

**BAZI İMİDAZOL TÜREVLERİNİN METAL
KOMPLEKSLERİ ÜZERİNE YAPILAN
KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALAR**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Funda YILMAZ

DANIŞMANLAR

Doç. Dr. Mehmet POYRAZ

Yrd. Doç. Dr. Halil BERBER (2. Danışman)

KİMYA ANABİLİM DALI

Haziran 2011

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI İMİDAZOL TÜREVLERİNİN METAL KOMPLEKSLERİ ÜZERİNE
YAPILAN KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALAR

Funda YILMAZ

DANIŞMANLAR

Doç. Dr. Mehmet POYRAZ

Yrd. Doç. Dr. Halil BERBER (2. Danışman)

KİMYA ANABİLİM DALI

Haziran 2011

ONAY SAYFASI

Doç. Dr. Mehmet POYRAZ ve Yrd. Doç. Dr. Halil BERBER (2. Danışman)
danışmanlığında,

Funda YILMAZ tarafından hazırlanan

BAZI İMİDAZOL TÜREVLERİNİN METAL KOMPLEKSLERİ ÜZERİNE
YAPILAN KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALAR

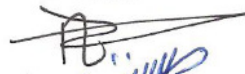
başlıklı bu çalışma, lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri
uyarınca

.././2011

tarihinde aşağıdaki jüri tarafından

Kimya Anabilim Dalında

Yüksek lisans tezi olarak oy birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

	Ünvanı, Adı, SOYADI	İmza
Başkan	Prof. Dr. İbrahim ETOL	
Üye	Doç. Dr. Mehmet POYRAZ	
Üye	Doç. Dr. Mehmet KARABACAK	
Üye	Doç. Dr. Cengiz Yenikaya	
Üye	Yrd. Doç. Dr. Halil BERBER	

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetin Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mevlüt DOĞAN
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI İMİDAZOL TÜREVLERİNİN METAL KOMPLEKSLERİ ÜZERİNE YAPILAN KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALAR

Funda YILMAZ

**Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

Danışmanlar: Doç. Dr. Mehmet POYRAZ

Yrd. Doç Dr. Halil BERBER (2. Danışman)

Bu çalışmada imidazol türü ligandlar ile değişik metallerin oluşturduğu kompleks bileşikler üzerinde teorik çalışmalar yapılmıştır.

İlk olarak 3'-PyaiH, 3'-PyaiEt ligandlarının ve Ag(I) kompleksinin geometrik parametreleri, atomik yükleri, IR ve ¹H NMR ları hesaplanmıştır. Hesaplama HF/3-21G, DFT/B3LYP/LanL2DZ, DFT/B3LYP/SDD, DFT/B3LYP/6-311G, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) ve PM6 yöntemleri kullanılmıştır. Deneysel ve teorik değerlerin uyum içinde olduğu görülmüştür.

İkinci olarak (1H-Benzimidazole-2-yl)-N-hydroxy-1-phenylmethanimine ligandının farklı değerlikli bazı metallerle olan ilişkisi ve kompleks oluşturma olasılıkları PM6

yöntemiyle incelenmiştir. Su ve etil alkol fazında oluşum ısısı (ΔH_f), entalpi değişimleri (ΔH) ve entropi değişim değerleri (ΔS) kullanılarak Gibbs serbest enerjisi değişim değerleri (ΔG_f , ΔG) elde edilmiştir. Dipol moment, HOMO-LUMO enerjisi ve asitlik sabiti (pKa) değerleri hesaplanmıştır. ΔG_f ve ΔG 'den $\delta\Delta G$ ve $\delta\Delta G_f$ değerleri hesaplanmıştır. $\delta\Delta G_f$ değerlerine göre komplekslerin oluşabilirliğinin su fazında daha uygun olduğu bulunmuştur.

Üçüncü olarak (1H-Benzimidazole-2-yl)-N-hydroxy-1-phenylmethanimine ligandının iki değerlikli bazı metallerle olan ilişkisi AM1, PM3 ve PM6 metotlarıyla incelenmiştir. Yukarıda bahsedilen değerler hesaplanmıştır. Bu üç yöntemin birbirleriyle olan korelasyonu incelenmiştir. Su ve etil alkol fazında yapılan hesaplamalar sonucunda Ba, Zn, Pb ve Hg metalleri için önerilen kompleks bileşiklerin daha kolay oluşabileceği ve $\delta\Delta G_f$ değerlerine göre AM1-PM3 her iki fazda, $\delta\Delta G$ değerlerine göre ise su fazında PM3-PM6, etil alkol fazında AM1-PM6 metotları arasında en iyi korelasyon olduğu görülmüştür.

2011, 173 sayfa

Anahtar kelimeler: İmidazoller, Metal kompleksleri, Kuantum kimyasal hesaplamalar.

ABSTRACT

MSc Thesis

QUANTUM CHEMICAL STUDIES ON SOME IMIDAZOLE DERIVATIVES OF METAL COMPLEXES

Funda YILMAZ

Afyon Kocatepe University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisors: Assoc Prof. Mehmet POYRAZ

Assist. Prof. Halil BERBER (2nd Supervisor)

In this research, some theoretical studies were performed on the imidazole type ligands and their metal complexes.

First step: The geometric parameters, atomic charges, IR and ^1H NMR of 3'-PyaiH, 3'-PyaiEt ligands and Ag(I) complex were calculated using HF/3-21G, DFT/B3LYP/LanL2DZ, DFT/B3LYP/SDD, DFT/B3LYP/6-311G, DFT/B3LYP/6-311++G (d,p) and PM6 methods. It was seen that the experimental and theoretical values were in good agreement.

Second step: (1H-Benzimidazole-2-yl)-N-hydroxy-1-phenylmethanimine ligand and its relationship with some different charged metals ions and the possibility of creating complexes were investigated using PM6 method. Gibbs free energy change (ΔG_f , ΔG)

were calculated in aqueous and ethyl alcohol phase by using the heat of formation (ΔH_f), enthalpy (ΔH) and the entropy change (ΔS) values. The dipole moment, HOMO-LUMO energies and acidity constants (pKa) values were calculated. $\delta\Delta G_f$ and $\delta\Delta G$ values were calculated from finding ΔG_f and ΔG . According to $\delta\Delta G_f$ values, the possibility of forming complexes was found to be more appropriate in aqueous phase

Third step: The relationship between (1H-Benzimidazole-2-yl)-N-hydroxy-1-phenylmethanimine ligand and some divalent metals were investigated using AM1, PM3 and PM6 methods. The values mentioned above were calculated. The correlation of these methods was investigated. It was found that Ba, Zn, Pb, and Hg may more easily formed complex with this ligand according to this calculations in aqueous and ethyl alcohol phase. There was good correlation between AM1-PM3 methods in aqueous and ethyl alcohol phase according to $\delta\Delta G_f$ values, there was good correlation between PM3-PM6 methods in the aqueous phase and between AM1-PM6 methods in the ethyl alcohol phase according to $\delta\Delta G$ values.

2011, 173 pages

Keywords: Imidazoles, Metal complexes, Quantum Chemical Calculations.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Mehmet POYRAZ ve Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. Halil BERBER (2. Danışman) yönetiminde hazırlanarak Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, yüksek lisans öğrenimim boyunca her konuda desteğini gördüğüm değerli hocam Sayın Doç. Dr. Mehmet POYRAZ'a ve tez çalışmam süresince sorunların aşılmasında bana yol gösterip yardımlarını esirgemeyen, bilgisayar hesaplamalarında bana her zaman yardımcı olan değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Halil BERBER'e (2. Danışman) teşekkürlerimi sunarım.

ChemBioOffice2010, CAChe, ve Gaussian 03W programlarından dolayı Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümüne teşekkür ederim. Ücretsiz olan programlar Gabedit ve Mopac2009 a sağlanan imkanlardan dolayı teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca bana destek veren aileme teşekkür ederim.

Funda YILMAZ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xxiv
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Konunun Tanıtımı.....	1
1.2 Kapsam ve Amaç.....	2
2. GENEL BİLGİLER.....	8
2.1 İmidazolün Genel Özellikleri.....	8
2.2 imidazol Türevleri.....	10
3. TEORİK HESAPLAMA YÖNTEMLERİ.....	13
3.1 Moleküler Mekanik Yöntem.....	13

5. BULGULAR.....	40
5.1 Geometrik Parametreler.....	40
5.1.1 $[Ag(3'-PyaiEt)]_2^{2+}$ nın Bağ uzunlukları, Bağ Açıları ve Dihedral Açıları.....	40
5.1.2 2-[(3'-pyridyl)azo]imidazole (3'-PyaiH) nın Bağ uzunlukları, Bağ Açıları ve Dihedral Açıları.....	49
5.1.3 1-Ethyl-2-[(3'-pyridyl)azo]imidazole (3'-PyaiEt) nin Bağ uzunlukları, Bağ Açıları ve Dihedral Açıları.....	60
5.2 (3'-PyaiH) ve (3'-PyaiEt) Ligandlarına Ait Atomik Yükler.....	70
5.3 Ag(I) Kompleksinin, 3'-PyaiH ve 3'-PyaiEt ligandlarının 1H NMR Verileri.....	75
5.3.1 $[Ag(3'-PyaiEt)]_2^{2+}$ nın 1H NMR Verileri	75
5.3.2 (3'-PyaiH) ligandının 1H NMR Verileri.....	80
5.3.3 (3'-PyaiEt) ligandının 1H NMR Verileri.....	94
5.4 Ag(I) Kompleksinin, 3'-PyaiH ve 3'-PyaiEt ligandlarının IR Verileri.....	101
5.4.1 $[Ag(3'-PyaiEt)]_2^{2+}$ nın IR Verileri	101
5.4.2 (3'- PyaiH) ligandının IR Verileri.....	110
5.4.3 (3'-PyaiEt) ligandının IR Verileri.....	115
5.5 (1H-Benzimidazole-2-yl)-N-hydroxy-1-phenylmethanimine Ligandının ve Metal Komplekslerinin Mopac2009 Hesaplamaları.....	121
5.5.1 (1H-Benzimidazole-2-yl)-N-hydroxy-1-phenylmethanimine Ligandının Farklı Değerlikli Metallerle Olan İlişkisi.....	122

5.5.2 (1H-Benzimidazole-2-yl)-N-hydroxy-1-phenylmethanimine	
Ligandının İki Değerlikli Metallerle Olan İlişkisi.....	130
5.5.2.1 AM1 Hesaplamaları.....	135
5.5.2.2 PM3 Hesaplamaları.....	135
5.5.2.3 PM6 Hesaplamaları.....	140
5.5.3 Yöntemlerin Korelasyon Grafikleri.....	146
6. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	149
6.1. [Ag(3'-PyaiEt)] ₂ ²⁺ nin Bağ uzunlukları, Bağ Açılarının ve Dihedral	
Açıların Hesaplama Sonuçlarının Yorumlanması.....	149
6.2 2-[(3'-pyridyl)azo]imidazole (3'-PyaiH) nin Bağ uzunlukları, Bağ	
Açıları ve Dihedral Açılarının Hesaplama Sonuçlarının Yorumlanması.....	151
6.3 1-Ethyl-2-[(3'-pyridyl)azo]imidazole (3'-PyaiEt) nin Bağ uzunlukları, Bağ	
Açıları ve Dihedral Açılarının Hesaplama Sonuçlarının Yorumlanması.....	154
6.4 (3'-PyaiH) ve (3'-PyaiEt) Ligandlarına Ait Atomik Yük Sonuçları	156
6.5 [Ag(3'-PyaiEt)] ₂ ²⁺ nın ¹ H NMR Hesaplama Sonuçlarının Yorumlanması.....	157
6.6 (3'-PyaiH) ligandının ¹ H NMR Hesaplama Sonuçlarının Yorumlanması.....	159
6.7 (3'-PyaiEt) ligandının ¹ H NMR Hesaplama Sonuçlarının Yorumlanması	160
6.8 [Ag(3'-PyaiEt)] ₂ ²⁺ nın IR Hesaplama Sonuçlarının Yorumlanması.....	162
6.9 (3'-PyaiH) ligandının IR Hesaplama Sonuçlarının Yorumlanması.....	163
6.10 (3'-PyaiEt) ligandının IR Hesaplama Sonuçlarının Yorumlanması.....	164
6.11 (1H-Benzimidazole-2-yl)-N-hydroxy-1-phenylmethanimine Ligandının ve	
Metal Komplekslerinin Mopac2009 Hesaplama Sonuçlarının Yorumlanması	165

6.12 Genel Yorum	166
7. KAYNAKLAR	167
7.1 İnternet Kaynakları	172
8. ÖZGEÇMİŞ	173

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

1. Simgeler

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
E	Molekülün toplam enerjisi
E^C	Korelasyon enerjisi
E_{B3LYP}	B3LYP Enerjisi
H	Hamiltoniyen işlemcisi
E^X	Değiş-tokuş enerjisi
E^J	Korelasyon enerjisi
Ψ	Dalga fonksiyonu
ν	Frekans
ν	Gerilme titreşimi

2. Kısaltmalar

<u>Kısalma</u>	<u>Açıklama</u>
AATs	Atomic axial tensors
AM1	Austin Model 1
APTs	Atomic polar tensors
B3LYP	LYP korelasyon enerjili 3 parametreleri Becke-Lee-Yang karma metodu
CADPAC	The Cambridge Analytic Derivatives Package
CC	Coupled-Cluster

CNDO	Complete Neglect of Differential Overlap (Differansiyel örtüşmenin tamamen ihmalı)
CPU	Central Process Unit (Mekezi işlem birimi)
DFT	Yoğunluk fonksiyon teorisi
ECP	Effective core potential
HF	Hartree-Fock metodu
HFF	Harmonic force field (Harmonik kuvvet alanı)
¹H NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans
INDO	Intermediate Neglect of Differential Overlap (Differansiyel örtüşmenin kısmen ihmalı)
IR	Infrared
L	(1H-Benzimidazole-2-yl)-N-hydroxy-1-phenylmethanimine
LanL2DZ	Los Alamos Laboratory 2-Double-Zeta
LCAO	Linear Combination Atomic Orbital (Atomik Orbitalin Doğrusal Kombinasyonu)
MCSF	Multi konfigürasyon öz uyumlu alan teorisi
MINDO/3	Modified INDO
MM	Moleküler mekanik metotlar
MNDO	Modified Neglect of Diatomic Differential Overlap (Differansiyel örtüşmenin tamamen ihmalı)
MOPAC	Molecular Orbital Package
NDDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap (Diatomik differansiyel örtüşmenin tamamen ihmalı)

PM3	Parametric–Method Number 3 (MNDO-PM olarak adlandırılan ve MNDO'nun üçüncü parametrizasyonu)
PM6	Parametric–Method Number 6
3'-PyaiEt	1-Ethyl-2-[(3'-pyridyl)azo]imidazole
3'-PyaiH	2-[(3'-pyridyl)azo]imidazole
QSAR	Quantitative Structure-Activity Relationships (Kantitatif Yapı-Etki İlişkileri)
SCF	Self Consistent Field (Öz uyumlu alan)
SDD	Stuttgart–Dresden-double-Zeta

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1 İmidazol (A) ve Benzimidazol (B)	1
Şekil 1.2 2-[(3'-pyridyl)azo]imidazole (3'-PyaiH) ve 1-ethyl-2-[(3'-pyridyl)azo]imidazole (3'-PyaiEt).....	3
Şekil 1.3 [Ag(3'-PyaiEt)] ₂ ²⁺	3
Şekil 1.4 (1H-Benzimidazole-2-yl)-N-hydroxy-1-phenylmethanimine (L).....	4
Şekil 1.5 (1H-Benzimidazole-2-yl)-N-hydroxy-1-phenylmethanimine ligandı ve Be, Fe, Ir, Ni, Pd, Sn, Zn metalleri ile tasarlanan dört koordinasyonlu yapı (ML ₂).....	4
Şekil 1.6 (1H-Benzimidazole-2-yl)-N-hydroxy-1-phenylmethanimine ligandı ve Cd, Co, Cu, Mo metalleri ile tasarlanan altı koordinasyonlu yapı (ML ₃)...	5
Şekil 1.7 (1H-Benzimidazole-2-yl)-N-hydroxy-1-phenylmethanimine ligandı ve Hg metali ile tasarlanan üç koordinasyonlu yapı (Hg(II)CİL).....	5
Şekil 1.8 (1H-Benzimidazole-2-yl)-N-hydroxy-1-phenylmethanimine ligandı ve Be, Ca, Mg, Pb, Sn, Zn metalleri ile tasarlanan dört koordinasyonlu yapılar	6
Şekil 1.9 (1H-Benzimidazole-2-yl)-N-hydroxy-1-phenylmethanimine ligandı ve Ba, Ca, Mg, Sn, Sr, Zn metalleri ile tasarlanan altı koordinasyonlu yapılar	6
Şekil 1.10 CAChe programı ile görüntülenen minimize edilmiş bazı kompleks yapılar	7

Şekil 2.1 İmidazolün bazı özellikleri.....	8
Şekil 2.2 İmidazolün tautomer şekilleri.....	9
Şekil 2.3 İmidazolün eldesi.....	9
Şekil 2.4 İmidazolün bazı rezonans yapıları.....	9
Şekil 2.5 Çeşitli imidazol türevi bileşikler eldesi.....	11
Şekil 2.6 Metil iyodür alkali ortamda 1-metilimidazol verir. Bu bileşik 199° de kaynar	11
Şekil 2.7 Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , ve Zn ²⁺ ile imidazole-4-acetate, 4(5)-aminoimidazole-5(4)-carboxamide ve 2,2'-biimidazole komplekslerinin denge durumu.....	12
Şekil 3.1 Potansiyel enerji fonksiyonunun birinci ve ikinci türevleri.....	33
Şekil 3.2 İki boyutlu simpleks minimizasyon yöntemi.....	34
Şekil 3.3 Steepest descent minimizasyon yöntemi.....	35
Şekil 3.4 Konjuge gradyent minimizasyon yöntemi.....	36
Şekil 5.1 [Ag(3'-PyaiEt)] ₂ ²⁺ nın atom numaralandırılmış yapısı.....	41
Şekil 5.2 [Ag(3'-PyaiEt)] ₂ ²⁺ nın Gaussian ve Mopac2009 programıyla gaz fazında teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarına karşı literatürden alınan deneysel bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri.....	43
Şekil 5.3 Ag(3'-PyaiEt)] ₂ ²⁺ nın Gaussian ve Mopac2009 programıyla gaz fazında teorik olarak hesaplanan bağ açılarına karşı literatürden alınan deneysel bağ açılarının korelasyon grafikleri.....	44
Şekil 5.4 [Ag(3'-PyaiEt)] ₂ ²⁺ nın Gaussian programıyla metil alkol fazında teorik	

olarak hesaplanan bağ uzunluklarına karşı literatürden alınan deneysel	
bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri.....	45
Şekil 5.5 $[Ag(3'-PyaiEt)]_2^{2+}$ nın Gaussian programıyla metil alkol fazında teorik	
olarak hesaplanan bağ açılarına karşı literatürden alınan deneysel	
bağ açılarının korelasyon grafikleri.....	45
Şekil 5.6 3'-PyaiH nın atom numaralandırılmış yapısı.....	49
Şekil 5.7 3'-PyaiH nın Gaussian programıyla gaz fazında teorik olarak hesaplanan	
bağ uzunluğuna karşı literatürden alınan deneysel bağ uzunluğu	
korelasyon grafikleri.....	52
Şekil 5.8 3'-PyaiH nın Gaussian programıyla metil alkol fazında teorik olarak	
hesaplanan bağ uzunluğuna karşı literatürden alınan deneysel bağ	
uzunluğu korelasyon grafikleri.....	53
Şekil 5.9 3'-PyaiH nın Mopac2009 programıyla gaz fazında teorik olarak	
hesaplanan teorik parametrelerine (bağ uzunluğu [a] ve bağ açısı [b])	
karşı karşı literatürden alınan deneysel parametrelerinin (bağ uzunluğu	
[a] ve bağ açısı [b]) korelasyon grafikleri.....	53
Şekil 5.10 3'-PyaiH nın Gaussian programıyla gaz fazında teorik olarak hesaplanan	
bağ açısına karşı literatürden alınan deneysel bağ açısı korelasyon	
grafikleri.....	54
Şekil 5.11 3'-PyaiH nın Gaussian programıyla metil alkol fazında teorik	
olarak hesaplanan bağ açısına karşı literatürden alınan deneysel bağ	
açısı korelasyon grafikleri.....	55

Şekil 5.12 3'-PyaiEt ligandının atom numaralandırılmış yapısı.....	60
Şekil 5.13 3'- PyaiEt nin Gaussian ve Mopac2009 programıyla gaz fazında teorik olarak hesaplanan bağ uzunluğuna karşı literatürden alınan deneysel bağ uzunluğu korelasyon grafikleri.....	62
Şekil 5.14 3'-PyaiEt nin Gaussian ve Mopac2009 programıyla gaz fazında teorik olarak hesaplanan bağ açısına karşı literatürden alınan deneysel bağ açısı korelasyon grafikleri.....	63
Şekil 5.15 3'-PyaiEt nin Gaussian programıyla metil alkol fazında teorik olarak hesaplanan bağ uzunluğuna karşı literatürden alınan deneysel bağ uzunluğu korelasyon grafikleri.....	64
Şekil 5.16 3'-PyaiEt nin Gaussian programıyla gaz fazında teorik olarak hesaplanan bağ açısına karşı literatürden alınan deneysel bağ açısı korelasyon grafikleri.....	64
Şekil 5.17 $[Ag(3'-PyaiEt)]_2^{2+}$ ve H numaralandırılmış yapısı.....	76
Şekil 5.18 $[Ag(3'-PyaiEt)]_2^{2+}$ nın Gaussian programı kullanılarak HF/ 321G (gaz fazında) yöntemiyle hesaplanan ve literatürden alınan deneysel 1H NMR verilerinin korelasyon grafiği.....	79
Şekil 5.19 $[Ag(3'-PyaiEt)]_2^{2+}$ nın Gaussian programı kullanılarak HF/ 321G (CH ₃ CN de) yöntemiyle hesaplanan ve literatürden alınan deneysel 1H NMR verilerinin korelasyon grafiği.....	79
Şekil 5.20 $[Ag(3'-PyaiEt)]_2^{2+}$ nın Gaussian programı kullanılarak DFT/B3LYP/LanL2DZ (gaz fazında) yöntemiyle	

hesaplanan ve literatürden alınan deneysel ^1H NMR verilerinin korelasyon grafiği.....	80
Şekil 5.21 $[\text{Ag}(3'\text{-PyaiEt})_2]^{2+}$ nın Gaussian programı kullanılarak DFT/B3LYP/LanL2DZ (CH_3CN de) yöntemiyle hesaplanan ve literatürden alınan deneysel ^1H NMR verilerinin korelasyon grafiği.....	80
Şekil 5.22 $[\text{Ag}(3'\text{-PyaiEt})_2]^{2+}$ nın Gaussian programı kullanılarak DFT/B3LYP/SDD (gaz fazında) yöntemiyle hesaplanan ve literatürden alınan deneysel ^1H NMR verilerinin korelasyon grafiği..	81
Şekil 5.23 $[\text{Ag}(3'\text{-PyaiEt})_2]^{2+}$ nın Gaussian programı kullanılarak DFT/B3LYP/SDD (CH_3CN de) yöntemiyle hesaplanan ve literatürden alınan deneysel ^1H NMR verilerinin korelasyon grafiği....	81
Şekil 5.24 $[\text{Ag}(3'\text{-PyaiEt})_2]^+$ nın Gaussian programında HF metodu ve 3-21G temel seti ile hesaplanan ^1H NMR spektrumu. a) Gaz fazında b) Asetonitrilde..	82
Şekil 5.25 $[\text{Ag}(3'\text{-PyaiEt})_2]^+$ nın Gaussian programında DFT/B3LYP metodu ve LanL2DZ temel seti ile hesaplanan ^1H NMR spektrumu. a) Gaz fazında b) Asetonitrilde.....	83
Şekil 5.26 $[\text{Ag}(3'\text{-PyaiEt})_2]^+$ nın Gaussian programında DFT/B3LYP metodu ve SDD temel seti ile hesaplanan ^1H NMR spektrumu. a) Gaz fazında b) Asetonitrilde.....	84
Şekil 5.27 Hesaplanan ^1H NMR sonuçlarına göre yöntemlerin birbirleriyle olan korelasyonları.....	85
Şekil 5.28 3'-PyaiH ligandının H numaralandırılmış yapısı.....	86
Şekil 5.29 3'-PyaiH ligandının Gaussian programı kullanılarak HF/ 3-21G (gaz fazında) yöntemiyle hesaplanan ve literatürden alınan deneysel ^1H NMR verilerinin korelasyon grafiği.....	87

Şekil 5.30 3'-PyaiH ligandının Gaussian programı kullanılarak HF/ 3-21G (kloroformda) yöntemiyle hesaplanan ve literatürden alınan deneysel ^1H NMR verilerinin korelasyon grafiği.	88
Şekil 5.31 3'-PyaiH ligandının Gaussian programı kullanılarak DFT/B3LYP/LanL2DZ (gaz fazında) yöntemiyle hesaplanan ve literatürden alınan deneysel ^1H NMR verilerinin korelasyon grafiği....	88
Şekil 5.32 3'-PyaiH ligandının Gaussian programı kullanılarak DFT/B3LYP/LanL2DZ (kloroformda) yöntemiyle hesaplanan ve literatürden alınan deneysel ^1H NMR verilerinin korelasyon grafiği ...	89
Şekil 5.33 3'-PyaiH ligandının Gaussian programı kullanılarak DFT/B3LYP/6-311G++/d,p (gaz fazında) yöntemiyle hesaplanan ve literatürden alınan deneysel ^1H NMR verilerinin korelasyon grafiği.	89
Şekil 5.34 3'-PyaiH ligandının Gaussian programı kullanılarak DFT/B3LYP/6-311G++/d,p (kloroformda) yöntemiyle hesaplanan ve literatürden alınan deneysel ^1H NMR verilerinin korelasyon grafiği.	90
Şekil 5.35 3'-PyaiH ligandının ChemDraw programı kullanılarak hesaplanan ve 3'-PyaiH ligandının literatürden alınan deneysel ^1H NMR verilerinin korelasyon grafiği.	90
Şekil 5.36 3'-PyaiH ligandının Gaussian programında HF metodu ve 3-21G temel seti ile hesaplanan ^1H NMR spektrumu. a) Gaz fazında b) Kloroformda.	91
Şekil 5. 37 3'-PyaiH ligandının Gaussian programında DFT/B3LYP metodu ve LanL2DZ temel seti ile hesaplanan ^1H NMR spektrumu. a) Gaz fazında b) Kloroformda.	92

Şekil 5.38 3'-PyaiH ligandının Gaussian programında DFT/B3LYP metodu ve 6-311G++/d,p temel seti ile hesaplanan ^1H NMR spektrumu. a) Gaz fazında b) Kloroformda.	93
Şekil 5.39 3'-PyaiH ligandının ChemDraw programında hesaplanan ^1H NMR spektrumu (ChemNMR ^1H Estimation)	93
Şekil 5.40 3'-PyaiEt ligandının H numaralandırılmış yapısı	94
Şekil 5.41 3'-PyaiEt ligandının Gaussian programı kullanılarak HF/ 3-21G (gaz fazında) yöntemiyle hesaplanan ve literatürden alınan deneysel ^1H NMR verilerinin korelasyon grafiği.	95
Şekil 5.42 3'-PyaiEt ligandının Gaussian programı kullanılarak HF/3-21G (kloroformda) yöntemiyle hesaplanan ve literatürden alınan deneysel ^1H NMR verilerinin korelasyon grafiği.	96
Şekil 5.43 3'-PyaiEt ligandının Gaussian programı kullanılarak DFT/B3LYP/LanL2DZ (gaz fazında) yöntemiyle hesaplanan ve literatürden alınan deneysel ^1H NMR verilerinin korelasyon grafiği.	96
Şekil 5.44 3'-PyaiEt ligandının Gaussian programı kullanılarak DFT /B3LYP/ LanL2DZ (kloroformda) yöntemiyle hesaplanan ve literatürden alınan deneysel ^1H NMR verilerinin korelasyon grafiği.	97
Şekil 5.45 3'-PyaiEt ligandının Gaussian programı kullanılarak DFT/B3LYP/6-311G++/d,p (gaz fazında) yöntemiyle hesaplanan ve literatürden alınan deneysel ^1H NMR verilerinin korelasyon grafiği.	97
Şekil 5.46 3'-PyaiEt ligandının Gaussian programı kullanılarak DFT/B3LYP/6-311G++/d,p (kloroformda) yöntemiyle hesaplanan ve literatürden alınan deneysel ^1H NMR verilerinin korelasyon grafiği. ...	98
Şekil 5.47 3'-PyaiEt ligandının ChemDraw programı kullanılarak hesaplanan ve literatürden alınan deneysel ^1H NMR verilerinin korelasyon grafiği.....	98

Şekil 5.48 3'-PyaiEt ligandının Gaussian programında HF metodu ve 3-21G temel seti ile hesaplanan ^1H NMR spektrumu. a) Gaz fazında b) Kloroformda.	99
Şekil 5.49 3'-PyaiEt ligandının Gaussian programında DFT/B3LYP metodu ve LanL2DZ temel seti ile hesaplanan ^1H NMR spektrumu. a) Gaz fazında b) Kloroformda.	99
Şekil 5.50 3'-PyaiEt ligandının Gaussian programında DFT/B3LYP metodu ve 6-311G++/d,p temel seti ile hesaplanan ^1H NMR spektrumu. a) Gaz fazında b) Kloroformda.	100
Şekil 5.51 3'-PyaiEt ligandının ChemDraw programında hesaplanan ^1H NMR spektrumu.	100
Şekil 5.52. $[\text{Ag}(3'\text{-PyaiEt})]_2^+$ kompleksinin Gaussian programında HF metodu ve 3-21G temel seti ile hesaplanan IR spektrumu (gaz fazında).	108
Şekil 5.53 $[\text{Ag}(3'\text{-PyaiEt})]_2^+$ kompleksinin Gaussian programında DFT/B3LYP metodu ve LanL2DZ temel seti ile hesaplanan IR spektrumu (gaz fazında).	108
Şekil 5.54 $[\text{Ag}(3'\text{-PyaiEt})]_2^+$ kompleksine DFT/B3LYP metodu ve LanL2DZ temel seti ile hesaplanan IR spektrumu (metil alkolde).	109
Şekil 5.55 $[\text{Ag}(3'\text{-PyaiEt})]_2^+$ kompleksinin Gaussian programında DFT/B3LYP metodu ve SDD temel seti ile hesaplanan IR spektrumu (gaz fazında).	109
Şekil 5.56 $[\text{Ag}(3'\text{-PyaiEt})]_2^+$ kompleksinin Gaussian programında DFT/B3LYP metodu ve SDD temel seti ile hesaplanan IR spektrumu (metil alkolde).	110
Şekil 5.57 3'-PyaiH ligandının Gaussian programında HF metodu ve 3-21G temel seti ile hesaplanan IR spektrumu (gaz fazında).	113

Şekil 5.58 3'-PyaiH ligandının Gaussian programında DFT/B3LYP metodu ve LanL2DZ temel seti ile hesaplanan IR spektrumu (gaz fazında).	113
Şekil 5.59 3'-PyaiH ligandının Gaussian programında DFT/B3LYP metodu ve LanL2DZ temel seti ile hesaplanan IR spektrumu (metil alkolde). ..	114
Şekil 5.60 3'-PyaiH ligandının Gaussian programında DFT/B3LYP metodu ve 6-311G++/d,p temel seti ile hesaplanan IR spektrumu. (gaz fazında)...	114
Şekil 5.61 3'-PyaiH ligandının Gaussian programında DFT/B3LYP metodu ve 6311G++/d,p temel seti ile hesaplanan IR spektrumu. (metil alkolde).....	115
Şekil 5.62 3'-PyaiEt ligandının Gaussian programında HF metodu ve 3-21G temel seti ile hesaplanan IR spektrumu (gaz fazında).	116
Şekil 5.63 3'-PyaiEt ligandının Gaussian programında DFT/B3LYP metodu ve LanL2DZ temel seti ile hesaplanan IR spektrumu (gaz fazında).	116
Şekil 5.64 3'-PyaiEt ligandının Gaussian programında DFT/B3LYP metodu ve LanL2DZ temel seti ile hesaplanan IR spektrumu (metil alkolde).	120
Şekil 5.65 3'-PyaiEt ligandının Gaussian programında DFT/B3LYP metodu ve 6-311G++/d,p temel seti ile hesaplanan IR spektrumu (gaz fazında).	120
Şekil 5.66 3'-PyaiEt ligandının Gaussian programında DFT/B3LYP metodu ve 6-311G++/d,p temel seti ile hesaplanan IR spektrumu (metil alkolde). ..	121
Şekil 5.67 (1H-Benzimidazole-2-yl)-N-hydroxy-1-phenylmethanimine (L) ligandının iki ve dört koordinasyonlu yapıları (M: Metal).	129
Şekil 5.68 (1H-Benzimidazole-2-yl)-N-hydroxy-1-phenylmethanimine ligandı ile tasarlanan dört ve altı koordinasyonlu yapılar.	145
Şekil 5.69 Yöntemlerin su fazında hesaplanan $\delta\Delta G_f$ korelasyonları.	147

Şekil 5.70 Yöntemlerin su fazında hesaplanan $\delta\Delta G$ korelasyonları.	147
Şekil 5.71 Yöntemlerin etil alkol fazında hesaplanan $\delta\Delta G_f$ korelasyonları.	148
Şekil 5.72 Yöntemlerin etil alkol fazında hesaplanan $\delta\Delta G$ korelasyonları.	148
Şekil 6.1 Bağ uzunluğu regrasyonlarının karşılaştırılması.	150
Şekil 6.2 Bağ açısı regrasyonlarının karşılaştırılması.	151
Şekil 6.3 Bağ uzunluğu regrasyonlarının karşılaştırılması.	153
Şekil 6.4 Bağ açısı regrasyonlarının karşılaştırılması.	153
Şekil 6.5 Bağ uzunluğu regrasyonlarının karşılaştırılması.	155
Şekil 6.6 Bağ açısı regrasyonlarının karşılaştırılması	156
Şekil 6.7 A: $[\text{Os}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{PyaiR})]^{+/0}$ (Mondal et al. 2007), B: M = Cu(I), Ag(I).	156
Şekil 6.8 ^1H NMR regrasyonlarının karşılaştırılması.	158
Şekil 6.9 ^1H NMR regrasyonlarının karşılaştırılması.	160
Şekil 6.10 ^1H NMR regrasyonlarının karşılaştırılması.	162

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 3.1. Bazı yarı deneysel hesaplama yöntemleri.	16
Çizelge 5.1 $[Ag(3'-PyaiEt)]_2^{2+}$ nın literatürden alınan deneysel ve Gaussian ile Mopac2009 programlarında hesaplanarak elde edilen teorik parametreler..	41
Çizelge 5.2. $[Ag(3'-PyaiEt)]_2^{2+}$ için Gaussianve Mopac2009 programında hesaplanan teorik değerlerin % hatası.	42
Çizelge 5.3. $[Ag(3'-PyaiEt)]_2^{2+}$ nın Gaussian programında ve Mopac2009 programında hesaplanan bağ uzunlukları.	46
Çizelge 5.4 $[Ag(3'-PyaiEt)]_2^{2+}$ nın Gaussian programında ve Mopac2009 programında hesaplanan bağ açıları.	47
Çizelge 5.5 $[Ag(3'-PyaiEt)]_2^{2+}$ nın Gaussian programında ve Mopac2009 programında hesaplanan dihedral açıları.	48
Çizelge 5.6 3'-PyaiH nın literatürden alınan deneysel ve Gaussian programında hesaplanarak elde edilen teorik parametreleri (bağ uzunluğu ve bağ açısı).	50
Çizelge 5.7 3'-PyaiH için Gaussian programında hesaplanan teorik değerlerin % hatası.	50
Çizelge 5.8 3'-PyaiH nın literatürden alınan deneysel ve MOPAC2009 programında PM6 yöntemi ile hesaplanarak elde edilen teorik parametreleri (bağ uzunluğu ve bağ açısı) ve % hata.	51
Çizelge 5.9 3'-PyaiH ligandının Gaussian programında HF (Hartree-Fock) metodu ve 321G temel seti ile hesaplanan parametreleri (bağ açısı, bağ uzunluğu ve dihedral açısı).	56
Çizelge 5.10 3'-PyaiH ligandının Gaussian programında DFT/ B3LYP metodu ve LanL2DZ temel seti ile gaz fazında hesaplanan parametreleri (bağ açısı, bağ uzunluğu ve dihedral açısı).	56

Çizelge 5.11 3'-PyaiH ligandının Gaussian programında DFT/ B3LYP metodu ve LanL2DZ temel seti ile MeOH fazında hesaplanan parametreleri (bağ açısı, bağ uzunluğu ve dihedral açısı).	57
Çizelge 5.12 3'-PyaiH ligandının Gaussian programında DFT/ B3LYP metodu ve 6311G++/d,p temel seti ile gaz fazında hesaplanan parametreleri (bağ açısı, bağ uzunluğu ve dihedral açısı).	57
Çizelge 5.13 3'-PyaiH ligandının Gaussian programında DFT/ B3LYP metodu ve 6311G++/d,p temel seti ile MeOH fazında hesaplanan parametreleri (bağ açısı, bağ uzunluğu ve dihedral açısı).	58
Çizelge 5.14 3'- PyaiH ligandının Gaussian programında DFT/ B3LYP metodu ve 6311G temel seti ile gaz fazında hesaplanan parametreleri (bağ açısı, bağ uzunluğu ve dihedral açısı).....	58
Çizelge 5.15 3'-PyaiH ligandının Gaussian programında DFT/ B3LYP metodu ve 6311G temel seti ile MeOH fazında hesaplanan parametreleri (bağ açısı, bağ uzunluğu ve dihedral açısı).	59
Çizelge 5.16 3'-PyaiH ligandına ait Mopac2009 programında gaz fazında hesaplanan parametreler (bağ açısı, bağ uzunluğu ve dihedral açısı).....	59
Çizelge 5.17 3'-PyaiH nin literatürden alınan deneysel ve Gaussian programında hesaplanarak elde edilen 3'- PyaiEt molekülünün teorik parametreleri (bağ uzunluğu ve bağ açısı).	61
Çizelge 5.18 3'-PyaiEt molekülü için Gaussian programında hesaplanan teorik değerlerin % hatası.	61
Çizelge 5.19 3'-PyaiEt ligandının Gaussian programında HF (Hartree-Fock) metodu ve 321G temel seti ile hesaplanan parametreleri (bağ açısı, bağ uzunluğu ve dihedral açısı).....	65
Çizelge 5.20 3'-PyaiEt ligandının DFT/ B3LYP metodu ve LanL2DZ temel seti ile gaz fazında hesaplanan parametreler (bağ açısı, bağ uzunluğu ve dihedral açısı).....	66

Çizelge 5.21 3'-PyaiEt ligandının DFT/ B3LYP metodu ve LanL2DZ temel seti ile MeOH fazında hesaplanan parametreler (bağ açısı, bağ uzunluğu ve dihedral açısı).	67
Çizelge 5.22 3'-PyaiEt ligandının DFT/ B3LYP metodu ve 6311G++/d,p temel seti ile gaz fazında hesaplanan parametreler (bağ açısı, bağ uzunluğu ve dihedral açısı).	68
Çizelge 5.23 3'-PyaiEt ligandının DFT/ B3LYP metodu ve 6311G++/d,p temel seti ile MeOH fazında hesaplanan parametreler (bağ açısı, bağ uzunluğu ve dihedral açısı).	69
Çizelge 5.24 3'-PyaiEt ligandına ait Mopac2009 programında gaz fazında hesaplanan parametreler (bağ açısı, bağ uzunluğu ve dihedral açısı). ...	70
Çizelge 5.25 3'-PyaiH ligandına ait Gaussian programında ve Mopac2009 programında hesaplanan atomik yükler.	71
Çizelge 5.26 3'-PyaiH ligandına ait atomik yüklerin küçükten büyüğe sıralaması. .	72
Çizelge 5.27 3'-PyaiH ligandına ait atomik yüklerin küçükten büyüğe sıralaması. .	72
Çizelge 5.28 3'-PyaiEt ligandına ait atomik yükler.	73
Çizelge 5.29 3'-PyaiEt ligandına ait atomik yüklerin küçükten büyüğe sıralaması...	74
Çizelge 5.30 Gaussian programında HF/321G (gaz fazında ve asetonitrilde) metodu ile hesaplanan bazı ¹ H NMR verileri.	76
Çizelge 5.31 Gaussian programında DFT/B3LYP/LanL2DZ (gaz fazı ve asetonitrilde) metodu ile hesaplanan bazı ¹ H NMR verileri.	77
Çizelge 5.32 Gaussian programında DFT/B3LYP/SDD (gaz fazı ve asetonitrilde) metodu ile hesaplanan bazı ¹ H NMR verileri.	77
Çizelge 5.33 [Ag(3'-PyaiEt)] ₂ ²⁺ nın literatürdeki deneysel ve teorik olarak hesaplanan ¹ H NMR verileri.	78

Çizelge 5.34 $[Ag(3'-PyaiEt)]_2^{2+}$ için teorik olarak hesaplanan hesaplanan 1H NMR verilerinin % hatası.	78
Çizelge 5.35 3'-PyaiH ligandının Gaussian ve ChemDraw programında teorik olarak hesaplanan ve deneysel 1H NMR verileri.	86
Çizelge 5.36 3'-PyaiH ligandı için teorik olarak hesaplanan 1H NMR verilerinin % hatası.	87
Çizelge 5.37 3'-PyaiEt ligandının Gaussian ve ChemDraw programında teorik olarak hesaplanan ve literatürden alınan deneysel 1H NMR verileri.	94
Çizelge 5.38 3'-PyaiEt ligandı için teorik olarak hesaplanan 1H NMR verilerinin % hatası.	95
Çizelge 5.39 $[Ag(3'-PyaiEt)]_2^{2+}$ nın DFT ve HF Metodunda Hesaplanan Titreşim Frekansları.	102
Çizelge 5.40 3'-PyaiH ligandının DFT ve HF Metodunda Hesaplanan Titreşim Frekansları.	111
Çizelge 5.41 3'-PyaiH ligandının DFT ve HF Metodunda Hesaplanan Titreşim Frekansları.	117
Çizelge 5.42 Su fazında hesaplanan ΔH_f , ΔH , ΔS , ΔG_f , ΔG , HOMO-LUMO, μ ve D değerleri.	123
Çizelge 5.43 Etil alkol fazında hesaplanan ΔH_f , ΔH , ΔS , ΔG_f , ΔG , HOMO-LUMO, μ ve D değerleri.	124
Çizelge 5.44 $\delta\Delta G$ Değerleri.	125
Çizelge 5.45 $\delta\Delta G_f$ Değerleri.	126
Çizelge 5.46 $\delta\Delta H_f$ Değerleri.	127
Çizelge 5.47 $\delta\Delta G_f$, $\delta\Delta G$ and $\delta\Delta GH_f$ değerlerinin küçükten büyüğe doğru sıralaması.	128

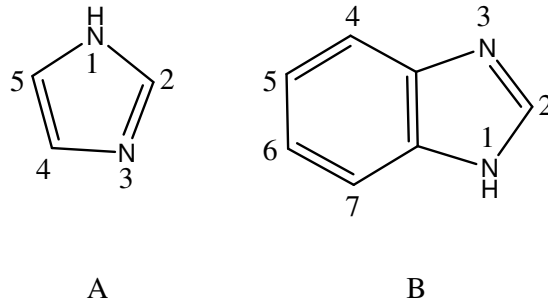
Çizelge 5.48 Hidroksil hidrojenlerinin pKa değerleri.	129
Çizelge 5.49 Mopac2009 programında AM1 yöntemiyle Su fazında hesaplanan ΔH_f , ΔH , ΔS , ΔG_f , ΔG , HOMO-LUMO, μ ve D değerleri.	131
Çizelge 5.50 Mopac2009 programında AM1 yöntemiyle Etil alkol fazında hesaplanan ΔH_f , ΔH , ΔS , ΔG_f , ΔG , HOMO-LUMO, μ ve D değerleri.	132
Çizelge 5.51 $\delta\Delta G$ Değerleri.	133
Çizelge 5.52 $\delta\Delta G_f$ Değerleri.	134
Çizelge 5.53 $\delta\Delta G_f$ ve $\delta\Delta G$ değerlerinin küçükten büyüğe doğru sıralaması.	135
Çizelge 5.54 Mopac2009 programında PM3 yöntemiyle Su fazında hesaplanan ΔH_f , ΔH , ΔS , ΔG_f , ΔG , HOMO-LUMO, μ ve D değerleri.	136
Çizelge 5.55 Mopac2009 programında PM3 yöntemiyle ETOH fazında hesaplanan ΔH_f , ΔH , ΔS , ΔG_f , ΔG , HOMO-LUMO, μ ve D değerleri.	137
Çizelge 5.56 $\delta\Delta G$ Değerleri.	138
Çizelge 5.57 $\delta\Delta G_f$ Değerleri.	139
Çizelge 5.58 $\delta\Delta G_f$ ve $\delta\Delta G$ değerlerinin küçükten büyüğe doğru sıralaması.	140
Çizelge 5.59 Mopac2009 programında PM6 yöntemiyle su fazında hesaplanan ΔH_f , ΔH , ΔS , ΔG_f , ΔG , HOMO-LUMO, μ ve D değerleri.	141
Çizelge 5.60 Mopac2009 programında PM6 yöntemiyle ETOH fazında hesaplanan ΔH_f , ΔH , ΔS , ΔG_f , ΔG , HOMO-LUMO, μ ve D değerleri.	142
Çizelge 5.61 $\delta\Delta G$ Değerleri.	143
Çizelge 5.62 $\delta\Delta G_f$ Değerleri.	144
Çizelge 5.63 $\delta\Delta G_f$ ve $\delta\Delta G$ değerlerinin küçükten büyüğe doğru sıralaması.	145
Çizelge 5.64 Hidroksil hidrojenlerinin pKa değerleri.	146

1. GİRİŞ

1.1 Konunun Tanıtımı

Çeşitli ligandların geçiş metalleriyle oluşturdıkları kompleksler konusunda ilk bilimsel çalışmalar Alfred Werner tarafından yapılmış ve A. Werner, modern koordinasyon kimyasının kurucusu olup kompleks iyonların yapılarını açıklayan ilk bilim adamıdır (Erdik ve Sarıkaya 2002).

İmidazol halkası (Şekil 1.1 A) doğada yaygındır ve imidazol yapısı özellikle histamin ve histadin gibi insan vücudu içinde bazı yapılarda kritik rol oynar (Anderson and Long 2010). Kompleks bileşiklerin sentez ve karakterizasyonları, kullanım alanları ve farklı ortamlardaki davranışları bu bileşiklerin önemini artırmıştır. İmidazol türevleri antimikobakteriyel (Zampieri et al. 2007), antitüberküloz (Pandey et al. 2009), antifungal (Strippoli et al. 2000), antimikrobakteriyel, antiviral (Sharma et al. 2009), antibakteriyel (Khan et al. 2008), antikanser (Zhou and Hassner 2001) gibi çeşitli aktiviteler gösterir. İmidazol türevli ligandlarla geçiş metal bileşikleri kemoterapötik ajanlardır (Bolos et al. 2002).



Şekil 1.1 İmidazol (A) ve Benzimidazol (B).

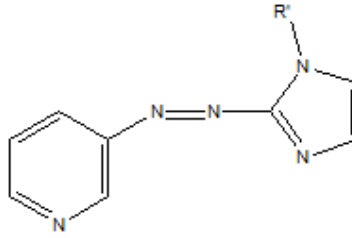
Benzimidazoller (Şekil 1.1 B) ile çeşitli metal tuzları uygun çözeltiler içerisinde, nötrale yakın ortamda benzimidazol-metal komplekslerini oluştururlar. Literatürde kayıtlı benzimidazol metal komplekslerinin tamamına yakınında benzimidazoller bazik karakterdeki “piridin azotu”nun taşıdığı ortaklanmamış elektron çifti aracılığı ile ligand olarak etki ederler. Sonuç olarak metal ile benzimidazol halkası arasında metal-ligand koordinasyon bağı oluşur. Benzimidazol halkasının 1 numaralı konumundaki “pirol azotu”nun ortaklanmamış elektronları, aromatik halkanın π sistemi ile delokalize olduğu için, bu konum üzerinde koordinasyon bağı oluşumu olanaksızdır. Benzimidazol türevleri, sadece 3 numaralı konumdaki tersiyer azot atomu üzerinden metallerle tek dişli olarak koordinasyon yapar. 2. konumda koordinasyon bağı oluşturabilecek bir başka grubun bulunması halinde, iki dişli veya özellikle bisbenzimidazol türevlerinde yapıya bağlı olarak üç dişli ya da dört dişli ligand davranışı gösterebilmektedirler (Gümüş vd. 2000).

Bilgisayar kullanılarak yapılan hesaplamalar, araştırmacılara, teorik veya deneysel yöntemler kullanılarak çözümü zor olan çalışmaları yapmaları için olanaklar sağlar. Bu hesaplama yöntemleri, yeni maddelerin sentez öncesi tasarımında veya çalışılması zor olan kimyasal bileşiklerle yapılan çalışmalarda kullanılabilir. Bilgisayarlardaki ve sayısal hesaplama teorilerindeki sürekli gelişmelere paralel olarak bilgisayarlı hesaplama modellerinin madde bilimlerindeki önemi artmıştır. Kesin sonuçlar, oldukça yüksek orandadır ve kompleks sistemler için bile makul zaman içinde elde edilebilir.

1.2 Kapsam ve Amaç

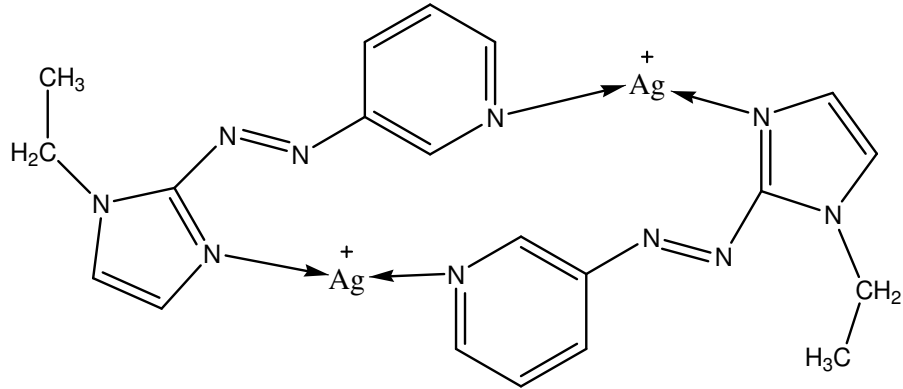
İlk olarak literatürde deneysel verileri olan 2-[(3'-pyridyl)azo]imidazole (3'-PyaiH) ve 1-ethyl-2-[(3'-pyridyl)azo]imidazole (3'-PyaiEt) ligandlarının (Şekil 1.2) ve 3'-PyaiEt ligandına ait Ag(I) kompleks bileşiğinin (Şekil 1.3) (Mathur et al. 2004, 2005) teorik hesaplamaları yapılmış, hesaplanan teorik değerler literatürden alınan deneysel veriler

ile karşılaştırılmıştır. Moleküller, ChemOffice programında çizilmiştir. Hesaplamalar Gaussian programında Hartree Fock metodu (HF) ile 3-21G temel seti, yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) B3LYP hesaplama metodu ile LanL2DZ (ligandlar ve kompleks için), SDD (kompleks için), 6-311G (3'-PyaiH ligandı için), 6-311++G(d,p) (ligandlar için) temel setleri kullanılarak ve Mopac2009 programında yarı deneysel PM6 yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Bağ açısı, bağ uzunluğu, dihedral açı, atomik yük, NMR ve IR hesaplamalarında Gaussian 03W, Mopac2009 ve Gabedit programları kullanılmıştır.



R' = H (3'-PyaiH), -CH₂CH₃ (3'-PyaiEt)

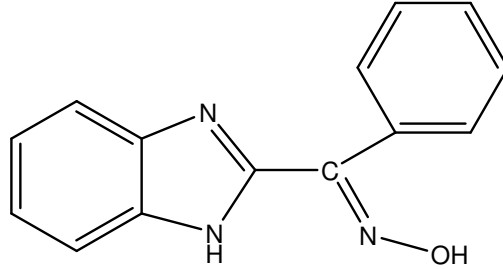
Şekil 1.2 2-[(3'-pyridyl)azo]imidazole (3'-PyaiH) ve 1-ethyl-2-[(3'-pyridyl)azo]imidazole (3'-PyaiEt).



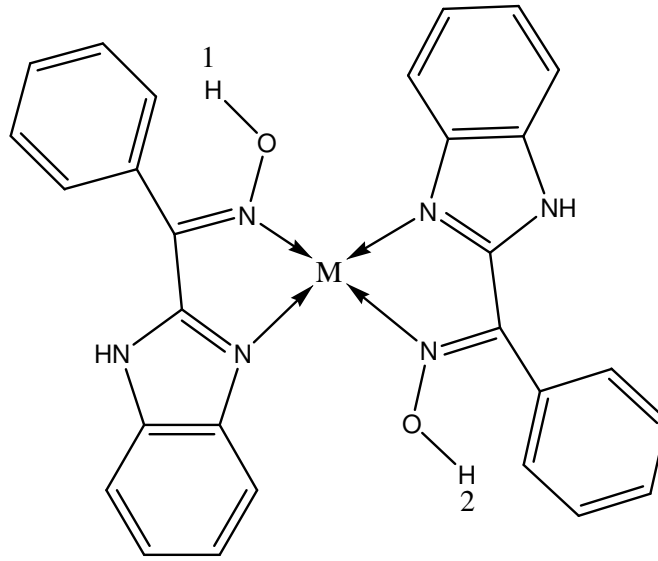
Şekil 1.3 [Ag(3'-PyaiEt)]₂²⁺

İkinci olarak (1H-Benzimidazole-2-yl)-N-hydroxy-1-phenylmethanimine (L) (Şekil 1.4) ligandının sentez öncesi farklı değerlikli metallerle tasarımı yapılmıştır. (bkz. Şekil 1.5,

Şekil 1.6 ve Şekil 1.10). Moleküllerin çizimi ve görüntüsü için ChemOffice ve CAChe programları kullanılmıştır. Enerji ve pKa hesapları için Mopac2009 paket programı ve PM6 yöntemi kullanılmıştır.

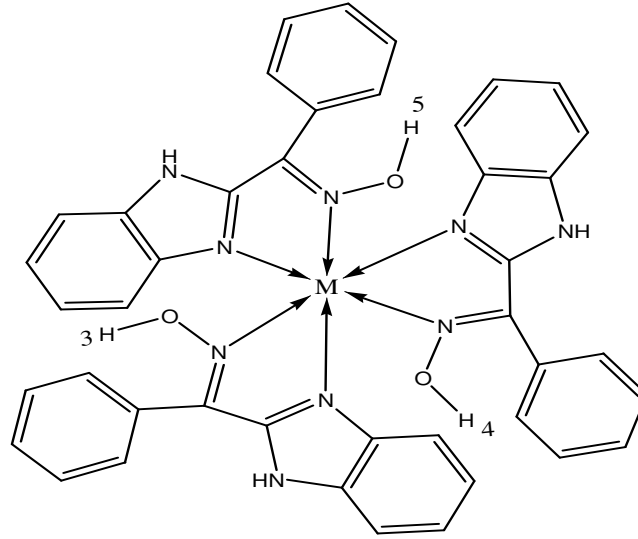


Şekil 1.4 (1H-Benzimidazole-2-yl)-N-hydroxy-1-phenylmethanimine (L).



M = Be, Fe, Ir, Ni, Pd, Sn ve Zn

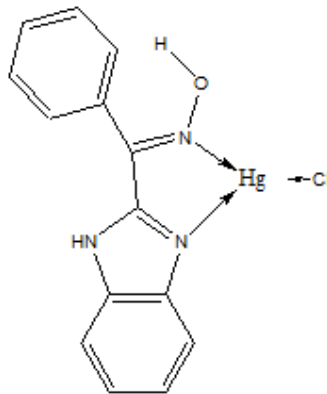
Şekil 1.5 (1H-Benzimidazole-2-yl)-N-hydroxy-1-phenylmethanimine ligandı ve Be, Fe, Ir, Ni, Pd, Sn, Zn metalleri ile tasarlanan dört koordinasyonlu yapı (ML₂).



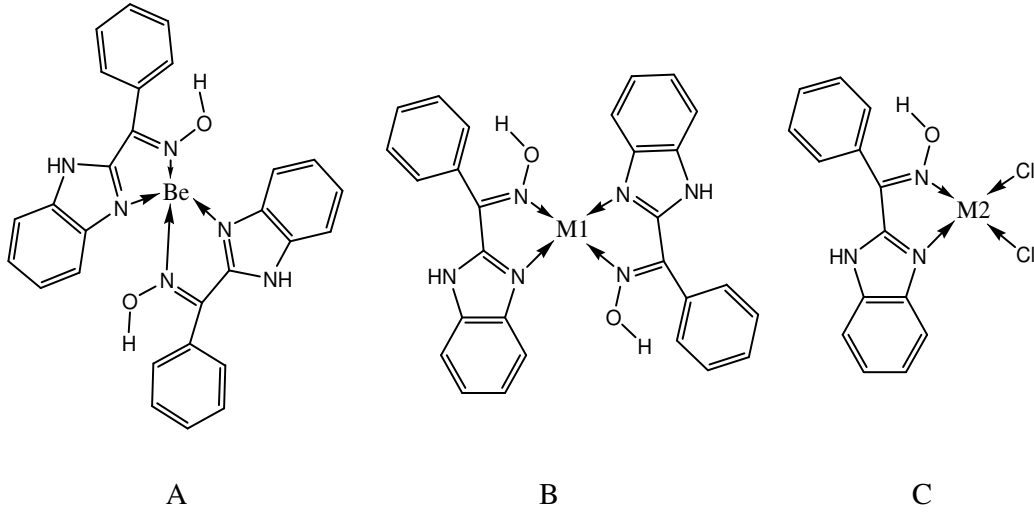
M = Cd, Co, Cu ve Mo

Şekil 1.6 (1H-Benzimidazole-2-yl)-N-hydroxy-1-phenylmethanimine ligandı ve Cd, Co, Cu, Mo metalleri ile tasarlanan altı koordinasyonlu yapı (ML_3).

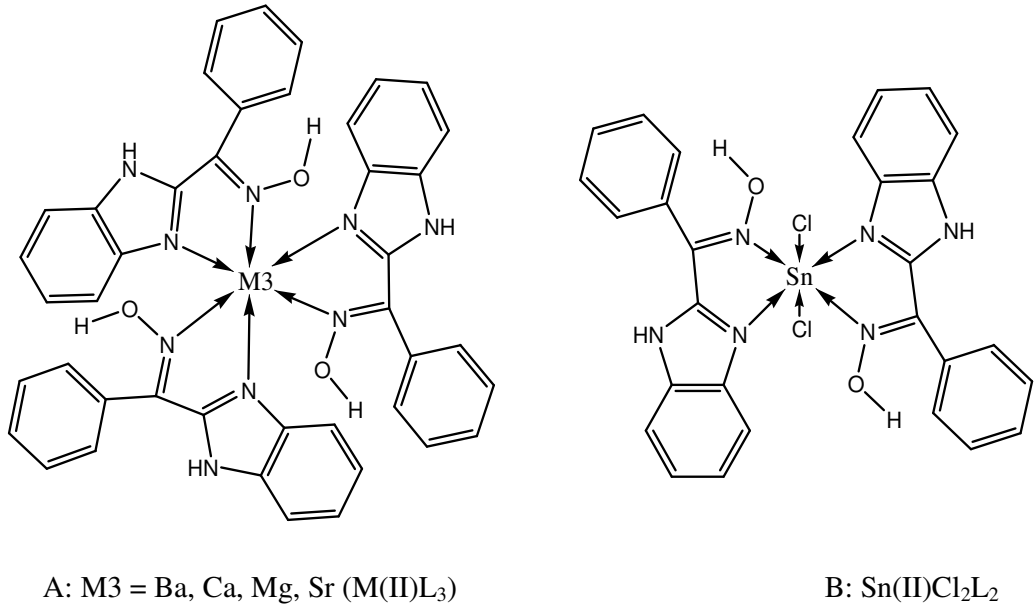
Üçüncü olarak (1H-Benzimidazole-2-yl)-N-hydroxy-1-phenylmethanimine (L) (Şekil 1.4) ligandının sentez öncesi iki değerlikli metallerle tasarımı yapılmıştır (bkz. Şekil 1.7, Şekil 1.8, Şekil 1.9 ve Şekil 1.10). Moleküllerin çizimi ve görüntüsü için ChemDraw ve CAChe programları kullanılmıştır. Enerji ve pKa hesapları için Mopac2009 paket programında AM1, PM3 ve PM6 yöntemleri kullanılmıştır. Bu üç yöntemin birbirleriyle olan korelasyonu incelenmiştir.



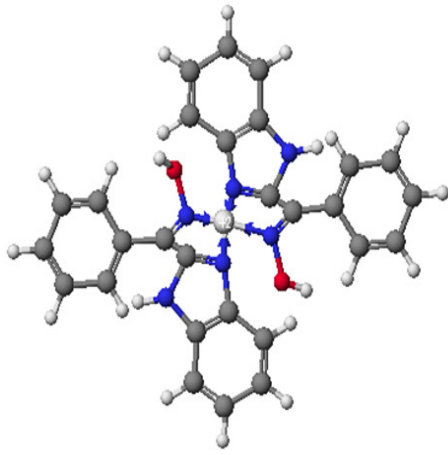
Şekil 1.7 (1H-Benzimidazole-2-yl)-N-hydroxy-1-phenylmethanimine ligandı ve Hg metali ile tasarlanan üç koordinasyonlu yapı ($Hg(II)ClL$).



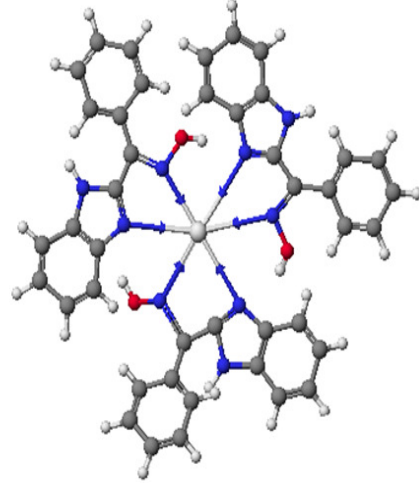
Şekil 1.8 (1H-Benzimidazole-2-yl)-N-hydroxy-1-phenylmethanimine ligandı ve Be, Ca, Mg, Pb, Sn, Zn metalleri ile tasarlanan dört koordinasyonlu yapılar.



Şekil 1.9 (1H-Benzimidazole-2-yl)-N-hydroxy-1-phenylmethanimine ligandı ve Ba, Ca, Mg, Sn, Sr, Zn metalleri ile tasarlanan altı koordinasyonlu yapılar.



A: Zn(II)L₂



B: MoL₃

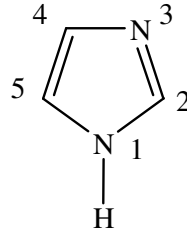
Şekil 1.10 CAChe programı ile görüntülenen minimize edilmiş bazı kompleks yapılar.

Bu çalışmanın amacı teorik verileri kullanarak deneysel çalışmalara zaman kazandırmak, tezde kullanılan moleküllerin yapısını aydınlatmak, hangi yöntemlerin deneysel verilerle daha uyumlu olduğunu bulmaktır. Ayrıca kullanılan yöntemlerin birbirleriyle uyumunun da araştırılması planlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 İmidazolün Genel Özellikleri

İmidazol, heterohalkalı bir bileşiktir. Beşli halkada iki heteroatom olarak iki azot içerir (Sjoberg 1997). İmidazol çekirdeği doğal ürünlerin birçoğunda ve farmakolojik olarak aktif bileşiklerde yaygın bulunan doğal bir halkadır (Sharma et al 2009). İmidazol çekirdeği bazı endojen bileşiklerin ana yapısını oluşturan ve insan organizmasına yabancı olmayan kimyasal bir bileşiktir. Antiinflamatuvar, antianaljezik ve antispazmodik aktiviteleri nedeniyle günümüzde kullanılan birçok ilaç molekülünün yapısına girmiş bulunmaktadır. (Aydoğan ve Kutlu 2004).



Molekül formülü: $C_3H_4N_2$

Suda çözünürlüğü: Çözünebilir

Mol kütlesi: 68.08 g/mol

Asitlik (pK_a): $pK_a = 14.5$, $pK_{BH}^+ = 6.993$

Görünüş: Soluk pembe ya da beyaz katı

Kristal yapısı: Monoklinik

Yoğunluk: 1.23 g/cm³, katı

Koordinasyon geometrisi: Düzlemsel 5-
üyeli halka

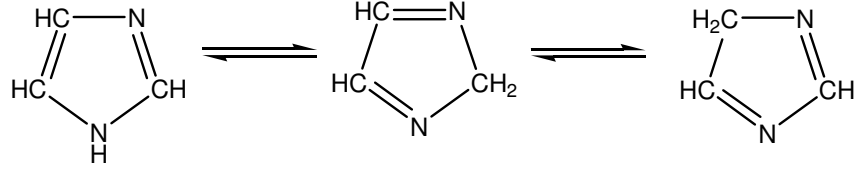
Erime noktası: 89-91 °C (362-364 K)

Dipol moment: 3.61D

Kaynama noktası: 256 °C (529 K)

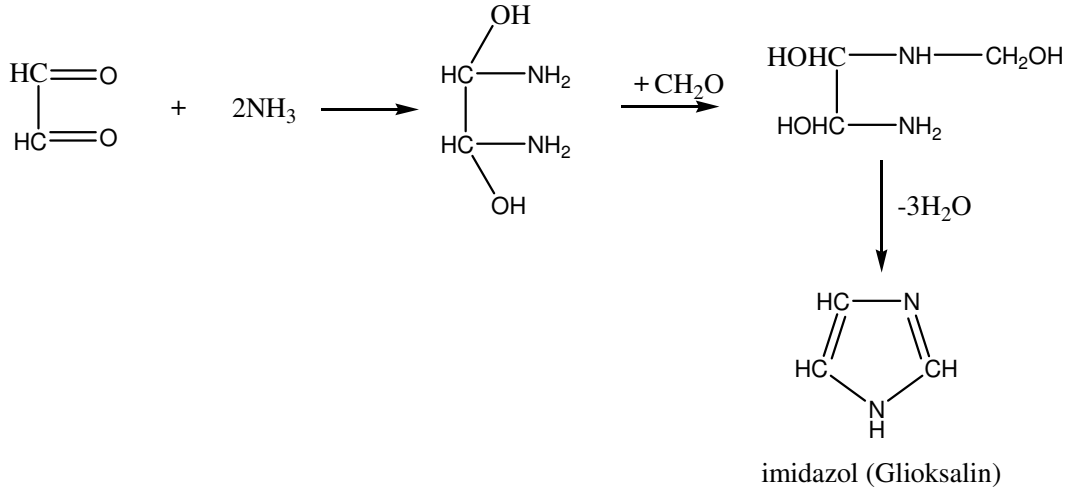
Şekil 2.1 İmidazolün bazı özellikleri (İnt. Kyn.1,3,4,5).

İmidazol için aşağıdaki tautomer şekiller mümkündür:



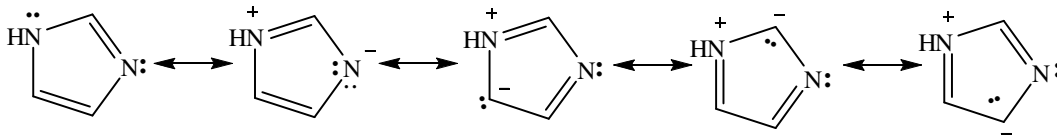
Şekil 2.2 İmidazolün tautomer şekilleri.

İmidazol; gliksal, formaldehit ve amonyaktan elde edilir. Bu yüzden Gliksalin adı ile de anılır.



Şekil 2.3 İmidazolün eldesi.

İmidazol, amfoter karakterdedir. Bu sebeple bir potasyum tuzu teşkil ettiği gibi mineral asitlerle de suda çözünebilen tuzlar meydana getirir (Ün 1977).



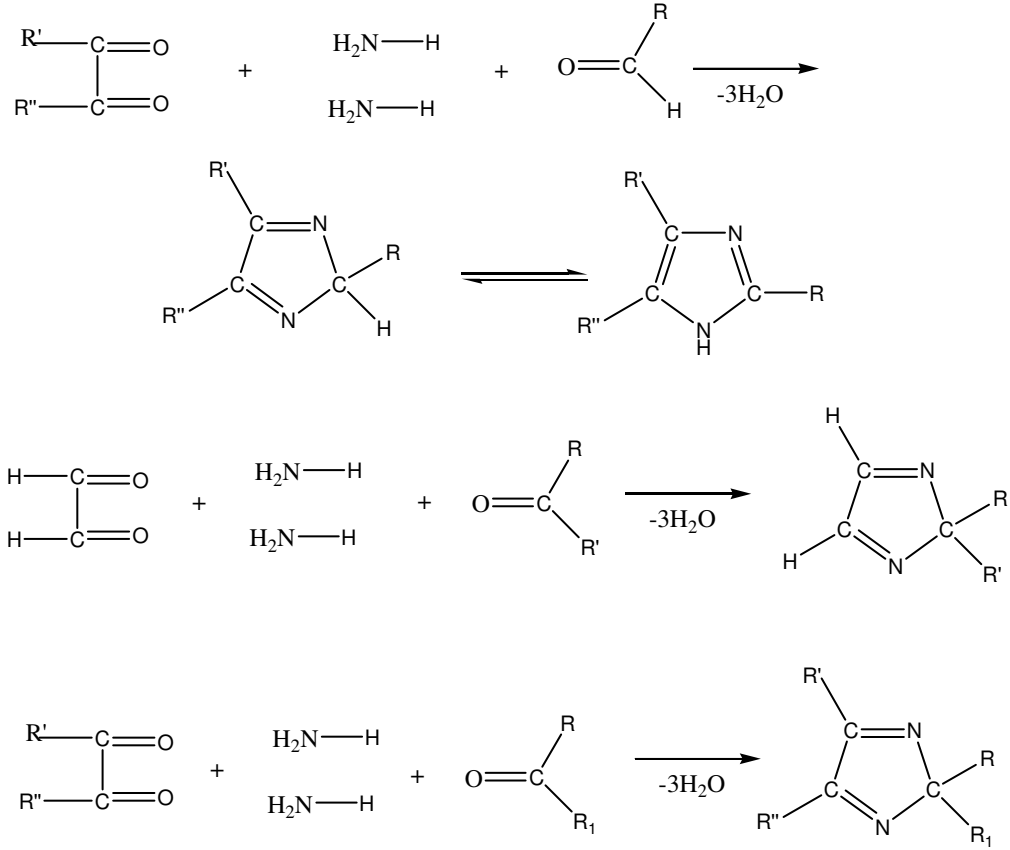
Şekil 2.4 İmidazolün bazı rezonans yapıları.

Bu halka yapısını taşıyan doğal bileşiklerden histidin, bir aminoasit olup, bazı proteinlerin yapı taşını oluşturur. Hayvanlarda alerjik reaksiyonlara sebep olan histamin de, histidinden bir —COOH grubu eksik olan amin yapısında bir maddedir. Mantarlarda bulunan ve histidin benzeri bir madde olan ergotionein, imidazol türevi, kükürtlü bir bileşiktir. Heterozit benzeri bir imidazol alkaloidi olan kasimiroedin, Meksika'da yetişen *Casimiroa edulis*'ten izole edilmiştir (M Tanker ve N. Tanker 1990).

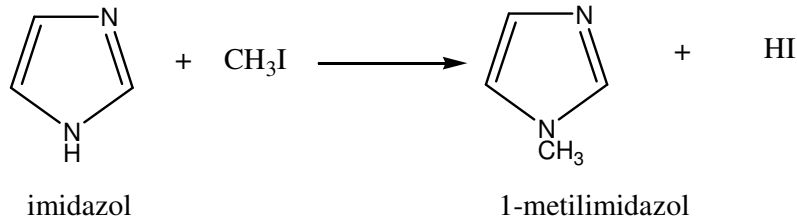
Protein histidil kalıntılarının imidazol grubu geniş çeşitlilikte metalloproteinler için önemli bir bağlanma yeri olarak gösterilmiştir. Ayrıca koordinasyon kabiliyetinin stereokimya ve biyolojik sistemlerin fonksiyonu üzerinde büyük etkileri vardır. Metal iyonuna koordine olduklarında geometri, lipit çözünürlüğü, kompleks yükü vb. faktörleri değiştirebilir ve böylece büyüyen inhibitör özelliklerini arttırabilir ya da azaltabilir (Bolos et al. 2002). İmidazol azot verici atomları metalloenzimlerde de en genel metal bağlanma yerleridir (Várnagy et al. 2000).

