\begin{aligned} P_{ij}\Psi &= \Psi \\ &= -\Psi \end{aligned} \quad [2.38]$$

şeklinde ifade edilir. q sadece 3 tane kartezyen koordinatı değil, aynı zamanda spin fonksiyonunu da içerir.

Eğer eşitlik [2.38]’deki Hartree Çarpım dalga fonksiyonuna P_{12} uygulanırsa;

$$\begin{aligned} P_{12} &= -\psi_{\uparrow} \alpha \psi_{\uparrow} \alpha \end{aligned} \quad [2.39]$$

elde edilir. Görülüyorki, bu dalga fonksiyonu Pauli İlkesine uymuyor. Fakat Ψ_{HC} ’de bazı değişiklikler yaparak eşitlik [2.38]’e uyması sağlanabilir.

$${}^3\Psi_{--} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\begin{array}{c} \alpha \uparrow \omega \uparrow \omega \\ \alpha \uparrow \omega \downarrow \omega \\ \alpha \downarrow \omega \uparrow \omega \\ \alpha \downarrow \omega \downarrow \omega \end{array} \right] \quad [2.40]$$

Eğer $|\Psi_{--}\rangle$ 'nin tüm uzayda integrali alınırsa;

$$\begin{aligned} \int & \left[\begin{array}{c} \alpha \uparrow \omega \uparrow \omega \\ \alpha \uparrow \omega \downarrow \omega \\ \alpha \downarrow \omega \uparrow \omega \\ \alpha \downarrow \omega \downarrow \omega \end{array} \right] \\ & - \int \left[\begin{array}{c} \alpha \uparrow \omega \uparrow \omega \\ \alpha \uparrow \omega \downarrow \omega \\ \alpha \downarrow \omega \uparrow \omega \\ \alpha \downarrow \omega \downarrow \omega \end{array} \right] \\ & + \int \left[\begin{array}{c} \alpha \uparrow \omega \uparrow \omega \\ \alpha \uparrow \omega \downarrow \omega \\ \alpha \downarrow \omega \uparrow \omega \\ \alpha \downarrow \omega \downarrow \omega \end{array} \right] \\ & = \frac{1}{2} - + \\ & = \end{aligned} \quad [2.41]$$

olur. ω spin integrasyon değişkenidir. İntegrallerdeki sadeleştirmeler spin fonksiyonlarının ve MO'ların ortonormalliğinden kaynaklanır. Eşitlik [2.40]'daki $2^{-1/2}$ katsayısı normalizasyon için gereklidir.

2.1.10. Slater Determinantı

Eşitlik (2.40) için farklı bir matematiksel notasyon kullanılabilir:

$${}^3\Psi_{--} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \alpha \uparrow & \psi_{-} & \alpha \uparrow \\ \alpha \uparrow & \psi_{-} & \alpha \downarrow \\ \alpha \downarrow & \psi_{-} & \alpha \downarrow \end{vmatrix} \quad [2.42]$$

Dikkat edilirse, determinanta uygulanan permutasyon işlemcisi P, iki satırın birbiriyle yerdeğiştirmesine neden oluyor. Herhangi iki satır veya sütun yerdeğiştirdiğinde determinant işaret değiştirir. Bu determinantların genel özelliğidir. Bu durumda ${}^3\Psi_{--}$ antisimetri özelliğini sağlamış olur. Eşitlik [2.40]-[2.42]'de kullanılan SD, Slater determinantı anlamına gelir ve 1929 yılında John Slater tarafından bulunmuştur. Slater determinantının genel gösterimi aşağıdaki gibidir:

$$\Psi_{\text{Slater}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1 & \chi_2 & \dots & \chi_N \\ \chi_1 & \chi_2 & \dots & \chi_N \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1 & \chi_2 & \dots & \chi_N \end{vmatrix} \quad [2.43]$$

Burada N toplam elektron sayısı, χ ise spin orbitalidir. Determinantın birinci satırı birinci elektron için bütün olası spin durumlarını, ikinci satır ise ikinci elektron için bütün olası spin durumlarını gösterir (χ_1 birinci elektron birinci orbitalde α spin, χ_2 ise birinci elektron birinci orbitalde β spin demektir). Yani Slater Determinantında sütunlar spin durumlarını satırlar ise elektron sayısını gösterir.

Slater Determinantı için yaygın olarak kullanılan başka bir gösterimde;

$$\Psi_{\text{Slater}} = \chi_1 \chi_2 \chi_3 \dots \chi_N \quad [2.44]$$

şeklinde dir. Eğer iki spin orbitalinin spin özdeğer fonksiyonları farklı ise (yani bir orbitalde iki elektron varsa) bu durumu göstermek için o dalga fonksiyonuna üst indis olarak 2 sayısı yazılır. Sonuç olarak, eğer χ_1 ve χ_2 dalga fonksiyonu Ψ_1 için α ve β spinlerini gösteriyorsa;

$$\Psi_{\text{Slater}} = \Psi_1 \chi_1 \chi_2 \dots \chi_N \quad [2.45]$$

Slater determinantı pekçok ilginç özelliğe sahiptir. Örneğin, her elektronun her spin orbitalinde bulunabileceğini anlatır. Bu, kuantum taneciklerinin birbirinin aynısı olduğunun bir gösterimidir. Diğer önemli özelliği ise, kuantum mekaniksel yerdeğiştirmedir. Eşitlik [2.40]'daki dalga fonksiyonu için elektronlar arası itme enerjisi düşünülecek olursa;

$$\begin{aligned} & \int \Psi_{\text{Slater}}^* \hat{H} \Psi_{\text{Slater}} \\ &= \frac{1}{2} \left[\int \Psi_{\text{Slater}}^* \hat{H} \Psi_{\text{Slater}} + \int \Psi_{\text{Slater}}^* \hat{H} \Psi_{\text{Slater}} - \int \Psi_{\text{Slater}}^* \hat{H} \Psi_{\text{Slater}} + \int \Psi_{\text{Slater}}^* \hat{H} \Psi_{\text{Slater}} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2} \left[\int \frac{1}{r_{12}} \Psi_+ \Psi_+ - \int \frac{1}{r_{12}} \Psi_- \Psi_- \right. \\
&\quad \left. + \int \frac{1}{r_{12}} \Psi_+ \Psi_- \right] \\
&= \frac{1}{2} \left(\int \frac{1}{r_{12}} \Psi_+ \Psi_+ - \int \frac{1}{r_{12}} \Psi_- \Psi_- \right) \\
&= \dots - \dots \quad [2.46]
\end{aligned}$$

elde edilir. Eşitlik [2.46] a ve b orbitallerinin elektron bulutları arasında oluşan Coulomb potansiyelinin, K_{ab} kadar azaldığını gösterir. Yani, Pauli ilkesinin sonucu olarak, aynı spinli iki elektronun birbirine yakın bulunma ihtimali azalır. Aynı spinli iki elektron için Slater Determinantal dalga fonksiyonu yazılırsa;

$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\dots \right] \quad [2.47]$$

Aynı işlemler bu sistem içinde yapılırsa;

$$\begin{aligned}
&\int \frac{1}{r_{12}} \Psi_+ \Psi_+ - \omega_+ \omega_+ \\
&= \frac{1}{2} \left[\int \frac{1}{r_{12}} \Psi_+ \Psi_+ - \omega_+ \omega_+ \right. \\
&\quad \left. - \int \frac{1}{r_{12}} \Psi_- \Psi_- - \omega_- \omega_- \right. \\
&\quad \left. + \int \frac{1}{r_{12}} \Psi_+ \Psi_- + \omega_+ \omega_- \right] \\
&\frac{1}{2} \left[\int \frac{1}{r_{12}} \Psi_+ \Psi_+ - \omega_+ \omega_+ \right. \\
&\quad \left. - \int \frac{1}{r_{12}} \Psi_- \Psi_- - \omega_- \omega_- \right. \\
&\quad \left. + \int \frac{1}{r_{12}} \Psi_+ \Psi_- + \omega_+ \omega_- \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2} \dots + \dots \\
&= \dots
\end{aligned}
\tag{2.48}$$

elde edilir.

2.1.11. Hartree-Fock Self Consistent Field Yöntemi

Fock, Hartree'nin bulduğu SCF yöntemini, Slater determinantı dalga fonksiyonunu kullanarak geliştirmiştir. Hartree çarpım orbitalleri gibi, Hartree-Fock (HF) moleküler orbitalleride, bir tek-elektron işlemci kümesinin özdeğer fonksiyonu olarak yazılabilir. Yalnız bu defa, herbir elektronun diğer elektronlarla etkileşimi sonucu oluşan, Coulomb itme potansiyellerine elektron yerdeğiştirmelerinin etkisi de hesaba katılır. 1951 yılında Roothaan, moleküler orbitaller için temel setleri kullanarak HF hesaplarının yapılmasını sağlayan matris denklemlerini buldu. Burada, HF denklemleri, bütün kapalı kabuk sistemleri (bütün dolu orbitallerde elektron çiftleri var) için, tek bir Slater determinantı olarak gösterilen dalga fonksiyonlarıyla birlikte irdelenecektir. Bu yaklaşıma “Restricted Hartree-Fock” (RHF) denir.

Tek-elektron Fock işlemcisi, herbir i elektronu için aşağıdaki gibidir:

$$f_i = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_k \frac{1}{r_{ik}}
\tag{2.49}$$

Son terim olan HF potansiyelinin değeri, $2J_i - K_i$ 'dir. J_i ve K_i işlemcileri, daha önce anlatılan J_{ij} ve K_{ij} integrallerinin hesaplanması için tanımlanmıştır. Roothaan yaklaşımı kullanılarak, MO'ları tanımlamak için, Hückel yöntemine benzer işlemler yapılır. Önce, verilen N tane baz fonksiyonundan oluşan bir küme için, seküler denklem çözülerek E_j 'nin bütün kökleri bulunur.

$$\begin{vmatrix}
F_{11} - E & & & \dots & \\
F_{21} - E & & & \dots & \\
\vdots & & \vdots & \ddots & \vdots \\
F_{N1} - E & & & \dots &
\end{vmatrix} = 0
\tag{2.50}$$

Bu denklemleri çözmek için, F ve S matris elemanlarının hesaplanması gerekir. Matris elemanı S, daha önce anlatıldığı gibi, örtüşme matris elemanıdır. Genel bir $F_{\mu\nu}$ matris elemanı için aşağıdaki ifade yazılır:

$$F_{\mu\nu} = \int \psi_{\mu}^* \left(\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_{\nu} - \sum_k \frac{1}{r_{k\mu}} \psi_{\nu} + \sum_{\mu\nu} \dots \right) \psi_{\nu} d\tau \quad [2.51]$$

$\langle \mu, \nu, \rangle$ şeklindeki notasyonda g, Φ_{ν} baz fonksiyonu ile ilgili işlemciyi gösterir.

Bu notasyon, aşağıdaki tek-elektron integralini verir:

$$\langle \mu, \nu, \rangle = \int \dots \quad [2.52]$$

Yani, eşitlik [2.51]'deki ilk terim için g, Laplacian işlemcisini kapsarken, ikinci terim için ise, herhangi iki çekirdek arası uzaklığın işlemcisini kapsar. Ayrıca $\mu\nu, \lambda\sigma$ notasyonu da belirli integrali ifade eder. Bu eşitlik;

$$\mu\nu, \lambda\sigma = \iint \dots \Phi_{\mu} \Phi_{\nu} \dots dr^2 \quad [2.53]$$

integralini verir. Burada Φ_{μ} ve Φ_{ν} , bir elektron için olasılık yoğunluğunu ve Φ_{μ} ile Φ_{ν} 'de diğer elektron için olasılık yoğunluğunu gösterir. $\mu\nu, \lambda\sigma$ değiş-tokuş integralleri, 1/2 katsayısıyla çarpılır, çünkü, bu integraller yalnız aynı spinli elektronlar için geçerlidir.

Eşitlik [2.51]'deki son toplam, (P) yoğunluk matrisinin elemanlarıyla, dört indisli integrali hesaplamaya yarar. Bu matris, bir anlamda, herbir baz fonksiyonunun, çok-elektron dalga fonksiyonuna katkısının ne kadar olduğunu, dolayısıyla Coulomb ve değiş-tokuş integrallerinin ne kadar önemli olduğunu gösterir (eğer bir baz fonksiyonu, herhangi bir dolu moleküler orbitale önemli bir katkı yapmıyorsa, bu baz fonksiyonunu içeren integrallerde kuşkusuz çok önemli olmayacaktır). P matrisinin elemanları aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$P_{\lambda\sigma} = \sum_i^{dolu} \dots \quad [2.54]$$

a_{λ} ve a_{σ} katsayıları, ζ temel fonksiyonunun i moleküler orbitaline katkısını belirtir. RHF teorisine göre, bütün orbitallerin ters spinli iki elektronla dolu

olduğu singlet dalga fonksiyonlarıyla ilgilenilir. Bu yüzden eşitlik [2.54]'de toplamın başına 2 çarpanı getirilir.

Orbital enerjilerini ve katsayılarını bulmak için HF seküler determinantını çözme işlemi, daha önce Hamiltonian yönteminde anlatılana çok benzer. Fock matrisi elementlerinde kullanılan ve yoğunluk matrisini oluşturan orbital katsayılarının bilinmesi gerekir. Seküler eşitliği çözenin amacı da bu orbital katsayılarını belirlemektir. Yani, Hartree Yöntemi gibi, HF Yöntemi de SCF işlemini takip eder. Önce orbital katsayıları tahmin edilir ve daha sonra denklem iterasyonla çözülür.

Roothaan yaklaşımı kullanılarak oluşturulan Hartree-Fock Yöntemi oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Ancak bu, yöntemin kimya açısından ve uygulamada bazı sınırlamalar içermediği anlamına gelmez. Kimya açısından ana sınırlama, Fock işlemcisinin tek-elektron yapısıdır. Değiş-tokuş integrali dışında bütün elektron korelasyonları ihmal edilmiştir.

Önceleri, HF Yöntemi, o çağın bilgisayar teknolojisi düşünüldüğünde, uygulamada kimyacılar için oldukça zorluklar çıkarmıştır. Bu zorluklara bir örnek, temel set seçimidir. Hidrojenik (küresel simetrik) orbitallerle AODB yaklaşımını kullanmak oldukça çekici gelmiştir. Ancak bu temel setin çözümü, Fock matris elementlerinde bulunan, pek çok 4-indsli integralin çözümünü gerektirir. Ayrıca çözülmesi gereken 4-indsli integrallerin sayısı da oldukça cesaret kırıcıdır. Herbir indis toplam baz fonksiyonu sayısı için geçerli olduğundan, N^4 tane integralin çözümü demektir.

Tüm bu zorluklar gözönüne alındığında, çalışmaları daha hızlı ve doğru yapabilmek için bazı yaklaşımlar geliştirilmiştir. Birincisine göre, HF eşitlikleri oldukça kuvvetlidir ancak hala kimya açısından bazı hataları barındırmaktadır. O halde, bu eşitliklerin çözümü için önerilen diğer yaklaşımlar, aynı zamanda yöntemin doğruluğunda artırabilir. Bu düşüncelerin sonucunda, hesaplamalı kimyacılar, “Yarı-Deneysel (Semiempirical)” MO Yöntemini geliştirmişlerdir.

İkinci düşünce ise, HF Yöntemini Schrödinger denkleminin çözümü için bir basamak olarak görmektir. HF Yöntemi sonsuz temel set sınırında, uyumlu enerji değerleri verir ve bu uyumlu enerji ile gerçek enerji değeri arasındaki fark

da elektron korelasyon enerjisidir. İlerleyen teknoloji sayesinde, yeni yaklaşımlara gerek duymadan HF sınırına ulaşılması umulmaktadır (Ab Initio Yöntemi)

2.2. Yarı-Deneysel Yöntemler

Daha önce bahsedildiği gibi, HF yöntemindeki integrallerin çözümünün çok zor olması ve o tarihteki bilgisayar imkânlarıyla hesaplamalı kimyacıları zor durumda bırakması nedeniyle Hartree-Fock yöntemini daha az bilgisayara bağımlı hale getirmek ve tatmin edici bir doğruluk sağlaması için yarı-deneysel yöntemler geliştirilmiştir. Bir HF hesaplamasında, bilgisayar olanakları açısından en çok zorlanılan basamak, iki-elektron (4-indsli) integrallerinin, yani eşitlik [2.51]'de tanımlanan Fock matrisi elemanlarındaki J ve K integrallerinin hesaplanmasıdır. Herhangi bir temel set için integrallerin çözümü oldukça zor olduğu gibi, ayrıca bu integrallerden oldukça fazla sayıda (N^4 tane, N baz fonksiyonu sayısı) bulunmaktadır. Bu integrallerin hesaplanmasını kolaylaştırmak için, integralin sayısal değerini uzun uzun hesaplamak yerine bazı tahminler yapılabilir.

Hangi integraller için böyle bir tahmin yapmak daha kolay olur? Bu soruyu cevaplamak için integrallerin fiziksel anlamlarının düşünülmesi gerekir. Coulomb integralleri, baz fonsiyonunun tanımladığı uzay parçasında, iki elektron arasındaki itme potansiyelini verir. Bu durumda, bir elektron için integraldeki baz fonksiyonu, diğer bir elektronun baz fonksiyonundan oldukça uzak olduğunda, bu integralin değeri sıfır kabul edilir. Böylece, büyük moleküllerde, pekçok integralin hesaplanması, bu integrallerin çoğu sıfır olacağı için, o kadar zor olmayacaktır. Üstelik, elde edilen Hartree-Fock enerjisi de hesaplamaların tamamının yapılmasıyla elde edilene oldukça yakın olacaktır.

2.2.1. Extended Hückel Yöntemi

Extended Hückel Yöntemi (EHY) günümüzde yaygın olarak kullanılan bir yarı-deneysel yöntemdir. Hatırlanırsa, etkin Hamiltonian için geçerli MO'ları

bulmada anahtar basamak (işlem) seküler eşitlik için seküler determinantın oluşturulmasıydı.

$$\begin{vmatrix} H_{11} - & & & & \dots & & & \\ & H_{21} - & & & \dots & & & \\ & & \vdots & & \ddots & & & \\ & & & & & & & \\ H_{1N} - & & & & \dots & & & \end{vmatrix} = \quad [2.55]$$

İlgili molekül için oluşturulan seküler determinantın büyüklüğü tamamıyla seçilen temel sete bağlıdır. EHY iki önemli kurala sahiptir. Birincisi, bütün iç elektronlar (değerlik elektronları dışındaki elektronlar) ihmal edilir. İç elektronların kimyasal çevrenin değişmesinden etkilenmediği kabul edilir (bütün modern yarı-deneysel yöntemler bu varsayımı kabul ederler). EHY’de, eğer bir atom dolu d orbitallerine sahipse, en yüksek dolu d orbitali enerji düzeyinin, değerlik orbital setine katkısı olduğu düşünülür.

Geriye kalan herbir değerlik orbitali, Slater-tipi orbital (STO) diye adlandırılır. EHY’de kullanılan normalize STO’nun (atom merkezli polar koordinatlarda) matematiksel gösterimi aşağıdaki gibidir:

$$\varphi_{\theta \phi \zeta \ell} = \zeta^{\ell} \begin{bmatrix} Y_{\ell}^m \\ \theta \phi \end{bmatrix} \quad [2.56]$$

Burada ζ , Slater tarafından bulunmuş bazı kurallara göre belirlenen bir katsayıdır. n , baş kuantum sayısıdır (değerlik orbitaller için) ve Y_{ℓ}^m $\theta \phi$ küresel harmonik fonksiyonları m ve ℓ açısız momentum kuantum sayılarına bağlıdır. Dolayısıyla eşitlik [2.56]’daki seküler determinantın büyüklüğü, moleküldeki toplam değerlik orbital sayısına göre belirlenir. Örneğin MnO_4^- anyonu için, temel set toplam 25 tane STO baz fonksiyonuna sahip olmalıdır: Bir tane 2s, üç tane 2p herbir oksijen için (toplam 16) ve bir tane 4s, üç tane 4p, beş tane 3d mangan için (toplam 9).