2.2 imidazol Türevleri

İmidazol eldesi tepkimesindeki glioksal yerine bunun disüstitüe türevlerinin ve formaldehit yerine de başka bir aldehidin kullanılması ile çeşitli imidazol türevleri elde edilebilir. Yani α -dikarbonil bileşiklerinin amonyak ve bir aldehid ile muamelesi imidazol türevlerinin elde edilmesi için genel metottur. Bu sentezlerde yukarıdaki tautomerik formüllerden türeyen çeşitli bileşikler elde edilebilirler.



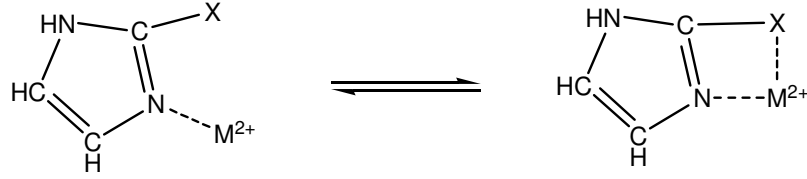
Şekil 2.5 Çeşitli imidazol türevi bileşikler eldesi.



Şekil 2.6 Metil iyodür alkali ortamda 1-metilimidazol verir. Bu bileşik 199° C de kaynar

Önemli bir imidazol türevi hayat için önemli amino asit olan Histidindir. Yapısı β-4-imidazolilalanin veya α-amino-β-4-imidazolilpropion asididir. 4-İmidazoliletilamin vücuttaki bütün dokularda bulunur. Ağızdan alınmayıp mesela vücuda enjekte edilmesi halinde çok zehirlidir. Antihistaminik ilaçlar 1941 den beri büyük gelişme göstermişlerdir (Ün 1977).

İmidazol türevli bazı kompleksler için aşağıda belirtilen türde bir molekül içi denge bulunmalıdır.



Şekil 2.7 Ni^{2+} , Cu^{2+} , ve Zn^{2+} ile imidazole-4-acetate, 4(5)-aminoimidazole-5(4)-carboxamide ve 2,2'-biimidazole komplekslerinin denge durumu (Sigel et al. 2000).

3. TEORİK HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

Günümüzde kullanılan teorik hesaplama yöntemleri, şimdiye kadar elde edilmemiş veya edilememiş ve gerçek koşullarda oluşamayacak bileşikler için kolayca uygulanabilmekte ve istenen sonuçlar alınabilmektedir.

Tek bir deneyle moleküler yapı, elektron yükleri, bağ uzunlukları bağ açıları, enerjiler, dipol moment vb. gibi birçok bilgiyi verebilecek bir yöntem yoktur. Bazı teorik çalışmalarda deneysel yöntemlerden daha hassas sonuçlar elde edilebilmektedir. Hesaplama yöntemlerinde elde edilen verilerin sonuçlarının güvenilirliği oldukça yüksektir. En hassas deneysel çalışmalarda dahi elde edilen değerlerin doğruluğu kişinin gözlem ve hassasiyetine bağlıdır. Yüksek maliyet gerektiren deneysel çalışmalar, teorik çalışmalar ile veriler hazırlanarak bilgisayar süresi içerisinde sonuçlandırılabilir. Fakat teorik hesaplamalar deneysel çalışmaların yerini alamaz. Araştırmacılar için gerçek ve güvenilir olan sonuç deneysel veriler olacaktır. Genellikle deneysel veriler ile teorik çalışma sonucu elde edilen veriler karşılaştırılıp yorumlanmaktadır. Deneysel çalışma ile açıklanamayan bir sonuç teorik çalışma ile yorumlanıp aydınlatılabilmektedir. Teorik veriler deneysel verileri yönlendirici ve aydınlatıcı olmaktadır.

3.1 Moleküler Mekanik Yöntem

Moleküler mekanik yöntemlere kuvvet alanı yöntemi de denir. Moleküllerin yapı ve özelliklerini yorumlamada klasik fizik yasalarını kullanır. Moleküler mekanik hesaplamalarda moleküler sistemlerin çekirdek etkileşimleri esas alınır ve molekül elektronları hesaba katılmaz (Ermeç 2008).

Moleküler mekanik yöntemler apolar çözeltilerde organik molekülleri çalışmada çok güçlü olmuştur. Bu tür metotlar; bağ gerilmesi, açılı bükülmesi, burulma, atomların ve moleküllerin bağ yapmayan (dispersiyon çekim, exchange repulsion ve elektrostatik etkileşim) enerjilerini temsil etmek için basit analitik fonksiyonları kullanır. Bu analitik fonksiyonlar ve bunların birinci ve ikinci türevleri hızlı ve verimli bir şekilde değerlendirilebilir ve böylece bu metot daha büyük moleküllere uygulanabilir (Kollman 1985).

HYPERCHEM, QUANTA, SYBYL, ALCEMY, ECEPP, AMBER, CHARMM, MMx, BIO+ ve OPLS gibi birçok moleküler mekanik yöntemi mevcuttur. Bu programlar oldukça hızlıdır ve temel haldeki bir sistemin enerjisini hesaplayabilirler. Bir tepkime sistemi modellenerek bağ oluşumu ya da parçalanmasını içeren işlemlerin yapılamaması dezavantajdır (Çelik vd. 2003).

3.2 Elektronik Yapı Yöntemleri

Elektronik yapı yöntemleri, hesaplamalar için temel olarak klasik fizikten daha fazla kuantum mekanik yasalarını kullanır. Bir molekülün enerji ve diğer ilgili özellikleri kuantum mekaniğine Schrödinger eşitliğini çözerek elde edilir. Schrödinger eşitliği:

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

Herhangi bir en küçük sistem için bile, Schrödinger eşitliğinin tam çözümü, matematiksel işlem olarak pratik değildir. Schrödinger eşitliğinin çözümü için, elektronik yapı yöntemleri, değişik yaklaşımlarla karakterize edilir. Elektronik yapı yöntemleri başlıca iki gruba ayrılır (Foresman and Frisch 1996).

3.2.1 Yarı-deneysel Yöntemler (Semi empirical methods)

MOPAC, AMPAC, HyperChem ve Gaussian gibi programlara uygulanmış AM1, MINDO3 ve PM3 gibi yarı deneysel yöntemler hesaplamayı kolaylaştırmak için deneysel verilerden türetilmiş parametreleri kullanır. Yarı deneysel yöntemler araştırılmak istenen moleküler sistem için elde edilebilir Schrödinger Denkleminin yaklaşım formunu çözer. Farklı yarı deneysel metotlar ayrı parametre setleri tarafından geniş olarak karakterize edilir (Foresman and Frisch 1996).

Küçük bir molekül bile birçok elektron içerir ve buna bağlı olarak birçok etkileşim içerir. Yıllar önce bilgisayarların gücü daha yetersizdi ve ab initio hesaplamalar birkaç atom fazla içeren moleküller için imkansızdı. Günümüzde bilgisayarlar güçlüdür ve daha geniş kapsamlı ab initio metotlar pratik hale gelmiştir. Fakat büyük molekülleri çalışmak için yarı deneysel yöntemler önemini korumaktadır. Yarı deneysel hesaplamalar oluşum entalpisini direk olarak verir (genellikle 298 K'de). Oysaki ab initio sonuçlar kuantum ve termal düzeltmelere ihtiyaç duyar (Irikura and Frurip 1998). Yarı deneysel yöntemler yüksek seviyeli ab initio yöntemlerinden daha az hassas olsa da yarı deneysel optimize edilmiş geometriler daha yüksek seviyeli ab initio optimizasyonlar için iyi bir başlangıç tahmini olabilir (Cundari 2001).

QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationships-Kantitatif Yapı-Etki İlişkileri) kimyada en önemli alanlardan birisidir ve kimyasal bileşiklerin moleküler nitelikleri (fizikokimyasal/yapısal özellikleri) ile biyolojik aktiviteleri arasındaki ilişkileri matematiksel yöntemlerle nicel olarak çözümleme çalışmalarıdır. İlaç dizaynı ve tıbbi kimya için yararlı bilgiler verir. Moleküler tanımlayıcı ve aktivite arasında elde edilen ilişki diğer moleküler özellikleri tahmin etmek ve/veya biyolojik aktifliği etkileyen parametreleri bulmak için kullanılır. Benzimidazole ve imidazole chloroaryloxyalkyl türevleri ile ilgili QSAR çalışmalarında yarı deneysel AM1 hesaplamaları, fenoksi oksijeni ve imidazol kısımlarının azotu etrafında negatif elektrostatik potansiyellerin

antibakteriyel aktivite üzerinde doğrudan etkiye sahip olduğunu göstermiştir (Nezhad, A.K., et al. 2005).

Çizelge 3.1. Bazı yarı deneysel hesaplama yöntemleri

Kısaltma	Tanım
CNDO	Complete Neglect of Differential Overlap. SCF LCAO moleküler orbital yaklaşımına dayanan, Pople ve arkadaşları (1965) tarafından geliştirilen ilk yarı deneysel moleküler orbital yöntemidir (Öztürk Yıldırım ve Akkurt 2008).
INDO	Intermediate Neglect of Differential Overlap. Özellikle singlet ve triplet yarılmalarda çok iyi sonuçlar verir.
MINDO/3	Modified INDO. Oluşum ısılarında doğruya yakın sonuçlar verir.
NDDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap. Farklı atomlar üzerindeki orbitaller arasındaki örtüşmeyi ihmal eder.
MNDO	Modified Neglect of Diatomic Differential Overlap. NDDO yaklaşımına benzer. Temel durum özellikleri üzerine odaklanmıştır; çoğunlukla oluşum ısı ve geometriler (Thiel 1998). Bu yöntemi geliştirmek için 39 bileşikten deneysel veri kullanılmıştır (İnt.Kyn.2).
AM1	Austin Model 1. Dewar ve arkadaşları (1985) tarafından moleküldeki büyük itmeleri ortadan kaldırmak için MNDO yönteminin çekirdek-çekirdek itme fonksiyonlarında küçük bir değişiklikle oluşturulmuştur (Çelik vd. 2003). Bu yöntemi geliştirmek için yaklaşık 200 bileşikten deneysel veri kullanılmıştır (İnt.Kyn.2).
PM3	MNDO-PM olarak adlandırılan ve MNDO'nun üçüncü parametrizasyonu olduğunu göstermek için PM3 şeklinde gösterilen yöntemdir. Çok sayıda element için parametreleri aynı anda optimize edebilen bir yaklaşımdır (Öztürk Yıldırım ve Akkurt 2008). Bu yöntemi geliştirmek için yaklaşık 500 bileşikten deneysel veri kullanılmıştır (İnt.Kyn.2).
PM6	Bütün ana elementler ve geçiş metalleri için yeni ve daha hassas parametrizasyon. Bu yöntemi geliştirmek için 9000 bileşikten fazla deneysel ve ab initio veriler kullanılmıştır (İnt.Kyn.2).

3.2.2 Ab Initio Yöntemler

Ab initio yöntemleri, moleküler mekanik ve yarı deneysel yöntemlerin aksine hesaplamalarında deneysel parametreleri kullanmaz. Ab initio yöntemlerinin hesaplamaları kuantum mekanik kanunlarına ve fiziksel sabitlerin küçük bir sayı değerine dayalıdır:

- Işık hızı
- Elektronların ve çekirdeğin yükü ve kütlesi
- Planck sabiti

Ab initio yöntemleri zor matematiksel hesaplamaların bir serisini kullanarak Schrödinger eşitliğinin çözümünü hesaplar. Yarı deneysel ve ab initio yöntemleri hesaplama fiyatı ve sonucun hassasiyeti arasında birbirinden ayrılır. Yarı deneysel hesaplamalar nispeten ucuz ve moleküler sistemlerin uygun kalitatif tanımlamalarını sağlar ve iyi parametre setleri olduğunda sistemler için yapı ve enerjilerin kantitatif tahmini oldukça hassas olur.

Ab initio hesaplamaları sistemlerin geniş bir aralığı için yüksek kalitede hassasiyet sağlar. Herhangi bir sistem sınıfıyla sınırlandırılmamıştır. Önceki ab initio programları sistemin büyüklüğüyle oldukça sınırlıydı. Ancak bu modern ab initio programları için doğru değildir. Tipik bir iş istasyonunda Gaussian 94 enerjileri ve bir düzine ağır atom içeren sistemler için ilgili özellikleri sadece birkaç dakikada hesaplayabilir. Birkaç yüzün üzerindeki işlemleri halledebilir ve yüzlerce atom içeren moleküllerin yapılarını benzer büyüklükteki bilgisayar sisteminde tahmin edebilir. Büyük sistemler süper bilgisayar sistemleri üzerinde spesifik CPU performans karakterlerine dayalı olarak işlenebilir.

Gaussian'da ab initio metotlar aynı zamanda metal içeren herhangi bir tipteki atomun işlemini yapabilir. Gaussian, enerji ve yapılar ek olarak çeşitli moleküler özellikleri hesaplar (Foresman and Frisch 1996).

Ab initio yöntemler iki yönde gelişmiştir. Birincisi, yaklaşım düzeyi ve bunun sonucunda hassasiyet giderek karmaşık hale gelmiştir. En eski ab initio hesaplamalar en basit uygulama olan Hartree-Fock/Öz uyumlu alan (HF/SCF) yöntem birimidir. Sonra Moller-Plesset Perturbasyon Teorisi, multi konfigürasyon öz uyumlu alan teorisi (MCSF) ve Coupled-Cluster (CC) teorisi gibi yöntemler geliştirilmiş ve uygulanmıştır. HF/SCF nin nispeten daha az ek hesaba dayalı efor gerektirmesine rağmen yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT), çok daha büyük bir hassasiyet sağladığından beridir son zamanlarda tercih edilen yöntem haline gelmiştir.

Ab initio teorisinin ilerlemiş olduğu ikinci yön türev tekniklerdir. İlgi çekici bir çok moleküler özellikler, (HFF, APTs ve AATs dahil olmak üzere) düzensizliklere göre enerji ve dalga fonksiyonlarının türevleri cinsinden ifade edilebilir. Bu tür türevler ya sayısal ya da analitik yöntemler kullanılarak değerlendirilebilir. Örneğin enerji gradyentleri $(\partial W_G / \partial X_{\lambda\alpha})_0$, R_0 ve $R_0 + X_{\lambda\alpha}$ da W_G nin hesaplanmasıyla ve

$$\left(\frac{\partial W_G}{\partial X_{\lambda\alpha}} \right)_0 \approx \left(\frac{W_G(R_0 + X_{\lambda\alpha}) - W_G(R_0)}{X_{\lambda\alpha}} \right) \text{nin} \quad (3.2)$$

kullanılması ya da $(\partial W_G / \partial X_{\lambda\alpha})_0$ için bir eşitlik oluşturulmasıyla ve sonra doğrudan değer tahmini yürütmeye değerlendirilebilir. Benzer olarak bir Hessian matrisi gradyanların sonlu farkları ya da analitiksel olarak elde edilebilir. Analitiksel türev yöntemleri çok daha etkilidir. Ab initio kuantum kimyasının kullanımında son gelişmelerin çoğu, teorik düzeylerin giderek artan sayısında moleküler özelliklerin artan bir çeşitliliği için formülleme ve uygulama analitik türev tekniklerindeki ilerlemelerden meydana gelir. APTs ve AATs nin eş zamanlı hesabı üç program paketinde uygulamaya konmuştur:

CADPAC, DALTON ve GAUSSIAN

Uygulama düzeyleri:

CADPAC	HF/SCF;
DALTON	HF/SCF ve MCSCF;
GAUSSIAN	HF/SCF ve DFT

Bu metotların hassasiyetleri:

$$\text{HF/SCF} < \text{MCSCF} < \text{DFT}$$

Hesaba dayalı eforları:

$$\text{HF/SCF} < \text{DFT} < \text{MCSCF}$$

Efor hassasiyet oranı:

$$\text{DFT} \gg \text{HF/SCF} > \text{MCSCF}$$

Böylece DFT şu anki mevcut en uygun maliyetli yöntemdir (Mennucci and Cammi 2007)

3.2.2.1. Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi (HF/SCF)

Hartree-Fock teorisi, ab initio yöntemlerinin ve yarı deneysel kuantum mekaniksel yöntemlerinin çoğunun başlangıç noktasıdır. Elektron-elektron itmesi özellikle hesaba katılmamıştır. Sadece onun ortalama etkisi hesaba katılır. Avantajı çok elektronlu Schrödinger denklemini basit tek elektronlu denklemlere dönüştürmesidir.

Hartree-Fock teorisinin en önemli problemi, moleküler bir sistem içindeki özellikle karşıt spinli elektronlar arasındaki korelasyonları tanımlamada yetersiz oluşudur (Arslan

2005). Bu yöntemle ilgili elektron korelasyon eksikliği ve bunun geçiş metal sistemlerdeki önemi, sayısal sonuçların geçerliliğini sınırlar (Maseras and Lledós 2002). SCF (Self Consistent Field) sonuçları elektron korelasyon etkileri ile diğerlerinden biraz kötü olmasına rağmen HF/3-21G ve HF/6-31G* hesaplamaları uygun geometriler sağlar ve pratik anlamda muhtemelen yararlıdır (Cho et al. 1998). HF/SCF hesaplamalar, hata iptali önemli bir rol oynadığında nispi kaymaların yorumu için oldukça kullanışlı olmuştur (Kaupp et al. 2004).

HF dalga fonksiyonu, elektron korelasyonunu antisimetri nedeniyle kısmen göz önüne alır. SCF (self consistend field) metodunda elektronların, diğer elektronların ortalama bir potansiyeli içinde hareket ettiği kabul edilir ve anlık elektron-elektron etkileşmelerini göz ardı eder. Bu nedenle, Hartree-Fock teorisi kullanılarak yapılan bir hesaplamada moleküler sistem için elde edilen toplam elektronik enerji (HF enerjisi) en doğru ya da en düşük enerji değildir. Sistemin non-rölativistik enerjisi (deneysel enerji) ile HF enerjisi arasındaki fark korelasyon enerjisi olarak tanımlanır. Elektron korelasyonunun ihmal bu teoriyi bazı amaçlar için uygunsuz yapar. Dengedeki türlerle ilgilenildiğinde korelasyon etkileri çok önemli değildir. Fakat yine de kantitatif sonuçlar gerektiğinde elektron korelasyon etkilerini hesaba katmak gerekir. Elektron korelasyon etkisini hesaplamalarına dahil eden SCF metotları post-SCF (varyasyon teorisi) metotları olarak adlandırılır.

Hartree-Fock yaklaşımı, N elektronun ortalama potansiyelinde elektronun enerji seviyeleri hesabıdır. Bu matematiksel olarak, elektronların dalga fonksiyonu, N elektronun tek elektron fonksiyonlarının çarpımı olarak alınmasıdır.

N elektronlu bir sistem için Hamiltonianın genel formu:

$$H = \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla^2 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \Lambda \right) \quad (3.3)$$

Elektronlar: 1,2,3,... Çekirdekler: A,B,C,....

Enerji ifadesini, sistemin toplam elektronik enerjisine katkıda bulunan üç tip etkileşimin genel bir formu şeklinde yazmak daha uygun olacaktır. İlki, çekirdek alanında hareket eden her bir elektronun potansiyel enerjisidir. İkincisi elektron çiftleri arasındaki elektrostatik itmelerden gelir. Bu etkileşimler, elektron-elektron arasındaki uzaklığa bağlıdır. Üçüncüsü ise değiş tokuş etkileşimidir (Arslan 2005).

3.2.2.2 Møller -Plesset Pertürbasyon Teorisi (MP)

Moller-Plesset Perturbasyon Teorisi elektron korelasyonu içerir. Schrodinger eşitliğinde ifade edilen Hamiltonian işlemcisi iki kısma ayrılır;

$$H_{\lambda} = H_0 + \lambda V \quad (3.4)$$

Esitlik (3.4)'teki H_0 tek elektron için yazılan Fock işlemcilerinin toplamına eşittir.

$$H_0 = \sum_i F^i \quad (3.5)$$

F_i : i inci elektron üzerine etkiyen Fock işlemcisidir.

λV : H_0 'a sistemdeki elektronlar tarafından uygulanan düzensizliği ifade eder.

V : Düzensizlik işlemcisidir.

$$\lambda V = \lambda(H - H_0) \quad (3.6)$$

Düzensizlik işlemcisi V potansiyel enerjiye bağlı değildir.

λ 'ya bağlı olarak elektronlar arasındaki ilişkileri içine alan bir sistemin enerjisi E_{λ} ve dalga fonksiyonu Ψ_{λ} tekrar tanımlanır ve Schrodinger eşitliğinde yerine yazılırsa, aşağıdaki esitlikler elde edilir.

$$\begin{aligned} \Psi_{\lambda} &= \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \dots \\ E_{\lambda} &= E^0 + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (3.7)$$

$$(H_\lambda + \lambda V)(\Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \dots) =$$

$$(E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots)(\Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \dots)$$

$\Psi^{(0)}$: Hartree-Fock dalga fonksiyonunu,

$E^{(0)}$: (3.5) nolu eşitlikteki tanımlanan tek elektron enerjilerini (ϵ_i) ifade eder.

Bu nedenle birinci derecedeki Moller–Plesset enerjisi aynı zamanda Hartree-Fock enerjisine karşılık gelir, λ 'ya bağlı olarak Moller-Plesset pertürbasyon teorisi;

MP2: 2. dereceden Moller-Plesset Peturbasyon Teorisi

MP3: 3. dereceden Moller-Plesset Peturbasyon Teorisi olarak ifade edilir.

MP teorisi kullanılarak yapılan ab initio hesaplamalarında daha güvenilir sonuçlar elde edilir. MP hesaplamaları, oldukça uzun zaman aldığından genellikle bu tür hesaplamalar daha düşük teori kullanılarak elde edilen bir geometri ile daha çok single-point enerji hesaplamalarında kullanılır (Koyuncu 2009). Yazarların kararını takiben MP2 formalizmi metal-metal etkileşimlerini analiz etmek için daha iyi bir yöntem olabilir (Dennehy at al. 2008).

3.2.3 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

DFT (Density Functional Theory) yaklaşımı, elektron yoğunluk fonksiyonu ile elektron korelasyon modelinin ilkelerine dayanır. Temel seviye enerjisinin elektron yoğunluğuyla belirtildiği bir fonksiyonunun var olduğunu açıklayan 1964’de yayınlanan Hohenberg-Kohn teoremi bu gibi metotların var oluş sebebidir.

Kohn ve Sham (Kohn and Sham 1965) çalışmalarında elektronik enerjinin birkaç kısma ayrılabilirliğini göstermişlerdir.

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (3.8)$$

E^T : Elektronların hareketinden doğan kinetik enerji terimi.

E^V : Çekirdek çiftleri arasındaki itmeyi ve çekirdek-elektron arasındaki çekimi ifade eden potansiyel enerji terimi.

E^J : Elektron-elektron itme terimi (elektron yoğunluğunun Coulomb etkileşim terimi).

E^{XC} : Exchange corelasyon terimi, geriye kalan elektron-elektron etkileşimlerini içerir.

Çekirdek-çekirdek itmesi dışındaki tüm terimler ρ elektron yoğunluğunun bir fonksiyonudur.

E^J aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (3.9)$$

$E^T + E^V + E^J$, ρ yük dağılımının klasik enerji ifadesine uyar.

Hohenberg ve Kohn, E^{xc} 'nin ρ elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu gibi ifade edilebileceğini göstermişlerdir. E^{xc} yalnızca spin yoğunluklarının ve bu spinlerin mümkün gradyentlerini içeren bir integral gibi yazılabilir.

$$E^{XC}(\rho) = \int f[\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla \rho_\alpha(\vec{r}), \nabla \rho_\beta(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (3.10)$$

ρ_α ; α spin yoğunluğu

ρ_β ; β spin yoğunluğu

$\rho_\alpha + \rho_\beta$; elektron yoğunluğudur.

E^{XC} genelde iki kısma ayrılır. Bunlar aynı spin etkileşmelerini gösteren “Exchange” ve karşıt spin etkileşmelerini gösteren “correlation” kısımlarıdır.

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (\text{Ermeç 2008, Lang et al. 2008}) \quad (3.11)$$

Buradaki üç terim de ρ elektron yoğunluğunun fonksiyonlarıdır. Exchange ve Corelation kısımları da “Local fonksiyonlar” ve “Gradient-corrected fonksiyonlar” olmak üzere ikiye ayrılır. Local fonksiyonlar, yalnızca ρ elektron yoğunluğuna bağlı olan fonksiyonlardır. Gradient-corrected fonksiyonlar ise ρ elektron yoğunluğuna ve $\Delta\rho$ gradientine bağlı fonksiyonlardır.

Local Exchange Fonksiyonlar;

$$E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \frac{3^{\frac{1}{3}}}{4\pi} \int \rho^{\frac{4}{3}} d^3\vec{r} \quad (3.12)$$

ρ elektron yoğunluğu $\vec{r}$ 'nin bir fonksiyonudur. Bu denklem molekül sistemlerinin tanımının yapılmasında yetersiz kalmaktadır.

Becke; 1988’de LDA (Local Density Approximation) Exchange fonksiyonuna dayandırılan gradient-corrected exchange fonksiyonunu formulize etmiştir.

Gradient-corrected Exchange Fonksiyonları:

$$E_{Becke88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{\frac{4}{3}} x^2}{1+6\gamma \sin^{-1}x} d^3\vec{r} \quad (3.13)$$

$$x = \rho^{\frac{4}{3}} |\Delta\rho| \quad (3.14)$$

γ , inert gaz atomlarının bilinen Exchange enerjilerini fit etmek için seçilen bir parametredir. Değeri Becke tarafından 0,0042 Hartree bulunmuştur. Yukarıdaki denkleme bakıldığında Becke fonksiyonunun, LDA exchange fonksiyonuna bir düzeltme gibi olduğu görülür ve bu fonksiyon, LDA fonksiyonun yetersizliğini giderir. Aynı tür fonksiyonların korelasyon fonksiyonları için de verilebilir. Korelasyon fonksiyonunun local kısmı;

$$E^C = \int \rho \epsilon_C[r_s(\rho(\vec{r}), \zeta)] d^3\vec{r} \quad (3.15)$$

$$r^s = \left[\frac{3}{4\pi\rho} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.16)$$

$$\zeta = \frac{\rho_a - \rho_b}{\rho_a + \rho_b} \quad (3.17)$$

$$\varepsilon_c(r_s, \zeta) = \varepsilon_c(\rho, 0) + a_c(r_s) \frac{f(\zeta)}{f^{-1}(0)} (1 - \zeta^4) + [\varepsilon_c(\rho, 1) - \varepsilon_c(\rho, 0)] f(\zeta) \zeta^4 \quad (3.18)$$

r_s : yoğunluk parametresi

ζ : relative spin polarizasyonu

$\zeta = 0$: α ve β yoğunluklarına uyar.

$\zeta = 1$: tüm α yoğunluklarına uyar.

$\zeta = -1$: tüm β yoğunluklarına uyar.

Bir korelasyon fonksiyonu ile bir exchange fonksiyonunun birleşimiyle saf DFT metotları oluşmaktadır. Örneğin bilinen BLYP fonksiyonu Lee, Yang ve Parr'ın gradient-corrected korelasyon fonksiyonu ile Becke'nin gradient-corrected Exchange fonksiyon çifti ile oluşur (Ermeç 2008).

DFT çok güvenilir bir metot olarak ortaya çıkmıştır (Xiaohong et al. 2010). İmidazol türevlerinin 1H-bağlı komplekslerinde deneysel matriks izolasyon FT-IR ve hesaplanmış DFT(B3LYP) verileri arasındaki korelasyonlar, H-bağı ile ilgili parametrelerde tahminler için DFT(B3LYP) yönteminin çok uygun olduğunu göstermiştir. Deneysel ve hesaplanmış frekansların karşılaştırmasında DFT yöntemi, frekansları HF yönteminden daha iyi bir uyum içinde yorumlamıştır (Schone et al. 2003). DFT yönteminin hesaplamalı çözülebilirliği çok sayıda ağır atomları içeren sistemler için uygundur. Çok daha önemli olan ise DFT hesaplamalarının geçiş metali içeren sistemlerdeki sonuçları, HF hesaplamalarından elde edilen sonuçlardan birçok durumda deneysel verilerle daha uyumludur (Shoeib and Sharp 2009). Son yıllarda DFT ve MP2 yöntemleri moleküller arası yük transfer komplekslerinin bir kaçını çalışmak için uygulanmıştır (Wang et al. 2008). Büyük moleküllerin elektronik yapılarının hesabı için en çok kullanılan yöntem DFT' dir (Tezcan ve Tokay 2010).

3.2.4. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

HF teorisi, kinetik enerji için uygun bir ifade vermesine rağmen bu metotla korelasyon enerjilerinin hesaplanmamasından dolayı değiş tokuş enerjisi iyi sonuç vermez. DFT modelinde ise tam tersi kinetik enerji için uygun sonuçlar alınamaz fakat korelasyon enerji terimleri uyumlu bir biçimde hesaplanır ve değiş tokuş enerji terimi için iyi bir ifade bulunur. Tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT modelleri yerine, bu modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin, toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu, karma modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır. Literatürde,

Kinetik enerji fonksiyoneli: H28, TF27

Değiş tokuş enerji fonksiyoneli: F30, D30,

Korelasyon enerji fonksiyonelleri: LYP,VWN,..

gibi enerji fonksiyonları çok sık karşılaşılan fonksiyonlardır. Bir karma modelde bu enerji ifadeleri birleştirilerek yeni bir enerji ifadesi elde edilebilir. Becke, değiş tokuş ve korelasyon enerjisi XC için aşağıdaki karma modeli ortaya çıkarmıştır.

$$E_{\text{karma}}^{\text{XC}} = C_{\text{HF}}E_{\text{HF}}^{\text{X}} + C_{\text{DFT}}E_{\text{DFT}}^{\text{X}} \quad (3.19)$$

Burada C' ler sabittir. BLYP ve B3LYP Becke' nin önerdiği karma modellerdir. LYP korelasyon enerjili ve üç parametrelili Becke karma metodu B3LYP dir. B3LYP modelinin değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi;

$$E_{\text{B3LYP}}^{\text{XC}} = E_{\text{LDA}}^{\text{X}} + C_0(E_{\text{HF}}^{\text{X}} - E_{\text{LDA}}^{\text{X}}) + C_1\Delta E_{\text{B88}}^{\text{X}} + E_{\text{VWN3}}^{\text{C}} + C_2(E_{\text{LYP}}^{\text{C}} - E_{\text{VWN3}}^{\text{C}}) \quad (3.20)$$

$E_{\text{LDA}}^{\text{X}}$; yerel değiş tokuş enerjisi

$E_{\text{B88}}^{\text{X}}$; Becke 88 değiş-tokuş enerjisi

$E_{\text{VWN3}}^{\text{C}}$; Vosko, Wilk ve Nusair korelasyon enerjisi

C_0 , C_1 ve C_2 deneysel değerlerden türetilmiş katsayılarıdır. Değerleri aşağıda verilmiştir.

$$C_0=0.2, C_1=0.7, C_2=0.8$$

B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerjisi,

$$E_{B3LYP} = E^T + E^V + E^J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (3.21)$$

İle verilir. E_{B3LYP}^{XC} , B3LYP değiş-tokuş ve korelasyon enerjisidir (Becke 1993, Ermeç 2008).

3.2.5. Hesaplamalarda Kullanılan Temel Setler

Temel set, bir sistem içinde (toplam elektronik dalga fonksiyonunu tahmin etmek için sırayla birleştiren) teorik hesaplamayı gerçekleştirmek için kullanılan orbitallerin matematiksel bir tanımıdır. Temel set, elektronlar tarafından işgal edilen uzayın bölgeleri üzerinde sınırlamalar koyar. Büyük temel setler elektronlar üzerinde daha az sınırlamalar koyar ve orbitalleri daha hassas bir şekilde tahmin eder (Foresman and Frisch 1996, Fey 1999).

Elektronik yapı hesaplamaları için standart temel setler, orbitalleri oluşturmak için gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonlarını kullanır. Gaussian programı, içerdikleri fonksiyonların tipi ve sayısına göre sınıflandırılabilen temel setlerin geniş bir yelpazesini sunar. Temel setler, bir molekül içindeki her bir atom için bir grup temel fonksiyonu tanımlar. Bu temel fonksiyonlar, gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonundan oluşmuşlardır. Böyle temel fonksiyonlar sıkıştırılmış (contracted) fonksiyonlar olarak bilinir ve bileşen gaussian fonksiyonları ilkel (primitives) fonksiyonlar olarak bilinir.

3.2.5.1. Minimal Temel Setler

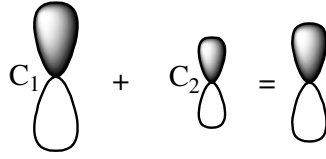
Minimal temel setler, H: 1s ve C: 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z örneklerinde olduğu gibi her bir atom için gerekli olan temel fonksiyonların minimum sayısını içerir.

Minimal temel setler sabit büyüklükte atomik tip orbitalleri kullanır. STO-3G temel seti minimal bir temel settir (bu en küçük olası temel set olmamasına rağmen). Temel set başına üç gaussian ilkel fonksiyonunu kullanır. Onun için adında “3G” bulunur. “STO”, “Slater tipi orbitaller” demektir ve STO-3G temel seti gaussian fonksiyonları ile Slater orbitallerini tahmin eder.

Moleküler orbital hesaplamaları için Slater orbitallerin gaussian fonksiyonlarının benzer bir sayısından daha hassas olduğu ortaya konulmuştur fakat slater orbitaller, kullanmak için matematiksel olarak uygun değildir. Bu nedenle fazla sayıda fonksiyon gerektirmesine rağmen gaussian fonksiyonları tercih edilir (Foresman and Frisch 1996).

Oksijen ve flor gibi periyodun sonundaki atomları içeren bileşikler için Minimal temel setlerin kullanımı problemler oluşturur. Böyle atomlar daha çok elektron taşıdıkları halde periyodun başlarındaki atomlarla aynı sayıda temel fonksiyonları ile tanımlanırlar. Elektron dağılımının küresel olmayan yönlerini tanımlayamaması minimal temel setlerin diğer bir dezavantajıdır. Minimal bir temel sette karbon gibi ikinci sıra bir element için 2p_x, 2p_y ve 2p_z fonksiyonlarının eşdeğer olması zorunludur. Fakat pek çok bileşik için bu doğru değildir. Minimal bir temel setteki fonksiyonların sayısını iki katı alan bir temel sete de double zeta temel set denir (Arslan 2005).

3.2.5.2. Split (Bölünmüş) Temel Setler



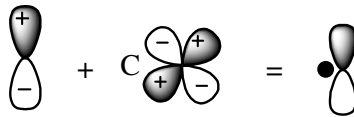
Bir temel set, atom başına temel setlerin artırılmasıyla genişletilebilir. 3-21G ve 6-31G gibi split valans temel setleri, her bir valans orbitali için iki (ya da daha çok) boyutta temel fonksiyona sahiptir. Örneğin hidrojen ve karbon aşağıdaki gibi gösterilir:

H: 1s, 1s'

C: 1s, 2s, 2s', 2p_x, 2p_y, 2p_z, 2p_x', 2p_y', 2p_z'

Dunning Huzinago temel seti gibi çift (double) zeta temel setler, her bir atomik orbital için iki boyutlu fonksiyonlarının lineer kombinasyonlarından bütün moleküler orbitalleri oluşturur. Benzer şekilde, 6-311G gibi üçlü split valans setler, her bir orbital tipi için üç boyutlu sıkıştırılmış fonksiyonları kullanır.

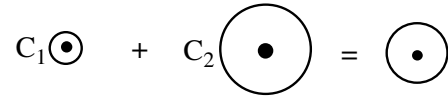
3.2.5.3 Polarize Temel Setler



Split valans temel setleri, orbitalin boyutunun değişmesine izin verir, fakat şekli değişmez. Polarize temel setler, temel durum için gerekli olanın ötesinde açılal momentumlu orbitalleri ilave ederek bu sınırlamaları ortadan kaldırır. Örneğin, polarize temel setler C atomlarına d fonksiyonlarını ve geçiş metallerine f fonksiyonlarını ve bazıları H atomlarına p fonksiyonlarını ilave eder. 6-31G(d) temel setinde, ağır atomlara d fonksiyon temel seti ilave edilmektedir. Bu temel set, orta boyutlu sistemleri içeren hesaplamalar için çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca bu temel set 6-31G*

olarak da bilinmektedir. Diğer popüler temel setler, hidrojen atomlarına p fonksiyonlarını, ek olarak ağır atomlar üzerinde d fonksiyonlarını ilave eden 6-31G(d,p) dir. Aynı zamanda 6-31G** olarak da bilinir.

3.2.5.4. Difüz Fonksiyonları İçeren Temel Setler



Difüz fonksiyonlar s- ve p-tipi fonksiyonların büyük boyut versiyonudur (standart valans-boyutu fonksiyonlarına karşı olarak). Orbitalerin uzayın daha büyük bölgesinde bulunmasına izin verir. Difüz fonksiyonlu temel setleri, elektronların nispeten çekirdekten uzak oldukları sistemler için önemlidir. Örneğin yalın çiftli moleküller, anyonlar ve önemli negatif yüklü sistemler, uyarılmış durumlardaki sistemler, düşük iyonizasyon potansiyelli sistemler vb.

6-31+G(d) temel seti; ağır atomlara ilave edilen difüz fonksiyonlu 6-31G(d) temel setleridir. Çift artı versiyonu olan 6-31++G(d) hidrojen atomlarına da difüz fonksiyonlarını ilave eder. Hidrojen atomları üzerindeki difüz fonksiyonlar nadiren hassasiyette önemli bir değişim yapar.

3.2.5.5. Yüksek Açısal Momentumlu Temel Setler

Yüksek açısal momentumlu temel Setler, üçlü zeta temel sete atom başına çoklu polarizasyon fonksiyonları ilave eder. Örneğin 6-31G(2d) temel seti ağır atom başına 2 tane d fonksiyonu ilave eder. 6311++G(3df,3pd) temel seti valans bölgesi fonksiyonlarının üç setini, ağır atomlar ve hidrojenlerdeki difüz fonksiyonları ve çoklu polarizasyon fonksiyonlarını içerir: Ağır atomlardaki 3 tane d fonksiyonu ve 1 tane f

fonksiyonu ve hidrojen atomlarındaki 3 tane p fonksiyonu ve 1 tane d fonksiyonu. Böyle temel setler, elektron korelasyonu metotlarında elektronlar arası etkileşimleri tanımlamak için kullanışlıdır, genellikle Hartree-Fock hesaplamaları için gerekli değildir.

Bazı temel setler, ağır atomlar için içinde bulundukları periyodik tablonun sırasına bağlı olarak polarizasyon fonksiyonlarının farklı temel setlerini belirtir. Örneğin 6-311+(3df+2df,p) temel seti, periyodik tablonun ikinci ve daha yüksek sıralarındaki ağır atomlara 3 tane d fonksiyonu ve 1 tane f fonksiyonunu yerleştirir ve birinci sıra ağır atomları üzerinde 2 tane d fonksiyonu ve 1 tane f fonksiyonunu ve hidrojen atomlarında 1 tane p fonksiyonunu yerleştirir (Foresman and Frisch 1996).

Periyodik tablonun üçüncü sırasından sonraki atomlar için taban kümeler oldukça farklıdır. Çok büyük çekirdeklerde çekirdeğe yakın elektronlara, yaklaşık olarak etkili çekirdek potansiyeli (ECPs) gibi muamele edilir. Bu muamele, bu atomlar için önemli olan bazı göreceli etkileri içerir. LANL2DZ taban kümesi bunların en iyi bilinenidir. LANL2DZ üçüncü sıra atomlarından sonraki atomlar için çekirdeğe yakın elektronları gösteren etkili çekirdek potansiyelini içeren bir double zeta taban kümesidir (Arslan 2005).

B3LYP/LanL2DZ ve B3LYP/SDD teori düzeyi geçiş metal sistemleri için sıklıkla kullanılır (Tong and Lin 2010).

3.3 Geometrik Optimizasyon

Geometri optimizasyonları genellikle potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırır, bunun neticesinde de moleküler sistemlerin denge yapılarını tahmin eder.

Optimizasyon aynı zamanda da geçiş yapılarını araştırır. Minimumlara yapılan optimizasyona ise minimizasyon denir (Ermeç 2008).

3.3.1 Minimizasyon Yöntemleri

Moleküllerde minimum enerji durumunu ve molekülün geometrisini belirlemek için iyi bir başlangıç geometrisi elde edilmelidir. Başlangıç geometrisini doğru tahmin edebilmek için dört temel metot vardır. Bunlar:

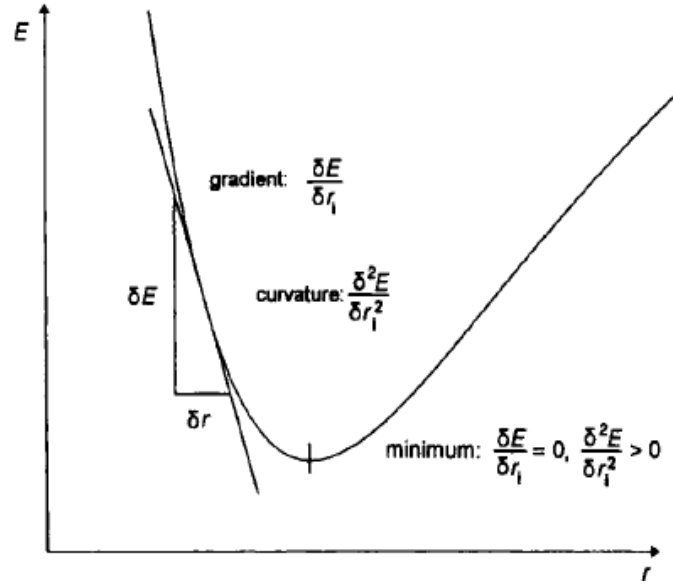
1. X-ışınları veri tabanları kullanmak
 2. Literatürde bulunan standart geometriler kullanmak
 3. İskelet olarak adlandırılan iki boyutlu basit bir yapı çizmek
 4. Bu iki boyutlu yapıyı üç boyutlu yapıya dönüştürmek.
- şeklinde sıralanabilir.

Bir sistemin avantajlı bir araştırması, bilim ve algoritmalarda genel bir problemdir ve amaç fonksiyonlarını optimize etmek için birçok algoritma mevcuttur.

İdeal olarak, minimizasyon işlemi, minimum uzaklığa ve yüzey şekline adapte olmalıdır. Çoğu program farklı optimizasyon seçimini sunar ve adım sayısı genellikle interaktif bir biçimde seçilebilir.

Genellikle, rutin minimize enerji, giriş koordinatları tarafından tanımlanan en yakın geometriye bağlı konformerin optimize edilmiş bir yapısını üretir. Yani en yakın enerji minimuma düşer. Ancak bu garanti edilemez, ve eğer belirli bir konformasyon isteniyorsa kısıtlanmış optimizasyon gerekebilir. Sistemin küresel minimumunu bulmak için genel bir metot oluşturmak, moleküler mekaniklerde önemli bir problemidir.

Potansiyel enerji fonksiyonunun birinci türevleri potansiyel gradyenti tanımlar ve ikinci türevler, enerji yüzeyinin eğriliğini belirtir (Şekil 3.1). Birçok moleküler mekanik programlarında kullanılan potansiyel fonksiyonlar oldukça basittir ve türevler çoğunlukla analitiksel olarak belirlenir. Harmonik osilatörlerin birinci türevi kuvvet sabitlerine karşılık gelir. Böylece ikinci türevin bütün setini kullanan yöntemler, titreşim frekansları üzerinde bazısında doğrudan bilgiyle sonuçlanır.



Şekil 3.1 Potansiyel enerji fonksiyonunun birinci ve ikinci türevleri (Combla and Hambley 1995).

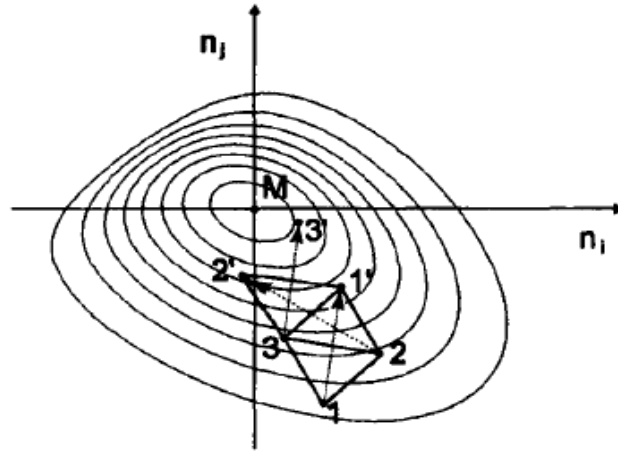
Bütün minimizasyon programlarında genel bir problem adım sayısını seçmektir. Minimumdan uzakta potansiyel enerji düzeyinin bir bölgesine hareketi ile ilgili olarak adım sayısı çok büyükse başlangıç yapısı tamamen bozulabilir. Aşırı uzun optimizasyon zamanları adım sayısından kaynaklanır ki çok küçüktür.

Genellikle programlar seçilecek başlangıç adım sayısına izin verir, ve son zamanlardaki algoritmalar, optimizasyon işlemi boyunca adım sayısını değiştirmek için döngüler içerir. Yani adım sayısı önceki döngülere göre gerilme enerjisinde düşme olduğunda

artar ya da enerji arttığında düşer. Minimum enerjiyi bulmak için en etkili yöntem, minimumdan uzak ham minimizasyon işlemleri ile başlayan (mesela steepest descent) ve daha kompleks algoritmalara minimize enerji rutinlerini değiştiren (mesela Polak-Ribikre ve sonra Newton-Raphson) bir algoritmadır.

3.3.1.1 Simplex Yöntemi

Simplex araştırma yöntemi yaygın motif araştırma yöntemidir. Bir simplex, uzay boyutunda bulunduğundan daha çok tepeye sahip olan geometrik bir figürdür. Mesela n boyutlu sistemler için (N atomlu Kartezyen koordinatlar için $3N+1$) $n+1$ ya da ya da iki boyutlu durumda üç tepe noktası (mesela bir triangle) (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 İki boyutlu simpleks minimizasyon yöntemi (Combla and Hambley 1995).

Simpleks algoritma moleküler mekanik programlarda uygulamak için nispeten kolaydır. Enerji minimumdan uzakta yapıların ön optimizasyonu özellikle küçük moleküller için etkilidir. Fakat moleküler büyüklük arttıkça pratik olmaz.

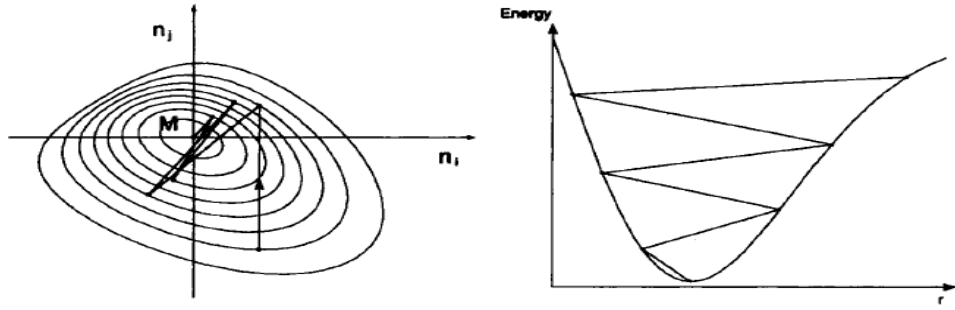
3.3.1.2 Gradyent (Kuvvet) Yöntemleri

Steepest descent yöntemi bir basit gradyent metodudur (Şekil 3.3). Her noktada birinci türev vektör A. λ_i adım sayısındaki steepest descentin yönünü bulmak için kullanılır (denklem 3.22 ve 3.23).

$$A = \left(\frac{\delta E}{\delta x_1}, \frac{\delta E}{\delta y_1}, \frac{\delta E}{\delta z_1}, \frac{\delta E}{\delta x_2}, \dots, \frac{\delta E}{\delta z_n} \right) \quad (3.22)$$

$$X_{i+1} = X_i - \lambda_i \frac{A_i}{|A_i|} \quad (3.23)$$

Steepest descentin temel avantajı her döngüde daha az hesaplama zamanı gerektirmesidir. Minimumdan uzak başlangıç noktaları için optimizasyon nispeten çabuk ve oldukça iyidir. Ancak minimuma yakın yakınsaklıklar yavaştır. Çünkü kaymalar, birinci türevin sıfıra gitmesi gibi sıfıra gider. Bu nedenle steepest decent işlemi sadece çok bozulmuş geometrilerin ilk optimizasyonu için tavsiye edilir.

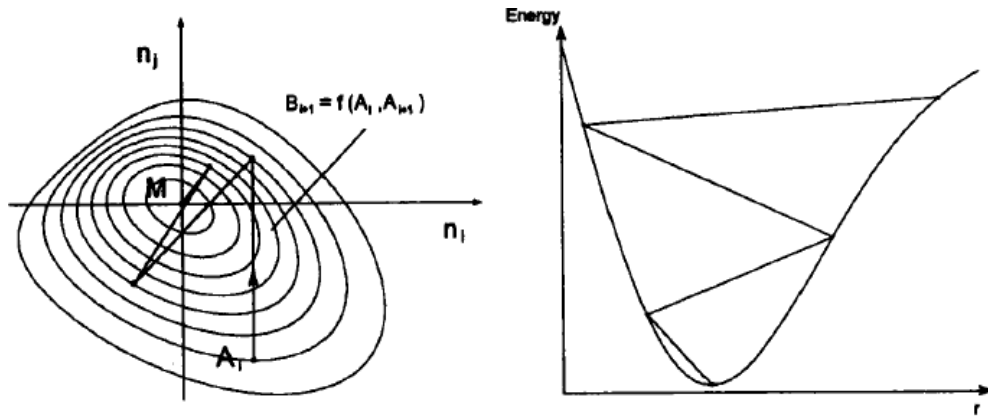


Şekil 3.3 Steepest descent minimizasyon yöntemi (Combla and Hambley 1995).

3.3.1.3 Konjuge Gradyent Yöntemleri

Steepest descent yöntemindeki gradyent her tekrarlamaadan sonra hesaplanır. Bu nedenle yüzeye bağlıdır. Eğer molekül her adımda minimuma doğru taşınırsa arama yönü her

adımda değiştirilebilir. Eğer gradyentlerin geçmişi depolanırsa ve sonraki adımlarda kullanırsa bu kaçınılmış olmalıdır. Bir anlamda, geçmiş doğrudan hesaplanmadan ve ikinci türevleri depolamadan elde edilen eğriliğin bir haritasıdır. Konjuge gradyent yöntemlerinin steepest descent algoritmadan önemli bir farkı her adımda bir-boyutlu olmasıdır. Mesela minimizasyon bir çizgi boyunca ortaya çıkar ve yüzeyde bulunan her bir düşük enerji düzeyinden arama yönü değiştirilir (Şekil 3.4). Hesaplama her döngüde daha komplekstir ve zaman tüketimi steepest descent yöntemi için gerekenden daha fazladır. Fakat yakınsaklık genellikle daha hızlıdır. Yaygın olarak kullanılan örnekleri Fletcher-Reeves ve Polak-Ribiere yöntemleridir.



Şekil 3.4 Konjuge gradyent minimizasyon yöntemi (Combla and Hambley 1995).

3.3.1.4 Newton-Raphson Yöntemi

Bir konjuge gradyent ayrıştırılması boyunca elde edilen benzer bilgiler, ikinci türevlerden (eğrilik) de elde edilebilir. Harmonik fonksiyon için gradyent (birinci türevin lineer matriks, $[A]$) eğrilik ile çarpılarak (Hessian matriks ikinci türevi, $[C]$), minimuma doğru taşımak amacıyla sırayla uygulanacak kaymalara (ΔX) direk olarak yönlendirilmelidir (denklem 3.24).

$$[C]\Delta X = -[A] \quad (3.24)$$

Konjuge gradyent yöntemleri için N döngüsünün bir minimumu gereklidir (Şekil 3.4). Her iki durumda da ikinci türevlerin matriksi (Hessian matriksinin tersi) $N \times N$ boyutuna sahip olana kadar aynı bilgi miktarı mevcuttur ve konjuge gradyent yönteminde N değişkenleri ve N uzunluğu vektörleri katılmaktadırlar (Bir harmonik fonksiyon N^2 bağımsız fonksiyonlara sahiptir). Çünkü potansiyel enerji yüzeyleri enerji minimum yakınlarındaki harmoniğe yakındır. Newton-Raphson minimizasyonda yakınsakları, optimum yapıya yakın moleküller için çok etkilidir. Ancak enerji minimumdan uzakta moleküller için Newton-Raphson minimizasyonu kararsız olabilir. Diğer dezavantajı Hessian matriksinin ($3N^2$) boyutuna sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Bu, büyük moleküller için büyük miktarda hafıza gerektirmesine neden olur.

Blok-köşegen (block-diagonal) Newton-Raphson minimizasyonda, genellikle köşegen dışı (off-diagonal) terimlerin küçük bir boyutu kullanılır ve eğriliği tanımlayan matriks $N \times 3$ e indirgenir, mesela 9 N elementlerine (Şekil 3.5). ilgili yaklaşımlar nedeniyle yakınsama daha yavaştır. Fakat her bir döngü hızla hesaplanabilir. İki yöntemden birini seçmek daha uygundur esas olarak molekül boyutundan bağımsızdır. Blok-köşegen Newton-Raphson yöntemi titreşim frekansları için verimli değildir ve yakınsama garanti edilemez.

3.3.1.5 En Küçük Kareler Yöntemi (Least-Squares Methods)

En küçük kareler yöntemi genellikle deneysel verilere bir model oturtmak için kullanılır. Doğrusal olmayan fonksiyonların kare toplamlarından oluşan fonksiyonlar için kullanılabilir. En iyi bilinen Gauss-Newton yöntemi, adımlar çok büyük olduğu için minimizasyonda sık sık kararsızlıklara yol açar. Marquardt algoritması bu konuda daha iyidir fakat hesaplama süresi olarak pahalıdır (Comblat and Hambley 1995).

4.YÖNTEM VE TEKNİKLER

İmidazol türevli ligandlar ile bunların metal komplekslerinin teorik hesaplamaları kişisel olarak alınan Intel (R) Core (TM) i5 CPU M430 işlemci 4 GB RAM Asus marka bilgisayarda ChemOffice, CAChe, Gaussian03W, Mopac2009 ve Gabedit programları kullanılarak yapılmıştır.

3'-PyaiH ve 3'-PyaiEt liganlarının ve 3'-PyaiEt ligandının Ag(I) kompleksinin Gaussian programında yapılan ab initio hesaplamaları için her bir molekül, ilk önce ChemDraw programında çizilmiş ve Chem3D programında MM2 yöntemiyle minimize edilmiştir. Minimize edilmiş moleküller Gaussian03W programına verilerek her bir yapı için ab initio hesaplamalar yapılmıştır.

Her bir molekül için ilk önce gaz fazında Hartree Fock (HF) hesaplama metodu ve 3-21G temel seti kullanılarak optimizasyon yapılmıştır.

Daha sonra ligandlar için hem gaz fazı hem sıvı fazında yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) ile B3LYP (LYP korelasyon fonksiyoneli kullanılarak Becke'nin üçlü parametresi hibrit fonksiyoneli) ve 6-311++G(d,p) ve LanL2DZ (Los Alamos Laboratory 2-Double-Zeta) temel setleri kullanılarak (sadece 3'-PyaiH ligandı için ayrıca ++ ve d,p seçmeden de 6-311G temel seti kullanılmıştır) optimizasyon ve freq hesabı yapılmıştır. LanL2DZ temel seti ligandların Ag(I) kompleksinin parametreleriyle karşılaştırmak için kullanılmıştır. Sıvı fazda çözücü olarak metil alkol seçilmiştir ve çözücü etkisi için CPCM (polarize conductor continuum model) modeli kullanılmıştır. NMR hesaplamaları bütün NMR yöntemleri seçilerek HF/3-21G ve DFT/B3LYP/6-311(d,p) ve DFT/B3LYP/LanL2DZ yöntemleri ile gaz fazı ve sıvı fazında yapılmıştır. Çözücü seçilerek yapılan hesaplamalarda çözücü olarak kloroform seçilmiş ve çözücü

etkisi için IEFPCM kullanılmıştır. Ligandlar için NMR hesabı aynı zamanda ChemDraw programında da yapılmıştır.

Ag(I) kompleksi için hem gaz hem metil alkol fazında DFT yöntemi ile B3LYP fonksiyoneli LanL2DZ ve SDD temel setleri kullanılarak optimizasyon ve freq hesabı yapılmıştır. Çözücü seçilerek yapılan hesaplamalarda çözücü olarak metil alkol seçilmiştir ve çözücü etkisi için CPCM modeli kullanılmıştır. NMR hesaplamaları bütün NMR yöntemleri seçilerek HF/3-21G, DFT/B3LYP fonksiyoneli ile LanL2DZ ve SDD temel setleri kullanılarak gaz ve sıvı fazında yapılmıştır. Çözücü seçilerek yapılan hesaplamalarda çözücü olarak asetonitril seçilmiştir ve çözücü etkisi için IEFPCM modeli kullanılmıştır.

3'-PyaiH ve 3'-PyaiEt liganlarının ve 3'-PyaiEt ligandının Ag(I) kompleksinin Mopac2009 programında yapılan hesaplamalarında minimize edilen moleküller mop olarak kaydedilip dataları hazırlanıp gaz fazı ve metil alkol fazında PM6 yöntemiyle hesaplamalar yapılmıştır.

(1H-Benzimidazole-2-yl)-N-hydroxy-1-phenylmethanimine ligandının metallerle olan ilişkisinin incelenmesinde Mopac2009 programında yapılan yarı deneysel hesaplamalar için ilk önce her bir molekülün iki boyutlu çizimi ChemDraw programında çizilmiş ve moleküller CAChe programında moleküler beautify yöntemiyle minimize edilmiştir. Minimize edilmiş moleküller mop dosyası olarak kaydedilerek ve sonra dataları hazırlanarak MOPAC2009 paket programında hesaplamalar yapılmıştır. (1H-Benzimidazole-2-yl)-N-hydroxy-1-phenylmethanimine ligandının farklı değerlikli metallerle olan ilişkisinin incelenmesinde PM6 yöntemi, İki değerlikli metallerle olan ilişkisinin incelenmesinde AM1, PM3 ve PM6 yöntemleri kullanılmıştır. Hesaplamalar su fazında ve etil alkol fazında yapılmıştır.

5.BULGULAR

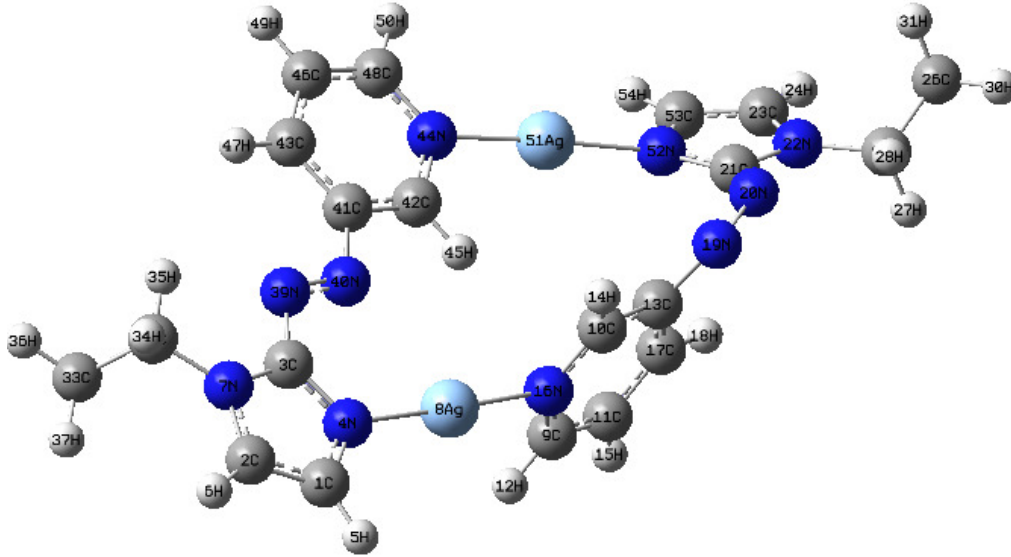
5.1 Geometrik Parametreler

Ag(I) kompleksine, 3'-PyaiH ve 3'-PyaiEt ligandlarına ait Gaussian programında Ab initio ve Mopac2009 programında PM6 yöntemiyle yarı-deneysel olarak hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıların hesaplama sonuçları çizelgelerde verilmiştir. Bağ uzunluğu ve bağ açılarının hesaplama sonuçları literatürden alınan deneysel verilerle karşılaştırmalı olarak çizelgelerde verilmiş ve yönteme karşı deneysel veri korelasyon grafikleri çizilmiştir. Yüzde hatalar da hesaplanıp sonuçlar çizelgelere aktarılmıştır.

5.1.1 [Ag(3'- PyaiEt)]₂²⁺ nin Bağ uzunlukları, Bağ Açıları ve Dihedral Açıları

Ag(I) kompleksine (Şekil 5.1) ait bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıların hesaplama sonuçları aşağıda çizelgelerle (Çizelge. 5.1, Çizelge. 5.2, Çizelge. 5.3, Çizelge. 5.4, ve Çizelge. 5.5) ve korelasyon grafikleriyle verilmiştir. Ag(I) kompleksinin bağ uzunluğu ve bağ açılarının hesaplama sonuçları literatürden alınan deneysel verilerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.1 de, yöntemlerin % hataları Çizelge 5.2 de ve yönteme karşı deneysel veri korelasyon grafikleri Şekil 5.2, Şekil 5.3, Şekil 5.4, Şekil 5.5 de verilmiştir. Hesaplamalar Gaussian programında Ab initio ve Mopac2009 programında yarıdeneysel olarak yapılmıştır. Ab initio hesaplamalar, HF metodu 3-21G temel seti ve (DFT) B3LYP metodu (LYP korelasyon fonksiyoneli kullanarak Becke' nin üç parametrelili Hibrid fonksiyoneli) ile temel set olarak LanL2DZ (Los Alamos National Laboratory 2 Double-Zeta) ve SDD (Stuttgart–Dresden-double-Zeta) temel setleri kullanılarak sıvı ve gaz fazında yapılmıştır. Sıvı fazda çözücü olarak

metil alkol seçilmiştir ve çözücü etkisi için CPCM modeli kullanılmıştır. Yarı deneysel hesaplamalarda PM6 yöntemi kullanılmıştır.



Şekil 5.1 $[Ag(3'-PyaiEt)]_2^{2+}$ nin atom numaralandırılmış yapısı.

Çizelge 5.1 $[Ag(3'-PyaiEt)]_2^{2+}$ nin literatürden alınan deneysel ve Gaussian ile Mopac2009 programlarında hesaplanarak elde edilen teorik parametreler

Bağ uzunluğu (Å)	Deneysel	Gaussian					Mopac 2009
		HF	DFT			PM6	Gaz fazı
		321G	LanL2DZ		SDD		
		Gaz fazı	Gaz fazı	MeOH fazı	Gaz fazı	MeOH fazı	
Ag8-N4	2,183	2,2675	2,1775	2,2044	2,1451	2,1593	2,2775
Ag8-N16	2,221	2,3204	2,2027	2,2199	2,1699	2,1779	3,5149
Ag8-N40	2,88	3,6913	2,7136	2,7534	2,6978	2,7475	3,1996
N39-N40	1,248	1,2351	1,2943	1,2922	1,2941	1,2919	1,2555
N39-C3	1,133	1,4133	1,3838	1,3878	1,384	1,3884	1,4348
N40-C41	1,365	1,4391	1,4191	1,4180	1,4181	1,4171	1,3999
Ag8-A51	6,204	5,9402	5,9022	5,9642	5,8709	5,9395	7,3634
Bağ açısı (°)							
N4-Ag8-N40	63,47	66,5498	65,1895	67,0984	68,4648	67,4954	55,7514
N16-Ag8-N40	115,92	108,2368	108,6029	107,4231	109,1861	107,8016	71,1599
N4-Ag8-N16	161,8	173,96	176,3800	174,3153	177,1413	175,0677	80,2326
Ag8-N40-C41	131,1	130,0341	132,3711	132,1503	132,2604	132,2746	124,3790
Ag8-N4-C3	123,99	116,4570	118,8964	119,4271	119,2209	120,0660	133,0855

Çizelge 5.2 $[Ag(3'-PyaiEt)]_2^{2+}$ için Gaussian ve Mopac2009 programında hesaplanan teorik değerlerin % hatası

	Gaussian					Mopac2009
	HF/321G	DFT/B3LYP/LanL2DZ	DFT/B3LYP/SDD			PM6
Bağ uzunluğu (Å)	%a	%b	%c	%d	%e	%f
Ag8-N4	6,1553	-0,2533	0,9821	-1,7361	-1,0847	4,3289
Ag8-N16	7,2233	-0,8253	-0,0495	-2,3026	-1,9388	58,2575
Ag8-N40	-7,3368	-5,7792	-4,3972	-6,3267	-4,6014	11,0972
N39-N40	-0,6066	3,7107	3,5401	3,6915	3,5184	0,6010
N39-C3	4,2416	3,8140	4,1133	3,8275	4,1523	7,6369
N40-C41	3,7553	3,9597	3,8857	3,8916	3,8198	2,5568
Ag8-A51	-4,2521	-4,8696	-3,8649	-5,3696	-4,2637	18,6875
Bağ açısı (°)						
N4-Ag8-N40	4,8524	2,7092	5,7168	7,8695	6,3422	-12,1610
N16-Ag8-N40	-6,6280	-6,3122	-7,3300	-5,8091	-7,0034	-38,6129
N4-Ag8-N16	7,5155	9,0111	7,7350	9,4816	8,2001	-50,4125
Ag8-N40-C41	-0,8130	0,9695	0,8012	0,8851	0,8959	-5,1266
Ag8-N4-C3	-6,0755	-4,1081	-3,6801	-3,8463	-3,1648	7,3357

$$a) \% a = \frac{(HF/321G - Deneyisel)}{Deneyisel} \times 100$$

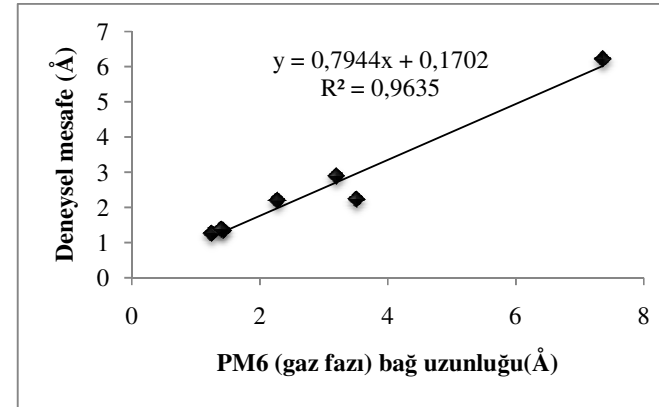
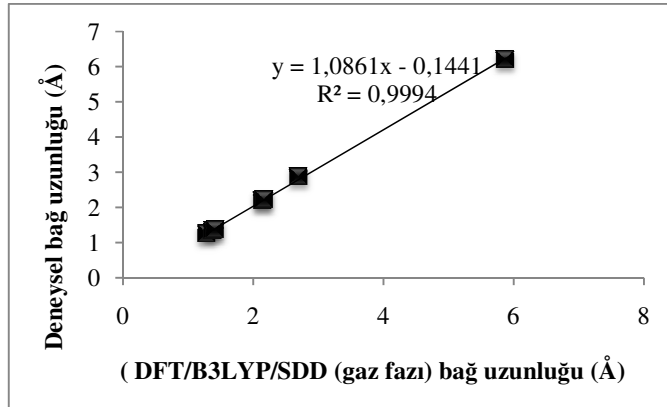
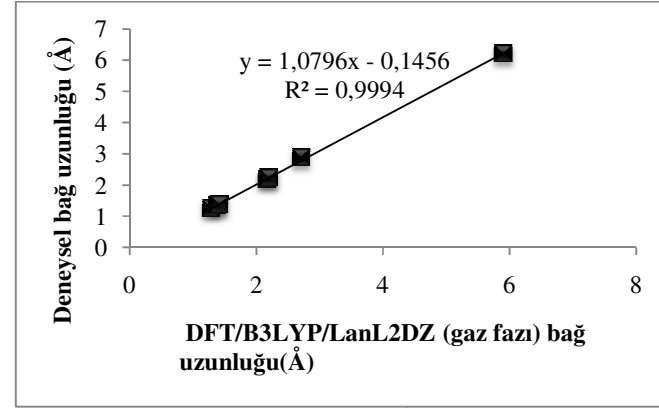
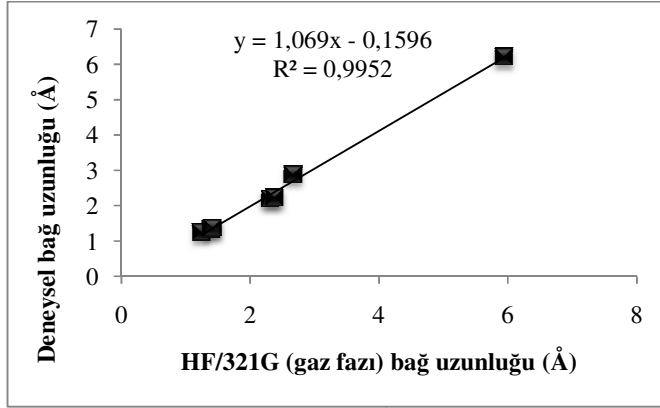
$$b) \% b = \frac{(DFT/B3LYP/LanL2DZ_{(Gaz fazı)} - Deneyisel)}{Deneyisel} \times 100$$

$$c) \% c = \frac{(DFT/B3LYP/LanL2DZ_{(Metil alkol fazı)} - Deneyisel)}{Deneyisel} \times 100$$

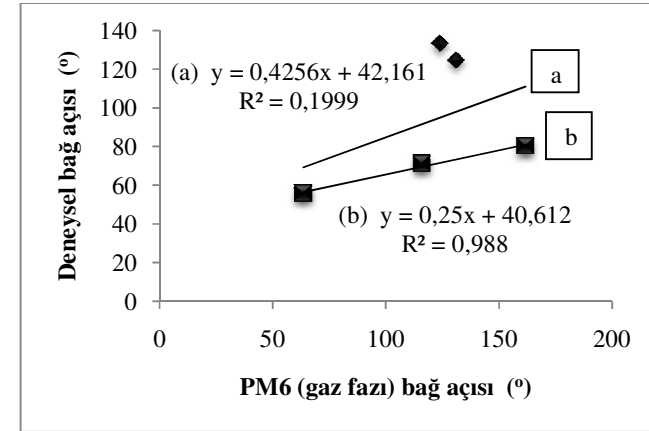
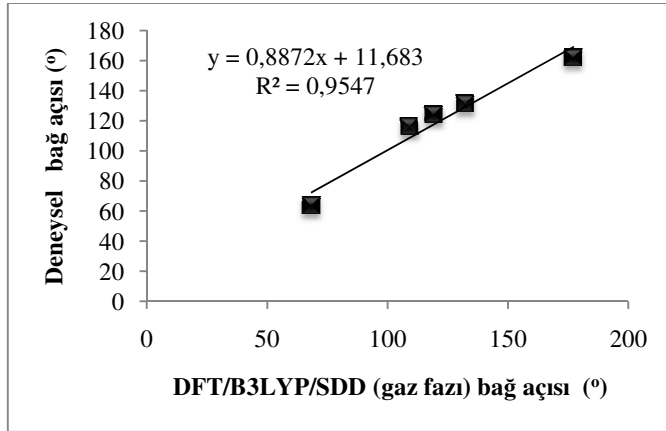
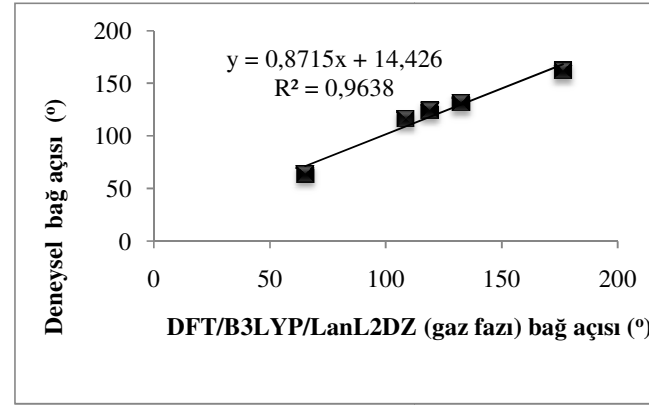
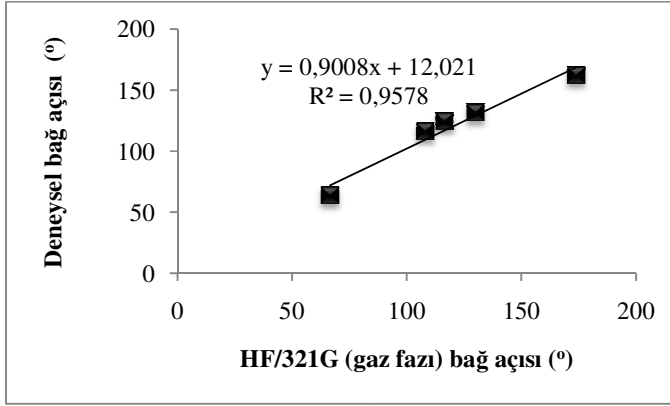
$$d) \% d = \frac{(DFT/B3LYP/SDD_{(Gaz fazı)} - Deneyisel)}{Deneyisel} \times 100$$

$$e) \% e = \frac{(DFT/B3LYP/SDD_{(Metil alkol fazı)} - Deneyisel)}{Deneyisel} \times 100$$

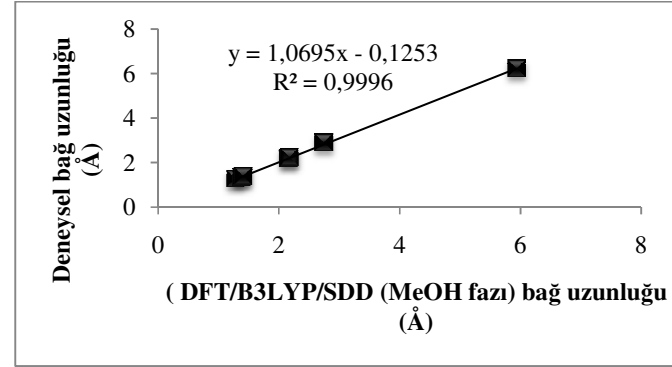
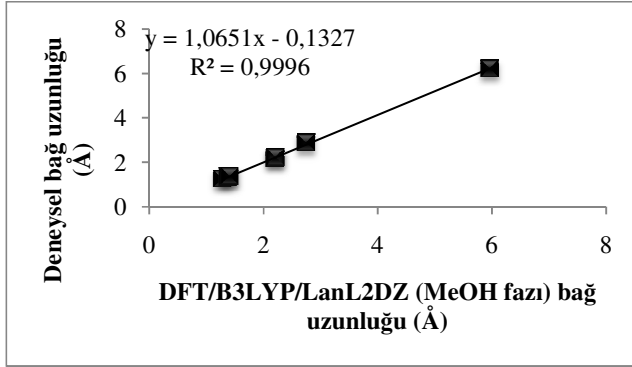
$$f) \% f = \frac{(PM6_{(Gaz fazı)} - Deneyisel)}{Deneyisel} \times 100$$



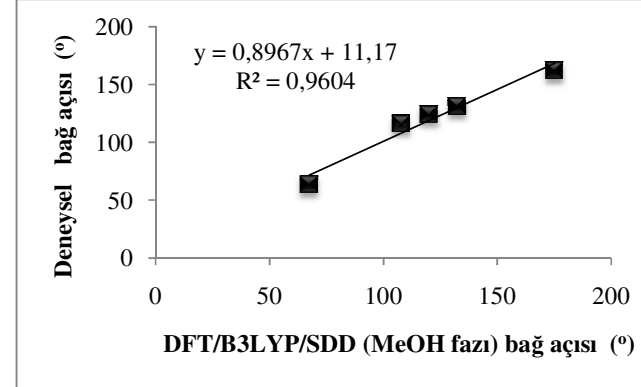
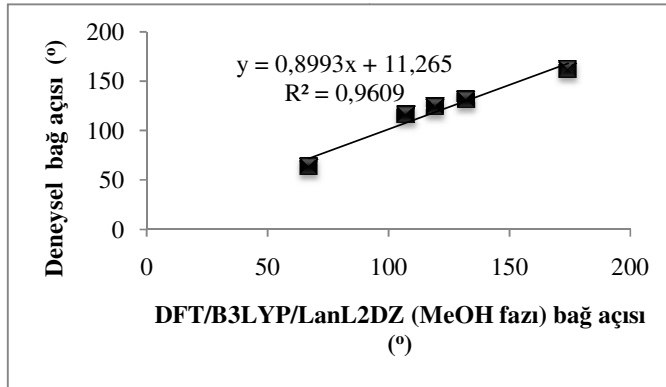
Şekil 5.2 $[Ag(3'-PyaiEt)]_2^{2+}$ nın Gaussian ve Mopac2009 programıyla gaz fazında teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarına karşı literatürden alınan deneysel bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri.