İki STO arasındaki örtüşme integrali, atomlar arası uzaklığa bağlı bir fonksiyon olarak hesaplanmıştır. Yani basit Hückel yönteminin aksine, EHY’deki örtüşme matris elemanları Kronecker deltaya eşit kabul edilmez ve herbir durum için doğrudan hesaplanır.

Eşitlik [2.55]'de geriye, tanımlanması gereken tek bir terim kaldı: H rezonans integrali. Köşegen matris elemanları için basit Hückel yöntemindeki uygulama geçerlidir. Yani, $H_{\mu\mu}$ değeri, bir elektronun uygun değerlik orbitaldeki ortalama iyonlaşma potansiyelinin negatif değeridir. Örneğin, μ hidrojenin 1s orbitali ise, $H_{\mu\mu} = -13.6$ eV'dur. Kuşkusuz çok elektronlu atomlarda, temel-hal atomik terimler için, valens kabuk iyonlaşma potansiyellerini (VSIP) kullanmak en iyi tercih olmayabilir. En iyisi, bu terimi ayarlanabilir bir parametre olarak düşünmektir. VSIP değerleri periyodik cetveldeki pek çok atom için hesaplanmıştır. Ancak, kimyasal çevrelere göre, atomlar büyük kısmi yüklerle sahip olabilirler. Bu nedenle, nötral atomik VSIP'leri, kısmi atomik yüklerin bir fonksiyonuna göre ayarlayan şemalar oluşturulmuştur.

Hesaplanması daha zor olan rezonans integralleri ise, köşegen dışı matris elemanlarıdır. Bunların hesaplanması için, Wolfsberg ve Helmholtz aşağıdaki formülü bulmuşlardır:

$$H_{\mu\nu} = C \int \psi_{\mu} \psi_{\nu} + S_{\mu\nu} H_{\mu\mu} H_{\nu\nu} \quad [2.57]$$

Burada C, deneysel bir sabit, S ise örtüşme integralidir. Dolayısıyla, matris elemanlarıyla ilişkili enerji değeri, iki μ ve ν orbitallerinin ortalama VSIP değerleri ile iki orbitalin uzayda örtüşme büyüklüğünün çarpımı ile orantılıdır (dikkat edilirse, simetri nedeniyle, aynı atom üzerindeki farklı STO'ların örtüşmeleri sıfırdır). Aslında, σ veya π tipi bağlanmaya göre, matris elemanları için farklı C sabitleri verilir. Modern EHY hesaplamalarında bu değer, bütün matris elemanları için 1.75 alınır.

Yukarıda anlatılan tüm bu uygulamalar sayesinde, seküler determinant tam olarak oluşturulur. Standart lineer cebir işlemleriyle de seküler eşitlik çözülür ve MO enerjileri ve dalga fonksiyonları bulunur. Matris elemanları herhangi bir şekilde, sonuçta bulunan MO'lara bağlı olmadığından, yöntem iterasyon gerektirmeden hızlı bir biçimde uygulanabilir.

2.2.2. CNDO Yöntemi

CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) Yöntemi temel olarak, atomlar arasında bağ olup olmaması ile ilgilenmez. Atomun tipine veya konumuna bağlı olarak dalga fonksiyonunu (moleküler orbitali) hesaplar.

2.2.3. INDO Yöntemi

INDO “Intermediate Neglect of Differential Overlap”ın kısaltmasıdır. Buradaki “intermediate” kelimesi, elektron elektron itmelerinin bazılarının ihmal edildiğini gösterir. Ancak bu ihmal edilen itmeler aynı atom üzerinde olmayanlardır. INDO Yöntemi atom numarası 9’dan büyük olan atomlar için herhangi bir parametreye sahip değildir. Bu nedenle böyle atomları içeren moleküller için kullanılamaz. MNDO/3 Yöntemi de bir INDO Yöntemidir.

2.2.4. MNDO Yöntemi

MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap) Yöntemi için parametreler, oluşum entalpilerinin istatistiksel analizinden ve iyi bilinen moleküler geometrilerden elde edilir. Bu yöntem atomlar arası itmeleri olduğundan fazla hesaplar.

2.2.5. AM1 Yöntemi

AM1 (Austin Method1) Yöntemi, fazla hesaplanan atomlar arası itmeleri hedeflemiştir ve atomlar arası kuvvetleri yeniden hesaplar. Bunu, bu kuvvetleri, Gaussian STO hesaplamalarının bir toplamı ile çarparak yapar. AM1 Yönteminde, herbir atom için 10 ile 19 arası parametre vardır.

2.2.6. PM3 Yöntemi

PM3 (Parametrization Method3) Yöntemi 1980'lerin sonunda J.P. Stewart tarafından geliştirilmiştir. 3 sayısı, yöntemin 3. NDDO Yöntemi (MNDO ve AM1'den sonra) olduğunu anlatır. PM3, AM1'deki ile aynı pekçok parametreye sahiptir. MNDO ile kıyaslanacak olursa parametreler oldukça farklıdır. Ancak hesaplamaların doğruluğu birbirine yakındır. PM3 yöntemi parametrize edilmiş atomlar için 18 farklı parametreye sahiptir (Hidrojen atomu için 11).

2.3. Ab Initio Yöntemi

2.3.1. Ab Initio Felsefesi

HF yöntemindeki temel varsayım, herbir elektron diğer bütün elektronları ortalama bir elektriksel alan olarak görmesi ve bu MO hesaplamalarının uygulamaları açısından çok büyük bir ilerleme sağlamasıdır. Ancak elektron korelasyonunun ihmali, doğru dalga fonksiyonu ve ilgili özelliklerin belirlenmesinde kimya için önemli sonuçlar sağlar. Daha önceki bölümlerde belirtildiği gibi, Yarı-Deneysel yöntemlerin geliştirilmesindeki amaç da HF Yönteminin bu eksikliğidir.

“Ab initio” Latince bir kelimedir ve baştan, başından anlamına gelir. Ab initio Yönteminin ilk geliştiricileri, bazı varsayımlar kullanarak yaklaşık bir MO hesaplaması yerine, Schrödinger denkleminin tam çözümünü amaçlamışlardır. Ancak bu denklemin tam çözümü, bazı basit sistemler hariç, mümkün değildir. Bu yüzden, önemli varsayımlarından kaynaklanan eksikliklerine rağmen, HF yöntemi ab initio felsefesi için oldukça yararlı bulunmuştur. Çünkü yöntem, çok daha karmaşık yöntemlerin (Schrödinger denkleminin doğru çözümüne biraz daha yaklaşan yöntemler) geliştirilmesi için bir basamak olarak düşünülmüştür. Bu nedenle matematiksel tekniklerin ve bilgisayar tekniklerinin gelişmesi, böylece

HF sınırına ulaşabilmek için oldukça büyük çaba sarfedilmiştir. HF sınırı, HF eşitliklerinin, sonsuz sayıda temel set ile, ilave yaklaşımlar kullanmadan çözülmesi şeklinde tanımlanabilir. Eğer HF sınırına ulaşırsa, verilen bir sistem için, HF yaklaşımından kaynaklanan hata, yani korelasyon enerjisi E_{corr} , aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$E_{\text{corr}} = - \quad [2.58]$$

E gerçek enerji ve E_{HF} 'de sistemin HF sınırındaki enerjisidir. Bu yolla HF enerjisinin kimya açısından ne kadar yararlı olduğu görülmüştür. Özellikle, iki veya daha fazla sistem karşılaştırıldığında, korelasyon enerjisinin ihmalinden kaynaklanan hata, hatalar birbirini götürdüğü için önemsiz hale gelir. Ayrıca, HF dalga fonksiyonlarının hesaplanabilirliği sayesinde, enerjiyle birlikte, dalga fonksiyonu kullanılarak hesaplanan diğer özellikler de incelenebilir.

2.3.2. Temel Setler

Temel set; dalga fonksiyonunu oluşturan matematiksel fonksiyonların kümesine denir. Daha önce anlatıldığı gibi, HF yönteminde herbir moleküler orbital, baz fonksiyonlarının doğrusal bileşimiyle gösterilir. Katsayılar ise, HF-SCF eşitliklerinin iterasyonla çözümünden hesaplanır. Tam HF dalga fonksiyonu, herbir dolu MO'nun oluşturduğu bir Slater Determinantı olarak gösterilir. Teoride HF sınırına, sonsuz sayıda temel set kullanılarak ulaşılır. Uygulamada ise, sonsuz sayıda temel set kullanmak mümkün değildir. Bu yüzden bütün çalışmalar, dalga fonksiyonunun HF sınırına mümkün olduğu kadar yakın olmasını sağlayacak matematiksel fonksiyonları tanımlama yönünde olmuştur.

Daha önce de değinildiği gibi, Yarı-Deneysel yöntemlerdeki gibi yeni bir yaklaşım yoksa, hesaplanması gereken iki-elektron integrallerinin sayısı N^4 'tür (N baz fonksiyonlarının sayısı). Dolayısıyla, toplam baz fonksiyonu sayısının minimum olması hesaplamaların kolaylaşmasını sağlar. Ancak temel set fonksiyonlarının yapısını, HF eşitliklerindeki integrallerin daha etkili şekilde hesaplanabileceği biçimde seçmek yararlı olacaktır. Eğer büyük temel setteki daha

fazla sayıda integrali hesaplamak, küçük temel setteki integralleri hesaplamaktan hızlı ise, büyük temel set seçmek, hesaplama açısından ilerleme sağlıyor demektir. Ayrıca, seçilecek temel set kimya açısından da kullanışlı olmalıdır. Yani, fonksiyonlar elektron olasılık yoğunluğunun da büyük olduğu büyük bir alanı tanımlamalıdır. Sonuç olarak tanımlanan temel sette bu üç özelliğe dikkat edilmelidir.

2.3.2.1. Fonksiyonel Yapılar

Slater-tipi orbitaller Bölüm 2.2.1’de Extended Hückel yönteminde kullanılan temel fonksiyonlar olarak anlatılmıştı. Burada ayrıca Slater tipi moleküler orbitalerin kullanılmasının avantajlarından da bahsedilmişti. Ancak ab initio HF Yönteminde, Slater tipi orbitallerin kullanımında bazı sınırlamalar vardır. Bazı fonksiyonları STO’lar olduğunda, eşitlik [2.53]’deki 4 indisli integrallerin çözümü mevcut değildir. Bu integrallerin sayısal yöntemlerle çözülmesi gerekliliği, herhangi bir büyüklükteki moleküler sistemler için sorun olur. Buna karşın, atomik ve diatomik hesaplamalar için, bu gibi sınırlamaların olmadığı daha gelişmiş STO temel setleri geliştirilmiştir.

1950 yılında, Boys, STO’ların kullanımı için bir alternatif önermiştir. Buna göre, Slater tipi orbitallerin gösteriminde kullanılan e^- yerine e^- yazılmasıyla oluşan fonksiyonların oluşturduğu 4 indisli integrallerin çözümü gerekir. Yani atomik orbitallere benzeyen fonksiyonlar Gaussian fonksiyonlarının yapısındadır. Normalize Gaussian tipi orbital fonksiyonlarının kartezyen koordinatlardaki genel gösterimi aşağıdaki gibidir:

$$\phi = \alpha \left[\left(\frac{1}{\pi^{3/2}} \right)^{1/2} \exp\left(-\alpha^2(x^2 + y^2 + z^2)\right) \right] \quad [2.59]$$

Burada α , Gaussian-tipi orbitalin genişliğini belirleyen bir kuvvettir ve i , j ve k katsayıları da orbitalin kartezyen koordinatlardaki yapısını (şeklini) belirleyen pozitif değerlerdir. Bu üç indisin hepside sıfır olduğunda GTO küresel simetriye sahiptir ve s-tipi GTO denir. İndis 1 olduğunda ise, p_x , p_y ve p_z ’yi gösteren üç

alternatif vardır. İndislerin toplamı 2'ye eşit olduğunda orbital d-tipi GTO adını alır ve bu i, j, k indislerinin toplamının 2'ye eşit olduğu 6 tane kombinasyon vardır. Bu değerleri eşitlik [2.59]'ye uygularsak x^2 , y^2 , z^2 , xy , xz ve yz kartezyen fonksiyonları elde edilir. Bu 6 tane fonksiyona kartezyen d-fonksiyonları denir. Hidrojen atomu için Schrödinger denkleminin çözümünde, orbital açısal momentumu $l=2$ 'yi veren sadece 5 tane d-tipi fonksiyon gereklidir. Bu 5 fonksiyon xy , xz , yz , x^2-y^2 ve $3z^2-r^2$ şeklinde gösterilir. Dikkat edilirse, bu kanonikal d-fonksiyonlarının ilk üçü, kartezyen d-fonksiyonlarıyla aynıken, son ikisi kartezyen d-fonksiyonlarının doğrusal bileşimiyle türetilir. Kartezyen d-fonksiyonlarından elde edilen diğer bir doğrusal bileşimde $x^2+y^2+z^2$ 'dir. Bu fonksiyon küresel simetriktir ve aslında bir s-tipi GTO'dur. Farklı Gaussian temel setleri, d-fonksiyonlarına göre farklı düzenlemeleri kabul eder. Bazıları 6 tane kartezyen d-fonksiyonunu kullanırken, bazıları ise toplam temel set büyüklüğünü düşürmeyi seçer ve beş tane doğrusal bileşimi kullanır.

2.3.2.2. Contracted Gaussian Fonksiyonları

Gaussian Tipi Orbitaler, hesaplama açısından kullanışlı olmalarına rağmen, baz fonksiyonu olarak bazı eksiklikleri vardır. Bunlardan bir tanesi, orbitalin radyal kısmının şeklidir. S-tipi fonksiyonlar için GTO'lar $r = 0$ noktasında (çekirdekte) düz ve dolayısıyla türevlenebilir olduğu halde, gerçek hidrojen-tipi AO'ler bu noktada (çekirdekte) sivri bir şekle sahip ve türevlenemez fonksiyonlardır. Ayrıca, bütün hidrojen-tipi AO'ler e^{-r} şeklinde ifade edilen radyal fonksiyona sahip iken, GTO'lar e^{-} şeklinde gösterilirler. Bu yüzden bilim adamları, GTO'ların en iyi özellikleriyle (hesaplamalardaki etkinliği) STO'ların en iyi özelliklerini (uygun radyal şekil) birleştirerek ilk temel setleri geliştirmişlerdir. Sonuç olarak SCF hesaplamaları için kullanılan ϕ baz fonksiyonları, sadece GTO'lardan oluşmaz. Bunun yerine, mümkün olan en doğru STO'yu oluşturacak baz fonksiyonu, GTO'ların doğrusal bileşiminden elde edilir.

$$\varphi = \sum_{a=1}^M \alpha_a \chi_a \quad [2.60]$$

Burada M , doğrusal bileşimde kullanılan Gaussianların sayısı ve c katsayıları da, toplam baz fonksiyonunun şeklini düzenleyecek ve normalizasyonu sağlayacak şekilde seçilir. Bir baz fonksiyonu, Gaussianların doğrusal bileşimi şeklinde tanımlandığında “contracted” baz fonksiyonu olarak isimlendirilir ve bu contracted baz fonksiyonunu oluşturan her bir Gaussian da “Pirimitif Gaussian” denir. Dolayısıyla contracted GTO’lardan oluşan bir baz fonksiyonunda, her bir baz fonksiyonu, c kontraksiyon katsayısı ve e^{α} ile tanımlanır. Kontraksiyon derecesi, fonksiyonu oluşturmak için kullanılan pirimitif fonksiyon sayısının toplamıdır. Contracted GTO’lar baz fonksiyonu olarak kullanıldığında, bütün 4- indisli iki-elektron integrallerinin hesaplanmasına olanak tanırırlar.

Hehre, Stewart ve Pople periyodik tablodaki pek çok element için en uygun e ve α değerlerini bulmaya çalışmışlardır. Eşitlik [2.60]’de tanımlanan farklı M değerleri için, pek çok temel set oluşturmuşlardır. $M=2-6$ için temel setler oluşturmuş ve bunlara STO-MG adını vermişlerdir (M tane Gaussianla oluşturulmuş Slater Tipi Orbitaler). Açıkça görülüyor ki, ne kadar çok pirimitif Gaussian kullanılırsa, verilen STO’ya o kadar benzer contracted fonksiyon elde edilir. Ancak, dikkat edilirse, pek çok pirimitif fonksiyonla oluşturulan her bir baz fonksiyonunu hesaplamak için o kadar çok sayıda 4- indisli iki-elektron integralinin hesaplanması gerekir. Hız ve doğruluk açısından en uygun kombinasyonun (STO ile yapılan hesaplamalara kıyasla) $M=3$ ’de elde edildiği anlaşılmıştır. Ayrıca, STO-3G baz fonksiyonları periyodik tablodaki pek çok atom için tanımlanmıştır.

Gaussian fonksiyonlarının istenmeyen başka bir özelliği de şudur. Eğer atomik orbitalleri göstermek için tek başlarına kullanılırlarsa, radyal düğüm noktasını gösteremezler. Dolayısıyla, eşitlik [2.59]’deki değişkenlerin hiçbir seçimiyle, 2s orbitalindeki düğüm noktası gösterilemeyecektir. Buna karşın, bir kontraksiyon şemasıyla bu sorun giderilebilir. Yani, eşitlik [2.60]’deki c kontraksiyon katsayıları, pozitif veya negatif işaretli seçilerek, radyal düğüm noktasına sahip fonksiyonlara uygulanabilir.

STO-3G notasyonu, hidrogen tipi temel setlerde $(3s)/[1s]$ şeklinde gösterilir. Parantez içindeki 3s, primitif Gaussian fonksiyonlarının sayısını ve tipini gösterirken, köşeli parantez içindeki 1s, contracted fonksiyonların tipini ve sayısını gösterir. Eğer birinci periyot elementleri ifade ediliyorsa STO-3G, $(6s3p/3s)/[2s1p/1s]$ şeklinde de yazılabilir. Örneğin, lityum atomu için, herbirinden 3'er tane olmak üzere, 1s primitifleri, 2s primitifleri ve 2p primitifleri kullanılır. Yani toplam primitif fonksiyonları 6s3p iken, 1s, 2s, 2p contracted fonksiyonları oluşur ve toplam 2s1p şeklinde yazılır.

2.3.2.3. *Single- ζ , Multiple- ζ ve Split Valens*

STO-3G gibi bir temel set, “Single- ζ ” temel seti veya daha yaygın ismiyle “minimal” temel set olarak bilinir. Bu ifade, herbir orbital tipi için tanımlanmış, yalnızca bir tane baz fonksiyonu olduğunu anlatır. Yani, H ve He atomları için sadece bir tane 1s fonksiyonu vardır. Aynı şekilde, Li-Ne arasındaki atomlar için de 1s, 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ şeklinde 5 tane fonksiyon vardır. Bu sayılar gerekli minimum baz fonksiyonların sayısıdır. Diğer minimal temel setler, Huzinaga ve arkadaşları tarafından bulunmuş ve MINI-1, MINI-2,... şeklinde isimlendirilmiştir.

STO-3G temel setinde üç tane primitif Gaussian fonksiyonunu birleştirerek contracted baz fonksiyonları oluşturulmuştu. Şimdi ise, herbir atomik orbital için iki tane baz fonksiyonu oluşturulduğu düşünülürse, bu baz fonksiyonlarından ilki, üç primitif Gaussiandan ilk ikisinin toplamı ve ikinci baz fonksiyonu ise, üçüncü primitif Gaussianın normalize edilmiş hali olur. Bu durum temel setin büyüklüğünü iki katına çıkarmaz, çünkü, ilk durumdakiyle aynı sayıda integrali hesaplanır. Ancak seküler eşitliğin büyüklüğü artar. Bu şekilde herbir atomik orbital için iki baz fonksiyonu varsa, bu temel sete “double- ζ ” denir.

Elbette ki, temel set bu şekilde daha da genişletilebilir. Her bir primitif fonksiyonu, bir baz fonksiyonu olarak ele alınırsa, “triple- ζ ” temel seti elde edilir. Veya daha fazla fonksiyonu ayrı ayrı baz fonksiyonu olarak alınırsa “multiple- ζ ” temel setleri oluşturulabilir. Multiple- ζ temel setlerinin modern örnekleri, cc-

pCVDZ, cc-pCVTZ, ...'dır. Bu ifade, “correlation-consistent polarized core and Valance (Double/Triple gibi) Zeta” anlamına gelir.

Doğal olarak, kullanılan temel set büyüdükçe HF sınırına o kadar yaklaşılır. Verilen AO'ler için ilave baz fonksiyonları kullanılmasının kimya için anlamı vardır. Hatırlanacağı gibi, HF hesaplamalarında son MO, bütün baz fonksiyonlarının doğrusal bileşimidir. Ancak kimyasal bağların oluşumunu sağlayan büyük oranda değerlik orbitaller olduğundan, iç orbitallerin dalga fonksiyonunun doğrusal bileşimi, kullanılan temel setin büyüklüğüyle çok fazla değişmeyecektir. Bu nedenle, değerlik orbitallerin baz fonksiyonlarının incelenmesinde kullanılan temel set iç orbitallerinkinden daha önemlidir. Bu yüzden hesaplamalı kimyacılar, “split-valance” veya “Valance multiple- ζ ” temel setlerini geliştirdiler. Bu temel setlerde, iç orbitaller yine bir contracted baz fonksiyonuyla gösterilirken, değerlik orbitaller pek çok fonksiyona bölünerek hesaplanır.

En çok kullanılan split değerlik temel setleri, Pople'in geliştirdiği 3-21G, 6-21G, 4-31G, 6-31G ve 6-311G temel setleridir. Bu kısaltmalardaki ilk sayı, iç orbitaller için contracted fonksiyonda kullanılan primitif sayısıdır. Tire (-) işaretinden sonra gelen sayı ise, değerlik fonksiyonlarında kullanılan primitif Gaussian sayısını verir. Eğer burada, iki rakam varsa bu “valance-double- ζ ” temel seti, eğer üç rakam varsa bu da “valance-triple- ζ ” temel seti ifade eder. Bu notasyon, daha önceki bölümde anlatılan notasyondan daha fazla bilgi verir. Örneğin su molekülü için, 6-311G temel seti, $(11s5p/5s)/[4s3p/3s]$ şeklinde gösterilir. Ancak bu notasyon, hangi contracted fonksiyon için kaç tane primitif fonksiyon kullanıldığını açıklamaya yetmez. STO-MG temel setleri gibi, split-valance setlerde sp baz fonksiyonlarını kullanır.

2.3.2.4. Polarize Fonksiyonlar

Moleküler hesaplamalardaki, atomik orbitaller ile baz fonksiyonları arasındaki fark daha öncede birkaç defa vurgulanmıştı. İki kavramın neden eşit kabul edilemeyeceği NH₃ örneği ile açıklanabilir. Çünkü bu molekülün HF

hesaplamaları, atom merkezli s ve p fonksiyonlarından oluşan temel setlerle gerçekleştirildiğinde minimum enerjili yapı üçgen düzlem çıkar.

Hesaplamadaki sorun, atomların merkezindeki s ve p fonksiyonlarının, piramidal geometriyi sağlayacak dalga fonksiyonlarını tanımlamak için yeterli olmamasıdır. Her ne kadar azot ve hidrojen atomları bu s ve p fonksiyonlarıyla ayrı ayrı hesaplandığında doğru sonuçlar versede, NH_3 molekülü için aynı durum geçerli değildir. Schrödinger denkleminin özdeğer fonksiyonu olan moleküler orbitaller, eğer farklı konumlarda birden fazla çekirdek içeriyorlarsa, bu denklemlerin çözümü atomlarınkinden daha detaylı matematiksel işlemler gerektirir.

Atomik orbitallere benzeyen GTO'ler sayesinde, değerlik orbitalinkinden bir üst açıl momentum kuantum sayısını veren baz fonksiyonları eklenerek bu matematiksel eksiklik giderilebilir. Yani, birinci periyot atomları için en kullanışlı polarize fonksiyonlar, d tipi GTO'ler ve hidrojen içinde p tipi GTO'lardır.

NH_3 örneğinde, azot atomunun temel setine d fonksiyonları eklenirse, HF hesaplamaları, doğru piramidal geometrinin tahmin edilebilmesine olanak tanır. Ayrıca, fosfat, sülfoksit ve silikonat gibi molekülleri oluşturan hipervalent atomların yer aldığı, ikinci periyot atomlarının geometriyelerinin doğru tahmini içinde, d fonksiyonları gereklidir.

Polarize fonksiyonların eklenmesiyle, toplam fonksiyon sayısı oldukça artar. Bu nedenle ilk hesaplamalarda sadece bir set kullanılmıştır. Bu fonksiyonların varlığını işaret etmek için, “ * ” sembolü temel set kısaltmasının sonuna eklenmiştir. Yani, 6-31G* sembolü, 6-31'deki p fonksiyonlarına d fonksiyonları kümesinin eklendiğini belirtir. İkinci bir yıldız eklenirse, bu da hidrojen ve helyuma da p fonksiyonlarının eklendiğini gösterir (6-31G**).

2.3.2.5. Diffuse Fonksiyonlar

Anyonların yüksek enerjili MO'ları veya uyarılmış enerji düzeyleri, uzayda normal MO'lardan çok daha yayılmış durumdadır. Bu nedenle, daha önce anlatılan temel setler bu gibi moleküllerin bağlarını ve elektron yoğunluklarını

incelemede yetersiz kalır. Bu nedenle kullanılan polarize fonksiyonlara diffuse fonksiyonların eklenmesi ve incelenen uzayın hacminin artırılması gerekir.

Pople ve arkadaşları, diffuse fonksiyonları, temel setin isminin sonuna “+” işareti getirerek göstermişlerdir. Yani, 6-31+G(d) sembolü, ağır atomlara bir tane s ve bir de p fonksiyonları kümesi eklendiğini ifade eder. İkinci artı ise, hidrojene diffuse s fonksiyonunun eklendiğini gösterir. Örnek: 6-311++G(3df,2pd).

Özellikle elektron ilgisi ve asitlik gibi hesaplamalarda diffuse fonksiyonların kullanılması gerekir.

2.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi'nin (Density Functional Theory-DFT) temeli, temel-düzey elektronik enerjisinin elektron yoğunluğuyla tanımlandığının Hohenberg ve Kohn tarafından, kanıtlanmasına dayanır. Diğer bir ifadeyle, sistemin enerjisiyle elektron yoğunluğu arasında bire bir ilişki vardır. N tane elektrondan oluşan bir sistemin dalga fonksiyonu, her elektron için 3 tane olmak üzere (eğer spinler de dahil edilirse 4), toplam $3N$ tane koordinata sahiptir. Elektron yoğunluğu ise, dalga fonksiyonunun karesi olduğu halde, elektron sayısından bağımsız olarak, 3 tane koordinata bağlıdır. Dolayısıyla, elektron sayısı arttıkça dalga fonksiyonu karmaşıklaştığı halde, elektron yoğunluğunun değişken sayısı aynı kalır. Burada problem, farklı elektron yoğunluğu değerlerine, farklı temel-düzey enerjileri karşılık geldiği halde, bu iki değer arasındaki ilişkiyi gösteren fonksiyonelin bilinmemesidir. DFT yönteminin amacı ise, elektron yoğunluğu ile enerji arasındaki ilişkiyi veren fonksiyonelleri bulmaktır.

Fonksiyon, bir değişken kümesiyle ifade edilen denklemi, sayısal bir değere dönüştürür. Fonksiyonel ise, benzer şekilde, değişkenlere bağlı olan bir fonksiyonu, sayısal bir değere dönüştürür. Dalga fonksiyonu ve elektron yoğunluğu birer fonksiyondur. Dalga fonksiyonuna veya elektron yoğunluğuna bağlı olan enerji ise bu fonksiyonların bir fonksiyoneli. Fonksiyon $f(x)$ ile gösterilirken, bu fonksiyonun fonksiyoneli ise $F[f]$ şeklinde gösterilir.

Dalga mekaniğinde, enerji fonksiyoneli üç kısma ayrılır: Kinetik enerji $T[\rho]$, elektron-çekirdek çekim potansiyeli $E_{e\check{c}}[\rho]$ ve elektron-elektron itme potansiyeli $E_{ee}[\rho]$ (Born-Oppenheimer Yaklaşımı'na göre çekirdek-çekirdek itme potansiyeli sabit kabul edilir). Ayrıca HF yöntemine göre, $E_{ee}[\rho]$ terimi Coulomb ($J[\rho]$) ve Değiş-tokuş ($K[\rho]$) terimlerine ayrılır (Bu terimler korelasyon enerjisini içerir). $E_{e\check{c}}[\rho]$ ve $J[\rho]$ terimleri klasik şekilde gösterilir:

$$E_{e\check{c}}[\rho] = \sum_a \int \frac{Z_a}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_a|} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad [2.61]$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad [2.62]$$

Kinetik ve değiş-tokuş enerjilerinin fonksiyonelleri, önce aşağıdaki şekilde gösterildi:

$$\begin{aligned} T_{TF}[\rho] &= \int \frac{\hbar^2}{2m} |\nabla \psi|^2 d\mathbf{r} \\ K_D[\rho] &= - \frac{1}{4} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \nabla^2 \left(\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right) d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \\ C_F &= \frac{3}{10} \\ C_x &= \frac{3}{4} \left(\frac{\hbar^2}{m} \right) \end{aligned} \quad [2.63]$$

$E_{TF}[\rho] = T_{TF}[\rho] + E_{e\check{c}}[\rho] + J[\rho] + K_D[\rho]$ şeklinde ifade edilen enerji fonksiyoneli, Thomas-Fermi (TF) teorisi olarak bilinir ve Dirac tarafından bulunan $K_D[\rho]$ değiş-tokuş terimide eklendiğinde Thomas-Fermi-Dirac (TFD) modeli oluşur.

Ancak buradaki varsayım, sistemdeki elektron etkileşimlerinin ihmal edilmesidir. Atomik ve moleküler sistemler düşünüldüğünde bu varsayım pek doğru değildir. Toplam enerjide varsayımdan kaynaklanan hata %15-50 arasındadır. Ancak daha sakıncalı olan, TF yada TFD teorilerinin hiçbiri bağ oluşumunu gösteremez. Dolayısıyla aslında moleküllerin bulunmadığı sistemlerdir. T ve K fonksiyonelleri, yoğunluk ve türevlerine bağlı terimler eklenerek geliştirilebilir. Bu gibi düzeltme terimlerinin eklenmesi, sonucun daha doğru olmasını sağlar. Örneğin, artık bağ oluşumları gösterilebilir.

Hesaplamalı kimyada DFT Yönteminin kullanılmasında temel, Kohn ve Sham tarafından orbitallerin tanımlanmasıdır. Thomas-Fermi modelindeki ana sorun, kinetik enerjinin yeterli doğrulukta hesaplanamamasıdır. Kohn-Sham formulasyonundaki temel fikir, kinetik enerji fonksiyonelinin iki parçaya ayrılmasıdır. Bunlardan biri tam olarak hesaplanabilir ve dolayısıyla düzeltme terimi küçülür.

Kohn-Sham Teorisi'nde, elektron etkileşiminin olmadığı varsayımıyla (HF Yöntemi'nde de elektron etkileşimleri ihmal edilmişti) kinetik enerji aşağıdaki denklemlerle hesaplanır:

$$T_S = \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i \, d\mathbf{r} \quad [2.64]$$

Gerçekte elektronlar etkileşim halindedir ve eşitlik [2.64] toplam kinetik enerjiyi vermez. Ancak, nasıl HF yöntemi yaklaşık %99 doğrulukta sonuç veriyorsa, burada da asıl kinetik enerji ile elektron etkileşimlerinin ihmal edilmesiyle hesaplanan arasındaki fark ta küçüktür. Kinetik enerji, değiş-tokuş ve korelasyon terimlerine ayrılır ve toplam DFT enerjisi aşağıdaki gibi gösterilir:

$$E_{DFT}[\rho] = T_S[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_{ext}[\rho] + E_{cl}[\rho] \quad [2.65]$$

Bu eşitlikteki ilk parantez, kinetik korelasyon enerjisi olarak kabul edilir. İkinci parantez ise, değiş-tokuş ve potansiyel korelasyon enerjilerini içerir.

DFT'nin avantajı, yalnızca toplam yoğunluğun ele alınmasıdır. Kinetik enerjiyi gerekli doğrulukta hesaplayabilmek için, orbitallerin tekrar tanımlanması gerekir. DFT yönteminde de HF yöntemindeki gibi bilgisayar olanaklarına ihtiyaç vardır, fakat DFT ile daha doğru sonuçlar elde edilebilir.

DFT'deki temel problem, değiş-tokuş ve korelasyon terimleri için uygun formüllerin türetilmesidir. Böyle bir fonksiyonelin mevcut olduğu varsayılsa bile, bu defa da problem, HF yöntemindeki gibi, enerjiyi minimize eden ortogonal orbital setlerinin tanımlanmasıdır. $J[\rho]$ ve $E_{xc}[\rho]$ fonksiyonelleri toplam elektron yoğunluğuna bağlı olduğu için, orbitallerin çözümü iterasyon yöntemiyle yapılır. Orbital ortogonallığı, HF yönteminde olduğu gibi Lagrange yöntemiyle sağlanabilir:

$$L \rho = \left[\rho - \sum_{ij} \dots \right] \quad [2.66]$$

Gerekli L değişkeninin ortaya çıkması, etkin tek-elektron işlemcisini (h_{KS}) (HF yöntemindeki Fock işlemcisine benzer) içeren bir dizi denklem sağlar:

$$h_{KS}\phi = \sum_j \dots$$

$$h_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \dots$$

$$V_{et} r = \dots + \int \dots \quad [2.67]$$

Burada, Lagrange çarpımı köşegen matrisini, kanonik Kohn-Sham (KS) orbitallerine dönüştüren üniter bir dönüşüm gerçekleştirilebilir. Oluşan özdeğer eşitliklerine, Kohn-Sham eşitlikleri denir:

$$h_{KS}\phi = \epsilon \cdot \phi \quad [2.68]$$

Lagrange çarpanları, moleküler orbital enerjileriyle yeniden ilişkilendirilebilir. Değiş-tokuş ve korelasyon potansiyellerinin tam doğru değerleri kullanılıyorsa, en yüksek dolu moleküler orbital, iyonlaşma potansiyeline eşittir (Koopman Teoremi). Ancak pratikte, gerçekleştirilen hesaplamalarda bu durum geçerli olmadığından, orbital enerjileri HF yöntemindeki kadar önemli değildir. Bilinmeyen KS orbitalleri ya sayısal yöntemlerle hesaplanır yada HF yöntemindeki gibi baz fonksiyonları kümesine dönüştürülür.

HF ve DFT yöntemleri arasında pek çok benzerlik olmasına rağmen, aralarındaki önemli bir farklılık vardır. Eğer $E_{xc} \rho$ 'nin tam değeri biliniyorsa, DFT yöntemi toplam enerjinin tam olarak verir (elektron korelasyonu da dâhil). Ancak, tam $E_{xc} \rho$ fonksiyoneli o kadar karmaşıktır ki, bu durumda KS eşitliklerinin çözümü, neredeyse Schrödinger denkleminin tam çözümü kadar zordur. Maalesef her ikisinde tam çözümü mümkün değildir.

DFT yöntemleri arasındaki fark, değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerinin fonksiyonel yapılarının seçiminden kaynaklanır.

$E_{xc} \rho$ fonksiyonellerinin oluşturulmasındaki güncel yaklaşımlardan biri, eşitlik [2.65]'i ters çevirmektir. Doğru elektron yoğunluğu, ileri dalga mekaniği yöntemleri ve bir tane KS orbitalleri setiyle hesaplanabilir. Bu fikir ilk önce, Levy ve Perdew tarafından ortaya atılmış ve daha sonra Parr tarafından geliştirilmiştir. Bu yaklaşım değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerinin hesaplanmasını sağlar (Toplam DFT enerjisinden T , $V_{eç}$ ve J 'yi çıkararak). Böylece, V_{xc} 'nin elektron yoğunluğuyla bağlantısını doğrudan verir.

E_{xc} geleneksel olarak, E_x değiş-tokuş ve E_c korelasyon kısımları olmak üzere iki kısma ayrılır. Bu enerjilerin herbiri parçacık başına enerji (enerji yoğunluğu) cinsinden yazılır (ε ve ε).

$$E_{xc} \rho = \dots + \dots = \int \dots \int \dots \quad [2.69]$$

Eşitlik [2.68]'deki V_{xc} potansiyeli, enerjinin elektron yoğunluğuna göre türeviyle ifade edilir:

$$V_{xc} r = \hat{\partial} \dots - \dots \hat{\partial} \dots \quad [2.70]$$

Paralel spinli elektronlar arasındaki korelasyonla zıt spinli elektronlar arasındaki korelasyon birbirinden farklıdır. Değiş-tokuş enerjisi tanım olarak, α ve β spin yoğunluklarından gelen katkının toplamıdır.

$$E_x \rho = \dots + \dots \quad [2.71]$$

$$E_c \rho = \dots + \dots \quad [2.71]$$

Toplam yoğunluk, α ve β katkılarının toplamıdır: $\rho = \dots + \dots$. Singlet kapalı kabuk durumunda birbirlerine eşittir ($\rho_\alpha = \rho_\beta$). Değiş-tokuş ve korelasyon enerjileri için fonksiyoneller, ayrı ayrı spin yoğunlukları cinsinden yazılabilir. Spin yoğunlukları genellikle, spin polarizasyon fonksiyonları ζ ve tek elektron içeren etkin hacmin yarıçapı r_s cinsinden yazılırlar:

$$\zeta = \hat{\rho} + \dots = \dots \quad [2.72]$$

2.4.1. Lokal Yoğunluk Yöntemi (LDA)

Lokal Yoğunluk Yaklaşımına (Local Density Approximation-LDA) göre, elektron yoğunluğu lokal olarak, uniform elektron gazı olarak düşünülebilir. Dirac'ın formülüne göre, uniform elektron gazı için değiş-tokuş enerjisi aşağıdaki gibidir:

$$E_X^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \varepsilon_{X, LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \rho^{1/3} \quad [2.73]$$

LDA, kapalı kabuk sistemleri için geçerlidir. Dolayısıyla α ve β spinlerinin elektron yoğunlukları eşit ve toplam kuvvetleri de 4/3 olarak alınır. Açık kabuk sistemlerinde ise (α ve β spin yoğunlukları eşit değil), LDA yöntemi yerine, Lokal Spin Yoğunluğu Yaklaşımı (Local Spin Density Approximation-LSDA) geçerlidir. Bu yaklaşımda α ve β spin yoğunlukları ayrı ayrı gösterilir ve her birinin kuvveti 4/3'tür.

$$E_X^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = -\frac{3}{4} \int \left[\rho_\alpha^{4/3}(\mathbf{r}) + \rho_\beta^{4/3}(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} \quad \varepsilon_{X, LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = -\frac{3}{4} \left[\rho_\alpha^{1/3} + \rho_\beta^{1/3} \right] \quad [2.74]$$

LSDA yöntemi, toplam yoğunluk ve spin polarizasyonu cinsinden aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\varepsilon_{X, LSDA}[\rho, \zeta] = -\frac{3}{4} \int \left[\rho^{4/3}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \zeta^2 \rho^{2/3}(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} \quad [2.75]$$

Kapalı kabuk sistemlerinde LSDA yöntemi LDA yöntemine eşittir.

1951 yılında Slater tarafından önerilen X_{SL} yöntemi de bir LDA yöntemi olarak düşünülebilir. X_{SL} yönteminde korelasyon enerjisi ihmal edilir ve değiş-tokuş enerjisi de aşağıdaki gibi gösterilir:

$$\varepsilon_{X, SL}[\rho] = -\frac{3}{4} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad [2.76]$$

Bu ifade $\alpha=2/3$ olduğunda, Dirac'ın denkleminde eşittir. Orijinal X_{α} yönteminde $\alpha=1$ 'dir. Ancak $\alpha=3/4$, atomik ve moleküler sistemler için en iyi sonucu verir.