Şekil 5.3 $\text{Ag}(3'\text{-PyaiEt})_2^{2+}$ nın Gaussian ve Mopac2009 programıyla gaz fazında teorik olarak hesaplanan bağ açılarına karşı literatürden alınan deneysel bağ açılarının korelasyon grafikleri.



Şekil 5.4 $[Ag(3'-PyaiEt)_2]^{2+}$ nın Gaussian programıyla metil alkol fazında teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarına karşı literatürden alınan deneyel bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri.



Şekil 5.5 $[Ag(3'-PyaiEt)_2]^{2+}$ nın Gaussian programıyla metil alkol fazında teorik olarak hesaplanan bağ açılarına karşı literatürden alınan deneyel bağ açılarının korelasyon grafikleri.

Çizelge 5.3. $[\text{Ag}(\text{3'-PyaiEt})_2]^{2+}$ nın Gaussian programında ve Mopac2009 programında hesaplanan bağ uzunlukları

Bağ Uzunluğu (Å)	Gaussian					Mopac2009
	HF/321G	DFT/LanL2DZ		DFT/SDD		PM6
	Gaz fazı	Gaz fazı	MeOH fazı	Gaz fazı	MeOH fazı	Gaz fazı
N4-Ag8	2,3174	2,1775	2,2044	2,1451	2,1593	2,2775
C3-N4	1,3174	1,3666	1,3616	1,3673	1,3622	1,3949
N7-C3	1,3483	1,3849	1,3842	1,3838	1,3828	1,3777
C2-N7	1,3688	1,3753	1,3790	1,3758	1,3796	1,3936
C1-N4	1,3749	1,3749	1,3791	1,3749	1,3795	1,4014
C32-N7	1,4851	1,4926	1,4854	1,4928	1,4856	1,4752
C33-C32	1,5342	1,5394	1,5397	1,5394	1,5398	1,5191
N39-C3	1,3895	1,3838	1,3878	1,3840	1,3884	1,4348
N40-N39	1,2404	1,2943	1,2922	1,2941	1,2919	1,2555
C41-N40	1,4163	1,4191	1,4180	1,4181	1,4171	1,3999
C42-C41	1,3764	1,4061	1,4073	1,4057	1,4069	1,4070
N44-C42	1,3318	1,3569	1,3557	1,3571	1,3557	1,3457
C48-N44	1,3394	1,3659	1,3650	1,3664	1,3659	1,3630
C46-C48	1,3825	1,4082	1,4085	1,4079	1,4079	1,3979
C43-C41	1,3873	1,4152	1,4147	1,4153	1,4146	1,3928
Ag51-N44	2,3204	2,1575	2,1854	2,1317	2,1523	3,6581
N52-Ag51	2,2675	2,1309	2,1669	2,1044	2,1316	2,2885
C21-N52	1,3170	1,3687	1,3622	1,3689	1,3617	1,3950
N22-C21	1,3398	1,3826	1,3833	1,3824	1,3815	1,3795
C23-N22	1,3825	1,3826	1,3848	1,3830	1,3861	1,3920
C53-N52	1,3960	1,3923	1,3917	1,3932	1,3948	1,3999
C25-N22	1,4888	1,4967	1,4884	1,4967	1,4885	1,4764
C26-C25	1,5336	1,5349	1,5356	1,5349	1,5371	1,5204
N20-C21	1,4133	1,4103	1,4134	1,4106	1,4165	1,4329
N19-N20	1,2351	1,2774	1,2823	1,2773	1,2816	1,2568
C13-N19	1,4391	1,4461	1,4446	1,4458	1,4450	1,4061
C10-C13	1,3818	1,4120	1,4116	1,4117	1,4108	1,4062
N16-Ag8	2,3814	2,2027	2,2199	2,1699	2,1779	3,5149
C9-N16	1,3397	1,3672	1,3661	1,3679	1,3667	1,3635
C11-C9	1,3804	1,4052	1,4054	1,4049	1,4051	1,3969
C17-C13	1,3883	1,4163	1,4162	1,4164	1,4165	1,3935
H6-C2	1,0631	1,0786	1,0835	1,0785	1,0829	1,0806
H5-C1	1,0621	1,0782	1,0823	1,0783	1,0819	1,0782
H34-C32	1,0793	1,0950	1,0959	1,0950	1,0957	1,1165
H35-C32	1,0776	1,0922	1,0929	1,0923	1,0931	1,1274
H38-C33	1,0826	1,0957	1,0963	1,0957	1,0963	1,1042
H37-C33	1,0821	1,0958	1,0964	1,0958	1,0963	1,1011
H36-C33	1,0829	1,0957	1,0966	1,0957	1,0965	1,1008
H45-C42	1,0667	1,0817	1,0817	1,0811	1,0813	1,0966
H50-C48	1,0688	1,0839	1,0879	1,0838	1,0874	1,1003
H49-C46	1,0692	1,0848	1,0885	1,0847	1,0880	1,0912
H47-C43	1,0690	1,0850	1,0880	1,0851	1,0878	1,0970
H24-C23	1,0630	1,0771	1,0817	1,0770	1,0818	1,0811
H54-C53	1,0626	1,0782	1,0822	1,0783	1,0819	1,0788
H28-C25	1,0787	1,0941	1,0944	1,0942	1,0938	1,1242
H27-C25	1,0792	1,0968	1,0976	1,0968	1,0972	1,1178
H30-C26	1,0828	1,0954	1,0963	1,0954	1,0963	1,1058
C29-C26	1,0822	1,0959	1,0962	1,0959	1,0962	1,0984
H31-C26	1,0815	1,0956	1,0962	1,0956	1,0962	1,1046
H14-C10	1,0696	1,0849	1,0893	1,0847	1,0886	1,0953
H12-C9	1,0690	1,0839	1,0879	1,0837	1,0873	1,1000
H15-C11	1,0694	1,0848	1,0883	1,0846	1,0878	1,0913
H18-C17	1,0688	1,0855	1,0876	1,0855	1,0881	1,0907

Çizelge 5.4 $[\text{Ag}(3'\text{-PyaiEt})]_2^{2+}$ nın Gaussian programında ve Mopac2009 programında hesaplanan bağ açıları

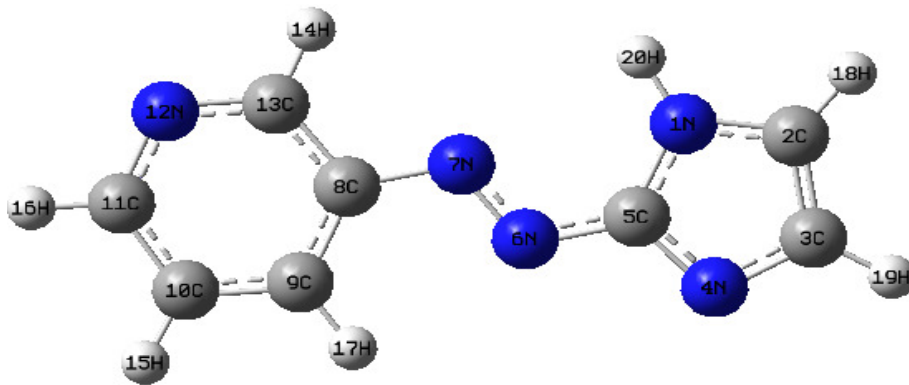
Bağ Açısı (°)	Gaussian					Mopac2009
	HF/321G	DFT/LanL2DZ		DFT/SDD		PM6
	Gaz fazı	Gaz fazı	MeOH fazı	Gaz fazı	MeOH fazı	Gaz fazı
C3-N4-Ag8	116,4570	118,8964	119,4271	119,2209	120,0660	133,0847
N7-C3-N4	111,1851	109,9394	110,1101	109,9573	110,1061	110,1838
C2-N7-C3	106,9145	107,3676	107,3915	107,3699	107,4142	107,9079
C1-N4-Ag8	137,1193	134,3855	133,9521	134,0801	133,3157	121,5469
C32-N7-C3	127,0364	126,6020	126,5415	126,5525	126,4573	127,4472
C33-C32-N7	111,0286	112,0839	111,9108	112,0731	111,9234	109,7855
N39-C3-N4	127,8640	128,5572	128,9173	128,3088	128,7508	127,1657
N40-N39-C3	116,4335	114,4133	114,2798	114,1072	113,9500	107,9553
C41-N40-N39	117,2498	117,5195	117,4423	117,8067	117,7229	122,2340
C42-C41-N40	115,2257	113,1474	113,2394	112,9665	113,0338	113,2880
N44-C42-C41	122,7227	122,9881	122,8676	123,0802	122,9241	120,8896
C48-N44-C42	118,7064	118,5198	118,4422	118,3981	118,3423	118,5873
C46-C48-N44	121,9638	121,5974	121,8189	121,6472	121,8506	123,0091
C43-C41-N40	125,9664	128,0473	127,7646	128,2107	127,9288	126,2333
Ag51-N44-C42	114,6539	114,4726	115,4629	114,6474	115,5522	88,3164
N52-Ag51-N44	168,8570	174,3203	170,3215	174,9732	170,5281	81,2971
C21-N52-Ag51	128,1924	129,1287	130,1908	129,2166	130,0156	130,6582
N22-C21-N52	111,6557	109,7756	110,1031	109,7575	110,1661	110,2684
C23-N22-C21	107,0378	107,7417	107,5490	107,7662	107,5566	107,7847
C53-N52-Ag51	123,8524	121,7341	120,7804	121,9119	121,2938	124,3411
C25-N22-C21	126,3872	124,9697	125,3456	124,9532	125,9616	126,7828
C26-C25-N22	110,7610	112,5978	112,4461	112,5870	112,1247	111,0356
N20-C21-N52	127,6704	130,8857	130,2402	130,8907	130,0260	127,6171
N19-N20-C21	125,2588	128,1092	126,7251	128,2660	126,5283	108,6330
C13-N19-N20	126,4054	126,2832	125,5273	126,2980	125,5965	120,9741
C10-C13-N19	113,6528	114,3728	114,7567	114,3700	114,6677	113,2521
N16-Ag8-N4	173,9600	176,3800	174,3153	177,1413	175,0677	80,2356
C9-N16-Ag8	120,8696	120,6793	120,0615	120,6431	120,1573	87,5451
C11-C9-N16	122,0284	121,8491	121,9252	121,8993	121,9681	123,0293
C17-C13-N19	127,2620	125,7027	125,3136	125,6917	125,3525	126,1269
H6-C2-N7	122,2665	122,8180	122,6572	122,8384	122,6151	123,4716
H5-C1-N4	122,5514	122,9463	122,5733	122,9071	122,5568	122,8558
H34-C32-N7	106,9205	107,2714	107,4442	107,2418	107,2743	109,2378
H35-C32-N7	107,4397	106,8860	107,2256	106,8817	107,3298	108,8155
H38-C33-C32	110,6131	111,4375	111,1105	111,4276	111,1196	112,2827
H37-C33-C32	110,8582	111,7953	111,3446	111,8009	111,3262	112,5381
H36-C33-C32	109,4476	109,0166	109,1221	109,0230	109,1267	111,3141
H45-C42-C41	119,0241	118,9306	119,0112	118,8897	118,9942	122,7632
H50-C48-N44	117,3204	117,3075	116,9391	117,2428	116,9178	115,4616
H49-C46-C48	119,8649	119,0968	119,1610	119,0348	119,1014	120,7634
H47-C43-C41	120,0190	120,5602	121,0225	120,6205	121,0350	120,0007
H24-C23-N22	122,0095	123,0224	123,2848	123,0498	123,0058	123,3857
H54-C53-N52	122,2009	122,5807	122,0710	122,5016	121,9959	122,7901
H28-C25-N22	107,9699	105,9029	106,4487	105,8893	106,7435	107,8884
H27-C25-N22	106,7693	108,1140	108,2832	108,1230	108,2029	108,9200
H30-C26-C25	109,3236	108,4515	108,5998	108,4602	108,7534	110,7358
C29-C26-C25	110,7249	112,6010	112,1406	112,6181	112,0149	112,6006
H31-C26-C25	109,3236	111,6132	111,2597	111,5905	111,1548	112,6381
H14-C10-C13	119,0008	119,3948	120,0590	119,3930	120,0017	122,9325
H12-C9-N16	117,2758	117,1070	116,8759	117,0195	116,8539	115,5057
H15-C11-C9	120,0588	119,4780	119,5945	119,4304	119,5402	120,7220
H18-C17-C13	121,3695	121,3502	122,1049	121,3377	122,1487	120,2817

Çizelge 5.5 $[\text{Ag}(3'\text{-PyaiEt})]_2^{2+}$ nın Gaussian programında ve Mopac2009 programında hesaplanan dihedral açılar

Dihedral Aç (o)	Gaussian					Mopac2009
	HF/321G	DFT/LanL2DZ		DFT/SDD		PM6
	Gaz fazı	Gaz fazı	MeOH fazı	Gaz fazı	MeOH fazı	Gaz fazı
N7-C3-N4-Ag8	-179,7098	179,8415	179,4299	179,7873	179,4459	172,7791
C2-N7-C3-N4	-0,2077	-0,2390	-0,4208	-0,2404	-0,4748	-0,0462
C1-N4-Ag8-C3	-179,7925	179,6004	178,7817	179,5077	178,8098	171,7804
C32-N7-C3-N4	-178,0349	-178,4471	-178,1963	-178,4606	-177,8406	178,0089
C33-C32-N7-C3	90,5442	104,1931	101,7104	103,9722	96,4719	-85,1249
N39-C3-N4-Ag8	-0,2792	-1,1977	-1,9674	-1,2007	-1,8186	0,9887
N40-N39-C3-N4	1,2036	1,5870	3,4832	1,5504	4,5940	16,9932
C41-N40-N39-C3	-179,3850	-178,7305	-178,1149	-178,7397	-177,5679	172,2949
C42-C41-N40-N39	-179,5495	178,9199	179,6396	178,7953	-179,9650	-160,3211
N44-C42-C41-N40	-178,9253	-178,2581	-178,0696	-178,3149	-177,5119	-177,0457
C48-N44-C42-C41	-0,5036	-0,9810	-0,9474	-0,9887	-1,2982	3,9880
C46-C48-N44-C42	0,0525	-0,9810	0,1348	0,2101	0,2665	-4,8563
C43-C41-N40-N39	1,0008	-0,2832	0,6848	-0,4427	1,3914	24,2156
Ag51-N44-C42-C41	176,6226	175,3819	175,1709	175,5667	173,5520	-81,1066
N52-Ag51-N44-N42	-11,3568	-28,5220	-17,6849	-29,9805	-18,9829	65,2739
C21-N52-Ag51-N44	-48,6623	-23,2462	-40,4420	-20,4890	-40,5769	-89,1599
N22-C21-N52-Ag51	-162,9312	-159,1532	-158,9043	-160,1264	-159,7661	178,2862
C23-N22-C21-N52	-1,0015	-2,5066	-2,4355	-2,4932	-2,6606	-1,6640
C53-N52-Ag51-N44	150,3704	178,5190	161,3636	-179,7066	160,1586	87,3790
C25-N22-C21-N52	174,2001	178,6723	-179,5417	178,6075	179,5073	-176,4784
C26-C25-N22-C21	-81,6347	-144,8490	-141,3104	-144,3857	-129,6791	104,6624
N20-C21-N52-Ag51	8,4762	7,2257	8,9583	5,9344	8,0647	7,1516
N19-N20-C21-N52	51,7723	43,3298	45,6392	43,9068	47,6158	11,6988
C13-N19-N20-C21	8,6171	14,3710	13,2107	14,3541	12,4933	166,2923
C10-C13-N19-N20	-153,4044	-154,1040	-154,2941	-153,9492	-153,4459	-153,5797
N16-Ag8-N4-C3	-31,2326	-22,7482	-15,6599	-34,7107	-18,3607	82,1774
C9-N16-Ag8-N4	-77,3697	-83,3269	-90,7533	-70,5583	-89,5441	-54,4682
C11-C9-N16-Ag8	175,6972	171,1413	173,1749	170,3131	172,8824	87,2910
C17-C13-N19-N20	34,8139	38,9763	36,9795	39,0138	37,7559	29,4065
H6-C2-N7-C3	179,8452	179,8356	179,8138	179,8313	179,8984	179,4407
H5-C1-N4-Ag8	0,0443	0,6868	1,3257	0,7625	1,4761	6,7814
H34-C32-N7-C3	-147,9564	-133,6650	-136,3687	-133,8777	-141,6554	152,8164
H35-C32-N7-C3	-31,3001	-17,6358	-19,9347	-17,8700	-25,2362	36,6055
H38-C33-C32-N7	-61,5566	-60,9875	-60,8019	-60,9915	-61,4436	65,6097
H37-C33-C32-N7	59,3122	60,7656	60,5200	60,7682	59,9009	-55,0065
H36-C33-C32-N7	178,8313	179,7271	179,8164	179,7384	179,2070	-173,6713
H45-C42-C41-N40	1,0190	1,5536	1,7320	1,4920	2,3513	5,3600
H50-C48-N44-C42	179,9946	-179,9727	179,9386	-179,9557	179,9388	175,2698
H49-C46-C48-N44	-179,9219	-179,8490	-179,9051	-179,8679	-179,9029	-178,4955
H47-C43-C41-N40	-0,6117	-0,8866	-0,8368	-0,8379	-1,1317	-2,0296
H24-C23-N22-C21	-179,0163	-178,0108	-177,0923	-177,9769	-176,9671	-179,5497
H54-C53-N52-Ag51	-15,6445	-16,7871	-16,4754	-16,0356	-15,9078	2,8454
H28-C25-N22-C21	40,0648	-23,1439	-19,8389	-22,7336	-8,4213	-17,1101
H27-C25-N22-C21	156,7905	92,5150	96,0208	92,9421	107,7394	-132,6782
H30-C26-C25-N22	-178,6988	175,5331	176,4167	175,4925	178,1857	-153,4248
C29-C26-C25-N22	-59,1894	-66,1653	-64,7924	-66,1806	-62,8748	86,7092
H31-C26-C25-N22	61,9825	56,8439	57,3025	56,8155	58,9880	-35,1185
H14-C10-C13-N19	2,6609	7,3311	7,0401	7,2394	6,8432	3,8340
H12-C9-N16-Ag8	-5,2277	-9,8615	-7,7325	-10,7022	-7,8908	-92,4217
H15-C11-C9-N16	177,9847	178,3441	178,3844	178,3194	178,4559	-177,9288
H18-C17-C13-N19	-4,9520	-10,4834	-7,7198	-10,3410	-7,8330	-0,4909

5.1.2 2-[(3'-pyridyl)azo]imidazole (3'-PyaiH) nın Bağ uzunlukları, Bağ Açıları ve Dihedral Açıları

3'-PyaiH (Şekil 5.6) ligandına ait bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılarının hesaplama sonuçları aşağıda çizelgelerle (Çizelge 5.6, Çizelge 5.7, Çizelge 5.8, Çizelge 5.9, Çizelge 5.10, Çizelge 5.11, Çizelge 5.12, Çizelge 5.13, Çizelge 5.14, Çizelge 5.15 ve Çizelge 5.16) ve korelesyon grafikleriyle verilmiştir. (3'-PyaiH) ligandının bağ uzunluğu ve bağ açılarının Gaussian hesaplama sonuçları literatürden alınan deneysel verilerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.6 da, Mopac2009 hesaplama sonuçları literatürden alınan deneysel verilerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.8 de, yöntemlerin % hataları Çizelge 5.7 ve Çizelge 5.8 de ve yöntemle karşı deneysel veri korelasyon grafikleri Şekil 5.7, Şekil 5.8, Şekil 5.9, Şekil 5.10 ve Şekil 5.11 de verilmiştir. Hesaplamalar Gaussian programında Ab initio ve Mopac2009 programında yarı-deneysel olarak yapılmıştır. Ab initio hesaplamalar, HF metodu 3-21G temel seti ve (DFT) B3LYP metodu ile temel set olarak LanL2DZ ve 6311G++/d,p temel setleri kullanılarak sıvı ve gaz fazında yapılmıştır. Sıvı fazda çözücü olarak metil alkol seçilmiştir ve çözücü etkisi için CPCM modeli kullanılmıştır. Yarı deneysel hesaplamalarda PM6 yöntemi kullanılmıştır.



Şekil 5. 6 3'-PyaiH nın atom numaralandırılmış yapısı.

Çizelge 5.6 3'-PyaiH'nın literatürden alınan deneysel ve Gaussian programında hesaplanarak elde edilen teorik parametreleri (bağ uzunluğu ve bağ açısı)

Bağ uzunluğu (Å)	Deneysel	Gaussian					
		HF	DFT				
		321G	LanL2DZ		6311G++/d,p		6311G
		Gaz fazı	Gaz fazı	MeOH fazı	Gaz fazı	MeOH fazı	Gaz fazı
N7-N6	1,2682	1,2436	1,2988	1,2620	1,2616	1,2984	1,2886
N7-C8	1,423	1,4170	1,4233	1,4104	1,4103	1,4238	1,4183
N6-C5	1,396	1,3927	1,3918	1,3783	1,3803	1,3888	1,3845
N4-C5	1,317	1,2993	1,3489	1,3319	1,3240	1,3569	1,3401
N1-C5	1,348	1,3658	1,3933	1,3677	1,3723	1,3881	1,3829
N12-C13	1,333	1,3272	1,3539	1,3359	1,3329	1,3564	1,3473
N12-C11	1,322	1,3305	1,3581	1,3404	1,3363	1,3618	1,3521
Bağ açısı (°)							
N6-N7-C8	112,76	116,0373	115,0219	115,3554	115,0361	115,4389	115,4131
N7-N6-C5	113,48	114,7516	113,7856	114,9635	113,9663	115,1212	114,2944
N6-C5-N1	127,10	123,9550	124,6404	126,7466	124,9690	126,8557	125,0165
N6-C5-N4	121,16	124,6244	124,5700	122,1170	123,6835	122,6183	124,1037
N4-C5-N1	111,74	111,4206	110,7895	111,1364	111,3475	110,5261	110,8798

Çizelge 5.7 3'-PyaiH için Gaussian programında hesaplanan teorik değerlerin % hatası

	HF/321G	DFT/B3LYP/LanL2DZ		DFT/ B3LYP 6311G++/ d,p		DFT 6311G
Bağ uzunluğu (Å)	% g	% h	% i	% j	% k	% l
N7-N6	-1,9405	2,4129	-0,4881	-0,5173	2,3837	1,6070
N7-C8	-0,4238	0,0190	-0,8883	-0,8960	0,0583	-0,3289
N6-C5	-0,2371	-0,3030	-1,2701	-1,1275	-0,5158	-0,8252
N4-C5	-1,3440	2,4191	1,1291	0,5308	3,0266	1,7547
N1-C5	1,3227	3,3591	1,4636	1,8049	2,9718	2,5912
N12-C13	-0,4389	1,5709	0,2176	-0,0045	1,7517	1,0690
N12-C11	0,6392	2,7322	1,3896	1,0817	3,0136	2,3018
Bağ açısı (°)						
N6-N7-C8	2,9064	2,0059	2,3017	2,0185	2,3757	2,3529
N7-N6-C5	1,1205	0,2693	1,3073	0,4285	1,4462	0,7177
N6-C5-N1	-2,4744	-1,9351	-0,2780	-1,6766	-0,1923	-1,6393
N6-C5-N4	2,8594	2,8145	0,7898	2,0828	1,2036	2,4296
N4-C5-N1	-0,2859	-0,8506	-0,5402	-0,3513	-1,0864	-0,7698

$$g) \% g = \frac{(HF\backslash 321G_{(Gaz\ fazı)} - Deneysel)}{Deneysel} \times 100$$

$$h) \% h = \frac{(DFT\backslash B3LYP\backslash LanL2DZ_{(Gaz\ fazı)} - Deneysel)}{Deneysel} \times 100$$

$$i) \% i = \frac{(DFT\backslash B3LYP\backslash LanL2DZ_{(Metil\ alkol\ fazı)} - Deneysel)}{Deneysel} \times 100$$

$$j) \% j = \frac{(DFT\backslash 6311G++\backslash B3LYP\backslash d,p_{(Gaz\ fazı)} - Deneyysel)}{Deneyysel} \times 100$$

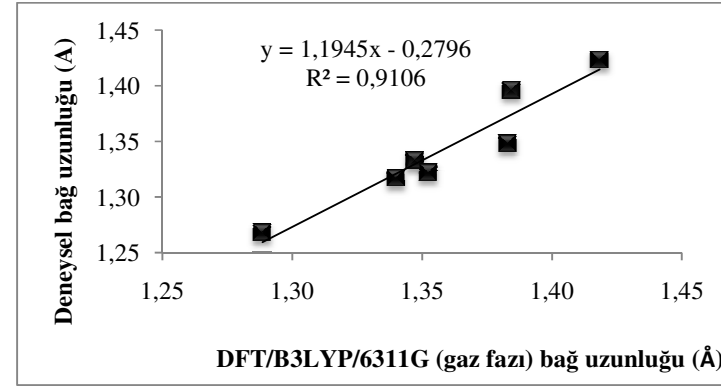
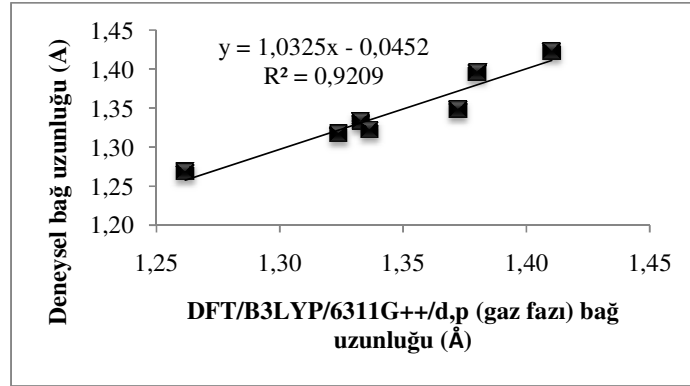
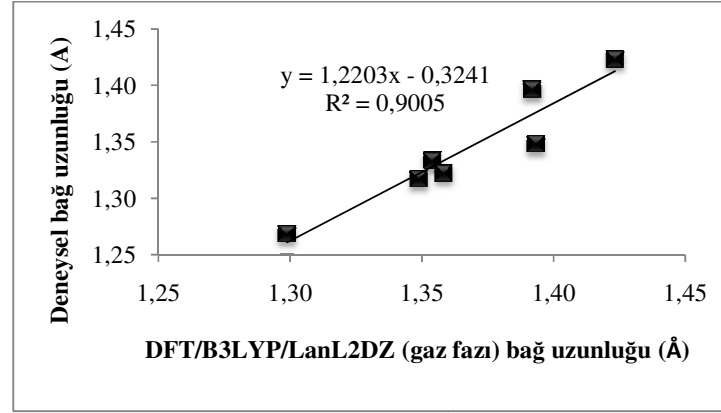
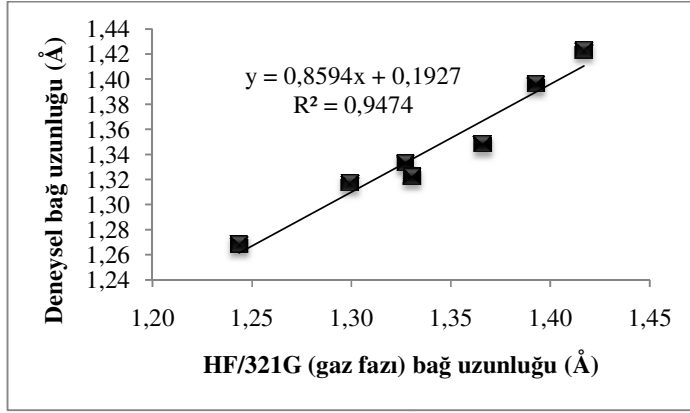
$$k) \% k = \frac{(DFT\backslash 6311G++\backslash B3LYP\backslash d,p_{(Metil\ alkol\ fazı)} - Deneyysel)}{Deneyysel} \times 100$$

$$l) \% l = \frac{DFT/B3LYP/6311G_{(Gaz\ fazı)} - Deneyysel}{Deneyysel} \times 100$$

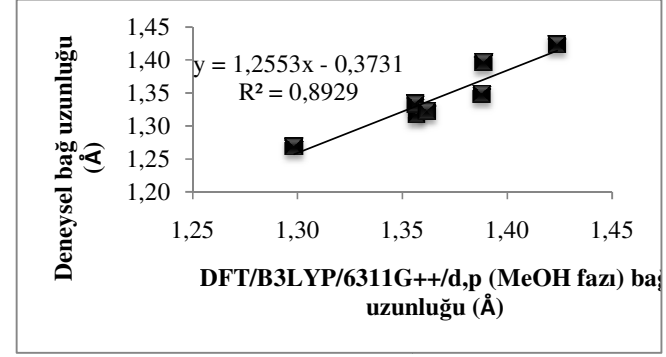
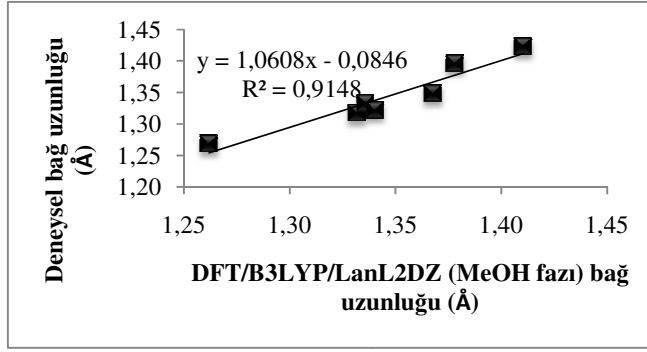
Çizelge 5.8 3'-PyaiH'nın literatürden alınan deneyssel ve MOPAC2009 programında PM6 yöntemi ile hesaplanarak elde edilen teorik parametreleri (bağ uzunluğu ve bağ açısı) ve % hata

Bağ uzunluğu (Å)	Deneyssel	MOPAC2009	
		PM6	% Hata
		Gaz fazı	% m
N7-N6	1,2682	1,2575	-0,8421
N7-C8	1,423	1,4362	0,9280
N6-C5	1,396	1,4186	1,6218
N4-C5	1,317	1,3658	3,7041
N1-C5	1,348	1,4251	5,7221
N12-C13	1,333	1,3526	1,4675
N12-C11	1,3607	1,3607	2,9261
Bağ açısı (°)			
N6-N7-C8	112,76	117,4063	4,1205
N7-N6-C5	113,48	117,4986	3,5412
N6-C5-N1	127,10	127,3323	0,1828
N6-C5-N4	121,16	122,7216	1,2889
N4-C5-N1	111,74	109,9421	-1,6090

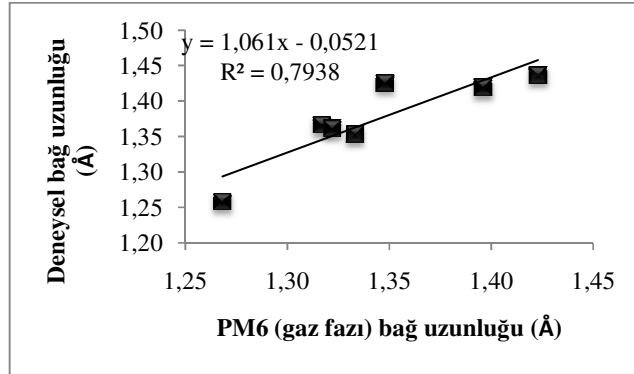
$$m) \% m = \frac{(PM6_{(Gaz\ fazı)} - Deneyysel)}{Deneyysel} \times 100$$



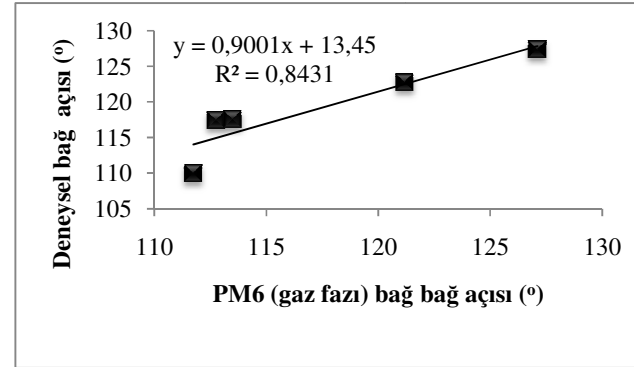
Şekil 5.7 3'-PyaiH'nın Gaussian programıyla gaz fazında teorik olarak hesaplanan bağ uzunluğuna karşı literatürden alınan deneysel bağ uzunluğu korelasyon grafikleri.



Şekil 5.8 3'-PyaiH'nın Gaussian programıyla metil alkol fazında teorik olarak hesaplanan bağ uzunluğuna karşı literatürden alınan deneysel bağ uzunluğu korelasyon grafikleri.

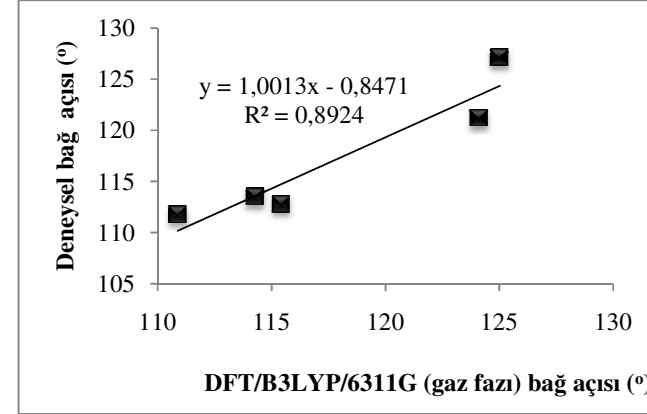
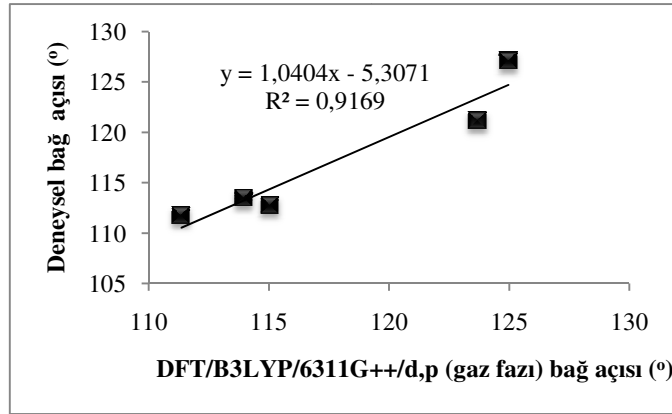
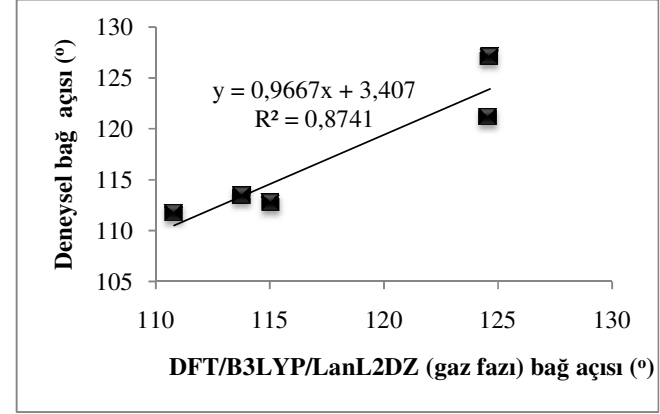
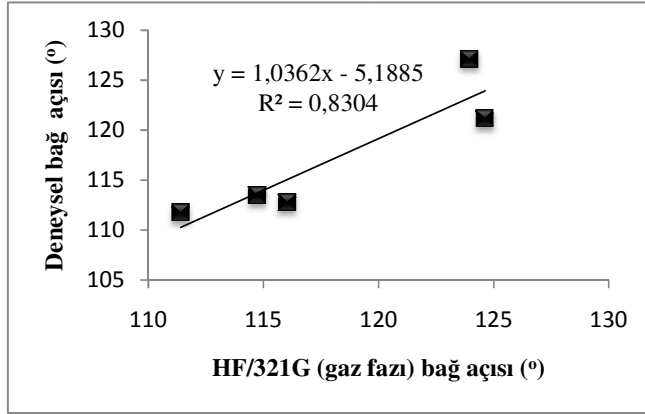


a)

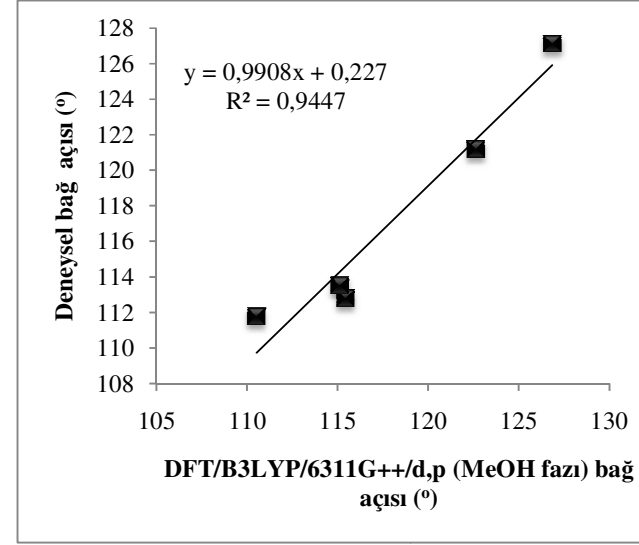
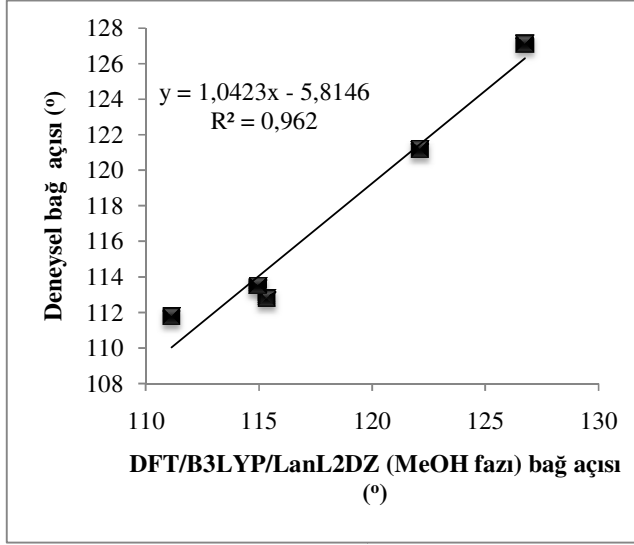


b)

Şekil 5.9 3'-PyaiH'nın Mopac2009 programıyla gaz fazında teorik olarak hesaplanan teorik parametrelerine (bağ uzunluğu [a] ve bağ açısı [b]) karşı literatürden alınan deneysel parametrelerinin (bağ uzunluğu [a] ve bağ açısı [b]) korelasyon grafikleri.



Şekil 5.10 3'-PyaiH'nin Gaussian programıyla gaz fazında teorik olarak hesaplanan bağ açısına karşı literatürden alınan deneysel bağ açısı korelasyon grafikleri.



Şekil 5.11 3'-PyaiH'nin Gaussian programıyla metil alkol fazında teorik olarak hesaplanan bağ açısına karşı literatürden alınan deneysel bağ açısı korelasyon grafikleri.

Çizelge 5.9 3'-PyaiH ligandının Gaussian programında HF (Hartree-Fock) metodu ve 3-21G temel seti ile hesaplanan parametreleri (bağ açısı, bağ uzunluğu ve dihedral açısı)

Bağ uzunluğu (Å)		Bağ açısı (°)		Dihedral açısı (°)	
C 2-N1	1,3744	C 3-C2-N1	105,9170	N 4-C3-C2-N1	0,0520
C 3-C2	1,3599				
N 4-C3	1,3833	N 4-C3-C2	109,6578	C 5-N1-C2-C3	-0,0335
C 5-N1	1,3658	C 5-N1-C2	106,9012	N 6-C5-N1-C2	-179,9880
N 6-C5	1,3927	N 6-C5-N1	123,9550	N 7-N6-C5-N1	-0,0134
N 7-N6	1,2436	N 7-N6-C5	114,7516	C 8-N7-N6-C5	179,9696
C 8-N7	1,4170	C 8-N7-N6	116,0373	C 9-C8-N7-N6	0,0049
C 9-C8	1,3869	C 9-C8-N7	124,4346	C 10-C9-C8-N7	179,9950
C 10-C9	1,3790	C 10-C9-C8	118,6985	C 11-C10-C9-C8	0,0000
C 11-C10	1,3851	C 11-C10-C9	118,7505	N 12-C11-C10-C9	-0,00000
N 12-C11	1,3305	N 12-C11-C10	122,4839	C 13-C8-N7-N6	-180,0000
C 13-C8	1,3822	C 13-C8-N7	116,8222	H20-N1-C2-C3	-0,00000
H20-N1	0,9953	H20-N1-C2	128,5795	H18-C2-N1-C5	179,9912
H18-C2	1,0628	H18-C2-N1	122,7002	H19--C3-C2-N1	-179,9875
H19--C3	1,0617	H19--C3-C2	128,6437	H17-C9-C8-N7	-0,0036
H17-C9	1,0690	H17-C9-C8	119,3720	H15-C10-C9-C8	-180,0000
H15-C10	1,0699	H15-C10-C9	120,9183	H16-C11-C10-C9	-180,0000
H16-C11	1,0699	H16-C11-C10	120,8177	H14-C13-C8-N7	0,0000
H14-C13	1,0695	H14-C13-C8	119,4904		

Çizelge 5.10 3'-PyaiH ligandının Gaussian programında DFT/ B3LYP metodu ve LanL2DZ temel seti ile gaz fazında hesaplanan parametreleri (bağ açısı, bağ uzunluğu ve dihedral açısı)

Bağ uzunluğu (Å)		Bağ açısı (°)		Dihedral açısı (°)	
C 2-N1	1,3804	C 3-C2-N1	105,6159	N 4-C3-C2-N1	-0,0121
C 3-C2	1,4021				
N 4-C3	1,3841	N 4-C3-C2	110,4339	C 5-N1-C2-C3	0,0258
C 5-N1	1,3933	C 5-N1-C2	107,5258	N 6-C5-N1-C2	179,9869
N 6-C5	1,3918	N 6-C5-N1	124,6404	N 7-N6-C5-N1	0,0000
N 7-N6	1,2988	N 7-N6-C5	113,7856	C 8-N7-N6-C5	179,9733
C 8-N7	1,4233	C 8-N7-N6	115,0219	C 9-C8-N7-N6	0,0000
C 9-C8	1,4166	C 9-C8-N7	125,1422	C 10-C9-C8-N7	180,0000
C 10-C9	1,4010	C 10-C9-C8	118,2232	C 11-C10-C9-C8	-0,00000
C 11-C10	1,4126	C 11-C10-C9	119,1224	N 12-C11-C10-C9	-0,00000
N 12-C11	1,3581	N 12-C11-C10	123,0793	C 13-C8-N7-N6	-0,0034
C 13-C8	1,4137	C 13-C8-N7	116,1382	H20-N1-C2-C3	-179,9908
H20-N1	1,0125	H20-N1-C2	129,1614	H18-C2-N1-C5	-0,00000
H18-C2	1,0785	H18-C2-N1	123,1001	H19--C3-C2-N1	179,9901
H19--C3	1,0787	H19--C3-C2	128,0970	H17-C9-C8-N7	-0,00000
H17-C9	1,0853	H17-C9-C8	119,5594	H15-C10-C9-C8	180,0000
H15-C10	1,0860	H15-C10-C9	120,9689	H16-C11-C10-C9	180,0000
H16-C11	1,0869	H16-C11-C10	120,9112	H14-C13-C8-N7	-0,00000
H14-C13	1,0868	H14-C13-C8	119,6318		

Çizelge 5.11 3'-PyaiH ligandının Gaussian programında DFT/ B3LYP metodu ve LanL2DZ temel seti ile MeOH fazında hesaplanan parametreleri (bağ açısı, bağ uzunluğu ve dihedral açısı)

Bağ uzunluğu (Å)		Bağ açısı (°)		Dihedral açısı (°)	
C 2-N1	1,3774				
C 3-C2	1,4041	C 3-C2-N1	105,9500		
N 4-C3	1,3843	N 4-C3-C2	109,9817	N 4-C3-C2-N1	0,0033
C 5-N1	1,3881	C 5-N1-C2	107,7406	C 5-N1-C2-C3	-0,0032
N 6-C5	1,3888	N 6-C5-N1	126,8557	N 6-C5-N1-C2	179,9967
N 7-N6	1,2984	N 7-N6-C5	115,1212	N 7-N6-C5-N1	0,0197
C 8-N7	1,4238	C 8-N7-N6	115,4389	C 8-N7-N6-C5	180,0000
C 9-C8	1,4172	C 9-C8-N7	125,7702	C 9-C8-N7-N6	0,0045
C 10-C9	1,4020	C 10-C9-C8	118,3424	C 10-C9-C8-N7	-179,9911
C 11-C10	1,4117	C 11-C10-C9	119,2026	C 11-C10-C9-C8	0,0048
N 12-C11	1,3618	N 12-C11-C10	122,8378	N 12-C11-C10-C9	-0,00000
C 13-C8	1,4142	C 13-C8-N7	115,5010	C 13-C8-N7-N6	-179,9971
H20-N1	1,0288	H20-N1-C2	126,5907	H20-N1-C2-C3	-180,0000
H18-C2	1,0828	H18-C2-N1	122,7804	H18-C2-N1-C5	180,0000
H19--C3	1,0822	H19--C3-C2	128,0198	H19--C3-C2-N1	-179,9953
H17-C9	1,0880	H17-C9-C8	120,3599	H17-C9-C8-N7	0,0063
H15-C10	1,0886	H15-C10-C9	120,9856	H15-C10-C9-C8	180,0000
H16-C11	1,0896	H16-C11-C10	120,7880	H16-C11-C10-C9	180,0000
H14-C13	1,0901	H14-C13-C8	119,6410	H14-C13-C8-N7	180,0000

Çizelge 5.12 3'-PyaiH ligandının Gaussian programında DFT/ B3LYP metodu ve 6311G++/d,p temel seti ile gaz fazında hesaplanan parametreleri (bağ açısı, bağ uzunluğu ve dihedral açısı)

Bağ uzunluğu (Å)		Bağ açısı (°)		Dihedral açısı (°)	
C 2-N1	1,3661				
C 3-C2	1,3826	C 3-C2-N1	105,4521		
N 4-C3	1,3617	N 4-C3-C2	110,6363	N 4-C3-C2-N1	-0,00000
C 5-N1	1,3723	C 5-N1-C2	107,0827	C 5-N1-C2-C3	-0,00000
N 6-C5	1,3803	N 6-C5-N1	124,9690	N 6-C5-N1-C2	-180,0000
N 7-N6	1,2616	N 7-N6-C5	113,9663	N 7-N6-C5-N1	0,0032
C 8-N7	1,4103	C 8-N7-N6	115,0361	C 8-N7-N6-C5	-179,9970
C 9-C8	1,4019	C 9-C8-N7	125,3620	C 9-C8-N7-N6	0,0398
C 10-C9	1,3856	C 10-C9-C8	117,9855	C 10-C9-C8-N7	180,0000
C 11-C10	1,3985	C 11-C10-C9	119,0336	C 11-C10-C9-C8	-0,00000
N 12-C11	1,3363	N 12-C11-C10	123,5382	N 12-C11-C10-C9	-0,00000
C 13-C8	1,4006	C 13-C8-N7	116,1526	C 13-C8-N7-N6	-179,9632
H20-N1	1,0093	H20-N1-C2	128,7192	H20-N1-C2-C3	-179,9856
H18-C2	1,0777	H18-C2-N1	122,5068	H18-C2-N1-C5	-179,9963
H19--C3	1,0788	H19--C3-C2	127,6517	H19--C3-C2-N1	-180,0000
H17-C9	1,0825	H17-C9-C8	119,8246	H17-C9-C8-N7	-0,00000
H15-C10	1,0838	H15-C10-C9	120,9450	H15-C10-C9-C8	-180,0000
H16-C11	1,0861	H16-C11-C10	120,3326	H16-C11-C10-C9	-180,0000
H14-C13	1,0862	H14-C13-C8	119,0387	H14-C13-C8-N7	-0,00000

Çizelge 5.13 3'-PyaiH ligandının Gaussian programında DFT/ B3LYP metodu ve 6311G++/d,p temel seti ile MeOH fazında hesaplanan parametreleri (bağ açısı, bağ uzunluğu ve dihedral açısı)

Bağ uzunluğu (Å)		Bağ açısı (°)		Dihedral açısı (°)	
C 2-N1	1,3625				
C 3-C2	1,3846	C 3-C2-N1	105,7938		
N 4-C3	1,3629	N 4-C3-C2	110,2189	N 4-C3-C2-N1	-0,0247
C 5-N1	1,3677	C 5-N1-C2	107,2895	C 5-N1-C2-C3	0,0122
N 6-C5	1,3783	N 6-C5-N1	126,7466	N 6-C5-N1-C2	179,9944
N 7-N6	1,2620	N 7-N6-C5	114,9635	N 7-N6-C5-N1	0,0120
C 8-N7	1,4104	C 8-N7-N6	115,3554	C 8-N7-N6-C5	-179,9752
C 9-C8	1,4027	C 9-C8-N7	125,8832	C 9-C8-N7-N6	0,0097
C 10-C9	1,3865	C 10-C9-C8	118,1006	C 10-C9-C8-N7	-179,9919
C 11-C10	1,3978	C 11-C10-C9	119,1087	C 11-C10-C9-C8	0,0000
N 12-C11	1,3404	N 12-C11-C10	123,3240	N 12-C11-C10-C9	-0,0034
C 13-C8	1,4011	C 13-C8-N7	115,6018	C 13-C8-N7-N6	-179,9846
H20-N1	1,0265	H20-N1-C2	126,4422	H20-N1-C2-C3	-179,9842
H18-C2	1,0824	H18-C2-N1	122,2427	H18-C2-N1-C5	-179,9954
H19--C3	1,0825	H19--C3-C2	127,7332	H19--C3-C2-N1	180,0000
H17-C9	1,0856	H17-C9-C8	120,5412	H17-C9-C8-N7	0,0050
H15-C10	1,0869	H15-C10-C9	120,9619	H15-C10-C9-C8	180,0000
H16-C11	1,0890	H16-C11-C10	120,2756	H16-C11-C10-C9	-180,0000
H14-C13	1,0894	H14-C13-C8	119,1201	H14-C13-C8-N7	-0,00000

Çizelge 5.14 3'-PyaiH ligandının Gaussian programında DFT/ B3LYP metodu ve 6311G temel seti ile gaz fazında hesaplanan parametreleri (bağ açısı, bağ uzunluğu ve dihedral açısı)

Bağ uzunluğu (Å)		Bağ açısı (°)		Dihedral açısı (°)	
C 2-N1	1,3755				
C 3-C2	1,3871	C 3-C2-N1	105,6698		
N 4-C3	1,3801	N 4-C3-C2	110,5210	N 4-C3-C2-N1	-0,00000
C 5-N1	1,3829	C 5-N1-C2	107,4575	C 5-N1-C2-C3	0,0227
N 6-C5	1,3845	N 6-C5-N1	125,0165	N 6-C5-N1-C2	179,9868
N 7-N6	1,2886	N 7-N6-C5	114,2944	N 7-N6-C5-N1	-0,0154
C 8-N7	1,4183	C 8-N7-N6	115,4131	C 8-N7-N6-C5	179,9763
C 9-C8	1,4044	C 9-C8-N7	124,8985	C 9-C8-N7-N6	0,0104
C 10-C9	1,3909	C 10-C9-C8	118,3191	C 10-C9-C8-N7	179,9974
C 11-C10	1,3999	C 11-C10-C9	119,1561	C 11-C10-C9-C8	0,0000
N 12-C11	1,3524	N 12-C11-C10	122,9006	N 12-C11-C10-C9	-0,00000
C 13-C8	1,4011	C 13-C8-N7	116,1808	C 13-C8-N7-N6	-179,9915
H20-N1	1,0053	H20-N1-C2	129,0190	H20-N1-C2-C3	-179,9882
H18-C2	1,0742	H18-C2-N1	122,5966	H18-C2-N1-C5	-179,9814
H19--C3	1,0732	H19--C3-C2	128,3496	H19--C3-C2-N1	179,9903
H17-C9	1,0792	H17-C9-C8	119,3254	H17-C9-C8-N7	-0,00000
H15-C10	1,0809	H15-C10-C9	120,7914	H15-C10-C9-C8	-180,0000
H16-C11	1,0808	H16-C11-C10	121,2769	H16-C11-C10-C9	-180,0000
H14-C13	1,0806	H14-C13-C8	119,7486	H14-C13-C8-N7	0,0000

Çizelge 5.15 3'-PyaiH ligandının Gaussian programında DFT/ B3LYP metodu ve 6311G temel seti ile MeOH fazında hesaplanan parametreleri (bağ açısı, bağ uzunluğu ve dihedral açısı)

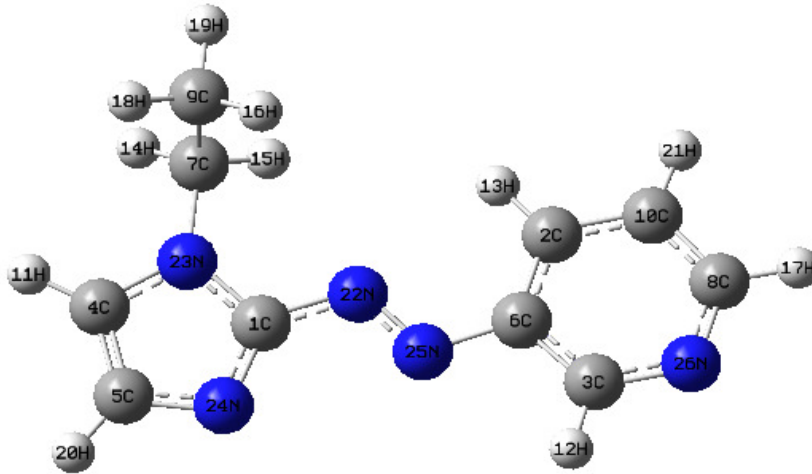
Bağ uzunluğu (Å)		Bağ açısı (°)		Dihedral açısı (°)	
C 2-N1	1,3719				
C 3-C2	1,3894	C 3-C2-N1	105,9886		
N 4-C3	1,3800	N 4-C3-C2	110,1109	N 4-C3-C2-N1	0,0117
C 5-N1	1,3788	C 5-N1-C2	107,6787	C 5-N1-C2-C3	-0,0151
N 6-C5	1,3815	N 6-C5-N1	127,0759	N 6-C5-N1-C2	-179,9917
N 7-N6	1,2885	N 7-N6-C5	115,6147	N 7-N6-C5-N1	0,0041
C 8-N7	1,4188	C 8-N7-N6	115,7231	C 8-N7-N6-C5	179,9860
C 9-C8	1,4048	C 9-C8-N7	125,4419	C 9-C8-N7-N6	0,0030
C 10-C9	1,3917	C 10-C9-C8	118,4446	C 10-C9-C8-N7	179,9862
C 11-C10	1,3992	C 11-C10-C9	119,2224	C 11-C10-C9-C8	-0,00000
N 12-C11	1,3563	N 12-C11-C10	122,7150	N 12-C11-C10-C9	0,0000
C 13-C8	1,4018	C 13-C8-N7	115,6420	C 13-C8-N7-N6	179,9902
H20-N1	1,0204	H20-N1-C2	126,5971	H20-N1-C2-C3	-179,9910
H18-C2	1,0780	H18-C2-N1	122,3256	H18-C2-N1-C5	179,9908
H19--C3	1,0766	H19--C3-C2	128,2629	H19--C3-C2-N1	-179,9967
H17-C9	1,0817	H17-C9-C8	120,0218	H17-C9-C8-N7	-0,0087
H15-C10	1,0832	H15-C10-C9	120,8108	H15-C10-C9-C8	-180,0000
H16-C11	1,0833	H16-C11-C10	121,1349	H16-C11-C10-C9	-180,0000
H14-C13	1,3719	H14-C13-C8	105,9886	H14-C13-C8-N7	0,0117

Çizelge 5.16 3'-PyaiH ligandına ait Mopac2009 programında gaz fazında hesaplanan parametreler (bağ açısı, bağ uzunluğu ve dihedral açısı)

Bağ uzunluğu (Å)		Bağ açısı (°)		Dihedral açısı (°)	
C 2-N1	1,3892				
C 3-C2	1,4071	C 3-C2-N1	106,3904		
N 4-C3	1,3835	N 4-C3-C2	110,5762	N 4-C3-C2-N1	-0,1415
C 5-N1	1,4251	C 5-N1-C2	106,8444	C 5-N1-C2-C3	0,0475
N 6-C5	1,4186	N 6-C5-N1	127,3323	N 6-C5-N1-C2	179,3389
N 7-N6	1,2575	N 7-N6-C5	117,4986	N 7-N6-C5-N1	1,9952
C 8-N7	1,4362	C 8-N7-N6	117,4063	C 8-N7-N6-C5	179,9973
C 9-C8	1,4076	C 9-C8-N7	126,2029	C 9-C8-N7-N6	3,1547
C 10-C9	1,3947	C 10-C9-C8	118,8138	C 10-C9-C8-N7	179,8036
C 11-C10	1,4048	C 11-C10-C9	118,9748	C 11-C10-C9-C8	0,0323
N 12-C11	1,3607	N 12-C11-C10	122,7972	N 12-C11-C10-C9	-0,0767
C 13-C8	1,4185	C 13-C8-N7	114,8832	C 13-C8-N7-N6	-177,0046
H20-N1	1,0061	H20-N1-C2	126,7080	H20-N1-C2-C3	-179,8866
H18-C2	1,0745	H18-C2-N1	123,9072	H18-C2-N1-C5	-179,8686
H19-C3	1,0782	H19--C3-C2	128,0352	H19--C3-C2-N1	179,8835
H17-C9	1,0946	H17-C9-C8	120,2125	H17-C9-C8-N7	-0,2817
H15-C10	1,0889	H15-C10-C9	120,5648	H15-C10-C9-C8	-179,9936
H16-C11	1,0973	H16-C11-C10	121,4047	H16-C11-C10-C9	179,9412
H14-C13	1,0981	H14-C13-C8	121,1635	H14-C13-C8-N7	0,1619

5.1.3 1-Ethyl-2-[(3'-pyridyl)azo]imidazole (3'-PyaiEt) nin Bağ uzunlukları, Bağ Açıları ve Dihedral Açıları

3'-PyaiEt ligandına (Şekil 5.12) ait bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıların hesaplama sonuçları aşağıda çizelgelerle (Çizelge 5.17, Çizelge 5.18, Çizelge 5.19, Çizelge 5.20, Çizelge 5.21, Çizelge 5.22, Çizelge 5.23 ve Çizelge 5.24) ve korelesyon grafikleriyle verilmiştir 3'-PyaiEt ligandının bağ uzunluğu ve bağ açılarının hesaplama sonuçları 3'-PyaiH nın literatürden alınan deneysel verileriyle karşılaştırmalı olarak Çizelge 5. 17 de, yöntemlerin % hataları Çizelge 5.18 de ve yönteme karşı deneysel veri korelasyon grafikleri Şekil 5.13, Şekil 5.14, Şekil 5.15 ve Şekil 5.16 da verilmiştir. Hesaplamalar Gaussian programında Ab initio ve Mopac2009 programında yarıdeneysel olarak yapılmıştır. Ab initio hesaplamalar, HF metodu 3-21G temel seti ve (DFT) B3LYP metodu ile temel set olarak LanL2DZ, 6311G ve 6311G++/d,p temel setleri kullanılarak sıvı ve gaz fazında yapılmıştır. Sıvı fazda çözücü olarak metil alkol seçilmiştir ve çözücü etkisi için CPCM modeli kullanılmıştır. Yarı deneysel hesaplamalarda PM6 yöntemi kullanılmıştır.



Şekil 5.12 3'-PyaiEt ligandının atom numaralandırılmış yapısı.

Çizelge 5.17 (3'-PyaiH) nin literatürden alınan deneysel ve (3'- PyaiEt) nin Gaussian programında hesaplanarak elde edilen teorik parametreleri (bağ uzunluğu ve bağ açısı)

Bağ uzunluğu (Å)	Deneysel	Gaussian					Mopac 2009
		HF	DFT				PM6
		321G	LanL2DZ/B3LYP		6311G++/d,p		
		Gaz fazı	Gaz fazı	MeOH fazı	Gaz fazı	MeOH fazı	
N7-N6	1,2682	1,2410	1,2942	1,2963	1,2595	1,2613	1,2554
N7-C8	1,423	1,4191	1,4269	1,4265	1,4107	1,4113	1,4370
N6-C5	1,396	1,3908	1,3891	1,3855	1,3809	1,3771	1,4227
N4-C5	1,317	1,3035	1,3533	1,3598	1,3267	1,3327	1,3680
N1-C5	1,348	1,3675	1,4014	1,3969	1,3818	1,3779	1,4212
N12-C13	1,333	1,3278	1,3545	1,3566	1,3334	1,3361	1,3527
N12-C11	1,322	1,3302	1,3580	1,3616	1,3361	1,3404	1,3609
Bağ açısı (°)							
N6-N7-C8	112,76	115,9001	114,5771	114,7394	114,7539	114,8034	117,2029
N7-N6-C5	113,48	117,1212	116,9451	117,1079	115,7393	116,0056	118,4436
N6-C5-N1	127,10	130,1599	131,3838	130,9198	130,7151	130,3742	132,2182
N6-C5-N4	121,16	111,6870	117,6739	118,3701	117,6492	118,1909	117,8267
N4-C5-N1	111,74	118,1530	110,9395	110,7065	111,6301	111,4296	109,9445

Çizelge 5.18 3'-PyaiEt molekülü için Gaussian programında hesaplanan teorik değerlerin % hatası

Bağ uzunluğu (Å)	Gaussian					Mopac2009
	HF	DFT/B3LYP				PM6
	321G	LanL2DZ		6311G++/d,p		
	% n	% o	% p	% r	% s	
N7-N6	2,1463	2,0525	2,2165	-0,6868	-0,5464	-1,0088
N7-C8	0,2748	0,2734	0,2467	-0,8672	-0,8208	0,9861
N6-C5	0,3711	-0,4936	-0,7507	-1,0824	-1,3532	1,9134
N4-C5	1,0273	2,7593	3,2513	0,7365	1,1921	3,8724
N1-C5	-1,4488	3,9636	3,6261	2,5037	2,2174	5,4333
N12-C13	0,3938	1,6144	1,7704	0,0330	0,2326	1,4793
N12-C11	-0,6180	2,7194	2,9970	1,0696	1,3896	2,9406
Bağ açısı (°)						
N6-N7-C8	-2,7848	1,6115	1,7554	1,7683	1,8122	3,9402
N7-N6-C5	-3,2087	3,0535	3,1970	1,9909	2,2256	4,3740
N6-C5-N1	-2,4075	3,3704	3,0054	2,8443	2,5760	4,0269
N6-C5-N4	7,8186	-2,8772	-2,3026	-2,8977	-2,4506	-2,7512
N4-C5-N1	-5,7392	-0,7164	-0,9250	-0,0983	-0,2778	-1,6068

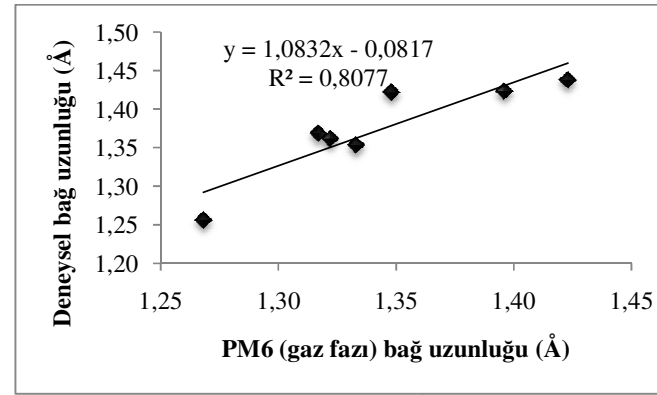
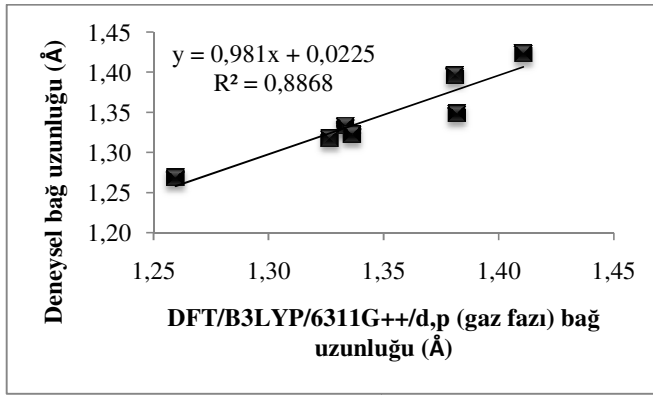
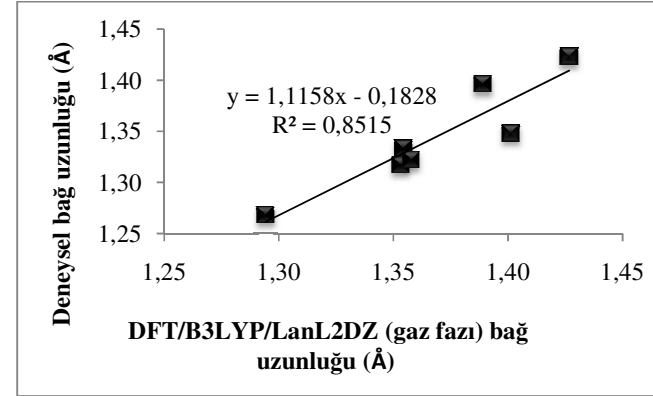
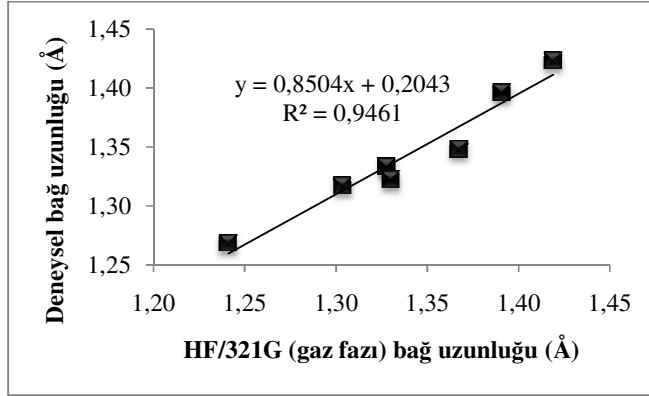
$$n) \% n = \frac{(HF\backslash 321G - Deneysel)}{Deneysel} \times 100 \quad o) \% o = \frac{(DFT\backslash B3LYP\backslash LanL2DZ_{(Gaz\ fazı)} - Deneysel)}{Deneysel} \times 100$$

$$p) \% p = \frac{(DFT\backslash B3LYP\backslash LanL2DZ_{(Metil\ alkol\ fazı)} - Deneysel)}{Deneysel} \times 100$$

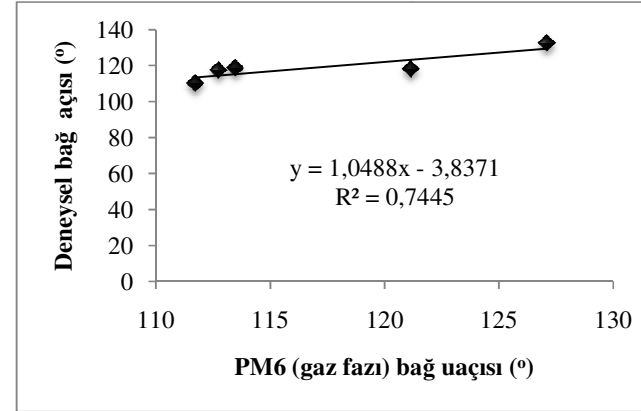
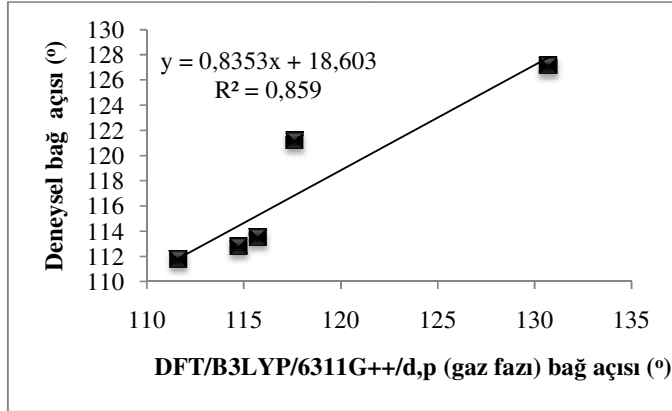
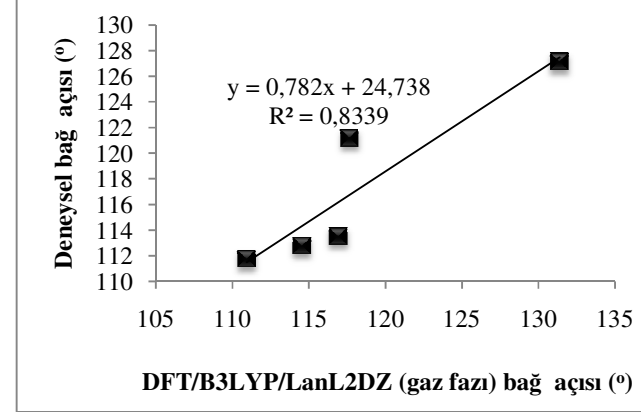
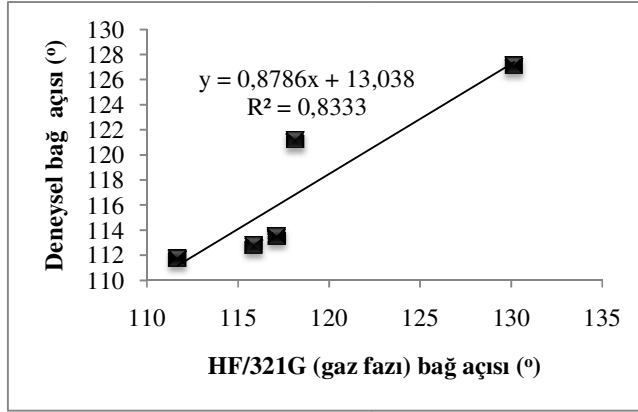
$$r) \% r = \frac{(DFT\backslash 6311G++\backslash B3LYP\backslash d,p_{(Gaz\ fazı)} - Deneysel)}{Deneysel} \times 100$$

$$s) \% s = \frac{(DFT\backslash 6311G++\backslash B3LYP\backslash d,p_{(Metil\ alkol\ fazı)} - Deneysel)}{Deneysel} \times 100$$

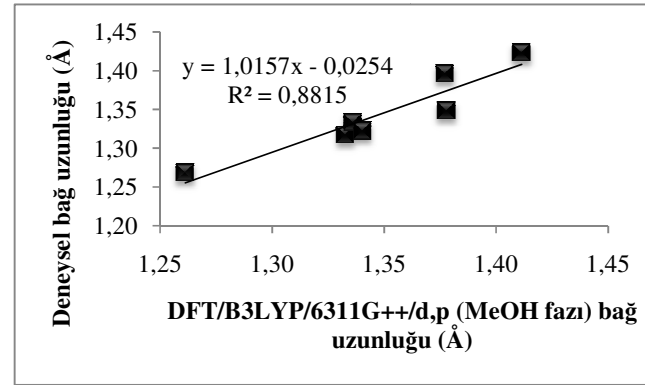
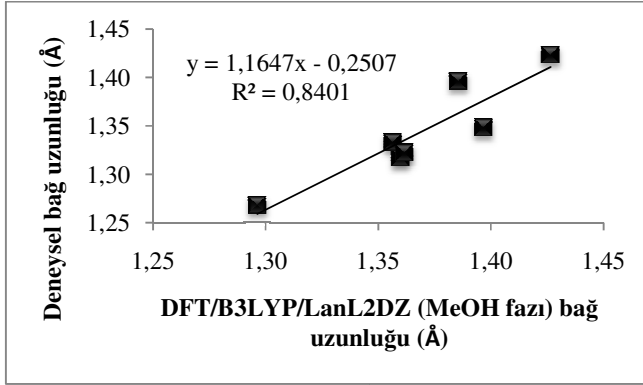
$$t) \% t = \frac{(PM6_{(Gaz\ fazı)} - Deneysel)}{Deneysel} \times 100$$



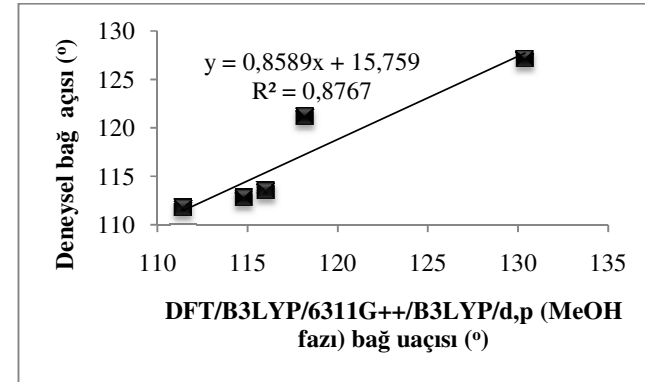
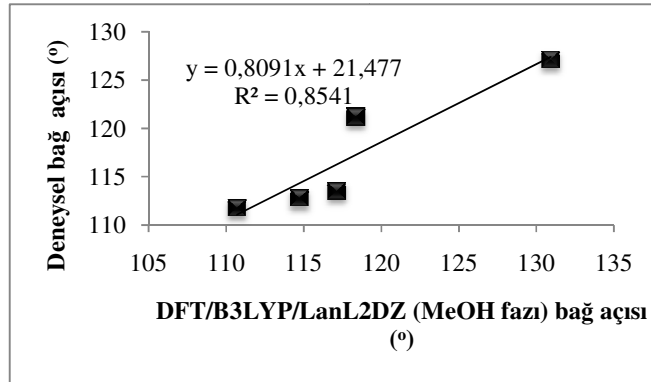
Şekil 5.13 3'-PyaiEt nin Gaussian ve Mopac2009 programıyla gaz fazında teorik olarak hesaplanan bağ uzunluğuna karşı literatürden alınan deneysel bağ uzunluğu korelasyon grafikleri.