Pek çok farklı yoğunluk değerleri için, uniform elektron gazının korelasyon enerjisi Monte Carlo Yöntemi'yle belirtilir. Bu sonuçları DFT hesaplamalarında kullanabilmek için, uygun analitik formülasyonlar Vosko, Wilk ve Nusair (VWN) tarafından oluşturulmuştur. Daha sonra bu formüller, Perdew ve Wang tarafından yeniden düzenlenmiştir.

2.4.2. Genelleştirilmiş Gradient Yöntemi (GGM)

Bir moleküler sistemde elektron yoğunluğu uniform olmaktan oldukça uzaktır. Dolayısıyla LDA yaklaşımı bazı sınırlamalara sahiptir. Korelasyon fonksiyoneli geliştirilmek için bir yolda, korelasyon fonksiyonelinin sadece yoğunluğun lokal değerine değil, yoğunluğun lokal olarak ne ölçüde değiştiğine (yoğunluğun gradienti veya yoğunluğun türevi) de bağlı olduğunu gösterir. Bu yöntem Düzeltilmiş Gradient veya Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşımı (Gradient Corrected veya Generalized Gradient Approximation-GGA) olarak bilinir. Böyle bir yaklaşımı, lokal olmayan DFT diye tanımlamak mümkündür. Çoğu GGA fonksiyonelleri, LDA fonksiyoneline düzeltme terimi eklenerek oluşturulur:

$$\epsilon_{xc}[\rho] = \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho] + \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] \quad [2.77]$$

LDA değiş-tokuş enerjisi için oldukça yaygın olarak kullanılan düzeltme Becke tarafından geliştirilmiştir ve "B" veya "B88" şeklinde kısaltılır:

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_{xc}^{LDA} + \Delta_{xc}$$

$$\Delta_{xc} = -\frac{1}{4} \frac{\nabla^2 \rho}{\rho} \frac{x^2}{1+x^2} \quad [2.78]$$

$$x = \frac{|\nabla\rho|}{\rho}$$

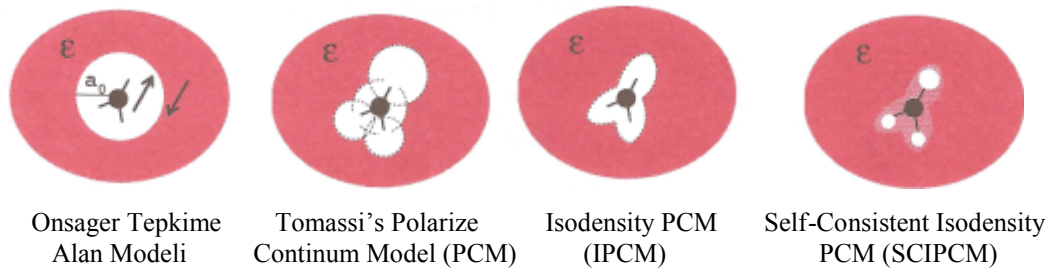
Burada β , bilinen atomik değerlerle belirlenir.

Diğer değiş-tokuş fonksiyonelleri de Becke'ninkine benzerdir ve CAM, FT97, O, PW, mPW şeklinde sıralanabilir. Yaygın olarak kullanılan diğer bir GGA korelasyon fonksiyoneli, LYP (Lee, Yang, Parr), LDA terimini içermez (LDA'yı düzeltmez) ancak korelasyon enerjisini hesaplar.

2.5. Çözücü Fazı Hesaplamaları

Özellikle bir çözücü tanımlanmadığı takdirde, bütün teorik hesaplamalar gaz fazında gerçekleştirilir. Pek çok durumda gaz fazı hesaplamaları uygun olduğu halde, çözelti içindeki moleküller için bu sonuçlar yetersiz kalır. Örneğin, biyolojik olayların tamamı çözücü ortamında gerçekleşir. Böyle bir sistemi gaz fazında çalışmak, çözücü etkisi göz ardı edileceğinden yanlış sonuçlar verir.

Teorik hesaplamalarda çözücü fazı kullanılmak isteniyorsa bu hesaplamalar SCRf (Self-Consistent Reaction Field) yöntemi ile gerçekleştirilir. Bu yöntemde bütün modeller, çözücüyü özdeş dielektrik sabitine (ϵ) sahip sürekli bir tepkime alanı (reaction field) olarak kabul eder. SCRf yaklaşımları, molekülün etrafını sardığı varsayılan boşluğun (cavity) tanımına göre değişir.



Şekil-2.1 SCRf Yöntemleri

En basit SCRf yöntemi Onsager Tepkime Alan Modelidir. Bu modelde, çözünen, çözücü alanı içine a_0 yarıçapına sahip sabit bir boşluğu işgal eder. Molekülün dipolü, tepkime ortamında bir dipole neden olur ve çözücü dipolüyle uygulanan elektrik alanı sonuçta, moleküler dipolle etkileşir ve net bir karalılık sağlar.

Tomasi's Polarize Continuum Model (PCM) ise boşluğu bir seri kesişen atomik küreler olarak tanımlar. Bu kürelerin yarıçapı moleküldeki atomların

çizilen van der Walls yarıçaplarından %20 daha büyüktür. Metod polar ve apolar hidrojen atomları arasındaki ayırımı yapabilir. Sürekli (continuum) çözücünün polarizasyon etkisi sayısal olarak (numerik integrallerin hesaplanması ile) gösterilir.

1996 yılında Foresman tarafından önerilen Isodensity PCM (IPCM) yöntemi boşluğu, molekülün isodensity yüzeyi (elektron yoğunluğunun sabit bir değeri ile tanımlanan yüzey) olarak tanımlar. Bu isodensity, mevcut isodensity'nin SCF iterasyon işlemiyle uyumlu (converged) hale getirilmesiyle elde edilir. Sonuçta elde edilen dalga fonksiyonu, yeni elde edilen isodensity'nin hesaplanması için kullanılır.

Isodensity yüzeyi, molekülün reaktif olarak şeklini mümkün olan en iyi derecede verdiği için, boşluk için oldukça doğal ve sezgisel bir şekildir.

Ancak, isodensity yüzeyiyle ve elektron yoğunluğuyla tanımlanan boşluk etkileşir. Self-Consistent Isodensity PCM (SCIPCM) modeli bu etkiyi hesaba katmak için geliştirilmiştir. Bu yöntem, SCF probleminin çözümünde solvasyon etkisini içerir. Böylece, solvasyon enerjisini de kapsayan toplam enerjiyi minimize eden elektron yoğunluğu hesaplanmış olur. Yani, solvasyonun etkisi, daha sonradan fazladan bir basamakla hesaplanmak yerine, SCF iterasyon hesaplamasına katılmış olur.

2.6. Hesaplama Yöntemi

Bu çalışmada incelenen oksim bileşikleri SALO ve türevleridir. Bütün hesaplamalar B3LYP düzeyinde ve 6-31G** temel seti ile yapılmıştır. Moleküller önce gaz fazında optimize edilmiştir. En kararlı molekül geometrisini bulmak için, bütün moleküllerin dört izomerinin de Potansiyel Enerji Yüzeyi "PES" (Potential Energy Surface) taraması yapılmıştır. Bunu yaparken, moleküllerdeki serbest dönme yapabilen gruplar (tekli bağ ile bağlı gruplar) gaz fazında, 5°'lik açılarla taranmıştır. Daha sonra kararlı olan izomer tekrar gaz fazında optimize edilmiştir. Molekül geometrisini doğrulamak ve termodinamik verilere ulaşmak için frekans hesaplamaları yapılmıştır. Frekans hesaplamaları, 298.15 K'de ve 1 atm basınçta

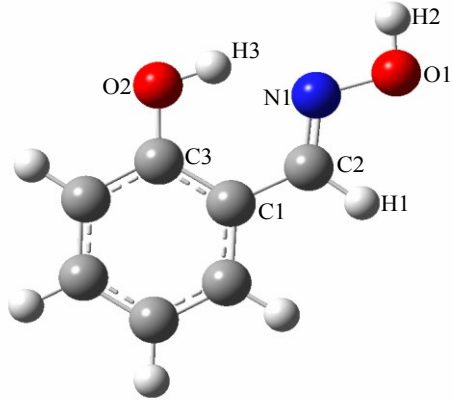
gerçekleştirilmiştir. Düzeltme faktörü (scale factor), B3LYP/6-31G** için 0.981 olarak alınmıştır. Ayrıca, moleküldeki etkin atomların aktivitelerini anlayabilmek için CHELP-G yükleri, Mulliken Yükleri ve Elektrostatik Potansiyelleri hesaplanmıştır. Daha sonra, bu optimize geometriler kullanılarak moleküllerin HOMO ve LUMO orbitalleri çizilmiş, bu orbitallerin elektrostatik potansiyel haritaları oluşturulmuştur.

Flotasyon sulu fazda gerçekleşen bir işlem olduğu için bu moleküllerin su fazı hesaplamalarında yapılmıştır. Bunun için gaz fazında optimize edilen, en kararlı geometriler alınmış, yine B3LYP düzeyinde ve 6-31G** temel seti ile suyun dielektrik sabiti olan $\epsilon=78.39$ değeri kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Bu hesaplamalar, SCRF yöntemiyle ve SCIPCM modeli kullanılarak yapılmıştır. Son olarak su fazı optimizasyonu gerçekleştirilen moleküllerin, frekans hesaplamaları aynı yöntem ve temel set ile yapılmıştır.

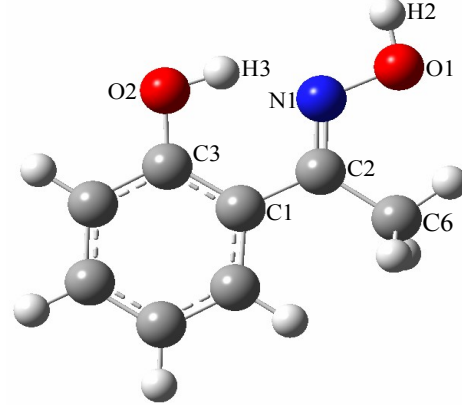
3. BULGULAR

3.1. Bu Çalışmada İncelenen Oksim Türevleri

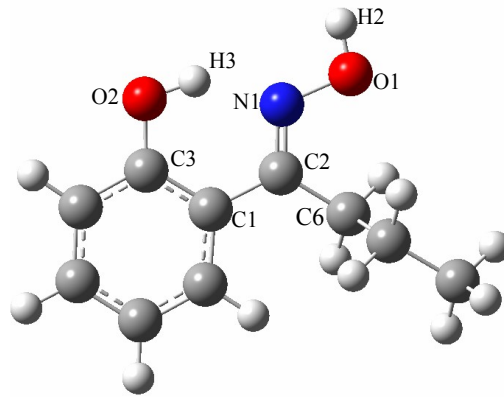
1) Salisilaldoksim (SALO)



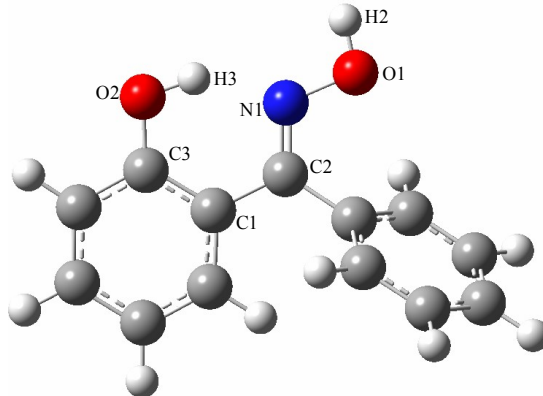
2) orto-Hidroksi asetofenonoksim(OHAPO)



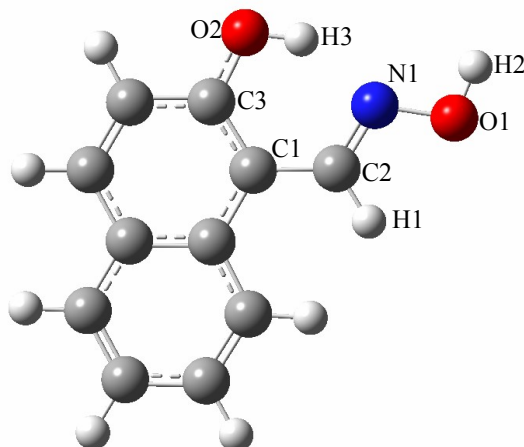
3) orto-Hidroksi bütirofenonoksim (OHBUPO)



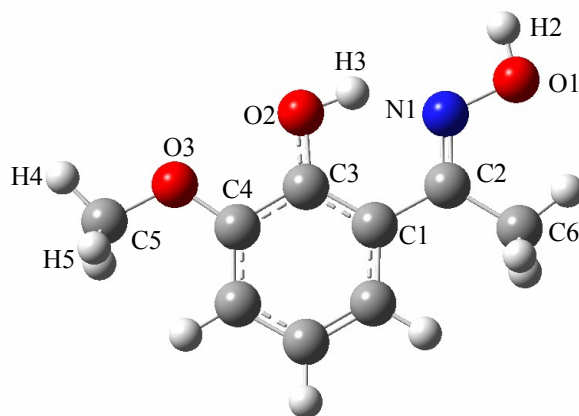
4) orto-Hidroksi benzofenonoksim (OHBZPO)



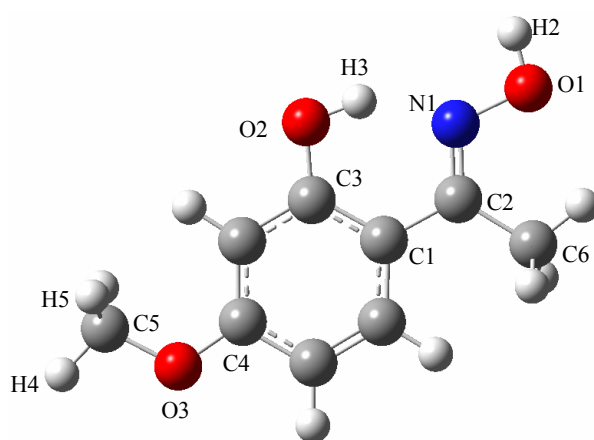
5) 2-Hidroksi-1- naftaldoksim (OHNAO)



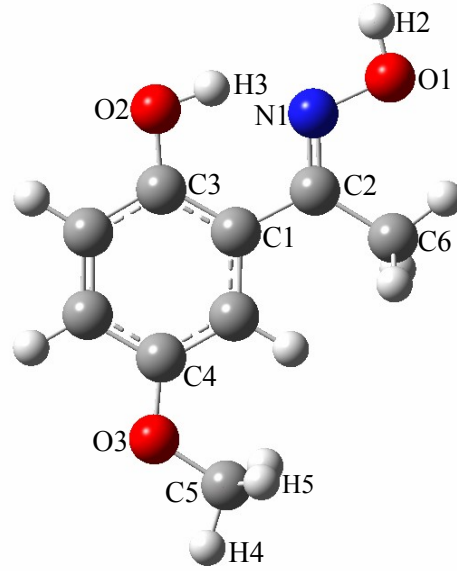
6) 2-Hidroksi-3-metoksi asetofenonoksim (2H3MeAPO)



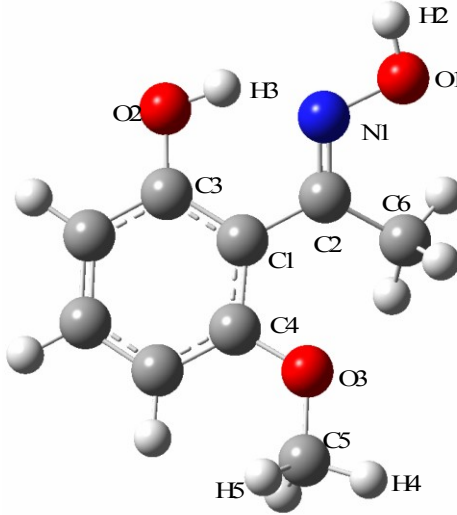
7) 2-Hidroksi-4-metoksi asetofenonoksim (2H4MeAPO)



8) 2-Hidroksi-5-metoksi asetofenonoksim (2H5MeAPO)

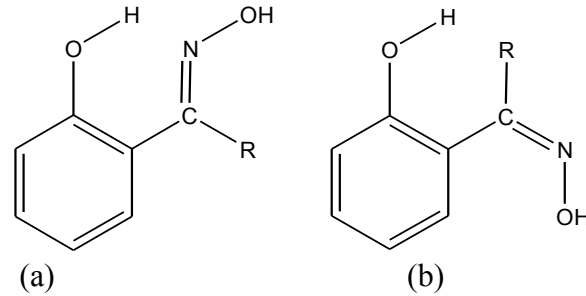


9) 2-Hidroksi-6-metoksi asetofenonoksim (2H6MeAPO)



Şekil-3.1 Bu çalışmada incelenen bileşikler ve bazı atom numaraları

3.2. Gaz Fazında Oksim Karbonuna Farklı –R Grupları Bağlı SALO Türevleri İçin Elde Edilen Bulgular



Şekil-3.2 SALO ve türevlerinin molekül yapısı (a-anti, b-syn)
(R=-H (SALO), -CH₃ (OHAPO), -CH₂CH₂CH₃(OHBUPO) ve -C₆H₅(OHBZPO))

Çizelge-3.1 SALO, OHAPO, OHBUPO ve OHBZPO moleküllerinde bazı atomların, gaz fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanmış Mulliken yükleri

Atomlar	SALO	OHAPO	OHBUPO	OHBZPO
C1	0.066267	0.056142	0.056940	0.062891
C2	0.172958	0.357844	0.338375	0.262317
N1	-0.285929	-0.348997	-0.346709	-0.336081
O1	-0.408283	-0.414207	-0.417337	-0.408439
C3	0.300057	0.296187	0.296189	0.293004
O2	-0.569472	-0.570955	-0.571007	-0.570097
H1	0.111542	-	-	-
H2	0.336381	0.335997	0.335950	0.334909
H3	0.340432	0.342419	0.342587	0.341406

Çizelge-3.2 SALO, OHAPO, OHBUPO ve OHBZPO moleküllerinde bazı atomların, gaz fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanmış CHELP-G Yükleri

Atomlar	SALO	OHAPO	OHBUPO	OHBZPO
C1	-0.170150	-0.271506	-0.188512	-0.210428
C2	0.193342	0.341321	0.247517	0.238375
N1	-0.210495	-0.289651	-0.245728	-0.224929
O1	-0.430245	-0.415699	-0.427705	-0.482916
C3	0.399823	0.442538	0.399146	0.399875
O2	-0.509478	-0.545304	-0.524156	-0.530001
H1	0.106164	-	-	-
H2	0.407715	0.409528	0.412377	0.436740
H3	0.307925	0.335211	0.316145	0.319925

Çizelge-3.3 SALO, OHAPO, OHBUPO ve OHBZPO moleküllerinde bazı atomların, gaz fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanmış Elektrostatik Potansiyelleri (atomik birim)

Atomlar	SALO	OHAPO	OHBUPO	OHBZPO
C1	-14.722253	-14.726019	-14.725574	-14.725509
C2	-14.089436	-14.680908	-14.686062	-14.681958
N1	-18.294147	-18.300706	-18.303231	-18.299716
O1	-22.262024	-22.263079	-22.263278	-22.264872
C3	-14.671454	-14.677086	-14.677519	-14.677133
O2	-22.294244	-22.303918	-22.304720	-22.303301
H2	-0.976479	-0.977032	-0.977394	-0.979211
H3	-0.993130	-1.001784	-1.002484	-1.001253

Çizelge-3.4 SALO, OHAPO, OHBUPO ve OHBZPO moleküllerinin syn ve anti izomerlerinin, gaz fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanmış toplam ve Zero Point enerjileri, ΔE ve ΔG değerleri

	SALO	OHAPO	OHBUPO	OHBZPO
Enerji (anti)	-476.11827	-515.43913	-594.07126	-707.17509
ZPE (anti)	0.131341	0.159447	0.216943	0.212367
Enerji (syn)	-476.11052	-515.43114	-594.06292	-707.1722
ZPE (syn)	0.131795	0.159591	0.216519	0.212712
ΔE	-4.862	-5.015	-5.237	-1.816
ΔG	-0.302	-0.517	-0.043	-0.756

Bu ve bundan sonraki çizelgelerde toplam ve Zero Point enerjiler hartree, ΔE ve ΔG değerleri kcal/mol birimleriyle verilmiştir. ($\Delta E = E_{\text{anti}} - E_{\text{syn}}$, $\Delta G = G_{\text{anti}} - G_{\text{syn}}$)

Çizelge-3.5 SALO, OHAPO, OHBUPO ve OHBZPO moleküllerinin syn ve anti izomerlerinin, gaz fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanmış HOMO ve LUMO enerjileri ile dipol momentleri

	SALO	OHAPO	OHBUPO	OHBZPO
Anti-HOMO	-0.21615	-0.21077	-0.21021	-0.21048
Anti-LUMO	-0.04537	-0.03891	-0.03881	-0.04400
μ	1.0346	1.7417	1.8548	2.0373

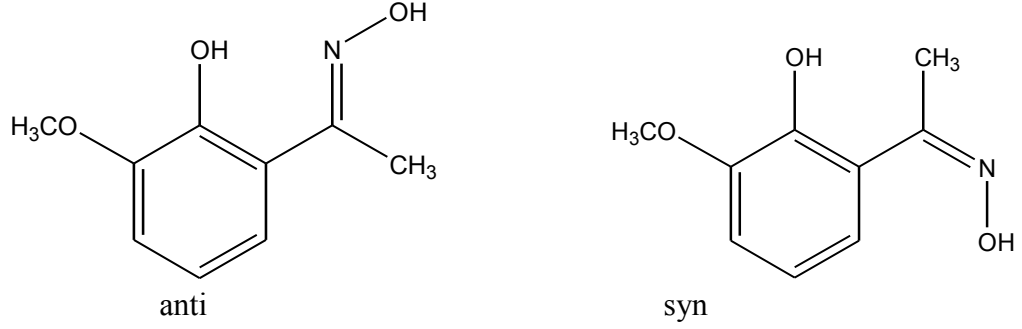
Bu ve bundan sonraki çizelgelerde HOMO ve LUMO enerjileri eV, dipol momentler Debye birimleriyle verilmiştir.