Şekil 5.14 3'-PyaiEt nin Gaussian ve Mopac2009 programıyla gaz fazında teorik olarak hesaplanan bağ açısına karşı literatürden alınan deneysel bağ açısı korelasyon grafikleri.



Şekil 5.15 3'-PyaiEt nin Gaussian programıyla metil alkol fazında teorik olarak hesaplanan bağ uzunluğuna karşı literatürden alınan deneysel bağ uzunluğu korelasyon grafikleri.



Şekil 5.16 3'-PyaiEt nin Gaussian programıyla gaz fazında teorik olarak hesaplanan bağ açısına karşı literatürden alınan deneysel bağ açısı korelasyon grafikleri.

Çizelge 5.19 3'-PyaiEt ligandının Gaussian programında HF (Hartree-Fock) metodu ve 321G temel seti ile hesaplanan parametreleri (bağ açısı, bağ uzunluğu ve dihedral açı)

Bağ uzunluğu (Å)		Bağ açısı (°)		Dihedral açı (°)	
C1-N24	1,3035	N23-C1-N24	111,6870	C4-N23-C1-N24	0,2688
N23-C1	1,3675				
C4-N23	1,3740	C4-N23-C1	106,3318	C5-N24-C1-N23	-0,1795
C5-N24	1,3792	C5-N24-C1	106,0038	C7-N23-C1-N24	2,8517
C7-N23	1,4666	C7-N23-C1	126,5853	C9-C7-N23-C1	-82,6609
C9-C7	1,5356	C9-C7-N23	111,3750	N22-C1-N24-C5	179,9153
N22-C1	1,3908	N22-C1-N24	130,1599	N25-N22-C1-N24	-0,4414
N25-N22	1,2410	N25-N22-C1	117,1212	C6-N25-N22-C1	179,9627
C6-N25	1,4191	C6-N25-N22	115,9001	C3-C6-N25-N22	179,9519
C3-C6	1,3829	C3-C6-N25	116,1889	N26-C3-C6-N25	-179,9944
N26-C3	1,3278	N26-C3-C6	122,4678	C8-N26-C3-C6	0,0000
C8-N26	1,3302	C8-N26-C3	118,8368	C10-C8-N26-C3	0,0000
C10-C8	1,3852	C10-C8-N26	122,5161	C2-C6-N25N22	-0,0464
C2-C6	1,3861	C2-C6-N25	125,1216	H11-C4-N23-C1	-179,8655
H11-C4	1,0633	H11-C4-N23	122,0902	H20-C5-N24-C1	179,8485
H20-C5	1,0621	H20-C5-N24	121,7497	H14-C7-N23-C1	155,8465
H14-C7	1,0807	H14-C7-N23	107,4940	H15-C7-N23-C1	38,7438
H15-C7	1,0782	H15-C7-N23	107,9806	H16-C9-C7-N23	61,6140
H16-C9	1,0821	H16-C9-C7	109,8018	H18-C9-C7-N23	-58,3643
H18-C9	1,0827	H18-C9-C7	110,4492	H19-C9-C7-N23	-178,5752
H19-C9	1,0841	H19-C9-C7	110,1254	H12-C3-C6-N25	0,0100
H12-C3	1,0692	H12-C3-C6	119,2453	H17-C8-N26-C3	-179,9967
H17-C8	1,0700	H17-C8-N26	116,7029	H21-C10-C8-N26	-179,9944
H21-C10	1,0701	H21-C10-C8	120,3180	H13-C2-C6-N25	-0,0055
H13-C2	1,0686	H13-C2-C6	119,4267		

Çizelge 5.20 3'-PyaiEt ligandının DFT/ B3LYP metodu ve LanL2DZ temel seti ile gaz fazında hesaplanan parametreleri (bağ açısı, bağ uzunluğu ve dihedral açısı)

Bağ uzunluğu (Å)		Bağ açısı (°)		Dihedral açısı (°)	
C1-N24	1,3533				
N23-C1	1,4014	N23-C1-N24	110,9395		
C4-N23	1,3803	C4-N23-C1	106,7870	C4-N23-C1-N24	0,4595
C5-N24	1,3789	C5-N24-C1	105,6118	C5-N24-C1-N23	-0,2902
C7-N23	1,4762	C7-N23-C1	126,5400	C7-N23-C1-N24	177,62183
C9-C7	1,5408	C9-C7-N23	112,4276	C9-C7-N23-C1	-89,2152
N22-C1	1,3891	N22-C1-N24	131,3838	N22-C1-N24-C5	-179,6601
N25-N22	1,2942	N25-N22-C1	116,9451	N25-N22-C1-N24	-2,1399
C6-N25	1,4269	C6-N25-N22	114,5771	C6-N25-N22-C1	179,6319
C3-C6	1,4147	C3-C6-N25	115,2631	C3-C6-N25-N22	179,4235
N26-C3	1,3545	N26-C3-C6	123,2136	N26-C3-C6-N25	-179,9437
C8-N26	1,3580	C8-N26-C3	117,7333	C8-N26-C3-C6	-0,0204
C10-C8	1,4123	C10-C8-N26	123,0650	C10-C8-N26-C3	-0,0269
C2-C6	1,4164	C2-C6-N25	126,2223	C2-C6-N25N22	-0,5911
H11-C4	1,0789	H11-C4-N23	122,5157	H11-C4-N23-C1	179,9824
H20-C5	1,0793	H20-C5-N24	121,5268	H20-C5-N24-C1	179,7249
H14-C7	1,0963	H14-C7-N23	107,8166	H14-C7-N23-C1	148,5718
H15-C7	1,0930	H15-C7-N23	107,3749	H15-C7-N23-C1	32,0434
H16-C9	1,0956	H16-C9-C7	110,5996	H16-C9-C7-N23	61,0427
H18-C9	1,0966	H18-C9-C7	111,3265	H18-C9-C7-N23	-59,5648
H19-C9	1,0974	H19-C9-C7	109,8366	H19-C9-C7-N23	-179,4266
H12-C3	1,0863	H12-C3-C6	119,2423	H12-C3-C6-N25	0,0567
H17-C8	1,0871	H17-C8-N26	116,0358	H17-C8-N26-C3	-179,9955
H21-C10	1,0863	H21-C10-C8	119,8741	H21-C10-C8-N26	-179,9432
H13-C2	1,0852	H13-C2-C6	119,6663	H13-C2-C6-N25	-0,0700

Çizelge 5.21 3'-PyaiEt ligandının DFT/ B3LYP metodu ve LanL2DZ temel seti ile MeOH fazında hesaplanan parametreleri (bağ açısı, bağ uzunluğu ve dihedral açısı)

Bağ uzunluğu (Å)		Bağ açısı (°)		Dihedral açısı (°)	
C1-N24	1,3598	N23-C1-N24	110,7065	C4-N23-C1-N24	0,4085
N23-C1	1,3969				
C4-N23	1,3768	C4-N23-C1	107,1251	C5-N24-C1-N23	-0,2260
C5-N24	1,3807	C5-N24-C1	105,6505	C7-N23-C1-N24	177,6099
C7-N23	1,4815	C7-N23-C1	126,6649	C9-C7-N23-C1	-89,1469
C9-C7	1,5400	C9-C7-N23	112,1679	N22-C1-N24-C5	-179,5070
N22-C1	1,3855	N22-C1-N24	130,9198	N25-N22-C1-N24	-2,8261
N25-N22	1,2963	N25-N22-C1	117,1079	C6-N25-N22-C1	179,6098
C6-N25	1,4265	C6-N25-N22	114,7394	C3-C6-N25-N22	178,8221
C3-C6	1,4142	C3-C6-N25	115,3784	N26-C3-C6-N25	-179,9145
N26-C3	1,3566	N26-C3-C6	123,0111	C8-N26-C3-C6	-0,0138
C8-N26	1,3616	C8-N26-C3	117,9632	C10-C8-N26-C3	-0,0844
C10-C8	1,4116	C10-C8-N26	122,7881	C2-C6-N25N22	-1,2279
C2-C6	1,4170	C2-C6-N25	126,0166	H11-C4-N23-C1	179,9714
H11-C4	1,0832	H11-C4-N23	122,5686	H20-C5-N24-C1	179,6965
H20-C5	1,0828	H20-C5-N24	122,5686	H14-C7-N23-C1	149,0309
H14-C7	1,0959	H14-C7-N23	107,4238	H15-C7-N23-C1	32,4459
H15-C7	1,0932	H15-C7-N23	107,5939	H16-C9-C7-N23	60,8252
H16-C9	1,0962	H16-C9-C7	110,9316	H18-C9-C7-N23	-60,2887
H18-C9	1,0967	H18-C9-C7	111,2464	H19-C9-C7-N23	-179,7800
H19-C9	1,0971	H19-C9-C7	109,3794	H12-C3-C6-N25	0,0584
H12-C3	1,0901	H12-C3-C6	119,5894	H17-C8-N26-C3	179,9966
H17-C8	1,0896	H17-C8-N26	116,4058	H21-C10-C8-N26	-179,8755
H21-C10	1,0887	H21-C10-C8	119,8217	H13-C2-C6-N25	-0,2637
H13-C2	1,0862	H13-C2-C6	120,2998		

Çizelge 5.22 3'-PyaiEt ligandının DFT/ B3LYP metodu ve 6311G++/d,p temel seti ile gaz fazında hesaplanan parametreleri (bağ açısı, bağ uzunluğu ve dihedral açısı)

Bağ uzunluğu (Å)		Bağ açısı (°)		Dihedral açısı (°)	
C1-N24	1,3267	N23-C1-N24	111,6301	C4-N23-C1-N24	0,5741
N23-C1	1,3818			C5-N24-C1-N23	-0,3806
C4-N23	1,3653	C4-N23-C1	106,2733	C7-N23-C1-N24	177,2703
C5-N24	1,3560	C5-N24-C1	105,3776	C9-C7-N23-C1	-88,4533
C7-N23	1,4662	C7-N23-C1	127,3244	N22-C1-N24-C5	179,4835
C9-C7	1,5285	C9-C7-N23	112,8772	N25-N22-C1-N24	-3,4185
N22-C1	1,3809	N22-C1-N24	130,7151	C6-N25-N22-C1	179,2770
N25-N22	1,2595	N25-N22-C1	115,7393	C3-C6-N25-N22	177,8217
C6-N25	1,4107	C6-N25-N22	114,7539	N26-C3-C6-N25	-179,9229
C3-C6	1,4020	C3-C6-N25	115,5066	C8-N26-C3-C6	-0,1359
N26-C3	1,3334	N26-C3-C6	123,7032	C10-C8-N26-C3	-0,0276
C8-N26	1,3361	C8-N26-C3	117,3501	C2-C6-N25N22	-2,3724
C10-C8	1,3982	C10-C8-N26	123,5213	H11-C4-N23-C1	179,9779
C2-C6	1,4017	C2-C6-N25	126,2255	H20-C5-N24-C1	179,5883
H11-C4	1,0780	H11-C4-N23	122,0786	H14-C7-N23-C1	149,1920
H20-C5	1,0795	H20-C5-N24	121,7119	H15-C7-N23-C1	33,5855
H14-C7	1,0923	H14-C7-N23	107,0993	H16-C9-C7-N23	61,1956
H15-C7	1,0892	H15-C7-N23	107,1721	H18-C9-C7-N23	-59,5000
H16-C9	1,0918	H16-C9-C7	110,7328	H19-C9-C7-N23	-179,2495
H18-C9	1,0926	H18-C9-C7	111,3042	H12-C3-C6-N25	0,0115
H19-C9	1,0933	H19-C9-C7	109,7980	H17-C8-N26-C3	-179,9209
H12-C3	1,0857	H12-C3-C6	118,7207	H21-C10-C8-N26	-179,8198
H17-C8	1,0863	H17-C8-N26	116,1618	H13-C2-C6-N25	-0,1027
H21-C10	1,0840	H21-C10-C8	120,0071		
H13-C2	1,0823	H13-C2-C6	119,9362		

Çizelge 5.23 3'-PyaiEt ligandının DFT/ B3LYP metodu ve 6311G++/d,p temel seti ile MeOH fazında hesaplanan parametreleri (bağ açısı, bağ uzunluğu ve dihedral açısı)

Bağ uzunluğu (Å)		Bağ açısı (°)		Dihedral açısı (°)	
C1-N24	1,3327				
N23-C1	1,3779	N23-C1-N24	111,4296		
C4-N23	1,3619	C4-N23-C1	106,6081	C4-N23-C1-N24	0,5310
C5-N24	1,3593	C5-N24-C1	105,3620	C5-N24-C1-N23	179,6478
C7-N23	1,4709	C7-N23-C1	127,3834	C7-N23-C1-N24	177,3681
C9-C7	1,5278	C9-C7-N23	112,5807	C9-C7-N23-C1	-88,1514
N22-C1	1,3771	N22-C1-N24	130,3742	N22-C1-N24-C5	0,6517
N25-N22	1,2613	N25-N22-C1	116,0056	N25-N22-C1-N24	-3,6557
C6-N25	1,4113	C6-N25-N22	114,8034	C6-N25-N22-C1	179,1884
C3-C6	1,4015	C3-C6-N25	115,5213	C3-C6-N25-N22	177,2835
N26-C3	1,3361	N26-C3-C6	123,4969	N26-C3-C6-N25	-179,8715
C8-N26	1,3404	C8-N26-C3	117,5284	C8-N26-C3-C6	-0,1154
C10-C8	1,3978	C10-C8-N26	123,2745	C10-C8-N26-C3	-0,0880
C2-C6	1,4027	C2-C6-N25	126,0754	C2-C6-N25N22	-2,8973
H11-C4	1,0830	H11-C4-N23	122,0933	H11-C4-N23-C1	179,9734
H20-C5	1,0834	H20-C5-N24	122,0284	H20-C5-N24-C1	179,6021
H14-C7	1,0922	H14-C7-N23	106,7686	H14-C7-N23-C1	149,8559
H15-C7	1,0895	H15-C7-N23	107,3468	H15-C7-N23-C1	34,1450
H16-C9	1,0924	H16-C9-C7	111,0007	H16-C9-C7-N23	-124,8403
H18-C9	1,4093	H18-C9-C7	111,2199	H18-C9-C7-N23	-59,7537
H19-C9	1,0931	H19-C9-C7	109,3824	H19-C9-C7-N23	-179,1983
H12-C3	1,0897	H12-C3-C6	119,0941	H12-C3-C6-N25	0,0271
H17-C8	1,0892	H17-C8-N26	116,4504	H17-C8-N26-C3	-179,9381
H21-C10	1,0872	H21-C10-C8	119,9354	H21-C10-C8-N26	-179,7638
H13-C2	1,0838	H13-C2-C6	120,5353	H13-C2-C6-N25	-0,3578

Çizelge 5.24 3'-PyaiEt ligandına ait Mopac2009 programında gaz fazında hesaplanan parametreler (bağ açısı, bağ uzunluğu ve dihedral açısı)

Bağ uzunluğu (Å)		Bağ açısı (°)		Dihedral açısı (°)	
C1-N24	1,3680				
N23-C1	1,4213	N23-C1-N24	109,9472		
C4-N23	1,3922	C4-N23-C1	106,7188	C4-N23-C1-N24	1,0774
C5-N24	1,3824	C5-N24-C1	106,4022	C5-N24-C1-N23	-0,7285
C7-N23	1,4772	C7-N23-C1	127,4272	C7-N23-C1-N24	177,1996
C9-C7	1,5255	C9-C7-N23	111,1162	C9-C7-N23-C1	-93,5109
N22-C1	1,4227	N22-C1-N24	132,2178	N22-C1-N24-C5	-179,4902
N25-N22	1,2554	N25-N22-C1	118,4454	N25-N22-C1-N24	-0,9768
C6-N25	1,4370	C6-N25-N22	117,2057	C6-N25-N22-C1	-179,7278
C3-C6	1,4199	C3-C6-N25	114,3851	C3-C6-N25-N22	-168,8294
N26-C3	1,3527	N26-C3-C6	122,0102	N26-C3-C6-N25	-178,6798
C8-N26	1,3609	C8-N26-C3	118,4704	C8-N26-C3-C6	0,3397
C10-C8	1,4043	C10-C8-N26	122,8126	C10-C8-N26-C3	-0,1257
C2-C6	1,4063	C2-C6-N25	126,6884	C2-C6-N25N22	12,9555
H11-C4	1,0730	H11-C4-N23	123,7136	H11-C4-N23-C1	179,4535
H20-C5	1,0775	H20-C5-N24	121,5836	H20-C5-N24-C1	179,9762
H14-C7	1,1145	H14-C7-N23	108,8640	H14-C7-N23-C1	144,2011
H15-C7	1,1176	H15-C7-N23	108,6725	H15-C7-N23-C1	28,0722
H16-C9	1,0994	H16-C9-C7	111,5476	H16-C9-C7-N23	60,4449
H18-C9	1,0976	H18-C9-C7	112,1454	H18-C9-C7-N23	-59,4370
H19-C9	1,0968	H19-C9-C7	111,0008	H19-C9-C7-N23	-179,8178
H12-C3	1,1003	H12-C3-C6	120,9131	H12-C3-C6-N25	1,4188
H17-C8	1,0971	H17-C8-N26	115,7736	H17-C8-N26-C3	179,8131
H21-C10	1,0879	H21-C10-C8	120,4360	H21-C10-C8-N26	179,8669
H13-C2	1,0916	H13-C2-C6	120,2669	H13-C2-C6-N25	-1,6337

5.2 (3'-PyaiH) ve (3'-PyaiEt) Ligandlarına Ait Atomik Yükler

Gaussian programında ab initio metotlarla ve Mopac2009 programında yarıdeneyssel PM6 yöntemiyle bulunan atomik yükler ve yüklerin küçükten büyüğe doğru sıralamaları aşağıda çizelgelerle (Çizelge 5.25, Çizelge 5.26, Çizelge 5.27, Çizelge 5.28 ve Çizelge 5.29) verilmiştir.

Çizelge 5.25 3'-PyaiH ligandına ait Gaussian programında ve Mopac2009 programında hesaplanan atomik yükler

Atom	HF/321G	DFT/B3LYP/LanL2DZ		DFT/6311G++/B3LYP/d,p		DFT/6311G		Mopac2009/ PM6	
	Gaz fazı	Gaz fazı	MeOH fazı	Gaz fazı	MeOH fazı	Gaz fazı	MeOH fazı	Gaz fazı	MeOH fazı
1N	-0,9148	-0,3501	-0,3551	-0,1787	-0,1946	-0,6840	-0,6871	-0,2070	-0,1587
2C	0,0701	-0,1686	-0,1805	-0,1481	-0,1332	0,1190	0,1061	-0,1626	-0,1281
3C	-0,0764	-0,2637	-0,2933	0,0375	-0,0753	-0,1343	-0,1600	-0,1046	-0,1209
4N	-0,6242	-0,0542	-0,1581	-0,1357	-0,2657	-0,3135	-0,4089	-0,2345	-0,3536
5C	0,9961	-0,0053	0,0022	-0,1531	-0,0500	0,4675	0,4745	0,1387	0,1264
6N	-0,3676	-0,0082	-0,0429	-0,0956	-0,0970	-0,1565	-0,1841	-0,0713	-0,1232
7N	-0,4248	-0,1365	-0,1331	0,1028	0,0088	-0,3069	-0,3047	-0,1596	-0,1279
8C	0,1429	0,1770	0,1824	-0,5965	-0,5421	-0,0166	-0,0094	-0,0411	-0,0692
9C	-0,1285	-0,2168	-0,2361	0,4906	0,4882	0,0222	0,0089	-0,0594	-0,0388
10C	-0,3431	-0,1586	-0,1837	-0,3085	-0,3433	-0,2045	-0,2270	-0,2537	-0,2537
11C	0,1378	-0,3081	-0,3263	-0,4055	-0,4394	0,0061	-0,0042	0,0472	0,0726
12N	-0,6846	-0,0148	-0,0891	-0,0713	-0,1815	-0,3350	-0,4051	-0,3015	-0,3830
13C	0,1777	-0,3835	-0,4043	-0,0423	-0,0942	0,0377	0,0238	0,0477	0,0703
14H	0,2758	0,2516	0,2910	0,2056	0,2591	0,1815	0,2138	0,1823	0,1950
15H	0,2594	0,2320	0,2826	0,1934	0,2578	0,1701	0,2111	0,1746	0,1945
16H	0,2660	0,2424	0,2842	0,1806	0,2376	0,1808	0,2172	0,1701	0,1863
17H	0,3046	0,2879	0,3086	0,2468	0,2700	0,2040	0,2148	0,1810	0,1870
18H	0,2758	0,2673	0,3214	0,1636	0,2422	0,2082	0,2566	0,1844	0,2078
19H	0,2570	0,2587	0,2991	0,1880	0,2438	0,1910	0,2271	0,1867	0,1984
20H	0,4010	0,3512	0,4310	0,3266	0,4087	0,3633	0,4365	0,2825	0,3190

Çizelge 5.26 3'-PyaiH ligandına ait atomik yüklerin küçükten büyüğe sıralaması

HF/321G		DFT/B3LYP LanL2DZ				DFT/ B3LYP 6311G++/d,p			
Gaz fazı		Gaz fazı		MeOH fazı		Gaz fazı		MeOH fazı	
1N	-0,9148	13C	-0,3835	13C	-0,4043	8C	-0,5965	8C	-0,5421
12N	-0,6846	1N	-0,3501	1N	-0,3551	11C	-0,4055	11C	-0,4394
4N	-0,6242	11C	-0,3081	11C	-0,3263	10C	-0,3085	10C	-0,3433
7N	-0,4248	3C	-0,2637	3C	-0,2933	1N	-0,1787	4N	-0,2657
6N	-0,3676	9C	-0,2168	9C	-0,2361	5C	-0,1531	1N	-0,1946
10C	-0,3431	2C	-0,1686	10C	-0,1837	2C	-0,1481	12N	-0,1815
9C	-0,1285	10C	-0,1586	2C	-0,1805	4N	-0,1357	2C	-0,1332
3C	-0,0764	7N	-0,1365	4N	-0,1581	6N	-0,0956	6N	-0,0970
2C	0,0701	4N	-0,0542	7N	-0,1331	12N	-0,0713	13C	-0,0942
11C	0,1378	12N	-0,0148	12N	-0,0891	13C	-0,0423	3C	-0,0753
8C	0,1429	6N	-0,0082	6N	-0,0429	3C	0,0375	5C	-0,0500
13C	0,1777	5C	-0,0053	5C	0,0022	7N	0,1028	7N	0,0088
19H	0,2570	8C	0,1770	8C	0,1824	18H	0,1636	16H	0,2376
15H	0,2594	15H	0,2320	15H	0,2826	16H	0,1806	18H	0,2422
16H	0,2660	16H	0,2424	16H	0,2842	19H	0,1880	19H	0,2438
18H	0,2758	14H	0,2516	14H	0,2910	15H	0,1934	15H	0,2578
14H	0,2758	19H	0,2587	19H	0,2991	14H	0,2056	14H	0,2591
17H	0,3046	18H	0,2673	17H	0,3086	17H	0,2468	17H	0,2700
20H	0,4010	17H	0,2879	18H	0,3214	20H	0,3266	20H	0,4087
5C	0,9961	20H	0,3512	20H	0,4310	9C	0,4906	9C	0,4882

Çizelge 5.27 3'-PyaiH ligandına ait atomik yüklerin küçükten büyüğe sıralaması

DFT/6311G				Mopac2009/PM6			
Gaz fazı		MeOH fazı		Gaz fazı		MeOH fazı	
1N	-0,6840	1N	-0,6871	12N	-0,3015	12N	-0,3830
12N	-0,3350	4N	-0,4089	10C	-0,2537	4N	-0,3536
4N	-0,3135	12N	-0,4051	4N	-0,2345	10C	-0,2537
7N	-0,3069	7N	-0,3047	1N	-0,2070	1N	-0,1587
10C	-0,2045	10C	-0,2270	2C	-0,1626	2C	-0,1281
6N	-0,1565	6N	-0,1841	7N	-0,1596	7N	-0,1279
3C	-0,1343	3C	-0,1600	3C	-0,1046	6N	-0,1232
8C	-0,0166	8C	-0,0094	6N	-0,0713	3C	-0,1209
11C	0,0061	11C	-0,0042	9C	-0,0594	8C	-0,0692
9C	0,0222	9C	0,0089	8C	-0,0411	9C	-0,0388
13C	0,0377	13C	0,0238	11C	0,0472	13C	0,0703
2C	0,1190	2C	0,1061	13C	0,0477	11C	0,0726
15H	0,1701	15H	0,2111	5C	0,1387	5C	0,1264
16H	0,1808	14H	0,2138	16H	0,1701	16H	0,1863
14H	0,1815	17H	0,2148	15H	0,1746	17H	0,1870
19H	0,1910	16H	0,2172	17H	0,1810	15H	0,1945
17H	0,2040	19H	0,2271	14H	0,1823	14H	0,1950
18H	0,2082	18H	0,2566	18H	0,1844	19H	0,1984
20H	0,3633	20H	0,4365	19H	0,1867	18H	0,2078
5C	0,4675	5C	0,4745	20H	0,2825	20H	0,3190

Çizelge 5.28 3'-PyaiEt ligandına ait atomik yükler

Atom	HF 321G	DFT/B3LYP LanL2DZ		DFT/ B3LYP 6311G++/d,p		Mopac2009 PM6	
	Gaz fazı	Gaz fazı	MeOH fazı	Gaz fazı	MeOH da fazı	Gaz fazı	MeOH fazı
1C	1,0326	0,0446	0,0461	-0,2970	-0,2233	0,1443	0,1284
2C	-0,1271	-0,2167	-0,2238	0,3953	0,4974	-0,0662	-0,0428
3C	0,1802	-0,3768	-0,4061	-0,1566	-0,2592	0,0616	0,0641
4C	0,0719	-0,1837	-0,1867	-0,1066	-0,0863	-0,1845	-0,1531
5C	-0,0689	-0,2881	-0,3148	0,0468	-0,0556	-0,1015	-0,1141
6C	0,1266	0,1515	0,1666	-0,3546	-0,3554	-0,0571	-0,0654
7C	-0,1649	-0,3015	-0,3057	-0,2549	-0,2547	-0,0763	-0,0898
8C	0,1391	-0,3095	-0,3278	-0,4179	-0,4411	0,0469	0,0665
9C	-0,5923	-0,6098	-0,6178	-0,4390	-0,4714	-0,4923	-0,4998
10C	-0,3447	-0,1616	-0,1850	-0,2594	-0,3180	-0,2591	-0,2510
11H	0,2667	0,2613	0,3210	0,1672	0,2552	0,1820	0,2069
12H	0,2934	0,2654	0,2901	0,2203	0,2524	0,1911	0,1954
13H	0,2832	0,2633	0,2949	0,1656	0,2274	0,1673	0,1840
14H	0,2326	0,2024	0,2341	0,1650	0,2018	0,1438	0,1689
15H	0,2563	0,2318	0,2390	0,1959	0,2084	0,1629	0,1742
16H	0,2291	0,2283	0,2215	0,1672	0,1658	0,1725	0,1731
17H	0,2643	0,2401	0,2833	0,1766	0,2362	0,1686	0,1858
18H	0,2175	0,2099	0,2176	0,1549	0,1645	0,1651	0,1710
19H	0,2041	0,2063	0,2203	0,1373	0,1533	0,1625	0,1767
20H	0,2520	0,2543	0,2965	0,1822	0,2453	0,1833	0,1958
21H	0,2542	0,2272	0,2818	0,1946	0,2621	0,1709	0,1931
22N	-0,4363	-0,0959	-0,0725	-0,0999	-0,1014	-0,1475	-0,1188
23N	-0,9212	-0,1388	-0,1302	0,1442	0,1597	-0,0985	-0,0612
24N	-0,6249	-0,0436	-0,1460	-0,0972	-0,2497	-0,2661	-0,3822
25N	-0,3388	-0,0456	-0,1066	0,0423	-0,0317	-0,0704	-0,1240
26N	-0,6849	-0,0148	-0,0897	-0,0719	-0,1819	-0,3033	-0,3818

Çizelge 5.29 3'-PyaiEt ligandına ait atomik yüklerin küçükten büyüğe sıralaması

HF 321G		DFT/B3LYP LanL2DZ				DFT/ B3LYP 6311G++/d,p				Mopac2009 PM6			
Gaz fazı		Gaz fazı		MeOH fazı		Gaz fazı		MeOH fazı		Gaz fazı		MeOH fazı	
23N	-0,9212	9C	-0,6098	9C	-0,6178	9C	-0,4390	9C	-0,4714	9C	-0,4923	9C	-0,4998
26N	-0,6849	3C	-0,3768	3C	-0,4061	8C	-0,4179	8C	-0,4411	26N	-0,3033	24N	-0,3822
24N	-0,6249	8C	-0,3095	8C	-0,3278	6C	-0,3546	6C	-0,3554	24N	-0,2661	26N	-0,3818
9C	-0,5923	7C	-0,3015	5C	-0,3148	1C	-0,2970	10C	-0,3180	10C	-0,2591	10C	-0,2510
22N	-0,4363	5C	-0,2881	7C	-0,3057	10C	-0,2594	3C	-0,2592	4C	-0,1845	4C	-0,1531
10C	-0,3447	2C	-0,2167	2C	-0,2238	7C	-0,2549	7C	-0,2547	22N	-0,1475	25N	-0,1240
25N	-0,3388	4C	-0,1837	4C	-0,1867	3C	-0,1566	24N	-0,2497	5C	-0,1015	22N	-0,1188
7C	-0,1649	10C	-0,1616	10C	-0,1850	4C	-0,1066	1C	-0,2233	23N	-0,0985	5C	-0,1141
2C	-0,1271	23N	-0,1388	24N	-0,1460	22N	-0,0999	26N	-0,1819	7C	-0,0763	7C	-0,0898
5C	-0,0689	22N	-0,0959	23N	-0,1302	24N	-0,0972	22N	-0,1014	25N	-0,0704	6C	-0,0654
4C	0,0719	25N	-0,0456	25N	-0,1066	26N	-0,0719	4C	-0,0863	2C	-0,0662	23N	-0,0612
6C	0,1266	24N	-0,0436	26N	-0,0897	25N	0,0423	5C	-0,0556	6C	-0,0571	2C	-0,0428
8C	0,1391	26N	-0,0148	22N	-0,0725	5C	0,0468	25N	-0,0317	8C	0,0469	3C	0,0641
3C	0,1802	1C	0,0446	1C	0,0461	19H	0,1373	19H	0,1533	3C	0,0616	8C	0,0665
19H	0,2041	6C	0,1515	6C	0,1666	23N	0,1442	23N	0,1597	14H	0,1438	1C	0,1284
18H	0,2175	14H	0,2024	18H	0,2176	18H	0,1549	18H	0,1645	1C	0,1443	14H	0,1689
16H	0,2291	19H	0,2063	19H	0,2203	14H	0,1650	16H	0,1658	19H	0,1625	18H	0,1710
14H	0,2326	18H	0,2099	16H	0,2215	13H	0,1656	14H	0,2018	15H	0,1629	16H	0,1731
20H	0,2520	21H	0,2272	14H	0,2341	11H	0,1672	15H	0,2084	18H	0,1651	15H	0,1742
21H	0,2542	16H	0,2283	15H	0,2390	16H	0,1672	13H	0,2274	13H	0,1673	19H	0,1767
15H	0,2563	15H	0,2318	21H	0,2818	17H	0,1766	17H	0,2362	17H	0,1686	13H	0,1840
17H	0,2643	17H	0,2401	17H	0,2833	20H	0,1822	20H	0,2453	21H	0,1709	17H	0,1858
11H	0,2667	20H	0,2543	12H	0,2901	21H	0,1946	12H	0,2524	16H	0,1725	21H	0,1931
13H	0,2832	11H	0,2613	13H	0,2949	15H	0,1959	11H	0,2552	11H	0,1820	12H	0,1954
12H	0,2934	13H	0,2633	20H	0,2965	12H	0,2203	21H	0,2621	20H	0,1833	20H	0,1958
1C	1,0326	12H	0,2654	11H	0,3210	2C	0,3953	2C	0,4974	12H	0,1911	11H	0,2069

5.3 Ag(I) Kompleksinin, 3'-PyaiH ve 3'-PyaiEt ligandlarının ^1H NMR Verileri

NMR Hesaplama sonuçları Ag(I) kompleksi ile 3'-PyaiH ve 3'-PyaiEt ligandları için deneysel değerlerle karşılaştırmalı olarak çizelge ve korelasyon grafikleriyle verilmiştir.

5.3.1 $[\text{Ag}(3'\text{-PyaiEt})_2]^{2+}$ nın ^1H NMR Verileri

Ag(I) kompleksinin NMR hesaplamaları Gaussian programında HF metodu 3-21G temel seti ve (DFT) B3LYP metodu (LYP korelasyon fonksiyoneli kullanarak Becke' nin üç parametrelili Hibrid fonksiyoneli) ile temel set olarak LanL2DZ (Los Alamos National Laboratory 2 Double-Zeta) ve SDD (Stuttgart–Dresden-double-Zeta) temel setleri kullanılarak yapılmıştır. Çizelge 5.30, Çizelge 5.31 ve Çizelge 5.32 de teorik olarak hesaplanmış ^1H NMR değerlerinin ortalamaları verilmiştir. Kompleksin literatürden alınan deneysel ^1H NMR verileriyle karşılaştırmada bu teorik ortalama değerler kullanılmıştır (Çizelge 5.33). Teorik olarak hesaplanan değerlerin yüzde hataları hesaplanmış sonuçlar Çizelge 5.34 de verilmiştir. Literatürden alınan ^1H NMR verilerine karşı teorik olarak hesaplanan yöntemin korelasyon grafikleri Şekil 5.18, Şekil 5.19, Şekil 5.20, Şekil 5.21, Şekil 5.22 ve Şekil 5.23 de verilmiştir. Şekil 5.17 de $[\text{Ag}(3'\text{-PyaiEt})_2]^{2+}$ nın hidrojenlerinin numaralandırılmış yapısı verilmiştir. Teorik olarak hesaplanan ^1H NMR spektrumları Şekil 5.24, Şekil 5.25 ve Şekil 5.26 da verilmiştir. Hesaplamalar gaz fazında ve çözücü seçilerek yapılmıştır. Çözücü seçilerek yapılan hesaplamalarda çözücü olarak asetonitril seçilmiş ve çözücü etkisi için IEFPCM kullanılmıştır. Yöntemlerin birbirleriyle olan korelasyon grafikleri Şekil 5.27 de verilmiştir.

Çizelge 5.31 Gaussian programında DFT/B3LYP/LanL2DZ (gaz fazı ve asetonitrilde) metodu ile hesaplanan bazı ¹H NMR verileri

Hidrojen türü		DFT/B3LYP/LanL2DZ (gaz fazında)						
	(HK, HL, HM, HN, HO, HP)	HK	HL	HM	HN	HO	HP	Ortalama
4-H	(H5, H54)	5,740	5,376					5,558
5-H	(H6, H24)	6,696	6,404					6,550
7-H	(H45, H14)	6,607	7,517					7,062
9-H	(H12, H50)	6,860	6,559					6,709
10-H	(H15, H49)	6,605	6,606					6,605
11-H	(H18, H47)	5,565	6,909					6,237
-CH ₂	(H34, H35; H27, H28)	5,117	5,317	4,886	5,863			5,295
-CH ₃	(H36, H37, H38; H29,H30,H31)	3,224	3,438	3,384	3,383	3,374	3,589	3,398
Hidrojen türü		DFT/B3LYP/LanL2DZ (asetonitrilde)						
	(HK, HL, HM, HN, HO, HP)	HK	HL	HM	HN	HO	HP	Ortalama
4-H	(H5, H54)	5,832	5,663					5,7476
5-H	(H6, H24)	6,809	6,458					6,6333
7-H	(H45, H14)	6,694	7,705					7,1996
9-H	(H12, H50)	7,162	6,837					6,9993
10-H	(H15, H49)	6,690	6,669					6,6793
11-H	(H18, H47)	5,830	6,941					6,3859
-CH ₂	(H34, H35; H27, H28)	5,093	5,333	4,934	5,742			5,2757
-CH ₃	(H36, H37, H38; H29,H30,H31)	2,972	3,337	3,333	3,377	3,102	3,463	3,2639

K, L, M, N, O, P altındaki H türlerinin kaçınıcı hidrojene karşılık geldiğini belirtir. Tabloda koyu olarak sırayla verilmiştir.

Çizelge 5.32 Gaussian programında DFT/B3LYP/SDD (gaz fazı ve asetonitrilde) metodu ile hesaplanan bazı ¹H NMR verileri

Hidrojen türü		DFT/B3LYP/SDD (gaz fazında)						
	(HK, HL, HM, HN, HO, HP)	HK	HL	HM	HN	HO	HP	Ortalama
4-H ^b	(H5, H54)	5,855	5,542					5,6982
5-H ^b	(H6, H24)	6,820	6,550					6,6848
7-H ^c	(H45, H14)	6,78	7,684					7,2298
9-H ^d	(H12, H50)	7,061	6,692					6,8766
10-H ^e	(H15, H49)	6,703	6,678					6,6907
11-H ^d	(H18, H47)	5,779	7,003					6,3910
-CH ₂	(H34, H35; H27, H28)	5,122	5,372	4,902	5,840			5,3091
-CH ₃	(H36, H37, H38; H29,H30,H31)	3,247	3,430	3,370	3,381	3,370	3,564	3,3939
Hidrojen türü		DFT/B3LYP/SDD (asetonitrilde)						
	(HK, HL, HM, HN, HO, HP)	HK	HL	HM	HN	HO	HP	Ortalama
4-H ^b	(H5, H54)	5,957	5,833					5,895
5-H ^b	(H6, H24)	6,925	6,596					6,761
7-H ^c	(H45, H14)	6,8376	7,838					7,338
9-H ^d	(H12, H50)	7,328	6,955					7,141
10-H ^e	(H15, H49)	6,830	6,769					6,780
11-H ^d	(H18, H47)	6,043	7,043					6,543
-CH ₂	(H34, H35; H27, H28)	5,103	5,391	4,951	5,717			5,291
-CH ₃	(H36, H37, H38; H29,H30,H31)	2,981	3,330	3,321	3,376	3,100	3,440	3,258

K, L, M, N, O, P altındaki H türlerinin kaçınıcı hidrojene karşılık geldiğini belirtir. Tabloda koyu olarak sırayla verilmiştir.

Çizelge 5.33 $[\text{Ag}(3'\text{-PyaiEt})_2]^{2+}$ nın literatürdeki deneysel ve teorik olarak hesaplanan ^1H NMR verileri

δ/ppm (J, Hz)	Deneysel	Gaussian					
		HF		DFT/B3LYP			
		321G		LanL2DZ		SDD	
		Gaz fazı	CH_3CN de	Gaz fazı	CH_3CN de	Gaz fazı	CH_3CN de
4-H	7,69 ^a	5,809	5,956	5,558	5,748	5,698	5,895
5-H	7,32 ^a	6,324	6,364	6,550	6,633	6,685	6,761
7-H	9,21 ^b	7,943	8,156	7,062	7,200	7,230	7,338
9-H	8,31 ^c	7,800	7,931	6,709	6,999	6,877	7,141
10-H	7,62 ^d	7,480	7,441	6,605	6,679	6,691	6,799
11-H	8,77 ^c	8,059	7,385	6,237	6,386	6,391	6,543
-CH ₂	4,58 ^e	5,628	5,599	5,295	5,276	5,309	5,291
-CH ₃	1,55	4,143	3,955	3,398	3,264	3,394	3,258

4-H= H5, H54

5-H= H6, H24

7-H= H45, H14

9-H= H12, H50

10-H= H15, H49

11-H= H18, H47

-CH₂= H34, H35, H27, H28

-CH₃= H36, H37, H38, H29, H30, H30, H31

^a Broad singlet

^b Singlet

^c Doublet

^d Triplet

^e Quartet

Çizelge 5.34 $[\text{Ag}(3'\text{-PyaiEt})_2]^{2+}$ için teorik olarak hesaplanan ^1H NMR verilerinin % hatası

δ/ppm (J, Hz)	Gaussian					
	HF		DFT/B3LYP			
	321G		LanL2DZ		SDD	
	% a	% b	% c	% d	% e	% f
4-H ^b	-24,460	-22,547	-27,731	-25,259	-25,902	-23,346
5-H ^b	-13,610	-13,055	-10,517	-9,381	-8,678	-7,642
7-H ^c	-13,756	-11,4465	-23,322	-21,829	-21,501	-20,326
9-H ^d	-6,143	-4,559	-19,263	-15,772	-17,249	-14,065
10-H ^e	-1,842	-2,346	-13,315	-12,345	-12,195	-10,768
11-H ^d	-8,107	-15,793	-28,883	-27,185	-27,126	-25,389
CH ₂	22,871	22,251	15,621	15,190	15,918	15,515
CH ₃	167,316	155,174	119,255	110,577	118,961	110,200

^a Broad singlet.

^b Singlet.

^c Doublet.

^d Triplet.

^e Quartet

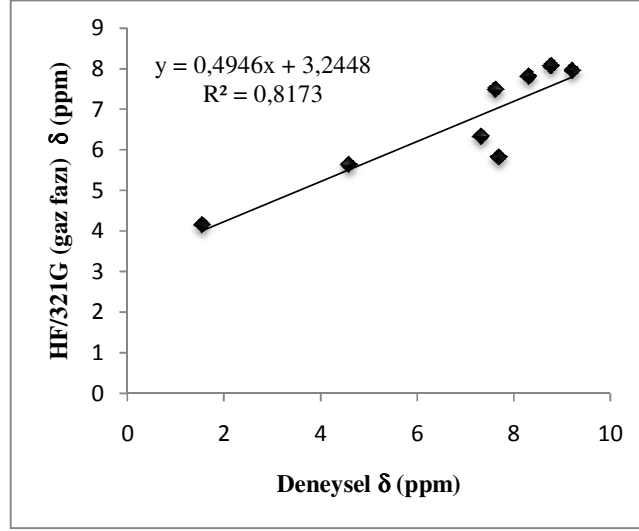
$$\text{a) } \%a = \frac{(HF\backslash 321G(\text{gaz fazı}) - \text{Deneysel})}{\text{Deneysel}} \times 100 \quad \text{b) } \%b = \frac{(HF\backslash 321G(\text{kloroformda}) - \text{Deneysel})}{\text{Deneysel}} \times 100$$

$$\text{c) } \%c = \frac{(DFT\backslash B3LYP\backslash LanL2DZ(\text{gaz fazı}) - \text{Deneysel})}{\text{Deneysel}} \times 100$$

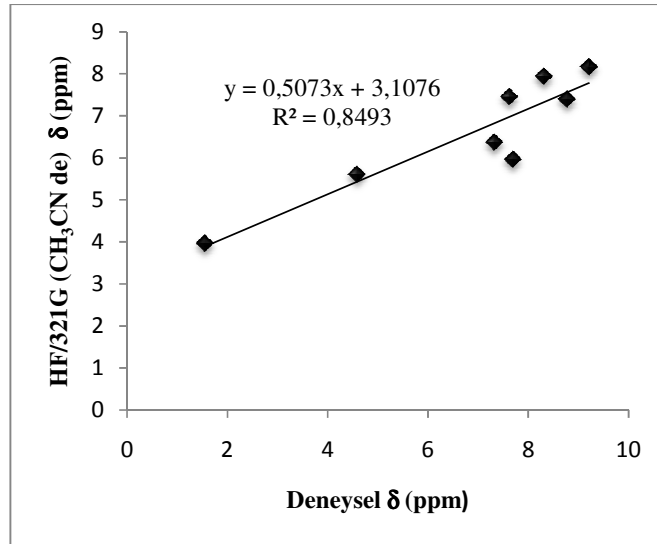
$$\text{d) } \%d = \frac{(DFT\backslash B3LYP\backslash LanL2DZ(\text{kloroformda}) - \text{Deneysel})}{\text{Deneysel}} \times 100$$

$$\text{e) } \%e = \frac{(DFT\backslash B3LYP\backslash SDD(\text{gaz fazı}) - \text{Deneysel})}{\text{Deneysel}} \times 100$$

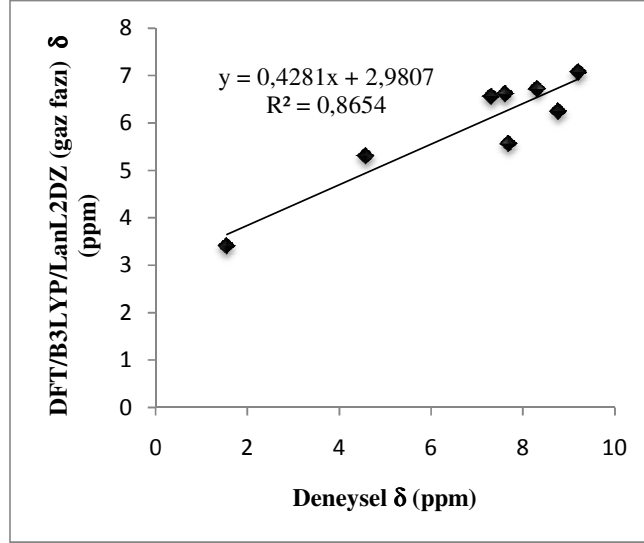
$$\text{f) } \%f = \frac{(DFT\backslash B3LYP\backslash SDD(\text{kloroformda}) - \text{Deneysel})}{\text{Deneysel}} \times 100$$



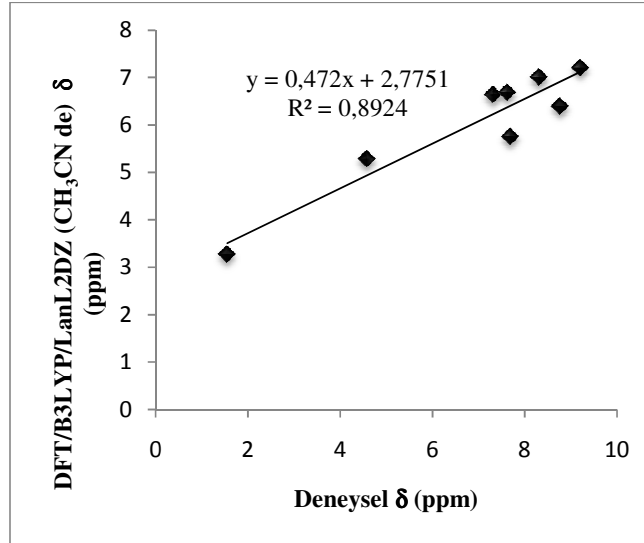
Şekil 5.18 $[\text{Ag}(3'\text{-PyaiEt})_2]^{2+}$ nın Gaussian programı kullanılarak HF/ 321G (gaz fazında) yöntemiyle hesaplanan ve literatürden alınan deneysel ^1H NMR verilerinin korelasyon grafiği.



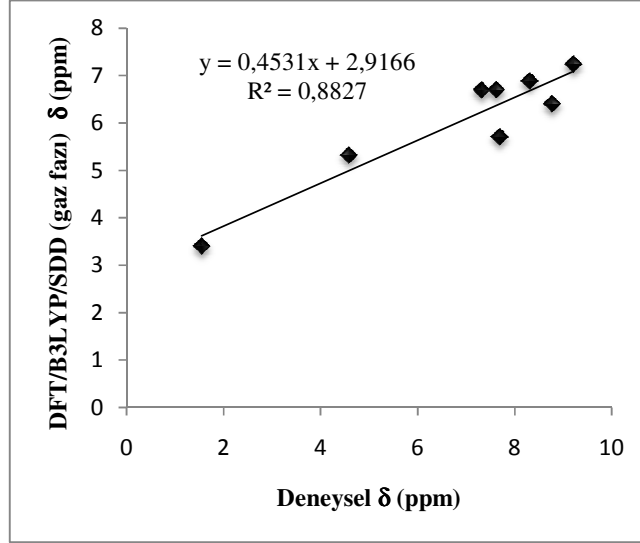
Şekil 5.19 $[\text{Ag}(3'\text{-PyaiEt})_2]^{2+}$ nın Gaussian programı kullanılarak HF/ 321G (CH₃CN de) yöntemiyle hesaplanan ve literatürden alınan deneysel ^1H NMR verilerinin korelasyon grafiği.



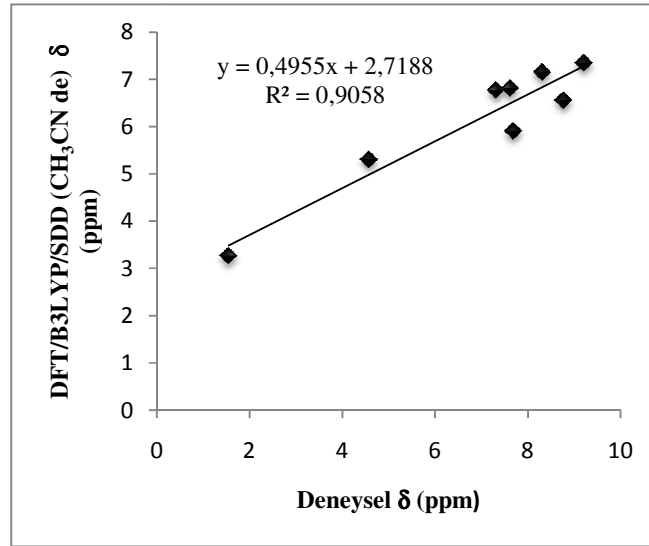
Şekil 5.20 $[\text{Ag}(3'\text{-PyaiEt})_2]^{2+}$ nın Gaussian programı kullanılarak DFT/B3LYP/LanL2DZ (gaz fazında) yöntemiyle hesaplanan ve literatürden alınan deneyel ^1H NMR verilerinin korelasyon grafiği.



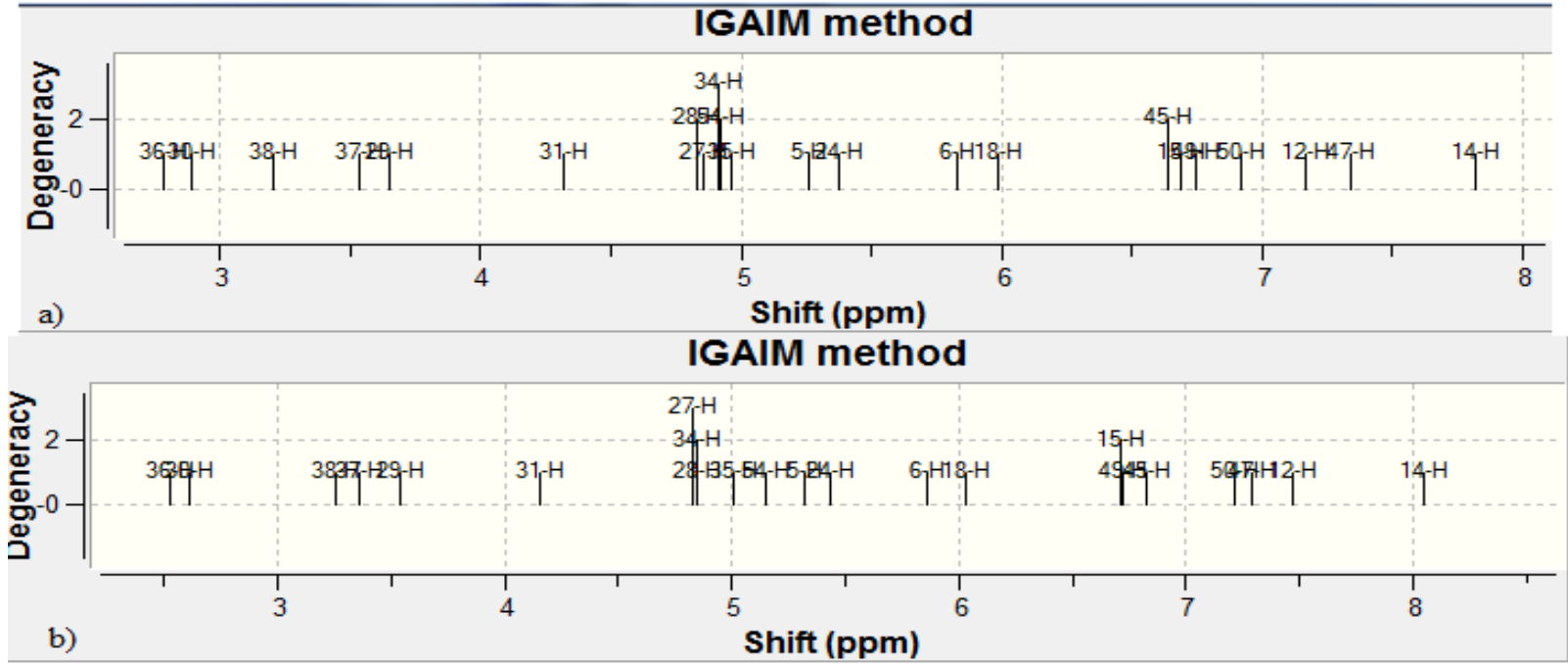
Şekil 5.21 $[\text{Ag}(3'\text{-PyaiEt})_2]^{2+}$ nın Gaussian programı kullanılarak DFT/B3LYP/LanL2DZ (CH_3CN de) yöntemiyle hesaplanan ve literatürden alınan deneyel ^1H NMR verilerinin korelasyon grafiği.



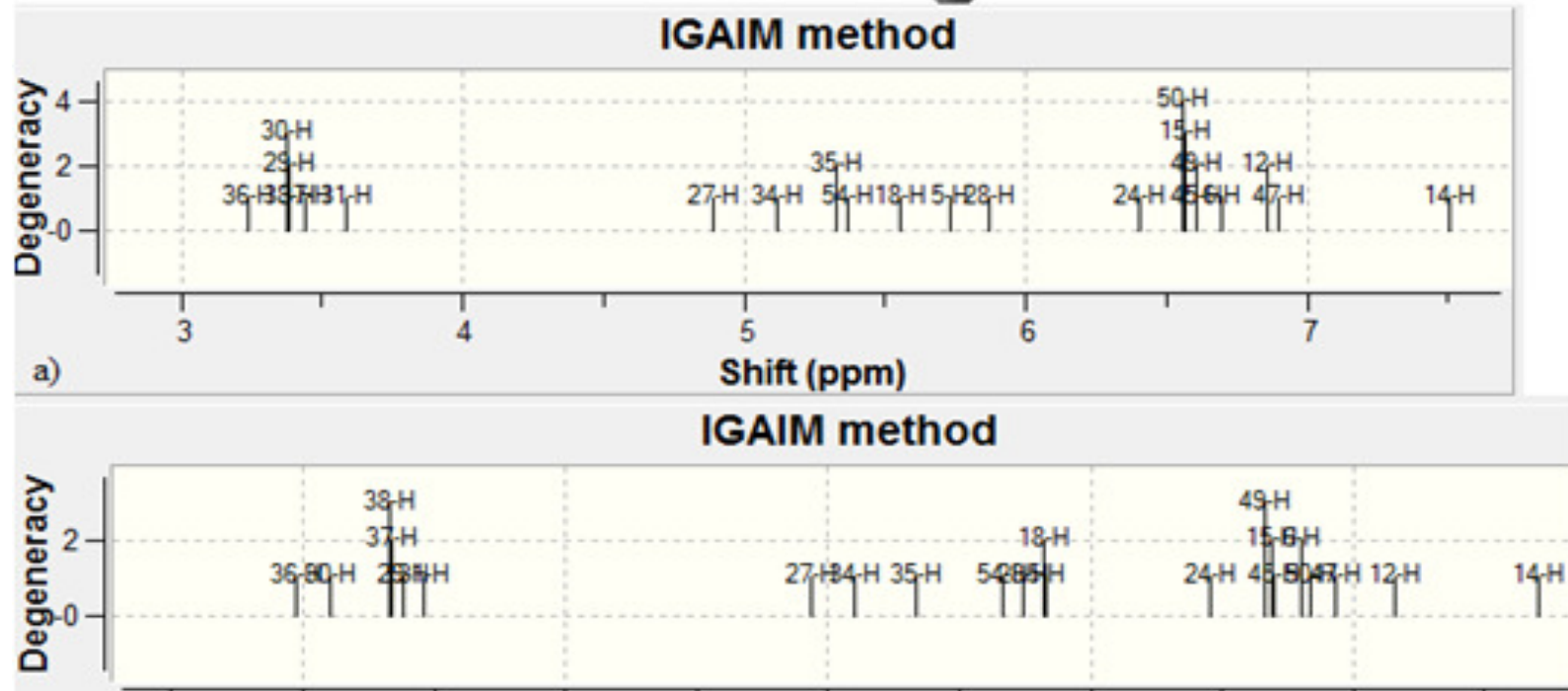
Şekil 5.22 $[\text{Ag}(3'\text{-PyaiEt})_2]^{2+}$ nın Gaussian programı kullanılarak DFT/B3LYP/SDD (gaz fazında) yöntemiyle hesaplanan ve literatürden alınan deneysel ^1H NMR verilerinin korelasyon grafiği.



Şekil 5.23 $[\text{Ag}(3'\text{-PyaiEt})_2]^{2+}$ nın Gaussian programı kullanılarak DFT/B3LYP/SDD ($\text{CH}_3\text{CN de}$) yöntemiyle hesaplanan ve literatürden alınan deneysel ^1H NMR verilerinin korelasyon grafiği.

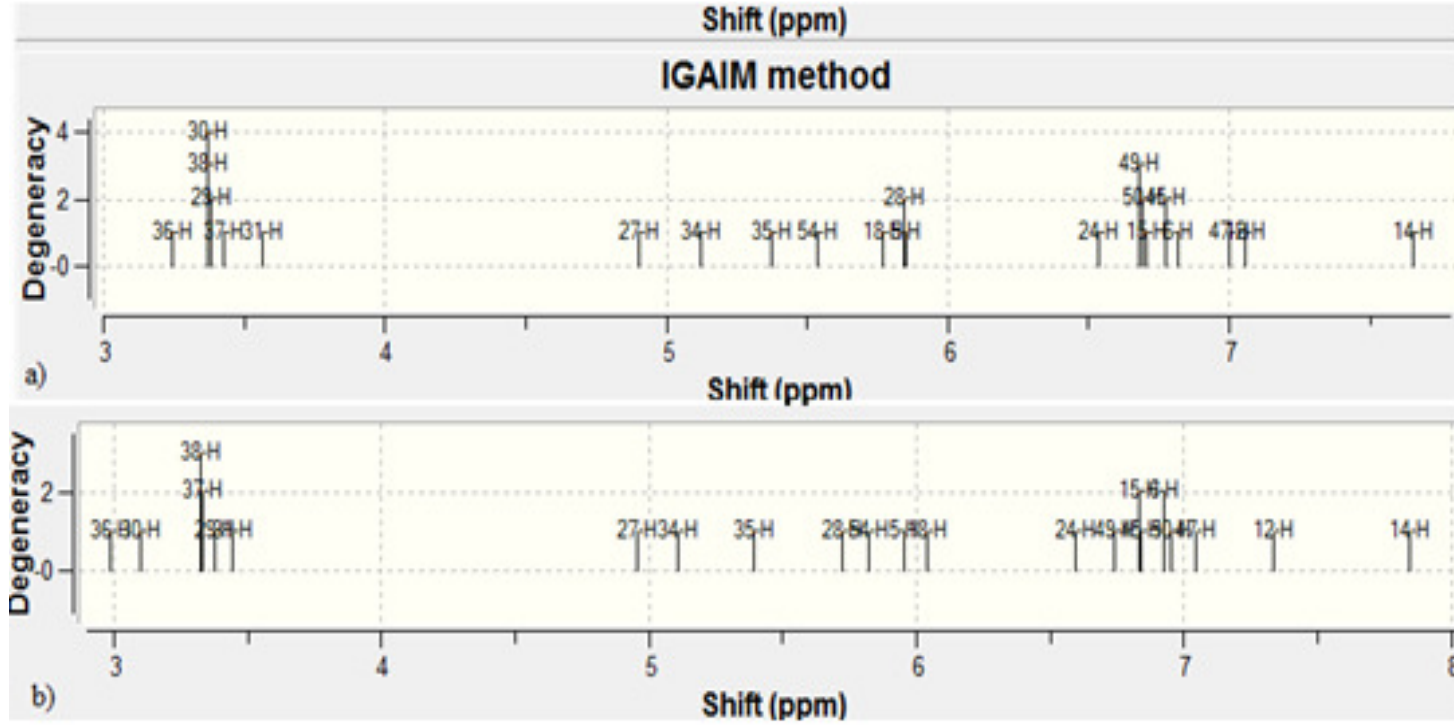


Şekil 5.24 $[\text{Ag}(\text{3'-PyaiEt})_2]^+$ nın Gaussian programında HF metodu ve 3-21G temel seti ile hesaplanan ^1H NMR spektrumu. a) Gaz fazında b) Asetonitrilde.

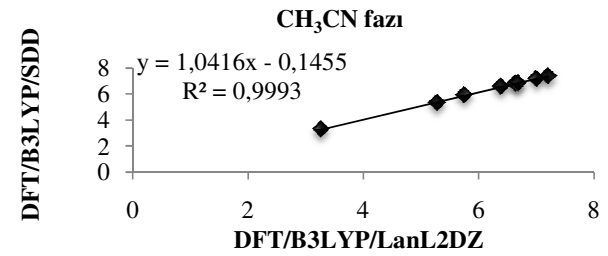
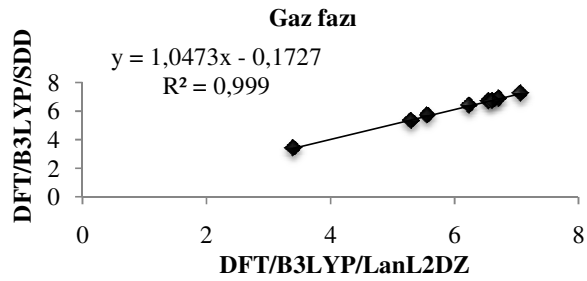
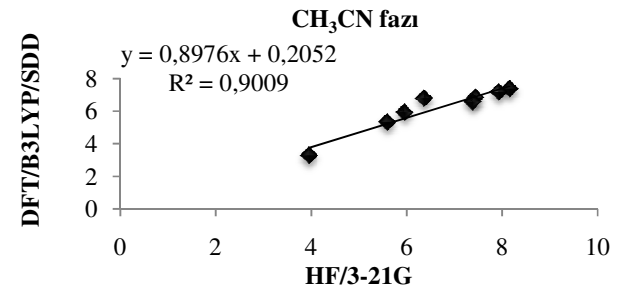
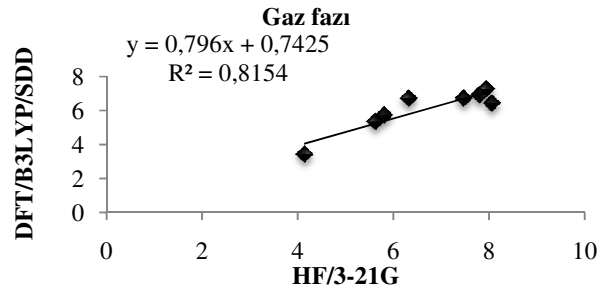
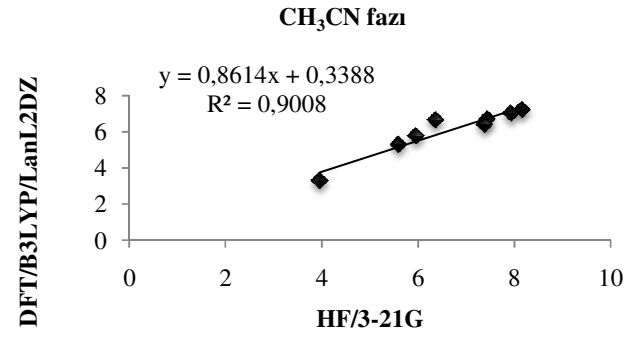
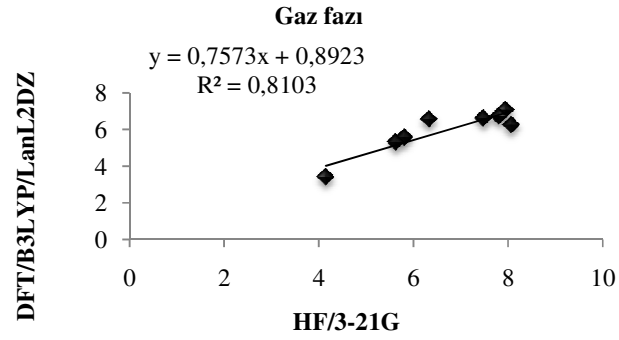


Şekil 5.25 $[\text{Ag}(3'\text{-PyaiEt})_2]^+$ nın Gaussian programında DFT/B3LYP metodu ve LanL2DZ temel seti ile hesaplanan ^1H NMR spektrumu.

a) Gaz fazında b) Asetonitrilde.



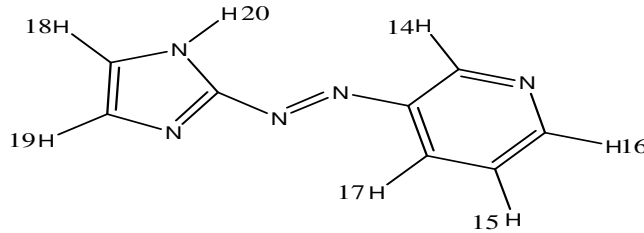
Şekil 5.26 $[\text{Ag}(3'\text{-PyaiEt})_2]^+$ nın Gaussian programında DFT/B3LYP metodu ve SDD temel seti ile hesaplanan ^1H NMR spektrumu. a) Gaz fazında b) Asetonitrilde.



Şekil 5.27 Hesaplanan ¹H NMR sonuçlarına göre yöntemlerin birbirleriyle olan korelasyonları.

5.3.2 (3'-PyaiH) ligandının ¹H NMR Verileri

3'-PyaiH ligandının NMR hesaplamaları Gaussian programında HF metodu 3-21G temel seti ve (DFT) B3LYP metodu ile temel set olarak LanL2DZ ve 6-311++G(d,p) temel setleri kullanılarak ve ChemDraw programı kullanılarak yapılmıştır. Literatürden alınan ¹H NMR verileri ile teorik olarak hesaplanan ¹H NMR verileri karşılaştırılmalı olarak Çizelge 5.35 de verilmiştir. Teorik olarak hesaplanan ¹H NMR değerlerin yüzde hataları Çizelge 5.36 da verilmiştir. Şekil 5.28 de 3'-PyaiH'nin hidrojenlerinin numaralandırılmış yapısı verilmiştir. Literatürden alınan ¹H NMR verilerine karşı teorik olarak hesaplanan yöntemin korelasyon grafikleri Şekil 5.29, Şekil 5.30, Şekil 5.31, Şekil 5.32, Şekil 5.33, Şekil 5.34, Şekil 5.35 de, teorik olarak hesaplanan ¹H NMR spektrumları Şekil 5.36, Şekil 5.37, Şekil 5.38, Şekil 5.39 da verilmiştir. Hesaplamalar gaz fazında ve çözücü seçilerek yapılmıştır. Çözücü seçilerek yapılan hesaplamalarda çözücü olarak kloroform seçilmiş ve çözücü etkisi için IEFPCM kullanılmıştır.



Şekil 5.28 3'-PyaiH ligandının H numaralandırılmış yapısı.

Çizelge 5.35 3'-PyaiH ligandının Gaussian ve ChemDraw programında teorik olarak hesaplanan ve deneysel ¹H NMR verileri

		Gaussian						ChemDraw
		HF		DFT/B3LYP				
		321G		LanL2DZ		6-311G++/d,p		
δ/ppm (J, Hz)	Deneysel	Gaz fazında	CHCl ₃ te	Gaz fazında	CHCl ₃ te	Gaz fazında	CHCl ₃ te	
4-H	7,23 ^a	5,896	5,863	5,647	5,745	7,719	7,819	7,02
5-H	6,95 ^a	5,489	5,739	5,255	5,617	7,204	7,650	7,02
7-H	8,78 ^b	7,646	7,709	6,892	6,909	9,267	9,347	8,31
9-H	8,02 ^c	7,724	7,800	6,811	6,891	8,881	9,016	8,63
10-H	7,5 ^d	6,740	7,026	5,902	6,270	7,549	7,907	7,34
11-H	8,54 ^c	7,411	7,543	6,490	6,689	8,523	8,710	7,71
1-H	10,6 ^a	6,394	6,923	6,804	7,344	9,330	10,072	13
4-H= 19 H			7-H= 14H			10-H= 15H		
5-H= 18H			9-H= 16H			11-H= 17H		
						1-H =20H		

4-H= 19 H

5-H= 18H

7-H= 14H

9-H= 16H

10-H= 15H

11-H= 17H

1-H =20H

^a Broad singlet.

^b Singlet.

^c Doublet.

^d Triplet.

Çizelge 5.36 3'-PyaiH ligandı için teorik olarak hesaplanan ^1H NMR verilerinin % hatası

	Gaussian						ChemDraw
	HF		DFT/B3LYP				
	321G		LanL2DZ		6-311G++/d,p		
δ/ppm (J, Hz)	%a	%b	%c	%d	%e	%f	%g
4-H	-18,452	-18,908	-21,894	-20,534	6,759	8,148	-2,905
5-H	-21,026	-17,427	-24,340	-19,178	3,661	10,071	1,007
7-H	-12,920	-12,1951	-21,502	-21,306	5,541	6,453	-5,353
9-H	-3,695	-2,737	-15,070	-14,077	10,734	12,416	7,606
10-H	-9,874	-6,327	-21,307	-16,403	0,653	5,428	-2,133
11-H	-13,223	-11,672	-24,002	-21,670	-0,194	1,985	-9,719
1-H	-39.682	-34.687	-35.812	-30.715	-11.976	-4.983	22.642

$$\text{a) \% a} = \frac{(HF\backslash 321G(\text{gaz fazı}) - \text{Deneyssel})}{\text{Deneyssel}} \times 100$$

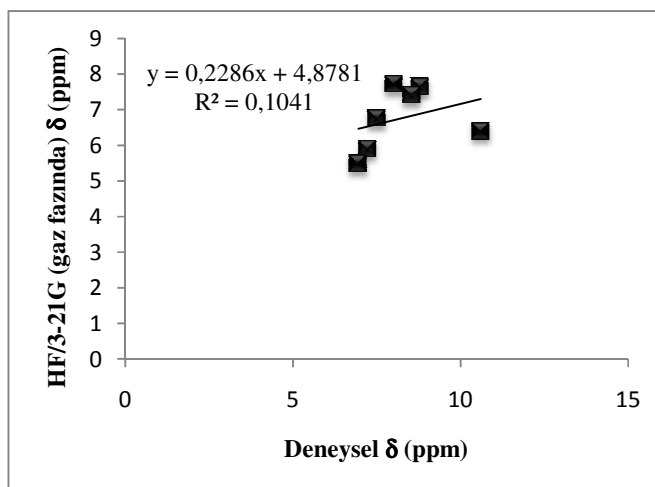
$$\text{a) \% b} = \frac{(HF\backslash 321G(\text{kloroformda}) - \text{Deneyssel})}{\text{Deneyssel}} \times 100$$

$$\text{c) \% c} = \frac{(DFT\backslash B3LYP\backslash LanL2DZ(\text{gaz fazı}) - \text{Deneyssel})}{\text{Deneyssel}} \times 100$$

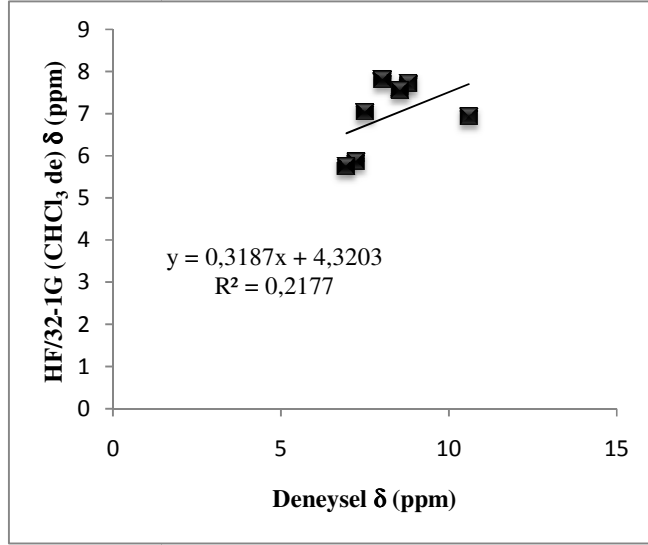
$$\text{d) \% d} = \frac{(DFT\backslash B3LYP\backslash LanL2DZ(\text{kloroformda}) - \text{Deneyssel})}{\text{Deneyssel}} \times 100$$

$$\text{e) \% e} = \frac{(DFT\backslash B3LYP\backslash 6311G++\backslash d,p(\text{gaz fazı}) - \text{Deneyssel})}{\text{Deneyssel}} \times 100$$

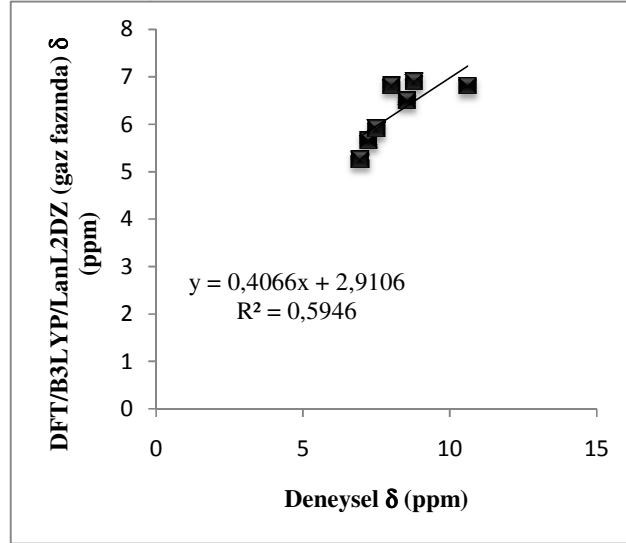
$$\text{f) \% f} = \frac{(DFT\backslash B3LYP\backslash 6311G++\backslash d,p(\text{kloroformda}) - \text{Deneyssel})}{\text{Deneyssel}} \quad \text{g) \% g} = \frac{\text{Teorik(ChemDraw)} - \text{Deneyssel}}{\text{Deneyssel}}$$



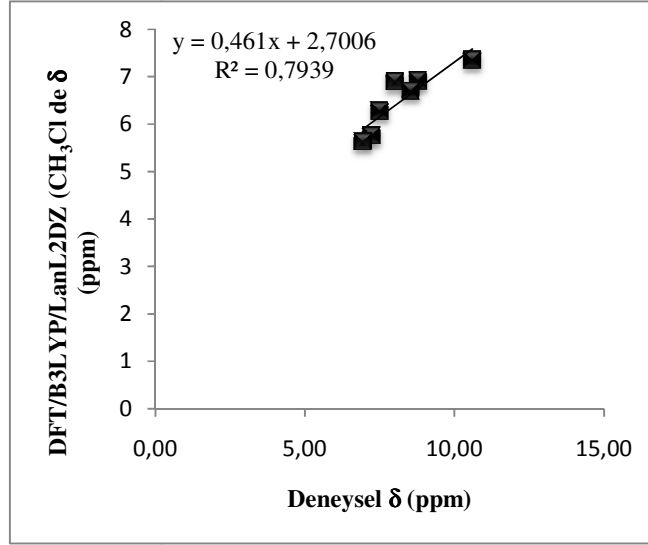
Şekil 5.29 3'-PyaiH ligandının Gaussian programı kullanılarak HF/ 3-21G (gaz fazında) yöntemiyle hesaplanan ve literatürden alınan deneyssel ^1H NMR verilerinin korelasyon grafiği.



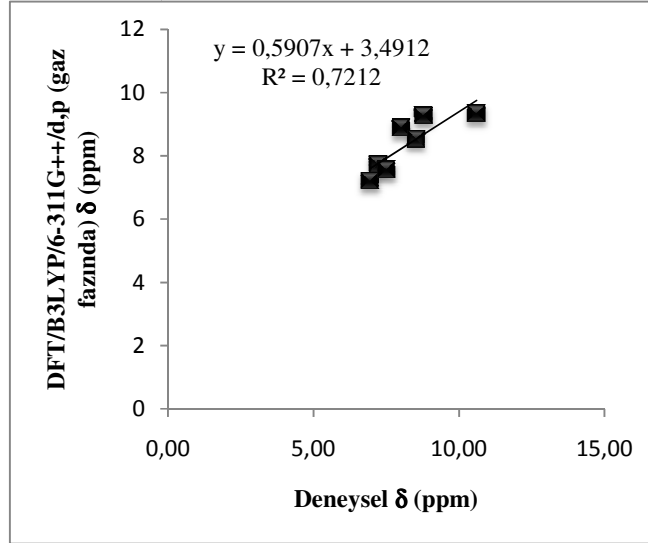
Şekil 5.30 3'-PyaiH ligandının Gaussian programı kullanılarak HF/ 3-21G (kloroformda) yöntemiyle hesaplanan ve literatürden alınan deneysel ^1H NMR verilerinin korelasyon grafiği



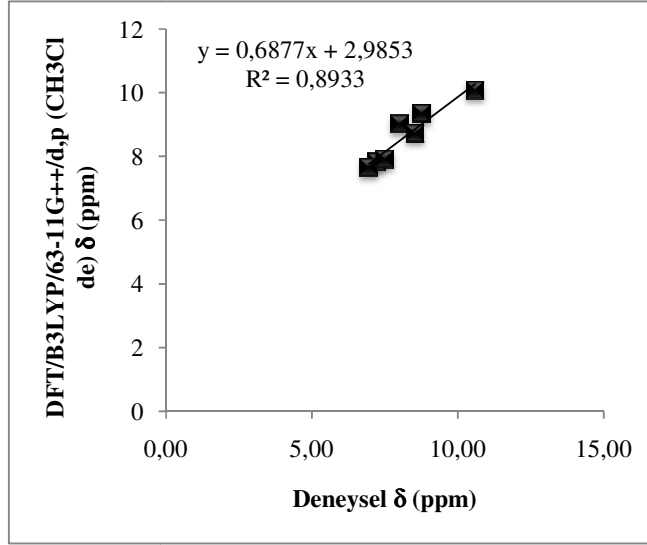
Şekil 5.31 3'-PyaiH ligandının Gaussian programı kullanılarak DFT/B3LYP/LanL2DZ (gaz fazında) yöntemiyle hesaplanan ve literatürden alınan deneysel ^1H NMR verilerinin korelasyon grafiği.



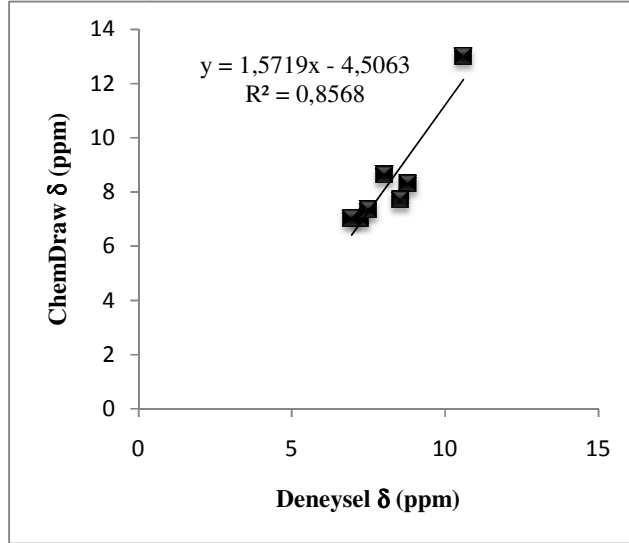
Şekil 5.32 3'-PyaiH ligandının Gaussian programı kullanılarak DFT/B3LYP/LanL2DZ (kloroformda) yöntemiyle hesaplanan ve literatürden alınan deneysel ^1H NMR verilerinin korelasyon grafiği.



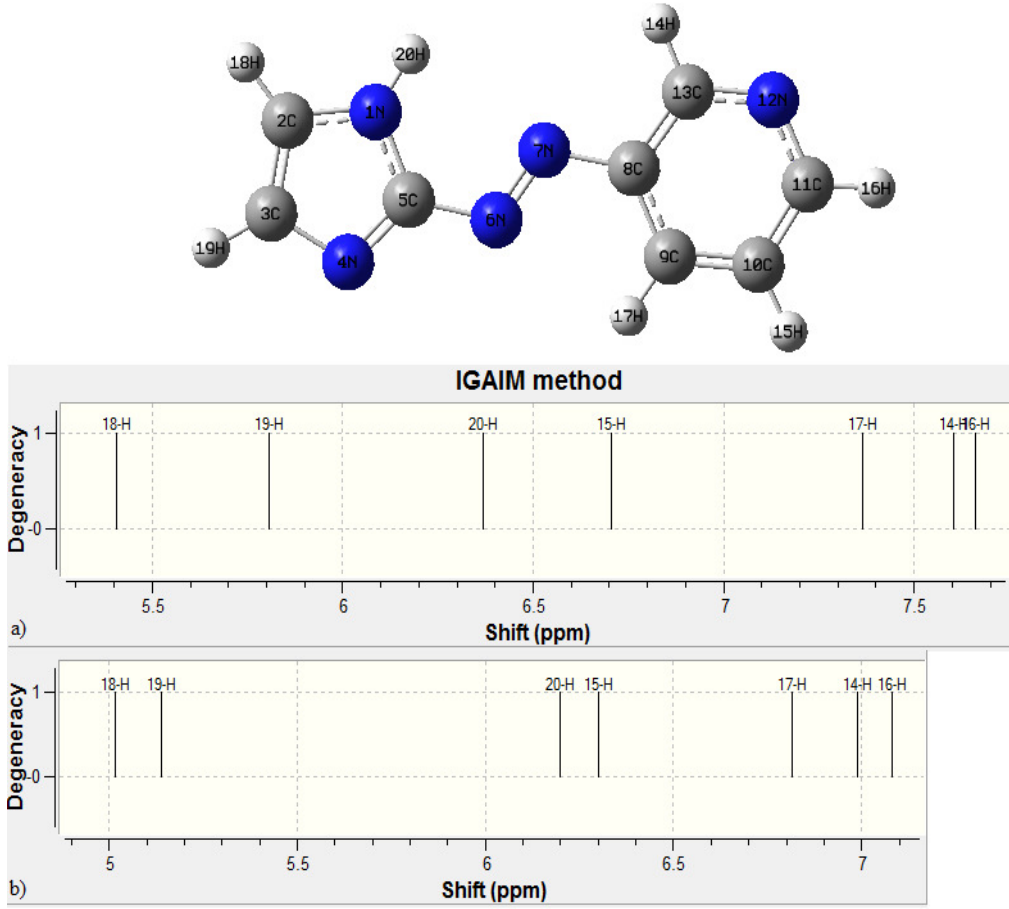
Şekil 5.33 3'-PyaiH ligandının Gaussian programı kullanılarak DFT/B3LYP/6-311G++/d,p (gaz fazında) yöntemiyle hesaplanan ve literatürden alınan deneysel ^1H NMR verilerinin korelasyon grafiği.



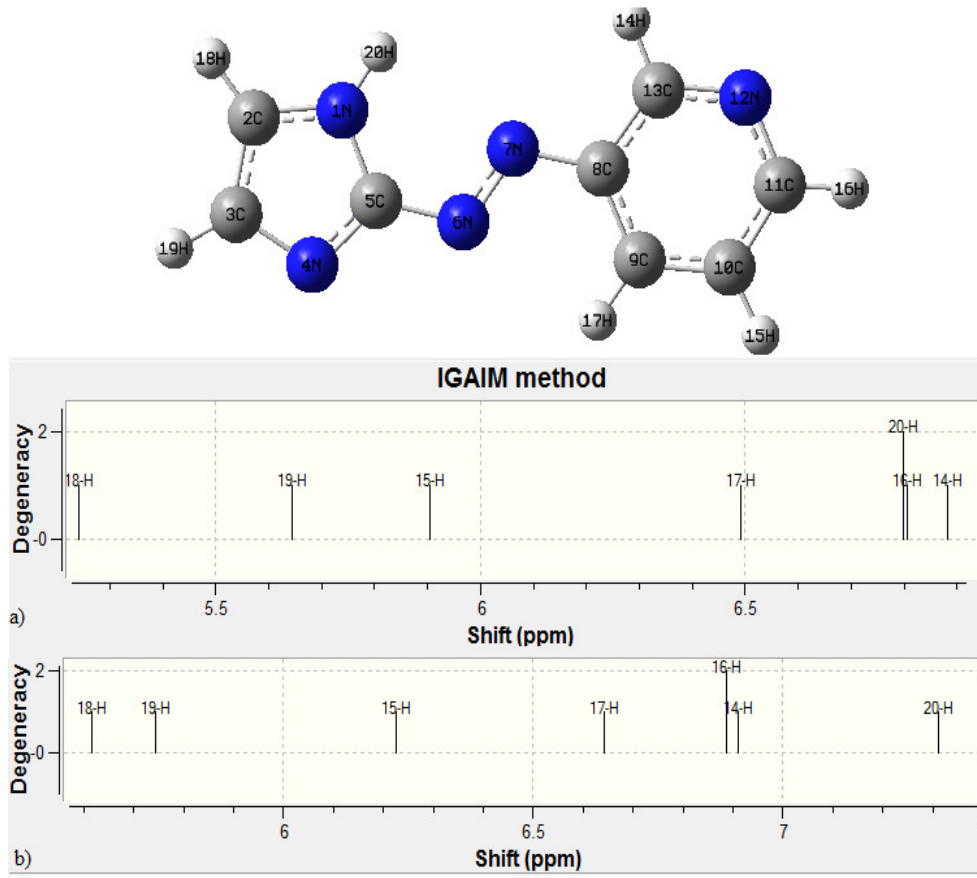
Şekil 5.34 3'-PyaiH ligandının Gaussian programı kullanılarak DFT/B3LYP/6-311G++/d,p (kloroformda) yöntemiyle hesaplanan ve literatürden alınan deneysel ^1H NMR verilerinin korelasyon grafiği.



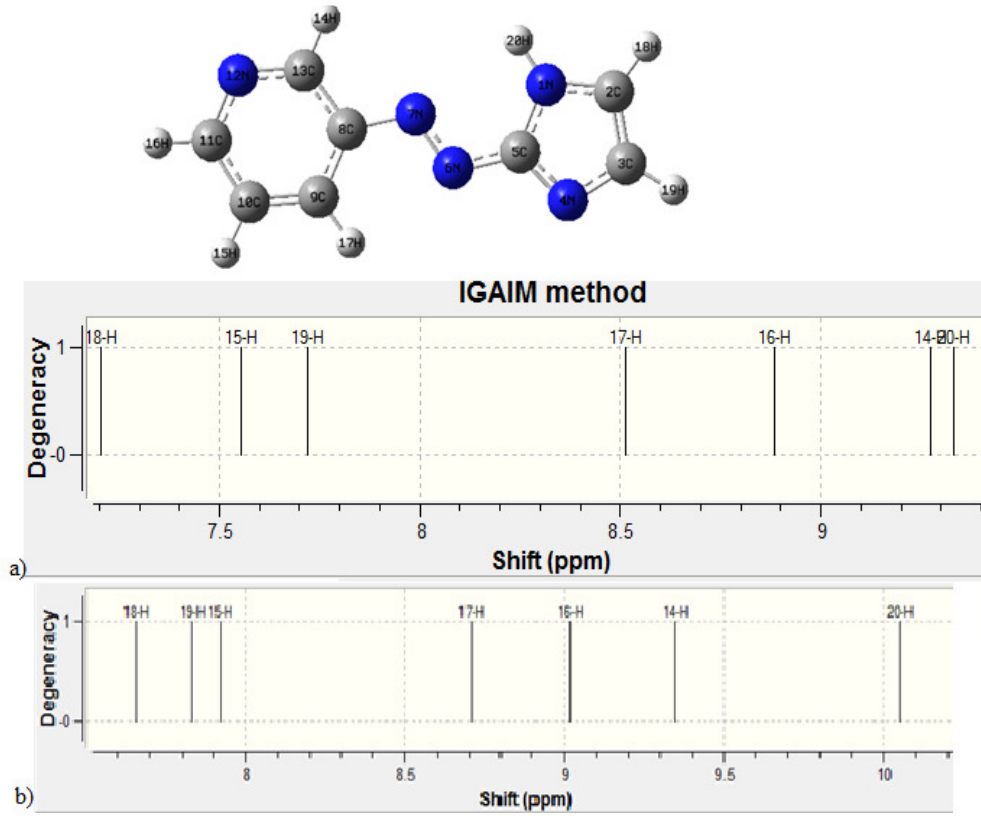
Şekil 5.35 3'-PyaiH ligandının ChemDraw programı kullanılarak hesaplanan ve 3'-PyaiH ligandının literatürden alınan deneysel ^1H NMR verilerinin korelasyon grafiği.



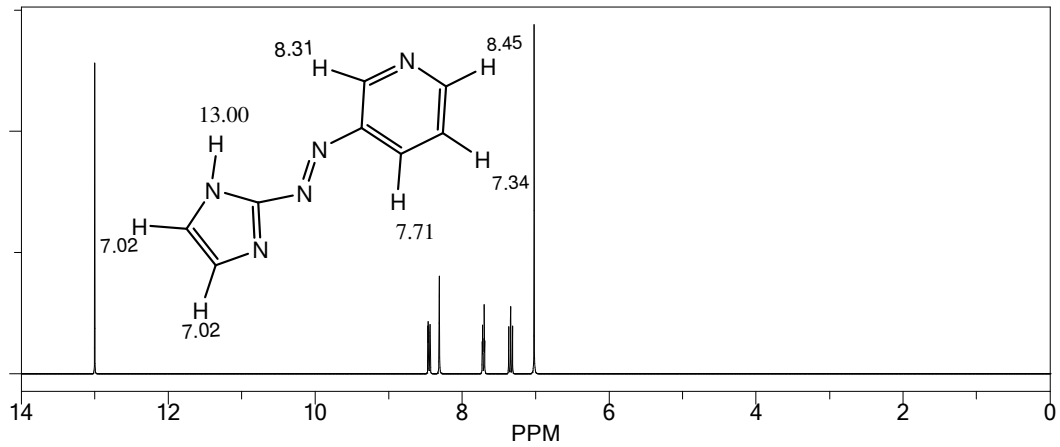
Şekil 5.36 3'-PyaiH ligandının Gaussian programında HF metodu ve 3-21G temel seti ile hesaplanan ^1H NMR spektrumu. a) Gaz fazında b) Kloroformda.



Şekil 5.37 3'-PyaiH ligandının Gaussian programında DFT/B3LYP metodu ve LanL2DZ temel seti ile hesaplanan ^1H NMR spektrumu. a) Gaz fazında b) Kloroformda.



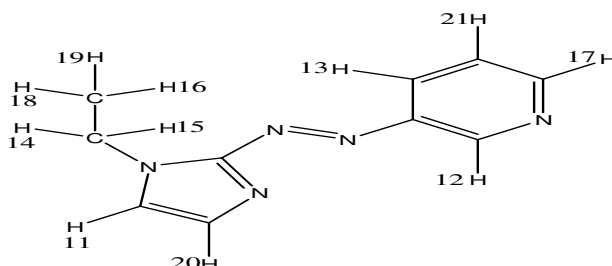
Şekil 5.38 3'-PyaiH ligandının Gaussian programında DFT/B3LYP metodu ve 6-311G++/d,p temel seti ile hesaplanan ^1H NMR spektrumu. a) Gaz fazında b) Kloroformda.



Şekil 5.39 3'-PyaiH ligandının ChemDraw programında hesaplanan ^1H NMR spektrumu (ChemNMR ^1H Estimation).

5.3.3 (3'-PyaiEt) nin ¹H NMR Verileri

3'-PyaiEt ligandının NMR hesaplamaları Gaussian programında HF metodu, 3-21G temel seti ve (DFT) B3LYP metodu ile temel set olarak LanL2DZ ve 6-311++G(d,p) temel setleri kullanılarak ve ChemDraw programında yapılmıştır. Literatürden alınan ¹H NMR verileri ile teorik olarak hesaplanan ¹H NMR verileri karşılaştırılmalı olarak Çizelge 37 de, teorik olarak hesaplanan ¹H NMR değerlerin yüzde hataları Çizelge 5.40 da verilmiştir. Şekil 5.40 da 3'-PyaiEt nin hidrojenlerinin numaralandırılmış yapısı verilmiştir. Literatürden alınan ¹H NMR verilerine karşı teorik olarak hesaplanan yöntemin korelasyon grafikleri Şekil 5.41, Şekil 5.42, Şekil 5.43, Şekil 5.44, Şekil 5.45, Şekil 5.46 ve Şekil 5.47 de verilmiştir. Teorik olarak hesaplanan ¹H NMR spektrumları Şekil 5.48, Şekil 5.49, Şekil 5.50 ve Şekil 5.51 de verilmiştir. Hesaplamalar gaz fazında ve çözücü seçilerek yapılmıştır. Çözücü seçilerek yapılan hesaplamalarda çözücü olarak kloroform seçilmiş ve çözücü etkisi için IEFPCM kullanılmıştır.



Şekil 5.40 3'-PyaiEt ligandının H numaralandırılmış yapısı.

Çizelge 5.37 3'-PyaiEt ligandının Gaussian ve ChemDraw programında teorik olarak hesaplanan ve literatürden alınan deneysel ¹H NMR verileri

		Gaussian						ChemDraw
		HF		DFT/B3LYP				
		321G		LanL2DZ		6-311G++/d,p		
δ/ppm (J, Hz)	Deneysel	Gaz fazında	CHCl ₃ fazında	Gaz fazında	CHCl ₃ fazında	Gaz fazında	CHCl ₃ fazında	
4-H	7,16 ^a	5,733	5,809	5,567	5,676	7,612	7,769	6,9
5-H	6,91 ^a	5,706	6,043	5,786	6,159	7,437	7,894	7,22
7-H	8,98 ^b	8,125	8,128	7,338	7,257	9,636	9,596	8,31
9-H	8,06(8,0) ^c	7,731	7,853	6,847	6,910	8,850	8,981	8,45
10-H	7,50(7,0) ^d	6,644	6,979	5,840	6,192	7,464	7,849	7,34
11-H	8,55(8,0) ^c	7,206	7,385	6,275	6,440	8,208	8,496	7,71
-CH ₂	4,42 ^e	5,197	5,329	4,892	4,963	4,878	4,993	4,12
-CH ₃	1,62	3,594	3,601	3,080	3,089	2,163	2,194	1,29

^a Broad singlet. ^b Singlet. ^c Doublet. ^d Triplet. ^e Quartet

4-H= 20H

5-H= 11H

7-H= 12H

9-H= 17H

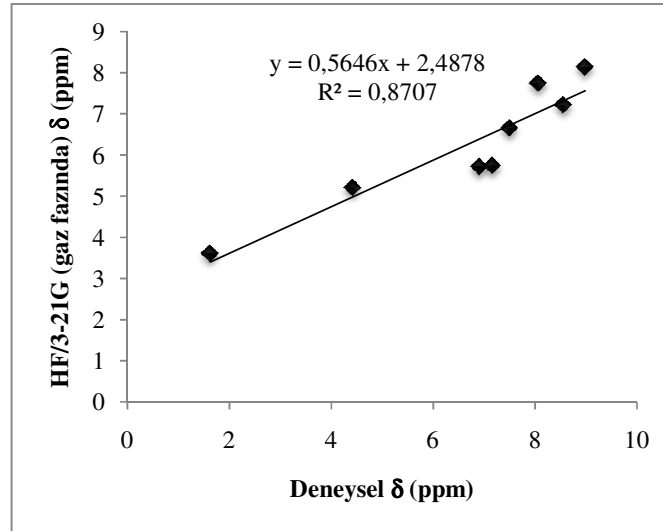
10-H= 21H

11-H= 13H

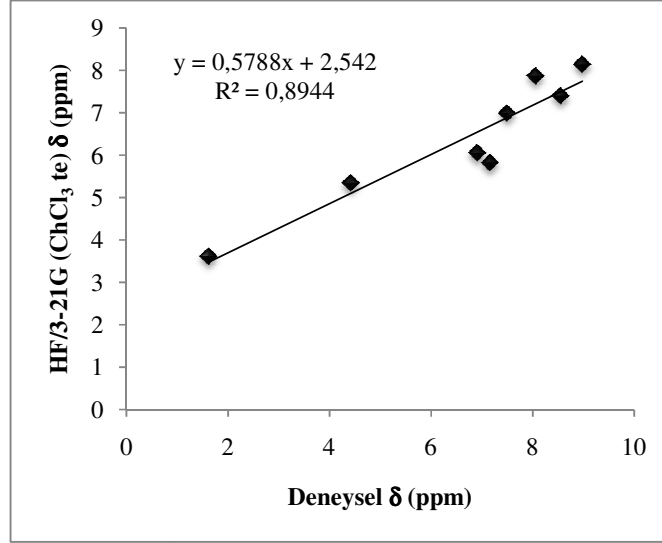
Çizelge 5.38 3'-PyaiEt ligandı için teorik olarak hesaplanan ^1H NMR verilerinin % hatası

	Gaussian						ChemDraw
	HF		DFT/B3LYP				
	321G		LanL2DZ		6311G++/d,p		
δ/ppm (J, Hz)	% a	% b	% c	% d	% f	% e	% g
4-H	-19,927	-18,872	-22,245	-20,731	6,308	8,500	-3,6313
5-H	-17,420	-12,551	-16,266	-10,872	7,625	14,244	4,4862
7-H	-9,521	-9,488	-18,290	-19,190	7,304	6,856	-7,4610
9-H	-4,079	-2,564	-15,057	-14,267	9,795	11,428	5,6250
10-H	-11,417	-6,953	-22,131	-17,444	-0,479	4,654	4,8571
11-H	-15,716	-13,621	-26,604	-24,685	-3,998	-0,632	-3,6250
-CH ₂	17,576	20,572	10,684	12,275	10,363	12,275	-6,7873
-CH ₃	121,883	122,284	90,153	90,651	33,494	35,417	-20,3704

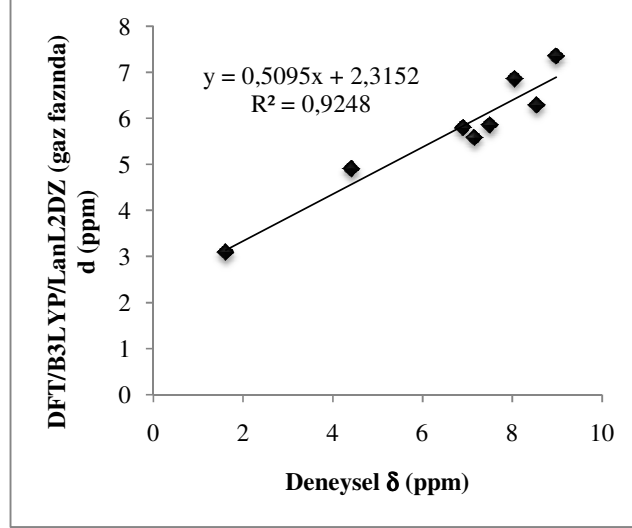
$$\begin{aligned} \text{a) } \% a &= \frac{(HF/321G(\text{gaz fazı}) - \text{Deneyssel})}{\text{Deneyssel}} \times 100 & \text{b) } \% b &= \frac{(HF/321G(\text{kloroformda}) - \text{Deneyssel})}{\text{Deneyssel}} \times 100 \\ \text{c) } \% c &= \frac{(DFT/B3LYP/LanL2DZ(\text{gaz fazı}) - \text{Deneyssel})}{\text{Deneyssel}} \times 100 \\ \text{d) } \% d &= \frac{(DFT/B3LYP/LanL2DZ(\text{kloroformda}) - \text{Deneyssel})}{\text{Deneyssel}} \times 100 \\ \text{e) } \% e &= \frac{(DFT/B3LYP/6311G++/d,p(\text{gaz fazı}) - \text{Deneyssel})}{\text{Deneyssel}} \times 100 \\ \text{f) } \% f &= \frac{(DFT/B3LYP/6311G++/d,p(\text{kloroformda}) - \text{Deneyssel})}{\text{Deneyssel}} & \text{g) } \% g &= \frac{\text{Teorik(ChemDraw)} - \text{Deneyssel}}{\text{Deneyssel}} \end{aligned}$$



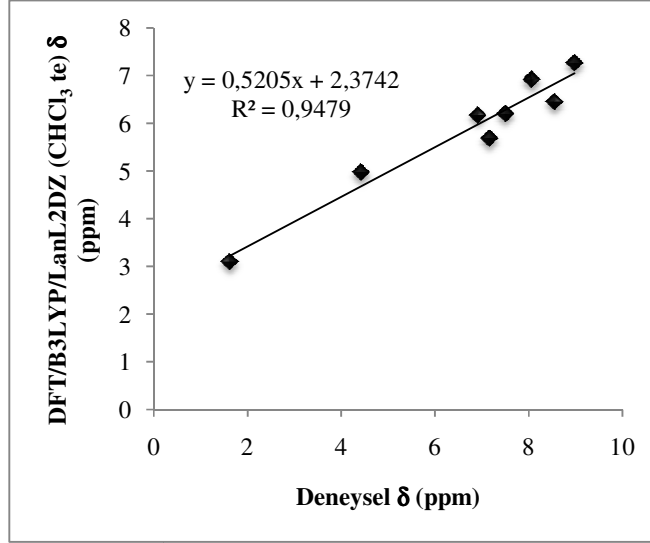
Şekil 5.41 3'-PyaiEt ligandının Gaussian programı kullanılarak HF/ 3-21G (gaz fazında) yöntemiyle hesaplanan ve literatürden alınan deneyssel ^1H NMR verilerinin korelasyon grafiği.



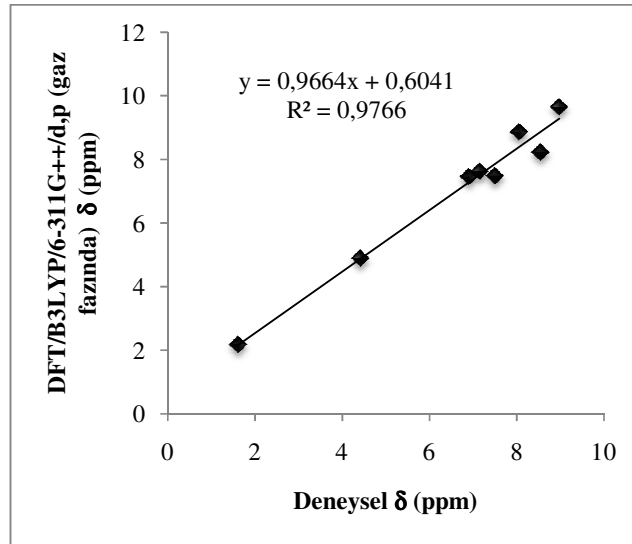
Şekil 5.42 3'-PyaiEt ligandının Gaussian programı kullanılarak HF/3-21G (kloroformda) yöntemiyle hesaplanan ve literatürden alınan deneysel ^1H NMR verilerinin korelasyon grafiği.



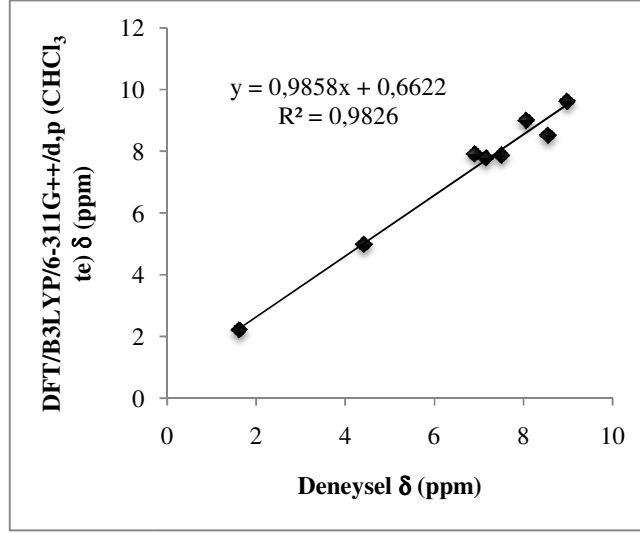
Şekil 5.43 3'-PyaiEt ligandının Gaussian programı kullanılarak DFT/B3LYP/ LanL2DZ (gaz fazında) yöntemiyle hesaplanan ve literatürden alınan deneysel ^1H NMR verilerinin korelasyon grafiği.



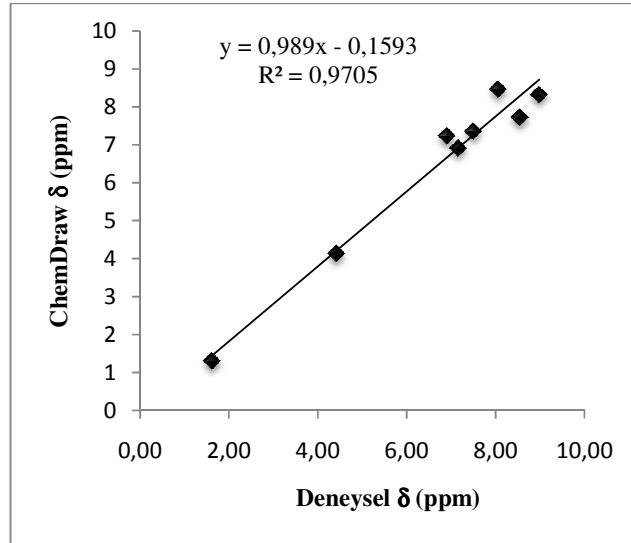
Şekil 5.44 3'-PyaiEt ligandının Gaussian programı kullanılarak DFT/B3LYP/ LanL2DZ (kloroformda) yöntemiyle hesaplanan ve literatürden alınan deneyel ^1H NMR verilerinin korelasyon grafiği.



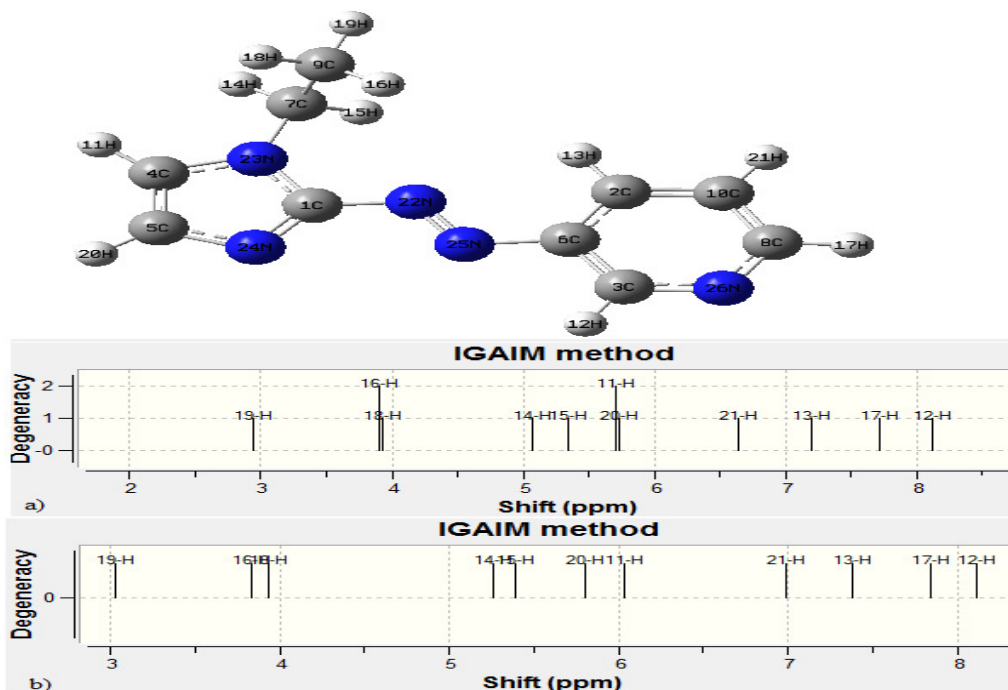
Şekil 5.45 3'-PyaiEt ligandının Gaussian programı kullanılarak DFT/B3LYP/6-311G++/d,p (gaz fazında) yöntemiyle hesaplanan ve literatürden alınan deneyel ^1H NMR verilerinin korelasyon grafiği.



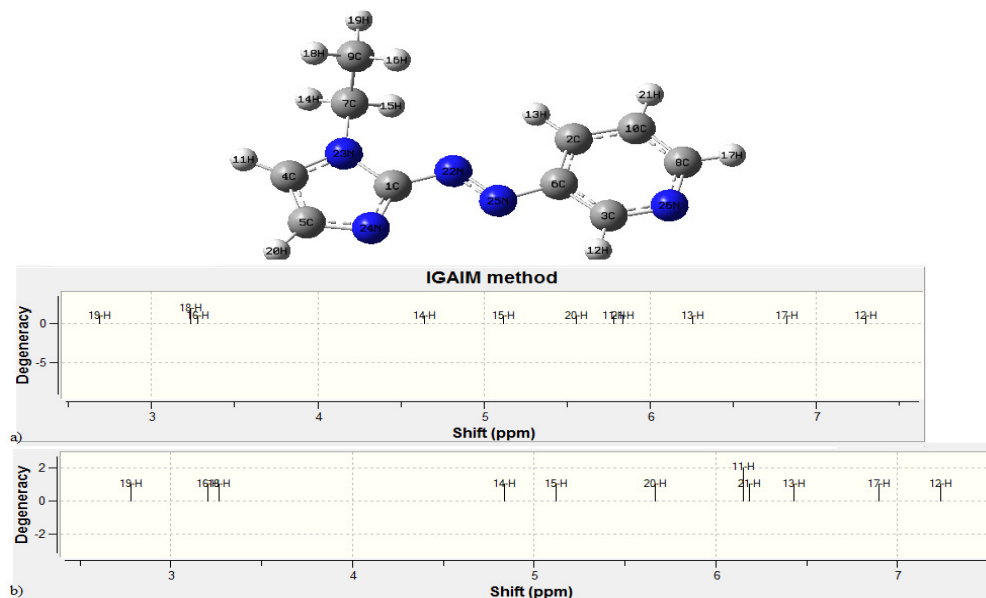
Şekil 5.46 3'-PyaiEt ligandının Gaussian programı kullanılarak DFT/B3LYP/6-311G++/d,p (kloroformfa) yöntemiyle hesaplanan ve literatürden alınan deneysel ^1H NMR verilerinin korelasyon grafiği.



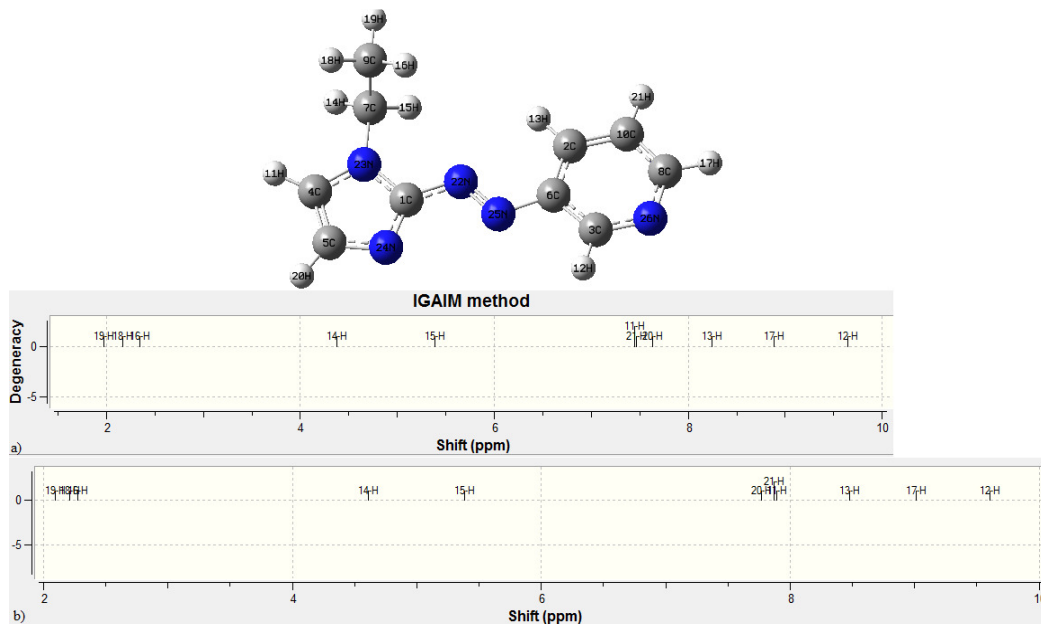
Şekil 5.47 3'-PyaiEt ligandının ChemDraw programı kullanılarak hesaplanan ve literatürden alınan deneysel ^1H NMR verilerinin korelasyon grafiği.



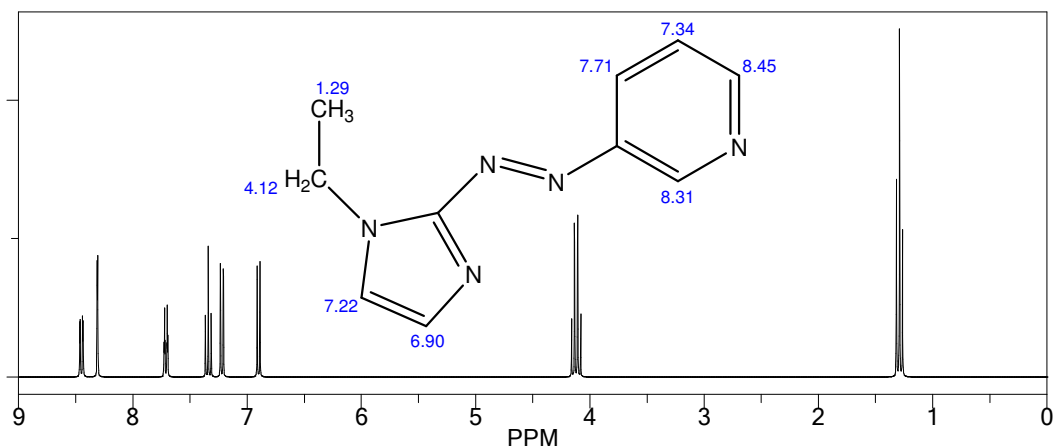
Şekil 5.48 3'-PyaiEt ligandının Gaussian programında HF metodu ve 3-21G temel seti ile hesaplanan ¹H NMR spektrumu. a) Gaz fazında b) Kloroformda.



Şekil 5.49 3'-PyaiEt ligandının Gaussian programında DFT/B3LYP metodu ve LanL2DZ temel seti ile hesaplanan ¹H NMR spektrumu. a) Gaz fazında b) Kloroformda.



Şekil 5.50 3'-PyaiEt ligandının Gaussian programında DFT/B3LYP metodu ve 6-311G++/d,p temel seti ile hesaplanan ^1H NMR spektrumu. a) Gaz fazında b) Kloroformda.



Şekil 5.51 3'-PyaiEt ligandının ChemDraw programında hesaplanan ^1H NMR spektrumu.

5.4 Ag(I) Kompleksinin, 3'-PyaiH ve 3'-PyaiEt ligandlarının IR Verileri

Ag(I) Kompleksinin, 3'-PyaiH ve 3'-PyaiEt ligandlarının IR verileri ayrı başlıklar altında aşağıda verilmiştir.

5.4.1 [Ag(3'-PyaiEt)]₂²⁺ nın IR Verileri

Ag(I) kompleksinin IR hesaplamaları Gaussian programında HF metodu ile 3-21G temel seti ve (DFT) B3LYP metodu ile temel set olarak LanL2DZ ve SDD temel setleri kullanılarak yapılmıştır. Hesaplamalar gaz fazında ve çözücü seçilerek yapılmıştır. Çözücü seçilerek yapılan hesaplamalarda çözücü olarak metil alkol seçilmiş ve çözücü etkisi için CPCM kullanılmıştır. Teorik olarak hesaplanan IR spektrumları Şeki 5.52, Şeki 5.53, Şeki 5.54, Şeki 5.55 ve Şeki 5.56 da verilmiştir. Teorik olarak elde edilen gaz fazındaki titreşim frekansları, HF/3-21G yöntemi için 0,9085 ölçekleme faktörüyle (Foresman and Frisch, 1996), DFT B3LYP/LanL2DZ ve SDD yöntemleri için 0,961. ölçekleme faktörüyle (int. Kyn.6) çarpılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.39 da verilmiştir.

Literatürden alınan makaleye (Mathur et al. 2004) göre $\nu(\text{C}=\text{N})$ ve $\nu(\text{N}=\text{N})$ 1585 ve 1405 cm^{-1} de görülmüş ve serbest ligand değerlerine göre daha düşük frekansa kaymıştır.

Çizelge 5.39 $[\text{Ag}(\text{3'-PyaiEt})_2]^{2+}$ nın DFT ve HF Metodunda Hesaplanan Titreşim Frekansları

Mod	HF				DFT/B3LYP									
	3-21G				LanL2DZ Gaz Fazı			LanL2DZ MeOH Fazı		DFT/B3LYP SDD Gaz Fazı			SDD MeOH Fazı	
	Freq	IR	R	Freq1	Freq	IR	Freq2	Freq	IR	Freq	IR	Freq3	Freq	IR
1	11,567	0,669	0,811	10,509	17,002	1,279	16,339	11,357	1,884	17,300	1,246	16,625	12,030	0,885
2	17,514	1,357	5,229	15,912	22,125	1,633	21,262	17,793	0,700	22,279	1,802	21,410	16,561	2,496
3	22,441	0,398	2,804	20,388	28,130	1,284	27,033	24,677	2,727	28,850	1,274	27,725	21,101	1,372
4	26,916	0,165	1,030	24,453	35,914	0,384	34,513	27,858	2,017	36,150	0,472	34,740	23,488	0,352
5	32,683	0,185	0,232	29,693	39,883	2,177	38,328	35,013	0,834	40,518	2,194	38,938	28,799	5,174
6	45,359	0,292	1,172	41,209	44,182	0,473	42,459	36,206	0,525	44,166	0,574	42,444	32,826	0,130
7	49,383	1,433	0,740	44,865	51,281	0,986	49,281	49,383	0,439	51,769	1,126	49,750	49,196	0,677
8	53,120	0,325	0,372	48,259	61,116	1,497	58,733	58,022	4,385	61,066	1,527	58,685	56,207	2,841
9	60,979	2,053	0,533	55,400	65,779	1,883	63,214	61,927	2,921	66,533	1,422	63,938	61,772	2,770
10	67,248	0,343	1,336	61,095	68,667	0,516	65,989	69,170	1,708	69,242	0,732	66,541	67,510	1,363
11	77,713	1,396	2,293	70,602	79,922	0,999	76,805	75,249	0,949	81,795	0,657	78,605	77,564	0,614
12	81,901	3,034	2,903	74,407	94,423	1,889	90,740	83,784	8,172	95,124	1,946	91,414	83,931	6,343
13	86,786	8,808	3,836	78,845	103,418	2,252	99,384	95,430	7,049	106,667	2,381	102,507	99,451	6,839
14	99,038	0,930	3,834	89,976	114,335	2,110	109,876	106,140	1,983	118,039	2,189	113,436	111,600	3,184
15	105,423	3,355	2,371	95,777	119,966	3,730	115,287	114,921	5,054	123,375	3,204	118,563	117,804	3,383
16	107,742	0,239	3,056	97,884	127,110	0,369	122,153	117,791	1,345	130,470	0,548	125,382	121,738	1,354
17	123,564	0,162	2,741	112,258	138,858	0,840	133,443	128,253	1,279	144,440	1,166	138,807	135,063	1,962
18	135,691	0,422	2,367	123,275	157,391	2,518	151,252	147,738	1,461	162,321	2,895	155,990	155,049	2,852
19	165,868	7,664	4,914	150,691	166,667	1,361	160,167	159,019	3,421	169,340	0,916	162,736	158,376	3,173
20	171,240	2,445	2,602	155,571	174,589	4,092	167,780	164,501	12,111	176,319	4,235	169,442	167,600	11,309
21	181,110	0,652	2,030	164,539	185,707	1,915	178,464	174,289	4,843	187,799	0,983	180,475	177,128	4,127
22	185,209	4,607	2,184	168,262	194,499	1,894	186,914	187,564	5,699	194,437	1,738	186,854	182,452	4,855
23	186,428	2,803	2,669	169,370	204,808	2,496	196,820	197,870	9,598	206,407	3,355	198,357	203,573	8,553
24	199,690	7,995	1,203	181,418	207,226	0,751	199,144	203,750	1,750	210,918	0,317	202,693	205,671	1,768
25	220,252	5,772	1,330	200,099	214,793	8,091	206,416	208,177	13,327	218,256	6,742	209,744	213,087	16,015
26	232,887	9,131	11,951	211,578	228,597	8,722	219,682	224,440	18,840	233,907	6,157	224,785	226,637	8,803
27	240,934	2,052	1,841	218,889	252,731	1,756	242,875	236,941	2,889	259,228	2,766	249,118	246,339	4,355

Çizelge 5.39 (Devam)

Mod	HF				DFT/B3LYP									
	3-21G				LanL2Dz Gaz fazı			LanL2Dz MeOH Fazı		SDD Gaz Fazı			SDD MeOH Fazı	
	Freq	IR	R	Freq1	Freq	IR	Freq2	Freq	IR	Freq	IR	Freq3	Freq	IR
28	268,946	3,983	0,614	244,338	257,018	2,693	246,995	251,104	8,026	259,839	1,145	249,705	253,417	9,308
29	284,450	2,648	0,787	258,423	273,254	2,264	262,597	269,037	6,300	272,849	2,743	262,208	262,323	6,949
30	290,886	4,128	1,338	264,270	280,853	7,653	269,900	275,080	8,562	283,922	6,667	272,849	276,009	5,442
31	329,685	1,048	1,687	299,519	294,559	1,652	283,071	280,624	0,451	293,416	1,031	281,973	281,299	2,389
32	352,176	0,046	7,820	319,952	299,860	3,064	288,165	300,889	5,271	301,765	3,213	289,996	303,822	4,615
33	383,636	1,167	3,732	348,533	327,565	0,602	314,790	329,487	0,235	329,627	0,510	316,771	337,163	0,478
34	409,817	0,036	5,788	372,319	342,638	0,460	329,275	335,762	0,337	342,898	0,381	329,525	342,294	0,058
35	440,165	5,762	1,965	399,890	410,113	1,259	394,119	407,110	1,219	410,897	1,032	394,872	408,065	0,910
36	448,196	9,403	4,340	407,186	412,089	0,955	396,017	409,624	2,156	412,555	0,980	396,465	413,428	2,311
37	477,955	3,385	5,636	434,222	429,330	3,055	412,586	425,820	5,370	430,054	2,690	413,282	425,902	4,991
38	482,870	5,201	1,114	438,687	434,116	6,598	417,185	432,307	15,837	434,433	5,795	417,490	430,994	14,008
39	495,934	6,070	0,931	450,556	440,898	11,025	423,703	437,776	13,870	441,379	10,059	424,165	437,915	12,145
40	516,423	1,036	5,767	469,170	458,520	5,309	440,637	462,420	5,102	459,209	4,691	441,300	461,848	4,960
41	578,375	4,979	0,981	525,454	553,642	14,524	532,050	547,791	34,343	553,435	23,205	531,851	545,882	36,996
42	588,884	40,507	10,754	535,001	554,053	14,621	532,445	551,134	24,117	554,021	2,782	532,414	548,420	23,344
43	641,960	12,124	2,651	583,221	564,155	12,845	542,153	561,058	30,356	563,485	15,360	541,509	560,294	26,562
44	646,235	0,826	1,217	587,105	591,288	5,222	568,228	593,912	16,837	591,592	4,925	568,520	592,482	14,813
45	665,925	3,272	7,768	604,993	597,220	20,854	573,928	601,216	20,132	597,368	20,342	574,071	601,388	20,382
46	685,213	14,551	32,978	622,516	632,791	15,168	608,112	629,501	32,536	633,999	17,290	609,273	630,994	38,018
47	704,238	11,484	9,235	639,800	644,267	2,989	619,141	642,428	11,256	644,780	2,813	619,634	645,174	10,608
48	716,751	18,855	15,044	651,168	647,825	5,656	622,560	648,497	8,405	647,729	5,366	622,467	648,699	6,880
49	728,026	10,069	7,714	661,411	656,791	9,920	631,176	655,808	14,099	657,819	8,238	632,164	657,404	13,668
50	733,735	25,122	8,181	666,599	665,533	12,089	639,577	662,011	19,914	666,514	7,781	640,520	663,413	14,106
51	735,025	1,448	14,146	667,771	668,754	2,214	642,672	669,610	4,091	668,783	3,062	642,700	669,137	4,266
52	749,541	0,490	1,723	680,958	683,186	1,999	656,542	688,449	2,062	683,572	2,479	656,912	686,908	3,464
53	799,565	10,195	10,549	726,405	708,703	11,585	681,063	710,788	29,509	708,075	10,956	680,460	709,666	25,090
54	821,521	77,128	2,603	746,352	720,251	42,231	692,161	716,662	82,532	720,002	38,429	691,922	716,577	89,018

Çizelge 5.39 (Devam)

	HF				DFT/B3LYP									
	3-21G				LanL2Dz Gaz Fazı			LanL2Dz MeOH Fazı		SDD Gaz Fazı			SDD MeOH fazı	
Mod	Freq	IR	R	Freq1	Freq	IR	Freq2	Freq	IR	Freq	IR	Freq3	Freq	IR
55	826,988	61,251	3,471	751,318	724,428	47,081	696,176	720,571	105,725	724,497	44,938	696,242	720,047	99,539
56	854,408	14,289	10,179	776,230	744,463	0,695	715,429	743,528	3,790	744,919	0,704	715,867	744,785	5,403
57	877,399	5,694	18,592	797,117	766,479	7,167	736,587	781,677	23,353	766,250	6,423	736,366	782,764	33,786
58	880,305	12,987	6,928	799,757	802,706	5,060	771,400	796,669	72,546	804,157	3,935	772,795	796,019	66,697
59	880,924	3,131	2,925	800,319	811,323	40,896	779,681	812,424	101,990	811,071	41,753	779,439	808,187	102,164
60	887,944	19,841	72,591	806,697	818,860	1,891	786,924	814,756	9,993	818,161	1,803	786,253	813,891	7,710
61	905,726	54,269	3,823	822,852	829,531	17,322	797,179	816,909	5,949	829,418	15,832	797,071	814,181	1,405
62	936,514	28,666	2,086	850,823	832,280	63,020	799,821	825,621	20,985	830,928	64,586	798,522	822,755	17,411
63	953,985	54,003	0,571	866,695	834,411	21,461	801,869	828,166	49,604	835,315	17,319	802,738	829,143	48,007
64	974,780	35,422	4,884	885,587	847,831	42,601	814,765	844,173	89,729	847,726	43,338	814,665	843,418	90,059
65	989,370	29,687	2,970	898,843	858,737	32,585	825,246	849,299	46,848	857,382	33,213	823,944	846,550	46,991
66	996,483	25,778	170,317	905,305	914,609	1,126	878,939	905,056	4,360	915,735	1,116	880,021	904,532	4,143
67	1007,430	4,498	12,184	915,250	919,183	16,661	883,335	912,951	0,880	919,632	16,344	883,766	911,349	0,611
68	1012,606	11,376	71,546	919,952	925,677	0,333	889,576	916,272	33,011	926,140	0,257	890,020	916,623	33,058
69	1066,936	13,416	11,253	969,311	951,225	6,878	914,127	952,083	9,391	952,928	6,177	915,764	954,242	10,136
70	1071,385	21,753	24,801	973,353	963,019	5,345	925,461	960,288	6,624	963,650	5,101	926,068	960,651	8,665
71	1088,976	0,798	3,090	989,335	966,649	0,917	928,949	961,804	3,936	968,129	0,528	930,372	963,599	0,353
72	1099,217	0,267	0,453	998,639	970,349	1,855	932,506	967,350	5,257	971,666	1,800	933,771	969,422	5,621
73	1132,673	15,867	24,595	1029,033	979,487	2,305	941,287	982,539	6,780	980,793	2,484	942,542	983,103	7,458
74	1140,006	4,448	8,214	1035,695	995,301	0,317	956,484	991,963	0,876	996,202	0,297	957,350	991,969	0,995
75	1141,827	21,606	5,015	1037,349	999,562	19,894	960,579	996,319	25,055	1001,523	19,185	962,463	997,793	24,780
76	1142,894	2,144	40,176	1038,319	1008,218	12,605	968,897	1004,631	19,467	1009,058	11,413	969,705	1000,910	18,818
77	1156,833	113,922	526,559	1050,983	1037,110	0,875	996,662	1034,655	4,806	1037,486	0,760	997,024	1034,553	4,149
78	1157,540	11,903	27,475	1051,625	1043,483	0,189	1002,787	1040,614	0,907	1043,323	0,459	1002,633	1040,254	0,520
79	1160,277	1,739	4,506	1054,112	1047,811	1,483	1006,946	1043,648	1,104	1047,209	1,225	1006,367	1042,333	0,791
80	1163,977	9,703	25,283	1057,473	1050,904	0,218	1009,919	1045,843	2,471	1050,399	0,171	1009,433	1045,397	1,520
81	1169,594	37,099	92,414	1062,576	1062,106	14,119	1020,684	1055,488	19,434	1062,897	11,672	1021,444	1056,770	17,657

Çizelge 5.39 (Devam)

Mod	HF				DFT/B3LYP									
	3-21G				LanL2DZ Gaz Fazı			LanL2DZ MeOH Fazı		SDD Gaz Fazı			SDD MeOH Fazı	
	Freq	IR	R	Freq1	Freq	IR	Freq2	Freq	IR	Freq	IR	Freq3	Freq	IR
82	1185,811	22,534	15,006	1077,309	1068,169	10,956	1026,510	1060,582	17,145	1068,512	8,410	1026,840	1061,683	14,296
83	1197,270	3,410	2,971	1087,719	1081,190	16,344	1039,024	1077,915	76,746	1080,064	16,298	1037,941	1076,117	71,664
84	1208,389	31,601	407,419	1097,822	1083,746	42,426	1041,480	1079,198	40,741	1082,848	45,348	1040,617	1076,336	50,460
85	1208,987	6,188	20,657	1098,364	1117,024	9,969	1073,460	1117,004	13,605	1116,779	10,056	1073,225	1116,779	6,558
86	1216,637	12,714	50,965	1105,314	1119,285	2,075	1075,633	1119,354	5,173	1118,877	1,915	1075,241	1116,875	16,856
87	1216,834	2,061	26,187	1105,494	1128,667	98,571	1084,649	1121,771	123,245	1128,376	97,256	1084,369	1120,267	119,233
88	1219,728	39,543	90,549	1108,123	1140,024	17,286	1095,563	1133,465	34,319	1140,161	16,462	1095,695	1133,372	31,960
89	1225,386	7,047	1,791	1113,263	1142,129	13,642	1097,586	1141,035	19,589	1141,769	13,452	1097,240	1140,150	6,081
90	1227,870	33,418	24,178	1115,520	1154,890	36,328	1109,849	1149,486	38,742	1154,786	32,078	1109,750	1142,440	46,111
91	1239,473	10,562	240,457	1126,061	1164,587	4,343	1119,168	1168,587	23,712	1164,585	4,501	1119,166	1166,154	29,691
92	1242,142	0,036	3,008	1128,486	1183,905	11,889	1137,733	1178,441	24,630	1182,320	9,378	1136,209	1174,348	16,653
93	1247,195	22,271	7,336	1133,077	1194,578	16,135	1147,989	1191,711	18,424	1195,702	17,306	1149,069	1193,560	15,666
94	1255,749	27,254	126,095	1140,848	1195,999	18,171	1149,355	1197,033	17,782	1196,136	20,273	1149,487	1199,264	12,249
95	1.264,491	1,458	44,337	1148,790	1222,645	100,966	1174,962	1214,185	113,360	1221,151	96,703	1173,526	1212,371	130,886
96	1301,512	17,106	63,784	1182,423	1236,394	4,207	1188,174	1221,954	58,663	1237,010	2,486	1188,766	1222,243	52,222
97	1308,434	7,631	4,150	1188,713	1238,505	29,437	1190,203	1222,986	70,949	1239,041	25,648	1190,718	1223,533	45,924
98	1335,962	15,366	769,748	1213,721	1244,580	7,846	1196,042	1243,611	20,836	1244,949	8,936	1196,396	1244,139	20,829
99	1353,460	0,842	8,538	1229,618	1276,930	67,016	1227,129	1283,077	52,818	1276,442	69,642	1226,660	1280,243	79,384
100	1354,902	20,764	0,856	1230,928	1281,142	51,901	1231,178	1283,156	108,087	1280,372	53,437	1230,438	1281,453	68,594
101	1368,417	19,956	5,684	1243,207	1306,328	27,492	1255,381	1302,923	48,782	1305,646	28,265	1254,726	1300,624	60,093
102	1377,999	50,118	21,493	1251,912	1310,659	0,750	1259,544	1308,938	0,562	1306,938	0,596	1255,967	1306,209	0,392
103	1413,039	104,139	3,192	1283,746	1323,022	124,781	1271,424	1318,423	172,079	1321,053	103,639	1269,532	1317,282	141,933
104	1430,337	76,943	144,948	1299,461	1332,644	15,070	1280,671	1327,903	7,446	1328,945	31,144	1277,116	1325,013	23,169
105	1473,191	6,995	75,555	1338,394	1347,120	47,578	1294,582	1355,364	29,503	1343,637	42,658	1291,235	1352,718	22,091
106	1495,865	1,163	4,751	1358,994	1367,206	28,199	1313,885	1362,792	15,109	1367,260	39,820	1313,937	1364,040	18,380
107	1497,285	20,377	311,505	1360,283	1368,498	28,916	1315,126	1364,289	3,046	1369,825	21,866	1316,402	1365,512	3,508
108	1505,894	3,310	93,933	1368,104	1370,213	8,042	1316,775	1371,436	115,577	1371,400	6,305	1317,915	1377,041	99,037
109	1512,767	38,646	5,060	1374,348	1385,737	9,888	1331,693	1383,455	25,450	1384,716	7,649	1330,712	1382,477	23,506

Çizelge 5.39 (Devam)

Mod	HF				DFT/B3LYP									
	3-21G				LanL2DZ Gaz Fazı			LanL2DZ MeOH Fazı		SDD Gaz Fazı			SDD MeOH Fazı	
	Freq	IR	R	Freq1	Freq	IR	Freq2	Freq	IR	Freq	IR	Freq3	Freq	IR
110	1523,078	24,366	104,456	1383,716	1405,769	355,590	1350,944	1399,512	567,748	1405,701	329,606	1350,879	1398,665	480,839
111	1526,609	220,029	2.340,137	1386,924	1415,017	106,960	1359,832	1413,998	152,301	1415,386	136,757	1360,186	1413,098	230,479
112	1559,919	56,153	49,021	1417,186	1416,767	65,633	1361,513	1416,490	83,806	1417,736	60,272	1362,444	1418,789	76,729
113	1568,601	21,798	180,218	1425,074	1447,401	35,391	1390,952	1437,822	12,888	1447,639	35,544	1391,181	1436,372	12,665
114	1576,472	41,865	279,837	1432,225	1451,183	13,919	1394,587	1442,642	78,515	1450,933	13,283	1394,347	1442,693	44,953
115	1584,671	7,629	5,258	1439,674	1456,767	21,992	1399,953	1444,118	10,897	1456,823	20,012	1400,007	1442,939	48,032
116	1584,781	12,506	7,695	1439,774	1457,997	19,869	1401,136	1450,509	42,555	1458,199	20,856	1401,329	1450,612	46,488
117	1593,585	128,298	19,452	1447,772	1463,680	37,235	1406,596	1459,101	75,677	1463,820	39,538	1406,731	1457,264	77,931
118	1609,823	106,306	328,357	1462,524	1468,736	36,010	1411,455	1463,574	46,782	1470,947	30,111	1413,580	1466,099	47,342
119	1642,182	23,360	3,006	1491,923	1486,934	40,950	1428,944	1486,642	59,182	1487,101	41,097	1429,104	1487,216	58,996
120	1647,972	2,685	155,734	1497,183	1495,290	21,542	1436,973	1488,000	31,278	1496,146	21,698	1437,797	1488,793	31,357
121	1650,969	40,848	8,974	1499,905	1504,430	1,784	1445,757	1496,851	3,315	1504,991	2,454	1446,296	1497,183	4,116
122	1652,580	37,679	62,027	1501,369	1515,676	27,164	1456,564	1506,185	30,890	1515,464	27,573	1456,361	1505,512	34,929
123	1660,018	5,385	24,059	1508,127	1517,249	85,379	1458,076	1507,122	159,462	1517,353	4,815	1458,176	1507,112	7,643
124	1660,256	18,266	55,039	1508,343	1517,376	13,002	1458,198	1508,696	5,503	1518,873	73,185	1459,637	1509,078	7,944
125	1664,339	10,395	16,591	1512,052	1519,855	18,855	1460,581	1510,334	23,244	1519,464	31,381	1460,205	1511,155	134,869
126	1668,294	16,653	15,523	1515,645	1523,870	17,673	1464,439	1515,362	19,860	1523,868	20,053	1464,437	1512,270	45,120
127	1675,839	42,993	504,008	1522,499	1526,660	29,286	1467,120	1518,840	34,657	1526,108	33,724	1466,590	1518,858	30,871
128	1682,932	47,060	16,139	1528,943	1534,322	10,866	1474,484	1524,544	26,314	1534,270	10,955	1474,433	1522,839	26,068
129	1689,123	32,274	2.633,008	1534,568	1541,777	29,335	1481,648	1534,068	55,842	1542,035	29,939	1481,895	1534,876	58,803
130	1723,331	3,787	176,621	1565,646	1552,556	30,073	1492,006	1540,904	72,119	1552,883	29,854	1492,321	1542,158	79,686
131	1732,041	10,669	9,376	1573,559	1586,570	4,864	1524,693	1586,351	0,235	1584,974	4,792	1523,160	1584,228	0,343
132	1740,091	44,045	495,753	1580,872	1594,297	0,957	1532,119	1593,501	6,380	1592,052	0,600	1529,962	1591,339	6,877
133	1753,524	20,286	43,614	1593,076	1624,409	11,244	1561,057	1620,041	45,847	1625,447	10,449	1562,054	1621,723	43,189
134	1772,377	31,940	177,608	1610,205	1640,720	25,575	1576,732	1634,772	57,815	1641,663	25,296	1577,638	1636,301	56,909
135	3215,883	7,464	98,739	2921,630	3062,437	8,945	2943,002	3050,447	18,095	3062,207	8,808	2942,780	3050,879	17,550
136	3219,276	7,116	116,783	2924,712	3064,114	8,821	2944,614	3053,993	18,037	3063,933	8,737	2944,440	3053,596	18,513