Çizelge-3.6 SALO, OHAPO, OHBUPO ve OHBZPO bileşiklerinin gaz fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan optimize geometrilerine ait yapısal parametreler

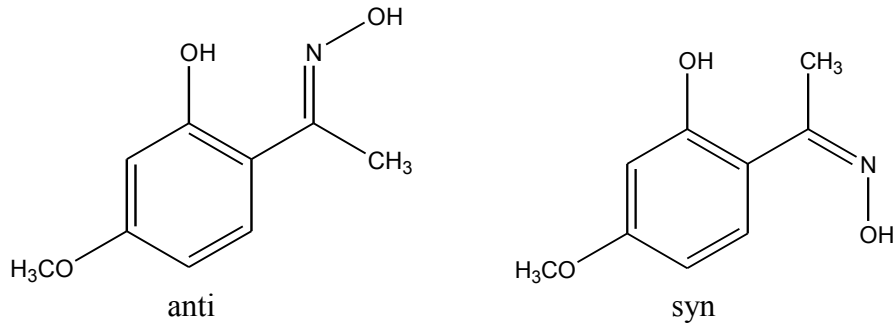
Parametreler*	SALO	OHAPO	OHBUPO	OHBZPO
r (C1-C2)	1.45515	1.47724	1.47810	1.47754
r (C2-N1)	1.28713	1.29486	1.29621	1.29671
r (N1-O1)	1.39986	1.40211	1.40410	1.39957
r (O1-H2)	0.96704	0.96654	0.96667	0.96723
r (N1---H3)	1.79580	1.71673	1.70615	1.72350
r (O2-H3)	0.98409	0.98840	0.98910	0.98772
r (O2-C3)	1.34799	1.34637	1.34606	1.34681
< (C1-C2-N1)	121.707	116.951	116.738	117.248
< (C2-N1-O1)	111.946	114.323	113.589	114.071
< (C1-C3-O2)	122.471	123.041	123.060	123.039
< (N1-O1-H2)	102.965	102.323	102.397	102.298
< (H3-O2-C3)	108.472	107.334	107.356	107.390
< (C1-C2-C6)	-	120.277	121.759	120.601
< (C6-C2-N1)	-	122.771	121.492	122.148
τ (C1-C3-O2-H3)	-0.009	0.061	-1.834	3.101
τ (C3-C1-C2-N1)	0.004	-0.114	4.059	-7.941
τ (C1-C2-N1-O1)	179.988	-180.000	178.754	178.049
τ (C2-N1-O1-H2)	179.990	-179.959	177.817	-179.809
τ (H1-C2-N1-O1)	-0.024	-	-	-
τ (C3-C1-C2-C6)	-	179.883	-177.173	171.485

* Bu ve bundan sonraki bütün çizelgelerde bağ açıları derece ($^{\circ}$), bağ uzunlukları angstrom (Å) birimiyle verilmiştir. Atom numaraları için Şekil-3.1'e bakınız.

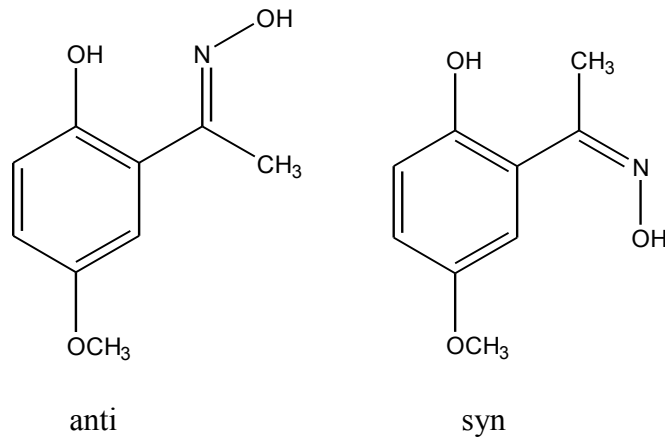
3.3. Gaz Fazında Benzen Halkasının Farklı Konumlarına –OCH₃ Grupları Bağlı OHAPO Türevleri İçin Elde Edilen Bulgular



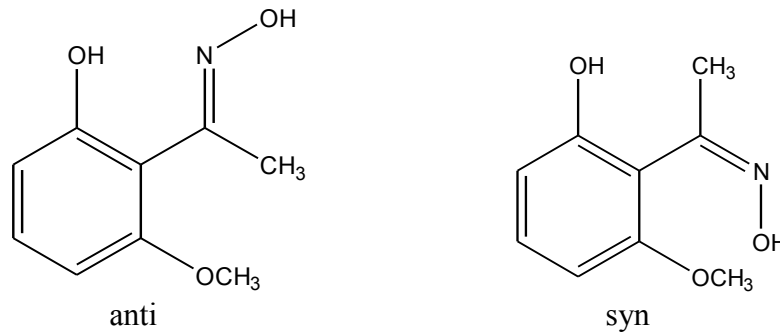
Şekil-3.3a 2-Hidroksi-3-metoksi asetofenonoksim (2H3MeAPO) bileşiğinin syn ve anti izomerlerinin molekül yapıları



Şekil-3.3b 2-Hidroksi-4-metoksi asetofenonoksim (2H4MeAPO) bileşiğinin syn ve anti izomerlerinin molekül yapıları



Şekil-3.3c 2-Hidroksi-5-metoksi asetofenonoksim (2H5MeAPO) bileşiğinin syn ve anti izomerlerinin molekül yapıları



Şekil-3.3d 2-Hidroksi-6-metoksi-asetofenonoksim (2H6MeAPO) bileşiğinin syn ve anti izomerlerinin molekül yapıları

Çizelge-3.7 OHAPO, 2H3MeAPO, 2H4MeAPO, 2H5MeAPO ve 2H6MeAPO bileşiklerinde bazı atomların gaz fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan Mulliken Yükleri

Atomlar	OHAPO	2H3MeAPO	2H4MeAPO	2H5MeAPO	2H6MeAPO
C1	0.056142	0.062184	0.050397	0.051517	-0.002606
C2	0.357844	0.354642	0.360449	0.356778	0.316849
N1	-0.348997	-0.349573	-0.359515	-0.348573	-0.318566
O1	-0.414207	-0.415431	-0.417622	-0.414965	-0.416574
C3	0.296187	0.255616	0.289421	0.290466	0.298540
C4	-	0.337480	0.358348	0.347453	0.299445
O2	-0.570955	-0.563692	-0.573931	-0.577438	-0.571750
H2	0.335997	0.335652	0.333951	0.335838	0.333782
H3	0.342419	0.342910	0.343140	0.340583	0.340943
O3	-	-0.507235	-0.518935	-0.527394	-0.529506

Çizelge-3.8 OHAPO, 2H3MeAPO, 2H4MeAPO, 2H5MeAPO ve 2H6MeAPO bileşiklerinde bazı atomların gaz fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan CHELP-G Yükleri

Atomlar	OHAPO	2H3MeAPO	2H4MeAPO	2H5MeAPO	2H6MeAPO
C1	-0.271506	-0.232734	-0.323483	-0.272180	-0.502130
C2	0.341321	0.366866	0.373862	0.408603	0.559368
N1	-0.289651	-0.296009	-0.300648	-0.305748	-0.392334
O1	-0.415699	-0.418162	-0.425507	-0.424903	-0.406311
C3	0.442538	0.280907	0.444166	0.371759	0.492159
C4	-	0.222298	0.450643	0.305526	0.442956
O2	-0.545304	-0.531097	-0.534349	-0.540743	-0.566190
H2	0.409528	0.409235	0.410785	0.415003	0.412103
H3	0.335211	0.354780	0.334380	0.338625	0.380235
O3	-	-0.302998	-0.369719	-0.361928	-0.351108

Çizelge-3.9 OHAPO, 2H3MeAPO, 2H4MeAPO, 2H5MeAPO ve 2H6MeAPO bileşiklerinde bazı atomların gaz fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan Elektrostatik Potansiyelleri (atomik birim)

Atomlar	OHAPO	2H3MeAPO	2H4MeAPO	2H5MeAPO	2H6MeAPO
C1	-14.726019	-14.728923	-14.733696	-14.725134	-14.729167
C2	-14.680908	-14.683800	-14.685711	-14.681949	-14.686913
N1	-18.300706	-18.303888	-18.307550	-18.302303	-18.310881
O1	-22.263079	-22.265928	-22.268839	-22.264058	-22.271110
C3	-14.677086	-14.680646	-14.676158	-14.682588	-14.678339
C4	-	-14.686772	-14.677814	-14.686679	-14.672575
O2	-22.303918	-22.308272	-22.305212	-22.308064	-22.307221
H2	-0.977032	-0.979795	-0.982292	-0.97800	-0.984699
H3	-0.001784	-1.005737	-1.003359	-1.005593	-1.005076
O3	-	-22.290168	-22.280819	-22.287189	-22.276687

Çizelge-3.10 OHAPO, 2H3MeAPO, 2H4MeAPO, 2H5MeAPO ve 2H6MeAPO bileşiklerinin syn ve anti izomerlerinin, gaz fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan toplam ve Zero Point enerjileri ile ΔE ve ΔG değerleri

	OHAPO	2H3MeAPO	2H4MeAPO	2H5MeAPO	2H6MeAPO
E (anti)	-515.439128	-629.957686	-629.966322	-629.960998	-629.958816
ZPE (anti)	0.159447	0.191924	0.192001	0.188188	0.192123
E (syn)	-515.431136	-629.949974	-629.958189	-629.953475	-629.954421
ZPE (syn)	0.159591	0.192149	0.192182	0.192021	0.192146
ΔE	-5.015	-4.839	-5.104	-4.721	-2.758
ΔG	-0.517	-0.650	-0.473	-2.928	-0.265

Çizelge-3.11 OHAPO, 2H3MeAPO, 2H4MeAPO, 2H5MeAPO ve 2H6MeAPO bileşiklerinin anti (kararlı) izomerinin, gaz fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan HOMO, LUMO enerjileri ve dipol momentleri

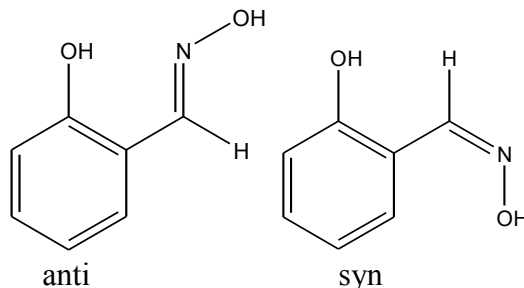
	OHAPO	2H3MeAPO	2H4MeAPO	2H5MeAPO	2H6MeAPO
Anti-HOMO	-0.21077	-0.19624	-0.20085	-0.19288	-0.20832
Anti-LUMO	-0.03891	-0.03401	-0.02928	-0.03902	-0.03094
μ	1.7417	1.1387	0.3182	2.8125	2.4185

Çizelge-3.12 OHAPO, 2H3MeAPO, 2H4MeAPO, 2H5MeAPO ve 2H6MeAPO bileşiklerinin gaz fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan optimize geometrilerine ait yapısal parametreler

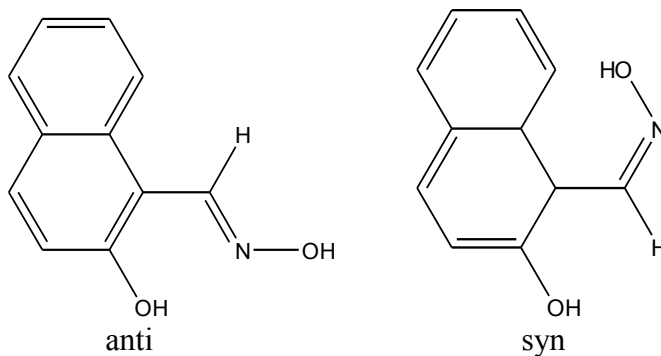
Parametreler*	OHAPO	2H3MeAPO	2H4MeAPO	2H5MeAPO	2H6MeAPO
r (C1-C2)	1.47724	1.47829	1.47239	1.47708	1.48167
r (C2-N1)	1.29486	1.29480	1.29612	1.29535	1.29611
r (N1-O1)	1.40211	1.40265	1.40480	1.40241	1.40538
r (O1-H2)	0.96654	0.96653	0.96634	0.96651	0.96659
r (N1---H3)	1.71673	1.70716	1.70812	1.72421	1.71686
r (O2-H3)	0.98840	0.98878	0.99048	0.98700	0.98855
r (O2-C3)	1.34637	1.34401	1.34564	1.34992	1.34594
r (O3-C4)	-	1.36385	1.36125	1.37174	1.36745
r (O3-C5)	-	1.41617	1.42065	1.41531	1.41956
< (C1-C2-N1)	116.951	117.177	117.091	116.959	115.778
< (C2-N1-O1)	114.323	114.364	114.304	114.262	113.273
< (N1-O1-H2)	102.323	102.266	102.224	102.293	102.211
< (H3-O2-C3)	107.334	106.828	107.158	107.177	107.132
< (C1-C2-C6)	120.277	120.130	120.168	120.340	122.967
< (C1-C3-O2)	123.041	123.689	122.775	123.552	122.526
< (C6-C2-N1)	122.771	122.693	122.740	122.701	121.114
< (C4-O3-C5)	-	117.810	118.324	118.016	118.849
τ (C1-C3-O2-H3)	0.061	0.0000	-0.007	-0.026	-8.854
τ (C3-C1-C2-N1)	-0.114	0.0000	-0.022	0.059	24.993
τ (C1-C2-N1-O1)	-180.000	-180.000	-179.987	179.987	-176.758
τ (C2-N1-O1-H2)	-179.959	180.000	-179.996	179.962	179.983
τ (C3-C1-C2-C6)	179.883	-179.997	179.993	-179.947	-150.711
τ (C4-O3-C5-H4)	-	180.000	179.969	-179.951	179.630
τ (C4-O3-C5-H5)	-	61.187	61.096	61.220	60.781

* Atom numaraları için Şekil-3.1'e bakınız.

3.4. Gaz Fazında SALO ve OHNAO Bileşikleri İçin Elde Edilen Bulgular



Şekil-3.4a-Salisilaldoksım (SALO) bileşiğinin syn ve anti izomerlerinin molekül yapıları



Şekil-3.4b-2-Hidroksi-1-naftaldoksım (OHNAO) bileşiğinin syn ve anti izomerlerinin molekül yapıları

Çizelge-3.13 SALO ve OHNAO bileşiklerinde bazı atomların, gaz fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan Mulliken Yükleri

Atomlar	SALO	OHNAO
C1	0.066267	0.006518
C2	0.172958	0.192672
N1	-0.285929	-0.308587
O1	-0.408283	-0.408439
C3	0.300057	0.293723
O2	-0.569472	-0.567533
H1	0.111542	0.112296
H2	0.336381	0.335403
H3	0.340432	0.344867

Çizelge-3.14 SALO ve OHNAO bileşiklerinde bazı atomların, gaz fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan CHELP-G Yükleri

Atomlar	SALO	OHNAO
C1	-0.170150	-0.324570
C2	0.193342	0.253113
N1	-0.210495	-0.229099
O1	-0.430245	-0.446412
C3	0.399823	0.426443
O2	-0.509478	-0.516279
H1	0.106164	0.107729
H2	0.407715	0.414383
H3	0.307925	0.319478

Çizelge-3.15 SALO ve OHNAO bileşiklerinde bazı atomların, gaz fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan Elektrostatik Potansiyelleri (atomik birim)

Atomlar	SALO	OHNAO
C1	-14.722253	-14.722003
C2	-14.089436	-14.691038
N1	-18.294147	-18.296252
O1	-22.262024	-22.263683
C3	-14.671454	-14.667891
O2	-22.294244	-22.292155
H1	-1.082076	-1.083953
H2	-0.976479	0.977729
H3	-0.993130	-0.991439

Çizelge-3.16 SALO ve OHNAO bileşiklerinin anti ve syn izomerlerinin, gaz fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan toplam ve Zero Point enerjileri ile ΔE ve ΔG değerleri

	SALO	OHNAO
Enerji (anti)	-476.118268	-629.762619
ZPE (anti)	0.131341	0.174719
Enerji (syn)	-476.11052	-629.755784
ZPE (syn)	0.131795	0.175415
ΔE	-4.862	-4.289
ΔG	-0.302	-3.074

Çizelge-3.17 SALO ve OHNAO bileşiklerinin anti (kararlı) izomerlerinin, gaz fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan HOMO ve LUMO enerjileri ile dipol momentleri

	SALO	OHNAO
Anti-HOMO	-0.21615	-0.20364
Anti-LUMO	-0.04537	-0.05520
μ	1.0346	0.6868

Çizelge-3.18 SALO ve OHNAO bileşiklerinin gaz fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan optimize geometrilerine ait yapısal parametreler

Parametreler*	SALO	OHNAO
r (C1-C2)	1.45515	1.45406
r (C2-H1)	1.09229	1.08845
r (C2-N1)	1.28713	1.29019
r (N1-O1)	1.39986	1.40134
r (O1-H2)	0.96704	0.96697
r (N1---H3)	1.79580	1.72633
r (O2-H3)	0.98409	0.98891
r (O2-C3)	1.34799	1.34351
< (C1-C2-H1)	118.650	116.280
< (H1-C2-N1)	119.642	118.555
< (C1-C2-N1)	121.707	125.165
< (C1-C3-O2)	122.471	123.131
< (C2-N1-O1)	111.946	109.872
< (N1-O1-H2)	102.965	102.269
< (H3-O2-C3)	108.472	109.113
τ (C1-C3-O2-H3)	-0.00911	179.974
τ (C3-C1-C2-N1)	0.00361	179.934
τ (C1-C2-N1-O1)	179.988	179.996
τ (C2-N1-O1-H2)	179.990	179.985
τ (H1-C2-N1-O1)	-0.02397	-0.00811
τ (C3-C1-C2-H1)	-179.985	-0.06140

* Atom numaraları için Şekil-3.1'e bakınız.