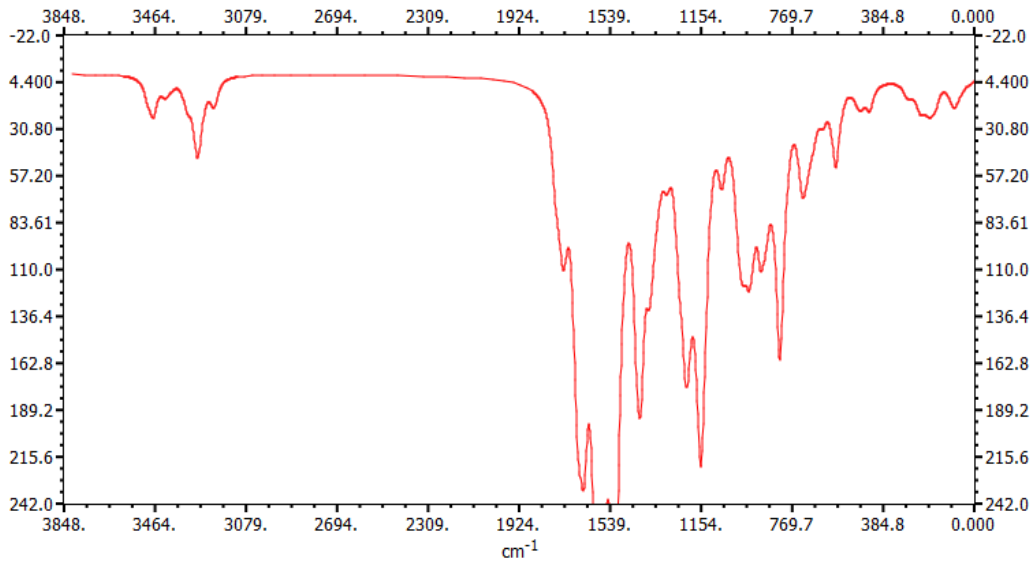
Çizelge 5.39 (Devam)

Mod	HF				DFT/B3LYP									
	3-21G				LanL2D Gaz Fazı			LanL2DZ MeOH Fazı		DFT/B3LYPSDD Gaz Fazı			SDD MeOH fazı	
	Freq	IR	R	Freq1	Freq	IR	Freq2	Freq	IR	Freq	IR	Freq3	Freq	IR
137	3268,689	4,916	72,219	2969,604	3085,747	7,654	2965,402	3072,130	9,119	3085,083	7,652	2964,764	3077,257	9,453
138	3272,070	1,501	88,963	2972,675	3109,597	9,623	2988,323	3093,449	11,905	3109,372	9,487	2988,106	3094,937	11,619
139	3283,549	10,720	57,815	2983,104	3144,471	6,066	3021,837	3134,465	8,635	3143,892	5,629	3021,280	3137,986	13,939
140	3286,616	8,287	105,209	2985,891	3153,002	9,702	3030,035	3141,087	19,502	3152,614	9,983	3029,662	3141,147	18,553
141	3288,482	14,912	100,694	2987,586	3161,609	19,790	3038,306	3148,097	39,859	3161,289	8,453	3037,999	3148,647	40,384
142	3294,072	6,947	70,251	2992,664	3161,660	8,176	3038,355	3149,306	26,730	3161,446	19,498	3038,150	3149,954	29,749
143	3327,150	8,001	23,005	3022,715	3168,641	19,020	3045,064	3157,427	28,502	3168,163	19,115	3044,604	3160,759	21,897
144	3336,061	5,237	28,302	3030,812	3186,178	7,328	3061,917	3166,180	23,647	3185,696	7,374	3061,454	3171,093	24,307
145	3395,372	0,858	57,384	3084,695	3234,695	1,500	3108,541	3172,696	12,504	3234,771	1,476	3108,615	3171,390	13,981
146	3398,960	0,989	51,561	3087,955	3242,167	0,249	3115,723	3174,217	10,729	3242,350	0,231	3115,898	3177,580	8,361
147	3399,076	0,873	21,603	3088,060	3242,726	1,119	3116,260	3174,461	5,550	3243,204	1,136	3116,719	3177,913	3,994
148	3408,523	0,220	60,271	3096,643	3247,782	0,594	3121,119	3191,071	23,743	3248,337	0,469	3121,651	3193,249	12,868
149	3412,291	0,226	96,720	3100,066	3254,474	2,223	3127,549	3191,221	9,568	3254,600	2,250	3127,670	3193,892	21,622
150	3419,820	1,480	110,303	3106,906	3264,422	0,292	3137,109	3201,468	8,884	3265,043	0,234	3137,707	3202,851	13,536
151	3423,434	5,286	84,609	3110,190	3266,558	0,193	3139,162	3206,242	4,821	3266,835	0,085	3139,429	3203,012	7,021
152	3434,888	1,366	133,238	3120,596	3275,007	3,634	3147,282	3226,855	63,810	3280,471	3,524	3152,533	3231,172	60,212
153	3472,707	9,008	49,901	3154,955	3311,358	11,200	3182,215	3238,463	32,926	3310,671	10,045	3181,555	3238,124	41,460
154	3476,520	10,102	56,973	3158,418	3314,447	6,579	3185,183	3253,981	48,106	3313,988	6,283	3184,743	3256,764	53,868
155	3497,291	5,216	109,780	3177,289	3333,150	10,162	3203,157	3262,716	54,719	3332,274	11,635	3202,315	3261,803	51,461
156	3499,071	3,305	152,842	3178,906	3341,663	10,878	3211,338	3276,185	4,541	3341,990	11,570	3211,652	3278,315	3,164

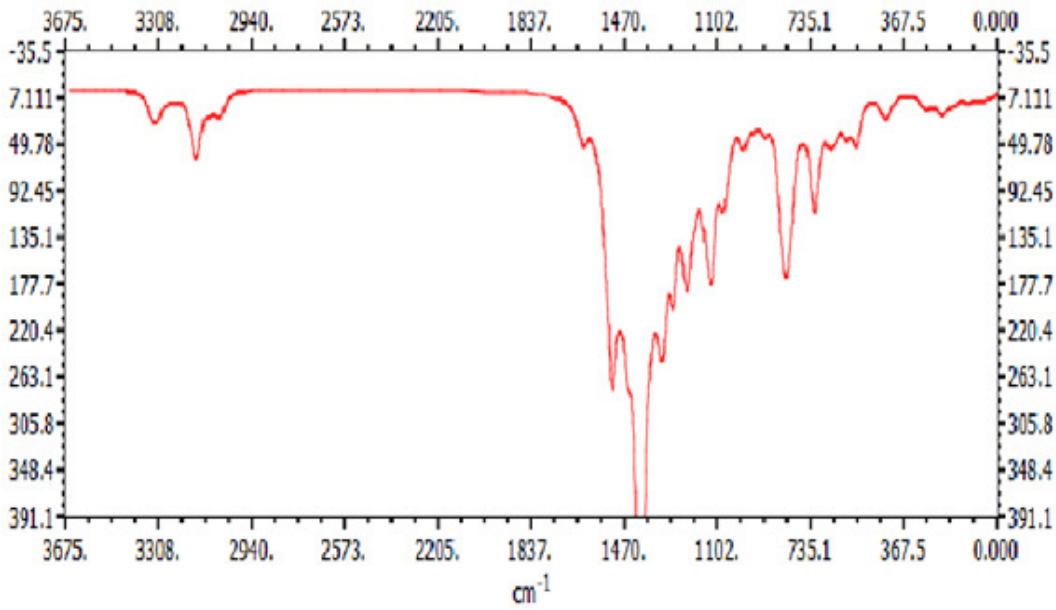
1. Ölçeklendirme Faktörü= 0.9085 HF/3-21G için (Foresman, 1996)

2. Ölçeklendirme Faktörü= 0,961 DFT B3LYP/ LanL2DZ için (İnt.Kyn.6)

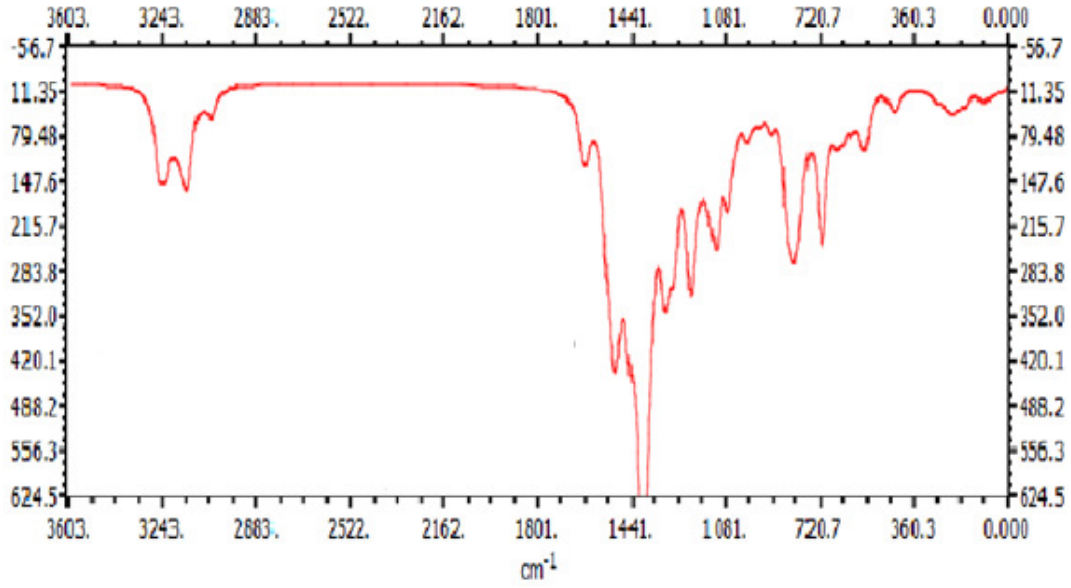
3. Ölçeklendirme Faktörü= 0,961 DFT B3LYP/SDD (İnt.Kyn.6)



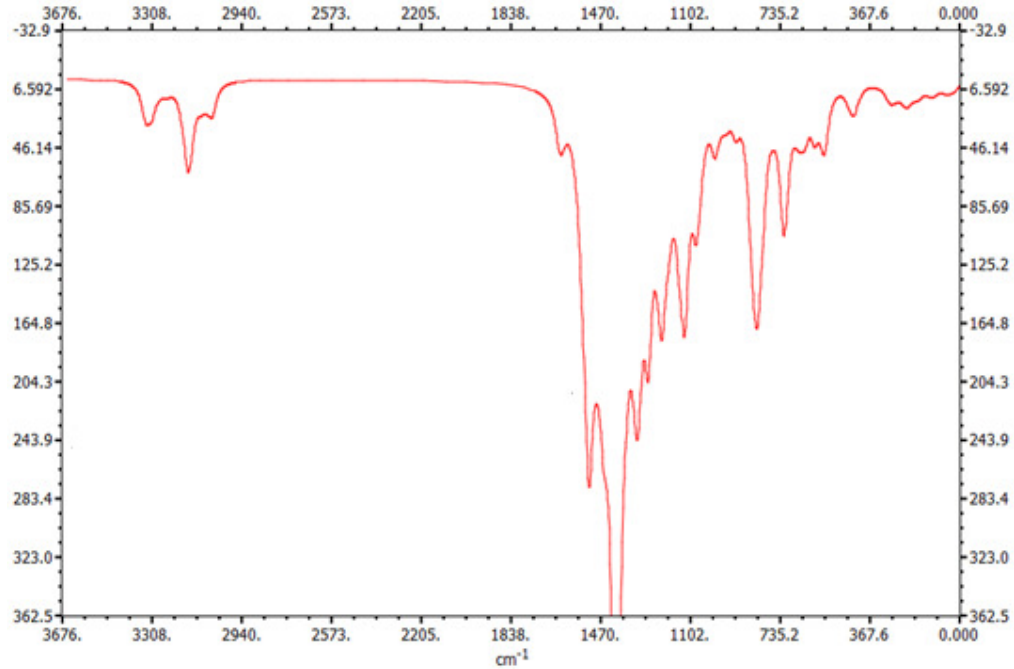
Şekil 5.52 $[Ag(3'-PyaiEt)]_2^+$ kompleksinin Gaussian programında HF metodu ve 3-21G temel seti ile hesaplanan IR spektrumu (gaz fazında).



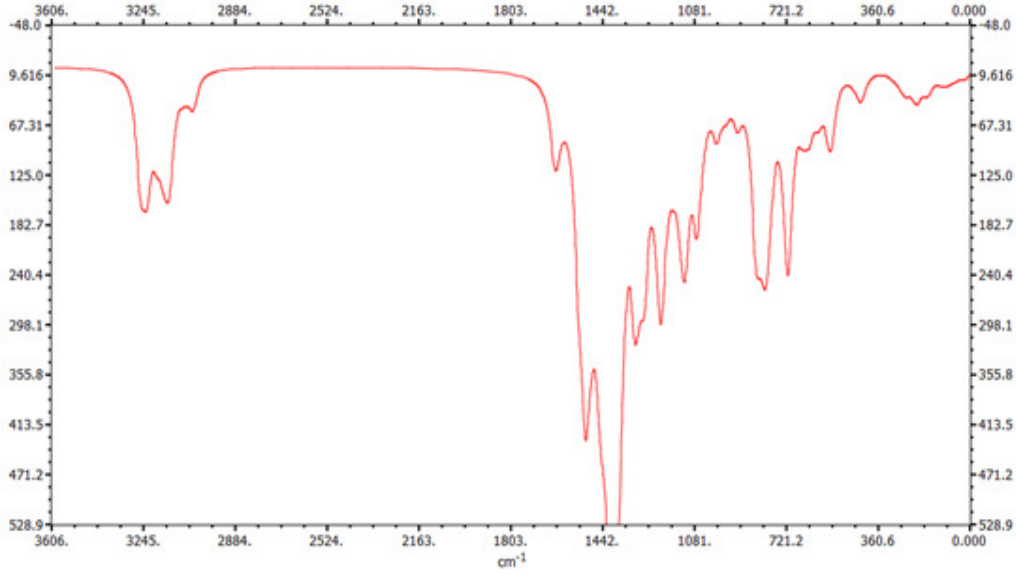
Şekil 5.53 $[Ag(3'-PyaiEt)]_2^+$ kompleksinin Gaussian programında DFT/B3LYP metodu ve LanL2DZ temel seti ile hesaplanan IR spektrumu (gaz fazında).



Şekil 5.54 $[Ag(3'-PyaiEt)]_2^+$ kompleksine DFT/B3LYP metodu ve LanL2DZ temel seti ile hesaplanan IR spektrumu (metil alkolde).



Şekil 5.55 $[Ag(3'-PyaiEt)]_2^+$ kompleksinin Gaussian programında DFT/B3LYP metodu ve SDD temel seti ile hesaplanan IR spektrumu (gaz fazında).



Şekil 5.56 $[Ag(3'-PyaiEt)]_2^+$ kompleksinin Gaussian programında DFT/B3LYP metodu ve SDD temel seti ile hesaplanan IR spektrumu (metil alkolde).

5.4.2 (3'-PyaiH) ligandının IR Verileri

3'-PyaiH ligandının IR hesaplamaları Gaussian programında HF metodu ve 3-21G temel seti, (DFT) B3LYP metodu LanL2DZ ve 6-311++G(d,p) G temel setleri kullanılarak yapılmıştır. Hesaplamalar gaz fazında ve çözücü seçilerek yapılmıştır. Çözücü seçilerek yapılan hesaplamalarda çözücü olarak metil alkol seçilmiş ve çözücü etkisi için CPCM kullanılmıştır. Teorik olarak hesaplanan IR spektrumları Şekil 5.57, Şekil 5.58 Şekil 5.59, Şekil 5.60 ve Şekil 5.61 de verilmiştir. Teorik olarak elde edilen gaz fazındaki titreşim frekansları, HF/3-21G yöntemi için 0,9085 ölçekleme faktörüyle (Foresman and Frisch, 1996), DFT B3LYP/LanL2DZ yöntemi için 0,961 ölçekleme faktörüyle, DFT/B3LYP/6-331G++/d,p metodu için 0,9614 ölçekleme faktörüyle (int. Kyn.6) çarpılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.40 da verilmiştir.

Literatürden alınan makaleye (Mathur et al. 2004) göre; geniş bir orta şiddetli band $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ de $\nu(N=H)$ e karşılık gelmiş ve $\nu(C=N)$ ve $\nu(N=N)$ sırasıyla 1605 ve 1415 cm^{-1} de gözlenmiştir.

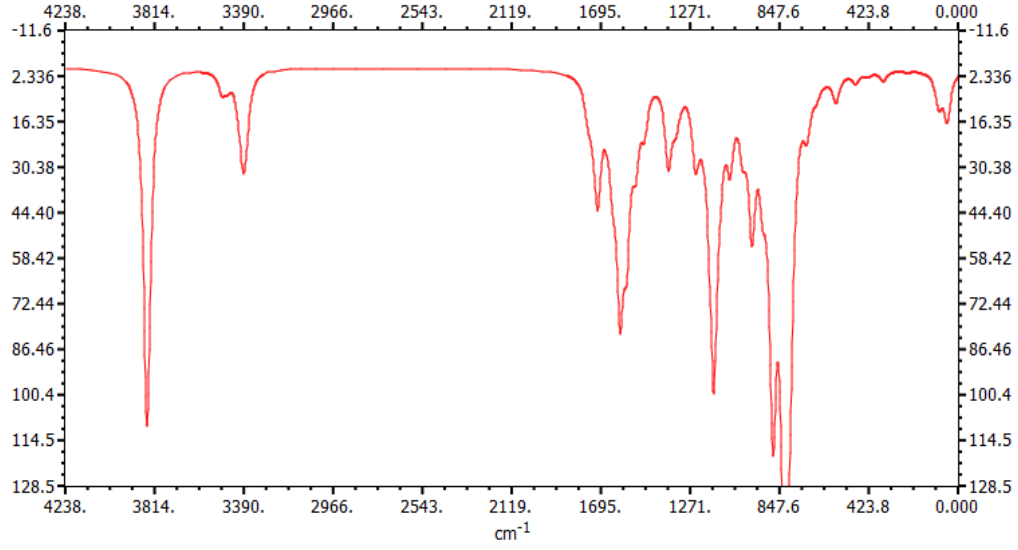
Çizelge 5.40 3'-PyaiH ligandının DFT ve HF Metodunda Hesaplanan Titreşim Frekansları

Mod	HF				DFT/B3LYP									
	3-21G				LanL2DZ Gaz Fazı			LanL2DZ MeOH Fazı		6-311G++/d,p Gaz Fazı			6-311G++/d,p MeOH Fazı	
	Freq	IR	R	Freq1	Freq	IR	Freq2	Freq	IR	Freq	IR	Freq3	Freq	IR
1	54,141	14,707	0,085	49,187	48,202	16,729	46,322	35,901	33,494	39,498	13,258	37,973	26,364	30,291
2	82,641	0,411	0,078	75,080	71,778	0,308	68,979	70,619	1,360	68,789	0,431	66,133	68,665	1,311
3	94,998	9,671	0,126	86,306	88,020	10,455	84,588	84,208	23,436	91,162	9,676	87,644	89,515	22,883
4	172,605	0,292	2,924	156,811	158,546	0,245	152,362	152,240	0,076	145,862	0,072	140,232	139,982	0,021
5	243,821	0,535	1,531	221,511	221,065	0,117	212,444	216,272	0,364	229,280	0,136	220,430	225,932	0,383
6	347,116	0,155	9,111	315,355	297,572	0,233	285,967	289,215	1,329	287,999	0,183	276,883	280,185	1,473
7	358,231	2,893	0,851	325,453	331,966	1,377	319,019	331,435	1,997	336,985	1,198	323,978	336,814	1,873
8	429,324	1,158	4,576	390,040	368,998	0,772	354,607	368,524	1,299	360,594	1,269	346,675	362,162	1,686
9	488,949	3,066	0,076	444,210	414,508	2,443	398,342	411,568	4,070	405,337	2,604	389,691	402,488	4,516
10	582,229	7,953	3,058	528,955	539,973	10,623	518,914	537,638	28,276	529,461	2,629	509,023	531,184	1,794
11	635,279	0,329	1,277	577,151	546,836	1,067	525,509	545,277	0,854	551,169	10,145	529,894	550,418	28,229
12	675,393	3,464	5,164	613,594	607,647	5,201	583,949	606,630	16,687	606,449	42,651	583,040	608,579	19,568
13	719,867	11,135	10,045	653,999	645,471	0,063	620,297	644,095	2,588	609,877	5,715	586,335	611,971	139,609
14	725,539	1,526	1,893	659,152	647,356	13,007	622,110	645,317	27,240	650,004	15,077	624,914	646,713	38,042
15	802,197	76,726	1,658	728,796	726,670	0,864	698,330	707,817	141,906	658,840	38,158	633,409	646,755	46,138
16	829,888	116,848	3,385	753,953	740,187	64,604	711,319	727,379	155,170	710,772	27,907	683,336	707,024	61,184
17	869,313	2,379	15,045	789,771	766,749	125,530	736,845	748,174	31,293	732,111	2,430	703,851	732,187	1,673
18	882,545	92,321	3,346	801,792	797,016	7,232	765,932	798,079	23,106	762,340	50,749	732,914	783,513	70,128
19	930,317	22,145	1,615	845,193	798,707	39,897	767,557	812,521	49,604	803,921	8,481	772,889	803,930	28,662
20	980,592	33,408	2,022	890,868	856,674	38,295	823,263	851,533	52,457	826,150	25,194	794,261	825,268	42,225
21	986,608	7,273	57,591	896,333	901,615	11,922	866,452	899,184	20,300	876,334	9,231	842,508	882,514	7,973
22	1025,530	14,912	32,038	931,694	901,993	5,312	866,816	907,000	7,661	918,980	6,304	883,507	916,495	29,850
23	1083,144	7,609	3,166	984,037	932,361	13,107	895,998	932,530	15,869	931,665	17,067	895,703	929,500	21,646
24	1086,327	12,468	6,524	986,928	961,458	4,108	923,961	958,783	7,896	942,334	1,650	905,960	941,912	4,180
25	1128,759	10,633	3,438	1025,477	988,965	14,811	950,395	986,587	31,373	978,139	1,732	940,382	977,301	2,939
26	1140,886	0,022	1,609	1036,495	995,259	3,480	956,444	992,787	4,515	1002,011	7,229	963,333	1001,783	13,088
27	1158,425	17,904	67,814	1052,429	1028,390	13,370	988,283	1027,748	25,462	1005,078	0,180	966,282	1008,087	0,053
28	1162,907	66,419	157,922	1056,501	1046,389	1,180	1005,580	1043,249	1,035	1033,626	12,734	993,728	1029,721	19,299

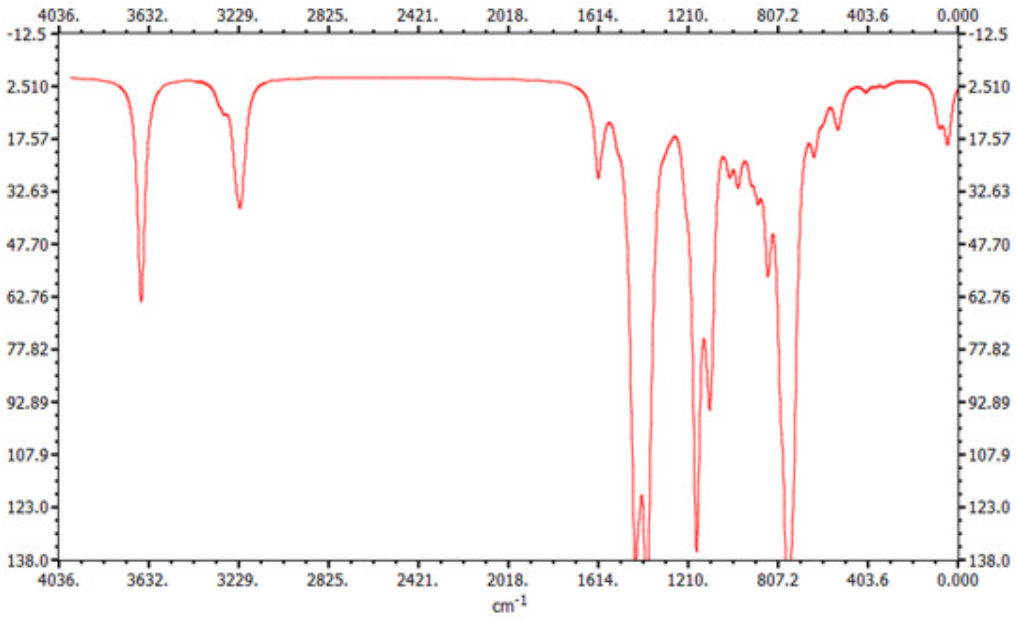
Çizelge 5.40 (Devam)

Mod	HF				DFT									
	3-21G				LanL2DZ Gaz Fazı			LanL2DZ MeOH Fazı		6-311G++/d,p Gaz Fazı			6-311G++/d,p MeOH Fazı	
	Freq	IR	R	Freq1	Freq	IR	Freq2	Freq	IR	Freq	IR	Freq3		
29	1181,520	7,407	5,892	1073,411	1050,887	0,360	1009,902	1046,800	0,176	1057,663	0,055	1016,837	1053,506	2,186
30	1184,121	8,666	167,895	1075,774	1113,509	67,847	1070,082	1111,858	67,321	1089,087	100,669	1047,048	1089,627	274,090
31	1211,590	5,089	71,170	1100,729	1119,569	1,193	1075,906	1117,801	92,986	1127,750	5,700	1084,219	1121,093	7,553
32	1230,524	1,491	2,931	1117,931	1134,155	19,853	1089,923	1128,736	59,691	1130,989	6,749	1087,333	1126,999	27,877
33	1241,735	5,017	10,001	1128,116	1176,005	120,259	1130,140	1169,527	360,746	1186,738	95,328	1140,930	1178,924	290,259
34	1251,816	17,334	168,990	1137,275	1224,850	12,041	1177,081	1213,783	18,021	1218,633	18,836	1171,594	1207,125	34,713
35	1320,159	2,156	653,857	1199,365	1234,731	0,920	1186,577	1229,737	0,801	1230,065	1,988	1182,584	1224,918	4,550
36	1342,711	9,881	3,719	1219,853	1293,182	3,059	1242,748	1307,041	3,852	1291,754	3,526	1241,892	1290,029	9,060
37	1378,093	25,143	42,984	1251,997	1318,316	4,651	1266,901	1318,596	14,647	1309,218	2,743	1258,682	1314,685	12,440
38	1490,059	6,727	12,616	1353,719	1362,095	2,375	1308,973	1359,446	8,822	1350,215	1,578	1298,097	1347,301	5,382
39	1494,419	5,989	149,080	1357,680	1381,018	14,816	1327,158	1385,539	35,566	1403,444	112,321	1349,271	1397,429	408,476
40	1533,651	19,280	484,877	1393,322	1399,007	121,448	1344,445	1397,865	432,276	1414,760	50,267	1360,150	1412,769	101,815
41	1576,019	40,870	281,313	1431,814	1432,422	43,424	1376,557	1432,382	120,135	1451,880	4,485	1395,838	1444,816	10,312
42	1607,823	60,932	724,243	1460,707	1454,456	93,787	1397,733	1447,627	153,322	1477,199	75,633	1420,179	1473,340	129,425
43	1642,708	20,182	105,074	1492,400	1466,564	9,441	1409,368	1463,182	0,957	1494,119	1,805	1436,446	1490,585	2,796
44	1670,308	5,055	2115,079	1517,475	1494,474	3,280	1436,189	1490,953	6,134	1524,017	1,800	1465,190	1520,789	6,016
45	1714,109	33,949	768,088	1557,268	1532,270	6,872	1472,512	1533,403	23,579	1550,847	4,998	1490,984	1544,306	20,121
46	1734,725	5,523	15,230	1575,997	1593,197	3,066	1531,062	1591,452	5,435	1604,214	9,054	1542,291	1599,257	20,557
47	1760,049	8,857	177,085	1599,004	1618,267	23,498	1555,155	1615,182	56,716	1623,812	36,739	1561,133	1619,820	84,271
48	3379,227	7,225	94,955	3070,027	3208,729	4,844	3083,589	3160,286	2,782	3154,974	13,928	3033,192	3102,384	1,957
49	3393,987	16,666	40,643	3083,437	3218,168	13,618	3092,660	3163,432	2,034	3161,182	5,960	3039,161	3105,350	4,215
50	3400,951	9,634	186,405	3089,764	3229,632	17,246	3103,676	3179,072	2,371	3184,794	15,973	3061,861	3128,555	0,134
51	3418,729	4,467	72,524	3105,915	3248,042	12,500	3121,368	3194,767	4,265	3207,825	3,284	3084,003	3148,029	10,536
52	3472,718	3,717	78,922	3154,964	3299,663	5,492	3170,976	3234,834	27,227	3242,514	6,884	3117,353	3175,115	22,242
53	3498,604	5,519	163,407	3178,482	3325,012	3,116	3195,336	3258,764	16,291	3266,209	0,721	3140,133	3191,757	26,188
54	3853,086	110,281	22,508	3500,528	3669,398	64,215	3526,292	3338,186	383,057	3639,842	62,169	3499,344	3291,284	412,640

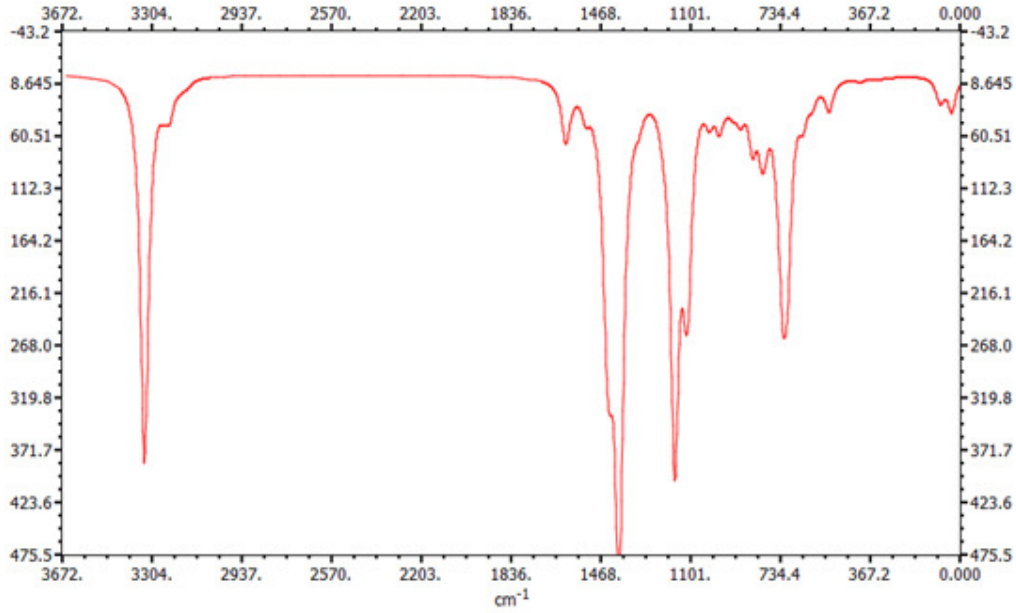
1. Ölçeklendirme Faktörü= 0,9085 HF/3-21G için (Foresman, 1996)
2. Ölçeklendirme Faktörü= 0,961 DFT B3LYP/ LanL2DZ için (İnt.Kyn.6)
3. Ölçeklendirme Faktörü= 0,9614 DFT B3LYP/6-331G++/d,p (İnt.Kyn.6)



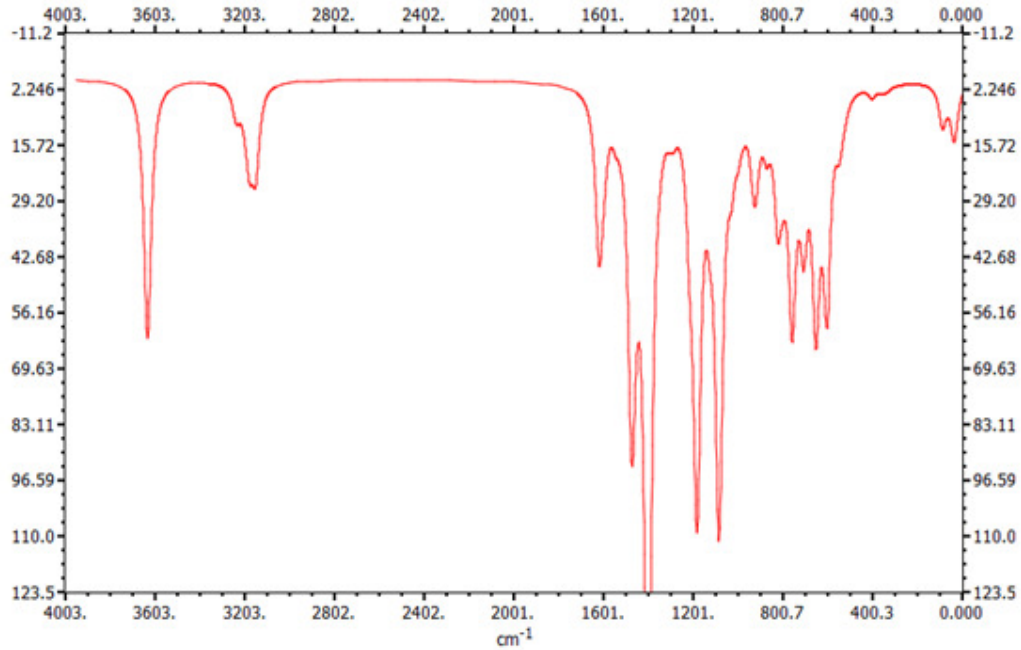
Şekil 5.57 3'-PyaiH ligandının Gaussian programında HF metodu ve 3-21G temel seti ile hesaplanan IR spektrumu (gaz fazında).



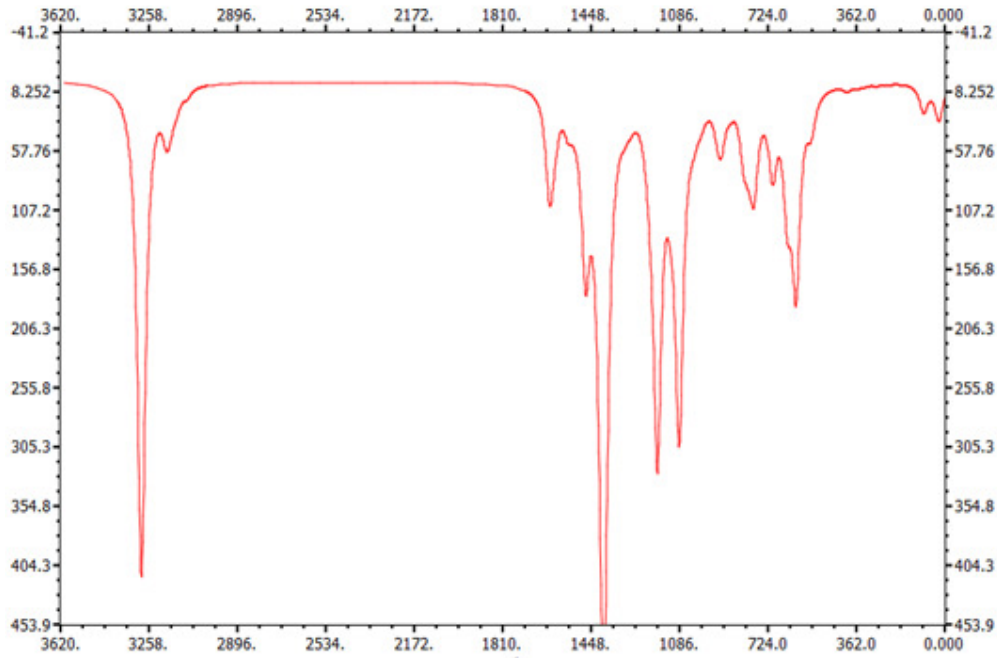
Şekil 5.58 3'-PyaiH ligandının Gaussian programında DFT/B3LYP metodu ve LanL2DZ temel seti ile hesaplanan IR spektrumu (gaz fazında).



Şekil 5.59 3'-PyaiH ligandının Gaussian programında DFT/B3LYP metodu ve LanL2DZ temel seti ile hesaplanan IR spektrumu (metil alkolde).



Şekil 5.60 3'-PyaiH ligandının Gaussian programında DFT/B3LYP metodu ve 6311G++/d,p temel seti ile hesaplanan IR spektrumu. (gaz fazında).

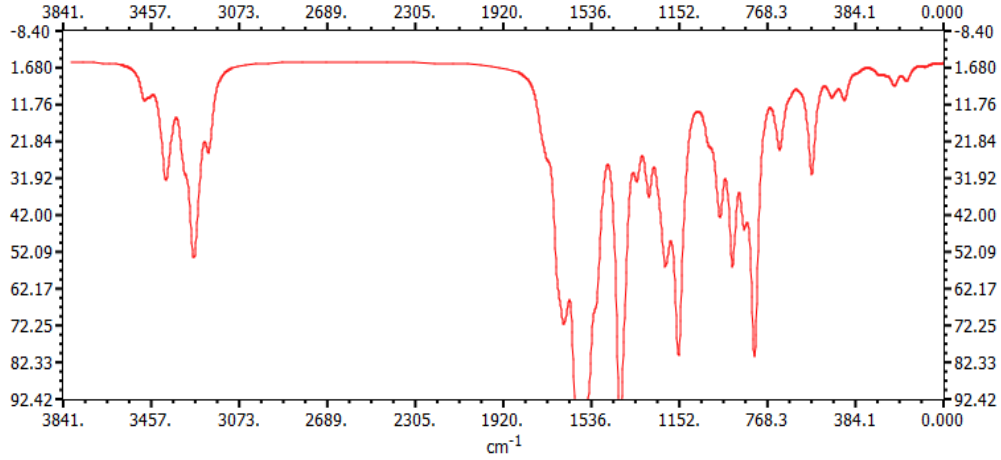


Şekil 5.61 3'-PyaiH ligandının Gaussian programında DFT/B3LYP metodu ve 6311G++/d,p temel seti ile hesaplanan IR spektrumu (metil alkolde).

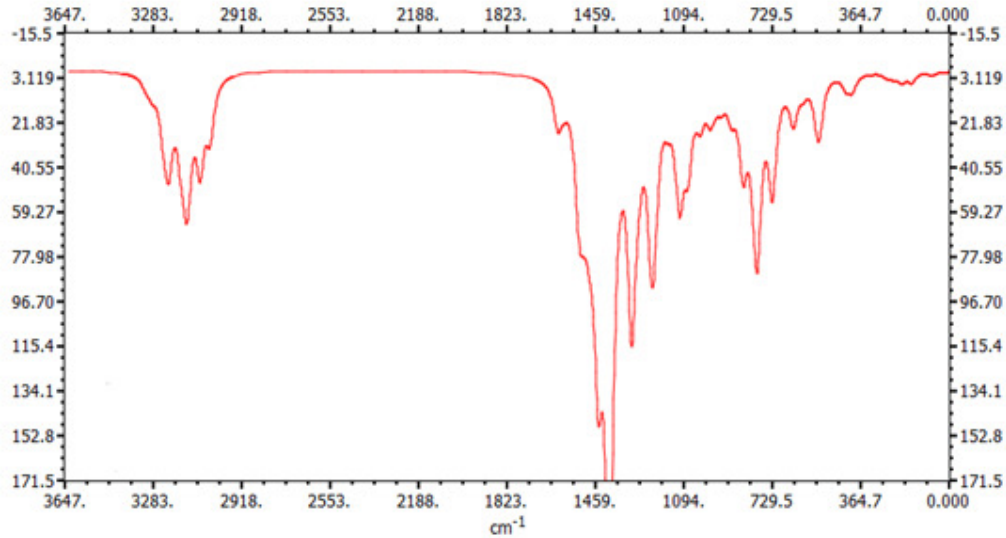
5.4.3 (3'-PyaiEt) Ligandının IR Verileri

3'-PyaiEt ligandının IR hesaplamaları Gaussian programında (DFT) B3LYP metodu ile temel set olarak LanL2DZ ve 6-311++G(d,p) temel setleri kullanılarak yapılmıştır. Hesaplamalar gaz fazında ve çözücü seçilerek yapılmıştır. Çözücü seçilerek yapılan hesaplamalarda çözücü olarak metil alkol seçilmiş ve çözücü etkisi için CPCM kullanılmıştır. Teorik olarak hesaplanan IR spektrumları Şeki 5.62, Şeki 5.63, Şeki 5.64, Şeki 5.65 ve Şeki 5.66 da verilmiştir. Teorik olarak elde edilen gaz fazındaki titreşim frekansları, HF/3-21G yöntemi için 0,9085 ölçekleme faktörüyle (Foresman and Frisch, 1996), DFT B3LYP/LanL2DZ yöntemi için 0,961 ölçekleme faktörüyle, DFT/B3LYP/6-311G++/d,p metodu için 0,9614 ölçekleme faktörüyle (int. Kyn.6) çarpılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.41 de verilmiştir.

Literatürden alınan makaleye (Mathur et al. 2004) göre; 3'-PyaiH nin alkillenmiş türevleri $\nu > 3000 \text{ cm}^{-1}$ de herhangi bir transmisyon göstermez ve N(1)-alkilasyonunu akla getirir (bkz NMR verileri). $\nu(\text{C}=\text{N})$ ve $\nu(\text{N}=\text{N})$ 10-15 cm^{-1} daha düşük frekans bölgesine kaymıştır.



Şekil 5.62 3'-PyaiEt ligandının Gaussian programında HF metodu ve 3-21G temel seti ile hesaplanan IR spektrumu (gaz fazında).



Şekil 5.63 3'-PyaiEt ligandının Gaussian programında DFT/B3LYP metodu ve LanL2DZ temel seti ile hesaplanan IR spektrumu (gaz fazında).

Çizelge 5.41 3'-PyaiEt ligandının DFT ve HF Metodunda Hesaplanan Titreşim Frekansları

Mod	HF				DFT/B3LYP											
	3-21G				LanL2DZ Gaz Fazı			LanL2DZ MeOHFazı		6-311G++/d,p Gaz Fazı			6-311G++/d,p MeOH Fazı			
	Freq	IR	R	Freq1	Freq	IR	Freq2	Freq	IR	Freq	IR	Freq3	Freq	IR		
1	29,420	0,161	3,561	26,728	21,625	0,491	20,782	24,396	1,430	17,539	0,379	16,862	20,032	1,174		
2	44,090	0,006	0,552	40,056	38,770	0,010	37,258	40,443	0,020	40,278	0,003	38,724	43,764	0,052		
3	80,841	0,590	0,092	73,444	70,787	1,108	68,026	70,593	2,558	68,796	0,767	66,141	69,402	1,984		
4	87,826	0,346	0,056	79,790	79,386	0,496	76,289	79,592	0,879	82,252	0,481	79,077	82,686	1,015		
5	154,738	0,309	2,544	140,579	138,898	0,110	133,481	142,137	0,350	130,339	0,106	125,307	133,419	0,571		
6	163,407	3,934	1,457	148,455	156,847	4,024	150,730	157,293	7,787	144,926	3,118	139,332	148,238	6,307		
7	217,261	5,181	1,505	197,382	196,397	3,672	188,737	195,994	7,801	197,773	2,939	190,139	197,731	6,916		
8	254,473	1,472	0,933	231,189	228,740	2,295	219,819	230,113	4,578	234,605	2,404	225,549	236,034	4,819		
9	285,641	2,030	0,095	259,505	261,473	1,718	251,275	261,346	3,655	263,412	1,423	253,244	263,475	3,250		
10	320,231	0,075	12,256	290,930	272,066	0,041	261,456	274,504	0,521	265,481	0,630	255,234	268,097	2,102		
11	378,053	1,074	1,704	343,461	331,132	0,318	318,218	329,817	0,400	328,976	0,226	316,278	328,818	0,270		
12	434,389	8,124	2,556	394,643	401,777	6,086	386,108	403,533	11,386	402,787	1,186	387,240	402,556	2,439		
13	471,567	1,721	2,945	428,419	412,157	0,556	396,083	411,761	1,639	404,994	4,730	389,362	407,022	10,100		
14	491,765	5,775	0,230	446,769	427,714	5,048	411,033	427,835	7,336	420,948	3,406	404,700	422,670	5,240		
15	578,109	28,694	3,072	525,212	538,272	20,050	517,279	537,430	47,300	532,168	2,918	511,627	533,547	7,695		
16	632,034	1,493	0,674	574,203	549,820	8,811	528,377	551,238	16,991	553,438	23,682	532,075	553,191	54,528		
17	671,852	2,629	3,424	610,377	604,177	5,005	580,614	605,554	13,743	606,570	5,803	583,156	607,277	17,266		
18	711,962	7,650	10,713	646,817	643,299	12,761	618,210	641,898	19,475	643,014	3,483	618,194	642,399	13,130		
19	720,055	11,757	10,710	654,170	648,602	4,789	623,306	647,122	15,173	647,201	14,860	622,219	646,126	23,423		
20	738,381	1,135	3,254	670,819	667,017	0,792	641,003	665,584	1,900	668,622	1,980	642,813	666,351	5,045		
21	827,625	72,303	4,258	751,897	730,745	41,689	702,246	727,178	79,154	710,554	37,529	683,127	708,357	73,874		
22	871,275	13,635	5,129	791,554	743,672	4,044	714,669	743,863	0,519	731,633	1,490	703,392	733,383	3,553		
23	875,274	9,407	2,112	795,187	793,951	65,869	762,986	806,239	95,559	754,398	40,296	725,278	777,293	79,726		
24	881,209	3,078	17,963	800,578	809,061	8,813	777,508	809,311	28,750	796,417	0,417	765,675	797,682	0,573		
25	924,090	43,765	1,891	839,536	814,764	6,209	782,989	814,439	15,832	820,870	19,817	789,185	818,521	51,714		
26	977,887	26,862	2,595	888,411	852,415	33,481	819,171	851,164	51,077	822,320	21,151	790,579	825,254	42,730		
27	990,887	6,012	71,260	900,221	897,106	4,856	862,118	902,789	35,162	873,537	5,484	839,818	880,821	3,992		

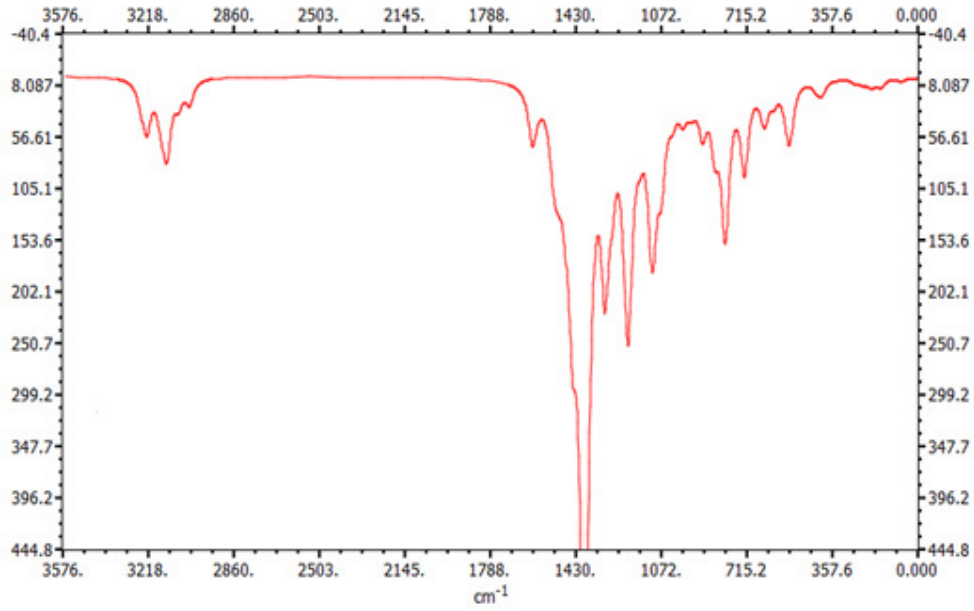
Çizelge 5.41 (Devam)

Mod	HF				DFT/B3LYP									
	3-21G				LanL2DZ Gaz Fazı			LanL2DZ MeOHFazı		6-311G++/d,p Gaz Fazı			6-311G++/d,p MeOH Fazı	
	Freq	IR	R	Freq1	Freq	IR	Freq2	Freq	IR	Freq	IR	Freq3	Freq	IR
28	1013,564	3,074	23,708	920,823	903,288	7,039	868,060	903,719	4,190	911,514	5,787	876,330	910,497	37,332
29	1031,863	9,975	34,515	937,447	942,198	6,882	905,452	944,593	11,591	944,585	1,338	908,124	942,337	3,997
30	1073,622	2,193	2,229	975,385	964,566	2,971	926,948	958,961	7,736	954,077	12,136	917,250	953,416	23,788
31	1128,360	7,017	2,342	1025,115	984,303	9,297	945,915	984,619	19,171	974,361	1,762	936,750	976,315	2,944
32	1141,300	0,019	0,715	1036,871	993,859	4,417	955,098	991,679	4,327	982,549	12,897	944,622	982,143	29,996
33	1158,388	32,766	94,812	1052,396	1028,339	12,923	988,233	1027,388	20,086	995,670	0,024	957,237	1007,671	0,017
34	1159,320	33,911	108,304	1053,242	1037,897	0,485	997,419	1043,976	0,915	1033,201	12,505	993,320	1028,485	15,105
35	1184,631	6,423	6,045	1076,237	1049,346	1,062	1008,422	1046,103	0,141	1056,779	0,149	1015,988	1052,759	1,062
36	1202,927	9,664	147,114	1092,859	1079,973	29,667	1037,854	1075,178	72,272	1080,414	16,422	1038,710	1077,512	39,457
37	1210,035	5,605	104,374	1099,317	1112,466	33,875	1069,080	1109,626	100,483	1100,954	38,232	1058,457	1097,679	110,023
38	1217,849	7,493	73,067	1106,416	1120,090	8,137	1076,407	1119,219	34,729	1105,382	9,901	1062,714	1104,235	37,704
39	1221,727	19,899	91,746	1109,939	1125,811	5,777	1081,904	1122,966	21,191	1122,735	3,694	1079,397	1118,769	15,010
40	1225,212	0,703	2,991	1113,105	1162,820	8,263	1117,470	1165,096	26,820	1176,353	9,419	1130,946	1176,690	23,678
41	1245,782	11,282	94,764	1131,793	1216,607	24,731	1169,159	1208,361	75,177	1215,934	6,262	1168,999	1205,235	8,779
42	1289,776	23,171	107,441	1171,761	1224,187	28,809	1176,444	1215,896	135,152	1228,457	0,765	1181,038	1218,052	263,286
43	1331,602	2,039	468,301	1209,760	1234,021	32,983	1185,894	1231,620	31,430	1230,729	87,784	1183,223	1227,456	3,381
44	1341,530	14,429	29,335	1218,780	1284,200	14,549	1234,117	1281,097	51,344	1285,738	14,511	1236,108	1281,969	50,041
45	1392,850	23,380	2,919	1265,404	1310,747	75,209	1259,628	1310,861	145,415	1294,518	20,006	1244,550	1291,441	37,163
46	1416,148	82,966	63,814	1286,571	1317,122	18,125	1265,754	1318,888	10,295	1319,191	69,812	1268,270	1317,010	122,811
47	1488,028	2,094	1,360	1351,873	1357,861	3,948	1304,905	1355,228	10,843	1346,735	2,273	1294,751	1343,425	6,539
48	1511,553	27,860	76,013	1373,246	1393,323	16,023	1338,983	1387,652	62,939	1387,992	24,154	1334,415	1382,026	103,814
49	1522,913	13,379	9,567	1383,566	1398,010	35,113	1343,488	1396,130	166,354	1402,984	160,562	1348,829	1395,389	469,048
50	1550,042	46,679	741,560	1408,213	1406,544	155,979	1351,689	1399,224	404,381	1415,579	16,318	1360,938	1409,796	12,406
51	1574,181	12,273	76,434	1430,143	1440,222	20,081	1384,053	1434,815	15,999	1420,728	3,546	1365,888	1419,394	8,444
52	1574,479	30,226	87,762	1430,414	1447,691	15,207	1391,231	1442,576	52,196	1450,584	13,594	1394,591	1445,164	31,830
53	1603,034	84,019	988,896	1456,356	1452,245	66,622	1395,607	1448,988	106,380	1471,927	50,698	1415,111	1467,703	81,134
54	1641,721	13,860	153,171	1491,503	1481,708	27,439	1423,921	1476,746	47,237	1490,697	3,128	1433,156	1484,170	10,040

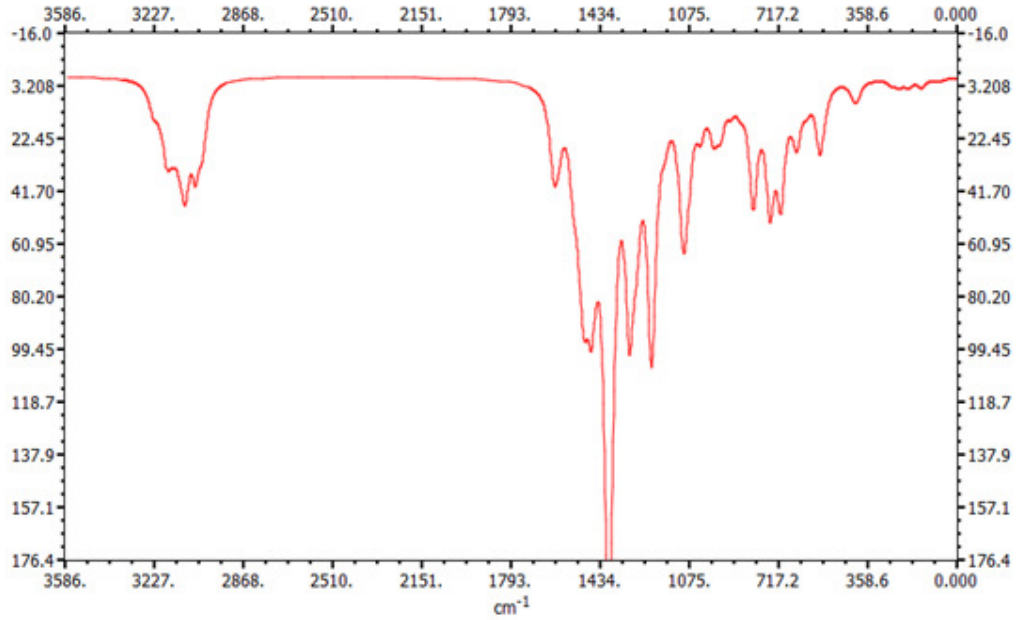
Çizelge 5.41 (Devam)

Mod	HF				DFT/B3LYP									
	3-21G				LanL2DZ Gaz Fazı			LanL2DZ MeOHFazı		6-311G++/d,p Gaz Fazı			6-311G++/d,p MeOH Fazı	
	Freq	IR	R	Freq1	Freq	IR	Freq2	Freq	IR	Freq	IR	Freq3	Freq	IR
55	1654,655	16,225	302,282	1503,254	1489,867	1,325	1431,762	1488,492	1,263	1491,713	11,162	1434,133	1485,970	27,922
56	1662,937	4,319	122,154	1510,778	1501,966	16,862	1443,389	1500,566	20,497	1501,705	23,657	1443,739	1493,949	23,743
57	1666,294	17,299	25,739	1513,828	1512,562	9,609	1453,572	1506,080	14,141	1506,700	21,623	1448,541	1502,226	42,820
58	1674,668	7,120	16,954	1521,436	1523,908	18,782	1464,476	1514,855	19,569	1519,846	14,791	1461,180	1519,913	24,198
59	1690,826	29,533	2409,500	1536,116	1531,717	26,106	1471,980	1527,468	45,742	1544,705	23,498	1485,080	1536,214	43,906
60	1735,254	10,202	12,138	1576,478	1592,046	4,466	1529,956	1591,528	5,004	1603,704	11,920	1541,801	1599,260	19,311
61	1758,802	8,107	163,223	1597,871	1616,934	16,642	1553,873	1614,749	49,199	1623,125	26,137	1560,472	1619,461	74,617
62	3208,359	17,975	99,153	2914,794	3051,401	22,334	2932,397	3048,187	21,000	3035,267	18,640	2918,106	3030,580	16,865
63	3253,382	11,892	110,666	2955,697	3092,454	34,138	2971,849	3093,174	19,554	3064,287	24,915	2946,005	3062,188	11,615
64	3270,583	26,179	85,520	2971,324	3139,087	18,281	3016,663	3138,348	19,275	3098,520	12,418	2978,917	3096,836	12,561
65	3283,309	20,896	49,799	2982,886	3149,521	32,162	3026,689	3145,280	46,377	3109,411	22,537	2989,388	3099,674	2,497
66	3318,490	16,829	19,482	3014,848	3170,850	20,839	3047,187	3159,925	2,892	3129,844	10,685	3009,032	3102,784	4,942
67	3376,952	6,473	90,823	3067,961	3204,454	2,838	3079,481	3163,141	3,011	3151,853	11,012	3030,192	3103,853	30,719
68	3396,304	21,919	121,987	3085,542	3223,508	30,915	3097,791	3169,177	21,967	3168,783	5,851	3046,468	3126,377	4,318
69	3403,679	3,226	121,604	3092,242	3228,493	0,976	3102,582	3182,750	1,061	3180,469	18,281	3057,702	3126,458	5,653
70	3421,112	3,253	59,532	3108,080	3244,931	15,421	3118,379	3225,772	1,114	3207,248	4,384	3083,448	3165,250	27,761
71	3465,940	3,430	70,248	3148,807	3290,451	5,774	3162,123	3226,786	41,099	3232,833	8,596	3108,046	3182,073	36,261
72	3492,477	7,067	158,752	3172,915	3316,211	3,787	3186,879	3251,054	17,284	3260,025	0,837	3134,188	3183,011	2,490

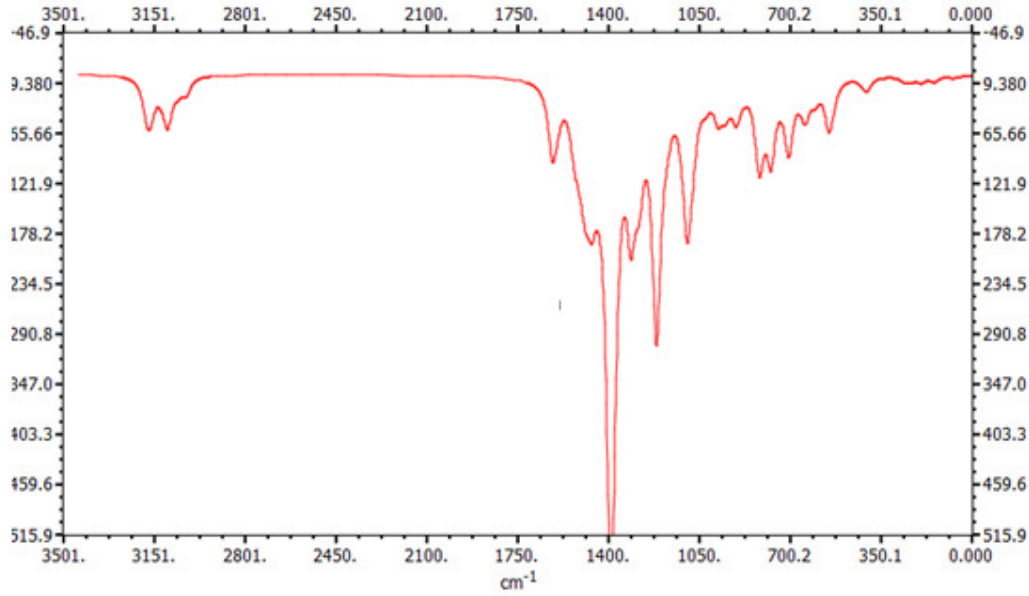
1. Ölçeklendirme Faktörü= 0,9085 HF/3-21G için (Foresman, 1996)
2. Ölçeklendirme Faktörü= 0,961 DFT B3LYP/ LanL2DZ için (İnt.Kyn.6)
3. Ölçeklendirme Faktörü= 0,9614 DFT B3LYP/6-311G++/d,p (İnt.Kyn.6)



Şekil 5.64 3'-PyaiEt ligandının Gaussian programında DFT/B3LYP metodu ve LanL2DZ temel seti ile hesaplanan IR spektrumu (metil alkolde).



Şekil 5.65 3'-PyaiEt ligandının Gaussian programında DFT/B3LYP metodu ve 6-311G++/d,p temel seti ile hesaplanan IR spektrumu (gaz fazında).



Şekil 5.66 3'-PyaiEt ligandının Gaussian programında DFT/B3LYP metodu ve 6-311G++/d,p temel seti ile hesaplanan IR spektrumu (metil alkolde).

5.5 (1H-Benzimidazole-2-yl)-N-hydroxy-1-phenylmethanimine Ligandının ve Metal Komplekslerinin Mopac2009 Hesaplamaları

(1H-Benzimidazole-2-yl)-N-hydroxy-1-phenylmethanimine ligandının PM6 yöntemi ile farklı değerlikli bazı metallerle ve AM1, PM3, PM6 yöntemleri ile iki değerlikli bazı metallerle kompleks oluşturma olasılıkları incelenmiştir. Bunun için ilk önce ligand, metal tuzları ve tasarlanan komplekslerin yapısı ChemDraw programında çizilmiş ve CAChe programında üç boyutlu yapısı elde edilip minimize edilmiş ve Mopac2009 programında hesaplamalar yapılmıştır. Su ve etil alkol fazında oluşum ısısı (ΔH_f), entalpi değişimleri (ΔH) ve entropi değişim değerleri (ΔS) kullanılarak Gibbs serbest enerjisi değişim değerleri (ΔG_f , ΔG) elde edilmiştir. Dipol moment (D), HOMO-LUMO enerjisi ve asitlik sabiti (pKa) değerleri teorik olarak hesaplanmıştır. Teorik olarak bulunan ΔG_f ve ΔG değerlerinden $\delta\Delta G$ ve $\delta\Delta G_f$ değerleri hesaplanmıştır.

Termodinamik Parametreler:

$$\Delta G_{\text{Metal}} + \Delta G_{\text{Ligand}} \rightleftharpoons \Delta G_{\text{Kompleks}}$$

$$\delta \Delta G_{\text{Kompleks}} \rightleftharpoons \Delta G_{\text{Kompleks}} - (\Delta G_{\text{Metal}} + \Delta G_{\text{Ligand}})$$

$$\delta \Delta H_{\text{Kompleks}} \rightleftharpoons \Delta H_{\text{Kompleks}} - (\Delta H_{\text{Metal}} + \Delta H_{\text{Ligand}})$$

Termokinetik Parametreler:

$$\Delta G_{\text{fMetal}} + \Delta G_{\text{fLigand}} \rightleftharpoons \Delta G_{\text{fKompleks}}$$

$$\delta \Delta G_{\text{fKompleks}} \rightleftharpoons \Delta G_{\text{fKompleks}} - (\Delta G_{\text{fMetal}} + \Delta G_{\text{fLigand}})$$

$$\delta \Delta H_{\text{fKompleks}} \rightleftharpoons \Delta H_{\text{fKompleks}} - (\Delta H_{\text{fMetal}} + \Delta H_{\text{fLigand}})$$

5.5.1 (1H-Benzimidazole-2-yl)-N-hydroxy-1-phenylmethanimine Ligandının Farklı Değerlikli Metallerle Olan İlişkisi

(1H-Benzimidazole-2-yl)-N-hydroxy-1-phenylmethanimine (L) ligandının Be, Co, Cd, Cu, Fe, Ir, Mo, Ni, Sn ve Zn metalleri ile kompleks oluşturma olasılıkları PM6 yöntemiyle incelenmiştir. Su fazında hesaplanan ΔH_f , ΔH , ΔS , ΔG_f , ΔG , HOMO-LUMO, μ ve D değerleri Çizelge 5.42 da verilmiştir. Etil alkol fazında hesaplanan ΔH_f , ΔH , ΔS , ΔG_f , ΔG , HOMO-LUMO, μ ve D değerleri Çizelge 5.43 de verilmiştir. $\delta \Delta G$ Değerleri Çizelge 5.44 de verilmiştir. $\delta \Delta G_f$ değerleri Çizelge 5.45 de verilmiştir. $\delta \Delta H_f$ değerleri Çizelge 5.46 de verilmiştir. $\delta \Delta G_f$, $\delta \Delta G$ and $\delta \Delta GH_f$ değerlerinin küçükten büyüğe doğru sıralaması yapılmış ve Çizelge 5.47 de gösterilmiştir. Hidroksil hidrojenlerinin hesaplanan pK_a değerleri Çizelge 5.48 da verilmiştir.