3.5. Su Fazında Oksim Karbonuna Farklı -R Grupları Bağlı SALO Türevleri İçin Elde Edilen Bulgular

Çizelge-3.19 SALO, OHAPO, OHBUPO ve OHBZPO moleküllerinde bazı atomların, su fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan Mulliken Yükleri

Atomlar	SALO	OHAPO	OHBUPO	OHBZPO
C1	0.057789	0.05131	0.051755	0.063137
C2	0.161239	0.355965	0.337741	0.265654
N1	-0.283687	-0.348077	-0.345480	-0.331635
O1	-0.442915	-0.443555	-0.444343	-0.440870
C3	0.292689	0.287491	0.287352	0.285376
O2	-0.593682	-0.597972	-0.597634	-0.595986
H2	0.385058	0.383994	0.383879	0.384271
H3	0.350225	0.352164	0.352276	0.352349

Çizelge-3.20 SALO, OHAPO, OHBUPO ve OHBZPO moleküllerinin su fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanmış HOMO , LUMO enerjileri, toplam ve Zero Point enerjileri ile dipol momentleri

	SALO	OHAPO	OHBUPO	OHBZPO
HOMO	-0.21221	-0.20825	-0.20725	-0.20802
LUMO	-0.03916	-0.03309	-0.03283	-0.03769
ZPE	0.131063	0.160037	0.216984	0.212025
Enerji	-476.126515	-515.447492	-594.079397	-707.184549
μ	1.5318	2.3743	2.4907	2.6323

Çizelge-3.21 SALO, OHAPO, OHBUPO ve OHBZPO bileşiklerinin su fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan optimize geometrilerine ait yapısal parametreler

Parametreler*	SALO	OHAPO	OHBUPO	OHBZPO
r (C1-C2)	1.45726	1.47925	1.48005	1.47886
r (C2-N1)	1.28748	1.29488	1.29610	1.29621
r (N1-O1)	1.39412	1.39476	1.39621	1.39206
r (O1-H2)	0.96844	0.96790	0.96823	0.96866
r (N1---H3)	1.77232	1.69226	1.68399	1.70134
r (O2-H3)	0.98775	0.99349	0.99429	0.99244
r (O2-C3)	1.35234	1.35133	1.35081	1.35107
< (C1-C2-N1)	121.140	116.529	116.29100	116.953
< (C1-C3-O2)	122.263	122.748	122.78545	122.804
< (C2-N1-O1)	112.659	114.892	114.29182	114.666
< (N1-O1-H2)	103.499	102.951	103.01743	102.907
< (H3-O2-C3)	108.219	106.983	106.96322	107.151
< (C1-C2-C6)	-	120.349	121.71105	120.721
< (C6-C2-N1)	-	123.122	121.99254	122.325
τ (C1-C3-O2-H3)	0.000	0.0187	-2.28740	2.490
τ (C3-C1-C2-N1)	0.008	-0.0267	5.21540	-6.426
τ (C1-C2-N1-O1)	180.000	180.000	178.77787	178.082
τ (C2-N1-O1-H2)	-180.000	-179.990	176.73119	179.532
τ (C3-C1-C2-C6)	-	179.970	-175.61496	173.178

* Atom numaraları için Şekil-3.1'e bakınız.

3.6. Su Fazında Benzen Halkasının Farklı Konumlarına –OCH₃ Grupları Bağlı OHAPO Türevleri İçin Elde Edilen Bulgular

Çizelge-3.22 OHAPO, 2H3MeAPO, 2H4MeAPO, 2H5MeAPO ve 2H6MeAPO bileşiklerinde bazı atomların su fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan Mulliken Yükleri

Atomlar	OHAPO	2H3MeAPO	2H4MeAPO	2H5MeAPO	2H6MeAPO
C1	0.051031	0.056631	0.044516	0.045614	-0.031167
C2	0.355965	0.352843	0.357175	0.354788	0.258875
N1	-0.348077	-0.349073	-0.358861	-0.347357	-0.237107
O1	-0.443555	-0.444362	-0.446926	-0.443173	-0.465107
C3	0.287491	0.242785	0.279691	0.279753	0.300302
C4	-	0.330057	0.356586	0.344424	0.327833
O2	-0.597972	-0.597847	-0.598728	-0.605405	-0.592292
H2	0.383994	0.383683	0.380463	0.383138	0.366919
H3	0.352164	0.352844	0.352243	0.350063	0.367352
O3	-	-0.534602	-0.534055	-0.545356	-0.535259

Çizelge-3.23 OHAPO, 2H3MeAPO, 2H4MeAPO, 2H5MeAPO ve 2H6MeAPO bileşiklerinin su fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan HOMO, LUMO enerjileri ile toplam ve Zero Point enerjileri, dipol momentleri

	OHAPO	2H3MeAPO	2H4MeAPO	2H5MeAPO	2H6MeAPO
HOMO	-0.20825	-0.19661	-0.19838	-0.19091	-0.20663
LUMO	-0.03309	-0.03013	-0.02479	-0.03376	-0.02727
Enerji	0.160037	-629.968875	-629.975834	-629.971221	-629.968153
ZPE	-515.447492	0.191880	0.191482	0.191406	0.192416
μ	2.3743	1.7261	0.6523	3.8833	3.1786

Çizelge-3.24 OHAPO, 2H3MeAPO, 2H4MeAPO, 2H5MeAPO ve 2H6MeAPO bileşiklerinin su fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan optimize geometrilerine ait yapısal parametreler

Parametreler*	OHAPO	2H3MeAPO	2H4MeAPO	2H5MeAPO	2H6MeAPO
r (C1-C2)	1.47925	1.48037	1.47463	1.47983	1.48302
r (C2-N1)	1.29488	1.29480	1.29605	1.29519	1.29628
r (N1-O1)	1.39476	1.39549	1.39799	1.39546	1.39945
r (O1-H2)	0.96790	0.96808	0.96770	0.96798	0.96836
r (N1---H3)	1.69226	1.68059	1.68698	1.70565	1.70186
r (O2-H3)	0.99349	0.99433	0.99528	0.99190	0.99219
r (O2-C3)	1.35133	1.35029	1.35041	1.35550	1.35170
r (O3-C4)	-	1.36676	1.36073	1.37134	1.36299
r (O3-C5)	-	1.42414	1.42752	1.42319	1.42675
< (C1-C2-N1)	116.529	116.712	116.663	116.455	115.414
< (C2-N1-O1)	114.892	114.979	114.894	114.771	113.853
< (N1-O1-H2)	102.951	102.885	102.826	102.945	102.726
< (H3-O2-C3)	106.983	106.430	106.793	106.752	106.831
< (C1-C2-C6)	120.349	120.226	120.235	120.425	123.020
< (C1-C3-O2)	123.122	123.345	122.527	123.119	122.288
< (C6-C2-N1)	0.019	123.062	120.235	123.119	121.409
< (C4-O3-C5)	-0.0267	117.617	118.383	117.981	118.958
τ (C1-C3-O2-H3)	180.000	-0.006	0.023	-0.0648	177.442
τ (C3-C1-C2-N1)	-179.990	0.009	0.012	0.127	25.696
τ (C1-C2-N1-O1)	179.970	-180.000	179.990	-179.973	-178.389
τ (C2-N1-O1-H2)	-	180.000	-179.994	179.925	177.846
τ (C3-C1-C2-C6)	-	-179.993	180.000	-179.875	-149.786
τ (C4-O3-C5-H4)	1.479	180.000	180.000	179.991	178.400
τ (C4-O3-C5-H5)	1.295	61.166	61.165	61.158	61.544

* Atom numaraları için Şekil-3.1'e bakınız.

3.7. Su Fazında SALO ve OHNAO Bileşikleri İçin Elde Edilen Bulgular

Çizelge-3.25 SALO ve OHNAO bileşiklerinde bazı atomların, su fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan Mulliken Yükleri

Atomlar	SALO	OHNAO
C1	0.057789	0.00207
C2	0.161239	0.180212
N1	-0.283687	-0.304736
O1	-0.442915	-0.441971
C3	0.292689	0.287071
O2	-0.593682	-0.590185
H1	0.131927	0.128064
H2	0.385058	0.383991
H3	0.350225	0.354075

Çizelge-3.26 SALO ve OHNAO bileşiklerinin, su fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan HOMO, LUMO enerjileri, toplam ve Zero Point enerjileri ile dipol momentleri

	SALO	OHNAO
HOMO	-0.21221	-0.19833
LUMO	-0.03916	-0.04949
Enerji	-476.126515	-629.771128
ZPE	0.131063	0.177820
μ	1.5318	1.0839

Çizelge-3.27 SALO ve OHNAO bileşiklerinin su fazında ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan optimize geometrilerine ait yapısal parametreler

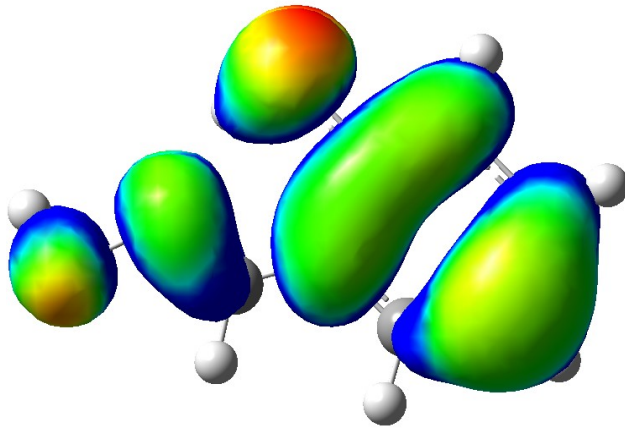
Parametreler*	SALO	OHNAO
r (C1-C2)	1.45726	1.45609
r (C2-H1)	1.09166	1.08811
r (C2-N1)	1.28748	1.29029
r (N1-O1)	1.39412	1.39542
r (O1-H2)	0.96844	0.96839
r (N1---H3)	1.77232	1.71131
r (O2-H3)	0.98775	0.99254
r (O2-C3)	1.35234	1.34774
< (C1-C2-H1)	118.707	120.226
< (H1-C2-N1)	120.153	118.334
< (C1-C2-N1)	121.140	121.440
< (C2-N1-O1)	112.659	112.338
< (C1-C3-O2)	122.263	122.962
< (N1-O1-H2)	103.499	103.508
< (H3-O2-C3)	108.219	108.343
τ (C1-C3-O2-H3)	0.000	-0.008
τ (C3-C1-C2-N1)	0.008	-0.016
τ (C1-C2-N1-O1)	180.000	-179.990
τ (C2-N1-O1-H2)	-180.000	180.000
τ (H1-C2-N1-O1)	0.000	-0.006
τ (C3-C1-C2-H1)	-179.996	-180.000

* Atom numaraları için Şekil-3.1'e bakınız.

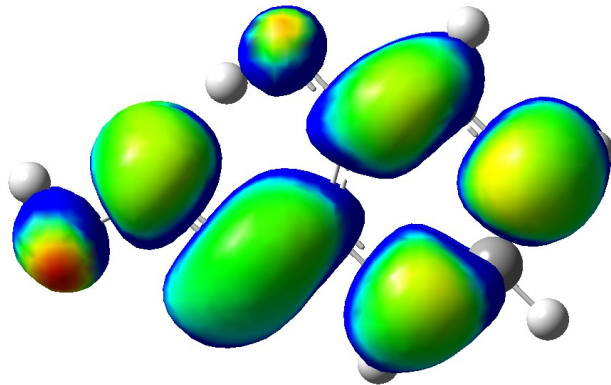
3.8. İncelenen Oksim Türevlerinin Optimize Geometrilerinin Gaz Fazında ve 6-31G** Temel Seti Kullanılarak Elde Edilen HOMO- LUMO Orbitallerinin Çizimi

3.8.1. SALO Molekülünün HOMO ve LUMO Çizimleri

a) HOMO

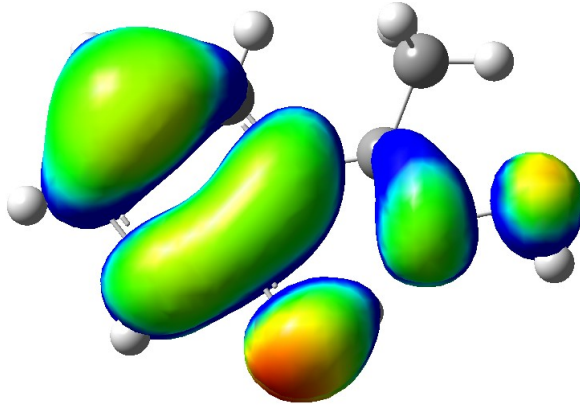


b) LUMO

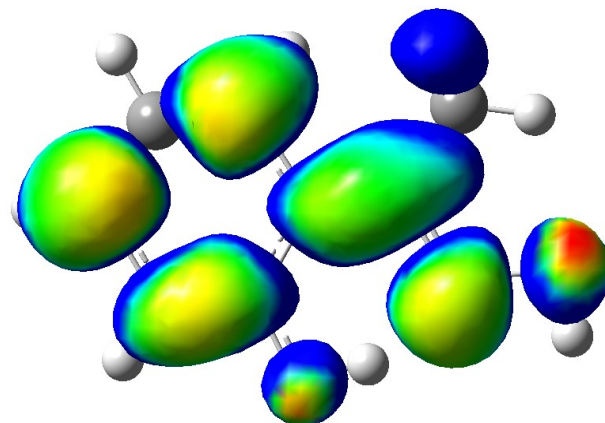


3.8.2. OHAPO Molekülünün HOMO-LUMO Çizimleri

a) HOMO

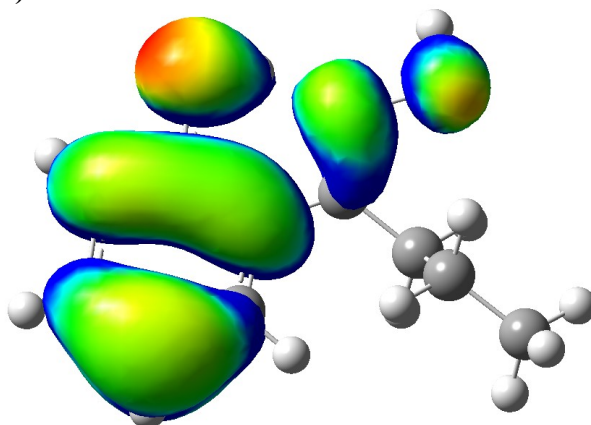


b) LUMO

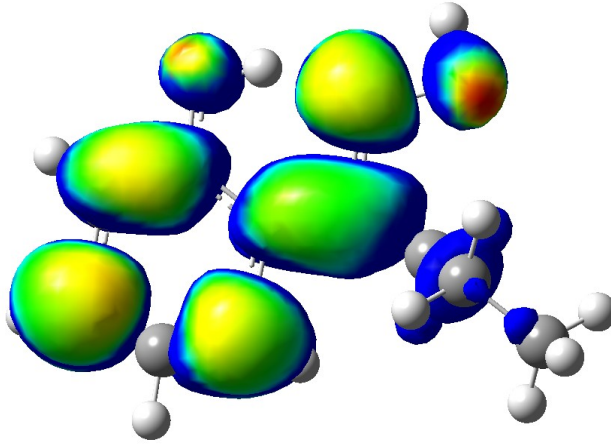


3.8.3. OHBUPO Molekülünün HOMO-LUMO Çizimleri

a) HOMO

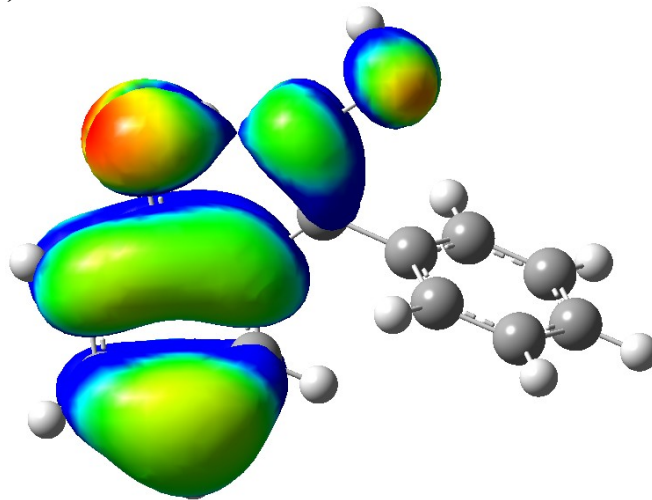


b) LUMO

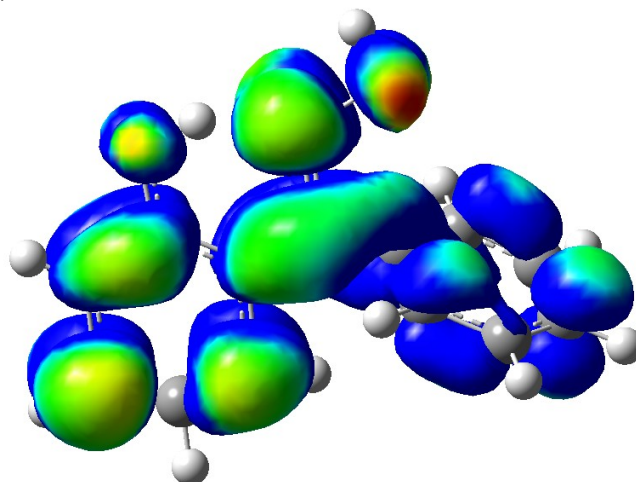


3.8.4. OHBZPO Molekülünün HOMO-LUMO Çizimleri

a) HOMO

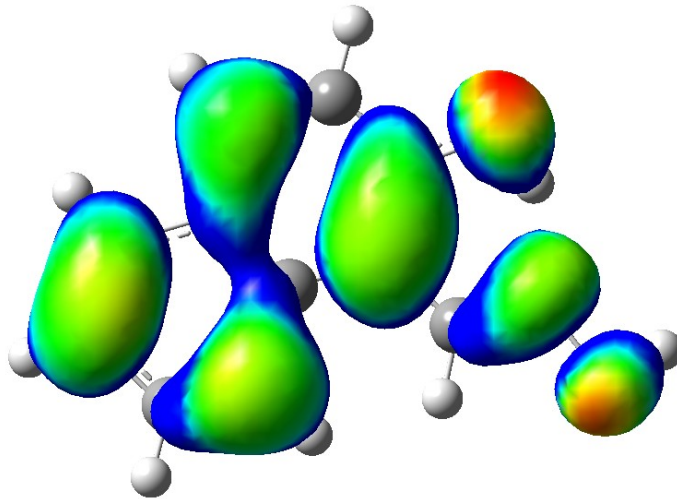


b) LUMO

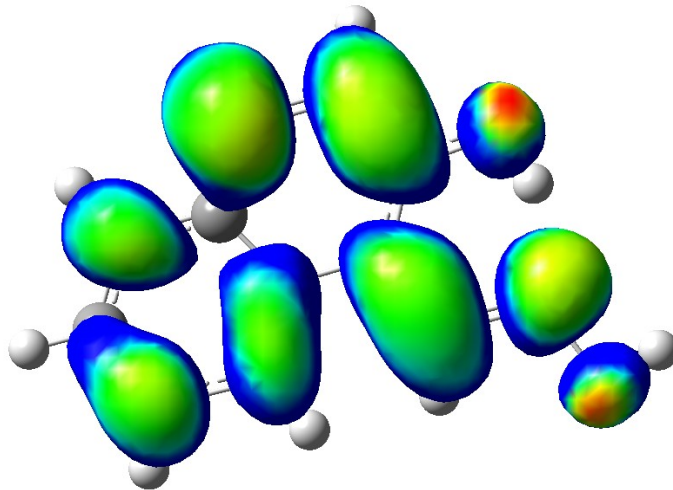


3.8.5. OHNAO Molekülünün HOMO-LUMO Çizimleri

a) HOMO

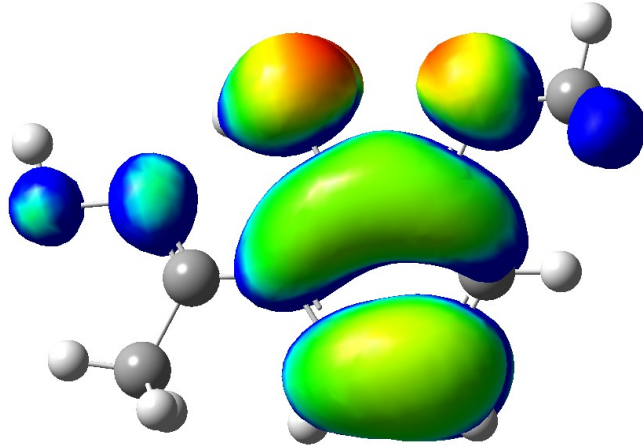


b) LUMO

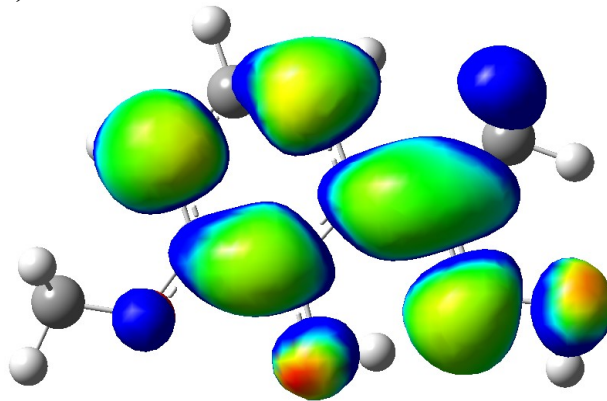


3.8.6. 2H3MeAPO Molekülünün HOMO-LUMO Çizimleri

a) HOMO

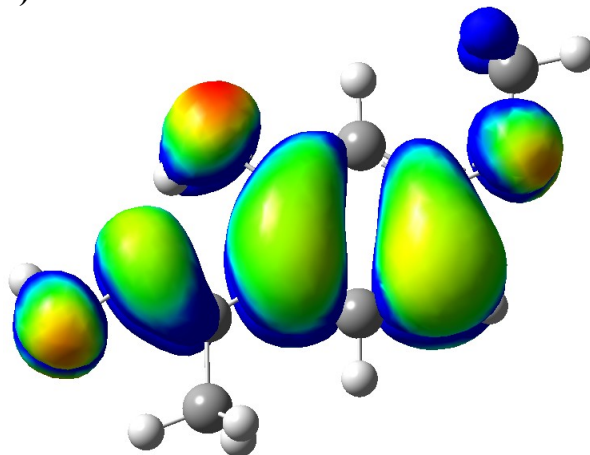


b) LUMO

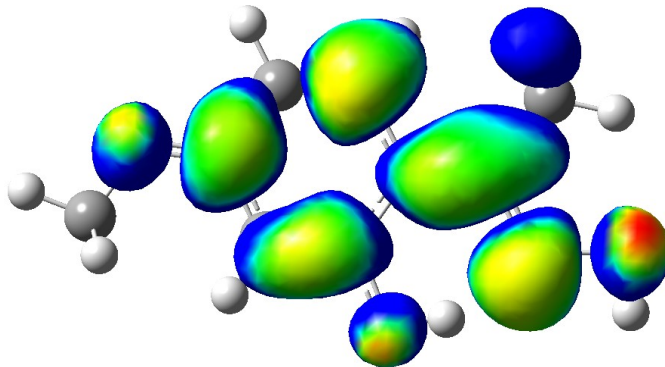


3.8.7. 2H4MeAPO Molekülünün HOMO ve LUMO Çizimleri

a) HOMO

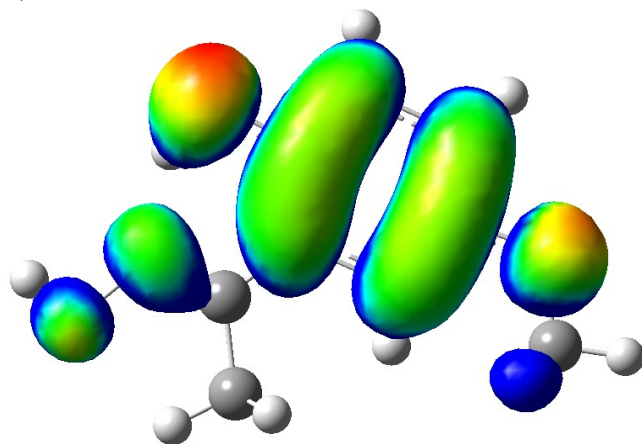


b) LUMO

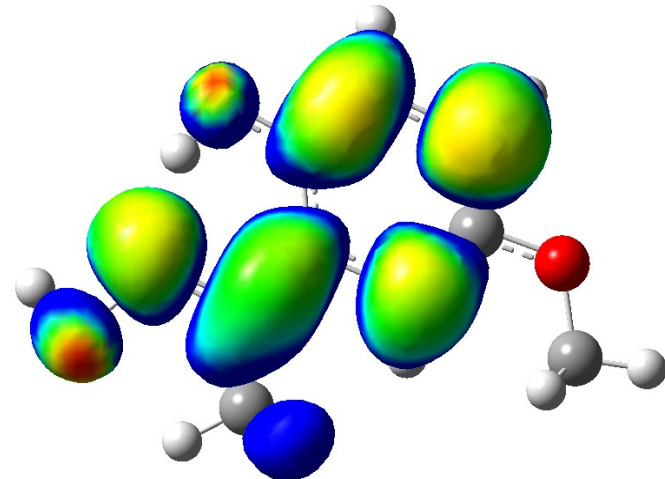


3.8.8. 2H5MeAPO Molekülünün HOMO-LUMO Çizimleri

a) HOMO

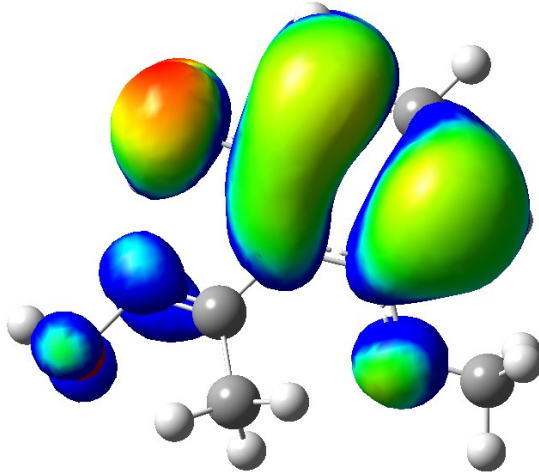


b) LUMO

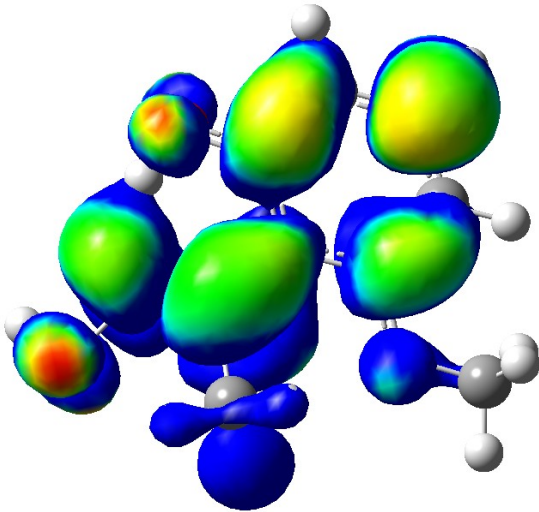


3.8.9. 2H6MeAPO Molekülünün HOMO-LUMO Çizimleri

a) HOMO



b) LUMO



atomların, özelliklede şelat oluşturan hidroksil oksijeni ve N atomları üzerindeki yükler (Mulliken ve CHELP-G yükleri), elektrostatik potansiyeller hesaplanmıştır. Ayrıca, kimyasal tepkimeler değerlik elektronları ile gerçekleştiği için, moleküllerdeki HOMO ve LUMO orbitalleri, bunların şekli ve enerji değerleri de moleküllerin etkinliği hakkında bilgi verir.

4.1. Oksim Karbonuna Farklı -R Grupları Bağlı SALO Türevleri İle İlgili Elde Edilen Sonuçlar

Çizelge 3.1 ve 3.2’de SALO, OHAPO, OHBUPO ve OHBZPO moleküllerinde, metal ile şelat oluşturan N1 ve O2 atomlarının, gaz fazında hesaplanmış Mulliken ve CHELP-G yüklerine bakıldığında, SALO’nun etkinliğinin diğer üç bileşikten de daha az olduğu söylenebilir. Buda, oksim karbonuna bir -R grubu bağlandığında, N1 atomu ve O2 atomu üzerindeki elektron yoğunluğu arttığından, molekülün aktivitesinin arttığı sonucunu verir. -R grubunun metil olduğu OHAPO bileşiği ile -R grubunun propil grubu olduğu OHBUPO bileşiğinin Mulliken ve CHELP-G yükleri incelendiğinde bu iki bileşikteki N1 ve O2 atomu üzerindeki yüklerin bu dört molekül içinde en fazla olduğu dolayısıyla en etkin bileşikler olduğu sonucuna varılır. Ancak bu iki bileşik arasında etkinlik açısından net bir ayırım yapmak bu sonuçlarla mümkün olmamıştır. Etkinlik sıralaması, OHBUPO~OHAPO>OHBZPO>SALO şeklinde olur. OHBZPO molekülüne bakılacak olursa, -R grubu olan fenil grubu oksim yapısına rezonansla elektron verirken, indüktif olarak elektron çeker. Normalde, rezonans etki indüktif etkiden daha baskın olduğundan toplamda fenil grubunun elektron verici olması beklenir. Ancak Bölüm-3.8’deki HOMO ve LUMO orbitallerinin çizimleri incelendiğinde, OHBZPO bileşiğinde fenil grubunun HOMO orbitallerine hiçbir katkısının olmadığı görülür. Fenil grubundaki p orbitallerinin, molekülün kalanıyla π bağı konjugasyonu yapması beklenirdi. Ancak, Bölüm 3.8.4’deki OHBZPO molekülünün HOMO orbitali çizimi incelendiğinde, fenil grubunun molekülle aynı düzlemde olmadığı, aralarında belirli bir açı bulunduğu ve bu açısında fenil grubundaki p orbitallerinin diğer

HOMO orbitalleriyle örtüşmesine engel olduğu söylenebilir. Bu nedenle OHBZPO molekülü -R grubunun sırayla metil ve propil grupları olduğu, OHAPO ve OHBUPO moleküllerinden daha az etkindir. Ayrıca fenil grubu, metil ve propil gruplarına göre büyük bir grup olduğundan, sterik engel nedeniyle şelatlaşma zorlaşır ve OHBZPO molekülünün OHAPO ve OHBUPO moleküllerinden daha az etkin olmasına neden olabilir. Bu sonuçlar, Somasundaran tarafından 1984 yılında yayımlanan bir makaledeki deneysel verilerle de uyumludur. Bu verilere göre, hidratlı bakır silikat minerali flotasyonunda, bu bileşiklerin deneysel olarak bulunan etkinlikleri ve yüzde geri kazanımları şu şekildedir: OHBUPO (%77) > OHAPO(%54) > OHBZPO(%36) > SALO(%32) (Aliaga ve Somasundaran, 1987). Ancak bu çalışmada OHAPO ile OHBUPO molekülleri arasındaki etkinlik ilişkisine Mulliken ve CHELP-G Yükleri ile karar vermek mümkün değildir. Yine bu bileşiklerle ilgili olarak Çizelge 3.3' de verilen elektrostatik potansiyeller incelendiğinde, N1 atomunun sahip olduğu elektrostatik potansiyel OHAPO molekülü için -18.300706 iken OHBUPO molekülü için ise -18.303231'dir. Aynı şekilde, şelat oluşturan diğer atom olan O2 atomunda ise OHAPO molekülü için elektrostatik potansiyel -22.303918 iken, OHBUPO molekülü içinse -22.304720'dir. Yani, OHBUPO molekülünün çok az bir farkla OHAPO molekülünden daha etkin olduğunu söylemek mümkündür. Bu sonuçlar ise deneysel değerlerle tamamen uyumludur. Özetle, -R gruplarının oksim işlevsel grubuna bağlandığında, molekülün etkiliğini artırdığı hesaplamalı olarak gösterilmiş, ancak zincir uzunluğu arttıkça sıralama yapmanın teorik çalışmalarla net bir şekilde açıklanamadığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca bu çalışmada, bütün moleküllerin 4 ayrı izomeride çalışıldığından, Çizelge 3.4'de syn ve anti izomerlerinin toplam ve zero point enerjilerini, ΔE ve ΔG değerleri verilmiştir. Bu değerler incelendiğinde, ΔG ($\Delta G_{anti} - \Delta G_{syn}$) bütün bileşikler için sıfırdan küçük olduğu görülür. Yani anti izomerleri daha kararlıdır. Şekil-3.2'ye bakılacak olursa bu beklenen bir sonuçtur. Anti izomerinde molekül içi hidrojen bağları moleküle ilave bir kararlılık sağlar. Molekülün kollektör olarak etkinliğini belirleyebilecek bir diğer etken de HOMO ve LUMO enerjileridir. Metal atomları elektrofilik olduğuna göre, kollektör bileşiğin elektron vermesi, yani, HOMO enerjisinin

yüksek olması gerekir. Çizelge 3.5 ise kararlı anti izomerlerinin HOMO ve LUMO enerjileri ile dipol momentleri gösterilmektedir. Çizelgedeki değerlerden anlaşılacağı gibi, syn geometri hem daha kararsız olduğu için, hemde yapısal olarak şelatlaşmaya uygun olmadığı için etkin olan ve incelenmesi gereken anti izomerin HOMO ve LUMO enerjisidir. Moleküllerin anti izomerlerinin HOMO enerjilerine bakılacak olursa, SALO molekülünün HOMO enerjisi diğer bileşiklerinkinden net bir şekilde küçüktür ve dolayısıyla flotasyonda diğer üç bileşikten daha az etkin olduğu HOMO enerjisi ile de kanıtlanmış olur. Bu sonuçlara göre ikinci etkin bileşik deneysel verilerden farklı olarak OHAPO molekülüdür (yine burada da OHAPO ile OHBUPO arasındaki sıralama tam yapılamamıştır). Burada daha doğru sonuçlara ulaşmak için daha büyük temel set kullanmak veya birkaç temel setle hesaplama yapıp, sonuçlardaki eğilimi incelemek faydalı olabilir. Yine aynı çizelgedeki dipol momentlere bakıldığında SALO için 1.0346, OHAPO için 1.7417, OHBUPO için 1.8548 ve OHBZPO için ise 2.0373'tür. Yani tahmin edileceği gibi -R grubu büyüdükçe (-R grubunun bağlı olduğu noktaya doğru yük yoğunluğu arttığından) molekülün dipol momenti artmaktadır. Çizelge 3.6'daki optimize geometrilere ait parametreler incelendiğinde, çalışılan dört izomerden neden seçilen (anti) izomerin daha kararlı olduğu görülür. N1---H3 uzunluğu bütün moleküllerde 1.70-1.80 arasında değişmektedir. Bu değerler burada molekülün hidrojen bağı yaptığını ve dolayısıyla ekstra bir kararlılığa sahip olduğunu gösterir. Ayrıca O2-H3 bağ uzunluklarında moleküllerin etkinliği için bir ölçü olabilir. Bu bağ ne kadar uzunsa, H3 atomu o kadar asidik ve dolayısıyla O2 atomu o kadar etkindir (oksim bileşiği -OH grubunun proton kaybetmesiyle şelat oluşturur). Bu değerlere bakıldığında sıralama, OHBUPO> OHAPO> OHBZPO> SALO şeklindedir ve bu sonuçta deneysel değerlerle uyumludur. SALO molekülü için dihedral açı değerlerine de bakılacak olursa molekülün düzlemsele oldukça yakın olduğunu görülür (bu sonuç daha sonra HOMO-LUMO orbital çizimleriyle de doğrulanacak).

Şimdiye kadar tartışılan hesaplamalar gaz fazında gerçekleştirildi. Ancak flotasyon işlemi sulu ortamda gerçekleştirildiğinden, su fazında yapılan hesaplamalarda oldukça önemlidir. Çizelge 3.19-21'de su fazında, B3LYP/6-

31G** temel seti ile SALO, OHAPO, OHBUPO ve OHBZPO molekülleri için yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen bulgular gösterilmektedir. Çizelge 3.19'da bu moleküller için su fazında hesaplanan Mulliken Yüklerine bakılırsa, etkinlik sıralaması gaz fazı hesaplamalarıyla uyumlu olarak, OHAPO> OHBUPO> OHBZPO> SALO şeklindedir. Çizelge 3.20'de ise aynı yöntem ve temel set ile su fazında hesaplanan HOMO-LUMO, toplam ve zero point enerjileri ile dipol momentler mevcuttur. Bu çizelgeden moleküllerin HOMO enerjilerine bakılırsa, en etkin bileşiğin OHBUPO ve en az etkin bileşiğin de SALO olduğu görülebilir. Yine aynı çizelgede verilen dipol momentler incelendiğinde bütün moleküller için dipol momentlerin su fazında arttığı görülür. Polar su moleküllerinde, polar-polar etkileşimler nedeniyle polarite ve dolayısıyla dipol momentler artmıştır. Çizelge 3.21'de bu bileşiklerin su fazında elde edilen optimize geometrilerine ait yapısal parametreler görülmektedir. N1---H3 uzunluğuna bakılırsa, SALO için 1.77232, OHAPO için 1.69226, OHBUPO için 1.68399 ve OHBZPO içinde 1.70134'tür. Molekül içi H-bağının varlığını gösteren bu değerler gaz fazında ise yine aynı sıra ile, 1.79580, 1.71673, 1.70615 ve 1.72350'dir. Yani su fazında her bileşik için bu uzunluklar kısalmış, dolayısıyla daha kuvvetli hidrojen bağları oluşmuştur. Bu sonuç, polar su moleküllerinin, molekülün kendisi ile etkileşerek hidrojen bağı oluşturması ve molekülün etrafını hidrojen bağlarıyla sararak, moleküldeki N1---H3 atomları arasındaki hidrojen bağının daha kararlı ve dolayısıyla daha kısa olmasına neden olmasıyla açıklanabilir. Su fazında O2-H3 bağ uzunluklarına bakılırsa, bu bağ uzunluklarının da bütün moleküller için arttığı ve dolayısıyla su fazında moleküllerin daha kolay proton kaybettiği söylenebilir. Moleküller için etkinlik sıralaması gaz fazında olduğu gibi OHBUPO> OHAPO> OHBZPO >SALO şeklindedir.

SALO, OHAPO, OHBUPO ve OHBZPO bileşikleri için su fazında ve gaz fazında elde edilen tüm bu bulgular toparlanacak olursa, etkinliği en az olan bileşik SALO (-R=H) olduğundan oksim karbonuna alkil ve aril gruplarının bağlanması N atomunun üzerindeki elektron yoğunluğunu belirgin bir şekilde, O2 atomunun üzerindeki elektron yoğunluğunu ise bir miktar artırarak, molekülün

ligant olarak aktivitesinin artmasını sağlamıştır. Bu, bilinen deneysel sonuçlarla uyumludur. Ancak, bazı bulgularda OHAPO ile OHBUPO bileşikleri arasındaki ilişkinin belirgin olmaması nedeniyle, teorik çalışmalarla -R grubunun zincir büyüklüğünün artmasının etkisinin tam olarak açıklanamadığı görülmüştür. Yapılan deneysel çalışmalara göre 1-4 karbonlu alkil zincirleri molekül etkinliğini arttırırken daha uzun zincirler bağlandığında molekülün etkinliğinde önemli bir artış olmamakta veya molekül etkinliği azalmaktadır. Örneğin, -R grubunun pentil olduğu (5-karbonlu zincir) SALO türevi olan molekül SALO'dan daha az aktiftir (Ramesh ve ark., 1997).