Çizelge 5.42 Su fazında hesaplanan ΔH_f , ΔH , ΔS , ΔG_f , ΔG , HOMO-LUMO, μ ve D değerleri

Molekül	ΔH_f (kcal/mol)	ΔH (cal/mol)	ΔS (cal/K/mol)	ΔG_f (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	μ (eV)	Dipol (D)
NötrL	67.253	9927.471	125.486	29.858	-27.467	-9.006	-0.791	-8.215	1.235
H ₂ O	-61.130	2376.481	45.002	-74.541	-11.034	-11.906	4.066	-15.972	2.068
H ₃ O ⁺	48.346	2408.261	46.522	34.482	-11.455	-22.87	-6.346	-16.524	2.503
Kompleks									
Be(II)L ₂	306.401	20381.422	212.308	243.133	-42.886	-9.848	-2.214	-7.634	3.740
Cd(II)L ₃	407.513	32058.314	305.134	316.583	-58.872	-13.186	-6.324	-6.862	2.268
Co(III)L ₃	346.543	30602.007	280.358	262.996	-52.945	-13.640	-7.487	-6.153	17.529
Cu(II)L ₃	461.318	31771.438	301.8181	371.376	-58.170	-12.989	-7.209	-5.780	10.815
Fe(III)L ₂	443.041	19670.899	193.700	385.318	-38.052	-17.307	-11.366	-5.941	3.955
Ir(I)L ₂	287.663	21254.045	209.678	225.179	-41.230	-9.166	-4.312	-4.854	0.626
Ir(II)L ₂	186.179	20360.568	198.082	127.150	-38.668	-10.120	-6.834	-3.286	3.050
Ir(III)L ₂	238.296	20650.699	202.582	177.926	-39.719	-14.359	-8.926	-5.433	8.443
MoL ₃	224.391	31784.024	298.720	135.372	-57.235	-6.962	-0.892	-6.070	6.920
Ni(II)L ₂	310.277	20234.593	204.018	249.480	-40.563	-14.542	-7.192	-7.350	0.441
Pd(II)L ₂	353.245	20860.662	204.018	292.448	-39.937	-14.304	-6.995	-7.309	0.300
Sn(II)L ₂	359.590	21288.544	215.519	295.365	-42.936	-14.321	-7.102	-7.219	4.394
Zn(II)L ₂	320.709	20922.851	212.938	257.254	-42.533	-14.710	-7.078	-7.632	0.222
Tuz									
BeCl ₂	-95.733	3192.591	63.192	-114.564	-15.639	-11.588	0.700	-12.288	0.000
CdCl ₂	-72.683	3780.340	71.674	-94.042	-17.579	-11.071	-1.591	-9.480	0.000
CoCl ₃	-39.824	4640.437	82.292	-64.347	-19.883	-7.856	-4.289	-3.567	0.000
CuCl ₂	-8.660	3315.499	65.174	-28.082	-16.106	-10.709	-4.295	-6.414	0.000
FeCl ₃	-49.735	4184.86	77.675	-72.882	-18.962	-9.072	1.226	-10.298	4.248
IrCl	154.497	2423.249	60.858	136.361	-15.713	-9.476	-7.101	-2.375	0.626
IrCl ₂	112.249	3706.103	70.755	91.164	-17.379	-8.526	-5.505	-3.021	0.000
IrCl ₃	81.006	5171.061	95.656	52.501	-23.334	-7.868	-4.926	-2.942	0.000
MoCl ₂	72.460	3683.541	70.725	51.384	-17.393	-8.377	1.136	-9.513	0.000
NiCl ₂	-7.372	3481.367	66.976	-27.331	-16.477	-10.182	-3.037	-7.145	0.000
PdCl ₂	-13.571	3323.530	74.211	-35.686	-18.791	-9.568	-3.338	-6.230	0.000
SnCl ₂	-54.490	3401.186	75.326	-76.937	-19.046	-9.550	-1.838	-7.712	2.960
ZnCl ₂	-57.387	3660.610	70.426	-78.374	-17.326	-11.385	-1.387	-9.998	0.000

L:Ligand

$\Delta G = \Delta H - (0,298 \cdot \Delta S)$

$\Delta G_f = \Delta H_f - (0,298 \cdot \Delta S)$

T: 298 K

$\mu = \text{HOMO-LUMO}$

Çizelge 5.43 Etil alkol fazında hesaplanan ΔH_f , ΔH , ΔS , ΔG_f , ΔG , HOMO-LUMO, μ ve D değerleri

Molekül	ΔH_f (kcal/mol)	ΔH (cal/mol)	ΔS (cal/K/mol)	ΔG_f (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	μ (eV)	Dipole (D)
NötrL	67.589	9948.706	125.148	30.295	-27.345	-9.068	-0.950	-8.118	2.461
H ₂ O	-60.819	2376.364	45.002	-74.230	-11.034	-11.906	4.066	-15.972	2.068
H ₃ O ⁺	52.283	2400.048	46.488	38.430	-11.453	-22.869	-6.344	-16.525	2.503
Kompleks									
Be(II)L ₂	312.013	20376.965	212.064	248.818	-42.818	-14.659	-7.560	-7.099	3.524
Cd(II)L ₃	412.652	32049.942	305.507	321.611	-58.991	-13.186	-6.324	-6.862	2.268
Co(III)L ₃	368.472	30630.148	281.825	284.488	-53.354	-13.640	-7.487	-6.153	17.529
Cu(II)L ₃	466.713	31768.236	302.367	376.608	-58.337	-12.989	-7.209	-5.780	8.688
Fe(III)L ₂	455.827	19684.069	193.927	398.037	-38.106	-17.307	-11.366	-5.941	3.955
Ir(I)L ₂	290.013	21240.301	210.260	227.355	-41.417	-10.150	-5.692	-4.458	0.626
Ir(II)L ₂	226.468	21762.564	213.918	162.721	-41.985	-10.140	-6.892	-3.248	3.050
Ir(III)L ₂	261.245	20693.768	204.963	200.166	-40.385	-14.359	-8.926	-5.433	8.443
MoL ₃	225.515	31761.310	301.674	135.616	-58.137	-6.962	-0.892	-6.070	6.920
Ni(II)L ₂	316.260	20208.318	201.080	256.338	-39.714	-14.542	-7.192	-7.350	0.441
Pd(II)L ₂	359.556	20851.600	206.955	297.883	-40.821	-14.304	-6.995	-7.309	0.300
Sn(II)L ₂	365.061	21278.712	215.352	300.886	-42.896	-14.321	-7.102	-7.219	4.394
Zn(II)L ₂	326.180	20912.959	213.237	262.635	-42.632	-14.710	-7.079	7.078	0.222
Tuz									
BeCl ₂	-95.459	3174.636	62.923	-114.210	-15.577	-11.588	0.700	-12.288	0.000
CdCl ₂	-71.098	3788.265	71.883	-92.519	-17.633	-11.071	-1.591	-9.480	0.000
CoCl ₃	-39.310	4627.598	82.082	-63.770	-19.833	-7.856	-4.289	-3.567	0.000
CuCl ₂	-7.212	3315.138	65.180	-26.636	-16.108	-10.709	-4.295	-6.414	0.000
FeCl ₃	-49.238	4170.955	77.559	-72.351	-18.942	-9.072	1.226	-10.298	4.248
IrCl	154.509	2419.653	60.825	136.383	-15.706	-9.476	-7.101	-2.375	0.626
IrCl ₂	112.361	3700.392	70.682	91.298	-17.363	-8.526	-5.505	-3.021	0.000
IrCl ₃	81.849	5161.411	94.646	53.645	-23.043	-7.868	-4.926	-2.942	0.000
MoCl ₂	72.660	3698.784	71.038	51.491	-17.471	-8.377	1.136	-9.513	0.000
NiCl ₂	-6.550	3489.083	67.126	-26.554	-16.514	-10.182	-3.037	-7.145	0.000
PdCl ₂	-12.311	3315.987	74.044	-34.376	-18.749	-9.568	-3.338	-6.230	0.000
SnCl ₂	-53.987	3389.791	75.037	-76.348	-18.971	-9.550	-1.838	-7.712	2.960
ZnCl ₂	-238.785	13047.041	144.972	-281.987	-30.155	-8.812	-0.115	-8.697	3.993

L:Ligand

$\Delta G = \Delta H - (0,298.\Delta S)$

$\Delta G_f = \Delta H_f - (0,298.\Delta S)$

$\mu = \text{HOMO-LUMO}$

Çizelge 5.44 $\delta\Delta G$ Değerleri

SU FAZI					ETOH FAZI				
Kompleks	$\Delta G_{(M+L)}$ (kcal/mol)	ΔG_L (kcal/mol)	ΔG_M (kcal/mol)	$\delta\Delta G$ (kcal/mol)	Kompleks	$\Delta G_{(M+L)}$ (kcal/mol)	ΔG_L (kcal/mol)	ΔG_M (kcal/mol)	$\delta\Delta G$ (kcal/mol)
Be(II)L ₂	-42.886	-54.935	-15.370	27.418	Be(II)L ₂	-42.818	-54.691	-15.577	27.449
Cd(II)L ₃	-58.872	-82.402	-17.579	41.109	Cd(II)L ₃	-58.991	-82.036	-17.633	40.677
Co(III)L ₃	-52.945	-82.402	-19.883	49.340	Co(III)L ₃	-53.354	-82.036	-19.833	48.515
Cu(II)L ₃	-58.170	-82.402	-16.106	40.338	Cu(II)L ₃	-58.337	-82.036	-16.108	39.807
Fe(III)L ₂	-74.643	-54.935	-18.962	-0.746	Fe(III)L ₂	-38.106	-54.691	-18.942	35.526
Ir(I)L ₂	-41.230	-54.935	-15.713	29.417	Ir(I)L ₂	-41.417	-54.691	-15.706	28.979
Ir(II)L ₂	-38.668	-54.935	-17.379	33.646	Ir(II)L ₂	-41.985	-54.691	-17.363	30.069
Ir(III)L ₂	-39.719	-54.935	-23.334	38.550	Ir(III)L ₂	-40.385	-54.691	-23.043	37.348
MoL ₃	-57.235	-82.402	-17.393	42.560	MoL ₃	-58.137	-82.036	-17.471	41.369
Ni(II)L ₂	-40.563	-54.935	-16.477	30.849	Ni(II)L ₂	-39.714	-54.691	-16.514	31.491
Pd(II)L ₂	-39.937	-54.935	-18.791	33.789	Pd(II)L ₂	-40.821	-54.691	-18.749	32.619
Sn(II)L ₂	-42.936	-54.935	-19.046	31.045	Sn(II)L ₂	-42.896	-54.691	-18.971	30.765
Zn(II)L ₂	-42.533	-54.935	-17.326	29.728	Zn(II)L ₂	-42.632	-54.691	-30.155	42.214

M: Metal

L: Ligand

$$\delta\Delta G = \Delta G_{(M+L)} - (\Delta G_L + \Delta G_M)$$

Çizelge 5.45 $\delta\Delta G_f$ Değerleri

SU FAZI					ETOH FAZI				
Kompleks	$\Delta G_f(M+L)$ (kcal/mol)	ΔG_fL (kcal/mol)	ΔG_fM (kcal/mol)	$\delta\Delta G_f$ (kcal/mol)	Kompleks	$\Delta G_f(M+L)$ (kcal/mol)	ΔG_fL (kcal/mol)	ΔG_fM (kcal/mol)	$\delta\Delta G_f$ (kcal/mol)
Be(II)L₂	243.133	59.716	-114.564	297.981	Be(II)L₂	248.818	60.590	-114.210	302.438
Cd(II)L₃	316.583	89.575	-94.042	321.050	Cd(II)L₃	321.611	90.885	-92.519	323.245
Co(III)L₃	262.996	89.575	-64.347	237.769	Co(III)L₃	284.488	90.885	-63.770	257.373
Cu(II)L₃	371.376	89.575	-28.082	309.883	Cu(II)L₃	376.608	90.885	-26.636	312.358
Fe(III)L₂	385.318	59.716	-72.882	398.484	Fe(III)L₂	398.037	60.590	-72.351	409.797
Ir(I)L₂	225.179	59.716	136.361	29.101	Ir(I)L₂	227.355	60.590	136.383	30.382
Ir(II)L₂	127.150	59.716	91.164	-23.730	Ir(II)L₂	162.721	60.590	91.298	10.833
Ir(III)L₂	177.926	59.716	52.501	65.709	Ir(III)L₂	200.166	60.590	53.645	85.931
MoL₃	135.372	89.575	51.384	-5.586	MoL₃	135.616	90.885	51.491	-6.759
Ni(II)L₂	249.480	59.716	-27.331	217.094	Ni(II)L₂	256.338	60.590	-26.554	222.302
Pd(II)L₂	292.448	59.716	-35.686	268.417	Pd(II)L₂	297.883	60.590	-34.376	271.669
Sn(II)L₂	295.365	59.716	-76.937	312.586	Sn(II)L₂	300.886	60.590	-76.348	316.644
Zn(II)L₂	257.254	59.716	-78.374	275.911	Zn(II)L₂	262.635	60.590	-281.987	484.032

M: Metal

L: Ligand

$$\delta\Delta G_f = \Delta G_{f(M+L)} - (\Delta G_{fL} + \Delta G_{fM})$$

Çizelge 5.46 $\delta\Delta H_f$ Değerleri

SU FAZI					ETOH FAZI				
Kompleks	$\Delta H_f(M+L)$ (kcal/mol)	ΔH_fL (kcal/mol)	ΔH_fM (kcal/mol)	$\delta\Delta H_f$ (kcal/mol)	Kompleks	$\Delta H_f(M+L)$ (kcal/mol)	ΔH_fL (kcal/mol)	ΔH_fM (kcal/mol)	$\delta\Delta H_f$ (kcal/mol)
Be(II)L ₂	306.401	134.506	-95.733	267.628	Be(II)L ₂	312.013	135.178	-95.459	272.294
Cd(II)L ₃	407.513	201.759	-72.683	278.437	Cd(II)L ₃	412.652	202.767	-71.098	280.983
Co(III)L ₃	346.543	201.759	-39.824	184.608	Co(III)L ₃	368.472	202.767	-39.310	205.015
Cu(II)L ₃	461.318	201.759	-8.660	268.219	Cu(II)L ₃	466.713	202.767	-7.212	271.158
Fe(III)L ₂	443.041	134.506	-49.735	358.270	Fe(III)L ₂	455.827	135.178	-49.238	369.887
Ir(I)L ₂	287.663	134.506	154.497	-1.340	Ir(I)L ₂	290.013	135.178	154.509	0.326
Ir(II)L ₂	186.179	134.506	112.249	-60.576	Ir(II)L ₂	226.468	135.178	112.361	-21.071
Ir(III)L ₂	238.296	134.506	81.006	22.784	Ir(III)L ₂	261.245	135.178	81.849	44.218
MoL ₃	224.391	201.759	72.460	-49.828	MoL ₃	225.515	202.767	72.660	-49.912
Ni(II)L ₂	310.277	134.506	-7.372	183.143	Ni(II)L ₂	316.260	135.178	-6.550	187.632
Pd(II)L ₂	353.245	134.506	-13.571	232.310	Pd(II)L ₂	359.556	135.178	-12.311	236.689
Sn(II)L ₂	359.590	134.506	-54.490	279.574	Sn(II)L ₂	365.061	135.178	-53.987	283.870
Zn(II)L ₂	320.709	134.506	-57.387	243.590	Zn(II)L ₂	326.180	135.178	-238.785	429.787

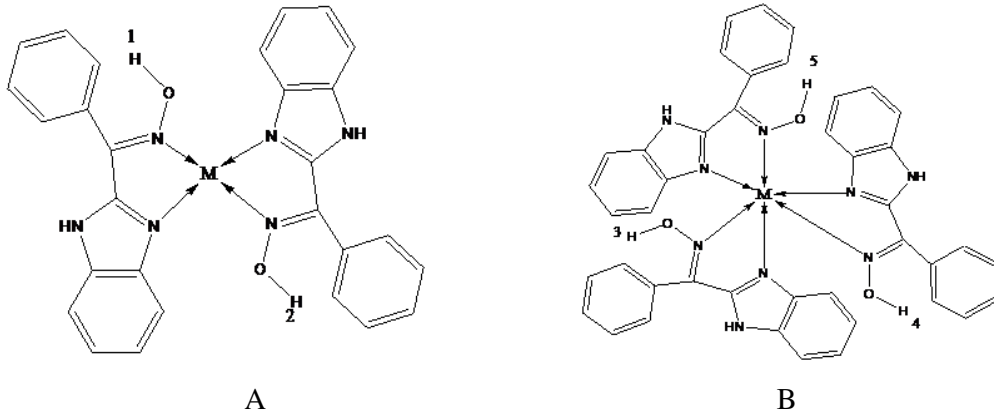
M: Metal

L: Ligand

$$\delta\Delta H_f = \Delta H_{f(M+L)} - (\Delta H_{fL} + \Delta H_{fM})$$

Çizelge 5.47 $\delta\Delta G_f$, $\delta\Delta G$ ve $\delta\Delta GH_f$ değerlerinin küçükten büyüğe doğru sıralaması

$\delta\Delta G_f$ değerlerinin sıralaması				$\delta\Delta G$ değerlerinin sıralaması				$\delta\Delta H_f$ değerlerinin sıralaması		$\delta\Delta H$ değerlerinin sıralaması	
Su Fazı		ETOH Fazı		Su Fazı		ETOH Fazı		Su Fazı		ETOH Fazı	
Ir(II)L₂	-23.729	MoL₃	-6.759	Fe(III)L₂	-0.746	Be(II)L₂	27.449	Ir(II)L₂	-60.576	MoL₃	-49.912
MoL₃	-5.586	Ir(II)L₂	10.833	Be(II)L₂	27.418	Ir(I)L₂	28.979	MoL₃	-49.828	Ir(II)L₂	-21.071
Ir(I)L₂	29.101	Ir(I)L₂	30.382	Ir(I)L₂	29.417	Ir(II)L₂	30.069	Ir(I)L₂	-1.340	Ir(I)L₂	0.326
Ir(III)L₂	65.709	Ir(III)L₂	85.931	Zn(II)L₂	29.728	Sn(II)L₂	30.765	Ir(III)L₂	22.784	Ir(III)L₂	44.218
Ni(II)L₂	217.094	Ni(II)L₂	222.302	Ni(II)L₂	30.849	Ni(II)L₂	31.491	Ni(II)L₂	183.143	Ni(II)L₂	187.632
Co(III)L₃	237.769	Co(III)L₃	257.373	Sn(II)L₂	31.045	Pd(II)L₂	32.619	Co(III)L₃	184.608	Co(III)L₃	205.015
Pd(II)L₂	268.417	Pd(II)L₂	271.669	Ir(II)L₂	33.646	Fe(III)L₂	35.526	Pd(II)L₂	232.310	Pd(II)L₂	236.689
Zn(II)L₂	275.911	Be(II)L₂	302.438	Pd(II)L₂	33.789	Ir(III)L₂	37.348	Zn(II)L₂	243.590	Cu(II)L₃	271.158
Be(II)L₂	297.981	Cu(II)L₃	312.358	Ir(III)L₂	38.550	Cu(II)L₃	39.807	Be(II)L₂	267.628	Be(II)L₂	272.294
Cu(II)L₃	309.884	Sn(II)L₂	316.644	Cu(II)L₃	40.338	Cd(II)L₃	40.677	Cu(II)L₃	268.219	Cd(II)L₃	280.983
Sn(II)L₂	312.586	Cd(II)L₃	323.245	Cd(II)L₃	41.109	MoL₃	41.369	Cd(II)L₃	278.437	Sn(II)L₂	283.870
Cd(II)L₃	321.051	Fe(III)L₂	409.797	MoL₃	42.560	Zn(II)L₂	42.214	Sn(II)L₂	279.574	Fe(III)L₂	369.887
Fe(III)L₂	398.484	Zn(II)L₂	484.032	Co(III)L₃	49.340	Co(III)L₃	48.515	Fe(III)L₂	358.270	Zn(II)L₂	429.787



Şekil 5.67 (1H-Benzimidazole-2-yl)-N-hydroxy-1-phenylmethanimine (L) ligandının iki ve dört koordinasyonlu yapıları (M: Metal).

Çizelge 5.48 Hidroksil hidrojenlerinin pKa değerleri

pKa					
Kompleks	1H	2H	3H	4H	5H
Be(II)L ₂	10.006	13.189			
Cd(II)L ₃			15.333	8.155	
Co(III)L ₃			9.980	10.546	19.893
Cu(II)L ₃				11.532	10.506
Fe(III)L ₂	6.240	6.522			
Ir(I)L ₂	6.403	6.527			
Ir(II)L ₂	7.934	14.038			
Ir(III)L ₂	5.886	10.607			
MoL ₃			13.848		
Ni(II)L ₂	10.720	10.792			
Pd(II)L ₂	11.259	11.318			
Sn(II)L ₂	10.219	10.210			
Zn(II)L ₂	10.955	10.589			

5.5.2 (1H-Benzimidazole-2-yl)-N-hydroxy-1-phenylmethanimine Ligandının İki Değerlikli Metallerle Olan İlişkisi

(1H-Benzimidazole-2-yl)-N-hydroxy-1-phenylmethanimine (L) ligandının Ba, Be, Ca, Hg, Mg, Pb, Sn, Sr ve Zn metalleri ile kompleks oluşturma olasılıkları AM1, PM3, PM6 yöntemiyle incelenmiştir. Su ve etil alkol fazında ΔH_f , ΔH , ΔS , ΔG_f , ΔG , HOMO-LUMO, μ ve D, $\delta\Delta G_f$, $\delta\Delta H_f$ ve hidroksil hidrojenlerinin pKa değerleri hesaplanmıştır. $\delta\Delta G_f$, $\delta\Delta G$ and $\delta\Delta GH_f$ değerlerinin küçükten büyüğe doğru sıralaması yapılmıştır. Hesaplamalarda kullanılan yöntemlerin birbirleriyle olan korelasyonları incelenmiştir.

5.5.2.1 AM1 Hesaplama Bulguları

Su fazında hesaplanan ΔH_f , ΔH , ΔS , ΔG_f , ΔG , HOMO-LUMO, μ ve D değerleri Çizelge 5.49 de verilmiştir. Etil alkol fazında hesaplanan ΔH_f , ΔH , ΔS , ΔG_f , ΔG , HOMO-LUMO, μ ve D değerleri Çizelge 5.50 de verilmiştir. $\delta\Delta G$ Değerleri Çizelge 5.51 de verilmiştir. $\delta\Delta G_f$ değerleri Çizelge 5.52 de verilmiştir $\delta\Delta G_f$, $\delta\Delta G$ ve $\delta\Delta GH_f$ değerlerinin küçükten büyüğe doğru sıralaması yapılmış ve Çizelge 5.53 de gösterilmiştir

Çizelge 5.49 Mopac2009 programında AM1 yöntemiyle Su fazında hesaplanan ΔH_f , ΔH , ΔS , ΔG_f , ΔG , HOMO-LUMO, μ ve D değerleri

AM1									
Su Fazı									
Molekül	ΔH_f (kcal/mol)	ΔH (cal/mol)	ΔS (cal/K/mol)	ΔG_f (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	μ (eV)	D
NötrL	87,780	9435,704	121,859	51,466	-26,878	-8,859	-0,488	-8,371	2,370
Kompleks									
Ba(II)L ₃	-94,776	35362,963	354,742	-200,489	-70,350	-12,237	-8,089	-4,148	12,227
Be(II)L ₂	348,569	18950,041	194,093	290,729	-38,890	-13,682	-7,155	-6,527	13,746
Ca(II)L ₂	406,435	20585,429	219,525	341,017	-44,833	-12,894	-8,055	-4,839	6,829
Ca(II)L ₃	476,581	32115,323	332,600	377,466	-66,999	-11,862	-10,309	-1,553	29,522
Hg(II)ClL	174,978	11826,054	144,681	131,863	-31,289	-12,941	-5,207	-7,734	9,511
Mg(II)L ₂	286,613	19712,683	201,224	226,648	-40,252	-14,461	-6,911	-7,550	0,656
Mg(II)L ₃	335,358	29134,318	272,282	254,218	-52,006	-13,910	-6,300	-7,610	2,570
PbCl ₂ L	2,172	13453,971	163,567	-46,571	-35,289	-9,511	-1,347	-8,164	10,471
Sn(II)Cl ₂ L ₂	89,714	23610,383	245,605	16,524	-49,580	-7,714	-0,399	-7,315	2,425
Sn(II)L ₂	326,194	20099,031	204,992	265,107	-40,988	-14,084	-6,890	-7,194	2,990
Sr(II)L ₃	-5,659	28969,130	273,415	-87,137	-52,508	-13,920	-6,086	-7,834	0,550
Zn(II)Cl ₂ L ₂	20,658	13505,810	163,092	-27,943	-35,096	-9,690	-0,957	-8,733	8,721
Zn(II)L ₂	443,378	19851,379	204,555	382,421	-41,106	-14,625	-7,029	-7,596	0,088
Tuz									
BaCl ₂	-135,972	3739,287	75,313	-158,415	-18,704	-10,744	0,169	-10,913	0,000
BeCl ₂	-87,727	3251,923	62,778	-106,435	-15,456	-12,363	-0,944	-11,419	0,000
CaCl ₂	-127,921	3483,266	67,888	-148,152	-16,747	-11,127	-0,419	-10,708	0,000
Hg(II)Cl ₂	-65,842	3657,136	76,720	-88,704	-19,205	-11,929	-2,325	-9,604	0,000
MgCl ₂	-107,356	3326,949	65,137	-126,767	-16,084	-11,594	-1,308	-10,286	0,000
PbCl ₂	-70,262	3675,052	78,794	-93,743	-19,806	-10,550	-2,044	-8,506	4,945
SnCl ₂	-84,887	3498,104	75,973	-107,527	-19,142	-9,401	-1,472	-7,929	4,635
SrCl ₂	-133,239	3648,258	76,370	-155,997	-19,110	-10,981	-0,197	-10,784	0,000
ZnCl ₂	-73,075	3461,374	68,223	-93,406	-16,869	-12,196	-1,065	-11,131	0,000

L:Ligand

$\Delta G = \Delta H - (0,298 \cdot \Delta S)$

$\Delta G_f = \Delta H_f - (0,298 \cdot \Delta S)$

T: 298 K

$\mu = \text{HOMO-LUMO}$

D: Dipol

Çizelge 5.50 Mopac2009 programında AM1 yöntemiyle Etil alkol fazında hesaplanan ΔH_f , ΔH , ΔS , ΔG_f , ΔG , HOMO-LUMO, μ ve D değerleri

AM1									
ETOH FAZI									
Molekül	ΔH_f (kcal/mol)	ΔH (cal/mol)	ΔS (cal/K/mol)	ΔG_f (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	μ (eV)	Dipol (D)
NötrL	88,323	9427,6807	121,7749	52,034	-26,861	-8,859	-0,488	-8,118	2,37
Kompleks									
Ba(II)L ₃	-246,337	28718,975	263,8107	-324,953	-49,897	-13,715	-6,345	-7,370	3,137
Be(II)L ₂	328,698	19110,86	194,0627	248,818	-42,818	-14,608	-7,308	-7,099	0,877
Ca(II)L ₂	414,72	20575,944	218,966	349,468	-44,676	-12,894	-8,055	-4,839	6,829
Ca(II)L ₃	482,555	32308,913	350,7813	378,022	-72,224	-11,862	-10,309	-1,553	29,522
Hg(II)ClL	177,805	11819,549	144,8905	134,628	-31,358	-12,941	-5,207	-7,734	9,52
Mg(II)L ₂	292,128	19691,418	200,987	232,234	-40,203	-14,461	-6,911	-7,550	0,656
Mg(II)L ₃	340,496	29113,934	271,3653	259,629	-51,753	-13,91	-6,3	-7,610	2,57
PbCl ₂ L	3,216	13443,313	163,3465	-45,461	-35,234	-9,511	-1,347	-8,164	13,405
Sn(II)Cl ₂ L ₂	91,074	23598,63	244,5196	18,207	-49,268	-7,714	-0,399	-7,315	2,425
Sn(II)L ₂	331,85	20077,072	204,5805	300,886	-42,896	-14,084	-6,89	-7,219	2,99
Sr(II)L ₃	-0,586	28953,919	272,8728	-81,902	-52,362	-13,92	-6,086	-7,834	0,55
Zn(II)Cl ₂ L ₂	21,55	13481,541	161,7937	-26,665	-34,733	-9,69	-0,957	-8,733	8,721
Zn(II)L ₂	448,802	19848,672	204,805	262,635	-42,632	-14,625	-7,029	-7,631	0,088
Tuz									
BaCl ₂	-135,429	3745,9882	75,751	-158,003	-18,828	-10,744	0,169	-10,913	0,000
BeCl ₂	-87,491	3239,9996	62,6337	-114,210	-15,577	-12,363	-0,944	-12,288	0,000
CaCl ₂	-127	3490,3524	68,0442	-147,277	-16,787	-11,127	-0,419	-10,708	0,000
Hg(II)Cl ₂	-64,76	3672,1197	78,5909	-88,180	-19,748	-11,929	-2,325	-9,604	0,000
MgCl ₂	-106,417	3338,6322	65,3265	-125,884	-16,129	-11,594	-1,308	-10,286	0,000
PbCl ₂	-69,184	3668,5921	78,6853	-92,632	-19,780	-10,55	-2,044	-8,506	4,945
SnCl ₂	-84,029	3490,2304	75,793	-106,615	-19,096	-9,401	-1,472	-7,929	4,635
SrCl ₂	-132,818	3670,7259	80,7774	-156,890	-20,401	-10,981	-0,197	-10,784	0,000
ZnCl ₂	-72,106	3473,145	68,5358	-92,530	-16,951	-12,196	-1,065	-11,131	0,000

L:Ligand

$\Delta G = \Delta H - (0,298 \cdot \Delta S)$

$\Delta G_f = \Delta H_f - (0,298 \cdot \Delta S)$

$\mu = \text{HOMO-LUMO}$

D: Dipol

Çizelge 5.51 $\delta\Delta G$ Değerleri

AM1									
SU FAZI					ETOH FAZI				
Kompleks	$\Delta G_{(M+L)}$ (kcal/mol)	ΔG_L (kcal/mol)	ΔG_M (kcal/mol)	$\delta\Delta G$ (kcal/mol)	Kompleks	$\Delta G_{(M+L)}$ (kcal/mol)	ΔG_L (kcal/mol)	ΔG_M (kcal/mol)	$\delta\Delta G$ (kcal/mol)
Ba(II)L ₃	-70,350	-80,635	-18,704	28,989	Ba(II)L ₃	-49,897	-80,584	-18,570	49,257
Be(II)L ₂	-38,890	-53,757	-15,456	30,323	Be(II)L ₂	-42,818	-53,722	-15,577	26,481
Ca(II)L ₂	-44,833	-53,757	-16,747	25,671	Ca(II)L ₂	-44,676	-53,722	-16,592	25,638
Ca(II)L ₃	-66,999	-80,635	-16,747	30,383	Ca(II)L ₃	-72,224	-80,584	-16,592	24,952
Hg(II)ClL	-31,289	-26,878	-19,205	14,795	Hg(II)ClL	-31,358	-26,861	-16,311	11,815
Mg(II)L ₂	-40,252	-53,757	-16,084	29,588	Mg(II)L ₂	-40,203	-53,722	-16,311	29,831
Mg(II)L ₃	-52,006	-80,635	-16,084	44,713	Mg(II)L ₃	-51,753	-80,584	-16,311	45,142
PbCl ₂ L	-35,289	-26,878	-19,806	11,395	PbCl ₂ L	-35,234	-26,861	-19,814	11,441
Sn(II)Cl ₂ L ₂	-49,580	-53,757	-19,142	23,319	Sn(II)Cl ₂ L ₂	-49,268	-53,722	-18,971	23,425
Sn(II)L ₂	-40,988	-53,757	-19,142	31,910	Sn(II)L ₂	-42,896	-53,722	-18,971	29,798
Sr(II)L ₃	-52,508	-80,635	-19,110	47,236	Sr(II)L ₃	-52,362	-80,584	-17,429	45,650
Zn(II)Cl ₂ L ₂	-35,096	-53,757	-16,869	35,530	Zn(II)Cl ₂ L ₂	-34,733	-53,722	-17,635	36,625
Zn(II)L ₂	-41,106	-53,757	-16,869	29,520	Zn(II)L ₂	-42,632	-53,722	-17,635	28,726

M: Metal

L: Ligand

$$\delta\Delta G = \Delta G_{(M+L)} - (\Delta G_L + \Delta G_M)$$

Çizelge 5.52 $\delta\Delta G_f$ Değerleri

AM1									
SU FAZI					ETOH FAZI				
Kompleks	$\Delta G_f(M+L)$ (kcal/mol)	ΔG_fL (kcal/mol)	ΔG_fM (kcal/mol)	$\delta\Delta G_f$ (kcal/mol)	Kompleks	$\Delta G_f(M+L)$ (kcal/mol)	ΔG_fL (kcal/mol)	ΔG_fM (kcal/mol)	$\delta\Delta G_f$ (kcal/mol)
Ba(II)L ₃	-200,489	154,398	-153,885	-201,002	Ba(II)L ₃	-324,953	156,102	-158,415	-322,639
Be(II)L ₂	290,729	102,932	-114,564	302,362	Be(II)L ₂	248,818	104,068	-106,435	251,185
Ca(II)L ₂	341,017	102,932	-151,718	389,803	Ca(II)L ₂	349,468	104,068	-148,152	393,552
Ca(II)L ₃	377,466	154,398	-151,718	374,786	Ca(II)L ₃	378,022	156,102	-148,152	370,072
Hg(II)ClL	131,863	51,466	-66,917	147,314	Hg(II)ClL	134,628	52,034	-88,704	171,298
Mg(II)L ₂	226,648	102,932	-130,202	253,918	Mg(II)L ₂	232,234	104,068	-126,767	254,933
Mg(II)L ₃	254,218	154,398	-130,202	230,022	Mg(II)L ₃	259,629	156,102	-126,767	230,294
PbCl ₂ L	-46,571	51,466	-75,269	-22,768	PbCl ₂ L	-45,461	52,034	-93,743	-3,753
Sn(II)Cl ₂ L ₂	16,524	102,932	-76,937	-9,471	Sn(II)Cl ₂ L ₂	18,207	104,068	-107,527	21,666
Sn(II)L ₂	265,107	102,932	-76,937	239,112	Sn(II)L ₂	300,886	104,068	-107,527	304,345
Sr(II)L ₃	-87,137	154,398	-147,681	-93,854	Sr(II)L ₃	-81,902	156,102	-155,997	-82,007
Zn(II)Cl ₂ L ₂	-27,943	102,932	-78,374	-52,501	Zn(II)Cl ₂ L ₂	-26,665	104,068	-93,406	-37,327
Zn(II)L ₂	382,421	102,932	-78,374	357,863	Zn(II)L ₂	262,635	104,068	-93,406	251,973

M: Metal

L: Ligand

$$\delta\Delta G_f = \Delta G_{f(M+L)} - (\Delta G_{fL} + \Delta G_{fM})$$

Çizelge 5.53 $\delta\Delta G_f$, ve $\delta\Delta G$ değerlerinin küçükten büyüğe doğru sıralaması

AM1							
SU FAZI				ETOH FAZI			
Kompleks	$\delta\Delta G_f$ (kcal/mol)	Kompleks	$\delta\Delta G$ (kcal/mol)	Kompleks	$\delta\Delta G_f$ (kcal/mol)	Kompleks	$\delta\Delta G$ (kcal/mol)
Ba(II)L ₃	-201,002	PbCl ₂ L	11,395	Ba(II)L ₃	-322,639	PbCl ₂ L	11,441
Sr(II)L ₃	-93,854	Hg(II)ClL	14,795	Sr(II)L ₃	-82,007	Mg(II)L ₂	11,815
Zn(II)Cl ₂ L ₂	-52,501	Sn(II)Cl ₂ L ₂	23,319	Zn(II)Cl ₂ L ₂	-37,327	Sn(II)Cl ₂ L ₂	23,425
PbCl ₂ L	-22,768	Ca(II)L ₂	25,671	PbCl ₂ L	-3,753	Ca(II)L ₃	24,952
Sn(II)Cl ₂ L ₂	-9,471	Ba(II)L ₃	28,989	Sn(II)Cl ₂ L ₂	21,666	Ca(II)L ₂	25,638
Hg(II)ClL	147,314	Zn(II)L ₂	29,520	Hg(II)ClL	171,298	Be(II)L ₂	26,481
Mg(II)L ₃	230,022	Mg(II)L ₂	29,588	Mg(II)L ₃	230,294	Zn(II)L ₂	28,726
Sn(II)L ₂	239,112	Be(II)L ₂	30,323	Be(II)L ₂	251,185	Sn(II)L ₂	29,798
Mg(II)L ₂	253,918	Ca(II)L ₃	30,383	Zn(II)L ₂	251,973	Mg(II)L ₂	29,831
Be(II)L ₂	302,362	Sn(II)L ₂	31,910	Mg(II)L ₂	254,933	Zn(II)Cl ₂ L ₂	36,625
Zn(II)L ₂	357,863	Zn(II)Cl ₂ L ₂	35,530	Sn(II)L ₂	304,345	Mg(II)L ₃	45,142
Ca(II)L ₃	374,786	Mg(II)L ₃	44,713	Ca(II)L ₃	370,072	Sr(II)L ₃	45,650
Ca(II)L ₂	389,803	Sr(II)L ₃	47,236	Ca(II)L ₂	393,552	Ba(II)L ₃	49,257

5.5.2.2 PM3 Hesaplama Bulguları

Su fazında hesaplanan ΔH_f , ΔH , ΔS , ΔG_f , ΔG , HOMO-LUMO, μ ve D değerleri Çizelge 5.54 de verilmiştir. Etil alkol fazında hesaplanan ΔH_f , ΔH , ΔS , ΔG_f , ΔG , HOMO-LUMO, μ ve D değerleri Çizelge 5.55 de verilmiştir. $\delta\Delta G$ değerleri Çizelge 5.56 da verilmiştir. $\delta\Delta G_f$ değerleri Çizelge 5.57 de verilmiştir $\delta\Delta G_f$, $\delta\Delta G$ ve $\delta\Delta GH_f$ değerlerinin küçükten büyüğe doğru sıralaması yapılmış ve Çizelge 5.58 de gösterilmiştir.

Çizelge 5.54 Mopac2009 programında PM3 yöntemiyle Su fazında hesaplanan ΔH_f , ΔH , ΔS , ΔG_f , ΔG , HOMO-LUMO, μ ve D değerleri

PM3									
SU FAZI									
Molekül	ΔH_f (kcal/mol)	ΔH (cal/mol)	ΔS (cal/K/mol)	ΔG_f (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	μ (eV)	Dipol (D)
NötrL	78,696	9814,7166	126,02	41,142	-27,739	-9,01	-0,901	-8,109	2,733
Kompleks									
Ba(II)L ₃	-56,845	35498,34	345,0625	-159,674	-67,330	-11,968	-6,953	-5,015	21,185
Be(II)L ₂	253,151	18956,573	191,8484	195,980	-38,214	-14,119	-7,39	-6,729	7,692
Ca(II)L ₂	323,065	21708,589	224,2601	256,235	-45,121	-13,12	-7,17	-5,950	1,522
Ca(II)L ₃	381,647	32357,418	313,5467	288,210	-61,079	-12,661	-5,994	-6,667	6,116
Hg(II)ClL	130,427	12170,738	144,4935	87,368	-30,888	-12,914	-5,49	-7,424	11,041
Mg(II)L ₂	299,066	19353,961	197,9978	240,063	-39,649	-14,586	-7,46	-7,126	0,741
Mg(II)L ₃	409,505	29304,475	273,2923	328,064	-52,137	-14,269	-6,781	-7,488	2,448
PbCl ₂ L	-6,149	13518,791	163,5177	-54,877	-35,209	-9,357	-1,639	-7,718	10,883
Sn(II)Cl ₂ L ₂	41,713	23469,814	240,7386	-30,027	-48,270	-8,098	-1,046	-7,052	7,633
Sn(II)L ₂	262,579	20630,474	206,0704	201,170	-40,779	-14,13	-7,336	-6,794	3,228
Sr(II)L ₃	464,695	33361,94	342,1217	362,743	-68,590	-12,131	-9,955	-2,176	21,282
Zn(II)Cl ₂ L ₂	-17,326	13318,819	155,1823	-63,570	-32,926	-9,181	-1,876	-7,305	13,11
Zn(II)L ₂	378,364	20195,228	196,8611	319,699	-38,469	-14,592	-7,351	-7,241	0,342
Tuz									
BaCl ₂	-136,935	3656,9355	73,1582	-158,736	-18,144	-10,079	-0,561	-9,518	0,000
BeCl ₂	-95,088	3129,4968	61,845	-113,518	-15,300	-11,53	-0,93	-10,600	0,000
CaCl ₂	-140,278	3549,5341	68,3239	-160,639	-16,811	-10,384	-1,339	-9,045	0,000
Hg(II)Cl ₂	-62,235	3741,5105	75,9378	-84,864	-18,888	-10,774	-2,281	-8,493	0,000
MgCl ₂	-96,973	2632,8592	58,2742	-114,339	-14,733	-10,701	-2,495	-8,206	0,000
PbCl ₂	-66,407	3816,5002	81,7603	-90,772	-20,548	-9,932	-2,882	-7,050	5,77
SnCl ₂	-74,356	3433,0509	75,1759	-96,758	-18,969	-10,286	-2,522	-7,764	4,878
SrCl ₂	-132,493	3680,529	73,0378	-154,258	-18,085	-10,144	-0,575	-9,569	0,000
ZnCl ₂	-66,012	3447,9995	67,0183	-85,983	-16,523	-10,945	-1,772	-9,173	0,000

L:Ligand

$\Delta G = \Delta H - (0,298 \cdot \Delta S)$

$\Delta G_f = \Delta H_f - (0,298 \cdot \Delta S)$

T: 298 K

$\mu = \text{HOMO-LUMO}$

D: dipol

Çizelge 5.55 Mopac2009 programında PM3 yöntemiyle ETOH fazında hesaplanan ΔH_f , ΔH , ΔS , ΔG_f , ΔG , HOMO-LUMO, μ ve D değerleri

PM3									
ETOH FAZI									
Molekül	ΔH_f (kcal/mol)	ΔH (cal/mol)	ΔS (cal/K/mol)	ΔG_f (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	μ (eV)	Dipol (D)
NötrL	79,089	9793,252	125,192	41,782	-27,514	-9,010	-0,901	-8,118	2,734
Kompleks									
Ba(II)L ₃	-345,041	30181,370	271,969	-426,088	-50,865	-14,021	-6,479	-7,542	4,466
Be(II)L ₂	228,224	19433,907	196,610	248,818	-42,818	-14,699	-7,401	-7,099	0,408
Ca(II)L ₂	330,295	21739,482	225,462	263,107	-45,448	-13,120	-7,170	-5,950	1,522
Ca(II)L ₃	387,900	32241,119	311,531	295,064	-60,595	-12,661	-5,994	-6,667	6,116
Hg(II)ClL	133,730	12172,486	144,797	90,581	-30,977	-12,914	-5,490	-7,424	11,041
Mg(II)L ₂	304,757	19373,304	197,938	245,772	-39,612	-14,586	-7,460	-7,126	0,741
Mg(II)L ₃	414,705	29304,132	273,400	333,232	-52,169	-14,269	-6,781	-7,488	2,448
PbCl ₂ L	-4,769	13520,023	163,749	-53,566	-35,277	-9,357	-1,639	-7,718	10,883
Sn(II)Cl ₂ L ₂	43,137	23473,573	240,301	-28,473	-48,136	-8,098	-1,046	-7,052	7,633
Sn(II)L ₂	357,901	20948,175	211,307	300,886	-42,896	-14,651	-7,373	-7,219	3,815
Sr(II)L ₃	472,414	33340,798	341,091	370,769	-68,304	-12,131	-9,955	-2,176	21,282
Zn(II)Cl ₂ L ₂	-16,100	13311,143	156,305	-62,679	-33,268	-9,181	-1,876	-7,305	13,110
Zn(II)L ₂	383,879	20521,615	208,032	262,635	-42,632	-14,591	-7,353	-7,631	0,343
Tuz									
BaCl ₂	-136,242	3661,933	73,366	-158,105	-18,201	-10,079	-0,561	-9,518	0,000
BeCl ₂	-95,088	3129,497	61,845	-114,210	-15,577	-11,530	-0,930	-12,288	0,000
CaCl ₂	-138,691	3557,836	68,504	-159,105	-16,856	-10,384	-1,339	-9,045	0,000
Hg(II)Cl ₂	-60,663	3757,752	77,272	-83,690	-19,269	-10,774	-2,281	-8,493	0,000
MgCl ₂	-96,189	2636,956	58,328	-113,571	-14,745	-10,701	-2,495	-8,206	0,000
PbCl ₂	-64,777	3802,368	81,256	-88,991	-20,412	-9,932	-2,882	-7,050	5,770
SnCl ₂	-73,272	3426,840	75,045	-95,635	-18,937	-10,286	-2,522	-7,764	4,878
SrCl ₂	-131,788	3688,558	73,422	-153,668	-18,191	-10,144	-0,575	-9,569	0,000
ZnCl ₂	-65,054	3460,405	67,238	-85,091	-16,577	-10,945	-1,772	-9,173	0,000

L:Ligand

$\Delta G = \Delta H - (0,298 \cdot \Delta S)$

$\Delta G_f = \Delta H_f - (0,298 \cdot \Delta S)$

$\mu = \text{HOMO-LUMO}$

Çizelge 5.56 $\delta\Delta G$ Değerleri

PM3									
SU FAZI					ETOH FAZI				
Kompleks	$\Delta G_{(M+L)}$ (kcal/mol)	ΔG_L (kcal/mol)	ΔG_M (kcal/mol)	$\delta\Delta G$ (kcal/mol)	Kompleks	$\Delta G_{(M+L)}$ (kcal/mol)	ΔG_L (kcal/mol)	ΔG_M (kcal/mol)	$\delta\Delta G$ (kcal/mol)
Ba(II)L ₃	-67,330	-83,218	-18,144	34,032	Ba(II)L ₃	-50,865	-82,542	-18,201	49,877
Be(II)L ₂	-38,214	-55,478	-15,300	32,565	Be(II)L ₂	-42,818	-55,028	-15,577	27,786
Ca(II)L ₂	-45,121	-55,478	-16,811	27,169	Ca(II)L ₂	-45,448	-55,028	-16,856	26,436
Ca(II)L ₃	-45,121	-83,218	-16,811	54,908	Ca(II)L ₃	-60,595	-82,542	-16,856	38,803
Hg(II)ClL	-30,888	-27,739	-18,888	15,739	Hg(II)ClL	-30,977	-27,514	-19,269	15,806
Mg(II)L ₂	-39,649	-55,478	-14,733	30,562	Mg(II)L ₂	-39,612	-55,028	-14,745	30,160
Mg(II)L ₃	-52,137	-83,218	-14,733	45,814	Mg(II)L ₃	-52,169	-82,542	-14,745	45,117
PbCl ₂ L	-35,209	-27,739	-20,548	13,078	PbCl ₂ L	-35,277	-27,514	-20,412	12,649
Sn(II)Cl ₂ L ₂	-48,270	-55,478	-18,969	26,178	Sn(II)Cl ₂ L ₂	-48,136	-55,028	-18,937	25,828
Sn(II)L ₂	-40,779	-55,478	-18,969	33,669	Sn(II)L ₂	-42,896	-55,028	-18,937	31,068
Sr(II)L ₃	-68,590	-83,218	-18,085	32,712	Sr(II)L ₃	-68,304	-82,542	-18,191	32,429
Zn(II)Cl ₂ L ₂	-32,926	-55,478	-16,523	39,076	Zn(II)Cl ₂ L ₂	-33,268	-55,028	-16,577	38,337
Zn(II)L ₂	-38,469	-55,478	-16,523	33,533	Zn(II)L ₂	-42,632	-55,028	-16,577	28,973

M: Metal

L: Ligand

$$\delta\Delta G = \Delta G_{(M+L)} - (\Delta G_L + \Delta G_M)$$

Çizelge 5.57 $\delta\Delta G_f$ Değerleri

PM3									
SU FAZI					ETOH FAZI				
Kompleks	$\Delta G_{f(M+L)}$ (kcal/mol)	ΔG_{fL} (kcal/mol)	ΔG_{fM} (kcal/mol)	$\delta\Delta G_f$ (kcal/mol)	Kompleks	$\Delta G_{f(M+L)}$ (kcal/mol)	ΔG_{fL} (kcal/mol)	ΔG_{fM} (kcal/mol)	$\delta\Delta G_f$ (kcal/mol)
Ba(II)L ₃	-159,674	123,426	-158,736	-124,364	Ba(II)L ₃	-426,088	125,346	-158,105	-393,328
Be(II)L ₂	195,980	82,284	-113,518	227,214	Be(II)L ₂	248,818	83,564	-114,210	279,464
Ca(II)L ₂	256,235	82,284	-160,639	334,590	Ca(II)L ₂	263,107	83,564	-159,105	338,649
Ca(II)L ₃	256,235	123,426	-160,639	293,448	Ca(II)L ₃	295,064	125,346	-159,105	328,823
Hg(II)ClL	87,368	41,142	-84,864	131,090	Hg(II)ClL	90,581	41,782	-83,690	132,489
Mg(II)L ₂	240,063	82,284	-114,339	272,117	Mg(II)L ₂	245,772	83,564	-113,571	275,779
Mg(II)L ₃	328,064	123,426	-114,339	318,976	Mg(II)L ₃	333,232	125,346	-113,571	321,457
PbCl ₂ L	-54,877	41,142	-90,772	-5,248	PbCl ₂ L	-53,566	41,782	-88,991	-6,357
Sn(II)Cl ₂ L ₂	-30,027	82,284	-96,758	-15,553	Sn(II)Cl ₂ L ₂	-28,473	83,564	-95,635	-16,401
Sn(II)L ₂	201,170	82,284	-96,758	215,644	Sn(II)L ₂	300,886	83,564	-95,635	312,958
Sr(II)L ₃	362,743	123,426	-154,258	393,575	Sr(II)L ₃	370,769	125,346	-153,668	399,091
Zn(II)Cl ₂ L ₂	-63,570	82,284	-85,983	-59,871	Zn(II)Cl ₂ L ₂	-62,679	83,564	-85,091	-61,152
Zn(II)L ₂	319,699	82,284	-85,983	323,399	Zn(II)L ₂	262,635	83,564	-85,091	264,163

M: Metal

L: Ligand

$$\delta\Delta G_f = \Delta G_{f(M+L)} - (\Delta G_{fL} + \Delta G_{fM})$$

Çizelge 5.58 $\delta\Delta G_f$ ve $\delta\Delta G$ değerlerinin küçükten büyüğe doğru sıralaması

PM3							
SU FAZI				ETOH FAZI			
Kompleks	$\delta\Delta G_f$ (kcal/mol)	Kompleks	$\delta\Delta G$ (kcal/mol)	Kompleks	$\delta\Delta G_f$ (kcal/mol)	Kompleks	$\delta\Delta G$ (kcal/mol)
Ba(II)L ₃	-124,364	PbCl ₂ L	13,078	Ba(II)L ₃	-393,328	PbCl ₂ L	12,649
Zn(II)Cl ₂ L ₂	-59,871	Hg(II)ClL	15,739	Zn(II)Cl ₂ L ₂	-61,152	Hg(II)ClL	15,806
Sn(II)Cl ₂ L ₂	-15,553	Sn(II)Cl ₂ L ₂	26,178	Sn(II)Cl ₂ L ₂	-16,401	Sn(II)Cl ₂ L ₂	25,828
PbCl ₂ L	-5,248	Ca(II)L ₂	27,169	PbCl ₂ L	-6,357	Ca(II)L ₂	26,436
Hg(II)ClL	131,090	Mg(II)L ₂	30,562	Hg(II)ClL	132,489	Be(II)L ₂	27,786
Sn(II)L ₂	215,644	Be(II)L ₂	32,565	Zn(II)L ₂	264,163	Zn(II)L ₂	28,973
Be(II)L ₂	227,214	Sr(II)L ₃	32,712	Mg(II)L ₂	275,779	Mg(II)L ₂	30,160
Mg(II)L ₂	272,117	Zn(II)L ₂	33,533	Be(II)L ₂	279,464	Sn(II)L ₂	31,068
Ca(II)L ₃	293,448	Sn(II)L ₂	33,669	Sn(II)L ₂	312,958	Sr(II)L ₃	32,429
Mg(II)L ₃	318,976	Ba(II)L ₃	34,032	Mg(II)L ₃	321,457	Zn(II)Cl ₂ L ₂	38,337
Zn(II)L ₂	323,399	Zn(II)Cl ₂ L ₂	39,076	Ca(II)L ₃	328,823	Ca(II)L ₃	38,803
Ca(II)L ₂	334,590	Mg(II)L ₃	45,814	Ca(II)L ₂	338,649	Mg(II)L ₃	45,117
Sr(II)L ₃	393,575	Ca(II)L ₃	54,908	Sr(II)L ₃	399,091	Ba(II)L ₃	49,877

5.5.2.3 PM6 Hesaplama Bulguları

Su fazında hesaplanan ΔH_f , ΔH , ΔS , ΔG_f , ΔG , HOMO-LUMO, μ ve D değerleri Çizelge 5.59 da verilmiştir. Etil alkol fazında hesaplanan ΔH_f , ΔH , ΔS , ΔG_f , ΔG , HOMO-LUMO, μ ve D değerleri Çizelge 5.60 da verilmiştir. $\delta\Delta G$ değerleri Çizelge 5.61 de verilmiştir. $\delta\Delta G_f$ değerleri Çizelge 5.62 de verilmiştir $\delta\Delta G_f$, $\delta\Delta G$ ve $\delta\Delta GH_f$ değerlerinin küçükten büyüğe doğru sıralaması yapılmış ve Çizelge 5.63 de gösterilmiştir. Hidroksil hidrojenlerinin hesaplanan pKa değerleri Çizelge 5.64 de verilmiştir.

Çizelge 5.59 Mopac2009 programında PM6 yöntemiyle su fazında hesaplanan ΔH_f , ΔH , ΔS , ΔG_f , ΔG , HOMO-LUMO, μ ve D değerleri

PM6									
SU FAZI									
Molekül	ΔH_f (kcal/mol)	ΔH (cal/mol)	ΔS (cal/K/mol)	ΔG_f (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	μ (eV)	Dipol(D)
NötrL	67,253	9927,471	125,486	29,858	-27,467	-9,006	-0,791	-8,215	1,235
imP	167,592	9950,479	123,362	130,830	-26,811	-13,156	-5,092	-8,064	2,861
azoP	220,983	11142,594	65,581	201,440	-8,401	-13,110	-6,012	-7,098	5,986
H ₂ O	-54,306	2374,978	44,998	-67,715	-11,034			0,000	2,068
H ₃ O ⁺	-11,578	2423,960	46,761	-25,513	-11,511			0,000	0,779
Kompleks									
Ba(II)L ₃	285,538	32663,329	309,013	193,452	-59,423	-12,473	-7,450	-5,023	11,651
Be(II)L ₂	306,401	20381,422	212,308	243,133	-42,886	-9,848	-2,214	-7,634	3,740
Ca(II)L ₂	245,705	21200,551	219,214	180,379	-44,125	-14,430	-6,769	-7,661	0,377
Ca(II)L ₃	313,891	31661,750	296,7879	225,448	-56,781	-13,852	-6,197	-7,655	3,662
Hg(II)ClL	164,340	12575,377	150,251	119,565	-32,199	-13,031	-5,313	-7,718	9,766
Mg(II)L ₂	288,502	20917,540	216,449	224,000	-43,584	-14,637	-6,891	-7,746	0,189
Mg(II)L ₃	339,134	31718,140	303,787	248,605	-58,810	-14,085	-6,253	-7,832	3,041
PbCl ₂ L	7,259	14028,445	166,494	-42,356	-35,587	-9,569	-1,253	-8,316	7,795
Sn(II)Cl ₂ L ₂	67,602	23909,032	239,574	-3,791	-47,484	-7,746	-0,940	-6,806	5,936
Sn(II)L ₂	359,590	21288,544	215,519	295,365	-42,936	-14,321	-7,102	-7,219	4,394
Sr(II)L ₃	313,824	31477,216	295,034	225,904	-56,443	-13,869	-5,901	-7,968	2,579
Zn(II)Cl ₂ L ₂	-28,380	13648,576	160,974	-76,350	-34,322	-9,697	-1,754	-7,943	12,351
Zn(II)L ₂	320,709	20922,851	212,938	257,254	-42,533	-14,710	-7,078	-7,632	0,222
Tuz									
BaCl ₂	-131,458	3890,514	75,259	-153,885	-18,537	-10,081	-1,535	-8,546	0,000
BeCl ₂	-95,733	3192,591	63,192	-114,564	-15,639	-11,588	0,700	-12,288	0,000
CaCl ₂	-131,727	3436,126	67,084	-151,718	-16,555	-10,637	-0,351	-10,286	0,000
Hg(II)Cl ₂	-45,359	3737,260	72,341	-66,917	-17,820	-11,295	-1,944	-9,351	0,000
MgCl ₂	-110,603	3353,833	65,769	-130,202	-16,245	-11,312	-1,186	-10,126	0,000
PbCl ₂	-51,835	3564,026	78,638	-75,269	-19,870	-10,410	-2,590	-7,820	4,393
SnCl ₂	-54,490	3401,186	75,326	-76,937	-19,046	-9,550	-1,838	-7,712	2,960
SrCl ₂	-126,723	3559,122	70,329	-147,681	-17,399	-10,454	-0,324	-10,130	0,000
ZnCl ₂	-57,387	3660,610	70,426	-78,374	-17,326	-11,385	-1,387	-9,998	0,000

L:Ligand $\Delta G = \Delta H - (0,298 \cdot \Delta S)$ $\Delta G_f = \Delta H_f - (0,298 \cdot \Delta S)$ T: 298 K $\mu = \text{HOMO-LUMO}$: imP;İmidazol azotundan protonlanmış, azoP;azo azotundan protonlanmış ligand

Çizelge 5.60 Mopac2009 programında PM6 yöntemiyle ETOH fazında hesaplanan ΔH_f , ΔH , ΔS , ΔG_f , ΔG , HOMO-LUMO, μ ve D değerleri

PM6									
ETOH FAZI									
Molekül	ΔH_f (kcal/mol)	ΔH (cal/mol)	ΔS (cal/K/mol)	ΔG_f (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	μ (eV)	Dipol(D)
NötrL	67,589	9948,706	125,148	30,295	-27,345	-9,068	-0,950	-8,118	2,461
imP	65,504	11618,788	141,129	23,448	-30,438			0,000	9,096
azoP	74,188	10225,113	126,919	36,366	-27,597	-9,922	-1,737	-8,185	2,622
H ₂ O	-60,819	2376,364	45,002	-74,230	-11,034	-11,906	4,066	-15,972	
H ₃ O ⁺	52,283	2400,048	46,488	38,430	-11,453	-22,869	-6,344	-16,525	
Kompleks									
Ba(II)L ₃	165,913	31882,841	299,369	76,701	-57,329	-13,779	-6,122	-7,657	3,522
Be(II)L ₂	312,013	20376,965	212,064	248,818	-42,818	-14,659	-7,560	-7,099	3,524
Ca(II)L ₂	251,476	21200,443	220,972	185,626	-44,649	-14,430	-6,769	-7,661	0,377
Ca(II)L ₃	417,418	33081,750	307,709	325,721	-58,616	-13,852	-6,197	-7,655	3,662
Hg(II)ClL	167,184	12589,859	150,731	122,266	-32,328	-13,031	-5,313	-7,718	9,766
Mg(II)L ₂	293,990	20907,537	216,089	229,596	-43,487	-14,637	-6,891	-7,746	0,189
Mg(II)L ₃	344,246	31688,961	301,119	254,513	-58,044	-14,085	-6,253	-7,832	3,041
PbCl ₂ L	8,286	14022,592	167,158	-41,527	-35,790	-9,569	-1,253	-8,316	7,795
Sn(II)Cl ₂ L ₂	68,839	23905,268	240,606	-2,862	-47,795	-7,746	-0,940	-6,806	5,936
Sn(II)L ₂	365,061	21278,712	215,352	300,886	-42,896	-14,321	-7,102	-7,219	4,394
Sr(II)L ₃	318,743	31460,566	294,839	230,881	-56,402	-13,869	-5,901	-7,968	2,579
Zn(II)Cl ₂ L ₂	-27,174	13637,711	160,643	-75,046	-34,234	-9,697	-1,754	-7,943	12,351
Zn(II)L ₂	326,180	20912,959	213,237	262,635	-42,632	-14,710	-7,079	-7,631	0,222
Tuz									
BaCl ₂	-130,874	3892,563	75,379	-153,337	-18,570	-10,081	-1,535	-8,546	0,000
BeCl ₂	-95,459	3174,636	62,923	-114,210	-15,577	-11,588	0,700	-12,288	0,000
CaCl ₂	-130,373	3444,035	67,235	-150,409	-16,592	-10,637	-0,351	-10,286	0,000
Hg(II)Cl ₂	-44,051	3745,3313	72,5131	-65,660	-17,864	-11,295	-1,944	-9,351	0,000
MgCl ₂	-109,513	3367,469	66,037	-129,192	-16,311	-11,312	-1,186	-10,126	0,000
PbCl ₂	-50,777	3555,177	78,420	-74,146	-19,814	-10,410	-2,590	-7,820	4,393
SnCl ₂	-53,987	3389,791	75,037	-76,348	-18,971	-9,550	-1,838	-7,712	2,960
SrCl ₂	-126,198	3562,701	70,441	-147,190	-17,429	-10,454	-0,324	-10,130	0,000
ZnCl ₂	-56,962	3695,223	71,578	-78,292	-17,635	-11,385	-1,387	-9,998	0,000

L:Ligand $\Delta G = \Delta H - (0,298.\Delta S)$ $\Delta G_f = \Delta H_f - (0,298.\Delta S)$ $\mu = \text{HOMO-LUMO}$ imP:İmidazol azotundan protonlanmış ligand azoP:azo azotundan protonlanmış ligand

Çizelge 5.61 $\delta\Delta G$ Değerleri

PM6									
SU FAZI					ETOH FAZI				
Kompleks	$\Delta G_{(M+L)}$ (kcal/mol)	ΔG_L (kcal/mol)	ΔG_M (kcal/mol)	$\delta\Delta G$ (kcal/mol)	Kompleks	$\Delta G_{(M+L)}$ (kcal/mol)	ΔG_L (kcal/mol)	ΔG_M (kcal/mol)	$\delta\Delta G$ (kcal/mol)
Ba(II)L ₃	-59,423	-82,402	-18,537	41,516	Ba(II)L ₃	-57,329	-82,036	-18,570	43,277
Be(II)L ₂	-42,886	-54,935	-15,639	27,687	Be(II)L ₂	-42,818	-54,691	-15,577	27,449
Ca(II)L ₂	-44,125	-54,935	-16,555	27,364	Ca(II)L ₂	-44,649	-54,691	-16,592	26,633
Ca(II)L ₃	-56,781	-82,402	-16,555	42,176	Ca(II)L ₃	-58,616	-82,036	-16,592	40,012
Hg(II)ClL	-32,199	-27,467	-17,820	13,088	Hg(II)ClL	-32,328	-27,345	-17,864	12,881
Mg(II)L ₂	-43,584	-54,935	-16,245	27,596	Mg(II)L ₂	-43,487	-54,691	-16,311	27,515
Mg(II)L ₃	-58,810	-82,402	-16,245	39,837	Mg(II)L ₃	-58,044	-82,036	-16,311	40,303
PbCl ₂ L	-35,587	-27,467	-19,870	11,751	PbCl ₂ L	-35,790	-27,345	-19,814	11,369
Sn(II)Cl ₂ L ₂	-47,484	-54,935	-19,046	26,497	Sn(II)Cl ₂ L ₂	-47,795	-54,691	-18,971	25,866
Sn(II)L ₂	-42,936	-54,935	-19,046	31,045	Sn(II)L ₂	-42,896	-54,691	-18,971	30,766
Sr(II)L ₃	-56,443	-82,402	-17,399	43,358	Sr(II)L ₃	-56,402	-82,036	-17,429	43,063
Zn(II)Cl ₂ L ₂	-34,322	-54,935	-17,326	37,939	Zn(II)Cl ₂ L ₂	-34,234	-54,691	-17,635	38,092
Zn(II)L ₂	-42,533	-54,935	-17,326	29,728	Zn(II)L ₂	-42,632	-54,691	-17,635	29,694

M: Metal

L: Ligand

$$\delta\Delta G = \Delta G_{(M+L)} - (\Delta G_L + \Delta G_M)$$

Çizelge 5.62 $\delta\Delta G_f$ Değerleri

PM6									
SU FAZI					ETOH FAZI				
Kompleks	$\Delta G_{f(M+L)}$ (kcal/mol)	ΔG_{fL} (kcal/mol)	ΔG_{fM} (kcal/mol)	$\delta\Delta G_f$ (kcal/mol)	Kompleks	$\Delta G_{f(M+L)}$ (kcal/mol)	ΔG_{fL} (kcal/mol)	ΔG_{fM} (kcal/mol)	$\delta\Delta G_f$ (kcal/mol)
Ba(II)L ₃	193,452	89,575	-153,885	257,763	Ba(II)L ₃	76,701	90,885	-153,337	139,153
Be(II)L ₂	243,133	59,716	-114,564	297,981	Be(II)L ₂	248,818	60,590	-114,210	302,438
Ca(II)L ₂	180,379	59,716	-151,718	272,381	Ca(II)L ₂	185,626	60,590	-150,409	275,445
Ca(II)L ₃	225,448	89,575	-151,718	287,592	Ca(II)L ₃	325,721	90,885	-150,409	385,245
Hg(II)ClL	119,565	29,858	-66,917	156,624	Hg(II)ClL	122,266	30,295	89,834	2,137
Mg(II)L ₂	224,000	59,716	-130,202	294,486	Mg(II)L ₂	229,596	60,590	-129,192	298,198
Mg(II)L ₃	248,605	89,575	-130,202	289,233	Mg(II)L ₃	254,513	90,885	-129,192	292,819
PbCl ₂ L	-42,356	29,858	-75,269	3,055	PbCl ₂ L	-41,527	30,295	-74,146	2,324
Sn(II)Cl ₂ L ₂	-3,791	59,716	-76,937	13,430	Sn(II)Cl ₂ L ₂	-2,862	60,590	-76,348	12,896
Sn(II)L ₂	295,365	59,716	-76,937	312,586	Sn(II)L ₂	300,886	60,590	-76,348	316,644
Sr(II)L ₃	225,904	89,575	-147,681	284,010	Sr(II)L ₃	230,881	90,885	-147,190	287,185
Zn(II)Cl ₂ L ₂	-76,350	59,716	-78,374	-57,693	Zn(II)Cl ₂ L ₂	-75,046	60,590	-78,292	-57,343
Zn(II)L ₂	257,254	59,716	-78,374	275,911	Zn(II)L ₂	262,635	60,590	-78,292	280,338

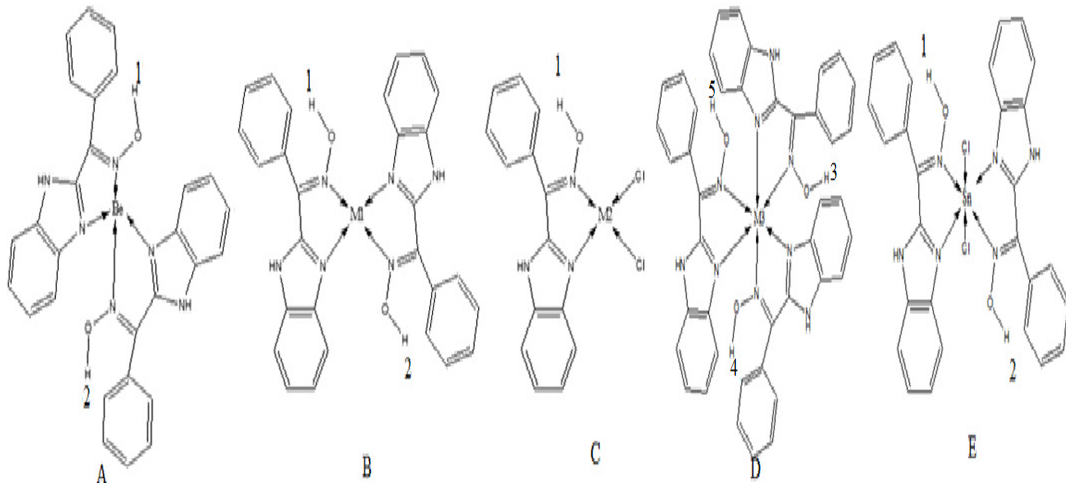
M: Metal

L: Ligand

$$\delta\Delta G_f = \Delta G_{f(M+L)} - (\Delta G_{fL} + \Delta G_{fM})$$

Çizelge 5.63 $\delta\Delta G_f$, ve $\delta\Delta G$ değerlerinin küçükten büyüğe doğru sıralaması

PM6							
SU FAZI				ETOH FAZI			
Kompleks	$\delta\Delta G_f$ (kcal/mol)	Kompleks	$\delta\Delta G$ (kcal/mol)	Kompleks	$\delta\Delta G_f$ (kcal/mol)	Kompleks	$\delta\Delta G$ (kcal/mol)
Zn(II)Cl ₂ L ₂	-57,693	PbCl ₂ L	11,751	Zn(II)Cl ₂ L ₂	-57,3435	PbCl ₂ L	11,369
PbCl ₂ L	3,055	Hg(II)ClL	13,088	Hg(II)ClL	2,1372	Hg(II)ClL	12,881
Sn(II)Cl ₂ L ₂	13,430	Sn(II)Cl ₂ L ₂	26,497	PbCl ₂ L	2,3241	Sn(II)Cl ₂ L ₂	25,866
Hg(II)ClL	156,624	Ca(II)L ₂	27,364	Sn(II)Cl ₂ L ₂	12,8964	Ca(II)L ₂	26,633
Zn(II)L ₂	257,763	Mg(II)L ₂	27,596	Ba(II)L ₃	139,1530	Be(II)L ₂	27,449
Ca(II)L ₂	272,381	Be(II)L ₂	27,687	Ca(II)L ₂	275,4452	Mg(II)L ₂	27,515
Zn(II)L ₂	275,911	Zn(II)L ₂	29,728	Zn(II)L ₂	280,3377	Zn(II)L ₂	29,694
Sr(II)L ₃	284,010	Sn(II)L ₂	31,045	Sr(II)L ₃	287,1854	Sn(II)L ₂	30,766
Ca(II)L ₃	287,592	Zn(II)Cl ₂ L ₂	37,939	Mg(II)L ₃	292,8195	Zn(II)Cl ₂ L ₂	38,092
Mg(II)L ₃	289,233	Mg(II)L ₃	39,837	Mg(II)L ₂	298,1975	Ca(II)L ₃	40,012
Mg(II)L ₂	294,486	Ba(II)L ₃	41,516	Be(II)L ₂	302,4380	Mg(II)L ₃	40,303
Be(II)L ₂	297,981	Ca(II)L ₃	42,176	Sn(II)L ₂	316,6439	Sr(II)L ₃	43,063
Sn(II)L ₂	312,586	Sr(II)L ₃	43,358	Ca(II)L ₃	385,2446	Ba(II)L ₃	43,277



A: Be(II)L₂ B: M1= Ca, Mg, Sn, Zn C: M2= Pb, Zn D: M3= Ba, Ca, Mg, Sr
E: Sn(II)Cl₂

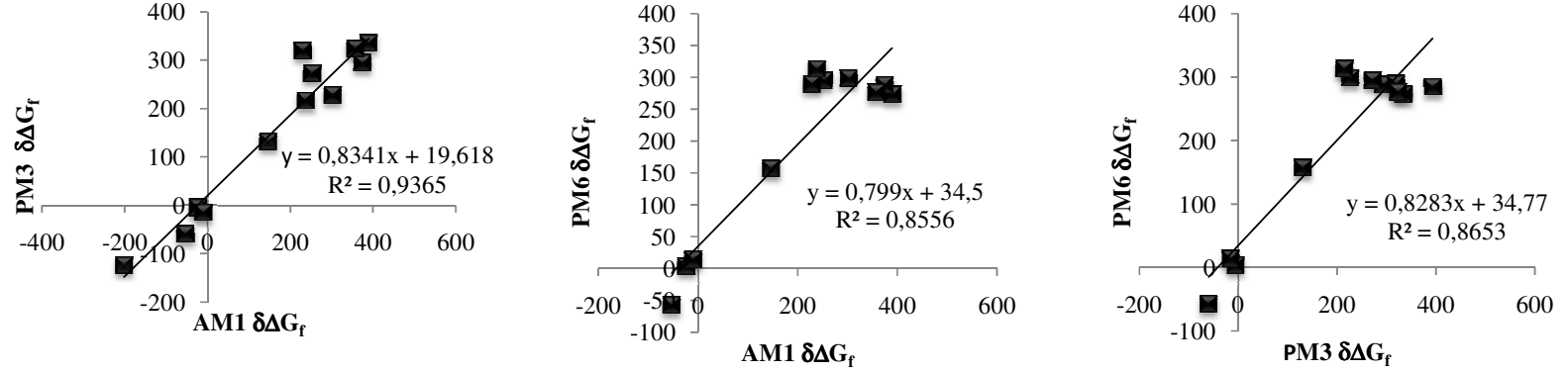
Şekil 5.68 (1H-Benzimidazole-2-yl)-N-hydroxy-1-phenylmethanimine ligandı ile tasarlanan dört ve altı koordinasyonlu yapılar.

Çizelge 5.64 Hidroksil hidrojenlerinin pKa değerleri

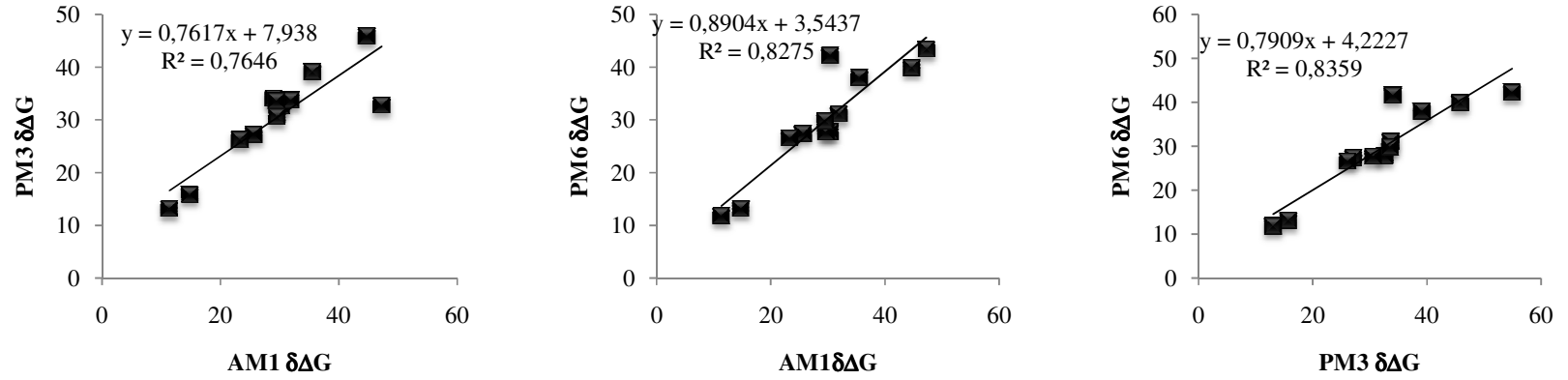
PM6					
pKa					
Kompleks	1H	2H	3H	4H	5H
Ba(II)L ₃			14,178	8,027	11,699
Be(II)L ₂	10,006	13,189			
Ca(II)L ₂	11,616	11,555			
Ca(II)L ₃			13,31	11,049	8,186
Hg(II)CIL	6,429				10,506
Mg(II)L ₂	10,328	10,347			
Mg(II)L ₃			13,724	13,673	12,037
PbCl ₂ L	9,233				
Sn(II)Cl ₂ L ₂	13,733	15,972			
Sn(II)L ₂	10,219	10,210			
Sr(II)L ₃			9,973	9,814	9,886
Zn(II)Cl ₂ L ₂	8,758				
Zn(II)L ₂	10,955	10,589			

5.6 Yöntemlerin Korelasyon Grafikleri

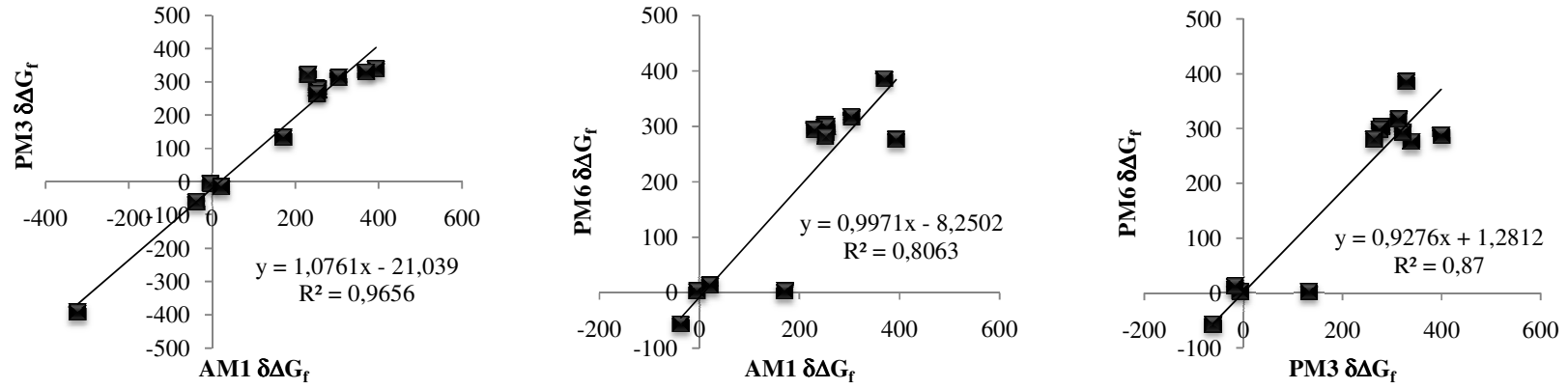
Her yöntemin birbirleriyle olan korelasyonları su fazında ve etil alkolfazında ayrı ayrı verilmiştir. Şekil 5.69 da su fazında hesaplanan $\delta\Delta G_f$ değerlerinin korelasyon grafikleri, Şekil 5.70 de, su fazında hesaplanan $\delta\Delta G$ değerlerinin korelasyon grafikleri verilmiştir. Şekil 5.71 de etil alkol fazında hesaplanan $\delta\Delta G_f$ değerlerinin korelasyon grafikleri, Şekil 5.72 de etil alkol fazında hesaplanan $\delta\Delta G$ değerlerinin korelasyon grafikleri verilmiştir.



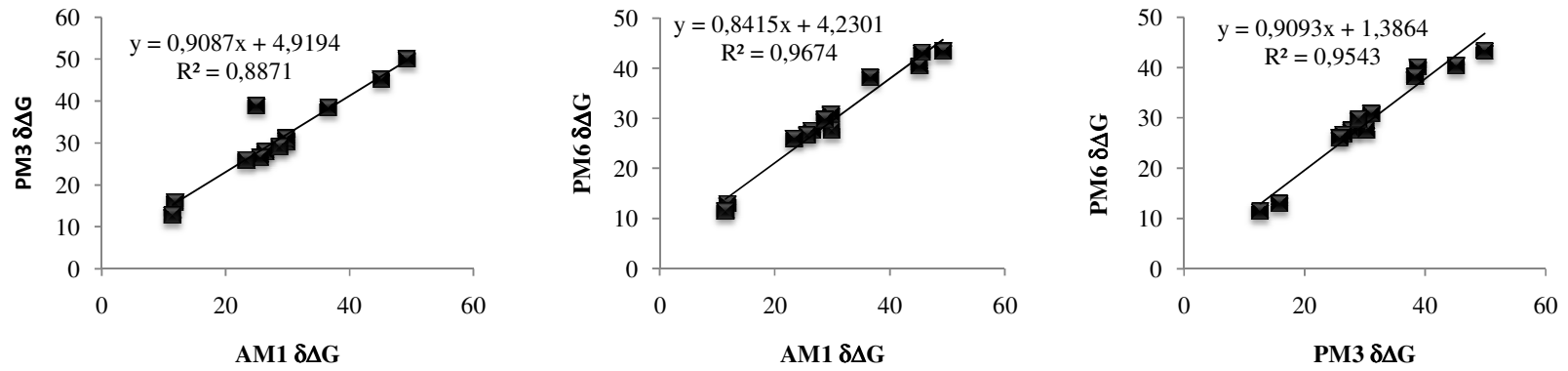
Şekil 5.69 Yöntemlerin su fazında hesaplanan ΔG_f korelasyonları.



Şekil 5.70 Yöntemlerin su fazında hesaplanan ΔG korelasyonları.



Şekil 5.71 Yöntemlerin etil alkol fazında hesaplanan $\delta\Delta G_f$ korelasyonları.



Şekil 5.72 Yöntemlerin etil alkol fazında hesaplanan $\delta\Delta G$ korelasyonları.

6. TARTIŞMA VE SONUÇ

6.1. $[Ag(3'-PyaiEt)]_2^{2+}$ nin Bağ uzunlukları, Bağ Açıları ve Dihedral Açılarının Hesaplama Sonuçlarının Yorumlanması

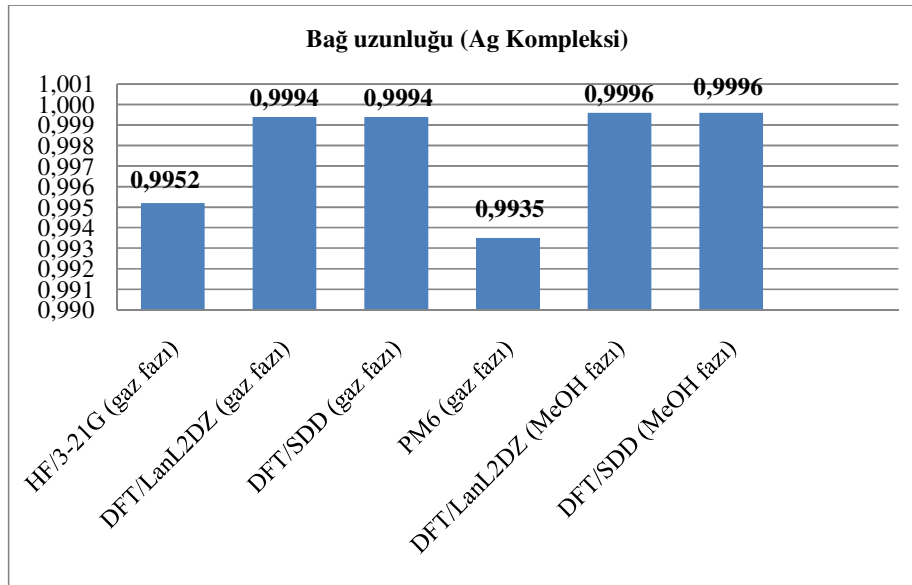
Ag ve azo azotunun literatürden alınan deneysel uzunluğu 2,88 olarak verilmiştir. Bu değer Ag-N(azo) un toplam van der waals yarıçapından daha kısadır. Ancak rapor edilen Ag-N(azo/sp²) mesafesinden daha uzundur. Bu sonuçlara dayanılarak Ag ve N=N arasında π -bulutu etkileşiminin olabileceği varsayılmıştır AgN₂ doğrusallıktan sapmıştır ve literatürden alınan deneysel N4–Ag8–N16 bağ açısı 161,8 olarak verilmiştir. Bu sapma 16 üyeli makrohalkadan dolayı olabilir (Mathur et al. 2004). Yapılan teorik hesaplama sonuçları ile deneysel veriler karşılaştırıldığında yakın sonuçlar elde edilmiştir (Çizelge 5.1).

Ab initio hesaplamalarında küçük pozitif veya negatif hatalar çıkmıştır. Yarı deneysel hesaplamalarda uzunluklarda pozitif hatalar, açılarda ise genellikle negatif hatalar çıkmıştır. Yani PM6 hesaplamalarında elde edilen uzunluk değerleri deneysel değerlerden daha uzun hesaplanmış, açılar ise deneysel açı değerlerinden genel olarak daha küçük hesaplanmıştır (Çizelge 5.2).

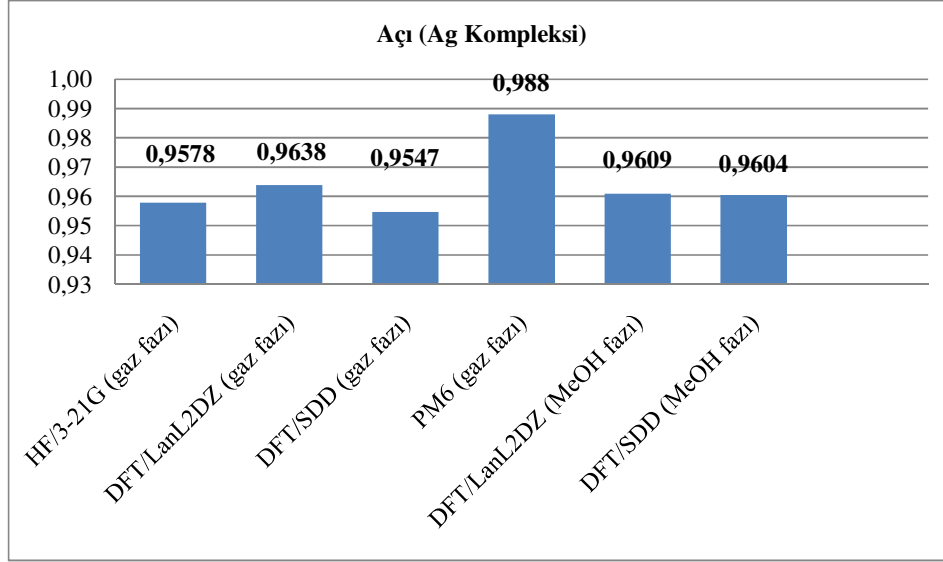
Aşağıdaki Şekil 6.1 den görüldüğü üzere uzunluk regrasyonlarının sırası, dolayısıyla deneyselle en yakın yöntemlerin sırası gaz fazında DFT/B3LYP/SDD = DFT/B3LYP/LanL2DZ > HF/3-21G > PM6 (Şekil. 5.2), metil alkol fazında DFT/B3LYP/SDD = DFT/B3LYP/LanL2DZ dir (Şekil 5.4). Aşağıdaki Şekil 6.2 den görüldüğü üzere açı regrasyonlarının sırası dolayısıyla deneyselle en yakın yöntemlerin sırası gaz fazında DFT/B3LYP/LanL2DZ > DFT/B3LYP/SDD > HF/3-21G (Şekil 5.3), metil alkol fazında DFT/B3LYP/LanL2DZ > DFT/B3LYP/SDD (Şekil 5.5), dır. Gaz fazında hesaplanan PM6 açı hesaplama sonucu ise sapan değerler çıkarıldığında ($R^2=0,988$) diğer yöntemlerden daha iyi, çıkarılmadığında ise ($R^2=0,1999$) diğer yöntemlerden çok düşüktür (Şekil. 5.3). Genel olarak yöntemlerin metil alkol fazı

sonuçları gaz fazına göre deneyselle daha yakındır. Bütün yöntemlerin karşılaştırılması aşağıda Şekil 6.1 ve Şekil 6.2 de verilmiştir.

Literatürden alınan deneysel uzunluk ve açış değerleriyle teorik olarak hesaplanarak elde edilen uzunluk değerleri arasındaki en iyi korelasyonu metil alkol fazında DFT B3LYP/ SDD ve DFT/LanL2DZ yöntemi vermiştir (Şekil 5.4 ve Şekil 5.5). Böylece metil alkol fazında DFT B3LYP/ SDD ve LanL2DZ yöntemlerinin deneysel verilere en yakın sonucu verdiği tespit edilmiştir. PM6 yönteminde uzunluk değerlerinde iyi korelasyonlar görülmekle birlikte diğer yöntemlere göre daha düşük korelasyon görülmüştür (Şekil 5.2) ve açış değerlerinde ise ancak sapan değerler çıkartıldığında iyi korelasyon elde edilebilmiştir (Şekil 5.3).



Şekil 6.1 Bağ uzunluğu regresyonlarının karşılaştırılması.



Şekil 6.2 Bağ açısı regrasyonlarının karşılaştırılması.

Gaussian programında hesaplanan dihedral açılarının hesaplama sonuçları DFT/B3LYP/LanL2DZ ve DFT/B3LYP/SDD birlerine oldukça yakın çıkmıştır

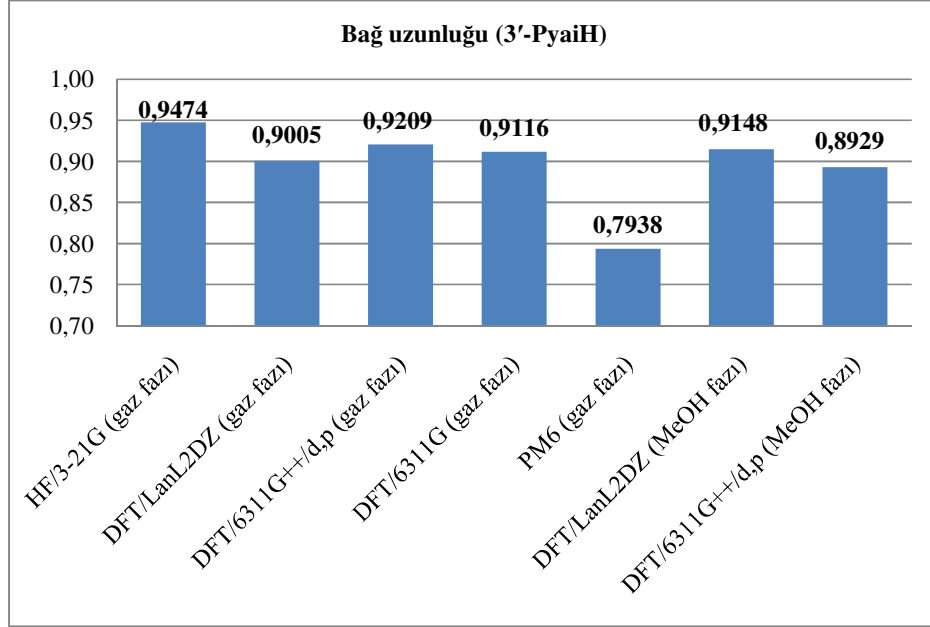
6.2 2-[(3'-pyridyl)azo]imidazole (3'-PyaiH) nın Bağ uzunlukları, Bağ Açıları ve Dihedral Açılarının Hesaplama Sonuçlarının Yorumlanması

Literatürden alınan deneysel N=N bağ uzunluğu 1,2682 Å olarak verilmiştir. Bu uzaklık 1-ethyl-2-(naphthyl-a-azo)imidazolium hexafluorophosphate (1.267(3) Å) için rapor edilen değere yakındır Azo-N(6) ve imidazol-(C5) [N6-C5, 1,396 Å]. arasındaki bağlanma Azo-N (7) ve 3-Pyridyl-C8 [N7-C8, 1,423 Å] arasındaki bağlanmadan daha güçlüdür (Mathur et al. 2005). Literatürden alınan deneysel bağ uzunluğu ve bağ açısı değeriyle teorik olarak hesaplanarak elde edilen değerler yakın sonuçlar vermiş (Çizelge 5.6, Çizelge 5.8) ve küçük negatif veya pozitif hatalar çıkmıştır (Çizelge 5.7, Çizelge 5.8).

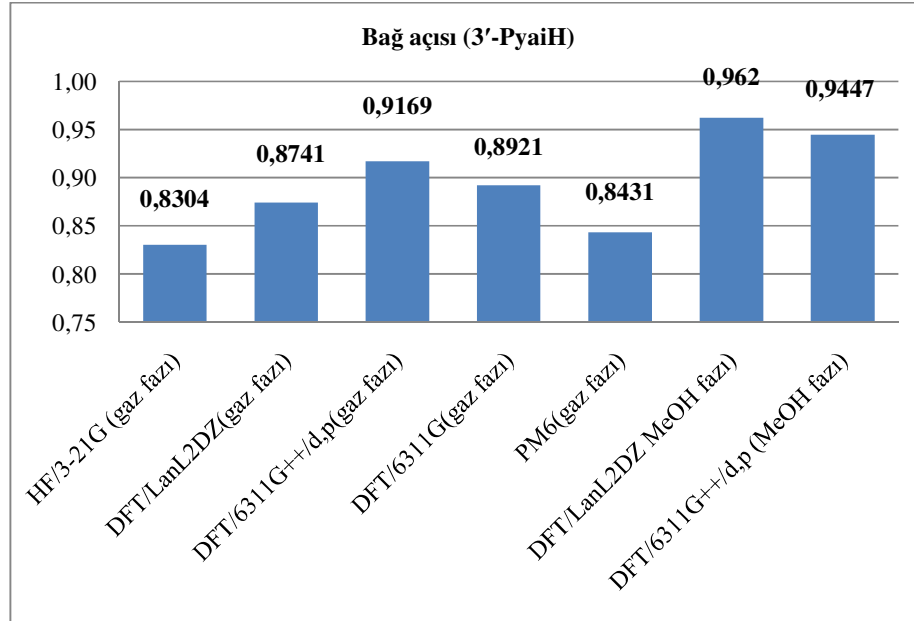
Aşağıdaki Şekil 6.3 den görüldüğü üzere bağ uzunluğu regrasyonlarının sırası, dolayısıyla deneysel en yakın yöntemlerin sırası gaz fazında $HF/3-21G > DFT/B3LYP/6-311G++/d,p > DFT/B3LYP/6-311G > DFT/B3LYP/LanL2DZ > PM6$ (Şekil. 5.7, Şekil 5.9 a), metil alkol fazında $DFT/B3LYP/LanL2DZ > DFT/B3LYP/6-311G++/d,p$ dir (Şekil 5.8). Aşağıdaki Şekil 6.4 den görüldüğü üzere bağ açısı regrasyonlarının sırası dolayısıyla deneysel en yakın yöntemlerin sırası gaz fazında $DFT/B3LYP/6-311G++/d,p > DFT/B3LYP/6-311G > DFT/B3LYP/LanL2DZ > PM6 > HF/3-21G$ (Şekil 5.9 b, Şekil 5.10), metil alkol fazında $DFT/B3LYP/LanL2DZ > DFT/B3LYP/6-311G++/d,p$ (Şekil 5.11) dir.

Diğer sonuçlardan farklı olarak 3'-PyaiH için $HF/3-21G$ yöntemi bağ uzunluğu hesaplamaları gaz fazında yapılmasına rağmen diğer yöntemlerden deneysel değerlerle daha iyi korelasyon vermiştir (Şekil 5.7, Şekil 5.8, Şekil 5.9 a). Böylece gaz fazında $HF/3-21G$ yönteminin bağ uzunluğu hesaplamalarında deneysel verilere en yakın sonucu verdiği tespit edilmiştir. Bağ uzunluğu hesaplamalarında $PM6$ yönteminde iyi korelasyon görülmekle birlikte diğer yöntemlere göre daha düşük korelasyon görülmüştür (Şekil 5.9 a). Bağ açısı hesaplamalarında $PM6$ sonuçları $HF/3-21G$ den daha iyi korelasyon vermiştir (Şekil 5.9 b, Şekil 5.10) ve $PM6$ yönteminin gaz fazındaki DFT yöntemlerine ve deneysel değerlere yakın sonuçlar verdiği saptanmıştır. Metil alkol fazında yapılan bağ açısı hesaplamaları gaz fazında yapılan hesaplamalardan deneysel değerlerle daha iyi korelasyon vermiştir (Şekil 5.9 b, Şekil 5.10, Şekil 5.11) ve metil alkol fazındaki bağ açısı hesaplamalarının deneysel verilere en yakın sonucu verdiği tespit edilmiştir.

Gaussian programında ve Mopac2009 programında hesaplanan dihedral açılarının hesaplama sonuçları genellikle birlerine yakın çıkmıştır.



Şekil 6.3 Bağ uzunluğu regrasyonlarının karşılaştırılması.

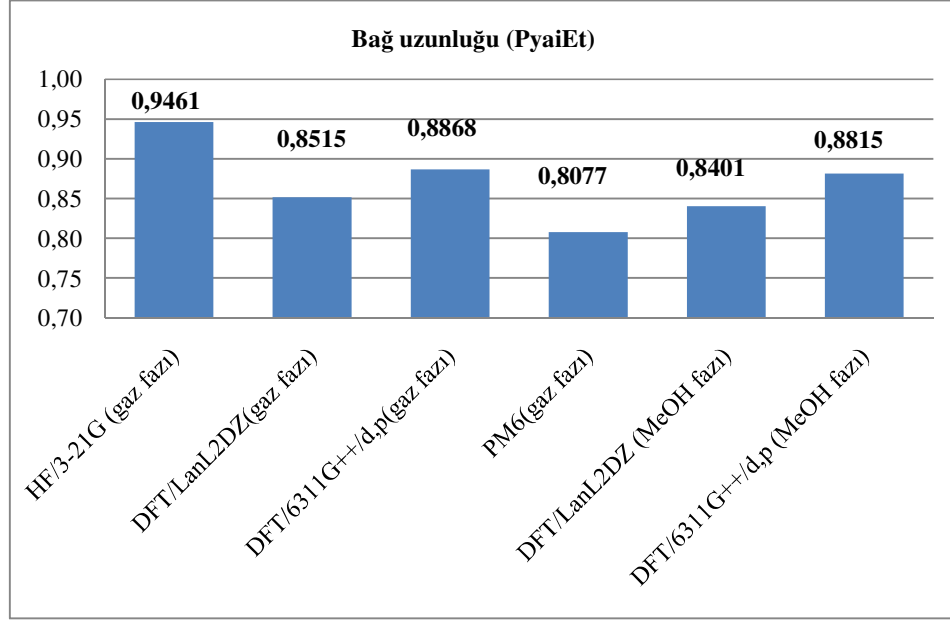


Şekil 6.4 Bağ açısı regrasyonlarının karşılaştırılması.

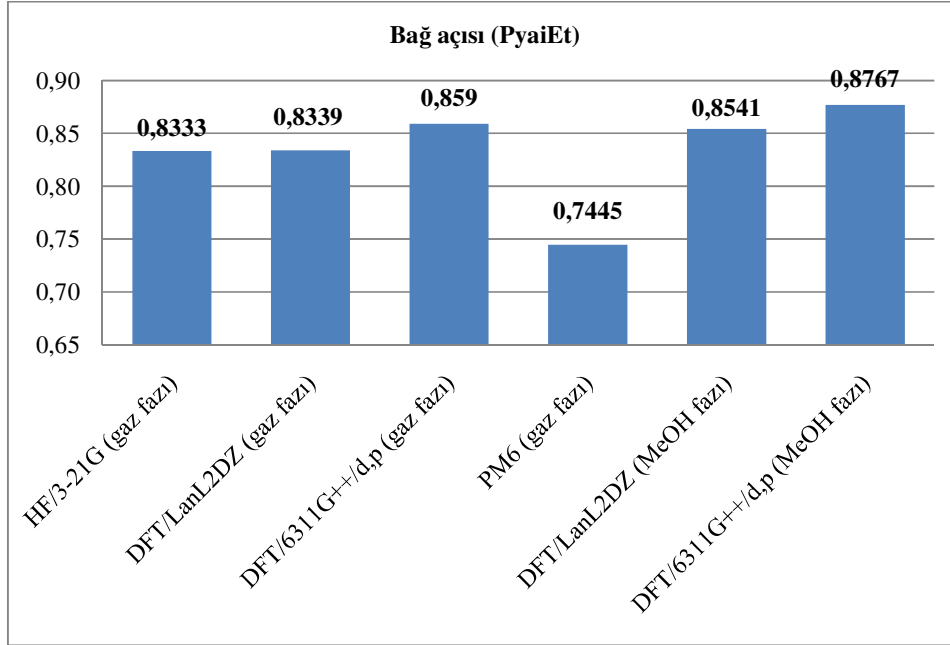
6.3 1-Ethyl-2-[(3'-pyridyl)azo]imidazole (3'-PyaiEt) nin Bağ uzunlukları, Bağ Açıları ve Dihedral Açılarının Hesaplama Sonuçlarının Yorumlanması

2-[(3'-pyridyl)azo]imidazole (3'-PyaiH) nın alkillenmiş türevi 1-Ethyl-2-[(3'-pyridyl)azo]imidazole (3'-PyaiEt) için bağ uzunluğu ve bağ açısı hesaplamaları 2-[(3'-pyridyl)azo]imidazole un deneysel verileriyle karşılaştırılmış sonuçları Şekil 6.5 ve Şekil 6.6 da verilmiştir. Literatürden alınan deneysel bağ uzunluğu ve bağ açısı değeriyle teorik olarak hesaplanarak elde edilen değerler yakın sonuçlar vermiş (Çizelge 5.17) ve küçük negatif veya pozitif hatalar çıkmıştır (Çizelge 5.18). Aşağıdaki Şekil 6.3 den görüldüğü üzere bağ uzunluğu regrasyonlarının sırası, dolayısıyla deneyselle en yakın yöntemlerin sırası gaz fazında $HF/3-21G > DFT/B3LYP/6-311G++/d,p > DFT/B3LYP/LanL2DZ > PM6$ şeklindedir (Şekil 5.13). Metil alkol fazında $DFT/B3LYP/6-311G++/d,p > DFT/B3LYP/LanL2DZ$ dir (Şekil 5.15). Aşağıdaki Şekil 6.4 den görüldüğü üzere bağ açısı regrasyonlarının sırası dolayısıyla deneyselle en yakın yöntemlerin sırası gaz fazında $DFT/B3LYP/6-311G++/d,p > DFT/B3LYP/LanL2DZ > HF/3-21G > PM6$ (Şekil 5.14), metil alkol fazında $DFT/B3LYP/6-311G++/d,p > DFT/B3LYP/LanL2DZ$ (Şekil 5.16) dir.

Diğer sonuçlardan farklı olarak 3'-PyaiH gibi 3'-PyaiEt için de $HF/3-21G$ yöntemi bağ uzunluğu hesaplamaları gaz fazında yapılmasına rağmen diğer yöntemlerden deneysel değerlerle daha iyi korelasyon vermiştir (Şekil 5.13, Şekil 5.15). Böylece gaz fazında $HF/3-21G$ yönteminin bağ uzunluğu hesaplamalarında deneysel verilere en yakın sonucu verdiği tespit edilmiştir Bağ uzunluğu hesaplamalarında $PM6$ yönteminde iyi korelasyon görülmekle birlikte diğer yöntemlere göre biraz daha düşük korelasyon görülmüştür (Şekil 5.13). Metil alkol fazında yapılan bağ açısı hesaplamaları gaz fazında yapılan hesaplamalardan deneysel değerlerle daha iyi korelasyon vermiştir (Şekil 5.14, Şekil 5.16) ve metil alkol fazındaki bağ açısı hesaplamalarının deneysel verilere en yakın sonucu verdiği tespit edilmiştir. Bağ uzunluğu ve bağ açısı hesaplamalarından $PM6$ yönteminin gaz fazındaki DFT yöntemlerine ve deneysel değerlere yakın sonuçlar verdiği saptanmıştır.



Şekil 6.5 Bağ uzunluğu regrasyonlarının karşılaştırılması.

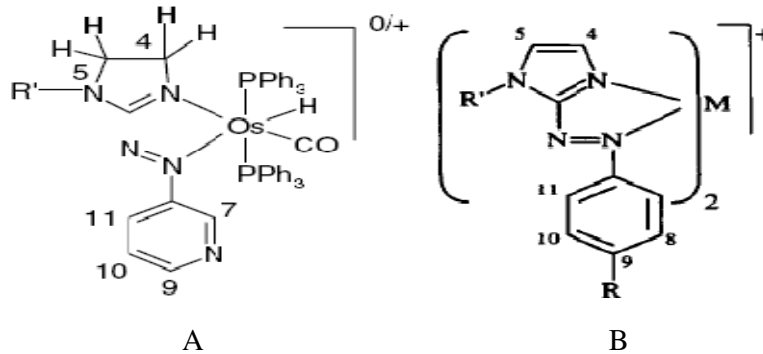


Şekil 6.6 Bağ açısı regrasyonlarının karşılaştırılması.

Gaussian programında ve Mopac2009 programında hesaplanan dihedral açılarının hesaplama sonuçları genellikle birlerine yakın çıkmıştır.

6.4 (3'-PyaiH) ve (3'-PyaiEt) Ligandlarına Ait Atomik Yük Sonuçları

Bir kompleksin oluşumu ve çeşitli özellikleri reaksiyona giren metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına ve donör olarak hareket eden ligandın taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomlarla ilgili olarak elektron delokalizasyonuna bağlıdır. Bundan dolayı kompleks bileşikler organik ve anorganik karakterlerin bileşimi olarak ortaya çıkarlar. Metal ile birleşebilen donör atomların sayısı azdır. Bunların en çok bilinenleri N, O ve S'dür (Gömleksiz 2007). İmidazoldeki (Şekil 1.1A) N-1 azotu üzerindeki π elektronları aromatik sektetin bir parçasıdır. Bu nedenle N-1 (amino) e bir metal ya da protonun bağlanması halkanın aromatikliğini bozması nedeniyle elverişsiz olması beklenir (Sjöberg 1997). Çizelge 5.26 ve Çizelge 5.27 de (3'-PyaiH), Çizelge 5.29 da (3'-PyaiEt) ligandına ait atomik yüklerin küçükten büyüğe doğru sıralaması verilmiştir. Bu sıralamalar ligandın hangi atomundan metale koordine olacağı konusunda bilgi verir. Atomik yük ne kadar küçük olursa ligand o atomdan metale koordine olma eğilimi gösterir. (3'-PyaiH) ve (3'-PyaiEt) deki imidazol halkasındaki amino N nun yükü küçük çıkmıştır fakat yukarıda da açıklandığı üzere ligandların bu azottan bağlanması beklenmez. Bunun yerine imino azotundan metale bağlanması beklenir. (3'-PyaiH) ve (3'-PyaiEt) deki azo azotu ve piridin azotlarının yükleri de düşük olarak hesaplanmıştır. $[Ag(3'-PyaiEt)]_2^{2+}$ de (3'-PyaiEt) ligandı Ag metale imidazol azotlarından (N4, N52) ve piridin azotlarından (N16, N44) koordine olmuştur. Aşağıda benzer ligandların yaptığı kompleksler verilmiştir. Bu yapılarda ligand metale imidazol azotundan ve azo azotundan koordine olmuştur.



Şekil 6.7 A: $[Os(H)(CO)(PPh_3)_2(PyaiR)]^{+/0}$ (Mondal et al. 2007)

B: M = Cu(I), Ag(I)
(Misra et al. 1997).

6.5 [Ag(3'-PyaiEt)]₂²⁺ nın ¹H NMR Hesaplama Sonuçlarının Yorumlanması

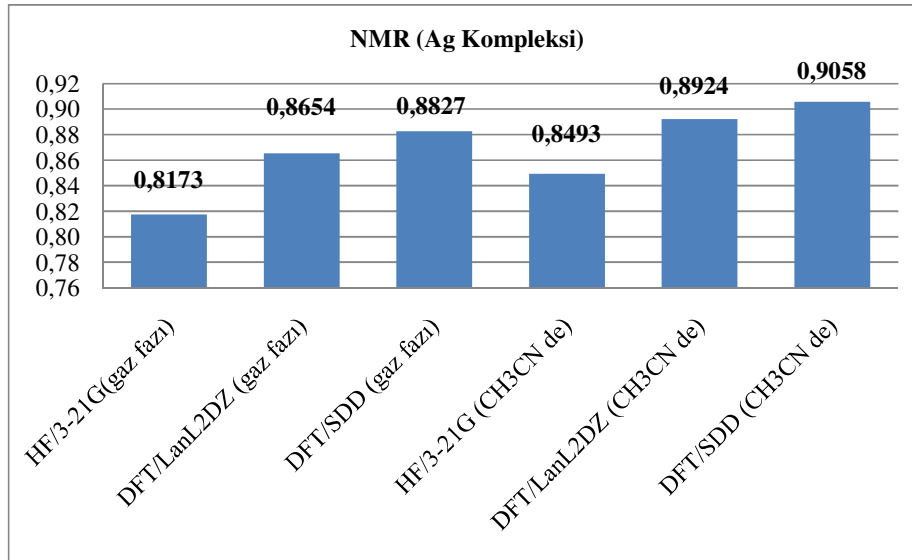
Deneysel verilere göre (Mathur et al. 2004) ligand verici merkezlerine metal koordinasyonunu destekleyen serbest ligand değerlerine (Çizelge 5.33) CD₃CN içindeki kompleksin ¹H NMR spektrumu genellikle aşağı alan proton kayması gösterir. Ag(I), imidazol azotu ile daha güçlü bağ yapmayı tercih eder. Bu, serbest ligand değerlerine göre imidazol-H, 4- ve 5-H nin 0.5-0.8 ppm daha genel olmayan aşağı alan kaymasından yansımaktadır. Teorik hesaplamalara göre ise Ag(I) kompleksinin 4-H ve 5-H değerleri 3'-PyaiEt ligandına göre 0.07-0.8 ppm arasında genellikle daha büyük çıkmıştır (gaz fazında DFT/B3LYP/LanL2DZ yöntemiyle hesaplanan 4-H hariç). Pyridyl protonları da 0.2-0.3 ppm daha aşağı kaymış alandır ve bu Ag(I) e koordinasyonunu destekler. Teorik hesaplamalara göre ise Ag(I) kompleksinin Pyridyl protonları 0.07-0.9 ppm arasında genellikle daha büyük çıkmıştır (sıvı fazında HF/3-21G, sıvı ve gaz fazında DFT/LanL2DZ yöntemleriyle hesaplanan 11-H hariç).

Ag(I) kompleksinin İmidazol protonları 4-H (H5, H54) ve 5-H (H6, H24) sırasıyla 7,69 ve 7,32 ppm de görülmüştür 3'-PyaiEt nin 7-H (H45, H14) ni 9,21 ppm (singlet) de görülmüştür -CH₂CH₃ 4,58 ppm de quarted vermiştir (-CH₂) ve 1,55 ppm de (-CH₃) görülmüştür. (Mathur et al. 2004). [OsH(CO)(PPh₃)₂(PyaiR)]⁺⁰ komplekslerinde imidazol protonları sırasıyla 7,2-7,3 ve 7,1-7,2 ppm de görülmüştür ve 3'-PyaiEt nin 7-H nine ait olduğu düşünülen bir singlet rezonans 8,5-8.6 ppm de görülmüştür -CH₂CH₃ 4,4 ppm de quarted ve 1,5 ppm de triplet vermiştir. (Mondal et al. 2007). Teorik hesaplamalarda ise imidazol protonları sırasıyla 5,55-5,96 ve 6,3-6,8 ppm aralarında okunmuştur. 3'-PyaiEt nin 7-H (H45, H14) ni 7,1-8,1 ppm de görülmüştür ve 3'-PyaiEt nin 7-H nini temsil eden H45 ve H14 protonları çözücü seçilerek yapılan hesaplamalarda singlet olarak görülmüştür. -CH₂CH₃ 5,2-5,6 ppm de (-CH₂) ve 3,2-4,1 ppm de (-CH₃) görülmüştür (Çizelge 533).

Aşağıdaki Şekil 6.8 den de görüldüğü üzere ¹H NMR regrasyonlarının sırası dolayısıyla deneysel en yakın yöntemlerin sırası hem gaz fazında hem sıvı fazında

DFT/B3LYP/SDD > DFT/B3LYP/LanL2DZ > HF/3-21G şeklindedir. Yöntemlerin sıvı fazı sonuçları gaz fazına göre deneyselle daha yakındır. Yani sıvı fazında hesaplanan HF sonuçları gaz fazında hesaplanan HF sonuçlarından, sıvı fazında hesaplanan DFT sonuçları gaz fazında hesaplanan DFT sonuçlarından deneyselle daha yakındır. DFT sonuçları ise HF sonuçlarından deneyselle daha yakındır. Bütün yöntemlerin karşılaştırılması aşağıda Şekil 6.8 de verilmiştir.

Literatürden alınan deneysel ^1H NMR verileriyle teorik olarak hesaplanarak elde edilen ^1H NMR verileriyle en iyi korelasyonu CH_3CN fazında DFT B3LYP/ SDD yöntemi vermiştir (Şekil 5.22). Böylece CH_3CN fazında DFT B3LYP/ SDD yönteminin deneysel verilere en yakın sonucu verdiği tespit edilmiştir. HF 3-21G yönteminde iyi korelasyonlar görülmekle birlikte diğer yöntemlere göre biraz daha düşük korelasyon görülmüştür (Şekil 5.17 ve Şekil 5.18).



Şekil 6.8 ^1H NMR regrasyonlarının karşılaştırılması.

Yöntemler birbirleriyle iyi korelasyon göstermiştir. Gaz fazı ve CH_3CN fazındaki yöntemlerin birbirleri ile olan korelasyonları sırayla DFT/B3LYP/LanL2DZ-SDD > HF/3-21G-DFT/B3LYP/SDD > HF/3-21G- DFT/B3LYP/LanL2DZ dir (Şekil 5.27).

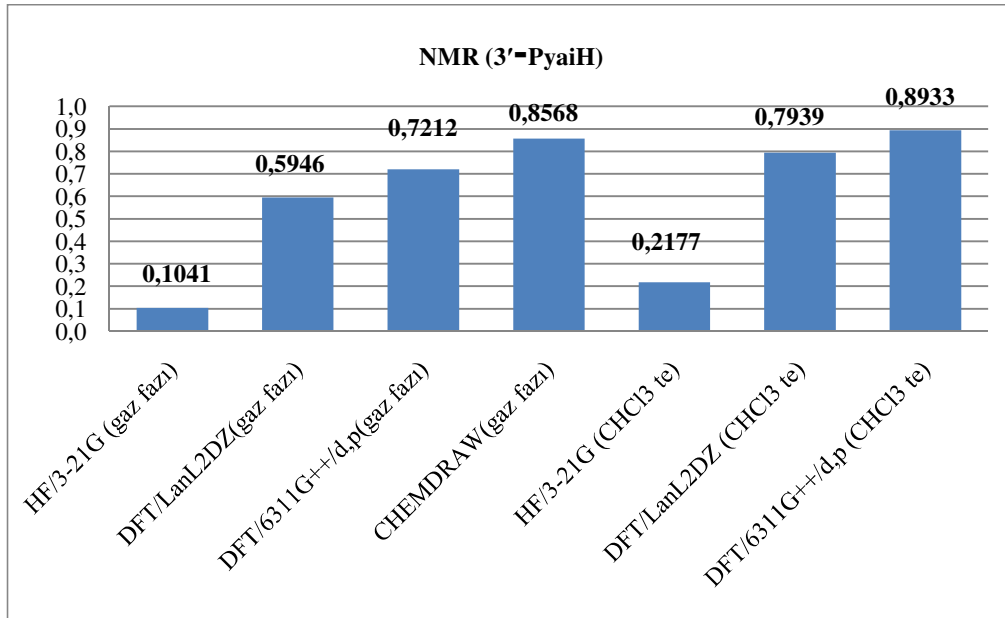
6.6 (3'-PyaiH) ligandının ¹H NMR Hesaplama Sonuçlarının Yorumlanması

Deneysel verilere göre (Mathur et al. 2004) 10,6 ppm de geniş bir rezonans gözlenmektedir. Gözlenen bu geniş rezonansa en yakın değer Gaussian programında DFT B3LYP/6-311G++/ d,p metoduyla sıvı fazında (10,072 ppm, %4,983 negatif hata) ve gaz fazında (9,330ppm, %11,976 negatif hata) hesaplanan metotlarda bulunmuştur. Gaussianda hesaplanan diğer metotlarda ise 20. Hidrojene karşılık gelen bu değerlerin % hatası daha fazla çıkmıştır. Bu değer ChemDrawda programında (13 ppm, %22,642) ise Gaussianda 6-311G++/ d,p yöntemiyle hesaplanandan daha fazla % hatalı, diğer yöntemlerden ise daha az % hatalı olarak bulunmuştur (Çizelge 5.35 ve Çizelge 5.36).

Birleştirilmiş çözücü etkisi ile yürümeyen kuantum kimyasal program paketlerinin hesaplamaları genellikle gaz fazının davranışını taklit eden izole edilmiş bir molekül ile gerçekleştirilir, hesaplamalardan türemiş iyi çoğunlukla çözeltideki deneysellerden gelen sonuçlarla karşılaştırıldığında sık sık geniş bir uyumsuzluk gösterebilir (Cho et al, 2000). PaiH için ¹H NMR teorik hesaplamaları hem gaz fazı hem sıvı fazı için yapılmış ve yöntemlere bakıldığında çözücü etkisi seçilerek yapılan hesaplamaların korelasyonu gaz fazına göre daha iyi çıkmıştır.

Aşağıdaki Şekil 6.9 dan da görüldüğü üzere ¹H NMR regrasyonlarının sırası dolayısıyla deneyselle en yakın yöntemlerin sırası hem gaz fazında hem sıvı fazında DFT/B3LYP/6-311++/d,p > DFT/B3LYP/LanL2DZ > HF/3-21G şeklindedir. Yöntemlerin sıvı fazı sonuçları gaz fazına göre deneyselle daha yakındır. Yani sıvı fazında hesaplanan HF sonuçları gaz fazında hesaplanan HF sonuçlarından, sıvı fazında hesaplanan DFT sonuçları gaz fazında hesaplanan DFT sonuçlarından deneyselle daha yakındır. DFT sonuçları ise HF sonuçlarından deneyselle daha yakındır. ChemDraw programında hesaplanan ¹H NMR sonuçları Gaussianda sıvı fazında 6-311G++/d,p hariç ve gaz fazında hesaplanan sonuçlara göre deneysel değerlerle daha iyi korelasyon vermiştir. Bütün yöntemlerin karşılaştırılması aşağıda Şekil 6.9 da verilmiştir.

Literatürden alınan deneysel ^1H NMR verileriyle teorik olarak hesaplanarak elde edilen ^1H NMR verileriyle en iyi korelasyonu CHCl_3 fazında DFT B3LYP/6-311G++/d,p yöntemi vermiştir (Şekil 5.33). Böylece CHCl_3 fazında DFT B3LYP/6-311G++/d,p yönteminin deneysel verilere en yakın sonucu verdiği tespit edilmiştir. HF 3-21G yönteminde ise en düşük korelasyonlar gözlenmiştir (Şekil 5.28 ve Şekil 5.29) ve böylece bu metodun 3'-PyaiH için ^1H NMR hesaplarında uygun bir yöntem olmadığı saptanmıştır.



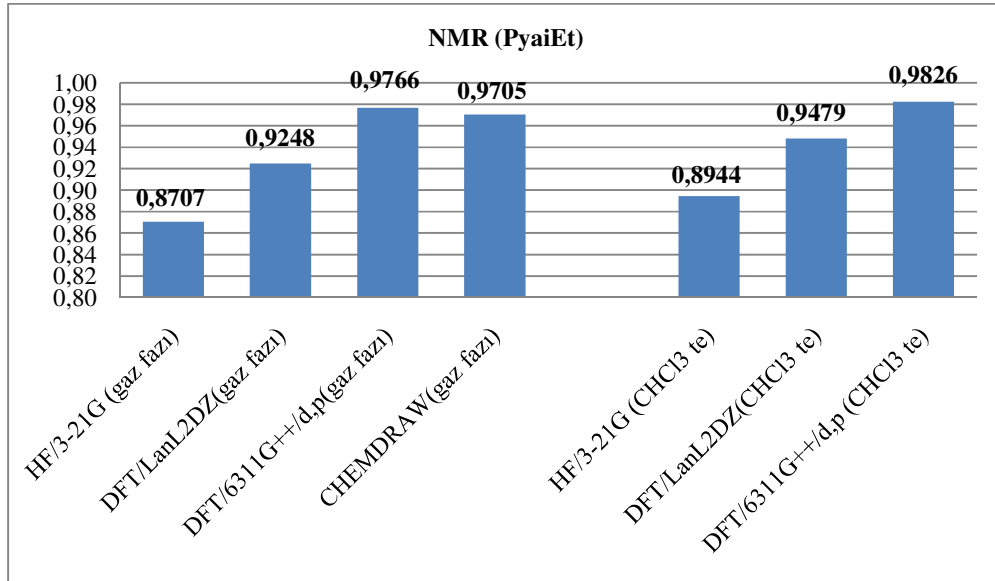
Şekil 6.9 ^1H NMR regrasyonlarının karşılaştırılması.

6.7 (3'-PyaiEt) ligandının ^1H NMR Hesaplama Sonuçlarının Yorumlanması

Deneysel verilere göre (Mathur et al. 2004) 3'-PyaiEt deki N(1)-alkilizasyonu N(1)- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ün metilen grubu ($-\text{CH}_2$) için 4.42 ppm de bir quarted ile ve metil grubu ($-\text{CH}_3$) için 1.62 ppm de bir triplet ile desteklenmektedir. 3'-PyaiH de 10,6 ppm de görülen geniş bir rezonans 3'-PyaiEt görülmemektedir. Teorik olarak yapılan hesaplamalarda da 10.6 ppm de kimyasal geniş rezonans gözlenmemiştir (Çizelge 5.37).

Aşağıdaki Şekil 6.10 dan da görüldüğü üzere ^1H NMR regrasyonlarının sırası dolayısıyla deneysel en yakın yöntemlerin sırası hem gaz fazında hem sıvı fazında $\text{DFT/B3LYP/6-311++/d,p} > \text{DFT/B3LYP/LanL2DZ} > \text{HF/3-21G}$ dir. Yöntemlerin sıvı fazı sonuçları gaz fazına göre deneysel daha yakındır. Yani sıvı fazında hesaplanan HF sonuçları gaz fazında hesaplanan HF sonuçlarından, sıvı fazında hesaplanan DFT sonuçları gaz fazında hesaplanan DFT sonuçlarından deneysel daha yakındır. DFT sonuçları ise HF sonuçlarından deneysel daha yakındır. ChemDraw programında hesaplanan ^1H NMR sonuçları Gaussian programı ile hesaplanarlardan $\text{DFT/B3LYP/6-311++/d,p}$ hariç daha iyi korelasyon göstermiştir. Bütün yöntemlerin karşılaştırılması aşağıda Şekil 6.10 da verilmiştir.

Literatürden alınan deneysel ^1H NMR verileriyle Gaussian programında teorik olarak hesaplanarak elde edilen ^1H NMR verileriyle en iyi korelasyonu CHCl_3 fazında DFT B3LYP/6-311G++/d,p yöntemi vermiştir (bkz. Şekil 5.44). Böylece Gaussian programında CHCl_3 fazında DFT B3LYP/6-311G++/d,p yönteminin deneysel verilere en yakın sonucu verdiği tespit edilmiştir. HF 3-21G yönteminde iyi korelasyonlar görülmekle birlikte diğer yöntemlere göre daha düşük korelasyon görülmüştür (bkz. Şekil 5.39 ve Şekil 5.40)



Şekil 6.10 ^1H NMR regrasyonlarının karşılaştırılması.

6.8 [Ag(3'-PyaiEt)]₂²⁺ nın IR Hesaplama Sonuçlarının Yorumlanması

Literatürden alınan makaleye (Mathur et al. 2004) göre $\nu(\text{C}=\text{N})$ ve $\nu(\text{N}=\text{N})$ 1585 ve 1405 cm^{-1} de görülmüş ve serbest ligand değerlerine göre daha düşük frekansa kaymıştır. Bu Ag(I) e N-verici merkezlerinin koordinasyonunu destekler. Teorik hesaplamalarda *HF/321G yönteminde* $\nu(\text{C}=\text{N})$; 130 (freq= 1723.331, freq1= 1565.646 cm^{-1}), 131 (freq= 1732.041, freq1=1573.559 cm^{-1}), 133 (freq= 1753.524, freq1= 1593.076 cm^{-1}), 134. (freq= 1772.377, freq1= 1610.205 cm^{-1}) titreşim modlarında, $\nu(39\text{N}=40\text{N})$; 129. (freq= 1689.123, freq3= 1534.568 cm^{-1}) titreşim modunda, $\nu(19\text{N}=20\text{N})$ 132. (freq= 1740.091, freq3= 1580.872 cm^{-1}) titreşim modunda gözlenmiştir. Gaz fazında *DFT/B3LYP/LanL2DZ yönteminde* $\nu(\text{C}=\text{N})$; 130 (freq= 1552.556, freq2= 1492.006 cm^{-1}), 131 (freq= 1586.570, freq2= 1524.693 cm^{-1}), 132 (freq= 1594.297, freq2= 1532.119 cm^{-1}), 133 (freq= 1624.409, freq2= 1561.057 cm^{-1}) ve 134. (freq= 1640.720, freq2= 1576.732 cm^{-1}) titreşim modlarında, $\nu(39\text{N}=40\text{N})$; 119. (freq= 1486.934, freq2= 1428.944 cm^{-1}) titreşim modunda, $\nu(19\text{N}=20\text{N})$; 130. (freq= 1552.556, freq2= 1492,006 cm^{-1}) titreşim modunda gözlenmiştir. Metil alkol fazında *DFT/B3LYP/ LanL2DZ yönteminde* $\nu(\text{C}=\text{N})$; 131 (freq= 1586.351 cm^{-1}), 132 (freq= 1593.501 cm^{-1}), 133 (freq= 1620.041 cm^{-1}), 134.(freq= 1634.772 cm^{-1}) titreşim modlarında, $\nu(39\text{N}=40\text{N})$; 119. (freq= 1486.642 cm^{-1}) titreşim modunda, $\nu(19\text{N}=20\text{N})$; 123. (freq= 1507.122 cm^{-1}) titreşim modunda gözlenmiştir. Gaz fazında *DFT/B3LYP/SDD yönteminde* 131 (freq= 1584,974, freq3= 1523,160 cm^{-1}), 132 (freq= 1592.052, freq3= 1529.962 cm^{-1}), 133 (freq= 1625.447, freq3= 1562.054 cm^{-1}), 134 (freq= 1641.663, 1577.638 cm^{-1}) titreşim modlarında, $\nu(39\text{N}=40\text{N})$; 119. (freq= 1487,101, freq3= 1429.104 cm^{-1}) titreşim modunda, $\nu(19\text{N}=20\text{N})$; 130. (freq= 1552.883, freq3= 1492,321 cm^{-1}) titreşim modunda gözlenmiştir. Metil alkol fazında *DFT/B3LY/SDD yönteminde* $\nu(\text{C}=\text{N})$ 131 (freq= 1584,228 cm^{-1}), 132 (freq= 1591,339 cm^{-1}), 133 (freq= 1621,723 cm^{-1}), 134. (freq= 1636,301 cm^{-1}) titreşim modlarında, $\nu(39\text{N}=40\text{N})$; 119. (freq= 1487,216 cm^{-1}) titreşim modunda $\nu(19\text{N}=20\text{N})$; 130. (freq=1542,158 cm^{-1}) titreşim modunda gözlenmiştir (Çizelge 5.39).

6.9 (3'-PyaiH) ligandının IR Hesaplama Sonuçlarının Yorumlanması

Literatürden alınan makaleye (Mathur et al. 2004) göre; geniş bir orta şiddetli band $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ de $\nu(\text{N=H})$ e karşılık gelmiş ve $\nu(\text{C=N})$ ve $\nu(\text{N=N})$ sırasıyla 1605 ve 1415 cm^{-1} de gözlenmiştir. *HF/3-21G yönteminde* $\nu(\text{N=H})$; 54. titreşim modunda (freq= $3853,086\text{ cm}^{-1}$, freq1= $3500,528\text{ cm}^{-1}$), $\nu(\text{C=N})$; 46. (freq= $1734,725\text{ cm}^{-1}$, freq1= $1575,997\text{ cm}^{-1}$) ve 47. titreşim modlarında (freq= $1760,049\text{ cm}^{-1}$, freq1= $1599,004\text{ cm}^{-1}$), $\nu(\text{N=N})$; 44. titreşim modunda (freq= $1670,308\text{ cm}^{-1}$, freq1= $1517,475\text{ cm}^{-1}$) gözlenmiştir. *Gaz fazında DFT B3LYP/LanL2DZ yönteminde* $\nu(\text{N=H})$; 54. titreşim modunda (freq= $3669,398\text{ cm}^{-1}$, freq2= $3526,292\text{ cm}^{-1}$), $\nu(\text{C=N})$; 46. (freq= $1593,197\text{ cm}^{-1}$, freq2= $1531,062\text{ cm}^{-1}$) ve 47. (freq= $1618,267\text{ cm}^{-1}$, freq2= $1555,155\text{ cm}^{-1}$) titreşim modlarında, $\nu(\text{N=N})$; 41. (freq= $1432,422\text{ cm}^{-1}$, freq2= $1376,557\text{ cm}^{-1}$) ve 43. titreşim modlarında (freq= $1466,564\text{ cm}^{-1}$, freq2= $1409,368\text{ cm}^{-1}$) gözlenmiştir. *Metil alkol fazında DFT B3LYP/LanL2DZ yönteminde* $\nu(\text{N=H})$; 54. titreşim modunda (freq= $3338,186\text{ cm}^{-1}$), $\nu(\text{C=N})$; 46. (freq= $1591,452\text{ cm}^{-1}$) ve 47. titreşim modlarında (freq= $1615,182\text{ cm}^{-1}$), $\nu(\text{N=N})$; 43. titreşim modunda (freq= $1463,182\text{ cm}^{-1}$) gözlenmiştir. *Gaz fazında B3LYP/6-311G++/d,p* $\nu(\text{N=H})$ 54. titreşim modunda (freq= $3639,842\text{ cm}^{-1}$, freq3= $3499,344\text{ cm}^{-1}$), $\nu(\text{C=N})$; 46. (freq= $1604,214\text{ cm}^{-1}$, freq3= $1542,291\text{ cm}^{-1}$) ve 47. titreşim modlarında (freq= $1623,812\text{ cm}^{-1}$, freq3= $1561,133\text{ cm}^{-1}$), $\nu(\text{N=N})$; 44. titreşim modunda (freq= $1524,017\text{ cm}^{-1}$, freq3= $1465,190\text{ cm}^{-1}$) gözlenmiştir. *Metil alkol fazında B3LYP/6-311G++/d,p* $\nu(\text{N=H})$ 54. titreşim modunda (freq= $3291,284\text{ cm}^{-1}$), $\nu(\text{C=N})$; 46. (freq= $1599,257\text{ cm}^{-1}$), ve 47. titreşim modlarında (freq= $1619,820\text{ cm}^{-1}$), $\nu(\text{N=N})$; 44. titreşim modunda (freq= $1520,789\text{ cm}^{-1}$) gözlenmiştir (Çizelge 5.40).

6.10 (3'-PyaiEt) ligandının IR Hesaplama Sonuçlarının Yorumlanması

Literatürden alınan makaleye (Mathur et al. 2004) göre; 3'-PyaiH nin alkillenmiş türevleri $\nu > 3000\text{ cm}^{-1}$ de herhangi bir transmisyon göstermez ve N(1)-alkilasyonunu akla getirir (NMR verileri). $\nu(\text{C=N})$ ve $\nu(\text{N=N})$ $10\text{-}15\text{ cm}^{-1}$ daha düşük frekans

bölgesine kaymıştır. *HF/3-21G yönteminde* $\nu(\text{C}=\text{N})$ 60. (freq= 1735,254 cm^{-1} , freq1= 1576,478 cm^{-1}) ve 61. titreşim modlarında (freq= 1758,802 cm^{-1} , freq1= 1597,871 cm^{-1}), $\nu(\text{N}=\text{N})$; 59. titreşim modunda (freq= 1690,826 cm^{-1} , freq1= 1536,116 cm^{-1}) gözlenmiştir. *Gaz fazında DFT B3LYP/LanL2DZ yönteminde* $\nu(\text{C}=\text{N})$ 60. (freq= 1592,046 cm^{-1} , freq2= 1529,956 cm^{-1}) 61. titreşim modlarında (freq= 1616,934 cm^{-1} , freq2= 1553,873 cm^{-1}), $\nu(\text{N}=\text{N})$; 54. titreşim modunda (freq= 1481,708 cm^{-1} , freq2= 1423,921 cm^{-1}) gözlenmiştir. *Metil alkol fazında DFT B3LYP/LanL2DZ yönteminde* $\nu(\text{C}=\text{N})$ 60. (freq= 1591,528 cm^{-1}) ve 61. titreşim modlarında (freq= 1614,749 cm^{-1}), $\nu(\text{N}=\text{N})$; 54. titreşim modunda (freq= 1476,746 cm^{-1}) gözlenmiştir. *Gaz fazında B3LYP/6-311G++/d,p yönteminde* $\nu(\text{C}=\text{N})$ 60. (freq= 1603,704 cm^{-1} , freq3= 1541,801 cm^{-1}) ve 61. titreşim modlarında (freq= 1623,125 cm^{-1} , freq3= 1560,472 cm^{-1}), $\nu(\text{N}=\text{N})$; 59. titreşim modunda (freq= 1544,705 cm^{-1} freq3= 1485,080 cm^{-1}) gözlenmiştir. *Metil alkol fazında B3LYP/6-311G++/d,p yönteminde* $\nu(\text{C}=\text{N})$ 60. (freq= 1599,260 cm^{-1}) ve 61. titreşim modlarında (freq= 1619,461 cm^{-1}), $\nu(\text{N}=\text{N})$; 59. titreşim modunda (freq=1536,214 cm^{-1}) gözlenmiştir (Çizelge 5.41).

6.11 (1H-Benzimidazole-2-yl)-N-hydroxy-1-phenylmethanimine Ligandının ve Metal Komplekslerinin Mopac2009 Hesaplama Sonuçlarının Yorumlanması

(1H-Benzimidazole-2-yl)-N-hydroxy-1-phenylmethanimine ligandının farklı değerlikli metallerle (Be, Co, Cd, Cu, Fe, Ir, Mo, Ni, Sn ve Zn) olan ilişkisinin incelenmesinde $\delta\Delta G$ değerleri $\delta\Delta G_f$ değerlerinden daha düşük bulunmuştur. Fakat Ir(II)L_2 ve MoL_3 komplekslerinin $\delta\Delta G_f$ değerleri $\delta\Delta G$ değerlerinden daha düşük bulunmuştur. $\delta\Delta G_f$, $\delta\Delta G$ ve $\delta\Delta GH_f$ değerlerinin küçükten büyüğe doğru sıralaması Çizelge 5.47 de verilmiştir. $\delta\Delta G_f$ değerlerine göre komplekslerin oluşabilirliğinin su fazında daha uygun olduğu ve sırası $\text{Ir(II)L}_2 > \text{MoL}_3 > \text{Ir(I)L}_2 > \text{Ir(III)L}_2 > \text{Ni(II)L}_2 > \text{Co(III)L}_3 > \text{Pd(II)L}_2 > \text{Zn(II)L}_2 > \text{Be(II)L}_2 > \text{Cu(II)L}_3 > \text{Sn(II)L}_2 > \text{Cd(II)L}_3 > \text{Fe(III)L}_2$ olarak bulunmuştur. Etil alkol fazındaki sıralaması MoL_3 , Ir(II)L_2 , Ir(I)L_2 , Ir(III)L_2 , Ni(II)L_2 , $\text{Co(III)L}_3 > \text{Pd(II)L}_2$, $\text{Be(II)L}_2 > \text{Cu(II)L}_3 > \text{Sn(II)L}_2 > \text{Cd(II)L}_3 > \text{Fe(III)L}_2 > \text{Zn(II)L}_2$ dir. $\delta\Delta G$ değerlerine göre komplekslerin oluşabilirliğinin su fazındaki

sıralaması $\text{Fe(III)L}_2 > \text{Be(II)L}_2 > \text{Ir(I)L}_2 > \text{Zn(II)L}_2 > \text{Ni(II)L}_2 > \text{Sn(II)L}_2 > \text{Ir(II)L}_2 > \text{Pd(II)L}_2 > \text{Ir(III)L}_2 > \text{Cu(II)L}_3 > \text{Cd(II)L}_3 > \text{MoL}_3 > \text{Co(III)L}_3$ dır. Etil alkol fazındaki sıralaması $\text{Be(II)L}_2 > \text{Ir(I)L}_2 > \text{Ir(II)L}_2 > \text{Sn(II)L}_2 > \text{Ni(II)L}_2 > \text{Pd(II)L}_2 > \text{Fe(III)L}_2 > \text{Ir(III)L}_2 > \text{Cu(II)L}_3 > \text{Cd(II)L}_3 > \text{MoL}_3 > \text{Zn(II)L}_2 > \text{Co(III)L}_3$ dır.

(1H-Benzimidazole-2-yl)-N-hydroxy-1-phenylmethanimine ligandının iki değerlikli metallerle, (Be, Ca, Hg, Mg, Pb, Sn, Sr ve Zn) olan ilişkisinin incelenmesinde Su fazı ve etil alkol fazında AM1, PM3, PM6 yöntemleri ile yapılan hesaplamalar sonucunda $\delta\Delta G_f$ değerlerine göre AM1-PM3 her iki fazda, $\delta\Delta G$ değerlerine göre ise su fazında PM3-PM6, etil alkol fazında AM1-PM6 metotları arasında en iyi korelasyon olduğu görülmüştür. Yöntemler birleriyle iyi korelasyon göstermiş olup sıralaması $\delta\Delta G_f$ değerlerine göre her iki fazda $\text{AM1-PM3} > \text{PM3-PM6} > \text{AM1-PM6}$ (Şekil 5.69, 5.70) dır. $\delta\Delta G$ değerlerine göre su fazında $\text{PM3-PM6} > \text{AM1-PM6} > \text{AM1-PM3}$ (Şekil 5.71) dır. Etil alkol fazında $\text{AM1-PM6} > \text{PM3-PM6} > \text{AM1-PM3}$ (Şekil 5.72) dır. $\delta\Delta G_f$ ve $\delta\Delta G$ değerlerinin küçükten büyüğe doğru sıralaması dolayısıyla kolaydan zora doğru oluşabilirlik sırası AM1 yönteminde Çizelge 5.53 de, PM3 yönteminde Çizelge 5.58 de, PM6 yönteminde Çizelge 5.63 de verilmiştir ve Ba, Zn, Pb ve Hg metalleri için önerilen kompleks bileşiklerin daha kolay oluşabileceği tespit edilmiştir.

6.12 Genel Yorum

Literatürden alınan deneysel verilerle teorik olarak hesaplanarak elde edilen değerler arasında genel olarak iyi uyum tespit edilmiştir. Bu durum kullanılan metodun güvenilirliğini göstermiştir. Metalik sistemlerin teorik hesaplamaları için sıvı fazda yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) B3LYP hesaplama metodu ile LanLD2Z ve SDD temel setleri, ligandlar için ise sıvı fazda (DFT) B3LYP hesaplama metodu ile 6311G++/d, p temel seti iyi sonuçlar vermiştir. Ligandlar için ChemDraw programında ^1H NMR sonuçları oldukça iyidir. Mopac2009 programında PM6 metodu deneysel verilerle genellikle DFT kadar iyi sonuçlar vermiştir. Bu çalışma ile sentezlenmesi

tasarlanan komplekslerin yapıları ve kimyasal özellikleri hakkında ön bilgi elde edilmiştir. Böylece ileriki çalışmalarda bu veriler göz önüne alınıp sentezlerde çok önemli olan zaman ve kimyasal madde sarfiyatları minimuma indirilmiş ve öngörü yapmak için önemli bir veri sağlanmış olur. Bu tür çalışmalar kimyasal araştırmalar için önemli bir katkı sağlamaktadır.

7. KAYNAKLAR

- Allouche, A., 2011, "Software News and Updates Gabedit—A Graphical User Interface for Computational Chemistry Softwares", *Journal of Computational Chemistry*, vol.32, pp.174-182.
- Anderson, E.B. and Long, T.E., 2010, "Imidazole- and imidazolium-containing polymers for biology and material science applications", *Polymer*, vol.51, pp. 2447-2454.
- Arslan, T., 2005, "Shiff Bazları ve Shiff Bazlarının Lantanit Kompleksleri Üzerinde Deneysel ve Teorik Çalışmalar", Doktora Tezi, İonnina Üniversitesi, Yunanistan ve Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Kimya Bölümü
- Aydoğan, G. ve Kutlu, M., 2004, "Bazı İmidazol Türevi Bileşiklerin Mutajenik Aktivitelerinin Ames Salmonella/Mikrozom Testi ile Araştırılması", *Türk Biyokimya Dergisi (Turkish Journal of Biochemistry - Turk J Biochem)*, vol.29, pp.1-176.
- Becke, A.D., 1993, "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange", *J. Chem. Phys.*, vol.98 (7), pp.5648-5652.
- Bolos, C.A., Papazisis K.T., Kortsaris, A.H. , Voyatzi, S., Zambouli, D. and Kyriakidis, D.A., 2002, "Antiproliferative activity of mixed-ligand dien-Cu(II) complexes with thiazole, thiazoline and imidazole derivatives", *Journal of Inorganic Biochemistry*, vol.88, pp.25-36.
- Cho, S.G., Cheun Y.G. and Park, B.G., 1998, "A computational study of imidazole, 4-nitroimidazole, 5-nitroimidazole and 4,5-dinitroimidazole", *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, vol.432, pp.41-53.
- Cho, S.G., Cho, J.R., Park, B.S. and Park, G., 2000, "Solvent effects on the relative stability of 4-nitro-1H-imidazole and 5-nitro-1H-imidazole. Ab initio and density functional theory calculations", *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, vol.532, pp.279-286.
- Comba, P., and Hambley, T.W., 1995, "Molecular Modeling of Inorganic Compounds", VCH Publishers, Inc., 191 p., Weinheim, New York.
- Cundari, T.R., 2001, "Computational Organometallic Chemistry" Marcel Dekker Inc., 428 p., New York.

- Çelik, İ., Akkurt, M., İde, S., Tutar, A., ve Çakmak, O., 2003, “C₇H₈Br₄ Molekülünün Konformasyon Analizi ve Kuantum Mekanik Yöntemle Optimizasyonu, Elde Edilen Elektronik ve Yapısal Parametrelerin X-Işınları Yapı Analiz Sonuçları ile Karşılaştırılması”, G.Ü. Fen Bilimleri Dergisi (G.Ü. Journal of Science), vol.16(1), pp.27-35.
- Dennehy, M., Ferullo, R.M., Quinzani, O.V., Mandolesi, Castellani, N. And Jennings M., 2008, “Unusual coordination in a silver thionate complex. Synthesis, structural characterization and theoretical calculations of dinuclear and polynuclear silver(I) thiosaccharinates with pyridine and 1,10-phenanthroline”, Polyhedron, vol.27, pp.2243-2250.
- Erdik, E. ve Sarıkaya, Y., 2002, “Temel Üniversite Kimyası”, Gazi Kitaplığı, 15. Baskı, 1161 s., Ankara.
- Ermeç, M., 2008, “2,4 ve 6-bromonikotinik Asit Moleküllerinin ve Yapılarının Titreşim Spektroskopisi Yöntemiyle Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 113 s., Afyonkarahisar,.
- Fey, N., 1999, “Organometallic molecular modelling – the computational chemistry of metallocenes: a review”, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, vol.74, pp.852-862.
- Foresman, J. B. and Frisch, A.E., 1996, “Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods”, Gaussian Inc., 2.Edition, 303 p., Pittsburgh, PA.
- Gömleksiz, M., 2007, 1,10-Fenantrolinin İmidazol Türevleri ile Bazı Geçiş Metal Komplekslerin Sentezi ve İncelenmesi”, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 72 s., Elazığ.
- Gümüş, F. , Özden, T., Demirci B.,ve Diril N., “Bazı Benzimidazol Türevlerinin Pt(II) Komplekslerinin Sentez ve Yapı Aydınlatma Çalışmaları”, 2000, TÜBİTAK Projesi, Proje No: Sbag-Ayd-290, 59 s., Ankara.
- Irikura, K.K. and Frurip, D.J., 1998, “ACS Symposium Series, Computational Thermochemistry, Prediction ND Estimation of Molecular Thermodynamics”, American Chemical Society, 470 p., USA.

- Kaup, M., Bühl, M., and Malkin, V.G., 2004, "Calculation of NMR and EPR Parameters. Theory and Applications", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 603 p., Germany.
- Khan, M.S., Siddiqui, S.A., Siddiqui, M.S.R.A., Goswami, U., Srinivasan, K.V., and Khan, M.I., 2008, "Antibacterial Activity of Synthesized 2,4,5-Trisubstituted Imidazole Derivatives", *Chem Biol Drug Des*, vol.72, pp.197-204.
- Kollman, P., 1985, "Theory of Complex Molecular Interactions: Computer Graphics, Distance Geometry, Molecular Mechanics, and Quantum Mechanics", vol.18, pp.105-111.
- Koyuncu, G.Ü., 2009, "Bazı Biyolojik Aktif Heterosiklik Bileşikler Üzerinde Teorik Çalışmalar", Doktora Tezi, Osman Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 214 s., Eskişehir.
- Lang, H., Salman, G. and Powell A.K., 2008, "Synthesis of *bis*(oxamato) transition metal complexes and Ni nanoparticles and their structural, magnetic, optical, and magneto-optical characterization", *Dr. rer. Nat*, Chemnitz Teknik Üniversitesi, Doğa Bilimleri Fakültesi, 182 p, Almanya, <http://archiv.tu-chemnitz.de/pub/2008>.
- Maseras, F. and Lledós, A., 2002, "Computational Modeling of Homogeneous Catalysis", Kluwer Academic Publishers, 365 p., Dordrecht.
- Mathur, T., Jasimuddin, Sk., Milton, H., Woollins, J.D., Sinha, C., 2004, "First example of mixed azoheterocycles: structural studies of metallo-macrocycle Ag(I) versus tetrahedral Cd(II) complexes of pyridyl-azo-imidazole", *Inorganica Chimica Acta*, vol.357, pp. 3503–3509.
- Mathur, T., Ray, U.S., Liou, J.-C., Wu, J.S., Lu, T.-H. and Sinha C., 2005, "Manganese(II) complexes of pyridyl-azo-imidazoles. Single crystal X-ray structures of 3'-PyaiH and [Mn(3'-PyaiEt)₄](ClO₄)₂ (3'-PyaiH = 2-(3'-pyridylazo)imidazole; 3'-PyaiEt = 1-ethyl-2-(3'-pyridylazo)imidazole)", *Polyhedron*, vol. 24, pp.739–746.
- Mennucci, B. and Cammi, R., 2007, "Continuum Solvation Models in Chemical Physics: From Theory to Applications" John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 978-0-470-02938-1, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, 619 p., England

E mail: cs-books@wiley.co.uk

- Misra, T.K., Das, D. and Sinha, C., 1997, "Chemistry of azoimidazoles: synthesis, spectral characterization and redox properties of *bis*(*N*(1)-alkyl-2-(aryloxy)imidazole) copper(I) and silver(I) complexes", *Polyhedron*, vol.16, No. 23, pp.4163-417.
- Mondal, T.K., Mathur, T., Slawin, A.M.Z., Woollins, J.D. and Sinha, C., 2007, "Imidazole $\rightarrow$ imidazolidine. Preparation by reduction of $[\text{Os}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{PyaiR})]^{+/0}$ with NaBH_4 and characterisation of the products ($\text{PyaiR} = 1\text{-alkyl-2-}\{3'\text{-(pyridylazo)}\}\text{imidazole}$)", *Journal of Organometallic Chemistry*, vol.692, pp.1472–1481.
- Nezhad, A.K., Rad, M. N.S., Mohabatkar, H., Asrari, Z. and B. Hemmateenejad, 2005, "Design, synthesis, antibacterial and QSAR studies of benzimidazole and imidazole chloroaryloxyalkyl derivatives", *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, vol.13, pp.1931-1938.
- Öztürk Yıldırım, S. ve Akkurt M., 2008, "2-Hidroksi-1,2difenil-ethanonun CNDO/2 yaklaşımı ile konformasyonunun tayini ve x-ışınları yapı analiz sonuçlarının karşılaştırılması", *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, vol.24(1-2), pp.191-201.
- Pandey, J., Tiwari V.K., Verma, S.S., Chaturvedi, V., Bhatnagar, S., Sinha, S., Gaikwad, A.N. and Tripathi R.P., 2009, "Synthesis and antitubercular screening of imidazole derivatives", *European Journal of Medicinal Chemistry*, vol.44 pp.3350-3355.
- Sigel, H., Saha, A., Saha, N., Carloni, P., Kapinos, L.E. and Griesser, R., 2000, "Evaluation of intramolecular equilibria in complexes formed between substituted imidazole ligands and nickel(II), copper(II) or zinc(II)", *Journal of Inorganic Biochemistry*, vol.78, pp. 129–137.
- Schoone, K., Smets, J., Ramaekers, R., Houben, L., Adamowicz, L. and Maes, G., 2003, "Correlations between experimental matrix-isolation FT-IR and DFT(B3LYP) calculated data for isolated 1:1 H-bonded complexes of water and pyridine or imidazole derivatives", *Journal of Molecular Structure*, vol. 649, pp.61–68.

- Sharma S., Gangal, S. and Rauf, A., 2009, "Convenient one-pot synthesis of novel 2-substituted benzimidazoles, tetrahydrobenzimidazoles and imidazoles and evaluation of their in vitro antibacterial and antifungal activities", *European Journal of Medicinal Chemistry*, vol.44, pp.1751-1757.
- Sharma D., Narasimhan B., Kumar P, Judge V., Narang R., Clercq E.D., and Balzarini J., 2009, "Synthesis, antimicrobial and antiviral evaluation of substituted imidazole derivatives", *European Journal of Medicinal Chemistry* vol.44, pp.2347-2353.
- Shoeib, T. and Sharp, B.L., 2009, "A structural and free energy analysis of Ag^+ complexes to five small peptides", *Inorganica Chimica Acta*, vol.362, pp.1925-1934.
- Sjoberg, J., 1997, "Critical evaluation of stability constants of metal-imidazole and metal-histamine systems", *Pure & Appl. Chem*, vol.69, pp.1549-1570.
- Strippoli, V., D'Auria F.D., Tecca M., Callari A., Simonetti G., 2000, "Propyl gallate increases in vitro antifungal imidazole activity against *Candida albicans*", *International Journal of Antimicrobial Agents*, vol.16, pp.73-76.
- Tanker, M. ve Tanker, N., 1990, "Farmokognozi", Cilt 2. Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları No:65, 433 s., Ankara
- Tezcan, H. ve Tokay, N., 2010, "Synthesis, spectroscopy, and quantum-chemical calculations on 1-substituted phenyl-3,5-diphenylformazans", *Spectrochimica Acta Part A*, vol.75, pp.54-60.
- Thiel, W., 1998, "ACS Symposium Series, Computational Thermochemistry, Prediction ND Estimation of Molecular Thermodynamics", Chapter 8 of Thermochemistry from Semiempirical Molecular Orbital Theory, American Chemical Society, 470 p., USA.
- Tong, Y.-P. and Lin, Y.-W., 2010, A density functional theory study of multioxomolybdenum(VI) compounds $[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{imi})_6]$ (imi = imidazole) and Mo_2O_6 : Structure, bonding, and properties", *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, vol.952, pp.61-66.
- Ün, R. 1977, "Halkalı Organik Bileşikler", İstanbul Üniversitesi yayınları , 287 s, İstanbul.

- Varnagy, K., Sovago, I., Vargha, H.S., Sanna, D., and Micera, G., 2000, "The effect of histidyl residues on the complexation of bis(imidazolyl) containing tripeptides with copper(II) ion", *Journal of Inorganic Biochemistry*, vol.81, pp.35-41.
- Wang, H., Lu., T., He, T. and Chen, D., 2008, "Theoretical Studies on the Structure and Spectrum of Imidazole-Chloranil Charge Transfer Complex", *Chinese Journal of Chemical Physics*, vol.21, No.6, pp.560-568.
- Xiaohong, L., Ruizhou, Z. And Xianzhou, 2010, "Computational study of imidazole gh energetic materials", *Journal of Hazardous Materials*, vol.183, pp.622-633.
- Zampieri, D., Mamola, M.G., Vio, L., Banfi, E., Scialino, G., Fermeglia, M., Ferrone, M. and Pricl, S., 2007, "Synthesis, antifungal and antimycobacterial activities of new bis-imidazole derivatives, and prediction of their binding to P450_{14DM} by molecular docking and MM/PBSA method", *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, vol.15, pp.7444-7458.
- Zhou, C. and Hassner, A., 2001, "Synthesis and anticancer activity of novel chiral D-glucose derived bis-imidazoles and their analogs", *Carbohydrate Research*, vol.333 pp.313-326.

7.1 İnternet Kaynakları

Erişim Tarihi

- | | |
|--|------------|
| 1) http://ecb.jrc.ec.europa.eu/iuclid-datasheet/288324.pdf | 13.01.2011 |
| 2) http://openmopac.net/MOPAC2009.html | 27.09.2010 |
| 3) http://webbook.nist.gov/cgi/inchi/InChI%3D1S/C3H4N2/c1-2-5-3-4-1/h1-3H,(H,4,5) | 13.10.2010 |
| 4) http://www.chemexper.com/search/cas/288324.html | 03.10.2010 |
| 5) http://www.jtbaker.com/msds/englishhtml/i0080.htm | 13.10.2010 |
| 6) NIST Chemistry Webbook, IR database, http://cccbdb.nist.gov/ | 31.10.2010 |

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Funda YILMAZ
Doğum Yeri : Afyonkarahisar
Doğum Tarihi : 07.01.1985
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Sema Yazar Anadolu Lisesi / Kayseri (2000-2002),
Sandıklı Anadolu Lisesi / Sandıklı/ Afyonkarahisar (1999-
2000, 2002-2003)
Lisans : Cumhuriyet Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, / Sivas
(2004-2008)
Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi (2008-2011)

Poster ve Bildiriler

1. YILMAZ Funda, POYRAZ Mehmet, BERBER Halil, “The Investigation of Stability of Some Metal Complexes With (1H-Benzimidazole-2-yl)-N-Hydroxy-1-Phenylmethanimine Using Semi-empirical PM6 Method”, Chemical Physics Congress-IX October 14-16, 2010, İzmir, TURKEY.
2. Funda YILMAZ, Mehmet POYRAZ, Halil BERBER, “(1H-Benzimidazole-2-yl)-N-hydroxy-1-phenylmethanimine Ligandının Bazı İki Değerlikli Metallerle Olan İlişkisinin Yarı Deneysel Olarak AM1, PM3 ve PM6 Yöntemleri ile İncelenmesi”, III. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi 19-22 Mayıs 2011, Çanakkale