4.2. Benzen Halkasının Farklı Konumlarına -OCH₃ Grupları Bağlı OHAPO Türevleri İle İlgili Sonuçlar

Çizelge 3.7-12 OHAPO, 2H3MeAPO, 2H4MeAPO, 2H5MeAPO ve 2H6MeAPO bileşiklerinin gaz fazında B3LYP düzeyinde ve 6-31G** temel seti ile hesaplanan bulgularını vermektedir. Bu bileşiklerin özelliği ise OHAPO bileşiminde benzen halkasının sırayla 3., 4., 5. ve 6. karbon atomlarına -OCH₃ grubunun bağlı olmasıdır. Bu bulgularla, benzen halkasının farklı konumlara metoksi grubu (elektron verici grup) bağlandığında flotasyon aktivitesinin ne şekilde değişeceğini ve hangi konumun molekülü daha etkinleştireceğini bulmak amaçlanmıştır. Çizelge-3.7-9 incelendiğinde metoksi grubunun bağlanmasıyla N1 atomunun yük miktarının genellikle arttığı, O2 atomunun yük miktarının ise, özellikle 3. ve 5. (2H3MeAPO ve 2H5MeAPO) konumlarda arttığı, diğer konumlarda da az miktarda arttığı görülmüştür. Çizelge-3.10'da syn ve anti izomerlerin toplam ve Zero Point enerjileri verilmiştir. Ayrıca aynı çizelgede ΔG değerlerine bakıldığında diğer bileşiklerde olduğu gibi, OHAPO türevlerinde de kararlı izomerin anti izomeri olduğu görülüyor. Bu nedenle bu çalışmadaki bütün yük hesaplamaları, dipol momentler ve HOMO-LUMO enerjileri ve çizimleri anti izomerler için yapılmıştır. Çizelge-3.11'deki HOMO enerjilerine bakılacak olursa, yine yüklerde olduğu gibi, metoksi grubunun, bileşimin etkinliğini artırdığı ve bütün bileşiklerin OHAPO'dan daha etkin olduğu (şelatlaşmada) görülür. HOMO

enerjisi daha büyük olan daha etkin olacağından, etkinlik sıralaması $2H5MeAPO > 2H3MeAPO > 2H4MeAPO > 2H6MeAPO$ şeklindedir. Su fazı hesaplamalarında ise sıralama $2H5MeAPO > 2H3MeAPO > 2H4MeAPO > 2H6MeAPO$ şeklindedir. Bu sonuç $2H3MeAPO$ ile $2H5MeAPO$ bileşiklerinin etkinliklerinin birbirine yakın olduğu şeklinde yorumlanabilir. Bu iki bileşikte, metoksi grubu halkada etkinlik artırıcı grup olan hidroksil grubunun orto ve para konumlarında olduğundan beklenen bir sonuçtur. Çizelge-3.11 ile Çizelge 3-23'deki dipol moment değerlerine bakıldığında, daha önce anlatılan SALO ve türevlerinde olduğu gibi yine aynı nedenle, su fazındaki dipol momentler gaz fazındakilerden büyüktür. Aynı şekilde N1---H3 uzaklığı da yine bu moleküllerde de, su fazında gaz fazına göre kısalmış, molekül içi hidrojen bağları kuvvetlenmiştir. Benzer şekilde, Çizelge-3.12 ile Çizelge-3.24'deki gaz ve su fazı parametrelerine bakıldığında, O2-H3 bağ uzunlukları su fazında daha uzun, dolayısıyla bağ daha zayıftır. Bu sonuç, su içinde bu moleküllerin proton vermesinin ve O2 atomu üzerinden selatlaşmanın kolaylaşması şeklinde açıklanabilir.

4.3. SALO ve OHNAO Bileşikleri İle İlgili Sonuçlar

Çizelge 3.13-18 arasındaki bulgular, SALO ve OHNAO bileşiklerinin gaz fazında hesaplanan Mulliken ve CHELP-G yüklerini, elektrostatik potansiyellerini, HOMO-LUMO, toplam ve zero point enerjilerini, ΔE ve ΔG değerleri ile dipol momentlerini vermektedir. Bu bulgular incelendiğinde, Çizelge 3.13'de OHNAO bileşiğinde N1 atomundaki Mulliken yükü artarken O2 atomu üzerindeki yük yoğunluğu çok az azalmıştır. Çizelge 3.14'de ise her iki atom üzerindeki CHELP-G yükü artmıştır. Çizelge 3.15'deki elektrostatik potansiyelere bakılırsa, OHNAO bileşiğinde N1 atomunun elektrostatik potansiyeli artarken, O2 atomunun elektrostatik potansiyeli azalmıştır. Yani, bu atomlar üzerindeki yük yoğunlukları ile hangi bileşiğin daha aktif olduğuna karar vermek mümkün değildir. Zaten bu da beklenen bir sonuçtur. Çünkü aromatik grubun değişmesi, molekülün herhangi bir yerine elektron verici bir grup bağlanmadığından, elektron yoğunluğunu çok fazla etkilemeyecektir. Kollektör olarak seçilen bileşikte

aromatik halka uygun yönelime sahipse, metalin yüzeye tutunmasını kolaylaştırdığı için gereklidir (Yekeler ve Yekeler, 2005). Çizelge-3.16'daki ΔG değerlerine bakılırsa, heriki bileşik içinde bu değerlerin negatif olduğu, yani kararlı izomerin anti izomeri olduğu (diğer bileşiklerde olduğu gibi) sonucuna ulaşılır. Ayrıca Çizelge-3.17'deki dipol momentlere bakılırsa, SALO'nun dipol momentinin 1.0346, OHNAO'nun ise 0.6868 olduğu görülür. Bu sonucu, bileşikteki elektron delokalizasyonunu sağlayan apolar aromatik grup büyüdüğü için, elektron delokalizasyonunun arttığı ve polar oksim grubu ile hidroksil grubunun toplam yük dağılımına olan katkısının azaldığı şeklinde açıklanabilir. Bu iki bileşikten hangisinin etkin olduğuna karar vermek için, elektron yoğunluğundan çok HOMO-LUMO enerjilerine bakmak daha doğrudur. Çizelge 3.16'daki HOMO enerjilerine bakıldığında, SALO molekülünün HOMO enerjisi -0.21615 eV iken, OHNAO molekülünün HOMO enerjisi -0.20364'tür. Bu durumda HOMO enerjisi daha büyük olduğu için OHNAO bileşiği SALO bileşiğinden daha aktiftir diyebiliriz.

Su fazı hesaplamaları için Çizelge 3.25 ve 3.26 incelendiğinde, yine gaz fazında olduğu gibi yüklerle bir sonuca varılamazken, HOMO enerjilerine bakıldığında, OHNAO bileşiğinin daha aktif olduğu görülür.

Son olarak, incelenen tüm bu bileşiklerin HOMO-LUMO orbitallerinin çizimleri incelendiğinde, bu çalışmayı ve daha önce yapılan deneysel çalışmaları doğrulayan bir sonuç çıkmaktadır. Elektrostatik potansiyel çizimine göre mavi-yeşil-sarı-kırmızı doğrultusunda elektron yoğunluğu artar. Yani, çizimlerde kırmızı ile gösterilen noktalar elektronca zengindir. Ayrıca HOMO orbitallerinin konumunda etkinlik için bir göstergedir. Tepkimeler HOMO ve LUMO orbitalleriyle gerçekleştiğinden, HOMO-LUMO orbitallerinin konumlandığı atomlar tepkime verme eğilimindedir. Bu çalışmada incelenen bileşikler elektron verici (metal atomuna) olmaları gerektiği için, burada HOMO orbitallerinin konumu önemlidir. HOMO orbitallerine bakıldığında, elektron yoğunluğu hidroksil oksijeni ile oksim grubundaki azot ve oksijen atomlarında daha fazladır (kırmızı ve yeşil noktalar). Ayrıca HOMO orbitallerinin molekülün şelatlaşmada etkili olan oksim grubunda, hidroksil oksijeninde ve benzen halkasında

konumlandığı görülmektedir. Bu konumlar da zaten, bu bileşiklerinin ligant özelliklerini belirleyen konumlardır.

Bölüm 3.8'deki HOMO-LUMO orbitallerinin çizimleri incelenecek olursa, SALO bileşiğinin HOMO orbitali çiziminde, bütün grupların (aromatik, oksim ve hidroksil) p orbitallerinin örtüşmeye katıldığı ve HOMO orbitallerini oluşturduğu, bu orbitallerin örtüşmeyi gerçekleştirdiklerine göre aynı düzlemde olduğu ve molekülün düzlemsel olduğu sonuçları çıkarılabilir. Ayrıca kırmızı renkte olan (elektronca en zengin) hidroksil oksijeninin şelatlaşmada etkin olduğu görülüyor. OHAPO ve OHBUPO bileşikleri için, HOMO orbitalinin çizimlerine bakıldığında, SALO'ya benzer bir şekilde, doymuş metil ve propil grupları dışında bileşikteki kalan gruplar HOMO orbitaline katılırlar. Dolayısıyla metil veya propil grupları sayılmazsa, bileşiğin kalanı düzlemseldir. OHBZPO bileşiğinde ise OHAPO ve OHBUPO'dan farklı olarak, oksim karbonuna doymamış (sp^2 hibritleşmesi yapmış) fenil grubu bağlıdır. Bu nedenle, fenil grubunun diğer gruplarla örtüşme yapması ve π -bağı konjugasyonu HOMO orbitallerine katkı yapması beklenirdi. Ancak HOMO çiziminde de görüldüğü gibi fenil grubunun HOMO orbitallerine hiçbir katkısı yoktur. Fenil grubu molekülün kalanıyla aynı düzlemde değildir. Aralarında belirli bir açı vardır. Bu da, fenil grubundaki p orbitallerinin, diğer orbitallerle örtüşme yapmasına ve fenil grubunun orbitallerinin HOMO orbitallerine katılmasına engel olmuştur. OHNAO bileşiğinin HOMO orbitalleri ise SALO'nun HOMO orbitallerine çok benzer. Molekül düzlemseldir ve aromatik halka büyüdüğü için HOMO orbitalleri ve konjugasyon artmıştır. Bölüm-3.8.6'da 2H3MeAPO bileşiğinin HOMO orbitali çizimine bakıldığında, orbitallerin OHAPO bileşiğinkine çok benzediği, ancak bu bileşikte, 3 konumundaki metoksi grubunun da HOMO orbitallerine katkı yaptığı görülür. Bu çizimden de anlaşılacağı gibi, HOMO orbitalleri açısından bakılacak olursa, metoksi grubunun orbitallere katkısı nedeniyle, bu bileşik ve türevleri (2H4MeAPO, 2H5MeAPO ve 2H6MeAPO) OHAPO bileşiğinden daha iyi şelatlaşma sağlar ve flotasyonda daha aktiftir. Ancak bu çizimde, O2 ve O3 atomları üzerinden şelatlaşmanın gerçekleşebileceği düşünülebilir (iki atomda sarı-kırmızı renkte). 2H4MeAPO ve 2H5MeAPO bileşiklerinin HOMO orbital

çizimlerinden de 2H3MeAPO bileşimininkine benzer sonuçlar çıkarılabilir. Ancak 2H6MeAPO bileşiminin HOMO çiziminden $-OCH_3$ oksijeninin katkısının olmadığı görülmektedir. Bu oksijen atomu yeşil-mavi görünümündedir. Bu sonuç 2H6MeAPO'nun neden etkinliğinin en az olan bileşik olduğunu göstermektedir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar özetlenecek olursa, oksim karbonuna, alkil grubu bağlandığında, bileşiği flotasyon kollektörü olarak SALO bileşiğine göre daha etkin yapar. Aril grubu da etkinliği artırır, ancak alkil grubu bağlı bileşikten daha az etkin yapar. OHAPO molekülünün benzen halkasının 3., 4., 5. ve 6. karbon atomuna metoksi grubu bağlı OHAPO türevleri de OHAPO'dan ve SALO'dan daha etkindir. Bu sonuç HOMO enerjileri ve HOMO orbitallerinin elektrostatik potansiyel çizimleriyle net bir biçimde görülmektedir. Zaten deneysel sonuçlara göre, oksim karbonuna $-R$ grupları veya aromatik yapıya alkoksi grupları bağlandığında molekülün flotasyondaki etkinliği artar.

5. KAYNAKLAR

Ackerman, P.K., Harris, G.H., Klimpel, R.R., Aplan, F.F., 1999, "Use of Chelating Agents as Collectors in the Flotation of Copper Sulfides and Pyrite", *Minerals & Metallurgical Processing*, Vol. 16, No:1, pp. 27-36

Aliaga W. and Somasundaran P., 1987, "Molecular Orbital Modelling and UV Spectroscopic Investigation of Adsorption of Oxime Surfactants", *Langmuir*, 3(6), pp. 1103-1108

Barbaro, M., Herrera Urbina, R., Cozza, C., Fuerstenau, D., and Marabini, A., 1997, "Flotation of Oxidized Minerals of Copper Using a New Synthetic Chelating Reagent as Collector", *International Journal of Mineral Processing*, 50(4), pp. 275-287

Chakravorty, A., 1974, "Structural Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes", *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 13, Issue 1, pp. 1-46

Constantinos, J., Milios, Theocharis C. Stamatatos, Spyros P. Perlepes, 2006, "The Coordination Chemistry of Pyridyl Oximes", *Polyhedron*, Vol. 25, pp. 134-194

Cramer, J. C., 2004, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Ltd., USA

Dewitt, C.C., Batchelder, F.V., 1939, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, p. 1247

Dimoglo, A., Kandemirli, F., 2005, *Moleküler Orbital Teorisinin Prensipleri ve Uygulamaları*, GYTE Basımevi, Kocaeli

Foresman, J.B., Frisch, A., 1993, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2nd ed., Gaussian, Inc., Pittsburg, PA

Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Zakrzewski, V. G., Montgomery, J. A. Jr., Stratmann, R. E., Burant, J. C., Dapprich, S., Millam, J. M., Daniels, A. D., Kudin, K. N., Strain, M. C., Farkas, O., Tomasi, J., Barone, V., Cossi, M., Cammi, R., Mennucci, B., Pomelli, C., Adamo, C., Clifford, S., Ochterski, J., Petersson, G. A., Ayala, P. Y., Cui, Q., Morokuma, K., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Cioslowski, J., Ortiz, J. V., Baboul, A. G., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Gomperts, R., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M.A.,

Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Andres, J.L., Gonzalez, C., Head-Gordon, M., Replogle, E. S., and Pople, J. A., Gaussian 98, Revision A3. Gaussian Inc., Pittsburgh PA

Gauss View 2.1., 2000, Gaussian Inc., Pittsburg PA

Georgieva, I., Tredafilova, N., Bauer, G., 2006, *Spectrochim. Acta A*, 63, p. 403

Gündüz, T., 1998, *Koordinasyon Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara*

Klimpel, R.R., and Fee, B.F., 1993, "Some Recent Results in Using New Chemical Reagents to Expand the Capabilities of Froth Flotation Processes", in *Flotation Plants: Are They Optimized?*, D. Malhotra, (ed.), SME, pp. 55-67

Klimpel, R.R., 1999b, "Industrial Experiences in the Evaluation of Various Flotation Reagent Schemes for the Recovery of Gold", *Minerals & Metallurgical Processing*, 16(19), pp. 1-11

Kurtoğlu, M., Serin, S., 2006, "Oksimler; Sentezi, Reaksiyonları, ve Metal Kompleksleri", *KSU., Fen ve Mühendislik Dergisi* 9 (2), 25-32

Lin, Q., and Wang, D.Z., 1989, "Preparation and Structure-Reactivity Relationship of Organophosphorous Flotation Reagents", *Processing of Complex Ores*, G.S. Dobby and S.R. Rao (eds.), pp. 111-120

Luo, Z. F., Wang, H., Jiang, X., Wu, Z., You, Z., Guo, W., *Huazhong Shiyuan Ziran Kexueban*, 2, p. 71

Marabini, A., Alesse, V., and Barbaro, M., 1988, "New Synthetic Collectors for Selective Flotation of Zinc and Lead Oxidized Minerals" 16th Intl. Min. Proc. Cong., Stockholm, E. Forssberg, ed., Elsevier, Amsterdam, pp. 1197-1208

Marabini, A., Barbaro, M., Passariello, B., 1989, "Flotation of Cerussite with a Synthetic Chelating Collector", *International Journal of Mineral Processing*, 25, pp. 29-40

Marabini, A., Alesse, V., and Belardi, G., 1993, "A New Reagent for Selective Flotation of Copper Sulfides", *Proceedings XVIII International Mineral Processing Congress*, 3, pp. 561-567

Marabini, A., Barbaro, M., Alesse, V., 1991, "New Reagents in Sulfide Mineral Flotation", *International Journal of Mineral Processing*, 25, pp. 291-306

Miessler, G.L., Tarr, A.D., 2002, *İnorganik Kimya*, Palme Yayıncılık, Ankara

Morley, J. O., 1987, "Theoretical Studies on Organic Transition Metal Complexes. Part 4. An Investigation of Electronic and Structural Effects in o-hydroxyaryloximes", *J. Chem. Soc., Perkin Trans II*, pp. 1243-1287

Nagaraj, D. R., Somasundaran, P., *Trans SME, AIME* 266, p. 1982

Nagaraj, D.R., 1997, "Development of New Flotation Chemicals", *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 50(5), pp. 355-363

Nagaraj, D.R., Day, A., and Gorke, A., 1999, "Nonsulfide Minerals Flotation: An Overview", *Advances in Flotation Technology*, B.K. Parekh and J.D. Miller (eds.), SME, pp. 245-256

Paradip, 1997, "The Science of Reagents Design: An Historical Perspective", *Transactions Indian Institute of Metals*, 50(6), pp. 481-494

Purtaş, F., 2006, "Suda Çözünebilir Yeni vic-Dioksim Ligandı ve Metal Komplekslerinin Sentezi", *Yüksek Lisans Tezi*, KSU., Fen Bil. Ens. Yay., Kahramanmaraş

Rajabi, L., Courreges, C., Montoya, J., Aguilera, R. J., Primm, T. P., *Lett. Appl. Microbiol.*, 40, p. 205

Ramesh V., Umasundari P., Das K. K., 1998, "Study of Bonding Characteristics of Some New Metal Complexes of Salicylaldehyde and its Derivatives by far infrared and UV Spectroscopy", *Spectrochimica Acta Part A*, pp. 285-297

Smith, B. W., 1996, *Introduction to Theoretical Organic Chemistry and Molecular Modelling*, Wiley-VCH, New York

Somasundaran P., Nagaraj, D.R., 1984, "Chemistry and Applications of Chelating Agents in Flotation and Flocculation", *Reagents in the Mineral Industry*, M.J. Jones and R. Oblatt Eds., Institute of Mining and Metallurgy: London, pp. 209-220

Syal, V. K., Jain, P. C., 1973, *Indian Journal of Chemistry*, 11, p. 494

Urbina Herrera, R., 2003, "Recent Developments and Advances in Formulations and Applications of Chemical Reagents Used in Froth Flotation", *Mineral Processing & Extractive Metall. Rev.*, 24, pp. 139-182

Willis, M. J., Mathur, S., and Young, R. H., 1999, "Kaolin Flotation: Beyond the Classical", *Advances in Flotation Thecnology*, B.K. Parekh and J.D. Miller (eds.), SME, pp. 219-229

Yoon, R.H., and Hilderbrand, T.M., 1986, "Purification of Kaolin Clay by Froth Flotation Using Hydroxamate Collectors", U.S. Patent 4 629 556

Yekeler H., ve Yekeler M., 2006, "Predicting the Efficiencies of 2-mercaptobenzothiazole Collectors Used as Chelating Agents in Flotation Processes: A Density Functional Study", *Journal of Molecular Modelling*, 12(6), pp. 763-768

6. ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Sivas'ta doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Sivas'ta tamamladı. 1999 yılında Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı ve 2004 yılında mezun oldu. 2005 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. Aynı yıl Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde yüksek lisansa başladı. Halen aynı bölümde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

Gökçe ÇELİK